

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**HIDROCALCOGENAÇÃO DE DERIVADOS DE
ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS MEDIADOS POR
CALCOGENOLATOS DE ZINCO**

Floyd Custódio Diniz Andrade

Orientadora: Profa. Dra. Olga Soares do Rêgo Barros

Co-orientadora: Profa. Dra. Lucília Kato

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Goiânia

2014

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Floyd Custódio Diniz Andrade		
E-mail:	floydandrade@yahoo.com.br		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não	
Vínculo empregatício do autor	Estudante		
Agência de fomento:	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior	Sigla:	CAPES
País:	Brasil	UF:	GO
CNPJ:			
Título:	HIDROCALCOGENAÇÃO DE DERIVADOS DE ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS MEDIADOS POR		
	CALCOGENOLATOS DE ZINCO		
Palavras-chave:	ZINCO; HIDROCALCOGENAÇÃO; ÁLCOOIS;		
Título em outra língua:	ORGANYLZINC CHALCOGENOLATE MEDIATED		
	HYDROCHALCOGENATION OF PROPARGYL ALCOHOLS		
Palavras-chave em outra língua:	ZINC; HYDROCHALCOGENATION; ALCOHOLS;		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	28/02/14		
Programa de Pós-Graduação:	Química-UFG		
Orientador (a):	Olga Soares do Rêgo Barros		
E-mail:	olgabarrros@gmail.com		
Co-orientador (a):*	Lucília Kato		
E-mail:	lucilia@quimica.ufg.br		

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Floyd C Diniz Andrade

Data: 28 / 07 / 14

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**HIDROCALCOGENAÇÃO DE DERIVADOS DE
ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS MEDIADOS POR
CALCOGENOLATOS DE ZINCO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Floyd Custódio Diniz Andrade

Orientadora: Profa. Dra. Olga Soares do Rêgo Barros

Co-orientadora: Profa. Dra. Lucília Kato

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Goiânia

2014

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Andrade, Floyd Custódio Diniz
Hidrocalcogenação de Derivados de Álcoois Propargílicos Mediados
por Calcogenolatos de Zinco [manuscrito] / Floyd Custódio Diniz
Andrade. - 2014.
xv, 124 f.

Orientador: Profa. Dra. Olga Soares do Rêgo Barros; co
orientadora Dra. Lucília Kato.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ) , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2014.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui siglas, abreviaturas, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

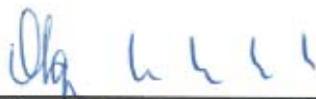
1. Zinco. 2. Hidrocalcogenação. 3. Álcoois Propargílicos. I. Barros, Olga
Soares do Rêgo, orient. II. Kato, Lucília, co-orient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

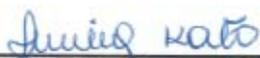
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em
26/02/2014.

Comissão Julgadora:



Prof. Dra. Olga Soares do Rego Barros – IQ/UFG



Prof. Dra. Lucília Kato– IQ/UFG



Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas- IQ/UFG



Prof. Dr. Rodrigo Luiz Oliveira Rodrigues Cunha- UFABC

Ao meu querido Deus, fonte da vida e provedor

AGRADECIMENTOS

À minha estimada orientadora profa. Dra. Olga por ter me aceitado como aluno em seu laboratório e ensinado a trabalhar com síntese orgânica.

À minha co-orientadora profa. Dra. Lucília Kato por ter me ajudado na ausência da minha orientadora.

Aos meus pais e avó pela minha formação como ser humano e sempre me apoiar e suportar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus queridos amigos Felipe, Marcella, Naiara, Larissa, Luciana e Leonardo por sempre me incentivarem a alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos Ruver, Monique, Celice, Aline, Eli Jr., Carolina e Thiago por me ajudarem durante minha formação acadêmica.

Aos colegas de laboratório Ramon, Lucas, Gabriela, Renato, Naiara, Ana e Eric pela companhia, pelas alegrias e tristezas em nosso trabalho árduo no LabSiM.

Aos ex-colegas de laboratório, Francielle, Ingryd, e Vanessa Lóren que trouxeram tanta alegria ao laboratório deixando muita saudade.

Às entidades financiadoras CNPq, FAPEG e a CAPES pela bolsa concedida.

À CPG, ao Instituto de Química e aos funcionários do IQ-UFG.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Métodos de preparação de selenetos vinílicos	2
1.1.1 Reações utilizando NaBH ₄	4
1.1.2 Reações com Organocalcogenolato de Lítio	5
1.2 Metodologias empregando o reagente calcogenolato de zinco	8
2. OBJETIVO	11
3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	13
3.1 Reações de hidrocalcogenação	14
3.1.1 Reações em meio aquoso	14
3.1.2 Reações em solvente orgânico	18
3.2 Caracterização do produto 3a	20
3.3 Estudo das propriedades do selenolato de zinco	23
4. CONCLUSÃO	33
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
5.1 Materiais e métodos	36
5.1.1 Análise elementar	36
5.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética	36
5.1.3 Espectrometria de massas	36

5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	36
5.2 Síntese dos materiais de partida	37
5.2.1 Preparação do disseleneto de difenila	37
5.2.2 Preparação do dissulfeto de difenila	37
5.2.3 Preparação do ditelureto de difenila	38
5.2.4 Preparação do selenolato de zinco	38
5.3 Procedimento geral para reações de hidrosselenação e hidrotiolação de álcoois propargílicos, amina propargílica e fenil acetileno em meio aquoso	39
5.4 Procedimento geral para reações de hidrosselenação, hidrotiolação e hidroteluração de álcoois propargílicos em 1,4 dioxano	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
7. ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tioacetal formado nas reações com tiolato de zinco.....	17
Figura 2. Espectro de RMN de ^1H do produto 3a	22
Figura 3. Produtos da adição <i>anti</i> -Markovnikov.....	22
Figura 4. Produto da adição Markovnikov.....	22
Figura 5. Carta da difração de Raios X de pó do Selenolato de Zinco, Zinco em pó e Disseleneto de difenila.....	24
Figura 6. Espectros de Infravermelho do do Disseleneto de difenila e Selenolato de Zinco.....	25
Figura 7. Espectro de RMN de ^{77}Se do Selenolato de Zinco.....	26
Figura 8. Espectro de ESI(-) FT-ICR-MS do Selenolato de Zinco.....	27
Figura 9. Espectro de ESI(-) MS/MS do íon m/z 1286,50.....	27
Figura 10. Espectro de ESI(-) MS/MS do íon m/z 535,83.....	28
Figura 11. Estrutura polimérica proposta para o selenolato de Zinco.....	28
Figura 12. Espécie monomérica do selenolato de zinco coordenado à amônia.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a reação de hidrosselenação de álcoois propargílicos em meio aquoso.....	15
Tabela 2. Reações de Hidrocalcogenação de Alquinóis em Meio Aquoso.....	16
Tabela 3. Otimização das condições reacionais para a reação de hidrosselenação de álcoois propargílicos em Solvente Orgânico.....	18
Tabela 4. Reações de Hidrocalcogenação de Alquinóis em Meio homogêneo.....	19
Tabela 5. Constantes de acoplamento de alcenos.....	21
Tabela 6. Reações de hidrocalcogenação utilizando TEMPO.....	30
Tabela 7. Dados espectrais de infravermelho dos compostos 3a-3k	39
Tabela 8. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3a e 3b	40
Tabela 9. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3c e 3d	41
Tabela 10. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3e e 3f	42
Tabela 11. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3g e 3h	43
Tabela 12. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3i e 3j	44
Tabela 13. Dados Espectrais de RMN ^1H do composto 3k	45
Tabela 14. Dados espectrais de infravermelho dos compostos 3l-3t	46
Tabela 15. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3l e 3m	47

Tabela 16. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3n e 3o	48
Tabela 17. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3p e 3q	49
Tabela 18. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3r e 3s	50
Tabela 19. Dados Espectrais de RMN ^1H do composto 3t e 3u	51
Tabela 20. Dados Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 3x e 3y	52

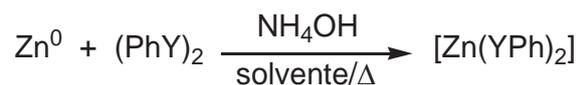
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ar	Grupo Arila
THF	Tetraidrofurano
DIBAL-H	Hidreto de diisobutilalumínio
GRE	Grupo retirador de elétrons
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
ppm	Partes por milhão
<i>J</i>	Constante de acoplamento
Hz	Hertz
RMN de ^{77}Se	Ressonância magnética nuclear de selênio
ESI	Ionização por Electron spray
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
TMS	Tetrametilsilano
δ	Deslocamento químico
m	Multiplete
tt	Triplo-triplete
dt	Duplo-triplete
dd	Duplo-dublete
tt	Triplo-triplete
s	Singleto
sl	Singleto largo
q	Quarteto

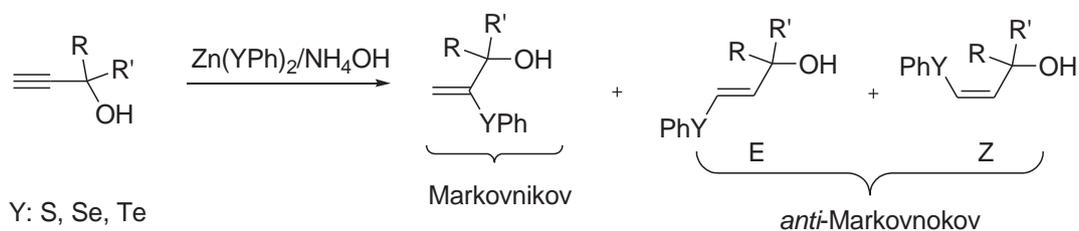
qui	Quinteto
t	Tripleto
d	Dubleto
IV	Infravermelho

RESUMO

Este trabalho descreve uma rota sintética alternativa para a produção de novas ligações carbono-calcoênio utilizando organocalcoenolatos de zinco (calcoênio= enxofre, selênio e telúrio). Estes compostos são facilmente preparados através da clivagem reductiva de dicalcoenetos de diorganoília utilizando zinco metálico e meio básico (NH₄OH).



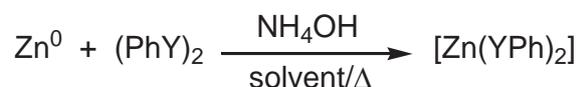
Apresentamos uma nova metodologia para a preparação de álcoois alílicos funcionalizados através das reações de hidrocalcoenação de derivados de 2-alquin-1-ol promovida por organocalcoenolatos de zinco, discutimos os aspectos gerais e limitações destes reagentes. Os calcoenetos vinílicos produzidos apresentam a formação majoritária de adição Markovnikov. Foram investigados a químio-, régio- e estéreo-seletividade para esta metodologia em dois sistemas diferentes: em meio aquoso e em meio orgânico.



ABSTRACT

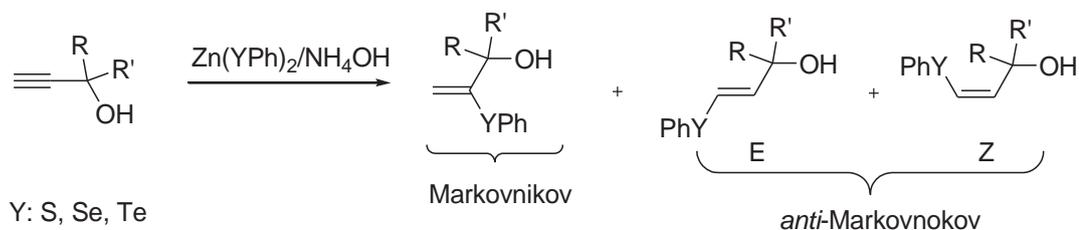
Organylzinc Chalcogenolate Mediated Hydrochalcogenation of Propargyl alcohols

Organylzinc Chalcogenolate (chalcogen= sulfur, selenium and tellurium) prepared from the reductive cleavage of diorganyl dichalcogenide bonds by the Zn/NH₄OH system led to organylzinc chalcogenolates that provide an alternative synthetic route to produce carbon-chalcogen bonds.



Y = S, Se, Te

This work presents new synthetic methodology and discusses the general aspects and limitations of organylzinc chalcogenolate to promote the hydrochalcogenation of 2-alkyn-1-ol derivatives leading mainly the Markovnikov allylic alcohols bearing a vinylic chalcogenide substituents. We investigated the chemo, regio- and stereoselectivity for this protocol in two different systems: in aqueous medium and in organic medium.



1. INTRODUÇÃO

Calcogenetos vinílicos constituem a classe de compostos organocalcogênio mais estudados atualmente. Sem dúvida, as espécies vinílicas de telúrio, selênio e enxofre apresentam-se como as mais importantes, devido a suas aplicações sintéticas, sendo importantes blocos construtores.

Grupos organocalcogênio possuem a versatilidade de serem facilmente adicionados ou removidos de substratos orgânicos sob condições reacionais brandas e com excelente controle régio-, químio- e estereosseletivo (COMASSETO et al., 1997; PERIN et al., 2009; REID, 1975; ZENI et al., 2006), atendendo aos propósitos da química orgânica sintética moderna.

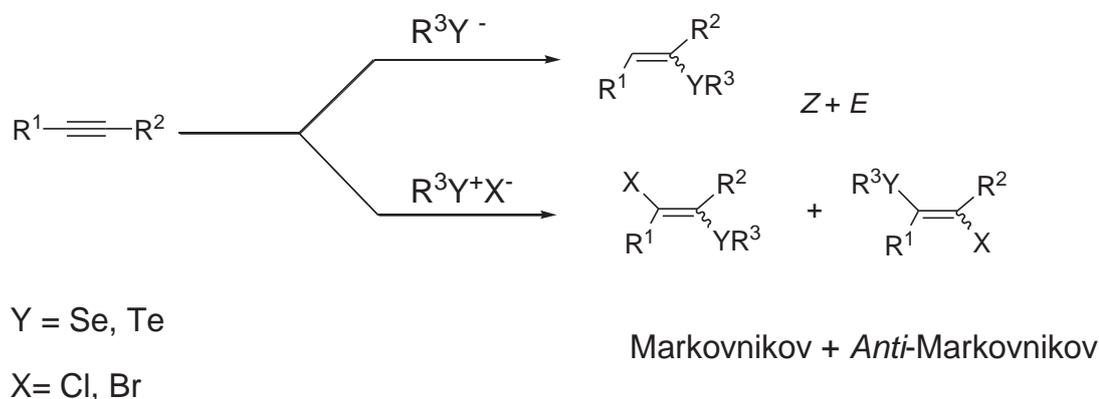
Como exemplo estão as reações de troca metal-calcogênio e calcogênio-metal, no qual pode-se adicionar diversos eletrófilos com controle régio- e estereoquímico (ZENI et al., 2006, pp. 1053–1061). Outro exemplo são as reações catalisadas por metais de transição, aos quais pode-se utilizar calcogenetos vinílicos de configuração *Z* como alternativa aos haletos vinílicos, que são bastante instáveis (ZENI et al., 2006, pp. 1061–1070). A generalidade destas reações está associada com a habilidade do átomo de calcogênio estabilizar tanto cargas positivas quanto negativas no carbono adjacente.

Tendo em vista que a formação e reatividade de calcogenetos orgânicos já foram extensivamente revisados na literatura (PERIN et al., 2009; PETRAGNANI; STEFANI, 2005; WIRTH, 2012; ZENI et al., 2006), mostraremos de forma geral os principais métodos para gerar espécies nucleofílicas e eletrofílicas de compostos organocalcogênio em reações de hidrocalcogenação de alquinos alifáticos, aromáticos e funcionalizados, com o propósito de situar a importância da metodologia apresentada nesta dissertação.

1.1 Métodos de preparação de selenetos vinílicos

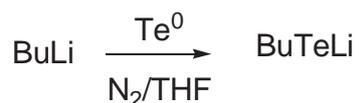
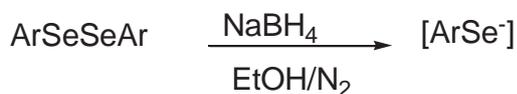
Existem inúmeras maneiras de se preparar calcogenetos vinílicos, as mais atraentes, no entanto, envolvem reações de adição tanto de espécies

nucleofílicas como eletrofílicas de organocalcogênio a alquinos e seus derivados (Esquema 1) (PERIN et al., 2009; ZENI et al., 2006).



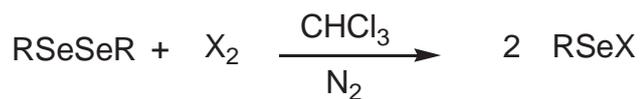
Esquema 1

As espécies nucleofílicas podem ser geradas *in situ*, partindo-se do respectivo dicalcogeneto de diorganoíla na presença de um agente redutor como NaBH₄, ou partindo-se de selênio ou telúrio elementar utilizando-se butil-lítio (PERIN et al., 2009; ZENI et al., 2006) (Esquema 2).



Esquema 2

Já as espécies eletrofílicas são sintetizadas previamente e em alguns casos podem ser formadas *in situ*, partindo-se do dicalcogeneto de diorganoíla com o respectivo halogênio formando-se os correspondentes haletos de organoícalcogenoíla (Esquema 3) (PERIN et al., 2009).



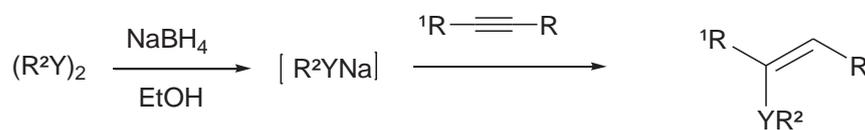
X: Cl, Br

Esquema 3

Segundo a regra de Markovnikov, na adição de um haleto de hidrogênio a um alceno, o hidrogênio do haleto liga-se ao átomo de carbono mais hidrogenado da dupla ligação, ou seja, ao carbono que possui mais ligações com o hidrogênio (CLAYDEN et al., 2001, p. 510). Esta regra também se aplica à adição de outros compostos insaturados como, alquinos e os álcoois propargílicos, que constitui a classe de compostos estudados nesta dissertação. Os produtos ou adutos que seguem esta regra chamam-se adutos com orientação do tipo Markovnikov e aos que não seguem a esta regra são chamados de adutos *anti*-Markovnikov.

1.1.1. Reações utilizando NaBH₄

Nas reações de hidrocalcogenação de alquinos e seus derivados, utilizando-se NaBH₄ como agente redutor e solvente prótico etanol, obtém-se majoritariamente os produtos de adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov, calcogenetos vinílicos de configuração *Z* (Esquema 4) (BRAGA et al., 2000; DABDOUB et al., 2001).



R¹: C₄H₉; C₆H₅

R: SC₆H₅; PO(OEt)₂

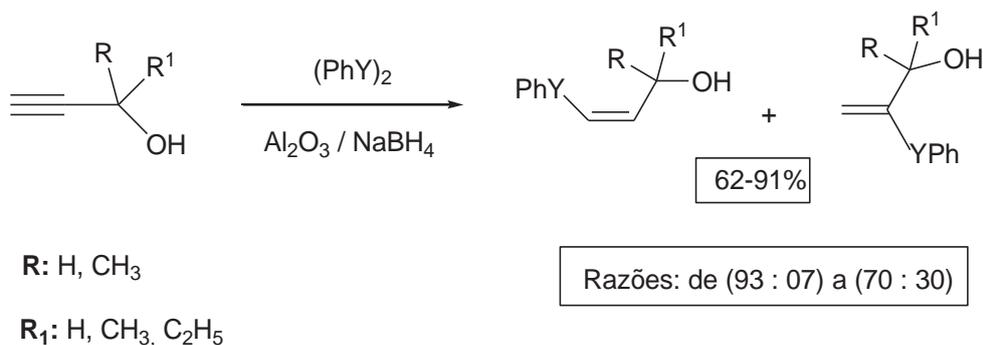
R²: C₄H₉; C₆H₅

Y: Se, Te

26-88%

Esquema 4

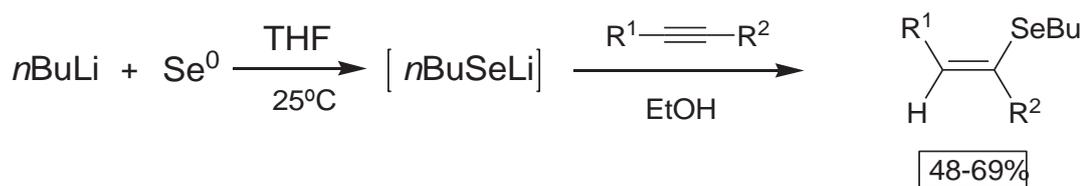
Nas metodologias onde utilizam-se álcoois propargílicos e seus derivados, observa-se majoritariamente álcoois alílicos de configuração Z (produtos de adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov), porém, há também a formação do produto minoritário *gem* (adição com orientação do tipo Markovnikov) (Esquema 5) (PERIN et al., 2006).



Esquema 5

1.1.2. Reações com Organocalcogenolato de Lítio

Nas metodologias que utilizam os organocalcogenolatos de lítio, que são obtidos a partir da reação entre Se ou Te elementar e butil-lítio, observa-se apenas a formação do produto de configuração Z em rendimentos moderados. Podemos citar como exemplo a reação de adição de butilselenolato de zinco a alcinos internos (Esquema 6) (ZENI et al., 2004).

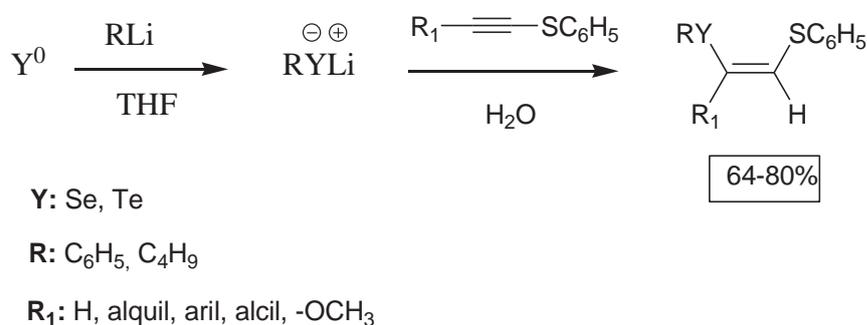


Esquema 6

Esta metodologia apresentada no esquema 6 apresenta vantagens quando comparada à metodologia de hidrocalcogenação utilizando NaBH_4 como agente redutor. A saber: a hidrocalcogenação pode partir de selênio e

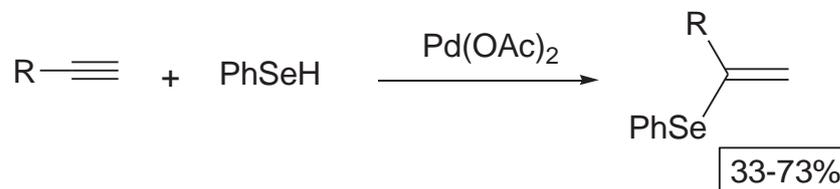
telúrio em estado elementares, não sendo necessária a síntese prévia dos dicalcogenetos de diorganoíla; observa-se a produção apenas do estereoisômero de configuração Z; evita-se a formação do selenol, cuja espécie possui odor muito desagradável e é responsável pela produção do isômero *E* no meio reacional.

A hidrocalcogenação de alcinos funcionalizados não simétricos utilizando-se ânions de organoilselenolatos e telurolatos de lítio, também produzem calcogenetos vinílicos de configuração Z como mostra o Esquema 7, (DABDOUB et al., 2010).



Esquema 7

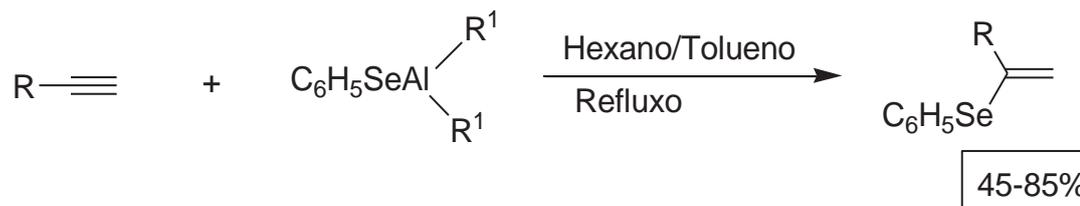
A hidrosselenação utilizando-se selenol e como catalisador o Pd(OAc)₂ apresenta a produção do aduto Markovnikov (*gem*) (Esquema 8), diferenciando-se dos resultados anteriores cujos adutos obtidos são provindos da adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov (KUNIYASU et al., 1992).



R: *n*-C₆H₁₃, C(CH₃)₂OH, CH₂=CHCH₂(CO₂Et)₂CCH₂, Ph

Esquema 8

A metodologia de adição a acetilenos terminais usando a espécie fenilselenolato de alumínio descrita por Dabdoub, também é um exemplo de adição com orientação do tipo Markovnikov. O ânion é gerado *in situ* através da reação entre disseleneto de difenila e DIBAL-H ou $(C_2H_5)_3Al$, (Esquema 9) (DABDOUB; CASSOL; BATISTA, 1996), levando à formação exclusiva de selenetos vinílicos geminais.

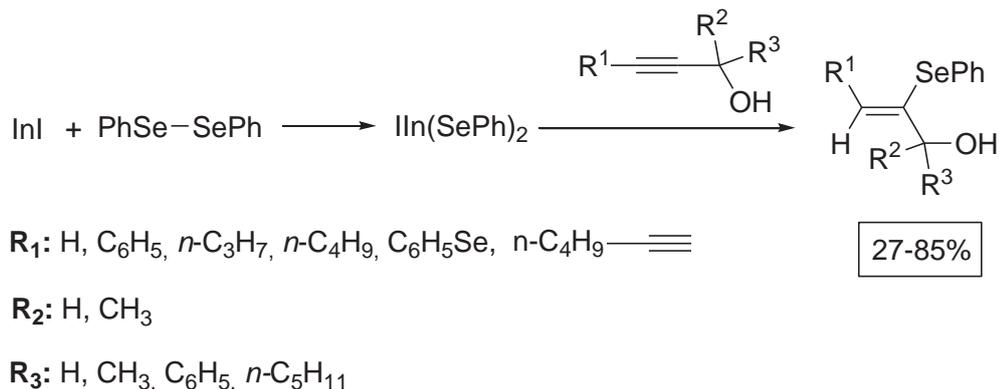


R: C_6H_5 , C_6H_{13} , C_4H_9 , $(CH_2)_4OH$, $(CH_2)_2OH$, CH_2OH , $C(Me)(Me)OH$

R₁: iBu ou Et

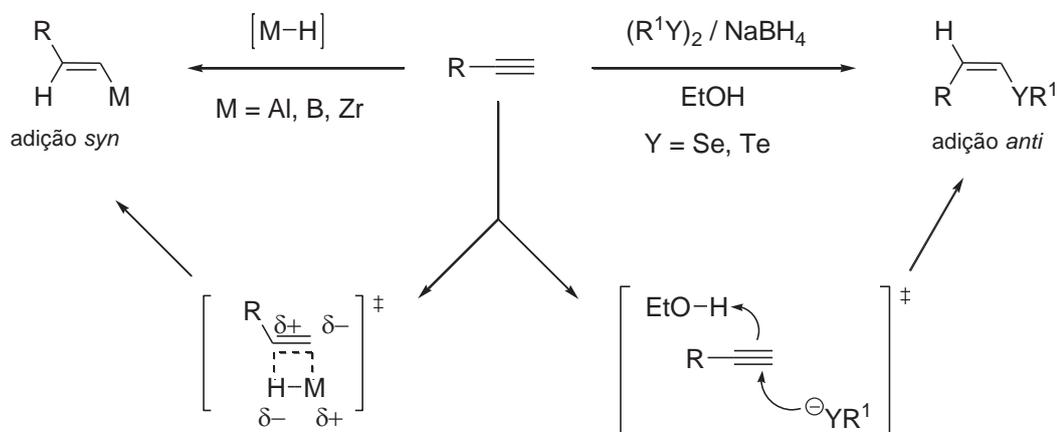
Esquema 9

Alternativamente às metodologias até agora apresentadas, os calcogenolatos de índio (III) que possuem uma ligação índio(III)-calcogênio constituída por um cátion duro e um ânion calcogenolato mole possuem uma instabilidade termodinâmica intrínseca, o que sugere a possibilidade deste ânion ser eficiente como nucleófilo em reações de hidrocalcogenação (BARROS et al., 2002; BRAGA et al., 2007; ZENI et al., 2003). Peppe e colaboradores, desenvolveram metodologias que levam ao controle régio-, químio- e estereosseletivo, obtendo-se adutos Markovnikov a partir de derivados de 2-alquin-1-ol (Esquema 10) (BARROS et al., 2002).



Esquema 10

Atualmente, os alcenos vinílicos podem ser gerados utilizando-se uma grande variedade de metais através de reações de hidrometalação. Podemos citar como exemplo os metais Zr, Mg, Ti, Cu, B e Al, entre outros. Usualmente, nas reações de hidrometalação obtém-se alcenos vinílicos de configuração *E*, observa-se uma adição *cis* do hidrogênio/metálico na ligação tripla, formando um estado de transição de quatro membros. Porém, quando adiciona-se calcogenolatos de boro ou lítio a ligação tripla observa-se uma adição *anti*, o que corresponde a um mecanismo concertado (Esquema 11). Este fato faz com que as reações de hidrocalcogenação, seguidas da troca calcogênio/metálico, únicas e um método muito importante para geração de alcenos de configuração *Z* partindo de alcinos, não sendo facilmente acessível por outras metodologias (ZENI et al., 2006).



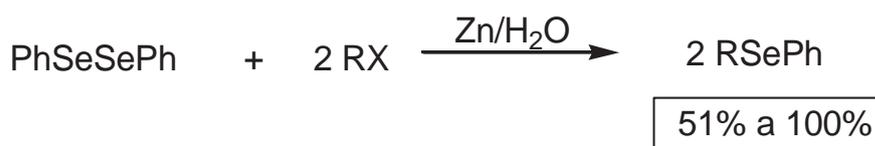
Esquema 11

Tais metodologias usando metais de transição como paládio, entre outros possui a grande desvantagem do alto custo, tornando as metodologias que utilizam metais alternativos como zinco mais atraentes.

1.2 Metodologias empregando o reagente calcogenolato de zinco

A seguir serão descritos alguns dos principais métodos descritos na literatura, que utilizam calcogenolatos de zinco.

Bieber e colaboradores desenvolveram um método de síntese para a obtenção de alquilfenil selenetos usando zinco elementar, meio aquoso e condições básicas, a metodologia apresenta tolerância a vários grupos funcionais (Esquema 12) (BIEBER et al., 2001).

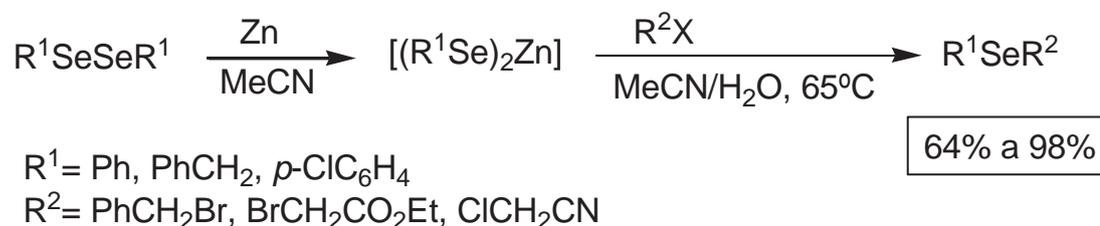


R= Et, Bu, Pr, C₆H₁₁, Adamantil, CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, (CH₃)₂C=CHCH₂, HCCCH₂, CH₃CCCH₂, PhCH₂, (CH₃)₃CCOCH₂, EtOCOCH₂, EtOCOCH(CH₃), NCCH₂.

X= I, Br, Cl.

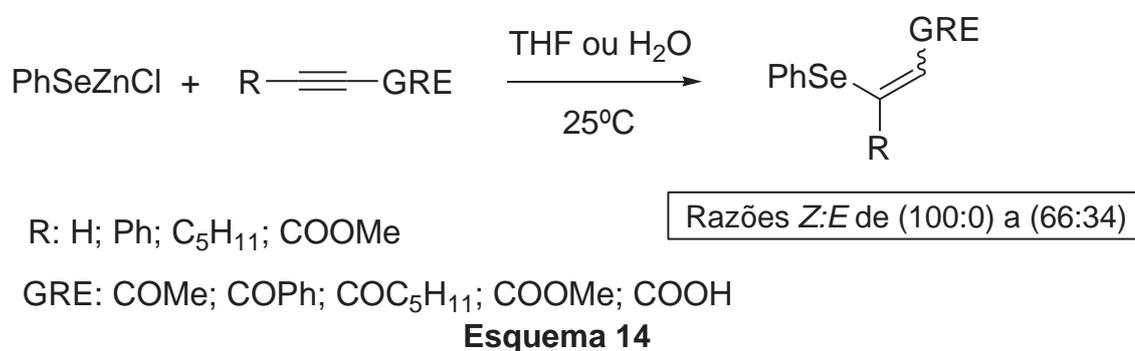
Esquema 12

Movassagh e colaboradores descreveram a formação *one pot* de selenetos através da reação entre selenolato de zinco e haletos orgânicos. (Esquema 13) (MOVASSAGH; SHAMSIPOOR, 2005).



Esquema 13

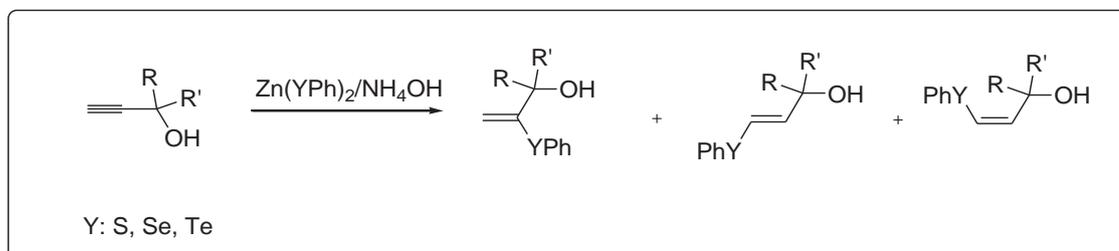
Mais recentemente, Santi e colaboradores investigaram as propriedades do reagente fenilselenolato de cloro e zinco (PhSeZnCl). Trata-se do primeiro selenolato de zinco que é isolável e estável. Este reagente é gerado através da reação entre a espécie eletrofílica PhSeCl e Zn elementar. Várias metodologias são reportadas utilizando este reagente, podendo citar como exemplo as reações de adição tipo Michael à ligações triplas funcionalizadas com grupos retiradores de elétrons, tais como ácidos e ésteres propiólicos, entre outros, levando a rendimentos quantitativos (Esquema 14) (BATTISTELLI et al., 2011).



Apesar das grandes vantagens do uso de zinco nas reações, devido a seu baixo custo e toxicidade, ainda são relatados poucos trabalhos que utilizam calcogenolatos de zinco. Assim, com este trabalho, pretendemos ampliar os estudos tanto das propriedades dos calcogenolatos de zinco (gerados *in situ*), como da sua reatividade frente à alquinóis e seus derivados, desenvolvendo-se novas metodologias de hidrocalcogenação estereosseletiva mais brandas, eficientes, rápidas e mais limpas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a obtenção do bisfenilcalcogenolato de zinco, estudo da sua estrutura, propriedades e a reatividade, bem como, a químio, régio e estereosseletividade frente a reações de hidrocalcogenação de alquinóis (Esquema 15).



Esquema 15. Reação de hidrocalcogenação proposta.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a reação de hidrosselenação de álcoois propargílicos em meio aquoso.

Ent.	H ₂ O (mL)	NH ₄ OH (mmol)	Zn ⁰ : (PhSe) ₂	Tempo	gem : E : Z	Rend.
1	2,0	3	1 : 1	8h	1 : 0 : 99	32%
2	2,0	3	1 : 1	24h	6 : 63 : 31	13,2%
3	1,0	14	1 : 1	24h	50 : 25 : 25	43,2%
4	2,0	3	1 : 1	1h	-	19,7%
5	2,0	3	2 : 1	6h	74 : 7 : 19	63%
6	2,0	-	2 : 1	6h	62 : 28 : 10	13,4%
7	-	28	2 : 1	24h	45 : 22 : 33	48%
8	2,0	3	2 : 1	24h	8 : 59 : 33	37,5%
9	2,0	3	2 : 1	1h	74 : 4 : 22	100%
10	2,0	3	2 : 1	1h	74 : 4 : 22	50% ^a
11	2,0	3/TEMPO (0,5 mmol)	2 : 1	1h	-	-

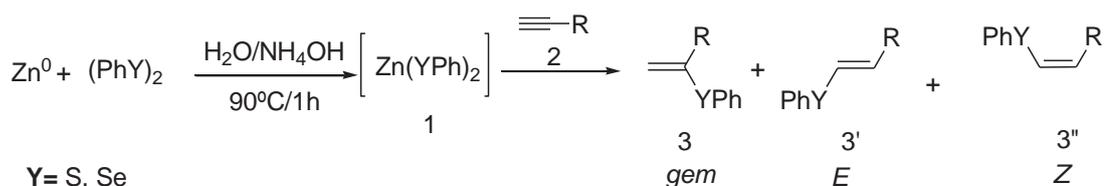
^aReação com proporção álcool : (PhSe)₂ (2 : 1)

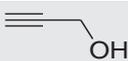
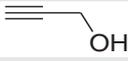
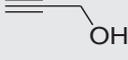
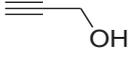
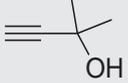
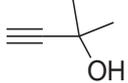
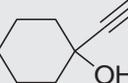
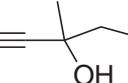
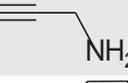
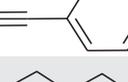
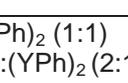
Os dados apresentados na Tabela 1 indicam que:

- (1) A base é essencial, aumentando consideravelmente a reatividade do sistema (entrada 6);
- (2) Em altas concentrações de base observa-se um decréscimo substancial na formação do produto e da diastereosseletividade (entrada 7);
- (3) Tempo reacional longo leva a decomposição do produto;
- (4) A razão estequiométrica 2:1 [Zn:(PhSe)₂] (entradas 5 a 9) é de suma importância pois aumenta consideravelmente o rendimento;
- (5) Comparando as entradas 9 e 10, cuja diferença está na razão álcool propargílico:disseleneto de difenila (1:1 e 2:1, respectivamente), o rendimento de ambos nos evidencia que apenas um grupo fenilselenolato de zinco participa da reação de adição.
- (6) Quando adicionado o inibidor radicalar 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO), não há formação de produto, recuperando os reagentes de partida. Este fato nos sugere um mecanismo radicalar quando as reações ocorrem em meio heterogêneo (BIEBER et al., 2001).

Por fim observa-se que a condição reacional de 1 equivalente de álcool propargílico, 0,5 equivalente de disseleneto de difenila, 1 equivalente

de zinco, 2,0 mL de H₂O, 3 mmol de NH₄OH e 1 hora de reação a 90°C (entrada 9) é a melhor, visto que apresenta o melhor rendimento global e maior estereosseletividade. Assim, estendeu-se esta condição reacional para compor o escopo desta metodologia utilizando-se vários derivados de alquinóis e fenilcalcogenolatos de zinco para preparação dos respectivos calcogenetos vinílicos, observados na Tabela 2.


Esquema 17.
Tabela 2. Reações de Hidrocalcogenação de Alquinóis em Meio Aquoso.

Entrada	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-$	(YPh) ₂	<i>gem</i> : <i>E</i> : <i>Z</i>	Rendimento
1		(SePh) ₂	74 : 4 : 22	100% ^a 3a
2		(TePh) ₂	-	Não reage
3		(SPh) ₂	36 : 11 : 3 : 50(tioacetal)	99,88% ^a 3b
4		(SPh) ₂	75 : 9 : 3 : 13(tioacetal)	93,5% ^b 3c
5		(SPh) ₂	0 : 40 : 26 : 34(tioacetal)	40,4% ^b 3d
6		(SePh) ₂	41 : 33 : 26	34,4% ^{a,c} 3e
7		(SePh) ₂	40 : 20 : 40	64,2% ^b 3f
8		(SePh) ₂	63 : 31 : 6	38,82% ^b 3g
9		(SePh) ₂	100 : 0 : 0	44,43% ^b 3h
10		(SePh) ₂	28 : 4 : 68	82% ^b 3i
11		(SePh) ₂	80 : 0 : 20	5,14% ^b 3j
12		(SePh) ₂	100 : 0 : 0	18% ^b 3k

^aProporção álcool:(YPh)₂ (1:1)

^bProporção substrato:(YPh)₂ (2:1)

^cReação mantida por 3h

Nesta série de reações é importante observar que:

- os rendimentos calculados para os produtos **3**, obtidos em meio aquoso, foram calculados mediante a quantidade de dicalcogeneto de difenila adicionada;
- em meio heterogêneo não há economia de átomos do reagente fenilcalcogenolato de zinco, ou seja, há a adição de apenas uma unidade fenilcalcogeneto por molécula de reagente;

Além disso, nas reações feitas com tiolato de zinco em quantidades equimolares do substrato, há a formação do produto tioacetel (Figura 1), e com o intuito de inibir a formação do tioacetel adicionamos dois equivalentes do substrato e comprovamos que a formação deste diminui consideravelmente (entradas 3 e 4). Desta forma, utilizamos a razão estequiométrica 2:1 (substrato : dissulfeto de difenila).

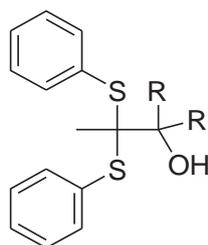


Figura 1. Tioacetel formado nas reações com tiolato de zinco.

As reações em meio aquoso com teluolato de zinco não são efetivas, recuperando-se os reagentes de partida. Para os demais derivados de alquinóis, utilizando os reagentes fenilselenolato e feniltiolato de zinco, observa-se que grupos substituintes (R) na posição propargílica (entradas 5, 6 e 8) apresentam menor rendimento e menor diastereosseletividade do produto formado quando comparados ao álcool propargílico, porém, quando se tem o grupo ciclohexano na mesma posição, observa-se um aumento considerável no rendimento reacional, porém com baixa diastereosseletividade. Estendendo o escopo reacional, também foi testada a efetividade desta reação para amina propargílica (entrada 9) que apresentou um bom rendimento e a formação do estereoisômero *gem* (adição com orientação do tipo Markovnikov) exclusivamente. Concluindo o

estudo da reatividade, investigamos a efetividade para substratos que não possuem heteroátomo na posição α à ligação tripla. Observamos que a reação de hidrosselenação com o alquino aromático, fenilacetileno (entrada 10), produz bom rendimento e formação majoritária do diastereoisômero *anti*-Markovnikov de configuração *Z*. Este resultado, provavelmente ocorra devido ao efeito estérico proporcionado pelo grupo fenila. Por fim, a reação de hidrosselenação com o alquino alifático (entrada 12) se mostrou pouco efetiva fornecendo baixos rendimentos e diastereosseletividade.

3.1.2. REAÇÕES EM SOLVENTE ORGÂNICO

Estendendo o estudo de reatividade, investigamos as reações de hidrocalcogenação em meio homogêneo e, visando obter a melhor condição reacional, testamos os seguintes parâmetros: solvente orgânico, tempo de reação, aditivo e razões estequiométricas de disseleneto de difenila e substrato. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

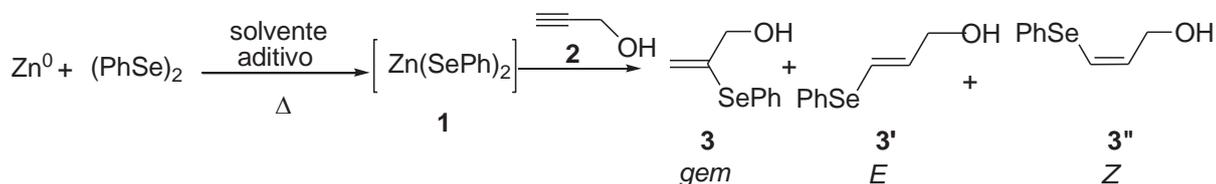


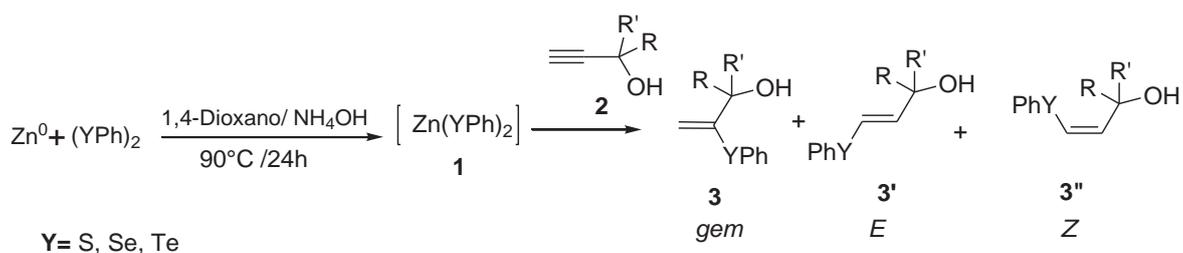
Tabela 3. Otimização das condições reacionais para a reação de hidrosselenação de alcoóis propargílicos em Solvente Orgânico.

Ent.	2 : (PhSe) ₂	Solvente (2,0mL)	Aditivo (0,2 mL)	Tempo	gem : E : Z	Rend.(%)
1	2:1	THF	NH ₄ OH	24h	76 : 10 : 14	97
2	1:1	EtOH	-	24h	-	-
3	1:1	1,4-dioxano	H ₂ O	6h	92 : 4 : 4	42,5
4	2:1	1,4-dioxano	NH ₄ OH	24h	78 : 2 : 20	72 ^a
5	1:1	THF	H ₂ O	12h	91 : 3 : 6	50
6	1:1	THF	H ₂ O	2h	96 : 2 : 2	33
7	1:1	THF	HOAc	24h	84 : 8 : 8	50
9	2:1	THF	H ₂ O	12h	100 : 0 : 0	4,5
11	2:1	THF	t-BuOH	24h	100 : 0 : 0	32,5

^aRendimento calculado com economia de átomos

Os dados apresentados na Tabela 3 demonstram que as entradas 1 e 4 apresentam a melhor condição reacional quanto ao rendimento e diastereosseletividade. É importante observar que em meio orgânico a entrada 4 apresenta economia de átomos do reagente selenolato de zinco, ou seja, há a adição de duas unidades fenilcalcogeneto por molécula de reagente.

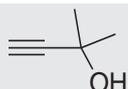
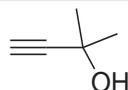
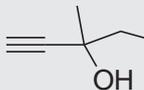
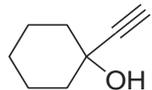
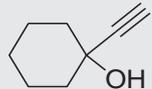
Escolhemos as condições reacionais apresentada na entrada 4 para compormos o escopo reacional, devido ao alto rendimento e alta estereosseletividade. Utilizamos 1 equivalente de álcool propargílico, 0,5 equivalente de disseleneto de difenila, 1 equivalente de zinco em 1,4-dioxano/ NH_4OH , com 24 horas de reação a 90°C , utilizando vários derivados de alquinóis e fenilcalcogenolatos de zinco (Tabela 4).



Esquema 19.

Tabela 4. Reações de Hidrocalcogenação de Alquinóis em Meio homogêneo.

Entrada		(YPh) ₂	Proporção 2 : (YPh) ₂	gem : E : Z	Rend.
1		(SePh) ₂	1 : 1	80 : 5 : 15	100% 3l
2		(SePh) ₂	2 : 1	78 : 2 : 20	72% ^a 3m
3		(SPh) ₂	2 : 1	88 : 8 : 4	80% ^a 3n
4		(SPh) ₂	1 : 1	60 : 5 : 35	100% ^b 3o
5		(TePh) ₂	2 : 1	75 : 0 : 25	59,6% 3p
6		(SePh) ₂	2 : 1	40 : 12 : 48	60% 3q

7		(SPh) ₂	2 : 1	60 : 40 : 0	99,3% 3r
8		(TePh) ₂	2 : 1	6 : 0 : 94	4,2% 3s
9		(TePh) ₂	2 : 1	42 : 0 : 58	4,6% 3t
10		(SePh) ₂	2 : 1	35 : 2 : 63	40% 3u
11		(TePh) ₂	2 : 1	-	3% 3v

^aRendimento calculado pela quantidade do álcool.

^bReação realizada com inibidor radicalar TEMPO em quantidade equimolar ao substrato.

Observa-se que há economia de átomos somente quando o substrato é o álcool propargílico mediante a hidrosselenação e hidrotiolação (entradas 2 e 3). A reação realizada com inibidor radicalar TEMPO, substrato álcool propargílico e dissulfeto de difenila (entrada 4), mostra aumento do diastereoisômero *anti*-Markovnikov de configuração Z e diminuição do aduto *gem* (adição com orientação do tipo Markovnikov) quando comparado a reação sem o inibidor radicalar (entrada 3). Tal fato nos revela uma competição entre mecanismos radicalar e iônico em fase orgânica. Reações com telurolato de zinco são pouco eficientes quando existem grupos substituintes (R) na posição propargílica (entradas 8, 9 e 11), diferentemente das reações com selenolato e tiolato de zinco (entradas 6, 7 e 10), que são efetivos, porém não seletivos.

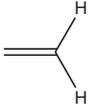
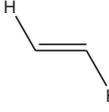
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 3a

Os produtos das reações foram caracterizados principalmente pela técnica de RMN de ¹H, a título de exemplo, selecionou-se o produto **3a** (possuindo 3 diastereoisômeros) para discussão dessa caracterização.

Para identificação dos isômeros 3a, 3a' e 3a'' (figuras 3 e 4), foi necessário analisar as constantes de acoplamento (tabela 5), sendo:

Tabela 5. Constantes de acoplamento de alcenos

(PAVIA et al., 2010, p. 637).

Tipo	Valores Típicos (Hz)	Faixa (Hz)
 $^2J_{gem}$	<1	0-5
 $^3J_{cis}$	10	6-15
 $^3J_{trans}$	16	11-18

No espectro de RMN de ^1H dos compostos 3a, a' e a'' (Figura 3), observa-se em 6,70 ppm um duplo triplete com constante de acoplamento $J_{trans} = 15,3$ e $J = 1,5$ Hz com integral relativa a 0,05 hidrogênio. Em 6,07 ppm temos um duplo triplete com constante de acoplamento $J_{trans} = 15,3$ e $J = 5,6$ Hz referente a 0,05 hidrogênio. Ambos sinais referem-se aos hidrogênios olefínicos na posição **E** do produto 3a' de adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov (Figura 4).

Já em 6,62 ppm temos um duplo triplete com constante de acoplamento $J_{cis} = 9,2$ e $J = 1,1$ Hz com integral referente a 0,3 hidrogênios. E na região de 6,21 ppm encontra-se um duplo triplete com constante de acoplamento $J_{cis} = 9,2$ e $J = 6,0$ Hz com integral de 0,3 hidrogênios. Sinais estes pertencentes aos hidrogênios olefínicos na posição **Z** do produto 3a'' de adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov (Figura 4).

Os sinais dos hidrogênios olefínicos do produto 3a de adição com orientação do tipo Markovnikov são os tripletos em 5,4 e 5,8 ppm com constantes de acoplamento $J = 1,1$ e $J = 1,5$ e integral de 1 hidrogênio cada (Figura 4).

Os hidrogênios alílicos dos produtos 3a, 3a' e 3a'', encontram-se respectivamente em 4,16 ppm; 4,15 ppm e 4,28 ppm (duplo duplete com constantes de acoplamento $J = 1,1$ e $J = 6,0$ Hz) (Figura 3 e 4).

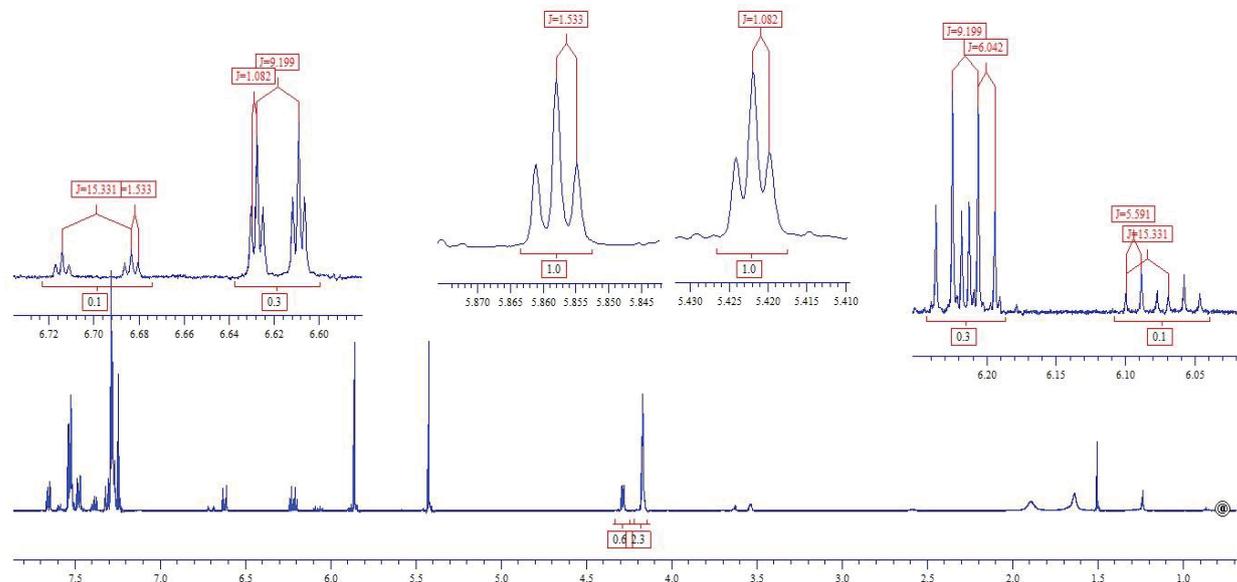


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H do produto 3a.

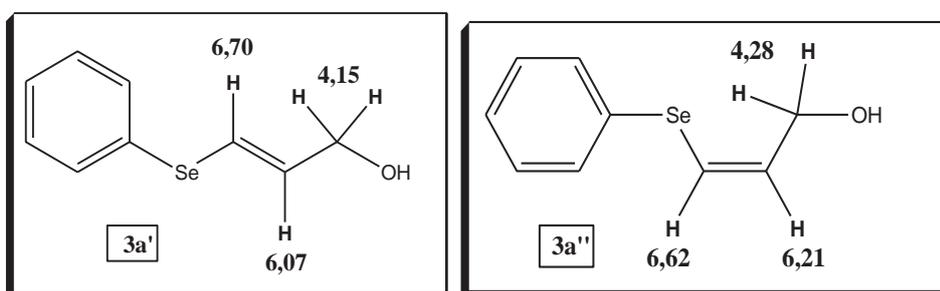


Figura 3. Produtos da adição com orientação do tipo *anti*-Markovnikov (configuração E e Z, respectivamente).

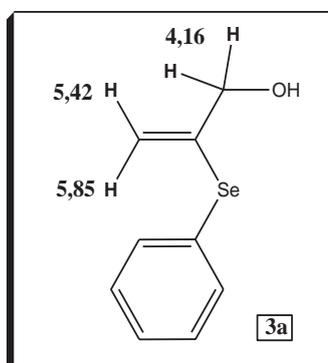
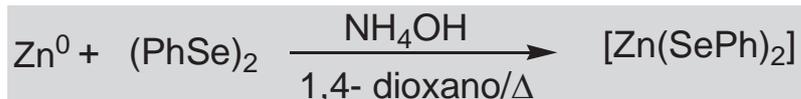


Figura 4. Produto da adição com orientação do tipo Markovnikov (*gem*).

3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO SELENOLATO DE ZINCO

A fim de estudar a reatividade do selenolatos de zinco frente às reações realizadas neste trabalho, foram feitas análises do reagente selenolato de zinco. Este composto foi sintetizado através da inserção oxidativa do zinco ao disseleneto de difenila em 1,4-dioxano/ NH_4OH sob refluxo por 24 horas.



Equação 2. Síntese do Selenolato de Zinco.

A adição oxidativa ocorre via mecanismo tipo concertado, em que a ligação Se-Se do disseleneto de difenila é rompida, sendo cineticamente controlada, e duas posições de coordenação do centro metálico são ocupadas pela espécie SePh (DUPONT, 2005, pp. 177–188)

Para a caracterização do produto foram realizadas as técnicas de análise elementar, difração de raios X de pó (Figura 6), espectroscopia de infravermelho (Figura 7), espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{77}Se (Figura 8) e, espectrometria de massas (Figura 9).

Na análise elementar, obteve-se 35,81%C, 2,69%H, sendo esperado os valores de 38,18%C, 2,67%H, 41,83%Se, 17,32%Zn. Confirmando a estrutura molecular proposta.

Apresentado o difratograma de raios X de pó do selenolato de zinco comparada às cartas de difração de raios X de pó do disseleneto de difenila (PCPDF 10-0725) e de zinco em pó (PCPDF 01-1244) (Figura 5), verificou-se que os difratogramas apresentam sinais diferentes, comprovando que o produto formado é o selenolato de zinco e não apenas uma mistura dos reagentes de partida utilizados na síntese.

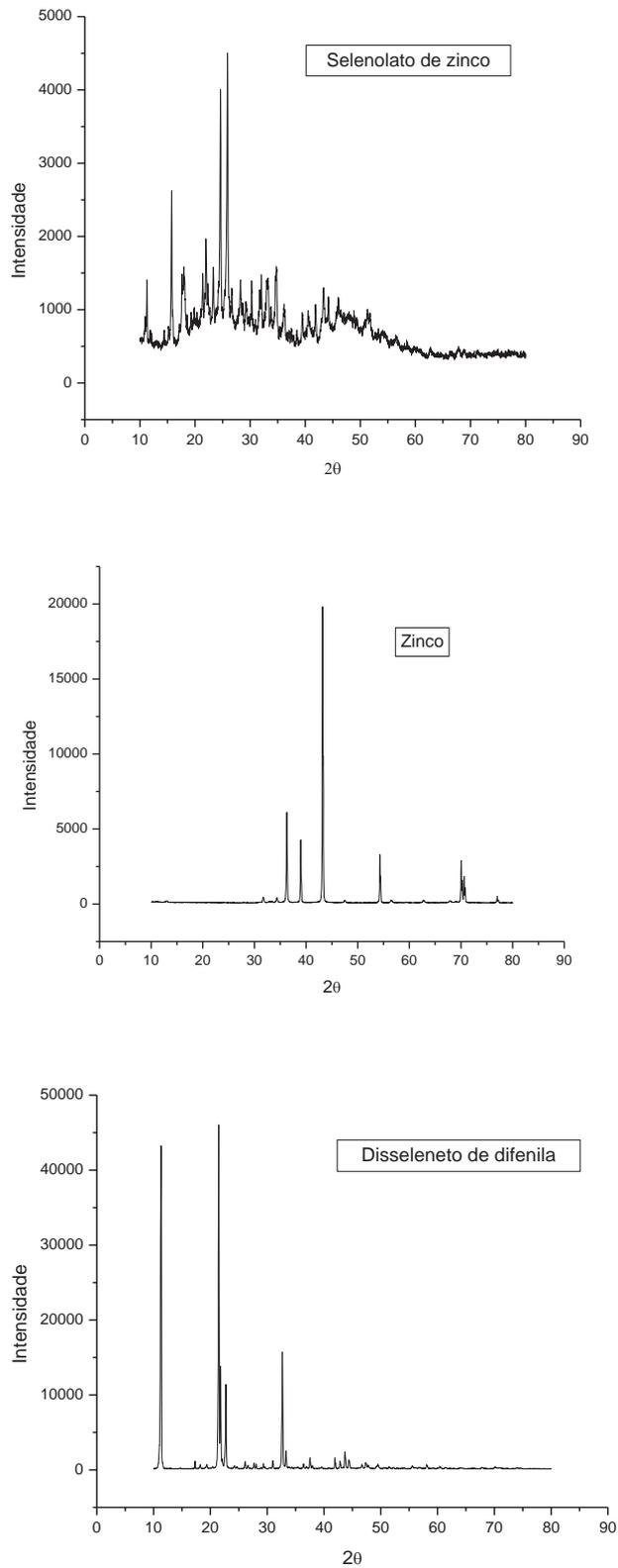


Figura 5: Carta da difração de Raios X de pó do Selenolato de Zinco, Zinco em pó e Disseleneto de difenila.

Comparando-se o espectro de infravermelho do selenolato de zinco com o espectro do disseleneto de difenila, verifica-se o deslocamento das bandas nos estiramentos da faixa de 1000 a 1600 cm^{-1} (figura 6). Este fato ocorre devido à adição oxidativa do zinco a ligação Se-Se.

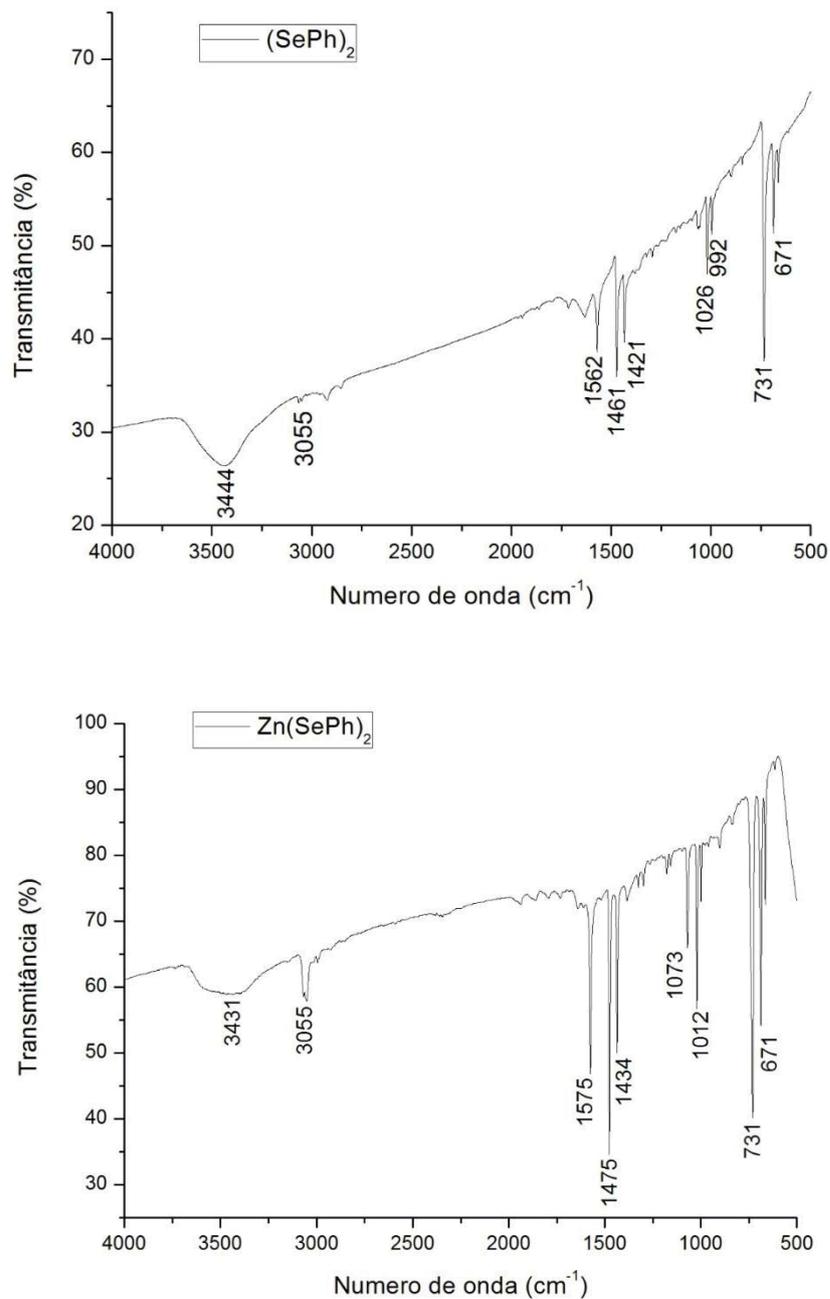


Figura 6. Espectros de Infravermelho do Disseleneto de difenila e Selenolato de Zinco (KBr).

A análise de RMN de ^1H foi comprometida devido à baixa solubilidade do selenolato de zinco e por sofrer eliminação reductiva do disseleneto de difenila quando em solução

Contudo, no espectro de RMN de ^{77}Se do Selenolato de Zinco (figura 7), observa-se o sinal em 449,4 ppm, enquanto o sinal do disseleneto de difenila encontra-se em 481 ppm (WIRTH, 2012, p. 424). Esse deslocamento ocorre devido ao aumento do efeito de blindagem pela ligação Se-Zn, aumentando assim a eletronegatividade do átomo de selênio e diminuindo assim o deslocamento químico do sinal (PAVIA et al., 2010).

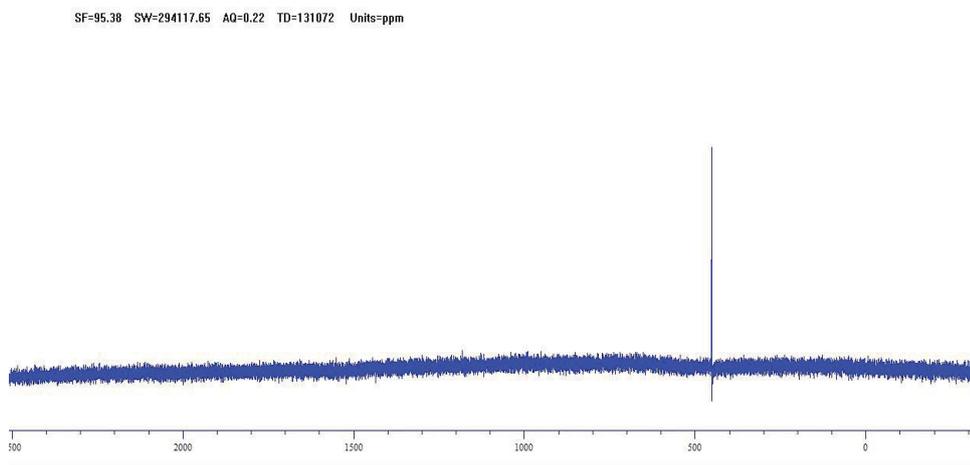


Figura 7. Espectro de RMN de ^{77}Se do Selenolato de Zinco (449,4 ppm).

A análise do espectro de massas (figura 8), apresentam os íons m/z do selenolato de zinco. Verifica-se uma tendência de repetição das espécies na forma $[\text{Zn}_n(\text{SePh})_{2n+1}]^-$. A confirmação estrutural dos íons foi realizado utilizando-se a técnica de espectrometria de massas tandem (MS/MS).

Os espectros de massa dos íons m/z 1286,50 (figura 9) e m/z 535,83 (figura 10), mostram a perda da espécie $[\text{Zn}(\text{SePh})_2]$ em seus fragmentos.

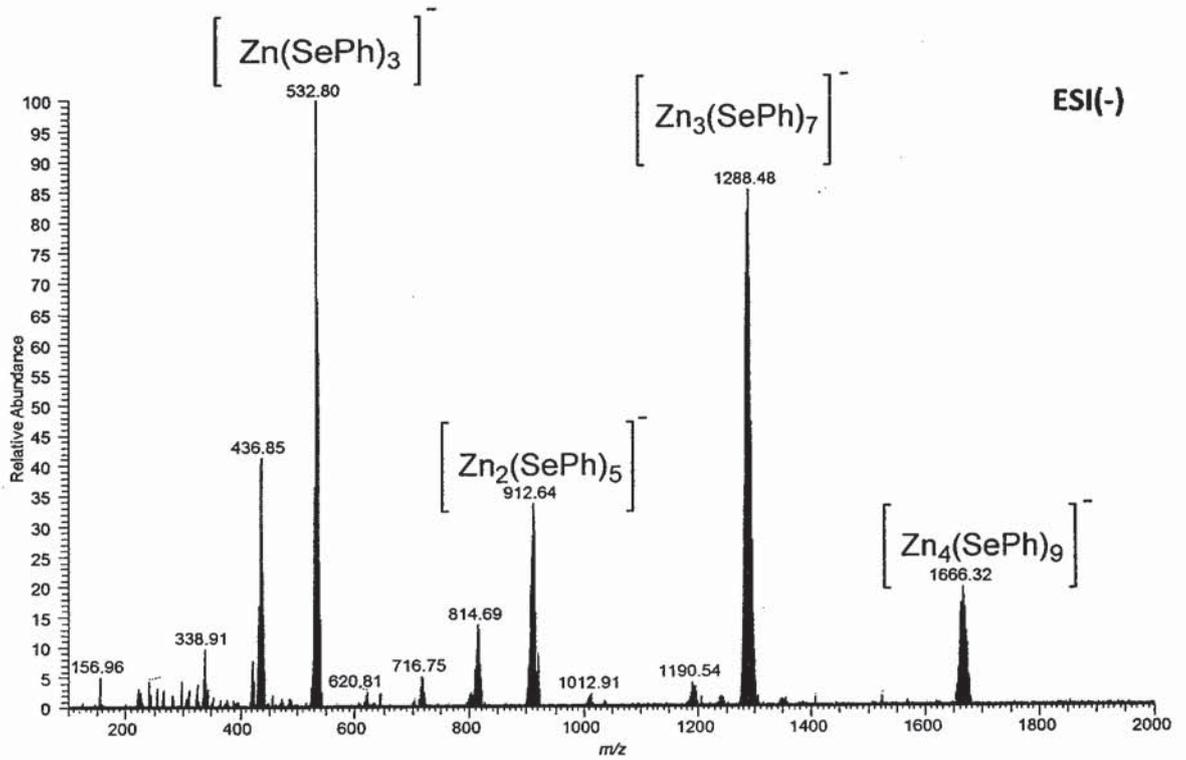


Figura 8. Espectro de ESI(-) FT-ICR-MS do Selenolato de Zinco.

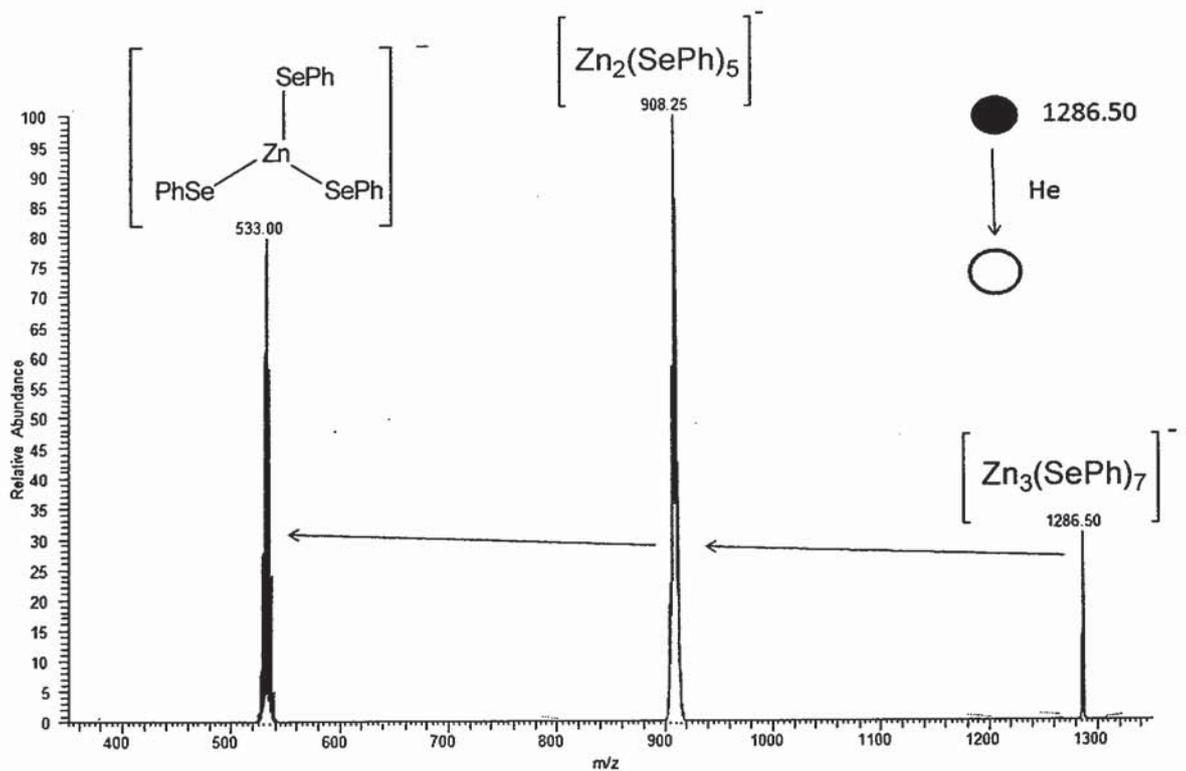


Figura 9. Espectro de ESI (-) MS/MS do íon m/z 1286,50

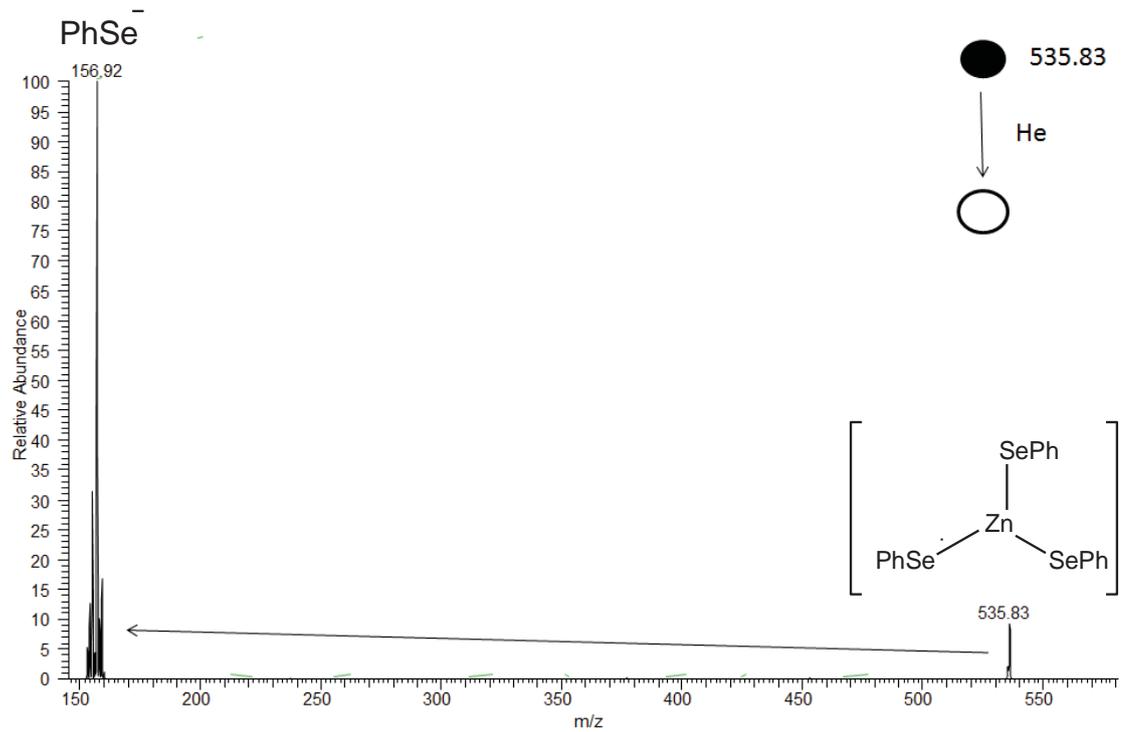


Figura 10. Espectro de ESI (-) MS/MS do íon m/z 535,83

Os resultados obtidos pela espectrometria de massas, implica em um polímero de coordenação cuja proposta da estrutura é descrita a seguir:

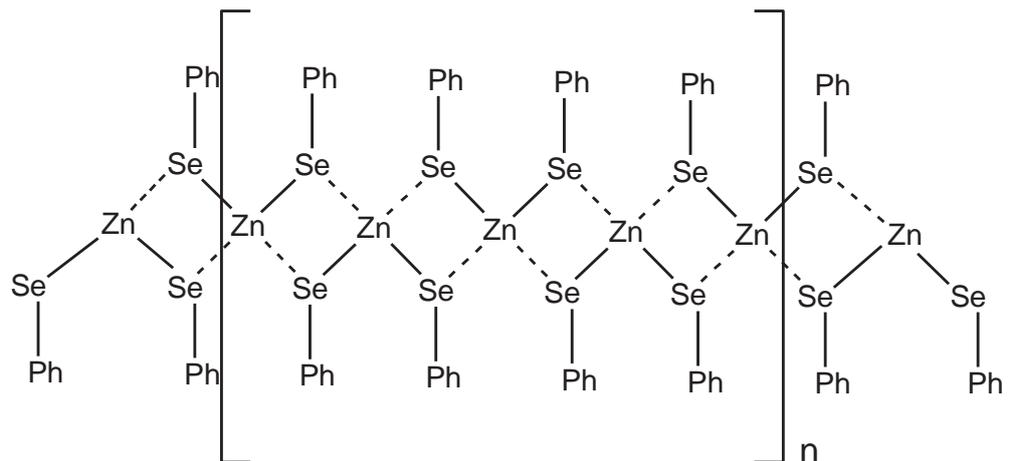


Figura 11. Estrutura polimérica proposta para o selenolato de zinco.

É importante observar que a adição de excesso de zinco à reação pode ser compreendido devido às sucessivas ocorrências de eliminação

reduzindo o disseleneto de difenila, o zinco ao qual estariam ligados é transformado em hidróxido de zinco $[Zn(OH)_2]$, o qual fica impossibilitado de realizar uma adição oxidativa com o disseleneto de difenila na solução. Observa-se também o importante papel do hidróxido de amônio (que possui amônia livre em sua solução), coordenando ao selenolato de zinco deixando a forma polimérica para forma monomérica (figura 12) (JUN; KOO; CHEON, 2000), favorecendo a reatividade do calcogenolato em solução frente ao substrato (alcino). Esta coordenação também enfraquece a ligação zinco calcogênio aumentando a nucleofilicidade do reagente.

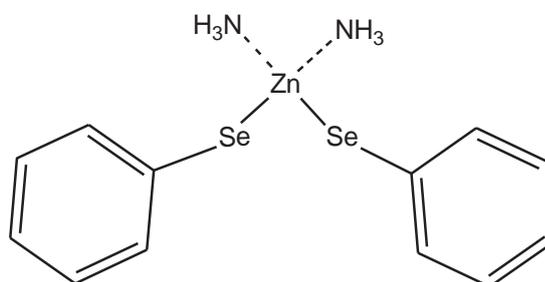
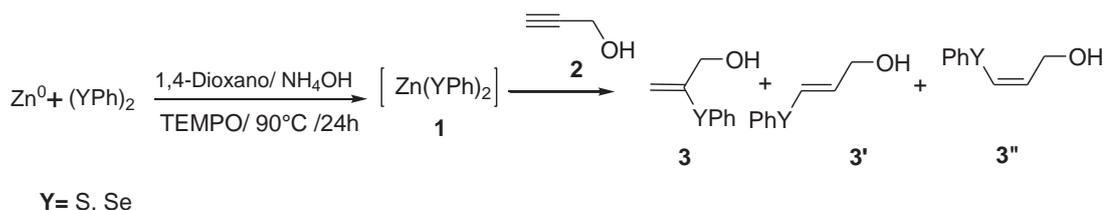


Figura 12. Espécie monomérica do selenolato de zinco coordenado à amônia.

Tendo em vista os resultados obtidos em meio aquoso, quando adiciona-se o inibidor radicalar TEMPO em quantidades equimolares ao álcool propargílico (tabela 1, entrada 11), observa-se a não formação dos produtos, recuperando-se totalmente os reagentes de partida. Este resultado sugere que a hidrocalcogenação mediada em água possui mecanismo radicalar (BIEBER et al., 2001).

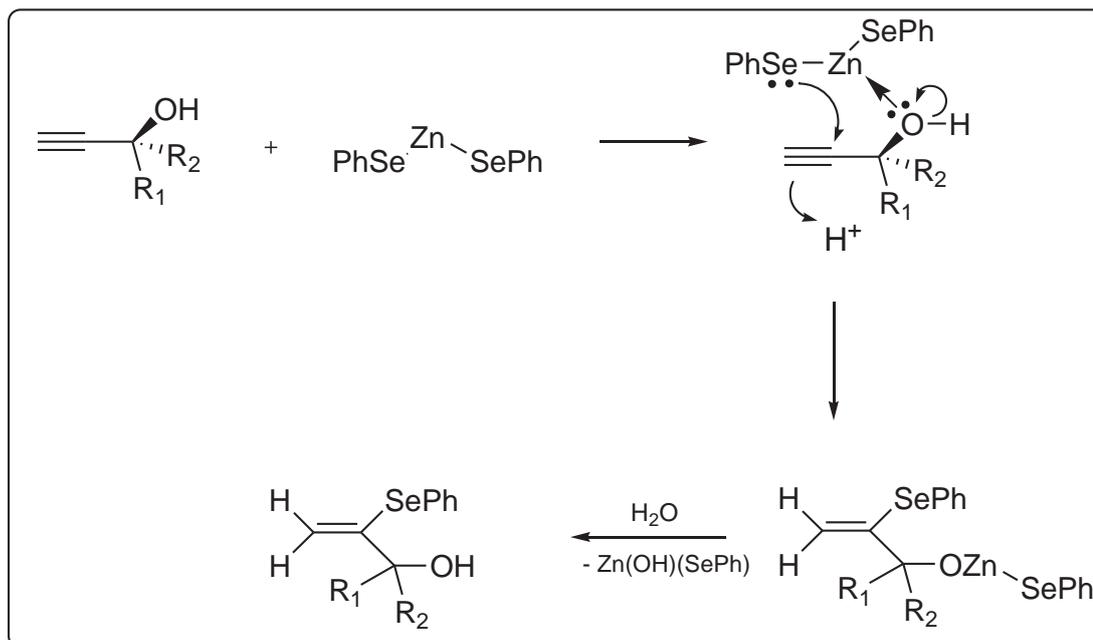
Todavia, estudos anteriores em nosso grupo de pesquisa mostram que na reação de hidrocalcogenação mediada em solvente orgânico, há uma competição entre mecanismo radicalar e iônico (NUNES; DE OLIVEIRA; BARROS, 2014; NUNES, 2012). Neste trabalho, quando adicionado o inibidor radicalar TEMPO em quantidades equimolares ao álcool propargílico (Tabela 5), diminui-se os produtos *anti*-Markovnikov e aumenta-se o produto Markovnikov, mostrando que a reação radicalar, favorece a formação dos produtos *anti*-Markovnikov enquanto na reação iônica prepondera a formação do produto Markovnikov (*gem*).


Esquema 20
Tabela 6. Reações de hidrocalcogenação utilizando o inibidor radicalar TEMPO.

Entrada	(YPh) ₂	TEMPO	3 : 3' : 3''	Rend.
1	(SePh) ₂	-	78 : 2 : 20	72% ^a 3m
2	(SePh) ₂	eq.	83 : 0 : 17	96% 3x
3	(SPh) ₂	-	88 : 8 : 4	80% ^a 3n
5	(SPh) ₂	eq.	90 : 1 : 9	87% 3y

^aRendimento calculado pela quantidade do álcool.

A hidrosselenação dos derivados de álcoois propargílicos sugere um mecanismo de adição com orientação do tipo Markovnikov, *via* rota iônica, gerando o produto principal (*gem*). Desta forma, foi proposto um mecanismo (Esquema 21), evidenciando o ataque do selenolato à ligação tripla do carbono menos hidrogenado.



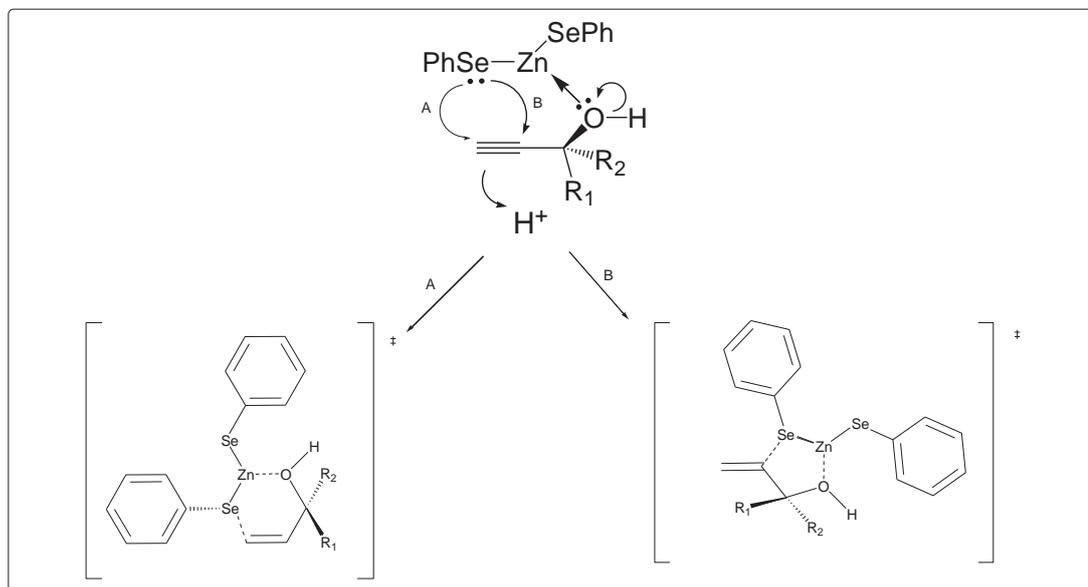
Esquema 21. Proposta mecanística da reação de hidrosselenação.

Vale ressaltar que o mecanismo apresentado não está fundamentado em estudos mecanísticos experimentais, mas está baseado em estudos da literatura e em observações experimentais.

Os pares de elétrons do grupo OH se coordenam ao zinco do Selenolato de Zinco, formando uma ligação O-Zn. Esse fato faz com que se enfraqueça a ligação do zinco com o grupo selenolato (PhSe^-) (Esquema 21). Sendo o grupo selenolato nucleofílico, assim ataca a tripla ligação que simultaneamente captura um próton do meio reacional.

Os intermediários formados na reação de hidrocalcogenação elucidam a regioseletividade dos produtos formados (esquema 22). Para a formação do produto *gem* (Markovnikov), a reação de adição passa por um anel intermediário de cinco membros. Para a formação do produto *Z* (*anti*-Markovnikov), a reação passa por um anel intermediário de seis membros. O intermediário com anel de cinco membros possui uma maior estabilidade quando comparado ao intermediário com anel de seis membros, pois o segundo intermediário possui uma dupla endocíclica, aumentando a torção do

anel e assim, diminuindo sua estabilidade, favorecendo a formação do produto Markovnikov.



Esquema 22. Intermediários formados na reação de hidrocalcogenação

4. CONCLUSÃO

As metodologias desenvolvidas no presente trabalho (sistemas homogêneo e heterogêneo) apresentaram-se eficazes na hidrosselenação e hidrotiolação de alcinos terminais de maneira régio e estereosseletiva, obtendo-se o produto majoritário *gem* provindo da adição com orientação do tipo Markovnikov em ambos os casos (com exceção do substrato fenilacetileno e de grupos volumosos na posição alílica dos derivados de álcoois propargílicos). As reações são conduzidas de maneira fácil e em condições reacionais brandas.

Observa-se grande decréscimo no tempo de reação no sistema heterogêneo em relação ao sistema homogêneo, de 24 horas para 1 hora. A metodologia se mostrou pouco eficaz frente a alquinos alifáticos e também às reações envolvendo o telurolato de zinco, não reagindo em sistema heterogêneo e fornecendo produtos com baixo rendimento em sistema homogêneo. Apesar do sistema heterogêneo ser mais atraente, por seu tempo reacional e utilizar água como solvente, o sistema homogêneo tornou-se mais eficiente devido aos rendimentos mais elevados e uma estereosseletividade maior.

Comprovamos a formação do reagente selenolato de zinco por meio das caracterizações que pode ser utilizado *in situ* ou preparado previamente, podendo ser estocado em laboratório, e seu caráter nucleofílico que poderá ser estudado e aplicado a outras reações de adição, como abertura de epóxidos, dentre outros.

Em relação aos compostos obtidos, podemos considerá-los intermediários sintéticos importantes, porque sofrem facilmente reações de transmetalção e de acoplamento cruzado de modo estereoconservativo, permitindo introduzir uma grande variedade de outros grupos funcionais na posição do organocalcogêneo (ZENI et al., 2006). Portanto, tais compostos podem ser de grande utilidade na elaboração de estruturas mais complexas em diversas reações.

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1. ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi utilizado o aparelho Thermo scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyzer.

5.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance III 500 MHz localizado no laboratório de ressonância magnética nuclear (labRMN) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao padrão interno do TMS (0,0 ppm) no espectro de hidrogênio (^1H) e em relação ao pico central do CDCl_3 (77,0 ppm), no espectro de carbono (^{13}C).

5.1.3. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Análise realizada no Laboratório de Espectrometria de Massas (CENPES) localizado na Petrobrás-Rio de Janeiro. Para determinação dos espectros de massa, foi utilizado o aparelho LTQ FT Ultra ESI(-) Thermo Scientific.

5.1.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram realizados na região de 4000 à 400 cm^{-1} utilizando-se cela de NaCl. Utilizou-se um aparelho Perkin Elmer Precesily Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer situado na Central Analítica IQ – UFG.

5.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.2.1. PREPARAÇÃO DO DISSELENETO DE DIFENILA

Em um balão de duas bocas de 250 mL sob atmosfera de argônio munido de agitação magnética, equipado com condensador de refluxo e funil de adição, contendo magnésio elementar (2,55 g; 105 mmol), alguns cristais de iodo e de THF anidro (10 mL), foi adicionado lentamente solução de bromobenzeno (18 g; 115 mmol em 100 mL de THF anidro). Após o consumo total do magnésio (cerca de duas horas), foi adicionado em pequenas porções em intervalos regulares, selênio elementar em pó (7,9 g; 100 mmol). O sistema ficou sob agitação por mais duas horas. Posteriormente, a mistura reacional foi neutralizada com cloreto de amônio em banho de gelo e foi oxidada ao ar sob agitação por uma noite. Extraíu-se com acetato de etila (3 x 100 mL) e lavou-se com solução saturada de cloreto de amônio. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporado o solvente sob pressão reduzida. O resíduo foi recristalizado em hexano e os cristais amarelos foram secos sob alto-vácuo.

Rendimento: 68%;

Ponto de fusão: 61°C; (lit: 61-62°C) (PETRAGNANI; CAMPOS, 1965)

5.2.2. PREPARAÇÃO DO DISSULFETO DE DIFENILA

Em um balão de fundo redondo de 500 mL munido de agitação magnética, foi adicionado tiofenol (50 mmol; 5,51g), carbonato de potássio (100 mmol; 13,8g) em 250 mL de água destilada. O sistema ficou sob agitação por 20 minutos a temperatura ambiente. A reação foi resfriada a 0°C e, em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio (15 mL) lentamente gota a gota. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 4 horas. Extraíu-se com acetato de etila (3 x 150 mL) e solução saturada de cloreto de amônio. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi recristalizado em hexano e os cristais brancos foram secos sob alto-vácuo.

Rendimento: 98%;

Ponto de fusão: 62°C; (lit.: 61-62°C) (PINNICK et al., 1980)

5.2.3. PREPARAÇÃO DO DITELURETO DE DIFENILA

Em um balão de duas bocas de 250 mL sob atmosfera de argônio munido de agitação magnética, acoplado a um condensador de refluxo e a um funil de adição, contendo magnésio elementar em raspas (105 mmol; 2,55 g), alguns cristais de iodo e de THF anidro (10 mL), foi adicionado lentamente uma solução de bromobenzeno (115 mmol; 12,07 mL em 100 mL de THF anidro). Após este processo, adicionou-se telúrio elementar em grânulos (100 mmol; 12,7g) em pequenas porções e em intervalos regulares. O sistema foi deixado sob agitação por 6 horas e foi aberto para oxidação ao ar por uma noite (observa-se a solução de cor vermelho escura). A solução foi resfriada e adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio até sua neutralização. Extraíu-se com acetato de etila (3 x 100 mL) e cloreto de amônio saturado. A fase orgânica foi lavada com água destilada e seca com sulfato de sódio anidro. A solução foi evaporada sob pressão reduzida e o resíduo recristalizado em hexano. Os cristais vermelhos foram secos sob alto-vácuo.

Rendimento: 54%;

Ponto de fusão: 67°C; (lit: 66-67°C) (RAINVILLE; ZINGARO, 1980)

5.2.4. PREPARAÇÃO DO SELENOLATO DE ZINCO

Em um tubo Schlenck, sob atmosfera de argônio e munido de agitação magnética, adicionou-se THF (3 mL), disseleneto de difenila (0,5 mmol), zinco em pó (0,5 mmol) e NH₄OH (3 mmol). A mistura é aquecida a 60°C por duas horas (observa-se o consumo total do zinco na reação). Após o término da reação, decanta-se o sólido e retira o solvente com o auxílio de uma seringa. O sólido amarelo pálido é lavado em hexano (3 x 5 mL), para remoção do dissulfeto de difenila em excesso e depois, filtrado e seco sob vácuo.

Rendimento 60%

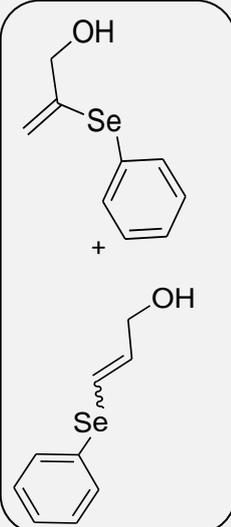
5.3. PROCEDIMENTO GERAL PARA REAÇÕES DE HIDROSSELENAÇÃO E HIDROTIOLAÇÃO DE ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS, AMINA PROPARGÍLICA E FENIL ACETILENO EM MEIO AQUOSO

Em um tubo Schlenck, sob atmosfera de argônio e munido de agitação magnética, adicionou-se zinco em pó (1 mmol) sonicado por 30 minutos, dicalcogeneto (0,5 mmol), NH_4OH (0,2 mL), substrato (0,5 mmol) e H_2O (2 mL). O sistema foi monitorado por cromatografia em camada delgada e deixado em agitação magnética sob 90°C por 1 hora. Em seguida, extraiu-se com diclorometano (3 x 10 mL) e solução saturada de NH_4Cl (10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto obtido foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando como fase estacionária sílica gel flash e fase móvel, mistura de hexano e acetato de etila (70 : 30).

Tabela 7. Dados espectroscópicos de infravermelho dos produtos **3a-3k**

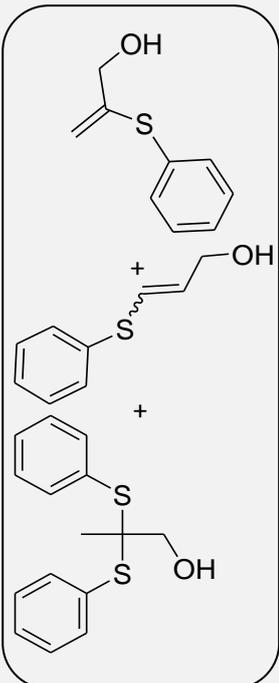
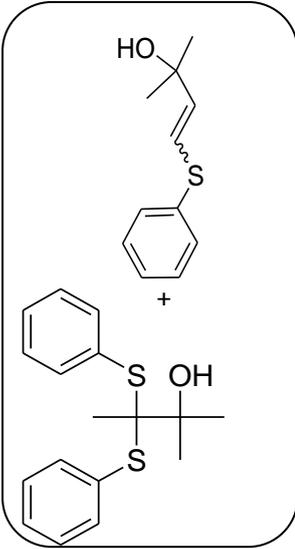
Produto	IV ν (cm^{-1})
3a	3356, 3063, 2920, 2854, 1566, 1481, 1430, 1026, 733, 681
3b	3408, 3063, 2913, 1723, 1579, 1469, 1436, 1019, 752, 688
3c	3402, 3057, 2926, 1723, 1573, 1475, 1430, 1072, 1019, 746, 681
3d	3421, 3076, 2920, 1723, 1579, 1481, 1423, 1065, 1019, 740, 681
3f	3421, 3063, 2913, 2842, 1716, 1573, 1481, 1436, 1261, 1052, 1019, 805, 733, 688
3g	3439, 3055, 2923, 2844, 1715, 1570, 1484, 1438, 1266, 1068, 1015, 732, 685
3h	3333, 3050, 2923, 2838, 1643, 1570, 1478, 1432, 1300, 1061, 1022, 744, 685
3i	3412, 3055, 1669, 1576, 1478, 1432, 1273, 1022, 732, 692
3j	3432, 2964, 2923, 2844, 1576, 1464, 1008, 744, 685
3k	3382, 3063, 2926, 2842, 1716, 1573, 1481, 1436, 1085, 1019, 740, 694

Tabela 8. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3a** e **3b**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
3a 	<i>gem</i> + E + Z 7,53-7,51 (m, 2H); 7,28-7,26 (m, 3,3 H); 7,59-7,57 (m, 0,1 H); 7,38 (tt, $J=7,39$, $J=1,35$, 0,2 H); 7,65-7,64 (m, 0,4 H); 7,48-7,46 (m, 0,6 H); 7,31-7,29 (m, 0,4H);	<i>gem</i> + E + Z 141,79; 138,16; 134,25; 133,12; 132,60; 132,34; 131,79; 131,06; 129,62; 129,58; 129,55; 129,53; 129,23; 128,43; 128,13; 127,55; 123,66; 118,74;
	3a (<i>gem</i>) 5,85 (t, $J=1,53$; 1 H); 5,42 (t, $J=1,08$; 1 H); 4,16 (sl, 2 H); 1,88 (sl, 0,9 H);	69,58; 66,76; 64,38; 61,90; 55,97; 29,95; 26,21;
	3a' (E) 6,70 (dt, $J=15,33$, $J=1,53$, 0,1 H); 6,07 (dt, $J=15,33$, $J=5,59$, 0,1 H); 4,15 (m, 0,2 H); 1,50 (s, 0,1 H);	
	3a'' (Z) 6,62 (dt, $J=9,19$, $J=1,08$, 0,3 H); 6,21 (dt, $J=9,19$, $J=6,04$, 0,3 H); 4,28 (dd, $J=6,04$, $J=1,08$, 0,6 H); 1,63 (sl, 0,3 H).	
	<i>gem</i> + E + Z + Tioacetal 6,97 (m, 1,4 H); 6,94 (m, 1,5 H); 6,92-6,91 (m, 2 H); 6,88 (m, 0,8 H); 6,87 (m, 0,7 H); 7,07-7,05 (m, 0,6H); 7,16-7,14 (m, 5,9 H); 6,95-6,92 (m, 5,9 H); 7,01-6,98 (m, 2,3H);	
	3b (<i>gem</i>) 5,43 (t, $J=1,17$, 1H); 5,14 (t, $J=0,72$, 1H); 4,23 (sl, 2 H); 1,79 (s, 1H)	
	3b' (E) 6,18 (dt, $J=12,71$, $J=1,72$, 0,3 H); 5,76 (m, 0,4 H); 4,26 (dd, $J=1,72$, $J=4,87$, 0,5 H); 2,80 (sl, 0,3 H);	
	3b'' (Z) 6,08 (dt, $J=8,02$, $J=0,82$, 0,1 H); 5,76 (m, 0,4 H); 4,41 (dd, $J=1,08$, $J=5,32$, 0,2 H); 2,48 (sl, 0,1 H);	
	Tioacetal 3,72 (ml, 2,8 H); 3,02 (sl 1,4 H);	

1,85 (sl, 4,2 H)

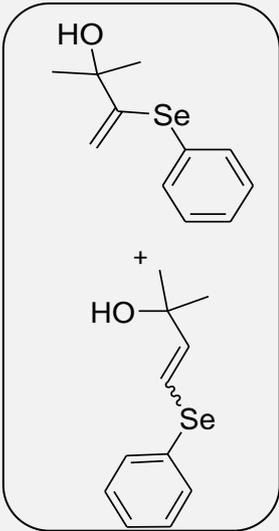
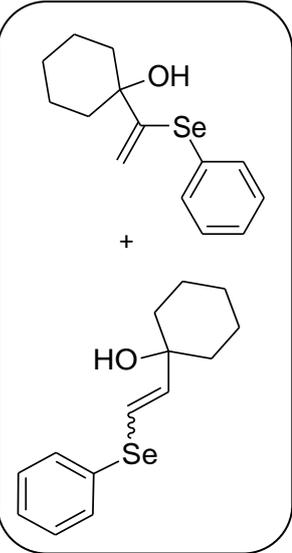
Tabela 9. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3c** e **3d**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
3c 	gem + E + Z + Tioacetal	
	7,35 (m, 1,9 H); 7,34-7,33 (m, 2 H); 7,26-7,25 (m, 2,1 H); 7,24-7,23 (m, 1,2 H); 7,23-7,22 (m, 2,1 H); 7,21-7,20 (m, 1,9 H); 7,20-7,19 (m, 0,9 H); 7,30 (m, 0,7 H); 7,17 (m, 0,9 H); 7,31 (m, 0,3 H); 7,16 (m, 0,2 H);	
	3c (gem)	
	5,48 (t, $J=1,44$; 2,4 H); 5,15 (t, $J=0,90$; 2,4 H); 4,07 (m, 4,8 H); 1,18 (sl, 2,5 H); 7,53-7,51 (m, 1,7 H); 7,43-7,40 (m, 1,3 H); 7,29-7,27 (m, 1,5 H);	
	3c' (E)	
	6,37 (dt, $J=15,6$; $J=1,44$ 0,3 H); 5,86 (dt, $J=15,6$; $J=9,55$; 0,4 H); 4,33 (d, $J=5,14$; 0,7 H); 1,77 (sl, 0,3 H);	
3d 	3c'' (Z)	
	6,27 (dt, $J=9,55$; $J=1,44$; 0,1 H); 5,86 (dt, $J=15,6$; $J=9,55$; 0,4 H); 4,10 (m, 0,2 H); 1,39 (s, 0,1 H);	
	Tioacetal	
	3,46 (m, 0,8 H); 2,07 (sl, 0,5 H); 1,25 (s, 1,2 H);	
	E + Z + Tioacetal	
	7,41-7,40 (m, 2,4 H); 7,39-7,38 (m, 3,5 H); 7,24-7,23 (m, 1,4 H); 7,17-7,15 (m, 3,2 H); 7,15-7,14 (m, 1,8 H); 7,28-7,26 (m, 2,4 H); 7,26-7,25 (m, 2,8 H); 7,22-7,21 (m, 1,7 H); 7,21-7,20 (m, 3,3 H); 7,19-7,18 (m, 2,5 H);	
3d' (E)		
5,94 (d, $J=15,37$; 1,5 H); 5,70 (d, $J=15,37$ 1,5 H); 1,44 (s, 9 H);		
3d'' (Z)		
5,15 (d, $J=10,24$; 1 H); 5,02 (d, $J=10,24$; 1 H); 1,15 (s, 6 H)		
E + Z + tioacetal		
141,86; 139,16; 139,08; 137,16; 137,13; 135,70; 134,89; 133,93; 133,80; 130,78; 130,68; 130,48; 130,42; 130,27; 130,13; 130,6; 129,35; 127,98; 124,71; 122,20; 77,58; 55,94; 52,01; 31,25; 29,34; 27,82; 26,96; 25,65; 19,49		

Tioacetal

1,33 (s, 7,5 H); 1,18 (3,7 H)

Tabela 10. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3e-3f**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
3e 	gem + E + Z	
	7,54 (m, 1,3 H); 7,53 (m, 1,5 H); 7,52 (m, 1,4 H); 7,51 (m, 1,3 H); 7,24 (m, 0,8 H); 7,23 (m, 0,8 H); 7,22 (m, 0,7 H); 7,21 (m, 1,1 H); 7,20 (m, 0,6 H); 7,51-7,50 (m, 1 H); 7,48-7,46 (m, 0,8 H); 7,41 (m, 0,6 H); 7,40-7,39 (m, 0,9 H);	
	3e (gem)	
	5,64 (d, $J=1,17$; 1 H); 4,86 (d, $J=1,17$; 1 H); 1,43 (s, 6,2 H);	
	3e' (E)	
6,58 (d, $J=15,47$; 0,8 H); 6,06 (d, $J=15,47$; 0,8 H); 1,26 (s, 5 H);		
3e'' (Z)		
6,36 (d, $J=10,03$; 0,6 H); 5,94 (d, $J=10,03$; 0,6 H); 1,34 (s, 3,8 H);		
3f 	gem + E + Z	
	7,51-7,49 (m, 2,2 H); 7,20-7,19 (m, 2,7 H); 7,54-7,52 (m, 1,2 H); 7,41-7,39 (1,4 H); 7,48-7,46 (2,1 H); 7,23-7,21 (3,3 H);	
	3f (gem)	
	5,67 (d, $J=1,18$; 1,1 H); 4,91 (d, $J=1,18$; 1 H); 2,10-2,03 (m, 2,2 H); 1,66-1,65 (m, 2,1 H); 1,64-1,63 (m, 2,1 H); 1,60 (m, 2,1 H); 1,59-1,58 (m, 2,1 H);	gem + E + Z
	3f' (E)	
6,50 (d, $J=15,51$; 0,5 H); 1,77-1,74 (m, 0,9 H); 1,74-1,72 (m, 1,1 H); 1,69-1,67 (m, 1 H); 1,52-1,51 (m, 1 H); 1,51-1,50 (m, 1 H);	154,23; 140,86; 135,87; 135,27; 182,83; 132,05; 131,79; 131,36; 131,19; 130,57; 130,22; 129,60; 129,45; 129,39; 128,13; 127,99; 127,47; 127,16; 114,56; 113,96; 75,43; 37,74; 37,45; 34,11; 29,98; 26,13; 25,80; 28,65; 22,66; 22,59; 22,28; 21,37	
3f'' (Z)		
6,42 (d, $J=9,94$; 1,2 H); 5,96 (d, $J=9,94$; 1 H); 1,62-1,61 (m, 2,3 H); 1,57-1,56 (m, 2 H); 1,54-1,53 (m, 1,9 H); 1,46-1,44 (m, 2,2 H); 1,43-1,39 (m,		

2,1 H)

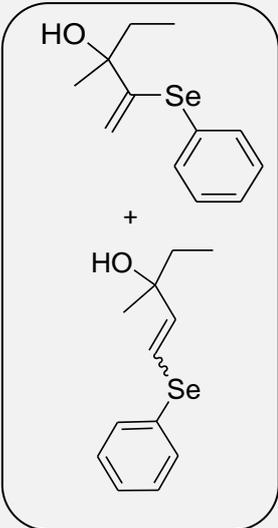
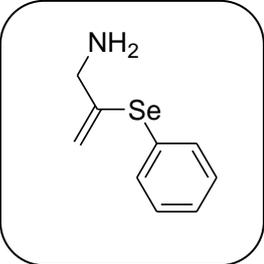
Tabela 11. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos 3g-3h			
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)	
3g 	gem + E + Z 7,25-7,24 (m, 1,3 H); 7,23 (m, 0,8 H); 7,20 (m, 1 H); 7,19-7,18 (m, 1 H); 7,18-7,17 (m, 1,5 H); 7,52 (m, 0,8 H); 7,51 (m, 0,6 H); 7,50 (0,6 H); 7,41-7,40 (0,6 H); 7,40-7,39 (m, 0,7 H); 7,44-7,43 (m, 0,2 H); 7,43-7,42 (m, 0,3 H);	gem + E + Z 152,30; 142,21; 135,72; 132,88; 131,97; 131,75; 129,58; 129,40; 128,33; 128,06; 127,94; 127,11; 114,18; 34,56; 29,92; 27,65; 20,32; 14,06; 12,13; 8,51	
	3g (gem) 5,58 (d, $J=1,09$; 1 H); 4,86 (d, $J= 1,18$; 1 H); 1,66 (d, $J= 7,4$; 2 H); 1,37 (s, 3 H); 0,83 (t, $J=7,4$; 3 H)		
	3g' (E) 6,54 (dd, $J= 8,57$; $J= 15,42$; 0,7 H); 6,41 (dt, $J= 15,42$; $J= 0,54$; 0,6 H); 1,69-1,68 (m, 1,8 H); 1,63 (q, $J=1,36$; 1 H); 1,18 (s, 1,6 H);		
	3g'' (Z) 6,54 (dd, $J= 8,57$; $J= 15,42$; 0,7 H); 5,86 (d, $J= 10,03$; 0,1 H); 1,47 (d, $J= 7,1$; 0,2 H); 1,28 (s, 0,3 H); 0,89 (t, $J= 7,1$; 0,3 H)		
	3h 	7,46 (m, 2,1 H); 7,22 (m, 3,2 H); 5,66 (t, $J= 1,36$; 1 H); 5,26 (m, 1 H); 3,34 (sl, 2 H); 2,99 (sl, 2,1 H)	143,83; 134,14; 129,29; 128,28; 127,82; 117,48; 48,19;

Tabela 12. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3i** e **3j**

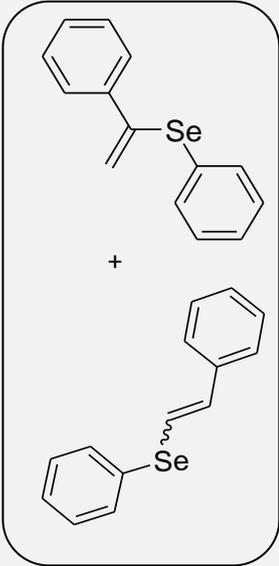
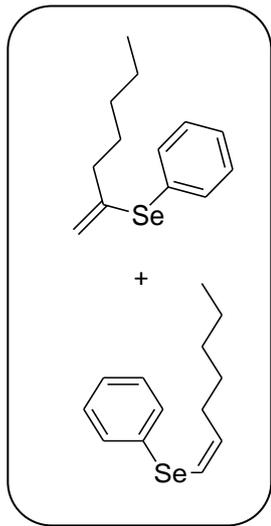
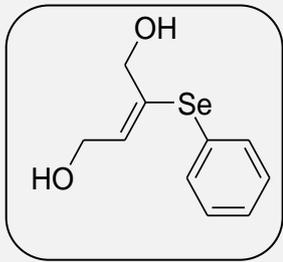
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
3i 	gem + E + Z	
	7,53-7,50 (m, 1,2 H); 7,47-7,44 (m, 1,2 H); 7,43-7,40 (m, 0,8 H); 7,38-7,36 (m, 1,2 H); 8,13-8,03 (m, 0,2 H); 7,96-7,89 (m, 0,1 H); 7,87-7,85 (m, 0,2 H); 7,21-7,19 (0,5 H); 7,61-7,59 (m, 1,5 H); 7,59-7,58 (m, 2 H); 7,57-7,56 (m, 1,5 H); 7,40-7,39 (m, 2,3 H); 7,31-7,30 (m, 1,2 H); 7,30-7,29 (1,4 H); 7,29-7,27 (m, 1 H);	
	3i (gem)	
	5,89 (s, 0,4 H); 5,37 (s, 0,4 H);	
	3i' (E)	
7,17 (d, $J= 15,78$; 0,1 H); 6,87 (d, $J= 15,69$; 0,1 H);		
3i'' (Z)		
6,97 (d, $J= 10,40$; 1 H); 6,78 (d, $J= 10,31$; 1 H);		
3j 	gem + Z	
	7,49-7,46 (m, 8 H); 7,24-7,21 (m, 12 H); 7,55-7,52 (m, 1,9 H); 7,42-7,39 (m, 2,1 H); 7,20 (m, 1,1 H);	
	3j (gem)	
	5,41 (t, $J= 1,36$; 4 H); 5,03 (t, $J= 0,54$; 4 H); 2,20 (dt, $J= 7,66$; $J= 0,54$; 8 H); 1,49 (sl, 8 H); 1,46 (m, 8 H); 1,22-1,20 (m, 8 H); 0,80 (t, $J= 7,2$; 12 H);	
	3j'' (Z)	
	6,36 (dt, $J= 8,35$; $J= 1,36$; 1 H); 5,98 (dt, $J= 7,11$; $J= 8,85$; 1 H); 2,11 (dq, $J= 7,21$; $J= 1,36$; 2 H); 1,38-1,35 (m, 2H); 1,26-1,25 (m, 2 H); 1,23(m, 2 H); 0,81 (t, $J= 5,3$; 3 H);	
	gem + Z	
	143,76; 135,64; 134,86; 131,85; 129,32; 127,86; 126,90; 116,28; 38,48; 31,54; 31,18; 29,85; 29,51; 28,72; 28,54; 22,56; 14,26; 14,18; 14,14	

Tabela 13. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H do composto **3k**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
3k 	7,54 (m, 0,5 H); 7,37 (m, 2 H); 7,24 (m, 0,4 H); 7,18 (m, 2,1 H); 6,35 (t, $J=6,13$; 1 H); 4,36 (d, $J=6,13$; 2 H); 4,05 (s, 2 H); 2,52 (sl, 1 H); 1,94 (sl, 1,2 H)

5.4. PROCEDIMENTO GERAL PARA REAÇÕES DE HIDROSELENAÇÃO, HIDROTIOLAÇÃO E HIDROTELURAÇÃO DE ÁLCOOIS PROPARGÍLICOS EM 1,4 DIOXANO

Em um tubo Schlenck, sob atmosfera de argônio e munido de agitação magnética, adicionou-se zinco em pó (1 mmol) sonicado por 30 minutos, calcogeneto (0,5 mmol), NH_4OH (0,2 mL), substrato (1 mmol) e 1,4 dioxano (2 mL). O sistema foi monitorado por cromatografia em camada delgada e deixado sob 90°C por 24 horas. Em seguida, extraiu-se com diclorometano (3 x 10 mL) e solução saturada de NH_4Cl (10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto obtido foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando como fase estacionária sílica gel flash e fase móvel, mistura de hexano e acetato de etila (70 : 30).

Tabela 14. Dados Espectroscópicos de infravermelho dos produtos **3l-3t**

Produtos.	IV ν (cm ⁻¹)
3l	3340, 3055, 2923, 2858, 1623, 1570, 1478, 1438, 1300, 1226, 1147, 1015, 910, 725, 679
3m	3340, 3069, 2917, 2844, 1603, 1576, 1478, 1432, 1300, 1154, 1114, 1022, 910, 744, 685
3n	3426, 3050, 2911, 1953, 1715, 1590, 1484, 1438, 1088, 1029, 744, 672
3o	3373, 3055, 2917, 2844, 1729, 1576, 1478, 1438, 1260, 1088, 1008, 817, 744, 685
3p	3347, 3055, 2923, 1708, 1583, 1484, 1438, 1372, 1154, 1022, 738, 685
3r	3432, 3055, 2923, 1708, 1583, 1484, 1438, 1372, 1154, 1022, 738, 685
3s	3412, 2923, 2851, 1722, 1451, 1279, 1101, 732, 685
3t	3419, 2923, 2844, 1722, 1458, 1266, 1108, 950, 738

Tabela 15. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3l-3m**

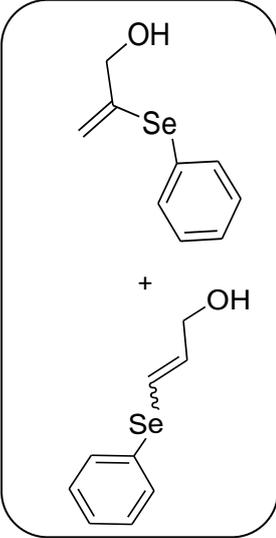
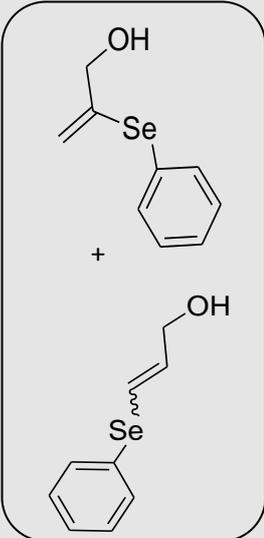
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
gem + E + Z		
	7,60-7,58 (m, 1,4 H); 7,54-7,51 (m, 10,8 H); 7,29-7,26 (m, 17 H); 7,66-7,64 (m, 1 H); 7,40-7,36 (m, 1 H); 7,50-7,46 (m, 3 H); 7,32-7,30 (m, 2 H);	
3l		
	3l (gem) 5,85 (t, $J= 1,55$; 5,8 H); 5,42 (t, $J= 1,09$; 5,8 H); 4,16 (t, $J= 1,18$; 11,7 H); 1,97 (sl, 5,8 H);	gem + E + Z 141,68; 138,06; 134,59; 134,14; 133; 132,51;
	3l' (E) 6,70 (dt, $J= 1,46$; $J= 15,33$; 0,4 H); 6,07 (dt, $J= 5,65$; $J= 15,33$; 0,4 H); 4,20 (m, 0,8); 1,51 (s, 0,4 H);	129,23; 131,69; 129,51; 129,45; 129,33; 129,13; 128,33; 128,02; 127,88; 127,66; 127,45; 123,52;
	3l'' (Z) 6,61 (dt, $J= 1,27$; $J= 9,21$; 1 H); 6,21 (dt, $J= 6,02$; $J= 9,21$; 1 H); 4,28 (dd, $J= 1,27$; $J= 6,02$; 2 H); 1,24 (sl, 1 H)	121; 118,61. 69,47; 66,64; 64,25; 61,77; 29,84; 26,11
gem + E + Z		
	7,53-7,50 (m, 4 H); 7,28-7,21 (m, 15 H); 7,59-7,56 (m, 0,3 H); 7,21-7,20 (m, 0,2 H); 7,50-7,48 (m, 3 H); 7,46-7,43 (m, 2,5 H);	
3m		
	3m (gem) 5,84 (t, $J= 1,52$; 4 H); 5,37 (t, $J= 1,22$; 4 H); 4,13 (t, $J= 1,22$; 8 H); 3,34 (sl, 4 H)	
	3m' (E) 6,65 (dt, $J= 15,41$; $J= 1,37$; 0,1 H); 6,03 (dt, $J= 5,49$; $J= 15,41$; 0,1 H); 4,09 (dd, $J= 1,37$; $J= 5,49$; 0,2 H); 2,15 (s, 0,1 H);	
	3m'' (Z) 6,56 (dt, $J= 9,30$; $J= 1,37$; 1,1 H); 6,16 (dt, $J= 5,95$; $J= 9,15$; 1,1 H); 4,22 (dd, $J= 1,37$; $J= 5,95$; 2,2 H); 1,25 (s, 1 H)	

Tabela 16. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3n-3o**

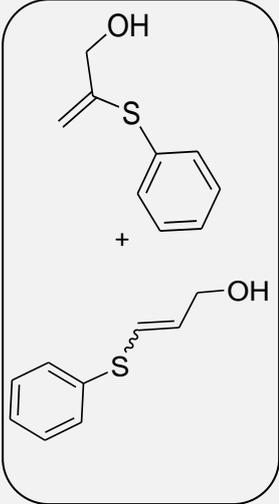
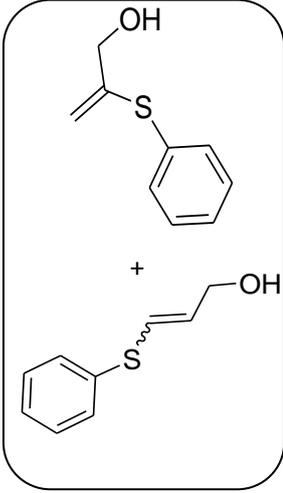
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
3n 	gem + E + Z	
	7,42-7,39 (m, 20,2 H); 7,33-7,29 (m, 30 H); 7,59-7,56 (m, 1,9 H); 7,38-7,35 (m, 3 H); 7,48-7,46 (m, 1,2 H); 7,22-7,20 (m, 0,8 H);	
	3n (gem)	
	5,55 (t, $J= 1,46$; 10 H); 5,22 (t, $J= 0,91$; 10 H); 4,13 (d, $J= 5,84$; 21 H); 2,03 (s, 10 H);	gem + E + Z
	3n' (E)	
6,44 (dt, $J= 1,46$; $J= 15,05$; 1 H); 5,93 (dt, $J= 9,49$; $J= 15,05$; 1,4 H); 4,16 (d, $J= 5,93$; 2 H); 1,73 (sl, 1 H);	144,43; 137,39; 132,73; 132,52; 131,10; 130,42; 130,35; 129,74; 129,59; 129,56; 129,47; 129,37; 129,35; 129,05; 128,02; 127,78; 127,28; 127,03; 125,91; 115,89; 67,93; 67,25; 65,20; 63,46; 59,20; 40,50	
3n'' (Z)		
6,34 (dt, $J= 1,27$; $J= 9,49$; 0,4 H); 5,93 (dt, $J= 9,49$; $J= 15,05$; 1,4 H); 4,39 (d, $J= 4,92$; 0,8 H); 1,2 (sl, 0,4 H)		
3o 	gem + E + Z	
	7,43-7,42 (m, 3,4 H); 7,34-7,31 (m, 5,6 H); 7,38 (m, 0,3 H); 7,26 (m, 0,2 H); 7,35 (m, 1 H); 7,29-7,27 (m, 3 H); 7,24-7,21 (m, 1 H);	
	3o (gem)	
	5,57 (s, 1,8 H); 5,24 (s, 1,8 H); 4,20 (s, 3,6 H); 1,77 (sl, 1,8 H);	
	3o' (E)	
6,45 (d, $J= 14,64$; 0,1 H); 5,96 (dd, $J= 15,10$; $J= 9,30$; 1,1 H); 4,24 (d, $J= 5,79$; 0,2 H); 1,25 (sl, 0,1 H);		
3o'' (Z)		
6,35 (d, $J= 9,30$; 1 H); 5,96 (dd, $J= 15,10$; $J= 9,30$; 1,1 H); 4,40 (d, $J= 5,79$; 2 H); 1,29 (sl, 1 H);		

Tabela 17. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3p-3q**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 10px; margin-right: 10px;"> <p style="text-align: center;">3p</p> </div> <div> <p style="text-align: center;">gem + Z</p> <p>7,26-7,19 (m, 2 H); 7,18-7,16 (m 1,6 H); 7,15-7,14 (m, 1,6 H); 7,70 (dd, $J=1,27$; $J=8,12$; 2,1 H);</p> <p style="text-align: center;">3p (gem)</p> <p>6,19 (t, $J=1,73$; 1 H); 5,51 (t, $J=1,36$; 1 H); 4,16 (m, 2 H); 2,08 (sl, 1 H);</p> <p style="text-align: center;">3p'' (Z)</p> <p>7,64 (dd, $J=1,27$; $J=7,39$; 1,4 H); 6,86 (dt, $J=1,46$; $J=9,76$; 0,7 H); 6,47 (dt, $J=9,76$; $J=4,92$; 0,7 H); 4,17 (d, $J=1,36$; 1,4 H); 1,72 (sl, 0,7 H)</p> </div> </div>	<p style="text-align: center;">gem + Z</p> <p>139,52; 137,86; 136,83; 134,25; 132,34; 130,24; 129,77; 129,63; 128,52; 128,03; 124,27; 118,71; 115,85; 112,33; 108,05; 70,81; 69,96; 66,74; 64,69; 29,96; 22,95; 14,40</p>	
		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 10px; margin-right: 10px;"> <p style="text-align: center;">3q</p> </div> <div> <p style="text-align: center;">gem + E + Z</p> <p>7,57 (m, 1,8 H); 7,29-7,26 (m, 2,7 H); 7,47 (m, 0,6 H); 7,44-7,40 (m, 0,3 H); 7,30-7,29 (m, 0,3 H); 7,22 (m, 0,3 H); 7,52 (m, 2 H); 7,26-7,24 (m, 3 H);</p> <p style="text-align: center;">3q (gem)</p> <p>5,72 (d, $J=1,0$; 0,9 H); 4,96 (d, $J=1,0$; 0,9 H); 1,49 (s, 5,3 H);</p> <p style="text-align: center;">3q' (E)</p> <p>6,65 (d, $J=15,5$; 0,3 H); 6,14 (d, $J=15,5$; 0,3 H); 1,32 (s, 1,8 H);</p> <p style="text-align: center;">3q'' (Z)</p> <p>6,42 (d, $J=9,9$; 1 H); 6,01 (d, $J=9,9$; 1 H); 1,40 (s, 6 H);</p> </div> </div>

Tabela 18. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **3r-3s**

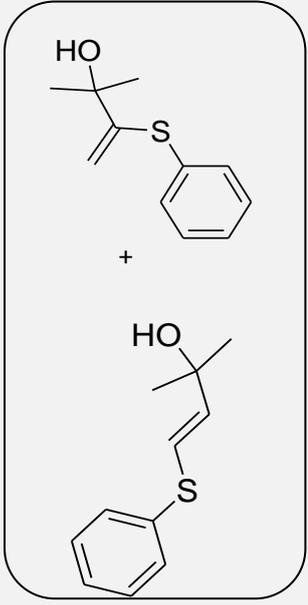
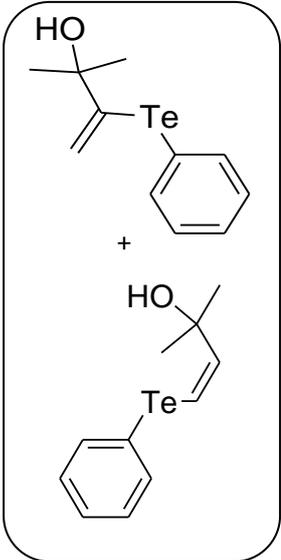
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)	RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) δ (ppm)	
3r			
	gem + E		
	7,34-7,31 (m, 3,3 H); 7,31-7,29 (m, 3 H); 7,22-7,19 (m, 1,3 H); 7,45 (m 3 H); 7,28-7,26 (m, 2 H);	gem + E	
	3r (gem)	155,05; 140,84; 137,85;	
	5,44 (d, $J= 0,73$; 1 H); 4,70 (d, $J= 0,73$; 1 H); 1,67 (s, 1,5 H); 1,49 (s, 9 H);	135,56; 133,95; 133,77; 129,83; 129,53; 129,33; 128,83; 128,24; 126,97;	
3r' (E)	121,11; 111,06; 74,24;		
6,40 (d, $J= 15,24$; 0,7 H); 5,98 (d, $J= 15,24$; 0,7 H); 2,05 (s, 1 H); 1,34 (s, 6 H)	71,65; 30,25; 29,91; 27,22; 26,50		
3s			
	gem + Z		
	7,77-7,74 (m, 5 H); 7,29-7,27 (m, 7,5 H); 7,73-7,69 (m, 3 H); 7,27-7,26 (m, 2 H);	gem + Z	
	3s (gem)	140,62; 131,82; 129,93; 129,69; 129,49; 129,32; 128,69; 128,53; 127,75;	
	5,88 (d, $J= 1,55$; 2,5 H); 4,98 (d, $J=1,36$, 2,5 H); 1,43 (s, 15 H);	125,99; 118,32; 74,66; 70,69; 63,12; 36,38; 32,13; 30,02; 29,90; 29,56; 29,40; 22,90;	
3s'' (Z)	14,32		
6,60 (d, $J= 9,94$; 1 H); 6,36 (d, $J= 9,94$; 1 H); 1,29 (s, 6 H)			

Tabela 19. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H dos compostos **3t-3u**

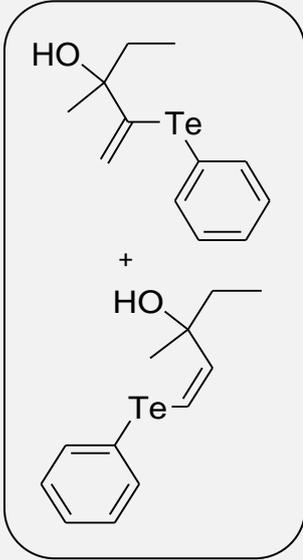
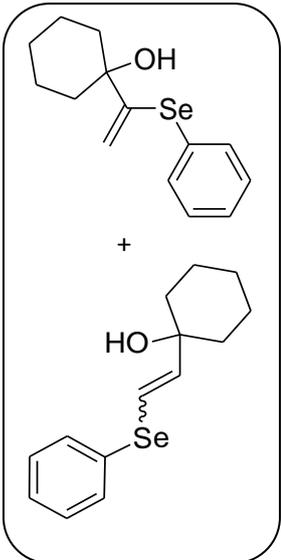
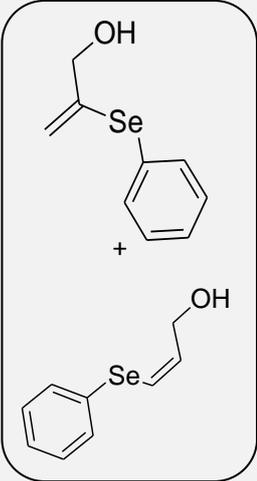
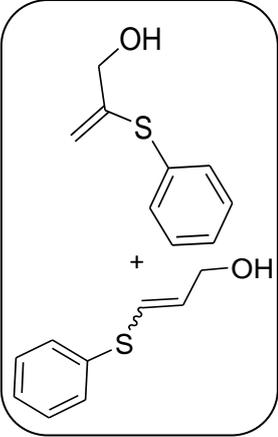
Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
<p>3t</p> 	<p>gem + Z</p> <p>7,76-7,75 (m, 1,4 H); 7,71-7,69 (m, 2,1 H); 7,29-7,26 (m, 1 H); 7,17-7,14 (m, 4 H);</p> <p>3t (gem)</p> <p>5,89 (d, $J=1,46$; 0,7 H); 4,98 (d, $J= 1,46$; 0,7 H); 2,27 (t, $J= 7,6$; 2,2 H); 2,15 (t, $J= 7,6$; 1,4 H); 1,29 (s, 2,2 H);</p> <p>3t'' (Z)</p> <p>6,61 (d, $J= 9,94$; 1 H); 6,36 (d, $J= 9,94$; 1 H); 1,43 (s, 3 H); 0,92 (t, $J= 6,7$; 3 H)</p>
<p>3u</p> 	<p>gem + E + Z</p> <p>7,60-7,55 (m, 6 H); 7,25-7,22 (m, 4 H); 7,48-7,46 (m, 0,5 H); 7,54-7,51 (m, 8 H); 7,30-7,25 (m, 12 H);</p> <p>3u (gem)</p> <p>5,75 (d, $J= 1,06$; 2 H); 4,97 (d, $J= 1,06$; 2 H); 1,91-1,89 (m, 4 H); 1,80 (m, 4 H); 1,73-1,72 (m, 4 H); 1,53-1,52 (m, 4 H); 1,51 (m, 4 H); 1,25 (sl, 2 H);</p> <p>3u' (E)</p> <p>6,70 (d, $J= 15,41$; 0,1 H); 6,14 (d, $J= 15,41$; 0,1 H); 1,92 (m, 1 H); 1,83-1,82 (m, 1 H); 1,75 (m, 1 H); 1,61 (m, 1 H); 1,18 (sl, 0,5 H);</p> <p>3u'' (Z)</p> <p>6,46 (d, $J= 10,07$; 4 H); 6,03 (d, $J= 10,07$; 4 H); 2,08 (sl, 4 H); 1,69-1,68 (m, 8 H); 1,67 (m, 8 H); 1,64 (m, 8 H); 1,58-1,57 (m, 8,1 H); 1,38-1,29 (m, 8 H)</p>

Tabela 20. Dados Espectroscópicos de RMN de ^1H dos compostos **3x** e **3y**

Composto	RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ (ppm); J (Hz)
<p>3x</p> 	<p>gem + Z</p> <p>7,50-7,45 (m, 10,6 H); 7,43-7,40 (m, 2,5 H); 7,25- 7,19 (m, 19,3 H); 6,56 (dt, $J= 9,30$; $J= 1,27$; 1 H); 6,16 (dt, $J= 9,30$; $J= 5,93$; 1 H); 5,80 (t, $J= 1,55$; 5 H); 5,37 (t, $J= 1,00$; 5 H); 4,23 (dd, $J= 1,27$; $J= 5,93$; 2 H); 4,12 (sl, 10 H); 1,79 (sl, 1,3 H); 1,57 (sl, 5,6 H); 0,35 (sl, 1,7 H)</p>
<p>3y</p> 	<p>gem + E + Z</p> <p>7,37-7,34 (m, 21,6 H); 7,28-7,24 (m, 25,5 H); 7,24-7,19 (m, 13,1 H); 6,39 (dt, $J= 15,05$; $J=$ $1,36$; 0,1 H); 6,29 (dt, $J=$ $9,40$; $J= 1,27$; 1 H); 5,90 (dt, $J= 9,40$; $J= 6,29$; 1,1 H); 5,50 (t, $J= 1,36$; 10,3 H); 5,17 (t, $J= 0,91$; 10,3 H); 4,30 (dd, $J= 1,27$; $J=$ $6,29$; 2 H); 4,25 (m, 0,2 H); 4,09 (sl, 20,7 H); 1,76 (sl, 7,5 H); 1,28 (sl 1,7 H); 0,35 (sl, 3,7 H)</p>

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, O. S. DO R. et al. Indium(I) iodide-mediated chemio-, regio-, and stereoselective hydroselenation of 2-alkyn-1-ol derivatives. **Tetrahedron Letters**, v. 43, p. 7921–7923, 2002.

BATTISTELLI, B. et al. “On-Water” Michael-Type Addition Reactions Promoted by PhSeZnCl. **Eur. J. Org. Chem.**, p. 1848–1851, 2011.

BIEBER, L. W. et al. General synthesis of alkyl phenyl selenides from organic halides mediated by zinc in aqueous medium. **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 4597–4599, 2001.

BRAGA, A. L. et al. Stereoselective addition of sodium organyl chalcogenolates to alkynylphosphonates: synthesis of diethyl 2-(organyl)-2-(organochalcogenyl)vinylphosphonates. **Tetrahedron Letters**, v. 41, p. 161–163, 2000.

BRAGA, A. L. et al. One-Pot Indium Iodide Mediated Synthesis of Chiral β -Seleno Amides and Selenocysteine Derivatives by Ring-Opening Reaction of 2-Oxazolines. **Eur. J. Org. Chem.**, p. 5327–5331, 2007.

CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2001. p. 1512

COMASSETO, J. V. et al. Vinylic Selenides and Tellurides - Preparation, Reactivity and Synthetic Applications. **Synthesis**, v. 1997, n. 04, p. 373–403, 31 abr. 1997.

DABDOUB, M. J.; CASSOL, T. M.; BATISTA, A. C. F. Regiospecific Hydroselenation of Terminal Acetylenes using Aluminum Phenylselenolate Anions. **Tetrahedron Letters**, v. 37, n. 50, p. 9005–9008, 1996.

DABDOUB, M. J.; DABDOUB, V. B.; PEREIRA, M. A. Hydrochalcogenation of phenylthioacetylenes. Synthesis of mixed (Z)-trisubstituted 1,2-bis(organylchalcogeno)-1-alkenes. **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 1595–1597, 2001.

DABDOUB, M. J. et al. One-pot synthesis of mixed (Z)-1,2-bis(organylchalcogene)-1-alkenes precursors of the novel b-organylthio vinylolithium intermediates. **Tetrahedron Letters**, v. 51, p. 5141–5145, 2010.

DUPONT, J. **Química Organometálica: Elementos do bloco d**. Porto Alegre: [s.n.]. p. 300

JUN, Y.; KOO, J.-E.; CHEON, J. One-step synthesis of size tuned zinc selenide quantum dots via a temperature controlled molecular precursor approach. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1243–1244, 2000.

KUNIYASU, H. et al. The First Example of Transition-Metal-Catalyzed Hydroselenation of Acetylenes. **Tetrahedron Letters**, v. 33, n. 38, p. 5525–5528, 1992.

MOVASSAGH, B.; SHAMSIPOOR, M. Zinc-Mediated Cleavage of Diselenides: A Novel Synthesis of Unsymmetrical Diorganyl Selenides in Aqueous Media. **Synlett**, n. 1, p. 121–122, 2005.

NUNES, V. L. **Contribuição ao estudo de reações mediadas por calcogenolatos de zinco e de cobre: hidrocalcogenação de ácidos e ésteres propiólicos e síntese de sulfetos arílicos**. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2012.

NUNES, V. L.; DE OLIVEIRA, I. C.; BARROS, O. S. DO R. Organylzinc Chalcogenolate Promoted Michael-Type Addition of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds. **European Journal of Organic Chemistry**, p. n/a–n/a, 8 jan. 2014.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução d ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. p. 700

PERIN, G. et al. Addition of chalcogenolate anions to terminal alkynes using microwave and solvent-free conditions: easy acces to bis-organochalcogen alkenes. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 935–938, 2006.

PERIN, G. et al. Synthesis of Vinyl Selenides. **Chem. Rev.**, p. 1277–1301, 2009.

PETRAGNANI, N.; CAMPOS, M. DE M. Reaction of Arylselenenyl Bromides and 2-Naphthyltellurenyl Iodide with Triethylamine and Trivalent Phosphorus Compounds. **Tetrahedron**, v. 21, p. 13–17, 1965.

PETRAGNANI, N.; STEFANI, H. Advances in organic tellurium chemistry. **Tetrahedron**, v. 61, p. 1613–1679, 2005.

PINNICK, H. W. et al. Reductive Coupling of Aromatic Sulfinato Salts to Disulfides. **J. Org. Chem.**, v. 45, n. 6, p. 930–932, 1980.

RAINVILLE, D. P.; ZINGARO, R. A. The Reactions of selenium tetrachloride and tellurium tetrachloride with some trivalent aryl organometallic halides. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 190, p. 277–288, 1980.

REID, D. H. **Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 1975. p. 832

WIRTH, T. **Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012. p. 462

ZENI, G. et al. Hydrotelluration of aminoalkynes. **Chem Commun**, p. 1258–1259, 2003.

ZENI, G. et al. Hydroselenation of Alkynes by Lithium Butylselenolate: An Approach in the Synthesis of Vinylic Selenides. **Organic Letters**, v. 6, n. 7, p. 1135–1138, 2004.

ZENI, G. et al. Vinylic Tellurides: From Preparation to Their Applicability in Organic Synthesis. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 1032–1076, 2006.

7. ANEXOS

7.1. DADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR

Composto	Valores		
	Experimental ; (Teórico)		
	%C	%H	%N
3a	50,39 ; (50,72)	5,75 ; (4,73)*	
3b	63,70 ; (65,12)	6,09 ; (5,90)	
3c	64,59 ; (65,13)	5,69 ; (5,89)	
3d	66,80 ; (67,43)	6,27 ; (6,87)*	
3e	54,89 ; (54,79)	5,75 ; (5,85)	
3f	53,19 ; (59,79)*	5,19 ; (6,45)*	
3g	56,49 ; (56,47)	6,02 ; (6,32)	
3h	51,49 ; (50,95)	4,93 ; (5,23)	6,62 ; (6,60)
3i	58,23 ; (64,87)*	5,02 ; (4,67)*	
3k	50,84 ; (5,75)	5,75 ; (4,97)*	
3o	63,80 ; (65,03)	5,53 ; (6,06)	
3p	42,61 ; (41,29)	3,73 ; (3,85)	

*Erro relativo entre 5% e 8%.

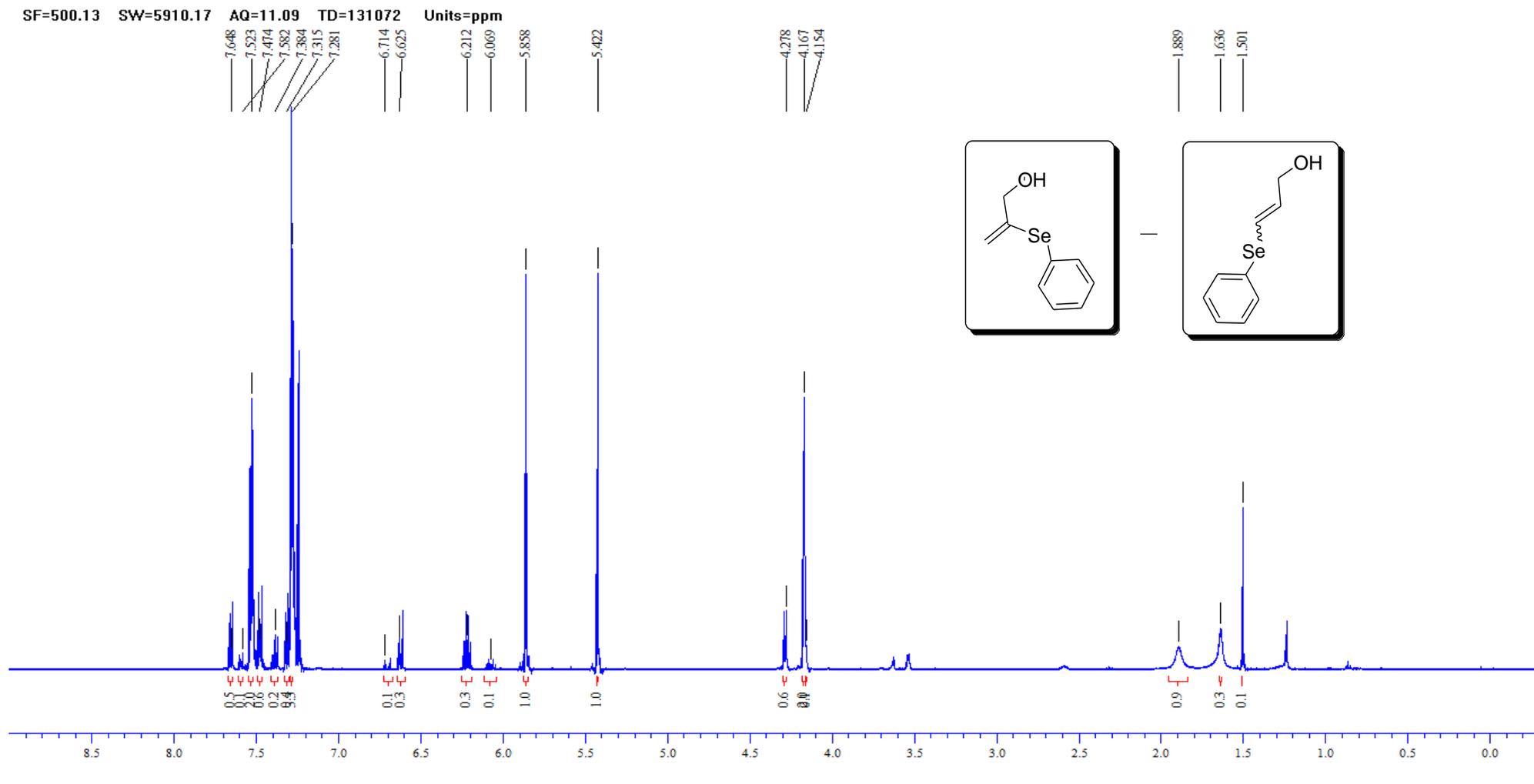


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do composto **3a** em CDCl_3 a 500 MHz

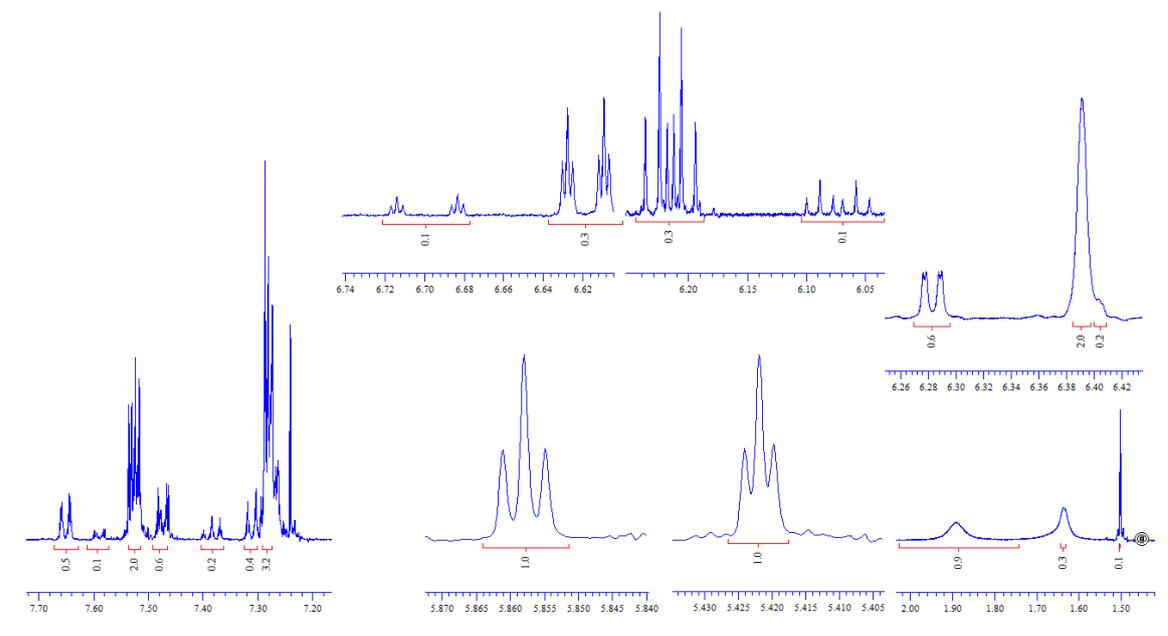


Figura 14. Expansões do espectro de RMN DE ^1H do composto **3a**

SF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=Seconds

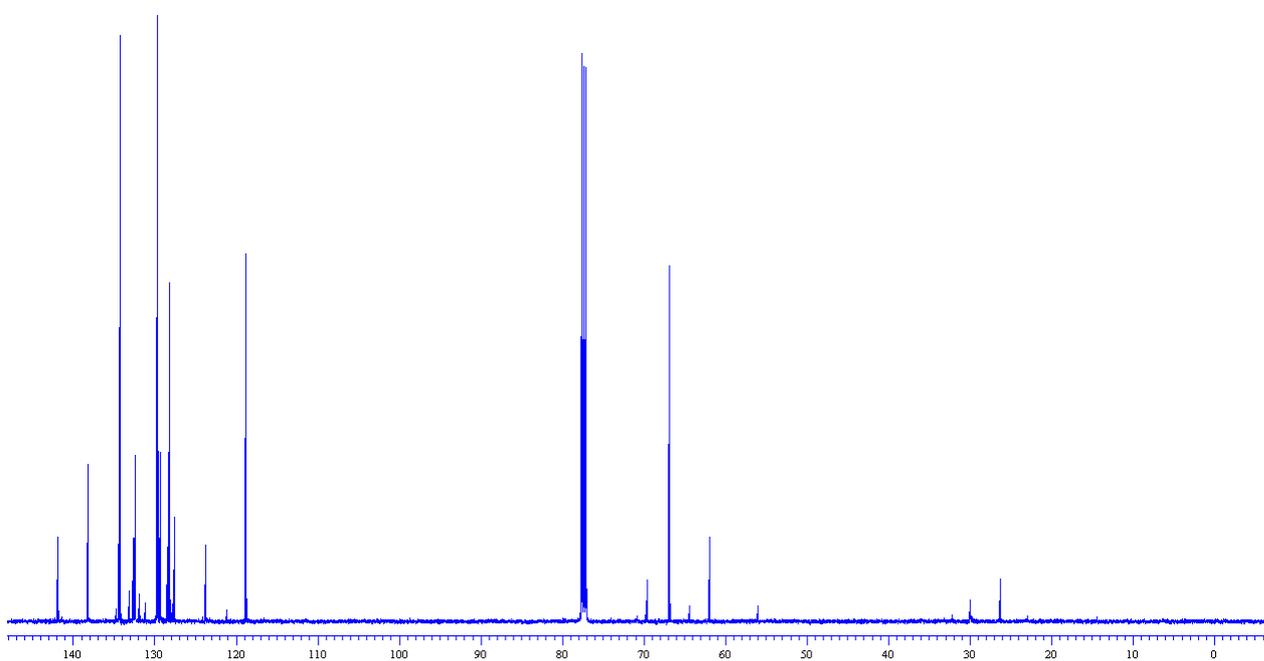


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3a** em CDCl_3 a 125 MHz.

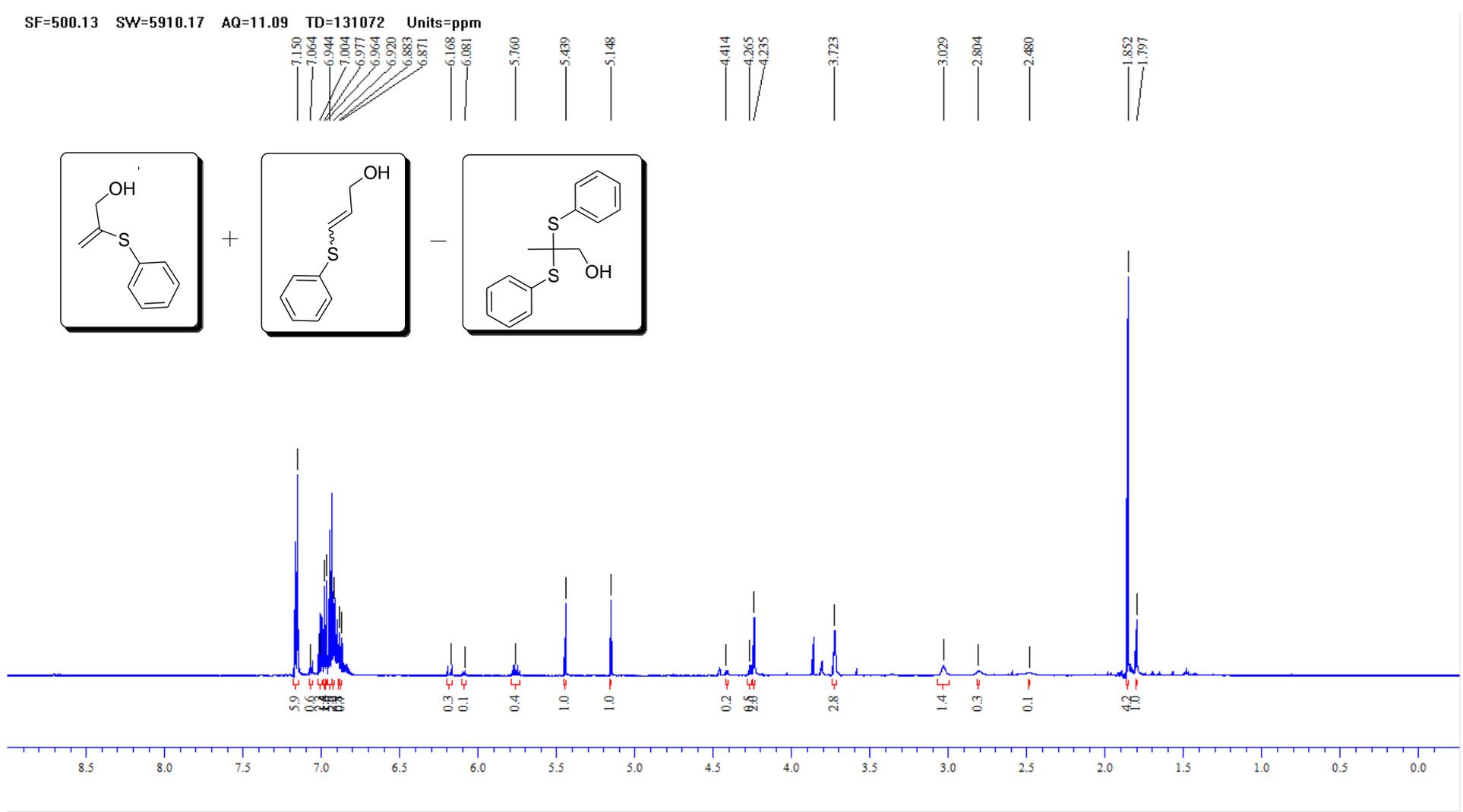


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do composto **3b** em CDCl_3 a 500 MHz

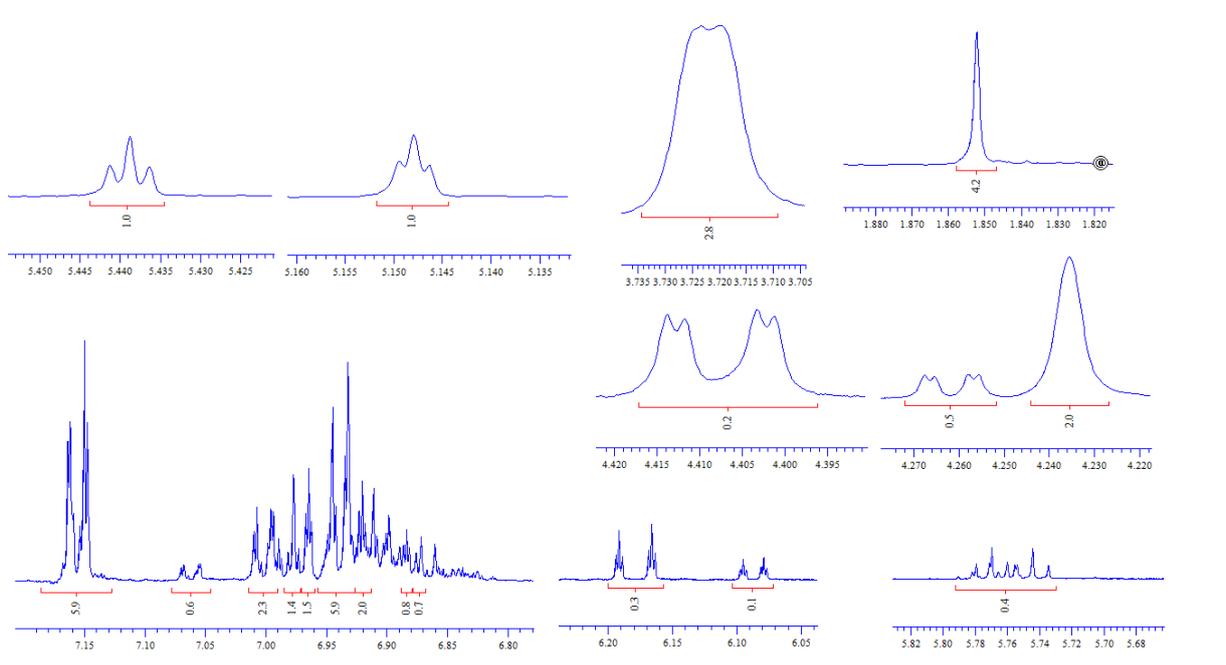


Figura 17. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3b**

SF=500.13 SW=5910.17 AQ=11.09 TD=131072 Units=ppm

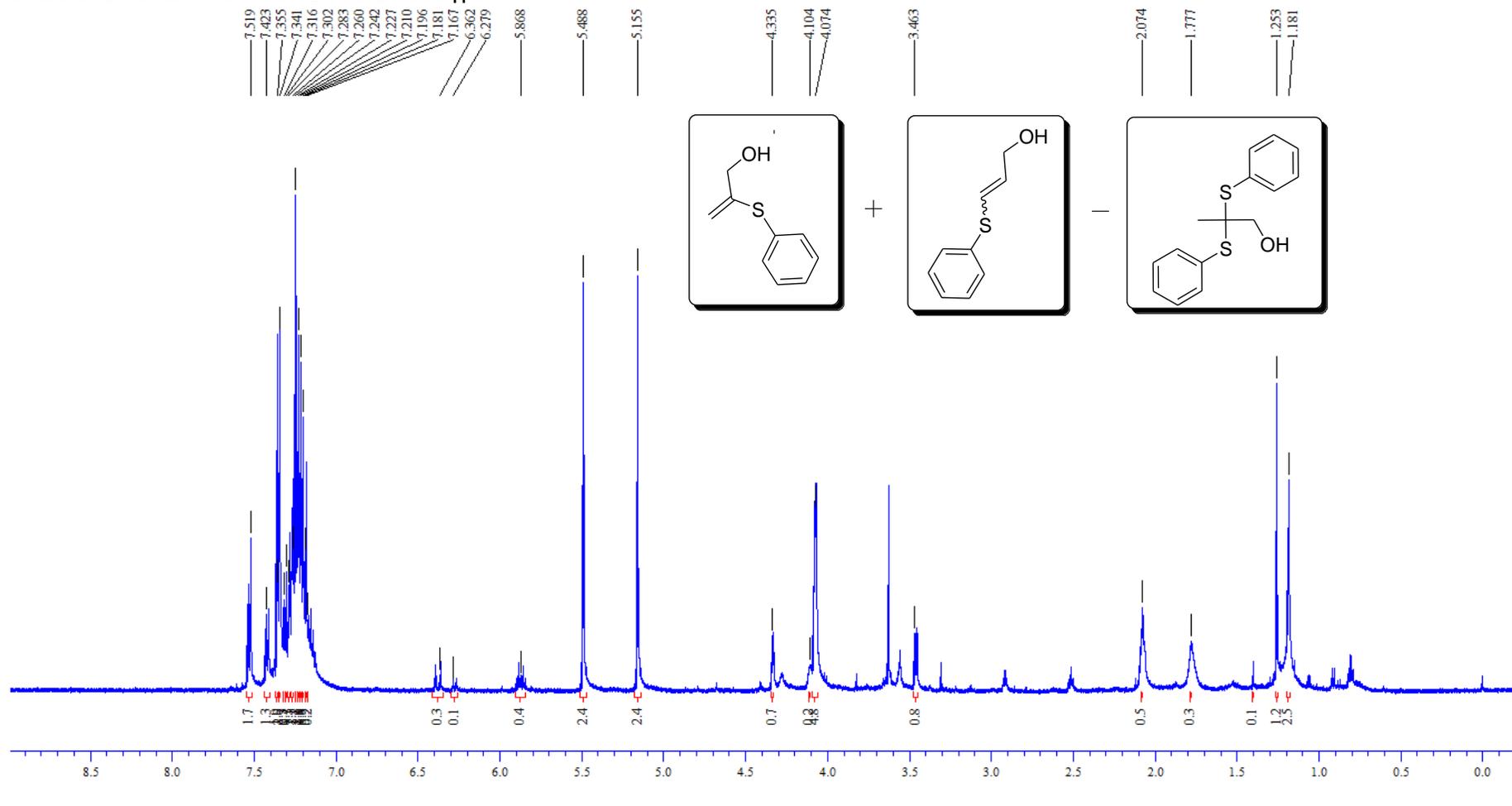


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H do composto **3c** em CDCl_3 a 500 MHz

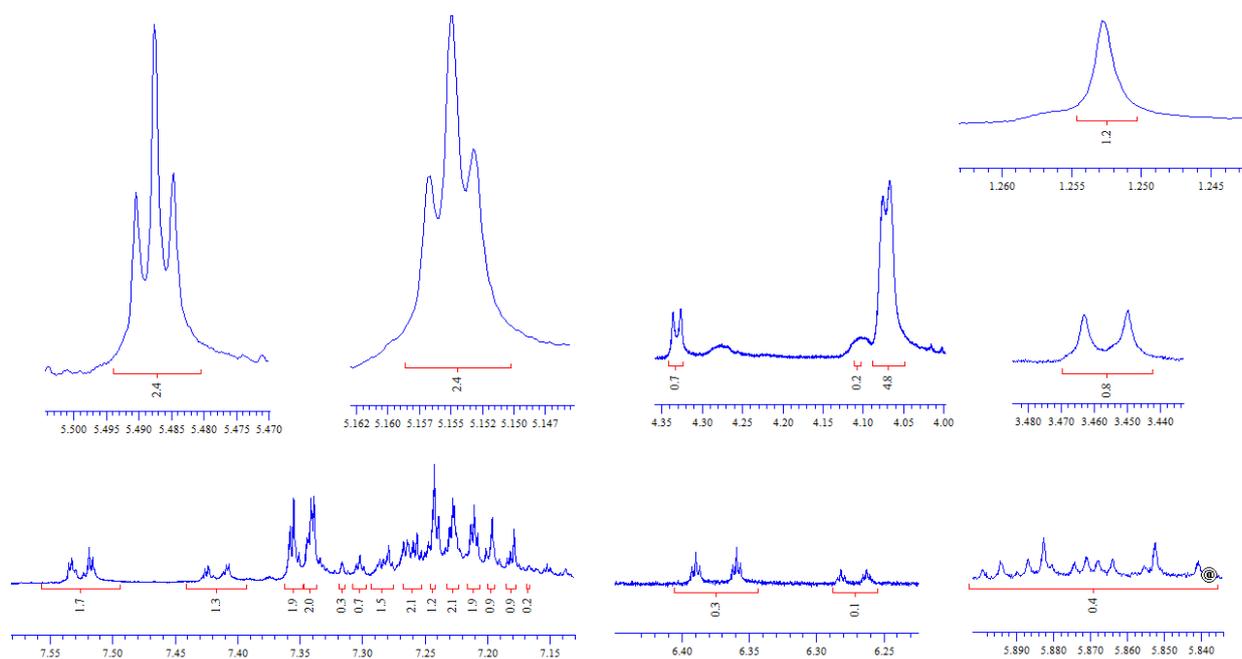


Figura 19. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3c**

SF=500.13 SW=6996.27 AQ=9.37 TD=131072 Units=ppm

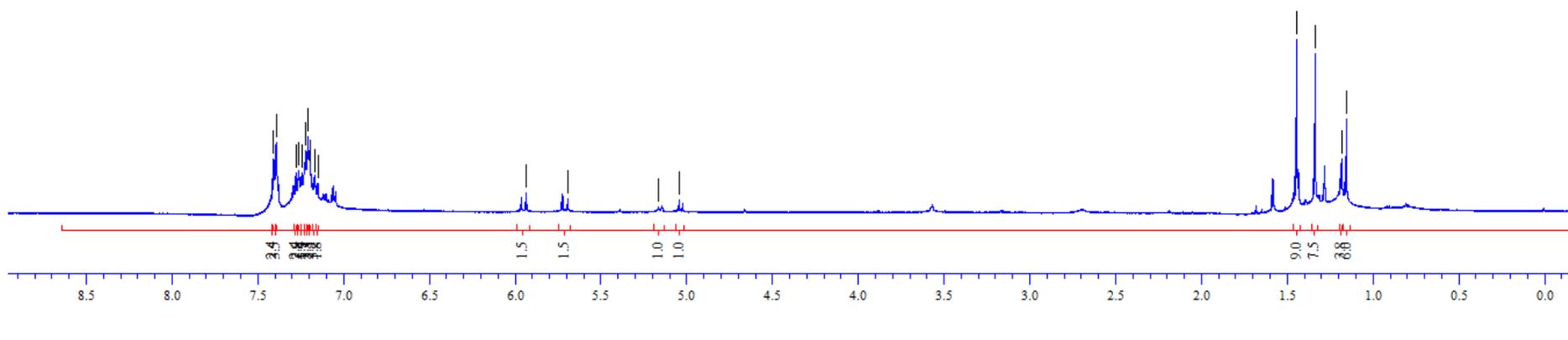
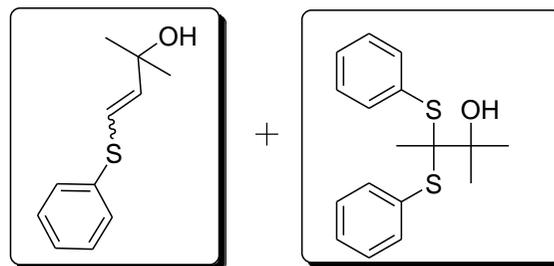
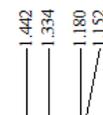


Figura 20. Espectro de RMN de ¹H do composto 3d em CDCl₃ a 500 MHz

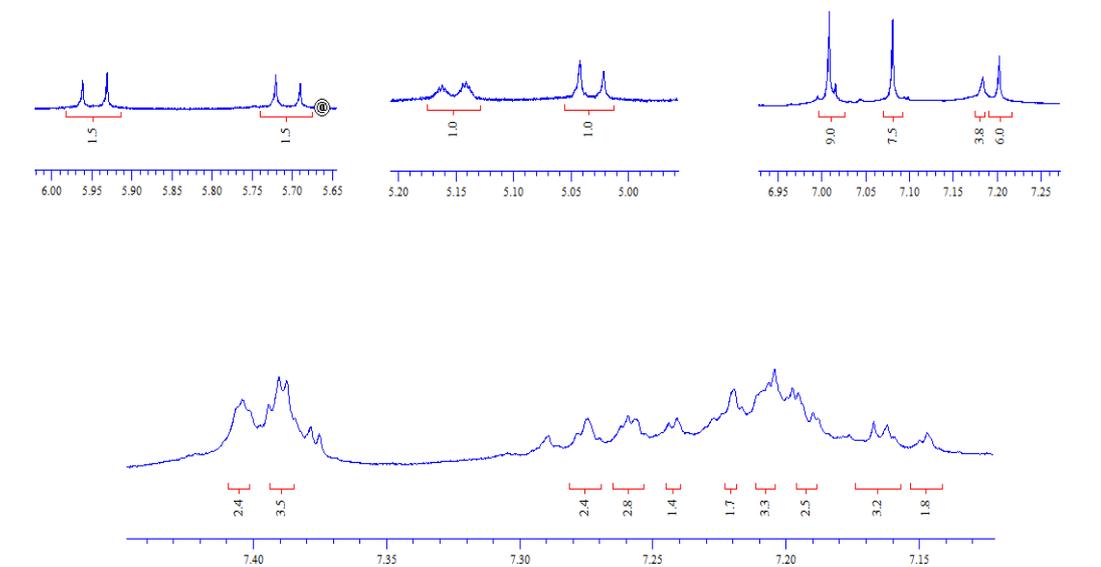


Figura 21. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3d**

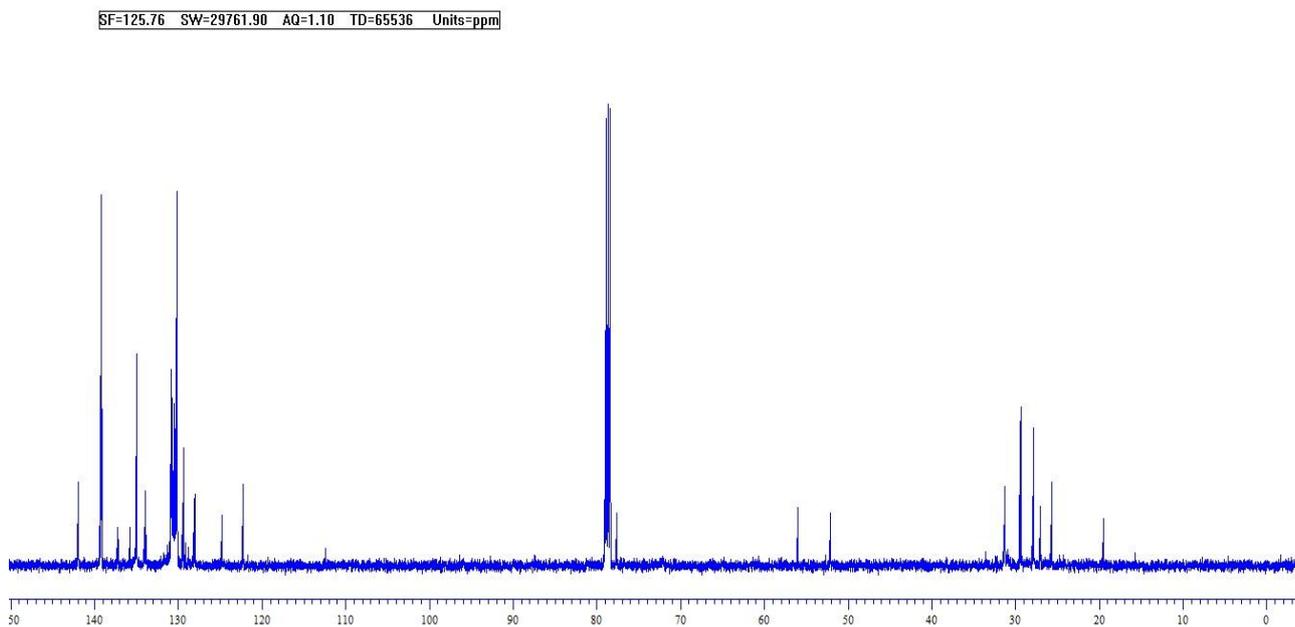


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3d** em CDCl_3 a 125 MHz.

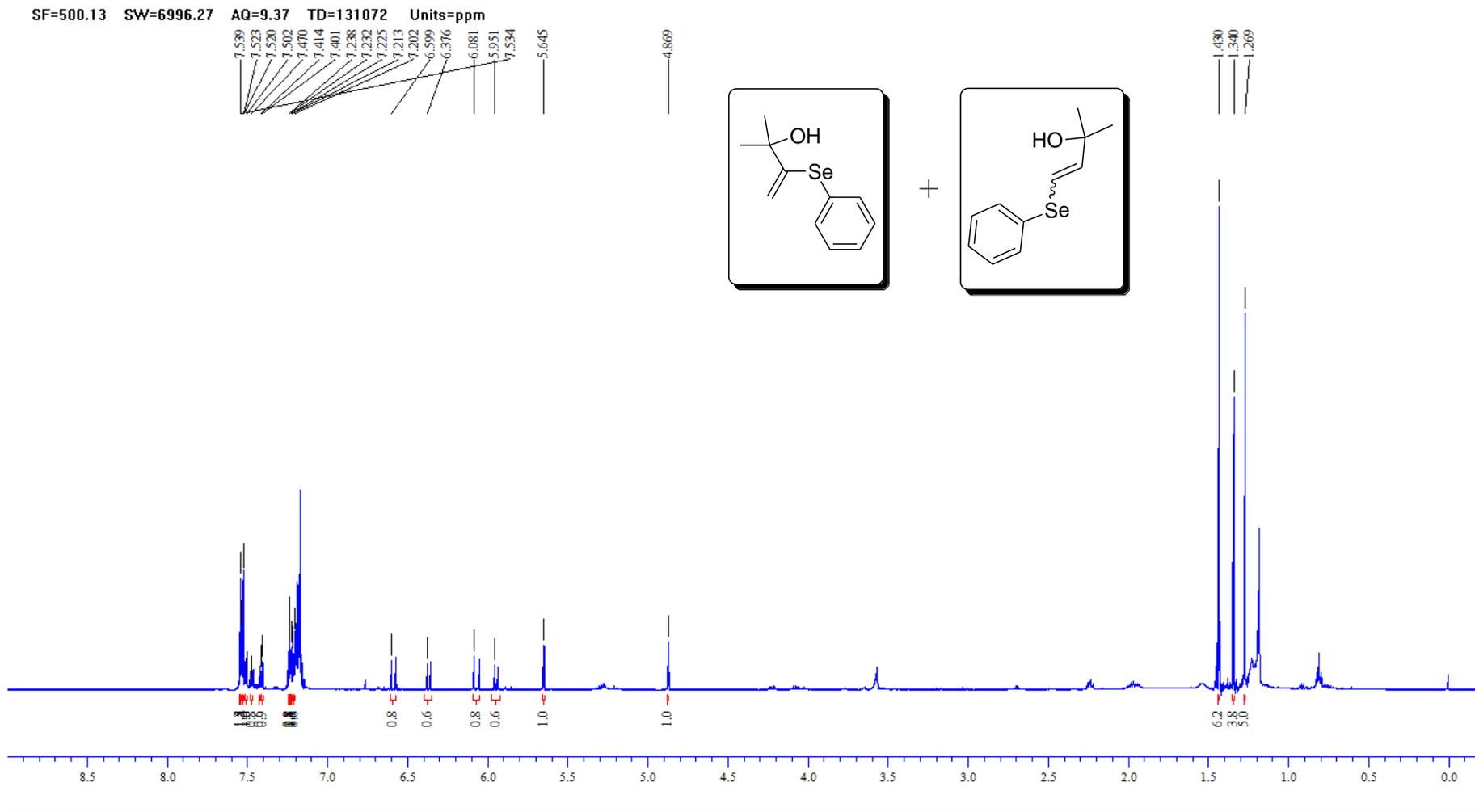


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H do composto **3e** em CDCl_3 a 500 MHz

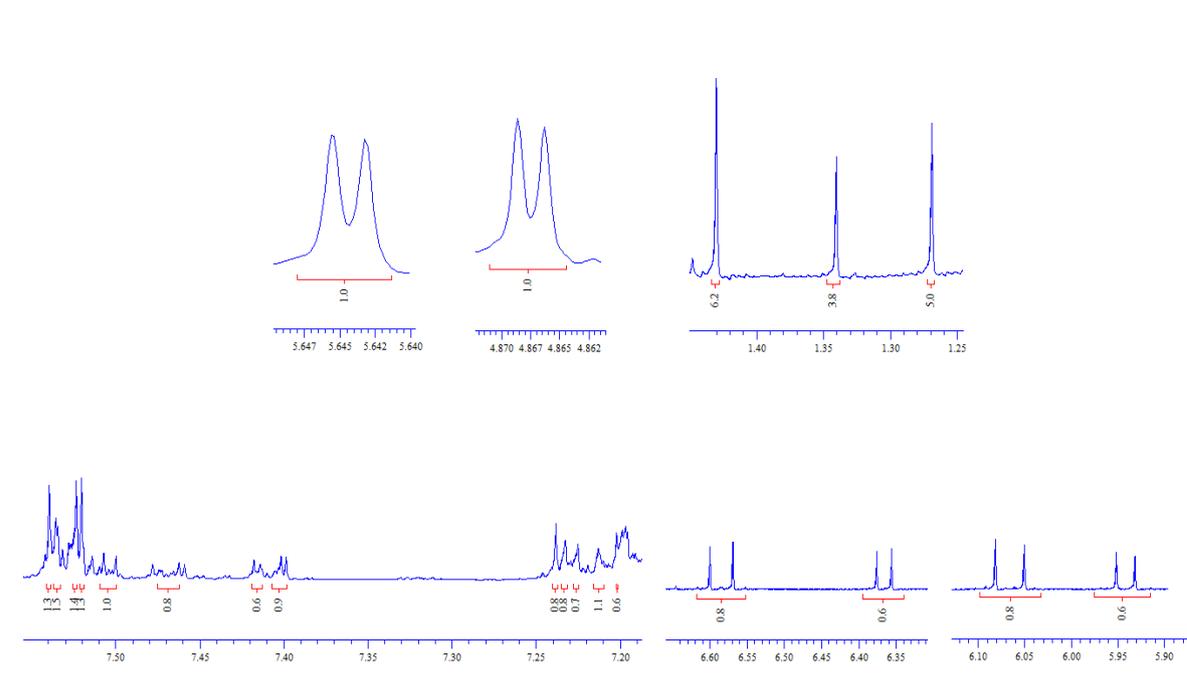


Figura 24. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3e**

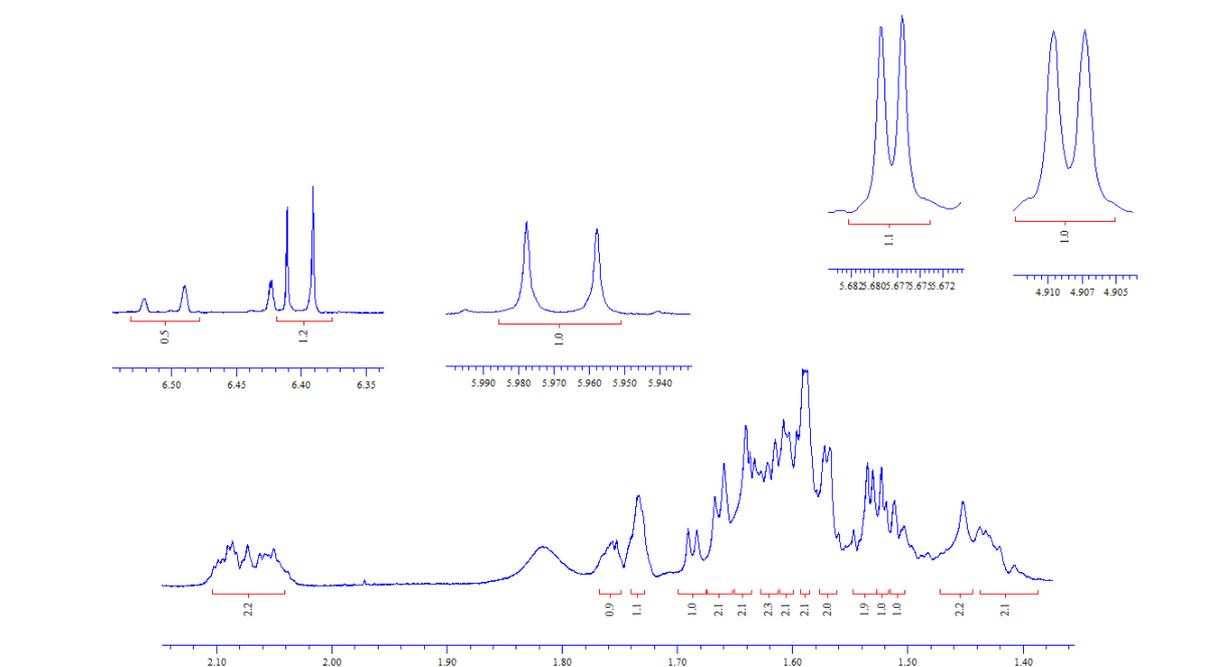


Figura 26. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3f**

SF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=ppm

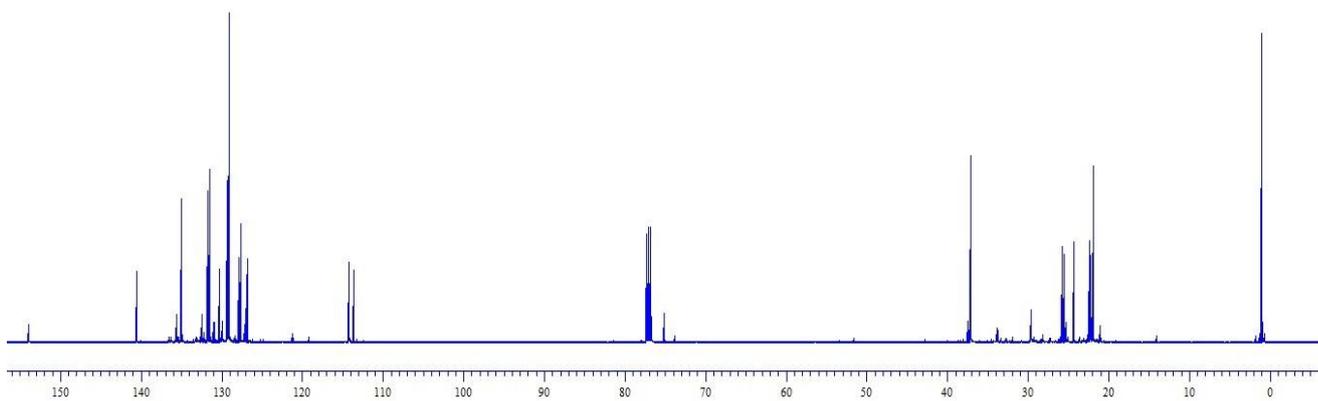


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3f** em CDCl_3 a 125 MHz.

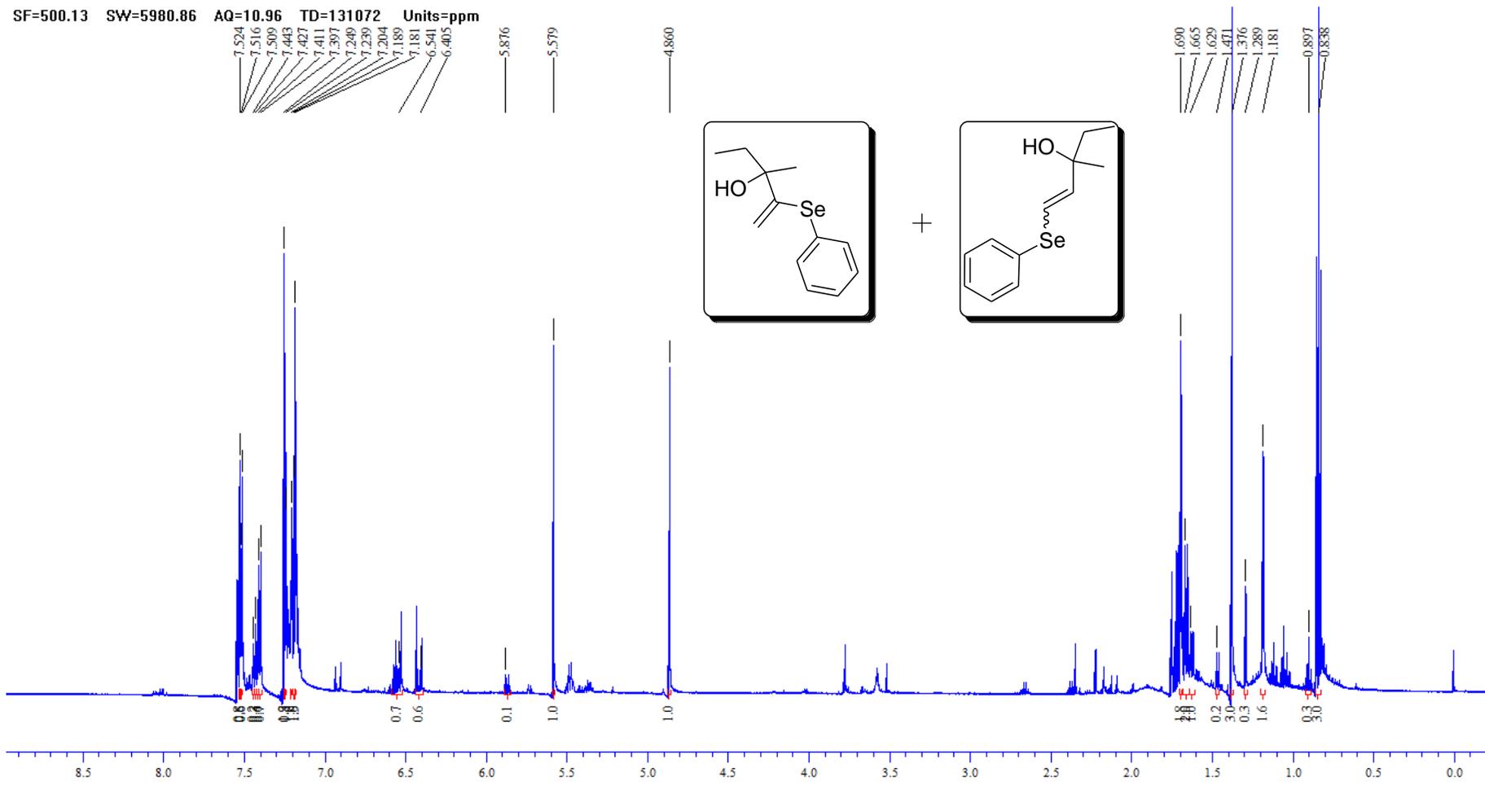


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do composto **3g** em CDCl_3 a 500 MHz

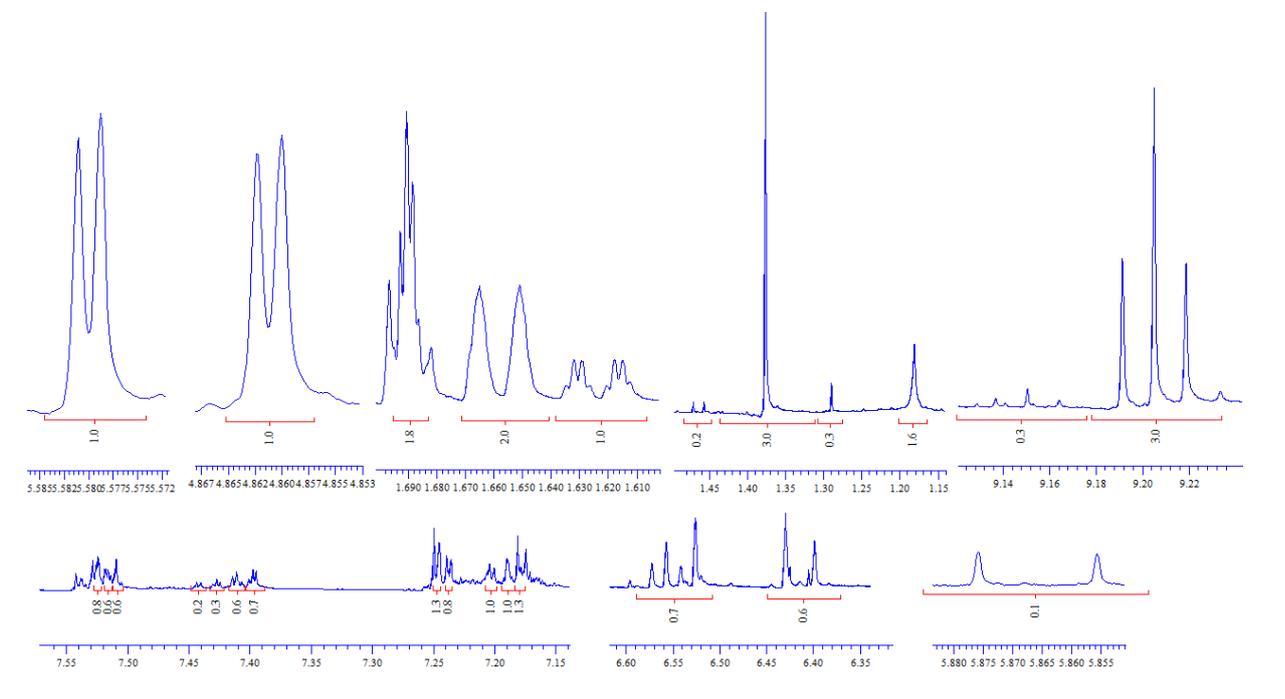


Figura 29. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3g**

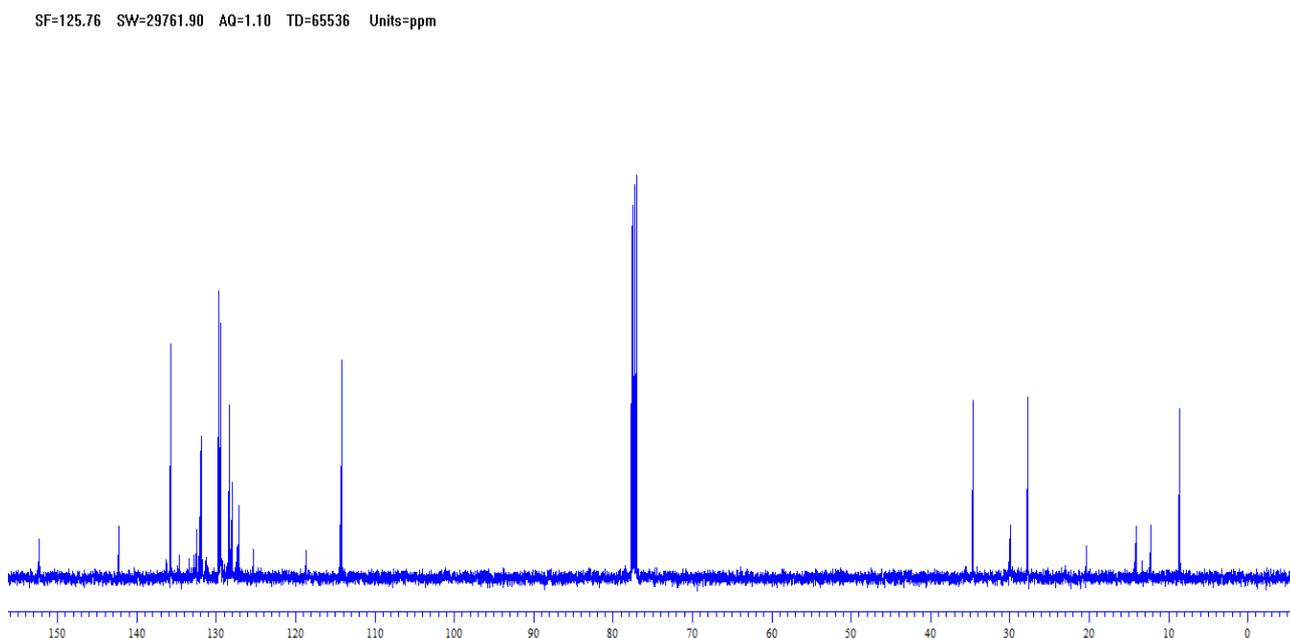


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3g** em CDCl_3 a 125 MHz.

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

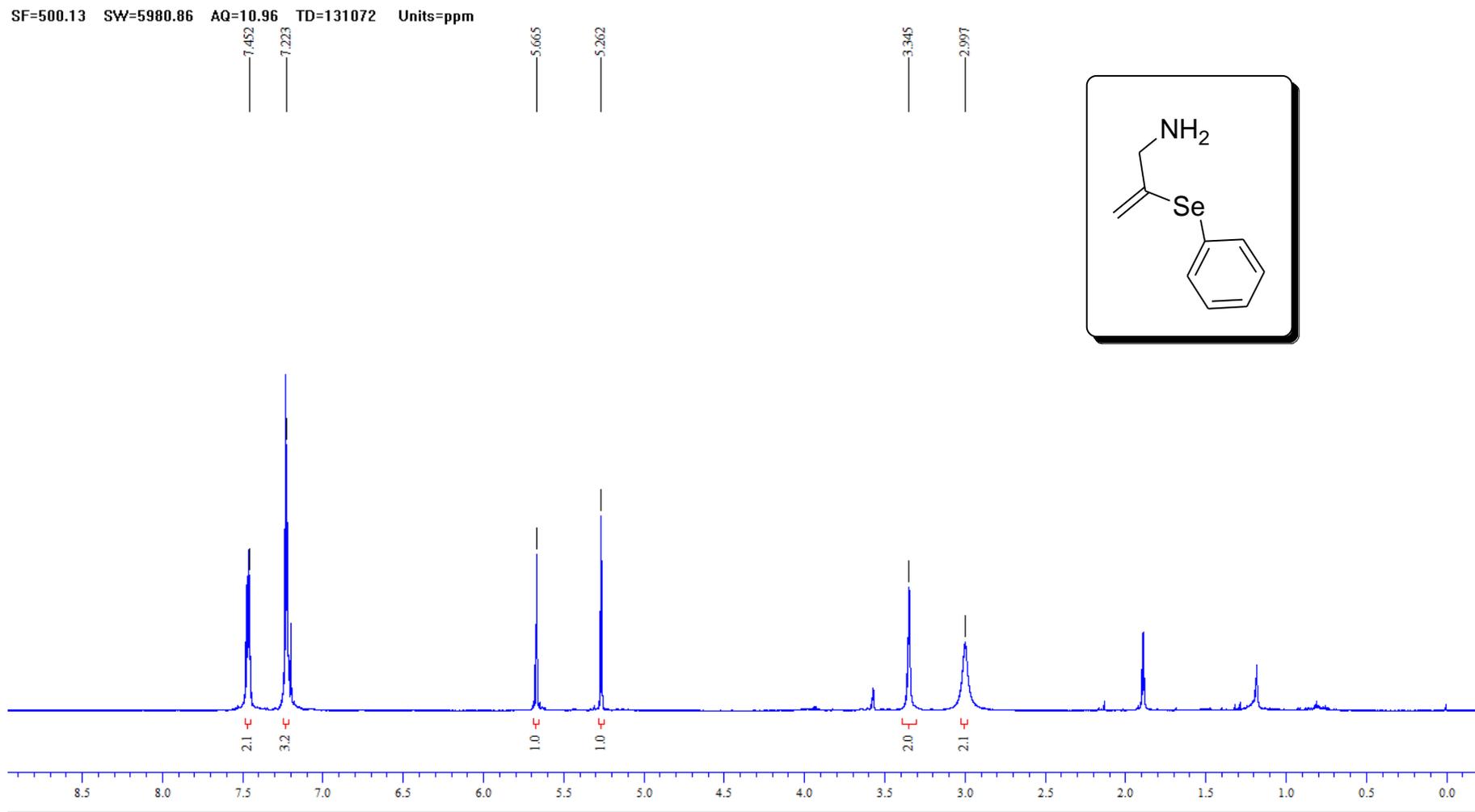


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H do composto **3h** em CDCl_3 a 500 MHz

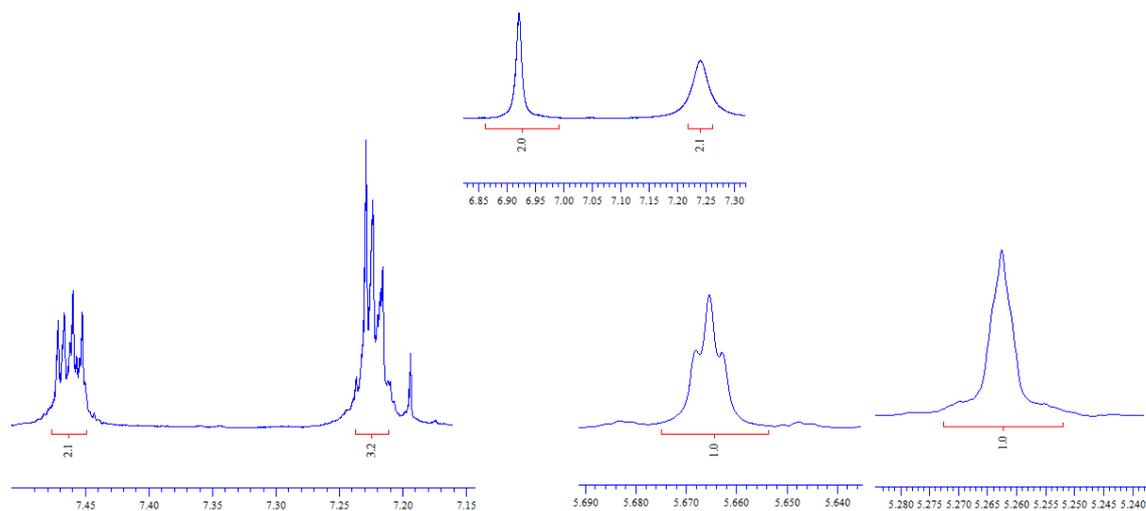


Figura 32. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3h**

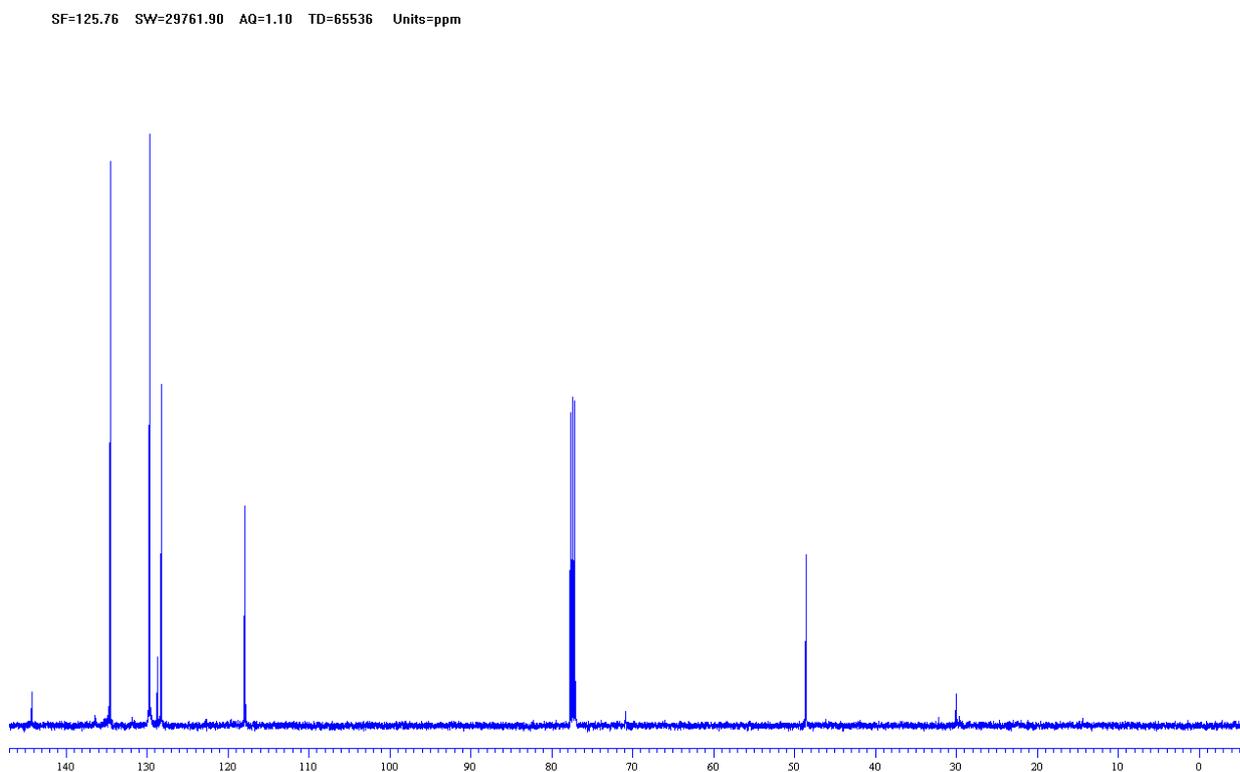


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3h** em CDCl_3 a 125 MHz.

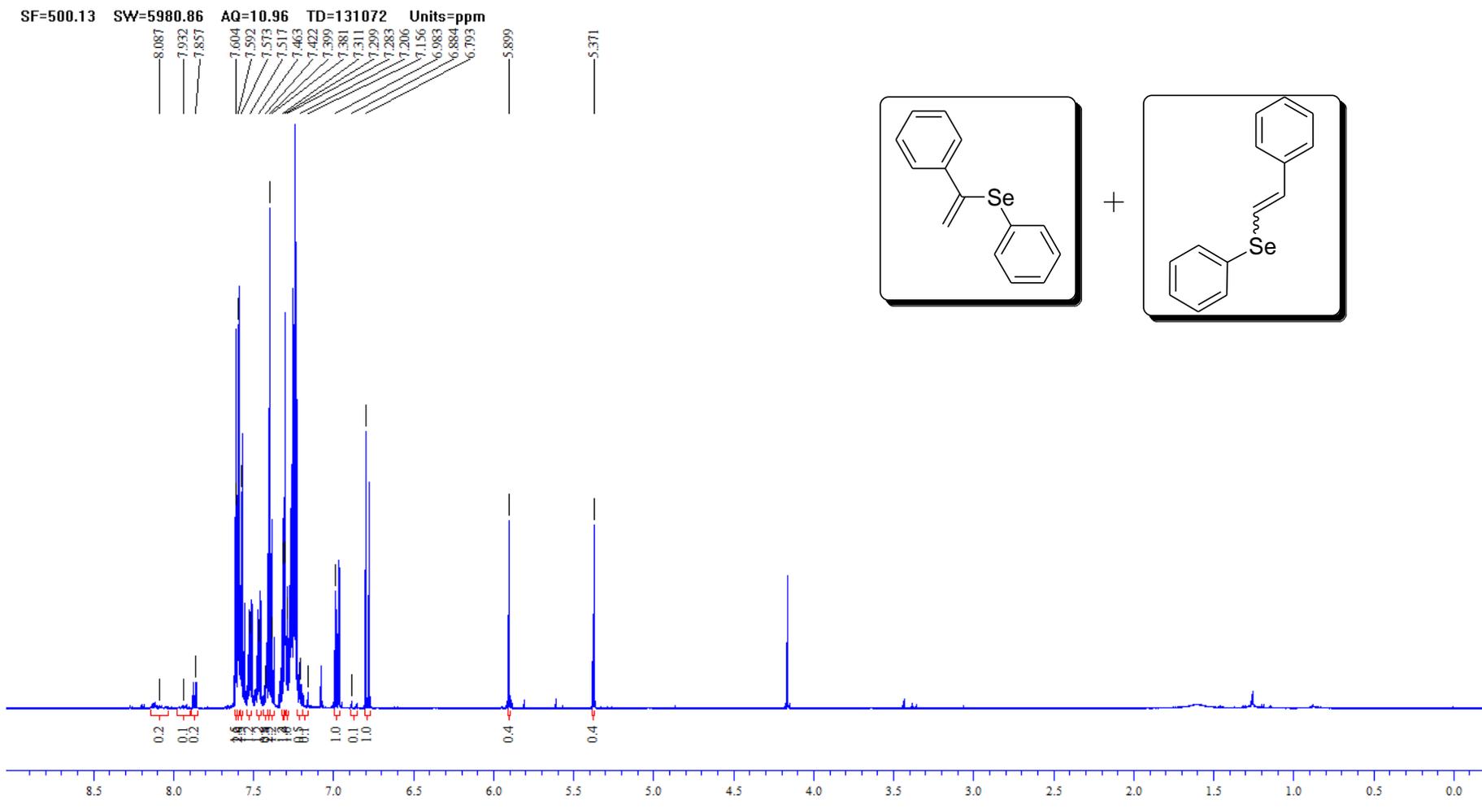


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H do composto **3i** em CDCl_3 a 500 MHz

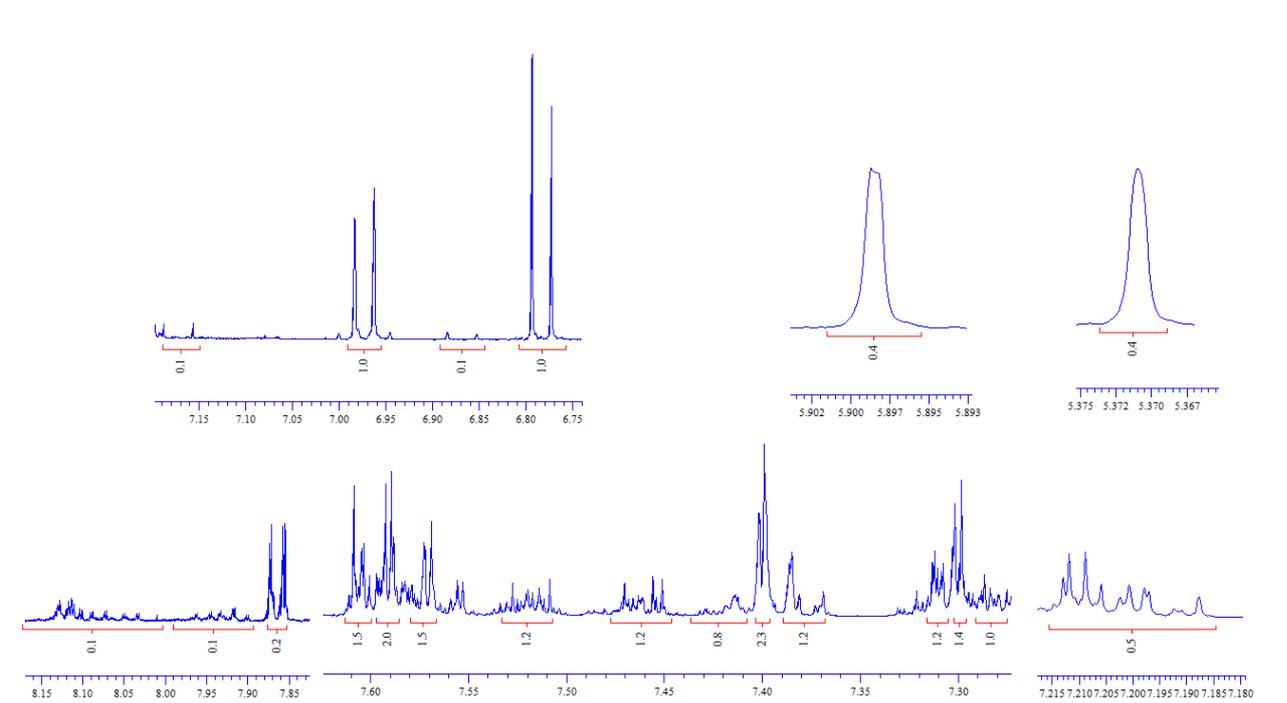


Figura 35. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3i**

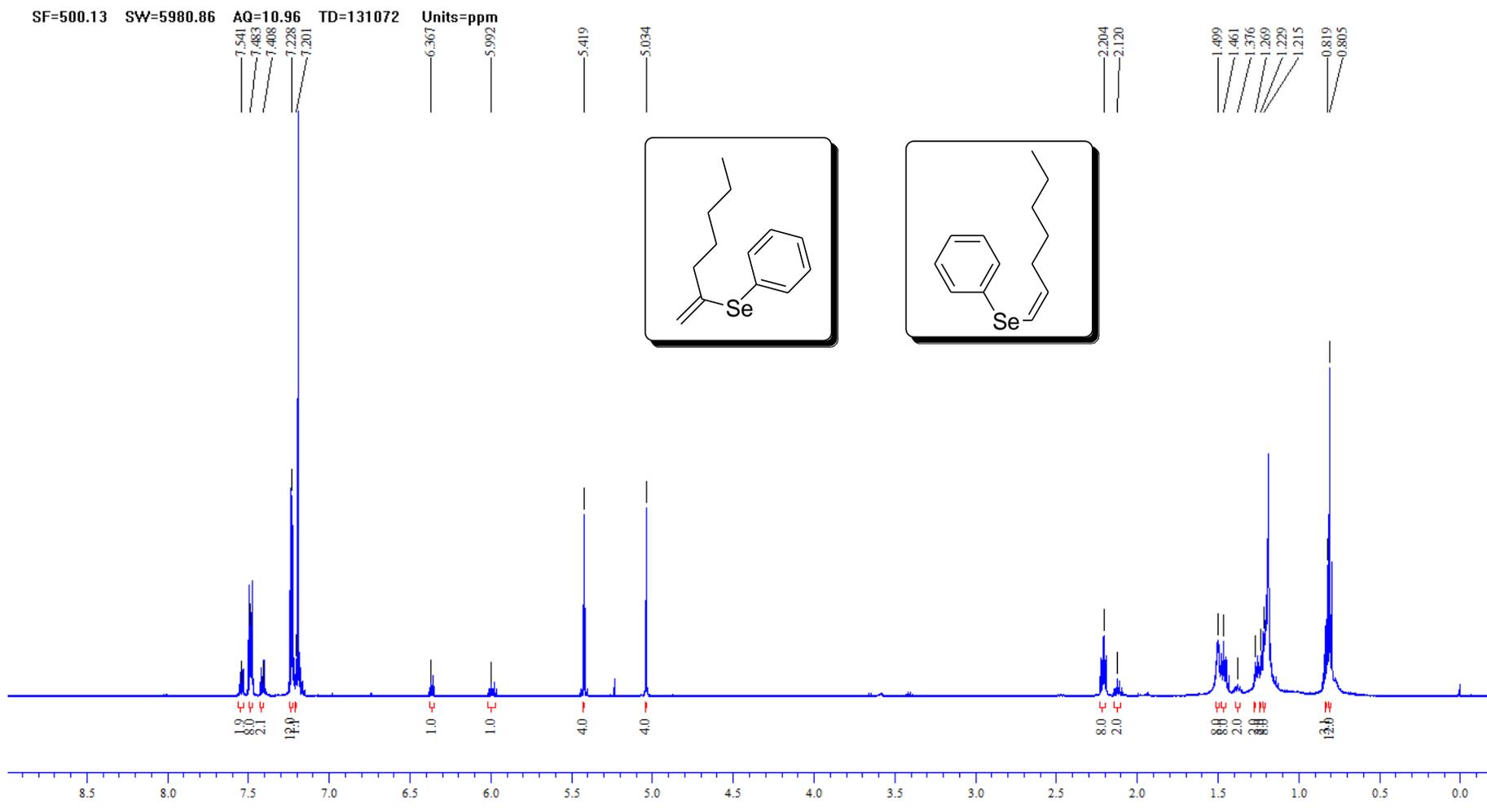


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H do composto **3j** em CDCl_3 a 500 MHz

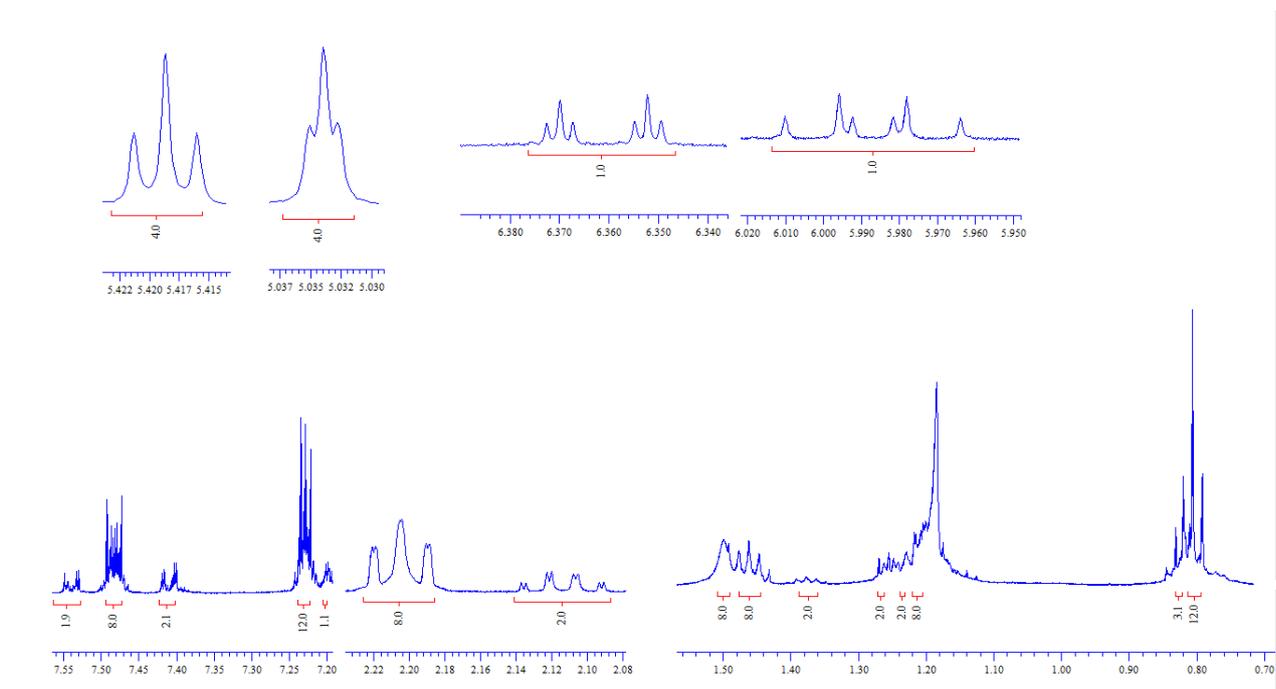


Figura 37. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3j**

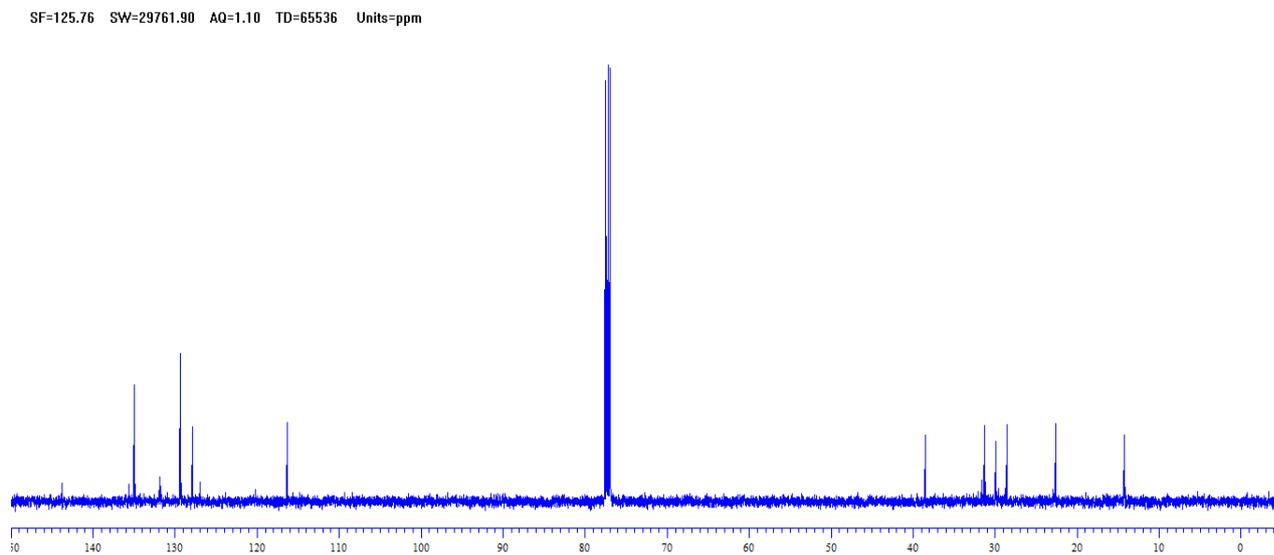


Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3j** em CDCl_3 a 125 MHz.

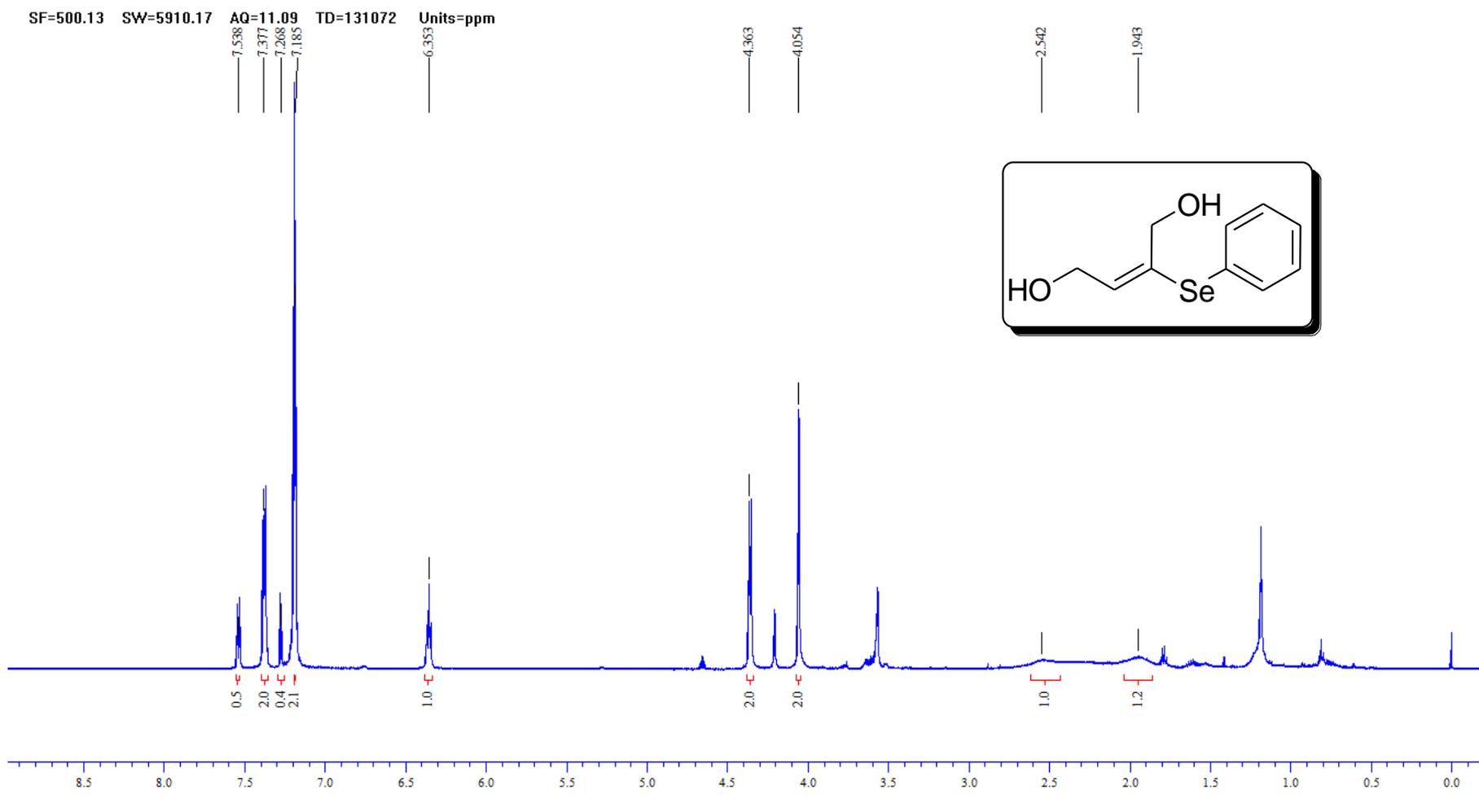


Figura 39. Espectro de RMN de ^1H do composto **3k** em CDCl_3 a 500 MHz

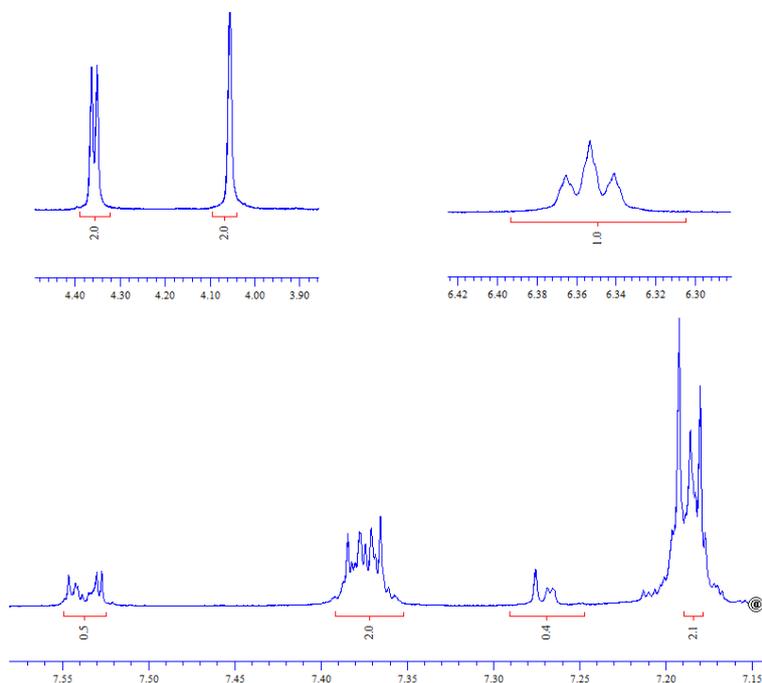


Figura 40. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3k**

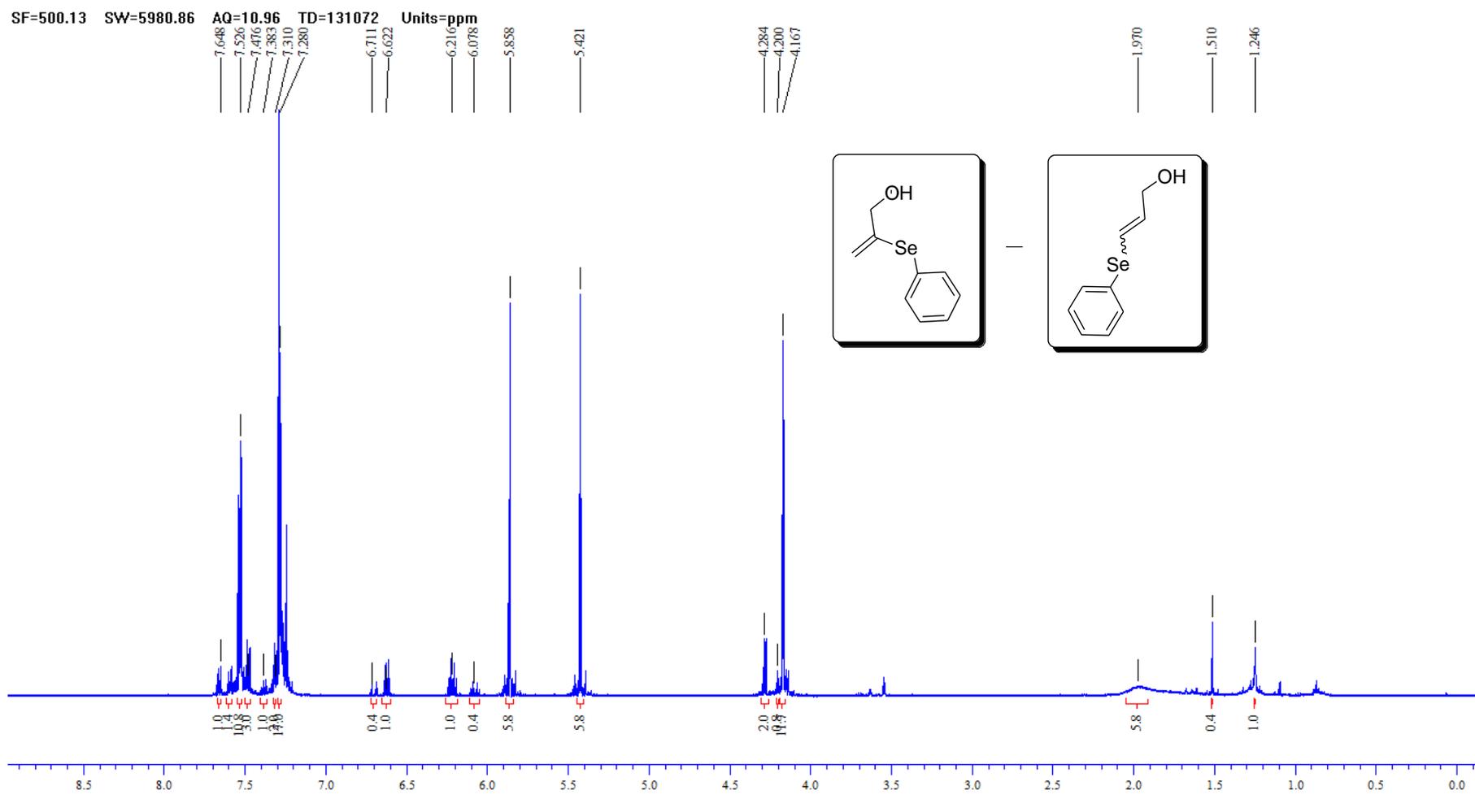


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H do composto **3I** em CDCl_3 a 500 MHz

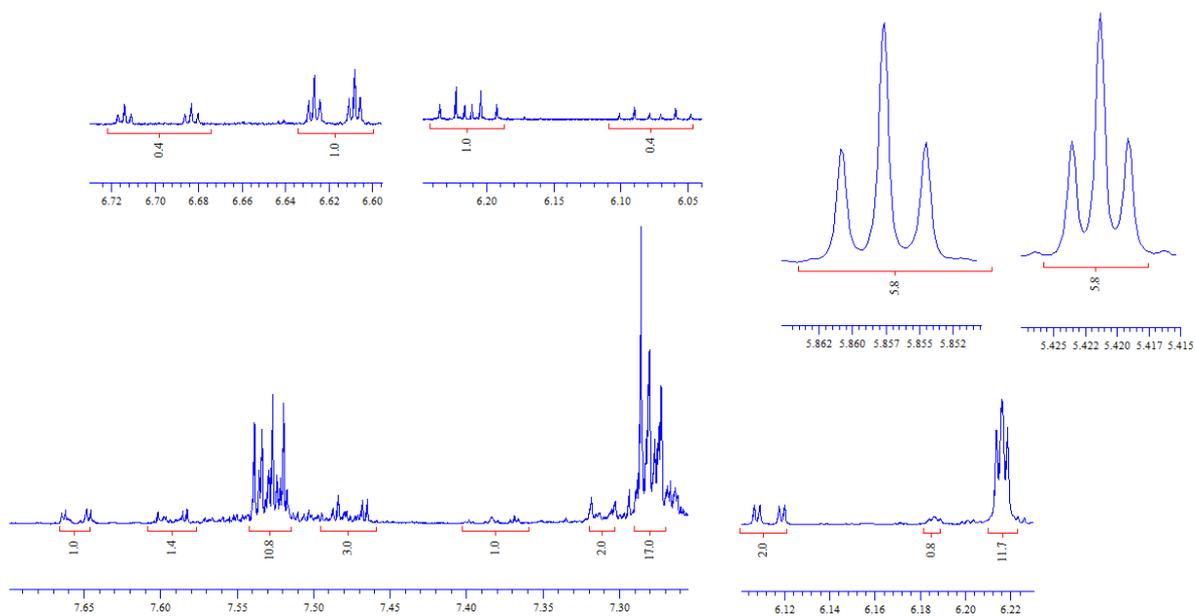


Figura 42. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3I**

SF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=ppm

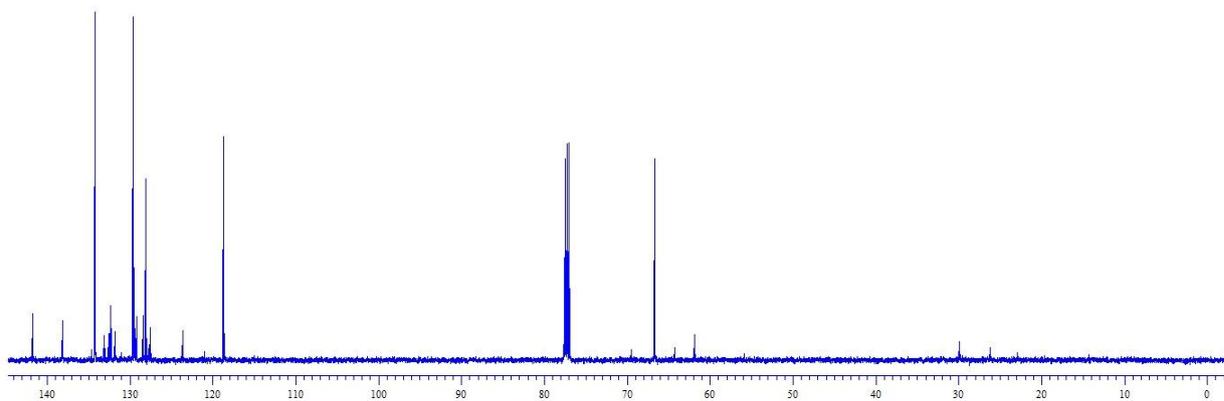


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3I** em CDCl_3 a 125 MHz.

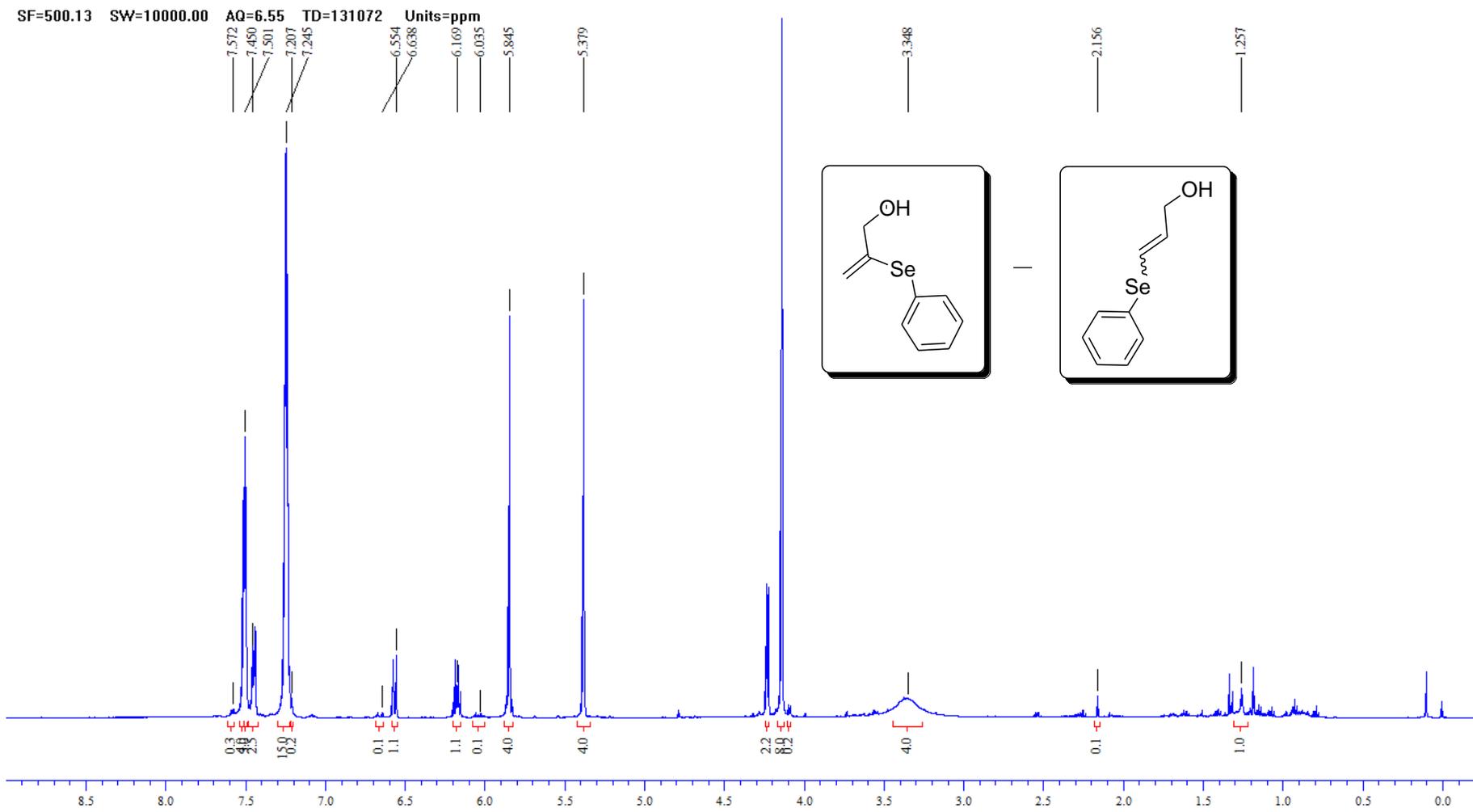


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H do composto **3m** em CDCl_3 a 500 MHz

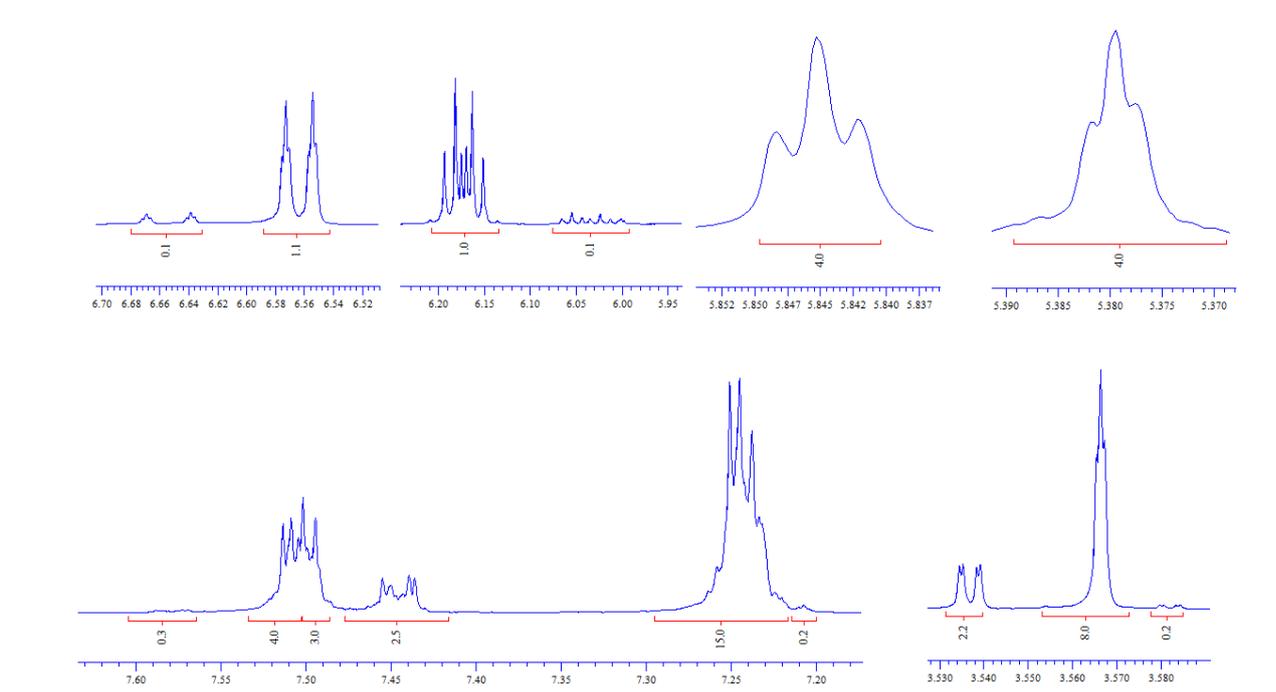


Figura 45. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3m**

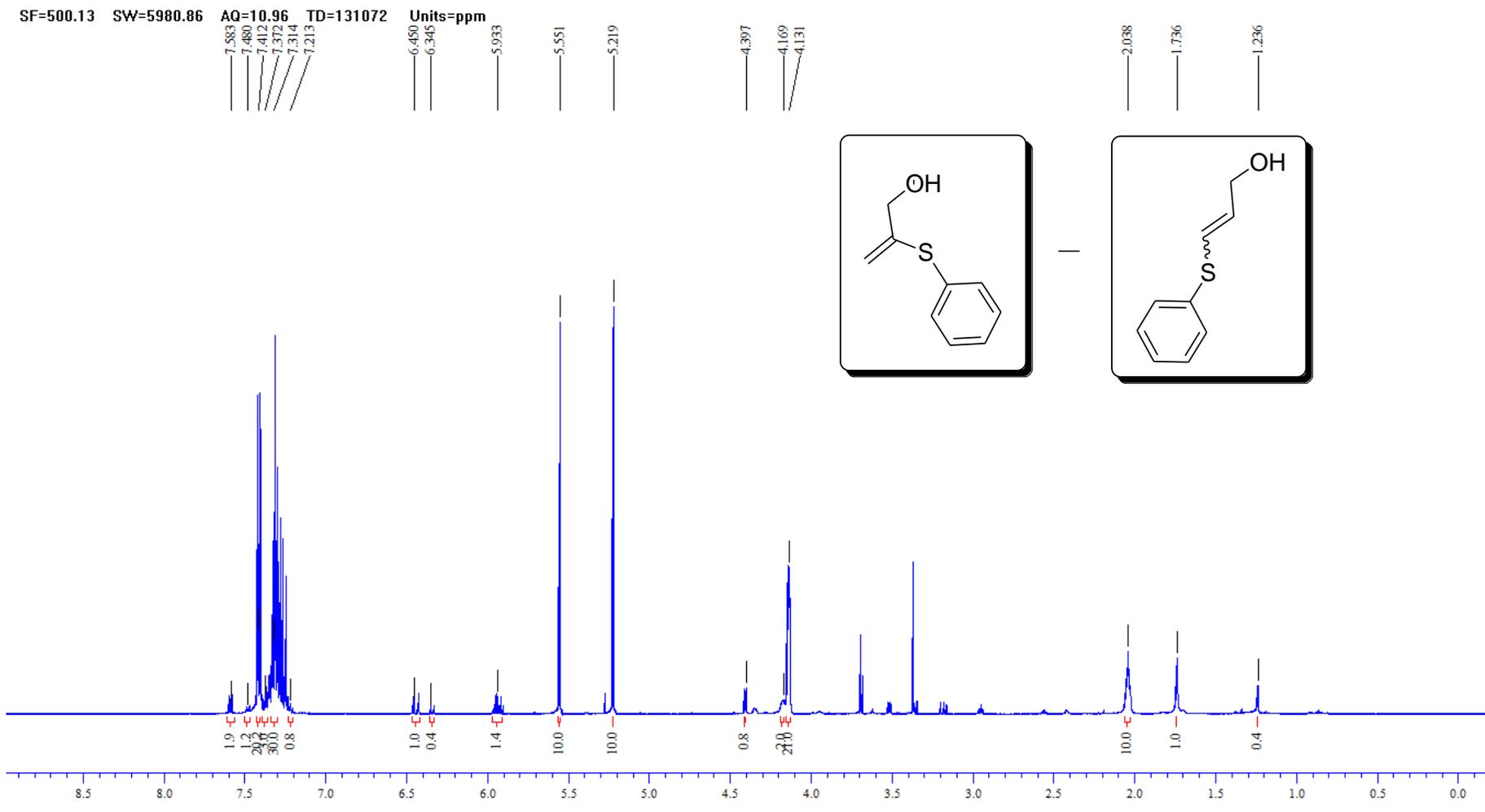


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H do composto **3n** em CDCl_3 a 500 MHz

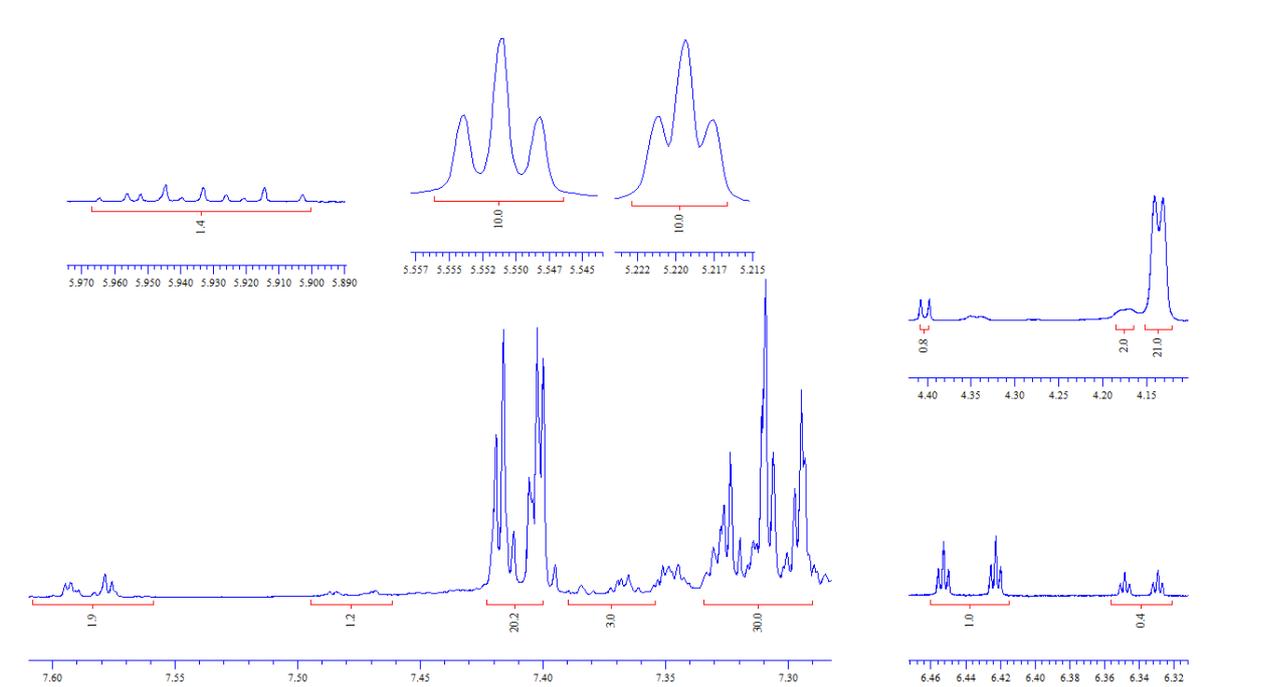


Figura 47. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3n**

SF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=ppm

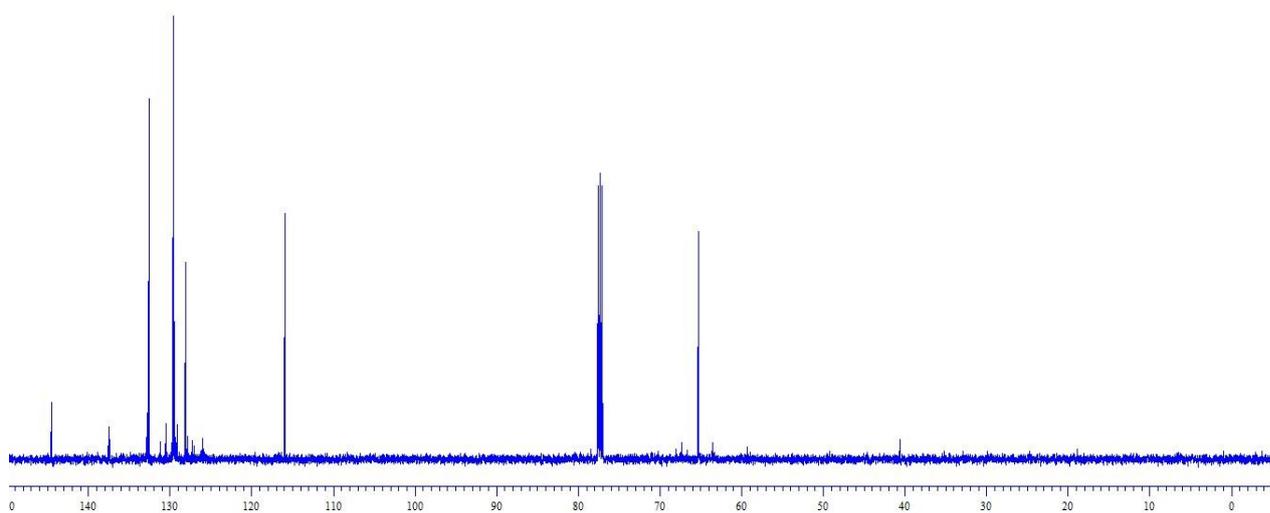


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3n** em CDCl_3 a 125 MHz.

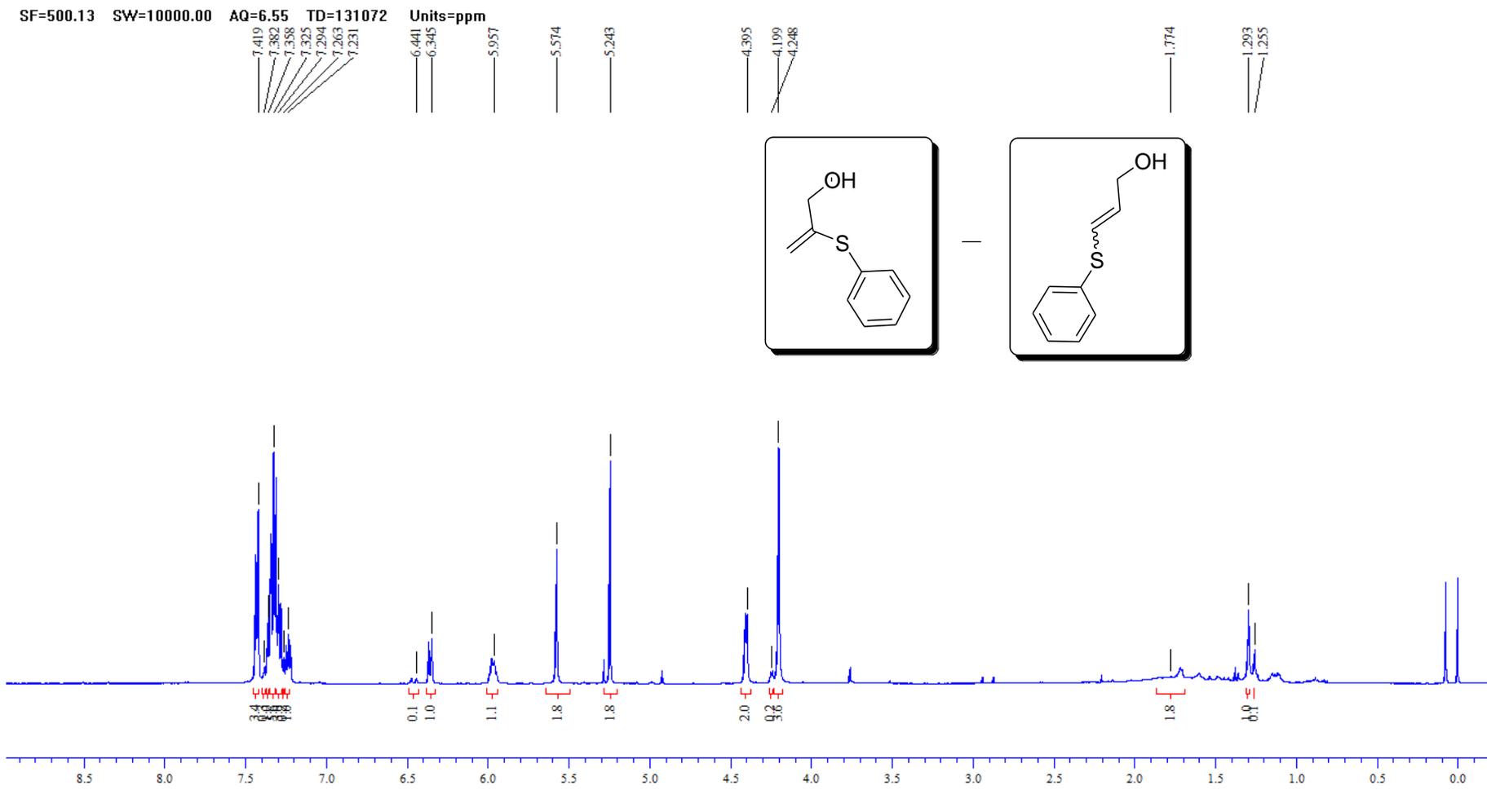


Figura 49. Espectro de RMN de ^1H do composto **3o** em CDCl_3 a 500 MHz

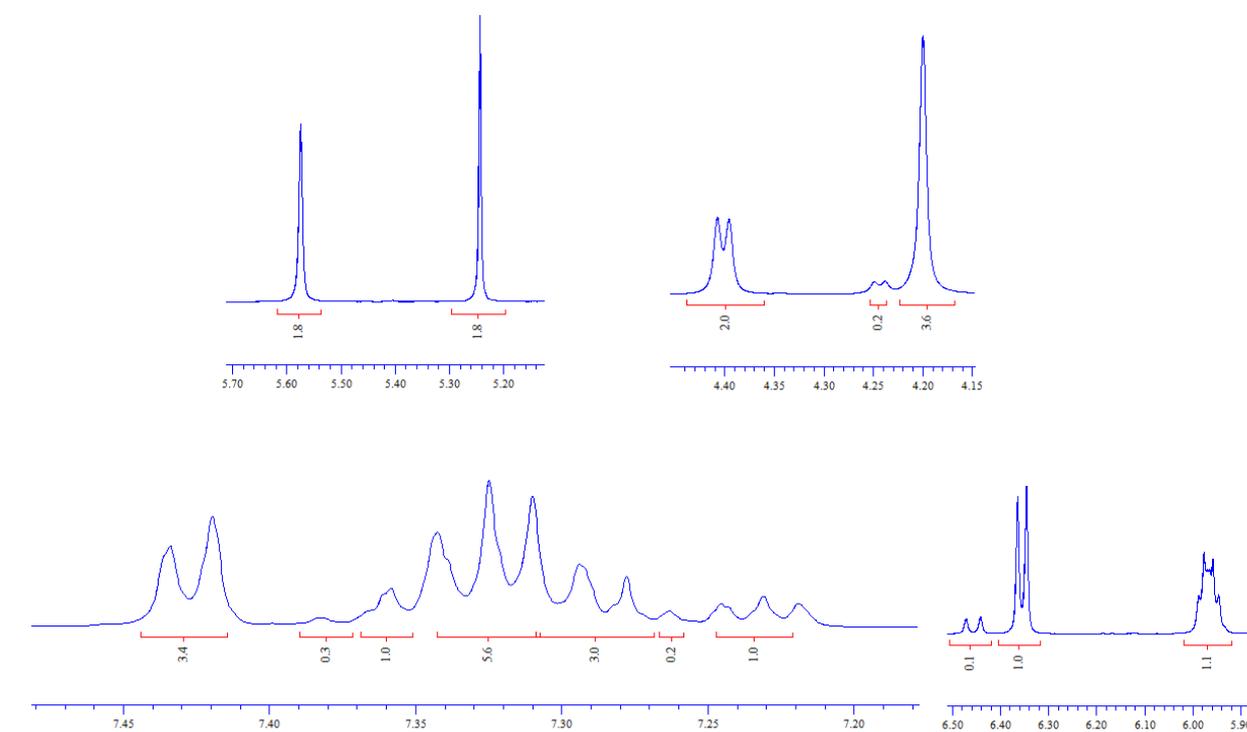


Figura 50. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3o**

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

7.700
7.637

7.233
7.162

6.859

6.470

6.191

5.514

4.174
4.164

2.079
1.918

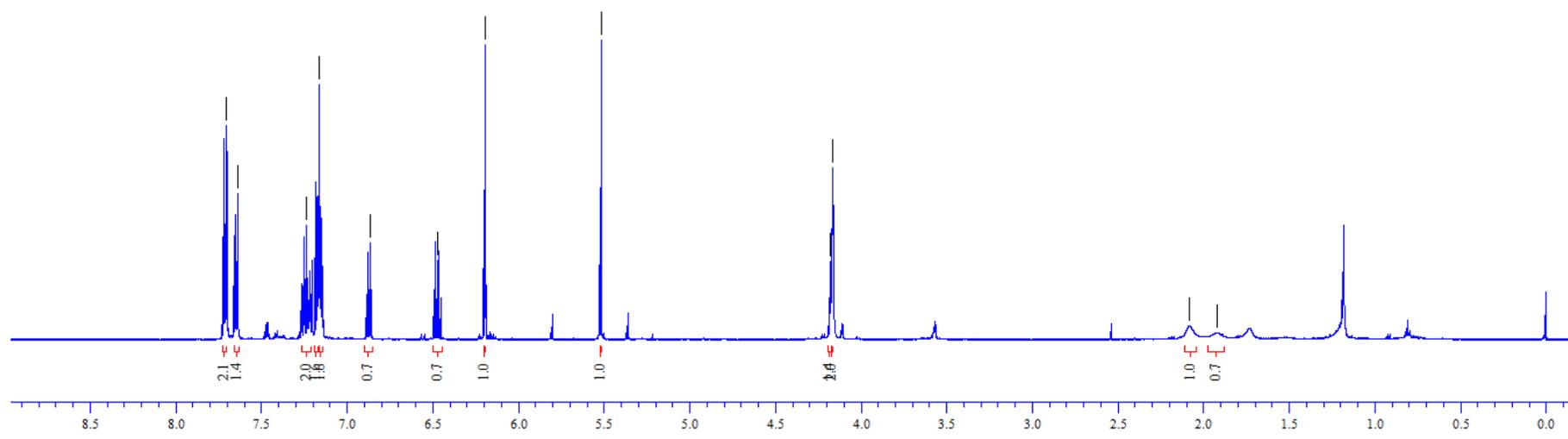
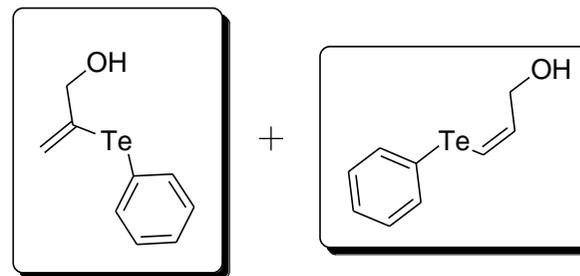


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H do composto **3p** em CDCl_3 a 500 MHz

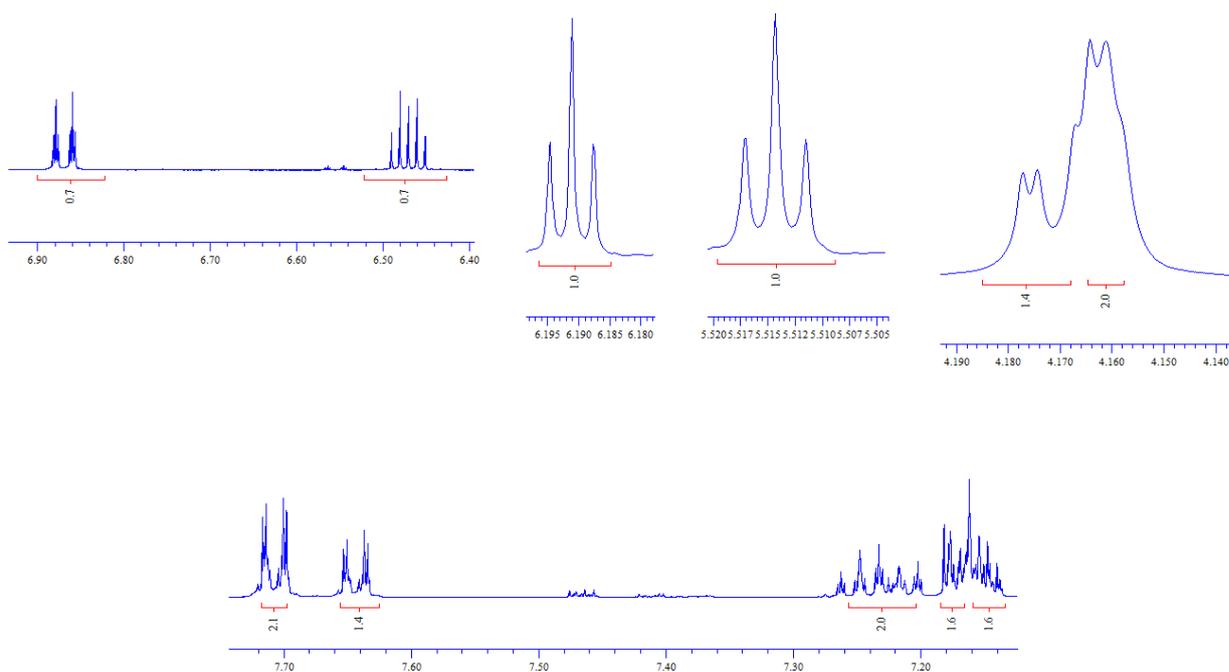


Figura 52. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3p**

fF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=ppm

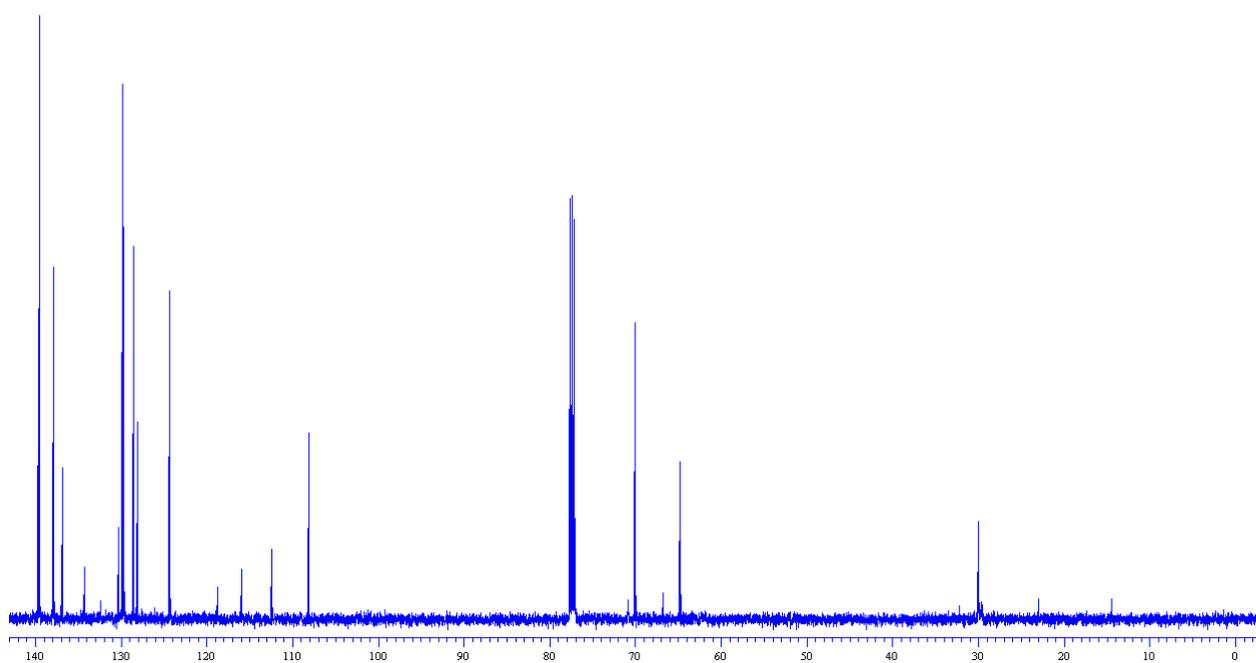


Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3p** em CDCl_3 a 125 MHz.

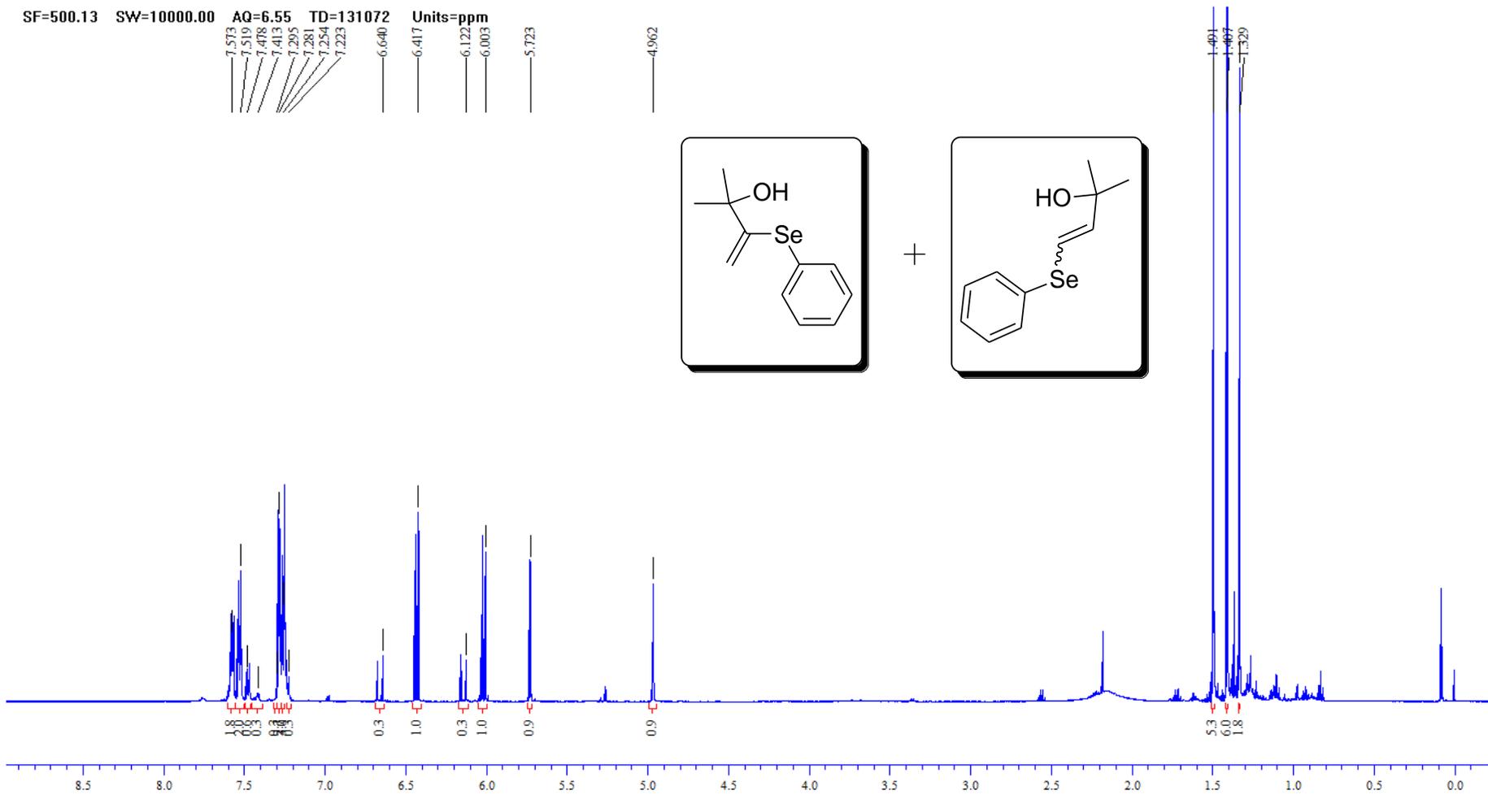


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H do composto **3q** em CDCl_3 a 500 MHz

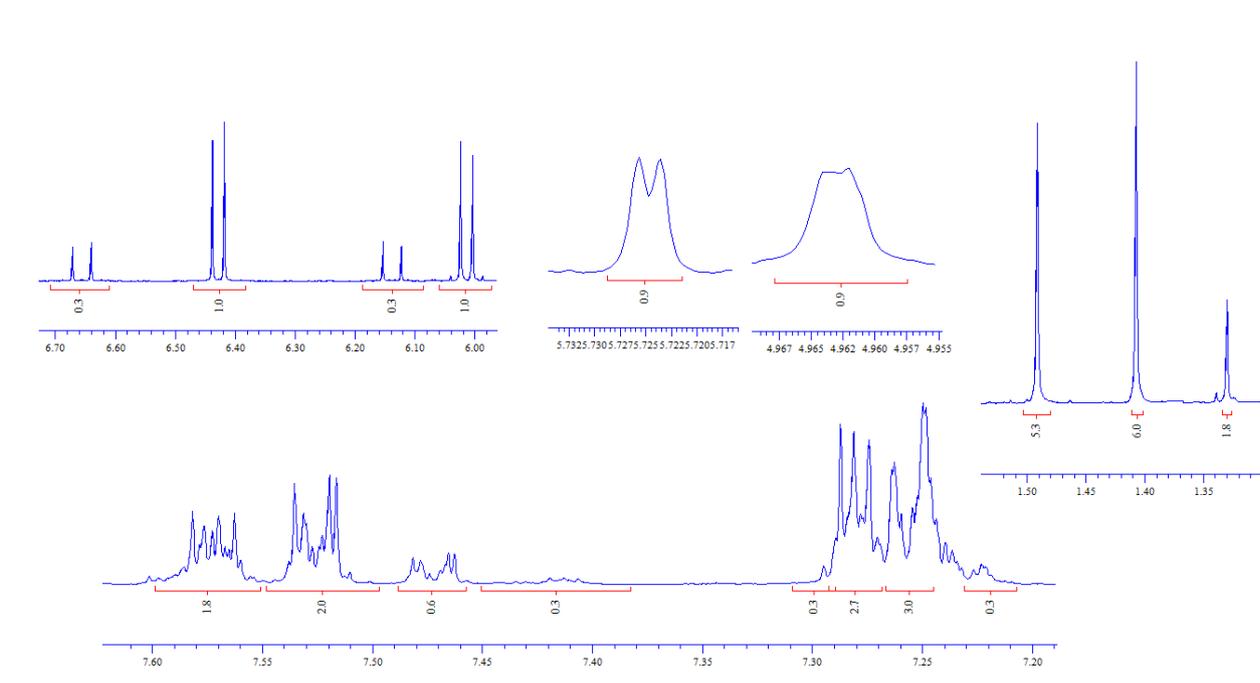


Figura 55. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3q**

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

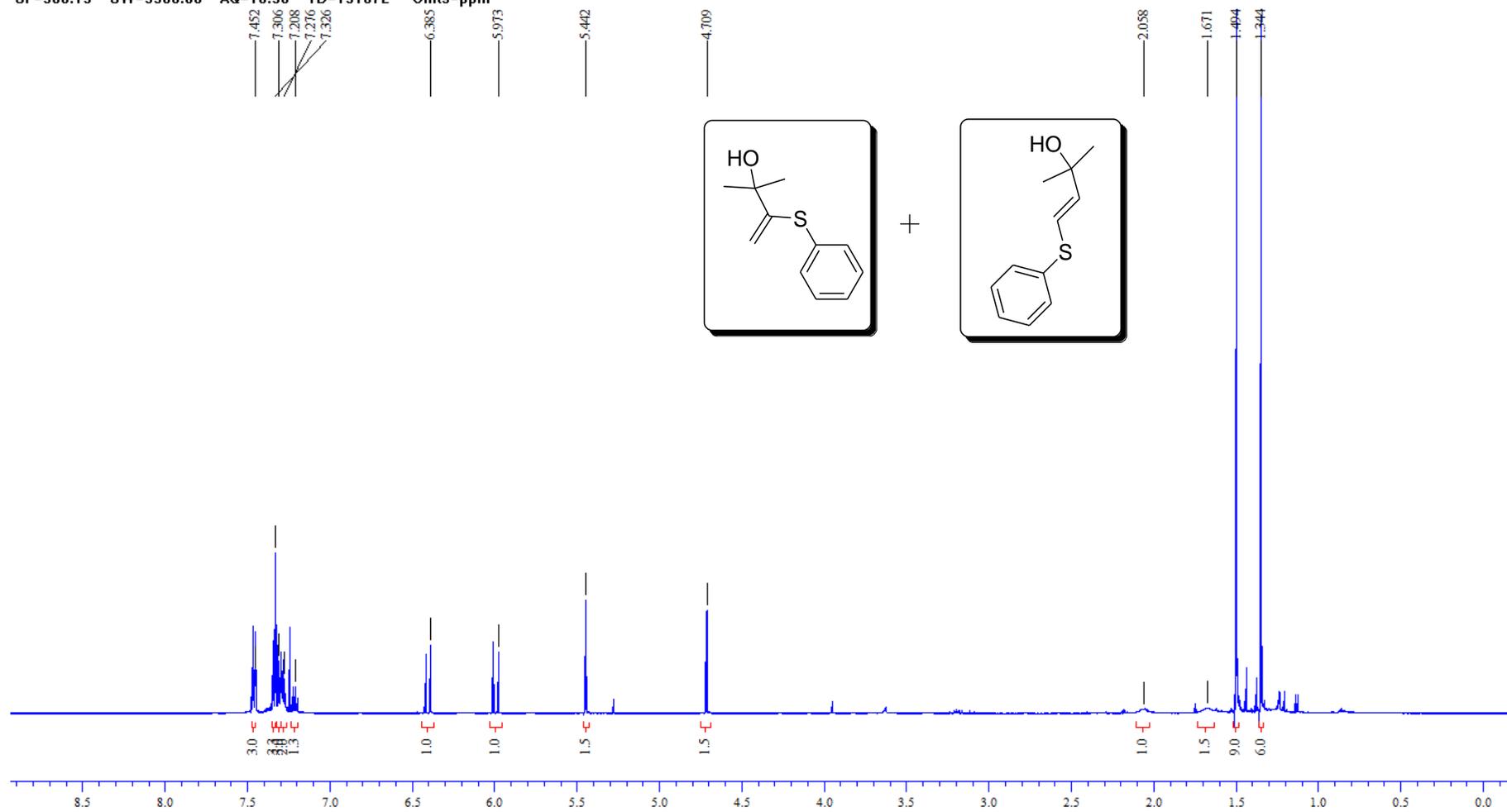


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H do composto **3r** em CDCl_3 a 500 MHz

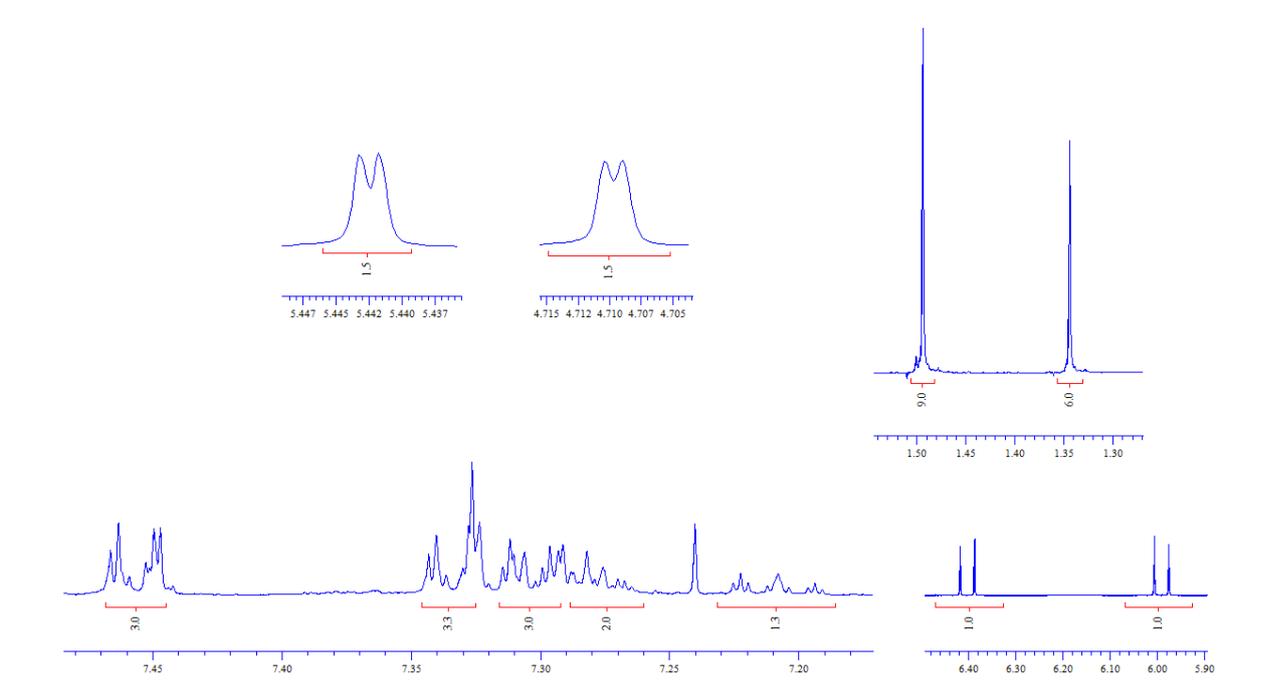


Figura 57. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3r**

SF=125.76 SW=29761.90 AQ=1.10 TD=65536 Units=ppm

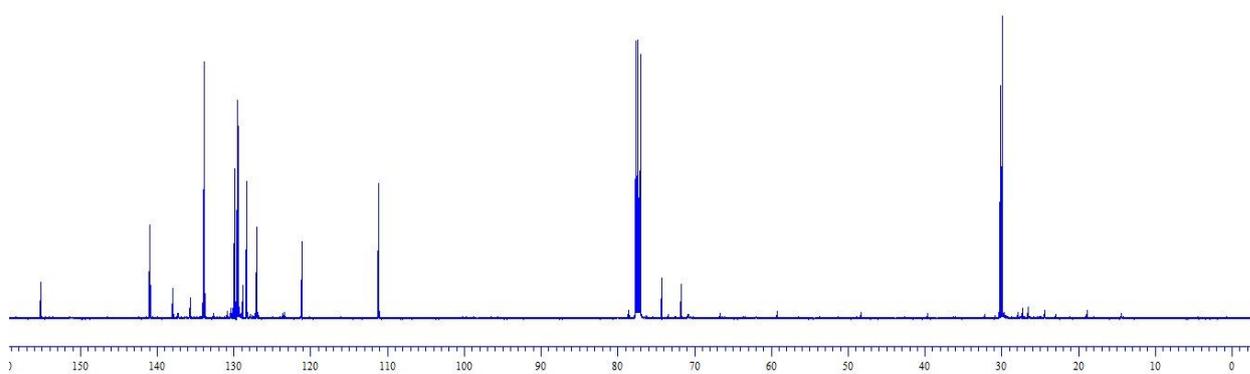


Figura 58. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3r** em CDCl_3 a 125 MHz.

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

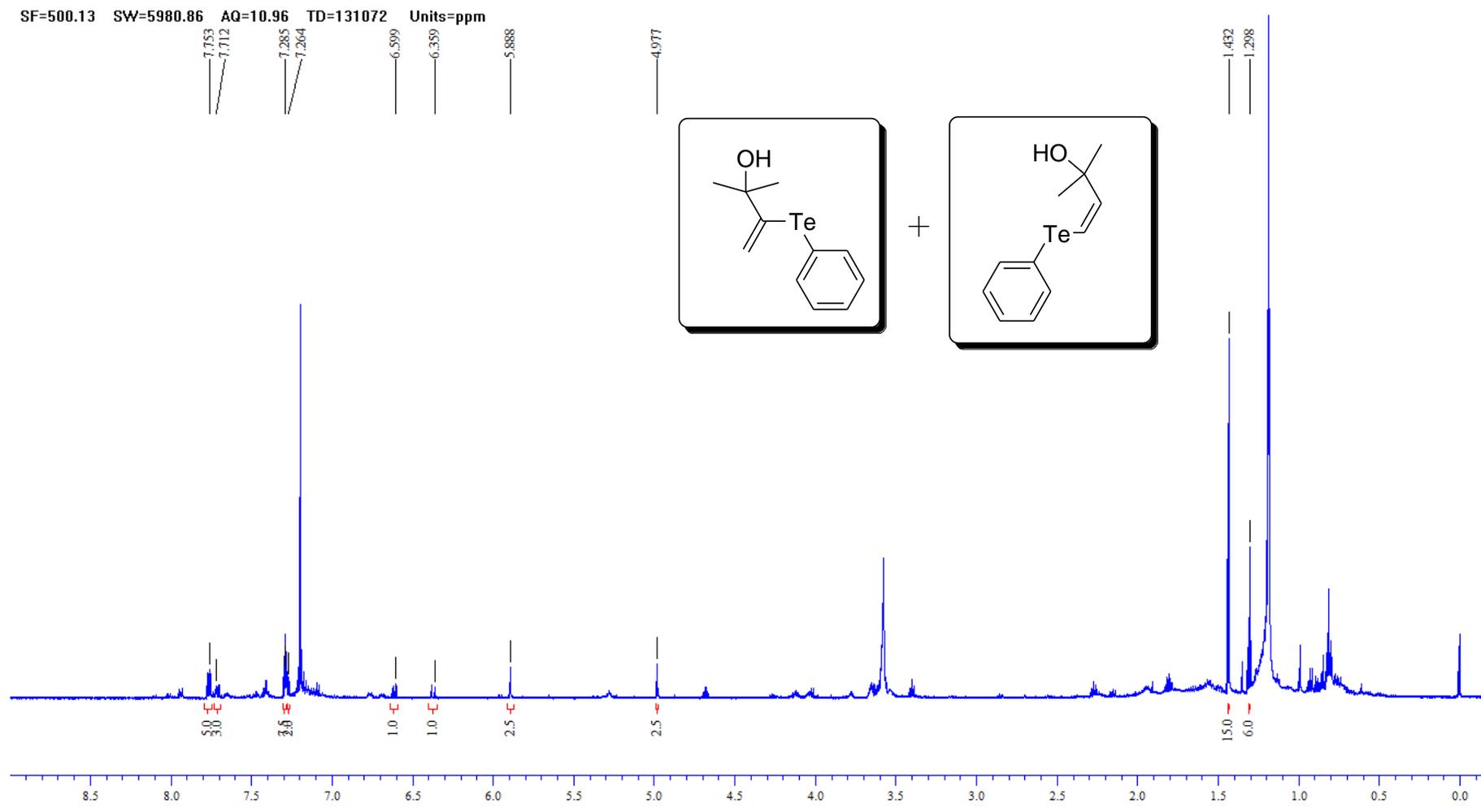


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H do composto **3s** em CDCl_3 a 500 MHz

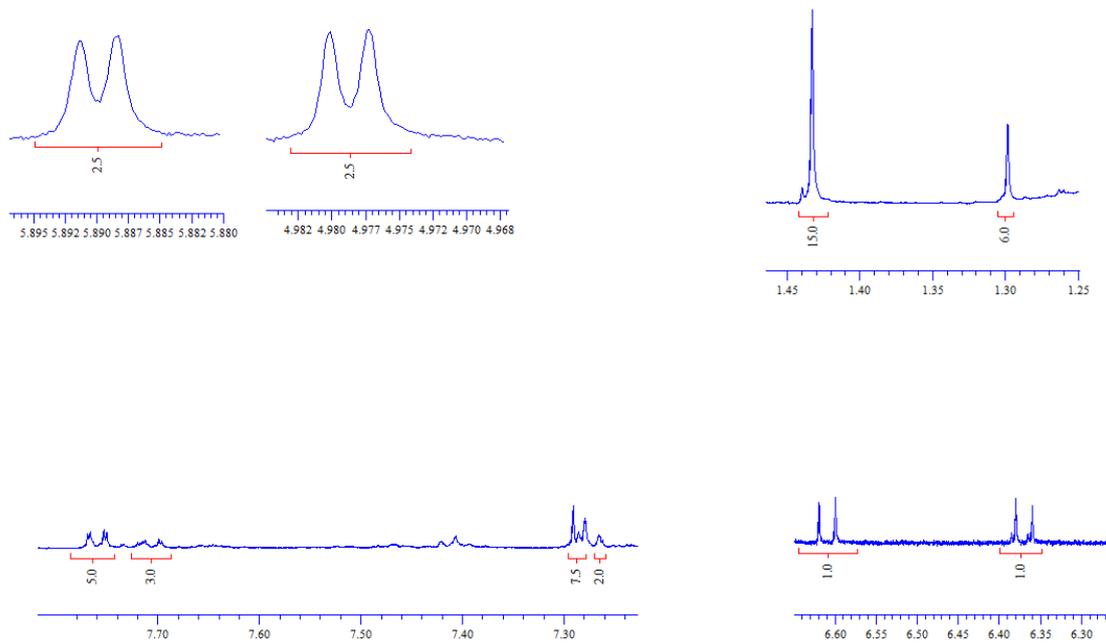


Figura 60. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3s**

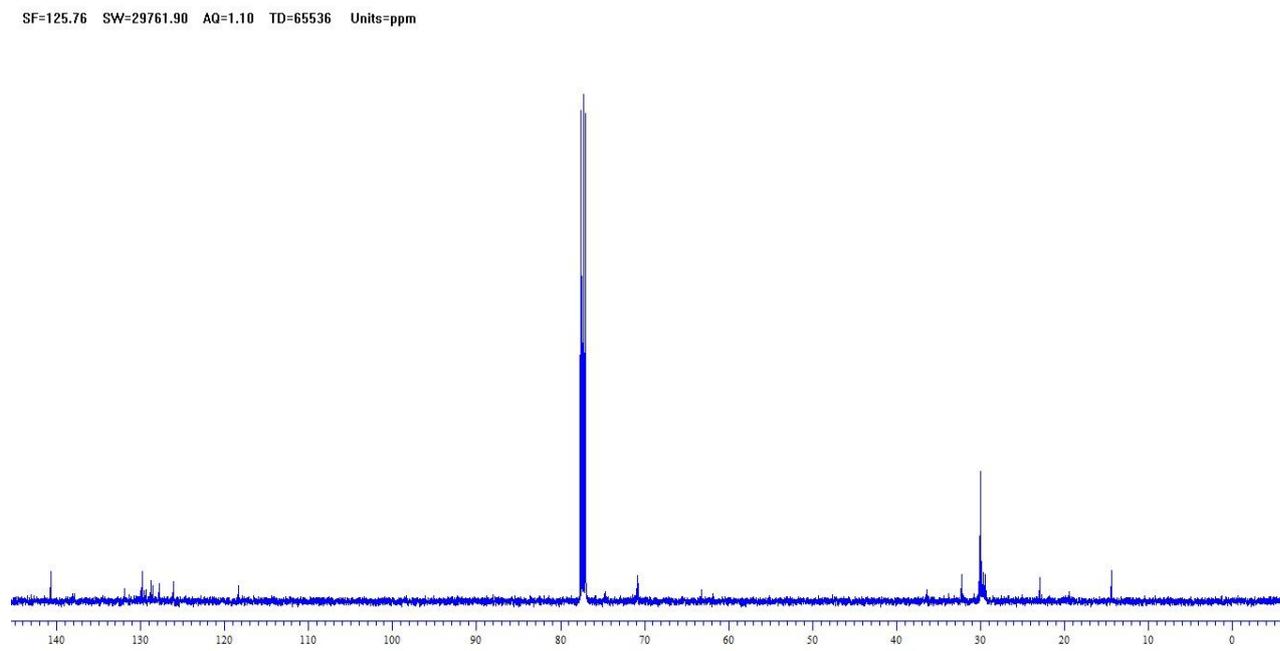


Figura 61. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3s** em CDCl_3 a 125 MHz.

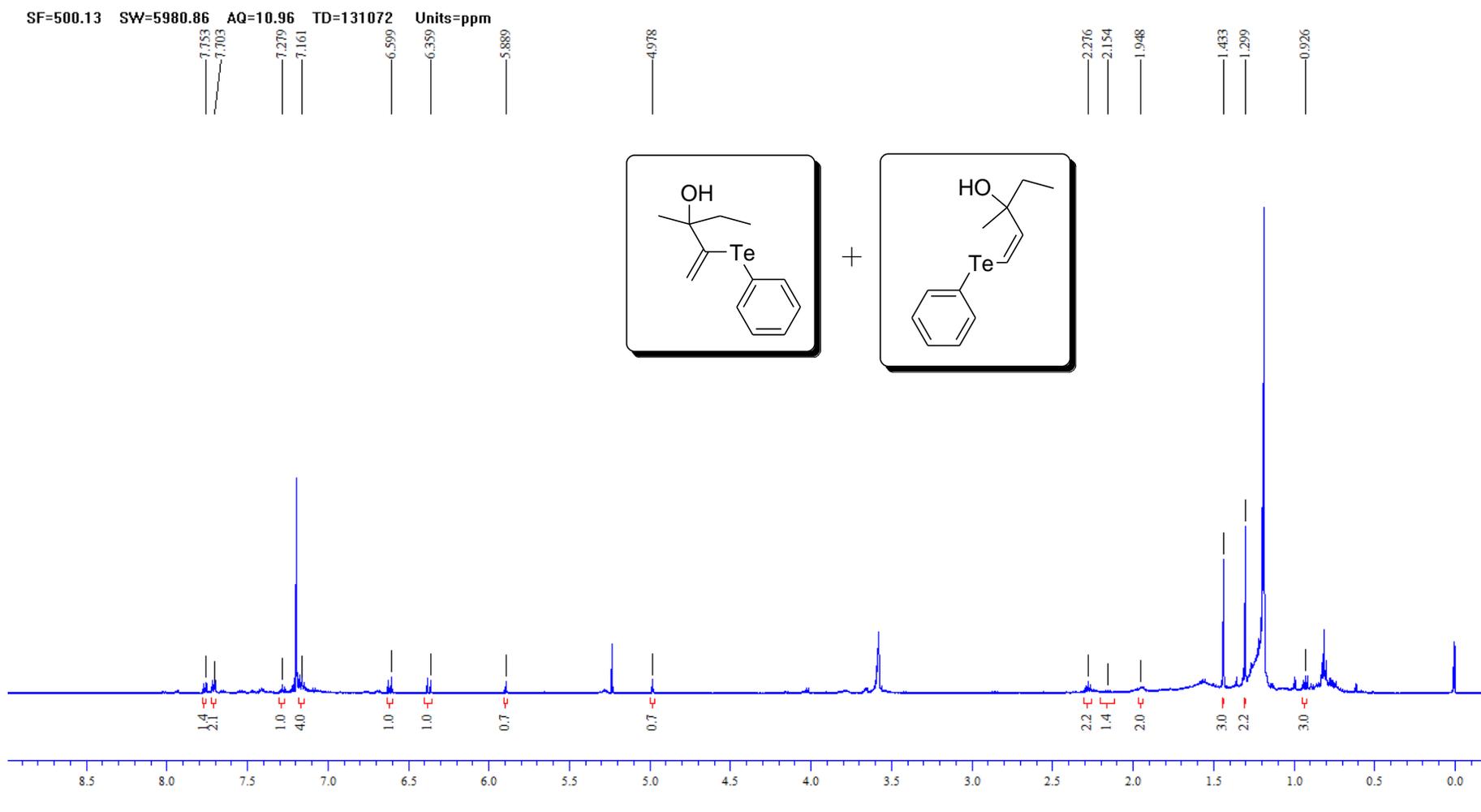


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H do composto **3t** em CDCl_3 a 500 MHz

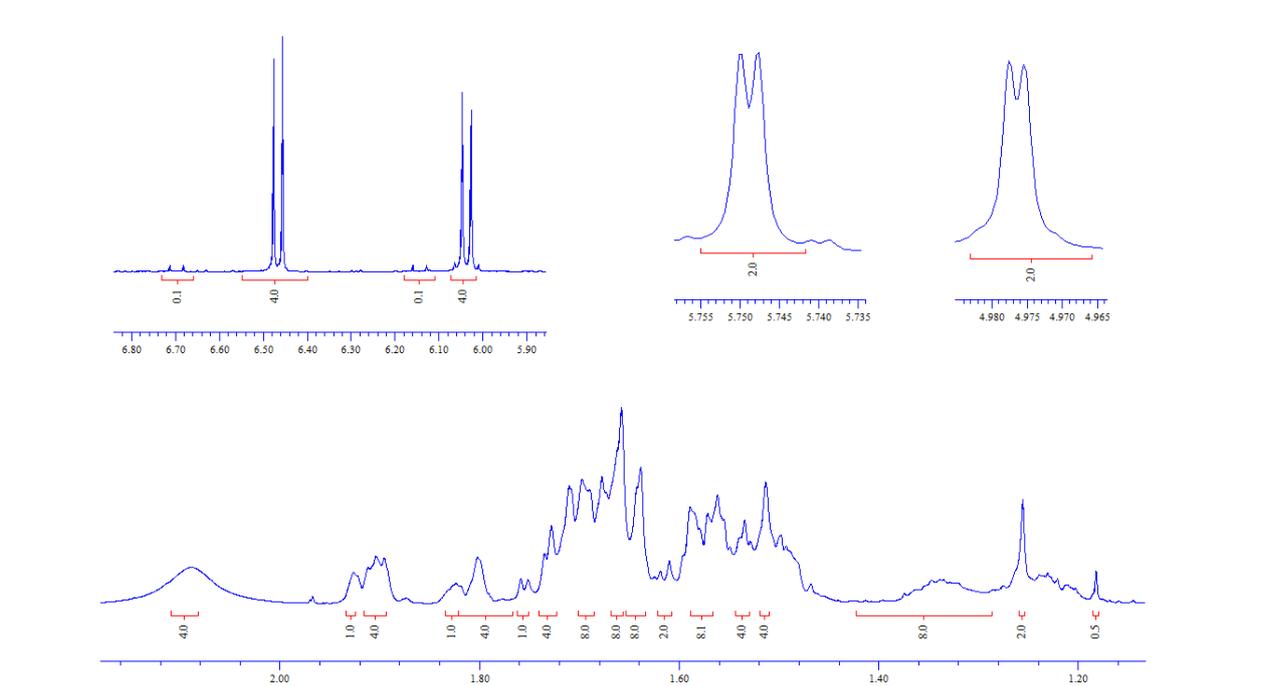


Figura 64. Expansões do espectro de RMN de ^1H do composto **3u**

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

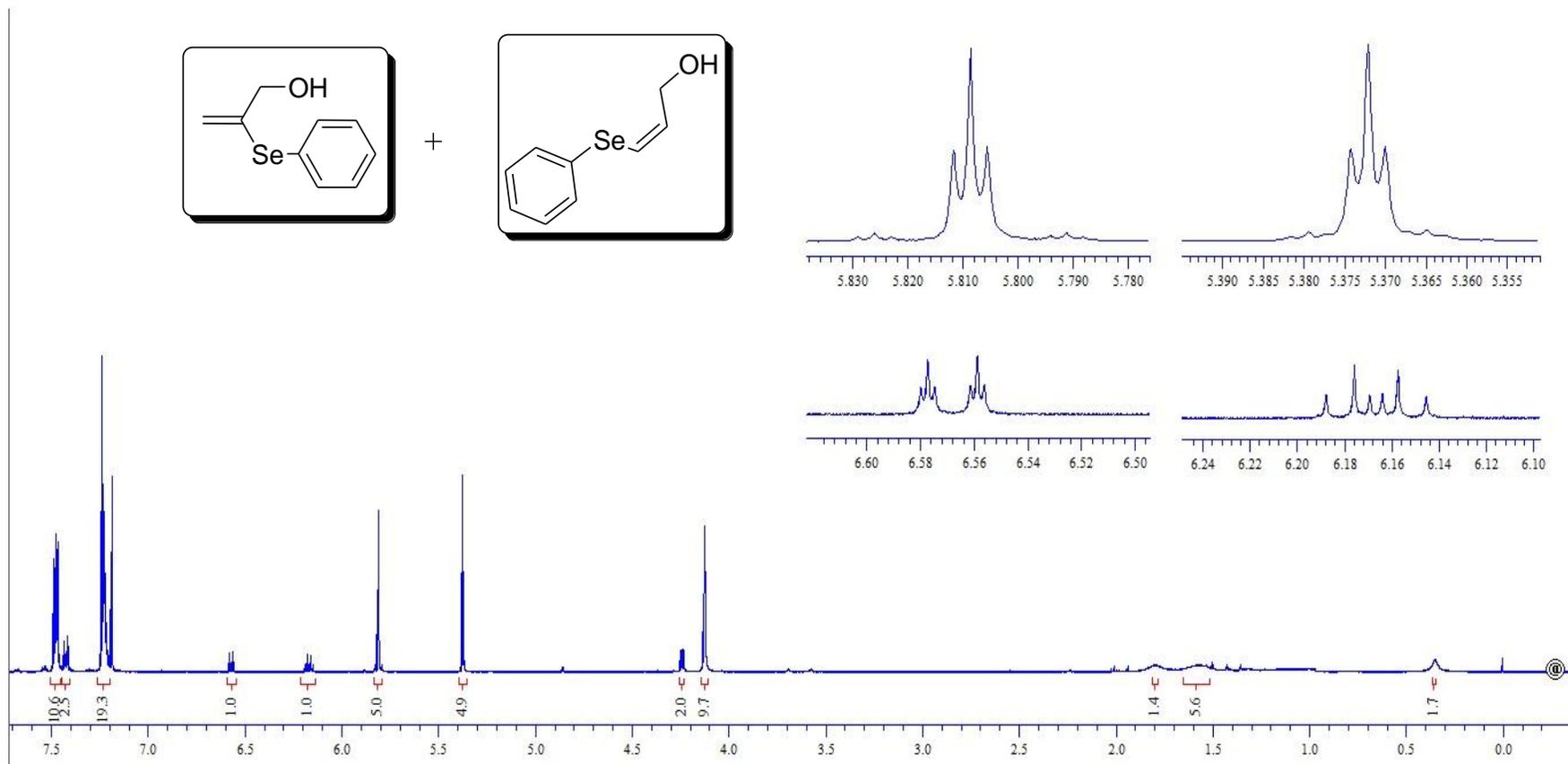


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H do composto **3x** em CDCl_3 a 500 MHz

SF=500.13 SW=5980.86 AQ=10.96 TD=131072 Units=ppm

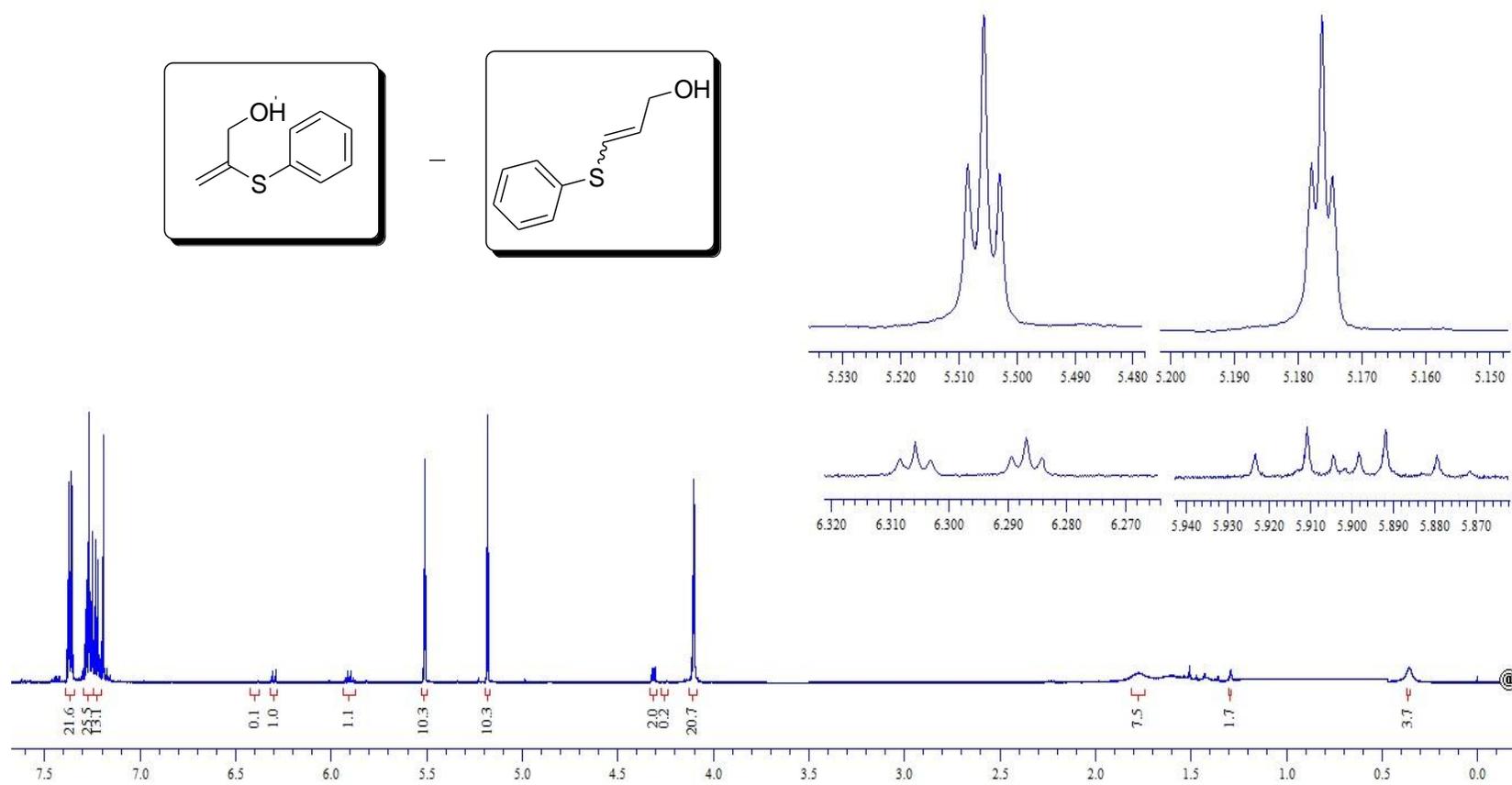


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H do composto **3y** em CDCl_3 a 500 MHz

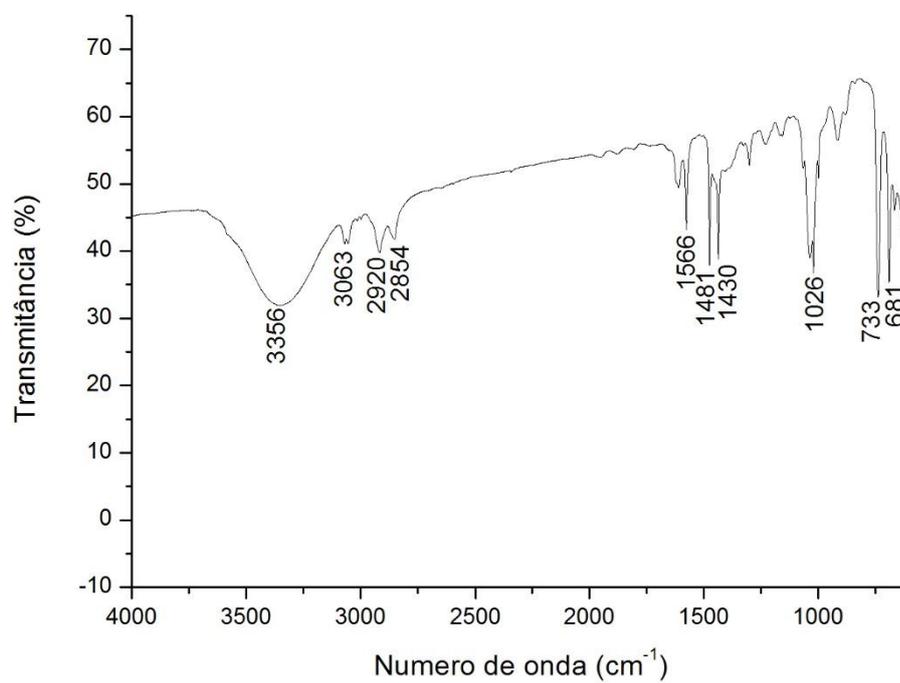


Figura 67. Espectro de infravermelho do composto **3a**

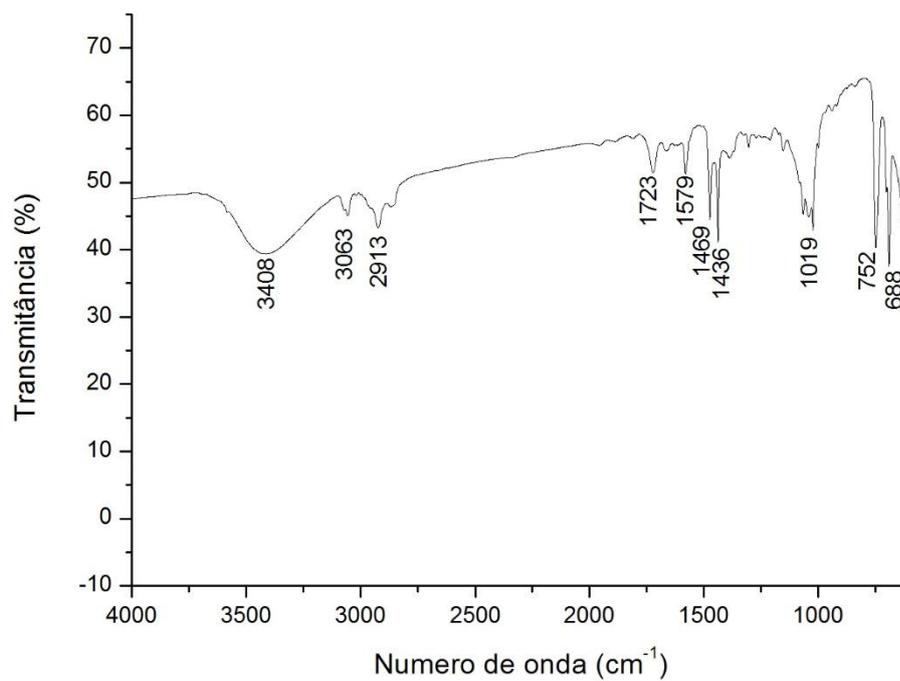


Figura 68. Espectro de infravermelho do composto **3b**

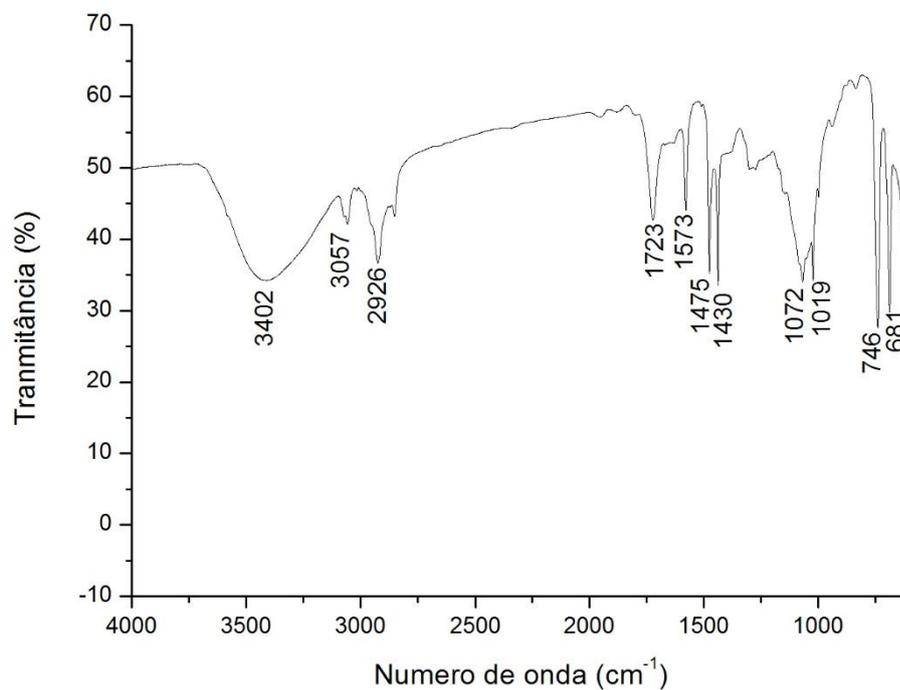


Figura 69. Espectro de infravermelho do composto **3c**

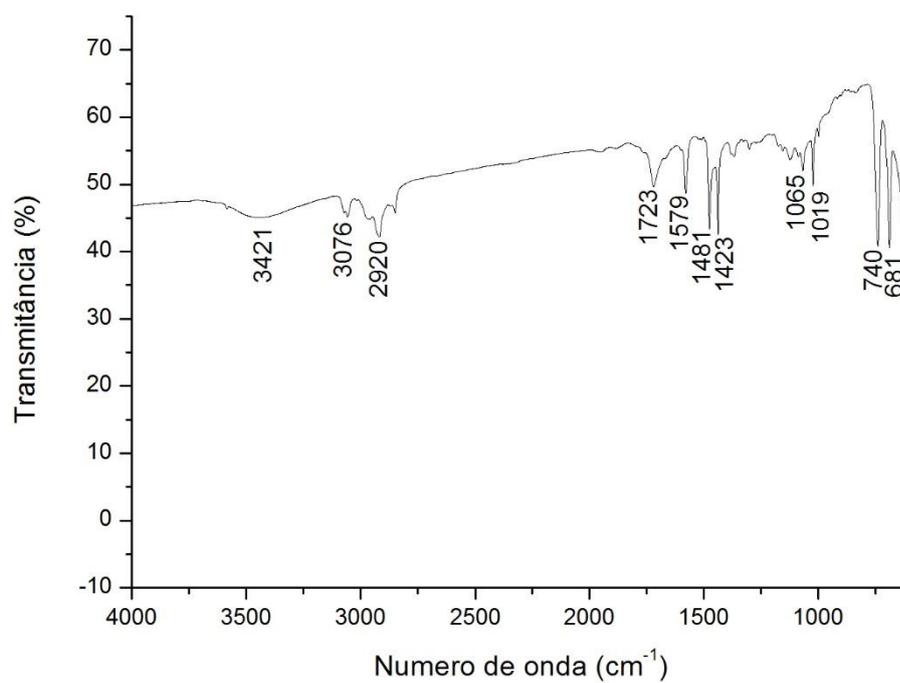


Figura 70. Espectro de infravermelho do composto **3d**

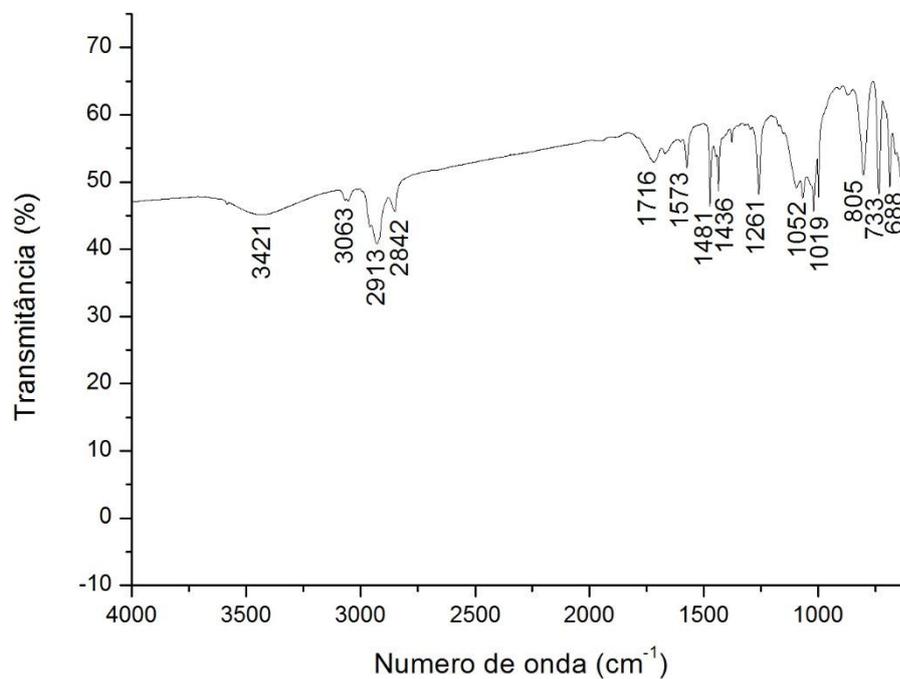


Figura 71. Espectro de infravermelho do composto **3f**

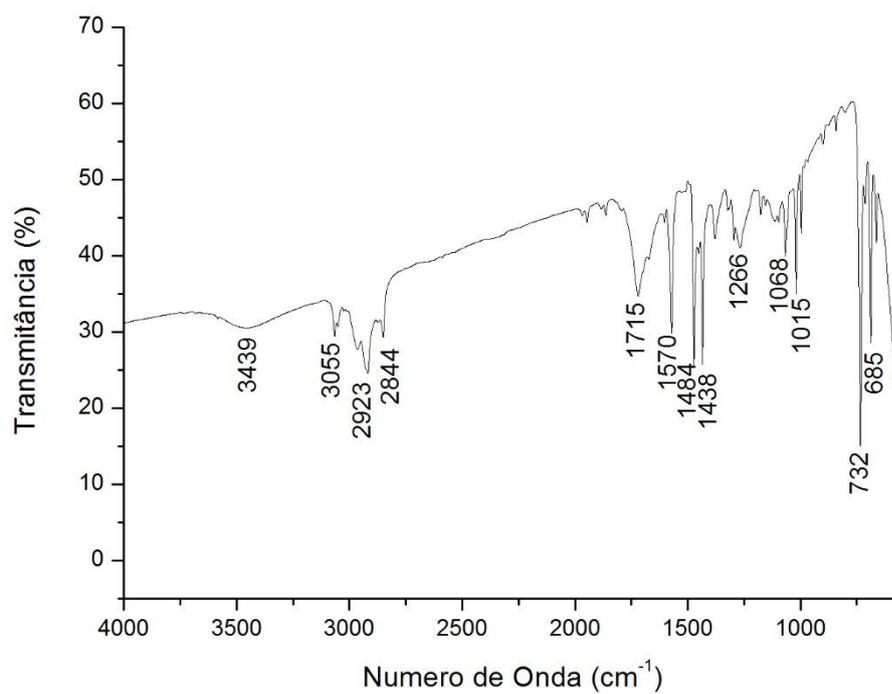


Figura 72. Espectro de infravermelho do composto **3g**

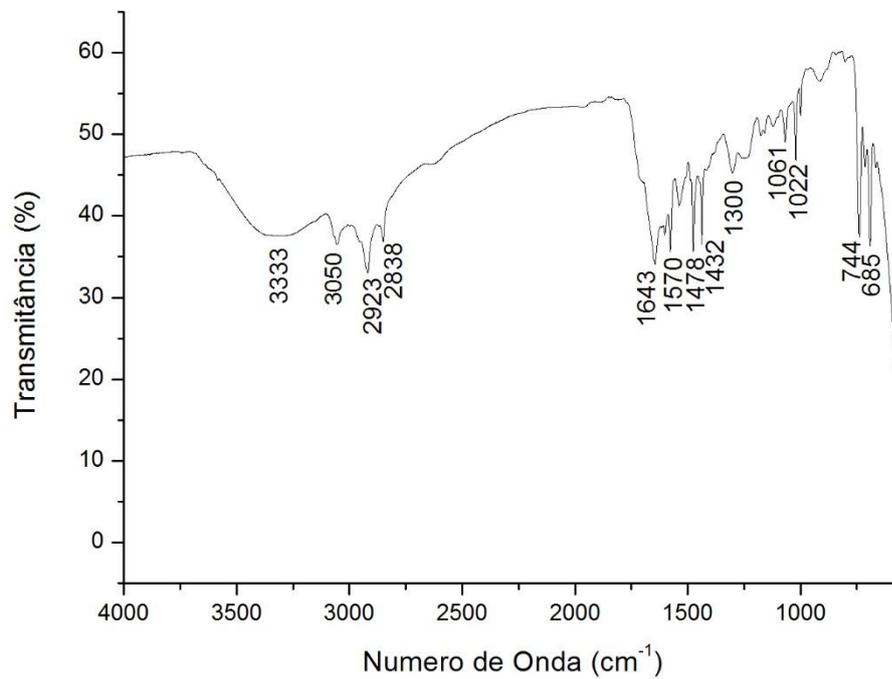


Figura 73. Espectro de infravermelho do composto **3h**

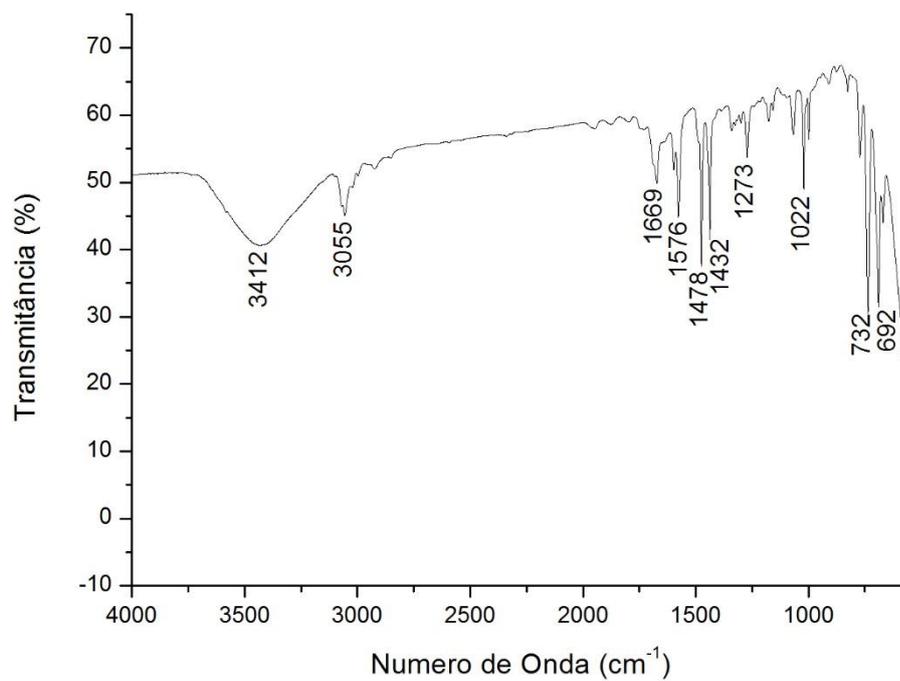


Figura 74. Espectro de infravermelho do composto **3i**

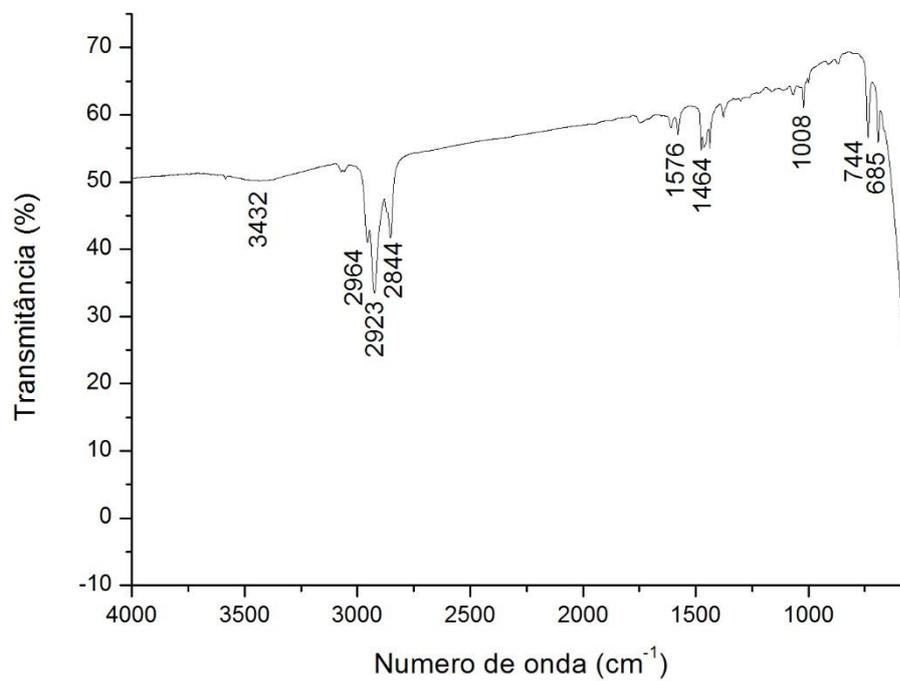


Figura 75. Espectro de infravermelho do composto **3j**

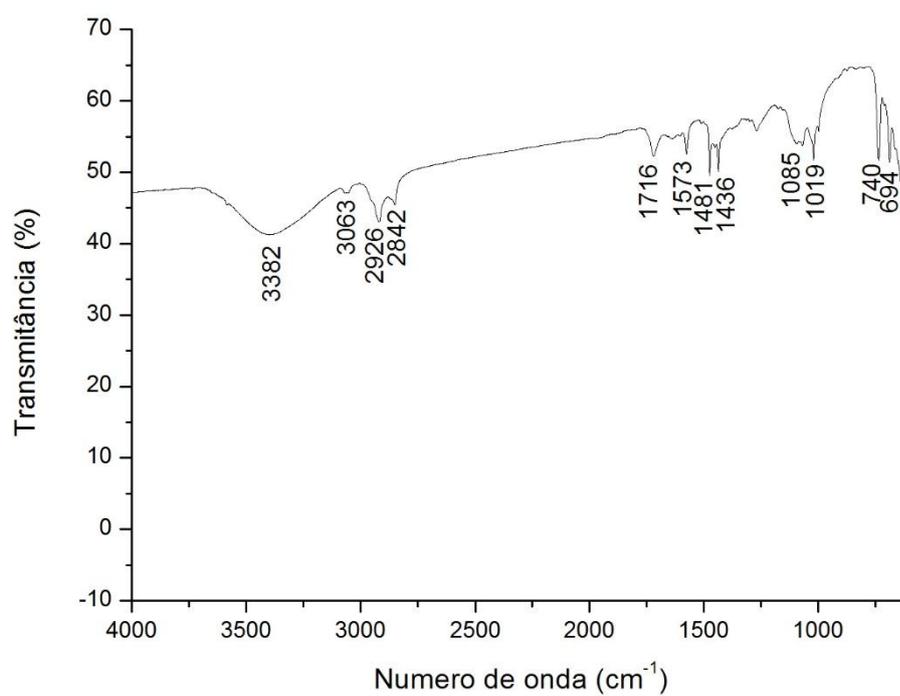


Figura 76. Espectro de infravermelho do composto **3k**

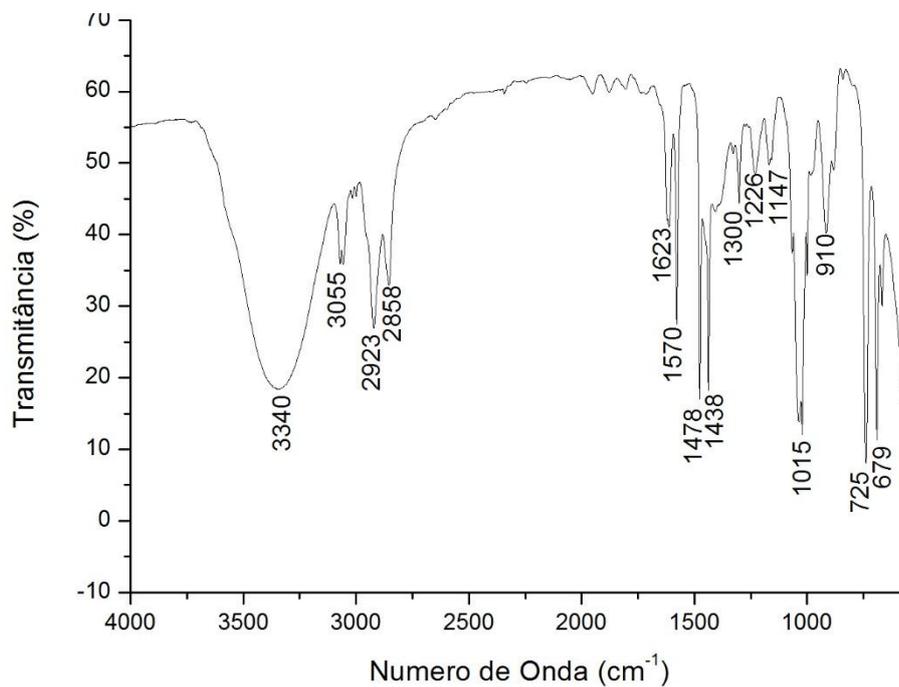


Figura 77. Espectro de infravermelho do composto **3I**

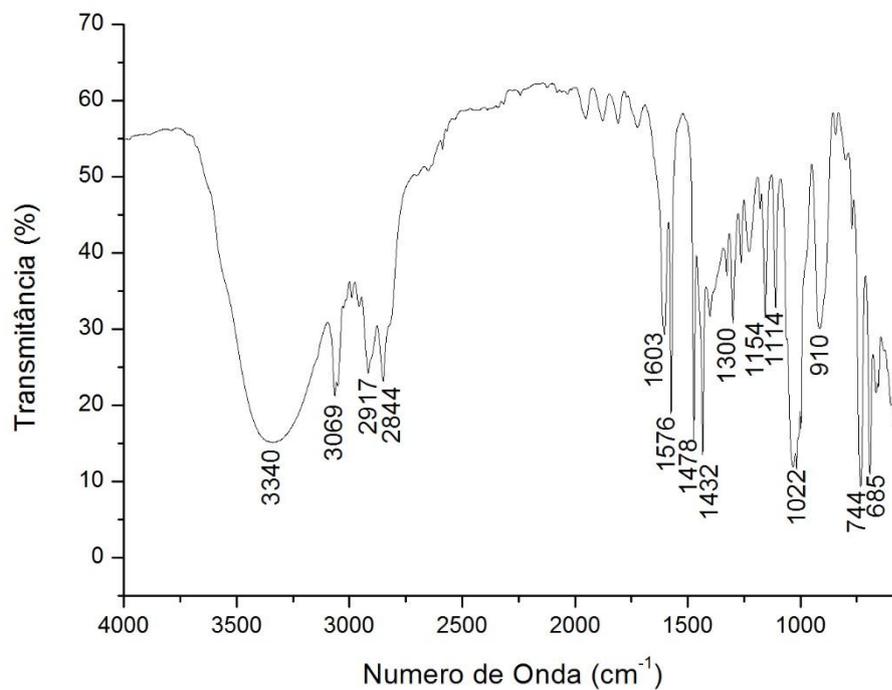


Figura 78. Espectro de infravermelho do composto **3m**

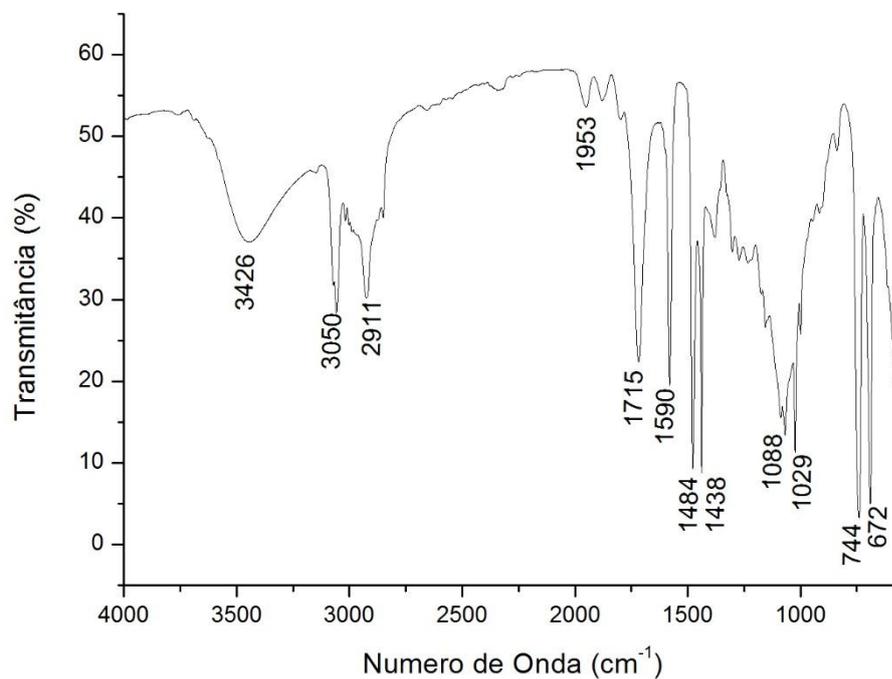


Figura 79. Espectro de infravermelho do composto **3n**

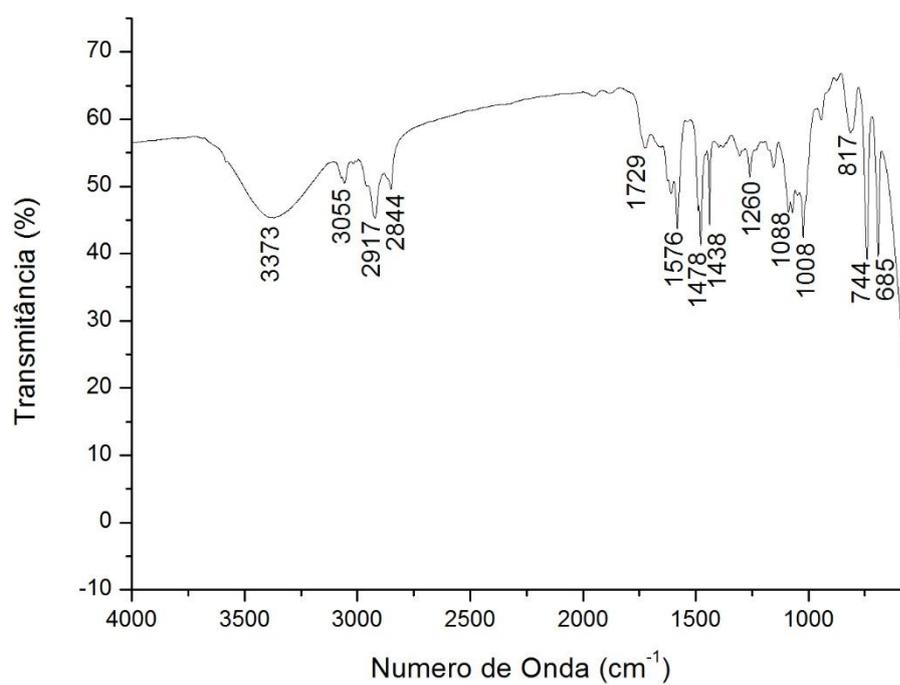


Figura 80. Espectro de infravermelho do composto **3o**

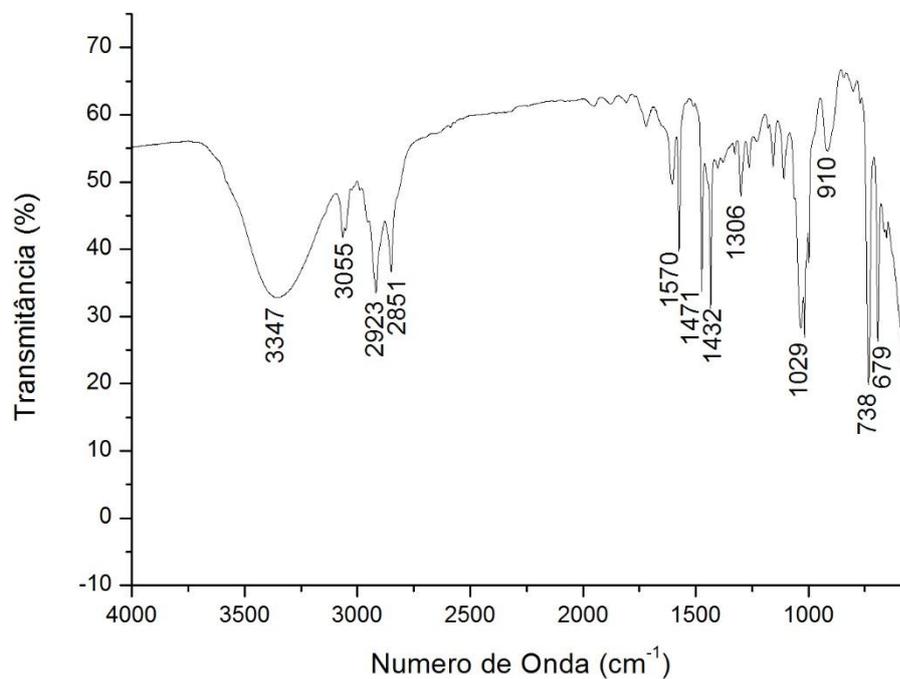


Figura 81. Espectro de infravermelho do composto **3p**

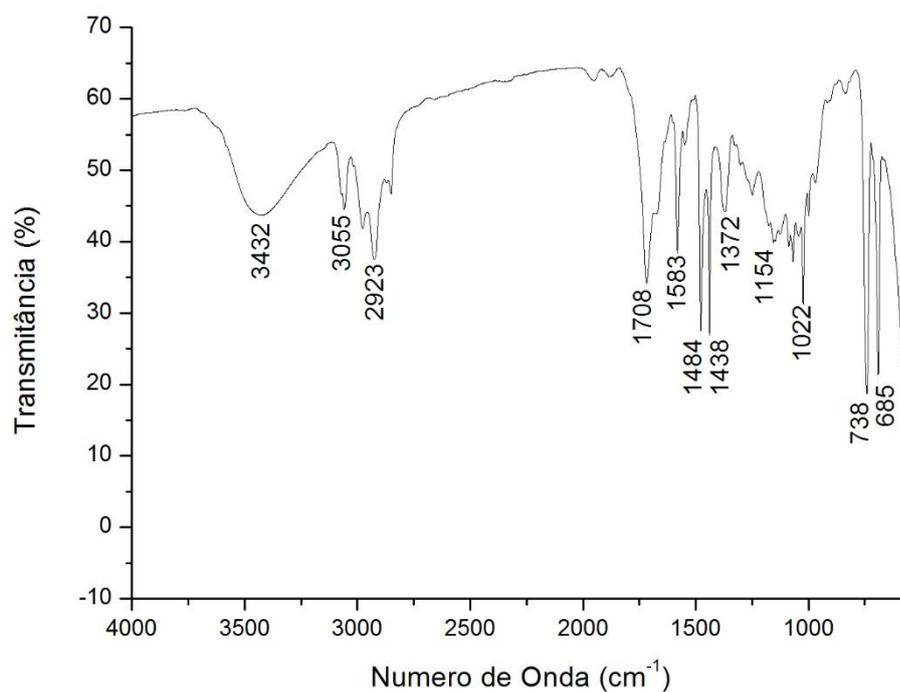


Figura 82. Espectro de infravermelho do composto **3r**

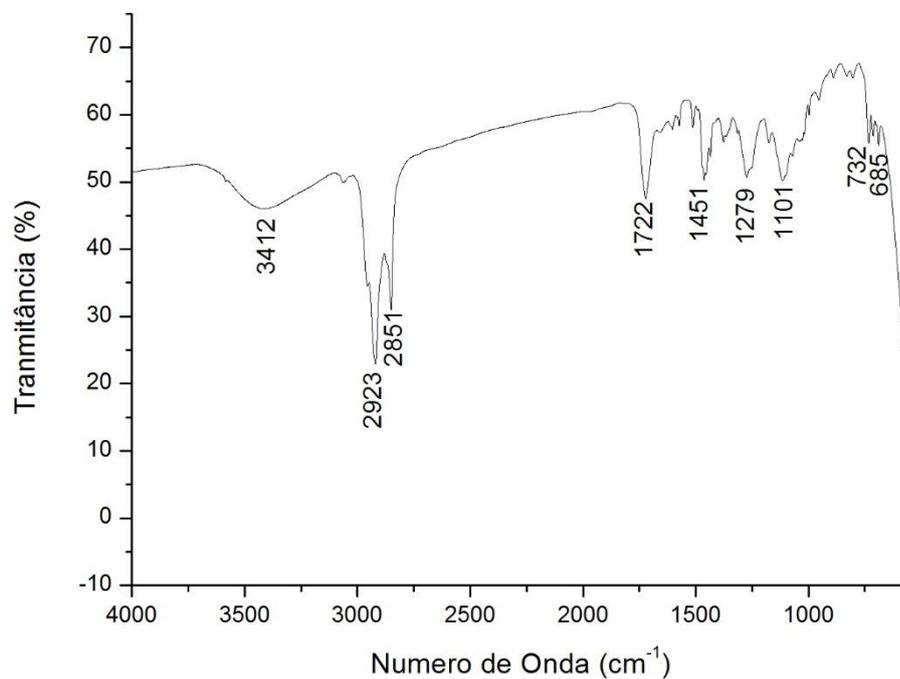


Figura 83. Espectro de infravermelho do composto **3s**

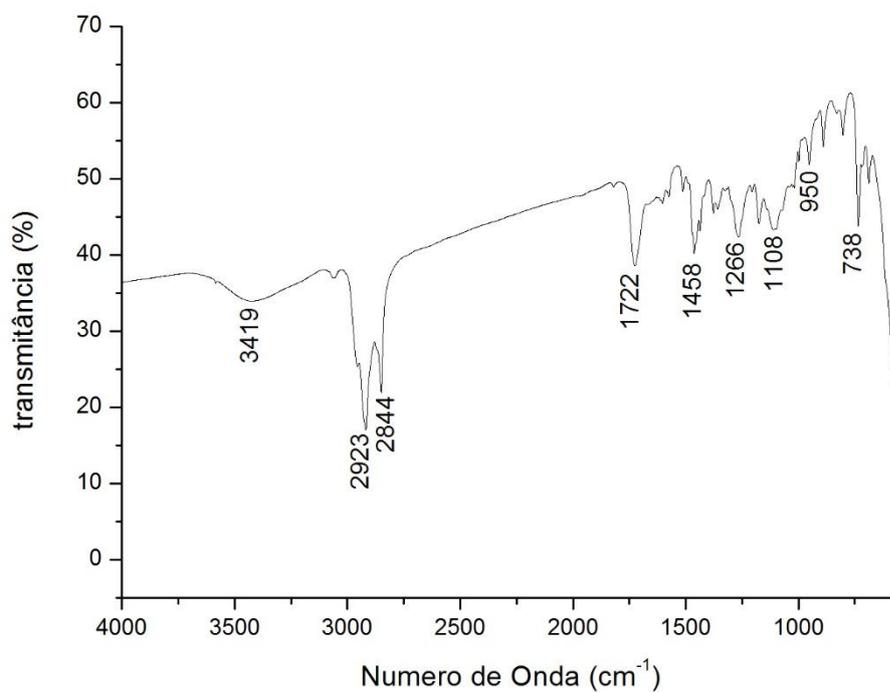


Figura 84. Espectro de infravermelho do composto **3t**