



Universidade Federal de Pelotas
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Síntese de teluroalquinos mediada por K_3PO_4 e DMSO

Manoela do Sacramento

Pelotas, 02 de março de 2018

Manoela do Sacramento

Síntese de teluroalquinos mediada por K_3PO_4 e DMSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador

Prof. Dr. Diego Alves

Pelotas, 02 de março de 2018

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada **Síntese de teluroalquinos mediada por K_3PO_4 e DMSO**, de autoria de Manoela do Sacramento.

Banca Examinadora:

.....

Prof. Dr. Diego Alves (UFPel)

.....

Prof. Dr. Márcio Santos da Silva (UFABC)

.....

Prof^a. Dr^a. Daniela Hartwig de Oliveira (UFPel)

***Em especial aos meus pais,
irmãos e namorado,
Obrigada!***

***“No meio da dificuldade,
encontra-se a oportunidade”***

Albert Einstein

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por abençoar as minhas escolhas...

Aos meus pais, por não me deixarem desistir, compreenderem minhas ausências e me apoiar em todas as minhas decisões. Muito obrigada!!

As minhas irmãs, Carolina por me presentear com as princesas Amanda e Cecília que deixam meus finais de semana mais alegres, Flávia por todo apoio e por sempre estar presente nos momentos mais importantes da minha vida. Ao meu irmão Lucas, por todo amor e carinho.

Ao meu namorado, amigo e companheiro, obrigada por me apoiar em tudo, por toda paciência, apoio e por compreender minhas ausências. És fundamental na minha vida!

Ao Prof. Dr. Diego Alves pela confiança, paciência, orientação durante a iniciação e período de mestrado, meu muito obrigada!

Aos Profs. Drs. Gelson Perin, Eder João Lenardão, Raquel Guimarães Jacob, pelos ensinamentos, confiança, oportunidades e orientação dedicados desde o início da iniciação científica.

As minhas queridas e amadas famílias Sacramento e Seus, as melhores famílias do mundo, por estarem presente em todos os momentos da minha vida.

As amigas do “Abacaxi com bergamota” (Natália, Bruna, Angelita, Maiara, Mariana, Sergio, Gabriel e Daiane) pela amizade e companhia desde os tempos de graduação. Obrigada pelo incentivo, pelas risadas e pela parceria em todos os momentos desta jornada.

A Bruna e Larissa por toda ajuda na realização deste trabalho. Agradeço também pela amizade construída durante estes anos, pela paciência e incentivo.

A Angelita, por todo apoio, incentivo, ensinamentos, amizade e pelos tutoriais explicativos de como instalar os programas. Ao Gabriel, por toda amizade, parceria, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

A Natália, pessoa fundamental na minha vida acadêmica, se cheguei até aqui foi porque tu me apresentaste os caminhos a seguir (a culpa é tua), obrigada por todo o ensinamento, paciência e por me presentear com minha afilhada, Angelita que amo muito.

Aos colegas de laboratório, pelas amizades construídas, por toda parceria e ensinamentos. Aos demais colegas do LASOL, LaFarBio e GPN pela ajuda e cooperação.

Ao programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pelotas.

Aos órgãos de fomento, em especial a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

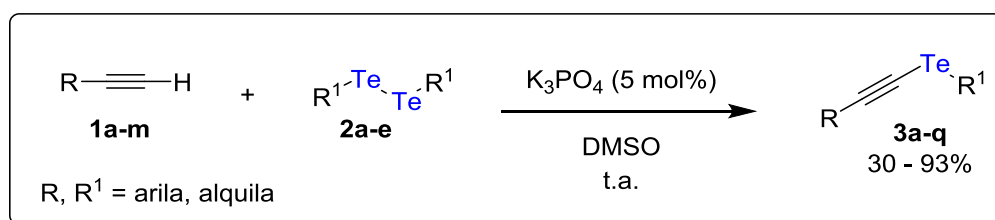
Título: Síntese de teluroalquinos mediada por K_3PO_4 e DMSO

Autora: Manoela do Sacramento

Orientador: Prof. Dr. Diego Alves

Palavras-Chave: telúrio, teluroalquinos, K_3PO_4

No presente trabalho, descreve-se uma metodologia simples e eficiente através de reações entre alquinos terminais **1a-m** e diteluretos de diorganoíla **2a-e** na presença de fosfato de potássio (K_3PO_4) e DMSO, para a obtenção de diferentes teluroalquinos **3a-q** (Esquema 1).



Esquema 1

Após a determinação da melhor condição reacional, este método foi aplicado a diferentes alquinos terminais **1a-m** e diteluretos de diorganoíla **2a-e**, utilizando-se grupos doadores e retiradores de elétrons como substituintes. Em ambos os substratos, foi possível variar os grupos arila e alquila, obtendo os produtos de interesse em curtos tempos reacionais e com rendimentos que variaram de 30 a 93%. Esta metodologia tem como vantagem, frente as já descritas na literatura, não fazer o uso de catalisadores metálicos, uma vez que utiliza-se apenas uma base fraca.

Universidade Federal de Pelotas.

Programa de Pós-Graduação em Química.

Dissertação de Mestrado em Ciências.

Pelotas, março de 2018

ABSTRACT

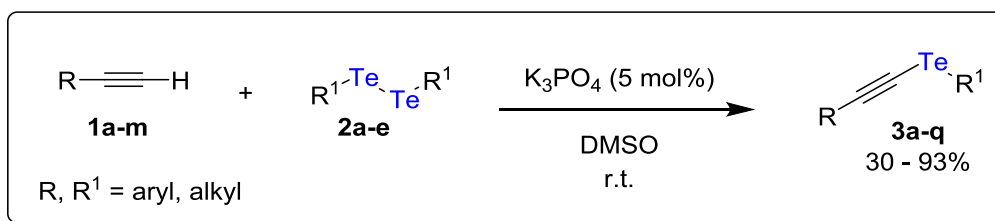
Title: Synthesis of alkynyltelluride mediated by K_3PO_4 and DMSO

Author: Manoela do Sacramento

Academic Advisor: Prof. Dr. Diego Alves

Keywords: tellurium, alkynyltellurides, K_3PO_4

In the present work, a simple and efficient methodology is described by reactions between terminal alkynes **1a-m** and diorganyl ditellurides **2a-e** in the presence of potassium phosphate (K_3PO_4) and DMSO, in order to obtain different alkynyltellurides **3a-q** (Scheme 1).



Scheme 1

After determination of the best reaction condition, this method was applied to different terminal alkynes **1a-m** and diorganyl ditellurides **2a-e**, using electron donating and withdrawing substituents. In both substrates, it was possible to vary the aryl and alkyl groups, obtaining the products of interest in short reaction times and in yields ranging from 30 to 93%. This methodology, differently from those already reported in literature, has the advantage of not using metallic catalysts, but only a weak base is used.

Federal University of Pelotas.

Post Graduation Program in Chemistry.

Msc. Thesis in Science.

Pelotas, March 2018

ÍNDICE

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xv
1 - Introdução e Objetivos	17
2 - Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 Teluroalquinos	21
2.1.1 Métodos de preparação dos teluroalquinos	23
3 - Apresentação e Discussão dos Resultados	35
3.1 Otimização das condições reacionais na síntese dos teluroalquinos ..	35
3.2 Estudo da versatilidade do método	38
3.3 Estudo mecanístico.....	42
3.4 Apresentação e discussão dos dados espectrais	43
4- Considerações finais	48
5 - Parte Experimental.....	50
5.1 Materiais e métodos.....	50
5.1.1 Cromatografia a Gás (CG)	50
5.1.2 Espectrometria de Massas (EM)	50
5.1.3 Espectroscopia de Massas de Alta Resolução (EMAR).....	50
5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	50
5.1.5 Ponto de Fusão (p.f.).....	51
5.1.6 Solventes e Reagentes	51
5.1.7 Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	51
5.1.8 Cromatografia em Coluna (CC).....	51
5.2 Procedimentos Experimentais	52

5.2.1 Procedimento geral para a síntese dos teluroalquinos 3a-q	52
5.3 Dados Espectrais	52
6 - Espectros Seleccionados.....	60
7 - Referências Bibliográficas	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação genérica de teluroalquinos.	18
Figura 2: Estruturas químicas dos teluroalquinos com potencial antioxidante.	23
Figura 3: Espectro de massas do composto 3c	44
Figura 4: Espectro de RMN ^1H do composto 3c	45
Figura 5: Espectro de RMN ^{13}C do composto 3c	46
Figura 6: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3a	60
Figura 7: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3a	60
Figura 8: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3b	61
Figura 9: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3b	61
Figura 10: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3c	62
Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3c	62
Figura 12: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3d	63
Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3d	63
Figura 14: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3e	64
Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3e	64
Figura 16: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3f	65
Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3f	65
Figura 18: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3g	66
Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3g	66
Figura 20: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3h	67
Figura 21: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3h	67
Figura 22: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3i	68
Figura 23: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3i	68
Figura 24: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3j	69
Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3j	69
Figura 26: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3k	70
Figura 27: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3k	70
Figura 28: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3l	71
Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3l	71
Figura 30: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3m	72
Figura 31: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3m	72
Figura 32: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3n	73

Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3n	73
Figura 34: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3o	74
Figura 35: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3o	74
Figura 36: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3p	75
Figura 37: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3p	75
Figura 38: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 3q	76
Figura 39: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 3q	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Otimização das condições reacionais para a síntese dos teluroalquinos utilizando a catálise de prata. ^a	36
Tabela 2: Otimização das condições reacionais para a síntese dos teluroalquinos. ^a	36
Tabela 3: Variabilidade na síntese de teluroalquinos 3a-q ^a	39

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CC	Cromatografia em Coluna
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia Gasosa
EM	Espectrometria de Massas
EMAR	Espectrometria de Massas de Alta Resolução
Equiv.	Equivalente
Hz	Unidade de frequência – Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamento
M⁺	Íon molecular
Mtpy	4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina
<i>m/z</i>	Razão entre unidade de massa atômica e carga
NPs	Nanopartículas
P.F.	Ponto de fusão
PMDTA	Pentametildietilenotriamina
ppm	Partes por milhão
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
(CuI/C22)	1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazociclooctadecano

1 - Introdução e Objetivos

1 - Introdução e Objetivos

Em 1783, foi descoberto pelo Barão Franz Josef Müller Von Reichenstein em Sibiu, Romênia, o elemento químico telúrio. Os primeiros relatos de sua existência foram observados em minérios de ouro extraídos na Transilvânia, os quais, foram inicialmente caracterizados por Müller como sendo uma impureza.¹

Contudo, as impurezas mais comumente encontradas nestes minérios eram de antimônio, entretanto, o telúrio não apresentava propriedades semelhantes a este, e desta forma Müller descreveu este elemento como sendo um “*metallum problematicum*”, ou seja, um metal problemático. Alguns anos mais tarde, Martin Heinrich Klaproth classificou as impurezas observadas por Müller, como um novo elemento químico, o Telúrio (**Te**) do latim *tellus* que significa terra.¹

Já em 1840, Wöhler sintetizou o primeiro composto orgânico contendo o átomo de telúrio em sua estrutura, o telureto de dietila (Et_2Te). Dentre as características descritas pelo autor sobre o composto sintetizado, destaca-se principalmente, odor fortemente desagradável.² Devido a isso, poucos pesquisadores interessaram-se nesta classe de compostos e, nos sessenta anos seguintes (1840-1900) apenas vinte trabalhos visando a síntese de compostos contendo telúrio em suas estruturas foram descritos na literatura.²

Atualmente, sabe-se que compostos orgânicos de telúrio que contenham outro grupo funcional na molécula, pode atenuar o mal cheiro. Estudos têm demonstrado que compostos contendo telúrio em sua estrutura, que apresentam ações farmacológicas promissoras.³

O telúrio pode ser encontrado na natureza em diversos estados de oxidação como: Te^{6+} (telurato), Te^{4+} (telurito), Te^0 (telúrio elementar) e Te^{2-} (telureto).⁴ As espécies reativas de telúrio podem ser classificadas genericamente de eletrofílicas e nucleofílicas, uma vez que o átomo de telúrio possui propriedades

¹ Schoen, J. H.; Elkin, E. M. *J. Metals* **1950**, 188, 764.

² Comasseto, J. V. J. *Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2027.

³ (a) Souza, A. C. G.; Luchese, C.; Neto, J. S. S.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2009**, 84, 351. (b) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255. Seng, H.; Tiekink, E. R.T. *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, 26, 655.

⁴ Scansetti, G. *Exposure to metals that have recently come into use. Science total environ.* **1992**, 120, 85.

de estabilizar tanto cargas positivas, quanto negativas, apresentando um caráter bifílico.⁵

Nos últimos anos estão sendo desenvolvidas diversas metodologias para a síntese de compostos orgânicos contendo o átomo de telúrio,⁶ pois estes além de estarem presentes em reações de formação de novas ligações carbono-carbono⁷, são importantes intermediários sintéticos em reações de ciclização, além de realizarem reações quimiosseletivas⁸ e apresentarem potencial biológico.⁹

Dentre estes compostos, encontram-se os teluroalquinos, os quais são compostos que possuem uma porção orgânica de telúrio ligada diretamente a um carbono com hibridização *sp*, conforme está representado na Figura 1. Estes compostos são de grande importância em síntese orgânica, os quais podem ser utilizados em reações de ciclização eletrofílica e reações de cicloadição [3+2]. Além disso, estes compostos podem atuar como intermediários sintéticos para formação de novas ligações C-C.¹⁰

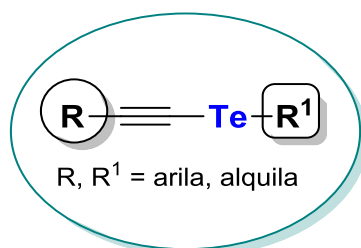


Figura 1. Representação genérica de teluroalquinos.

Em vista da importância da síntese de compostos orgânicos de telúrio e considerando que as metodologias descritas para a síntese dos teluroalquinos, utilizam metais de transição como catalisadores, o presente estudo apresenta como objetivo principal desenvolver uma metodologia de síntese para a obtenção desta classe de compostos partindo-se de alquinos terminais **1** e diteluretos de diorganoíla **2**, promovidos por uma base (Esquema 2).

⁵ (a) Irgolic, K. J. *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gorgon and Breach: New York, 1974. (b) Cooper, W. C. *Tellurium*, Van Nostrand Rheinhold Company: New York, 1971.

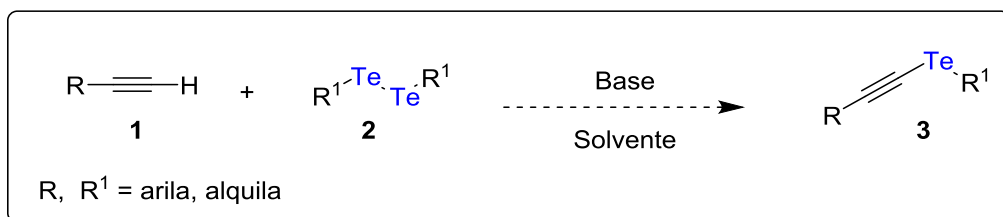
⁶ Kumar, A.; Kumar, S. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1763.

⁷ (a) Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032. (b) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 731.

⁸ Cougnon, F.; Feray, L.; Bazin, S.; Bertrand, M. P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1959.

⁹ Aicha, L. B.; D'oring, M.; Jamier, V.; Jacob, C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4203.

¹⁰ Singh, F. V.; Amaral, M. F. Z. J.; Stefani, H. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2636.



Esquema 2

Com o intuito de facilitar a leitura desta dissertação, a mesma estará dividida em tópicos: em um primeiro momento, será exposta uma revisão da literatura que abordará algumas metodologias já descritas para a obtenção de teluroalquinos. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho, bem como as respectivas considerações finais. Também, será descrita a parte experimental do trabalho realizado e, por último, serão apresentados os espectros representativos dos compostos sintetizados.

2- Revisão Bibliográfica

2 - Revisão Bibliográfica

A seguir será apresentada uma revisão sucinta sobre temas pertinentes a esse trabalho. Serão abordadas inicialmente, algumas propriedades e aplicações dos compostos de telúrio, destacando os teluroalquinos, bem como serão discutidas algumas metodologias sintéticas para a obtenção destes compostos.

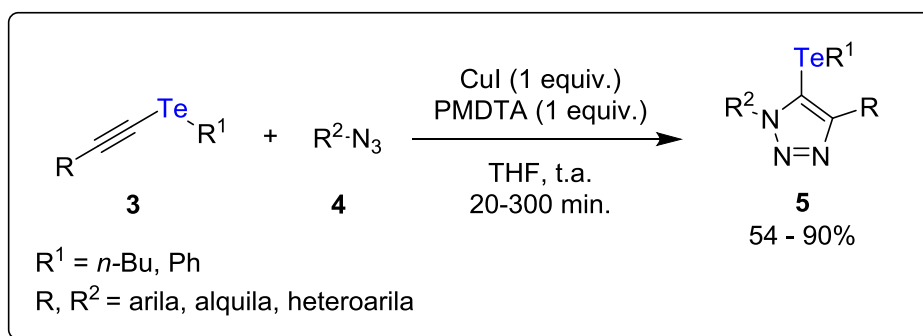
2.1 Teluroalquinos

Como já mencionado na introdução, os teluroalquinos são versáteis precursores sintéticos, onde sua aplicabilidade está diretamente relacionada à versatilidade reacional dos alquinos aliada às propriedades singulares conferidas pelo átomo de telúrio. O preparo desta classe de compostos geralmente usa como precursores alquinos terminais ou haloalquinos na presença de diferentes reagentes de telúrio.¹¹ Estes compostos são importantes intermediários na síntese de moléculas mais complexas, podendo se obter a partir destes, funcionalizações levando a compostos de interesse na área de síntese orgânica.

Um exemplo de aplicação desta classe de compostos, pode ser observada na metodologia descrita por Stefani e col.,¹² onde os autores descrevem uma síntese eficiente de 1,2,3-triazóis **5** funcionalizados com telúrio através da cicloadição [3+2] de teluroalquinos **3** e azidas orgânicas **4** (Esquema 3). A presença de um substituinte organotelúrio no núcleo triazólico, torna estes compostos intermediários versáteis em síntese orgânica, os quais podem ser aplicados a uma gama de reações de acoplamento cruzado, catalisadas por metais de transição.

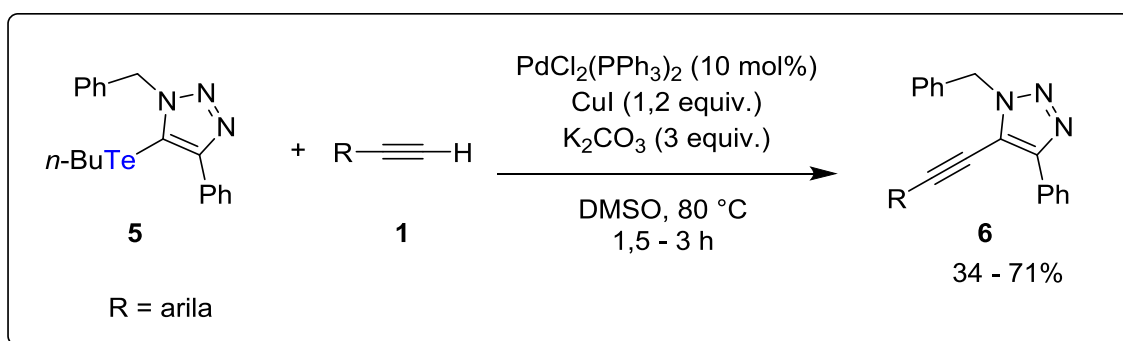
¹¹ Movassagh, B; Mohammadi, E. *Curr. Green Chem.* **2016**, 3, 18.

¹² Stefani, H. A.; Vasconcelos, S. N. S.; Manarin, F.; Leal, D. M.; Souza, F. B.; Madureira, L. S.; Schpector, J. Z.; Eberlin, M. N.; Godoi, M. N.; Galaverna, R. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3780.



Esquema 3

Os autores aplicaram os triazóis **5** sintetizados em reações de acoplamento cruzado do tipo Sonogashira, levando a formação dos novos produtos funcionalizados. Os resultados obtidos foram satisfatórios no qual a metodologia pode ser aplicada a uma variedade de alquinos. Ainda, foi relatado pelos autores que os substituintes retiradores de elétrons ligados ao anel aromático dos alquinos (4-FC₆H₄ e 2,4-FC₆H₄), apresentaram um melhor rendimento (Esquema 4).¹³



Esquema 4

Adicionalmente, estudos demonstraram que compostos orgânicos de telúrio são antioxidantes em vários modelos de estresse oxidativo.¹³ Na Figura 2 estão demonstrados os teluroalquinos **A-D** testados por Souza e col.¹⁴ os quais apresentaram potencial antioxidante em análises realizadas *in vivo* e *in vitro*, tornando-se uma alternativa terapêutica viável para ser utilizada no tratamento ao dano oxidativo.

¹³ Briviba, K., Tamler, R.; Klotz, L. O.; Engman, L.; Cotgreave, I. A.; Sies, H. *Biochem. Pharmacol.* **1998**, 55, 817.

¹⁴ Souza, A. C. G.; Luchese, C.; Neto, J. S. S.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2009**, 84, 351.

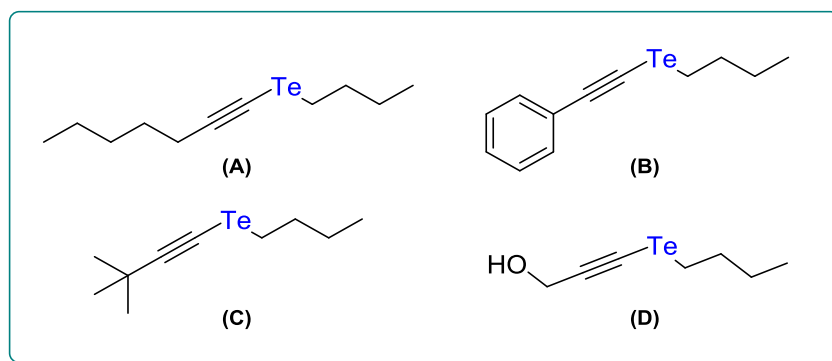


Figura 2: Estruturas químicas dos teluroalquinos com potencial antioxidante.

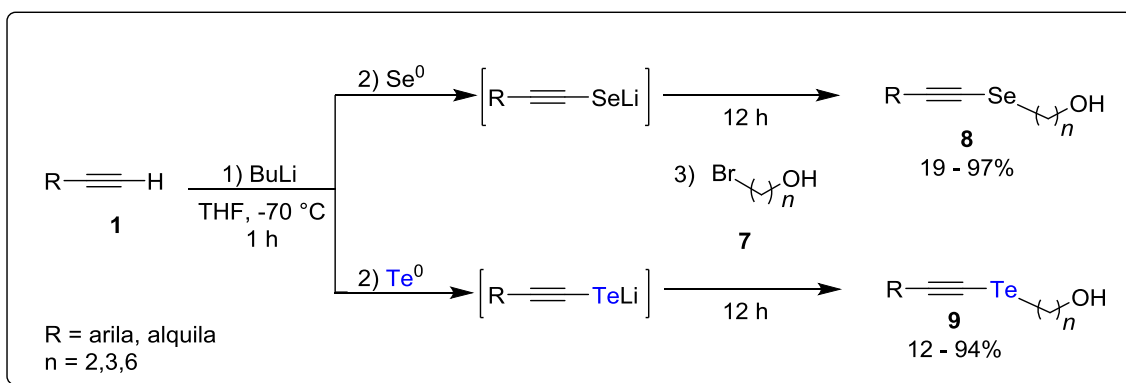
2.1.1 Métodos de preparação dos teluroalquinos

Devido à importância dos compostos orgânicos de telúrio, há um grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias para a síntese de compostos de telúrio, incluindo teluroalquinos, buscando que estas sejam em condições mais brandas e com bons rendimentos. As metodologias mais convencionais para a síntese desta classe de compostos envolvem a desprotonação de alquinos terminais com base forte e posterior captura do ânion gerado com espécies eletrofílicas de telúrio ou até mesmo telúrio elementar.¹⁵

Um exemplo de síntese de teluroalquinos envolvendo esta metodologia foi descrita por Okoronkwo e col.¹⁶ Neste trabalho os autores realizam a síntese dos teluroalquinos **9** a partir de alquinos terminais **1**, BuLi (1 equiv.) em THF a -70 °C na presença de telúrio elementar. Após 1 h de reação, é adicionado ao meio reacional, o bromoálcool correspondente **7**, os teluroalquinos desejados **9** são obtidos com rendimentos que variaram de 12 à 94% após 12 h de reação (Esquema 5).

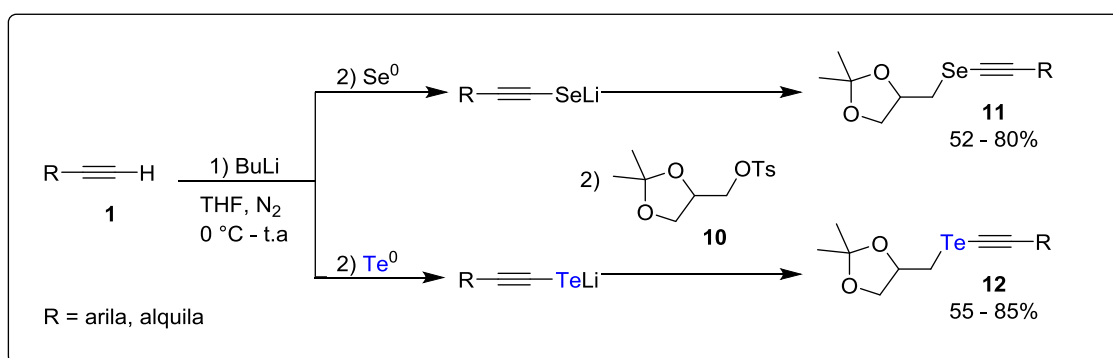
¹⁵ Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis: Second, Updated and Enlarged Edition*, London, 2007.

¹⁶ Okoronkwo, A. E.; Alisson R. Rosário, A. R.; Alves, D.; Savegnago, L.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3252.



Esquema 5

De forma similar, Lenardão e col.¹⁷ descreveram a síntese de teluroalquinos derivados do glicerol **12**, obtidos a partir de alquinos terminais **1**, BuLi (1 equiv.) em THF á 0 °C sob atmosfera de nitrogênio. Após a formação do ânion alquínico, é adicionado *in situ* o derivado do glicerol, os teluroalquinos **12** desejados são obtidos com rendimentos de 55 – 85% (Esquema 6).



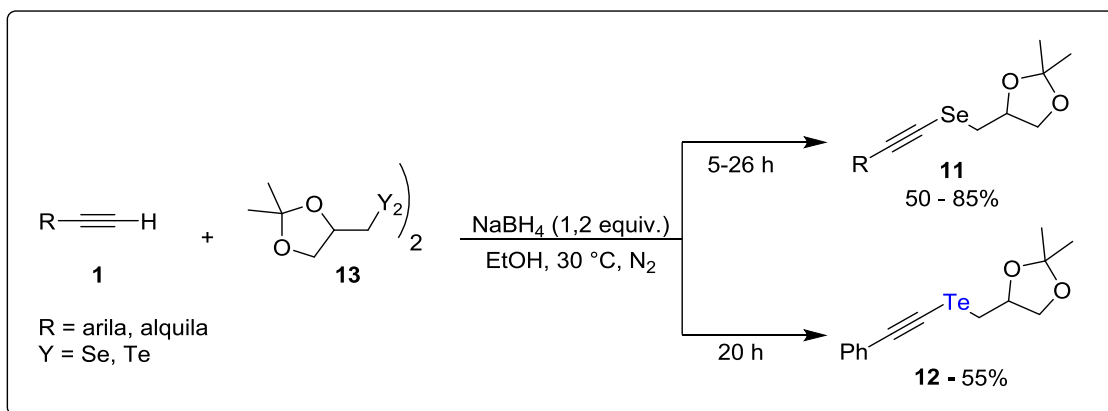
Esquema 6

Recentemente, Soares e col.¹⁸ descreveram a síntese de calcogenoalquinos partindo de dicalcogenetos derivados do glicerol **13**, alquinos terminais **1**, na presença de NaBH₄ em etanol (Esquema 7). Os respectivos calcogenoalquinos foram obtidos com bons a excelentes rendimentos. Neste estudo, apenas um exemplo de teluroalquino **12** foi sintetizado, através da reação entre

¹⁷ Lenardão, E. J.; Borges, E. L.; Stach, G.; Soares, L. K.; Alves, D.; Schumacher, R. F.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Perin, G. *Molecules* **2017**, 22, 391.

¹⁸ Soares, L. K.; Silva, R. B.; Peglow, T. J.; Silva, M. S.; Jacob, R. G.; Alves, D.; Perin, G. *ChemistrySelect* **2016**, 1, 2009.

fenilacetileno **1** e o dicalcogeneto derivado do glicerol **13** obtendo o produto isolado com um rendimento satisfatório de 55 % após 20 horas de reação.

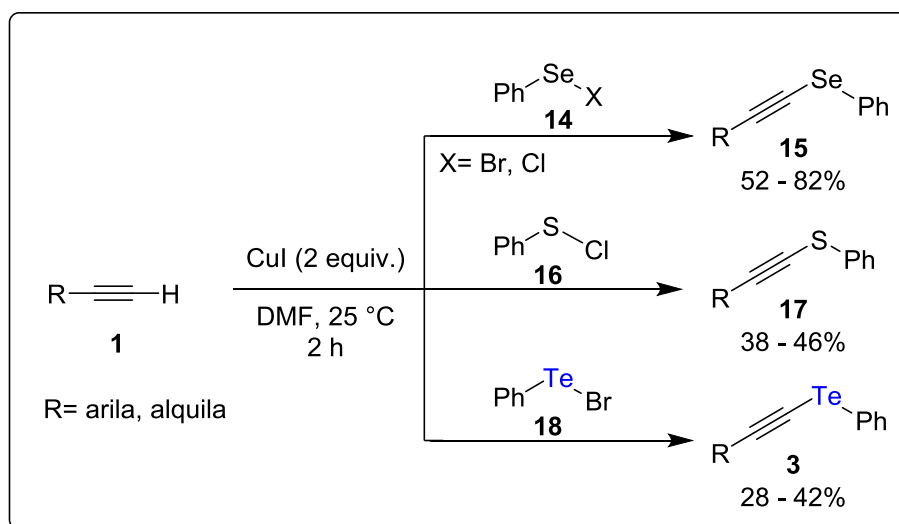


Esquema 7

Alternativamente, teluroalquinos podem ser sintetizados através de metodologias utilizando metais de transição como catalisadores. Dentre estes, sais de cobre são os mais estudados até então, aparecendo em diversas publicações na literatura.

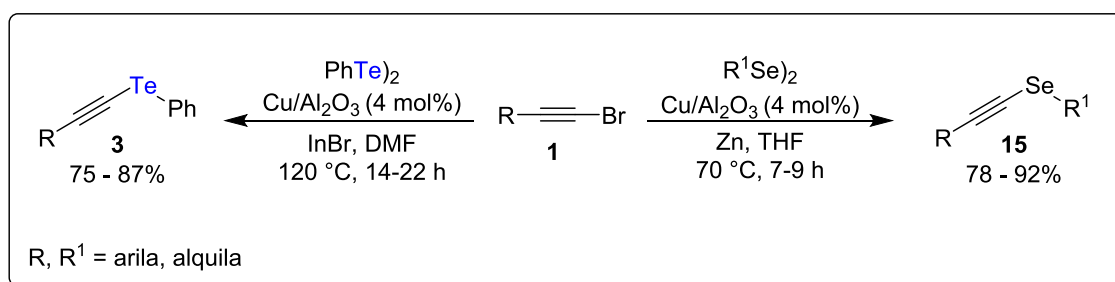
Em 1993, Braga e col.¹⁹ demonstraram que alquinos terminais **1** reagem com haletos de fenilcalcogenoíla **14**, **16** e **18** na presença de iodeto de cobre em DMF formando os respectivos calcogenoalquinos **3**, **15** e **17** (Esquema 8). Esta metodologia se mostrou bastante abrangente, pois foi tolerante tanto com alquinos aromáticos quanto alifáticos. Mais especificadamente, os autores descrevem a síntese de apenas dois teluroalquinos **3**, a partir de brometo de feniltelurenila **18** e alquinos terminais (fenilacetileno e hept-1-ino) obtendo os produtos com rendimentos de 28% e 42% respectivamente.

¹⁹ Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Reckziegel, A.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**. 34, 8041.



Esquema 8

Em 2012, Ahammed e col.²⁰ descreveram a síntese de telúrioalquinos **3** a partir de brometos alquínílicos **1** e ditelureto de difenila **2**, utilizando cobre-(II) suportado em alumina como catalisador, na presença de InBr como aditivo e DMF como solvente, a uma temperatura de 120 °C. Neste trabalho, os autores obtêm os telúrioalquinos **3** de interesse com rendimentos que variaram de 75 – 87%, mostrando-se eficiente para substratos aromáticos e alifáticos (Esquema 9). Cabe destacar, que o sistema Cu/Al₂O₃ pode ser reutilizado por seis ciclos sem perder a sua eficiência. Além de sintetizar compostos com telúrio, esta metodologia foi aplicada na síntese de selênioalquinos **15**, entretanto foi utilizado Zn como aditivo e THF como solvente, a uma temperatura de 70 °C.



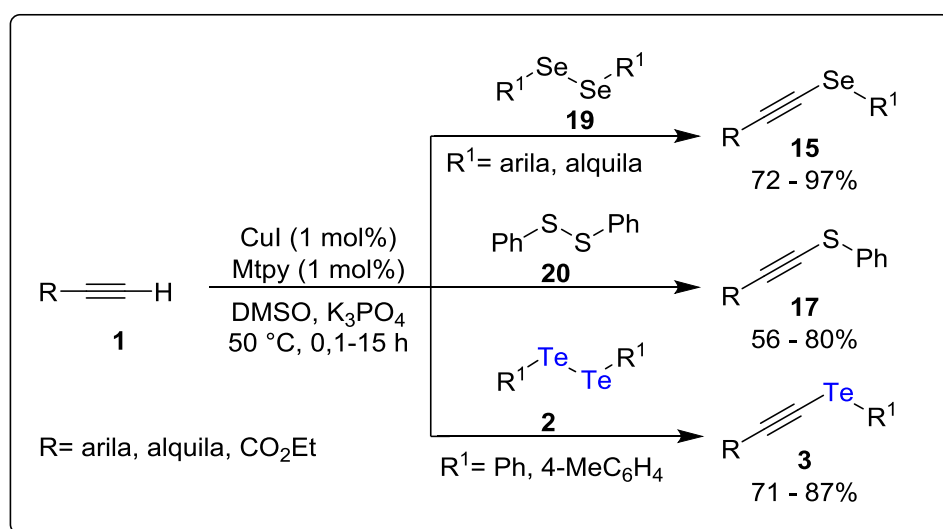
Esquema 9

De forma semelhante, um sistema utilizando cobre em combinação com 4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (Mtpy) foi desenvolvido por Mavassagh e

²⁰ Ahammed, S.; Bhadra, S.; Kundu, D.; Sreedhar, B.; Ranu, B. C. *Tetrahedron* **2012**, 68, 10542.

col.²¹, e aplicada a síntese de calcogenoalquinos. Diferentemente do trabalho descrito anteriormente, a reação partiu de alquinos terminais **1** ao invés de brometos, tornando esta metodologia mais simples e acessível.

A reação se mostrou efetiva para selenetos, sulfetos e teluretos, além disso os autores destacam que a quantidade catalítica utilizada de Mtpy e iodeto de cobre foi de apenas 1 mol% (Esquema 10). Neste trabalho, os autores relataram que foi possível obter os teluroalquinos **3** com bons rendimentos (71 - 87%), em curtos tempos reacionais (1 – 3 h) e sob condições brandas de reação, mesmo quando utilizou-se álcoois propargílicos e ésteres alquinílicos.



Esquema 10

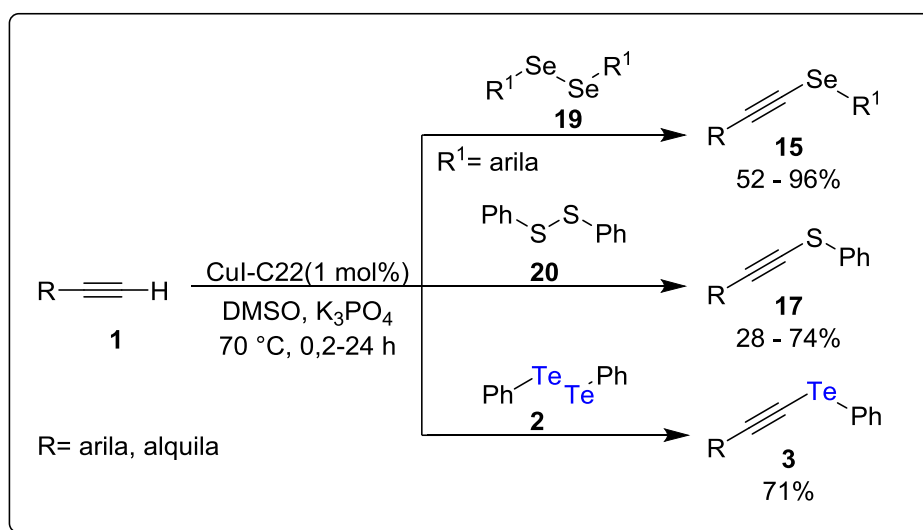
Outro método que pode ser encontrado na literatura para a síntese de calcogenoalquinos, o qual faz o uso de um ligante, foi descrito em 2014 por Mohammadi e col.²² Nesta metodologia reage-se dicalcogenetos de diorganoíla com alquinos terminais **1**, K_3PO_4 , $DMSO$ como solvente e um complexo de iodeto de cobre (I) ($CuI/C22$) como catalisador (Esquema 11).

Neste trabalho, os autores sintetizaram apenas um exemplo de teluroalquino **3**, reagindo o fenilacetileno **1** com o ditelureto de difenila **2**, obtendo o produto desejado com um rendimento de 71%, após um período de 5 h. Os

²¹ Movassagh, B.; Yousefi, A.; Momeni, B. Z.; Heydari, S. *Synlett* **2014**, 25, 1385.

²² Mohammadi, E.; Movassagh, B. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1613.

autores descrevem que a metodologia desenvolvida é simples, utiliza condições brandas, através de um acoplamento cruzado com o complexo de cobre.

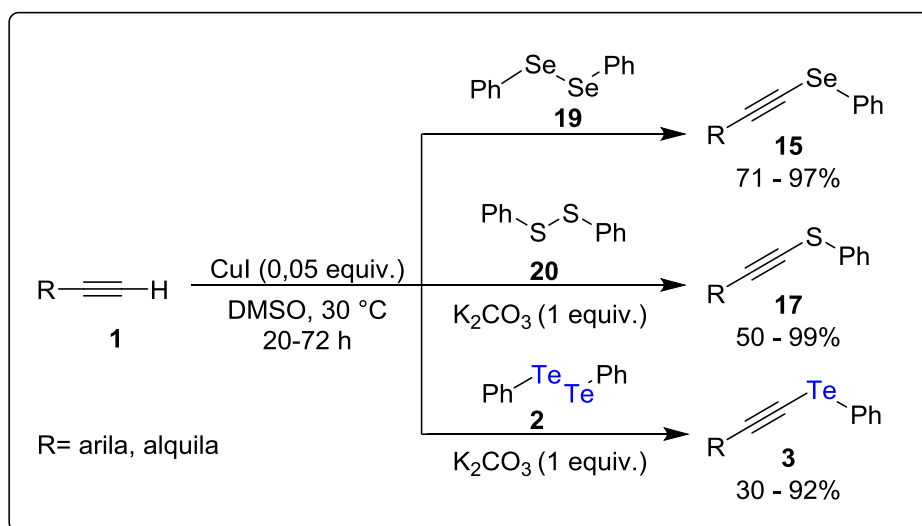


Esquema 11

Uma metodologia branda foi desenvolvida por Bieber e col. em 2004.²³ Neste trabalho a reação entre alquinos terminais **1** e disselenetos de difenila **19** ocorre na presença de iodeto de cobre (5 mol%) como catalisador e DMSO atuando como solvente e agente oxidante. Quando dissulfetos **20** e diteluretos de difenila **2** foram testados, foi necessário utilizar uma base fraca.

Os teluroalquinos sintetizados neste trabalho foram obtidos com rendimentos satisfatórios que variaram de 30 – 92% (Esquema 12), utilizando como material de partida alquinóis, alquinos alifáticos e aromáticos bem como derivados de carboxilatos alquinílicos. A metodologia descrita apresentou como vantagem, a fácil purificação dos teluroalquinos, uma vez que os produtos foram purificados por recristalização e destilação, não sendo necessário realizar coluna cromatográfica.

²³ Bieber, L. W.; da Silva, M. F.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2735.

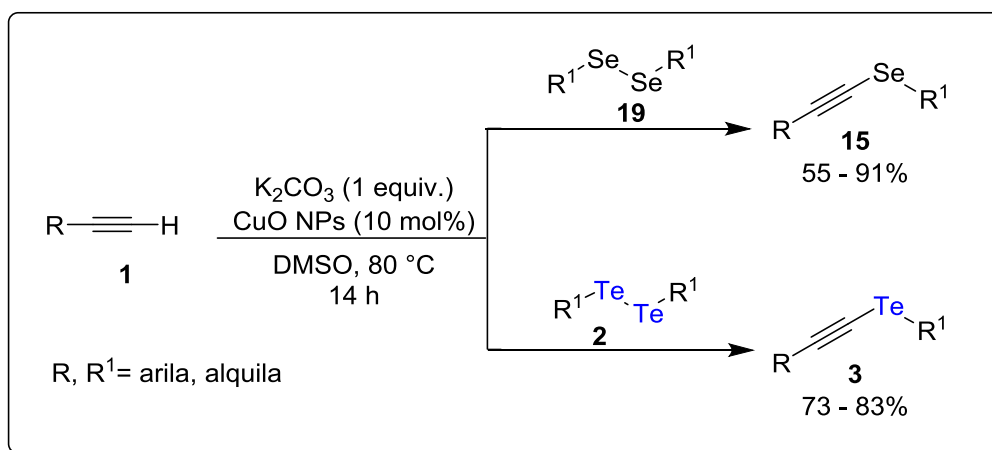


Esquema 12

Em 2012 Godoi e col.²⁴ desenvolveram uma metodologia utilizando óxido de cobre nanoparticulado (CuO NPs) como catalisador partindo de alquinos terminais **1** e dicalcogenetos de diorganoíla na presença de carbonato de potássio como base e DMSO como solvente. Os autores mostraram que esta metodologia é eficaz tanto para substratos aromáticos quanto alifáticos obtendo os teluroalquinos **3** de interesse com rendimentos de 73 a 81% após 14 h de reação (Esquema 13).

Neste trabalho os autores reutilizaram o CuO NPs na reação entre fenilacetileno **1** e disseleneto de difenila **19**. No primeiro reuso do CuO NPs houve um decréscimo no rendimento de 80 para 79%, os três reusos subsequentes forneceram o produto com rendimentos de 76, 74 e 71% respectivamente.

²⁴ Godoi, M.; Ricardo, E. W.; Frizon, T. E.; Rocha, M. S. T.; Singh, D.; Paixão, M. W.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **2012**, 68, 10426.

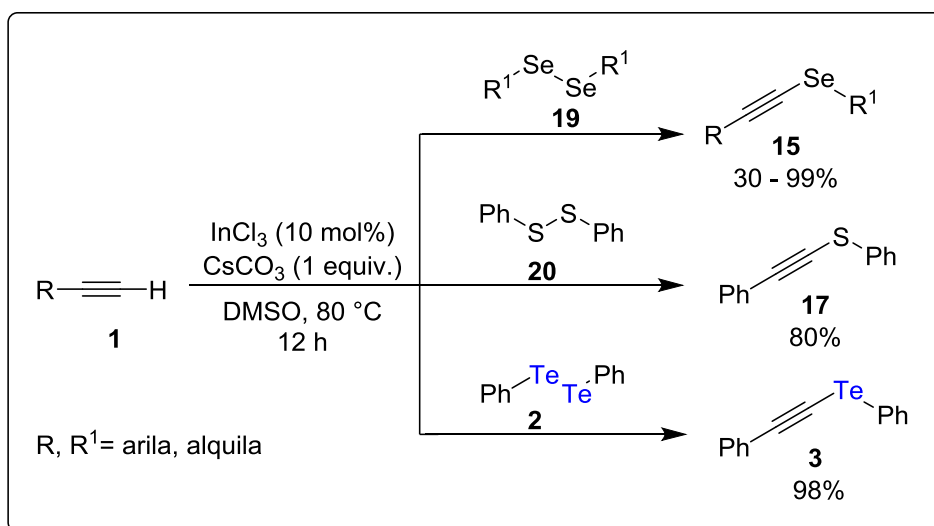


Esquema 13

Alternativamente ao uso de cobre como catalisador, o uso de cloreto de índio-(III) para reação entre alquinos terminais **1** e dicalcogenetos de diorganoíla foi descrito em 2011 por Rampon e col.²⁵ O uso de catalisadores de índio se destaca por apresentar boa estabilidade frente ao oxigênio, água e a compostos nitrogenados. A reação procedeu eficientemente na presença de carbonato de cézio como base à 80 °C, sendo efetiva tanto para alquinos aromáticos quanto alifáticos (Esquema 14).

Entretanto, nesse trabalho não foi realizado um estudo no que se refere à reuso do catalisador, uma vez que esses sais de índio são solúveis em DMSO, tornando mais difícil sua recuperação. Ainda neste trabalho, apenas um exemplo utilizando fenilacetileno **1** e ditelureto de difenila **2** foi descrito, o mesmo apresentou eficiência nesta metodologia podendo obter o produto desejado **3** com um rendimento de 98%.

²⁵ Rampon, D. S.; Giovenardi, R.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7066.

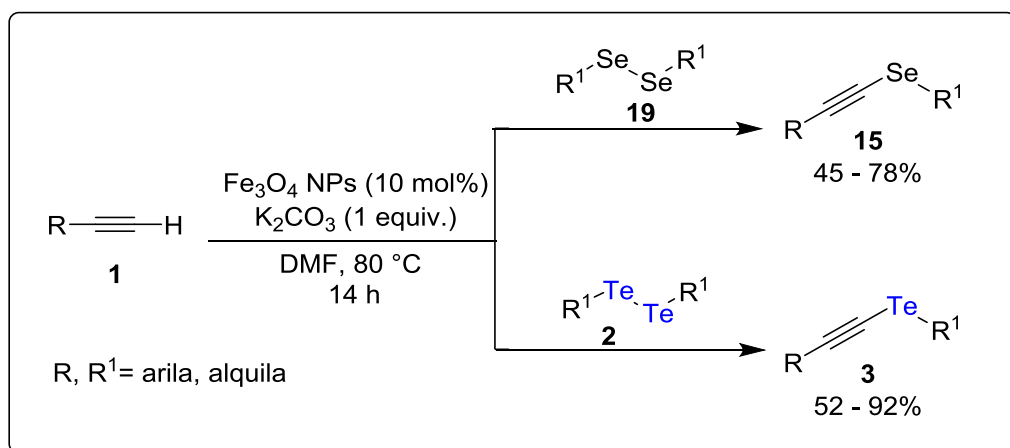


Esquema 14

Em 2014 foi descrita por Godoi e col.²⁶ uma metodologia similar a descrita pelo mesmo autor no ano de 2012 utilizando CuO NPs, entretanto neste trabalho foi empregado a magnetita nanoparticulada (Fe_3O_4 NPs) como catalisador. Este sistema se mostrou eficiente frente a substratos alifáticos e aromáticos tanto na porção do alquino, quanto no ditelureto de diorganoíla (Esquema 15). Os autores realizaram a síntese de oito diferentes teluroalquinos **3**, com rendimentos que variaram de 50-92%.

Uma das vantagens do uso de Fe_3O_4 NPs se dá pela sua fácil remoção do meio reacional com o uso de um imã. Assim foi analisado o reuso do catalisador, o qual pode ser facilmente reutilizado em mais quatro reações entre fenilacetileno **1** e ditelureto de difenila **2** ocorrendo um decréscimo nos rendimentos, que variaram de 91 a 80%.

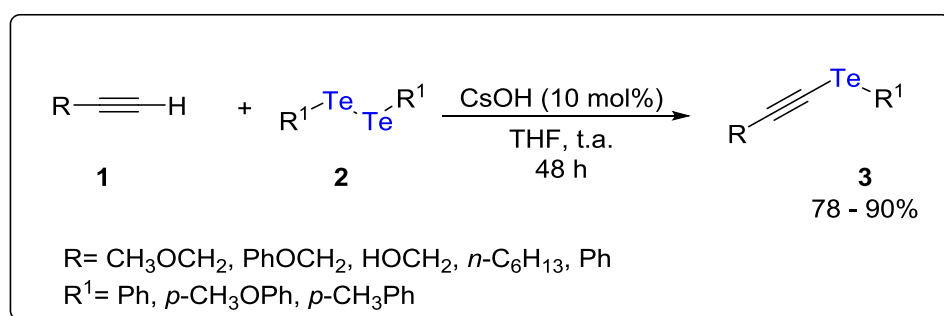
²⁶ Godoi, M.; Liz, D. G.; Ricardo, E. W.; Rocha, M. S. T.; Azeredo, J.B.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3349.



Esquema 15

Em sua maioria, os métodos de obtenção de teluroalquinos relatados nos últimos anos ocorrem na presença de catalisadores metálicos. Contudo, encontra-se descrito na literatura apenas poucas metodologias de síntese que não faz uso da catálise metálica, e sim de uma base forte em quantidades catalíticas, como podemos observar na metodologia descrita por Zou e col.²⁷ (Esquema 16).

Os autores reportaram a síntese de apenas sete exemplos em longos tempos reacionais, obtendo os produtos de interesse com rendimentos que variaram de 78 - 90%.



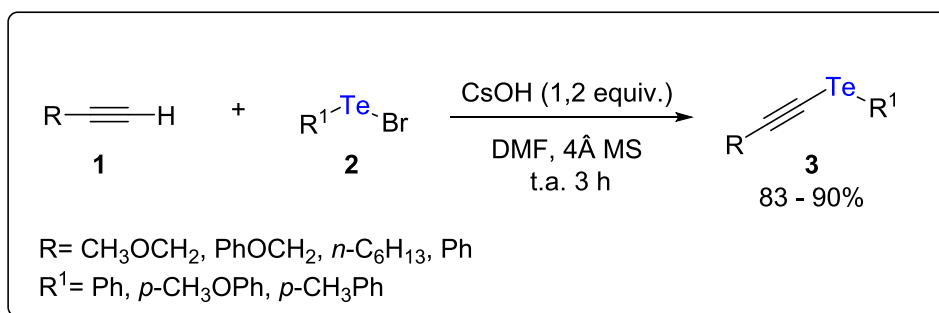
Esquema 16

Ainda em 2008, Li e col.²⁸ descreveram a síntese de teluroalquinos **3**, utilizando CsOH (1,2 equiv.), alquinos terminais **1** e espécies eletrofílicas de telúrio, em DMF e peneira molecular, sob atmosfera de nitrogênio por um período

²⁷ Zou, K. B.; Qiu, R. U.; Fang, W.; Liu, X. Y.; Xu, X. H. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 2237.

²⁸ Li, Y. H.; Li, J. P.; Xia, X.; Zou, K. B.; Li, R. X.; Xu, X. H. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, 19, 1401.

de 3 h, os produtos sintetizados foram obtidos com rendimentos de 83 - 90% (Esquema 17).



Esquema 17

Apesar dos trabalhos citados apresentarem bons rendimentos e seletividade, algumas desvantagens como uso de catalisadores metálicos, ligantes e/ou altas temperaturas ainda limitam a síntese de teluroalquinos. Deste modo, metodologias mais brandas ainda podem ser exploradas, utilizando bases mais fracas, em condições suaves de reação.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho. Inicialmente, serão abordados os resultados dos testes de otimização reacional referentes à síntese dos teluroalquinos. Após serão apresentados os resultados relacionados ao escopo reacional, assim como um estudo para uma possível proposta de mecanismo para esta reação. Por fim serão abordados os dados espectrais dos compostos obtidos neste trabalho.

3.1 Otimização das condições reacionais na síntese dos teluroalquinos

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa publicou a síntese de selenoalquinos através da reação entre disselenetos de diorganoíla e alquinos terminais na presença de nitrato de prata como catalisador, utilizando como solvente o diclorometano.²⁹ Sendo assim, a proposta inicial para o presente trabalho seria aplicar esta metodologia na síntese de teluroalquinos. Entretanto não foi observada a formação do produto desejado nestas condições reacionais (Tabela 1, linha 1). Foram testados diferentes catalisadores de prata (Tabela 1, linhas 2-4) e quando utilizado Ag_2CO_3 foi obtido uma conversão de 15% do produto (Tabela 1, linha 2).

Ao realizar a reação na presença de K_2CO_3 (1 equiv.) como base, utilizando Ag_2CO_3 (10 mol%) como catalisador e DMSO como solvente, o produto desejado foi obtido com um rendimento de 93% (Tabela 1, linha 6). Optou-se por realizar a reação na ausência do catalisador de prata afim de verificar se era necessário o uso do mesmo. Desta forma, foi possível obter o produto de interesse com 97% de conversão, através da reação entre o fenilacetileno **1a** (0,6 mmol), ditelureto de difenila **2a** (0,25 mmol), K_2CO_3 (1 equiv.) e DMSO como solvente a temperatura ambiente (Tabela 1, linha 7).

²⁹ Xavier, M. C. D. F.; Goldani, B.; Shumacher, R. F.; Perin, G.; Shneider, P. H.; Alves, D. J. *Mol. Cat. A: Chem.* **2017**, 427, 73.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 1: Otimização das condições reacionais para a síntese dos teluroalquinos utilizando a catálise de prata.^a

Linha	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%) ^b
1	AgNO ₃ (10 mol%)	CH ₂ Cl ₂	20	--
2	Ag ₂ CO ₃ (10 mol%)	CH ₂ Cl ₂	20	15
3	AgOTf (10 mol%)	CH ₂ Cl ₂	20	8
4	Ag ₂ SO ₄ (10 mol%)	CH ₂ Cl ₂	20	--
6 ^c	Ag ₂ CO ₃ (10 mol%)	DMSO	3	93
7 ^c	--	DMSO	5	97

^a A reação foi realizada utilizando-se 0,6 mmol de fenilacetileno, 0,25 mmol de ditelureto de difenila e 1,5 mL de solvente. ^b Conversão de **3a** determinado por CG-EM. ^c Reação realizada na presença de K₂CO₃ (1 equiv.).

Após obter o produto desejado utilizando-se apenas uma base, optou-se por seguir os estudos sem o uso da catálise de prata. Sendo assim, um novo estudo de otimização das condições reacionais foi realizado (Tabela 2).

Tabela 2: Otimização das condições reacionais para a síntese dos teluroalquinos.^a

Linha	Base	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%) ^b
1	-	DMSO	24	6

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Linha	Base	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%) ^b
2	K ₂ CO ₃ (20 mol%)	DMSO	5	96
3	K ₂ CO ₃ (10 mol%)	DMSO	5	95
4	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	DMSO	5	95
5	K ₂ CO ₃ (3 mol%)	DMSO	5	79
6	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	EtOH	24	10
7	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	CH ₂ Cl ₂	24	7
8	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	AcOEt	5	-
9	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	tolueno	24	-
10	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	acetona	24	-
11	K ₂ CO ₃ (5 mol%)	DMF	24	92
12	Na ₂ CO ₃ (5 mol%)	DMSO	24	91
13	Cs ₂ CO ₃ (5 mol%)	DMSO	3	96
14	Et ₃ N (5 mol%)	DMSO	24	45
15	K₃PO₄ (5 mol%)	DMSO	3	95
16	NaOAc (5 mol%)	DMSO	24	33
17	NaOH (5 mol%)	DMSO	2	98

^a A reação foi realizada utilizando-se 0,6 mmol de fenilacetileno, 0,25 mmol de ditelureto de difenila e 1,5 mL de solvente. ^b Conversão de **3a** determinado por CG-EM.

A fim de melhorar as condições reacionais para a síntese do composto **3a**, foram avaliados diferentes parâmetros como diferentes bases, bem como as quantidades estequiométricas dos reagentes, além de diferentes solventes para esta reação. Inicialmente foi realizado a reação na ausência de base para comprovar a importância da mesma nesta metodologia, e após um período de 24 h o produto foi obtido com uma conversão de apenas 6% (Tabela 2, linha 1).

Após, foi avaliado a quantidade de base necessária (20, 10, 5 e 3 mol%) (Tabela 2, linhas 2-5) e foi observado que ao utilizar 5 mol% de K₂CO₃, após 5 h

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

de reação foi possível obter o produto **3a** com uma conversão satisfatória de 95%. Estabeleceu-se então, como sendo a melhor quantidade de base necessária para a reação (Tabela 2, linha 5). Posteriormente, foram avaliados alguns solventes como DMF, acetona, tolueno, acetato de etila, EtOH, CH₂Cl₂ e 1,4-dioxano (Tabela 2, linhas 2-11). Entretanto, nenhum destes solventes testados mostrou ser eficiente para esta reação, sendo assim, seguiram-se os estudos utilizando DMSO.

De posse do melhor solvente, bem como da quantidade de base necessária para a formação dos teluroalquinos **3**, foram testadas diferentes bases (Tabela 2, linhas 12-17). Pode-se verificar que quando foi utilizado as bases Cs₂CO₃, K₃PO₄ e NaOH foram obtidos rendimentos semelhantes ao quando utilizado K₂CO₃, contudo, em um menor tempo reacional de 3 h e 2 h quanto utilizado NaOH. Por uma questão de custo e visando o uso de uma base fraca, foi determinado como sendo a melhor base para esta reação, o K₃PO₄.

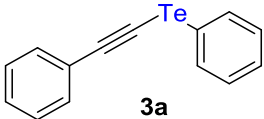
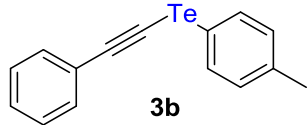
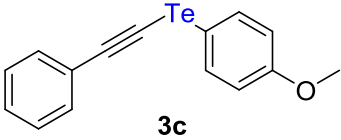
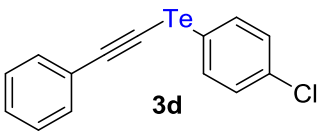
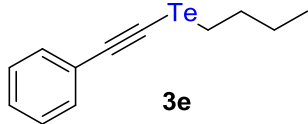
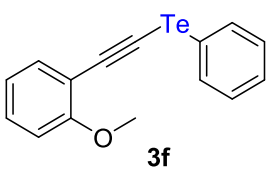
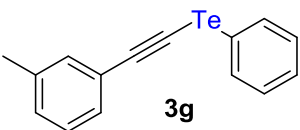
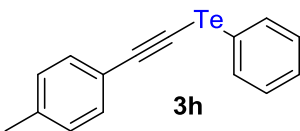
Assim, ao analisar os resultados apresentados na Tabela 1, foi estabelecido como a melhor condição reacional para a síntese do produto **3a**, através do uso de 0,6 mmol de fenilacetileno **1a** e ditelureto de difenila **2a** (0,25 mmol), K₃PO₄ (5 mol%) em DMSO (1,5 mL), a temperatura de 25 °C por 3 h (Tabela 2, linha 15). Esta condição foi utilizada no estudo de variação do escopo reacional apresentados a seguir.

3.2 Estudo da versatilidade do método

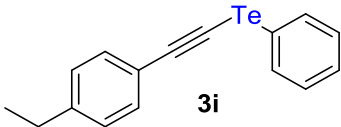
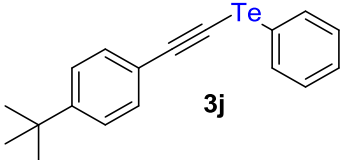
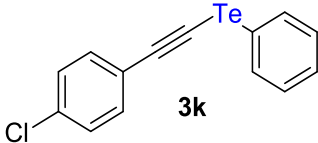
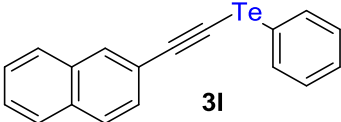
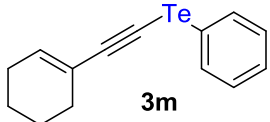
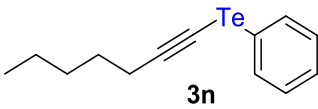
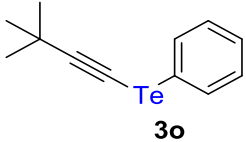
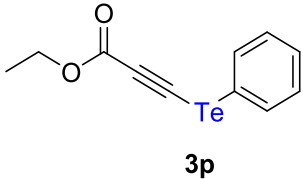
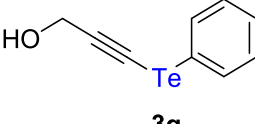
Com o propósito de estudar a eficiência do método estabelecido para a síntese dos teluroalquinos **3**, estudos com diferentes diteluretos de diorganoíla **2** bem como diferentes alquinos terminais **1** foram avaliados sob as mesmas condições pré-estabelecidas. Com uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que o procedimento é eficiente frente a uma variedade de substratos.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 3: Variabilidade na síntese de teluroalquinos **3a-q**^a

$ \begin{array}{ccc} \text{R}-\text{C}\equiv\text{H} & + & \text{R}^1-\text{Te}-\text{Te}-\text{R}^1 \\ \text{1a-m} & & \text{2a-e} \\ \text{R, R}^1 = \text{arila, alquila} & & \end{array} \xrightarrow[\text{DMSO, t.a.}]{\text{K}_3\text{PO}_4 \text{ (5 mol\%)}} \text{R}-\text{C}\equiv\text{Te}-\text{R}^1 $ $ \begin{array}{ccc} & & \text{Te} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}\equiv & & \text{R}^1 \\ & & \text{3a-q} \end{array} $			
<i>Linha</i>	<i>Produto</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Rendimento (%)</i> ^b
1	 3a	3	83
2	 3b	6	93
3	 3c	8	86
4	 3d	4	79
5 ^c	 3e	24	40
6	 3f	22	89
7	 3g	21	81
8	 3h	8	90

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Linha	Produto	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b
9	 3i	6	86
10	 3j	6	63
11	 3k	6	86
12	 3l	8	89
13	 3m	24	63
14	 3n	24	71
15	 3o	24	30
16	 3p	10	80
17	 3q	7	64

^a Condições reacionais: alquinos **1** (0,6 mmol), diteluretos de dioganoíla **2** (0,25 mmol), K₃PO₄ (5 mol%) e DMSO (1,5 mL). ^b Rendimentos dos produtos **3a-g** isolados por coluna cromatográfica.

^c Reação realizada sob atmosfera de nitrogênio.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Ao analisar os resultados da Tabela 2, foi observado que estas condições reacionais, promoveram com eficiência a reação entre os alquinos **1** e os diteluretos de diorganoíla **2** testados. Quando foi variado os substituintes R¹, provenientes do ditelureto de diorganoíla, não foi observado mudança significativa nos rendimentos **3a-d** (Tabela 3, linha 1-4), tanto para compostos contendo substituintes doadores de elétrons, quanto grupos retiradores de elétrons. Entretanto, quando utilizado o ditelureto de dibutila houve um decréscimo significativo no rendimento, mesmo após um período de 24 h para a obtenção do **3e** (Tabela 3, linha 5).

Foram avaliados diferentes substituintes na posição R dos alquinos terminais, inicialmente a posição *orto* em relação ao anel aromático, foi variada com o substituinte metoxila **3f** e após 22 h de reação o produto desejado foi obtido com um rendimento de 89% (Tabela 3, linha 6).

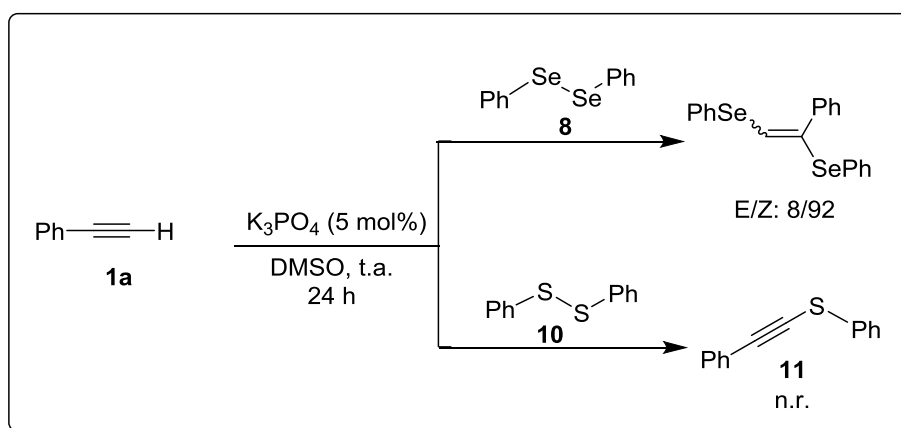
O alquino contendo o substituinte metila ligado nas posições *meta* ou *para* ao anel aromático foi testado. Destaca-se que quando utilizado na posição *meta* **3g** foram necessárias 21 h de reação para obter o produto com 81% de rendimento (Tabela 3, linha 7). Entretanto, com o substituinte na posição *para* **3h** ligado ao anel aromático, após 8 h de reação o produto foi obtido com 90% de rendimento (Tabela 2, linha 8), apresentando diferença significativa no tempo de reação.

Não foi observado a influência de efeitos eletrônicos dos substituintes doadores e retiradores de elétrons ligados aos anéis aromáticos na posição *para*, obtendo os produtos de interesse com rendimentos de 63 – 90% em curtos tempos reacionais **3h-k** (Tabela 3, 8-11). Quando foi utilizado um substituinte naftila **3l**, foi possível obter um ótimo rendimento de 89% após 8 h de reação (Tabela 3, linha 12).

A reatividade de alquinos não aromáticos também foi avaliada, dessa forma para o produto **3m** foi obtido um rendimento de 63%, (Tabela 3, linha 13), 71% para o composto **3n** (Tabela 3, linha 14) e 30% para o composto **3o** (Tabela 3, linha 15) sendo necessário 24 h de reação. Foi avaliado ainda a influência de diferentes grupos funcionais como ésteres **3p** (Tabela 3, linha 16) e álcoois **3q** (Tabela 3, linha 17) obtendo rendimentos de 80% e 64% respectivamente.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

Com a finalidade de aumentar o escopo reacional e verificar a versatilidade do método frente a outros calcogenetos de diorganoíla, foram testados o disseleneto de difenila **8** e o dissulfeto de difenila **10** com fenilacetileno **1a**, na condição previamente descrita, entretanto mesmo após um período de 24 h, não foi possível obter os calcogenoalquinos desejados **9** e **11** (Esquema 18).



Esquema 18

3.3 Estudo mecanístico

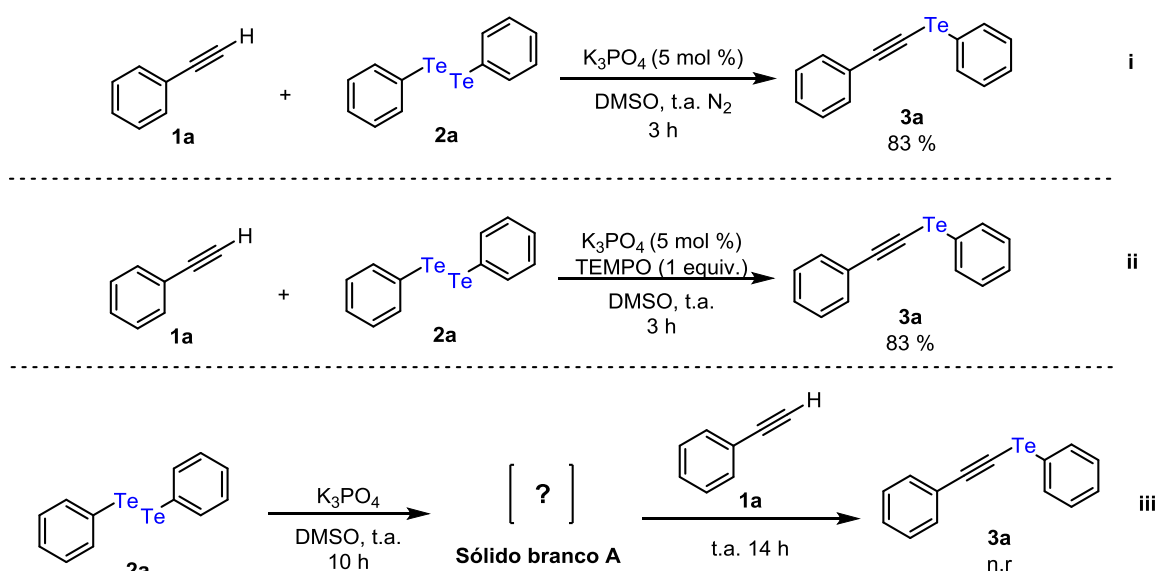
A fim de se obter uma possível rota sintética, foram realizados alguns experimentos preliminares (Esquema 19). Para verificar uma possível via de reação, realizou-se a reação entre o fenilacetileno **1a** (0,6 mmol), ditelureto de difenila **2a** (0,25 mmol), K₃PO₄ (5 mol%) em DMSO e sob atmosfera de nitrogênio, após três horas de reação a conversão do produto era de 57%, inferior se comparado a reação com atmosfera aberta que havia sido de 95% (Esquema 19, i).

Para a validação de uma possível via de reação, realizou-se a reação entre fenilacetileno **1a** (0,6 mmol), ditelureto de difenila **2a** (0,25 mmol), sob as condições determinadas, na presença do inibidor radicalar (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxila (TEMPO). Após 3 horas de reação o teluroalquino **3a** foi obtido com uma conversão de 95% (Esquema 19, ii).

Foi realizado ainda a reação entre o ditelureto de difenila **2a** com K₃PO₄ nas quantidades de 5 mol% e 1 equiv. em DMSO, a temperatura ambiente por 10 h. Após este período foi observado por cromatografia em camada delgada (CCD) que o ditelureto de difenila **2a** havia sido totalmente consumido, sendo

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

visualmente observado a formação de um sólido branco o qual acredita-se ser difenilteluróxido. Posteriormente foi então adicionado fenilacetileno **1a** e a reação prosseguiu até completar 24 h, entretanto não houve a formação do produto (Esquema 19, iii).



Esquema 19

Ainda estão sendo realizados outros estudos a fim de descrever uma possível rota sintética, como o acompanhamento da reação para obtenção dos teluroalquinos em massas de alta resolução, com o intuito de visualizar a formação de possíveis intermediários sintéticos.

3.4 Apresentação e discussão dos dados espectrais

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e carbono (RMN ^{13}C), bem como análise de massas. A título de exemplo, discutir-se-á a atribuição dos sinais nos espectros de massas, de RMN 1H e de RMN ^{13}C para o composto **3c**.

No espectro de massas do composto **3c** (Figura 3) observa-se o íon molecular $M^+ = 338$ com intensidade relativa de 10% referente a massa do composto. Observa-se também o pico base com razão m/z de 208 com intensidade relativa de 100% referente a perda do átomo de telúrio, após o evento inicial de ionização.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

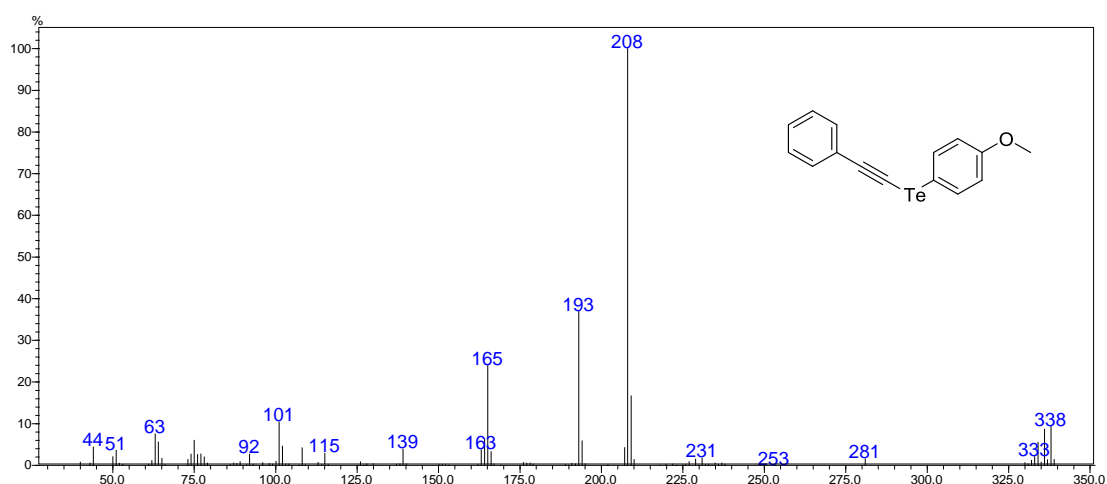


Figura 3: Espectro de massas do composto **3c**.

No espectro de RMN ^1H do composto **3c** e na sua ampliação (Figura 4) podemos observar na região compreendida entre 7,43 e 7,40 ppm um multiplete com integral relativa referente a dois hidrogênios. Provavelmente se tratam dos hidrogênios ligados aos dois átomos de carbono C-9 e C-9'. Os hidrogênios ligados aos átomos de carbono C-10, C-10' e C-11 são representados por um multiplete entre 7,30 e 7,26 ppm. No deslocamento de 7,70 encontra-se um duplete, possivelmente referente aos hidrogênios ligados os carbonos C-4 e C-4' e o no deslocamento químico de 6,82 encontra-se outro duplete referente aos hidrogênios dos carbonos C-3 e C-3'. Já no deslocamento químico de 3,77 ppm encontra-se um simpleto referente aos hidrogênios da metoxila C-1.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

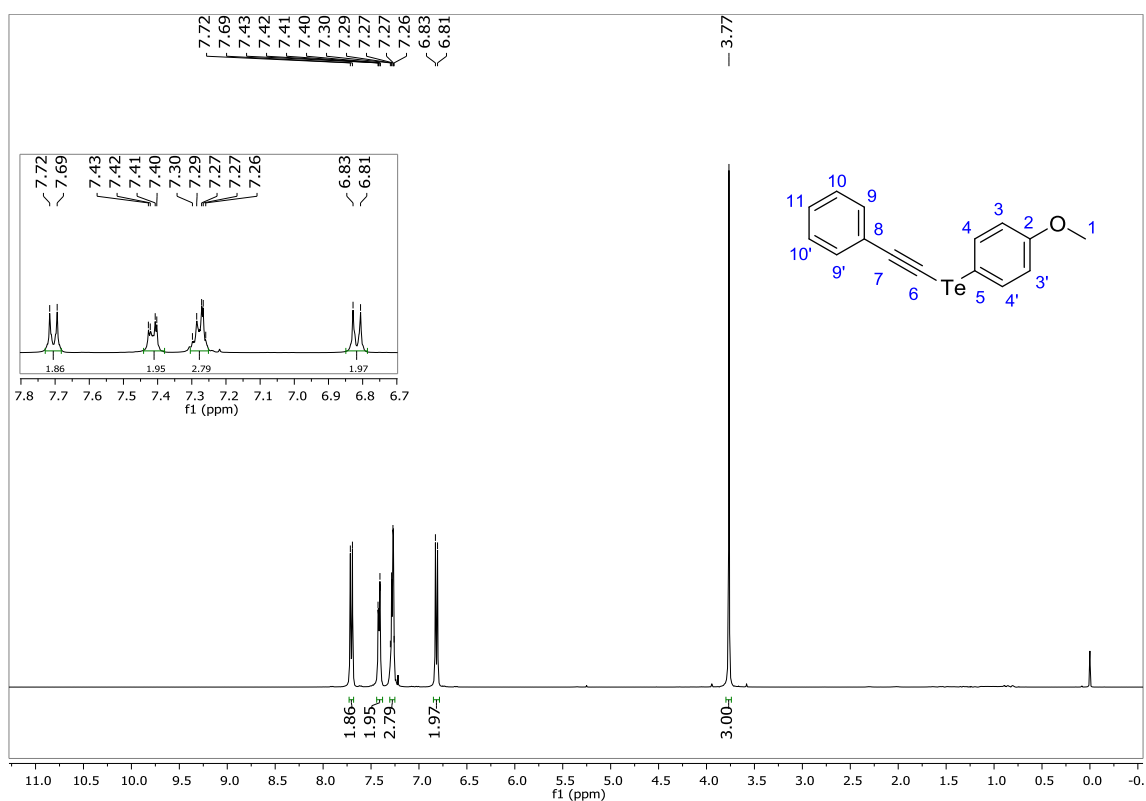


Figura 4: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **3c**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **3c** (Figura 5), observam-se os sinais referente a todos os 15 carbonos da molécula, totalizando 11 sinais, conforme o esperado. Em um deslocamento químico de 160,0 ppm encontra-se o sinal referente ao carbono da C-2. O carbono C-1, por sua vez, encontra-se em um deslocamento de 55,1 ppm. O sinal no deslocamento químico de 47,9 ppm é referente ao carbono C-6 e o sinal em 101,0 ppm é referente ao outro carbono da ligação tripla C-7. Os demais sinais são referentes aos carbonos dos anéis aromáticos, totalizando assim os 11 sinais referentes aos 15 carbonos presentes na estrutura do composto **3c**.

3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

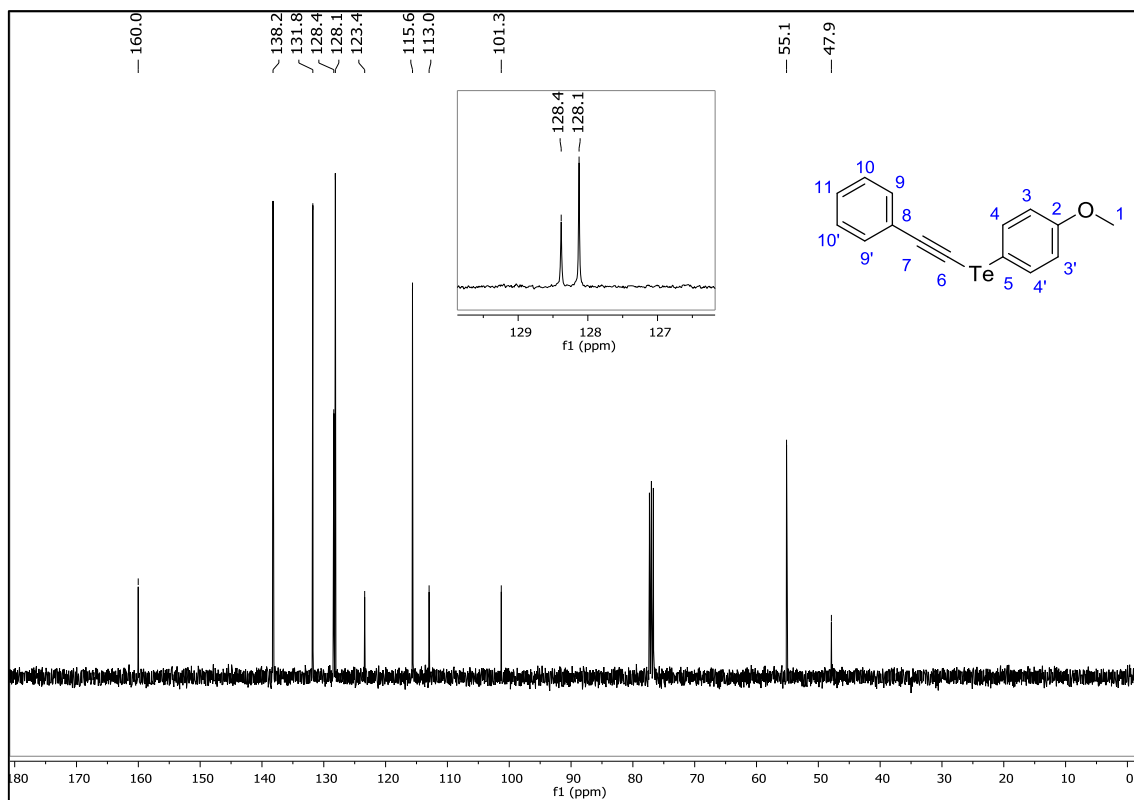


Figura 5: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **3c**.

4– Considerações finais

4– Considerações finais

Com base no que foi proposto inicialmente neste trabalho, pode-se obter algumas considerações frente aos resultados obtidos na síntese de teluroalquinos **3**. Nesse sentido, foi possível desenvolver uma nova metodologia para a obtenção dos compostos de interesse utilizando-se apenas fosfato de potássio sob condições bastante brandas. Destaca-se ainda que as reações ocorreram a temperatura ambiente e com curtos tempos reacionais de 3 à 24 horas.

É importante destacar ainda que a reação se mostrou aplicável à substratos alquílicos e aromáticos, obtendo-se os respectivos produtos com rendimentos que variaram de 30 a 93%, bem como foi tolerante a grupos doadores ou retiradores de elétrons ligados aos anéis aromáticos tanto dos alquinos **1** quanto dos diteluretos de diorganoíla **2** utilizados. Novos experimentos estão sendo realizados a fim de se obter uma base sólida para o caminho reacional. Além disso, esta metodologia representa um avanço dentro da química de compostos orgânicos de telúrio, por se tratar de um dos poucos relatos descritos até o momento que utiliza-se uma base fraca e de custo acessível na síntese de compostos alquinílicos de telúrio, podendo originar novos estudos envolvendo esta metodologia.

5- Parte Experimental

5 - Parte Experimental

A seguir serão apresentadas as descrições dos equipamentos e metodologias utilizadas para a caracterização dos compostos obtidos neste trabalho, assim como alguns métodos empregados para a purificação dos materiais de partida e produtos obtidos.

5.1 Materiais e métodos

5.1.1 Cromatografia a Gás (CG)

O aparelho de cromatografia em fase gasosa GC-MS-QP2010 Plus Shimadzu, equipado com detector de ionização de chamas, foi utilizado para a determinação da pureza de alguns materiais de partida, na otimização das condições reacionais.

5.1.2 Espectrometria de Massas (EM)

Os dados de massas de baixa resolução foram obtidos em um cromatógrafo a gás acoplado ao detector de massas Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus (Central Analítica – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - Universidade Federal de Pelotas - UFPel - Pelotas - RS). Seus fragmentos estão descritos pela razão entre unidade de massa atômica e a sua carga (m/z), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%). Temperatura da fonte de íons = 300 °C. Temperatura da interface = 250 °C.

5.1.3 Espectroscopia de Massas de Alta Resolução (EMAR)

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos a partir de um aparelho Bruker Micro TOF – QII espectrômetro 10416. (Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos – Instituto de Biotecnologia – UCS – Caxias do Sul – RS).

5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 400 MHz, (Departamento de Química - UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em

relação ao padrão interno (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^1H e CDCl_3 para os espectros de RMN ^{13}C). Colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, td = triplo duplete, t = tripleto, q = quarteto, quint. = quinteto m = multiplete e sl = simpleto largo), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

5.1.5 Ponto de Fusão (p.f.)

Os valores de ponto de fusão (p.f.) dos compostos sintetizados foram determinados a partir de um aparelho digital Marte, modelo PFD III com precisão de 0,1 °C, utilizando um capilar aberto.

5.1.6 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos conforme técnicas já descritas, antes de serem utilizados.³⁰ Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

5.1.7 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As placas de cromatografia em camada delgada (CCD) foram obtidas de fontes comerciais, com a seguinte especificação: sílica G/UV254 (0,25 mm). Como eluente, utilizou-se soluções de hexano/acetato de etila em diferentes proporções. Como método de revelação foram utilizados vapores de iodo, luz ultravioleta e a solução alcóolica ácida de vanilina.

5.1.8 Cromatografia em Coluna (CC)

A purificação dos compostos foi feita através de cromatografia em coluna, utilizando-se sílica gel 60 (230-400 mesh – MERCK) como fase estacionária e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila em diferentes proporções.

³⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: New York, 1980.

5.2 Procedimentos Experimentais

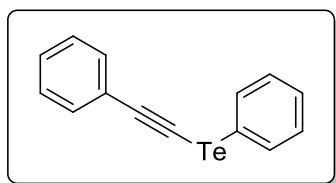
5.2.1 Procedimento geral para a síntese dos teluroalquinos 3a-q

Em um balão de duas bocas contendo o ditelureto de diorganoíla apropriado **2a-e** (0,25 mmol) em DMSO (1,5 mL), foi adicionado o K_3PO_4 (5 mol%) e posteriormente o alquino correspondente **1a-l** (0,6 mmol). A mistura foi deixada sob agitação magnética à 30 °C pelo tempo indicado na Tabela 1. Após, a mistura reacional foi diluída em acetato de etila (50 mL) e lavada com H_2O destilada (3 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com $MgSO_4$ e concentrada sob vácuo, o bruto da reação foi purificado por cromatografia em coluna fornecendo os produtos desejados.

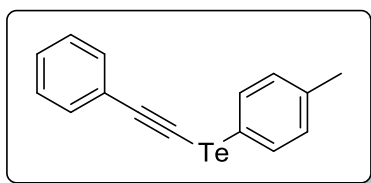
5.3 Dados Espectrais

Para todos os produtos sintetizados neste trabalho, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e de carbono (RMN ^{13}C) para confirmação da estrutura dos compostos obtidos.

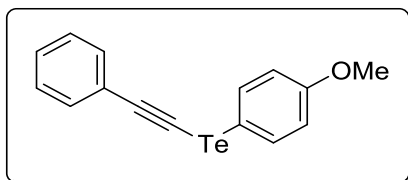
5.3.1 Dados espectrais dos teluroalquinos



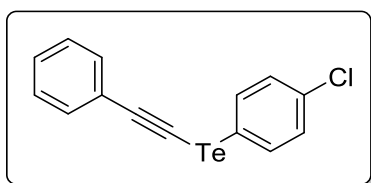
Telureto de (fenil)feniletinila (3a): Rend. 0,256 g (83%); óleo amarelo, RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,73 – 7,68 (m; 2H); 7,45 – 7,43 (m; 2H); 7,31 – 7,21 (m; 6H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz) 135,0 (2C); 131,8 (2C); 129,6 (2C); 128,5; 128,2 (2C); 127,8; 123,2; 114,1; 113,1; 47,6. EM (intensidade relativa) m/z : 308 (M^+ ; 6); 178 (100); 101 (14); 77 (15); 44 (18). EMAR calculada para $C_{14}H_{11}Te$ $[M + H]^+$: 308,9923. Encontrada: 308,9915.



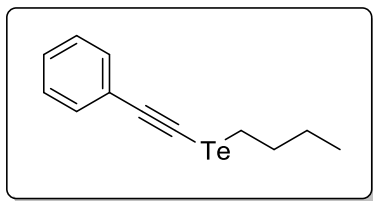
Telureto de (4-toluil)feniletinila (3b): Rend. 0,149 g (93%); sólido amarelo; p.f. 61 – 64 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,63 (d; J = 8,2 Hz; 2H); 7,44 – 7,42 (m; 2H); 7,32 – 7,26 (m; 3H); 7,08 – 7,06 (m; 2H); 2,33 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 138,1; 135,7 (2C); 131,8 (2C); 130,6 (2C); 128,4; 128,2 (2C); 123,4; 113,6; 108,6; 47,6; 21,1. EM (intensidade relativa) m/z : 322 (M^+ ; 13); 192 (100); 189 (12); 101 (13); 65 (10). EMAR calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Te}$ $[\text{M}]^+$: 322,0001. Encontrada: 322,0016



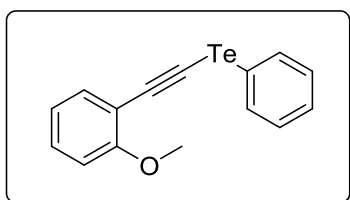
Telureto de (4-metoxifenil)feniletinila (3c): Rend. 0,146 g (86%); sólido amarelo; p.f. 67 - 68 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz): δ 7,70 (d; J = 8,8 Hz; 2H); 7,43 – 7,40 (m; 2H); 7,30 – 7,26 (m; 3H); 6,82 (d; J = 8,8 Hz; 2H); 3,77 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 160,0; 138,2 (2C); 131,8 (2C); 128,4; 128,1 (2C); 123,4; 115,6 (2C); 113,0; 101,3; 55,1; 47,9. EM (intensidade relativa) m/z : 338 (M^+ ; 9); 208 (100); 193 (37); 165 (24); 101 (10); 75 (6). EMAR calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OTe}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 339,0029. Encontrada: 339,0011.



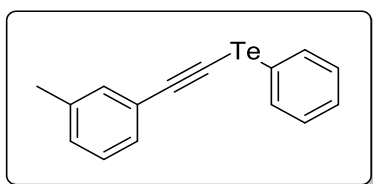
Telureto de (4-clorofenil)feniletinila (3d): Rend. 0,1345g (79%); sólido branco; p.f. 107 – 110 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz): δ 7,63 (d; J = 8,1 Hz; 2H); 7,46 – 7,21 (m; 7H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 136,3 (2C); 134,4; 131,9 (2C); 129,9 (2C); 128,7; 128,2 (2C); 123,1; 114,6; 110,7; 47,1. EM (intensidade relativa) m/z : 342 (M^+ ; 12); 212 (100); 176 (20); 151 (6); 101 (22); 75 (19). EMAR calculada para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClTe}$ $[\text{M}]^+$: 341,9533. Encontrada: 341,9461.



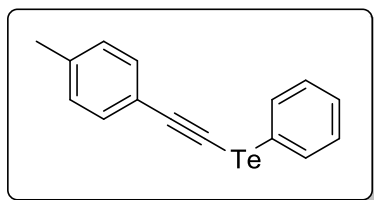
Telureto de butilfeniletinila (3e): Rend. 0,0583 g (40%); óleo laranja. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,42 – 7,39 (m; 2H); 7,31 – 7,26 (m; 3H); 2,88 (t; $J = 7,4$; Hz; 2H); 1,91 (quint, $J = 7,4$ Hz; 2H); 1,45 (sex, $J = 7,4$ Hz; 2H); 0,95 (t; $J = 7,4$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 131,6 (2C); 128,1 (2C); 123,7; 111,3; 44,5; 33,6; 24,6; 13,3; 9,9. EM (intensidade relativa) m/z : 288 (M^+ ; 22); 286 (21); 232 (20); 143 (9); 129 (11); 102 (100); 75 (19); 57 (26); 41 (31). EMAR calculada para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Te}$ $[\text{M}]^+$: 288,0158. Encontrada: 288,0175.



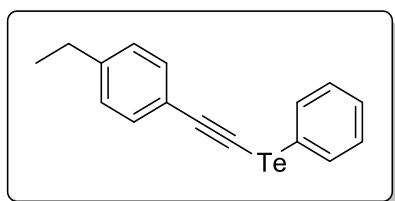
Telureto de fenil(2-metoxifeniletinila) (3f): Rend. 0,150 g (89%); óleo amarelo. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,76 – 7,71 (m, 2H); 7,42 – 7,39 (m, 1H); 7,25 – 7,21 (m, 4H); 6,88 (td, $J = 7,5$ Hz; 1H); 6,86 – 6,81 (m, 1H); 3,84 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz) δ 160,2; 134,5 (2C); 133,5; 129,9; 129,5 (2C); 127,5; 120,2; 113,6; 112,4; 110,6; 110,4; 55,6; 51,2. EM (intensidade relativa) m/z : 338 (M^+ ; 19); 208 (100); 178 (11); 165 (27); 131 (51); 88 (15); 77 (37); 44 (22). EMAR calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OTe}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 339,0029. Encontrada: 339,0018.



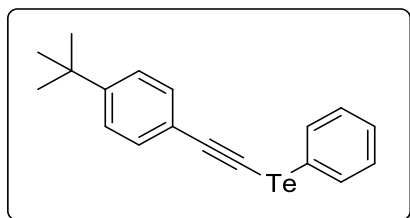
Telureto de fenil(3-toluiletinila) (3g): Rend. 0,130 g (81%); óleo amarelo. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,82 – 7,79 (m; 2H); 7,37 – 7,32 (m; 5H); 7,30 – 7,26 (m; 1H); 7,20 – 7,17 (m; 1H); 2,38 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz) δ 137,9; 135,0 (2C); 132,4; 129,7 (2C); 129,5; 128,9; 128,1; 127,8; 123,1; 114,4; 113,2; 46,9; 21,2. EM (intensidade relativa) m/z : 322 (M^+ ; 12); 192 (100); 165 (8); 115 (20); 77 (10); 51 (11). EMAR calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Te}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 323,0079. Encontrada: 323,0065.



Telureto de fenil(4-toluiletinila) (3h): Rend. 0,145 g (90%); sólido amarelo; p.f. 59 - 62 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,72 – 7,69 (m; 2H); 7,35 (d; $J = 7,9$ Hz; 2H); 7,24 – 7,22 (m; 3H); 7,10 (d; $J = 7,9$ Hz; 2H); 2,33 (s; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 138,8; 134,9 (2C); 131,8 (2C); 129,6 (2C); 128,9 (2C); 127,7; 120,3; 114,3; 113,3; 46,3; 21,4. EM (intensidade relativa) m/z : 322 (M^+ ; 11); 207 (178); 192 (100); 115 (26); 77(13); 44 (22). EMAR calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Te}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 323;0079. Encontrada: 323,0079.

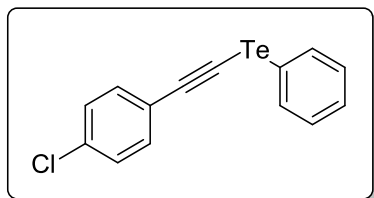


Telureto de fenil(4-etilfeniletinila) (3i): Rend. 0,144 g (86%); sólido amarelo; p.f. 46 – 48 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,72 – 7,69 (m; 2H); 7,40 – 7,37 (m; 2H); 7,25 – 7,21 (m; 3H); 7,14 – 7,11 (m; 2H); 2,62 (q; $J = 7,6$ Hz; 2H); 1,20 (t; $J = 7,6$ Hz; 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 145,1; 134,8 (2C); 131,9 (2C); 129,6 (2C); 127,7 (2C); 127,7; 120,5; 114,4; 113,3; 46,3; 28,7; 15,3. EM (intensidade relativa) m/z : 336 (M^+ ; 16); 206 (90); 191 (100); 114 (11); 77 (11); 51 (10). EMAR calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Te}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 337,0236. Encontrada: 337,0229.



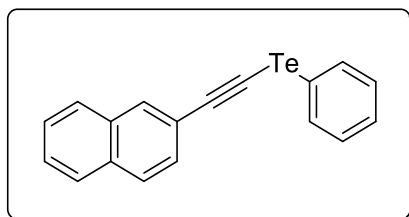
Telureto de fenil[(4-terc-butil)feniletinila] (3j): Rend. 0,115 g (63%); sólido amarelo; p.f. 67 – 69 °C. RMN ^1H (CDCl_3 ; 400 MHz) δ 7,72 – 7,69 (m; 2H); 7,42 – 7,39 (m; 2H); 7,35 – 7,32 (m; 2H); 7,26 – 7,22 (m; 3H); 1,29 (s; 9H). RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100 MHz): δ 151,9; 134,8 (2C); 131,7 (2C);

129,7 (2C); 127,7; 125,2 (2C); 120,3; 114,4; 113,3; 46,3; 34,7; 31,1(3). EM (intensidade relativa) m/z : 364 (M^+ ; 14); 291 (13); 234 (34); 219 (100); 141 (9); 77 (9). EMAR calculada para $C_{18}H_{18}Te$ $[M]^+$: 364,0471. Encontrada: 364,0464



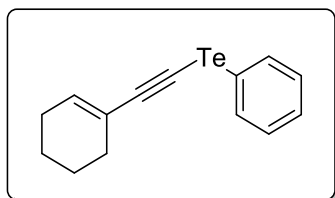
Telureto de fenil(4-clorofeniletinila) (3k): Rend.

0,148 g (86%); sólido amarelo; p.f. 93 - 96. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,73 (d; $J = 7,0$ Hz; 2H); 7,44 – 7,11 (m; 7H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz): 135.3 (2C), 134.6, 133.0 (2C), 129.8 (2C), 128.5 (2C), 128.0, 121.8, 112.9, 112.8, 49.0. EM (intensidade relativa) m/z : 342 (M^+ ; 11); 212 (100); 176 (21); 100 (8); 77 (12); 51 (17). EMAR calculada para $C_{14}H_9ClTe$ $[M]^+$: 341,9455. Encontrada: 341, 9450.



Telureto de fenil(naftalen-2-iletinila) (3l): Rend.

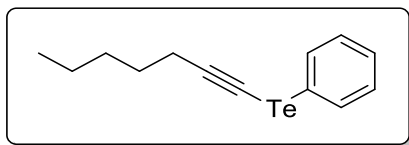
0,159 g (89%); sólido amarelo; p.f. 59 - 62. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,95 (s; 1H); 7,77 – 7,73 (m; 5H); 7,50 – 7,41 (m; 3H); 7,27 – 7,23 (m; 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz): δ 135,1 (2C); 132,8; 132,7; 131,8; 129,7 (2C); 128,4; 127,8; 127,6; 126,8; 126,5; 120,5; 114,6; 113,1; 48,0. EM (intensidade relativa) m/z : 358 (M^+ ; 6); 228 (100); 151 (22); 77 (21); 51 (15). EMAR calculada para $C_{18}H_{13}Te$ $[M + H]^+$: 359,0079. Encontrada: 359,0065.



Telureto de fenil(cicloex-1-en-1-iletinila) (3m): Rend.

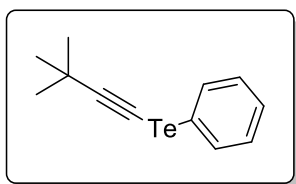
0,098 g (63%); óleo amarelo. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,75 – 7,68 (m; 2H); 7,30 – 7,27 (m; 3H); 6,20 (m, 1H); 2,23 – 2,18 (m; 4H); 1,72 – 1,59 (m; 4H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz) δ 136,3; 134,6 (2C); 129,6 (2C); 127,6; 121,1; 116,5; 113,5; 43,4; 29,2; 25,5; 22,2; 21,3. EM (intensidade relativa) m/z : 312 (M^+ ; 35);

308 (19); 165 (86); 153 (49); 103 (21); 77 (100); 51 (51). EMAR calculada para $C_{14}H_{14}Te$ $[M]^+$: 312,0158. Encontrada: 312,0154.



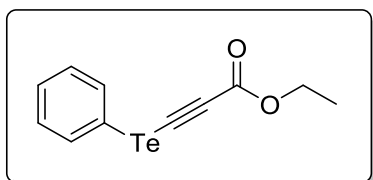
Telureto de fenil(hept-1-in-1-il) (3n): Rend.

0,108 g (71%); óleo laranja. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,69 – 7,64 (m; 2H); 7,25 – 7,22 (m; 3H); 2,56 (t; $J = 7,1$ Hz; 2H); 1,57 (quint, $J = 6,9$ Hz; 2H); 1,43 – 1,28 (m; 4H); 0,90 (t; $J = 7,1$ Hz; 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz): δ 134,6 (2C); 129,5 (2C); 127,5; 116,1; 113,2; 34,7; 31,0; 28,6; 22,1; 21,0; 13,9. EM (intensidade relativa) m/z : 302 (M^+ ; 23); 143 (42); 129 (23); 115 (100); 95 (30); 77 (41); 55 (19); 41 (17). EMAR calculada para $C_{13}H_{16}Te$ $[M]^+$: 302,0314. Encontrada: 302,0314.



Telureto de fenil(terbutil-1-in-1-il) (3o): Rend. 0,0432 g

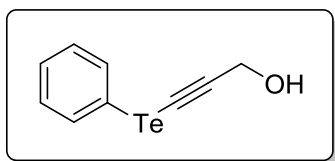
(30%); óleo amarelo. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,70 – 7,64 (m; 2H); 7,31 – 7,23 (m; 3H); 1,34 (s; 9H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz) δ 134,0 (2C); 129,5 (2C); 127,4; 124,4; 113,5; 33,5; 31,1 (3C); 29,7. EM (intensidade relativa) m/z : 288 (M^+ ; 19); 207 (13); 143 (100); 128 (30); 77 (28); 53 (11); 41 (19). EMAR calculada para $C_{12}H_{14}Te$ $[M]^+$: 288,0158. Encontrada: 288,0173.



Propiolato de etil-3-(feniltelanila) (3p): Rend.

0,1216 g (80%); óleo laranja. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,77 – 7,74 (m; 2H); 7,38 – 7,28 (m; 3H); 4,25 (q; $J = 7,1$ Hz; 2H); 1,32 (t; $J = 7,2$ Hz; 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz) δ 152,0; 136,3 (2C); 129,9 (2C); 128,7; 110,8; 107,2; 61,8; 55,4; 13,9. EM (intensidade relativa) m/z : 304 (M^+ ; 21); 232 (12); 129 (91); 102

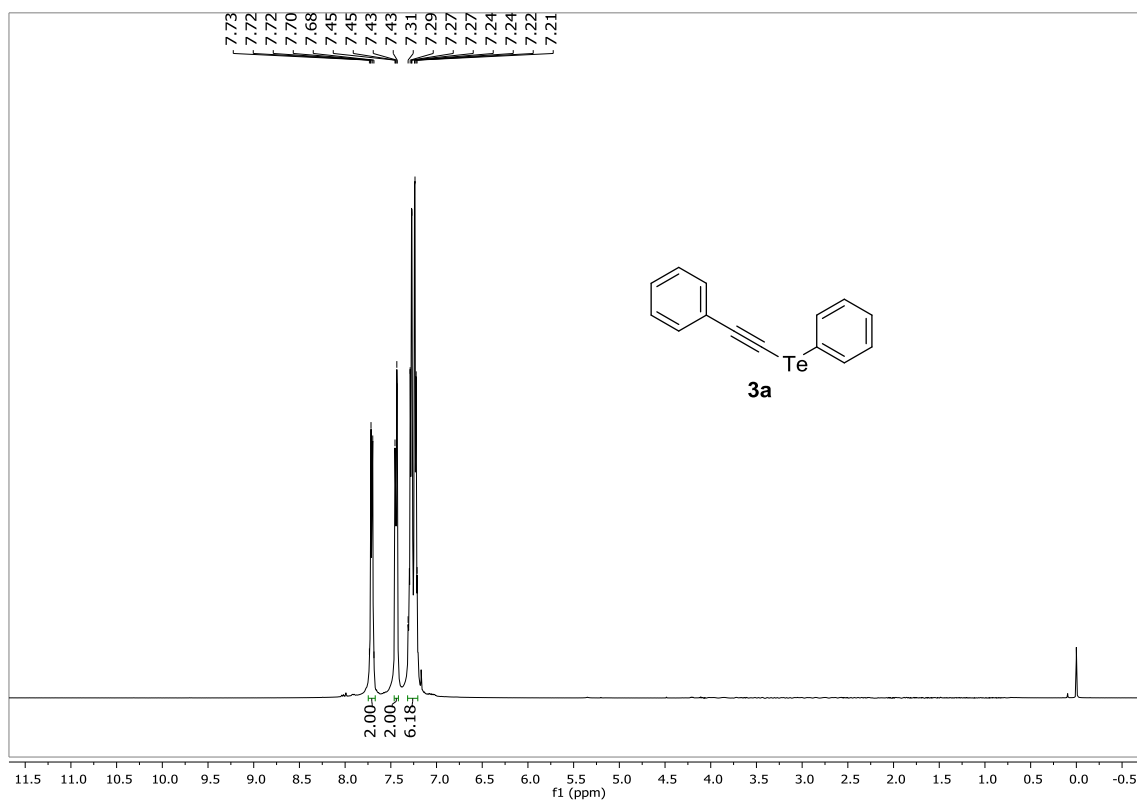
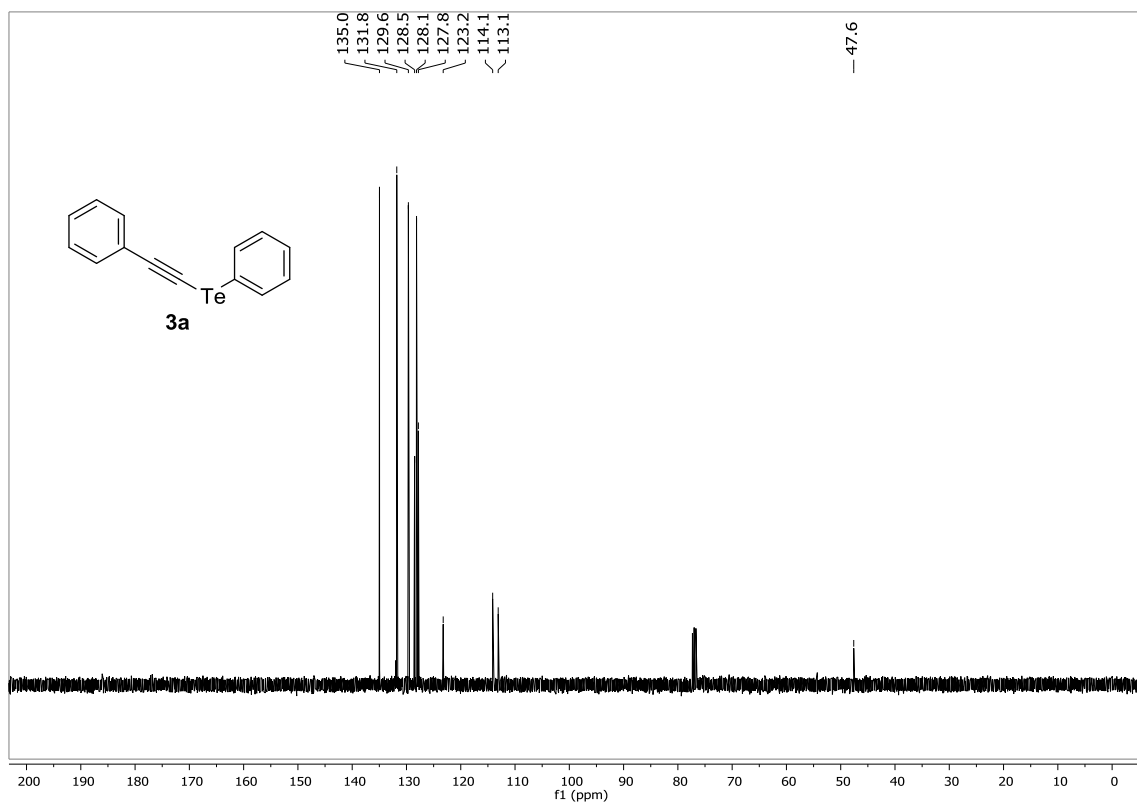
(100); 77 (62); 51 (74); 44 (8). EMAR calculada para $C_{11}H_{11}O_2Te$ $[M + H]^+$: 304,9821. Encontrada: 304,9811.



3-(Feniltelanil)prop-2-in-1-ol (3q): Rend. 0,0838 g (64%); óleo amarelo. RMN 1H ($CDCl_3$; 400 MHz) δ 7,71 – 7,67 (m; 2H); 7,29 – 7,21 (m; 3H); 4,48 (s; 2H); 2,74 (s; 1H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$; 100 MHz) δ 135,4 (2C); 129,6 (2C); 128,0; 113,2; 112,3; 52,0; 44,5. EM (intensidade relativa) m/z : 262 (M^+ ; 11); 115 (72); 77 (86); 55 (23); 44 (100). EMAR calculada para C_9H_8OTe $[M]^+$: 261,9637. Encontrada: 261,9633.

6 - Espectros Seleccionados

6 - Espectros Seleccionados

Figura 6: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3a**.Figura 7: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3a**.

6 – Espectros Seleccionados

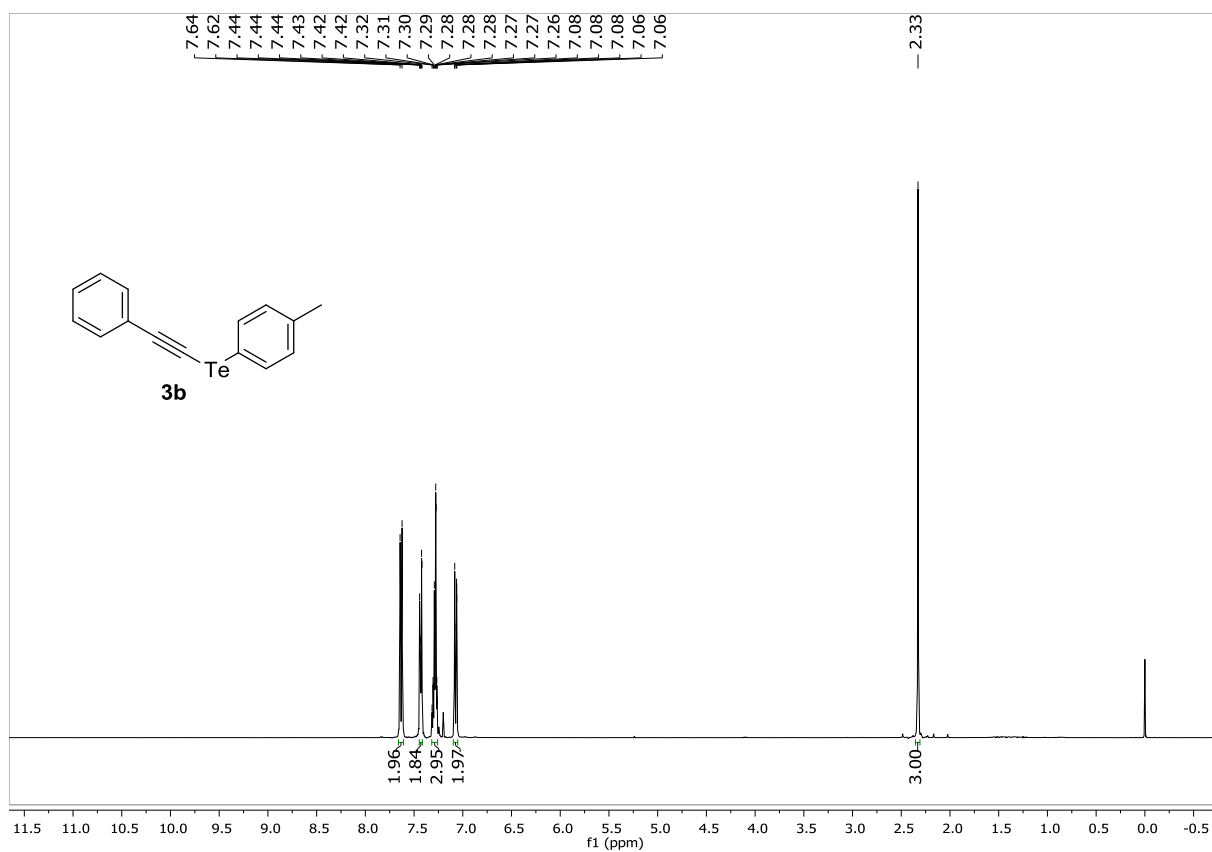


Figura 8: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3b**.

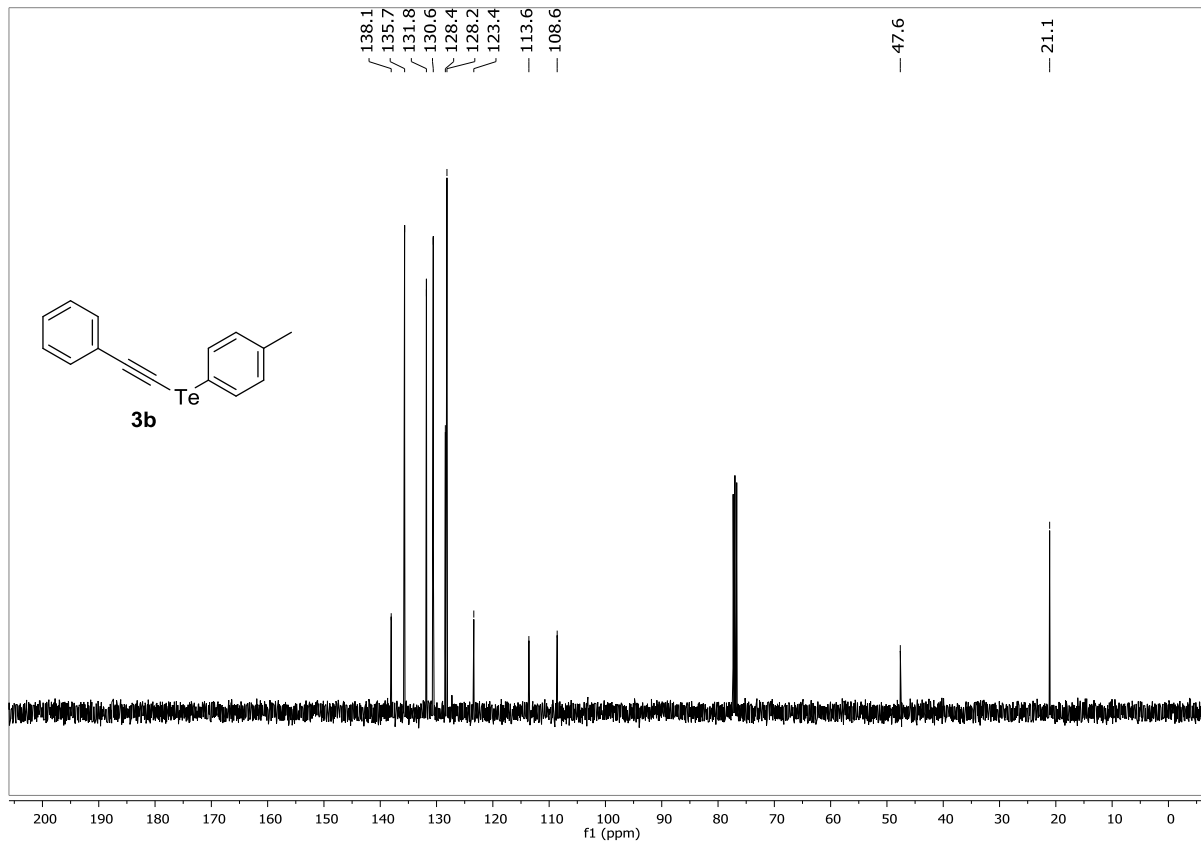


Figura 9: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3b**.

6 – Espectros Seleccionados

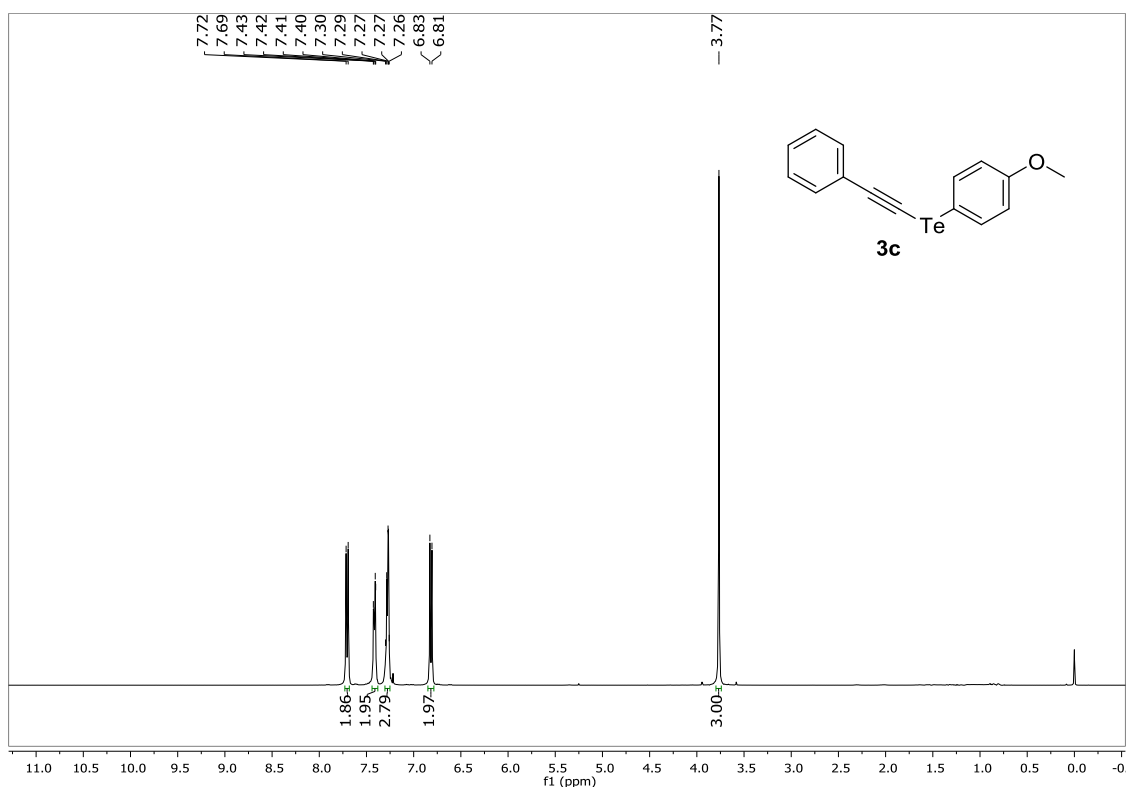


Figura 10: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **3c**.

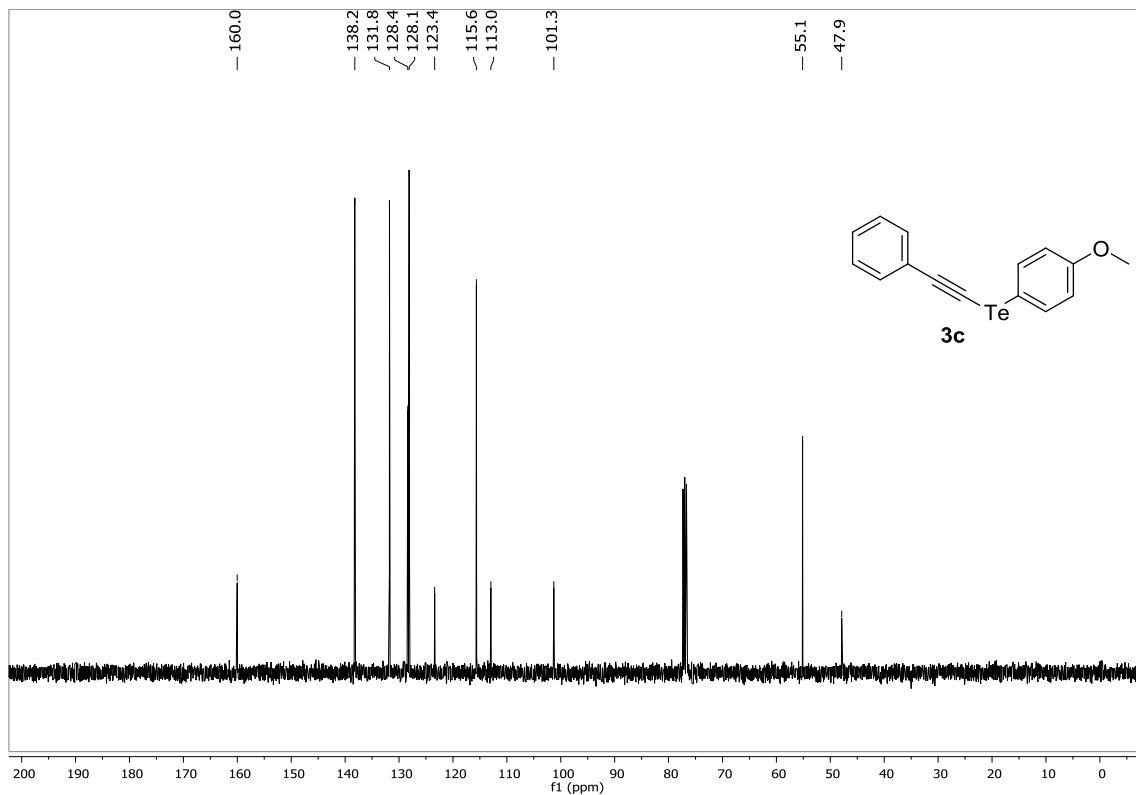


Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **3c**.

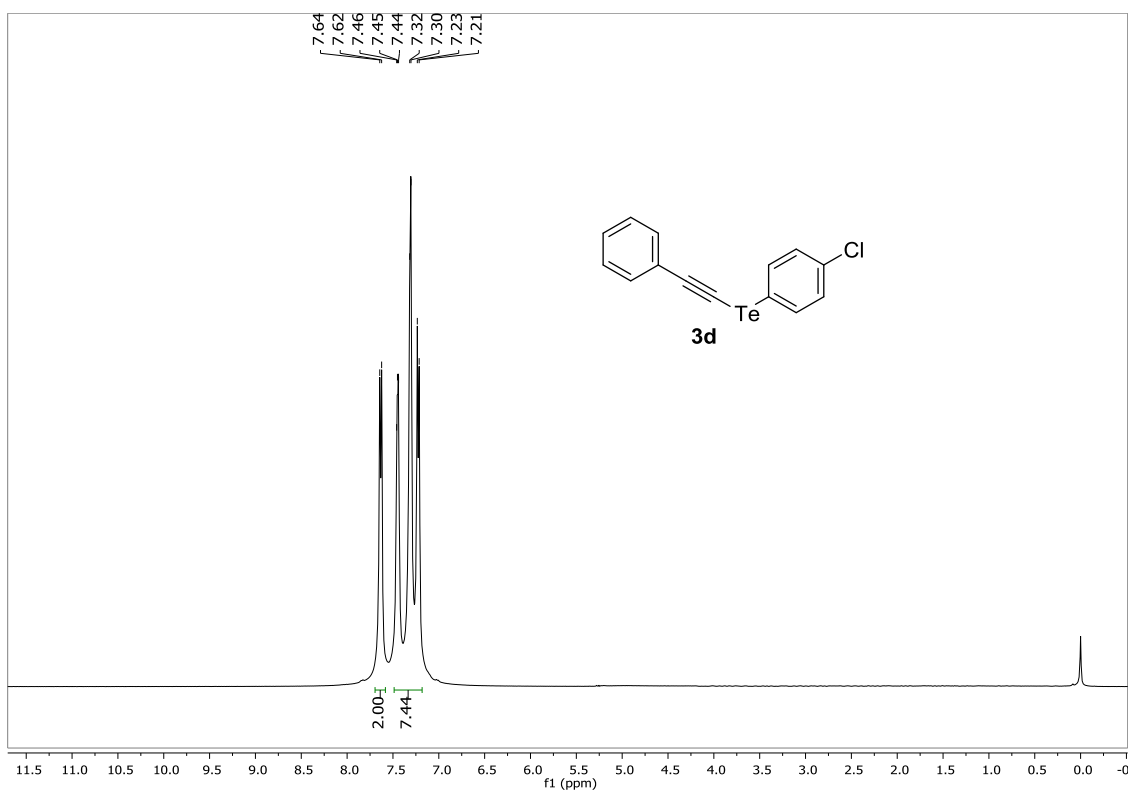


Figura 12: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3d**.

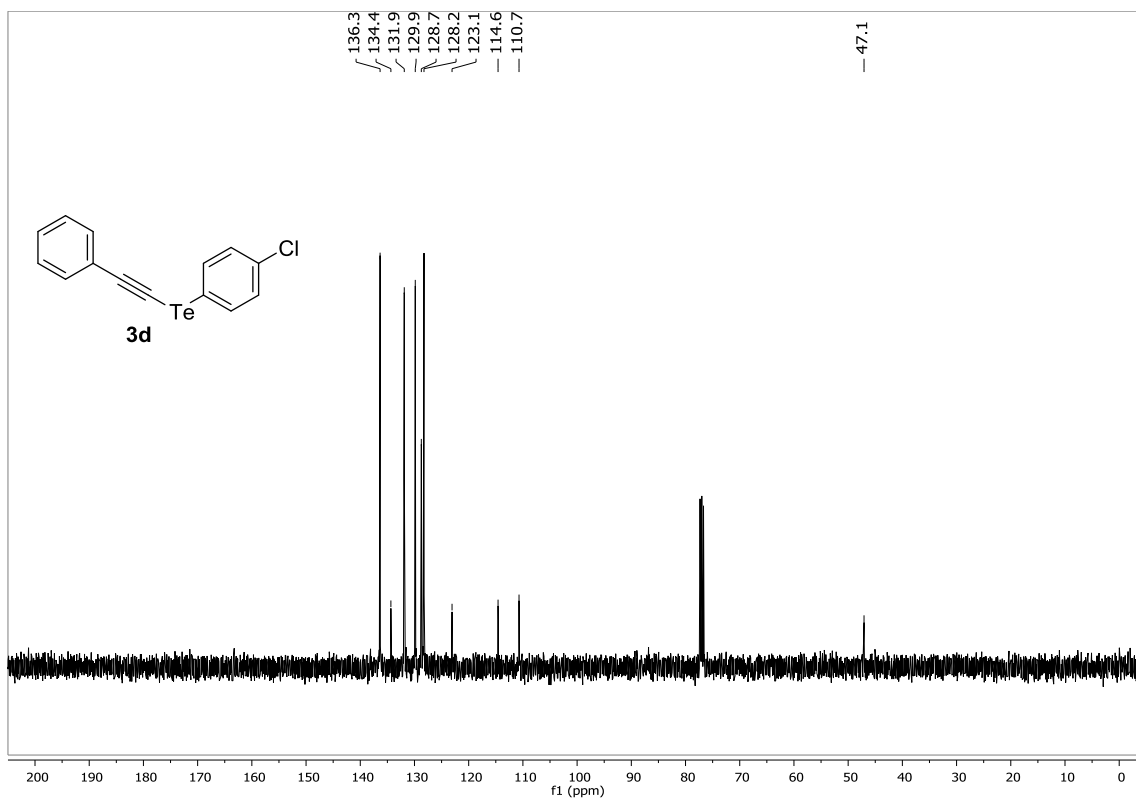


Figura 13: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3d**.

6 – Espectros Seleccionados

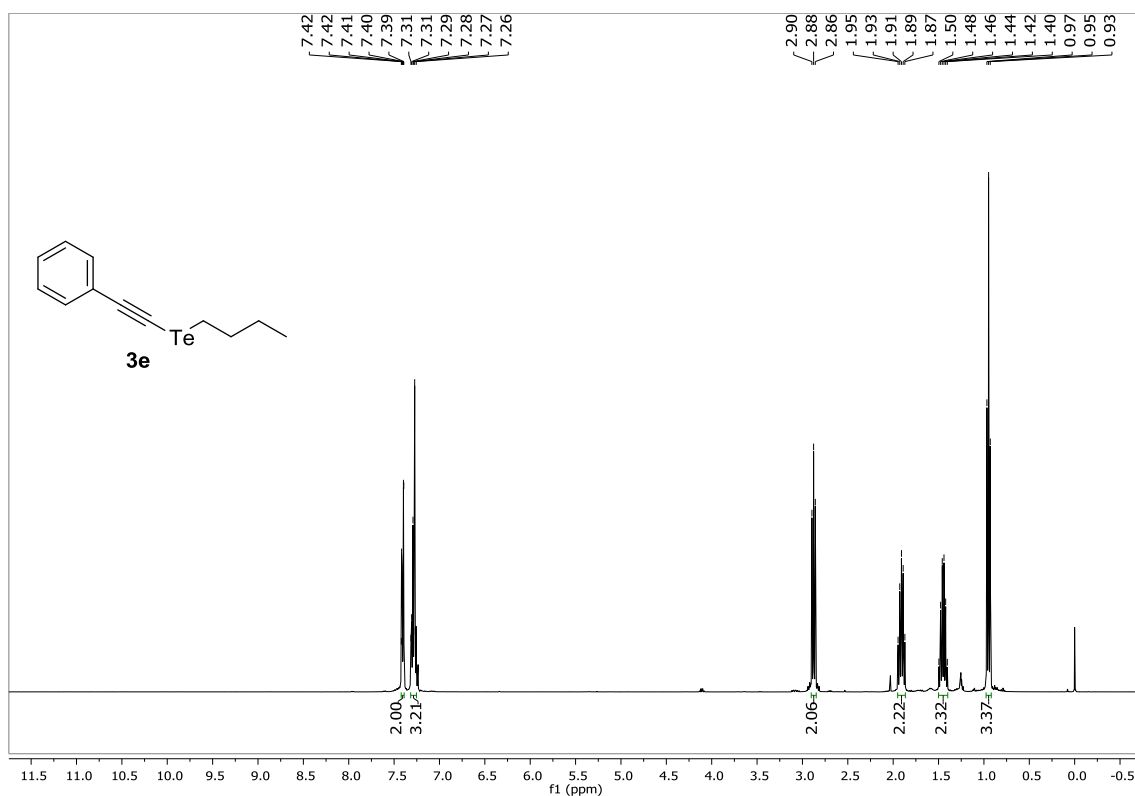


Figura 14: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3e**.

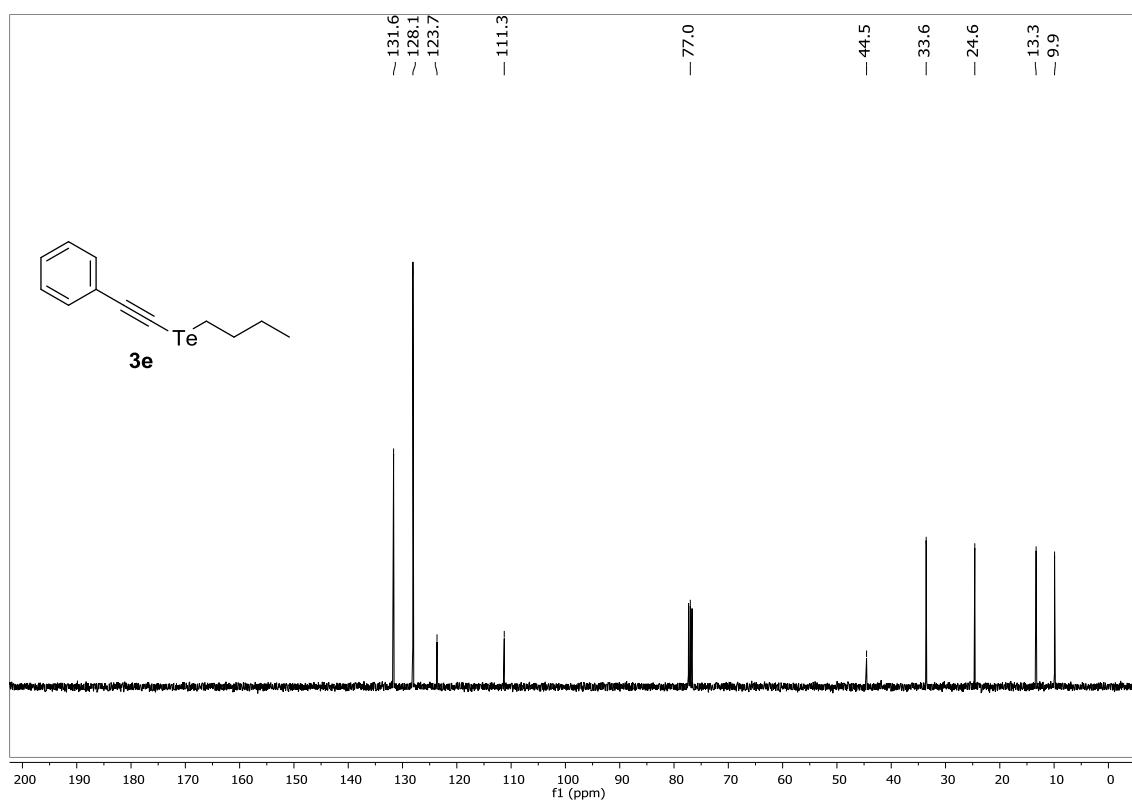


Figura 15: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3e**.

6 – Espectros Seleccionados

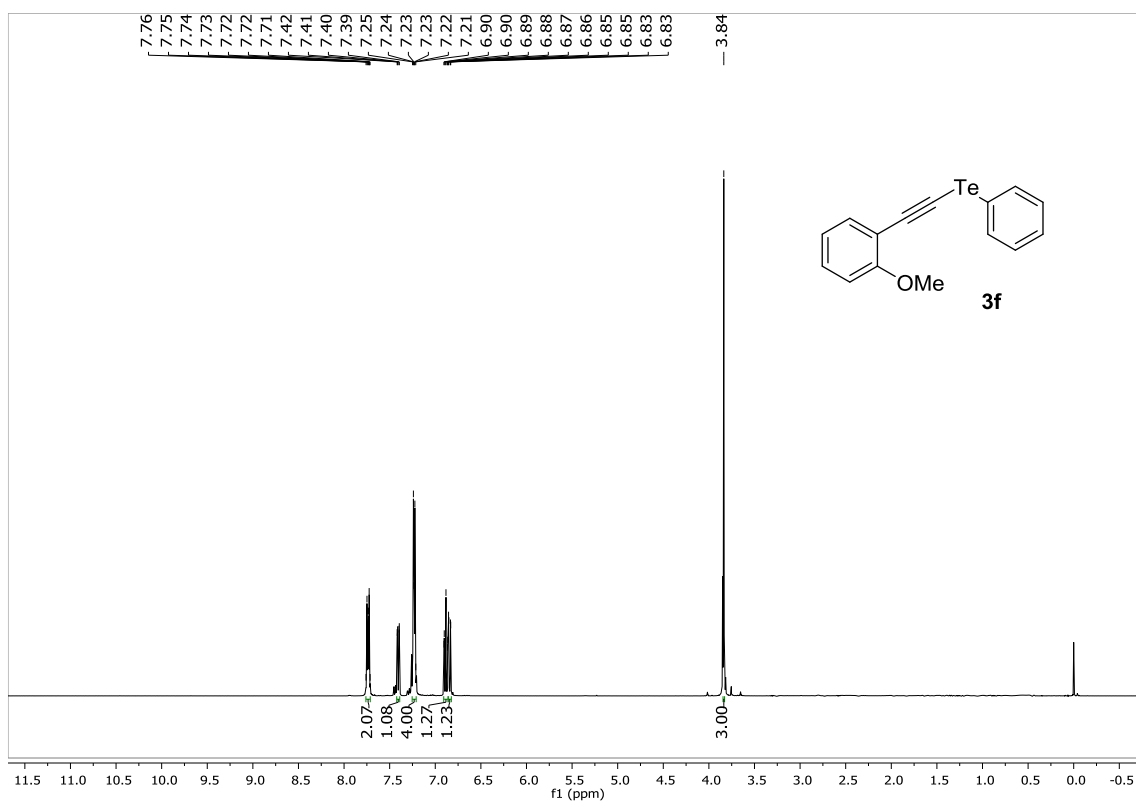


Figura 16: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3f**.

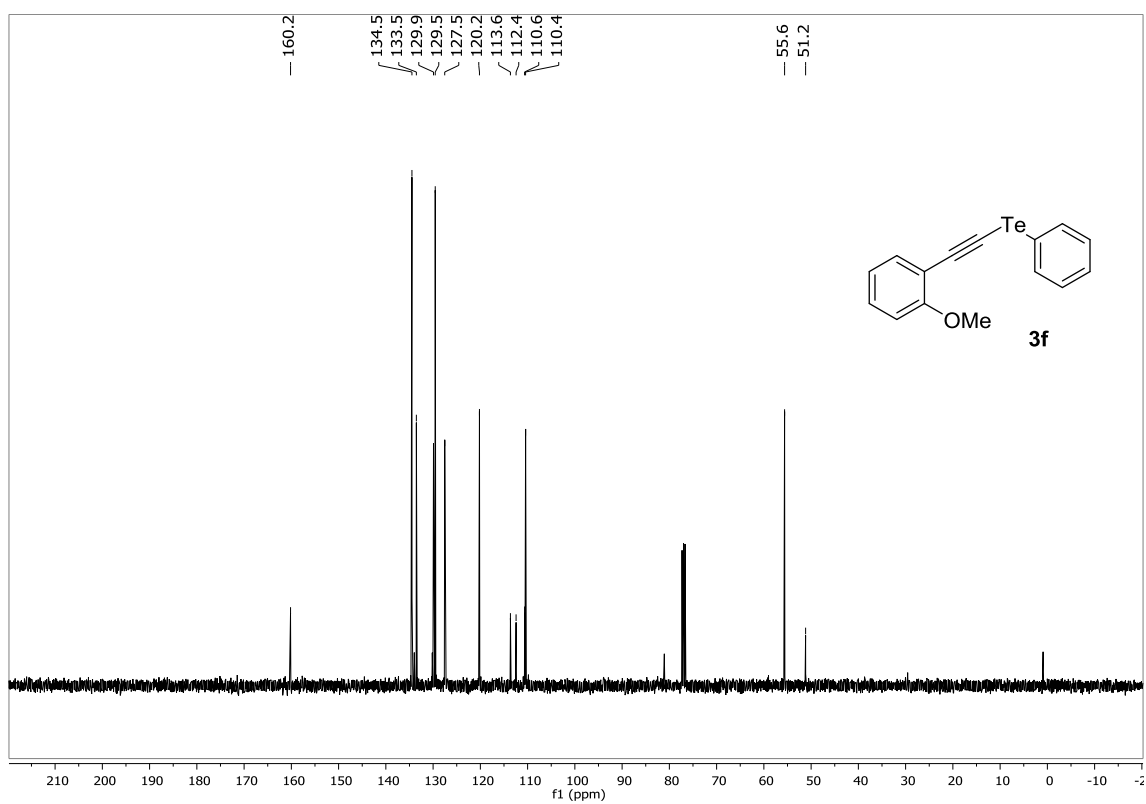


Figura 17: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3f**.

6 – Espectros Seleccionados

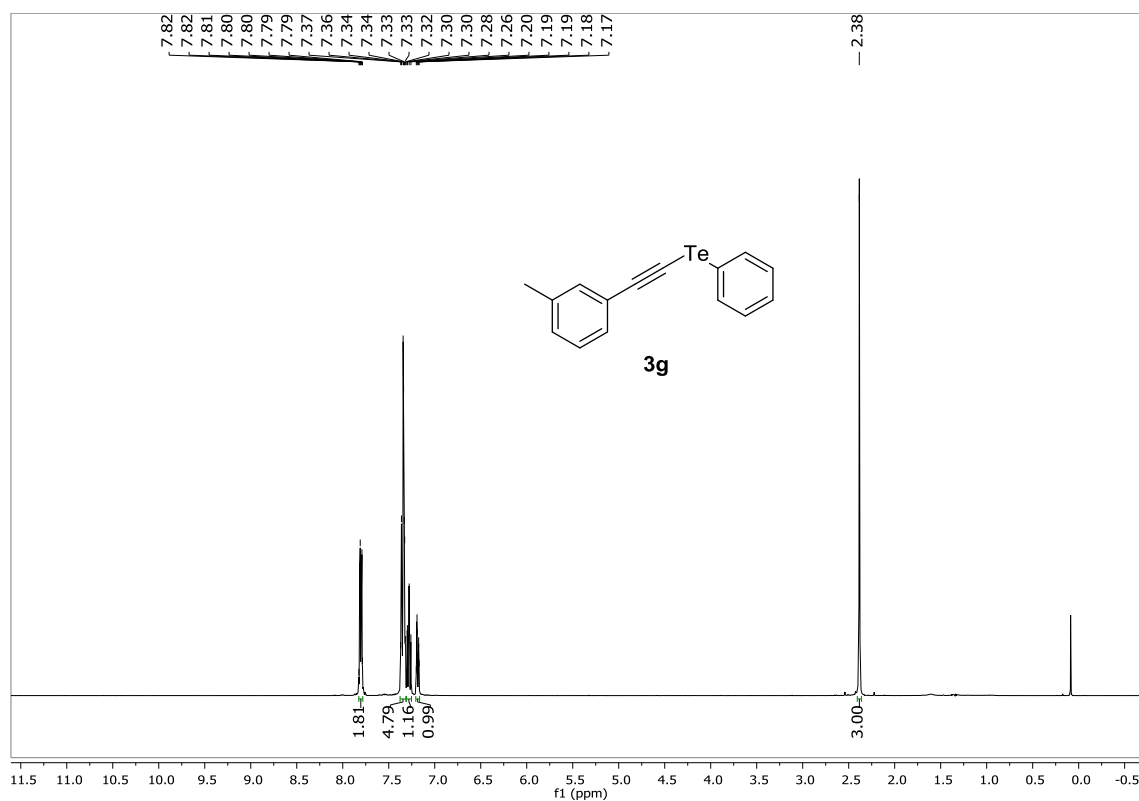


Figura 18: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3g**.

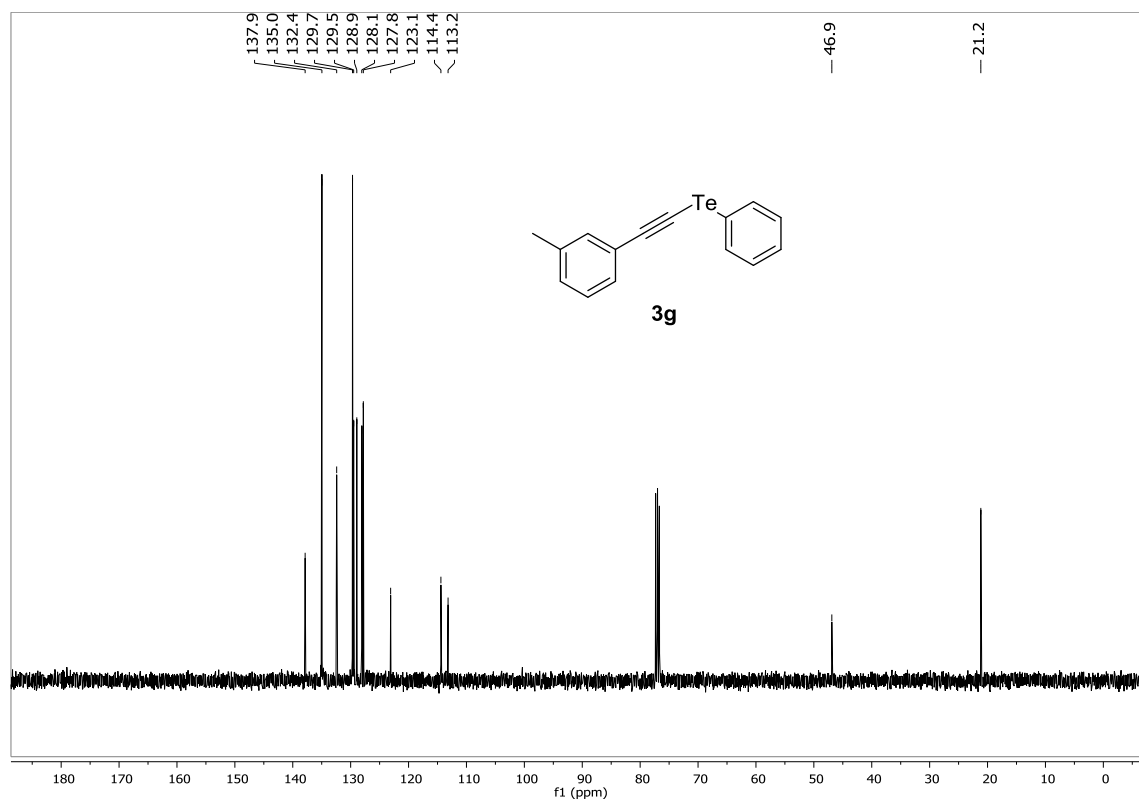


Figura 19: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3g**.

6 – Espectros Seleccionados

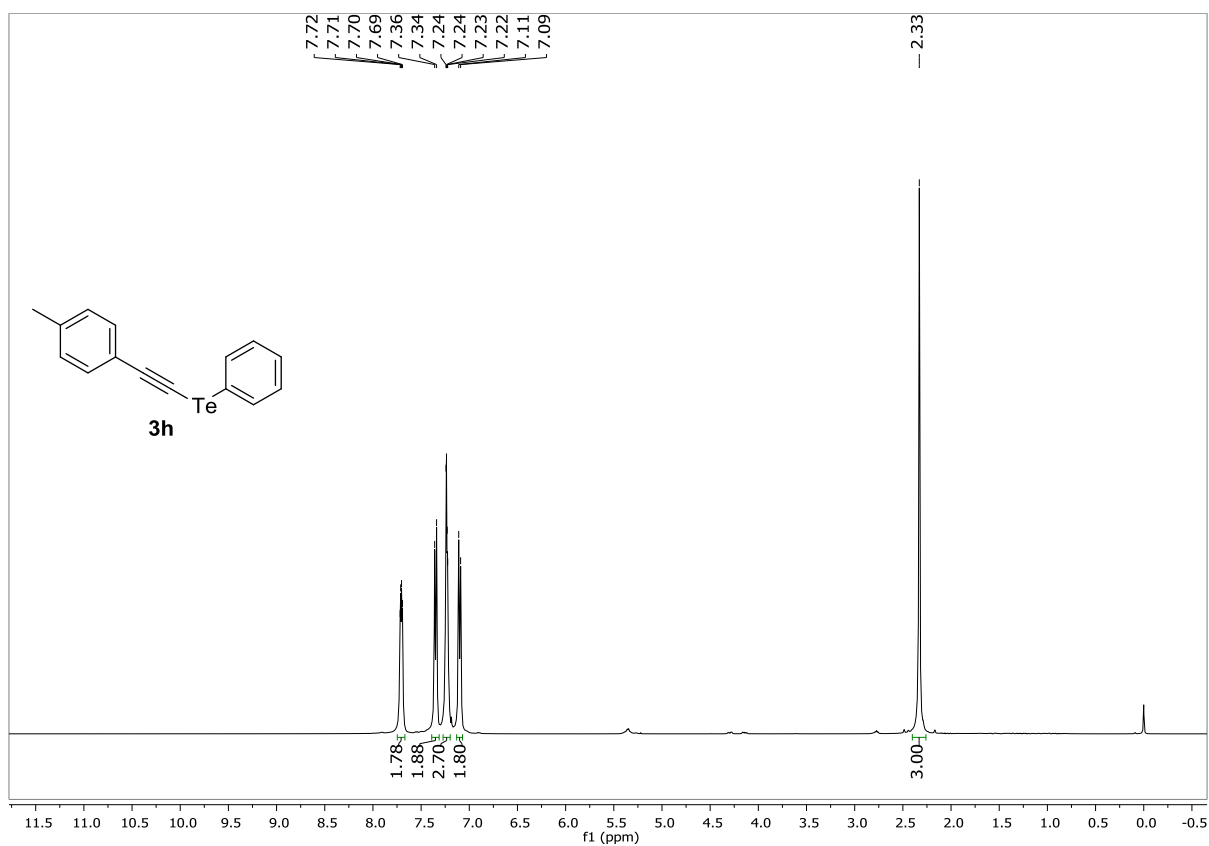


Figura 20: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3h**.

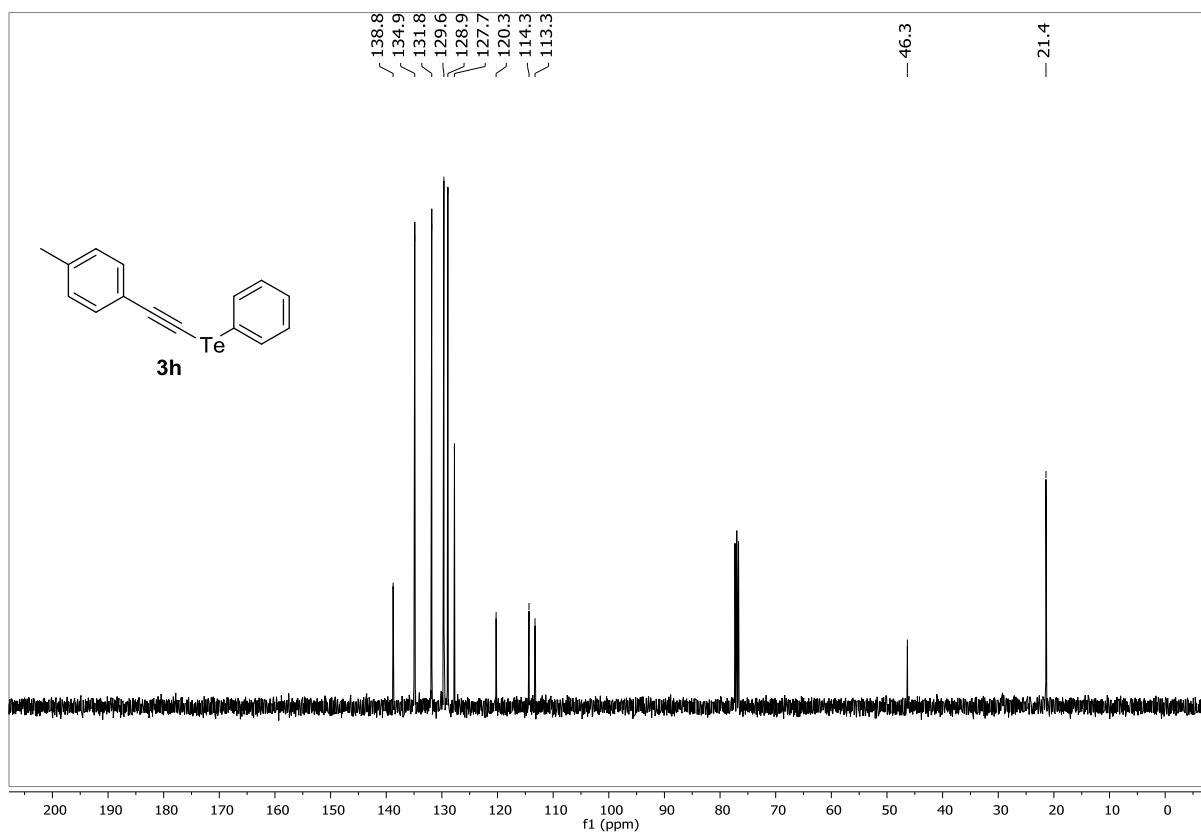


Figura 21: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3h**.

6 – Espectros Seleccionados

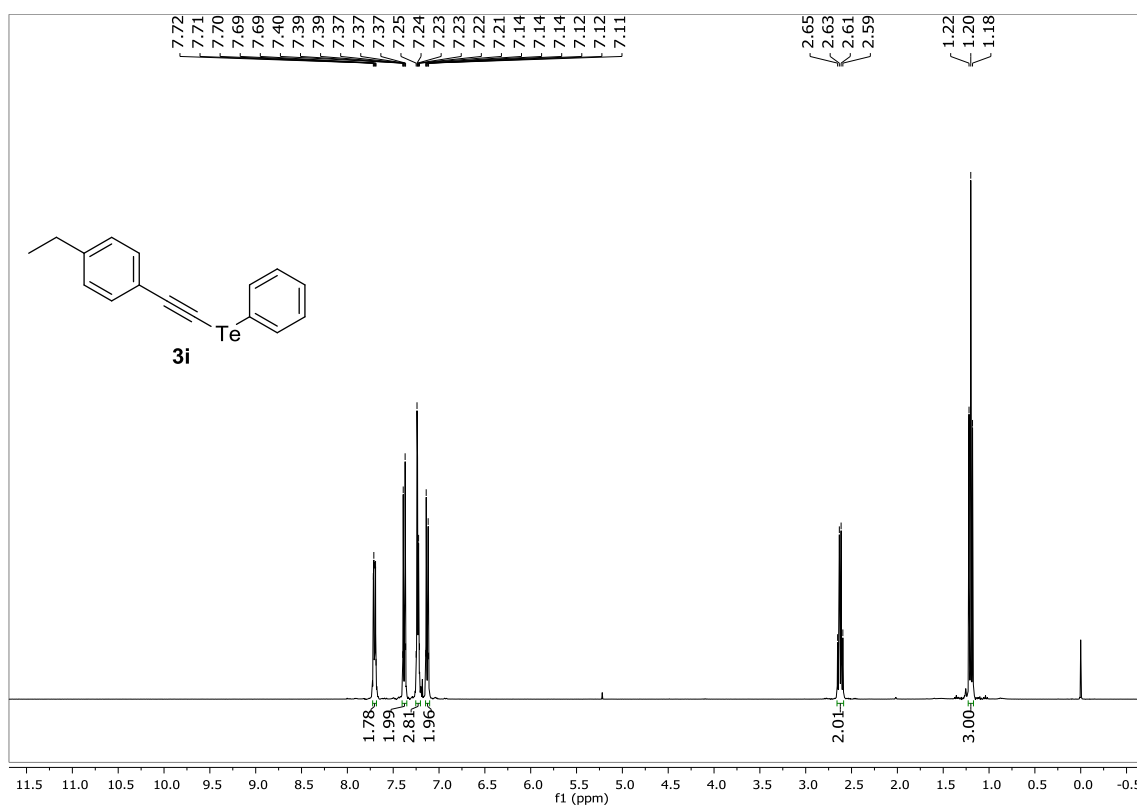


Figura 22: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3i**.

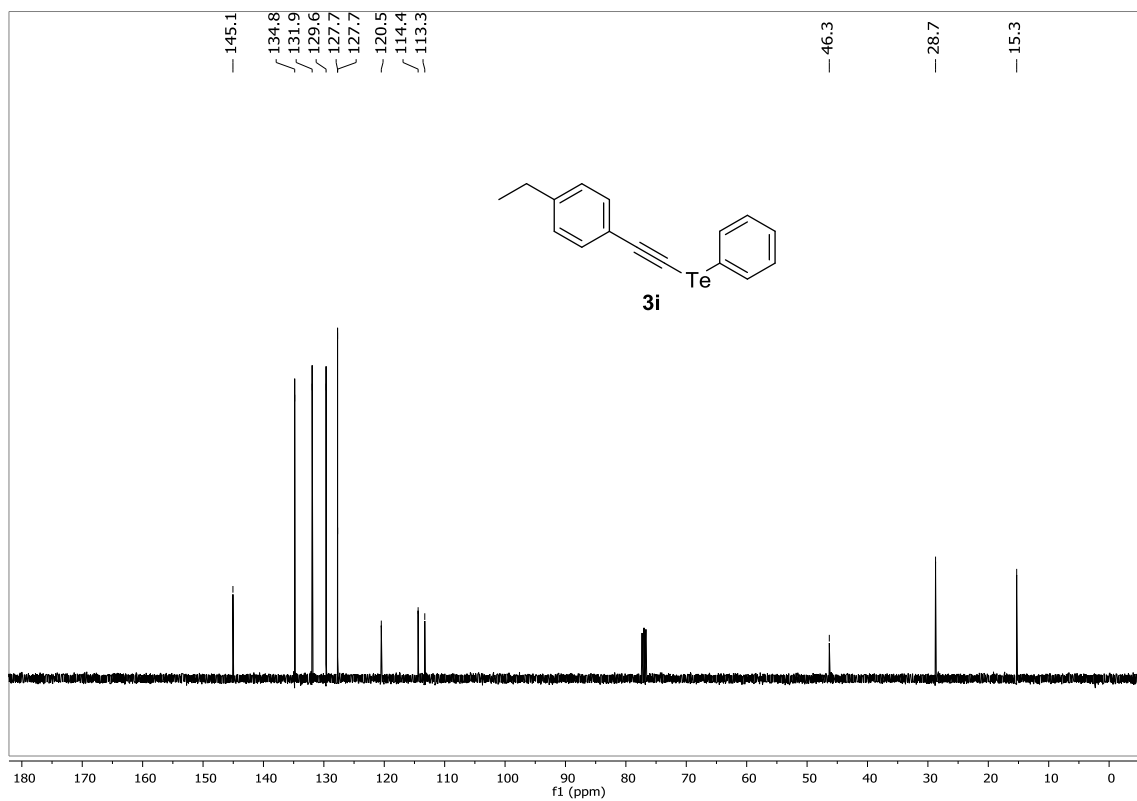


Figura 23: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3i**.

6 – Espectros Seleccionados

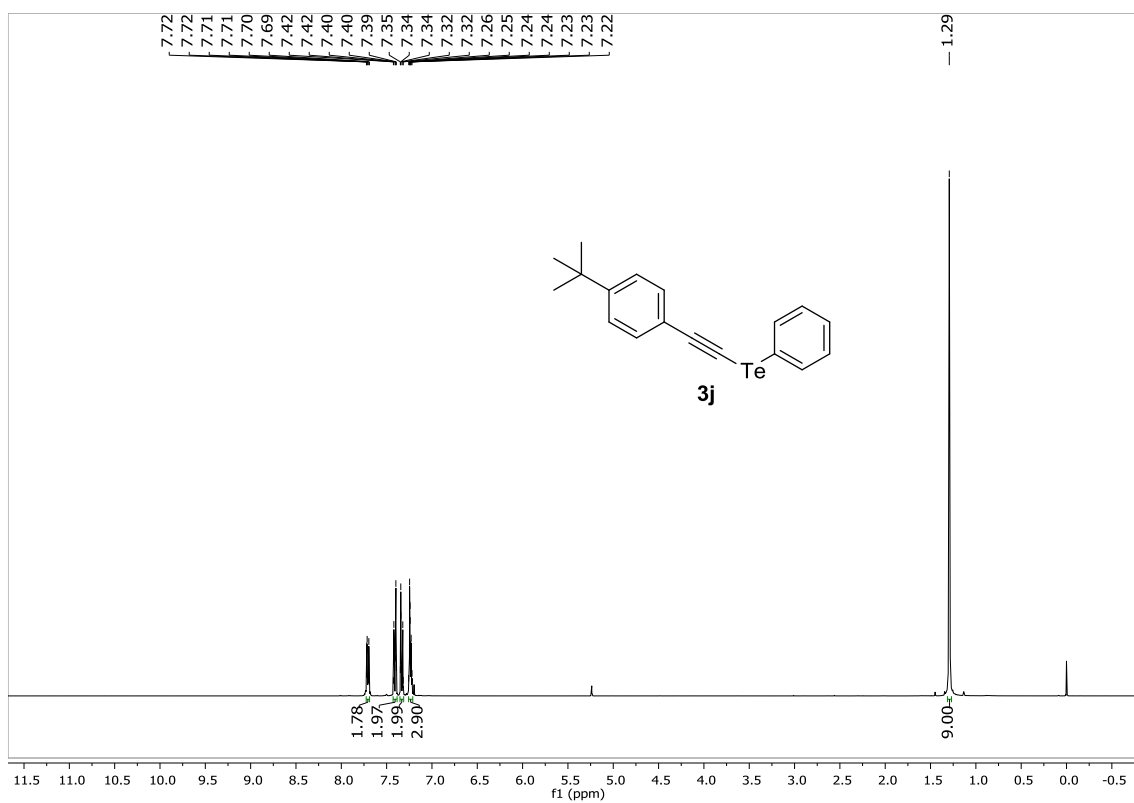


Figura 24: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3j**.

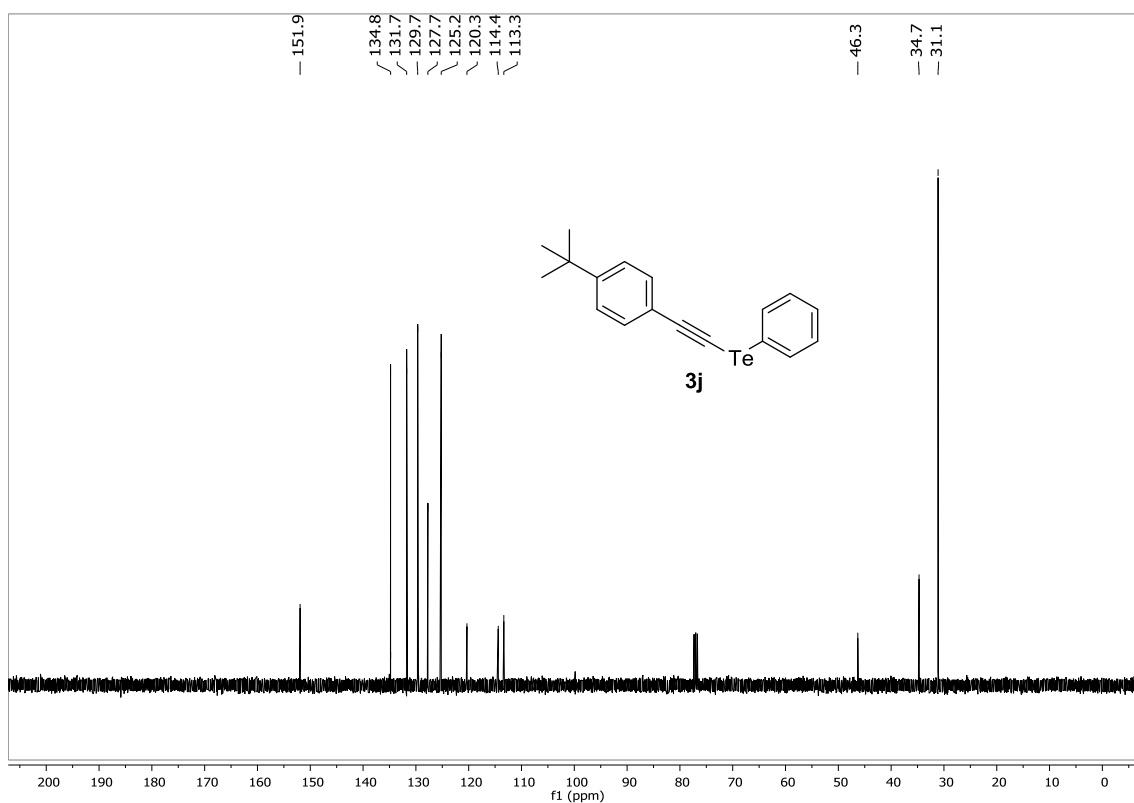


Figura 25: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3j**.

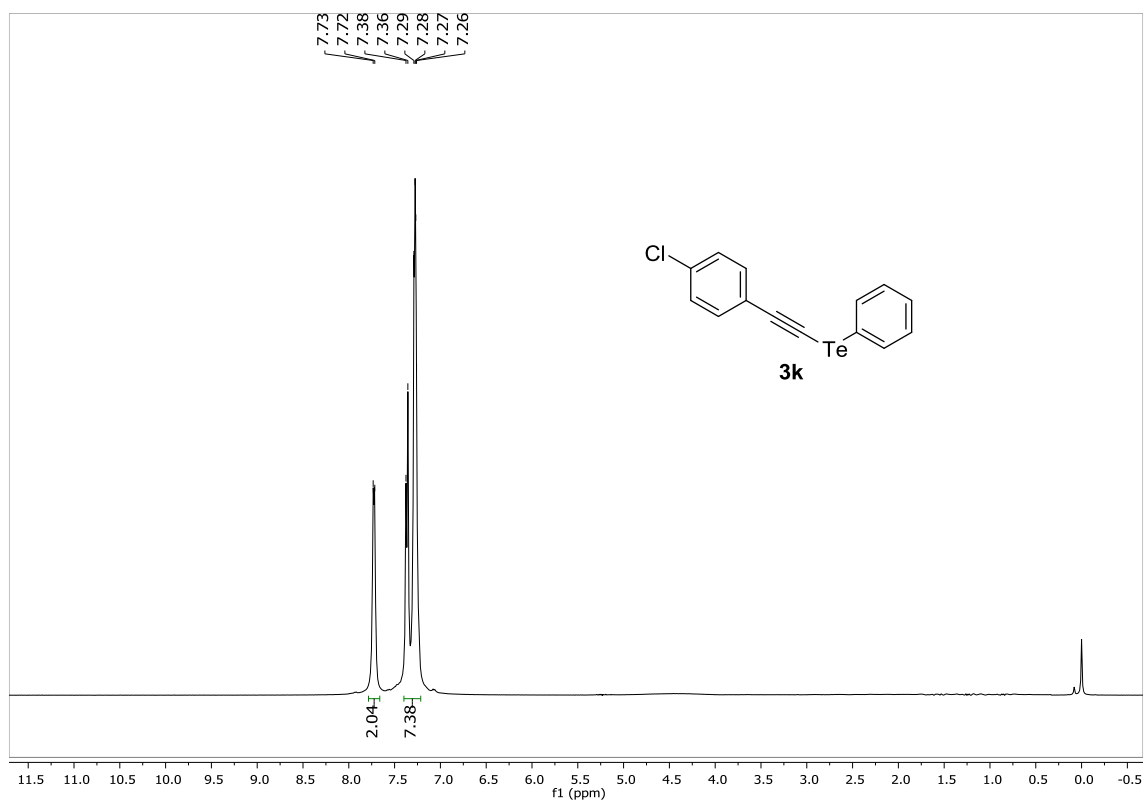


Figura 26: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3k**.

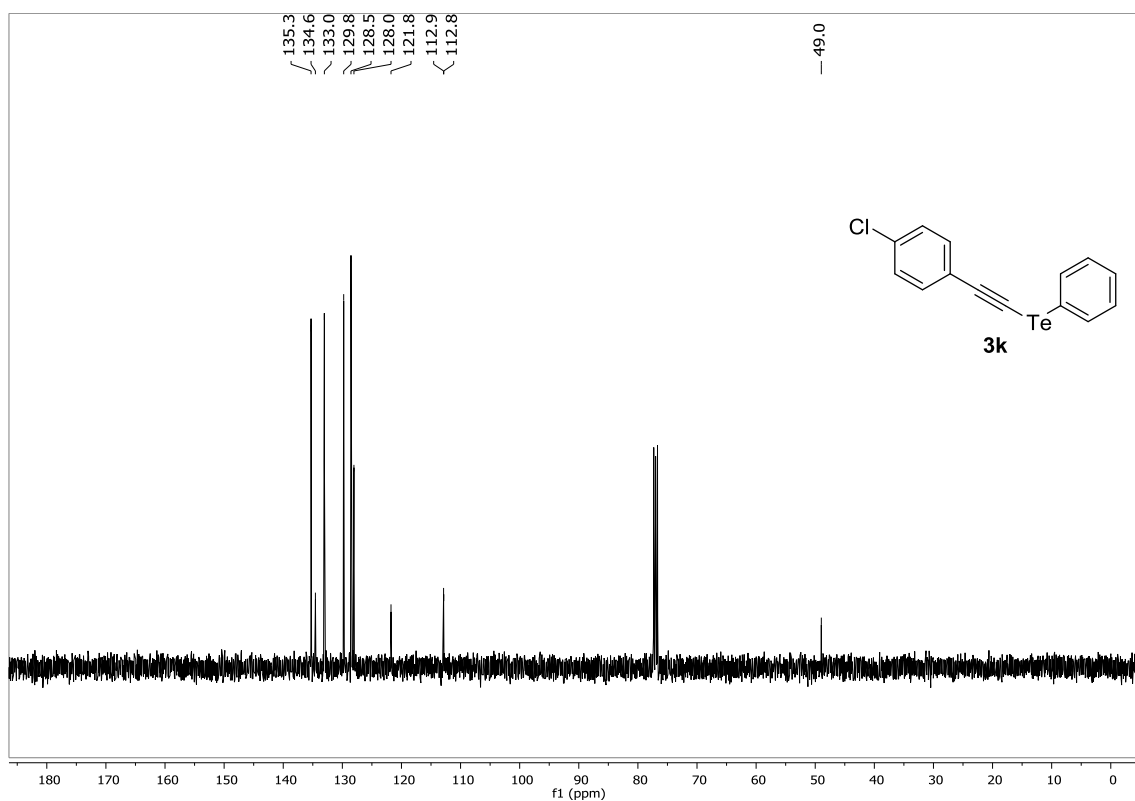


Figura 27: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3k**.

6 – Espectros Seleccionados

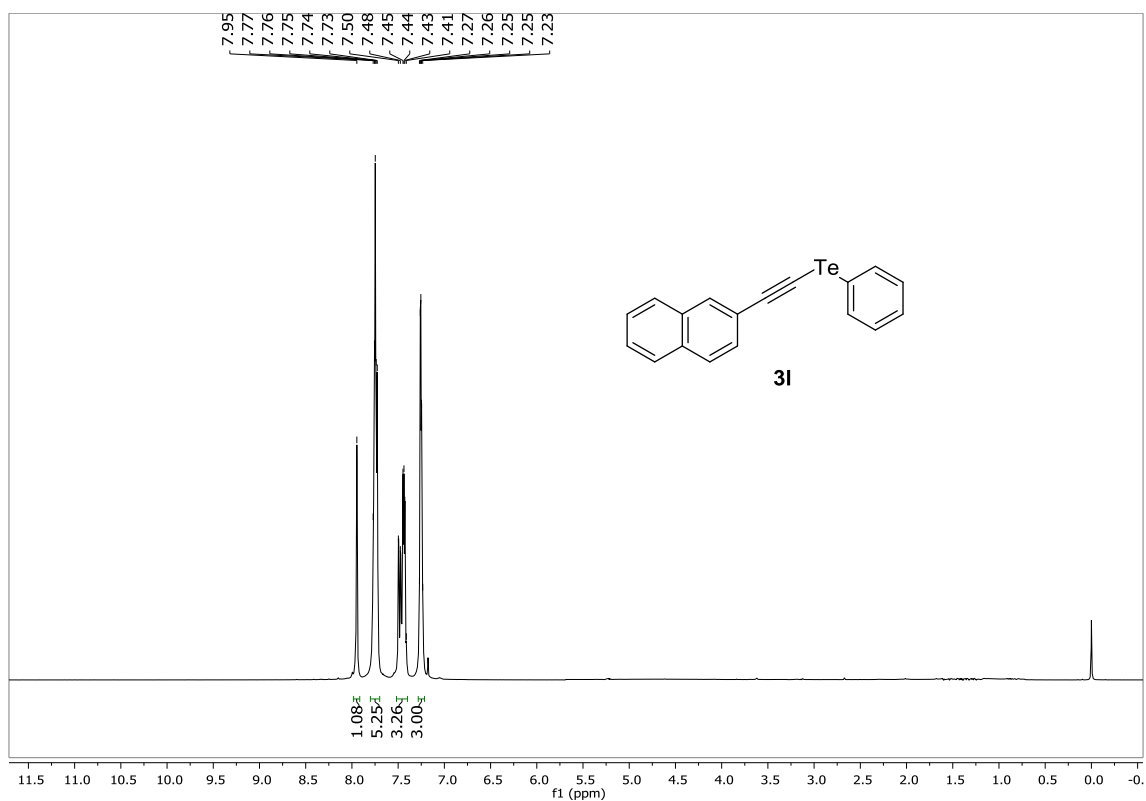


Figura 28: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3I**.

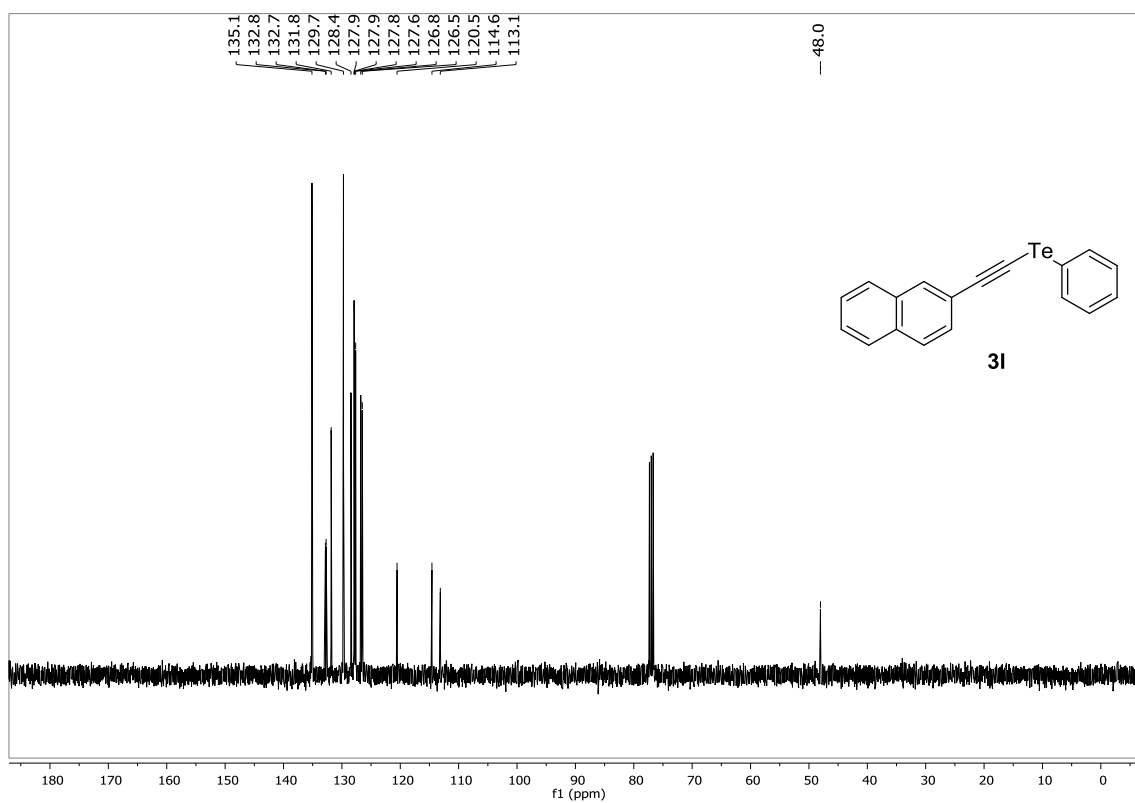


Figura 29: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3I**.

6 – Espectros Seleccionados

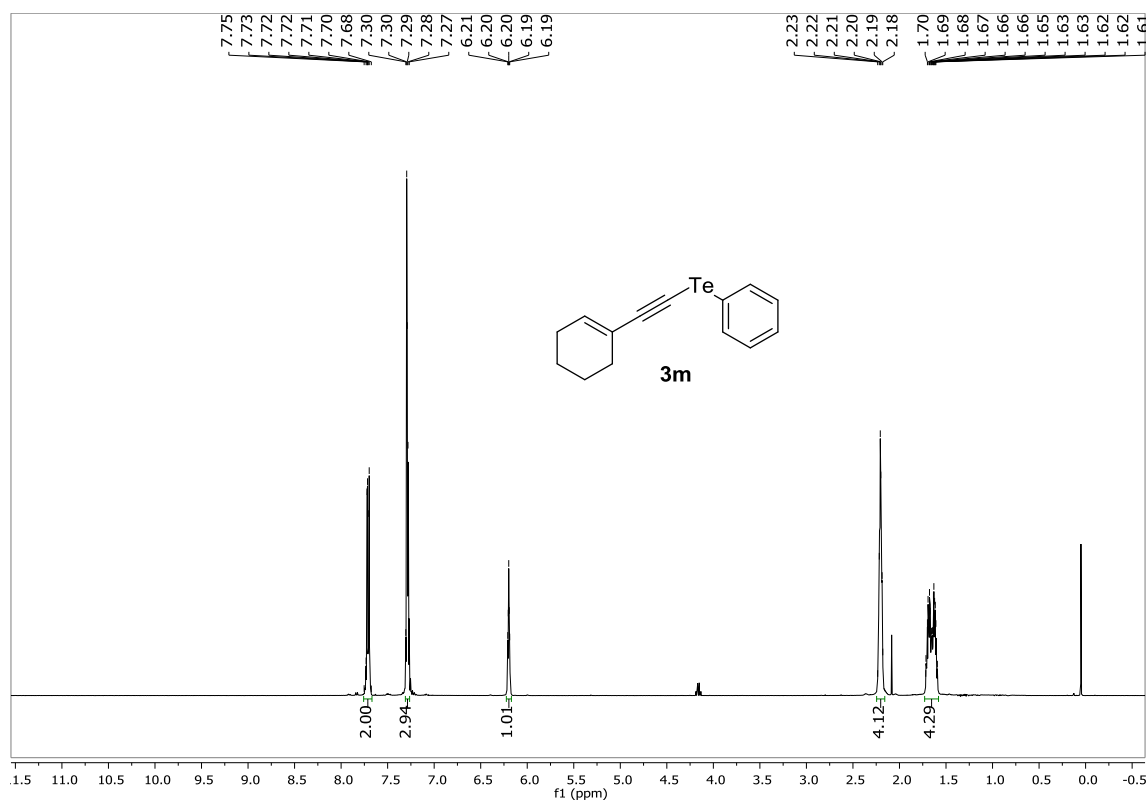


Figura 30: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3m**.

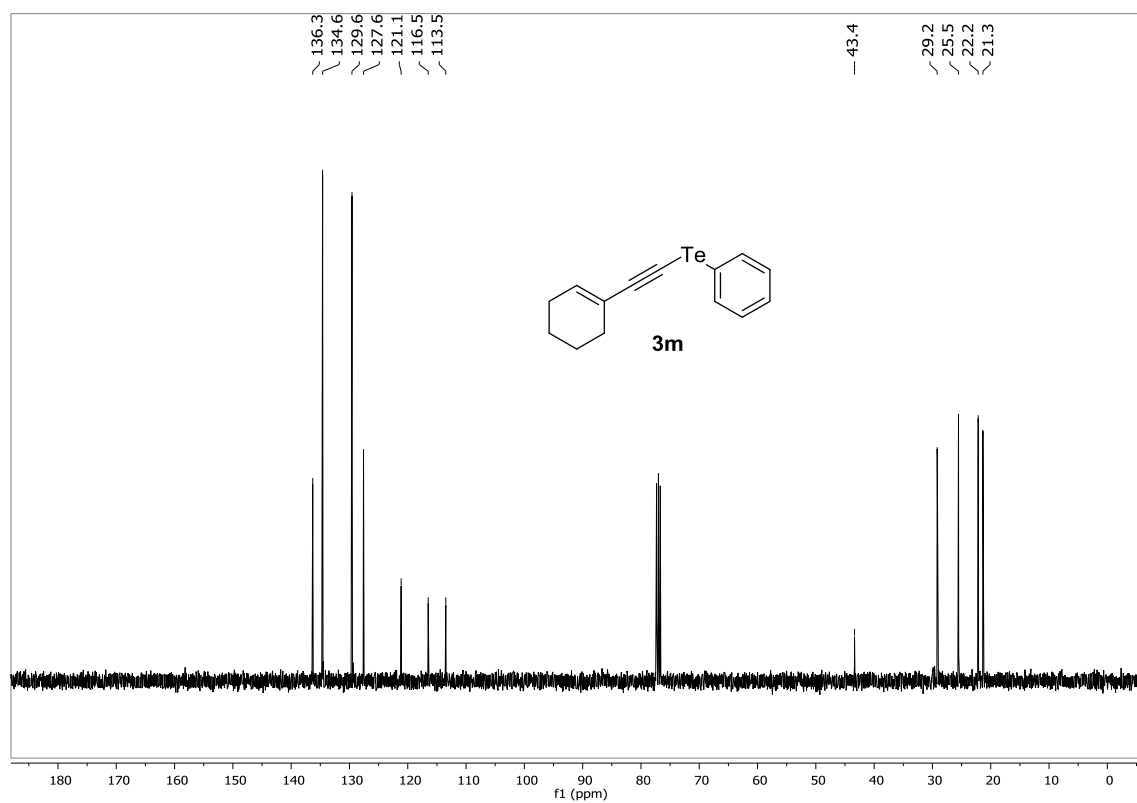


Figura 31: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3m**.

6 – Espectros Seleccionados

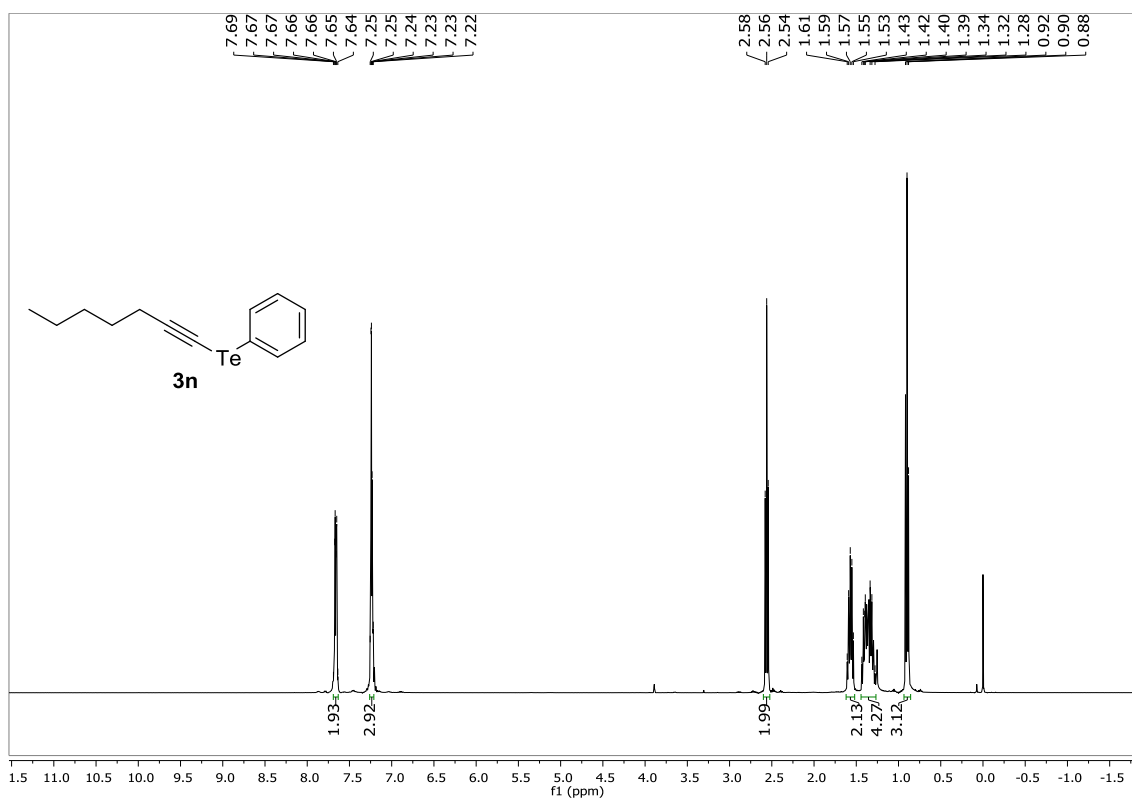


Figura 32: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3n**.

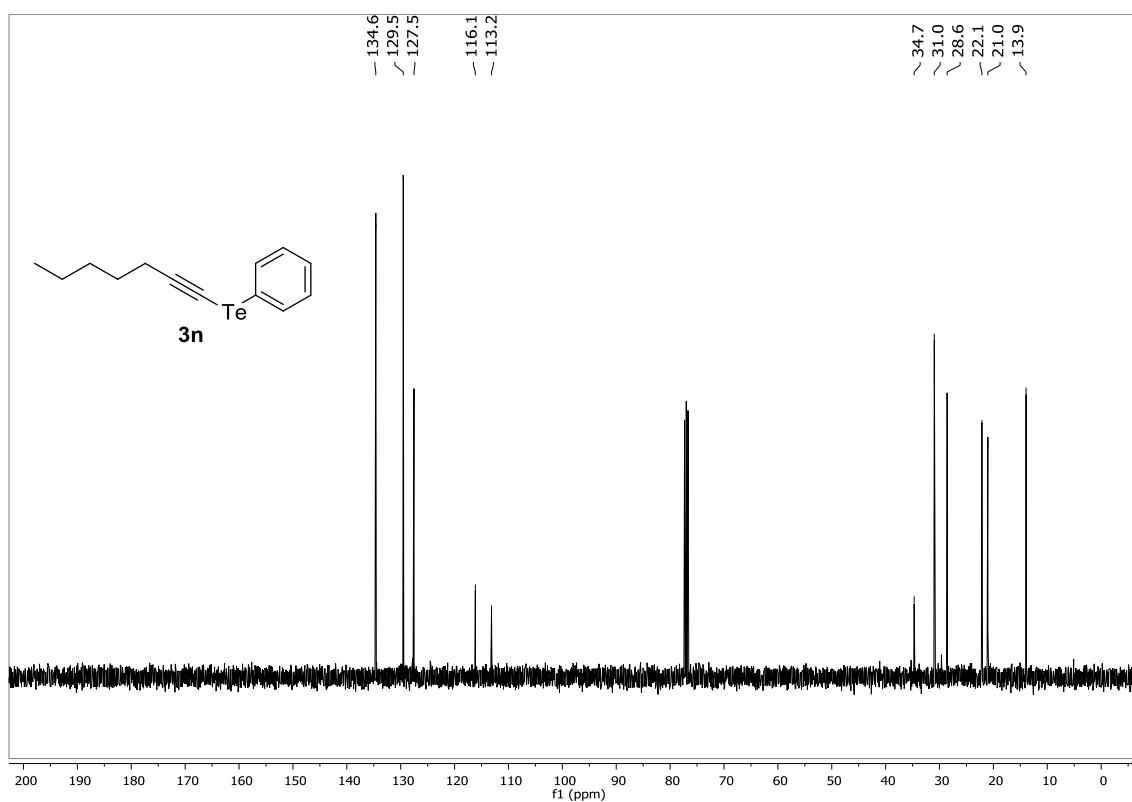


Figura 33: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3n**.

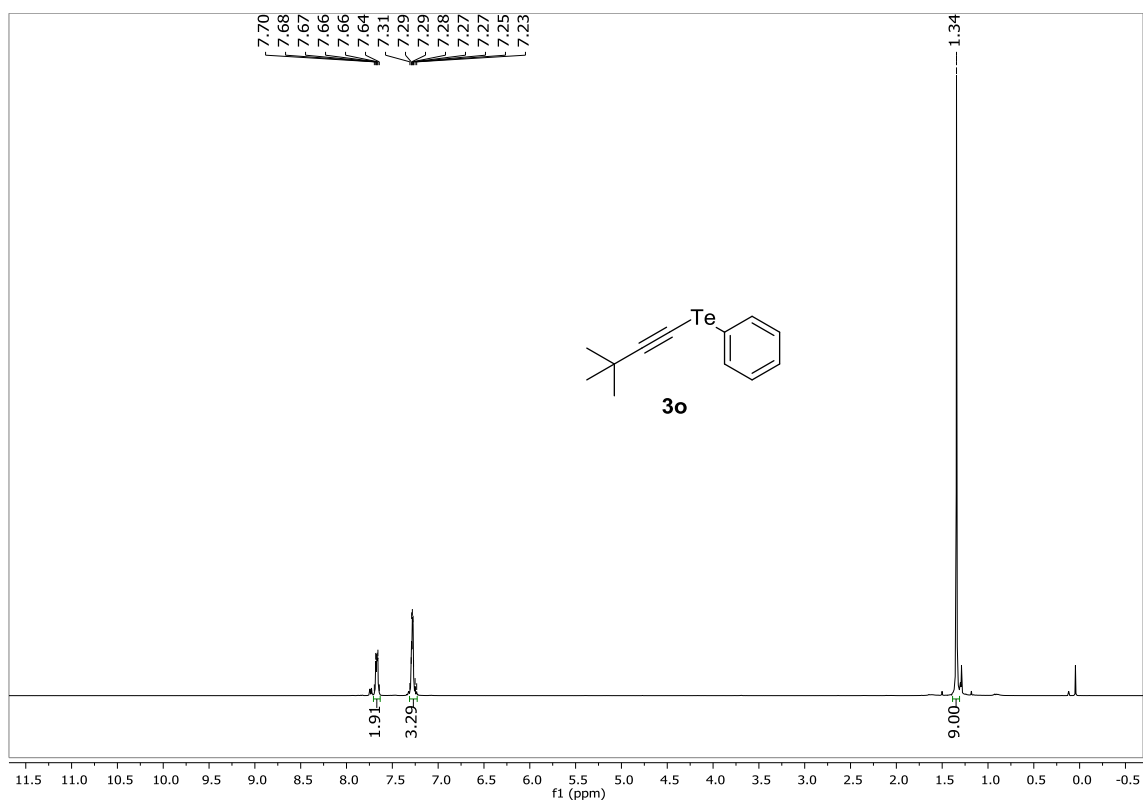


Figura 34: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3o**.

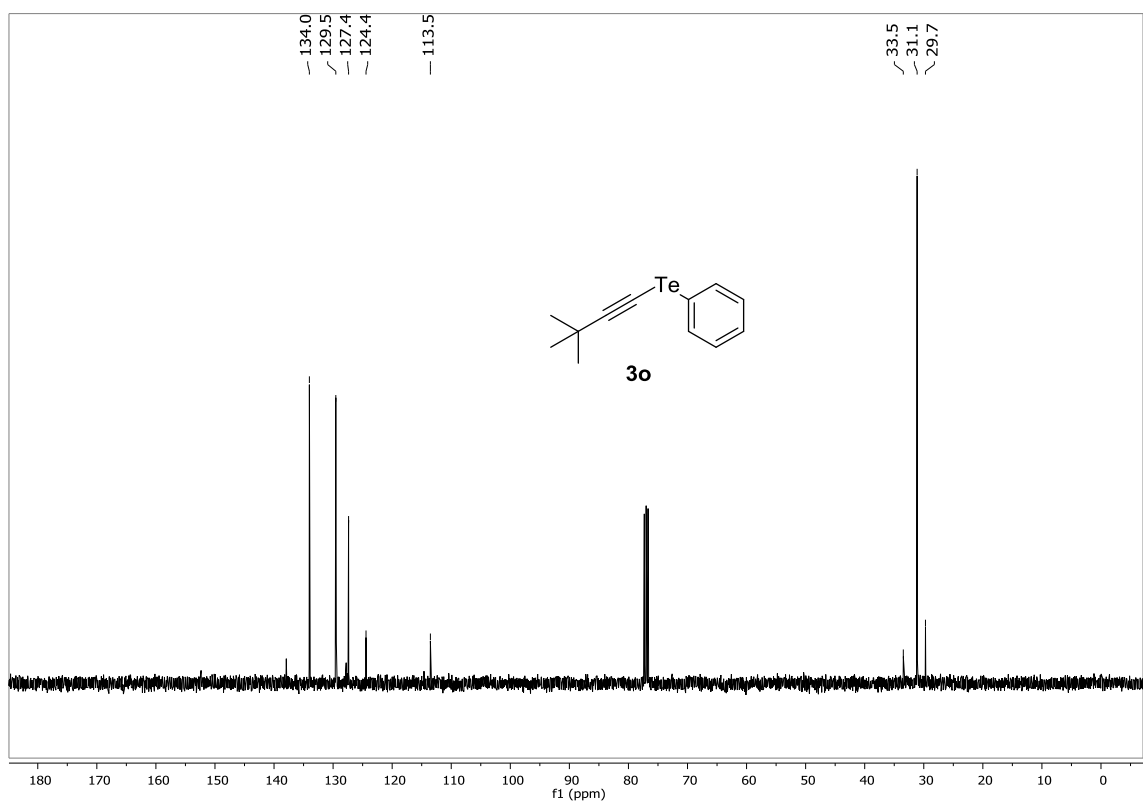


Figura 35: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3o**.

6 – Espectros Seleccionados

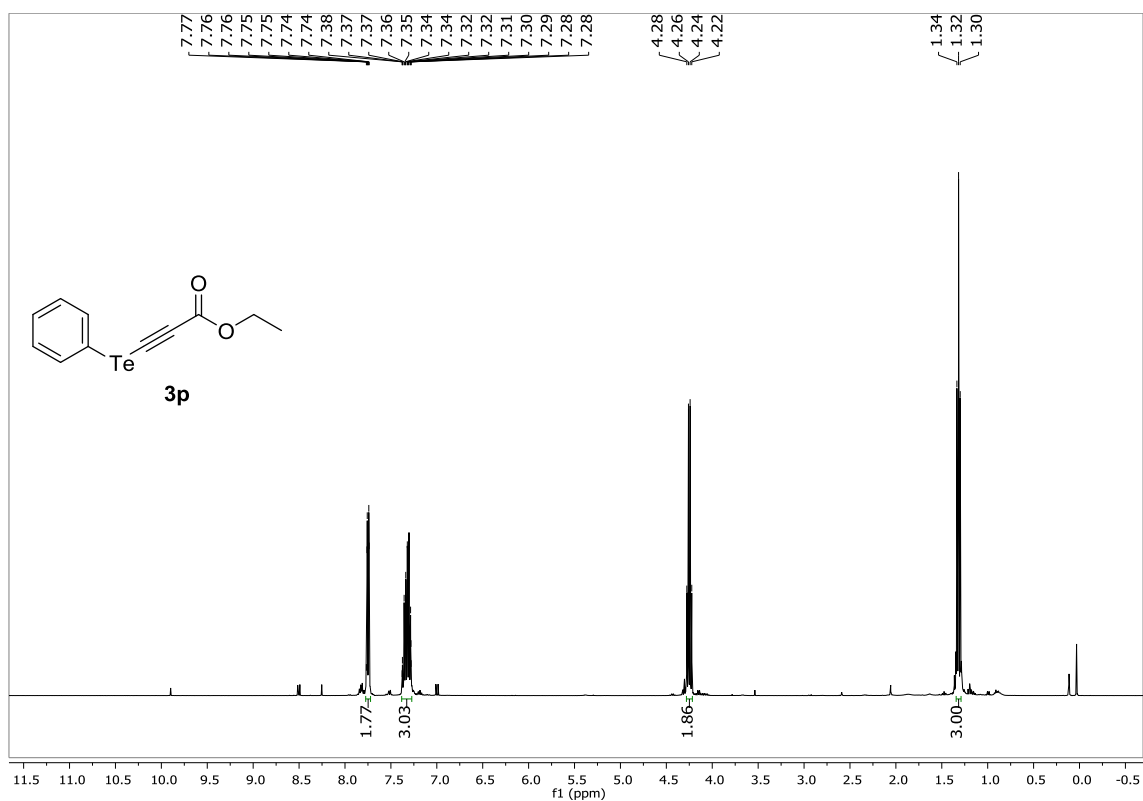


Figura 36: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3p**.

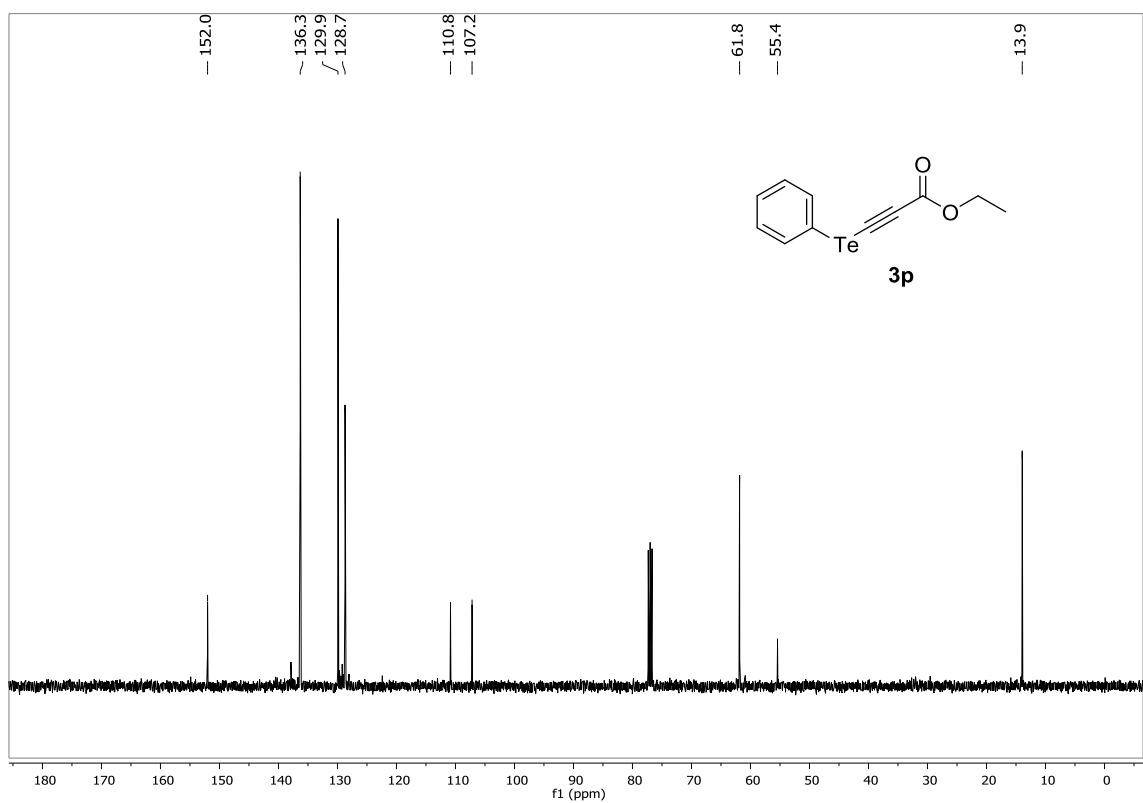


Figura 37: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3p**.

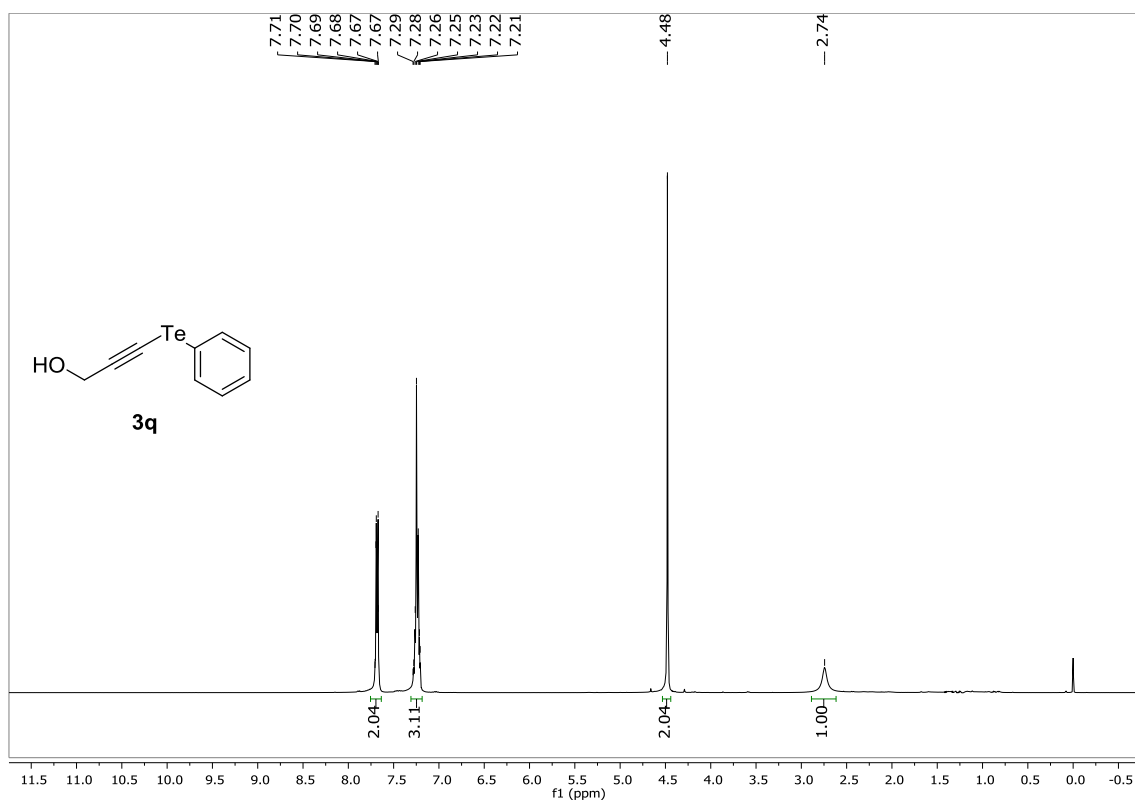


Figura 38: Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3q**.

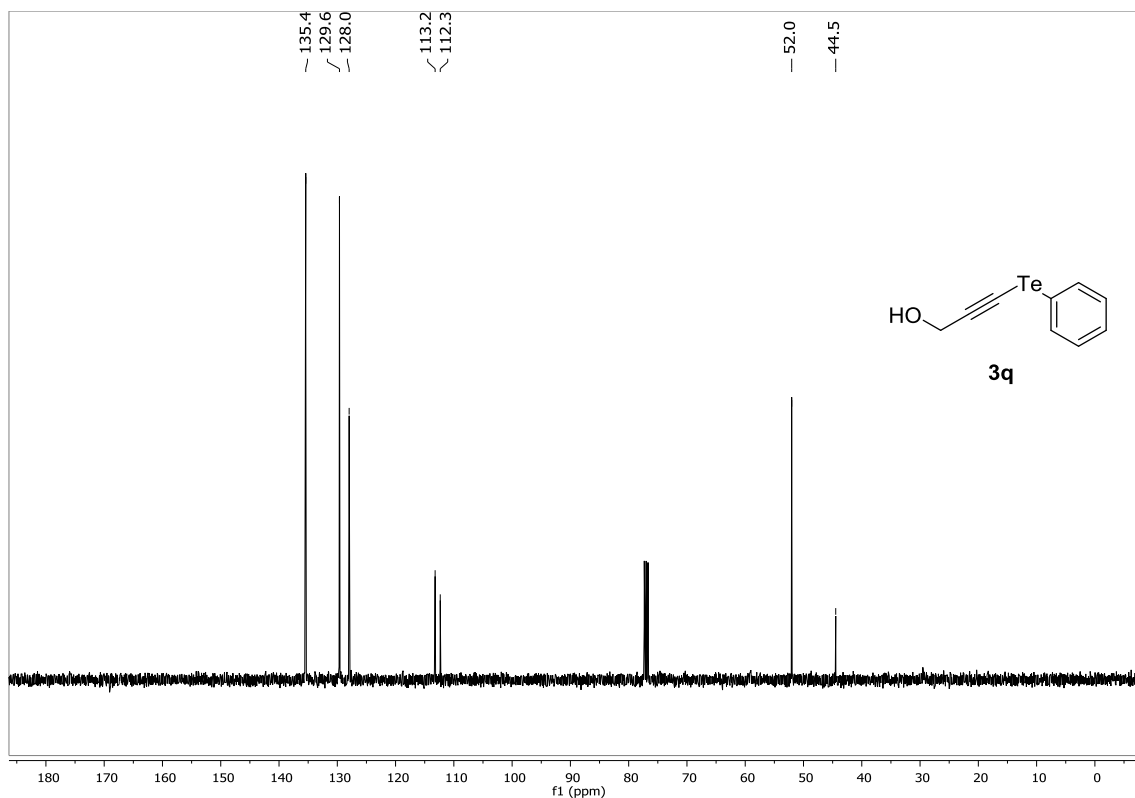


Figura 39: Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **3q**.

7 - Referências Bibliográficas

7 - Referências Bibliográficas

1. Schoen, J. H.; Elkin, E. M. *J. Metals* **1950**, 188, 764.
2. Comasseto, J. V. J. *Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2027.
3. (a) Souza, A. C. G.; Luchese, C.; Neto, J. S. S.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2009**, 84, 351. (b) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255. (c) Seng, H.; Tiekink, E. R.T. *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, 26, 655.
4. Scansetti, G. *Exposure to metals that have recently come into use. Science total environ.* **1992**, 120, 85.
5. (a) Irgolic, K. J. *The Organic Chemistry of Tellurium, Gorgon and Breach*: New York, 1974. (b) Cooper, W. C. *Tellurium, Van Nostrand Rheinhold Company*: New York, 1971.
6. Kumar, A.; Kumar, S. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1763.
7. (a) Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1032. (b) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 731.
8. Cougnon, F.; Feray, L.; Bazin, S.; Bertrand, M. P. *Tetrahedron* **2007**, 63, 1959.
9. Aicha, L. B.; Doring, M.; Jamier, V.; Jacob, C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4203.
10. Singh, F. V.; Amaral, M. F. Z. J.; Stefani, H. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2636.
11. Movassagh, B; Mohammadi, E. *Curr. Green Chem.* **2016**, 3, 18.
12. Stefani, H. A.; Vasconcelos, S. N. S.; Manarin, F.; Leal, D. M.; Souza, F. B.; Madureira, L. S.; Schpector, J. Z.; Eberlin, M. N.; Godoi, M. N.; Galaverna, R. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3780.
13. Briviba, K.; Tamler, R.; Klotz, L. O.; Engman, L.; Cotgreave, I. A.; Sies, H. *Biochem. Pharmacol.* **1998**, 55, 817.
14. Souza, A. C. G.; Luchese, C.; Neto, J. S. S.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2009**, 84, 351.
15. Petragnani, N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis: Second, Updated and Enlarged Edition*, London, 2007.

7 - Referências Bibliográficas

16. Okoronkwo, A. E.; Alisson R. Rosário, A. R.; Alves, D.; Savegnago, L.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3252.
17. Lenardão, E. J.; Borges, E. L.; Stach, G.; Soares, L. K.; Alves, D.; Schumacher, R. F.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Perin, G. *Molecules* **2017**, 22, 391.
18. Soares, L. K.; Silva, R. B.; Peglow, T. J.; Silva, M. S.; Jacob, R. G.; Alves, D.; Perin, G. *ChemistrySelect* **2016**, 1, 2009.
19. Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Reckziegel, A.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8041.
20. Ahammed, S.; Bhadra, S.; Kundu, D.; Sreedhar, B.; Ranu, B. C. *Tetrahedron* **2012**, 68, 10542.
21. Movassagh, B.; Yousefi, A.; Momeni, B. Z.; Heydari, S. *Synlett* **2014**, 25, 1385.
22. Mohammadi, E.; Movassagh, B. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1613.
23. Bieber, L. W.; da Silva, M. F.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2735.
24. Godoi, M.; Ricardo, E. W.; Frizon, T. E.; Rocha, M. S. T.; Singh, D.; Paixão, M. W.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **2012**, 68, 10426.
25. Rampon, D. S.; Giovenardi, R.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7066.
26. Godoi, M.; Liz, D. G.; Ricardo, E. W.; Rocha, M. S. T.; Azeredo, J.B.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **2014**, 70, 3349.
27. Zou, K. B.; Qiu, R. U.; Fang, W.; Liu, X. Y.; Xu, X. H. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 2237.
28. Li, Y. H.; Li, J. P.; Xia, X.; Zou, K. B.; Li, R. X.; Xu, X. H. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, 19, 1401.
29. Xavier, M. C. D. F.; Goldani, B.; Shumacher, R. F.; Perin, G.; Shneider, P. H.; Alves, D. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2017**, 427, 73.
30. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: New York, 1980.