Universidade de São Paulo

Instituto de Química

**“Estudos Reacionais de Teluretos
Vinílicos, Cálculos de Coeficientes de
Blindagem Efetivos e Determinação
Computacional de RMN de ^1H , ^{13}C e
 ^{125}Te ”**

Dennis Galasso Diego

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. João Valdir Comasseto

2006

DEDALUS - Acervo - CQ

30100011413

ii

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Diego, Dennis Galasso
D559e Estudos reacionais de teluretos vinílicos, cálculos de coeficientes
de blindagem efetivos e determinação computacional de RMN de
 ^1H , ^{13}C e ^{125}Te / Dennis Galasso Diego. -- São Paulo, 2006.
313p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Comasseto, João Valdir

1. Síntese : Química orgânica 2. Estrutura molecular :
Interpretação através da espectroscopia 3. Telúrio : Composto
I. T. II. Comasseto, João Valdir, orientador.

547.2 CDD

**À Vanessa e a minha família
pelo grande apoio e amor.**

“Estudos reacionais de teluretos vinílicos, cálculos de coeficientes de blindagem efetivos e determinação computacional de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te ”

DENNIS GALASSO DIEGO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. JOÃO VALDIR COMASSETO
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI
IQ – USP

Prof. Dr. VICENTE DE PAULO EMERENCIANO
IQ – USP

Prof. Dr. IVAN PÉRSIO DE ARRUDA CAMPOS
UNIP

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE MENEZES DA SILVA
UFPe

SÃO PAULO
03 DE ABRIL 2006

AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Valdir Comasseto por me aceitar em seu grupo, fornecer excelentes condições de trabalho, permitir que eu realizasse meu trabalho em duas áreas distintas da química orgânica e ter me dado oportunidade de apresentar os trabalhos em excelentes congressos internacionais, como o BMOS e o ICCST, onde neste último tive a oportunidade de participar do comitê organizador.

Ao Professor Vicente de Paulo Emerenciano pela ajuda computacional dada na segunda parte do trabalho.

Aos Amigos que trabalharam, ou ainda trabalham no laboratório: Alcindo, Alvim, André, Artur, Bruno, Carlos Eduardo, Celso, Cristiano, Eduardo, Fabiano Kauer, Fabiano Toledo, Felipe, Henrique, João, José Fogo, Lauri, Leandro, Luis, Martin, Maurício, Miriam, Nathalia, Nilson, Ricardo, Rodrigo, Silas, Solange e Takeo.

Um agradecimento especial ao Ricardo “Bóia” e ao Maurício por terem sido meus orientadores e me ajudado muito no início, pois me ensinaram o principal para poder continuar meu trabalho. Gostaria de agradecer também ao Álvaro “Takeo”, Carlos Eduardo “Kdu” e ao Rodrigo “Peta”, pela ajuda com o trabalho e conselhos durante meu período de trabalho no laboratório.

A D. Rosa e ao Alexandre Sardelli, pessoas extremamente importantes para o funcionamento do laboratório.

Um especial agradecimento à Vanessa, que nesses últimos anos tem ficado sempre ao meu lado e dando a maior força em todas as minhas decisões, à toda minha família pelo apoio e ajuda em tudo que eu precisei para chegar aonde cheguei, à todos os meus amigos da faculdade e aos amigos de fora também, em especial ao Francisco, Fernando, Mark e Diego.

À Fapesp pela bolsa de Doutorado Direto e pela reserva técnica, que possibilitou a compra de equipamentos, materiais de consumo e financiou a participação em congressos.

ÍNDICE

PARTE A – Estudos Reacionais de Teluretos Vinílicos Visando a Síntese de Moléculas Bioativas Diênicas

Capítulo 1 - Novos Reagentes Visando a Síntese da Isocicutoxina	2
1.1 - Introdução.....	3
1.1.1 - Síntese orgânica de produtos naturais.....	3
1.1.2 - Síntese de Sistemas Poli-insaturados.....	6
1.1.2.1 - Métodos convencionais.....	6
1.1.2.2 - Métodos de síntese de sistemas insaturados envolvendo compostos de telúrio.....	12
1.1.3 - <i>Cicuta virosa</i> e seus produtos naturais poli-insaturados.....	13
1.1.4 - Teluretos Vinílicos.....	15
1.2 - Resultados e Discussão.....	17
1.2.1 – Análise Retrossintética da Isocicutoxina.....	17
1.2.2 – Síntese da Isocicutoxina.....	18
1.2.2.1 – Preparação do Diino 12a.....	18
1.2.2.2 – Síntese do Telurodieno 13.....	23
1.2.2.3 – Preparação do Aldeído 10a.....	24
1.2.2.4 – Preparação dos sais de fosfônio.....	28
1.2.2.5 – Tentativas de Reação de Wittig com o Aldeído 10a	32
1.3 – Conclusão.....	34
1.4 - Parte Experimental.....	35
1.4.1 - Procedimentos Padrões.....	35
1.4.2 – Procedimentos de Preparação dos Compostos.....	36
1.4.2.1 – Preparação do Silano 16 (tert-butildimetil (pent-4-iniloxi)silano).....	36
1.4.2.2 – Preparação do Iodoalcino 19a ((5-iodopent-4-iniloxi)(tert-butil)dimetilsilano).....	37
1.4.2.3 – Preparação do Álcool Propargílico 20.....	38
1.4.2.4 – Preparação do Diino 12a (tert-butil(hepta-4,6-diiniloxi)dimetilsilano).....	39
1.4.2.5 – Preparação do 4-Penten-2-in-1-ol 21.....	40
1.4.2.6 – Preparação do Telurodieno 13 ((2E,4Z)-5-(butiltellanil)penta-2,4-dien-1-ol).....	41
1.4.2.7 – Preparação do Álcool Dienedifênico 14a.....	42

1.4.2.8 – Preparação do Aldeído 10a.....	43
1.4.2.9 – Preparação da Bromocetona 25 (1-bromopentan-2-ona).....	44
1.4.2.10 – Preparação do Sal de Fosfônio 30.....	44
1.4.2.11 – Preparação da Ilida de Fósforo 31.....	45
Capítulo 2 - Síntese de Feromônios Diênicos Utilizando Reagentes de Telúrio.....	46
2.1 – Introdução.....	47
2.1.1 - Feromônios de insetos.....	47
2.1.2 - Síntese de Feromônios Diênicos.....	48
2.1.3 - Substituição nucleofílica de acetatos alílicos.....	51
2.1.4 - Reações de troca telúrio-cobre e acoplamentos cruzados.....	53
2.2 - Resultados e Discussão.....	55
2.2.1 – Análise Retrossintética de Feromônios Sexuais de Insetos Diênicos <i>cis-trans</i>	55
2.2.2 – Preparação de Dienos Contendo um Grupo de Saída em Posição Alílica.....	57
2.2.3 – Preparação dos Feromônios Sexuais.....	68
2.2.4 – Testes de alcoolatos ω -organomagnesianos na Síntese de Feromônios Sexuais.....	71
2.2.5 – Testes de Organocupratos com Ligantes Intransferíveis na Síntese de Feromônios Sexuais.....	73
2.3 – Conclusão.....	75
2.4 – Procedimentos Experimentais.....	76
2.4.1 – Procedimentos Padrões.....	76
2.4.2 – Procedimentos de Preparação dos Compostos.....	77
2.4.2.1 – Preparação dos Reagentes de Grignard.....	77
2.4.2.2 – Preparação do Telurodieno 4 ((2E,4Z)-5-(butiltellanil)penta-2,4-dien-1-ol.....	78
2.4.2.3 – Preparação do Organocuprato de Ordem Superior.....	79
2.4.2.4 – Preparação do Organocuprato de Ordem Superior com Ligante Intransferível Tienila 27.....	79
2.4.2.5 - Preparação do Organocuprato de Ordem Superior com Ligante Intransferível Butilselenolato 29a.....	80
2.4.2.6 – Preparação dos Organocuprato de Ordem Superior com Ligante Intransferível Butilteluroolato 29b.....	80
2.4.2.7 – Preparação dos Acetatos Alílicos 15, 16 e 17.....	81
2.4.2.8 – Preparação dos silanos 18 e 20.....	83
2.4.2.9 – Preparação dos silanos 19 e 21.....	84
2.4.2.10 – Preparação do Catalisador Li_2CuCl_4	85

2.4.2.11 - Preparação do Bombicol protegido 1a.....	85
2.4.2.12 - Preparação do Bombicol 1.....	86
2.4.2.13 - Preparação do Feromônio sexual de <i>Dendrolinus spectrobilis</i> 8.....	87
Bibliografia.....	88

PARTE B – Estudos de RMN de ^{125}Te , ^{13}C e ^1H de Compostos Contendo Átomos de Telúrio

Capítulo 3 – Determinação dos Coeficientes de Blindagem Efetivos de Compostos Contendo Átomos de Telúrio..... 92

3.1 – Introdução.....	93
3.1.1 - RMN de compostos de telúrio.....	93
3.1.2 - Coeficientes de Blindagem.....	95
3.2 – Procedimento Experimental.....	102
3.2.1 - Sistematização da Pesquisa Bibliográfica.....	102
3.2.2 – RMN de ^1H em Compostos de Telúrio (II)	105
3.2.2.1 – Teluretos de Dialquila.....	105
3.2.2.2 – Teluretos de Arila / Alquila.....	107
3.2.2.3 – Teluretos de Alquila / Alquinila.....	108
3.2.2.4 – Diteluretos de Dialquila.....	109
3.2.2.5 – Teluretos Cíclicos.....	110
3.2.2.6 – Teluretos de Ferrocenila.....	111
3.2.2.7 – Teluretos de Alquila Ligados a um grupo CH_3	112
3.2.2.8 – Teluretos de Arila Ligados a um grupo CH_3	112
3.2.2.9 – Teluretos Vinílicos.....	113
3.2.3 – RMN de ^1H em Compostos de Telúrio (IV)	117
3.2.3.1 – Teluretos de Dialquila.....	117
3.2.3.2 – Teluretos de Arila e Alquila.....	119
3.2.3.3 – Teluretos Ligados a um Grupo CH_3	120
3.2.3.4 – Teluretos Cíclicos.....	121
3.2.3.5 – Teluretos Vinílicos.....	122

3.2.4 – RMN de ^{13}C em Compostos de Telúrio (II)	124
3.2.4.1 - Teluretos de Dialquila.....	125
3.2.4.2 - Teluretos de Arila / Alquila.....	126
3.2.4.3 - Teluretos de Alquila / Alquinila.....	127
3.2.4.4 - Teluretos de Ferrocenila.....	128
3.2.4.5 – Diteluretos.....	129
3.2.4 – RMN de ^{13}C em Compostos de Telúrio (IV)	130
3.2.4.1 - Teluretos Mono e Dialquílicos.....	130
3.2.4.2 - Teluretos Tri e Tetralquílicos.....	131
3.2.5 - RMN de ^{125}Te	132
3.3 – Tabela Prática de RMN de ^1H e ^{13}C de Teluretos.....	133
3.4 – Conclusão.....	139
 Capítulo 4 – Simulação de Espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te por modelos Tridimensionais.....	140
4.1 – Introdução.....	141
4.1.1 - Simulação de Espectros de RMN de ^{13}C e Determinação Estrutural por Modelos 3D.....	141
4.2 - Procedimento Experimental.....	144
4.2.1 – Sistematização da Criação do Banco de Dados.....	144
4.2.2 – Criação do Banco de Dados e Aplicação dos Modelos 3D ao Software.....	151
4.2.3 – Simulação de Espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te Utilizando o Programa.....	157
4.3 – Conclusão.....	164
Bibliografia.....	165
Bibliografia Teórica.....	165
Bibliografia de Revisão.....	166
Tabelas Anexas.....	179
Espectros Seleccionados.....	281
Curriculum Vitae.....	313

Resumo

O objetivo da primeira parte do presente projeto é a síntese total da Isocicutoxina (**esquema 1**) e de alguns feromônios sexuais de insetos (**esquema 2**), utilizando algumas das reações já estudadas sistematicamente no nosso laboratório.

Esquema 1

Esquema 2

As etapas chaves para síntese da Isocicutoxina foram uma reação de acoplamento entre um dieno e um telureto vinílico, seguida por uma reação de Wittig. As etapas chaves para a síntese dos feromônios sexuais foram uma reação de acoplamento cruzado de um telureto vinílico com um organocuprato, seguida por uma reação tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ com um reagente de Grignard.

O objetivo da segunda parte do presente projeto é a revisão bibliográfica e a sistematização de dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te de compostos contendo átomos de telúrio. Os ligantes contendo telúrio tiveram seus valores de RMN sistematizados e seus valores de coeficientes de blindagem efetivos analisados (esquema 3).

Esquema 3

Através de um software especializado, um banco de dados foi criado e possibilitou a simulação de espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te .

Abstract

The main goal of the first part of this project is the total synthesis of isocicutoxin (**scheme 1**) and some insects' sexual pheromones by means of some reactions already studied by our group (**scheme 2**).

Scheme 1

Scheme 2

The key steps for the synthesis of isocicutoxin were a coupling reaction between a diyne and a vinylic telluride, followed by a Wittig reaction. The key steps for the synthesis of the sexual pheromones were a cross coupling reaction between a vinylic telluride and an organocuprate, followed by a $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction with a Grignard reagent.

The main goal of the second part of the project is the bibliographic review and the systematization of ^1H , ^{13}C and ^{125}Te data of tellurium compounds. The ligands containing tellurium had their NMR and their effective shielding values analyzed (Scheme 3).

Scheme 3

Using specialized software, a database was developed, which allowed the prediction of NMR ^{13}C and ^{125}Te spectra.

**PARTE A – Estudos Reacionais de
Teluretos Vinílicos Visando a Síntese
de Moléculas Bioativas Diênicas**

Capítulo 1

Novos Reagentes Visando a Síntese da Isocicutoxina

1.1 – Introdução

1.1.1 - Síntese orgânica de produtos naturais¹

A primeira síntese de um produto natural ocorreu no século XIX. A uréia, sintetizada em 1828 por Wöhler,² marcou o começo da síntese total e, pela primeira vez, uma substância inorgânica era transformada em uma substância orgânica. Naquela época acreditava-se que houvesse uma energia vital existente nos organismos vivos, responsável pela preparação de compostos orgânicos. Este fato mostrou que seria possível, sintetizar moléculas tão “superiores”, a partir de moléculas tão simples. Com isso a teoria do *vitalismo* começava então a ser desacreditada, dando um novo rumo a comunidade científica.

Em 1845 a palavra síntese foi usada pela primeira vez, quando Kolbe sintetizou o ácido acético a partir de carbono elementar.³ Ainda no século XIX, Emil Fischer sintetizou a (±)-glicose,⁴ sendo esta síntese considerada de extrema importância, devido a sua relativa complexidade para a época. Em 1902 esta síntese lhe rendeu o prêmio Nobel.

No século XX, houve um grande avanço na síntese orgânica, sendo que as moléculas orgânicas então sintetizadas tinham uma maior complexidade. Outra grande síntese realizada por Emil Fischer foi a síntese do heme em 1929,⁵ o pigmento vermelho responsável pelo transporte de oxigênio pelo organismo. O heme se constitui em um anel porfirínico, de relativa complexidade, contendo um átomo de ferro, complexado entre os quatro átomos de nitrogênio centrais.

Heme

Por volta da década de cinquenta, Robert Burns Woodward revolucionou a Síntese Orgânica, sintetizando moléculas de altíssima complexidade como, por exemplo, o ácido lisérgico (psicotrópico conhecido como LSD) e a clorofila A.⁶ Trabalhos como estes renderam a Woodward o prêmio Nobel posteriormente.

Outro grande pesquisador que surgiu no século XX foi E. J. Corey, que teve um papel extremamente importante na Síntese Orgânica, pois além de desenvolver novos métodos sintéticos, sistematizou o modo de planejamento da Síntese Orgânica desenvolvendo a retrosíntese. Com a contribuição de Corey, a Síntese Orgânica se tornou muito mais clara, tornando possível aos estudantes de hoje analisar e propor sínteses de moléculas orgânicas complexas. Até a década de 80, a Síntese Orgânica de produtos naturais era encarada como um desafio sintético, pois quanto mais complexas as moléculas sintetizadas, maior era o prestígio obtido pelo pesquisador que venciam estes desafios.

Na última década, a Síntese Orgânica de produtos naturais deixou de ser apenas um desafio sintético e passou a ser encarado como uma necessidade, que era a de obtenção de produtos naturais com atividade biológica, para maior exploração desta propriedade em estudos e aplicações clínicas. Esta mudança ocorreu devido à multidisciplinaridade, pois nos últimos vinte anos a medicina, a farmacologia e a biologia começaram a necessitar dos alvos sintéticos dos químicos orgânicos, tendo estes uma real aplicação.

A procura por produtos naturais bioativos têm ganhado força nesta última década e as suas principais origens são marinhas e florestais. A biodiversidade marinha e florestal é vasta, sendo que ainda hoje muito pouco é conhecido. Os oceanos apresentam uma grande diversidade de ambientes, dando aos organismos marinhos capacidades metabólicas e fisiológicas únicas, que permitem sua sobrevivência em

diversas condições, tornando-os capazes de produzir metabólitos distintos dos organismos de origem terrestre. Por este motivo, estes dois campos de pesquisa possuem possibilidades de pesquisa praticamente infindáveis.

O primeiro metabólito marinho caracterizado a partir de bactérias foi a pentabromopseudolina, descrito em 1966 por Burkholder e colaboradores,⁷ sendo produzida através da fermentação utilizando uma bactéria de origem marinha do gênero *Thalassia sp.* Outra série de produtos naturais bioativos, recentemente isolados de ambientes marinhos são o da *Myriastra clavosa*, uma esponja marinha que possui cinco metabólitos biologicamente ativos.⁸ Estes metabólitos agem em células tumorais no colo do útero.

Metabólito da *Myriastra clavosa*

Pentabromopseudolina

Nosso laboratório vem há muitos anos se dedicando à síntese de produtos naturais, embora não seja esse o enfoque principal dos trabalhos do grupo. Nossa maior atividade centra-se no desenvolvimento de novas metodologias sintéticas que podem ser aplicadas na síntese de produtos naturais. Eventualmente o grupo aplica essas novas metodologias na síntese de moléculas bioativas, como ocorreu recentemente.

Em 2002, Marino, Comasseto e colaboradores publicaram a síntese da Macrolactina A, substância que apresenta atividade citotóxica e antiviral, sendo um potente inibidor do vírus *Herpes simplex* e do vírus HIV.⁹

Macrolactina A

1.1.2 – Síntese de Sistemas Poli-insaturados

1.1.2.1 - Métodos Convencionais

A busca por produtos naturais bioativos identificou uma classe de compostos que apresenta atividade antibiótica antitumoral.¹⁰ A característica estrutural comum a essa classe de compostos é um sistema conjugado insaturado, constituído por uma ligação dupla de estereoquímica definida Z entre duas ligações triplas (sistema enediínico). A principal característica destes compostos enediínicos antitumorais é agir como pré-drogas naturais, isto é, passam por um estado de ativação antes de exercer sua atividade biológica. Um dos mais importantes métodos de formação de sistemas enínicos e enediínicos foi desenvolvido por Sonogashira em 1975,¹¹ que consiste no acoplamento entre um haleto vinílico ou arílico e acetilenos terminais, promovido por espécies de paládio e cobre, como mostra o **Esquema 1.1**.

Esquema 1.1

Esta reação se processa em condições muito brandas, ocorrendo à temperatura ambiente e geralmente se completa rapidamente e com bons rendimentos. A reação de Sonogashira ocorre com total retenção da configuração da ligação dupla dos haletos vinílicos de origem.

A presença de sais de cobre (I) é essencial para que a reação ocorra à temperatura ambiente e o catalisador de paládio pode ser tanto de Pd(0) como de Pd(II),^{12, 13} sendo (Ph₃P)₂PdCl₂ o mais utilizado. Estudos mostram que a melhor proporção de sal de paládio e de cobre é de 2:3, e que a velocidade da reação dobra quando a quantidade do catalisador é alterada de 2% e 3% para 4% e 6% respectivamente,¹³ embora não haja mudança significativa no rendimento.

No procedimento original de Sonogashira, dietilamina foi empregada como solvente e base da reação. Outras bases que também podem ser utilizados com bons resultados são a trietilamina, a *N,N*-diisopropil etilamina ou 1 equivalente de diciclohexilamina com um co-solvente (geralmente THF ou acetonitrila).

Muitos alcinos, tanto alquílicos como arílicos, podem participar da reação de Sonogashira. Entretanto, existem alguns alcinos que, ou não reagem, ou apresentam baixa reatividade. Em particular acetilenos conjugados com grupos elétron-atraentes não reagem em reações de acoplamento. Esta restrição pode ser contornada, por exemplo, acoplando-se um álcool propargílico com posterior oxidação, ou usar o composto carbonílico protegido na forma de cetal ou de orto éster.¹⁴ Outros alcinos que apresentam dificuldade frente às condições de Sonogashira são os que possuem grupos amina ao longo da cadeia que, sob condições de catálise de paládio, se adicionam à ligação tripla para formar iminas cíclicas.¹⁵

Outro método de acoplamento que tem sido muito utilizado em síntese orgânica é a reação de acoplamento de Stille, desenvolvida em 1987.¹⁶ O acoplamento de Stille é realizado entre estannanas vinílicas e iodetos vinílicos, sob catálise de Pd(II), onde dienos são gerados com retenção de configuração das duplas ligações originais dos reagentes, como mostra o **Esquema 1.2**.

Esquema 1.2

Esta reação foi descrita inicialmente para a preparação de dienos, porém a metodologia foi adaptada por outros autores para a preparação de sistemas enínicos e enediínicos.¹⁷ Um exemplo desta adaptação se encontra no **Esquema 1.3**.

Esquema 1.3

Por este método, haloalcinos reagem com zincatos vinílicos, gerados *in situ* por transmetalção de estanilcupratos, levando a formação de eninos com alta estereo e regioseletividade.¹⁸

Um outro método de acoplamento de alcinos muito utilizado é o acoplamento do tipo Cadiot-Chodkiewicz,¹⁹ onde um alcino e um haloalcino são acoplados na presença catalítica de sais de Cu(I). A

grande vantagem deste método é que este pode ser utilizado para a obtenção de diínos assimétricos, contendo diversos grupos funcionais, como álcoois, epóxidos, peróxidos, ésteres, amidas e outros.

O acoplamento do tipo Cadiot-Chodkiewicz é muito eficiente e devido a isso uma série de variações foram desenvolvidas. Em 1996, Alami e Ferri²⁰ comunicaram um método catalítico de acoplamento cruzado entre alcinos terminais e haloalcinos, como indicado no **esquema 1.4** a seguir.

Esquema 1.4

Nestas condições, o alcino e o haloalcino são acoplados na presença de pirrolidina. A grande vantagem desta variação da reação de Cadiot-Chodkiewicz é que este método, além de ser mais simples, ocorre em condições mais brandas. Outras bases nitrogenadas podem ser utilizadas, embora pirrolidina seja a que fornece melhores resultados. Nestas condições reacionais, cloroalcinos são pouco reativos, sendo que para promoção deste acoplamento utiliza-se $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como co-catalisador. Iodoalcinos por sua vez são mais reativos, sendo mais indicados para esta reação. Um dos maiores problemas desta reação está na formação de diínos simétricos, como indica o **esquema 1.5**.

Esquema 1.5

Na presença de oxigênio há formação do alcino terminal homoacoplado, pois o Cu^{2+} formado por traços de oxigênio no meio leva o ânion acetileto a radical, gerando produtos de homoacoplamento. Este é um outro motivo para se utilizar iodoalcinos, pois por serem mais reativos diminuem a quantidade de produto homoacoplado, reagindo mais rapidamente.

Um outro tipo de preparação de sistemas poli-insaturados muito utilizado é a reação de olefinação de Wittig, que consiste na reação de compostos carbonílicos com ilidas de fósforo (**Esquema 1.6**), que pode ser previamente preparada ou gerada *in situ*. Esta ilida, ao reagir com compostos carbonílicos, forma alcenos.

Esquema 1.6

A primeira publicação da utilização da reação de Wittig em Síntese Total ocorreu em 1955,²¹ quando H. H. Inhoffen sintetizou a vitamina D (**Esquema 1.7**).

Esquema 1.7

A reação de Wittig foi prontamente aplicada industrialmente na síntese de produtos naturais como, por exemplo, a Vitamina A (**Esquema 1.8**), sendo muito vantajosa em relação aos procedimentos experimentais existentes até então.

Esquema 1.8

Para a reação de Wittig é necessária a preparação de uma ilida de fósforo, proveniente de um sal de fosfônio, que por sua vez pode ser sintetizado a partir de um haleto orgânico (**Esquema 1.9**).

Esquema 1.9

A ilida de fósforo pode ser de três tipos: estabilizada, semi-estabilizada, ou não-estabilizada. As ilidas de fósforo estabilizadas contêm grupos R fortemente elétron-atraentes, podem ser isoladas, e costumam ser estáveis a temperatura ambiente, porém são pouco reativas, sendo necessário empregar condições da reação mais drásticas (refluxo ou elevado tempo reacional) para que a reação se complete.

As ilidas não-estabilizadas são muito reativas, tendo que ser preparadas *in situ*, pois são dificilmente isoladas. Geralmente as reações que empregam essas ilidas são realizadas a baixas temperaturas e em poucas horas. Isso se deve ao fato destas ilidas serem muito reativas, ocorrendo facilmente sua decomposição. As ilidas semi-estabilizadas possuem características intermediárias das duas ilidas descritas anteriormente, e apresentam reatividades e estabilidades diversas. O mecanismo da reação de Wittig encontra-se no **esquema 1.10** a seguir.

Esquema 1.10

Após a adição do carbânion à carbonila, forma-se uma betaína que após rearranjo e eliminação de trifenilfosfinóxido leva a formação da olefina.

A estereoquímica da reação de Wittig pode ser controlada pela mudança das condições de reação. Para se prevalecer a olefina *cis*, o solvente usado geralmente é polar e a força iônica da solução baixa. Iídas estabilizadas tendem a formar olefinas *cis* quando a cetona ou aldeído não possuem grupos volumosos, que tendem a dirigir o ligante para a posição *trans*. Para prevalecer a olefina *trans*, o solvente usado geralmente é apolar e a força iônica da solução elevada e, para isso, é comumente adicionado sais de lítio à solução. Iídas não estabilizadas e aldeídos ou cetonas impedidas também tendem a formar olefinas *trans*.

O passo fundamental para a definição da olefina *cis* ou *trans* está na eliminação do trifenilfosfinóxido, decorrente da degradação da betaína. Isso ocorre devido a forte interação entre o fósforo e oxigênio, sendo que as condições da reação influenciam para a eliminação do trifenilfosfinóxido.

Essas características da reação de olefinação de Wittig a torna muito atraente, sendo muito utilizada em diversas sínteses orgânicas.

1.1.2.2 - Métodos de Síntese de Sistemas Insaturados Envolvendo Compostos de Telúrio

Os catalisadores de paládio são muito utilizados na formação de eninos e enediínos, porém não há muitos métodos de preparação destes sistemas com configuração *Z*. Por este motivo, as reações entre teluretos orgânicos e compostos de paládio já vêm sendo estudadas há algum tempo por nosso grupo, pois consistem em novos métodos de formação de ligações carbono-carbono.²² Em 1999, Comasseto e Zeni²³

publicaram uma comunicação sobre um método alternativo na formação de sistemas enínicos e enediínicos, utilizando teluretos vinílicos, em analogia à reação de Sonogashira (**Esquema 1.11**).

Esquema 1.11

Embora essa síntese seja muito prática e de grande importância, o custo de $PdCl_2$ é elevado e devido a isso as quantidades semi-catalíticas empregadas nesse tipo de reação dificultam a utilização deste procedimento para escalas preparativas.

Visando tornar este método mais atraente do ponto de vista sintético, nosso grupo vem tentando otimizar esta reação.²⁴ Recentemente nosso grupo desenvolveu um método alternativo, utilizando $CuCl_2$ ao invés de CuI , e com isso a quantidade de $PdCl_2$ necessária para realizar as reações de acoplamento foi diminuída para 10mol% (**esquema 1.12**).

Esquema 1.12

Outro método alternativo para o acoplamento consistiu na utilização de catalisadores de níquel, pois além destes serem mais baratos, a quantidade de catalisador necessária para realizar a reação é de 5mol% (**esquema 1.13**).

Esquema 1.13

Em decorrência do desenvolvimento de novos métodos de acoplamento de teluretos vinílicos com alcinos terminais, tornou-se possível a realização da síntese de compostos em escala preparativa utilizando-se estes novos métodos.

1.1.3 - *Cicuta virosa* e Seus Produtos Naturais Poli-insaturados.

Os efeitos tóxicos da planta venenosa conhecida por Cicuta ou *Cicuta virosa*, têm sido conhecidos por muitos séculos. A Cicutoxina (1), foi isolada pela primeira vez em 1915,²⁵ como um constituinte letal, causador de convulsões. Em 1953,²⁶ Anet e colaboradores elucidaram sua estrutura e em 1995, Wittstock e colaboradores mostraram a existência de mais de 10 congêneres da cicutoxina,²⁷ presentes na *Cicuta virosa*. Em 1999, Ohta e colaboradores isolaram, determinaram as configurações absolutas e a toxicidade dos álcoois poliacetilênicos: Cicutoxina (1), isocicutoxina (2), virol A (3), virol B (4) e virol C (5).²⁸

Estudos indicam que o congêner mais tóxico da *Cicuta virosa* é a cicutoxina (1), sendo aproximadamente 15 vezes mais tóxico que a isocicutoxina (2) e 10 vezes mais tóxico que o virol A (3). Na **tabela 1.1** se encontram os valores LD₅₀ para alguns componentes da *Cicuta virosa*.^{13, 14}

Tabela 1.1 – Valores de LD₅₀ para alguns componentes presentes na *Cicuta virosa*.

	Cicutoxina (1)	Virol A (3)	Isocicutoxina (2)	Virol C (5)	Virol B (4)
LD ₅₀ (mg/kg)	2,8	28	38,5	>100	> 100

Em 1999, K. Uwai e colaboradores sintetizaram os viróis A, B e C,²⁹ partindo de 3-hidróxi-1-alcinos quirais, que sofreram acoplamento utilizando-se um procedimento modificado de Sonogashira²⁹ e Cadiot-Chodkiewicz, como indicado no **esquema 1.14**. Wittstock e colaboradores acreditavam que ocorria isomerização entre os viróis B e C,³⁰ porém K. Uwai e colaboradores mostraram que esta isomerização não ocorre, sendo sintetizados de maneira distinta.

Esquema 1.14

Em 2002, Stefani e colaboradores sintetizaram o virol C por uma rota sintética diferente,³¹ como indicado no **Esquema 1.15**.

Esquema 1.15

Por esta rota sintética, o álcool quiral foi obtido utilizando-se um sulfóxido quiral como indutor de quiralidade na redução da carbonila, e a formação da dupla ligação foi efetuada através de uma reação de Wittig. Na etapa final da síntese foi realizado um acoplamento do tipo Cadiot-Chodkiewicz.

Até o presente momento não houve nenhuma publicação relatando a síntese tanto da Cicutoxina (1) quanto da Isocicutoxina (2). Por este motivo, estas moléculas são interessantes alvos sintéticos.

1.1.4 - Teluretos Vinílicos

O interesse dos químicos orgânicos por compostos contendo telúrio tem crescido consideravelmente nos últimos 20 anos, como pode ser comprovado pelos artigos de revisão e livros publicados abrangendo este tema.³²⁻³⁴

Dentre os compostos orgânicos de telúrio, os teluretos vinílicos são os mais explorados ultimamente e conseqüentemente vários métodos de preparação destes compostos e algumas aplicações sintéticas foram desenvolvidas, como a síntese da macrolactina A (6) (esquema 1.16).³⁵

Esquema 1.16

Entre os métodos de preparação de teluretos vinílicos conhecidos, a hidroteluração de alcinos é o método mais utilizado, pois é regio e estereosseletiva, levando principalmente ao telureto vinílico 1,2 dissustituído de configuração *Z* na dupla ligação envolvida. A hidroteluração consiste na adição de organoílo-teluroato de sódio a alcinos terminais efetuada em meio prótico, na maioria dos casos em refluxo de etanol. Nessa reação o teluroato é gerado *in situ* pela redução do ditelureto correspondente com borohidreto de sódio em meio prótico (esquema 1.17).

Esquema 1.17

Recentemente nosso laboratório tem desenvolvido novas técnicas de hidroteluração de alcinos, utilizando teluroato de lítio, que é produzido pela adição de alquil lítio sobre o telúrio elementar em THF. A este teluroato de lítio formado, adicionam-se 1,5 equivalentes de água ou etanol, sobre o qual são adicionados os compostos acetilênicos terminais, como se vê no esquema 1.18.

Esquema 1.18

Este método seria mais vantajoso do que a hidroteluração já descrita, pois além de possuir reatividade semelhante, evita-se a preparação do ditelureto de dibutila, de odor desagradável.

Pela proposta apresentada teríamos 3 fragmentos principais, que seriam reunidos em duas etapas chaves: uma reação de alquilação de teluretos empregando cloreto de paládio e uma reação do tipo Wittig.

O fragmento **7** poderia ser sintetizado partindo-se do 1,2-pentanodiol (**8**), que após ser submetido a uma resolução enzimática³⁶ seguida pela seqüência de tosilção seletiva, substituição de tosilato por brometo e proteção do grupo hidroxila, forneceria o haleto **9**, que seria convertido no fragmento desejado por quaternização com trifenilfosfina.

O fragmento **10** poderia ser sintetizado através de um acoplamento tipo Cadiot-Chodkiewicz²⁰ entre o iodoalcino **11** e um álcool propargílico. O produto deste acoplamento sofreria uma reação de eliminação,³⁷ fornecendo o diino **12** que por uma reação de acoplamento⁷ com o telureto **13** proveniente de uma hidroteluração do penteninol,³⁸ forneceria o álcool **14**. O Álcool **14** seria então oxidado e haveria a formação do fragmento **10**.

O término da síntese da isocicutoxina (**1**) seria efetuado através de um acoplamento tipo Wittig-Schlosser entre os fragmentos **3** e **4**, pois este forneceria preferencialmente a olefina de configuração *trans*.

1.2.2 – Síntese da Isocicutoxina

1.2.2.1 – Preparação do Diino 12a

Diino 12a

Para a preparação do diino **12a**, partimos do 4-Pentin-1-ol (**15**) comercial. Sendo esta a molécula que passaria pelo maior número de etapas sintéticas, decidimos primeiramente proteger a hidroxila do 4-Pentin-1-ol (**15**) com algum grupo de alta resistência, de difícil degradação e que tivesse pouca interferência nas análises espectrais (RMN, IV e MS). Os grupos protetores mais utilizados para álcoois primários são o TBDMS, o TMS, o TIPS e o THP. No **esquema 1.20** se encontram os possíveis produtos de proteção do 4-Pentin-1-ol (**15**) com estes grupos.

Esquema 1.20

Dentre os grupos acima mencionados, o selecionado foi o *t*-butildimetilsilil (TBDMS), pois tanto o THP quanto o TMS são lábeis, e tendem a se degradar com facilidade. Já o TIPS não é lábil, porém em espectros de RMN de ^1H este gera um hepteto de área 3 e um dubleto de área 18, o que dificultaria a análise espectral de moléculas posteriores.

Para a proteção do 4-Pentin-1-ol (**15**), primeiramente testamos o procedimento descrito por Corey e colaboradores,³⁹ para a proteção de álcoois em geral. Por este método, o álcool é agitado em DMF com cloreto de *t*-butildimetilsilano (TBDMSCl) e imidazol. No presente caso, devido à baixa volatilidade do DMF e a alta volatilidade do produto, este não pode ser isolado. A solução para este problema foi efetuar a proteção em CH_2Cl_2 que, por ser um solvente mais volátil, evapora antes do produto. O rendimento da reação efetuada em CH_2Cl_2 foi de 87%. No **esquema 1.21** encontra-se a preparação do silano **16**.

Esquema 1.21

A próxima etapa a ser realizada seria o acoplamento do silano **16** com o bromoálcool propargílico **17**. Para isso, foi escolhido o acoplamento do tipo Cadiot-Chodkiewicz.²⁰ O álcool diínico **18**, resultante deste acoplamento, foi preparado como indicado no **esquema 1.22**.

Esquema 1.22

Pelo método utilizado o produto foi obtido com 37% de rendimento baseado no alcino terminal de maior complexidade (silano **16**). Uma desvantagem desta metodologia é que dois equivalentes do silano **16** devem ser utilizados para a reação de acoplamento com o bromoálcool propargílico **17**, o que leva a formação de subprodutos.⁴⁰ É conhecido que nessas condições de reação ocorre o homoacoplamento do alcino terminal como reação secundária, principalmente quando em presença de oxigênio. Ao se diminuir a quantidade de alcino terminal utilizado, a quantidade de subproduto formado também diminui, porém o rendimento da reação é ainda menor, ocorrendo preferencialmente o homoacoplamento. Como a preparação do silano **16** utilizou reagentes de custo razoavelmente elevados (imidazol e TBDMSCl), optamos por acoplar o álcool propargílico **20** (comercial) com o haloalcino **19**, derivado do silano **16** (**esquema 1.23**).

Esquema 1.23

Para comparação de reatividade, preparamos o iodoalcino **19a** e o bromoalcino **19b** correspondentes ao haloalcino **19**.

Para a preparação do iodoalcino **19a**, decidimos utilizar um método simples, onde o próton acetilênico do silano **16** foi abstraído pela adição de *n*-BuLi a -78°C e, ao ânion formado, foi adicionado $\text{I}_{2(\text{s})}$ a -20°C (**Esquema 1.24**). O produto foi obtido com ótimo rendimento (83%).

Esquema 1.24

Para a preparação do bromoalcino **19b**, utilizamos três métodos distintos (**esquema 1.25**). Inicialmente utilizamos o método análogo ao anteriormente descrito (**esquema 1.24**), porém ao invés de adicionarmos $\text{I}_{2(\text{s})}$, adicionamos $\text{Br}_{2(\text{l})}$. Outro método utilizado foi o método de Strauss⁴¹, onde se adiciona NaOH a $\text{Br}_{2(\text{l})}$, com conseqüente adição sobre o alcino desejado. O terceiro método empregado foi a reação do alcino **16** em acetona com NBS/ AgNO_3 .⁴²

Esquema 1.25

Os três métodos utilizados levaram aos produtos em bons rendimentos, porém o método utilizando *n*-BuLi e $\text{Br}_{2(\text{l})}$ mostrou ser mais eficaz. Uma grande desvantagem da utilização de brometos em relação a iodetos é que os métodos de preparação de brometos são menos práticos, pois é muito difícil trabalhar com $\text{Br}_{2(\text{l})}$ sem que haja contato direto com ele, principalmente por inalação. Estes problemas não

costumam ocorrer quando trabalhamos com iodetos, porém estes tendem a ser mais reativos e instáveis que os brometos correspondentes.

Frente às diferenças existentes entre o iodoalcino **19a** e o bromoalcino **19b**, testamos suas reatividades com o álcool propargílico **20**, como indicado no **esquema 1.26** a seguir.

Esquema 1.26

Como obtivemos um rendimento superior no acoplamento tipo Cadiot-Chodkiewicz²⁰ com o iodoalcino **19a**, decidimos utilizá-lo ao invés do bromoalcino **19b**. Pudemos observar também que nesse caso a reação ocorreu com menor quantidade do alcino **20**. Conseqüentemente se formou menos subprodutos de homoacoplamento.

A próxima etapa sintética foi a preparação do diino **12a**, quando o diino **18** foi refluxado em xileno contendo NaOH macerado, como indicado no **esquema 1.27**.

Esquema 1.27

O rendimento desta reação, após a purificação cromatográfica, foi de 70%. O produto degradou em sílica durante sua purificação e tentativas de destilação se mostraram ainda menos eficientes, ocorrendo

grande polimerização do produto, mesmo sob vácuo. A purificação só foi possível quando feita por cromatografia em coluna de sílica flash rapidamente, minimizando as perdas por degradação.

Um problema encontrado nesta reação foi o aumento de escala. Ao se efetuar a reação na escala de 20 mmols, foi necessário um tempo consideravelmente maior, além do rendimento ser relativamente menor (50%). Na tentativa de melhorar o rendimento, efetuamos a reação em três solventes distintos: benzeno, tolueno e xileno (**esquema 1.28**).

Esquema 1.28

Como o produto tende a degradar em altas temperaturas e possui um ponto de ebulição baixo, a utilização de benzeno como solvente poderia melhorar o rendimento da reação, porém o tempo necessário para se completar a reação acabou se tornando muito elevado, levando a um baixo rendimento. Ao se utilizar tolueno, observamos que o rendimento foi maior. O melhor rendimento obtido para a síntese do dieno **12a** em escala preparativa foi de 60%.

1.2.2.2 – Síntese do Telurodieno 13

Para a síntese do telurodieno **13**, preparamos inicialmente o 2-Penten-4-in-1-ol (**21**). Um dos procedimentos descritos para sua preparação consiste no tratamento da epicloridrina (**22**) com dois equivalentes de acetileno de sódio em amônia líquida (**esquema 1.29**).³⁷ A reação foi realizada em uma escala de dois mols.

Esquema 1.29

Após a destilação o produto foi obtido com rendimento moderado de 40%, pois durante a reação e a destilação grande parte do produto se polimeriza. Pudemos observar que foi conveniente realizar a extração em éter etílico, pois este possui ponto de ebulição inferior ao acetato de etila, que é comumente utilizado. Ao se utilizar acetato de etila, grande parte do produto destila junto com o mesmo, o que não é adequado.

Para a reação de hidroteluração do 2-Penten-4-in-1-ol (**21**), testamos as duas metodologias usualmente empregadas (esquema 1.30).³⁴

Esquema 1.30

Os resultados foram os mesmos em ambos os casos, formando-se apenas o isômero **13** em 73% de rendimento.

1.2.2.3 – Preparação do Aldeído 10a

O aldeído **10a** seria preparado por alquinilação do telurodieno **13** com o diino **12a** intermediada por cloreto de paládio, seguido de uma reação de oxidação (**esquema 1.31**).

Esquema 1.31

Para a reação de alquinilação do telurodieno **13**, inicialmente utilizamos o método convencional onde foram usados 50 mol % de PdCl₂ e CuI, obtendo-se o álcool dienediínico **14a** com 78% de rendimento (**esquema 1.32**). A reação de acoplamento do diino é rápida, ocorrendo em aproximadamente 10 minutos, tempo relativamente inferior ao convencionalmente descrito para outros sistemas (2 - 4 horas).¹⁹

Esquema 1.32

O produto obtido é extremamente instável, sendo totalmente degradado em 48 horas, mesmo quando guardado a -10 °C e sob nitrogênio. Sempre que este produto foi preparado, teve que ser

purificado em coluna de sílica flash da maneira mais rápida possível, a fim de se diminuir perdas por degradação.

Pelo método inicialmente empregado, não conseguimos diminuir a quantidade de catalisador de paládio usado na reação. Menores quantidades de PdCl_2 levaram a rendimentos inferiores, com sobra de material de partida. Por esse motivo, testamos novos métodos de acoplamento desenvolvidos recentemente em nosso grupo. Um dos sistemas emprega CuCl_2 e PdCl_2 e outro emprega Ni(dppe)Cl_2 como catalisador. Ambos sistemas foram testados, como indicado no **esquema 1.33**.

Esquema 1.33

Em ambos os casos não observamos sequer traços do produto, sendo que apenas uma série de fragmentos de menor peso molecular foi encontrada. Um dos possíveis motivos do insucesso pode ser devido a grande instabilidade do produto.

A oxidação do álcool dienediínico **10a** foi efetuada inicialmente utilizando-se dois equivalentes de PCC a temperatura ambiente e ao abrigo de luz, a fim de se evitar a decomposição, tanto do material de partida quanto do produto (**esquema 1.34**).

Esquema 1.34

Obtivemos um rendimento de 40% para esta reação, que é considerado baixo e insatisfatório por ser uma etapa avançada na síntese. Para se tentar melhorar o rendimento da reação, resolvemos realizar a oxidação utilizando o método de Swern, que é uma oxidação mais suave e tende a dar bons rendimentos (esquema 1.35).

Esquema 1.35

Por esse método obtivemos rendimentos quantitativos após purificação por cromatografia em coluna de sílica flash. Durante o “work up” da reação, observamos a necessidade de efetuar a extração com uma solução de NaHCO_3 , pois traços de ácido isomerizam o aldeído completamente. Este aldeído embora seja instável, possui uma estabilidade superior a do seu álcool de partida, podendo ser armazenado por duas semanas a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ sob nitrogênio.

1.2.2.4 – Preparação dos Sais de Fosfônio

Conforme sugerido na nossa análise retrossintética, partimos para a preparação do sal de fosfônio **7**, que viria a ser utilizado na reação de Wittig com o aldeído **14a**. Para sua síntese, inicialmente partimos para a preparação do haleto **23*** correspondente.

Como através do método inicialmente proposto o rendimento máximo teórico seria 50% (**esquema 1.36**), decidimos preparar o haleto **23*** a partir de uma nova rota, delineada no **esquema 1.37**. Por esta nova rota, partiríamos da 2-pentanona (**24**), que sofreria os seguintes passos sintéticos: bromação em α seguida de uma redução biocatalítica, proteção da hidroxila e preparação do sal de fosfônio. Por esta nova rota, a redução biocatalítica teria 100% de rendimento máximo teórico, além de reduzirmos o número de etapas sintéticas para quatro.

Esquema 1.36

Esquema 1.37

É conhecido que a bromação de cetonas geralmente leva a formação de misturas de produtos α bromados e α,α dibromados. Por este motivo decidimos testar diversas condições de reação e solventes, a fim de obtermos os melhores rendimentos da bromocetona **25**. Os resultados obtidos para a formação da α -bromocetona⁴³ **25** se encontram no **esquema 1.38**.

Esquema 1.38

O melhor resultado obtido para a bromação da 2-pentanona (**24**) foi através do método de Br_2 / metanol, porém mesmo com este sistema obtivemos 25% do produto bromado no carbono secundário. Devido às características destes compostos (extremamente voláteis e lacrimogêneos), ficou extremamente difícil a tentativa de separação dos isômeros. Pelo mesmo procedimento preparamos a α -iodocetona análoga, porém não foi possível isolar o produto.

Com o resultado insatisfatório obtido na bromação da 2-pentanona (**24**), decidimos então partir para uma nova rota de preparação de halocetonas,⁴⁴ oxidando 1-penteno (**26**) à respectiva α -iodocetona **27**, como indicado no **esquema 1.39**. Por este método houve a formação da α -iodocetona **27** sem formação de produtos secundários. Foi possível identificar o produto por espectrometria de massas, porém o mesmo se apresentou muito instável, degradando-se por completo em coluna cromatográfica de sílica, sendo impossível isolar o composto.

Esquema 1.39

Considerando-se os resultados obtidos para a preparação de α -halocetonas, decidimos que o método utilizado para a continuação da síntese seria o método de bromação da 2-pentanona (**24**) em metanol, onde obtivemos rendimento de 76%. Como tivemos dificuldades na sua purificação, realizamos as reações subseqüentes com a mistura de produtos.

Para a redução racêmica da bromocetona **25**, empregamos NaBH_4 em metanol, que é um sistema redutor amplamente utilizado para redução de cetonas e aldeídos (**esquema 1.40**).

Esquema 1.40

O bromoálcool **23** preparado manteve as mesmas características da α -bromocetona de partida, sendo lacrimogêneo e volátil. Por esse motivo a mistura não foi separada, sendo utilizada dessa forma na próxima etapa.

A hidroxila foi protegida com dois grupos distintos; o trimetilsilano e o *t*-butildimetilsilano, como indicado no **esquema 1.41**.

Esquema 1.41

Testamos a quarternização dos brometos usando dois equivalentes de PPh_3 em benzeno sob refluxo. Mesmo após sete dias sob refluxo não foi observada a formação de produtos (**esquema 1.42**).

Esquema 1.42

Em vista desses resultados, decidimos modificar a rota sintética, deixando a etapa da redução para depois do acoplamento com o aldeído **14a**. Para isso, preparamos o sal de fosfônio **30**, proveniente da α -bromocetona **25** (esquema 1.43). A α -bromocetona **25** impura foi misturada com 1 equivalente de PPh_3 em benzeno. Devido a maior reatividade do haleto primário, isolamos apenas o sal de fosfônio **31**, que após recristalização em acetona apresentou-se na sua forma pura, com 76% de rendimento.

Esquema 1.43

O sal de fosfônio foi solubilizado em diclorometano e agitado por duas horas com solução aquosa de K_2CO_3 15%, levando a formação da ilida de fósforo **31** (esquema 1.44). Tempos de exposição elevados do sal de fosfônio à base levaram a formação de subprodutos,⁴⁵ que não puderam ser identificados.

Esquema 1.44

A purificação da ilida foi realizada por recristalização em acetato de etila, com rendimentos quantitativos.

1.2.2.5 – Tentativa de Reação de Wittig com o Aldeído 10a

A reação de Wittig entre o aldeído **10a** e a ilida de fósforo **31** foi realizada à temperatura ambiente e sob refluxo, porém em nenhum dos casos foi possível identificar o produto (**esquema 1.45**).

Esquema 1.45

Em ambos os procedimentos utilizados houve consumo do aldeído e da ilida de fósforo **31**, e conseqüente formação de trifenilfosfinóxido. Devido à instabilidade do aldeído **10a**, este pode ter se degradado antes de reagir com a ilida de fósforo, ou a cetona formada na reação de Wittig é extremamente instável, decompondo-se antes de ser isolada.

Em vista da não obtenção do produto, efetuamos a síntese de outro sal de fosfônio cuja ilida seria mais reativa. A haloidrina **32** foi preparada a partir do 1-penteno (**26**), após sua reação com I_2 em água e peróxido de hidrogênio (**esquema 1.46**).

Esquema 1.46

Nesta reação houve formação da halodrina **32a** e da halocetona **33**, proveniente da halogenação do solvente. A mistura reacional obtida é de muito difícil purificação por ser extremamente lacrimogênea e volátil. Por isso, tratamos a mistura com PPh_3 em benzeno, tentando desta maneira formar sais de fosfônio seletivamente, como mostrado no esquema 1.47.

Esquema 1.47

À temperatura ambiente a halocetona **33** foi convertida integralmente no sal de fosfônio **34**, que após filtração foi separado da mistura inicial. A solução resultante após refluxo por 12 horas levou a formação do sal de fosfônio **35**, que quando filtrado foi obtido na sua forma pura.

A reação de Wittig entre a ilida de fósforo proveniente do sal de fosfônio **35** e o aldeído **10a** foi efetuada a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ conforme indicado no esquema 1.48.

Esquema 1.48

Mesmo efetuando-se a reação de Wittig com uma ilida mais reativa e em condições mais brandas, não foi possível isolar o produto, embora tenha sido observada a formação de trifenil fosfinóxido e o consumo total do material de partida.

Estes foram os últimos resultados obtidos na síntese da isocicutoxina (2).

1.3 – Conclusão

Embora não tenha sido concluída a síntese da isocicutoxina, o aldeído **10a**, um intermediário avançado da síntese, foi preparado com um rendimento total de 34% através de 7 etapas sintéticas seqüenciais. Diversos sais de fosfônio foram sintetizados e duas ilidas provenientes destes sais foram reagidos com o aldeído **10a**, porém nenhum deles levou ao produto. Reações alternativas às reações de Wittig realizadas poderiam levar ao produto desejado, como a olefinação de Peterson,⁴⁶ Julia⁴⁷ ou Horner.⁴⁸

1.4 - Parte Experimental

1.4.1 - Procedimentos Padrões

Os espectros de absorção na região do IV foram registrados em um espectrômetro Perkin-Elmer FT-IR modelo 1750 ou Bomen-Michelson em filme, e os valores foram listados em cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido em pastilhas de KBr ou NaCl, e as absorções listadas em número de onda (cm^{-1}). Os espectros de RMN de ^1H a 300 MHz e RMN de ^{13}C a 75 MHz foram registrados em um espectrômetro Varian (AC-300), e os espectros de RMN de ^1H a 500 MHz e RMN de ^{13}C a 125 MHz foram feitos em um espectrômetro Bruker (DRX-500), utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno para os compostos que não possuíam silício em sua constituição. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As multiplicidades estão assim representadas: s (singleto), d (dubleto), t (triplete), q (quinteto), m (multiplete), dd (duplo dubleto), dt (duplo triplete), ddt (duplo duplo triplete) e qap (quinteto aparente). Nas separações por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizou-se sílica gel 60 Merck 230-400 mesh, previamente tratada com Et_3N e ativada a 200°C por 24 horas (1 litro de sílica para 20 mL de Et_3N em diclorometano). As cromatografias em camada delgada foram realizadas com placas de sílica-gel GF Merck e reveladas com luz ultravioleta e uma solução aquosa de vanilina em ácido sulfúrico e metanol. Os solventes foram evaporados em rotoevaporadores da marca Büchi. Todos os solventes utilizados nas reações foram previamente tratados conforme procedimentos descritos na literatura.⁴⁹ As cromatografias gasosas foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso de marca HP 5890, equipado com coluna capilar metil-silicone (5m x 0,53mm x 0,25mm), utilizando-se detector de ionização de chama e N_2 como gás de arraste. As análises de CG-MS foram efetuadas em um espectrômetro Shimadzu A-17B, com ionização por impacto de elétrons.

1.4.2 – Procedimentos de Preparação dos Compostos

1.4.2.1 – Preparação do Silano 16 (tert-butildimetil (pent-4-inoxi) silano)

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, munido de agitação magnética, sob nitrogênio e contendo CH_2Cl_2 (60 mL), foi solubilizado o TBDMSCl (4,2 g, 50 mmol) e imidazol (7,5 g, 120 mmol). Após cinco minutos foi adicionado lentamente o álcool **15** (3,785 g, 45 mmol) sobre essa solução. Após 24 horas, a reação foi tratada com NaHCO_3 , e o produto extraído com CH_2Cl_2 e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO_4 , filtrada e o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizando-se como eluente 3% de acetato de etila em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido incolor, pouco volátil.

Rendimento : 7,77 g (87%).

RMN de ^1H 500 MHz: δ (ppm): 0,051(s, 6H); 0,889 (s,9H); 1,720(qap, 2H, $J=6,5$ Hz); 1,921(t, 1H, $J=2,5$ Hz); 2,2675 (dt, 2H, $J=7$ Hz, 2,5 Hz); 3,693(t, 2H, $J=6,5$ Hz).

RMN de ^{13}C 125 MHz: δ (ppm): -4,96 ; 15,232 ; 18,713; 26,323; 31,917; 61,820; 68,627; 84,646.

LR-MS: 139, 111 (100%), 83, 75, 65.

1.4.2.2 – Preparação do Iodoalcino 19a ((5-iodopent-4-iniloxi)(tert-butil) dimetilsilano)

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, munido de agitação magnética e sob nitrogênio, contendo o alcino **16** (5,95g , 30 mmol) em THF (80mL) e resfriado a -20°C, adicionou-se lentamente n-BuLi. Após 5 minutos do término da adição, adicionou-se I₂ (9,13 g , 36 mmol). Após 3 horas, a mistura reacional foi tratada com 5 ml de solução saturada de Na₂S₂O₃, e extraída com acetato de etila e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO₄, filtrada e o solvente eliminado em um evaporador rotatório. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, utilizando-se como eluente 5% de acetato de etila em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido incolor.

Rendimento: 8,27g (85%).

RMN de ¹H 500 MHz: δ (ppm): 0,041 (s, 6H); 0,880 (s, 9H); 1,696 (qap, 2H, J=6,5 Hz); 2,438 (t, 2H, J=6,9 Hz); 3,664 (t, 2H, J=6,0 Hz).

RMN de ¹³C 125 MHz: δ (ppm): -7,3237; -5,3680; 17,2344; 18,3043; 25,9062; 31,4291; 61,3457; 61,3457; 94,2642

LR-MS: 267, 253, 239, 215, 209, 185, 165, 139, 125, 109, 85, 75(100%), 59.

IV: 777, 837, 1106, 2858, 2893, 2931, 2952

Análise elementar esperada: 40,74% C , 6,53% H. Obtida: 40,78% C, 6,25% H

1.4.2.3 – Preparação do Álcool Propargílico 20

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, munido de agitação magnética e sob nitrogênio, contendo o iodoalcino **19a** (6,50 g , 20mmol) e o álcool propargílico (2,52 g , 30 mmol) em pirrolidina (40 mL), sob banho de água, adicionou-se CuI (380 mg , 2 mmol) em pequenas porções. Após uma hora de reação, adicionaram-se 10 mL de solução 3:1 NH₄Cl : NH₄OH. O produto foi extraído com acetato de etila e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO₄, filtrada e o solvente eliminado em um evaporador rotatório. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, utilizando-se como eluente primeiramente hexano, para a retirada de impurezas apolares. Após recolher a fração apolar, utilizou-se como eluente acetato de etila 20% em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido laranja, muito viscoso.

Rendimento: 4,83g (86%)

RMN de ¹H 300 MHz: δ (ppm): 0,045 (s, 6H); 0,881 (s, 9H); 1,515 (s, 6H); 1,716 (qap, 2H, J=6,6 Hz); 1,949 (s, 1H); 2,362 (t, 2H, J=7,2 Hz); 3,666 (t, 2H, J=6,3 Hz).

RMN de ¹³C 75 MHz: δ (ppm): -5,413, 15,698, 18,236, 25,856, 31,138, 61,314, 64,406, 65,445, 67,301, 79,806, 81,369, 83,979.

LR-MS: 281, 223, 205, 195, 177, 165, 149, 131, 116, 105, 91, 75(100%), 59.

IV: 777, 807, 837, 960, 1073, 1105, 1157, 1256, 1365, 1383, 1434, 1468, 2859, 2893, 2932, 2954, 2981, 3366.

Análise elementar esperada: 68,52% C , 10,06% H. Obtida: 68,67% C, 10,22% H

1.4.2.4 – Preparação do Diino 12a (tert-butil(hepta-4,6-diiniloxi) dimetilsilano

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, munido de agitação magnética e sob nitrogênio, contendo o álcool propargílico **20** (4,2 g ,15 mmol) em tolueno (40 mL), adicionou-se NaOH macerado (0,6 g) e refluxou-se por 90 minutos sob forte agitação. O produto foi extraído com acetato de etila e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO₄, filtrada e o solvente eliminado em um evaporador rotatório. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, utilizando-se como eluente acetato de etila 5% em hexano. Cuidado foi tomado, pois o produto tende a se decompor em sílica. O produto se apresentou na forma de um líquido marrom, pouco volátil.

Rendimento 2,0g (60%)

RMN de ¹H 500 MHz: δ (ppm): 0,00 (s, 7H); 0,837 (s, 10H); 1,674 (qap, 2H, J=6,5 Hz); 1,800 (dt, 1H, J=1,5; 0,5 Hz); 2,297 (dt, 2H, J=7 Hz, 1,5 Hz); 3,625 (t, 2H, J=6,0 Hz).

RMN de ¹³C 125 MHz: δ (ppm): -5,439 ; -5,342; 15,451 ; 18,251; 25,861; 30,979; 61,183; 64,404; 64,787; 68,435; 77,991.

LR-MS: 165(100%), 149, 137, 123, 107, 91, 75, 59.

IV: 661, 777, 837, 967, 1073, 1105, 1254, 1388, 1468, 2859, 2893, 2931, 2954, 3310.

1.4.2.5 – Preparação do 2-Penten-4-in-1-ol (21)

A um balão de três bocas contendo $\text{NH}_3(l)$ (2 L), resfriado a -78°C , com um dedo frio, resfriado a -78°C , com agitação magnética, passou-se um fluxo de acetileno. Lentamente, adicionou-se Na^0 (38g, 1,6 mol), durante 40 minutos. Após essa adição, diminuimos o fluxo de acetileno e adicionamos mais Na^0 (8 g, 0,4 mmol). Quando a solução deixou de estar azul, epicloridrina (92 g, 1 mol) foi adicionada lentamente por duas horas, através de um funil de adição. Após o término da adição, a temperatura foi deixada atingir -40°C e foi mantida assim por 4 horas. Após este período, aproximadamente 80 g de NH_4Cl foram adicionados e a amônia líquida foi evaporada. Após a evaporação, o sólido residual foi lavado com Et_2O . A solução foi seca com MgSO_4 , filtrada e o solvente evaporado em um evaporador rotatório e o resíduo foi destilado à pressão reduzida, tomando-se o cuidado de se resfriar o balão coletor com banho de gelo seco. O produto se apresentou na forma de um líquido pouco viscoso, de coloração levemente amarelada e pouco volátil.

Rendimento: 32,8g (40%)

1.4.2.6 – Preparação do Telurodieno 13 ((2E,4Z)-5-(butiltellanil) penta-2,4-dien-1-ol

A um balão de duas bocas, com condensador de refluxo e sob nitrogênio, previamente flambado sob N₂, para a retirada de traços de oxigênio, adicionou-se Te⁰ (3,8g , 30 mmol) e em seguida THF (180 mL). Sob forte agitação, adicionou-se lentamente n-BuLi (23,5 mL , 33 mmol), até a solução se tornar amarelada (pode se tornar incolor ou às vezes verde, dependendo da quantidade de oxigênio existente). Após a mudança de cor, foram adicionados etanol (5,6 mL) e o alcino terminal (2,7 g , 33 mmol) e a mistura foi refluxada por 6 horas. O produto foi então extraído com solução aquosa saturada de NaCl e acetato de etila. A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e o solvente evaporado em um evaporador rotatório e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizando-se primeiramente hexano como solvente, para a retirada de impurezas apolares, e depois utilizando-se como eluente acetato de etila 10% em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido pouco viscoso, de cor alaranjada.

Rendimento: 5,9g (73 %)

RMN de ¹H 300 MHz: δ (ppm): 0,920 (t, 3H, J=7,2 Hz); 1,340 (Sext, 2H, J=7,2Hz); 1,756 (quint, 2H, J=7,5Hz); 2,194 (s, 1H); 2,721 (t, 2H, J=7,2 Hz); 4,195 (d, 2H, J=5,0 Hz); 5,917 (dt, 1H, J=15Hz; 6Hz); 6,173-6,264 (ddt, 1H, J=14,7Hz; 9Hz; 1,5Hz); 6,725-6,830 (m, 2H).

RMN de ¹³C 75 MHz: δ (ppm): 7,34; 13,658; 25,164; 34,355; 63,429; 106,600; 132,043; 134,282; 137,044.

LR-MS: 270, 213, 181, 166, 143, 126, 83, 66, 53(100%).

IV: 3310, 3013, 2957, 2925, 2865, 2731, 1559, 1458, 1371, 1322, 1299, 1248, 1222, 1182, 1092, 1059, 1001, 942, 920, 805, 761, 696, 636.

1.4.2.7 – Preparação do Álcool Dienodiínico 14a

A um balão de duas bocas, sob N_2 e com agitação magnética, contendo uma solução de MeOH para HPLC (10 ml), adicionou-se a temperatura ambiente $PdCl_2$ (1 mmol, 180 mg) e CuI (1 mmol, 190.5 mg). Após cinco minutos, o telureto **13** (2 mmol, 536 mg) foi adicionado, deixando-se agitar por mais 15 minutos, quando então adicionou-se o acetileno terminal **12a** (2,2 mmol, 490 mg) e Et_3N (1 ml). Após duas horas de agitação a temperatura ambiente, filtrou-se em celite, e extraiu-se com uma solução aquosa saturada de NaCl e acetato de etila. A solução foi seca com $MgSO_4$, filtrada e o solvente retirado com o auxílio de um evaporador rotatório e o produto foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando-se como eluente acetato de etila 8% em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido muito viscoso, de cor marrom escura.

O produto obtido é extremamente instável.

Rendimento: 475mg (78 %).

RMN de ^1H 500 MHz: δ (ppm): 0,048 (s, 9H); 0,883 (s, 14H); 1,752 (qap, 3H, $J=6,5$ Hz); 2,433 (dt, 2H, $J=8,0$ Hz; 1,0 Hz); 3,682 (t, 2H, $J=6,0$ Hz); 4,259 (dd, 2H, $J=5,5$ Hz; 1,5 Hz); 5,440 (d, 1H, $J=11$ Hz); 6,025 (dt, 1H, $J=15,5$ Hz; 5,5 Hz); 6,528 (t, 1H, $J=10,8$); 6,777-6,866 (m, 1H).

RMN de ^{13}C 125 MHz: δ (ppm): -5,373 ; 16,158 ; 18,283 ; 25,896 ; 31,264 ; 61,377 ; 63,106 ; 65,286 ; 80,646 ; 86,032 ; 108,475 ; 128,029 ; 136,634 ; 142,171.

LR-MS: 247, 229, 217, 201, 183, 173, 153, 128, 115, 105, 89, 75(100%), 59.

IV: 662, 778, 837, 945, 978, 1005, 1106, 1254, 1358, 1388, 1407, 1430, 1467, 1681, 2228, 2858, 2891, 2930, 2953, 3387.

1.4.2.8 – Preparação do Aldeído 10a

A um balão contendo cloreto de oxalila (1,1 mmol, 140 mg), dissolvido em diclorometano seco (2,5 mL) e resfriado a -60 °C, adicionou-se uma solução de DMSO (2,4 mmol, 225 mg) em diclorometano (0,5 mL), durante cinco minutos. Após 10 minutos de agitação, adicionou-se uma solução do álcool dienodifênico **14a** (1 mmol, 307 mg) em diclorometano (1 mL). Após 15 minutos de agitação, adicionou-se trietilamina (0,5 mL). Após 5 minutos, o banho foi removido e adicionou-se 3 mL de água. A solução foi extraída com diclorometano (50 mL) e lavada com uma solução de NaHCO₃ (20 mL) e solução saturada de NaCl (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄.H₂O e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório. O produto foi purificado em coluna de sílica flash, utilizando-se 5% de acetato de etila em hexano. O produto se apresenta na forma de um líquido muito viscoso, de coloração marrom escura.

Rendimento: 300 mg (98%)

RMN de ¹H 500 MHz: δ (ppm): 0,094(s, 6H); 0,928 (s, 9H); 1,807(qap, 2H, J=5,5 Hz); 2,519(dt, 2H, J=6,0Hz; 1,0 Hz); 3,733(t, 2H, J=6,0 Hz); 5,945(d, 1H, J=10,0Hz); 6,283(dd, 1H, J=15,5Hz; 8Hz); 6,750(t, 1H, J=11,5 Hz; 7,609(ddd, 1H, J=15,5Hz ; 11,5Hz ; 1Hz); 9,714 (d, 1H, J=8Hz).

RMN de ¹³C 125 MHz: δ (ppm): -5,372 ; 16,296 ; 18,295 ; 25,900 ; 31,101 ; 61,293 ; 64,908 ; 70,715 ; 85,259 ; 89,193 ; 118,091 ; 133,864 ; 139,464 ; 193,794.

LR-MS: 245, 231, 217, 199, 185, 175, 159, 151, 129, 115, 105, 89, 75(100%), 59.

1.4.2.9 – Preparação da Bromocetona 25 (1-bromopentan-2-ona)

Em um balão, sob banho de gelo, contendo 2-pentanona (860 mg, 10 mmol) em metanol (6 mL) foi adicionado Br₂ em uma única porção. Após aproximadamente 45 minutos, quando a coloração da solução desapareceu, adicionaram-se 3 mL de água e agitou-se por 8 horas. Após este período, adicionou-se solução aquosa 10% de carbonato de potássio e extraiu-se o produto com éter etílico e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO₄, filtrada e o solvente foi evaporado em um evaporador rotatório. O produto foi parcialmente purificado por destilação horizontal. O produto se apresenta na forma de um líquido extremamente volátil e lacrimogêneo.

Rendimento: 1,25 g (76%)

1.4.2.10 – Preparação do Sal de Fosfônio 30

A um balão, sob nitrogênio, foi solubilizado PPh₃ (0,787 g, 3 mmol) em benzeno seco (3mL). Adicionou-se a bromocetona **25** (495 mg, 3 mmol) e após 24 horas, o sólido branco foi filtrado, que após seco foi recristalizado de diclorometano e hexano. O produto se apresentou na forma de cristais brancos.

Rendimento: 0,97 g (76%)

RMN de ¹H 300 MHz: δ (ppm): 0,811 (t, 3H, J=7,5Hz); 1,530 (sext, 2H, J=7,5Hz); 2,948 (t, 2H, J=6,9Hz); 5,876 (d, 2H, J=11,7 Hz); 7,607-7,889 (m, 17H).

RMN de ¹³C 75 MHz: δ (ppm): 13,527, 16,840 ; 39,850 ; 40,615 ; 46,856(d, J=5,5 Hz) ; 130,405(d, J=12,6 Hz) ; 134,133 (d, J=10,9 Hz) ; 135,004(d, J=2,85 Hz) ; 203,190 (d, J=6,9 Hz)

IV: 3011, 2969, 2930, 2839, 276, 2717, 2547, 1705, 1584, 1484, 1456, 1436, 1405, 1368, 1338, 1320, 1288, 1160, 1107, 1024, 996, 905, 884, 861, 805, 750, 713, 689, 517.

Ponto de fusão: 189 °C.

1.4.2.11 – Preparação da Ilida de Fósforo 31

A um balão contendo o sal de fosfônio **30** (427 mg, 10 mmol) em diclorometano (40 mL), adicionou-se solução aquosa 10% de carbonato de potássio (50 mL) e agitou-se fortemente. Após 2 horas, o produto foi extraído com diclorometano e solução aquosa saturada de NaCl. A solução foi seca com MgSO_4 , filtrada e o solvente foi evaporado em um evaporador rotatório. Dissolveu-se então a ilida de fósforo em benzeno, a fim de se retirar o sal de fosfônio que não reagiu. A solução foi seca com MgSO_4 novamente, filtrada e o solvente evaporado em um evaporador rotatório. O produto se apresentou na forma de um sólido levemente amarelado.

Rendimento: 340 mg, (99%).

RMN de ^1H 300 MHz: δ (ppm): 0,971 (t, 3H, $J=7,3\text{Hz}$); 1,694 (sext, 2H, $J=7,3\text{Hz}$); 2,336 (tap, 2H); 7,490-7,712 (m, 17H).

RMN de ^{13}C 75 MHz: δ (ppm): 13,527, 16,840 ; 39,850 ; 40,615 ; 46,856 (d, $J=5,5\text{ Hz}$) ; 130,405 (d, $J=12,6\text{ Hz}$) ; 134,133 (d, $J=10,9\text{ Hz}$) ; 135,004 (d, $J=2,85$) ; 203,190 (d, $J=6,9\text{ Hz}$)

Ponto de fusão: 143-144 °C

Capítulo 2

Síntese de Feromônios Diênicos Utilizando Reagentes de Telúrio

2.1 - Introdução

2.1.1 - Feromônios de Insetos⁵⁰

Feromônios são moléculas orgânicas que geralmente possuem grupos funcionais álcool ou éster. Os mesmos são produzidos e secretados por um animal a fim de provocar algum tipo de resposta em outro da mesma espécie e, devido a isso, são considerados modificadores de comportamento. Alguns organismos mais simples produzem seus feromônios a partir de pequenas modificações em moléculas com estrutura similar adquiridas por outras fontes, já que nem todos os animais são capazes de produzi-los completamente.

A principal característica dos feromônios é sua alta volatilidade, propriedade fundamental para que possa ser detectado por outro animal que pode estar a quilômetros de distância. A eficiência de transmissão de informação por meio de feromônios é tão grande que basta baixa concentração para provocar resposta. As respostas provocadas por feromônios podem ser de vários tipos, sendo que estas vão desde a atração do macho pela fêmea, até o alerta de perigo. Os feromônios são compostos que não possuem cheiro, não danificam outros animais, e nem colocam em risco a saúde das pessoas.

No caso dos feromônios sexuais, a fêmea é geralmente responsável pela liberação do feromônio, visando à atração do macho. Quando esta libera o feromônio, o mesmo é disperso na atmosfera, formando a chamada *nuvem de feromônio*, cuja forma e tamanho são determinados pelas condições locais, como a temperatura e a força do vento. Quando o feromônio sexual é detectado pelo macho, este passa a seguir a trilha de feromônio através do seu gradiente de concentração, isto é, ele vai seguindo para regiões de concentração cada vez maiores de feromônio, até chegar à fonte, isto é, a fêmea.

Os feromônios de agregação diferem dos feromônios sexuais, pois estes atraem insetos de ambos os sexos, enquanto os feromônios sexuais só afetam indivíduos de determinado sexo e em determinado estágio da vida. Este tipo de feromônio é comumente utilizado por baratas, a fim de se agregar e se proteger.

Certos tipos de formigas, ao retornarem para o formigueiro com alimento, deixam uma trilha de feromônio que atrai e guia outras formigas para o alimento. Esta trilha é continuamente renovada enquanto ainda houver alimento e, quando este cessa, o feromônio deixa de ser produzido, evitando que as formigas se confundam com outras trilhas que ainda possuam suprimentos ativos de alimentos (**Figura 2.1**).

Figura 2.1 – Formigas seguindo trilha artificial de feromônio.

Os feromônios podem ser utilizados no controle de pragas pelos seres humanos, e de diversas maneiras. Um exemplo de controle de pragas consiste na chamada *detecção*, que vem a ser a primeira etapa de identificação de pragas, pois os insetos são atraídos para armadilhas, mesmo quando estes se encontram em pequeno número. Este procedimento é utilizado para se verificar a existência de possíveis pragas e, deste modo, verificar a extensão do problema. Existe também o *aprisionamento em massa*, que é um método utilizado para controle de pragas na agricultura, pois diversas armadilhas são colocadas em diferentes pontos da plantação, atraindo insetos impedindo que estes procriem, pois os machos se aglomeram em volta da fonte de feromônio ao invés de buscar as fêmeas. Um outro método utilizado é o método conhecido por *morte*, que consiste em atrair os insetos para uma área específica da plantação, sendo então aplicados agrotóxicos apenas nesta área, diminuindo a quantidade de produtos nocivos utilizados e aumentando a qualidade do cultivo. Esta medida além de trazer economia ao agricultor, traz vantagens aos consumidores. Outro método de controle muito utilizado é o método do *não acasalamento*, pois ao se saturar uma área com feromônios, os machos ficam confusos, e não conseguem encontrar uma fêmea para copular. Deste modo, a chance de encontro fica muito reduzida, diminuindo assim a procriação da espécie. Para este tipo de controle, são necessários maiores cuidados e quantidades de feromônios. Atualmente o método do *não acasalamento* é o melhor e mais utilizado método para controle de pragas, pois pode atingir toda a região de cultivo e não ocorre a utilização de produtos nocivos à saúde.

2.1.2 - Síntese de Feromônios Diênicos

Em virtude do crescente interesse no desenvolvimento e utilização de feromônios nas últimas décadas, novas metodologias para a síntese dos mesmos têm sido desenvolvidas.⁵¹

Em geral, grande parte destes feromônios é derivada de ácidos graxos, pois possuem cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas na forma de alcenos ou alcinos, ocorrendo inclusive sistemas conjugados. Dentre estes feromônios, destaca-se o Bombicol (1), o primeiro feromônio de insetos isolado e com propriedade de atrativo sexual de *Bombyx mori*, o bicho-da-seda, em cuja estrutura está presente a unidade diênica conjugada (Z,E).

Devido ao interesse pelo potencial agrícola destes compostos, diversas sínteses destes feromônios foram desenvolvidas, empregando diferentes metodologias.⁵² Dentre as diversas estratégias utilizadas, temos aquela no qual o dieno é construído pela reação de Wittig,⁵³ onde um aldeído insaturado reage com uma ilida de fósforo. O dieno conjugado também pode ser preparado por reação de acoplamento entre dois alcenos funcionalizados.⁵⁴ Outra abordagem consiste na extensão de cadeia carbônica por deslocamento nucleofílico, utilizando um dieno com um nucleóforo apropriado na posição alílica.⁵⁵ A hidrogenação de eninos também é utilizada, onde um enino é hidrogenado levando ao alceno Z.⁵⁶ (Esquema 2.1).

Esquema 2.1

Em 1975 Normant e colaboradores sintetizaram o Bombicol (1) utilizando reações de substituição nucleofílica de acetatos alílicos por um reagente de Grignard, catalisado por sais de cobre,⁵⁷ como mostrado no **esquema 2.2**.

Esquema 2.2

Em 1983 Suginome e colaboradores sintetizaram o mesmo feromônio por meio de um acoplamento entre a borana e brometo vinílicos catalisado por paládio,^{51a} como mostrado no **esquema 2.3**.

Esquema 2.3

Gardette e colaboradores desenvolveram uma metodologia para a síntese de diversos tipos de feromônios diênicos conjugados, através do acoplamento de haletos e cupratos vinílicos (**esquema 2.4**).^{51b}

Esquema 2.4

Embora esta seja uma metodologia muito versátil, pois permite a síntese de uma grande variedade de feromônios diênicos, sua grande desvantagem consiste na necessidade da preparação de duas unidades vinílicas distintas.

Dentre os diversos métodos empregados na síntese destes compostos, nenhuma metodologia utiliza um bloco de construção comum para a síntese de quaisquer compostos que contenha a unidade diênica conjugada (*Z,E*), o que tornaria a obtenção de tais compostos muito prática. Neste contexto, a química desenvolvida utilizando teluretos vinílicos pode ser extremamente vantajosa.

Nosso laboratório tem desenvolvido metodologias que podem ser aplicadas na síntese de feromônios contendo sistemas diênicos conjugados, como a hidroteluração de alcinos⁵⁸ e o acoplamento cruzado entre organocupratos e teluretos vinílicos.⁵⁹ A hidroteluração de alcinos leva a formação de teluretos vinílicos de configuração *Z* e o acoplamento cruzado com organocupratos gera alcenos, com retenção da configuração inicial do telureto vinílico (**Esquema 2.5**).

Esquema 2.5

Dentre os compostos orgânicos de telúrio, os teluretos vinílicos são os mais explorados, existindo diversos métodos para a preparação destes compostos.^{58b}

2.1.3 - Substituição nucleofílica de acetatos alílicos⁶⁰

Em reações de substituição nucleofílica contendo bons grupos de saída, os acetatos alílicos são levados a seus compostos homologados com estereo e regioseletividade. Do ponto de vista sintético, em tais moléculas a formação seletiva da ligação carbono-carbono através da substituição nucleofílica por espécies organometálicas é de grande interesse e pode ser aplicada na síntese de compostos de importância biológica. Substituições de acetatos alílicos em reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ são um processo de segunda ordem onde ocorre a inversão de configuração do centro quiral. Um tipo de reação muito comum, que geralmente ocorre juntamente com a reação tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ é a reação do tipo $\text{S}_{\text{N}}2'$, que vem a ser a adição à dupla ligação com sua migração, seguida de eliminação do grupo de saída. O mecanismo do rearranjo alílico é de segunda ordem, e ocorre na posição γ , enquanto a substituição na posição α é dificultada estericamente.

A substituição alílica de acetatos por reagentes de Grignard ocorre na presença de catalisadores de cobre. Fouquet e colaboradores mostraram que quando o acetato **2** é tratado com brometo de butil magnésio, este é convertido régio e estereosseletivamente a *trans*-2-octeno **3** utilizando-se Li_2CuCl_4 como catalisador, não sendo observado outros produtos (**esquema 2.6**).

Esquema 2.6

Recentemente, Bäckvall mostrou que tais reações são muito dependentes da temperatura, catalisador e tempo de adição do reagente de Grignard. O catalisador de cobre mais conveniente para promover essas reações é o Li_2CuCl_4 , pois este é solúvel em muitos solventes orgânicos e é rapidamente reduzido a cobre (I) em presença de reagente de Grignard, mesmo a -78°C . A influência de adição do reagente de Grignard é um fator importante na regiosseletividade da reação (**esquema 2.7**).

Esquema 2.7

A adição lenta de reagente de Grignard favorece o produto de $\text{S}_{\text{N}}2'$, bem como maior temperatura e uma menor quantidade de catalisador Li_2CuCl_4 .

Bäckvall também mostrou que o efeito do solvente é importante na regiosseletividade, sendo que geralmente em THF o produto obtido é principalmente o de $\text{S}_{\text{N}}2$, enquanto que em Et_2O o produto obtido é praticamente apenas o de $\text{S}_{\text{N}}2'$ (**esquema 2.8**).

Esquema 2.8

Uma gama de variáveis deve ser observada para promover este tipo de reação, desde o catalisador utilizado, até a velocidade de adição dos reagentes.

2.1.4 - Reações de Troca Telúrio-Cobre e Acoplamentos cruzados

Uma das reações mais importantes da química de telúrio consiste nas reações de troca Te - metal.^{58b} Uma das reações mais estudadas pelo nosso grupo é a reação de troca entre teluretos vinílicos e organocupratos para a formação de cupratos vinílicos, que ocorre com retenção da geometria do telureto original (**Esquema 2.9**).⁶¹ Estes organometálicos podem participar de diversas reações, tais como abertura de epóxidos e reação de adição conjugada a enonas.

Esquema 2.9

Um dos avanços mais recentes desta reação é o uso de ligantes não transferíveis derivados de selenolatos e telurolatos alquílicos. Tais cupratos exibiram pronunciada estabilidade que permitiu, em alguns casos, adicionar à enonas à temperatura ambiente (**esquema 2.10**).⁶²

Esquema 2.10

Um dos aspectos interessantes da reação de troca telúrio-cobre é a mudança na reatividade observada através da mudança do contra-íon ligado ao cuprato (**Esquema 2.11**). Pela presença de um ou dois ligantes alquilmagnesianos no organocuprato, ocorre uma reação de acoplamento cruzado entre ligantes, ao invés da reação de troca Te-Cu.

Esquema 2.11

Um provável mecanismo desta reação é o acoplamento cruzado entre ligantes em espécies hipervalentes de cobre, proposto por Oae.⁶³ Fazendo uma analogia ao mecanismo proposto por este autor, a primeira etapa da reação consistiria numa inserção do cuprato (por exemplo um cuprato de ordem inferior). Após um rearranjo ocorreria o acoplamento entre ligantes no complexo de cobre (II) (**Esquema 2.12**).

Esquema 2.12

Acredita-se que o papel do magnésio nesta reação seja favorecer a etapa de rearranjo do complexo quadrado planar, possibilitando uma disposição favorável para a reação de acoplamento cruzado entre os ligantes.

2.2 - Resultados e Discussão

2.2.1 – Análise Retrossintética de Feromônios Sexuais de Insetos Diênicos *cis-trans*.

Uma gama de feromônios de insetos contendo uma unidade diênica *cis-trans* são conhecidas. Algumas delas estão apresentadas na **figura 2.2**.

Figura 2. 2 – Feromônios Sexuais de Insetos Diênicos *cis-trans*.

As propostas retrosintéticas sugeridas para a síntese destes feromônios se encontram no **esquema 2.13**.

Esquema 2.13

Pela proposta apresentada utilizaríamos o telurodieno **4** para preparar o dieno **6** que contém um grupo de saída. Neste dieno **6** seria realizada uma reação do tipo S_N2 , que levaria a síntese do feromônio correspondente. O telurodieno **4** seria produzido a partir da hidroteluração do 2-Penten-4-in-1-ol (**5**).

2.2.2 – Preparação de Dienos Contendo um Grupo de Saída em Posição Alílica

R = Grupo de saída

A preparação do telurodieno **4** utilizado para a preparação destes dienos foi previamente discutida no tópico 1.2.2.2.

A primeira etapa realizada foi a acetilação do álcool alílico, gerando o teluroacetato **7** com excelente rendimento como mostrado no **esquema 2.14**.

Esquema 2.14

A acetilação do telurodieno foi promovida com anidrido acético em piridina. Devido à existência de uma dupla ligação Z, a presença de ácido poderia vir a isomerizar a dupla ligação. Foi observado por cromatografia gasosa e RMN de ^1H e ^{13}C que quando o anidrido acético foi adicionado rapidamente, ou quando o meio reacional não foi resfriado durante a adição, ocorreu a formação de aproximadamente 6% de produtos provenientes de isomerização. A purificação pôde ser feita por cromatografia em coluna de sílica-flash, utilizando-se hexano:acetato 10:1. Houve necessidade de se tratar previamente a sílica com Et_3N antes de se fazer a purificação, sendo que 20 mL de trietilamina foram utilizados para 1 L de sílica. O não tratamento resultou em uma maior quantidade de isomerização, o que foi indesejado.

Com o teluroacetato **7** preparado, iniciamos diversos testes quanto à reatividade deste frente a organometálicos. O grupo acetato é um bom grupo de saída e devido a isso o teluroacetato poderia ser considerado um sítio muito interessante (**esquema 2.15**)

Esquema 2.15

Para fins de estudo, utilizamos primeiramente o ligante butila, pois este pode ser encontrado comercialmente na forma litiada (n-BuLi), além de ser relativamente barato e servir para os propósitos, pois o grupo butila está presente no feromônio da mariposa *Dendrolinus spectrobilis* **8**, uma de nossas moléculas alvo

Teluretos vinílicos são conhecidos por sofrerem reações do tipo troca metal-metalóide, quando em presença de organometálicos (**esquema 2.16**).

Esquema 2.16

Esse é um problema que poderíamos vir a ter e considerando o número de sítios reativos para o sistema estudado podemos observar que há quatro possibilidades de reações possíveis, como indicado no **esquema 2.17**.

Esquema 2.17

Na reação número 1 teríamos o ataque nucleofílico da butila diretamente ao átomo de telúrio. Como produtos formados nesta reação, teríamos o acetato diênico **9** e dibutil telureto, que é o produto formado no ataque nucleofílico.

Na reação número 2, ao se utilizar algum catalisador poderíamos ter a catálise favorecendo a reação de tipo $\text{S}_{\text{N}}2'$, pelo qual o grupo butila atacaria a dupla ligação ligada ao telúrio, seguida de dupla migração da dupla ligação com conseqüente eliminação do grupo acetato. Como produtos, podemos esperar o telurodiene **10** com uma butila vicinal ao átomo de telúrio.¹⁶

Na reação número 3 teríamos o ataque nucleofílico da butila na carbonila do grupo acetato, dando origem a cetona **11** e regenerando o telurodiene **4**.

Na reação número 4 ao se utilizar algum catalisador poderíamos ter a catálise favorecendo a reação de tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, onde o nucleófilo atacaria o carbono alílico, seguido de eliminação do grupo acetato. Como produtos, podemos esperar o telureto **12**.¹⁶

Dentre os possíveis produtos obtidos pela reação do teluroacetato **7** com um nucleófilo, o único produto interessante para o andamento do trabalho foi o telurodiene **12**, proveniente de uma reação de tipo $\text{S}_{\text{N}}2$.

Para medir a reatividade do telúrio frente ao acetato alílico, resolvemos colocar o teluroacetato **7** em presença de $n\text{-BuLi}$ e $n\text{-BuMgBr}$, sem utilização de catalisadores, como mostra o **esquema 2.18**.

Esquema 2.18

Sem a utilização de catalisadores, em ambos os casos houve ataque nucleofílico da n -butila à carbonila do acetato, porém foi observado ataque nucleofílico do $n\text{-BuLi}$ ao telureto, havendo formação de BuTeBu . Em nenhum dos casos foi observada formação de produtos de $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2'$. Embora os experimentos tenham sido realizados em três temperaturas distintas, não foi observada mudança significativa na proporção dos produtos, apenas um maior tempo de consumo do material de partida. O resultado obtido é condizente com a maior nucleofilicidade do $n\text{-BuLi}$ frente ao $n\text{-BuMgBr}$, sendo o primeiro mais reativo e deste modo atacando o telúrio preferencialmente à carbonila do acetato.

Com os resultados obtidos no primeiro teste, resolvemos testar a reatividade dos nucleófilos em presença de catalisador. Um catalisador que é conhecido e muito utilizado devido a sua versatilidade é o Li_2CuCl_4 . Como primeiro teste, utilizamos 20% deste catalisador e em ambos os casos a adição do organometálico foi realizada durante 2 minutos a 0°C , como mostrado no **esquema 2.19**.

Esquema 2.19

Sem a utilização de catalisadores, em ambos os casos houve ataque nucleofílico da n -butila à carbonila do acetato, porém foi observado ataque nucleofílico do $n\text{-BuLi}$ ao telureto, havendo formação de BuTeBu . Em nenhum dos casos foi observada formação de produtos de $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2'$. O resultado obtido é condizente com a maior nucleofilicidade do $n\text{-BuLi}$ frente ao $n\text{-BuMgBr}$, sendo o primeiro mais reativo e deste modo atacando o telúrio preferencialmente à carboxila do acetato.

Em presença de catalisador podemos observar que a reatividade dos organometálicos foram menores, sendo que para o n-BuLi, além de termos a formação do álcool e do telureto de dibutila, restou 33% do material de partida. Para o n-BuMgBr foi observado apenas 20% de produto de transmetalção, sendo que 80% do material de partida foi recuperado. Neste caso o reagente de Grignard se mostrou um pouco mais nucleofílico em presença de Li_2CuCl_4 , gerando BuTeBu.

Como a utilização de Li_2CuCl_4 como catalisador nos mostrou uma mudança de reatividade, porém não nos levou a resultados positivos, resolvemos utilizar CuCN como catalisador (**esquema 2.20**).

Esquema 2.20

Ao se realizar a reação com n-BuLi como organometálico, observamos que não houve formação de produto de $\text{S}_{\text{N}}2$, embora tenha sido gerado produto de transmetalção e formação do telurodieno **4**. Quando a reação foi realizada em presença de n-BuMgBr como organometálico, obtivemos uma boa quantidade de produto de $\text{S}_{\text{N}}2$, embora tenham sido observados produtos de transmetalção e de $\text{S}_{\text{N}}2'$. Devido aos compostos serem teluretos e possuírem uma semelhança estrutural, eles apresentaram uma grande dificuldade de separação. Os telurodienos são degradados a altas temperaturas, o que descartou a possibilidade de destilação da mistura. Por cromatografia em coluna de sílica, mesmo quando utilizado pentano como eluente, não foi possível obter nenhum tipo de separação. Para ambas as reações, foram utilizadas três temperaturas distintas, sendo que em todos os casos os produtos obtidos foram os mesmos, sendo observado apenas variação quanto ao tempo de reação.

Considerando o relativo sucesso obtido quando foi utilizado CuCN como catalisador e n-BuMgBr como organometálico, resolvemos testar algumas variações deste método, que se encontram no **esquema 2.21** a seguir.

Esquema 2.21

Ao utilizarmos dois equivalentes de reagente de Grignard, obtivemos melhor seletividade, pois não foi observada reação de S_N2', porém a quantidade de produto de transmetalção foi grande, se igualando em quantidade ao produto de S_N2, o que não foi satisfatório. Realizando a reação em éter etílico como solvente e apenas um equivalente de reagente de Grignard, obtivemos resultado semelhante à reação inicialmente efetuada em THF, onde menos produto de transmetalção foi observado, mas também maior quantidade de produto S_N2'. Ao se utilizar dois equivalentes de reagente de Grignard em éter etílico, observamos a reação de S_N2, porém foi formada uma quantidade muito grande de subprodutos, que não foram identificados.

Devido à grande quantidade de produtos de transmetalção formadas em condições de S_N2, decidimos realizar primeiramente o acoplamento cruzado do telureto vinílico com organocuprato. Para motivos de comparação de reatividade, preparamos diversos organocupratos de lítio e bromo magnesianos para se realizar o acoplamento, como indicado no **esquema 2.22**.

Esquema 2.22

O primeiro organocuprato é chamado organocuprato de ordem inferior, pois possui apenas um ligante. O segundo é o organocuprato de ordem superior e possui dois ligantes, que podem ser iguais ou não. A vantagem do organocuprato de ordem inferior é que apenas um ligante é gasto, conferindo a este maior reatividade e menor estabilidade. Já no organocuprato de ordem superior são necessários dois ligantes para sua preparação, porém este possui uma maior estabilidade e uma reatividade diferenciada.

Tratamos o teluroacetato **7** com um equivalente de cada tipo de organocuprato, como indicado no **esquema 2.23**.

Esquema 2.23

Provavelmente devido ao intermediário formado na reação de acoplamento cruzado ser um organocuprato, este pode ter reagido de diversas maneiras com o sistema existente, dando origem a diversos subprodutos. Podemos observar que há maior formação de telureto de dibutila quando se utilizou organocupratos de lítio, porém este fato não pode ser analisado isoladamente, pois a formação de telureto de dibutila é esperada como subproduto de reações de acoplamento cruzado.

Após uma bateria de testes realizada, concluímos que há um grande problema em se trabalhar com o teluroacetato **7**, pois há grande competição entre reações de transmetalção, $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{S}_{\text{N}}2'$ e formação de subprodutos, o que nos levou a não mais utilizá-lo como material de partida.

Sugerimos então realizar a reação de acoplamento cruzado a partir do telurodieno **4**, o qual, após ser desprotonado por base, formará o alcoolato **13**, que *in situ* realizará um acoplamento cruzado com organocupratos, como indicado no **esquema 2.24**.

Esquema 2.24

Organocupratos podem ser considerados bases e por isso podem ser utilizados como base e nucleófilos ao mesmo tempo. Deste modo diminuiríamos a possibilidade de ocorrer decomposição por ação de bases externas. Os primeiros organocupratos testados foram os organocupratos de ordem inferior de lítio e bromomagnésio, como mostrado no **esquema 2.25**.

Esquema 2.25

Em nenhum dos testes realizados obtivemos produto de acoplamento, havendo apenas formação de produtos de decomposição. Testamos então a reação com organocupratos de ordem superior de lítio e bromomagnésio, como indicado no **esquema 2.26**.

Esquema 2.26

O organocuprato de ordem superior de lítio reagiu com o material de partida, porém não foi observado produto de acoplamento. O organocuprato de ordem superior de bromomagnésio levou a formação do álcool **14** com 83% de rendimento isolado.

Devido ao sucesso obtido no acoplamento cruzado efetuado com o organocuprato bromomagnésiano, resolvemos testar a retirada do hidrogênio ácido do telurodiene **4** utilizando bases mais comuns, como n-BuLi (esquema 2.27).

Esquema 2.27

Obtivemos aproximadamente 50% de produto de transmetalção, o que indicou que n-BuLi agiu tanto como nucleófilo quanto como base. Para confirmarmos tal fato, tratamos o telurodiene **4** com n-BuLi a -78 °C, seguido de hidrólise a 0 °C, como indicado no esquema 2.28.

Esquema 2.28

Houve grande proporção de produto de ataque nucleofílico, o que indica que *n*-BuLi neste caso atua mais como nucleófilo atacando o átomo de telúrio do que como base, capturando o hidrogênio da hidroxila. Este dado nos mostrou que mesmo em presença de hidrogênios ácidos deve-se evitar o uso bases nucleofílicas quando há presença de um átomo de telúrio na molécula. Utilizamos então NaH como base, por não ser nucleofílico (**esquema 2.29**).

Esquema 2.29

Por este método obtivemos o produto de acoplamento cruzado com 82% de rendimento, o que nos indica que NaH foi uma excelente base para nosso sistema.

Ao invés de protonar o alcoolato proveniente da reação de acoplamento, decidimos capturá-lo com cloreto de acetila, visando a formação do acetato **15**, como mostrado no **esquema 2.30**. A formação do acetato alílico *in situ* diminuiria uma etapa sintética, levando diretamente ao acetato alílico desejado.

Esquema 2.30

A captura por cloreto de acetila não se mostrou eficiente, pois houve formação de álcool **14**. Para se tentar evitar a formação do álcool, testamos alguns aditivos ao cloreto de acetila **esquema 2.31**.

Esquema 2.31

Em nenhum dos casos testados foi possível executar a captura eficientemente. Passamos então a utilizar anidrido acético, que por ser menos hidrolisável tenderia a ter menos traços de ácido, levando a diminuição da formação de produto de hidrólise, como indicado no **esquema 2.32**.

Esquema 2.32

Utilizando-se anidrido acético como acetilante obtivemos o produto acetilado com 80% de rendimento isolado. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash.

Com o sucesso na obtenção do acetato **15**, preparamos de maneira análoga os acetatos **16** e **17**, precursores do feromônio Bombicol e do feromônio sexual da *Lobesia botrana* respectivamente, como indicado no **esquema 2.33**.

Esquema 2.33

Como esperado, obtivemos os acetatos **16** e **17** da mesma maneira e com rendimentos semelhantes. A preparação de três acetatos distintos (**15**, **16** e **17**) foi considerada suficiente para demonstrar a eficácia da metodologia.

2.2.3 – Preparação dos Feromônios Sexuais

A reação de substituição nucleofílica dos acetatos alílicos pelos respectivos organometálicos é a etapa final para a síntese dos feromônios sexuais e para sua realização preparamos os silanos **18** e **19**, precursores dos feromônios da mariposa *Dendrolinus spectrobilis* e dos silanos **20** e **21**, precursores dos feromônios do bicho da seda *Bombyx mori*, como mostrado no **esquema 2.34**.

Esquema 2.34

Os haletos foram protegidos com dois grupos distintos, pois embora o grupo TMS seja mais barato e às vezes mais prático que o grupo TBDMS, este também é mais lábil, podendo não resistir ao meio reacional. Os silanos **18** e **20** foram destilados, porém devido ao alto ponto de ebulição do silano **20**, este não foi obtido com pureza suficiente para realização da reação subsequente. Os silanos **19** e **21** foram purificados por cromatografia em coluna de sílica flash. Os silanos de TMS não puderam ser purificados por cromatografia em coluna de sílica flash, pois durante sua passagem pela sílica foram totalmente desprotegidos devido a grande labilidade deste grupo.

Os silanos puros foram convertidos em seus respectivos reagentes de Grignard, e com isso realizamos a reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ de acordo com o **esquema 2.35**.

Esquema 2.35

O reagente de Grignard foi adicionado por 30 minutos a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sobre uma solução de Li_2CuCl_4 e o acetato **15**. Após o término da reação, este foi lavado com $\text{NH}_4\text{OH} : \text{NH}_4\text{Cl}$ 1:3, o que oportunamente propiciou a desproteção do grupo silano, diminuindo uma etapa sintética. O rendimento obtido para esta reação foi de 40 %, após purificação por cromatografia em placa preparativa.

Visando melhorar o rendimento da etapa anterior realizamos o acoplamento do acetato **15** com reagente de Grignard **23**, gerando o silano **8a** com 32% de rendimento (**esquema 2.36**).

Esquema 2.36

Devido ao rendimento inferior ao rendimento anteriormente obtido, este produto não chegou a ser desprotegido.

Com o relativo sucesso na reação da preparação do feromônio sexual da mariposa *Dendrolinus spectrobilis* **8**, realizamos a síntese do Bombicol protegido **1a**, como indicado no **esquema 2.37**.

Esquema 2.37

A reação foi realizada de forma análoga à do feromônio sexual da mariposa *Dendrolinus spectrobilis* **8**. O Bombicol protegido **1a** foi obtido com 46% de rendimento, com 2% de produtos provenientes de isomerização da dupla ligação. O Bombicol (**1**) foi desprotegido com uma solução de TBAF em THF e esta foi quantitativa, não levando a formação de subprodutos nem necessitando de purificação posterior (**esquema 2.38**).

Esquema 2.38

Devido a problemas de isomerização e aos baixos rendimentos obtidos nas reações tipo S_N2 já publicadas,⁴⁴ resolvemos alterar alguns fatores reacionais como tempo de adição, temperatura e quantidade de catalisador. Menores tempos de adição, temperatura e quantidade de catalisador favorecem a reação de S_N2 e por este motivo adicionamos o reagente de Grignard durante dois minutos a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, com 3% de Li_2CuCl_4 . O resultado obtido foi o mesmo, tanto na proporção de isômeros, quanto no rendimento obtido.

2.2.4 – Testes de Alcoolatos ω -organomagnesianos na Síntese de Feromônios Sexuais

Em 1978, Alexakis e colaboradores desenvolveram uma metodologia de preparação de alcoolatos ω -organomagnesianos (esquema 2.39).³²

Esquema 2.39

Esses alcoolatos ω -organomagnesianos foram utilizados em diversos tipos de reações (esquema 2.40), porém não há relatos de reações de substituição nucleofílica de acetatos alílicos. A utilização desses sistemas na preparação de feromônios sexuais seria muito interessante, pois não haveria a necessidade de se proteger a hidroxila do haleto.

Esquema 2.40

Testamos essa metodologia para a preparação do Bombicol (**1**). Para isso foi adicionado BuMgBr ao bromooctanol, dando origem ao alcoolato **24**, que por sua vez em presença de Mg^0 gerou o reagente de Grignard **25**. Este reagente de Grignard **25** formado foi então adicionado por 30 minutos a -30°C , sobre uma solução de Li_2CuCl_4 ao acetato **16** (Esquema 2.41).³²

Esquema 2.41

Não foi possível obter o produto, apenas o álcool **26**, resultado de hidrólise do acetato **16**. Uma série de reações utilizando este método foram testadas, inclusive com outros acetatos alílicos e outros alcoolatos ω -organomagnesianos, porém em nenhum caso foi observado formação de produto de $\text{S}_\text{N}2$.

2.2.5 – Testes de Organocupratos com Ligantes Intransferíveis na Síntese de Feromônios Sexuais

Visando o desenvolvimento de uma metodologia mais ampla, que possibilite a síntese de outros feromônios, testamos o acoplamento cruzado utilizando organocupratos de ordem superior com ligantes intransferíveis.²⁶ A vantagem destes organocupratos é a utilização de apenas um equivalente do ligante bromomagnesiano para sua preparação, economizando assim um equivalente de reagente de Grignard. Em alguns casos podemos ter ligantes caros e trabalhosos de se produzir como, por exemplo, ligantes contendo hidroxilas protegidas (**esquema 2.42**). Embora este não seja o caso dos feromônios alvos iniciais, é interessante que testes para a obtenção de uma metodologia mais ampla sejam realizados, permitindo a síntese de moléculas mais complexas.

Esquema 2.42

O primeiro grupo intransferível testado foi o grupo tienila, que é um ligante amplamente utilizado. Sua preparação se encontra indicada no **esquema 2.43** a seguir.

Esquema 2.43

Para a sua preparação foi adicionada lentamente uma solução de *n*-BuLi ao tiofeno. Após a desprotonação, que ocorreu em aproximadamente 30 minutos, o tienil lítio formado foi adicionado a uma solução do organocuprato de ordem inferior, gerando o organocuprato de ordem superior com o ligante intransferível tienila **27**.

O organocuprato de ordem superior com o ligante intransferível tienila **27** foi utilizado no acoplamento cruzado do telurodieno **4**, seguido pela acetilação com anidrido acético *in situ*, de acordo com o esquema 2.44.

Esquema 2.44

Não foi possível identificar o produto, sendo observada a formação de diversos subprodutos, provavelmente provenientes da degradação do organocuprato.

Recentemente nosso laboratório desenvolveu uma metodologia de preparação de organocupratos contendo grupos alquilselenolatos e alquiltelurolos como ligantes intransferíveis,²⁶ ao invés do grupo tienila. Estes organocupratos, embora menos reativos, são mais estáveis, chegando a ficar estáveis por dias a temperatura ambiente. A preparação destes organocupratos se encontra no esquema 2.45 a seguir.

Esquema 2.45

Para a preparação dos organocupratos, n-BuLi foi adicionado a telúrio ou selênio elementar, formando butilteluroolato de lítio e butilselenolato de lítio respectivamente. Estes foram então adicionados a CuCN, levando a formação de um cuprato de ordem inferior contendo um ligante intransferível **28**. Após sua preparação, foi então adicionado reagente de Grignard, levando a formação do organocuprato de ordem superior com ligante intransferível **29**. Estes cupratos foram então utilizados para o acoplamento, como indicado no **esquema 2.46**.

Esquema 2.46

Neste caso também não foi possível identificar o produto, sendo que uma grande quantidade de subprodutos foi formada. Isto nos mostrou que a reatividade dos organocupratos contendo ligantes intransferíveis não se mostrou adequada para o nosso sistema, sendo estes descartados desta metodologia. Estes foram os últimos testes realizados, visando a síntese de feromônios sexuais diênicos conjugados *cis*, *trans*.

2.3 - Conclusão

Uma sistemática completa de síntese de feromônios diênicos *cis*, *trans* foi desenvolvida, sendo efetuadas duas sínteses totais e uma síntese formal. As etapas envolvendo teluretos vinílicos foram realizadas com sucesso e com altos rendimentos, porém a última etapa sintética precisa ser otimizada. Os rendimentos encontrados na literatura para estas reações são de 70% a 80%, embora tenhamos obtido por volta de 40%. Infelizmente a utilização de cupratos de ordem superior contendo ligantes intransferíveis, bem como a utilização de alcoolatos ω -organomagnesianos se mostrou ineficiente. A utilização de NaH como base economizou um equivalente adicional de cuprato, tornando o método mais prático e menos custoso, além de proporcionar o mesmo rendimento.

2.4 – Parte Experimental

2.4.1 – Procedimentos Padrões

Os espectros de absorção na região do IV foram registrados em um espectrômetro Perkin-Elmer FT-IR modelo 1750 ou Bomen-Michelson em filme, e os valores foram listados em cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido em pastilhas de KBr ou NaCl, e as absorções listadas em número de onda (cm^{-1}). Os espectros de RMN de ^1H a 300 MHz e RMN de ^{13}C a 75 MHz foram registrados em um espectrômetro Varian (AC-300), e os espectros de RMN de ^1H a 500 MHz e RMN de ^{13}C a 125 MHz foram feitos em um espectrômetro Bruker (DRX-500), utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno para os compostos que não possuíam silício em sua constituição. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As multiplicidades estão assim representadas: s (singleto), d (dubleto), t (triplete), q (quinteto), m (multiplete), dd (duplo dubleto), dt (duplo triplete), ddt (duplo duplo triplete) e qap (quinteto aparente). Nas separações por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizou-se sílica gel 60 Merck 230-400 mesh, previamente tratada com Et_3N e ativada a 200°C por 24 horas (1 litro de sílica para 20 mL de Et_3N em diclorometano). As cromatografias em camada delgada foram realizadas com placas de sílica-gel GF Merck e reveladas com luz ultravioleta e uma solução aquosa de vanilina em ácido sulfúrico e metanol. Os solventes foram evaporados em rotoevaporadores da marca Büchi. Todos os solventes utilizados nas reações foram previamente tratados conforme procedimentos descritos na literatura.⁴⁹ As cromatografias gasosas foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso de marca HP 5890, equipado com coluna capilar metil-silicone (5m x 0,53mm x 0,25mm), utilizando-se detector de ionização de chama e N_2 como gás de arraste. As análises de CG-MS foram efetuadas em um espectrômetro Shimadzu A-17B, com ionização por impacto de elétrons.

2.4.2 – Procedimentos de Preparação dos Compostos

2.4.2.1 – Preparação dos Reagentes de Grignard

A um balão de duas bocas de fundo redondo (125 mL), com agitação magnética, sob N_2 , munido de funil de adição de líquidos e um condensador de refluxo, raspas de magnésio foram adicionadas (60 mmol; 1,33 g). O sistema foi flambado para retirada de umidade. Após o resfriamento do balão, alguns cristais de iodo foram adicionados. THF foi então adicionado (50 mL), e o haleto respectivo (50mmol) colocado no funil de adição. Foram adicionados diretamente 10% do haleto à solução castanha. A solução foi aquecida levemente até descoloração da solução e, em seguida, THF (10 mL) foi adicionado no funil de adição contendo o haleto. A solução restante no funil foi gotejada bem lentamente à solução presente no balão. Após a adição, a agitação foi mantida por mais duas horas.

2.4.2.2 - Preparação do Telurodieno 4 (2E,4Z)-5-butiltellanil penta-2,4-dien-1-ol

A um balão de duas bocas, com condensador de refluxo e sob nitrogênio, previamente flambado sob N_2 para a retirada de traços de oxigênio, adicionou-se Te^0 (3,8g , 30 mmol) e em seguida THF (180 mL). Sob forte agitação, adicionou-se lentamente $n-BuLi$ (23,5 mL , 33 mmol), até a solução se tornar amarelada (pode se tornar incolor ou às vezes verde, dependendo da quantidade de oxigênio existente). Após a mudança de cor, etanol foi adicionado (5,6 mL) e o alcino terminal (2,7 g , 33 mmol) e então a mistura foi refluxada por 6 horas. O produto foi então extraído utilizando-se solução aquosa saturada de NaCl e acetato de etila. A solução foi seca com $MgSO_4$, filtrada e o solvente retirado com o auxílio de um evaporador rotatório e o produto purificado por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizando-se primeiramente hexano como solvente, para a retirada de impurezas apolares, e depois utilizando-se como eluente acetato de etila 10% em hexano. O produto se apresentou na forma de um líquido pouco viscoso, de cor alaranjada.

Rendimento: 5,9g (73 %).

RMN de ^1H (300 MHz , $CDCl_3$) δ : 0,92 (t, 3H, $J=7,2$ Hz); 1,34 (Sext, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,76 (quint, 2H, $J=7,5$ Hz); 2,20 (s, 1H); 2,72 (t, 2H, $J=7,2$ Hz); 4,19 (d, 2H, $J=5,0$ Hz); 5,92 (dt, 1H, $J=15$ Hz; 6Hz); 6,17-6,26 (ddt, 1H, $J=14,7$ Hz; 9Hz; 1,5Hz); 6,72-6,83 (m, 2H).

RMN de ^{13}C (75 MHz , $CDCl_3$) δ : 7,34; 13,66; 25,16; 34,35; 63,43; 106,60; 132,04; 134,28; 137,04.

LR-MS: 270, 213, 181, 166, 143, 126, 83, 66, 53(100%).

IV: 3310, 3013, 2957, 2925, 2865, 2731, 1559, 1458, 1371, 1322, 1299, 1248, 1222, 1182, 1092, 1059, 1001, 942, 920, 805, 761, 696, 636.

2.4.2.3 – Preparação dos Organocupratos de Ordem Superior

Em um balão de duas bocas (250 mL), sob N₂, munido de agitação magnética, flambado para retirada de umidade, foi adicionado CuCN (11 mmol; 0,985 g) e, em seguida, THF (100 mL). A solução foi resfriada a –78°C em banho de gelo seco e etanol e, após 5 minutos, foi adicionado lentamente o reagente de Grignard (0,65 M; 24 mmol; 36,9 mL). A solução foi deixada agitar à temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos.

2.4.2.4 – Preparação dos Organocupratos de Ordem Superior com Ligante Intransferível Tienila 27

Em um balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂, foi adicionado tiofeno (2,4 mmol; 0,2 mL) em 5 mL de THF. Em seguida a solução foi resfriada a –20 °C e foi adicionado n-BuLi (1,36 M; 2,4 mmol; 1,76 mL) gota a gota, durante 30 minutos. Em outro balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂ seco, foi adicionado CuCN (2,4 mmol; 0,215 g) em 5 mL de THF. O balão foi resfriado a –78 °C e, em seguida, foi adicionado BuMgBr (0,65 M; 2,4 mmol; 3,7 mL) gota a gota, durante 20 minutos. Em seguida, o conteúdo do primeiro balão foi transferido para o segundo, gota a gota, a –78 °C, durante 20 minutos. Após a adição, o balão foi deixado à temperatura ambiente por 20 minutos.

2.4.2.5 - Preparação dos Organocupratos de Ordem Superior com Ligante Intransferível Butilselenolato 29a

Em um balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂, seco, foi adicionado selênio elementar (2,4 mmol) em 5 mL de THF seco. Em seguida, foi adicionado o n-BuLi (1,36 M; 2,4 mmol; 1,76 mL), até a solução se tornar clara. Em outro balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂, foi adicionado CuCN (2,4 mmol; 0,215 g) em 5 mL de THF. O balão foi resfriado a -78 °C e, em seguida, foi adicionado o BuMgBr (0,65 M; 2,4 mmol; 3,7 mL) gota a gota, durante 20 minutos. Em seguida, foi transferido o conteúdo do primeiro balão para o segundo, gota a gota, a -78 °C, durante 20 minutos. Após a adição, o balão foi deixado à temperatura ambiente por 20 minutos.

2.4.2.6 – Preparação dos Organocupratos de Ordem Superior com Ligante Intransferível Butilteluroolato 29b

Em um balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂, foi adicionado telúrio elementar (2,4 mmol) em 5 mL de THF seco. Em seguida, foi adicionado o n-BuLi (1,36 M; 2,4 mmol; 1,76 mL), até a solução se tornar clara. Em outro balão de duas bocas, de fundo redondo, sob N₂, seco, foi adicionado CuCN (2,4 mmol; 0,215 g) em 5 mL de THF. O balão foi resfriado a -78 °C e, em seguida, foi adicionado o BuMgBr (0,65 M; 2,4 mmol; 3,7 mL) gota a gota, durante 20 minutos. Em seguida, foi transferido o conteúdo do primeiro balão para o segundo, gota a gota, a -78 °C, durante 20 minutos. Após a adição, o balão foi deixado à temperatura ambiente por 20 minutos.

2.4.2.7 – Preparação dos Acetatos Alílicos 15, 16 e 17

Em um balão de duas bocas (125 mL), de fundo redondo, sob N_2 , munido de agitação magnética, o telurodieno **4** (10 mmol; 2,678 g) foi adicionado em THF (30 mL). Em seguida, NaH (11 mmol; 0,264 g) foi adicionado. Após grande liberação de H_2 a solução se tornou escura.

Em um outro balão, contendo uma solução do organocuprato de ordem superior correspondente (12 mmol) foi adicionada lentamente a solução contendo o alcoolato **13**. Após a adição, a agitação foi mantida por mais 24 horas. Em seguida, cinco equivalentes de anidrido acético (55 mmol; 5,62 g) foram adicionados, e a agitação foi mantida por mais 2 horas. A solução foi extraída com acetato de etila (150 mL) e lavada com solução de NaCl saturada (3x 100 mL). A fase orgânica foi seca com $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e filtrada. Os solventes foram evaporados em um evaporador rotatório e a purificação foi feita por cromatografia em coluna de sílica flash, eluindo-se primeiramente com hexano para retirada de produtos apolares e, em seguida, com acetato de etila 5 % em hexano. O acetato é o primeiro produto a ser eluído. O produto obtido é um líquido levemente amarelado.

Acetato 15:

Rendimento: 2,7 g (80%)

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0,91 (t, 3H, $J=6,9$ Hz); 1,33-1,37 (m, 4H); 2,07 (s, 3H); 2,15-2,22 (m, 2H); 4,61 (d, 2H, $J=6,6$ Hz); 5,46-5,55 (dt, 1H, $J=10,5$ Hz; 7,8Hz); 5,68-5,77 (dt, 1H, $J=15,1$ Hz; 7,0Hz); 5,95-6,02 (t, 1H, $J=10,9$ Hz); 6,54-6,63 (m, 1H).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 14,13; 21,20; 22,52; 31,95; 65,26; 126,28 ; 127,51; 130,16 ; 134,47 ; 170,99.

LR-MS: 182(M^+), 139, 122 , 98 , 96 , 79, 67 43 (100)

IV: 3011, 2958, 2929, 2866, 1743, 1459, 1376, 1231, 1024, 986, 956.

Acetato 16:

Rendimento: 2,94 g (80 %)

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0,92(t, 3H, $J=7,5$ Hz); 1,41(sext, 2H, $J=7,3$ Hz); 2,08(s, 3H); 2,16 (qd, 2H, $J=7,4$ Hz; 1,2Hz); 4,61(d, 2H, $J=6,6$ Hz); 5,50(dt, 1H, $J=10,5$ Hz; 7,8Hz); 5,73(dt, 1H, $J=15,1$ Hz; 7,0Hz); 6,00(t, 1H, $J=10,9$ Hz); 6,58(ddd, 1H, $J = 26$ Hz ; 10,8 Hz ; 1,2 Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 13,94; 21,20; 22,95; 30,04; 65,26; 126,28; 127,69; 130,20; 134,24.

LR-MS: 168(6)(M^+), 125(2), 108(2), 84(5), 83(6), 82(6), 67(16), 66(5), 43(100).

IV: 3011, 2961, 2932, 2872, 1743, 1459, 1377, 1360, 1236, 1071, 1024, 986, 954, 734, 608.

Acetato 17:

Rendimento: 3,06 g (80 %)

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 1,00 (t, 3H, $J=7,5$ Hz); 2,08 (s, 3H); 2,21 (quint, 2H, $J=7,4$ Hz; 1,2Hz); 4,61 (d, 2H, $J=6,6$ Hz); 5,45 (dt, 1H, $J=10,5$ Hz; 7,8Hz); 5,73 (dt, 1H, $J=15,1$ Hz; 7,0Hz); 5,96 (t, 1H, $J=10,9$ Hz); 6,58 (m, 1H).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 14,36 ; 21,21 ; 21,35 ; 65,23 ; 126,29 126,91 ; 130,03 ; 135,97 ; 171,01.

LR-MS: 154 (M^+), 111 , 94 , 79 , 67 , 43 (100)

IV: 3009, 2967 , 2936 , 2878 , 1743 , 1458 , 1379 , 1234 , 1043 , 970 .

2.4.2.8 – Preparação dos Silanos 18 e 20

$$n = 3, \mathbf{18}$$

$$n = 8, \mathbf{20}$$

Em um balão de duas bocas (50 mL), sob N₂, munido de agitação magnética, foi adicionado diclorometano (8 mL) e, em seguida, imidazol (4 mmol; 0,27 g) e TMSCl (2 mmol). Foi então adicionado o bromoalcool precursor (2 mmol). A solução foi agitada por 12 horas e após esse período foram adicionados 25 mL de diclorometano e solução de NaCl saturada (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄.H₂O e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório. Devido a grande labilidade do grupo TMS, este produto não foi purificado. O silano obtido é um líquido incolor.

Rendimento: 90 %

2.4.2.9 – Preparação dos Silanos 19 e 21

$$n = 3, \mathbf{19}$$

$$n = 8, \mathbf{21}$$

Em um balão de duas bocas (50 mL), sob N₂, munido de agitação magnética, foi adicionado diclorometano (8 mL) e, em seguida, imidazol (4 mmol; 0,27 g) e TBDMSCl (2 mmol; 0,3 g). Foi então adicionado o álcool respectivo (2 mmol). A solução foi agitada por 12 horas e após esse período foram adicionados 25 mL de diclorometano e solução de NaCl saturada (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄.H₂O e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório e a purificação foi feita por cromatografia em coluna de sílica flash, utilizando-se como eluente acetato de etila 10 % em hexano. O silano obtido é um líquido incolor.

Silano 19:

Rendimento: 455 mg (90 %)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 0,07 (s, 6H); 0,90 (s, 9H); 2,03 (quint, J = 5,7 Hz, 2H); 3,51 (t, J = 6,6 Hz, 2H); 3,73 (t, J = 5,7 Hz, 2H).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: -5,41; 18,27; 25,88; 30,55; 35,55; 60,39.

IV: 2965, 2931, 2858, 1469, 1266, 1103, 1062, 951, 837, 776.

Silano 21:

Rendimento: 582 mg (90 %)

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ: 0,15 (s, 6H); 1,00 (s, 9H); 1,40-1,65 (m, 10H); 1,95 (s, 2H); 3,50 (s, 2H); 3,70 (s, 2H).

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ: -5,31; 18,23; 25,66; 25,93; 28,07; 28,704; 29,18; 32,76; 33,80; 63,15.

IV: 2990, 2857, 1466, 1253, 1102, 837, 776.

2.4.2.10 – Preparação do Catalisador Li_2CuCl_4

Em um balão de duas bocas (50 mL), de fundo redondo, sob N_2 , foi adicionado LiCl (1 mmol; 0,05 g) e flambado para retirada de umidade. Em seguida, foi adicionado THF (10 mL) e CuCl_2 (0,5 mmol; 0,07 g). A solução foi agitada por 20 minutos até se tornar alaranjada.

2.4.2.11 - Preparação do Bombicol Protegido **1a**

Em um balão de duas bocas (125 mL), de fundo redondo, sob N_2 , munido de agitação magnética, o acetato **16** (1 mmol; 0,31 g) foi adicionado em THF (1 mL). Foi então adicionada a solução de Li_2CuCl_4 (0,1 mmol; 2 mL; 0,05 M) e a solução resfriada a -30°C . Após 5 minutos, 3 equivalentes do reagente de Grignard, proveniente do 8-bromooctan-1-ol protegido **21** foram adicionados por 30 minutos. Manteve-se a agitação e o resfriamento durante 1 hora e, em seguida, a solução foi extraída com acetato de etila (50 mL) e lavada com solução saturada de NaCl (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório. O produto foi purificado em placa preparativa, utilizando-se como eluente acetato de etila 5 % em hexano. O produto obtido é um líquido incolor, muito viscoso.

Rendimento: 170 mg (46 %).

2.4.2.12 - Preparação do Bombicol 1

Em um balão de duas bocas de fundo redondo, sob nitrogênio, munido de agitação magnética, foi adicionado o bombicol protegido **1a** (1 mmol, 368 mg). O balão foi resfriado a 0 °C e, após 5 minutos, 2 equivalentes de TBAF (1M em THF; 2 mmol; 2 mL) foram adicionados. Após 1 hora sob agitação a 0 °C, a solução foi extraída com acetato de etila (50 mL) e lavada com solução saturada de NaCl (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄.H₂O e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório, e o produto foi purificado em placa preparativa, utilizando-se como eluente acetato de etila 10 % em hexano. O produto é um líquido incolor, muito viscoso.

Rendimento: 250 mg (98 %).

RMN de ¹H (300 MHz , CDCl₃) δ: 0,80 (t, 3H, J=7,3Hz); 1,16-1,54 (m, 18H); 1,92-2,12 (m, 4H); 3,56 (t, 2H, J=6,59Hz); 5,23 (dt, 1H, J=10,7Hz; 7,6Hz); 5,58 (dt, 1H, J=15,3Hz; 6,8Hz); 5,90 (m, 1H); 6,16-6,28 (m, 1H).

RMN de ¹³C (75 MHz , CDCl₃) δ: 14,00; 21,48 ; 23,13; 25,97 ; 29,44; 29,64; 29,66; 29,77; 29,98; 33,03; 33,09; 63,30; 125,90 ; 129,02; 130,07; 134,88.

LR-MS: 238(8), 149(2), 135(5), 122(3), 121(8), 109(12), 108(5), 96(28), 95(25), 94(8), 81(54), 80(18), 67(100), 55(36), 54(29), 43(14).

2.4.2.13 - Preparação do Feromônio sexual de *Dendrolinus spectrobilis* 8

Em um balão de duas bocas (125 mL), de fundo redondo, sob N₂, munido de agitação magnética, foi adicionado o acetato **15** (1 mmol; 0,31 g) em THF (1 mL). Foi então adicionada a solução de Li₂CuCl₄ (0,1 mmol; 2 mL; 0,05 M) e a solução resfriada a -30°C. Após 5 minutos, foram adicionados 3 equivalentes do reagente de Grignard proveniente do silano **18**, por 30 minutos. A agitação foi mantida durante 1 hora e em seguida, a solução foi extraída com acetato de etila (50 mL) e lavada primeiramente com solução 3 : 1 NH₄OH / NH₄Cl, e posteriormente com solução saturada de NaCl (3x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄.H₂O e filtrada. Os solventes foram evaporados com auxílio de um evaporador rotatório. O produto foi purificado em placa preparativa, utilizando-se como eluente acetato de etila 5% em hexano. O produto obtido é um líquido incolor viscoso.

Rendimento: 125 mg (40%)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 0,91 (t, 3H, J = 6,9Hz); 1,23-1,62 (m, 10H); 2,10-2,19 (m, 2H); 3,56-3,66 (m, 2H); 5,31 (dt, 1H, J=10,7Hz; 7,6Hz); 5,64 (dt, 1H, J=15,3Hz; 6,8Hz); 5,49 (t, 1H); 6,32 (ddd, 1H, J = 26 Hz ; 10,8 Hz ; 1,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 14,15 ; 22,54; 25,74 ; 27,63 ; 32,11 ; 32,51 ; 32,76 ; 63,07 ; 126,29 ; 128,68 ; 130,60 ; 134,13

LR-MS: 182, 164, 135, 121, 98, 93, 79, 67, 55.

Bibliografia

- 1-) Nicolaou, K. C.; Vourloumis, D.; Winssinger, N.; Baran, P. S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, 44 (2000).
- 2-) Corey, E. J.; Cheng, X. M., *The Logical of Chemical Synthesis*, VCH, Weinheim (1996).
- 3-) Fleming, I., *Selected Organic Synthesis*, Wiley, New York (1973).
- 4-) Fischer, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 799 (1890).
- 5-) Fischer, H.; Zeile, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 468, 98 (1929).
- 6-) (a) Woodward, R. B.; *Pure Appl. Chem.*, 2, 383 (1961); (b) Woodward, R. B.; Ayer, W. A.; Beaton, J.M.; Bickelhaupt, F.; Bonnett, R.; Buchschacher, P.; Closs, G. L.; Dutler, H.; Hannah, J.; Hauck, F. P.; Itô, S.; Langermann, A.; Goff, E. L.; Leimgruber, W.; Lwowski, W.; Sauer, J.; Valenta, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3800 (1960).
- 7-) Burkholder, P. R.; Pfister, R. M.; Leitz, F. P.; *Appl. Microbiol.*, 14, 649 (1966).
- 8-) Faulkner, D. J.; Rao, R.M.; *J. Nat. Prod.* 2002, 65, 1201-1203
- 9-) S. D. Rychnovsky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 671
- 10-) (a) Nicolaou, K. C.; *Angew. Chem.*, 30, 387 (1991). b) Lee, M. D.; Ellestad, G. A.; Borders, D. B. *Acc. Chem.*, 103, 1453 (1991).
- 11-) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., *Tetrahedron Letters*, 16, 4467 (1975).
- 12-) Brandsma, L.; Van den Heuvel, H. G. M.; Verkruijse, H. D., *Synth. Commun.*, 20, 1889N (1990).
- 13-) Hirota, K.; Kitade, Y.; Isobe, Y.; Maki, Y., *Heterocycles*, 26, 355 (1987).
- 14-) Sakamoto, T.; Shiga, F.; Yasuhara, A.; Uchiyama, D.; Kondo, Y.; Yamanaka, H., *Synthesis*, 1992, 746.
- 15-) Fukuda, Y.; Matsubara, S.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 5812.
- 16-) Stille, J. K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 508. b) Stille, J. K.; Groh, B. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 813.
- 17-) Magriotis, P. A. Scott, E. M.; Kim, K. D. *Tetrahedron Letters*, 1991, 32, 6085.
- 18-) Sharma, S.; Ochlschlager, A. C. *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5064.
- 19-) Codiot, P.; ChodKiewicz, W., "Chemistry of Acetylenes", H. G. Vieche, Ed., Macel Dekker, New York, p. 597 (1969); b) ChodKiewicz, W., *Ann. Chim. Paris*, 2, 819 (1957).
- 20-) Alami, M.; Ferri, M.; *Tetrahedron Letters*, 37, 2763 (1996).
- 21-) H. H. Inhoffen, J. F. Kath, K. Bruckner, *Angew. Chem.* 1955, 67, 276
- 22-) Barrientos-Astigsarraga, R. E.; Castelani, P.; Comasseto, J. V.; Silva, N. C.; Sumida, C. Y.; Vieira, M. L. *J. Organomet. Chem.* 2001, 623, 43.
- 23-) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Letters*, 40, 4619 (1999).
- 24-) Cristiano Raminelli, "Teluretos Vinílicos em reações de acoplamento catalisadas por cloreto de paládio (II) ou complexos de níquel", Tese de doutorado, Universidade de São Paulo.

- 25-) Jacobsonm C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 916-934, (1915).
- 26-) (a) Anet, E.F.L.J.; Silk, M.H.; Trippet, S. *Chem. And Ind.*, 757 (1952). (b) Anet, E.F.L.J.; Silk, M.H.; Trippet, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 309-322 (1953).
- 27-) Wittsock, U.; Hadacek, F.; Wurz, G.; Teuscher, E.; Greger, H. , *Planta Med.*, 61, 439-445 (1995).
- 28-) Ohta, T.; Kikuchi, R.; Nozoe, S.; Oshima, Y.; Sasaki, K.; Yoshizaki, F. , *Tetrahedron*, 55, 12087-12098 (1999).
- 29-) Uwai, K. ; Oshima, Y. ; Sugihara, T. ; Ohta, T. , *Tetrahedron*, 55, 9469-9480 (1999).
- 30-) Chemin, D.; Linstrumelle, G. , *Tetrahedron*, 50, 5335-5344 (1994).
- 31-) Sefani, H.A.; Menezes, P.H.; Costa, I.M.; Silva, D.O.; Petragnani, N., *Synlett*, 8, 1335 (2002).
- 32-) Petragnani, N. “*Best Synthetic Methods - Tellurium in Organic Chemistry*”, Academic Press, London, (1994).
- 33-) Comasseto, J.V.; Ling, L.W.; Petragnani, N.; Stefani, H. A., *Synthesis*, 373 (1997)
- 34-) (a) Comasseto, J.V.; Tucci, F.C.; Chieffi, A. , *J. Org. Chem*, 61, 4975 (1996) (b) Zeni, G. ; Nogueira, C.W. ; Rocha, J.B.T. ; *Chem. Rev.* , 12, 104 (2004). (c) Petragnani, N. , Stefani, H.A. ; *Tetrahedron*, 7, 61, 1613 (2005).
- 35-) Marino, J.P.; McClure, M.S.; Holub, D.P.; Comasseto, J.V.; Tucci, F.C. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 8, 1664.
- 36-) Roberts, S. M. (Ed.) “*Biocatalysis for Fine Chemical Synthesis*”, John Wiley & Sons, Chichester (1999).
- 37-) Brandsma, L., “*Preparative Acetylenic Chemistry*”, 2nd Ed., Oxford (1988)
- 38-) Zeni, G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Letters*, 40, 4619 (1999).
- 39-) Corey, E.J.; Venkateswarlu, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 6190 (1972).
- 40-) (a) Gaudry, M.; Marquet, A., *Organic Synthesis*, CV 6, 193. (b) Gaudry, M.; Marquet, A., *Tetrahedron*, 26, 5611, (1970).
- 41-) a) Strauss, F.; Kollek, L.; Heyn, W., *Ber. Dstch. Chem. Ges.*, 63, 1868 (1930); b) Strauss, F.; Kollek, L.; Hauptmann, H., *Ber. Dstch. Chem. Ges.*, 63, 1886 (1930)
- 42-) a) Nishikawa, T.; Shibuya, S.; Hosokawa, S.; Isobe, M., *Synlett*, 485 (1994); b) Bovonsombat, P.; McNelis, E., *Tetrahedron lett.*, 33, 4123 (1992).
- 43-) (a) Gaudry, M.; Marquet, A., *Organic Synthesis*, CV 6, 193. (b) Gaudry, M.; Marquet, A., *Tetrahedron*, 26, 5611, (1970).
- 44-) Cardillo, G.; Shimizu, M., *J. Org. Chem*, 42, 26, (1977).
- 45-) (a) Cadogan, J. I. G., “*Organophosphorous reagents in Organic Synthesis*”, London Academic Press, 1979 (b) Johnson, A. W. , “*Ylides and Imines of Phosphorous*”, John Wiley and Sons, 1993.
- 46-) Van Staden, L.F.; Gravestock, D.; Ager, D.J., *Chem Soc. Rev.* 2002, 31, 195.
- 47-) Blackmore, P.R.; *J. Chem. Soc, Pekin Transac I.*, 2002, 23, 2563.
- 48-) *J. Syn. Org. Chem. JPN* 2000, 58, 869.
- 49-) Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; Perrin, D.R., “*Purification of Laboratory Chemicals*”, Pergamon Press, 1980.
- 50-) Mori, K. , “The synthesis of insect pheromones”, in *The Total Synthesis of Natural Products*. Wiley, New York (1992).

- 51-) (a) Miyamura, N.; Suginome, H ; Suzuki, A., *Tetrahedron*, 39, 3271, (1983). (b) Gardette, M. ; Jabri, N. , Alexakis, A. ; Normant, J.F. , *Tetrahedron*, 40, 2750, (1984)(c) Uenishi, J. ; Kawahama, R. ; Izaki, Y. ; Yonemitsu, O. ; *Tetrahedron*, 56, 3493, (2000).
- 52-) Mori, K. , “The synthesis of insect pheromones”, in *The Total Synthesis of Natural Products*. Wiley, New York (1992).
- 53-) Schneider, I. , *Liebigs Ann. Chem.* 1359 (1982) e referências citadas.
- 54-) Cassani, G. ; Massardo, P. ; Piccardi, P. , *Tetrahedron Letters* 24, 2513 (1983) e referências citadas.
- 55-) Dressaire, G. ; Langlois, Y. , *Tetrahedron Letters* 21, 67 (1980) e referências citadas.
- 56-) Rossi, R. ; Carpita, A.; Quinci, M. G. , *Tetrahedron* 37, 2617 (1981) e referências citadas.
- 57-) Normant, J. F. *et al*; *Tetrahedron Letters* 18, 1465-1468, (1975).
- 58-) (a) Zeni, G. ; Formiga, H.B. ; Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Letters*, 41, 1311, (2000) (b) Comasseto, J. V.; Barrientos- Astigarraga, R. E. *Aldrichimica Acta.* , 33, 66 (2000).
- 59-) Comasseto, J.V.;Tucci, F.C.;Chieffi, A. , *J.Org. Chem*, 61, 4975, (1996)
- 60-) (a) Lipshutz, B. H. ; Segupta, S., *Org. React.*; 41, 135-631 ,(1992). (b) Lipshutz, B. H. In *organometallics in Synthesis*; Schlosser, M., Ed.; Wiley: Chichester, 283-382, (1994).
- 61-)Tucci, F. C.; Chieffi, A.;Comasseto, J. V.; *Tetrahedron Letters* 1992, 33, 5721; (1990).
- 62-)Zinn, F. K.; Ramos, E. C.; Comasseto, J. V *Tetrahedron Letters* 42, 000, (2001).
- 63-)Negov, T.; Oae, S. *Rev. Heter. Chem.*, 9, 123, (1993)

**Parte B - Estudos de RMN de
 ^{125}Te , ^{13}C e ^1H de Compostos
Contendo Átomos de Telúrio**

Capítulo 3

Determinação dos Coeficientes de Blindagem Efetivos de Compostos Contendo Átomos de Telúrio.

3.1 - Introdução

3.1.1 - RMN de Compostos de Telúrio¹

Desde 1950, quando descobriu-se que núcleos de mesma espécie absorviam energias em frequências distintas, percebeu-se o grande poder que esta nova técnica poderia proporcionar no estudo de moléculas, reações, mecanismos, determinação estrutural e muitos outros. Em 1953, o primeiro espectrômetro de RMN por varredura começou a ser comercializado, o que levou a uma grande quantidade de cientistas a desenvolver novas técnicas de RMN. Em 1970, espectrômetros por FT (transformada de Fourier) foram implementados, tornando a técnica de RMN muito mais versátil, devido a menor quantidade de amostra necessária para se adquirir um espectro. Ainda, a FT facilitou a utilização da RMN para outros núcleos de menor abundância natural ou com maior tempo de relaxamento, como ^{13}C , ^{77}Se e ^{125}Te . Inicialmente, os primeiros aparelhos de RMN possuíam frequência de 30 MHz para o átomo de hidrogênio, o que correspondia a um campo magnético de aproximadamente 0,8 Tesla. Atualmente, devido à utilização de supercondutores resfriados a 4K, aparelhos de 1100 MHz para átomos de hidrogênio e com campos de 30 Teslas já são comercializados e o custo médio de um aparelho deste porte pode chegar a cinco milhões de dólares. Essa melhora na resolução, associada à técnica de FT, facilitou o desenvolvimento de novos experimentos, como por exemplo o COSY, HETCOR, INADEQUATE, HMBC, HMQC, Noesy, Roesy, Dept e Inept. As novas técnicas de RMN permitiram aos químicos e aos físicos identificar uma série de fenômenos antes desconhecidos.

Na década de 70, em conjunto com o desenvolvimento da RMN por FT, a química de telúrio cresceu muito, sendo que artigos contendo compostos de telúrio com dados de RMN de ^1H e ^{13}C só foram publicados nesta época, e artigos contendo dados e estudos de RMN de ^{125}Te começaram a ser publicados logo em seguida. Até hoje, pouco estudo foi realizado em relação à RMN de ^1H e ^{13}C de compostos de telúrio, e uma sistematização é geralmente difícil, pois grande parte dos artigos apresenta os dados de RMN sem atribuição dos sinais ou, às vezes, quando esta é feita, estes são atribuídos erroneamente.

O átomo de telúrio possui propriedades diferentes de outros átomos usuais, sendo que este por ser volumoso (RI=2,21 e RA =1,17) pode ser facilmente polarizável, podendo sofrer interações com outros átomos, o que leva as variações espectroscópicas. Outros fatores que diferenciam o átomo de telúrio é que este se encontra no quinto período da tabela periódica, e possui configuração $5s^2 5p^4$, o que facilita a

formação de compostos de Te^{2-} , Te^{2+} e Te^{4+} . A eletronegatividade de Pauling é de 2,1, portanto 0,4 menor que a eletronegatividade para o átomo de carbono, o que o torna bem diferente do átomo de oxigênio, cujo valor é 3,5. Deste modo, o átomo de telúrio é eletrodoador para o átomo de carbono, dando propriedades interessantes para este átomo. Devido a este fator, podemos esperar uma blindagem nos átomos de carbono em experimentos de RMN de ^{13}C .

O átomo de telúrio possui dois isótopos ativos em RMN, o ^{123}Te e o ^{125}Te . O primeiro possui abundância natural de 0,87% enquanto o segundo possui abundância natural de 7%, o que torna a escolha do ^{125}Te mais atraente para tais experimentos. Ambos os átomos possuem spin $\frac{1}{2}$, e a frequência de RMN do ^{125}Te é de 31,5% da frequência para o átomo de ^1H . Isto significa que para um aparelho de RMN de 7 tesla, a frequência de RMN para ^{125}Te é de 94,5 MHz, enquanto o átomo de ^1H possui frequência de 300 MHz. Devido à baixa abundância natural, e elevados tempos de relaxação (aproximadamente 0,6s à temperatura ambiente para o TeMe_2), temos que a resposta para RMN de ^{125}Te é aproximadamente 10 vezes maior que a de ^{13}C e 2000 vezes menor que a RMN de ^1H . A variação do tempo de relaxamento pela temperatura se encontra na **tabela 3.1** a seguir.²

Tabela 3.1 – Variação de T_1 de ^{125}Te em diferentes temperaturas para MeTeMe

T (K)	229	241	253	265	277	299	309	320	330	341
T_1 (s)	1,34	1,02	0,97	0,93	0,70	0,58	0,50	0,49	0,47	0,41

Para RMN de ^{125}Te , o composto de referência mais comumente utilizado é o dimetil telureto, que além de ter seu deslocamento químico zero, possui seus deslocamentos químicos em diversos solventes já bem determinados. (**Tabela 3.2**)

Tabela 3.2 - Deslocamentos químicos de MeTeMe em diversos solventes.

Solvente	Deslocamento químico (ppm)
Et_3N	5,9
CCl_4	0,9
Et_2O	-0,2
Benzeno	-3,1
PhNO_2	-7,1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-9,4

MeOH	-10,4
Acetona	-12,7
CH ₂ Cl ₂	-14,9
DMF	-18,6
CHCl ₃	-18,8
MeNO ₂	-20,6
Me ₂ SO	-26,4

Além deste composto, muitos outros são utilizados como referência, como por exemplo o telureto de dibutila, ditelureto de dibutila, telureto de difenila e ditelureto de difenila. Outro fator interessante na RMN de ¹²⁵Te é que o deslocamento químico dos compostos contendo telúrio pode sofrer variação em até 7 mil ppm, o que torna a aquisição muitas vezes complicada.

O solvente é também muito importante na aquisição do espectro, sendo que variações no deslocamento químico dos compostos chegam a variar 500 ppm para RMN de ¹²⁵Te, 0,4 ppm para RMN de ¹H e 15 ppm para RMN de ¹³C.

A concentração das amostras para RMN de ¹²⁵Te também altera o deslocamento químico. Como exemplo, podemos citar que uma solução 2M de (MeTe)₂ em benzeno apresenta um sinal em 303 ppm, enquanto este diluído para 0,2 M possui deslocamento em 293 ppm.

3.1.2 - Coeficientes de Blindagem

Para o estudo de RMN, uma técnica muito utilizada é a dos cálculos dos coeficientes de blindagem aditivos para cada substituinte, relativos ao grupo que estamos estudando. Esses valores podem ser empíricos ou calculados por mecânica quântica. Atualmente, devido às facilidades computacionais, o cálculo quântico tem sido facilitado, porém velhos métodos empíricos (e portanto práticos) ainda são utilizados. A vantagem dos métodos empíricos é de que estes métodos aplicam-se a exemplos reais, sendo que um valor que atenda ao maior número de casos é sugerido, além de ser também um método que pode ser utilizado sem a necessidade de um computador. Um dos primeiros métodos empíricos desenvolvidos é a chamada regra de Shoolery, onde levando em conta o deslocamento químico dos hidrogênios do metano (0,23 ppm), pode-se chegar ao deslocamento químico de diversos compostos.³

Pela regra de Shoolery podemos calcular com razoável exatidão os deslocamentos químicos de agrupamentos tipo CH₃X, CH₂XY e CHXYZ, com um erro de aproximadamente ± 0,3 ppm. A lista das

contribuições inicialmente proposta por Shoolery foi aumentada por muitos autores, fazendo com que este sistema se tornasse muito usual. Muitos livros texto utilizam esse sistema quando apresentam suas tabelas de deslocamentos químicos.⁴ A regra de Shoolery pode ser equacionada da seguinte forma: $\delta H = 0,23 + \Sigma \text{contribuições}$.

Na **tabela 3.3** se encontram os valores das contribuições aplicadas a regra de Shoolery.¹

Grupo	Contribuição	Grupo	Contribuição	Grupo	Contribuição
H	0,17	NR ₂	1,57	Br	2,33
CH ₃	0,47	CO.NR ₂	1,59	OR	2,36
CH ₂ R	0,67	SR	1,64	Cl	2,53
CF ₃	1,14	CN	1,70	OH	2,56
C=C	1,32	CO.R	1,70	O.CO.R	3,13
C≡C.R	1,44	I	1,82	O.Ph	3,33
CO ₂ R	1,55	Ph	1,85	F	3,60

Tabela 3.3 – Valores de contribuições aplicados à regra de Shoolery

Mais recentemente um novo estudo relativo à regra de Shoolery foi realizado,⁵ visando melhorar a precisão e a exatidão para o cálculo de grupos CH₂. Esta proposta visa à adição de um novo parâmetro, diminuindo assim o erro causado por agrupamentos relevantes que não eram considerados inicialmente pela regra de Shoolery. Esta regra pode ser equacionada da seguinte forma: $\delta H = 1,20 + \Sigma Z_{\alpha} + \Sigma Z_{\beta}$

Esta regra leva em conta dois valores aditivos, o Z_{α} e o Z_{β} , que são respectivamente os valores aditivos do agrupamento em α e do agrupamento em β ao grupo CH₂, como indicado no **esquema 3.1** a seguir.

Esquema 3.1

Os valores tabelados de Z_{α} e Z_{β} para esta regra se encontram na **tabela 3.4**.⁵

Grupo	Z_{α}	Z_{β}
F	2,76	0,24
Cl	2,04	0,36
Br	1,87	0,52
OH	2,07	0,23
OR	1,91	0,28
OAr	2,48	0,58
OCOR	2,61	0,43
SR, SH	1,15	0,43
SAr	1,44	0,28
NH ₂	1,27	0,25
NHR	1,23	0,25
NR ₂	1,00	0,25
NHAr	1,74	0,31
NH ₂ .HX , NHR.HX	1,77	0,60
NR ₃ ⁺	2,07	0,70
NRCOR', NHCOR	1,79	0,26
COOR, CONH ₂	1,02	0,34
COR	1,11	0,38
COAr	1,61	0,58
CONR ₂ , CONH ₂	0,89	0,40
C=C	0,78	0,16
AR	1,31	0,37
C≡C.R , C≡C.CH	0,98	0,21
C≡N	1,15	0,42
Alquila	0	0

Tabela 3.4 – Valores aditivos para cálculo do deslocamento químico de grupos CH₂.

Outra regra muito importante para cálculo é a dos grupos olefínicos, onde temos três variáveis muito importantes: o substituinte na posição *cis* ao hidrogênio calculado (R_{cis}), o substituinte em posição *gem* ao hidrogênio calculado (R_{gem}) e o substituinte em posição *trans* ao hidrogênio calculado (R_{trans}). Por esta regra

consegue-se calcular os deslocamentos químicos com precisão de 0,3 ppm.^{1,6} Esta regra pode ser equacionada da seguinte forma: $\delta H = 5,25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$

Onde 5,25 ppm é o deslocamento químico do eteno. Os valores de Z_{gem} , Z_{cis} e Z_{trans} se encontram na tabela 3.5.^{1, 6}

Z_i para R (ppm)			
Substituinte R	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
H	0,0	0,0	0,0
Alquil	0,45	-0,22	-0,28
Alquil (cíclico)	0,69	-0,25	-0,28
CH ₂ OH	0,64	-0,01	-0,02
CH ₂ SH	0,71	-0,16	-0,22
CH ₂ X (X=F,Cl,Br)	0,70	0,11	-0,04
CH ₂ N	0,58	-0,10	-0,08
C=C (isolada)	1,00	-0,09	-0,23
C=C (conjugada)	1,24	0,02	-0,05
C≡N	0,27	0,75	0,55
C≡C.R	0,47	0,38	0,12
C=O (isolada)	1,10	1,12	0,87
C=O (conjugada)	1,06	0,91	0,74
COOH (isolada)	0,97	1,41	0,71
COOH (conjugada)	0,80	0,98	0,32
COOR (isolada)	0,80	1,18	0,55
COOR (conjugada)	0,78	1,01	0,46
CF ₃	0,66	0,61	0,32
CO.H	1,02	0,95	1,17
CO.N	1,37	0,98	0,46
CO.Cl	1,11	1,46	1,01
OR (R alifático)	1,22	-1,07	-1,21
OR (R conjugado)	1,21	-0,60	-1,00
O.CO.R	2,11	-0,35	-0,64

CH ₂ .CO; CH ₂ .CN	0,69	-0,08	-0,06
CH ₂ Ar	1,05	-0,29	-0,32
Cl	1,08	0,18	0,13
Br	1,07	0,45	0,55
I	1,14	0,81	0,88
NR(R alifático)	0,80	-1,26	-1,21
NR(R conjugado)	1,17	-0,53	-0,99
N.CO	2,08	-0,57	-0,72
Ar	1,38	0,36	-0,07
AR (o-Subst)	1,65	0,19	0,09
SR	1,11	-0,29	-0,13
SO ₂	1,55	1,16	0,93
F	1,54	-0,40	-1,02

Tabela 3.5 - Valores aditivos para cálculo do deslocamento químico de olefinas.

É interessante observar a alternância nos efeitos dos substituintes OR, NR e F, onde o efeito nos hidrogênios geminais corresponde ao efeito indutivo (eletorrretirador), e nos hidrogênios vicinais ocorre uma forte blindagem. Esse efeito também é comumente observado em RMN de ¹³C.¹

Os deslocamentos químicos de RMN de ¹³C variam geralmente entre -10 e 200 ppm, que é aproximadamente 20 vezes maior que o deslocamento químico existente para o átomo de hidrogênio. Isso é devido à existência de elétrons no orbital p, inexistentes no átomo de ¹H. A analogia entre RMN de ¹H e ¹³C não pode ser muito estendida, pois em alguns casos, como o grupo dos halogênios, a ordem de eletronegatividade do substituinte não obedece à regra.

Para o cálculo do deslocamento químico de ¹³C, uma regra muito utilizada é a regra de Grand e Paul para alcanos.¹ Esta regra parte do pressuposto de que o deslocamento do metano é -2,6 ppm e, assim, novos valores relativos aos ligantes seriam adicionados.

$$\text{A equação proposta por eles é: } \delta_{\text{ppm}} = -2,6 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$$

Onde:

- n_{α} → Número de átomos de carbono α ligados no carbono analisado.
- n_{β} → Número de átomos de carbono β ligados no carbono analisado.
- n_{γ} → Número de átomos de carbono γ ligados no carbono analisado.
- n_{δ} → Número de átomos de carbono δ ligados no carbono analisado.

X → Valor tabelado de Z para ligantes no carbono analisado e nos carbonos α , β , γ e δ .

Na **tabela 3.6** se encontram os valores de X aditivos.

Substituinte	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
F	70,1	8,0	-6,7	01	0,0
Cl	30,6	10,0	-5,3	-0,5	-0,1
Br	19,3	10,1	-4,1	-0,7	0,0
I	-7,4	10,5	-2,1	-1,1	-0,1
CH ₃	9,3	9,4	-2,5	0,4	0,2
NH ₂	29,7	11,2	-5,0	0,1	0,0
OH	48,3	10,1	-6,0	0,3	0,2
CHO	31,4	0,7	-1,9	0,8	0,5
CO.CH ₃	30,7	2,1	-1,2	1,4	1,2
COOH	20,5	2,3	-2,7	0,2	0,3
C $\equiv$ N	3,7	3,2	-2,9	-0,4	-0,8
C $\equiv$ CH	5,0	5,8	-3,0	0,4	-
C=CH ₂	20,3	6,2	-28	0,0	-0,1

Tabela 3.6 – Valores aditivos para ligantes com distância de até 5 carbonos (carbono analisado) (C₁) e nos carbonos α (C₂), β (C₃), γ (C₄) e δ (C₅).

Este sistema também pode ser utilizado em sistemas cíclicos, embora não seja muito preciso. O grande problema destes sistemas se encontra no valor de $n\delta$, que começa a se desviar do valor tabelado, levando a erros.

Para o cálculo de carbonos vinílicos tipo *cis* e *trans*, há a necessidade de se acrescentar outras variáveis.¹ A regra para cálculo de carbonos vinílicos leva em conta oito valores aditivos, n_α , n_β e n_γ , que são respectivamente os valores aditivos do agrupamento em α , β e γ ao átomo de carbono vinílico analisado, $n_{\alpha'}$, $n_{\beta'}$ e $n_{\gamma'}$ que são respectivamente os valores aditivos do agrupamento em α , β e γ ao átomo de carbono vinílico vizinho ao átomo de carbono analisado, n_{cis} que é o valor acrescentado caso a ligação seja de configuração *cis* e o Y, que é o valor tabelado de Z para ligante no carbono analisado e em seu carbono α olefínico. A representação gráfica desta regra está indicada no **esquema 3.2**.

21.508

Esquema 3.2

$$\delta_{\text{ppm}} = 123,3 + 10,6 n_{\alpha} + 7,2 n_{\beta} - 1,5 n_{\gamma} - 7,9 n_{\alpha'} - 1,8 n_{\beta'} + 1,5 n_{\gamma'} + 1,1 n_{\text{cis}} + Y$$

A equação para o cálculo dos carbonos vinílicos é: $\delta_{\text{ppm}} = 123,3 + 10,6 n_{\alpha} + 7,2 n_{\beta} - 1,5 n_{\gamma} - 7,9 n_{\alpha'} - 1,8 n_{\beta'} + 1,5 n_{\gamma'} + 1,1 n_{\text{cis}} + Y$

Onde:

n_{α} → Número de átomos de carbono α ligados no carbono analisado.

n_{β} → Número de átomos de carbono β ligados no carbono analisado.

n_{γ} → Número de átomos de carbono γ ligados no carbono analisado.

$n_{\alpha'}$ → Número de átomos de carbono α ligados no carbono α (olefínico) ao átomo carbono analisado.

$n_{\beta'}$ → Número de átomos de carbono β ligados no carbono α (olefínico) ao átomo carbono analisado.

$n_{\gamma'}$ → Número de átomos de carbono γ ligados no carbono α (olefínico) ao carbono analisado.

n_{cis} → Valor acrescentado caso a ligação seja de configuração *cis*.

Y → Valor tabelado de Z para ligantes no carbono analisado e em seu carbono α olefínico.

Na **tabela 3.7** se encontram os valores de Y aditivos.

Substituinte	C ₁	C ₂
F	24,9	-34,3
Cl	3,3	-5,4
Br	-7,2	-0,7
I	-37,4	7,7
CH ₃	10,3	-7,8
OCH ₃	30,3	-37,3
CHO	13,6	13,2
COOH	5,2	9,1
C≡N	-15,1	15,0

Tabela 3.7 – Valores de Y aditivos para ligantes em carbonos vinílicos.

3.2 – Procedimento Experimental

3.2.1 - Sistematização da Pesquisa Bibliográfica

Para a realização dos trabalhos relativos à RMN, foi fetuada uma extensa pesquisa bibliográfica, onde mais de 400 artigos da literatura compreendidos entre os anos de 1965 e 2005 foram revistos, e os dados de RMN de ¹H, ¹³C e ¹²⁵Te de aproximadamente mil teluretos catalogados. Algumas referências analisadas não possuem informação suficiente para a correta atribuição dos sinais, ou não contam com nenhum dado espectroscópico e para se obter uma maior confiabilidade na sistemática realizada, estes dados foram descartados, sendo apenas utilizadas referências contendo dados úteis de RMN para a realização deste trabalho.

Devido ao diferente comportamento existente entre as diferentes classes de compostos, estes foram separados em duas grandes classes: Te (II) e Te (IV), que por sua vez foram separados em outras subclasses, que serão abordadas mais para frente nesta tese. Os cálculos foram realizados de forma única, sendo que os resultados discrepantes, embora considerados para cálculo, foram discutidos de forma separada. Em alguns artigos o solvente utilizado não é indicado, sendo estes valores desconsiderados.

A temperatura e a concentração dos experimentos são duas variáveis de relativa importância nos experimentos de RMN, porém estas variáveis são raramente encontradas, exceto em artigos que tratam

especificamente deste assunto. Tendo em vista o grande número de artigos não contendo estas informações, estas variáveis foram desconsideradas, por serem geradoras de erros.

Para o cálculo dos valores de Z aditivos relativos ao átomo de telúrio, utilizamos as seguintes fórmulas para o cálculo: ^{1, 6, 7}

Para RMN de ¹H:

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 0,23 - \Sigma Z_{tab} \rightarrow \text{Cálculo de CH}_3 \text{ e CH } \alpha \text{ ao átomo de telúrio.}$$

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 1,20 - Z_{\alpha} - Z_{\beta} \rightarrow \text{Cálculo de CH}_2 \alpha \text{ ao átomo de telúrio.}$$

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 5,25 - Z_{gem} - Z_{trans} \rightarrow \text{Cálculo de CH olefínico para Te em } cis.$$

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 5,25 - Z_{cis} - Z_{trans} \rightarrow \text{Cálculo de CH olefínico para Te em } gem.$$

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 5,25 - Z_{gem} - Z_{cis} \rightarrow \text{Cálculo de CH olefínico para Te em } trans.$$

Para RMN de ¹³C:

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} + 2,6 - 9,1 n_{\alpha} - 9,4 n_{\beta} + 2,5 n_{\gamma} - 0,3 n_{\delta} - X \rightarrow \text{Cálculo de C, CH, CH}_2 \text{ e CH}_3 \alpha \text{ ao átomo de telúrio (não vinílicos).}$$

$$Z_{Te} = \delta_{ppm} - 123,3 - 10,6 n_{\alpha} - 7,2 n_{\beta} + 1,5 n_{\gamma} + 7,9 n_{\alpha'} + 1,8 n_{\beta'} - 1,5 n_{\gamma'} - 1,1 n_{cis} - Y \rightarrow \text{Cálculo de C e CH } \alpha \text{ ao átomo de telúrio vinílicos.}$$

Onde:

Z_{Te} → Coeficiente de blindagem aditivo ao átomo de telúrio.

δ_{ppm} → Deslocamento químico experimental.

ΣZ_{tab} → Somatório dos valores de Z aditivos tabelados (regra de Shoolery).

Quando houve mais de um grupo a ser analisado na molécula, a distinção foi feita mediante evidenciação do átomo de hidrogênio ou carbono analisado.

Para simplificação dos sistemas analisados, serão considerados sempre um agrupamento fixo e um analisado (**esquema 3.3**), sendo considerado como critério de determinação apenas o ligante em α ao átomo de telúrio.

Esquema 3.3

As referências relativas ao banco de dados espectroscópicos foram separadas das referências teóricas, visando facilitar a busca dos dados. As tabelas contendo os dados de RMN obtidos na literatura serão apresentadas no fim deste trabalho no capítulo de tabelas anexas. Devido à característica da RMN de ^1H , consideramos um deslocamento de até $\pm 0,2$ ppm relativos à média como sendo um erro aceitável. Para RMN de ^{13}C , o valor de deslocamento aceitável foi de 5 ppm.

Todos os valores tabelados foram expressos na forma de um gráfico, onde os valores foram colocados em ordem crescente (eixo Y). Foram calculados a média e a mediana dos valores tabelados, visando chegar a um valor de coeficiente aditivo para a classe de compostos.

3.2.2 - RMN de ^1H em Compostos de Telúrio (II)

Para os dados de RMN de ^1H α ao átomo de telúrio (II), foram tabelados diversos teluretos e separados por classes. As classes para o telúrio (II) se encontram no **esquema 3.4**.

Esquema 3.4

3.2.2.1 – Teluretos de Dialquila

A primeira classe de teluretos analisada foi a classe dos teluretos de dialquila. Devido a diferentes modelos de cálculo de valores de Z, separaremos estes grupos em três subgrupos, com os seguintes agrupamentos em α ao átomo de telúrio: CH_3 , CH_2 e CH .

Devido ao modelo de cálculo utilizado não levar em conta agrupamentos na posição γ ou posteriores, bem como fatores indutivos e de atração no agrupamento fixo, alguns desvios relativos à média são esperados. Os teluretos contendo o agrupamento CH_2 α aos átomos de telúrio (II) ligados a dois grupos alquila se encontram na **tabela A1** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.1** a seguir.

Figura 3.1 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₂ ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a dois grupos alquila.

A média dos valores de Z calculados foi de 1,44. Os valores de Z de teluretos contendo nitrogênio em sua estrutura mostraram um comportamento muito diferente relativo aos valores de Z obtidos para as outras moléculas e em alguns casos foram obtidos desvios de mais de 0,5 ppm. Podemos inferir disso que a forte atração existente entre o átomo de telúrio e o átomo de nitrogênio causa uma grande mudança nas propriedades magnéticas da molécula. Devido a este comportamento fica difícil prever os valores dos deslocamentos químicos de teluretos contendo átomos de nitrogênio baseados nos valores de Z efetivos. Foi observada também uma razoável variação quando o átomo de telúrio se encontra ligado em posição alílica ou benzílica, porém isso é devido às variações do grupo considerado fixo.

Baseado em nossos cálculos, sugerimos que a fórmula para se calcular o deslocamento químico de grupos CH₂ ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a dois grupos alquila pode ser expressa por: $\delta = 2,44 + Z_{\alpha} + Z_{\beta}$

$$\delta = 2,44 + Z_{\alpha} + Z_{\beta}$$

onde:

δ = Deslocamento químico calculado.

Z_{α} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

Z_{β} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

3.2.2.2 – Teluretos de Arila / Alquila

O segundo sistema analisado foi o dos teluretos contendo o agrupamento CH_2 em α aos átomos de telúrio (II) ligados a um grupo alquila e um arila. Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A2** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.2** a seguir.

Figura 3.2 – Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo arila e um grupo alquila.

A média dos valores de Z calculados foi de 1,545. Os valores de Z de teluretos contendo nitrogênio em sua estrutura mostraram novamente um comportamento muito diferente relativo aos valores de Z obtidos para as outras moléculas, o que mostra que os fenômenos ocorridos no sistema anterior continuam ocorrendo neste sistema. Foi observada também uma razoável variação quando o átomo de telúrio se encontra ligado em posição alílica ou benzílica. Em dois casos, um contendo o agrupamento ácido carboxílico e outro contendo o agrupamento éster, ambos em β ao átomo de telúrio, foram observados desvios superiores a 0,7 ppm.

Baseado em nossos cálculos, sugerimos que a fórmula para se calcular o deslocamento químico de grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo arila e um grupo alquila pode ser expressa por: $\delta = 2,745 + Z_{\alpha} + Z_{\beta}$

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_{α} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

Z_{β} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

3.2.2.3 – Teluretos de Alquila / Alquinila

O terceiro sistema analisado foi o dos teluretos ligados a um grupo alquila e um carbono acetilênico. Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A3** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.3** a seguir.

Figura 3.3 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo arila e um carbono acetilênico.

Para esse sistema foi observado que quando há átomos de bromo próximos aos átomos de telúrio, ocorre um grande desvio relativo à média dos valores, provavelmente devido a algum tipo de interação existente entre estes dois átomos. Observamos também que quando temos outro átomo de telúrio nas proximidades, ocorre um forte efeito indutivo, levando a um grande desvio.

Baseado em nossos cálculos, sugerimos que a fórmula para se calcular o deslocamento químico de grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo alquila e um carbono acetilênico pode ser expressa por: $\delta = 2,74 + Z_{\alpha} + Z_{\beta}$

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_{α} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

Z_{β} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

3.2.2.4 – Diteluretos de Dialquila

O quarto sistema analisado e que é de extrema importância sintética é o grupo dos diteluretos de dialquila. Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A4** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.4** a seguir.

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_{α} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

Z_{β} = Valor tabelado na **tabela 3.4**

3.2.2.5 – Teluretos Cíclicos

O quinto sistema analisado foi o dos teluretos cíclicos de Te(II) contendo CH_2 em α ao átomo de telúrio, embora poucos exemplos tenham sido considerados até o momento. Os de RMN de ^1H valores catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A5** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.5**.

Figura 3.5 – Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) cíclico.

Devido ao pequeno número de casos analisados, torna-se muito difícil prever os deslocamentos químicos para esta classe de teluretos. Embora a média obtida tenha sido de $Z = 2,05$, metade dos casos apresentaram um alto desvio frente a media, podendo estes erros serem devidos ou ao modelo não se aplicar muito bem ao sistema utilizado ou a um pequeno número de exemplos analisados. Devido a isso, não será sugerida uma fórmula para cálculo.

3.2.2.6 – Teluretos de Ferrocenila

A sexta classe analisada é a dos ferrocenos ligados diretamente ao átomo de telúrio. Os valores de RMN de ^1H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A6** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.6** a seguir.

Figura 3.6 – Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo ferrocenila.

Embora poucos casos tenham sido analisados para este sistema, os valores de Z obtidos para diversos agrupamentos alquílicos se mostraram muito lineares. Para este sistema, ainda não foram analisados teluretos ligados a ferrocenil com alguma funcionalidade no grupo alquila, porém já podemos sugerir uma equação para o cálculo do deslocamento do grupo CH_2 . Baseado em nossos cálculos, sugerimos que a fórmula para se calcular o deslocamento químico de grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo ferrocenila pode ser expressa por: $\delta = 2,54 + Z_\alpha + Z_\beta$

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_α = Valor tabelado na **tabela 3.4**

Z_β = Valor tabelado na **tabela 3.4**

3.2.2.7 – Teluretos de Alquila Ligados à um grupo CH₃

Os teluretos contendo o agrupamento CH₃ α aos átomos de telúrio (II) ligados ao grupo alquila tiveram seus valores de coeficiente de blindagem calculados baseados na regra de Shoolery original. Os valores de RMN de ¹H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A7** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.7** a seguir.

Figura 3.7 – Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₃ ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo alquila.

Para este sistema, exceto quando o átomo de telúrio se encontra em posição alílica ou benzílica, podemos concluir que o deslocamento químico de grupos CH₃ ligados em α ao átomo de telúrio (II), quando este está ligado a um grupo alquila é de aproximadamente **1,80 ppm** e **Z = 1,05 ppm**.

3.2.2.8 – Teluretos de Arila Ligados a um Grupo CH₃

Os teluretos contendo o agrupamento CH₃ α aos átomos de telúrio (II) ligados ao grupo arila tiveram seus valores de coeficiente de blindagem calculados baseados na regra de Shoolery original. Os valores de RMN de ¹H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A8** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.8** a seguir.

Figura 3.8 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₃ ligados em α ao átomo de telúrio (II) ligado a um grupo arila.

Devido ao pequeno número de casos analisados, não podemos chegar a uma equação que possa descrever o valor de coeficiente de blindagem efetivo, porém observamos novamente que a presença de um átomo de nitrogênio na molécula causa um grande desvio se comparado às outras duas moléculas.

3.2.2.9 – Teluretos Vinílicos

Para o estudo dos teluretos vinílicos, estes foram separados em três grupos, onde foram analisados os hidrogênios em posição *gem*, *cis* e *trans* ao átomo de telúrio (II) (**Esquema 3.5**).

Esquema 3.5

Primeiramente analisamos os hidrogênios ligados em posição *gem* ao telúrio (II). Os valores de RMN de ^1H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A9** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.9** a seguir.

Figura 3.9 - Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *gem* ao átomo de telúrio (II).

Para esse sistema analisado, podemos observar que há apenas uma pequena tendência, sendo observados diversos valores com desvios significativos. Foi observado também que independentemente do agrupamento ser alquílico, aromático, vinílico ou mesmo um ditelureto, o deslocamento químico do hidrogênio em *gem* ao átomo de telúrio é semelhante, não ocorrendo distinções como ocorreram em outros sistemas já analisados. Embora tenhamos observado esses desvios, a equação sugerida para o cálculo do deslocamento químico do hidrogênio em posição *gem* ao átomo de telúrio (II) é: $\delta = 6,88 + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$ onde:

Z_{cis} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *cis* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

Z_{trans} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *trans* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

Em seguida, analisamos os hidrogênios ligados em posição *cis* ao telúrio (II). Os valores de RMN de ^1H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A10** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.10** a seguir.

Figura 3.10- Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *cis* ao átomo de telúrio (II).

Para esse sistema não foi observada nenhuma linearidade e independentemente do agrupamento ser alquílico, aromático, vinílico ou mesmo um ditelureto, o deslocamento químico do hidrogênio em *cis* ao átomo de telúrio é semelhante. Devido a isto, não sugerimos nenhuma equação que calcule o deslocamento químico do hidrogênio em posição *cis* ao átomo de Te(II).

Os hidrogênios ligados em posição *trans* ao telúrio (II) foram analisados a seguir. Os valores de RMN de ^1H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A11** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.11** a seguir.

Figura 3.11 - Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *trans* ao átomo de telúrio (II).

Para esse sistema não foi observada nenhuma linearidade quanto aos valores de Z. Devido ao fenômeno observado, não conseguimos sugerir uma equação que calcule o deslocamento químico do hidrogênio em posição *trans* ao átomo de telúrio (II).

O último sistema analisado foi o sistema contendo hidrogênios em posição *trans* a um átomo de Te(II) ligado a um oxigênio em γ . Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A12** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.12** a seguir.

Figura 3.12- Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *trans* ao átomo de telúrio (II) ligado a um oxigênio em γ .

Para este sistema podemos observar que há um relativo desvio frente à média. Embora todos os valores de Z tenham sido calculados e corrigidos de acordo com a **Tabela 3.5**, podemos observar que o desvio no hidrogênio *trans* é positivo quando temos um agrupamento alquila(ou hidrogênio) ligado em *gem* ao átomo de telúrio, enquanto o desvio é negativo quando temos um agrupamento aromático ligado em *gem* ao átomo de telúrio. Deste modo sugerimos duas equações para o cálculo do deslocamento químico destas moléculas, uma quando temos o agrupamento alquila ou hidrogênio, e outra quando temos um grupo aromático em posições *gem* ao átomo de telúrio.

A equação sugerida para o cálculo do deslocamento químico do hidrogênio em posição *trans* ao átomo de telúrio (II), contendo um agrupamento alquila(ou hidrogênio) ligado em *gem* ao átomo de telúrio, é: $\delta = 7,49 + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{gem}}$

Onde:

Z_{cis} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *cis* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

Z_{gem} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *trans* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

A equação sugerida para o cálculo do deslocamento químico do hidrogênio em posição *trans* ao átomo de telúrio (II), contendo um agrupamento alquila(ou hidrogênio) ligado em *gem* ao átomo de telúrio, é: $\delta = 6,95 + Z_{cis} + Z_{gem}$

Onde:

Z_{cis} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *cis* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

Z_{gem} → Valor tabelado de Z para um grupo ligado na posição *trans* ao hidrogênio analisado. (Tabela 3.5)

3.2.3 - RMN de ^1H em Compostos de Telúrio (IV)

Os teluretos contendo hidrogênios α ao átomo de telúrio (IV) foram tabelados de forma semelhante ao realizado anteriormente nos compostos de Te (II) e separados em classes. As classes de Te (IV) analisadas se encontram no **esquema 3.6** a seguir.

Esquema 3.6

3.2.3.1 – Teluretos de Dialquila

A primeira classe de compostos de Te (IV) analisada foi a classe dos teluretos de dialquila contendo um grupo CH_2 em α ao átomo de telúrio (IV). Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A13** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.13** a seguir.

Figura 3.13 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₂ ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a dois grupos alquila.

Para este sistema não foi observada nenhuma tendência quanto aos valores obtidos. A grande diferença obtida nos valores de Z aparenta ser devido a fatores espaciais das moléculas. Devido a essa falta de tendência, não será sugerida nenhuma equação para prever os deslocamentos deste sistema.

Foi observado que Te(IV) ligado a dois grupos alquila, quando ligado a átomos de Cl, Br ou I não causam variação significativa nos valores de Z (**tabela A14**). O gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.14** a seguir

Figura 3.14- Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₂ ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a dois grupos alquila. Comparação entre Cl, Br e I.

Podemos observar que a variação dos valores de Z para uma variação entre os ligantes Cl, Br e I no Te (IV) é inferior a 1%, o que demonstra que ambos afetam o átomo de telúrio de forma similar. A equação

sugerida para calcular o deslocamento químico dos grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a dois grupos alquila é: $\delta = 3,83 + Z_\alpha + Z_\beta$

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_α = Valor tabelado na tabela 3.4

Z_β = Valor tabelado na tabela 3.4

3.2.3.2 – Teluretos de Arila e Alquila

A segunda classe de teluretos analisada é a dos compostos de Te (IV) ligados a um grupo alquila e outro arila, contendo CH_2 em posição α ao átomo de telúrio. Os valores catalogados de RMN de ^1H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A15** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.15** a seguir.

Figura 3.15-Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a um grupo alquila e um arila.

Assim como no sistema anterior, neste sistema não foi observada nenhuma tendência quanto aos valores de Z obtidos. A grande diferença obtida nos valores de Z aparenta ser devido a fatores espaciais da molécula. Devido a essa falta de tendência, não podemos sugerir uma equação que venha prever de forma precisa o deslocamento químico de uma boa gama de compostos de telúrio (IV) ligados a um grupo arila e um alquila.

3.2.3.3 – Teluretos Ligados a um Grupo CH₃

O terceiro grupo analisado é a dos compostos Te (IV) ligados a um grupo metila e a um outro grupo alquila ou arila. Os valores catalogados de RMN de ¹H e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A16** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.16** a seguir.

Figura 3.16 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH₃ ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a um grupo alquila ou arila.

Para este sistema podemos observar que embora haja uma tendência dos valores de Z ficarem em torno de 2,07, ocorrem alguns desvios, principalmente quando temos dois grupos fortemente eletroatraentes ligados ao átomo de telúrio, sem que haja grupos atenuadores desta atração (por exemplo algum grupo alquila). Embora não tenhamos observado uma boa tendência quanto ao valor de Z, temos que o deslocamento químico médio dos grupos CH₃ ligados em α ao átomo de telúrio (IV) ligado a um grupo alquila ou arila é $\delta = 2,78$ ppm.

3.2.3.4 – Teluretos Cíclicos

Os compostos de Te (IV) cíclicos foram analisados e os valores de RMN de ^1H catalogados e os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A17** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.17** a seguir.

Figura 3.17 - Dispersão dos valores de Z calculados para grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (IV) cíclico.

Para este sistema analisado, podemos verificar que embora haja alguns pontos que se desviam muito da média, temos que a maioria se encontra dentro do esperado. Os maiores desvios foram observados quando átomos de fósforo se encontram na molécula. Outro fator importante é que em muitos casos foi utilizado DMSO como solvente, o que desloca os sinais em aproximadamente 0,3 ppm para campo mais alto.

A equação sugerida para se calcular o deslocamento químico dos grupos CH_2 ligados em α ao átomo de telúrio (IV) cíclicos é: $\delta = 3,27 + Z_\alpha + Z_\beta$

Onde:

δ = Deslocamento químico calculado

Z_α = Valor tabelado na tabela 3.4

Z_β = Valor tabelado na tabela 3.4

3.2.3.5 – Teluretos Vinílicos

Os teluretos vinílicos de Te (IV) foram analisados, e, para seu estudo, estes foram separados em três grupos, onde foram analisados os hidrogênios em posição *gem*, *cis* e *trans* ao átomo de telúrio (IV). (esquema 3.6)

Esquema 3.6

Primeiramente analisamos os hidrogênios ligados em posição *gem* ao Te (II). Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A18** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.18** a seguir.

Figura 3.18 - Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *gem* ao átomo de telúrio (IV).

Embora tenham sido considerados apenas 3 moléculas para este sistema, os valores estão próximos, porém ainda não será sugerida uma equação para o cálculo do deslocamento químico dos átomos de hidrogênio em *gem* ao átomo de telúrio.

Em seguida, analisamos os hidrogênios vinílicos ligados em posição *cis* ao Te (IV). Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A19** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.19** a seguir.

Figura 3.19 - Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *cis* ao átomo de telúrio (IV).

Para este sistema foram considerados apenas quatro moléculas, sendo que houve um desvio alto frente à média. Como foram considerados poucos valores, ainda não será sugerida uma equação para o cálculo do deslocamento químico dos átomos de hidrogênio em *cis* ao átomo de telúrio.

Em seguida, analisamos os hidrogênios ligados em posição *trans* ao Te (IV). Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A20** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.20** a seguir.

Figura 3.20 - Dispersão dos valores de Z calculados para hidrogênios em *trans* ao átomo de telúrio (IV).

Para este sistema foram considerados apenas cinco moléculas, sendo que houve um desvio alto frente à média. Como foram considerados poucos valores, ainda não será sugerido uma equação para o cálculo do deslocamento químico dos átomos de hidrogênio em *cis* ao átomo de telúrio.

3.2.4 – RMN de ^{13}C em Compostos de Telúrio (II)

Para os dados de RMN de ^{13}C de carbonos α ao átomo de telúrio (II), foram tabelados diversos teluretos, que por sua vez foram separados por classes. As classes para o telúrio (II) se encontram no **esquema 3.7** a seguir.

Esquema 3.7

Devido às características da RMN de ^{13}C , consideraremos um deslocamento de até ± 5 ppm relativos à média como sendo um erro aceitável. Os grupos CH_3 , CH_2 , CH e C foram analisados conjuntamente, devido à natureza do cálculo realizado.

3.2.4.1 - Teluretos de Dialquila

A primeira classe de teluretos analisada foi a classe dos teluretos de dialquila. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A21** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.21** a seguir.

Figura 3.21 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (II) Dialquilíco.

Para este sistema podemos observar que há uma boa linearidade de valores, sendo que os valores que mais se desviaram da média foram valores de teluretos contendo grupos fortemente blindantes ou desblindantes próximos aos átomos de carbono analisados. A equação sugerida para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (II) é:

$$\delta_{\text{ppm}} = -15,31 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$$

Onde:

- n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.
- n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.
- n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.
- n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.
- X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.4.2 - Teluretos de Arila / Alquila

A segunda classe de teluretos analisada foi a classe dos alquil aril teluretos. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A22** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.22** a seguir.

Figura 3.22- Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (II) ligados a um grupo alquila e um arila.

Para este sistema podemos observar que embora haja uma linearidade de valores, muitos se desviaram da média. A equação sugerida para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (II) é: $\delta_{\text{ppm}} = -9,12 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$

Onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.4.3 - Teluretos de Alquila / Alquinila

A terceira classe de teluretos analisada foi a classe dos compostos de telúrio ligados a um grupo alquila e um carbono acetilênico. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A23** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.23** a seguir.

Figura 3.23 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (II) ligado a um ligante alquila e um alquinila.

Para este sistema podemos observar que embora haja uma linearidade de valores, alguns valores se desviaram da média. Um destes valores se desviou fortemente devido a utilização de CD_3CN como solvente. A equação obtida para se calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (II) é:

$$\delta_{\text{ppm}} = -7,55 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$$

Onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.4.4 - Teluretos de Ferrocenila

A quarta classe de teluretos analisada foi a classe dos compostos de telúrio ligados a um grupo alquila e um carbono ferrocenila. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A24** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.24** a seguir.

Figura 3.24 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (II) ligado a um ferroceno.

Para este sistema podemos observar que há uma linearidade de valores, não havendo valores que se desviaram da média. A equação sugerida para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (II) é: $\delta_{\text{ppm}} = -6,51 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$, onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.4.5 – Diteluretos

A quinta classe de teluretos analisada foi a classe dos diteluretos. Infelizmente a grande maioria dos diteluretos analisados não possuía valores de RMN de ^{13}C , o que diminuiu em muito o número de amostras obtidas. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A25** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.25** a seguir.

Figura 3.25 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (II).

Para este sistema podemos observar que há uma linearidade de valores, não havendo valores que se desviaram significativamente da média. A equação sugerida para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (II) é: $\delta_{\text{ppm}} = -14,6 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$
Onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 6)

3.2.4 – RMN de ^{13}C em Compostos de Telúrio (IV)

Para os dados de RMN de ^{13}C , α ao átomo de telúrio (IV), foram tabelados diversos teluretos e separados por classes. As classes para o telúrio (IV) se encontram no **esquema 3.8** a seguir.

Esquema 3.8

3.2.4.1 - Teluretos Mono e Dialquílicos

A primeira classe de teluretos analisada foi a classe dos teluretos de mono e dialquila. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A26** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.26** a seguir.

Figura 3.26 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (IV) alquílico.

Para este sistema podemos observar que não há uma boa linearidade de valores, havendo muitos valores que se desviaram da média. A maioria dos valores que se desviaram da média são os valores de teluretos contendo uma carbonila em β ou em γ ao átomo de Te (IV). Mesmo assim, foi sugerida uma equação para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (IV), esta equação é: $\delta_{\text{ppm}} = 27,21 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n + X$

Onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.4.2 - Teluretos Tri e Tetralquílicos

A segunda classe de teluretos analisada foi a classe dos tri e tetralquil teluretos, incluindo os telurociclos. Os valores de Z desta classe de compostos se encontram na **tabela A27** anexa e o gráfico apontando a dispersão dos valores de Z calculados se encontra na **figura 3.27** a seguir.

Figura 3.27 - Dispersão dos valores de Z calculados para átomos de carbono α ao átomo de telúrio (IV).

Para este sistema podemos observar que há uma boa linearidade de valores. A equação sugerida para calcular o deslocamento químico dos carbonos ligados em α ao átomo de telúrio (IV) é: $\delta_{\text{ppm}} = 16,94 + 9,1 n_{\alpha} + 9,4 n_{\beta} - 2,5 n_{\gamma} + 0,3 n_{\delta} + X$

Onde:

n_{α} → Número de carbonos α ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{β} → Número de carbonos β ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{γ} → Número de carbonos γ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

n_{δ} → Número de carbonos δ ligados no carbono α ao átomo de telúrio.

X → Valor tabelado de Z para ligantes nos carbonos α , β , γ e δ . (Tabela 3.6)

3.2.5 - RMN de ^{125}Te

Os valores de RMN de ^{125}Te não foram sistematizados, porém uma série de 600 compostos tiveram seus valores tabelados, e estão apresentados na **tabela A28** anexa.

3.3 – Tabela Prática de RMN de ^1H e ^{13}C de Teluretos

Os valores de RMN e de Z efetivos das classes de compostos foram colocados em forma de tabela, facilitando a visualização dos resultados obtidos. Nas **figuras 3.28 , 3.29 , 3.30 e 3.31** se encontram os valores de RMN na forma de tabelas gráficas.

Figura 3.28 – Tabela gráfica de deslocamentos químicos para RMN de ^1H de compostos de Te(II).

Figura 3.29 – Tabela gráfica de deslocamentos químicos para RMN de ^1H de compostos de Te(IV).

Figura 3.30 – Tabela gráfica de deslocamentos químicos para RMN de ^{13}C de compostos de Te(II).

Figura 3.31 – Tabela gráfica de deslocamentos químicos para RMN de ^{13}C de compostos de Te(II).

Nas **figuras 3.32** , **3.33** , **3.34** e **3.35** a seguir se encontram os valores de Z para os ligantes de Te (II) e Te (IV).

Figura 3.32 – Tabela gráfica de coeficientes aditivos para RMN de ^1H de compostos de Te(II).

Figura 3.33 – Tabela gráfica de coeficientes aditivos para RMN de ^1H de compostos de Te(IV).

Figura 3.34 – Tabela gráfica de coeficientes aditivos para RMN de ^{13}C de compostos de Te(II).

Figura 3.35 – Tabela gráfica de coeficientes aditivos para RMN de ^{13}C de compostos de

As figuras indicam que embora haja uma grande variação no deslocamento químico dos átomos em α ao átomo de telúrio, os valores de coeficientes de blindagem variam entre 0,5 ppm e 2,0 ppm para RMN de ^1H e de -10 a -5 ppm para RMN de ^{13}C para os compostos de Te (II). Para compostos de Te (IV), na RMN de ^1H os valores de coeficientes de blindagem variam entre 2,0 a 2,5 ppm para e de 15 a 30 ppm para RMN de ^{13}C .

3.4 – Conclusão

Mais de 600 referências foram revisadas e os dados de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te de aproximadamente mil teluretos foram tabelados. Para muitas classes, equações para o cálculo do deslocamento químico do ligante em α foram sugeridas e para alguns sistemas foram observados grandes desvios, indicando a necessidade de escolha de um outro modelo de cálculo, ou a adição de um novo parâmetro de correção.

Capítulo 4

Simulação Computacional de Espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te por modelos Tridimensionais

4.1 - Introdução

4.1.1 - Simulação de Espectros de RMN de ^{13}C e Determinação Estrutural por Modelos 3D

O desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas e a grande facilidade em se obter novos dados tem gerado nos últimos anos um aumento na necessidade de processamento desses dados para uma rápida determinação estrutural. Nesse ponto, o computador se tornou uma grande ferramenta para aumentar a produtividade dos químicos e dos espectroscopistas na elucidação estrutural.

A predição de espectros de RMN de ^{13}C através de métodos computacionais é geralmente baseada em uma relação entre a subestrutura e o subespectro. Hoje em dia temos muitos programas que podem ser usados para gerar todas as estruturas com os requerimentos subestruturais.⁸

Um dos primeiros sistemas especialistas criados para determinação de estruturas realizadas pelo computador foi o DENDRAL.⁹ Este programa utiliza diversos programas desenvolvidos para ajudar o usuário a explicar dados químicos e espectroscópicos, podendo gerar isômeros e esteroisômeros, avaliando-os e inclusive planejando experimentos para suas preparações. Neste sistema, o programa utilizado para a predição de espectros de RMN de ^{13}C é chamado PRED-CHECK.¹⁰ O algoritmo deste programa utiliza os deslocamentos químicos propostos pelo usuário para os átomos que formam a estrutura e então os compara com os valores de deslocamentos observados em átomos pertencentes às subestruturas similares, inclusas no banco de dados. No DENDRAL, a representação subestrutural envolve a constituição molecular e a configuração estereoquímica num sistema de quatro ligações, porém ele não incorpora fatores conformacionais. Por esta razão o espectro sugerido pelo programa é, às vezes, impreciso, pois podem ocorrer mudanças de deslocamento.

Já o sistema DARC/EPIOS se utiliza principalmente da fórmula molecular e de espectroscopia de RMN de ^{13}C para a simulação de espectros.^{8b} Nesse sistema, os deslocamentos químicos dos carbonos ressonantes são associados com o ambiente químico representado por um átomo ressonante num sistema de quatro ligações químicas. Para este carbono é atribuído um deslocamento químico, mas este não está atribuído a conformações moleculares além daquelas implícitas nas especificações de configurações como, por exemplo, a junção de anel em um sistema rígido. Quando o espectro de uma dada amostra é fornecido, o

programa procura no banco de dados pelos fragmentos que satisfazem a todos os deslocamentos químicos e assim fornece a resposta mais adequada.

O sistema ACCESS tem um código similar ao DARC/EPIOS, porém possui um banco de dados até dez vezes maior. Um banco de dados contendo subestruturas, aliadas aos deslocamentos químicos a partir de dados de espectros de RMN de ^{13}C é utilizado para selecionar entre estas subestruturas aquelas compatíveis com o composto em questão e então simula seu espectro. O espectro teórico e experimental são comparados e um índice de similaridade é então atribuído a eles.^{8c}

Um dos recentes sistemas espectroscópicos de análise é o SPECINFO, elaborado pela BASF. Este sistema codifica as subestruturas caracterizando o ambiente dos átomos, isto é, descrevendo seu ambiente químico em três esferas concêntricas e o banco de dados de fragmentos é então associado com os padrões espectrais. O SPECINFO possui um grande banco de dados com dados de RMN de ^{13}C e de outros elementos.

Em estudos de produtos naturais, a definição de classe química e de esqueleto carbônico são restrições importantes para a determinação da estrutura. Essa informação pode ser tanto obtida através de análise do espectro real da substância, como através de sua origem botânica (família, gênero, espécies, etc.). Essa origem botânica, que poderia ajudar na obtenção de informações sobre determinação estrutural, nunca foi realmente utilizada em nenhum sistema especialista, pois nenhum sistema foi desenvolvido visando à determinação estrutural de substâncias de origens naturais.

Em 1988, no IQ-USP, a construção de um sistema especialista chamado SISTEMAT foi desenvolvido.¹¹ Esse programa foi elaborado visando a determinação estrutural de produtos naturais, quimiotaxonomia e estudos evolutivos das plantas. O SISTEMAT aceita diversas entradas de dados espectroscópicos, bem como a origem botânica da amostra, de maneira a determinar a classe e a cadeia carbônica de uma determinada substância presente na amostra. Essa é uma característica diferencial, que faz deste programa mais versátil que outros recentemente desenvolvidos.¹²

Para avaliar a estrutura criada pelo programa de determinação estrutural, é necessário que o espectro previsto seja comparado com o espectro observado da amostra real. A comparação é baseada em um número de sinais, deslocamentos químicos e multiplicidades. Em contraste com o complexo sistema de sinais de IV e RMN de ^1H , os dados de RMN de ^{13}C possuem sinais característicos, sendo que cada sinal é relativo a um carbono magneticamente diferente. A RMN de ^{13}C discrimina potencialmente os isômeros estruturais, já que os deslocamentos químicos são sensíveis ao ambiente químico de cada átomo de carbono. Esse fator é importante, pois facilita a aplicação desses sistemas à determinação de espectros de RMN de ^{13}C .

Um dos programas mais recentes utilizados é o CSEARCH,¹³ que utiliza um banco de dados de fragmentos centrados em cada tipo de átomo de carbono com cinco esferas concêntricas. Esses fragmentos são correlacionados com o deslocamento químico de cada carbono e então é gerado um fragmento que é correlacionado com uma faixa de deslocamento químico mais provável. O átomo de carbono central é então comparado àqueles fragmentos existentes no banco de dados e então equiparados com o deslocamento químico correspondente a um fragmento equivalente maior existente no banco.

Já o ChemWindow versão 3 possui um módulo exclusivo de predição de espectro de RMN de ^{13}C .¹⁴ Por ser um sistema recente, o erro médio para os deslocamentos químicos para cada átomo de carbono é de 4.3 ppm, embora ocorram erros de até 23 ppm. Uma vantagem deste programa é a capacidade que este tem de separar isômeros geométricos.

Como o fator principal utilizado na previsão de espectros é baseado na correlação entre as subestruturas e subspectros, a aplicação de cálculos utilizando a teoria *ab initio* tem sido utilizadas na determinação de fragmentos tridimensionais.^{12b} Por outro lado, as equações necessárias para a utilização desta teoria ainda são muito complexas e atualmente é necessário um grande tempo computacional para resolvê-las. Métodos semi-empíricos também têm sido realizados devido a sua praticidade, porém ainda não são amplamente utilizados.¹⁵

Dentre os programas conhecidos, as distâncias entre os átomos das subestruturas são calculadas considerando a proximidade de diversos átomos, ligação por ligação. Em 1989, Gastmans e colaboradores propuseram um novo método baseado na distância interatômica absoluta e na relativa orientação dos átomos.¹⁶ Este programa é aplicável a PCs e possui opções que permitem que espectros teóricos sejam criados e tenham sinais atribuídos.

Devido a grande variação de algoritmos, alguns programas são melhores para a resolução de alguns problemas do que outros, pois às vezes algumas variáveis não são necessárias para o cálculo e podem, em alguns casos, levar a erros.

Muitos desses programas têm sido utilizados para determinação estrutural de diversas classes de compostos naturais como os esteróides.¹⁷ Além dos produtos naturais, uma grande classe de compostos orgânicos sintéticos tem sido analisada e uma grande quantidade de softwares comerciais já possuem ferramentas para simulação de espectros dessas moléculas, tanto para RMN de ^1H como ^{13}C .

É interessante notar que nenhum sistema foi ainda utilizado para simulação de espectros de compostos contendo átomos de telúrio, o que faz com que esta classe de compostos ainda não tenha sido analisada e, portanto, não existe nenhum banco de dados disponível contendo dados de RMN de compostos desta natureza.

4.2 - Procedimento Experimental

4.2.1 – Sistematização da Criação do Banco de Dados

A grande capacidade computacional atual permite que moléculas sejam desenhadas e sua estrutura transformada em três dimensões. Os programas atuais utilizam-se de diversos métodos para a realização da tridimensionalização das moléculas como métodos quânticos, mecânica molecular ou semi-empíricos. Com a estrutura 3D de teluretos realizamos um estudo computacional visando a determinação estrutural de novos compostos. Para isso alimentamos um banco de dados baseado em um sistema computacional chamado SISTEMAT com uma série de teluretos, realizando a compilação dos átomos focos e seu ambiente espacial.

Com os dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C e ^{125}Te , primeiramente foi realizado seu desenho em 2D e posteriormente foi realizada sua otimização geométrica. Para isso foi utilizado o programa HYPERCHEM™ Versão 6.03 for Windows™. Como exemplo de transformação padrão, temos a otimização geométrica do telureto de dibutila. Para isto, inicialmente a molécula 2D foi desenhada no HYPERCHEM™, não havendo necessidade de muitos cuidados. (**Figura 4.1**).

Figura 4.1 – otimização geométrica de uma molécula de dibutil telureto.

Após a molécula ter sido desenhada no HYPERCHEM™, foi realizada a otimização de geometria. Esse procedimento permite transformar a molécula em três dimensões, levando em consideração uma série de fatores físicos existentes nas moléculas. O método de otimização geométrica utilizado foi o método de mecânica molecular, com otimização tipo MM+. (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Molécula com geometria não otimizada que após passar por otimização tipo MM+ obteve conformação tridimensional de menor energia.

A otimização de geometria pelo método MM+ é interessante, pois ela trata das forças das ligações e seus ângulos e, neste caso, ambos possuem termos de alta ordem, diferentes de outros termos que geralmente são de segunda ordem. Esta otimização também possui termos cruzados de stretch-bend, que incluem interações 1-3, que são críticas para simular geometrias de moléculas de modo preciso. Como exemplo, temos que os ângulos de ligações para átomos pesados no ciclobutano são comprimidos em comparação a uma ligação natural do orbital tipo sp^3 , portanto as ligações C-C tem um maior caráter p, o que resulta em uma ligação mais fraca e em um maior comprimento de ligação. Uma outra vantagem deste método é que por ser mecânico, demanda menos tempo computacional e, em computadores modernos, otimiza-se uma molécula contendo 10 átomos de carbono em aproximadamente 5 minutos. A grande desvantagem deste método é a alta chance de se obter mínimos locais durante a otimização da molécula. Um mínimo local é um estado energético de baixa energia, porém não é o estado energético mais estável possível para a molécula. Quando o algoritmo percebe que existe um grande aumento de energia na medida em que este tenta chegar a seu estado de menor energia, ele considera o valor obtido inicialmente como sendo o de menor energia existente, levando à erros (**Figura 4.3**).

Figura 4.3 – Exemplo de mínimos locais (pontos C e E) para a molécula de butano.

Em aproximadamente 30% das moléculas otimizadas por este método foram observados mínimos locais e, em alguns casos, a otimização levou a formação de carbonos não tetraédricos. Na **figura 4.4** se encontra uma otimização do telureto de dibutila que levou a um composto contendo mínimo local.

Figura 4.4 - Neste caso, a estrutura obtida pelo programa possui um carbono sp^3 não tetraédrico.

Em todos os casos que obtivemos um mínimo local foi necessário redesenhar parte da molécula e otimizá-la novamente. Neste caso, o carbono não tetraédrico foi levemente modificado e teve sua geometria otimizada pela segunda vez. Com esse procedimento foi possível obter a molécula corretamente otimizada. (Figura 4.5)

Figura 4.5 – A estrutura redesenhada e otimizada levou a uma conformação de carbono sp^3 tetraédrico.

Uma maneira de diminuir a chance de se obter mínimos locais e de melhorar a otimização de geometria de moléculas é a utilização cálculos tipo *ab initio* ou semi-empíricos, porém devido à natureza e a complexidade dos cálculos do tipo *ab initio*, este modo de otimização torna-se impraticável, pois o tempo necessário para realização de uma otimização geométrica em computadores modernos, para uma molécula de 8 carbonos, é geralmente superior a 24 horas. Quanto aos métodos semi-empíricos, estes podem ser de diversos tipos, sendo que o melhor e mais utilizado é o método AM1, pois é bem preciso. Este método conta

com integrais de repulsão eletrônica avançadas, onde a densidade de sobreposição entre dois orbitais centrados no mesmo átomo é analisada. O tempo de otimização para métodos semi-empíricos é entre 10 e 20 vezes maior que o tempo necessário para uma otimização do tipo mecânica, o que significa que embora seja mais lenta, ainda poderia ser aplicável, pois o tempo computacional médio para uma otimização tipo AM1 é de 1 hora. Infelizmente os métodos semi-empíricos existentes no programa não se aplicam ao átomo de telúrio, e mostram uma janela de erro, como pode ser observado nas **figuras 4.6 e 4.7**.

Figura 4.6 – Seleção do método AM1 semi-empírico de otimização para o telureto de dibutila.

Figura 4.7 – Tela de erro que impossibilita a otimização tipo AM1.

Outros programas semelhantes ao HYPERCHEM™ que também realizam otimização geométrica semi-empírica por AM1 foram testados, porém o mesmo erro ocorreu. Outros tipos de otimização semi-empíricas também foram testadas, como MNDO, ZINDO/1 e INDO, porém todos estes métodos apresentaram mensagens de erro. Isso deve ser devido a não inclusão do átomo de telúrio nestes tipos de algoritmos de otimizações geométricas semi-empíricas.

Devido à impossibilidade de melhoria quanto às otimizações, o método selecionado para a otimização de geometria foi o mecânico utilizando MM+ com gradiente 0,01 kcal/A . mol.

Utilizando este processo, uma série de aproximadamente 150 teluretos foram otimizados geometricamente. A listagem desses teluretos se encontra na **Tabela A29**.

Com as otimizações geométricas realizadas, alimentamos o banco de dados do programa com valores de RMN de ^{13}C e ^{125}Te de uma série de moléculas.

4.2.2 – Criação do Banco de Dados e Aplicação dos Modelos 3D ao Software

Para a leitura das moléculas otimizadas pelo programa HYPERCHEM™, visando a criação de um banco de dados, foi utilizado o programa FOCOS versão 0.61, baseado no programa SISTEMAT.¹⁷ Este programa foi desenvolvido em Delphi(versão 5 da Borland) e tem a capacidade de receber dados de diversos tipos diferentes de arquivos.

O grande potencial deste programa é que para cada átomo de carbono, ele atribui códigos que são computados através dos dados geométricos e de conectividade, o que permite uma grande quantidade de parâmetros que ajudam na determinação estrutural.

O primeiro parâmetro utilizado pelo programa é o parâmetro *At*, que é o código que descreve a natureza do átomo, seu estado de hibridização e seu padrão de hidrogenação. Na **tabela 4.1** se encontra a codificação utilizada pelo programa.

Tipo de átomo	<i>At</i>	Tipo de átomo	<i>At</i>
-CH ₃	1	N tripla	21
CH ₂ alifático	2	=N-Ar	22
CH alifático	3	F	23
C alifático	4	Cl	24
CH ₂ olefínico	5	Br	25
CH olefínico	6	I	26
C olefínico	7	=S	27
CH tripla	8	-SH	28
C tripla	9	-S-	29
CH aromático	10	=SH (+)	30
C aromático	11	=S- (+)	31
= C = diênico	12	P tripla	32
=O	13	=OH (+)	33
-OH	14	=O- (+)	34
-O-	15	O ⁻	35
-NH ₂	16	-NH ₃ (+) 4 substituintes	36

-NH	17	-NH ₂ (+) 4 substituintes	37
-N c/ 3 substituintes	18	-NH(+) 4 substituintes	38
=NH	19	Te (II)	39
=N-	20	=NH- (+)	40

Tabela 4.1 – Codificação utilizada pelo programa FOCOS para valores de *At*.

Esta versão do programa possui suporte para o átomo de telúrio e sua codificação para o átomo de telúrio é *At* = 39.

Os dados estereoquímicos do átomo também são codificados e recebem o valor de “r” ou “s” caso o átomo seja assimétrico, ou “a” caso seja simétrico.

O ambiente químico e espacial do átomo é também codificado e recebe um valor para os tipos de átomos vizinhos e outro para a distância entre este átomo e seus vizinhos. Este tipo de codificação permite discernir muito bem o ambiente do átomo, diminuindo assim a chance de erros de identificação.

A interface do programa é bem simples e é feita exclusivamente através do teclado. O menu principal (**Figura 4.8**) conta com opções que permitem adicionar um novo dado, criar um arquivo contendo uma compilação de estruturas, criar um arquivo contendo uma compilação de átomos-focos e, por fim, a simulação de espectros.

Figura 4.8 - Menu inicial do programa FOCOS.

Para alimentação de banco de dados, a opção utilizada é a número 1. Com isso surge um novo menu requisitando o nome do arquivo e o intervalo das moléculas a serem adicionadas (figura 4.9).

Figura 4.9 – Menu de entrada para alimentação do banco de dados, com entrada da molécula de numero 1 até 50.

Após a seleção do intervalo requisitado, o arquivo é então aberto e é pedido o valor de RMN da primeira molécula (**Figura 4.10**). Os valores são adicionados conforme a ordem de numeração dada pelo programa HYPERCHEM™ (**Figura 4.11**). O programa ignora os átomos de hidrogênio, nitrogênio e outros tipos e apenas os valores de RMN de ^{13}C e ^{125}Te são requisitados.

Figura 4.10 - Entrada dos valores de RMN de ^{13}C e ^{125}Te para a molécula de dibutil telureto.

Figura 4.11 - Numeração dos átomos pelo programa HYPERCHEM™.

Ao fim da adição dos valores de RMN, as informações de codificação realizadas pelo programa são adicionadas ao arquivo original e este é salvo. Após a adição de todas as moléculas ao banco de dados criamos um arquivo compilado contendo todas as estruturas (Figuras 4.12 e 4.13). Este arquivo é importante, pois com ele é possível a qualquer usuário do SISTEMAT utilizar o banco de dados e até aumentá-lo, sem que este tenha acesso as estruturas e, conseqüentemente, as informações contidas no banco de dados de forma direta. Esse procedimento é importante, pois ele garante a segurança dos dados.

Figura 4.12 - Criação do arquivo contendo uma compilação de estruturas: Entrada das estruturas a serem compiladas.

Figura 4.13 - Criação do arquivo contendo uma compilação de estruturas.

A partir do arquivo de estruturas criamos um arquivo contendo uma compilação de todos os átomos focos das estruturas presentes no arquivo de estruturas (Figuras 4.14 e 4.15). Com essa compilação, os

átomos focos são desvinculados de sua estrutura, porém não de seu ambiente químico, o que é importante para a simulação de espectros. Dentre as estruturas presentes no arquivo de estruturas, um total de 1411 átomos focos foi compilado.

Figura 4.14 - Criação do arquivo contendo uma compilação de átomos focos.

Figura 4.15 - Criação do arquivo contendo uma compilação de átomos focos.

Com o arquivo de compilação de átomos focos pronto, o programa SISTEMAT se torna capaz de utilizar este arquivo e assim realizar simulação de espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te . Quanto maior o número de átomos focos existentes no arquivo de focos, melhor e mais precisa é a tendência de simulação do espectro.

4.2.3 – Simulação de Espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te Utilizando o Programa

Para a simulação de espectros utilizamos moléculas pertencentes às mesmas classes de compostos pertencentes ao banco de dados. Estas moléculas embora externas ao banco de dados, possuem todos seus valores de RMN de ^{13}C e ^{125}Te já atribuídos. Com isso visamos medir a eficácia do método utilizado, comparando os valores de RMN simulados com os reais. A importância em se utilizar moléculas externas ao banco de dados e pertencentes às mesmas classes visa demonstrar a eficácia do método para a simulação de espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te , diminuindo possíveis erros existentes devido ao baixo número de átomos focos presentes no banco de dados. As estruturas que foram testadas se encontram na **Figura 4.16**.

Figura 4.16 - Estruturas de diferentes classes que tiveram seus espectros simulados.

Como exemplo de simulação, utilizaremos o primeiro telureto apresentado na **figura 4.16**. Para isso desenhamos a estrutura e realizamos sua otimização geométrica da mesma forma que foi realizado para a criação do banco de dados, porém, para este caso, o arquivo é apenas lido e tem seus focos analisados e comparados com o arquivo de compilação de átomos focos. Um importante parâmetro na simulação que é requisitado pelo programa durante a simulação de espectros é a máxima distância entre os grupos próximos. Esse parâmetro é utilizado para medir o grau de semelhança entre o átomo foco presente no banco de dados e o átomo foco presente na molécula a ser simulada. Como padrão utilizamos 5 Angstroms como distância, o que significa que o programa considera o átomo foco com semelhança de aproximadamente 3 ligações químicas, que é considerado um alto padrão de semelhança (**Figura 4.17**). Quanto maior a distância, maior a tendência de se simular o átomo foco mais corretamente, porém devido a necessidade de uma grande semelhança entre os átomos focos, pode ocorrer a não simulação de alguns sinais. Esse problema poderia ser contornado aumentando o número de átomos focos presentes no arquivo de átomos focos, porém uma distancia de 5 Angstroms geralmente fornece resultados precisos.

Figura 4.17 - Entrada de configuração de distâncias e simulação de um espectro de RMN de um telureto.

Após a simulação do espectro baseado nos átomos foco, o programa nos fornece uma tela contendo uma série de informações importantes para a análise da confiabilidade da simulação (**Figura 4.18**).

FILE	No ATOM	No CAR	No SOLU	CLASS	SKL	CS MEAN	CS MIN	CS MAX	No DATA
teste001.HIN	1	1(6)	0	137.00	137.30	138.30	2		
	2	1(5)	0	114.22	113.90	114.60	10		
	3	1(2)	0	4.55	4.50	4.60	2		
	4	11(39)	0	390.50	382.00	399.00	2		
	5	1(2)	0	-3.85	-4.10	-3.60	2		
	6	1(1)	0	17.52	17.00	18.00	6		

Press <ESC> to Quit

PROGRAM FOCOS <GIA> - 02/09/2005 - 18:45

Figura 4.18 - Tela contendo uma série de informações importantes para a análise da confiabilidade da simulação.

A tela apresentada na **figura 4.18** apresenta as seguintes informações:

ATM → É o número do átomo. Apenas os átomos de carbono e telúrio aparecem nessa coluna e se encontram na ordem de numeração dada pelo arquivo do HYPERCHEM.

Type → É o tipo de átomo. Nessa coluna se encontram as informações do tipo de átomo que temos. O primeiro valor é o tipo de átomo (1 para carbono e 11 para telúrio) e o segundo valor, que é encontrado entre parêntesis, é o tipo de ligação que este átomo faz, como indicado na **tabela 4.1**.

STERE → É o tipo de estereoquímica. Nesta coluna encontram-se informações relativas à estereoquímica da ligação. Neste caso, para todas as moléculas os valores são zero, pois não há carbonos assimétricos nas moléculas utilizadas.

CS MEAN → É o valor de RMN simulado. Nesta coluna se encontra a média dos valores de RMN dos possíveis átomos focos encontrados pelo programa.

CS MIN → É o menor valor encontrado em átomos focos semelhantes ao analisado que foram encontrados pelo programa.

CS MAX → É o maior valor encontrado em átomos focos semelhantes ao analisado que foram encontrados pelo programa.

No Data → É o numero de átomos focos semelhantes encontrados pelo programa. Quanto maior este número, maior é a confiabilidade no valor de CS MEAN, pois maior é o número de valores que foram analisados para sua determinação.

Após a análise dos valores de RMN realizados pelo programa, temos que a simulação nos forneceu os seguintes deslocamentos químicos para a molécula (em ppm):

Comparando-se os valores simulados com os reais, obtivemos o seguinte:

Real	Simulação

Para este caso podemos observar que a simulação forneceu excelentes resultados, sendo que o maior desvio para o valor de RMN de ^{13}C foi de 0,5 ppm. Já para a RMN de ^{125}Te , temos uma diferença de apenas 8 ppm, o que é muito pouco considerando-se que até hoje não existe nenhum programa capaz de simular

sinais de RMN de ^{125}Te . Os pequenos desvios observados em RMN de ^{13}C indicam que a simulação foi bem sucedida, portanto os valores no banco de dados foram utilizados pelo programa de forma eficiente.

Durante uma segunda simulação obtivemos os seguintes resultados:

Real	Simulação

Para esta molécula, temos que os valores de RMN de ^{13}C foram bem simulados, porém houve um desvio de aproximadamente 9 ppm para o grupo CH_3 . Foi observada uma diferença de 51 ppm para o átomo de telúrio, porém o valor ainda está razoavelmente próximo ao real.

Para uma terceira simulação obtivemos os seguintes resultados:

Real	Simulação

Para esta molécula contendo diversos átomos de carbono, temos que os valores de RMN de ^{13}C foram bem simulados, embora haja uma pequena diferença em alguns átomos de carbono. Um fato interessante foi observado, pois embora a molécula seja simétrica, alguns átomos tiveram suas simulações

realizadas de maneira diferente, com diferentes resultados. Para a RMN de ^{125}Te , podemos observar que houve uma diferença de aproximadamente 63 ppm, porém o valor ainda está próximo do esperado.

Para a quarta molécula simulada, obtivemos os seguintes resultados:

Real	Simulação

Neste caso, temos que os valores de RMN de ^{13}C foram bem simulados na parte aromática, porém foram observadas algumas diferenças quanto ao grupo butila ligado ao átomo de telúrio. Para essa molécula é interessante notar que o programa foi capaz de simular o valor de RMN de ^{125}Te , porém este valor não se encontra na literatura e, deste modo, não foi possível compará-lo ao valor simulado.

Para a quinta molécula com seu espectro simulado, obtivemos os seguintes resultados:

Real	Simulação

Para este caso podemos observar que a simulação forneceu excelentes resultados, sendo que o maior desvio para o valor de RMN de ^{13}C foi de 0,5 ppm para o carbono tipo CH_3 . Já para a RMN de ^{125}Te , temos uma diferença de apenas 11 ppm, o que indica uma simulação muito precisa. É interessante notar que para

uma molécula simples como essa ocorra uma simulação com baixos desvios, o que indica que a existência de grupos mais volumosos leva a um maior desvio.

Para o sexto caso simulado, obtivemos os seguintes resultados:

Real	Simulação

Neste caso podemos observar que o único valor que não foi bem simulado foi o carbono CH_3 da butila ligada ao carbono acetilênico. Quanto a RMN de ^{125}Te , obtivemos um desvio de apenas 5 ppm frente ao valor real, o que demonstra uma ótima simulação para essa molécula.

Para a sétima molécula simulada decidimos escolher uma molécula cujos valores de RMN não estivessem atribuídos na literatura e obtivemos os seguintes resultados:

Simulação

Embora não tenha sido possível comparar estes valores com os valores reais, podemos observar que os valores de RMN aromáticos e alquílicos foram bem simulados e podemos observar que estes valores se encontram em uma faixa próxima do esperado.

Para a oitava e última molécula simulada obtivemos o seguinte resultado:

Real	Simulação

Neste caso o programa não foi capaz de simular o valor do deslocamento químico para o átomo de ^{125}Te , porém os deslocamentos químicos para os átomos de ^{13}C foram bem simulados.

4.3 - Conclusão

Através da otimização geométrica de aproximadamente 150 teluretos, foi criado um banco de dados contendo valores de RMN de ^{13}C e ^{125}Te , num total de 1411 átomos focos. Esses átomos focos foram utilizados para a simulação de espectros de RMN de ^{13}C e ^{125}Te de 8 moléculas distintas, cujos valores obtidos através da simulação foram muito próximos aos valores reais. Com isso concluímos que o sistema utilizado foi um sucesso na simulação dos espectros de tais moléculas. Até hoje não há relatos de nenhum método ou sistema utilizado para se simular espectros de RMN de ^{125}Te e, pelos exemplos testados, o método desenvolvido se apresentou muito bom, além de ter sido aplicado em conjunção à simulação de espectros de RMN de ^{13}C , criando uma ferramenta prática para simulação de dois tipos de espectros de RMN em um único aplicativo. Para se aumentar a confiabilidade do método e para se poder simular um maior número de moléculas, ainda é necessário aumentar o banco de dados, adicionando mais moléculas a este.

Bibliografia

Bibliografia Teórica

- 1-) Abraham, R.J. ; Loftus, P. , “Proton and Carbon 13 NMR Spectroscopy”, Joh Wiley & Sons, 1987.
- 2-) Granger, P., Chapelle, S. ; Journal of Magn. Res., 329, 39, 1980.
- 3-) Shoolery, J. H. , Technical Information Bulletin, Vol 2, N° 3, Varian Associates, Palo Alto, CA, 1959.
- 4-) Silverstein, R.M. , Bassler, G.C. , Morrill, T.C. , Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., Wiley, 1981.
- 5-) Pavia, D.L , Lampman, Z. N. , Kriz, Z.S. ; Introduction to Spectroscopy, 3th ed, Brooks/Cole, 2001.
- 6-) Bell, H.M., Berry, L.K. , Madigan, E.A. , Org. Magn. Res, 693, 22, n° 11, 1984.
- 7-) Pascual, C. ; Meier, J. , Simon, W. ; Helvetica Chim. Acta, 164, 49, 1966.
- 8-) a) N.A.B. Gray, *Computer Assisted Structure Elucidation*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- b) Attias, R. ; J. Chem. Inform. Comp. Sci. 23, 102, 1983. c) Bremser, W. , Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 247, 1988. d) Will, M. , Fachinger, W. , Richert, R.J. ; J. Chem. Inform. Comp. Sci. , 36, 221, 1996.
- 9-) a) Lindsay, L.K. , Buchanam, B.G. , Feigenbaum, E.A. , Ledelberg, J. In “*Applications of Artificial Inteligence for Organic Chemistry: The Dendral Project*”, McGraw-Hill, New York, 1980. b) Gray, N.A.B. , Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr. , 15, 201, 1982.
- 10-) Gray, N.A.B. , Nourse, J.G. , Crandell, C.W. , Smith, D.H. , Djerassi, C. ; Org. Magn. Res., 15, 375, 1981.
- 11-) a) Gastmans, J.P. , Furlan, M. , Lopes, M.N. , Borges, J.H.G. , Emerenciano, V.P. ; Quimica Nova, 13, 10, 1990.
- b) Gastmans, J.P. , Furlan, M. , Lopes, M.N. , Borges, J.H.G. , Emerenciano, V.P. ; Quimica Nova, 13, 75, 1990.
- 12-) a) Funatsu, K. , Sasaki, S. ; J. Chem. Infor. Comp. Sci. , 36, 190, 1996. b) Munk, M.F. ; J. Chem. Infor. Comp. Sci. , 38, 997, 1998. c) Badertscher, M. , Korytko, A. , Schulz, K.P. , Madison, M. , Munk, M.E. , Portmann, P. , Junghans, M. , Fontana, P. , Pretsch, E. ; Chemometr. Intelligent Lab. Systems, 51, 73 , 2000. d) Jaspars, M. ; Nat. Prod. Reports, 16, 241, 1999.
- 13-) Kalchhauser, H. , Robien, W. ; J. Chem. Infor. Comp. Sci. , 25, 103, 1985.
- 14-) Pretsch, E. , Fürst, A. , Badertscher, M. , Bürgin, R. , Munk, M.E. ; J. Chem. Infor. Comp. Sci., 32, 291, 1992.
- 15-) a) Gribov, L.A. , Elyashberg, M.E. , Raikhshtat, M.M. ; J. Molec. Struct. , 53, 81, 1979. b) Tusar, M. , Tusar, L. , Bohanec, S. , Zupan, J. ; J. Chem. Infor. Comp. Sci. , 32, 299, 1992.
- 16-) Gastmans, J.P. , Zurita, J.C. , Sahao, J. , Emerenciano, V.P. ; Analytica Chimica Acta, 217, 85, 1989.
- 17-) Militiao, J.S.L.T. , Emerenciano, V.P. , Ferreira, M.J.P. , Cabrol-Bass, D. , Rouillard, M. ; Chemometr. Intelligent Lab. Systems, 67, 5 , 2003.

Bibliografia de Revisão

- 1-) Song, L. S. ; Lu, G.L. ; Hu, Q.M. ; Yiang, J. ; Sun, J., *J. Organomet. Chem.* **623**, 56, 2001.
- 2-) Anju, K. , Anju.B. , Khandelwal, B. L. ; *J. Organomet. Chem.* **494**, 199, 1995.
- 3-) Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Kulcsar, M., Light, M.E., Silvestru, A. ; *J. Organomet. Chem.* **623**, 153, 2001
- 4-) Srivastava, P. , Bajpai, S , Butcher, R.J. ; *J. Organomet. Chem.* **586**, 119, 1999.
- 5-) Mathur, P. , Ghosh S. , Umbarkar, S.B. , Walawalkar, M.G. , Puranik, G.V. ; *J. Organomet. Chem.* **578**, 150, 1999.
- 6-) Mughesh, G. , Singh H. B. , Butcher, R. J. ; *J. Organomet. Chem.* **577**, 243, 1999.
- 7-) Srivastava, P. C. , Sinhá, A. , Bajpai, S. , Schmidt, H.G. , Noltemeyer, M. ; *J. Organomet. Chem.* **575**, 261, 1999.
- 8-) Oilunkaniemi, R. , Komulainen J. , Laitinen, R.S. , Ahlgren, M. , Pursiainen, J. ; *J. Organomet. Chem.* **571**, 129, 1998.
- 9-) Badyal, K. , McWhinnie, W.R. , Homer, J. , Perry, M.C. ; *J. Organomet. Chem.* **555**, 279, 1998.
- 10-) Beckmann, J. , Dakternieks, D. , Duthie, A. , Smith, N.A. , *J. Organomet. Chem.* **669**, 149, 2003.
- 11-) Takashima, Y. , Nakayama, Y. , Yasuda, H. , Nakamura A. , Harada, A. ; *J. Organomet. Chem.* **654**, 74, 2002.
- 12-) Melchor, G.C. , Montalvo, V.G. , Toscano, R.A. , Olivares, C.E. ; *J. Organomet. Chem.* **631**, 99, 2001.
- 13-) Farran, J. , Castellanos, T.L. , Larena, A.A. , Piniella, J.F. , Capparelli, M.V. ; *J. Organomet. Chem.* **654**, 91, 2002
- 14-) Hesford, H. , Levason, W. , Orchard, S.D. , Reid, G. ; *J. Organomet. Chem.* **649**, 214, 2002.
- 15-) Srivastava, P.C. , Bajpai, S. , Lath, R. , Ram, C. , Bajpai, S. , Butcher, R.J. , Zimmer, M. , Veith, M. ; *J. Organomet. Chem.* **649**, 70, 2002.
- 16-) Hill, N.J. , Levason, W. , Reid, G. , Ward, A.J. ; *J. Organomet. Chem.* **642**, 186, 2002.
- 17-) Werz, D.B. , Gleiter, R. , Rominger, F. ; *J. Organomet. Chem.* **689**, 627, 2004.
- 18-) Chauhan, A.K.S. , Kumar, A. , Srivastava, R.C. , Beckmann, J. , Duthie, A. , Butcher, R.J. ; *J. Organomet. Chem.* **689**, 345, 2004.
- 19-) Citeau, H.A.S. , Giolando, D.M. ; *J. Organomet. Chem.* **625**, 23, 2001.
- 20-) Montalvo, V.G. , Polo, A.M. , Montoya, R. , Toscano, R.A. , Ortega, S.H. , Olivares, R.C. ; *J. Organomet. Chem.* **623**, 74, 2001.
- 21-) Burgess, M.R. , Morley C.P. ; *J. Organomet. Chem.* **623**, 101, 2001.
- 22-) Detty, M.R. , Murray, B.J. , Smith, D.L. , Zumbulyadis, N. , *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 875, 1983.
- 23-) Bergholdt, A.B. , Kobayashi, K. , Horn, E. , Takahashi, O. , Sato, S. , Furukawa, N. , Yokoyama, M. , Yamaguchi, K. ; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1230, 1998.
- 24-) Uchiyama, M. , Kameda, M. , Mishima, O. , Yokoyama, N. , Koike, M. , Kondo, Y. , Sakamoto, T. ; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4934, 1998.
- 25-) Uemura, S. , Fukuzawa, S. ; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2748, 1983.
- 26-) Clive, D.L.J. , Chittattu, G.J. , Farina, V. , Kiel, W.A. , Menchen, S.M. , Russel, C.G. , Singh, A. , Wong, C.K. , Curtis, N.J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4439, 1980.
- 27-) Bergman, J. , Engman, L. ; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5196, 1981.
- 28-) Denney, D.B. , Denney, D. Z. , Hammond, P.j. , Hsu, Y.F. ; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2340, 1981.
- 29-) Yoshida, M. , Suzuki, T. , Kamigata, N. ; *J. Org. Chem.* **57**, 383, 1992.
- 30-) Engman, L. , Cava, M. P. ; *J. Org. Chem.* **46**, 4194, 1981.

- 31-) Hu N.X. , Aso, Y. , Otsubo, T. Ogura, F. ; *J. Org. Chem.* 54, 4398, 1989.
- 32-) Ohe, K. , Takahashi, H. , Uemura, S. , Sugita, N. ; *J. Org. Chem.* 52, 4859, 1987.
- 33-) Jones, C.H.W. , Sharma, R.D. ; *Organometallics*, 5, 805, 1986.
- 34-) Zhou, Z.L. . Huang, Y.Z. , Tang, Y. , Chen, Z.H. , Shi, L.P. , Jin, X.L. , Yang, Q.C. ; *Organometallics*, 13, 1575, 1994.
- 35-) Gedridge, R.W. , Brandsma, L. , Nissan, R.A. , Verkruijsse, H.D. , Harder, S. , Jong, R.L.P. , O'Connor, C.J. ; *Organometallics*, 11, 418, 1992.
- 36-) Tamura, R. , Shimizu, H. , Ono, N. , Azuma, N. , Suzuki, H. ; *Organometallics*, 11, 954, 1992.
- 37-) Gedridge, R.W. , Higa, K.T. , Nissan, R.A. , *Organometallics*, 10, 286, 1991.
- 38-) Kolleman, C. , Sladky, F. ; *Organometallics*, 10, 2101, 1991.
- 39-) Engman, L. , Cava, M.P. ; *Organometallics*, 1, 470, 1982.
- 40-) Dabdoub, M. J. , Comasseto, J. V. ; *Organometallics*, 7, 84, 1988.
- 41-) Barros, S.M. , Dabdoub, M.J. , Dabdoub, V.M.B. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, 8, 1661, 1989.
- 42-) Engman, L. , *Organometallics*, 8, 1997, 1989.
- 43-) Engman, L. , *Organometallics*, 5, 427, 1986.
- 44-) Hope, E.G. , Kemmit, T. , Levason, W. ; *Organometallics*, 6, 206, 1987.
- 45-) Muges, G. , Panda, A. , Kumar, S. , Apte, S.D. , Singh, H.B. , Butcher R.J. ; *Organometallics*, 21, 884, 2002.
- 46-) Tani, K. , Yamada, R. , Kanda, T. , Suzuki, M. , Kato, S. , Mura, T. ; *Organometallics*, 21, 1487, 2002.
- 47-) Kandasamy, K. , Kumar, S. , Singh, H.B. , Wolmersha, G. ; *Organometallics*, 22, 5069, 2003.
- 48-) Goodman, M.M. , Knapp, F.F. ; *Organometallics*, 2, 1106, 1983.
- 49-) Hope, E.G. , Kemmit, T. , Levason, W. ; *Organometallics*, 7, 78, 1988.
- 50-) O'Brien, D.H. , Dereu, N. , Grigsby, R.A. , Irgolic, K.J. ; *Organometallics*, 1, 513, 1982.
- 51-) Kaur, R. , Singh, H.B. , Butcher, R.J. , *Organometallics*, 14, 4755, 1995.
- 52-) Menon, S.C. , Singh, H.B. , Jasinski, J.M. , Jasinski, J.P. , Butcher, R.J. ; *Organometallics*, 15, 1707, 1996.
- 53-) Gedridge, R. W. , Brandsma, L. , Nissan, R.A. , Verkruijsse, H.D. , Harder, S. , Jong, R.L.P. , O'Connor, C.J. ; *Organometallics*, 11, 418, 1992.
- 54-) Mathur, P. , Sekar, P. , Satyanarayana, C.V.V. , Mahon, M.F. ; *J. Organomet. Chem.* , 522, 291, 1996.
- 55-) Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Schwab, I. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* , 42 , 5843, 2003.
- 56-) Haiges R. , Boatz, J.A. , Vij, A. , Gerken, M. , Schneider, S. , Schroer, T. , Christe K. , ; *Angew. Chem. Int. Ed.* , 42 , 5847, 2003.
- 57-) Engman, L. , Al-Maharik, N. , McNaughton, M. , Birmingham A. , Powis, G. ; *Bioorg. Med. Chem.*, 11, 5091, 2003.
- 58-) Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Piotrowski, H. , Polborn, K. ; *J. Fluorine Chem.*, 123, 133, 2003.
- 59-) Sato, S. , Ueminami, T. , Horn, E. , Furukawa, N. ; *J. Organomet. Chem.* , 543, 77, 1997.
- 60-) Mathur, P. , Dash, A.K. , Hossain, M.M. , Satyanarayana, C.V.V. , Rheingold, A.L. , Yap, G.P.A. , Liable-Sands, L.M. ; *J. Organomet. Chem.* , 543, 135, 1997.
- 61-) Mathur, P. , Dash, A.K. , Hossain, M.M. , Satyanarayana, C.V.V. , Umbarkar, S. , Puranik, V.G. ; *J. Organomet. Chem.* , 506, 313, 1996.
- 62-) Takaguchi, Y. , Fujihara, H. , Furukawa, N. ; *J. Organomet. Chem.* , 498, 49, 1995.
- 63-) Batheja, R. , Dhingra, S.K. , Singh, A.K. ; *J. Organomet. Chem.* , 487, 173, 1995.
- 64-) Sato, S. , Yamashita, Y. , Horn, E. , Takahashi, O. , Furukawa, N. ; *Tetrahedron* , 53, 12183, 1997.

- 65-)Francis, M.D. , Jones, C. , Morley, C.P. ; *Tetrahedron Lett.* , 40, 3815, 1999.
- 66-)Uemura, S. , Fukuzawa, S. , Toshimitsu, A. ; *J. Organomet. Chem.* , 250, 203, 1983.
- 67-)Kanda, T. , Kato, S. , Sugino, T. , Kambe, N. , Sonoda, N. ; *J. Organomet. Chem.* , 473, 71, 1994.
- 68-) Srivastava, V. , Batheja, R. , Sing, A.K. ; *J. Organomet. Chem.* , 484, 93, 1994.
- 69-) Dabdoub, M. , Guerrero, P.J. , Silveira, C.C. ; *J. Organomet. Chem.* , 460, 31, 1993.
- 70-)Dakternieks, D. , Giacomo, R. , Gable, R.W. , Hoskins, B.F. ; *J. Organomet. Chem.* , 349, 95, 1988.
- 71-)Uemura, S. , Takahashi, H. , Kouichi, O. , Sugita, N. ; *J. Organomet. Chem.* , 361, 63, 1989.
- 72-)Rubaie, A.Z. , Alshirayda, A.Y. , Granger, P. , Chapelle, S. ; *J. Organomet. Chem.* , 287, 321, 1985.
- 73-)Lohner, W. , Praefcke, K. ; *J. Organomet. Chem.* , 208, 39, 1981.
- 74-)Comasseto, J.V. , Lang, E.S. , Ferreira, J.T.B. , Simonelli, F. , Correia, V.R. ; *J. Organomet. Chem.* , 334, 329, 1987.
- 75-)Kohne, B. , Lohner, W. , Praefcke, K. , Jakobsen, H.J. , Villadsen, B. ; *J. Organomet. Chem.* , 166, 373, 1979.
- 76-) Uemura, S. , Takahashi, H. , Kouichi, O. ; *J. Organomet. Chem.* , 423, C9, 1992.
- 77-) Uemura, S. , Takahashi, H. , Kouichi, O. , Sugita, N. ; *J. Organomet. Chem.* , 326, 35, 1987.
- 78-) Zumbulyadis, N. , Gysling, H.J. ; *J. Organomet. Chem.* , 192, 183, 1980.
- 79-) Mcfarlane, W. , Berry, F.J. , Smith, B.C. ; *J. Organomet. Chem.* , 113, 139, 1976.
- 80-)Rubaie, A.Z. , Mcwhinnie, W.R. , Granger, P. , Chapelle, S. ; *J. Organomet. Chem.* , 234, 287, 1982.
- 81-)Dabdoub, M.J. , Dabdoub, V.B. , Comasseto, J.V. , Petragani, N.P. ; *J. Organomet. Chem.* , 308, 211, 1986.
- 82-)Schrobilgen, G.J. , Burns, R.C. , Granger, P. ; *J. Chem. Soc. Chem.Comm.*, 957, 1978.
- 83-)Christina, H. ; Mcfarlane, E. , Mcfarlane, W. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2417, 1973.
- 84-)Iwamoto, M. , Ohura, S. , Kagawa, S. ; *J. Chem. Soc..Chem.Comm.*, 841, 1981.
- 85-)Boese, R. , Haas, A. , Limberg, C. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2547, 1993.
- 86-) Uemura, S. , Fukuzawa, S. , Patil, S.R. , Okano, M. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , 499, 1985.
- 87-) Uemura, S. , Fukuzawa, S. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.I* , 471, 1985.
- 88-)Pietikainen, J. , Laitinen, R.S. ; *Chem.Comm.*, 2381, 1998.
- 89-)Orion, I. , Rocha, J. , Jobic, S. , Abadie, V. , Brec, R. , Fernandez, C. , Amoureux, J. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 3741, 1997.
- 90-)Stocking, E.M. , Schwarz, Senn, H. , Salzmann, M. , Silks, L.A. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.I* , 2443, 1997.
- 91-)Asahara, M. , Morikawa, T. , Nobuki, S. , Erabi, T. , Wada, M. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.II* , 1899, 2001.
- 92-)Levason, W. , Orchard, S.D. , Reid, G. , Tolhurst, V. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 2071, 1999.
- 93-)Levy, A. , Biedermann, U. , Cohen, S. , Agranat, I. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* , 2329, 2001.
- 94-)Nishibayashi. Y. , Komatsu, N. , Ohe, K. , Uemura, S. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* , 1133, 1993.
- 95-)Ogawa, S. , Sato, S. , Masutomi, Y. , Furukawa, N. ; *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 67, 99, 1992.
- 96-)Yasov, A.V. , Nuretdinov, I.A. ; *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 137, 479, 1998.
- 97-)Jones, C.H.W. , Sharma, R.D. , Batchelor, R.J. , Einstein, F.W.B. , Gay, I.D. ; *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 137, 291, 1998.
- 98-)Levy, A. , Biedermann, U. , Cohen, Shmuel, Agranat, I. ; *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 139, 139, 1998.
- 99-)Drake, J.E. , Drake, R.J. , Silvestru, A. , Yang, J. ; *Can. J. Chem.* , 77, 356, 1999.
- 100-)Drake, J.E. , Khasrou, L.N. , Mislankar, A.G. , Ratnani, R. ; *Can. J. Chem.* , 77, 1262, 1999.
- 101-)Nakahira, H. , Ryu, I. , Han, L. , Kambe, N. , Sonoda, N. ; *Tetrahedron Lett.* , 32, 2529, 1991.

- 102-) Trofimov, B.A. , Gusarova, N.K. , Tatarinova, A.A. , Potapov, V.A. , Sinegovskaya, L.M. , Amosova, S.V. , Voronkov, M.G. ; *Tetrahedron* , *44*, 6739, 1988.
- 103-) Citeau, H. , Giolando, D.M. ; *J. Organomet. Chem.* , *625*, 23, 2001.
- 104-) Schroeder, T.B. , Job, C. , Brown, M.F. , Glass, R.S. , You, N. , Block, E. ; *Magn. Reson. In Chemistry*, *35*, 752, 1997.
- 105-) Gmeiner, W.H. , Sahasrabudhe, P. , Pon, R.T. ; *Magn. Reson. In Chemistry*, *33*, 449, 1995.
- 106-) Sewing, D. , Mont, W. , Pohl, S. , Saak, W. , Lenoir, D. ; *Z. anorg. allg. Chem.*, *624*, 1363, 1998.
- 107-) Driess, M. , Hanisch, C. , Merz, K. ; *Z. anorg. allg. Chem.*, *625*, 493, 1999.
- 108-) Fazakerley, G.V. , Celotti, M. ; *Journal of Magn. Res.*, *33*, 219, 1979.
- 109-) Morales, Y. , Schreckenbach, G. , Ziegler, T. , *J. Phys. Chem.* *101*, 4121, 1997.
- 110-) Detty, M.R. , Lenhart, W.C. , Gassman, P.G. , Callstrom, M.R. ; *Organometallics*, *8*, 866, 1989.
- 111-) Minkin, V.I. , Sadekov, I.D. , Rivkin, B.B. , Zakharov, A.V. , Nivorozhkin, V.L. , Kompan, O.E. , Struchkov, Y.T. ; *J. Organomet. Chem.* , *536*, 233, 1997.
- 113-) Minoura, M. , Sagami, T. , Akiba, K. , Modrakowski, Sudau, A. , Seppelt, K. , Wallenhauer, S. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , *35*, 2660, 1996.
- 114-) Khandelwal, b.l. , Khalid, A. , Singh, A.K. ; *Indian J. Chem.* , *35A* , 438, 1996.
- 115-) Fujihara, H. , Ishitani, H. , Takaguchi, Y. , Furukawa, N. ; *Chem. Lett.* , 571, 1995.
- 116-) Srivastava, V. , Batheja, R. , Singh, A.K. ; *J. Organomet. Chem.* , *484*, 93, 1994.
- 117-) Comasseto, J.V. , Ferreira, J.T.B. , Val, F. ; *J. Organomet. Chem*, *277*, 261, 1984.
- 118-) Comasseto, J.V. , Dabdoub, M.J. ; *J. Organomet. Chem*, *344*, 167, 1988.
- 119-) Ferreira, J.T.B. , Oliveira, A.R.M. , Comasseto, J.V. ; *Synth. Commun.* , *19*, 239, 1989.,
- 120-) Comasseto, J.V. , Stefani, H.A. , Chieffi, A. ; *Organometallics*, *10*, 845, 1991.
- 121-) Comasseto, J.V. , Stefani, H.A. , Chieffi, A. ; *Organometallics*, *4*, 1179, 1991.
- 122-) Tucci, F.C. , Comasseto, J.V. , Chieffi, A , Marino, J.P. ; *J. Org. Chem.* , *61*, 4975, 1996.
- 123-) Rahmeier, L.H.S. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, *16* , 651, 1997.
- 124-) Chieffi, H. , Menezes, P.H. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, *16* , 809, 1997.
- 125-) Han, L. , Kambe, N. , Ogawa, A. , Ryu, I. , Sonoda, N. ; *Organometallics*, *12*, 473, 1993.
- 126-) Dereu, N.L.M. , Zingaro, R.A. , Meyers, E.A. , Renson, M. ; *Organometallics*, *1*, 111, 1982.
- 127-) Karaghiosoff, K. , Klapötke, T.M. , Krumm, B. , Ruscitti, O.P. ; *J. Organomet. Chem*, *577*, 69, 1999.
- 128-) Cunha, R.L.O.R. , Omori, A.T. , Castalani, P. , Toledo, F.T., Comasseto, J.V. ; *J. Organomet. Chem.* , *689*, 3631, 2004.
- 129-) Bali, S. , Singh, A. K. . , Sharma, P. , Toscano, R.A. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. ; *J. Organomet. Chem*, *689*, 2346, 2004.
- 130-) Kumar, R. , Singh, A.K. , Butcher, R.J. , Sharma, P. , Toscano, R.A. ; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1107, 2004.
- 131-) Hesford, M.J. , Hill, N.J. , Levason, W. , Reid, Gillian, R. ; *J. Organomet. Chem*, *689*, 1006, 2004.
- 132-) Reich, H. J. , Bevan, M.J. , Gudmundsson, B.Ö. , Puckett, C.L. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *41* , 3436, 2002.
- 133-) Briand, G.G. , Chivers, T. , Parvez, M. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *41*, 3468, 2002.
- 134-) Zhu, Y. , Wang, W. , Qi, R. , Hu, X. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *41*, 1410, 2002.
- 135-) Reich, H. J. , Gudmundsson, B.Ö. , Green, D. P. , Bevan, M.J. , Reich, I.L. , *Helvetica, Chim. Acta*, *85*, 3748, 2002.
- 136-) Frisell, H. , Engman, L. ; *J. Mol. Str.* , *526*, 103, 2000.
- 137-) Fässler, T.F. , Schütz, U. ; *J. Organomet. Chem.* , *541*, 269, 1997.

- 138-)Mathur, P. , Ghose, S. , Hossain, M. M. , Hitchcock, P. B. , Nixon, J.F. ; J. Organomet. Chem. , 542, 265, 1997.
- 139-)Mathur, P. , Ghose, S. , Hossain, M.M. , Satyanarayana, C.V.V. , Mahon, M. F. ; J. Organomet. Chem. , 543, 189, 1997.
- 140-) Mathur, P. , Ghose, S. , Hossain, M.M. , Vahrenkamp, H. ; J. Organomet. Chem. , 538, 185, 1997.
- 141-)Shimizu, T. , Urakubo, T. , Jin, P. , Kondo, M. , Kitagawa, S. , Kamigata, N. , J. Organomet. Chem. , 539, 171, 1997.
- 142-)Herberhold, M. , Steffl, U. , Milius, W. , Wrackmeyer, B. ; J. Organomet. Chem. , 533, 109, 1997.
- 143-)Hamor, T. A. , Chen, H. , McWhinnie, W.R. , McWhinnie, S.L.W. , Majeed, Z. ; J. Organomet. Chem. , 523, 53, 1996.
- 144-)Das, B.K. , Kanatzidis, M.G. ; J. Organomet. Chem. , 513, 1, 1996.
- 145-)Khandelwal, B.L. , Khalid, A. , Singh, A.K. , Singh, T.P. , Karthikeyan, S. ; J. Organomet. Chem. , 507, 65, 1996.
- 146-)Oliver, J.P. ; J. Organomet. Chem. , 500, 269, 1995.
- 147-)Takaguchi, Y. , Fujihara, H. , Furukawa, N. ; J. Organomet. Chem. , 498, 49, 1995.
- 148-)Batheja, R. , Dhingra, S.K. , Singh, A.K. ; J. Organomet. Chem. , 496, 99, 1995.
- 149-)Khanna, A. , Bala, A. , Khandelwal, B.L. ; J. Organomet. Chem. , 494, 199, 1995.
- 150-)Mathur, P. , Manimaran, B. , Hossain, M.M. , Satyanarayana, C.V.V. , Puranik, V.G. , Tavale, S.S. ; J. Organomet. Chem. , 493, 251, 1995.
- 151-) Mathur, P. , Manimaran, B. , Hossain, M.M. , Shanbag, R. , Murthy, J. , Saranathan, I.S. , Satyanarayana, C.V.V. , Bhadbhade, M.M. ; J. Organomet. Chem. , 490, 173, 1995.
- 152-)Wu, Y. , Huo, S. , Gong, J. , Cui, X. , Ding, L. , Ding, K. , Du, C. , Liu, Y. , Song, M. ; J. Organomet. Chem. , 673, 27, 2001.
- 153-)Herzog, U. , Borrmann, H. ; J. Organomet. Chem. , 689, 564 , 2004.
- 154-)Herzog, U. , Rheinwald, G. ; J. Organomet. Chem. , 628, 133 , 2001.
- 155-)Herzog, U. , Rheinwald, G. , Böhme, U. ; J. Organomet. Chem. , 627, 144 , 2001.
- 156-) Astigarraga, R.E. , Castelani, P. , Comasseto, J.V. , Formiga, H. B. , Silva, N. C. , Sumida, C. Y. , Vieira, M. L. ; J. Organomet. Chem. , 623, 43 , 2001.
- 157-)Swain, C.G. , Lupton, E.C. ; J.Am.Chem.Soc, 90, 4329, 1968.
- 158-)Burns, R.C. , Corbett, J.D. ; J.Am.Chem.Soc, 103, 2627, 1981.
- 159-)Landis, C.A. , Payne, M.M. , Eaton, D.L. , Anthony, J.E. ; J.Am.Chem.Soc, 126, 1338, 2004.
- 160-)Uemura, S. , Fukuzawa, S. ; J.Am.Chem.Soc, 105, 2748, 1982.
- 161-)Gombler, W. , J.Am.Chem.Soc, 104, 6616, 1982.
- 162-)Clive, D.L.J. , Chittattu, G.J. , Farina, V. , Kiel, W.A. , Menchen, S. M. , Russell, C.G. , Singh, A., Wong, C.K. , Curtis, N.J. , J.Am.Chem.Soc, 102, 4438, 1980.
- 163-)Bergman, J. , Engman, L. ; J.Am.Chem.Soc, 103, 5196, 1981.
- 164-)Denney, D.B. , Denney, D.Z. , Hammond, P.J. , Hsu, Y.F. ; J.Am.Chem.Soc, 103, 2340, 1981.
- 165-) Bergman, J. , Engman, L. ; J.Am.Chem.Soc, 103, 2715, 1981.
- 166-)Clive, D.L.J. , Menchen, S.M. ; J. Org. Chem. , 45, 2347, 1980.
- 167-)Diaz, S. , Cuesta, J. , Gonzalez, A. , Banjoch, J. ; J. Org. Chem. , 68, 7400, 2003.
- 168-)Shimizu, T. ; Enomoto, M. , Taka, H. , Kamigata, N ; J. Org. Chem. , 64, 8247, 1999.
- 169-)Taka, H. , Yamazaki, Y. , Shimizu, T. , Kamigata, N. ; J. Org. Chem. , 65, 2127, 2000.
- 170-)Apeloig, Y. , Schleyer, P.V.R. , Pople, J.A. ; J. Org. Chem. , 42, 3004, 1977.
- 171-)Suginome, H. , Yamada, S. , Wang, B. ; J. Org. Chem. , 55, 2170, 1990.

- 172-)Dimmel, D.R. , Shepard, D. ; J. Org. Chem. , 47, 22, 1982.
- 173-)Ohe, K. , Uemura, S. , Sugita, N. , Masuda, H. , Taga, T. ; J. Org. Chem. , 54, 4169, 1989.
- 174-)Banks, M.A. , Beachley, O.T. , Gysling, H.J. , Luss, H.R. ; Organometallics, 9, 1979, 1990.
- 175-)Darensbourg, D.J. , Peterson, B.S. , Schmidt, R.E. ; Organometallics, 1, 306, 1982.
- 176-)Han, L. , Kambe, N. , Ogawa, A. , Ryu, I. , Sonoda, N. ; Organometallics, 12, 473, 1993.
- 177-)Winter, C.H. , Zhou, X. , Dobbs, D.A. , Heeg, M.J. ; Organometallics, 10, 210, 1991.
- 178-)Dabdoub, M.J. , Comasseto, J.V. ; Organometallics, 7, 84, 1988.
- 179-)Barros, S.M. , Dabdoub, M.J. , Dabdoub, V.M.B. , Comasseto, J.V. ; Organometallics, 8, 1661, 1989.
- 180-)Fleischer, H. , Mathiasch, B. , Schollmeyer, D. ; Organometallics, 21, 526, 2002.
- 181-)Mugesh, G. , Panda, A. , Kumar, S. , Apte, S.D. , Siongh, H.B. , Butcher, R.J. ; Organometallics, 21, 884, 2002.
- 182-)Tani, K. , Yamada, R. , Kanda, T. , Suzuki, M. , Kato, S. , Murai, T. ; Organometallics, 21, 1487, 2002.
- 183-)Song, L. , Hu, Q. , Sun, B. , Tang, M. , Yang, J. , Hua, Y. ; Organometallics, 21, 1627, 2002.
- 184-)Song, L. , Hu, Q. , Fan, T. , Tang, M. , Yang, Z. , Lu, G. ; Organometallics, 21, 2468, 2002.
- 185-)Albano, V.G. , Monari, M. , Orabona, I. , Panunzi, A. , Roviello, G. , Ruffo, F. ; Organometallics, 22, 1223, 2003.
- 186-)Hulkes, A.J. , Hill, A.F. , Nasir, B.A. , White, A.J.P. , Williams, D.J. ; Organometallics, 23, 679, 2004.
- 187-)Shieh, M. , Ho, L. , Guo, Y. , Lin, S. , Lin, Y. , Peng, S. , Liu, Y. ; Organometallics, 22, 5020, 2003.
- 188-)Apte, S.D. , Zade, S.S. , Singh, H.B. , Butcher, R.J. ; Organometallics, 22, 5473, 2003.
- 189-)Fahlman, B.D. , Barrom, A.R. ; Organometallics, 17, 5310, 1998.
- 190-)Song, L. , Shi, Y. , Zhu, W. , Hu, Q. , Huang, X. , Du, F. , Mao, X. ; Organometallics, 19, 156, 2000.
- 191-)Leung, W. , Kwok, W. , Zhou, Z. , Mak, T.C.W. ; Organometallics, 19, 263, 2000.
- 192-)Han, L. , Mirzaei, F. , Tanaka, M. ; Organometallics, 19, 722, 2000.
- 193-)Dereu, N.L.M. , Zingaro, R. A. , Meyers, E.A. ; Organometallics, 1, 111, 1982.
- 194-)Hope, E.G. , Kemmitt, T. , Levason, W. ; Organometallics, 6, 206, 1987.
- 195-)Rahbarnoohi, H. , Kumar, R. , Heeg, M.J. , Oliver, J.P. ; Organometallics, 14, 502, 1995.
- 196-)Uhl, W. , Schutz, U. ; Organometallics, 14, 1073, 1995.
- 197-)Kumar, R. , Dick, D.G. , Ghazi, S.U. , Taghiof, M. , Heeg, M.J. , Oliver, J. ; Organometallics, 14, 1601, 1995.
- 198-)Bachman, R. E. , Whitmire, K.H. , Hal, J. ; Organometallics, 14, 1792, 1995.
- 199-)Detty, M.R. , Williams, A.J. , Hewitt, M. , McMillan, M. ; Organometallics, 14, 5258, 1995.
- 200-)Sato, S. , Kondo, N. , Furukawa, N. ; Organometallics, 14, 5393, 1995.
- 201-)Takaguchi, Y. , Fujihara, H. , Furukawa, N. ; Organometallics, 15, 1913, 1996.
- 202-)Driess, M. , Pritzkow, H. , Rell, S. , Winkler, U. ; Organometallics, 15, 1845, 1996.
- 203-)Schulz, S. , Gillan, E.G. , Ross, J.L. , Rogers, L.M. , Rogers, R.D. , Barron, A.R. ; Organometallics, 15, 4880, 1996.
- 204-)Ossig, G. , Meller, A. , Bronneke, C. , Muller, O. , Schafer, M. , Irmer, R.H. ; Organometallics, 16, 2116, 1997.
- 205-)Nájera, C. , Sansano, J.M. , Yus, M. ; Tetrahedron, 59, 9255, 2003.
- 206-)Masako, A. , Hilmey, D.G. , Stilts, C.E. , Sukumaran, D.K. , Detty, M.R. ; Organometallics, 21, 2986, 2002.
- 207-)Kirss, R.U. , Brown, D.W. ; Organometallics, 10, 3597, 1991.
- 208-)O'Brien, D.H. , Dereu, N. , Huang, C.K. , Irgolic, K.J. ; Organometallics, 2, 305, 1983.
- 209-)Srivastava, P.C. , Bajpai, S. , Bajpai, S. , Kumar, R. , Butcher, R.J. ; Inorg. Chimica Acta, 358, 227, 2005.

- 210-)Raminelli, C. , Silva, N.C. , Dos Santos, A.A. , Porto, A.L.M. , Andrade, L.H. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron*, *61*, 409, 2005.
- 211-)Huang, X. , Wu, Z. ; *Synthesis*, *15*, 2445, 2004.
- 212-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Polborn, K. , Schwab, I. ; *J.Am.Chem.Soc.*, *126*, 14166, 2004.
- 213-)Rajagopal, D. , Lakshmikantham, M.V. , Cava, M.P. ; *Organic Letters*, *4*, 2581, 2002.
- 214-)Ferraz, H.M.C. , Sano, M.K. , Nunes, M.R.S. , Bianco, G.G. ; *J. Org. Chem.* , *67*, 4122, 2002.
- 215-)Nguyen, O.T.K. , Schiesser, C.H. ; *Tetrahedron Lett.* , *43*, 3799, 2002.
- 216-)Sashida, H. , Ohyanagi, K. , Minoura, M. , Akiba, K. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. , I*, 606, 2002.
- 217-)Huang, Z. , Ye, S. , Xia, W. , Yu, Y. , Tang, Y. ; *J. Org. Chem.* , *67*, 3096, 2002.
- 218-) Srivastava, P.C. , Bajpai, S. , Bajpai, S. , Lath, R. , Ram, C. , Butcher, R.J. , Zimmer, M. , Veith, M. ; *J. Organomet. Chem.* , *649*, 70, 2002.
- 219-)Engman, L. , Kania, I. , Oleksyn, B.J. , Sliwinski, J. , Wojton, A. ; *J. Molecular Struct.* , *609*, 47, 2002.
- 220-)Miyasato, M. , Minoura, M. , Yamamoto, Y. , Akiba, K. ; *Chem. Lett.* 288, 2002.
- 221-)Rajagopal, D. , Lakshmikantham, M.V. , Morkved, E.H. , Cava, M.P. ; *Organic Letters*, *4*, 1193, 2002.
- 222-)Yamago, S. , Lida, K. , Yoshida, J. ; ; *J.Am.Chem.Soc.*, *124*, 2874, 2002.
- 223-)Marino, J.P. , Nguyen, H.N. ; *J. Org. Chem.* , *67*, 6291, 2002.
- 224-)Zinn, F.K. , Righi, V.E. , Luque, S.C. , Formiga, H.B. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.* , *43*, 1625, 2002.
- 225-)Clark, A.R. , Nair, R. , Fronczek, F.R. , Junk, T. ; *Tetrahedron Lett.* , *43*, 1387, 2002.
- 226-)Klapotke, T. M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Piotrowski, H. , Ruscitti, O.P. , Schiller, A. ; *Inorg. Chem.* *41*, 1184, 2002.
- 227-)Astigarraga, R.E.B. , Castelani, P. , Sumida, C.Y. , Schpector, J.Z. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron*, *58*, 1052, 2002.
- 228-)Potapov, V.A. , Amosova, S.V. , Doron'Kina, I.V. ; *Chemistry of Heteroc. Comp.* , *37*, 793, 2001.
- 229-)Tyrra, W. , Kirij, N.V. , Naumann, D. , Yagupolskii, Y.L. ; *J. Fluorine Chemistry*, *125*, 1437, 2004.
- 230-) Hill, N.J. , Levason, W. , Reid, G. , Ward, A.J. ; *J. Org. Chem.* , *67*, 6291, 2002.
- 231-)Pacholska, E. , Latos-Grazynski, L. , Ciunik, Z. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* , *40*, 4466, 2001.
- 232-) Klapotke, T. M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Polborn, K. , Ruscitti, O.P. ; *J. Fluorine Chemistry*, *112*, 207, 2001.
- 233-)Berlin, S. , Ericsson, C. , Engman, L. ; *Organic Letters*, *4*, 3, 2002.
- 234-)Dworak, J. , Haas, A. , Hoppmann, E. , Olteanu, A. , Merz, K. , Schafers, M. ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* *627*, 2639, 2001.
- 235-)Zeni, G. , Ludtke, D.S. , Nogueira, C.W. , Panatieri, R.B. , Braga, A.L. , Silveira, C.C. , Stefani, H.A. , Rocha, J.B.T. ; *Tetrahedron Lett.*, *42*, 8927, 2001.
- 236-)Giles, G.I. , Tasker, K.M. , Johnson, R.J.K. , Jacob, C. , Peers, C. , Green, K.N. ; *Chem. Commun.*, 2490, 2001.
- 237-)Milton, M.D. , Singh, J.D. , Butcher, R.J. ; *Tetrahedron Lett.*, *45*, 6745, 2004.
- 238-)Maksimenko, A.A. , Sadekov, I.D. ; *Russian Journal of Org. Chem.*, *37*, 883, 2001.
- 239-)Melchor, G.C. , Montalvo, V.G. , Toscano, R.A. , Olivares, R.C. ; *J. Organomet. Chem.* , *649*, 70, 2002.
- 240-)Zeni, G. , Nogueira, C.W. , Panatieri, R.B. , Silva, D.O. , Menezes, P. H. , Braga, A. L. , Silveira, C.C. , Stefani, H.A. , Rocha, J.B.T. ; *Tetrahedron Lett.*, *42*, 7921, 2001.
- 241-)Dabdoub, M.J. , Guerrero, P.G. ; *Tetrahedron Lett.*, *42*, 7167, 2001.
- 242-)Zeni, G. , Menezes, P.H. , Moro, A.V. , Braga, A.L. , Silveira, C.C. , Stefani, H.A. ; *Synlett*, *9*, 1473, 2001.
- 243-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Polborn, K. , Ruscitti, O.P. ; *Inorg. Chem.* *40*, 5169, 2001.
- 244-)Milton, M.D. , Kumar, N. , Sokhi, S. S. , Singh, S. , Singh, J.D. ; *Tetrahedron Lett.*, *45*, 6453, 2004.

- 245-)Miyasato, M. , Minoura, M. ,Akiba, K. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2674, 2001.
- 246-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Naumann, D. , Schwab, I. ; *Journal of Fluorine chemistry***40**, 5169, 2001.
- 247-)Martynov, A.V. , Makgaeva, N.A. , Patapov, V.A. , Amosova, S.V. , Steele, B.R. , Kostas, I.D. ; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **179**, 1373, 2004.
- 248-)Aldoshin, S.M. , Berry, F.J. , Zakharov, A.V. , Sadekov, I.D. , Safoklov, G.V. , Tkachev, V.V. , Shilov, G.V. , Minkin, V.I. ; *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.* , **53**, 66, 2004.
- 249-)Raminelli, C. , Comasseto, J.V. , Andrade, L.H. , Porto, A.L.M. ; *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 3117, 2004.
- 250-)Raminelli, C. , Prechtel, M.H.G. , Santos, L.S. , Eberlin, M.N. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, **23**, 3990, 2004.
- 251-)Xu, Q. , Huang, X. ; *Tetrahedron Lett.*, **45**, 5657, 2004.
- 252-)Ericsson, C. , Engman, L. ; *J. Org. Chem.*, **69**, 5143, 2004.
- 253-)Al-Rubaie, A.Z. , Fahad, T.A. , Al-Jadaan, S.A.N. , Aboud, N.A. ; *J. Organomet. Chem.* , **689**, 2377, 2004.
- 254-)Avilov, D.V. , Malusare, M.G. , Arslancan, E. , Dittmer, D. ; *Organic Letters*, **6**, 2225, 2004.
- 255-)Raminelli, C. , Gargalaka Jr., J. , Silveira, C.C. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4927, 2004.
- 256-)Castelani, P. , Luque, S. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4473, 2004.
- 257-)Sashida, H. , Satoh, H. ; *Chem. Pharm. Bull.*, **52**, 413, 2004.
- 258-)Cai, M. , Hao, W. , Zhao, H. , Xia, J. ; *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1714, 2004.
- 259-)Takimiya, K. , Kunugi, Y. , Konda, Y. , Niihara, N. , Otsubo, T. ; *J.Am.Chem.Soc.*, **126**, 5084, 2004.
- 260-)King, J.E. , Illies, A.J. , *J. Phys. Chem. A* , **108**, 3581, 2004.
- 261-)Kumar, R. , Singh, A.K. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. , *Inorganic Chem. Comm.* , **502**, 7, 2004.
- 262-)Xu, Q. , Huang, X. , Ni, J. , *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2981, 2004.
- 263-)Bieber, L.W. , Silva, M.F. , Menezes, P.H. ; *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2735, 2004.
- 264-)Sashida, H. , Ohyanagi, K. ; *Chem. Pharm. Bull*, **52**, 57, 2004.
- 265-)Yoshimatsu, M. , Hatanaka, F. ; *Chem. Pharm. Bull*, **52**, 248, 2004.
- 266-)Pichierri, F. ; *Journal of Molec. Struct.*, **668**,179, 2004.
- 267-)Chauhan, A.K.S. , Kumar, A. , Srivastava, R.C. , Beckmann, J. , Duthie, A. , Butcher, R.J. ; *J. Organomet. Chem.*, **689**, 345, 2004.
- 268-)Gerard, J. , Hevesi, L. ; *Tetrahedron*, **60**, 367, 2004.
- 269-)Yasuike, S. , Kiharada, T. , Tsuchiya, T. , Kurita, J. ; *Chem. Pharm. Bull*, **51**, 1283, 2003.
- 270-)Singh, G. , Singh, A.K. , Sharma, P. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. ; *J. Organomet. Chem.*, **688**, 20, 2003.
- 271-)Engman, L. , Al-Maharik, N. , McNaughton, M. , Birmingham, A. , Powis, G. ; *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, 5081, 2003.
- 272-)G. , Singh, A.K. , Sharma, P. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. ; *Inorganic Chemistry Commun.*, **6**, 1378, 2003.
- 273-)Barros, O.S.R. , Lang, E.S. , Peppe, C. , Zeni, G. ; *Synlett*, **11**, 1725, 2003.
- 274-)Kuhn, N. , Al-Sheikh, A. , Steimann, M. , Strobele, M. ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* , **629**, 1541, 2003.
- 275-)Giles, G.I. , Giles N.M. , Collins, C.A. , Holt, K. , Fry, F.H. , Lowden, P.A.S. , Gutowski, N.J. , Jacob, C. ; *Chem. Commun.* , 2031, 2003.
- 276-)Mutoh, Y. , Murai, T. , Yamago, S. ; *J.Am.Chem.Soc.*, **126**, 16696, 2004.
- 277-)Werz, D.B. , Gleiter, R. ; *J. Org. Chem.*, **68**, 9400, 2003.

- 278-)Khurana, J.M. , Kandpal, B.M. , Chauhan, Y.K. ; Phosphorus, Sulfur and Silicon, *178*, 1369, 2003.
- 279-)Silveira, C.C. , Braga, A.L. , Guadagnin, R.C. ; Tetrahedron Lett., *44*, 5703, 2003.
- 280-)Goto, A. , Kwak, Y. , Fukuda, T. , Yamago, S. , Lida, K. , Nakajima, M. , Yoshida, J. ; J.Am.Chem.Soc, *125*, 8720, 2003.
- 281-)Shanks, D. , Al-Maharik, N. , Malmstrom, J. , Engman, L. , Eriksson, P. , Stenberg, B. , Reitberger, T. ; Polymer Degradation and Stability, *81*, 261, 2003.
- 282-)Ahsan, K. , Drake, M.D. , Higgs, E.E. , Wojciechowski, A.L. , Tse, B.N. , Bateman, M.A. , You, Y. , Detty, M.R. ; Organometallics, *22*, 2883, 2003.
- 283-)Zeng, H. ; Synthetic Metals, *135-136*, 829, 2003.
- 284-)Al-Rubaie, A.Z. , Yousif, L.Z. , Al-Ba'aj, A.K. ; J. Organomet. Chem., *673*, 40, 2003.
- 285-)You, Y. , Ahsan, K. , Detty, M.R. ; J.Am.Chem.Soc, *125*, 4918, 2003.
- 286-)Land, E.J. , Ramsden, C.A. , Riley, P.A. ; Acc. Chem. Res., *36*, 300, 2003.
- 287-)Rajagopal, D. , Lakshmikantham, M.V. , Cava, M.P. , Broker, G.A. , Rogers, R.D. ; Tetrahedron Lett., *44*, 2397, 2003.
- 288-)Braga, A.L. , Ludtke, D.S. , Vargas, F. , Donato, R.K. , Silveira, C.C. , Stefani, H.A. , Zeni, G. ; Tetrahedron Lett., *44*, 1779, 2003.
- 289-)Zeni, G. , Nogueira, C.W. , Silva, D.O. , Menezes, P.H. , Braga, A.L. , Stefani, H.A. , Rocha, J.B.T. ; Tetrahedron Lett., *44*, 1387, 2003.
- 290-) Zeni, G. , Nogueira, C.W. , Silva, D.O. , Menezes, P.H. , Braga, A.L. , Stefani, H.A. , Rocha, J.B.T. ; Tetrahedron Lett., *44*, 685, 2003.
- 291-)Yamago, S. , Miyazoe, H. , Nakayama, T. , Miyoshi, M. , Yoshida, J. ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *42*, 117, 2003.
- 292-)Werz, D.B. , Gleiter, R. , Rominger, F. ; Organometallics , *22*, 843, 2003.
- 293-) Werz, D.B. , Gleiter, R. , Rominger, F. ; Eur. J. Org. Chem. , 151, 2003.
- 294-)Kim, S. , Song, H. ; Synlett , *12*, 2110, 2003.
- 295-)Brenan, N.K. , Hall, J.P. , Davies, S.R. , Gollnick, S.O. , Oseroff, A.R. , Gibson, S.L. , Hilf, R. , Detty, M.R. ; J. Med. Chem., *45*, 5123, 2003.
- 296-)Srivastava, P.C. , Bajpai, S. , Lath, R. , Ram, C. , Srivastava, M. , Bajpai, S. , Butcher, R.J. , Zimmer, M. , Veith, M. ; J. Organomet. Chem., *658*, 34, 2002.
- 297-)Kano, N. , Takahashi, T. , Kawashima, T. ; Tetrahedron Lett., *43*, 6775, 2002.
- 298-)Marino, J.P. , Nguyen, H.N. ; J. Org. Chem. , *67*, 6841, 2002.
- 299-)Takashima, Y. , Nakayama, Y. , Yasuda, H. , Nakamura, A. , Harada, A. ; J. Organomet. Chem. , *654*, 74, 2002.
- 300-)Braga, A.L. , Vargas, F. , Zeni, G. , Silveira, C.C. , Andrade, L.H. ; Tetrahedron Lett., *43*, 4399, 2002.
- 301-)Silveira, C. C. , Braga, A.L. , Guerra, R.B. ; Tetrahedron Lett., *43*, 3395, 2002.
- 302-)Giles, G.I. , Fry, F. H. , Tasker, K.M. , Holme, A.L. , Peers, C. , Green, K.N. , Klotz, L. , Sies, H. , Jacob, C. ; Org. Biomol. Chem., *1*, 4317, 2003.
- 303-)Berlin, S. , Ericsson, C. , Engman, L. ; J. Org. Chem., *68*, 8386, 2003.
- 304-)Pastapov, V.A. , Amosova, S.V. , Doron'kina, I.V. , Korsun, O.V. ; J. Organomet. Chem. , *674*, 104, 2003.
- 305-)Asahara, M. , Taomoto, S. , Tanaka, M. , Erabi, T. , Wada, M. ; Dalton Trans., 973, 2003.
- 306-)Yamago, S. , Hashidume, M. , Yoshida, J. ; Tetrahedron, *58*, 6805, 2002.
- 307-)Abe, M. , You, Y. , Detty, M.R. ; Organometallics, *21*, 4546, 2002.
- 308-)Barrientos-Astigarraga, R.E. , Castalani, P. , Sumida, C.Y. , Comasseto, J.V. ; Tetrahedron Lett., *40*, 7717, 1999.

- 309-) Barrientos-Astigarraga, R.E. , Castelani, P. , Sumida, C.Y. , Zukerman-Schpector, J. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron*, **58**, 1051, 2002.
- 310-)Moraes, D.N. , Barrientos-Astigarraga, R.E. , Castelani, P. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **56**, 3327, 2000.
- 311-)Comasseto, J.V. , Menezes, P.H. , Stefani, H.A. , Zeni, G. , Braga, A.L. ; *Tetrahedron*, **29**, 9687, 1996.
- 312-)Zinn, F.K. , Ramos, E.C. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2415, 2001.
- 313-)Zeni, G. , Formiga, H.B. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1311, 2000.
- 314-)Araújo, M.A. , Barrientos-Astigarraga, R.E. , Ellensohn, R.M. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5115, 1999.
- 315-)Zeni, G. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4619, 1999.
- 316-)Barrientos-Astigarraga, R.E. , Moraes, D.N. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 265, 1999.
- 317-)Clososki, G.C. , Ricci, L.C. , Costa, C.E. , Comasseto, J.V. ; *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 809, 2004.
- 318-)Castelani, P. , Comasseto, J.V. ; *J. Braz.Chem. Soc.*, **15**, 461, 2004.
- 319-) Araújo, M.A. , Raminelli, C. , R.M. , Comasseto, J.V. ; *J. Braz.Chem. Soc.*, **15**, 358, 2004.
- 320-)Moraes, D.N. , Santos, R.A. , Comasseto, J.V. ; *J. Braz.Chem. Soc.*, **9**, 397, 1998.
- 321-)Marino, J.P., Silveira, C.C. , Comasseto, J.V. , Petraghani, N. ; *J. Braz.Chem. Soc.*, **7**, 51, 1996.
- 322-)Castelani, P. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, **22**, 2108, 2003.
- 323-)Zeni, G. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, **18**, 803, 1999.
- 324-)Rahmeier, L.H.S. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, **16**, 651, 1997.
- 325-)Chieffi, A. , Menezes, P.H. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, **16**, 809, 1997.
- 326-)Vieira, M.L. , Zinn, F.K. , Comasseto, J.V. ; *J. Braz.Chem. Soc.*, **12**, 586, 2001.
- 327-)Tucci, F.C. , Chieffi, A. , Comasseto, J.V. ; *J. Org. Chem.*, **61**, 4975, 1996.
- 328-)Cunha, R.L.O.R. , Diego, D.G. , Simonelli, F. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2539, 2005.
- 329-)Kim, S. , Song, H. , Choi, T. , Yoon, J. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 2524, 2001.
- 330-)Barton, A.J. , Levason, W. , Reid, G. , Ward, A.J. ; *Organometallics*, **20**, 3644, 2001.
- 331-)Yamago, S. , Lida, K. , Yoshida, J. ; *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5061, 2001.
- 332-)Silveira, C.C. , Perin, G. , Braga, A.L. , Dabdoub, M.J. , Jacob, R.G. ; *Tetrahedron* , **57**, 5953, 2001.
- 333-)Fujiwara, S. , Shimizu, Y. , Shin-Ike, T. , Kambe, N. ; *Organic Letters*, **13**, 2085, 2001.
- 334-)Minoura, M. , Sagami, T. , Akiba, K. ; *Organometallics*, **20**, 2437, 2001.
- 335-)Orlova, G. , Goddard, J.D. ; *J. Org. Chem.*, **66**, 4026, 2001.
- 336-)Citeau, H.A.S. , Giolando, D.M. ; *J. Organomet. Chem.*, **625**, 23, 2001.
- 337-)Yamago, S. , Miyazoe, H. , Goto, R. , Hashidume, M. , Sawazaki, T. , Yoshida, J. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3697, 2001.
- 338-)Panda, A. , Menon, S.C. , Singh, H.B. , Butcher, R.J. ; *J. Organomet. Chem.*, **623**, 87, 2001.
- 339-)Levason, W. , Orchard, S.D. , Reid, G. ; *Chem. Commun.*, **427**, 2001.
- 340-)Garcia-Montalvo, V. , Marcelo-Polo, A. , Montoya, R. , Toscano, R.A. , Hernandez-Ortega, S. , Cea-Olivares, R. ; *J. Organomet. Chem.*, **623**, 74, 2001.
- 341-)Dabdoub, M.J. , Dabdoub, V.B. , Pereira, M.A. ; *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1595, 2001.
- 342-)Apte, S.D. , Zade, S.S. , Singh, H.B. , Butcher, R.J. ; *Organometallics*, **22**, 5473, 2003.
- 343-)Braga, A.L. , Rhoden, C.R.B. , Zeni, G. , Silveira, C.C. , Andrade, L.H. ; *J. Organomet. Chem.* , **682**, 35, 2003.
- 344-)Drake, M.D. , Bright, F.V. , Detty, M. R. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12558, 2003.
- 345-)Takashima, Y. , Nakayama, Y. , Yasuda, H. , Harada, A. ; *J. Organomet. Chem*, **651**, 114, 2002.

- 346-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Piotrowski, H. , Ruscitti, O.P. , Schiller, A. ; *Inor. Chem.*, *41*, 1184, 2002.
- 347-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Piotrowski, H. , Ruscitti, O.P. , Schiller, A. ; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *628*, 229, 2002.
- 348-)Braga, A.L., Andrade, L.H., Silveira, C.C. , Moro, A.V. , Zeni, G. ; *Tetrahedron Lett.*, *42*, 8563, 2001.
- 349-)Singh, A.K. , Kadarkaraisamy, M. , Mishra, M. , Sooriyakumar, J. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. , Jasinski, J.P. ; *Inorganica Chimica Acta*, *320*, 133, 2001.
- 350-)Sugimoto, O. , Sudo, M. , Tanji, K. ; ; *Tetrahedron* , *57*, 2133, 2001.
- 351-)Singh, A.J. , Kumar, J.S. , Butcher, R.J. ; *Inorgânica Chimica Acta*, *312*, 163, 2001.
- 352-)Khanna, P. , Jorns, M.S. ; *Biochemistry*, *40*, 1441, 2001.
- 353-)Pfistner, H. , Fenske, D. ; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *627*, 575, 2001.
- 354-)Zeni, G. , Panatieri, R.B. , Lissner, E. , Menezes, P.H. , Braga, A.L. , Stefani, H.A. ; *Organic Letters*, *3*, 819, 2001.
- 355-)Katayama, H. , Urushima, H. , Nishioka, T. , Wada, C. , Nagao, M. , Ozawa, F. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *39*, 4513, 2000.
- 356-)Higgs, D.E. , Nelen, M. I. , Detty, M.R. ; *Organic Letters*, *3*, 349, 2001.
- 357-)Singh, A.K. , Sooriyakumar, J. , Drake, J.E. , Hursthouse, M.B. , Light, M.E. ; *J. Organomet. Chem.*, *613*, 244, 2000.
- 358-)Singh, A.K. , Sooriyakumar, J. , Drake, J.E. , Husebye, S. , Tornroos, W. ; *J. Organomet. Chem.*, *612*, 46, 2000.
- 359-)Huang, X. , Liang, C. , Xu, Q. , He, Q. ; *J. Org. Chem.* , *66*, 74, 2001.
- 360-)Francavilla, C. , Drake, M. D. , Bright, F.V. , Detty, M.R. ; *J. Am. Chem. Soc.*, *123*, 57, 2001.
- 361-)Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Mayer, P. , Ruscitti, O.P. ; *Inorg. Chem.*, *39*, 5426, 2000.
- 362-)Miyazoe, H. , Yamago, S. , Yoshida, J. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , *39*, 3669, 2000.
- 363-)Leonard, K.A. , Hall, J.P. , Nelen, M.I. , Davies, S.R. , Gollnick, S.O. , Camacho, S. , Oseroff, A.R. , Gibson, S.L. , Hilf, R. , Detty, M.R. ; *J. Med. Chem.*, *43*, 4488, 2000.
- 364-)Yamago, S. , Miyazoe, H. , Sawazaki, T. , Goto, R. , Yoshida, J. ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 7517, 2000.
- 365-)Barton, A.J. , Connolly, J. , Levason, W. , Mendia-Jalon, A. , Orchard, S.D. , Reid, G. ; *Polyhedron*, *19*, 1373, 2000.
- 366-)Takikawa, Y. , Yoshida, T. , Koyama, Y. , Sato, K. , Shibata, Y. , Aoyagi, S. , Shimada, K. , Kabuto, C. ; *Chem Letters*, 870, 2000.
- 367-)Levason, W. , Orchard, S.D. , Reid, G. ; *Inorg. Chem.*, *39*, 3853, 2000.
- 368-)Levy, A. , Agranat, I. ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 6157, 2000.
- 369-)Frisell, H. , Engman, L. ; *Journal of Molec. Struct.*, *526*, 103, 2000.
- 370-)Huang, Z. , Lakshmikantham, M.V. , Lyon, M. , Cava, M.P. ; *J. Org. Chem.*, *65*, 5413, 2000.
- 371-)Jang, W.B. , Oh, D.Y. , Lee, C. ; ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 5103, 2000.
- 372-)Wagner, M.A. , Trickey, P. , Chen, Z. , Mathews, F.S. , Jorns, M.S. ; *Biochemistry*, *39*, 8813, 2000.
- 373-)Dowland, J. , McKerlie, F. , Procter D.J. ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 4923, 2000.
- 374-)Moraes, D.N. , Barrientos-Astigarraga, R.E. , Castalani, P. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron*, *56*, 3337, 2000.
- 375-)Nakayama, Y. , Watanabe, K. , Ueyama, N. , Nakamura, A. , Harada, A. ; *Organometallics*, *19*, 2498, 2000.
- 376-)Singh, A.K. , Kadarkaraisamy, M. , Drake, J.E. , Butcher, R.J. ; *Inorgânica Chimica Acta*, *304*, 45, 2000.
- 377-)Gockel, S. , Haas, A. , Probst, V. , Boese, R. , Muller, I. ; *J. of Fluorine Chem.*, *102*, 301, 2000.
- 378-)Kobayashi, K. , Sato, S. , Horn, E. , Furukawa, N. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *39*, 1318, 2000.
- 379-)Vasil'ev, A. , Engman, L. ; *J. Org. Chem.*, *65*, 2151, 2000.

- 380-)Zeni, G. , Formiga, H.B. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 1311, 2000.
- 381-)Taka, H. , Yamazaki, Y. , Shimizu, T. , Kamigata, N. ; *J. Org. Chem.*, *65*, 2127, 2000.
- 382-)Braga, A.L. , Alves, E.F. , Silveira, C.C. , Andrade, L.H. ; *Tetrahedron Lett.*, *41*, 161, 2000.
- 383-)Stefani, H.A. , Costa, I.M. , Zeni, G. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 9215, 1999.
- 384-)Dabdoub, M.J. , Baroni, A.C.M. ; *J. Org. Chem.*, *65*, 54, 2000.
- 385-)Guillanton, G.L. , Martynov, A. , Do, Q.T. , Elothmani, D. , Simonet, J. ; *Electrochimica Acta.*, *44*, 4787, 1999.
- 386-)Morihoivitis, T. , Schiesser, C.H. , Skidmore, M.A. ; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2041, 1999.
- 387-)Kanda, T. , Engman, L. , Cotgreave, I.A. , Powis, G. ; *J. Org. Chem.*, *64*, 8161, 1999.
- 388-)Dabdoub, M.J. , Jacob, R.G. , Ferreira, J.T.B. , Dabdoub, V.B. , Marques, F.A. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 7159, 1999.
- 389-)Kang, S. , Lee, S. , Ryu, H. ; *Chem Commun.*, 2117, 1999.
- 390-)Huang, X. ; Liang, C. ; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, *1*, 2625, 1999.
- 391-)Ji, B. , Ding, K. ; *Inorg. Chem. Commun.*, *2*, 347, 1999.
- 392-)Voelker, H. , Labahm, D. , Bohnen, F.M. , Herbst-Irmer, R. , Roesky, H.W. , Stalke, D. , Edelmann, F.T. ; *New J. Chem.*, *23*, 905, 1999.
- 393-)Drake, J.E. , Khasrou, L.N. , Mislankar, A.G. , Ratnani, R. ; *Inorg. Chem.*, *38*, 3994, 1999.
- 394-)Naka, H. , Shindo, M. , Maruyama, T. , Sato, S. , Furukawa, N. ; *Chem. Letters.*, 723, 1999.
- 395-)Engman, L. , Laws, M.J. , Malmstrom, J. , Schiesser, C.H. , Zugaro, L.M. ; *J. Org. Chem.*, *64*, 6764, 1999.
- 396-)Silveira, C.C. , Perin, G. , Boeck, P. , Braga, A.L. , Petragani, N. ; *J. Organomet. Chem.*, *584*, 44, 1999.
- 397-)Park, C.P. , Sung, J.W. , Oh, D.Y. ; *Synlett*, *7*, 1055, 1999.
- 398-)Shimizu, T. , Kamigata, N. , Ikuta, S. ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , *2*, 1469, 1999.
- 399-)Silveira, C.C. , Perin, G. , Braga, A.L. , Dabdoub, M.J. , Jacob, R. G. ; *Tetrahedron*, *55*, 7421, 1999.
- 400-)Connolly, J. , Genge, A.R.J. , Levason, W. , Orchard, S.D. , Pope, S.J.A. , Reid, G. ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2343, 1999.
- 401-)Zeni, G. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 4619, 1999.
- 402-)Levason, W. , Orchard, S. D. , Reid, G. ; *Chem. Commun.*, 1071, 1999.
- 403-)Ferraz, H.M.C. , Sano, M.K. , Scalfo, A.C. ; *Synlett*, *5*, 567, 1999.
- 404-)Karaghiosoff, K. , Klapotke, T.M. , Krumm, B. , Ruscitti, O.P. ; *J. Organomet. Chem.*, *577*, 69, 1999.
- 405-)Arnauld, T. , Barton, D.H.R. , Normant, J. ; *J. Org. Chem.*, *64*, 3722, 1999.
- 406-)Levason, W. , Orchard, S.D. , Reid, G. ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 823, 1999.
- 407-)Sugimoto, O. , Sudo, M. , Tanji, K. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 2139, 1999.
- 408-)Sadkov, I.D. , Minkin, V.I. , Zakharov, A.V. , Starikov, A.G. , Borodkin, G.S. , Aldoshin, S.M. , Tkachev, V.V. , Shilov, G.V. , Berry, F.J ; *J. Organomet. Chem.*, *690*, 103, 2005.
- 409-)Castelani, P. , Comasseto, J.V. ; *Organometallics*, *22*, 2108, 2003.
- 410-)Gerard, J. , Hevesi, L. ; *Tetrahedron*, *57*, 9109, 2001.
- 411-)Dabdoub, M.J. , Begnini, M.L. , Guerrero, P. G. , Baroni, A.C.M. ; *J.Org. Chem.*, *65*, 61, 2000.
- 412-)Araújo, M.A. , Barrientos-Astigarraga, R.E. , Ellensohn, Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 5115, 1999.
- 413-)Wada, M. , Nobuki, S. , Tenkyuu, Y. , Natsume, S. , Asahara, M. , Erabi, T. ; *J. Organomet. Chem.*, *580*, 282, 1999.
- 414-)Srivastava, P.C. , Sinhá, A. , Bajpai, S. , Schmidt, H.G. , Noltemeyer, M. ; *J. Organomet. Chem.*, *575*, 261, 1999.
- 415-)Yamago, S. , Miyazoe, H. , Yoshida, J. ; *Tetrahedron Lett.*, *40*, 2343, 1999.

- 416-) Yamago, S. , Miyazoe, H. , Yoshida, J. ; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2339, 1999.
- 417-) Saito, S. , Zhang, J. , Tanida, K. , Takahashi, S. , Koizumi, T. ; *Tetrahedron*, **55**, 2545, 1999.
- 418-) Kato, S. , Niyomura, O. , Nakaiida, S. , Kawahara, Y. , Kanda, T. , Yamada, R. , Hori, S. ; *Inorg. Chem.*, **38**, 519, 1999.
- 419-) Barrientos-Astigarraga, R.E. , Moraes, D.N. , Comasseto, J.V. ; *Tetrahedron Lett.*, **40**, 265, 1999.
- 420-) Schiesser, C.H. , Wild, L.M. ; *J. Org. Chem.*, **64**, 1131, 1999.
- 421-) Ogawa, A. , Ogawa, I. , Obayashi, R. , Umezue, K. , Doi, M. , Hirao, T. ; *J. Org. Chem.*, **64**, 86, 1999.
- 422-) Tulokhonova, I.S. , Voronkov, M.G. ; *Inorganic Chem. Commun.*, **1**, 379, 1998.
- 423-) Katkevics, M. , Yamaguchi, S. , Toshimitsu, A. , Tamao, K. ; *Organometallics*, **17**, 5796, 1998.
- 424-) Gerard, J. , Bietlot, E. , Hevesi, L. ; *Tetrahedron, Lett.*, **39**, 8735, 1998.
- 425-) Silveira, C.C. , Perin, G. , Jacob, R.G. , Braga, A.L. ; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* , **172**, 55, 2001.
- 426-) Wiberg, N. , Schwenk, G. , Schmid, K.H. ; *Chem. Ber.* , **105**, 1209, 1972.
- 427-) Singh, A.K. , Singh, V. ; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* , **80**, 95, 1993.
- 428-) Ogawa, S. , Sato, S. , Erata, T. , Furukawa, N. ; *Tetrahedron, Lett.*, **33**, 1915, 1992.
- 429-) Chakrabarty, D. , Hossain, M.M. , Kumar, R.K. , Mathur, P. ; *J. Organomet. Chem.*, **410**, 143, 1991.
- 430-) Stefani, H.A. , Cardoso, L.D.G. , Valduga, C.J. , Zeni, G. ; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* , **172**, 167, 2001.
- 431-) Braga, A.L. , Silveira, C.C. , Dornelles, L. , Petragnani, N. , Stefani, H.A. ; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* , **172**, 181, 2001.
- 432-) Singh, A.K. , Srivastava, V. ; *J. Coord. Chem.* , **27**, 237, 1992.
- 433-) Hope, E.G. , Levason, W. ; *Coordination Chemistry Reviews*, **122**, 109, 1993.
- 434-) Maxwell, R. , Eckert, H. , *J. Phys. Chem.* , **99**, 4768, 1995.
- 435-) Johnson, J. P. , MacLean, G. K. , Passmore, J. , White, P.S. ; *Can. J. Chem.* Vol. , **67**, 1689, 1989.
- 436-) Layeghi, H. , Tyrre, W. , Naumann, D. ; *Z. anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1601, 1998.
- 437-) Bushan, K.M. , Gopal, V.R. , Reddy, A.M. , Rao, V.J. ; *J. Photobiology A: Chemistry*, **117**, 99, 1998.
- 438-) Oilunkaniemi, R. , Komulainen, J. , Laitinen, R. S. , Ahlgrén, M. , Pursiainen, J. ; *J. Organomet. Chem.* , **571**, 129, 1998.
- 439-) Levason, W. , Reid, G. , Tolhurst, V. ; *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* , 3411, 1998.
- 440-) Salzner, U. , Lagowski, J.B. , Pickup, P.G. , Poirier, R.A. ; *Synthetic Metals*, **96**, 1777, 1998.
- 441-) Schiesser, C.H. , Skidmore, M.A. ; *J. Org. Chem.* , **63**, 5713, 1998.
- 442-) Stefani, H.A. , Petragnani, N. , Zukerman-Schpector, J. , Dornelles, L. , Silva, D.O. , Braga, A.L. ; *J. Organomet. Chem.* , **562**, 127, 1998.
- 443-) Shtern, D. , Manchala, G. , Detty, M.R. ; *Organometallics*, **17**, 3588, 1998.
- 444-) Terao, J. , Kambe, N. , Sonoda, N. ; *Tetrahedron Lett.* , **39**, 5511, 1998.

Tabelas Anexas

Tabela A1

Telureto	¹ H	Z	Z - média	Solvente	Ref
	2,69	1,49	0,05	CDCl ₃	14
	2,42	1,22	-0,22	CDCl ₃	14
	4,26	1,45	0,01	CDCl ₃	18
	4,4	1,31	-0,13	CDCl ₃	18
	4,22	1,41	-0,03	CDCl ₃	18
	2,63	1,43	-0,01	CDCl ₃	26
	2,86	1,32	-0,12	CDCl ₃	27
	2,84	1,30	-0,14	CDCl ₃	27
	3,02	1,24	-0,2	CDCl ₃	27
	2,65	1,45	0,01	CDCl ₃	40
	2,61	1,41	-0,03	CDCl ₃	40

	2,58	1,38	-0,06	CDCl ₃	40
	2,60	1,40	-0,04	CDCl ₃	40
	2,68	1,48	0,04	CDCl ₃	40
	2,58	1,38	-0,06	CDCl ₃	40
	4,26	1,45	0,01	CDCl ₃	43
	4,23	1,42	-0,02	CDCl ₃	43
	4,19	1,38	-0,06	CDCl ₃	43
	4,21	1,40	-0,04	CDCl ₃	43
	4,22	1,41	-0,03	CDCl ₃	43
	4,27	1,46	0,02	CDCl ₃	43
	4,40	1,59	0,15	CDCl ₃	43
	4,19	1,38	-0,06	CDCl ₃	43
	4,23	1,42	-0,02	CDCl ₃	43

	4,23	1,42	-0,02	CDCl ₃	43
	2,6	1,4	-0,04	CDCl ₃	44
	2,62	1,42	-0,02	CDCl ₃	48
	2,56	1,36	-0,08	CDCl ₃	48
	2,64	1,44	0	CDCl ₃	48
	2,56	1,36	-0,08	CDCl ₃	48
	2,60	1,40	-0,04	CDCl ₃	48
	2,6	1,4	-0,04	CDCl ₃	49
	2,7	1,5	0,06	CDCl ₃	49
	2,6	1,4	-0,04	CDCl ₃	49
	2,6	1,4	-0,04	CDCl ₃	49
	2,9	1,7	0,26	CDCl ₃	49
	2,85	1,65	0,21	CDCl ₃	49
	4,09	1,58	0,14	CDCl ₃	67
	2,68	1,48	0,04	CDCl ₃	67

	2,47	1,27	-0,17	CDCl ₃	67
	3,97	1,46	0,02	CDCl ₃	67
	2,57	1,37	-0,07	CDCl ₃	67
	3,97	1,46	0,02	CDCl ₃	67
	2,56	1,36	-0,08	CDCl ₃	67
	3,98	1,47	0,03	CDCl ₃	67
	2,71	1,51	0,07	CDCl ₃	67
	3,98	1,47	0,03	CDCl ₃	67
	2,57	1,37	-0,07	CDCl ₃	67
	4,03	1,52	0,08	CDCl ₃	67
	2,68	1,48	0,04	CDCl ₃	67
	3,95	1,44	0	CDCl ₃	67
	2,58	1,38	-0,06	CDCl ₃	67
	4,06	1,55	0,11	CDCl ₃	67
	2,69	1,49	0,05	CDCl ₃	67
	3,86	1,35	-0,09	CDCl ₃	67

	2,52	1,32	-0,12	CDCl ₃	67
	3,94	1,43	-0,01	CDCl ₃	67
	2,58	1,38	-0,06	CDCl ₃	67
	4,05	1,54	0,1	CDCl ₃	67
	2,68	1,48	0,04	CDCl ₃	67
	3,99	1,48	0,04	CDCl ₃	67
	2,64	1,44	0	CDCl ₃	67
	4,17	1,66	1,66	CDCl ₃	67
	2,74	1,54	0,1	CDCl ₃	67
	4,16	1,65	0,21	CDCl ₃	67
	2,75	1,55	0,11	CDCl ₃	67
	3,30	1,32	-0,12	CDCl ₃	67
	2,58	1,38	-0,06	CDCl ₃	67
	3,38	1,40	-0,04	CDCl ₃	67
	2,61	1,41	-0,03	CDCl ₃	67
	3,39	1,41	-0,03	CDCl ₃	67

	2,61	1,41	-0,03	CDCl ₃	67
	3,41	1,43	-0,01	CDCl ₃	67
	2,59	1,39	-0,05	CDCl ₃	67
	2,73	0,93	-0,51	CDCl ₃	68
	2,57	1,37	-0,07	Benzeno	83
	2,93	1,45	0,01	CDCl ₃	86
	2,96	1,60	0,16	CDCl ₃	104
	2,37	1,17	-0,27	CDCl ₃	104
	3,14	1,78	0,34	CDCl ₃	104
	3,22	1,86	0,42	CDCl ₃	104
	3,30	1,94	0,5	CDCl ₃	104
	3,75	1,24	-0,2	CDCl ₃	104
	2,51	1,31	-0,13	CDCl ₃	104
	3,05	1,69	0,25	CDCl ₃	104
	3,30	1,73	0,29	CDCl ₃	114
	2,72	1,27	-0,17	CDCl ₃	116
	2,54	1,34	-0,1	CDCl ₃	119
	2,55	1,35	-0,09	CDCl ₃	119

	2,6	1,40	-0,04	CDCl ₃	119
	2,45	1,25	-0,19	CDCl ₃	119
	2,80	1,52	0,08	CDCl ₃	124
	2,67	1,47	0,03	CDCl ₃	124
	2,75	1,47	0,03	CDCl ₃	124
	2,66	1,46	0,02	CDCl ₃	124
	2,74	1,46	0,02	CDCl ₃	124
	2,66	1,46	0,02	CDCl ₃	124
Z médio: 1,44 / Z Mediana : 1,42					
97 sinais de RMN de ¹H de teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio- Te(II) alquil alquil					

Tabela A2

Telureto	¹ H	Z	Z-média	Solvente	Ref
	2,85	1,65	0,105	CDCl ₃	2
	2,8	1,60	0,055	CDCl ₃	2
	2,87	1,67	0,125	DMSO	2
	2,85	1,65	0,105	DMSO	2
	2,89	1,69	0,145	CDCl ₃	26

	3,03	1,60	0,055	CDCl ₃	26
	3,19	1,76	0,215	CDCl ₃	26
	3,15	1,52	-0,025	CDCl ₃	29
	3,37	1,1	-0,445	CDCl ₃	31
	3,30	1,03	-0,515	CDCl ₃	31
	3,63	1,36	-0,185	CDCl ₃	31
	4,20	1,39	-0,155	CDCl ₃	43
	4,34	1,53	-0,015	CDCl ₃	43
	2,85	1,65	0,105	CDCl ₃	44
	2,8	1,6	0,055	CDCl ₃	49
	2,8	1,6	0,055	CDCl ₃	49
	3,29	2,09	0,545	CDCl ₃	51

	3,61	2,41	0,865	CDCl ₃	51
	2,89	1,69	0,145	CDCl ₃	57
	2,87	1,67	0,125	CDCl ₃	57
	2,89	1,69	0,145	CDCl ₃	57
	2,75	1,5	-0,045	CDCl ₃	57
	2,75	1,55	0,005	CDCl ₃	57
	2,83	1,63	0,085	CDCl ₃	57
	2,91	1,71	0,165	CDCl ₃	57
	2,88	1,68	0,135	CDCl ₃	57
	2,89	1,69	0,145	CDCl ₃	57

	2,75	1,55	0,005	CDCl ₃	57
	2,77	1,57	0,025	CDCl ₃	57
	2,86	1,66	0,115	CDCl ₃	57
	3,05	1,15	-0,395	CDCl ₃	63
	3,2	1,72	0,175	CDCl ₃	66
	3,2	1,35	-0,195	CDCl ₃	66
	2,96	1,48	-0,065	CDCl ₃	68
	2,93	1,45	-0,095	CDCl ₃	68
	2,94	1,46	-0,085	CDCl ₃	68
	2,48	1,03	-0,515	CDCl ₃	68
	3,53	0,54	-1,005	CDCl ₃	69
	3,52	0,53	-1,015	CDCl ₃	69
	2,83	1,63	0,085	CDCl ₃	74
	3,0	1,43	-0,115	CDCl ₃	74
	2,86	1,66	0,115	CDCl ₃	74
	2,95	1,75	0,205	CDCl ₃	74

	3,10	1,53	-0,015	CDCl ₃	74
	2,95	1,75	0,205	CDCl ₃	74
	2,73	1,53	-0,015	CDCl ₃	74
	2,96	1,39	-0,155	CDCl ₃	74
	2,76	1,56	0,015	CDCl ₃	74
	3,1	1,53	-0,015	CDCl ₃	74
	2,96	1,76	0,215	CDCl ₃	91
	2,84	1,64	0,095	CDCl ₃	94
	2,61	1,41	-0,135	CDCl ₃	115
	2,96	1,48	-0,065	CDCl ₃	116
	2,93	1,45	-0,095	CDCl ₃	116
	2,94	1,46	-0,085	CDCl ₃	116
	2,48	1,03	-0,515	CDCl ₃	116
	2,84	1,64	0,095	CDCl ₃	117
	2,82	1,62	0,075	CDCl ₃	117

	2,60	1,40	-0,145	CDCl ₃	117
	2,66	1,46	-0,085	CDCl ₃	117
	2,85	1,65	0,105	CDCl ₃	117
	2,86	1,66	0,115	CDCl ₃	117
	3,0	1,8	0,255	CDCl ₃	117
	2,8	1,6	0,055	CDCl ₃	117
	4,0	1,49	-0,055	CDCl ₃	117
	4,66	1,42	-0,125	CDCl ₃	117
	3,16	1,59	0,045	CDCl ₃	117
	3,30	1,94	0,395	CDCl ₃	117
	3,53	2,17	0,625	CDCl ₃	117
Z médio: 1,545 / Z Mediana : 1,6					
69 sinais de RMN de ¹H de teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio (II) Aril alquil					

Tabela A3

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	2,32	1,12	-0,421	CDCl ₃	102
	2,72	1,00	-0,541	CDCl ₃	102
	2,46	1,26	-0,281	CDCl ₃	19
	3,75	2,55	1,009	CDCl ₃	104

	2,96	1,39	-0,151	CDCl ₃	102
	3,09	1,31	-0,231	CDCl ₃	102
	2,59	1,39	-0,151	CDCl ₃	19
	2,74	1,54	-0,001	CDCl ₃	19
	4,15	1,64	0,099	CDCl ₃	19
	4,18	1,67	0,129	CDCl ₃	19
	2,90	1,70	0,159	CDCl ₃	40
	2,88	1,68	0,139	CDCl ₃	40
	3,18	1,61	0,069	CDCl ₃	40
	2,81	1,61	0,069	CDCl ₃	40
	2,76	1,56	0,019	CDCl ₃	102
	2,59	1,39	-0,151	CDCl ₃	102
	2,74	1,54	-0,001	CDCl ₃	102
	4,15	1,64	0,099	CDCl ₃	102
	4,18	1,67	0,129	CDCl ₃	102
Z médio: 1,54 / Z Mediana : 1,56					
19 sinais de RMN de ¹H de teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio (II)					

Tabela A4

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	3,51	1,73	-0,15	CDCl ₃	27
	3,11	1,91	0,03	CDCl ₃	40
	3,11	1,91	0,03	CDCl ₃	40
	3,05	1,85	-0,03	CDCl ₃	40
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42
	3,40	1,92	0,04	CDCl ₃	42
	3,46	1,98	0,10	CDCl ₃	42
	3,23	1,38	-0,50	CDCl ₃	42
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42
	3,39	1,91	0,03	CDCl ₃	42
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42
	3,50	2,02	0,14	CDCl ₃	42
	3,38	1,90	0,02	CDCl ₃	42
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42
	3,45	1,97	0,09	CDCl ₃	42

	3,39	1,91	0,03	CDCl ₃	42
	3,42	1,94	0,06	CDCl ₃	42
	3,42	1,94	0,06	CDCl ₃	42
	2,70	0,90	-0,98	CDCl ₃	68
	3,10	1,90	0,02	CDCl ₃	71
	3,01	1,81	-0,07	CH ₂ Cl ₂	83
	4,20	2,49	0,61	CDCl ₃	90
	2,70	1,25	0,77	CDCl ₃	116
	2,93	1,73	-0,63	CCl ₄	118
	3,08	1,88	-0,15	CCl ₄	118
	3,10	1,90	0,00	CDCl ₃	119
	3,10	1,90	0,02	CDCl ₃	119
	3,05	1,85	0,02	CDCl ₃	119
	3,12	1,92	-0,03	CDCl ₃	119
Z médio: 1,88 / Z Mediana : 1,91					
31 sinais de RMN de ¹H de teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio (II) para diteluretos alquil alquil					

Tabela A5

Telureto	¹ H	Z	Z - média	Solvente	Ref
	4,93	2,42	0,37	CDCl ₃	30
	5,14	2,63	0,58	CDCl ₃	30
	3,2	2,0	-0,05	CDCl ₃	49
	2,6	1,4	-0,65	CDCl ₃	49
	3,02	1,82	-0,23	CDCl ₃	72
	4,65	2,14	0,09	CDCl ₃	80
	4,46	1,95	-0,10	DMSO	80
Z Médio: 2,05 / Z Mediana : 2,00					
48 sinais de RMN de ¹H teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio cíclicos					

Tabela A6

Telureto	¹ H	Z	Z - Média	Solvente	Ref
	2,58	1,38	0,039	CDCl ₃	21
	2,52	1,32	-0,021	CDCl ₃	21
	2,53	1,33	-0,011	CDCl ₃	21
	2,54	1,34	-0,001	CDCl ₃	21
	2,55	1,35	0,009	CDCl ₃	21
	2,54	1,34	-0,001	CDCl ₃	21

	2,53	1,33	-0,011	CDCl ₃	21
Z Médio: 1,34 / Z Mediana : 1,34					
7 teluretos com CH ₂ α ao telúrio (II) ligados a um grupo ferrocenil.					

Tabela A7

Telureto	¹ H	Z	Z - Média	Solvente	Ref
	1,95	1,2	0,1	CDCl ₃	49
	1,85	1,1	0	CDCl ₃	49
	1,9	1,2	0,1	CDCl ₃	49
	1,9	1,2	0,1	CDCl ₃	49
	1,9	1,2	0,1	CDCl ₃	49
	1,8	1,1	0	CDCl ₃	49
	1,9	1,2	0,1	CDCl ₃	49
	1,87	1,1	0	CDCl ₃	26
	1,83	1,1	0	CDCl ₃	104
	1,83	1,1	0	C ₆ D ₆	37
	1,96	1,2	0,1	CD ₃ COCD ₃	101
	1,55	0,8	-0,3	CDCl ₃	104
	1,61	0,9	-0,2	CDCl ₃	104
Z médio: 1,11 / Z Mediana : 1,10					
13 sinais de RMN de ¹ H de teluretos CH ₃ α ao telúrio (II) ligados a um grupo alquil e um grupo CH ₃					

Tabela A8

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	2,1	1,4	0,100	CDCl ₃	49
	2,14	1,4	0,100	CDCl ₃	91
	1,83	1,1	-0,200	CDCl ₃	51
Z médio: 1,30 / Z Mediana : 1,4					
3 sinais de RMN de ¹H de teluretos contendo CH₃ α ao telúrio (II) ligados a um grupo arila e um grupo CH₃					

Tabela A9

Telureto	¹ H	Zgem	Z-média	Solvente	Ref
	7,03	1,07	-0,557	CDCl ₃	22
	6,89	1,64	0,013	C ₆ D ₆	37
	7,00	1,82	0,193	CDCl ₃	40
	6,80	1,64	0,013	CDCl ₃	40
	6,61	1,43	-0,197	CDCl ₃	40
	6,88	1,86	0,233	CDCl ₃	41
	6,78	1,76	0,133	CDCl ₃	41
	6,81	1,79	0,163	CDCl ₃	41

	6,78	1,76	0,133	CDCl ₃	41
	6,8	1,76	0,133	CDCl ₃	41
	6,66	1,62	-0,007	CDCl ₃	41
	6,75	1,71	0,083	CDCl ₃	41
	6,98	1,8	0,173	CDCl ₃	41
	6,82	1,64	0,013	CDCl ₃	41
	6,98	1,8	0,173	CDCl ₃	41
	6,88	1,7	0,073	CDCl ₃	41
	6,68	1,5	-0,127	CDCl ₃	41
	6,68	1,66	0,033	CDCl ₃	41
	6,30	1,13	-0,497	CDCl ₃	41
	6,46	1,23	-0,397	CDCl ₃	41
	6,45	1,43	-0,197	CDCl ₃	41
	6,41	1,25	-0,377	CDCl ₃	41
	6,32	1,15	-0,477	CDCl ₃	41

	6,23	1,26	-0,367	CDCl ₃	41
	6,22	1,04	-0,587	CDCl ₃	41
	7,02	1,77	0,143	CDCl ₃	41
	6,26	1,08	-0,547	CDCl ₃	41
	6,97	1,72	0,093	CDCl ₃	41
	7,07	1,89	0,263	CDCl ₃	41
	7,10	1,92	0,293	CDCl ₃	41
	7,11	1,93	0,303	CDCl ₃	77
	6,72	1,75	0,123	CDCl ₃	77
	6,42	1,19	-0,437	CDCl ₃	77
	6,93	1,32	-0,307	CDCl ₃	81
	7,04	1,43	-0,197	CDCl ₃	81
	7,16	1,91	0,283	CDCl ₃	81
	6,96	1,35	-0,277	CDCl ₃	81

	7,00	1,39	-0,237	CDCl ₃	81
	7,16	1,91	0,283	CDCl ₃	81
	6,82	1,59	-0,037	CDCl ₃	81
	6,89	1,66	0,033	CDCl ₃	81
	7,10	1,85	0,223	CDCl ₃	81
	5,95	2,33	0,703	CDCl ₃	81
	7,02	1,77	0,143	CD ₃ COCD ₃	101
	7,04	1,79	0,163	CD ₃ COCD ₃	101
	6,96	1,71	0,083	CD ₃ COCD ₃	101
	7,08	1,83	0,203	CD ₃ COCD ₃	101
	7,01	1,76	0,133	CD ₃ COCD ₃	101
	6,89	1,64	0,013	CDCl ₃	104
Z Médio:1,63 / Z Mediana : 1,70					
50 sinais de RMN de ¹H de teluretos vinílicos com hidrogênio em posição <i>gem</i>					

Tabela A10

Telureto	¹ H	Zcis	Z-Média	Solvente	Ref
	5,4	1,13	0,409	CDCl ₃	41
	5,9	0,75	0,029	CDCl ₃	41

	5,8	0,83	0,109	CDCl ₃	41
	5,83	0,58	-0,141	CDCl ₃	41
	5,85	0,60	-0,121	CDCl ₃	41
	5,5	0,93	0,209	CDCl ₃	41
	5,48	0,88	0,159	CDCl ₃	41
	5,42	0,45	-0,271	CDCl ₃	77
	5,95	0,02	-0,701	CDCl ₃	77
	7,53	0,90	0,179	CDCl ₃	81
	6,28	1,03	0,309	CDCl ₃	81
	5,83	0,8	0,079	CDCl ₃	81
	7,56	0,93	0,209	CDCl ₃	81
	6,21	0,96	0,239	CDCl ₃	81
	5,85	0,88	0,159	CDCl ₃	81
	7,10	0,88	0,159	CDCl ₃	81
	5,80	0,83	0,109	CDCl ₃	81

	5,56	0,31	-0,411	CD ₃ COCD ₃	101
	5,76	0,51	-0,211	CD ₃ COCD ₃	101
	5,76	0,51	-0,211	CD ₃ COCD ₃	101
	5,84	0,59	-0,131	CD ₃ COCD ₃	101
	5,74	0,49	-0,231	CD ₃ COCD ₃	101
	6,04	0,79	0,069	CDCl ₃	104
Z Médio: 0,72 / Z Mediana : 0,80					
23 sinais de RMN de ¹H de teluretos vinílicos com hidrogênio em posição <i>cis</i>					

Tabela A11

Telureto	¹ H	Ztrans	Z-Média	Solvente	Ref
	7,11	0,39	-0,185	CDCl ₃	22
	6,67	0,28	-0,295	CDCl ₃	22
	6,67	0,26	-0,315	CDCl ₃	22
	7,03	0,81	0,235	CDCl ₃	22

	6,83	0,74	0,165	CDCl ₃	22
	6,66	0,25	-0,325	CDCl ₃	22
	6,71	0,12	-0,455	CDCl ₃	22
	6,77	0,18	-0,395	CDCl ₃	22
	6,73	0,11	-0,465	CDCl ₃	22
	7,05	0,33	-0,245	CDCl ₃	22
	7,13	0,41	-0,165	CDCl ₃	22

	7,10	0,38	-0,195	CDCl ₃	22
	6,70	-0,02	-0,595	CDCl ₃	22
	7,44	0,81	0,235	CDCl ₃	40
	7,26	0,61	0,035	CDCl ₃	40
	7,05	0,42	-0,155	CDCl ₃	40
	6,75	0,5	-0,075	CDCl ₃	41
	6,78	0,53	-0,045	CDCl ₃	41
	6,62	0,37	-0,205	CDCl ₃	41
	6,63	0,38	-0,195	CDCl ₃	41
	6,78	0,53	-0,045	CDCl ₃	41
	6,3	0,05	-0,525	CDCl ₃	41
	6,73	0,48	-0,095	CDCl ₃	41
	7,44	0,81	0,235	CDCl ₃	41

	7,29	0,66	0,085	CDCl ₃	41
	7,33	0,70	0,125	CDCl ₃	41
	7,38	0,75	0,175	CDCl ₃	41
	6,88	0,25	-0,325	CDCl ₃	41
	6,88	0,63	0,055	CDCl ₃	41
	6,88	1,05	0,475	CDCl ₃	41
	6,84	0,95	0,375	CDCl ₃	41
	6,78	0,53	-0,045	CDCl ₃	41
	6,86	0,90	0,325	CDCl ₃	41
	6,1	1,07	0,495	CDCl ₃	41
	6,9	1,07	0,495	CDCl ₃	41
	5,1	-0,07	-0,645	CDCl ₃	41
	5,3	0,27	-0,305	CDCl ₃	41
	7,4	0,77	0,195	CDCl ₃	41

	5,83	0,58	0,005	CDCl ₃	41
	7,32	0,69	0,115	CDCl ₃	41
	5,85	0,60	0,025	CDCl ₃	41
	7,4	0,77	0,195	CDCl ₃	41
	5,5	0,47	-0,105	CDCl ₃	41
	7,33	0,70	0,125	CDCl ₃	41
	5,48	0,45	-0,125	CDCl ₃	41
	7,55	0,92	0,345	CDCl ₃	77
	5,96	0,93	0,355	CDCl ₃	77
	6,31	0,61	0,035	CDCl ₃	77
	6,68	0,79	0,215	CDCl ₃	77
	5,95	0,72	0,145	CDCl ₃	77
	7,45	0,82	0,245	CDCl ₃	81
	5,71	0,46	-0,115	CDCl ₃	81
	5,31	0,38	-0,195	CDCl ₃	81

	7,44	0,81	0,235	CDCl ₃	81
	5,79	0,54	-0,035	CDCl ₃	81
	5,38	0,35	-0,225	CDCl ₃	81
	6,38	0,49	-0,085	CDCl ₃	81
	6,31	0,42	-0,155	CDCl ₃	81
	5,85	0,6	0,025	CDCl ₃	81
	5,68	0,65	0,075	CDCl ₃	81
	7,3	0,25	-0,325	CDCl ₃	81
	6,10	0,85	0,275	CD ₃ COCD ₃	101
	6,26	1,01	0,435	CD ₃ COCD ₃	101
	6,15	0,9	0,325	CD ₃ COCD ₃	101
	6,35	1,1	0,525	CD ₃ COCD ₃	101
	6,21	0,96	0,385	CD ₃ COCD ₃	101
	5,68	0,43	-0,145	CDCl ₃	104
Z Médio: 0,57 / Z Mediana : 0,58					
68 sinais de RMN de ¹H de teluretos vinílicos com hidrogênio em posição <i>trans</i>					

Tabela A12

Telureto	¹ H	Ztrans	Z-Média	Solvente	Ref
	8,42	1,75	-0,157	CDCl ₃	22
	8,34	1,67	-0,237	CDCl ₃	22
	8,67	2,32	0,413	CDCl ₃	22
	8,4	2,27	0,363	CDCl ₃	22
	8,27	1,60	-0,307	CDCl ₃	22
	8,27	1,60	-0,307	CDCl ₃	22
	8,23	1,56	-0,347	CDCl ₃	22
	8,5	1,83	-0,077	CDCl ₃	22
	8,47	2,12	0,213	CDCl ₃	22
	8,35	2,26	0,353	CDCl ₃	22

	8,30	2,21	0,303	CDCl ₃	22
	8,47	1,8	-0,107	CDCl ₃	22
	8,47	1,8	-0,107	CDCl ₃	22
Z Médio: 1,91 / Z Mediana : 1,80					
14 sinais de RMN de ¹H de teluretos vinílicos contendo Te (II) ligados a um oxigênio em gama					

Tabela A13

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	5,45	2,64	0,29	CDCl ₃	18
	5,41	2,63	0,28	CDCl ₃	18
	5,45	2,64	0,29	CDCl ₃	18
	5,46	2,65	0,30	CDCl ₃	18
	5,43	2,62	0,27	CDCl ₃	18

	5,45	2,64	0,29	CDCl ₃	18
	5,41	2,60	0,25	CDCl ₃	18
	3,55	2,01	-0,34	CDCl ₃	27
	3,50	1,96	-0,39	CDCl ₃	27
	3,79	2,01	-0,34	CDCl ₃	27
	3,72	1,94	-0,41	CDCl ₃	27
	3,77	1,99	-0,36	CDCl ₃	27
	4,82	2,60	0,25	CDCl ₃	36
	4,87	2,65	0,30	CDCl ₃	36
	4,69	1,70	-0,65	CDCl ₃	36
	5,15	2,34	-0,01	CDCl ₃	121
	3,68	2,20	-0,15	CDCl ₃	121
	4,78	2,56	0,21	CDCl ₃	121

	3,59	2,11	-0,24	CDCl ₃	121
	3,65	2,17	-0,18	CDCl ₃	121
	4,71	2,49	0,14	CDCl ₃	121
	3,47	2,49	0,14	CDCl ₃	121
Z médio: 2,34 / Z Mediana : 2,49					
22 Teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio (IV)					

Tabela A14

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	5,46	2,65	0,02	CDCl ₃	18
	5,43	2,62	-0,01	CDCl ₃	18
	5,45	2,64	0,01	CDCl ₃	18
	5,41	2,60	-0,03	CDCl ₃	18
	5,45	2,64	0,01	CDCl ₃	18

	5,41	2,63	0,00	CDCl ₃	18
	5,45	2,64	0,01	CDCl ₃	18
Z médio: 2,63 / Z Mediana : 2,64					
7 Valores comparativos de Te (IV) contendo Cl, Br e I.					

Tabela A15

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	4,33	2,48	0,01	CDCl ₃	66
	4,10	2,62	0,15	CDCl ₃	66
	4,13	2,65	0,18	CDCl ₃	66
	3,2	2,0	-0,47	CDCl ₃	87
	3,50	2,30	-0,17	CDCl ₃	91
	3,53	2,33	-0,14	CDCl ₃	91
	4,76	2,54	0,07	CDCl ₃	121
	4,97	2,75	0,28	CDCl ₃	121

	5,37	2,56	0,09	CDCl ₃	121
Z médio: 2,47 / Z Mediana : 2,54					
9 sinais de RMN de ¹H de teluretos ARIL ALQUIL com CH₂ α ao átomo de telúrio					

Tabela A16

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	3,25	2,5	0,433	CDCl ₃ / CCl ₄	7
	3,19	2,5	0,433	CDCl ₃	83
	3,37	2,6	0,533	CDCl ₃ / CCl ₄	7
	3,10	2,4	0,333	CDCl ₃ / CCl ₄	7
	3,05	2,3	0,233	CDCl ₃	49
	3,13	2,4	0,333	CDCl ₃	83
	3,27	2,5	0,433	CDCl ₃ / CCl ₄	7
	2,63	1,9	-0,167	CDCl ₃ / CCl ₄	7
	2,71	2,0	-0,067	CDCl ₃	15
	2,71	2,0	-0,067	CDCl ₃ / CCl ₄	7
Me ₂ Te[(OPPh ₂)N] ₂	2,69	2,0	-0,067	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(SPPH ₂)N] ₂	2,72	2,0	-0,067	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(OPPh ₂)N] ₂	2,80	2,1	0,033	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(SPPH ₂)N] ₂	2,77	2,0	-0,067	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(OPPh ₂)N] ₂	2,87	2,1	0,033	CDCl ₃	99

$\text{Me}_2\text{Te}[(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$	2,76	2,0	-0,067	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[(\text{OPPh}_2)\text{N}]_2$	2,84	2,1	0,033	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,54	1,8	-0,267	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,54	1,8	-0,267	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,59	1,9	-0,167	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,59	1,9	-0,167	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COMe}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,61	1,9	-0,167	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COEt}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	2,58	1,8	-0,267	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{COMe}]$	2,47	1,7	-0,367	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{COEt}]$	2,49	1,8	-0,267	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{COMe}]$	2,45	1,7	-0,367	CDCl_3	99
	3,0	2,3	0,233	CDCl_3	49
	2,9	2,2	0,133	CDCl_3	49
	2,77	2,0	-0,067	CDCl_3	91
	2,57	1,8	-0,267	CDCl_3	91
Z médio: 2,07 / Z Mediana : 2,00					
36 sinais de RMN de ^1H de teluretos contendo CH_3 α ao telúrio IV					

Tabela A17

Telureto	¹ H	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	3,2	2,0	-0,073	CDCl ₃	4
	3,3	2,1	0,027	CDCl ₃	4
	3,4	2,2	0,127	CDCl ₃	4
	3,3	2,1	0,027	CDCl ₃	15
	3,9	2,7	0,627	CDCl ₃	20
	3,74	2,54	0,467	CDCl ₃	20
	3,4	2,2	0,127	CDCl ₃	20
	3,33	2,13	0,057	CDCl ₃	20
	3,34	2,14	0,067	CDCl ₃	20
	3,2	2,0	-0,073	CDCl ₃	72
	3,25	2,05	-0,023	CDCl ₃	72
	3,1	1,9	-0,173	DMSO-D ₆	72

	3,05	1,85	-0,223	DMSO-D ₆	72
	4,75	2,24	0,167	DMSO	80
	4,28	1,77	-0,303	CDCl ₃	80
	4,26	1,75	-0,323	DMSO	80
	4,60	2,09	0,017	DMF	80
	4,28	1,77	-0,303	DMSO	80
	4,37	1,86	-0,213	DMSO	80
Z médio: 2,07 / Z Mediana : 2,09					
19 sinais de RMN de ¹H de teluretos com CH₂ α ao átomo de telúrio cíclico					

Tabela A18

Telureto	¹ H	Zgem	Zgem - média	Solvente	Ref
	6,92	1,67	-0,230	C ₆ D ₆	37
	7,20	1,95	0,050	CDCl ₃	81
	7,26	2,08	0,180	CDCl ₃	81
Z Médio: 1,90 / Z Mediana : 1,95					
3 sinais de RMN de ¹H de teluretos vinílicos contendo hidrogênio em posição Gem					

Tabela A19

Telureto	^1H	Zcis	Z-Média	Solvente	Ref
	6,92	1,67	0,463	C_6D_6	37
	7,23	0,6	-0,608	CDCl_3	76
	6,70	1,45	0,243	CDCl_3	81
	6,08	1,11	-0,097	CDCl_3	81
Z Médio: 1,21 / Z Mediana : 1,28					
4 sinais de RMN de ^1H de teluretos vinílicos com hidrogênios em cis ao átomo de Te (IV)					

Tabela A20

Telureto	^1H	Ztrans	Z-Média	Solvente	Ref
	6,92	1,67	0,514	C_6D_6	37
	6,63	1,38	0,224	CDCl_3	81
	6,08	1,05	-0,106	CDCl_3	81
	6,53	0,45	-0,706	CDCl_3	81
	7,86	1,23	0,074	CDCl_3	81
Z Médio: 1,16 / Z Mediana : 1,23					
5 sinais de RMN de ^1H de teluretos vinílicos com hidrogênios em trans ao átomo de Te (IV)					

Tabela A21

Telureto	^{13}C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	-15,3	-12,7	-0,421	CDCl_3	49
	-45,7	-43,1	-30,821	CDCl_3	49
	-23,3	-20,7	-8,421	CDCl_3	49
	5,2	-10,7	1,579	CDCl_3	49
	-22,7	-20,1	-7,821	CDCl_3	49
	-1,6	-11,5	0,779	CDCl_3	49
	-22,8	-20,2	-7,921	CDCl_3	49
	3,0	-15,1	-2,821	CDCl_3	49
	-19,6	-17,0	-4,721	CDCl_3	49
	21,4	-13,3	-1,021	CDCl_3	49
	5,8	-7,6	4,679	CDCl_3	49
	-3,6	-17,3	-5,021	CDCl_3	49
	-22,0	-19,4	-7,121	CDCl_3	49
	16,4	-27,7	-15,421	CDCl_3	49
	4,9	-12,8	-0,521	CDCl_3	67
	4,4	-9,3	2,979	CDCl_3	67
	18,1	-8,7	3,579	CDCl_3	67

	5,9	-7,8	4,479	CDCl ₃	67
	4,7	-13,0	-0,721	CDCl ₃	67
	4,4	-9,3	2,979	CDCl ₃	67
	4,3	-13,4	-1,121	CDCl ₃	67
	4,3	-9,4	2,879	CDCl ₃	67
	2,6	-15,1	-2,821	CDCl ₃	67
	4,5	-9,2	3,079	CDCl ₃	67
	3,9	-13,8	-1,521	CDCl ₃	67
	4,6	-9,1	3,179	CDCl ₃	67
	4,9	-12,8	-0,521	CDCl ₃	67
	4,7	-9,2	3,079	CDCl ₃	67
	4,0	-13,7	-1,421	CDCl ₃	67
	4,7	-9,2	3,079	CDCl ₃	67
	5,6	-12,1	0,179	CDCl ₃	67
	4,6	-9,1	3,179	CDCl ₃	67
	5,6	-12,1	0,179	CDCl ₃	67
	4,6	-9,1	3,179	CDCl ₃	67
	4,0	-13,7	-1,421	CDCl ₃	67

	4,8	-8,9	3,379	CDCl ₃	67
	5,6	-12,1	0,179	CDCl ₃	67
	4,9	-8,8	3,479	CDCl ₃	67
	2,0	-15,7	-3,421	CDCl ₃	67
	5,5	-8,2	4,079	CDCl ₃	67
	3,5	-14,2	-1,921	CDCl ₃	67
	5,0	-8,7	3,579	CDCl ₃	67
	2,0	-15,7	-3,421	CDCl ₃	67
	5,5	-8,2	4,079	CDCl ₃	67
	3,8	-13,9	-1,621	CDCl ₃	67
	3,9	-9,8	2,479	CDCl ₃	67
	10,4	-16,4	-4,121	CDCl ₃	67
	4,5	-9,2	3,079	CDCl ₃	67
	3,6	-9,1	3,179	CDCl ₃	67
	3,9	-9,8	2,479	CDCl ₃	67
	3,5	-23,6	-11,321	CDCl ₃	67
	3,8	-9,9	2,379	CDCl ₃	67

	8,2	-9,5	2,779	CDCl ₃	68
	0,3	-17,4	-5,121	CDCl ₃	68
	5,2	-10,7	1,579	CDCl ₃	44
	-21	-18,4	-6,121	CDCl ₃	104
	5,4	-12,3	-0,021	CDCl ₃	104
	-4,1	-10,6	1,679	CDCl ₃	104
	4,6	-13,1	-0,821	CDCl ₃	104
	11,3	-4,3	7,979	CDCl ₃	104
	5,4	-12,3	-0,021	CDCl ₃	104
	24,5	-2,8	9,479	CDCl ₃	104
	6,4	-11,3	0,979	CDCl ₃	104
	-21,5	-18,9	-6,621	CDCl ₃	104
	6,3	-11,4	0,879	CDCl ₃	104
	18	11,5	23,779	CDCl ₃	104
	-20,8	-18,2	-5,921	CDCl ₃	104
	5,5	-12,2	0,079	CDCl ₃	104
	1,5	-14,4	-2,121	CDCl ₃	14
	8,2	-9,5	2,779	CDCl ₃	116
	0,3	-17,4	-5,121	CDCl ₃	116
	1,8	-11,6	0,679	CDCl ₃	104
Z Médio: -12,71 / Z Mediana: -12,10					
72 sinais de RMN de ¹³C de teluretos de dialquila					

Tabela A22

Telureto	^{13}C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	26,27	6,9	13,421	CDCl_3	29
	24,11	-1,8	4,721	CDCl_3	29
	13,27	0	6,521	CDCl_3	29
	-6,2	-3,6	2,921	CDCl_3	49
	10,5	-5,4	1,121	CDCl_3	49
	8,4	-5,3	1,221	CDCl_3	49
	24,9	-9,8	-3,279	CDCl_3	49
	-17	-14,4	-7,879	CDCl_3	51
	3,2	-12,7	-6,179	CDCl_3	51
	6,05	-11,7	-5,179	CDCl_3	63
	31,8	-10,2	-3,679	CDCl_3	66
	14,5	-9,3	-2,779	CDCl_3	66
	14,5	-9,3	-2,779	CDCl_3	66
	35,2	-6,8	-0,279	CDCl_3	66

	32,5	-9,5	-2,979	CDCl ₃	66
	10,5	-5,4	1,121	CDCl ₃	44
	-16,7	-14,1	-7,579	CDCl ₃	49
	5	-5,9	0,621	CDCl ₃	2
	8,1	-9,6	-3,079	CDCl ₃	68
	7,9	-8,7	-2,179	CDCl ₃	68
	8,1	-8,5	-1,979	CDCl ₃	68
	8,2	-8,4	-1,879	CDCl ₃	68
	8,0	-8,6	-2,079	CDCl ₃	68
	-17,6	-14,7	-8,179	CDCl ₃	91
	-0,9	-7,4	-0,879	CDCl ₃	91
	7,8	-5,3	1,221	CDCl ₃	94
	33,2	2,0	8,521	CDCl ₃	94
	33,2	2,0	8,521	CDCl ₃	94
	26,2	3,4	9,921	CDCl ₃	94
	27,2	4,4	10,921	CDCl ₃	94

	8,1	-9,6	-3,079	CDCl ₃	116
	7,9	-8,7	-2,179	CDCl ₃	116
	8,1	-8,5	-1,979	CDCl ₃	116
	8,0	-8,6	-2,079	CDCl ₃	116
	8,2	-8,4	-1,879	CDCl ₃	116
	10,7	-3,0	3,521	CDCl ₃	94
	17,79	11,3	17,821	CD ₃ COCD ₃	101
	5	-5,9	0,621	CDCl ₃	2
	-13	-10,4	-3,879	CDCl ₃	8
	-15	-12,4	-5,879	CDCl ₃	8
	13,4	0	6,521	CDCl ₃	115
Z médio: -6,52 / Z Mediana : -8,40					
41 sinais de RMN de ¹³C de aril alquil teluretos					

Tabela A23

Telureto	^{13}C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	-13,84	-11,2	-6,247	CDCl_3	53
	15,75	18,4	23,353	CDCl_3	102
	16,45	0,9	5,853	CDCl_3	102
	27,89	-4,0	0,953	CDCl_3	102
	20,90	-4,4	0,553	CDCl_3	102
	6,27	-19,7	-14,747	CDCl_3	102
	8,13	-5,6	-0,647	CDCl_3	102
	8,61	-5,1	-0,147	CDCl_3	102
	9,13	-4,6	0,353	CDCl_3	102
	12,13	-5,6	-0,647	CDCl_3	102
	10,44	-7,3	-2,347	CDCl_3	102
	9,40	-3,3	1,653	CDCl_3	102
	7,15	-9,5	-4,547	CDCl_3	102
	-13,8	-11,2	-6,247	CDCl_3	104
	3,5	6,1	11,053	CDCl_3	104
	-15,75	-13,15	-8,197	CDCl_3 CD_3CN	19
Z médio = -4,95 / Z Mediana : -5,35					
16 sinais de RMN de ^{13}C de teluretos ligados a um grupo de alquila e um carbono acetilênico					

Tabela A24

Telureto	^{13}C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	0,7	-5,8	-1,888	CDCl_3	21
	15,2	-0,4	3,513	CDCl_3	21
	11,5	-4,4	-0,488	CDCl_3	21
	21,3	-4,0	-0,087	CDCl_3	21
	6,1	-4,8	-0,888	CDCl_3	21
	9,1	-4,0	-0,087	CDCl_3	21
	9,2	-3,9	0,013	CDCl_3	21
	9,1	-4,0	-0,087	CDCl_3	21
Z médio: -3,91 / Z Mediana : -4,00					
8 sinais de RMN de ^{13}C de teluretos de ferrocenila					

Tabela A25

Telureto	^{13}C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
—Te—Te—	-19,9	-17,3	-5,300	CDCl_3	49
	10,4	-7,3	4,700	CDCl_3	68
	0,70	-14,3	-2,300	CDCl_3	90
	10,4	-7,3	4,700	CDCl_3	116

	4,8	-12,9	-0,900	CDCl ₃	116
	4,8	-12,9	-0,900	CDCl ₃	68
Z médio: -12,00 / Z Mediana : -12,9					
sinais de RMN de ¹³C de diteluretos de dialquila					

Tabela A26

Teluretos	¹³ C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	71,5	29,5	-0,308	CDCl ₃	66
	57,2	33,1	3,292	CDCl ₃	66
	56,9	32,8	2,992	CDCl ₃	66
	57,4	33,3	3,492	CDCl ₃	66
	64,4	32,2	2,392	CDCl ₃	66
	70,4	35,5	5,692	CDCl ₃	66
	64,1	29,0	-0,808	CDCl ₃	66
	74,1	34,3	4,492	CDCl ₃	66
	51,3	33,6	3,792	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	69,5	29,7	-0,108	CDCl ₃	66

	41,7	28,3	-1,508	CDCl ₃	4
	67,16	38,4	8,592	CDCl ₃	121
	65,86	35,2	5,392	CDCl ₃	121
	66,56	37,8	7,992	CDCl ₃	121
	68,22	23,4	-6,408	CDCl ₃	121
	78,58	33,5	3,692	CDCl ₃	121
	80,10	35,0	5,192	CDCl ₃	121
	81,73	36,6	6,792	CDCl ₃	121
	78,91	36,4	6,592	CDCl ₃	121
	74,61	39,6	9,792	CDCl ₃	121
	74,40	43,0	13,192	CDCl ₃	121
	74,89	30,5	0,692	CDCl ₃	121
	74,75	43,3	13,492	CDCl ₃	121
	29,5	32,1	2,292	CDCl ₃	49
	43,3	45,9	16,092	CDCl ₃	49

	53,9	56,5	26,692	CDCl ₃	49
	53,5	35,8	5,992	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	48	30,3	0,492	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	42,9	29,5	-0,308	DMSO-D ₆	72
	52,8	35,1	5,292	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	75,27	30,9	1,092	CDCl ₃	121
	43	29,6	-0,208	CDCl ₃	4
	17,34	20	-9,808	CDCl ₃	15
	29,82	-2,7	-32,508	CDCl ₃	15
	47,6	34,2	4,392	CDCl ₃	4
	21,00	23,6	-6,208	CDCl ₃ / CCl ₄	7
Me ₂ Te[(SPh ₂)N] ₂	22,03	24,9	-4,908	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[(OPPh ₂)N] ₂	25,80	28,4	-1,408	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(SPh ₂)N] ₂	23,39	26	-3,808	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(OPPh ₂)N] ₂	26,00	28,6	-1,208	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(SPh ₂)N] ₂	22,64	25,2	-4,608	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(OPPh ₂)N] ₂	25,29	27,9	-1,908	CDCl ₃	99
Me ₂ TeI[(SPh ₂)N] ₂	20,74	23,3	-6,508	CDCl ₃	99
Me ₂ TeI[(OPPh ₂)N] ₂	23,39	26,0	-3,808	CDCl ₃	99

$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	17,32	19,9	-9,908	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	17,29	19,9	-9,908	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	17,40	20,0	-9,808	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	17,55	20,1	-9,708	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COMe}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	16,89	19,5	-10,308	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COEt}_2][\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$	16,85	19,5	-10,308	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{COMe}]$	16,19	18,8	-11,008	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2][\text{S}_2\text{COEt}]$	16,17	18,8	-11,008	CDCl_3	99
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{COMe}]$	16,34	18,9	-10,908	CDCl_3	99
	48,8	35,4	5,592	CDCl_3	12
	41,6	42,6	12,792	CDCl_3	12
	42,4	43,4	13,592	CDCl_3	12
	42,4	43,4	13,592	CDCl_3	12
	140,8	45,6	15,792	CDCl_3	5
	60,6	28,4	-1,408	CDCl_3	94

	24,9	11,5	-18,308	CDCl ₃	94
	27,9	-4,0	-33,808	CDCl ₃	94
	54,73	19,1	-10,708	CDCl ₃	100
	54,89	17,1	-12,708	CDCl ₃	100
	61,82	17,6	-12,208	CDCl ₃	100
	61,46	50,1	20,292	CDCl ₃	100
	58,00	46,6	16,792	CDCl ₃	100
Z médio: 29,81 / Z Mediana : 30,0					
66 sinais de RMN de ¹³C de teluretos de mono ou dialquila					

Tabela A27

Teluretos	¹³ C	Z	Z-Média	Solvente	Ref
	30,2	16,8	-2,738	C ₆ D ₆	37
	20,6	23,2	3,662	CDCl ₃	104
	30,2	16,8	-2,738	CDCl ₃	104
	20,6	23,2	3,662	C ₆ D ₆	37

	149,2	25,9	6,362	C ₆ D ₆	37
	31,2	17,8	-1,738	DMSO-D ₆	72
	31,5	18,1	-1,438	DMSO-D ₆	72
	30,2	16,8	-2,738	DMSO-D ₆	72
	30,4	17,0	-2,538	DMSO-D ₆	72
	31,1	17,7	-1,838	CDCl ₃	72
	31,8	18,4	-1,138	DMSO-D ₆	72
	30,5	17,1	-2,438	DMSO-D ₆	72
	32,0	18,6	-0,938	CDCl ₃	72
	30,9	17,5	-2,038	DMSO-D ₆	72
	32,0	18,6	-0,938	CDCl ₃	72
	33,0	19,6	0,062	CDCl ₃	72
	36,7	23,3	3,762	CDCl ₃	80
	35,4	20,0	0,462	DMF	80
	34,4	21,0	1,462	DMSO	80

	36	22,6	3,062	CDCl ₃	80
	33,7	20,3	0,762	DMF	80
Z médio: 19,54 / Z Mediana : 18,6					
21 sinais de RMN de ¹³C de teluretos de tri ou tetralquila					

Tabela A28

Telureto	¹²⁵ Te	Solvente	Ref
	182,52	CDCl ₃	1
	96,11	CDCl ₃	1
	309,14	CDCl ₃	1
	306,17	CDCl ₃	1
	472,5	CDCl ₃	2
	459,7	CDCl ₃	2
	617,8	CDCl ₃	2
	571,5	DMSO	2
	576	DMSO	2
	640.1	CDCl ₃	4

	417,03	CDCl ₃	6
	164.28 164.42	CDCl ₃	6
	215,50	CDCl ₃	6
	409 414	CDCl ₃	8
	421 429	CDCl ₃	8
	218	CDCl ₃	8
	195	CDCl ₃	8
	74,8	CDCl ₃	9
	108	CDCl ₃	9
	919,7	CDCl ₃	10
	924,8	CDCl ₃	10

	933,1	CDCl ₃	10
	821	CDCl ₃	12
	821	CDCl ₃	12
	830	CDCl ₃	12
	831	CDCl ₃	12
	238	CDCl ₃	14
	81	CH ₂ Cl ₂	14
	191		14
	379	Acetona CDCl ₃	14
	356	Acetona	14

	99	Acetona	14
	136	CD ₂ Cl ₂	14
	240	CDCl ₃	14
	943,7	CDCl ₃	15
	917,8 isotropic shift = 902	CDCl ₃	15
	526	CDCl ₃	16
	565	CDCl ₃	16
	672 isotropic shift = 635	CDCl ₃	18
	681 isotropic shift = 667	CDCl ₃	18
	675 isotropic shift = 661	CDCl ₃	18
	162	CDCl ₃ CD ₃ CN	19
	483	CDCl ₃	19

	443	CDCl ₃	19
	207	CDCl ₃	19
	273	CDCl ₃	19
	268	CDCl ₃	19
	283	CDCl ₃	19
	456	CDCl ₃	19
	532	CDCl ₃	19
	292	CDCl ₃	19
	246	CDCl ₃	19
	288	ToluenoD	19
	780,6	CDCl ₃	20
	779,66	CDCl ₃	20

	775,5	CDCl ₃	20
	772,52	CDCl ₃	20
	772,46	CDCl ₃	20
	363	CDCl ₃	21
	517	CDCl ₃	21
	294	CDCl ₃	21
	242	CDCl ₃	21
	305	CDCl ₃	21
	300	CDCl ₃	21
	300	CDCl ₃	21
	300	CDCl ₃	21
	172	CDCl ₃	21
	300	CDCl ₃	21

	500	CDCl ₃	21
	911	CDCl ₃	22
	858	CDCl ₃	22
	677	CDCl ₃	22
	445,7	CDCl ₃	23
	446,4	CDCl ₃	23
	1203,1	CDCl ₃	23
	1327,3	CD ₃ CN	23
	1330,7	CD ₃ CN	23
	428	CDCl ₃	23
	1174,9	CD ₃ CN	23

	1601	CDCl ₃	28
	1526	CDCl ₃	28
	1355	CDCl ₃	28
	1510	CDCl ₃	28
	1503	CDCl ₃	28
	1523	CDCl ₃	28
	1525	CDCl ₃	28
	1463	CDCl ₃	28
	1394	CDCl ₃	28
	834	CDCl ₃	33
	791	Acetona Deut	33
	786	DMSO	33
	858,1	CDCl ₃	33
	786	CDCl ₃	33
	1276,7	CDCl ₃	33

	418	CDCl ₃ ou DMSO	34
	543	CDCl ₃ ou DMSO	34
	675	CDCl ₃ ou DMSO	34
	476	CDCl ₃ ou DMSO	34
	589	CDCl ₃ ou DMSO	34
	496	CDCl ₃ ou DMSO	34
	475	CDCl ₃ ou DMSO	34
	502	CDCl ₃ ou DMSO	34
	582	CDCl ₃ ou DMSO	34

	602	CDCl ₃ ou DMSO	34
	572	CDCl ₃ ou DMSO	34
	522	CDCl ₃ ou DMSO	34
	281	CDCl ₃ ou DMSO	34
	476	CDCl ₃ ou DMSO	34
	508	CDCl ₃ ou DMSO	34
	518	CDCl ₃ ou DMSO	34
	475	CDCl ₃	34
	475	DMSO	34
	522	CDCl ₃	34

	508	CDCl ₃	34
	543	DMSO	34
	552	DMSO	34
	547	DMSO	34
	544	DMSO	34
	338	C ₆ D ₆	35
	332	C ₆ D ₆	35
	332	C ₆ D ₆	35
	321	C ₆ D ₆	35
	385	C ₆ D ₆	35
	361	C ₆ D ₆	35
	215	C ₆ D ₆	35
	-67	C ₆ D ₆	37
	0	C ₆ D ₆	37
	412	C ₆ D ₆	37
	534	C ₆ D ₆	37

	215	C ₆ D ₆	37
	254	C ₆ D ₆	37
	97	C ₆ D ₆	37
	42	C ₆ D ₆	37
	1046	THF	38
	981	THF	38
	408	THF	38
	947	THF	38
	1252	THF	38
	1197	THF	38
	1139	THF	38
	104	CDCl ₃	44
	465	CDCl ₃	44
	95	CDCl ₃	44
	460	CDCl ₃	44
	494	CDCl ₃	44
	610	CDCl ₃	44

	212	CDCl ₃	44
	583,5	CDCl ₃	44
	334	CDCl ₃	45
	182	CDCl ₃	45
	383	CDCl ₃	45
	375	CDCl ₃	45
	417	CDCl ₃	45
	424	CDCl ₃	45
	420	CDCl ₃	45
	461	CDCl ₃	45
	197	CDCl ₃	45
	276,7	CDCl ₃	45
	350,2	CDCl ₃	46

	370,4	CDCl ₃	46
	204,5	CDCl ₃	46
	288,2	CDCl ₃	46
	304,8	CDCl ₃	46
	338,2	CDCl ₃	46
	409,4	CDCl ₃	46
	420,6	CDCl ₃	46
	1163	CDCl ₃	47
	1418	CDCl ₃	47
	1124	CDCl ₃	47

	996	CDCl ₃	47
	329	CDCl ₃	49
	55	CDCl ₃	49
	212	CDCl ₃	49
	836,5	CDCl ₃	49
	104	CDCl ₃	49
	494	CDCl ₃	49
	105	CDCl ₃	49
	106	CDCl ₃	49
	426	CDCl ₃	49
	104,5	CDCl ₃	49
	418	CDCl ₃	49
	21	CDCl ₃	49
	234	CDCl ₃	49
	210	CDCl ₃	49
	65	CDCl ₃	49

	685	CDCl ₃	49
	417	CDCl ₃	49
	584	CDCl ₃	49
	880	CDCl ₃	49
	466	CDCl ₃	49
	610	CDCl ₃	49
	468	CDCl ₃	49
	600,6	CDCl ₃	49
	407	CDCl ₃	49
	69	CDCl ₃	50
	284 -28	CDCl ₃	50
	-11 205	CDCl ₃	50
	202 108	CDCl ₃	50
	-11 213	CDCl ₃	50
	203 115	CDCl ₃	50
	62 92	CDCl ₃	50
	269 -5	CDCl ₃	50

	16 150	CDCl ₃	50
	228 56	CDCl ₃	50
	186	CDCl ₃	50
	-48 617	CDCl ₃	50
	155 523	CDCl ₃	50
	-74 454	CDCl ₃	50
	138 357	CDCl ₃	50
	-88 390	CDCl ₃	50
	125 296	CDCl ₃	50
	-561	CDCl ₃	51
	358	CDCl ₃	51
	-289	CDCl ₃	51
	-198	CDCl ₃	51
	-479	CDCl ₃	51
	-435 -439	CDCl ₃	51
	194	CDCl ₃	51

	96	CDCl ₃	51
	372,6	CDCl ₃	52
	406	CDCl ₃	52
	678	CDCl ₃	52
	563	DMSO	52
	-124,6	CDCl ₃	52
	338	CDCl ₃	53
	332	CDCl ₃	53
	332	CDCl ₃	53
	321	CDCl ₃	53
	385	CDCl ₃	53
	361	CDCl ₃	53
	215	CDCl ₃	53
	933,85	CDCl ₃	54
	1195	DMSO	55

	1380	DMSO	55
$\text{TeF}_5^- \text{Ph}_4\text{P}^+$	1161	CD_2Cl_2	55
$\text{Te}(\text{N}_3)_5^- \text{MeN}_4^+$	1258	CD_2Cl_2	55
	1376	DMSO	56
	1427	CH_3CN	56
	1405	CH_3CN	56
	765 e 773	CDCl_3	58
	769	CDCl_3	58
	593,2	CDCl_3	59
	644,7	CDCl_3	60
	799,8	CDCl_3	60
	772 940,7	CDCl_3	60
	662,6	CDCl_3	60

	774	CDCl ₃	61
	531	CDCl ₃	61
	696	CDCl ₃	61
	658	CDCl ₃	61
	720	CDCl ₃	62
	784	CDCl ₃	62
	1184	CDCl ₃	62
	721	CDCl ₃	62
	941	CDCl ₃	62
	1054	CDCl ₃	62
	945	CDCl ₃	62
	1060	CDCl ₃	62
	940	CDCl ₃	62

	919	CDCl ₃	62
	1013	CDCl ₃	62
	569,0	DMSO	64
	699,8	DMSO	64
	1383		65
	-901	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-774	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-718	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-378	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-828	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-784	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-740	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-471	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	-453	DMF(relativo a K ₂ TeO ₃ em água)	70
	929,2	DMSO-D ₆	72

	634,4	DMSO-D ₆	72
		DMSO-D ₆	72
	692,2	DMSO-D ₆	72
	658,2	CDCl ₃	72
	699,6	DMSO-D ₆	72
	692,5	DMSO-D ₆	72
	696,1	CDCl ₃	72
	725,6	DMSO-D ₆	72
	696,5	CDCl ₃	72
	704,5	DMSO-D ₆	72
	661,3	CDCl ₃	72
	700,0	DMSO-D ₆	72
	663,3	CDCl ₃	72
	663,2	CDCl ₃	72

	772,7	DMSO-D ₆	72
	1226,5	CDCl ₃ relativo a 	73
	1146,2	CDCl ₃ relativo a 	73
	1156,6	CDCl ₃ relativo a 	73
	24,1	CDCl ₃ relativo a 	73
	413,5	CDCl ₃ relativo a 	73
	-42,7	CDCl ₃ relativo a 	73
	74,4	CDCl ₃ relativo a 	73
	40,9	CDCl ₃ relativo a 	73
	85,5	CDCl ₃ relativo a 	73
	502,4	CDCl ₃ relativo a 	75
	477,7	CDCl ₃ relativo a 	75

	472,9	CDCl ₃ relativo a	75
	0	DMF-D ₇ (relativo a)	78
	561,5	DMF-D ₇ (relativo a)	78
	671,4	DMF-D ₇ (relativo a)	78
	724,7	DMF-D ₇ (relativo a)	78
	703	DMF-D ₇ (relativo a)	78
Na ₂ Te (Te ²⁻)	-1751,2	CDCl ₃	78
	217,6	CDCl ₃	78
	266	CDCl ₃	78
	685	CDCl ₃	78
	990,7	CDCl ₃	78
Na ₂ TeO ₃ (TeO ₃ ²⁻)	1723	CDCl ₃	78
Te(S ₂ CNEt ₂)	830	CDCl ₃	78
	688	CH ₂ Cl ₂	79
	685	DMSO	79
	663	CH ₂ Cl ₂	79
	981	CH ₂ Cl ₂	79
	698	CH ₂ Cl ₂	79
	663	CH ₂ Cl ₂	79

	664	CH ₂ Cl ₂	79
	670	CH ₂ Cl ₂	79
	595	DMSO	79
	580	DMSO	79
	550	DMSO	79
	550	DMSO	79
	542	DMSO	79
	538	DMSO	79
	864	DMSO	79
	1198	DMSO	79
	652	CDCl ₃	80
	708,9	DMSO	80
	657,2	DMF	80
	651,4	DMSO	80
	706,4	CDCl ₃	80
	687	CDCl ₃	80

	688,3	DMSO	80
	722,3	DMSO	80
	693,5	DMSO	80
	680,1	DMF	80
Te_6^{4+}	2692	D_2O	82
Te_4^{2+}	2623	D_2O	82
$\text{Te}_3\text{Se}^{2+}$	3005 3001	D_2O	82
$\text{Te}_2\text{Se}_2^{2+}$	3128	D_2O	82
TeSe_3^{2+}	3250	D_2O	82
$\text{Te}_3\text{Se}_3^{2+}$	3352	D_2O	82
$\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$	1298 928,6	D_2O	82
	-710,9	D_2O	82
—Te—	0	Puro	83
	749	CH_2Cl_2	83
	669	CH_2Cl_2	83
	443	DMSO	83
	470	D_2O	83
—Te—Te—	63	CH_2Cl_2	83
	380	Benzeno	83
	188	CH_2Cl_2	83

	573	D ₂ O	83
	879	CH ₂ Cl ₂	83
	707	CH ₂ Cl ₂	83
	303	CH ₂ Cl ₂	83
	1105	CH ₂ Cl ₂	83
	630	D ₂ O	83
	688	CH ₂ Cl ₂	83
	-1214	CH ₂ Cl ₂	83
	512	Benzeno	83
	860	CH ₂ Cl ₂	83
	707	H ₂ O	84
	722	CH ₃ CN	84
 cis	708	CH ₃ CN	84
 trans	711	CH ₃ CN	84
 sym	678	Solução HF	84
 assym	671	Solução HF	84
 cis	652	CH ₃ CN	84

	649	CH ₃ CN	84
	601	CH ₃ CN	84
	2322	CDCl ₃	85
	248,8	CDCl ₃	85
	2273	CDCl ₃	85
	1221	CDCl ₃	85
	1032	CDCl ₃	85
	1908	CDCl ₃	85
Cl—Te—Te—Cl	1336	CS ₂	88
Br—Te—Te—Br	1253	CS ₂	88
Cl—Te—Te—Cl	1297	Tolueno	88
1,2-Te ₂ S ₅	1732	CS ₂	88
1,2-Te ₂ Se ₅	1724	CS ₂	88
O=Te=O	1456,8	-	89
	1902	-	89
Te	999	-	89
WTe ₂	1282	-	89
HfTe ₂	1627	-	89
ZrTe ₂	2532	-	89
TaTe ₂	3307	-	89
NbTe ₂	4007	-	89
VTe ₂	4207	-	89
TiTe ₂	4507	-	89
RhTe ₂	5007	-	89
IrTe ₂	5457	-	89
PdTe ₂	6217	-	89
PtTe ₂	8107	-	89

	132,2	CDCl ₃	90
	198-219	CD ₃ CN Acetona / CDCl ₃	92
	485 580	CD ₃ CN Acetona / CDCl ₃	92
	770-825	CD ₃ CN Acetona / CDCl ₃	92
	195-202	CD ₃ CN Acetona / CDCl ₃	92
	570-580	CD ₃ CN Acetona / CDCl ₃	92
	592 720	CD ₃ CN CD ₃ CN / MeCN	92
	177 249	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	500 544	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	785 854	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	545,6 637,6	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	804 894	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	250,5 292	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92

 Rh (Cl) ₂ PF ₆ Complex	481,5 540	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
 Rh (Cl) ₂ PF ₆ Complex	799 861	CDCl ₃ / CH ₂ Cl ₂	92
	574,1	CDCl ₃	93
	620,9	CDCl ₃	93
	619,2	CDCl ₃	93
	619,2	CDCl ₃	93
	473,4	CDCl ₃	93
 Li ⁺	319,6	THF (-100 °C)	95
 Li ⁺	317,4	THF (-100 °C)	95
 Li ⁺	315,2	THF (-100 °C)	95
 Li ⁺	301,6	THF (-100 °C)	95

	299,4	THF (-100 °C)	95
	297,2	THF (-100 °C)	95
	-1098	CDCl ₃	96
	-1156	CDCl ₃	96
	-1193	CDCl ₃	96
	-696	CDCl ₃	96
	-840	CDCl ₃	96
	-724	CDCl ₃	96
	131,5 112,9	CDCl ₃	97
	515,8	CDCl ₃	98
	473,4	CDCl ₃	98
	529,9	CDCl ₃	98
	514,6	CDCl ₃	98

	544,9	CDCl ₃	98
	499,5	CDCl ₃	98
	484,6	CDCl ₃	98
	688	CDCl ₃	98
Me ₂ Te[(SPPPh ₂)N] ₂	566	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[(OPPh ₂)N] ₂	571	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(SPPPh ₂)N] ₂	618	CDCl ₃	99
Me ₂ TeCl[(OPPh ₂)N] ₂	580	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(SPPPh ₂)N] ₂	590	CDCl ₃	99
Me ₂ TeBr[(OPPh ₂)N] ₂	578	CDCl ₃	99
Me ₂ TeI[(SPPPh ₂)N] ₂	557	CDCl ₃	99
Me ₂ TeI[(OPPh ₂)N] ₂	525	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNMe ₂][S ₂ POCMe ₂ CMe ₂ O]	525	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNEt ₂][S ₂ POCMe ₂ CMe ₂ O]	525	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNMe ₂][S ₂ POCH ₂ CMe ₂ O]	522	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNEt ₂][S ₂ POCH ₂ CMe ₂ O]	519	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ COMe ₂][S ₂ POCMe ₂ CMe ₂ O]	539	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ COEt ₂][S ₂ POCMe ₂ CMe ₂ O]	536	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNMe ₂][S ₂ COMe]	491	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNMe ₂][S ₂ COEt]	488	CDCl ₃	99
Me ₂ Te[S ₂ CNEt ₂][S ₂ COMe]	474	CDCl ₃	99
	162,10	CDCl ₃	102
	483,24	CDCl ₃	102

	470,95	CDCl ₃	102
	207,00	CDCl ₃	102
	282,71	CDCl ₃	102
	287,57	CDCl ₃	102
	270,82	CDCl ₃	102
	267,58	CDCl ₃	102
	456,20	CDCl ₃	102
	531,51	CDCl ₃	102
	292,38	CDCl ₃	102
	246,26	CDCl ₃	102
	330,94	CDCl ₃	102
	418	CDCl ₃	102
	44,2	CDCl ₃	103
	1930,3	CDCl ₃	103
	416,8	D ₂ O	103
	114,3	D ₂ O	103
	775,1	CDCl ₃	103
	476,4	CDCl ₃	103

	234,3	CDCl ₃	103
	-67	CDCl ₃	104
	412	CDCl ₃	104
	215	CDCl ₃	104
	97	CDCl ₃	104
	182	CDCl ₃	104
	382	CDCl ₃	104
	550	CDCl ₃	104
	717	CDCl ₃	104
	314	CDCl ₃	104
	215	CDCl ₃	104
	404	CDCl ₃	104
	0	CDCl ₃	104
	374	CDCl ₃	104
	224	CDCl ₃	104
	42	CDCl ₃	104
	391	CDCl ₃	104
	534	CDCl ₃	104
	338	CDCl ₃	104

	332	CDCl ₃	104
	332	CDCl ₃	104
	321	CDCl ₃	104
	385	CDCl ₃	104
	361	CDCl ₃	104
	1036,5	CDCl ₃	105
	909,2	CDCl ₃	105
	1240,5	CDCl ₃	105
	797,2	CDCl ₃	105
	1113,8	CDCl ₃	105
	722,4	CDCl ₃	105
	911,5	CDCl ₃	105
	598	CDCl ₃	106
	734	CDCl ₃	106
	392	CDCl ₃	107

	611,6	CDCl ₃	107
	1508	THF 40°C	107
	1481	THF - 80°C	107
Cl—Te—Cl	1858	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 80 °C	107
Cl—Te—Te—Cl	1743	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 80 °C	107
Br—Te—Br	1903	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 60 °C	107
Br—Te—Te—Br	1640	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 60 °C	107
I—Te—I	3129	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 80 °C	107
I—Te—Te—I	2345	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 80 °C	107
TeCl ₄	1844 1794	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 60 °C	107
TeBr ₄	2044 1781	3:1 CD ₂ Cl ₂ / DMSO - 60 °C	107
Te(OH) ₆	1215	40% HF em D ₂ O	107
Te(OH) ₅ F	1160	40% HF em D ₂ O	107
TeF ₆	545	CDCl ₃	108
Te(Cl ₆) ²⁻	1531	CDCl ₃	108
	-67	CDCl ₃	108
	2321,7	CDCl ₃	108
TeH ₂	-621	CDCl ₃	108
	-842	CDCl ₃	108
	1368	CDCl ₃	108

	686	CDCl ₃	108
	57,1	CDCl ₃	108
	733,8	CDCl ₃	108
	554,1	CDCl ₃	108
	1187	CDCl ₃	108
	268	CDCl ₃	108
$[\text{Te}_6]^{4+}$	148	CDCl ₃	108
	-1000,3	CDCl ₃	108
	-513,4	CDCl ₃	108
$\text{Te}(\text{Br}_6)^{2-}$	1348	CDCl ₃	108
TeS_3^{2-}	1514	CDCl ₃	108
$[\text{Te}_4]^{2+}$	2665	CDCl ₃	108
	445	CD ₂ Cl ₂	108
	807	CD ₂ Cl ₂	109
	434	CD ₂ Cl ₂	109
	363	CD ₂ Cl ₂	109

	1726	CD ₂ Cl ₂	109
	1697	CD ₂ Cl ₂	109
	1692	CD ₂ Cl ₂	109
	1672	CD ₂ Cl ₂	109
	1672	CD ₂ Cl ₂	109
	1650	CD ₂ Cl ₂	109
	1501	CD ₂ Cl ₂	109
	1484	CD ₂ Cl ₂	109
	1955	CD ₂ Cl ₂	109
	1967	CD ₂ Cl ₂	109
	1961	CD ₂ Cl ₂	109
	1365	CD ₂ Cl ₂	109
	1359	CD ₂ Cl ₂	109

	1365	CD ₂ Cl ₂	109
	1386	CD ₂ Cl ₂	109
	1398	CD ₂ Cl ₂	109
	1416	CD ₂ Cl ₂	109
	1459	CD ₂ Cl ₂	109
	1444	CD ₂ Cl ₂	109
	804	CDCl ₃	111
	905	CDCl ₃	111
	878	CDCl ₃	111
	1023	CDCl ₃	111
	883	CDCl ₃	111
	1007	CDCl ₃	111
	880	CDCl ₃	111

	1000	CDCl ₃	111
	1168	CDCl ₃	111
	1204	CDCl ₃	111
	1193	CDCl ₃	111
	1242	CDCl ₃	111
	1236	CDCl ₃	111
	1228	CDCl ₃	111
	1127	CDCl ₃	111
	693	CDCl ₃	111
	957	CDCl ₃	111
	991	CDCl ₃	111
	460	CDCl ₃	111
	229	CDCl ₃	111
	284	CDCl ₃	111
	623	CDCl ₃	111

	831	CDCl ₃	111
	803	CDCl ₃	111
	848	CDCl ₃	111
	990	CDCl ₃	111
	997	CDCl ₃	111
	938	CDCl ₃	111
	983	CDCl ₃	111
	1219	CDCl ₃	111
	899	CDCl ₃	111
	1192	CDCl ₃	111
	467,3	THF	112
	493,0	CD ₂ Cl ₂	113

	650,8	CDCl ₃	113
	167	CHCl ₃	114
	409	CDCl ₃	115
	568	CDCl ₃	115
651 TELURETOS			

Tabela A29

Teluretos	

Espectros Seleccionados

6.628
6.624
6.590
6.586
6.581
6.576
6.573
6.540
6.536
6.025
5.989
5.951
5.774
5.753
5.729
5.702
5.680
5.552
5.526
5.500
5.490
5.464
4.626
4.604

2.222
2.218
2.203
2.200
2.179
2.164
2.154
2.075
1.371
1.357
1.353
1.347
1.337
0.929
0.906
0.882

134.633
129.810
128.779
125.652

63.055

32.854
32.792
29.742
29.534
29.389
29.192
25.721
25.690
22.889

13.757

3.605
3.583
3.561
3.403
3.380
3.357

1.884
1.861
1.838
1.812
1.790
1.515
1.493
1.470
1.434
1.413
1.391
1.301
0.880

0.031

RMN de ¹H
(CDCl₃, 500 MHz)

ppm

133.893
130.359
128.445
126.048

62.831

32.526
32.274
31.876
27.392
25.507
22.302

13.915