

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQI
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

**HIDROALUMINAÇÃO DE SILILACETILENOS: SÍNTESE E
REATIVIDADE DE *E* 1-TRIMETILSILIL-1-
ORGANOCALCOGENO ALCENOS**

CRISTIANE YURIKO KAWASOKO

CAMPO GRANDE/MS

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQI
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA ORGÂNICA

HIDROALUMINAÇÃO DE SILILACETILENOS: SÍNTESE E
REATIVIDADE DE *E* 1-TRIMETILSILIL-1-
ORGANOCALCOGENO ALCENOS

Dissertação apresentada como um dos requisitos para obtenção do grau de **Mestre em Química**, área de concentração em Química Orgânica, junto ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, sob orientação do **Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni** e co-orientação do **Prof. Dr. Luiz Henrique Viana**.

CAMPO GRANDE/MS

2007

O trabalho descrito nesta Tese de Mestrado foi realizado sob orientação do Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni e desenvolvido no Laboratório Epiagro e Química Farmacêutica.

Ao meu pai, Ernesto, que compartilhou comigo este momento tão importante, mas que já não está entre nós. Se hoje, aqui estou, é graças a sua coragem, o seu trabalho, a sua dedicação, o seu apoio e, principalmente, o seu amor por mim.

**À minha mãe, Nena e a minha irmã, Adriana, os alicerces da minha vida.
Obrigada pelo carinho, pelo apoio e pelo amor incondicional que sempre
dedicaram a mim.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e pela saúde para desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Adriano, pelas condições oferecidas, pela contribuição à minha formação profissional, pela dedicação, pela confiança depositada e pela amizade.

Ao Prof. Viana por ter disponibilizado o Lab. Epiagro para execução de grande parte deste trabalho.

À Eva, técnica do laboratório de Química Farmacêutica pelo apoio e pela amizade.

Aos colegas de laboratório Geisse, Viviane, Amanda, Davi, Fernando e Carlos. E em especial à Dayane, pelo auxílio na parte experimental, pelo compartilhamento de bons e maus momentos e pela amizade.

Aos colegas de Mestrado, Ana Camila, Aline, Luciana, Euzébio, Edson, Vanderléa e Deizeluci por momentos inesquecíveis nas aulas do Mestrado.

À Felícia e à Nídia, companheiras de Mestrado e de pensionato. Muito obrigada pelo carinho, pelo apoio e pela amizade.

Aos amigos de pensionato, Beatriz Amadei, Gabriel Agarie, Thiago Teibel Okuyama, Rodrigo Hagio, Carlos Vinícius Xavier e Mayara Muneishi, a minha segunda família, que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu namorado Bruno César Shiguemoto, pelo apoio, carinho, companheirismo, compreensão e amor.

Aos professores do Departamento de Química pelos ensinamentos.

À Edilene, Lucinéia e Joaquim pelos espectros de RMN.

Ao Luiz Leonardo pelos espectros de absorção no Infravermelho.

À todos os funcionários do Departamento de Química que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer.” (AMYR KLINK)

ÍNDICE

ABSTRACT	I
RESUMO	III
ABREVIATURAS UTILIZADAS	V
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Compostos vinílicos com importantes atividades biológicas	2
1.2. Atividade biológica e a estereoquímica da dupla ligação	4
1.3. Compostos organotelúrio – Aspectos gerais	5
1.3.1. Espécies nucleofílicas e eletrofílicas de telúrio	5
1.3.1.1. Espécies nucleofílicas de telúrio	5
1.3.1.2. Espécies eletrofílicas de telúrio	6
1.4. Teluretos vinílicos	7
1.5. Preparação de teluretos vinílicos	8
1.5.1. Preparação de teluretos vinílicos utilizando espécies nucleofílicas de telúrio	8
1.5.2. Preparação de teluretos vinílicos utilizando espécies eletrofílicas de telúrio	9
1.6. Reações de troca metal-telúrio	10
1.6.1. Reações de troca Al -Te – Reações de hidroaluminação	10
1.7. Reatividade dos teluretos vinílicos	15
1.7.1. Reações de transmetalção	15
1.7.1.1. Reação de troca Te-Li	16
1.7.2. Reação de acoplamento cruzado envolvendo teluretos vinílicos	16
1.7.2.1. Reações tipo Negishi	17
1.7.2.2. Reações tipo Sonogashira	19

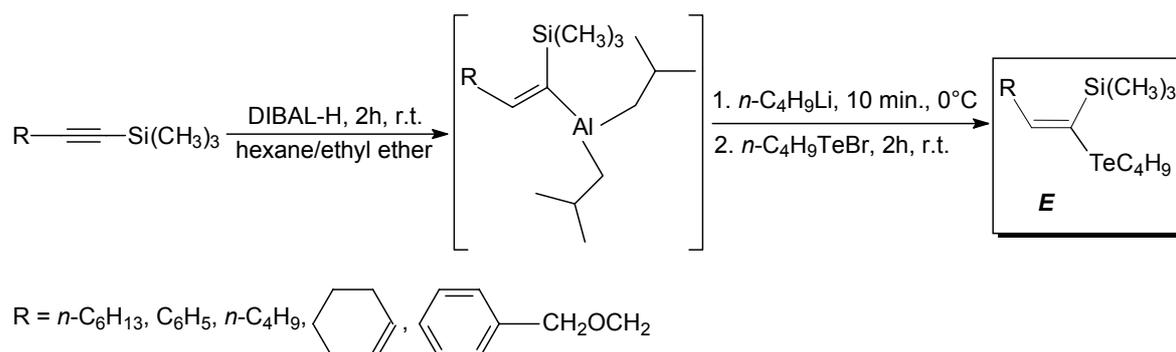
1.8. Compostos vinilsilano	20
1.9. Síntese de compostos vinílicos 1, 1 dissustituídos	21
1.10. Ultrassom em química orgânica sintética	22
1.10.1. Aspectos fundamentais	23
1.10.2. Classificação das reações sonoquímicas	24
1.10.2.1. Sistemas homogêneos	24
1.10.2.2. Sistemas heterogêneos	24
1.10.2.2.1. Sistemas líquido-líquido	24
1.10.2.2.2. Sistemas líquido- sólido	24
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	26
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
3.1. Obtenção do 3-benziloxi-1-propino 60	32
3.2. Obtenção dos sililacetilenos 57	33
3.3. Obtenção dos <i>E</i> -1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 53	35
3.4. Estudos visando a síntese do <i>Z</i> -1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 54	46
3.5. Obtenção dos <i>E</i> -1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 55	49
3.6. Aplicações sintéticas dos teluretos vinílicos	51
3.6.1. Obtenção de <i>Z</i> -sililenoínos através da reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira.....	51
3.6.2. Obtenção de <i>Z</i> -sililenoínos através da reação de acoplamento cruzado tipo Negishi	62
3.7. Obtenção do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol	65
3.8. Obtenção do 1-etinil-4-metoxibenzeno	72

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS .	77
5.1. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 3-benziloxi-1-propino 60	78
5.2. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 2-metil-3-butin-4-anisol-2-ol 102	79
5.3. Apresentação e discussão dos dados espectrais dos 1-trimetilsilil-2-organoiletinos 57	80
5.4. Apresentação e discussão dos dados espectrais dos 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos 62	83
5.5. Influência do átomo de telúrio no deslocamento químico dos átomos adjacentes	85
5.6. Características gerais dos espectros de absorção no I. V. e de RMN de ^1H e ^{13}C e de de butilvinilteluretos conjugados	88
5.7. Apresentação e discussão dos dados espectrais de RMN de ^1H e ^{13}C dos <i>E</i> -1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 53	89
5.8. Apresentação e discussão dos dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C dos <i>E</i> -1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-organoiletenos 68	95
5.9. Apresentação e discussão dos dados espectrais de RMN de ^1H e ^{13}C dos <i>E</i> -1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 55	96
5.10. Apresentação e discussão dos dados espectrais dos <i>Z</i> -sililenoínos 58	99
6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	110
6.1. Materiais e métodos	111
6.2. Procedimentos gerais	112
6.2.1 Obtenção do 3-benziloxi-1-propino 60	112
6.2.2 Obtenção dos 1-trimetilsilil-2-organoiletinos 57	113

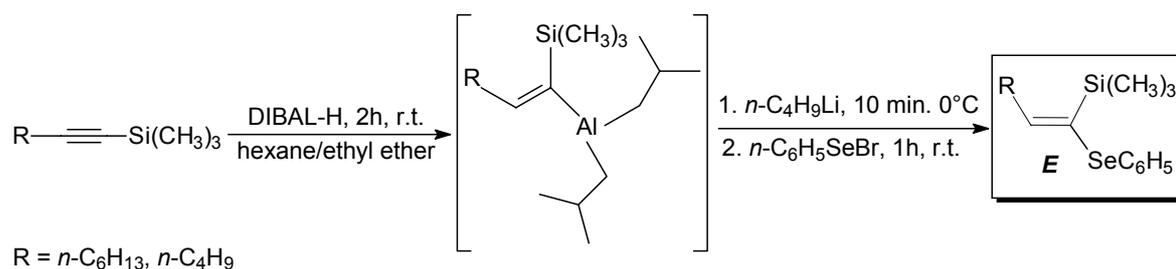
6.2.3. Obtenção do 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos 62	114
6.2.4. Preparação do ditelureto de dibutila	115
6.2.5. Obtenção dos <i>E</i> -1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 53	116
6.2.6. Obtenção do <i>E</i> -3-benziloxi-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-propeno 53e	118
6.2.7. Obtenção do <i>E</i> -1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-organoiletenos 68	119
6.2.8. Obtenção do disseleneto de difenila	120
6.2.9. Obtenção dos <i>E</i> -1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos 55	121
6.2.10. Preparo do cloreto de bis(trifenilfosfina) paládio (II) PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 85	122
6.2.11. Preparo do tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) Pd(PPh ₃) ₄ 86	123
6.2.12. Obtenção dos <i>Z</i> -sililenoínois 58	123
6.2.13. Obtenção do 1-bromo-3-metil-1-butin-3-ol 91	127
6.2.14. Síntese do 1,4-diorganoil-1,3-butadiino assimétrico 92	126
6.2.15. Síntese do 1,3-octadiino 93	127
6.2.16. Obtenção do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102	128
6.2.17. Obtenção do 1-etinil-4-metoxibenzeno 103	128
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
8. ESPECTROS SELECIONADOS	137

ABSTRACT

In this work we describe the preparation of vinylic species 1,1 disubstituted contained silicon and tellurium, *E*-1-butyltelluro-1-trimethylsilyl-2-organylethenes. Such compounds were obtained through hydroalumination of silylacetylenes resulting in formation of intermediate *Z*-1-alumino-1-alkenylsilanes. The capture of these intermediates with butyltellurenyl bromide furnished six *E*-telluro(silyl)ketene acetals in good yields (45-70%) and with total retention of the configuration.

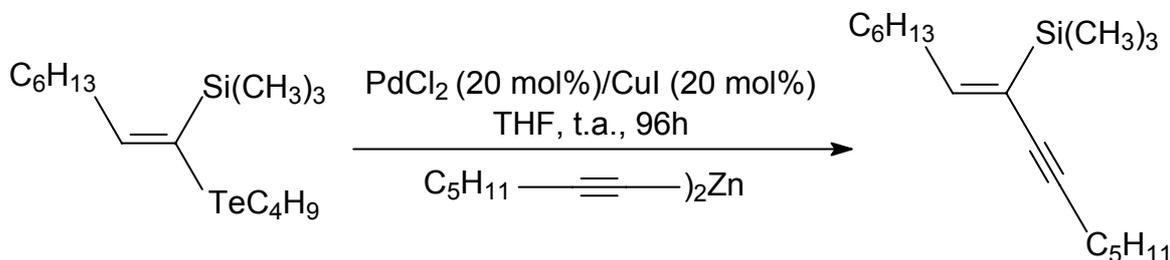


We prepared two compounds 1,1 disubstituted contained heteroatoms silicon and selenium, *E*-1-phenylseleno-1-trimethylsilyl-2-organylethenes. These compounds were also obtained through hydroalumination of silylacetylenes with subsequent capture of intermediate with phenylselenenyl bromide. The reaction was 100% regio- and stereoselectivity.

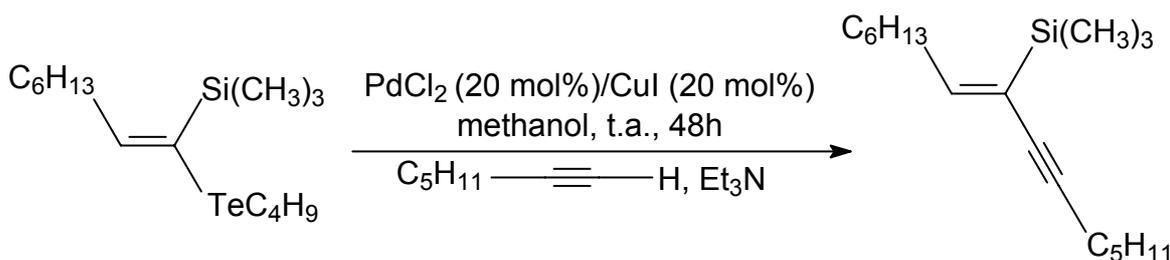


We realized a comparative study between Negishi and Sonogashira cross coupling reaction for the preparation of *Z*-silylenynes from *E*-telluro(silyl)ketene acetals obtained. We initiated our study with Negishi reaction, in which substrates

used for reaction were alkynylzinc and **E**-1-butyltelluro-trimethyl(silyl)-2-octene. Several reaction conditions were tested, including different catalyst and reaction times. The system PdCl₂/CuI was more efficient for this coupling reaction.



The same substrates were also submitted to Sonogashira cross coupling reaction. Similarly to the Negishi reaction, several reaction conditions were tested such as: different catalyst, oxidant agent, amines, temperature and reaction time. We concluded that system PdCl₂/CuI was efficient in the coupling reaction.

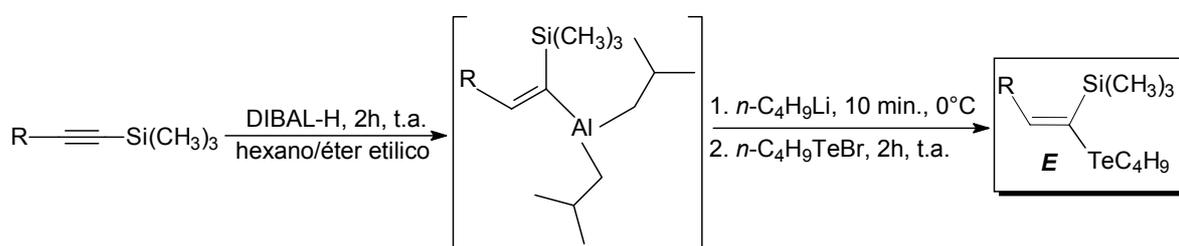


The Sonogashira cross coupling shows shorter reaction time when compared with the Negishi reaction. Other catalytic systems can be used in Sonogashira reactions, as PdCl₂(PPh₃)₂/CuI and PdCl₂/AgI. Because of this, the Sonogashira cross coupling reaction is more appropriate to the synthesis of **Z**-silylenynes.

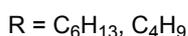
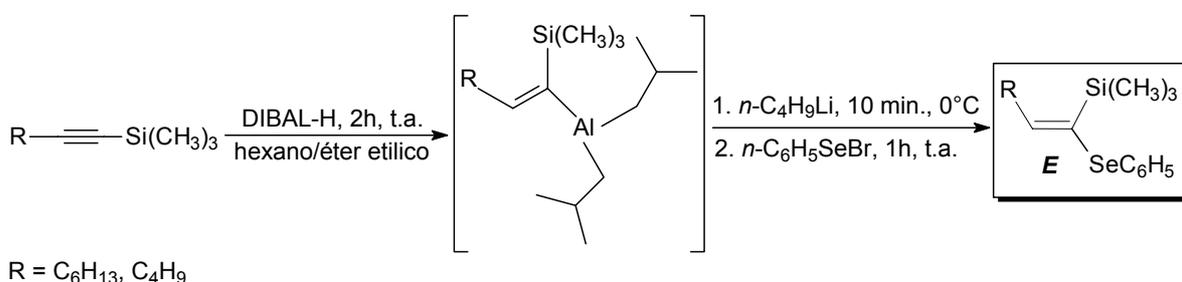
The ultrasound was used in the attempt to improve the reaction times. The results obtained were satisfactory, occurring a decreasing considerable in the reaction time from the hours to minutes. We synthesized twelve **Z**-silylenyne with yields 62-80%.

RESUMO

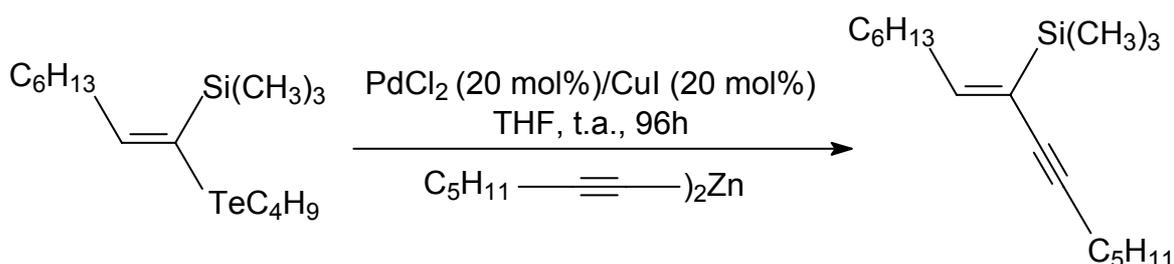
Apresentamos neste trabalho os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do nosso projeto de mestrado. Assim, descrevemos a síntese de espécies vinílicas 1,1 dissustituídas contendo silício e telúrio, os *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos. Tais compostos foram obtidos através da hidroaluminação de sililacetilenos, com formação do intermediário sililvinilalanoato que, posteriormente foi capturado com brometo de butiltelurenila, fornecendo seis compostos de configuração *E* em bons rendimentos, variando de 45 – 70% e com total controle régio e estereoquímico.



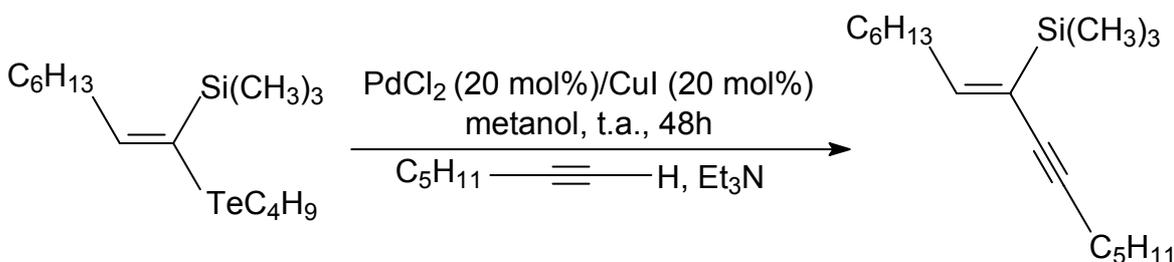
Sintetizamos dois compostos 1,1 dissustituídos contendo os heteroátomos de silício e selênio, os *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos. Estes compostos também foram obtidos através da hidroaluminação de sililacetilenos com posterior captura do intermediário com brometo de fenilselenenila. A reação demonstrou ser 100% régio e estereosseletiva, no entanto, os rendimentos foram razoáveis, em torno de 35%.



Após preparação dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos, realizamos um estudo da reatividade destes compostos diante das reações de acoplamento catalisadas por sais de paládio. Iniciamos o nosso estudo com as reações do tipo Negishi, no qual os substratos utilizados para as reações-testes foram o heptinilzinco e o *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-octeno. Várias condições reacionais foram testadas, incluindo diferentes catalisadores e tempos reacionais. O sistema PdCl₂/CuI demonstrou ser o mais eficiente para esta reação de acoplamento.



Os mesmos substratos também foram submetidos a reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira. Assim como na reação de acoplamento tipo Negishi, várias condições reacionais foram testadas, tais como: diferentes catalisadores, agentes oxidantes, aminas, temperatura e tempo reacional. Concluímos que o sistema PdCl₂/CuI mostrou-se novamente eficiente na reação de acoplamento.



O *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-octeno mostrou-se mais reativos frente a reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira, com tempos reacionais menores. Outros sistemas catalíticos podem ser usados como PdCl₂(PPh₃)₂/CuI e PdCl₂/AgI. Por causa disto, a reação tipo Sonogashira é mais apropriada para a síntese de *Z*-sililenoínois.

A obtenção de *Z*-sililenoínois foi otimizada pela utilização do ultrassom, ocorrendo um considerável decréscimo nos tempos reacionais. Foram sintetizados doze *Z*-sililenoínois com rendimentos que variaram de 62-80%.

ABREVIATURAS UTILIZADAS

Ar	arila
Bu	butila
CCD	cromatografia em camada delgada
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
d	dublete
DIBAL-H	hidreto de diisobutilalumínio
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
equiv.	equivalente
EtOH	etanol
I.V.	Infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento
MP	material de partida
NaBH ₄	tetraidreto de boro e sódio
NBS	<i>n</i> -bromosuccinimida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil lítio
NCS	<i>n</i> -clorossuccinimida
Ph	fenila
ppm	partes por milhão
Py	piridina
q	quarteto
quint.	quintuplete
R _f	fator de retenção
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono ¹³
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	singlete
sext.	sexteto
t	triplete
t. a.	temperatura ambiente
TASF	trimetildifluorosilicato tris(diethylamino)sulfônio

TBAF	fluoreto de tetrabutilamônio
TBAOH	hidróxido de tetrabutilamônio
TMAF	fluoreto de tetrametilamônio
THF	tetraidrofurano
δ	deslocamento químico, em ppm

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Inicialmente apresentaremos alguns compostos com importantes atividades biológicas que contêm a unidade estrutural olefínica, como produtos naturais e fármacos. Apresentaremos alguns exemplos no qual a estereoquímica definida do composto é importante para a atividade biológica.

Faremos, ainda, uma introdução teórica abordando aspectos gerais relacionados à obtenção de compostos orgânicos contendo telúrio, mais especificamente, teluretos vinílicos. Explanaremos a utilização dos teluretos vinílicos em reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio tipo Negishi e Sonogashira visando a síntese de estruturas mais complexas.

Abordaremos também algumas metodologias existentes para a preparação de compostos bifuncionalizados, os quais contêm dois grupos funcionais diferentes ligados ao mesmo carbono sp^2 .

Por fim, trataremos de aspectos fundamentais relacionados à utilização do ultrassom em reações orgânicas.

1.1. COMPOSTOS VINÍLICOS COM IMPORTANTES ATIVIDADES BIOLÓGICAS

A unidade estrutural olefínica di, tri ou tetrassubstituída está presente em muitos compostos de ocorrência natural com importantes atividades biológicas e a síntese estereosseletiva desse tipo de estrutura é de considerável interesse em química orgânica. Um exemplo é o discodermolídeo **1**, isolado pela primeira vez em 1990 da esponja marinha *Discodermia dissoluta*¹ apresentou uma potente atividade de inibição na proliferação de cultura de células linfocitárias, tornando-se um forte candidato na terapia imunossupressora.² Estudos posteriores demonstraram também uma potente atividade inibitória diante de células de

¹ Gunasekera, S. P.; Gunasekera, M.; Longley, R. E.; Schulte, G. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4912. Correction: *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1346.

² a) Longley, R. E.; Caddigan, D.; Harmody, D.; Gunasekera, M.; Gunasekera, S. P. *Transplantation* **1991**, *52*, 650. b) Longley, R. E.; Canddigan, D.; Harmody, D.; Gunasekera, M.; Gunasekera, S. P. *Transplantation* **1991**, *52*, 656.

crescimento.³ O discodermolídeo **1** apresenta em sua estrutura, além de outras funcionalidades, três duplas ligações de configuração **Z** sendo uma parte de um dieno terminal (Figura 1).

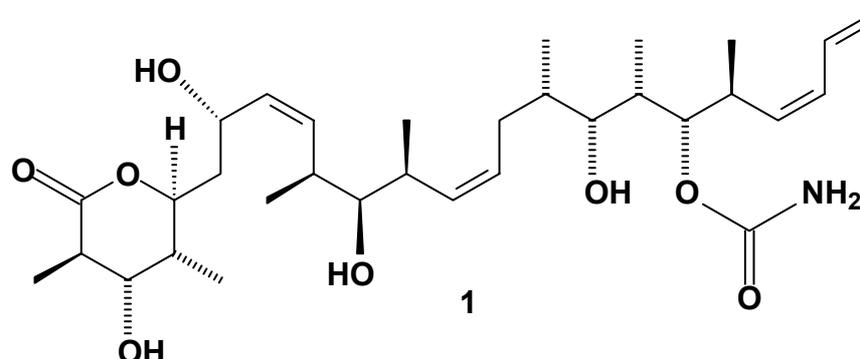


Figura 1. Discodermolídeo **1**.

Os antibióticos anticarcinogênicos da família da Dinemicina A são outros exemplos. A caliqueamicina **2** e a espiamicina contêm a unidade estrutural enodiínica (duas triplas ligações intercaladas por uma dupla ligação de configuração **Z**)⁴ (Figura 2).

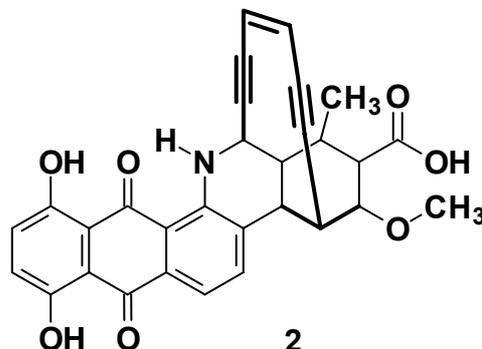


Figura 2. Caliqueamicina **2**.

³ ter Haar, E.; Kowalski, R. J.; Hamel, E.; Lin, C. M.; Longley, R. E.; Gunasekera, S. P.; Rosenkranz, H. S.; Day, B. W. *Biochemistry* **1996**, *35*, 5, 243. b) Hung, D. T.; Chen, J.; Schreiber, S. L. *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 287.

⁴ Silverman, R. B. "The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action", San Diego, Academic Press, INC., **1992**.

Na área farmacêutica, vários fármacos apresentam a unidade olefínica em suas estruturas. Como exemplo, podemos citar o tamoxifeno **3** e o seu análogo fluorado panomifeno **4** utilizados no tratamento do câncer de mama⁵ (Figura 3).

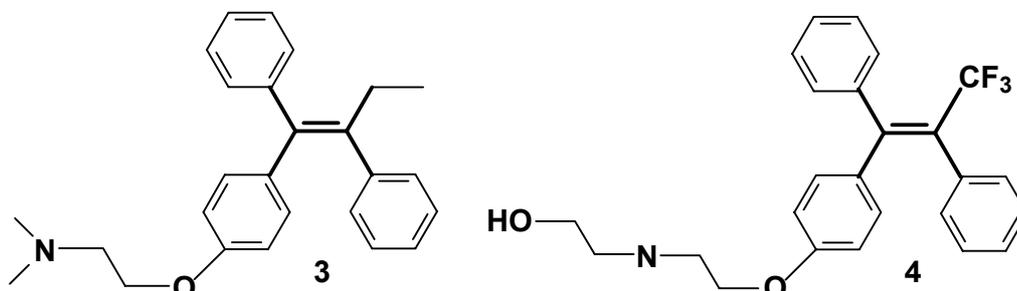


Figura 3. Tamoxifeno **3** e panomifeno **4**.

1.2. ATIVIDADE BIOLÓGICA E A ESTEREOQUÍMICA DA DUPLA LIGAÇÃO

Como já demonstrado anteriormente, a unidade estrutural olefínica está presente em muitos compostos biologicamente ativos, como produtos de origem natural e fármacos. Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de novos métodos que possibilitem a síntese dessas unidades estruturais.

Porém, para que os derivados sintéticos sejam eficazes, é necessário que estes imitem a composição estereoquímica das substâncias vinílicas encontradas na natureza. No caso dos feromônios, a presença de 1% ou menos do isômero incorreto pode agir como um inibidor da atividade biológica, o que poderia prejudicar a sua utilização no controle de pragas encontradas na agricultura.⁶

Na área farmacêutica podemos citar o exemplo do dietilestilbestrol, onde o isômero de configuração **Z 5** exerce atividade antiestrogênica 14 vezes menor que o isômero de configuração **E 6**, demonstrando mais uma vez, a importância da estereoquímica da dupla ligação na atividade biológica⁷ (Figura 4).

⁵ Konno, T.; Daitoh, T.; Noiri, A.; Chae, J.; Ishihara, T.; Yamanaka, H. *Organic Letters* **2004**, *6*, 933.

⁶ Bergman, E. D.; Tahori, A. S. *Insecticides* **1972**, New York, V. 1, p. 1.

⁷ Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. M. *Química medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos*. Porto Alegre, Artmed, **2001**.

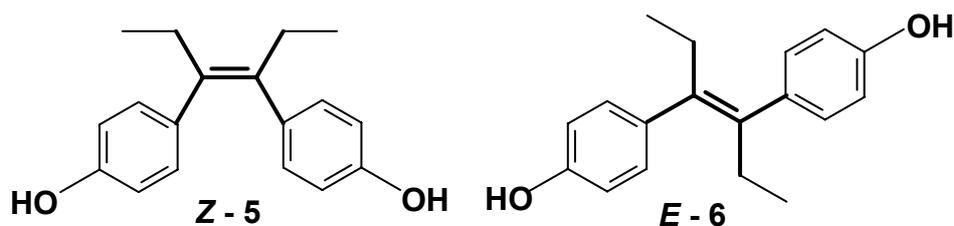


Figura 4. *Z*-Dietilestilbestrol **5** e *E*-dietilestilbestrol **6**.

1.3. COMPOSTOS ORGANOTELÚRIO – ASPECTOS GERAIS

Os compostos orgânicos de telúrio são conhecidos desde o início do século XIX. Wöhler⁸ e Mallet⁹ introduziram pela primeira vez um átomo de telúrio em uma molécula orgânica. Eles fizeram reagir sais de bário, cálcio e potássio do sulfato de monoetila com telureto de potássio (K_2Te), o qual foi obtido por aquecimento do tartarato de potássio com telúrio elementar. Dessa maneira o telureto de dietila foi obtido e o ditelureto de dietila foi detectado como subproduto.

1.3.1. Espécies nucleofílicas e eletrofílicas de telúrio

A flexibilidade em estabilizar tanto cargas negativas como positivas foi um fator importante no desenvolvimento da química orgânica de telúrio, pois a partir do momento em que o telúrio é incorporado a substratos orgânicos como eletrófilo ou nucleófilo, geralmente em condições brandas e altos rendimentos, inúmeras opções de subseqüentes transformações tornam-se possíveis.

Devido a esse caráter bifílico, as espécies reativas de telúrio são classificadas de uma maneira geral em nucleofílicas e eletrofílicas.

1.3.1.1. Espécies nucleofílicas de telúrio

As espécies nucleofílicas tais como organoil telurolatos, organoil teluróis e teluretos são bases moles caracterizadas pela alta polarizabilidade, baixa eletronegatividade e facilidade de oxidação.

⁸ Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.

⁹ Mallet, J. W. *Ann. Chem.* **1851**, 79, 223.

As espécies nucleofílicas de telúrio com valência 2, os ânions telureto (Te^{2-}) podem ser obtidos de diferentes maneiras, empregando quase sempre telúrio elementar e um agente redutor. Assim, o Na_2Te foi obtido a partir da redução de telúrio elementar com tetraidreto de boro e sódio em solução aquosa hidroalcolica de NaOH .¹⁰

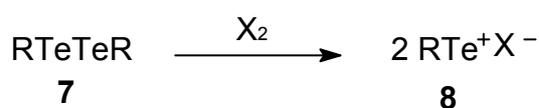
Ânions organotelurolatos (RTe^-) são obtidos normalmente pela redução da ligação Te-Te dos diteluretos de diorganoíla com NaBH_4 em etanol ou em uma mistura benzeno/etanol gerando os organotelurolatos de sódio “*in situ*”.¹¹

1.3.1.2. Espécies eletrofílicas de telúrio

As espécies eletrofílicas de telúrio como RTe^{+2} e Te^{+4} são ácidos moles, pois o telúrio é um átomo relativamente grande e possui elétrons de valência facilmente removíveis. As principais fontes de espécies eletrofílicas de telúrio são o tetracloreto de telúrio e os derivados telurenila.

As espécies eletrofílicas de telúrio empregadas com maior frequência são os haletos de telurenila **8** preparados minutos antes do emprego na reação. Esses reagentes são obtidos na maioria das vezes “*in situ*” pela reação dos diteluretos correspondentes **7** com agentes halogenantes ou o próprio halogênio¹² (Esquema 1).

Esquema 1



¹⁰ Barros, S.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.

¹¹ a) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793 e 897. c) Petragnani, N. “*Best Synthetic Methods - Tellurium in Organic Synthesis*”, Londres, Academic Press, **1994**.

¹² Giseibrecht, K; Bildstein, B.; Sladry, F. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255.

A estabilidade dos haletos de ariltelurenila aumenta na seqüência $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, porque a eletronegatividade dos átomos da ligação Te-X se aproxima na mesma ordem, aumentando assim o caráter covalente da ligação e, conseqüentemente, sua estabilidade. Os brometos de ariltelurenila se decompõem em 24 h, enquanto que os iodetos na forma cristalina podem ser armazenados por várias semanas sem se decomporem.¹³

Os haletos de alquiltelurenila são menos estáveis do que os derivados arílicos, sendo que os cloro-derivados são os mais estáveis, enquanto que os iodetos de alquiltelurenila se decompõem em poucos minutos.¹⁴

1.4. TELURETOS VINÍLICOS

Um grupamento organotelúrio ligado em um carbono sp^2 de uma dupla ligação é chamado genericamente de telureto vinílico.

Os teluretos vinílicos merecem um destaque especial dentro da química de organocalcogênios devido às suas aplicações sintéticas. Dentre essas aplicações destaca-se a utilização desses compostos vinílicos de telúrio como importantes *syntons* e intermediários de reações para formação de novas ligações carbono-carbono, seja através de reações de acoplamento cruzado, seja através de reações de transmetalção Te/Li ,¹⁵ Te/Cu ,¹⁶ Te/Zn ,¹⁷ ou Te/Mg .¹⁸

A facilidade na obtenção de teluretos vinílicos de configuração definida através de reações estereosseletivas, a ausência de isomerização da dupla ligação e a relativa estabilidade destes compostos, são algumas vantagens apresentadas pelos teluretos vinílicos.¹⁹

¹³ Engman, L.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274.

¹⁴ Schulz, P.; Gunter, K. Z.; *Naturforsch., B. Chem. Sci.* **1975**, *30*, 40.

¹⁵ Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto J. V. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7353.

¹⁶ Chieffi, A.; Comasseto J. V. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1993.

¹⁷ a) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 433, b) Terao, J.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4741.

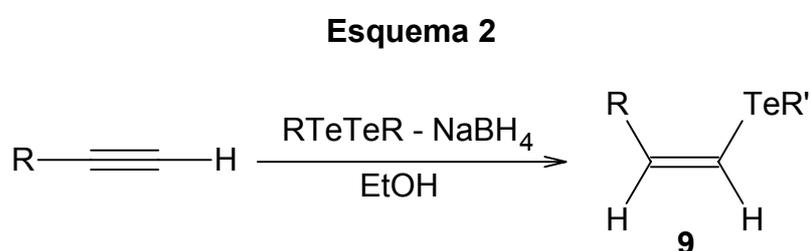
¹⁸ Kanda, T.; Sugino, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1992**, *67*, 103.

¹⁹ Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731.

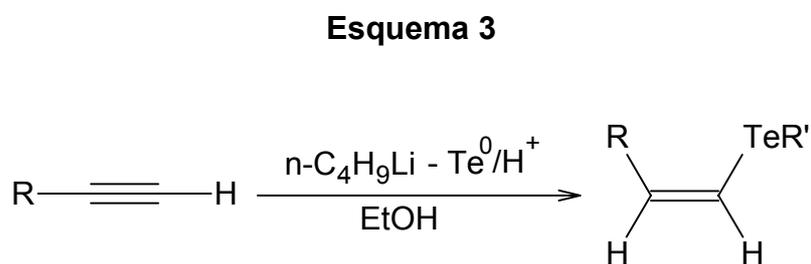
1.5. PREPARAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS.

1.5.1. Preparação de teluretos vinílicos utilizando espécies nucleofílicas de telúrio

A hidroteluração de alcinos é um método que leva a formação exclusiva de **Z**-teluretos vinílicos **9**. A espécie nucleofílica de telúrio é gerada pela redução do ditelureto de diorganoíla com tetraidreto de boro e sódio em etanol à temperatura ambiente e em seguida, reage com o alcino apropriado para fornecer o **Z**-telureto vinílico²⁰ (Esquema 2).



O uso de ditelureto de diorganoíla para gerar a espécie nucleofílica constitui uma limitação desta metodologia, já que o ditelureto de diorganoíla não é comercialmente disponível e nem é estável por longos períodos. Diante disso, Zeni²¹ desenvolveu um método melhorado para a hidroteluração de alcinos que consiste na reação de *n*-butil lítio com telúrio elementar em THF à temperatura ambiente (Esquema 3).



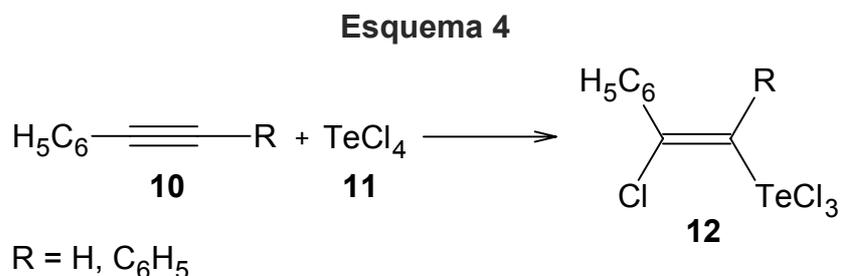
²⁰ a) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 586. b) Zeni, G.; Lütcke D. S.; Penatiere, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.

²¹ Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1311.

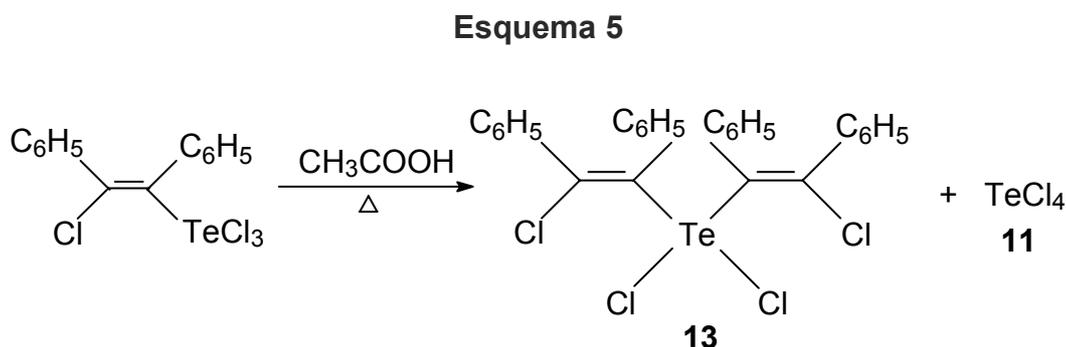
Quanto ao mecanismo de reação, alguns autores sugeriram que a reação ocorre por um mecanismo aniônico e outros sugeriram um processo radicalar. Recentemente, Comasseto²² apresentou evidências de que radicais telúrio estão presentes no meio reacional, reforçando que a hidroteluração de alcinos ocorra por um mecanismo de radicais livres.

1.5.2. Preparação de teluretos vinílicos utilizando espécies eletrofílicas de telúrio

Os primeiros teluretos vinílicos foram sintetizados por Moura Campos e Petraghani²³ através da adição de tetracloreto de telúrio **11** à tripla ligação do fenil e difenil acetileno **10**, fornecendo os tricloreto de (β -cloro vinil) telúrio **12** com altos rendimentos (Esquema 4).



Quando o produto resultante da adição de TeCl₄ ao fenilacetileno foi tratado com ácido acético a quente, uma mistura de dicloreto de bis(β -clorovinil)telúrio **13** e tetracloreto de telúrio **11** foi obtida (Esquema 5).

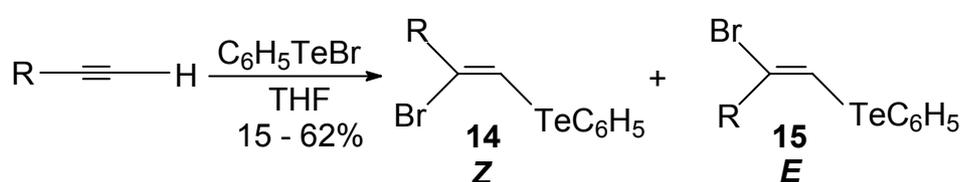


²² Keppler, A. F.; Cerchiaro, G.; Augusto, O.; Miyamoto, S.; Prado, F.; Di Maseio, P.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **2006**, *25*, 5059.

²³ Moura Campo, M.; Petraghani, N. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 527.

Há também outros eletrófilos de telúrio utilizados na síntese de teluretos vinílicos, são os brometos de organoiltelurenila. A reação entre o alcino e o brometo (preparado “*in situ*” pela reação do ditelureto de organoíla com bromo) fornece teluretos vinílicos sem a necessidade da etapa de redução. Contudo, a seletividade é baixa quando comparada ao caso da adição de trihaletos de organotelúrio e os melhores resultados em termos de estereosseletividade foi uma razão de 4,5 para 1 em favor do isômero **E 15** (Esquema 6). Quando álcool propargílico foi usado, o regioisômero oposto foi obtido com o telúrio ligado ao carbono interno do alcino.²⁴

Esquema 6



R = H, Ph, C_5H_{11} , CH_2OH

Razão **Z** : **E** maior que 1 : 4,5

1.6. REAÇÕES DE TROCA METAL-TELÚRIO

1.6.1. Reações de troca Al – Te – Reações de hidroaluminação

O primeiro composto organoalumínio foi sintetizado por Hallwachs e Schafarik há 120 anos.²⁵ Pelo tratamento do alumínio com iodeto de etila eles prepararam iodetos de etil alumínio. Entretanto, a química de compostos organoalumínio teve pouca atenção até o desenvolvimento do processo de hidroaluminação realizado por Ziegler e colaboradores em torno de 1950, sendo esta química, conhecida agora como química de Ziegler.²⁶

²⁴ Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Dornelles, L.; Petragani, N.; Stefani, H. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon* **2001**, *172*, 181.

²⁵ Hallwachs, W.; Schafarik, A. *Ann. Chem.* **1859**, *109*, 206.

²⁶ Ziegler, K.; Gellert, H. G. *Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195.

Os reagentes organoalumínio são tipicamente claros e possuem baixa pressão de vapor. São líquidos miscíveis em todas as proporções e compatíveis com hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Operações com compostos organoalumínio devem ser realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio. Isto é importante não somente por causa da característica pirofórica do reagente, mas também para eliminar perdas devido à hidrólise e oxidação do composto organoalumínio.²⁷

Os reagentes organoalumínio caracterizam-se por serem fortes ácidos de Lewis. O átomo de alumínio possui uma grande tendência em se complexar com outros átomos para completar o seu octeto eletrônico, já que possui a configuração eletrônica mais externa $3s^2 3p^1$, ou seja, esse átomo possui orbitais p vazios que podem ser preenchidos formando um intermediário organoalumínio com quatro ligações denominados aluminatos (atos complexos).

O hidreto de diisobutilalumínio é largamente utilizado como redutor frente a substratos orgânico, graças ao desenvolvimento de soluções de DIBAL-H em tolueno, hexano e outros solventes, encontrados comercialmente, facilitando seu manuseio. A adição de hidreto de alquilalumínio a acetilenos e subsequente hidrólise constitui um método para a redução *syn*²⁸ e em certos casos a redução anti estereoespecífica.

A hidroaluminação de acetilenos mono ou dissustituídos **16** constitui uma rota conveniente para a obtenção de olefinas di ou trissustituídas.²⁹ Esta reação fornece alanas vinílicas de configuração *E* do tipo **17**. Entretanto, essa alana intermediária mostra-se pouco reativa frente a vários eletrófilos, para os quais é necessário transformá-la nos vinil aluminatos (“atos complexos”) **18** através da adição de metil lítio ou butil lítio, tornando mais fácil a sua captura com iodeto de metila, brometo de alila e brometos propargílicos³⁰ (Esquema 7).

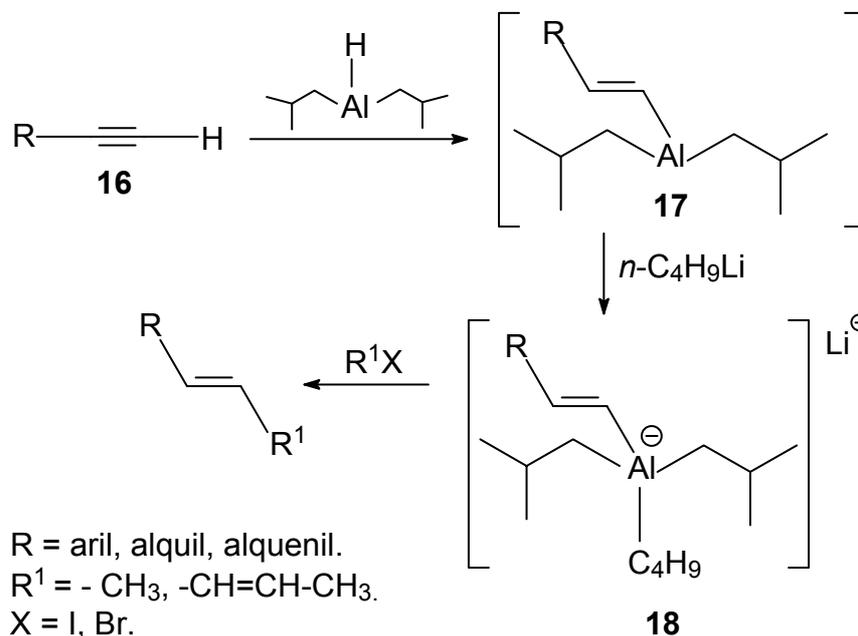
²⁷ Schlosser, M. *Organometallics in Synthesis – A Manual*, New York, John Wiley & Sons, **1994**.

²⁸ Eisch, J. J.; Damasevitz, G. A. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2214.

²⁹ Negishi, E.; Boordman, L. *Tetrahedron Letters*, **1982**, *33*, 3327.

³⁰ Baba, S.; Van Horn, D.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1927.

Esquema 7



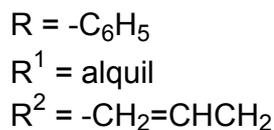
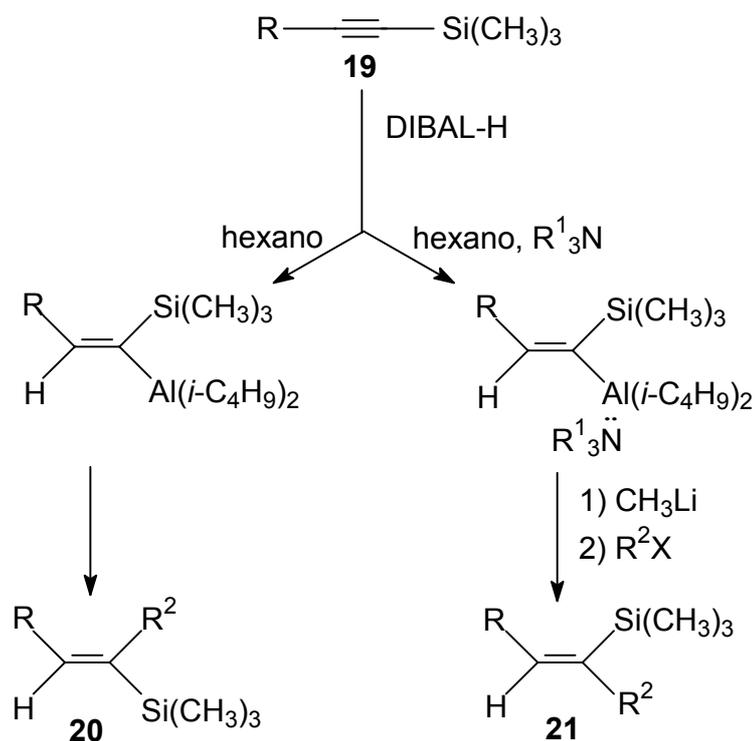
Neste tipo de reação pode ocorrer uma contaminação da alana intermediária com uma pequena quantidade de $\text{RC}\equiv\text{CAI}(i\text{-C}_4\text{H}_9)$ formada da metalação do acetileno terminal pela troca H/Al.

Compostos vinilalumínios são rapidamente hidrolisados para olefinas quando tratados com ácido diluído. Também é possível transformar acetilenos dissubstituídos em olefinas *cis* ou *trans* dependendo da natureza do agente hidroaluminante usado.

Trimetilsilacetilenos **19** foram hidroaluminados seletivamente de maneira *cis* ou *trans* dependendo da presença ou não de uma base de Lewis³¹ (Esquema 8).

³¹ Eisch, J. J.; Foxton, M. W. *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 3520.

Esquema 8



A transformação das vinilsililalanas obtidas nos aluminatos correspondentes seguida da reação com haletos de alquila possibilita a síntese estereoespecífica de **Z 20** ou **E** alquenilsilanas **21**.

A hidroaluminação de trimetilsililacetilenos seguida pela complexação da alana vinílica com CH_3Li e subsequente alquilação tem as seguintes vantagens na reação, em relação a hidroaluminação de acetilenos terminais:

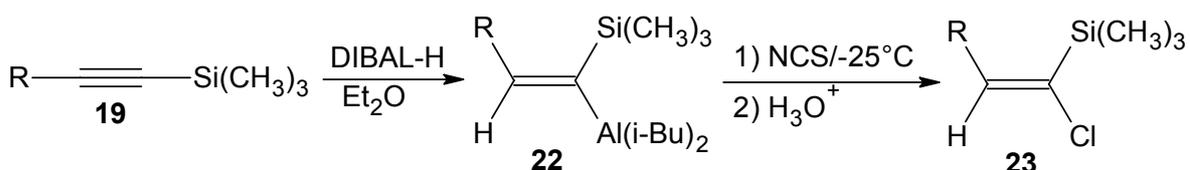
- 1) Não ocorre metalação do acetileno, formando o acetileno de alumínio.
- 2) O grupo trimetilsilil ativa a tripla ligação para a hidroaluminação.
- 3) A natureza *cis* ou *trans* da hidroaluminação pode ser determinada pelo uso de um co-solvente doador, que pode ser uma amina terciária.

4) O grupo silil em **20** ou **21** pode ser quantitativa e estereoespecificamente removido por ácido com retenção de configuração para dar olefinas de configuração **E** ou **Z**.³²

5) Não há formação de mistura de regioisômeros.

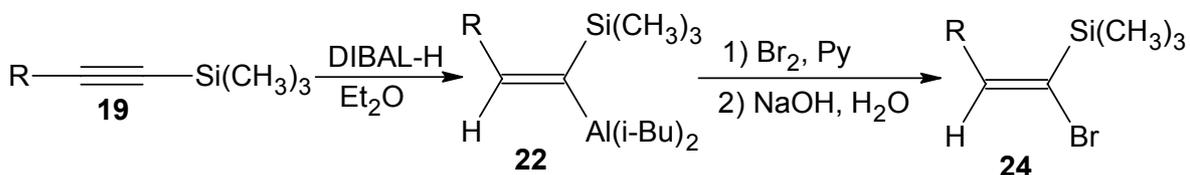
Compostos α -halovinilsilanos **23** também foram preparados de maneira estéreo e regioespecífica de forma semelhante à descrita acima, pela hidroaluminação de 1-alkinilsilanos **19** com DIBAL-H em éter etílico, na presença de uma base de Lewis.³³ Quando o intermediário **22** foi tratado com cloro em CH_2Cl_2 a -78°C , os resultados obtidos não foram satisfatórios devido aos baixos rendimentos. Esta dificuldade foi evitada usando NCS como agente clorante (Esquema 9).

Esquema 9



A síntese de **E**-1-bromo-1-alkenilsilanas **24** requer a adição de Br_2 em CH_2Cl_2 contendo piridina a baixas temperaturas. A presença de piridina na etapa de bromação evita a adição de Br_2 a dupla ligação e resulta em altos rendimentos (Esquema 10).

Esquema 10

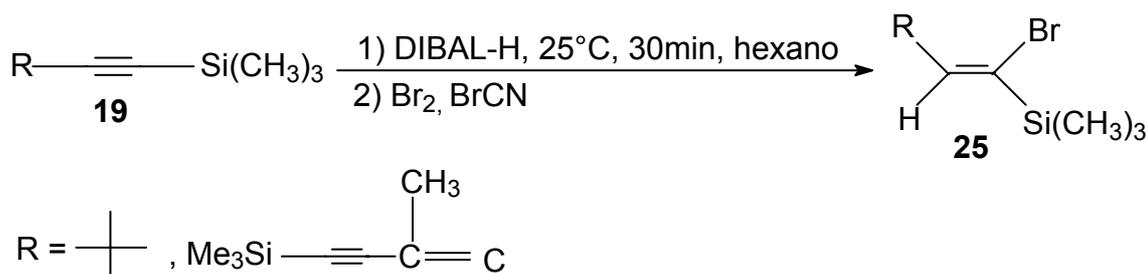


³² Koenlg, K. E.; Weber, W. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3416.

³³ a) Groh, B. L.; Kreager, A.; Scheneider, J. B. *Synth. Comm.* **1991**, *20*, 21, 2065. b) Groh, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7647.

Os compostos 1-halo-1-alquênilsilanos **25** de configuração **Z** também foram preparados pela hidroaluminação direta de 3, 3-dimetil-1-butiniltrimetilsilano e do 2-metilbut-1-en-3-in-4-il trimetilsilano em um hidrocarboneto como solvente, neste caso, a base de Lewis não é utilizada na etapa de hidroaluminação³⁴ (Esquema 11).

Esquema 11



1.7. REATIVIDADE DOS TELURETOS VINÍLICOS

1.7.1. Reações de transmetalção

A reação de transmetalção consiste numa reação de troca de um metal por outro quando ligado a estruturas orgânicas.

Uma das aplicações dos teluretos vinílicos se deve justamente à capacidade que o átomo de telúrio possui de sofrer reação de troca com diferentes reagentes organometálicos. Isso pode ser explicado pelo caráter de átomo mole do telúrio, o que o torna susceptível ao ataque por parte de nucleófilos, graças a fácil polarizabilidade em função de seu grande volume.

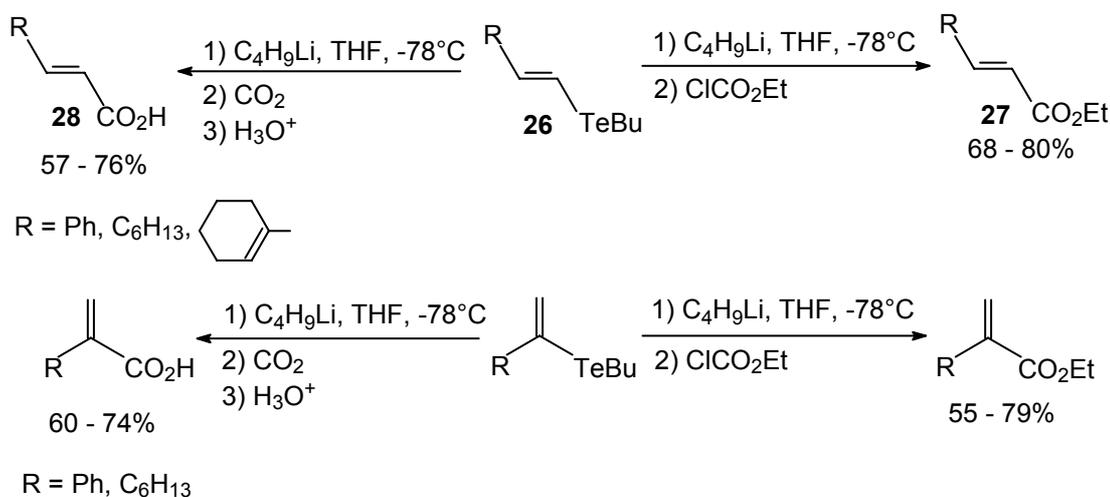
Esta reação de troca ocorre facilmente, originando compostos vinílicos organometálicos. Estes tipos de compostos destacam-se como ferramentas úteis na síntese estereosseletiva de olefinas altamente substituídas, aproximando-se de estruturas com duplas ligações encontradas na natureza como terpenos, antibióticos, feromônios e fármacos.

³⁴ a) Wipf, P.; Smitrovich, J.; Moon, C. W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3178. b) Fryzuk, M.; Bates, G.; Stone, G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1537.

1.7.1.1. Reações de troca Te/Li

Dabdoub e col.³⁵ demonstraram que a troca Te/Li ocorre com retenção total de configuração em teluretos vinílicos de configuração *E*. Neste trabalho, os autores prepararam uma série de *E*-teluretos vinílicos do tipo **26** e converteram alguns deles nos respectivos ésteres **27** e ácidos carboxílicos **28** α , β -insaturados (Equação 12).

Esquema 12



1.7.2. Reações de acoplamento cruzado envolvendo teluretos vinílicos

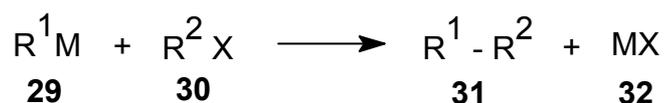
As reações de acoplamento cruzado surgem como ferramentas que permitem gerar novas ligações carbono-carbono, possibilitando o aumento da complexidade da molécula.

Essas reações ocorrem entre reagentes organometálicos **29** e haletos orgânicos **30** e são catalisadas por metais de transição do grupo VIII, particularmente níquel e paládio³⁶ (Esquema 13).

³⁵ Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero Jr., P. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7623.

³⁶ a) Negishi, E. *Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 1. New York, John Wiley & Sons, **1980**. b) Corriu, K. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144. c) Tamao, K.; Sumitani, K. Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374. d) Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Orlando, Academic Press, **1985**.

Esquema 13

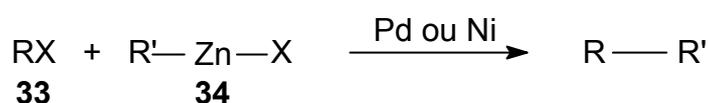


Neste caso, os teluretos vinílicos comportam-se como carbocátions arila ou vinila, reagindo de maneira similar aos haleto vinílicos ou triflatos em reações de acoplamento do tipo Heck,³⁷ Stille,³⁸ Suzuki³⁹ e Sonogashira.⁴⁰ O uso de teluretos vinílicos em reações de acoplamento tolera muitos grupos funcionais e condições reacionais suaves. O desenvolvimento de sistemas de acoplamento para reações do tipo Heck, Stille, Suzuki e Sonogashira, demonstra o grande interesse em encontrar substratos para acoplamento que sejam economicamente mais acessíveis.

1.7.2.1. Reações tipo Negishi

O acoplamento Negishi é uma reação de acoplamento cruzado envolvendo um haleto orgânico **33** e um composto organozinco **34**, catalisada por paládio ou níquel, formando novas ligações carbono-carbono.⁴¹ Os reagentes de organozinco são reagentes organometálicos de eletropositividade intermediária, que fornecem produtos de acoplamento em bons rendimentos sem reações secundárias e podendo suportar grupos funcionais (Esquema 14).

Esquema 14



R = alquenila, alila, arila, alquinila ou propargila

R' = alquenila, alila, arila ou alquinila

X = bromo, cloro, iodo

³⁷ Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.

³⁸ Scott, W. J.; Pena, M. R.; Sward, R.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302.

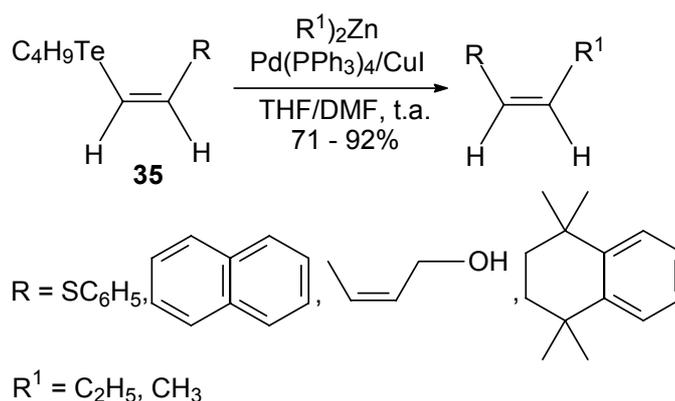
³⁹ Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.

⁴⁰ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

⁴¹ King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, **1977**, 683.

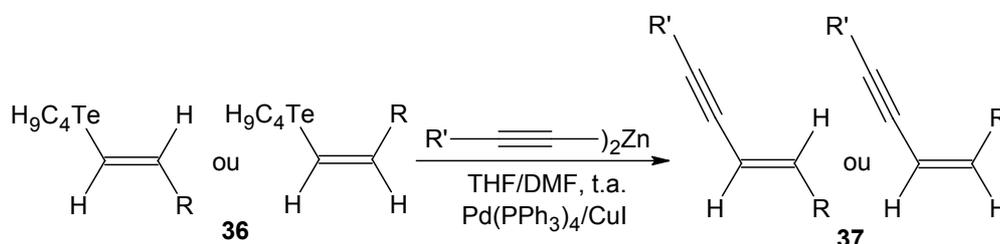
Dabdoub e colaboradores^{17a} demonstraram a formação eficiente de ligações carbono-carbono sp^3-sp^2 através da reação de teluretos vinílicos **35** com compostos dietil ou dimetilzinco. Entretanto, os autores concluíram que a reação de troca Te-Zn usando dietilzinco não é um método geral para obter reagente vinilzinco. Além disso, é necessário o uso de um excesso de reagente dialquilzinco (Esquema 15).

Esquema 15



Os mesmos autores também demonstraram a formação eficiente de ligações carbono-carbono $sp-sp^2$ pela reação de acoplamento com organoteluretos insaturados, tais como, teluretos de vinila, telurobutenoíno e teluretos de arila ou também iodetos de arila. Foi utilizado $\text{Pd(PPh}_3)_4$ como catalisador e CuI como co-catalisador. Diferentes compostos alquilzinco pela reação com *E*- ou *Z*-teluretos vinílicos **36** foram transformados nos correspondentes enóinos **37** com total retenção de configuração (Esquema 16).

Esquema 16



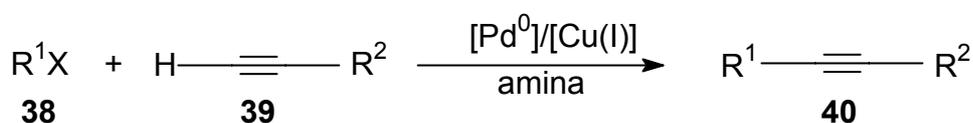
$\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{ C}_4\text{H}_9, \text{ (CH}_3)_2\text{NCH}_2, \text{ (CH}_3)_2\text{C(OH)C}, \text{ (CH}_3)_3\text{Si}, \text{ (CH}_3)_2\text{NCH}_2, \text{ C}_5\text{H}_{11}$.

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{ COOCH}_3, \text{ C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}, \text{ C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}, \text{ }-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OTHP}$

1.7.2.2. Reações Tipo Sonogashira

A reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira envolve um haleto de vinila ou arila **38** e um alcino terminal **39**, catalisada por paládio, cocatalisada por um sal de cobre (I) e uma amina (Esquema 17). No entanto, há reações descritas na literatura que não requerem o uso do sal de cobre (I) como cocatalisador da reação.⁴² A reação também ocorre usando bromoalcinos e vinilmetais, como vinilboro,⁴³ cobre,⁴⁴ zinco,⁴⁵ alumínio⁴⁶ e magnésio.⁴⁷

Esquema 17



Zeni e Comasseto descreveram a formação estereoespecífica de **Z**-enoínos e **Z**-enodiínos em reação de acoplamento cruzado entre **Z**-teluretos vinílicos **41** com 1-alcinos (Esquema 18). Estendendo as reações de acoplamento para outros alcinos, vários **Z**-enoínos e **Z**-enodiínos **42** foram obtidos em bons rendimentos. A reação ocorre com total retenção de configuração da dupla ligação.⁴⁸

⁴² Alami, M.; Ferri, F.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34, 6403.

⁴³ Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 972.

⁴⁴ a) Normant, J. F.; Commerçon, A.; Villières, J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1465. b) Alexakis, A. Cahiez, G.; Normant, J. F. *Synthesis* **1979**, 826.

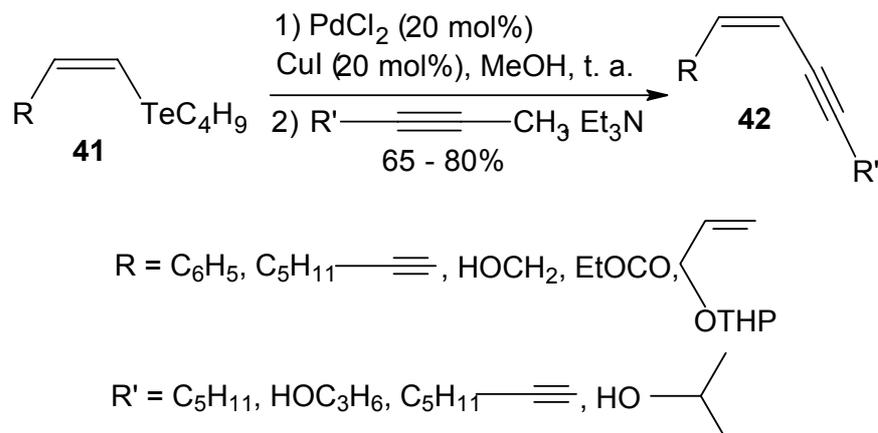
⁴⁵ Magriotis, P. A.; Scott, M. E.; Kim, K. D. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6085.

⁴⁶ Negishi, E. I.; Okukado, N.; King, A. C.; Van Horn, D. E.; Spiegel, B. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2254.

⁴⁷ Dang, H. P.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2, 191.

⁴⁸ Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4619.

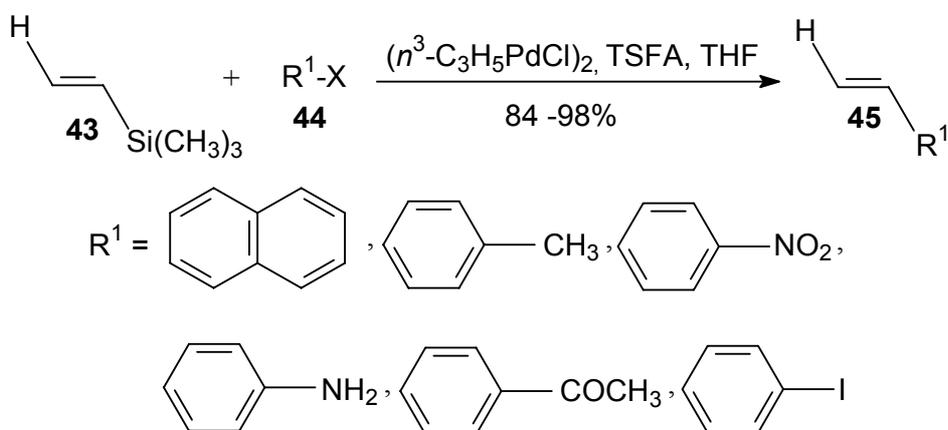
Esquema 18



1.8. COMPOSTOS VINILSILANOS

Os reagentes vinilsilanos, assim como os teluretos vinílicos, são versáteis intermediários em síntese orgânica. Inicialmente, reagentes baseados em silício foram considerados insuficientemente ativos para sofrerem reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio. No entanto, Hiyama e col.⁴⁹ demonstraram que organosilanos podem ser utilizados nestas reações desde que, na presença de um ativador nucleofílico [fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF), fluoreto de tetrametilamônio (TMAF), trimetildifluorosilicato tris(dietilamino)sulfônio (TSAF)]. Por exemplo, a reação de trimetilvinilsilanos **43** com 1-iodonaftaleno **44** na presença de TSAF (Esquema 19).

Esquema 19



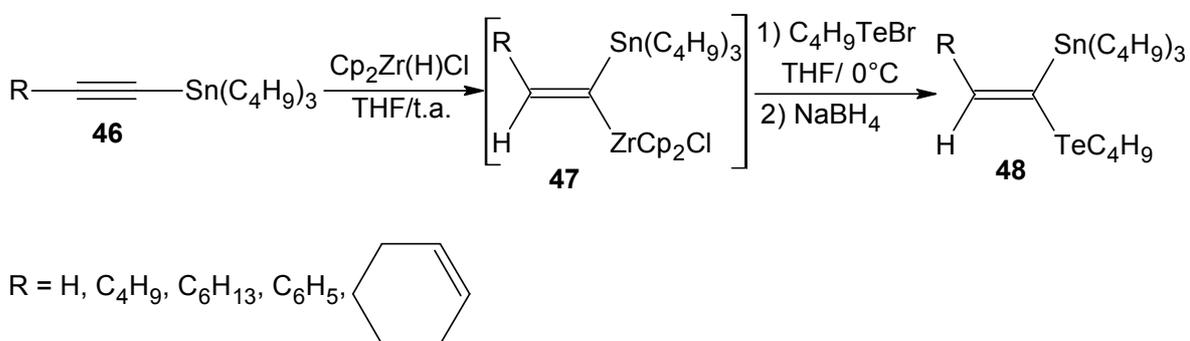
⁴⁹ Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.

1.9. SÍNTESE DE COMPOSTOS VINÍLICOS 1,1 DISSUBSTITUÍDOS

Reagentes bifuncionalizados, os quais contêm dois grupos funcionais diferentes ligados a carbonos olefínicos, assumem um importante papel em síntese orgânica, especialmente no desenvolvimento de métodos convenientes para a preparação estereosseletiva de alcenos substituídos. Neste contexto, o estudo da reatividade de uma molécula de organotelúrio na presença de outro grupo organocalcogênio ligado a uma dupla ligação tem despertado interesse, uma vez que, espera-se a remoção de um dos grupos organometálicos de forma seletiva utilizando vários tipos de reagentes.

Por exemplo, Dabdoub e Baroni⁵⁰ sintetizaram espécies bifuncionalizadas contendo estanho e telúrio ligados ao mesmo Csp^2 . Estes compostos foram obtidos através da hidrozirconação de tributilestanhoacetilenos **46**, gerando o intermediário vinilestanho α -zirconato **47** que, após captura com brometo de butiltelurenila, forneceu o telureto vinílico funcionalizado **48**. A reação demonstrou ser 100% régio e estereosseletiva (Esquema 20).

Esquema 20

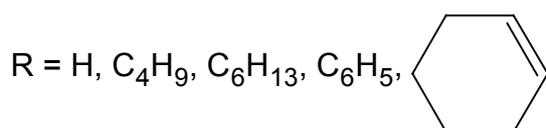
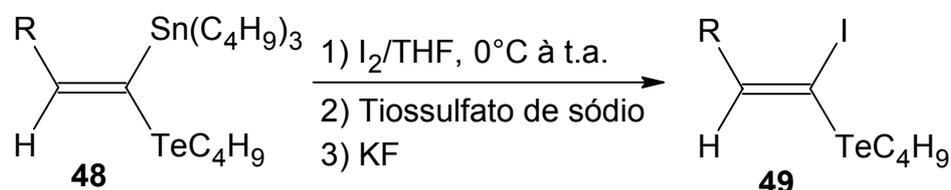


Os teluroestanhocetenoacetais **48** obtidos foram submetidos a uma reação de iodonólise com I_2 (2,15 equiv.). Foi observada que a reação é 100% quimiosseletiva e que ocorre com total retenção de configuração fornecendo o 1-iodo-butilteluroalceno **49** em bons rendimentos (Esquema 21). A temperatura da reação, a polaridade do solvente empregado e o número de equiv. de iodo assumem um importante papel, uma vez que, há uma competição entre a reação

⁵⁰ Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 54.

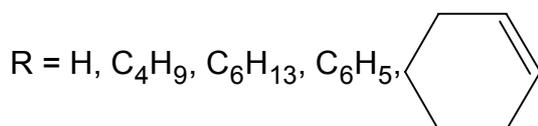
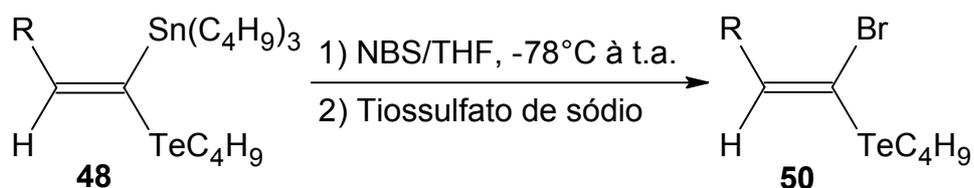
de isomerização e a iodonólise. Solventes mais polares e a alta temperatura da reação aceleram o processo de isomerização.

Esquema 21



A bromonólise da ligação Csp²-Sn foi conseguida em CH₂Cl₂, utilizando NBS (3,0 equiv.) e em muitos casos à -78°C (Esquema 22). Este processo ocorre com total retenção de configuração porque foi observado somente o produto **50**. NBS foi o reagente de escolha porque o uso de Br₂ resulta numa mistura de produtos.

Esquema 22



1.10. ULTRASSOM EM QUÍMICA ORGÂNICA SINTÉTICA

O ultrassom tornou-se uma ferramenta útil para proporcionar o aumento na velocidade de reações químicas. Conseqüentemente, um aumento na conversão e no rendimento e mudanças no mecanismo reacional são observados também. O uso do ultrassom em sistemas químicos, eletroquímicos e biológicos é

conhecido. Tais utilizações estão agrupadas em uma denominação genérica sonoquímica.

1.10.1. Aspectos fundamentais

A energia ultrassônica (alta frequência de ondas sonoras) produz uma compressão e rarefação do líquido.⁵¹ Na parte rarefação da onda ultrassônica, microbolhas são formadas por causa da pressão reduzida. Estas microbolhas contêm líquido vaporizado ou gases que foram previamente dissolvidos no líquido. As microbolhas podem ser estáveis a respeito do seu tamanho médio por muitos ciclos ou transientes, até que atingem um certo tamanho e colidem violentamente ou implodem durante a parte de compressão da onda. Esta energia liberada proveniente da formação e colapso é chamada de cavitação ou (“cold boiling”) e o requerimento geral é que uma das fases da mistura reacional seja um líquido.⁵² Existem quatro teorias que competem para explicar os efeitos sonoquímicos: a teoria “hot spot”, a teoria elétrica, a teoria “plasma discharge” e a teoria supercrítica.

A teoria “hot spot” postula que as cavitações geram altas temperaturas, em torno de 5000 K e pressões em torno de 500 atm. durante o violento colapso das bolhas.⁵³ A teoria “plasma discharge” sugere que condições extremas associadas com o colapso fragmentativo são devido a um intenso campo elétrico e não envolve uma implosão verdadeira.⁵⁴ A teoria supercrítica recentemente proposta, sugere a existência de uma camada na interface bolha-solução onde a temperatura e pressão podem atingir condições críticas da água (647K, 22,1 MPa) e que pode ter propriedades físicas intermediárias entre aquelas de um gás e um líquido. Os autores desta teoria mostraram que a água supercrítica é obtida durante o colapso das bolhas de cavitação gerada sonoliticamente.⁵⁵

⁵¹ Adewuyi, Y. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4681.

⁵² Mason, T. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 443.

⁵³ Flint, E. B.; Suslick, K. S. *Science*, **1991**, *253*, 1397.

⁵⁴ Lepoint, T.; Mullie, F. *Ultrason. Sonochem.* **1994**, *1*, S13.

⁵⁵ Hua, I.; Hochemer, R. H.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2335.

1.10.2. Classificação das reações sonoquímicas

1.10.2.1. Sistemas homogêneos

A síntese sonoquímica em sistemas homogêneos não são extensivamente relatadas o que sugere que a cavitação é menos eficiente sob estas condições. Os poucos estudos descritos indicam que os efeitos sonoquímicos geralmente ocorrem dentro da bolha (presença de condições extremas), na interface (as condições são menos extremas) ou na maior parte do líquido imediatamente em volta da bolha (predominância de efeitos mecânicos).⁴⁸ Em sistemas homogêneos, os efeitos químicos do ultrassom aumentam a velocidade da reação por causa da formação de espécies radicalares (OH^\cdot , H^\cdot , O_2^\cdot , N_2^\cdot , etc.) durante a cavitação. O evento de cavitação também aumenta a formação de microcorrentes acústicas ou de pequenos redemoinhos, provocando um aumento na transferência de calor e massa no líquido.⁴⁷

1.10.2.2. Sistemas heterogêneos

1.10.2.2.1. Sistemas líquido-líquido

O ultrassom forma muitas emulsões finas em sistemas com dois líquidos imiscíveis, o que é muito benéfico quando se trabalha com catalisadores de transferência de fase ou com sistemas bifásicos. Quando emulsões muito finas são formadas, a área de superfície disponível para a reação entre as duas fases é significativamente aumentada, assim aumenta-se a velocidade da reação. Este aspecto do ultrassom tem sido utilizado para misturas de carvão, óleo e água para aumentar a eficiência da combustão, bem como diminuir a quantidade de poluentes produzidos durante o processo de combustão.⁵⁶

1.10.2.2.2. Sistemas líquido-sólido

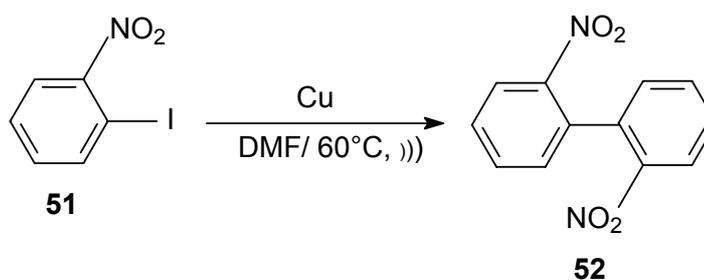
Os efeitos do ultrassom em sistemas líquido-sólido são mecânicos e são atribuídos a cavitações simétricas e assimétricas. Quando uma bolha sofre um

⁵⁶ Thompson, L. H.; Doraiswamy, L. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1215.

colapso simétrico, áreas localizadas de altas temperaturas e pressões são geradas no fluido. Em adição, ondas de choque são produzidas os quais possuem potencial de criar turbulências microscópicas em torno de partículas sólidas, também chamadas de microcorrentes. Este fenômeno aumenta a transferência de massa. Se as bolhas de cavitação são formadas próximas a alguma superfície sólida larga, o colapso da bolha não será simétrico. A superfície larga do sólido impede o movimento do líquido no local e o colapso das bolhas formam microjatos do solvente perpendicular a superfície do sólido. Este efeito mecânico é equivalente a uma alta pressão e é esta a razão de o ultrassom ser tão eficiente na limpeza. Dependendo das condições usadas estes microjatos podem ativar a superfície de catalisadores, forçar a impregnação de material catalítico em suportes porosos e geralmente aumentar a transferência de calor e massa.

Por exemplo, a reação de Ullman é fortemente acelerada pela ação do ultrassom. A reação do 2-iodonitrobenzeno **49** para dar dinitrobifenil **50** usando métodos convencionais requer aquecimento durante 48 horas e o uso de excesso de cobre. O uso do ultrassom fornece um rendimento similar (80%) em muito pouco tempo (1,5 horas) (Esquema 23).⁵⁷

Esquema 23



⁵⁷ Mason, T. J. *Practical Sonochemistry, A users guide to applications in chemistry and chemical engineering*, Chichester, Ellis Horwood Publishers, **1991**.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

A unidade estrutural olefínica di, tri ou tetrassubstituída está presente em muitos compostos com importantes atividades biológicas, tais como fármacos, feromônios e produtos de origem natural e a síntese estereosseletiva dessas unidades tem recebido especial atenção em química orgânica sintética.

Reagentes bifuncionalizados, os quais contêm dois diferentes grupos funcionais ligados ao mesmo carbono sp^2 assumiram um importante papel na síntese orgânica, especialmente no desenvolvimento de metodologias para a preparação estereosseletiva de alcenos substituídos.

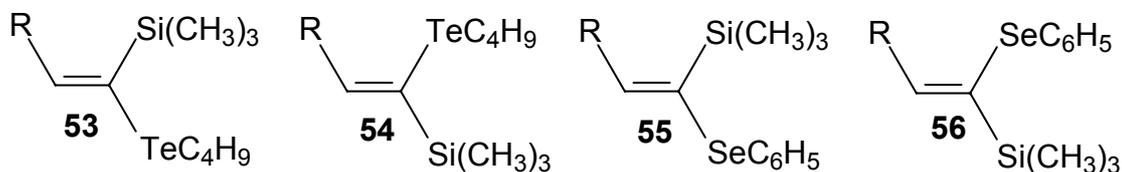
Por outro lado, vinilsilanos têm emergido como importantes intermediários sintéticos com várias aplicações devido à baixa toxicidade, a alta estabilidade química, baixo peso molecular e a versátil reatividade do grupamento organossilício.

Como demonstrado anteriormente, a química dos compostos organotelúrio tornou-se uma área bastante explorada pelos químicos sintéticos. A especial reatividade do telúrio associada com a reatividade da dupla ligação confere aos teluretos vinílicos um interesse especial na síntese orgânica. Estes compostos são extremamente hábeis para participarem na formação estereosseletiva de ligações carbono-carbono, pois o grupo organotelúrio pode ser removido seletivamente através de reações de transmetalização e acoplamento cruzado. Entretanto, até o momento poucos métodos de preparação de espécies vinílicas bifuncionalizadas contendo os heteroátomos de silício e telúrio são encontrados na literatura, assim como a exploração da potencialidade sintética destes compostos.

Portanto, diante da necessidade do desenvolvimento de metodologias de obtenção de espécies vinílicas com retenção de configuração e diante das propriedades dos teluretos vinílicos, o objetivo inicial do nosso projeto de mestrado seria a síntese estereosseletiva de espécies vinílicas bifuncionalizadas contendo os heteroátomos de silício e telúrio, os **E** e **Z**-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos tipo **53** e **54**. Também esperva-se o desenvolvimento de um novo método para a obtenção de alcenos contendo silício e selênio, os **E** e **Z**-1-

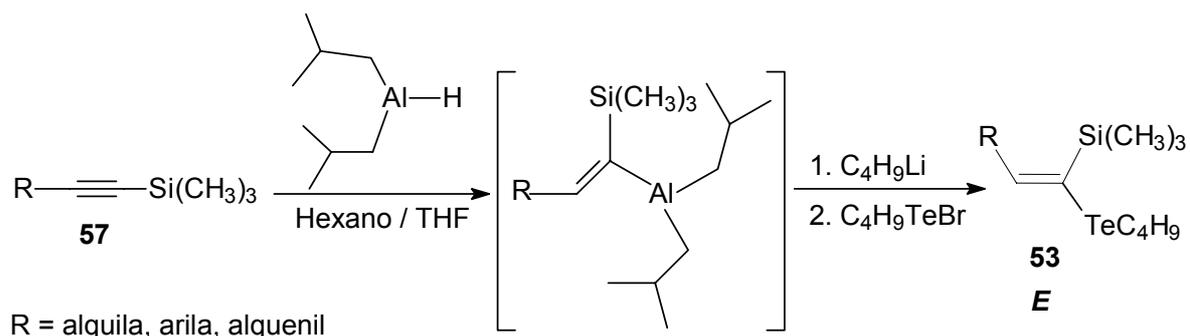
fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos tipo **55** e **56**, ligados ao mesmo carbono sp^2 (Esquema 24).

Esquema 24



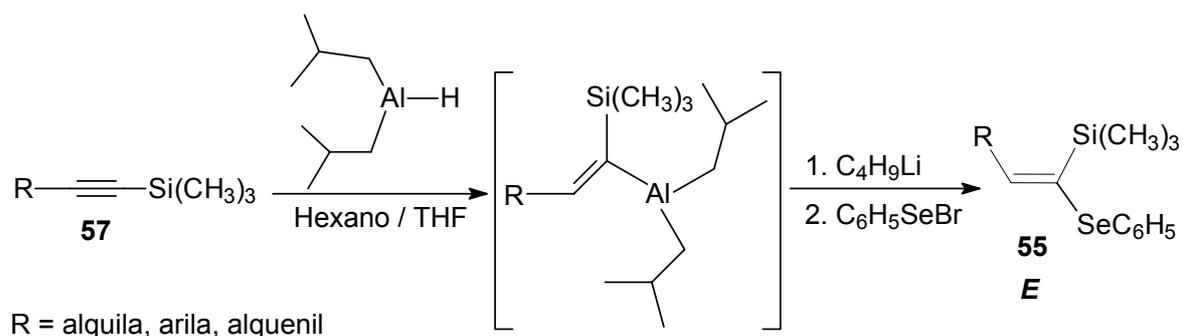
A preparação dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos tipo **53** se daria através da reação de hidroaluminação de sililacetilenos **57** seguido, da captura com uma espécie eletrofílica de telúrio, o brometo de butiltelurenila (Esquema 25).

Esquema 25



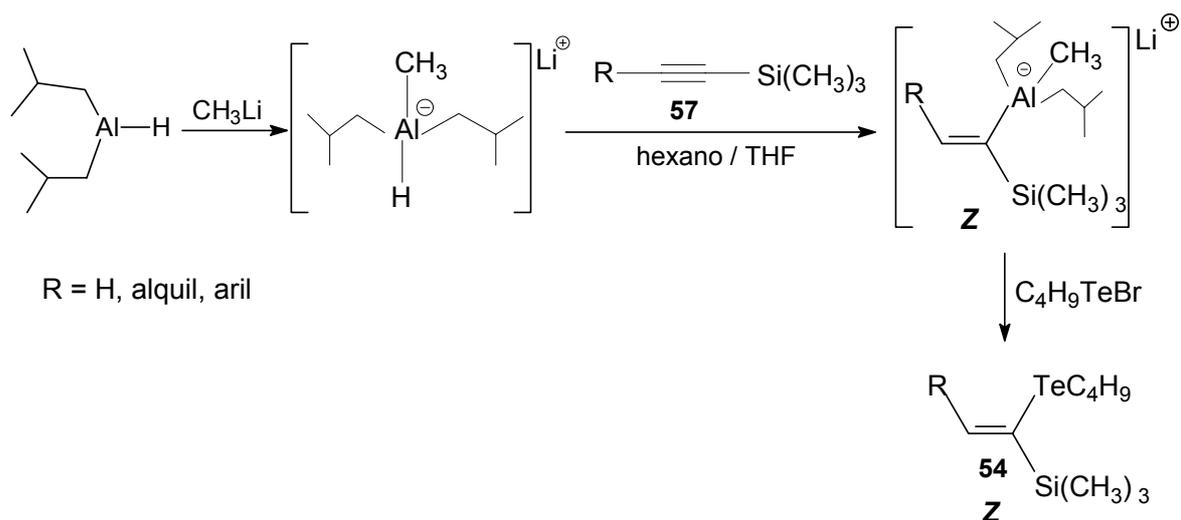
A mesma metodologia seria utilizada para a síntese dos *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **55**. A hidroaluminação de sililacetilenos **57** com captura pelo eletrofilo de selênio, o brometo de fenilselenenila (Esquema 26).

Esquema 26



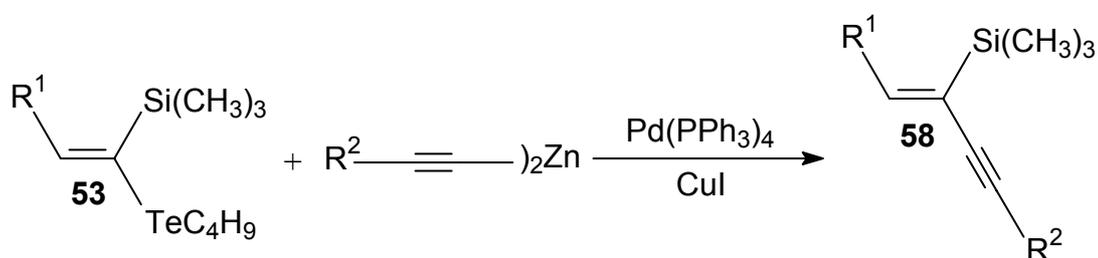
O produto de configuração **Z** **54** bifuncionalizado seria obtido através da reação do sililacetileno **57** com o reagente de Zweifel. Esse reagente seria preparado previamente pela reação de DIBAL-H e CH_3Li formando o ato complexo que se adicionaria de maneira *anti*. Posteriormente, o intermediário seria capturado com brometo de butiltelurenila (Esquema 27).

Esquema 27

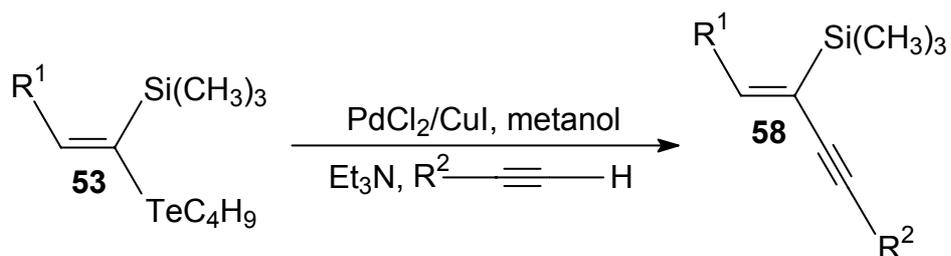


Após a síntese dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiltenos **53** o próximo objetivo seria estudar a reatividade destas espécies altamente funcionalizadas diante das reações de acoplamento visando a síntese de *Z*-sililenoínois **58**. Inicialmente, foi proposto utilizar a reação de acoplamento cruzado tipo Negishi, catalisada por paládio e cocatalisada por CuI , no qual o substrato utilizado é um reagente alquinilzinco (Esquema 28).

Esquema 28



Visando realizar um estudo comparativo, pretendíamos ainda submeter alguns substratos à reação de acoplamento tipo Sonogashira, também catalisada por paládio e cocatalisada por CuI e o substrato seria um acetileno terminal (Esquema 29).

Esquema 29

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do nosso projeto de mestrado.

Inicialmente, descreveremos a metodologia empregada para a obtenção dos trimetil e dimetilfenilsililacetilenos utilizados como materiais de partida em nossas reações. Em seguida, apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos no estudo sistemático das reações de hidroaluminação visando a preparação de compostos bifuncionalizados contendo os heteroátomos de silício e telúrio e silício e selênio.

Em seguida, apresentaremos os resultados obtidos no estudo da reatividade dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos diante das reações de acoplamento cruzado do tipo Sonogashira e Negishi e a utilização do ultrassom na otimização da metodologia.

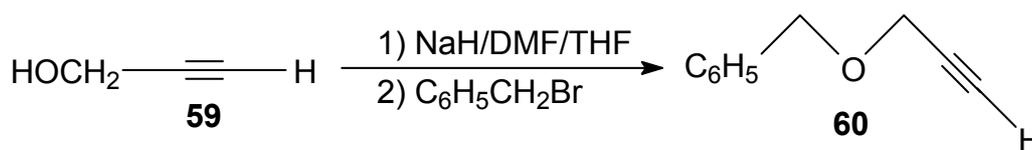
E por fim, discutiremos a obtenção de um acetileno terminal. Tal composto seria utilizado como um dos materiais de partida na reação de hidroaluminação, cuja finalidade seria verificar a generalidade desta reação na obtenção de compostos bifuncionalizados.

3.1. OBTENÇÃO DO 3-BENZILOXI-1-PROPINO **60**

A obtenção do 3-benziloxi-1-propino **60** foi realizada de acordo com procedimento descrito na literatura.⁵⁸ O NaH foi previamente lavado com hexano (3 x 30 mL) porque este estava em óleo mineral. Em seguida, foi adicionada uma solução de álcool propargílico **59**, THF e DMF. Após 30 minutos, brometo de benzila foi adicionado à mistura reacional e mantido sob agitação por 17 horas. O produto foi extraído com hexano e rotaveaporado a frio. A purificação foi feita por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando como eluente hexano:acetato (6:4). O rendimento foi de 80% (Esquema 30).

⁵⁸ Ishikawa, T.; Mizuta, T.; Hagiwara, K.; Aikawa, T.; Kudo, T.; Saito, S. *Supporting Information J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 370.

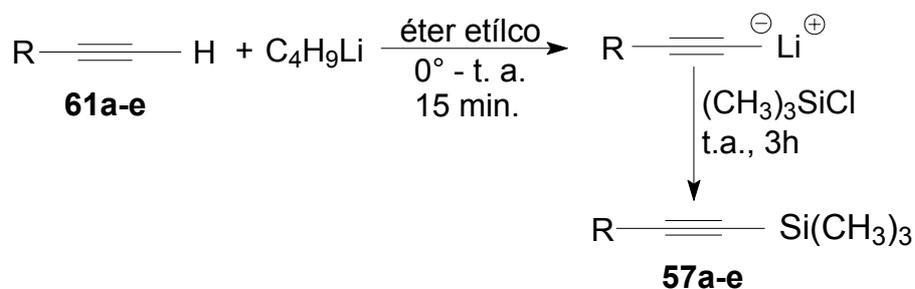
Esquema 30

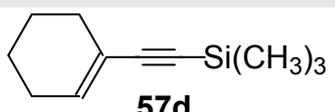
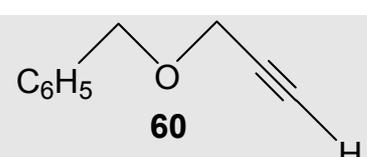
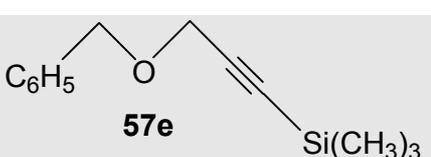


3.2. OBTENÇÃO DOS SILILACETILENOS 57

Os trimetilsililacetilenos tipo **57**, utilizados como materiais de partida das nossas reações, são obtidos pela reação dos acetilenos do tipo **61** com *n*-butil lítio, em éter etílico, seguido da adição de clorotrimetilsilano (Esquema 31, Tabela 1).

Esquema 31

Tabela 1. 1-trimetilsilil-2-organoiletinos **57** obtidos.

Acetileno	Sililacetileno	Rendimento (%)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 61a	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—C}\equiv\text{C—Si(CH}_3)_3$ 57a	94
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 61b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—Si(CH}_3)_3$ 57b	80
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 61c	$\text{C}_4\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—Si(CH}_3)_3$ 57c	85
$\text{C}_6\text{H}_9\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 61d	 57d	80
 60	 57e	85

Os dimetilfenilsililacetilenos **62a-b** também foram obtidos pela mesma reação. No entanto, o reagente doador do grupamento silício é o clorodimetilfenilsilano (Esquema 32). Os rendimentos estão listados na Tabela 2.

Esquema 32

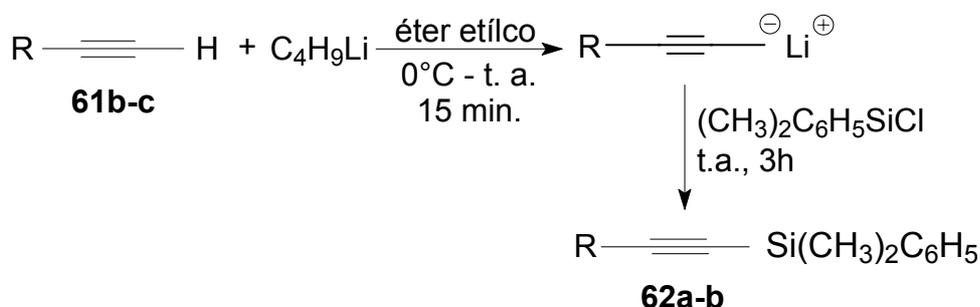


Tabela 2. 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos 62 obtidos.

Acetileno	Dimetilfenilsililacetileno	Rendimento (%)
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{H}$ 61b	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 62a	88
$\text{C}_4\text{H}_9 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{H}$ 61c	$\text{C}_4\text{H}_9 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 62b	80

Os sililacetilenos obtidos são produtos muito voláteis, devendo a sua extração ser realizada com éter de petróleo preferencialmente, já que possuem baixo ponto de ebulição. A retirada do solvente em rotaevaporador deve ser realizada a temperatura ambiente.

Os sililacetilenos foram purificados por destilação horizontal ou destilação utilizando vidraria apropriada para retirada de impurezas apolares de maior ponto de ebulição do que os sililacetilenos, e que não são separáveis por coluna cromatográfica devido ao R_f próximo.

A pressão empregada deve variar de 15-20mmHg sob aquecimento moderado, conforme o tamanho do grupamento R ligado ao acetileno. No exemplo **57e** a purificação foi feita através de coluna cromatográfica utilizando como eluentes hexano: acetato de etila numa proporção de 8:2.

3.3. OBTENÇÃO DOS *E*-1-BUTILTELURO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS **53**

Os *E*-telurosililcetenacetals do tipo **53** foram preparados através da hidroaluminação dos 1-trimetilsilil-2-organoiletinos **57a-e**. Após a formação do intermediário sililvinilalanato **63** (2 horas de agitação à temperatura ambiente), foi adicionado a esta solução, a 0°C, *n*-butil lítio (1,6 M em hexano) para promover a formação do ato complexo **64**, que posteriormente foi capturado com brometo de butiltelurenila, formando a espécie vinílica de telúrio, o *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoileno **53** em bons rendimentos (Esquema 33, Tabela 3).

Esquema 33

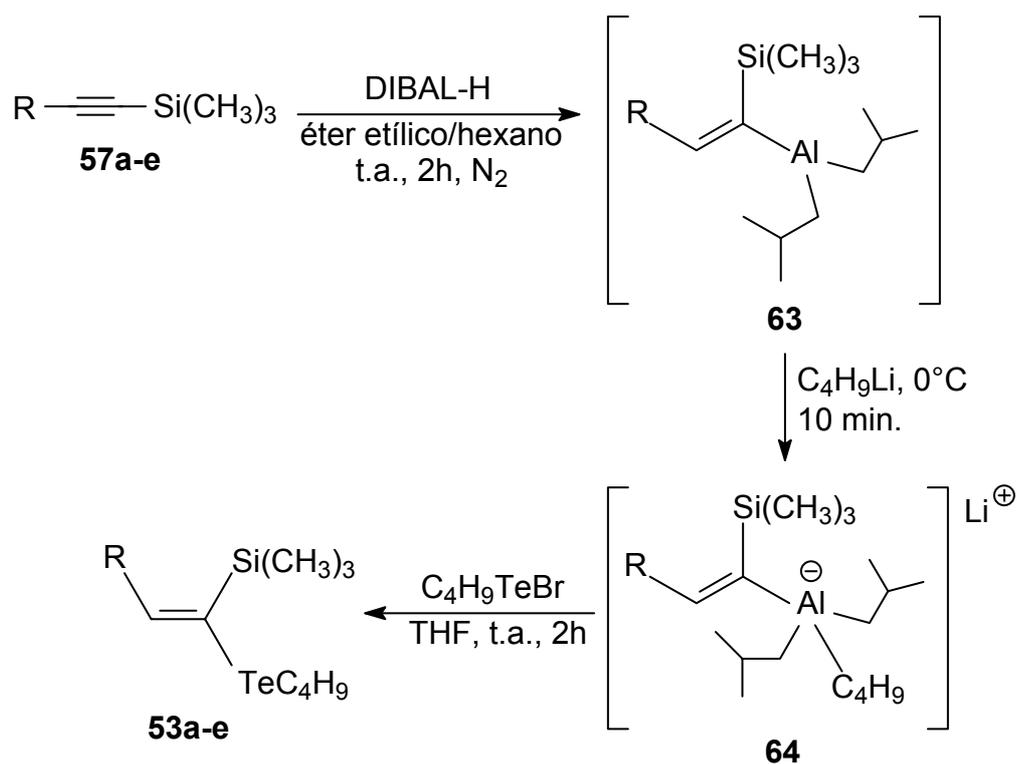


Tabela 3. *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **53** obtidos.

Acetileno 57	Produto 53	Rendimento (%)
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 57a	 53a	65
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 57b	 53b	70
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 57c	 53c	65
$\text{C}_6\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 57d	 53d	45
 57e	 53e	35 ^a

^a Rendimento calculado através de CG. Metodologia não otimizada.

Para a obtenção do *E*-telurosililcetenacetel **53e**, o trimetilsililacetileno **57e** foi inicialmente submetido somente à reação de hidroaluminação com 2,2 equiv. de DIBAL-H em um tempo de 2 horas, já que nas reações anteriores de hidroaluminação, o consumo do material de partida ocorreu neste período. Ao analisarmos o espectro de RMN de ¹H (300 MHz) constatamos que a proporção MP:Produto era de 1:1 (Tabela 4, Linha 1).

Tabela 4. Condições reacionais empregadas na tentativa de síntese do vinilsilano derivado do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino 57e.

Linha	Equiv. DIBAL-H	Solvente	Temperatura	Tempo (h)	Proporção MP:Produto ^a
1	2,2	éter etílico	t. a.	2	1:1
2	2,2	éter etílico	t. a.	8	1:1
3	2,2	éter etílico	35°C	6	1:1,6
4 ^b	2,2	éter etílico	35°C	0,8	1: 1,5
5	2,2	hexano	69°C	10	1:4
6 ^b	2,2	éter etílico	t. a.	2	1:1,5
7	2,2	hexano + Et ₃ N	69°C	12	10:1
8	2,2	éter diisopropílico	70°C	8	3:2
9	2,2	éter etílico	35°C	24	3:1
10 ^b	3	éter etílico	t. a.	4	1:4,5
11 ^b	3,5	éter etílico	t. a.	4	1:18
12 ^b	3,75	éter etílico	t. a.	0,6	1:6
13 ^b	3,75	éter etílico	t. a.	1,5	1:9
14 ^b	3,75	éter etílico	t.a.	3,5	Somente produto

^a Proporção MP (material de partida):Produto determinada por RMN ¹H (300 MHz).

^b Reação realizada sob ultrassom.

Diante desse resultado, submetemos a reação ao refluxo e ao ultrassom. A reação sob ultrassom demonstrou ser mais limpa, com a presença de poucos sinais no espectro de RMN ¹H (300 MHz). No entanto, não ocorreu o total consumo do material de partida, pois os sinais em 4,18 e 4,61 ppm são referentes ao hidrogênios metilênicos do material de partida (Figura 5).

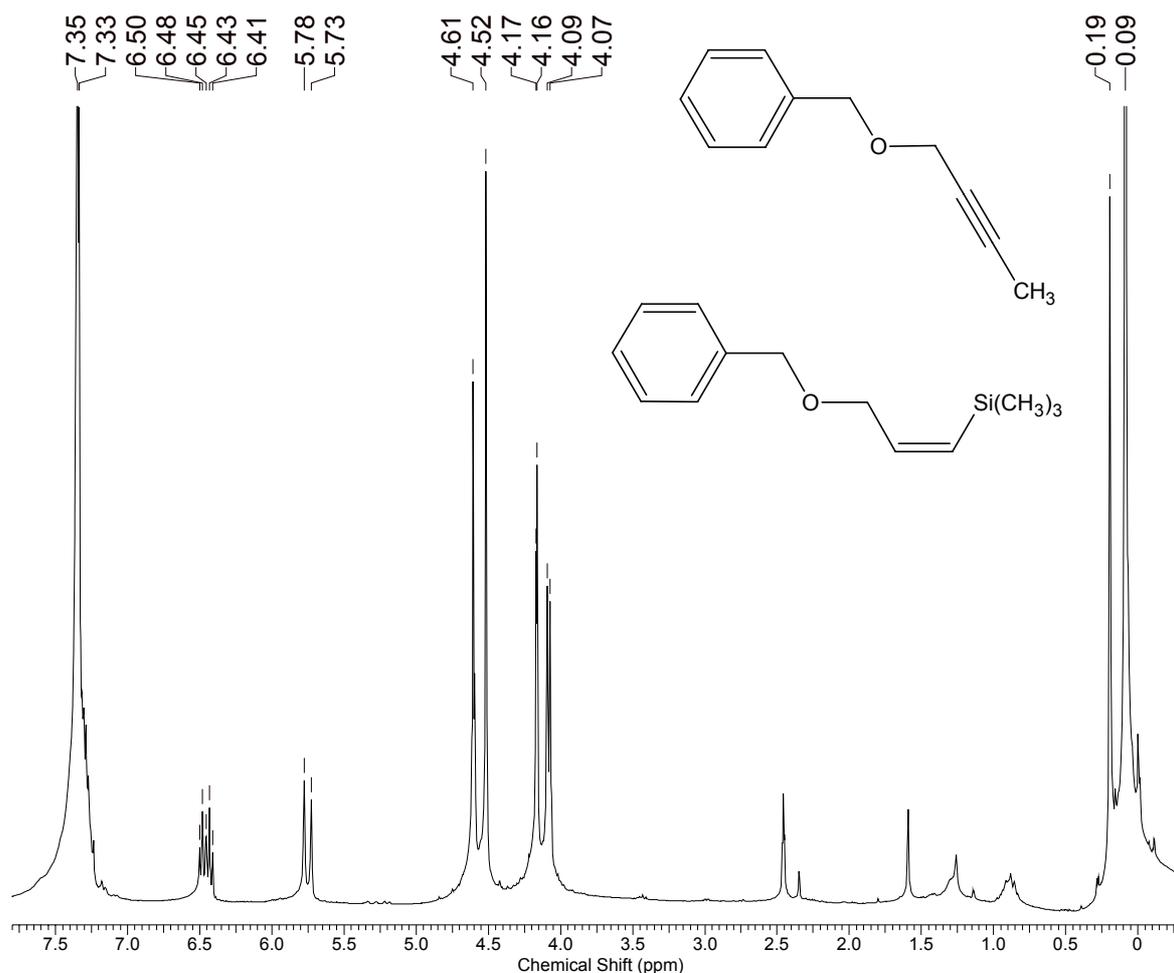


Figura 5. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do vinilsilano derivado do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino 57e utilizando ultrassom.

Realizamos uma outra reação utilizando hexano como solvente, já que possui ponto de ebulição maior e dessa forma, forneceríamos mais energia ao sistema com aumento da temperatura (Tabela 4, Linha 5). A proporção do produto realmente foi maior, mas ao observarmos o espectro de RMN ^1H (300 MHz) verificamos que a reação apresenta vários sinais, além da isomerização já prevista.

A próxima reação utilizou hexano como solvente da reação na presença de trietilamina, já que estudos anteriores (discutidos há pouco) demonstraram que a presença de uma base favorece a formação do isômero de configuração *cis*. Novamente, a reação não foi completa (Tabela 4, Linha 7).

Utilizamos éter diisopropílico como solvente, pois possui um ponto de ebulição em torno de 70°C, maior que o éter etílico e por ser um éter, a reação não correria o risco de isomerizar (Tabela 4, Linha 8). Para nossa surpresa, vários sinais foram observados na região vinílica no espectro de RMN de ^1H (300 MHz), indicando que apesar de ser um éter, é possível que ocorra isomerização do produto (Figura 6).

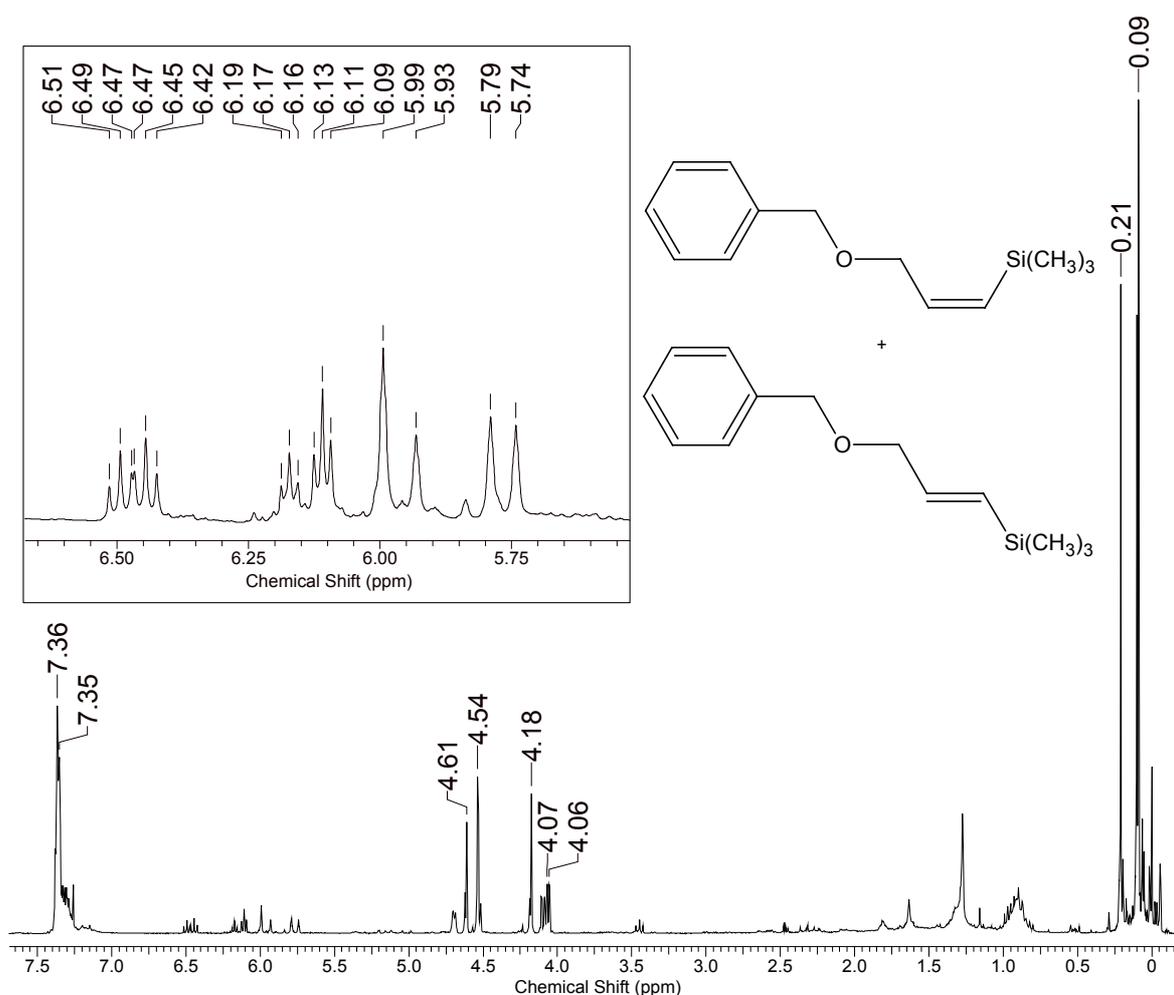
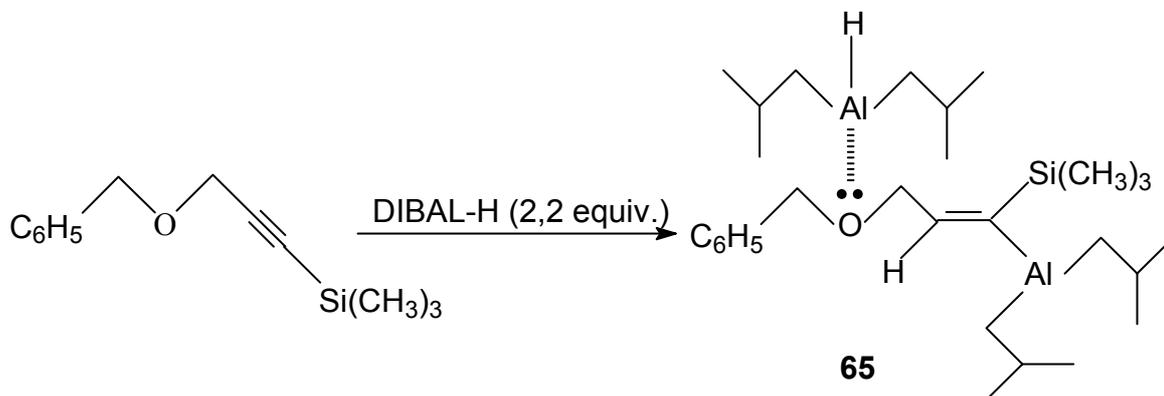


Figura 6. Espectro de RMN ^1H do vinilsilano derivado do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino 57e utilizando éter diisopropílico como solvente da reação. Em destaque, ampliação da região vinílica.

Acreditamos que a dificuldade de redução da tripla ligação neste exemplo está relacionada ao fato de que o alumínio possui uma propriedade denominada “oxigenofilicidade” (ligação entre o alumínio e o oxigênio extremamente forte). No Esquema 34 está representado uma possível complexação do átomo de alumínio,

que possui orbitais p vazios, com o par de elétrons disponíveis no oxigênio do grupamento $\text{PhCH}_2\text{OCH}_2$, formando um intermediário hipotético **65** o que provavelmente indisponibilizou, nestas condições, o DIBAL-H para a reação de hidroaluminação.

Esquema 34



Acreditando nesta possibilidade, aumentamos a quantidade de DIBAL-H para 3 equivalentes.

O ultrassom foi utilizado em substituição ao refluxo, pois além de fornecer maior energia ao sistema, o éter etílico por ser um solvente volátil, não correria o risco de evaporar e conseqüentemente isomerizar o produto (Tabela 4, Linha 10). Novas tentativas foram realizadas, aumentando-se gradativamente a quantidade de DIBAL-H e os tempos reacionais. Observamos que é necessário utilizar 3,75 equiv. de DIBAL-H e manter o sistema durante 3,5 horas sob ultrassom para ocorrer o total consumo do material de partida (Tabela 4, Linha 14).

Já que a melhor condição para a reação de hidroaluminação foi estabelecida, a próxima reação foi a síntese do *E*-telurosililcetenoacetato **53e** derivado do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino **57e** (Tabela 3, Linha 5, pág. 34).

Os *E*-telurosililcetenoacetatos **68a-b**, derivados dos 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos **62a-b** também foram sintetizados. Inicialmente, realizamos somente a reação de hidroaluminação à temperatura ambiente seguindo o protocolo desenvolvido para as reações anteriores. No entanto, o espectro de RMN ^1H (300 MHz) apresentou somente sinais do material de partida. Novas tentativas foram realizadas e estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições reacionais empregadas na tentativa de síntese do vinilsilano derivado do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b.

Linha	Equiv. DIBAL-H	Tempo (min.)	Proporção MP:Produto ^a
1	1,5	180	Somente MP
2 ^b	2,5	30	1:1
3 ^b	2,5	60	1:1,25
4 ^b	3	120	Somente produto

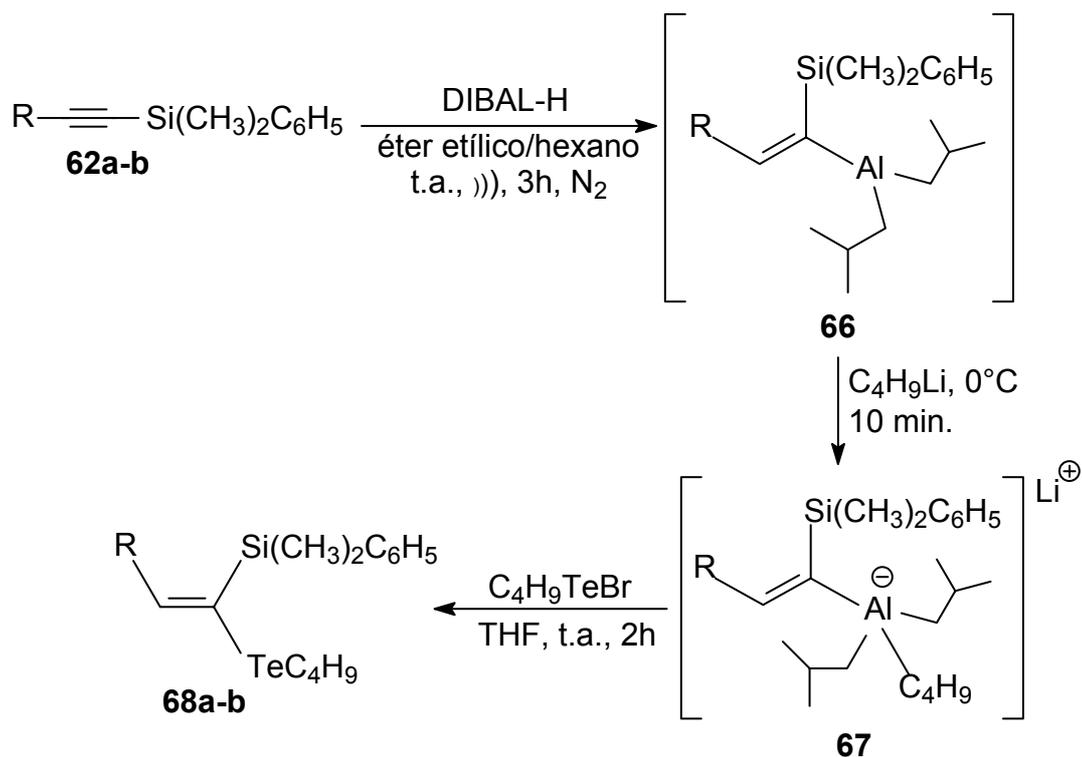
^a Proporção MP:Produto determinada por RMN ¹H (300 MHz).

^b Reação realizada sob ultrassom.

Ao realizar a reação utilizando 2,5 equiv. de DIBAL-H em um tempo de 30 e 60 minutos de ultrassom, os espectros de RMN ¹H (300 MHz) dos produtos obtidos apresentavam poucas diferenças nas proporções do MP e do produto, por isso a quantidade de DIBAL-H foi aumentada para 3 equiv. O uso de uma quantidade maior de DIBAL-H para esta reação quando comparada a reação de hidroaluminação dos trimetilsililacetilenos se deve provavelmente a influência do grupo fenila. Em termos eletrônicos, o grupamento fenila pode exercer um efeito retirador de elétrons sobre a tripla ligação, deixando-a menos reativo para a reação de hidroaluminação. Em termos estéricos, o grupo fenila é um grupo volumoso o que prejudicaria a aproximação do átomo de alumínio ao C1 da tripla ligação.

Após descobrirmos a condição ideal para a hidroaluminação, o próximo passo foi a síntese do *E*-telurosililcetenoacetal. Ao intermediário sililvinilalanato **66** formado após 3 horas de reação em ultrassom, foi adicionado *n*-butil lítio para formar o ato complexo **67**, em seguida foi capturado com brometo de butiltelurenila para fornecer o *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-organoiletenos **68a-b** (Esquema 35, Tabela 6).

Esquema 35

Tabela 6. *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-organoiletenos **68** obtidos.

Dimetilfenilsililacetileno	Produto	Rendimento (%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\equiv\text{C—Si(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 62a	 68a	70
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—}\equiv\text{C—Si(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 62b	 68b	68

A formação do intermediário sililvinilalanato ocorre provavelmente através da formação de um intermediário de quatro centros **69**, pois o átomo de Al pertencente ao grupo 3A e possui orbitais vazios, a exemplo do átomo de boro, recebe o par de elétrons do C1 *sp*, transferindo o hidreto de maneira *syn* ao C2 *sp* adjacente⁵⁹ (Figura 7).

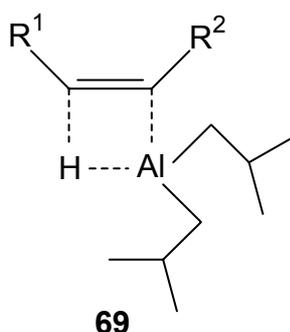


Figura 7. Intermediário de quatro centros.

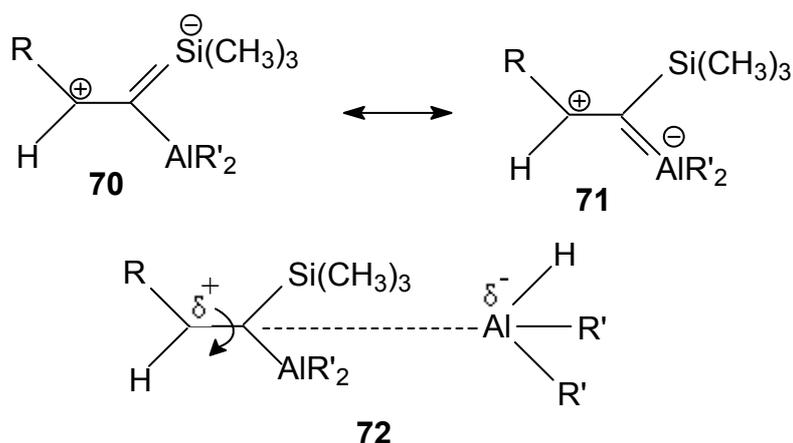
A retenção de configuração da dupla ligação em reações de hidroaluminação com DIBAL-H de sililacetenos é dependente do tipo de solvente empregado na reação. Se um sililacetileno é usado como substrato e a reação é realizada utilizando hexano, o produto da adição *cis* sofre isomerização.^{25,60} O elétron π olefínico pode coordenar com o átomo de silício através da conjugação $\rho\pi$ -Si $\delta\pi$ **70** e também com o orbital vazio do alumínio através de uma conjugação $\rho\pi$ -Al $\rho\pi$ **71** e **72** (Esquema 36). Todas estas coordenações diminuem a característica de dupla ligação, acelerando a rotação com a ligação C-C.^{24,61} No entanto, se a reação é realizada em hexano na presença de trietilamina ou em éter etílico, o orbital vazio do alumínio fica ocupado por estas moléculas doadoras e nenhuma isomerização é observada.

⁵⁹ Carruthers, W. *Some modern methods of organic synthesis*, 3° ed., Cambridge, University Press, **1986**.

⁶⁰ Uchida, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2215.

⁶¹ Eisch, J. J.; Rhee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4673.

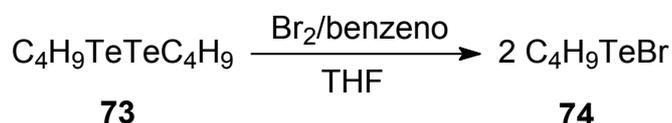
Esquema 36



A adição de *n*-butil lítio, formando o ato complexo (mais ativo), é importante na reação de transmetalização Al/Te, pois quando o *n*-butil lítio não é utilizado, os rendimentos dos telurosilicetenoacetais obtidos são muito baixos.

O brometo de butiltelurenila **74** é preparado paralelamente “*in situ*”, pela adição de Br₂ em benzeno, sobre o ditelureto de dibutila **73** diluído em THF (Esquema 37).

Esquema 37



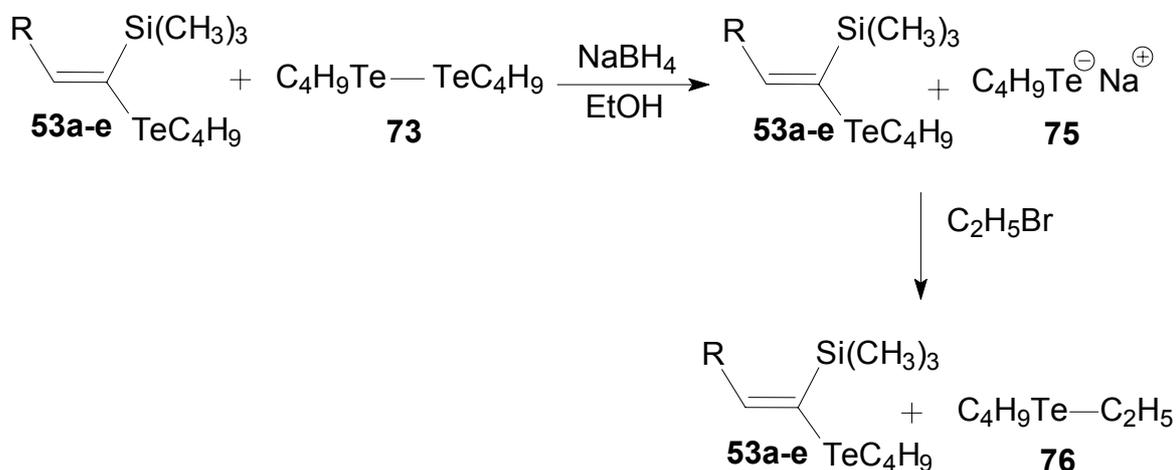
A relação estequiométrica do ditelureto e do bromo deve ser de 1:1, pois com um excesso de bromo teríamos a formação de espécies tribromadas, devido à capacidade do átomo de telúrio em formar compostos tetracoordenados com halogênios, não observando então a formação do eletrófilo desejado.

O tipo de ditelureto utilizado é importante, pois os diteluretos de diarila apresentam uma menor eletrofilicidade do que os diteluretos de dialquila. Na síntese dos *E*-telurosilicetenoacetais foi utilizado o ditelureto de dibutila.

Nos exemplos estudados, foi observado que os *E*-telurosilicetenoacetais foram obtidos em uma mistura com ditelureto de dibutila ao fim da reação, decorrente de seu uso em excesso. Considerando a necessidade de se obter o *E*-

telurosilicetenoacetal de forma pura, tivemos que utilizar uma reação química para facilitar sua purificação (Esquema 38).

Esquema 38



Após o *work-up* da reação, a mesma foi tratada com NaBH₄. Deve-se lembrar que o NaBH₄ reage melhor em solvente prótico, por isso a utilização de etanol. Neste momento ocorre a formação da espécie nucleofílica de telúrio, o **75** butilteluroolato de sódio que sofre alquilação com *n*-bromoetano, formando o telureto de alquila tipo **76** que é mais volátil que o produto de interesse.⁶²

A purificação dos produtos **53a-e** foi feita através da destilação horizontal utilizando uma pressão de 5 mmHg e temperatura que variou entre 70-75°C dependendo do substrato a ser purificado.

A temperatura atingida na destilação horizontal dos *E*-telurosilicetenoacetals do tipo **68a-b** foi em torno de 80°C, maior que a temperatura necessária para a purificação dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **53a-e** porque o vinilsilano obtido como subproduto da reação possui peso molecular maior e, conseqüentemente, maior ponto de ebulição que aquele vinilsilano obtido da reação de hidroaluminação dos trimetilsililacetilenos.

⁶² Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.

3.4. ESTUDOS VISANDO A SÍNTESE DO Z-1-BUTILTELURO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS 54

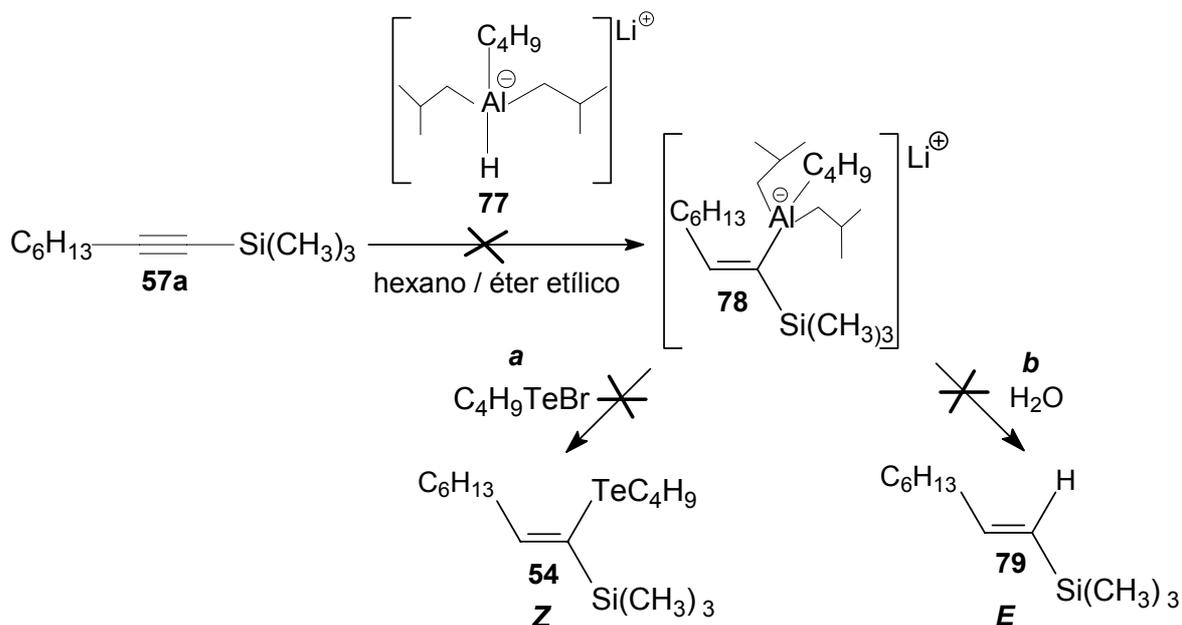
A síntese do Z-1-butiltelureto-1-trimetilsilil-2-organoiletenos se daria através da reação do trimetilsililacetileno com o hidreto de di(isobutil)-*n*-butil aluminato de lítio, chamado de reagente de Zweifel. Esse reagente foi utilizado por Zweifel e colaboradores na redução *trans*-estereoespecífica de 1-trimetilsilil-1,3-diinos para fornecer os 1-trimetilsilil-*trans*-3-en-1-inos correspondentes.⁶³

O hidreto de di-(isobutil)-*n*-butil aluminato de lítio **77** foi gerado “*in situ*” através da reação de DIBAL-H (em hexano) com *n*-butillítio em éter etílico a 0°C. A esse reagente foi transferido o 1-trimetilsilil-1-octino **57a** em éter etílico. O meio reacional foi mantido à temperatura ambiente por 20 minutos e depois sob refluxo durante 24 horas. Em seguida, seria adicionado o brometo de butiltelurenila para obtenção do Z-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno **54** (Esquema 39, **a**). No entanto, não foi visualizada a formação do intermediário **78** através da CCD após 24 horas de reação. Diante disso, preferimos não adicionar o eletrófilo de telúrio e a reação foi interrompida. O produto esperado deveria ser um composto vinilsilano de configuração **E 79** (Esquema 39, **b**).

O espectro de RMN ¹H (300 MHz) da mistura reacional não apresentou sinais na região vinílica, demonstrando que não ocorreu a formação do produto. Apesar de ter sido proposto no nosso projeto a obtenção de Z-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **54**, não foi possível realizar a síntese, bem como, a síntese dos Z-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **56** já que possuem o intermediário **78** em comum.

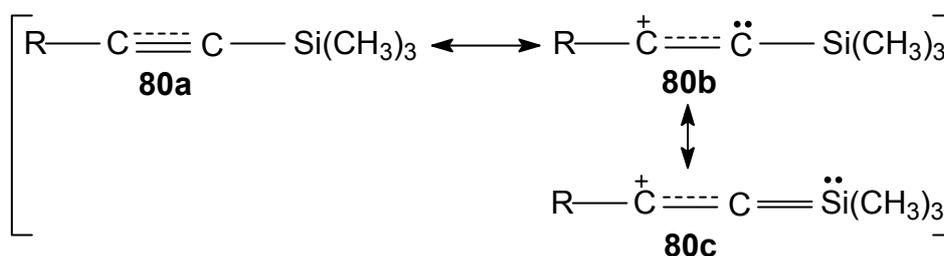
⁶³ Zweifel, G.; Miller, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1383.

Esquema 39



Eisch, em seus artigos sobre reações de hidroaluminação,⁵⁷ destaca a importância da conjugação $p\pi-d\pi$ na reatividade química dos trimetilsililacetilenos. Esta conjugação é o resultado da interação do átomo de silício com o sistema insaturado adjacente através da sobreposição do orbital $p\pi$ com o orbital $d\pi$ do silício. Estruturas de ressonância **80a-c** baseadas neste efeito podem ser construídas para tais compostos (Esquema 40).

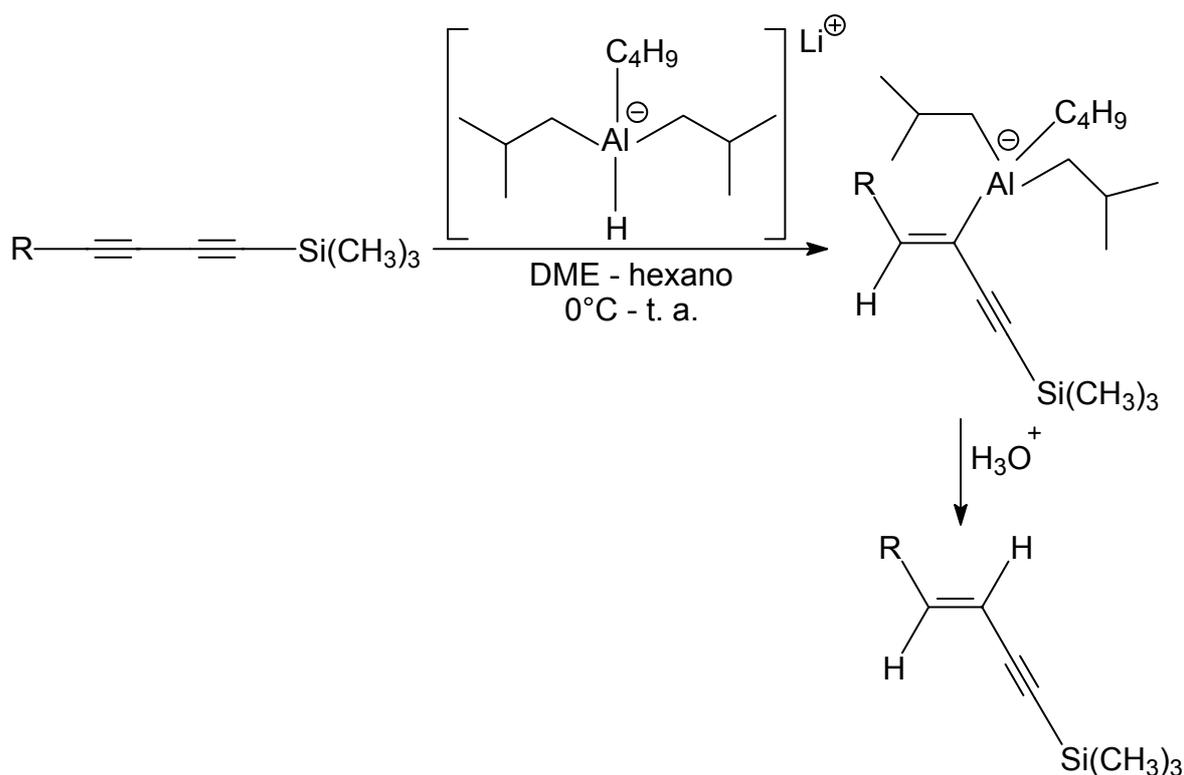
Esquema 40



Nas estruturas canônicas observamos que o carbono ligado diretamente ao grupo trimetilsilil dificilmente sofreria um ataque nucleofílico do reagente de Zweifel, o que poderia explicar a falha na reação.

Retomando o artigo de Zweifel, vale observar que o ataque do hidreto de di(isobutil)-*n*-butil aluminato de lítio **77** ocorre no carbono da tripla ligação alquilsustituída e não na tripla ligação sililsustituída. A regioseletividade desta reação foi atribuída a um forte efeito eletroretirador do grupo trimetilsililênico sobre a tripla ligação alquilsustituída, tornando-o mais suscetível ao ataque pelo agente redutor nucleofílico⁵⁹ (Esquema 41).

Esquema 41



Outro fator importante que deve ser levado em consideração para explicar a falha na reação pode ser o solvente utilizado. Foi relatada a síntese de *Z*-teluroselenocetenoacetais através da hidroaluminação com reagente de Zweifel de fenilselenoacetilenos utilizando diglima como solvente da reação.⁶⁴ Infelizmente, não foi possível a aquisição de diglima pelo laboratório para que novas tentativas fossem realizadas.

⁶⁴ Guerrero Jr, P. G. Tese de Doutorado FFCLRP – USP, Ribeirão Preto, **2000**.

3.5. OBTENÇÃO DO *E*-1-FENILSELENO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS 55

Os *E*-selenosililcetenacetais **55a-b** foram preparados utilizando o mesmo método para a obtenção dos *E*-telurosililcetenacetais. Os sililacetilenos **57a,c** sofreram reação de hidroaluminação com DIBAL-H, formando o intermediário sililvinilalanato **63**. Este intermediário reagiu com *n*-butil lítio formando o ato complexo **64**. Neste momento, o ato complexo foi capturado pelo eletrófilo brometo de fenilselênio, fornecendo a espécie vinílica de selênio, o *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **55a-b**; porém, o rendimento obtido não foi satisfatório (Esquema 42, Tabela 7).

Esquema 42

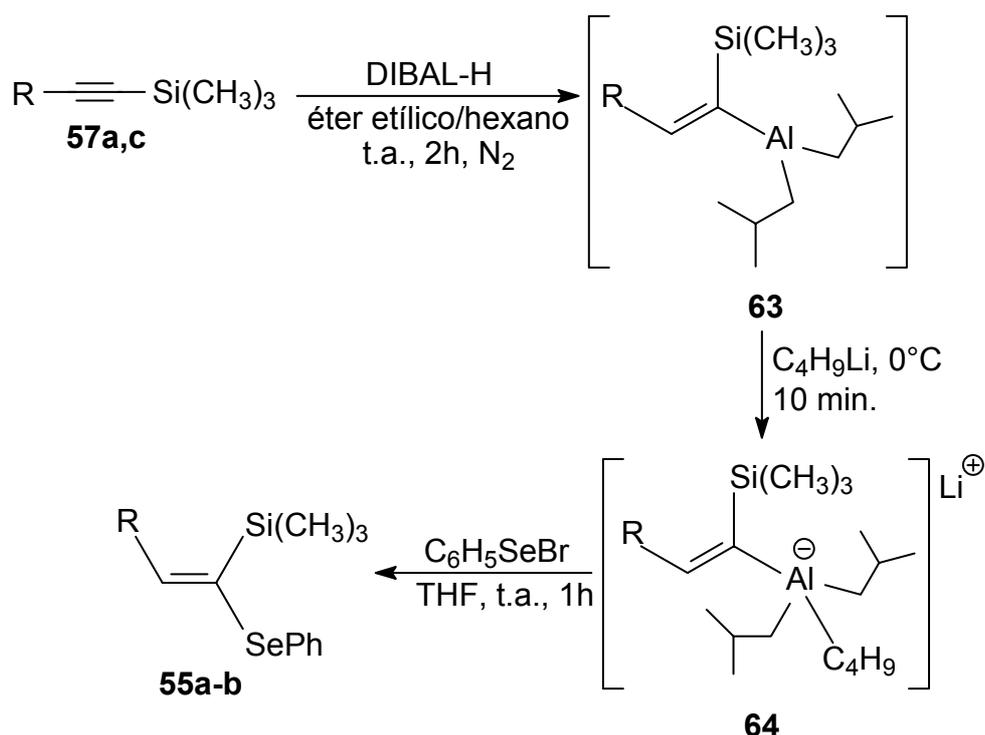
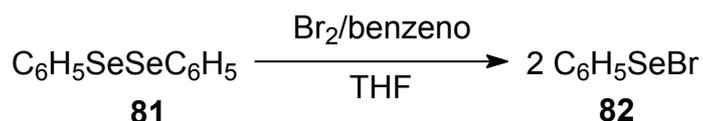


Tabela 7. *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **55** obtidos.

Acetileno	Produto	Rendimento (%)
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <p style="text-align: center;">57a</p>	<p style="text-align: center;">55a</p>	35
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <p style="text-align: center;">57c</p>	<p style="text-align: center;">55b</p>	35

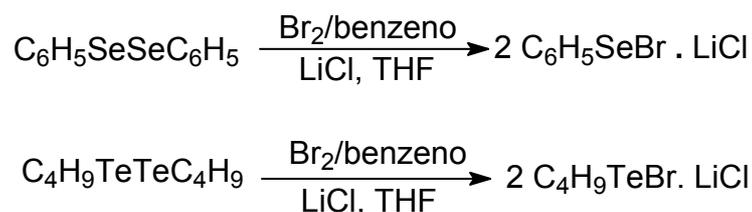
O brometo de fenilselenuenila **82** é preparado “*in situ*”, pela adição de uma solução de Br₂ em benzeno, sobre o disseleneto de difenila **81** dissolvido em THF (Esquema 43).

Esquema 43



Em algumas reações, no momento da preparação do eletrófilo, brometo de butiltelurenila ou o brometo de fenilselenuenila, é adicionado à solução cloreto de lítio (LiCl) antes de ser adicionada sobre a vinilalana (Esquema 44).

Esquema 44



Quando o LiCl é utilizado, a solução, que é de uma coloração vermelha intensa, torna-se vermelho claro. A utilização de LiCl na formação da espécie eletrofílica auxilia na obtenção de melhores rendimentos dos produtos.

A extração da reação é feita utilizando NaBH₄ e bromoetano porque ao final da reação há uma mistura de *E*-selenosililcetenacetais e disseleneto de difenila. Este tratamento, como no caso dos *E*-telurosililcetenacetais, facilita a purificação do produto.

3.6. APLICAÇÕES SINTÉTICAS DOS *E*-TELUROSILILCETENOACETAIS

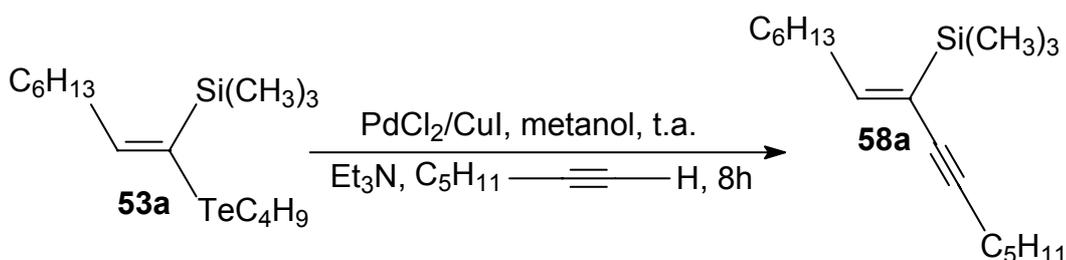
A obtenção dos *E*-telurosililcetenoacetais em bons rendimentos possibilitou testarmos dois tipos de reações de acoplamento: a reação tipo Sonogashira e a reação tipo Negishi. Ambas as reações possibilitam a retirada seletiva de um dos grupamentos organometálicos contidos nas estruturas vinílicas desses compostos, no caso, o grupamento butiltelúrio.

3.6.1. Obtenção de *Z*-sililenoíinos através da reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira

O *E*-telurosililcetenoacetal **53a** foi submetido à uma reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira.

Inicialmente, utilizamos as condições reacionais descritas na literatura.⁴⁸ A um balão de duas bocas, contendo PdCl₂ (20 mol%), CuI (20 mol%) e metanol, foi adicionado o telureto vinílico **53a**. Após 45 minutos, adicionou-se heptino (2 equiv.) e trietilamina. Durante a adição do heptino e trietilamina, o balão foi mantido em banho de água, a uma temperatura de 15-20°C. A reação foi mantida sob agitação durante 8 horas (Esquema 45).

Esquema 45



O espectro de ¹H (300 MHz) do bruto da reação apresentou um triplete em 6,54 ppm referente ao hidrogênio vinílico do produto **58a**, mas ainda exibia os sinais correspondentes ao material de partida **53a**, um triplete em 6,82 ppm, indicando que a reação não foi completa (Figura 8).

Diante deste fato, várias condições reacionais foram testadas (Tabela 8). Apesar de aumentarmos a quantidade de heptino e tempo reacional, os espectros não apresentaram diferenças.

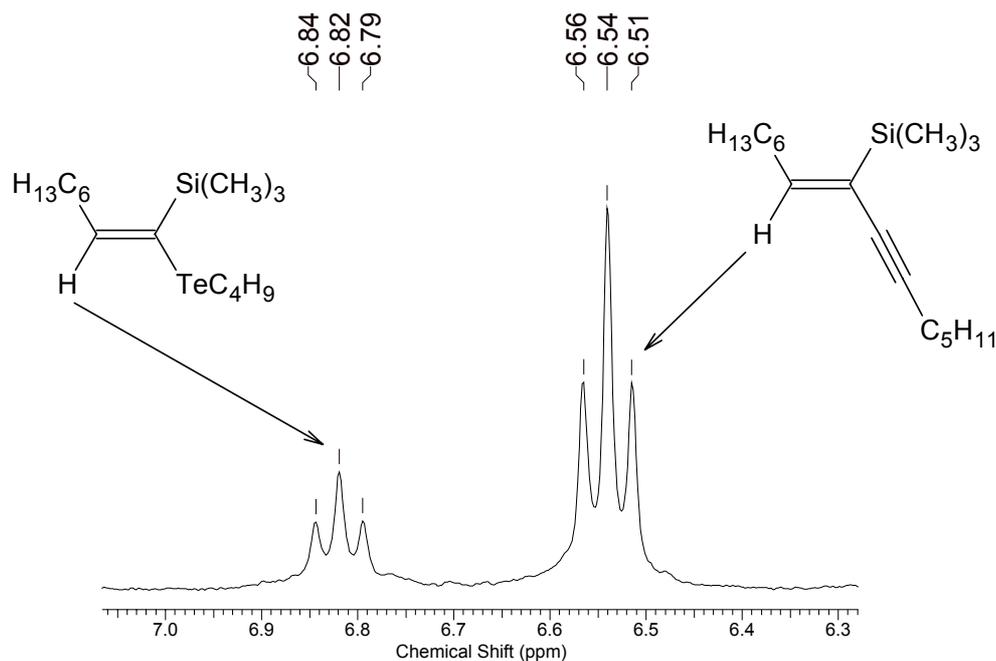


Figura 8. Ampliação da região vinílica do espectro de RMN de ^1H (300 MHz) da reação de acoplamento tipo Sonogashira do *E*-telurosililcetenacetato 53a com o heptino.

Acreditando que talvez o oxigênio e a umidade estivessem atrapalhando, submetemos a reação ao freeze-thaw process.⁶⁵ O balão contendo o PdCl_2 e o CuI foi saturado com nitrogênio e submetido a alto vácuo, alternadamente. Esse processo se repetiu por quatro vezes. Foi adicionado metanol, previamente tratado e o telureto vinílico. A mistura reacional foi submetida ao freeze-thaw process (0°C - t. a.) (4x). Após uma hora, foi adicionado o heptino e a trietilamina e mantido sob agitação por 64 horas (Tabela 8, linha 6). Finalmente, observamos somente a presença dos sinais do produto no espectro de RMN ^1H (300 MHz). No entanto, não sabíamos qual das variáveis (quantidade dos catalisadores, equivalente de heptino, tempo e temperatura) havia contribuído para o sucesso da reação. As variáveis reacionais então, foram testadas isoladamente e estão apresentadas na Tabela 8.

⁶⁵ Han, X.; Brian, M. S.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7600-7605.

Tabela 8. Condições empregadas na reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira entre o *E*-telurosilicetenoacetil 53a e o heptino.

Linha	Quantidade de PdCl ₂ /CuI	Equiv. Heptino	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Proporção de MP : Produto ^a
1	20 mol%	2	8	15° - t. a.	1 : 4
2	20 mol%	2	17	15° - t. a.	1 : 4
3	20 mol%	2,5	18	15° - t. a.	1 : 4
4	20 mol%	3	17	15° - t. a.	1 : 4
5	20 mol% PdCl ₂ 1 equiv. CuI	3	17	15° - t. a.	1 : 4
6	30 mol%	3	64	Freeze-thaw process	Produto
7	30 mol%	2	64	15° - t. a.	Produto
8	20 mol%	3	72	15° - t. a.	Produto
9	30 mol%	3	48	15° - t. a.	Produto
10	20 mol%	2	72	15° - t. a.	Produto
11	30 mol%	3	36	15° - t. a.	Produto
12	20 mol%	2	36	15° - t. a.	1 : 3
13	20 mol%	2	48	15° - t. a.	Produto

^a Proporção de MP/Produto determinada por RMN ¹H (300 MHz).

A melhor condição encontrada para a reação de acoplamento tipo Sonogashira para o *E*-telurosilicetenoacetil **53a** com o heptino foi a utilização de 20 mol% de PdCl₂ e CuI, 2 equivalentes de heptino e tempo de reação de 48 horas (Tabela 8, linha 13).

Na tentativa de diminuir o tempo reacional da reação, o ultrassom foi utilizado como uma alternativa de fonte de energia. Esta energia alternativa é efetiva em muitas reações orgânicas. Mantivemos as mesmas quantidades de catalisadores e o número de equiv. de heptino. Novamente, não foi possível visualizar o consumo do material de partida por meio de placa cromatográfica. Como não sabíamos qual o tempo que levaria para que a reação fosse completa, foram realizadas três tentativas com o aumento gradual do tempo reacional

(Tabela 9). Podemos observar que o consumo do material de partida ocorreu após 50 minutos em banho de ultrassom.

Tabela 9. Tempos reacionais testados na reação de acoplamento tipo Sonogashira entre o *E*-telurosililcetenacetato 53a e o heptino utilizando ultrassom.

Linha	Tempo (min.)	Proporção MP/Produto ^a
1	20	1:2
2	40	1:6
3	50	Produto

^a A proporção de MP/P foi determinada por RMN ¹H (300 MHz).

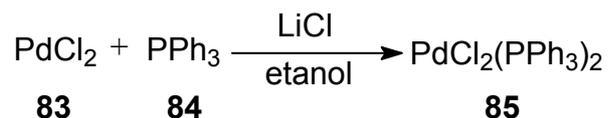
Várias reações foram testadas visando estabelecer qual o melhor sistema catalítico para a reação de acoplamento dos *E*-telurosililcetenacetatos. A reação teste foi o acoplamento entre o *E*-telurosililcetenacetato **53a** e o heptino utilizando banho de ultrassom.

Alguns catalisadores de paládio utilizados nestas reações foram sintetizados, visto que a sua aquisição é custosa.

O cloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) PdCl₂(PPh₃)₂ foi sintetizado no laboratório pois é estável ao ar, de fácil obtenção e não requer cuidados especiais para o armazenamento. Além de ser utilizado como catalisador para algumas reações testadas, também é intermediário para a síntese do tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) Pd(PPh₃)₄.

O PdCl₂(PPh₃)₂ **85** foi obtido através da reação entre o PdCl₂ **83** e PPh₃ **84** (Esquema 46).

Esquema 46



O procedimento da literatura⁶⁶ utilizado para a síntese desse catalisador utilizava metanol como solvente da reação. No entanto, utilizamos etanol por ser menos tóxico. Após a adição de PPh₃, o refluxo foi mantido por uma hora e um precipitado amarelo formou-se, o qual foi filtrado em funil de Büchner sob pressão reduzida. O catalisador foi transferido para um balão e mantido sob pressão reduzida em bomba de vácuo durante 6 horas para finalizar o processo de secagem.

O PdCl₂(PPh₃)₂ ao ser testado demonstrou que pode ser uma alternativa de sistema catalítico nas reações de acoplamento. Porém, o tempo necessário para que ocorra o total consumo do material de partida é maior quando comparado ao sistema PdCl₂/CuI (20 mol%) (Tabela 10, Linha 2).

Tabela 10. Condições reacionais testadas na reação tipo Sonogashira do E-telurosilicetenoacetil 53a utilizando diversos sistemas catalíticos e ultrassom.

Linha	Condição ^a	Tempo (min.)	Proporção MP:Produto ^b
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (20 mol%)/ CuI (30 mol%)	60	1:6
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (20 mol%)/ CuI (30 mol%)	90	Produto
3 ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%)/ CuI (10 mol%)	50	MP
4	NiCl ₂ (20 mol%)/CuI (30 mol%)	50	MP
5	PdCl ₂ /AgI (30 mol%)	50	1:2
6	PdCl ₂ /AgI (30 mol%)	90	1:6
7	PdCl ₂ /AgI (30 mol%)	120	Produto
8 ^d	PdCl ₂ /CuI (20 mol%)	50	1:3
9 ^e	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%)/ CuI (10 mol%)	50	MP

^a Todas as reações foram realizadas utilizando metanol como solvente, trietilamina como base e mantida sob ultrassom.

^b Proporção MP:Produto determinada através de RMN ¹H (300 MHz).

^c O solvente utilizado foi THF.

^d Foi usado TBAOH em substituição à trietilamina.

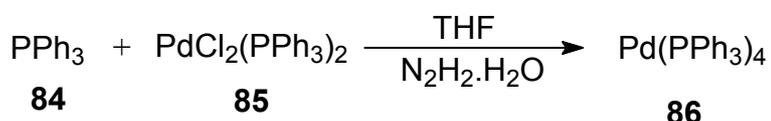
^e O solvente utilizado foi THF e a trietilamina foi substituída por TBAOH.

⁶⁶ Brauer, G. *Química Inorgânica Preparativa*. Barcelona. Editora Reverte, 1958.

O tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) Pd(PPh₃)₄ também foi sintetizado. Normalmente, esse catalisador é obtido a partir da reação do dicloreto de paládio (PdCl₂) com trifenilfosfina em DMSO, por redução com hidrazina diretamente.⁶⁷ O Pd(PPh₃)₄ é sensível ao ar, sendo a sua secagem feita pela passagem de corrente de nitrogênio. Pode ser exposto ao ar por curtos períodos durante a manipulação, entretanto é necessário que seja armazenado em atmosfera inerte. Devido a esses fatos, o Pd(PPh₃)₄ foi preparado “*in situ*”, momentos antes da sua utilização nas reações.

A preparação de Pd(PPh₃)₄ **86** foi realizada a partir do PdCl₂(PPh₃)₂ **85** pela reação deste com 2 equivalentes PPh₃ **84** em THF.⁶⁸ Esta mistura de coloração amarela foi aquecida até atingir o refluxo. O aquecimento foi removido, em seguida foi adicionada hidrazina e o meio reacional adquiriu uma coloração esverdeada, indicativa da formação do complexo zero valente. A agitação foi mantida por mais 3 minutos e transferiu-se o catalisador em solução para o balão reacional através de uma seringa (Esquema 47).

Esquema 47



O espectro de RMN ¹H (300 MHz) da reação teste na qual utilizou-se o Pd(PPh₃)₄ apresentava somente sinais do material de partida (Tabela 10, Linha 3).

O uso de complexo de níquel (Ni(dppe)Cl₂, Ni(PPh₃)₂Cl₂) como catalisador de reações de acoplamento de teluretos vinílicos foi relatado.⁶⁹ No entanto, o uso de NiCl₂/CuI não foi eficiente para promover o acoplamento no nosso substrato (Tabela 10, Linha 4).

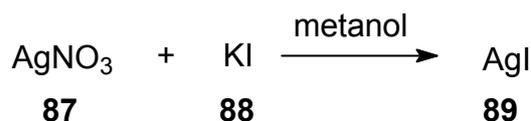
⁶⁷ Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.

⁶⁸ Barbieri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R. *Química Nova*, **1991**, *14*, 212.

⁶⁹ Raminelli, C.; Gargalaka, J., Jr.; Silveira, C. C.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4927.

A utilização de AgI **89** como alternativa ao CuI foi testada nas reações de acoplamento. O AgI foi preparado através da reação do AgNO₃ **87** e KI **88** em metanol em um balão coberto por papel alumínio (Esquema 48). Após observar a formação de um precipitado, esta mistura reacional foi transferida ao balão contendo o *E*-telurosililcetenoacetal e o PdCl₂.

Esquema 48

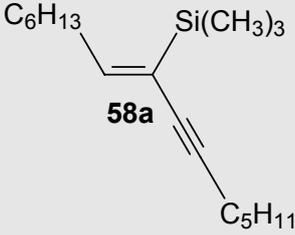
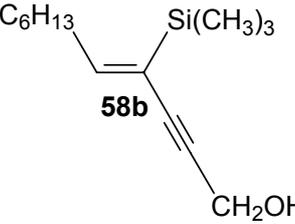
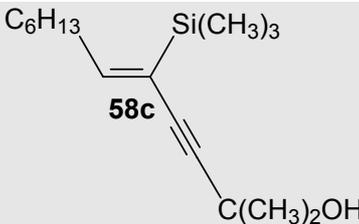
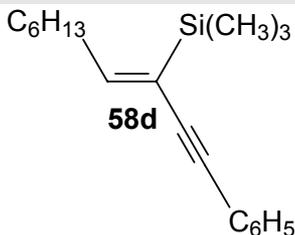
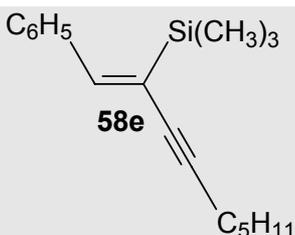
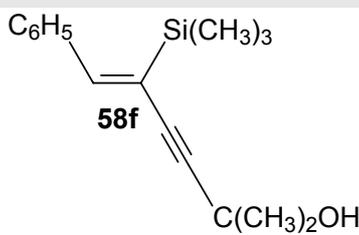


O espectro de RMN ¹H (300 MHz) apresentou os sinais referentes ao produto, demonstrando que o AgI pode ser utilizado como co-catalisador para esta reação, mas necessita de mais tempo para que a reação se complete (Tabela 10, Linha 7).

Testamos o uso de PdCl₂ e TBAOH substituindo a trietilamina. Novamente, não ocorreu o total consumo do material de partida. O próximo sistema catalítico testado foi o Pd(PPh₃)₄/CuI na presença de TBAOH (Tabela 10, Linha 9) pois acreditamos que o Pd(PPh₃)₄ poderia ter uma melhor atividade que o PdCl₂ na presença do TBAOH. Mas o espectro de RMN ¹H (300 MHz) apresentou somente sinais do material de partida.

O sistema PdCl₂/CuI (20 mol%) foi utilizado nas reações de acoplamento pois, de todos os sistemas catalíticos testados, foi o que apresentou menor tempo reacional, uma vez que os rendimentos reacionais dos produtos isolados das reações testes foram similares. Por sua vez, o ultrassom mostrou ser uma ferramenta útil nas reações de acoplamento, já que diminuiu consideravelmente o tempo reacional. Assim, estendemos as reações de acoplamento a outros *E*-telurosililcetenoacetais tipo **53** e alcinos visando, a síntese de *Z*-sililenoínois **58a-m**. A Tabela 11 mostra os produtos sintetizados, o tempo gasto e os rendimentos obtidos.

Tabela 11. Z-sililenoínois 58 obtidos utilizando ultrassom.

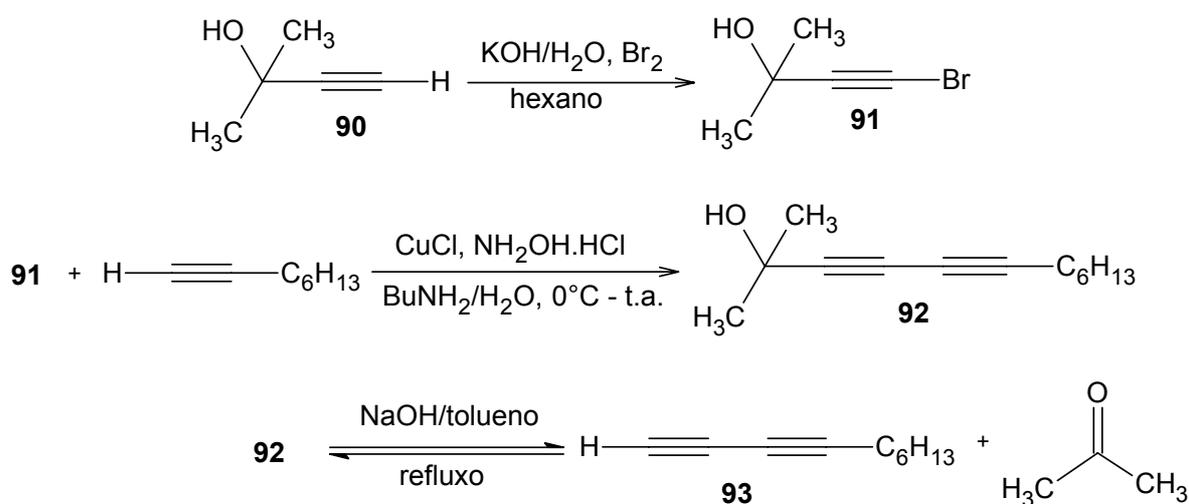
Linha	Produto	Tempo (min.)	Rendimento (%)
1	 <p>58a</p>	50	80
2	 <p>58b</p>	120	62
3	 <p>58c</p>	60	75
4	 <p>58d</p>	90	75
5	 <p>58e</p>	50	77
6	 <p>58f</p>	60	70

7	<p style="text-align: center;">58g</p>	90	68
8	<p style="text-align: center;">58h</p>	50	75
9	<p style="text-align: center;">58i</p>	60	76
10	<p style="text-align: center;">58j</p>	90	73
11	<p style="text-align: center;">58l</p>	90	68
12	<p style="text-align: center;">58m</p>	50	72

O 1,3 diacetileno terminal utilizado na reação de acoplamento para a obtenção do *Z*-silenoíno **58l** foi sintetizado conforme procedimento descrito na

literatura.⁷⁰ Inicialmente foi obtido o 1-bromo-3-metil-1-butin-3-ol **91** através de uma reação do bromo com o 2-metil-3-butin-2-ol **90** (Esquema 49). Em seguida, 1-bromo-3-metil-1-butin-3-ol **91** reage com o 1-octino fornecendo o álcool diacetilênico **92**, que através do tratamento com NaOH e refluxo para retirada do grupo protetor fornece o 1,3 diacetileno terminal **93**.

Esquema 49



O mecanismo exato da reação de Sonogashira cocatalisada por cobre em meio homogêneo não está totalmente esclarecido. Apresentamos aqui, o mecanismo geralmente aceito e adaptado ao nosso substrato (Figura 9).

Segundo Chinchilla e cols.,⁷¹ a reação de Sonogashira ocorre através de dois ciclos independentes, o ciclo do paládio e o ciclo do cobre. O catalisador de paládio Pd^0L_2 **94** reage com o telureto vinílico **53** em uma adição oxidativa para formar o complexo **95**. O complexo **95** formado reage com o acetileno de cobre **96** (formado no ciclo do cobre) formando o complexo **97**, na etapa determinante da reação, a transmetalização. Ambos os ligantes estão orientados de forma *trans* e convertem-se na forma *cis* formando o complexo **98**. Na etapa final, o produto **58** é liberado com a regeneração do catalisador.

⁷⁰ Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardão, E. J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G. R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4271.

⁷¹ Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.

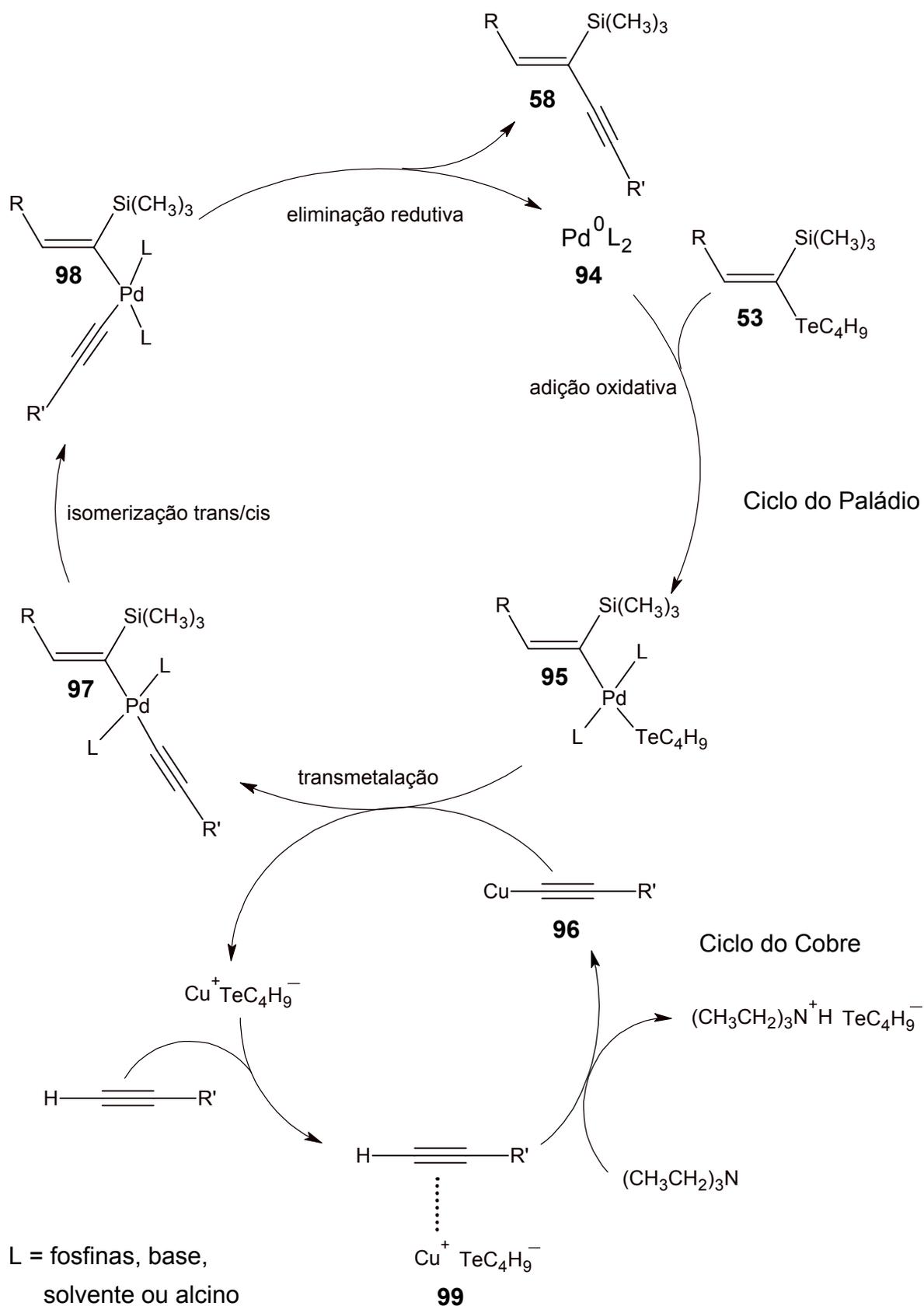
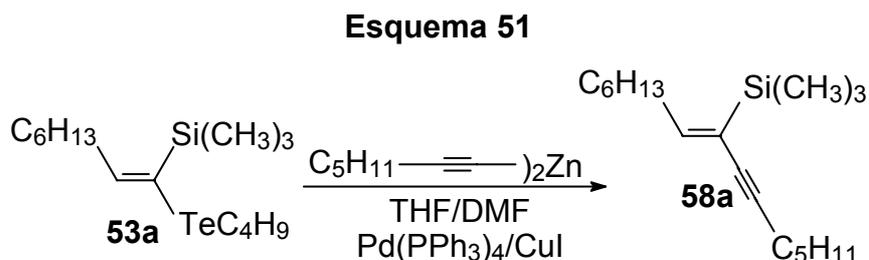


Figura 9. Mecanismo de reação de acoplamento tipo Sonogashira.

O reagente dialquinilzinco é gerado *in situ* e deve ser imediatamente utilizado na reação subsequente. A formação do mesmo é completada, em média, após trinta minutos, podendo ser observada a formação de uma solução turva. Após a sua obtenção, o mesmo é gotejado (com o auxílio de uma seringa) sobre uma solução contendo o *E*-telurosililcetenoacetal **53a** e os catalisadores [Pd(PPh₃)₄/CuI] para a formação do *Z*-sililenoíno **58a** (Esquema 51).



A reação foi acompanhada por CCD (cromatografia em camada delgada). No entanto, a visualização do aparecimento do produto foi prejudicada porque o material de partida e o produto possuem o mesmo Rf. Após 18 horas, a mistura reacional foi extraída. O espectro de RMN ¹H (300 MHz) do produto bruto apresentou os sinais referentes ao hidrogênio vinílico do material de partida (MP), um triplete em 6,83 ppm e um outro triplete em 6,55 ppm, correspondente ao hidrogênio vinílico do produto (Figura 10).

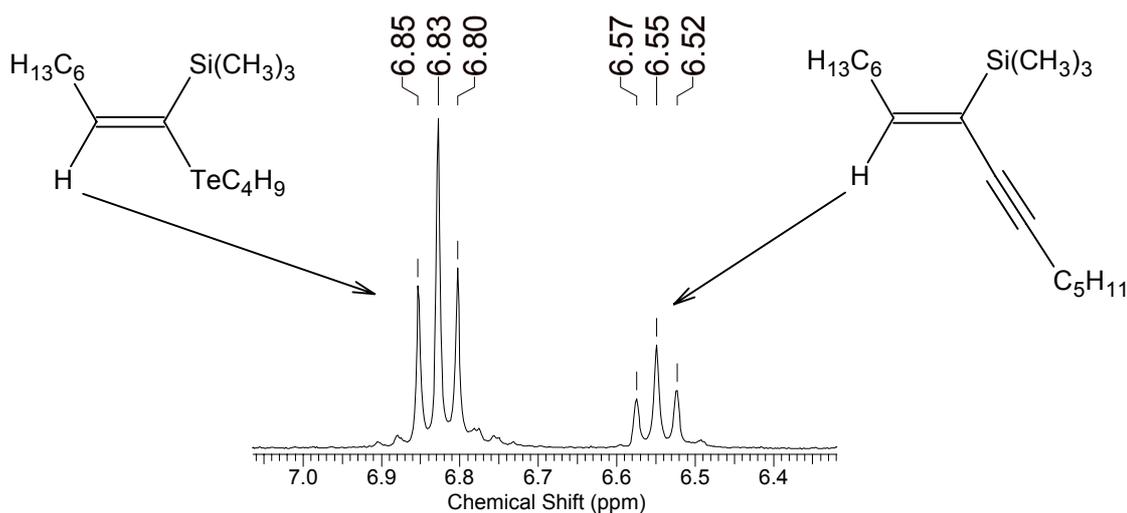


Figura 10. Ampliação da região vinílica do espectro de RMN 1H (300 MHz) da reação de acoplamento tipo Negishi do *E*-telurosililcetenoacetal **53a com heptino.**

Repetimos a reação, mantendo a temperatura ambiente durante duas horas e meia. As placas cromatográficas não demonstraram diferenças quando comparadas à reação anterior. O refluxo foi iniciado e mantido por um período de três horas (Tabela 12, Linha 2). O espectro de ^1H (300 MHz) não apresentou nenhuma diferença.

A reação tipo Negishi utilizando PdCl_2 e CuI foi repetida e mantida durante 96 horas à temperatura ambiente (Tabela 12, Linha 3). O espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto bruto apresentou somente os sinais do produto. A purificação em coluna cromatográfica foi feita e o rendimento obtido foi de 78%, similar ao rendimento obtido na reação de acoplamento tipo Sonogashira.

Tabela 12. Condições empregadas na reação de acoplamento cruzado tipo Negishi entre o *E*-telurosililcetenacetato 53a e o heptino.

Linha	Catalisadores	Equiv. Heptino	Tempo (h)	Proporção MP : Produto ^a
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%)/ CuI (10 mol%)	3	18	3 : 1
2 ^b	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%)/ CuI (10 mol%)	4	5	3 : 1
3	PdCl_2/CuI (20 mol%)	4	96	Produto

^a A proporção de MP/P foi determinada por RMN ^1H (300 MHz).

^b Após duas horas e meia de reação à temperatura ambiente, a reação foi mantida em refluxo.

O ultrassom demonstrou ser uma ferramenta útil na reação de acoplamento tipo Sonogashira, visando a síntese de *Z*-sililenoíno. Assim, extrapolamos a utilização dessa fonte de energia para as reações de Negishi que estávamos desenvolvendo.

Dabdoub e Marino^{17a} relataram que, em reações do tipo Negishi envolvendo teluretos vinílicos, os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou uma mistura de THF e DMF como solvente. Apesar de não ter ocorrido o total consumo do material de partida, a escolha do solvente parece não interferir na formação do produto, pois tanto a reação utilizando somente THF e a reação utilizando uma mistura de THF e DMF não mostraram diferenças na proporção

MP:Produto (Tabela 13, Linhas 1 e 2). O uso de Pd(PPh₃)₄ não mostrou resultados positivos. O sistema PdCl₂/CuI foi novamente eficiente, mas o tempo necessário para a reação acontecer completamente foi o triplo do tempo gasto quando comparado a reação tipo Sonogashira (Tabela 13, Linha 7).

Tabela 13. Condições reacionais testadas no acoplamento tipo Negishi sob ultrassom.

Linha	Condições ^a	Tempo (min.)	Proporção MP:Produto ^b
1	PdCl ₂ (20 mol%)/CuI (1 equiv.)	50	1:2
2 ^c	PdCl ₂ (20 mol%)/CuI (1 equiv.)	50	1:2
3	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (20 mol%)	50	MP
4	Pd(PPh ₃) ₄ (10 mol%)	50	MP
5	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%)/ CuI (10 mol%)	50	MP
6	PdCl ₂ /CuI (20 mol%)	120	1:5
7	PdCl ₂ /CuI (20 mol%)	150	Produto

^a Todas as reações foram realizadas utilizando 4 equiv. de heptino em THF.

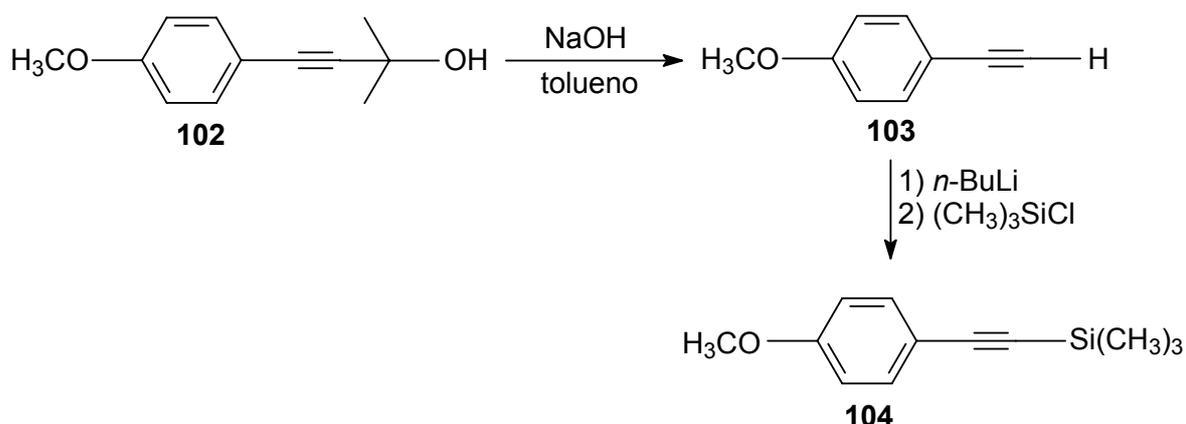
^b Proporção MP: Produto determinada por RMN ¹H (300 MHz).

^c O solvente utilizado foi o THF/DMF.

3.7. OBTENÇÃO DO 2-METIL-4-(4-METOXIFENIL)-3-BUTIN-2-OL **102**

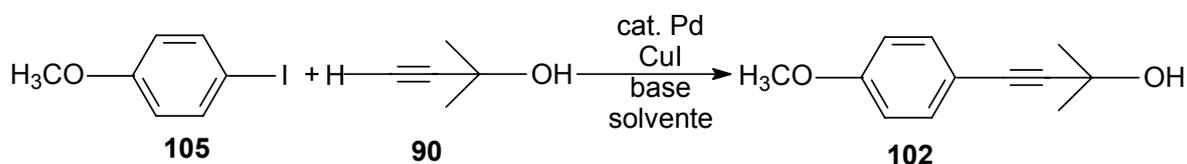
O objetivo de sintetizar o 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **102** seria transformá-lo no correspondente acetileno **103** a partir de uma reação de desproteção e, em seguida, submetê-lo à reação com clorotrimetilsilano para obtenção do correspondente trimetilsililacetileno **104** (Esquema 52). Por sua vez, o trimetilsililacetileno **104** seria utilizado como material de partida na tentativa de estabelecer a generalidade das reações de hidroaluminação. A obtenção do composto bifuncionalizado a partir deste trimetilsililacetileno e a sua utilização como intermediário em reações de acoplamento cruzado seria interessante, uma vez que vários compostos de origem natural apresentam grupos metoxila em sua estrutura.

Esquema 52



A síntese do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **102** ocorreu através de uma reação de acoplamento tipo Sonogashira entre o 4-metoxi-1-iodobenzeno **105** e o 2-metil-3-butin-2-ol **90** (Esquema 53).

Esquema 53



Submetemos à reação o 4-metoxi-1-iodobenzeno **105** com 2-metil-3-butin-2-ol **90**, utilizando $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalisador, CuI como co-catalisador e butilamina como base e solvente da reação.³⁷ Neste caso, não visualizamos o desaparecimento do material de partida por placa cromatográfica. O espectro de RMN ^1H (300 MHz) apresentou somente os sinais referentes ao 4-metoxi-1-iodobenzeno, dois dubletes a 6,66 – 6,69 e 7,53 – 7,56 ppm, correspondentes aos hidrogênios do anel aromático e um singlete em 3,77 ppm, correspondente ao grupo metoxila (Figura 11).

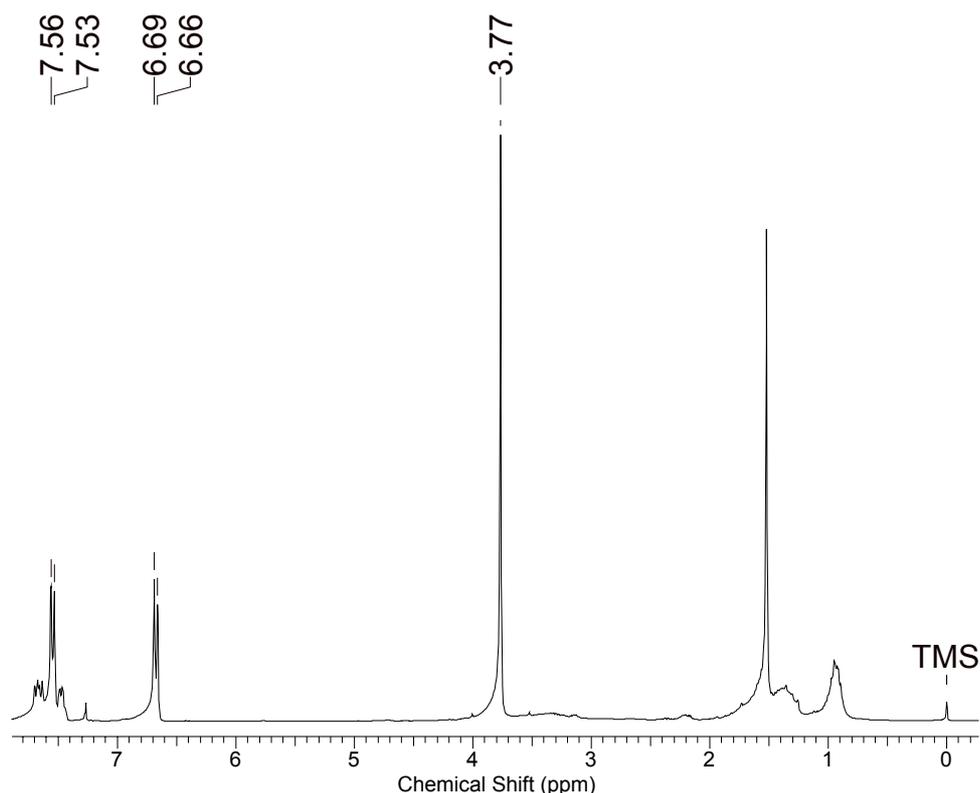


Figura 11. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do produto bruto da reação do 4-metoxi-1-iodobenzeno e 2-metil-3-butin-2-ol 102.

A reação seguinte foi uma reação de acoplamento tipo Negishi “one-pot”, uma variação da reação tipo Negishi⁷² (Tabela 14, Linha 2). A uma solução contendo o ZnCl₂ (1,2 equiv.), THF e trietilamina (4 equiv.) foi adicionado 4-metoxi-1-iodobenzeno (1 equiv.), 2-metil-3-butin-2-ol (1,2 equiv.) e o Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) e mantida sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. O espectro de RMN ¹H (300 MHz) apresentou somente sinais correspondentes ao material de partida.

Uma nova tentativa foi feita, no qual a quantidade de catalisador foi dobrada e os substratos submetidos a uma reação tipo Sonogashira (Tabela 14, Linha 3). O refluxo foi mantido durante 24 horas. Ao analisarmos o espectro de RMN ¹H (300 MHz) foram observados novamente somente sinais do material de partida.

⁷² Anastasia, L.; Negishi, E. *Organic Lett.* **2001**, 3, 3111.

Tabela 14. Condições reacionais empregadas na tentativa de síntese do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102.

Linha	Catalisador	Solvente	Base	Tempo (h)	Proporção MP:Produto ^a
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5 mol%) CuI (10 mol%)	butilamina	butilamina	24	MP
2	Negishi “one pot”	THF	triethylamina	24	MP
3 ^b	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (10 mol%) CuI (20 mol%)	metanol	triethylamina	24	MP

^a Proporção MP (Material de Partida):Produto detectado por RMN ¹H (300 MHz).

^b Reação realizada sob refluxo.

A reação de Sonogashira normalmente usa uma quantidade excessiva de amina como solvente ou co-solvente da reação, causando algumas vezes dificuldade na remoção do excesso de amina de um alto ponto de ebulição e do sal de amônio formado. Alguns estudos têm demonstrado o uso de um ativador como alternativa ao uso da amina. Estes ativadores tais como, óxido de prata (I), fluoreto de tetrabutylamônio (TBAF) e hidróxido de tetrabutylamônio (TBAOH) promovem a reação de acoplamento de uma maneira mais eficiente em certos substratos. Assim, as reações seguintes foram realizadas utilizando o TBAOH em substituição a triethylamina.⁷³ As várias condições testadas estão listadas na Tabela 15.

A um balão contendo o PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, 4-iodoanisol e metanol, foi adicionada uma solução de 2-metil-3-butin-2-ol e TBAOH. A reação foi mantida sob agitação durante 6 horas. O espectro de RMN ¹H (300 MHz) apresentou os sinais do produto em maior proporção. Na Figura 12, observamos a presença de dois duplos dubletes, um referente ao material de partida (6,67 – 6,70 e 7,54 – 7,57 ppm) e o outro correspondente ao produto (6,81 – 6,84 e 7,34 – 7,36 ppm). Também observamos o sinal das duas metilas, um singlete em 1,61 ppm.

⁷³ a) Ahmed, M. S. M.; Sekiguchi, A.; Masui, K.; Mori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 160. b) Mori, A.; Kuwashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935.

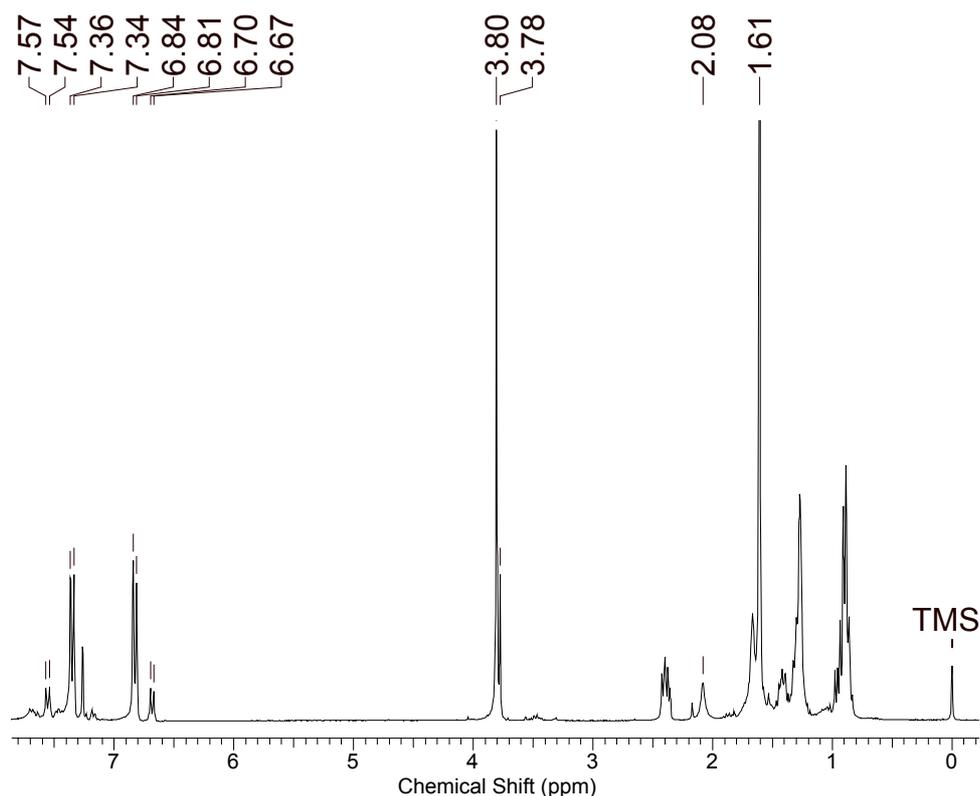


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto bruto da reação do 4-metoxi-1-iodobenzeno e 2-metil-3-butanol-2-ol.

A reação foi realizada novamente aumentando-se o tempo para oito horas (Tabela 15, Linha 2). No entanto, o espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto bruto revelou que o material de partida estava em maior proporção. Acreditamos que isto tenha ocorrido por causa do catalisador de paládio. O catalisador utilizado para esta reação não era o mesmo que havia sido utilizado na reação anterior.

Uma outra tentativa foi manter a reação sob ultrassom por 50 minutos. Mas novamente o espectro de RMN ^1H (300 MHz) apresentou os sinais do material de partida em maior proporção que o produto (Tabela 15, Linha 3).

Tabela 15. Condições reacionais empregadas na tentativa de síntese do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102 utilizando TBAOH como ativador.

Linha	Catalisadores	Solvente	Tempo	Proporção MP:Produto ^a
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5 mol%) Cul (10 mol%)	metanol	6h	1:4,5
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5 mol%) Cul (10 mol%)	metanol	8h	1:3,5
3 ^b	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (5 mol%) Cul (10 mol%)	metanol	50min.	5,5:1
4	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) Cul (10 mol%)	THF	150min.	Produto
5 ^b	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) Cul (10 mol%)	THF	30min.	Produto
6 ^b	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) Cul (10 mol%)	THF	1min.	Produto

^a Proporção MP (Material de partida):Produto foi determinada por RMN ¹H (300 MHz).

^b Reação realizada sob ultrassom.

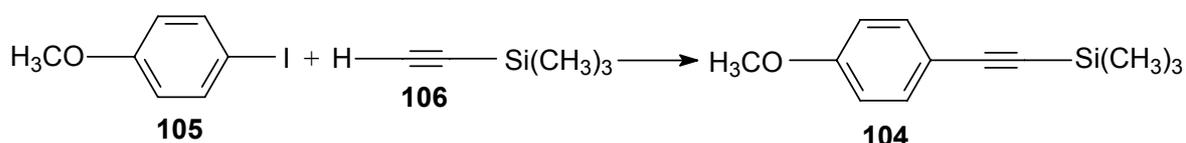
O Pd(PPh₃)₄ também foi testado. O catalisador foi preparado “*in situ*” e adicionado ao balão contendo o 4-metoxi-1-iodobenzeno, Cul e THF. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 2-metil-3-butin-2-ol e TBAOH e a mistura reacional adquiriu imediatamente uma coloração marrom escuro (Tabela 15, Linha 4). A reação foi mantida sob agitação e à temperatura ambiente por duas horas e meia. Uma placa cromatográfica foi feita, utilizando hexano como eluente. O material de partida, o 4-metoxi-1-iodobenzeno apresentou uma coloração avermelhada ao ser revelado em vapores de iodo, enquanto o produto, apresentando um R_f menor, revelou-se em amarelo, indicando o total consumo do material de partida. Ao analisarmos o espectro de RMN de ¹H (300 MHz), este apresentou somente os sinais do produto. Na tentativa de estabelecer o tempo reacional, a reação foi repetida e mantida sob ultrassom por 30 minutos. Novamente ao ser feita uma placa cromatográfica, esta apresentou o mesmo

comportamento que a placa cromatográfica da reação anterior, indicando o total consumo do material de partida. Acreditando que a reação fosse praticamente instantânea e a visualização da placa cromatográfica uma fonte indicativa confiável do total consumo do material de partida, a reação foi repetida sob condição de ultrassom e monitorada a cada minuto por placa cromatográfica. Já no primeiro minuto de reação, a placa indicava que a reação já havia se completado o que foi confirmado posteriormente pelo espectro de RMN ^1H (300 MHz) (Tabela 15, Linha 6).

O produto da reação não foi purificado já que o espectro de RMN ^1H (300 MHz) apresentava sinais bem definidos do produto, com a presença de poucos subprodutos.

Visando diminuir etapas reacionais na síntese do trimetilsililacetileno **104**, o 4-metoxi-1-iodobenzeno **105** e o etiniltrimetilsilano **106** foram submetidos a uma reação tipo Sonogashira (Esquema 54).

Esquema 54



Foi utilizado $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%) como catalisador, CuI (10 mol%) como cocatalisador e TBAOH como ativador da reação. A reação foi mantida no ultrassom durante 5 minutos. Porém ao analisarmos os espectros de RMN ^1H (300 MHz) a reação não havia dado certo. Após uma pesquisa na literatura, descobrimos que o TBAOH, TBAF e o óxido de prata são agentes desililantes para uma variedade de compostos organosilanos pois quebram a ligação C-Si.⁷⁴

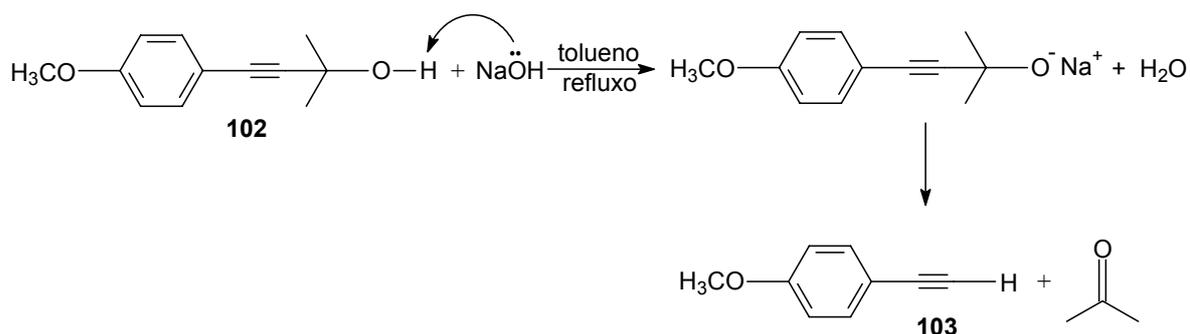
Foi testada uma reação tipo Sonogashira, conforme descrito na literatura, utilizando PdCl_2 (5 mol%) como catalisador, CuI como cocatalisador (10 mol%) e trietilamina. O espectro também não apresentou sinais do produto.

⁷⁴ Perera, K. P. U.; Krawiec, M.; Smith, D. W. Jr. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10197.

3.8. OBTENÇÃO DO 1-ETINIL-4-METOXIBENZENO 103

Para obter o acetileno terminal **103**, o 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **102** foi submetido a uma reação de desproteção com eliminação do grupo protetor na forma de cetona. Foi utilizado NaOH e tolueno e a reação mantida sob refluxo durante 6 horas, conforme procedimento descrito na literatura⁷⁰ (Esquema 55).

Esquema 55



Apesar de ser um procedimento simples, a reação apresentou dificuldades. Várias tentativas foram realizadas, inclusive a utilização do ultra-som (Tabela 16, Linha 2). O uso de CTAB, um catalisador de transferência de fase na tentativa de acelerar o processo reacional e a reação com KOH foram as condições reacionais que se mostraram mais eficiente. O produto purificado da reação no qual KOH foi utilizado apresentou rendimento de 85%.

Tabela 16. Condições empregadas na tentativa de síntese do 1-etinil-4-metoxibenzeno 103.

Linha	Base	Solvente	Tempo (h)	Proporção MP:Produto ^a
1	NaOH	tolueno	6	MP
2 ^b	NaOH	tolueno	3	MP
3	NaOH e CTAB	tolueno	19	Produto
4	KOH	tolueno	3,5	Produto

^a Proporção MP:Produto determinada por RMN ¹H (300 MHz).

^b Reação realizada sob ultrasom a temperatura ambiente.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Durante o desenvolvimento do nosso projeto de mestrado, obtivemos cinco produtos bifuncionalizados contendo silício e telúrio, os *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos e dois produtos contendo o grupamento dimetilfenilsilano em substituição ao grupamento trimetilsilil, os *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsil-2-organoiletenos. Estes produtos foram obtidos em bons rendimentos, variando de 45 – 60% e a reação demonstrou total controle régio e estereoquímico.

Os *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos, compostos bifuncionalizados contendo silício e selênio também foram sintetizados. A reação demonstrou ser 100% régio e estereosseletiva. No entanto, os rendimentos reacionais foram razoáveis, em torno de 35%.

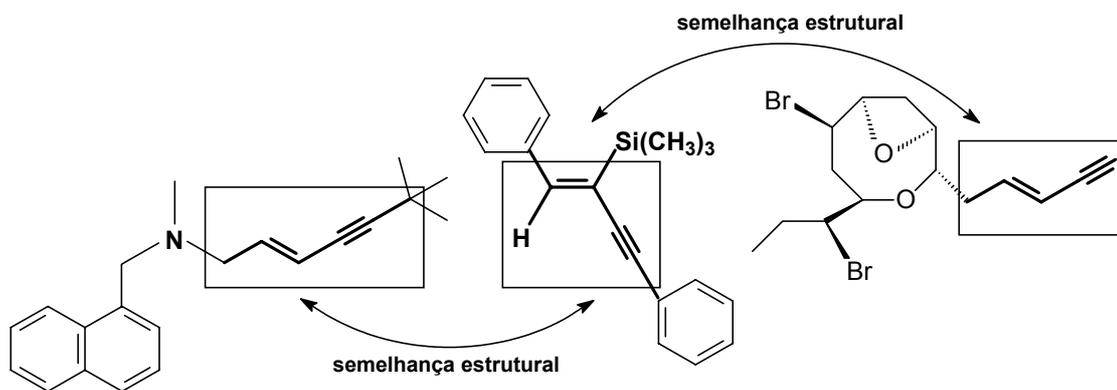
Os *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos ao serem utilizados como substratos para reações de acoplamento demonstraram reatividade, tanto na reação tipo Negishi quanto Sonogashira. Várias reações foram realizadas testando diversos catalisadores, agentes oxidantes, solventes e bases para estabelecer a melhor condição reacional. O sistema PdCl₂/CuI foi eficiente em ambas as reações, apresentando rendimentos similares. No entanto, os *E*-telurosililcetenoacetais apresentaram maior reatividade frente a reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira, com tempos reacionais menores, sendo portanto, a reação mais apropriada para a síntese de *Z*-sililenoínois. Outros sistemas catalíticos podem ser utilizados na reação tipo Sonogashira, como PdCl₂/AgI e PdCl₂(PPh₃)₂/CuI, este último, tendo como vantagem a economia na utilização do catalisador de paládio.

A obtenção de *Z*-sililenoínois através da reação de acoplamento tipo Sonogashira ainda foi otimizada com a utilização do ultrassom, quando os tempos reacionais diminuíram consideravelmente. Ao todo, foram obtidos doze *Z*-sililenoínois com rendimentos que variaram de 62 – 80%.

A partir destes resultados, o nosso grupo de pesquisa pretende testar estes novos intermediários em futuras reações para a síntese de compostos de origem natural e análogos de fármacos.

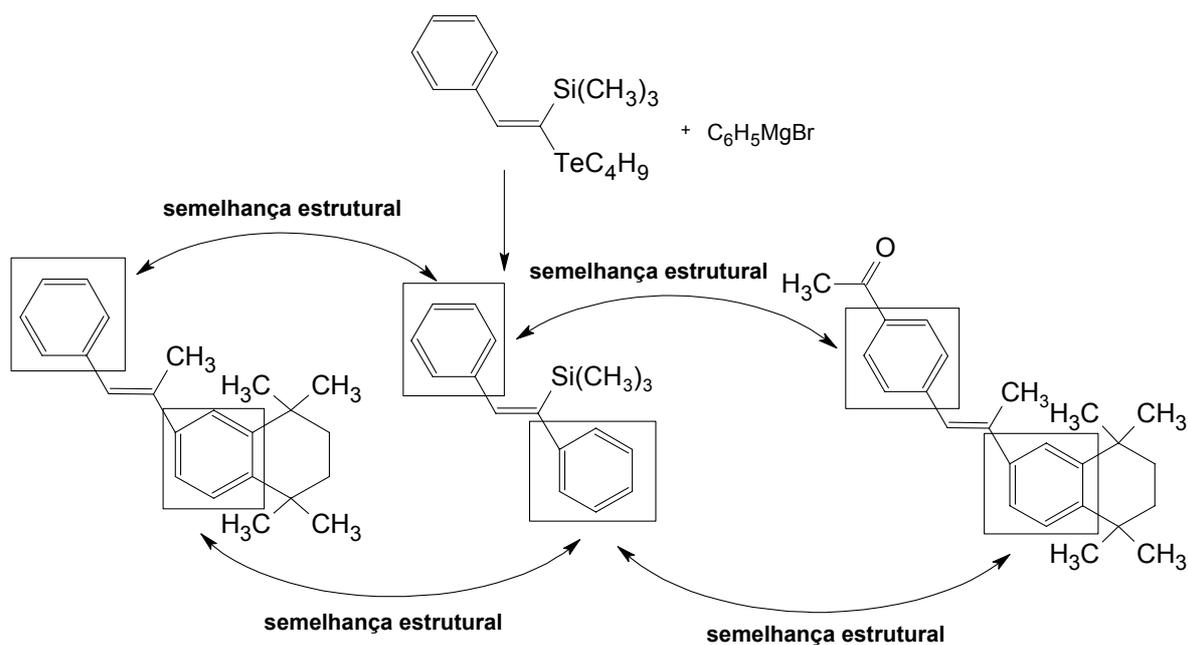
Por exemplo, a unidade estrutural enoínica presente nos **Z**-sililenoíinos sintetizados está presente em muitos compostos de origem natural com interessantes atividades biológicas como a dactilina, a laureatina e a dinemicina A (Esquema 56).

Esquema 56



Os **E**-telurosilicetenoacetais podem ser submetidos a reações de acoplamento com reagentes de Grignard. A inserção de um anel aromático daria origem a um produto com certa semelhança estrutural a arotinóides anticâncer (derivados sintéticos dos retinóides) como temaroteno e o TTNB. O grupamento metila encontrado nos derivados retinoidais possui certa semelhança com o grupamento trimetilsilil (Esquema 57).

Esquema 57



A reação de acoplamento catalisada por paládio de sililacetilenos com haletos orgânicos tem chamado muita atenção por causa das condições suaves de reação e o amplo scope de compostos vinílicos obtidos. Em geral, estas reações são altamente eficientes. No caso dos *E*-telurosililcetenacetais, a retirada do grupamento organotelúrio, seguido pela retirada do grupamento trimetilsilil forneceria compostos vinílicos trissubstituídos, estruturas presentes em diversos compostos com importantes atividades biológicas.

A síntese do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol através da reação de acoplamento tipo Sonogashira, utilizando TBAOH e ultrassom é uma metodologia interessante para a síntese de acetilenos funcionalizados, visto que as reações ocorrem num tempo menor quando comparada a outras metodologias. A otimização da metodologia e novos exemplos estão sendo desenvolvidos no laboratório por uma aluna de iniciação científica.

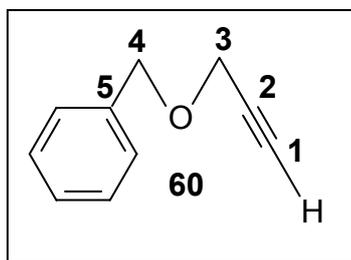
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

Apresentaremos e discutiremos neste capítulo os dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C , bem como os dados referentes aos espectros de absorção no infravermelho dos compostos obtidos ao longo do nosso trabalho experimental.

Inicialmente, discutiremos os dados espectrais dos materiais de partida utilizados no nosso trabalho. Em seguida, faremos uma breve introdução a respeito dos efeitos de blindagem e desblindagem provocados pelo átomo de telúrio nos hidrogênios e carbonos vizinhos. Discutiremos os dados espectrais de alguns compostos bifuncionalizados contendo telúrio e silício, selênio e telúrio. Finalizando, apresentaremos e discutiremos os espectros dos produtos de acoplamento obtidos. Serão destacados os principais sinais de cada composto sintetizado.

5.1. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 3-BENZILOXI-1-PROPINO **60**.



A identificação do composto 3-benziloxi-1-propino **60** foi relativamente simples. O espectro de IV/FT apresentou uma banda em 3276 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação $\equiv\text{C-H}$, além das bandas relativas à ligação $=\text{C-H}$ do anel aromático em 3012 cm^{-1} (Espectro 17, pág 145).

No espectro de RMN ^1H (300 MHz), o triplete em 2,47 ppm é proveniente de um acoplamento alílico entre o H-1 acetilênico e o H-3, apresentando $^4J = 2,2$ Hz. O acoplamento alílico é um acoplamento a longa distância, e ocorre quando a ligação C – H é perpendicular ao plano da tripla ligação. O duplete em 4,17 ppm ($J = 2,2$ Hz) foi atribuído ao H-3 (Figura 13).

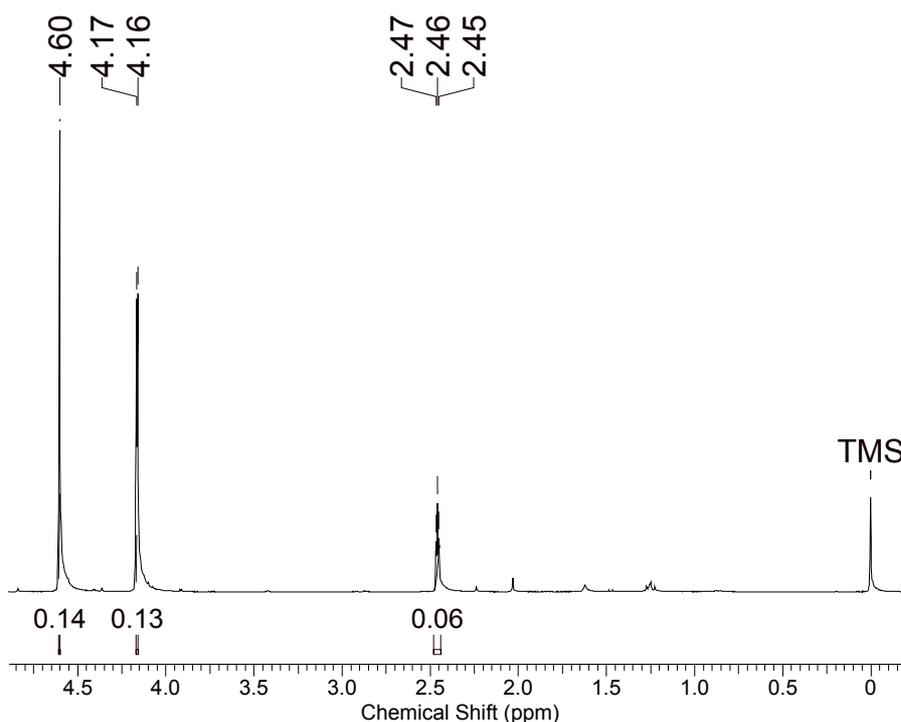
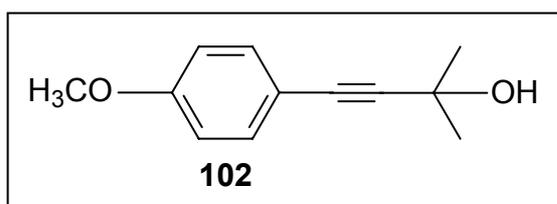


Figura 13. Ampliação do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-propino **60**.

5.2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 2-METIL-4-(4-METOXIFENIL)-3-BUTIN-2-OL **102**



O espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do 2-metil-3-butin-4-anisol-2-ol **102** apresenta um singlete em 2,62 ppm atribuído ao hidrogênio da hidroxila. Em 3,77 ppm observamos outro singlete correspondente a metoxila (Figura 14). A presença de dois dubletes na região aromática é característica de um anel aromático *para*-substituído, devido a um plano de simetria exibido pela molécula.

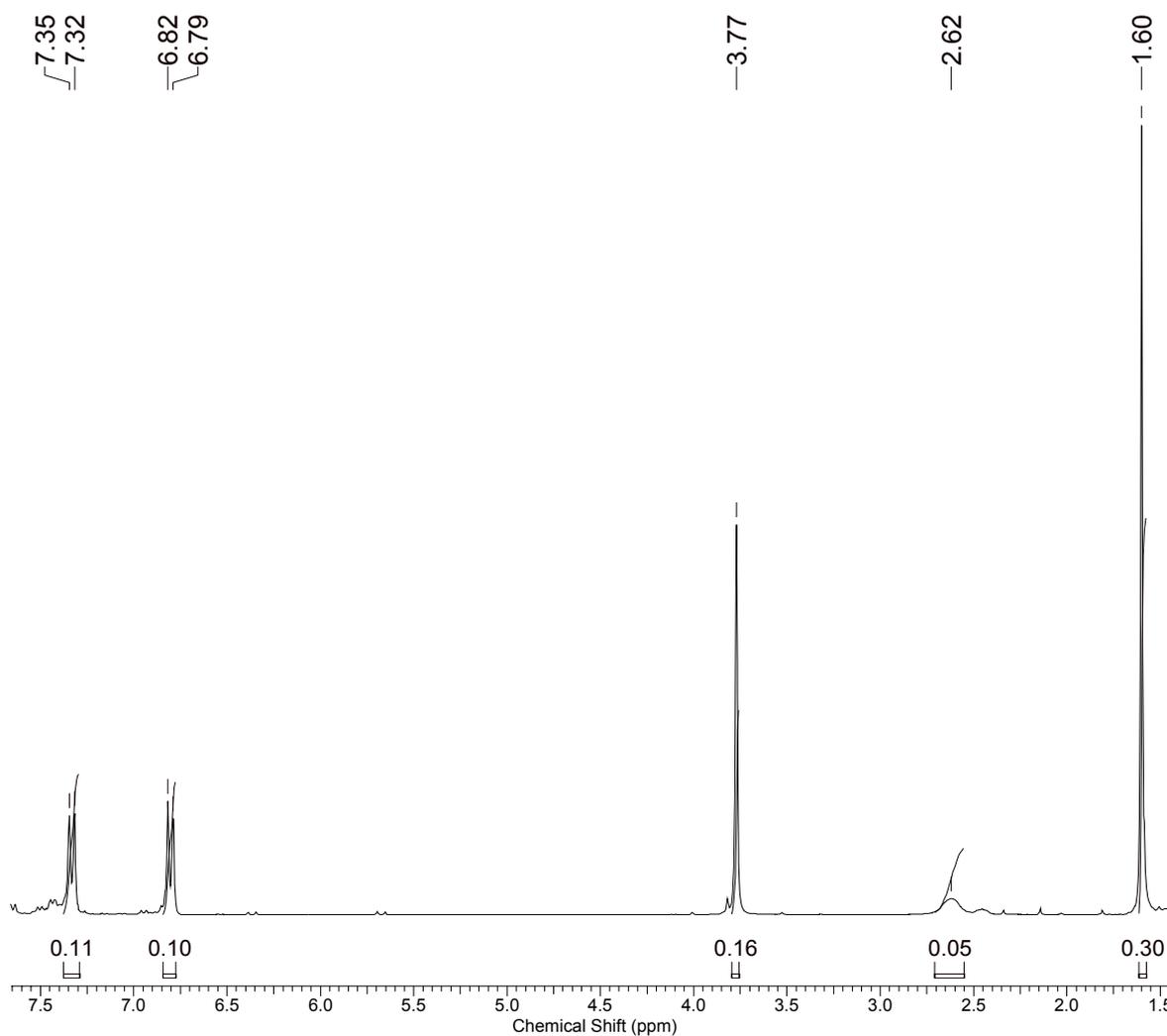


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ol 102.

5.3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS 1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETINOS 57

Os dados espectrais de RMN ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) e I. V. apresentados na Tabela 17 correspondem a carbonos e hidrogênios presentes em todos os trimetilsililacetilenos sintetizados. As particularidades espectrais desses compostos serão discutidas a seguir.

No caso dos 1-trimetilsilil-1-octino **57a** e do 1-trimetilsilil-1-hexino **57c**, os espectros de RMN ^1H (300 MHz) são semelhantes. O triplete em torno de 2,22 ppm ($J = 7,0$ Hz) foi atribuído aos hidrogênios metilênicos H-1 (Figura 15).

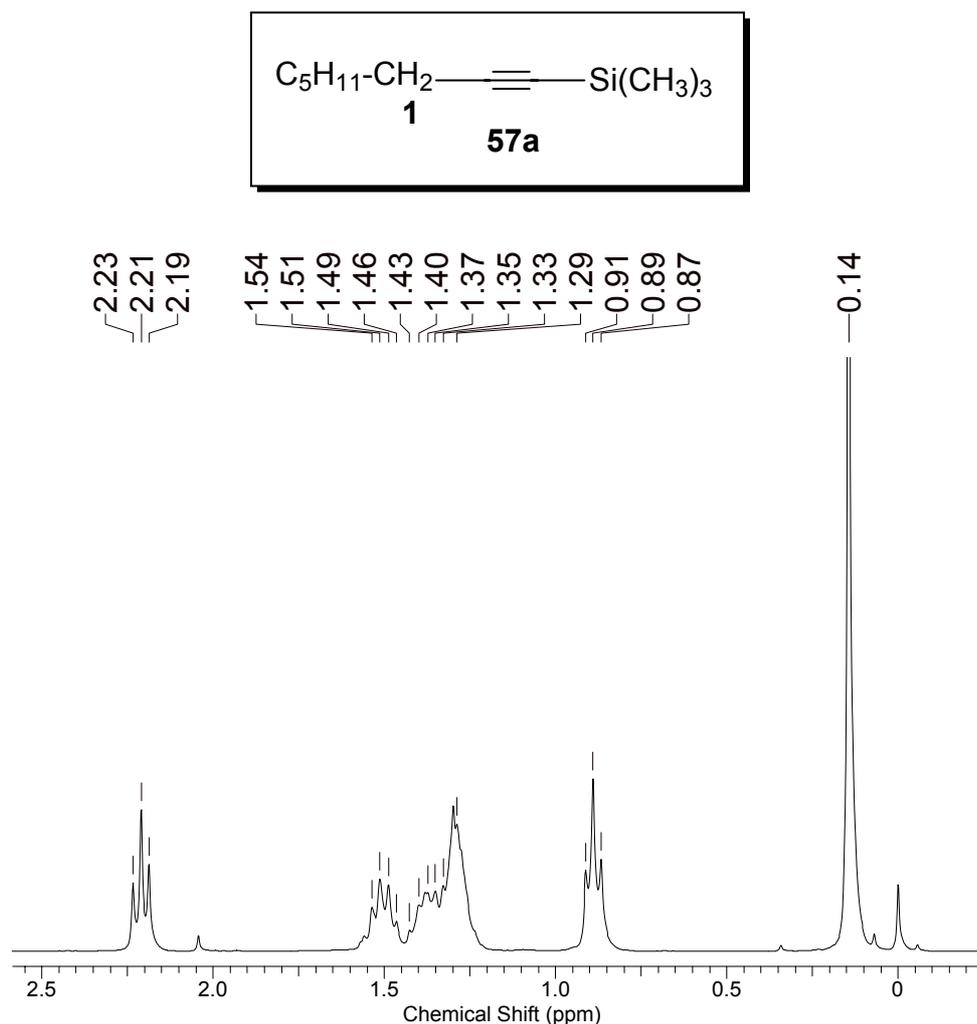
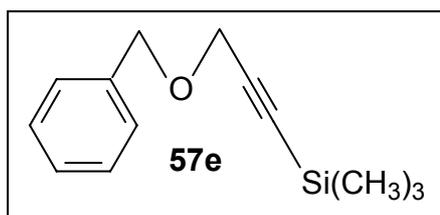


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 1-trimetilsilil-1-octino **57a.**

No espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino **57e** observamos a presença de um singlete em 0,20 ppm correspondente ao grupamento trimetilsilano e não é mais observado o sinal referente ao hidrogênio acetilênico em 2,47 ppm (Figura 16).



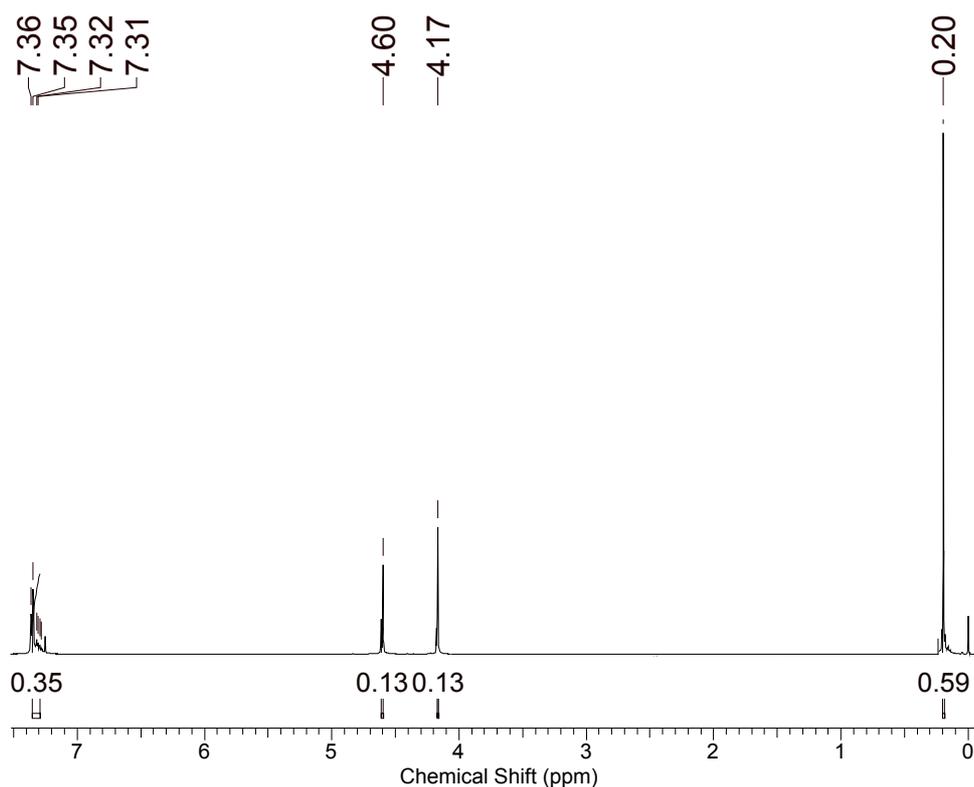


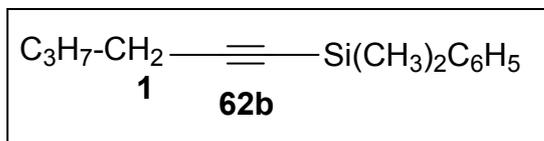
Figura 16. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino 57e.

5.4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS 1-DIMETILFENILSILIL-2-ORGANOILETINOS 62

Na Tabela 18 estão apresentados os dados parciais dos espectros de IV/FT, RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos **62**.

O espectro de RMN ^1H (300 MHz) dos 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletinos **62** apresenta sinais entre 7,36 – 7,65 ppm referentes ao anel aromático do grupo dimetilfenilsilil.

No espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino **62b**, o triplete em 2,27 ppm ($J = 6,9$ Hz) foi atribuído aos hidrogênios metilênicos H-1 (Figura 17).



5.5. INFLUÊNCIA DO ÁTOMO DE TELÚRIO NO DESLOCAMENTO QUÍMICO DOS ÁTOMOS ADJACENTES.

Se compararmos o deslocamento químico de prótons metilênicos $-\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ e Te), veremos que o oxigênio desblinda mais os hidrogênios α do que os demais calcogênios. Esta desblindagem elevada do oxigênio em relação aos demais calcogênios é devida a sua alta eletronegatividade.

Nos espectros de RMN ^1H os hidrogênios metilênicos de carbonos em α ou β ao átomo de telúrio ligado a cadeias alifáticas apresentam-se deslocados mais à esquerda do que aqueles em α ou β ao selênio ou ao enxofre (Figura 18). Este fato não pode ser explicado em função da eletronegatividade, já que o átomo de telúrio é menos eletronegativo que os átomos de selênio e enxofre. Este deslocamento para campo mais desprotegido dos compostos de organotelúrio pode ser explicado pelo grande volume do átomo de telúrio em relação ao enxofre e ao selênio (efeito do átomo pesado).

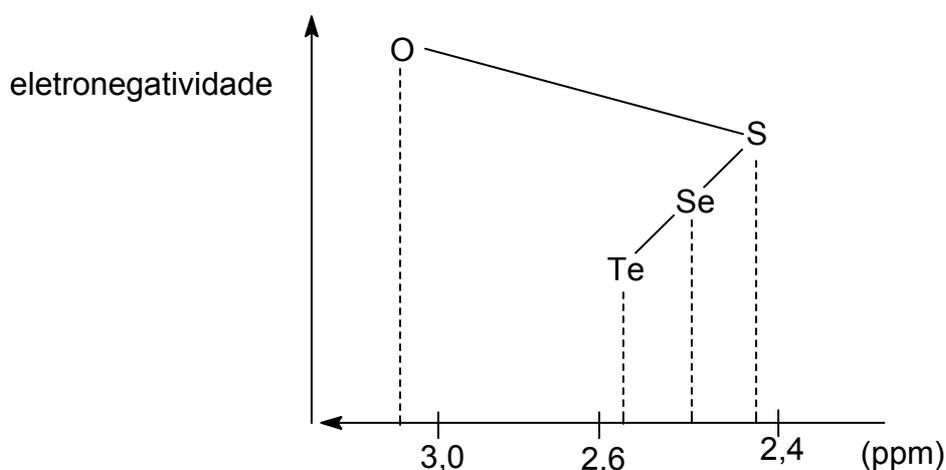
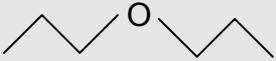
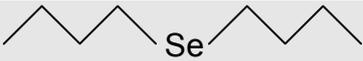
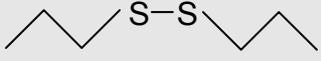
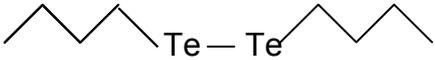


Figura 18. Deslocamento de prótons metilênicos em α -calcogênio

Os compostos organotelúrio provocam uma desblindagem dos hidrogênios metilênicos em uma intensidade superior à esperada se considerada apenas a eletronegatividade do heteroátomo (Tabela 19). Com relação aos espectros de ^{13}C , os átomos de carbono diretamente ligados ao heteroátomo estão mais blindados do que o esperado.

Tabela 19. Deslocamentos químicos (δ) observados para hidrogênios metilênicos vizinhos a calcogênios (-CH₂Y).

Composto	δ (-CH ₂ Y) ^a
	3,45
	2,43
	2,45
	2,56
	2,63
	3,11

^a Valores extraídos de Cassol, T. M., *Dissertação de Mestrado*, FFCLRP – USP, Ribeirão Preto, 1994.

O átomo de telúrio por ser muito volumoso causa a desproteção dos hidrogênios vizinhos devido ao efeito de anisotropia diamagnética. Algumas moléculas se orientam de maneira que o campo magnético aplicado (B_0) incida no mesmo plano das ligações C-Te-C. Sob ação do campo magnético aplicado os elétrons do átomo de telúrio volumoso, facilmente polarizáveis, por ter maior mobilidade circulam em torno do núcleo, perpendicularmente ao campo aplicado B_0 , gerando correntes diamagnéticas induzidas desblindando as zonas laterais nas quais se encontram os prótons metilênicos vizinhos (Figura 19).

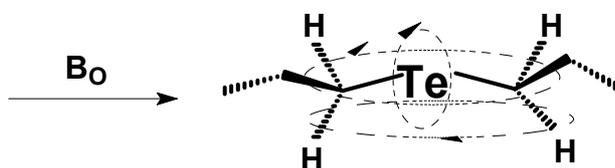
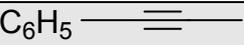
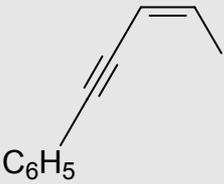
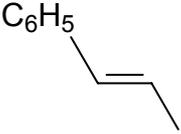
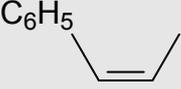


Figura 19. Efeito da blindagem dos carbonos e desblindagem de hidrogênios metilênicos em teluretos de dialquila.

A consequência destas observações no espectro de ressonância magnética nuclear será um deslocamento para campo mais desprotegido dos hidrogênios ligados a carbonos adjacentes ao átomo de telúrio e o deslocamento para campo alto dos carbonos ligados diretamente ao telúrio.

A desblindagem dos hidrogênios metilênicos (-CH₂Te-R) pelo átomo de telúrio também é influenciada pela natureza do grupamento R ligado ao átomo de telúrio. Podemos dizer que quanto maior a eletronegatividade do segundo substituinte no átomo de telúrio, maior será a desblindagem dos hidrogênios metilênicos. Isto é devido provavelmente a alta polarizabilidade dos elétrons do átomo de telúrio, que seriam facilmente influenciados por um aumento ou diminuição da eletronegatividade do grupamento ligado a ele (Tabela 20).

Tabela 20. Deslocamentos químicos (δ) observados para os hidrogênios metilênicos (H₇C₃-CH₂-Te-R) de alguns compostos.

R	δ , (H ₇ C ₃ -CH ₂ -Te) ^a
C ₆ H ₅ — 	2,90
	2,48-3,05
	2,65
C ₆ H ₅ — 	2,86
C ₆ H ₅ — 	2,76
C ₄ H ₉ —	2,56
C ₆ H ₅ —	2,84
C ₄ H ₉ Te —	3,11

^a Valores extraídos de Dabdoub, V. M. B., *Tese de Doutorado*, FFCLRP – USP, Ribeirão Preto, 1996.

5.6. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO I.V. E RMN ^1H E ^{13}C DE BUTILVINILTELURETOS CONJUGADOS

Os *E*-telurosilicetenoacetais obtidos em nosso trabalho apresentam o átomo de telúrio ligado a um carbono sp^3 e a um carbono sp^2 . Como discutido anteriormente, os hidrogênios vinílicos do carbono sp^2 ligado diretamente ao átomo de telúrio apresentam uma desblindagem em relação aos hidrogênios de olefinas não-substituídas por heteroátomo.

Inicialmente discutiremos os sinais e deslocamentos apresentados pelo substituinte butila ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-Te}$), presente em todos os teluretos vinílicos sintetizados. A Figura 20 apresenta a região de um espectro de RMN ^1H (300 MHz) onde se encontram os sinais referentes ao grupo butila ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}$).

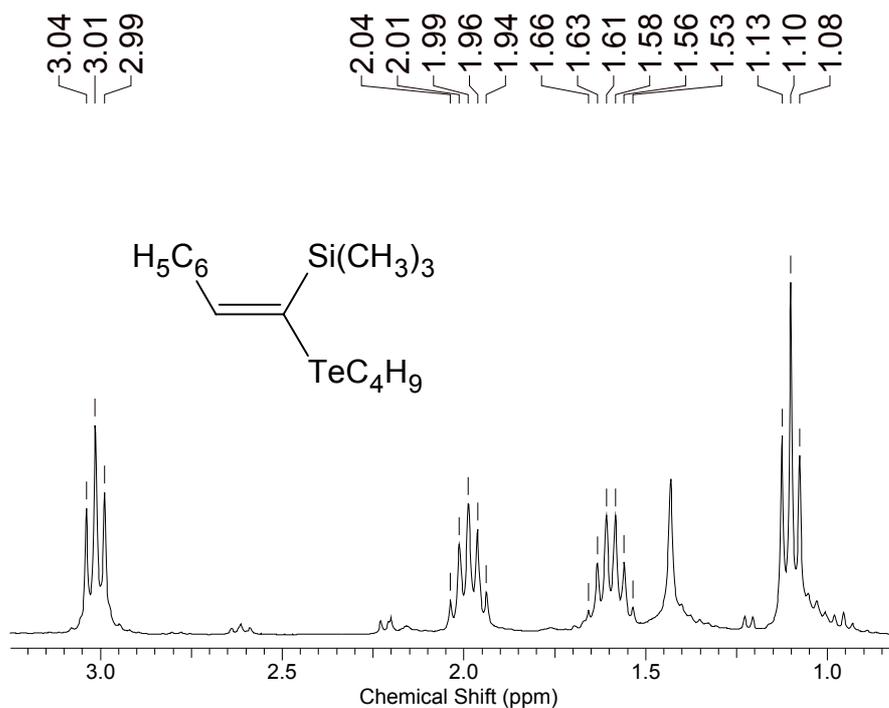


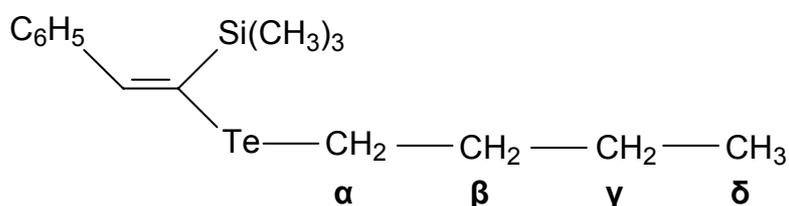
Figura 20. Região alquílica do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno.

Esta região do espectro, especialmente dos prótons metilênicos do carbono ligado ao átomo de telúrio em teluretos vinílicos varia de acordo com o segundo substituinte do átomo de telúrio. Porém, a multiplicidade e os valores de deslocamento químico dos sinais não variam consideravelmente, facilitando a

identificação do grupamento telurobutila. Em geral, a região dos hidrogênios do grupamento butila dos compostos por nós sintetizados está compreendida entre 0,85 (CH₃-) e 3,0 ppm (-CH₂-Y), dependendo dos substituintes presentes na molécula.

Com relação aos espectros de RMN ¹³C dos butilvinilteluretos sintetizados, todos são caracterizados pela presença de quatro picos referentes aos carbonos α, β, γ e δ, que ocorrem na região entre 7 e 34 ppm. Entre os picos observados, merece destaque o referente ao carbono α, em 8,29 ppm, mostrando a elevada blindagem por parte do campo magnético induzido Bi exercida sobre o átomo de carbono ligado diretamente ao telúrio. Porém, esta blindagem não se estende ao carbono β que aparece em 33,2 ppm, sendo portanto desblindado em razão da maior eletronegatividade do átomo de telúrio e não do efeito de campo (Tabela 21).

Tabela 21. Deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos do grupamento telurobutila do 1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno.



-CH ₂ e -CH ₃	¹ H (δ, ppm)	¹³ C (δ, ppm)
α	3,01 (t, J = 7,4 Hz, 2H)	8,3
β	1,99 (quint., J = 7,4 Hz, 2H)	33,3
γ	1,58 (sext., J = 7,4 Hz, 2H)	25,1
δ	1,10 (t, J = 7,4 Hz, 3H)	13,4

5.7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS *E*-1-TRIMETILSIL-1-BUTILTELURO-2-ORGANOILETENOS 53

Os *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **53** foram caracterizados principalmente baseados na região vinílica de seus espectros de RMN ¹H (300 MHz).

Os espectros de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno **53a** e do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno **53c** são semelhantes. A Figura 16 mostra a ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-telurosililcetenacetato **53a**. Observamos um triplete em 6,80 ppm proveniente do acoplamento do H-2 com os hidrogênios metilênicos H-1 e constante de acoplamento $J = 7,2$ Hz (Figura 21). Uma dupla ligação que tem o átomo de telúrio ligado diretamente ao Csp^2 tem os seus hidrogênios vinílicos desprotegidos e, conseqüentemente deslocados mais para a esquerda que os correspondentes vinílicos que não contém o átomo de telúrio. Além dos sinais referentes aos hidrogênios do grupamento butila ligado ao telúrio e a parte alquílica da molécula, observamos a presença de um singlete em 0,12 ppm, referente ao grupo trimetilsilano (Espectro 44, pág. 158).

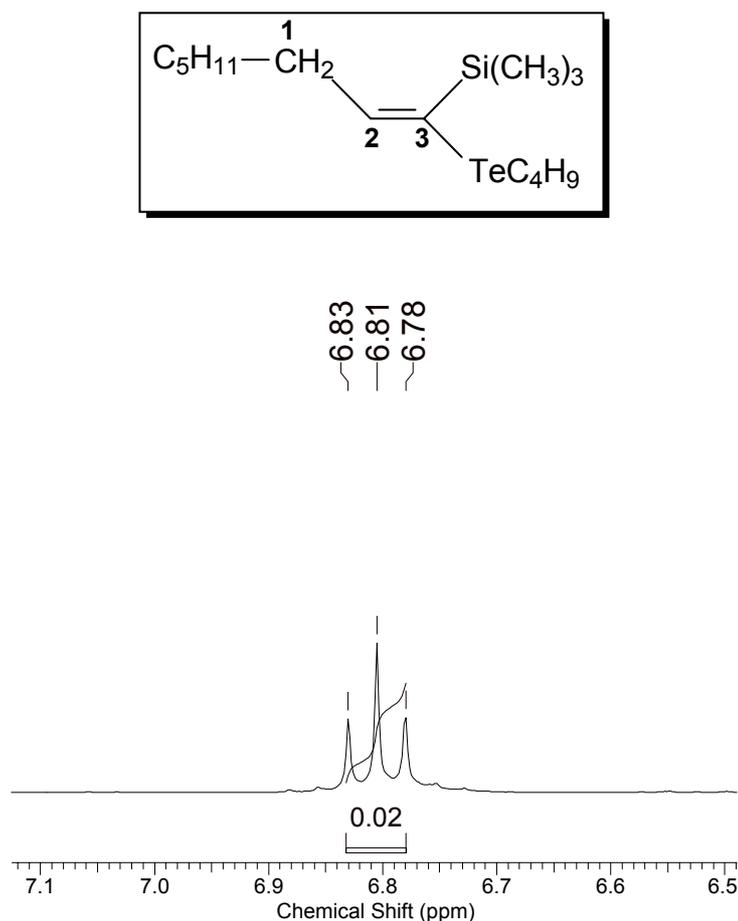


Figura 21. Região vinílica do espectro de ^1H RMN (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno 53a.

No espectro de RMN ^{13}C (75 MHz), o sinal em 114,6 ppm foi atribuído ao C-3, sinal este que não é observado no espectro de DEPT 135. O sinal em 156,7 ppm foi atribuído ao C-2. Convém destacar o sinal em 1,12 ppm referente ao grupamento trimetil ligado ao silício (Figura 22).

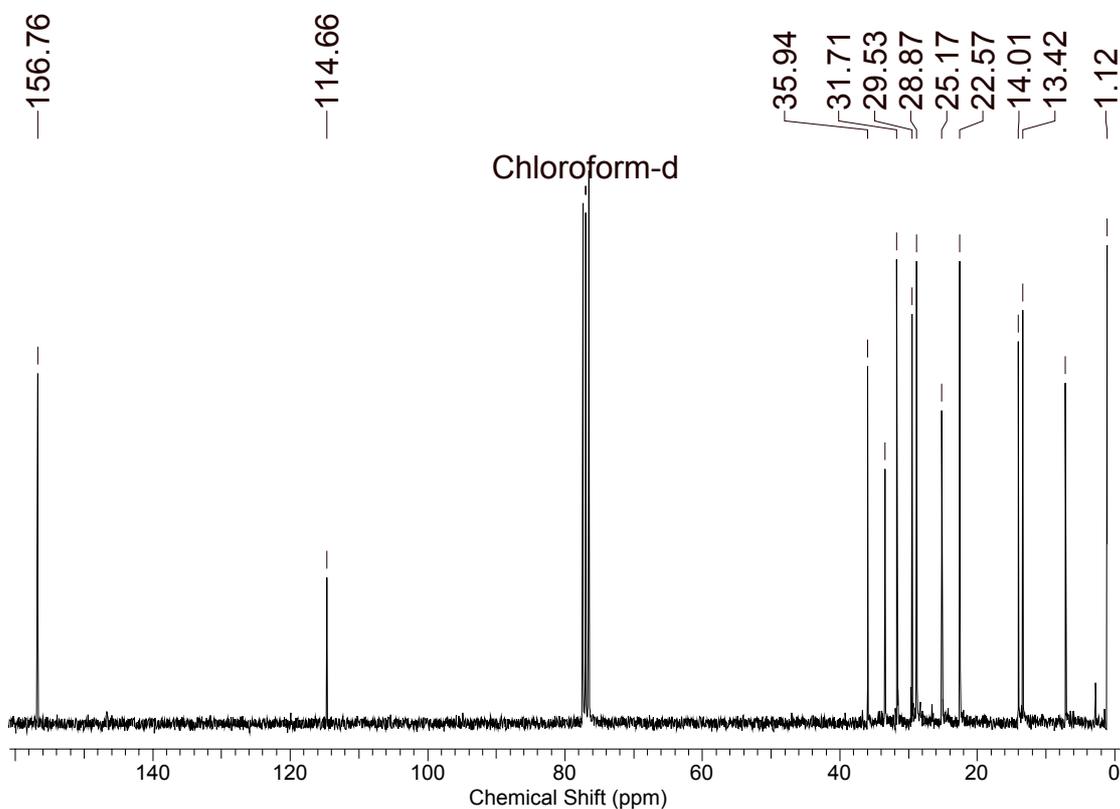


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil 1-octeno 53a.

O hidrogênio vinílico H-1 do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno **53b** apresenta-se como um singlete em 8,03 ppm no espectro de RMN ^1H (Figura 23). Observe que este hidrogênio vinílico apresenta-se mais desprotegido que os *E*-telurosililcetenacetals alquilsustituídos, provavelmente por causa da associação do efeito que o átomo de telúrio provoca com a presença do anel aromático como substituinte.

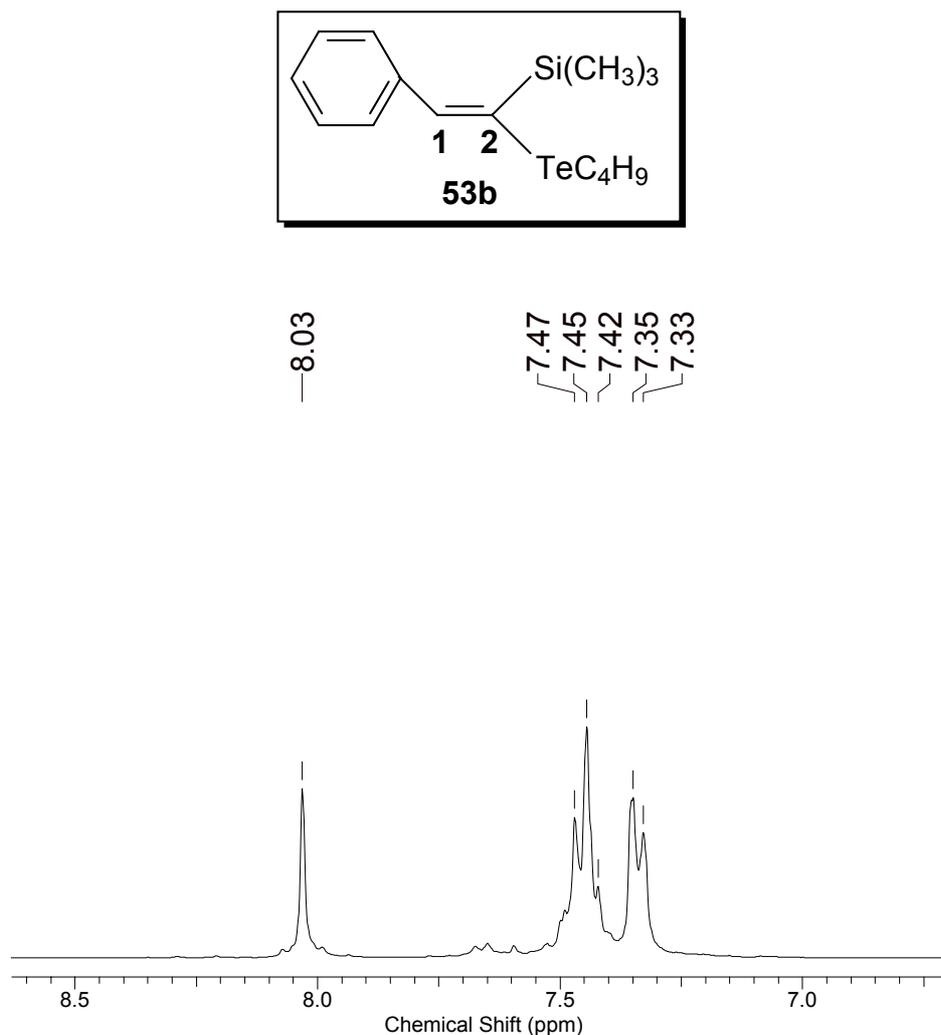
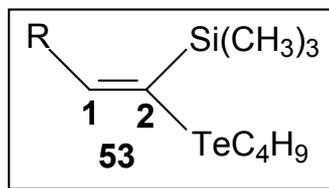
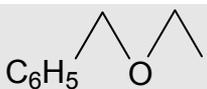


Figura 23. Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno **53b.**

No caso do *E*-telureto vinílico **53d** obtido do 1-trimetilsili-2-cicloexenoetino observamos um singlete em 7,10 ppm atribuído ao H-3. A multiplicidade esperada para o H-1 do grupo cicloexenila seria um triplete. Porém, na prática o que se verificou foi a presença de um singlete em 5,51 ppm. Esse tipo de comportamento já foi relatado em outros compostos bifuncionalizados (Figura 24).

Tabela 22. Dados parciais dos espectros de absorção no I.V. e de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **53**.



R	I.V. (cm^{-1})	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	
			C-1	C-2
C_6H_{13} (53a)	690 =C-H	6,81 (t, $J = 7,2$ Hz)	156,7	114,6
C_6H_5 (53b)	3020 =C-H arom. 696 =C-H	8,03 (s)	151,4	141,8
C_4H_9 (53c)	688 =C-H	6,80 (t, $J = 7,5$ Hz)	156,7	114,7
C_6H_9 (53d)	3024 =C-H 686 =C-H	7,10 (s)	155,7	140,5
 (53e)	3027 =C-H arom. 694 =C-H	6,98 (t, $J = 6,4$ Hz)	-	-

Ao analisarmos a Tabela 22, observamos que nos compostos fenil e cicloexenil substituídos o valor de deslocamento químico do C-2 apresenta-se mais desprotegido. Nestes compostos, o C-2 aparece com deficiência eletrônica provocada pela conjugação da dupla ligação com o anel aromático no composto **53b** e com a dupla ligação presente no grupo ciclohexenila no composto **53d**.

O espectro de absorção no infravermelho apresenta bandas indicativas da deformação fora do plano de dupla ligação ($686 - 696 \text{ cm}^{-1}$). No caso do composto **53b** e **53e**, ainda observamos bandas em torno de 3020 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação =C-H do anel aromático. Já no composto **53d**, a banda em 3024 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da ligação =C-H presente no grupo cicloexenila.

5.8. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS *E*-1-BUTILTELURO-1-DIMETILFENILSILIL-2-ORGANOILETENOS 68

O composto **68a** apresenta um singlete em 7,93 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico H-1. O multiplete 7,20 – 7,56 corresponde aos dois anéis aromáticos presentes na estrutura.

O composto **68b**, derivado do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino apresenta um triplete em 6,89 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico H-1, com $J = 6,9$ Hz . O multiplete em 7,32 - 7,57 ppm corresponde aos hidrogênios do anel aromático do grupo dimetilfenilsilil (Figura 25).

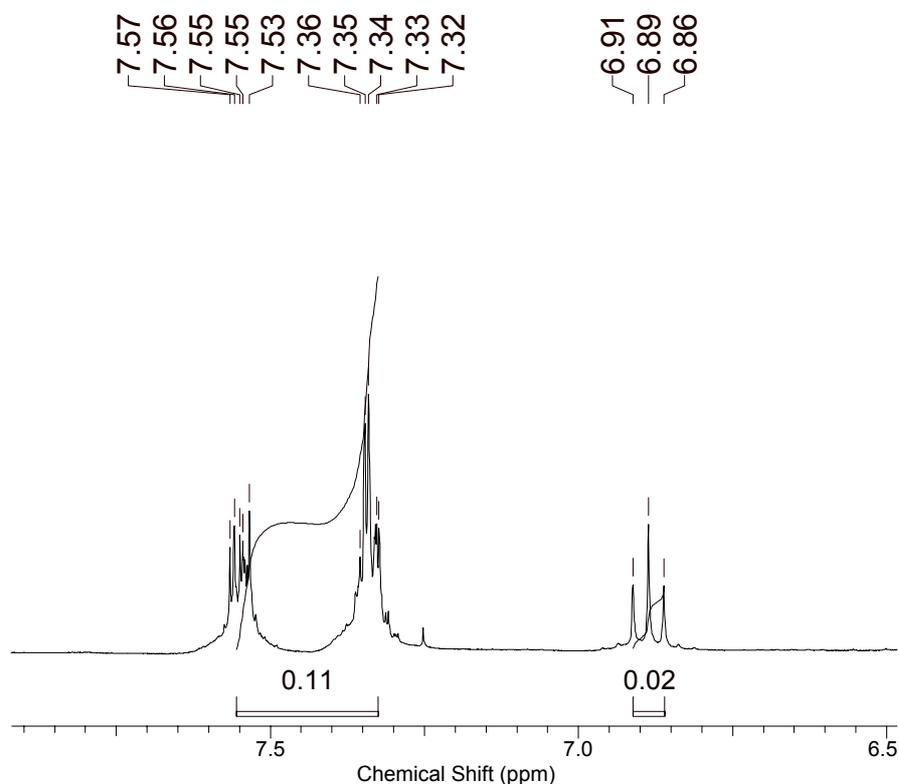
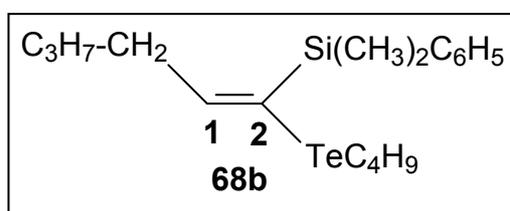
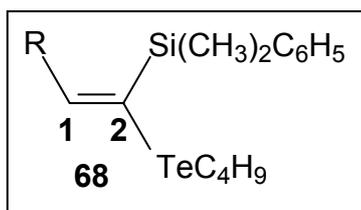


Figura 25. Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno **68b.**

Observamos que o C-2 no composto fenilsubstituído é mais desprotegido quando comparado ao composto alquilsubstituído, assim como acontece nos *E*-1-trimetilsilil-1-butilteluro-2-organoiletenos **53** (Tabela 23).

Tabela 23. Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos 1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-organoiletenos **68.**



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)	
	H-1		C-1	C-2
C_6H_5 (68a)	7,93 (s)		152,0	141,4
C_4H_9 (68b)	6,89 (t, $J = 9$ Hz)		157,9	112,3

5.9. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS *E*-1-FENILSELENO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS **55**

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos *E*-selenosililcetenacetais **55** são semelhantes aos *E*-telurosililcetenacetais.

O composto *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno **55a** apresenta um triplete em 6,64 ppm proveniente do acoplamento entre o H-3 com os hidrogênios metilênicos H-2 e uma constante de acoplamento $J = 7,7$ Hz. Os sinais que aparecem entre 7,19 e 7,42 ppm são atribuídos ao anel aromático ligado ao átomo de selênio (Figura 26).

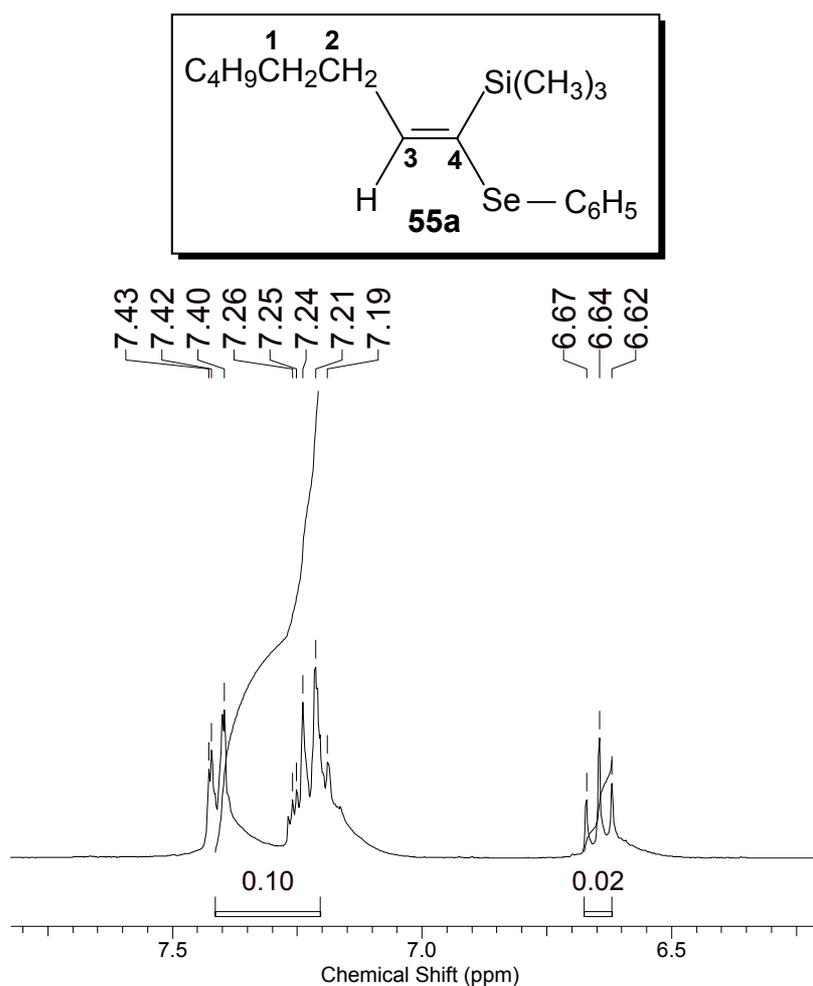


Figura 26. Ampliação do espectro de RMN ¹H (300 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a.

No espectro de RMN ¹³C (75 MHz) observamos um sinal em 0,7 ppm atribuído ao grupo trimetilsilil. Os sinais 128,9 e 132,7 ppm correspondem, cada um, a dois -CH do anel aromático confirmando a monossustituição do anel. O sinal em 129,8 ppm foi atribuído ao carbono quaternário do anel aromático. Já o sinal em 132,7 ppm, correspondente também a um carbono quaternário, foi atribuído ao carbono ligado ao grupamento organoselênio e organosilício. O sinal em 155,0 ppm corresponde ao carbono *sp*² (Figura 27).

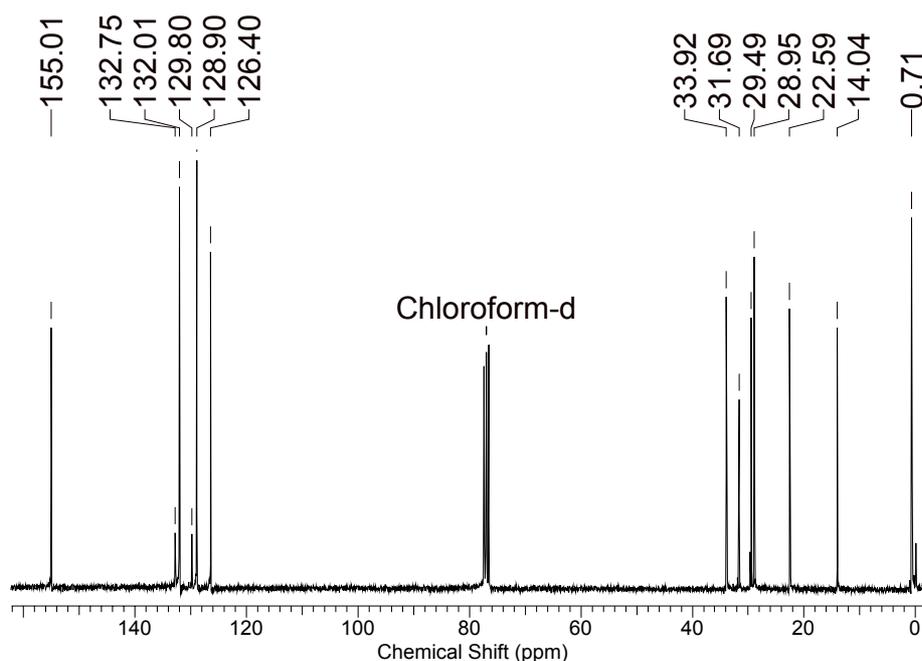
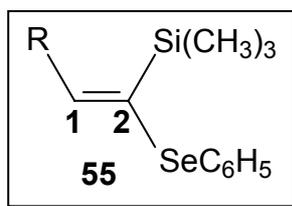


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno **55a**.

A Tabela 24 mostra alguns valores de deslocamento químico do espectro de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos *E*-selenosilicetenoacetals **55** sintetizados.

Tabela 24. Dados parciais dos espectros de absorção no I. V. e de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-2-organoiletenos **55**.

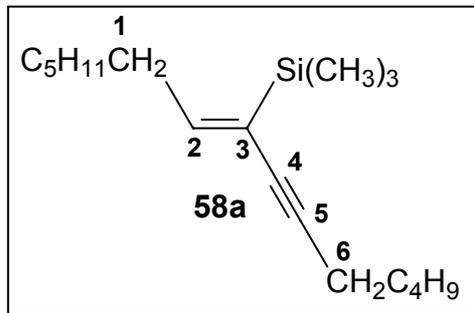


R	I.V.(cm^{-1})	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)	
		H-1		C-1	C-2
C_6H_{13} (55a)	3068 =C-H arom. 632 =C-H	6,64 (t, J = 7,7 Hz)		155,0	132,7
C_4H_9 (55b)	3068 =C-H arom. 632 =C-H	6,66 (t, J = 7,5 Hz)		154,9	132,7

5.10. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS Z-SILILENOÍNOS 58

A região referente aos hidrogênios vinílicos nos espectros de RMN ^1H (300 MHz) dos **Z**-sililenoínos **58** obtidos da reação de acoplamento do **E**-1-trimetilsilil-1-butilteluro-2-octeno **53a** com acetilenos terminais são semelhantes.

O **Z**-sililenoíno **58a**, obtido da reação de acoplamento do **E**-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno **53a** com o heptino apresenta um triplete em 6,55 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico H-2 que acopla com os hidrogênios metilênicos H-1 com $J = 7,7$ Hz. Este triplete tem o seu deslocamento mais para a direita quando comparado ao sinal apresentado pelo **E**-telurosililcetenacetato **53a** em 6,8 ppm. Isso é explicado pela perda do átomo de telúrio, que exercia um efeito de desproteção neste hidrogênio vinílico. O sinal em 2,15 ppm ($J = 7,7$ Hz) na forma de um quarteto foi atribuído aos hidrogênios metilênicos H-1. Os hidrogênios metilênicos H-6 ligados a tripla ligação aparecem como um triplete em 2,31 ppm com $J = 7,7$ Hz (Figura 28).



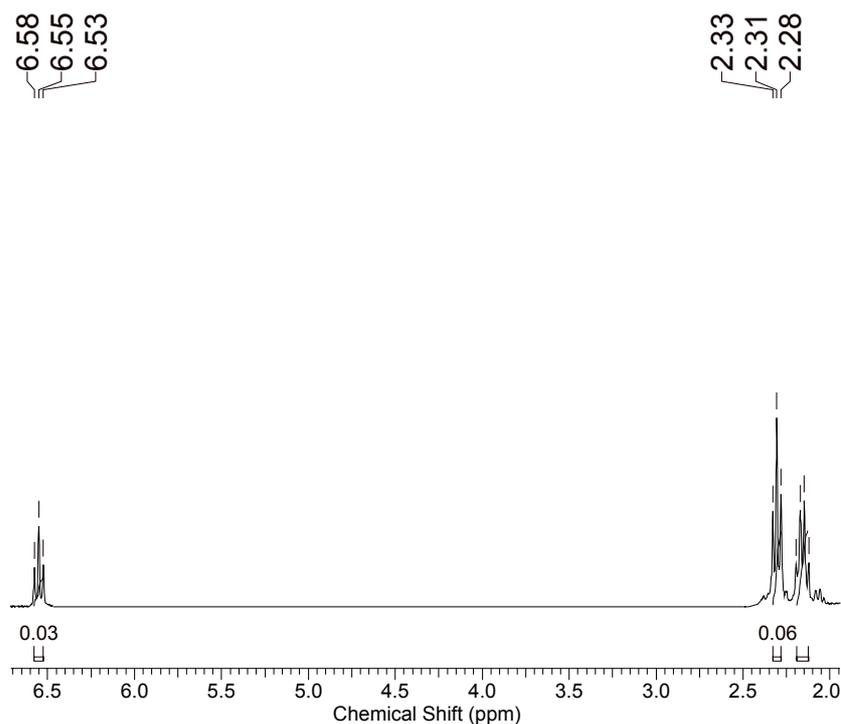
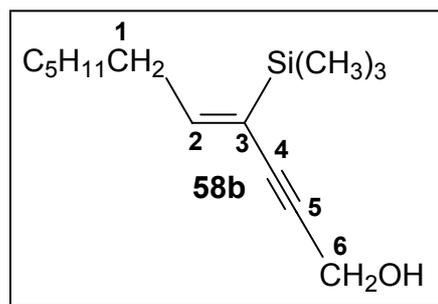


Figura 28. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-hexil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58a.

No espectro de absorção no infravermelho do composto **58b** observamos uma banda em 3348 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação O-H e uma banda referente a tripla ligação interna (2198 cm^{-1}) (Espectro 85, pág. 180). No espectro de RMN ^1H (300 MHz), o singleto em 4,39 ppm foi atribuído aos hidrogenios metilênicos H-6, enquanto o outro singleto em 1,64 ppm corresponde ao hidrogênio do grupo hidroxila. O tripleto em 6,65 ppm, apresentando $J = 7,2\text{ Hz}$ é referente ao hidrogênio vinílico H-2 que acopla com os hidrogênios metilênicos H-1 (Figura 29). No espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) o sinal observado em 51,8 ppm foi atribuído ao C-6 e o sinal em 155,4 ppm refere-se ao C-2, confirmados posteriormente pelo DEPT 135 (Figura 30).



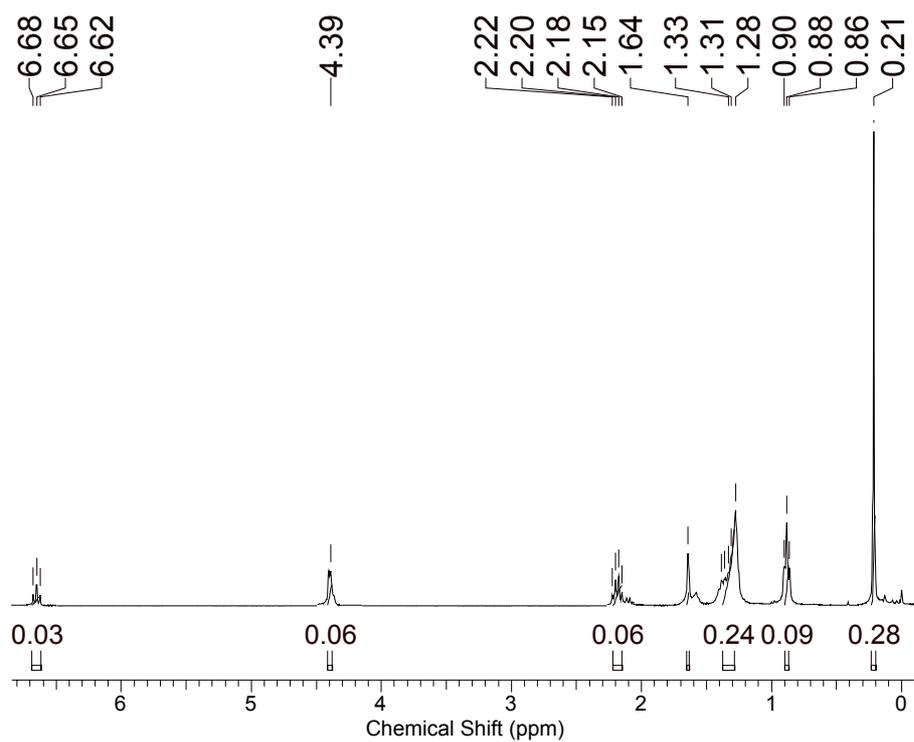


Figura 29. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b.

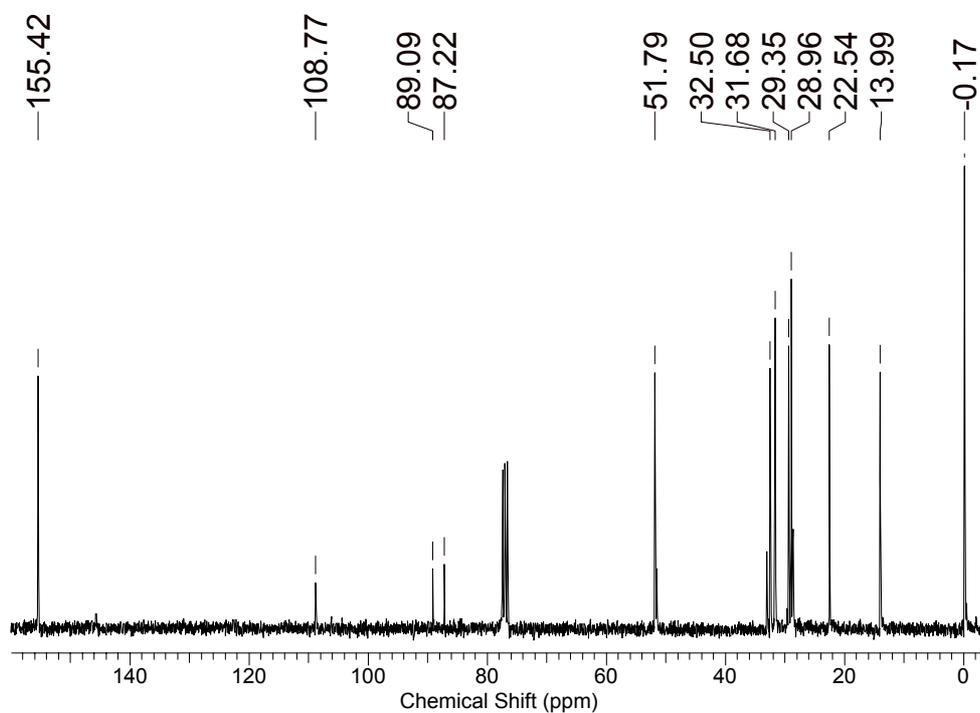


Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b.

O espectro de absorção no infravermelho do composto **58c** apresentou uma banda referente a deformação axial da ligação C-OH (3363 cm^{-1}) e uma banda em 2202 cm^{-1} referente a deformação axial da tripla ligação interna. No espectro de RMN ^1H (300 MHz), o singlete observado em 1,53 ppm foi atribuído aos hidrogênios do grupo metila ligados ao C-6. Já o outro singlete em 2,0 ppm é referente ao hidrogênio da hidroxila. Na região vinílica, observamos um triplete em 6,61 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico H-1, cuja constante de acoplamento é $J = 7,8\text{ Hz}$ (Figura 31). No espectro de RMN ^{13}C (75 MHz), o sinal em 65,7 ppm refere-se ao C-6 e o sinal em 31,7 ppm corresponde aos carbonos das metilas do grupo protetor (Figura 32).

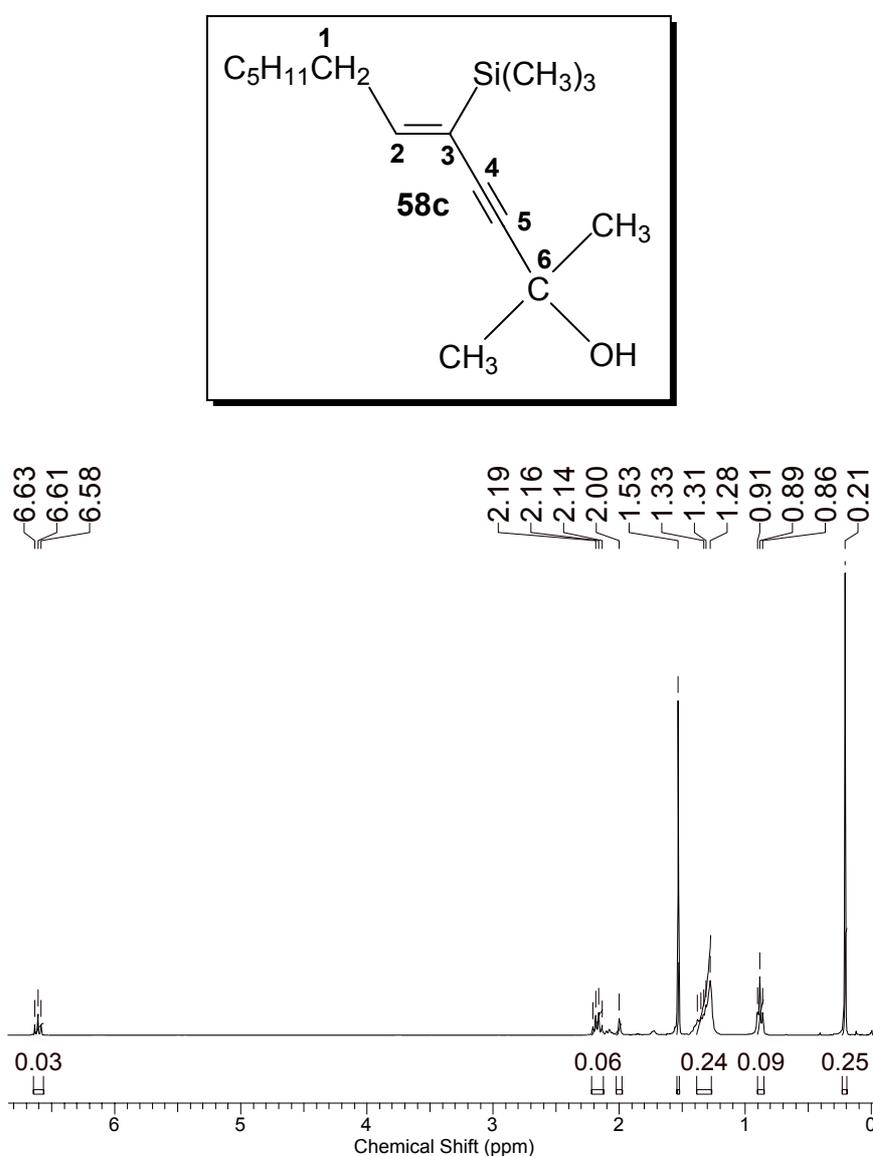


Figura 31. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecen-3-ino **58c**.

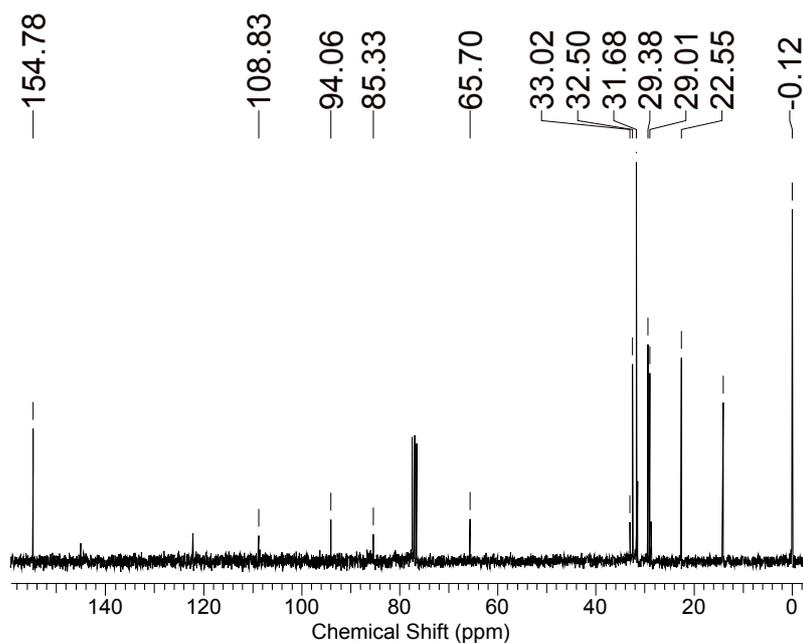
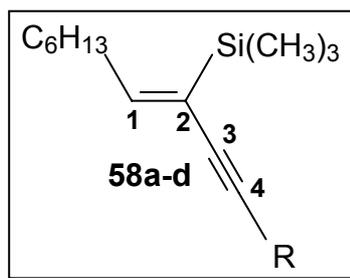


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *Z*-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecen-3-ino **58c**.

A Tabela 25 apresenta dados parciais de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os *Z*-sililenoínos **58a-d** derivados do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno **53a**.

Tabela 25. Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) dos *Z*-sililenoínos obtidos **58a-d**.



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)		
	H-1	C-1	C-2	C-3	C-4
C_5H_{11} (58a)	6,55	153,1	109,8	90,3	83,5
CH_2OH (58b)	6,65	155,4	108,7	89,1	87,2
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (58c)	6,61	154,8	108,8	94,0	85,3
C_6H_5 (58d)	6,73	155,6	109,4	91,3	86,3

Os **Z**-sililenoínos **58e-g** resultantes do acoplamento entre o **E**-telurosililcetenacetato **53b** apresentam o hidrogênio vinílico na forma de um singleto. O sinal é mais protegido, assim como nos **Z**-sililenoínos derivados do **E**-1-trimetilsilil-1-butilteluro-1-octeno.

No **Z**-sililenoíno **58g** derivado do acoplamento do **E**-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno **53b** com o fenilacetino o singleto em 7,78 ppm foi atribuído ao H-1. O multiplete em 7,28 – 7,54 foi atribuído aos dois anéis aromáticos (Figura 33). No espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) o sinal em 124,2 ppm foi atribuído ao carbono quaternário do anel aromático do grupo fenilacetileno e o sinal em 138,7 ppm correspondente também a um carbono quaternário foi atribuído ao anel aromático ligado a dupla ligação (Figura 34).

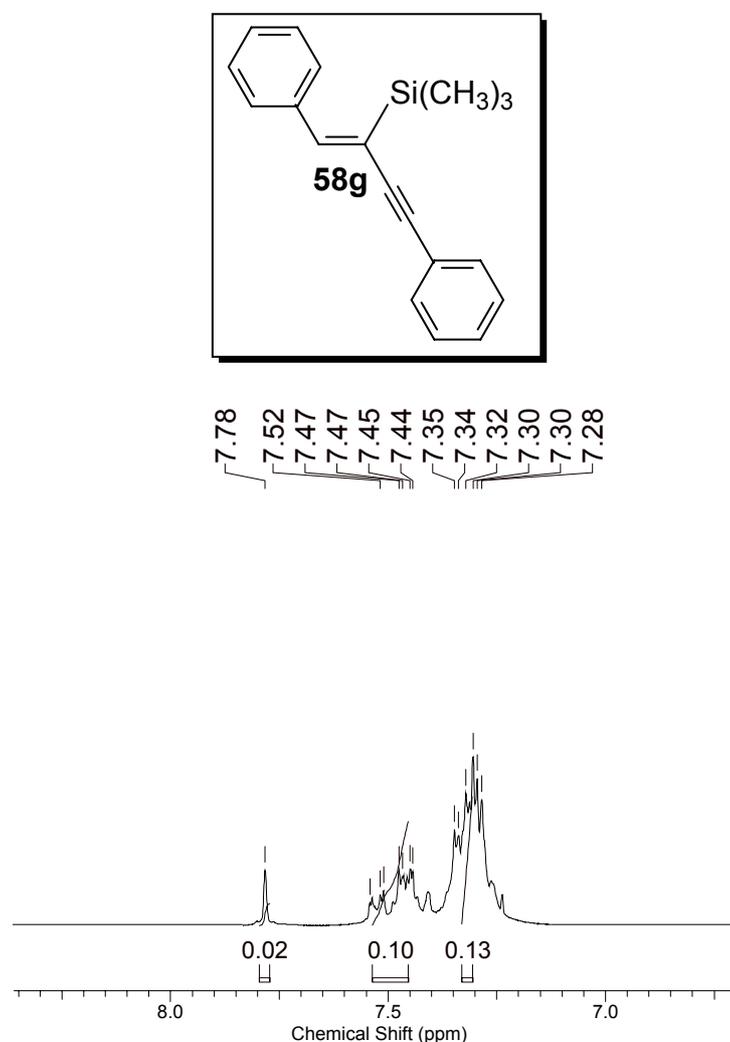


Figura 33. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do **Z**-1,4-difenil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino **58g**.

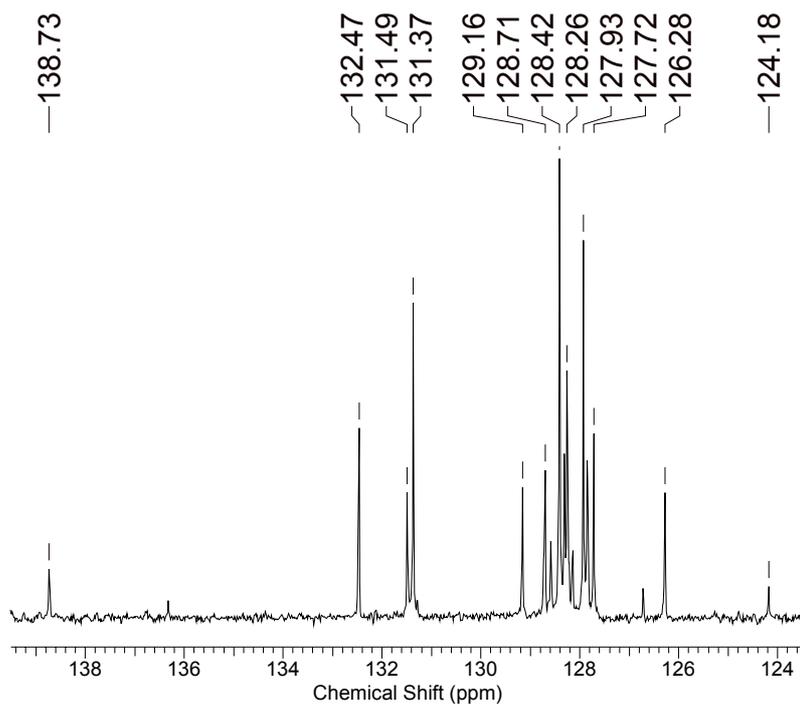
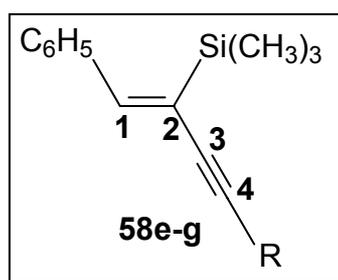


Figura 34. Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *Z*-1,4-difenil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino **58g**.

A Tabela 26 apresenta dados parciais dos *Z*-sililenoínos **58e-g** derivados do acoplamento do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno **53b**.

Tabela 26. Dados parciais de espectros de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos *Z*-sililenoínos **58e-g**.



Composto	^1H (ppm)		^{13}C (ppm)		
	H-1	C-1	C-2	C-3	C-4
C_5H_{11} (58e)	7,63	150,0	108,9	93,4	82,8
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (58f)	7,67	151,4	107,6	96,7	85,8
C_6H_5 (58g)	7,78	151,2	108,1	93,6	88,9

O espectro de RMN ^1H (300 MHz) dos **Z**-sililenoínoos **58h-l** derivados do **E**-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-octeno **68b** apresenta um triplete correspondente ao hidrogênio vinílico H-1. Ainda apresenta um multiplete atribuído ao anel aromático do grupo dimetilfenilsilil. A ampliação do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do composto **58h** apresenta um triplete em 6,63 ppm ($J = 7,7$ Hz) proveniente do acoplamento do hidrogênio vinílico H-1 com os hidrogênios metilênicos H-2. O multiplete em 7,32 – 7,58 ppm foi atribuído ao anel aromático do grupo dimetilfenilsilil (Figura 35).

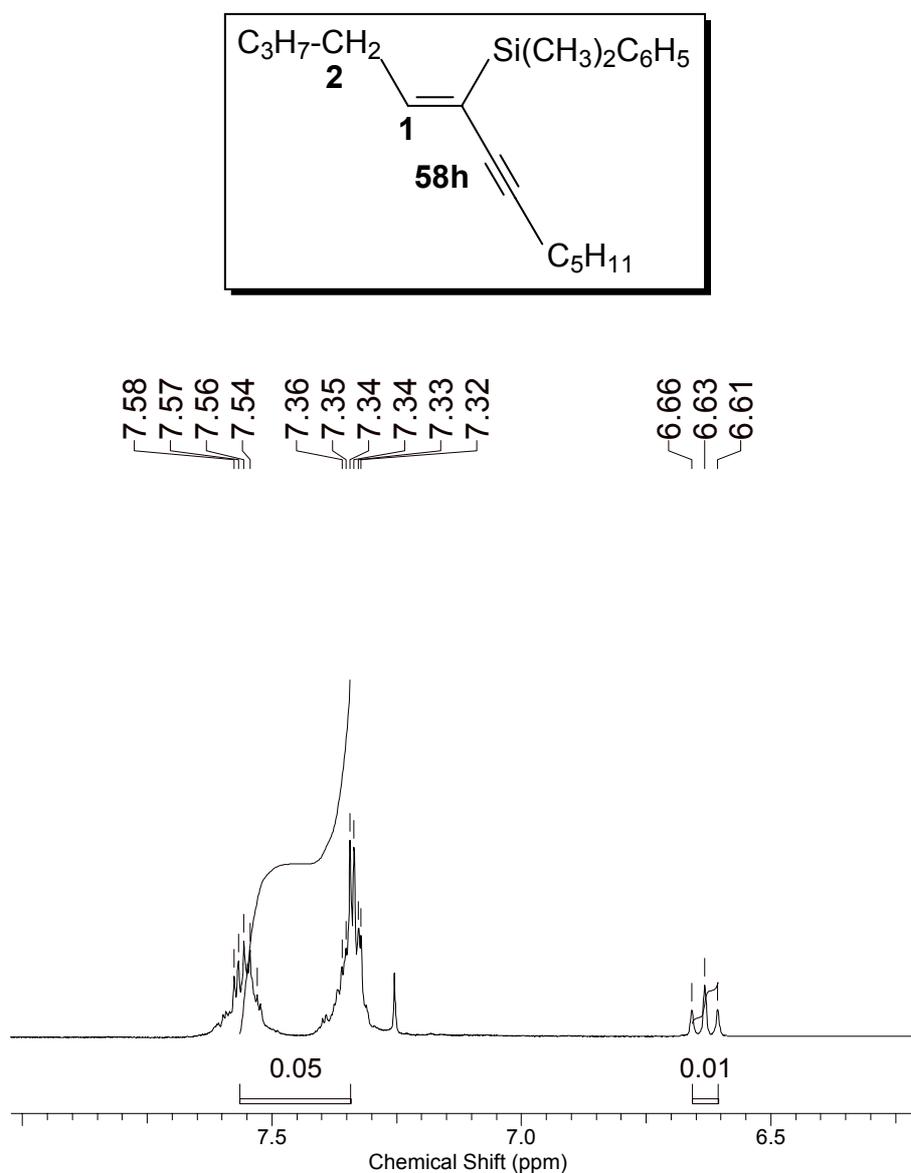


Figura 35. Ampliação do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do **Z**-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino **58h**.

O **Z**-sililenoíno **58I** apresenta um triplete em 6,85 ppm ($J = 7,0$ Hz) no espectro de RMN ^1H (300 MHz), correspondente ao hidrogênio vinílico H-1, além dos sinais correspondentes ao anel aromático do grupo dimetilfenilsilano e dos grupos alquílicos. No espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) o sinal em 65,5 ppm foi atribuído ao C-4 e o sinal em 74,7 ppm ao C-5. Os sinais em 78,7 e 84,0 ppm correspondem ao C-6 e ao C-3 respectivamente (Figura 36).

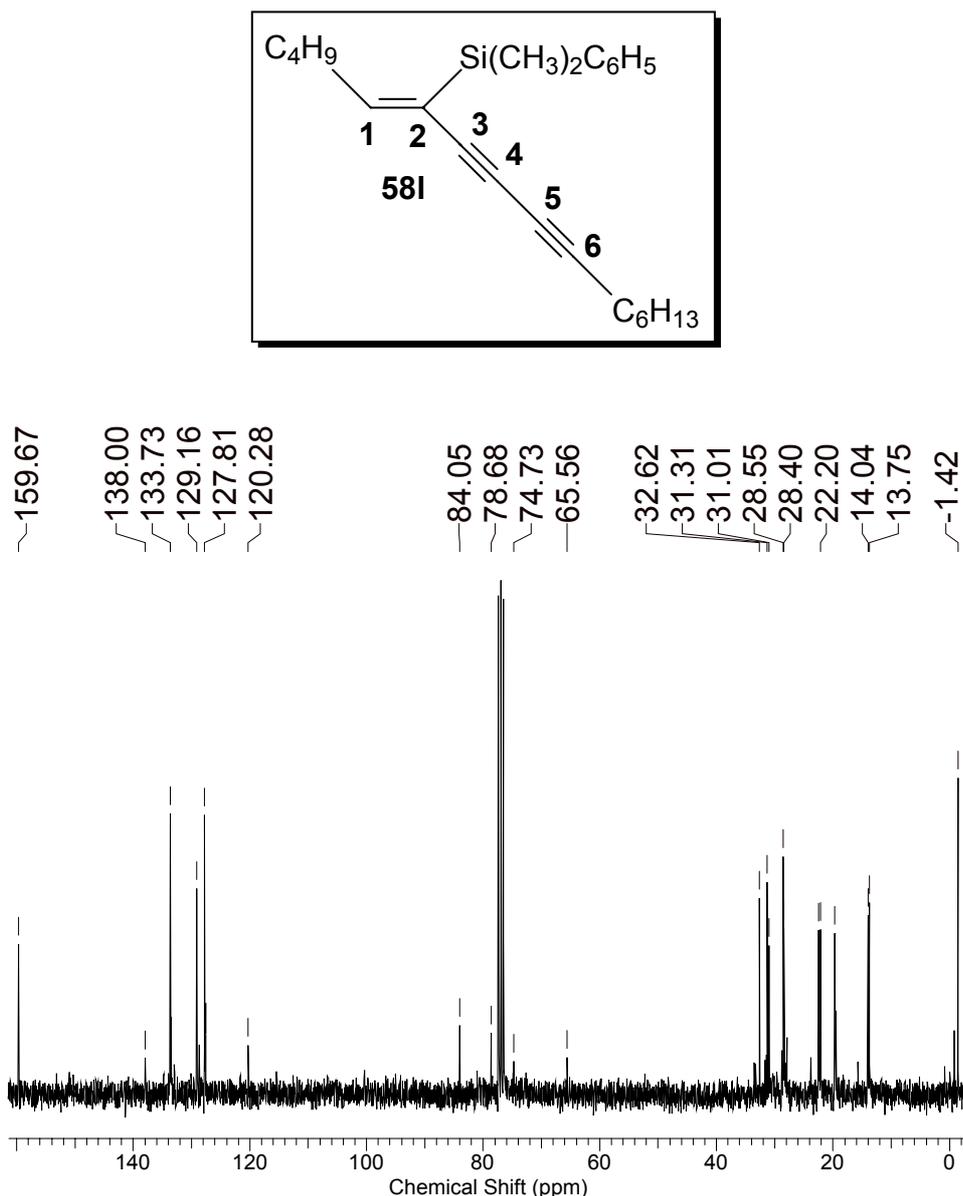
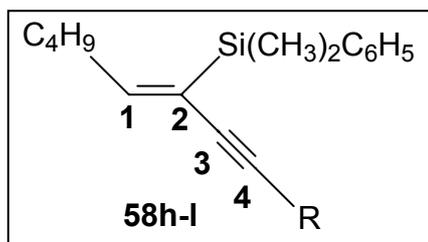


Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do **Z**-1-butil-2-dimetilfenilsilil-1-dodecen-3,5-diino **58I**.

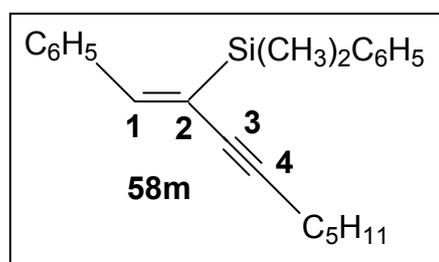
A Tabela 27 apresenta alguns valores de deslocamento químico dos **Z**-sililenoínois **58h-l** derivados do acoplamento do **E**-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno **68b** com acetilenos terminais.

Tabela 27. Dados parciais de espectros de RMN ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) dos **Z-sililenoínois **58h-l**.**



Composto	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-1		C-1	C-2	C-3	C-4
C_5H_{11} (58h)	6,63 (t, $J = 7,7$ Hz)		154,5	110,4	94,5	88,0
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (58i)	6,69 (t, $J = 7,4$ Hz)		155,9	109,9	97,1	89,8
C_6H_5 (58j)	6,81 (t, $J = 7,8$ Hz)		156,1	121,0	93,1	90,1
$\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_{13}$ (58l)	6,85 (t, $J = 7,0$ Hz)		159,6	120,3	84,0	65,5

No exemplo **58m**, derivado do acoplamento do **E**-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-fenileteno **68b** com o heptino, observamos um singlete em 7,46 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico. O multiplete em 7,51 – 7,56 ppm corresponde aos hidrogênios do anel aromático do grupo dimetilfenilsilil (Figura 37). O sinal em 148,0 ppm foi atribuído ao C-1 no espectro de RMN ^{13}C (75 MHz). Os sinais 108,9, 93,0 e 79,7 ppm correspondem ao C-2, C-3 e C-4 respectivamente (Figura 38).



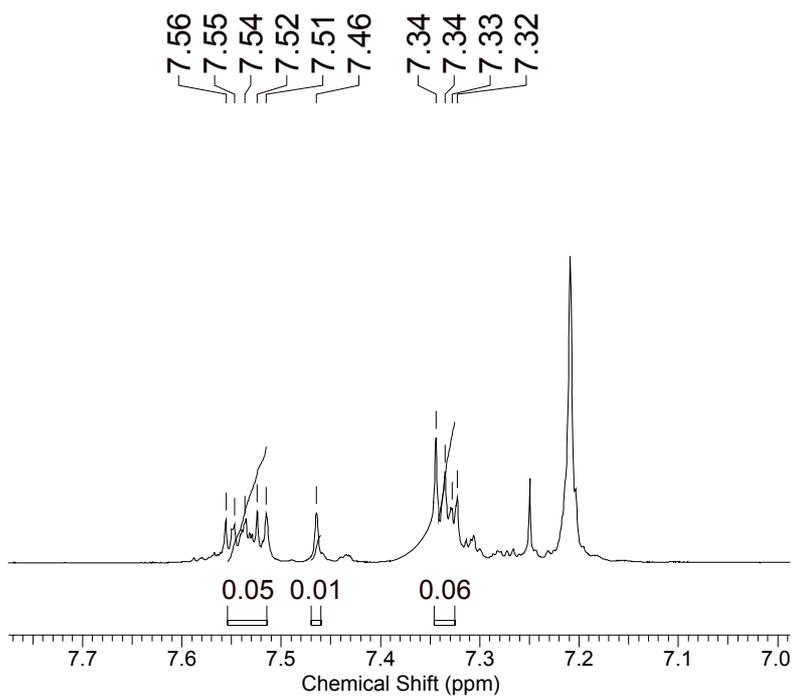


Figura 37. Ampliação do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.

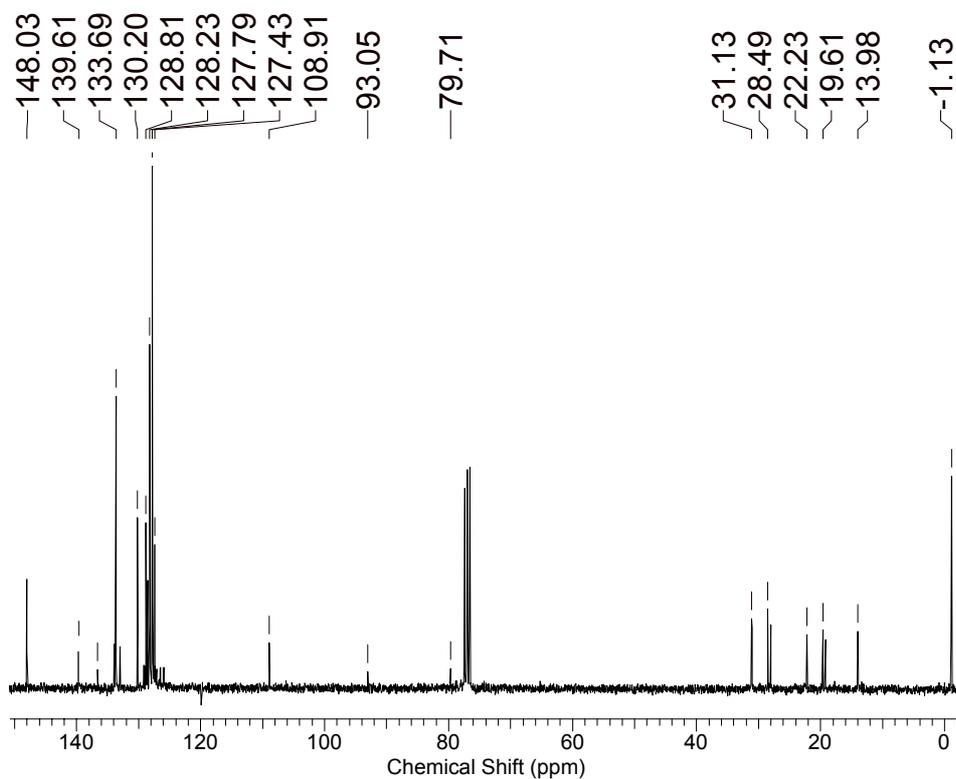


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.

6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1. MATERIAIS E MÉTODOS

- Os solventes utilizados foram tratados conforme metodologia proposta por Perrin & Armarego⁷⁵.
- O THF (tetraidrofurano) foi tratado utilizando um sistema de destilação de sódio e benzofenona e recolhido momentos antes do uso.
- A concentração de *n*-butil lítio (em hexano) foi determinada através da reação com isopropanol seco em THF na presença de 1,10-fenantrolina como indicador⁷⁶.
- Nas purificações por cromatografia em coluna foi utilizado sílica gel 60 (230-400 mesh ASTM) MERCK como fase estacionária. Os solventes utilizados na eluição (hexano e acetato de etila) foram previamente destilados.
- Para as cromatografias em camada delgada (CCD) foi utilizado cromatofolhas de alumínio sílica gel 60 F₂₅₀ - MERCK.
- As revelações cromatográficas foram feitas utilizando como reveladores vapores de iodo e vanilina/ácido sulfúrico/etanol.
- Um método de extrema importância para a purificação de compostos, as destilações horizontais, foram realizadas num aparelho Buchi RE-111 GKR- 51 (Kugelrohr), sendo que as temperaturas indicadas referem-se à temperatura do forno.

⁷⁵ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.

⁷⁶ Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.

- Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos e registrados em espectrômetro Perkin Elmer modelo 783.
- Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz), RMN de ^{13}C (75 MHz), DEPT 135 foram registrados no espectrômetro Bruker DPX-300, no DQI/UFMS.
- Todos os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , foram obtidos em CDCl_3 , e como referência interna foram utilizados os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente e/ou tetrametilsilano (TMS).
- Os Espectros de massas foram obtidos em um aparelho HP-CG/MS SYSTEM 5988-A a 70ev do Departamento de Química da FFCLRP - USP, sendo seus fragmentos descritos na relação entre unidades de massa atômica e a carga destes (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).
- O banho de ultrassom utilizado é da marca Logen Sonic Scientific, modelo 1440D e a frequência é de 40 kHz.

6.2. PROCEDIMENTOS GERAIS

6.2.1. OBTENÇÃO DO 3-BENZILOXI-1-PROPINO 60.

A um balão contendo hidreto de sódio (1,1 equiv.), lavado previamente com hexano (3 X 30 mL), foi adicionado uma solução de álcool propargílico (2 mL, 33,9 mmol) em THF:DMF (1:1 por volume, 100 mL) à 0° C e a mistura foi agitada por 30 minutos a esta temperatura. A esta mistura foi adicionado brometo de benzila (4,4 mL, 1,1 equivalente) à 0° C durante 5 minutos e a mistura resultante foi agitada por 17 horas a temperatura ambiente. O meio reacional foi diluído com solução aquosa de NH_4Cl e extraído várias vezes com hexano. A fase orgânica foi secada sob MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A purificação foi feita através de coluna cromatográfica, utilizando como eluente hexano:acetato de etila (proporção de 6:4).

Rendimento: 80%.

I.V. (cm⁻¹) 3276, 3012, 2078, 1303, 700.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 2,46 (t, *J* = 2,22 Hz, 1H); 4,16 (d, *J* = 2,22 Hz, 2H); 4,61 (s, 2H); 7,29-7,36 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 57,0 (CH₂); 71,5 (CH₂); 74,6 (C); 79,7 (C); 127,8 (CH); 128,0 (CH); 128,4 (CH); 137,2 (C).

6.2.2. OBTENÇÃO DOS 1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETINOS 57.

O acetileno de interesse (60 mmol) sob atmosfera de nitrogênio, em éter etílico (70 mL) e sob banho de gelo, foi tratado com *n*-butil lítio (1,17 M; 60 mmol; 51,3 mL). Depois de 10 minutos de agitação magnética, ainda sob banho de gelo, o clorotrimetilsilano (59 mmol; 6,41 g; 7,5 mL) foi adicionado. A solução resultante foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente e posteriormente tratada com água. O produto bruto foi extraído com éter de petróleo (3 x 40 mL). Em seguida, secada sob MgSO₄ anidro. Os solventes foram evaporados em rotaevaporador e o produto bruto foi purificado por destilação em vidraria apropriada. O exemplo **57e** foi purificado em coluna de sílica gel utilizando hexano: acetato de etila (8:2) como fase móvel.

1-trimetilsilil-1-octino 57a. Rendimento: 94%.

I.V. (cm⁻¹) 2958, 2175, 1460, 1249, 840, 759, 698.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,14 (s, 9H), 0,89 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H), 1,29 - 1,54 (m, 8H), 2,21 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 0,15 (3 x CH₃); 14,0 (CH₃); 19,8 (CH₂); 22,5 (CH₂); 28,4 (CH₂); 28,6 (CH₂); 31,2 (CH₂); 84,2 (C); 107,7 (C).

1-trimetilsilil-2-feniletino 57b. Rendimento: 80%.

I.V. (cm⁻¹) 3072, 2958, 2158, 1488, 1249, 864, 756, 690.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,28 (s, 9H), 7,31 - 7,54 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) -0,03 (3 x CH₃); 94,0 (C); 105,1 (C); 123,1 (C); 128,1 (CH); 128,4 (CH); 131,9 (CH).

1-trimetilsilil-1-hexino 57c. Rendimento: 85%.

I.V. (cm^{-1}) 2958, 2177, 1458, 1249, 840, 759, 698.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,14 (s, 9H), 0,91 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 1,36 - 1,53 (m, 4H), 2,22 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,16 (3 x CH_3); 13,5 (CH_3); 19,5 (CH_2); 21,9 (CH_2); 30,8 (CH_2); 84,1 (C); 107,6 (C).

1-trimetilsilil-2-cicloexenoetino 57d. Rendimento: 80%.

I.V. (cm^{-1}) 3280, 2939, 2146, 1677, 1448, 1249, 844, 759.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,11 (s, 9H), 1,49 - 1,56 (m, 5H), 2,01 - 2,06 (m, 3H), 6,11 (t, $J = 2,13$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,07 (3 X CH_3); 21,4 (CH_2); 22,2 (CH_2); 25,6 (CH_2); 29,0 (CH_2); 90,7 (C); 107,3 (C); 120,8 (C); 136,1 (CH).

3-benziloxi-1-trimetilsilil-1-propino 57e. Rendimento: 85%.

I.V. (cm^{-1}) 3029, 2958, 2173, 1454, 1350, 1249, 1087, 844, 759, 698.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,20 (s, 9H), 4,17 (s, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,31 - 7,36 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,2 (3 x CH_3); 57,8 (CH_2); 71,4 (CH_2); 91,5 (C); 101,4 (C); 127,7 (CH); 128,0 (2 x CH); 129,3 (2 x CH), 137,4 (C).

6.2.3. OBTENÇÃO DO 1-DIMETILFENILSILIL-2-ORGANOILETINOS 62.

A um balão de duas bocas sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado o acetileno terminal (10 mmol) e éter etílico (10 mL). Sob banho de gelo, foi adicionado *n*-butil lítio (1,17 M; 10 mmol; 8,5 mL). O banho de gelo foi mantido e após dez minutos foi adicionado à mistura reacional clorodimetilfenilsilano (9,0 mmol; 1,70g; 1,66 mL). O banho de gelo foi retirado e a reação mantida sob agitação durante 3 horas à temperatura ambiente. A mistura reacional foi diluída em água e extraída com éter de petróleo (3 x 30 mL). A fase orgânica foi secada sob MgSO_4 e os solventes evaporados sob pressão reduzida e sem aquecimento de banho. A purificação foi feita por meio de destilação em vidraria especial.

1-dimetilfenilsilil-2-feniletino 62a. Rendimento: 88%.

I.V. (cm⁻¹) 3066, 2956, 2158, 1468, 1249, 846, 698.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,50 (s, 6H), 7,30 - 7,71 (m, 10 H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) -0,8 (2 x CH₃); 92,0 (C); 106,8 (C); 122,9 (C); 127,9 (2 x CH); 128,2 (2 x CH); 128,7 (CH); 129,4 (CH); 132,0 (2 x CH); 133,7 (2 x CH); 137,0 (C).

1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b. Rendimento: 88%.

I.V. (cm⁻¹) 3068, 2958, 2173, 1465, 1247, 815, 700.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,38 (s, 6H), 0,92 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H), 1,39 - 1,56 (m, 4H), 2,27 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,35 - 7,64 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 0,6 (2 x CH₃); 13,6 (CH₃); 19,6 (CH₂); 21,9 (CH₂); 30,7 (CH₂); 82,1 (C); 109,6 (C); 127,8 (2 x CH); 129,1 (CH); 133,6 (2 x CH); 137,7 (C).

6.2.4. PREPARAÇÃO DO DITELURETO DE DIBUTILA

Método A⁷⁷

A um balão equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio adicionou-se em pequenas porções *n*-butil lítio (28,64 mL; 1,95 M em hexano) sobre uma suspensão finamente dividida de telúrio elementar (6,38 g; 50 mmol) em THF (100 mL). Após 15 minutos todo o telúrio foi consumido e a solução amarela resultante foi diluída em água (40 mL). Em seguida, ar foi borbulhado para que o telurolato de lítio fosse oxidado. O produto foi extraído com acetato de etila (200 mL), a fase orgânica lavada com água (2 X 100 mL), secada sob MgSO₄ anidro e o solvente evaporado sobre pressão reduzida. O ditelureto de dibutila foi obtido como um óleo vermelho e sua estrutura confirmada por RMN ¹H.

Rendimento: 95%.

⁷⁷ a) Marfat, P. R.; McGuiuirk, P.; Helquist, P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3888; b) Tingolli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini A.; Bacchi, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4691; c) Arefolov, A.; Langille N. F.; Panek, J. S. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3281.

Método B

A um balão equipado com um condensador de refluxo e conectado a uma linha de nitrogênio deoxigenada, contendo telúrio elementar (50 mmol), C.T.A.B. (200 mg), THF (37,5 mL) e DMSO (25,0 mL) foi aquecida até 80°C durante 15 minutos. Decorrido este tempo, foi adicionado dióxido de tiouréia (5,0 g), diluído em solução aquosa de hidróxido de sódio (5,2 g de hidróxido de sódio em 37,5 mL de água). Aqueceu-se sob refluxo por 1 hora. Então, o meio reacional foi resfriado a 15°C e brometo de butila (13,7 g) foi adicionado gota à gota. A reação foi agitada por uma hora à temperatura ambiente e o produto bruto foi filtrado sobre sílica, utilizando acetato de etila (3 x 50 mL) como solvente. Procedeu-se a lavagem da fase orgânica com água (2 x 100 mL), seguida da secagem sob MgSO₄ e evaporação dos solventes.

OBS.: o nitrogênio deve passar por um “trap” contendo solução de ácido pirogálico a 10% (5 g; 30 mL de água e 20 mL de solução de NaOH 10%).

Rendimento: 88%.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,93 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H), 1,40 (sext., *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,71 (quint., *J* = 7,3 Hz, 4H), 3,11 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 4,2 (CH₂); 13,3 (CH₃); 24,5 (CH₂); 35,7 (CH₂).

6.2.5. OBTENÇÃO DOS E-1-BUTILTELURO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS 53

A um balão de duas bocas de 100 ml, resfriado a 0°C e sob atmosfera de nitrogênio contendo uma solução do 1-trimetilsilil-2-organoiletino (5 mmol) em éter etílico seco (4,5 mL) foi adicionado DIBAL-H (1 M em hexano; 6,5 mmol; 6,5 mL). A mistura foi então mantida sob agitação e a temperatura ambiente. O consumo total do material de partida ocorre após 2 horas de agitação e confirmado por CCD. Logo após, foi adicionado *n*-butil lítio (5 mmol).

Separadamente, preparou-se o brometo de organoil telurenila pela mistura de Br₂ (6,5 mmol; 1,0378 g) dissolvido em benzeno (10 mL) com o ditelureto de dibutila (6,5 mmol; 2,3998 g), dissolvido em THF seco (15 mL) resfriado a 0° e sob

atmosfera de nitrogênio. Em seguida, foi adicionado LiCl (6,5 mmol; 0,2755g). A mistura foi agitada por 30 minutos. O brometo de butiltelurenila foi transferido para o balão que contém a alana vinílica através de seringa. A mistura foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e então cessada pela adição de uma mistura água e gelo. O produto bruto contendo o telureto vinílico e o telureto alquílico foi dissolvido em etanol. A esta solução adicionou-se bromoetano (3 mL) e NaBH₄ até a solução alaranjada tornar-se clara. O produto foi extraído com hexano (3 x 40 mL), a fase orgânica lavada com água (3 x 50 mL), seca sobre MgSO₄ e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Esta mistura foi destilada horizontalmente, para a remoção inicial dos teluretos de dialquila, obtendo-se o telureto vinílico puro como resíduo não destilado.

***E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno 53a. Rendimento: 65%.**

I.V. (cm⁻¹) 2954, 1573, 1461, 1377, 1245, 690.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,22 (s, 9H), 0,86 - 0,94 (m, 6H), 1,27 - 1,42 (m, 10H), 1,73 (quint., *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,18 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H), 2,69 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 6,81 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 1,1 (3 x CH₃); 7,1 (CH₂); 13,4 (CH₃); 14,0 (CH₃); 22,5 (CH₂); 25,1 (CH₂); 28,8 (CH₂); 29,5 (CH₂); 31,7 (CH₂); 33,4 (CH₂); 35,9 (CH₂); 114,6 (C); 156,76 (CH).

***E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno 53b. Rendimento: 70%.**

I.V. (cm⁻¹) 3020, 2954, 1687, 1461, 1245, 696.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,21 (s, 9H), 1,10 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 1,58 (sext., *J* = 7,3 Hz, 2H), 1,99 (quint., *J* = 7,3 Hz, 2H), 3,01 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 7,33 - 7,47 (m, 5H), 8,03 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 8,3 (CH₂); 13,4 (CH₃); 25,1 (CH₂); 33,3 (CH₂); 123,5 (C); 127,1 (CH); 127,8 (2 x CH); 127,9 (2 x CH); 141,8 (C); 151,4 (CH).

E-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno 53c. Rendimento: 65%.

I.V. (cm^{-1}) 2956, 1575, 1458, 1377, 1245, 688.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,22 (s, 9H), 0,89 - 0,94 (m, 6H), 1,34 - 1,42 (m, 6H), 1,73 (quint., $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,19 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 2,69 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 6,80 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 1,1 (CH_3); 7,1 (CH_2); 13,4 (CH_3); 13,9 (CH_3) 25,2 (CH_2); 29,6 (CH_2); 31,7 (CH_2); 33,4 (CH_2); 35,6 (CH_2); 114,7 (C); 156,7 (CH).

E-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-cicloexeniletano 53d. Rendimento: 45%.

I.V. (cm^{-1}) 3024, 2952, 1645, 1552, 1456, 1377, 1243, 686.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,18 (s, 9H), 0,91 (t, $J = 6$ Hz, 3H), 1,38 (sext., $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,58 - 1,63 (m, 4H), 1,74 (quint., $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,99 - 2,04 (m, 4H), 2,73 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 5,51 (s, 1H), 7,10 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 1,1 (CH_3); 7,9 (CH_2); 13,4 (CH_3); 21,9 (CH_2); 22,4 (CH_2); 25,1 (CH_2); 25,3 (CH_2); 28,1 (CH_2); 33,3 (CH_2); 119,0 (C); 125,1 (CH); 140,5 (C); 155,7 (CH).

6.2.6. OBTENÇÃO DO E-3-BENZILOXI-1-BUTILTELURO-1-TRIMETILSILIL-1-PROPENO 53e

A um balão de duas bocas de 100 ml, resfriado a 0°C e sob atmosfera de nitrogênio, contendo uma solução do 3-benziloxi-1-trimetilsililpropino (1 mmol) em éter etílico seco (4,5 ml) foi adicionado DIBAL-H (1 M em hexano; 3,75 mmol; 3,75 mL). A mistura reacional foi mantida em banho de ultrassom durante 3:30h. Em seguida, foi adicionado *n*-butil lítio (1,5 mmol).

Separadamente, brometo de organoil telurenila foi preparado pela mistura de Br_2 (2 mmol; 0,3196 g) dissolvido em benzeno (10 mL) com o ditelureto de dibutila (2 mmol; 0,7384 g), dissolvido em THF seco (15 mL) resfriado a 0° e sob atmosfera de nitrogênio. A esta mistura foi adicionado LiCl (2 mmol; 0,0848 g) e permaneceu sob agitação durante 30 minutos. O brometo de butiltelurenila foi transferido para o balão que contém a alana vinílica através de seringa. A mistura foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e então cessada pela adição de uma mistura água e gelo. O produto bruto contendo o telureto vinílico e o telureto

alquilico foi dissolvido em etanol. A esta solução adicionou-se bromoetano (3 mL) e NaBH_4 até a solução alaranjada tornar-se clara. O produto foi extraído com hexano (3 x 40 mL), a fase orgânica lavada com água (3 x 50 mL), seca sob MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Esta mistura foi destilada horizontalmente, para a remoção inicial dos teluretos de dialquila, obtendo-se o telureto vinílico puro como resíduo não destilado.

Rendimento: 35%.

I.V. (cm^{-1}) 3027, 2950, 1454, 1361, 1245, 837, 694.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,20 (s, 9H), 1,13 (t, $J = 7,4$, 3H), 1,60 (s, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,97 (quint., $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,96 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 4,32 (d, $J = 6,4$ Hz, 2H), 4,72 (s, 2H), 6,98 (t, $J = 6,40$ Hz, 1H), 7,47 – 7,56 (m, 5H).

6.2.7. OBTENÇÃO DO E-1-BUTILTELURO-1-DIMETILFENILSILIL-2-ORGANOILETENOS 68

À um balão de 2 bocas de 100 mL sob atmosfera de nitrogênio, resfriado a 0°C contendo 1-dimetilfenilsilil-2-organoiletino (2 mmol; 0,432 g) e éter etílico (3 mL) foi adicionado DIBAL-H (1 M em hexano; 6 mL; 3 equiv.). A mistura reacional foi mantida em ultrassom por 2 horas. Em seguida, foi adicionado *n*-butil lítio.

Separadamente, preparou-se o brometo de butiltelurenila pela mistura de Br_2 (4 mmol; 0,6392 g) dissolvido em benzeno (10 mL) com o ditelureto de dibutila (4 mmol; 1,4768 g), dissolvido em THF (6 mL) resfriado a 0° e sob atmosfera de nitrogênio. O LiCl (4 mmol; 0,1695 g) foi adicionado em seguida. A mistura foi agitada por 30 minutos. O brometo de butiltelurenila foi transferido para o balão que contém a alana vinílica através de seringa. A mistura foi agitada por mais 2 horas à temperatura ambiente e então cessada pela adição de uma mistura água e gelo. O produto bruto contendo o telureto vinílico e o telureto alquilico foi dissolvido em etanol. A esta solução adicionou-se bromoetano (3 mL) e NaBH_4 até a solução alaranjada tornar-se clara. O produto foi extraído com hexano (3 x 40 mL), a fase orgânica lavada com água (3 x 50 mL), seca sob MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Esta mistura foi destilada

horizontalmente, para a remoção inicial dos teluretos de dialquila, obtendo-se o telureto vinílico puro como resíduo não destilado.

E-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-feniletano 68a. Rendimento: 70%.

I.V. (cm⁻¹) 3064, 2954, 1591, 1427, 1377, 1247, 698.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,25 (s, 6H), 0,89 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,39 (sext., *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,77 (quint., *J* = 7,2 Hz, 2H), 2,77 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 7,11- 7,56 (m, 10 H), 7,93 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) -0,7 (2 x CH₃); 8,9 (CH₂); 13,4 (CH₃); 25,1 (CH₂); 33,1 (CH₂); 121,2 (C); 127,2 (CH); 127,6 (2 x CH); 127,7 (2 x CH); 127,9 (2 x CH); 129,0 (CH); 134,0 (2 x CH); 139,5 (C); 141,4 (C); 152,0 (CH).

E-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno 68b. Rendimento: 68%.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,49 (s, 6H), 0,80 (t, *J* = 6Hz, 3H), 0,89 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H), 1,13 - 1,38 (m, 6H), 1,69 (quint., *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,04 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,63 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,89 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,32 - 7,57 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 0,03 (3 x CH₃); 7,63 (CH₂); 13,4 (CH₃); 13,8 (CH₃); 22,2 (CH₂); 25,2 (CH₂); 31,5 (CH₂); 33,3 (CH₂); 36,0 (CH₂); 112,3 (C); 127,7 (2 x CH); 129,0 (CH); 133,8 (2 x CH); 139,0 (C); 157,9 (CH).

6.2.8. OBTENÇÃO DO DISSELENETO DE DIFENILA.

Em um balão, equipado com condensador de refluxo, agitador magnético, funil de adição e, conectado a uma linha de nitrogênio, foi colocado magnésio metálico (27,0 g; 1,1 atg), alguns cristais de iodo e éter etílico (100 mL). Sobre esta mistura e sob intensa agitação, foi adicionado 17% do bromobenzeno (26 g), diluído em éter (60 mL) lentamente. Assim que todo o magnésio foi consumido, o selênio (1 atg; 79 g) foi adicionado, em pequenas porções, durante trinta minutos. A mistura foi aquecida à temperatura de refluxo por uma hora. Após esse tempo o balão reacional foi resfriado com banho de gelo para adicionar lentamente uma solução saturada de cloreto de amônio até neutralização. A mistura reacional foi deixada em repouso por uma noite, para que ocorresse a oxidação do selenofenol a disseleneto de difenila. O produto foi extraído com éter etílico (5 x 100 mL),

secado sob MgSO_4 e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. A purificação foi feita através de recristalização de etanol.

Rendimento: 82%.

Ponto de Fusão: 61-63°C.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 7,25 - 7,27 (m, 7H), 7,59 - 7,63 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 127,7 (2x CH); 129,2 (CH); 130,9 (C); 131,5 (2 x CH).

6.2.9. OBTENÇÃO DOS E-1-FENILSELENO-1-TRIMETILSILIL-2-ORGANOILETENOS 55

À um balão de duas bocas de 100 mL, resfriados a 0°C e sob atmosfera de nitrogênio contendo uma solução do sililacetileno (5 mmol) em éter etílico seco (4,5 mL) foi adicionado DIBAL-H (6,5 mmol; 6,5 mL; 1 M em hexano). A mistura foi então deixada a temperatura ambiente. O consumo total do material de partida ocorre após 2 horas de reação confirmado por CCD. Logo após, foi adicionado *n*-butil lítio (5 mmol).

O brometo de organoilselenenila foi preparado separadamente pela mistura de Br_2 (6,5 mmol; 1,0378 g) dissolvido em benzeno (10 mL) com o disseleneto de difenila (6,5 mmol; 2,0288 g), dissolvido em THF seco (15 mL) resfriado a 0°C e sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, LiCl (6,5 mmol; 0,2755 g) foi adicionado à mistura e permaneceu sob agitação durante 30 minutos. O brometo de fenilselenenila foi transferido para o balão que contém a alana vinílica através de seringa. A mistura foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e então cessada pela adição de uma mistura água e gelo. A esta solução adicionou-se bromoetano (3 mL) e NaBH_4 até a solução alaranjada tornar-se clara. O produto foi extraído com hexano (3 x 40 mL) e a fase orgânica lavada com água (3 x 50 mL) e secada sob MgSO_4 e evaporada em rotaevaporador. A purificação foi feita através da destilação horizontal e coluna cromatográfica.

E-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a. Rendimento: 35%.

I.V. (cm^{-1}) 3068, 2923, 1577, 1436, 1377, 1247, 690.

RMN ^1H (300MHz) (δ em CDCl_3) 0,16 (s, 9H), 0,87 - 0,91 (m, 4H), 1,26 - 1,40 (m, 7H), 2,22 (q, $J = 7,7$ Hz, 2H), 6,64 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,19 - 7,43 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75MHz) (δ em CDCl_3) 0,7 (3 x CH_3); 14,0 (CH_3); 22,6 (CH_2); 28,9 (CH_2); 29,5 (CH_2); 31,7 (CH_2); 33,9 (CH_2); 126,4 (CH); 128,9 (2 x CH); 129,8 (C); 132,0 (2 x CH); 132,7 (C); 155,0 (CH).

E-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-hexeno 55b. Rendimento: 35%.

I.V. (cm^{-1}) 3068, 2954, 1577, 1475, 1377, 1247, 690.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,16 (s, 9H), 0,91 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H), 1,32 - 1,39 (m, 4H), 2,23 (q, $J = 7,5$ Hz, 2H), 6,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,20 - 7,43 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,7 (3 x CH_3); 13,9 (CH_3); 22,3 (CH_2); 31,6 (CH_2); 33,6 (CH_2); 126,4 (CH); 128,9 (2 x CH); 129,8 (C); 132,0 (2 x CH); 132,7 (C); 154,9 (CH).

6.2.10. PREPARO DO CLORETO DE BIS-TRIFENILFOSFINA PALÁDIO (II) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 85

Transferiu-se PdCl_2 (1,58 mmol; 0,280g) e LiCl (4,74 mmol; 0,201g; 3 equiv.) para um balão de 25 mL. Etanol (10 mL) foi adicionado e aqueceu-se em banho-maria até completa solubilização. O aquecimento foi retirado e trifenilfosfina (3,32 mmol; 0,871g; 2,1 equiv.) foi adicionada em pequenas porções sob agitação. O refluxo foi retomado e mantido por uma hora. Após esse período, ocorre a formação de um precipitado amarelo pálido. O sólido foi filtrado em funil de Büchner, seco ao ar e transferido para um balão. O balão foi mantido em bomba à vácuo durante seis horas para finalizar o processo de secagem do catalisador e foi mantido sob dessecador.

Rendimento: 98%.

6.2.11. PREPARO DO TETRAQUIS(TRIFENILFOSFINA) PALÁDIO (0) Pd(PPh₃)₄ 86

O tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) foi preparado “*in situ*”, momentos antes da sua utilização nas reações. À um balão de duas bocas, sob atmosfera de nitrogênio e um condensador de refluxo conectado, foi adicionado PdCl₂(PPh₃)₂ (0,05 mmol; 0,035g), PPh₃ (0,125 mmol; 0,0323 g; 2,5 equiv.) e THF. A mistura reacional foi refluxada. Em seguida, o aquecimento foi retirado e adicionado hidrato de hidrazina 51% (1,0 mmol; 0,032 g; 0,063 mL; 5 equiv.). O meio reacional adquire uma coloração levemente esverdeada. Manteve-se a agitação por 2 a 3 minutos, transferindo-se o conteúdo do balão por meio de uma seringa.

6.2.12. OBTENÇÃO DOS Z-SILILENOÍNOS 58.

À um balão de duas bocas sob atmosfera de nitrogênio contendo PdCl₂ (20% mmol; 0,035 g), CuI (20% mmol; 0,038 g) e metanol (5 mL), foi adicionado o telureto vinílico (0,5 mmol). A mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos a temperatura ambiente. Após esse tempo, foi adicionado o acetileno (1 mmol) e trietilamina (0,6 mL) e mantida sob ultrassom. A mistura foi filtrada e o filtrado tratado com solução de NaCl saturada. A fase aquosa lavada com hexano e a fase orgânica secada sob MgSO₄. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica.

Z-1-hexil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58a. Rendimento: 80%.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,20 (s, 9H), 0,86 - 0,92 (m, 7H), 1,28 - 1,55 (m, 13H), 2,15 (q, *J* = 7,7 Hz, 2H), 2,31 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 6,55 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 0,03 (3 x CH₃); 14,01 (CH₃); 14,08 (CH₃); 19,5 (CH₂); 22,2 (CH₂); 22,6 (CH₂); 28,8 (CH₂); 29,0 (CH₂), 29,5 (CH₂); 31,1 (CH₂); 31,7 (CH₂); 32,3 (CH₂); 83,5 (C); 90,3 (C); 109,8 (C); 153,1 (CH).

Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b. Rendimento: 62%.

I.V. (cm⁻¹) 3348, 2925, 2198, 1581, 1249, 1014, 692.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,21 (s, 9H), 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,28 - 1,38 (m 8H), 1,64 (s, 1H), 2,18 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H), 4,39 (s, 2H), 6,65 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -0,1 (3 x CH_3); 14,0 (CH_3); 22,5 (CH_2); 28,9 (CH_2); 29,3 (CH_2); 31,7 (CH_2); 32,5 (CH_2); 51,8 (CH_2); 87,2 (C); 89,1 (C); 108,7 (C); 155,4 (CH).

Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecen-3-ino 58c. Rendimento: 75%.

I.V. (cm^{-1}) 3363, 2925, 2202, 1581, 1247, 1164, 692.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,21 (s, 9H), 0,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H), 1,28 - 1,38 (m, 8H), 1,53 (s, 6H), 2,00 (s, 1H), 2,16 (q, $J = 7,8$ Hz, 2H), 6,61 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -0,12 (3 x CH_3); 14,0 (CH_3); 22,5 (CH_2); 29,0 (CH_2); 29,4 (CH_2); 31,5 (CH_2); 31,7 (2 x CH_3); 32,5 (CH_2); 65,7 (C); 85,3 (C); 94,0 (C); 108,8 (C); 154,8 (CH).

Z-4-fenil-1-hexil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58d. Rendimento: 75%.

I.V. (cm^{-1}) 3060, 2927, 2200, 1670, 1488, 1377, 1249, 690.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,28 (s, 9H), 0,89 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 1,30 - 1,34 (m, 8H), 2,25 (q, $J = 7,5$ Hz, 2H), 6,73 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,25 - 7,40 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 14,0 (CH_3); 22,5 (CH_2); 29,1 (CH_2); 31,6 (CH_2); 31,8 (CH_2); 33,2 (CH_2); 86,3 (C); 91,3 (C); 109,4 (C); 128,2 (CH); 128,6 (CH); 130,6 (C); 131,4 (CH); 131,8 (CH); 133,0 (CH); 155,6 (CH).

Z-1-fenil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58e. Rendimento: 77%.

I.V. (cm^{-1}) 3024, 2954, 2210, 1488, 1247, 696.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,05 (s, 9H), 0,92 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H), 1,38 (sext., $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,20 - 1,40 (m, 4H), 2,39 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H), 7,20 - 7,30 (m, 5H), 7,63 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,02 (3 x CH_3); 14,0 (CH_3); 19,7 (CH_2); 22,2 (CH_2); 28,8 (CH_2); 31,7 (CH_2); 82,8 (C); 93,4 (C); 108,9 (C); 126,0 (CH); 127,5 (CH); 127,8 (CH); 128,4 (CH); 128,6 (CH); 139,9 (C); 150,0 (CH).

Z-6-fenil-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-hexen-3-ino 58f. Rendimento: 70%.

I.V. (cm^{-1}) 3373, 3024, 2190, 1946, 1488, 1361, 1247, 1162, 696.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,07 (s, 9H), 1,59 (s, 6H), 2,00 (s, 1H), 7,20 - 7,32 (m, 5H), 7,67 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 31,6 (2 x CH_3); 65,8 (C); 85,8 (C); 96,7 (C); 107,6 (C); 126,2 (CH); 127,8 (CH); 127,9 (CH); 128,3 (CH); 128,6 (CH); 138,6 (C); 151,4 (CH).

Z-1,4-dimetilfenil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58g. Rendimento: 68%.

I.V. (cm^{-1}) 3054, 2185, 1594, 1486, 1247, 688.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,15 (s, 9H), 7,28 - 7,35 (m, 5H), 7,44 - 7,54 (m, 5H), 7,79 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,06 (3 x CH_3); 88,9 (C); 93,6 (C); 108,1 (C); 124,2 (C); 126,3 (CH); 127,7 (CH); 127,9 (CH); 128,2 (CH); 128,4 (CH); 128,7 (CH); 129,1 (CH); 131,3 (CH); 131,5 (CH); 132,4 (CH); 138,7 (C); 151,2 (CH).

Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino 58h. Rendimento: 75%.

I.V. (cm^{-1}) 3066, 2954, 2217, 1461, 1253, 692.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,46 (s, 6H), 0,87 - 0,91 (m, 6H), 1,30 - 1,34 (m, 3H), 1,48 - 1,54 (m, 8H), 1,9 (q, $J = 7,7$ Hz, 2H), 2,24 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 6,63 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,32 - 7,56 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -1,2 (2 x CH_3); 13,9 (CH_3); 13,9 (CH_3); 19,5 (CH_2); 22,1 (CH_2); 22,2 (CH_2); 28,8 (CH_2); 31,0 (CH_2); 31,1 (CH_2); 32,2 (CH_2); 88,0 (C); 94,5 (C); 110,4 (C); 127,7 (2 x CH); 128,9 (CH); 133,8 (2 x CH); 138,9 (C); 154,5 (CH).

Z-2-metil-5-dimetilfenilsilil-2-ol-5-decen-3-ino 58i. Rendimento: 76%.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,48 (s, 6H), 0,77 (t, $J = 6,98$, 3H), 1,18 - 1,26 (m, 4H), 1,48 (s, 6H), 1,79 (s, 1H), 2,02 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 6,68 (t, $J = 7,1$, 1), 7,33 - 7,57 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 0,82 (2 x CH_3); 13,8 (CH_3); 22,2 (CH_2); 30,6 (2 x CH_3); 31,0 (CH_2); 32,2 (CH_2); 68,1 (C); 89,8 (C); 97,1 (C); 109,9 (C); 127,6 (2 x CH); 129,2 (CH); 132,9 (2 x CH); 139,8 (C); 155,9 (CH).

Z-1-butil-4-fenil-2-dimetilfenilsilil-1-buten-3-ino 58j. Rendimento: 73%.

I.V. (cm^{-1}) 3066, 2956, 2187, 1488, 1247, 692.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,54 (s, 6H), 0,77 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,19 - 1,28 (m, 4H), 2,04 (q, $J = 7,8$ Hz, 2H), 6,81 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,25 - 7,61 (m, 10H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -1,2 (2 CH_3); 13,8 (CH_3); 22,3 (CH_2); 31,2 (CH_2); 32,5 (CH_2); 90,1 (C); 93,1 (C); 121,0 (C); 124,4 (C); 127,8 (2 x CH); 128,1 (2 x CH); 128,7 (CH); 129,1 (CH); 131,3 (2 x CH); 133,8 (2 x CH); 138,3 (C); 156,1 (CH).

Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-1-dodecen-3,5-diino 58l. Rendimento: 68%.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,48 (s, 6H), 0,73 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 0,87 - 0,91 (m, 6H), 1,25 - 1,33 (m, 9H), 1,96 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H), 2,32 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 6,85 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H), 7,33 - 7,55 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -1,4 (2 x CH_3); 13,7 (CH_3); 14,0 (CH_3); 19,7 (CH_2); 22,2 (CH_2); 22,5 (CH_2); 28,4 (CH_2); 28,5 (CH_2); 31,0 (CH_2); 31,3 (CH_2); 32,6 (CH_2); 65,5 (C); 74,7 (C); 78,7 (C); 84,0 (C); 120,3 (C); 127,8 (2 x CH); 129,1 (CH); 133,7 (2 x CH); 138,0 (C); 159,6 (CH).

Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m. Rendimento: 72%.

I.V. (cm^{-1}) 3024, 2929, 2210, 1247, 696.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,26 (s, 6H), 0,89 - 0,94 (m, 4H), 1,33 - 1,39 (m, 5H), 2,24 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 7,32 - 7,34 (m, 5H), 7,46 (s, 1H), 7,51 - 7,56 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) -1,1 (2 x CH_3); 14,0 (CH_3); 19,6 (CH_2), 22,2 (CH_2), 28,5 (CH_2); 31,1 (CH_2); 79,7 (C); 93,0 (C); 108,9 (C); 127,4 (CH), 127,8 (2 x CH); 128,2 (2 x CH); 128,8 (CH); 130,2 (2 x CH); 133,7 (2 x CH); 136,6 (C); 139,6 (C); 148,0 (CH).

6.2.13. OBTENÇÃO DO 1-BROMO-3-METIL-1-BUTIN-3-OL 91⁷⁸

À um balão de duas bocas, resfriado à 0° C e sob agitação, KOH (31,22g) e água (122,15 mL) foi adicionado para obter uma solução aquosa de KOH. A temperatura ao permanecer entre -5 e -10°C, bromo (70 mmol; 11,18 g; 3,6 mL) foi adicionado gota à gota. A coloração vermelha escura desaparece e agitação é mantida por mais dez minutos. O 2-metil-3-butin-2-ol (96,6 mmol; 8,12 g; 9,4 mL) em hexano (14 mL) é adicionado à mistura reacional mantido sob agitação por 10 minutos. Um sólido branco pode ser observado flutuando na solução incolor. A

⁷⁸ Saalfrank, R. W.; Welch, A.; Haubner, M.; Bauer, U. *Liebigs Ann.* **1996**, 171.

reação foi extraída com hexano (3 x 40 mL) e a fase orgânica secada sob MgSO_4 e filtrada. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo destilado em aparelho de Kugelrohr para fornecer o composto.

Rendimento: 89%.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 1,52 (s, 6H), 2,99 (s, 1H).

6.2.14. SÍNTESE DO 1,4-DIORGANOIL-1,3-BUTADIINO ASSIMÉTRICO 92

À um balão contendo uma solução 30% de solução aquosa de *n*-butilamina (6 mL), cloreto de cobre (0,022 g), hidrocloreto de hidroxilamina (0,065 g) e 1-octino (12 mmol; 1,32 g; 1,77 mL) foram adicionado e mantido sob agitação à 0°C. Após cinco minutos a solução torna-se amarela. Então, 1-bromo-3-metil-1-butin-3-ol foi adicionado (10 mmol; 1,63 g). Quando a adição foi completa, a mistura reacional torna-se azul (após cinco minutos). Após 10 minutos, mais hidrocloreto de hidroxilamina foi adicionado e a mistura torna-se amarela novamente. Este processo foi repetido várias vezes, durante cinco horas. O produto foi extraído com hexano (3 x 20 mL) e seco sob MgSO_4 e filtrado. O solvente foi rotaevaporado sob pressão reduzida e o produto foi purificado sob coluna cromatográfica de sílica gel utilizando hexano:acetato de etila (8:2) como fase móvel.

Rendimento: 75%.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H), 1,24 – 1,41 (m, 8H), 1,52 (s, 6H), 2,27 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H), 2,82 (s, 1H).

6.2.15. SÍNTESE DO 1,3-DECADIINO 93

À um balão de duas bocas, equipado com condensador de refluxo contendo uma solução de 1-metil-6-hexil-3,5-hexadiin-2-ol **92** (2 mmol) em tolueno, foi adicionado NaOH finamente pulverizado (2,5 mmol; 0,10 g). A mistura reacional foi refluxada até o desaparecimento do material de partida (acompanhada por CCD). Após 15 minutos, o aquecimento foi retirado e o produto extraído com diclorometano (3 x 10 mL), a fase orgânica lavada com água (3 x 30 mL) e seco sob MgSO_4 . O solvente foi evaporado sob pressão

reduzida e purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando hexano como eluente.

Rendimento: 80%.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,27 – 1,41 (m, 9H), 1,51 – 1,56 (m, 2H), 1,96 (s, 1H), 2,25 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H).

6.2.16. OBTENÇÃO DO 2-METIL-4-(4-METOXIFENIL)-3-BUTIN-2-OL.

Sob atmosfera inerte, a uma solução contendo 4-iodoanisol (1,0 mmol; 0,234g), Cul (0,1 mmol; 0,19g) e THF (2,0 mL), Pd(PPh₃)₄ foi adicionado. A um outro balão, sob atmosfera inerte, foi adicionado 2-metil-3-butin-2-ol e TBAOH (0,1 M em solução de metanol e isopropanol 1:1; 2 mmol; 20 mL). Esta mistura foi transferida por meio de uma seringa ao balão reacional contendo o 4-iodoanisol e os catalisadores e mantido sob ultrassom durante 1 minuto. O meio reacional foi diluído com água (10 mL) e extraído com hexano (3 X 10 mL) e acetato de etila (1 x 10 mL). A fase orgânica foi secada sob MgSO₄ e os solventes evaporados sob pressão reduzida em banho maria.

Rendimento: 90%.

I.V. (cm⁻¹) 3344, 3054, 2977, 2225, 1438, 1361, 1247, 694.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 1,60 (s, 6H), 2,62 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 6,79 - 6,82 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,32 - 7,35 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 31,5 (2 x CH₃); 55,2 (OCH₃); 65,5 (C); 81,92 (C); 92,5 (C); 113,8 (2 x CH); 114,7 (C); 133,0 (2 x CH), 159,5 (C).

6.2.17. OBTENÇÃO DO 1-ETINIL-4-METOXIBENZENO 103

À um balão equipado com condensador de refluxo e sob nitrogênio, contendo o 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol (1 mmol; 0,192 g) em tolueno, foi adicionado KOH finamente puerizado (1,25 mmol; 0,07 g). A mistura foi refluxada durante 3,5 horas. O aquecimento foi retirado e a reação extraída com

diclorometano. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando como eluente hexano:acetato de etila (9:1).

Rendimento: 85%.

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 2,23 (s, 1H), 3,82 (s, 3H), 6,84 – 6,87 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,56 – 7,55 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gunasekera, S. P.; Gunasekera, M.; Longley, R. E.; Schulte, G. K. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4912; Correction: *J. Org. Chem.* *56*, 1346.
2. a) Longley, R. E.; Caddigan, D.; Harmody, D.; Gunasekera, M.; Gunasekera, S. P. *Transplantation* **1991**, *52*, 650. b) Longley, R. E.; Canddigan, D.; Harmody, D.; Gunasekera, M.; Gunasekera, S. P. *Transplantation* **1991**, *52*, 656.
3. ter Haar, E.; Kowalski, R. J.; Hamel, E.; Lin, C. M.; Longley, R. E.; Gunasekera, S. P.; Rosenkranz, H. S.; Day, B. W. *Biochemistry* **1996**, *35*, 5, 243. b) Hung, D. T.; Chen, J.; Schreiber, S. L. *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 287.
4. Silverman, R. B. *"The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action"*, San Diego: Academic Press, INC., **1992**.
5. Konno, T.; Daitoh, T.; Noiri, A.; Chae, J.; Ishihara, T.; Yamanaka, H. *Organic Letters* **2004**, *6*, 933.
6. Bergman, E. D. ; Tahori, A. S. *Inseticides* **1972**, New York, V. 1, p. 1.
7. Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. M. *Química medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos*. Porto Alegre, Artmed, **2001**.
8. Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1840**, *35*, 111.
9. Mallet, J. W. *Ann. Chem.* **1851**, *79*, 223.
10. Barros, S.; Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1661.
11. a) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1986**, 1. b) Petragnani, N.; Comasseto, J. V. *Synthesis* **1991**, 793 e 897. c) Petragnani, N. *"Best Synthetic Methods - Tellurium in Organic Synthesis"*, Academic Press, **1994**.
12. Giseibrecht, K; Bildstein, B.; Sladry, F. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255.

13. Engman, L.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 274.
14. Schulz, P.; Gunter, K. Z.; Naturforsch, B.; *Chem. Sci.* **1975**, *30*, 40.
15. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Comasseto J. V. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7353.
16. Chieffi, A.; Comasseto J. V. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1993.
17. a) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Marino, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 433. b) Terao, J.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4741.
18. Kanda, T.; Sugino, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1992**, *67*, 103.
19. Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731.
20. a) Vieira, M. L.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 586. b) Zeni, G.; Lütcke D. S.; Penatiere, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.
21. Zeni, G.; Formiga, H. B.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1311.
22. Keppler, A. F.; Cerchiaro, G.; Augusto, O.; Miyamoto, S.; Prado, F.; Di Maseio, P.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **2006**, *25*, 5059.
23. Moura Campo, M.; Petragnani, N. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 527.
24. Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Dornelles, L.; Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon* **2001**, *172*, 181.
25. Hallwachs, W.; Schafarik, A. *Ann. Chem.* **1859**, *109*, 206.
26. Ziegler, K.; Gellert, H. G. *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195.

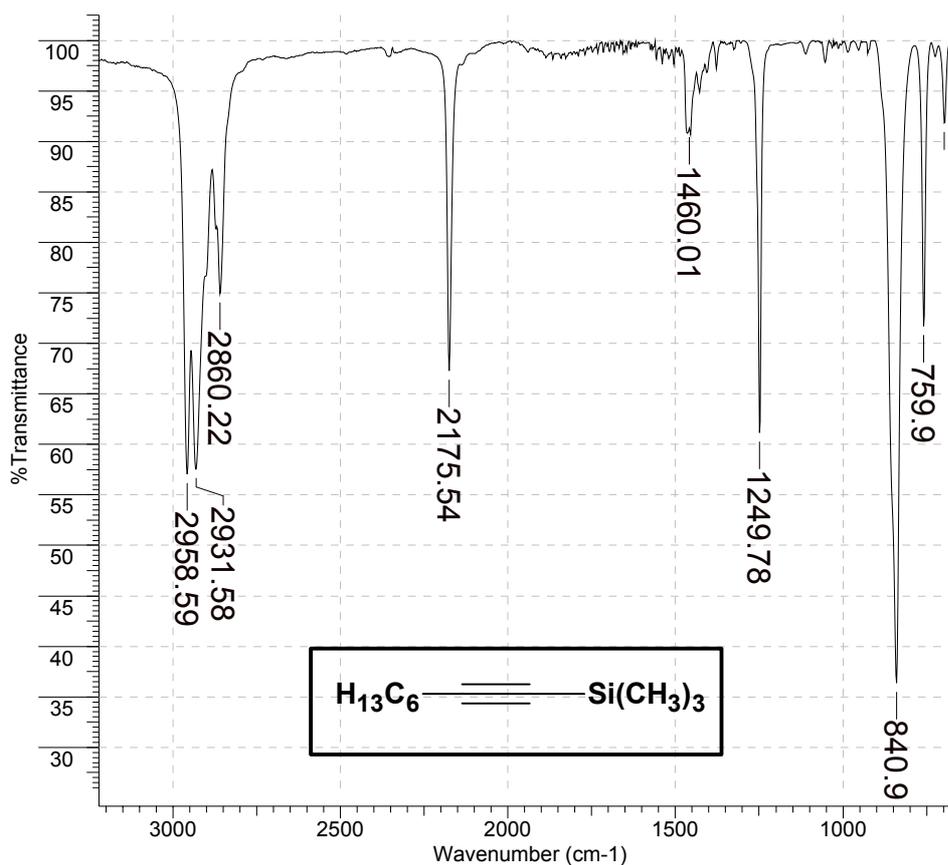
27. Schlosser, M. *Organometallics in Synthesis – A Manual*, New York, John Wiley & Sons, **1994**.
28. Eisch, J. J.; Damasevitz, G. A. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2214.
29. Negishi, E.; Boordman, L. *Tetrahedron Letters*, **1982**, *33*, 3327.
30. Baba, S.; Van Horn, D.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1927.
31. Eisch, J. J.; Foxton, M. W. *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 3520.
32. Koenlg, K. E.; Weber, W. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3416.
33. a) Groh, B. L.; Kreager, A.; Scheneider, J. B. *Synth. Comm.* **1991**, *20*, 21, 2065. b) Groh, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7647.
34. a) Wipf, P.; Smitrovich, J.; Moon, C. W. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3178. b) Fryzuk, M.; Bates, G.; Stone, G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1537.
35. Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Cassol, T. M.; Guerrero, J. P., Jr; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7623.
36. a) Negishi, E. *Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 1. New York, John Wiley & Sons, **1980**. b) Corriu, K. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144. c) Tamao, K; Sumitani, K. Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374. d) Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Orlando, Academic Press, **1985**.
37. Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
38. Scott, W. J.; Pena, M. R.; Sward, R.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302.

39. Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.
40. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
41. King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, **1977**, 683.
42. Alami, M. ; Ferri, F.; Linstumelle, G. *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 6403.
43. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972.
44. a) Normant, J. F.; Commerçon, A.; Villières, J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1465.
b) Alexakis, A. Cahiez, G.; Normant, J. F. *Synthesis* **1979**, 826.
45. Magriotis, P. A.; Scott, M. E.; Kim, K. D. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6085.
46. Negishi, E. I.; Okukado, N.; King, A. C.; Van Horn, D. E.; Spiegel, B. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2254.
47. Dang, H. P.; Linstumelle, G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *2*, 191.
48. Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4619.
49. Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.
50. Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 54.
51. Adewuyi, Y. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4681.
52. Mason, T. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 443.
53. Flint, E. B.; Suslick, K. S. *Science*, **1991**, *253*, 1397.

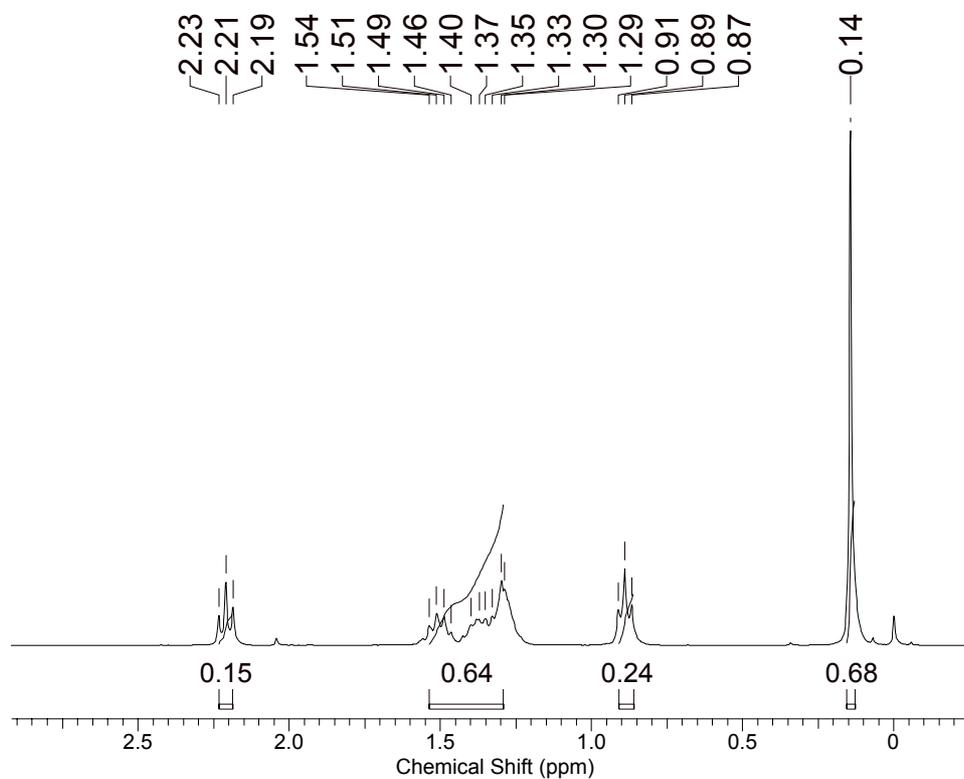
54. Lepoint, T.; Mullie, F. *Ultrason. Sonochem.* **1994**, *1*, S13.
55. Hua, I.; Hochemer, R. H.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2335.
56. Thompson, L. H.; Doraiswamy, L. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215.
57. Mason, T. J. *Practical Sonochemistry, A users guide to applications in chemistry and chemical engineering*, Ellis Horwood Publishers, Chichester, **1991**.
58. Ishikawa, T.; Mizuta, T.; Hagiwara, K.; Aikawa, T.; Kudo, T.; Saito, S. *Supporting Information J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 370.
59. Carruthers, W. *Some modern methods of organic synthesis*, 3^o ed., Cambridge, University Press, **1986**.
60. Uchida, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2215.
61. Eisch, J. J.; Rhee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4673.
62. Dabdoub, M. J.; Cassol, T. M. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12971.
63. Zweifel, G.; Miller, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1383.
64. Guerrero, Jr, P. G. Tese de Doutorado FFCLRP – USP, Ribeirão Preto, **2000**.
65. Han, X.; Brian, M. S.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7600-7605.
66. Brauer, G. *Química Inorgânica Preparativa*. Barcelona. Editora Reverte, **1958**.
67. Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
68. Barbieri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R. *Química Nova*, **1991**, *14*, 212.

69. Raminelli, C.; Gargalaka, J., Jr.; Silveira, C. C.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4927.
70. Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardão, E. J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G. R. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4271.
71. Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
72. Anastasia, L.; Negishi, E. *Organic Lett.* **2001**, *3*, 3111.
73. a) Ahmed, M. S. M.; Sekiguchi, A.; Masui, K.; Mori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 160. b) Mori, A.; Kuwashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935.
74. Perera, K. P. U.; Krawiec, M.; Smith, D. W. Jr. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10197.
75. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.
76. Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
77. a) Marfat, P. R.; McGuirk, P.; Helquist, P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3888; b) Tingolli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini A.; Bacchi, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4691; c) Arefolov, A.; Langille N. F.; Panek, J. S. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3281.
78. Saalfrank, R. W.; Welch, A.; Haubner, M.; Bauer, U. *Liebigs Ann.* **1996**, 171.

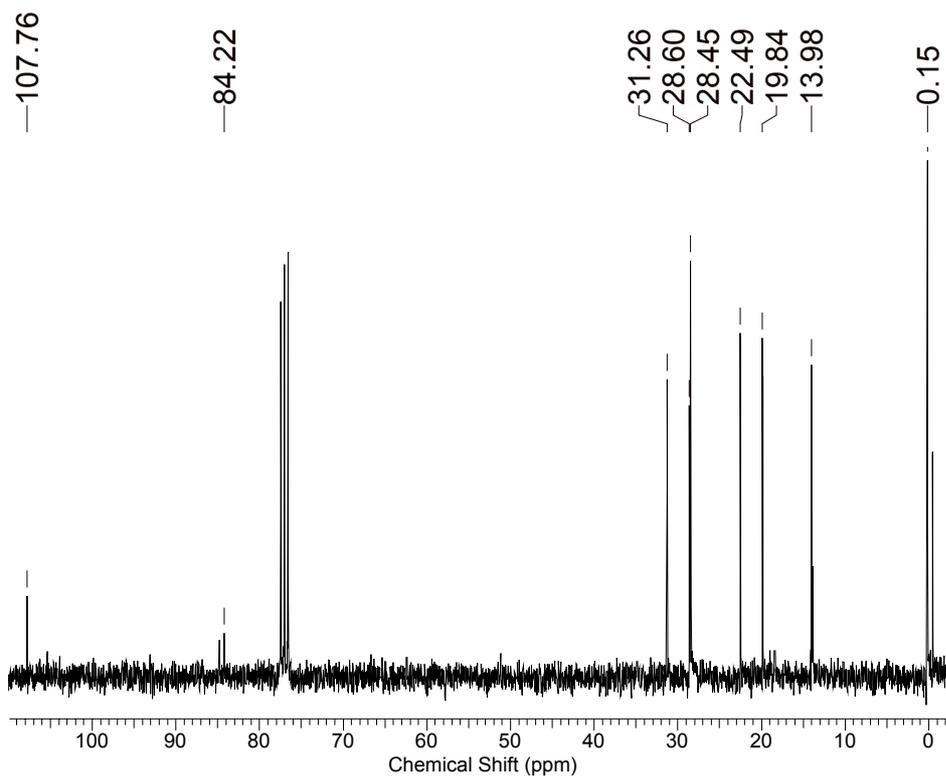
8. ESPECTROS SELECCIONADOS



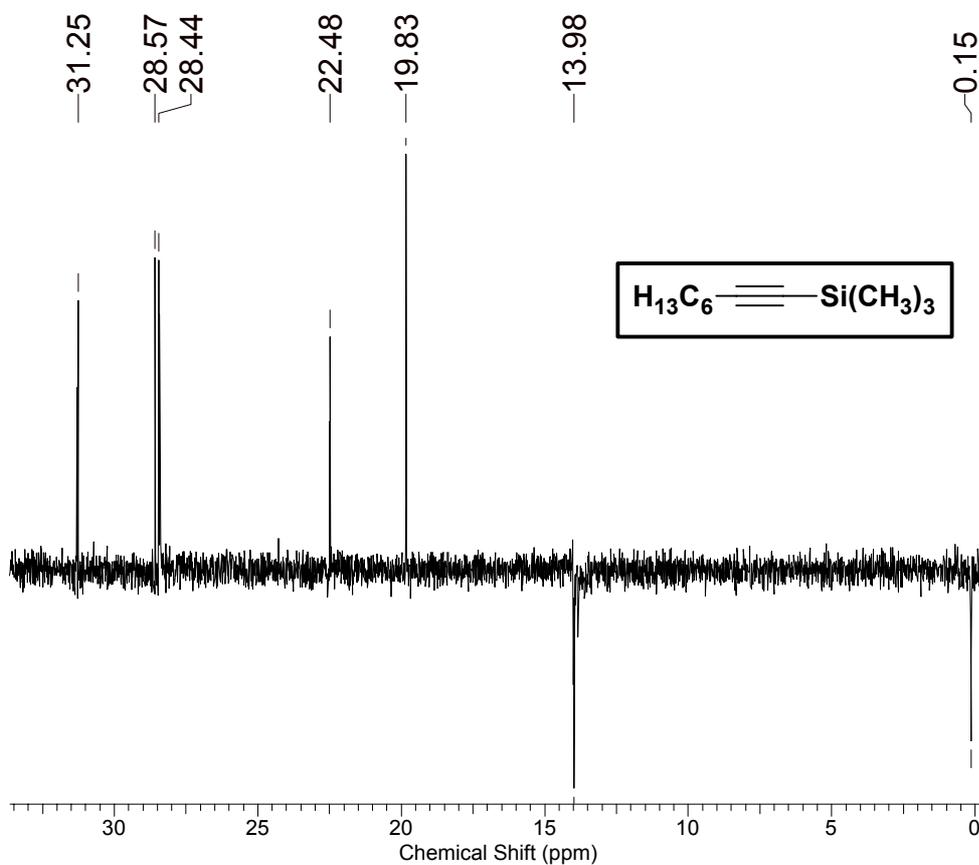
Espectro 1. Espectro de I.V. do 1-trimetilsilil-1-octino 57a.



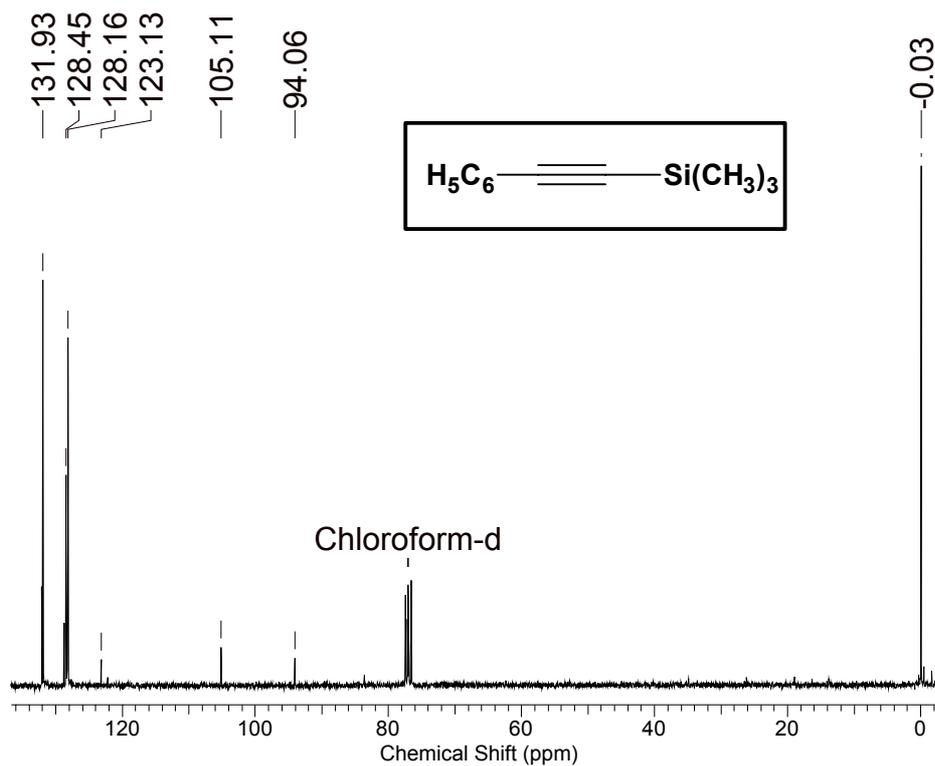
Espectro 2. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do 1-trimetilsilil-1-octino 57a.



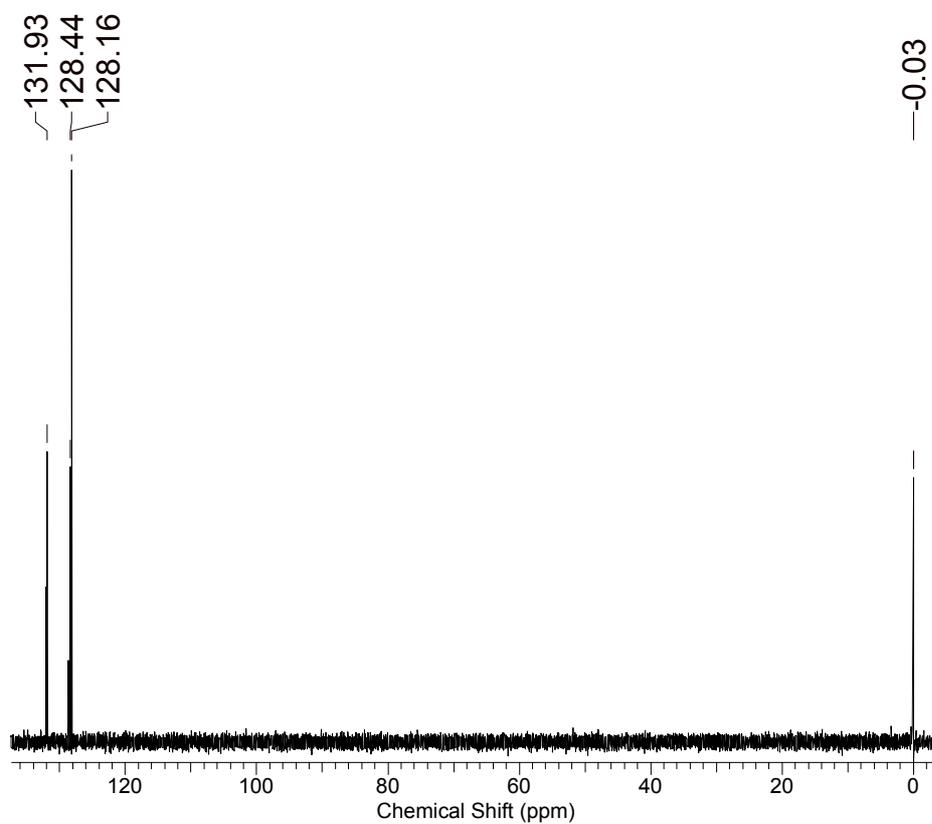
Espectro 3. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 1-trimetilsilil-1-octino 57a.



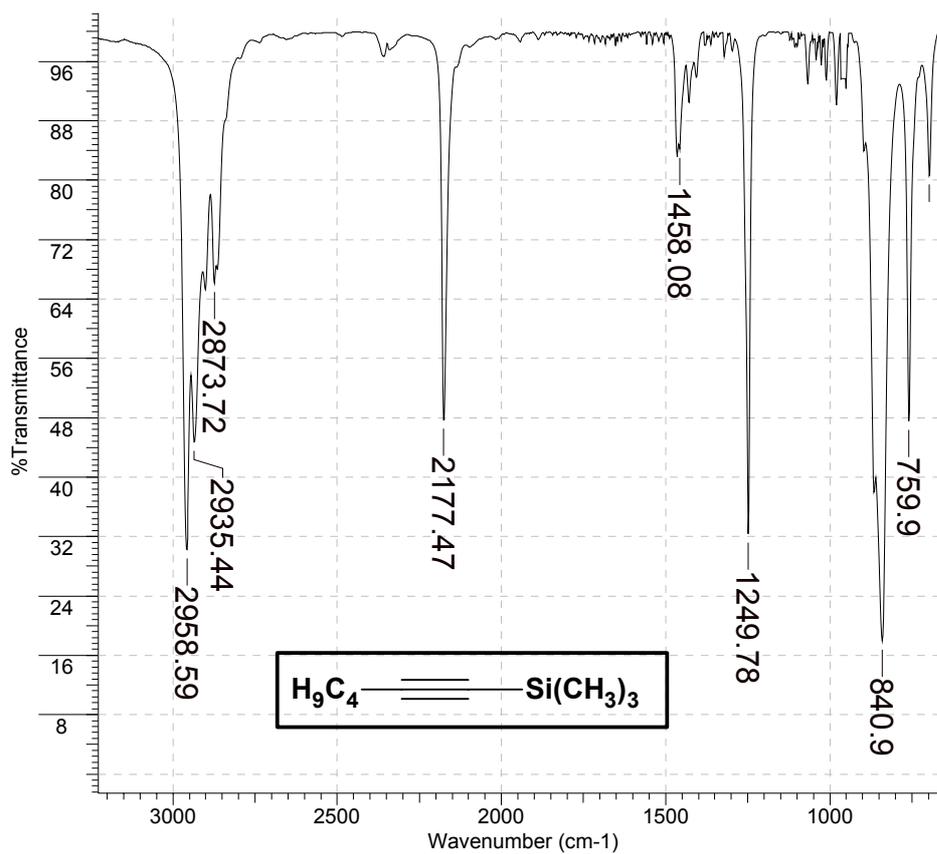
Espectro 4. Espectro DEPT 135 do 1-trimetilsili-1-octino 57a.



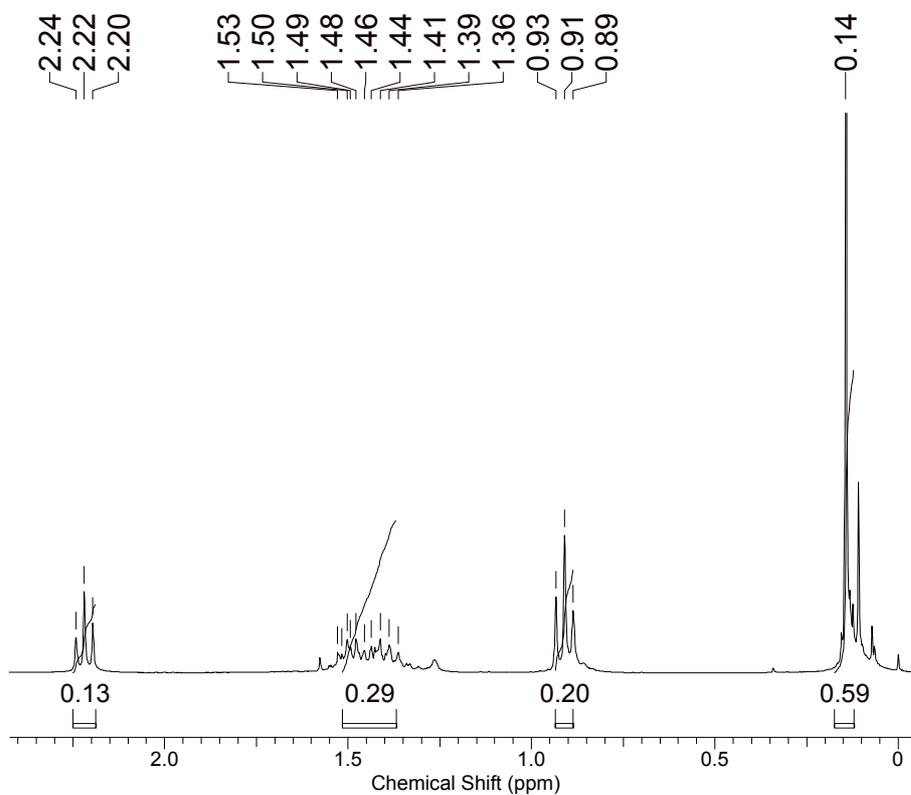
Espectro 7. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do 1-trimetilsilil-2-feniletino 57b.



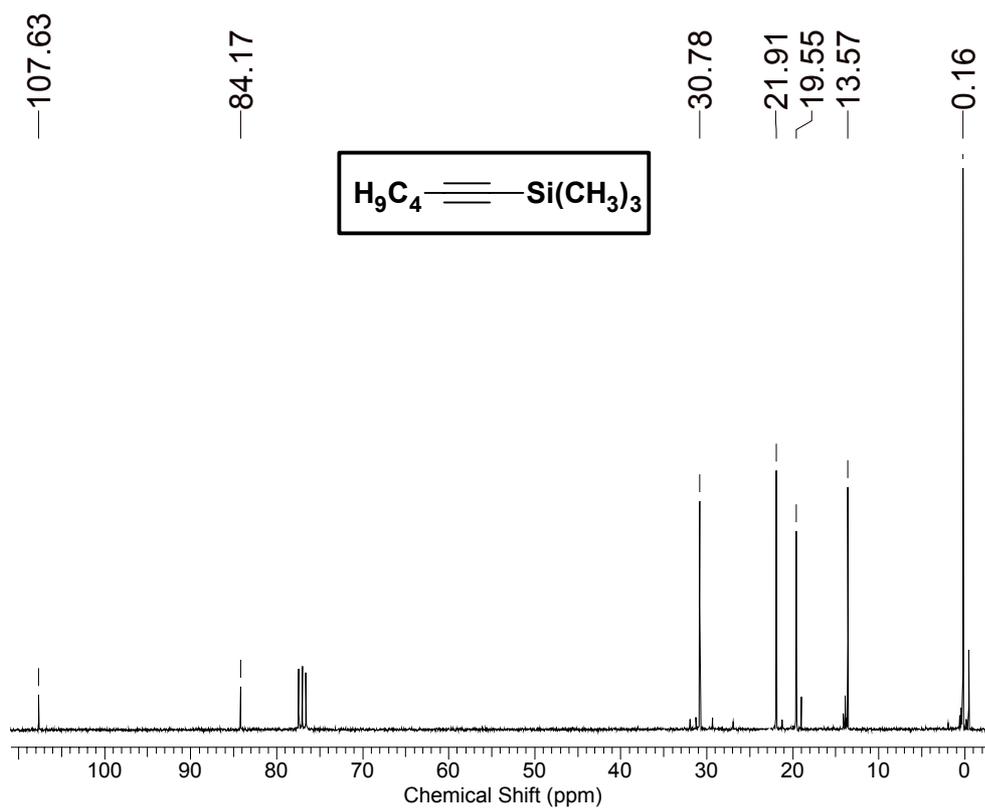
Espectro 8. Espectro de DEPT 135 do 1-trimetilsilil-2-feniletino 57b.



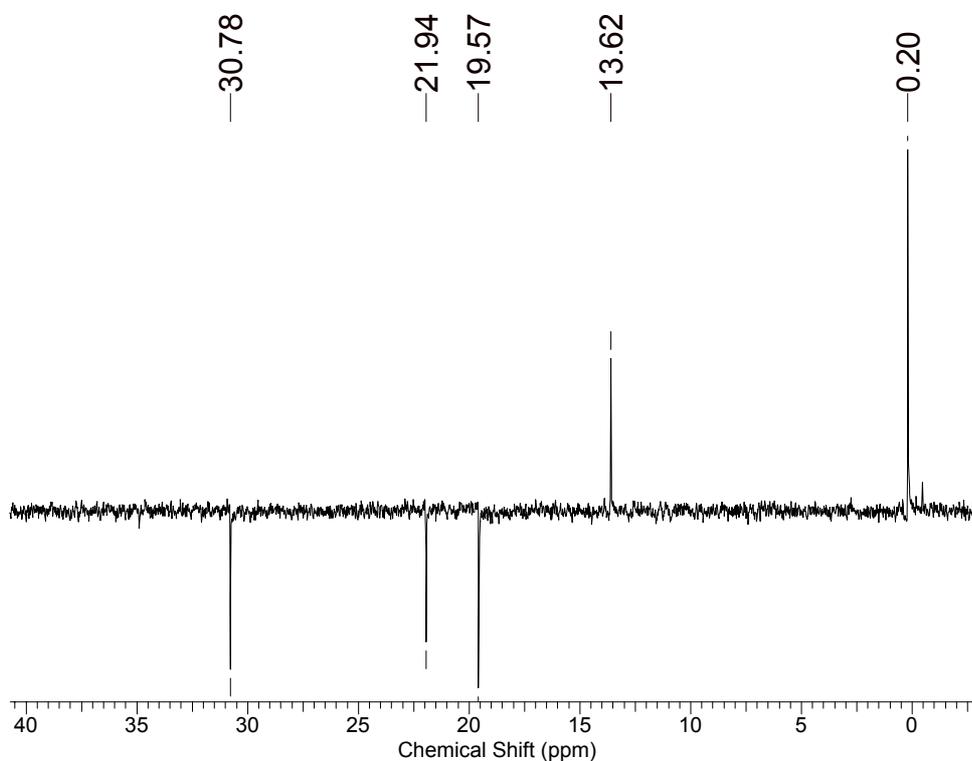
Espectro 9. Espectro de I.V. do 1-trimetilsilil-1-hexino 57c.



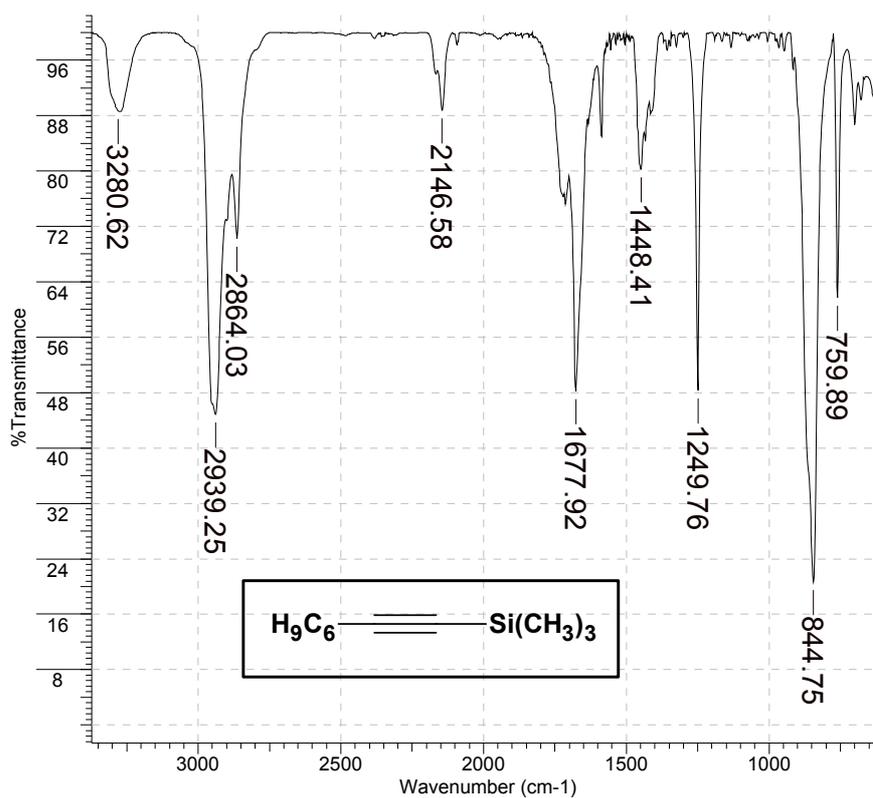
Espectro 10. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 1-trimetilsilil-1-hexino 57c.



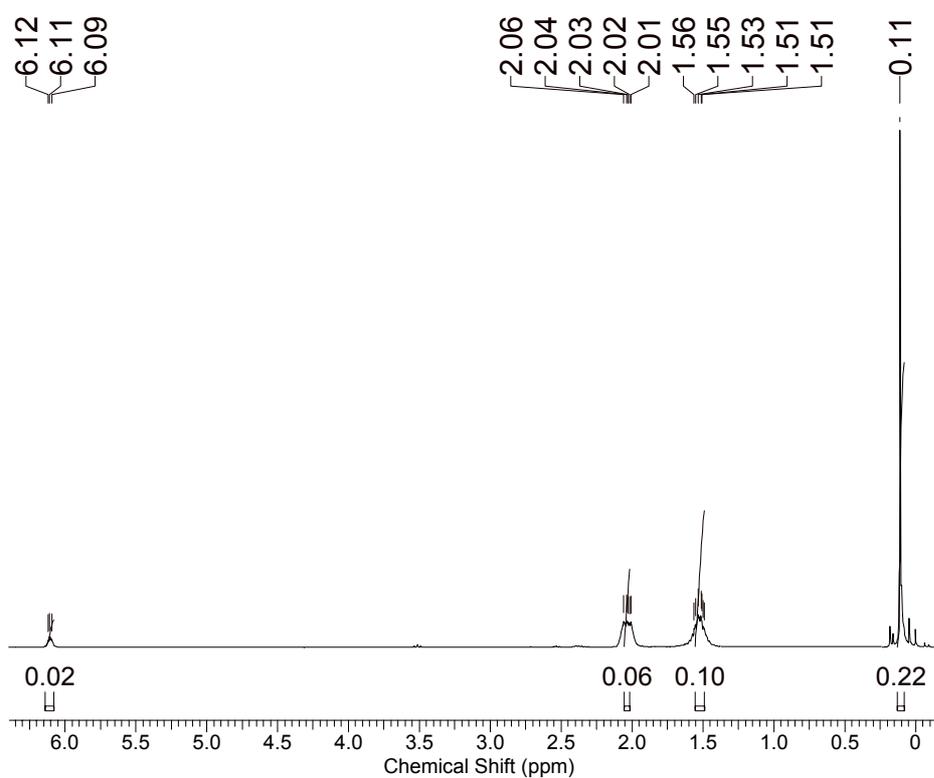
Espectro 11. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 1-trimetilsilil-1-hexino 57c.



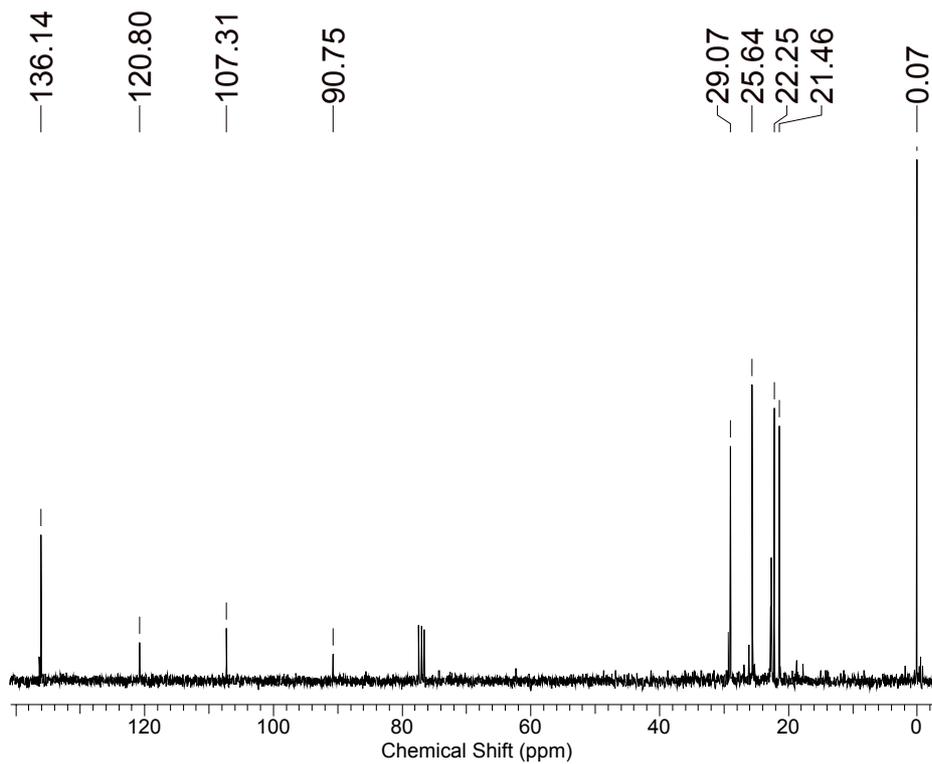
Espectro 12. Espectro DEPT 135 do 1-trimetilsilil-1-hexino 57c.



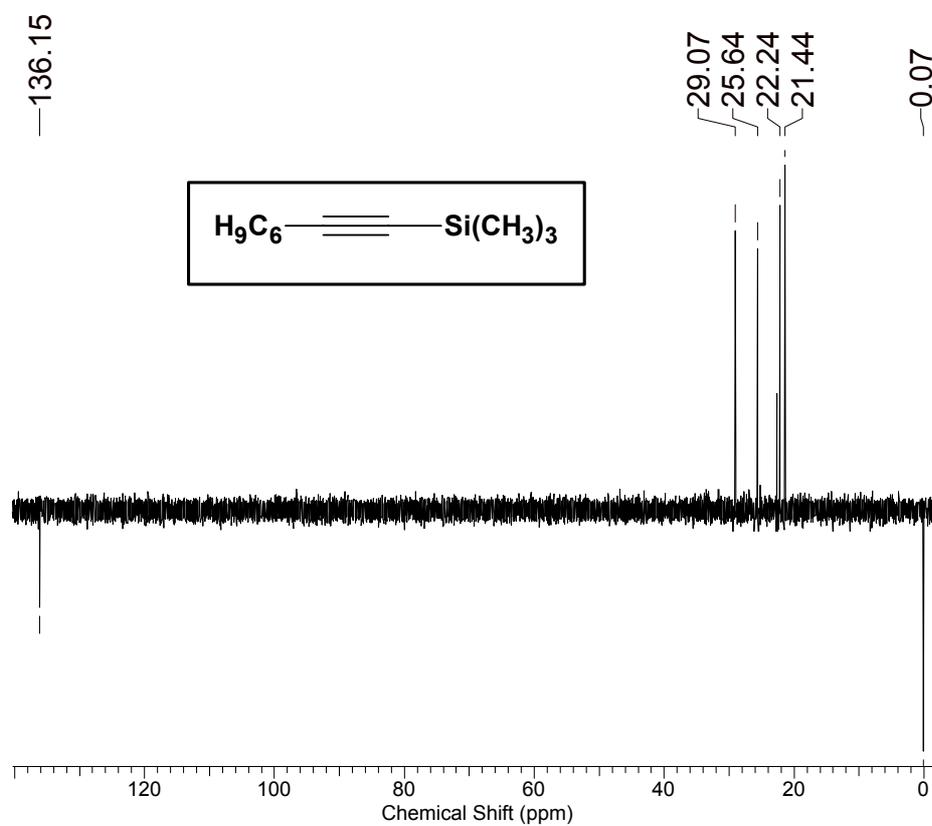
Espectro 13. Espectro de I.V. do 1-trimetilsilil-2-cicloexenoetino 57d.



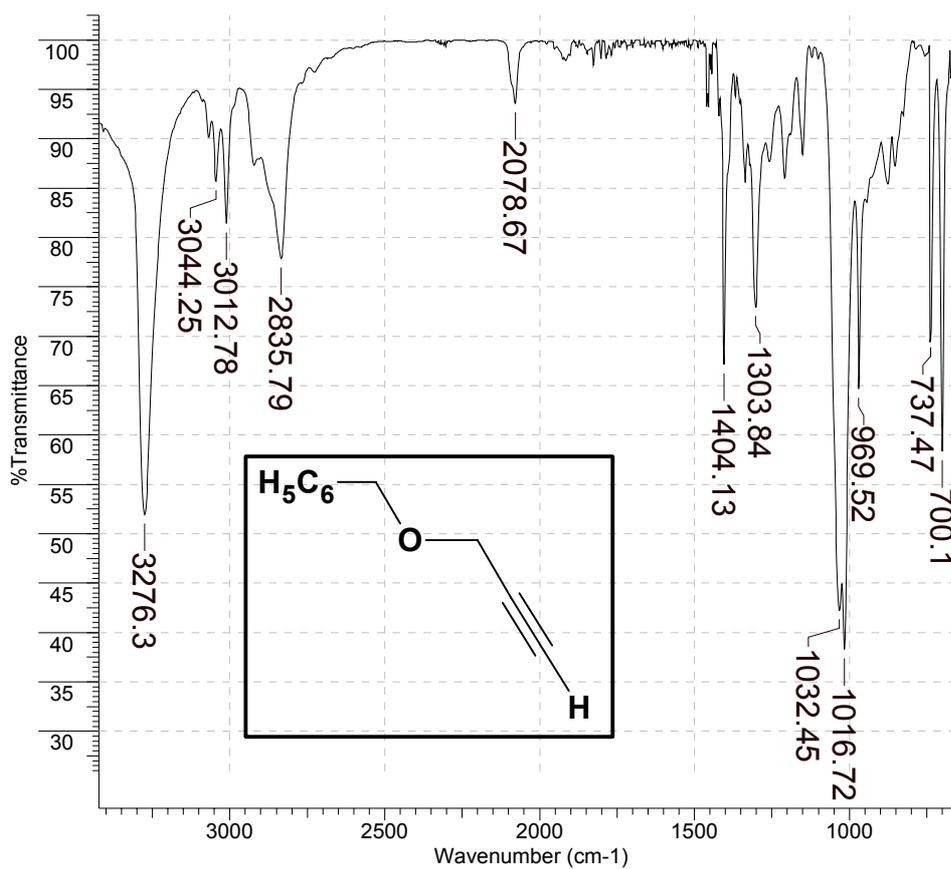
Espectro 14. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 1-trimetilsilil-2-cicloexenoetino 57d.



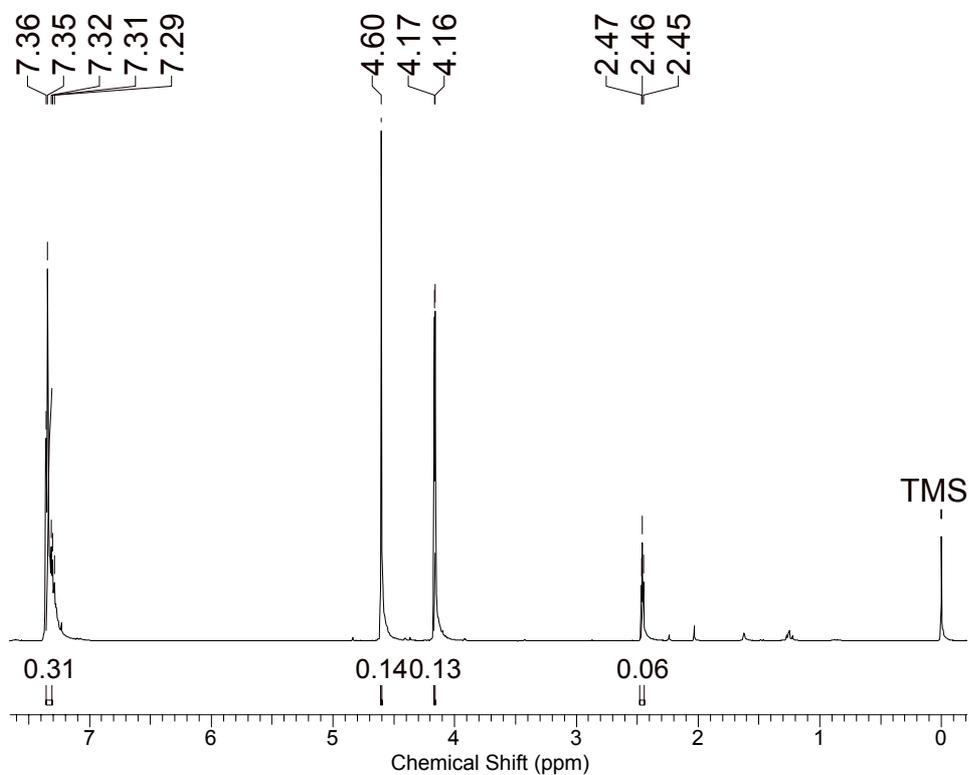
Espectro 15. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 1-trimetilsilil-2-cicloexenoetino 57d.



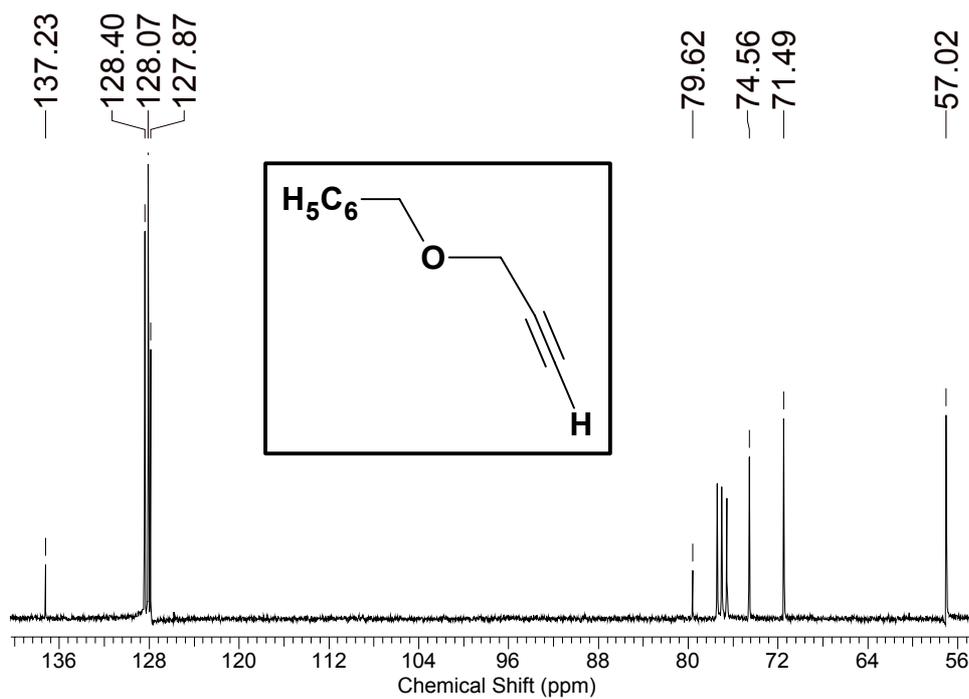
Espectro 16. Espectro DEPT 135 do 1-trimetilsilil-2-cicloexenoetino 57d.



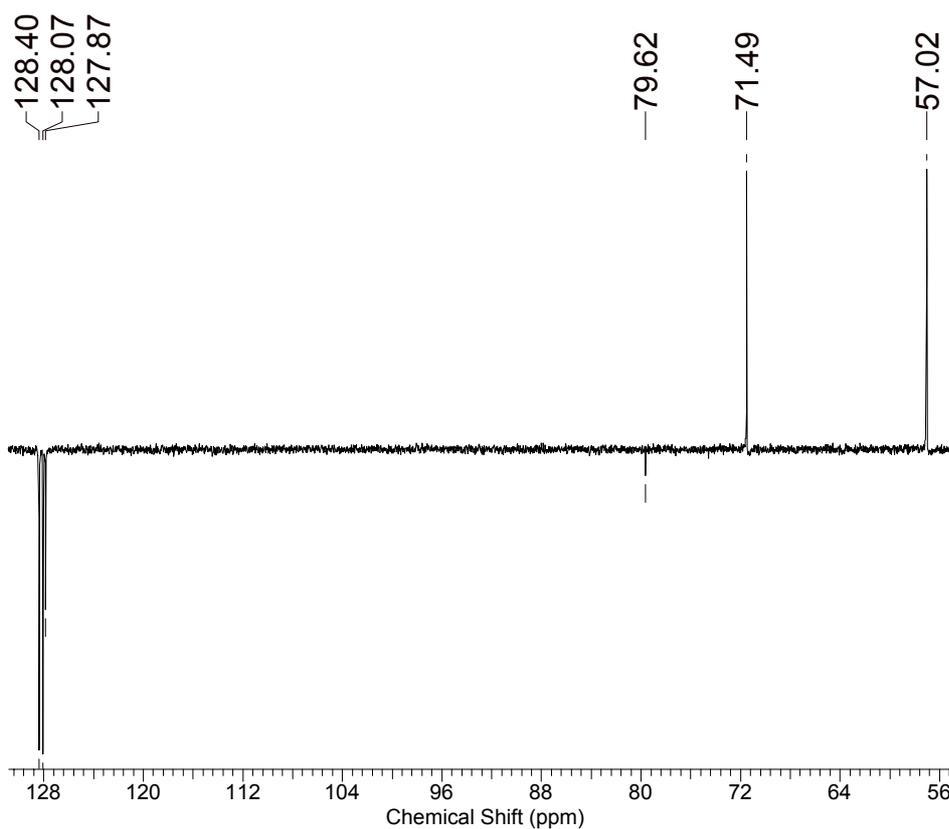
Espectro 17. Espectro de I.V. do 3-benziloxi-1-propino 60.



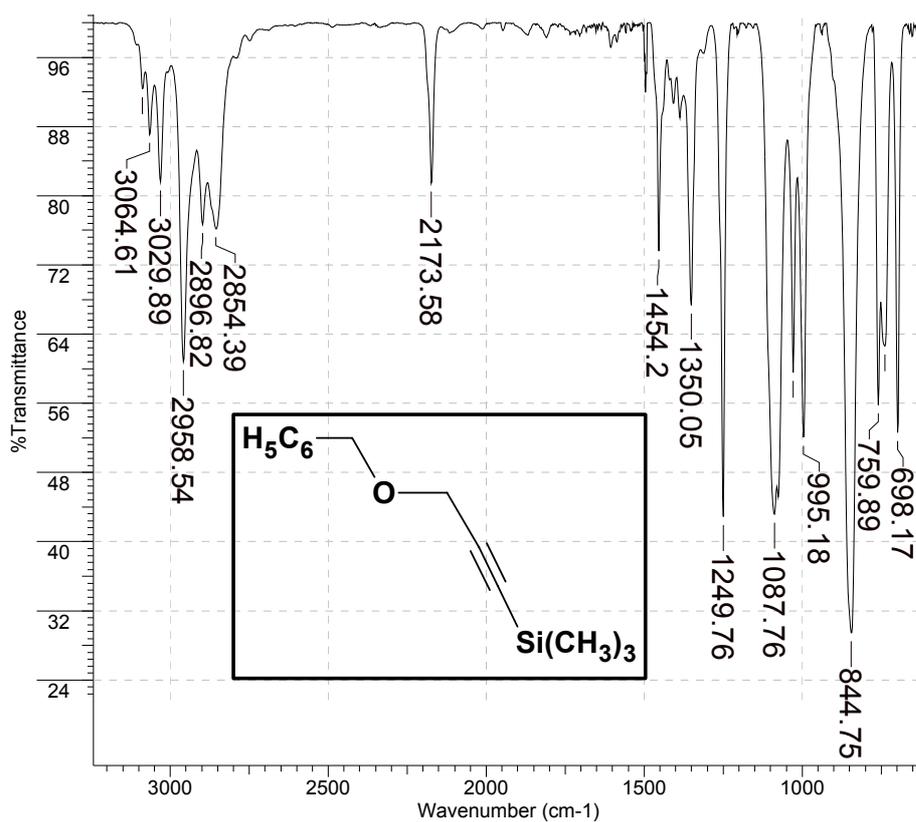
Espectro 18. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-propino 60.



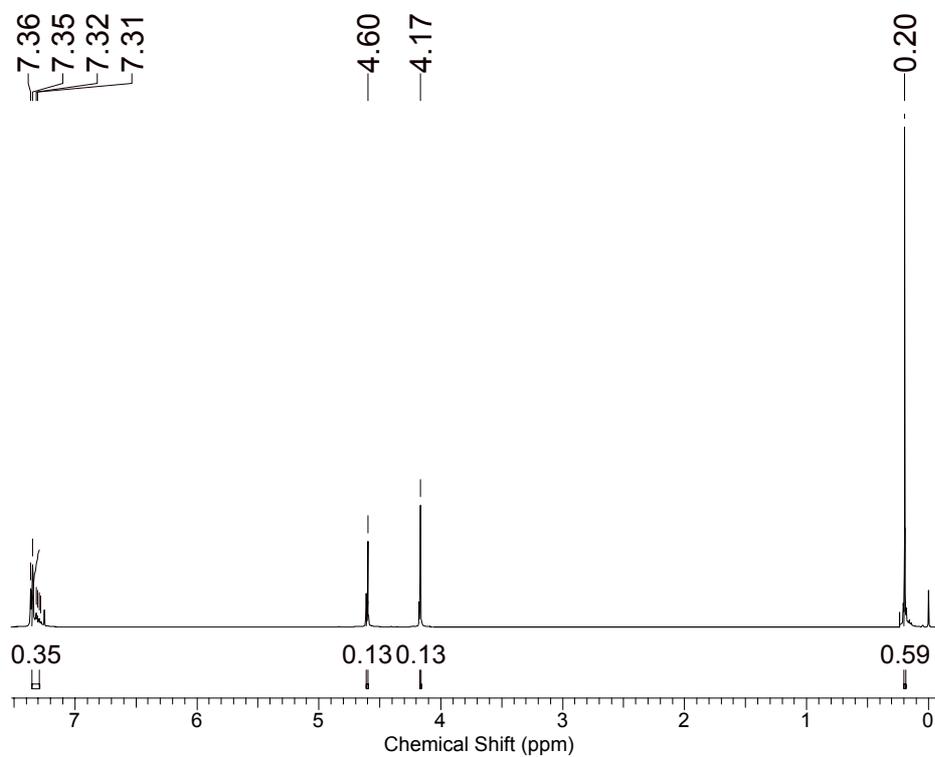
Espectro 19. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 3-benziloxi-1-propino 60.



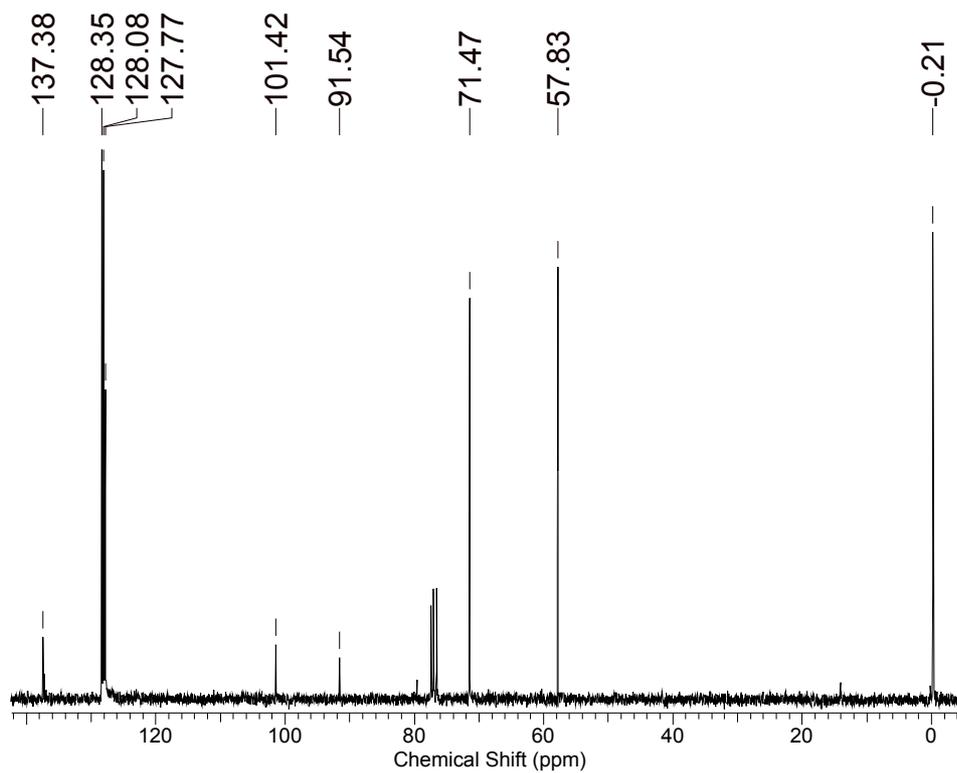
Espectro 20. Espectro DEPT 135 do 3-benziloxi-1-propino 60.



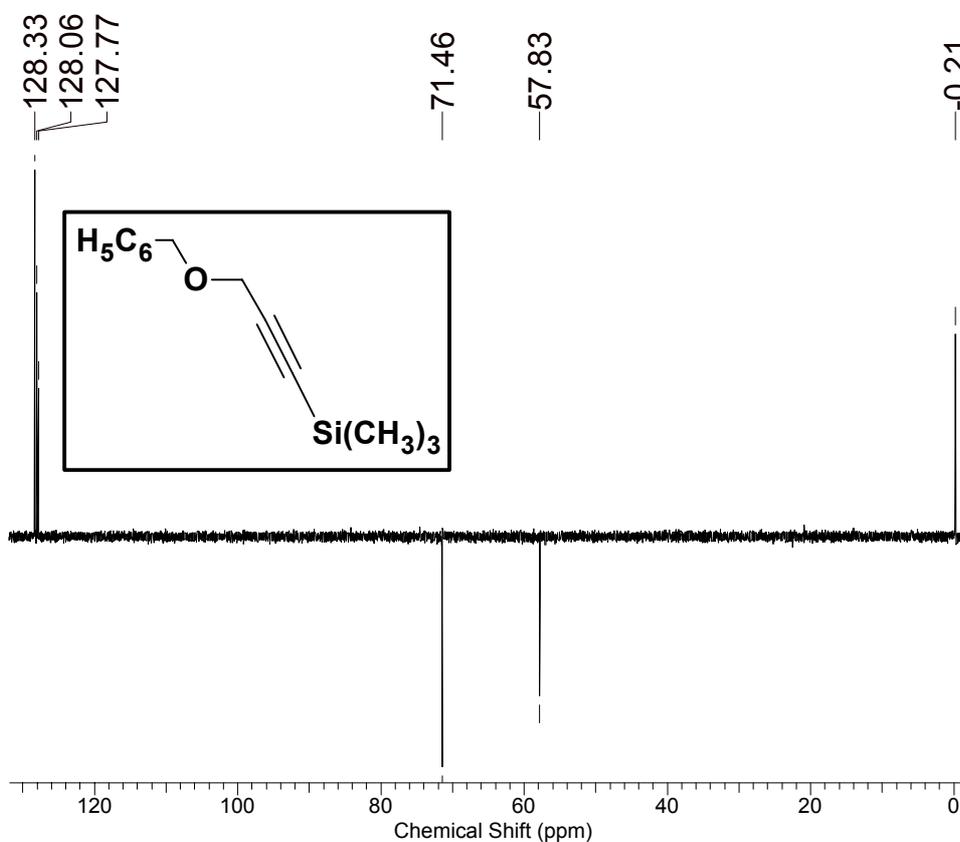
Espectro 21. Espectro de I.V. do 3-benziloxi-1-trimetilsilil--propino 57e.



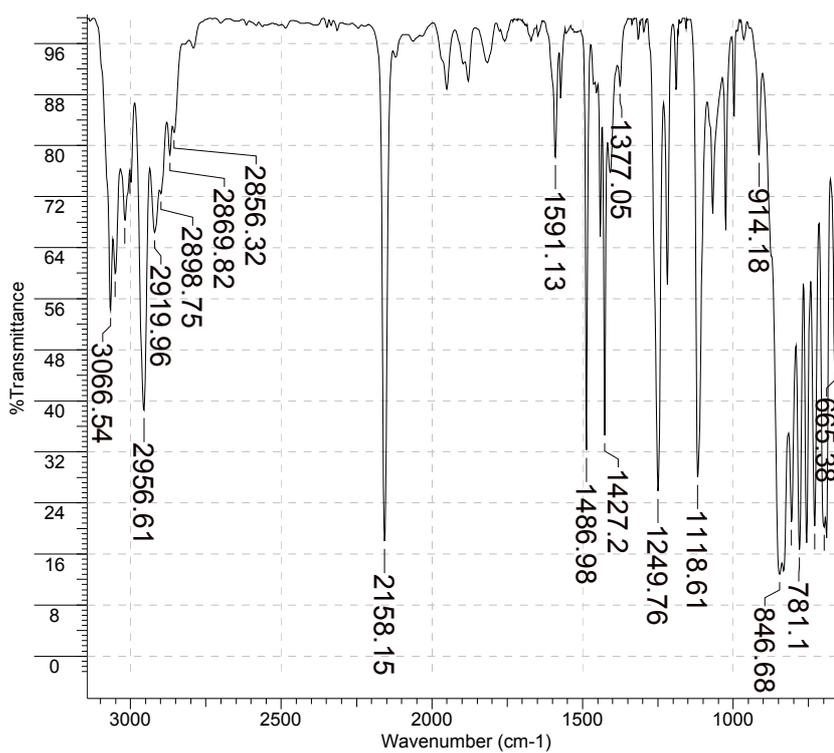
Espectro 22. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-trimetilsilil-1-propino 57e.



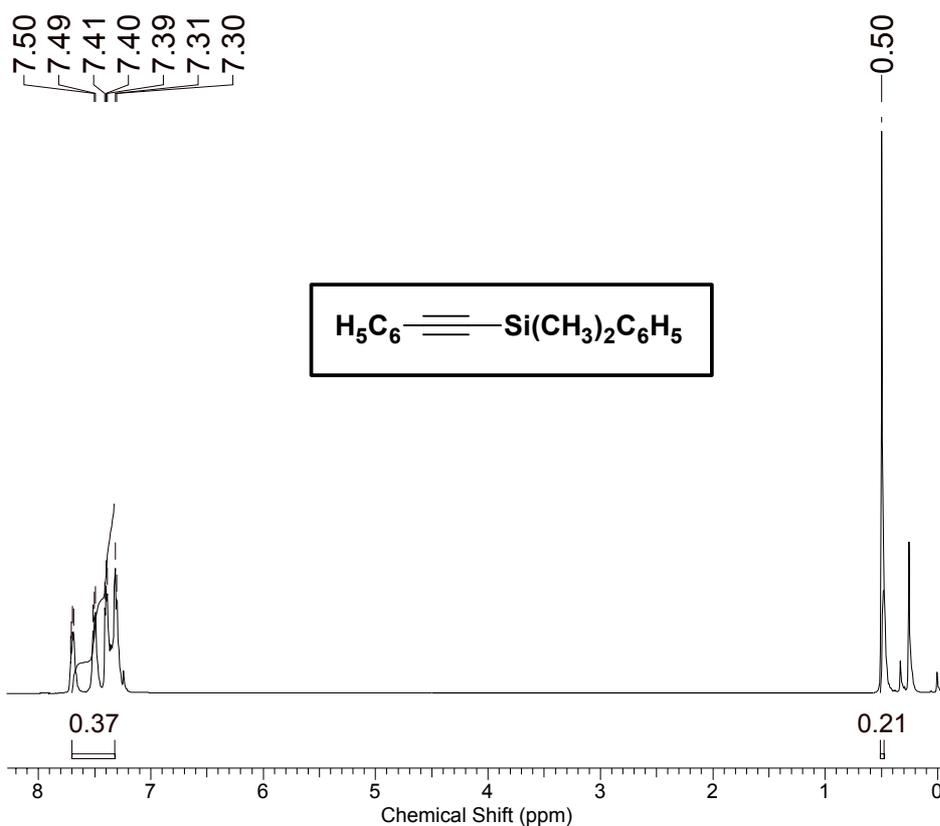
Espectro 23. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 3-benziloxi-1-trimetilsilil-1-propino 57e.



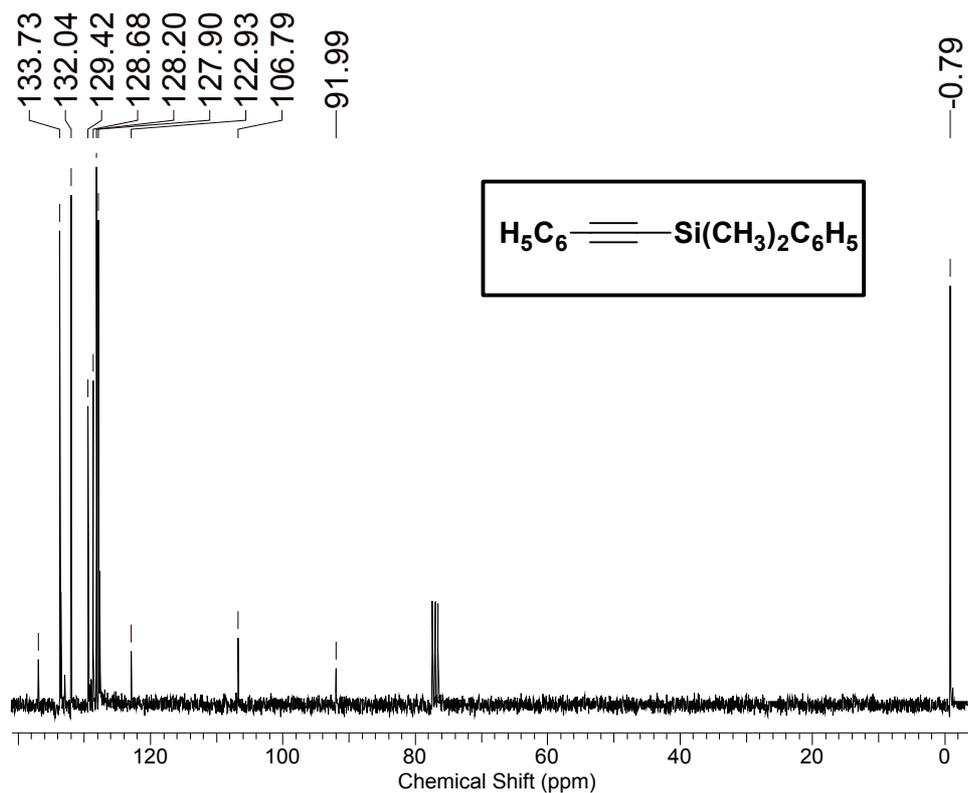
Espectro 24. Espectro DEPT 135 do 3-benziloxi-1-trimetilsilil-1-propino 57e.



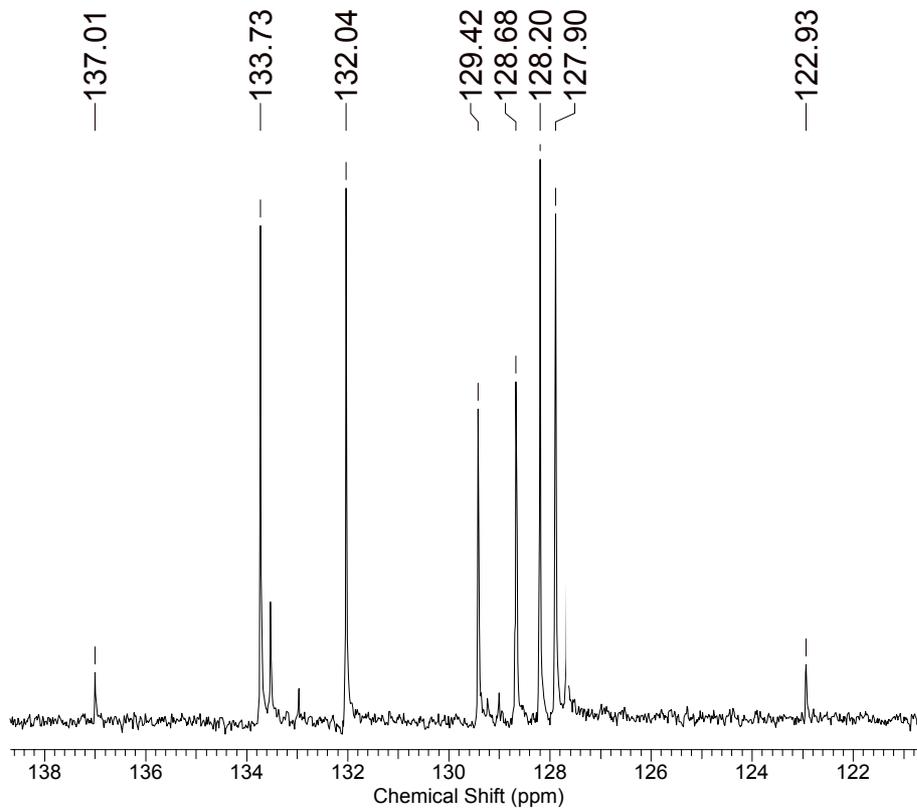
Espectro 25. Espectro de I.V. do 1-dimetilfenilsilil-2-feniletino 62a.



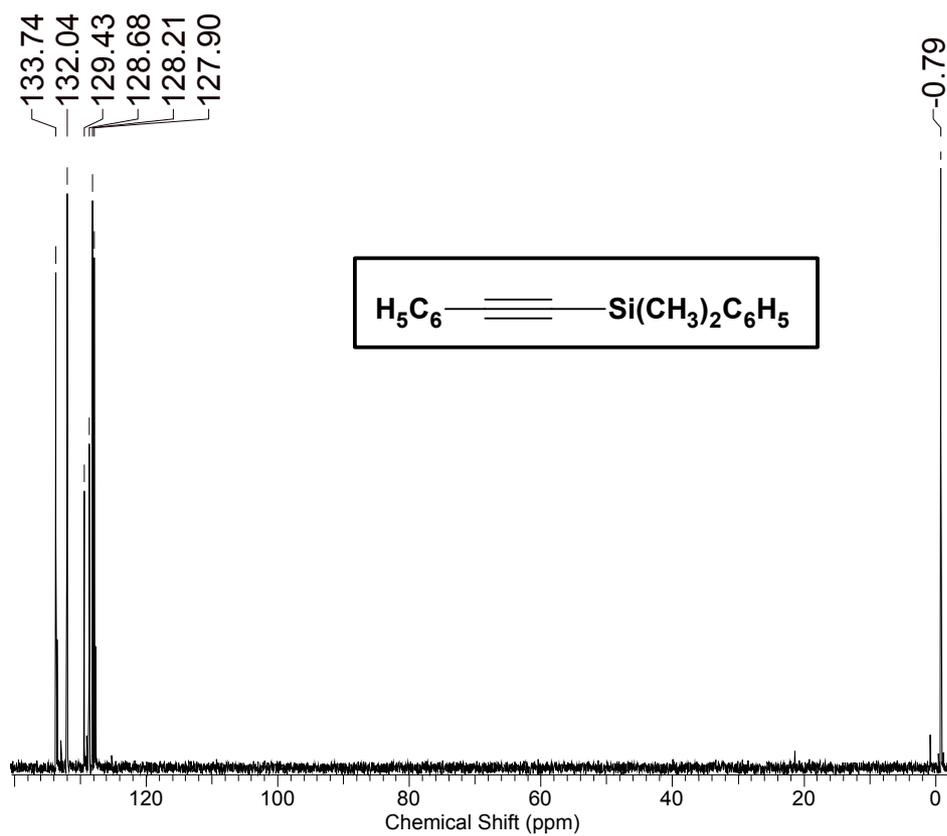
Espectro 26. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 1-dimetilfenilsilil-2-feniletino 62a.



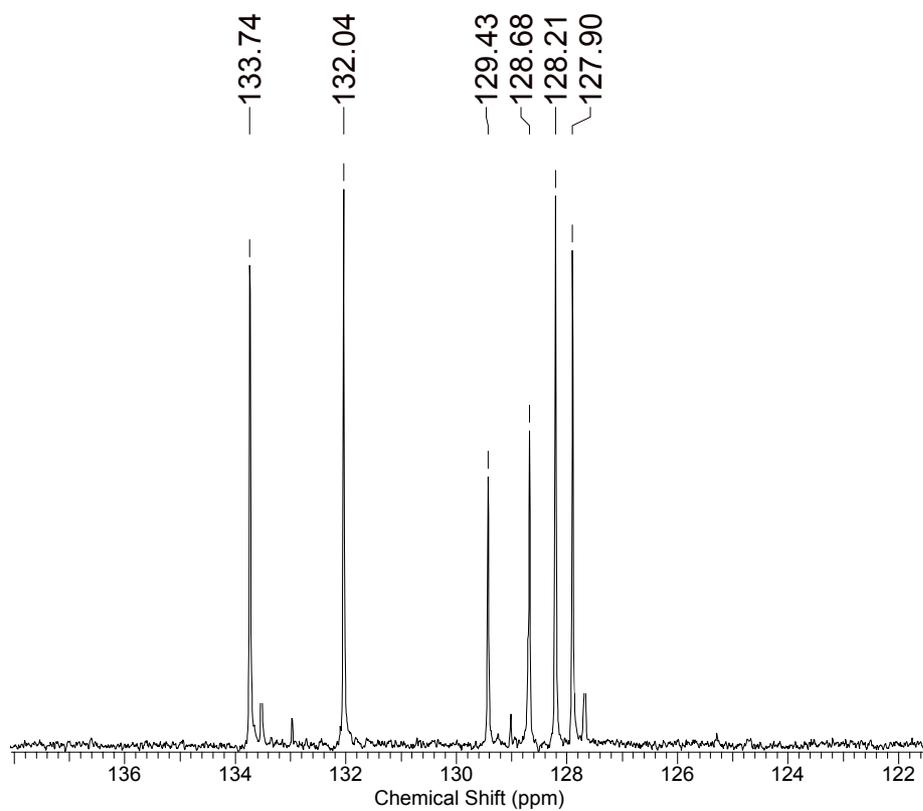
Espectro 27. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 1-dimetilfenilsilil-2-feniletino 62a.



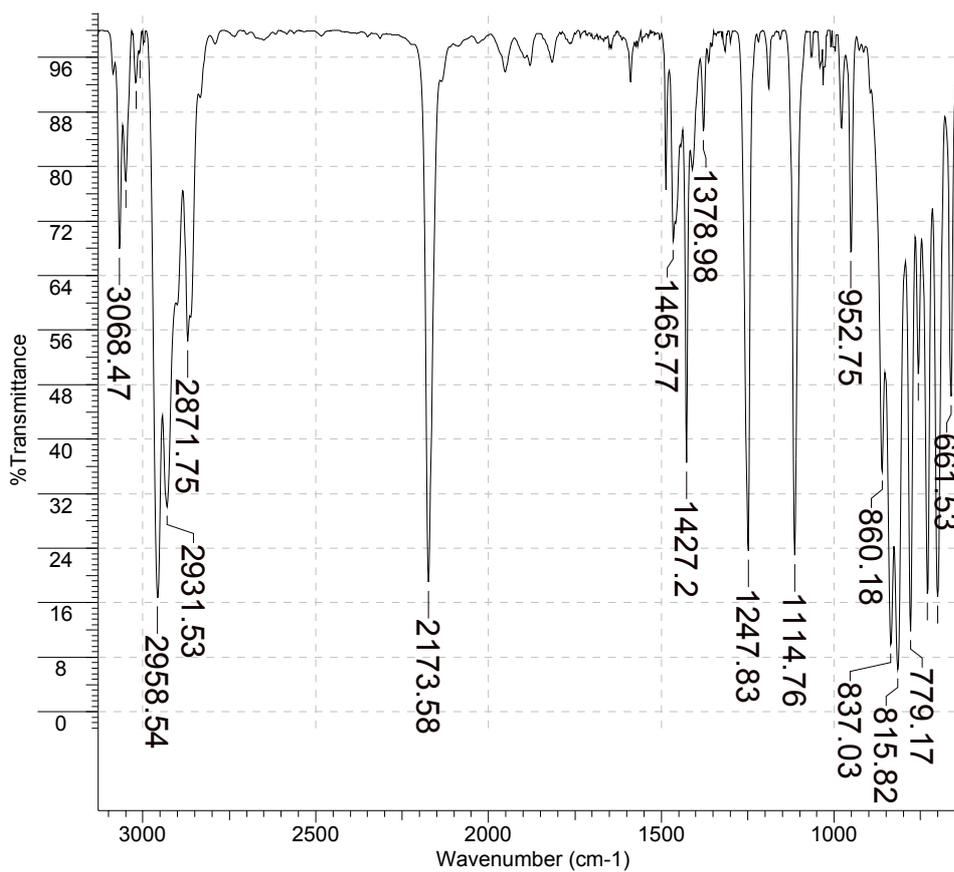
Espectro 28. Ampliação da região aromática do Espectro 27.



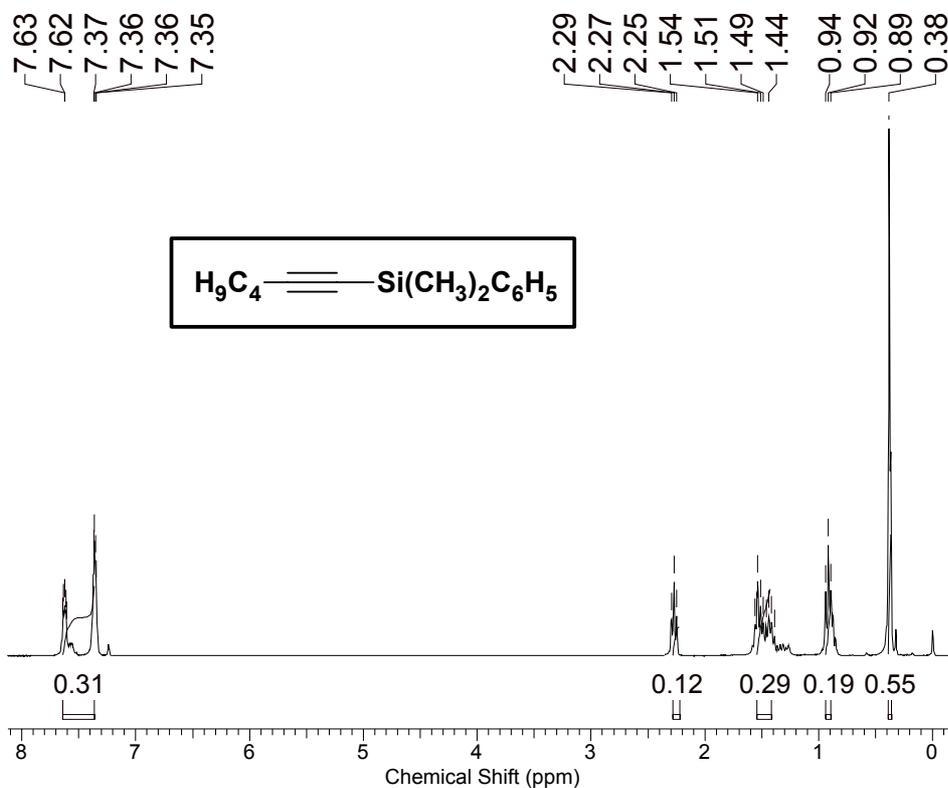
Espectro 29. Espectro de DEPT 135 do 1-dimetilfenilsilil-2-feniletino 62a.



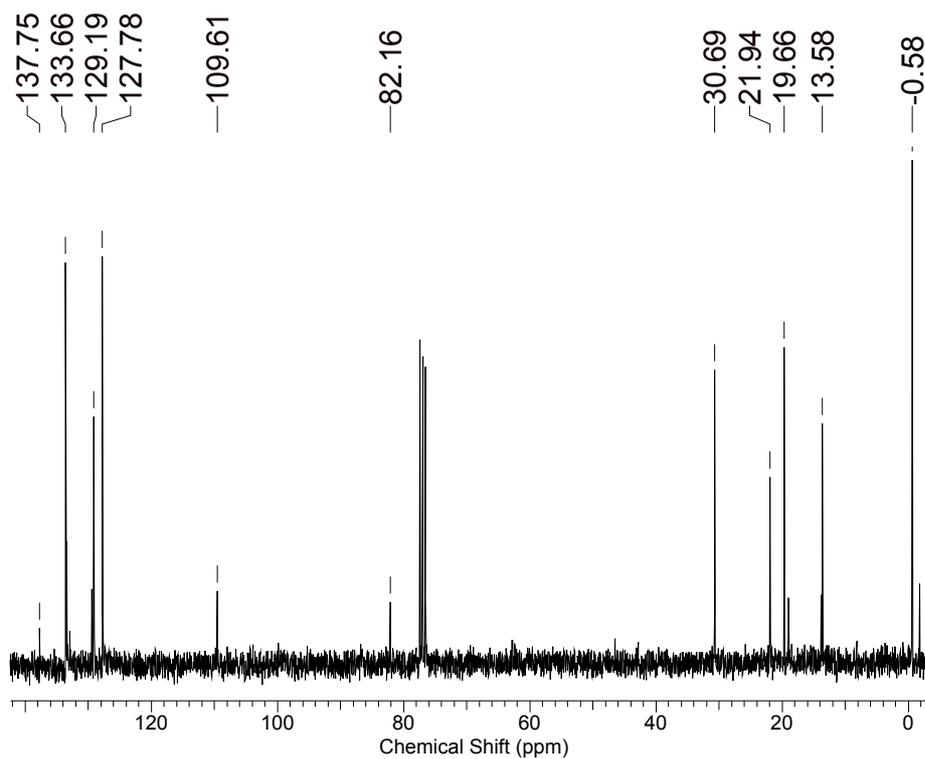
Espectro 30. Ampliação da região aromática do Espectro 29.



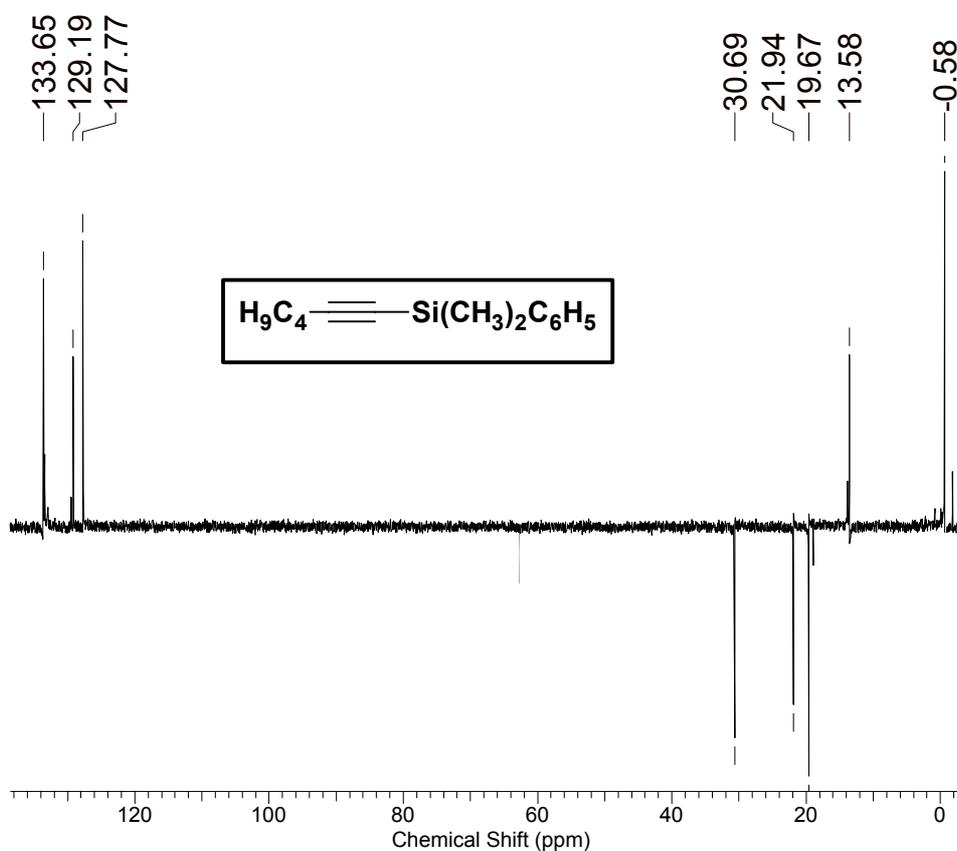
Espectro 31. Espectro de I.V. do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b.



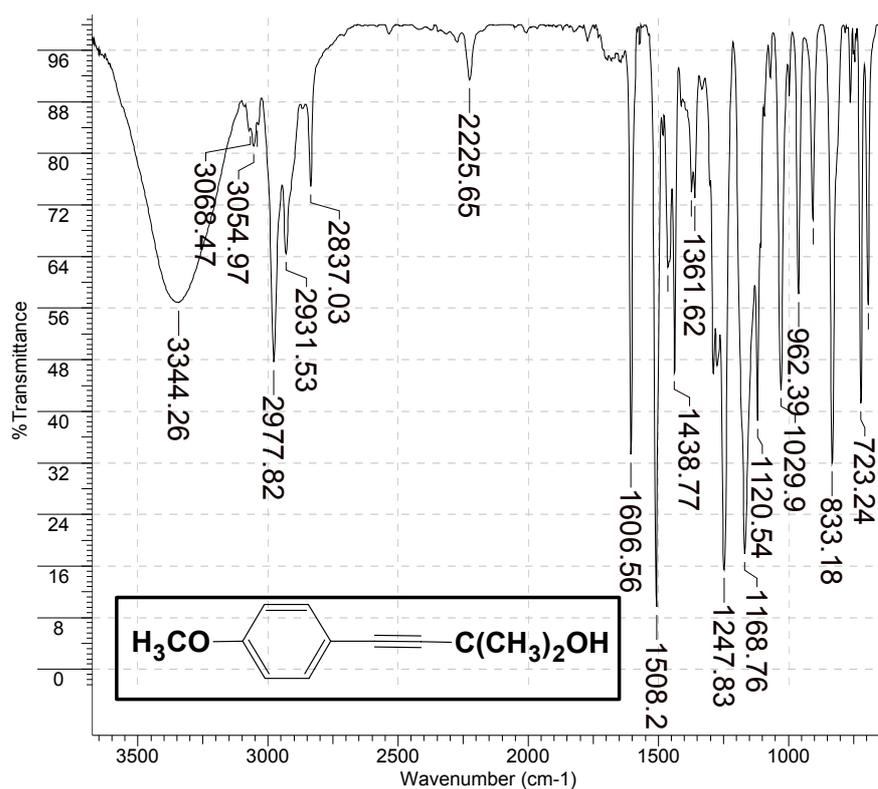
Espectro 32. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b.



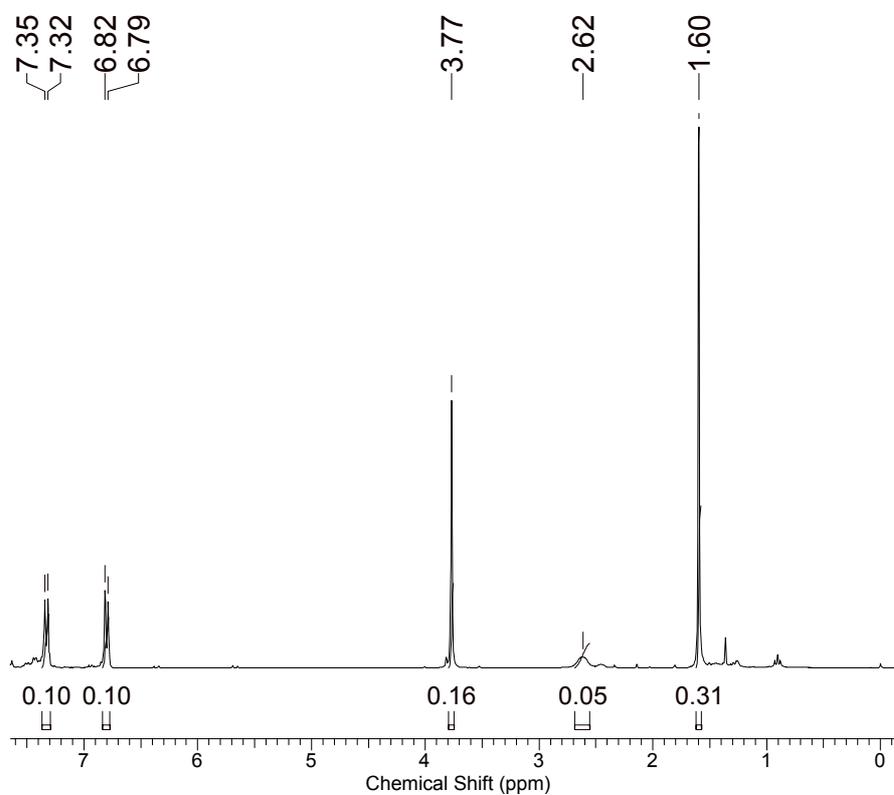
Espectro 33. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b.



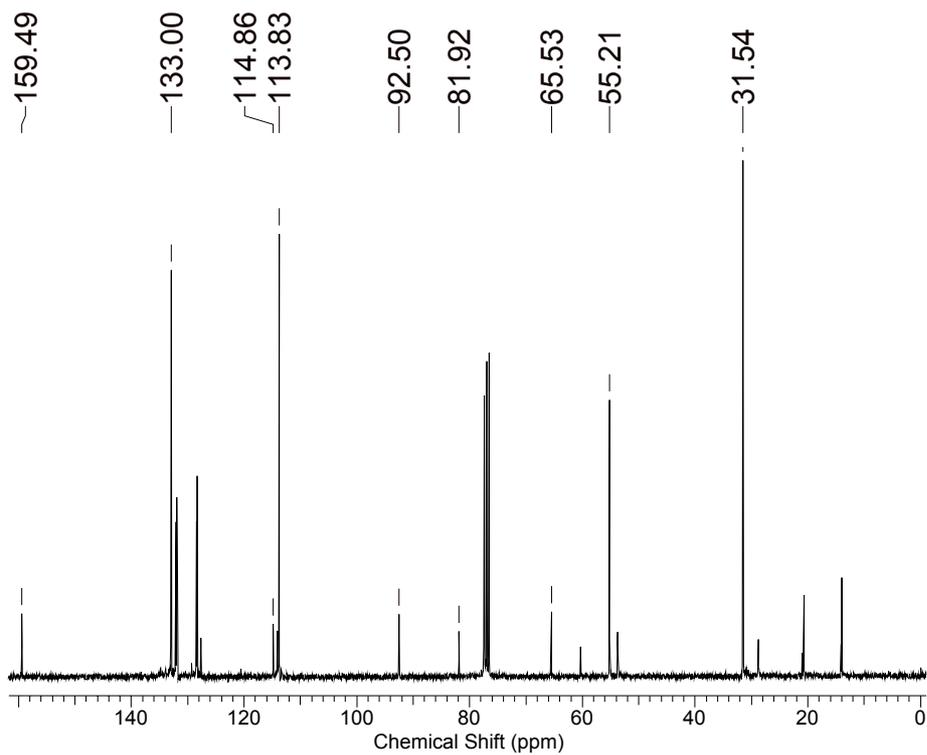
Espectro 34. Espectro DEPT 135 do 1-dimetilfenilsilil-1-hexino 62b.



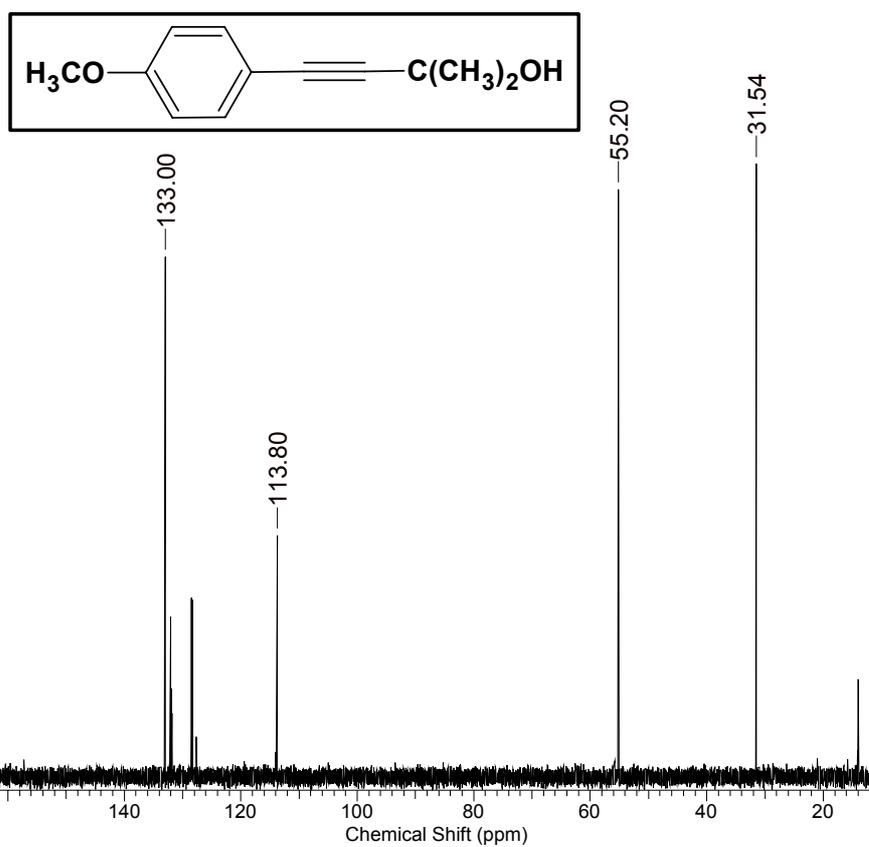
Espectro 35. Espectro de I.V. do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102.



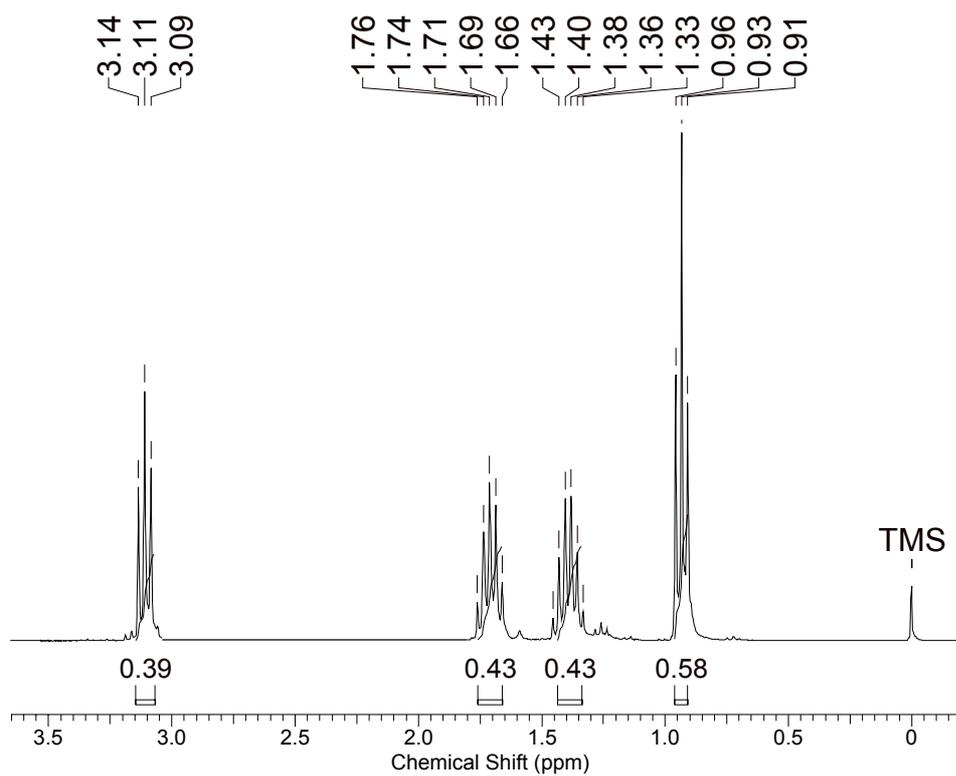
Espectro 36. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102.



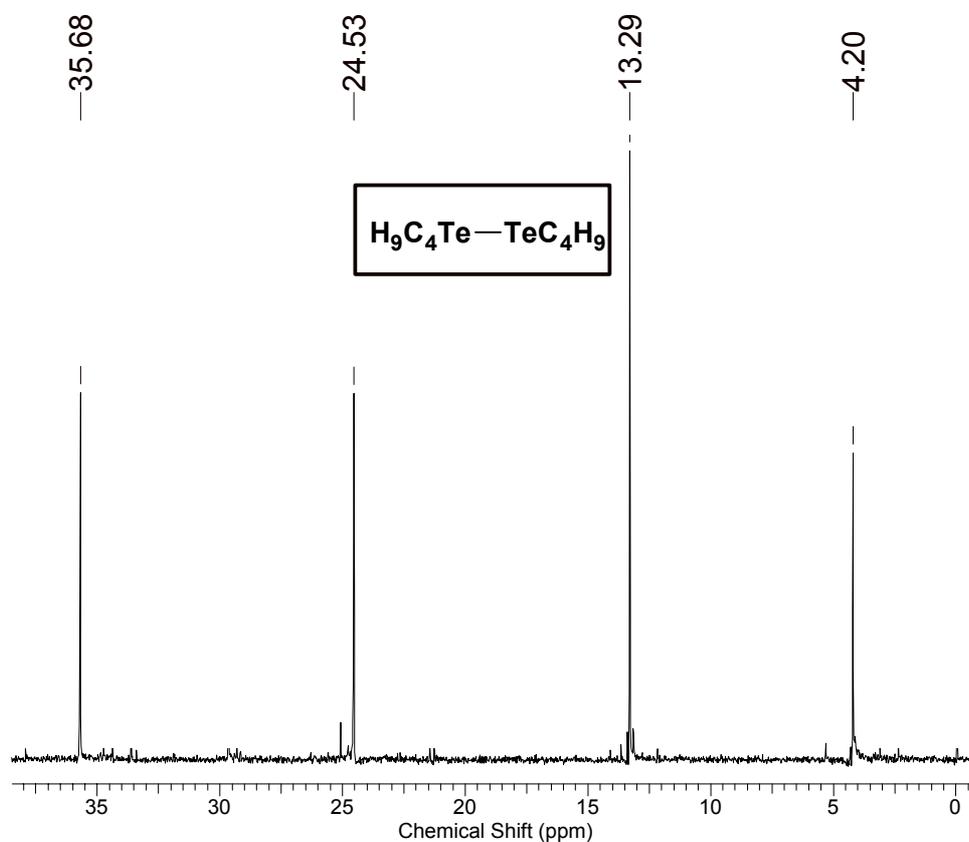
Espectro 37. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102.



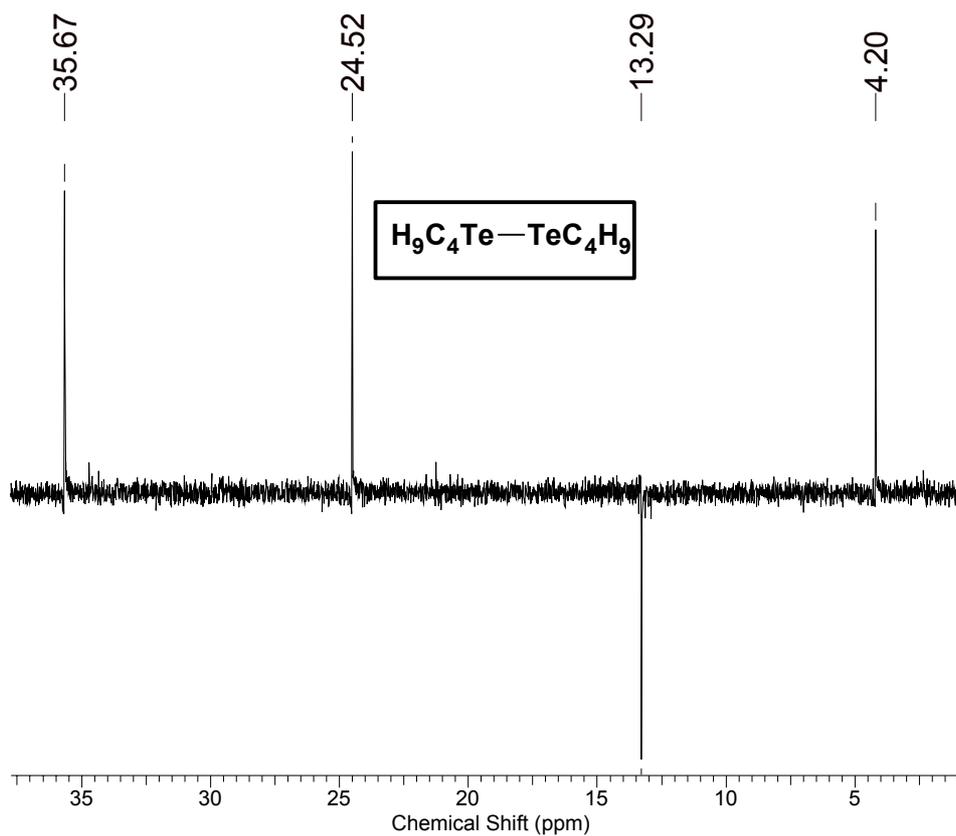
Espectro 38. Espectro DEPT 135 do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 102.



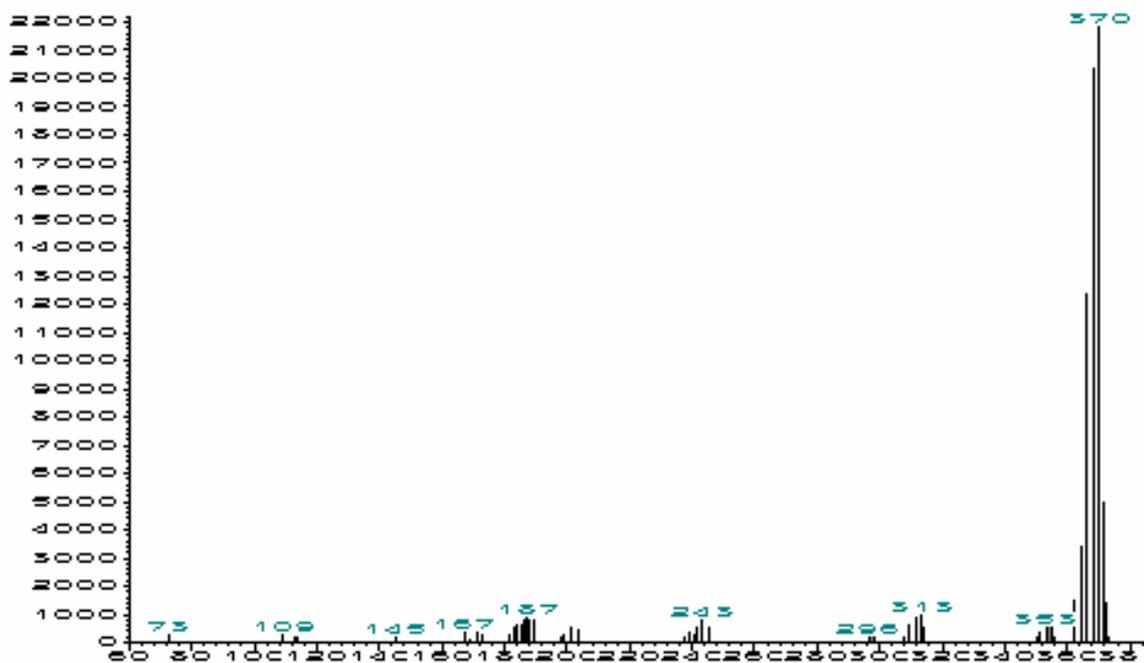
Espectro 39. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do ditelureto de dibutila.



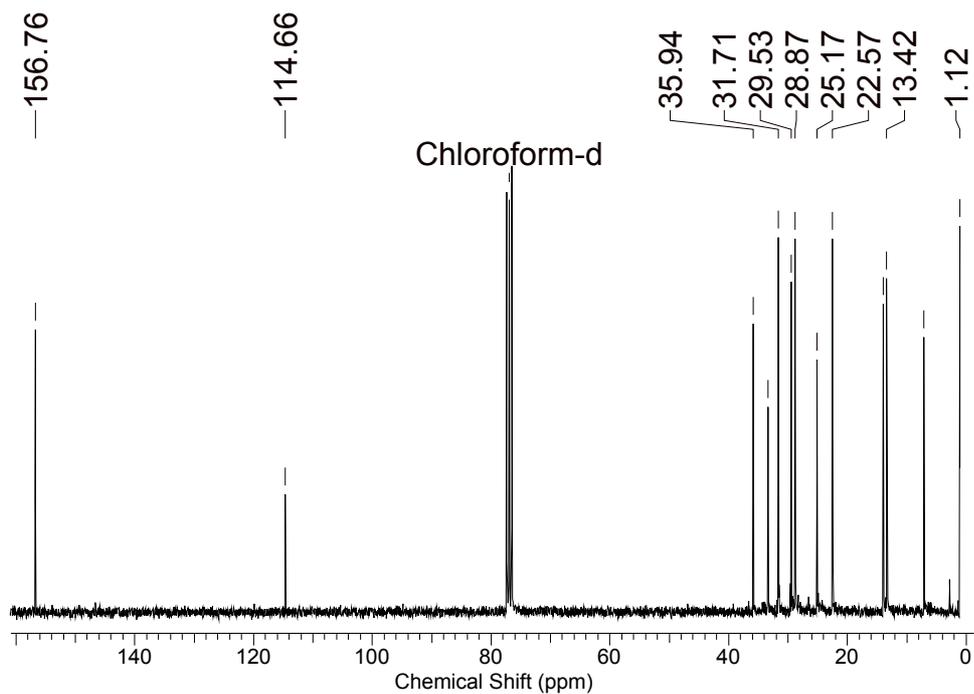
Espectro 40. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do ditelureto de dibutila.



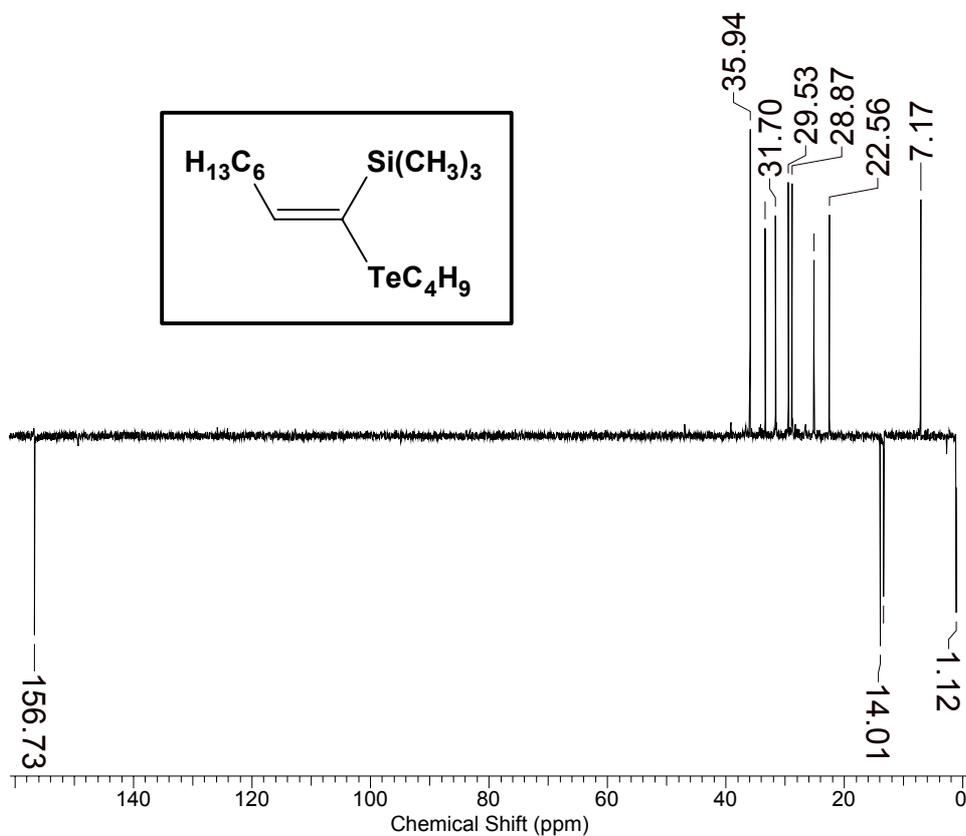
Espectro 41. Espectro DEPT 135 do ditelureto de dibutila.



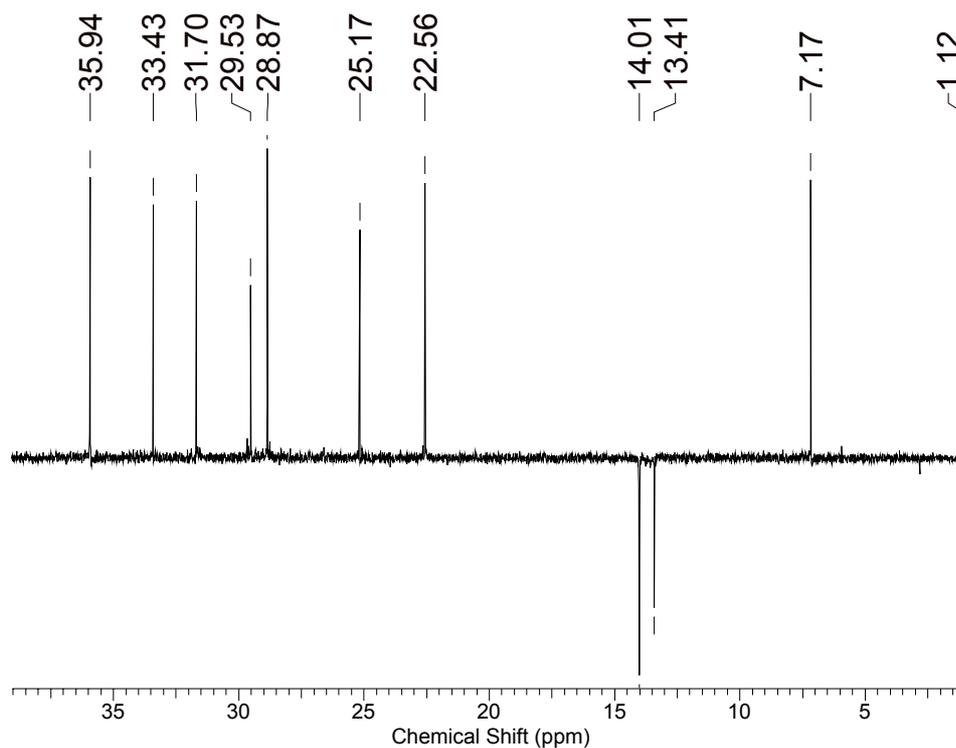
**Espectro 42. Espectro de massas do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno
53a.**



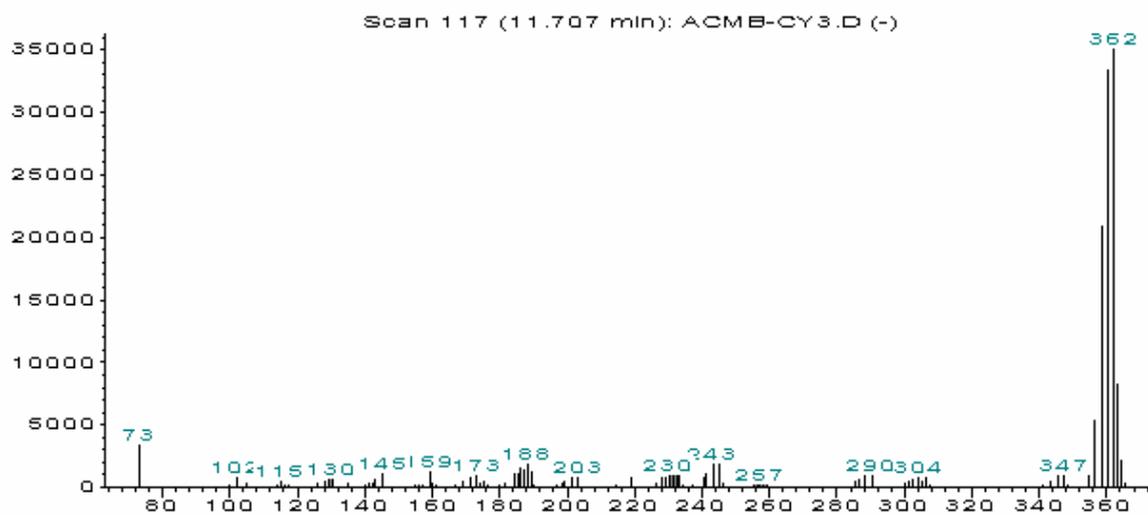
Espectro 45. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno 53a.



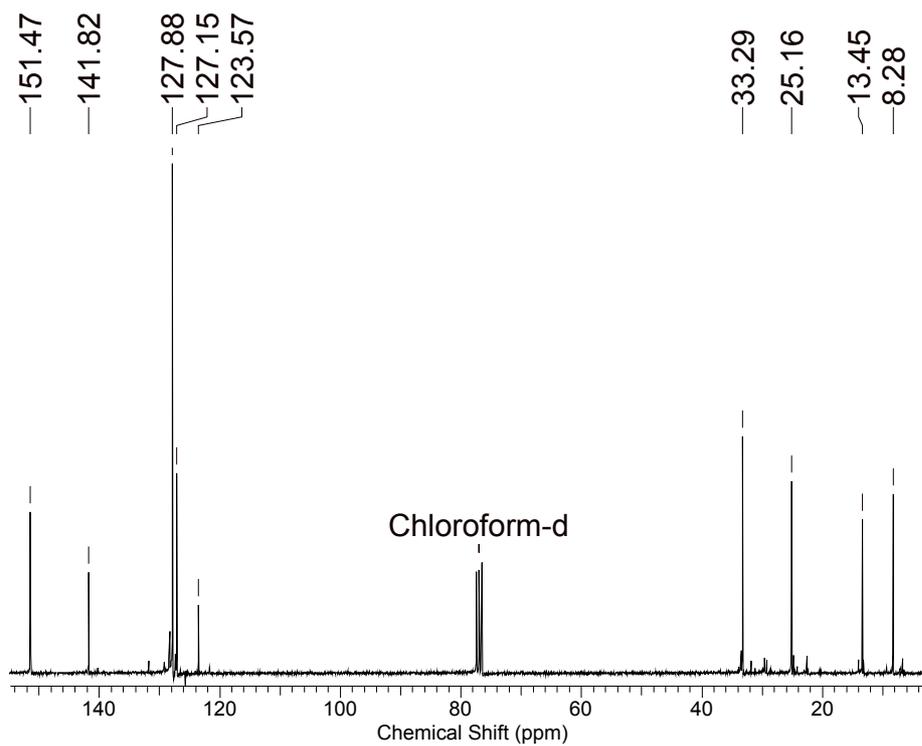
Espectro 46. Espectro DEPT 135 do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-octeno 53a.



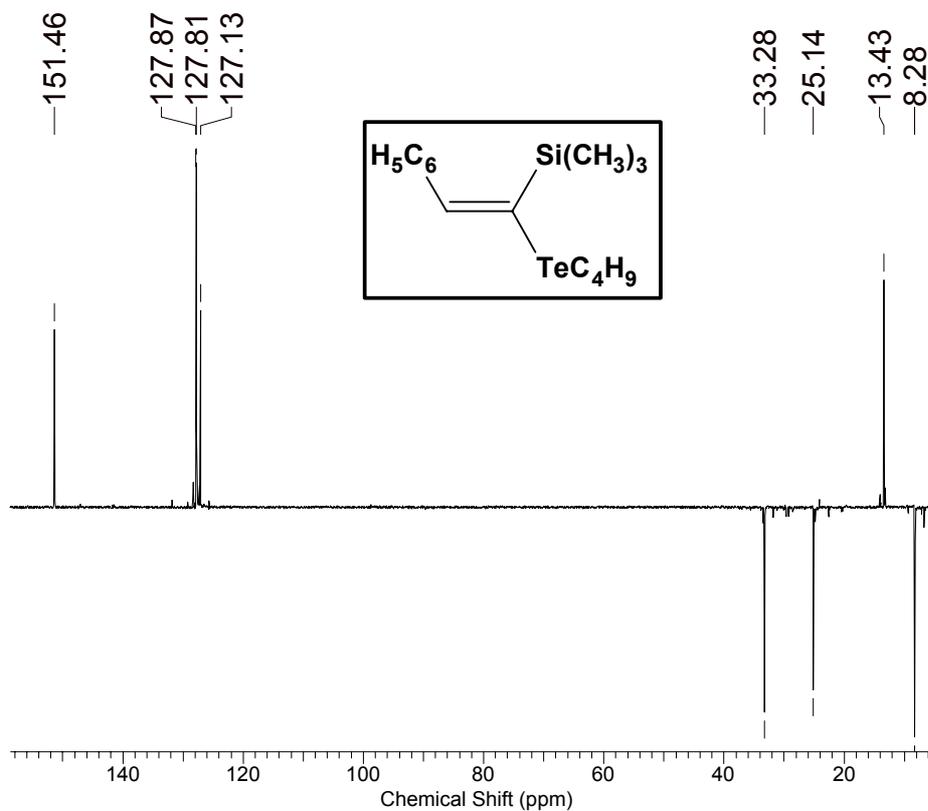
Espectro 47. Ampliação da região alquílica do Espectro 46.



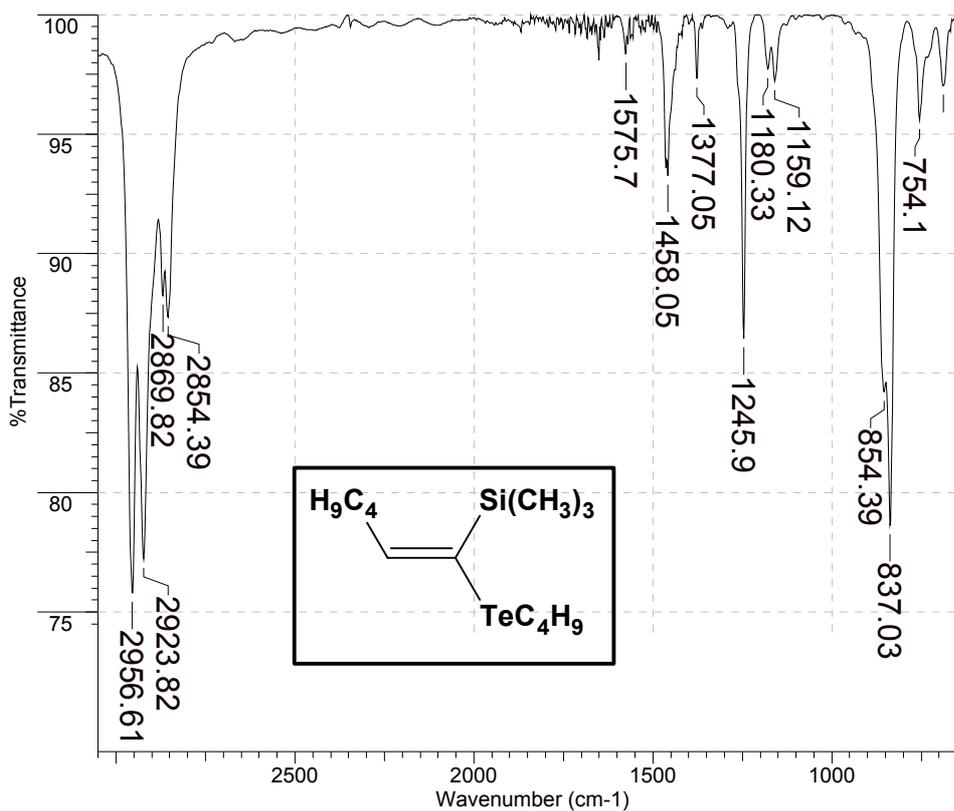
Espectro 48. Espectro de massa do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno 53b.



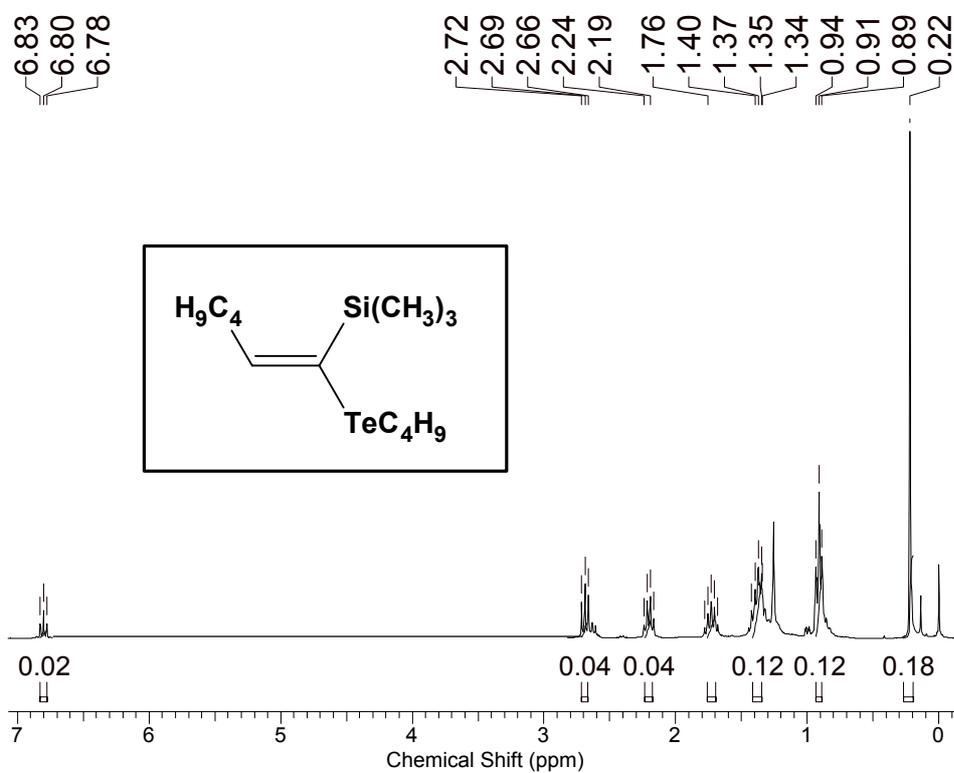
Espectro 51. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno 53b.



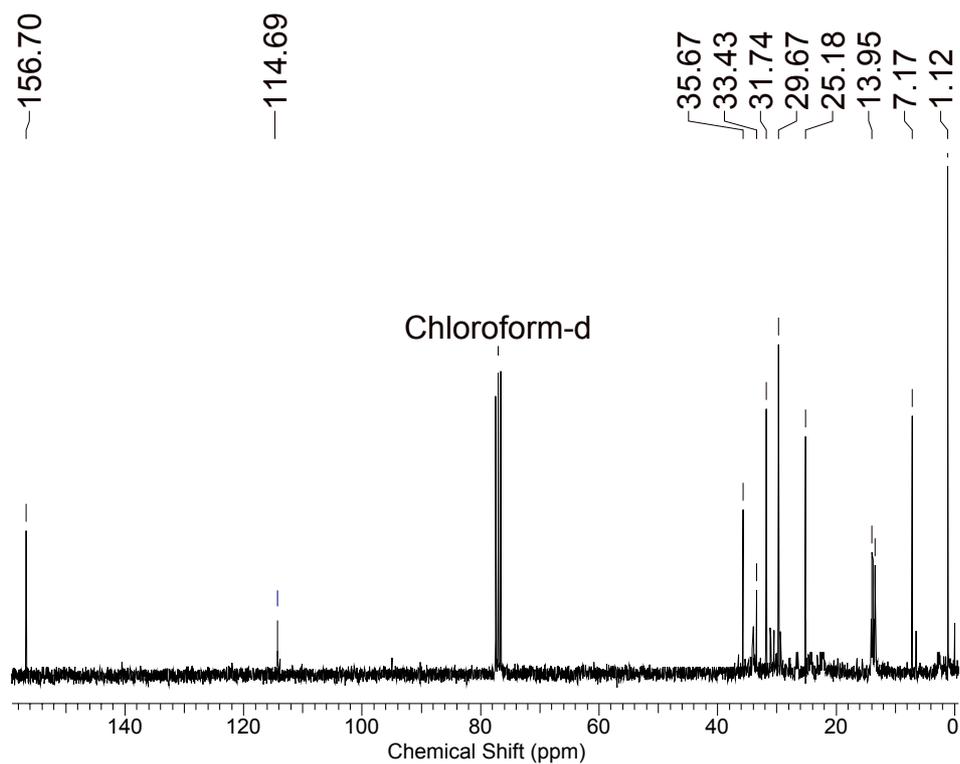
Espectro 52. Espectro DEPT 135 do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-2-fenileteno 53b.



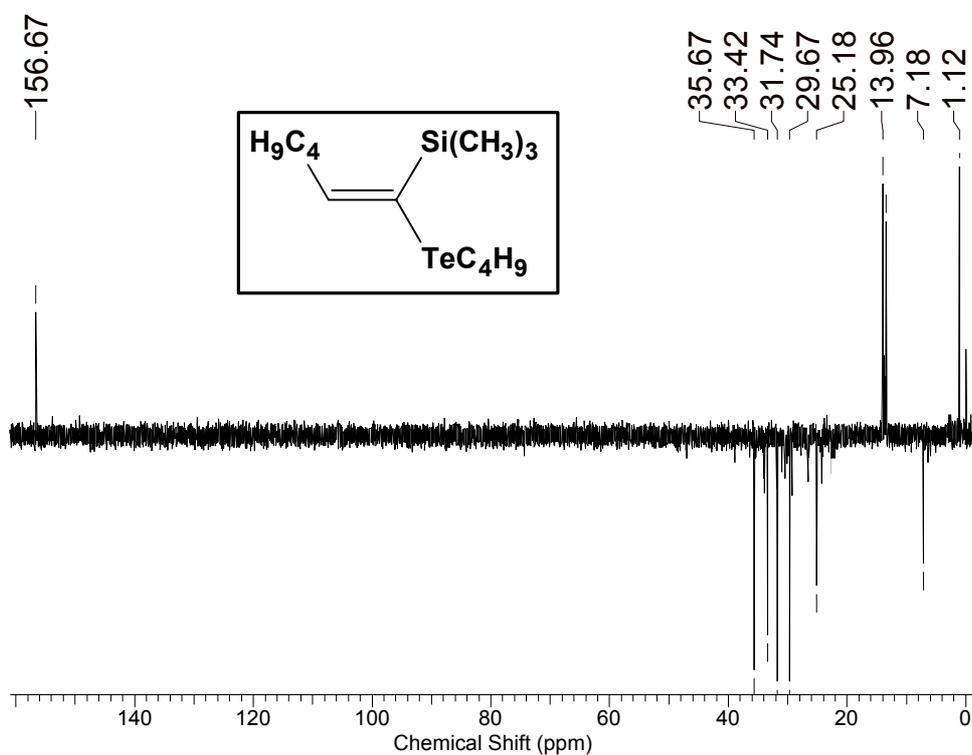
Espectro 53. Espectro de I.V. do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno 53c.



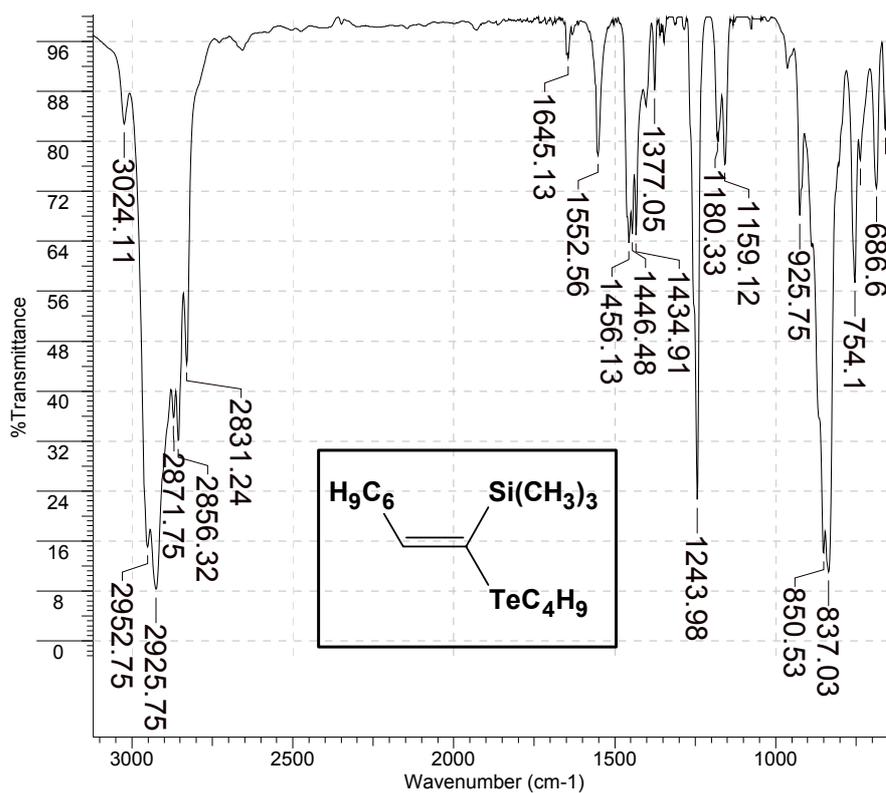
Espectro 54. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno 53c.



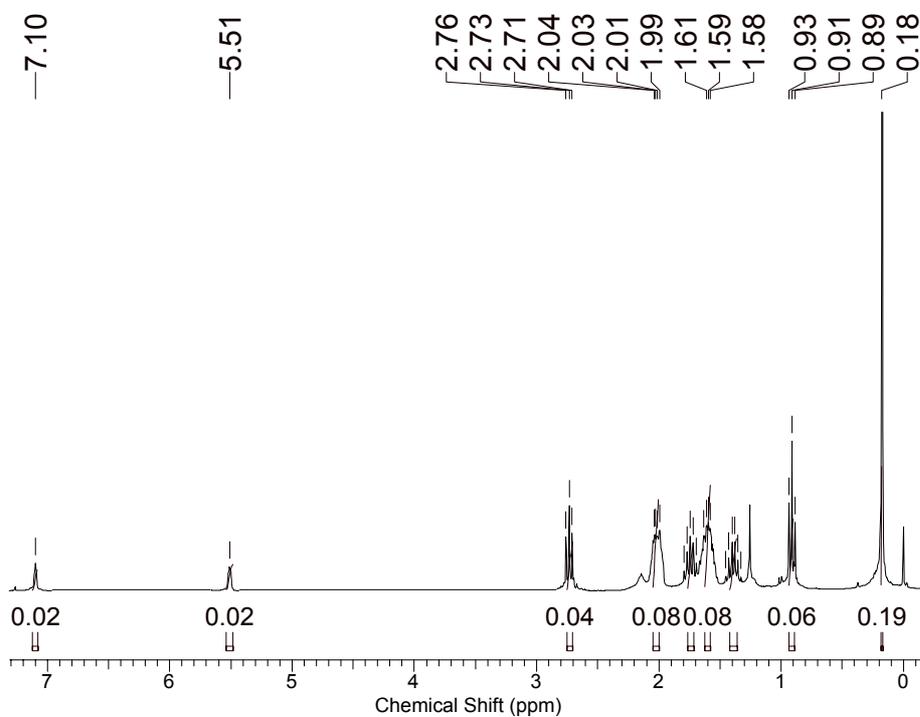
Espectro 55. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno 53c.



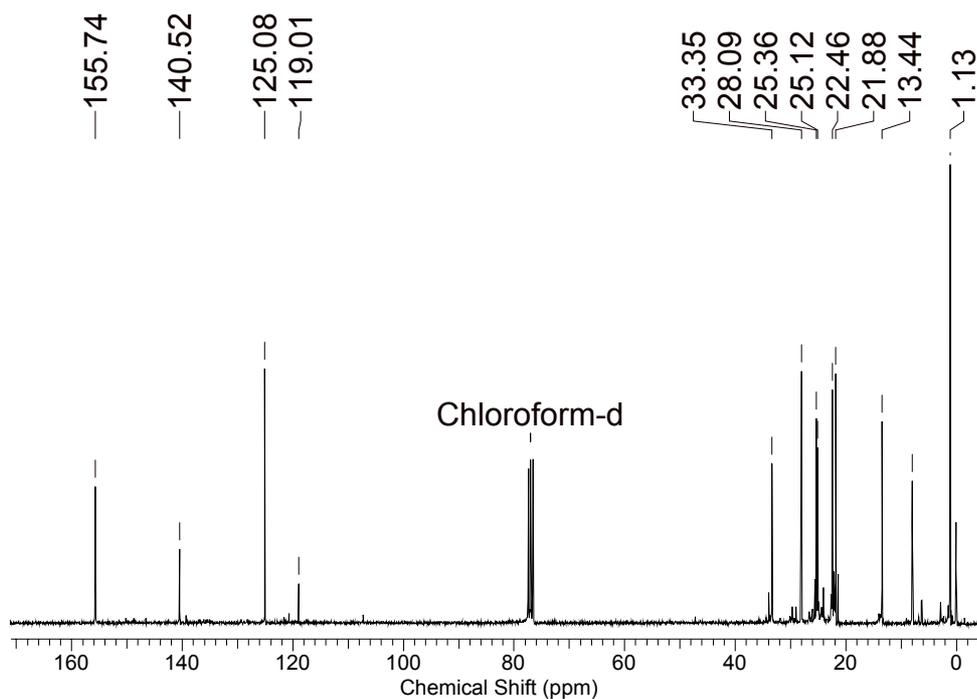
Espectro 56. Espectro DEPT 135 do *E*-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-hexeno 53c.



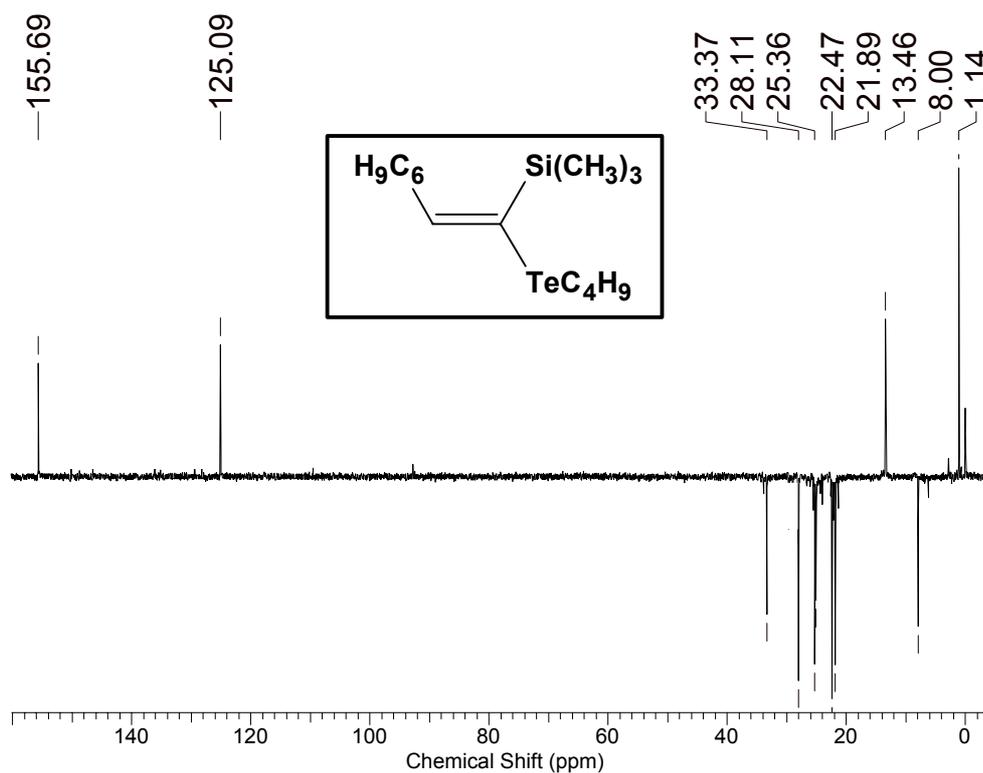
Espectro 57. Espectro de I.V. do *E*-trimetilsilil-1-butilteluro-2-cicloexenoeteno 53d.



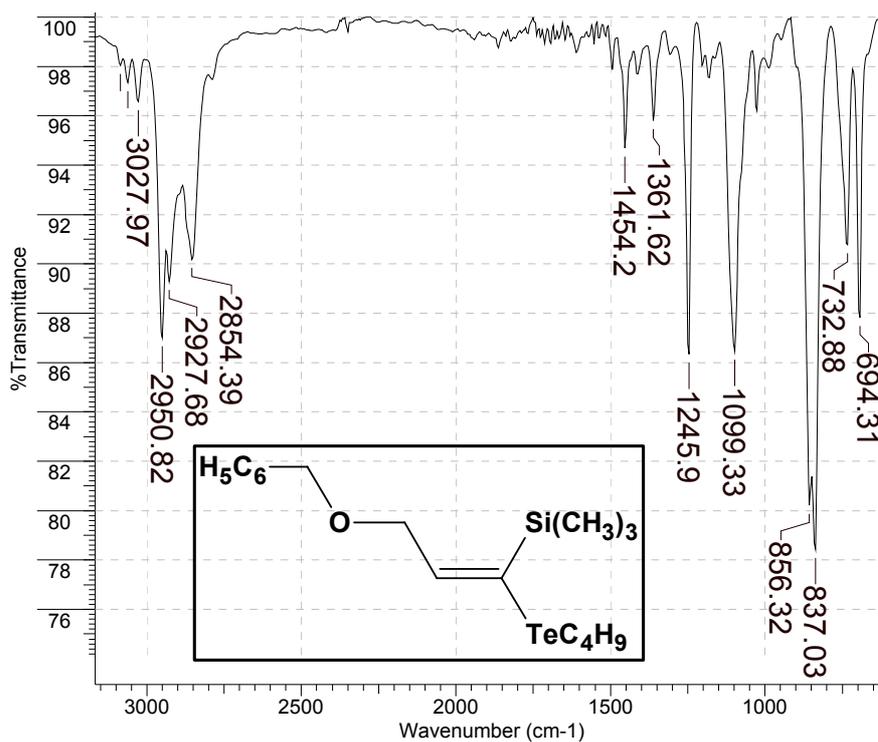
Espectro 58. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-trimetilsilil-1-butilteluro-2-cicloexenoeteno 53d.



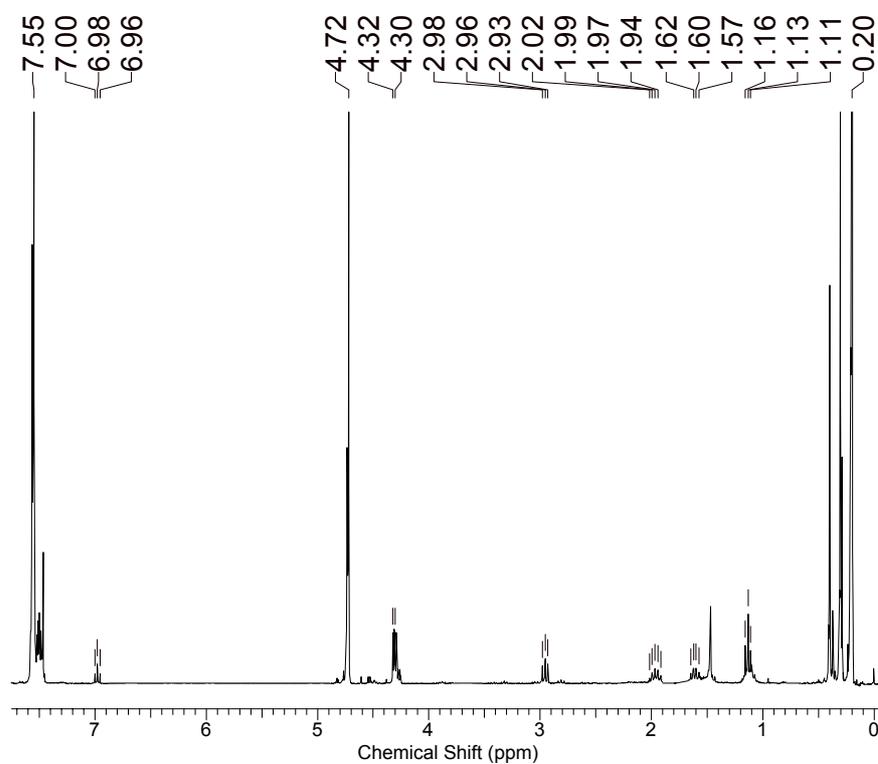
Espectro 59. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-trimetilsilil-1-butilteluro-2-cicloexenoeteno 53d.



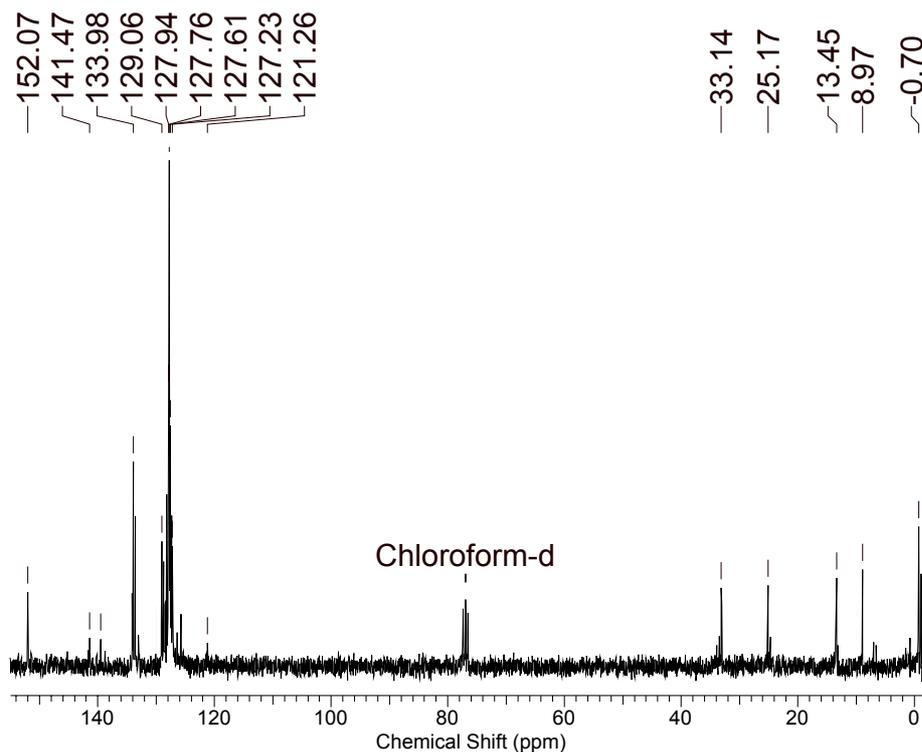
Espectro 60. Espectro DEPT 135 do *E*-trimetilsilil-1-butilteluro-2-cicloexenoeteno 53d.



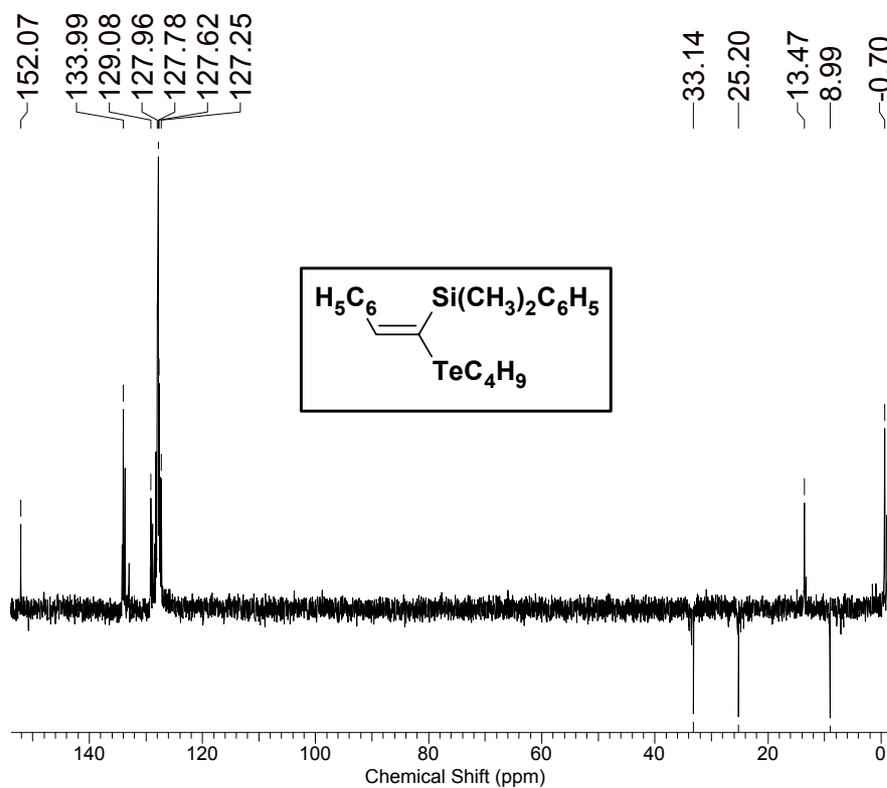
Espectro 61. Espectro de I.V. do 3-benziloxi-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-propeno 53e.



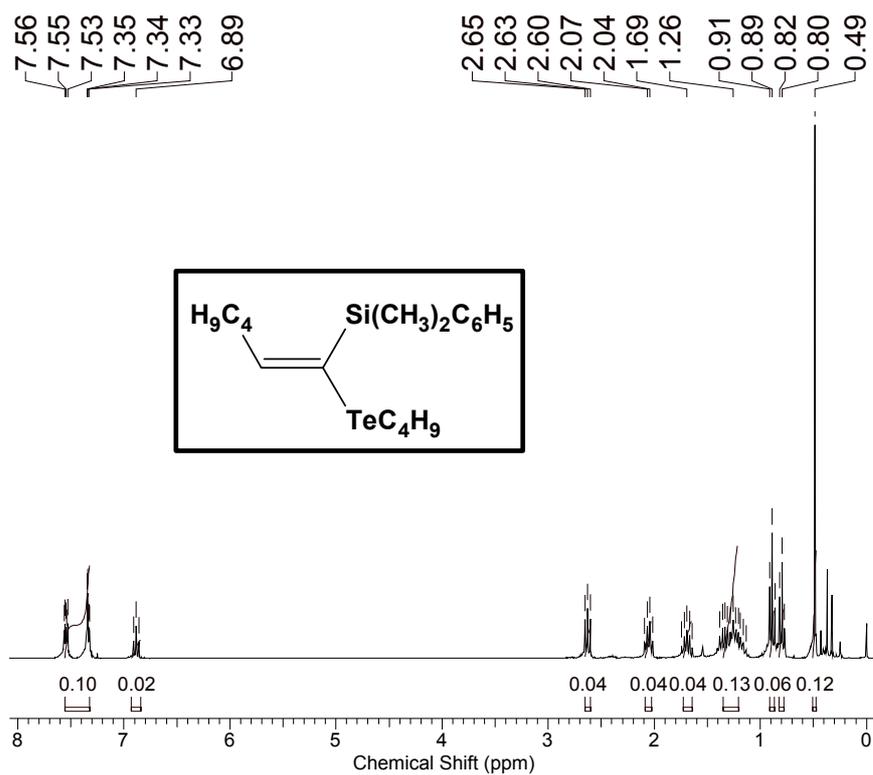
Espectro 62. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do E-3-benziloxi-1-butilteluro-1-trimetilsilil-1-propeno 53e.



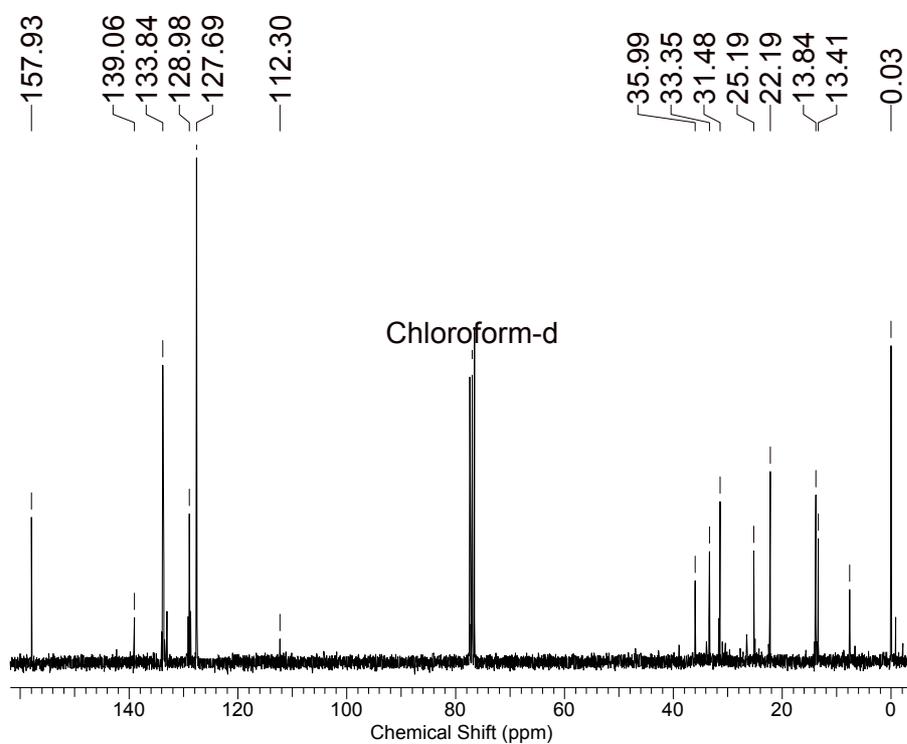
Espectro 65. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-fenileteno 68a.



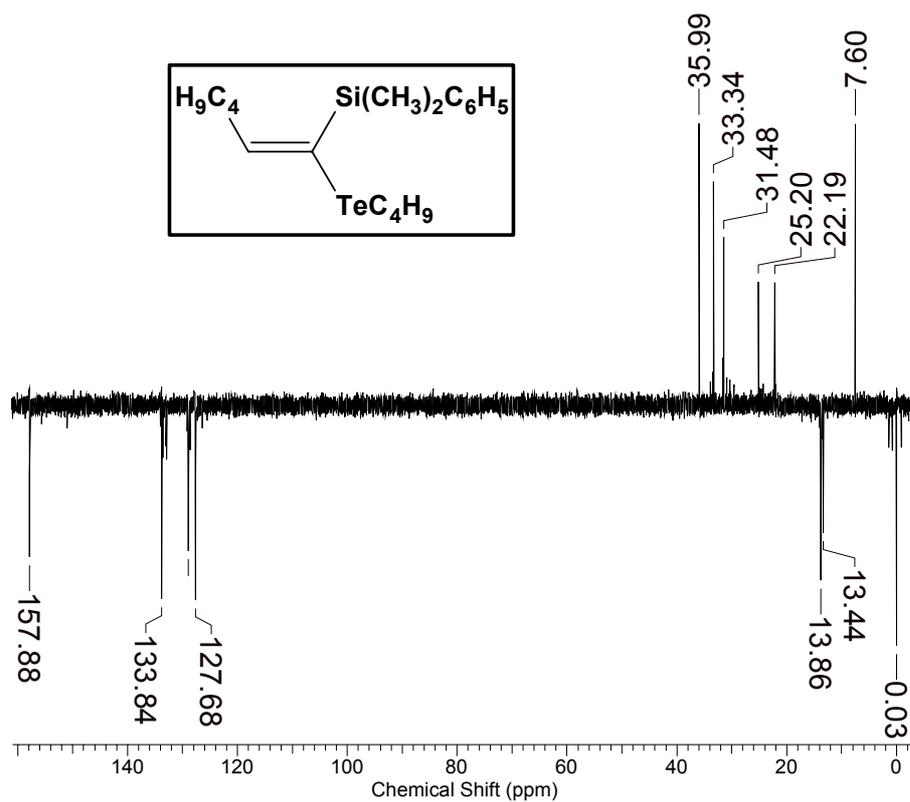
Espectro 66. Espectro DEPT 135 do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-2-fenileteno 68a.



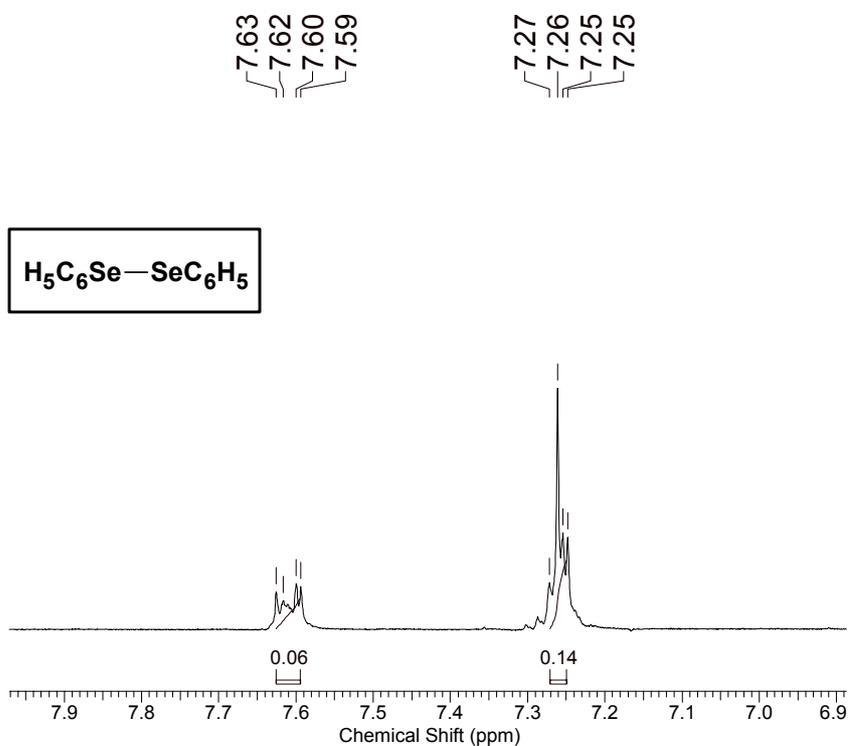
Espectro 67. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno 68b.



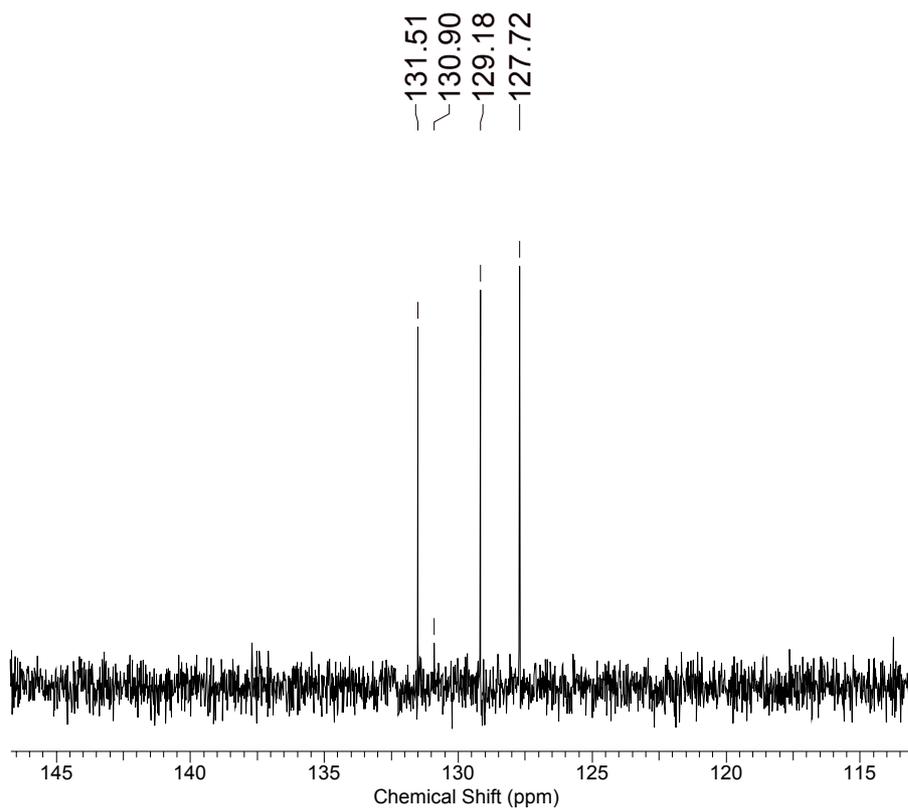
Espectro 68. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno 68b.



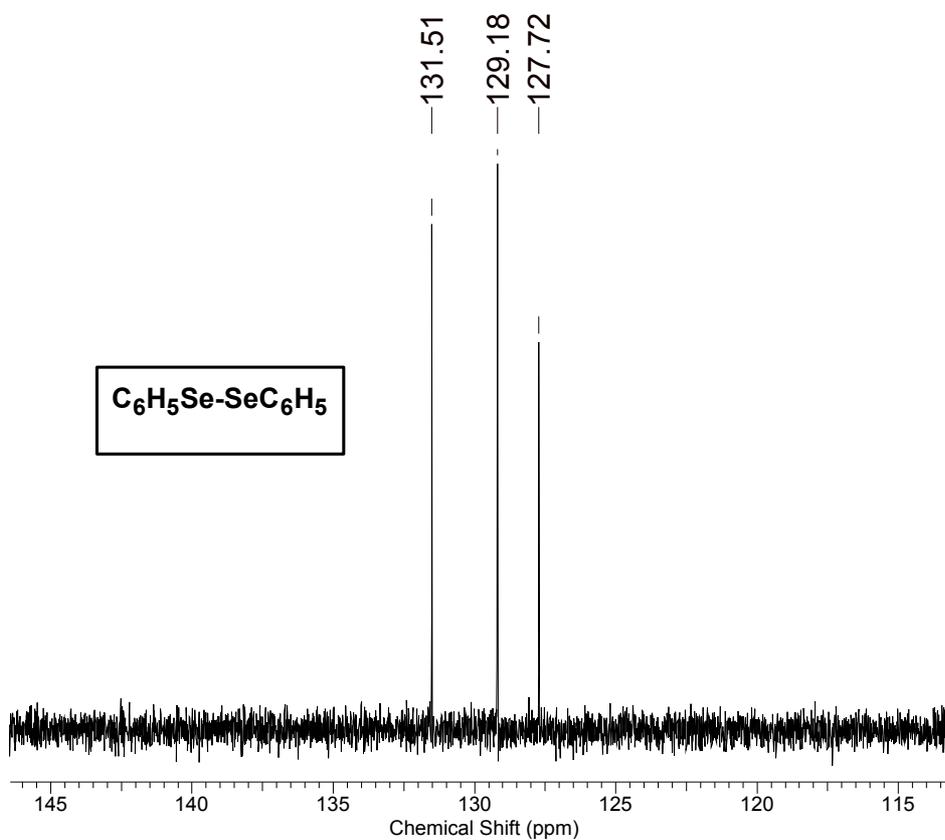
Espectro 69. Espectro de DEPT 135 do *E*-1-butilteluro-1-dimetilfenilsilil-1-hexeno 68b.



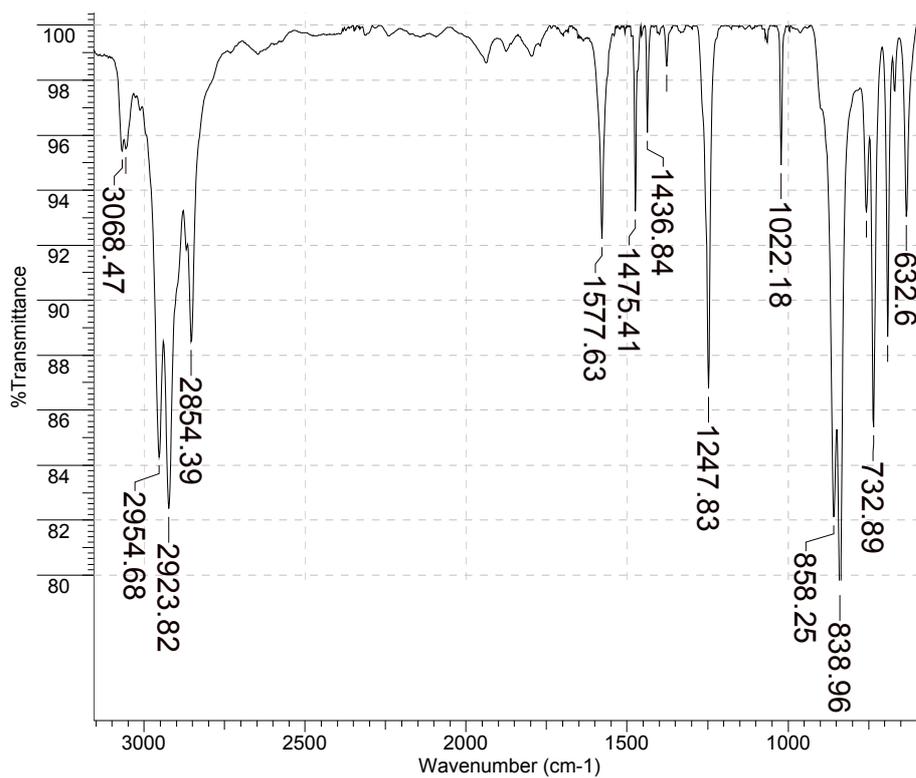
Espectro 70. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do disseleneto de difenila.



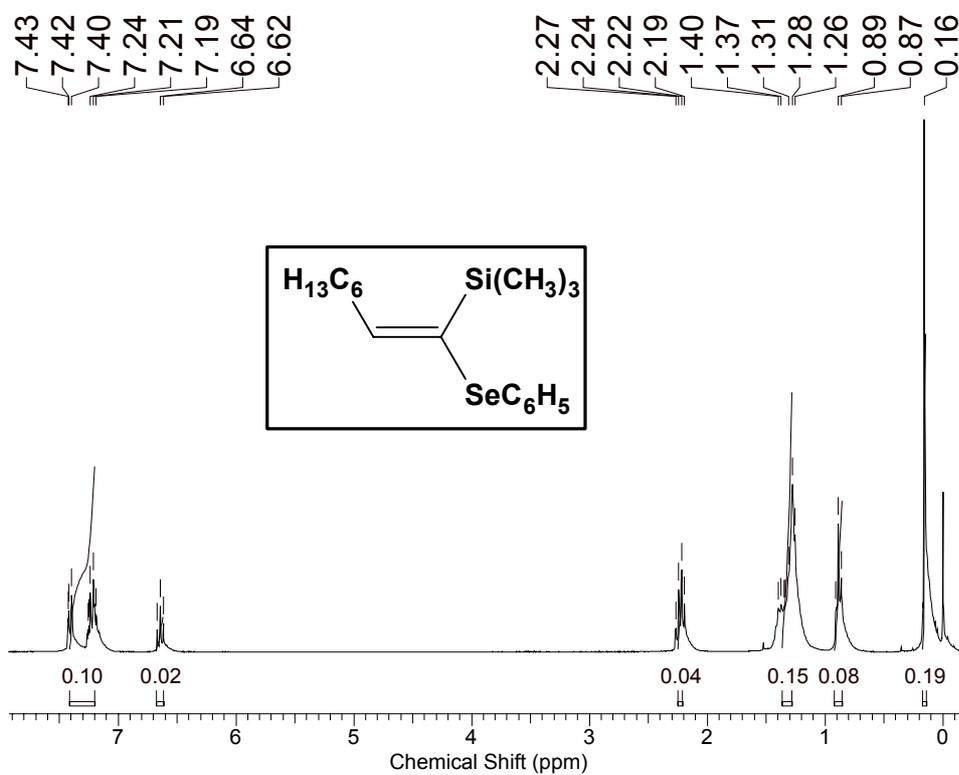
Espectro 71. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do disseleneto de difenila.



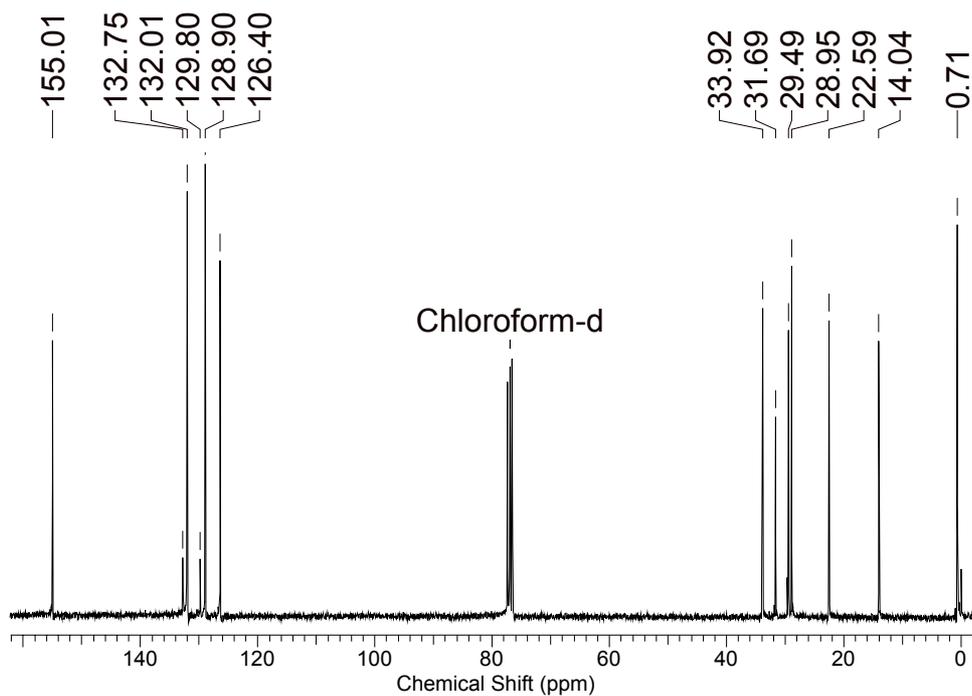
Espectro 72. Espectro DEPT 135 do disseleneto de difenila.



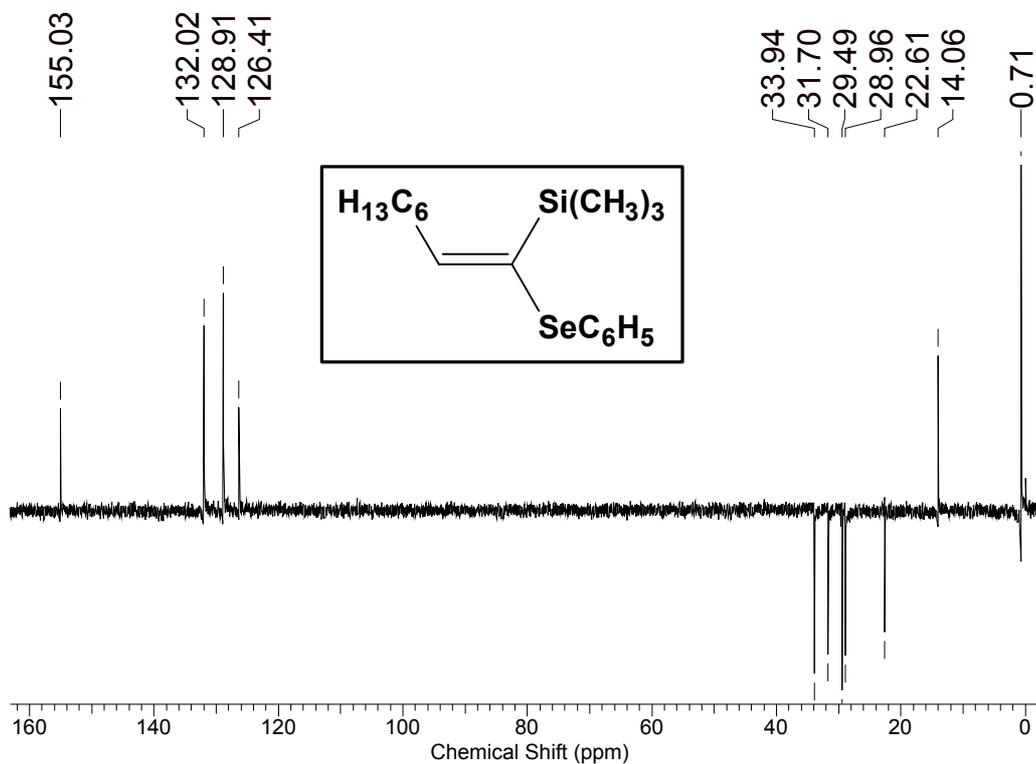
Espectro 73. Espectro de I.V. do do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a.



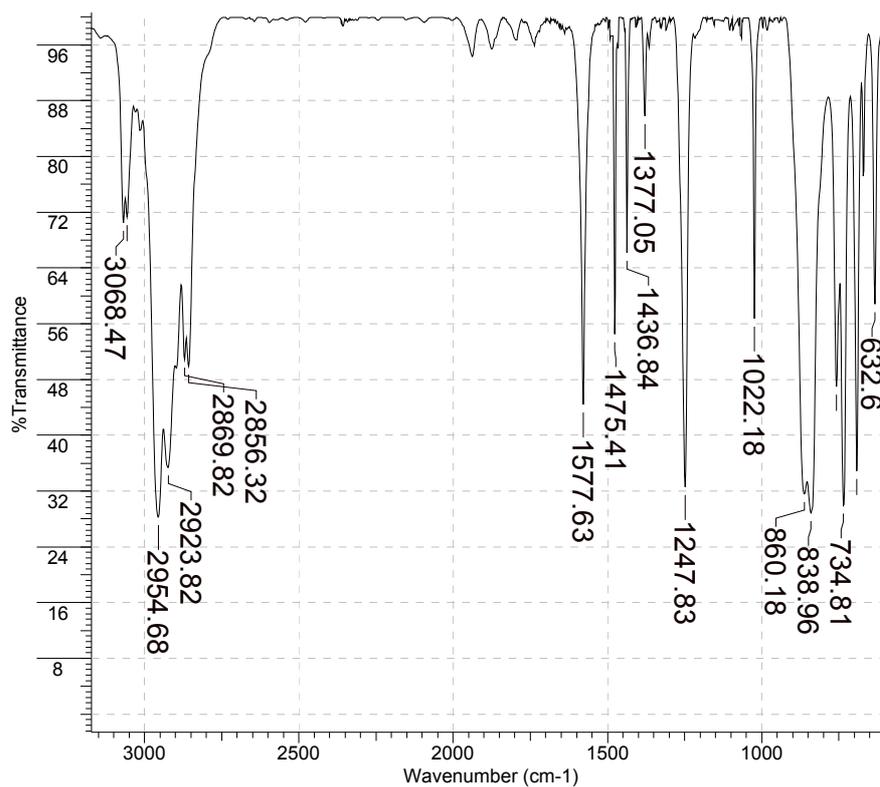
Espectro 74. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a.



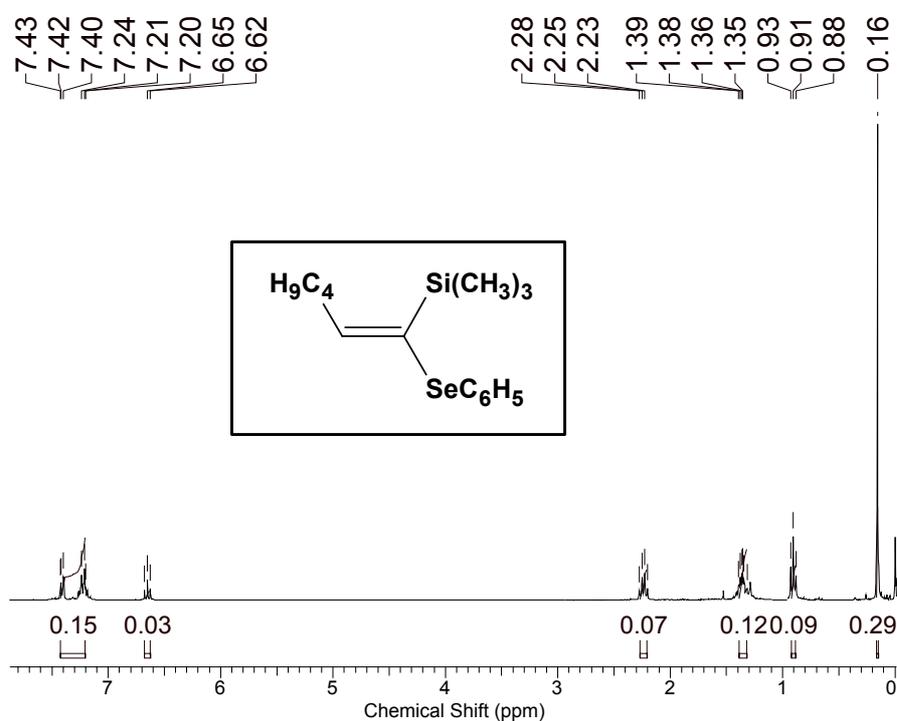
Espectro 75. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a.



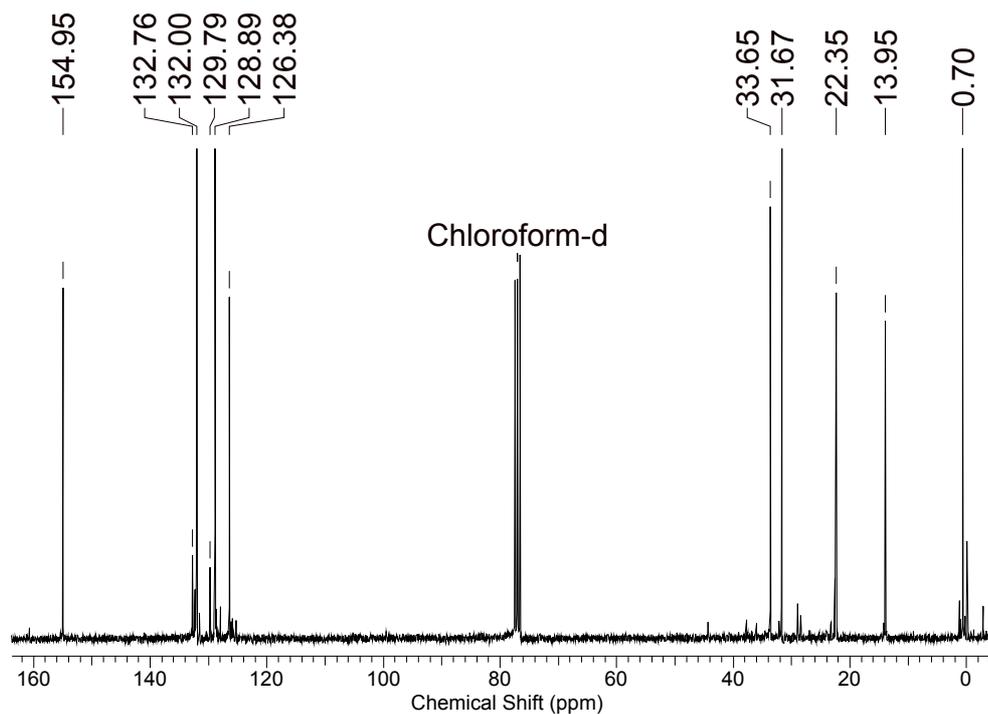
Espectro 76. Espectro DEPT 135 do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-octeno 55a.



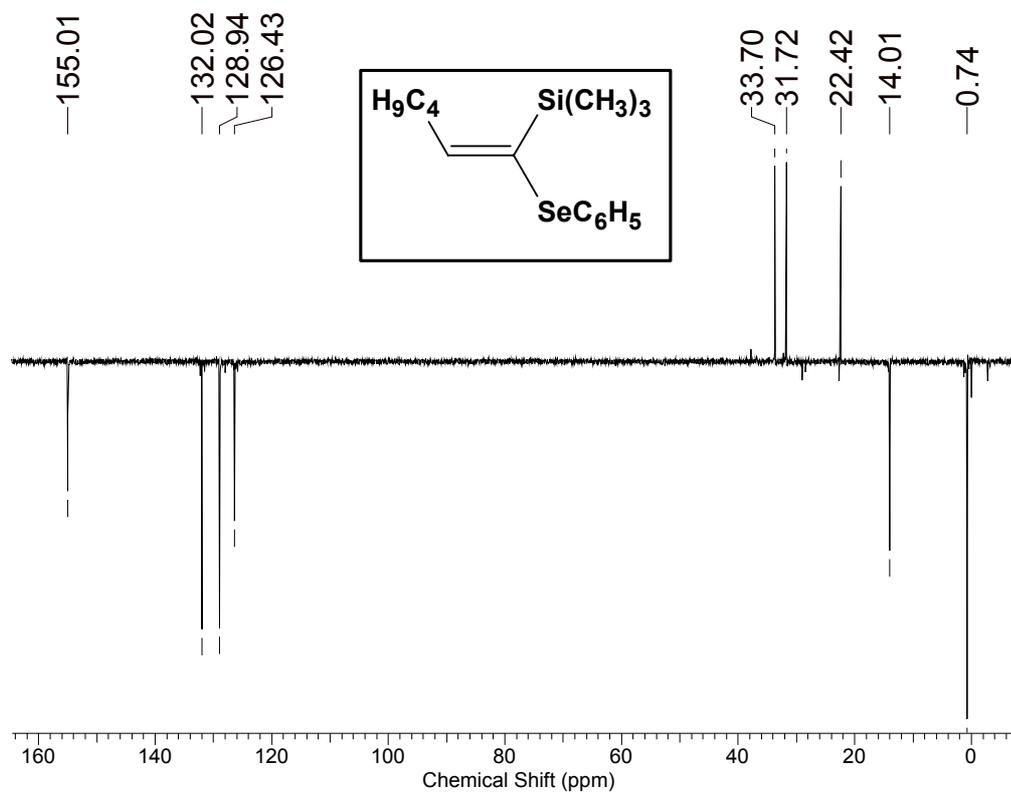
Espectro 77. Espectro de I.V. do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-hexeno 55b.



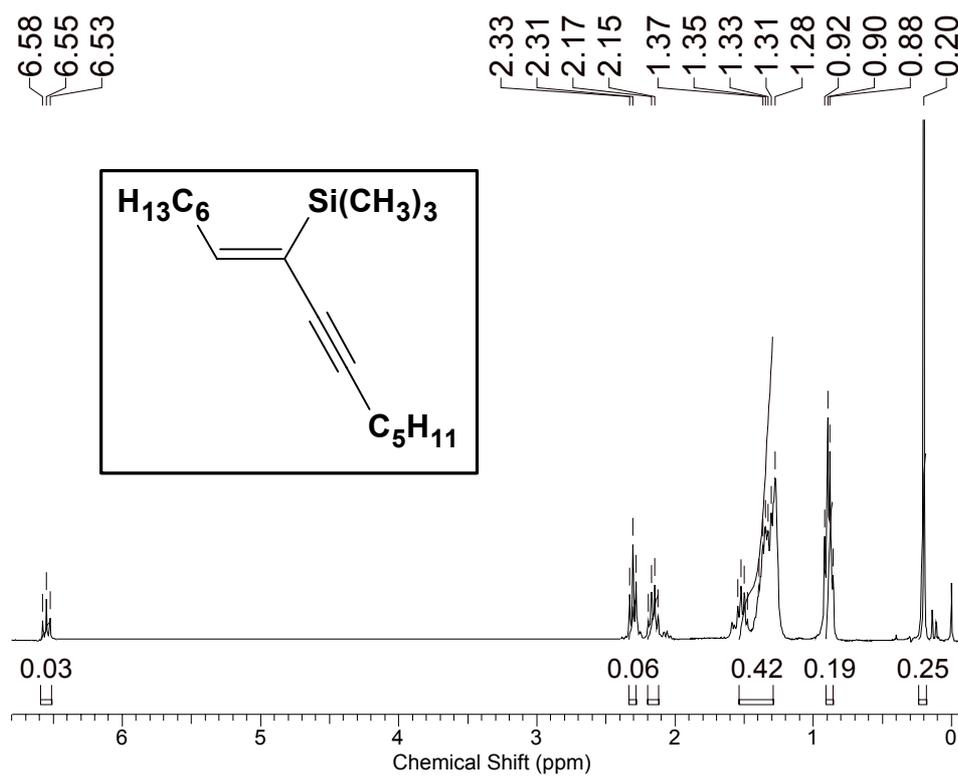
Espectro 78. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-hexeno 55b.



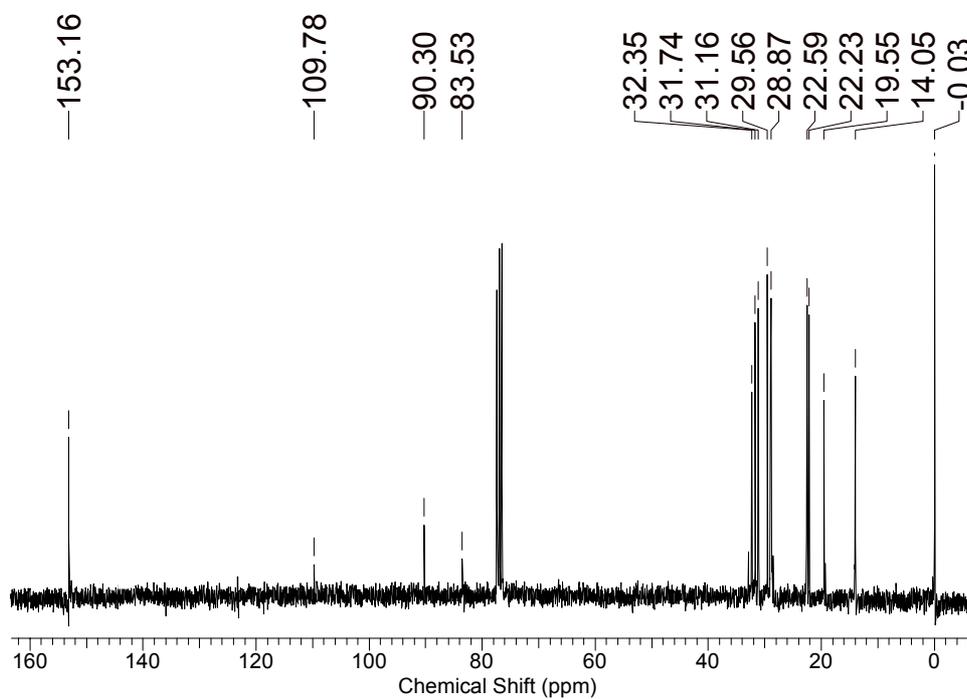
Espectro 79. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-hexeno 55b.



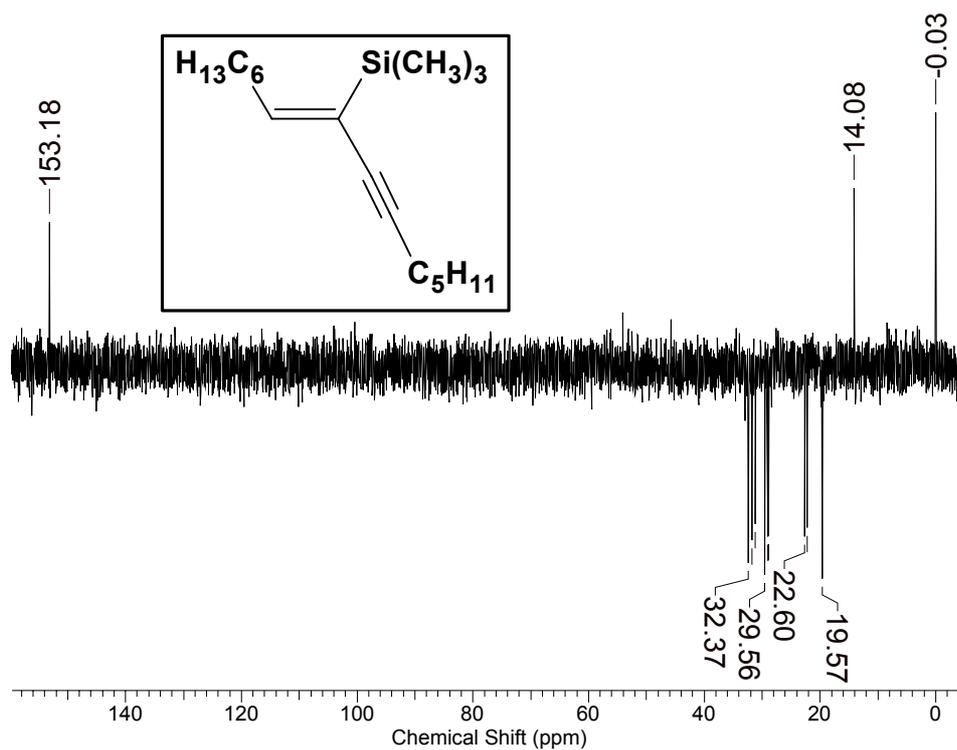
Espectro 80. Espectro DEPT 135 do *E*-1-fenilseleno-1-trimetilsilil-1-hexeno 55b.



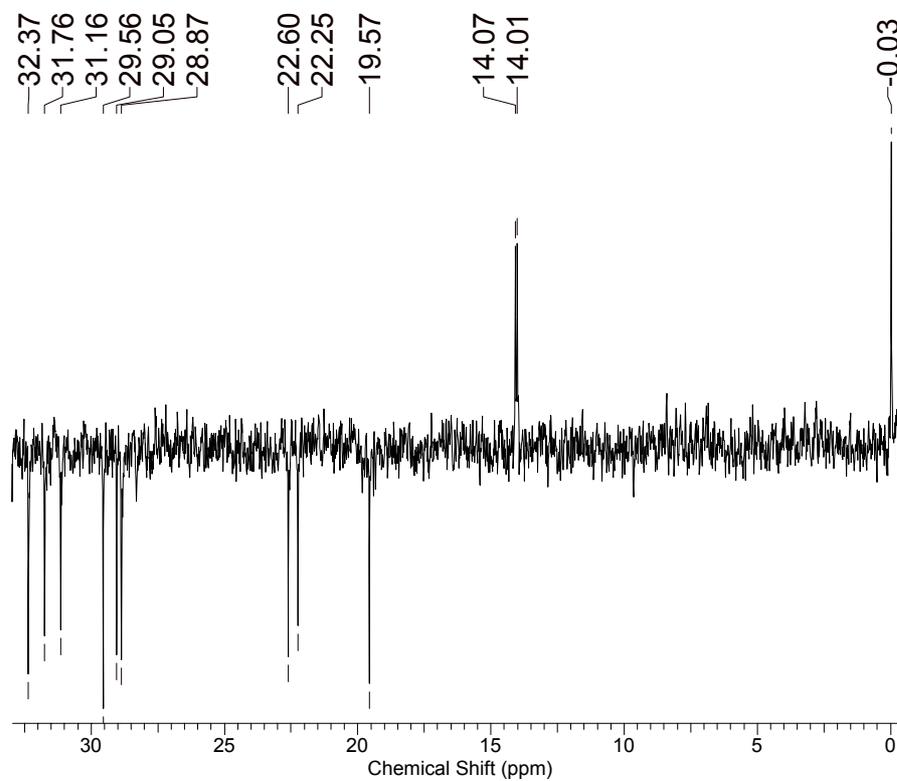
Espectro 81. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-hexil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58a.



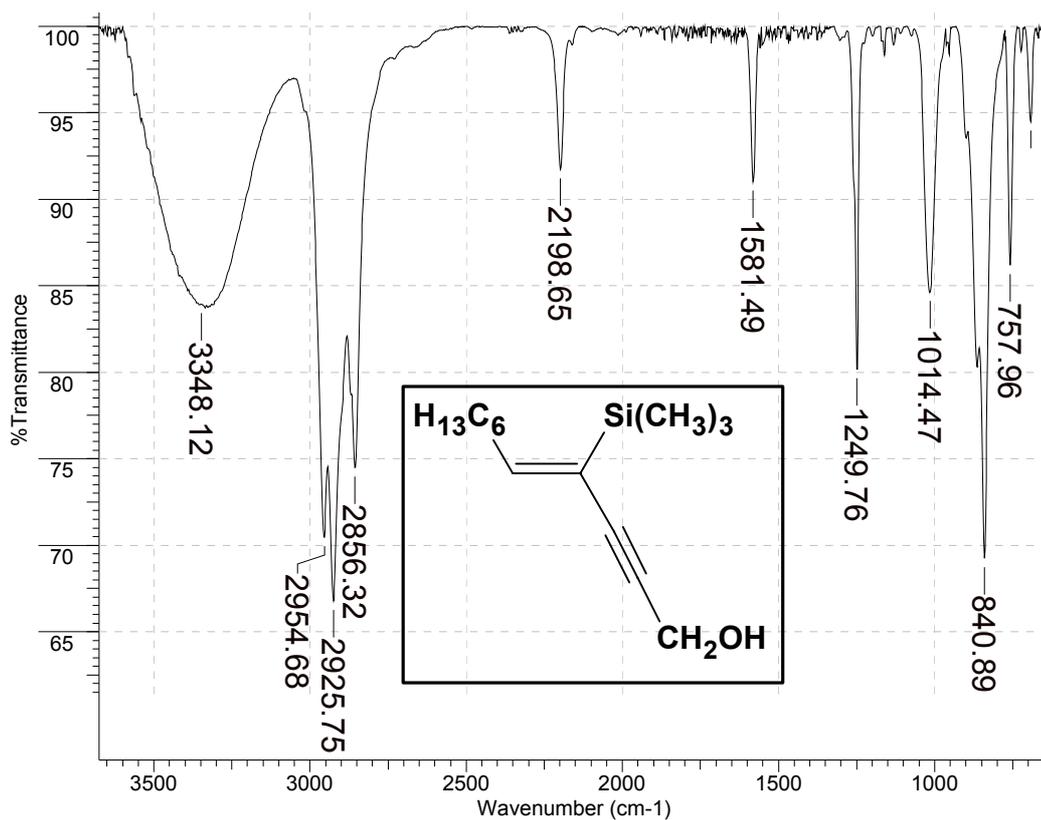
Espectro 82. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-hexil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58a.



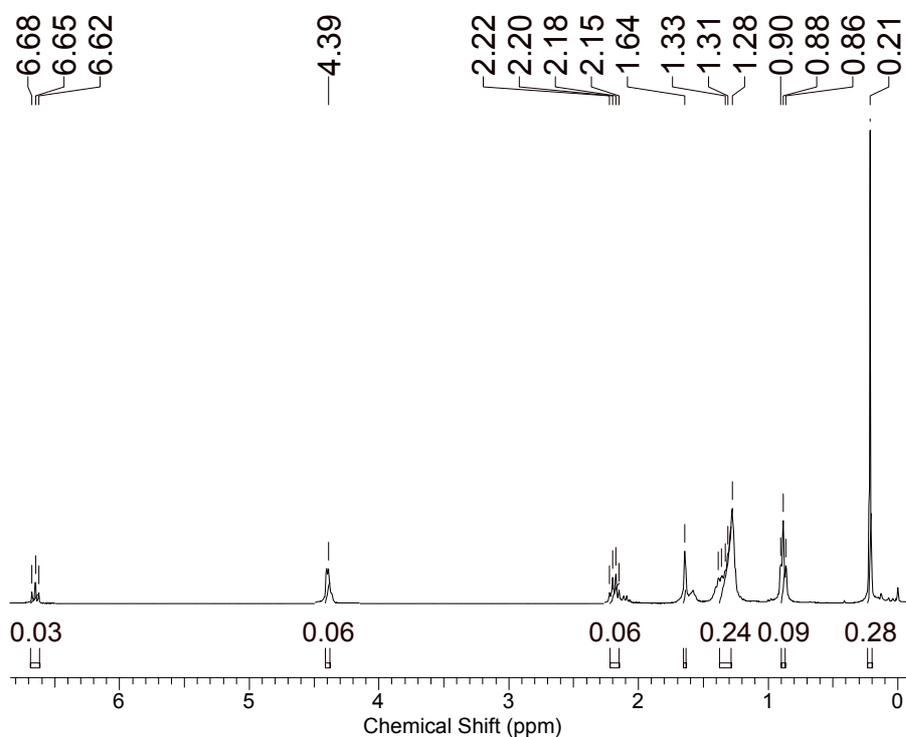
Espectro 83. Espectro DEPT 135 do Z-1-hexil-4-pentil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58a.



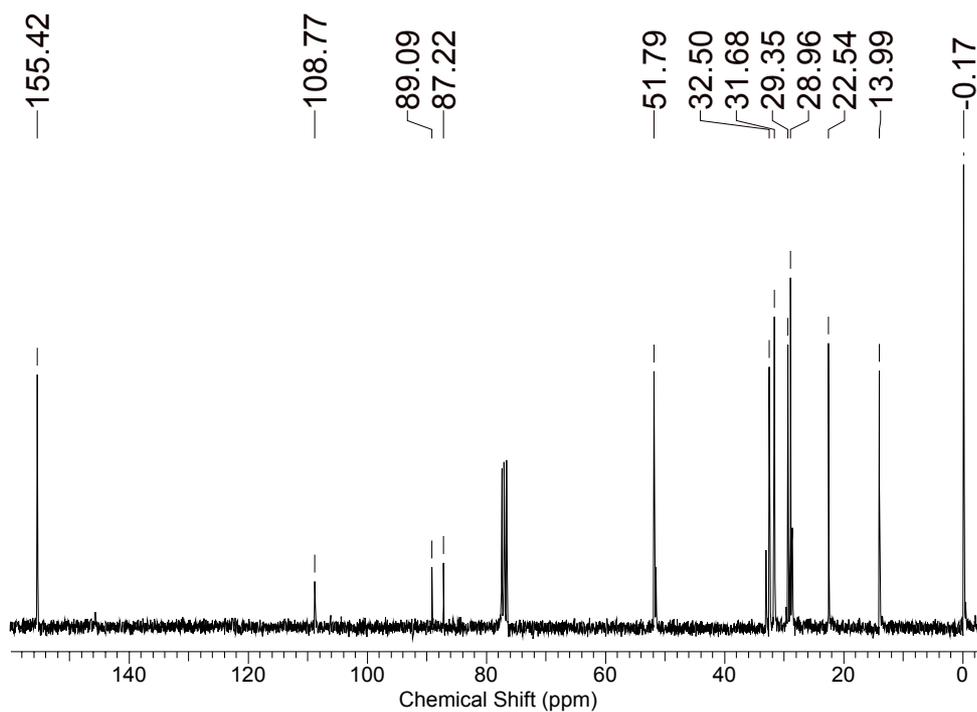
Espectro 84. Ampliação do Espectro 83.



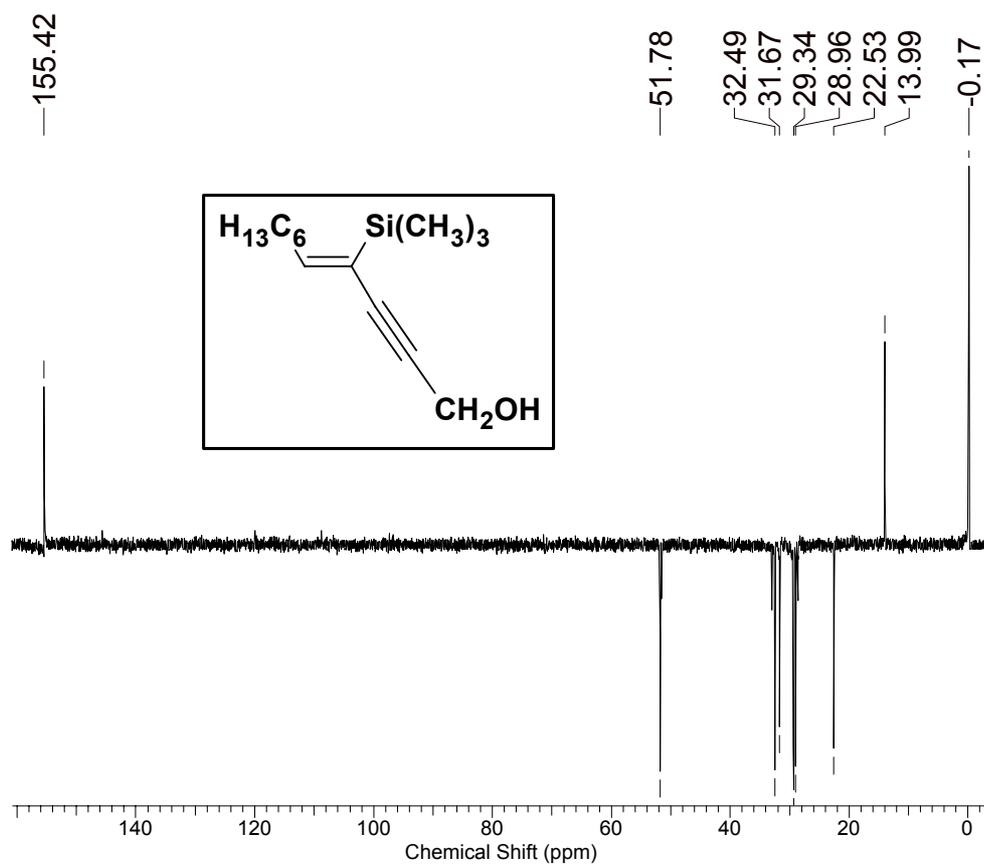
Espectro 85. Espectro de I.V. do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b.



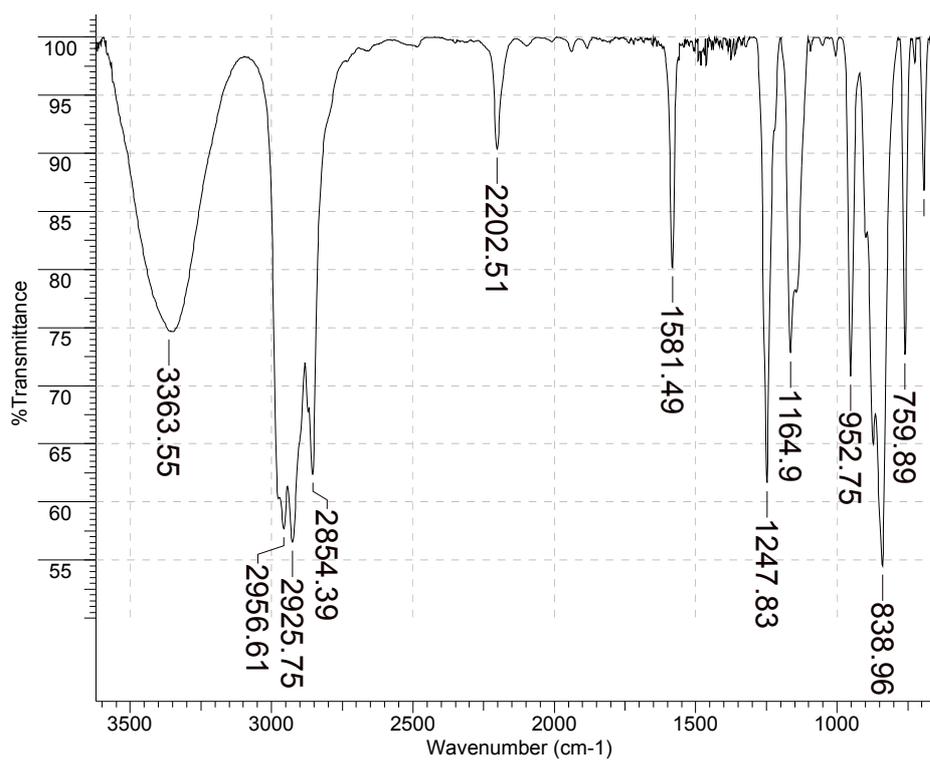
Espectro 86. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b



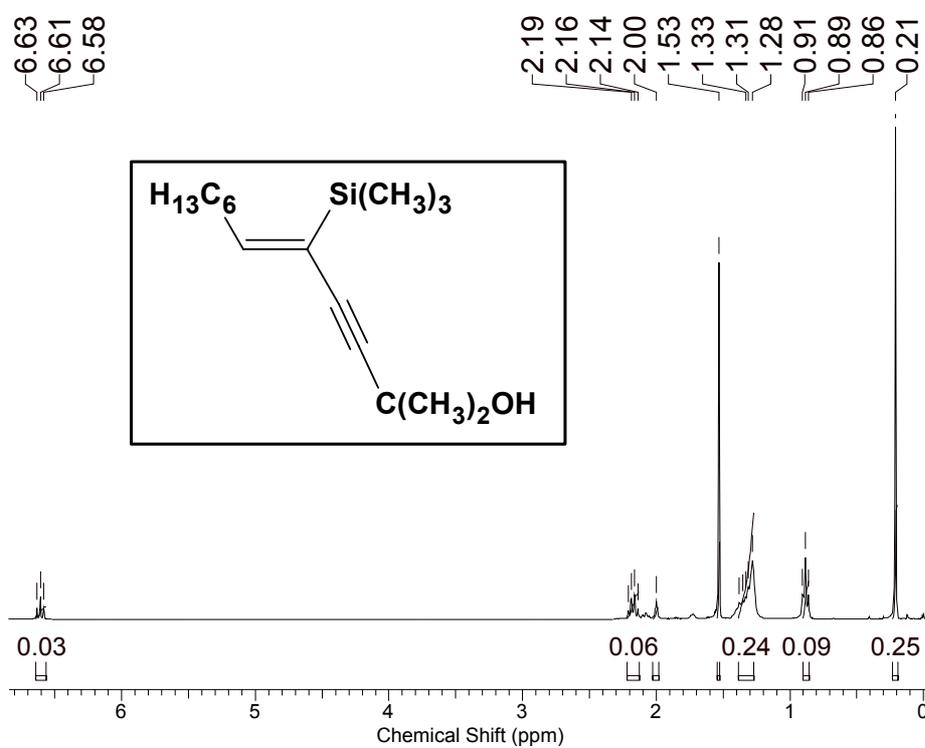
Espectro 87. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b.



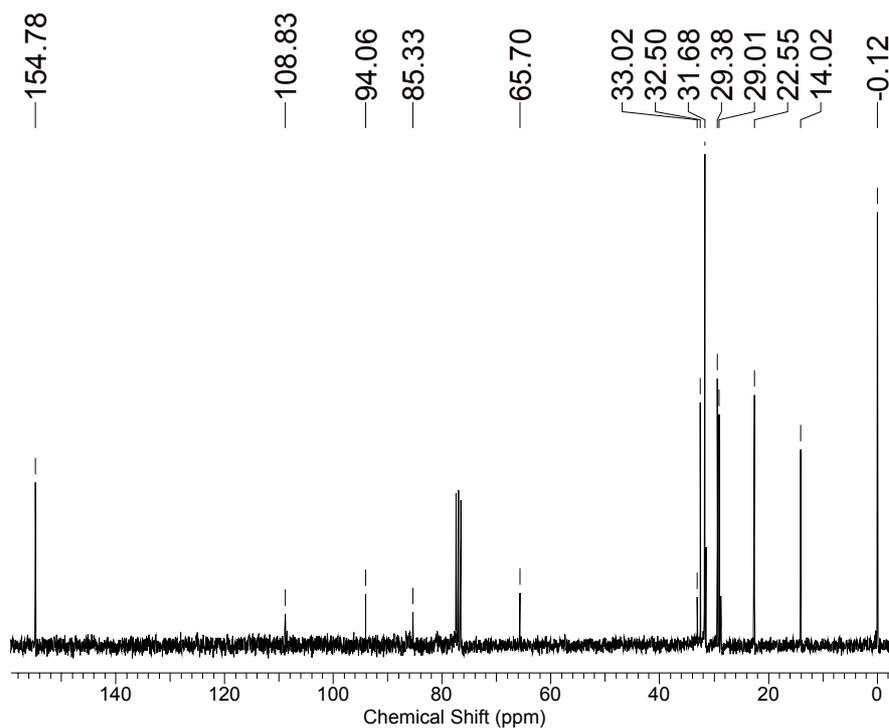
Espectro 88. Espectro DEPT 135 do Z-1-ol-4-trimetilsilil-4-undecen-2-ino 58b.



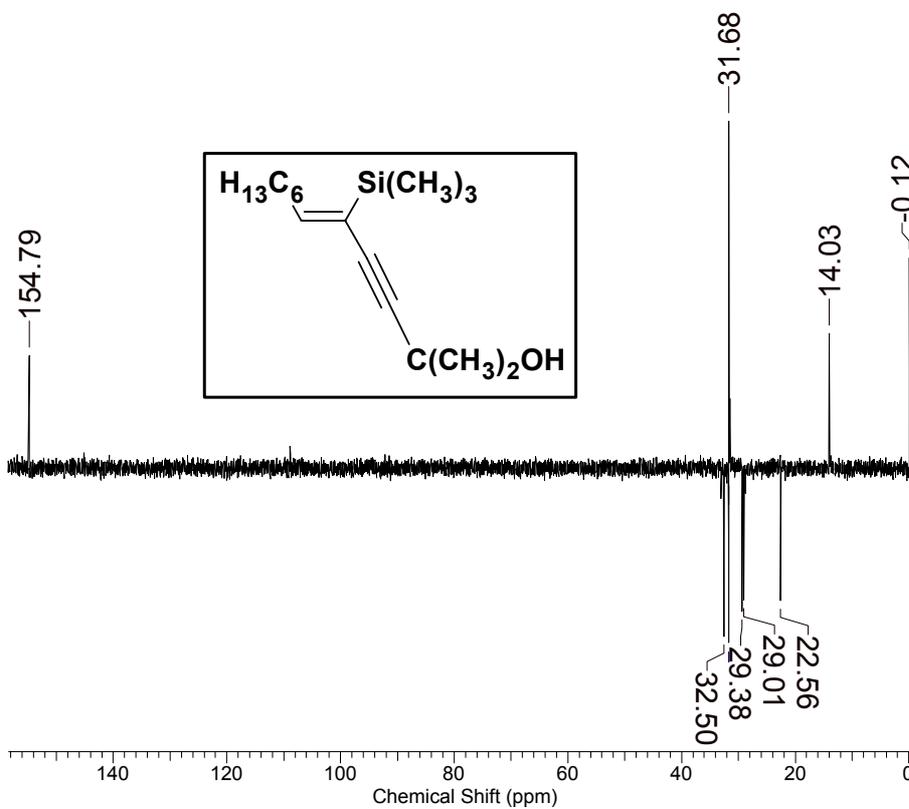
Espectro 89. Espectro de I.V. do Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecem-3-ino 58c.



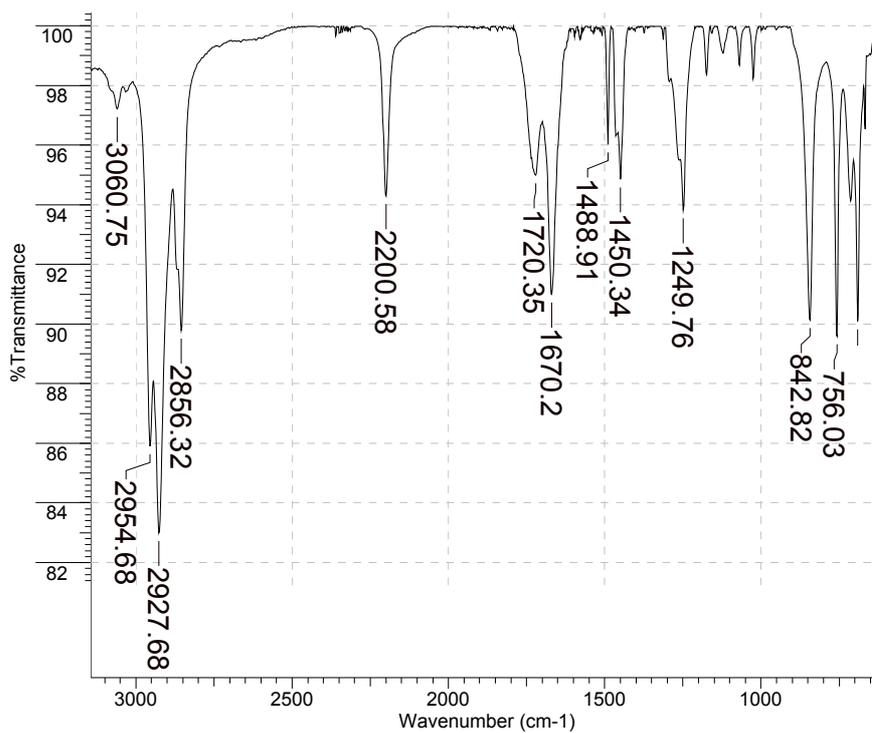
Espectro 90. Espectro de RMN 1H (300 MHz) do Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecem-3-ino 58c.



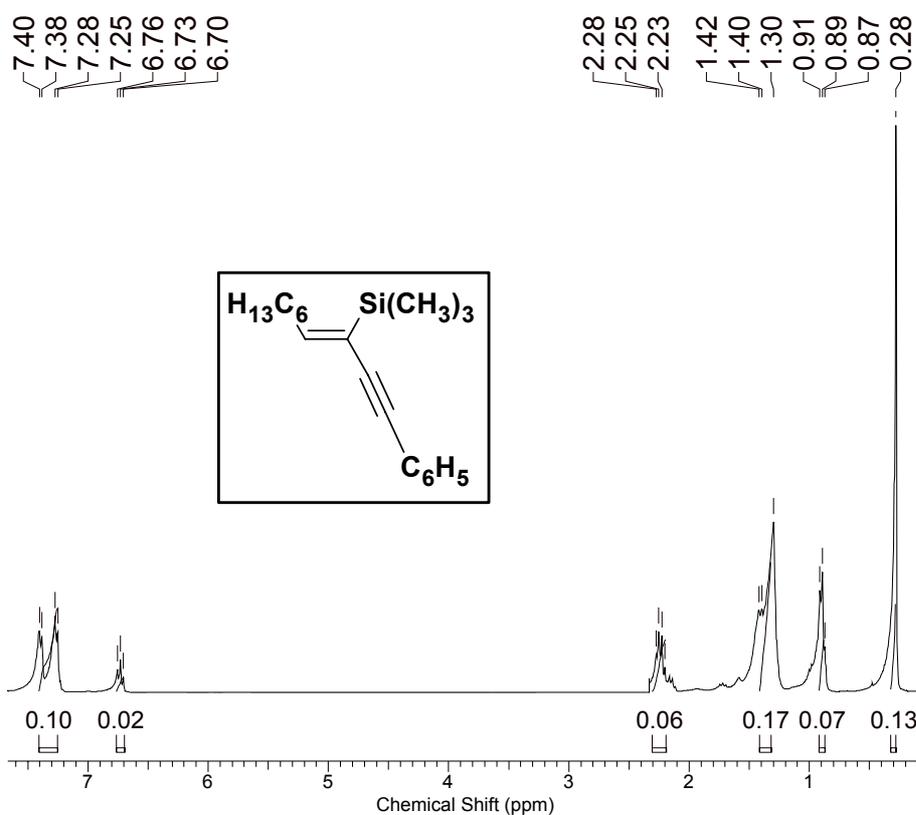
Espectro 91. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecem-3-ino 58c.



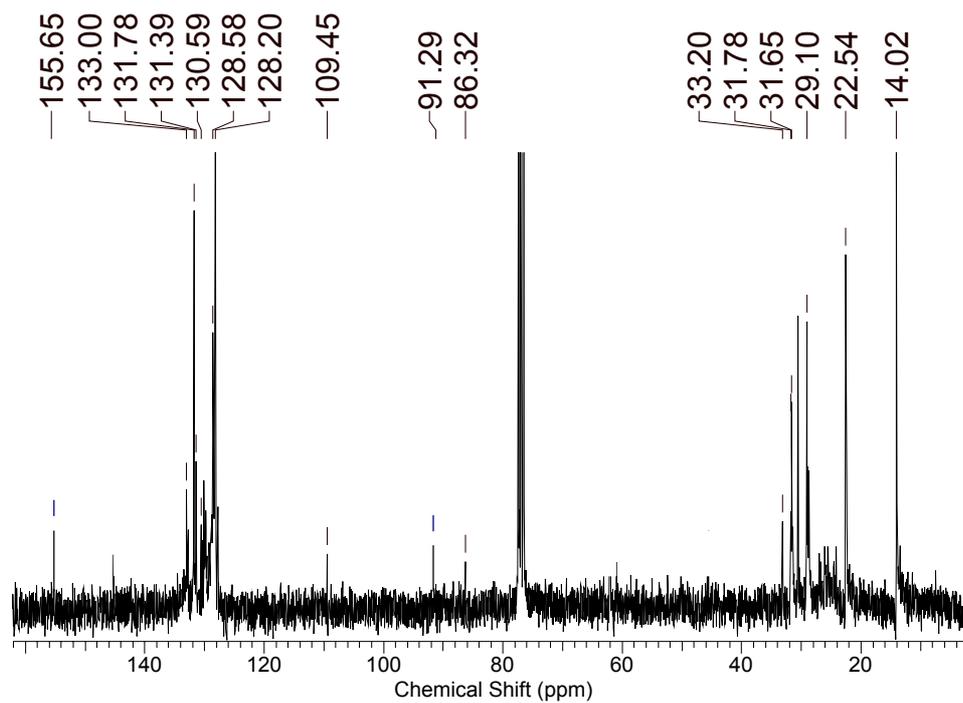
Espectro 92. Espectro de DEPT 135 Z-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-dodecem-3-ino 58c.



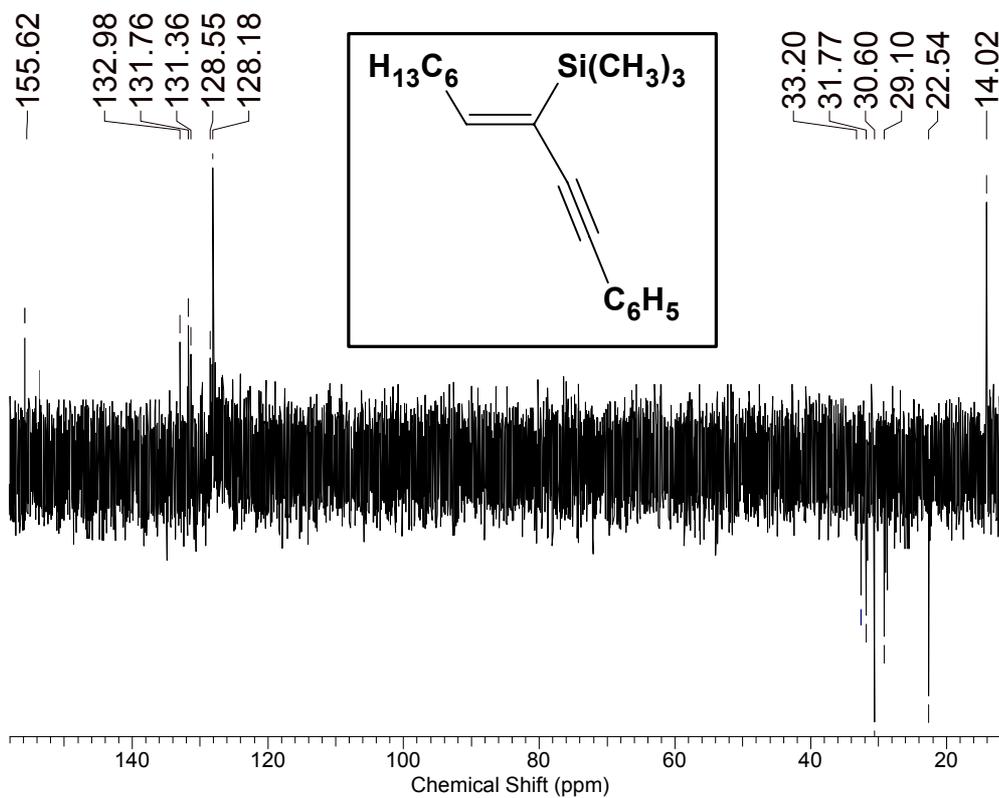
Espectro 93. Espectro de I.V. do Z-4-fenil-1-hexil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58d.



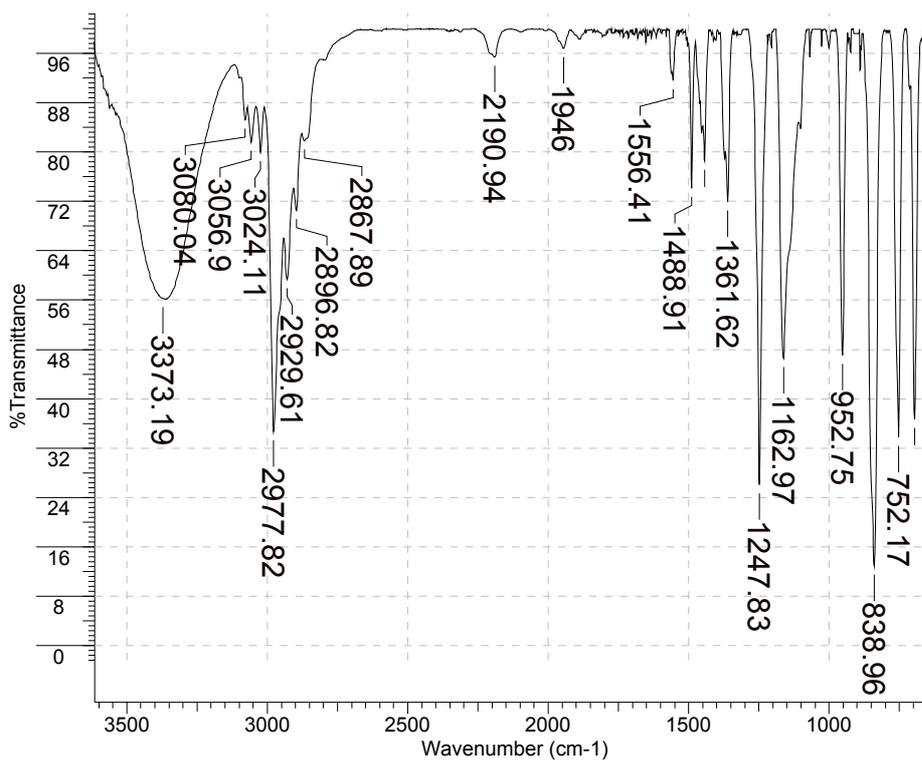
Espectro 94. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do Z-4-fenil-1-hexil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58d.



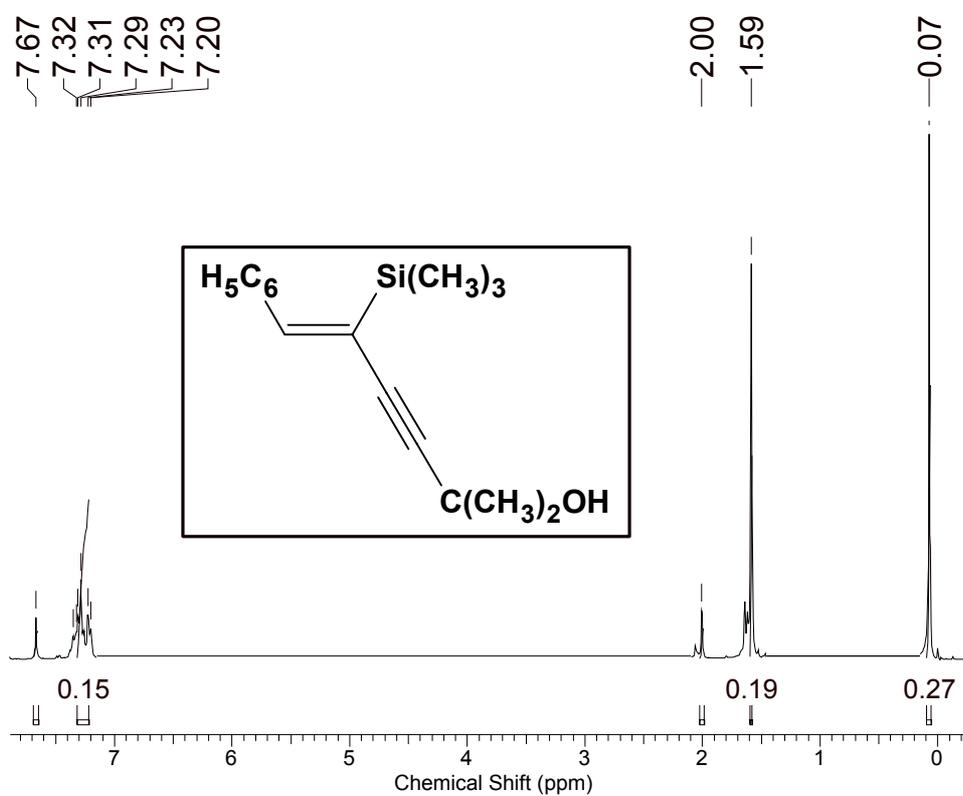
Espectro 95. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-4-fenil-1-hexil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58d.



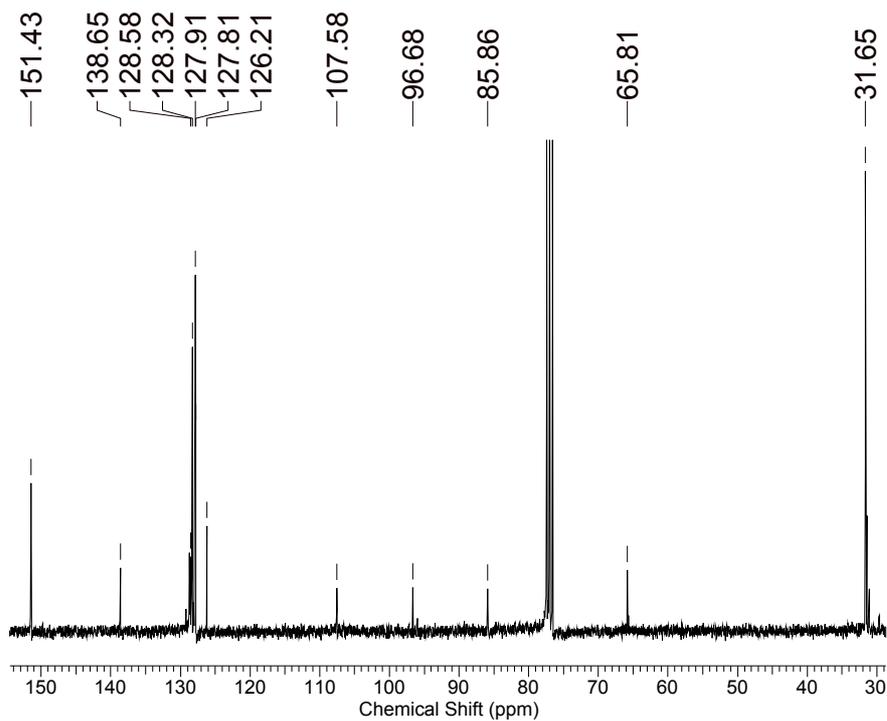
Espectro 96. Espectro de DEPT 135 do Z-4-fenil-1-hexil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58d.



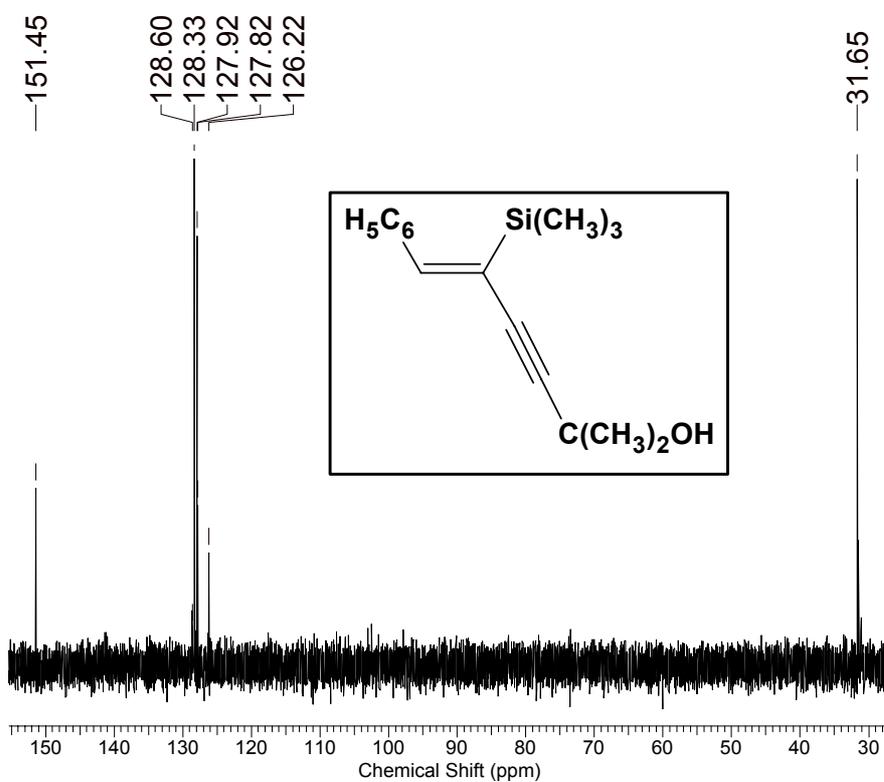
Espectro 97. Espectro de I.V. do Z-6-fenil-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-hexen-3-ino 58f.



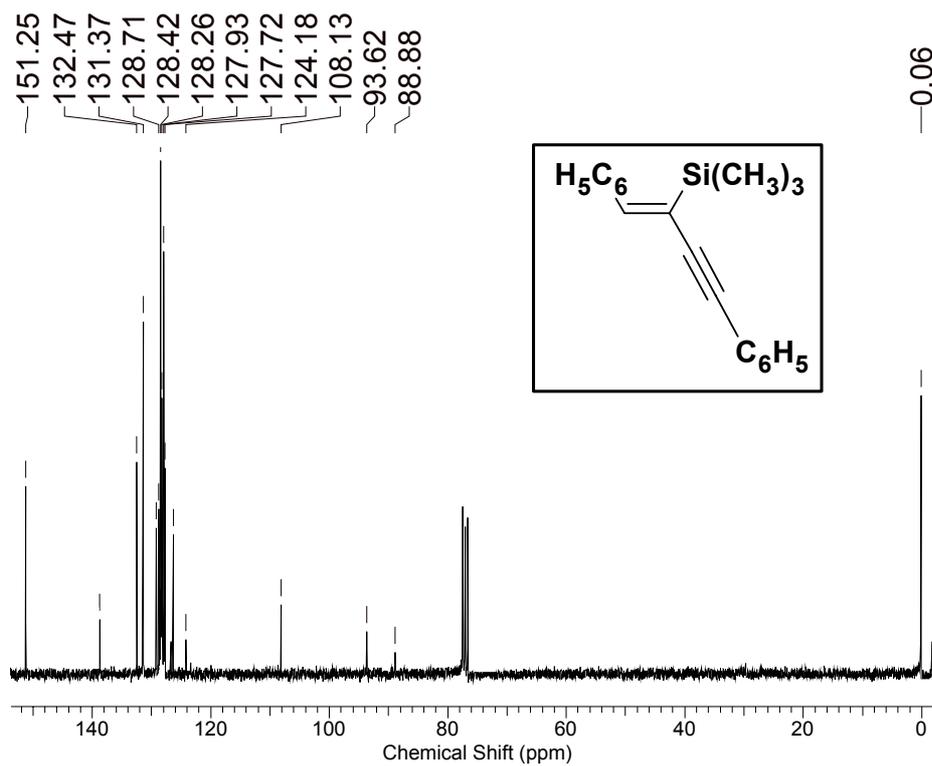
Espectro 98. Espectro de RMN 1H (300 MHz) do Z-6-fenil-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-hexen-3-ino 58f.



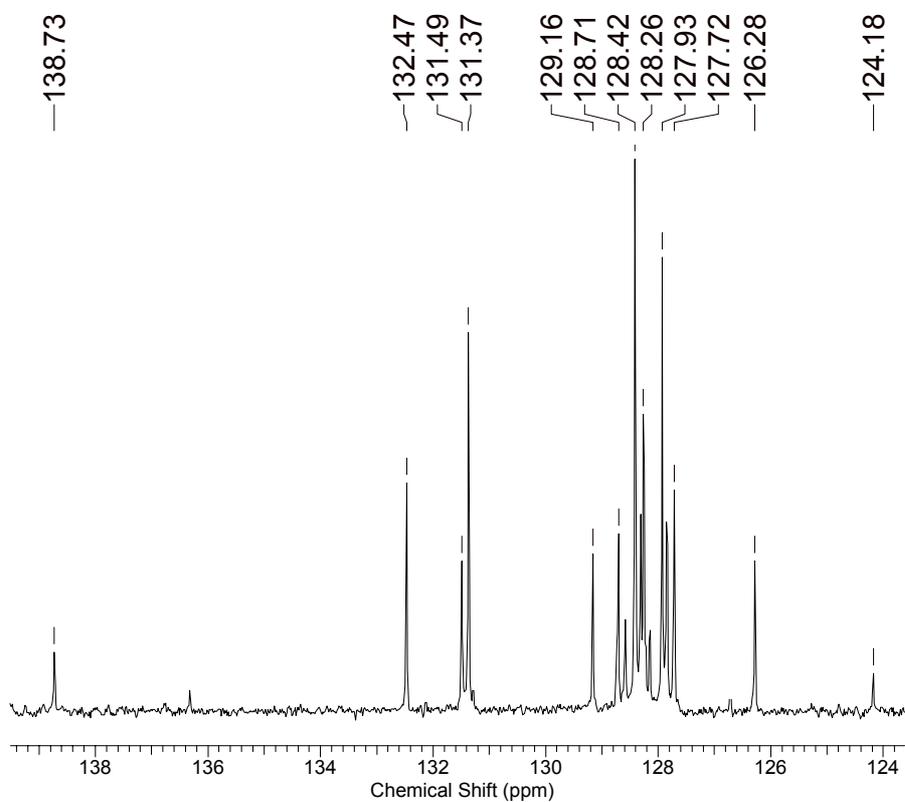
Espectro 99. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do Z-6-fenil-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-hexen-3-ino 58f.



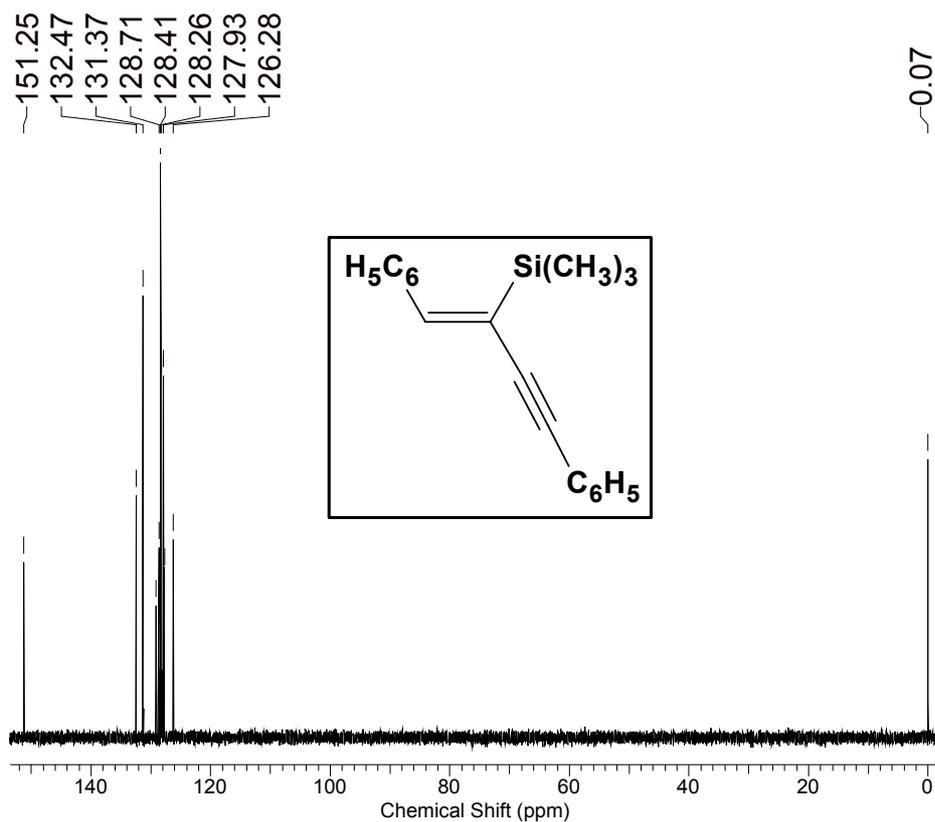
Espectro 100. Espectro DEPT 135 do Z-6-fenil-2-metil-2-ol-5-trimetilsilil-5-hexen-3-ino 58f.



Espectro 103. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do (Z)-1,4-difenil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino 58g.

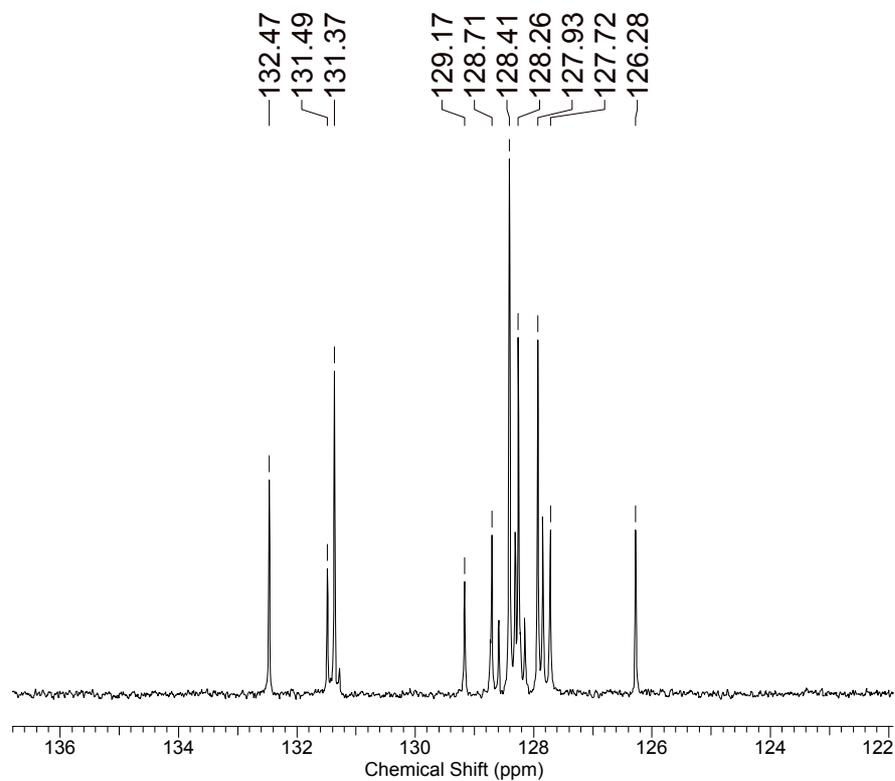


Espectro 104. Ampliação do espectro 103.

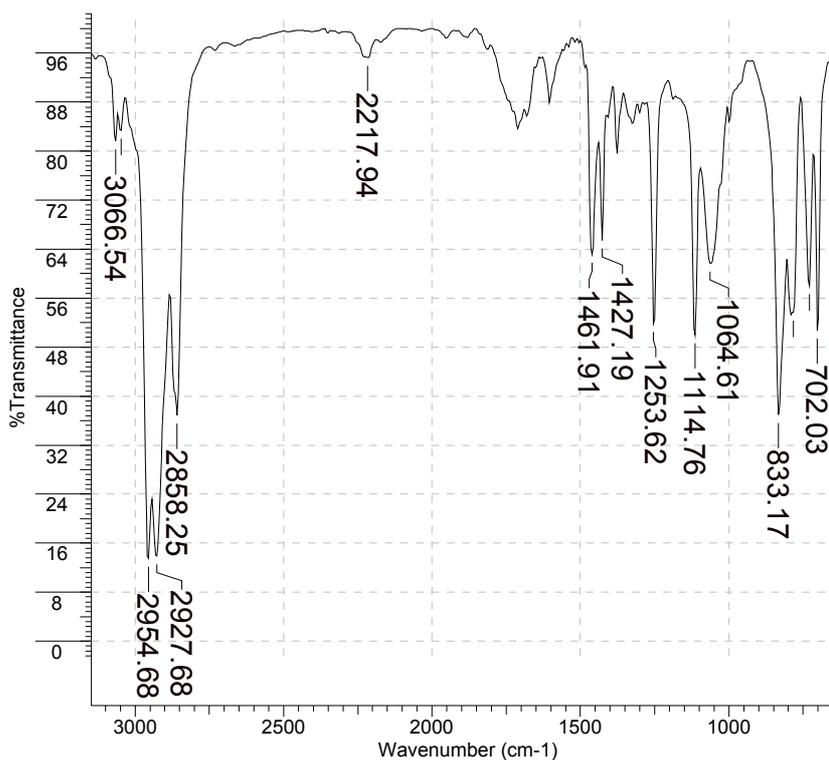


Espectro 105. Espectro DEPT 135 do Z-1,4-difenil-2-trimetilsilil-1-buten-3-ino

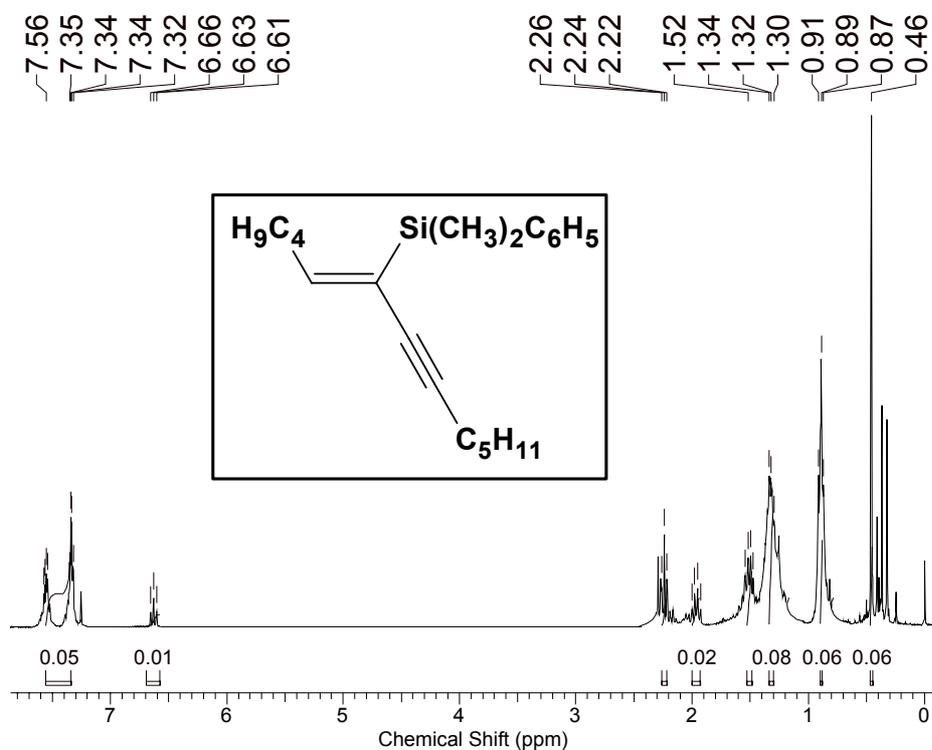
58g.



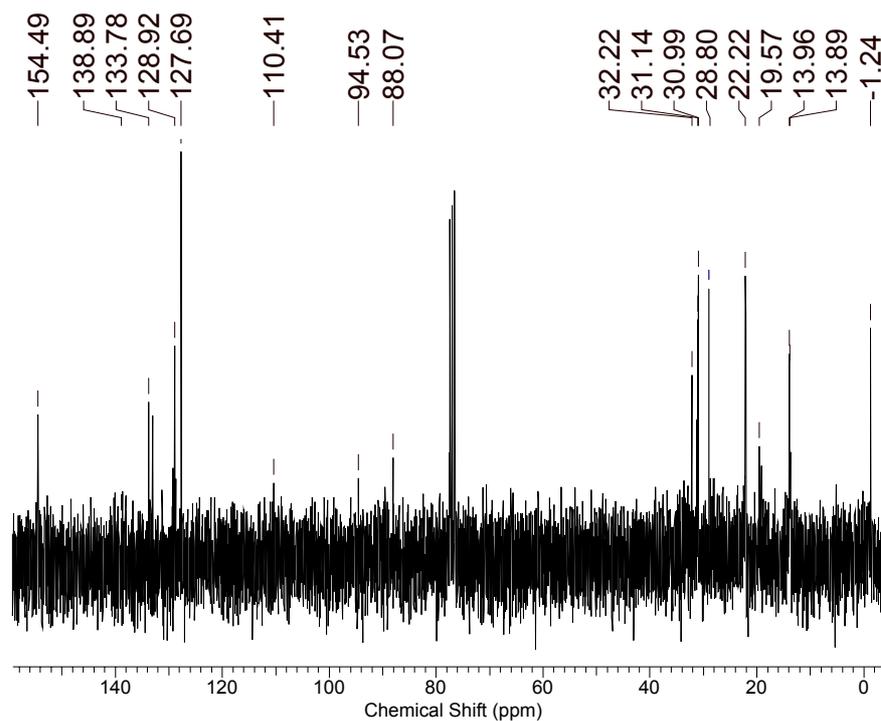
Espectro 106. Aplicação do espectro 105.



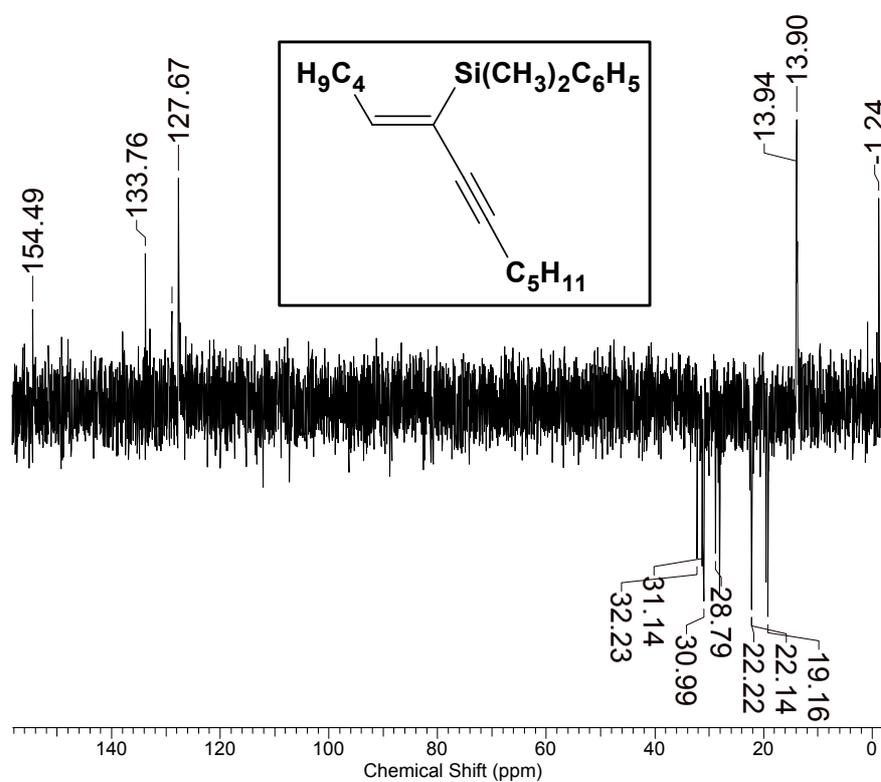
Espectro 107. Espectro de I.V. do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino 58h.



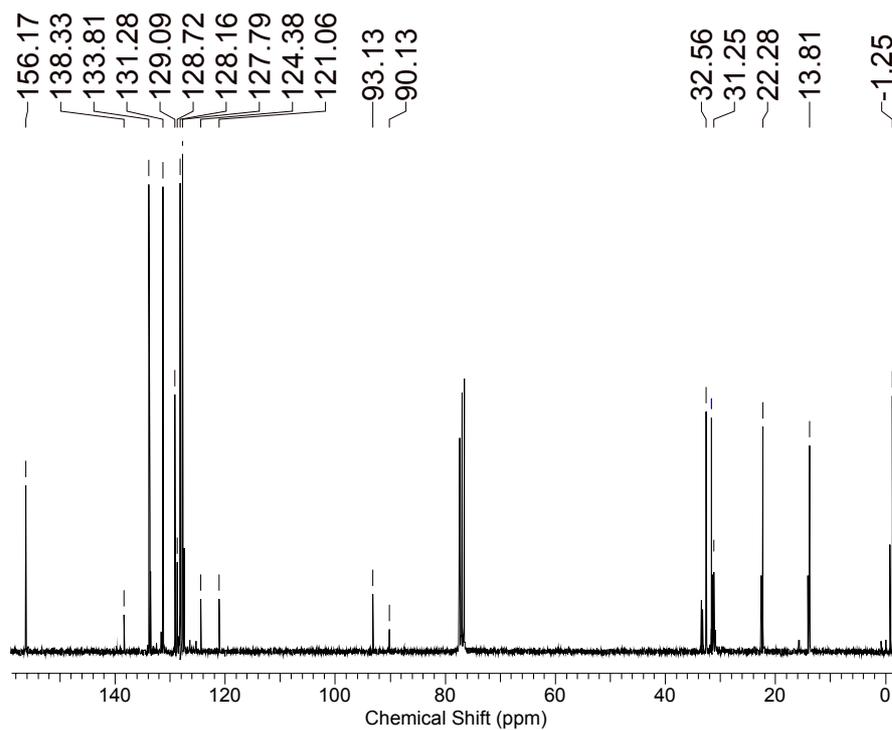
Espectro 108. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino 58h.



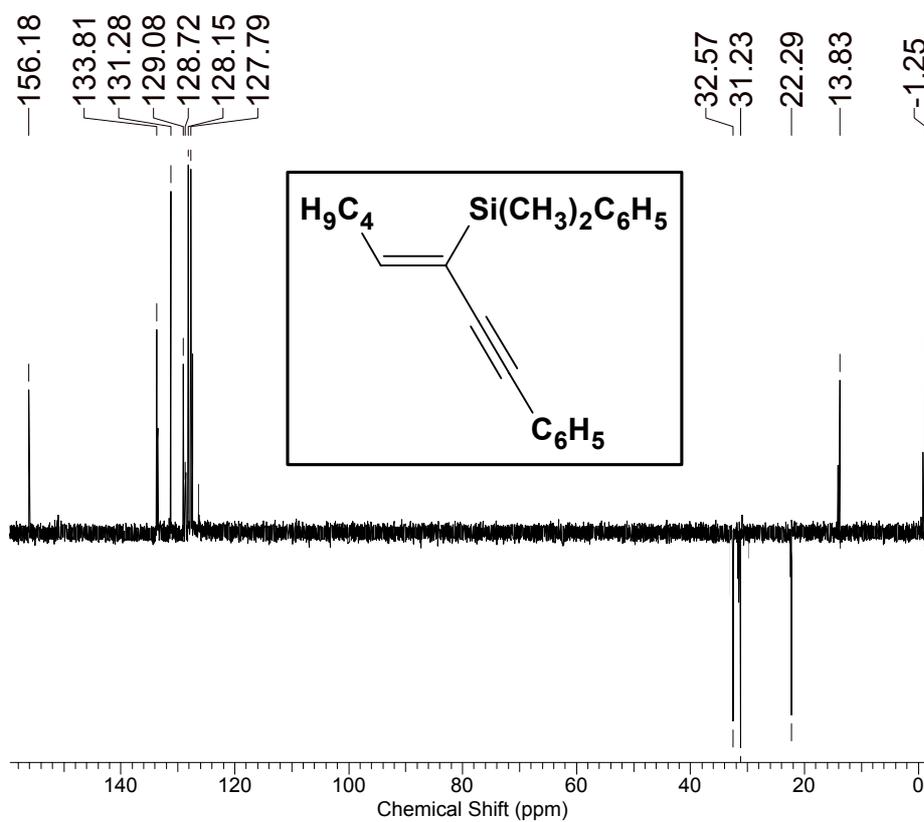
Espectro 109. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino 58h.



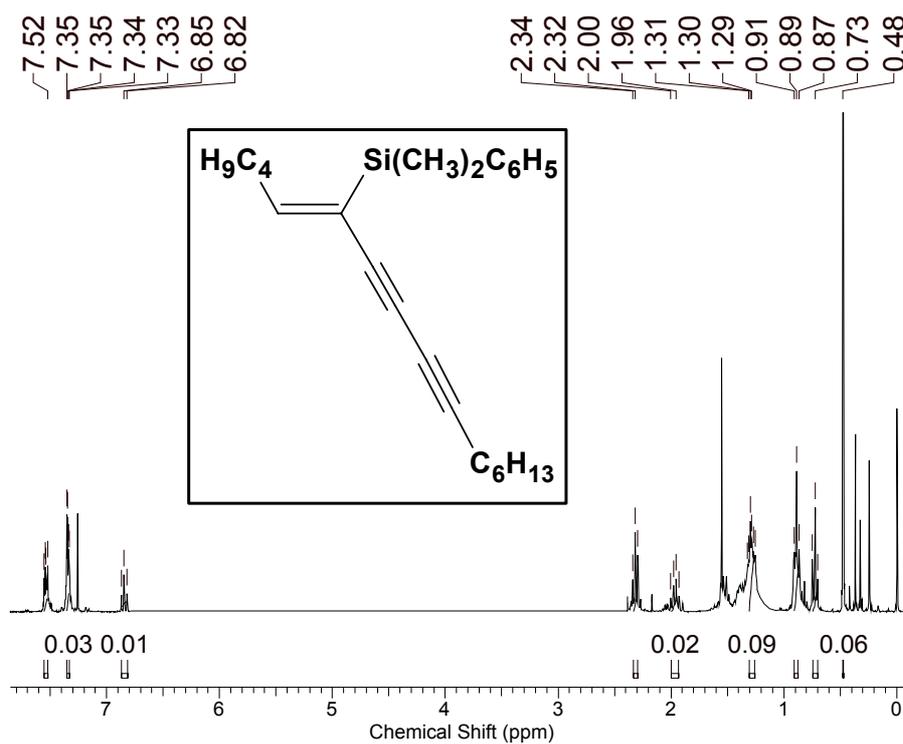
Espectro 110. Espectro DEPT 135 do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-4-pentil-1-buten-3-ino 58h.



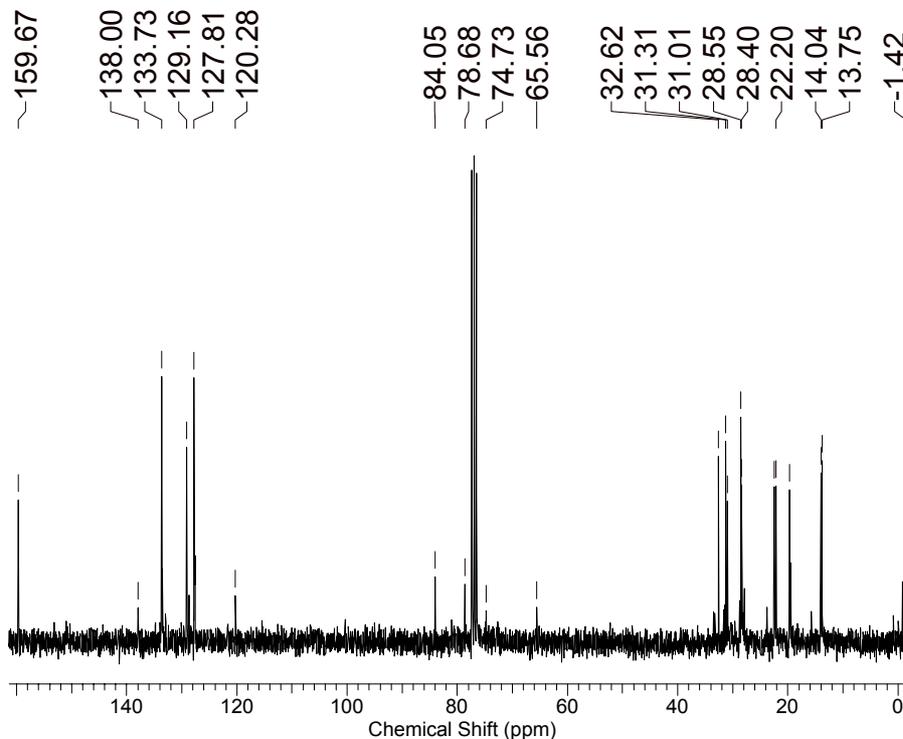
Espectro 113. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-butil-4-fenil-2-dimetilfenilsilil-1-buten-3-ino 58j.



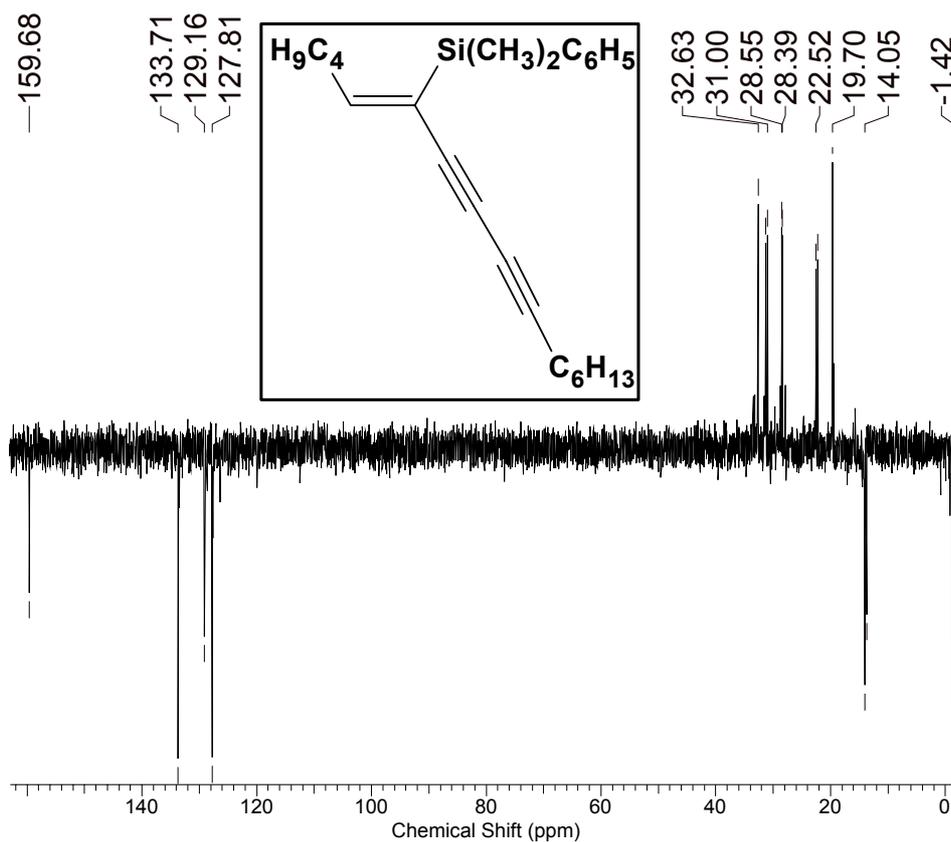
Espectro 114. Espectro DEPT 135 do Z-1-butil-4-fenil-2-dimetilfenilsilil-1-buten-3-ino 58j.



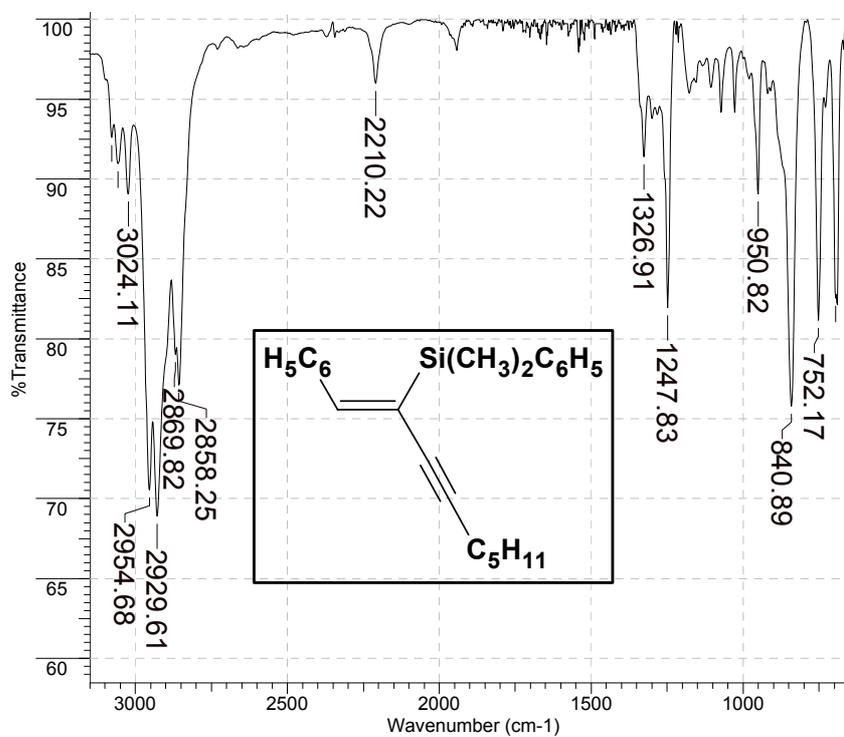
Espectro 115. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-1-dodecen-3,5-diino 58l.



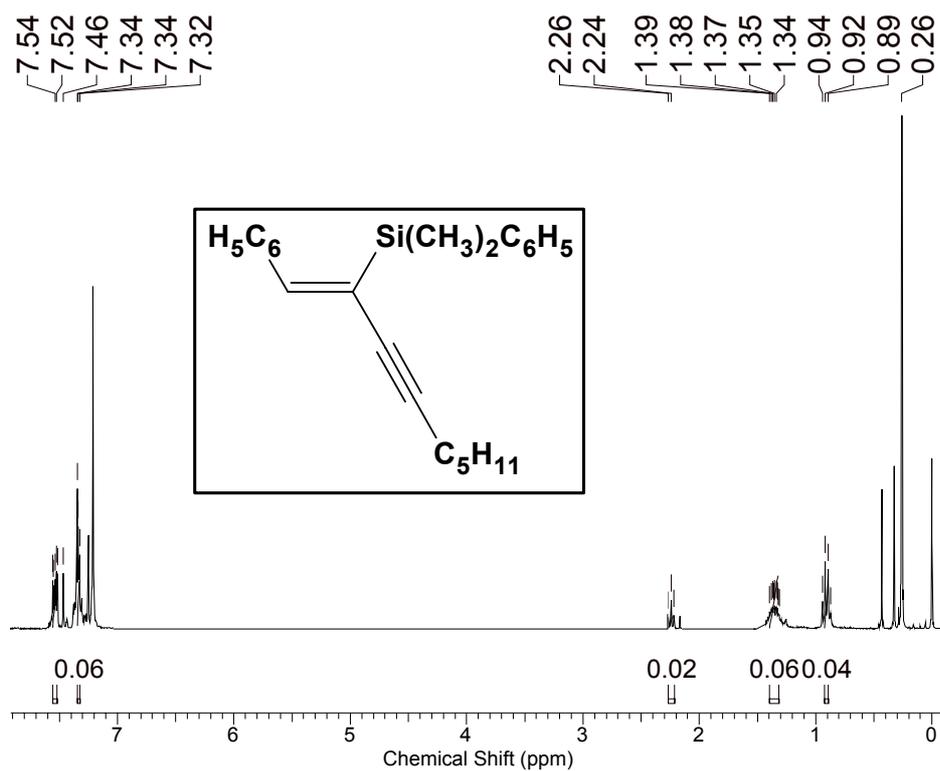
Espectro 116. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-1-dodecen-3,5-diino 58l.



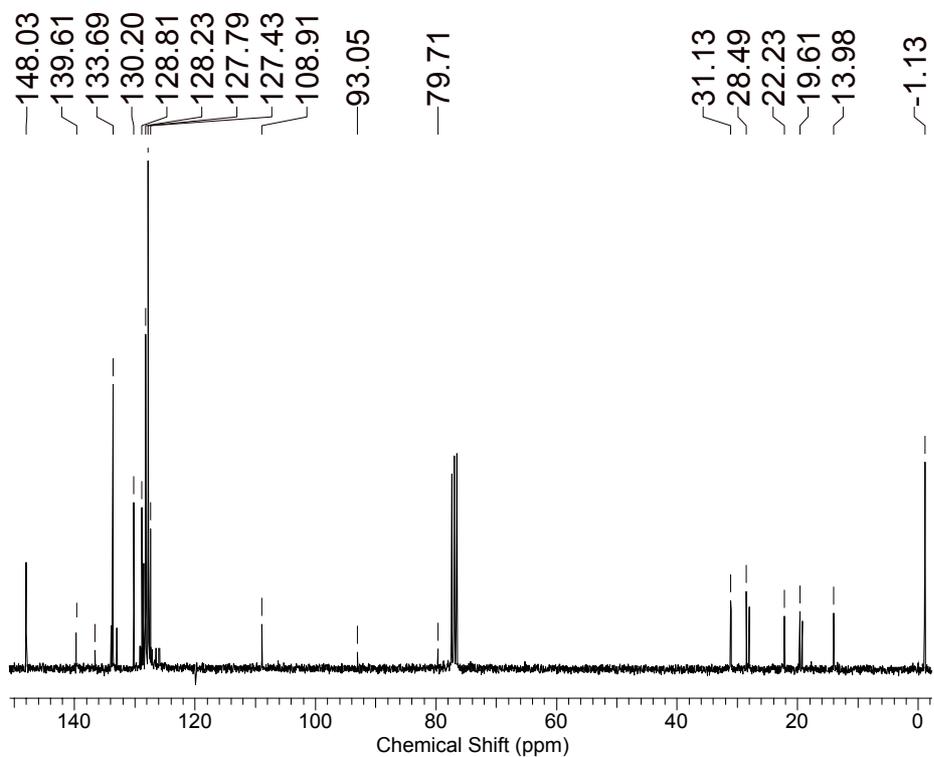
Espectro 117. Espectro DEPT 135 do Z-1-butil-2-dimetilfenilsilil-1-dodecen-3,5-diino 58l.



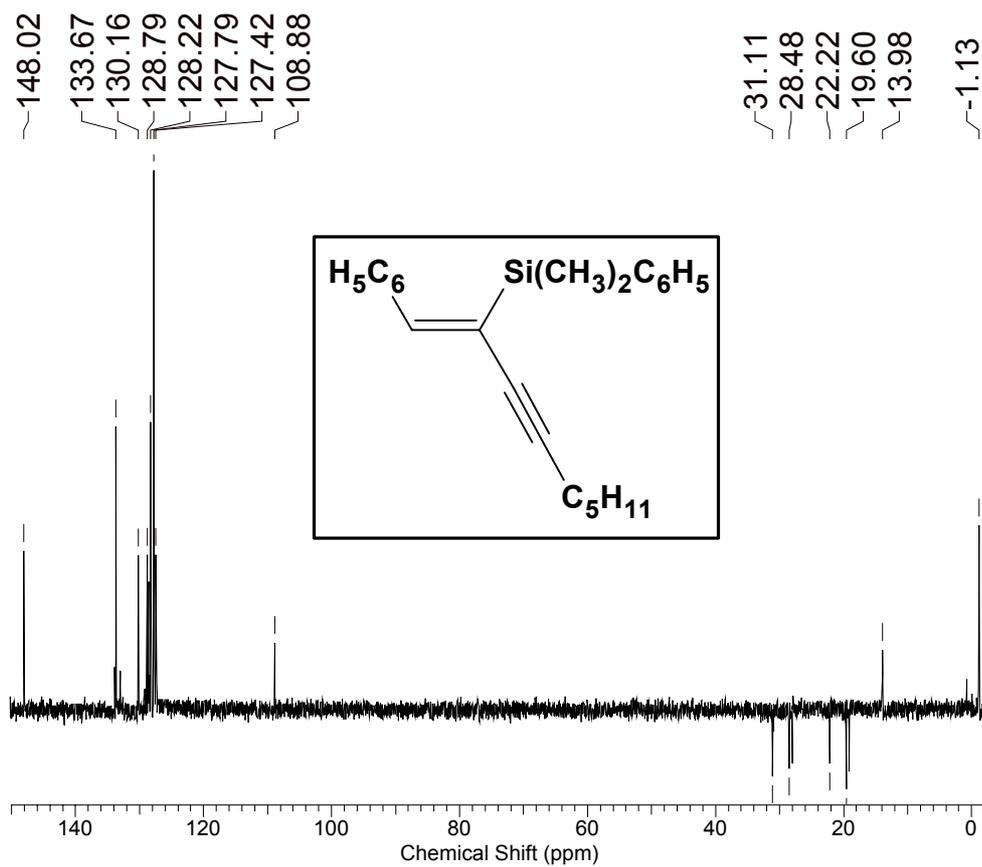
Espectro 118. Espectro de I.V. do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.



Espectro 119. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.



Espectro 120. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.



Espectro 121. Espectro DEPT 135 do Z-1-fenil-4-pentil-1-buten-3-ino 58m.