



Universidade Federal de Pelotas

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Síntese de Selanilalquinos via Ativação Csp-H Catalisada por Nitrato de Prata

Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier

Pelotas, setembro de 2016.

**Mauricio Carpe Diem Ferreira Xavier**

**Síntese de Selanilalquinos via Ativação Csp-H Catalisada por Nitrato de Prata**

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

Orientador

*Prof. Diego Alves*

Pelotas, setembro de 2016.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Síntese de Selanilalquinos via Ativação Csp-H Catalisada por Nitrato de Prata”, de autoria de Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier.

**Banca Examinadora:**

.....

Prof. Dr. Marcelo Montes D'Oca (FURG)

.....

Prof. Dr. Juliano Alex Roehrs (UFPel)

.....

Prof. Dr. Diego da Silva Alves (UFPel)

## **Agradecimentos**

À minha mãe e toda minha família pelo suporte e apoio.

Ao professor Diego pela paciência, orientação e por proporcionar as condições de realização deste trabalho.

Bruna Goldani por ter realizado este trabalho juntamente e ajudado no processo de escrita desta dissertação. Todos os demais alunos do laboratório por sempre estarem dispostos a ajudar no que fosse necessário em todas as atividades de laboratório assim como por terem sido ótimos colegas durante o período de realização deste trabalho.

A todos os professores do grupo LASOL (Eder, Perin, Raquel e Ricardo) pela dedicação em manter este grupo de pesquisa funcionando e pelos ensinamentos assim como por serem exemplos a serem lembrados.

A todos os alunos do grupo LASOL pela camaradagem, coleguismo e também, em grande parte, por serem exemplos a serem seguidos.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro. À UFPel e ao Programa de Pós-Graduação em Química por proporcionarem a oportunidade de realizar este mestrado.

## RESUMO

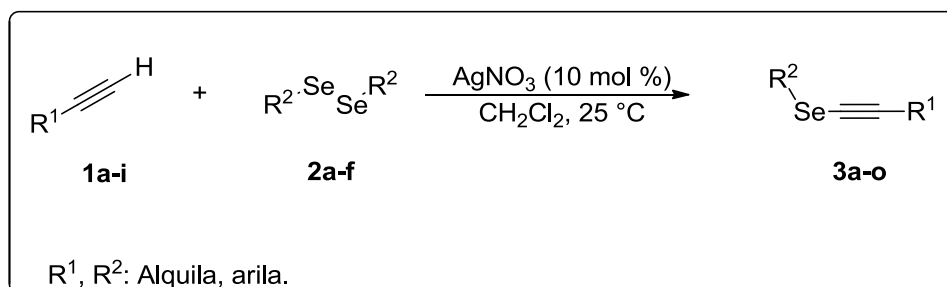
**Título:** Síntese de Selanilalquinos via Ativação Csp-H Catalisada por Nitrato de Prata

**Autor:** Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier

**Orientador:** Prof. Dr. Diego Alves

**Palavras-Chave:** Selanilalquinos, Prata (I), Catálise Heterogênea.

No presente trabalho, descreve-se uma metodologia simples para a síntese de diferentes selanilalquinos **3a-p** através de reações entre alquinos terminais **1a-i** e disselenetos de diorganoila **2a-f** na presença de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como catalisador, com rendimentos que variaram de 40 a 98%.



Esta metodologia apresenta vantagens em relação à métodos descritos até então por não necessitar do uso de base e ocorrer a uma temperatura de apenas 25 °C. Além disso, esta descoberta abre possibilidades para o desenvolvimento de futuras metodologias que empreguem o uso de sais de prata como catalisador na química de compostos orgânicos de selênio.

Universidade Federal de Pelotas

Programa de Pós-Graduação em Química.

Dissertação de Mestrado em Química.

Pelotas, Setembro de 2016.

## ABSTRACT

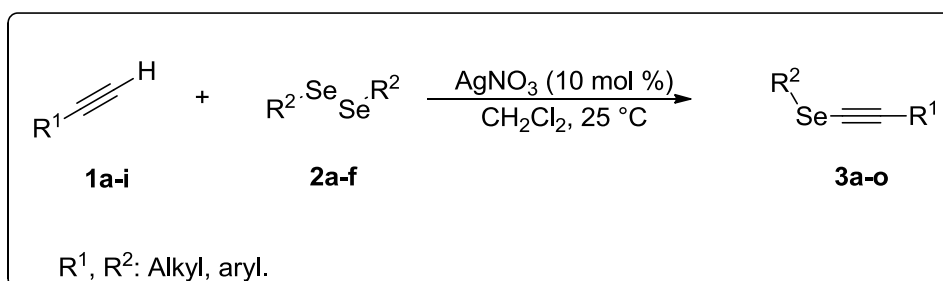
**Title:** Silver-Catalyzed Direct Selenylation of Terminal Alkynes through C-H Bond Functionalization

**Author:** Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier

**Academic Advisor:** Prof. Dr. Diego Alves

**Keywords:** Alkynyl Selenides, Silver (I), Heterogeneous Catalysis

In this present work, we describe a simple methodology for the synthesis of different alkynyl selenides **3a-p** through reactions between terminal alkynes **1a-i** and diorganyl diselenides **2a-f** in the presence of silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) as catalyst with yields ranging from 40 to 98%.



This methodology presents advantages over the previously described methods since it does not require the use of base and occurs under the temperature of 25 °C. In addition, this discovery opens new possibilities for the further development of methods employing the use of silver salts as a catalyst in the chemistry of organic selenium compounds.

Universidade Federal de Pelotas

Programa de Pós-Graduação em Química.

Msc. Dissertation in Chemistry.

Pelotas, September 2016.

## ÍNDICE

<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>x</b>
<b>1- Introdução e Objetivos .....</b>	<b>1</b>
1- Introdução e Objetivos .....	2
<b>2- Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1 Selanilalquinos .....	5
2.2 Sais de Prata como Catalisador .....	14
<b>3- Apresentação e Discussão dos Resultados .....</b>	<b>20</b>
3.1 Otimização das condições reacionais para a síntese de selanilalquino 3a .....	21
3.2 Estudo da versatilidade do método.....	23
3.3 Proposta mecanística .....	26
3.4 Apresentação e discussão dos dados espectrais do composto 3k .....	28
<b>4- Considerações Finais.....</b>	<b>31</b>
4- Considerações finais e conclusão .....	37
<b>5- Parte Experimental .....</b>	<b>38</b>
5.1 Materiais e métodos .....	39
5.1.1 Cromatografia Gasosa acoplada em Espectrometria de Massas (CG-EM) .....	39
5.1.2 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR).....	39
5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	39
5.1.4 Ponto de Fusão (P.F.).....	39
5.1.5 Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	40
5.1.6 Cromatografia em Coluna .....	40
5.2 Procedimentos Experimentais .....	40
5.2.1 Procedimento geral para a síntese dos selanilalquinos 3a-p.....	40
5.3 Dados Experimentais .....	40
5.3.1 Dados espectrais de RMN <sup>1</sup> H, RMN <sup>13</sup> C, EM e EMAR .....	40
<b>6- Referências Bibliográficas.....</b>	<b>45</b>
<b>7- Espectros Seleccionados .....</b>	<b>49</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3l</b> .....	<b>29</b>
<b>Figura 2.</b> Ampliação Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>3l</b> .....	<b>29</b>
<b>Figura 3.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto <b>3l</b> .....	<b>30</b>
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3a</b> .....	<b>49</b>
<b>Figura 5.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3a</b> .....	<b>49</b>
<b>Figura 6.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3b</b> .....	<b>50</b>
<b>Figura 7.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3b</b> .....	<b>50</b>
<b>Figura 8.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3c</b> .....	<b>51</b>
<b>Figura 9.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3c</b> .....	<b>51</b>
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3d</b> .....	<b>52</b>
<b>Figura 11.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3d</b> .....	<b>52</b>
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3e</b> .....	<b>53</b>
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3e</b> .....	<b>53</b>
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3f</b> .....	<b>54</b>
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3f</b> .....	<b>54</b>
<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3g</b> .....	<b>55</b>
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3g</b> .....	<b>55</b>
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3h</b> .....	<b>56</b>
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3h</b> .....	<b>56</b>
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3i</b> .....	<b>57</b>
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3i</b> .....	<b>57</b>
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3j</b> .....	<b>58</b>
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3j</b> .....	<b>58</b>
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3k</b> .....	<b>59</b>
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3k</b> .....	<b>59</b>
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3l</b> .....	<b>60</b>
<b>Figura 27.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3l</b> .....	<b>60</b>
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3m</b> .....	<b>61</b>
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3m</b> .....	<b>61</b>
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3n</b> .....	<b>62</b>
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3n</b> .....	<b>62</b>
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3o</b> .....	<b>63</b>
<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto <b>3o</b> .....	<b>63</b>
<b>Figura 34.</b> Espectro de $^{77}\text{Se}$ NMR (57 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura de disseleneto de difenila e $\text{AgNO}_3$ .....	<b>64</b>



<b>Figura 35.</b> Espectro de $^1\text{H}$ NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de de disseleneto de difenila (a baixo) e da mistura de disseleneto de difenila e $\text{AgNO}_3$ (acima). ....	<b>64</b>
<b>Figura 36.</b> EMAR da mistura de disseleneto de difenila e $\text{AgNO}_3$ . ....	<b>65</b>
<b>Figura 37.</b> EMAR da mistura de disseleneto de difenila e $\text{AgNO}_3$ após 30 minutos. ....	<b>65</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Variação do Sal de Prata na síntese de fenil selanilalquino <b>3a</b> .....	<b>21</b>
<b>Tabela 2:</b> Variação do solvente na síntese de fenil selanilalquino <b>3a</b> .....	<b>21</b>
<b>Tabela 3:</b> Variação da quantidade de $\text{AgNO}_3$ na síntese de fenil selanilalquino <b>3a</b> ....	<b>21</b>
<b>Tabela 4:</b> variabilidade na síntese de selanilalquinos <b>3a-o</b> .....	<b>24</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

$\delta$	Deslocamento químico
<b>Ar</b>	Arila.
<b>Ac</b>	Acetila
<b>Bz</b>	Benzila
<b><i>m</i>-CPBA</b>	Ácido <i>m</i> -cloroperoxibenzóico
<b>Cy</b>	Ciclohexila.
<b>DCE</b>	Dicloroetano.
<b>Et</b>	Etila
<b>EMAR</b>	Espectroscopia de Massas de Alta Resolução
<b>Hz</b>	Unidade de frequência – hertz.
<b><i>J</i></b>	Constante de acoplamento.
<b><i>m</i></b>	Posição de substituição <i>meta</i> no anel aromático.
<b><math>M^+</math></b>	Íon molecular.
<b>mmol</b>	Unidade para quantidade de matéria ( $10^{-3}$ mol).
<b><i>m/z</i></b>	Razão entre unidade de massa atômica e carga.
<b>NMP</b>	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
<b>NPs</b>	Nanopartículas.
<b><i>p</i></b>	Posição de substituição <i>para</i> no anel aromático.
<b>P.F.</b>	Ponto de Fusão.
<b>ppm</b>	Partes por milhão.
<b>Pr</b>	Propila.
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>t.a.</b>	Temperatura ambiente (aprox. 25 °C)
<b>TBDMS</b>	<i>tert</i> -Butildimetilsilil éter.
<b>THP</b>	Tetrahidropirano.
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano.
<b>Tol</b>	Toluíla.
<b>Ts</b>	Tosila.

# **1- Introdução e Objetivos**

### 1- Introdução e Objetivos

Compostos orgânicos de selênio são interessantes em vista de que muitas vezes apresentam alta régio-, químio- e estereosseletividade em reações de síntese orgânica.<sup>1-8</sup> Além disso, estudos avaliando o potencial biológico desta classe de moléculas vêm crescendo e mostrando resultados positivos.<sup>9-11</sup>

Fazem parte desta classe, os selanilalquinos, os quais são compostos que possuem uma porção orgânica de selênio ligada diretamente a um carbono com hibridização *sp*. Estes compostos são de grande importância, pois podem ser utilizados em reações de ciclização [2 + 2],<sup>8</sup> precursores para adição nucleofílica<sup>5</sup> e para a síntese de alquenos funcionalizados através de hidroaminação,<sup>1</sup> hidrossulfonação<sup>3</sup> e hidroalogenação.<sup>4</sup> Além disso, este tipo de compostos podem atuar como intermediários sintéticos para formação de ligações C-C, em alguns casos específicos.<sup>7</sup>

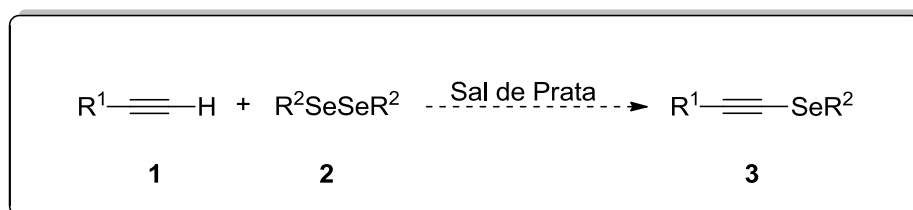
Esta vasta aplicabilidade como precursores sintéticos está diretamente relacionada à versatilidade reacional de alquinos aliada às propriedades singulares conferidas pelo átomo de selênio. O preparo desta classe de compostos geralmente usa como precursores alquinos terminais ou haloalquinos na presença de diferentes reagentes de selênio, tais como selênio elementar,<sup>32</sup> espécies eletrofílicas de selênio ( $\text{ArSeX}$ , X: Cl ou Br)<sup>11,15</sup> ou disselenetos de diorganoíla.<sup>12-23</sup> Em grande parte, as metodologias descritas na literatura para a síntese de selanilalquinos utilizam metais de transição como catalisadores ou aditivos, destacando-se cobre, zinco, magnésio ou ferro.<sup>15-23</sup> Existem poucos relatos que não utilizam metais de transição.<sup>12-14</sup>

Por outro lado, sais de prata podem ser considerados catalisadores versáteis e eficientes em reações com alquinos terminais devido à ativação da ligação  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$  ou a formação de acetileto de prata.<sup>24</sup> Trabalhos recentes mostram a eficácia em termos de seletividade e simplicidade das condições reacionais utilizando sais de prata como catalisadores.<sup>26-31</sup>

Em vista da importância da síntese de compostos orgânicos de selênio e considerando que não se conhece nenhum estudo que utilize sais de prata na síntese de arilselanilalquinos, o presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma metodologia de síntese para a obtenção destes compostos

## 1- Introdução e Objetivos

partindo-se de alquinos terminais e disselenetos de diarila, utilizando-se como catalisador um sal de prata (Esquema 1).



**Esquema 1**

## **2- Revisão Bibliográfica**

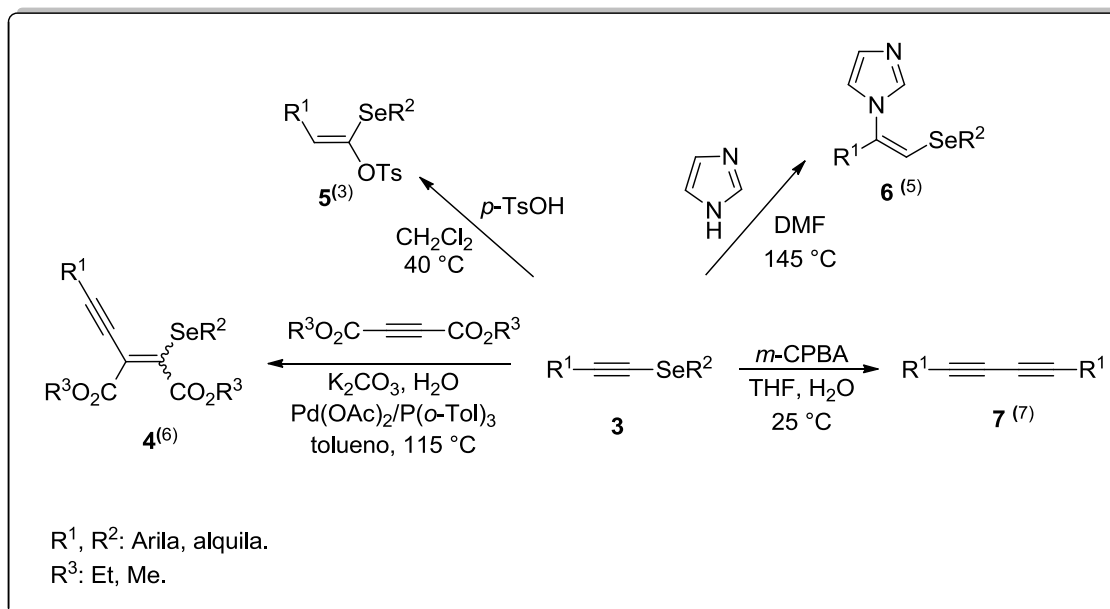
## 2- Revisão Bibliográfica

A seguir será apresentada uma revisão sobre temas pertinentes a esse trabalho. Serão abordadas inicialmente as propriedades e aplicações dos compostos orgânicos de selênio dando-se foco à classe dos selanilalquinos. Serão discutidas também algumas metodologias sintéticas para a obtenção de compostos desta classe. E por fim, serão mostrados e explicados exemplos de metodologias sintéticas que utilizam sais de prata como catalisador.

### 2.1 Selanilalquinos

Os selanilalquinos são compostos orgânicos de selênio que possuem uma aplicação versátil como precursores sintéticos. Particularmente, sofrendo reações de adição à ligação tripla tais como: hidroaminação,<sup>1</sup> hidroalogenação,<sup>2</sup> hidrossulfonação,<sup>3</sup> hidroboração.<sup>4</sup>

Um exemplo de adiNesta linha de estudo, Soares e colaboradores publicaram a síntese seletiva de imidazo-arilselanilalquenos **6** partindo de selanilalquinos **3** e imidazol (Esquema 2).<sup>5</sup> Neste trabalho os imidazo-arilselanilalquenos **6** foram obtidos sem a necessidade de aditivos ou catalisadores para fornecer os alquenos **6** com configuração *Z* exclusivamente.

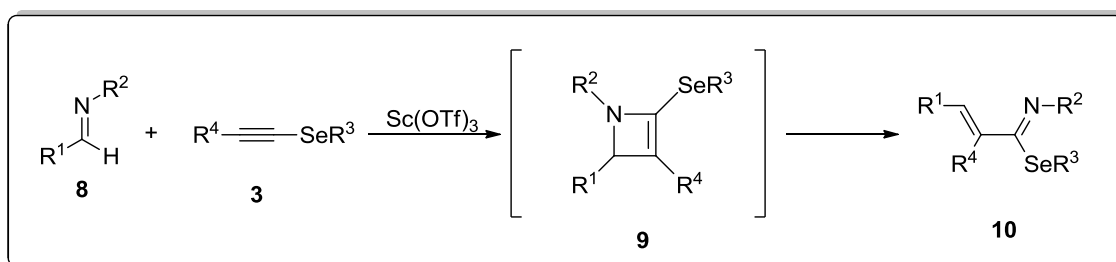


Esquema 2

Através de reação de acoplamento cruzado utilizando  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  em combinação com  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  em quantidades catalíticas, carbonato de potássio como base e tolueno como solvente, selanilalquinos podem reagir com alquinos dicarboxilados para formar eninos funcionalizados com grupamento carboxila e selenila **4** (Esquema 2).<sup>6</sup>

Na mesma linha, selanilalquinos também podem agir como precursores de formação de ligações C-C na formação de dímeros acetilênicos **7**, conforme demonstrado por Tingoli e colaboradores em 1995, ao tratar selanilalquinos **3** com ácido *m*-cloroperbenzóico em THF e água à 25 °C (Esquema 2).<sup>7</sup>

Selanilalquinos também podem reagir na presença de iminas **8**, realizando uma reação de ciclo-adição [2+2] para a formação de selenoaminas cíclicas **9** como intermediárias seguida de abertura de anel para a formação dos produtos **10** (Esquema 3).<sup>8</sup>



Esquema 3

Adicionalmente, na área de estudos biológicos, estudos demonstraram que o selanilalquino **3a** e o seu respectivo selenóxido **3aa** (Figura 1) atuam como inibidores da enzima  $\delta$ -aminolevulinato desidratase,<sup>9</sup> tal enzima tem participação em processos oxidativos no organismo e possui o grupo sulfidril apresentando atividade altamente sensível à presença de elementos capazes de oxidar grupamentos S-H como é o caso dos compostos **3a** e **3aa**.

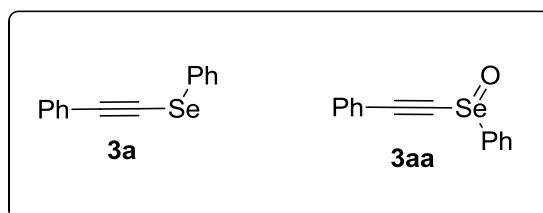
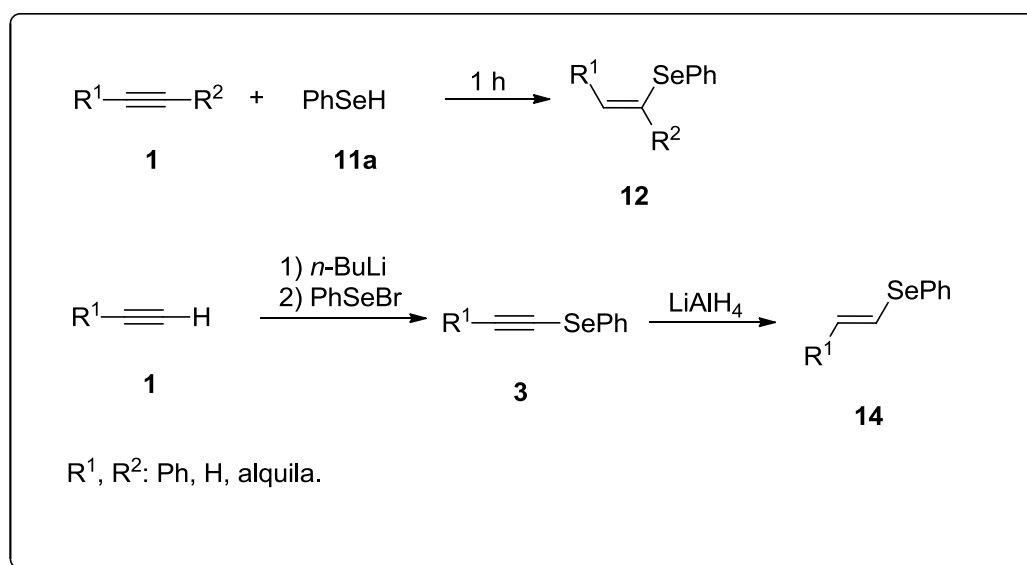


Figura 1

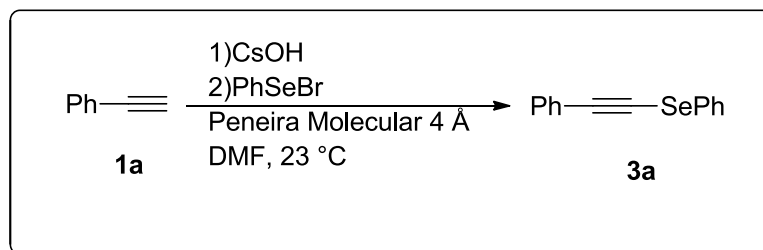


Um dos primeiros relatos sobre a síntese de selanilalquinos foi publicado em 1981 por Comasseto e Ferreira<sup>11</sup> em um trabalho no qual foi descrita a síntese estereosseletiva de selenetos vinílicos através da adição de selenofenol à acetilenos mono e dissustituídos. Os autores descrevem que à temperatura ambiente pode-se obter os selenetos vinílicos **12** com configuração *Z*. Contudo, ao reduzirem-se os respectivos selanilalquinos na presença de hidreto de alumínio e lítio foram obtidos selenetos vinílicos **14** com configuração *E*. Neste caso os selanilalquinos foram obtidos através da adição de brometo de fenilselenenila ao respectivo acetileno (Esquema 4).



Esquema 4

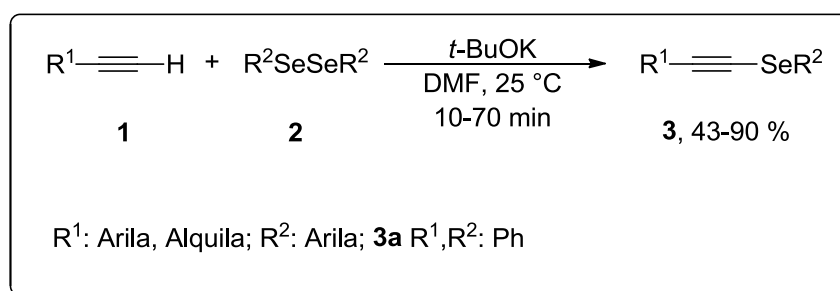
Em sua maioria, os métodos de obtenção de selanilalquinos relatados nos últimos anos ocorrem na presença de catalisadores metálicos. Porém, existem relatos de metodologias que utilizam somente uma base forte, como no caso relatado por Salvatore e colaboradores em 2004 (Esquema 5).<sup>12</sup>



Esquema 5

Os autores mostraram que na presença de selenofenol e hidróxido de cézio ocorre a formação do respectivo selenolato de cézio. Esta espécie age com nucleófilo na presença de haletos alquílicos ou vinílicos formando os respectivos selenetos alquílicos ou vinílicos. Destaca-se também que ao utilizar brometo de fenilselenenila na presença de alquinos terminais a reação se procede de maneira diferente formando os respectivos selanilalquinos **3a** (Esquema 5).

Analogamente, selanilalquinos podem ser preparados a partir de alquinos **1** e disselenetos de diarila **2** na presença de *tert*-butóxido de potássio à temperatura ambiente (Esquema 6). Nestas condições reacionais os respectivos selanilalquinos **3** são obtidos em curtos tempos reacionais, sendo que para a obtenção do selanilalquino **3a** foram necessários somente 10 minutos de reação, gerando o produto de interesse com um rendimento de 82%.<sup>13</sup>

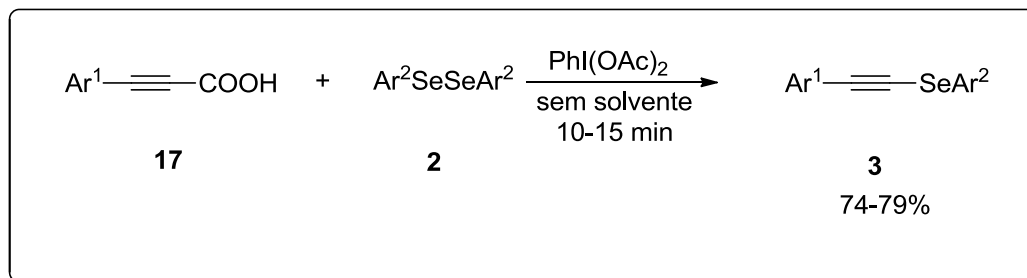


**Esquema 6**

Quando alquinos alifáticos foram utilizados como materiais de partida, necessitou-se de tempos reacionais mais longos para a obtenção dos produtos de interesse, com rendimentos de 43 a 52%. Contudo, os autores não relataram o uso de disselenetos alifáticos.

Roy e colaboradores em 2005, descreveram outra metodologia que não emprega o uso de catalisadores metálicos.<sup>14</sup> Neste trabalho, os autores demonstraram que o composto com iodo hipervalente, diacetato iodobenzeno (PhI(OAc)<sub>2</sub>), promove a seleno-descarboxilação de derivados de ácidos carboxílicos alquinílicos **17** na presença de disselenetos de diarila **2** formando selanilalquinos **3** e selenalquenos respectivamente, sem a necessidade de solvente (Esquema 7). Quando derivados de ácido cinâmico foram utilizados no

lugar dos alquinos **17**, os respectivos selenetos vinílicos foram obtidos exclusivamente com configuração *E*.

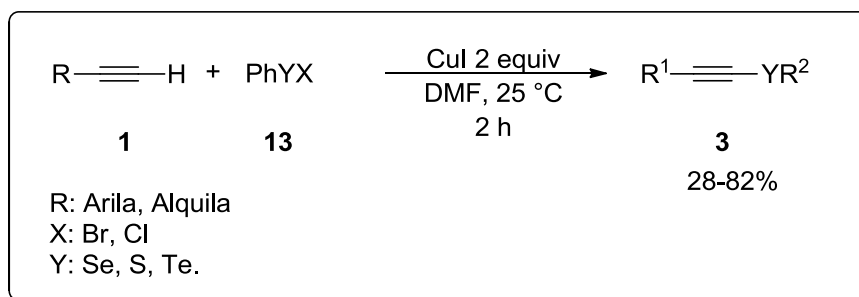


**Esquema 7**

Com esta metodologia os produtos desejados foram obtidos com rendimentos de 74 a 79%. A utilização de alquinos ou alquenos alifáticos não foi relatada.

Por outro lado, dentre as metodologias sintéticas que utilizam catalisadores metálicos, sais de cobre são os mais estudados até então, aparecendo em diversas publicações na literatura.

Em 1993, Braga e colaboradores<sup>15</sup> demonstraram que haletos de alquinila reagem com dicalcogenetos de diorganoila na presença de iodeto de cobre (2 equiv.) em DMF formando os respectivos selanilalquinos (Esquema 8).

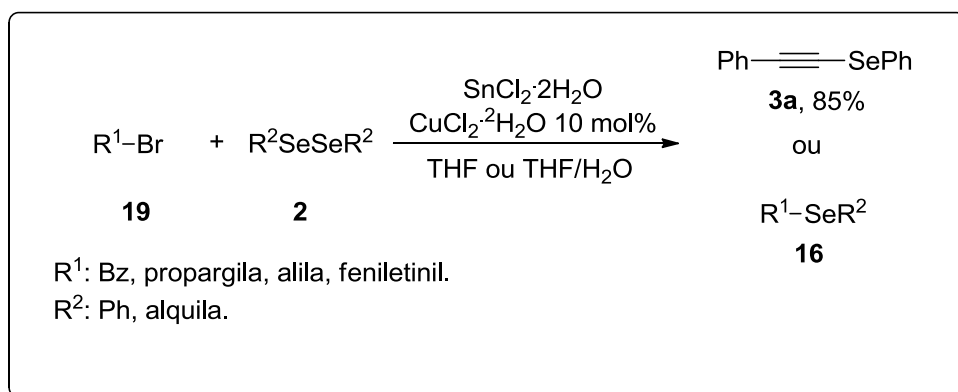


**Esquema 8**

Esta metodologia se mostrou bastante abrangente, pois foi tolerante tanto com alquinos aromáticos como alifáticos, porém ao utilizar sulfetos e teluretos como precursores houve uma queda nos rendimentos, fornecendo os respectivos calcogenilalquinos com rendimentos de 28 a 46%.

Roy e Kundu<sup>16</sup> demonstraram que cloreto de estanho (II) dihidratado e cloreto de cobre (II) em quantidade catalítica promovem a reação de brometos

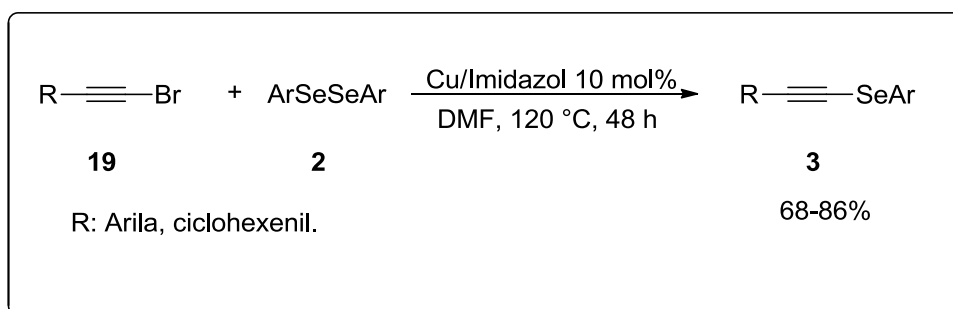
alílicos, propargílicos, benzílicos e alquinílicos **19** e disselenetos de diorganoíla **2** para a formação dos respectivos selanilalquinos **3** ou selenetos **16** (Esquema 9).



Esquema 9

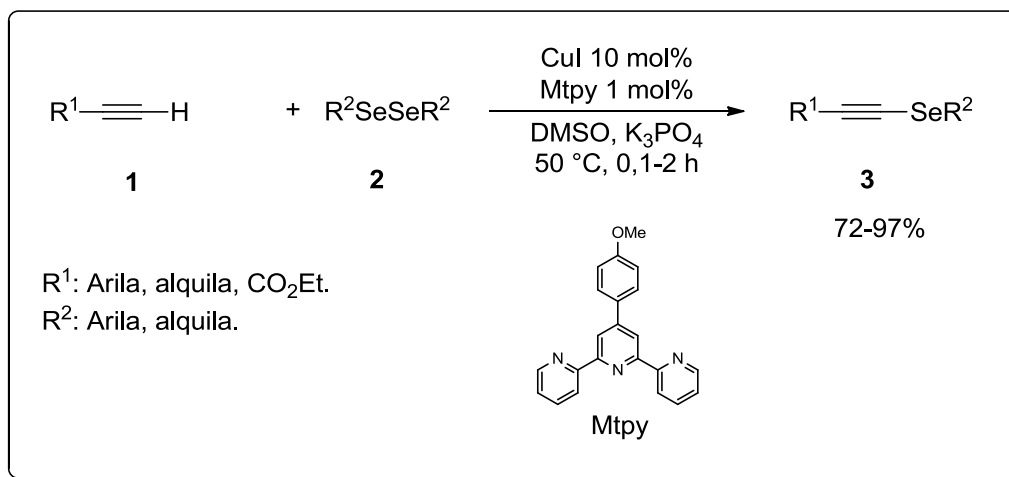
Neste trabalho o único Selanilalquino sintetizado foi o composto **3a**, com um rendimento de 85%. Em relação ao ciclo catalítico desta reação, os autores deste trabalho sugerem que um complexo com fórmula empírica  $[\text{Cu}_2\text{SePh}]$  deve ser formado no início do ciclo catalítico desta reação porém, tal complexo não se forma sem a presença de cloreto de estanho (II).

Em um caso semelhante, o uso de catalisador de cobre em combinação com imidazol, na presença de magnésio elementar como aditivo também foi descrito para a formação de selanilalquinos **3** a partir de brometos de alquinila **19** e disselenetos de arila **2** (Esquema 10).<sup>17</sup> Esta metodologia demonstrou o uso de cobre e imidazol em combinação como catalisadores pela primeira vez até então.



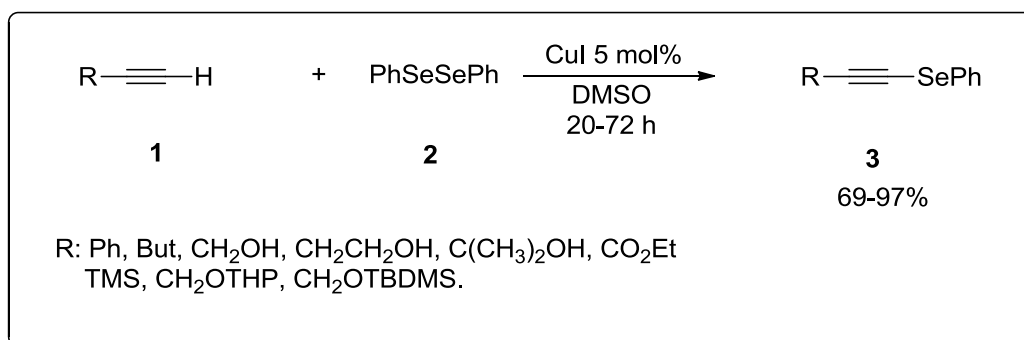
Esquema 10

Similarmente, um sistema utilizando cobre em combinação com 4'-(4-metoxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (Mtpy) foi desenvolvido em 2014.<sup>18</sup> Neste caso a reação partiu de alquinos terminais em vez de brometos, tornando esta metodologia mais simples e acessível. A reação se mostrou efetiva para selenetos, sulfetos e teluretos, cabendo-se ainda destacar que, a quantidade catalítica de Mtpy e iodeto de cobre foi de apenas 1 mol% (Esquema 11).



**Esquema 11**

Uma metodologia bastante branda foi desenvolvida por Bieber e colaboradores em 2004.<sup>19</sup> Neste trabalho a reação entre alquinos terminais **1** e disselenetos de diorganoíla **2** ocorre na presença de iodeto de cobre (5 mol%) e DMSO atuando como solvente e como oxidante para a formação dos selanilalquinos **3** (Esquema 12).

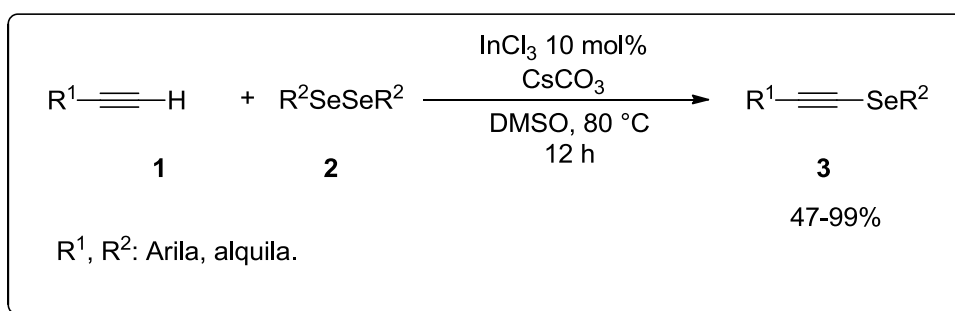


**Esquema 12**

Diferentemente dos trabalhos citados até então, nesta síntese não foi necessário o uso de bases para a obtenção dos respectivos selanilalquinos em

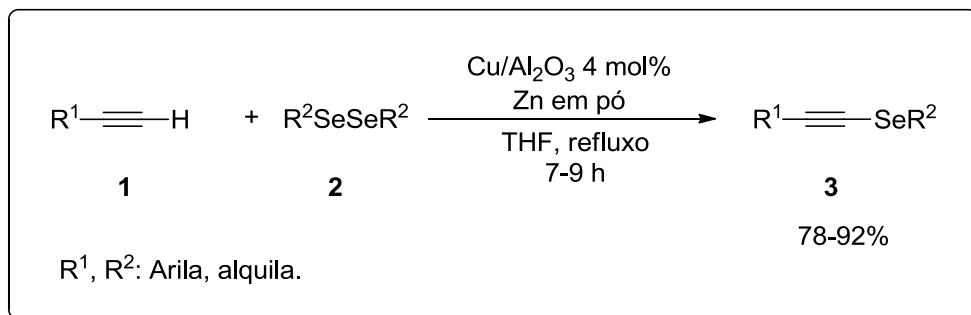
rendimentos de 69 a 97% partindo-se de alquinóis, alquinos alifáticos e aromáticos e derivados de carboxilatos alquinílicos. Uma vantagem desta metodologia foi a não necessidade da purificação dos respectivos selanilalquinos por cromatografia em coluna uma vez que os produtos puderam ser purificados somente por recristalização ou destilação. Foi possível ainda obter-se os produtos derivados de sulfetos e teluretos com sucesso adicionando-se carbonato de potássio como base.

Alternativamente ao uso de cobre como catalisador, o uso de cloreto de índio (III) como catalisador para reação entre alquinos de disselenetos de diorganoíla foi descrito em 2011.<sup>20</sup> Catalisadores de índio se salientam por apresentarem boa estabilidade frente a oxigênio, água e 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 13).



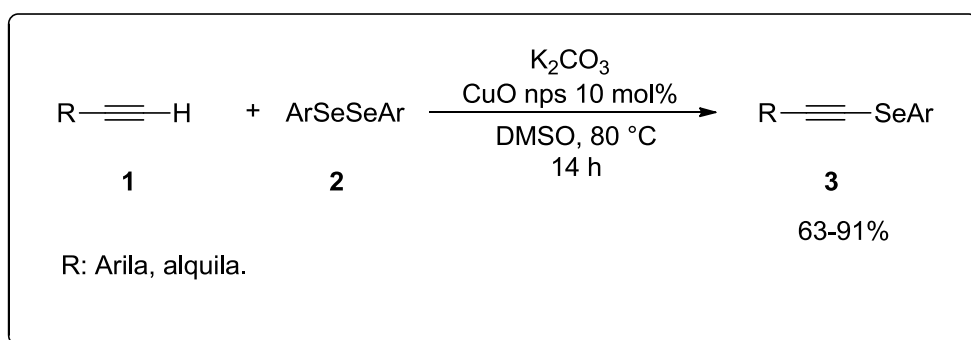
**Esquema 13**

Ranu e colaboradores<sup>21</sup> descreveram o uso de cobre em combinação com alumina como catalisador e zinco em pó como aditivo com alquinos terminais **1** e disselenetos de diorganoíla **2** como precursores. Este método se mostrou eficiente para substratos aromáticos e alifáticos com rendimentos de 78 a 92% (Esquema 14). Cabe destacar, que o sistema Cu/AlO<sub>3</sub> pode ser reutilizado por seis ciclos sem perder eficiência.



Esquema 14

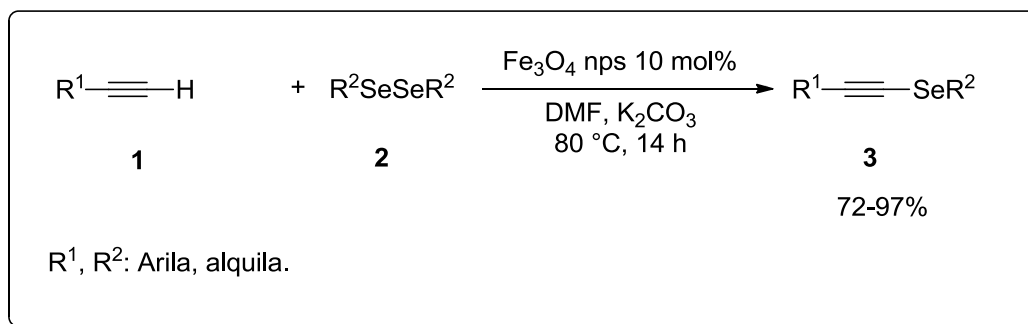
Em 2012 Godoi e colaboradores<sup>22</sup> desenvolveram uma metodologia utilizando óxido de cobre nanoparticulado (CuO nps) como catalisador partindo de alquinos terminais **1** e disselenetos de diorganoila **2** na presença de carbonato de potássio como base e DMSO como solvente. Os autores mostraram que esta metodologia é eficaz tanto para substratos aromáticos quanto alifáticos obtendo rendimentos de 63 a 91% após 14 horas de reação (Esquema 15).



Esquema 15

Neste trabalho os autores reutilizaram o CuO nps na reação entre fenilacetileno e disseleneto de difenila (a reação com catalisador novo forneceu o respectivo selanilalquino em 80%). No primeiro reuso do CuO nps o rendimento caiu de 80 para 78%, os três reusos subsequentes forneceram o produto com rendimentos de 76, 74 e 71% respectivamente.

Em 2014 o mesmo grupo descreveu uma síntese similar utilizando magnetita nanoparticulada (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nps) como catalisador.<sup>23</sup> Este sistema se mostrou eficiente frente a substratos alifáticos e aromáticos, com rendimentos de 72 a 97% (Esquema 16).



Esquema 16

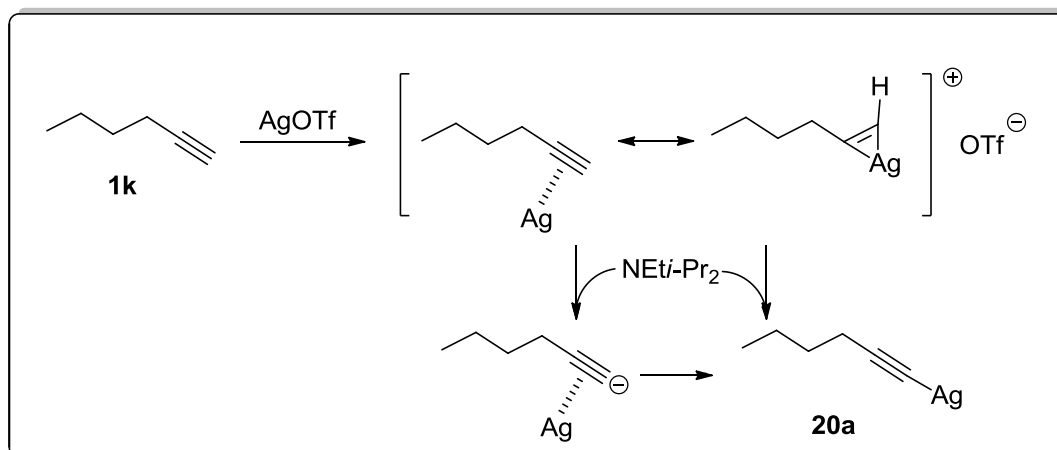
Uma das vantagens do uso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nps se dá pela sua fácil remoção do meio reacional com o uso de um imã e assim o catalisador pode ser facilmente reutilizado em mais quatro reações entre fenilacetileno e disseleneto de difenila com rendimentos de 90 a 80%.

Apesar dos trabalhos citados até então apresentarem altos rendimentos e seletividade, desvantagens como uso de base, aditivos e/ou altas temperaturas ainda limitam a síntese de selanilalquinos. Deste modo, metodologias mais brandas ainda podem ser exploradas. Nesta linha a utilização de catalisadores de prata pode ser considerada uma estratégia atraente do ponto de vista sintético, devido a conhecida interação entre alquinos terminais e sais de prata.

## 2.2 Sais de Prata como Catalisador

Diversos trabalhos na literatura descrevem o uso de sais de prata para funcionalização de alquinos terminais. Uma das explicações para isso é o fato de que na presença de um sal de prata, alquinos terminais **1** rapidamente formam acetiletos de prata **20** (Esquema 17).<sup>24</sup> Este tipo de interação entre sais de prata e alquinos é bem conhecido e foi até utilizado como meio de detecção de alquinos em misturas desconhecidas no século XX.<sup>25</sup>

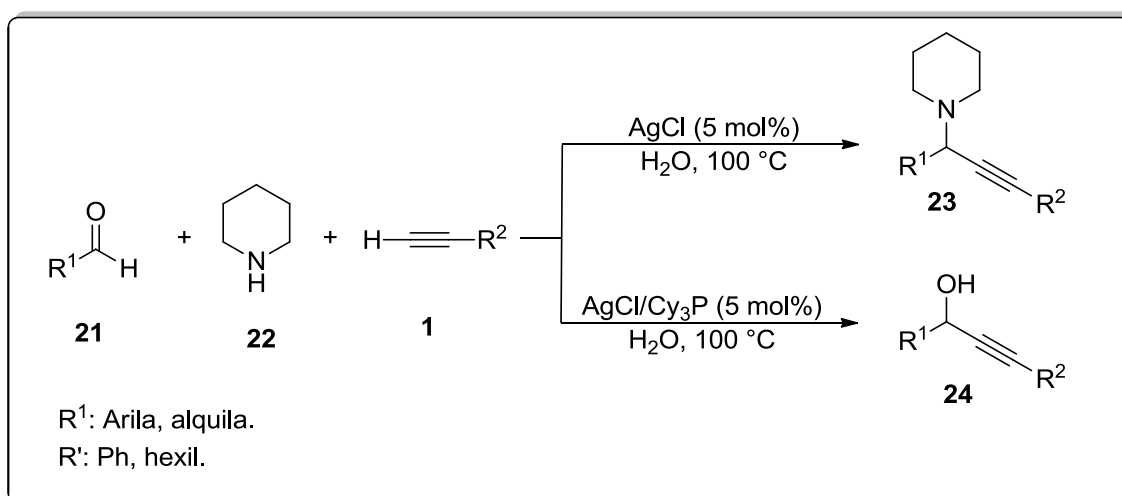




Esquema 17

Neste sentido, nos últimos anos diversos relatos científicos demonstraram o uso de sais de prata para promoção diversos tipos de transformações químicas. Dentre elas, estão reações de funcionalização de alquinos,<sup>26</sup> ciclização,<sup>27-29</sup> carboxilação<sup>30</sup> e selenação.<sup>31</sup>

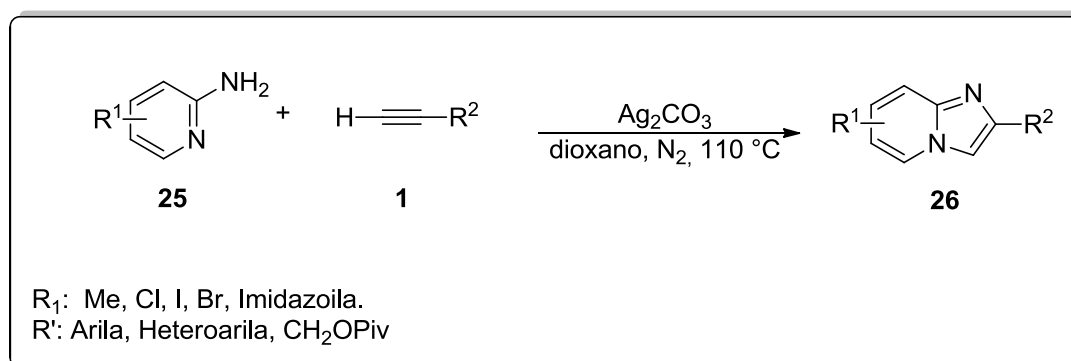
Em 2005, foi publicado um trabalho descrevendo a funcionalização de alquinos terminais com aminas ou álcoois na presença de cloreto de prata. Neste estudo, foi observado que ao reagir-se alquinos terminais com aldeídos **21** e piperidina **22**, na presença de cloreto de prata (5 mol%), água como solvente havia a formação da respectiva propargilamina **23**. Contudo, os autores descobriram que se um ligante de fosfina for adicionado ao meio reacional, ocorre a alquinilação do aldeído formando o respectivo alquino **24** (Esquema 18).<sup>26</sup>



Esquema 18

A fim de investigar este fato, os autores realizaram alguns testes controles e verificaram que ao misturar-se acetileto de prata e ciclohexaldeído não ocorria reação, mas adicionando-se triciclohexilfosfina em quantidade catalítica e água como solvente o alquino era formado. Já, quando tolueno foi utilizado como solvente, não se obteve o determinado produto. Isto indica que neste caso, haveria a formação de um intermediário envolvendo o acetileto de prata e o ligante de fosfina.

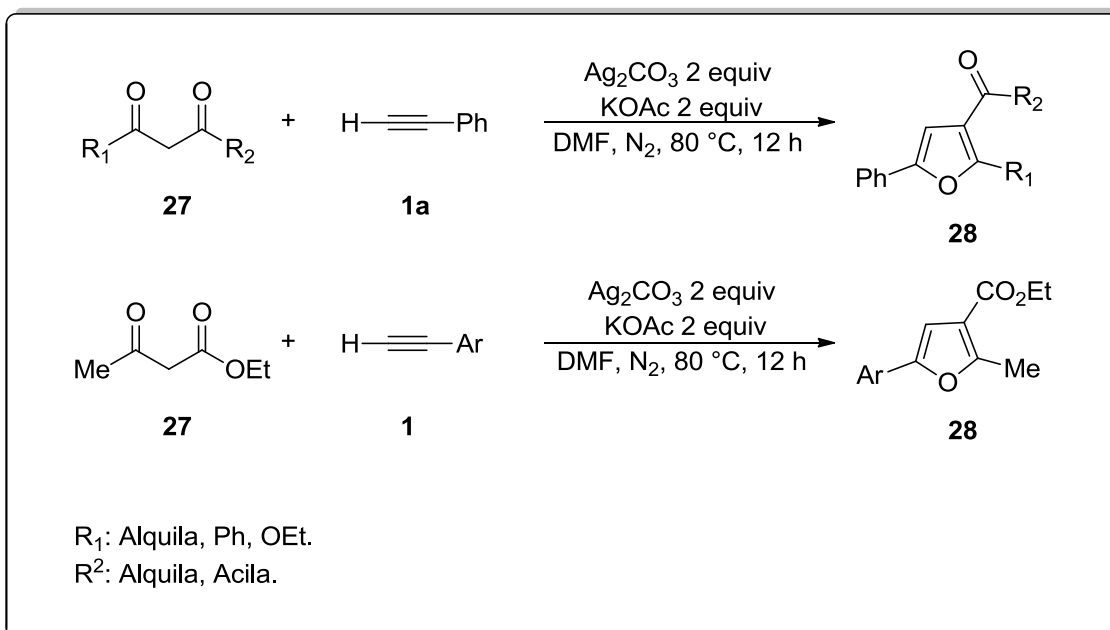
Acetileto de prata também é a espécie envolvida na reação de ciclização entre alquinos terminais e 2-amino piridinas **25** descrita por Lei e colaboradores em 2012. No trabalho foi descrito um método seletivo para a formação de imidazopiridinas **26** na presença de carbonato de prata em quantidade catalítica. A reação abrangeu 2-aminopiridinas contendo substituintes, aromáticos, alifáticos e heteroaromáticos com rendimentos de 28 a 77% (Esquema 19).<sup>27</sup>



Esquema 19

Um teste partindo-se de acetileto de prata, 2-aminopiridina e carbonato de prata foi realizado e observou-se a formação da respectiva imidazopiridina em 40% de rendimento. Contudo, sem a adição de carbonato de prata, o rendimento foi de somente 9%.

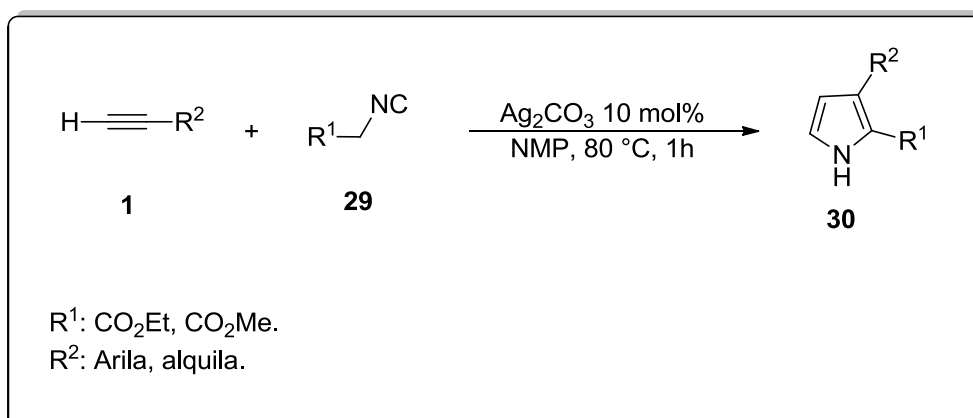
Outro exemplo de reação de ciclização promovida por catálise de prata é o caso em que compostos 1,3-dicarbonílicos **27** reagem com alquinos terminais para formar furanos trissubstituídos **28**. A reação ocorre na presença de carbonato de prata (2 equiv.) e acetato de potássio como base (Esquema 20).<sup>28</sup>



Esquema 20

A reação mostrou-se eficiente ao utilizar-se tanto acetoacetatos alifáticos quanto dicetonas, contudo quando as dicetonas foram utilizadas pode-se observar uma menor reatividade frente ao sistema catalítico. Um caso particular foi obtido ao utilizar-se 4-metil-3-oxopentanonitrila, no qual houve a formação de uma mistura dos dois regioisômeros possíveis em uma razão de 5:1.

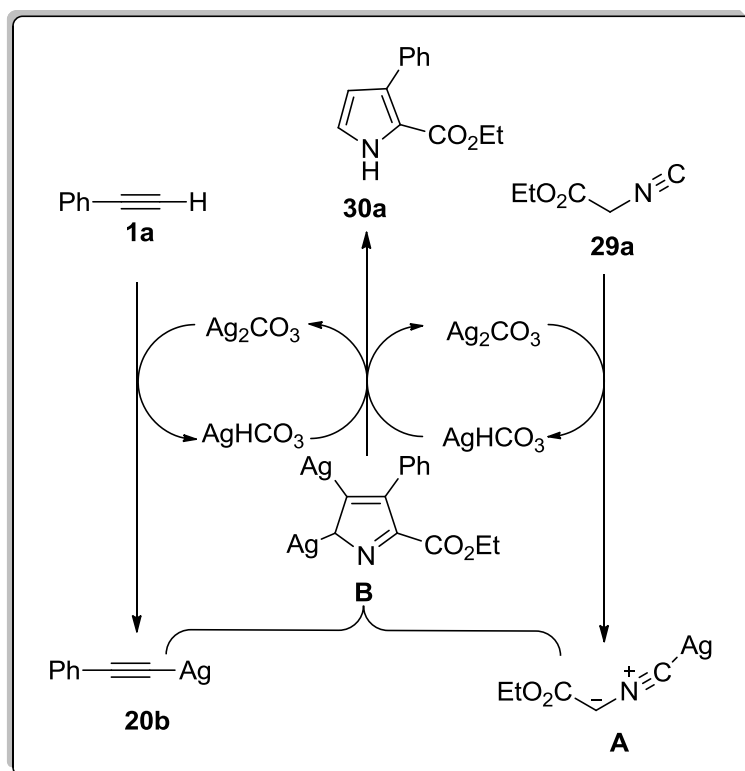
O mesmo grupo de pesquisa publicou no ano seguinte a síntese de pirróis **30** através da ciclo-adição entre alquinos terminais e isocianetos **29** catalisada por carbonato de prata (Esquema 21).<sup>29a</sup>



Esquema 21

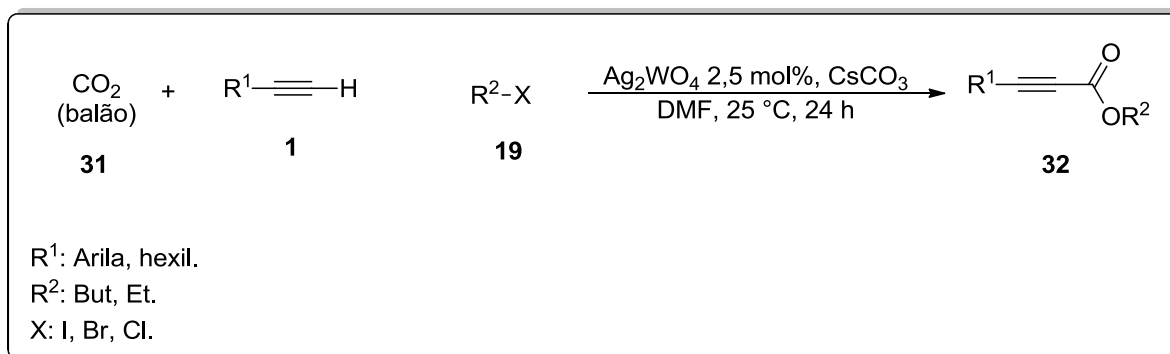
A reação se mostrou seletiva com altos rendimentos de 60 a 98% quando utilizaram-se alquinos alifáticos e aromáticos, porém se limitou ao uso de isocianetos deficientes em elétrons.

A fim de investigar o caminho que a reação percorre os autores realizaram uma reação com um equivalente de carbonato de prata monitorada por espectroscopia de infravermelho *in situ*. Os resultados obtidos indicaram que o catalisador de prata interage tanto com o alquino **1a** quanto com o respectivo isocianteto **29a** formando o fenilacetileto de prata **20b** e o complexo **A** respectivamente. Estes complexos realizam uma cicloadição formando o complexo **B** o qual é protonado e tautomerizado ao pirrol **30a** (Esquema 22).



Esquema 22

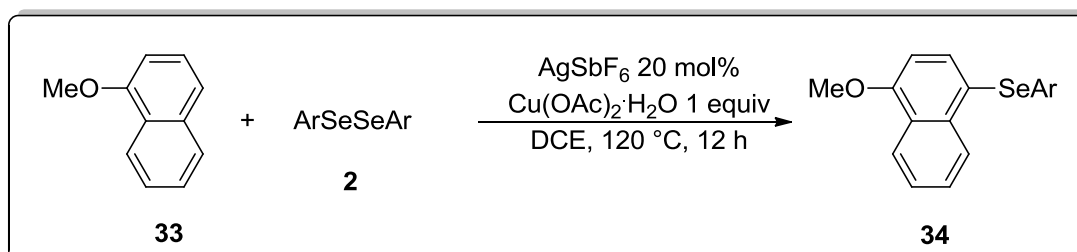
Em um trabalho desenvolvido recentemente, tungstato de prata foi utilizado para promover a carboxilação de alquinos terminais juntamente com brometo de butila ou etila **19** na presença de carbonato de cério como base (Esquema 23).<sup>30</sup> Pode-se constatar que alquinos alifáticos reagiram de forma mais lenta que alquinos aromáticos nesta metodologia, apresentando altos rendimentos.



Esquema 23

Neste trabalho, o sal tungstato de prata atua ativando alquinos como nos relatos mencionados até aqui, mas ao mesmo tempo o ânion tungstato interage com dióxido de carbono tornando-o mais reativo. Este interessante método de síntese utilizando CO<sub>2</sub> como material de partida possibilita que a reação ocorra à temperatura e pressão ambiente.

No mesmo ano Borah e colaboradores descreveram a selenação de 2-metoxinaftalenos **33** catalisada por pentafluoretoantimônio de prata e co-catalisada por acetato de cobre fornecendo os respectivos selenetos **34** (Esquema 24).<sup>31</sup>



Esquema 24

Acredita-se que o mecanismo desta reação inicie pela remoção do hidrogênio na posição 4 do 2-metoxinaftaleno pelo cátion Ag<sup>+</sup> formando um complexo Aril-Ag(I) que reage de forma radicalar com o respectivo disseleneto levando à formação de um complexo ArAg(II)SeAr, após, eliminação de Ag(II) gera o respectivo seleneto e Ag<sup>0</sup> que é oxidada à Ag<sup>+</sup> na presença de Cu(II) e ar.

### **3- Apresentação e Discussão dos Resultados**

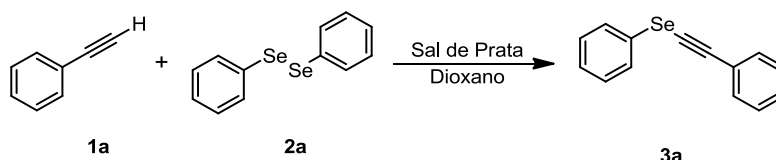
### 3 - Apresentação e Discussão dos Resultados

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na realização deste trabalho. Inicialmente, serão abordados os resultados dos testes de otimização reacional para a síntese do selanilalquino **3a** através da reação entre fenilacetileno **1a** e disseleneto de difenila **2a** catalisada por um sal de prata. Após serão apresentados os resultados relacionados ao escopo reacional da metodologia desenvolvida, assim como alguns testes para estudos mecanísticos seguidos de uma proposta de mecanismo. Por fim, serão abordados os dados espectrais dos compostos obtidos neste trabalho.

#### 3.1 Otimização das condições reacionais para a síntese de selanilalquino **3a**

Iniciou-se estudando a reação entre os substratos **1a** (0,5 mmol) e **2a** (0,25 mmol) na presença de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (10 mol%) usando 1,4-dioxano como solvente à 80°C sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Sob estas condições o produto **3a** foi obtido com somente 30% de rendimento após 24 horas (Tabela 1, linha 1).

**Tabela 1:** Variação do Sal de Prata na síntese de fenil selanilalquino **3a**.



Linha	Sal de Prata (mol %)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rend. (%) <sup>a)</sup>
1	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (10)	80	24	30
2	$\text{AgOAc}$ (10)	80	24	n.d.
3	$\text{AgOTf}$ (10)	80	16	n.d.
4	$\text{AgNO}_3$ (10)	80	6	96
5	$\text{AgNO}_3$ (10)	25	24	57

<sup>a)</sup> Rendimento de **3a** determinado por CG-EM.

Para melhorar o rendimento do produto **3a**, os substratos **1a** e **2a** foram reagidos em 1,4-dioxano à 80 °C sob atmosfera de  $\text{N}_2$  usando 10 mol% de diferentes catalisadores, como  $\text{AgOAc}$ ,  $\text{AgOTf}$  e  $\text{AgNO}_3$  (Tabela 1; linhas 2-4). Na presença de  $\text{AgOTf}$  e  $\text{AgOAc}$  não houve reação durante um tempo de 16 ou 24 horas respectivamente. Felizmente, na presença de  $\text{AgNO}_3$  como catalisador o produto **3a** foi obtido em 96% após 6 horas. Foi observada uma diminuição no rendimento do produto **3a** ao diminuir-se a temperatura

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

para 25 °C (Tabela 1, linha 5). A partir daí manteve-se AgNO<sub>3</sub> como catalisador nos experimentos seguintes.

**Tabela 2:** Variação do solvente na síntese de fenil selanilalquino **3a** utilizando AgNO<sub>3</sub> (10 mol%).

c1ccccc1C#C (1a) + c1ccccc1[Se](c2ccccc2)[Se](c3ccccc3)c4ccccc4 (2a)  $\xrightarrow[\text{Solvente}]{\text{AgNO}_3 \text{ 10 mol\%}}$  c1ccccc1[Se]C#Cc2ccccc2 (3a)

Linha	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rend. (%) <sup>a)</sup>
1	DMSO	80	3	71
2	DMF	80	3	96
3	MeCN	80	3	93
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	3	96
5	AcOEt	25	24	90
6	DMF	25	6	89
7 <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	3	95

<sup>a)</sup> Rendimento de **3a** determinado por CG-EM.

<sup>b)</sup> Reação feita sob atmosfera de ar.

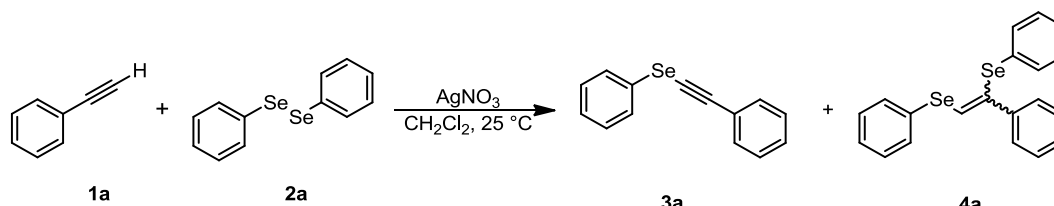
Ao utilizarem-se DMSO, DMF e MeCN como solvente os rendimentos se mantiveram levemente mais baixos (Tabela 2, linhas 1-3). Quando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi utilizado como solvente à 25 °C por 3 horas, o produto desejado foi obtido com 96% de rendimento (Tabela 2, linha 4). Mantendo-se a temperatura em 25 °C e utilizando-se AcOEt e DMF como solvente o produto **3a** foi obtido com 90 e 89% de rendimento respectivamente, porém com tempos reacionais mais longos (Tabela 2, linhas 5-6). Por fim um teste utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente foi feito sob atmosfera de ar (Tabela 2, linha 7) e o produto desejado foi obtido com 95% de rendimento.

Diminuição da quantidade catalítica de AgNO<sub>3</sub> de 10 para 5 e 1 mol% causou um elevado decréscimo no rendimento do produto **3a** (Tabela 3, linhas 1-2). Nestas condições houve a formação de 1,2-bis-selanil alqueno **4a** em uma mistura de isômeros (*E*) e (*Z*) com rendimentos de 22 e 35%. Na ausência de sal de prata, não houve a formação do produto **3a** mesmo após 24 horas e uma mistura de (*Z*)- e (*E*)-1,2-bis-selanil alqueno **4a** foi obtida em 45% de rendimento (Tabela 3, linha 3).



### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

**Tabela 3:** Variação da quantidade de AgNO<sub>3</sub> na síntese de fenil selanilalquino **3a**.



Linha	Sal de Prata (mol %)	Tempo (h)	<b>3a</b> (%) <sup>b)</sup>	<b>4a</b> (%) <sup>a)</sup>
12	AgNO <sub>3</sub> (5)	6	46	22
13	AgNO <sub>3</sub> (1)	6	16	35
14	-	24	-	45

<sup>a)</sup> Rendimento de **3a** determinado por CG-EM.

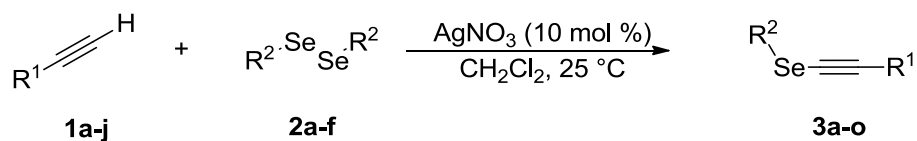
Após uma análise dos resultados obtidos, determinou-se que a condição mais branda e eficiente foi obtida quando fenilacetileno **1a** (0,5 mmol) e disseleneto de difenila **2a** (0,25 mmol) reagiram na presença de AgNO<sub>3</sub> como catalisador (10 mol%), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,5 mL) como solvente, com temperatura de 25 °C (Tabela 2, linha 7). Estas condições foram utilizadas nos estudos de variação do escopo reacional apresentados a seguir.

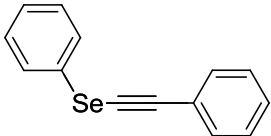
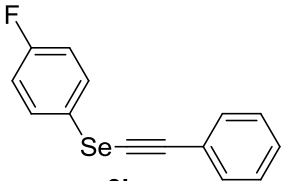
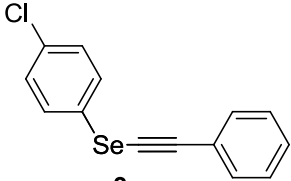
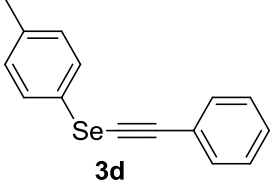
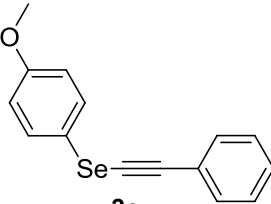
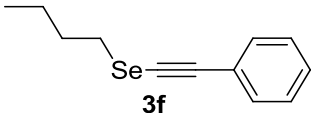
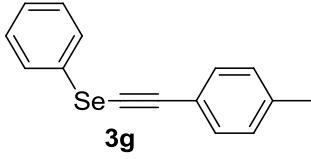
#### 3.2 Estudo da versatilidade do método

Visando ampliar o escopo reacional desta metodologia, diferentes alquinos terminais **1a-j** e disselenetos de diorganoíla **2a-f** foram utilizados como substratos. Inicialmente foram variados os disselenetos, quando utilizou-se o disseleneto de diarila contendo um átomo de flúor em *para* o tempo reacional foi de 4 horas e obteve-se um rendimento de 89% (Tabela 4, linha 2). Quando o substituinte foi o Cl em *para* o tempo reacional foi de quatro horas com um rendimento de 97%, quando partiu-se de disseleneto de *p*-toluila houve uma diminuição no rendimento para 65% (Tabela 4, linhas 3 e 4). Quando utilizou-se o disseleneto de bis(*p*-anisol) como material de partida o respectivo selanilalquino **3e** foi obtido em 73% de rendimento, porém houve formação significativa de uma mistura dos respectivos selenetos vinílicos em 27% após duas horas de reação (Tabela 4, linha 5). Estes resultados parecem indicar que disselenetos aromáticos possuindo grupos doadores de elétrons apresentam uma reatividade mais elevada que disselenetos aromáticos deficientes em elétrons. Ao partir-se de disseleneto de dibutila a reação se procedeu fornecendo o respectivo selanilalquino **3f** com rendimento isolado de 54%.

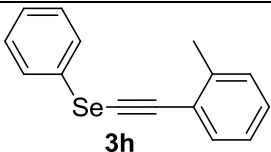
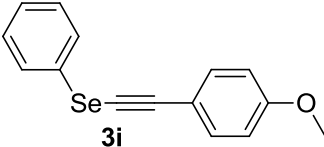
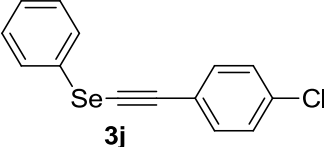
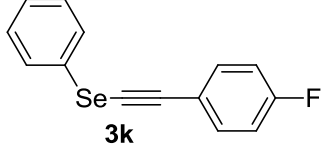
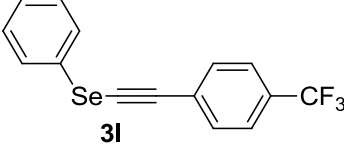
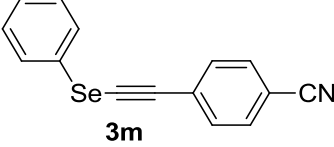
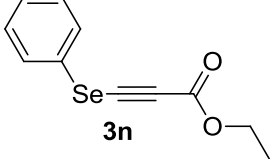
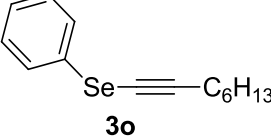
### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

**Tabela 4:** variabilidade na síntese de selanilalquinos catalisada por nitrato de prata.<sup>a)</sup>



Linha	Produto	Tempo (h)	Rend. (%) <sup>b)</sup>
1	 3a	3	95
2	 3b	4	89
3	 3c	4	97
4	 3d	4	65
5 <sup>c)</sup>	 3e	2	44
6	 3f	3	54
7	 3g	4	95

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

8	 <b>3h</b>	3,5	55
9	 <b>3i</b>	4	90
10	 <b>3j</b>	6	94
11	 <b>3k</b>	5	78
12	 <b>3l</b>	5	79
13	 <b>3m</b>	12	79
14	 <b>3n</b>	3	91
15	 <b>3o</b>	5	55

<sup>a)</sup> Reações realizadas usando-se alquinos **1a-j** (0,6 mmol) e disselenetos de diorganoíla **2a-f** (0,25 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,5 mL) monitoradas por CCD. <sup>b)</sup> Rendimento dos produtos **3a-o** isolados. <sup>c)</sup> Houve a formação de 27% de uma mistura isômeros (*Z*) e (*E*) de selenetos vinílicos.

A variação dos alquinos mostrou que as condições reacionais utilizadas são tolerantes tanto frente à alquinos aromáticos ricos ou deficientes em elétrons (Tabela 4,

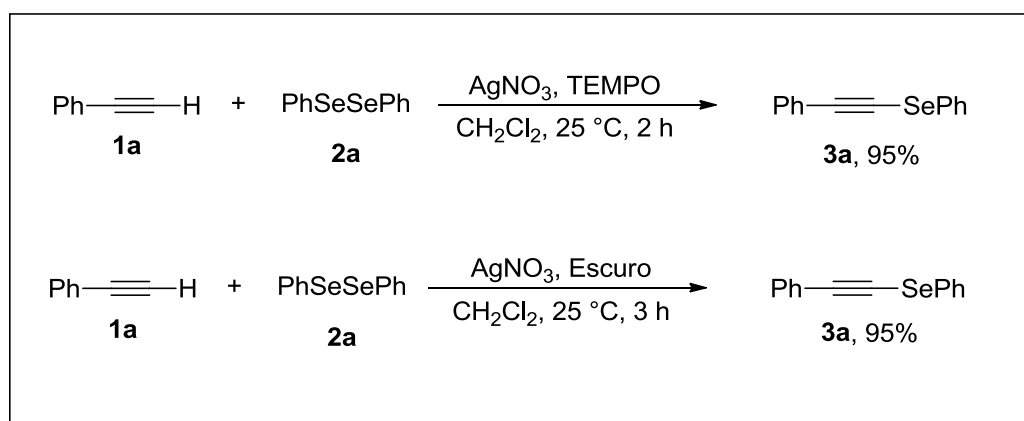
### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

linhas 7-9 vs. 10-12). Contudo cabe salientar que o alquino *orto* substituído apresentou uma reatividade menor (Tabela 4, linha 8).

Quando se utilizou o alquino com grupo nitrila o tempo necessário para o consumo dos materiais de partida foi de 12 horas e o produto **3m** foi obtido com um rendimento de 79%. O elevado tempo reacional para este caso pode ser explicado por uma interação do grupo nitrila com o sal de prata, tornando o mesmo menos disponível no meio reacional. A reação também se procedeu sem dificuldade para o etilacetato etino e para o octino fornecendo os selanilalquinos **3n** e **3o** com rendimentos de 96 e 55% respectivamente (Tabela 4, linhas 14 e 15). Um caso não mencionado na tabela foi quando utilizou-se o (*orto*-anisol)etino como material de partida, neste caso não foi possível isolar-se o respectivo selanilalquino formado porque houve a formação de uma mistura complexa de subprodutos.

#### 3.3 Proposta mecanística

A fim de investigar qual o mecanismo desta reação, realizaram-se alguns experimentos. Para verificar se haveria a formação de radicais em alguma das etapas da reação dois testes foram feitos. No primeiro a reação foi realizada sob as condições otimizadas na ausência de luz (Esquema 26). Nenhuma diferença foi observada tanto no tempo quanto no rendimento da reação. Quando a reação foi realizada na presença do inibidor radicalar (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)óxido (TEMPO) houve um decréscimo no tempo reacional para duas horas (Esquema 26).

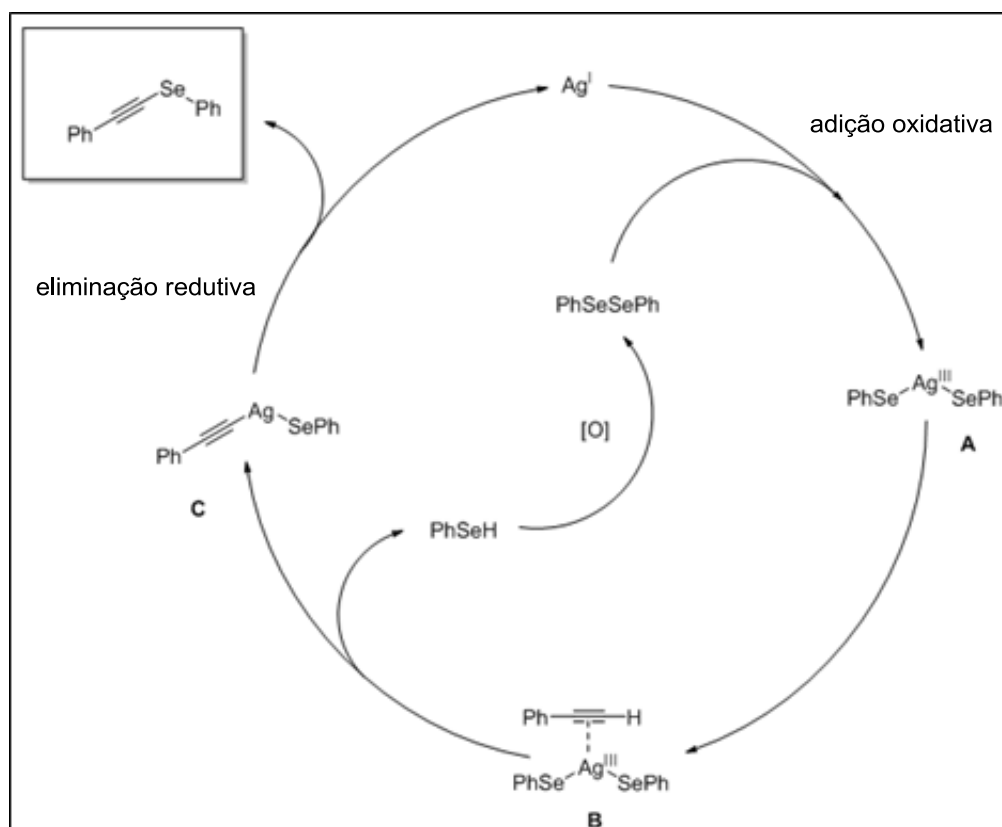


Esquema 26

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

Este resultado indica que durante o caminho desta reação não há a formação de intermediários radiculares. O caráter oxidante do radical TEMPO poderia estar relacionado com a diminuição do tempo reacional, é possível que em uma das etapas da reação seja necessária a oxidação de um intermediário. Isto está de acordo com a proposta mecanística na qual uma das etapas é a oxidação de selenofenol para disseleneto **2**.

Com base nestes resultados e em relatos<sup>33</sup> anteriores sobre reações catalisadas por prata, um caminho racional plausível para a síntese do selanilalquino **3a** pode ser proposto, como representado no esquema 27. Inicialmente,  $\text{AgNO}_3$  reage com o disseleneto através de uma adição oxidativa formando **A**. O complexo  $\text{RSe}_2\text{Ag}^{\text{III}}$  então se coordena com o alquino terminal através de uma interação entre os elétrons  $\pi$  (**B**) levando à formação do intermediário **C** o qual pode sofrer uma eliminação redutiva levando ao produto desejado e regenerando o catalisador.



Esquema 27

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

O selenofenol formado pode ser oxidado no meio formando uma nova molécula de disseleneto correspondente, indicando que o acoplamento cruzado de disseleneto de diorganila com alquinos terminais é capaz de utilizar ambos os grupos de dicalcogeneto.

Buscando obter maior conhecimento sobre o caminho reacional, um experimento usando disseleneto de difenila e fenilacetileno sob as condições de reação otimizada foi acompanhado por espectroscopia de RMN de  $^{77}\text{Se}$  e espectrometria de EMAR (Figuras 34-37 nas páginas 64 e 65). Nos primeiros experimentos disseleneto de difenila e  $\text{AgNO}_3$  foram misturados em clorofórmio e após 20 minutos a mistura foi analisada com EMAR em modo ESE(+)-EM e RMN de  $^{77}\text{Se}$ . Os resultados geraram no EMAR um pico com  $m/z$  420,4080 ( $\text{PhSe}_2\text{Ag}^{\text{III}}$ ), e no espectro de RMN somente dois sinais, um em 462,93 ppm ( $\text{PhSeSePh}$ ) e outro em 382,5 ppm do complexo  $\text{PhSe}_2\text{Ag}^{\text{III}}$ . Experimentos posteriores consistiram em análise da mistura reacional contendo todos os reagentes por EMAR. Foi possível observar por este experimento a formação do produto **3a** e também do intermediário **C**.

#### 3.4 Apresentação e discussão dos dados espectrais do composto **3k**

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13. A título de exemplo, discutir-se-á a atribuição dos sinais nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  para o composto **3k** o qual não é descrito na literatura.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3k** (Figura 1) e na sua ampliação (Figura 2) observa-se na região compreendida entre 7,58 e 7,56 ppm um multiplete referente a dois hidrogênios. Acredita-se que se tratam dos hidrogênios ligados aos dois átomos de carbono C-3 e C-3'. Os hidrogênios ligados aos átomos de carbono C-8 e C-8' apresentam como sinal um multiplete entre 7,49 e 7,46 ppm. O multiplete compreendido entre 7,34 e 7,25 ppm é, provavelmente, referente aos hidrogênios ligados aos átomos de carbono C-1, C-2 e C-2'. O tripleto com deslocamento químico de 7,02 ppm é proveniente dos hidrogênios ligados aos carbonos C-9 e C-9', como mostra a ampliação da figura 2 a constante de acoplamento é de 8,7 Hz.

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

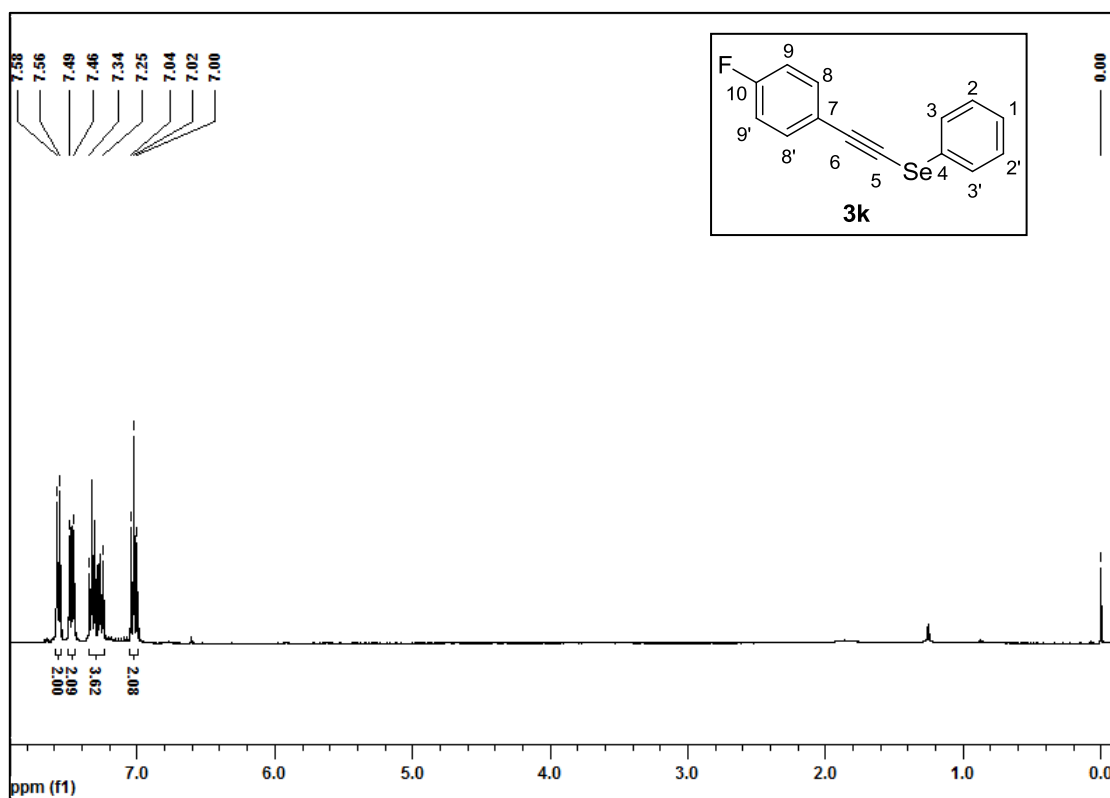


Figura 1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3k** (400 MHz).

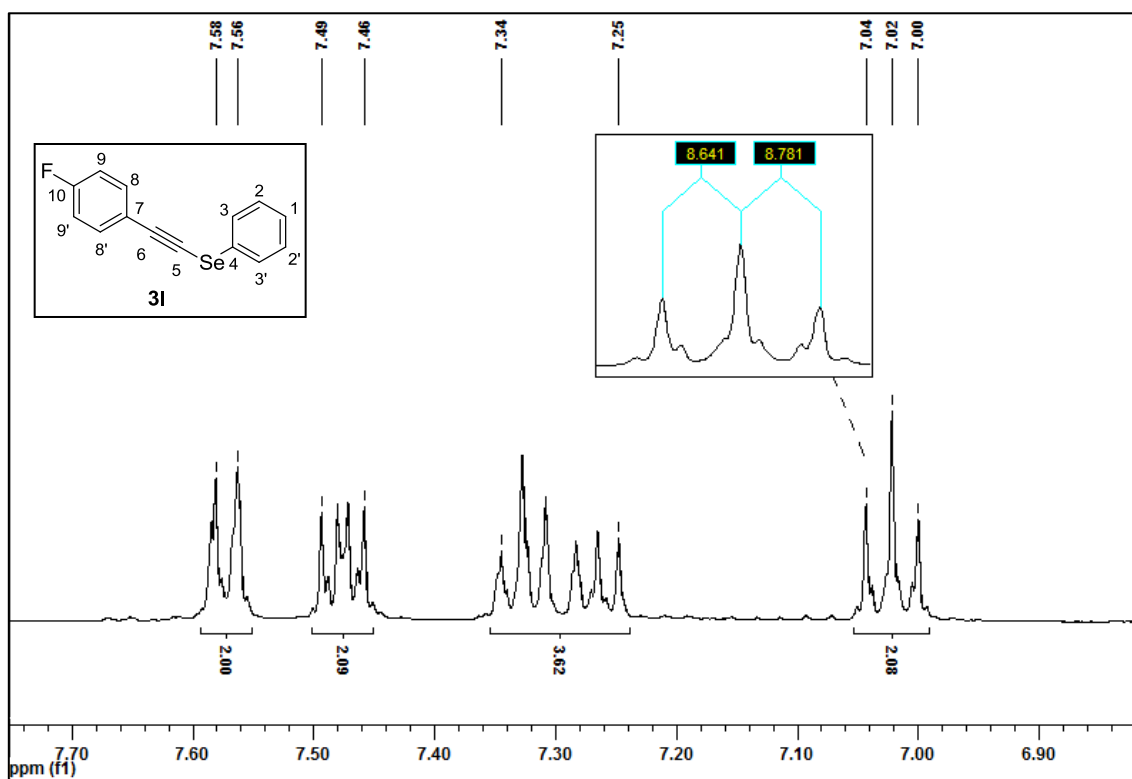
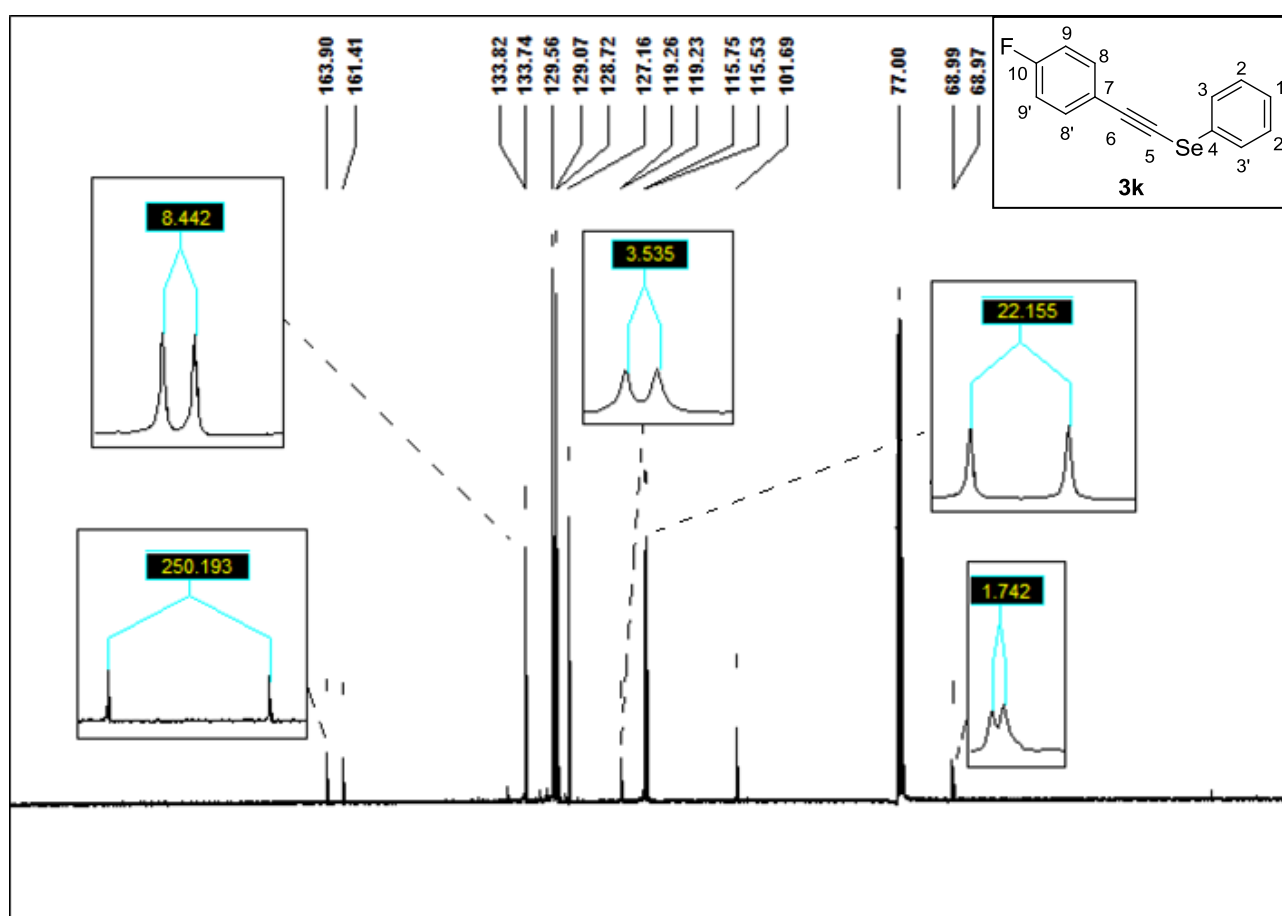


Figura 2. Ampliação Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3k** (400 MHz).

### 3- Apresentação e Discussão dos Resultados

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 3) observam-se os dez sinais esperados para o composto **3k**. Também foi observado que cinco destes sinais foram desdobrados em dupletos pelo átomo de flúor. O carbono C-10 apresentou um duplete em 162,65 ppm com uma constante de acoplamento de 250,2 Hz, para o carbono C-9 e C-9' observou-se um duplete em 133,78 ppm com constante de acoplamento igual a 8,4 Hz. O carbono C-7 gerou um duplete em 119,24 ppm com uma constante de acoplamento de 3,5 Hz. E os carbonos C-8 e C-8' geraram um duplete em 115,64 ppm e constante de acoplamento igual a 22,1 Hz.



O átomo de carbono C-6 da porção alquino também teve seu sinal desdobrado pelo átomo de flúor com uma constante de acoplamento de 1,7 Hz e um deslocamento químico de 68,98 Hz. O carbono ligado ao C-6, carbono C-5 gerou um sinal em 101,69 ppm. Os seis átomos de carbono do grupo fenila apresentam seus sinais em 129,56, 129,07, 128,72 e 127,16 ppm.



## **4- Considerações Finais**

### 4- Considerações finais e conclusão

Foi desenvolvida uma nova síntese de selanilalquinos utilizando nitrato de prata sob condições bastante brandas. As reações realizadas ocorreram em temperatura ambiente e com tempos reacionais de 3 a 12 horas. Esta reação se mostrou aplicável à substratos alquílicos e aromáticos com rendimentos de 55 a 95% e tolerante a grupos doadores ou retiradores de elétrons tanto nos alquinos quanto nos disselenetos utilizados.

Foi possível realizar testes experimentais capazes de fornecer uma base sólida para o caminho reacional proposto.

Esta metodologia representa um avanço dentro da química de compostos orgânicos de selênio por se tratar de um dos primeiros casos que envolve a catálise de prata na síntese de compostos orgânicos contendo selenênio descritos até o momento. Podendo dar origem a novos estudos baseados nos desenvolvidos no trabalho apresentado.

## **5- Parte Experimental**

### 5- Parte Experimental

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

#### 5.1 Materiais e métodos

##### 5.1.1 Cromatografia Gasosa acoplada em Espectrometria de Massas (CG-EM)

Os dados de massas de baixa resolução foram obtidos em um cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de massas Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus. Seus fragmentos estão descritos pela razão entre unidade e massa atômica e a sua carga ( $m/z$ ), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

##### 5.1.2 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR)

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro Bruker Micro TOF-QII 10416.

##### 5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 400 MHz, (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $\text{CDCl}_3$  para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ ). Colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, td = triplo triplete, t = triplete, q = quarteto e m = multiplete), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ) expressa em Hertz (Hz).

##### 5.1.4 Ponto de Fusão (P.F.)

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

### 5.1.5 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As placas de cromatografia em camada delgada 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.

### 5.1.6 Cromatografia em Coluna

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.

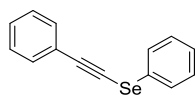
## 5.2 Procedimentos Experimentais

**5.2.1 Procedimento geral para a síntese dos selanilalquinos 3a-p:** A um balão de duas bocas contendo uma solução do alquino apropriado (**1a-l**, 0,5 mmol) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1,5 mL), foram adicionados  $\text{AgNO}_3$  (10 mol%) e o disseleneto de diorganoíla correspondente **2a-f**. A mistura foi deixada sob agitação magnética à 30 °C pelo tempo indicado na tabela 2. Após, o solvente foi evaporado e o bruto da reação foi purificado por cromatografia em coluna fornecendo os produtos desejados.

## 5.3 Dados Experimentais

Para todos os produtos sintetizados neste trabalho, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Para os compostos **3l** e **3m** foram realizadas análises de espectroscopia de massas de alta resolução.

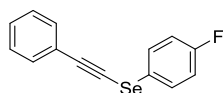
### 5.3.1 Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ , RMN $^{13}\text{C}$ , EM e EMAR



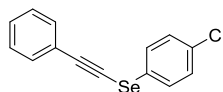
**fenil(feniletinil)selano (3a):** Rend.: 0,122 g (95%); oleo amarelo claro, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,59-7,57 (m, 2H), 7,50-

## 5- Parte Experimental

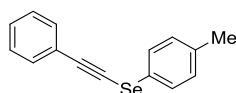
7,48 (m, 2H), 7,33-7,23 (m, 6H), RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 131,7; 129,5; 128,9; 128,8; 128,5; 128,3; 127,0; 123,1; 102,9; 66,1. EM (intensidade relativa) m/z: 258 ( $\text{M}^+$ , 33), 178 (100), 152 (9) 102 (3), 89 (18), 77 (6).



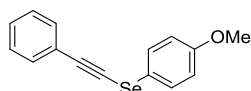
**4 (4-fluorofenil)(feniletinil)selano (3b):** Rend.: 0,117 g (85%); óleo amarelo, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,56 (dd,  $J$  = 8,9 e 5,1, 2H) 7,50 - 7,44 (m, 2H), 7,34 - 7,33 (m, 3H), 7,05 (t,  $J$  = 8,9 Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 162,33 (d,  $J$  = 247 Hz), 131,7; 131,3 (d,  $J$  = 7,9 Hz), 128,6; 128,3; 123,0 (d,  $J$  = 3,4 Hz), 122,9; 116,7 (d,  $J$  = 22 Hz), 102,5; 69,2. EM (intensidade relativa) m/z: 276 ( $\text{M}^+$ , 24), 274 (13), 196 (100), 175 (8), 170 (11), 89 (22), 75 (10).



**(4-clorofenil)(feniletinil)selano (3c):** Rend.: 0,138 g (94%); sólido amarelo claro; P.F.: 42-43 °C, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,51-7,46 (m, 4H), 7,34-7,31 (m, 3H), 7,28 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 138,8; 131,7; 129,4; 129,0 (2C), 128,8; 126,9; 120,0; 103,1; 68,0. EM (intensidade relativa) m/z: 294 (9), 292 ( $\text{M}^+$ , 21), 212 (100), 166 (42), 151 (14), 128 (5), 102 (6), 89 (45), 75 (30).



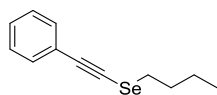
**(feniletinil)(p-toluil)selano (3d):** Rend.: 0,102 g (75%); sólido branco; P.F.: 41-43 °C, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,48-7,46 (m, 4H), 7,32-7,30 (m, 3H), 7,13 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 2H), 2,33 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 137,2; 131,6; 130,3; 129,4; 128,4; 128,2; 124,8; 123,2; 102,2; 69,7; 21,0. EM (intensidade relativa) m/z: 272 ( $\text{M}^+$ , 45), 192 (100), 176 (3), 165 (14), 89 (18), 77(2).



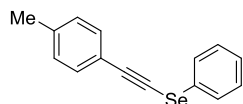
**(4-metoxifenil)(feniletinil)selano (3e):** Rend.: 0,104 g (72%); óleo amarelo claro, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,53 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H), 7,47-7,44 (m, 2H), 7,31-7,30 (m, 3H), 6,88 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H),

## 5- Parte Experimental

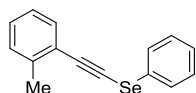
3,80 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 159,4; 131,8; 131,6; 128,3; 128,2; 123,2; 118,3; 115,3; 101,4; 70,3; 55,3. EM (intensidade relativa) m/z: 288 ( $\text{M}^+$ , 32), 273 (3), 273 (3), 208 (100), 193 (56), 165 (52), 77 (4).



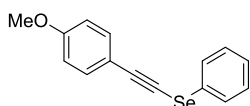
**butil(feniletinil)selano (3f):** Rend.: 0,088 g (74%); oleo amarelo, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,43-7,39 (m, 2H), 7,30-7,26 (m, 3H), 2,88 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 1,85 (quint,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 1,48 (sex,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 0,96 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 131,4; 128,2; 127,9; 123,6; 99,3; 70,5; 32,2; 29,3; 22,4; 13,5. EM (intensidade relativa) m/z: 238 ( $\text{M}^+$ , 48), 235 (25), 181 (100), 179 (51), 129 (9), 115 (9), 102 (65), 89 (56), 57 (24), 41 (31).



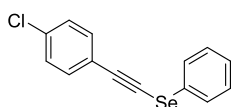
**fenil(p-toluiletinil)selano (3g):** Rend.: 0,125 g (92%); sólido amarelo claro; P.F.: 45-47 °C.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,58-7,56 (m, 2H), 7,39 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 7,33-7,29 (m, 2H), 7,26-7,23 (m, 1H), 7,13 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 2,35 (s, 3H), RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 138,8; 131,7; 129,4; 129,0 (2C), 128,8; 126,9; 120,0; 103,1; 68,0; 21,5. EM (intensidade relativa) m/z: 272 ( $\text{M}^+$ , 35), 270 (19), 192 (100), 189 (15), 165 (10), 115 (17), 89 (5), 77 (7), 51 (10).



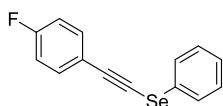
**fenil(o-toluiletinil)selano (3h):** Rend.: 0,102 g (75%); amarelo oleo, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,61-7,59 (m, 2H), 7,46 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,34-7,31 (m, 2H), 7,28-7,21 (m, 3H), 7,17-7,13 (m, 1H), 2,47 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 140,3; 132,0; 129,5; 129,4; 129,1; 128,8; 128,5; 127,0; 125,5; 122,9; 101,9; 72,5; 20,8. EM (intensidade relativa) m/z: 272 ( $\text{M}^+$ , 14), 192 (30), 191 (100), 165 (15), 115 (33), 89 (10), 77 (8).



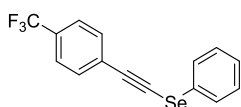
**((4-metoxifenil)etnil)(fenil)selano (3i):** Rend.: 0,130 g (90%); oleo amarelo, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,59-7,56 (m, 2H), 7,46 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H), 7,34-7,30 (m, 2H), 7,27-7,25 (m, 1H), 6,86 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H), 3,82 (s, 3H), RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 159,9; 133,5; 129,4; 129,2; 128,8; 126,9; 115,2; 113,9; 102,9; 67,1; 55,3. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 288 ( $\text{M}^+$ , 39), 273 (3), 208 (100), 193 (47), 165,05 (31), 77 (6).



**((4-chlorofenil)etnil)(fenil)selano (3j):** Rend.: 0,134 g (92%); sólido amarelo; P.F.: 73-74 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,57-7,55 (m, 2H), 7,40 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 7,34-7,24 (m, 5H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 134,5; 132,8; 129,5; 129,1; 128,6; 128,5; 127,2; 121,5; 101,6; 70,6. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 292 ( $\text{M}^+$ , 16), 212 (100), 176 (53), 123 (17), 88 (26), 78 (27), 75 (40), 63 (22), 51 (82).



**((4-fluorofenil)etnil)(fenil)selano (3k):** Rend.: 0,108 g (78%); sólido amarelo; P.F.: 43-44 °C, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,58-7,56 (m, 2H), 7,49-7,46 (m, 2H), 7,34-7,31 (m, 2H), 7,27 (t,  $J$  = 7,0 Hz, 1H), 7,02 (t,  $J$  = 8,8 Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 162,6 (d,  $J$  = 250,2 Hz), 133,7 (d,  $J$  = 8,4 Hz), 129,5; 129,0; 128,7; 127,1; 119,2 (d,  $J$  = 3,5 Hz), 115,6 (d,  $J$  = 22,1 Hz), 101,6; 68,9 (d,  $J$  = 1,7 Hz). EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 276 ( $\text{M}^+$ , 15), 196 (100), 170 (15), 107 (39), 98 (9), 85 (9), 77 (15), 51 (34). EMAR Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FSe}$ :  $[\text{M} + \text{H}]^+$  276,9932. Encontrado: 277,0013.

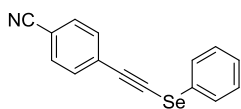


**fenil((4-(trifluorometil)fenil)etnil)selano (3l):** Rend.: 0,129 g (79%); white sólido; P.F.: 61-62 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,60-7,55 (m, 6H), 7,37-7,29 (m, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$

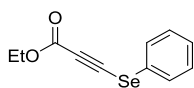


## 5- Parte Experimental

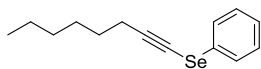
(ppm)= 131,6; 130,0 (q,  $J = 32,7$  Hz), 129,6; 129,3 (q,  $J = 4,1$  Hz), 128,2; 127,4; 126,8 (q,  $J = 1,4$  Hz), 125,2 (q,  $J = 3,8$  Hz), 123,8 (q,  $J = 272,2$  Hz), 101,4; 73,0. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 326 ( $M^+$ , 24), 246 (100), 227 (11), 196 (15), 176 (11), 169,00 (10), 77 (15), ,00 (10), 77 (15), EMAR Calculado para  $C_{15}H_{10}F_3Se$ :  $[M + H]^+$  326,9900. Encontrado: 326,9936.



**4-((fenilselanyl)etnil)benzonitrile (3m):** Rend.: 0,112 g (79%); sólido amarelo; P.F.: 65-66 °C, RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,60-7,55 (m, 4H), 7,51 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 7,37-7,28 (m, 3H). RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 131,9; 131,5; 129,6; 129,4; 127,8; 127,7; 127,5; 118,3; 111,3; 101,1; 75,8. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 283 ( $M^+$ , 26), 281 (14), 203 (100), 176 (5), 51 (13).



**ethyl 3-(fenilselanil)propiolate (3n):** Rend.: 0,113 g (89%); óleo amarelo, RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,56-7,53 (m, 2H), 7,37-7,21 (m, 3H), 4,25 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 1,31 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H). RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 152,5; 130,1; 129,8; 128,1; 125,9; 96,2; 74,7; 61,9; 14,02. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 254 ( $M^+$ , 49), 252 (24), 209 (23), 184 (18), 182 (100). 180 (53), 157 (9), 145 (13), 129 (42), 89 (42), 77 (68), 63 (10), 51 (59).



**oct-1-en-1-yl(fenil)selano (3o):** Rend.: 0,093 g (70%); óleo amarelo, RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm)= 7,52 - 7,51 (m, 2H), 7,30 - 7,25 (m, 3H), 2,46 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 1,60 - 1,55 (m, 2H), 1,48 - 1,26 (m, 6H), 0,90 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H). RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm)= 129,35, 129,3; 128,5; 126,6; 104,7; 57,3; 31,3; 28,6; 28,5; 22,5; 20,5; 14,0. EM (intensidade relativa)  $m/z$ : 266 ( $M^+$ , 2), 195 (15), 155 (11), 143 (23), 129 (14), 115 (100), 103 (12), 91 (24), 77 (35), 67 (95), 51 (31).

## **6- Referências Bibliográficas**

1. Petrov, M.; Radchenko, S. I.; Kupin, V. S.; Petrov, A. A. *J. Org. Chem. (USSR)*. **1973**, 9, 683.
2. Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 9687.
3. Tingolli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini, A. *Tetrahedron*. **1995**, 51, 4691.
4. a) Freudendahl, D. M.; Shahzad, S. A.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649. b) Back, T. G.; *Organoselenium Chemistry: A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, 1999.
5. Soares, L. K.; Lara, R. G.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Alves, D.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 992.
6. M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, L. Bagnoli, F. Marini, C. Santi, R. Terlizzi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3447.
7. (a) Comasseto, J. V.; Catani, V.; Ferreira, J. T.; Braga, A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, (b) Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Temperini, A. *Tetrahedron*. **1995**, 51, 16, 4691.
8. Ma, Y.; Qian, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 945.
9. Bolzan, R. C.; Folmer, V.; Farina, M.; Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. Teixeira, T. E. *Pharmacology & Toxicology*. **2002**, 90, 214.
10. Rocha, J. B. T.; Freitas, A. J.; Marques, M. B.; Pereira, M. E.; Emanuelli, T.; Souza, D. O. *Braz. J. Med. Biol. Res.* **1993**, 26, 1077.
11. Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B.; Petragani, N. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1981**, 216, 287
12. Cohen, R. J.; Fox, D. L.; Salvatore, R. N. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4265.
13. Movassagh, B.; Navidi, M. *Chinese Chem. Lett.* **2012**, 23, 1035.
14. Das, J. P.; Roy, U. K.; Roy, S. *Organometallics*. **2005**, 24, 6136.
15. Braga, A. L.; Reckziegel, A.; Menezes, P. H.; Stefani, H.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 393.

16. Kundu, A.; Roy, Sujit. *Organometallics*. **2000**, 19, 105.
17. Sharma, A.; Schwab, R. S.; Braga, A. L.; Barcellos, T.; Paixão, M. W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5172.
18. Movassagh, B.; Yousefi, A.; Momeni, B. Z.; Heydari, S. *Synlett*. **2014**, 25, 1385.
19. Bieber, L. W.; da Silva, M. F.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2735.
20. Rampon, D. S.; Giovenardi, R.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7066.
21. Ahammed, S.; Bhadra, S.; Kundu, D.; Sreedhar, B.; Ranu, B. C. *Tetrahedron*. **2012**, 68, 10542.
22. Godoi, M.; Ricardo, E. W.; Frizon, T. E.; Rocha, M. S. T.; Singh, D.; Paixão, M. W.; Braga, A. L.; *Tetrahedron*. **2012**, 68, 10426.
23. Godoi, M.; Liz, D. G.; Ricardo, E. W.; Rocha, M. S.T.; Azeredo, J. B.; Braga, A. L. *Tetrahedron*. **2014**, 70, 3349.
24. Ulla Halbes-Letinois, Jean-Marc Weibel, Patrick Pale. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 759.
25. Bähr, G.; Burba, P. *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Thieme-Verlag, Stuttgart. **1970**, 13, part I, 767.
26. Yao, X.; Li, C. *Org. Lett.* **2005**, 7, 20.
27. He, C.; Hao, J.; Xu, H.; Mo, Y.; Liu, H.; Han, J.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11073.
28. He, C.; Guo, S.; Ke, J.; Hao, J.; Xu, H.; Chen, H.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5766.
29. a) Gao, M.; He, C.; Chen, H.; Bai, R.; Cheng, B.; Lei, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6958. b) Liu, J.; Fang, Z.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Bi, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6953. c) Li, F.; Nie, J.; Sun, L.; Zheng, Y.; Ma, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6255.

30. Guo, C.; Yu, B.; Xie, J.; He, L. *Green Chemistry*. **2015**, 17, 474.
31. Yan, G.; Borah, A. J.; Wang, L. *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12, 9557
32. a) Lang, H.; Keller, H.; Imhof, W.; Martin, S. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 417. b) Potapov, V. A.; Amosova, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1373.
33. a) Halbes-Letinois, U.; Weibel, J. -M.; Pale, P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 759. b) Wei, C.; Li, Z.; Li, C. -J. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4473. c) Yao, X.; Li, C. -J.; *Org. Lett.* **2005**, 7, 4395. d) Jia, Z.; Li, X.; Chan, A. S. C.; Li, C. -J. *Synlett* **2012**, 23, 2758. e) Su, Y.; Lu, M.; Dong, B.; Chen, H.; Shi, X. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 692.

## 7- Espectros Seleccionados

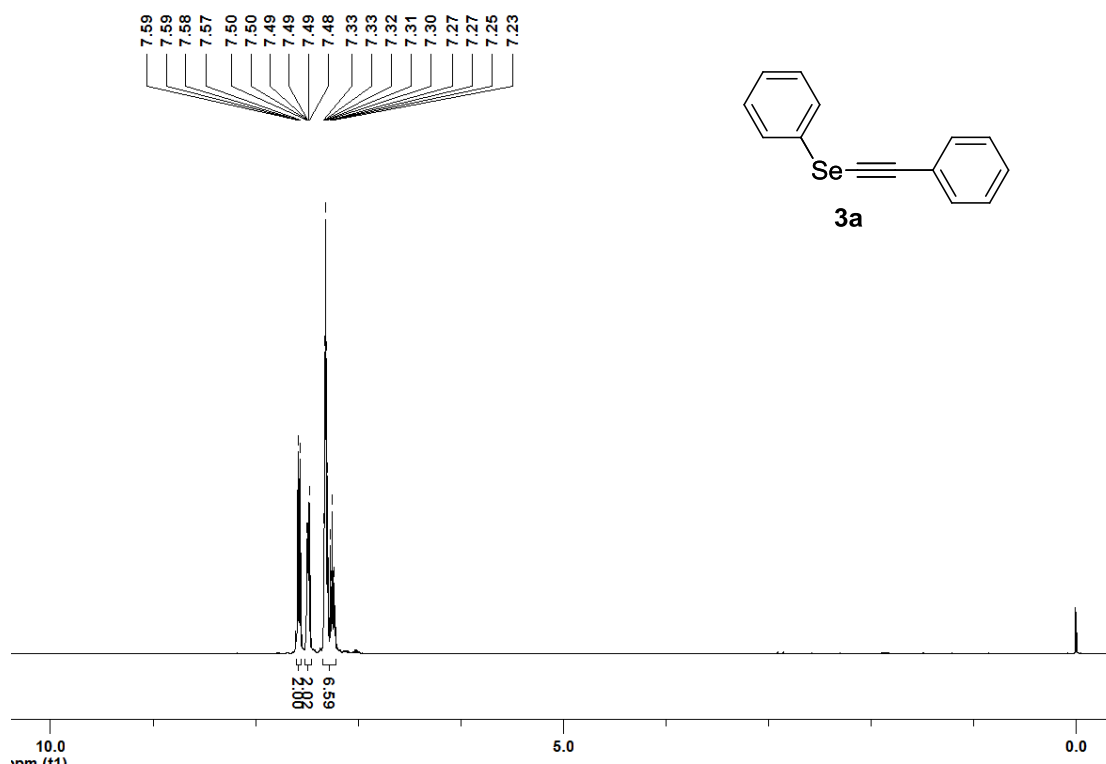


Figura 4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3a**.

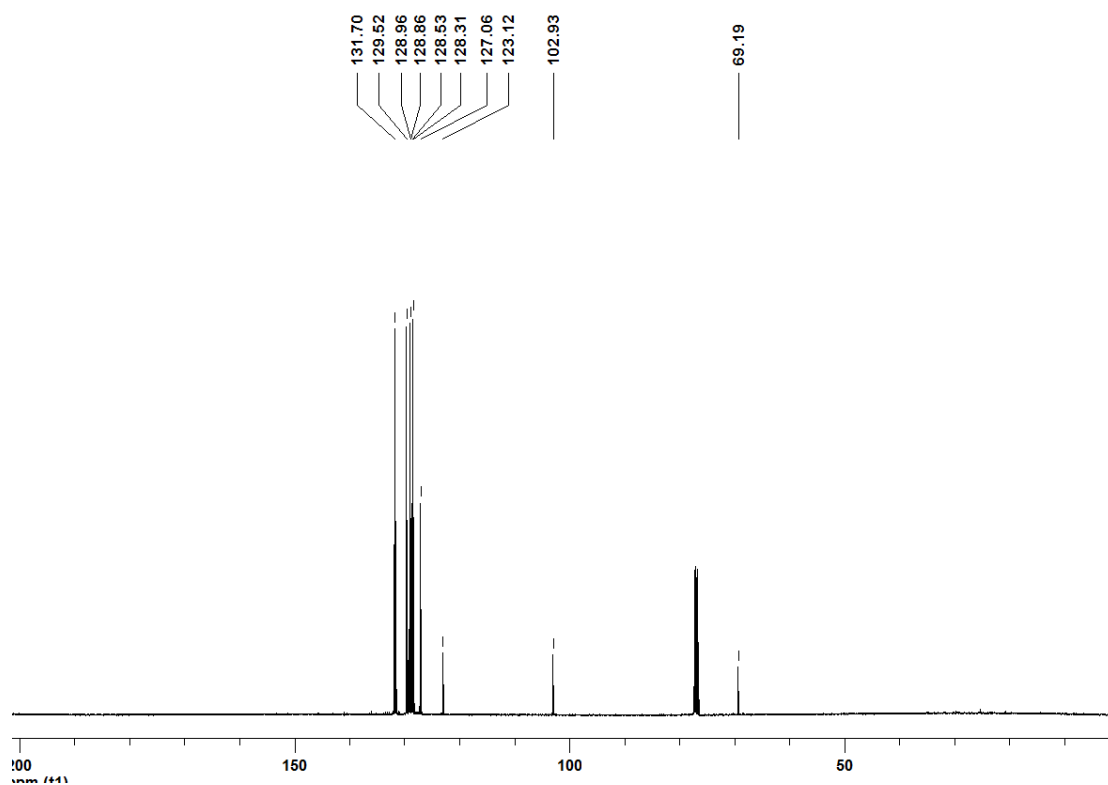
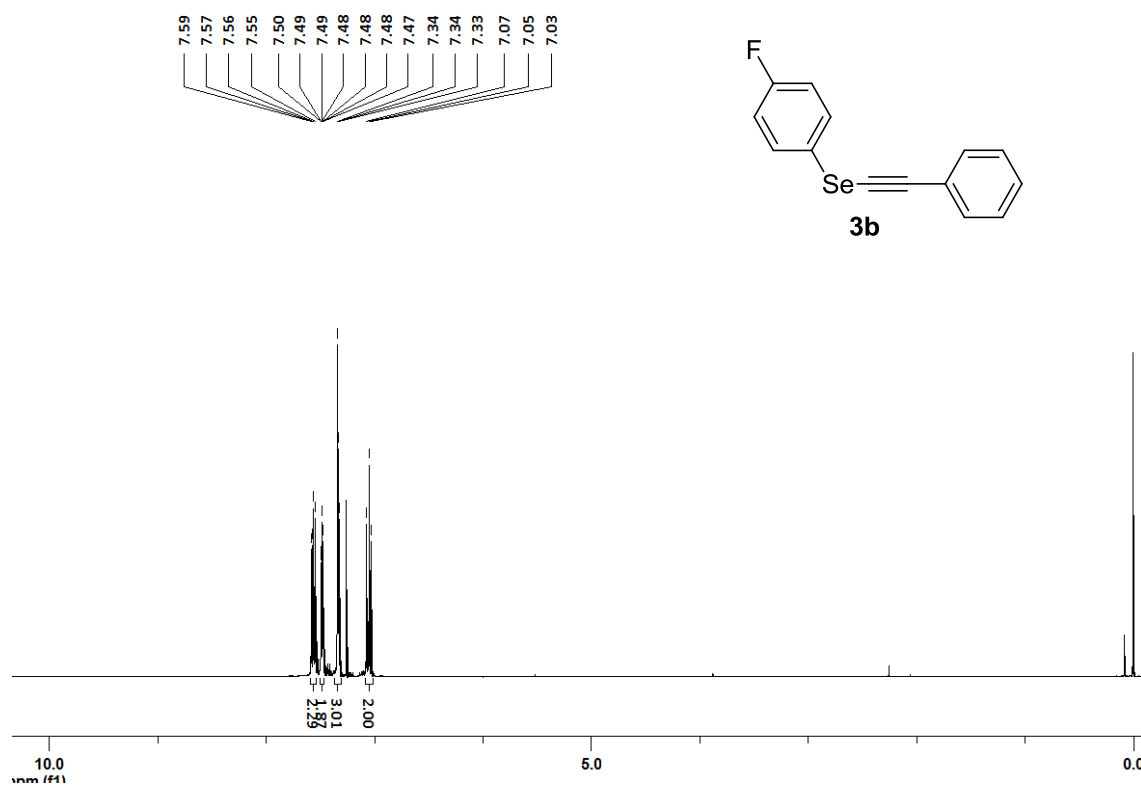
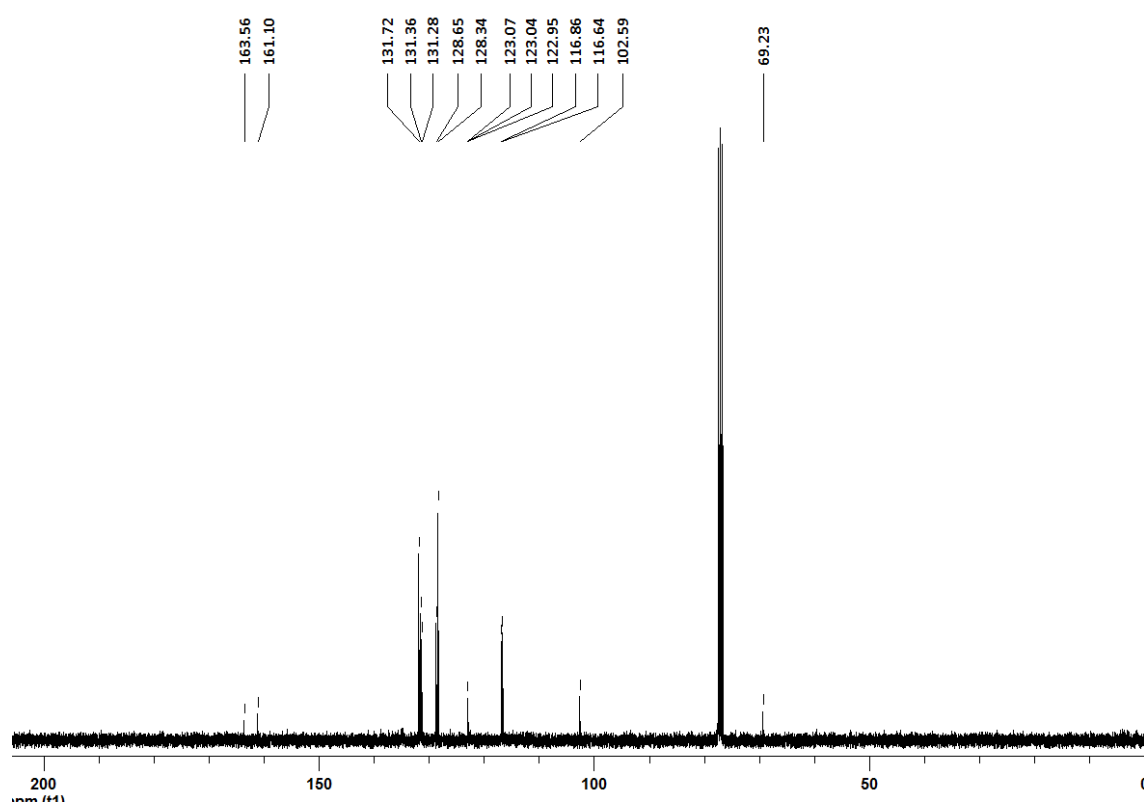


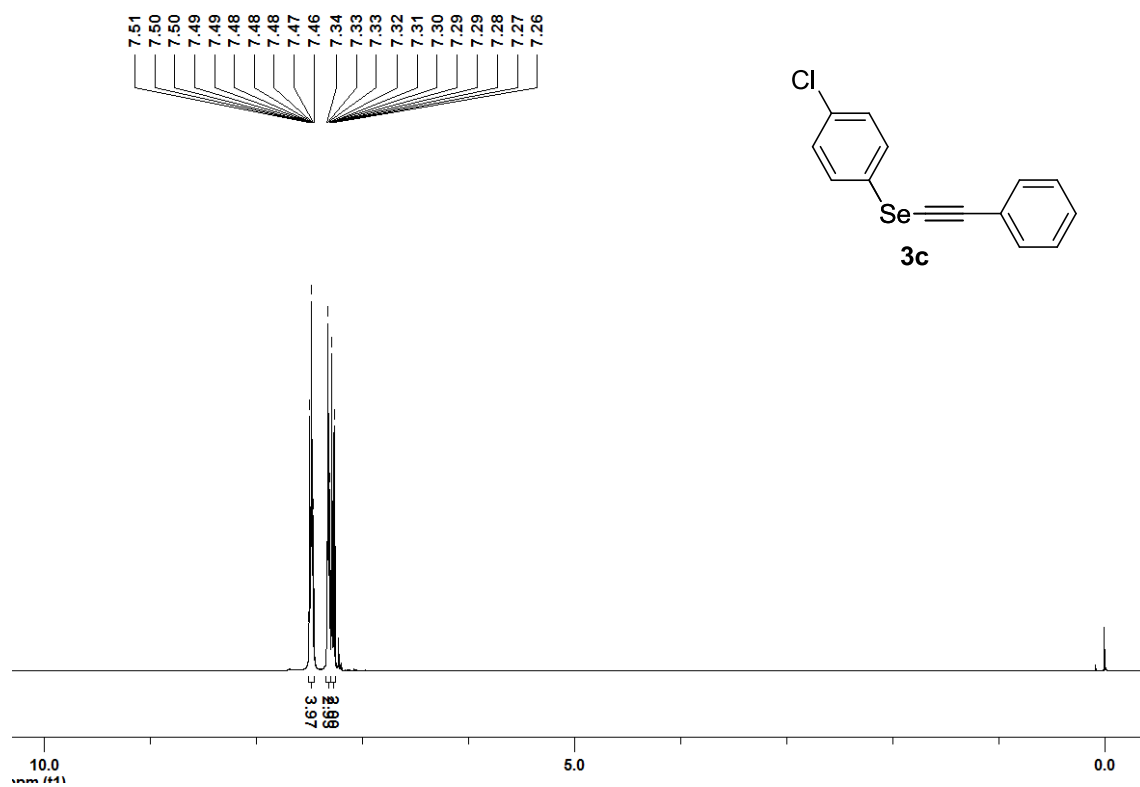
Figura 5. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3a**.



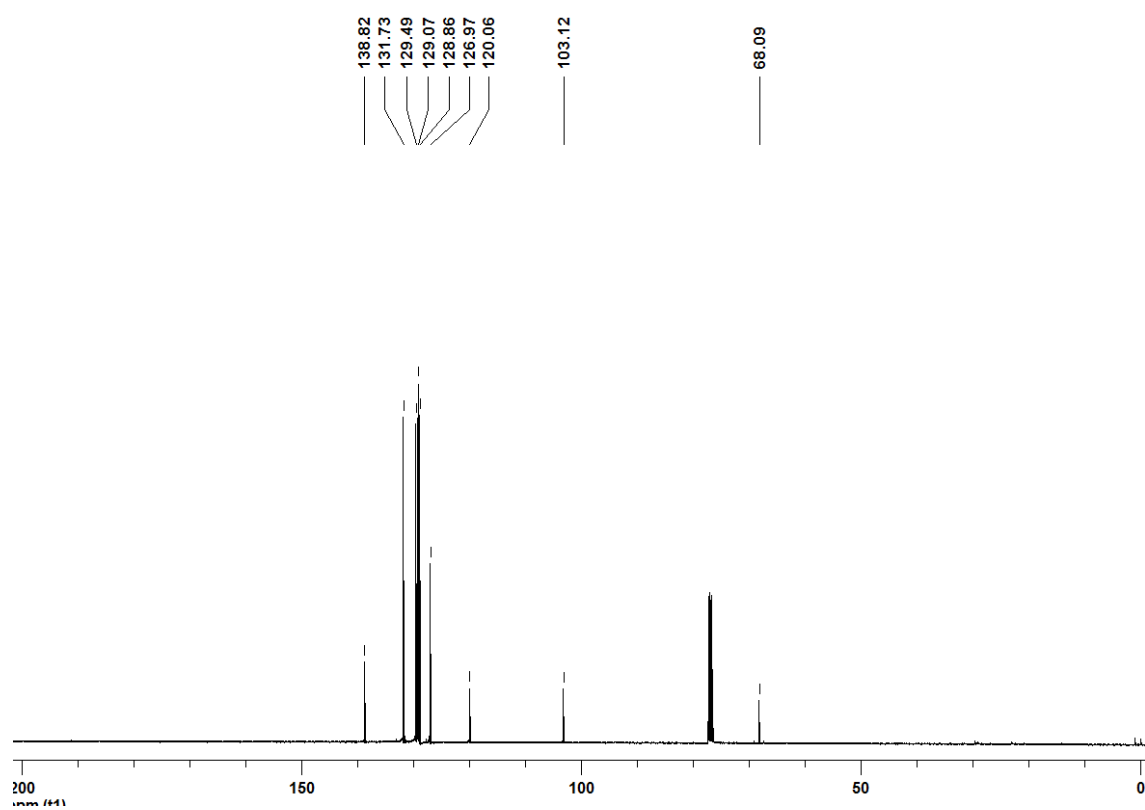
**Figura 6.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3b**.



**Figura 7.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3b**.



**Figura 8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3c**.



**Figura 9.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3c**.



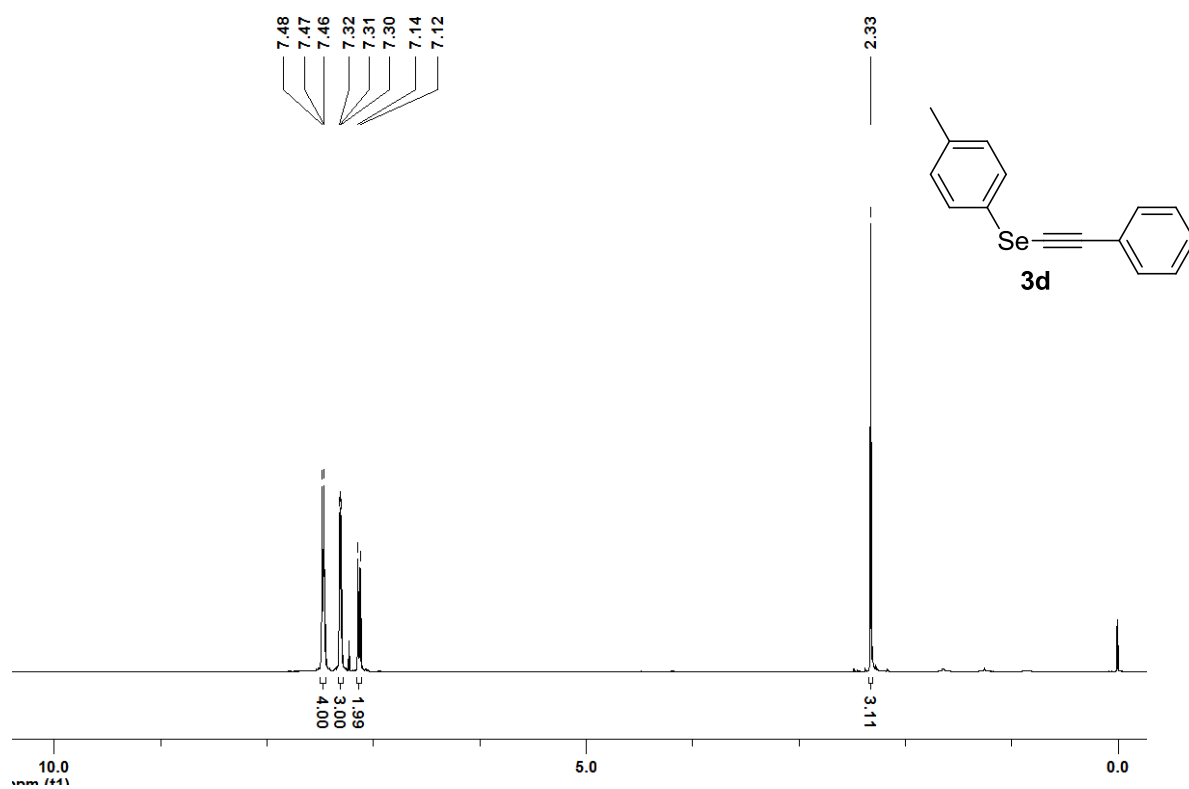


Figura 10. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3d**.

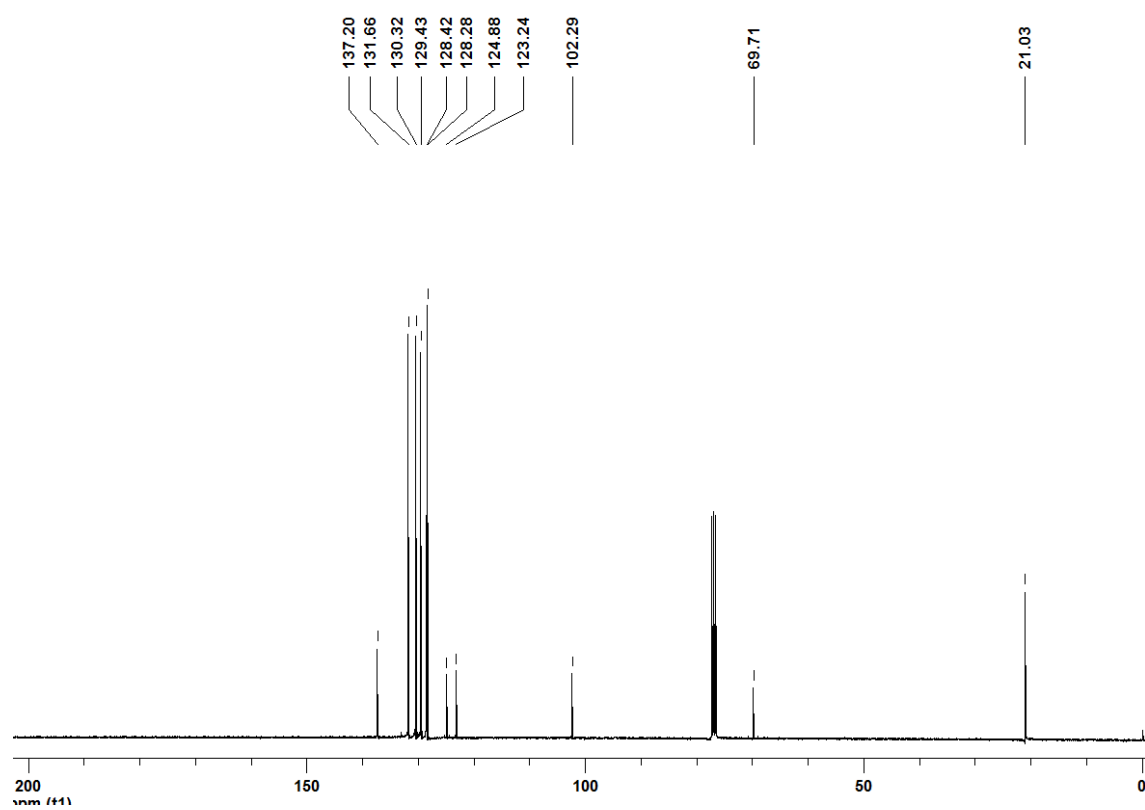
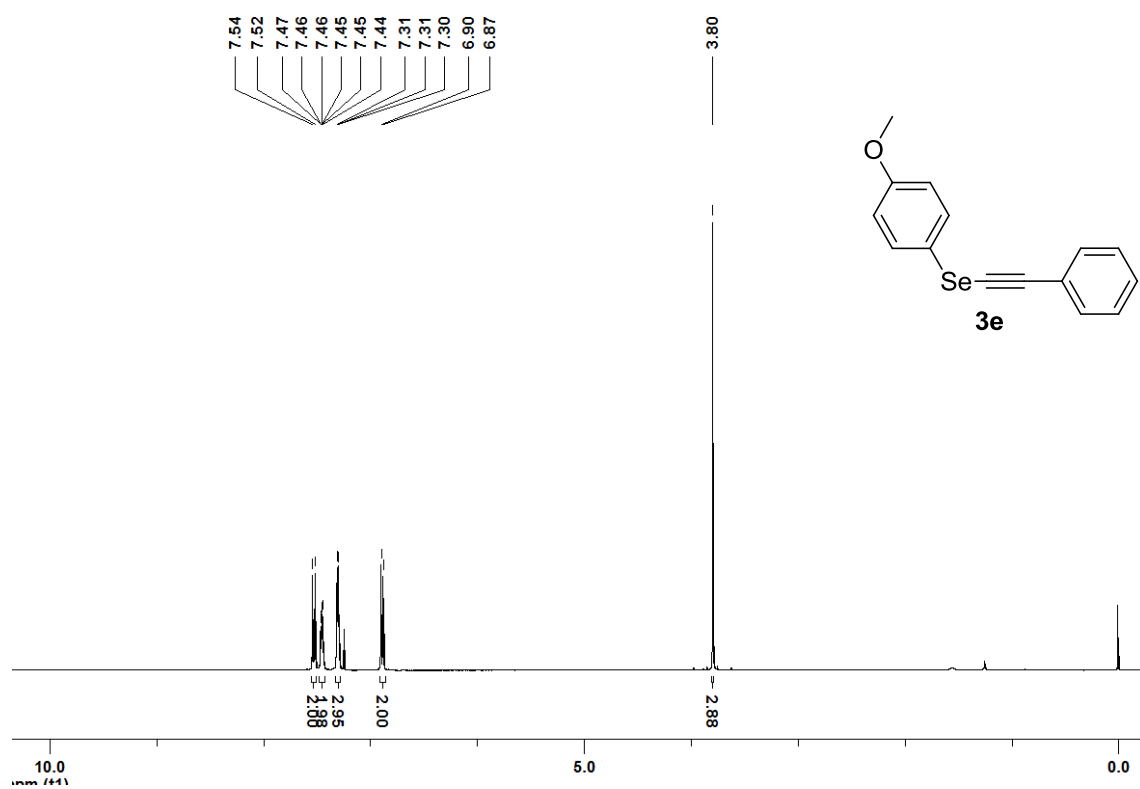
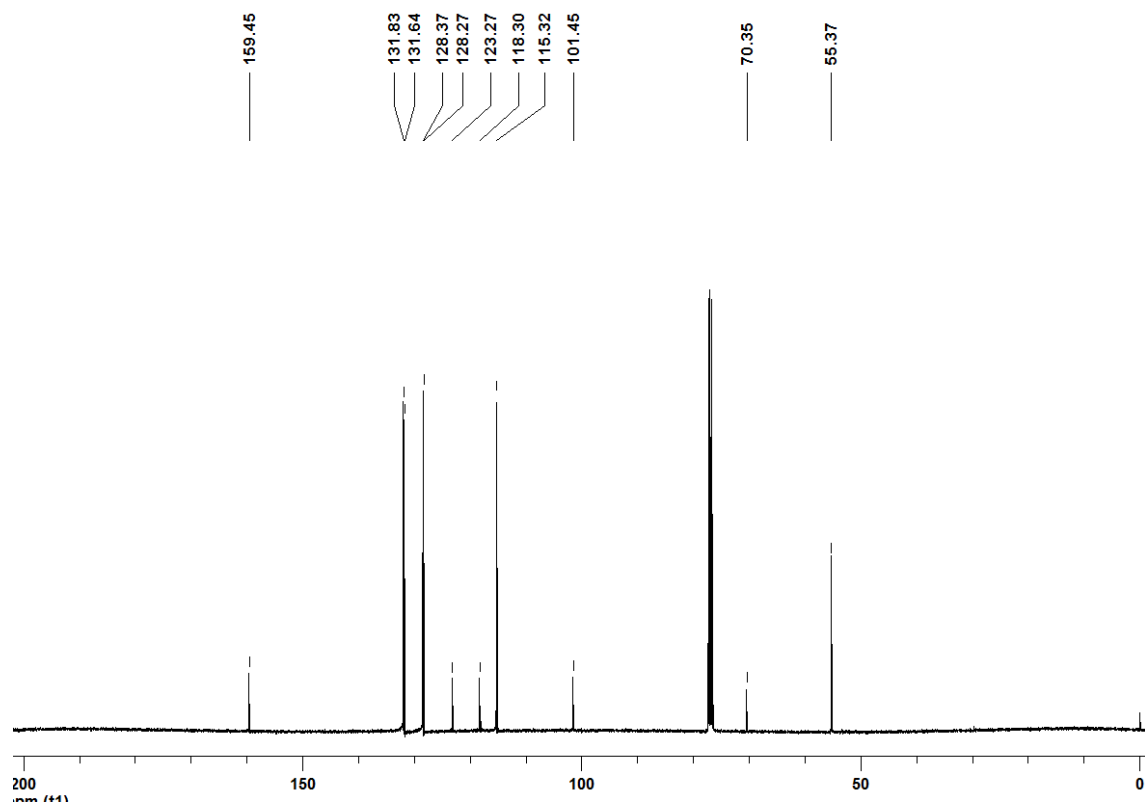


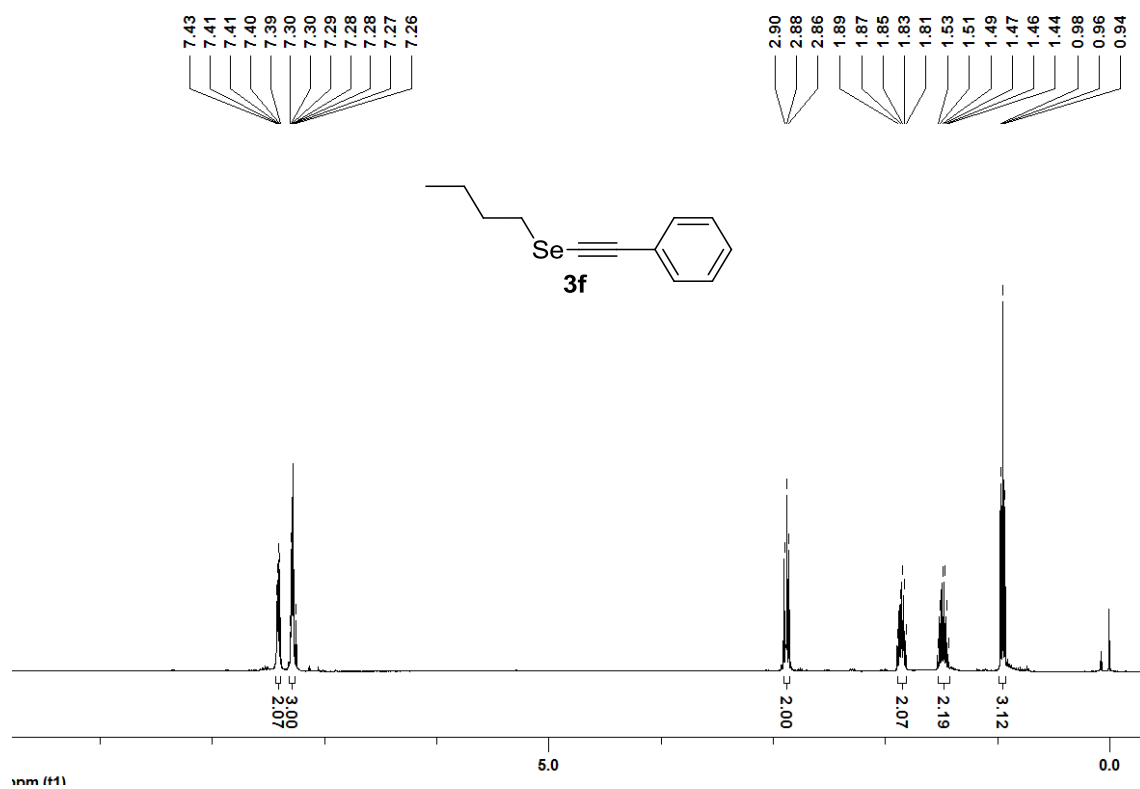
Figura 11. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3d**.



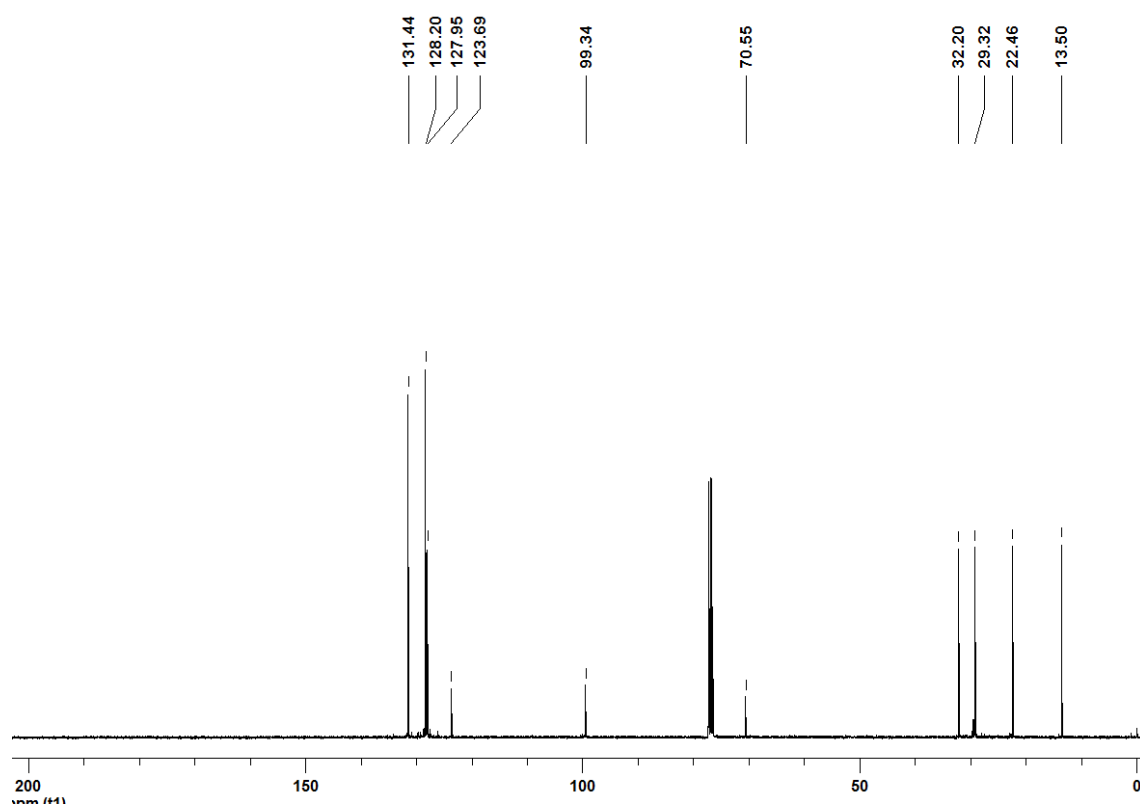
**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3e**.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3e**.



**Figura 14.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3f**.



**Figura 15.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3f**.

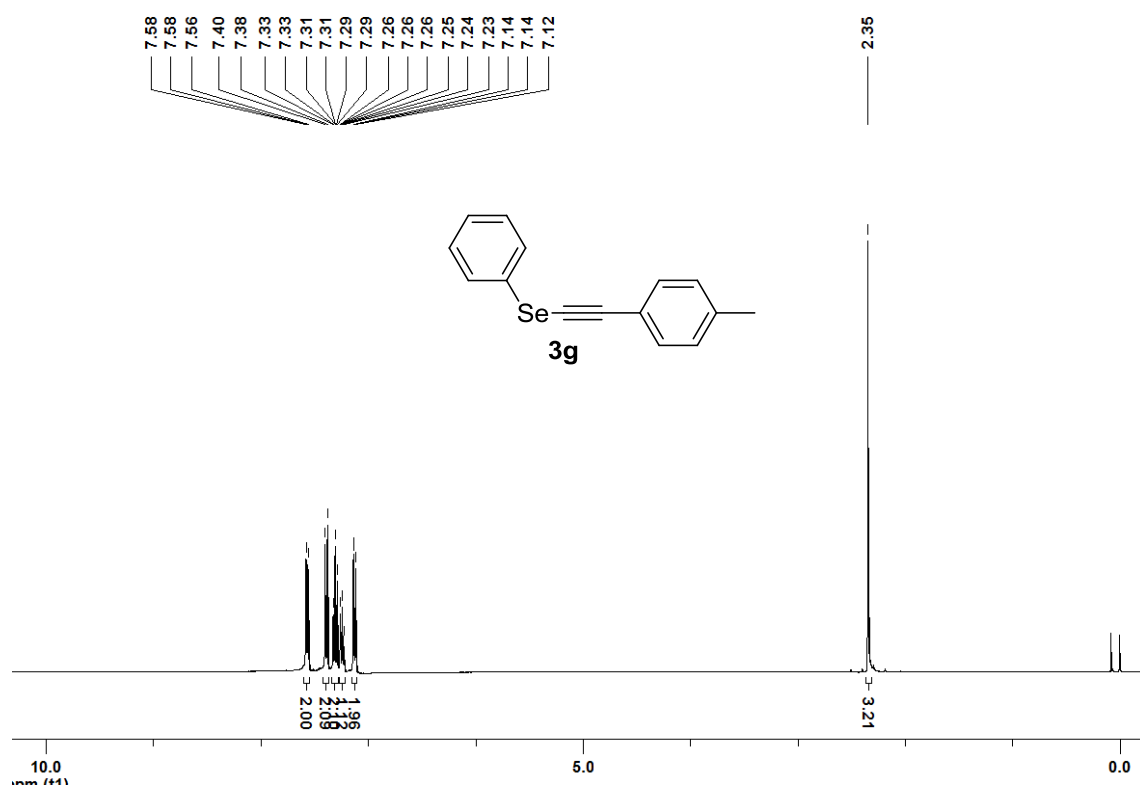


Figura 16. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3g**.

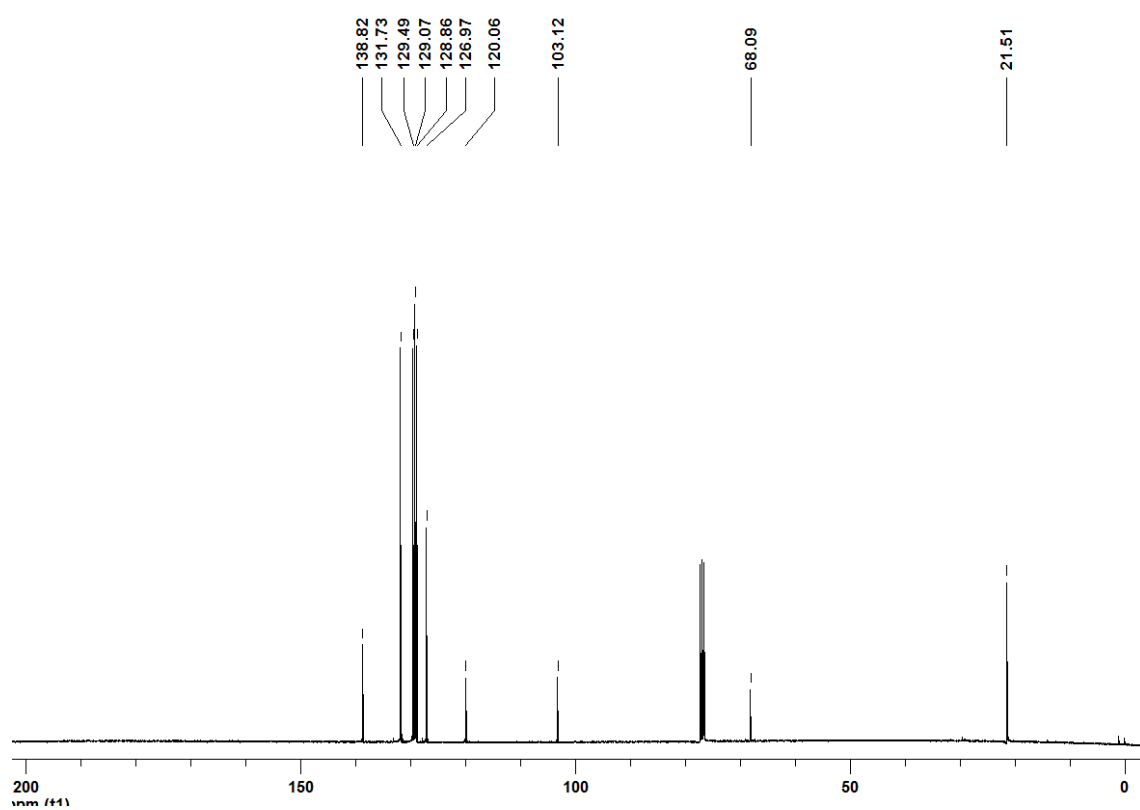
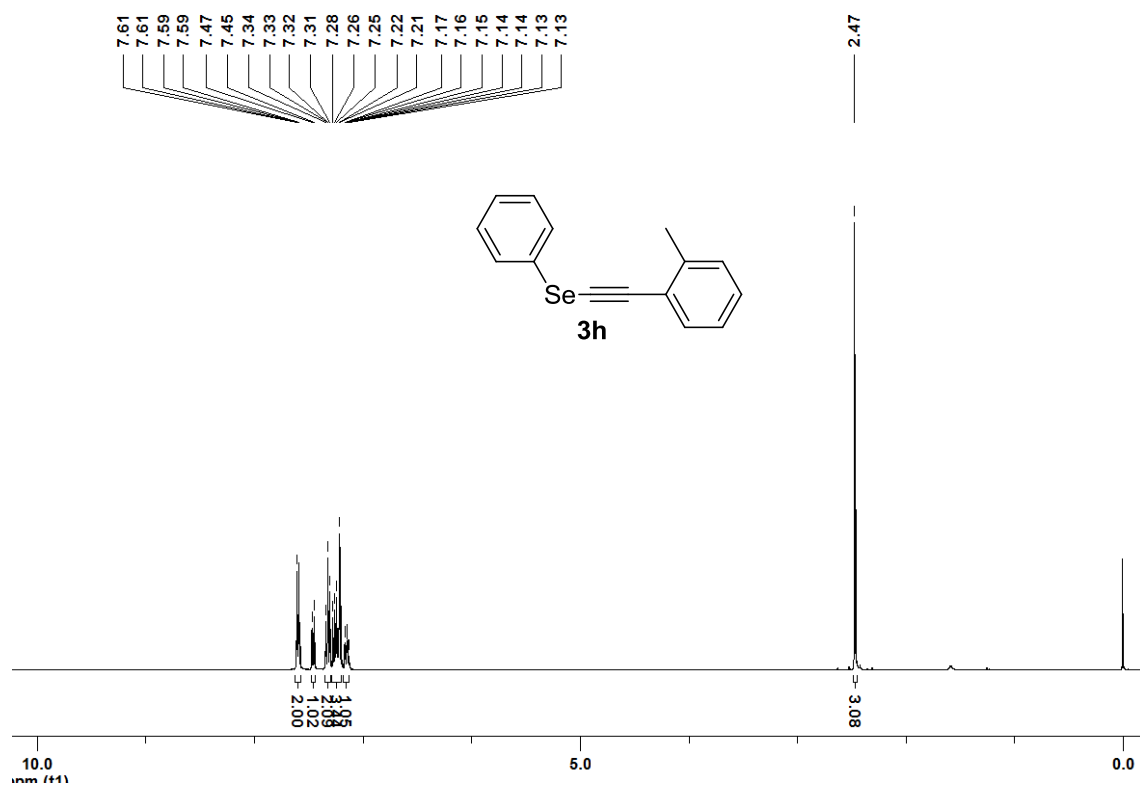
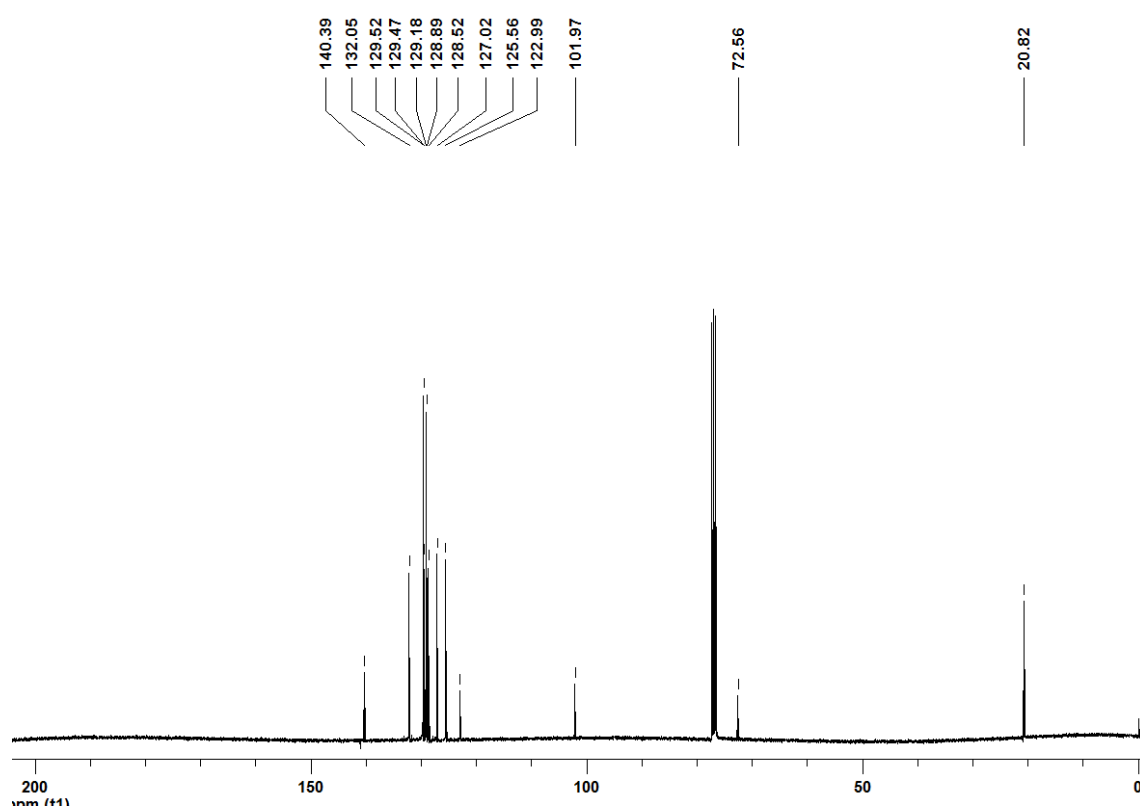


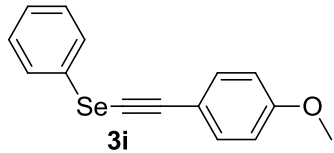
Figura 17. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3g**.



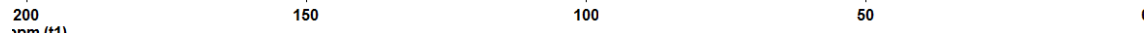
**Figura 18.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3h**.



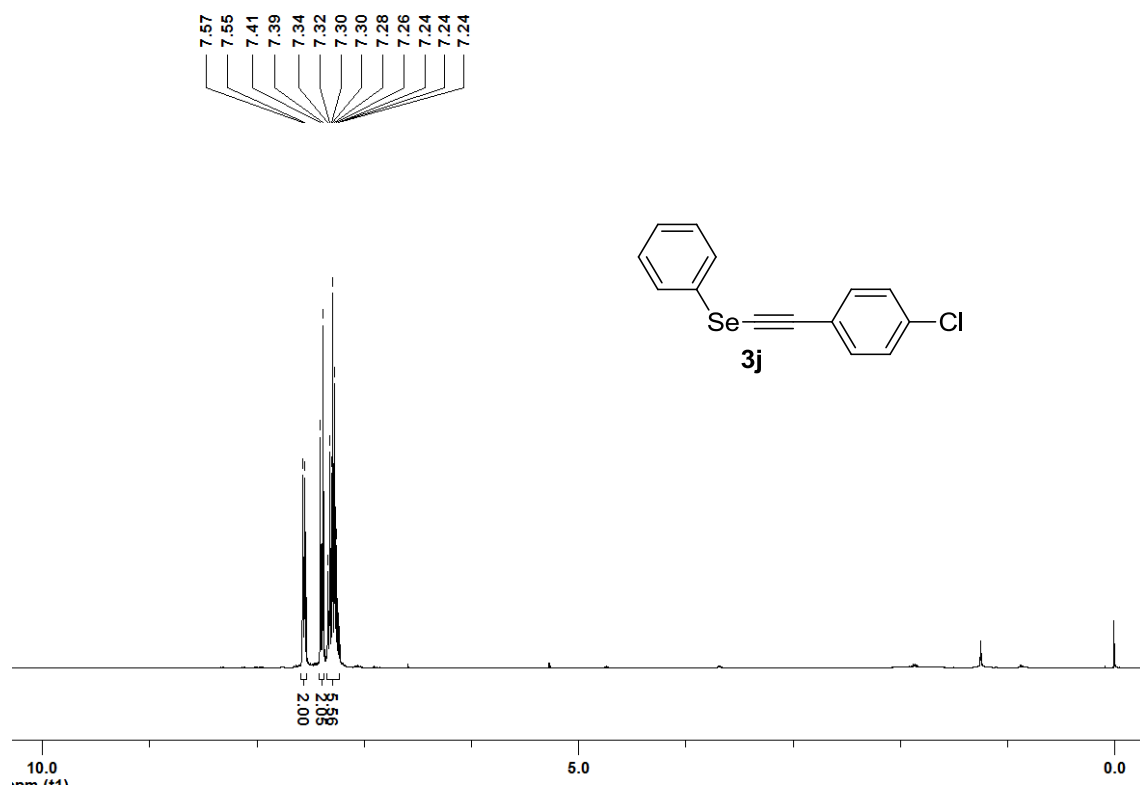
**Figura 19.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3h**.



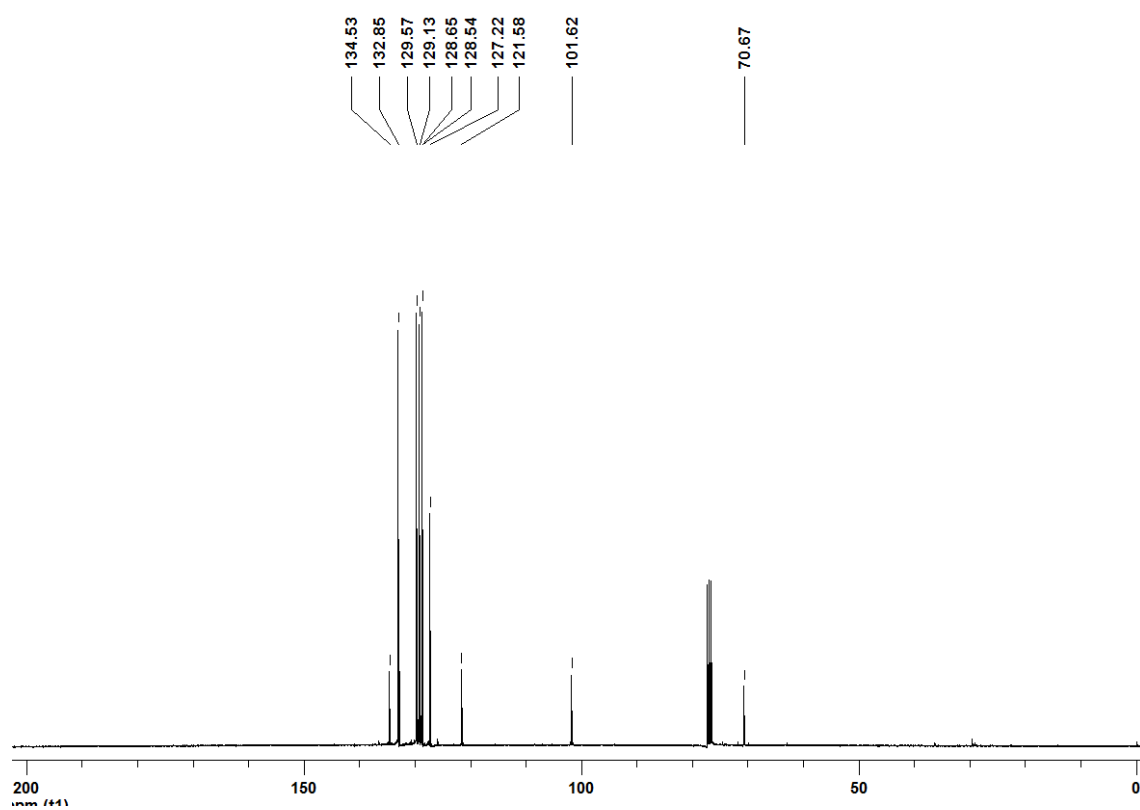
**Figura 20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3i**.



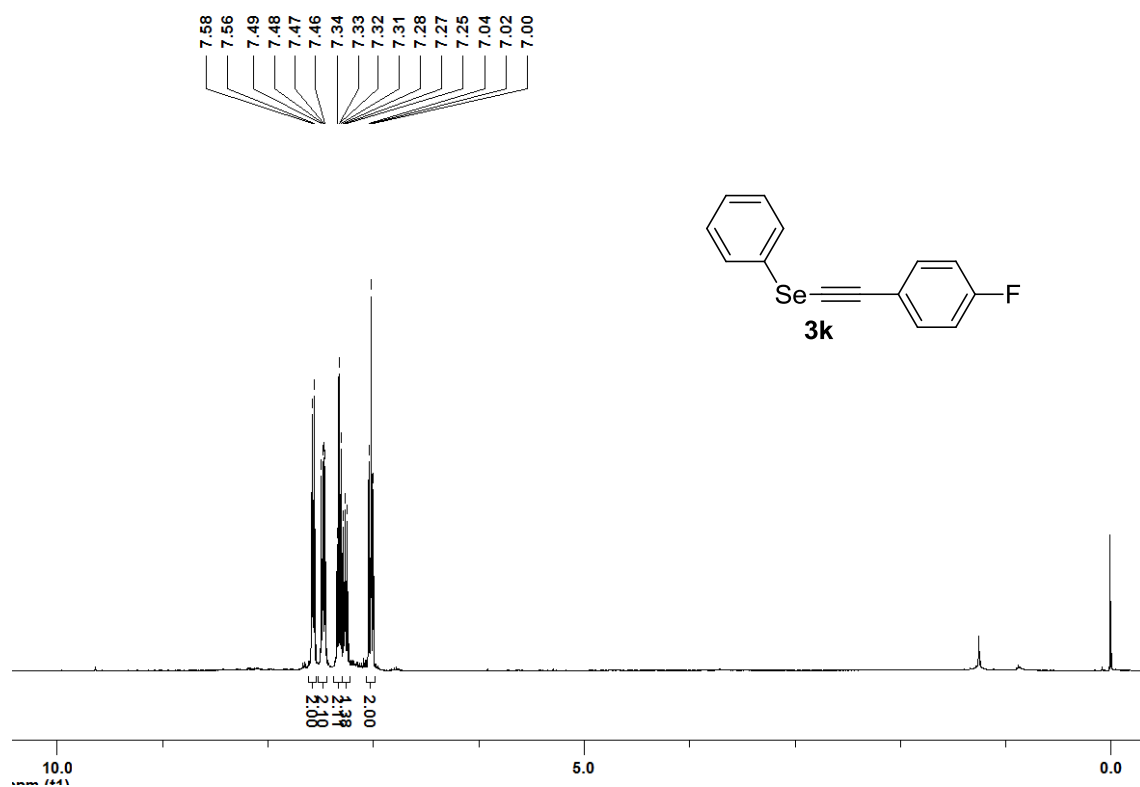
**Figura 21.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **3i**.



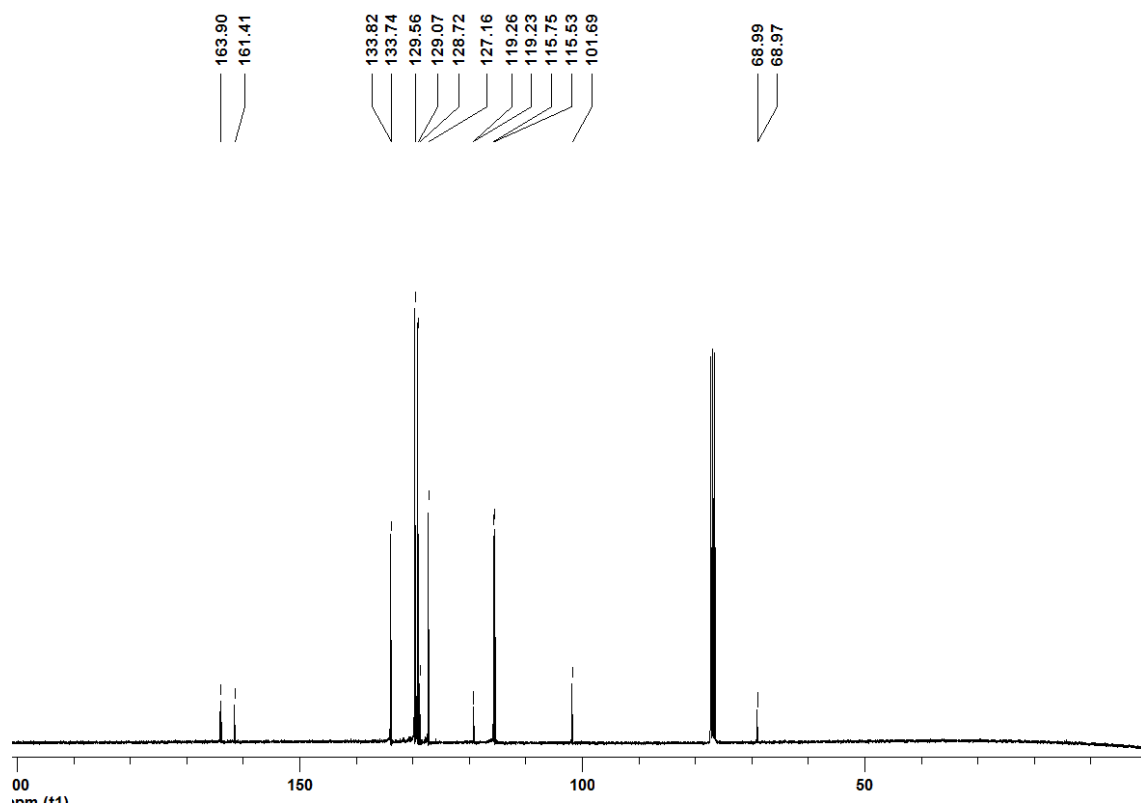
**Figura 22.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3j**.



**Figura 23.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3j**.

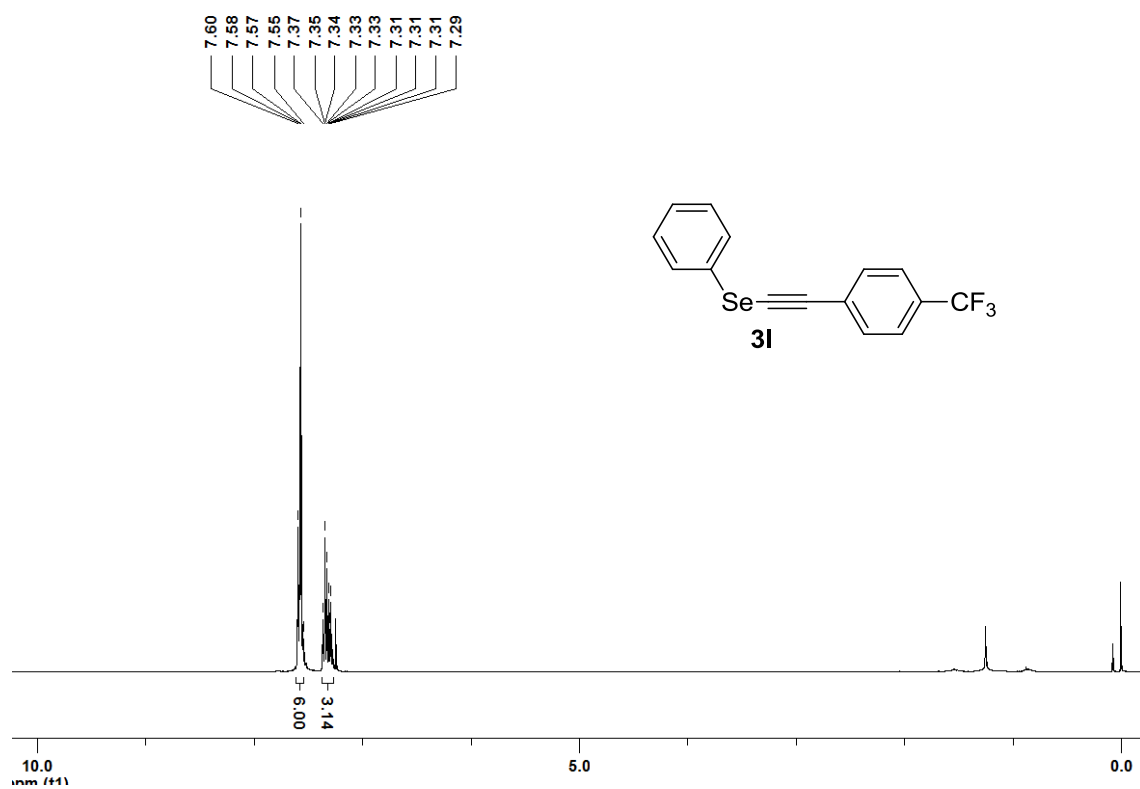


**Figura 24.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3k**.

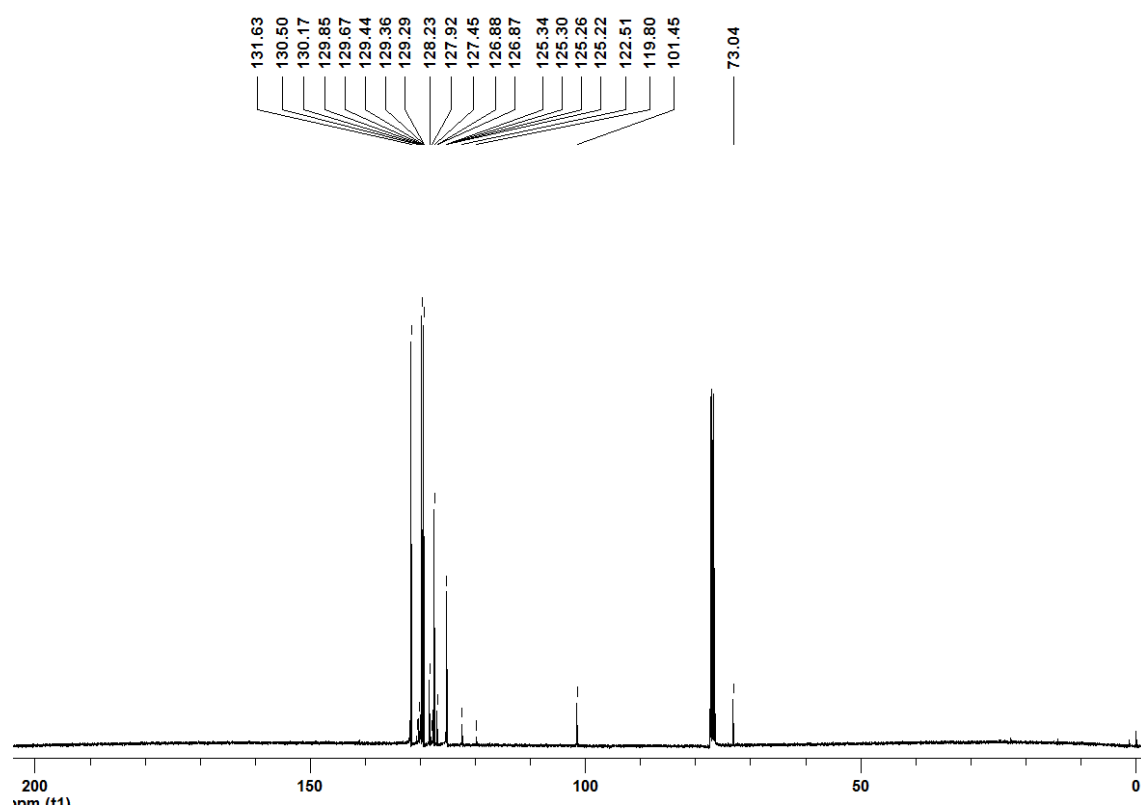


**Figura 25.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3k**.

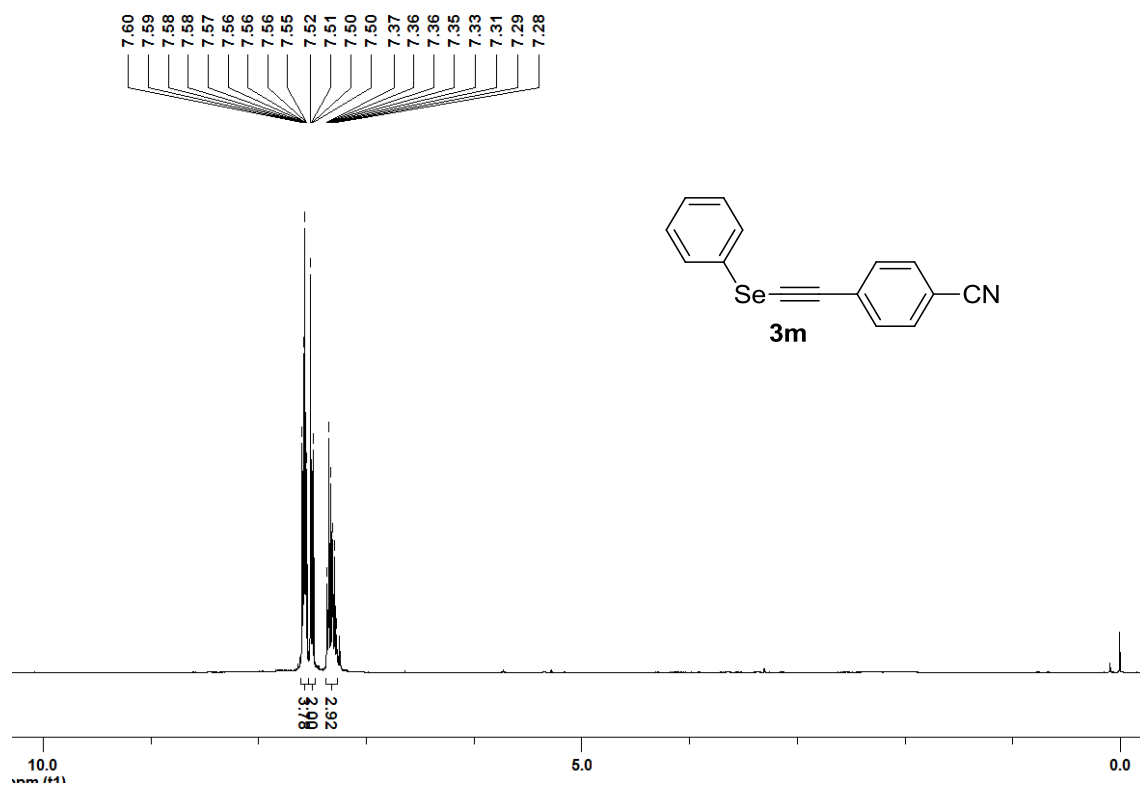




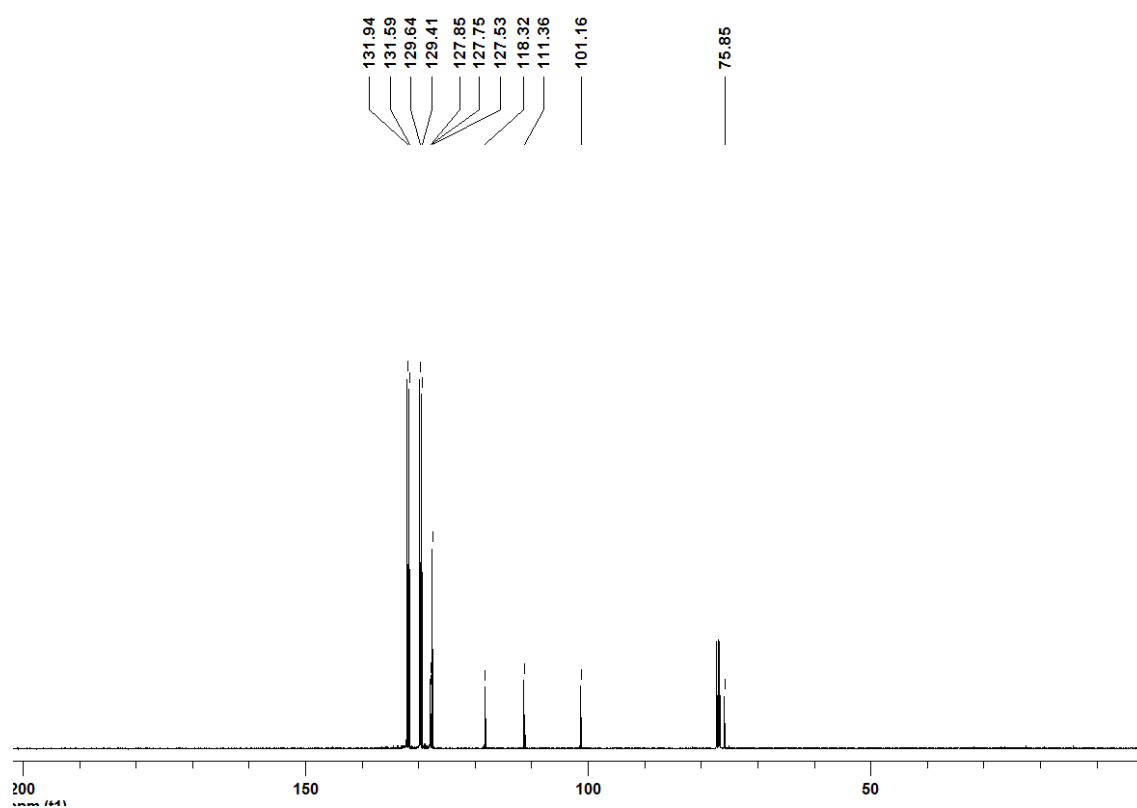
**Figura 26.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3I**.



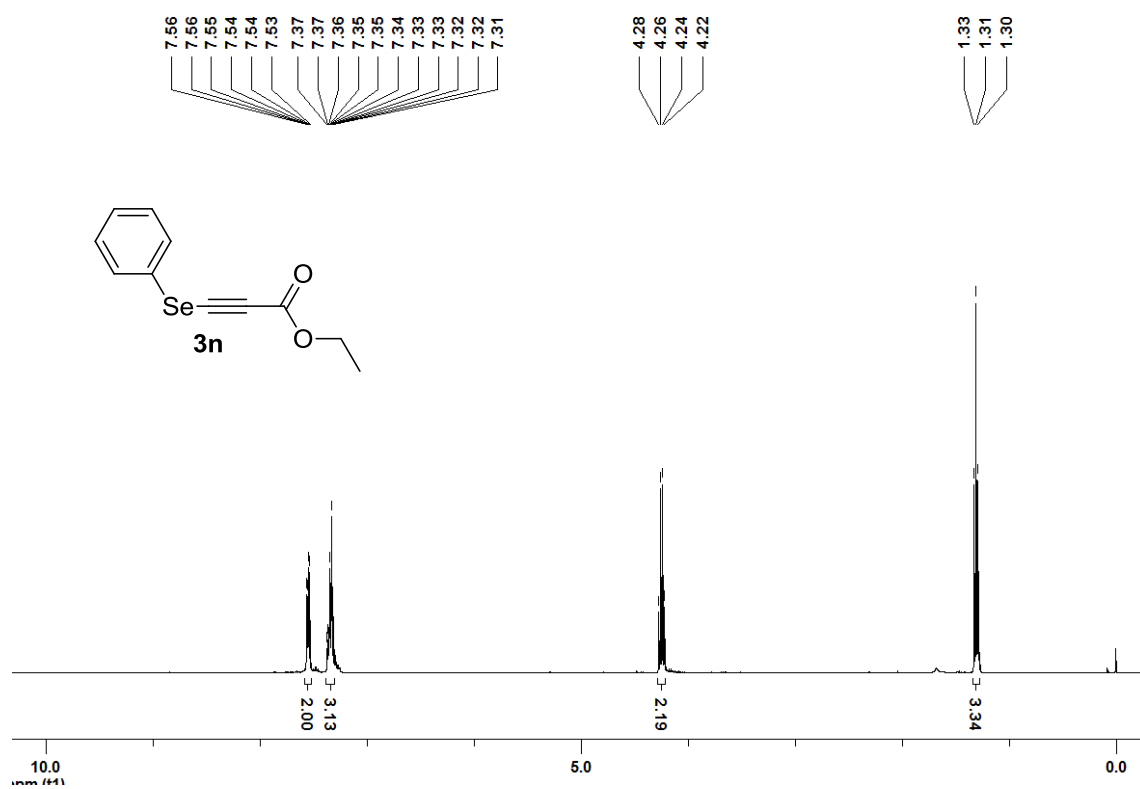
**Figura 27.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3I**.



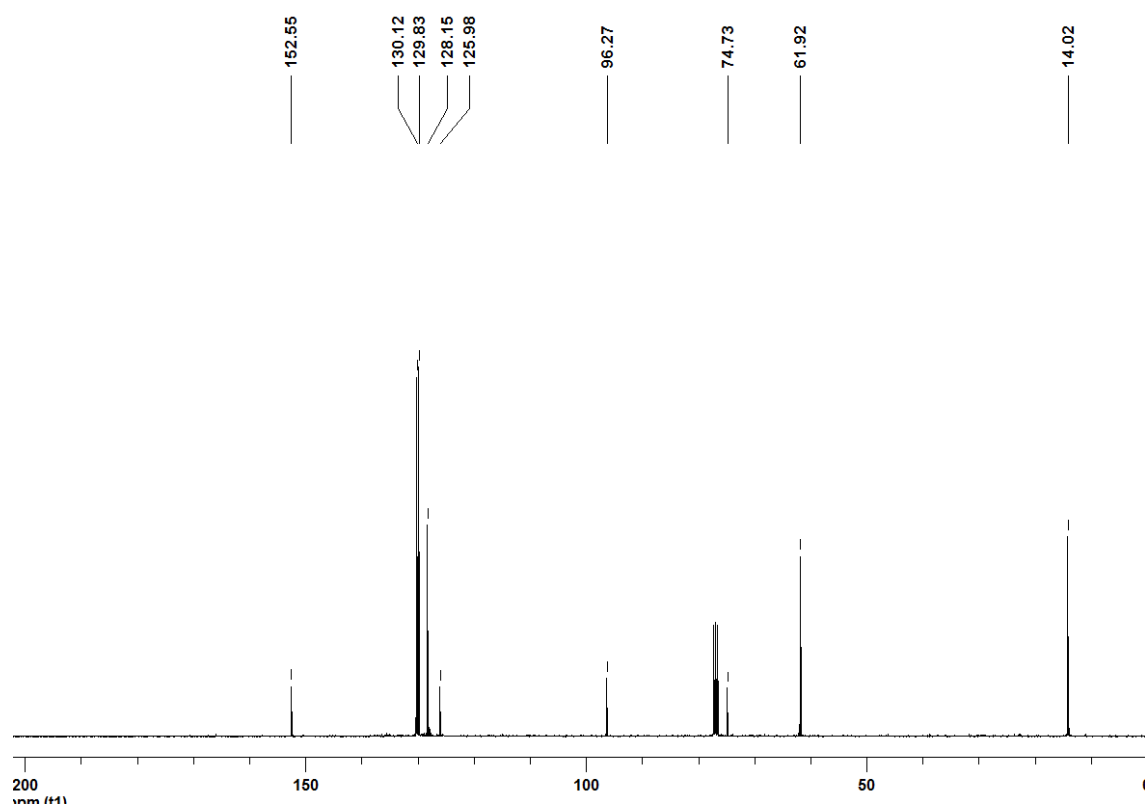
**Figura 28.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3m**.



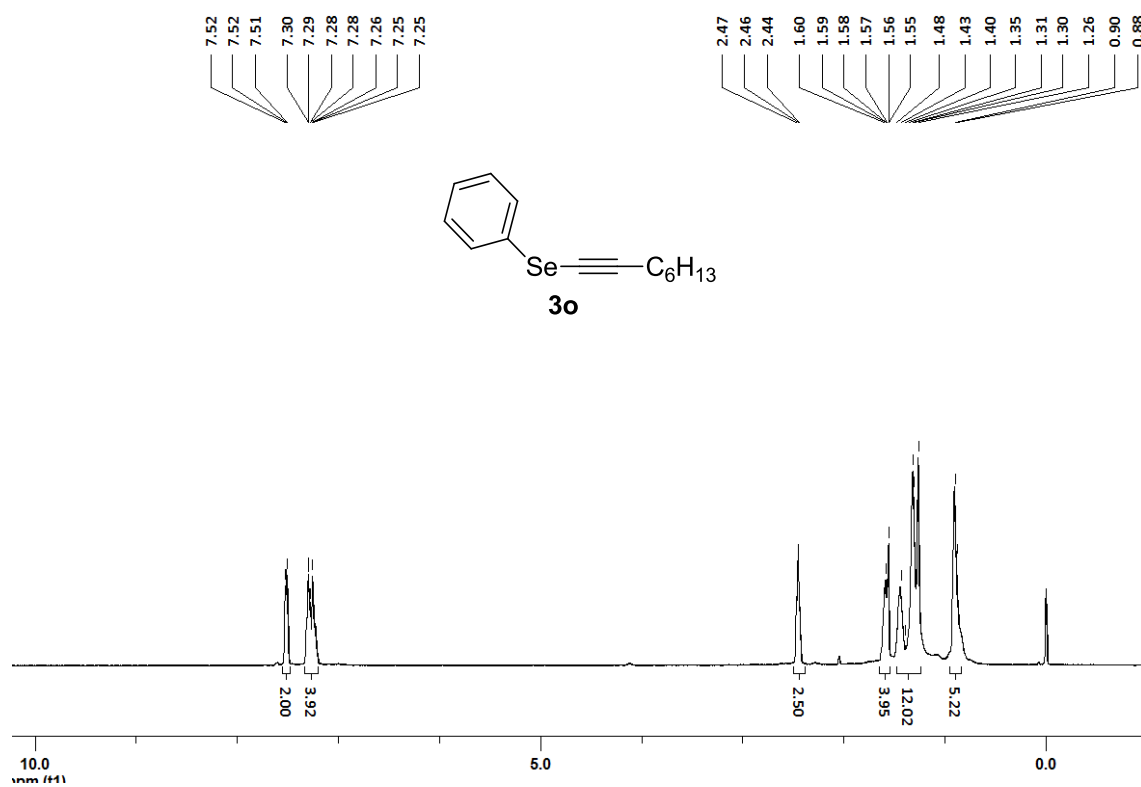
**Figura 29.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3m**.



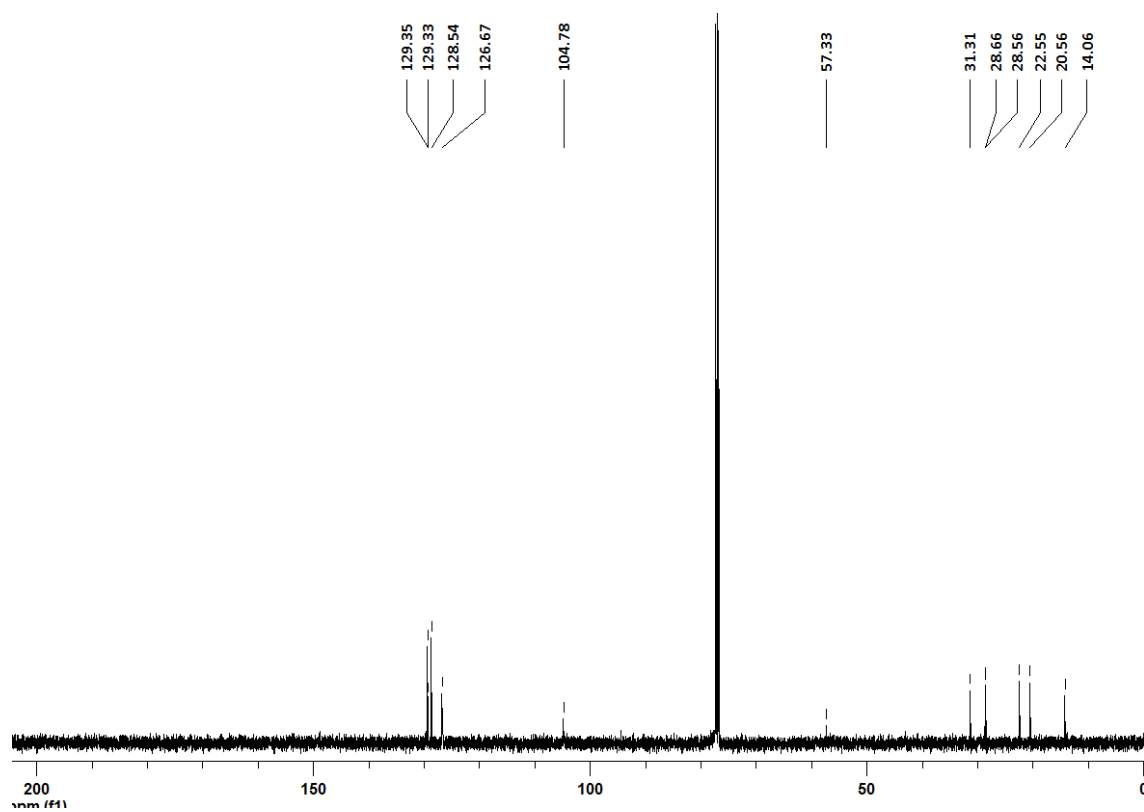
**Figura 30.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3n**.



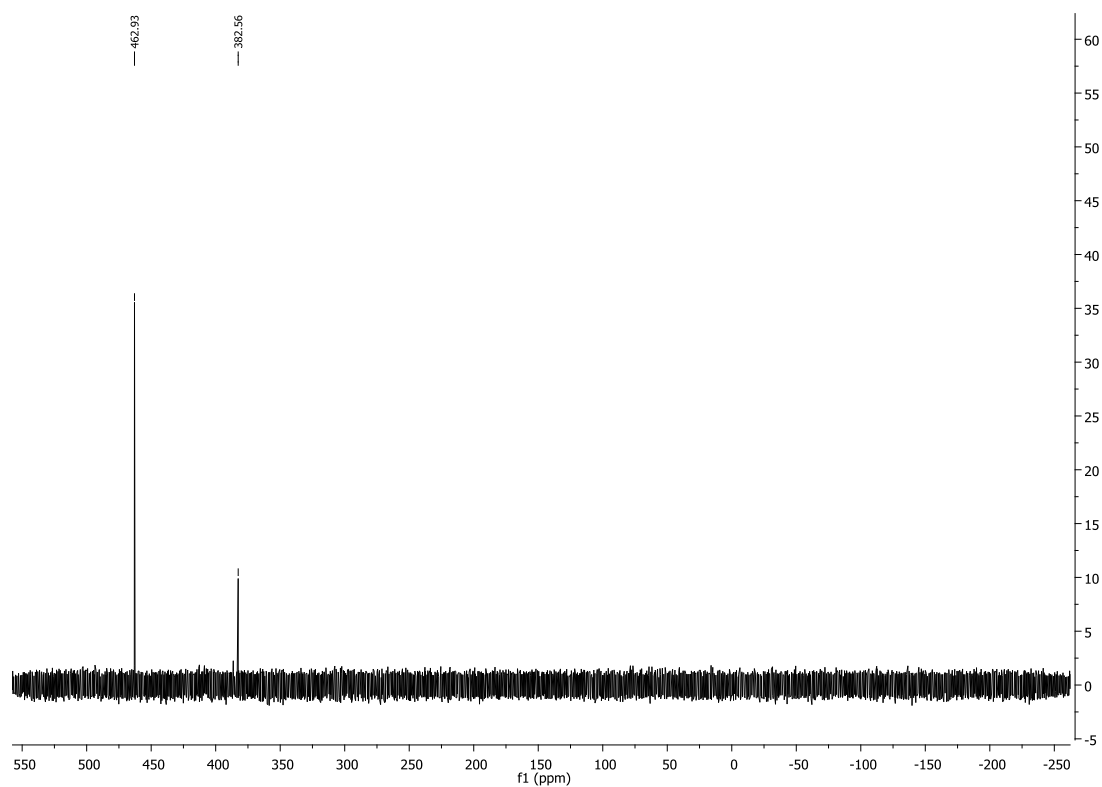
**Figura 31.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3n**.



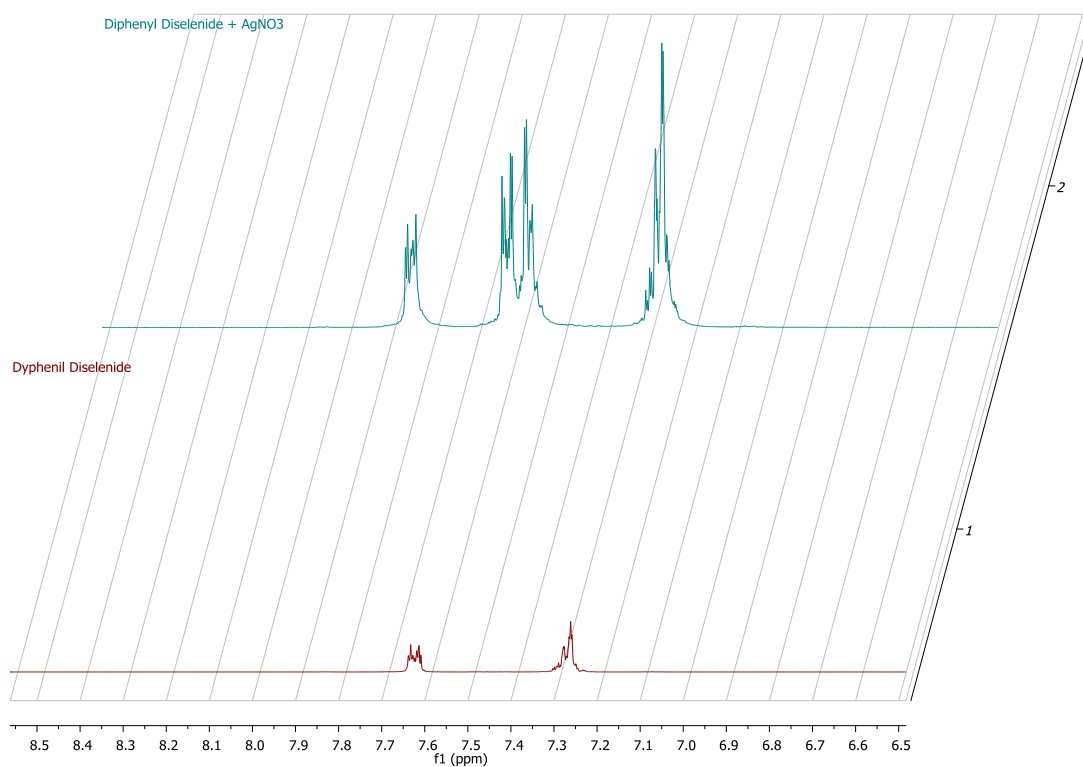
**Figura 32.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3o**.



**Figura 33.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **3o**.



**Figura 34.** Espectro de  $^{77}\text{Se}$  NMR (57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura de disseleneto de difenila e  $\text{AgNO}_3$ .



**Figura 35.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de de disseleneto de difenila (a baixo) e da mistura de disseleneto de difenila e  $\text{AgNO}_3$  (acima).

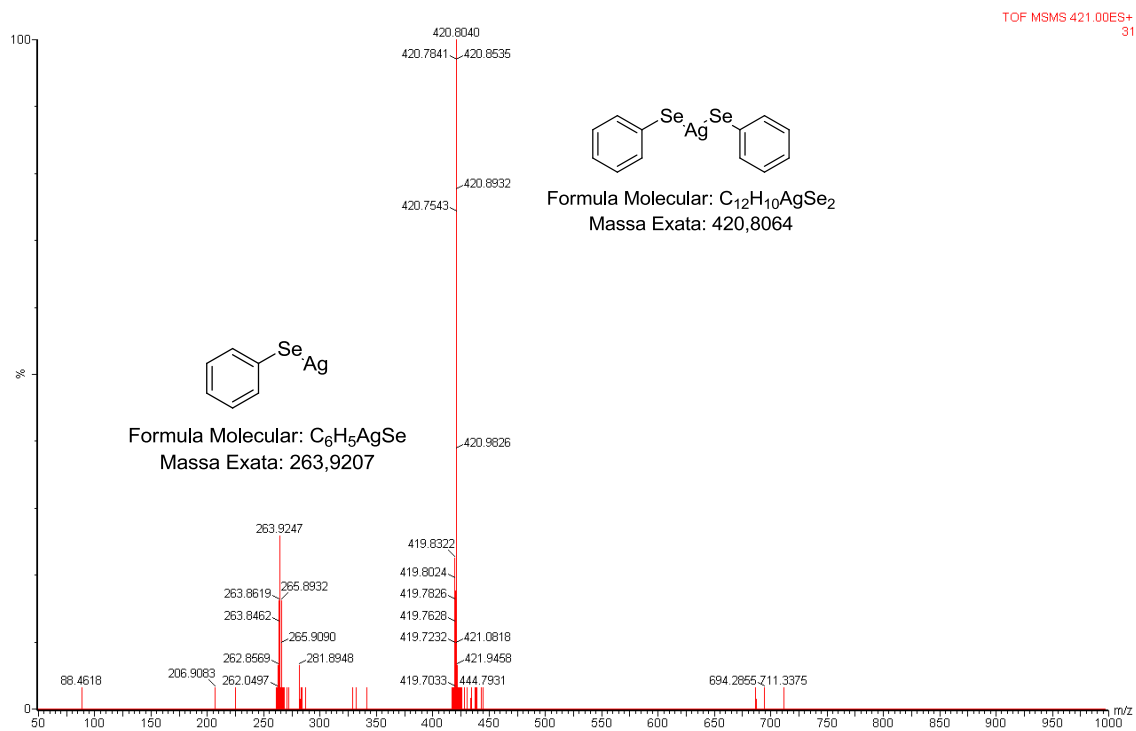


Figura 36. EMAR da mistura de disseleneto de difenila e  $AgNO_3$ .

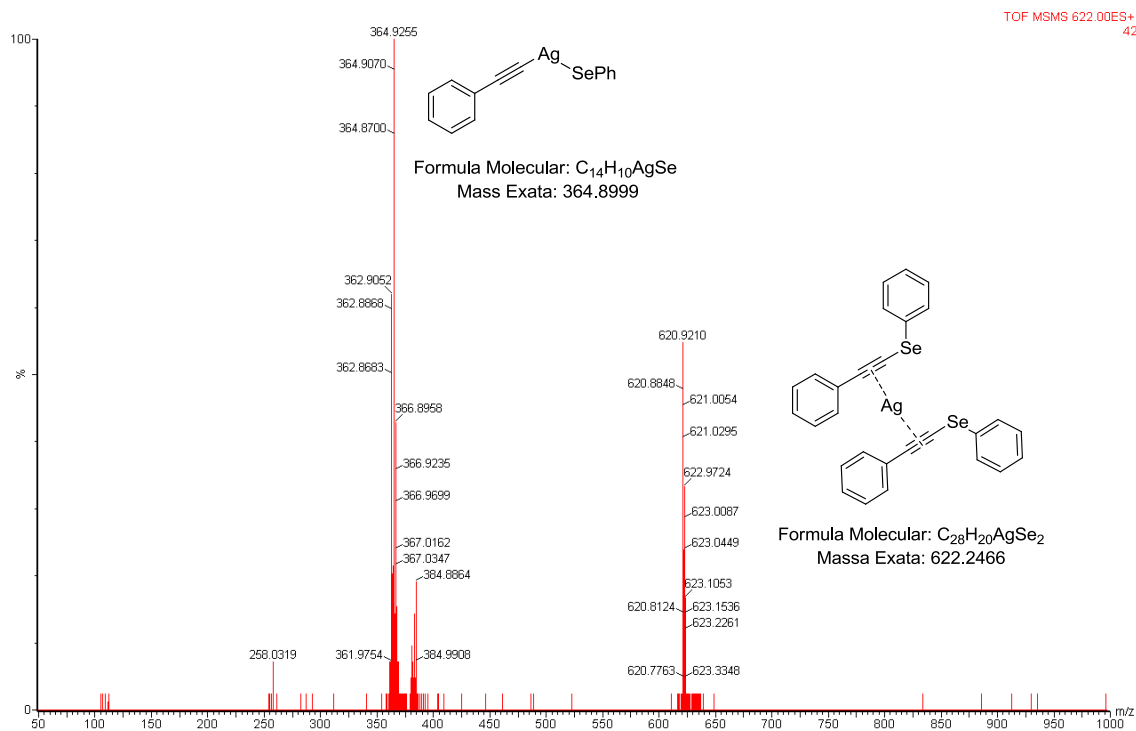


Figura 37. EMAR da mistura de disseleneto de difenila e  $AgNO_3$  após 30 minutos.