UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química

Reagentes de Selênio e Telúrio em Síntese Orgânica: Dicloro α-(alquilteluro)cetonas, 1,1-Dihalo-2-(fenilseleno)ciclopropanos e Teluretos Vinílicos Trissubstituídos

HÉLIO ALEXANDRE STEFANI
Doutorando

PROF. DR. JOÃO VALDIR COMASSETO
Orientador

São Paulo
1991

Ao Professor Comasseto, meu reconhecimento pela orientação dada e pelos anos de convivência.

O homem tem uma inclinação para associar-se porque se sente mais como homem num tal estado, pelo desenvolvimento de suas disposições naturais. Mas ele também tem uma forte tendência a separar-se (isolar-se), porque encontra em si ao mesmo tempo uma qualidade insociável que o leva a querer conduzir tudo simplesmente em seu proveito, esperando oposição de todos os lados, do mesmo modo que sabe que está inclinado a, de sua parte, fazer oposição aos outros. Esta oposição é a que, despertando todas as forças do homem, o leva a superar sua tendência à preguiça e, movido pela busca de projeção, pela ânsia de dominação ou pela cobiça, a proporcionar-se uma posição entre companheiros que ele não atura mas dos quais não pode prescindir.

Emmanuel Kant

Agradecimentos

- Aos componentes da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

- Ao Alexandre Sardelli Guarezemini pela execução do trabalho gráfico e desenhos desta tese.

- Ao professor Nicola Petragnani pelas proveitosas discussões.

O homem tem uma inclinação para associar-se porque se sente mais como homem num tal estado, pelo desenvolvimento de suas disposições naturais. Mas ele também tem uma forte tendência a separar-se (isolar-se), porque encontra em si ao mesmo tempo uma qualidade insociável que o leva a querer conduzir tudo simplesmente em seu proveito, esperando oposição de todos os lados, do mesmo modo que sabe que está inclinado a, de sua parte, fazer oposição aos outros. Esta oposição é a que, despertando todas as forças do homem, o leva a superar sua tendência à preguiça e, movido pela busca de projeção, pela ânsia de dominação ou pela cobiça, a proporcionar-se uma posição entre companheiros que ele não atura mas dos quais não pode prescindir.

Emmanuel Kant

ÍNDICE

OBJETIVOS DO TRABALHO 03
SUMMARY 07
RESUMO 13
INTRODUÇÃO

1. α-SELENOCETONAS

(A) Reação Direta de Cetonas com Reagentes Aromáticos de Selênio 20
(B) Reações Envolvendo Enolatos de Cetonas 21
(C) Reação de α-Halocetonas com Arilselenolatos Metálicos 21

2. ADIÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE ENXOFRE, SELÊNIO E TELÚRIO A LIGAÇÕES TRIPLAS CARBONO-CARBONO

(A) Adição de Espécies Eletrofílicas de Enxofre 22
(B) Adição de Espécies Eletrofílicas de Selênio a Triplas Ligações Carbono-Carbono 26
(C) Adição de Espécies Eletrofílicas de Telúrio a Ligações Triplas Carbono-Carbono 30

3. SELENOCICLOPROPANOS 31

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

(A) Dicloro α-(Alquilteluro)Cetonas 37

(a) Reação entre Cetonas e Tricloretos de β-Alcoxialquil-telúrio 40
(b) Reação entre Éteres Enólicos de Silício de Cetonas e Tricloretos de β-Alcoxialquil Telúrio 41

(B) Espécies Vinílicas de Telúrio Trissubstituídas 45

(a) Reação de Adição de Tricloretos de Ariltelúrio a Acetilenos 46
(b) Adição de Tetracloreto de Telúrio a Acetilenos 50

(c) Redução de Dicloretos de β-Clorovinil Telúrio 53
(d) Halogenodeteluração de Teluretos Vinílicos Trissubstituídos 56

(C) 1,1-DIHALO SELENOCICLOPROPANOS

(a) Preparação de Dihalociclopropanos em Condições de Transferência de Fase 60
(b) Estereoquímica do Produto: Carbeno Singleto ou Tripleto 62
(c) Fatores Estéricos 64
(d) Preparação de Selenetos Vinílicos, Di-, Tri- e Tetrassubstituídos 64
(i) Selenetos Vinílicos Dissubstituídos 64
(ii) Selenetos Vinílicos Tri- e Tetrassubstituídos 66
(e) 1,1-Dicloro-2-(Fenilseleno) Ciclopropanos Dissubstituídos 69
(f) 1,1-Dicloro-2-(Fenilseleno) Ciclopropanos Tri- e Tetrassubstituídos 72
(g) 1,1-Dibromo-2-(Fenilseleno) Ciclopropanos Dissubstituídos 74

(D) CARACTERIZAÇÃO DE α-(DIHALOORGANILTELURO) CETONAS

(a) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 79
(b) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C 82
(c) Espectro no Infravermelho de α-(Dihaloorganilteluro) Cetonas 86
(d) Determinação da Estrutura de Dicloro(4-metoxifenil)-2-(oxociclohexil) Telúrio (IV) por Difração de Raios X 86

(E) CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES VINÍLICAS DE TELÚRIO TRIS-SUBSTITUÍDAS

(a) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H de Dicloretos de Viniltelúrio Trissubstituídos 93
(b) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H de Teluretos Vinílicos Trissubstituídos 96
(c) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H de 1-Bromo-2-Cloroalquenos 98
(d) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Espécies Vinílicas de Telúrio Trissubstituídas 98
(e) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Dicloretos de Vinil Telúrio Trissubstituídos 99
(f) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Teluretos Vinílicos Trissubstituídos 103
(g) Difração de Raios X de Dicloro[(Z)-2-Cloro-2-p-Tolilvinil] (p-Metoxifenil) Telúrio (IV) 111

(F) CARACTERIZAÇÃO DE 1,1-DIHALO-SELENOCICLOPROPANOS

(a) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 115
(b) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C 119
(c) Determinação da Estrutura de 1,1-Dibromo-2-(Fenilseleno)-3-(p-Metilfenil) Ciclopropano por Difração de Raios X 131

5. PARTE EXPERIMENTAL

(A) INTRODUÇÃO 137

(B) MATÉRIAS PRIMAS

(a) Preparação de Dióxido de Telúrio 139
(b) Preparação de Tetracloreto de Telúrio 139
(c) Preparação de Tricloreto de (4-metoxifenil)telúrio 140
(d) Preparação de Bis-(2-metoxi-4-fenil butil)telúrio 140
(e) Preparação de Tricloreto de (2-metoxi-4-fenil butil)telúrio 140
(f) Preparação de Éteres Enólicos de Silício de Cetonas 141
(g) Preparação de Haletos de Vinila a partir de Acetofenonas Substituídas 141
(h) Preparação de Acetilenos a partir de Haletos de Vinila 142
(i) Preparação de (fenilseleno)acetilenos 142
(j) Preparação de Selenofenol 142
(l) Redução de (fenilseleno)acetilenos - Selenetos Vinílicos E 143
(m) Adição de Selenofenol a Acetilenos - Selenetos Vinílicos Z 143
(n) Preparação de (fenilseleno)metildietilfosfonato 143
(o) Alquilação de (fenilseleno)metildietilfosfonato 144
(p) Reação de (fenilseleno)fosfonatos com Cetonas - Selenetos Vinílicos Tri- e Tetrassubstituídos 144

(C) PROCEDIMENTOS GERAIS INÉDITOS

(a) Preparação de α-diclorotelurocetonas Via Condensação direta de Cetonas com $RTeCl_3$ 145
(b) Preparação de α-diclorotelurocetonas Via Éteres Enólicos de Silício Derivados de Cetona 145
(c) Adição de Tricloreto de Aril Telúrio a acetilenos 146
(d) Adição de Tetracloreto de Telúrio a Acetilenos 146

(e) Reação entre Dicloreto de (4-metoxifenil)telúrio-2-cloro-2-fenil eteno e $NaBH_4$ (1:1) 146
(f) Halogenodeteluração de Teluretos Vinílicos Trissubstituídos 147
(g) Preparação de 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropano 147
(h) Preparação de 1,1-dibromo-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropano 148
(i) Preparação de 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropanos Tri- e Tetras-substituídos 148

6. BIBLIOGRAFIA 151

7. ESPECTROS 157

TABELAS

TABELA 1 - Diteluretos de bis-β-(alcooxialquila) 39
TABELA 2 - Tricloretos de β-alcooxialquiltelúrio 39
TABELA 3 - Reação direta de cetonas e tricloretos de β– alcooxialquil-telúrio 40
TABELA 4 - Reação entre éteres enólicos de silício e tricloretos de β-alcooxialquil-telúrio 43
TABELA 5 - Adição de $ArTeCl_3$ a acetilenos monossubstituídos 47
TABELA 6 - Adição de $TeCl_4$ a acetilenos 52
TABELA 7 - Redução de dicloretos de diorganil telúrio com $NaBH_4/THF.H_2O$ 54
TABELA 8 - Halogenodeteluração de dicloretos de 2-(2-clorovinil) telúrio 58
TABELA 9 - Selenetos vinílicos trissubstituídos 67
TABELA 10 - Selenetos vinílicos tetrassubstituídos 68
TABELA 11 - 1,1-Dicloro-2-(fenilseleno) ciclopropanos 70
TABELA 12 - 1,1-Dicloro-2-(fenilseleno) ciclopropanos tri- e tetrassubstituídos 73
TABELA 13 - 1,1-Dibromo-2-(fenilseleno) ciclopropanos 75
TABELA 14 - Deslocamento químico dos hidrogênios α das α-(dihaloorganilteluro) cetonas 79
TABELA 15 - Deslocamento químico dos prótons do carbono quiral 80
TABELA 16 - Deslocamento químico dos carbonos α de α-(dicloroorganilteluro) cetonas 82
TABELA 17 - Deslocamento químico do carbono carbonílico de α-(dihaloorganilte - luro) cetonas 83
TABELA 18 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C de α-dicloro-(organilteluro) cetonas 84
TABELA 19 - Frequência de $\nu_{C=O}$ de α-(dihaloorganilteluro) cetonas 86
TABELA 20 - Distâncias de ligação na α-dicloro-(4-metoxifenilteluro) ciclohexanona 89
TABELA 21 - Ângulos de ligação na α-dicloro-(4-metoxifenilteluro) ciclohexanona 91
TABELA 22 - Deslocamento químico de H_α de dicloretos de vinil telúrio trissubstituídos 94
TABELA 23 - Deslocamento químico de H_α de teluretos vinílicos trissubstituídos 97
TABELA 24 - Deslocamento químico de H_α de 1-bromo-2-cloro alquenos 98
TABELA 25 - Deslocamento químico dos C_5 e C_6 de dicloretos de vinil telúrio trissubstituídos 100
TABELA 26 - Deslocamento químico dos carbonos do anel aromático ligado ao telúrio 102

TABELA 27 - Deslocamento químico dos C_5 e C_6 de teluretos vinílicos trissubstituídos 104
TABELA 28 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C de dicloretos de viniltelúrio trissubstituídos 105
TABELA 29 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C de teluretos vinílicos trissubstituídos 108
TABELA 30 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C de 1-bromo-2-cloro alquenos 110
TABELA 31 - Distâncias interâtomicas e ângulos de ligação de dicloro [(Z)-2-cloro-2-p-tolilvinil] (p-metoxifenil) telúrio (IV) 113
TABELA 32 - Deslocamento químico dos prótons α e β de 1,1-dihalo-selenociclopropanos 115
TABELA 33 - Deslocamento químico do próton α de selenociclopropanos 119
TABELA 34 - Deslocamento químico dos carbonos 1,2,3 de 1,1-dicloro selenociclopropanos 120
TABELA 35 - Deslocamento químico dos carbonos 1,2,3 dos 1,1-dibromo selenociclopropanos 121
TABELA 36 - Deslocamento químico de C_3 de dicloro e dibromo selenociclopropanos 122
TABELA 37 - Deslocamento químico dos carbonos 1,2,3 de dicloro selenociclopropanos tri- e tetrassubstituídos 125
TABELA 38 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C de 1,1-dihalo selenociclopropanos 126
TABELA 39 - Distâncias e ângulos de ligação de 1,1-dibromo-2-(fenilseleno)-3-(p-metilfenil) ciclopropano 134

ABREVIATURAS

NBS - N-bromosuccinimida

TEBA - cloreto de trietilbenzilamônio

E^+ - eletrófilo

Terc-BuLi - terciário butil lítio

N-PSP - N-fenilselenoftalimida

n-BuLi - normal butil lítio

LDA - di-isopropil amideto de lítio

THF - tetrahidrofurano

t.a. - temperatura ambiente

p.f. - ponto de fusão

RMN - ressonância magnética nuclear

CTF - catálise de transferência de fase

HMPA - hexametilfosforamida

p.e. - ponto de ebulição

OBJETIVOS DO TRABALHO

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A química orgânica do selênio e do telúrio, negligenciada por muito tempo, observou nas últimas duas décadas um desenvolvimento excepcional.

Os reagentes de selênio encontram hoje uso generalizado em síntese orgânica. Os do telúrio apenas recentemente passaram a despontar como alternativas válidas e vantajosas a metodologias tradicionais.

Neste trabalho pretendemos investigar a preparação de 3 classes de compostos de selênio e de telúrio, até o presente ou pouco exploradas ou inéditas, a saber 1,1-dihalo-2-selenociclopropanos, inéditos até o início de nosso trabalho, as α-diclorotelurocetonas, pouco estudadas até o presente e os teluretos vinílicos trissubstituídos também por nós preparados pela primeira vez.

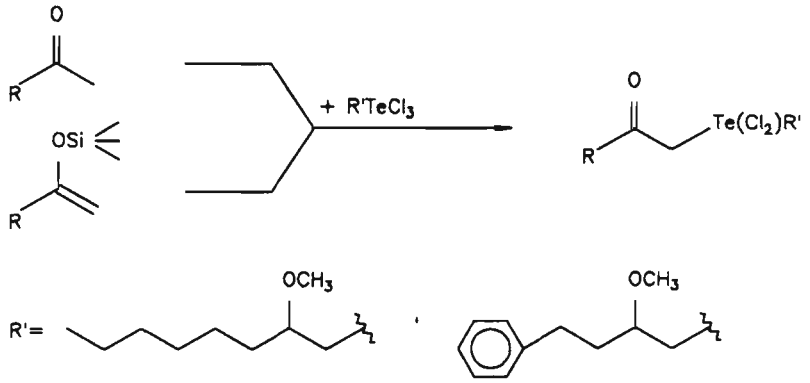
De modo a situarmos o leitor nos assuntos abordados, faremos de início breves comentários sobre a preparação de compostos contendo S, Se ou Te análogos aos por nós obtidos.

SUMMARY

SUMMARY

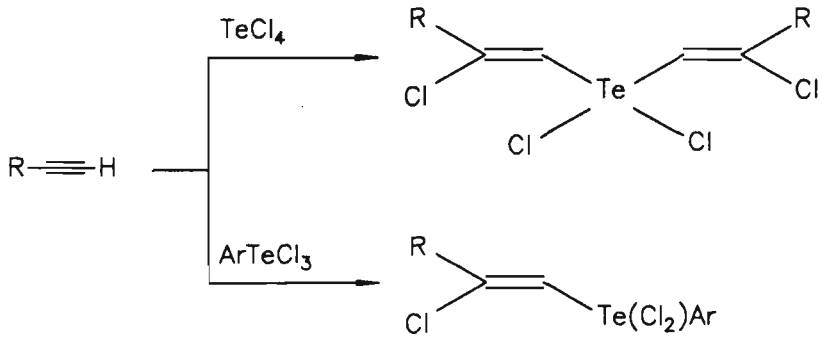
α- DICHLORO-(ORGANYLTELLURO)KETONES

The reaction of equimolar amounts of ketones or ketone trimethylsilylenol ethers with aryltellurium trichlorides in boiling benzene produces α - dichloro-(aryltelluro)ketones in good yields. The reaction with aliphatic tellurium trichlorides give good results only with ketone silyl enol ethers; reaction with ketones gives low yields of the α-dichloro-(organyltelluro)ketones

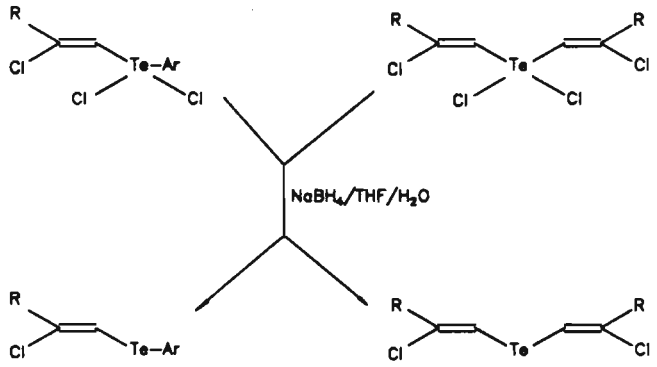


VINYLIC TELLURIDES

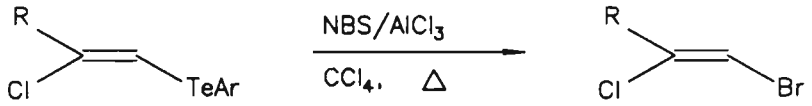
(p-Methoxyphenyl)tellurium trichlorides and tellurium tetrachloride react with terminal acetylenes to give 1-chloro-1-organyl-2-[dichloro(p-methoxyphenyl)telluro]ethenes of Z configuration in good yields.



The diorganyl tellurium dichlorides are reduced to the corresponding tellurides with sodium borohydride.

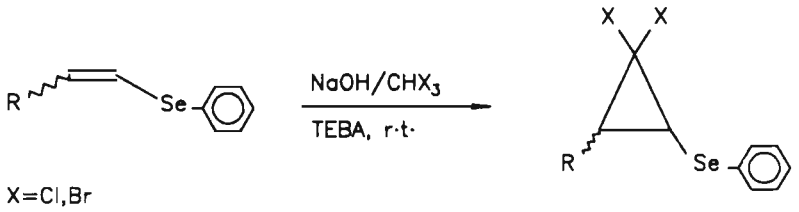


Halogenodetelluration of these trisubstituted vinylic tellurides was possible by reaction with N-bromosuccinimide/aluminium(III) chloride, producing the correspondent bromochloroalkenes in good yields.

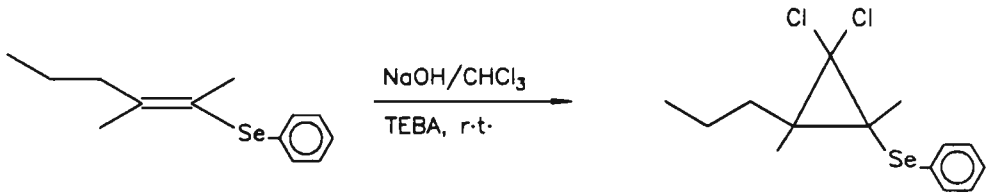


1,1-DIHALO-SELENOCYCLOPROPANES

Selenocyclopropanes were prepared by the addition of dihalocarbenes, generated under phase transfer conditions to Z and E disubstituted vinylic selenides.



The addition occurs with retention of configuration of the olefinic bond. By employing the above mentioned methodology it was possible to prepare tri- and tetrasubstituted selenocyclopropanes.

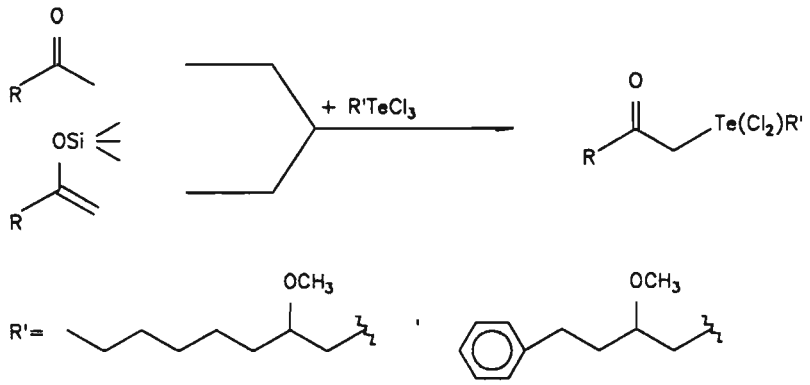


RESUMO

RESUMO

DICLORO-α-(ALQUILTELURO)CETONAS

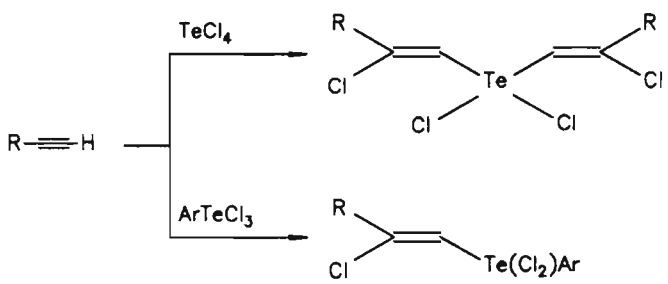
Estudou-se a reação entre quantidades equimolares de cetonas ou éteres enólicos de silício de cetonas e tricloretos de alquil telúrio, obtendo-se dicloro-α-(organil)cetonas.



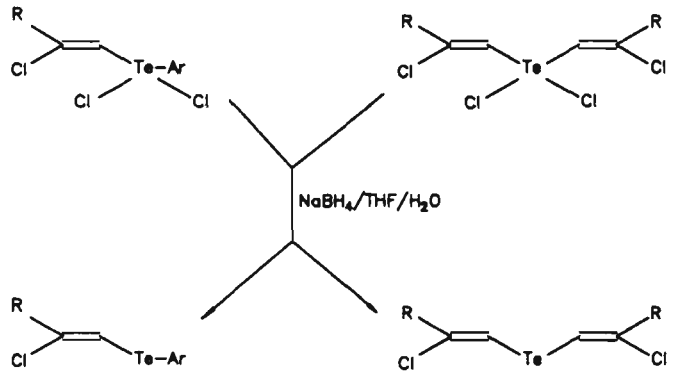
Em todos os exemplos efetuados obtiveram-se bons resultados apenas nas reações com éteres enólicos de silício.

TELURETOS VINÍLICOS TRISSUBSTITUÍDOS

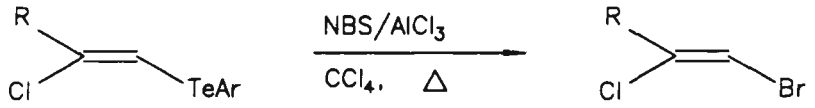
Neste trabalho desenvolvemos um método de preparação de teluretos vinílicos trissubstituídos, obtidos através da reação de adição de tricloreto de aril telúrio e tetracloreto de telúrio a acetilenos aromáticos e alifáticos, levando aos dicloretos de aril-2-clorovinila de configuração Z.



A redução da ligação Te-Cl dos dicloroteluro compostos obtidos, levando aos teluretos correspondentes pode ser efetuada em alto rendimento pela reação com um equivalente de $NaBH_4$.

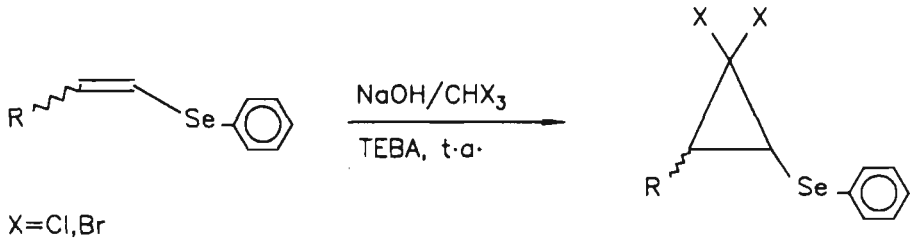


A halogenodeteluração destes teluretos vinílicos trissubstituídos foi possível reagindo-os com N-bromosuccinimida/cloreto de alumínio, obtendo-se bromocloroalquenos em rendimentos moderados.

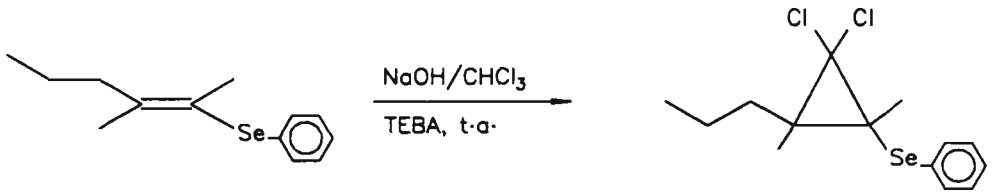


1,1-DIHALO-2-(FENILSELENO)CICLOPROPANOS

Outro tópico abordado foi a preparação de 1,1-dihalo(fenilseleno)ciclopropanos, por meio da adição de dihalocarbenos, gerados sob condições de transferência de fase, a selenetos vinílicos de configuração Z ou E.



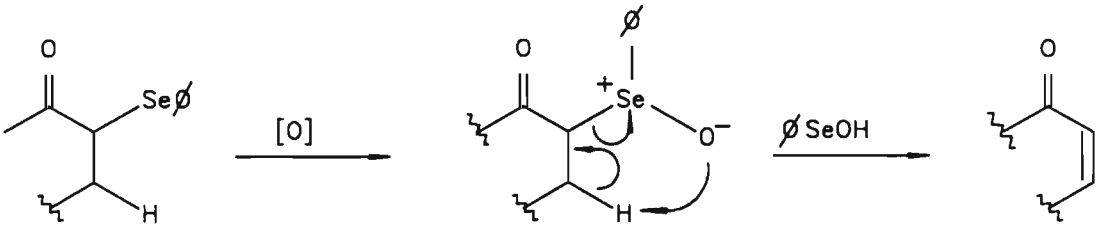
A adição ocorreu com retenção de configuração da ligação olefínica. Também foram preparados, empregando-se a mesma metodologia acima mencionada, selenociclopropanos tri- e tetrassubstituídos.



INTRODUÇÃO

1. α-SELENOCETONAS

α-Selenocetonas são intermediários sintéticos importantes para a introdução de ligações duplas endo e exocíclicas em compostos carbonílicos, sendo espécies bem conhecidas e de larga aplicação em síntese orgânica[1]. A ligação dupla é gerada tratando-se as α-selenocetonas com agentes oxidantes, tais como H_2O_2, O_3, $NaIO_4$, sendo a escolha determinada de acordo com a natureza do substrato (Equação 1).



(1)

Como parte de nosso trabalho foi dedicado ao estudo de α-telurocetonas, faremos a seguir breve comentário sobre α-selenocetonas, com o intuito de permitir ao leitor traçar um paralelo entre as α-seleno e as α-telurocetonas.

Nos últimos anos um número considerável de artigos e livros sobre a química de selênio descrevendo a síntese, reatividade e aplicações desses intermediários foi publicado[1-3].

Utiliza-se para a introdução do grupo arilseleno (ArSe) na posição α de cetonas, espécies eletrofílicas ($ArSe^+$) ou nucleofílicas ($ArSe^-$). Portanto, substratos nucleofílicos são tratados com reagentes orgânicos de selênio eletrofílicos (ArSeX), enquanto substratos eletrofílicos são tratados com reagentes nucleofílicos (ArSeM).

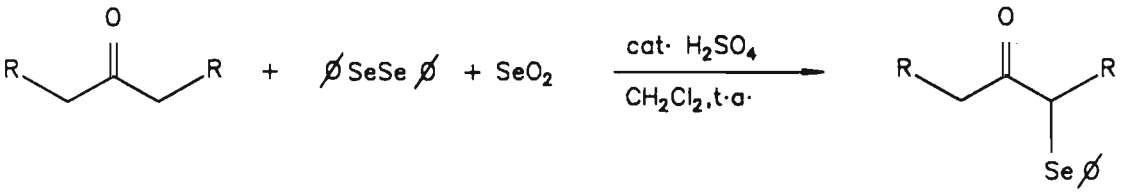
Os métodos para a preparação de α-selenocetonas podem ser catalogados basicamente em :

A- reação direta de cetonas com reagentes arilseleno;
B - reação envolvendo enolato de cetonas;
C- reação de α-halocetonas com arilselenolatos metálicos.

A-REAÇÃO DIRETA DE CETONAS COM REAGENTES AROMÁTICOS DE SELÊNIO

Esta metodologia é apropriada para cetonas enolizáveis e particularmente para aquelas não sensíveis ao meio ácido gerado durante a reação.

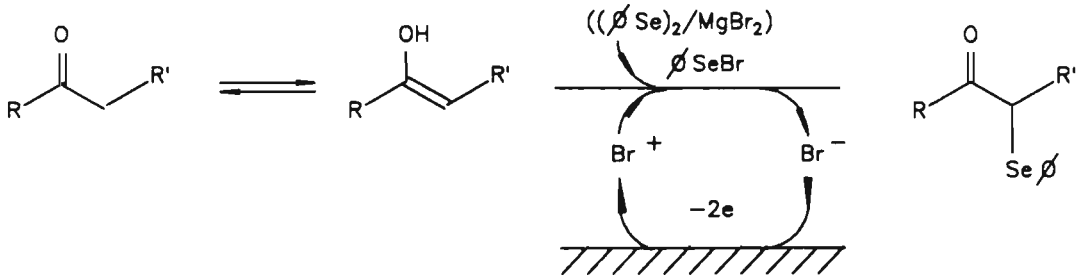
Como exemplo citamos o trabalho de Sonoda e col.[4], que preparou α-seleno-cetonas, reagindo cetonas com disseleneto de difenila em presença de dióxido de selênio e de quantidade catalítica de ácido sulfúrico (Equação 2).



(2)

A necessidade de condições ácidas para que a reação se processe sugere o ataque do cátion fenilselenenila (ØSe) à forma enólica da cetona.

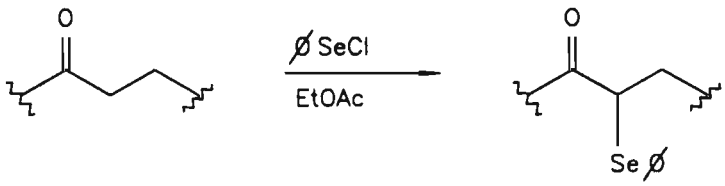
Disseleneto de difenila também pode ser usado para a preparação de α-selenocetonas via eletrólise[5] em presença de brometo de magnésio. (Equação 3).



(3)

oxidação anódica

Espécies eletrofílicas de selênio, tais como, ØSeBr e ØSeCl também são largamente usadas para a obtenção de α-selenocetonas (Equação 4)[6].



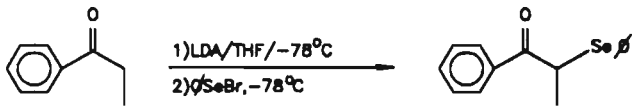
(4)

B- REAÇÕES ENVOLVENDO ENOLATOS DE CETONAS

Esta metodologia é sem dúvida a mais utilizada e explorada na preparação de α-selenocetonas, permitindo trabalhar com substratos sensíveis a ácidos.

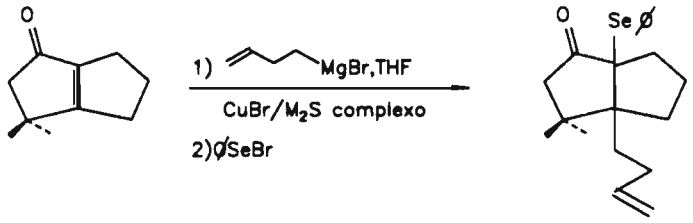
São muitas as rotas que permitem a obtenção de α-selenocetonas envolvendo enolatos de cetonas. Portanto, citaremos somente duas a título de exemplo.

Reich [7], utilizou enolatos de lítio de cetonas, os quais reagem em condições suaves com haletos de fenilselenenila (Equação 5).



(5)

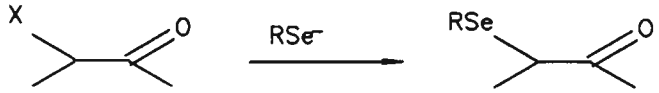
Empregando-se reagentes de Grignard em presença de sais de cobre, pode-se preparar α-fenilseleno cetonas, por adição conjugada à cetonas α,β-insaturadas seguida por captura do enolato com brometo de fenilselenenila (Equação 6).



(6)

C - REAÇÃO DE α-HALOCETONAS COM ARILSELENOLATOS METÁLICOS

α-Selenocetonas podem ser preparadas por deslocamento nucleofílico do halogênio das α-halocetonas por vários alquil- ou aril selenolato[2] (Equação 7).



Muitos dos reagentes utilizados nestas preparações já são vendidos comercialmente e podem ser facilmente preparados em laboratório.

Ao contrário das α-selenocetonas, as α-telurocetonas são muito pouco exploradas existindo poucos métodos para sua preparação e até recentemente nenhuma aplicação sintética para as mesmas.

2. ADIÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE ENXOFRE, SELÊNIO E TELÚRIO A LIGAÇÕES TRIPLAS CARBONO-CARBONO

Como parte de nossa tese consistiu no estudo da adição de espécies eletrofílicas de telúrio a acetilenos, faremos a seguir breves comentários sobre os trabalhos descritos na literatura sobre adições de espécies eletrofílicas de enxofre, selênio e telúrio a acetilenos, de modo a podermos traçar um paralelo entre esses trabalhos e os nossos resultados.

(A). ADIÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE ENXOFRE

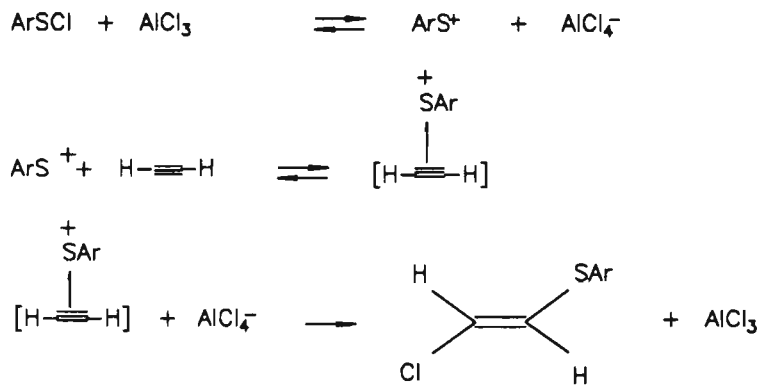
A adição de cloretos de sulfenila a alquinos aparece na literatura pela primeira vez em 1946, em trabalho de Fuson e Price[9]. Os autores prepararam o sulfeto de 2-cloroetil-2-cloro vinila pela reação de cloreto de 2-cloroetil sulfenila com acetileno (Equação 8).

$$Cl-CH_2-CH_2-S-Cl + H-\equiv-H \longrightarrow Cl-CH_2CH_2-S-CH=CH-Cl \quad (8)$$

Reação semelhante foi descrita por Schneider e Brintzinger[10], usando outros cloretos de cloroalquil sulfenila.

Karasch e colaboradores[11] deram prosseguimento a esse estudo reagindo cloreto de 2,4-dinitrofenil sulfenila e acetileno, além de outros alquinos, utilizando $AlCl_3$ como catalisador. O seguinte mecanismo foi proposto para explicar a transformação (Esquema 1).

Esquema 1



Trabalho sistemático de adição de cloretos de sulfenila aromáticos ao acetileno, prevendo adição iônica **trans**, através de um íon sulfônio cíclico, foi descrito por Montanari [12,13] (Equação 9).

$$X-C_6H_4-S-Cl + H-\equiv-H \longrightarrow X-C_6H_4-S-CH=CHCl \qquad (9)$$

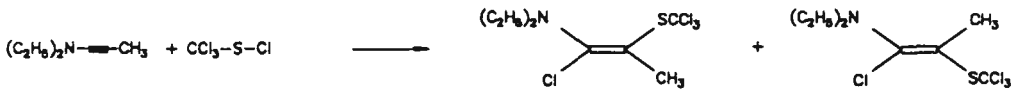
$$X=H,\ CH_3-o,-p;\ OCH_3-o,-p;\ Cl-o,-m,-p;\ NO_2-m,-p;$$

$$C_6H_5-CO-NH-p;\ C_6H_4(CO)_2N-p$$

A oxidação dos sulfetos vinílicos obtidos através da metodologia acima mencionada, com ácido peracético, permitiu a obtenção de sulfonas vinílicas (Equação 10).

$$ArS-CH=CHCl \xrightarrow{[O]} ArSO_2-CH=CHCl \qquad (10)$$

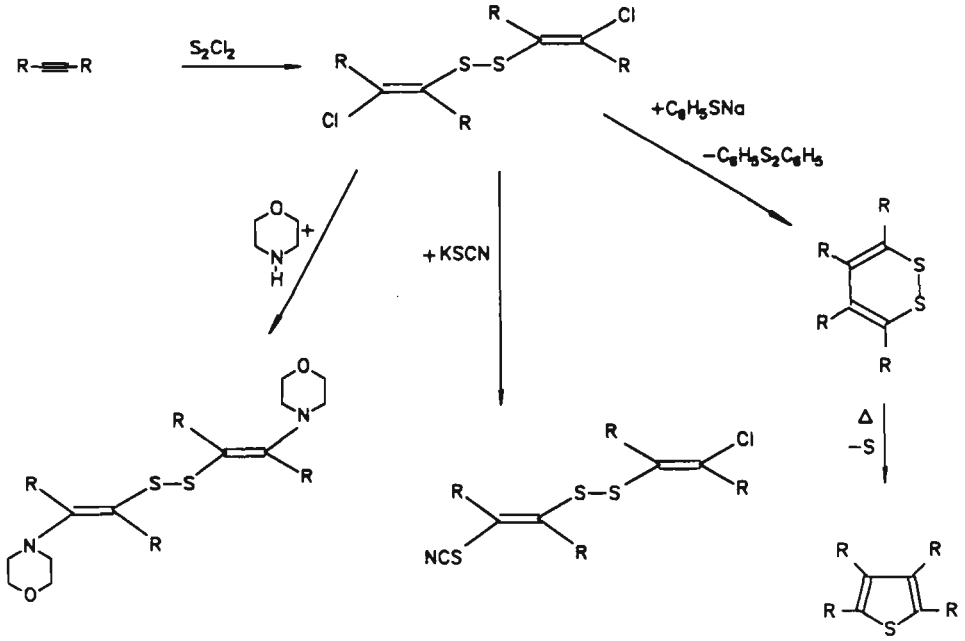
Reação de 1-(N,N-dietilamino)-1-propino com cloreto de triclorometil sulfenila[14], leva à formação de 1-(N,N-dietilamino)-1-cloro-2-(triclorometil mercapto)-1-propeno, como uma mistura de isômeros **cis** e **trans** (Equação 11).



(11)

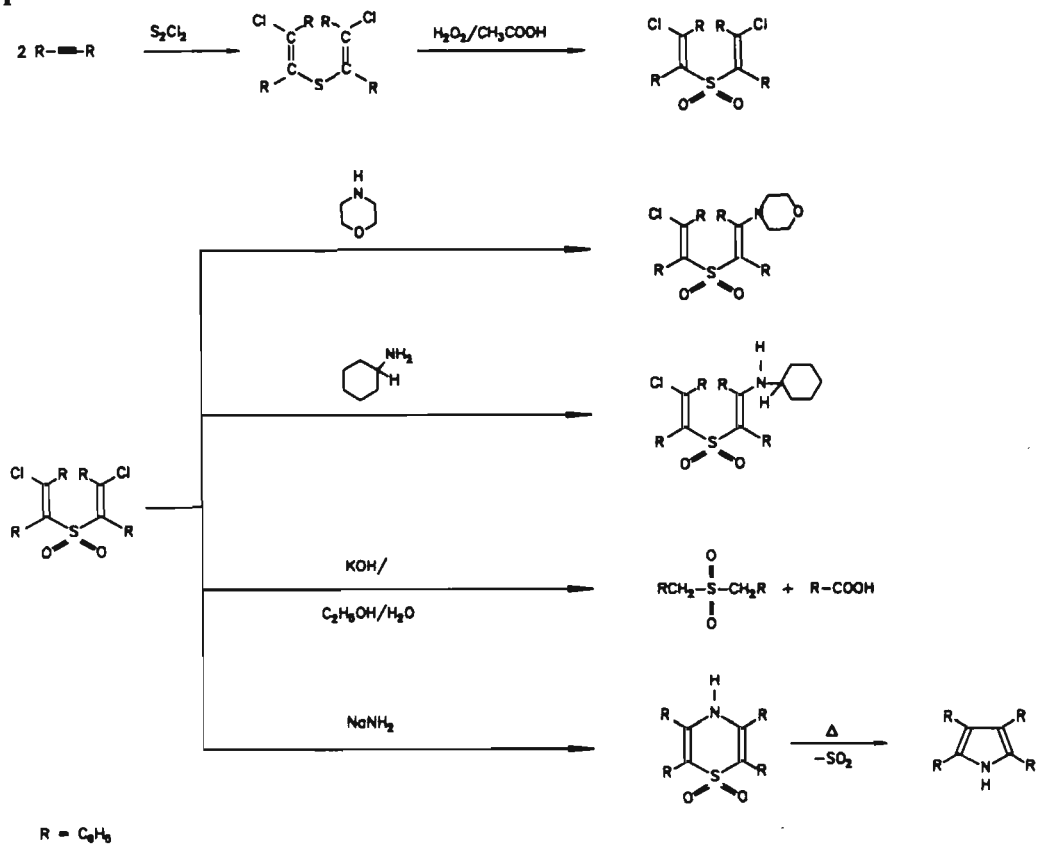
Dicloreto de dienxofre adiciona-se à ligação tripla do acetilenodicarboxilato de dimetila em dimetilformamida, a qual serve como solvente e catalisador, fornecendo o dissulfeto divinílico. Os átomos de cloro do produto podem ser substituídos por agentes nucleofílicos. Sob condições de pirólise o dissulfeto perde um átomo de enxofre produzindo o tiofeno correspondente[15] (Esquema 2).

Esquema 2

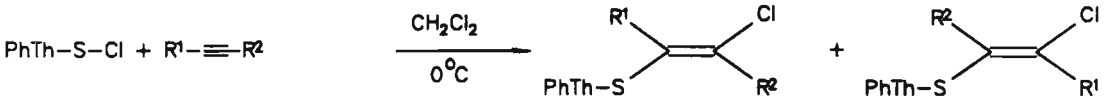


Trabalho semelhante foi realizado trocando-se o grupamento carboxilato do acetileno por um grupamento fenila[16] (Esquema 3).

Esquema 3

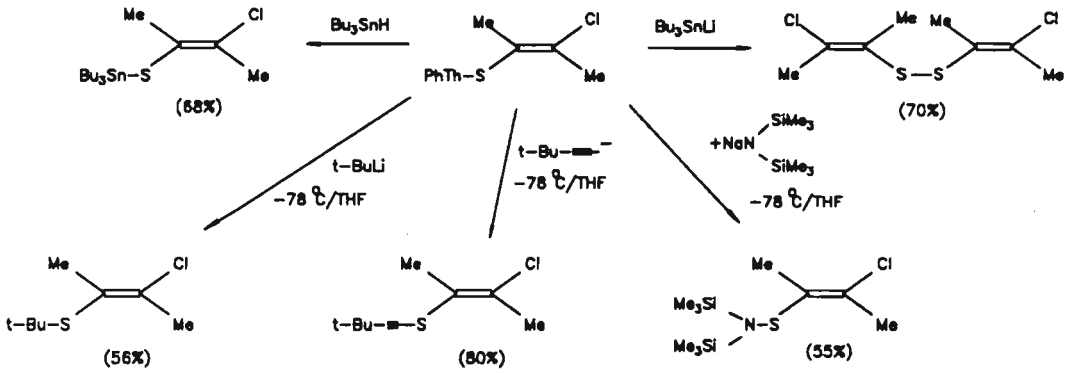


Cloreto de ftalimido sulfenila foi sintetizado há muitos anos atrás, mas sua reação com alquinos só foi descrita recentemente. Capozzi e colaboradores[17] prepararam uma série de sulfetos vinílicos, a partir do reagente acima citado e alquinos. Obtiveram-se misturas de isômeros **cis** e **trans**. A presença da ligação nitrogênio-enxofre viabilizou novas reações (Equação 12, Esquema 4).

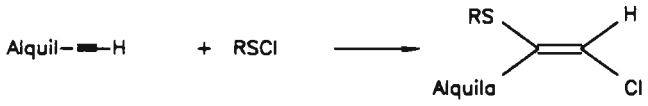


(12)

Esquema 4

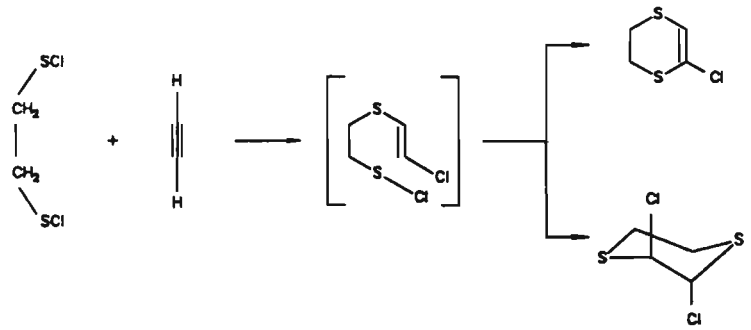


Cloretos de sulfenila aromáticos e alifáticos reagem com alquinos alifáticos, levando preferencialmente ou exclusivamente ao aduto anti-Markownikoff[18-20]. Esta orientação, neste caso, não é dependente do solvente escolhido. Os mesmos adutos foram obtidos em meio polar e não polar (Equação 13).



(13)

Uma rota para a obtenção de ditianas foi viabilizada pela reação de cloreto de 1,2-dissulfeniletano e alquinos[21]. O cloreto de 1,2-dissulfeniletano foi obtido a partir da halogenólise do correspondente ditiol ou ditioacetato. As reações foram efetuadas empregando-se técnicas de alta diluição, de modo a favorecer a formação dos produtos cíclicos (Equação 14).



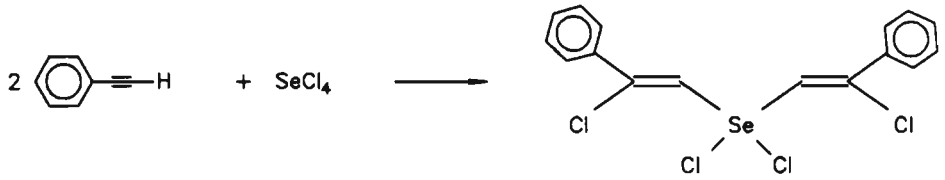
(14)

(B). ADIÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE SELÊNIO A LIGAÇÕES TRIPLAS CARBONO-CARBONO

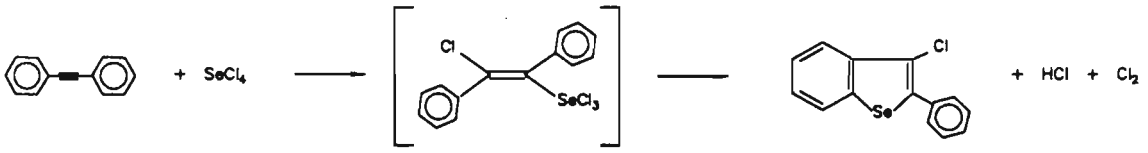
Um dos primeiros relatos existentes na literatura sobre a adição de reagente eletrofílico de selênio a ligações triplas carbono-carbono foi feita por Montanari e Chierici[22], os quais reagiram brometo de aril selenenila com acetileno, obtendo seleneto vinílico de configuração **trans**. Foram investigadas também as reações com alquinos aromáticos, obtendo-se em todos os casos estudados rendimentos moderados dos selenetos vinílicos (Equação 15).

(15)

Tetracloreto de selênio adiciona-se a alquinos formando dicloreto de bis-2-cloroalquenil selênio[23,24]. Por outro lado, reação de tetracloreto de selênio com difenil acetileno, formou um produto heterocíclico, havendo evidências que levam a crer na formação de um tricloreto intermediário[25] durante a reação (Equações 16, 17)

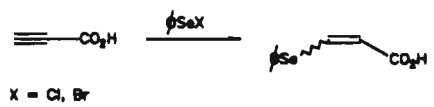


(16)



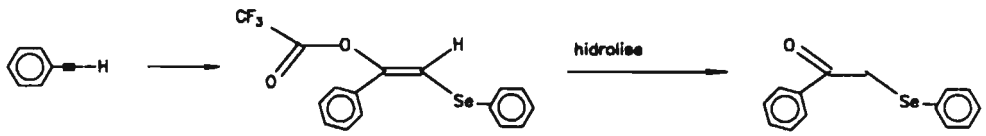
(17)

Kataev[26] descreveu a adição de haletos de fenilselenenila a ácidos propiólicos, fenilpropiólicos e 4-fenilbut-3-in-2-ona. Como solventes foram usados ácido acético anidro ou clorofórmio a temperatura de 50-60°C. Os produtos de adição foram obtidos em altos rendimentos (Equação 18).



(18)

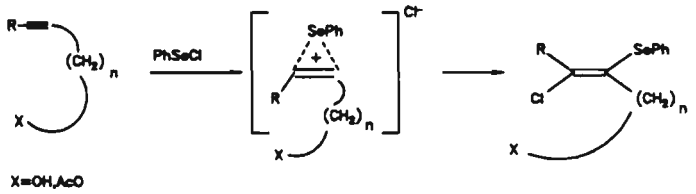
Trifluoroacetato de fenilselenenila[27] adiciona-se rapidamente a alquinos, levando a enol trifluoroacetofenilseleno substituídos. Posterior hidrólise com uma solução de hidróxido de amônio ou breve agitação a temperatura ambiente com KOH/etanol fornece α-fenilseleno cetonas em rendimentos moderados (Equação 19).



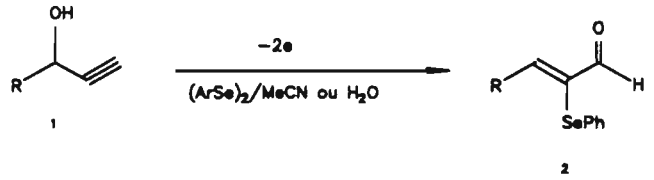
(19)

Adição de cloreto de fenilselenenila a hidroxialquinos leva a formação dos selenetos vinílicos correspondentes de configuração **trans**. Essa estereoquímica sugere que a reação ocorre via íon selenônio intermediário[28]. Verificou-se somente adição 1,2 e nenhuma ciclofuncionalização ocorreu, conforme esperado devido a presença de nucleofílo interno (Esquema 5).

Esquema 5



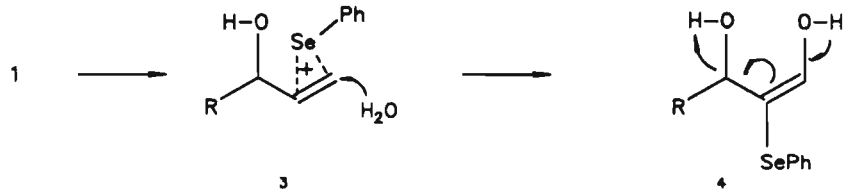
Oxidação eletroquímica de 3-hidroxialquinos na presença de disseleneto de diarila, fornece aldeídos α-arilseleno- α, β-insaturados, com rendimentos de moderados a altos, via hidroxiselenenilação de alquinos[29]. Eletrólise de hidroxialquinos dissubstituídos fornece cetonas (Equação 20).



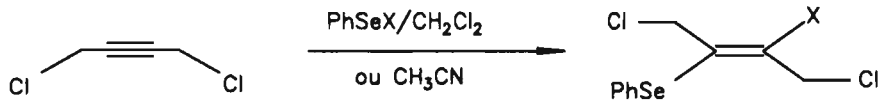
(20)

A regioquímica da selenenilação é estritamente controlada pelo grupo hidroxila. A ligação tripla de 1 é atacada de forma anti-Markownikoff pelo reagente de selenenilação gerado eletrooxidativamente, seguido pela hidrólise do cátion selenônio 3, pelo lado menos impedido para dar o enol 4, o qual sofre dehidratação produzindo 2 (Esquema 6).

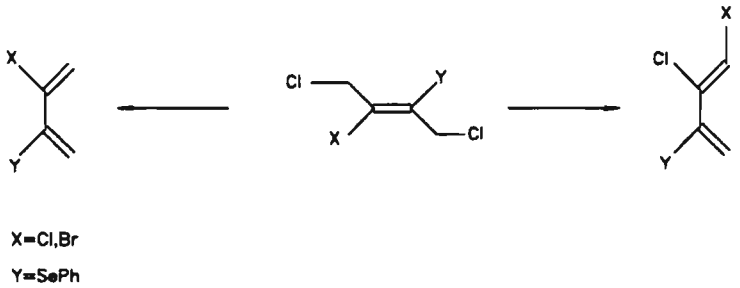
Esquema 6



Cloretos e brometos de selenenila adicionam-se a 1,4-diclorobutinos formando trihalobutinos[30], estes por sua vez são excelentes precursores para a preparação de selenobutadienos [31] (Equações 21,22).

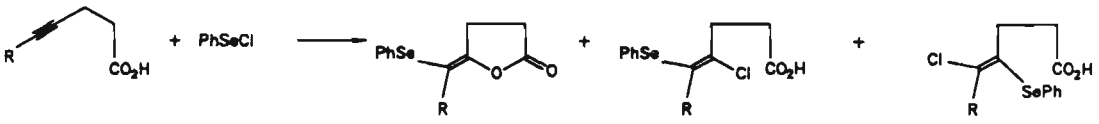


(21)



(22)

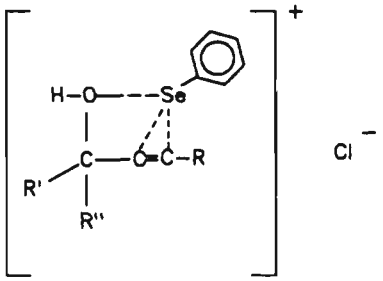
A ciclofuncionalização induzida pelo íon fenilselenônio usando haletos de fenilselenenila ou N-fenilselenoftalimida (N-PSP) é um importante método sintético. Selenolactonização de ácidos acetilênicos pode ser realizada pelo tratamento dos mesmos com haletos de selenenila usando trieltilamina ou piridopirimidinona como captores de HCl[32]. Dependendo do grupo R presente pode-se obter na maioria das reações efetuadas a selenolactona preferencialmente. Os outros dois produtos formados, resultaram da adição de PhSeCl a ligação tripla (Equação 23).



(23)

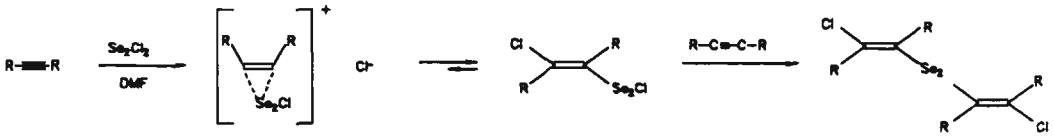
Supõe-se que o intermediário de reação seja um íon selenônio, que possivelmente seria estabilizado pelo grupo hidroxílico adjacente por doação de um par de elétrons pelo oxigênio (Esquema 7).

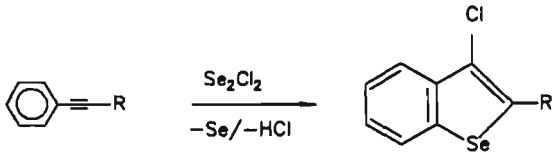
Esquema 7



Ried e Sell[33] prepararam uma série de disselenetos divinílicos reagindo dicloreto de disselênio com alquinos alifáticos dissubstituídos, obtendo disseleneto de bis-(2-cloro-1-alquenila) simétricos com rendimentos moderados (Esquema 8). Quando a reação foi processada com alquinos aromáticos ocorreu a formação de produto cíclico, 2-cloro-1-benzenoselenofeno (Equação 24).

Esquema 8





(24)

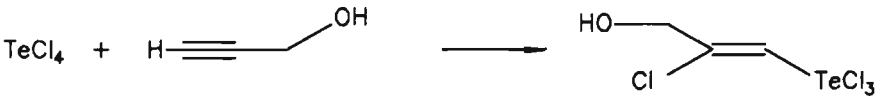
R = C_6H_5, CH_3, n–C_4H_9, $CO_2C_2H_5$

(C). ADIÇÃO DE ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE TELÚRIO A LIGAÇÕES TRIPLAS CARBONO-CARBONO

A primeira citação existente na literatuta sobre a reação de adição de espécies eletrofílicas de telúrio a ligações triplas carbono-carbono, foi a reação entre tetracloreto de telúrio e alquinos, formando tricloretos de β-clorovinil telúrio, foi feita por Petragnani[34] (Equação 25).

(25)

Posteriormente, foi publicado um trabalho de Uemura[35], extendendo a metodologia acima utilizada, empregando alquinos alifáticos e álcool propargílico (Equação 26).



(26)

Nas paginas seguintes discutiremos nossos resultados referentes a reação de adição de tricloretos de aril telúrio a alquinos, a qual leva a formação de teluretos vinílicos trissubstituídos.

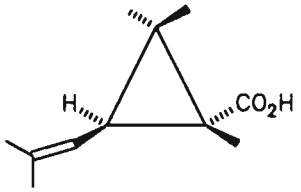
3. SELENOCICLOPROPANOS

Anéis carbocíclicos de três membros ocupam posição particularmente importante em química sintética e teórica. Esta importância decorre do fato da unidade ciclopropila possuir caráter de ligação dupla[36] e ao mesmo tempo constituir um anel altamente tensionado o que lhe confere elevada reatividade.

Em vista dessa elevada reatividade, o desenvolvimento de novos métodos de preparação de ciclopropanos altamente funcionalizados é de grande interesse em química orgânica sintética, sendo que nos últimos anos um número considerável de artigos de revisão descrevendo a síntese, reatividade e aplicações desses intermediários foi publicado[37-39].

Além disso a unidade ciclopropano encontra-se presente em substâncias de grande interesse prático, como nos inseticidas naturais, conhecidos como piretróides[40] (Figura 1).

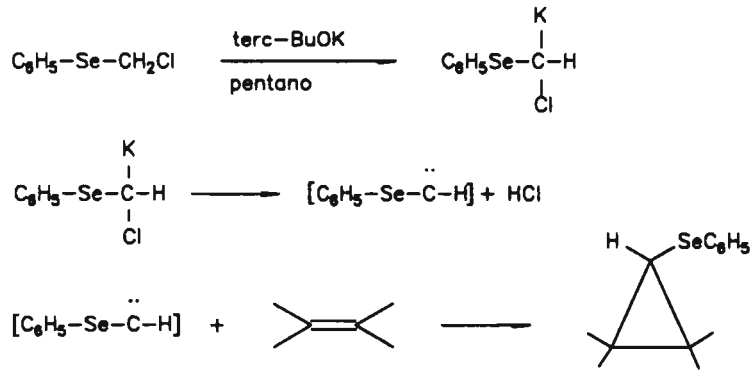
Figura 1



Entre os ciclopropanos com aplicação sintética encontram-se os selenociclopropanos [41], existindo inúmeras aplicações para os mesmos. No entanto, os métodos para sua preparação são ainda poucos. A seguir discutiremos brevemente as metodologias descritas na literatura para a preparação de selenociclopropanos.

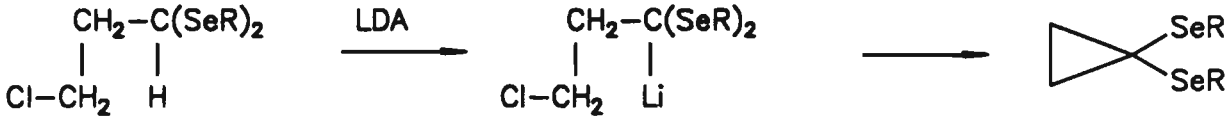
Schöllkopf e Küppers[42] prepararam selenociclopropanos a partir da reação entre seleneto de fenilclorometila e olefinas em presença de terc-butóxido de potássio. Um selenocarbeno seria o intermediário dessa reação. Esse método fornece o selenociclopropano com rendimentos moderados (Esquema 9).

Esquema 9



1,1-Disselenociclopropanos são obtidos por desprotonação de 3-cloro-1,1-disselenocetais com diisopropil amideto de lítio. O 3-cloro-1-lítio-1,1-disselenocetal intermediário sofre ciclização, levando ao 1,1-disseleno ciclopropano correspondente[43] (Esquema 10).

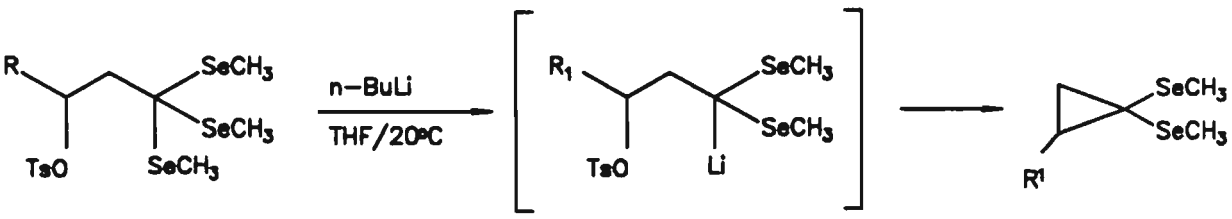
Esquema 10



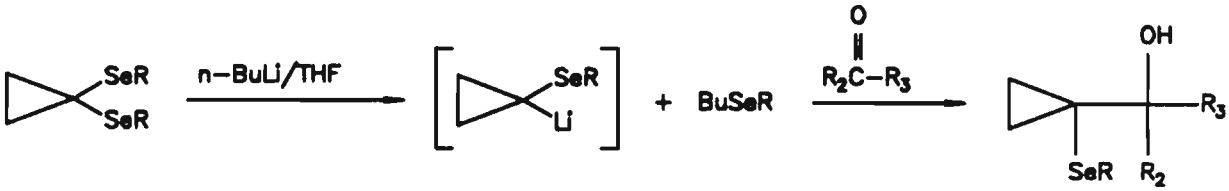
R = CH_3, C_6H_5

Rota análoga consiste na reação de 3-tosil-1,1,1-selenometilalcanos com n-butil lítio, a qual leva a 1,1-seleno ciclopropanos em rendimentos moderados. Estes ciclopropil selenocetais podem ser transformados em selenociclopropanos pelo tratamento com n-butil lítio seguido de captura do intermediário com um eletrófilo ou por redução com Bu_3SnH[41] (Esquemas 11, 12, 13).

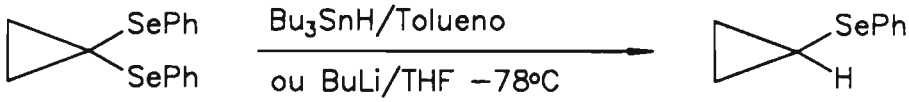
Esquema 11



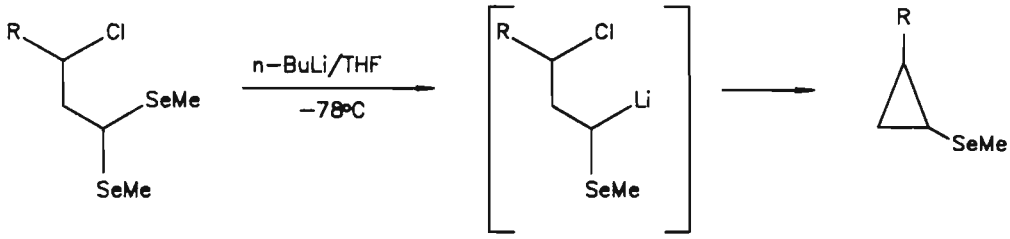
Esquema 12



Esquema 13

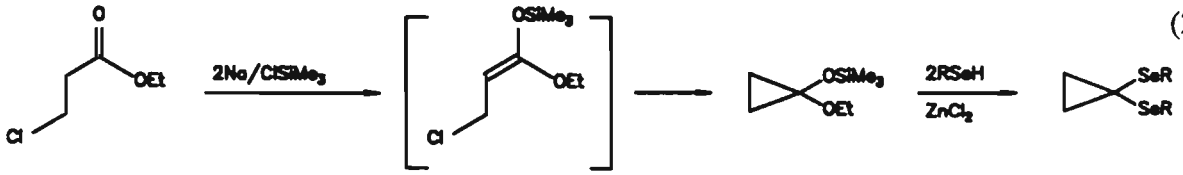


Reação de 3-cloro-1,1-disselenocetais com n-butil lítio a -78°C leva ao 3-cloro-1-lítio-1-selenoalcano intermediário, que sofre ciclização levando ao ciclopropano (Equação 27).



(27)

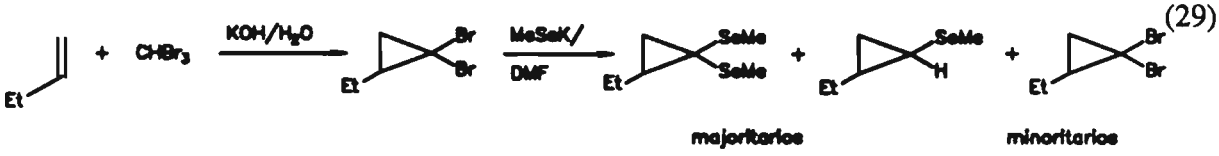
Uma outra rota para a preparação de selenociclopropanos consiste na reação de um β-halo éster com sódio metálico em presença de cloreto de trimetilsilano, levando ao 1-etoxi-1-trimetilsililoxi-ciclopropano. Tratamento posterior com metilselenol em presença de cloreto de zinco, conduz ao disselenocetal ciclopropano[41] (Equação 28).



(28)

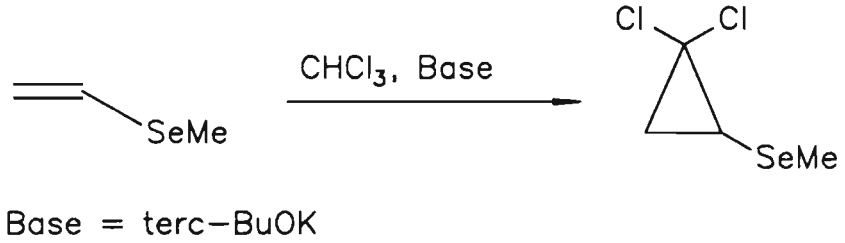
R = CH_3, Ph

Outra possibilidade de preparação de selenocetal ciclopropano é a substituição de bromo de 1,1-dibromociclopropanos por grupos metilseleno, resultando na formação do produto desejado juntamente com subprodutos[41]. A reação ocorre em presença de HMPA e os rendimentos são moderados (Equação 29).

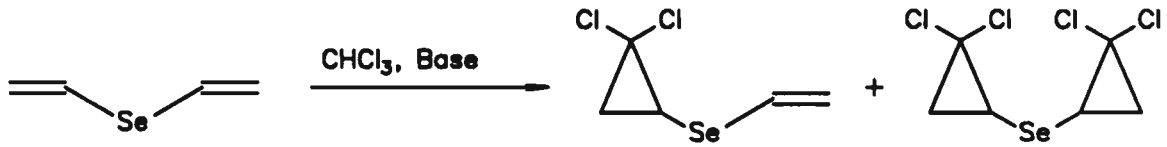


(29)

Recentemente foi descrita a adição de diclorocarbeno ao seleneto de metil vinila e ao seleneto de bis-vinila, neste último caso foi obtida mistura de produtos[44] (Equações 30 e 31).



(30)



Base = NaOH 50%, terc-BuOK

(31)

Esses dois exemplos isolados foram divulgados posteriormente a publicação de nossos resultados sobre a adição de dicloro e dibromocarbenos a selenetos vinílicos, os quais serão comentados nas paginas seguintes.

APRESENTAÇÃO

E DISCUSSÃO

DOS RESULTADOS

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Seguindo a ordem de assuntos apresentada na introdução, discutiremos a seguir os resultados por nós obtidos, a saber:

A- Dicloro-α-(alquilteluro) cetonas
B- Teluretos vinílicos trissubstituídos
C- 1,1-Dihalo-2-(fenilseleno) ciclopropanos

(A). DICLORO-α-(ALQUILTELURO) CETONAS

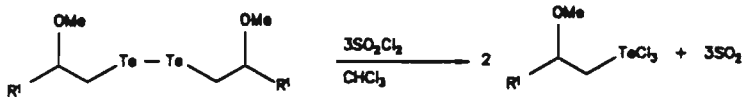
Conforme mencionado anteriormente, em nossa dissertação de mestrado[3], estudamos a interação de cetonas e éteres enólicos de silício com trihaletos de ariltelúrio com o objetivo de preparar α-telurocetonas. No entanto, os haletos de alquiltelúrio não eram substâncias facilmente acessíveis naquela época, motivo pelo qual não estudamos sua interação com cetonas e éteres enólicos de silício. A preparação relativamente fácil de haletos de alquiltelúrio tornou-se possível a partir de trabalho de Engman[45], recentemente publicado.

A metodologia consiste na reação entre uma olefina terminal e dióxido de telúrio, aquecidos 24 horas em uma solução de ácido clorídrico aquoso/metanol. Os produtos, sem isolamento, foram reduzidos com dissulfito de sódio, levando a diteluretos de bis-(β-alcooxialquila) (Equação 32).

(32)

Os diteluretos de bis-(β-alcooxilalquila) foram isolados por cromatografia relâmpago como óleos vermelhos, viscosos, podendo ser guardados em freezer por muitos meses sem qualquer decomposição aparente.

Por tratamento com cloreto de sulfurila os diteluretos de bis-(β-alcooxialquila) obtidos foram convertidos em altos rendimentos em tricloretos de β-alcooxialquil telúrio (Equação 33).



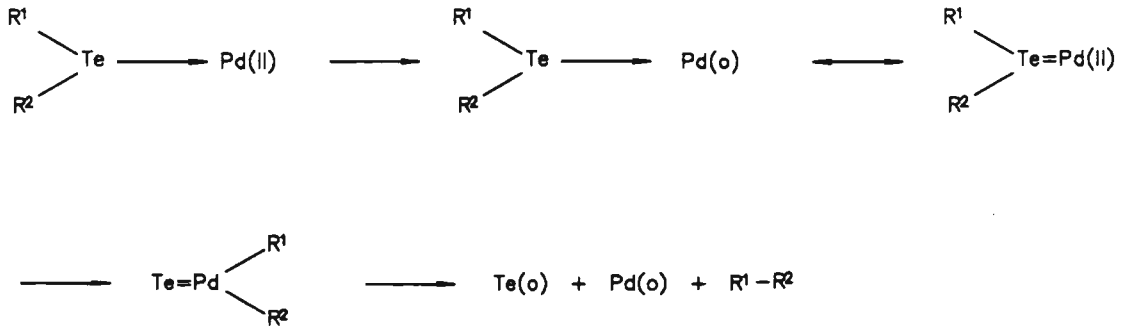
(33)

A reação demonstrou ser dependente do substrato utilizado, principalmente no tocante ao impedimento estérico. Olefinas não terminais não permitem a formação de diteluretos. Ciclohexeno foi uma excessão, formando o ditelureto, nas condições usuais de reação, em aproximadamente 10% de rendimento. A adição a ligação dupla segue a lei de Markownikoff.

Dos diferentes co-solventes experimentados, metanol é o que proporciona os melhores resultados. Quando um solvente menos nucleofílico, tal como etanol, foi usado na oxidação das olefinas terminais, os rendimentos tornaram-se sensivelmente mais baixos.

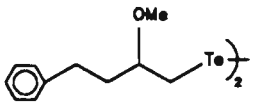
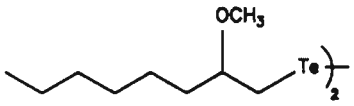
Recentemente Barton e colaboradores[46] mostraram ser possível a formação de ligações carbono-carbono através da extrusão de telúrio de teluretos de diorganila, catalisada por metais de transição, como por exemplo Pd(0), o qual promove o acoplamento. Tendo em vista tal fato, o interesse na preparação e desenvolvimento de metodologias para a obtenção de espécies contendo telúrio, como as α-telurocetonas, torna-se plenamente justificavel (Esquema 14).

Esquema 14



Para a obtenção das dicloro-(α-alcooxialquil) telurocetonas, preparamos dois diteluretos de bis-β-(alcooxialquila) , a partir do 1-octeno e 1-fenil-3-buteno, utilizando a metodologia acima exposta (Tabela 1).

Tabela 1- Diteluretos de bis-β-(alcooxialquila)

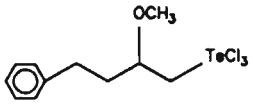
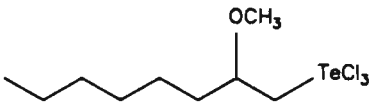
Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)
	24	60
	24	50

Os diteluretos obtidos foram isolados e purificados por cromatografia relâmpago em gel de sílica eluindo-se com CH_2Cl_2.

Os tricloretos de β-alcooxialquil telúrio foram preparados reagindo-se os diteluretos com cloreto de sulfurila, usando-se uma mistura de hexano e tetracloreto de carbono como solvente. Os rendimentos foram altos (Tabela 2).

Embora Engman cite em seu trabalho a cristalização dos produtos por ele obtidos, a cristalização dos tricloretos é difícil, sendo os mesmos menos estáveis que os respectivos diteluretos. O uso do produto como um óleo não acarretou danos, no que se refere ao rendimento.

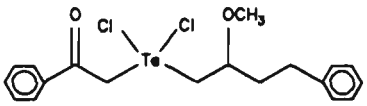
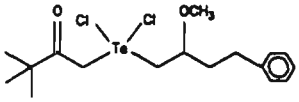
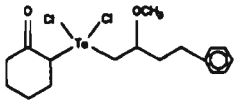
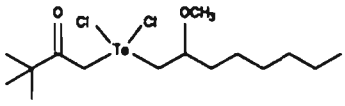
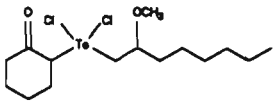
Tabela 2 - Tricloretos de β-alcooxialquil telúrio

Produto	Tempo de Reação (min)	Rendimento (%)
	15	96
	15	91

(a). REAÇÃO ENTRE CETONAS E TRICLORETOS DE β-ALCOOXIALQUIL-TELÚRIO

Seguindo a metodologia desenvolvida anteriormente[3], onde utilizavamos tricloretos de ariltelúrio, reagimos tricloretos de β-alcooxialquil-telúrio e cetonas, usando como solvente benzeno. Somente quando se usou pinacolona ou ciclohexanona e tricloreto de 2-metoxi-4-fenil-butil-telúrio foi possível isolar α-telurocetonas em rendimentos muito baixos. Quando se usou o tricloreto de 2-metoxi-octil telúrio, ocorreu total decomposição do composto de telúrio, observando-se deposição de telúrio metálico no fundo do vaso reacional. Os tempos de reação, a semelhança das reações feitas utilizando tricloreto de ariltelúrio, foram longos (Tabela 3).

Tabela 3 - Reação Direta entre Cetonas e Tricloretos de β-alcooxialquil-telúrio

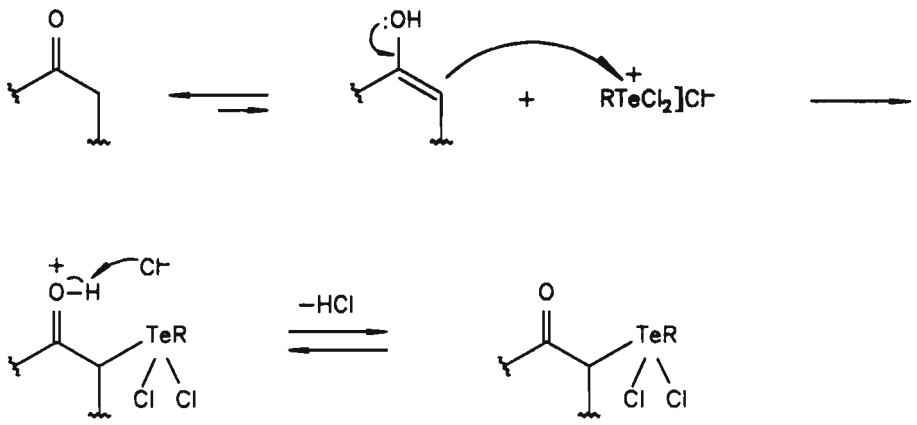
Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão °C
	*	-	-
	36	4	78-90
	28	23	120-122
	*	-	-
	*	-	-

* Não se observa formação de produto

O motivo provável para a decomposição do tricloreto de β-alcooxialquil telúrio, seria a fragilidade da ligação Csp^3-Te.

O possível mecanismo para esta reação é mostrado no esquema 15, onde podemos observar que deve ocorrer ataque da nuvem de elétrons da ligação dupla enólica ao átomo de telúrio deficiente de elétrons.

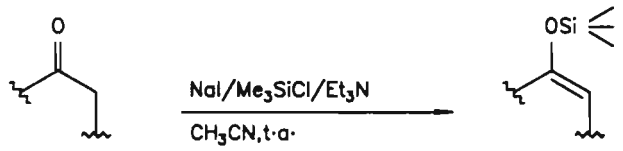
Esquema 15



(b). REAÇÃO ENTRE ÉTERES ENÓLICOS DE SILÍCIO DE CETONAS E TRICLORETOS DE β-ALCOOXIALQUIL TELÚRIO

Em vista do longo tempo necessário para a reação direta de cetonas e tricloretos de β-alcooxialquil telúrio e do meio de reação altamente ácido, resultante da liberação de ácido na última etapa, decidimos pela reação entre quantidades estequiométricas de éteres enólicos de silício de cetonas e tricloretos de organil telúrio para obter as correspondentes α-dicloro(alquilteluro) cetonas.

Para a preparação dos éteres enólicos de silício de cetonas, empregou-se a metodologia utilizada por Duboudin[47], a qual reage uma cetona, cloreto de trimetilsilano, trietilamina e acetonitrila, obtendo-se os produtos em altos rendimentos (Equação 34).



(34)

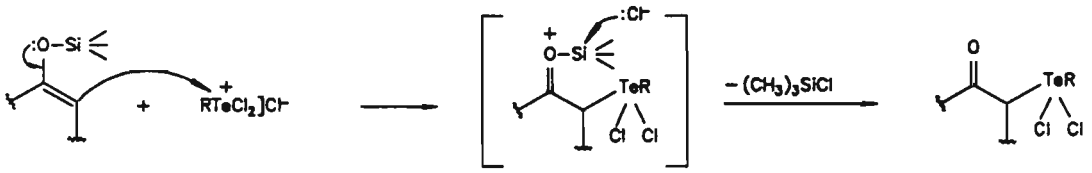
Em posse dos éteres enólicos necessários, procedemos a reação entre os mesmos e os tricloretos de organiltelúrio em benzeno, sob refluxo. A reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada. Após o término da reação, a mistura reacional foi tratada com uma solução de metanol/água (1:1), para destruir o tricloreto de organil telúrio que não reagiu, que foi transformado no oxicloreto de organil telúrio, o qual é insolúvel tanto na fase aquosa como na orgânica. Após a extração, o óleo residual foi cromatografado em uma coluna com gel de silíca, eluída primeiro com éter etílico para remover a cetona que não reagiu e então com clorofórmio (Tabela 4)

Tabela 4 - Reação entre Éteres Enólicos de Silício e Tricloretos de 3-Alcooxialquil-Telúrio

Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Análise de C(%) H(%) Encontrada (Calculada)	E.M. (70 e V)
	4	86	108-110	47,05-4,86 (47,47)-(4,57)	(-1Cl) 447
	24	85	78-90	44,24-6,19 (44,32)-(5,64)	460,66
	22	89	120-122	44,36-5,28 (44,51)-(5,23)	456
	8	38	óleo	41,36-6,87 (40,88)-(6,81)	(-2Cl) 370
	4	76	óleo	41,16-6,21 (41,16)-(6,17)	(-1Cl) 405

O possível mecanismo para esta reação de éteres enólicos de silício de cetonas com tricloreto de organil telúrio é proposto no esquema 16 abaixo.

Esquema 16



Os produtos foram recristalizados de clorofórmio/éter de petróleo.

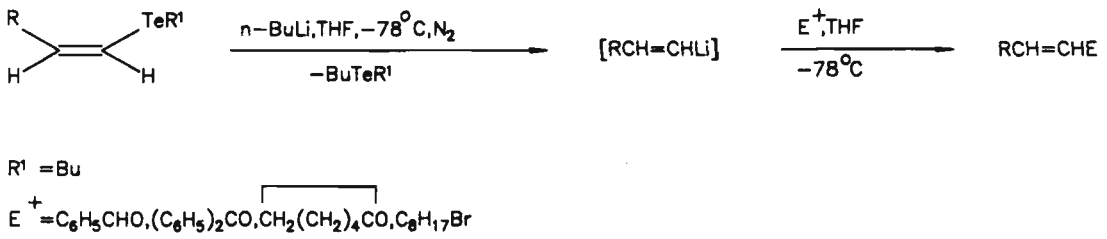
Com esta metodologia, os tempos de reação foram mais curtos, os rendimentos maiores em alguns casos e a presença de ácido no meio reacional evitado. Estes fatos tornam esta metodologia atrativa do ponto de vista sintético para a preparação de α-(dicloro-organilteluro) cetonas.

(B). ESPÉCIES VINÍLICAS DE TELÚRIO TRISSUBSTITUÍDAS

Selenetos vinílicos são intermediários sintéticos bastante conhecidos e explorados[48]. Devido ao pouco conhecimento existente sobre seus análogos de telúrio, iniciaram-se há algum tempo estudos no laboratório para a preparação e aplicação destas espécies vinílicas[49-58]. Observou-se que estes compostos apresentam propriedades interessantes do ponto de vista sintético.

Uma das propriedades observadas foi a possibilidade de obtenção, a partir de teluretos vinílicos, de espécies de vinil-lítio e vinil-ciano-cupratos de ordem superior via reação de transmetalação. Os vinil-lítio podem ser facilmente preparados através da troca lítio-telúrio. Teluretos vinílicos reagem com alquil-lítio a -78°C em THF, formando as espécies anteriormente mencionadas, as quais podem ser capturadas com eletrófilos, tais como haletos de alquila, aldeídos ou cetonas[59] (Esquema 17).

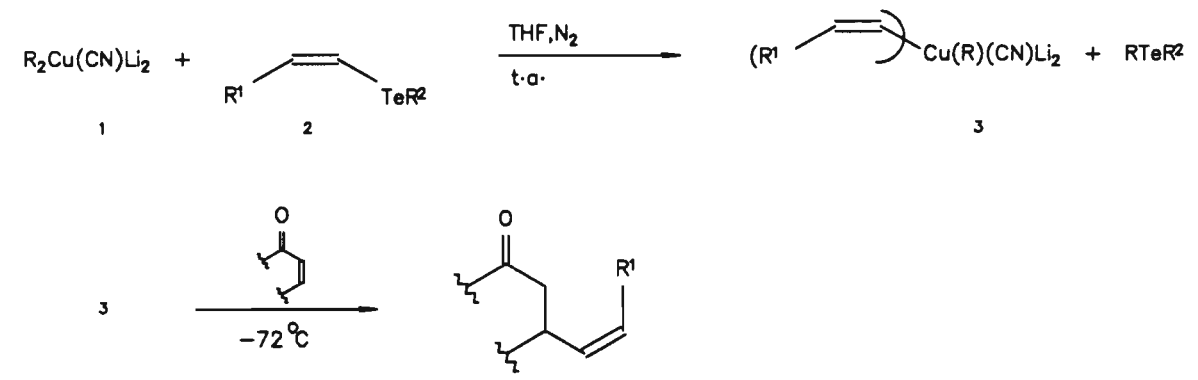
Esquema 17



Algumas das vantagens desta metodologia são a retenção da configuração da ligação dupla carbono-carbono e a preparação de espécies benzil e alil lítio[60], já que a troca lítio-halogênio usando haleto de benzila e alila resulta na formação de produtos de acoplamento[61].

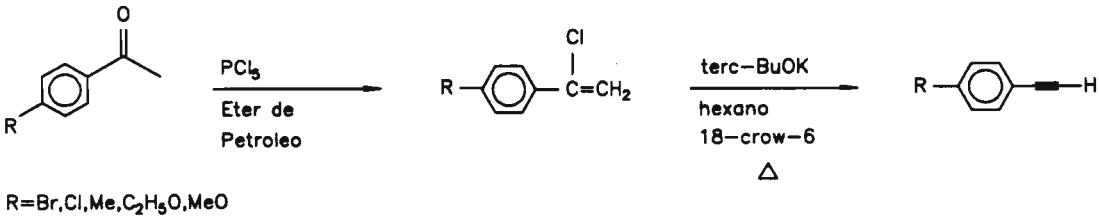
Com dialquil-ciano-cupratos os teluretos vinílicos reagem formando vinilciano-cupratos com retenção da geometria da ligação dupla. Os vinil-ciano-cupratos reagem com enonas levando a produtos de adição 1,4[62] (Esquema 18).

Esquema 18



(a). REAÇÃO DE ADIÇÃO DE TRICLORETOS DE ARILTELÚRIO A ACETILENOS

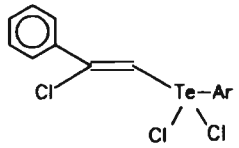
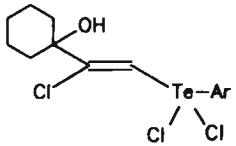
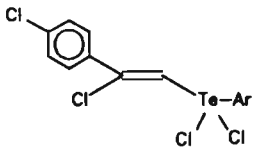
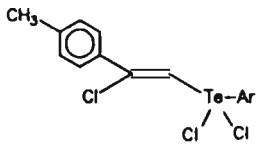
Para a realização deste estudo foi necessária a preparação de uma série de alquinos aromáticos, os quais foram obtidos empregando-se metodologia desenvolvida por Dehmlow [63] na preparação de acetilenos, partindo-se de acetofenonas substituídas, as quais fizeram-se reagir com pentacloreto de fósforo para a obtenção do cloreto de vinila aromático o qual posteriormente, via uma reação de eliminação com terc-butóxido de potássio, leva aos acetilenos desejados em rendimentos moderados (Equação 35).



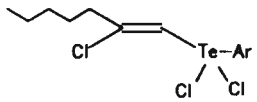
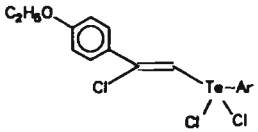
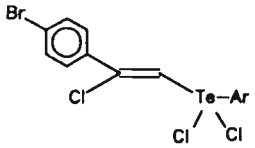
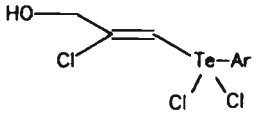
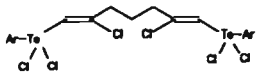
(35)

Em posse dos alquinos necessários desenvolvemos um método de preparação de teluretos vinílicos trissubstituídos via a reação de tricloreto de (4-metoxi-fenil)telúrio com acetilenos terminais em benzeno sob refluxo, o qual conduz aos 1-(dicloroarilteluro)-2-cloro-2-organo etenos de configuração Z, em bons rendimentos e com elevada estereo regioseletividade (Tabela 5).

Tabela 5 - Adição de $ArTeCl_3$ a Acetilenos Monossubstituídos

Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)	Aspecto	Análise de C(%) e H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
	6,0	77	134-135	Cristais Brancos	40,78-3,08 (40,64)(2,95)	(-2Cl) 374
	3,0	60	130-132	Cristais Brancos	38,74-4,00 (38,72)(4,11)	(-1Cl) 430
	9,0	74	164-166	Cristais Brancos	37,73-2,64 (37,72)(2,51)	(-1Cl) 443
	4,0	80	169-170	Cristais Brancos	41,97-3,55 (42,03)(3,30)	(-1Cl) 423

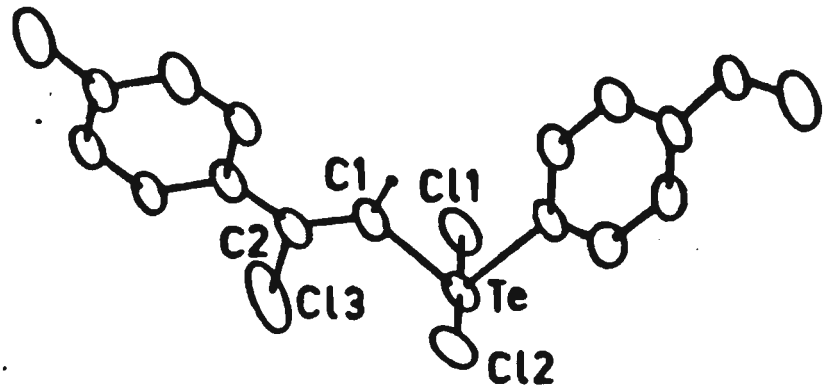
Continuação da Tabela 5

	4,0	73	56-57	Cristais Brancos	38,09-4,17 (38,37)(4,37)	(-1Cl) 403
	2,0	82	146-147	Cristais Brancos	41,77-3,48 (41,90)(3,51)	(-2Cl) 418
	24,0	78	160-162	Cristais Brancos	34,43-2,35 (34,50)(2,31)	(-2Cl) 452
	7,0	60	óleo	óleo Amarelo Claro	32,82-3,08 (30,24)(2,79)	(-1Cl) 354
	4,0	85	óleo	óleo Amarelo Claro	35,62-3,25 (32,57)(2,86)	(-4Cl) 637

Após o tempo de reação indicado na tabela 5 os produtos foram extraídos com clorofórmio e lavados com uma solução de metanol/água (1:1) para retirar o tricloreto de ariltelúrio que não reagiu, transformando-o no oxicloreto de ariltelúrio correspondente o qual é insolúvel tanto no meio aquoso quanto no meio orgânico.

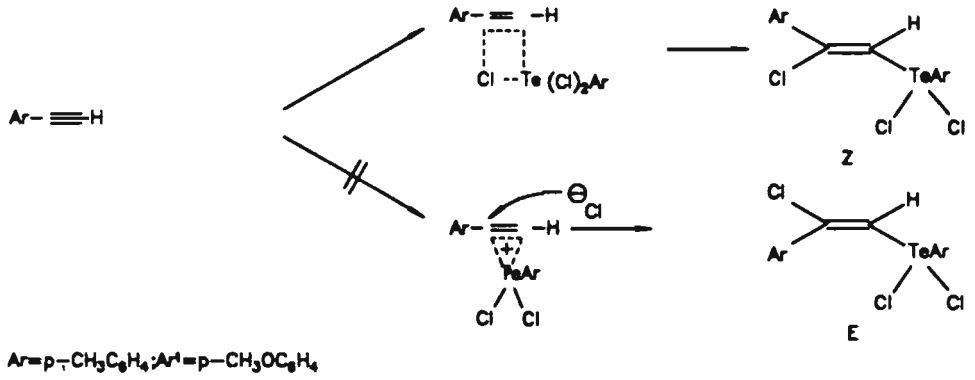
A regioquímica verificada para as reações de adição de tricloretos de ariltelúrio a acetilenos segue a lei de Markownikoff e a esteroquímica dos compostos é Z conforme pode ser visto na figura 2. Esse particular será discutido mais detalhadamente posteriormente.

Figura 2



Este último resultado, sugere que a reação ocorre através de um estado de transição cíclico de quatro centros[64] e não via um íon telurônio intermediário[34] (Esquema 19).

Esquema 19



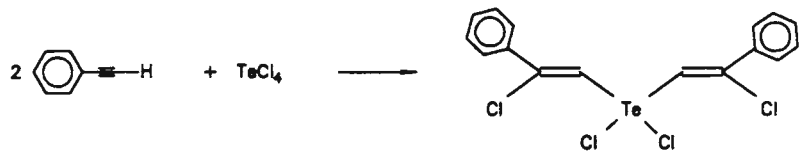
Difração de raios X de um dos compostos preparados confirmou a regio e estereoquímica destas espécies de telúrio, o que reforça a proposição de formação dos produtos via um estado de transição de quatro centros.

A estereoespecificidade desta adição **sin** a ligação tripla descrita acima é interessante por constituir mais uma excessão, já que geralmente a estereoquímica da adição de espécies eletrofílicas à ligação tripla é **anti**, levando a produtos em que os componentes que se adicionam encontram-se em **trans**, conforme foi visto anteriormente, para reagentes de S e Se.

(b). ADIÇÃO DE TETRACLORETO DE TELÚRIO A ACETILENOS

Uma extensão do desenvolvimento de novas metodologias de preparação de teluretos vinílicos trissubstituídos, foi a reação de adição de tetracloreto de telúrio a acetilenos, com vistas a obtenção de teluretos divinílicos simétricos.

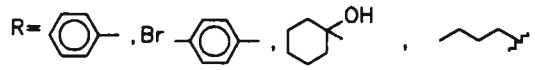
A reação foi feita utilizando-se benzeno sob refluxo, como solvente. Utilizou-se uma série de acetilenos, tanto aromáticos como alifáticos, mas foi possível a preparação de um único telureto divinílico simétrico, formado a partir da reação de tetracloreto de telúrio e fenilacetileno (Equação 36).



(36)

A reação ocorre em duas etapas, sendo possível isolar o tricloreto de β-cloro-β-alquil ou ariltelúrio formado como intermediário de reação (Equação 37).

(37)

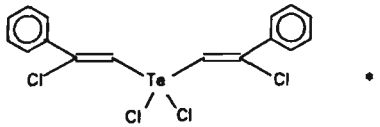
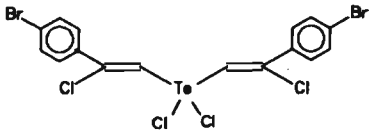
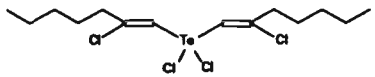
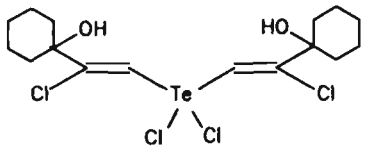


Embora tenhamos feito várias tentativas utilizando diversos alquinos aromáticos e alifáticos não conseguimos isolar o produto desejado, mesmo variando as condições de reação tais como aumento crescente do tempo de reação, isolamento do tricloreto de

vinil telúrio intermediário, uso de temperaturas mais brandas e mudança de solvente. A mudança dessas variáveis foram ineficazes.

Em todos os casos, exceto no caso de fenilacetileno, observou-se no vaso reacional a formação de um sólido esbranquiçado, amorfo que não reagia com o restante do alquino presente no meio reacional (Tabela 6).

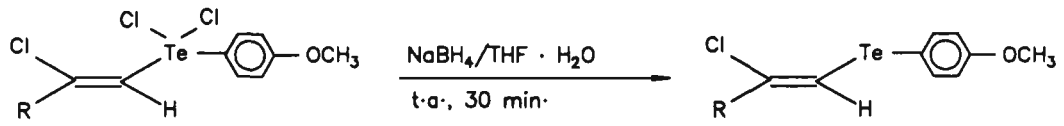
Tabela 6 - Adição de $TeCl_4$ a Acetilenos

Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)	Análise de C(%) H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
	48	46	41,02-2,84 (40,57)(2,55)	(-2Cl) 404
	*	*	*	*
	*	*	*	*
	*	*	*	*

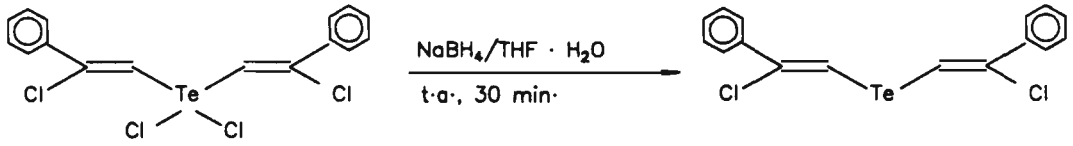
(c). REDUÇÃO DE DICLORETOS DE β-CLOROVINIL TELÚRIO

Os teluretos vinílicos despontam dentro da classe de reagentes organotelúrio como espécies de grande interesse sintético. Como exemplo, os teluretos vinílicos são equivalentes de 1,1-dilítio eteno[58] e reagem com reagentes de Grignard[53] e monóxido de carbono [65] em presença de um catalisador de metal de transição para dar produtos de acoplamento livres de telúrio.

Tendo em vista o número crescente de aplicações de teluretos vinílicos, torna-se importante o estudo de metodologias para a preparação destas espécies de telúrio. As espécies vinílicas e divinílicas de telúrio preparadas de acordo com o procedimento descrito no ítem anterior, foram tratadas com uma solução aquosa de $NaBH_4/THF.H_2O$, a qual promove a redução da ligação Te-Cl, levando aos teluretos vinílicos e divinílicos correspondentes em altos rendimentos (Equações 38 e 39).



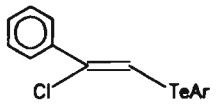
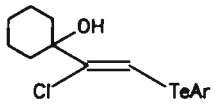
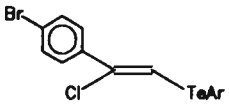
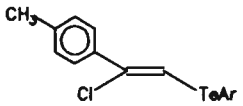
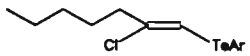
(38)



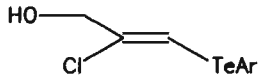
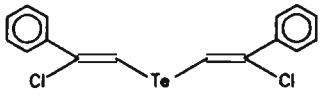
(39)

Os teluretos foram isolados como óleos amarelos, após cromatografia em gel de sílica, usando hexano como eluente (Tabela 7).

Tabela 7 - Redução de Dicloretos de Diorganoil Telúrio com $NaBH_4/THF . H_2O$

Produto	Tempo de Reação (min)	Rendimento (%)	Análise de C(%) H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
	30	84	48,51 - 3,40 (48,39)-(3,52)	374
	30	85	46,03 - 5,08 (45,68)-(4,85)	396
	30	89	39,61 - 2,14 (39,93)-(2,66)	
	30	87	49,83 - 4,03 (49,74)-(3,91)	388
	30	90	(45,91)-(5,18)	

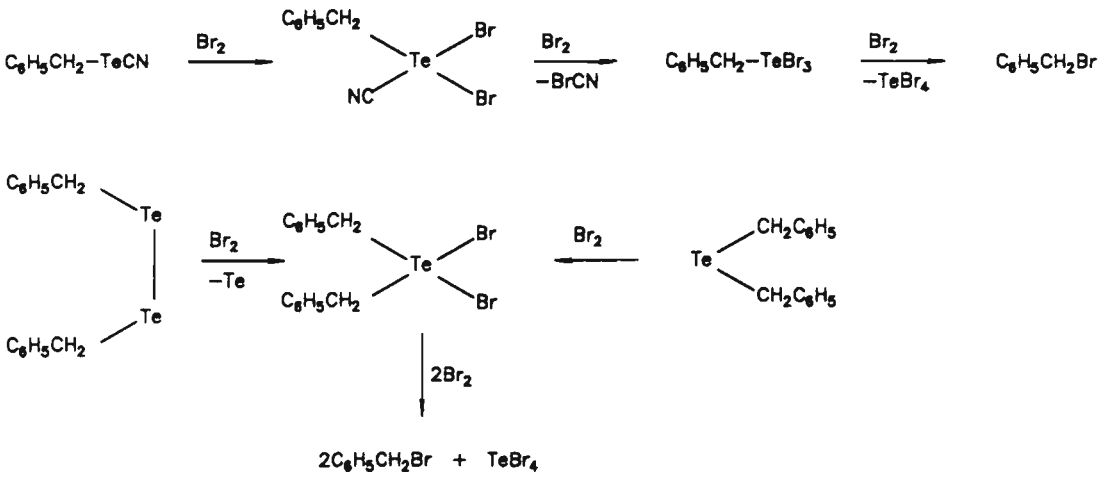
Continuação da Tabela 7

	30	91	37,53 - 3,99 (36,81)-(3,39)	
	30	93	48,22 - 3,18 (47,71)-(3,00)	404

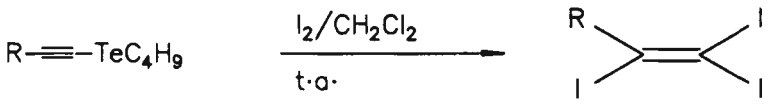
(d). HALOGENODETELURAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS TRISSUBSTITUÍDOS

Reações de halogenodeteluração de ligações Te-Te e Te-C são conhecidas há algum tempo[66]. Halogenação de teluretos de benzil arila, benzilteluro cianetos e diteluretos de dibenzila fornece os haletos de benzila correspondentes[67,68] (Esquema 20).

Esquema 20

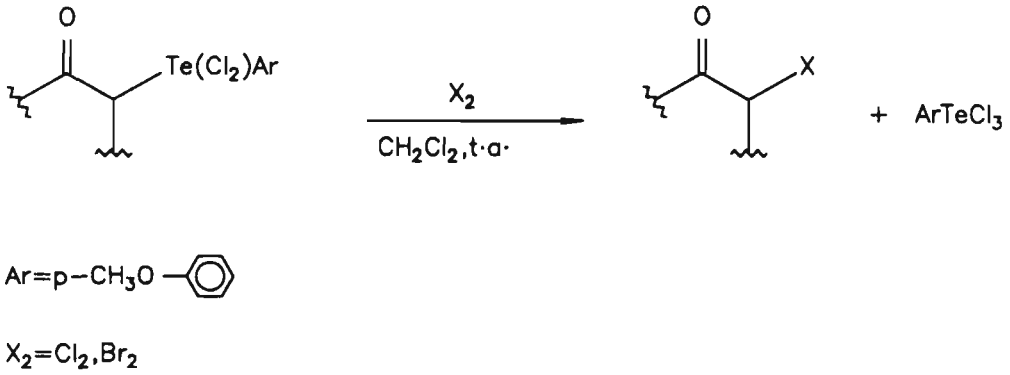


Teluretos acetilênicos reagem com iodo ou bromo em diclorometano formando o correspondente 1,1,2-trihalo alceno, resultante da adição de uma molécula de halogênio ao produto de halogenólise, em rendimentos moderados[69] (Equação 40).



(40)

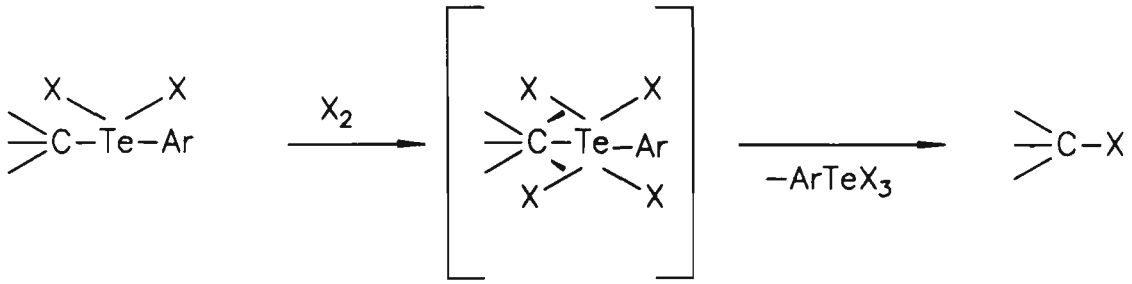
Reação de α-dicloro-(organilteluro) cetonas com quantidades estequiométricas de bromo ou cloro em diclorometano a temperatura ambiente leva a formação de α-halo cetonas. As reações são rápidas e trihaleto de ariltelúrio é formado como sub-produto[70] (Equação 41).



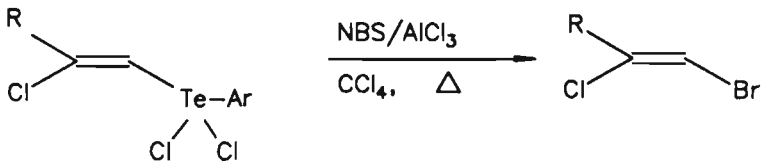
(41)

Estas reações podem ser consideradas como um deslocamento 1,2 de halogênio, passando possivelmente por um intermediário de haleto de organil telúrio (VI) hexacoordenado instável no qual o deslocamento pode ocorrer rapidamente[71] (Esquema 21).

Esquema 21



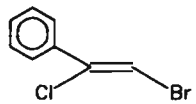
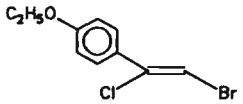
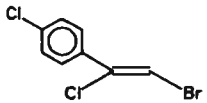
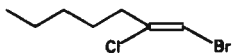
Reação de dicloreto de Z-(2-clorovinil) telúrio com N-bromosuccinimida e tricloreto de alumínio em tetracloreto de carbono sob refluxo, produz o bromocloroalqueno correspondente (Equação 42).



(42)

O produto foi purificado por cromatografia de gel de sílica, usando como eluente hexano. O produto apresentou-se como um óleo amarelo claro (Tabela 8).

Tabela 8 - Halogenodeteluração de Dicloreto de 2-(2-Clorovinil)Telúrio

Produto	Tempo de Reação (hs)	Rendimento (%)	Análise de C(%) H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
	2,0	65	44,12 - 2,83 (44,18)-(2,78)	218
	2,0	58	45,57 - 3,41 (45,92)-(3,85)	262
	2,0	64	38,65 - 2,04 (38,13)-(2,00)	252
	2,0	35	39,22 - 5,08 (39,74)-(5,71)	212

A estereoquímica destes produtos não foi estudada por nós, mas trabalho publicado por Uemura[35] sobre a halogenólise de tricloretos de viniltelúrio, menciona que a reação ocorre com retenção de configuração. Essa conclusão foi baseada na comparação com um isômero E autêntico preparado seletivamente via cloromercuração com cloreto de mercúrio (II) em NaCl aquoso seguido pela iodomercuração em acetonitrila[72].

C. 1,1-DIHALO SELENOCICLOPROPANOS

Ciclopropanos são importantes intermediários sintéticos[3,8]. Entre as classes de ciclopropanos com uso em síntese orgânica encontram-se os selenociclopropanos[41]. Embora a adição de dihalocarbenos a olefinas seja um método largamente usado para preparar ciclopropanos[73] e métodos estereoseletivos de síntese de selenetos vinílicos sejam bem conhecidos[48,74], até o presente a adição de dihalocarbenos a selenetos vinílicos não foi explorada como metodologia para preparar selenociclopropanos. Em vista disso decidimos estudar a reação entre selenetos vinílicos de configuração definida e dicloro e dibromocarbenos.

Antes , porém, de entrarmos na discussão propriamente dita da adição de carbenos a selenetos vinílicos, queremos esclarecer que estudos sobre a estereoseletividade, impedimento estérico e reatividade dos selenetos vinílicos comparada a outras olefinas estão em andamento no laboratório.

Também faremos um breve comentário sobre alguns tópicos atinentes ao trabalho aqui desenvolvido, baseado em dados da literatura, a saber :

a) preparação de dihalocarbenos em condições de transferência de fase;
b) estereoquímica do produto; carbeno singleto e tripleto;
c) impedimento estérico á adição de dihalocarbenos a olefinas

(a). PREPARAÇÃO DE DIHALOCICLOPROPANOS EM CONDIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE FASE

A síntese de compostos orgânicos usando a catálise por transferência de fase tem sido alvo de estudos intensos em anos recentes. Uma das reações mais completamente investigadas em condições de catálise por transferência de fase tem sido a geração e reação de dihalocarbenos[75-77].

Neste ponto, antes de prosseguirmos, é importante dizer que o processo de catálise por transferência de fase, consiste de forma simples, na reação entre um reagente de uma fase líquida com um substrato de outra fase líquida ou entre um reagente de uma fase sólida com um substrato de uma fase líquida. Em ambos os casos ocorre um sensível aumento na atividade do reagente, devido à presença de um catalisador.

Dois mecanismos seriam possíveis para por em contato o reagente da fase aquosa (ou sólida) com o substrato da fase orgânica.

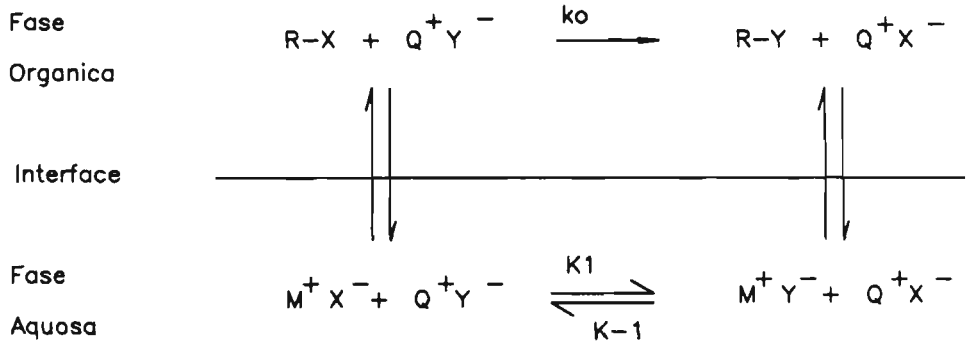
1- REAÇÃO NA INTERFACE

Neste caso a reação ocorre na fronteira que separa as duas fases e dependeria grandemente da velocidade de agitação da mistura reacional. No entanto, não se observa normalmente reação na ausência de catalisador.

2 - REAÇÃO EM QUE UMA ESPÉCIE TRANSPORTA O REAGENTE DA FASE AQUOSA (OU SÓLIDA) PARA A FASE ORGÂNICA

Este mecanismo envolve basicamente duas etapas:
(a). transferência do reagente da fase aquosa (ou sólida) para a fase orgânica
(b).reação entre o reagente "transferido" com o substrato da fase orgânica (Esquema 21).

Esquema 21

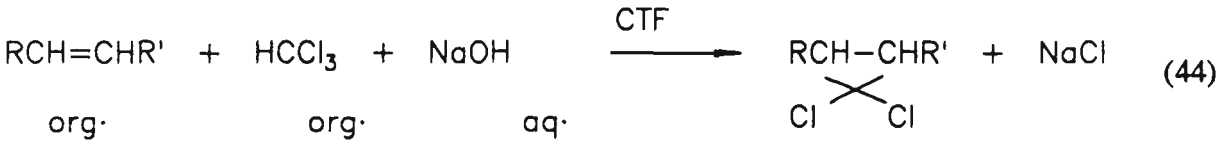


O cátion Q^+ pode ser um sal de ônio (amônio, fosfônio ou arsônio) ou um éter coroa.

O processo de transferência do ânion Y^- para a fase orgânica envolve tres equilíbrios:

1 - no meio aquoso temos o sal de ônio na forma $Q^+ X^-$ (quantidade catalítica), o sal está em equilíbrio com o reagente $M^+ Y^-$ (excesso), podendo formar o par iônico $Q^+ Y^-$, que uma vez formado poderá passar para a fase orgânica;
2 - uma vez na fase orgânica $Q^+ Y^-$ poderá voltar para a fase aquosa ou reagir com RX;
3 - neste caso se formará $Q^+ X^-$ que poderá voltar para a fase aquosa e reagir com $M^+ Y^-$ gerando mais $Q^+ Y^-$, que repetirá o processo, ou uma vez na fase aquosa , poderá novamente voltar para a fase orgânica, o que interromperá o ciclo.

Comparado aos procedimentos convencionais[77] para a geração de dihalocarbenos, o método catalisado por transferência de fase para a preparação de 1,1-dihalociclopropanos é extremamente simples (Equação 44)

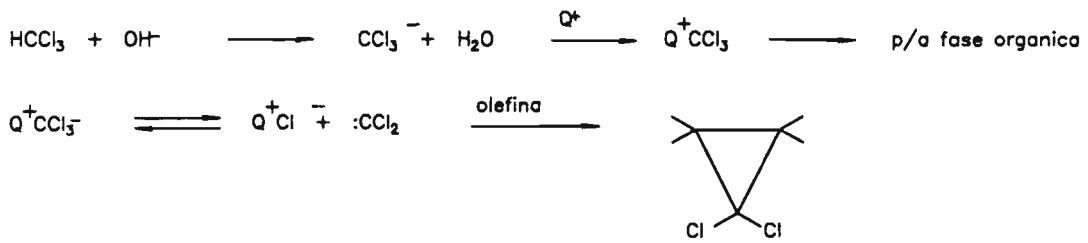


(44)

Usando este procedimento, ou similares, dihalocarbenos têm sido adicionados a um número muito extenso de olefinas[79-86].

Makosza e Wawrzyniewicz[76] formularam um mecanismo para a ciclopropanação de olefinas em condições de catálise por transferência de fase, como o da reação de $CHCl_3$ com OH^- em fase aquosa, de onde é transportado para a fase orgânica por um catíon quaternário (Esquema 22)

Esquema 22



Cloreto de trietilbenzilamônio também conhecido por TEBA tem sido o catalisador mais largamente usado. TEBA é vendido comercialmente, pode ser facilmente preparado no laboratório e é removido do produto final por lavagem com água.

(b). ESTEREOQUÍMICA DO PRODUTO ; CARBENO SINGLETO OU TRIPLETO

Carbenos são intermediários bivalentes, neutros, nos quais o átomo de carbono se liga covalentemente a outros grupos e dois orbitais não ligantes contendo dois elétrons.

Se os dois elétrons tem os spins emparelhados o carbeno é dito singleto. Se os elétrons têm os spins paralelos, então o carbeno é tripleto (Figura 3).

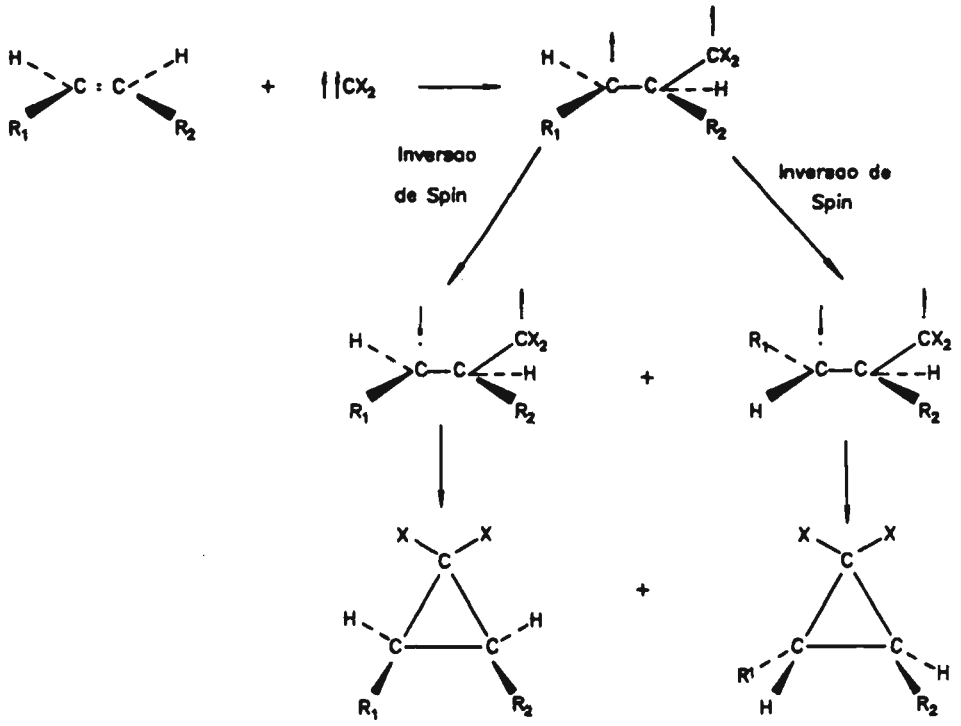
Figura 3

Uma das reações mais características de carbenos é a reação de cicloadição para formar ciclopropanos.

Segundo Skell[87] , o carbeno singleto pode adicionar a uma olefina de forma concertada, desde que as duas ligações do ciclopropano possam ser formadas sem que haja a mudança de spin de algum dos elétrons envolvidos, mantendo a estereoquímica da olefina original.

Por outro lado, para um carbeno tripleto, a cicloadição deve completar-se via um intermediário tripleto diradical. Antes que este diradical possa fechar o ciclopropano, deve ocorrer a inversão de spin de um dos elétrons. Se a rotação livre sobre as ligações carbono-carbono do diradical for mais rápida que a inversão de spin, então a estereoquímica da olefina não deverá ser mantida no ciclopropano formado (Esquema 23).

Esquema 23



No entanto, nas olefinas com um heteroátomo adjacente a ligação dupla tais como sulfetos vinílicos, provavelmente o dihalocarbeno durante a reação de adição, interagiria em primeiro plano não com a ligação dupla mas com um átomo de enxofre, formando uma ílida, a qual então sofreria um deslocamento sigmatrópico 1,3, formando um íon dipolar[88] podendo nesta fase da reação ocorrer rotação sobre a ligação carbono-carbono, permitindo a ocorrência de mistura **cis e trans** de ciclopropanos (Esquema 24).

Esquema 24

(c). Fatores Estéricos

Reações de dihalocarbenos têm demonstrado que a reatividade da ligação dupla depende do tipo de substituinte e do efeito estérico do grupo ligado a mesma[89]. Com o aumento no tamanho do grupo R ligado a ligação dupla, a velocidade de adição do carbeno a olefina diminui na seguinte ordem : CH_3-, C_2H_5-, $(CH_3)_2CH$- e $(CH_3)_3C$-. Deve-se considerar ainda efeitos eletrônicos presente na olefina.

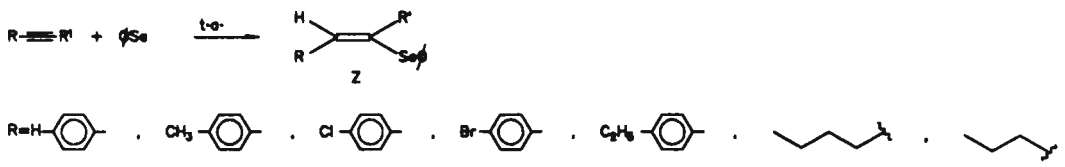
(d). PREPARAÇÃO DE SELENETOS VINÍLICOS DI-, TRI- E TETRASSUBSTITUÍDOS

(i).SELENETOS VINÍLICOS DISSUBSTITUÍDOS

Para a preparação dos selenetos vinílicos dissubstituídos foi necessário preparar alguns acetilenos, utilizando para tanto metodologia empregada por Dehmlow[63] citada anteriormente.

De posse dos acetilenos aromáticos, foram preparados selenetos vinílicos utilizando-se duas rotas específicas para a obtenção do produto com a estereoquímica desejada. Os de configuração Z foram obtidos por adição de selenofenol a acetilenos

aromáticos e alifáticos[74] , sendo que os aromáticos reagem prontamente e os alifáticos necessitam de um tempo maior para que a reação ocorra com bons rendimentos (Equação 45).

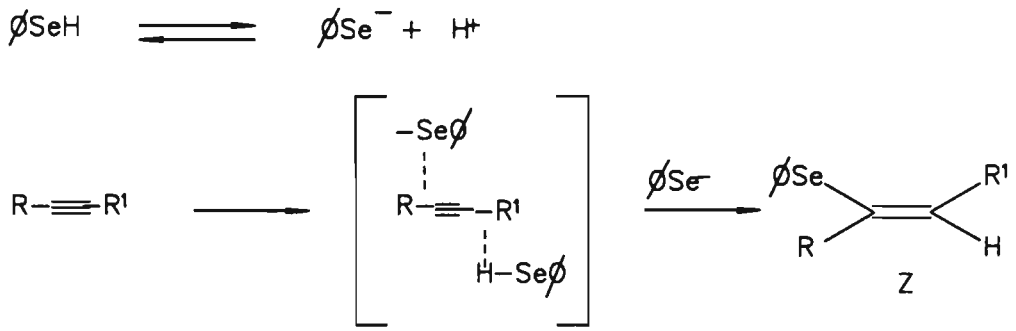


(45)

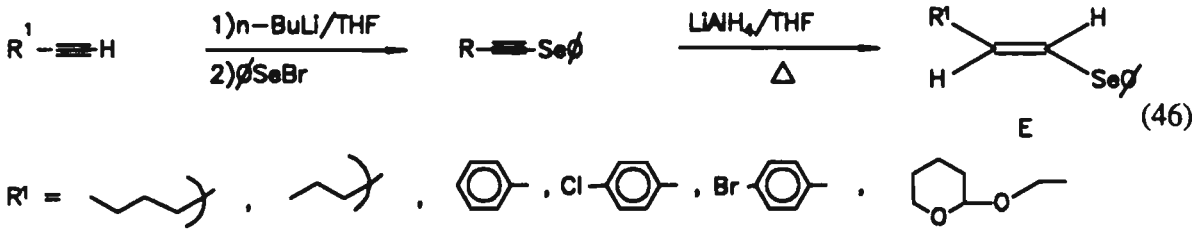
No caso dos acetilenos aromáticos observou-se reação exotérmica imediata. A mistura reacional foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente e então recristalizou-se o produto de etanol.

O mecanismo mais provável para explicar a formação do produto com configuração Z é mostrado no Esquema 25 .

Esquema 25



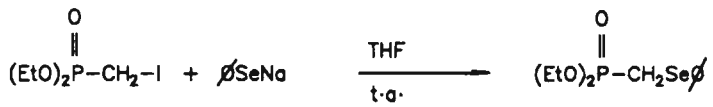
Já os selenetos vinílicos de configuração E foram obtidos a partir de selenetos acetilênicos, via reação do acetileto de lítio correspondente e brometo de fenilselenenila, seguida da redução dos selenetos acetilênicos com hidreto de lítio e alumínio em THF a refluxo[74] (Equação 46).



(ii). SELENETOS VINÍLICOS TRI- E TETRASSUBSTITUÍDOS

Para a preparação de selenetos vinílicos tri- e tetrassubstituídos[97] utilizamos a reação de Horner-Emmons. Esta reação apresenta uma elevada seletividade com relação ao isômero E.

Como primeiro passo preparamos (fenilseleno)metildietilfosfonato através da reação de selenofenóxido de sódio e iodometildietilfosfonato (preparado pela reação de Arbuzov entre trietilfosfito e diiodometano)[90] (Equação 47).



Posterior tratamento do (fenilseleno) fosfonato com n-BuLi em THF a -78°, levou ao respectivo carbânion fosfonato, o qual foi posto a reagir com cetonas, fornecendo selenetos vinílicos trissubstituídos em rendimentos moderados[91-93] (Equação 48, Tabela 9).

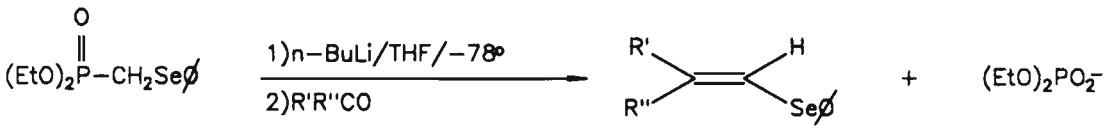
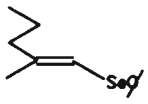
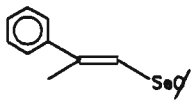
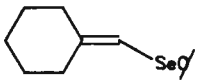
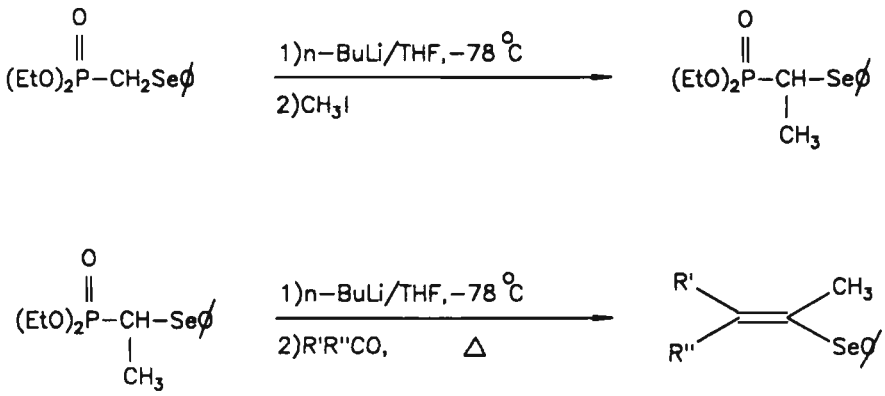


Tabela 9 - Selenetos Vinílicos Trissubstituídos

Produto	Rendimento (%)	Tempo de Reação (hs)
	48	15
	44	24
	66	24

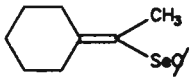
Para a preparação dos selenetos vinílicos tetrassubstituídos, alquilou-se o (fenilseleno) dietilfosfonato e procedeu-se como no caso anterior[92] (Equação 49, Tabela 10).



(49)

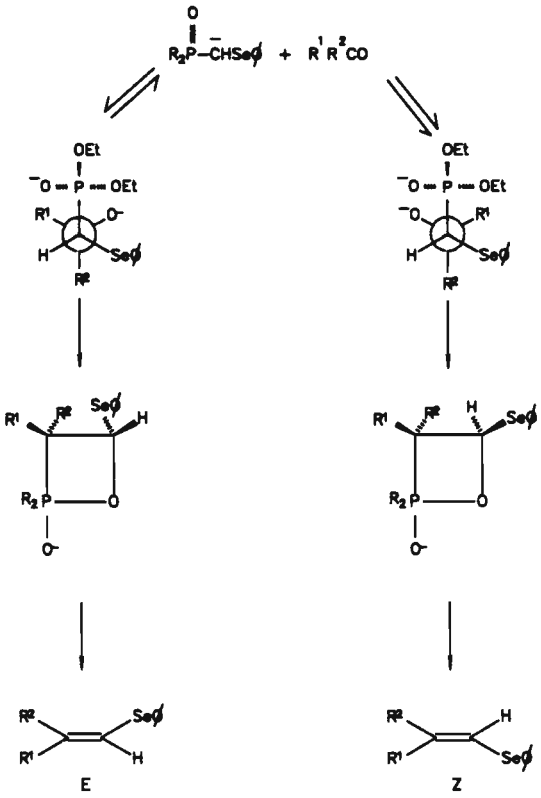
R',R'' ≠ H

Tabela 10 - Seleneto Vinílico Tetrassubstituído

Produto	Rendimento (%)	Tempo de Reação (hs)
	51	24

Como dito anteriormente a reação de Horner-Emmons, fornece preferencialmente o isômero E. A betaína intermediária, pode existir em duas formas diastereoisômericas, eritro e treo, sendo que cada uma se decompõe para dar uma olefina específica[94] (Esquema 26).

Esquema 26



$R^2 = H$

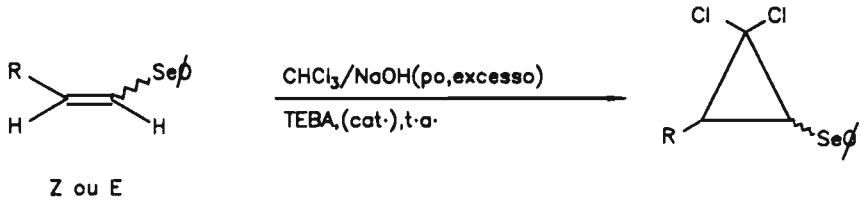
A forma **eritro** em sua conformação mais estável apresenta, além das interações estéricas pronunciadas, uma interação desfavorável dipolo-dipolo entre o oxigênio ligado ao fósforo e o oxigênio da cetona. Essas interações estão ausentes na forma **treo**[95]. Isso, mais o fato de que a primeira etapa é rápida e a segunda é lenta, permite com que a eliminação ocorra em condições de equilíbrio, determinando a elevada seletividade com relação ao isômero E[96,97].

Os rendimentos moderados podem ser vistos como resultado da formação de produtos de condensação, catalisada por base, das cetonas. Podemos por isso dizer que a velocidade da reação entre o aníon fosfonato e o composto carbonílico é menor que a velocidade da condensação aldólica intermolecular da cetona[98].

No presente caso foi observada a formação de mistura de isômeros Z e E, os quais foram utilizados sem separação para a etapa de ciclopropanação.

(e). 1,1-DICLORO-2-(FENILSELENO) CICLOPROPANOS DISSUBSTITUÍDOS

Os 1,1-dicloro-2-(fenilseleno) ciclopropanos foram preparados pela adição de hidróxido de sódio em pó (em excesso) a uma solução do seleneto vinílico correspondente em clorofórmio. Adição de cloreto de trietilbenzilamônio (TEBA) em quantidade catalítica a mistura e agitação, resultou em uma reação exotérmica, em alguns casos acompanhada de mudança de coloração da mistura reacional. A coloração mudou de amarelo claro para marron-escuro (Equação 50).



(50)

O catalisador TEBA, foi escolhido pelos motivos já expostos anteriormente . As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada. Não foi observada a formação de sub-produtos ao término da reação. Todos os 1,1-cloro-2-(fenilseleno) ciclopropanos são compostos estáveis a baixa temperatura, apresentam-se como óleos e podem ser guardados em refrigerador por vários meses, sem mostrar aparente decomposição. Em todos os casos, partindo-se de selenetos vinílicos **cis** ou **trans**, obtiveram-se os ciclopropanos com as configurações **cis** ou **trans** correspondentes, observando-se somente em alguns casos, pequena quantidade de ciclopropano com configuração oposta do seleneto vinílico de partida (Tabela 11).

Tabela 11 - 1,1-Dicloro-2-(fenilseleno)ciclopropanos

R	Configuração	Rendimento (%)	Tempo de Reação (hs)	Análise de C(%) e H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
C_6H_5	trans	93	0,16	(52,67)-(3,51)	342
C_6H_5	cis	97	1,00	53,25 - 3,48 (52,67)-(3,51)	342
p-$CH_3C_6H_4$	trans	89	0,23	(53,97)-(3,93)	356
p-$CH_3C_6H_4$	cis	92	0,50	52,93 - 4,15 (53,97)-(3,93)	356
p-ClC_6H_4	cis	95	0,33		
C_3H_7	cis	92	0,66	(46,79)-(4,54)	308

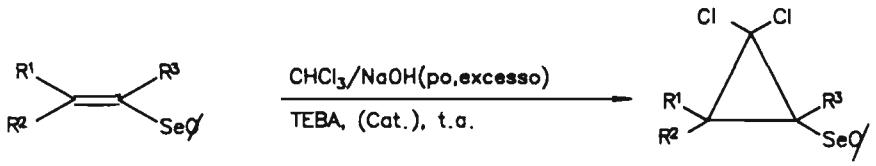
Continuação da Tabela 11

C_3H_7	trans	90	0,08	46,63 - 4,19 (46,79)-(4,54)	308
C_5H_{11}	cis	84	0,80	49,71 - 5,49 (50,04)-(5,35)	336
C_5H_{11}	trans	98	8,00	49,01 - 5,53 (50,04)-(5,35)	336
$CH_2(CH_2)_3CHOCH$	trans	96	6,50	(47,40)-(4,75)	380

Não foi observada a formação de sub-produtos ao termíno da reação, contrariamente às reações de dibromocarbeno que serão comentadas a seguir. O diclorocarbeno neste tipo de reação não é formado de uma única vez. Portanto, hidrólise e reações secundárias (ataque ao solvente ou ao precurssor do :CCl_2, dimerização, polimerização), são lentas e ocorrem em pequena extensão, permanecendo o sistema reativo por um longo período de tempo. Este fato permite reação com substratos muito pouco reativos.

(f). 1,1-DICLORO-2-(FENILSELENO) CICLOPROPANOS TRI- E TETRASSUBSTITUÍDOS

No presente trabalho estudamos a adição de diclorocarbenos, gerados de acordo com a metodologia acima exposta, a selenetos vinílicos tri- e tetrassubstituídos, obtidos através da reação de Horner-Emmons entre cetonas e selenofenilfosfonatos alquilados (Equação 51).



(51)

R^3=H,CH_3

A semelhança com os selenociclopropanos dissubstituídos estes produtos mostraram-se estáveis, em forma de óleos (Tabela 12).

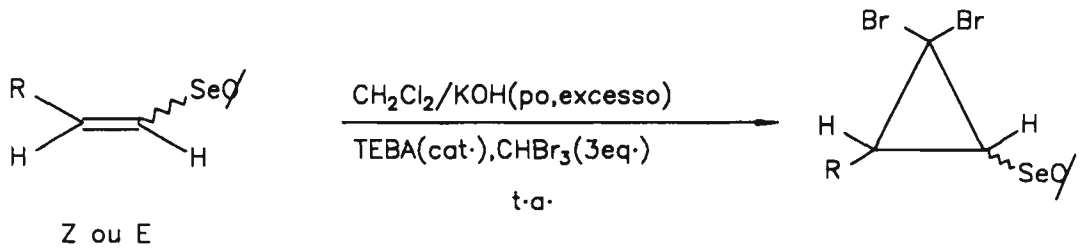
Tabela 12 - 1,1-Dicloro-2-(fenilseleno)ciclopropanos Tri e Tetrassubstituídos

Produto	Rendimento (%)	Tempo de Reação (hs)	Análise de C(%) H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
	81	6,3	48,35 - 5,11 (48,49)-(4,96)	324
	79	7,3	50,63 - 4,91 (50,33)-(4,78)	334
	73	5,0	53,70 - 4,17 (53,97)-(3,93)	(-1Cl) 320
	70	6,1	(51,76)-(5,17)	(-1Cl) 312

A principal diferença notada foi o sensível aumento do tempo de reação em relação a adição do dihalocarbeno aos selenetos vinílicos dissubstituídos, provavelmente devido a dificuldade de aproximação do diclorocarbeno a ligação dupla carbono-carbono, imposta pelos grupos substituintes presentes nos selenetos vinílicos.

(g). 1,1-DIBROMO-2-(FENILSELENO) CICLOPROPANOS DISSUBSTITUÍDOS

A química de catálise por transferência de fase para dibromocarbenos é de modo geral muito parecida a de diclorocarbenos. Utilizando condições semelhantes de reação preparamos 1,1-dibromo-2-(fenilseleno) ciclopropanos, usando como solvente diclorometano, hidróxido de potássio como base e bromofórmio como fonte de dibromocarbeno (Equação 52, Tabela 13).



(52)

Tabela 13 - 1,1-Dibromo-2-(fenilseleno)ciclopropanos

R	Configuração	Rendimento (%)	Tempo de Reação (hs)	Análise de C(%) H(%) Encontrado (Calculado)	E.M. (70 e V)
C_3H_7	cis	83	1,00	36,68 - 3,54 (36,31)-(3,52)	398
C_5H_{11}	cis	87	0,88	(39,57)-(4,23)	426
C_6H_5	cis	72	1,00	(41,80)-(2,78)	434
C_6H_5	trans	50	0,50		
p-$CH_3C_6H_4$	cis	44	0,10	43,53 - 3,35 (43,19)-(3,14)	(-1Br) 365
C_3H_7	trans	90	0,50	35,55 - 3,68 (36,31)-(3,52)	398

Observou-se nas reações de ciclopropanação entre selenetos vinílicos e dibromocarbeno a presença de sub-produtos. No entanto, nenhum deles foi identificado. Isto ocorreu provavelmente devido a maior reatividade do dibromocarbeno. É conhecido também que o dibromocarbeno é mais sensível a hidrólise que diclorocarbeno, além de o ânion tribromometila atacar o bromofórmio, formando tetrabrometo de carbono quando em presença de substratos pouco reativos[99].

Nas reações para a geração de dibromocarbeno, usou-se um co/solvente devido ao alto ponto de ebulição do $CHBr_3$ (150-151^{0}C), o que dificulta a purificação do produto de reação, bem como ao elevado custo do mesmo.

Ao contrário dos 1,1-dicloro-2-(fenilseleno) ciclopropanos, no caso dos 1,1-dibromo-2-(fenilseleno) ciclopropanos foi possível obter-se um exemplo na forma de cristal, o que possibilitou estudo por difração de raios X desta espécie de composto.

Cabe ressaltar que os selenetos vinílicos mostraram maior reatividade em relação a olefinas sem Se. Isto no entanto, não constitui fato único, já que, éteres vinílicos[100,101] são mais reativos que seus análogos 1-alquenos. Também sulfetos vinílicos[33] reagem mais rapidamente que os éteres vinílicos.

Aproveitando esta maior reatividade dos selenetos vinílicos frente aos alquenos não substituídos com heteroátomos, seriam possíveis ciclopropanações seletivas quando mais de uma ligação dupla estivesse presente numa molécula.

As vantagens desta metodologia na preparação de selenociclopropanos são a facilidade em efetuar a reação, rendimento de moderados a altos e o uso de reagentes facilmente disponíveis, quando comparada a outros métodos descritos para a obtenção dessa classe de compostos[41].

DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

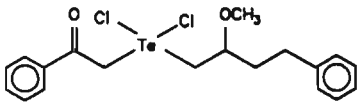
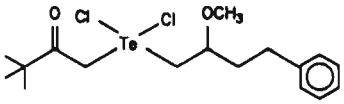
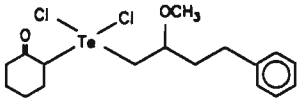
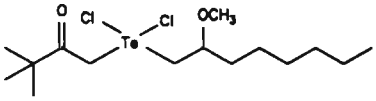
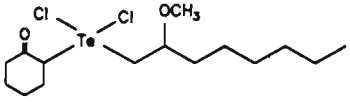
(D). CARACTERIZAÇÃODEα-(DIHALOORGANILTELURO) CETONAS

As α-(dihaloorganilteluro) cetonas foram caracterizadas por infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C, espectrometria de massas e por análise de difração de raios X da 2-[dicloro(p-metoxifenil)teluro] ciclohexanona.

(a). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{1}H

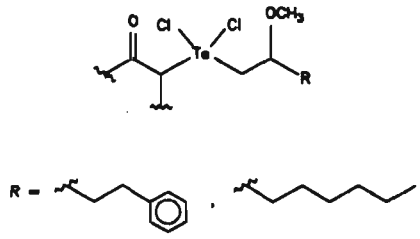
Observou-se nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H das α-(dihaloorganilteluro) cetonas que o grupo RTeCl desprotege de forma acentuada os prótons α em relação as cetonas não substituídas, provavelmente devido a natureza elétron⁻ atraente do grupo $RTeCl_2$. Esta observação também é válida quando o grupo R é um grupamento arila[3](Tabela 14).

Tabela 14 - Deslocamento Químico dos Hidrogênios α das α– (Dihaloorganilteluro)cetonas

Composto	Hα Cetona Substituída	Hα Cetona não Substituída
	5,15	2,6
	4,79	2,1
	4,68	2,1-2,6
	4,71	2,1
	4,66	2,1-2,6

Estes compostos apresentam num dos átomos de carbono do grupo R um centro quiral conforme pode ser visto na figura 4 . Esse fato torna os espectros de RMP desses compostos bastante complexos.

Figura 4



Para a atribuição do deslocamento químico dos prótons das α-alquilteluro - cetonas, fez-se uso da técnica 2D, onde utilizou-se a correlação próton-próton, seguindo-se o assinalamento mostrado na figura 5 para o composto tomado como exemplo.

Com a ajuda da técnica acima mencionada foi possível assinalar os prótons do carbono quiral como pode ser visto na tabela 15 .

Tabela 15 - Deslocamento Químico dos Prótons do Carbono Quiral

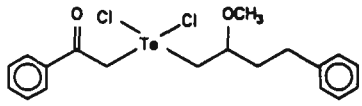
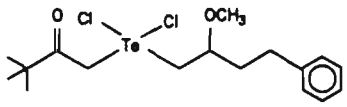
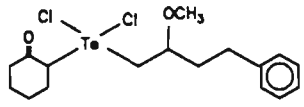
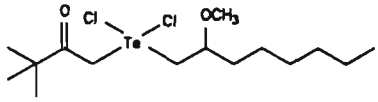
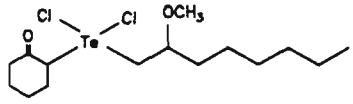
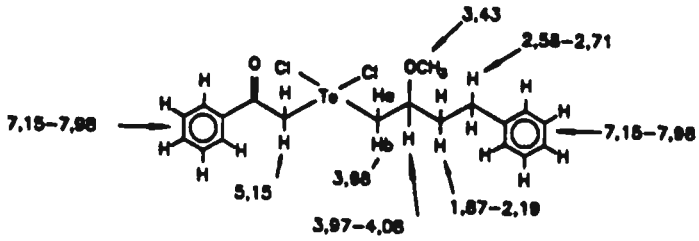
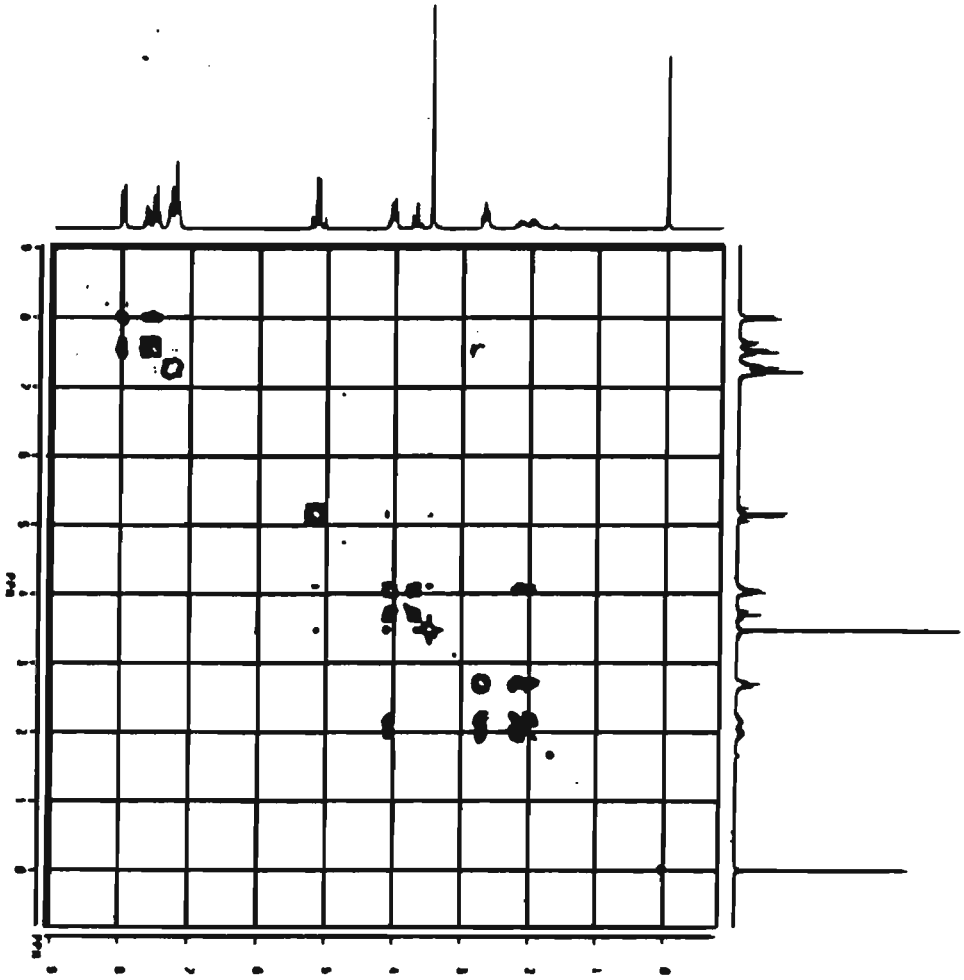
Composto	H ppm
	3,97-4,08
	3,91-4,04
	3,89-4,07
	3,85-3,91
	3,81-4,00

Figura 5 - Espectro 2D



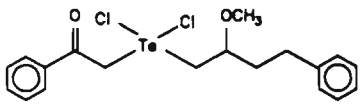
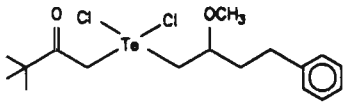
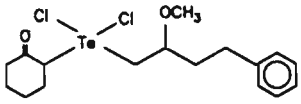
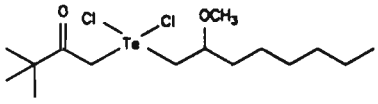
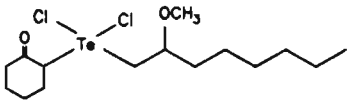


Os dados dos demais prótons das α-(dihaloorganoteluro) cetonas preparadas podem ser vistas na tabela 18.

(b). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Verificando os espectros de ^{13}C das α-(dicloroorganilteluro) cetonas observa-se que o átomo de carbono ligado diretamente ao telúrio sofre um considerável deslocamento para campo mais baixo quando comparado as cetonas não substituídas. Este efeito também pode ser atribuído a natureza elétron-atraente do grupo $RTeCl_2$. Pode-se ver na tabela 16 os deslocamnetos químicos dos carbonos α das α-(dihaloorganilteluro) cetonas. Desproteção semelhante ocorre nas α-dicloro-(4-metoxifenilteluro) cetonas, nas quais temos um grupo aromático ligado diretamente ao telúrio [3].

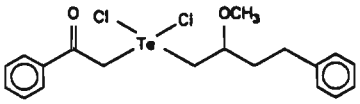
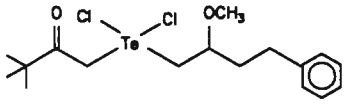
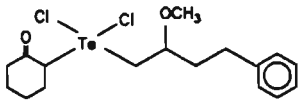
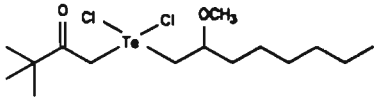
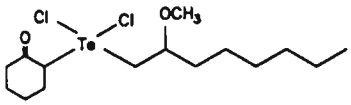
Tabela 16 - Deslocamento Químico dos Carbonos α

Composto	Cα ppm	Δδ ppm
	57,34(24,9)*	32,44
	57,95 (24,4)*	35,55
	65,76 (40,7)*	25,06
	59,13 (24,4)*	34,73
	57,11 (40,7)*	16,51

* Os valores entre parênteses referem-se a cetonas não substituídas

O carbono carbonílico das α-(dihaloorganilteluro) cetonas sofre uma ligeira proteção quando comparada às cetonas não substituídas. Este fato é consistente com a observação feita na literatura [102,103] de que o carbono carbonílico mostra um efeito de substituinte inverso. Isto é, substituintes elétron-atraentes aumentam a proteção ao invés de diminuí-la (Tabela 17)

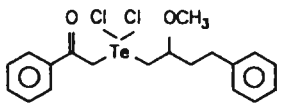
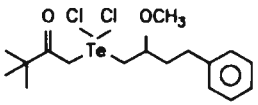
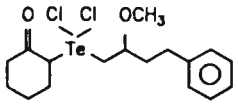
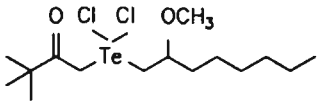
Tabela 17 - Deslocamento Químico do Carbono Carbonílico de α-(Dihaloorganoil-Teluro)Cetonas

Composto	$C_{C=O}$	Δδ ppm
	192,11 (196,00)*	-3,89
	208,0 (211,00)*	-3,00
	205,03 (208,80)*	-3,77
	208,14 (211,00)*	-2,86
	204,85 (208,80)*	-3,95

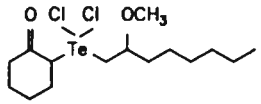
* Os valores entre parênteses referem-se a cetonas não substituídas

Os dados dos deslocamentos químicos dos demais carbonos pode ser visto na tabela 18.

Tabela 18 - Dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C de α-Dicloro-(organilteluro)cetonas

Composto	^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS int.) δ ppm, J Hz	^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS int.) δ ppm
	1.87-2.19(m, 2H); 2.58-2.71(m,2H); 3.43(s,3H); 3.68(t,J=12.5,2H); 3.97-4.08(m,1H); 5.15(AB quarteto,15Hz); 7.15-7.98(m,10H)	30.60;34.53;51.13;57.15;57.34;74.61;126.06;128.13;128.44;129.07;134.45;134.58;140.88;192.11
	1.20(s,9H); 1.96-2.14(m,2H); 2.65(t,J=7.28,2H); 3.40(s,3H); 3.59(t,J=1.55,2H); 3.91-4.04(m,1H); 4.78(AB quarteto,15Hz); 7.16-7.31(m,5H)	30.40;34.40;43.56;56.80;56.85;57.95;74.40;125.82;127.94;128.21;140.73;208.00
	1.63-2.76(m,12H); 3.28(t,J=14.31,1H); 3.44(s,3H); 3.65(dd,4.36,1H); 3.89-4.07(m,1H); 4.68(dd,J=12.7,6.8,1H); 7.17-7.33(m,5H)	25.41;29.10;30.71;34.74;41.08;41.17;57.24;57.33;65.76;74.89;126.11;128.28;128.52;205.03
	0.79-0.83(m,3H); 1.17(s,9H); 1.23-1.74(m,10H); 3.38(s,3H); 3.47(t,J=11.11,2H); 3.85-3.91(m,1H); 4.71(AB quarteto,J=15.23)	13.86;22.29;24.28;26.20;31.45;32.64;50.51;57.79;59.13;74.75;208.14

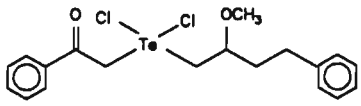
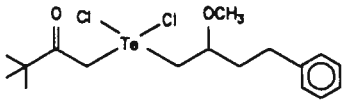
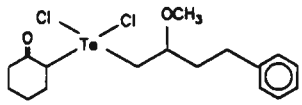
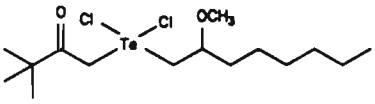
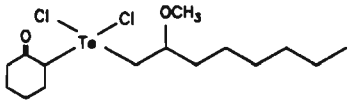
Continuação da Tabela 18

	0.89(t,J=6.47,1H); 1.25-2.78(m,21H); 3.21(t,J=10.91,1H); 3.44(s,3H); 3.68(dd,J=12.39,6.87,1H); 3.81-4.00(m,1H)	13.88;22.36;24.39;26.85;29.15;31.49;33.00; 40.97;41.79;49.83;57.11;75.27;204.85

(c). ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DE α-(DIHALOORGANILTELURO) CETONAS

A introdução de um grupo $RTeCl_2$ na posição α de uma cetona reduz a frequência de estiramento $\nu_{C=O}$. Este resultado esta em acordo com dados publicados para compostos contendo um átomo de telúrio na vizinhança de um grupo funcional [45] , o que sugere uma interação do átomos de telúrio com o oxigênio da carbonila (Tabela 19).

Tabela 19 - Freqüência de $\nu_{C=O}$ de α-(Dihaloorganoilteluro)cetonas

Composto	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})*
	1665	1683
	1693	1708
	1697	1715
	1694	1708
	1698	1715

* frequência de estiramento nas cetonas não substituídas
As bandas de absorção de estiramento $\nu_{C=O}$ são intensas.

(d). DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE DICLORO(4-METOXIFENIL)-(2-OXOCICLOHEXIL) TELÚRIO (IV) POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Análise por difração de raios X da dicloro(4-metoxifenil)-(2-oxociclohexil) telúrio (IV) mostrou que a distância intramolecular entre o átomo de telúrio e o oxigênio carbonílico (2,93 ; 2,94Å) é menor que a soma dos raios de Van der Waals do Te e do O,

3,60Å [104], e é muito menor que 3,3-3,4Å encontrado para ligações fracas. Resultados similares foram obtidos para outros compostos de telúrio contendo ligações carbono-oxigênio e tem sido interpretado em termos de ligações de tres centros entre X,Te e O [105-107]. .Tal interação deve ser possível também no dicloro(4-metoxifenil)-(2-oxociclohexil) telúrio (IV) em vista da conformação do anel ciclohexânico mostrado na projeção de Newman, conforme figura 6.

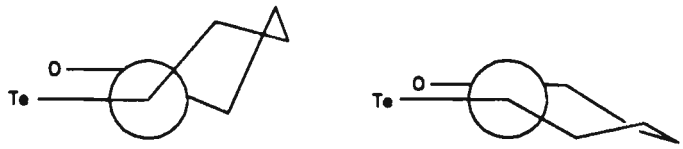


Figura 6 - Projeção de Newman da Dicloro(p-metoxifenil)-(2-oxociclohexil)telúrio (IV)

O átomo de telúrio tetracoordenado esta ligado a dois átomos de cloro, ao grupo p-metoxifenila e ao anel cetônico. O par de elétrons não ligantes do Te(IV) possivelmente ocupa a posição equatorial de uma bipirâmide trigonal, conforme pode ser visto na figura 7 .

Na esfera de coordenação do telúrio temos os seguintes comprimentos de ligação: Te-Cl = 2,54Å, Te-Cl = 2,47Å, Te-C = 2,10Å, Te-C = 2,16Å.

O ângulo da ligação Cl-Te-Cl é de $174,4^0$, enquanto que para a ligação C-Te-C é de 99^0. A distância interatômica entre Te e O é de 2,93Å e o ângulo Te-C-C é de 103^0, enquanto que o ângulo Te-C-O é de 80^0. Esses dados sugerem uma interação entre o átomo de telúrio e o oxigênio carbonílico. As distâncias de ligação e os ângulos de ligação podem ser vistos nas tabelas 20 e 21.

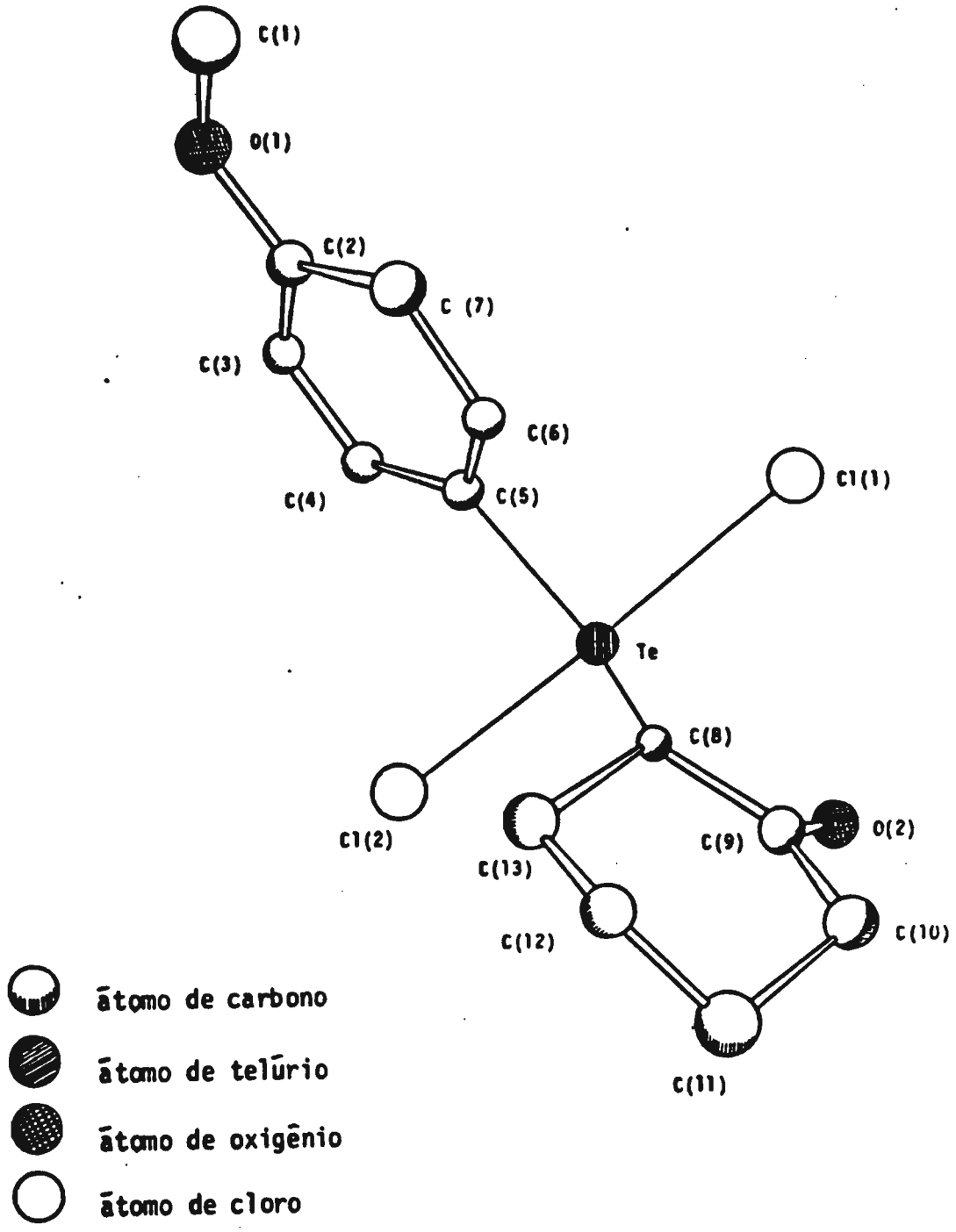


FIGURA 7 - Estrutura tridimensional da α-dicloro(4-metoxifenilteluro)ciclohexanona.

TABELA 20 - Distâncias de ligação (A^o) na α-dicloro(4-metoxifenilteluro)ciclohexanona.

Te (1)	-	Cl (1)	2.542 (9)
Te (1)	-	Cl (2)	2.47 (1)
Te (1)	-	O (2)	2.93 (2)
Te (1)	-	O (5)	2.10 (3)
Te (1)	-	O (8)	2.16 (3)
O (1)	-	O (1)	1.43 (5)
O (1)	-	O (2)	1.36 (4)
O (2)	-	O (9)	1.17 (4)
O (2)	-	O (3)	1.39 (4)
O (2)	-	O (7)	1.48 (5)
C (3)	-	C (4)	1.37 (4)
C (4)	-	C (5)	1.38 (4)
C (5)	-	C (6)	1.37 (4)
C (6)	-	C (7)	1.45 (5)
C (8)	-	C (9)	1.54 (4)
C (8)	-	C (13)	1.50 (5)
C (9)	-	C (10)	1.52 (5)
C (10)	-	C (11)	1.62 (6)
C (11)	-	C (12)	1.54 (5)
C (12)	-	C (13)	1.58 (5)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 20)

Te (1')	-	Cl (1')	2.536 (9)
Te (1')	-	Cl (2')	2.487 (9)
Te (1')	-	O (2')	2.94 (9)
Te (1')	-	C (5')	2.10 (2)
Te (1')	-	C (8')	2.23 (3)
O (1')	-	C (1')	1.53 (4)
O (1')	-	C (2')	1.37 (4)
O (2')	-	C (9')	1.26 (4)
C (2')	-	C (3')	1.36 (4)
C (2')	-	C (7')	1.40 (4)
C (3')	-	C (4')	1.44 (4)
C (4')	-	C (5')	1.39 (4)
C (5')	-	C (6')	1.39 (4)
C (6')	-	C (7')	1.39 (4)
C (8')	-	C (9')	1.49 (4)
C (8')	-	C (13')	1.49 (5)
C (9')	-	C (10')	1.41 (5)
C (10')	-	C (11')	1.56 (5)
C (11')	-	C (12')	1.44 (5)
C (12')	-	C (13')	1.55 (5)

TABELA 21 - Ângulos de ligação (°) na α-dicloro(4-metoxifenil teluro)ciclohexanona.

Cl (1)	-	Te (1)	-	Cl (2)	174.4 (3)
Cl (1)	-	Te (1)	-	Cl (5)	86.4 (8)
Cl (1)	-	Te (1)	-	C (8)	86.6 (7)
Cl (2)	-	Te (1)	-	O (2)	106.7 (5)
Cl (2)	-	Te (1)	-	O (5)	88.3 (9)
Cl (2)	-	Te (1)	-	C (8)	92.3 (7)
O (2)	-	Te (1)	-	C (5)	148.2 (9)
O (2)	-	Te (1)	-	C (8)	53.6 (8)
O (5)	-	Te (1)	-	C (8)	99. (1)
O (1)	-	C (2)	-	O (3)	120. (1)
O (1)	-	C (2)	-	C (7)	120. (1)
C (3)	-	C (2)	-	C (7)	119. (1)
C (2)	-	C (3)	-	C (4)	125 (1)
C (3)	-	C (4)	-	C (5)	116. (1)
Te (1)	-	C (5)	-	C (4)	115. (1)
Te (1)	-	C (5)	-	C (6)	121. (1)
C (4)	-	C (5)	-	C (6)	124. (1)
C (2)	-	C (7)	-	C (6)	114. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	O (2)	80. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	C (9)	103. (1)
Te (1)	-	C (8)	-	C (13)	117. (1)
C (9)	-	C (8)	-	C (13)	117. (1)
O (2)	-	C (9)	-	C (8)	125. (1)
O (2)	-	C (9)	-	C (10)	121. (1)
O (8)	-	C (9)	-	C (10)	114. (1)
C (9)	-	C (10)	-	C (11)	112. (1)
C (10)	-	C (11)	-	C (12)	103. (1)
C (11)	-	C (12)	-	C (13)	115. (1)
C (8)	-	C (13)	-	C (12)	106. (1)

(Cont.)

(CONTINUAÇÃO - TABELA 21)

Cl (1')	-	Te (1')	-	Cl (2')	176.1 (3)
Cl (1')	-	Te (1')	-	O (2')	83.1 (5)
Cl (1')	-	Te (1')	-	C (5')	88.7 (8)
Cl (1')	-	Te (1')	-	C (8')	86.7 (9)
Cl (2')	-	Te (1')	-	O (2')	95.3 (5)
Cl (2')	-	Te (1')	-	O (5')	91.0 (8)
Cl (2')	-	Te (1')	-	O (8')	89.5 (9)
O (2')	-	Te (1')	-	C (5')	151.2 (9)
O (2')	-	Te (1')	-	C (8')	53. (1)
C (5')	-	Te (1')	-	C (8')	99. (1)
C (1')	-	O (1')	-	C (2')	119. (1)
Te (1')	-	O (2')	-	C (8')	48.2 (9)
O (1')	-	O (2')	-	C (3')	116. (1)
O (1')	-	C (2')	-	C (7')	125. (1)
C (3')	-	C (2')	-	C (7')	118. (1)
C (2')	-	C (3')	-	C (4')	122. (1)
C (3')	-	C (4')	-	C (5')	116. (1)
Te (1')	-	C (5')	-	C (6')	120. (1)
C (4')	-	C (5')	-	C (6')	122. (1)
C (5')	-	C (6')	-	C (7')	119. (1)
C (2')	-	C (7')	-	C (6')	121. (1)
Te (1')	-	C (8')	-	C (9')	106. (1)
Te (1')	-	C (8')	-	C (13')	119. (1)
C (9')	-	C (8')	-	C (13')	115. (1)
O (2')	-	C (9')	-	C (8')	121. (1)
O (2')	-	C (9')	-	C (10')	122. (1)
C (8')	-	C (9')	-	C (10')	117. (1)
C (9')	-	C (10')	-	C (11')	106. (1)
C (10')	-	C (11')	-	C (12')	115. (1)
C (11')	-	C (12')	-	C (13')	112. (1)
C (8')	-	C (13')	-	C (12')	106. (1)

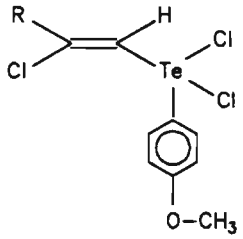
(E). CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES VINÍLICAS DE TELÚRIO

Esses compostos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C, espectrometria de massas e por difração de raios X de um dos derivados diclorados.

(a). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{1}H DE DICLORETOS DE VINILTELÚRIO TRISSUBSTITUÍDOS

Abordaremos neste tópico unicamente os deslocamentos químicos dos prótons vinílicos dos compostos preparados por serem estes os de maior interesse. Os dicloretos de viniltelúrio trissubstituídos por nós preparados têm a estrutura geral abaixo na Figura 8.

Figura 8

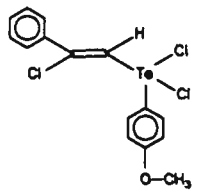
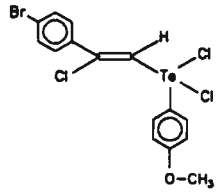
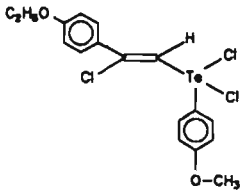
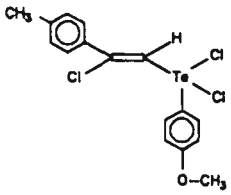
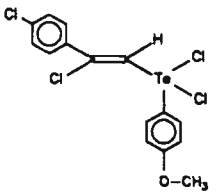
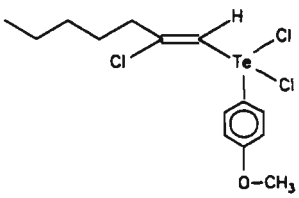


O grupamento R variou de aromático, aromático substituído a grupamentos alifáticos, já descritos os deslocamentos dos mesmos na literatura[108].

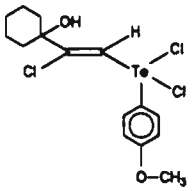
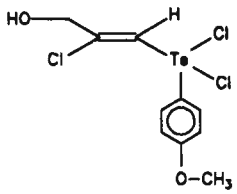
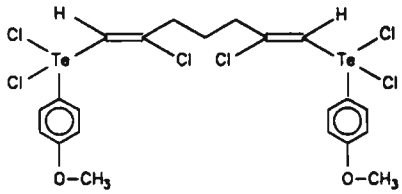
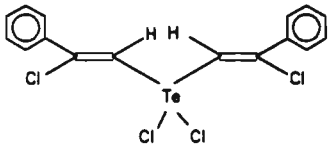
O enfoque maior será para o hidrogênio α, o qual aparece como um singleto de intensidade média na região de 6,44 a 8,15 ppm. Também veremos os deslocamentos dos hidrogênios α dos teluretos vinílicos trissubstituídos preparados a partir da redução dos dicloretos de viniltelúrio e finalmente os deslocamentos dos H α dos produtos de halogenodeteluração dos dicloretos de viniltelúrio

O próton vinílico da ligação dupla aparece como um singleto na região de 6,44 a 8,15 ppm conforme pode-se ver na tabela 22.

Tabela 22 - Deslocamento químico dos Hα

Composto	Hα ppm
	7,79
	7,78
	7,54
	7,73
	7,63
	7,71

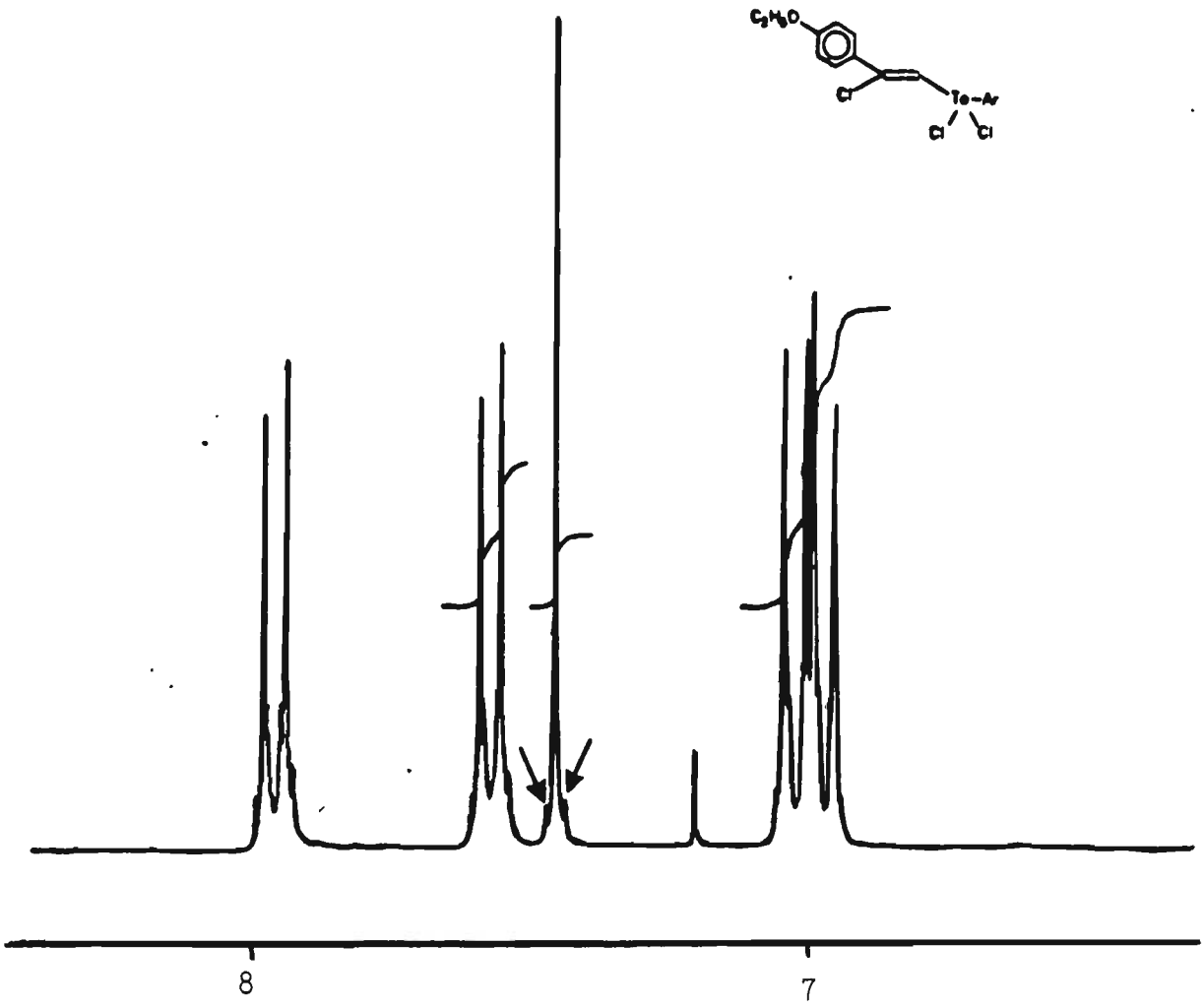
Continuação da tabela 22

Composto	Hα ppm
	6,64
	7,71
	7,37-7,79
	8,15

Em alguns dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H notou-se a presença de bandas satélites centradas no sinal do próton vinílico, resultante do acoplamento do ^{125}Te-^{1}H, permitindo determinar a regioquímica do composto (Figura 9).

Os Hα dos dicloretos de viniltelúrio trissubstituídos sofrem uma desproteção da ordem de aproximadamente 0,79 ppm em relação aos teluretos vinílicos trissubstituídos, como será visto em capítulo adiante. Essa desproteção é causada pelo efeito indutivo exercido pelos átomos de cloro ligados ao telúrio. A atribuição dos demais prótons dos compostos preparados podem ser vistos na tabela 28.

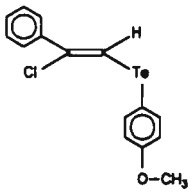
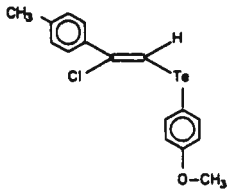
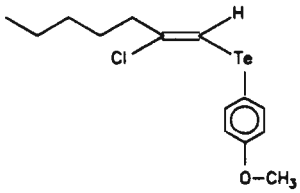
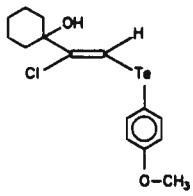
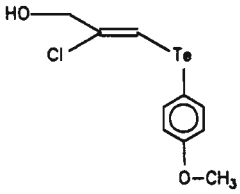
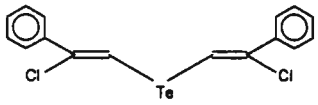
Figura 9



(b). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{1}H DE TELURETOS VINÍLICOS TRISSUBSTITUÍDOS

Quando os átomos de cloro são removidos, via redução com $NaBH_4$, a polarização da ligação C-Te é revertida em vista da baixa eletronegatividade do átomo de telúrio quando comparado com o átomo de carbono[109]. Ocorrendo um deslocamento diamagnético do H vinílico, em alguns casos acentuado (Tabela 23).

Tabela 23 - Deslocamento químico dos Hα

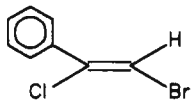
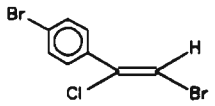
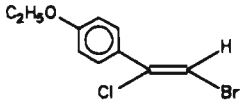
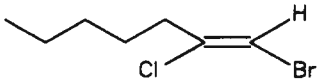
Composto	Hα ppm
	7,36
	7,28
	6,52
	5,15
	7,00
	7,46

Os deslocamentos químicos dos demais prótons das moléculas preparadas podem ser vistos na tabela 29.

(c). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{1}H DE 1-BROMO-2-CLORO ALQUENOS

Estes compostos obtidos pela halogenodeteluração de dicloretos de viniltelúrio, apresentam o deslocamento do hidrogênio vinílico na região de 6,63 ppm (Tabela 24).

Tabela 24 - Deslocamento químico de Hα

Composto	H_{vin} ppm
	6,85
	6,84
	6,55
	6,28

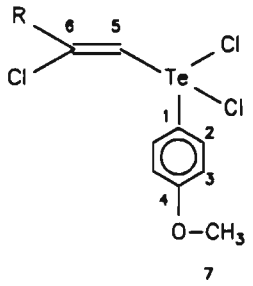
Ver os deslocamentos químicos dos demais prótons na Talela 30.

(d). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE ESPÉCIES VINÍLICAS DE TELÚRIO TRISSUBSTITUÍDAS

Os sinais que serão abordados com maior enfase serão os dos dois átomos da ligação dupla carbono-carbono, por serem os de maior interesse para o nosso objetivo, que

é a determinação da regioquímica dos produtos obtidos. Os compostos preparados têm a estrutura geral abaixo, para a qual atribuímos uma numeração fixa para os átomos do grupamento anisil ligado ao telúrio e aos carbonos vinílicos (Figura 10).

Figura 10

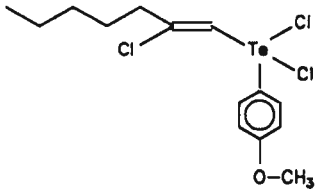
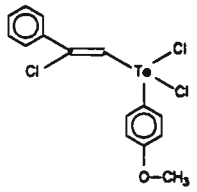
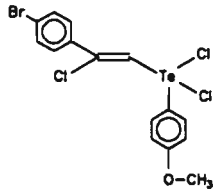
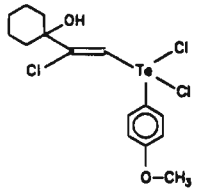
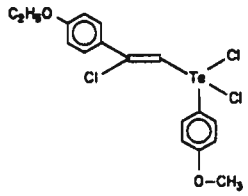
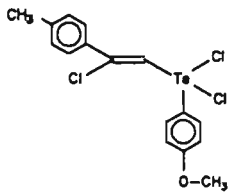


Em primeiro plano trataremos de dados referentes aos dicloretos de viniltelúrio, a seguir dos teluretos e finalmente dos compostos de halogenodeteluração dos dicloretos de viniltelúrio.

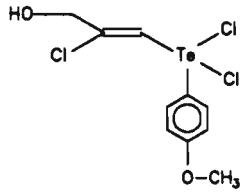
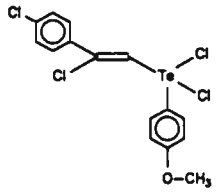
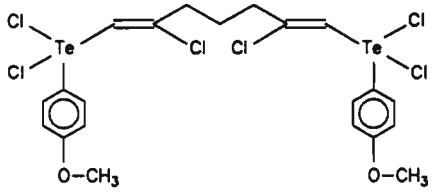
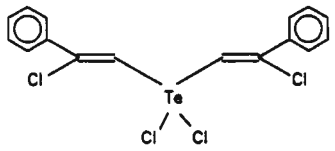
(e). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE DICLORETOS DE VINILTELÚRIO TRISSUBSTITUÍDOS

Observou-se para os carbonos da ligação dupla carbono-carbono destes compostos, que os carbonos 5 e 6 apresentam deslocamento químico na região de 124 a 128 ppm para o carbono-5 e 144 a 159 ppm para o carbono-6, sendo o intervalo para o primeiro de 3,87 ppm e 14,44 ppm para o segundo. As atribuições dos C-5 e C-6 de todos os compostos preparados estão listados abaixo na tabela 25.

Tabela 25 - Deslocamentos químicos dos C-5 e C-6

Composto	C_5 ppm	C_6 ppm
	127,62	150,89
	127,24	146,86
	128,73	144,72
	125,36	159,16
	125,51	146,83
	127,34	147,31

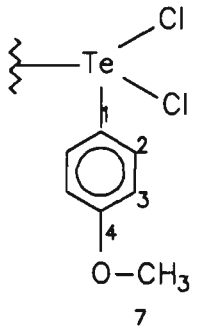
Continuação da tabela 25

Composto	C_5 ppm	C_6 ppm
	124,86	149,06
	127,30	144,82
	126,57	149,49
	127,29*	147,29

*Este composto foi incluído nesta tabela devido a ter sido preparado um único exemplo, não sendo necessário , portanto, discussão prolongada sobre o mesmo.

O carbono-6 apresenta deslocamento paramagnético mais acentuado em virtude do átomo de cloro, por efeito indutivo acentua a desproteção sobre o mesmo.

Observou-se uma variação de 34,3 ppm entre o deslocamento químico do C-5 e C-6. O grupamento anisil ligado ao telúrio, apresentou valores médios relativamente constantes para os átomos de carbono do anel aromático (Tabela 26).



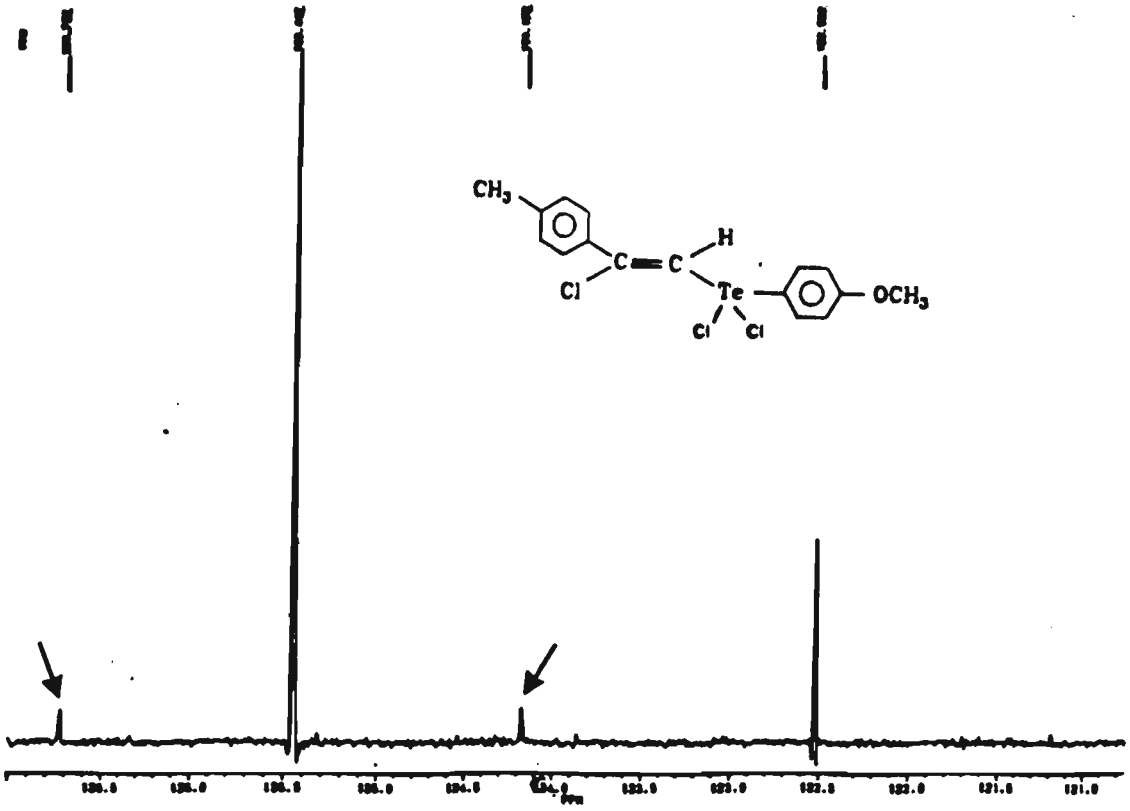
C_1 - 121,15 ppm
C_2 - 135,62 ppm
C_3 - 115,62 ppm
C_4 - 162,29 ppm
C_5 - 55,52 ppm

Tabela 26 - Deslocamento Químico dos Carbonos do Anel Aromático Ligado ao Telúrio

Composto	C_1	C_2	C_3	C_4	C_7
1	116,12	136,19	115,76	162,76	55,82
2	121,72	135,06	115,79	162,17	55,49
3	125,82	135,43	115,71	162,36	55,52
4	116,61	137,10	116,01	162,52	55,44
5	122,96	135,12	115,68	162,35	55,57
6	121,84	135,46	115,69	162,32	55,56
7	121,77	135,71	115,61	162,07	55,52
8	122,77	135,42	115,72	162,41	55,56
9	121,39	135,09	115,23	161,71	55,28

Os espectros de ressonância magnética nuclear permitiram a determinação da regioquímica dos compostos preparados, devido a presença de bandas satélite no sinal centrado a 125 ppm, referente ao carbono-5 da ligação olefínica (Figura 11).

Figura 11



Estas bandas satélite são o resultado do acoplamento spin–spin da ligação ^{125}Te-^{13}C. Como foi visto anteriormente no ítem referente a ressonância magnética nuclear protônica, este tipo de acoplamento também ocorre entre o ^{125}Te e o ^{1}H, servindo como uma ferramenta valiosa para a determinação da regioquímica deste tipo de composto.

A utilização da técnica de 2D, usando-se a correlação próton-carbono permitiu a confirmação da proposição acima feita. O composto utilizado para a confecção do espectro tem a fórmula mostrada na figura 12.

(f). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DE TELURETOS VINÍLICOS TRISSUBSTITUÍDOS

Os valores observados para os deslocamentos químicos dos carbonos vinílicos, teluretos vinílicos C_5 e C_6 aparecem na região de 106 e 140 ppm em valores médios para os carbonos acima (Tabela 27).

Tabela 27 - Deslocamento químico dos C_5 e C_6

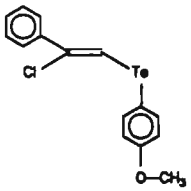
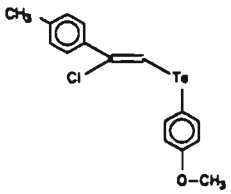
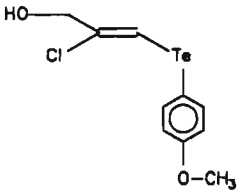
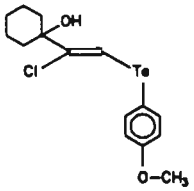
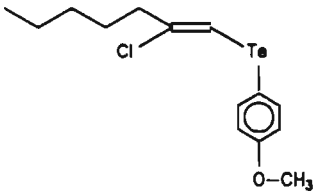
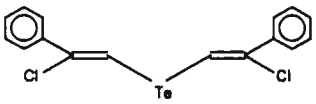
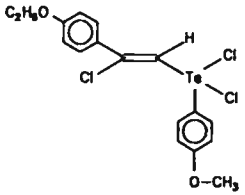
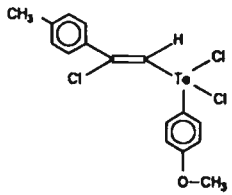
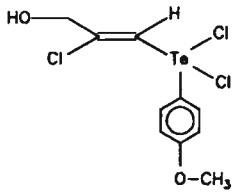
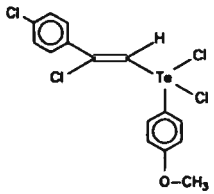
Composto	C_5 ppm	C_6 ppm
	109,09	141,03
	108,03	141,02
	107,05	137,55
	106,67	143,01
	103,68	140,34
	105,14	138,34

Tabela 28 - Dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C de Dicloretos de Viniltelúrio Trissubstituídos

Composto	^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm, J Hz	^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm
	0.88(m;3H) 1.33-1.35(m;4H) 1.65(m;2H) 2.67(t;J=7.79Hz) 3.87(s;3H) 7.12(d;J+8Hz;2H) 7.71(s;1H) 8.14(d;J= ;2H)	116.12; 136.19; 115.76; 162.76; 127.62; 150.89; 55.82; 39.81; 27.43; 30.71; 22.58; 14.02
	3.76(s;3H) 7.05(d;J=9.08Hz;2H) 7.36-7.45(m;2H) 7.63-7.68(m;3H) 7.79(s;1H) 8.17(d;J=9.8Hz;2H)	121.72; 135.06; 115.59; 162.17; 127.24; 146.86; 55.49; 133.91; 128.62; 125.81; 131.19
	3.86(s;3H) 7.06(d;J=10Hz;2H) 7.52-7.69(m;4H) 7.78(s;1H) 8.14(d;J=10Hz;2H)	125.82; 135.43; 115.71; 162.36; 128.73; 144.72; 55.52; 122.22; 132.52; 131.88; 129.70
	1.16-1.43(m;1H) 1.54-1.78(m;5H) 1.88-2.06(m;2H) 2.23-2.46(m;2H) 3.71(s;1H) 3.90(s;3H) 6.44(s;1H) 7.11(d;J=9.17Hz;2H) 8.27(d;J=9.12Hz;2H)	116.61; 137.10; 116.01; 162.52; 125.09; 159.16; 55.44

Continuação da tabela 28

	1.45(t;J=6.96Hz;3H) 3.85(s;3H) 4.09(d;J=6.98Hz;2H) 7.00(d;J=8.80Hz;2H) 7.06(d;J=9.13Hz;2H) 7.54(s;1H) 7.67(d;J=8.79Hz;2H) 8.10(d;J=9.12Hz;2H)	122.96;135.12;115.68;162.35;125.51; 146.83;55.57;129.76;129.51;115.02;161.38; 63.75;14.66
	2.38(s;3H) 3.85(s;3H) 7.06(d;J=9.52Hz;2H) 7.21(d;J=8.57Hz;2H) 7.55(d;J=8.57Hz;2H) 7.73(s;1H) 8.17(d;J=9.5Hz;2H)	121.84;135.46;115.69;162.32;127.34; 147.31;55.56;124.72;131.27;129.39;141.94; 21.33
	3.79(s;3H) 4.31(s;2H) 4.75(s;1H;OH) 6.99(d;J=8.34Hz;2H) 7.71(s;1H) 8.05(d;J=8.09Hz;2H)	121.77;135.71;115.61;162.07;124.86; 149.06;55.52;65.05
	3.85(s;3H) 7.05(d;J=9.18Hz;2H) 7.49(d;J=8.48Hz;2H) 7.63(s;2H) 7.49(d;J=8.48Hz;2H) 7.63(s;1H) 7.66(d;J=8.48Hz;2H) 8.09(d;J=9.18Hz;2H)	122.17;135.42;115.72;162.41;127.30; 144.82;55.56;126.42;129.54;129.43;135.12

Continuação da tabela 28

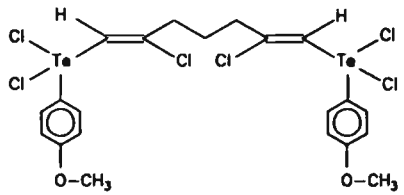
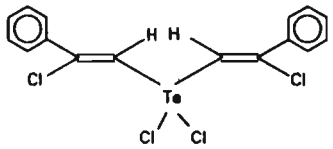
	1.75-2.32(m;2H) 2.55-2.8(m;4H) 3.75(s;3H) 3.79(s;3H) 6.83(dd;J=8.62Hz) 7.00(d;J=8.62Hz;2H) 7.37(s;1H) 7.79(s;1H) 7.86(d;J=8.62Hz;2H) 8.06(dd;J=8.62Hz;2H)	121.39;135.09;115.23;161.71;126.57;149.49; 55.28;82.61;69.69
	7.37-7.46(m;1H) 7.64-7.69(m;4H) 8.15(s;2H)	121.69;147.29;133.79;131.39;128.75;127.29

Tabela 29 - Dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C de Teluretos de Vinílicos Trissubstituídos

Composto	^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS int.) δ ppm, J Hz	^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS int.) δ ppm
	o.86(t;J=6.55Hz;3H) 1.23-1.33(m;4H) 1.52(q;J=7.20Hz;2H) 2.38(t;J=7.32Hz;2H) 3.72(s;3H) 6.52(s;1H) 6.73(d;J=8.57Hz;2H) 7.66(d;J=8.53Hz;2H)	102.16;140.50;115.11;159.71;103.68;140.34; 54.77;40.67;27.12;30.48;22.10;13.77
	3.76(s;3H) 6.79(d;J=8.85Hz;2H) 7.36(s;1H) 7.18-7.50(m;5H) 7.76(d;J=8.76Hz;2H)	104.68;140.55;115.47;160.00;109.09;141.03; 55.09;128.33;128.11;127.64;125.78
	1.22-1.77(m;8H) 2.29-2.44(m;2H) 2.57(s;1H) 3.79(s;3H) 5.15(s;1H) 6.82(d;J=8.72Hz;2H) 7.74(d;J=8.73Hz;2H)	103.74;143.01;115.75;160.26;106.67;136.92; 55.01;32.97;21.51;24.81;76.75
	2.54(s;3H) 3.70(s;3H) 6.74(d;J=8.63Hz;2H) 7.02(d;J=8.23Hz;2H) 7.28(s;1H) 7.34(d;J=8.20Hz;2H) 7.71(d;J=8.71Hz;2H)	103.15;134.89;115.73;160.36;108.03;141.02; 55.30;125.98;129.16;141.23;21.32

Continuação da tabela 29

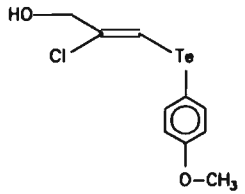
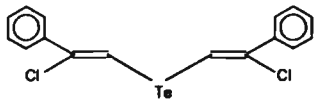
	2.49[s(l)(OH);1H] 3.79(s;3H) 4.20(s;2H) 6.79(d;J=8.78Hz;2H) 7.00(s;1H) 7.72(d;J=8.79Hz;2H)	101.88;141.01;115.47;160.14;107.05; 137.55;55.14;67.08
	7.24-7.34(m;6H) 7.46(s;2H) 7.44-7.52(m;4H)	105.14;138.34;137.00;128.46;128.25;125.87

Tabela 30 - Dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C de 1-Bromo-2-cloro Alquenos

Composto	^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm, J Hz	^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm
C_2H_5O, H, Cl, Br	1.40(t;J=7.04Hz;3H) 4.02(q;J=4.2Hz;2H) 6.55(s;1H) 6.81-6.89(m;2H) 7.38-7.47(m;2H)	103.01; 135.37; 130.46; 127.66; 114.38; 159.87; 63.56; 14.68
H, Cl, Br	0.89(t;J=6.63Hz;3H) 1.21-1.39(m;4H) 1.51-1.65(m;2H) 2.41(t;J=7.45Hz;2H) 6.28(s;1H)	101.97; 140.70; 38.97; 26.87; 30.61; 22.29; 13.91
H, Cl, Br	6.85(s;1H) 7.32-7.40(m;3H) 7.48-7.57(m;2H)	105.14; 138.44; 136.46; 126.64; 128.57; 129.42
Cl, H, Cl, Br	6.85(s;1H) 7.24-7.48(m;4H)	105.76; 137.26; 133.27; 127.81; 128.75; 130.27

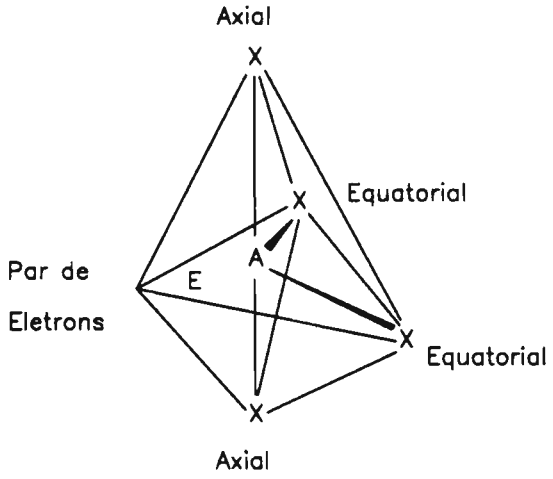
O átomo de telúrio provoca o deslocamento do carbono 5 para campo alto. Isto constitui mais uma evidência para a atribuição da regioquímica. O efeito de proteção diamagnética sentido pelo carbono 5 pode ser atribuído ao grande número de elétrons do telúrio, o qual afeta a constante de blindagem do carbono ligado a ele [108,110,111].

(g). DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE DICLORO[(Z)-2-CLORO-2-p-TOLILVINIL](p-METOXIFENIL) TELÚRIO (IV)

A determinação da estrutura do composto dicloro[(Z)-2-cloro-2-p-tolivinil](p-metoxifenil) telúrio (IV), utilizando difração de raios X, foi feita devido a necessidade de conhecimento da estereoquímica, uma vez que a determinação da estereoquímica de olefinas trissubstituídas por ^{1}H RMN não é uma tarefa trivial.

O Te(IV) apresenta configuração bipiramidal trigonal[112], de uma molécula do tipo AX_4E, formada pelas ligações de 4 ligantes e de um par de elétrons (Figura 12).

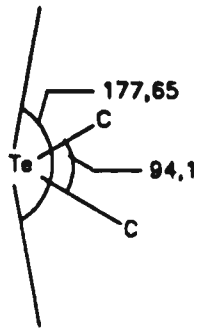
Figura 12



No sistema AX_4E, A é o átomo central, Te, X são os ligantes (dois átomos de cloro e dois de carbono), e o E o par de elétrons. O par de elétrons ocupa uma das posições equatoriais junto com o C_1 e C_{10}, enquanto os átomos de Cl as posições axiais.

Os ângulos entre os ligantes na esfera de coordenação do telúrio[111], são mostrados na figura 13.

Figura 13



As distâncias e ângulos da molécula são: Te-Cl= 2.478(2), 2.521(2); Te-C= 2.085(6), 2.117(5) (aril) A, Cl-Te-Cl= 177,65(6); Cl-Te-C= 90,8(2), 90,2(1), 86,8(2), 90,1(1); C-Te-C= 94,1(2)^0.

A constatação feita através da difração de raios X da estereoquímica Z do composto, dicloro[(Z)-2-cloro-2-p-tolilvinil](p-metoxifenil) telúrio(IV), é consistente com um estado de transição de quatro centros proposto anteriormente, e não com um intermediário telurônio.

A projeção tridimensional da molécula é mostrada na figura 14, e as distâncias interatômicas e ângulos são mostradas na tabela 31.

Figura 14

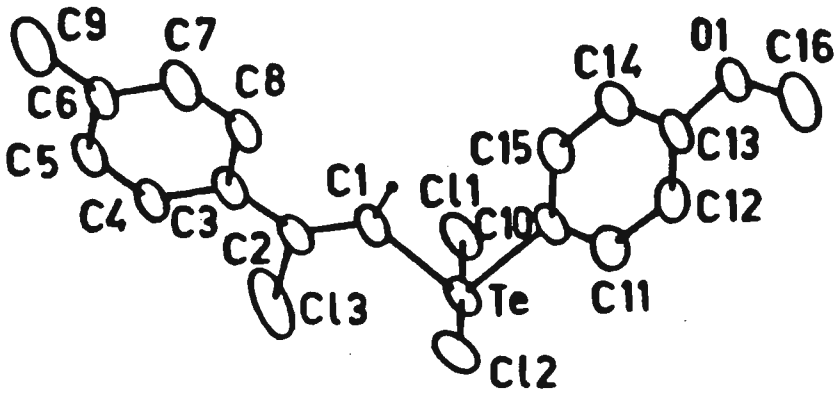


Tabela 31 - Distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°)

Te-Cl(1)	2.478(2)	Te-Cl(2)	2.521(2)
Te-C(1)	2.085(6)	Te-C(10)	2.117(5)
Cl(3)-C(2)	1.726(6)	O(1)-C(13)	1.345(7)
O(3)-C(16)	1.429(8)	C(1)-C(2)	1.325(8)
C(2)-C(3)	1.449(8)	C(3)-C(4)	1.373(8)
C(3)-C(8)	1.410(9)	C(3)-C(4)	1.399(9)
C(5)-C(6)	1.36(1)	C(6)-C(7)	1.375(9)
C(6)-C(9)	1.51(1)	C(7)-C(8)	1.385(9)
C(10)-C(11)	1.375(7)	C(10)-C(15)	1.382(7)
C(11)-C(12)	1.405(8)	C(12)-C(13)	1.377(8)
C(13)-C(14)	1.379(8)	C(14)-C(15)	1.384(8)
Cl(1)-Te-Cl(2)	177.65(6)	Cl(1)-Te-C(1)	90.8(2)
Cl(1)-Te-C(10)	90.2(1)	Cl(2)-Te-C(1)	86.8(2)
Cl(2)-Te-C(10)	90,1(1)	C(1)-Te-C(10)	94,1(2)
C(13)-O(1)-C(16)	117,9(5)	Te-C(1)-C(2)	124,0(4)
Cl(3)-C(2)-C(1)	116,9(4)	Cl(3)-C(2)-C(3)	116,2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	126,8(5)	C(2)-C(3)-C(4)	122,9(5)
C(2)-C(3)-C(8)	119,2(5)	C(4)-C(3)-C(8)	117,9(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119,8(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122,5(6)
C(5)-C(6)-C(7)	118,0(6)	C(5)-C(6)-C(9)	122,0(6)
C(7)-C(6)-C(9)	120,0(6)	C(6)-C(7)-C(8)	120,9(6)
C(3)-C(8)-C(7)	120,8(5)	Te-C(10)-C(11)	120,6(4)

Te-C(10)-C(15)	119,2(4)	C(11)-C(10)-C(15)	120,2(5)
C(10)-C(11)-C(12)	119,8(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119,8(5)
O(1)-C(13)-C(12)	125,2(5)	O(1)-C(13)-C(14)	115,1(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119,7(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120,7(5)
C(10)-C(15)-C(14)	119,7(5)		

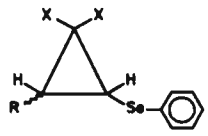
(F). CARACTERIZAÇÃO DE 1,1-DIHALO SELENOCICLOPROPANOS

Os 1,1-dihaloselenociclopropanos foram caracterizados por dados de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C, espectrometria de massa e por difração de raios X do 1,1-dibromo-2-(fenilseleno)-3-(p-metilfenil)ciclopropano.

(a). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{1}H

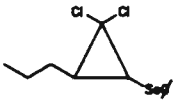
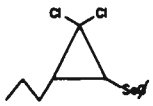
A principal característica do espectro de RMN de ^{1}H desta classe de compostos são os sinais dos prótons ligados aos carbonos do anel ciclopropânico, os quais para melhor clareza chamaremos de α (os ligados ao carbono adjacente ao grupamento selenofenila) e β (os ligados ao carbono portador de substituintes) (Figura 15) (tabela 32)

Figura 15

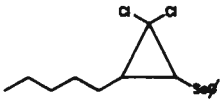
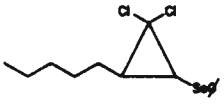
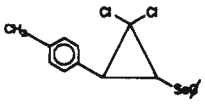
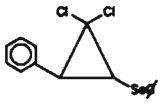
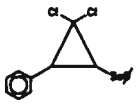
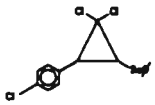
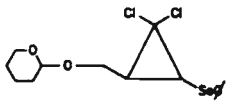


X=Cl,Br

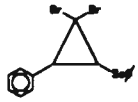
Tabela 32 - Deslocamento Químico dos Prótons α e β

Produto	Hα	Hβ
	2,65(d;J=7,79;1H)	1,41-1,67(m,5H)
	3,11(d;J=10,50;1H)	1,81 - 1,92 (dt;J=10,48;6,75;1H) 2,67(d;J=7,11;1H)

Continuação da tabela 32

Produto	Hα	Hβ
	3,11(d;J=10,46;1H)	1,81-1,92 (dt;J=10.45;6,61;1H) 2,65(d;J=8,11;1H)
	2,65(d;J=7,37;1H)	1,28-1,75(m,9H) 3,11(d;J=9,75;1H)
	3,44(d;J=11,11;1H)	3,17(d;J=11,11;1H)
	3,48(d;J=11,09;1H)cis 3,38(d;J=8,29;1H)trans	3,23(d;J=11,08;1H)cis 2,83(d;J=8,27;1H)trans
	3,41(d;J=8,30;1H)	2,85(d;J=8,30;1H)
	3,52(d;J=11,07;1H)	3,28(d;J=11,07;1H)
	3,51(d;J=10,5;1H)	3,15(d;J=10,5;1H)
	3,19(d;J=10,51;1H) 2,85(d;J=7,8;1H) 2,82(d;J=7,8;1H)	2,23-2,35(m;1H)

Continuação da Tabela 32

Produto	Hα	Hβ
	3,19(d;J=10,49;1H)	1,81-1,90(m;1H) 2,67(d;J=7,53;1H)
	3,2(d;J=10,11;1H)	0,68-2,08(m;11H) 2,69(d;J=7,34;1H)
	3,61(d;J=11,04;1H)	3,22(d(l);J=10,89;1H)
	3,63(d;J=11,04;1H)	3,26(d;J=11,05;1H)
	2,66(d;J=9,75;1H)	1,39-1,65(m;5H)

As constantes de acoplamento entre os prótons ligados aos carbonos α e β estão na faixa de 10-11 Hz para os isômeros **cis** e na de 7-8 Hz para os **trans**, conforme dados da literatura[113].

Nos compostos onde o grupamento ligado ao carbono β é alifático, o próton β acopla com os prótons ligados aos carbonos adjacentes, formando a parte X de um sistema ABX, a qual aparece no espectro como duplo tripleto (Figura 16).

As atribuições dos espectros de RMN de ^{1}H de selenociclopropanos trissubstituídos foram mais simples devido aos tres substituintes existentes no anel, sendo o próton α o único ligado ao anel, conforme pode ser visto na tabela 33 .

Figura 16

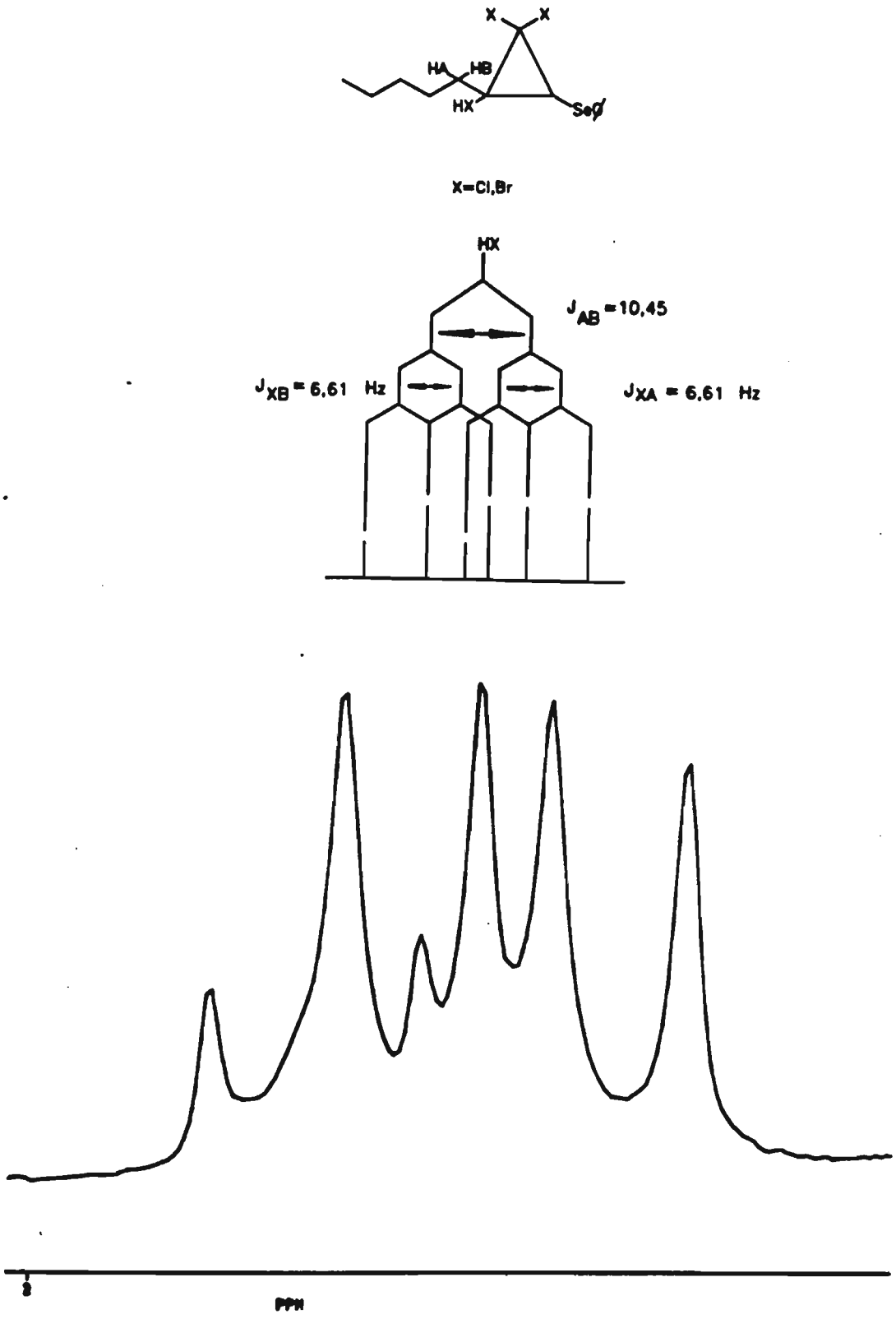
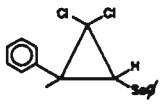
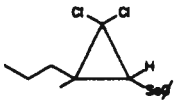
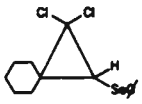


Tabela 33 - Deslocamento Químico do Próton α de Selenociclopropano Trissubstituído

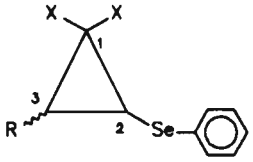
Produto	Hα
	3,45(s;1H)
	2,78(s;1H)
	2,73(s;1H)

O próton α aparece como um singleto isolado. A atribuição do restante dos prótons dos substituintes pode ser visualizado na tabela 38 .

(b). RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

No presente item focalizaremos nossa atenção principalmente nos tres átomos de carbono que compõe o anel ciclopropânico. Para maior facilidade de entendimento dos dados que foram tabelados aqui, atribuímos uma numeração fixa aos carbonos do anel ciclopropânico e aos carbonos do grupamento selenofenila (Figura 17).

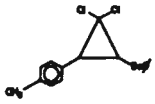
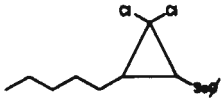
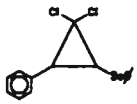
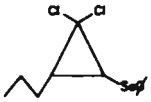
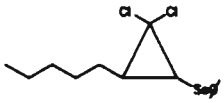
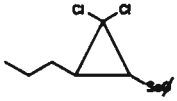
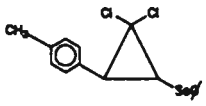
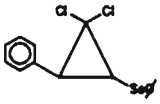
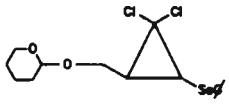
Figura 17



X=Cl,Br

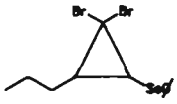
Os grupamentos R podem ser um grupo alifático, fenila ou fenila substituídos. Na tabela 34, mostramos os deslocamentos químicos dos carbonos 1, 2 e 3 do anel ciclopropânico.

Tabela 34 - Deslocamento Químico dos Carbonos 1,2,3 de 1,1-Dicloro Selenociclopropano

Produto	C_1	C_2	C_3
	65,08	34,76	37,33
	65,20	34,63	37,70
	64,93	34,63	37,43
	65,23	33,42	37,52
	67,08	32,80	37,82
	67,05	32,75	37,52
	67,00	31,73	42,00
	66,38	31,73	42,19
	66,19	33,40	36,94

Voltando à atenção para o C_2 do anel, verificamos que os deslocamentos variam de 31,73 a 34,76 ppm para o dicloro selenociclopropanos e para os dibromo selenociclopropanos o intervalo de deslocamento químico foi de 33,65 a 35,94 ppm, conforme pode ser visto na tabela 35 abaixo.

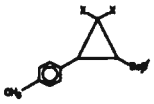
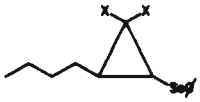
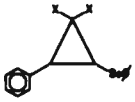
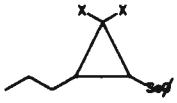
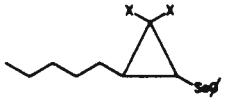
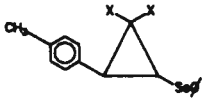
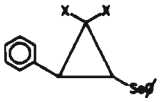
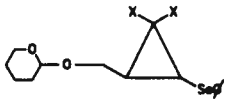
Tabela 35 - Deslocamento Químico dos Carbonos 1,2,3 dos 1,1-Dibromoselenociclopropanos

Produto	C_1	C_2	C_3
	38,28	34,77	35,31
	38,00	35,00	35,50
	38,15	35,94	36,37
	38,78	33,65	37,75

Para os valores dos deslocamentos químicos do C_3, portador de substituintes, observou-se que não sofrem muita variação entre si, indo de 35,31 ppm para o valor mais baixo até 42,19 ppm para o mais alto, estando incluídos neste intervalo os valores atribuídos também aos dibromo selenociclopropanos.

Quanto aos deslocamentos químicos dos átomos de C_1 dos selenociclopropanos preparados observa-se para os compostos diclorados, acentuado caráter paramagnético, o que era esperado, em relação aos dibromados, como pode-se ver na tabela 36.

Tabela 36 - Deslocamento Químico de C3 de Dicloro e Dibromo Selenociclopropanos

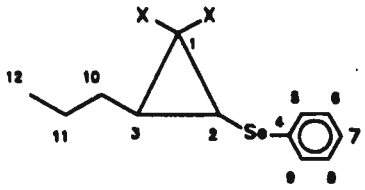
Produto	C_3 (X=Br)	C_3 (X=Cl)
	38,15	65,08
	38,28	65,20
	-	64,93
	38,00	65,23
	-	67,08
	38,78	67,05
	-	67,00
	-	66,38
	-	66,19

Nos isômeros **cis** e **trans** análogos, os deslocamentos mantiveram-se alinhados com os demais, independentemente da configuração. As atribuições dos carbonos 1, 2,

3 e dos demais carbonos foram efetuados com a ajuda de espectros APT (ATTACHED PROTON TEST), o qual permite o reconhecimento de carbono metílico, metilênico, metínico e carbono quaternário[109].

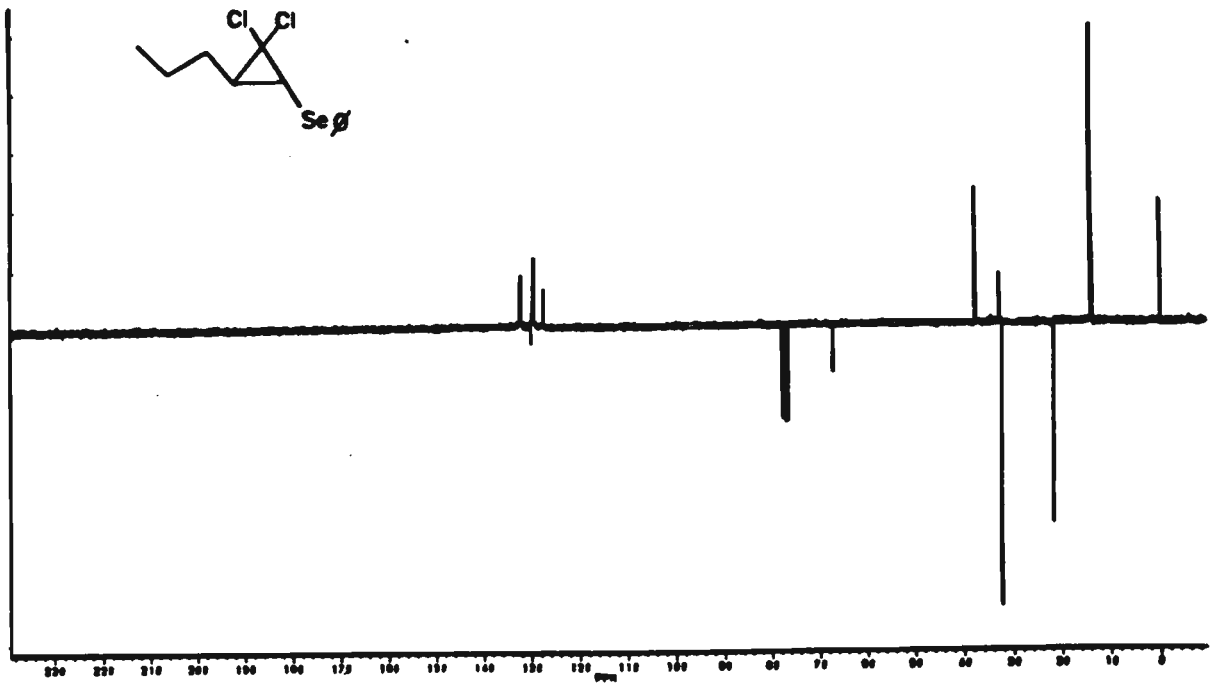
Como exemplo, podemos tomar o espectro do trans-3,3-dicloro-2-propil-1-(selenofenil) ciclopropano (Figura 18 e 19).

Figura 18



X=Cl,Br

Figura 19



Os sinais dos carbonos 1º e 3º aparecem no lado superior e os 2º e 4º na parte inferior da linha base do espectro, quando usou-se a técnica de APT. Portanto olhando a estrutura acima teremos a seguinte atribuição:

carbonos 1º C_{12} - 13,62 ppm

carbonos 3º C_2 - 32,75 ppm
C_3 - 37,52 ppm
$C_{5,9}$- 127,21 ppm
$C_{6,8}$- 131,96 ppm
C_7 - 129,26 ppm

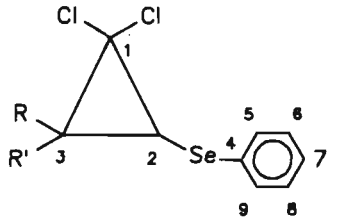
carbonos 2º C_{10} - 32,12 ppm
C_{11} - 21,45 ppm

carbonos 4º C_1 - 67,05 ppm
C_4 - 129,85 ppm

Para reforçar as atribuições acima expostas dos deslocamentos químicos de ^{13}C, efetuamos um espectro de 2D, correlacionando carbono-próton do isômero cis do composto anteriormente citado, o qual reforçou nossas atribuições .

Quanto aos 1,1-dihalo selenociclopropanos trissubstituídos, apresentam a estrutura geral abaixo exposta para a qual mantivemos a mesma numeração, visto que, o esqueleto carbônico básico é o mesmo(Figura 20). As atribuições dos carbonos 1, 2 e 3 são mostrados na tabela 37.

Figura 20



X=Cl,Br

Tabela 37 - Deslocamento Químico dos Carbonos 1, 2 e 3

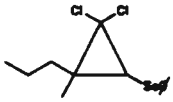
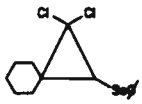
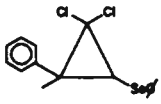
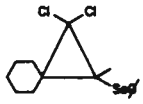
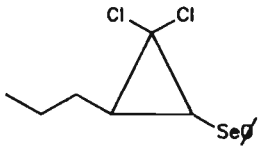
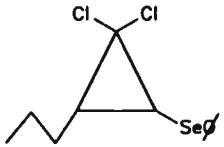
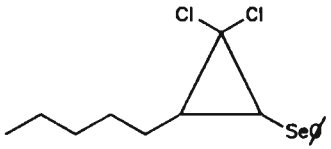
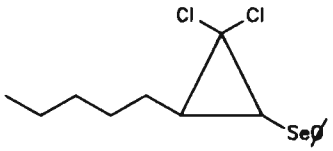
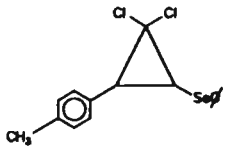
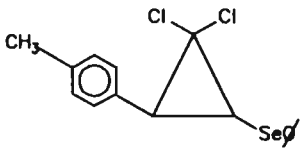
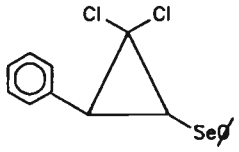
Produto	C_1	C_2	C_3
	71,72	39,25	36,30
	71,45	38,63	35,58
	69,60	38,64	40,49
	77,00	37,56	33,49

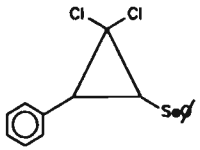
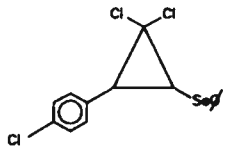
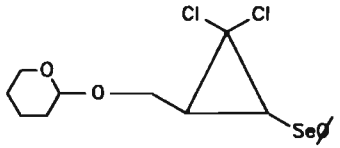
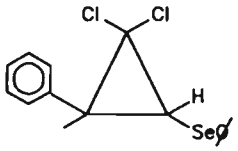
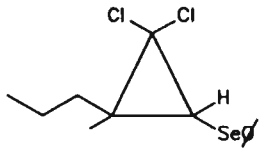
Tabela 38 - Dados de RMN de ^{1}H e ^{13}C de 1,1-Dihalo Selenociclopropanos Dissubstituídos

Composto	^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm, J Hz	^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS Int.) δ ppm
	0.92(t;J=7.5Hz;3H) 1.41-1.67(m;5H) 2.65(d;J=7.79Hz;1H) 7.24-7.32(m;3H) 7.48-7.54(m;2H)	32.75;37.52;67.05;129.85;127.21;131.96;129.26;32.12;21.45;13.62
	0.97(t;J=7.5Hz;3H) 1.43-1.69(m;4H) 1.83-1.95(d.t;J=10.48;6.75;1H) 2.64(d;J= 7.11Hz;1H) 3.11(d;J=10.50Hz;1H) 7.23(m;3H) 7.42-7.56(m;2H)	33.42;37.52;65.23;129.51;126.97;131.40;129.28;29.82;21.60;13.75
	0.90(t(l);3H) 1.28-1.68(m;8H) 1.83-1.92(dt;J=10.45;6.61;1H) 2.65(d;J= 8.11Hz;1H) 3.11(d;J=10.46Hz;1H) 7.23-7.34(m;3H) 7.49-7.54(m;2H)	34.63;37.70;65.20;129.48;126.84;131.18;129.18;27.97;31.36;32.71;22.44;13.95

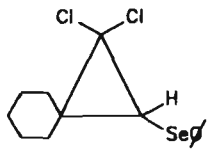
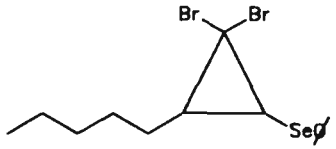
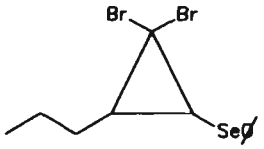
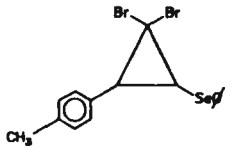
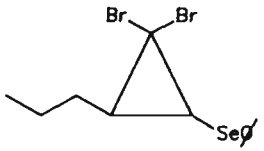
Continuação da Tabela 38

	0.88(t;3H) 1.28-1.75(m;9H) 2.65(d;J= 7.37Hz;1H) 3.11(d;J=9.75Hz;1H) 7.23-7.34(m;3H) 7.49-7.54(m;2H)	32.80;37.82;67.08;129.85;127.24;132.04;129.27;30.18;27.87;31.42;22.45;13.93
	2.31(s;3H) 3.17(d;J=11.11Hz;1H) 3.44(d;J= 11.11Hz;1H) 7.12-7.33(m;7H) 7.49-7.55(m;2H)	34.76;37.33;65.08;130.45;127.04;131.38;129.78;128.34;129.34;137.58;21.17;130.08
	trans 2.34(s;3H) 2.83(d;J=8.27Hz;1H) 3.38(d;J=8.27Hz;1H) 7.14-7.32(m;6H) 7.55-7.60(m;3H) mistura cis 3.23(d;J=11.08Hz;1H) 3.48(d;J=11.09Hz;1H)	31.73;42.00;67.00;130.54;127.46;131.49;129.40;128.43;129.15;137.79;21.15
	2.85(d;J= 8.30;1H) 3.41(d;J= 8.30;1H) 7.20-7.37(m;8H) 7.54-7.59(m;2H)	31.71;42.19;66.38;133.54;127.48;131.48;129.39;132.29;128.41;129.39;127.93

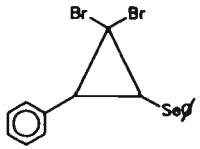
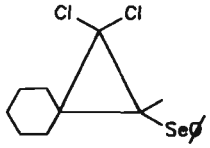
Continuação da tabela 38

	3.28[d(l);J=11.07Hz;1H] 3.52(d;J=11.07Hz;1H) 7.22-7.39(m;8H) 7.53-7.57(m;2H)	34.63;37.43;64.93;132.67;127.72;131.27; 129.44;129.92;126.96;129.26;126.25
	3.15(d;J= 10.5Hz;1H) 3.51(d;J=10.5Hz;1H) 7.13-7.73(m;9H)	
	1.47-1.95(m;6H) 2.23-2.36(m;1H) 2.84(m;) 3.19(dd;J=10.60Hz;1H) 3.40-4.10(m;4H) 4.67(m;1H) 7.19-7.33(m;3H) 7.50-7.55(m;2H)	33.49;36.94 66.19 129.39 126.93 131.77;129.15; 61.72;98.34;61.68;25.21;19.03;61.89
	1.68(s;3H) 3.45(s;1H) 7.20-7.34(m;8H) 7.58-7.63(m;2H)	38.64;40.49;69.60;132.37;127.42;128.48; 129.43;141.31;125.85;128.48;125.32;23.08
	0.92(t;3H) 1.34(s;3H) 1.41-1.73(m;4H) 2.78(s;1H) 7.23-7.33(m;3H) 7.46-7.52(m;2H)	39.25;36.30;71.72;129.25;126.96;131.69; 131.24;21.48;14.11;19.67

Continuação da tabela 38

	1.47-1.80(m;10H) 2.73(s;1H) 7.16-7.30(m;3H) 7.43-7.51(m;2H)	38.63;36.58;71.45;129.15;126.69;131.23;129.82;34.52;24.99;25.45;24.78;30.79
	0.68-2.08(m;11H) 2.69(d;J=7.34Hz;1H) 3.20(d;J=10.11Hz;1H) 7.16-7.68(m;5H)	34.77;35.31;38.28;129.70;126.94;131.55;129.25;27.80;31.43;29.95;22.45;13.93
	0.95(t;3H) 1.41-1.63(m;4H) 1.81-1.90(dt;J= Hz;1H) 2.67(d;J=7.53Hz;1H) 3.19(d;J=10.49Hz;1H) 7.21-7.34(m;3H) 7.48-7.55(m;2H)	35.00;35.50;38.00;129.80;127.00;132.00;130.00;32.50;22.00;13.50
	2.31(s;3H) 3.22[d(l);J=10.89Hz;1H] 3.61(d;J=11.04;1H) 7.07-7.63(m;9H)	35.94;36.37;38.15;130.94;127.07;131.49;130.45;130.45;129.38;129.07;137.57;21.19
	0.93(t;3H) 1.39-1.65(m;5H) 2.66(d;J=9.75Hz;1H) 7.23-7.32(m;3H) 7.49-7.54(m;2H)	33.65;37.75;38.78;131.35;126.83;131.85;129.17;34.26;21.18;13.67

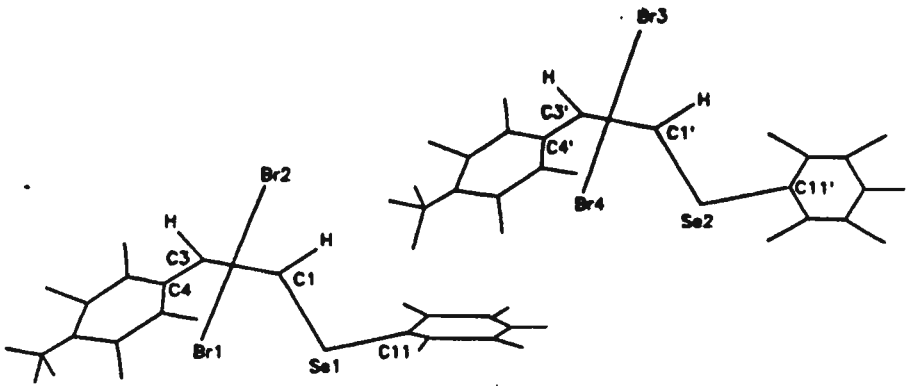
Continuação da tabela 38

	3.26(d;J=11.05Hz;1H) 3.63(d;J=11.04Hz;1H) 7.00-8.04(m;10H)	
	1.27(s;3H) 1.33-2.06(m;10H) 7.16-7.61(m;5H)	33.49;37.75;77.00;133.65;127.37;128.88; 129.10;29.67;25.05;25.62;22.90;29.34;19.79

(d). DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE 1,1-DIBROMO-2-(FENILSELENO)-3-(p-METILFENIL) CICLOPROPANO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Difração de raios X do cristal de 1,1-dibromo-2-(fenilseleno)-3-(p-metilfenil) ciclopropano foi efetuado com o objetivo de determinar a estrutura do mesmo. Verificou-se a existência de duas moléculas cristalograficamente independentes na unidade assimétrica, sendo essencialmente idênticas, como pode ser visto na figura 21.

Figura 21



Os ângulos diedro entre os planos do ciclopropano e a fenila do Se são de 25° e 48° para a molécula do Se_1 e a do Se_2 respectivamente.

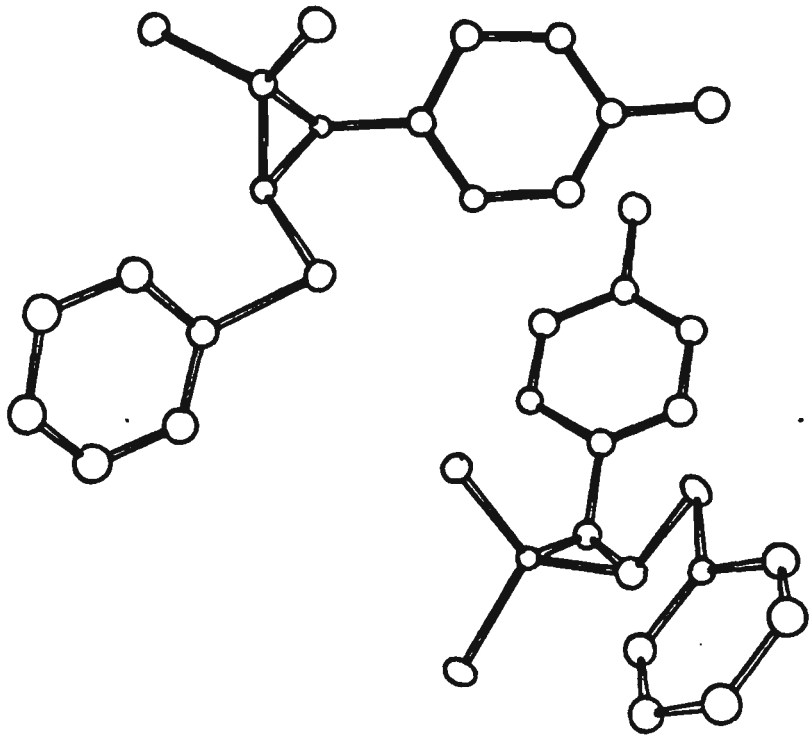
Nesta figura é possível apreciar que a maior diferença está na posição relativa do grupo fenila ligado ao selênio. Esta figura foi feita de modo que o ciclopropano pareça um risco, o que é conveniente para se visualizar claramente a posição relativa dos substituintes.

A figura mostra as posições relativas das duas moléculas na rede do cristal (Figura 22).

A projeção de uma das moléculas, para mostrar o sistema de nomenclatura usado é mostrado na figura 23 .

As distâncias interatômicas (Å) e os ângulos (°) de ligação são mostrados na tabela 39.

Figura 22 - Posições relativas de duas moléculas na rede do cristal



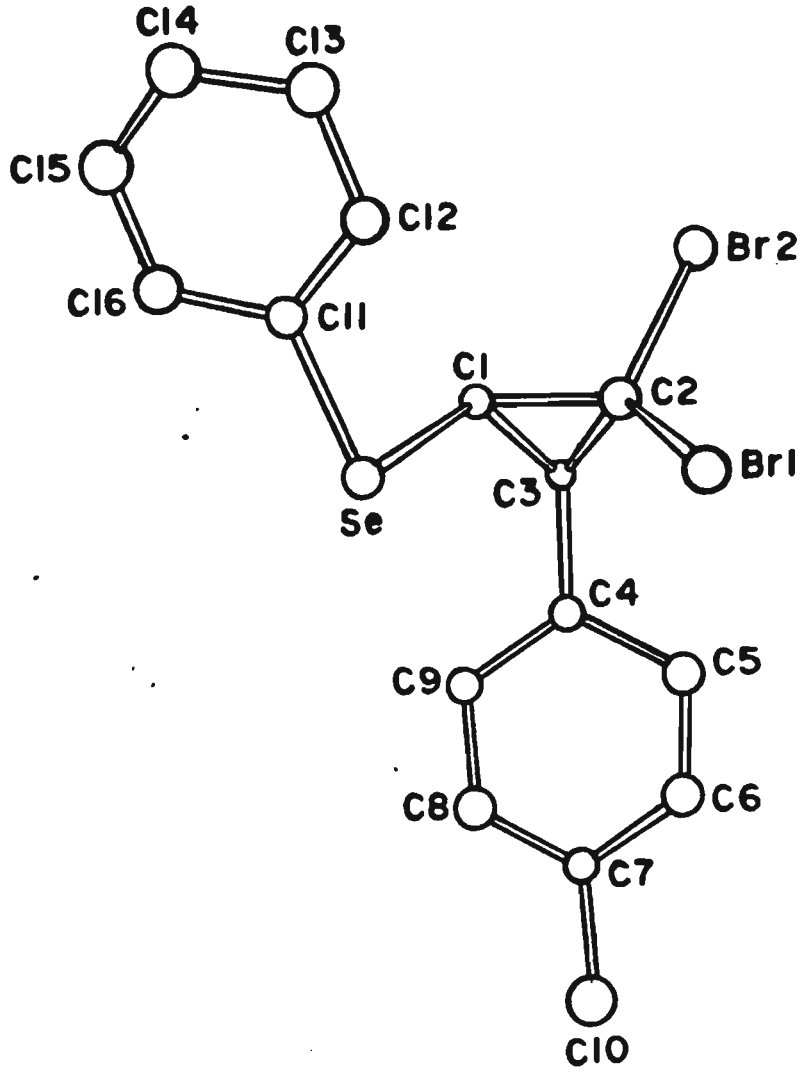


FIGURA 23 - Estrutura tridimensional de 1,1-dibromo-2-(fenil seleno)-3-(p-metilfenil) ciclopropano

Tabela 39 - Distâncias e ângulos de ligação

Se1	-	C1	1.93(2)	Se2	-	C1'	1.95(2)
Se1	-	C11	1.93(2)	Se2	-	C11'	1.88(2)
Br1	-	C2	1.89(2)	Br4	-	C2'	1.92(2)
Br2	-	C2	1.90(2)	Br3	-	C2'	1.96(2)
C1	-	C2	1.54(3)	C1'	-	C2'	1.55(3)
C1	-	C3	1.50(3)	C1'	-	C3'	1.51(4)
C2	-	C3	1.48(3)	C2'	-	C3'	1.43(3)
C3	-	C4	1.50(3)	C3'	-	C4'	1.53(3)
C4	-	C5	1.43(3)	C4'	-	C5'	1.37(4)
C4	-	C9	1.38(3)	C4'	-	C9'	1.40(3)
C5	-	C6	1.40(3)	C5'	-	C6'	1.43(4)
C6	-	C7	1.36(3)	C6'	-	C7'	1.34(3)
C7	-	C8	1.35(3)	C7'	-	C8'	1.40(3)
C7	-	C10	1.51(4)	C7'	-	C10'	1.53(4)
C8	-	C9	1.41(3)	C8'	-	C9'	1.39(3)
C11	-	C12	1.36(4)	C11'	-	C12'	1.43(3)
C11	-	C16	1.37(3)	C11'	-	C16'	1.39(3)
C12	-	C13	1.39(4)	C12'	-	C13'	1.35(4)
C13	-	C14	1.43(4)	C13'	-	C14'	1.41(4)
C14	-	C15	1.36(4)	C14'	-	C15'	1.41(4)
C15	-	C16	1.37(4)	C15'	-	C16'	1.35(4)

C1	-	Se1	- C11	96(1)	C1'	-	Se2	- C11'	98(1)
Se1	-	C1	- C2	123(1)	Se2	-	C1'	- C2'	117(1)
Se1	-	C1	- C3	122(1)	Se2	-	C1'	- C3'	120(1)
C2	-	C1	- C3	58(1)	C2'	-	C1'	- C3'	56(1)
Br1	-	C2	- Br2	113(1)	Br3	-	C2'	- Br4	110(1)
Br1	-	C2	- C1	119(1)	Br4	-	C2'	- C1'	124(1)
Br1	-	C2	- C3	122(1)	Br4	-	C2'	- C3'	123(1)
Br2	-	C2	- C1	114(1)	Br3	-	C2'	- C1'	113(1)
Br2	-	C2	- C3	119(1)	Br3	-	C2'	- C3'	119(1)
C1	-	C2	- C3	59(1)	C1'	-	C2'	- C3'	61(1)
C1	-	C3	- C2	62(1)	C1'	-	C3'	- C2'	64(1)
C1	-	C3	- C4	124(1)	C1'	-	C3'	- C4'	124(1)
C2	-	C3	- C4	123(1)	C2'	-	C3'	- C4'	124(1)
C3	-	C4	- C5	120(1)	C3'	-	C4'	- C5'	119(1)
C3	-	C4	- C9	122(1)	C3'	-	C4'	- C9'	118(1)
C5	-	C4	- C9	118(1)	C5'	-	C4'	- C9'	122(1)
C4	-	C5	- C6	118(1)	C4'	-	C5'	- C6'	118(1)
C5	-	C6	- C7	124(1)	C5'	-	C6'	- C7'	120(1)
C6	-	C7	- C8	117(1)	C6'	-	C7'	- C8'	122(1)
C6	-	C7	- C10	120(1)	C6'	-	C7'	- C10'	121(1)
C8	-	C7	- C10	123(1)	C8'	-	C7'	- C10'	117(1)
C7	-	C8	- C9	123(1)	C7'	-	C8'	- C9'	119(1)
C4	-	C9	- C8	120(1)	C4'	-	C9'	- C8'	118(1)
Se1	-	C11	- C12	119(1)	Se2	-	C11'	- C12'	121(1)
Se1	-	C11	- C16	121(1)	Se2	-	C11'	- C16'	124(1)
C12	-	C11	- C16	119(1)	C12'	-	C11'	- C16'	116(1)
C11	-	C12	- C13	123(1)	C11'	-	C12'	- C13'	123(1)
C12	-	C13	- C14	116(1)	C12'	-	C13'	- C14'	119(1)
C13	-	C14	- C15	121(1)	C13'	-	C14'	- C15'	117(1)
C14	-	C15	- C16	120(1)	C14'	-	C15'	- C16'	123(1)
C11	-	C16	- C15	120(1)	C11'	-	C16'	- C15'	121(1)

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

(A) - Introdução

Os pontos de fusão (pf) foram determinados num bloco Kofler (Reichert) com um termômetro não aferido.

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram registrados num espectrômetro Perkin-Elmer mod. 1750 e num Nicolet mod. 510.

Os espectros de ressonância magnética protônica (rmp) e de carbono (rmc) foram registrados em espectrômetro Brucker AC-80 e Brucker AC-200 (Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo). Os deslocamentos químicos (d) estão relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno, colocando entre parênteses a multiplicidade (s-singleto, d-dubleto, q-quarteto e m-multipleto), o número de hidrogênios deduzido da integral relativa e constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

Os espectros de massa por impacto de elétrons foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer GC.MS-HP 5890/5988 A (na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

As análises elementares foram feitas no laboratório de microanálises (Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo), utilizando o analisador elementar Perkin-Elmer mod. 240-B e Perkin-Elmer mod. 2400.

Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotatórios Buchi e Fisatom, operando à pressão reduzida (20 mmHg).

Os solventes foram purificados e secados antes do uso, conforme normas usuais. Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados[114]. O tetrahidrofurano (THF) foi destilado sob sódio, utilizando benzofenona como indicador e o éter etílico destilado sob hidreto de lítio e alumínio, imediatamente antes do uso. O éter de petróleo foi o de faixa de ebulição de 30-60 °C.

(B) - Matérias Primas

(a) - Preparação de dióxido de telúrio
(b) - Preparação de tetracloreto de telúrio
(c) - Preparação de tricloreto de (4-metoxifenil)telúrio
(d) - Preparação de bis-(2-metoxi-4-fenil butil)telúrio
(e) - Preparação de tricloreto de (2-metoxi-4-fenil butil)telúrio
(f) - Preparação de éteres enólicos de silício de cetonas
(g) - Preparação de haletos de vinila a partir de acetofenonas substituídas
(h) - Preparação de acetilenos a partir de haletos de vinila
(i) - Preparação de (fenilseleno)acetilenos
(j) - Preparação de selenofenol
(l) - Redução de (fenilseleno)acetilenos - Selenetos vinílicos E
(m) - Adição de selenofenol a acetilenos - Selenetos vinílicos Z
(n) - Preparação de (fenilseleno)metildietilfosfonato
(o) - Alquilação de (fenilseleno)metildietilfosfonato
(p) - Reação de (fenilseleno)fosfonatos com cetonas - Selenetos vinílicos tri- e tetrassubstituídos

(C) - Procedimentos Gerais Inéditos

(a) - Preparação de α-diclorotelurocetonas via condensação direta de cetonas com $RTeCl_3$
(b) - Preparação de α-diclorotelurocetonas via éteres enólicos de silício derivados de cetona
(c) - Adição de tricloreto de aril telúrio a acetilenos
(d) - Adição de tetracloreto de telúrio a acetilenos
(e) - Reação entre dicloreto de (4-metoxifenil)telúrio-2-cloro-2-fenil eteno e $NaBH_4$ (1:1)
(f) - Halogenodeteluração de teluretos vinílicos trissubstituído
(g) - Preparação de 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropano
(h) - Preparação de 1,1-dibromo-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropano
(i) - Preparação de 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropanos tri- e tetrassubstituídos

(B). MATÉRIAS PRIMAS

(a)-PREPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE TELÚRIO[115]

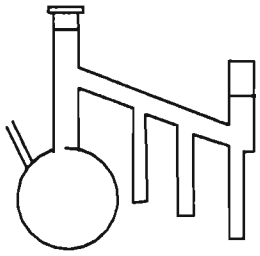
Vinte gramas de telúrio (60 mesh), foram colocadas em um becker de 100ml, cobertas com 200ml de água e tratadas com 95ml de HNO_3 concentrado. A reação foi deixada de 5 a 10 minutos com agitação ocasional. As impurezas foram imediatamente removidas por filtração em um funil de Büchner. O filtrado foi transferido para um becker de 600ml.

Sessenta e cinco ml de HNO_3 concentrado foram então adicionados e a solução fervida até que houvesse desprendimento de óxido nitroso. Procedeu-se a evaporação lenta do líquido até que o volume fosse reduzido a 100ml. Então a solução foi resfriada. Os cristais depositados foram filtrados, lavados com água sob sucção e secos ao ar e posteriormente colocados a secar por duas horas em uma capsula de porcelana em uma mufla a temperatura de 400°C.
Rendimento: 21g (84%)

(b)-PREPARAÇÃO DE TETRACLORETO DE TELÚRIO[116]

A aparelhagem foi secada a 100°C. O tamanho do frasco e o número de ampolas (ver figura 24) podem ser variadas dependendo da quantidade de tetracloreto de telúrio desejada.

Figura 24



Cinquenta gramas (0,392 mol) de telúrio foram colocados no frasco imediatamente após retirada da estufa (secou-se por 12 horas a temperatura de 100°C). O balão foi fechado e um leve fluxo de cloro foi introduzido no sistema através de um tubo conectado ao balão.

Aquecimento regular (2 bicos de Bunsen) foram necessários para iniciar e manter a reação. A presença inicial de dicloreto de telúrio foi indicada pela formação de um líquido escuro e pelo vapor marron escuro presente sobre o mesmo quando o aquecimento foi aplicado. A adição de cloro foi continuada para a completa conversão do dicloreto em tetracloreto.

O líquido antes escuro tornou-se avermelhado. Um vapor amarelo foi produzido pelo aquecimento do líquido. Este condensa-se nas paredes frias do aparelho e solidifica como substância cristalina branca amarelada.
Rendimento: 95g (90%)

(c)-PREPARAÇÃO DE TRICLORETO DE 4-(METOXI-FENIL)TELÚRIO[118]

A uma suspensão de tetracloreto de telúrio (27,0g; 0,1 mol) em tetracloreto de carbono anidro foi adicionado anisol (10,8g; 0,1 mol). A mistura foi aquecida sob refluxo por 6 horas. Copiosa evolução de HCl foi observada. Evaporação do solvente e recristalização de ácido acético glacial anidro forneceu o produto desejado, o qual foi secado a vácuo, sendo imediatamente guardado na ausência de luz para evitar decomposição.
Rendimento: 21g (62%); p.f.: 191-193°C

(d)-PREPARAÇÃO DE DITELURETO DE BIS-(2-METOXI-4-FENILBUTILA)[45]

Dióxido de telúrio (2,0g; 12,5 mmol) foi dissolvido em HCl (10ml) e a solução amarela formada foi diluída com metanol (40ml). Após adição de 1-fenil-3-buteno (1,96g; 14,8 mmol) a mistura reacional foi aquecida a refluxo por 24 horas e então deixada resfriar a temperatura ambiente. A solução amarelada foi então colocada em um funil de separação contendo $Na_2S_2O_5$ (5g em 100 ml de H_2O) e CH_2Cl_2 (100ml). Após lavagem, a fase orgânica vermelha foi separada, secada com $MgSO_4$ e evaporada formando um óleo vermelho, o qual foi purificado por cromatografia relâmpago (SiO_2, 230-400 mesh) eluíndo-se primeiro com éter de petróleo e em seguida com diclorometano.
Rendimento: 4,22g (60%)

(e)-PREPARAÇÃO DE TRICLORETO DE (2-METOXI-4-FENILBUTIL)TELÚRIO[45]

A uma solução de ditelureto de bis-(2-metoxi-4-fenilbutila) (4,22g; 7,27 mmol) em CCl_4 (10 ml) e hexano (20 ml) foi adicionado SO_2Cl_2 (2,94g; 21,81 mmol) em

hexano (8 ml) a 0°C. A reação ocorreu imediatamente. Após evaporação do solvente em um evaporador rotatório a pressão reduzida obteve-se um óleo amarelo, que foi utilizado sem posterior purificação.
Rendimento: 5,54g (96%)

(f)-PREPARAÇÃO DE ÉTERES ENÓLICOS DE SILÍCIO DERIVADOS DE CETONAS[47]

A uma mistura de pinacolona (50 mmol), trietilamina (8,62ml; 62mmol) e cloreto de trimetilsilano (7,8ml; 62 mmol), adicionou-se uma solução de iodeto de sódio anidro (9,3g; 62 mmol) em acetonitrila (62ml) à temperatura ambiente. Agitou-se a mistura reacional por 15 minutos, adicionou-se então água gelada (50ml). O produto foi extraído com éter de petróleo, secado com sulfato de magnésio e evaporado. Destilação do resíduo a pressão reduzida forneceu o éter enólico de silício puro.
Rendimento: 8,17g (95%); p.e. = 123/760 mmHg

(g)-PREPARAÇÃO DE HALETOS DE VINILA A PARTIR DE ACETOFENONAS SUBSTITUÍDAS[63]

Experiência típica

p-Bromo acetofenona (15,86g; 79,74 mmol) foi tratada com PCl_5 (21,45g; 103 mmol, excesso de 30%) em atmosfera de N_2, empregando-se hexano como solvente. Deixou-se a reação de um dia para o outro.

A mistura foi neutralizada com $NaHCO_3$ em banho de gelo. O produto foi extraído com éter de petróleo e secado com $MgSO_4$. Evaporando-se o solvente num evaporador rotatório obteve-se o produto desejado, o qual foi purificado por destilação fracionada.
Rendimento: 16,87g (97%)

(h)-PREPARAÇÃO DE ACETILENOS A PARTIR DE HALETOS DE VINILA[63]

Experiência típica

Num balão de 250 ml, munido de condensador de refluxo, 1-cloro-1-p-bromo fenil eteno (16,5g; 80 mmol) em éter de petróleo (ou benzeno anidro) foi tratado com terc-butóxido de potássio (25g; 240 mmol) e quantidade catalítica de éter coroa (diciclohexil 18-coroa-6; 0,50 mg; 0,2 mmol). Deixou-se a mistura sob refluxo de um dia para o outro. Lavou-se a mistura com água (3x150 ml) e extraiu-se com éter de petróleo. Secou-se com $MgSO_4$. O produto foi purificado por destilação, fornecendo um sólido cristalino branco de baixo ponto de fusão.
Rendimento: 6,5g (45%)

(i)-PREPARAÇÃO DE (FENILSELENO) ACETILENOS[75]

Experiência típica

A uma solução de fenilacetileno (1,02g; 10 mmol) em 10 ml de THF (0°C; atmosfera de N_2 e agitação magnética) foi adicionado n-BuLi (em hexano; 10 mmol). Após 15 minutos de agitação a 0°C, foi adicionada gota a gota uma solução de brometo de fenilselenenila em 5 ml de THF. A solução resultante foi mantida em agitação por 1 hora à temperatura ambiente e então tratada com solução saturada de NH_4Cl. Adicionou-se éter de petróleo (30ml). A parte orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e secada com $MgSO_4$. A mistura de solventes foi evaporada e o resíduo destilado a pressão reduzida, fornecendo os selenetos acetilênicos desejados.
Rendimento: 2,25g (87%); p.e.: 130-137°C/ $1,5x10^{-2}$mmHg

(j)-PREPARAÇÃO DE SELENOFENOL[117]

A um balão de tres bocas (munido de condensador de refluxo e sob atmosfera de nitrogênio) contendo aparas de magnésio (24,12g; 1,05 mol) em 100 ml de éter etílico anidro foi adicionada lentamente uma solução de bromobenzeno (165g; 1,05 mol) em 100ml de éter etílico. Para que a reação iniciasse tornou-se necessário adicionar alguns cristais de iodo. A mistura foi agitada mecanicamente durante 30 minutos após a adição total da solução do bromobenzeno. Em seguida adicionou-se selênio (79g; 1,0 mol) em porções, de modo a manter um refluxo suave e deixou-se completar a reação durante 30 minutos. A

solução foi filtrada para um erlenmeyer contendo 150 ml de HCl concentrado e 1,2 Kg de gelo picado, procurando-se manter as duas fases em agitação. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$, o solvente evaporado e o resíduo destilado.
Rendimento: 100g (64%); p.e.: 60°C/10 mmHg

(l)-REDUÇÃO DE (FENILSELENO)ACETILENOS : SELENETOS VINÍLICOS E[75]

Experiência típica

A uma suspensão de hidreto de lítio e alumínio (0,3g; 8 mmol) em 10 ml de THF (temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética) foi adicionado fenil(fenilseleno) acetileno (1,03g; 4 mmol) em 20 ml de THF. Após duas horas de aquecimento a refluxo, a mistura de reação foi resfriada e tratada sucessivamente com H_2O (0,3 ml), NaOH 15% (0,3 ml) e H_2O (0,9 ml). Formou-se um precipitado cristalino, o qual foi removido por filtração e lavado com éter de petróleo. O filtrado foi secado com $MgSO_4$ e a mistura de solventes evaporada. O resíduo foi destilado fornecendo fenil(fenilseleno) eteno.
Rendimento: 1,62g (63%); p.e.: 130-137°C/ $1,5x10^{-2}$ mmHg

(m)-ADIÇÃO DE SELENOFENOL A ACETILENOS : SELENETOS VINÍLICOS Z[75]

Experiência típica

Num balão de 25 ml, fenilacetileno (0,5g; 5 mmol) foi tratado com selenofenol (0,78; 5 mmol) gota a gota. Ocorreu reação exotérmica. Após uma hora a temperatura ambiente, alguns ml de etanol foram adicionados à mistura causando a cristalização do produto. O produto foi recristalizado de etanol.
Rendimento: 1.16g (90%); p.f.: 48-50°C

(n)-PREPARAÇÃO DE (FENILSELENO) METILDIETILFOSFONATO[98]

Procedimento

A uma solução de iodometildietilfosfonato (13,2g; 47 mmol) em 20 ml de THF foi adicionada uma suspensão de fenilselenolato de sódio [preparada a partir de NaH

(2,10g; 50 mmol) em 20 ml de THF e selenofenol (7,38g; 47 mmol) em 20 ml de THF]. Após uma hora de agitação a temperatura ambiente, a mistura resultante foi lavada sucessivamente com uma solução de NH_4Cl, NaCl, secada com $NaSO_4$ e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.
Rendimento: 10,4g (72%); p.e.: 135°C/ $5x10^{-2}$ mmHg

(o)-ALQUILAÇÃO DE (FENILSELENO) METILDIETILFOSFONATO[98]

Ao (fenilseleno)metildietilfosfonato (6,9g; 22,5 mmol) em THF (-78°C, atmosfera de N_2 e agitação magnética) foi adicionado gota a gota n-BuLi (em hexano, 24 mmol). Após 4 horas de agitação a -78°C, adicionou-se uma solução de iodeto de metila (4,54g; 32 mmol) em 30 ml de THF. A solução foi agitada por uma hora a -78°C seguindo-se 5 horas de agitação a temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o resíduo diluído com éter etílico. A solução foi lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com $NaSO_4$ e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado a pressão reduzida.
Rendimento: 5,92g (82%); p.e.: 120°C/ 10^{-2} mmHg

(p)-REAÇÃO DE (FENILSELENO)FOSFONATOS COM CETONAS: SELENETOS VINÍLICOS TRI- E TETRASSUBSTITUÍDOS[98]

Experiência Típica

A uma solução de (fenilseleno)fosfonato (0,74g; 2,4 mmol) em 10 ml de THF (-78°C, atmosfera de N_2 e agitação magnética) adicionou-se gota a gota n-BuLi (em hexano, 2 mmol). A mistura foi agitada por 4 horas a -78°C. A seguir adicionou-se gota a gota ciclohexanona (0,2g; 2 mmol) em 3 ml de THF. Continuou-se a agitação a -78°C por mais uma hora. Deixou-se a solução atingir a temperatura ambiente e então aqueceu-se . A seguir foi resfriada a temperatura ambiente e diluída com 30 ml de éter de petróleo, lavada sucessivamente com solução saturada de NH_4Cl e NaCl, secada com Na_2SO_4 e a mistura de solventes evaporada. O resíduo foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica, usando-se como eluente éter de petróleo. O solvente foi evaporado, obtendo-se assim 2-ciclohexil(fenilseleno)eteno.
Rendimento: 0,33g (66%)

(C). PROCEDIMENTOS GERAIS INÉDITOS

(a)-PREPARAÇÃO DE α-DICLOROTELUROCETONAS VIA CONDENSAÇÃO DIRETA DE CETONAS COM TRICLORETOS DE ALQUIL TELÚRIO

Pinacolona (0,3g; 3 mmol) foi adicionada a uma suspensão de tricloreto de (2-metoxi-4-fenil)butil telúrio (1,19g; 3 mmol) em benzeno (10 ml) sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi mantida sob refluxo, acompanhando-se a reação por cromatografia de camada delgada. Após 36 goras de reação a mistura reacional foi tratada com metanol/água (1:1) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O óleo residual foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica eluíndo-se primeiro com CCl_4 e em seguida com clorofórmio/metanol (9:1). O óleo foi a seguir recristalizado de clorofórmio/éter de petróleo (30-60°C).
Rendimento: (4%); p.f.: 78-90°C; I.V. : max 1693,2 cm^{-1}; ^1H RMN : δ ($CDCl_3$) 1,20 (s; 9 H); 1,96-2,14 (m; 2 H), 2,65 (t; J= 7,28 Hz; 2 H); 3,40 (s; 3H); 3,59 (t; J= 11,55 Hz; 1 H); 3,91-4,04 (m; 2H); 7,16-7,31 (m; 5 H).

(b)-PREPARAÇÃO DE α-DICLOROTELURO CETONAS VIA ÉTERES ENÓLICOS DE SILÍCIO DERIVADOS DE CETONAS

Experiência típica

2-Trimetilsililoxi-2-terc-butil-eteno (0,52g; 3 mmol) foi adicionado a uma suspensão de tricloreto de (2-metoxi-4-fenil)butil telúrio (1,2g; 3 mmol) em benzeno (10 ml). A mistura reacional foi mantida sob refluxo acompanhando-se o desenvolvimento da reação por cromatografia em camada delgada. Após 24 horas de reação a mistura foi tratada com metanol/água (1:1) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O óleo amarelo residual foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica, eluíndo-se primeiro com CCl_4 e em seguida com clorofórmio/metanol (9:1). O óleo foi a seguir recristalizado de clorofórmio/ éter de petróleo.
Rendimento: 1,17g (85%)

(c)-ADIÇÃO DE TRICLORETO DE ARIL TELÚRIO A ACETILENOS

Experiência típica

Tricloreto de 4-metoxifenil telúrio (1,7g; 5 mmol) foi adicionado a fenilacetileno (52g; 5 mmol) em benzeno (50 ml). A mistura foi mantida sob refluxo, acompanhando-se a reação por cromatografia de camada delgada. Após 6 horas a mistura foi tratada com uma solução de metanol/água (1:1) (3x30 ml) e extraída com clorofórmio (50 ml). A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O óleo amarelo residual foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica eluída com tetracloreto de carbono primeiro e em seguida com uma mistura de clorofórmio/metanol (9:1). O produto foi recristalizado de clorofórmio/éter de petróleo.
Rendimento: 1,7g (77%); p.f.:134-135; I.V.; ^{1}H RMN : δ ($CDCl_3$) 3,76 (s;3H); 7,05 (d; J=9,08 Hz; 2 H); 7,36-7,45 (m; 2 H); 7,63-7,68 (m; 3 H); 7,79 (s; 1 H); 8,17 (d; j= 9,08 Hz; 2 H)

(d)-ADIÇÃO DE TETRACLORETO DE TELÚRIO A ACETILENOS

Em um balão contendo tetracloreto de telúrio (0,54g; 2 mmol) em 15 ml de clorofórmio anidro (ou benzeno) foi adicionado fenilacetileno (0,41g; 4 mmol). A reação foi refluxada, acompanhando-se a mesma por cromatografia de camada delgada. Após 60 horas a mistura foi tratada com uma solução de metanol/água (1:1) (3x30 ml) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O óleo amarelo resultante foi filtrado através de uma coluna de gel de sílica eluída com tetracloreto de carbono e em seguida com uma mistura de clorofórmio/metanol (9:1). O produto foi cristalizado de clorofórmio/éter de petróleo.
Rendimento: 0,54g (57%); p.f.: 218-220; I.V.: 1582,6 cm^{-1}; ^{1}H RMN : δ ($CDCl_3$) 7,37-7,46 (m; 6 H); 7,64-7,69 (m; 4 H); 8,15 (s; 2 H)

(e)-REAÇÃO ENTRE DICLORETO DE [(p-METOXIFENIL TELÚRIO)-2-CLORO-2-FENIL] ETENO E HIDRETO DE BORO E SÓDIO (1:1)

Experiência típica

Uma solução de dicloreto de [(p-metoxifenil telúrio)-2-cloro-2-fenil] eteno (1,53g; 3,5 mmol) em tetrahidrofurano (30 ml) foi tratado gota a gota com uma solução de

hidreto de boro e sódio (0,14g; 3,5 mmol) em água 17 ml. Observou-se reação imediata com evolução de gás e aparecimento de coloração avermelhada. Após 15 minutos de agitação a temperatura ambiente, a mistura reacional foi diluída com éter (30 ml) e lavada sucessivamente com água, solução saturada de cloreto de amônio e de cloreto de sódio. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e evaporada fornecendo um óleo amarelado que foi purificado fazendo-se uma filtração através de coluna de gel de sílica, usando éter de petróleo como eluente.
Rendimento: 1,07g (83%): I.V.: 1585 cm^{-1}; ^1H RMN : δ ($CDCl_3$) 3,76 (s; 3 H); 6,79 (d; J= 8,75 Hz; 2 H); 7,36 (s; 1 H); 7,18-7,50 (m; 5 H); 7,76 (d; J= 8,76 Hz; 2 H)

(f)-HALOGENODETELURAÇÃO DE TELURETOS VINÍLICOS TRISSUBSTITUÍDOS

Experiência típica

A uma solução de dicloreto de (4-metoxifenil)telúrio-2-cloro-2-fenil-eteno (0,44g; 1 mmol) em 50 ml de tetracloreto de carbono anidro foi adicionado N-bromosuccinimida (0,18g; 1 mmol) e cloreto de alumínio (0,13g; 1 mmol). Após 2 horas de refluxo a solução resultante foi lavada com água (2x50 ml). A parte orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e secada com $MgSO_4$. O solvente foi evaporado e o óleo resultante foi purificado por cromatografia preparativa em camada delgada, usando-se como eluente hexano.
Rendimento: 0,14g (65%): I.V.: 1592 cm-1; ^1H RMN : δ ($CDCl_3$) 6,85(s;1H); 7,32-7,40(m;3H); 7,48-7,57(m;2H)

(g)-PREPARAÇÃO DE 1,1-DICLORO-2-(FENILSELENO)-3-FENIL CICLOPROPANO

Experiência típica

A um balão equipado com condensador de refluxo contendo 1-(fenilseleno)-2-fenil eteno (0,52g; 2 mmol), TEBA (0,02g) e NaOH em pó (1,0g; 28 mmol) foi adicionado clorofórmio (15 ml) a temperatura ambiente. A mistura foi agitada vigorosamente. Ocorreu reação exotérmica. A mistura foi mantida sob agitação a temperetura ambiente por um período adicional de 1,5 horas e então filtrada em um funil de vidro sinterizado contendo uma camada de celite. O filtrado foi lavado com água (2x50 ml), secado com $MgSO_4$ e o solvente evaporado. O resíduo foi filtrado através de uma curta coluna de gel de sílica eluída

primeiro com hexano e depois com éter etílico.
Rendimento: 0,62g (97%); ^{1}H RMN : δ ($CDCl_3$) 3,28 (d; J= 11,07 Hz; 1 H); 3,52 (d, J= 11,07 Hz; 1 H); 7,22-7,39 (m; 8 H); 7,53-7,57 (m, 2 H)

(h)-PREPARAÇÃO DE 1,1-DIBROMO-2-(FENILSELENO)-3-PROPIL CICLOPROPANO

Experiência típica

Em um balão contendo uma solução de 1-(fenilseleno)-1-penteno (0,22g; 1 mmol) em diclorometano (4 ml) a temperatura ambiente, foi adicionado em sequência KOH em pó (0,84g; 15 mmol), bromofórmio (0,76g; 3 mmol) e TEBA (10 mg). A mistura reacional foi vigorosamente agitada. Ocorreu reação exotérmica imediata e a cor da reação mudou de branco leitoso para marron escuro. Após 1 hora de agitação a temperatura ambiente a mistura reacional foi diluída com éter de petróleo (15 ml), filtrada através de uma camada de celite em um funil de vidro sinterizado, lavada com solução de NH_4Cl e então com água e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi secada com $MgSO_4$ e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi filtrado através de uma curta coluna de gel de sílica eluída com hexano.
Rendimento: 0,25g (83%); ^{1}H RMN : δ ($CDCl_3$) 0,68-2,08 (m; 11 H); 2,69 (d; J= 7,34 Hz; 1 H); 3,20 (d; J= 10,11 Hz; 1 H); 7,16-7,68 (m; 5 H)

(i) - PREPARAÇÃO DE 1,1-DICLORO-2-(FENILSELENO)-3-FENILCICLOPROPANOS TRI- E TETRASSUBSTITUÍDOS

Os 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropanos tri- e tetrassubstituídos foram preparados de forma similar aos 1,1-dicloro-2-(fenilseleno)-3-fenil ciclopropanos. Para tempos de reação e rendimentos, ver tabela 12.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Liotta,D.; "Organoselenium Chemistry", John Wyley and Sons, 1987
2. Paulmier, C.; "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", Pergamon Press, 1986
3. Stefani, H.A.; "Reagentes de Selênio e Telúrio em Síntese Orgânica: Ions de Carbênio Estabilizados por Selênio e α-Telurocetonas", Dissertação de Mestrado- Universidade de São Paulo, 1988.
4. Sonoda, N.: et al, Tetrahedron Lett. 1982, 23, 4813
5. Torii, S.; et al, Tetrahedron Lett. 1980, 21, 1863
6. Sharpless, K.B.; Lauer, R.L.F.; Teranishi, A.Y.; J.Am.Chem.Soc. 1973, 95, 6137
7. Reich, H.J.; Reich, I.L.; Renga, J.M.; J.Am.Chem.Soc. 1973,95, 5813
8. Oppolzer, W.; Battig, K.; Helv.Chim.Acta. 1981, 64,2489
9. Fuson, R.C.; et al , J.Org.Chem. 1946, 11, 469
10. Schneider, E.; Brintzinger, H.; Chem.Ber. 1952, 84, 911
11. Karasch, N.; Assony,S.J.; J.Org.Chem. 1953, 75, 1081
12. Montanari, F.; Gazz.Chim.Ital. 1956, 86, 406
13. Montanari, F.; Gazz.Chim.Ital. 1956, 86, 735
14. Senning, A.; Acta Chem.Scand. 1968, 22, 1370
15. Ried, W.; Ochs,W.; Chem.Ber. 1972, 105, 1093
16. Ried, W.; Ochs,W.; Synthesis 1972, 311
17. Capozzi, G.; Gori, L.; Menichetti, S.; Tetrahedron Lett. 1990, 31, 6213
18. Caló, V.; Modena, G.; Scorrano, G.; J.Chem.Soc. 1968, 1339
19. Caló, V.; Scorrano, G.; Modena. G.; J.Org.Chem. 1969, 6, 2020
20. Caló, V.; Modena, G.; Scorrano, G.; J.Chem.Soc.(C) 1968, 1344
21. Mueller,W.H.; Dines, H.; J.Heterocycl.Chem. 1969, 6, 627
22. Chierici, L.; Montanari, F.; Gazz.Chim.Ital. 1956, 86, 1269
23. Funk, H.; Weiss, W.; Pratk.Chem. 1954, 1, 33
24. Riley, R.F.; Flato, J.; Bengels, D.; J.Org.Chem. 1962, 27, 2651
25. Riley, R.F.; Flato, J.; McIntyre, P.; J.Org.Chem. 1963, 28, 1138
26. Kataev, E.G.; Mannafov, T.G.; J.Org.Chem. USSR 1971, 7, 2318
27. Reich, H.J.; J.Org.Chem. 1974, 39, 428
28. Filer, C.N.; Ahern, D.; Fazio, R.; Shelton, E.J.; J.Org.Chem. 1980, 45, 1313
29. Uneyama, K.; Takano, K.; Torii, S.; Tetrahedron Lett. 1982, 23, 1161
30. Bridges, A.J.; Fisher, J.W.; Tetrahedron Lett. 1983, 24, 445

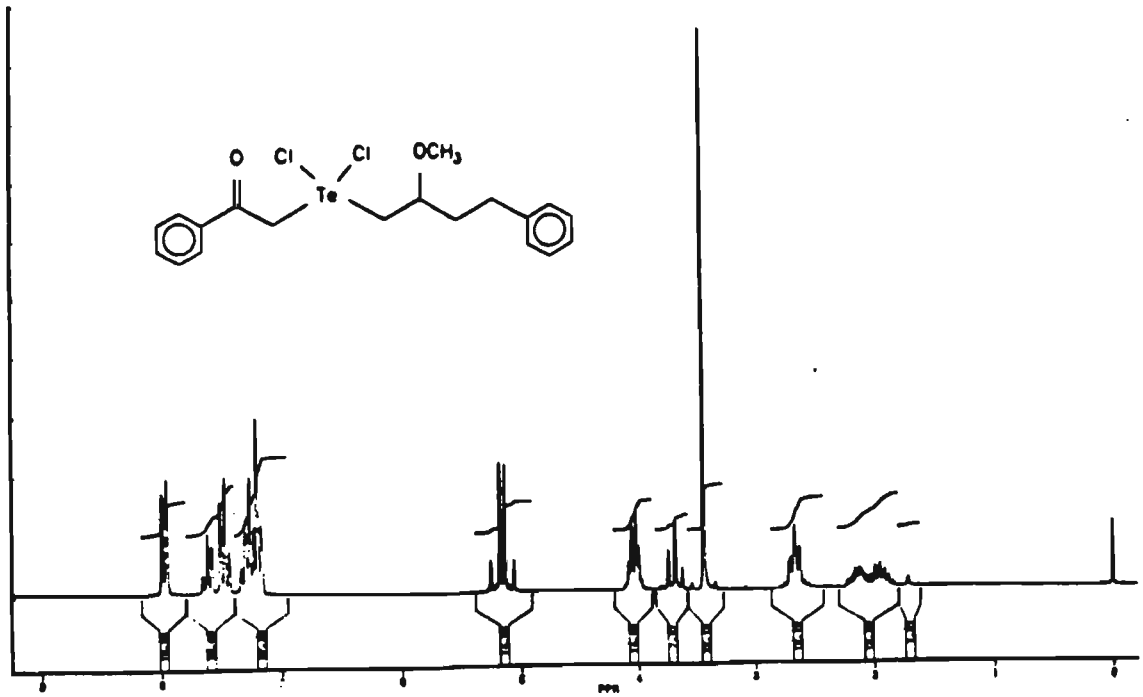
31. Bridges, A.J.; Fisher, J.W.; J.Org.Chem. 1984, 49, 2954
32. Toru, T.; Fujita, S.; Saito, M.; Maekawa, E.; J.Chem.Soc., Perkin Trans.I 1986, 1999
33. Ried, W.; Sell, G.; Synthesis 1976, 447
34. Campos, M.M.; Petragnani, N.; Tetrahedron 1962, 18, 527
35. Uemura, S.; Miyoshi, M.; Okano, M.; Chem.Lett. 1979, 1357
36. Paquette, L.A.; Chem Rev. 1986, 86, 733
37. Meijere, A.; Wessjohann,L.; Synlett 1990, 1, 20
38. Wong, H.N.C. et al, Chem.Rev. 1989, 89, 165
39. Kostikov, R.R.; Molchanov, A.P.; Klebnikov, A.F.; Russ.Chem. Rev. 1989, 58, 654
40. Cottens, S.; Schlosser, M.; Tetrahedron 1988, 23, 7127
41. Krief, A.; Top.Curr. Chem. 1987, 135, 1
42. Schöllkopf, V.; Küppers, H.; Tetrahedron Lett. 1963, 2, 105
43. Halazy, S.; Luchetti, J.; Krief, A.; Tetrahedron Lett. 1978, 41, 3971
44. Molchanov, A.P.; Kostikov, R.R.; Amosova, S.V.; Patopov, V.A.; J.Org.Chem. USSR 1989, 25(12), 2267
45. Engman, L.; Organometallics 1989, 8, 1997
46. Barton, D.H.R.; Ozbalik, N.; Rawesh, M.; Tetrahedron Lett. 1988, 29, 3533
47. Cazeau, P.; Moulines, F.; Laporte, O.; Duboudin, F.; J.Organomet.Chem. 1980, 201, C 9-13
48. Comasseto, J.V.; J.Organomet.Chem. 1983, 253, 131
49. Dabdoub, M.J.; Dabdoub, V.B.; Comasseto, J.V.; Petragnani, N.; J.Organomet.Chem. 1986, 308,211
50. Dabdoub, M.J.; Comasseto, J.V.; J.Organomet.Chem. 1988, 344, 167
51. Barros, S.M.; Dabdoub, M.J.; Dabdoub, V.B.; Comasseto, J.V.; Organometallics 1989, 8, 1661
52. Petragnani, N.; Comasseto, J.V.; Rev.Heteroatom.Chem. 1989, 2, 40-75
53. Uemura, S.; Fukuzawa, S.; Patil, S.R.; J.Organomet. Chem. 1983, 243, 9
54. Uemura, S.; Fukuzawa, S.; J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1980, 1033
55. Uemura, S.; Miyoshi, H.; Okano, M.; Chem.Lett. 1979, 1357
56. Uemura, S.; Fukuzawa, S.; Tetrahedron Lett. 1982, 1181
57. Ohe, K.; Takahashi, H.; Uemura, S.; Sugita, N.; J.Organomet.Chem. 1987, 326, 35
58. Kauffmann, T.; Ahlers, H.; Chem.Ber. 1983, 116, 1001
59. Barros, S.M.; Comasseto, J.V.; Berriel, J.N.; Tetrahedron Lett. 1989, 31, 7353
60. Hiiro, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Miyoshi,N.; Murai,S.; Sonoda, N.; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1987, 26, 1187
61. a) Wakefield, B.J.;"The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon Press, New York, 1974
b) Negishi, E.;"Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1, Wiley, New York, 1980

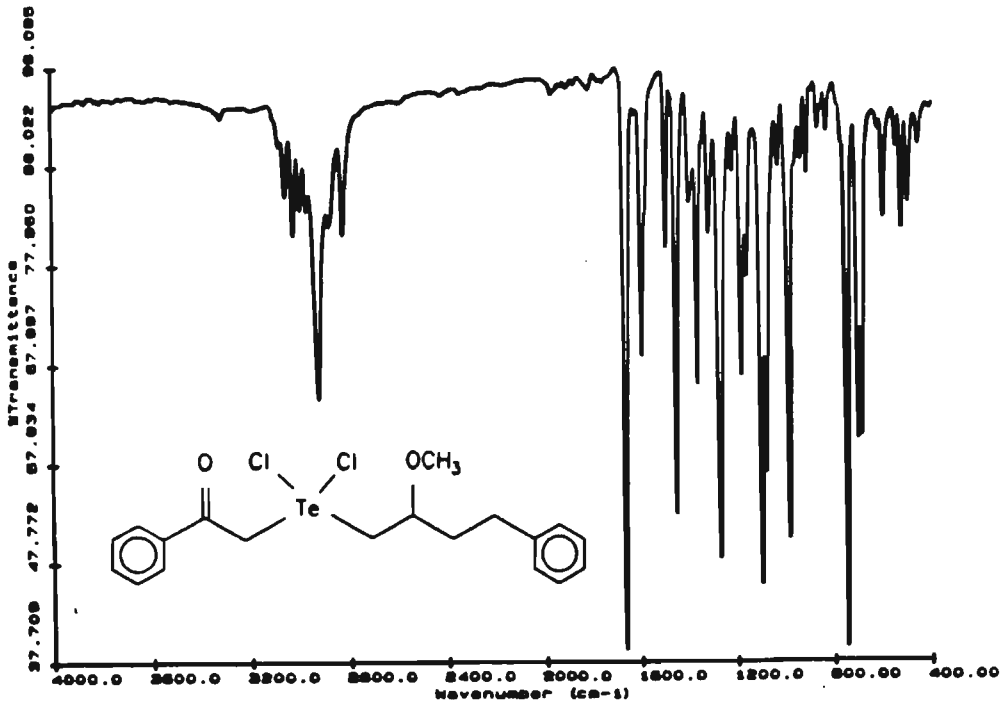
62. Comasseto, J.V.; Berriel, J.N.; Synth.Commun. 1990, 20, 1681
63. Dehmlow, E.V.; Lissel, M.; Liebigs Ann.Chem. 1980, 1, 1
64. Backwall, J.E.; Bergman, J.; Engman, L.; J.Org.Chem. 1983, 48, 3918
65. Uemura, S.; Ohe, K.; Kim, J.R.; Kudo, K.; Sugita, N.; J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1985, 271
66. Vicentini, G.; Chem.Ber. 1956, 91, 801
67. Spencer, H.K.; Laksmikanthan, M.V.; Cava, M.P.; J.Am.Chem.Soc. 1977, 99, 1470
68. Spencer, H.K.; Cava, M.P.; J.Org.Chem. 1977, 42, 2937
69. Dabdoub, M.J.; Comasseto, J.V.; Barros, S.M.; Moussa, F.; Synth.Commun. 1990, 20, 2181
70. Stefani, H.A.; Chieffi, A.; Comasseto, J.V.; Organometallics 1991, 10, 1178
71. Uemura, S.; Fukuzawa, S.; J.Organomet.Chem. 1984, 268, 223
72. Nesmeyanov, A.N.; Kochetkov, N.K.; Izv.Akad.Nauk. SSSR, Otdel.Khim.Nauk. 1949, 76
73. a) Keller, W.E.;"Phase Transfer Reactions", Fluka-Compendium, vol. 2; George Thieme Verlag - Sttutgart, 1987
    b) Hine, J.;"Divalent Carbon", The Ronald Press, N.Y., 1964
    c) Kirmse, W.;"Carbene Chemistry", Academic Press, Second Edition, New York and London, 1971
74. Comasseto, J.V.; Ferreira, J.T.B.; Petragnani, N.; J.Organomet.Chem. 1981, 216, 287
75. Dehmlow, E.V.; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1974, 13, 170
76. Makosza, M.; Wawrzyniewicz, W.; Tetrahedron Lett. 1969, 4659
77. Joshi, G.C.; Singh, N.; Pande, L.M.; Tetrahedron Lett. 1972, 1461
78. Parham, W.E.; Schweizer, E.E.; Org.React. 1963, 13, 55
79. Starks, C.M.; J.Am.Chem.Soc. 1971, 93, 195
80. Dehmlow, E.V.; Lissel, M.; Tetrahedron Lett. 1976, 1783
81. Hiyama, T.; Sawada, H.; Tsukanaka, M.; Nozaki, H.; Tetrahedron Lett. 1976, 3013
82. Dehmlow, E.V.; Lissel, M.; Heider, J.; Tetrahedron 1977, 33, 363
83. Isagawa, K.; Kimura, Y.; Kevon, S.; J.Org.Chem. 1974, 39, 3171
84. Dehmlow, E.V.; Tetrahedron Lett. 1976, 91
85. Greibokk, T.; Acta Chem.Scand. 1973, 27, 3207
86. Sheikh, Y.M.; Leclercz, J.; Djerassi, C.; J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 1974, 1, 909
87. Skell, P.S.; J.Am.Chem.Soc. 1956, 78, 4496
88. Kostikov, R.R.; Molchanov, A.P.; Amosova, S.V.; Trofimov, B.A.; IZv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1980, 1354
89. Kostikov, R.R.; Molchanov, A.P.; J.Org.Chem.USSR 1978, 14, 323
90. Cade, J.A.; J.Chem.Soc. 1959, 2266
91. Petragnani, N.; Ann.N.Y.Acad.Sci. 1972, 192, 10

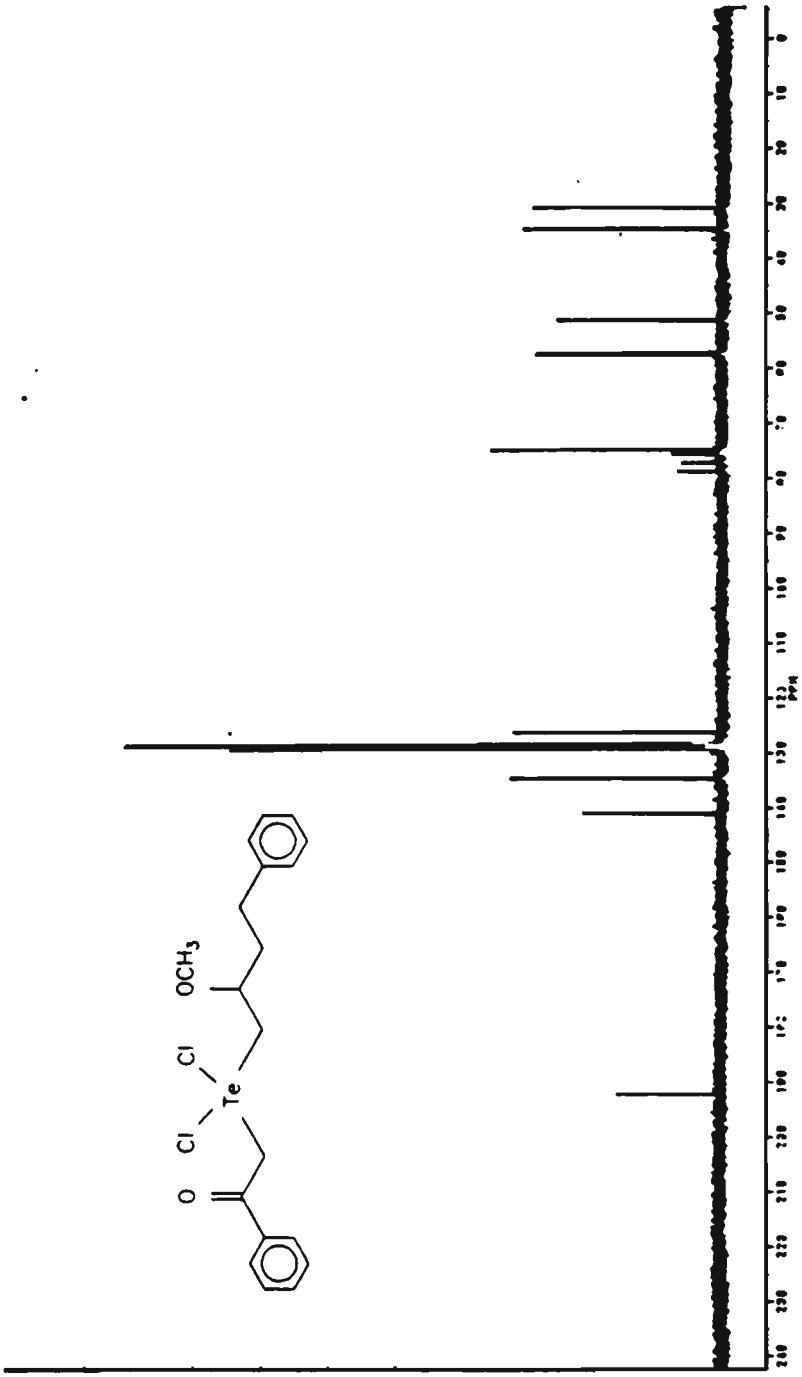
92. Petragnani, N.; Comasseto, J.V.;"Proceedings XVIII International Conference on Coordination Chemistry", São Paulo, 1977, 35
93. Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Chem.Scripta 1975, 8A, 110
94. Cadogan, J.I.G.;"Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, 1979
95. Bergelson, L.D.; Shemyakin, M.M.; Pure Appl.Chem. 1964, 9, 271
96. Johnson, A.W.;"Ylid Chemistry", Academic Press, New York, 1966
97. Comasseto, J.V.;"Selenofosforanas e Selenofosfonatos: Preparação e Reatividade. Selenetos Vinílicos", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978
98. Corey, E.J.; Shulman, J.I.; J.Org.Chem. 1970, 35, 777
99. Dehmlow, E.V. ; Dehmlow, S.S. ; "Phase Transfer Catalysis", 2nd Edition , Verlag Chemie, 1983
100. Molchanov, A.P.; Koptelov, Y.B.; Kostikov, R.R.; Zh.Org.Khim. 1988, 24, 390
101. Ledwith, A.; Woods, H.J.; J.Chem.Soc. B 1967, 973
102. Dahn, H.; Pechy, P.; Toan, V.V.; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1990, 29, 647
103. a) Stothers, J.B.;"Carbon-13 NMR Stectroscopy", Academic Press, New York, 1972
b) Reynolds, W.F.; Prog.Phys.Org.Chem. 1982, 14, 165
104. Pauling, L.;"The Nature of The Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960
105. Detty, M.R.; Luss, H.R.; Organometallics 1986, 5, 2250
106. Detty, M.R.; Luss, H.R.; Mckelvey, J.M.; Gerr, S.M.; J.Org.Chem. 1986, 51, 1692
107. Cameron, T.S.; Amero, R.B.; Chan, C.; Cordes, R.E.; Cryst.Struct.Commun. 1980, 9, 543
108. Breitmaier, E.; Voelter, W.;"Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3rd ed., VCH, Germany, 1987
109. Laiten, L.; Christiaens, L.; Renson, M.; Org.Mag.Reson. 1980, 13, 319
110..Piette, J.L.; Debergh, D.; Baiwirn, M.; Llabrés, G.; Spectrochim. Acta 1980, 36A, 769
111.Neumann, H.; Seebach, D.; Tetrahedron Lett. 1976, 52, 4839
112.Hargittai, L.; Rozsondai, B.;"The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", vol. 1, Edited by S.Patai and Z.Rappoport, pg. 63-155, N.Y., John Wiley Ed., 1986
113. Jackman, L.M.; Sthernhell, S.;"Application of Nuclear Magnetic Ressonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd ed., Pergamon Press, Braunschweig, 1969
114. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; Perrin, D.R.;"Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press, Exeter, 1985
115. Marshall, H.; Inorganic Synthesis, III, 1964, 50, 143
116.Suttle, J.F.; Smith, C.R.F.; Inorg.Synth. 1950, 3, 140
117.Foster, D.G.; Org.Synth. 1955, 3, 771

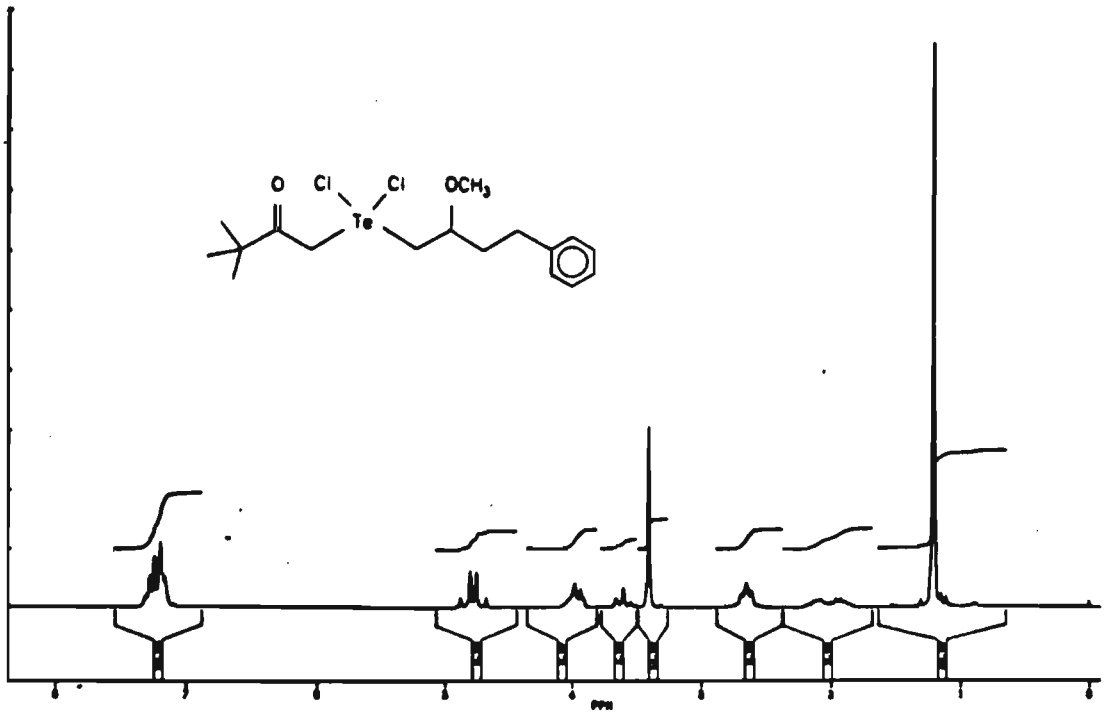
118.Petragnani, N; Tetrahedron 1960, **11**, 15

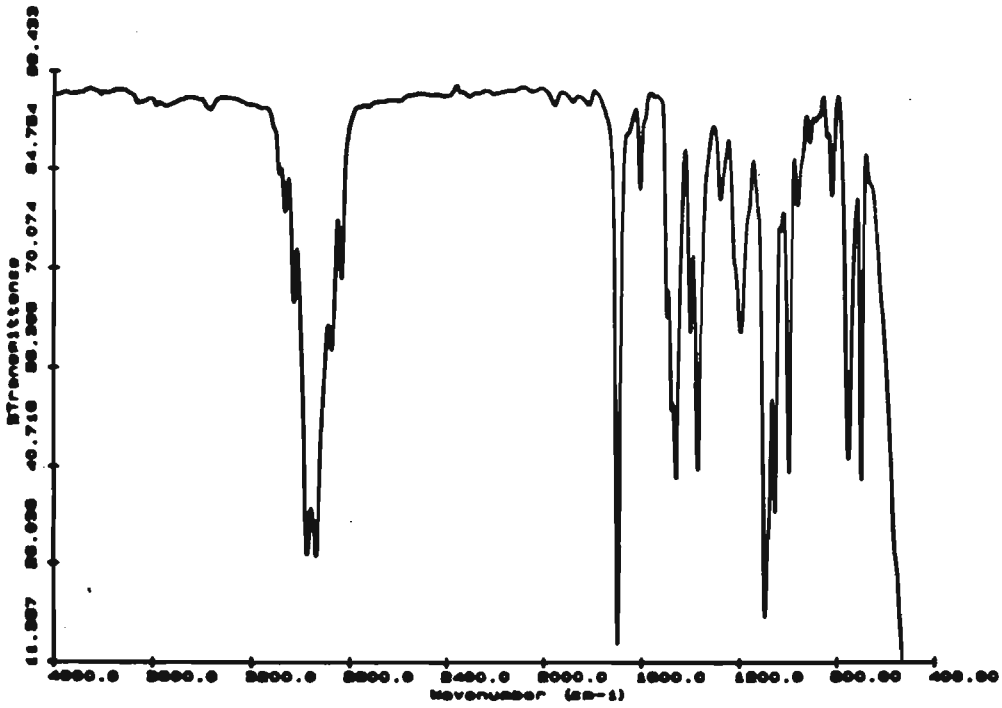
ESPECTROS

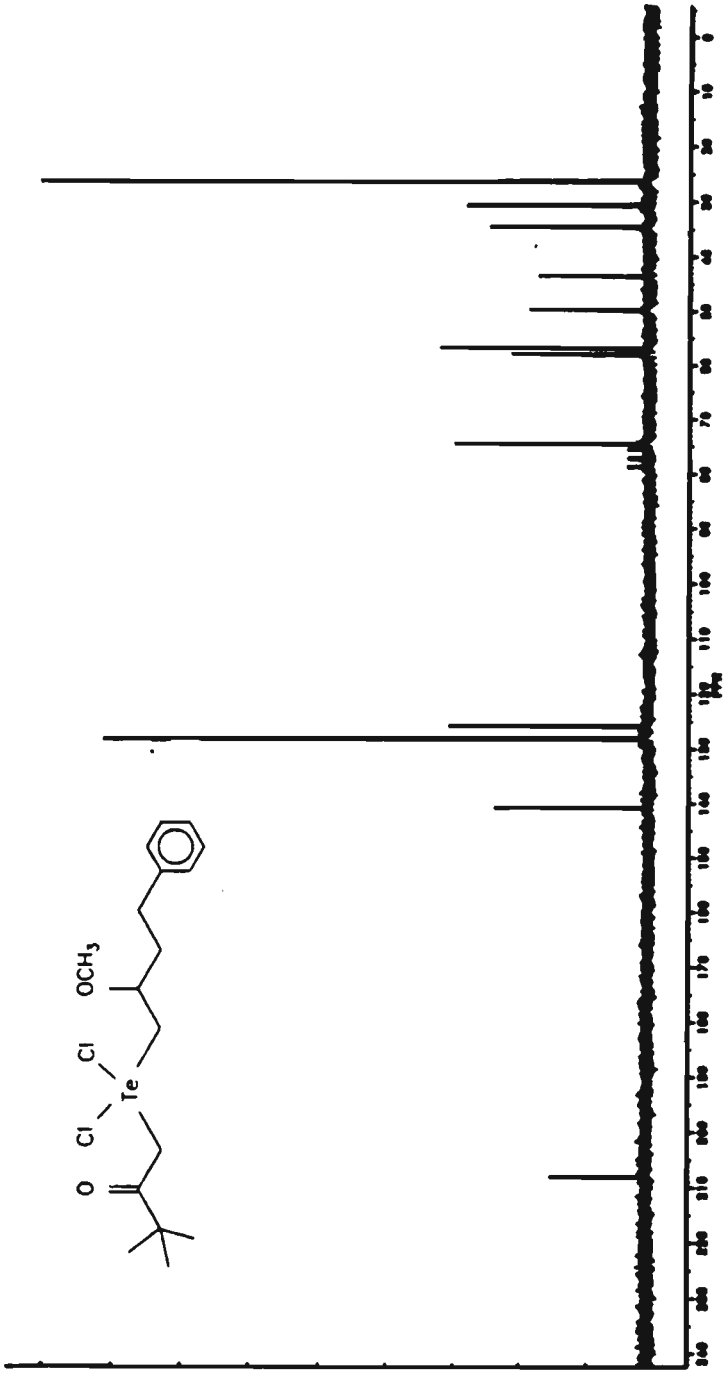

O
Cl
Cl
OCH3
Te
ppm

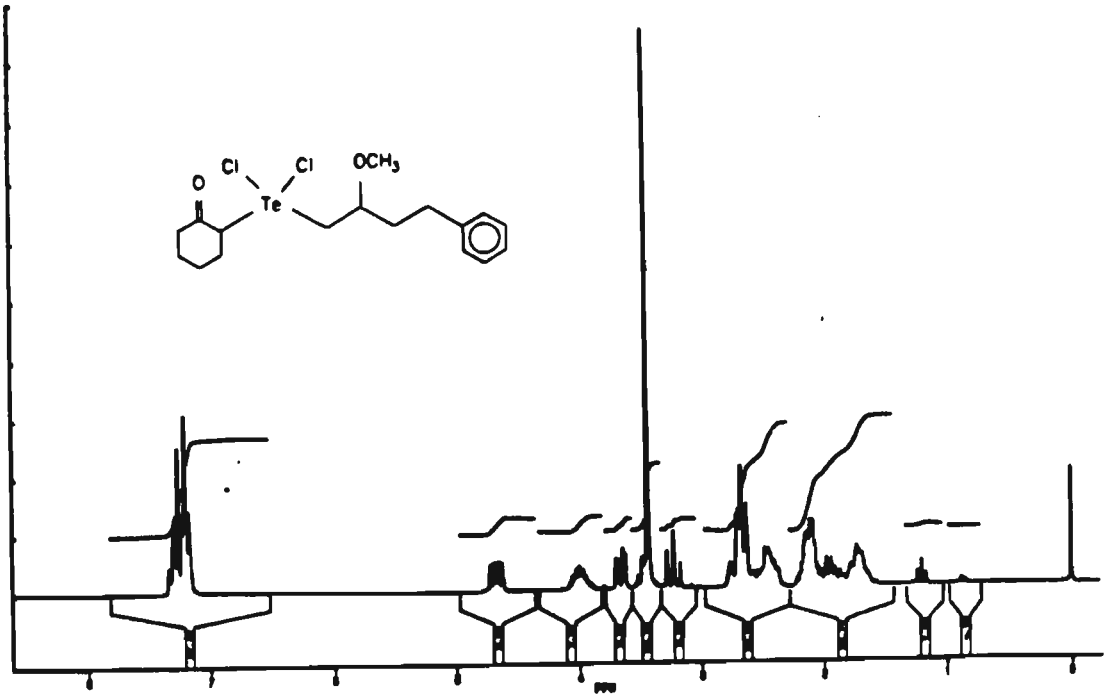

%Transmittance
O
Cl
Cl
OCH3
Te
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

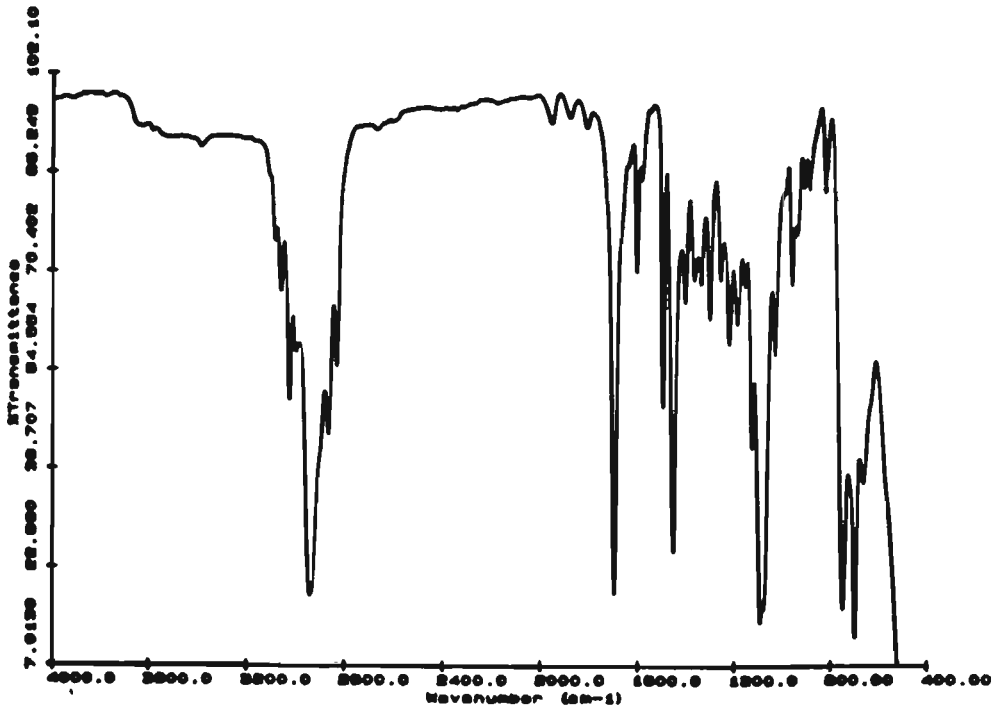

O
Cl
Cl
Te
OCH3
PPM

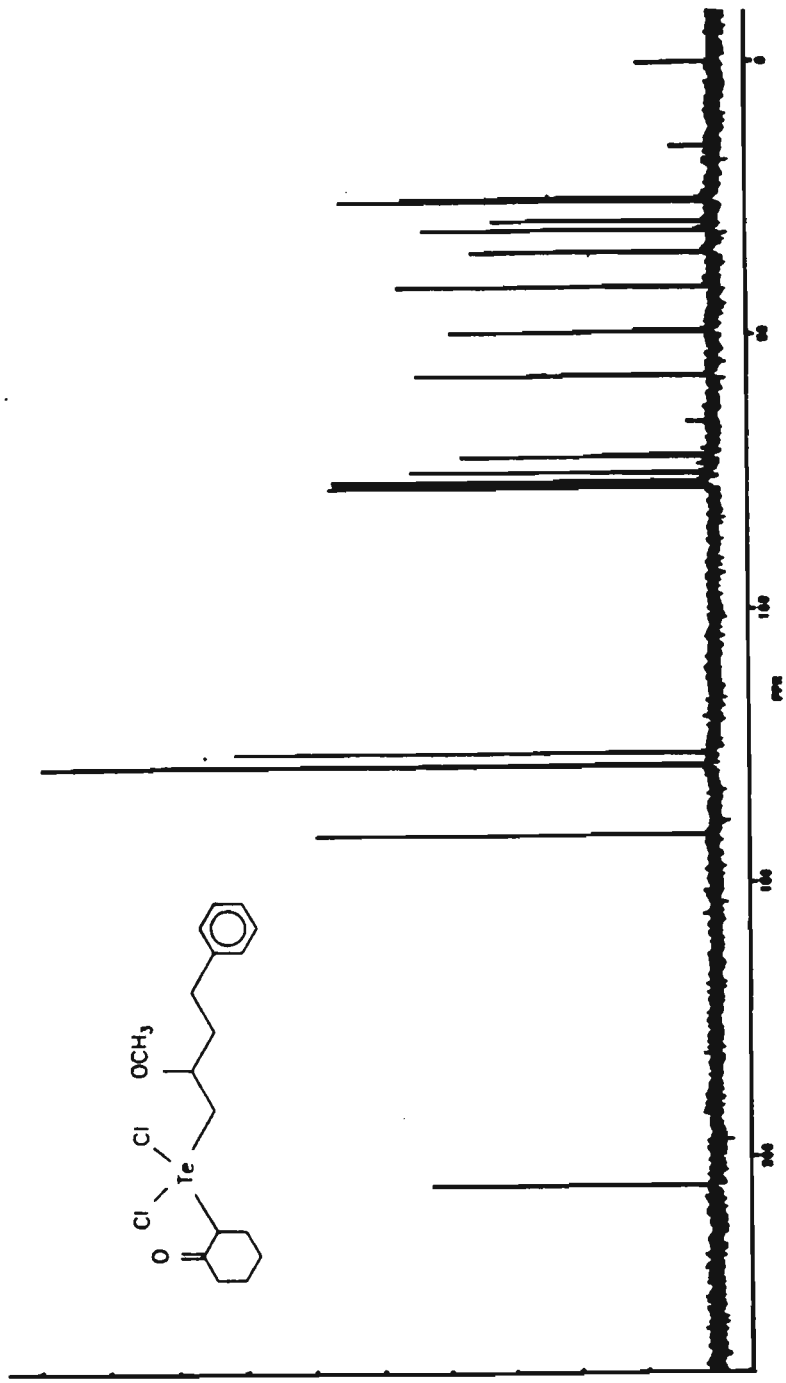

O
Cl
Cl
OCH3
Te
PPM

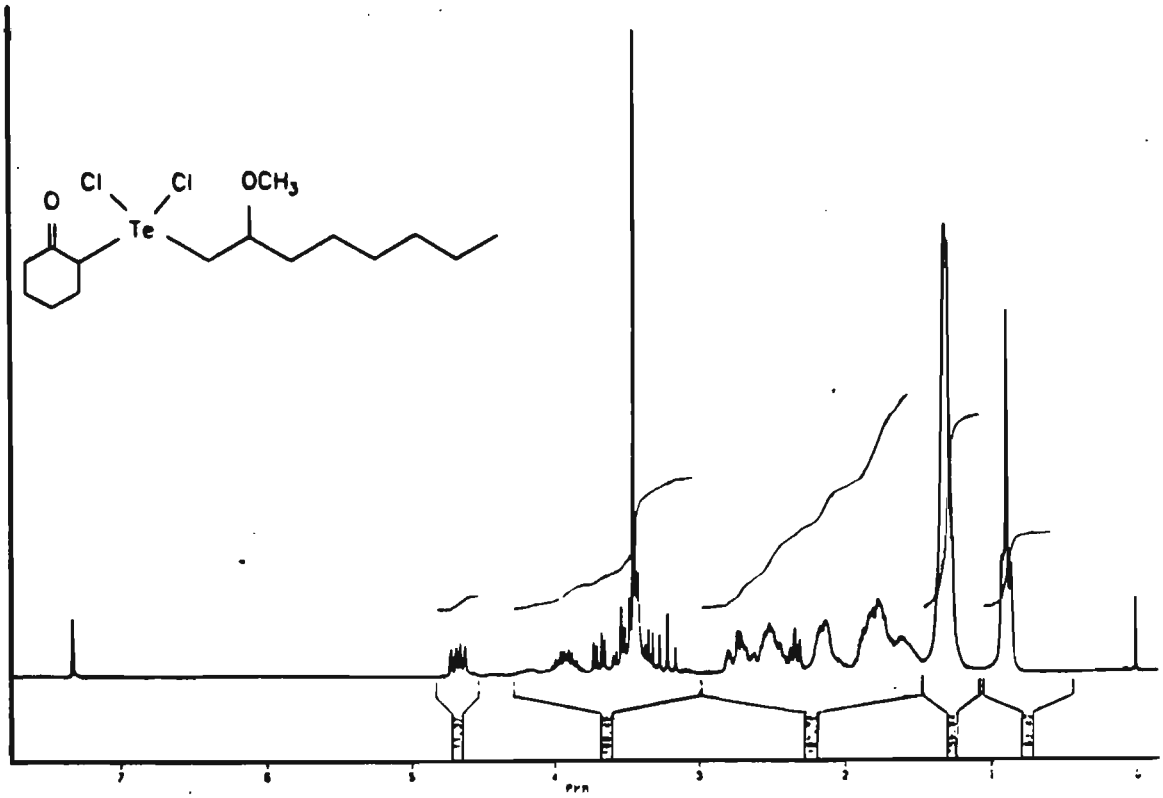

%Transmittance
Wavenumber (cm-1)

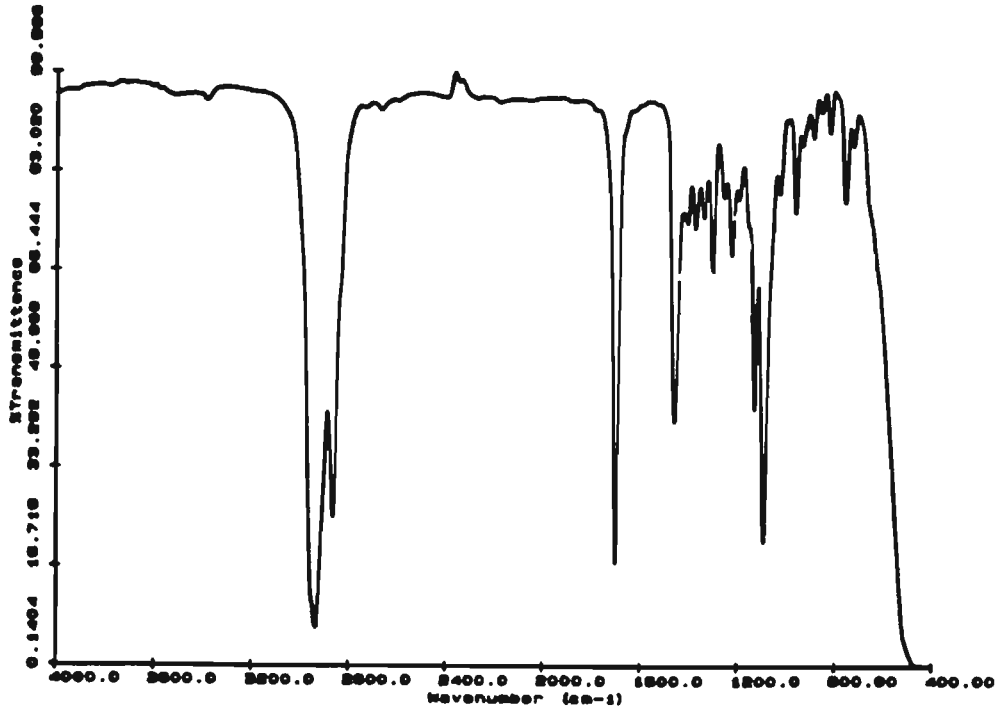

O
Cl
Te
Cl
OCH3

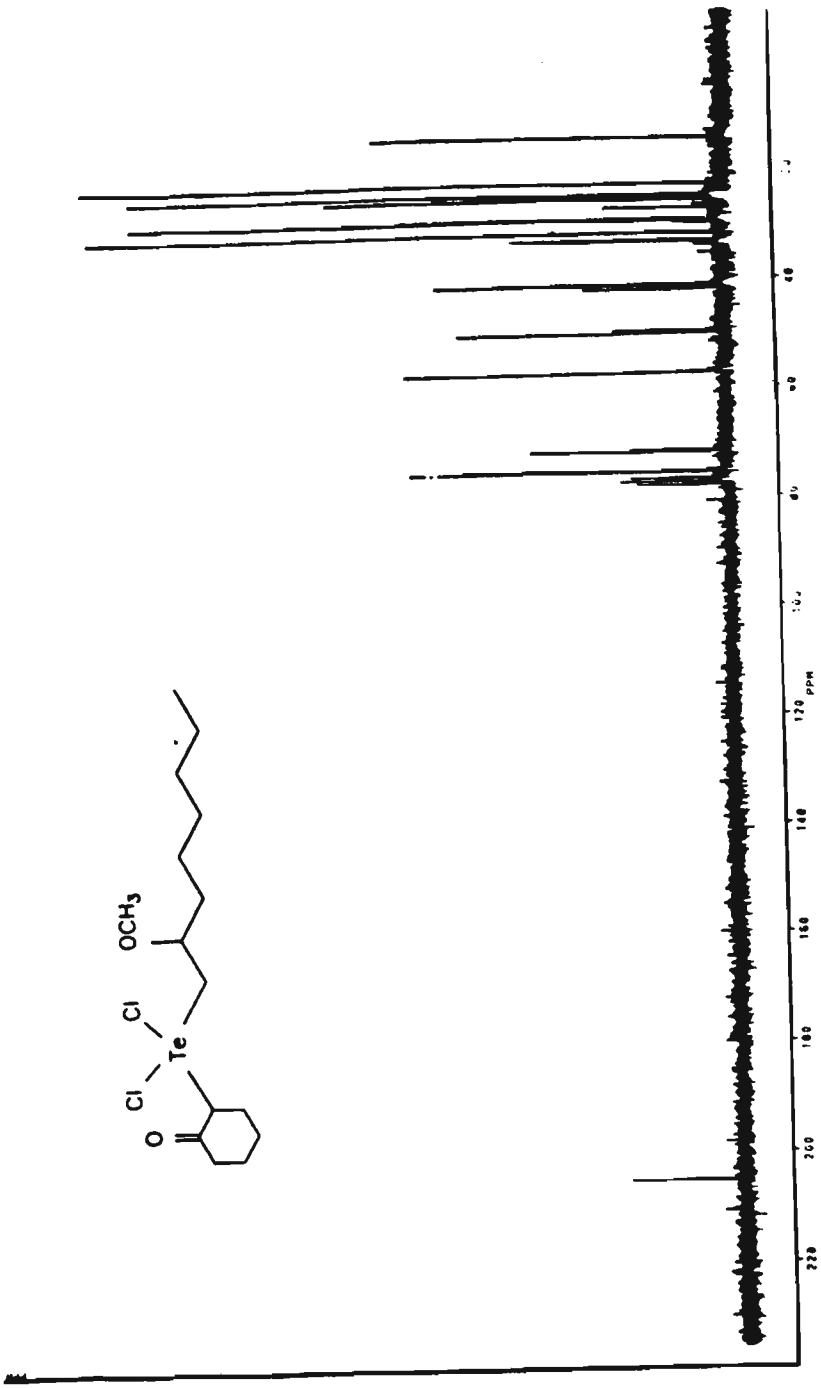

O
Cl
Cl
OCH3
Te
ppm

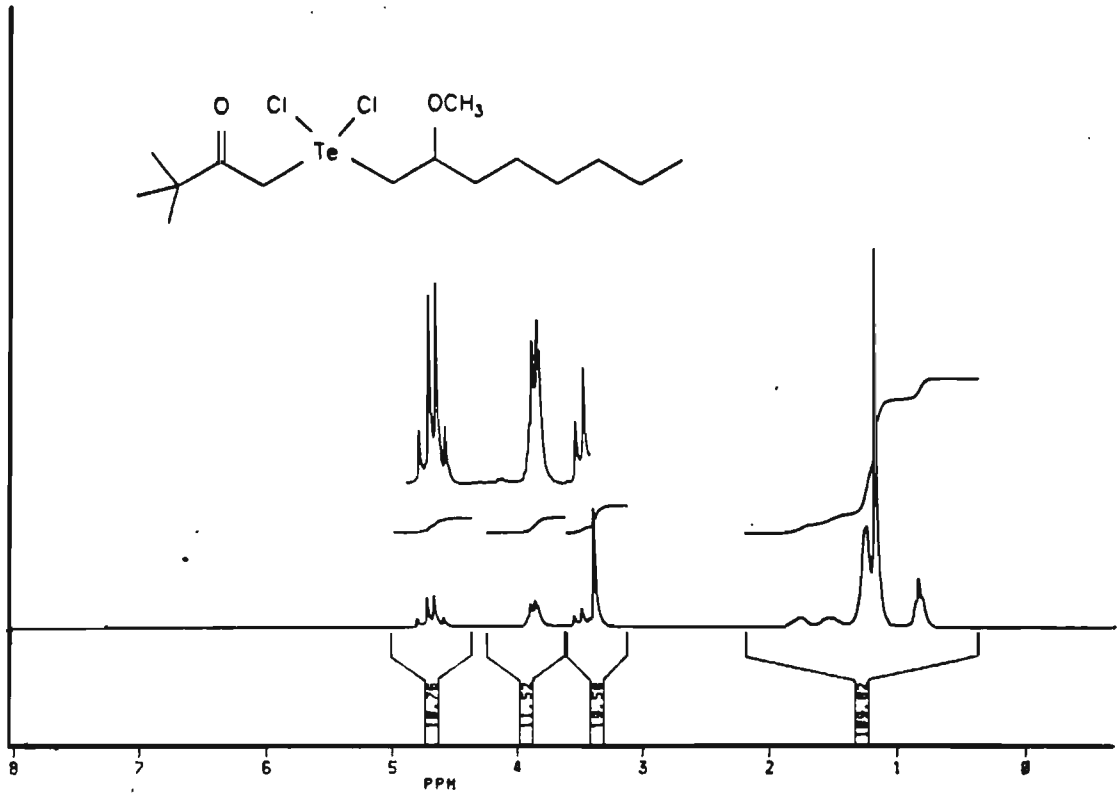

Wavenumber (cm-1)

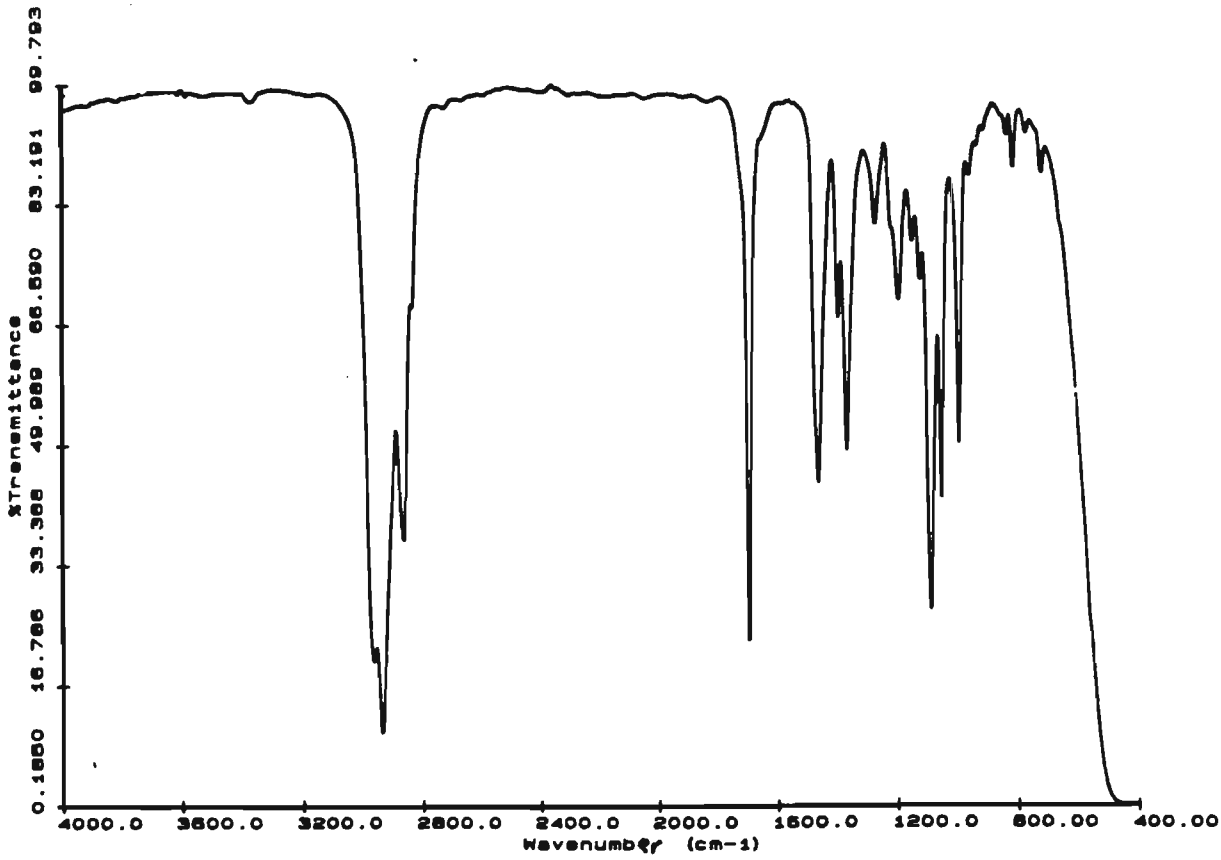

O
Cl
Te
Cl
OCH3
200
100
ppm
150
50
0

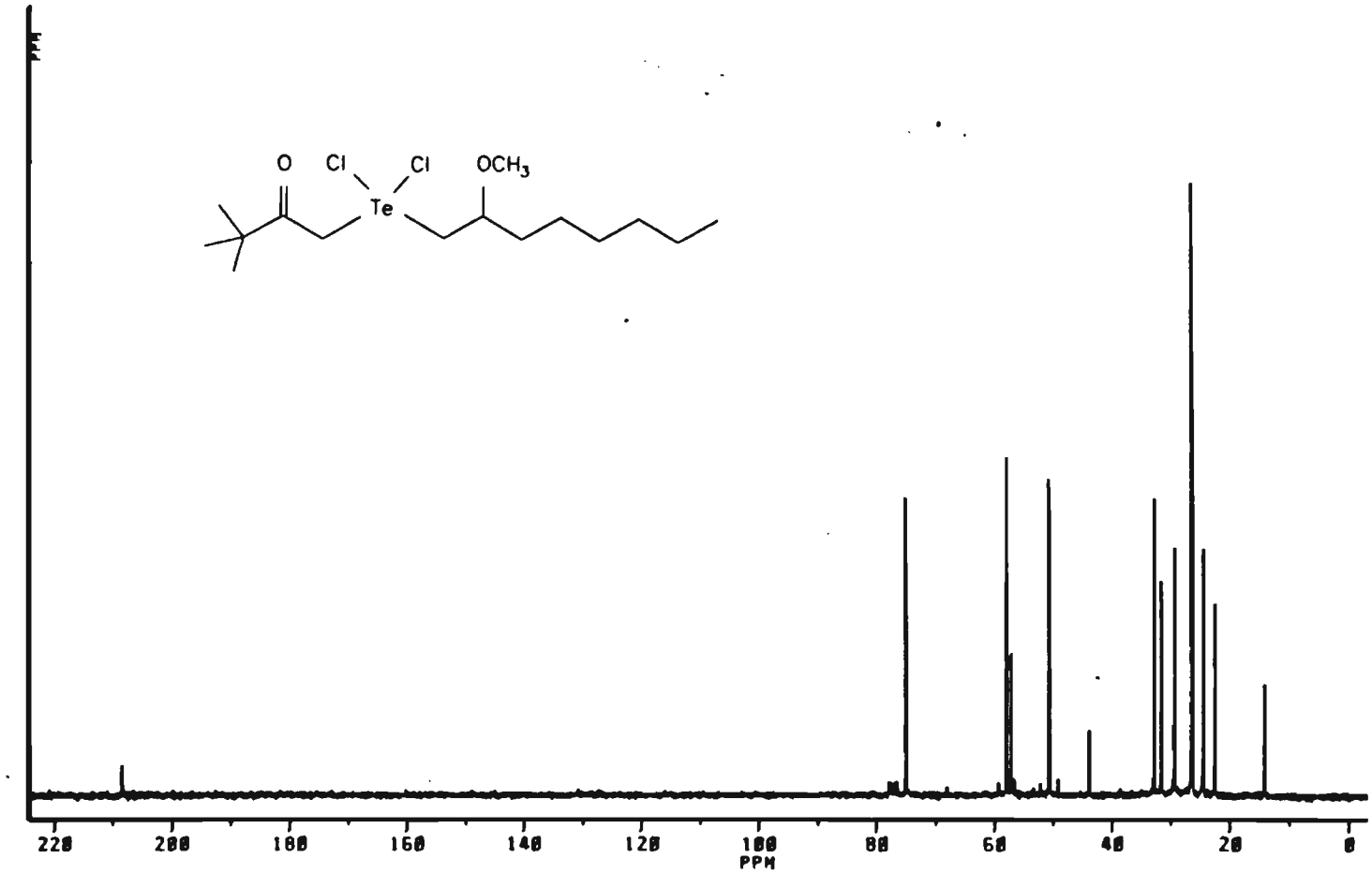

O
Cl
Cl
OCH3
Te
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

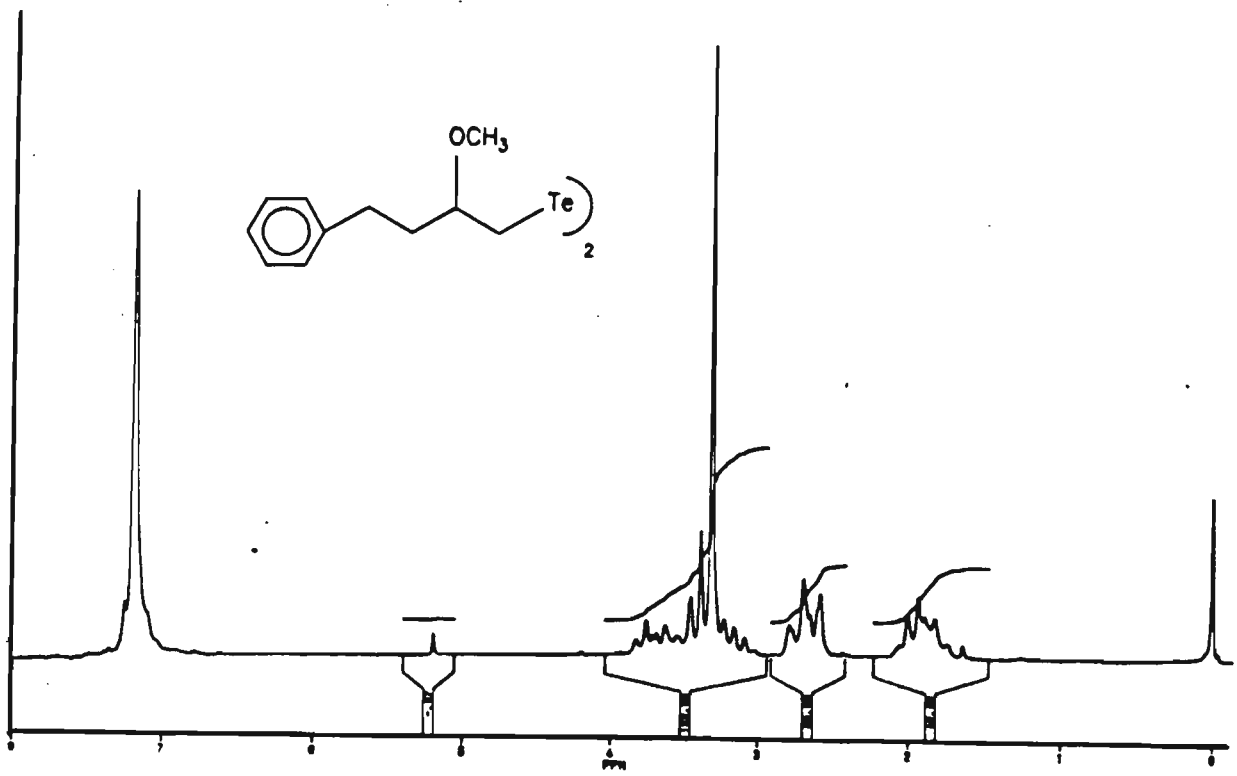

%Transmittance
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

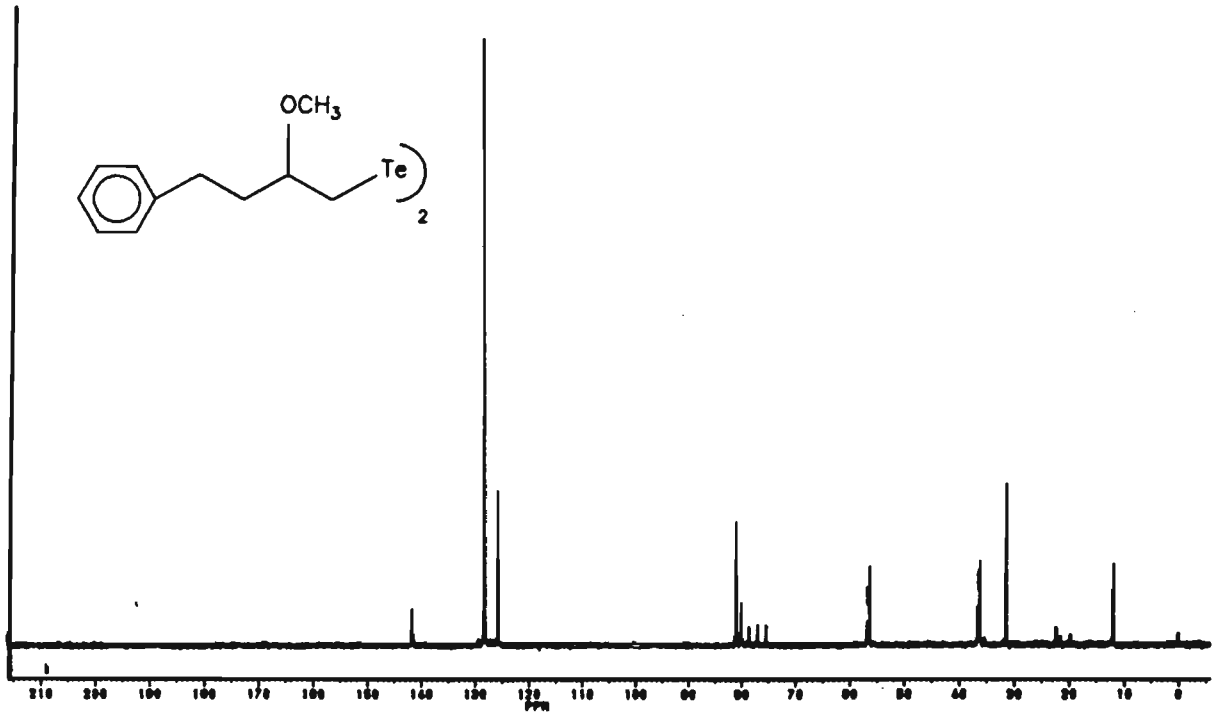

O
Cl
Te
Cl
OCH3
220
200
180
160
140
120
PPM

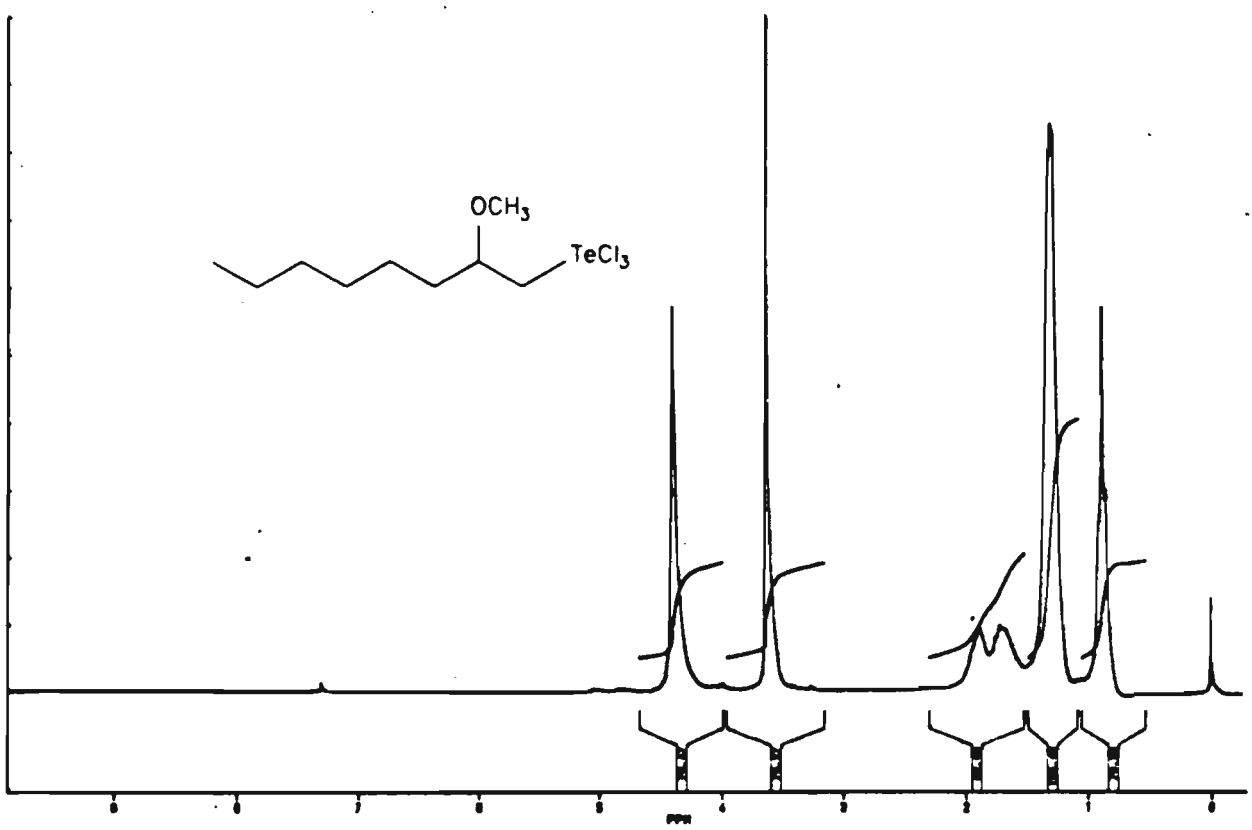

O
Cl
Cl
OCH3
Te
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

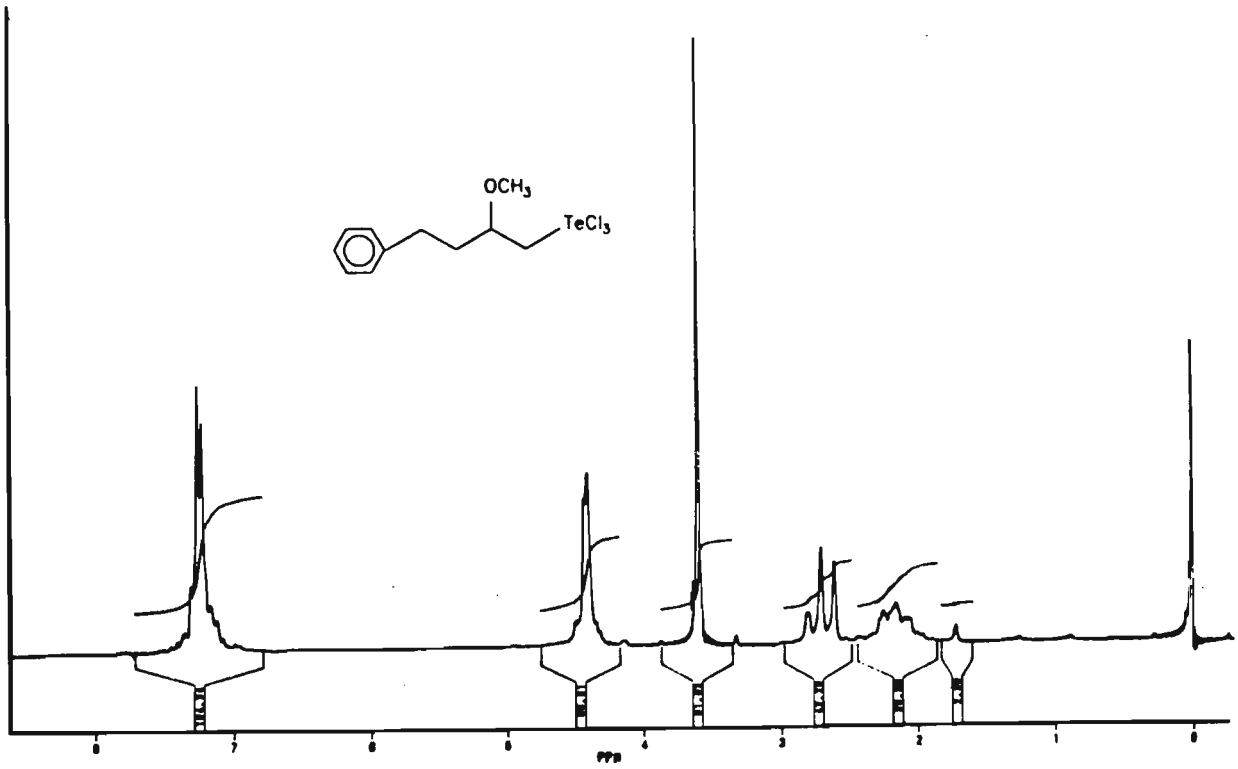

%Transmittance
0.1000
16.766
33.366
49.966
66.566
83.181
99.793
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

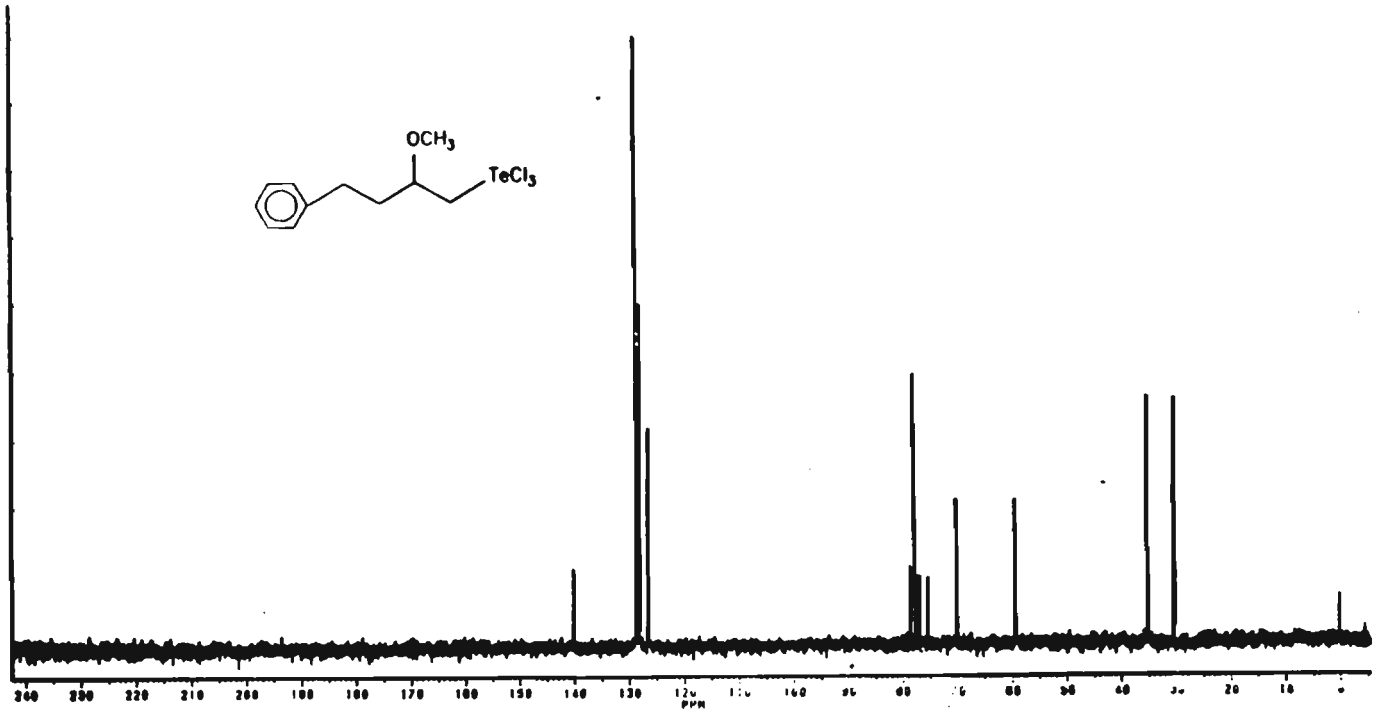

O
Cl
Cl
OCH3
Te
220
200
180
160
140
120
100
PPM
80
60
40
20
0

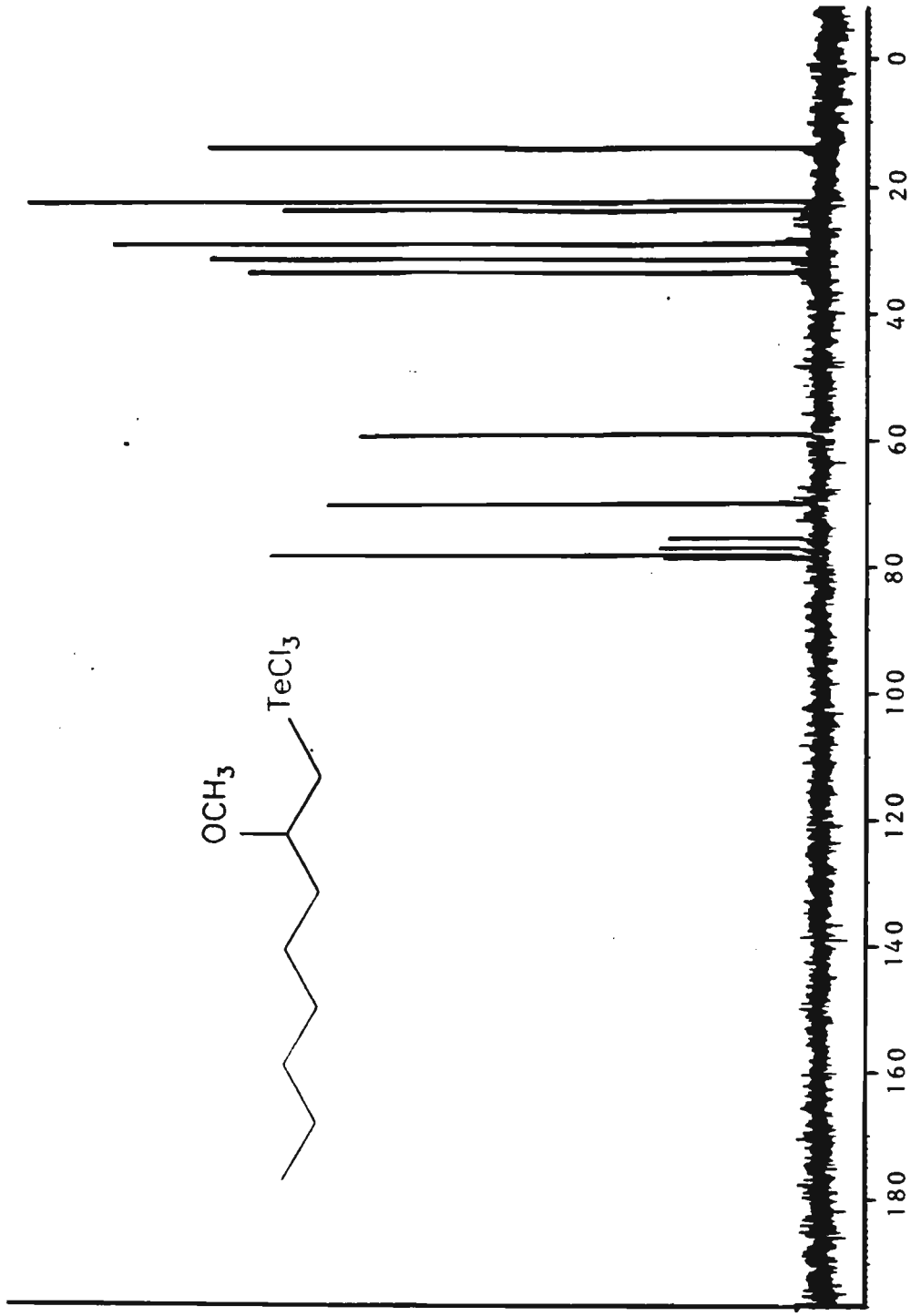

OCH3
Te
2
ppm

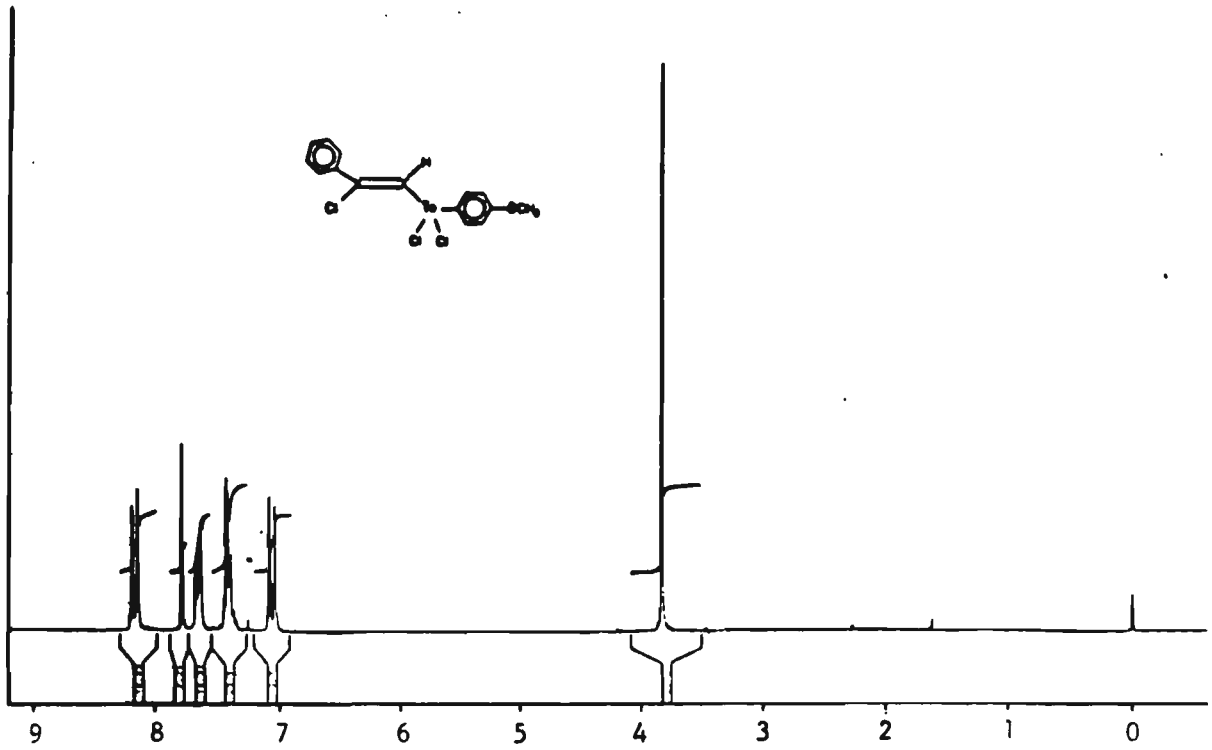

OCH3
Te
2
ppm

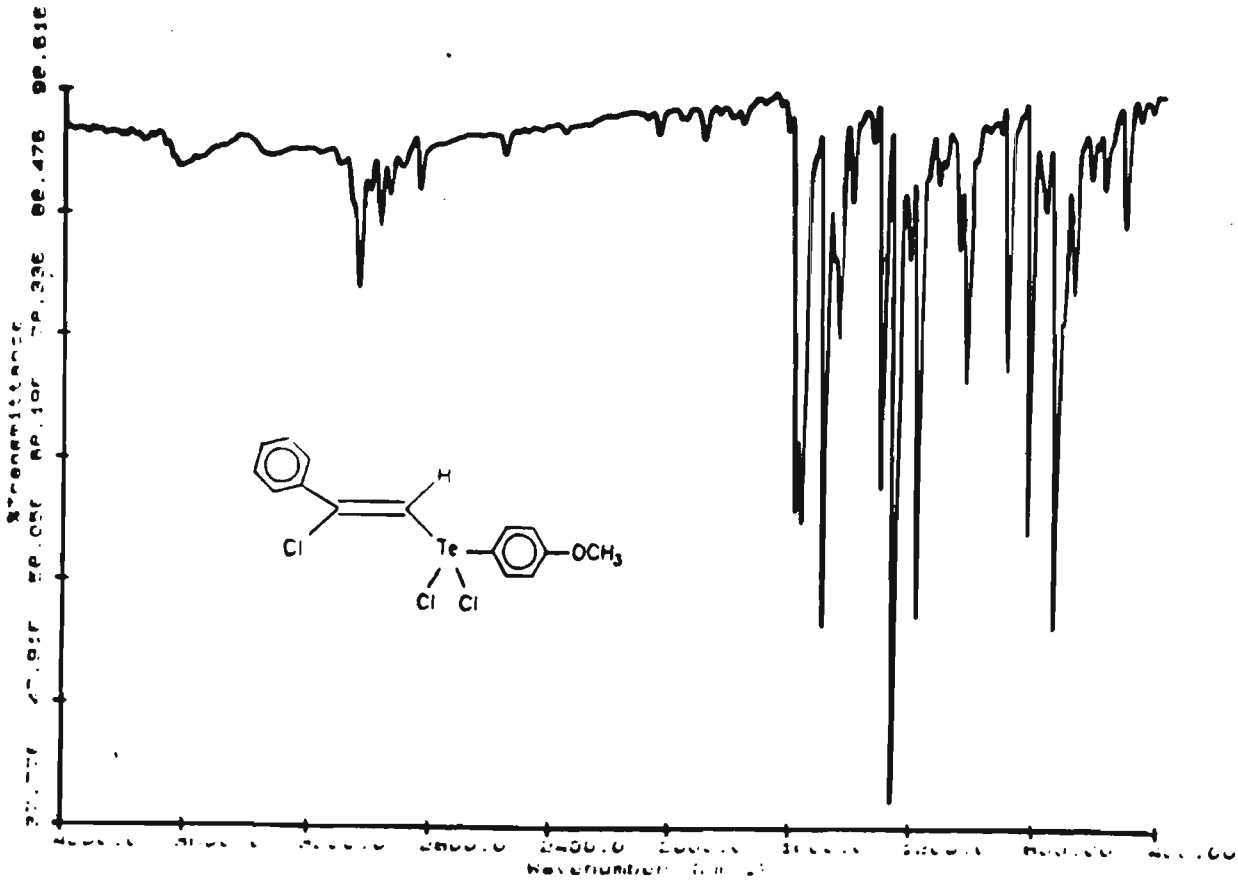

OCH3
TeCl3

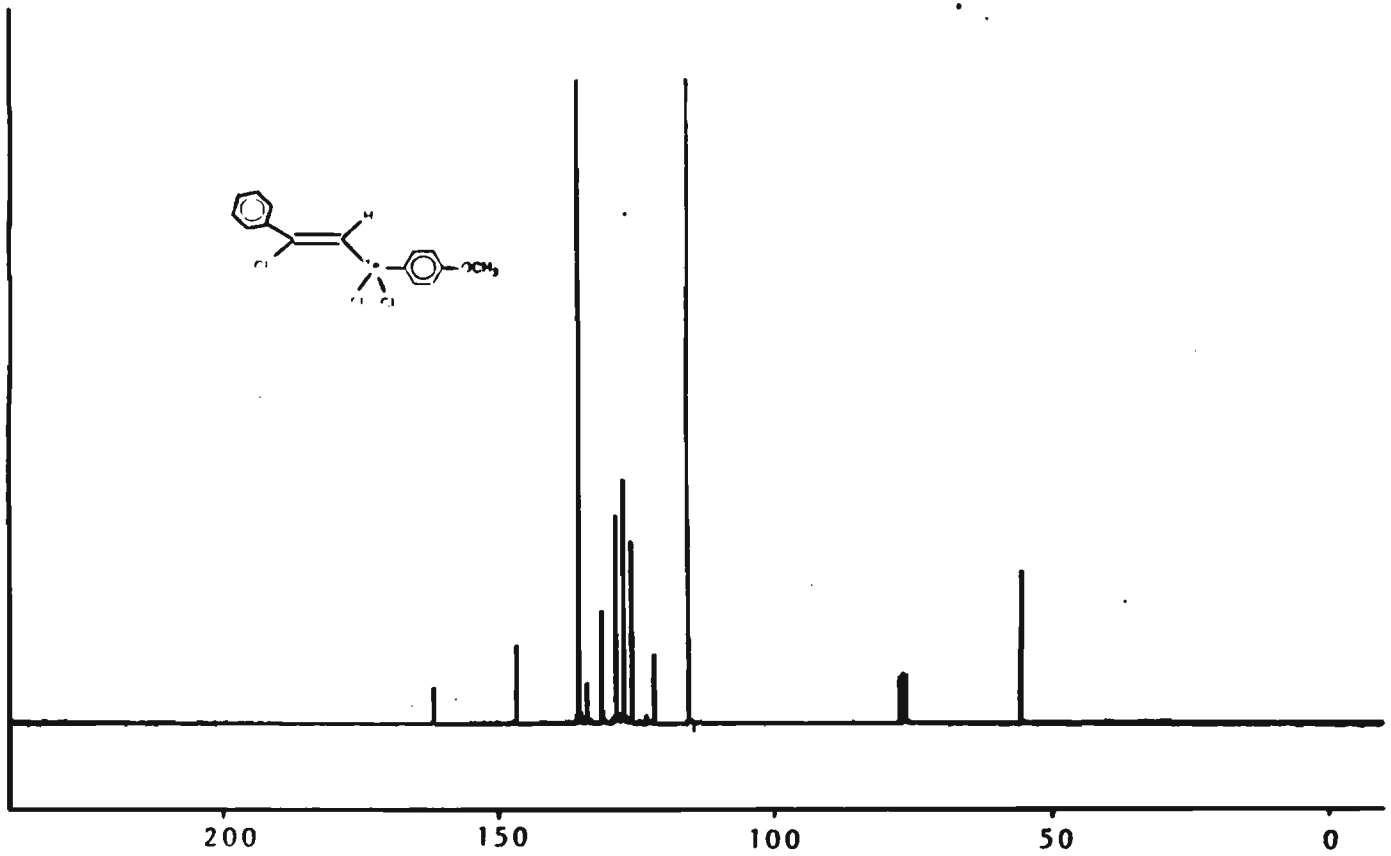

OCH3
TeCl3

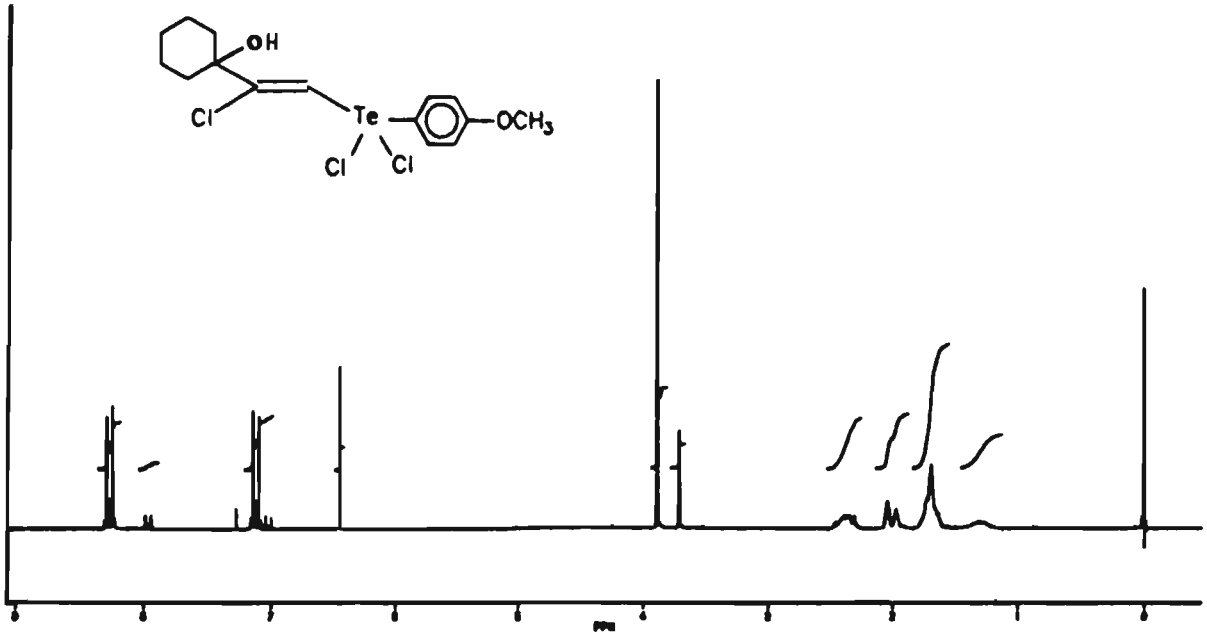

OCH3
TeCl3
PPM

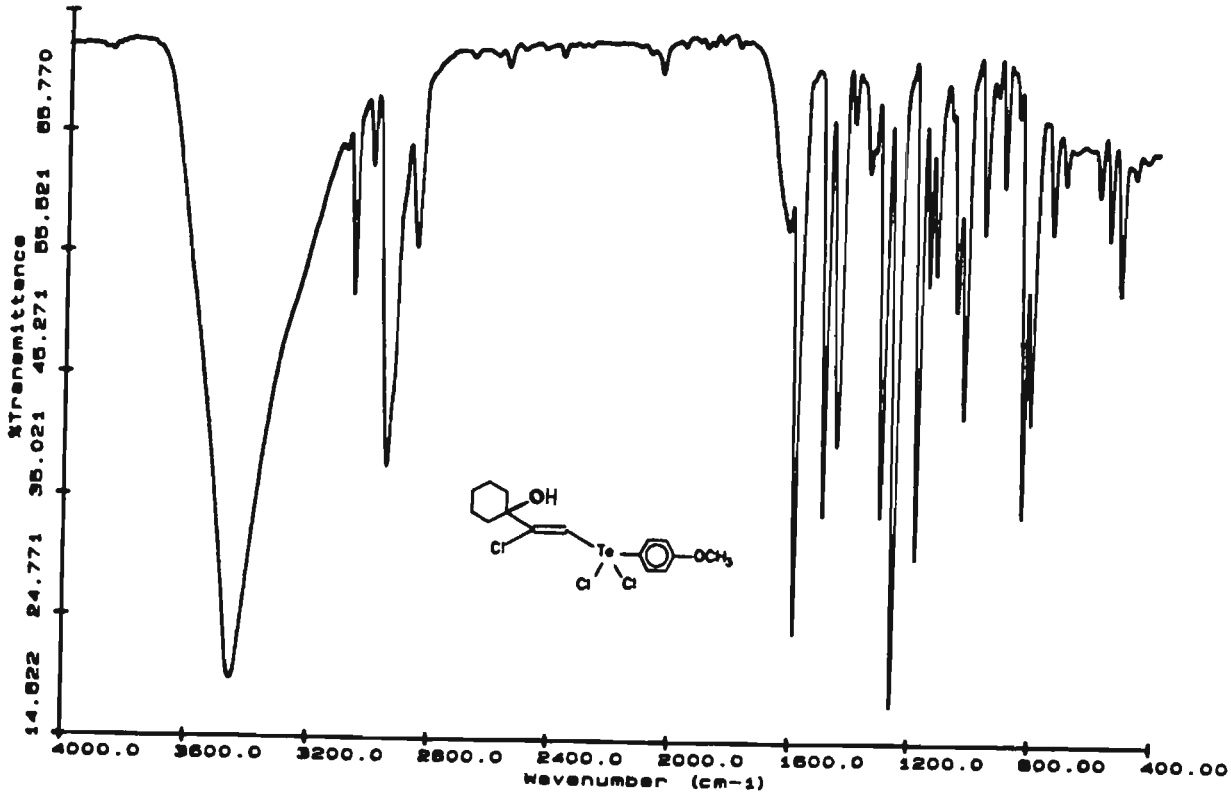

OCH3
TeCl3
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

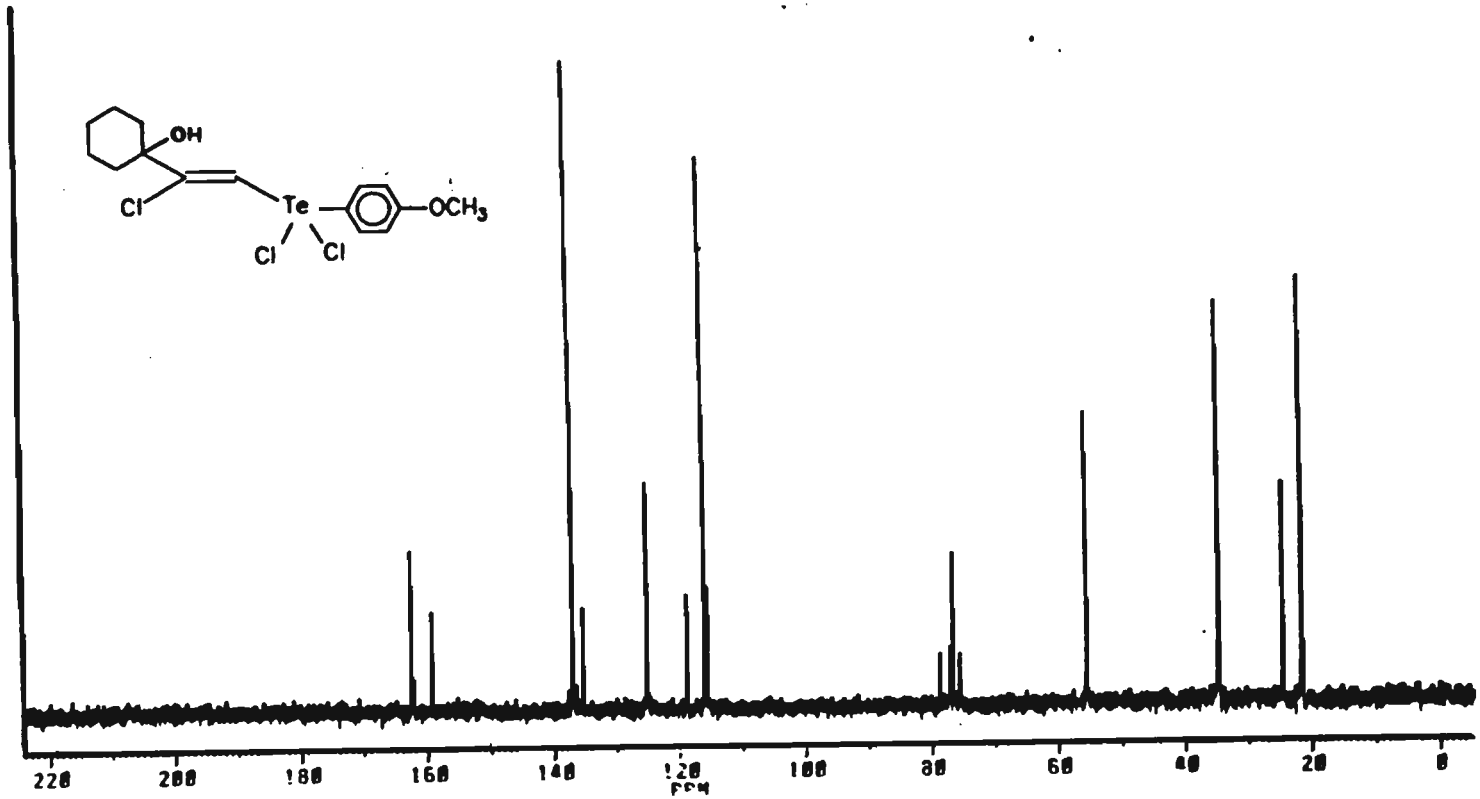

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

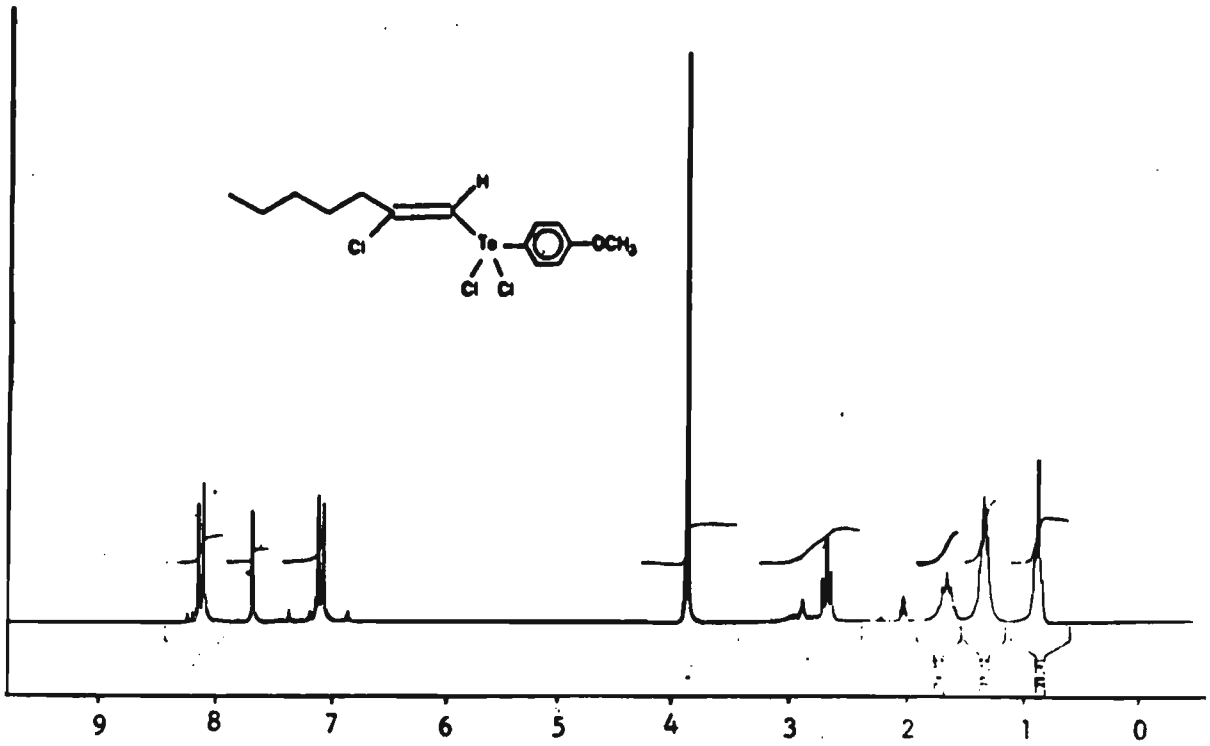

H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl

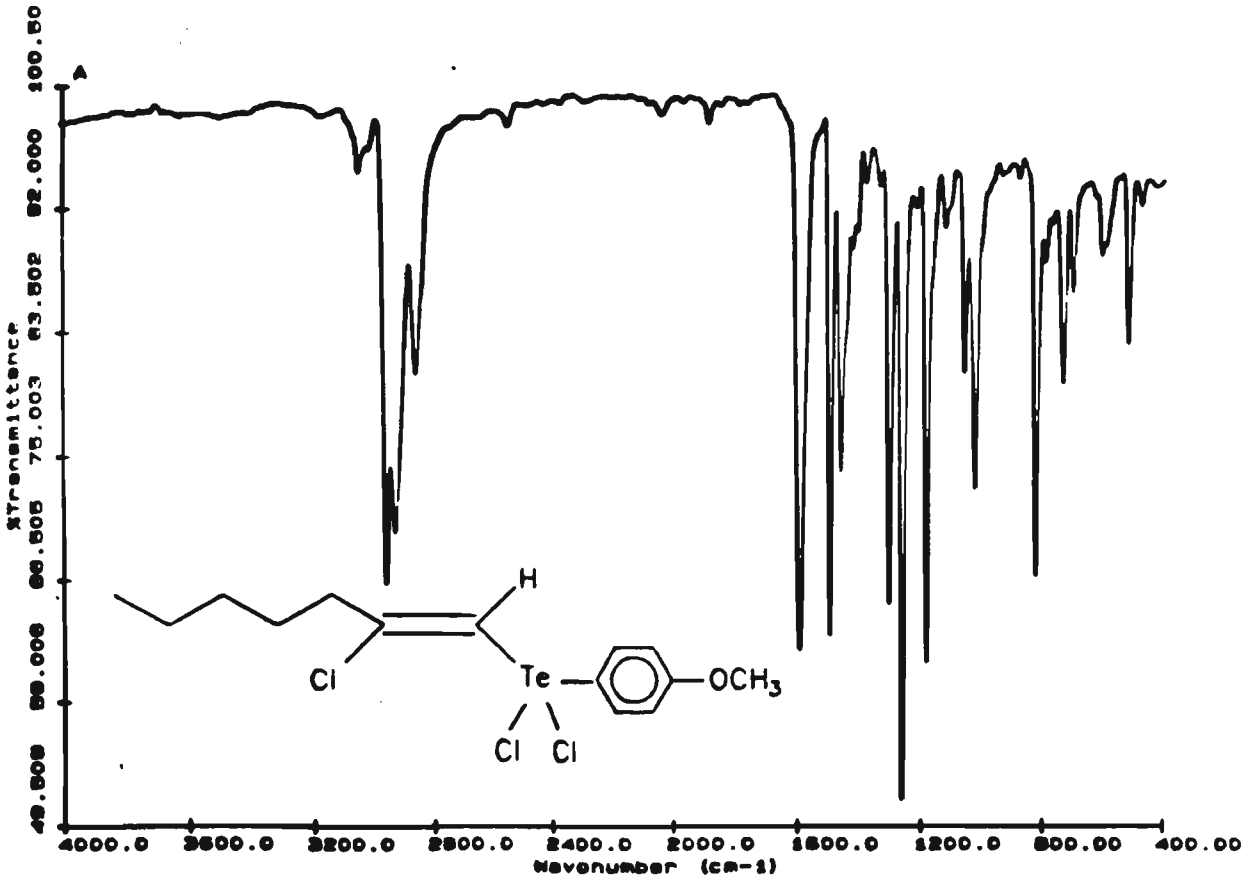

200
150
100
50
0

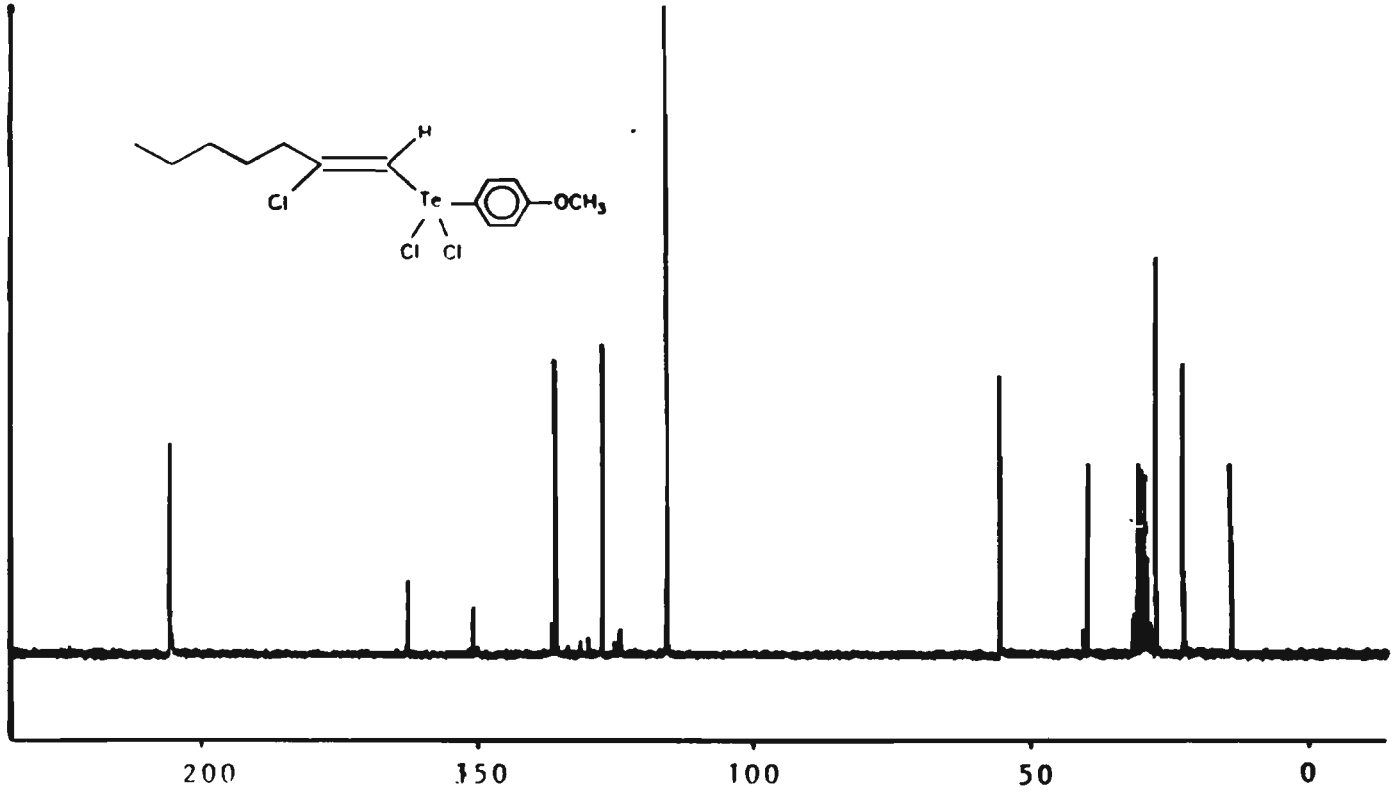

OH
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl
ppm

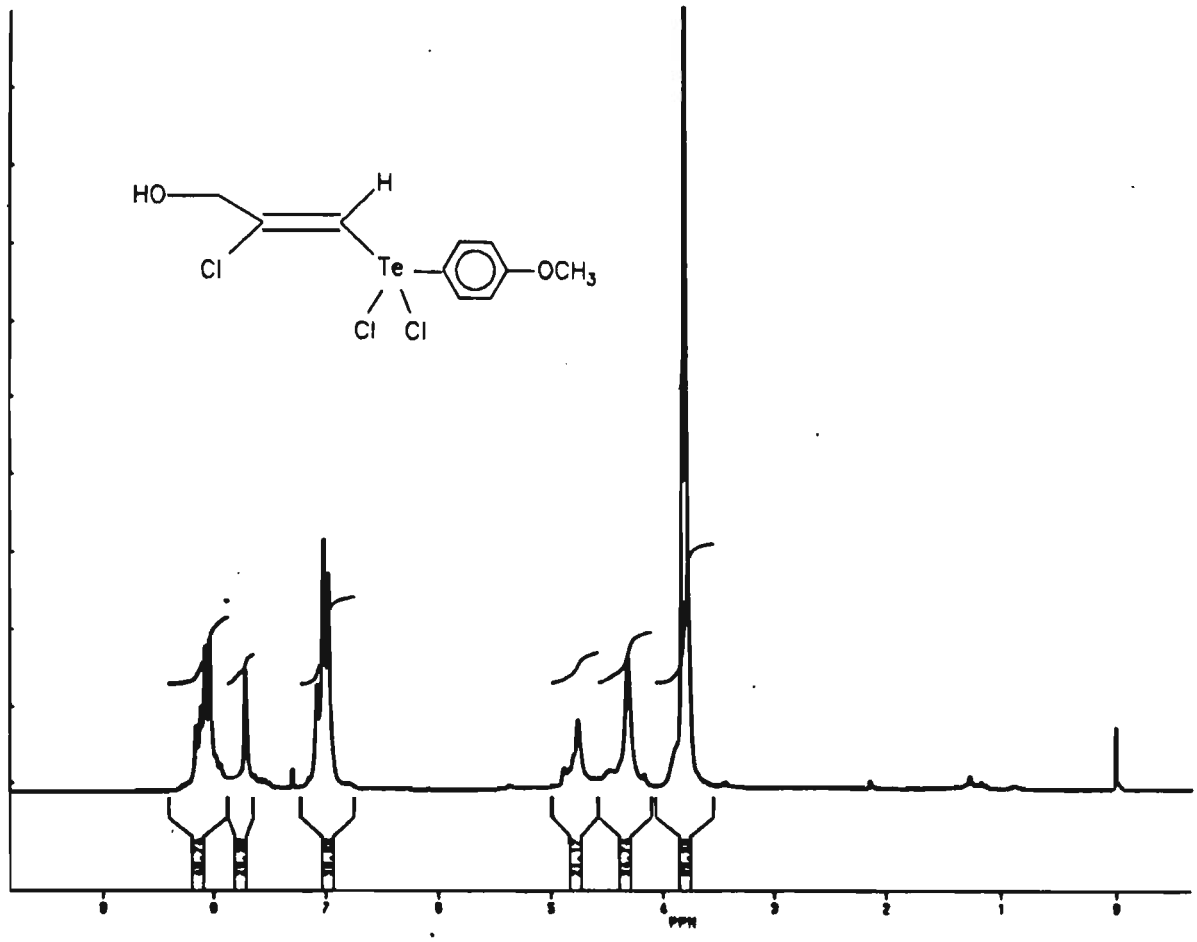

%Transmittance
14.622
24.771
35.021
45.271
55.521
65.770
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)
OH
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl

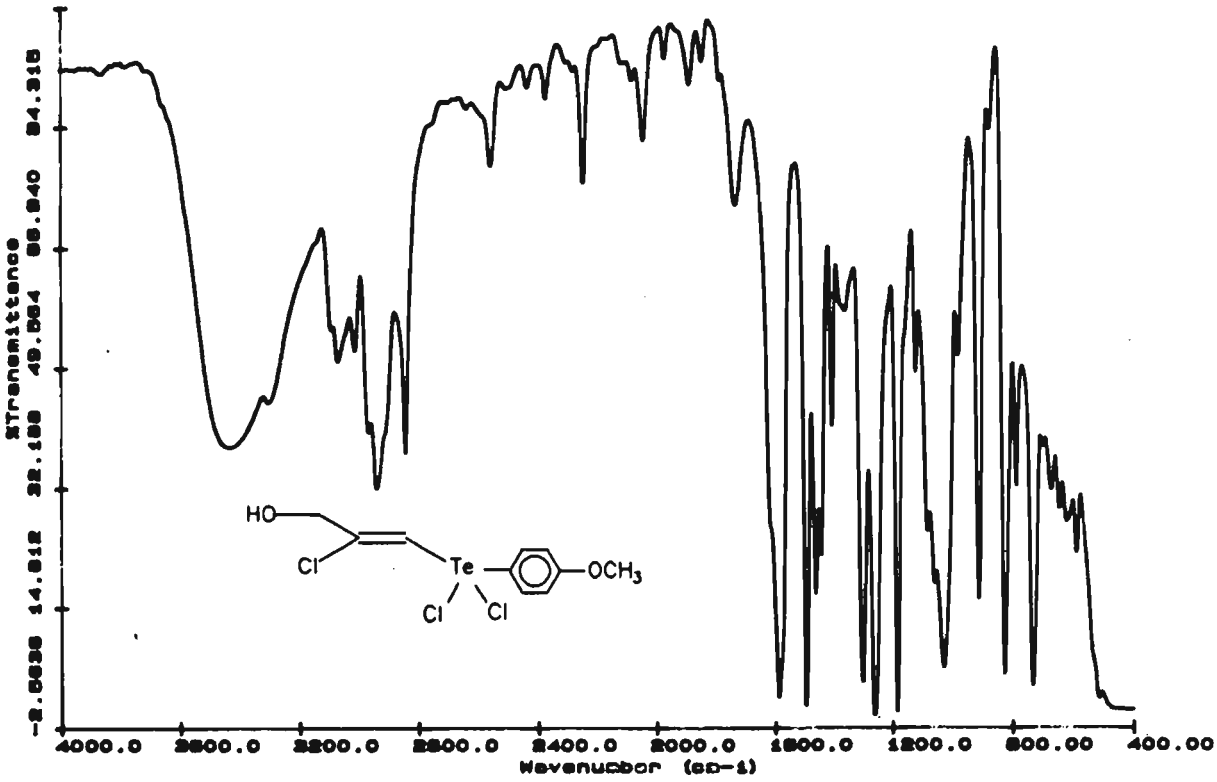

OH
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

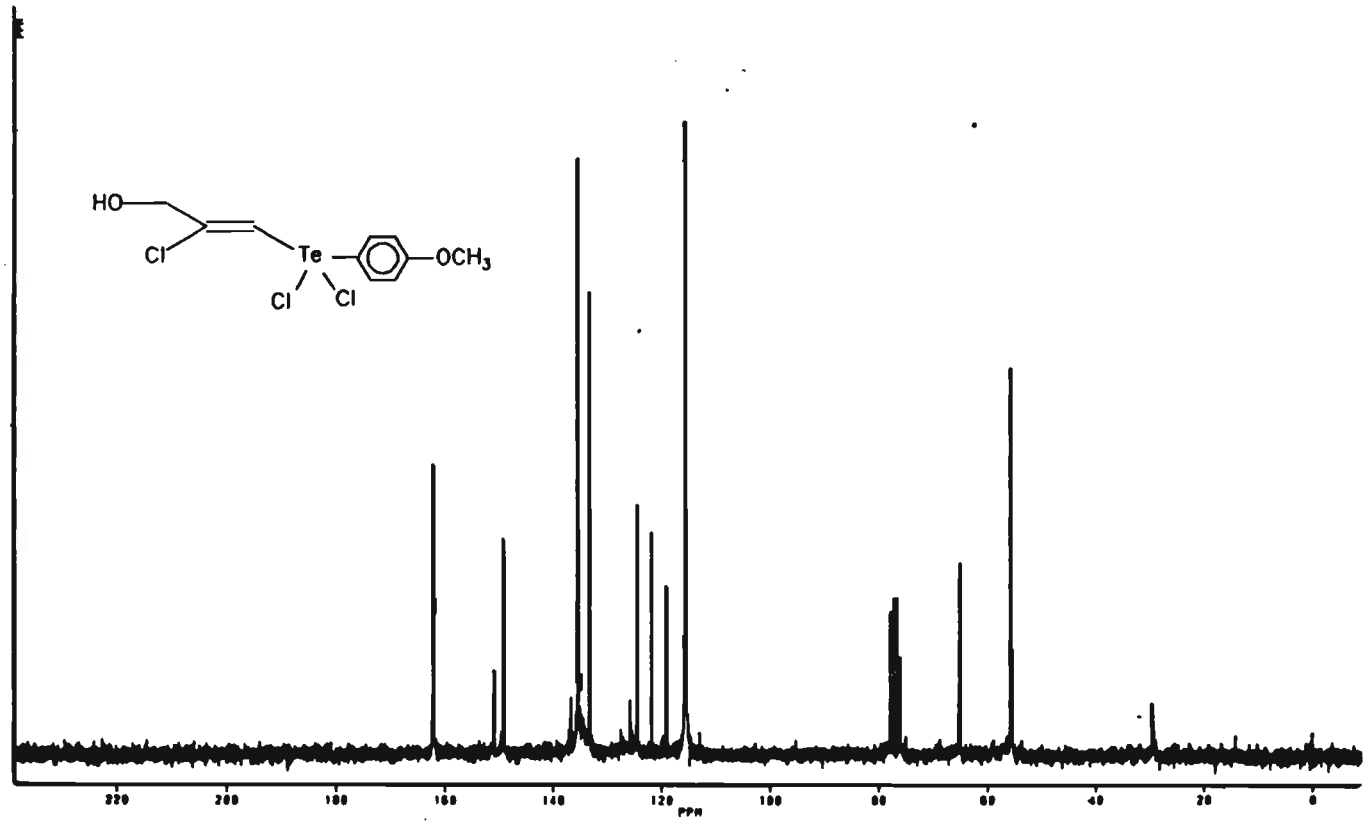

H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

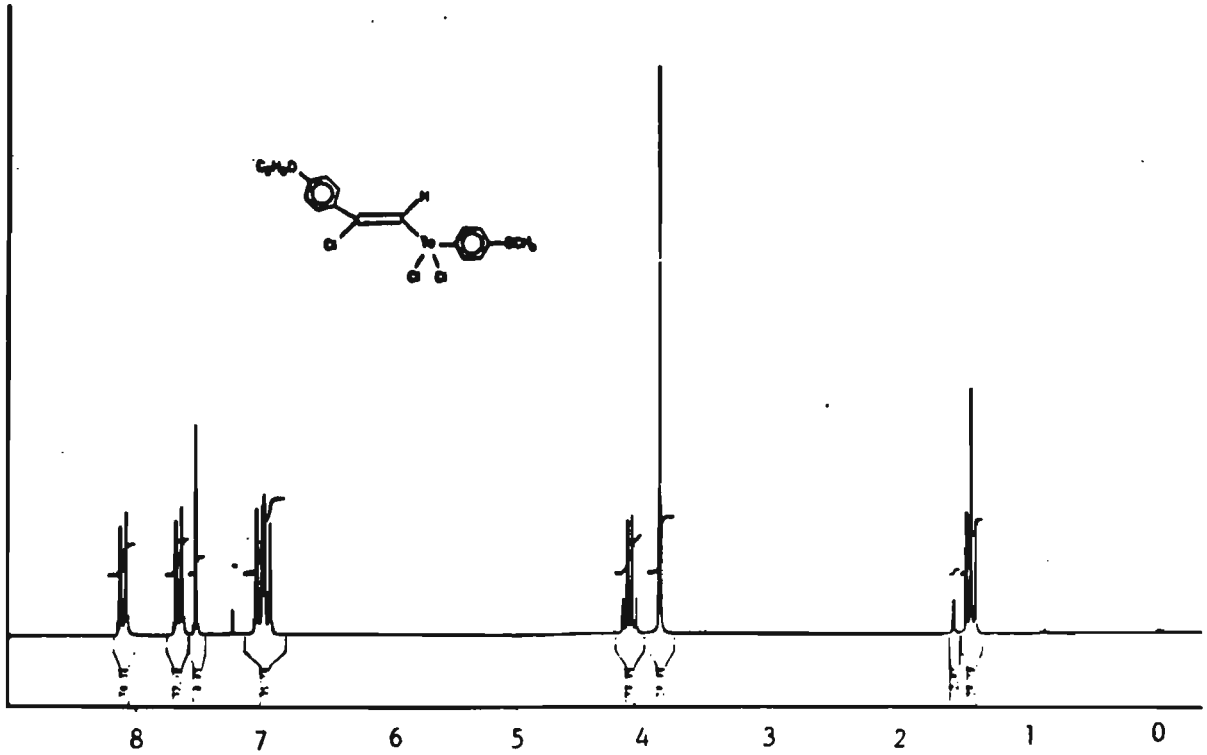

%Transmittance
100.00
92.000
83.502
75.003
66.505
58.006
49.508
A
H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

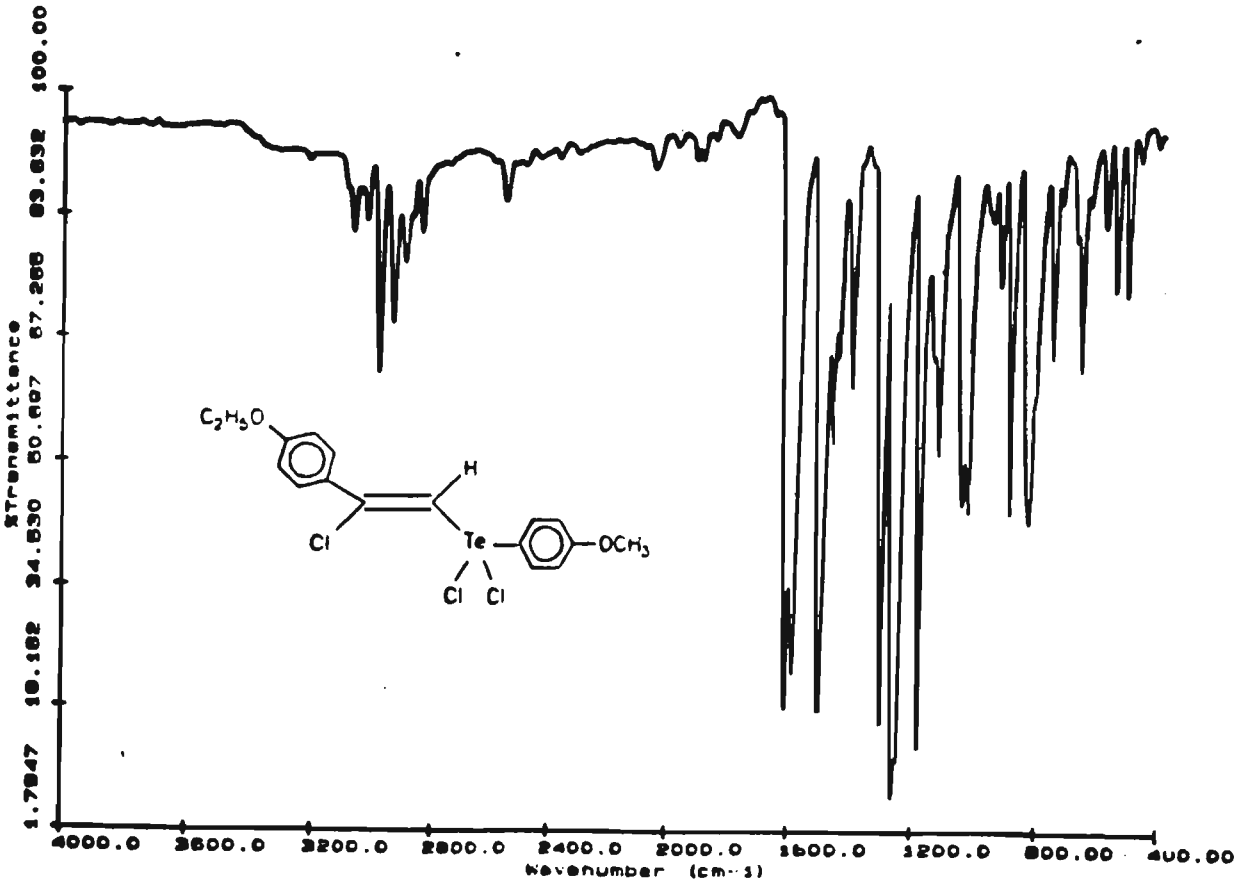

H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
200
150
100
50
0

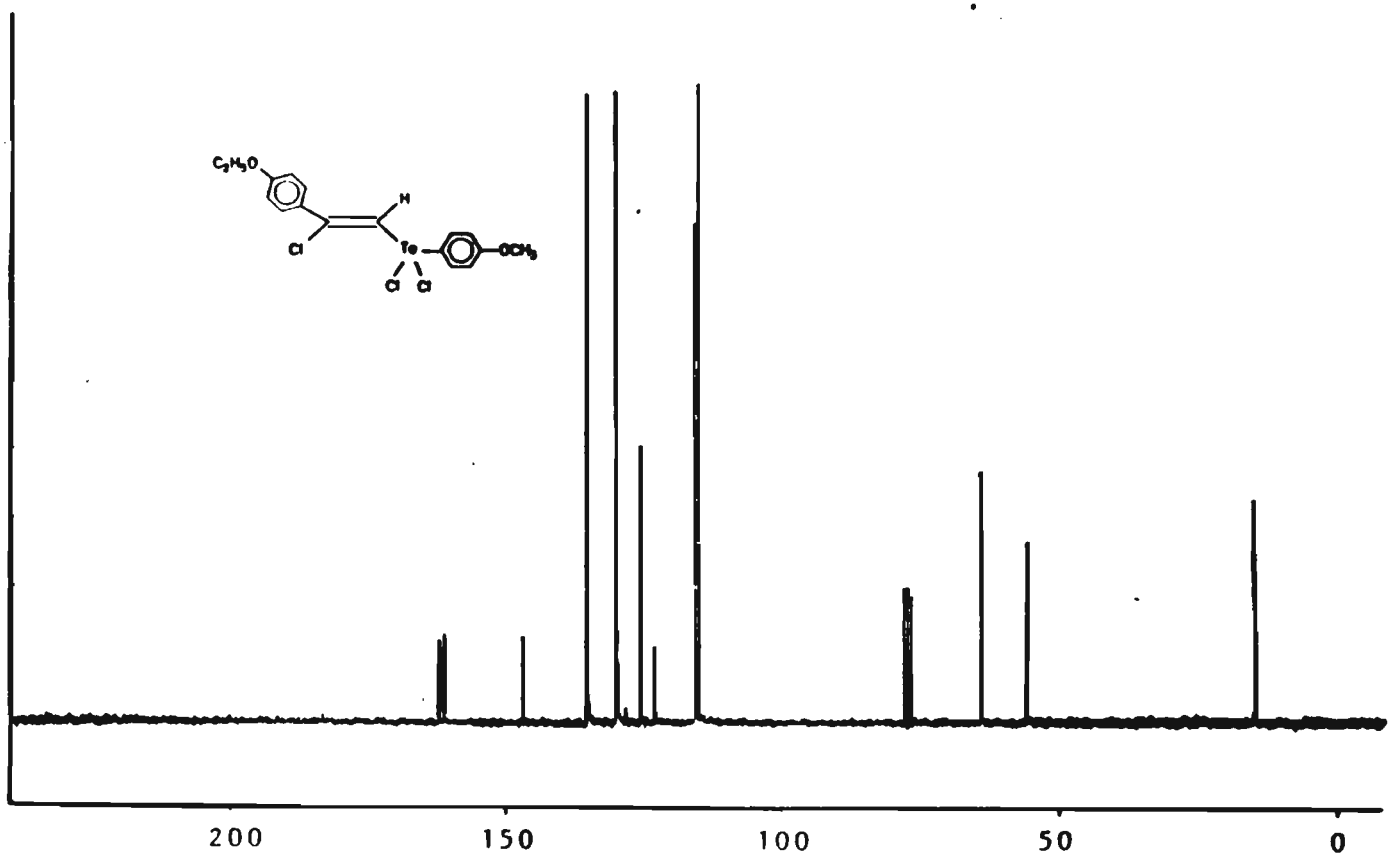

HO
H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
PPM

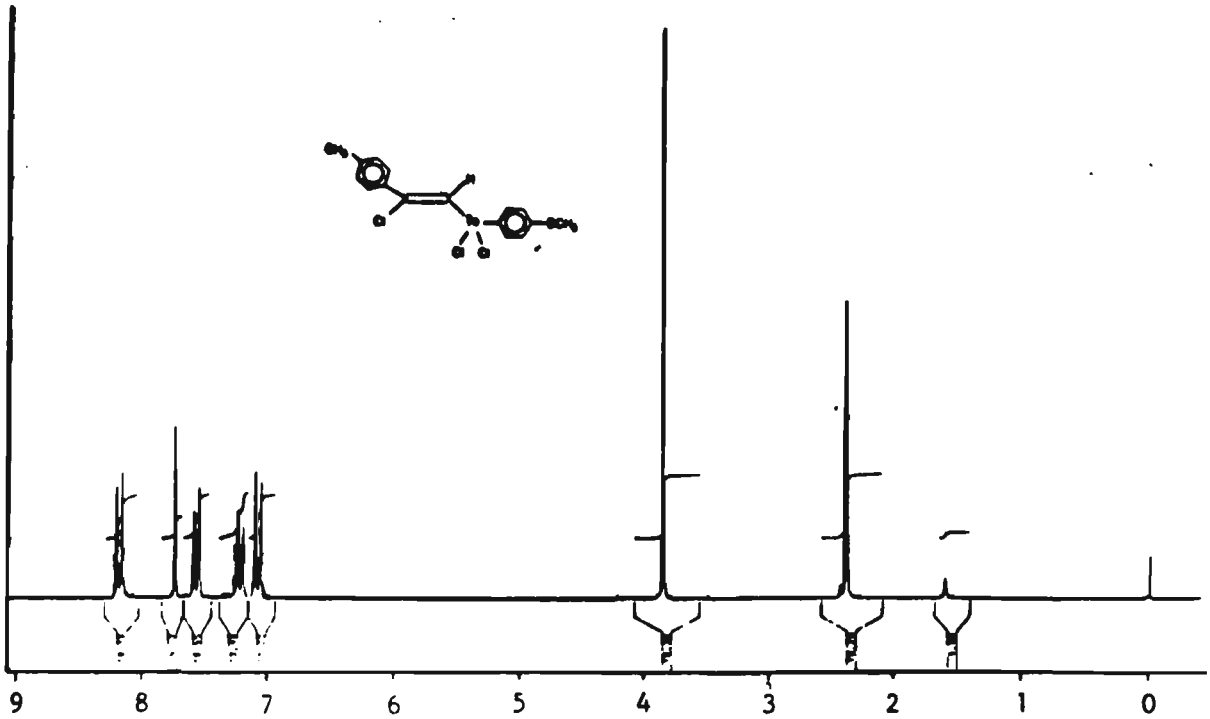

%Transmittance
HO
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

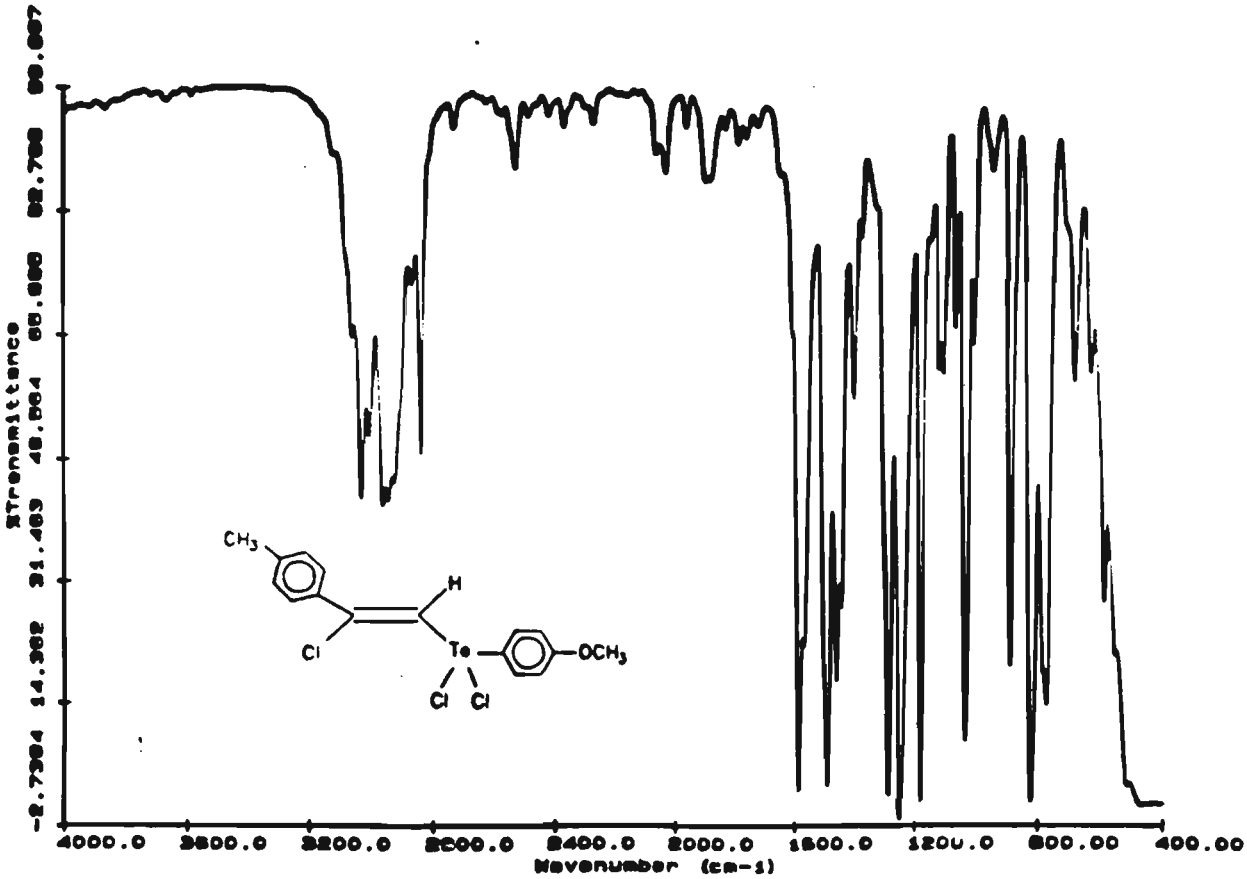

HO
Cl
Te
Cl
Cl
OCH3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

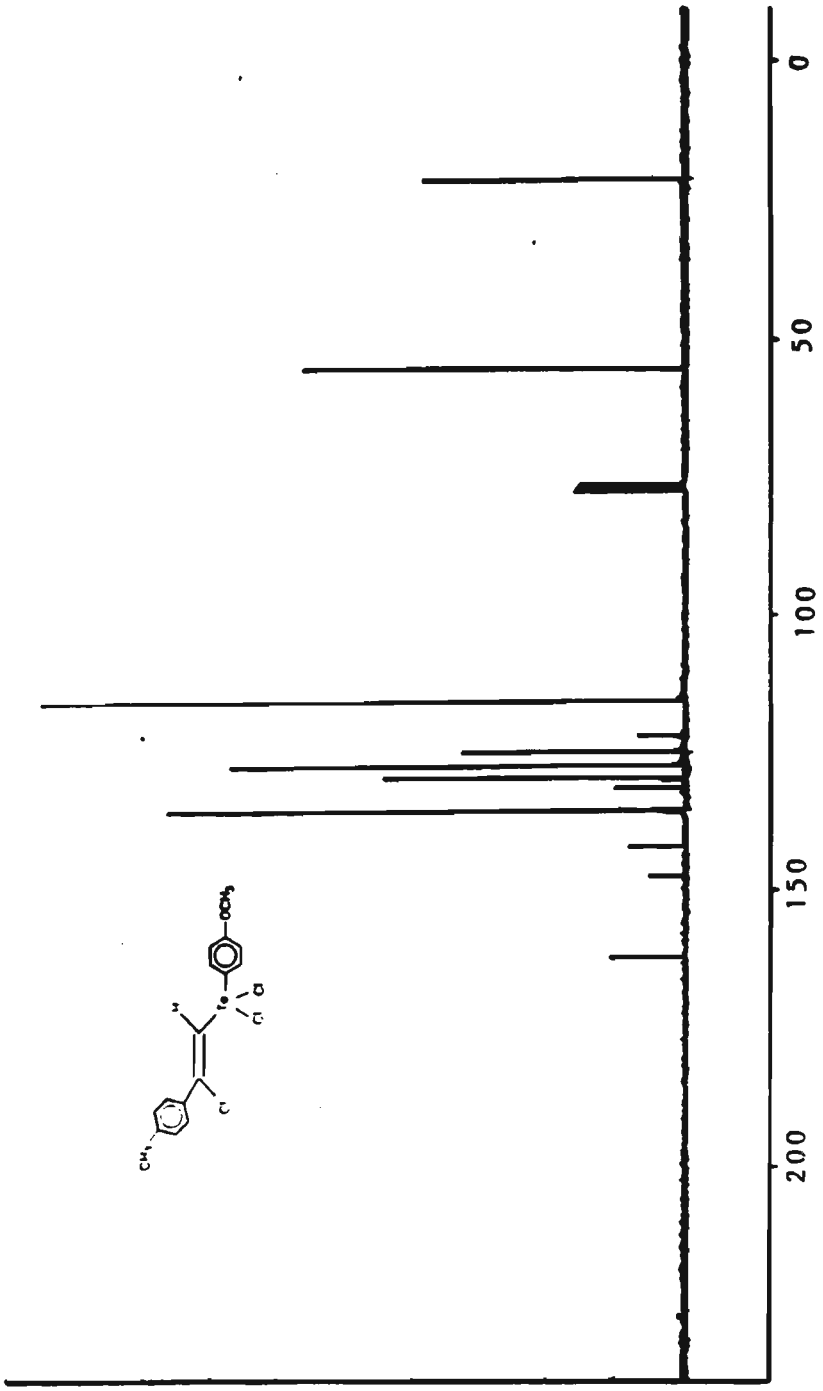

8
7
6
5
4
3
2
1
0

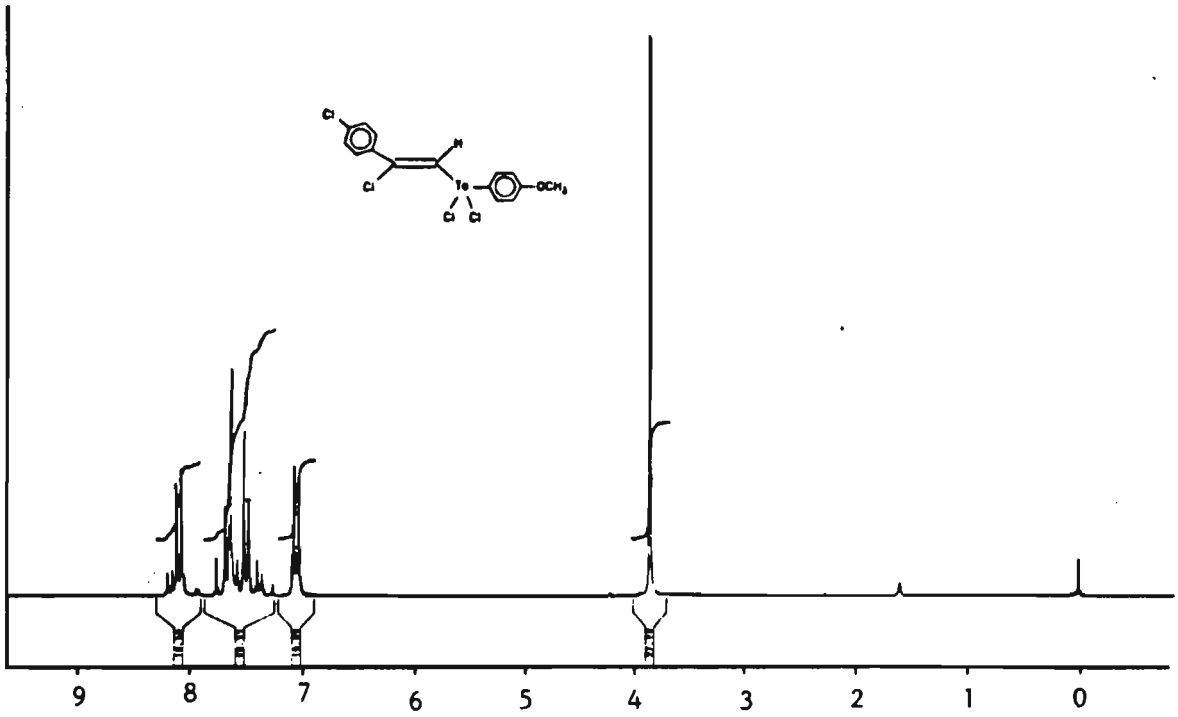

%Transmittance
100.00
83.632
67.265
50.897
34.530
18.162
1.7947
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)
C2H5O
H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl

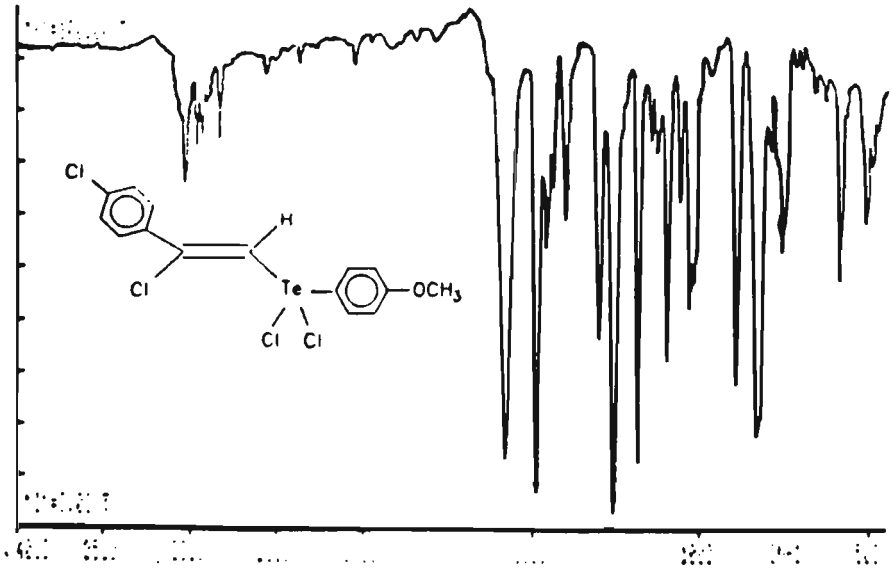

200
150
100
50
0

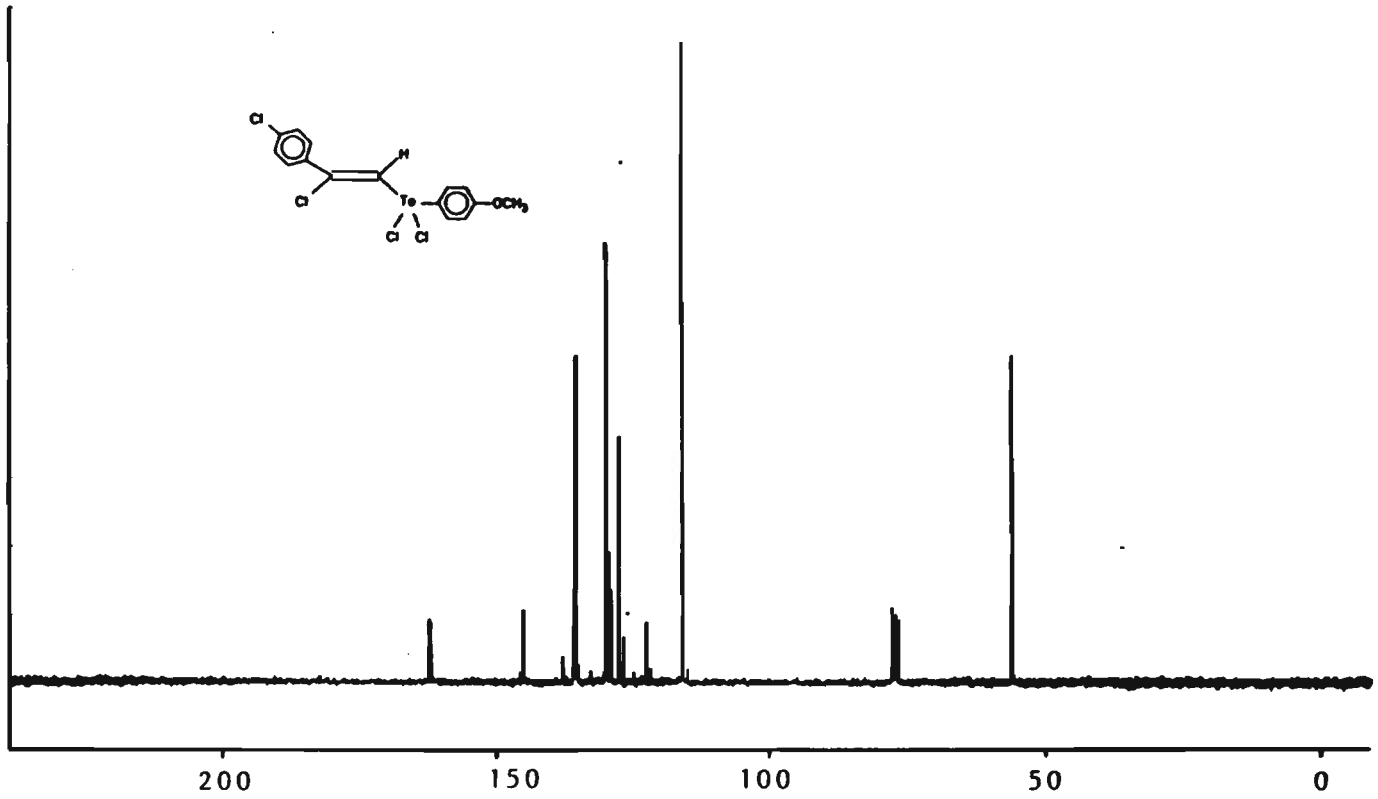

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

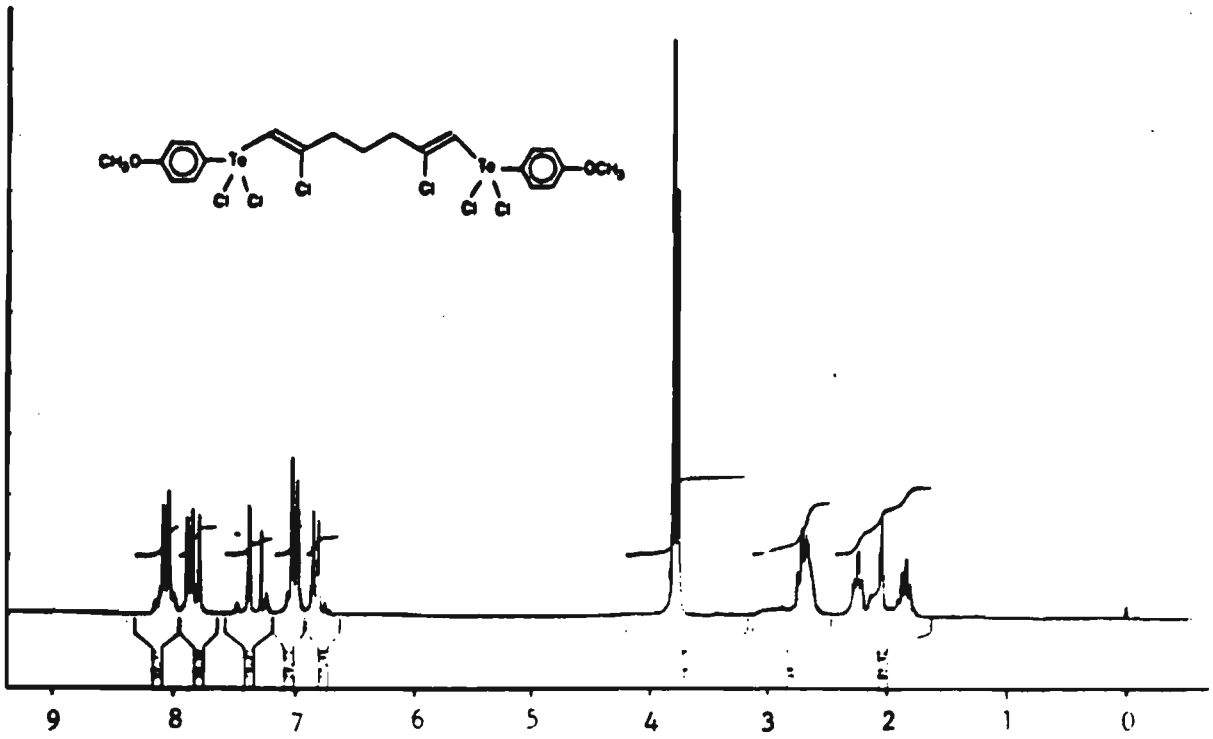

%Transmittance
CH3
H
Cl
Te
OCH3
Cl Cl
4000.0
3800.0
3600.0
3400.0
3200.0
3000.0
2800.0
2600.0
2400.0
2200.0
2000.0
1800.0
1600.0
1400.0
1200.0
1000.0
800.00
600.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

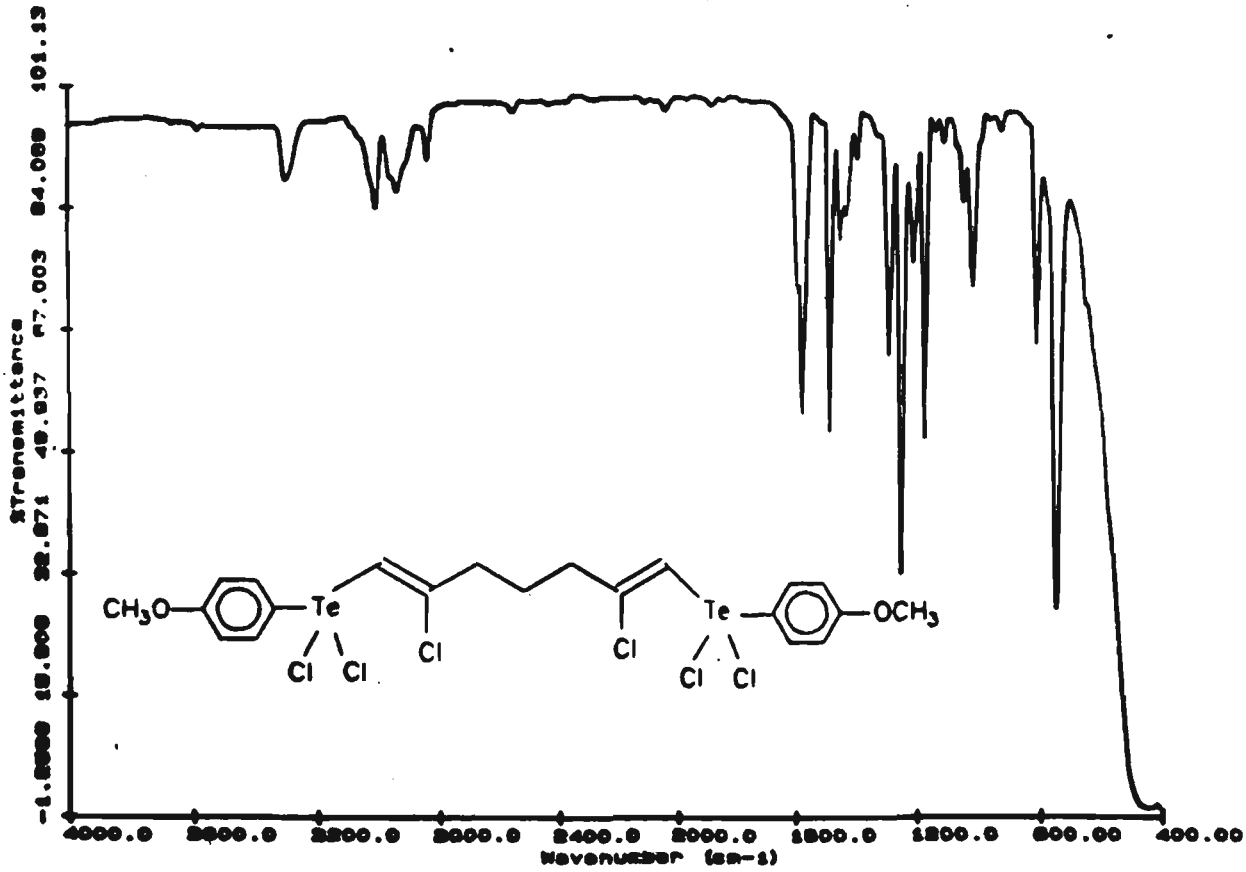

200
150
100
50
0

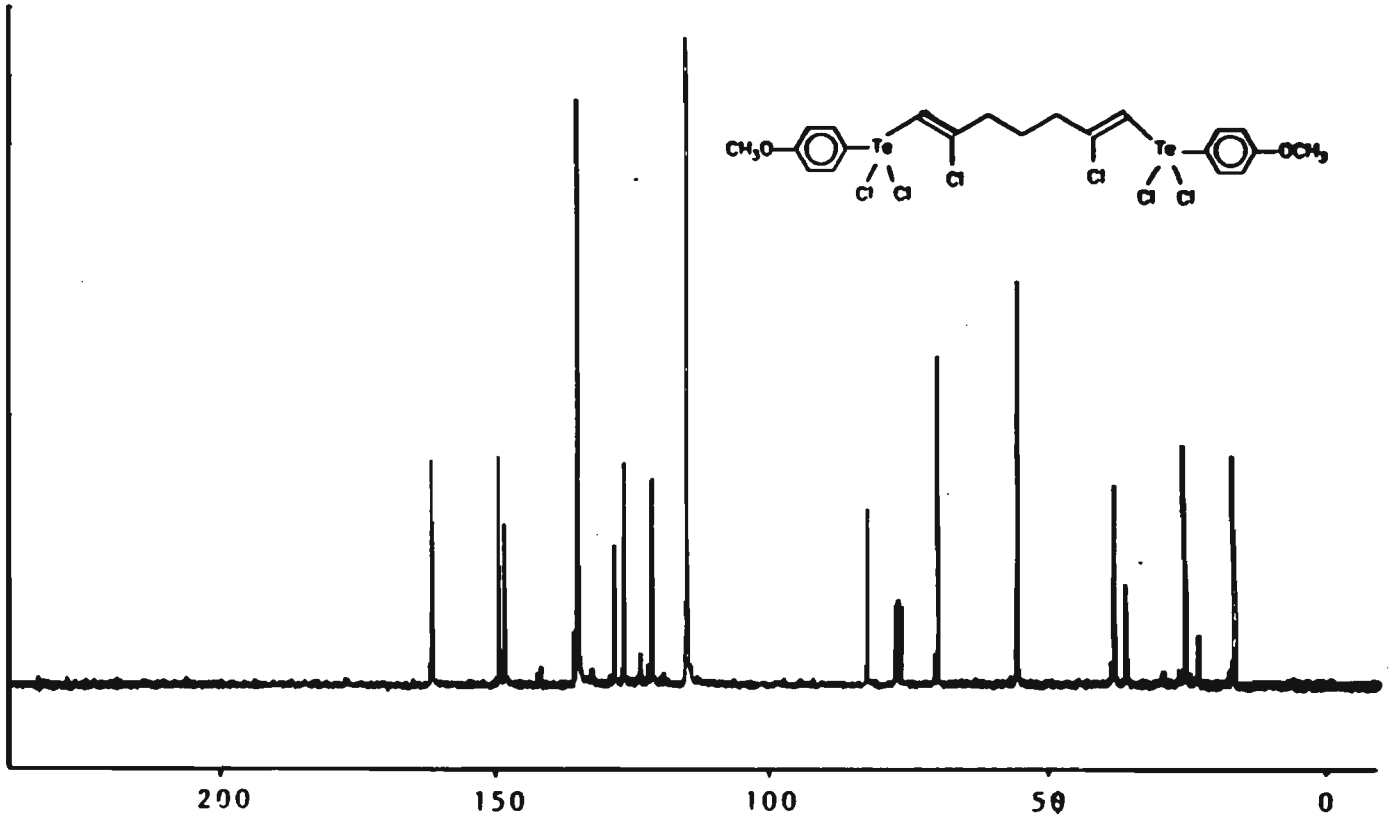

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

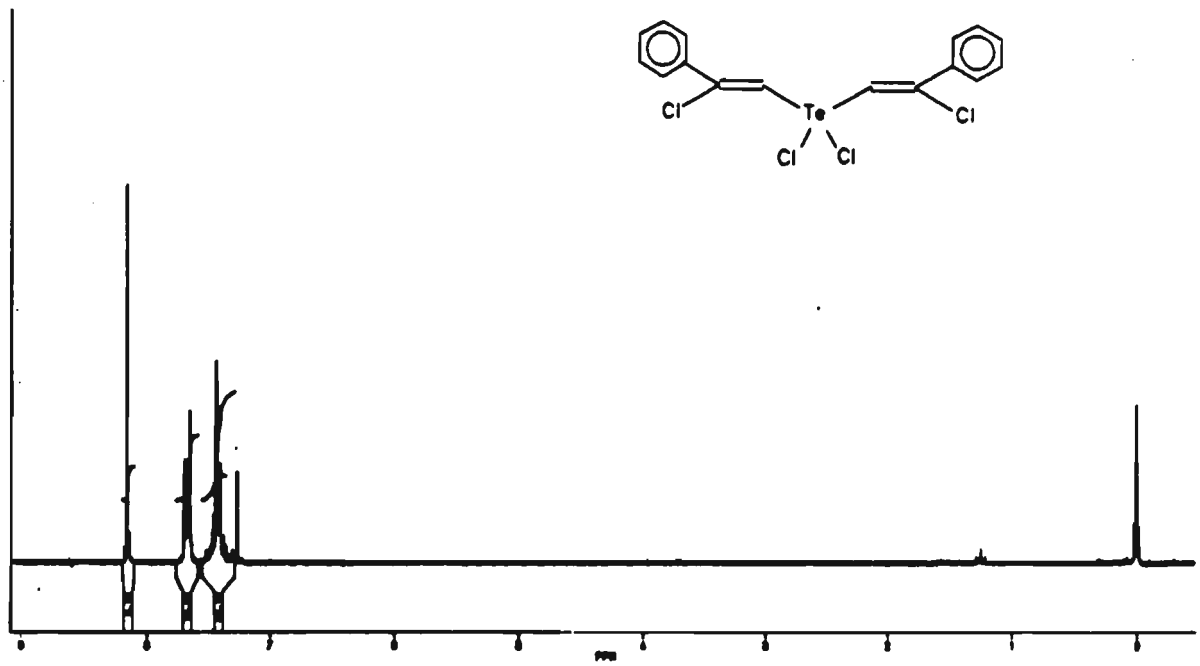

Cl
H
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl

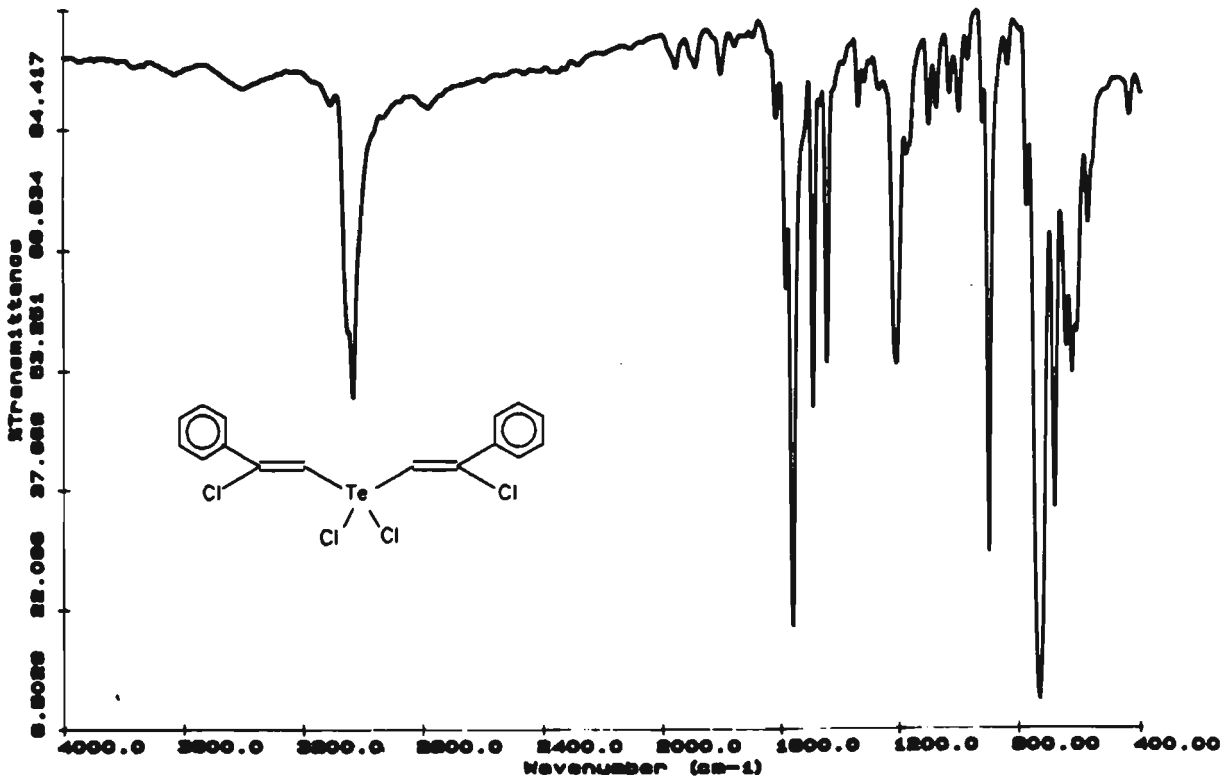

Cl
H
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl
200
150
100
50
0

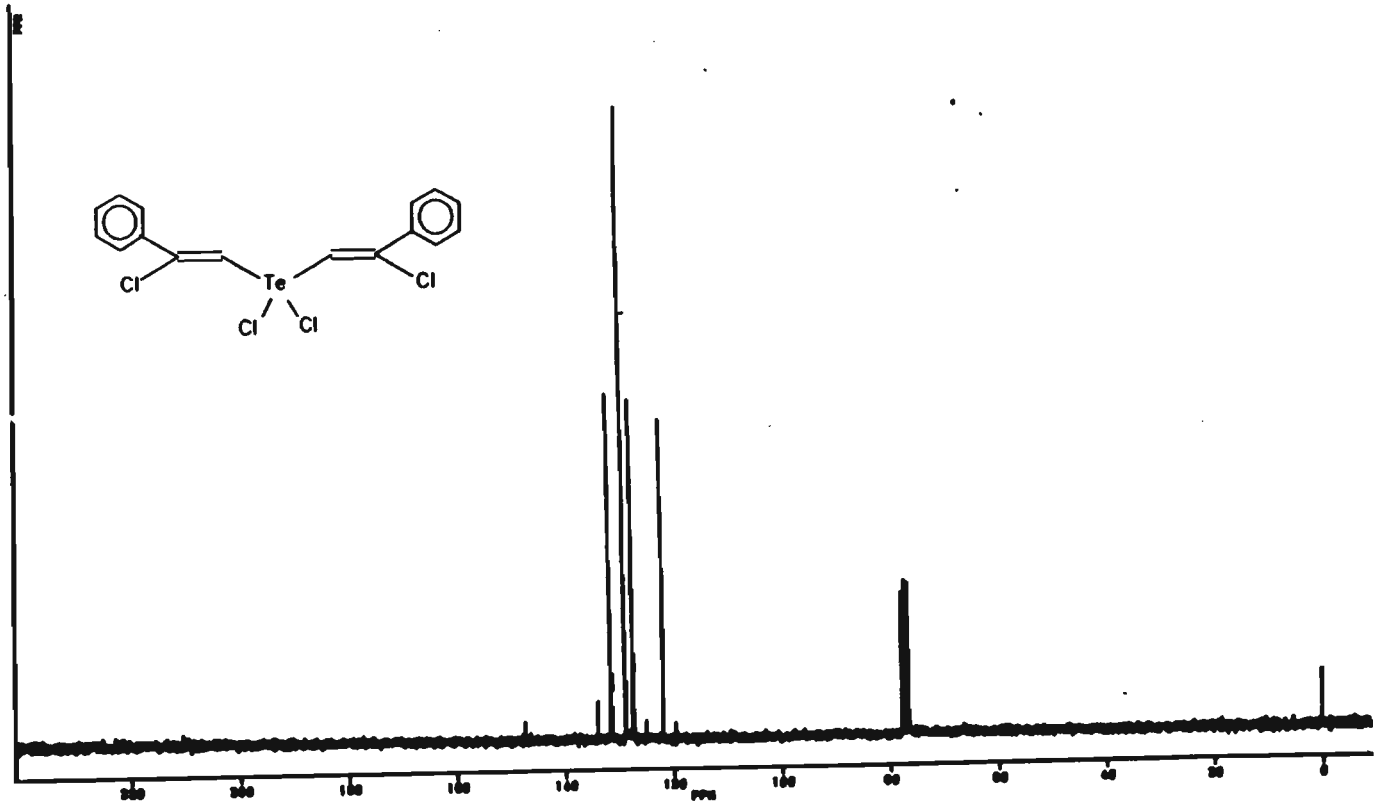

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

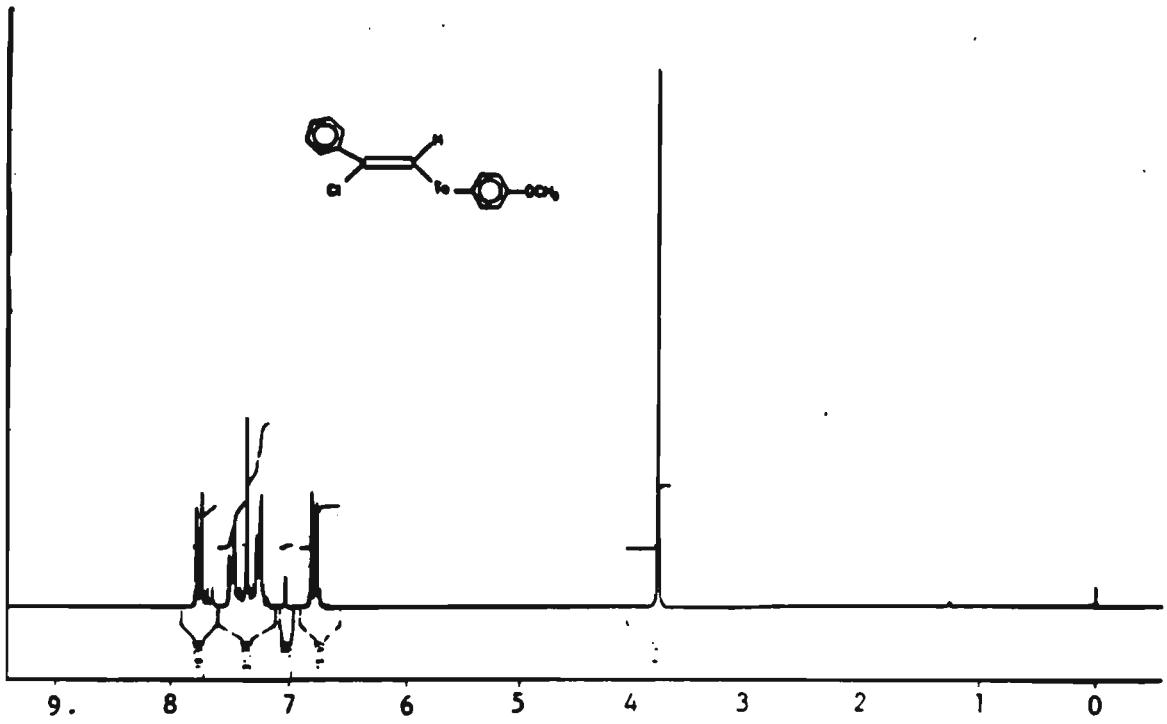

Transmittance
CH3O
Te
Cl
Cl
Cl
Cl
Te
OCH3
Cl
Cl
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

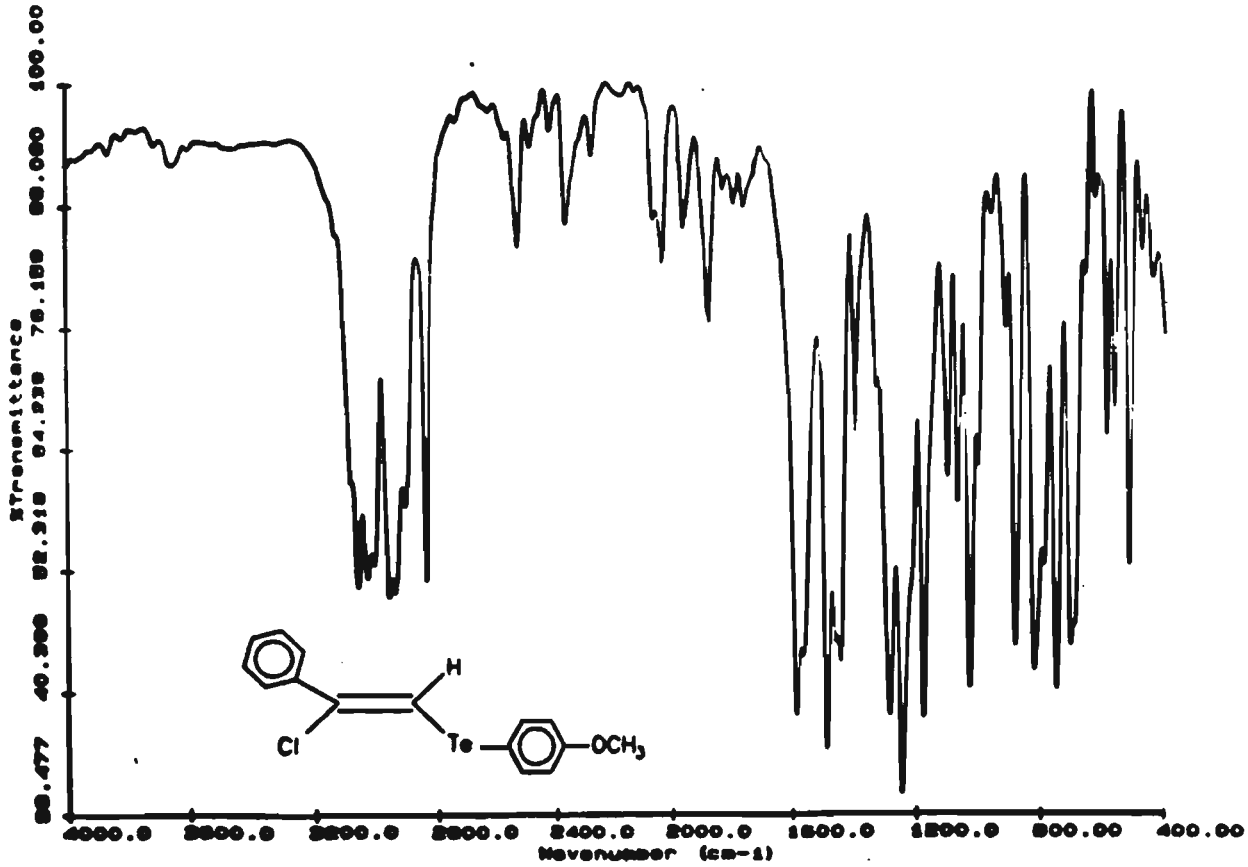

CH3O
Te
Cl
Cl
Cl
Cl
Te
Cl
Cl
OCH3
200
150
100
50
0

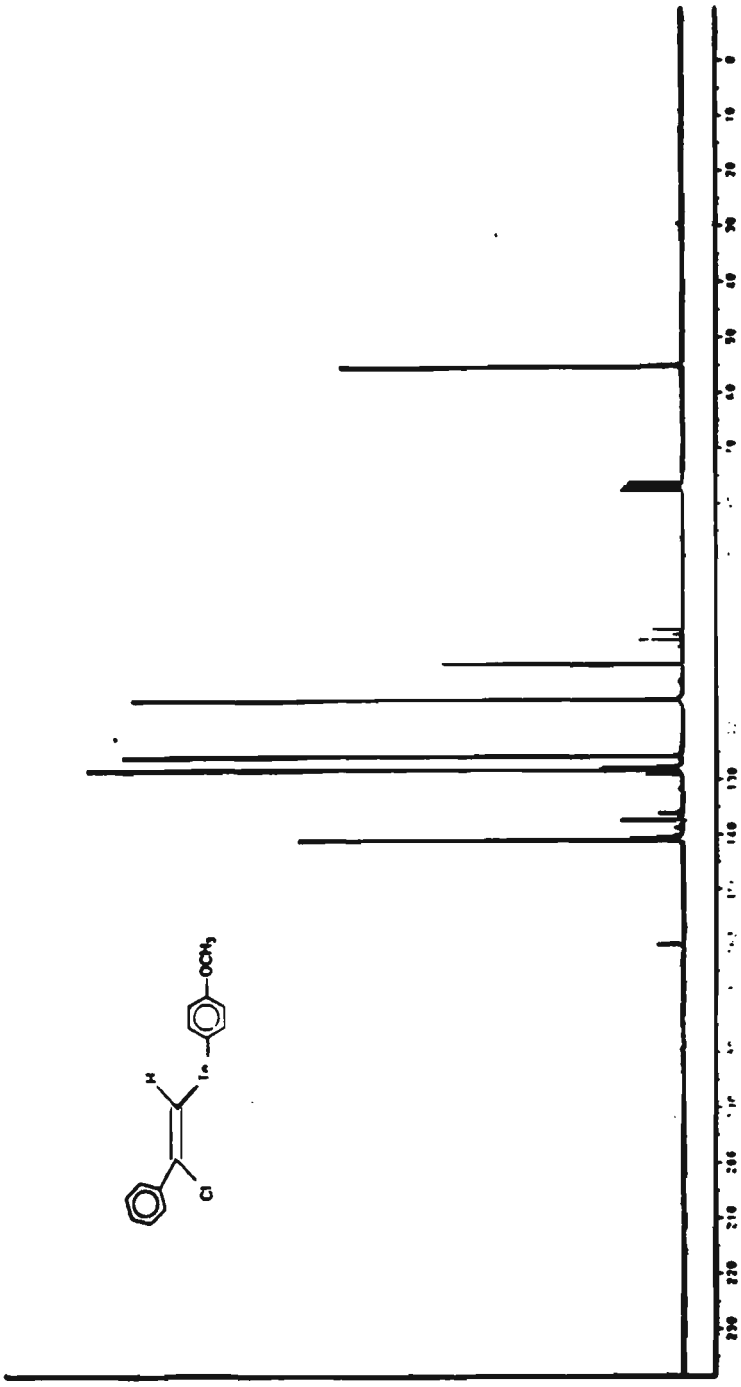

Cl
Te
Cl
Cl
Cl
ppm

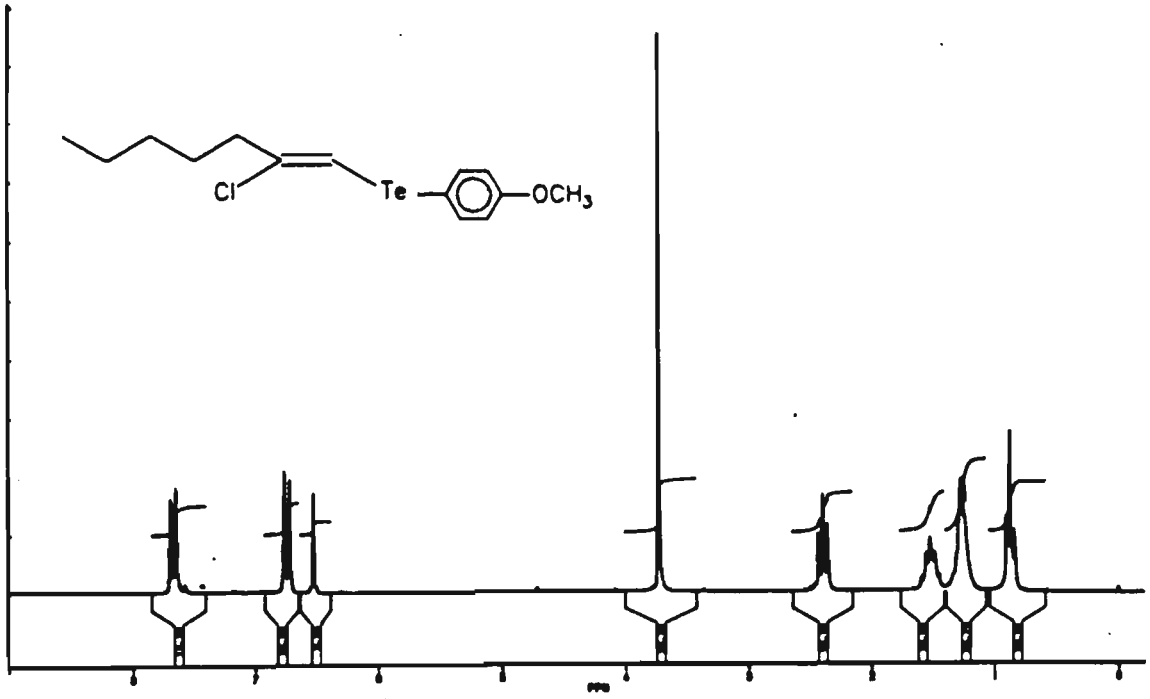

%Transmittance
Cl
Te
Cl
Cl
Cl
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

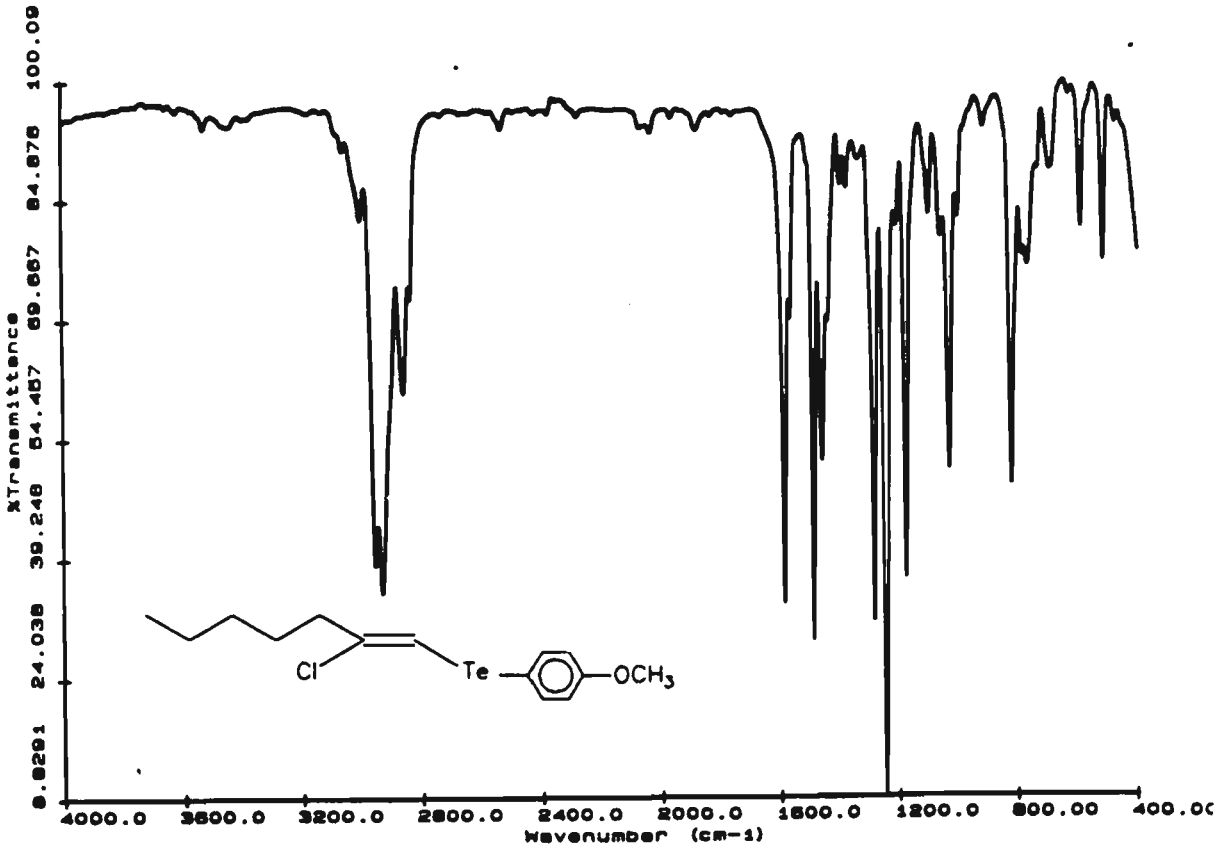

Cl
Te
Cl
Cl
Cl
PPM

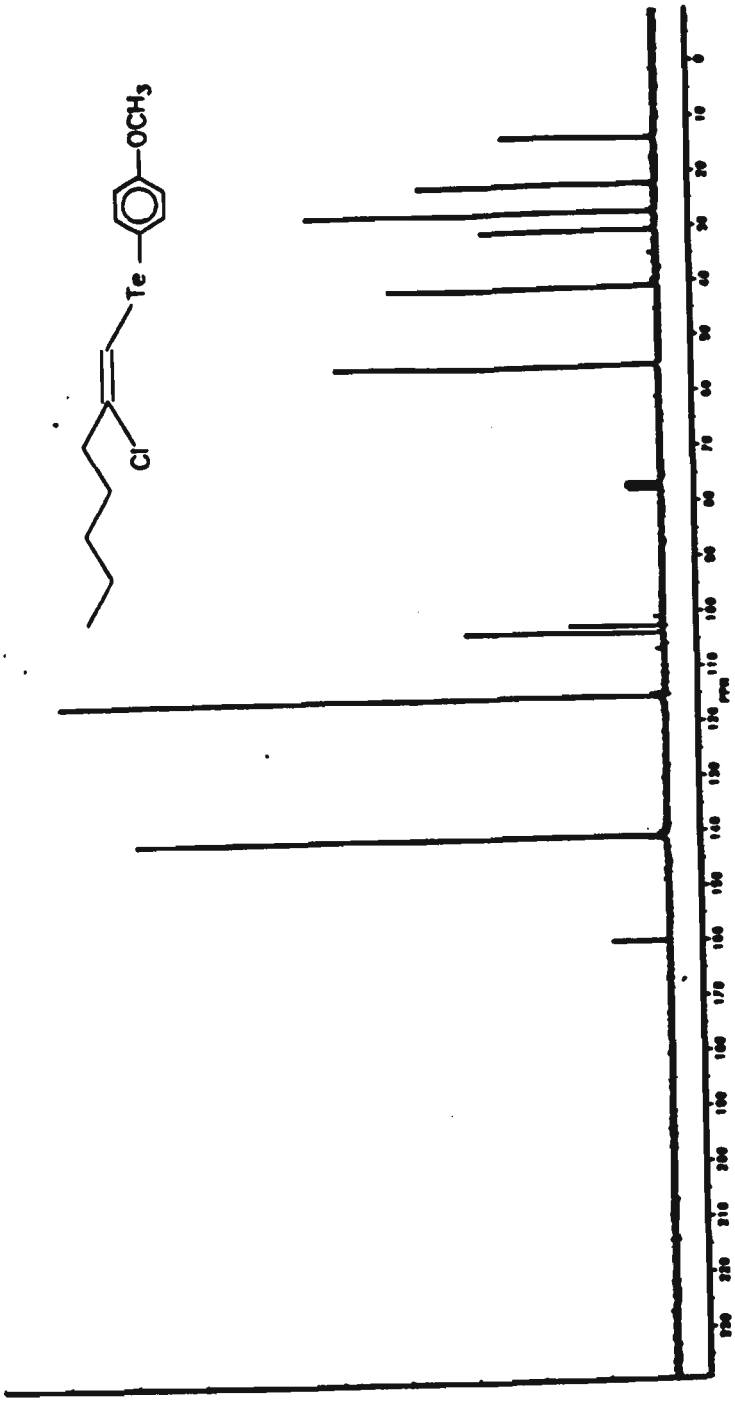

9.
8
7
6
5
4
3
2
1
0

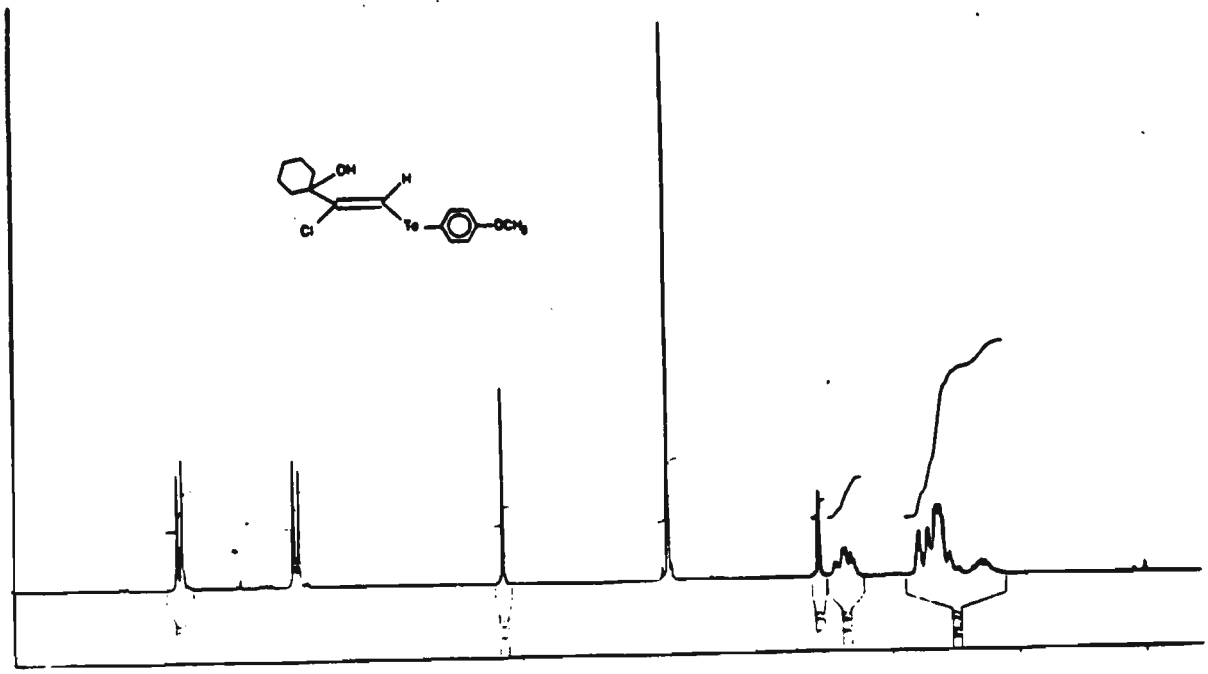

Transmittance
100.00
4000.0
2400.0
2000.0
1500.0
1200.0
500.00
400.00
Wavenumber (cm-1)
H
Cl
Te
OCH3

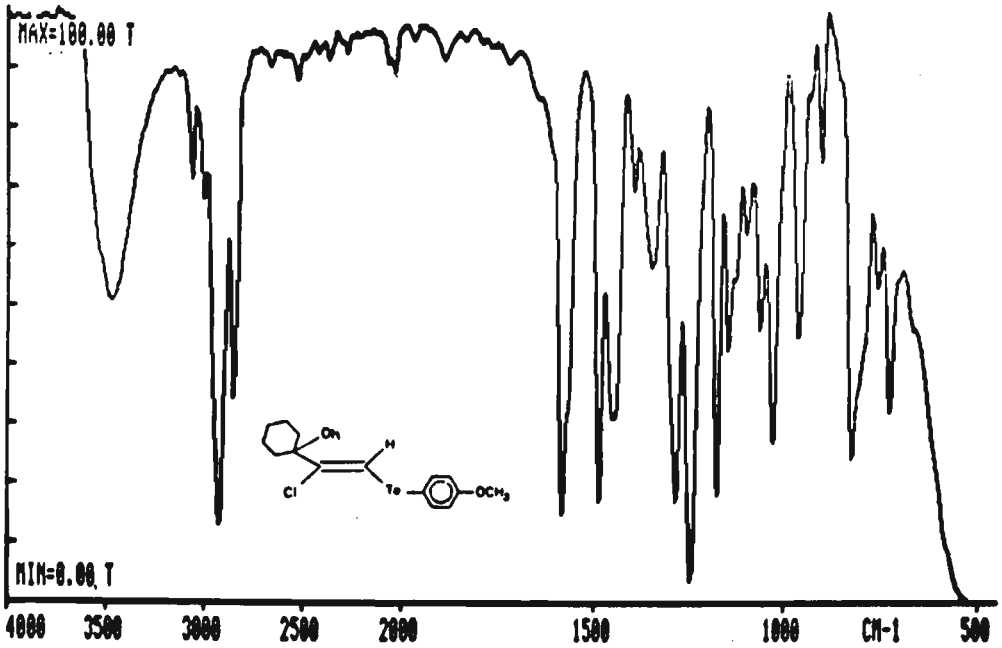

OCH3
H
Cl

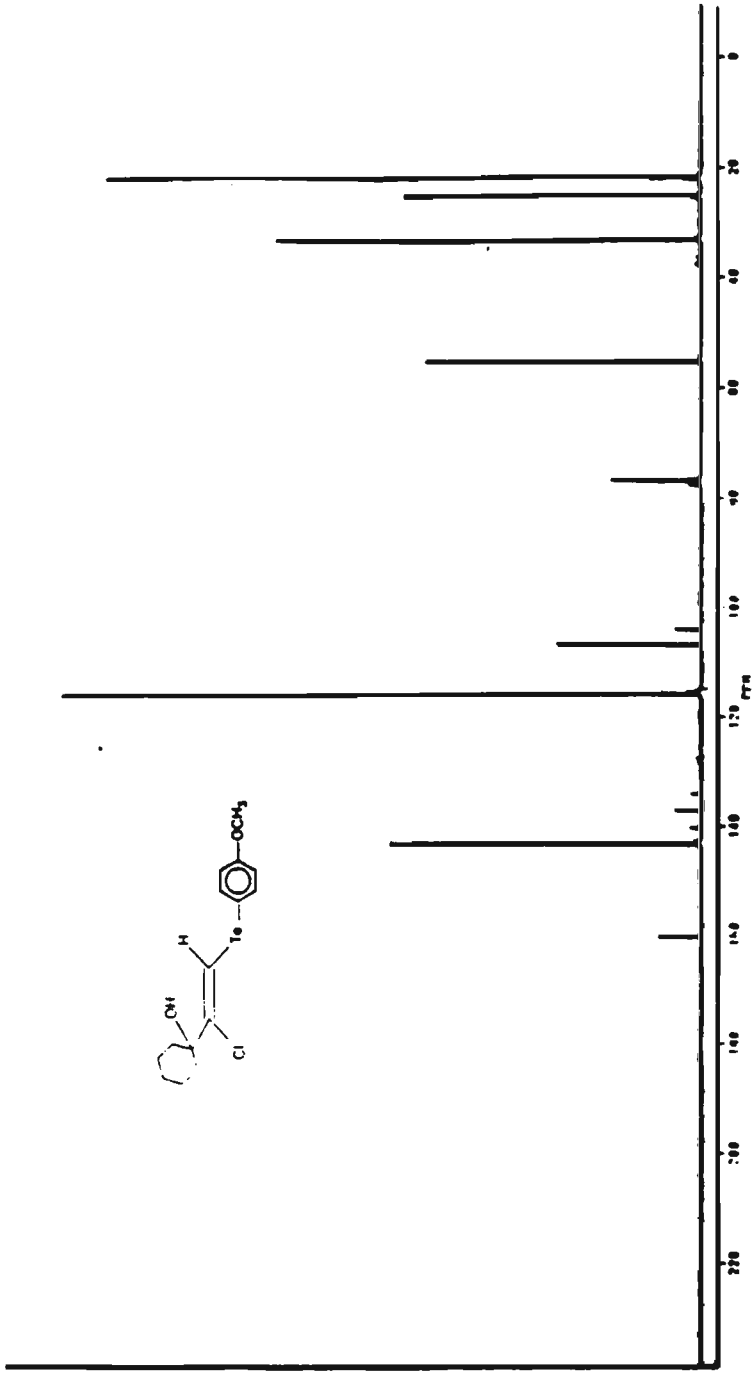

Cl
Te
OCH3

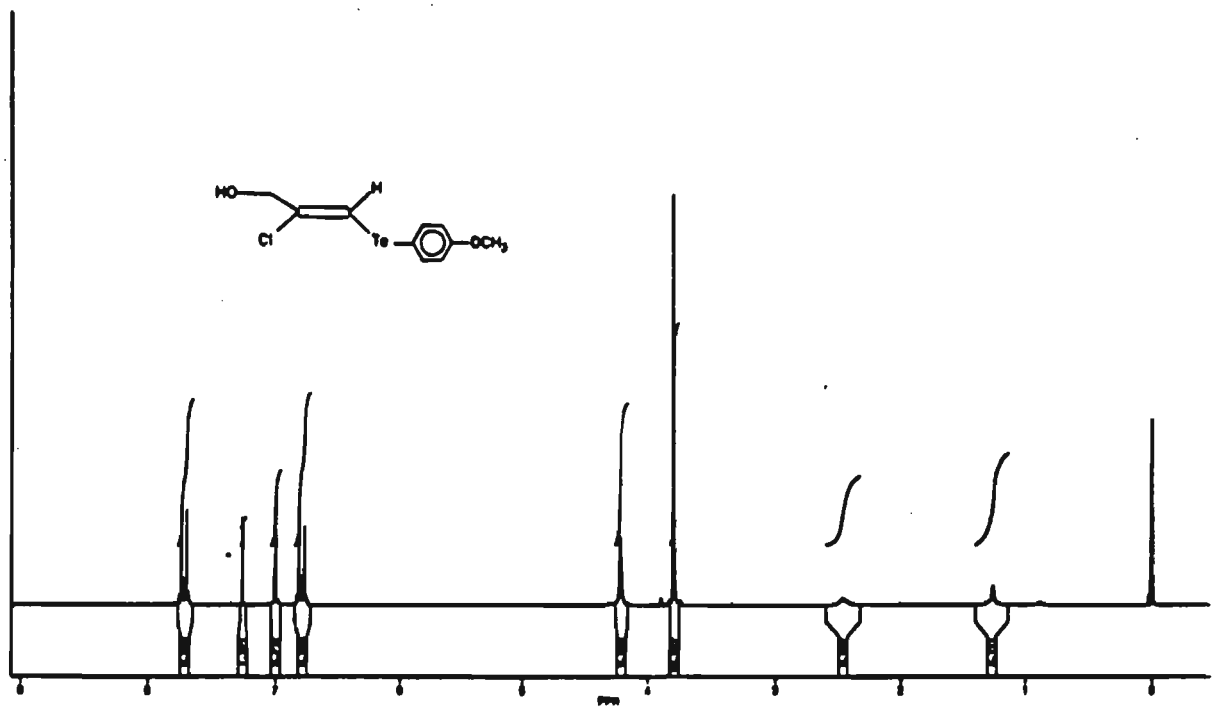

%Transmittance
100.00
84.878
69.667
54.457
39.246
24.036
8.8291
Cl
Te
OCH3
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

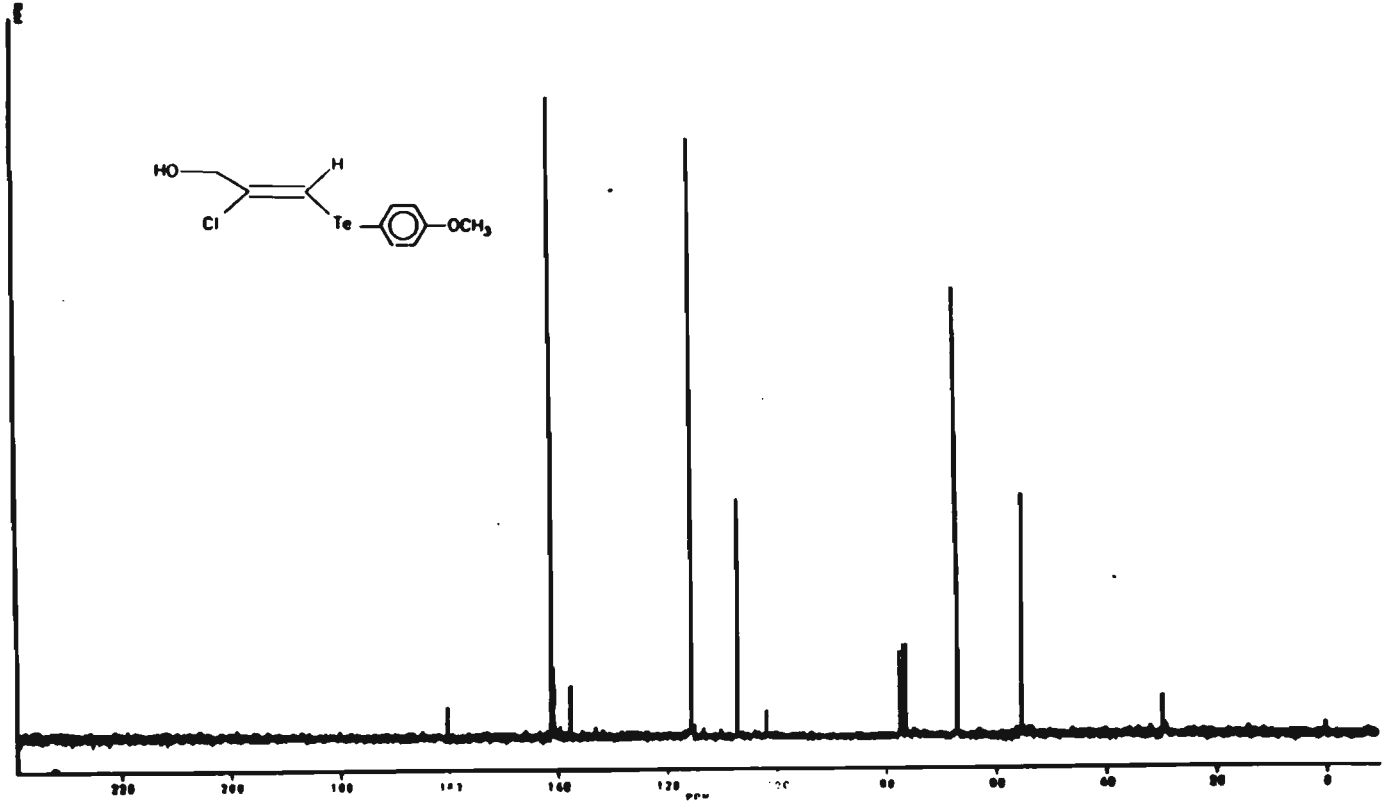

OCH3
Te
Cl
ppm

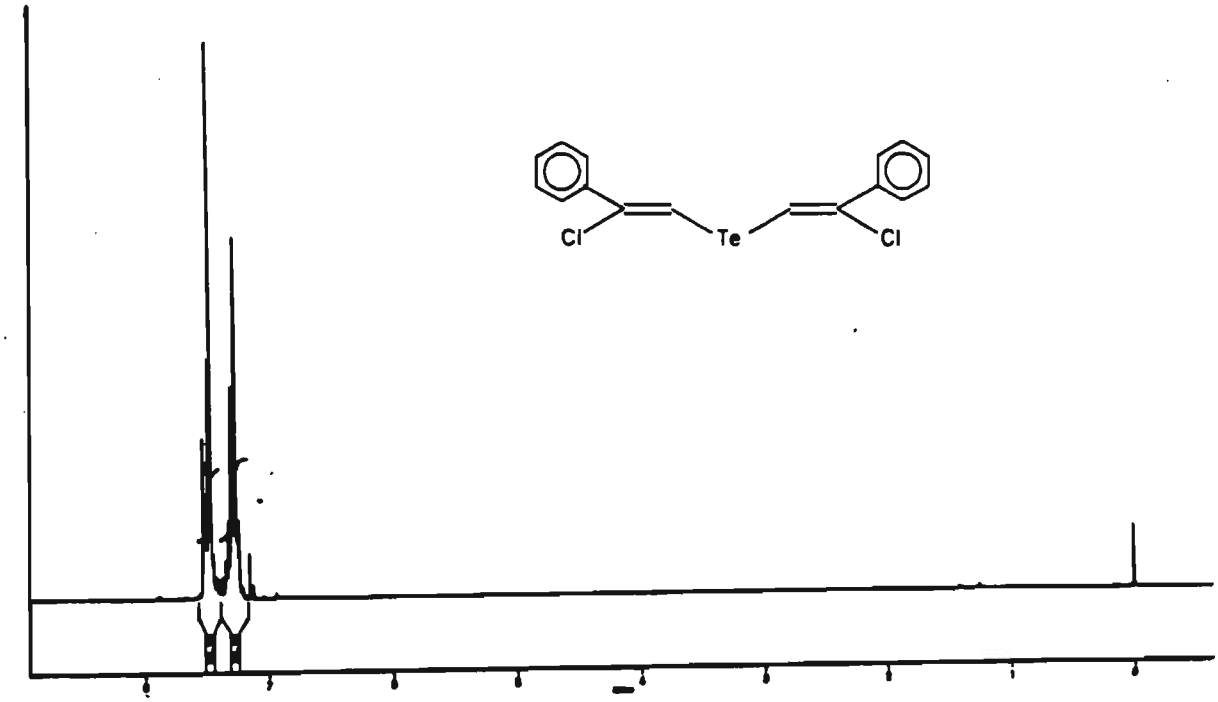

OH
H
Cl
Te
OCH3

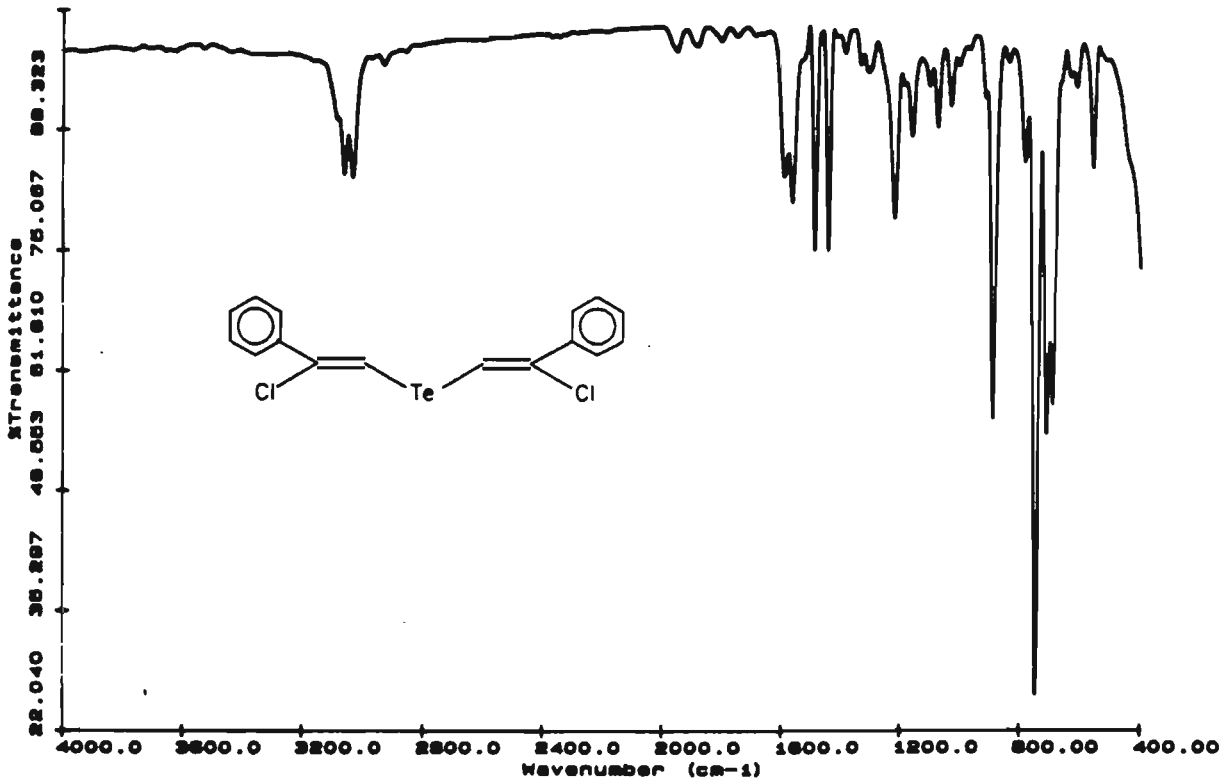

MAX=100.00 T
MIN=0.00 T
OH
H
Cl
Te
OCH3
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
CM-1
500

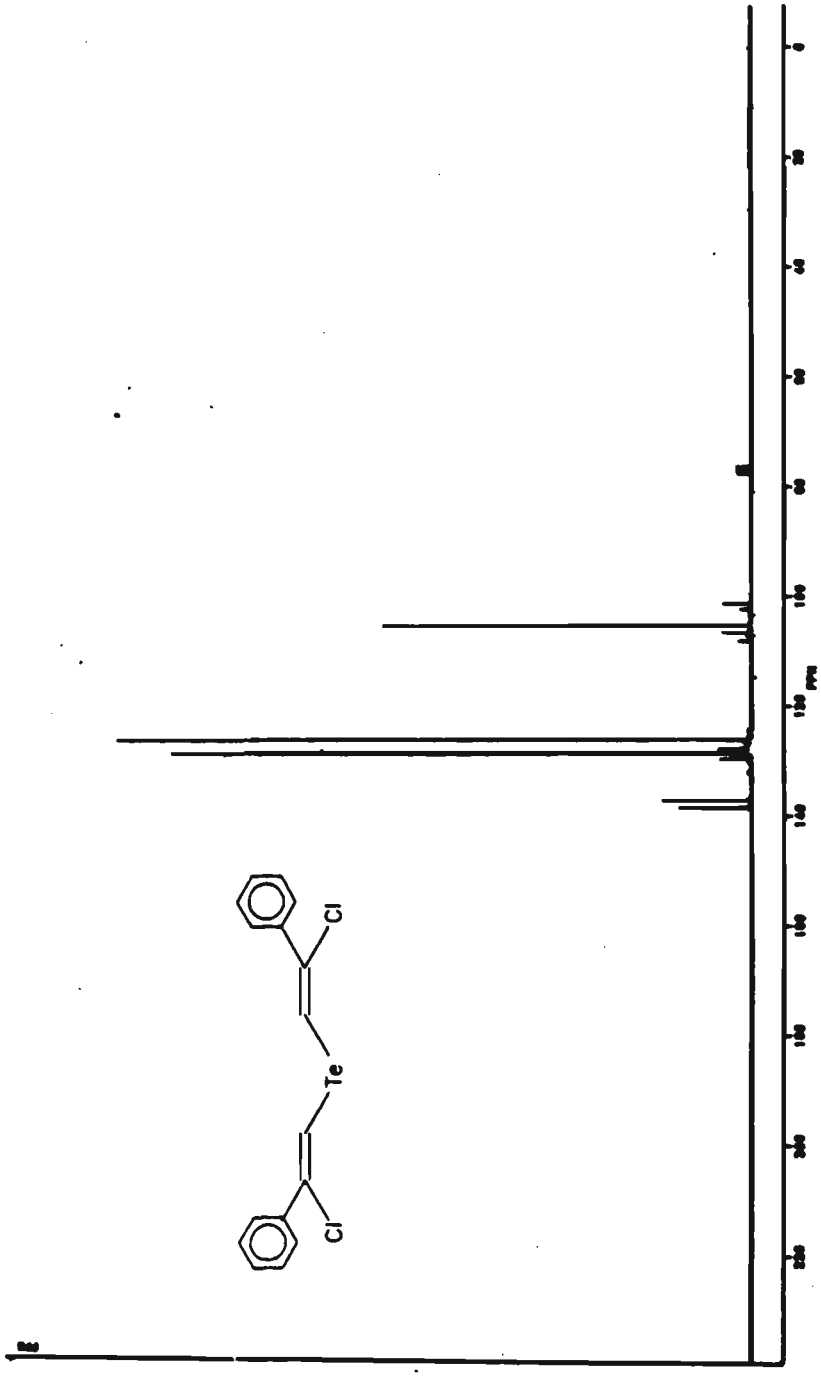

OH
H
Te
OCH3
Cl
PPM

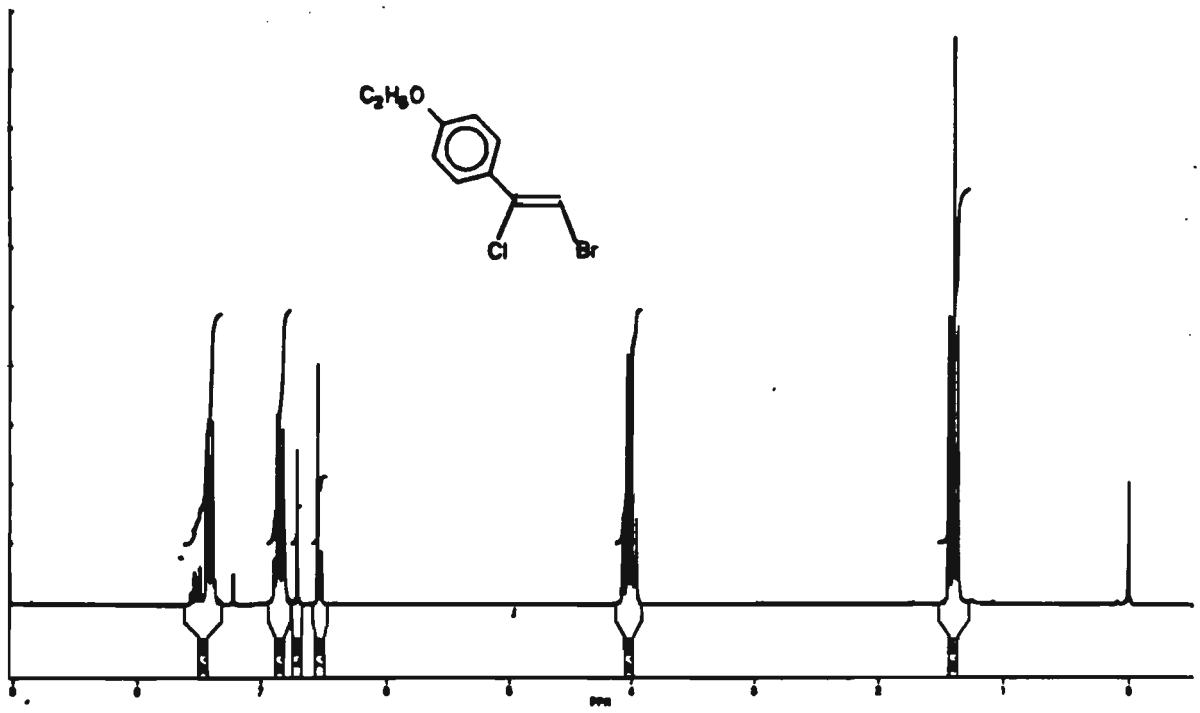

HO
H
Cl
Te
OCH3
ppm

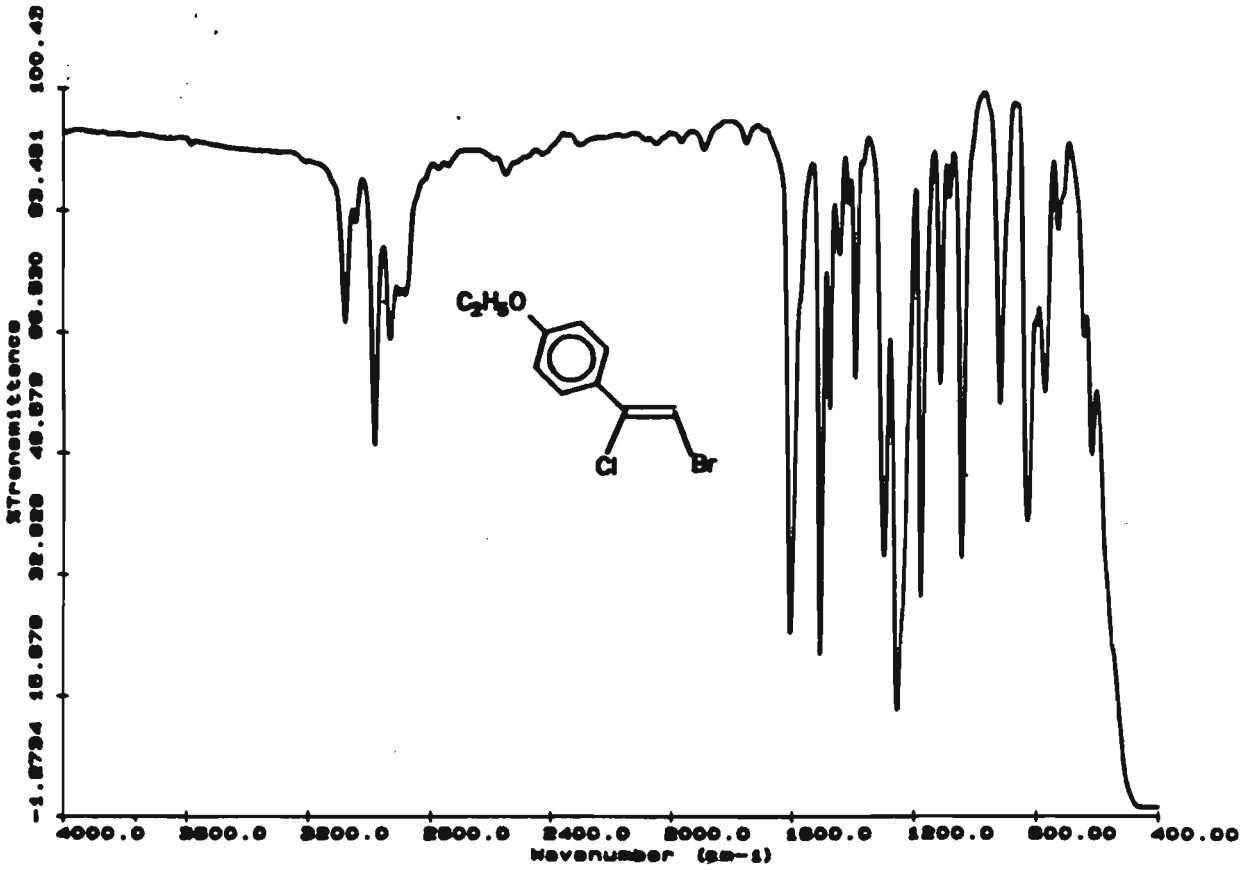

HO
H
Cl
Te
OCH3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm

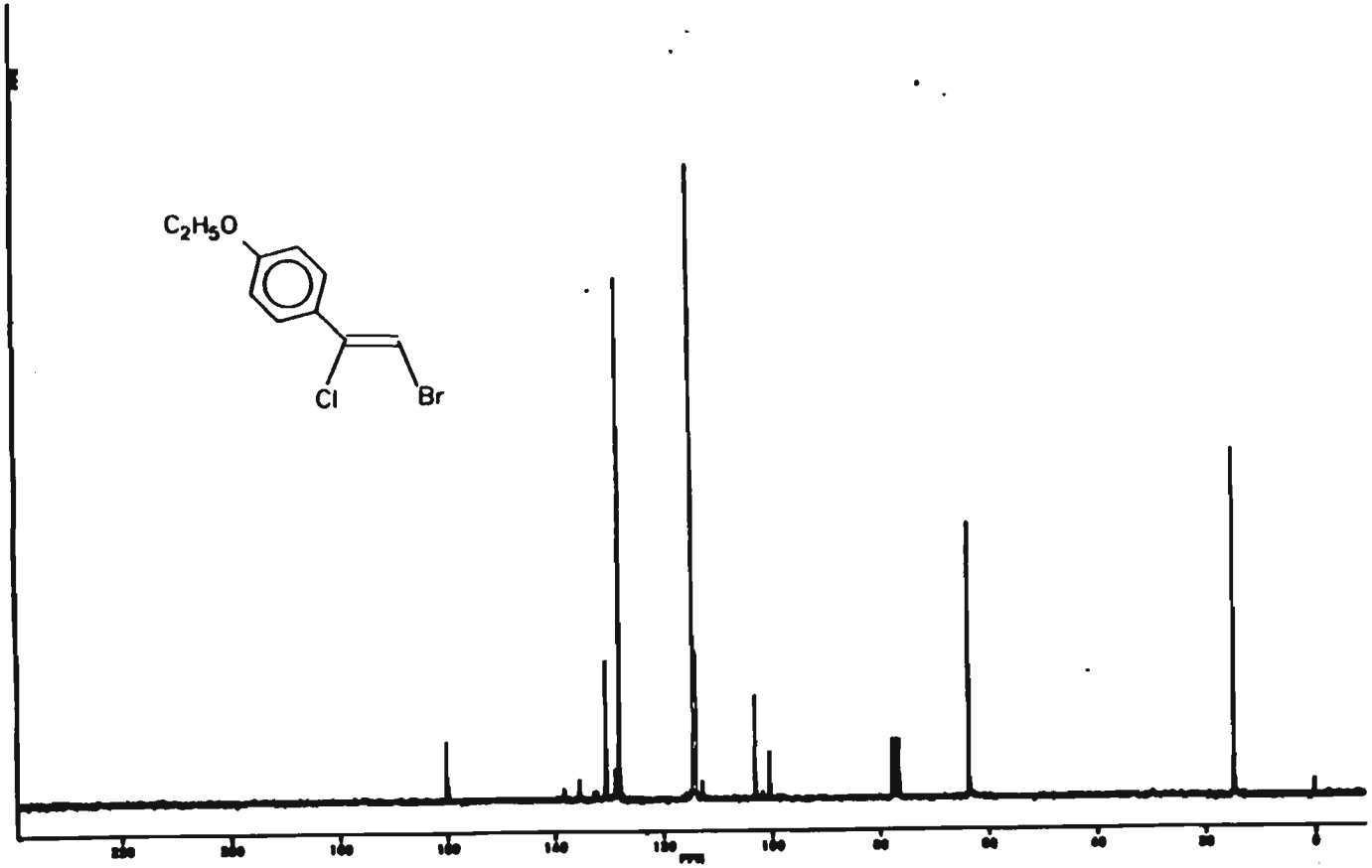

Cl
Te
Cl

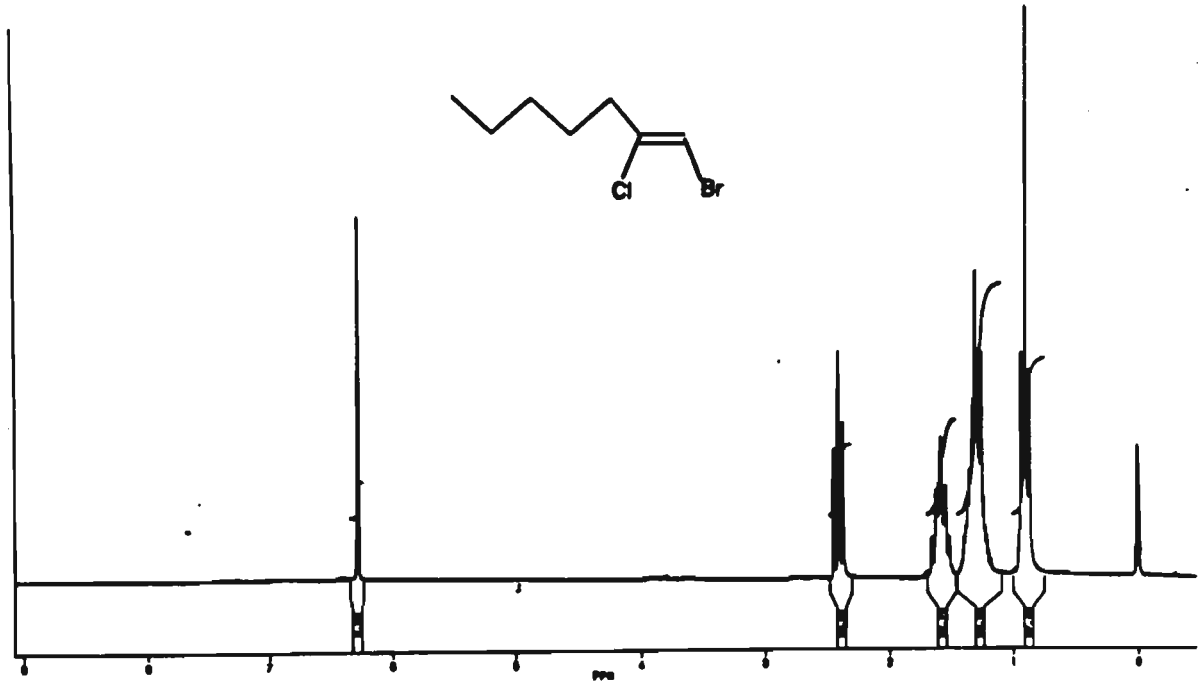

%Transmittance
22.040
35.287
48.533
61.810
75.087
88.323
Cl
Te
Cl
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

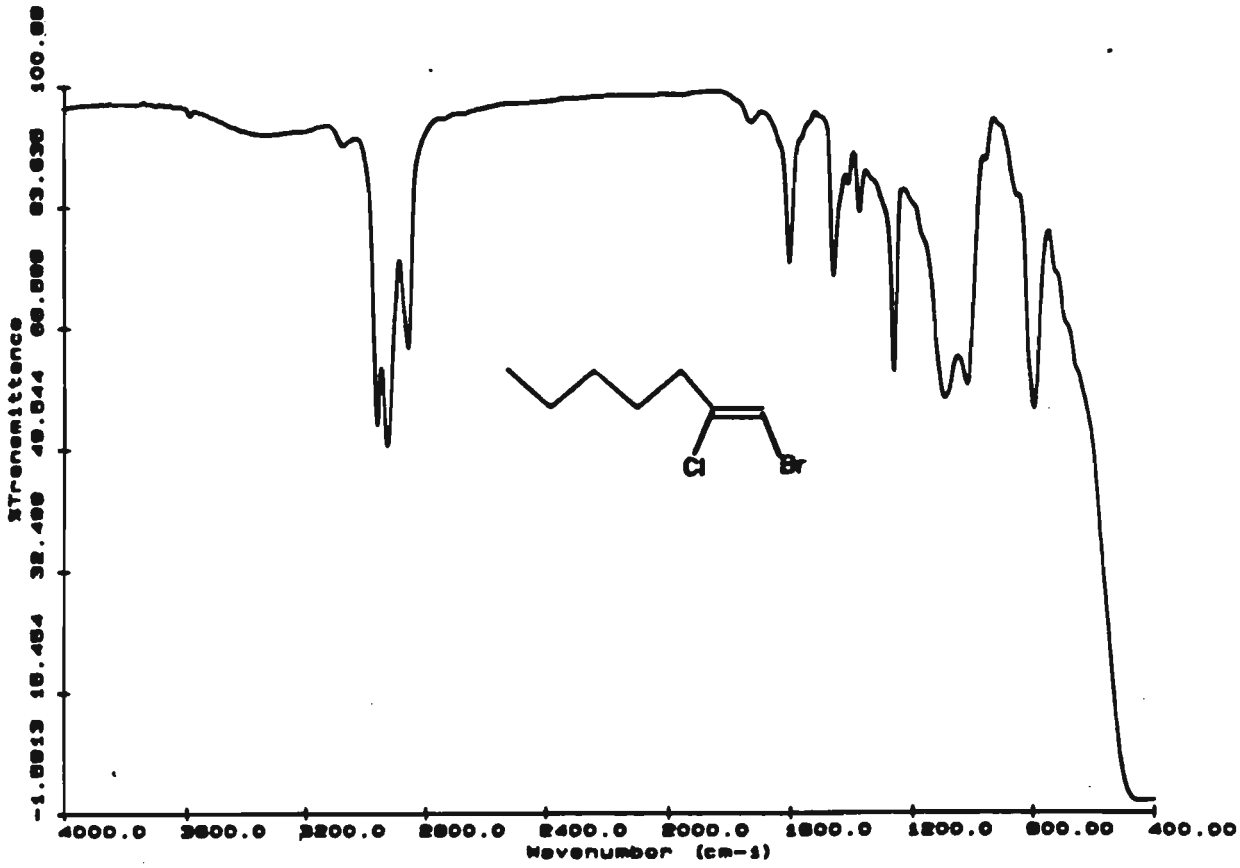

Cl
Te
Cl
ppm

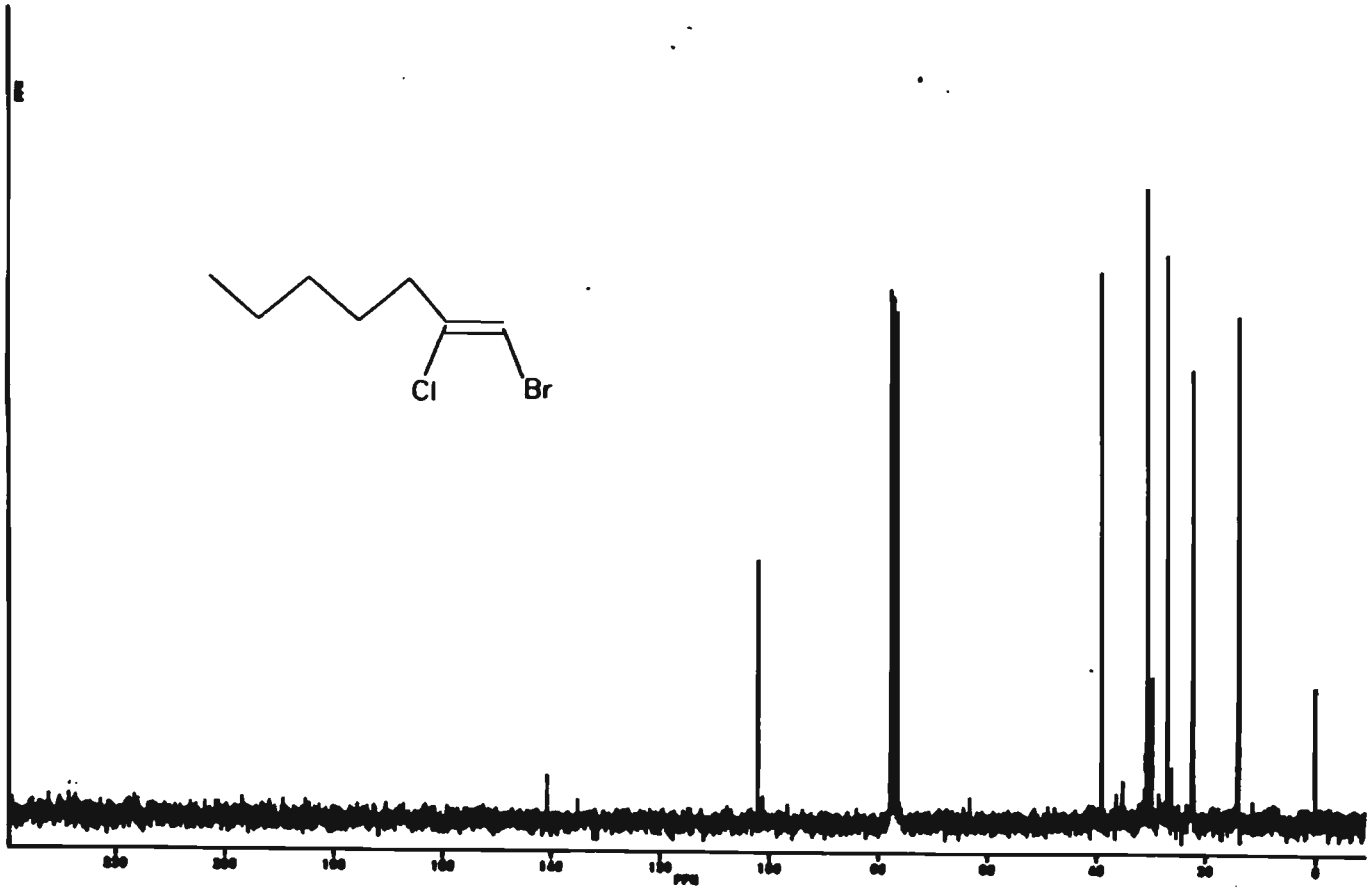

C2H5O
Cl
Br
ppm

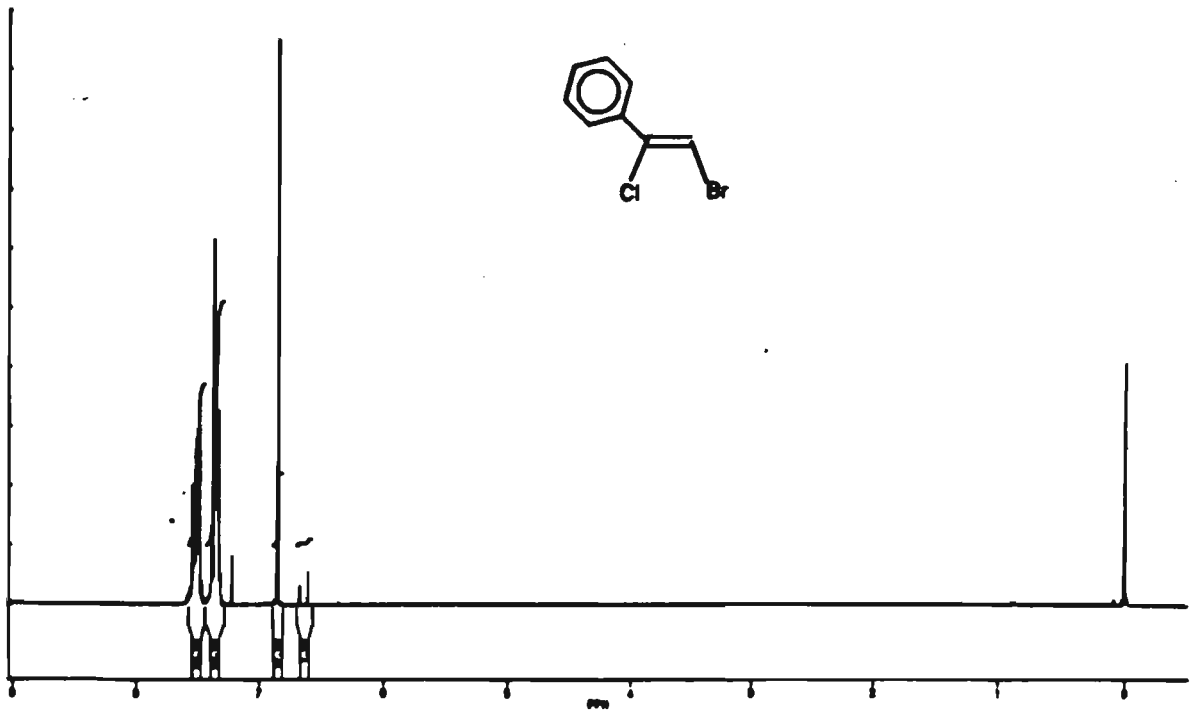

C2H5O
Cl
Br
%Transmittance
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

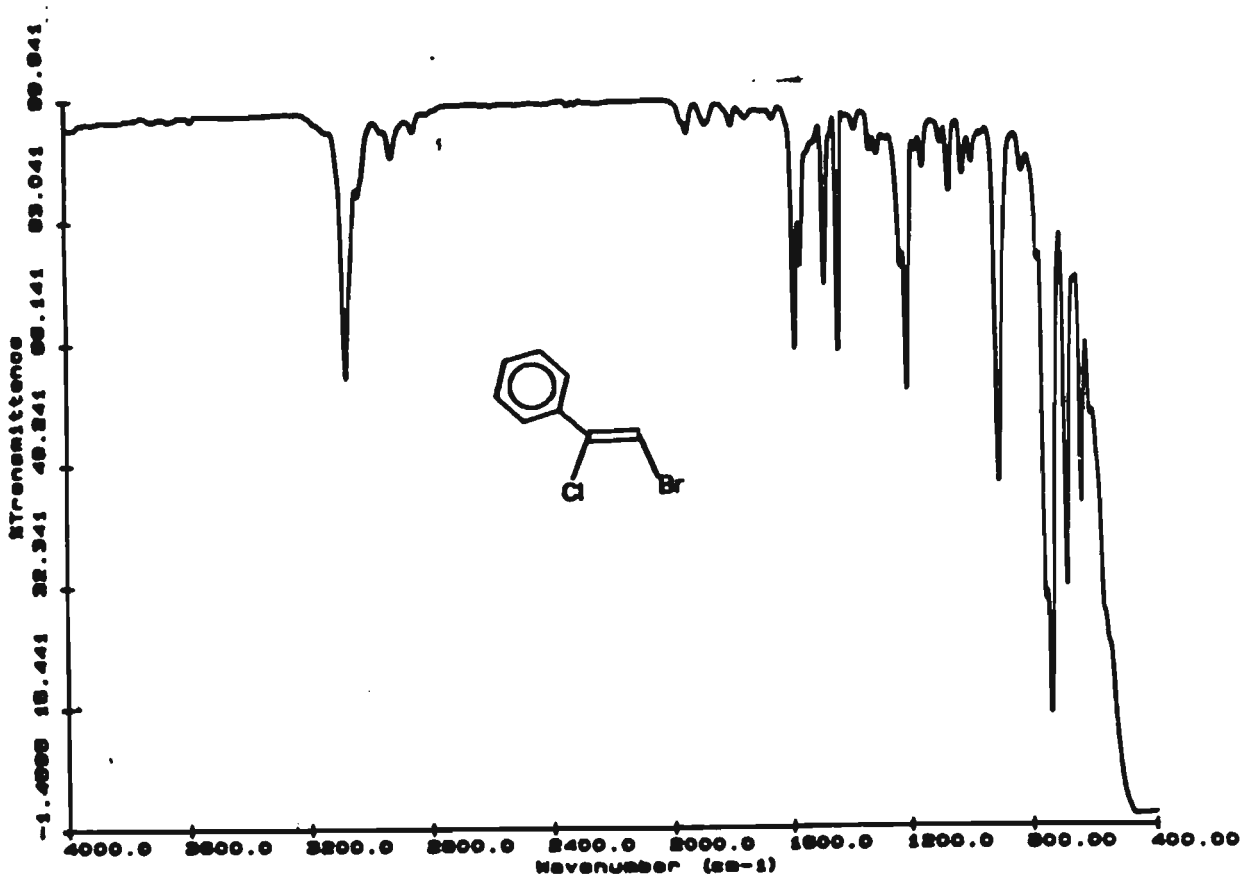

C_2H_5O
Cl
Br

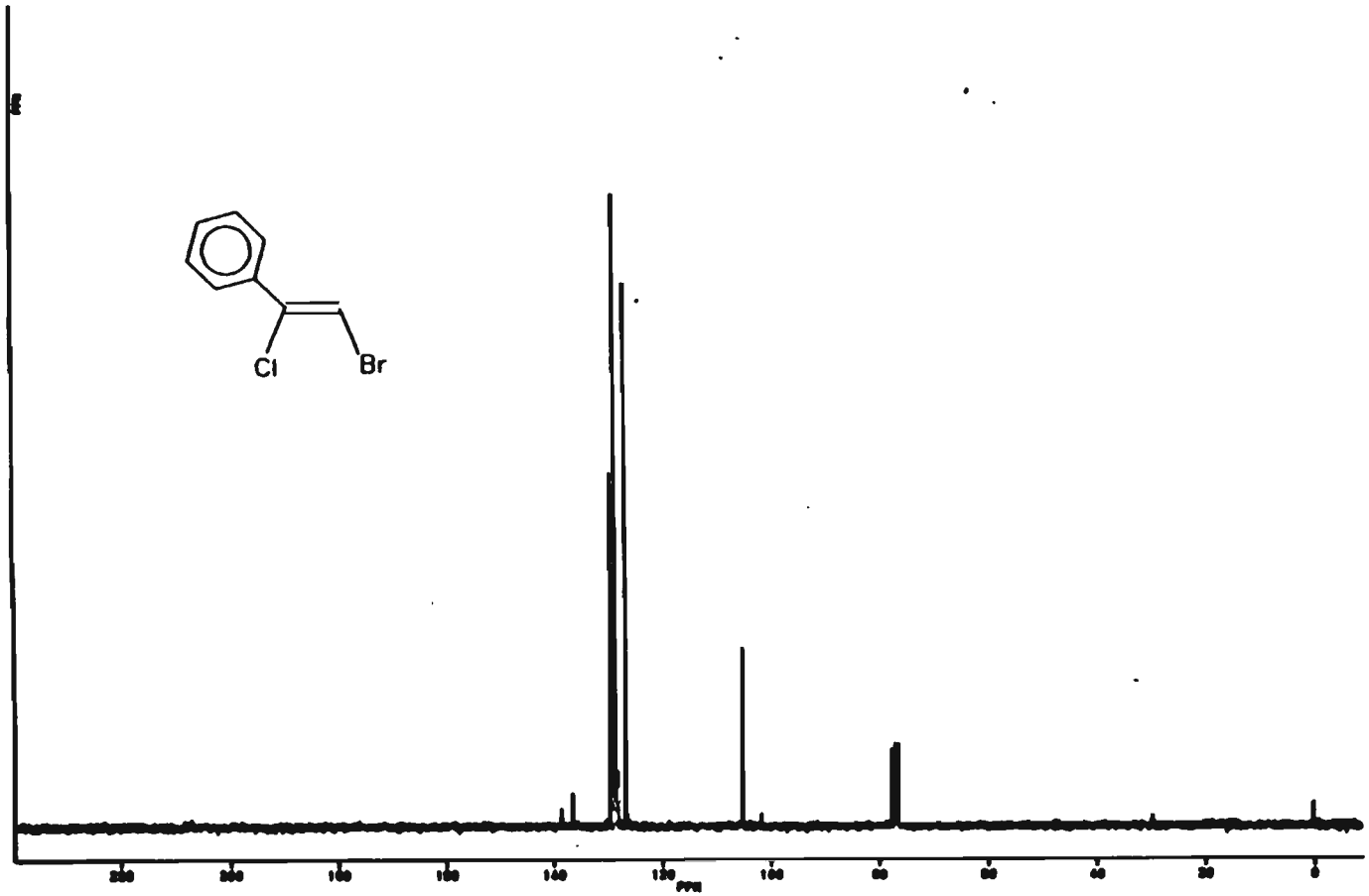

Cl
Br
ppm

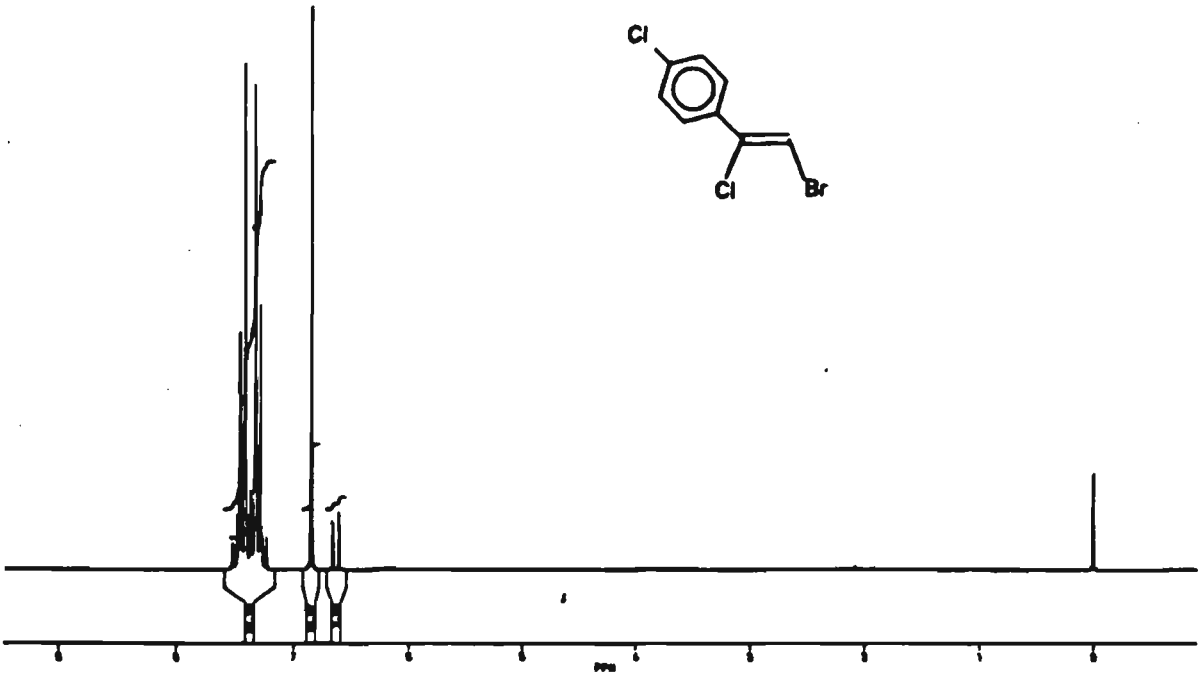

%Transmittance
Cl
Br
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

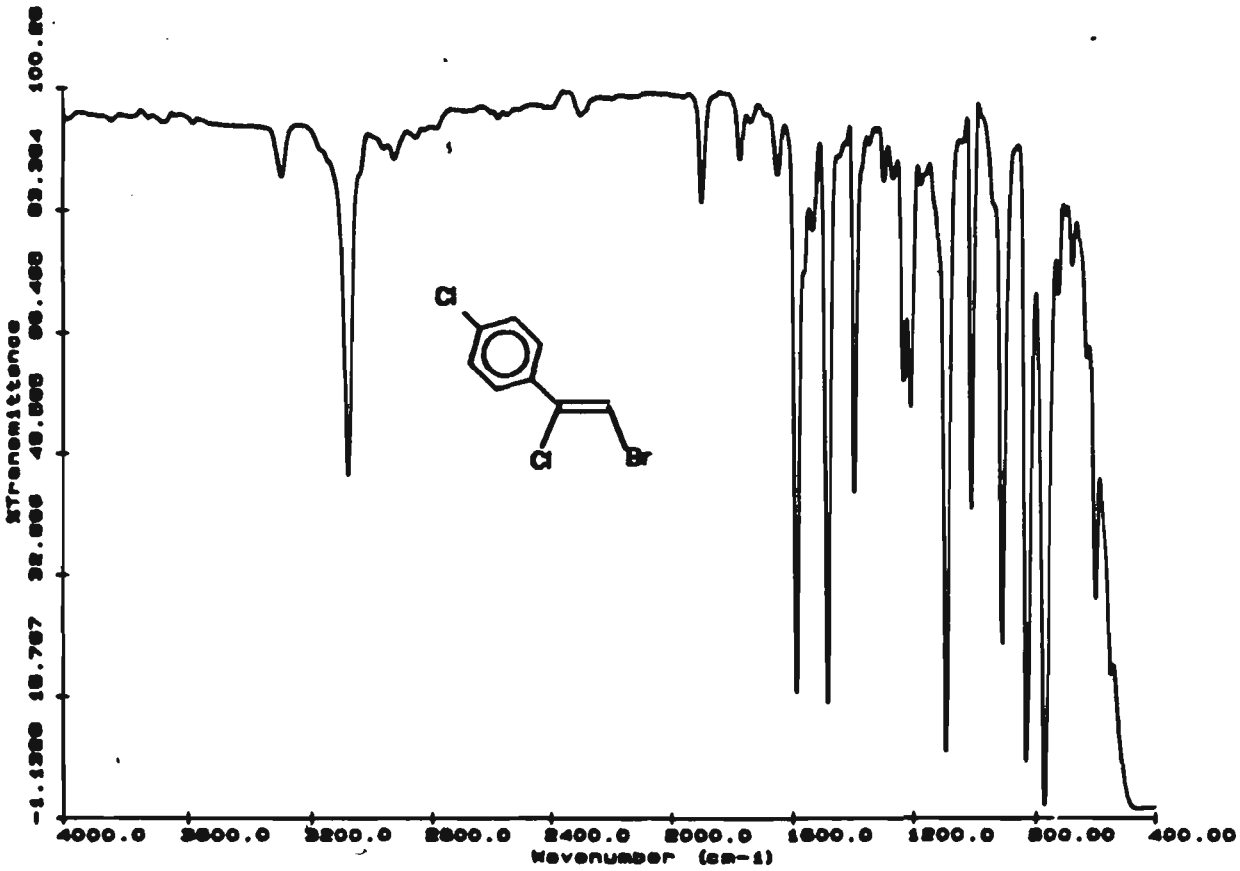

Cl
Br
ppm

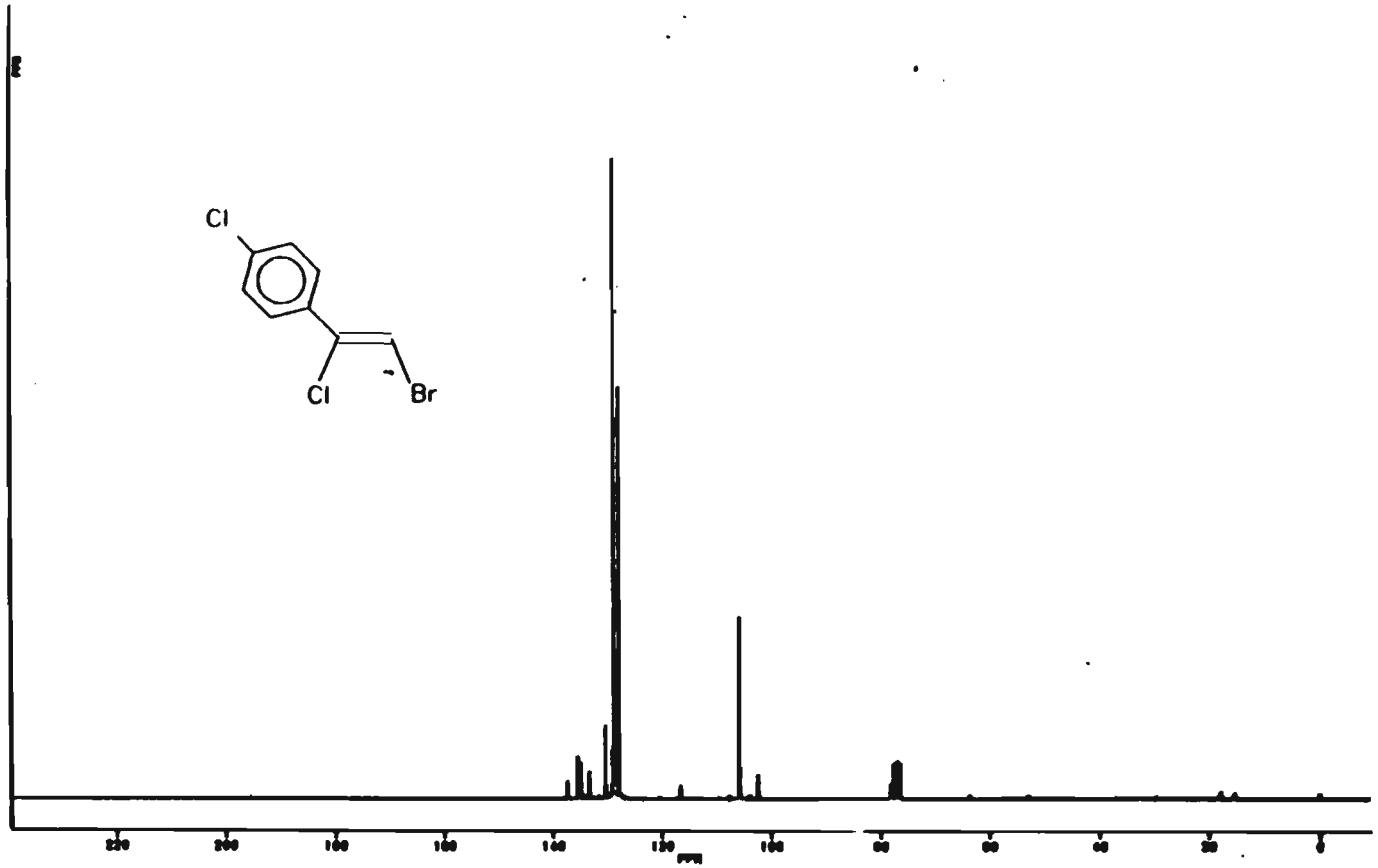

Cl
Br

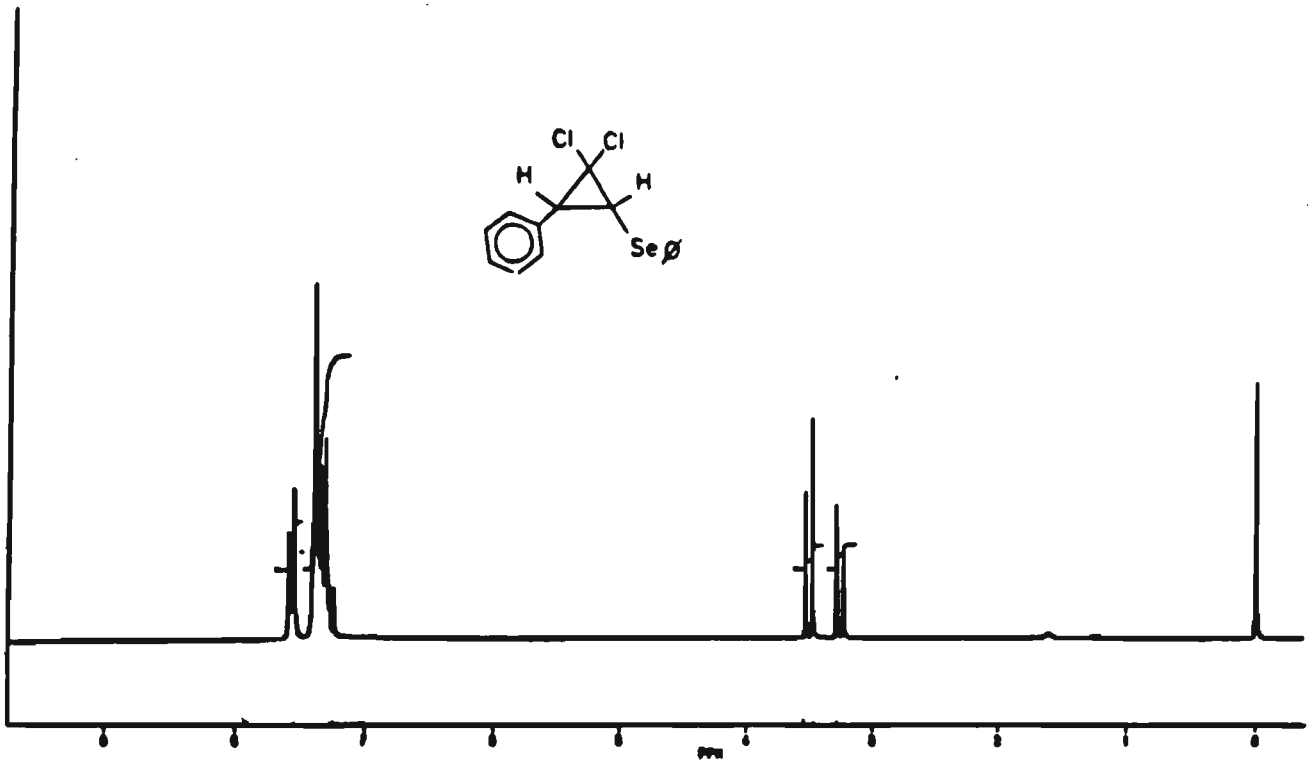

%Transmittance
Cl
Br
4000.0
3800.0
3600.0
3400.0
3200.0
3000.0
2800.0
2600.0
2400.0
2200.0
2000.0
1800.0
1600.0
1400.0
1200.0
1000.0
800.00
600.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

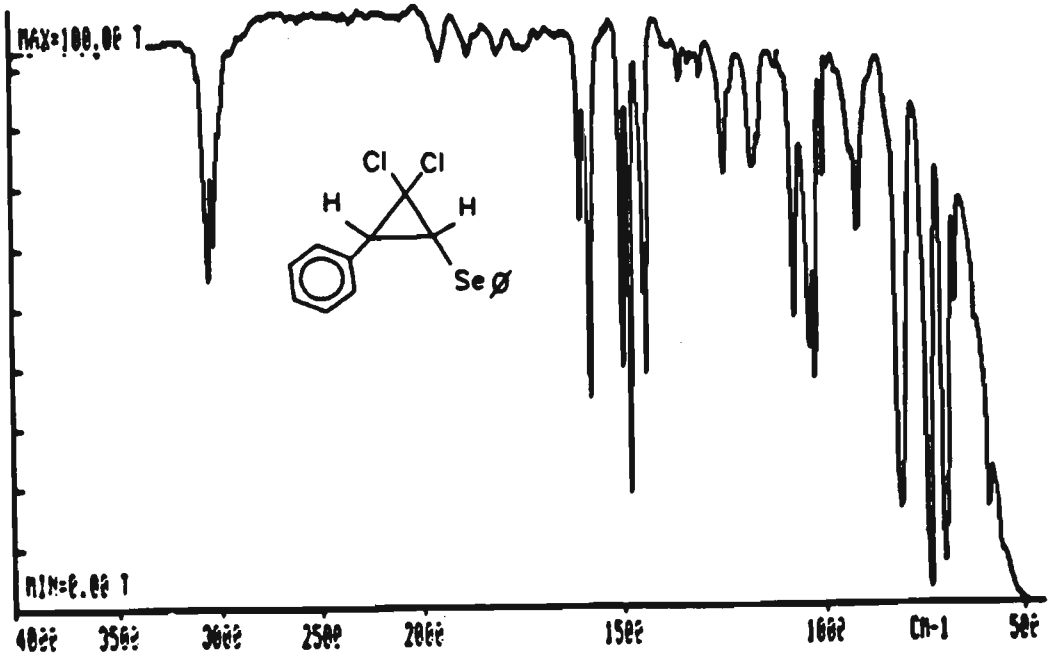

Cl
Br
ppm

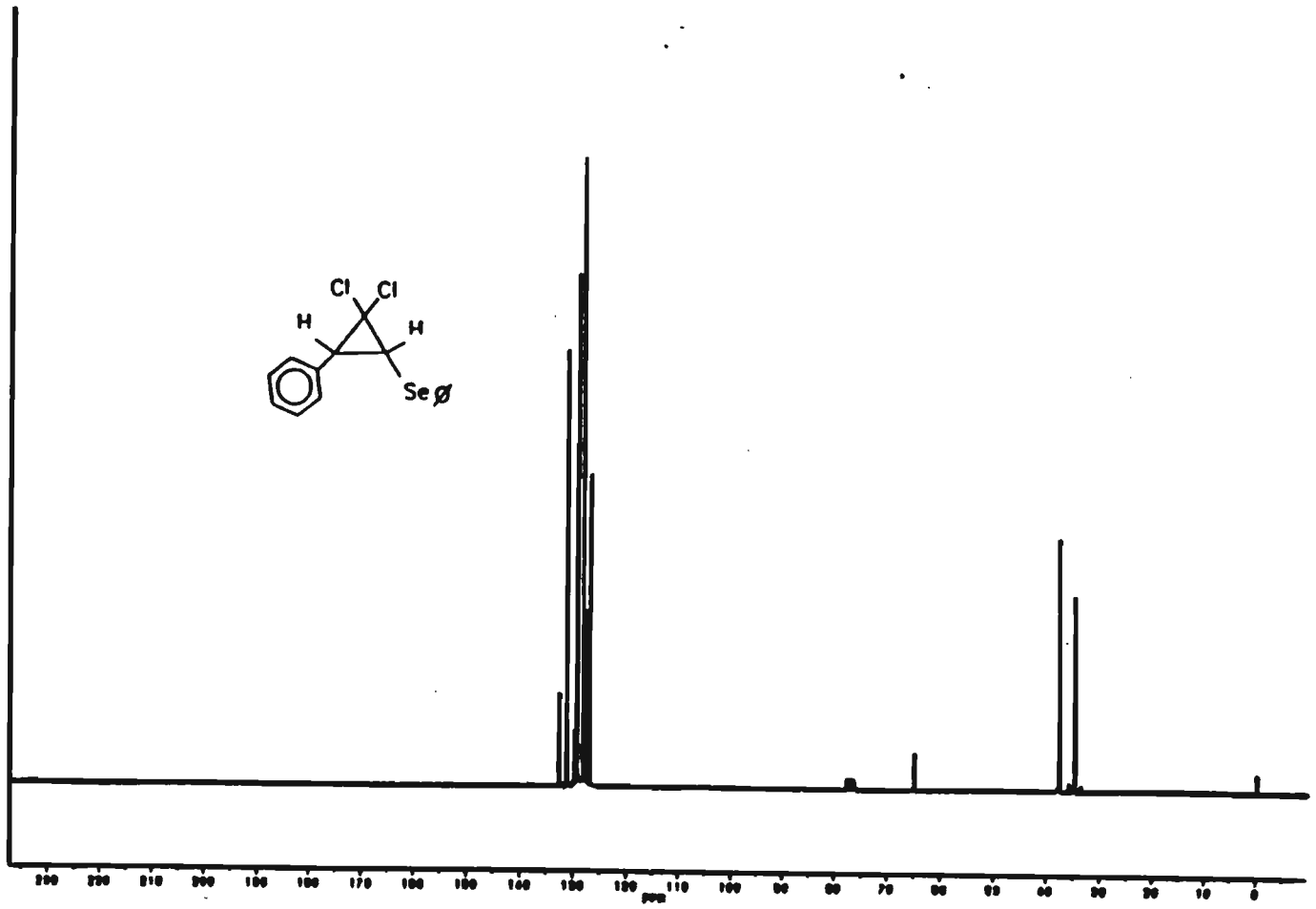

Cl
Cl
Br

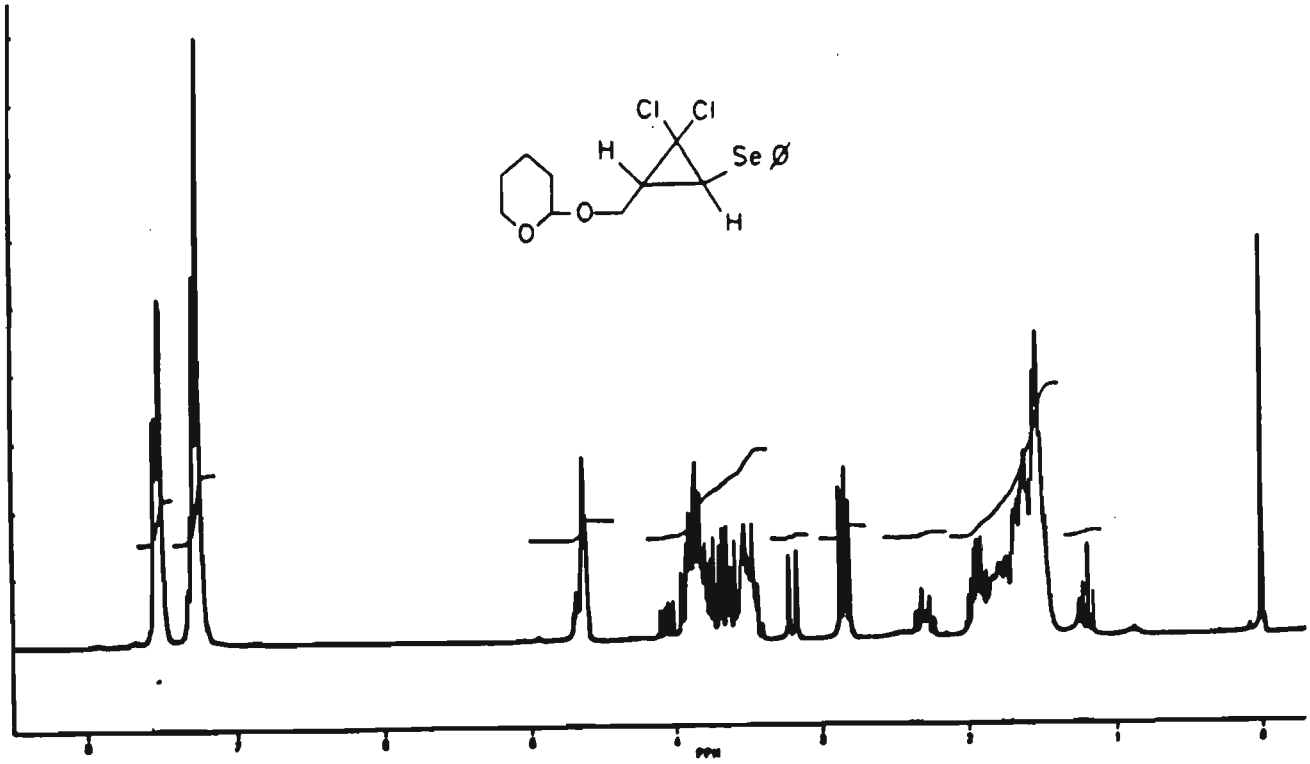

%Transmittance
Cl
Cl
Br
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)

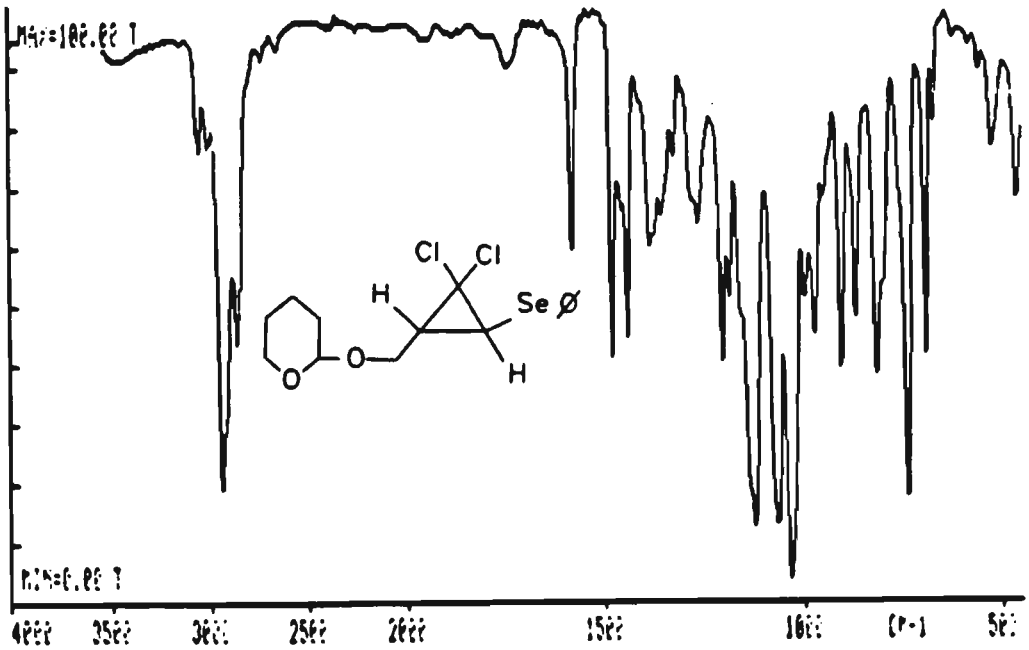

Cl
Cl
Br
ppm

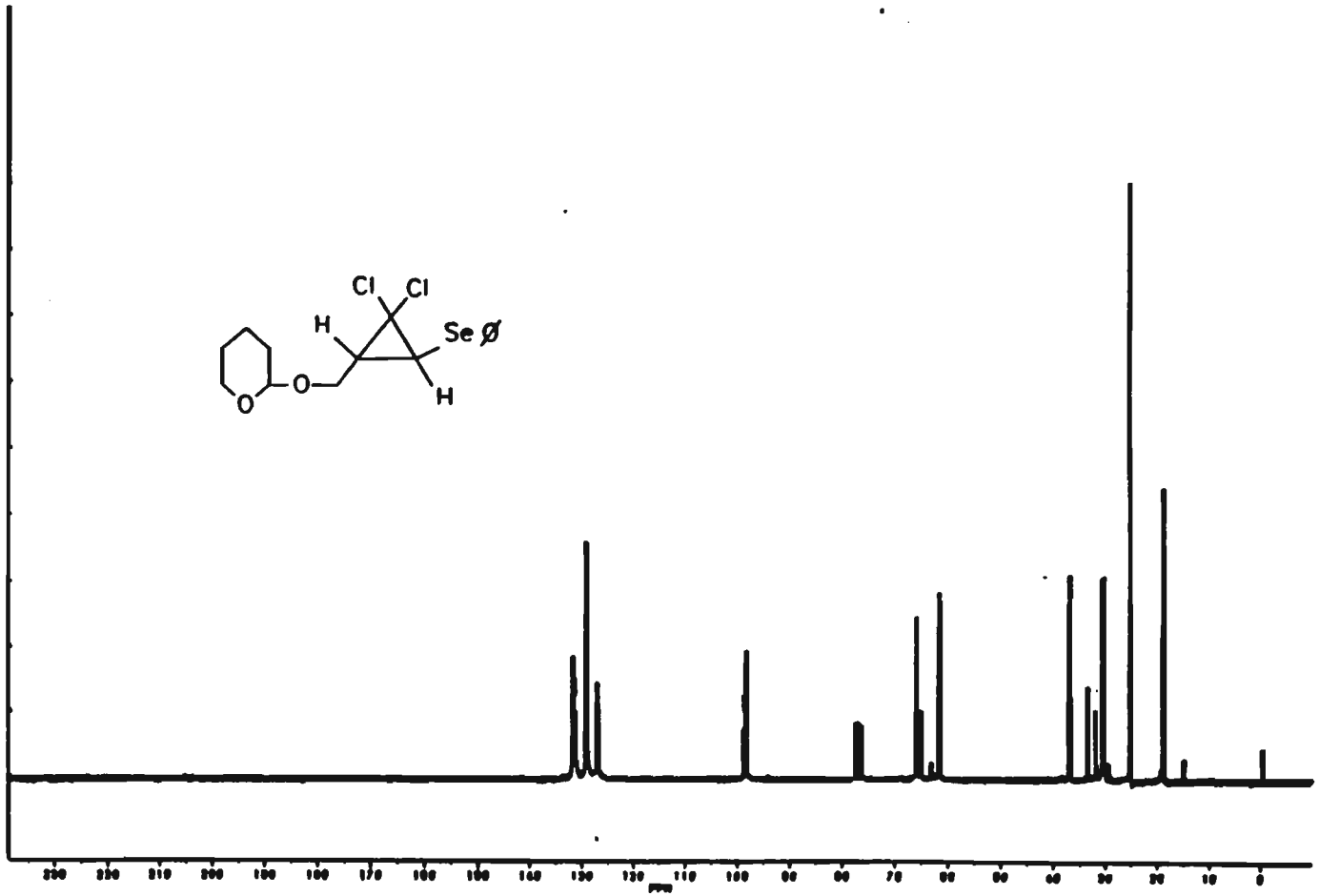

Cl
Cl
H
H
Se ø

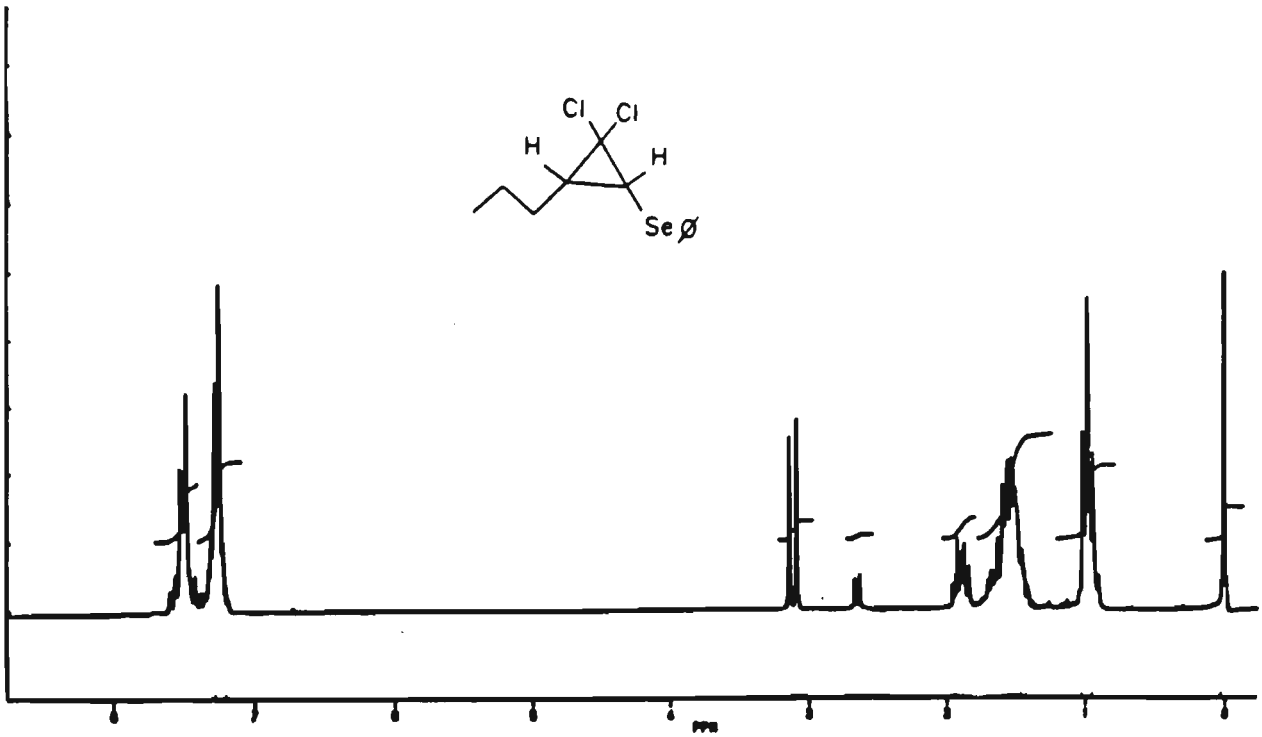

MAX=100.0% T
Cl
Cl
H
H
Se ø
MIN=0.0% T
CM-1

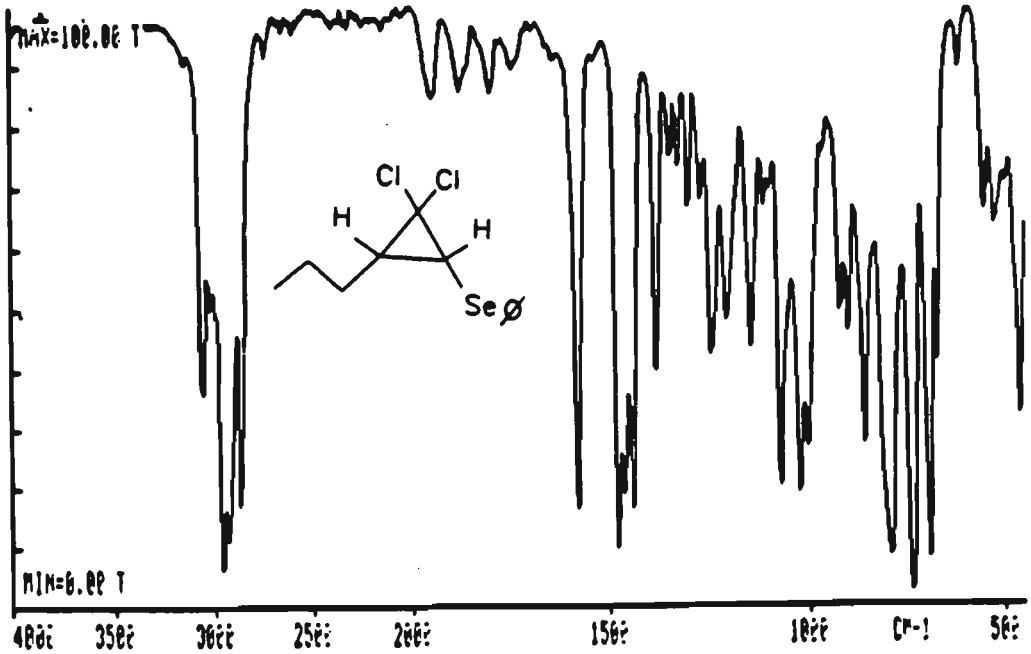

Cl
Cl
H
H
Seø
ppm

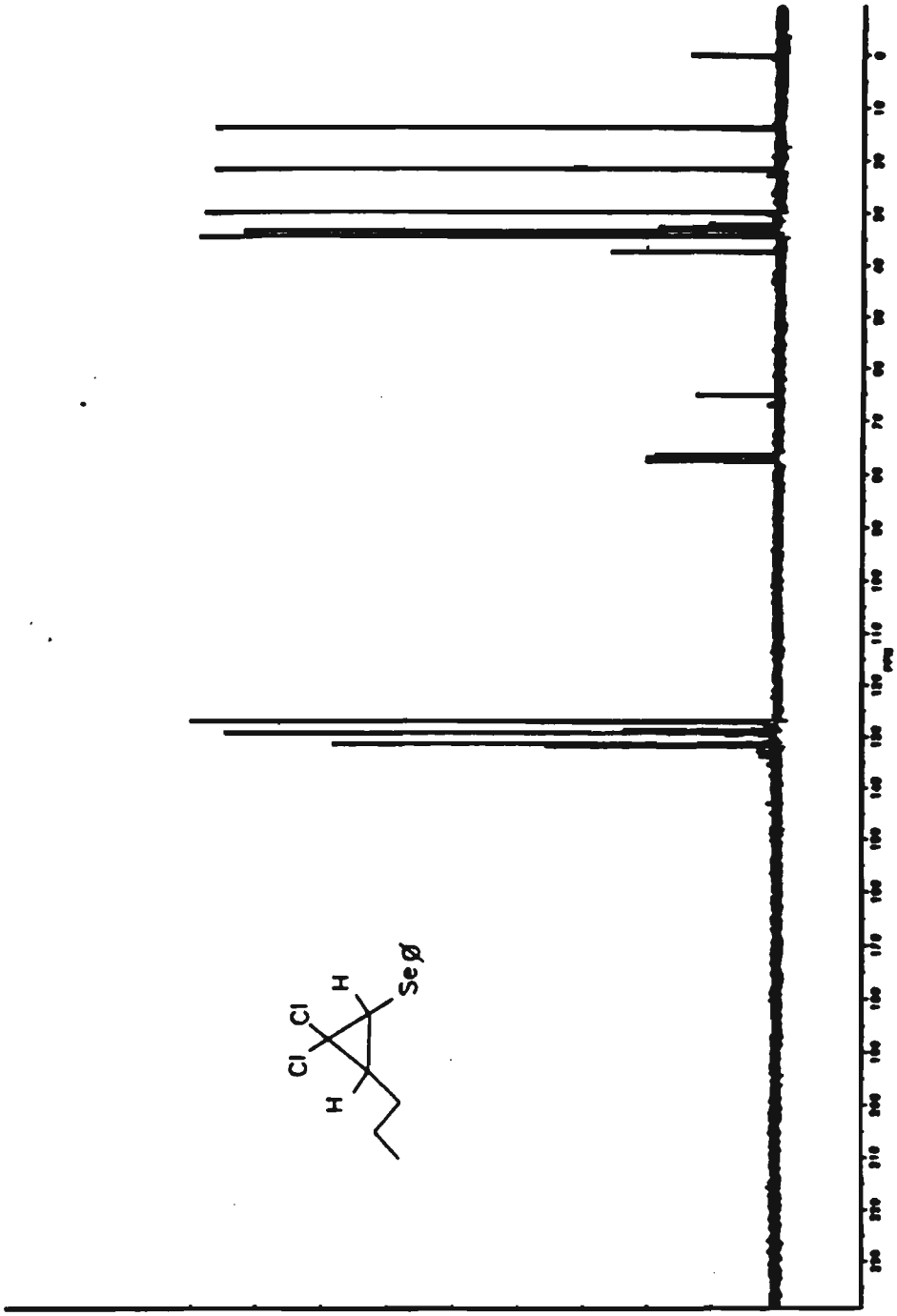

Cl
Cl
H
Se Ø
O
O
H

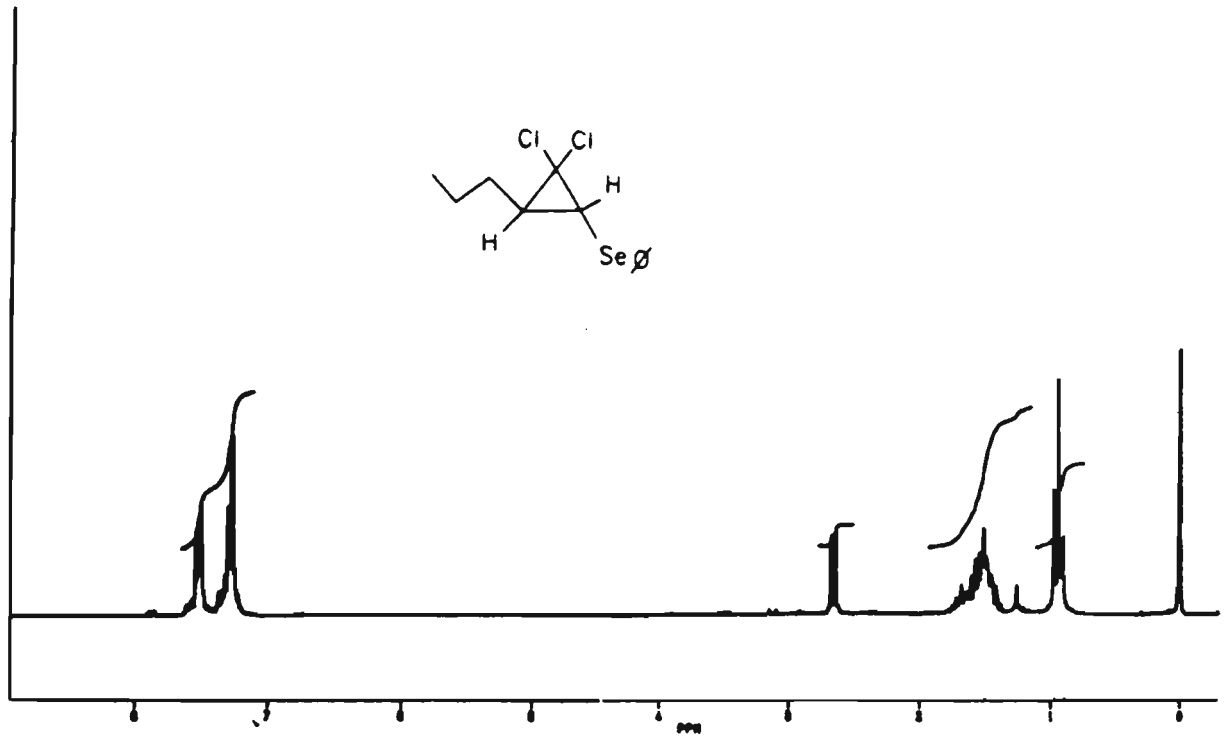

Cl
Cl
H
Se Ø
O
O
H

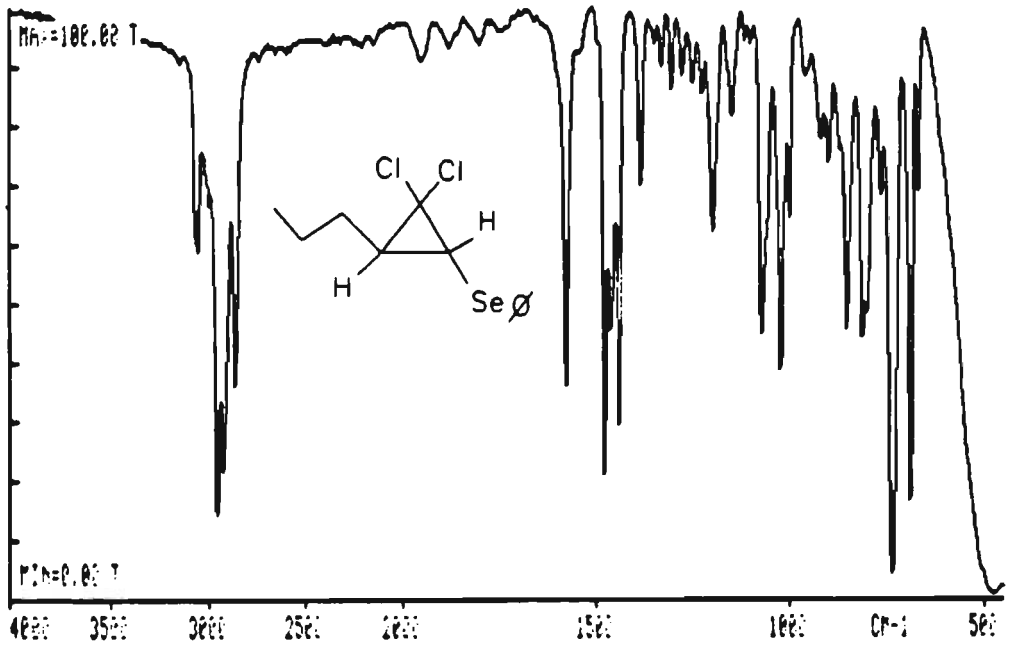

Cl
Cl
H
Se Ø
O
O
H
ppm

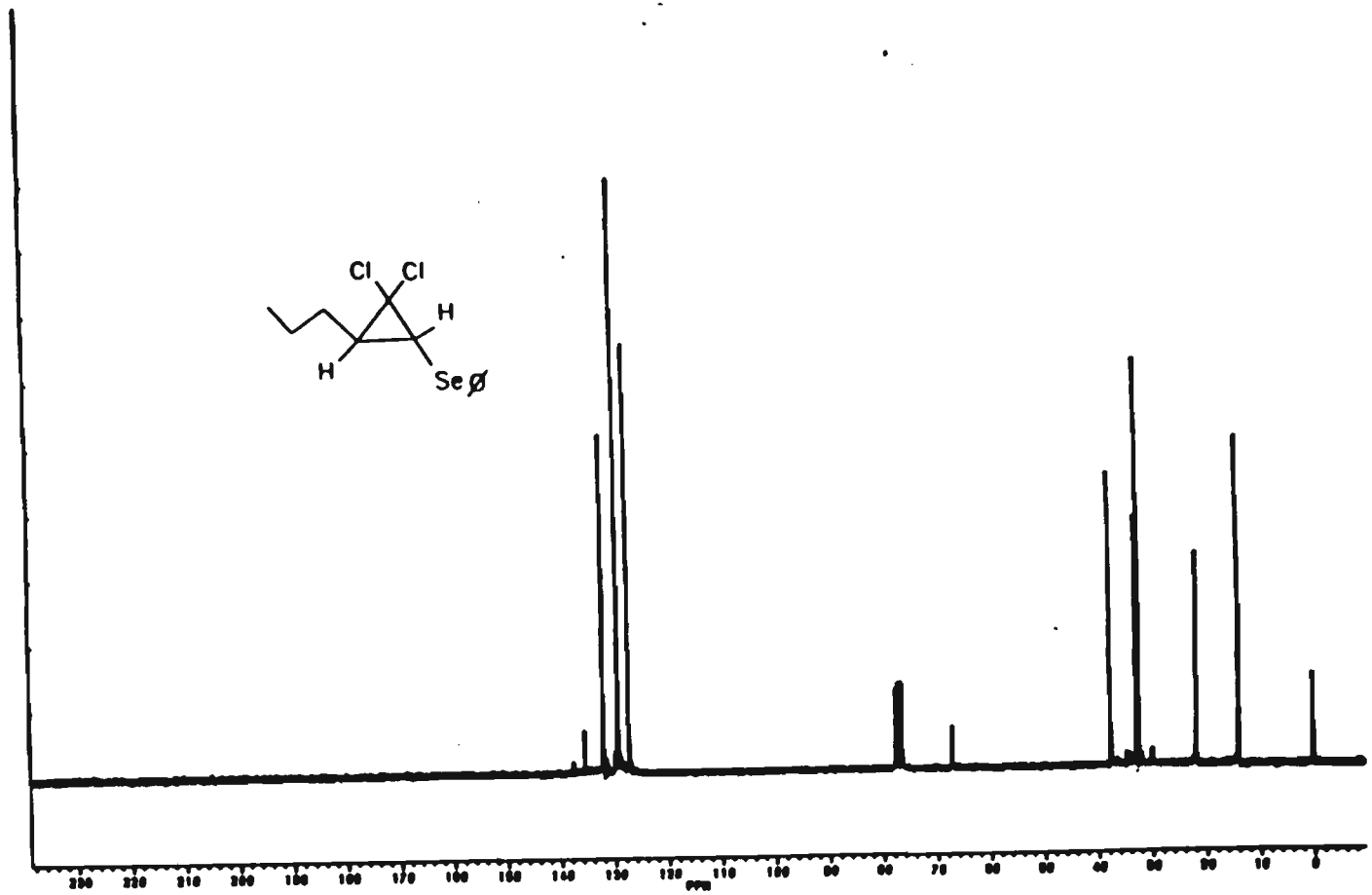

Cl
Cl
H
H
Se Ø
ppm

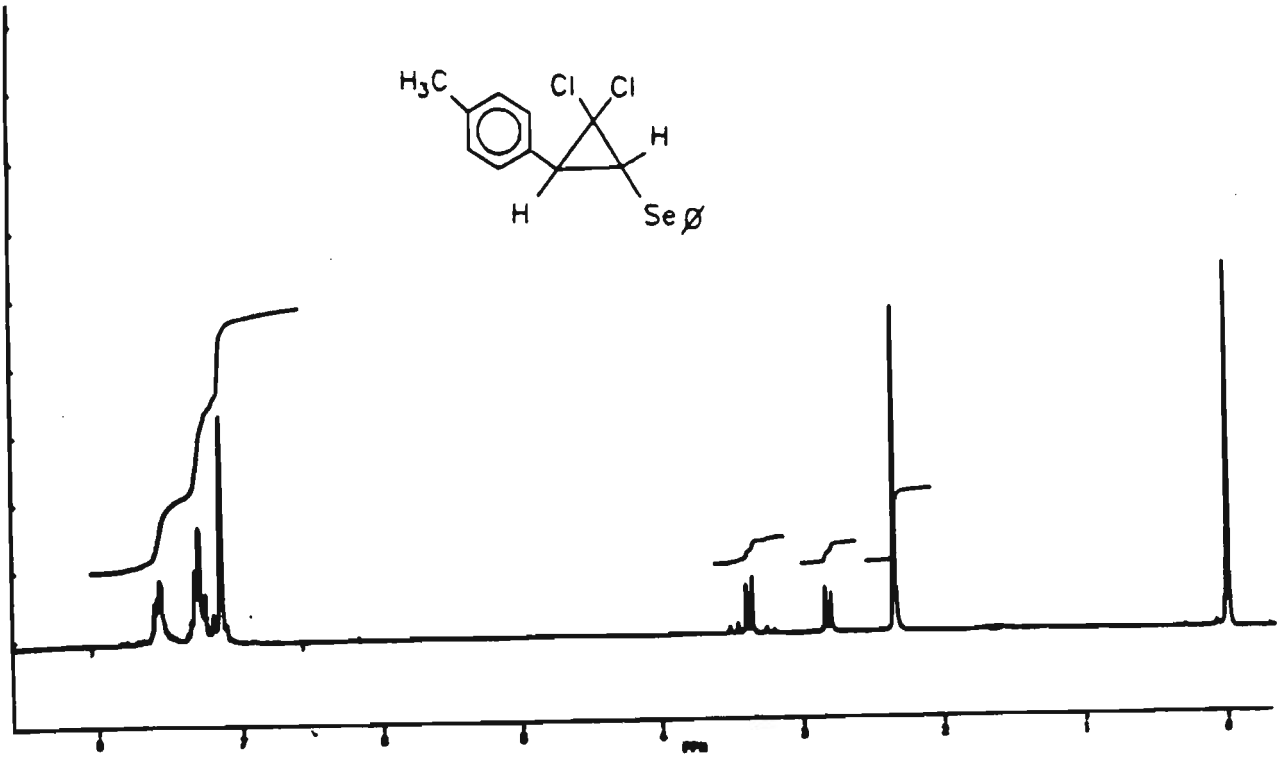

MAX=100.00 T
MIN=0.00 T
Cl
Cl
H
H
Se Ø
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
CM-1
500

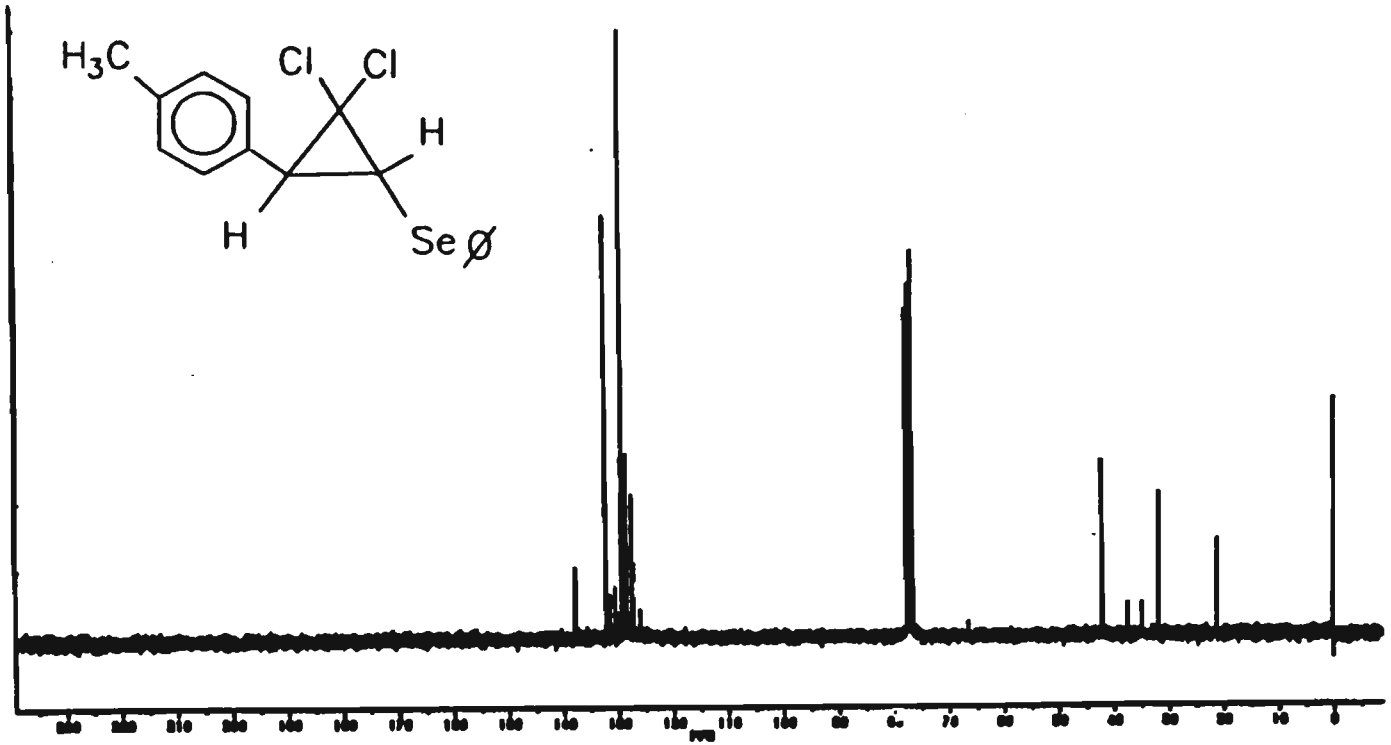

Cl
Cl
H
H
Seø
ppm

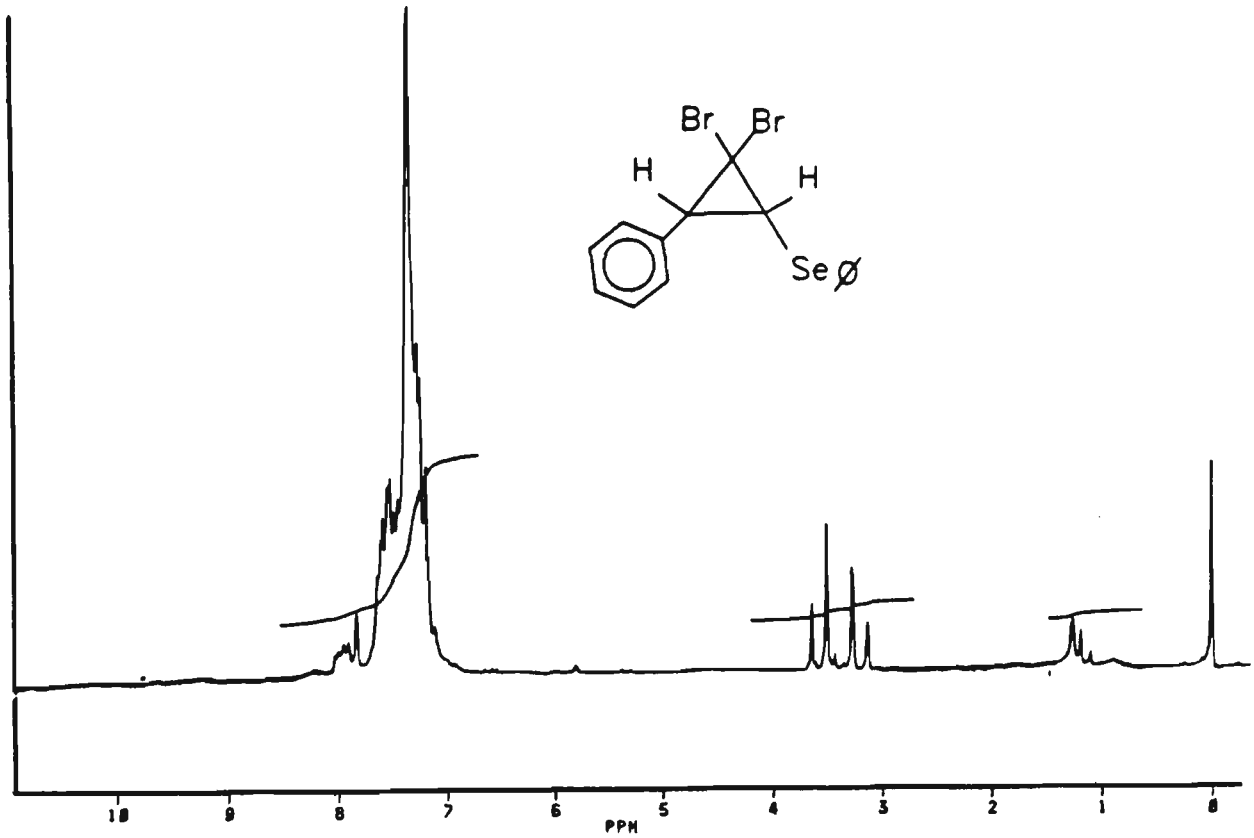

Cl
Cl
H
H
Se Ø

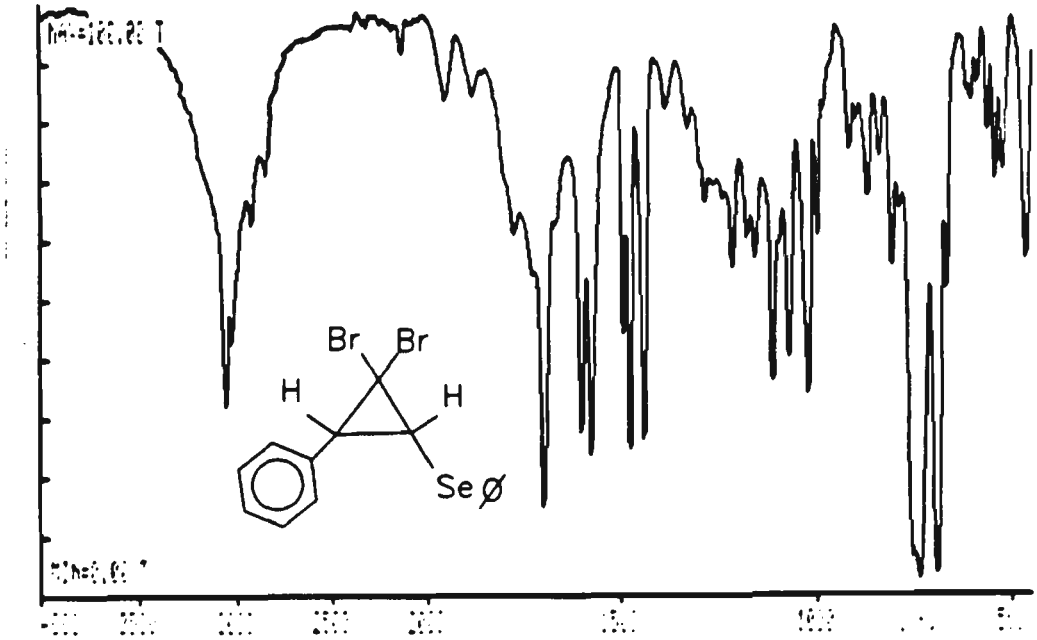

Cl
Cl
H
H
Se Ø

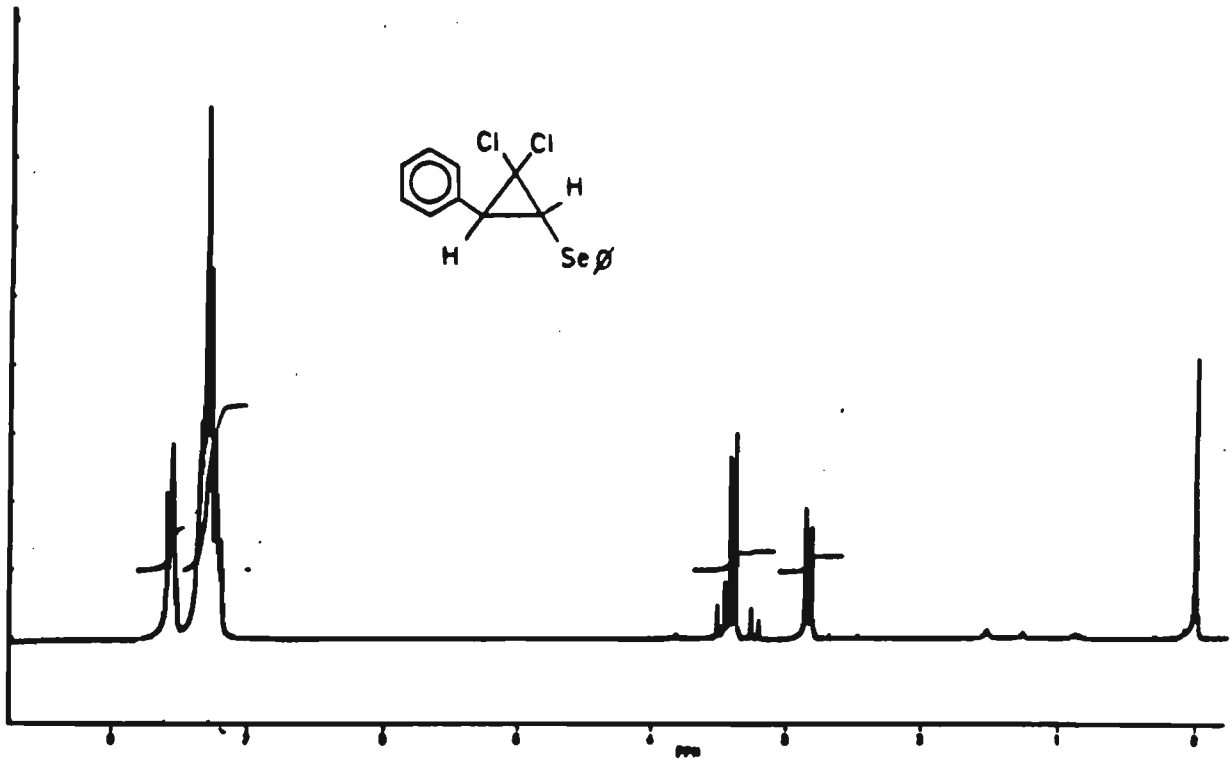

Cl
Cl
H
H
Seø
ppm

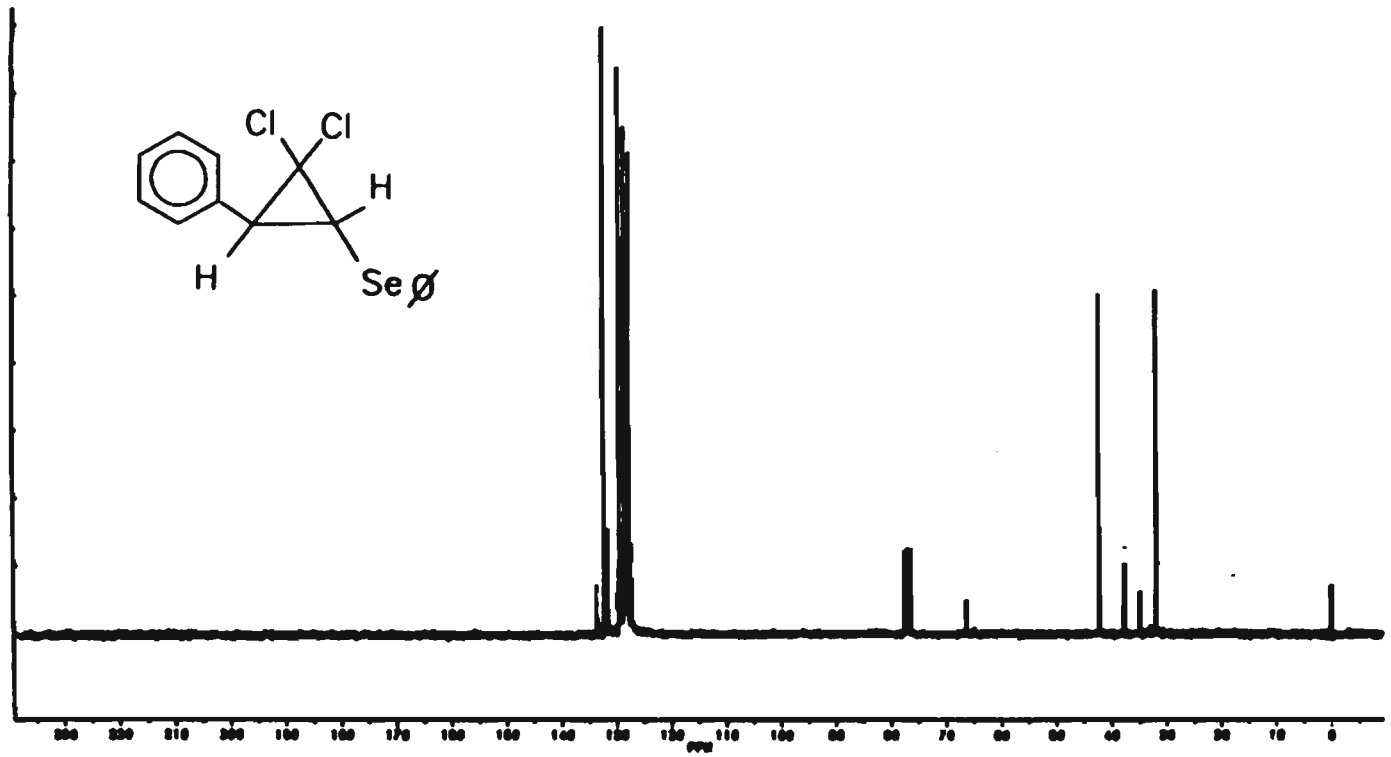

H3C
Cl
Cl
H
H
Se Ø
ppm

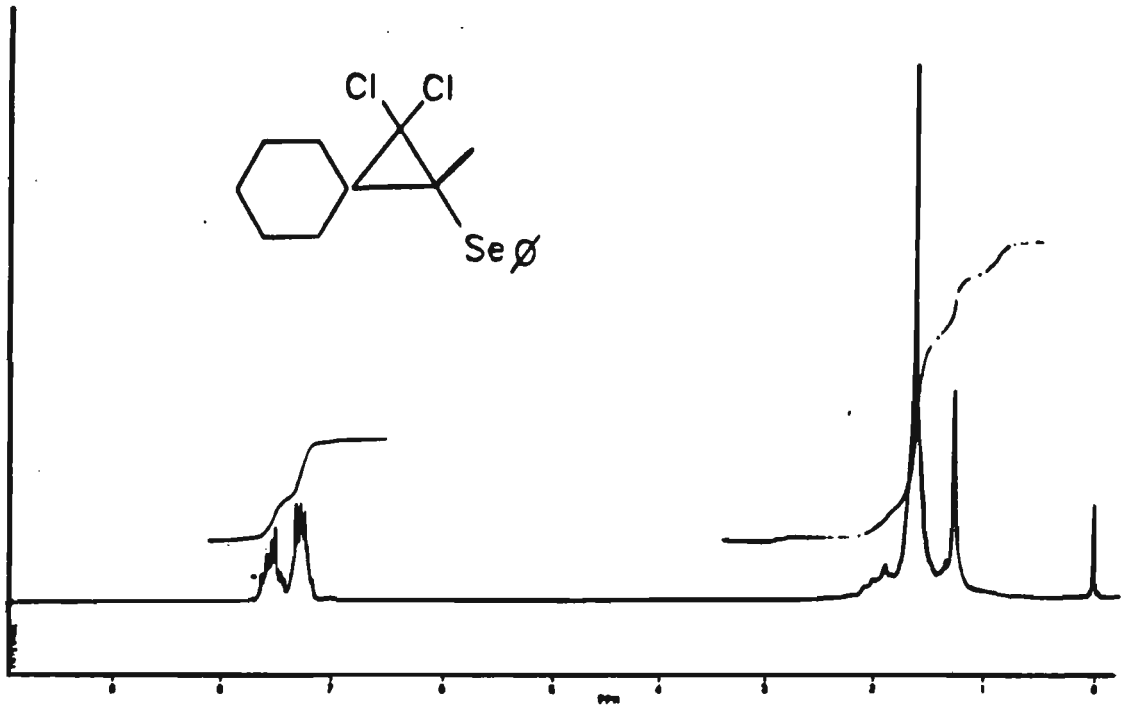

H3C
Cl
Cl
H
H
Se Ø

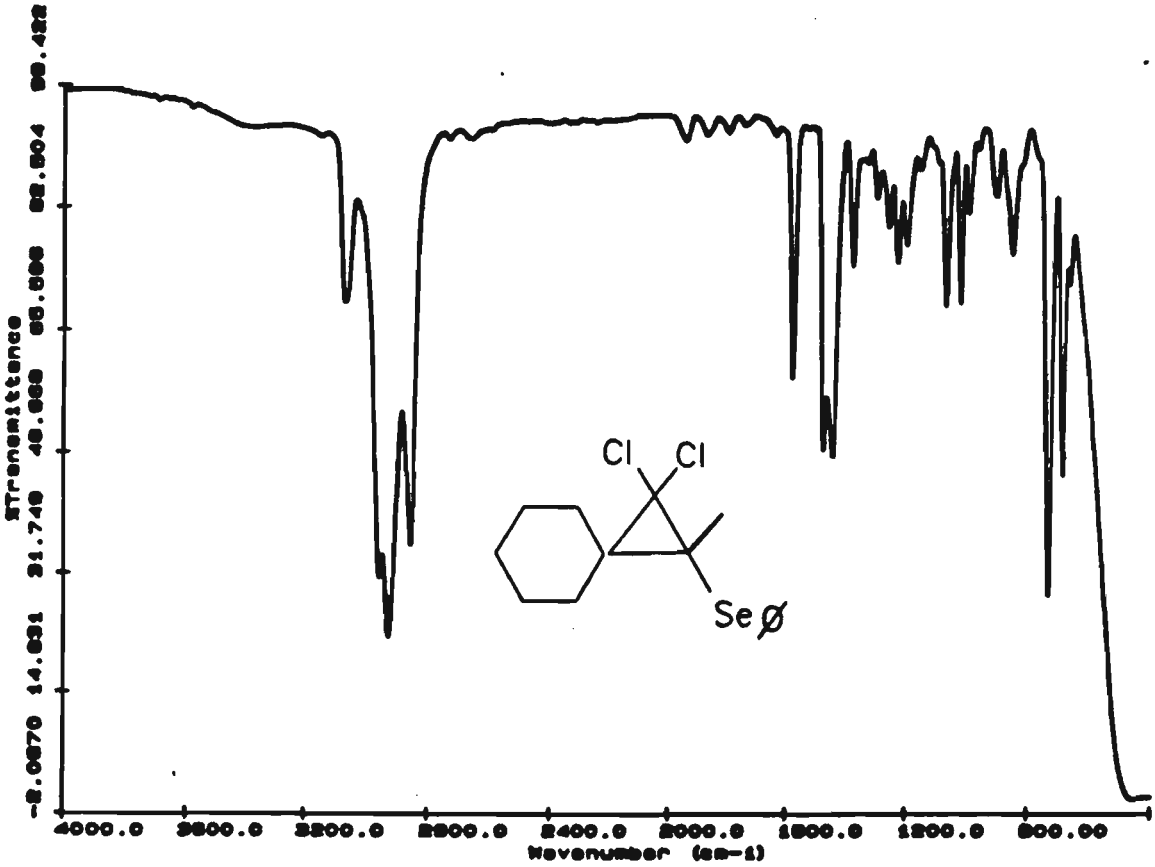

Br
Br
H
H
Se Ø
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

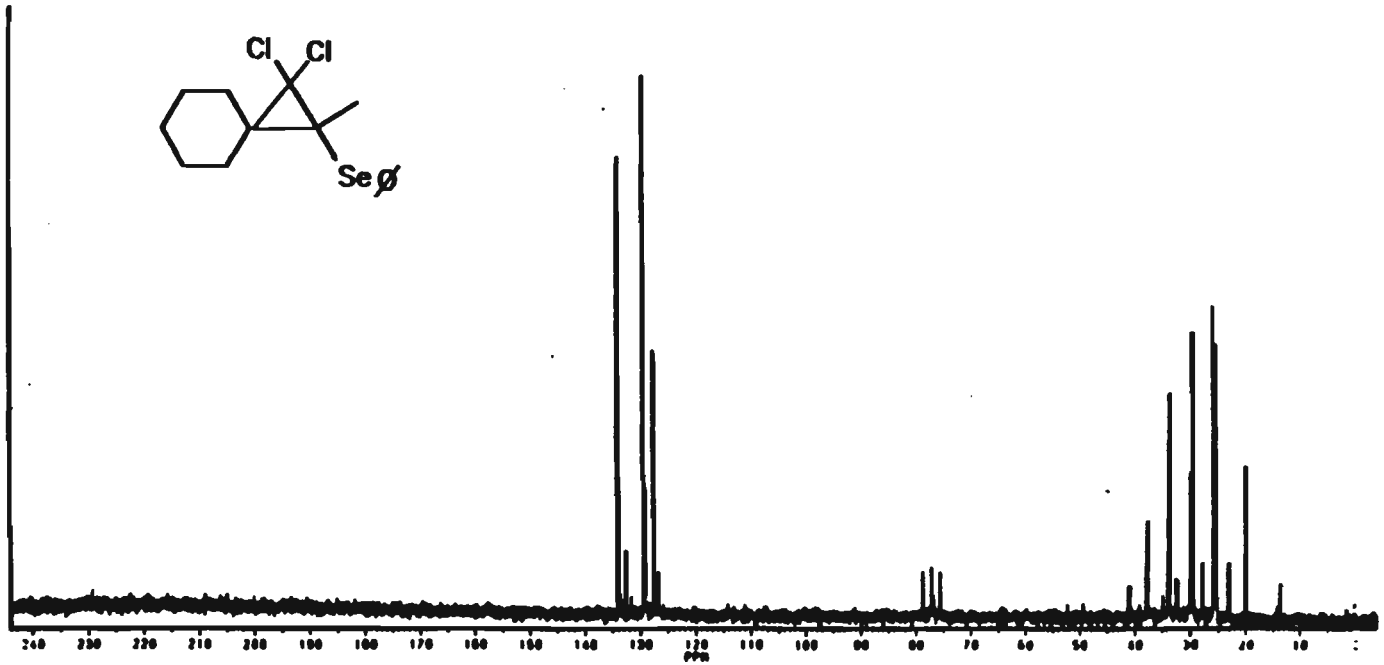

Br
Br
H
H
Se Ø

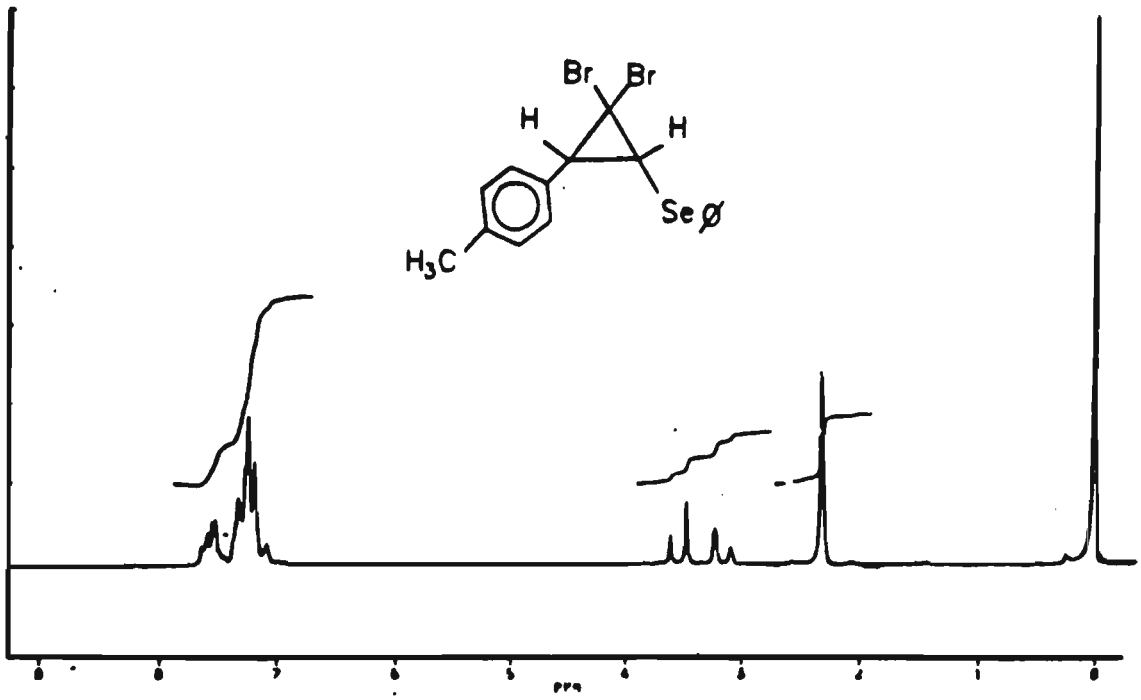

Cl
Cl
H
H
SeØ
ppm

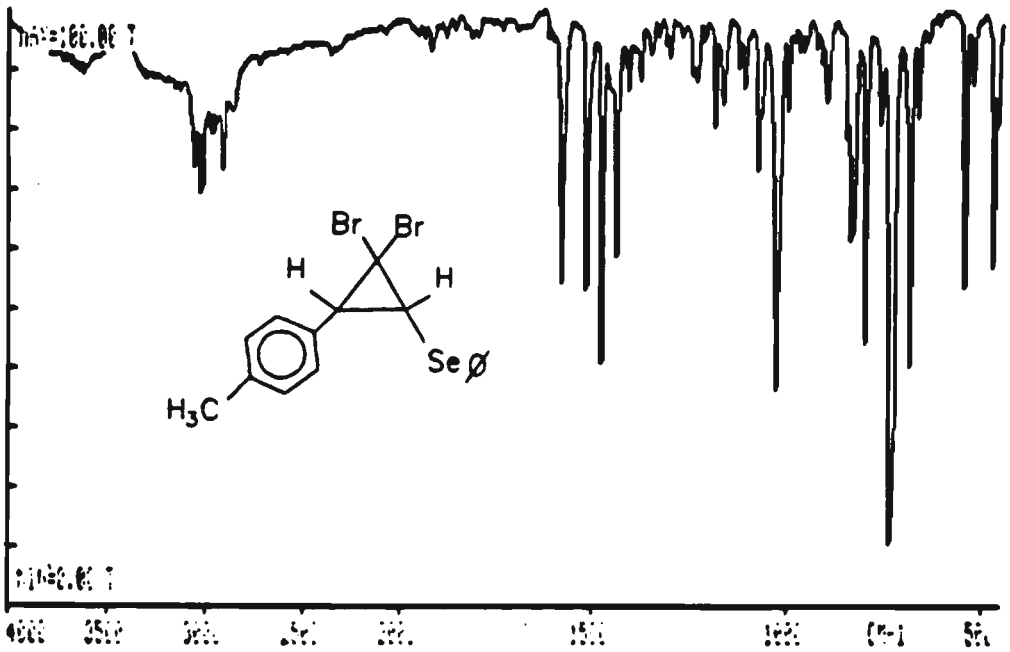

Cl
Cl
H
H
Se Ø

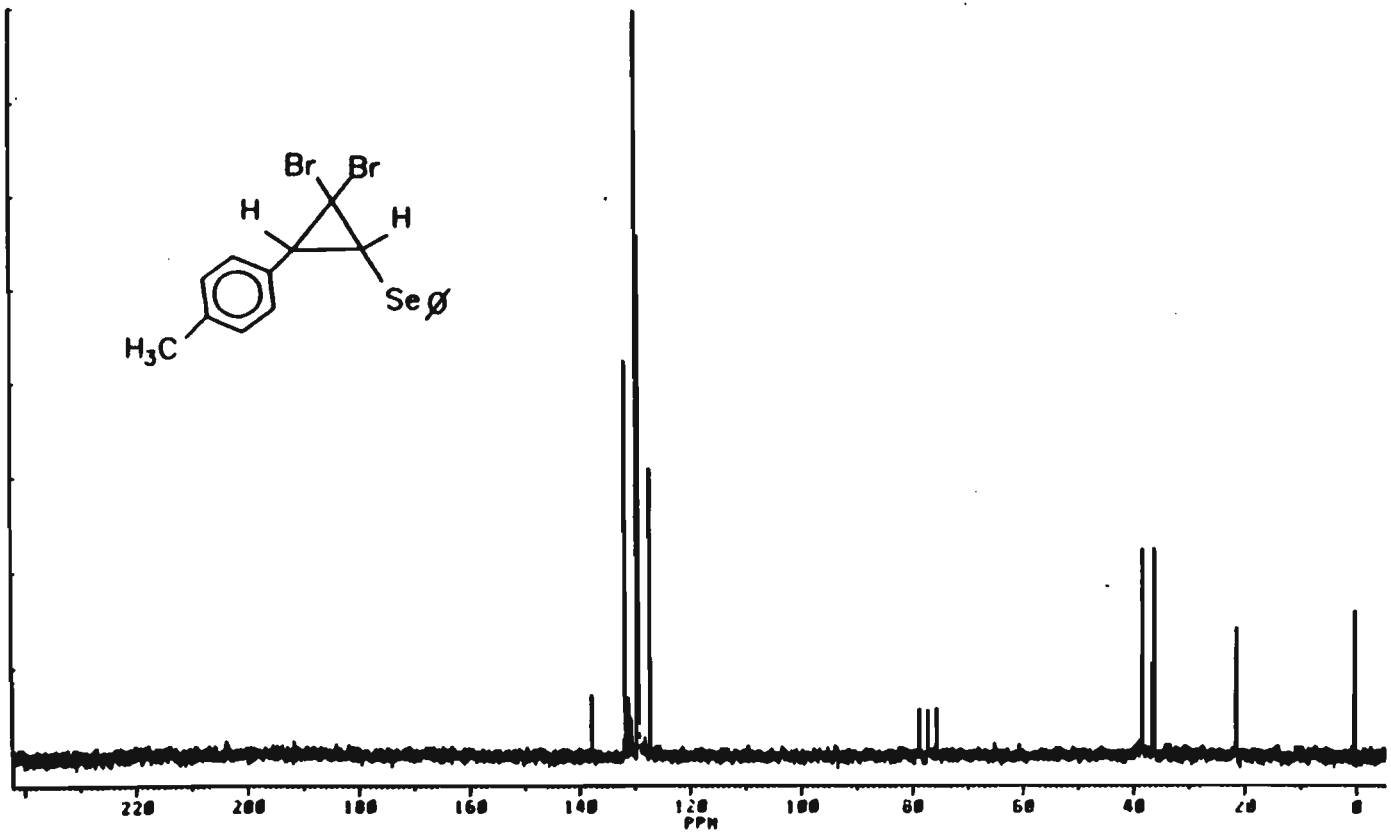

Cl
Cl
Se Ø

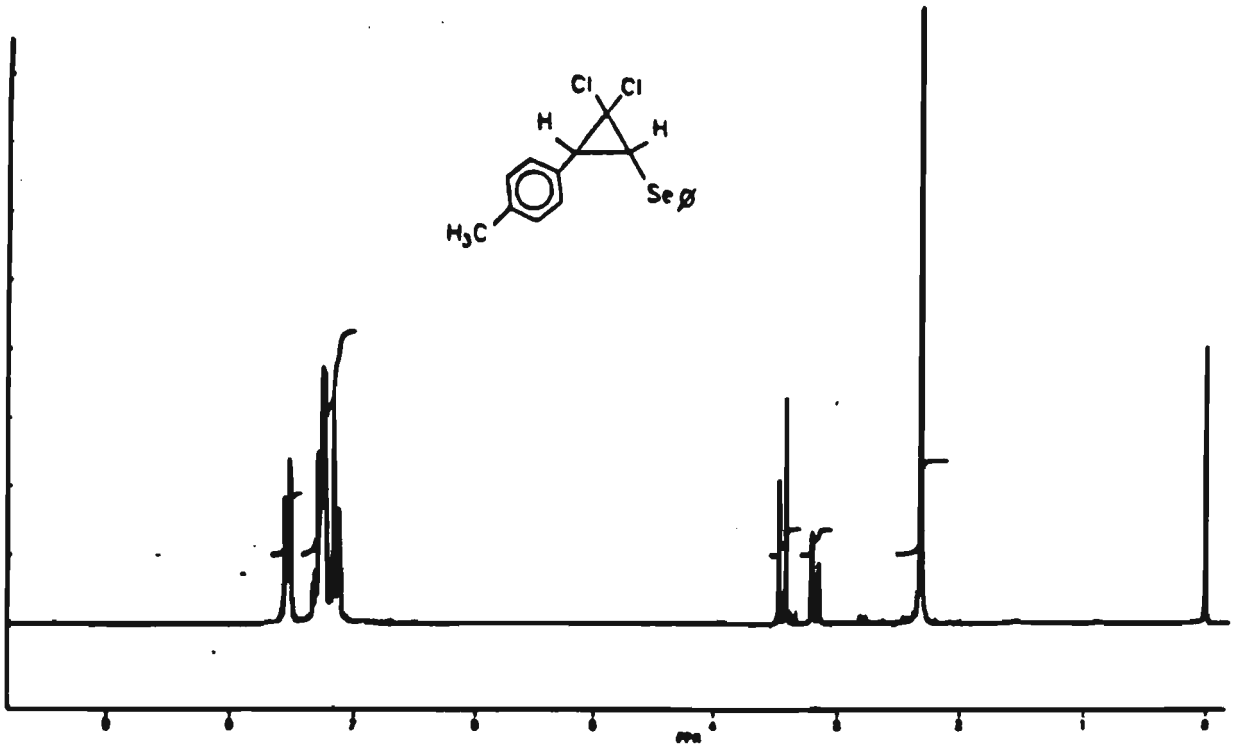

Cl
Cl
Se Ø
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
Wavenumber (cm-1)

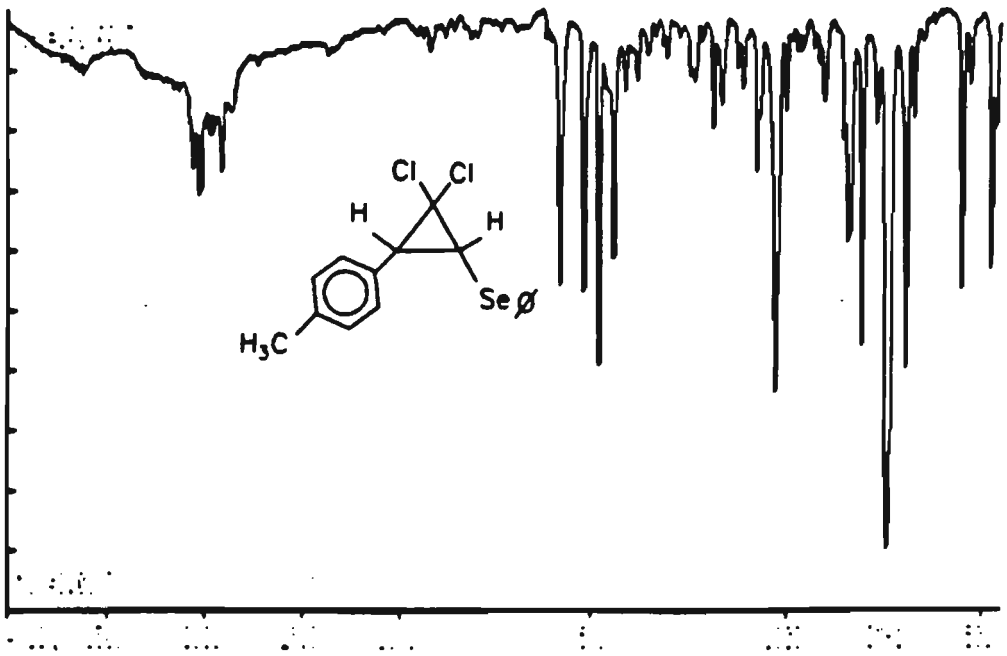

Cl
Cl
Se Ø
ppm

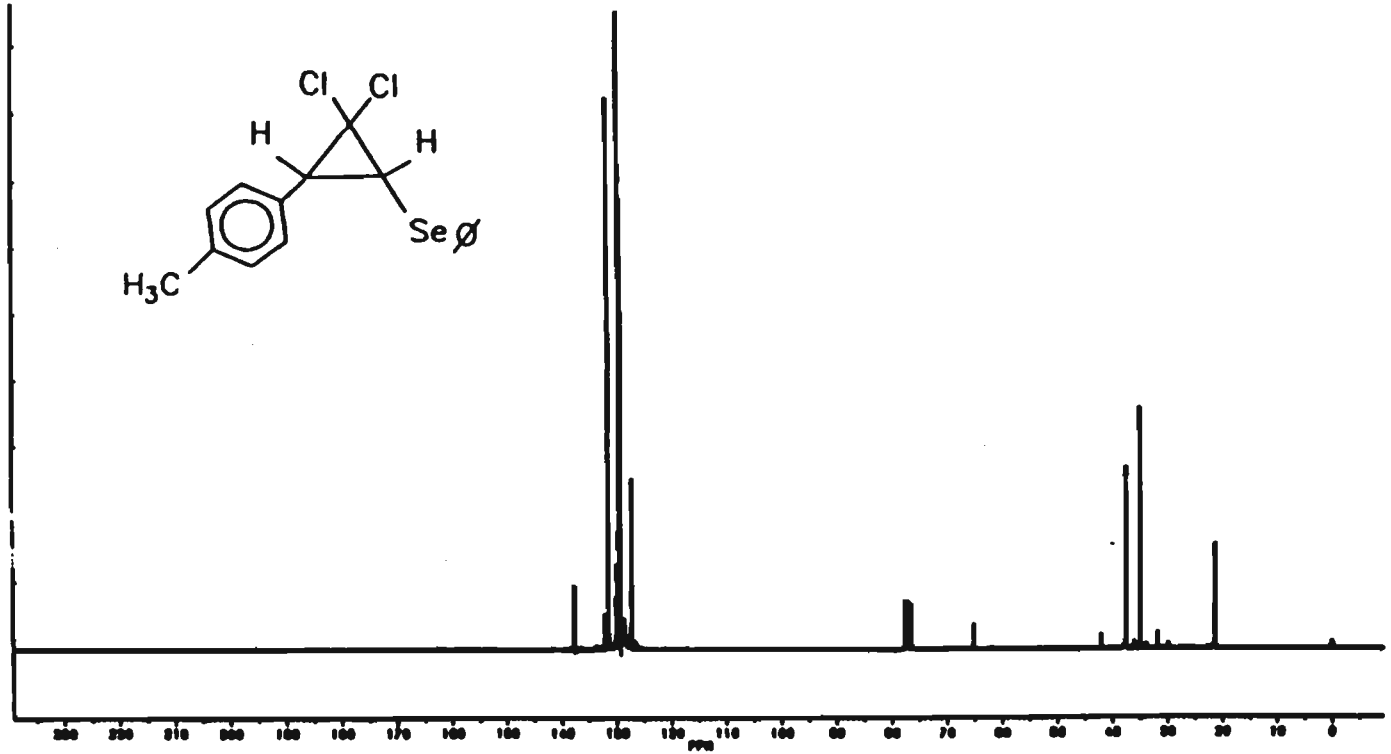

Br
Br
H
H
Se ø
H3C

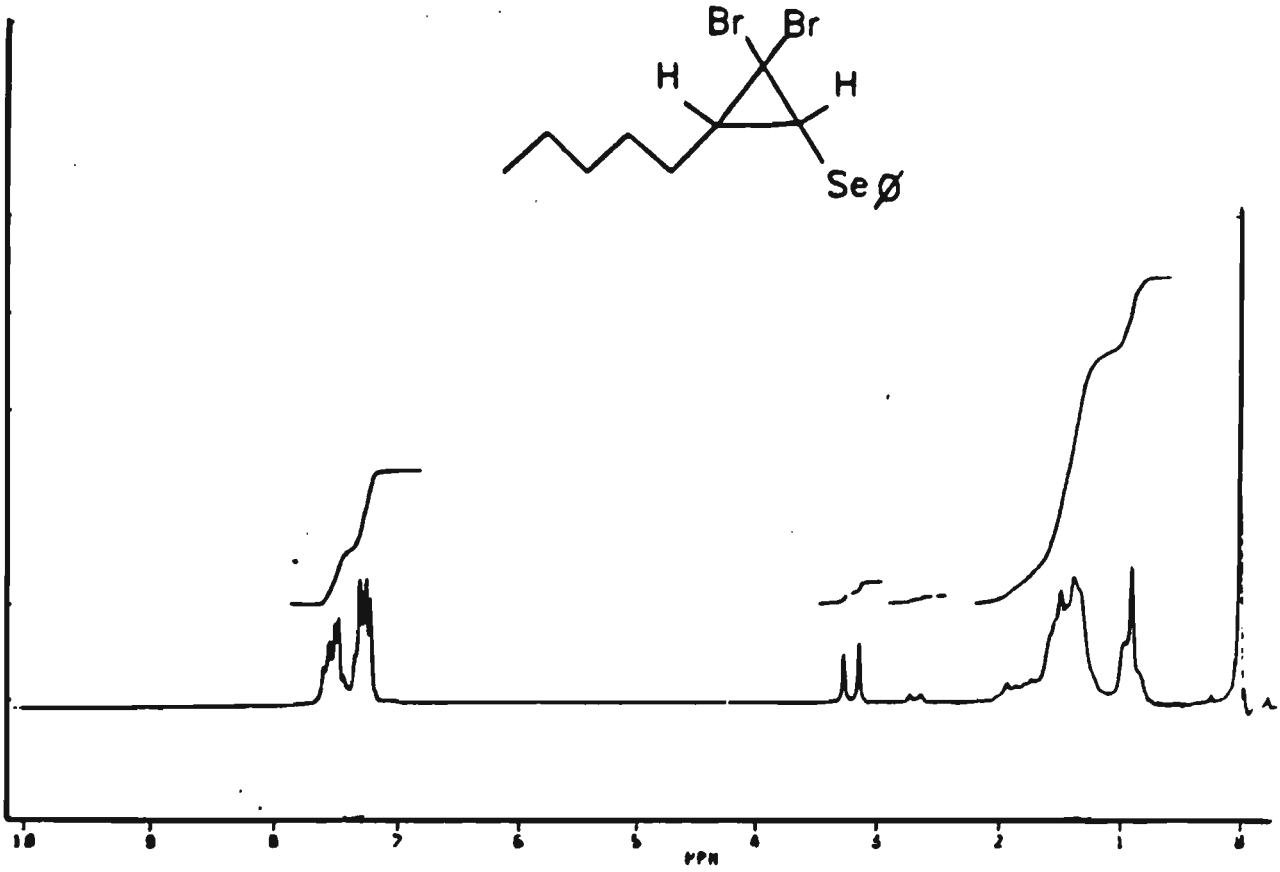

Br
Br
H
H
Se ø
H3C

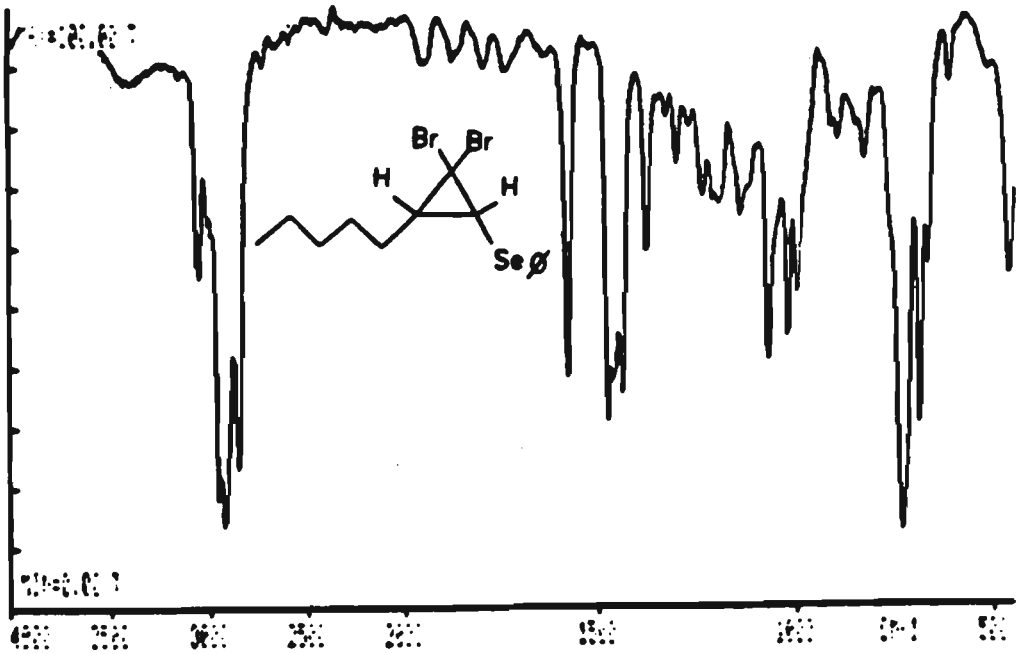

Br
Br
H
H
SeØ
H3C
220
200
180
160
140
120
PPM
100
80
60
40
20
0

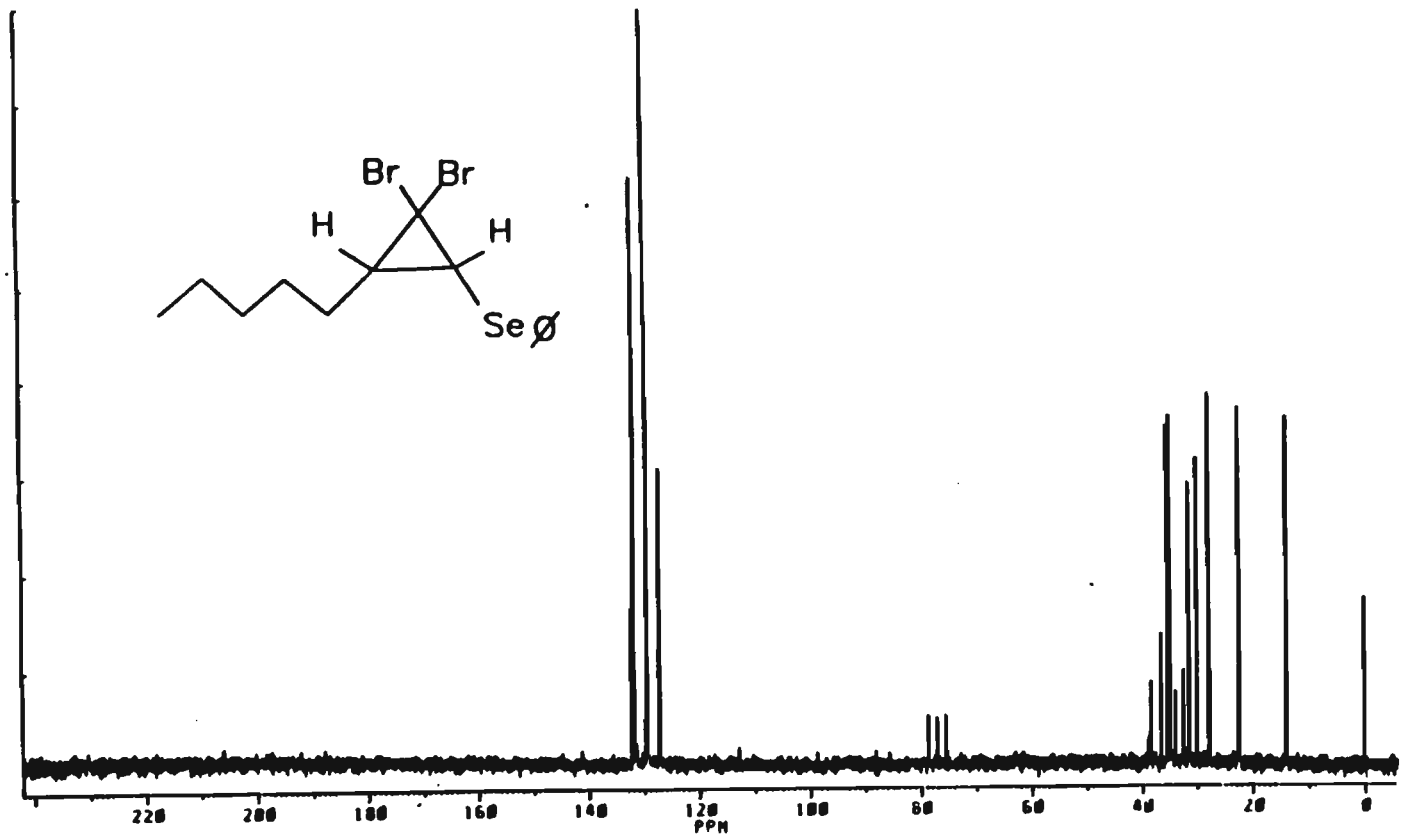

Cl
Cl
H
H
Se ø
H3C

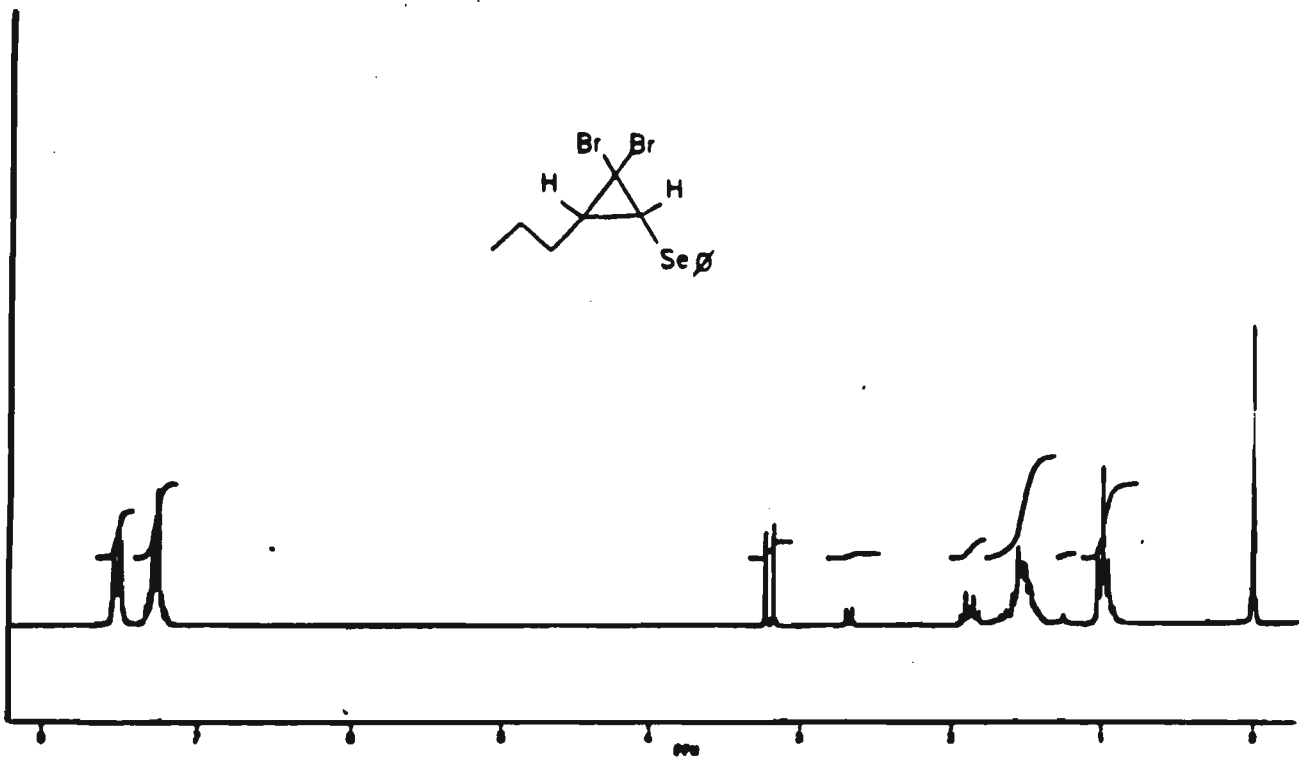

Cl
Cl
H
H
Se ø
H3C

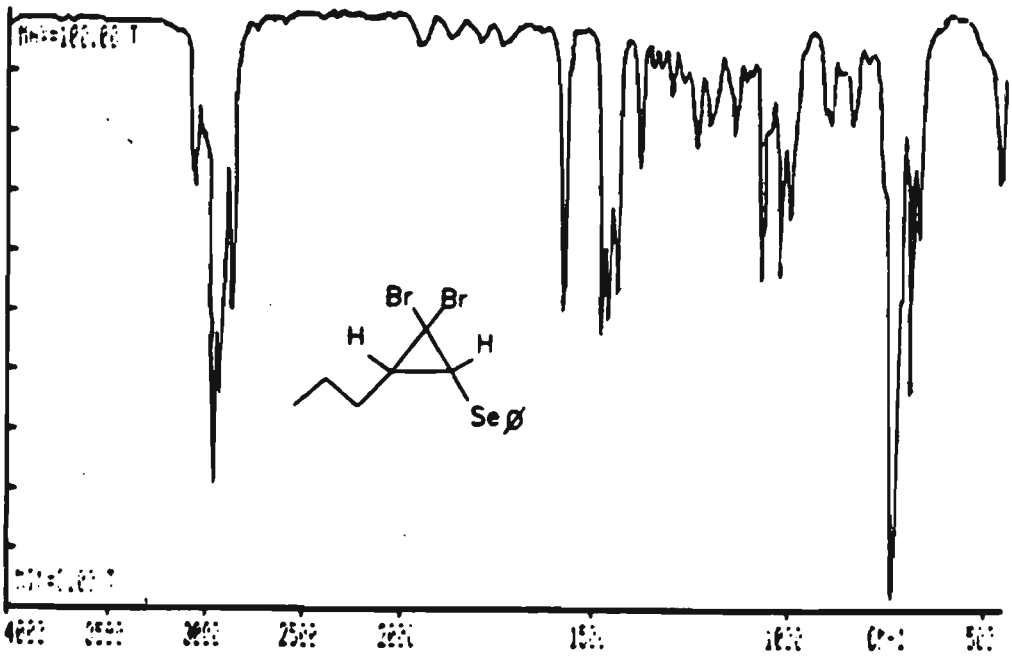

Cl
Cl
H
H
Se Ø
H3C

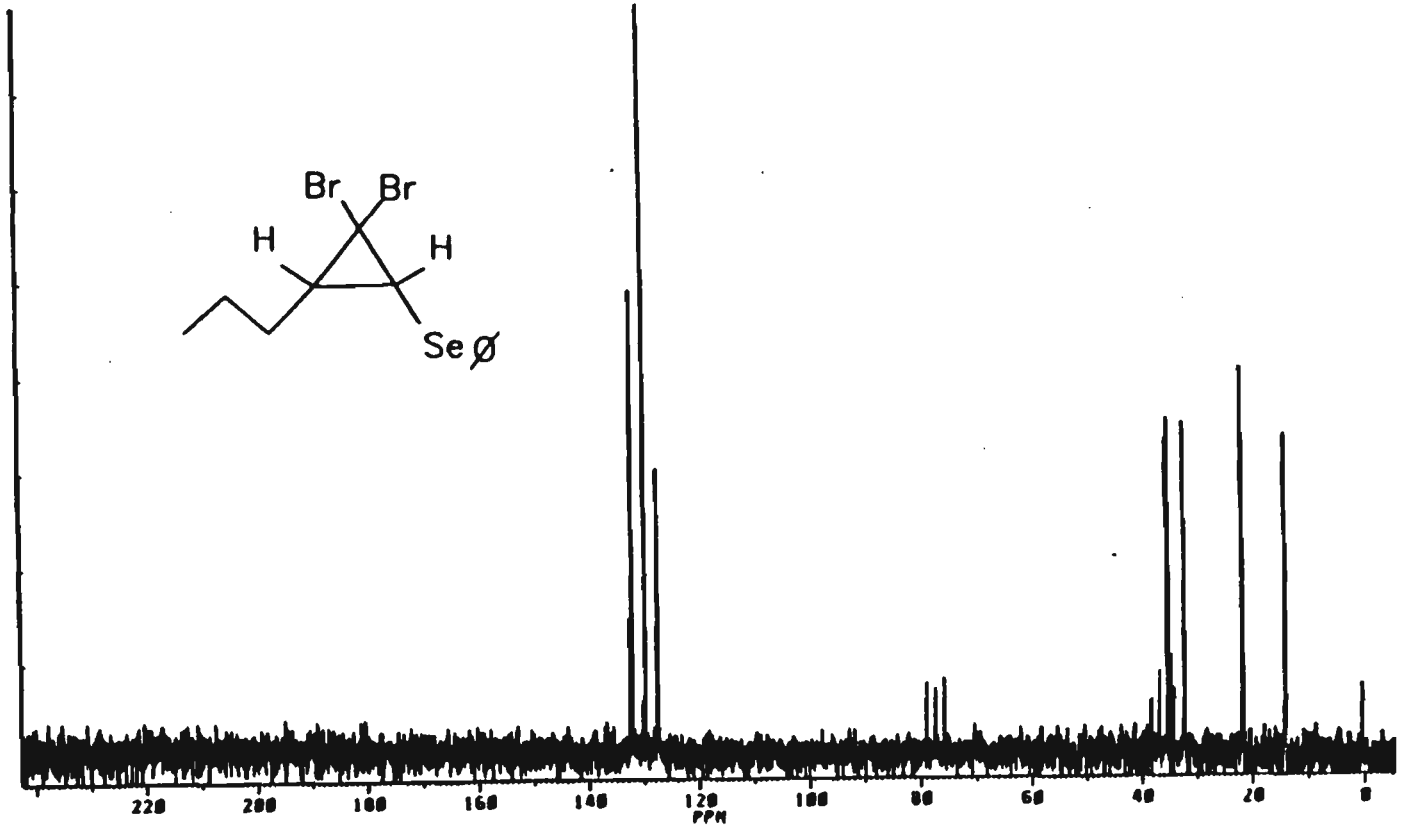

Br
Br
H
H
Se Ø
PPM

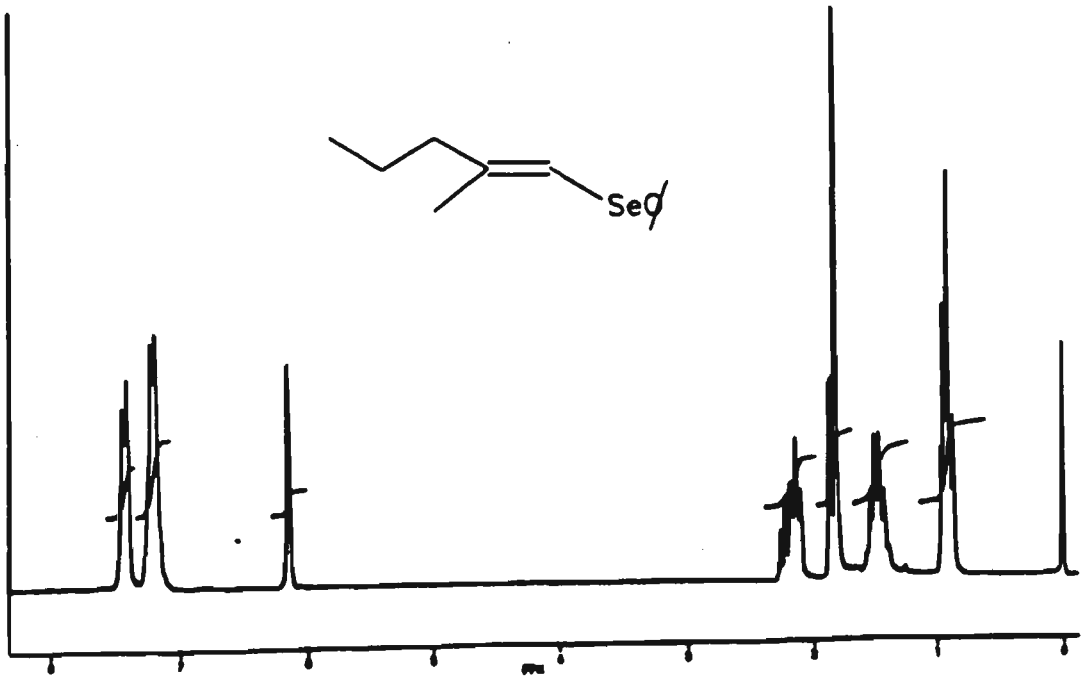

Br
Br
H
H
Se Ø

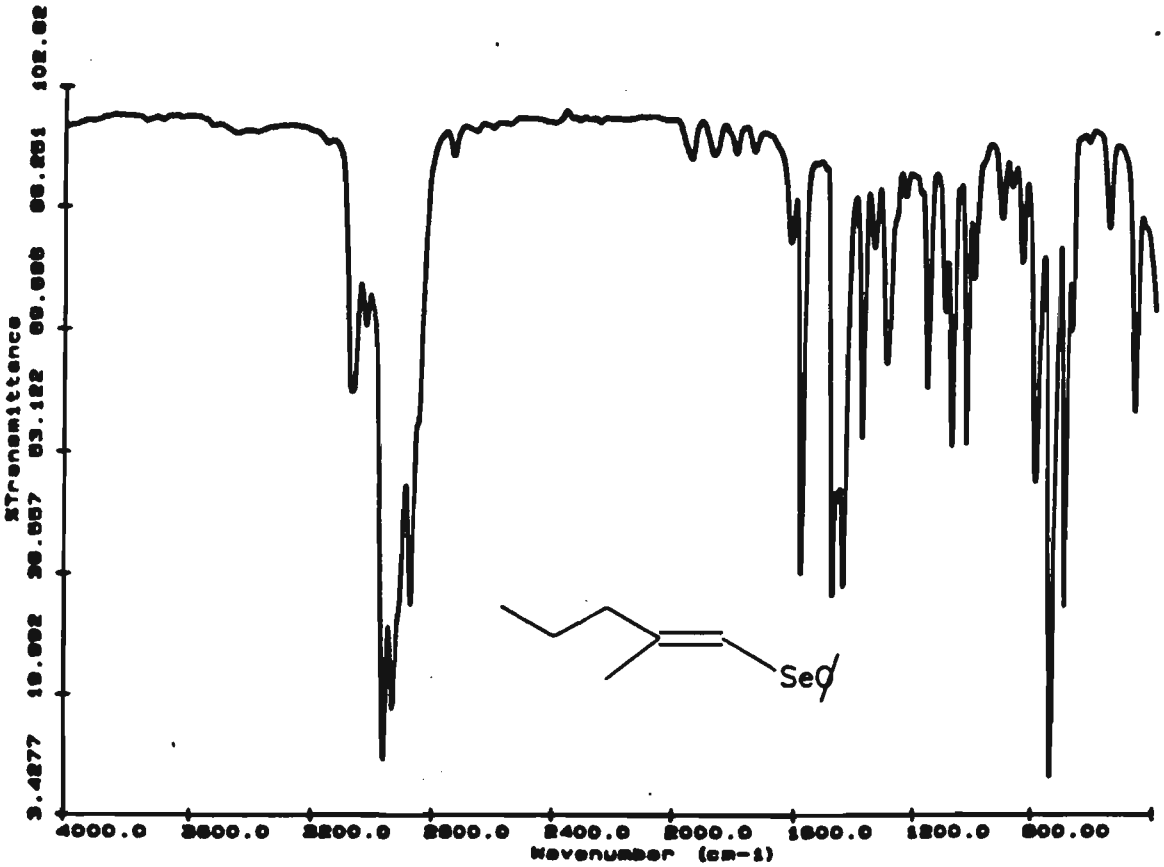

Br
Br
H
H
SeØ
220
200
180
160
140
120
PPM
100
80
60
40
20
0

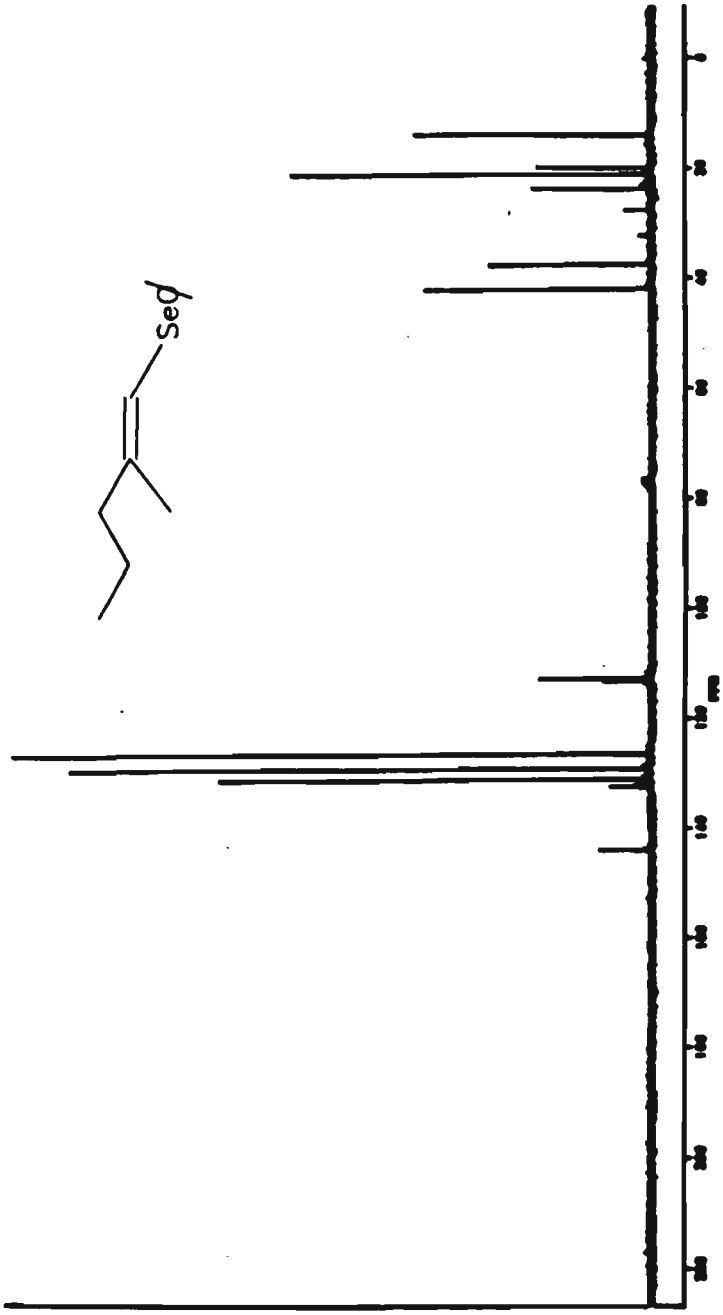

Br
Br
H
H
Se ø

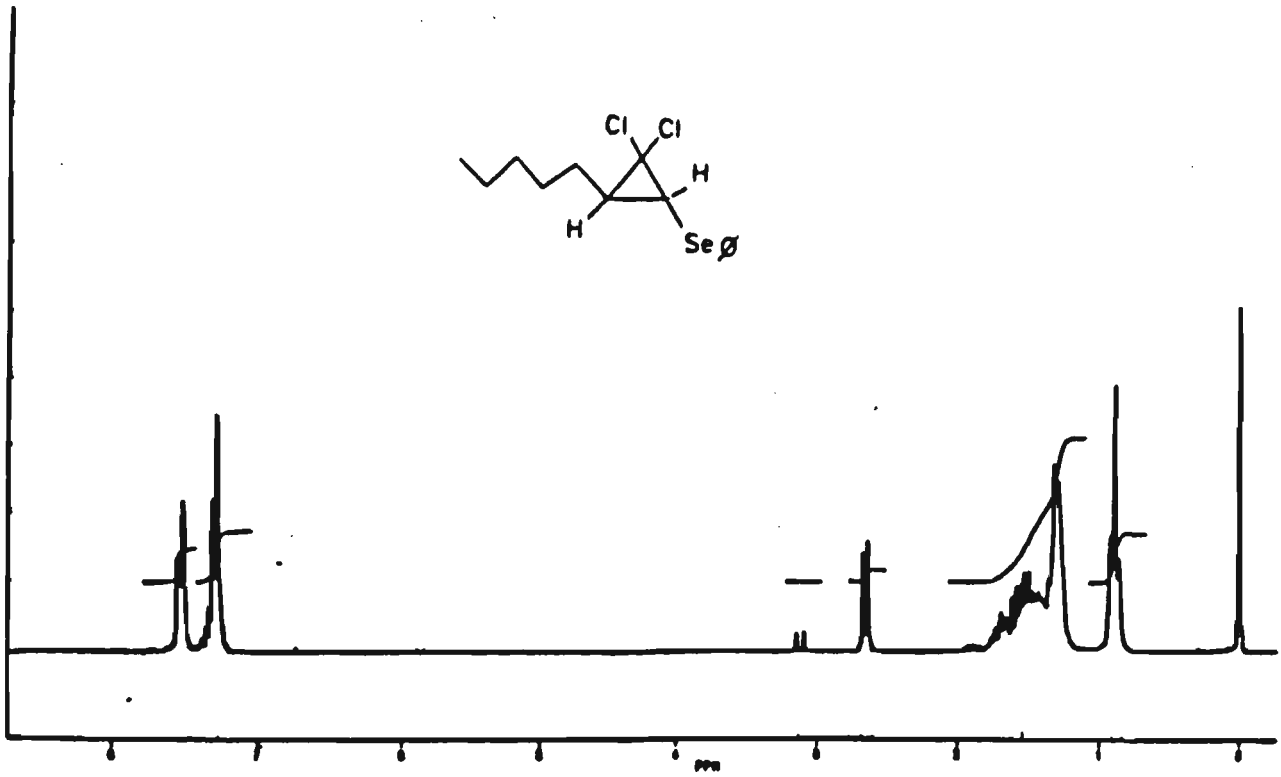

Br
Br
H
H
Se ø

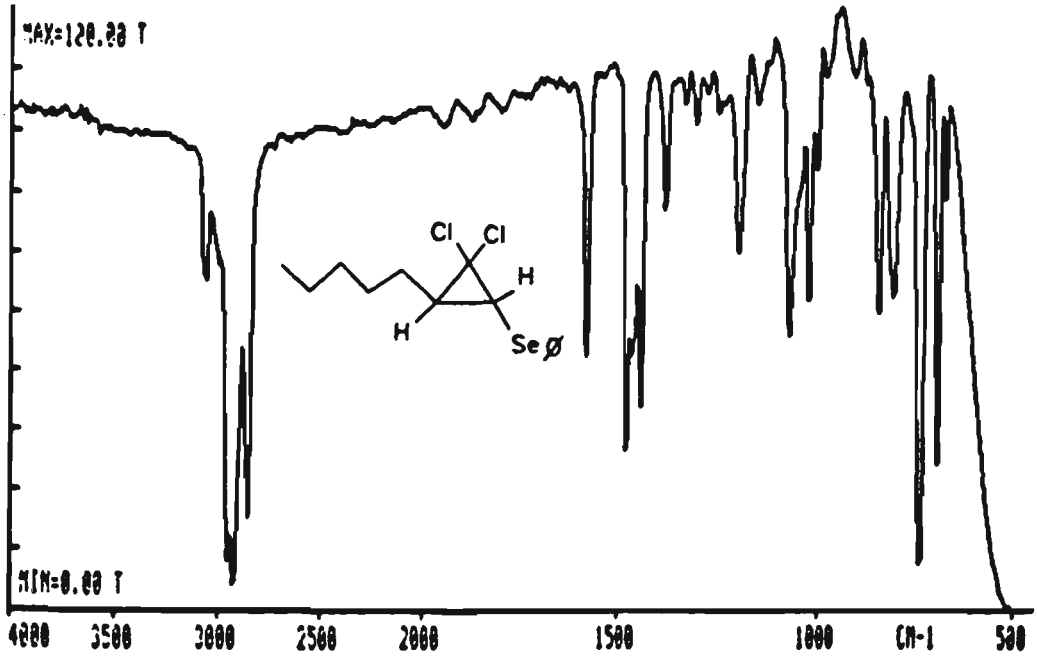

Br
Br
H
H
Se Ø
220
200
180
160
140
120
PPM
100
80
60
40
20
0

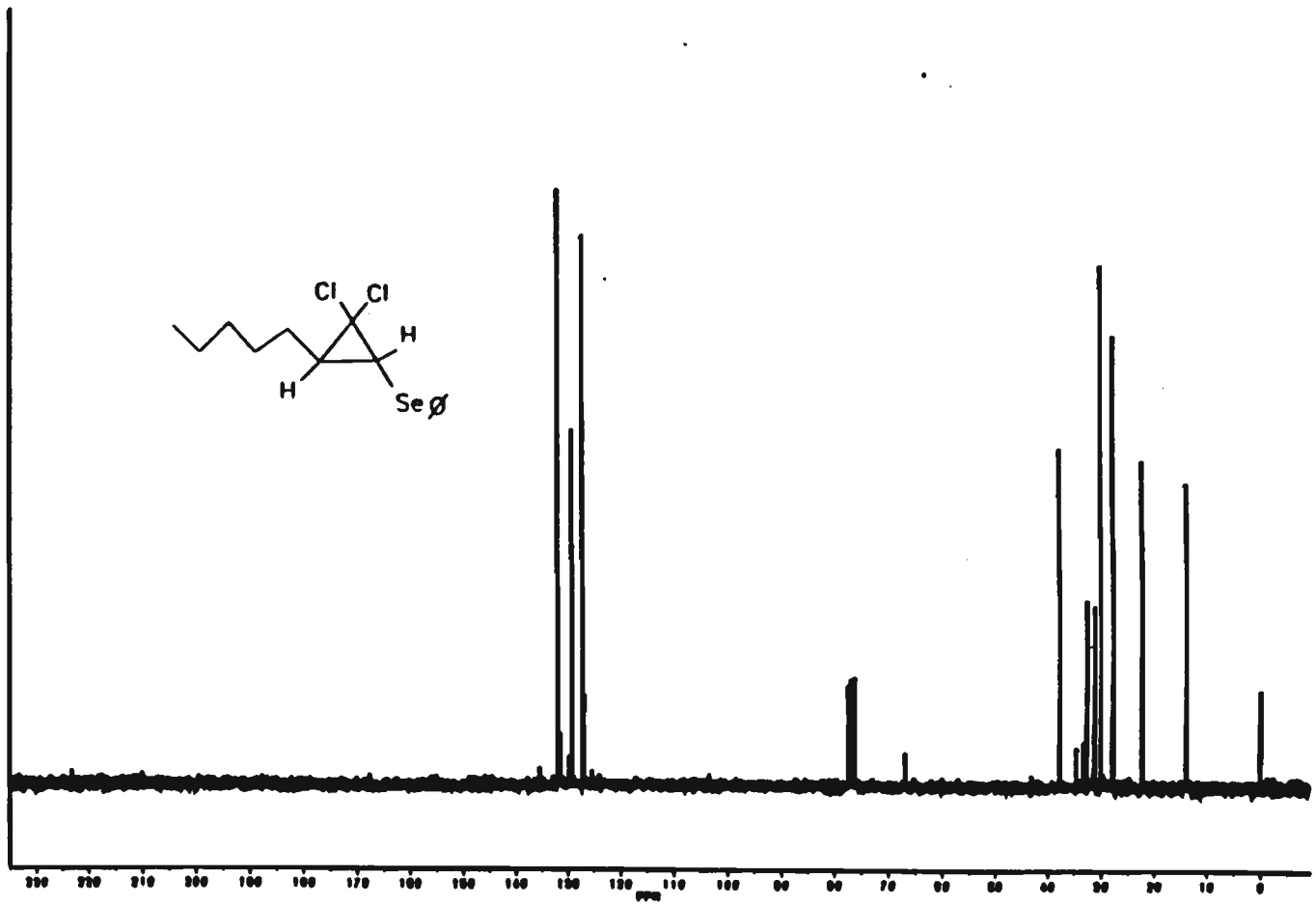

SeØ

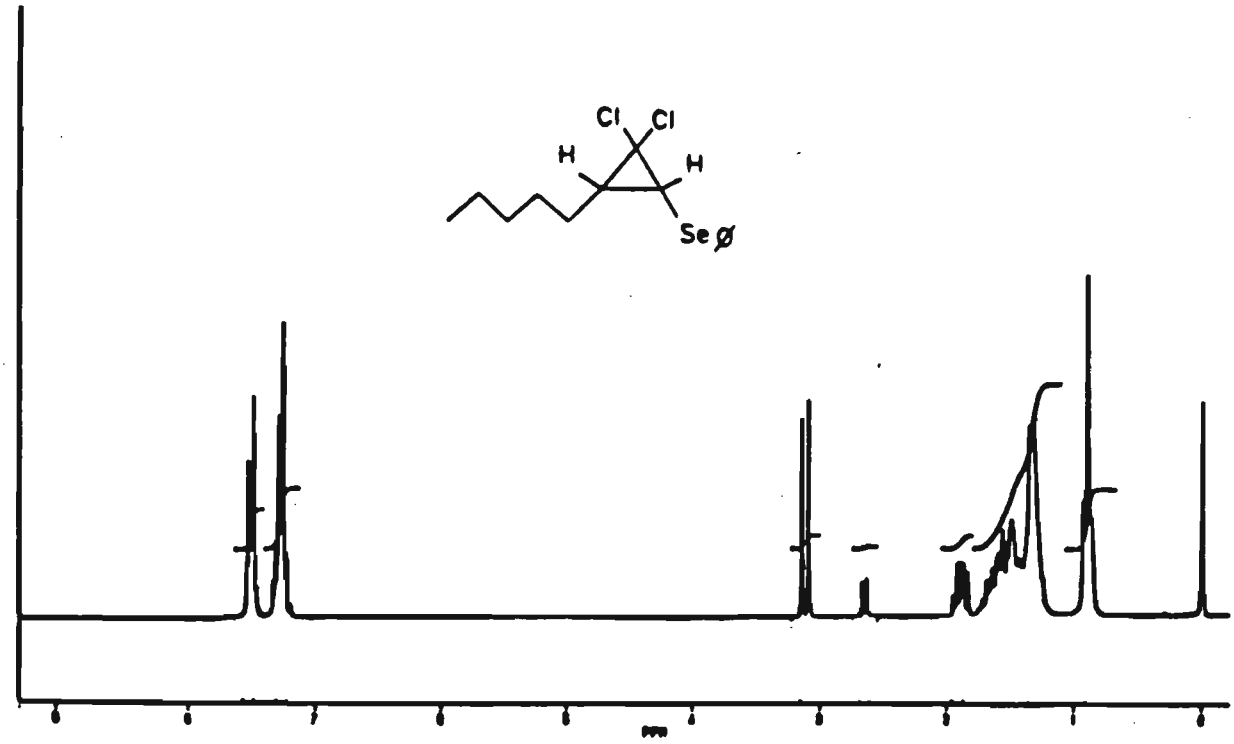

STransmittance
3.4277
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
Wavenumber (cm-1)
SeØ

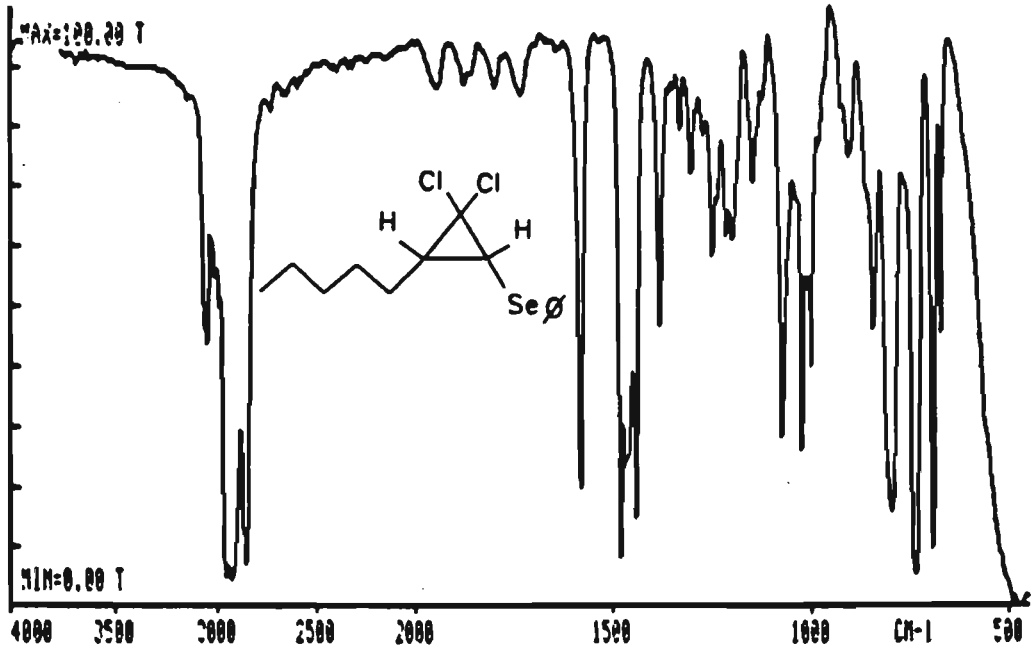

SeCl

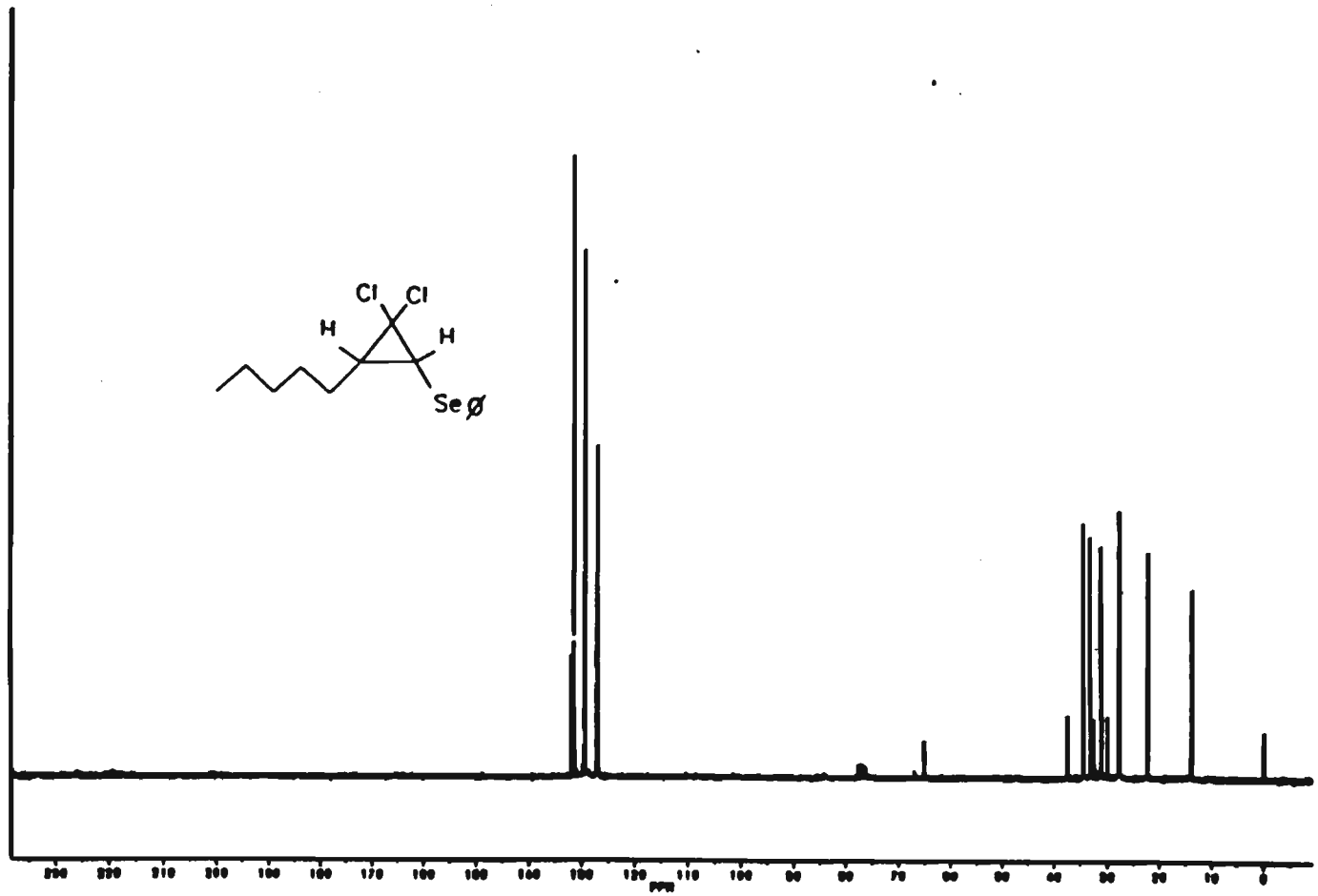

Cl
Cl
H
H
Se Ø
ppm

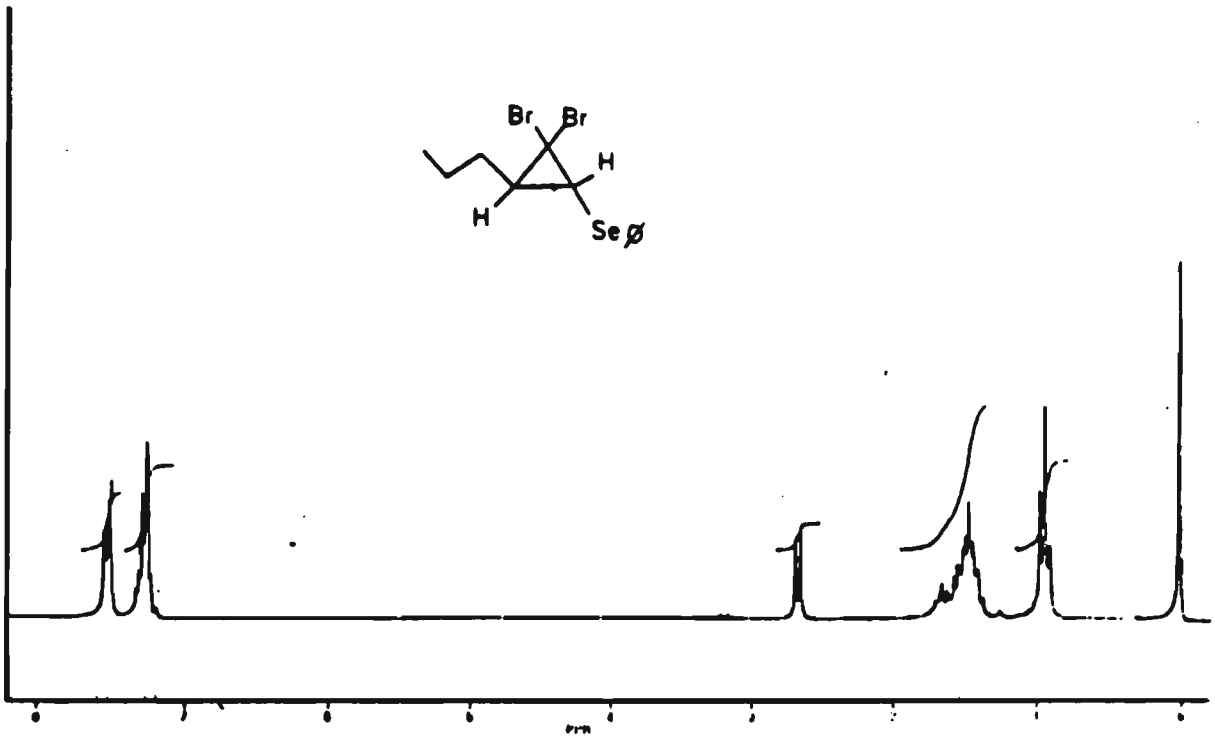

MAX=100.00 T
MIN=0.00 T
Cl
Cl
H
H
Se Ø
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
CM-1
500

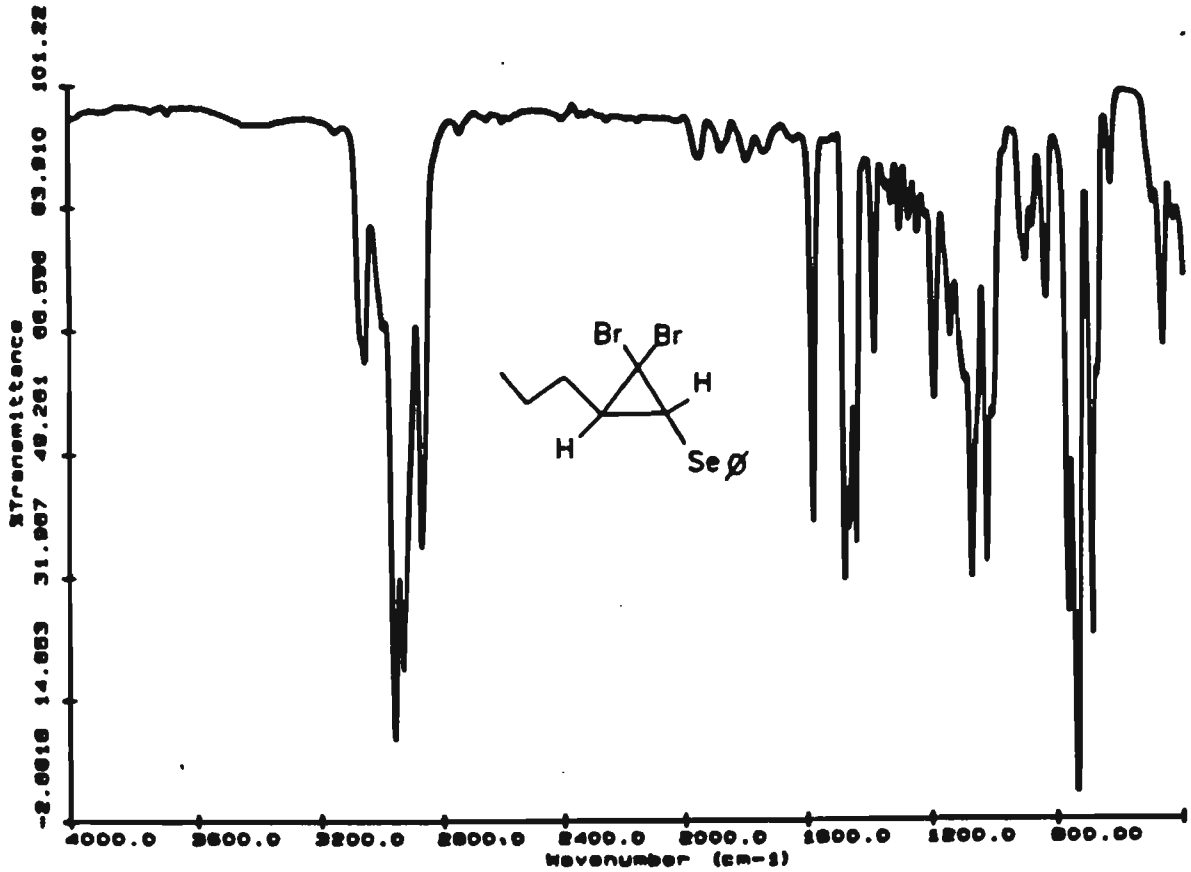

Cl
Cl
H
H
Seø
ppm

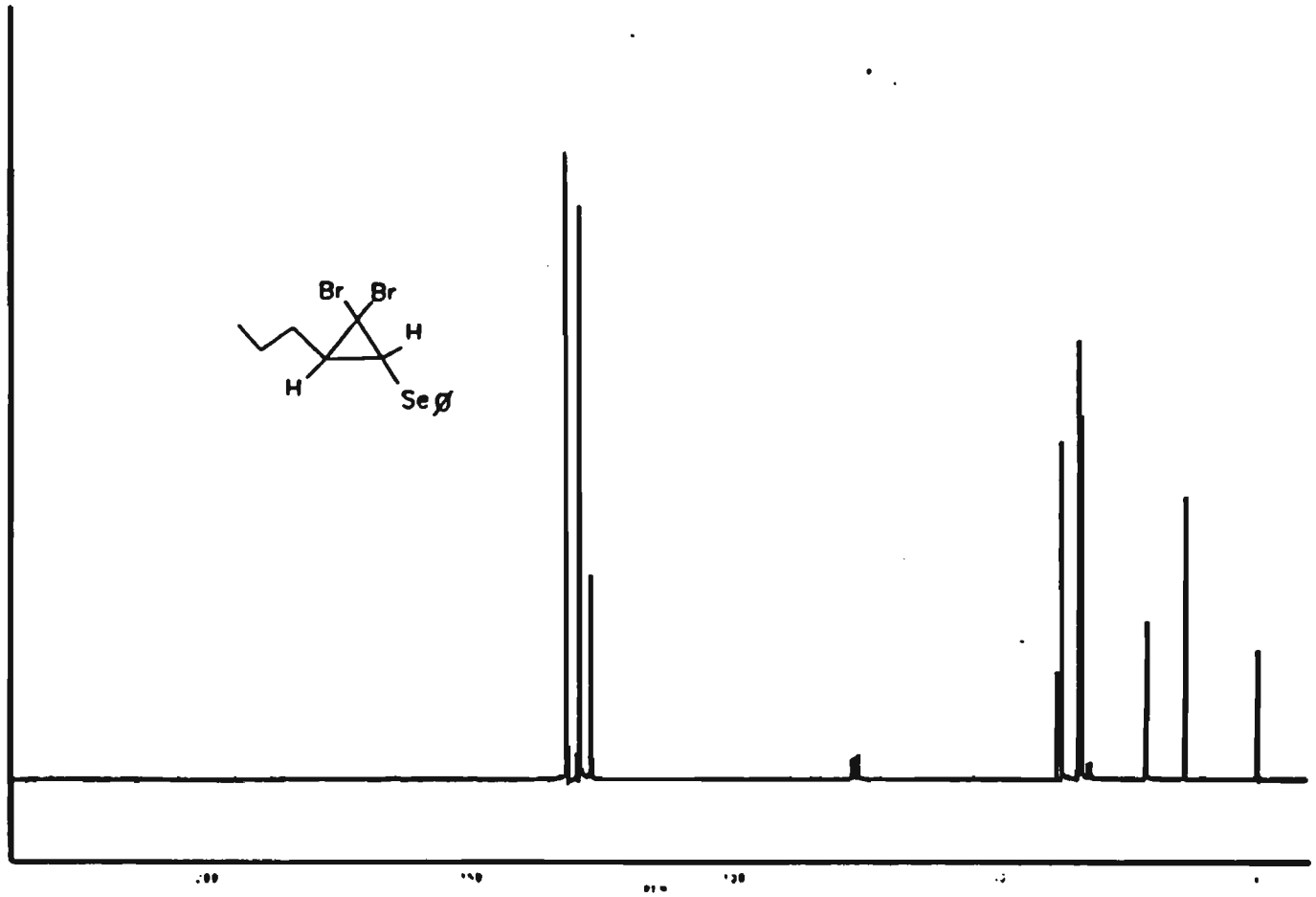

Cl
Cl
H
H
Se ø
ppm

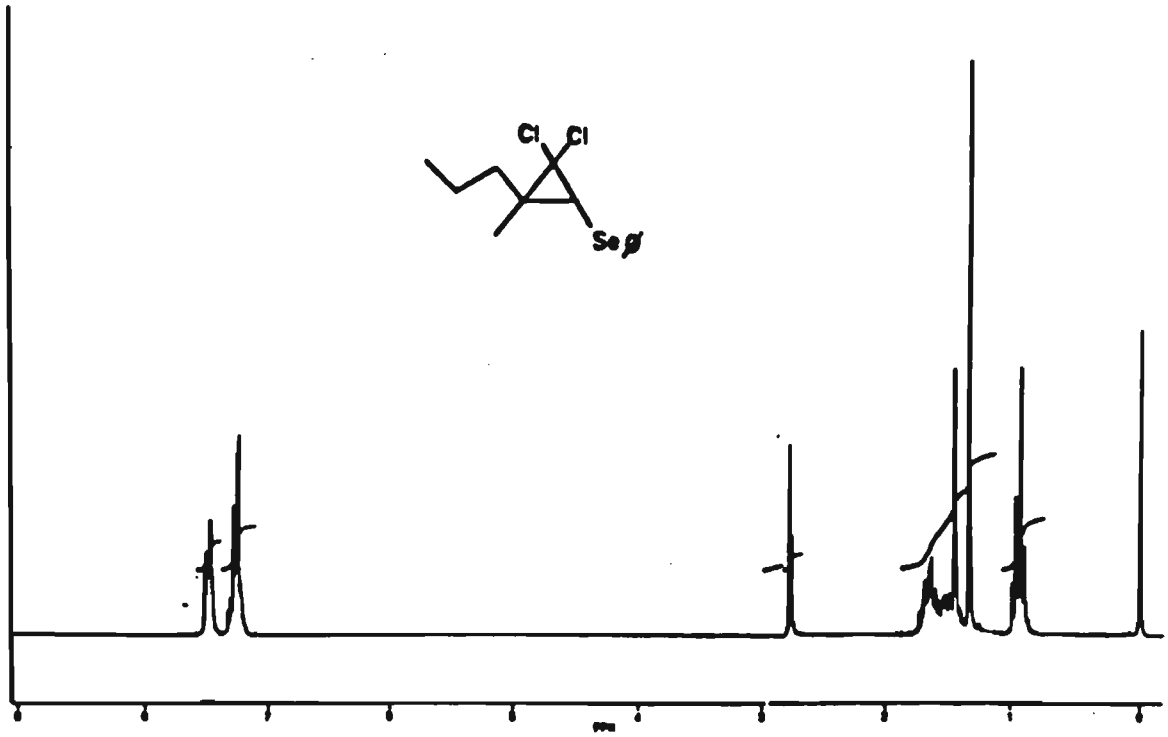

MAX=100.00 T
MIN=0.00 T
Cl
Cl
H
H
Se ø
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
CM-1
500

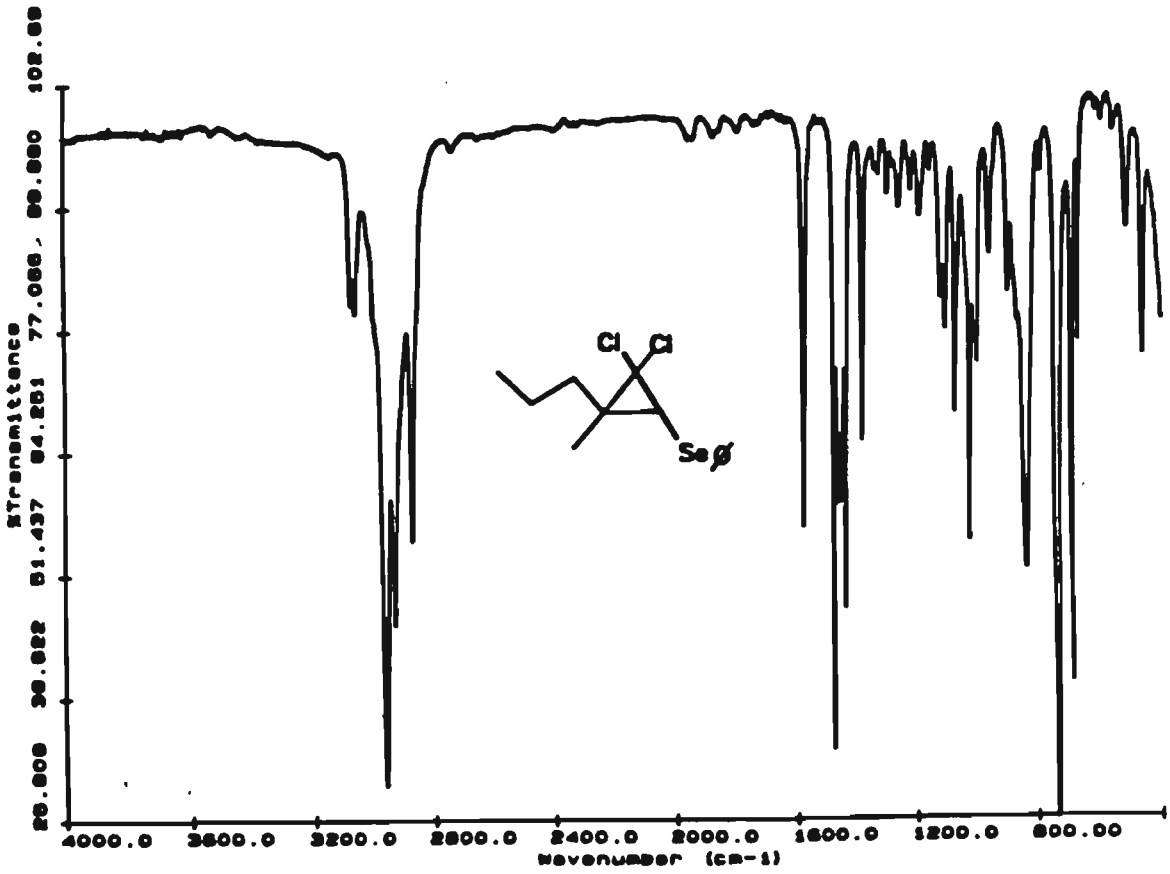

Cl
Cl
H
H
Se ø
ppm

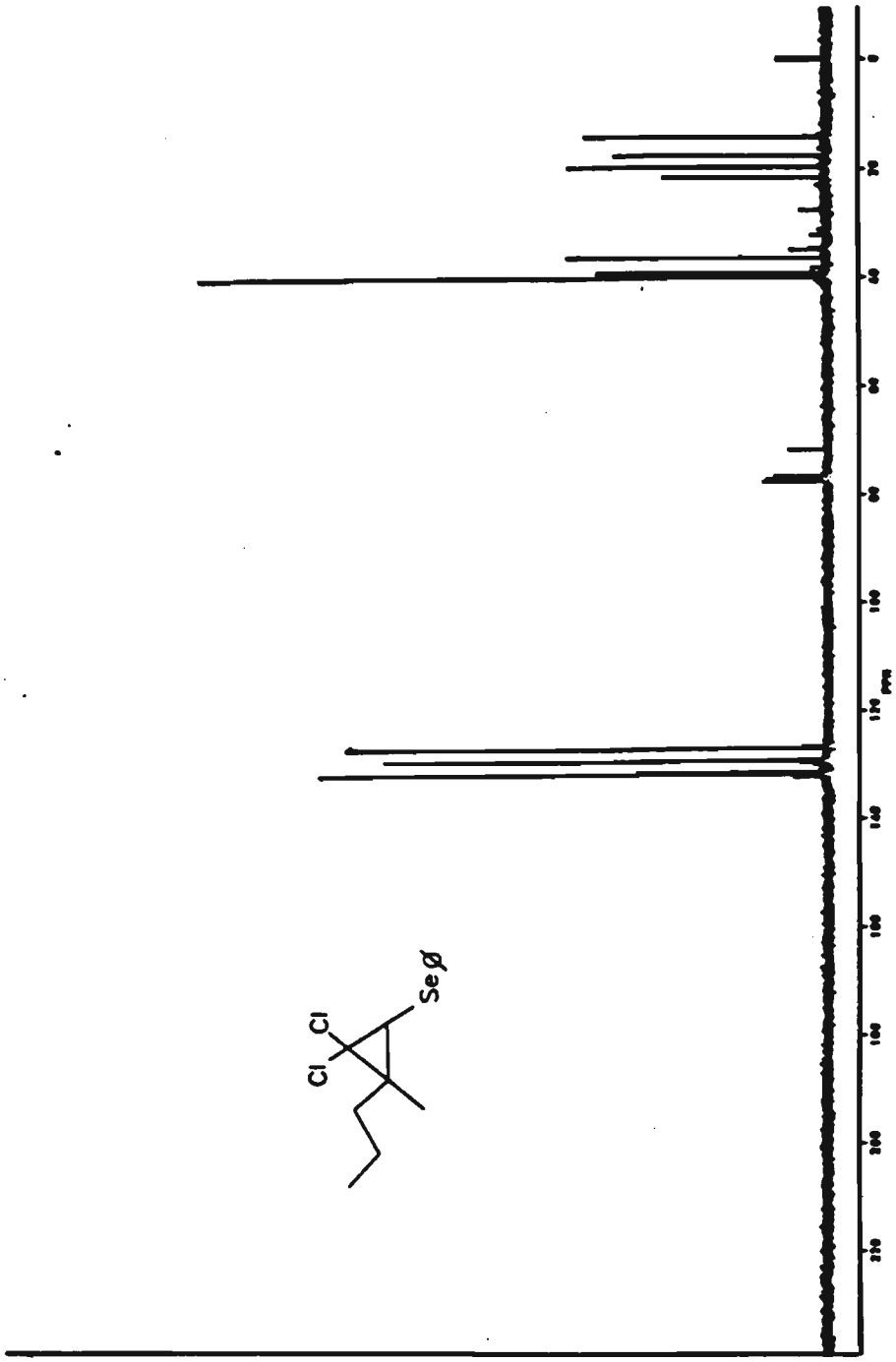

Br
Br
H
H
Se Ø

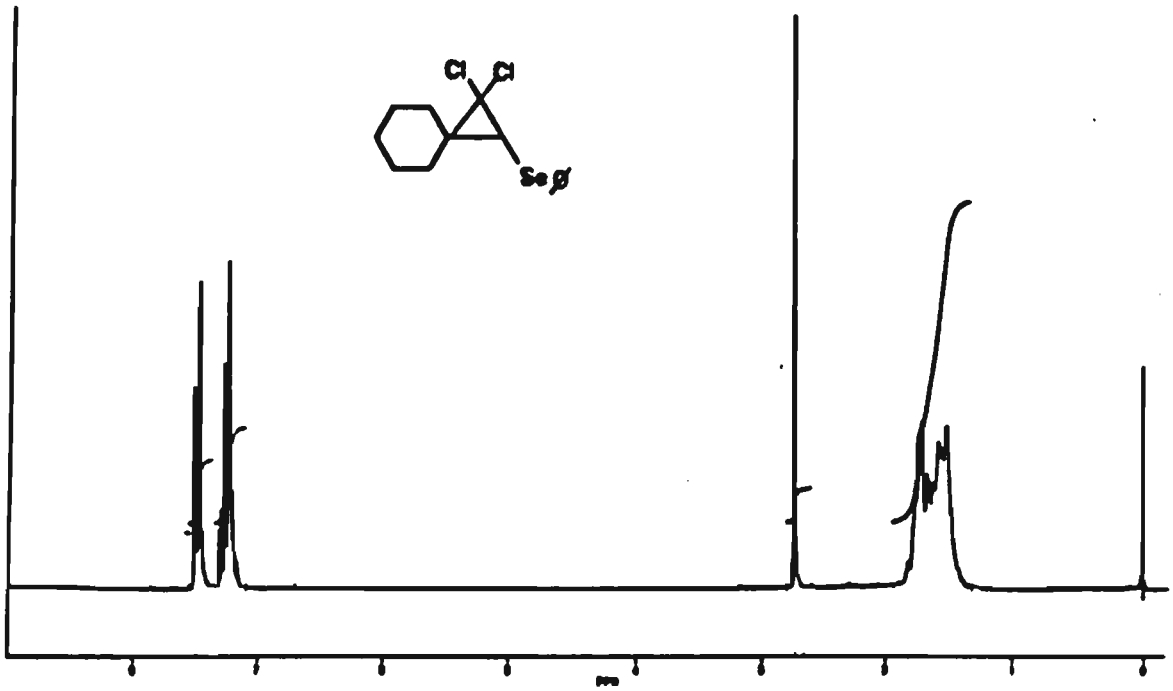

%Transmittance
Br
Br
H
H
Se Ø
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
Wavenumber (cm-1)

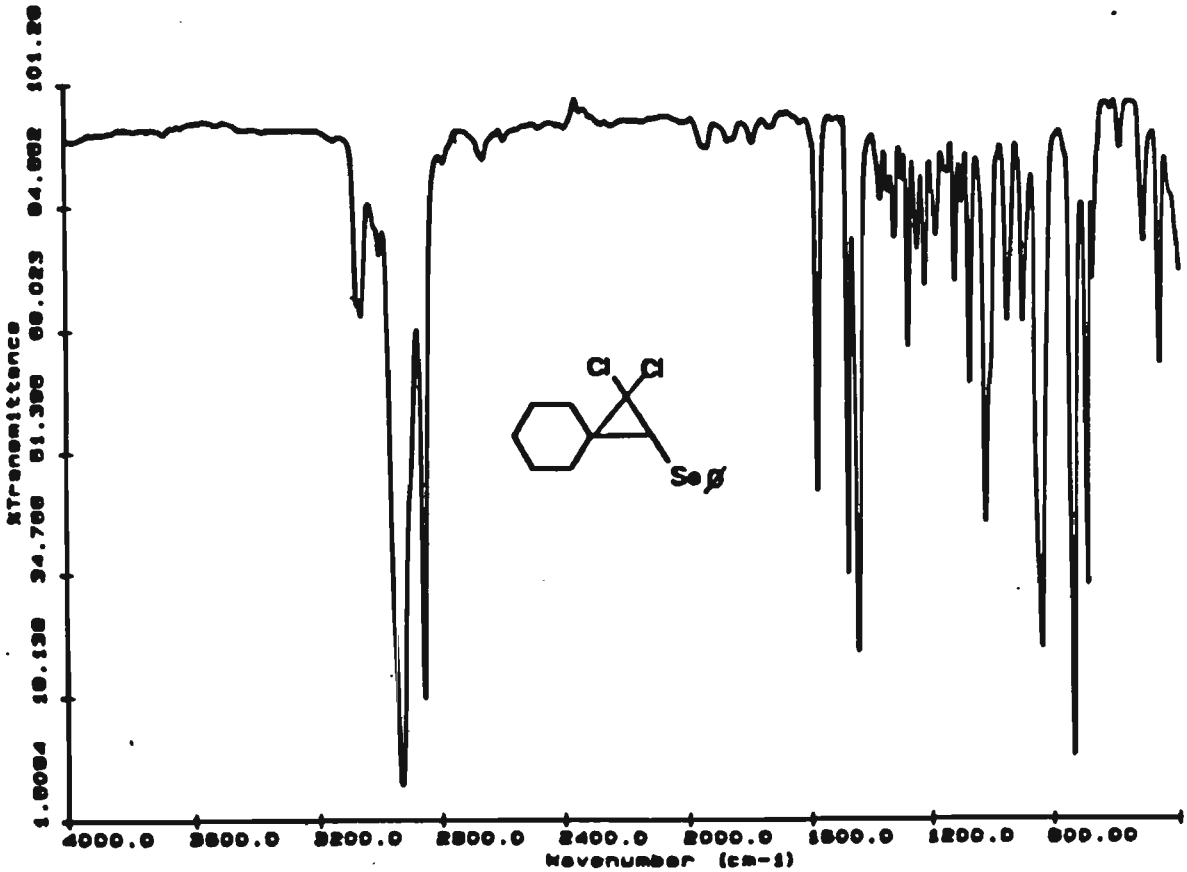

Br
Br
H
H
SeØ

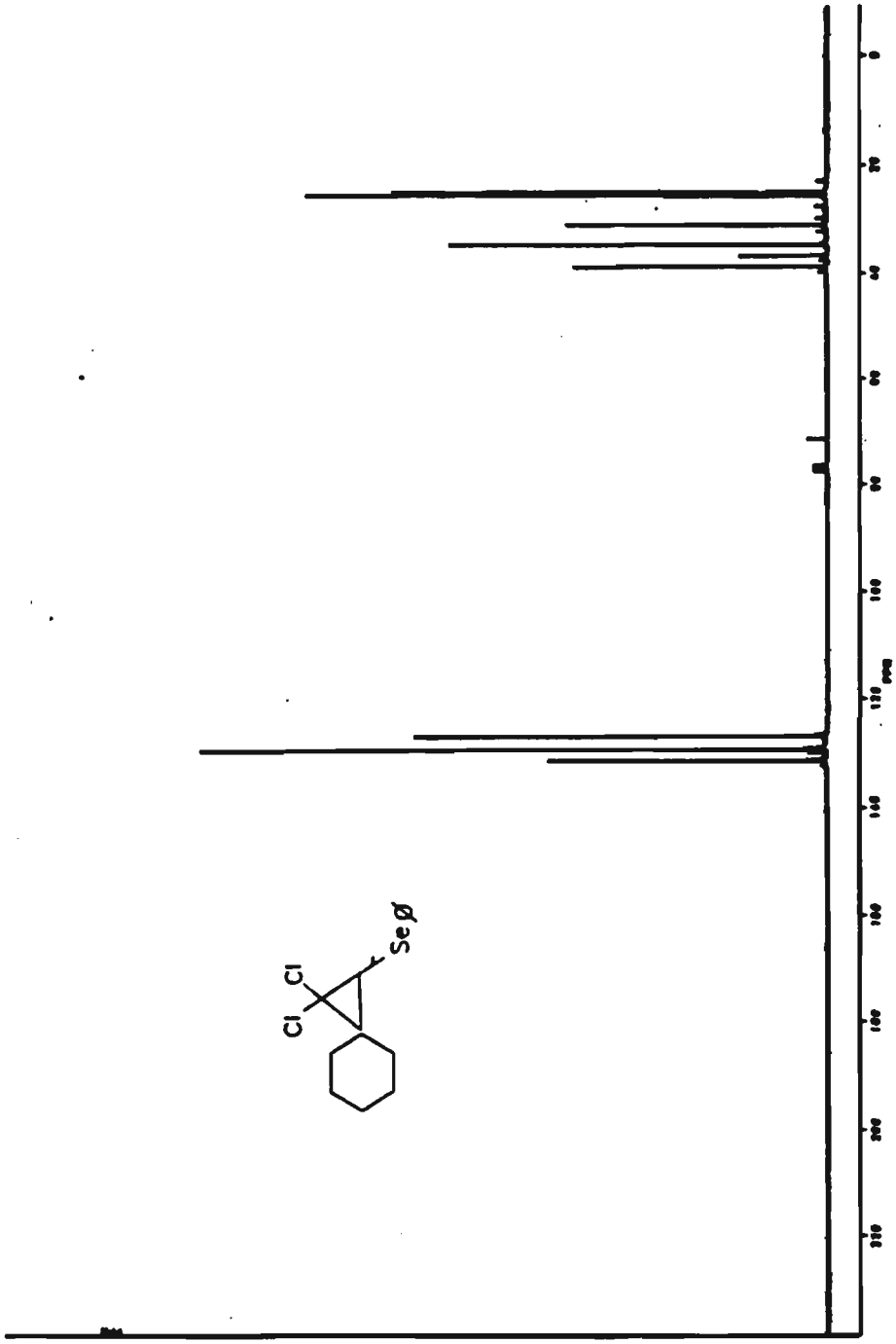

Cl
Cl
Seø

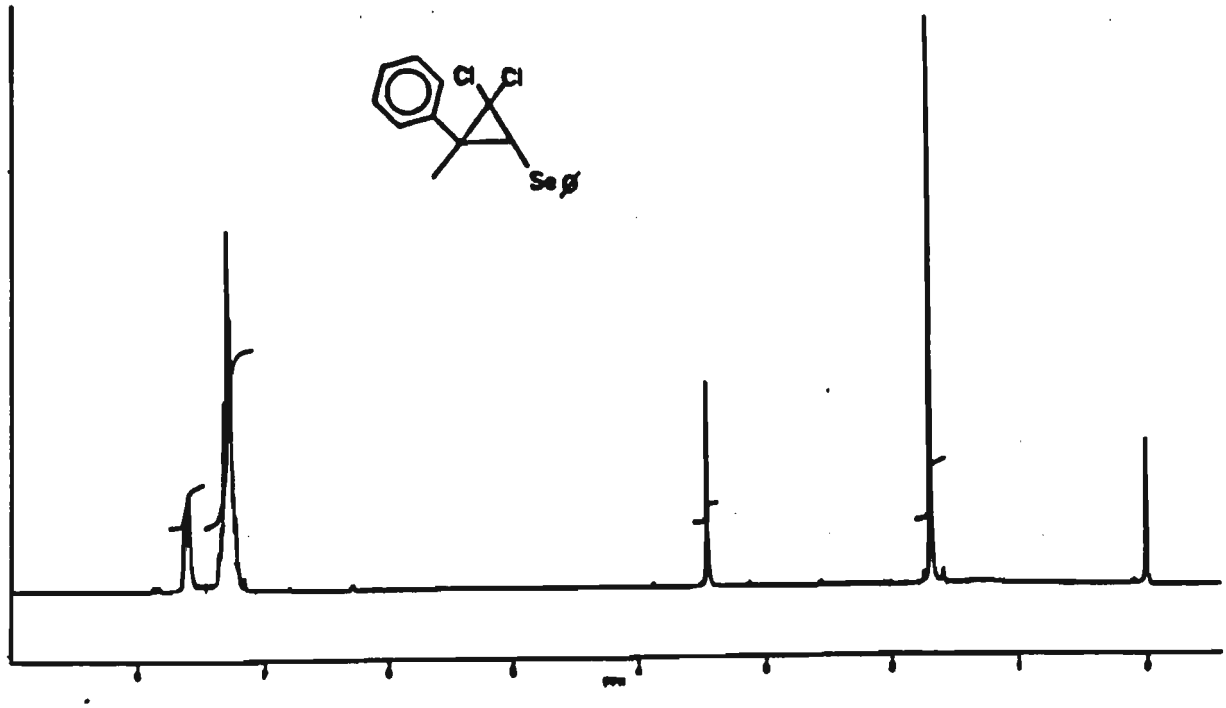

%Transmittance
Cl
Cl
Seø
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
Wavenumber (cm-1)

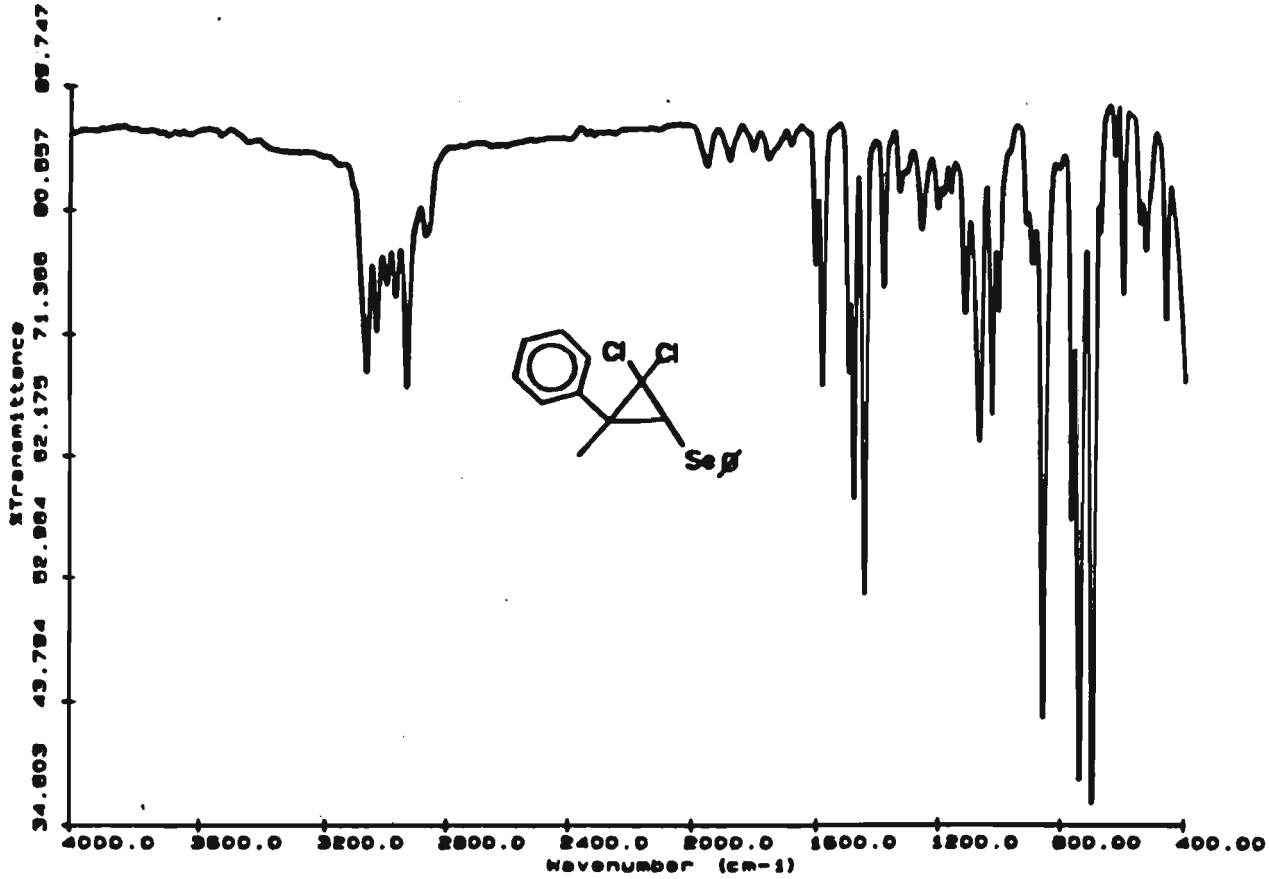

Cl
Cl
Seø
ppm

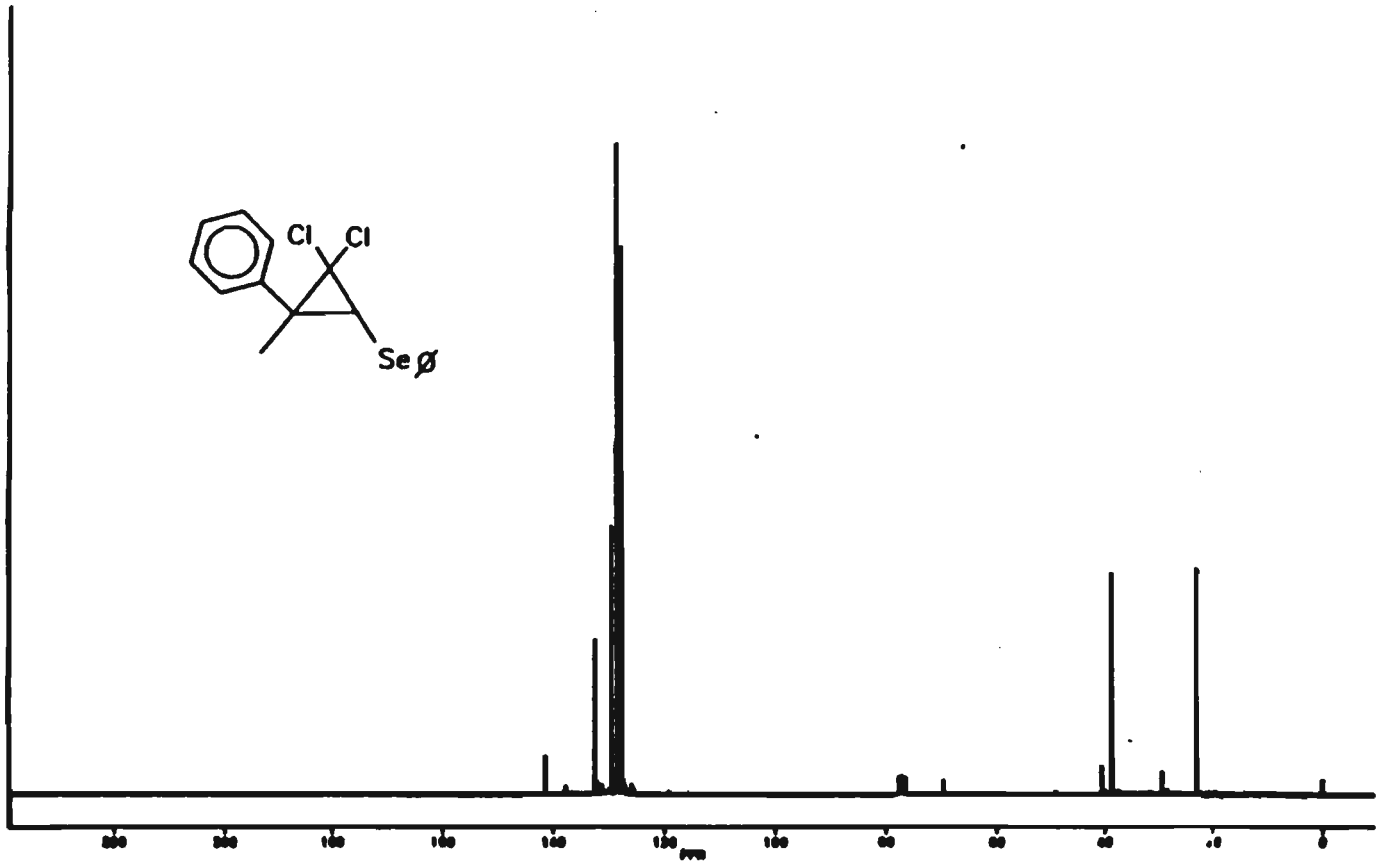

Cl
Cl
Seø

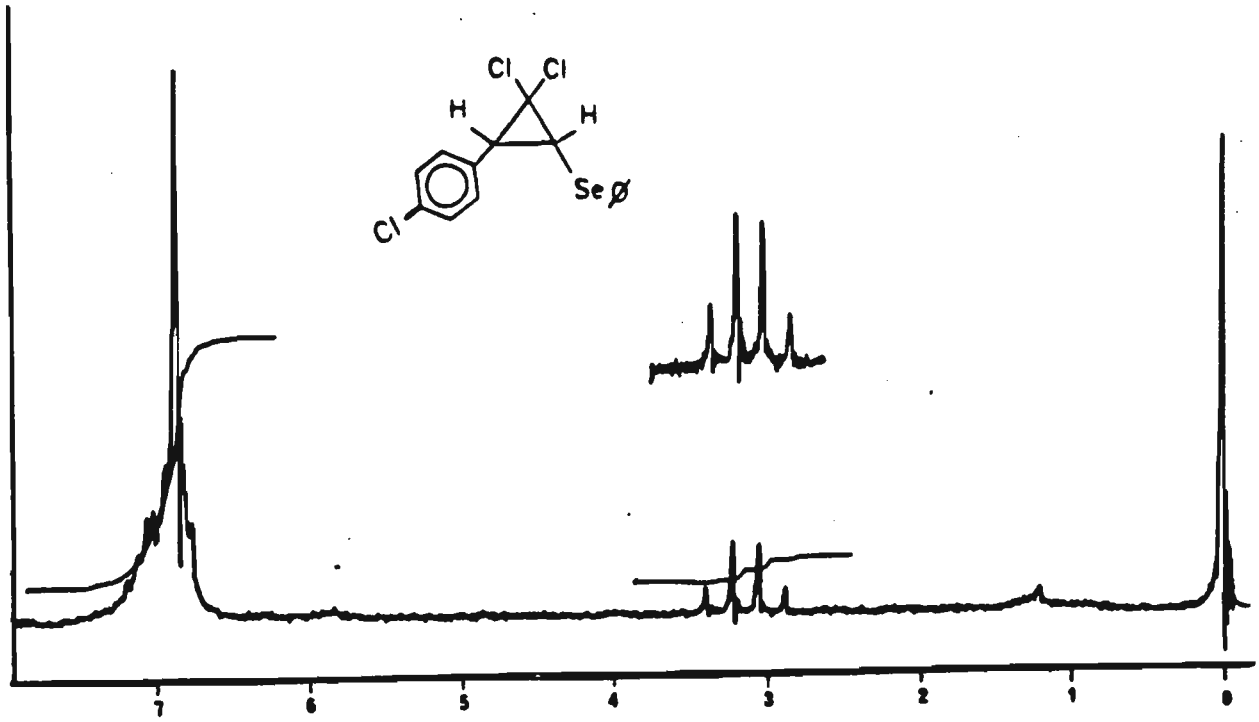

%Transmittance
Cl
Cl
Seø
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
Wavenumber (cm-1)


Cl
Cl
Seø
ppm


Cl
Cl
Seø
ppm


%Transmittance
34.803
43.784
52.964
62.175
71.386
80.597
89.747
Cl
Cl
Seø
4000.0
3600.0
3200.0
2800.0
2400.0
2000.0
1600.0
1200.0
800.00
400.00
Wavenumber (cm-1)


Cl
Cl
Se ø


Cl
Cl
H
H
Se ø
Cl
7
6
5
4
3
2
1
0