

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

**CONTROLE ESTEREOQUÍMICO NA PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS**

Paulo César S. dos Santos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SANTA MARIA, RS – BRASIL

2004

**CONTROLE ESTEREOQUÍMICO NA PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS**

**POR
PAULO CÉSAR SILVA DOS SANTOS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Química, área de concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS – Brasil

2004

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

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA APROVA A DISSERTAÇÃO SOB O
TÍTULO: **CONTROLE ESTEREOQUÍMICO NA PREPARAÇÃO DE CALCOGENETOS
VINÍLICOS**

ELABORADA POR:

PAULO CÉSAR SILVA DOS SANTOS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Cláudio C. Silveira – orientador – UFSM-RS

Prof. Dr. Éder J. Lenardão – UFPEL-RS

Prof. Dr. Helmoz R. Appelt – UNIFRA-RS

“À minha mãe, à minha irmã e meu pai (*in memoriam*), a meus familiares e amigos por serem o motivo das minhas conquistas.”

*“Escuro e nebuloso
é o começo de todas
as coisas, mas não o
seu fim.”*

Gibran Kahlil Gibran

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio C. Silveira, pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação durante minha graduação e pós- graduação, o meu agradecimento.

Ao Prof. Dr Antônio L. Braga, pelos conhecimentos transmitidos e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Eder J. Lenardão, pelo seu apoio profissional na formulação desta dissertação, os conhecimentos transmitidos e sua amizade.

Ao Prof. Dr. Gilson Zeni, pela sua lealdade como amigo e sua parceria incontestável.

Ao Prof. Clóvis Peppe, pelos conselhos e pela sua amizade.

Ao meus colegas de laboratório, que mesmo me incomodando muitas vezes, sempre me ajudaram e que serão meus amigos eternos: Rodrigo Cella (Cabritinho), Robson (Bob), Rafael (Bigode Amarelo), Biro (Mocreuso), Gabriela (Gabi), Patrícia (Pati), Fernanda.

A Dra. Carmen R. Bernardes por seu apoio profissional e pela sua amizade.

E como poderia esquecer de homenagear aqui minhas tantas amizades feitas no lab 2228, no começo da DOMINAÇÃO, falo dos meus ex-colegas de laboratório: Perin, Alessandra, Paula Boeck, Henrique, Carmen, Karina Fleck, Marçal Rocha, Estela, Diego Alves, Diego Zeni, Gleice, Dino, Paulinha, Marcel, Binho, Marcos Alexandre, Greice, Vinícius, Luciana e em especial agradecimentos aos meus ex- ICs: Renata, Ivan e Fabrício.

Ao Prof. Hugo Braibante e a Prof^ª. Dra. Mara Braibante pelo apoio profissional e reagentes cedidos.

Aos amigos: Amarelo, Elenilson, Fabrício, Diogo, Jasquer, Rubin, Paulo e aos demais colegas que trabalham no lab. do Prof. Braga pela ajuda, amizade e coleguismo.

Aos amigos: Diegão, Panatieri, Jesus e aos demais colegas do lab. Do Prof. Gilson.

Aos amigos: Ernesto, Fabiano, Marcelo, Sailer e outros do laboratório da inorgânica.

À Valéria e principalmente ao Ademir por livrar minha cara, nos meus atrasos no prazos de matrícula, pelo excelente trabalho na coordenação.

Ao Prof. Dr. Hélio Stefani da USP, ao Prof. Dr. Adriano da UFRGS e ao Prof. Volmar da UNISC pelas análises realizadas.

Ao CNPq, CAPES e FAPERGS pelas bolsas concedidas.

A todos que de alguma forma contribuíram a mim e para a realização deste trabalho, mesmo que de forma negativa, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Título: Controle Estereoquímico na Preparação de Calcogenetos Vinílicos

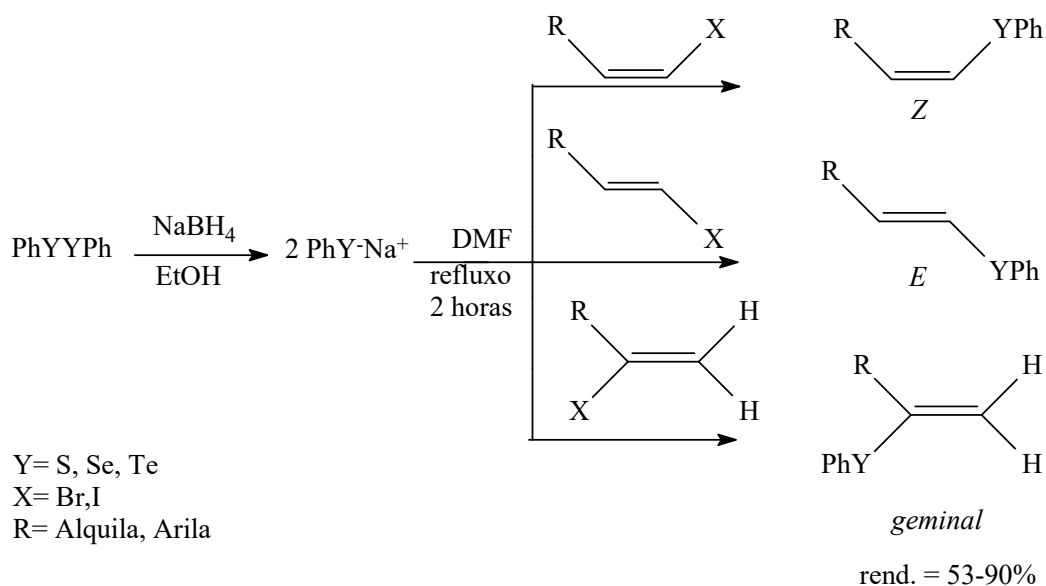
Autor: Paulo César Silva dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

Neste trabalho, desenvolvemos uma metodologia para a síntese de sulfetos, selenetos e teluretos através de reação de substituição nucleofílica vinílica. Os teluretos, selenetos e sulfetos vinílicos foram obtidos a partir de reação de substituição nucleofílica vinílica em haletos vinílicos pelos calcogenolatos de sódio correspondente, sendo que a facilidade na obtenção dos reagentes para estas reações, viabiliza a sua utilização em preparações de larga escala. A reação ocorre com total retenção de configuração a partir do haleto vinílico utilizado, sendo obtidos os produtos em bons rendimentos.

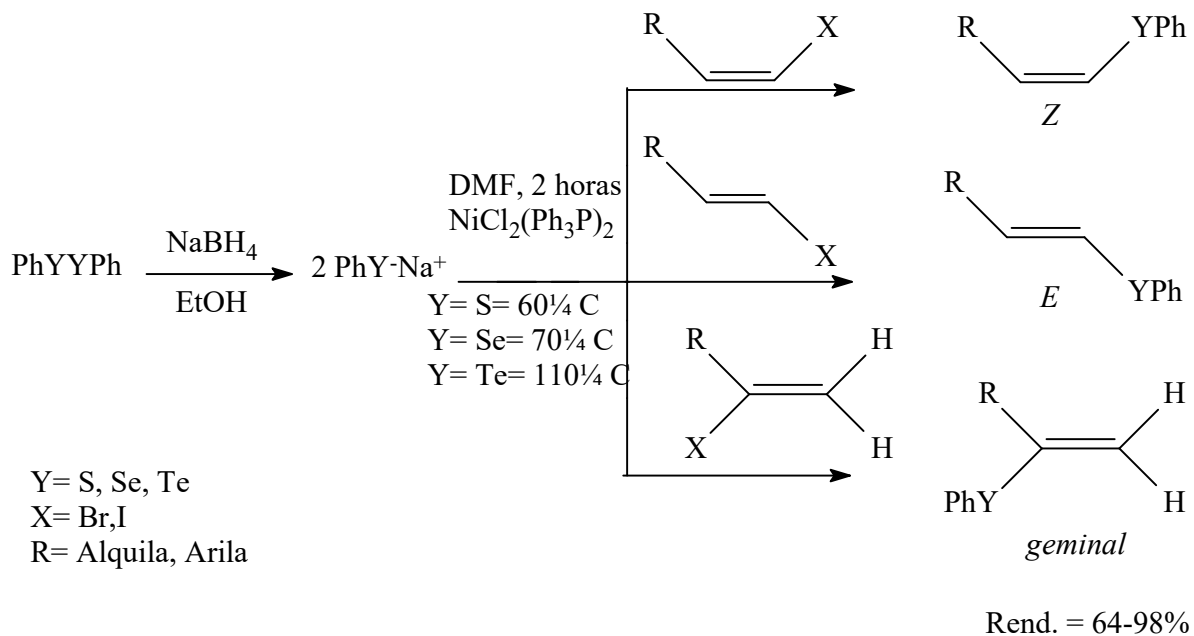
A metodologia estudada está baseada na clivagem de dicalcogenetos de diarila, reagentes facilmente acessíveis, com hidreto de boro e sódio em etanol, com substituição posterior do solvente etanol por DMF com o auxílio de um *Dean Stark* para a remoção do solvente etanol do sistema reacional sob aquecimento, seguido pela adição da espécie vinílica adequada fornecendo os correspondentes calcogenetos vinílicos (Esquema 1).

Esquema 1:



Nas reações de substituição vinílica nucleofílica utilizamos ainda, um complexo de Ni (II) como catalisador, obtendo-se os correspondentes calcogenetos vinílicos. A reação ocorre com total retenção de configuração e em bons rendimentos (Esquema 2).

Esquema 2:



ABSTRACT

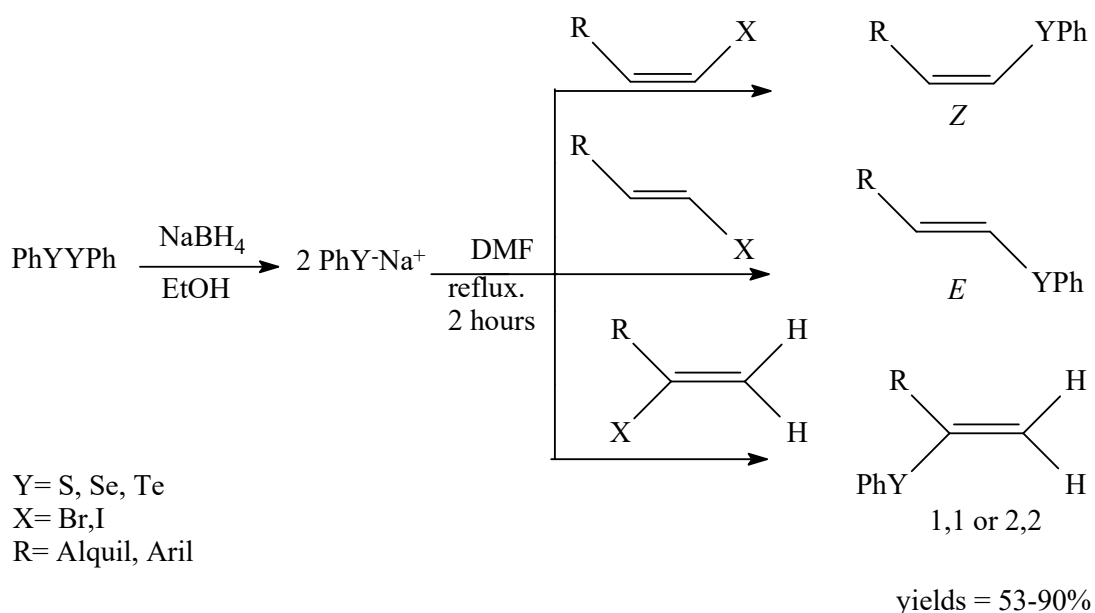
Title: Stereochemical Control on the Preparation of Vinylic Chalcogenides

Author: Paulo César Silva dos Santos

Academic Advisor: Prof. Dr. Claudio da Cruz Silveira

We describe here a quite general method for the synthesis of vinylic chalcogenides by a nucleophilic vinylic substitution. Thus, the treatment of sodium chalcogenolates with (E) and (Z)- β -bromostyrenes allows the preparation of the desired products in very large scale and using inexpensive reagents. The reaction was observed to occur with total retention of configuration of the starting vinylic halide, and good yields of the products were obtained. The reaction showed to be applicable also to deactivated vinylic halides, as can be seen on Scheme 1. The methodology is based on the cleavage of diaryldichalcogenides with NaBH_4 in ethanol. Substitution of ethanol by DMF under heating, followed by addition of the convenient vinylic halides furnishes the desired product (Scheme 1).

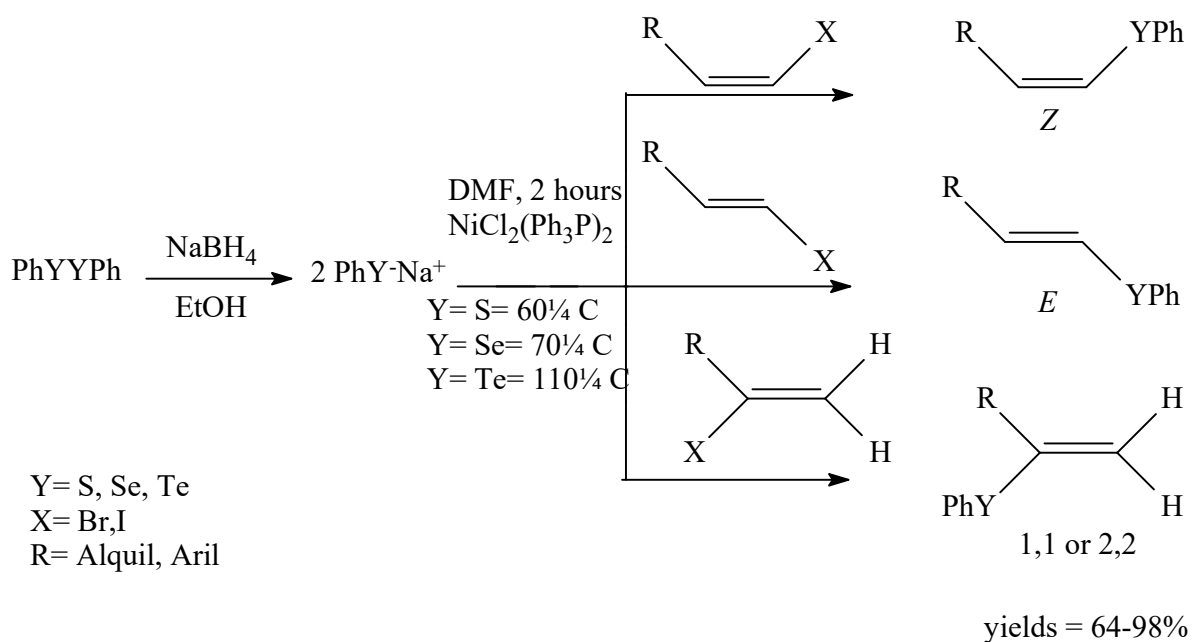
Scheme 1:



The method presented yields between 53 and 90%, with high stereo and regioselectivity, resulting mainly products of nucleophilic vinylic substitution to the vinylic chalcogenides.

In the reaction of vinylic chalcogenides with vinylic halides and diaryldichalcogenides, catalyzed by $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, to give the corresponding nucleophilic vinylic substitution products has been described. These reactions proceeded with total retention of configuration and in good yields (Scheme 2).

Scheme 2:



ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvii
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Introdução e Objetivos.....	2
1.1.1. Sulfetos, Selenetos e Teluretos.....	2
1.2.1. Selenetos de Bis-Vinila.....	5
CAPÍTULO I: PREPARAÇÃO E REATIVIDADE DE CALCOGENETOS	
VINÍLICOS.....	7
1. Introdução.....	8
1.1. Preparação de Teluretos, Selenetos e Sulfetos Vinílicos.....	9
1.2. Reatividade dos Calcogenetos Vinílicos.....	11
1.3. Preparação de Haletos Vinílicos.....	13
CAPÍTULO II: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	14
2. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	15
2.1. Introdução.....	15
2.2. Preparação dos Materiais de Partida.....	16
2.3. Obtenção de Calcogenetos Vinílicos.....	19
2.3.1. Obtenção de Sulfetos Vinílicos.....	19
2.3.2. Obtenção de Selenetos Vinílicos.....	26
2.3.3. Obtenção de Teluretos Vinílicos.....	30
CAPÍTULO III: DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS.....	34
3. Discussão dos Dados Espectrais.....	35
3.1. Introdução.....	35

3.2. Discussão dos Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos Calcogenetos Obtidos.....	35
3.2.1. Discussão dos Espectros de RMN ^1H	35
3.2.2. Discussão dos Espectros de RMN ^{13}C	46
3.3. Dados Espectrais de Massa, Infravermelho e Análise Elementar dos Compostos Obtidos.....	49
CAPÍTULO IV: SÍNTESE E REATIVIDADE DE SELENETOS DE BIS-VINILA	52
4. Apresentação e discussão dos Resultados.....	53
4.1. Preparação dos Selenetos de Bis-Vinila.....	53
4.2. Reatividade dos Selenetos de Bis-Vinila através de Reações de Acoplamento.....	55
CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
5. Considerações finais.....	58
CAPÍTULO VI: PARTE EXPERIMENTAL.....	59
6. Parte Experimental.....	60
6.1. Material e Métodos.....	60
6.1.1. Solventes e Reagentes.....	60
6.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	60
6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	61
6.1.4. Espectrometria de Absorção de Massa.....	61
6.1.5. Análise Elementar.....	61
6.1.6. Cromatografia em Camada Fina (CCF).....	61
6.1.7. Cromatografia em Coluna.....	62
6.1.8. Cromatografia Gassosa (CG).....	62
6.1.9. Aparelho de Microondas Doméstico.....	62
6.1.10. Rota-Evaporadores.....	62
6.1.11. Destilador Horizontal.....	62
6.1.12. Ponto de Fusão.....	63
6.2. Procedimentos Gerais.....	63
6.2.1. Preparação de Ditelureto de Difenila.....	63
6.2.2. Preparação de Disseleneto de Difenila.....	64
6.2.3. Preparação de Dissulfeto de Difenila.....	64

6.2.4. Preparação dos Ácidos <i>trans</i> -Cinâmicos.....	65
6.2.5. Preparação dos compostos <i>trans</i> - β -Bromoestirenos.....	65
6.2.6. Preparação dos compostos <i>cis</i> - β -Bromoestirenos.....	66
6.2.7. Preparação do α -Bromoestireno.....	66
6.2.8. Preparação do 2-Iodo-1-Hepteno.....	67
6.2.9. Procedimento Geral para a Preparação dos Calcogenetos Vinílicos sem catalisador.....	68
6.2.10. Procedimento Geral para a Preparação dos Calcogenetos Vinílicos com catalisador.....	68
6.2.11. Preparação do Seleneto de Bisfosfonato.....	74
6.2.12. Preparação dos Selenetos de Bis-Vinila.....	75
6.2.13. Reações de Acoplamento.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
Referências Bibliográficas.....	78
ESPECTROS SELECIONADOS.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos <i>trans</i> -cinâmicos preparados.....	16
Tabela 2: Preparação dos haletos vinílicos 3a-g	18
Tabela 3: Sulfetos vinílicos obtidos sem catalisador com seus rendimentos e condições experimentais.....	21
Tabela 4: Sulfetos vinílicos obtidos na presença do catalisador de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ em quantidade catalítica de 5 mol% com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.....	24
Tabela 5: Selenetos vinílicos obtidos sem catalisador com seus rendimentos e condições experimentais.....	27
Tabela 6: Selenetos vinílicos obtidos na presença do catalisador de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ em quantidade catalítica de 5 mol% com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.....	29
Tabela 7: Teluretos vinílicos obtidos sem catalisador com seus rendimentos e condições experimentais.....	31
Tabela 8: Teluretos vinílicos obtidos na presença do catalisador de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ em quantidade catalítica de 5 mol% com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.....	33
Tabela 9: Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos sulfetos vinílicos obtidos.....	36
Tabela 10: Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos selenetos vinílicos obtidos.....	37
Tabela 11: Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos teluretos vinílicos obtidos.....	38
Tabela 12: Dados Espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração <i>E</i> selecionados para discussão.....	40
Tabela 13: Dados Espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração <i>Z</i> selecionados para discussão.....	42
Tabela 14: Dados Espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração <i>geminal</i> selecionados para discussão.....	44
Tabela 15: Deslocamentos no RMN ^{13}C dos carbonos da dupla ligação dos compostos 4a, 5a e 6a	47
Tabela 16: Dados Espectrais de Massa e Infravermelho obtidos.....	49
Tabela 17: Dados de Análise Elementar de alguns dos calcogenetos vinílicos obtidos.....	56

Tabela 18: Aldeídos utilizados, condições reacionais e os rendimentos de seus respectivos selenetos bis-vinílicos.....	54
Tabela 19: Selenetos bis-vinílicos utilizados nas reações de acoplamento e os rendimentos dos produtos 10 e 11 obtidos.....	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Valores de constantes de acoplamento <i>E</i> , <i>Z</i> e <i>geminal</i>	39
FIGURA 2: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 4a	41
FIGURA 3: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 5a	41
FIGURA 4: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 6a	41
FIGURA 5: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 4c	43
FIGURA 6: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 5c	43
FIGURA 7: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 6c	43
FIGURA 8: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 4f	45
FIGURA 9: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 5f	45
FIGURA 10: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto 6f	45
FIGURA 11: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 4a	49
FIGURA 12: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 5a	49
FIGURA 13: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 6a	49

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ = deslocamento químico (ppm)
 ν = frequência (cm^{-1})
 $^{\circ}\text{C}$ = graus centígrado
DMF = *N,N*-dimetilformamida
M. O. = microondas
EtOH = etanol
 Br_2 = bromo
MeOH = metanol
t.a. = temperatura ambiente
equiv. = equivalente
NBS = *N*-bromosuccinimida
Hz = hertz
 J = constante de acoplamento (expressa em Hz)
E.M. = espectroscopia de massas
I.V. = infravermelho
P.F. = ponto de fusão
KDA = diisopropil amideto de potássio
LDA = diisopropil amideto de lítio
HMPA = hexametilfosforoamida

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Nesta dissertação, serão apresentados duas partes na introdução e objetivos, sendo que uma refere-se ao projeto original deste trabalho (capítulo II) e a outra ao trabalho concluído no período da pós-graduação e que fora desenvolvido em paralelo, iniciado ainda na iniciação científica (capítulo IV).

1.1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1.1. SULFETOS, SELENETOS E TELURETOS VINÍLICOS

Os calcogenetos vinílicos têm sido utilizados em síntese orgânica, principalmente, por permitirem a formação de novas ligações carbono-carbono e, conseqüentemente, a obtenção de olefinas altamente substituídas.¹

Dentro desta classe de compostos, os sulfetos e selenetos vinílicos são os mais estudados, tendo em vista o grande número de publicações descrevendo a preparação e reatividade destas espécies. Entretanto, a partir da década passada, muitos químicos orgânicos demonstraram interesse na aplicação de compostos vinílicos de telúrio como intermediários em síntese orgânica. Vários artigos de revisão foram publicados demonstrando algumas características peculiares dos compostos organotelúrio, responsáveis pela crescente aplicação destas espécies na química orgânica preparativa.²

Nosso grupo de pesquisa publicou, recentemente, diversos artigos descrevendo a preparação de espécies vinílicas de calcogênio.^{3,4} Entretanto, há na literatura a carência de métodos para preparar calcogenetos vinílicos seletivamente, com controle da

¹ a) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, Stefani, H. A. *Synthesis*, **1997**, 373. b) Silveira, C. C.; Santos, P.C.S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517. c) Silveira, C. C.; Braga, A.L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662.

² a) Engman, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274. b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. c) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793 e 897. d) Petragnani, N. “*Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Synthesis*”, Academic Press, **1994**. e) Sadekov, I. D.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 491.

estereoquímica do mesmo. Neste sentido, o desenvolvimento de novos métodos, que possam ser gerais para a preparação de sulfetos, selenetos e teluretos de maneira régio e estereosseletivas é importante. Uma limitação importante de várias metodologias descritas para a preparação de calcogenetos vinílicos,⁵ está na complexidade do procedimento experimental e no uso de reagentes de difícil obtenção, o que inviabiliza a sua utilização em preparação de larga escala.

Desta forma, motivados pela grande aplicabilidade dos calcogenetos vinílicos como ferramenta sintética, propusemos estudar e desenvolver em nosso projeto original uma metodologia geral de preparação destes compostos, através de reações de substituição nucleofílica em haletos vinílicos.

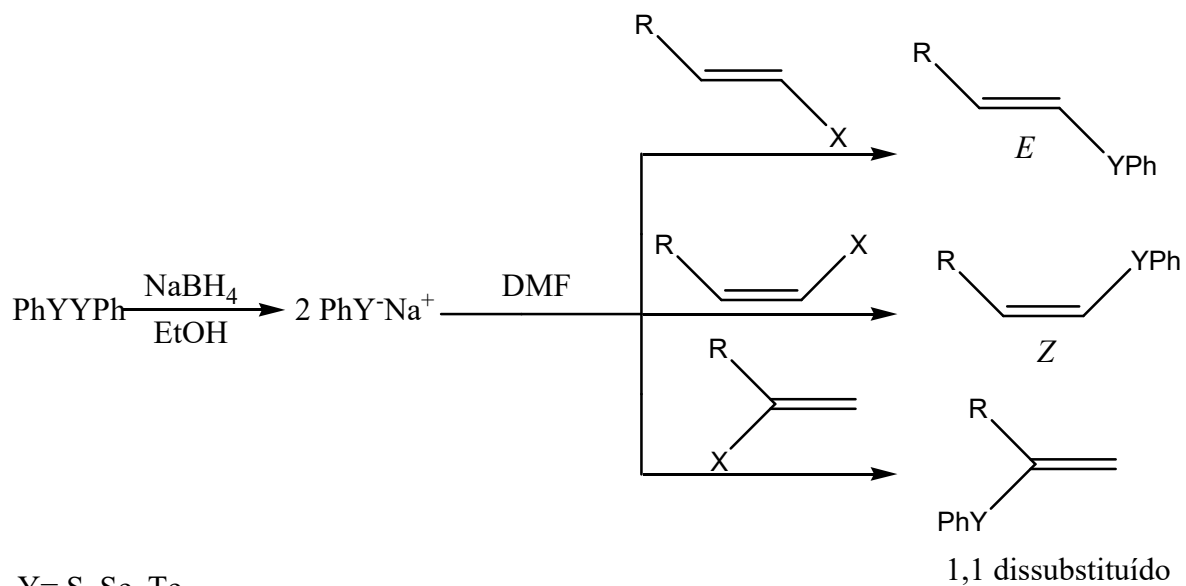
O método proposto para a preparação dos respectivos calcogenetos vinílicos, pode ser visto no Esquema 1, abaixo. Através desta metodologia, seria viável a obtenção dos três isômeros possíveis dos calcogenetos vinílicos (*E*, *Z*, dissubstituídos) com total controle da estereoquímica dos produtos. Um aspecto importante desta rota sintética consiste na generalidade (pode-se aplicá-la a sulfetos, selenetos e teluretos) e na utilização de reagentes de baixo custo e fácil obtenção.

³ a) Silveira, C.C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517. b) Silveira, C. C.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1867. c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petraghani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*,44. d) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **1999**,*55*,7421 e referencias citadas

⁴ a) Silveira C.C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**,*44*,5703. b) Silveira C.C.; Guerra, R. B.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**,*43*, 3395.

⁵ a) Uemura, S.; Takahashi, H.; Ohe, K.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4859. b) Barros, M. S.; Dabdoub, J. M.; Dabdoub, B. M. V.; Comasseto, V. J. *Organometallics*, **1989**, *8*, 1661. c) Uemura, S.; Takahashi, H.; Ohe, K.; Sugita, N.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 35. d) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci M.; *Tetrahedron Lett.***1984**, *25*, 43, 4975. e) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci M. *Tetrahedron Lett.***1985**, *26*, 18, 2225. f) Testaferri, L.; Tiecco, M.; Tingoli, M.; Chianelli, D. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 63.

Esquema 1:



1.2.1. SELENETOS DE BIS-VINILA

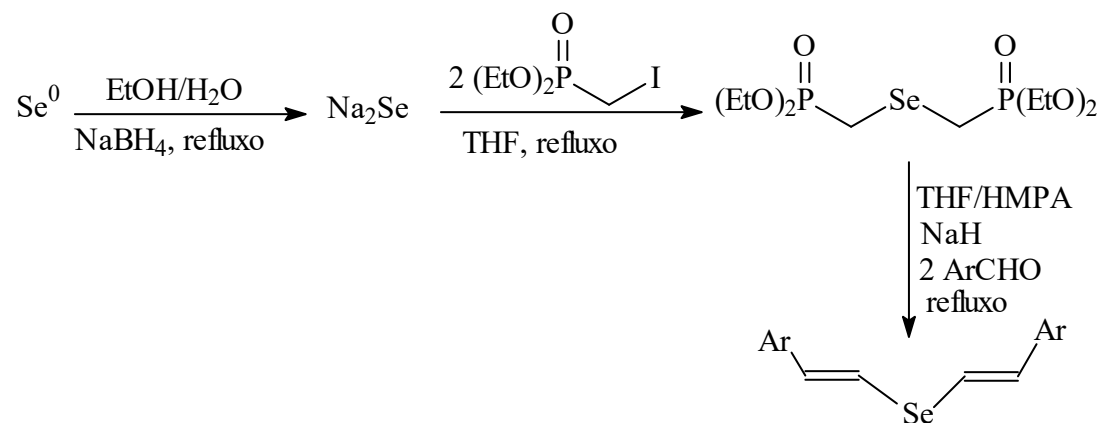
O elemento selênio foi descoberto em 1817; entretanto, foi somente a partir de 1930 que surgiram algumas descobertas com relação à aplicação sintética do elemento e também sobre suas propriedades biológicas. O selênio, em quantidades muito pequenas, é um elemento essencial na dieta animal. O crescimento no desenvolvimento da química de compostos organoselênio, nos últimos 25 anos, pode ser atribuído a químio-, régio- e estereosseletividade que podem ser obtidas em suas reações, sob condições extremamente brandas, compatíveis com a estabilidade dos substratos e produtos. A reatividade dos compostos organoselênio está associada, principalmente, à habilidade do átomo de selênio em estabilizar cargas positivas e negativas adjacentes. Devido, então, a essas propriedades que o átomo de selênio confere a substratos orgânicos, o mesmo está sendo muito empregado na introdução de insaturações e na construção de moléculas altamente funcionalizadas, especialmente no campo da síntese de produtos naturais.

E por se constituírem em uma das mais versáteis classes de compostos orgânicos de selênio, os selenetos vinílicos foram objeto de intensas pesquisas nos últimos anos. Dentre as diversas metodologias de síntese de calcogenetos vinílicos, umas das mais importantes baseia-se na reação de Wittig e/ou Hörner-Wittig, pois, nestas metodologias, obtêm-se produtos com aumento da cadeia carbônica, com posição definida da dupla ligação. Neste sentido, nosso grupo de pesquisa publicou, recentemente, diversos artigos descrevendo a preparação de espécie vinílicas de calcogênio.^{3,4}

Descrevemos aqui a preparação de espécies bis-vinílicas de calcogênio, por reação de Horner-Wittig. Esta metodologia está baseada na reação de um seleneto de bis-fosfonato com uma base, seguido pela adição de um composto carbonílico, (Esquema 2).

³ a) Silveira, C.C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517. b) Silveira, C. C.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1867. c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petraghani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*,44. d) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **1999**,*55*,7421 e referencias citadas

⁴ Silveira C.C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**,*44*,5703.

Esquema 2:

CAPÍTULO I: PREPARAÇÃO E REATIVIDADE
DE CALCOGENETOS VINÍLICOS

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os compostos organocalcogênio começaram a despertar grande interesse nos químicos orgânicos, em virtude de seu grande potencial sintético. Os grupos organocalcogênio são facilmente introduzidos e eliminados de moléculas orgânicas e apresentam propriedades específicas, extremamente úteis para algumas transformações, especialmente em síntese orgânica. Como consequência, os mesmos são usualmente utilizados como intermediários em rotas sintéticas que levam à obtenção de compostos de estrutura complexa.

Entre os derivados vinílicos do grupo VI da tabela periódica (calcogênios), os éteres e sulfetos vinílicos foram até agora os mais estudados e existem hoje muitas metodologias descritas para a preparação e utilização destes compostos em síntese orgânica. Os derivados de selênio e telúrio, entretanto, receberam menor atenção da comunidade científica. Dada a importância sintética desta classe de compostos, nos últimos 20 anos observa-se um aumento acentuado pela química que envolve estes elementos.

Desde a publicação do primeiro artigo de revisão,⁶ um grande número de publicações sobre a preparação e reatividade de selenetos vinílicos foi descrito na literatura.

Com relação aos teluretos vinílicos, foi relatado um número menor de publicações sobre sua preparação e reatividade. Entretanto, o assunto foi tema de livros^{7,8,9} e artigos de revisão.^{1,10,11,12}

⁶ Comasseto, J. V. *Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131.

⁷ Petraghani, N., in “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”(Ed. A. Mckillop), vol. II, **1995**, 571, Pergamon Press, Exeter, UK.

⁸ Petraghani, N, “*Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Chemistry*”, Academic press, London, **1994**.

⁹ Irgolic, K., “*Houben-Weyl Methods der Organischen Chemie*” Ed. D. Klamann, 4th Ed., vol. *El2b*, Georg Thieme, Stuttgart, **1990**.

¹⁰ Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A.; Sinegovskaya, L. M., *Sulfur Rep.* **1991**, 11, 1.

¹¹ Comasseto, J. V., *Reviews on Heteroatom Chem.* **1993**, 9, 61.

¹² Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66.

1.1. PREPARAÇÃO DE TELURETOS, SELENETOS E SULFETOS VINÍLICOS

Dentre os métodos de preparação dos calcogenetos destacamos três: aqueles que envolvem espécies eletrofílicas de calcogênios, aqueles que envolvem espécies nucleofílicas de calcogênios e aqueles que utilizam espécies radicalares.

Devido a grande quantidade de metodologias existentes, faremos neste parágrafo apenas citações de algumas das metodologias utilizadas na preparação destes compostos, que são as seguintes: As reações de selênio ou telúrio elementar com acetilenos em meio alcalino,^{9,19} Adição de organoteluróis à acetilenos;^{11,1,14,19} Adição de radicais de organosselênio e organotelúrio a acetilenos;¹⁵ Redução de teluroacetilenos;¹⁶ Substituição nucleofílica vinílica com ânions telurolato;¹⁷ A partir de reagentes de Vinil-Grignard e haletos de telurenila;¹⁸ A partir de iodetos de viniltelurenila e reagentes de Grignard;¹⁹ Reações de Hörner e Wittig;²⁰ Adição de espécies eletrofílicas de telúrio a acetilenos²¹ entre outras.

Quanto a selenetos e sulfetos vinílicos, nós faremos também uma abordagem de maneira resumida sobre as metodologias envolvendo espécies eletrofílicas e nucleofílicas a partir destes elementos.

Dentre as inúmeras metodologias existentes, citaremos algumas na obtenção de selenetos e sulfetos vinílicos, como por exemplo: Adição de calcogenol sob condições.

^{13a)} Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Musorin, G. K., *Tetrahedron*, **1982**, 38, 713. b) Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A.; Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Sinegovskaya, L. M., *J. Org. Chem. (USSR)*, **1984**, 20, 436.

¹⁴ a) Uemura, S.; Fukuzawa, S.I., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1181. b) Uemura, S.; Fukuzawa, S.I.; Patil, S.R., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, 9. c) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4859. d) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1987**, 1508. e) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 35. d) Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4169.

¹⁵ a) Ogawa, A. J., *Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 869. b) Back, T. G.; Krishna, M. V., *J. Org. Chem.* **1988**, 52, 2533. c) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721. d) Ogawa, A.; Takami, N.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kuniyasu, H.; Ryu, I.; Sonoda, N., *Chem. Lett.* **1991**, 2241. e) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayahi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1748. f) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, T.; Han, L. B.; Kambe, N.; Sonoda, N., *Tetrahedron*. **1993**, 49, 1177.

¹⁶ Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V., *Organometallics* **1988**, 7, 84.

¹⁷ Barrientos-Astigarrá, R. E.; Castelani, P.; Sumida, C. Y.; Zukerman-Schpector, J.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron* **2002**, 58, 1051.

¹⁸ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V.; Petragnani, N., *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 211.

neutras;²² Adição de calcogenol em meio básico;²³ A partir de acetilenos;²⁴ A partir da adição de organocalcogênio catalisada por metais de transição;²⁵

A partir de tioacetilenos e selenoacetilenos;²⁶ Métodos baseados na reação de Wittig e Wittig-Hörner;²⁷ A partir de compostos organocobre;²⁸ A partir de haletos vinílicos;²⁹ A partir de substituição vinílica por íons de calcogenetos,³⁰ entre outros.

¹⁹ a) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Sonoda, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7591.

b) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Sonoda, N., *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **1992**, *67*, 243.

²⁰ Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragnani, N., *Synlett* **1995**, 58.

²¹ Petragnani, N.; Campos, M. M., *Tetrahedron* **1962**, *18*, 527.

²² Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B.; Petragnani, N. *Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 286.

²³ Renard, M.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5954.

²⁴ Fuson, R. C., *et. Al. J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 469.

²⁵ Sonoda, N. *et. Al. Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5525.

²⁶ a) Raucher, S.; Hansen, M. R.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4884 b) Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 683 c) Braga, A. L.; Emmerich, D. J.; Silveira, C. C.; Martins, T. L.; Rodrigues, O. E. *Synlett* **2001**, *3*, 371.

²⁷ a) Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373 b) Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P. Braga, A. L.; *Synthesis* **1997**, 221 c) Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 281.

²⁸ Alexakis, A.; Cahiez, G.; Normant, J. F.; Villieras, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 363.

²⁹ Okamoto, Y.; Homsany, R.; Yano, T. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2529.

³⁰ a) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *33*, 4975 b) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2225 b) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *42*, 63.

1.2. REATIVIDADE DOS CALCOGENETOS VINÍLICOS

Os éteres e sulfetos vinílicos foram os mais estudados até agora conforme mencionado anteriormente. No entanto, o interesse dos químicos orgânicos no uso de sistema vinílicos de selênio e telúrio como intermediários em síntese orgânica tem crescido bastante, como se pode verificar nas revisões publicadas em anos anteriores.³¹ Mais recentemente, uma revisão publicada por Comasseto e colaboradores, relatou os métodos de preparação e a reatividade de selenetos e teluretos vinílicos.^{11,32}

A reatividade dos compostos organocalcogênio está diretamente associada à alguns fatores, tais como: a capacidade destes átomos em estabilizar cargas adjacentes negativas ou positivas, a labilidade da ligação C-Se ou C-Te; e também a facilidade com que selenetos sofrem oxidação aos selenóxidos correspondentes, com subsequente eliminação *syn*. Considerando-se estas propriedades, podemos introduzir e transformar grupamentos diversos, o que confere a estes compostos uma grande versatilidade.

A habilidade do átomo de selênio em estabilizar cargas negativas, permite aos selenetos vinílicos serem desprotonados no átomo de carbono α ao selênio por bases impedidas como o LDA e KDA. O carbânion vinílico resultante pode ser funcionalizado através da reação com eletrófilos apropriados.

Os teluretos vinílicos reagem de uma maneira completamente diferente. Através da reação com bases impedidas, somente o telureto de fenil-etenila gera um carbânion na posição α . Na reação de teluretos vinílicos com nucleófilos como RM (onde R= alquila e arila e M= Li, MgX, Na, Ca e CuX) não foi observado nenhum produto. Ocorre somente a clivagem da ligação carbono-telúrio, levando aos reagentes organometálicos vinílicos.¹

Por outro lado, a habilidade do átomo de selênio em estabilizar cargas positivas permite a hidrólise dos selenetos vinílicos aos compostos carbonílicos correspondentes, bem como a adição de haletos de hidrogênio para formar os 1-halo-1 seleno alcenos. Reações similares com teluretos vinílicos não se encontram descritas na literatura. Da mesma maneira, ainda não foram citadas reações envolvendo a ligação dupla de

³¹ a) Petraghani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1 b) Sadekov, I. D.; Rivkin, B. B.; Minkin, V. I. *Russian Chem. Rev.* **1987**, 56, 343 c) Engman, L. *Phosphorus and Sulphur* **1988**, 38, 105.

³² a) Denis, J. N.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3411 b) Uemura, S.; Fukuzawa, S. *Chem. Lett.* **1980**, 943 c) Uemura, S.; Miyoshi, H.; Okano, M. *Chem. Lett.* **1979**, 1357

teluretos vinílicos em reações de Diels-Alder e outras reações de ciclização descritas para os análogos de selênio.

Estes fatos demonstram que a química dos compostos organocalcogênios não deva ser generalizada. Devido à diversidade de comportamento destas espécies, resultados muito diferentes poderão ser observados.

Das metodologias principais que tratam da reatividade de calcogenetos vinílicos podemos citar algumas, tais como: Substituição de grupamentos selênio e telúrio por outros átomos;³² Reações de acoplamento de selenetos e teluretos vinílicos catalisadas por complexos de níquel, paládio ou cobalto;³³ Reações de acoplamento de teluretos vinílicos com organocupratos;³⁴ Transmetalção de teluretos vinílicos - preparação de reagentes de vinil lítio e vinil cobre e reação com eletrófilos;³⁵ Carbonilação detelurativa de teluretos vinílicos;³⁶ Transformação de sulfetos vinílicos para homólogos carbonílicos;³⁷ Acilação nucleofílica;³⁷ Conversão de sulfetos para cetonas e para aldeídos;³⁷ Acoplamentos de sulfetos com enolatos,³⁷ entre outros.

³³ a) Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Chianelli, D. *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 59 b) Hevesi, L.; Hermans, B.; Allard, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6729 c) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619.

³⁴ a) Ogawa, A.; Tsuboi, Y.; Obayashi, R.; Yokoyama, K.; Ryu, I.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1600 b) Chieff, A.; Comasseto, J. V.; *Synlett* **1995**, 671 c) Chieff, A.; Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4063.

³⁵ Luppold, M.; Müller, E.; Winter, W. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1654

³⁶ Uemura, S.; Ohe, K.; Kin, J. R.; Kudo, K.; Sugita, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 271.

³⁷ Gröbel, T. B.; Seebach, D. *Synthesis* **1976**, 357.

1.3. PREPARAÇÃO DE HALETOS VINÍLICOS

Exceto pelo 2-iodo-1-hepteno **3g**, os haletos vinílicos utilizados ao longo do nosso trabalho experimental são derivados do estireno.

Os métodos clássicos para obtenção de haletos vinílicos derivados do estireno⁴¹ envolvem aquecimento prolongados à temperaturas elevadas. Além disso, o rendimento e a seletividade nem sempre são satisfatórios.

Partindo do objetivo principal de nosso projeto que consiste na obtenção de calcogenetos vinílicos seletivamente a partir de reagentes facilmente obtidos, pesquisamos e encontramos artigos publicados recentemente que descrevem metodologias utilizando microondas na preparação de haloestirenos (Esquemas 2, 3 e 4). O uso de microondas em síntese orgânica já foi bastante estudado e seu efeito principal é a aceleração das reações.³⁹

A utilização de microondas mostrou-se uma ótima opção na obtenção da maior parte de nossos materiais de partida. A reação ocorreu de forma rápida e pode se obter os haletos vinílicos com alto rendimento e seletividade.

³⁸ a) Johnson, R. G.; Ingham, R. K. *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 219 b) Wilson, C. V. *Org. Reactions* **1957**, *9*, 332 c) Bunce, N. J.; Murray, N. G. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5323 d) Jones, A. S.; Verhelst, G.; Walker, R. T. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4415 e) Homsí, F.; Rousseau, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1495 f) Homsí, F.; Rousseau, G. *J Org. Chem.* **1999**, *64*, 81.

³⁹ a) Abramovitch, R. A. *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, *23*, 683-711; b) Caddick, S. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10403-10432; c) Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; T-Boullet, F.; Jacquault, P.; Mathé, D. *Synthesis* **1998**, 1213-1234.

CAPÍTULO II: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO **DOS RESULTADOS**

2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

2.1. Introdução

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos referentes às reações de preparação de teluretos, selenetos e sulfetos vinílicos a partir de haletos vinílicos, conforme proposto em nosso projeto de dissertação.

Os teluretos, selenetos e sulfetos vinílicos foram obtidos a partir de reação de substituição vinílica em haletos vinílicos pelos calcogenolatos de sódio correspondentes.

O método estudado está baseado na clivagem de dicalcogenetos de diarila, reagentes facilmente acessíveis, com hidreto de boro e sódio em etanol, com substituição posterior do solvente etanol por DMF com o auxílio de um *Dean Stark* para a remoção do etanol do sistema reacional sob aquecimento, seguido pela adição da espécie vinílica adequada, fornecendo os correspondentes calcogenetos vinílicos.

Foi estudada e desenvolvida ainda a utilização de um complexo de Ni (II) como catalisador, favorecendo principalmente, a efetiva substituição do halogênio na obtenção dos calcogenetos vinílicos desejados. Outra vantagem deste sistema, está no fato de ser possível a utilização de temperaturas mais brandas e uma menor quantidade de solvente.

Inicialmente, descrever-se-ão os métodos de preparação dos haletos vinílicos utilizados como material de partida. Na seqüência será descrita, detalhadamente, a reação de obtenção dos calcogenetos vinílicos. Serão discutidos também os dados espectrais dos compostos preparados, visando a elucidação de suas estruturas.

Para a preparação dos haletos vinílicos **3a-g** foram utilizados vários métodos⁴⁰⁻⁴⁴. O *trans*- β -bromoestireno **3a** e o α -bromoestireno **3f**, foram obtidos comercialmente e também preparados em laboratório. Os demais haletos vinílicos foram sintetizados por nós, utilizando para tanto metodologias já descritas na literatura e outras adaptadas aos nossos substratos e condições de laboratório.

⁴¹ Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3893.

⁴² Priscila B. Silveira, Adriano L. Monteiro; *10th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (BMOS-10)*, São Pedro- SP- Brazil, **2003**, p.104.

⁴³ Kamiya, N.; Chikami, Y.; Ishii, Y. *Synlett* **1990**, 675.

2.2. Preparação dos Materiais de Partida

Inicialmente, faremos uma descrição das metodologias empregadas para a preparação dos materiais de partida não disponíveis comercialmente e que foram utilizados em nosso trabalho.

Para a obtenção dos bromoestirenos *Z* e *E* foi necessária inicialmente a preparação dos ácidos *trans*-cinâmicos (**2a-c**)⁴⁴ que foram obtidos a partir da reação do ácido malônico, na presença de acetato de amônio com o aldeído correspondente sob irradiação de microondas (Esquema 3, Tabela 1).

Esquema 3:

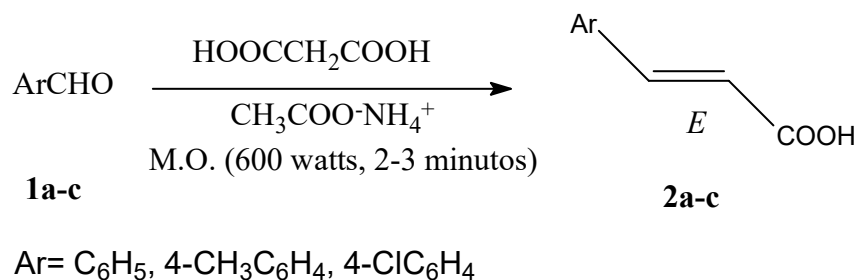
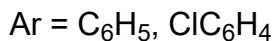
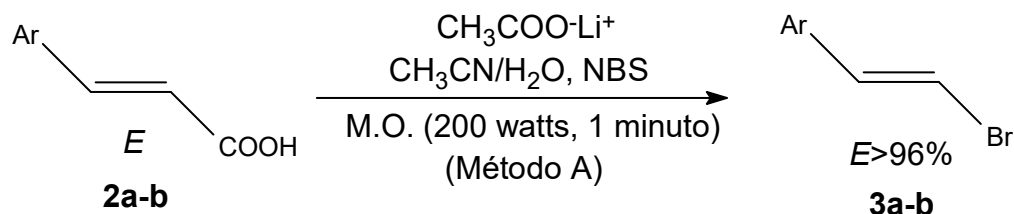


Tabela 1: Ácidos *trans*-cinâmicos preparados.

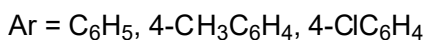
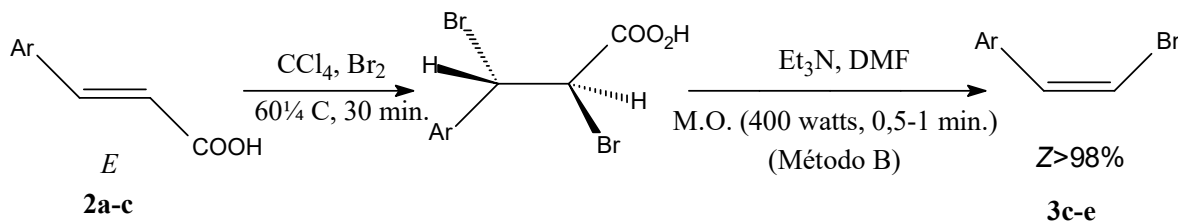
Aldeído	Ar	Rendimento %
1a	C ₆ H ₅	88
1b	4-ClC ₆ H ₄	86
1c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	90

O (*E*)- β -bromoestireno (**3a**) e o (*E*)-*p*-cloro- β -bromoestireno (**3b**)⁴⁰ foram preparados a partir de uma mistura do ácido *trans*-cinâmico correspondente, DMF, acetato de lítio como base, em quantidade catalítica, e *N*-bromosuccinimida. A halodescarboxilação dos ácidos ocorreu através da irradiação da mistura com microondas, levando aos respectivos (*E*)- β -bromoestirenos (**3a-b**) (Esquema 4 e Tabela 2, linhas 1 e 2).

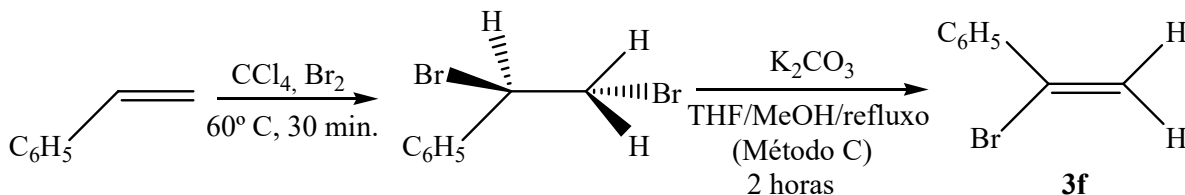
⁴⁴ *Org. Prep. And Proc. Int.* **2000**, 32 (1), 81.

Esquema 4:


Para a obtenção dos (Z)- β -bromoestirenos (**3c-e**),⁴¹ foi necessária primeiramente a dibromação da dupla do ácido α - β -insaturado correspondente com bromo em clorofórmio. A posterior irradiação em microondas de uma mistura do ácido dibromado, acetonitrila e trietilamina, forneceu os respectivos (Z)- β -bromoestirenos (**3c-e**) com bons rendimentos e pureza (Esquema 5 e Tabela 2, linhas 3, 4 e 5).

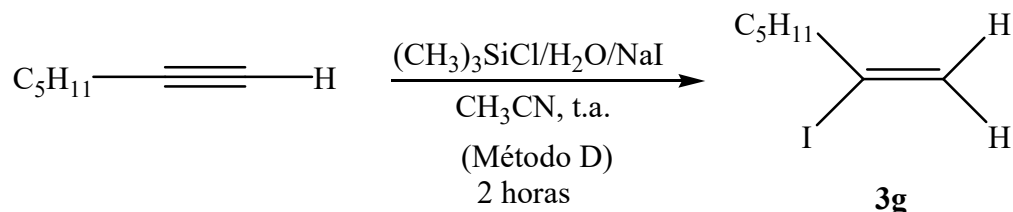
Esquema 5:


A preparação do α -bromoestireno (**3f**)⁴², consistiu na dibromação do estireno com posterior tratamento do composto dibromado utilizando bicarbonato de potássio como base e uma mistura de THF/MeOH como solvente (Esquema 6 e Tabela 2, linha 6).

Esquema 6:


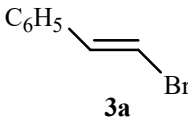
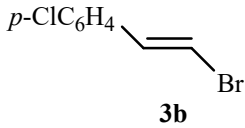
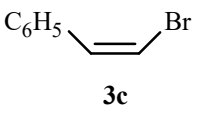
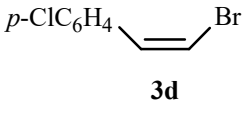
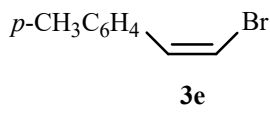
O 2-iodo-1-hepteno (**3g**)⁴³ foi obtido a partir da adição anti-Markovnikov de HI gerado *in situ* a partir de uma mistura de clorotrimetilsilano, iodeto de sódio e água (1,2/1,2/0,6 equiv.) e acetonitrila como solvente (Esquema 7 e Tabela 2, linha 7).

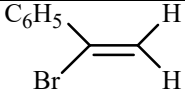
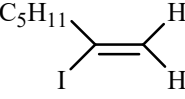
Esquema 7:



Todos os haletos sintetizados em laboratório foram obtidos com bons rendimentos e pureza, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2: Preparação dos haletos vinílicos **3a-g**.

Haletos Vinílicos	Método de Preparação dos M.P.	Rendimentos (%) ^a	Pureza ou Relação Isomérica (%) ^b
 3a	A	84	E/Z (96:4)
 3b	A	76	E/Z (97:3)
 3c	B	95	Z/E (99:1)
 3d	B	96	Z/E (99:1)
 3e	B	98	Z/E (98:2)

 <p style="text-align: center;">3f</p>	C	79	>98
 <p style="text-align: center;">3g</p>	D	96	>97

^a Os rendimentos dos compostos **3a–e** são calculados a partir dos ácidos *trans*-cinâmicos **2a–c**. O rendimento do composto **3f** foi calculado a partir do estireno e o rendimento do composto **3g** foi calculado a partir do 1-heptino. ^b Analisado e calculado por RMN ²H e cromatografia gasosa (CG).

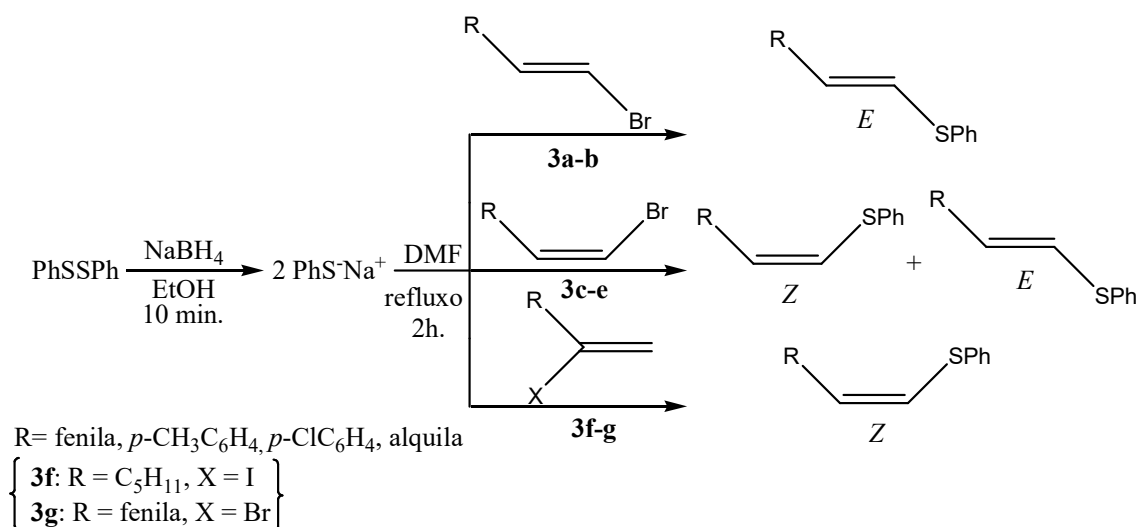
As reações de preparação dos haletos vinílicos (Tabela 2), foram acompanhadas por cromatografia gasosa (CG) e/ou por placas de cromatografia de camada delgada (CCD). A identificação e determinação da relação isomérica dos materiais de partida foram feitas através de RMN de Hidrogênio e cromatografia gasosa (CG).

2.3. Obtenção de Calcogenetos Vinílicos

Uma vez preparados os materiais de partida necessários, partimos então para a obtenção dos calcogenetos vinílicos. Ao longo de nosso mestrado planejamos e desenvolvemos inicialmente uma metodologia baseada na clivagem de dicalcogenetos de diarila com hidreto de boro e sódio em etanol, com substituição posterior do solvente etanol em DMF, utilizando um *Dean-Stark* para a remoção do etanol do sistema, sob aquecimento, seguido pela adição do haleto vinílico adequado fornecendo os correspondentes calcogenetos vinílicos.

2.3.1. Obtenção de sulfetos vinílicos

Com o objetivo de sintetizarmos sulfetos vinílicos de configuração *E*, *Z* e dissubstituídos, estudamos as substituições vinílicas dos haletos preparados anteriormente. O nucleófilo utilizado foi o tiolato de sódio, gerado *in situ* pela adição de NaBH₄ a uma solução etanólica de dissulfeto de difenila (Esquema 8, Tabela 3).

Esquema 8:


Na obtenção dos sulfetos vinílicos de configuração *E* as reações ocorreram com total retenção de configuração. No entanto, na obtenção dos sulfetos de configuração *Z* (**4c** e **4e**) obtivemos uma mistura *Z/E* (9:1). Esta isomerização pode ter ocorrido possivelmente devido ao aquecimento necessário para a reação. Nas reações de substituição α com o tiolato, no entanto, o produto formado foi o isômero vinílico *Z* ao invés da formação do vinílico dissustituído. Uma possível explicação para este fato seria a atuação do calcogenolato como base, favorecida pelo fator termodinâmico. A formação de um intermediário acetilênico com posterior adição do tiolato, levaria então à formação exclusiva do sulfeto vinílico de configuração *Z*, conforme proposto no Esquema 8.

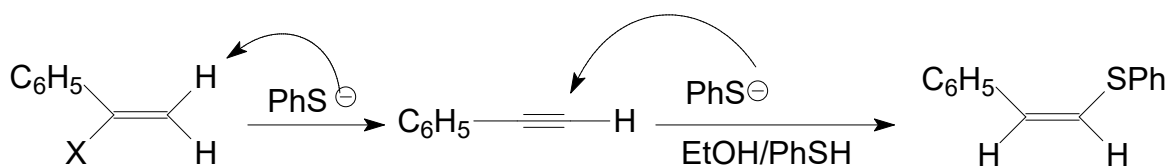
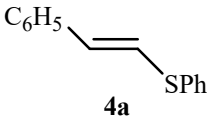
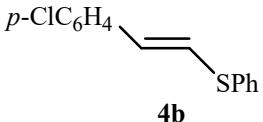
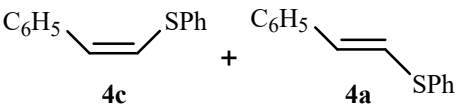
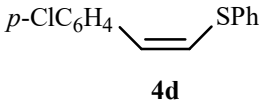
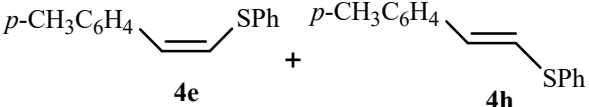
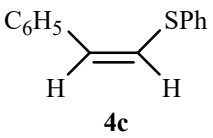
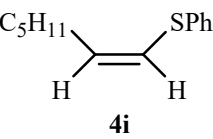
Esquema 9:


Tabela 3: Sulfetos vinílicos obtidos sem catalisador com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

linha	Haletos	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 4a	2 h / refluxo	67	óleo
2	3b	 4b	2 h / refluxo	72	-
3	3c	 4c + 4a	2 h / refluxo	84	óleo
4	3d	 4d	2 h / refluxo	86	84-86
5	3e	 4e + 4h	2 h / refluxo	66	óleo
6	3f	 4c	2 h / refluxo	73	39-41
7	3g	 4i	2 h / refluxo	53	óleo

Os rendimentos dos compostos da linha 3 e linha 5 refere-se a uma mistura Z/E (10:1).

Apesar dos bons resultados obtidos para os sulfetos vinílicos de configuração *E* foram necessários estudos para desenvolvimento de uma reação mais conveniente para a substituição vinílica na obtenção dos sulfetos dissustituídos e para os sulfetos de configuração *Z*, pelo fato de que, em alguns casos, esta reação de substituição não foi efetiva como o previsto, levando à formação de uma pequena quantidade do isômero *E*, conforme discutido anteriormente.

Realizou-se, então, outro teste reacional utilizando uma quantidade catalítica de cloreto de níquel, mas não obteve-se sucesso. Entretanto, utilizando o complexo de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ como catalisador obteve-se bons resultados, a partir deste momento adotamos o complexo de Ni(II) em nossas reações, com a vantagem de que o mecanismo de substituição em haletos vinílicos na presença de níquel já era conhecido.^{45,46}

Com a presença do catalisador de Ni(II) foram possíveis a utilização de temperaturas mais brandas e a diminuição da quantidade do solvente etanol utilizado. A substituição vinílica α foi efetiva, sendo assim, possível obter os sulfetos vinílicos dissustituídos exclusivamente, bem como, a obtenção dos sulfetos vinílicos *Z* com controle estereoquímico e ainda foi possível melhores rendimentos dos sulfetos de configuração *E*. As reações utilizando o complexo de Ni (II), com o tiolato de sódio foram realizadas a temperatura de 60° C (Esquema 10, Tabela 4).

⁴⁵ Stefani, H. A.; Comasseto, J.V.; Petragani, N.; Braga, A. L.; Menezes, H. P.; Gusevskaya, V. E.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1997**, *126*, 211.

⁴⁶ Takei, H.; Kosugi, K.; Miura, M.; Okamura, H.; *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 87.

Esquema 10:

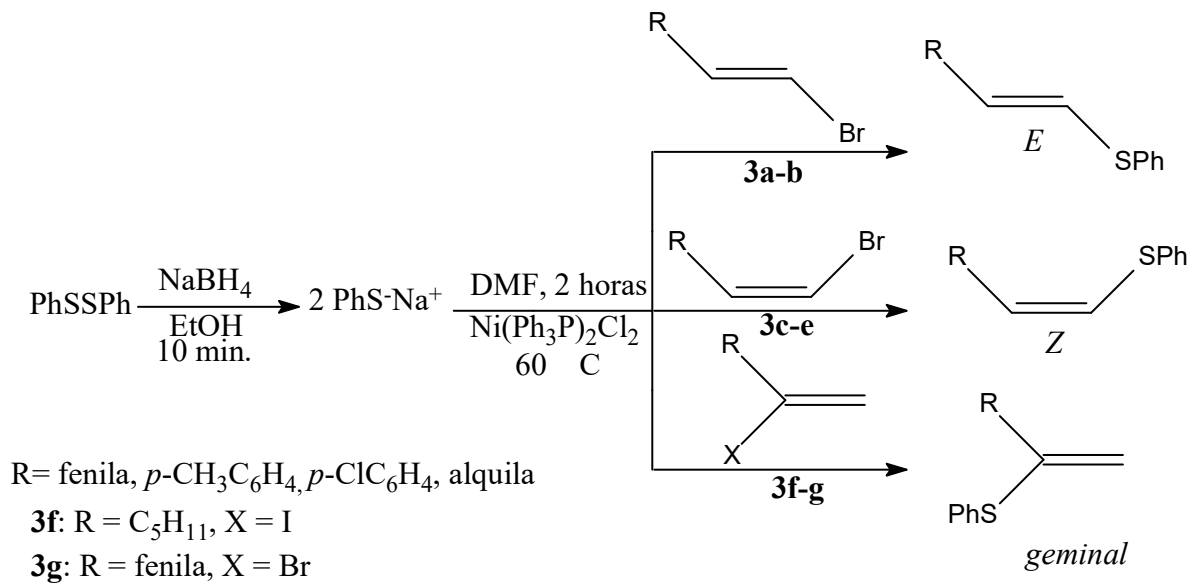
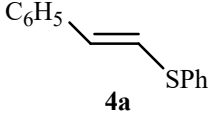
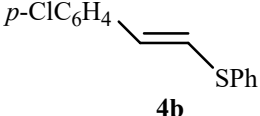
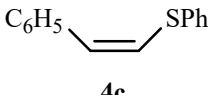
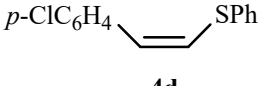
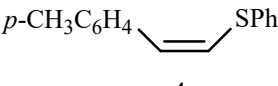
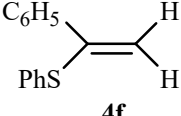
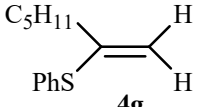
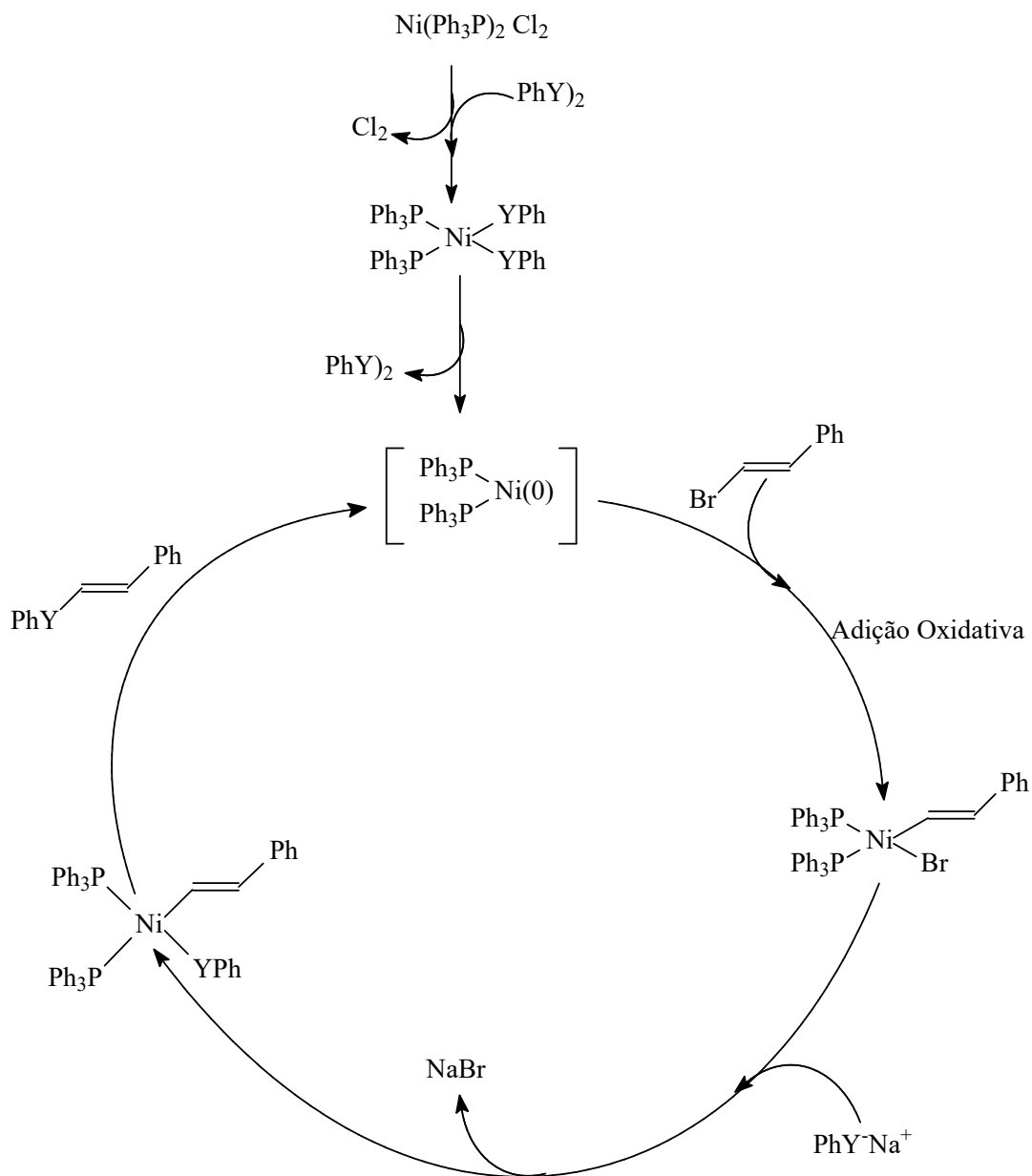


Tabela 4: Sulfetos vinílicos obtidos na presença do catalisador de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ em quantidade catalítica de 5 mol%, com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

linha	Haletos 3	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 <p style="text-align: center;">4a</p>	2 h / 60° C	72	óleo
2	3b	 <p style="text-align: center;">4b</p>	2 h / 60° C	82	-
3	3c	 <p style="text-align: center;">4c</p>	2 h / 60° C	98	39-41
4	3d	 <p style="text-align: center;">4d</p>	2 h / 60° C	86	84-86
5	3e	 <p style="text-align: center;">4e</p>	2 h / 60° C	70	51-53
6	3f	 <p style="text-align: center;">4f</p>	2 h / 60° C	70	óleo
7	3g	 <p style="text-align: center;">4g</p>	2 h / 60° C	75	óleo

No mecanismo proposto para a reação na presença do complexo de Ni(II) a espécie ativa da reação se dá quando obtemos o catalisador na forma de Ni(0), por isso que o ciclo catalítico começa a partir dessa espécie. Antes de formar essa espécie têm-se a ativação do catalisador, que consiste primeiramente em trocar os cloros pelo YPh (presente em solução) e após a saída dos grupamentos YPh. A espécie ativa se forma em solução e quanto mais instável mais reativa será, Esquema 11.

Esquema 11:



2.3.2. Obtenção de selenetos vinílicos

Com o objetivo de sintetizarmos selenetos vinílicos de configuração *E*, *Z* e dissubstituídos, estudamos as substituições vinílicas dos haletos preparados anteriormente. O nucleófilo utilizado foi o selenolato de sódio, gerado *in situ* pela adição de NaBH₄ a uma solução etanólica de disseleneto de difenila.

Na obtenção dos selenetos vinílicos de configuração *E* e *Z* as reações ocorreram com total retenção de configuração. Nas reações de substituição α com selênio (**5f** e **5g**), no entanto, ocorreu a formação de uma mistura de isômero vinílico *gem/Z* (1:1) ao invés da formação do vinílico dissubstituído. Uma possível explicação para este fato seria a mesma que no caso da reação com enxofre, mas mesmo assim esta reação ocorreu em parte, levando a formação de uma mistura de isômeros (Esquema 12, Tabela 5).

Esquema 12:

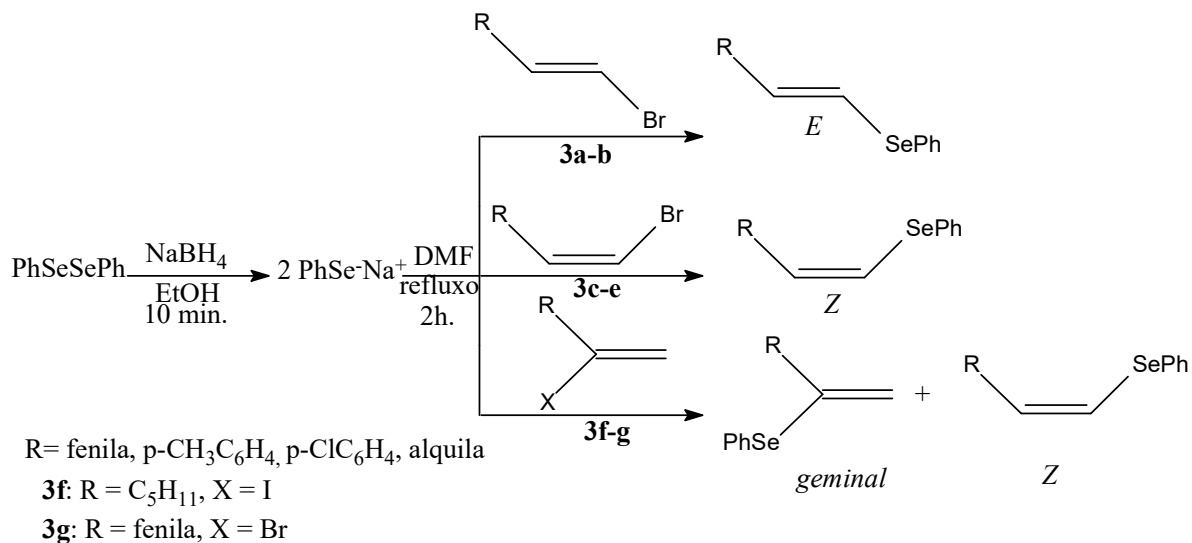
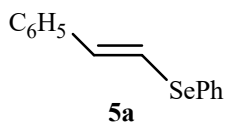
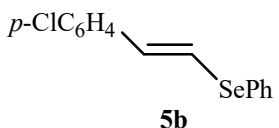
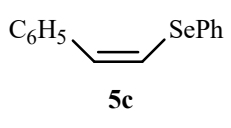
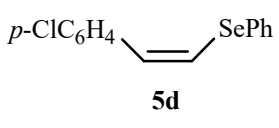
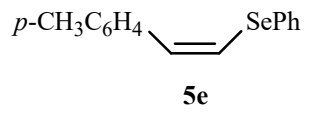
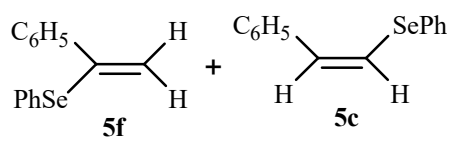
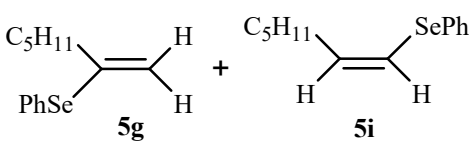


Tabela 5: Selenetos vinílicos obtidos sem catalisador com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

linha	Haletos	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 5a	2 h / refluxo	75	óleo
2	3b	 5b	2 h / refluxo	75	-
3	3c	 5c	2 h / refluxo	80	43-45
4	3d	 5d	2 h / refluxo	84	80-82
5	3e	 5e	2 h / refluxo	87	45-47
6	3f	 5f + 5c	2 h / refluxo	58	óleo
7	3g	 5g + 5i	2 h / refluxo	58	óleo

Os rendimentos dos compostos da linha 6 e linha 7 refere-se a uma mistura gem/Z (1:1).

Uma alternativa neste caso foi a utilização do complexo de Ni(II) testado com os sulfetos anteriormente. A reação ocorreu com controle estereoquímico, obtendo-se assim, exclusivamente, os selenetos vinílicos dissustituídos. As reações com os selenetos *Z* e *E* também foram otimizadas utilizando o complexo de Ni(II). As reações dos selenetos na presença do catalisador foram realizadas a temperatura de 70° C. Esquema 13, Tabela 6.

Esquema 13:

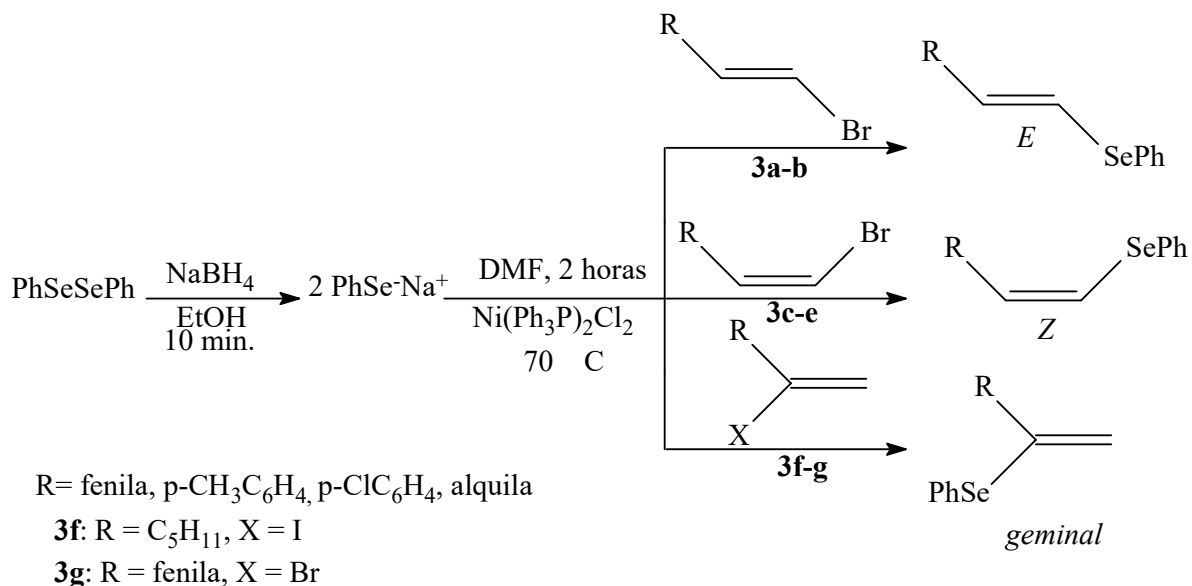
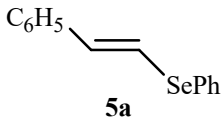
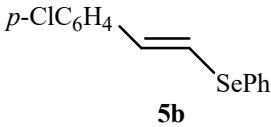
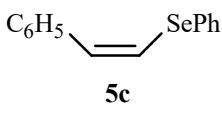
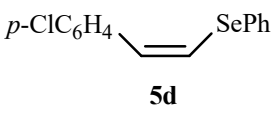
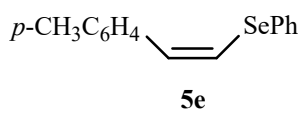
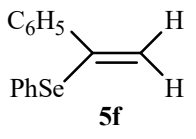
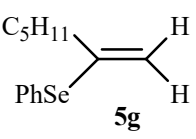


Tabela 6: Selenetos vinílicos obtidos na presença do catalisador de $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ em quantidade catalítica de 5 mol%, com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

Linha	Haleto 3	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 5a	2 h / 70° C	90	óleo
2	3b	 5b	2 h / 70° C	78	-
3	3c	 5c	2 h / 70° C	85	43-45
4	3d	 5d	2 h / 70° C	82	80-82
5	3e	 5e	2 h / 70° C	90	45-47
6	3f	 5f	2 h / 70° C	67	óleo
7	3g	 5g	2 h / 70° C	62	óleo

2.3.3. Obtenção de teluretos vinílicos

Com o objetivo de sintetizarmos teluretos vinílicos de configuração *E*, *Z* e dissubstituídos, estudamos as substituições vinílicas dos haletos preparados anteriormente. O nucleófilo utilizado foi o telurolato de sódio, gerado *in situ* pela adição de NaBH₄ a uma solução etanólica de ditelureto de difenila.

As reações de obtenção dos teluretos vinílicos de configuração *Z* e *E* demonstram total controle estereoquímico. Na preparação dos compostos vinílicos com telúrio dissubstituídos a reação ocorreu com a substituição, levando aos teluretos vinílicos dissubstituídos. Enfim, a substituição do halogênio em posição α foi efetiva, devido este fato, ao maior caráter nucleofílico do telurolato (Esquema 14, Tabela 7).

Esquema 14:

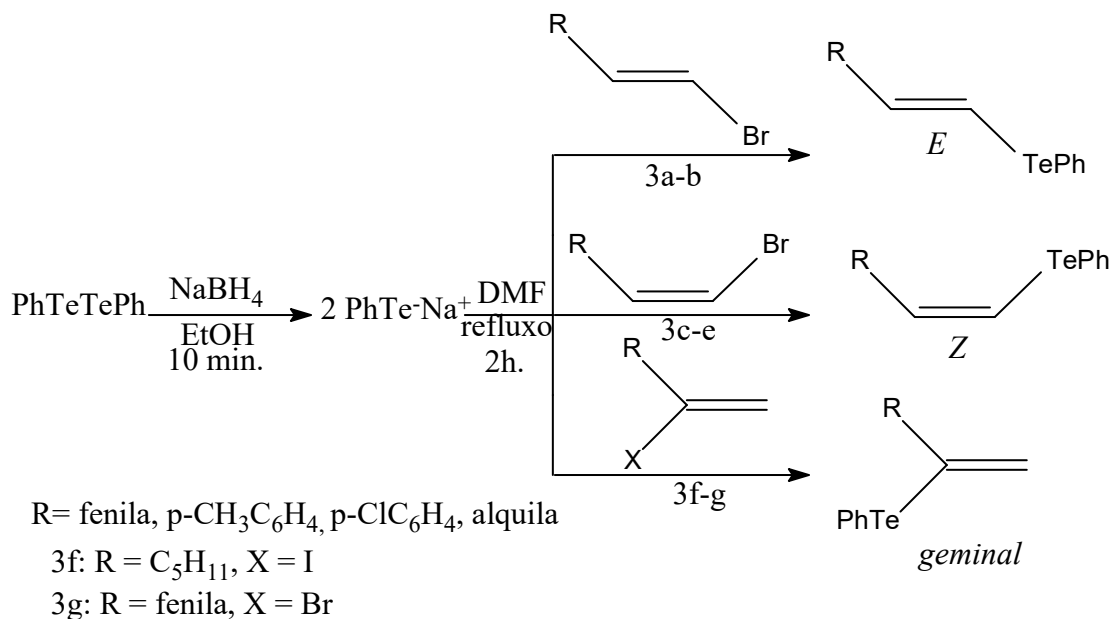
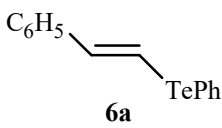
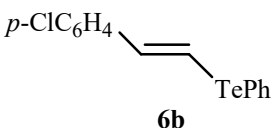
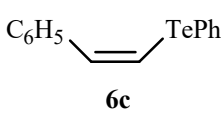
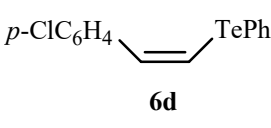
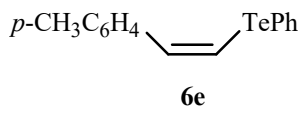
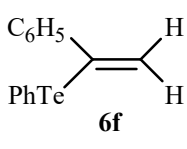
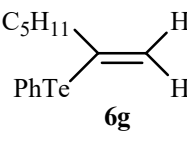


Tabela 7: Teluretos vinílicos obtidos sem o catalisador, com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

Linha	Haletos 3	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 6a	2 h / 110° C	70	óleo
2	3b	 6b	2 h / 110° C	80	58-60
3	3c	 6c	2 h / 110° C	78	40-42
4	3d	 6d	2 h / 110° C	88	72-74
5	3e	 6e	2 h / 110° C	81	54-56
6	3f	 6f	2 h / 110° C	65	óleo
7	3g	 6g	2 h / 110° C	64	óleo

Apesar do sucesso obtido na preparação dos teluretos vinílicos, resolvemos utilizar o complexo de Ni (II) nas reações dos teluretos, com o propósito de verificarmos a sua aplicação, bem como, melhorar os rendimentos. Nas reações de preparação dos teluretos vinílicos utilizando o catalisador foi possível melhorar alguns rendimentos e também tornou-se possível a diminuição do solvente etanol com aquecimento reacional à temperaturas de 110° C por um período de 2 horas (Esquema 15, Tabela 8).

Esquema 15:

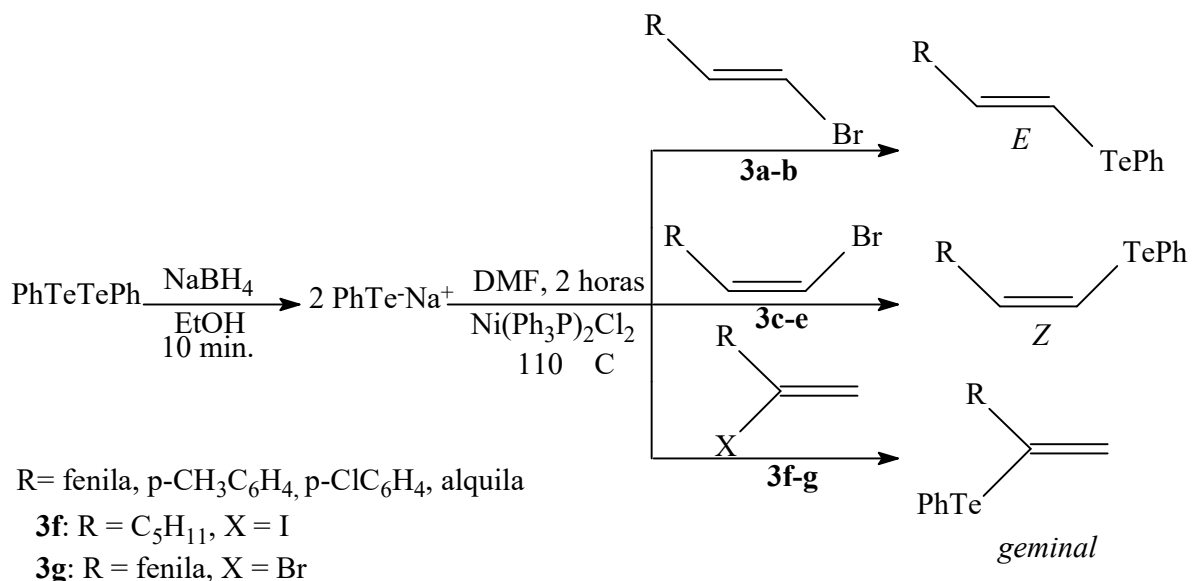
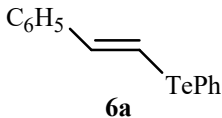
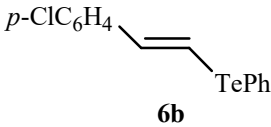
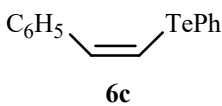
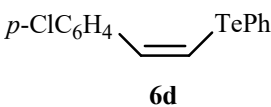
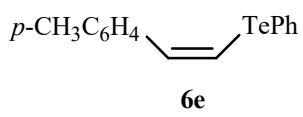
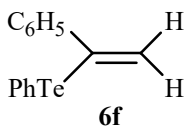
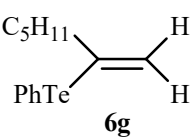


Tabela 8: Teluretos vinílicos obtidos com o catalisador de Ni(Ph₃P)₂Cl₂ em quantidade catalítica de 5 mol%, com seus respectivos rendimentos e condições experimentais.

Linha	Haleto 3	Produtos	Tempo/ T (°C)	Rend. (%)	P.F. (°C)
1	3a	 6a	2 h / 110° C	72	óleo
2	3b	 6b	2 h / 110° C	80	58-60
3	3c	 6c	2 h / 110° C	85	40-42
4	3d	 6d	2 h / 110° C	88	72-74
5	3e	 6e	2 h / 110° C	82	54-56
6	3f	 6f	2 h / 110° C	65	óleo
7	3g	 6g	2 h / 110° C	66	óleo

CAPÍTULO III: DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

3. Discussão dos Dados Espectrais

3.1. Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os dados espectrais dos produtos obtidos e será feita uma breve discussão de alguns compostos representativos, com o objetivo de elucidar e confirmar a estrutura dos calcogenetos preparados.

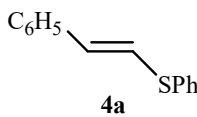
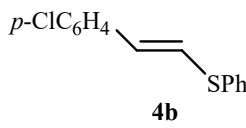
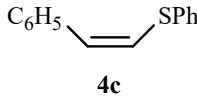
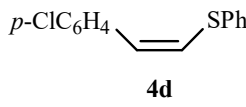
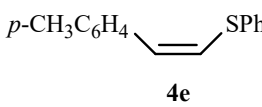
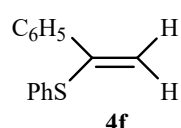
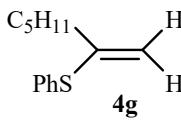
3.2. Discussão dos dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos obtidos.

Esta discussão será iniciada pela apresentação dos dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos calcogenetos vinílicos de telúrio, selênio e enxofre, que se encontram, respectivamente nas Tabelas 9, 10 e 11.

3.2.1. Discussão dos espectros de RMN ^1H

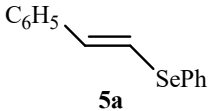
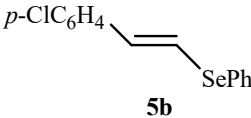
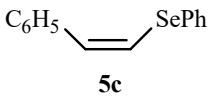
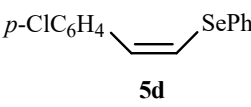
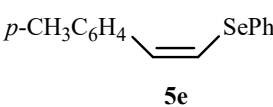
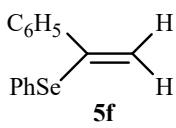
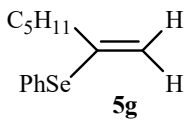
Os espectros de RMN de hidrogênio dos calcogenetos vinílicos de configuração *Z* e *E* apresentaram, como principais características, sinais na região de 6.5 ppm e 7.5 ppm, referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos da dupla ligação. Os calcogenetos vinílicos com hidrogênio em posição geminal, por sua vez, apresentaram os sinais dos hidrogênios vinílicos na região entre 5.0 ppm e 6.0 ppm. Os sinais dos hidrogênios aromáticos aparecem na região entre ~6.5 ppm e ~8.0 ppm, dependendo da estrutura do composto, Tabelas 9,10 e 11.

Tabela 9: Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos sulfetos vinílicos obtidos.

Sulfetos Vinílicos	RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz) ^a	RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) ^b
 4a	6,70 (d, $J=15,4$ Hz, 1H); 6,86 (d, $J= 15,4$ Hz, 1H); 7,19-7,34 (m, 8H); 7,37-7,42 (m, 2H)	119,3; 125,9; 127,2; 127,4; 128,5; 129,1; 130,1; 132,3; 134,9; 136,8
 4b	6,51 (d, $J=15,6$ Hz, 1H); 6,86 (d, $J= 15,6$ Hz, 1H); 7,23-7,43(m, 9H);	120,7; 127,1; 127,6; 128,7; 129,4; 129,6; 132,8; 133,0; 133,1; 135,4
 4c	6,47 (d, $J=10,4$ Hz, 1H); 6,57 (d, $J= 10,4$ Hz, 1H); 7,20-7,36 (m, 6H); 7,52-7,57 (m, 4H)	123,8; 127,2; 127,6; 128,7; 129,4; 129,6; 132,8; 133,0; 133,1; 135,4
 4d	6,46 (d, $J=10,6$ Hz, 1H); 6,49 (d, $J= 10,6$ Hz, 1H); 7,18-7,32 (m, 5H); 7,40-7,43 (m, 4H)	124,9; 127,8; 128,6; 128,8; 129,4; 129,5; 131,3; 132,8; 132,9; 135,7
 4e	2,36 (s, 3H); 6,42 (d, $J=10,6$ Hz, 1H); 6,57 (d, $J= 10,6$ Hz, 1H); 7,17-7,47 (m, 10H);	21,2; 122,7; 127,5; 128,2; 129,0; 129,2; 130,1; 131,7; 132,6; 134,4; 137,1
 4f	5,28 (s, 1H); 5,64 (s, 1H); 7,18-7,61 (m, 10H);	115,7; 127,0; 127,3; 128,2; 128,4; 129,0; 131,9; 133,8; 138,7; 144,4
 4g	0,88 (t, $J= 7\text{Hz}$, 3H); 1,26 (Sex, $J= 2,8\text{Hz}$, 2H); 1,55 (Qui, $J= 7,2\text{Hz}$, 2H); 2,22 (t, $J=7,4\text{Hz}$, 2H); 4,87 (s, 1H); 5,96 (s, 1H); 7,29-7,46 (m, 3H); 7,75-7,78 (m, 2H)	14,0; 22,4; 29,1; 30,9; 42,1; 113,1; 124,3; 127,9; 129,3; 130,7; 139,3

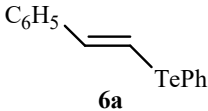
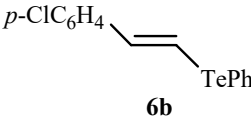
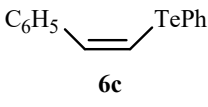
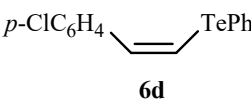
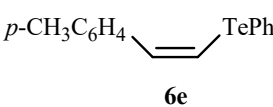
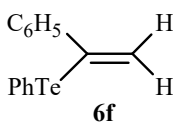
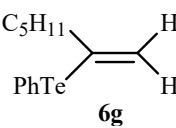
^a Os espectros de RMN ^1H dos composto **4d** foi obtido em aparelho operando a 400MHz; Os demais foram obtidos em aparelho a 200MHz. ^b Os espectros de RMN ^{13}C dos compostos **4a**, **4d**, **4f**, e **4g** foram obtidos em aparelho operando a 100 MHz; os demais foram obtidos em aparelho a 50 MHz.

Tabela 10: Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos selenetos vinílicos obtidos.

Selenetos Vinílicos	RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz) ^a	RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) ^b
 5a	7,08 (d, $J=15,6\text{Hz}$, 1H); 7,52 (d, $J= 15,6 \text{ Hz}$, 1H); 7,18-7,28 (m, 8H); 7,71-7,73 (m, 2H)	119,3; 125,9; 127,2; 127,4; 128,5; 129,1; 130,1; 132,3; 134,9; 136,8
 5b	6,98 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,51 (d, $J= 16,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,15-7,35 (m, 7H); 7,72-7,75 (m, 2H)	120,7; 127,1; 127,6; 128,7; 129,4; 129,6; 132,8; 133,0; 133,1; 135,4
 5c	6,75 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,94 (d, $J= 10,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,24-7,38 (m, 8H); 7,52-7,57 (m, 2H)	123,8; 127,2; 127,6; 128,7; 129,4; 129,6; 132,8; 133,0; 133,1; 135,4
 5d	6,79 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,89 (d, $J= 10,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,28-7,32 (m, 7H); 7,53-7,58 (m, 2H)	124,9; 127,8; 128,6; 128,8; 129,4; 129,5; 131,3; 132,8; 132,9; 135,7
 5e	2,31 (s, 3H); 6,69 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,91 (d, $J= 10,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,13-7,31 (m, 8H); 7,52-7,55 (m, 2H)	21,2; 122,7; 127,5; 128,2; 129,0; 129,2; 130,1; 131,7; 132,6; 134,4; 137,1
 5f	5,37 (s, 1H); 5,90 (s, 1H); 7,21-7,30 (m, 6H); 7,50-7,59 (m, 4H)	117,8; 127,3; 127,7; 128,3; 129,2; 131,5; 134,1; 140,1; 141,9
 5g	0,86 (t, $J= 7\text{Hz}$, 3H); 1,25 (Sex, $J= 2,8\text{Hz}$, 2H); 1,49 (Qui, $J= 7,2\text{Hz}$, 2H); 2,31 (t, $J=7,4\text{Hz}$, 2H); 5,42 (s, 1H); 5,96 (s, 1H); 7,20-7,30 (m, 3H); 7,77-7,79 (m, 2H)	14,0; 22,4; 29,1; 30,9; 42,1; 113,1; 124,3; 127,9; 129,3; 130,7; 139,3

^a Os espectros de RMN ^1H dos compostos **5d** e **5g** foram obtidos em aparelho operando a 400MHz; os demais foram obtidos em aparelho a 200MHz. ^b Os espectros de RMN ^{13}C dos compostos **5a**, **5b**, **5c**, **5d**, **5e** e **5g** foram obtidos em aparelho operando a 100 MHz; Os demais foram obtidos em aparelho a 50 MHz

Tabela 11: Dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos teluretos vinílicos obtidos.

Teluretos Vinílicos	RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) J (Hz) ^a	RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) ^b
 6a	7,08 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,52 (d, $J= 16,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,18-7,28 (m, 8H); 7,71-7,73 (m, 2H)	101,5; 113,5; 126,0; 127,7; 127,8; 128,4; 129,4; 137,7; 138,0; 143,1
 6b	6,98 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,51 (d, $J= 16,4 \text{ Hz}$, 1H); 7,15-7,32 (m, 7H); 7,71-7,75 (m, 2H)	102,8; 113,1; 127,2; 128,1; 128,7; 129,5; 133,4; 136,5; 138,1; 141,1.
 6c	7,06 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,43 (d, $J= 10,6 \text{ Hz}$, 1H); 7,13-7,37 (m, 8H); 7,70-7,75 (m, 2H)	109,15; 115,,3; 127,3; 127,4; 128,0; 128,4; 129,3; 136,8; 137,9; 138,8
 6d	7,09 (d, $J=10,8\text{Hz}$, 1H); 7,34 (d, $J= 10,8 \text{ Hz}$, 1H); 7,10-7,30 (m, 7H); 7,70-7,72 (m, 2H)	110,1; 114,9; 128,1; 128,5; 128,6; 129,3; 133,0; 135,6; 137,2; 137,8
 6e	2,29 (s, 3H); 6,99 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,34 (d, $J= 10,6 \text{ Hz}$, 1H); 7,12-7,25 (m, 7H); 7,70-7,72 (m, 2H)	21,3; 107,8; 115,4; 127,4; 128,0; 129,1; 129,4; 136,1; 136,9; 137,4; 137,9
 6f	5,60 (s, 1H); 6,28 (s, 1H); 7,17-7,30 (m, 6H); 7,46-7,48 (m, 2H); 7,74-7,76 (m, 2H)	114,0; 125,2; 127,5; 128,0; 128,1; 128,3; 129,4; 137,9; 139,1; 142,8
 6g	0,86 (t, $J= 7\text{Hz}$, 3H); 1,26 (Sex, $J= 2,8\text{Hz}$, 2H); 1,49 (Qui, $J= 7,2\text{Hz}$, 2H); 2,31 (t, $J=7,4\text{Hz}$, 2H); 5,42 (s, 1H); 5,96 (s, 1H); 7,17-7,31 (m, 3H); 7,76-7,80 (m, 2H)	14,0; 22,4; 29,1; 30,9; 42,1; 113,1; 124,3; 128,0; 129,3; 131,0; 139,3

^a Os espectros de RMN ^1H dos compostos **6a**, **6b** e **6d** foram obtidos em aparelho de 400MHz; os demais foram obtidos em aparelho de 200MHz. ^bOs espectros de RMN ^{13}C dos compostos **6a**, **6b**, **6d**, **4e**, **6f** e **6g** foram obtidos em aparelho operando a 100 MHz; Os demais foram obtidos em aparelho a 50 MHz.

Os espectros de RMN de hidrogênio dos compostos vinílicos obtidos contendo telúrio, selênio ou enxofre apresentam várias características em comum, isto se deve ao fato de tais compostos apresentarem a mesma estrutura, se diferenciando apenas pelo átomo de calcogênio presente na molécula.

Dentre os compostos preparados, será dada ênfase à análise e interpretação dos espectros e dos deslocamentos dos sinais dos calcogenetos *trans* **4a**, **5a** e **6a** e *cis* **4c**, **5c** e **6c**. Será feita uma análise comparativa dos espectros de RMN ^1H e dos valores de deslocamento químico dos sinais dos hidrogênios vinílicos.

A análise dos espectros de RMN ^1H permite atribuir a configuração dos calcogenetos vinílicos dissustituídos através da leitura direta da constante de acoplamento (*cis*, *trans* ou *geminal*) entre os prótons H^1 e H^2 .

É estabelecido que prótons vinílicos de configuração *cis* apresentam constantes de acoplamento (J) menores que os prótons do isômero *trans*. O J típico para prótons em *cis* é de 10 Hz e para aqueles em *trans* é 17 Hz. Para prótons em *geminal* o J é de 0-7 Hz.⁴⁷

As estruturas abaixo representam de forma genérica os calcogenetos vinílicos *trans*, *cis* e *geminal* que serão analisados respectivamente, como pode ser visto na Figura 1.

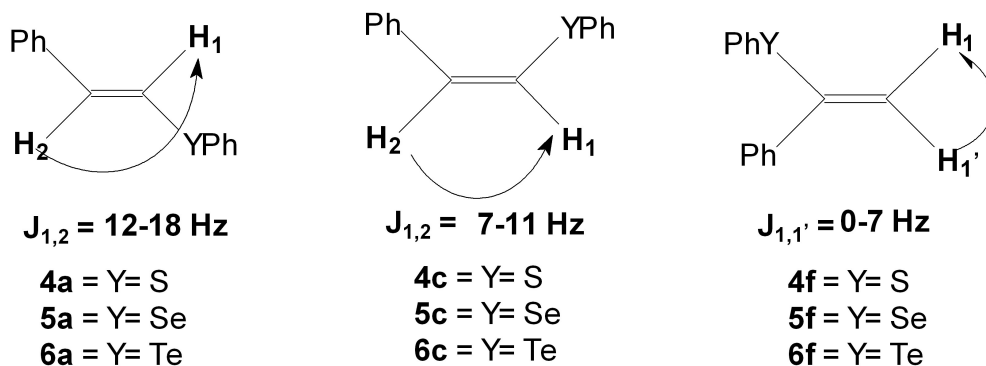


Figura 1: Valores de constantes de acoplamento dos calcogenetos *E*, *Z* e *geminal*.

⁴⁷ Robert M. Silverstein; Francis X. Webster; "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª Ed., JC Editora.

Tabela 12: Dados espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração *E* selecionados para discussão.

Calcogeneto Vinílico	Próton H ² δ (ppm)	Próton H ¹ δ (ppm)	<i>J</i> (Hz)
4a	6,70 (d, 1H)	6,86 (d, 1H)	15,4
5a	6,84 (d, 1H)	7,15 (d, 1H)	15,6
6a	7,08 (d, 1H)	7,52 (d, 1H)	16,4

Como pode ser observado na Tabela 12 o espectro de ¹H do sulfeto vinílico **4a** (Figura 2), apresentou como principal característica, um dubleto centrado em 6,70 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro dubleto centrado em 6,86 ppm, referente ao hidrogênio em α ao enxofre (H¹), que integram para 1H cada.

O espectro de ¹H do seleneto vinílico **5a** (Figura 3), apresentou, como principal característica, um dubleto centrado em 6,84 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e um outro dubleto centrado em 7.15 ppm, referente ao hidrogênio em α ao selênio (H¹), que integram para 1H cada.

Já o espectro de ¹H do telureto vinílico **6a** (Figura 4), apresentou, como principal característica, um dubleto centrado em 7.08 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e um outro dubleto centrado em 7.52 ppm, referente ao hidrogênio em α ao telúrio (H¹), que integram para 1H cada.

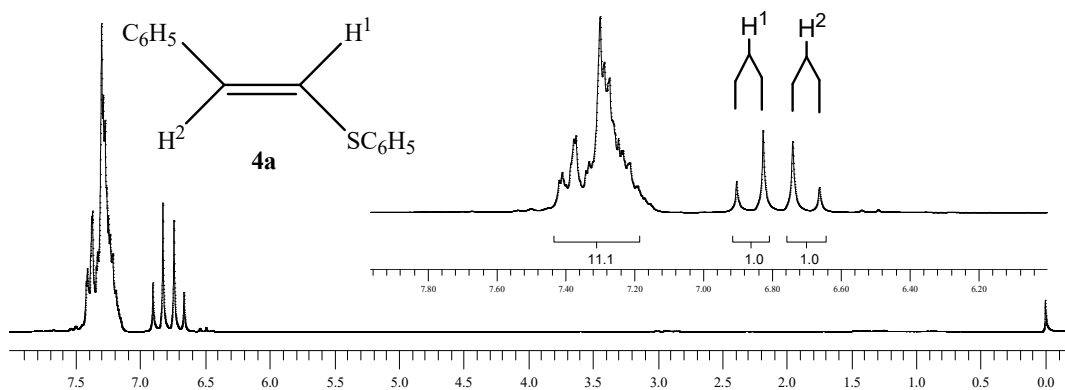


Figura 2: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **4a**.

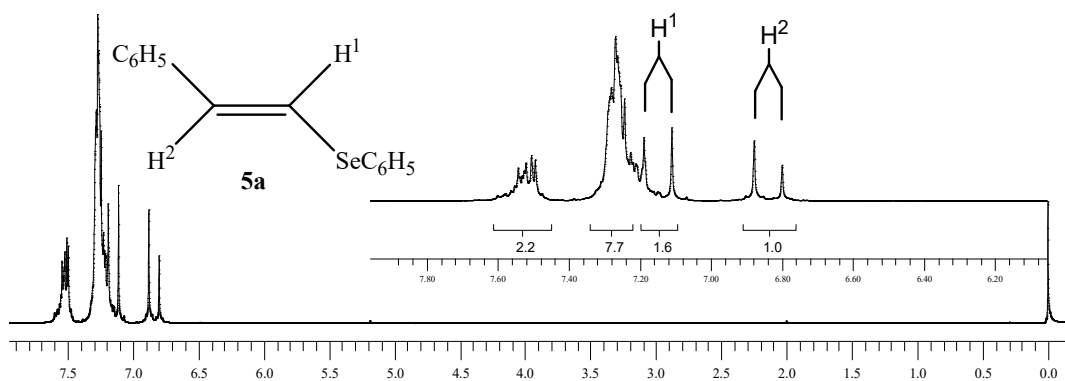


Figura 3: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **5a**.

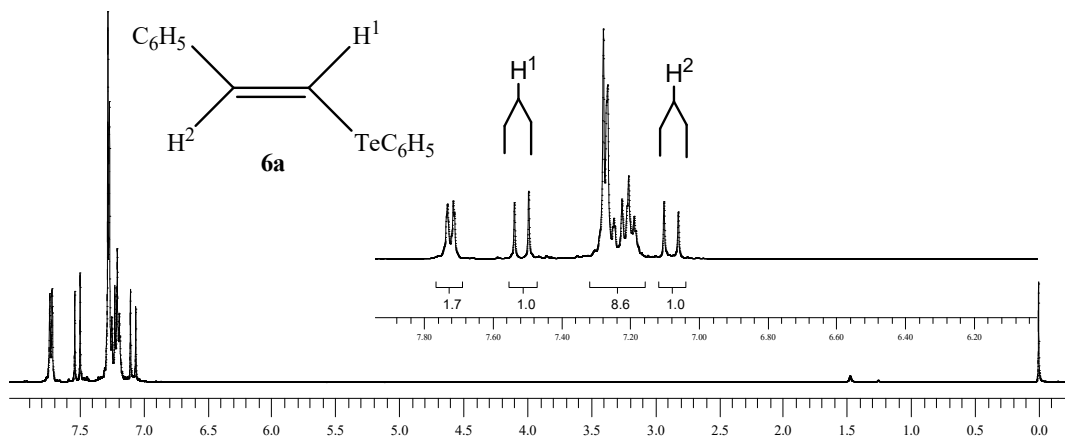


Figura 4: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **6a**.

Tabela 13: Dados espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração *Z* selecionados para discussão.

Calcogeneto Vinílico	Próton H ² δ (ppm)	Próton H ¹ δ (ppm)	J (Hz)
4c	6,47 (d, 1H)	6,57 (d, 1H)	10,4
5c	6,75 (d, 1H)	6,94 (d, 1H)	10,4
6c	7,06 (d, 1H)	7,43 (d, 1H)	10,6

Como pode ser observado na Tabela 13, o espectro de ¹H do sulfeto vinílico **4c** (Figura 5) apresentou, como principal característica, um dubleto centrado em 6,47 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro dubleto centrado em 6,57 ppm, referente ao hidrogênio em α ao enxofre (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada. No caso dos espectros dos compostos *cis* de enxofre aparecem dois dubletos menores relativos ao isômero *trans* numa relação 10:1 *cis:trans*, como pode ser visto na Figura 5.

Por sua vez, o espectro de ¹H do seleneto vinílico **5c** (Figura 6) apresentou, como principal característica, um dubleto centrado em 6,75 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro dubleto centrado em 6,94 ppm, como um dubleto, referente ao hidrogênio em α ao selênio (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada.

Já o espectro de ¹H do telureto vinílico **6c** (Figura 7), apresentou, como principal característica, um sinal centrado em 7,06 ppm, como um dubleto, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro dubleto centrado em 7,43 ppm, referente ao hidrogênio em α ao telúrio (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada.

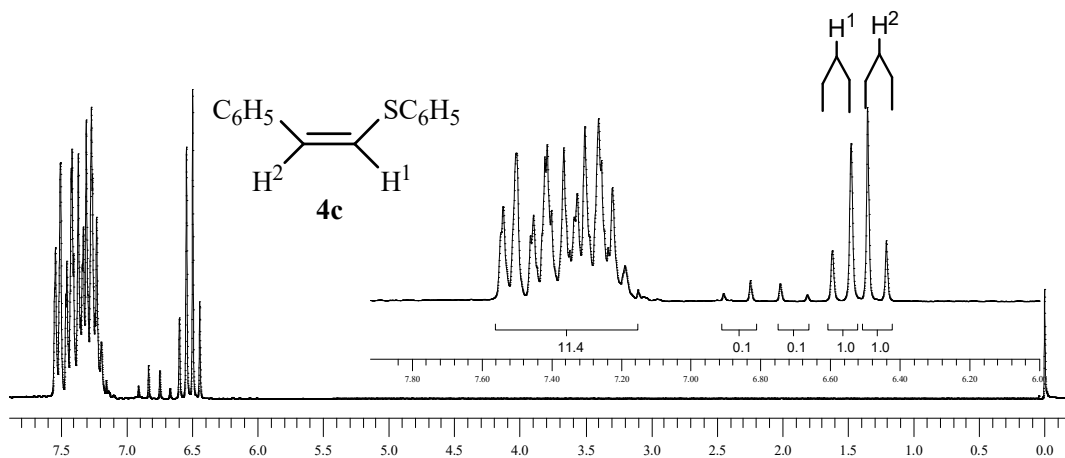


Figura 5: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **4c**.

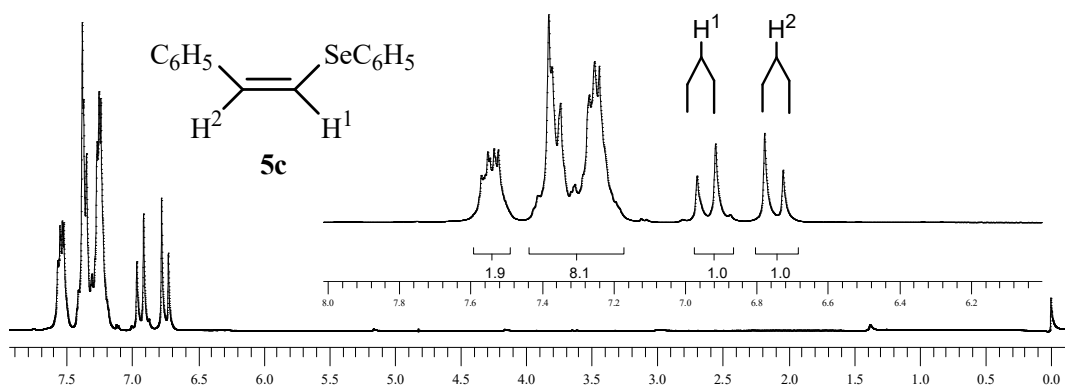


Figura 6: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **5c**.

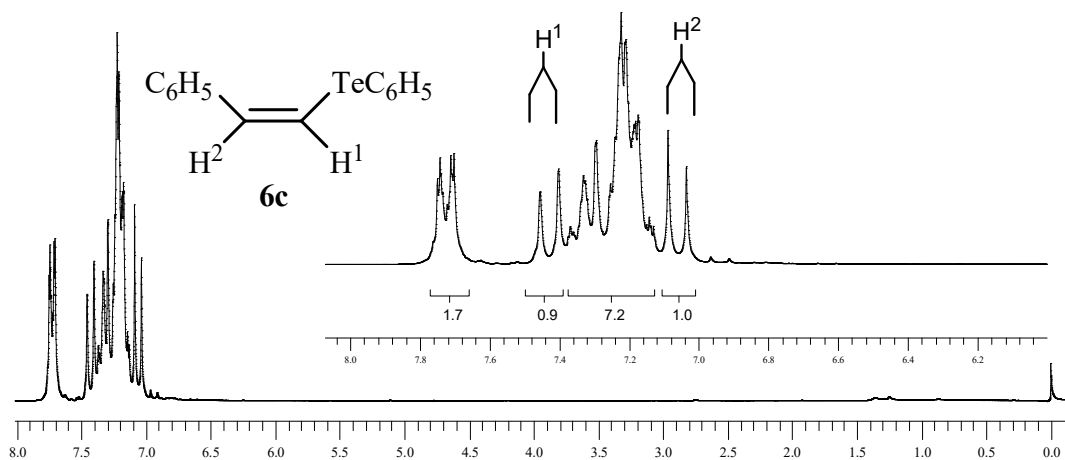


Figura 7: Espectro de RMN ¹H a 200 MHz em CDCl₃ do composto **6c**.

Tabela 14: Dados espectrais dos prótons vinílicos dos calcogenetos de configuração *geminal* selecionados para discussão.

Calcogeneto Vinílico	Próton H ² δ (ppm)	Próton H ¹ δ (ppm)
4f	5,27 (1H)	5,65 (1H)
5f	5,37 (1H)	5,90 (1H)
6f	5,60 (1H)	6,28 (1H)

Como pode ser observado na Tabela 14, o espectro de ¹H do sulfeto vinílico **4f** (Figura 8) apresentou, como principal característica, um singlete em 5,27 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro singlete em 5,65 ppm, referente ao hidrogênio em α ao enxofre (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada

Por sua vez, o espectro de ¹H do seleneto vinílico **5f** (Figura 9) apresentou, como principal característica, um sinal em 5,37 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro singlete em 5,90 ppm, referente ao hidrogênio em α ao selênio (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada.

Já o espectro de ¹H do telureto vinílico **4f** (Figura 10), apresentou, como principal característica, um singlete em 5,60 ppm, referente ao hidrogênio em α à fenila (H²) e outro singlete em 6,28 ppm, referente ao hidrogênio em α ao telúrio (H¹), que integram para 1 hidrogênio cada.

Os prótons geminais apresentaram constantes de acoplamento zero, dando apenas um sinal para cada hidrogênio. Os deslocamentos foram atribuídos facilmente aos hidrogênios vinílicos com base nos picos satélites típicos nos sinais de hidrogênios em posição α aos átomos de selênio e telúrio.

O átomo de hidrogênio em posição *trans* do α-fenilselênio estireno **5f** acopla com $J=5,9$ Hz, enquanto que o *cis* acopla com $J=14,5$ Hz .

Já no α-fenilteluro estireno **6f** o átomo de hidrogênio em posição *trans* acopla com $J=26,2$ Hz, enquanto que o *cis* acopla com $J= 11,0$ Hz .

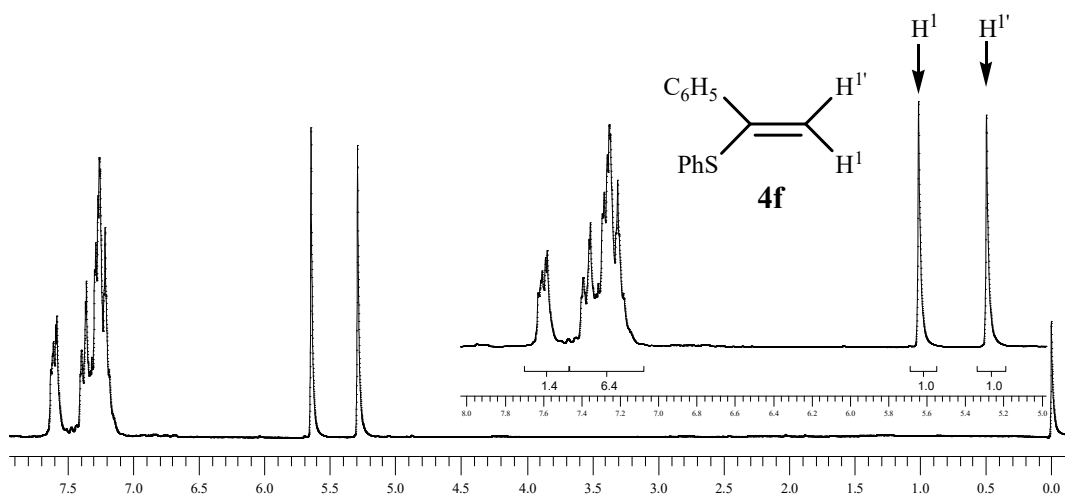


Figura 8: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto **4f**.

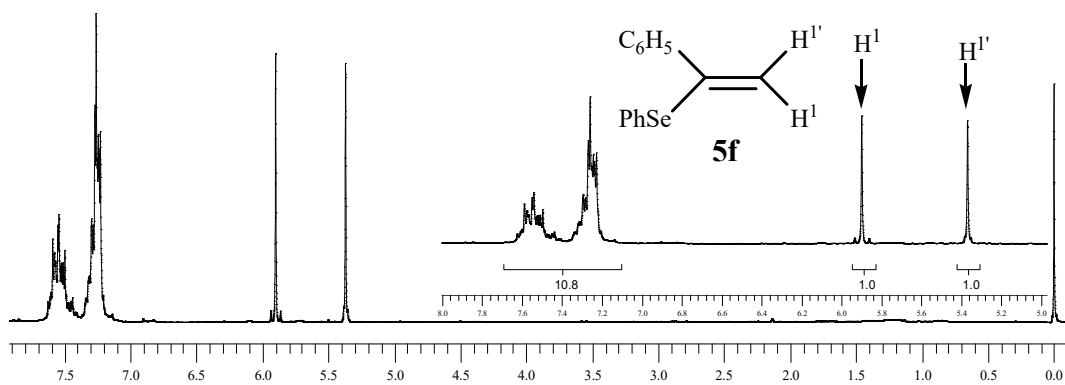


Figura 9: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto **5f**.

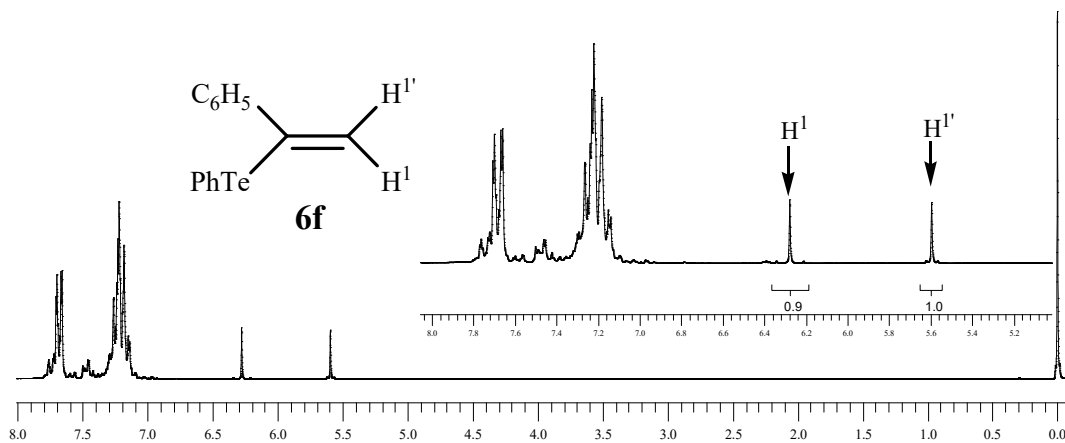


Figura 10: Espectro de RMN ^1H a 200 MHz em CDCl_3 do composto **6f**.

Observando o deslocamento dos prótons vinílicos dos compostos **4-6a**, **4-6c** e **4-6f** percebe-se que ocorre um decréscimo nos valores de seu deslocamento dependendo do átomo de calcogênio presente na estrutura. Este fato poderia ser explicado em função da eletronegatividade, mas neste caso os prótons vizinhos ao telúrio deveriam apresentar os seus sinais em campo mais alto do que o de compostos análogos **5a**, **5c** e **5f** ou **4a**, **4c** e **4f** contendo respectivamente selênio ou enxofre. Entretanto, os prótons em $\alpha(H^1)$ ou $\beta(H^2)$ ao telúrio dão sinais deslocados para campo mais baixo que aqueles em α ou β ao selênio ou enxofre.

A desproteção dos hidrogênios vizinhos ao telúrio é devido provavelmente ao efeito de anisotropia paramagnética causado pelo átomo mais volumoso, sendo que sob ação do campo externo, os elétrons do átomo volumoso por terem maior mobilidade circulam gerando correntes paramagnéticas induzidas e desblindando assim as zonas laterais nas quais se encontram os prótons vizinhos.⁴⁸

De forma resumida, pode-se dizer que a desblindagem nos compostos de telúrio, selênio e enxofre, é bem maior quanto mais volumoso for o átomo de calcogênio, portanto, pode se esperar o deslocamento para campo mais baixo dos prótons vinílicos dos calcogenetos de telúrio em relação ao de selênio, sendo ainda maior a diferença se comparado com os calcogenetos de enxofre.

3.2.2. Discussão dos Espectros de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C dos compostos vinílicos obtidos com telúrio, selênio ou enxofre apresentam várias características em comum. Isto se deve ao fato de tais compostos apresentarem o mesmo esqueleto carbônico, se diferenciando apenas pela presença do átomo de calcogênio na molécula. Dentre os compostos preparados, será dado ênfase à análise e interpretação dos espectros de ^{13}C e dos deslocamentos dos sinais dos espectros dos calcogenetos vinílicos: **4a**, **5a** e **6a**. O papel principal desta breve discussão é avaliar o efeito que os diferentes átomos de calcogênio exercem no deslocamento dos carbonos da dupla ligação α e β ao héteroatomo conforme apresentado a seguir, sendo que o restante dos compostos obtidos serão discutidos de uma forma geral.

⁴⁸ Dabdoub, M. J. Tese de Doutorado “*Espécies Acetilênicas, Vinílicas e Alquilicas contendo Telúrio*” (USP-SP) 1989.

Tabela 15: Apresenta os deslocamentos no RMN ^{13}C dos carbonos da dupla ligação dos compostos **4a**, **5a** e **6a**.

Calcogeneto	RMN ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ C^1	RMN ^{13}C $\delta(\text{ppm})$ C^2
4a	123,2	131,6
5a	119,3	132,3
6a	101,5	143,1

Analisando os deslocamentos dos carbonos da dupla ligação dos calcogenetos vinílicos **4a**, **5a** e **6a** (Tabela 15) juntamente com os espectros das Figuras 11, 12 e 13, observamos e atribuímos os sinais aos carbonos da dupla ligação α e β ao calcogênio.

Observando a Tabela 15, o espectro de ^{13}C do sulfeto vinílico **4a** (Figura 11), apresenta um sinal com um deslocamento em 123,2 ppm referente ao C^1 da dupla ligação em posição α ao enxofre e um outro sinal em 131,6 ppm referente ao C^2 da dupla ligação em posição β ao enxofre.

O espectro do seleneto vinílico **5a** (Figura 12), apresenta um sinal com um deslocamento em 119,3 ppm referente ao C^1 da dupla ligação, α ao selênio e um outro sinal em 132,3 ppm, referente ao C^2 da dupla ligação, β ao selênio.

Já o espectro do telureto vinílico **6a** (Figura 13), apresenta um sinal com um deslocamento em 101,3 ppm referente ao C^1 da dupla ligação, α ao telúrio e um outro sinal em 143,1 ppm, referente ao C^2 da dupla ligação, β ao telúrio.

Com base nos dados obtidos pode-se dizer que o átomo de telúrio blinda carbono em posição α , sendo que o selênio e o enxofre desblindam. Por outro lado, o $\text{C}\beta$ é fortemente desblindado pelo telúrio.

Os sinais dos carbonos da dupla ligação são facilmente atribuídos desde que observado a existência de dois pequenos sinais (dubleto) de pequena intensidade e simétricos ao sinal do carbono da dupla que está ligado ao calcogênio. Estes sinais são referentes ao acoplamento do calcogênio com o carbono, estando posicionados nas laterais do sinal do carbono de forma simétrica.

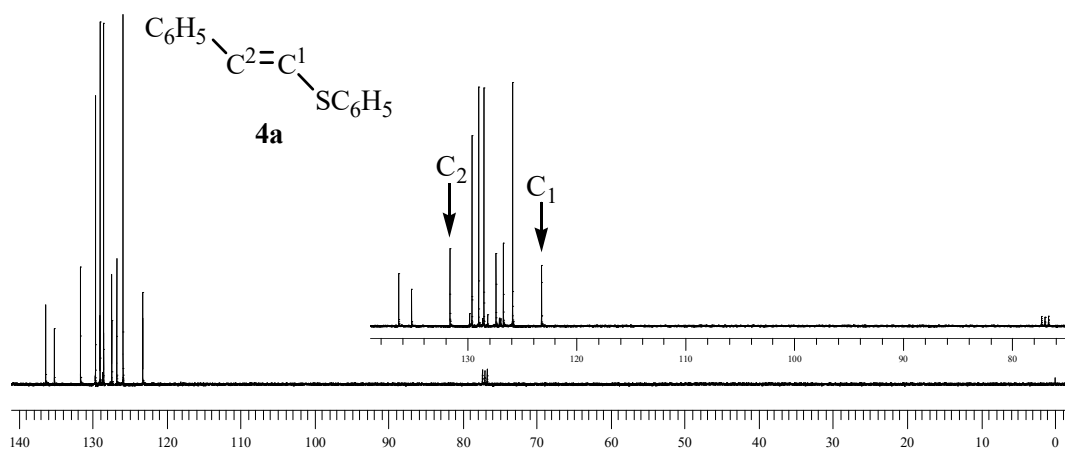


Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 4a.

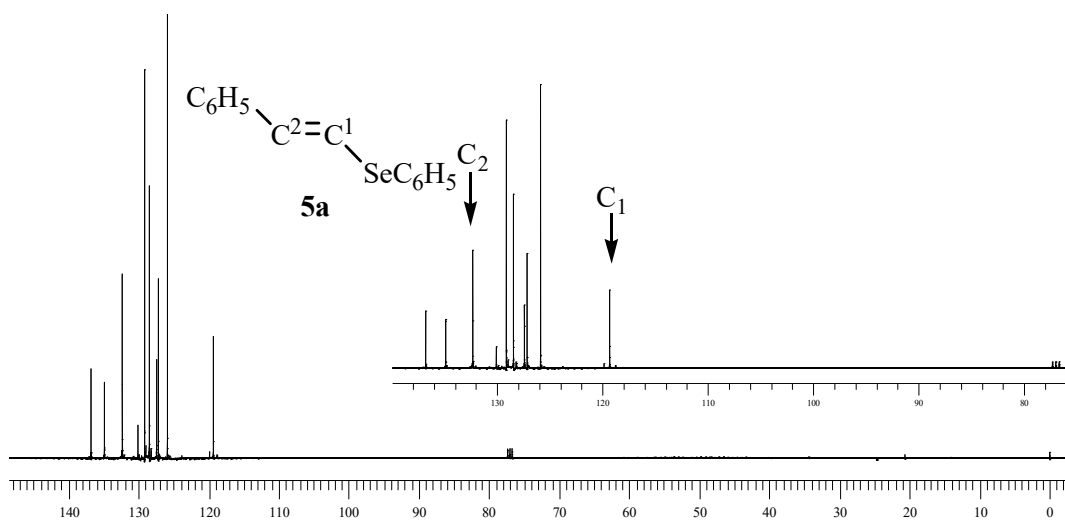


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 5a.

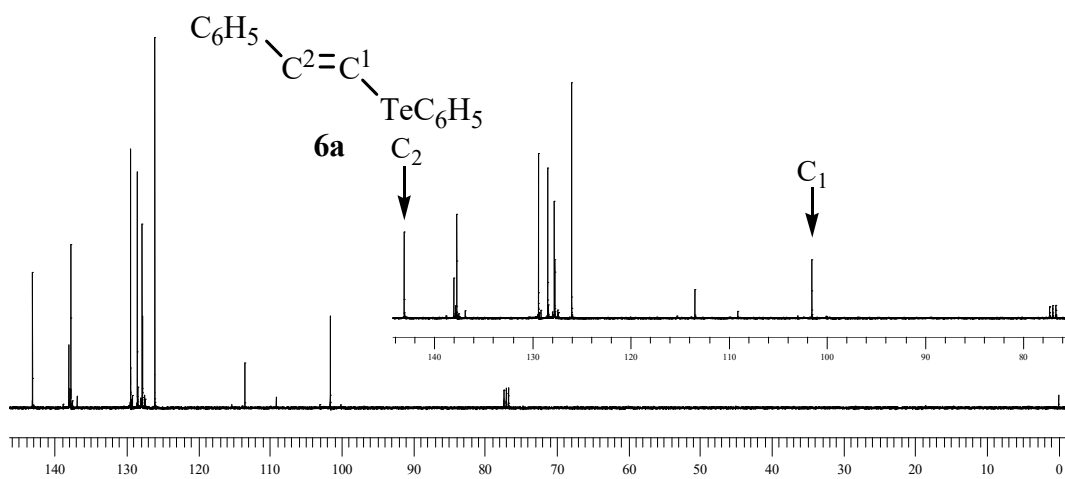


Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C a 100 MHz em CDCl_3 do composto 6a.

3.3. Dados espectrais de Massa, Infravermelho e Análise Elementar dos compostos vinílicos obtidos.

Os espectros de infravermelho dos compostos preparados são apresentados na Tabela 16. A banda de absorção no infravermelho mais característica dos compostos preparados é, sem dúvida a da dupla ligação, devido ao estiramento $\nu_{C=C}$ na região de 1540-1650 cm^{-1} .

Os dados dos espectros de massas (EM) dos compostos vinílicos são apresentados abaixo (Tabela 16) sendo que, todos os compostos apresentaram o pico do íon molecular. Os valores apresentados representam os picos principais.

Tabela 16: Dados espectrais de Massa e de Infravermelho dos calcogenetos vinílicos obtidos.

CALCOGENETO VINÍLICO	I.V. ν (cm^{-1})	E.M. (m/z)
6a	3050, 3020, 2920, 2385, 1800, 1875, 1940, 1590, 1565, 1495, 1470, 1435, 1320, 1310, 1180, 1060, 1010, 990, 950, 760, 715, 680, 660	310, 308, 306, 181, 180, 179, 178, 103, 102, 78, 77, 51.
6b	*	343, 341, 340, 216, 214, 180, 179, 178, 136, 102, 101, 78, 77, 76, 75, 51, 50.
6c	3050, 3015, 1956, 1884, 1808, 1767, 1597, 1489, 1469, 1426, 1325, 1308, 1016, 997, 820, 769, 734, 693, 656, 490.	309, 308, 306, 181, 180, 179, 178, 165, 103, 102, 78, 77, 76, 51, 50.
6d	*	343, 342, 216, 179, 178, 136, 102, 101, 84, 78, 77, 76, 75, 51, 50.
6e	*	324, 322, 321, 320, 194, 179, 178, 117, 116, 115, 102, 91, 78, 77, 65, 51, 50.
5a	3056, 3023, 2921, 2842, 1597, 1577, 1494, 1475, 1437, 1218, 1175, 1070, 1021, 943, 834, 801, 727	260, 258, 159, 157, 155, 154, 153, 102, 91, 78, 77, 76, 65, 51, 50.

Continuação da Tabela 16

		295, 294, 293, 292, 259, 216, 215, 214, 213, 203, 182, 180, 179, 178, 177, 169, 167, 166, 165, 136,
5b	*	
	3050, 3020, 2375, 1950, 1890, 1800, 1740, 1690, 1610, 1590, 1500, 1480, 1430, 1075, 1015, 1000, 950, 730, 640	260, 258, 180, 179, 178, 165, 103, 102, 91, 78, 77, 51, 50.
5c		
		296, 295, 294, 292, 291, 214, 179, 178, 156, 136, 102, 101, 89, 78, 77, 76, 75, 51, 50.
5d	*	
		274, 272, 259, 194, 193, 182, 180, 179, 178, 169, 115, 102, 91, 89, 78, 77, 65, 51.
5e	*	
	3056, 1672, 1574, 1474, 1437, 171, 1176, 1063, 1020, 998, 912, 871, 731, 685.	*
5f		
	3057, 3021, 1598, 1581, 1476, 1439, 1233, 1178, 1156, 1087, 1024, 941, 860, 733, 685.	213, 212, 211, 179, 178, 167, 135, 134, 121, 103, 102, 91, 77, 65, 51, 50.
4a		
		248, 247, 246, 212, 211, 210, 201, 178, 166, 165, 134, 121, 102, 101, 89, 77, 75, 51, 50.
4b	*	
	3050, 3020, 2370, 1950, 1875, 1585, 1475, 1450, 1090, 1010, 938, 730, 680	212, 211, 178, 179, 165, 167, 135, 134, 121, 103, 91, 77, 65, 51.
4c		
		248, 247, 246, 211, 178, 165, 134, 121, 102, 101, 89, 77, 75, 65, 51, 50.
4d	*	
		227, 226, 225, 211, 192, 181, 178, 135, 134, 121, 115, 91, 65, 51.
4e	*	
	3058, 1681, 1578, 1475, 1438, 1275, 1197, 1179, 1068, 1022, 998, 897, 734	*
4f		

A Tabela 17 apresenta os valores da Análise Elementar de alguns compostos obtidos e os valores teóricos.

Tabela 17: Dados da Análise Elementar de alguns dos calcogenetos vinílicos obtidos.

CALCOGENETO VINÍLICO	A. E. EXPERIMENTAL		A. E. TEÓRICO	
	C(%)	H(%)	C(%)	H(%)
6b	49,15	3,13	49,13	3,24
6d	49,10	3,25	49,11	3,21
6e	56,01	4,19	55,97	4,35
5b	57,55	4,16	57,26	3,78
5d	56,83	3,67	57,26	3,75
5e	65,94	5,12	66,07	5,28
4b	68,06	4,64	68,15	4,49

CAPÍTULO IV: SÍNTESE E REATIVIDADE DE
SELENETOS DE BIS-VINÍLA

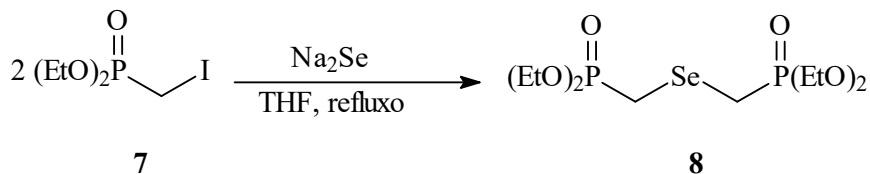
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Apresentaremos a seguir detalhes sobre a preparação dos materiais de partida, bem como sobre os estudos realizados para a preparação desta classe de compostos e sua reatividade química, através de reações de acoplamento de selenetos de bis-vinila com reagentes de Grignard, envolvendo a catálise por um complexo de Ni (II) na obtenção de olefinas. Devemos destacar a importância desta reação de acoplamento, pois ambos os grupos orgânicos ligados ao átomo de selênio são utilizados, além da reação ocorrer com total retenção de configuração.

4.1. Preparação dos Selenetos de bis-vinila

A preparação do seleneto de bis-fosfonato está baseada na reação de substituição de um iodofosfonato com Na_2Se , espécie nucleofílica de selênio, gerado *in situ*, (Esquema 16).

Esquema 16:



Utilizando a metodologia desenvolvida por Hörner-Wittig, planejamos a obtenção de selenetos vinílicos, a partir de um bisfosfonato de selênio e um composto carbonílico. As reações foram realizadas através da adição de uma solução do bisfosfonato de selênio⁵¹ em THF sobre uma suspensão de NaH em THF e posterior adição do composto carbonílico, Esquema 17.

Esquema 17:

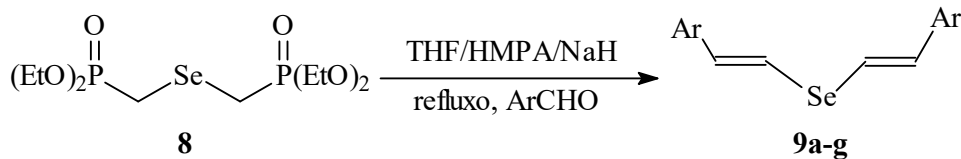


Tabela 18: Aldeídos utilizados, condições reacionais e os rendimentos de seus respectivos selenetos bis-vinílicos.

RCHO	Produto	Condições reacionais	Rendimentos (%)
C ₆ H ₅ CHO	9a	2h. refluxo	75
3,4 OCH ₂ O-C ₆ H ₃ CHO	9b	2h. refluxo	87
4-CH ₃ O- C ₆ H ₄ CHO	9c	2h. refluxo	54
3,4-(CH ₃ O) ₂ - C ₆ H ₃ CHO	9d	2h. refluxo	72
C ₆ H ₅ CH=CHCHO	9e	2h. refluxo	61
4-Cl-C ₆ H ₄ CHO	9f	2h. refluxo	53
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ CHO	9g	2h. refluxo	51

Como pode ser observado na Tabela 18, a reação apresentou uma boa generalidade, com rendimentos bons, apresentando resultados positivos para aldeídos aromáticos. Os produtos são formados como uma mistura de isômeros *cis-trans*, com formação preferencial (muito alta ou exclusiva) do isômero *trans*, sendo possível separar os isômeros através de recristalização em hexano.

⁴⁹ Comasseto, J. V.; Petragani, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, 295

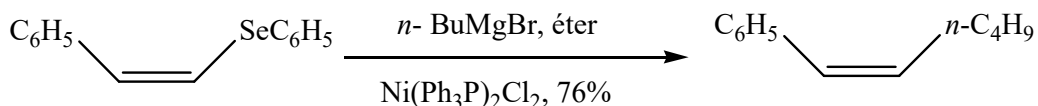
4.2. Reatividade dos Selenetos de bis-vinila através de reações de acoplamento

Das muitas aplicações desta classe de compostos, a reação de acoplamento com reagente de Grignard catalizada por Ni(II) constitui uma das mais usuais. Deste modo, foi descrita a reação de selenetos vinílicos com PhMgBr e *n*-BuMgBr catalisada por NiCl₂(Ph₃P)₂ ou PdCl₂(Ph₃P)₂ obtendo-se os produtos de acoplamento correspondentes (Esquema 18).

As reações procederam com retenção da configuração e em bons rendimentos.^{30a} A quimiosseletividade da reação de acoplamento foi descrita pela reação do *E* e *Z* selenetos de estirila com reagentes de Grignard, catalisadas por espécie de Ni(II), no qual somente o átomo de selênio é removido. A clivagem estereoespecífica da ligação C-Se pode ser realizada com a escolha apropriada do catalisador de Ni(II).

O acoplamento de selenetos vinílicos foi também aplicado na síntese de alilsilanos pela reação com cloreto de (trietilsilil)magnésio e NiCl₂(Ph₃P)₂ ou PdCl₂(Ph₃P)₂ catalítico.⁵²

Esquema 18:



Neste trabalho a reatividade dos selenetos bis-vinílicos foi investigada através de uma reação de acoplamento, utilizando reagentes de Grignard derivados do brometo de *n*-octila e do bromobenzeno, com catálise por um reagente de níquel. Como uma vantagem da preparação desta classe de compostos em relação a um seleneto vinílico normal, observamos que ambos grupos ligados ao selênio podem ser transferidos no acoplamento, ocorrendo a formação do produto esperado.

³⁰ a) Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Chianelli, D. *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 59.

⁵⁰ Alejos, M. S.; Romero, C.D., *Chem. Ver.* **1995**, *95*, 227.

⁵¹ Van Ende, D., Cravador, A.; Krief, A, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 1.

⁵² a) Okamura, H.; Miura, M.; Kosugi, K.; Takei, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 87 b) Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini, A.; Pelizzi, G.; Bacci, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4691.

As reações de acoplamento dos selenetos de bis-vinila com reagentes de Grignard foram realizadas conforme mostrado no Esquema 18, envolvendo a catálise com $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, à temperatura ambiente, em benzeno. Além do produto de acoplamento **10** foram isoladas ainda quantidades variáveis de produto de dimerização do seleneto **11** (Esquema 19, Tabela 19).

Esquema 19:

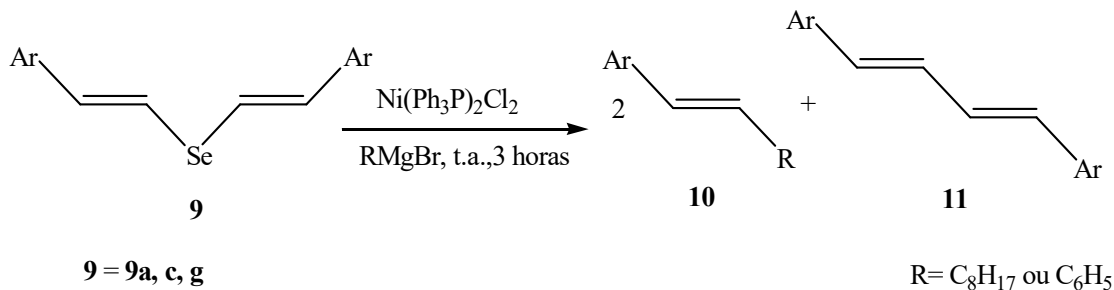


Tabela 19: Selenetos bis-vinílicos utilizados nas reações de acoplamento e os rendimentos dos produtos **10** e **11** obtidos.

Ar	Reagente de Grignard	Rend. (%) 10	Rend. (%) 11
C ₆ H ₅	A	63	23
	B	62	35
4-CH ₃ C ₆ H ₄	A	55	18
	B	56	24
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	A	51	12
	B	86	10

A = *n*-C₈H₁₇MgBr, **B** = C₆H₅MgBr

Na reação de acoplamento, a obtenção da olefina correspondente ocorreu de maneira satisfatória, obtendo-se bons rendimentos. Considerando-se que a cada 1mol do bis vinílico obtêm-se 2 mols da olefina, não há perda de nenhum dos substratos ligado ao selênio, além da reação ocorrer com total retenção de configuração.

CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. Considerações Finais

Considerando-se os objetivos desta dissertação e a discussão dos resultados, conclui-se que:

Embora existam diversas metodologias para a preparação de calcogenetos vinílicos, a grande maioria dos métodos descritos são bastantes complexos e envolvem reagentes bastante caros, o que inviabiliza a sua preparação em larga escala, sendo que neste trabalho apresentamos uma metodologia que possui reagentes de fácil disponibilidade e a preços acessíveis, possibilitando assim a sua aplicação na preparação em larga escala.

Sendo assim, as duas metodologias por nós estudadas e desenvolvidas constituem-se em uma nova ferramenta sintética para a obtenção de teluretos, selenetos e sulfetos vinílicos análogos. Uma das vantagens dos métodos está no fato da reação ocorrer com retenção de configuração.

Ainda concluímos e publicamos na revista *Tetrahedron Letters*, o trabalho sobre a Síntese e Reatividade de Selenetos de Bis-Vinila durante os estudos na pós-graduação e que mesmo não sendo parte do nosso projeto original decidimos descrevê-lo nesta dissertação, por ser um trabalho paralelo e de grande importância na obtenção de selenetos vinílicos.

Nosso trabalho desenvolvido no mestrado deverá ser submetido à publicação em revista internacional da área.

CAPÍTULO VI: PARTE EXPERIMENTAL

6. Parte Experimental

6.1. Material e Métodos

Neste capítulo, será apresentada a descrição dos equipamentos e dos métodos utilizados para a caracterização dos compostos obtidos neste trabalho. Também serão descritas as metodologias empregadas para obtenção de reagentes que não são disponíveis comercialmente.

6.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme normas usuais.⁵⁵ Os reagentes comerciais, foram convenientemente purificados.

6.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

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

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

⁵⁵ Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press; London, 1996

6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

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

6.1.4. Espectrometria de Absorção de Massas

Os espectros de massas foram obtidos no seguinte aparelho:
-Shimadzu GCMS-QP5050A (FCF-USP)

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

6.1.5. Análise Elementar

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

6.1.6. Cromatografia em Camada Fina (CCF)

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

6.1.7. Cromatografia em Coluna

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

6.1.8. Cromatografia Gasosa (CG)

Cromatógrafo a gás marca SHIMADZU (GAS CHROMATOGRAPH GC-14B) e impressora SHIMADZU (C-R6A- CROMATOPAC).

6.1.9. Aparelho de Microondas Doméstico

As reações de preparação de parte dos materiais de partida foram realizadas com microondas doméstico modelo: NN6556BAK , potência máxima de 700 watts e frequência de 2450 MHz.

6.1.10. Rota-Evaporadores

Para remoção do solvente das soluções orgânicas, foram utilizados:

- Evaporador Heidolph VV2000;
- Evaporador Büchi modelo EL-131 e Büchi modelo R-114.

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

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

6.1.11. Destilador Horizontal

O aparelho de destilação horizontal (Kugelrohrfen) Büchi GKR-51 foi empregado para a purificação de alguns materiais de partida, sendo que as temperaturas de destilação indicadas referem-se à temperatura do forno.

6.1.12. Ponto de Fusão

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

6.2. Procedimentos Gerais

Apresentaremos neste item os procedimentos experimentais das reações obtidas.

6.2.1. Preparação de Ditelureto de Difenila (C₆H₅Te)₂⁵⁶

Em um balão de três bocas de 2 litros, munido de agitação mecânica, condensador de refluxo e funil de adição, contendo aparas de magnésio (24,12g; 1,05 mol) e alguns cristais de iodo em THF (100mL), sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se, lentamente, uma solução de bromobenzeno (180g; 1,15mol em 1000ml de THF) durante, aproximadamente, 40 minutos. Agitou-se a mistura mecanicamente a t.a. durante 20 minutos, após a adição total do brometo e do consumo total do magnésio. Em seguida, substituiu-se o funil de adição de líquidos por um de sólidos, com, o qual passou-se a adicionar, em intervalos regulares, telúrio (127g; 1,0 mol). Após a adição e o consumo total do telúrio, admitiu-se ar no sistema, observando-se, imediatamente, a coloração avermelhada do ditelureto de difenila formado. Deixou-se o sistema aberto, oxidando por 30 minutos, sob agitação. A seguir, resfriou-se a mistura reacional (10° C) e neutralizou-se, cuidadosamente, com solução de cloreto de amônio. Extraiu-se a reação várias vezes, com diclorometano (3 x 300mL); lavou-se o extrato orgânico com água e secou-se sob sulfato de magnésio. O solvente foi evaporado e o resíduo recristalizado de hexano.

Rendimento: 139g (68%)

P.F.: 66-67° C (Lit. =68° C).

⁵⁶ Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 373.

6.2.2. Preparação do Disseleneto de Difenila (C₆H₅Se)₂.⁵⁷

Em um balão de 3 bocas de 2 litros, conectou-se um condensador de refluxo eficiente, um agitador magnético e um funil de adição, adicionou-se magnésio metálico (27g; 1,1 mol), cristais de iodo e éter etílico (100 mL). Em seguida, adicionou-se aproximadamente 17% de uma solução de bromobenzeno (157,0g) em éter etílico (400mL). Após alguns minutos de agitação (ou seja, após ter desaparecido a coloração de iodo, indicando ter iniciado a reação), foi adicionado, gota a gota, o restante da solução de bromobenzeno e mantido sob agitação até praticamente todo o magnésio ser consumido. Em seguida, substituiu-se rapidamente o funil de adição de líquidos por um de adição de sólidos, através do qual passou-se a adicionar o selênio elementar (79g; 1,0 atg) em pequenas porções por um período de 30 minutos. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura de refluxo por 1 hora. Após o consumo de todo o selênio, o balão foi resfriado com um banho de gelo e adicionou-se, cuidadosamente, uma solução saturada de cloreto de amônio até a completa do meio reacional. Deixou-se o sistema aberto durante a noite para que ocorresse a oxidação para disseleneto de difenila. Extraiu-se várias vezes com éter etílico (5x100 mL), secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto, um sólido amarelo, foi obtido puro após recristalização de etanol.

Rendimento: 124,8g (80%).

P.F.: 61-63° C (Lit. =63° C).

6.2.3. Preparação do Dissulfeto de Difenila (C₆H₅S)₂.⁵⁸

Em um balão de 3 bocas de 500mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo tiofenol (66g; 0,60mol) e hidróxido de sódio a 15% (170mL), adicionou-se, lentamente, iodo (76,2g; 0,30mol) dissolvido em 200mL de solução de iodeto de potássio 40% a 0°C. Após o término da adição da solução de iodo, agitou-se a mistura durante 5 horas, a temperatura ambiente. Extraiu-se com éter etílico (5x100mL), lavou-se a fase orgânica com solução saturada de carbonato de sódio (1x50mL) e água (2x50mL).

Secou-se o extrato orgânico com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. O produto, um sólido branco, foi obtido puro após recristalização de hexano.

Rendimento: 60,16g (92%).

P.F.= 59-61°C (Lit. 58-60° C)

6.2.4. Preparação dos Ácidos *trans*-Cinâmicos (1a-c).⁴⁴

Em um becker de 250 mL adicionou-se o respectivo aldeído (100 mmol), ácido malônico (10,42 g; 100 mmol) e acetato de amônio (9,24 g; 120 mmol), levou-se ao microondas num período de 2-3 minutos a 600 watts de potência e em seguida adicionou-se água destilada à reação sob vigorosa agitação, formando assim, um precipitado branco, filtrou-se em funil de büchner sob vácuo e secou em bomba de alto vácuo.

Rendimentos: ácido *trans* cinâmico **2a**: 13,04g, 88%; ácido *trans* cinâmico **2b**: 15,70g, 86%; ácido *trans* cinâmico **2c**: 14,58g, 90%;

6.2.5. Preparação dos Compostos *trans*- β -Bromoestirenos (3a-b).⁴⁰

Em um becker de 250mL, adicionou-se o respectivo ácido *trans*-cinâmico (20 mmol), uma mistura de acetonitrila/água (18,4/1,6 v/v), LiOAc (0,27 g; 4 mmol) e por último, NBS (3,74 g; 21 mmol), levando-se ao forno de microondas durante 1minuto a 200 watts. Após, resfriou se o sistema e adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. Purificou-se o produto em coluna cromatográfica de silicagel, usando hexano como eluente.⁵⁷

Rendimentos: *trans*- β -bromestireno **3a**: 3,07g, 84%; *trans*- β -bromestireno **3b**: 3,30g, 76%

⁵⁷ Cava, J. A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2266.

⁵⁸ Vogel, A. I. “*Química Orgânica*” Vol. II, Ao Livro Técnico S/A. Rio de Janeiro, **1971**, p.532.

⁴⁰ Chowdhury, S.; Roy, S.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 199.

⁴⁴ *Org. Prep. And Proc. Int.* **2000**, *32 (1)*, 81.

6.2.6. Preparação dos Compostos *cis*- β -Bromoestirenos (3c-e).⁴¹

1ª Etapa: Preparação do derivado 1,2 dibromado

Em um balão 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera de argônio, agitação magnética e munido de condensador de refluxo e funil de adição, adicionou-se o respectivo ácido *trans*-cinâmico (20 mmol), clorofórmio (20 mL) e a temperatura de 60°C, adicionou-se gota a gota uma solução de bromo (3,36 g; 21 mmol) em clorofórmio (20 mL) com o auxílio do funil de adição. Após o final da adição, adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador.

Rendimentos: quantitativos

2ª Etapa: dehidrobromação do composto 1,2dibromado

Em um balão 100 mL de 1 boca, adicionou-se o ácido dibromado (20 mmol), trietilamina (2,21 g; 21 mmol) e DMF (30 mL). Levou-se ao forno de microondas durante o tempo de 0,5-1 minuto a 400 watts. Após resfriou-se o sistema reacional, adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. Purificou-se o produto em coluna cromatográfica de silicagel, usando hexano como eluente. Rendimentos: *cis*- β -bromestireno **3c**: 3,48g, 95%; *cis*- β -bromestireno **3d**: 4,17g, 96%; *cis*- β -bromestireno **3e**: 3,84g, 98%

6.2.7. Preparação do α -Bromoestireno (3f).⁴²

1ª Etapa: Preparação do derivado 1,2 dibromado

Em um balão 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera de argônio, agitação magnética e munido de funil de adição, adicionou-se o estireno (20 mmol), clorofórmio (20 mL) e a temperatura de 60°C, adicionou-se gota a gota uma solução de bromo (3,36 g; 21 mmol) em clorofórmio (20 mL) com o auxílio do funil de adição. Após o final da adição, adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador.

Rendimento: quantitativo

2ª Etapa: dehidrobromação do composto 1,2 dibromado

Em um balão de 100 mL, 1 boca, adicionou-se o ácido dibromado (20 mmol), K_2CO_3 (9,9g; 100 mmol), uma mistura de solventes THF/ Metanol (1/1 v/v) e refluxou-se por um tempo de 2 horas. Após resfriou-se o sistema reacional, adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com $MgSO_4$ e removeu-se o solvente no rotaevaporador.

Rendimento: α -bromoestireno **3f**: 2,90g, 79%

6.2.8. Preparação do 2-Iodo-1-Hepteno (**3g**)⁴³

Em um balão, 25 mL de 1 boca, munido de agitação magnética, adicionou-se clorotrimetilsilano, iodeto de sódio e água numa relação (1,2/1,2/0,6 equiv.), após a temperatura ambiente, adicionou-se o heptino (0,096 g; 1 mmol) e manteve-se por um período de 1 hora. Adicionou-se água destilada e extraiu-se a reação com acetato de etila, lavou-se a fase orgânica com solução de tiosulfato de sódio (10%). Secou-se a fase orgânica com $MgSO_4$ e removeu-se o solvente no rotaevaporador.

Rendimento: **3g**: 0,16g, 70%.

6.2.9. Procedimento Geral para a Preparação dos Calcogenetos Vinílicos sem Catalisador

Em um balão, 2 bocas de 50mL, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e Dean-Stark, adicionou-se o dicalcogeneto de difenila (2,5 mmol), etanol (10 mL) e hidreto de boro e sódio (0,270g; 7,5 mmmol). Alguns minutos após a solução tornou-se clara, adicionou-se o DMF (15 mL) e após o haleto vinílico correspondente (5 mmol). Aqueceu-se o sistema a temperatura de refluxo do DMF, sendo que o etanol foi recolhido

⁴¹ Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3893.

⁴² Priscila B. Silveira, Adriano L. Monteiro; *10th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (BMOS-10)*, São Pedro- SP- Brazil, **2003**, p.104.

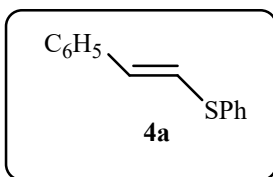
⁴³ Kamiya, N.; Chikami, Y.; Ishii, Y. *Synlett* **1990**, 675.

no Dean-Stark. Refluxou-se por um período de 2 horas, após resfriou-se o sistema à temperatura ambiente e extraiu-se a reação com acetato de etila (3x50mL) lavou-se a fase orgânica com solução saturada de cloreto de amônio (50mL) e após com água destilada (100mL). Secou-se o extrato orgânico com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica de silicagel, utilizando hexano como eluente.

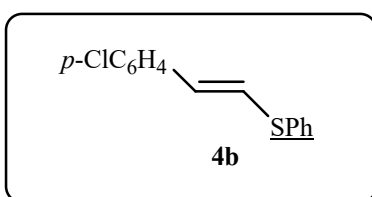
6.2.10. Procedimento Geral para a Preparação dos Calcogenetos Vinílicos com Catalisador.

Em um balão de 2 bocas de 50mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se o dicalcogeneto de difenila (2,5 mmol), etanol (2 mL) e hidreto de boro e sódio (0,270g; 7,5 mmmol). Alguns minutos após, a solução tornou-se clara, adicionou-se o DMF (15 mL). Após 10 minutos adicionou-se o haleto vinílico correspondente (5 mmol) e o catalisador $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ (0,170g; 0,25 mmol). O sistema foi aquecido à temperatura de 60° C (quando utilizado o dissulfeto de difenila), aqueceu-se a 70° C (quando utilizado o disseleneto de difenila) e aqueceu-se a 110° C quando utilizou-se o (ditelureto de difenila) por um período de 2 horas. Após resfriou-se o sistema à temperatura ambiente e extraiu-se a reação com acetato de etila (3x50 mL), lavou-se a fase orgânica com solução saturada de cloreto de amônio (50mL) e após com água destilada (100 mL). Secou-se o extrato orgânico com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica de silicagel, utilizando hexano como eluente.

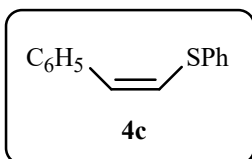
Os rendimentos dos calcogenetos preparados **4a-g**, **5a-g** e **6a-g**, são apresentados abaixo, sendo que os valores entre parentêses referem-se aos rendimentos obtido nas reações com o catalisador de Ni(II). Os demais rendimentos representam as reações sem o catalisador.



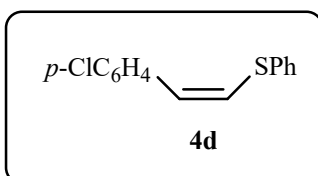
4a: (E)-1-(fenilsulfeno)-2-fenil eteno: Rend: 67% (72%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,70 (d, $J=15,4\text{Hz}$, 1H); 6,86 (d, $J=15,4\text{Hz}$, 1H); 7,19-7,34 (m, 8H); 7,37-7,42 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 123,2; 125,9; 126,7; 127,4; 128,5; 129,0; 129,6; 131,6; 135,1; 136,3.



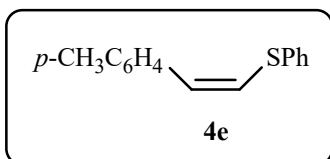
4b: (E)-1-(fenilsulfeno)-2-p-clorofenil eteno: Rend: 72% (82%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,51 (d, $J=15,6\text{Hz}$, 1H); 6,86 (d, $J=15,6\text{Hz}$, 1H); 7,23-7,43 (m, 9H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 124,6; 127,3; 127,2; 128,8; 129,2; 129,7; 130,2; 133,1; 134,7; 135,0.



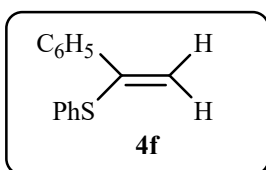
4c: (Z)-1-(fenilsulfeno)-2-fenil eteno: Rend: 84% (98%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,47 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 6,57 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,20-7,36 (m, 6H); 7,40-7,54 (m, 4H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 125,9; 127,0; 127,1; 127,2; 128,2; 128,7; 129,1; 130,0; 136,1; 136,4.



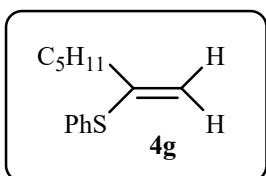
4d: (Z)-1-(fenilsulfeno)-2-*p*-clorofenil eteno: Rend: 86% (86%).RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,49(d, $J=10,8\text{Hz}$, 1H); 6,46 (d, $J= 10,8\text{Hz}$, 1H); 7,18-7,32 (m, 5H); 7,40-7,43 (m, 4H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 125,8; 126,9; 127,3; 128,4; 129,1; 129,9; 130,1; 132,6; 134,9; 135,7.



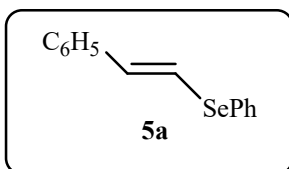
4e: (Z)-1-(fenilsulfeno)-2-*p*-metilfenil eteno: Rend: 66% (70%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 2,36 (s, 3H); 6,43 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 6,57 (d, $J= 10,6\text{Hz}$, 1H); 7,17-7,47 (m, 9H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 21,3; 124,8; 127,0; 127,4; 128,7; 129,0; 129,1; 130,0; 133,7; 136,4; 137,0.



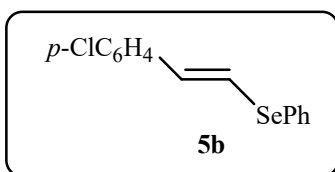
4f: 1-(fenilsulfeno)-1-fenil eteno: Rend: (70%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 5,27 (s, 1H); 5,65 (s, 1H); 7,20-7,70 (m, 10H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 115,7; 127,0; 127,3; 128,2; 128,4; 129,0; 131,9; 133,8; 138,7; 144,4.



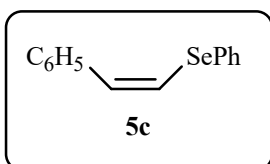
4g: 2-(fenilsulfeno)-1-Hepteno: Rend: 73% (75%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t, $J= 7\text{Hz}$, 3H); 1,26 (sex, $J= 2,8\text{Hz}$, 2H); 1,55 (qui, $J= 7,2\text{Hz}$, 2H); 2,22(t, $J= 7,4\text{Hz}$, 2H); 4,87 (s, 1H); 5,14 (s, 1H); 7,29-7,46 (m, 5H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 14,0; 22,4; 28,1; 31,1; 36,5; 112,4; 127,5; 127,6; 129,0; 133,2; 146,1.



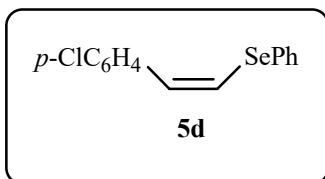
5a: (E)-1-(fenilseleno)-2-fenil eteno: Rend: 75% (90%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,84 (d, $J=15,6\text{Hz}$, 1H); 7,15 (d, $J=15,6\text{Hz}$, 1H); 7,20-7,29 (m, 8H); 7,48-7,60 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 119,3; 125,9; 127,2; 127,4; 128,5; 129,1; 130,1; 132,3; 134,9; 136,8.



5b: (E)-1-(fenilseleno)-2-p-clorofenil eteno: Rend: 75% (78%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,05 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,50 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,15-7,35 (m, 8H); 7,72-7,75 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 120,7; 127,1; 127,6; 128,7; 129,4; 129,6; 132,8; 133,0; 133,1; 135,4.

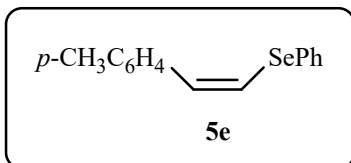


5c: (Z)-1-(fenilseleno)-2-fenil eteno: Rend: 80% (85%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,75 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,94 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 7,24-7,38 (m, 8H); 7,52-7,57 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 123,8; 127,2; 127,5; 128,2; 128,3; 129,2; 130,0; 131,5; 132,6; 137,1. P.F: 40-42° C.

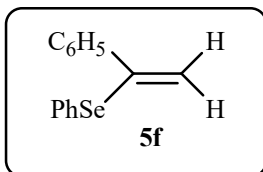


5d: (Z)-1-(fenilseleno)-2-p-clorofenil eteno: Rend: 84% (82%). RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,79 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,89 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 7,28-7,32 (m, 7H); 7,53-

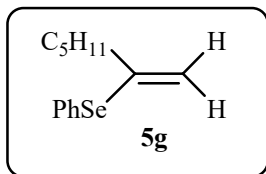
7,58 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 124,9; 127,8; 128,6; 128,8; 129,4; 129,5; 131,3; 132,8; 132,9; 135,7.



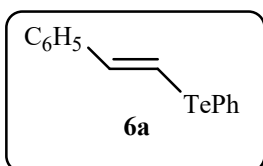
5e: (E)-1-(fenilseleno)-2-*p*-metilfenil eteno: Rend: 87% (90%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,69 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 6,91 (d, $J=10,4\text{Hz}$, 1H); 7,13-7,31 (m, 8H); 7,52-7,55 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 21,2; 122,7; 127,5; 128,2; 129,0; 129,2; 130,1; 131,7; 132,6; 134,4; 137,1.



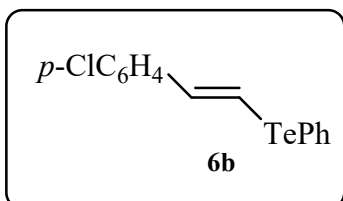
5f: 1-(fenilseleno)-1-fenil eteno: Rend: 58% (67%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 5,37 (s, 1H); 5,90 (s, 1H); 7,21-7,30 (m, 8H); 7,50-7,59 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 117,8; 127,3; 127,7; 128,2; 128,3; 129,2; 131,5; 134,1; 140,1; 141,9.



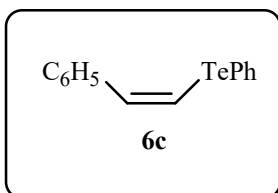
5g: 2-fenilseleno-1-Hepteno: Rend: 58% (62%). RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 0,86 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H); 1,25 (sex, $J=2,8\text{Hz}$, 2H); 1,49 (qui, $J=7,2\text{Hz}$, 2H); 2,31(t, $J=7,4\text{Hz}$, 2H); 5,42 (s, 1H); 5,96 (s, 1H); 7,20-7,30 (m, 3H); 7,77-7,79 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 14,0; 22,4; 29,1; 30,9; 42,1; 113,1; 124,3; 127,9; 129,3; 130,7; 139,3.



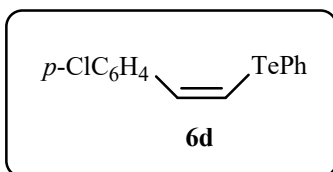
6a: (E)-1-(fenilteluro)-2-fenil eteno: Rend: 70% (72%). RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,08 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,52 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,18-7,28 (m, 8H); 7,71-7,73 (d, $J=8,3\text{Hz}$, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 101,5; 113,5; 126,0; 127,7; 127,8; 128,4; 129,4; 137,7; 138,0; 143,1.



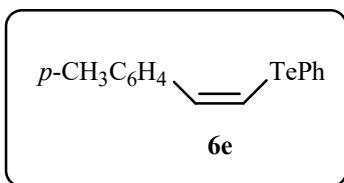
6b: (E)-1-(fenilteluro)-2-p-clorofenil eteno: Rend: 80% (80%); RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 6,98 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,51 (d, $J=16,4\text{Hz}$, 1H); 7,15-7,32 (m, 7H); 7,67-7,78 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 102,8; 113,1; 127,2; 128,1; 128,7; 129,5; 133,4; 136,5; 138,1; 141,1.



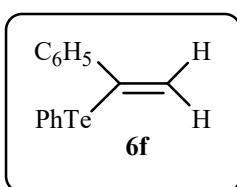
6c: (Z)-1-(fenilteluro)-2-fenil eteno: Rend: 78% (85%); RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,06 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,43 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,13-7,37 (m, 8H); 7,70-7,75 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 50 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 109,15; 115,3; 127,3; 127,4; 128,0; 128,4; 129,3; 136,8; 137,9; 138,8.



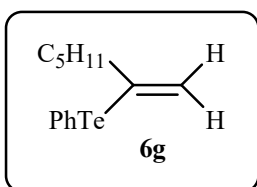
6d: (Z)-1-(fenilteluro)-2-p-clorofenil eteno: Rend: 88% (88%); RMN ^1H : CDCl_3 , 400 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 7,09 (d, $J=10,8\text{Hz}$, 1H); 7,34 (d, $J=10,8\text{Hz}$, 1H); 7,10-7,30 (m, 7H); 7,70-7,72 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 110,1; 114,9; 128,1; 128,5; 128,6; 129,3; 133,0; 135,6; 137,2; 137,8.



6e: (E)-1-(fenilteluro)-2-*p*-metilfenil eteno: Rend: 81% (82%); RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 2,29 (s, 3H); 6,99 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,40 (d, $J=10,6\text{Hz}$, 1H); 7,12-7,25 (m, 7H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 21,3; 107,8; 115,4; 127,4; 128,0; 129,1; 129,4; 136,1; 136,9; 137,4; 137,9.



6f: 1-(fenilteluro)-1-fenil eteno: Rend: 65% (60%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 5,6 (s, 1H); 6,28 (s, 1H); 7,12-7,30 (m, 6H); 7,60-7,80 (m, 4H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 114,4; 125,2; 126,5; 128,0; 128,1; 128,3; 129,4; 137,9; 139,1; 142,8.



6g: 2-(fenilteluro)-1-Hepteno: Rend: 64% (66%). RMN ^1H : CDCl_3 , 200 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 0,86 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H); 1,26 (sex, $J=2,8\text{Hz}$, 2H); 1,49 (qui, $J=7,2\text{Hz}$, 2H); 2,31 (t, $J=7,4\text{Hz}$, 2H); 5,42 (s, 1H); 5,96 (s, 1H); 7,21-7,27 (m, 3H); 7,76-7,80 (m, 2H); RMN ^{13}C : CDCl_3 , 100 MHz, $\delta(\text{ppm})$: 14,0; 22,4; 28,0; 29,5; 34,0; 114,2; 128,0; 128,6; 129,3; 131,0; 136,5.

6.2.11. Preparação do Seleneto de Bisfosfonato^{33b}

Em um balão 100 mL de 3 bocas, munido de dois funis de adição, um condensador de refluxo, agitação magnética, sob atmosfera de argônio, adicionou-se selênio elementar (1,12g; 14 mmols) e álcool etílico absoluto (40 mL). Em um funil de adição de sólidos colocou-se NaBH_4 (1,26g; 33 mmols) dissolvidos em água destilada (10 mL) e adicionou-

se, lentamente, sobre a suspensão. Após o final da adição, refluxou-se o meio reacional por 3 horas. Deixou-se voltar a temperatura ambiente e através de um funil de adição, adicionou-se o iodofosfonato (8,65g; 28 mmols), dissolvido em THF (40 mL). Refluxou-se por mais duas horas, adicionou-se água destilada (50 mL) e extraiu-se com acetato de etila (4x 50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto foi purificado através de coluna cromatográfica de sílicagel, com hexano/acetato (1:1) como eluentes.

Rendimento: 2,96g; (71%).

6.2.12. Preparação dos Selenetos de Bis-Vinila^{33b}

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, sob atmosfera de argônio, agitação magnética e munido de condensador de refluxo, adicionou-se THF (5 mL) e o hidreto de sódio (0,060g, 2,4 mmols) (95%). À temperatura ambiente, adicionou-se o seleneto de bisfosfonato (0,430g; 1,2 mmols) dissolvidos em THF (4 mL) e após 10 minutos adicionou-se o aldeído correspondente (2 mmols) e HMPA (1 mL). Refluxou-se por 2 horas, após resfriou-se o sistema e adicionou-se água destilada (2x20 mL) e extraiu-se com acetato de etila (~50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílicagel, usando hexano como eluente. Rendimentos: **9a**: 0,21g, 75%; **9b**: 0,32g, 87%; **9c**: 0,19g, 54%; **9d**: 0,29g, 72%; **9e**: 0,20g, 61%; **9f**: 0,19g, 53%; **9g**: 0,16g, 51%

6.2.13. Reação de Acoplamento^{3a}

Em um balão de 25 mL, 2 bocas, sob argônio e munido de agitação magnética, adicionou-se o catalisador [NiCl₂(PPh₃)₂] (0,332g; 0,5mmol) em benzeno (3 mL) e sobre esta suspensão adicionou-se o reagente de Grignard (1mL; 0,5mmol) (solução 0,5M). Após 15 minutos, adicionou-se o restante do Grignard (2 mL; 1mmol) (solução 0,5M) e o seleneto bis-vinílico (0,142g; 0,5 mmol) em benzeno (3 mL). Observou-se o escurecimento da mistura reacional, deixou-se agitar por 3 horas a temperatura ambiente. Então adicionou-se água destilada (5 mL) e extraiu-se com acetato de etila (~50 mL), observou-se a formação de um precipitado esbranquiçado. Filtrou-se sob celite, lavando o precipitado

com solução saturada de cloreto de amônio (50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O produto foi purificado através de coluna de sílicagel, usando hexano como eluente.

Rendimentos: compostos **10**: 51-86%; compostos **11**: 10-35%.

^{3a} a) Silveira, C. C.; Santos, P.C.S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7517.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- a) Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragnani, Stefani, H. A. *Synthesis* **1997**, 373. b) Silveira, C. C.; Braga, A.L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.
- 2- a) Engman, L. *Acc.Chem. Res.* **1985**, 18, 274. b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. c) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793 e 897 d) Sadekov, I. D.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, 64, 491.
- 3- a) Silveira, C.C.; Santos, P. C. S.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7517. b) Silveira, C. C.; Boeck, P.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1867. c) Silveira, C. C.; Perin, G.; Boeck, P.; Braga, A. L.; Petragnani, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 44. d) Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Dabdoub, M. J.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 55, 7421 e referências citadas
- 4- a) Silveira C.C.; Guadagnin, R. C.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5703. b) Silveira C.C.; Guerra, R. B.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3395.
- 5- a) Uemura, S.; Takahashi, H.; Ohe, K.; Sugita, N. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4859. b) Barros, M. S.; Dabdoub, J. M.; Dabdoub, B. M. V.; Comasseto, V. J. *Organometallics*, **1989**, 8, 1661. c) Uemura, S.; Takahashi, H.; Ohe, K.; Sugita, N.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 35. d) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci M.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 43, 4975. e) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Montanucci M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 18, 2225. f) Testaferri, L.; Tiecco, M.; Tingoli, M.; Chianelli, D. *Tetrahedron* **1986**, 42, 63.
- 6- Comasseto, J. V. *Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131.
- 7- Petragnani, N., in “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”(Ed. A. Mckillop), vol. II, **1995**, 571, Pergamon Press, Exeter, UK.
- 8- Petragnani, N, “*Best Synthetic Methods – Tellurium in Organic Chemistry*”, Academic press, London, **1994**.
- 9- Irgolic, K., “*Houben-Weyl Methods der Organischen Chemie*” Ed. D. Klamann, 4th Ed., vol. *El2b*, Georg Thieme, Stuttgart, **1990**.
- 10- Gusarova, N. K.; Tatarinova, A. A.; Sinegovskaya, L. M., *Sulfur Rep.* **1991**, 11, 1.
- 11- Comasseto, J. V., *Reviews on Heteroatom Chem.* **1993**, 9, 61.
- 12- Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 66.

- 13- a) Trofimov, B. A.; Amosova, S. V.; Gusarova, N. K.; Musorin, G. K., *Tetrahedron*, **1982**, 38, 713. b) Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A.; Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Sinegovskaya, L. M., *J. Org. Chem. (USSR)*, **1984**, 20, 436.
- 14- a) Uemura, S.; Fukuzawa, S.I., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1181. b) Uemura, S.; Fukuzawa, S.I.; Patil, S.R., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, 9. c) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4859. d) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1987**, 1508. e) Takahashi, H.; Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 35. d) Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N., *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4169.
- 15- a) Ogawa, A. J., *Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 869. b) Back, T. G.; Krishna, M. V., *J. Org. Chem.* **1988**, 52, 2533. c) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5721. d) Ogawa, A.; Takami, N.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kuniyasu, H.; Ryu, I.; Sonoda, N., *Chem. Lett.* **1991**, 2241. e) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Obayahi, R.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1748. f) Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Obayashi, T.; Han, L. B.; Kambe, N.; Sonoda, N., *Tetrahedron*. **1993**, 49, 1177.
- 16- Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V., *Organometallics* **1988**, 7, 84.
- 17- Barrientos-Astigarrá, R. E.; Castelani, P.; Sumida, C. Y.; Zukerman-Schpector, J.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron* **2002**, 58, 1051.
- 18- Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. M.; Comasseto, J. V.; Petragani, N., *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 211.
- 19- a) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Sonoda, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7591. b) Han, L. B.; Ishihara, K. I.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Sonoda, N., *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* **1992**, 67, 243.
- 20- Silveira, C. C.; Perin, G.; Braga, A. L.; Petragani, N., *Synlett* **1995**, 58.
- 21- Petragani, N.; Campos, M. M., *Tetrahedron* **1962**, 18, 527.
- 22- Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B.; Petragani, N. *Organomet. Chem.* **1981**, 216, 286.
- 23- Renard, M.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **1985**, 41, 5954.
- 24- Fuson, R. C., *et. Al. J. Org. Chem.* **1946**, 11, 469.
- 25- Sonoda, N. *et. Al. Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525.
- 26- a) Raucher, S.; Hansen, M. R.; Colter, M. A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4884 b) Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron*

- 1996, 52, 683 c) Braga, A. L.; Emmerich, D. J.; Silveira, C. C.; Martins, T. L.; Rodrigues, O. E. *Synlett* **2001**, 3, 371.
- 27- a) Wittig, G.; Schlosser, M. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1373 b) Silveira, C. C.; Begnini, M. L.; Boeck, P. Braga, A. L.; *Synthesis* **1997**, 221 c) Petraghani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 281.
- 28- Alexakis, A.; Cahiez, G.; Normant, J. F.; Villieras, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 363.
- 29- Okamoto, Y.; Homsany, R.; Yano, T. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2529.
- 30- a) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 33, 4975 b) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D.; Montanucci, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2225 b) Tiecco, M.; Testaferri, M.; Tingoli, M.; Chianelle, D. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 42, 63.
- 31- a) Petraghani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1 b) Sadekov, I. D.; Rivkin, B. B.; Minkin, V. I. *Russian Chem. Rev.* **1987**, 56, 343 c) Engman, L. *Phosphorus and Sulphur* **1988**, 38, 105.
- 32- a) Denis, J. N.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3411 b) Uemura, S.; Fukuzawa, S. *Chem. Lett.* **1980**, 943 c) Uemura, S.; Miyoshi, H.; Okano, M. *Chem. Lett.* **1979**, 1357.
- 33- a) Hevesi, L.; Hermans, B.; Allard, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6729 b) Zeni, G.; Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4619.
- 34- a) Ogawa, A.; Tsuboi, Y.; Obayashi, R.; Yokoyama, K.; Ryu, I.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1600 b) Chieff, A.; Comasseto, J. V.; *Synllet* **1995**, 671 c) Chieff, A.; Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4063.
- 35- Luppold, M.; Müller, E.; Winter, W. *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 1654.
- 36- Uemura, S.; Ohe, K.; Kin, J. R.; Kudo, K.; Sugita, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 271.
- 37- Gröbel, T. B.; Seebach, D. *Synthesis* **1976**, 357.
- 38- a) Johnson, R. G.; Ingham, R. K. *Chem. Rev.* **1956**, 56, 219 b) Wilson, C. V. *Org. Reactions* **1957**, 9, 332 c) Bunce, N. J.; Murray, N. G. *Tetrahedron* **1971**, 27, 5323 d) Jones, A. S.; Verhelst, G.; Walker, R. T. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4415 e) Homsy, F.; Rousseau, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1495 f) Homsy, F.; Rousseau, G. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 81.

- 39- a) Abramovitch, R. A. *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, 23, 683. b) Caddick, S. *Tetrahedron* **1995**, 51, 10403. c) Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; T-Boullet, F.; Jacquault, P.; Mathé, D. *Synthesis* **1998**, 1213..
- 40- Chowdhury, S.; Roy, S.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 199.
- 41- Kuang, C.; Senboku, H.; Tokuda, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3893.
- 42- Priscila B. Silveira, Adriano L. Monteiro; *10th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (BMOS-10)*, São Pedro- SP- Brazil, **2003**, p.104.
- 43- Kamiya, N.; Chikami, Y.; Ishii, Y. *Synlett* **1990**, 675.
- 44- *Org. Prep. And Proc. Int.* **2000**, 32 (1), 81.
- 45- Stefani, H. A.; Comasseto, J.V.; Petragnani, N.; Braga, A. L.; Menezes, H. P.; Gusevskaya, V. E.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1997**, 126, 211.
- 46- Takei, H.; Kosugi, K.; Miura, M.; Okamura, H.; *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 87.
- 47- Silverstein, R. M.; Webster, X. F.; “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a Ed., JC Editora.
- 48- Dabdoub, M. J. Tese de Doutorado “*Espécies Acetilênicas, Vinílicas e Alquílicas contendo Telúrio*” (USP-SP) **1989**.
- 49- Comasseto, J. V.; Petragnani, N.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, 295
- 50- Alejos, M. S.; Romero, C.D., *Chem. Ver.* **1995**, 95, 227.
- 51- Van Ende, D., Cravador, A.; Krief, A, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, 1.
- 52- Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Chianelli, D.; *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, 121, 59.
- 53- Okamura, H.; Miura, M.; Kosugi, K. Takei, H., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 87.
- 54- Hevesi, L.; Hermans, B.; Allard, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 36, 6729.
- 55- Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, London, **1996**.
- 56- Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 373.
- 57- Cava, J. A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2266.
- 58- Vogel, A. I. “*Química Orgânica*” Vol. II, Ao Livro Técnico S/A. Rio de Janeiro, **1971**, p.532.

ESPECTROS DOS CALCÓGENOS
VINÍLICOS

