

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Daiane Gobbatto De Liz

**Síntese de Seleno- e Teluro acetilenos a partir de
alcinos terminais e dicalcogenetos de diorganoíla catalisada
por óxido de ferro nanoparticulado**

Florianópolis
2012

Daiane Gobatto de Liz

Síntese de Seleno- e Teluro acetilenos a partir de alcinos terminais e dicalcogenetos de diorganoíla catalisada por óxido de ferro nanoparticulado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luiz Braga

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
Da
Universidade Federal de Santa Catarina

Liz, Daiane Gobatto de

Síntese de Seleno- e Teluro acetilenos a partir de alcinos terminais e dicalcogenetos de diorganoíla catalisada por óxido de ferro nanoparticulado [dissertação] / Daiane Gobatto De Liz orientador, Antônio Luiz Braga. - Florianópolis, SC, 2012. 100 p.: il., tabs. 100 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Alcinos. 3. Óxido de Ferro 4. Nanopartículas. I. Braga, Antonio Luiz. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

CDU 54

Síntese de Seleno- e Teluro acetilenos a partir de alcinos terminais e dicalcogenetos de diorganoíla catalisada por óxido de ferro nanoparticulado

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis-SC 24 de agosto de 2012

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ricardo José Nunes (UFSC)

Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento (UFSC)

Prof. Dr. José Ramon Mora (UFSC)

Prof. Dr. Antônio Luiz Braga (UFSC) (Orientador)

“ Sorria, brinque, chore, beije, morra de amor, sinta, sonhe, grite e, acima de tudo, viva. O fim nem sempre é o final. A vida nem sempre é real. O passado nem sempre passou. O presente nem sempre ficou e o hoje nem sempre é agora. Tudo o que vai, volta. E se voltar é porque é feito de amor.”(Autor desconhecido)

“Os ventos que às vezes tiram algo que amamos, são os mesmos que trazem algo que aprendemos a amar...Por isso não devemos chorar pelo que nos foi tirado e sim, aprender a amar o que nos foi dado.Pois tudo aquilo que é realmente nosso, nunca se vai para sempre...” (Bob Marley)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus pelo dom da vida.

Aos meus amados pais Angela e Joceli (Juca), por todos os ensinamentos desde os pequenos valores até os grandes princípios, como a honestidade, o respeito e a humildade. Vocês foram grandes incentivadores, e reconheço que jamais mediram esforços para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.

As minhas queridas irmãs, Tatiane e Cristiane. A elas só tenho a agradecer toda a paciência e todos os incentivos dados a mim até o presente momento. Aos meus cunhados, Rodrigo e Juliano, que sempre estiveram ao lado delas.

As minhas duas paixões, meus sobrinhos, Arthur e Pedro, que sempre nos momentos bons e ruins me trousseram a paz e a alegria de viver. Amo muito vocês.

Aos meus grandes amigos Camila, Belatto, Wellman e Luana pelo companheirismo e apoio ao longo desses dois anos.

A todos os amigos de Lages e aos de Florianópolis.

A “um certo alguém” que cruzou o meu caminho, mudou a direção e despertou o sentimento nesses últimos meses.

Ao meu médico, terapeuta e amigo Daniel Negreiros, que me ajudou a mostrar os vários sentidos bons da vida.

Ao professor Antônio Luiz Braga, meus sinceros agradecimentos pela orientação, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa.

Aos antigos e atuais colegas do Labselen Floripa: Greice, Manuela, Luana, Vanessa, Daniel, Eduardo, Felipe, Giancarlo, Juliano, Marcelo, Rômulo e Tiago Frizon. A vocês meus colegas, deixo um agradecimento especial em nome de nossa amizade e convivência diária.

Aos nossos “vizinhos” e colegas de laboratório do professor Josiel Barbosa, da professora Maria da Graça Nascimento e do professor Marcus M. Sá.

Ao Marcelo e ao Eduardo, um agradecimento especial a vocês pela ajuda e colaboração neste trabalho.

Ao Gian e ao Tiago pelas longas conversas e desabafos. Considero vocês grandes amigos.

Às agências financiadoras FAPESC, CNPq, CAPES e INCT Catálise pelas bolsas e auxílios concedidos

Aos meus professores e amigos dos tempos de faculdade, e de mestrado da UFSC.

Aos todos meus familiares, em especial meu padrinho Neri (*in memmorian*) e minha madrinha Cleia. Ao meu querido tio Edson por toda sua força de espírito e por toda a ajuda com meu pai. Por fim, aos meus tios, tias, avos, primos e primas.

Deixo um agradecimento a todos que fizeram parte de mais uma batalha vencida, e saibam que todos são de profunda importância para mim, deixo registrado o meu Muito Obrigado!

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se uma nova metodologia sintética para a obtenção de seleno- e teluro acetilenos. Para isto, foram reagidos acetilenos terminais, dicalcogenetos de diorganoíla, carbonato de potássio e óxido de ferro nanoparticulado como catalisador. O método descrito proporciona uma boa economia atômica, partindo de substratos simples e de fácil manipulação. Além disso, o uso de Fe_3O_4 nano como catalisador torna a metodologia atraente, pois é um reagente barato, não tóxico e pode ser facilmente recuperado por separação magnética.

Adicionalmente, estendeu-se a metodologia para diversos dicalcogenetos e alcinos, a fim de se obter uma série de seleno- e teluro acetilenos com grande diversidade estrutural, bem como verificar o efeito do substituinte nos rendimentos reacionais. Os calcogeno acetilenos sintetizados por esta nova metodologia se apresentaram com rendimentos satisfatórios que variaram de 55 até 91%.

Ao término da síntese dos seleno- e teluro acetilenos e com o intuito de tornar o trabalho mais robusto, foi realizado um estudo da reciclabilidade do catalisador. Verificou-se que o Fe_2O_3 é um catalisador eficiente frente a sucessivos processos de reciclagem, uma vez que se mostrou efetivo até a 4ª recuperação, sem perdas consideráveis no rendimento da reação.

Palavras chave: seleno acetilenos, teluro acetilenos, óxido de ferro nanoparticulado.

ABSTRACT

In this study, a new synthetic methodology for the synthesis of seleno- and telluro acetylenes from terminal alkynes, diorganyl dichalcogenides and potassium carbonate catalyzed by recicable iron (II, III) oxide nanoparticles was developed. This new method promoted atomic economy by using simple and hadling starting materials such as terminal alkynes and diorganyl dichalcogenides. In addition, the use of nano Fe_3O_4 as a catalyst turned this method attractive in a synthetic point of view due to this metal is non-expensive, non-toxic and can be easily recovered through magnetic separation.

Furthermore, the effect of the substituents in the reaction conditions was evaluated and thus a wide serie of seleno- and telluro acetylenes was prepared. The chalcogen acetylenes synthesized using this methodology were obtained in a yield of 55 to 91%.

After the synthesis of the desired seleno- and telluro acetylenes, a detailed study in relation to the recyclability of the catalyst was performed. With this study, it was observed that the iron oxide nanoparticles can be reutilized in the reaction medium with a minimal loss in the reaction efficiency. This study also showed the high efficiency of the catalyst, since it was easily recovered and reused for further catalytic cycles

Key words: seleno- and telluro acetylenes, iron oxide nanoparticles.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura modular dos seleno- e teluro acetilenos.	2
Figura 2: Ciclo mecanístico proposto por Tomoda.	10
Figura 3: Primeira jazida de ferro descoberta em 1967.	23
Figura 4: Ciclo catalítico da cloração de silanos.	28
Figura 5: Ciclo catalítico proposto por Mojtahed e colaboradores.	33
Figura 6: Recuperação do catalisador.	45
Figura 7: Espectro de ^1H RMN (200 MHz) em CDCl_3 do composto 5f .	63
Figura 8: Espectro do ^{13}C RMN de (100 MHz) em CDCl_3 do composto 5f .	64
Figura 9: Ciclo catalítico proposto para a síntese dos seleno e teluro acetilenos.	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Influência dos catalisadores na formação de 4a e 40.	50
Tabela 2: Variação da quantidade de óxido de ferro na reação teste.	51
Tabela 3: Variação do solvente e do tempo na reação teste.	53
Tabela 4: Variação da base e temperatura na reação teste.	55
Tabela 5: Síntese dos seleno acetilenos (4a-i) .	58
Tabela 6: Síntese dos teluro acetilenos (5a-h) .	61
Tabela 7: Estudo da reciclagem do Fe_3O_4 nano na preparação de 5a.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

CC - cromatografia em coluna
CCD - cromatografia em camada delgada
 CDCl_3 – clorofórmio deuterado
 CH_2Cl_2 – dicloro metano
 Cs_2CO_3 – carbonato de céσιο
d - dubleto
dd - duplo dubleto
DMF – dimetilformamida
DMSO – dimetil-sulfóxido
EtOAc – acetato de etila
EtOH – etanol
Fe – ferro elementar
 Fe_2O_3 nano – óxido de ferro (II) nanoparticulado
 Fe_3O_4 nano – óxido de ferro (II, III) nanoparticulado
 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ – aceto acetato de ferro
 FeCl_3 – cloreto de ferro
KOH – hidróxido de potássio
 K_2CO_3 – carbonato de potássio
m – multiplete
MeCN - acetonitrila
MeOH – metanol
 ^{13}C RMN - Ressonância Magnética Nuclear de carbono treze
 ^1H RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
s - singleto
t – tripleto
t.a – temperatura ambiente
THF – tetrahidrofurano
TMS – tetrametilsilano
 δ - deslocamento químico (ppm)

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Introdução e objetivos gerais	1
1.2 Objetivos específicos	2
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Alguns aspectos sobre a química do selênio e telúrio.	4
2.1.1 Alguns aspectos sobre a química de organocalcogênios	5
2.1.2 Seleno e teluro acetilenos	7
2.1.3 Métodos de preparação dos calcogenos acetilenos	9
2.2 Catalisadores nanoparticulado	15
2.2.1 Aplicação dos catalisadores nanoparticulados em síntese de compostos orgânicos de selênio e telúrio.	16
2.3. Alguns aspectos sobre o elemento ferro	20
2.3.1 A descoberta do Ferro	20
2.3.2 A abundância e obtenção do Ferro	21
2.3.3 Aplicação e consumo mundial do ferro	23
2.3.4 Aplicações sintéticas dos catalisadores de ferro em síntese.	24
2.3.5 Aplicações sintéticas dos catalisadores de ferro nanoparticulado em síntese.	29
3. Parte Experimental	34
3.1 Materiais utilizados e equipamentos	34
3.1.1. Solventes e reagentes	34
3.2 Equipamentos	
3.2.1 Rotas- evaporador	35
3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	35
3.2.3 CG-MS	36
3.3 Síntese dos dicalcogenetos de diorganoíla	36
3.3.1 Procedimento geral para a síntese dos dicalcogenetos	36
3.4 Preparação dos calcogênio acetilenos	37

3.4.1	Preparação dos seleno acetilenos (4a –4i)	38
3.4.1.1	Preparação do fenil (feniletinil) selano (4a)	38
3.4.1.2	Preparação do feniletinil (o-tolil) selano (4b)	38
3.4.1.3	Preparação do 4-metoxifenil (feniletinil) selano (4c)	48
3.4.1.4	Preparação do 4-clorofenil(feniletinil) selano (4d)	39
3.4.1.5	Preparação do butil (feniletinil) selano (4e)	39
3.4.1.6	Preparação do fenil (p-toliletinil) selano (4f)	39
3.4.1.7	Preparação do (4-metoxifenil) etinil (fenil) selano (4g)	40
3.4.1.8	Preparação do (2-metoxifenil) etinil (fenil) selano (4h).	40
3.4.1.9	Preparação do oct-1-vinil(fenil) selano (4i)	41
3.4.2	Preparação dos teluro acetilenos (5a –5h)	41
3.4.2.1	Preparação do fenil (feniletinil) telano (5a)	41
3.4.2.2	Preparação do (feniletinil) (p-tolil) telano (5b)	41
3.4.2.3	Preparação do (4- clorofenil) (feniletinil) telano (5c)	42
3.4.2.4	Preparação do butil (feniletinil) telano (5d)	42
3.4.2.5	Preparação do fenil (p-toliletinil) telano (5e)	43
3.4.2.6	Preparação do (4-metoxifenil) etinil (fenil) telano (5f)	43
3.4.2.7	Preparação do (2-metoxifenil) etinil (fenil) telano (5g)	43
3.4.2.8	Preparação do oct-1-nil (fenil) telano (5h)	44
3.5	Recuperação do Fe ₃ O ₄ nano	45
4.	Apresentação e discussão de resultados	46
4.1	Preparação do calcogênio acetilenos	46
4.2	Estudo da recuperação do Fe ₃ O ₄	66
4.3	Preparação do tio acetileno	68
5.	Considerações finais e conclusões	68
6.	Referências Bibliográficas	70
7.	Anexos	85

1 Introdução

1.1 Introdução e objetivos gerais

Compostos de selênio e telúrio tem sido foco de estudo em diversas áreas da química, principalmente na química orgânica.¹ Os grandes avanços em torno dessa área são recentes, uma vez que, há algumas décadas esses compostos não eram tão estudados, devido principalmente ao odor desagradável de alguns destes compostos.

À medida que a química de compostos organocalcogênicos foi progredindo, pode-se observar que esses compostos possuíam aplicabilidade sintética, tais como, reagentes úteis e versáteis na síntese orgânica¹ e em catálise assimétrica.² Além do mais, compostos orgânicos de selênio e telúrio desempenham papéis importantes em processos biológicos. Eles vêm sendo empregados em estudos farmacológicos e toxicológicos,³ apresentando atividades que variam de agentes antivirais⁴, anti-câncer⁵ a suplementos alimentares naturais.⁶

De mesma forma, calcogeno acetilenos, principalmente seleno- e teluro acetileno, tem despertado interesse dos químicos orgânicos devido principalmente a sua versatilidade sintética, podendo ser utilizados como intermediários importantes em muitas transformações orgânicas e na síntese de compostos com atividade biológica.⁷

Por outro lado, sais nanoestruturados de metais de transição vêm emergindo como uma alternativa eficaz no campo da catálise sendo utilizados principalmente na formação de ligações carbono-carbono e carbono heteroátomo.⁸ Especialmente os catalisadores de ferro emergem como uma interessante alternativa no campo da catálise, uma vez que o ferro é um metal economicamente viável, não tóxico e abundante. Além disso, óxidos nanoparticulados de ferro têm se destacado por suas propriedades magnéticas, podendo ser facilmente recuperados e posteriormente reutilizados.⁹

Tendo em vista as importantes aplicações dos calcogeno acetilenos, tanto em relação as suas atividades biológicas, quanto na sua aplicabilidade sintética, objetivou-se neste trabalho a síntese de diversos seleno- e teluro acetilenos, cuja estrutura geral está representada na Figura 1.

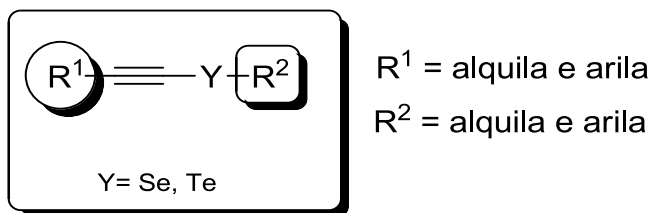


Figura 1: Estrutura modular dos seleno- e teluro acetilenos

Adicionalmente, a preparação desses compostos deveria vir acompanhada de uma rota sintética direta e que utilizasse dicalcogenetos de diorganoila como materiais de partida, de

modo a permitir a preparação de uma grande diversidade estrutural de seleno- e teluro acetilenos.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a reação entre o disseleneto de difenila e o fenilacetileno com diversos catalisadores de ferro, tais como Fe_2O_3 nano, Fe_3O_4 nano, FeCl_3 e $\text{Fe}(\text{acac})_3$ entre outros catalisadores de ferro.

- Aperfeiçoar diversos parâmetros reacionais, tais como tempo, quantidade de catalisador, solvente e temperatura.

- Verificar o efeito de diversas bases nessa reação, tais como KOH , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 .

- Sintetizar uma série de seleno- e teluro acetilenos, pela variação de diferentes dicalcogenetos de diorganoíla e acetilenos terminais, usando as melhores condições reacionais.

- Promover a reciclabilidade do Fe_3O_4 nano e avaliar sua atividade nos ciclos subsequentes após a reciclagem, acompanhando os rendimentos reacionais.

- Promover a caracterização dos compostos sintetizados por RMN ^1H e ^{13}C e massas quando necessário.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Alguns aspectos gerais sobre a química de selênio e do telúrio.

O Selênio foi descoberto em 1817 pelo célebre químico Jöns Jacob Berzelius em depósitos formados em câmaras de chumbo em sua fábrica de ácido sulfúrico. Berzelius escolheu o nome selênio a este elemento, em homenagem a deusa grega da lua, Selene. Entretanto o fato de que alguns compostos orgânicos de selênio apresentam mau cheiro e apresentam toxicidade, fez com que sua química fosse pouco explorada durante muito tempo.⁷ Esse elemento foi durante muito tempo considerado unicamente como tóxico, até a descoberta de que o mesmo atuava como micronutriente para bactérias, mamíferos e pássaros.¹⁰ Após cerca de 20 anos de estudos empíricos em síndromes de deficiência de selênio em cobaias, a bioquímica do selênio emergiu em 1973 quando se descobriu que duas enzimas bacterianas, formato desidrogenase¹¹ e glicina redutase¹² continham selênio em suas estruturas. Concomitantemente, o papel bioquímico do selênio em mamíferos foi claramente estabelecido pelo descobrimento de que ele faz parte do sítio ativo da enzima antioxidante glutaciona peroxidase, responsável pela atividade antioxidante.¹³

O átomo de selênio também apresenta a característica de interagir fortemente com metais pesados, como o cádmio, prata, e mercúrio, que estão presentes em concentrações significantes na dieta marinha. Dessa forma, o selênio atua como suplemento importante na diminuição dos efeitos tóxicos causados por metais pesados.¹⁴

O telúrio foi descoberto em 1872 por Franz Joseph Muller Von Reichenstein, na Romênia, a partir de um minério de ouro. Como pertencente à mesma família do selênio, possui propriedades químicas semelhantes, além de produzir compostos similares. Tratando-se de um elemento ainda pouco estudado, devido principalmente suas características tóxicas e seus odores fortes, pode apresentar grande potencial biológico e sintético, devido apresentar propriedades interessantes, tais como promover reações químio e regioseletivas.¹⁵ Desta forma compostos organotelúrio, por sua vez tem se tornado grande foco de interesse de estudo de várias áreas da química, principalmente da orgânica e bioquímica.

2.1.1 Alguns aspectos sobre a química de organocalcogênios

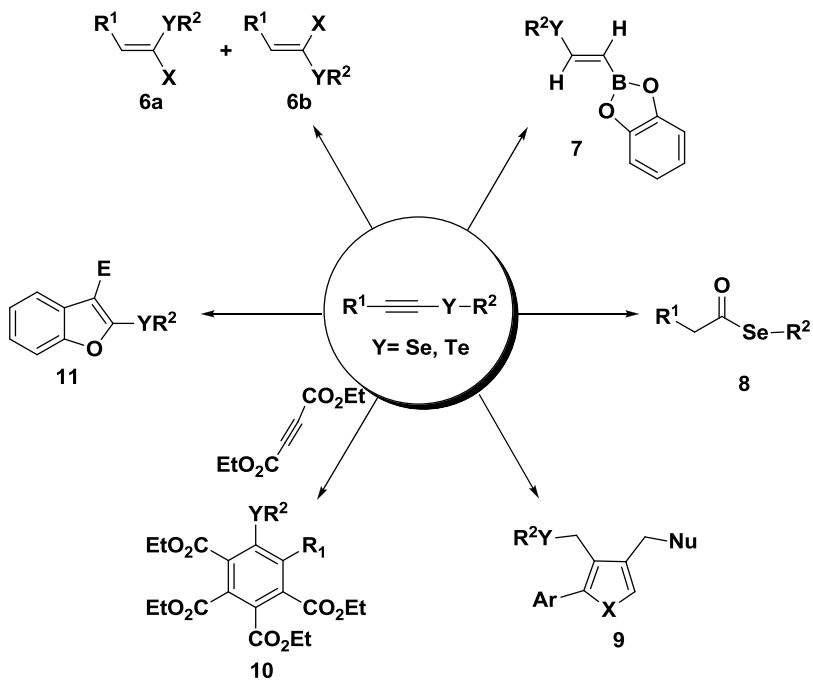
A partir da década de 30, os compostos organocalcogenados começaram a despertar a atenção dos químicos orgânicos em virtude da descoberta de suas aplicações sintéticas e de suas propriedades biológicas.¹⁶ Os átomos de

calcogênios são facilmente introduzidos e eliminados de moléculas orgânicas e apresentam propriedades específicas, tais como estabilização de carbocátions e carbânions gerados nos átomos de carbono aos quais estão ligados. Assim, eles são amplamente utilizados como intermediários em síntese orgânica, tornando essas espécies úteis à síntese de substratos e moléculas funcionais complexas.¹⁷ Do ponto de vista sintético, grandes avanços na química de compostos organonocalcogênios vêm sendo realizados nas últimas décadas. Esses compostos têm mostrado papel importante em química orgânica, atuando como reagentes úteis e versáteis em síntese e em catálise metálica.¹⁸ Dada à importância dessa classe de compostos, destacam-se abaixo algumas propriedades dos compostos selênio- e telúrio acetilenos, que serão o foco do trabalho.

2.1.2 Seleno- e teluro acetilenos

Calcogenoacetilenos (Figura 1, Página 2) vêm desempenhando importantes funções na síntese orgânica, podendo inclusive ser utilizados como blocos construtores em química supramolecular.¹⁹

Além disso, essa classe de compostos tem sido utilizada com sucesso em reações de hidrohalogenação **6a-b**²⁰ e hidroboração **7**²¹ e podendo ainda ser utilizados na preparação de selenolesteres **8**.²² Esses compostos pode ainda participar de reações de ciclização para a obtenção de furanos di-substituídos **9**,²³ selenetos e teluretos arílicos multissubstituídos **10**²⁴ e calcogenobenzofuranos **11** (Esquema 1).²⁵



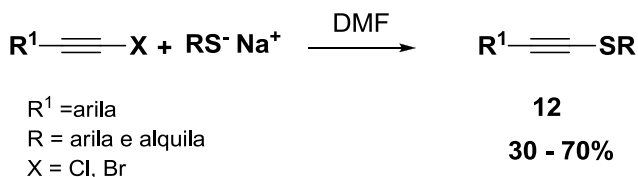
Esquema 1

2.1.3 Métodos de preparação dos calcogenoacetilenos

Devido à importância desses compostos orgânicos de selênio e telúrio há um grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias mais limpas e com bons rendimentos para a obtenção desses compostos.

As metodologias descritas na literatura envolvem, em sua maioria, metais pesados, tóxicos, ou reagentes de difícil manipulação, tais como, haloalcinos, *n*-BuLi, entre outros.

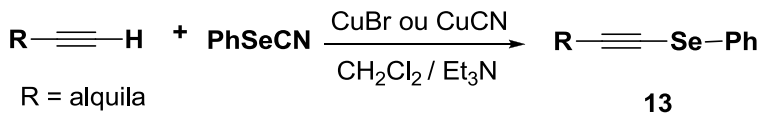
Um dos primeiros exemplos relatando a síntese de calcogenoacetilenos data de 1963, onde foram utilizados haloalcinos e espécies nucleofílicas de enxofre levando a formação de tioacetilenos **12** em rendimentos moderados.²⁶ (Esquema 2)



Esquema 2

Já na década de 80, Tomoda²⁷ desenvolveu uma metodologia para a síntese de selenoacetilenos **13** com rendimentos satisfatórios que variam de 37 a 94%, utilizando sais de cobre (CuBr ou CuCN), um alcino terminal, e uma espécie de

selênio eletrofílico (PhSeCN), na presença de trietilamina. (Esquema 3)



Esquema 3

37 - 94%

Tomada²⁷ ainda propôs um ciclo catalítico para a formação do produto **13**. Segundo o autor, a reação passa pela formação de uma espécie intermediária **14** (o cobre coordenado com a ligação tripla), a qual foi gerada na presença de uma base forte, um alcino terminal e sais de cobre. Por sua vez, este intermediário de cobre possui interações com o átomo de selênio, devido à natureza química de ambos os átomos, facilitando assim a reação entre o intermediário **14** e a espécie eletrofílica de selênio (PhSeCN). (Figura 2)

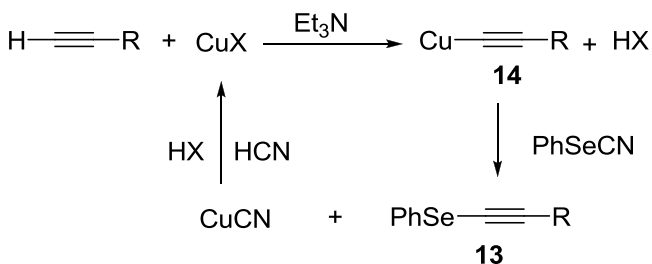
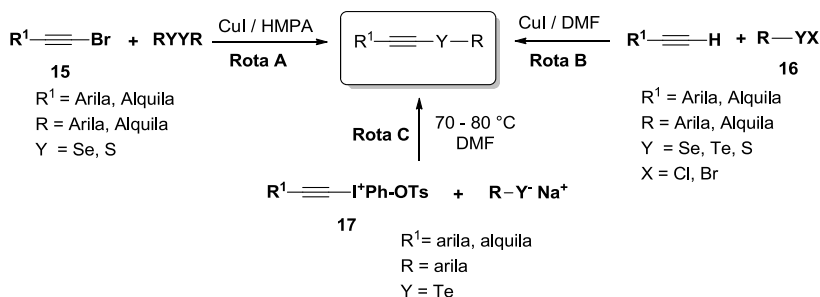


Figura 2: Ciclo mecanístico proposto por Tomoda

Alguns protocolos descritos na literatura da década de 90 fazem o uso de bromoacetilenos **15** (Esquema 4, Rota A) ²⁸ e haletos de calcogenila **16** (Esquema 4, Rota B) ²⁹ com sais de cobre ou ainda espécies hipervalentes de iodo **17** (Esquema 4, Rota C).³⁰



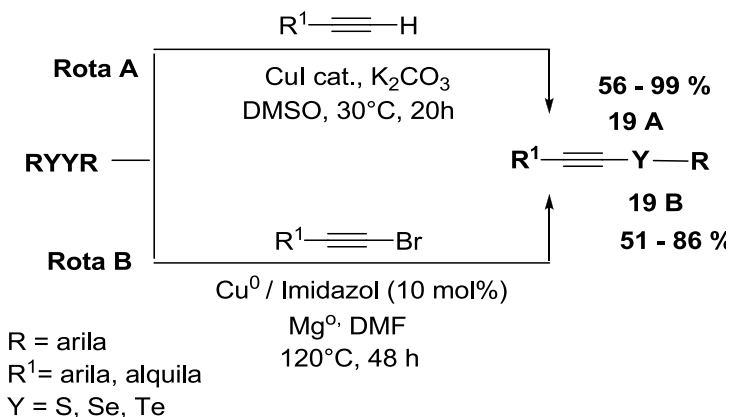
Esquema 4.

Outro método para a síntese de selênio e teluroacetilenos foi descrito por Salvatori et al,³¹ em 2004 e Xu et al,³² em 2008. Ambos os trabalhos descreveram condições reacionais semelhantes para a obtenção dos calcogenoacetilenos **18**. Contudo, Salvatori utilizou espécies eletrofílicas de selênio enquanto Xu espécies eletrofílicas de telúrio. O método proposto consiste em reagir um alcino terminal com espécies calcogênicas de selênio e telúrio, na presença de CsOH, e peneira molecular em DMF. A reação apresentou um rendimento de 67 a 92% quando utilizou-se espécies eletrofílicas de selênio, e de 83 a 90% com espécies eletrofílicas de telúrio. (Esquema 5)



Esquema 5

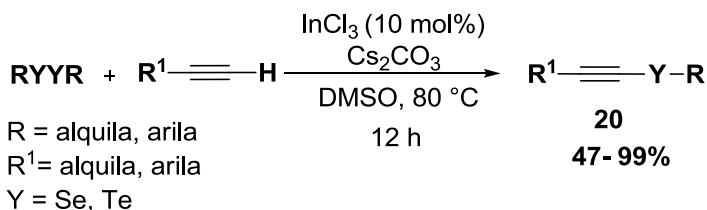
Contudo esses métodos apresentam algumas limitações no que se refere a condições reacionais não muito atrativas, como o uso de quantidade estequiométrica de sais de cobre ou de reagentes de difícil manipulação. Deste modo, métodos mais recentes e convenientes para a síntese desses compostos têm sido descritos na literatura. Tais métodos utilizam quantidades catalíticas de sais de cobre (Esquema 6, Rota A e B).³³



Esquema 6

A rota sintética **A**, proposta por Bieber e col., consiste na utilização de dicalcogenetos de diorganoíla e alcinos terminais, na presença CuI, e K₂CO₃ em DMSO a fim de se obter os produtos **19 A** com rendimentos satisfatórios 56 a 99%. Enquanto que, na rota sintética **B**, os calcogenoacetilenos foram sintetizados a partir de haloalcino e dicalcogeneto de diorganoíla, na presença de um novo sistema catalítico (cobre e imidazol), e aditivo Mg⁰, em DMF. Tal metodologia forneceu os produtos **19 B** com rendimentos que variaram de 51 a 86%.

Recentemente, Schneider e col.³⁴ descreveram a síntese de calcogenoacetilenos catalisada por sais de índio (III) a partir de dicalcogenetos de diorganoíla e alcinos terminais. Tal metodologia proporcionou a obtenção de uma variedade de calcogenoacetilenos **20** com rendimentos que variaram de 47 a 99 %. Vale destacar que, os autores ainda propuseram um esquema de reação, que pode ser observada no Esquema 7.



Esquema 7

Entretanto, nesse trabalho não foi realizado um estudo no que se refere à reciclabilidade do catalisador, uma vez que esses sais de índio são solúveis em DMSO, tornando mais difícil sua

recuperação. Além disso, o uso de Cs_2CO_3 torna o método menos atraente por ser uma base de custo elevado quando comparado ao K_2CO_3 usada neste trabalho.

2.2 Catalisadores nanoparticulados

A nanotecnologia é a ciência que estuda partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, na ordem de um a cem nanômetros. Nanopartículas apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, apresentam propriedades mecânicas, ópticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas.³⁵ Além disso, estruturas nanomoleculares podem sofrer diversos tipos de reações, podendo inclusive, apresentar funcionalidades orgânicas.³⁶ Por outro lado, sais de metais de transição nanoparticulados podem ser utilizados como catalisadores em síntese orgânica, levando a formação de produtos em baixos tempos reacionais e sendo facilmente recuperados e reutilizados.¹²

Reações de catálise heterogênea em nanoescala oferecem grande superfície de contato e baixos sítios de coordenação, o que torna essas reações de grande atividade catalítica, ou seja, ocorre um aumento nas taxas reacionais. Entretanto, devido ao desenvolvimento desse tipo de tecnologia ser recente, a investigação dessa classe de catalisadores em síntese ainda é uma área em expansão.

Neste contexto sais nanoestruturados de metais de transição vêm emergindo como uma alternativa eficaz no campo da catálise, sendo utilizados principalmente na formação de ligações carbono-heteroátomo.³⁷ Isto ocorre, devido sua maior superfície de contato e estrutura morfológica reativa

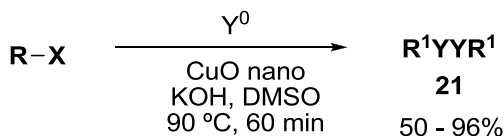
proporcionando uma melhor atividade catalítica comparada aos catalisadores convencionais.³⁸

Dentre os nano catalisadores, óxidos de ferro nanoparticulados surgem como uma boa alternativa para reações de catálise, pois o ferro é um metal abundante, barato e não é tóxico.³⁹ Tais catalisadores metálicos têm se mostrado ferramentas eficazes em reações de acoplamento.⁴⁰ Além disso, as propriedades magnéticas do ferro facilitam a recuperação e a reutilização destes catalisadores.¹²

2.2.1 Aplicação dos catalisadores nanoparticulados em síntese de compostos orgânicos de selênio e telúrio.

Tendo em vista a importância de compostos orgânicos de selênio e telúrio, assim como a eficiência de reações catalisadas por metais nanoparticulados, diversos métodos têm sido descritos na literatura para a síntese desses compostos utilizando catalisadores nanoparticulados. Um dos catalisadores recentemente mais empregados na síntese destes compostos é CuO nano.

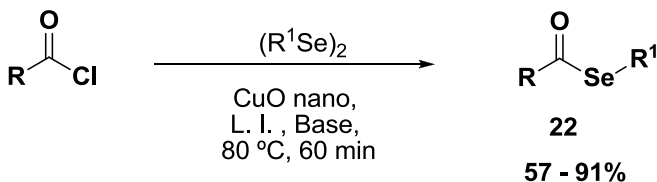
Recentemente, Braga e col.⁴¹ utilizaram o CuO nano para promover a reação de acoplamento de espécies aniônicas de calcogênios com haletos de arila, como mostra o Esquema 8. Os dicalcogenetos 21 foram obtidos em bons rendimentos em até 1 hora de reação.



R = alquila, arila, heteroarila
 X = Br, I
 Y = Se, Te

Esquema 8

Braga e col.⁴² também realizaram a síntese de selenol ésteres utilizando CuO nano como catalisador, partindo-se de cloretos de ácidos e disselenetos de diorganoila. Os selenol ésteres **22** foram obtidos em bons rendimentos (Esquema 9). Para tanto, o uso de bases que atuaram como agentes redutores dos disselenetos se fizeram necessárias. Neste trabalho, além do uso do CuO nano, os líquidos iônicos foram utilizados em substituição a outros solventes orgânicos convencionais. Dessa forma, além de se promover a síntese de uma série de selenol ésteres, realizou-se a recuperação do catalisador e do líquido iônico utilizados na reação.



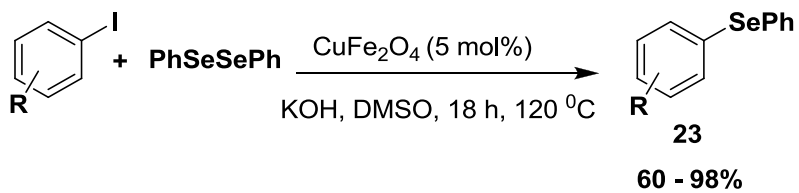
R = alquil, arila
 R¹ = arila
 L. I. = [bmim]BF₄, [bmim]NTf₂, [bmim]PF₆

Esquema 9

Pouco é relatado em síntese de compostos de selênio e telúrio o uso de catalisadores de ferro nanoparticulado para a formação da ligação C-S, C-Se, e C-Te. Contudo, em 2011 foi publicado, um primeiro artigo, em que os autores descreveram a utilização de nanopartículas magnéticas para a síntese de selenetos arílicos.

Neste trabalho os autores Nageswar e col.,⁴³ descreveram a síntese de diversos selenetos arílicos, a partir de uma reação de acoplamento cruzado, de haletos de arila com disselenetos difenila na presença do CuFe_2O_4 , e base. Segundo os autores, o uso de catalisadores nanoparticulados magnéticos é um processo mais eficaz e vantajoso em relação ao métodos tradicionais descritos em síntese.

Além de estabelecerem os parâmetros ideais reacionais, como base, solvente e temperatura, uma série de catalisadores nanoparticulados magnéticos foram testados. Dentre eles, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CuFe_2O_4 , e CoFe_2O_4 , sendo que, os produtos obtidos **23** em melhores rendimentos foram obtidos quando utilizou-se uma mistura de catalisador de ferro e cobre, CuFe_2O_4 , com 60 a 98% de rendimento. Vale destacar que, os autores ainda realizaram o estudo de reciclabilidade do catalisador, sendo este efetivo até o terceiro ciclo.



Esquema 10

2.3 Alguns aspectos gerais sobre o elemento ferro

2.3.1. A descoberta do ferro

A descoberta do ferro está ligada ao período pré-histórico quando meteoritos contendo ferro caíam sobre a terra. Contudo somente por volta de 1500 a.C., é o que minério começou a ser explorado no oriente próximo e os hititas são citados, na tradição grega, como o povo dominador da técnica de obtenção e fabrico de instrumentos de ferro.

A fusão começou a existir na Ásia Menor por volta de 1.500 a.C. e a arte se tornou amplamente conhecida por volta de 1.000 a.C. À técnica difundiu-se lentamente nesse período, devido ao fato do metal ser raro e com pouca aplicação, quando comparada aos dias atuais.

Foi somente no fim da Idade Média, que as descobertas da alquimia favoreceram o desenvolvimento da metalurgia. Mas a quantidade produzida era pequena e os custos elevados limitando-o a fabricação de armas, ferramentas e armaduras.

No fim do século XIX, o uso da energia a vapor para a fabricação do ferro e para os meios de transporte e a utilização do carvão de pedra prepararam a Europa Moderna para a produção industrial do ferro fundido.

A revolução industrial começou quando Abraham Derby desenvolveu um processo de obtenção de ferro que utilizava coque em vez de carvão vegetal, numa fabrica na Inglaterra, em

1773. Devido a essa revolução e a crescente urbanização dos países desenvolvidos o uso do ferro tornou-se fundamental para a evolução da sociedade. Contudo, apenas em meados do século XIX a Inglaterra desenvolveu novas técnicas de fundição que baratearam os custos de produção das peças em ferro.

Nesse sentido, o ferro passou a substituir todos os materiais existentes até então. Havia uma incontida ansiedade nos produtores de testar a viabilidade do novo material, justificada pelos altos lucros na produção por encomenda.⁴⁴

Destacando o ferro como metal mais utilizado para a fabricação de aço e de extrema importância em todo mundo, este metal também é fundamental para as plantas e animais. Sua importância biológica reside na função no transporte de elétrons em plantas e animais (citocromos e ferredoxinas), no transporte de oxigênio no sangue (hemoglobina), e no armazenamento de oxigênio na mioglobina.⁴⁵ Além de formar complexos de estruturas interessantes, incluindo o ferroceno.⁴⁶

2.3.2. Abundância e obtenção do ferro

O ferro, o mais usado dos metais, é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Seus principais minérios são a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Mas, existem outros como, a limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$), a siderita (FeCO_3) e a ilmenita (FeTiO_3). O sulfato mineral perita (FeS_2) é também muito

abundante, contudo não é usado com frequência, uma vez que, o enxofre é dificilmente removido.

Devido suas propriedades químicas, além de ser muito reativo e facilmente corroído em ar úmido, reage com ácidos que tem ânions não-oxidantes, envolvendo o hidrogênio e formando sais de ferro (II). A cor desses sais variam de amarelo pálido a verde-marrom escuro. Os sais de ferro (II) são facilmente oxidados a sais de ferro (III) e Fe(OH)_3 . O ferro é obtido principalmente através de seus óxidos, os quais são reduzidos através de um processo em altas temperaturas.

Há existência de reservas mundiais de minério ferro estão na ordem de 310 bilhões de toneladas. O Brasil possui 6,8% dessas reservas (21,0 bilhões de toneladas) e está em 5º lugar entre os países detentores de maiores volumes de minério. Os principais produtores são Rússia, China, Brasil, Austrália, Estados Unidos, Índia, e Canadá.

A título de curiosidade a primeira jazida de minério de ferro no Brasil foi descoberta em 1967 na serra dos Carajás no estado do Pará. As pesquisas foram iniciadas naquele mesmo ano, onde três anos depois, foi feita a primeira detonação para a abertura de mina. A primeira venda do minério daquela região ocorreu em 1986 quando foram embarcadas 13,5 milhões de toneladas de minério de ferro.



Figura 3: Primeira jazida de ferro descoberta em 1967

2.3.3 Aplicação e consumo mundial

Enquanto que na antiguidade o ferro limitou-se ao emprego em armas, utensílios, e ferramentas, à medida que se processou o desenvolvimento industrial, suas qualidades tornaram-no um material de aplicações diversificadas. Este metal permitiu um grande avanço na arquitetura através das construções de casas, pontes e prédios. Sendo assim, é o metal mais usado, devido ter alta produtividade mundial, ser de baixo custo.

Podem-se citar vários exemplos em que o ferro é utilizado, tais como o sulfato ferroso em tinturaria e como fungicida, o oxalato ferroso em reveladores fotográficos; a limonite e a hematite como pigmentos, adsorventes e abrasivos; e a

magnetite na fabricação de eletrodos industriais; o nitrato e o cloreto de ferro como mordentes, e reagentes industriais, sobretudo na indústria dos corantes. O cloreto de ferro é também usado nos passos iniciais de purificação de água uma vez que, ele forma uma espécie de armadilha e transporta consigo partículas orgânicas e inorgânicas suspensas na água. O ferroceno tem encontrado frequente aplicação como catalisadores de muitas reações.

Ainda cabe ressaltar que pequenas quantidades de ferro são essenciais para a vida animal e vegetal, uma vez que este elemento está envolvido em diversos processos fisiológicos.

Cabe salientar ainda que, suas propriedades magnéticas fez encontrarem uma larga utilização em aplicações biomédicas, sendo ainda, usado como agentes de contraste em ressonância magnética.⁴⁷

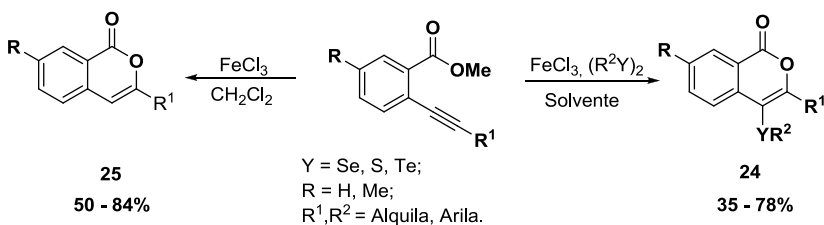
Dado o exposto é possível observar que os usos de ferro são muitos, e continua a expandir como o passar dos anos.⁴⁸

2.3.4 Aplicações sintéticas dos catalisadores de ferro na síntese de compostos de selênio e telúrio.

Recentemente devido as suas propriedades e sua abundância na natureza, os catalisadores de ferro tem se tornado um foco de interesse de estudo em química. Apesar de ser pouco descrito para a síntese de compostos de selênio e telúrio o uso de catalisadores de ferro nanoparticulado para

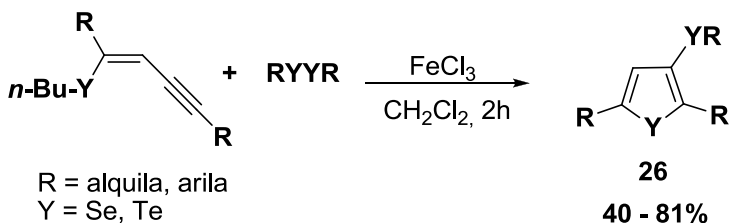
formação da ligação C-S, C-Se, e C-Te, existem literaturas descrevendo o uso de diversos catalisadores de ferro nestas reações.

Em 2011, Zeni, G. e col.⁴⁹ publicaram a síntese regioselectiva de isocromenonas, a partir de ciclização de 2-alquinilaril ésteres na presença de catalisadores de ferro e dicalcogenetos de diorganoíla. Os autores propuseram a síntese dos compostos **24** e **25**, os quais apresentam potencial biológico, antitumoral, com rendimentos satisfatórios de 35 a 85%. Vale destacar que os autores observaram que quando a reação é feita com cloreto de ferro e na ausência de disseleneto de difenila o produto **25** é obtido sem o grupo RSe na posição 4 com 50 a 84% de rendimento. Comprova-se assim, a utilização de uma mesma condição reacional para a síntese de duas classes de isocromenonas.(Esquema 11)



Esquema 11

Em 2012, Zeni, G. e col.⁵⁰ descreveram a síntese de selenofenos, através de uma nova rota sintética utilizando um sistema alternativo de cloreto de ferro e dicalcogenetos de diorganoíla, a fim de promover a ciclização de alcinos funcionalizados. Dessa forma, além de efetuar a síntese de selenofenos e telurofenos **26** com rendimentos satisfatórios, foi também demonstrado o potencial biológico destes compostos, com atividade antidepressiva.

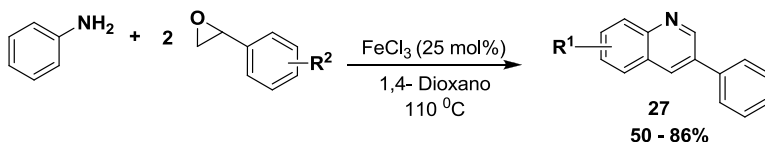


Esquema 12

Recentemente Zhang e col.⁵¹ descreveram a síntese de derivados de quinolinas, a partir de anilinas e óxidos de estirenos na presença de cloreto de ferro (II). Neste trabalho, os autores propuseram um mecanismo de reação na qual o cloreto de ferro atua como um ácido de Lewis complexando com o átomo de oxigênio favorecendo o ataque do nucleófilo da anilina. É também descrito pelos autores que o ferro contribui para a ativação da ligação C-H na posição orto da anilina e a subsequente formação de um quelato de 7 membros seguida de

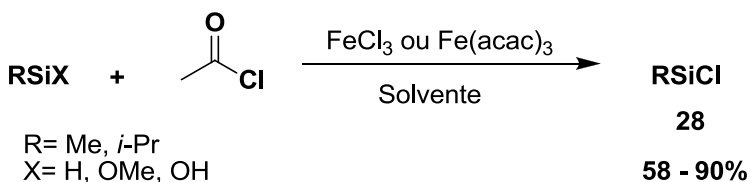
26

uma clivagem deste, e posterior eliminação de benzaldeído para formar o produto **27** com 50 – 86% de rendimentos. (Esquema 13)



Esquema 13

Da mesma forma, Reko Leino e col.⁵² demonstraram a vantagem de utilizar catalisadores de ferro quando comparados aos catalisadores de paládio, na cloração de silanos. Seus estudos mostraram uma metodologia viável, simples, de baixo custo e mais eficiente na conversão do material de partida ao respectivo produto **28** com rendimentos satisfatórios, conforme o Esquema 14.



Esquema 14

Os autores ainda sugeriram um ciclo catalítico baseado na acilação de Friedel-Crafts, onde inicialmente ocorre a dissociação do cloro, formando o cátion acila **29** e o sal FeCl_4^- **30**.

Em uma segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico do hidreto ou do alcóxido do silício no cátion acila, gerando assim um cátion planar de silício **31**, o qual é clorado com o sal FeCl_4^- , regenerando assim o FeCl_3 . (Figura 4)

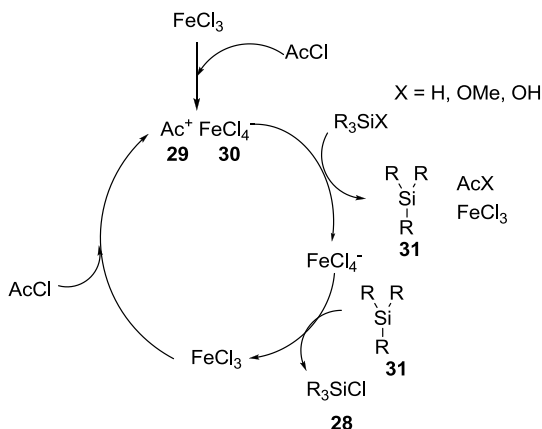
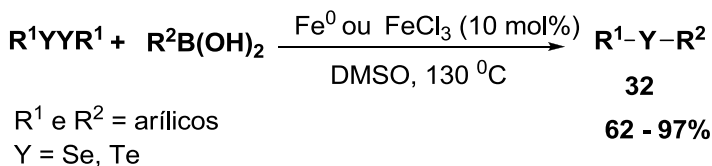


Figura 4: Ciclo catalítico da cloração de silanos.

Em 2009, Wang L. e col.⁵³ descreveram a síntese de selenetos e teluretos assimétricos, a partir da reação de acoplamento entre ácidos borônicos e disselenetos e diteluretos catalisada por ferro. Em seus estudos, além da determinação das condições reacionais (solvente, ligante e temperatura), avaliou-se uma série de catalisadores de ferro, sendo que o resultado mais proeminente foi obtido com Fe^0 , ou FeCl_3 . Os selenetos e teluretos assimétricos **32** foram obtidos com rendimentos que variaram de 62 a 97%. (Esquema 15)



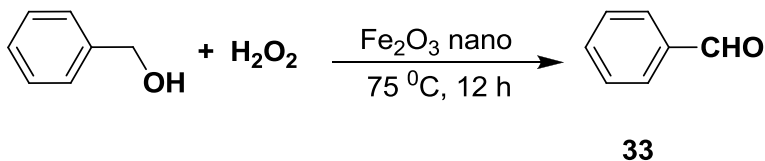
Esquema 15

2.3.5 Aplicações sintéticas dos catalisadores de ferro nanoparticulado em síntese.

Em 2007 Beller, M. e col.⁵⁴ testaram uma série de catalisadores de ferro nanoparticulados e não nanoparticulados para avaliar a sua atividade catalítica em reações de oxidações de alcoóis a aldeídos na presença de peróxido de hidrogênio. Os autores demonstraram em seus estudos, que nanopartículas de óxido ferro (II) de 20-50 nm mostraram resultado positivo tanto na seletividade (baseada na conversão do álcool a aldeído), quanto na atividade (referente ao número de moles de aldeído produzida por mol do catalisador), sendo cerca de 8 vezes mais eficiente que os catalisadores de ferro não nanoparticulados. (Esquema 16)

Contudo, vale destacar que os autores realizaram um teste com óxido de ferro(II) com dimensões menores 3-5 nm, o que

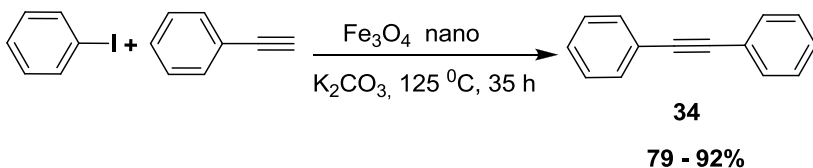
para sua surpresa apresentou alta atividade, porém baixa seletividade, pequena conversão do reagente ao produto. A proposta sugerida pelos autores dessa atividade e seletividade estaria relacionada com o tamanho das nanopartículas. Em geral, a catálise heterogênea em nanoescala, deve oferecer maior área superficial e assim maior atividade catalítica. Assim, os autores presumiram que com a diminuição do tamanho das nanopartículas, a catálise se comporta como um sistema homogêneo em que a atividade catalítica não é controlada pela área superficial do catalisador, mas regida pela concentração deste.



Esquema 16

Cabe ainda ressaltar, a síntese de acetilenos a partir de alcinos terminais e iodetos arílicos na presença de carbonato de potássio e óxido de ferro (II) e (III) nanoparticulado proposta por Habib Firozaubadir e col.²³ Os autores desenvolvem uma nova aplicação das nanopartículas de ferro para formação da ligação carbono-carbono através da catálise heterogênea na reação de acoplamento Sonogashira-Hagihara. Foi demonstrado que

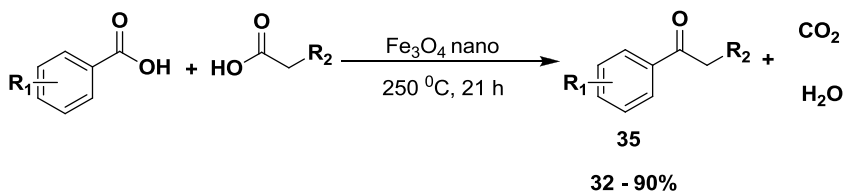
quando nanopartículas de ferro estão contaminadas com outros metais como paládio, cobre, níquel e cobalto, a eficiência catalítica é inferior quando comparada com o uso de óxido de ferro (II) e (III) puro. Os autores realizaram estudos sobre a reciclabilidade do catalisador em reações subseqüentes, e não foram observadas perdas significativas da atividade catalítica. Os acetilenos **34** foram obtidos com rendimentos satisfatórios de 79 a 92%.(Esquema 17)



Esquema 17

Lukas J. Gooben e col. relataram em 2011,⁵⁵ a condensação de ácidos carboxílicos de arila e alquila na presença de nanopartículas magnéticas de ferro. Conforme o desenvolvimento do trabalho os autores testam uma série de nanopartículas, destacando os catalisadores nanoparticulados de ferro, onde dentre eles o óxido de ferro(II) e (III) mostrou-se mais eficiente para a síntese de cetonas assimétricas. Ao final da reação, o óxido de ferro foi recuperado e reutilizado em reações subseqüentes, na qual apresentou perda mínima de atividade catalítica.

Os autores justificam os resultados como sendo uma metodologia limpa por gerar menos resíduos, amplamente aplicável, regioselectiva, uma vez que a síntese de regioisômeros é inacessível através da acilação de Friedel-Crafts, além de partirem de reagentes simples, baratos e disponíveis comercialmente. As cetonas assimétricas **35** foram obtidas com rendimentos que variaram de 32 – 90%. (Esquema 18)

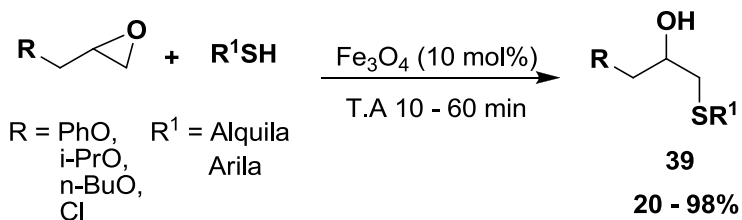


Esquema 18

Por fim, outro método utilizando Fe_3O_4 nano, foi descrito por Mojtahed e col.⁵⁶ na qual consiste a abertura de epóxidos com diferentes tióis, para formação da ligação C-S. Neste trabalho, além de sintetizarem o catalisador nanoparticulado, foram discutidas as vantagens da sua metodologia (sem solvente, sem aditivo e a reutilização do catalisador por vários ciclos sem perdas significativas no rendimento reacional), quando comparadas com outras já descritas na literatura. Os autores ainda propuseram um mecanismo reacional, o qual inicialmente envolveu a complexação do Fe_3O_4 nano com o átomo de oxigênio do epóxido **36**, formando o complexo **37**. A complexação do catalisador com o oxigênio, faz com que a

32

densidade de elétrons no carbono diminua, deixando-o mais eletrofílico, favorecendo o ataque nucleofílico do tiol **38**, para a formação do produto **39** com 20 a 98% de rendimento (Esquema 19), tal como em um mecanismo concertado como evidenciado na Figura 5.



Esquema 19

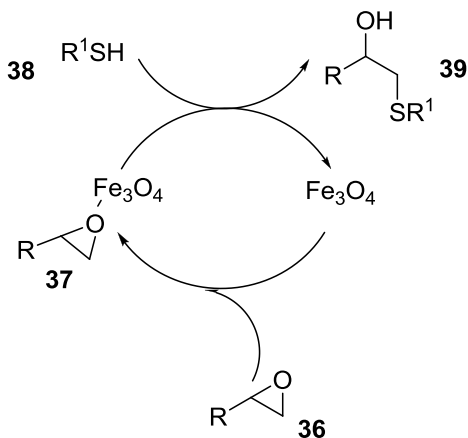


Figura 5: Ciclo catalítico proposto por Mojtahed e col.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados e equipamentos

3.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes utilizados nas extrações das reações, cromatografia em coluna (CC), cromatografia em camada delgada (CCD) e na recuperação do catalisador, foram de grau analítico P.A.

Para o procedimento de isolamento e purificação dos compostos por CC, foram utilizados como fase estacionária gel de sílica 0,063 - 0,2 *mesh* e gel de sílica 0,04 - 0,063 *mesh* para CC flash.

As frações e compostos obtidos foram analisados através de CCD, utilizando-se placas de alumínio recobertas por gel de sílica **QP5050A**, de marca **Whatman**, com 0,25 mm de espessura e partículas entre 5 a 40 μm de diâmetro. As substâncias separadas nas placas cromatográficas foram visualizadas utilizando vários reveladores: revelação em câmara de iodo, revelação em câmara de luz ultravioleta e revelação com reagente de vanilina seguido de aquecimento a 110 °C.

Todos os solventes e reagentes empregados nas sínteses, purificações e caracterizações foram adquiridos de fontes comerciais (Aldrich, Merck, Fluka, Nuclear, Synth) e utilizados sem prévia purificação.

O óxido de ferro (II, III) nanoparticulado foi obtido através da Sigma Aldrich, possuindo partículas menores que 50nm, área superficial de 60 m²/g, massa molar de 231,53, ponto de fusão de 1538 °C.

3.2 Equipamentos

3.2.1 Rotas-evaporador

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas, foram utilizados:

- Rota-evaporador Heidolph VV 2000;
- Rota-evaporador - M Büchi HB -140;
- Linha de vácuo equipada com uma bomba de alto-vácuo

Vacuumbbrand modelo RD 4, 4,3 m³/ h.

3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Varian AS-400, operando em 400 MHz e 200 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ¹H). CDCl₃ (utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ¹³C), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (*s* = singleto, *d* = dubleto, *dd* = duplo dubleto, *t* = tripleto, *m* = multipleto), o número de

hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) foi expressa em Hertz (Hz).

3.2.3 CG MS

Os espectros de massas foram obtidos utilizando o Espectrômetro de massas Shimadzu CGMS - QP5050-A equipado com coluna capilar DB-5 (30m) e voltagem de ionização de 70eV.

3.3 Preparação dos dicalcogenetos

Todos os dicalcogenetos foram sintetizados em nosso laboratório de acordo com metodologias já descritas na literatura.^{57,48}

3.3.1 Procedimento geral para a síntese de dicalcogenetos:

Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio, adicionou-se magnésio (200 mmol; 4,8 g). Posteriormente, adicionou-se THF (200 mL) e com o auxílio de um funil de adição adicionou-se gota a gota o bromobenzeno (200 mmol; 21,08 mL). Deixou-se reagir até todo o magnésio ser consumido no meio reacional. Posteriormente o calcogênio elementar (Se^0 ou Te^0 200 mmol) foi adicionado em pequenas porções no sistema. Deixou-se reagir por 12 h adicionais. Após abriu-se o sistema,

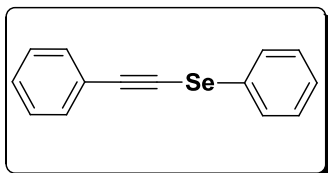
adicionou-se solução saturada de NH_4Cl (150 mL) e borbulhou ar no sistema, que permaneceu oxidando por mais 4 horas. A mistura resultante foi extraída com acetato de etila (5 x 50 mL). A fase orgânica foi levada ao rota-evaporador e o dicalcogeneto obtido foi purificado por coluna cromatográfica ou recristalização de acordo com a metodologia descrita na literatura.^{47,58}

3.4 Preparação dos calcogênio acetilenos

3.4.1 Preparação dos selênio acetilenos (4a-h)

Em um tubo de Schlenk, munido de uma barra de agitação magnética, foi adicionada a mistura de disseleneto de difenila (0,25 mmol, 0,078 g), o óxido de ferro nanoparticulado (10 mol%, 0,0116 g), carbonato de potássio (0,5mmol, 0,07 g) fenil acetileno (0,5 mmol, 0,051 g; $d = 0,93 \text{ g/mL}$; $V = 0,05 \text{ mL}$) e por fim, o solvente DMF (3,0 mL). Em seguida, o frasco foi vedado com um septo e a mistura reacional foi submetida à temperatura 80 °C, onde permaneceu por 14 h. Após o término da reação, a mistura reacional foi adicionada água (2 x 3,0 mL) e extraiu essa solução com acetato de etila (3 x 3,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e concentrada no rota-evaporador. O produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária, e uma mistura de hexano e acetato de etila como fase móvel (99/1), obtendo-se os 8 selênio acetilenos puro.

As diversas condições experimentais avaliadas, tais como tempo, temperatura, base e o uso ou não de catalisadores, serão especificadas nos resultados e discussão.



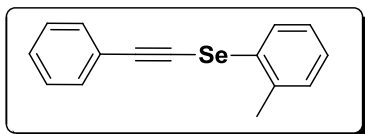
Rendimento: 78 % (0,096g)

Características físicas: óleo amarelo claro

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): 7.65-7.55 (m, 2H); 7.45-7.54 (m, 2H); 7.32 – 7.17 (m, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 131.7; 129.5; 128.9; 128.3; 127.1; 123.1; 102.9; 69.2 ppm.

3.4.1.2 Preparação do feniletinil (o-tolil) selano (4b)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1.**

Rendimento: 45% (0,055 g)

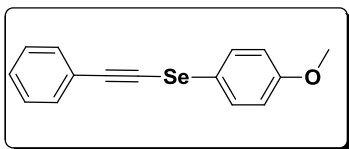
Características físicas: óleo

amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): 7.85-7.76 (m, 1H); 7.55-7.47 (m, 2H); 7.37-7.30 (m, 3H); 7.23-7.15 (m, 3H); 2.37 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 50 MHz): 136.5; 131.7; 130.22; 129.5; 129.3; 128.5; 128.3; 127.1; 123.2; 103.0; 69.1; 20.9 ppm.

3.4.1.3 Preparação do 4-metoxifenil (feniletinil) selano (4c)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1.**

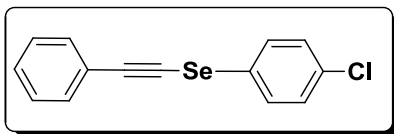
Rendimento: 76% (0,0935 g)

Características físicas: óleo amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): 7.53 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7.50-7.41 (m, 2H); 7.34-7.27 (m, 3H); 6.88 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 3.79 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 159.4; 131.8; 131.7; 128.4; 128.3; 123.3; 118.3; 115.3; 101.5; 70.4; 55.4 ppm.

3.4.1.4 Preparação do 4-clorofenil (feniletinil) selano(4d)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1.

Rendimento: 29% (0,064 g)

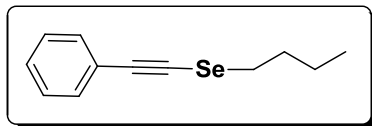
Características físicas: óleo

amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): : 7.55-7.49 (m, 4H); 7.38-7.27 (m, 5H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 50 MHz): 133.3; 131.8; 130.3; 129.6; 128.7; 128.4; 127.1; 122.9; 103.3; 68.6 ppm.

3.4.1.5 Preparação do n-butil (feniletinil) selano (4e)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1.

Rendimento: 51% (0,063g)

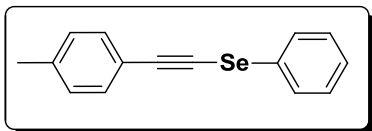
Características físicas: óleo

amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): 7.44-7.38 (m, 2H); 7.33-7.27 (m, 3H); 2.88 (t, 2H, *J* = 6 Hz); 1.93-1.78 (m, 2H); 1.57-1.43 (m, 2H); 0.96 (t, 3H, *J* = 14,67 Hz) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 131.4; 128.2; 128.0; 123.7; 99.3; 70.5; 32.2; 29.3; 22.5; 13.5 ppm.

3.4.1.6 Preparação do fenil (p-toliletinil) selano (4f).



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1

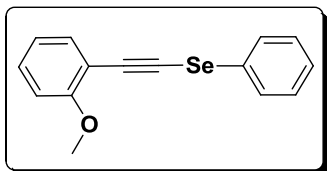
Rendimento: 60 % (0,074 g)

Características físicas: Óleo amarelado

RMN ¹H : (200 MHz, CDCl₃): 7.64-7.58 (m, 2H); 7.48-7.28 (m, 5H); 7.21-7.14 (m, 2H); 2.40 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 138.9; 132.4; 131.8; 129.6; 129.2; 128.9; 127.0; 120.1; 103.2; 68.2; 21.6 ppm.

3.4.1.7 Preparação do (4-metoxifenil) etinil (fenil) selano (4g)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1**.

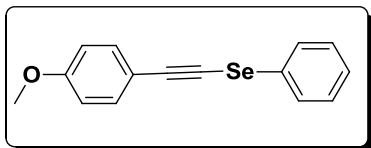
Rendimento: 65% (0,08 g)

Características físicas: Óleo amarelo

RMN ¹H: (CDCl₃, 400MHz): 7.60 (d, 2H, *J* = 8 Hz); 7.49 (d, 2H, *J* = 9 Hz); 7.34 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz); 7.27 (t, 1H, *J* = 7.16); 6.9 (d, 2H, *J* = 9 Hz); 3.83 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 160; 133.6; 129.6; 129.3; 128.8; 127; 115.2; 114; 103; 67.2; 55.3.

3.4.1.8 Preparação do (2-metoxifenil) etinil (fenil) selano (4h)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1**

Rendimento: 65% (0,08 g)

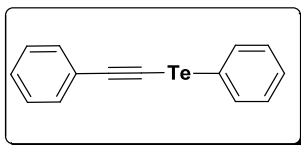
Características físicas: óleo amarelo

RMN ¹H: (200 MHz, CDCl₃): 7.65-7.59 (m, 2H); 7.44 (dd, 1H, *J* = 7,7 Hz and 1,8 Hz); 7.36-7.19 (m, 4H); 6,95-6.84 (m, 2H); 3.92 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): 160.1; 133.3; 129.9; 129.4; 128.6; 126.8; 120.3; 112.3; 110.5; 99.6; 72.7; 55.7 ppm.

3.4.2 Preparação dos teluro acetilenos (5a-h)

Em um tubo de Schlenk, munido de uma barra de agitação magnética, foi adicionada a mistura de ditelureto de difenila (0,25 mmol, 0,102 g), o óxido de ferro nanoparticulado (10 mol%, 0,0116 g) , carbonato de potássio (0,5mmol, 0,07 g) fenil acetileno (0,5 mmol, 0,051 g; $d = 0,93 \text{ g/mL}$; $V = 0,05 \text{ mL}$) e por fim, o solvente DMF (3,0 mL). Em seguida, o frasco foi vedado com um septo e a mistura reacional foi submetida à temperatura $80 \text{ }^\circ\text{C}$ onde permaneceu por 14 h. Após o término da reação, a mistura reacional foi adicionado água (2 x 3,0 mL) e extraiu essa solução com acetato de etila (3 x 3,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e concentrada no rota-evaporador. O produto foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano e acetato de etila, (99/1) como fase móvel, obtendo-se os 8 teluro acetilenos puro.



Rendimento: 91% (0,112g)

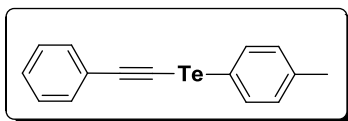
Características físicas: óleo

RMN ^1H : (CDCl_3 , 400 MHz): 7.79-7.77 (m, 2H); 7.52-7.50 (m, 2H); 7.38-7.33 (m, 3H); 7.32-7.29 (m, 3H) ppm

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 135.0;

131.8; 129.7; 128.6; 128.2; 127.9; 123.3; 114.2; 113.1; 47.5 ppm.

3.4.2 2 Preparação do (feniletinil) (*p*-tolil) telano (5b)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.2**

Rendimento: 92% (0,113 g)

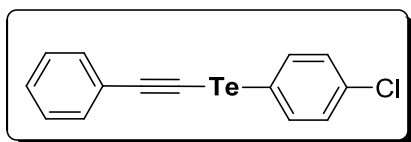
Características físicas: óleo

incolor:

RMN ¹H: (CDCl₃, 400 MHz): 7.66 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz); 7.47-7.42 (m, 2H); 7.33-7.28 (m, 3H); 7.09 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz); 2.34 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 138.1; 135.7; 131.8; 130.6; 128.5; 128.2; 123.5; 113.7; 108.6; 47.5; 21.1 ppm.

3.4.2.3 Preparação do (4-clorofenil) (feniletinil) telano (5c)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1**

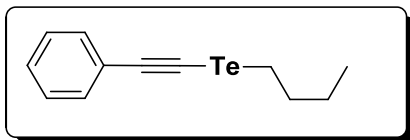
Rendimento: 70% (0,086g)

Características físicas: sólido

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz): : 7.55-7.49 (m, 4H); 7.38-7.27 (m, 5H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 50 MHz): 133.3; 131.8; 130.3; 129.6; 128.7; 128.4; 127.1; 122.9; 103.3; 68.6 ppm.

3.4.2.4 Preparação do n-butil (feniletinil) telano (5d)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao **3.4.1**

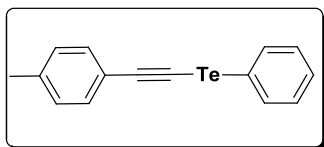
Rendimento: 66% (0,081 g)

Características físicas: óleo

RMN ¹H: (CDCl₃, 200 MHz):
δ 7.44-7.36 (m, 2H); 7.34-7.25 (m, 3H); 2.90 (t, 2H, *J* = 7.5Hz); 1.99-1.85 (m, 2H); 1.55-1.37 (m, 2H); 0.96 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz) ppm

RMN ¹³C: (CDCl₃, 50 MHz): 131.7; 128.1; 123.7; 111.3; 44.4; 33.6; 24.7; 13.4; 9.94 ppm

3.4.2.5 Preparação do fenil (*p*-tolietinil) telano (5e)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1.

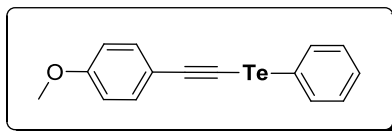
Rendimento: 80% (0,098 g)

Características físicas: sólido amarelo claro

RMN ¹H : (200 MHz, CDCl₃): 7.64-7.58 (m, 2H); 7.48-7.28 (m, 5H); 7.21-7.14 (m, 2H); 2.40 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 138.9; 132.4; 131.8; 129.6; 129.2; 128.9; 127.0; 120.1; 103.2; 68.2; 21.6 ppm.

3.4.2.6 Preparação do (4-metoxifenil) etinil (fenil) telano (5f)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1.

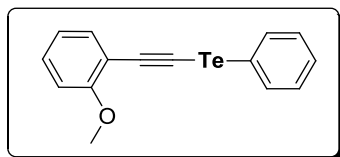
Rendimento: 70% (0,086 g)

Características físicas: sólido amarelado-esverdeado

RMN ¹H: (CDCl₃, 400 MHz): 7.76-7.73 (m, 2H); 7.44 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz); 7.29-7.26 (m, 3H); 6.86 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz); 3.82 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 159.9; 134.9; 133.7; 129.7; 127.8; 115.5; 114.2; 113.8; 113.4; 55.3; 45.1 ppm.

3.4.2.7 Preparação do (2-metoxifenil) etinil (fenil) telano (5g)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1

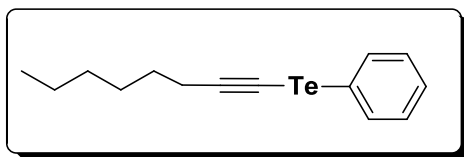
Rendimento: 65% (0,079 g)

Características físicas: óleo amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 400 MHz): 7.77-7.74 (m, 2H); 7.42 (dd, 1H, *J* 7.6 Hz and 1.7 Hz); 7.29-7.24 (m, 4H); 6.93-6.87 (m, 2H); 3.88 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 160.3; 134.6; 133.7; 129.9; 129.6; 127.6; 120.3; 113.7; 112.5; 110.7; 55.7; 51.1 ppm

3.4.2.8 Preparação do oct-1-nil (fenil) telano (5h)



Foi utilizado procedimento experimental semelhante ao 3.4.1

Rendimento: 52%
(0,064 g)

Características físicas:

Óleo amarelado

RMN ¹H: (CDCl₃, 400 MHz): 7.70-7.64 (m, 2H); 7.28-7.19 (m, 3H); 2.57 (t, 2H, *J* = 8Hz); 1.60-1.52 (m, 2H); 1.45-1.38 (m, 2H); 1.32-1.25 (m, 4H); 0.89 (t, 3H, *J* = 8Hz) ppm.

RMN ¹³C: (CDCl₃, 100 MHz): 137.9; 134.7; 129.6; 127.6; 116.2; 34.7; 31.3; 28.9; 28.5; 22.6; 21.1; 14.1 ppm.

3.5 Recuperação do Fe_3O_4 nano:

Após o término da reação, a mesma foi submetida a um forte magneto de modo que o catalisador de ferro nano migrasse para ele. A solução foi decantada e o catalisador lavado sucessivas vezes com água (3 mL, 3 vezes) e acetato de etila (3 mL, 3 vezes). Em seguida, o oxido de ferro (II) e (III) foi seco sobre vácuo e reutilizado em reações subseqüentes.



Figura 6: Recuperação do catalisador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho. Inicialmente serão avaliados diferentes catalisadores de ferro. Em seguida, será abordado à influência da utilização de diversos solventes, bases, bem como tempo e temperatura da reação. Ainda será apresentado um estudo com relação ao escopo da reação e por fim um estudo sobre reciclabilidade catalisador.

4.1 Preparação dos calcogeno acetilenos

De acordo com o interesse do nosso grupo no desenvolvimento de compostos contendo átomos de selênio ou telúrio com propriedades importantes e em concordância com os objetivos traçados, propôs-se o desenvolvimento de uma nova metodologia para a preparação de seleno- e teluro acetilenos, com grande variedade estrutural (Figura 1).

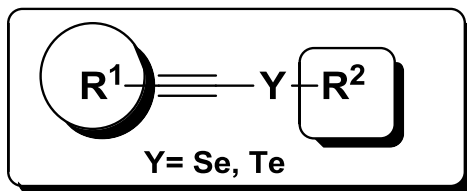
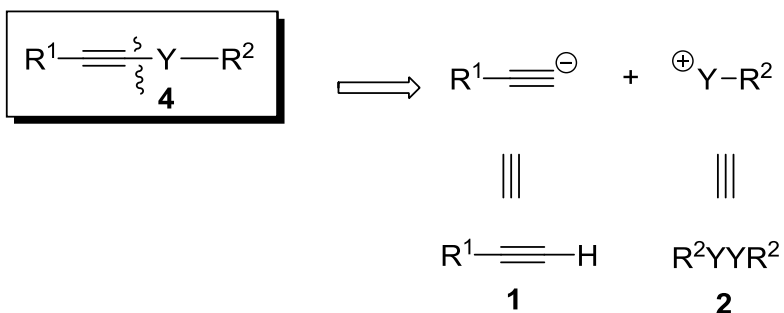


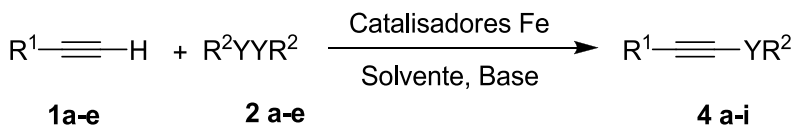
Figura 1: Estrutura geral dos calcogeno acetilenos.

Para tanto, primeiramente, realizou-se a análise retrossintética do composto desejado, objetivando uma rota sintética adequada (Esquema 20). Dessa forma, através de uma desconexão da ligação C-Y do composto de interesse, observa-se que os alcinos terminais podem ser os equivalentes sintéticos dos “synthons” ânions acetiletos. Em relação ao grupamento organocalcogênio, pode-se inferir que, estes poderiam ser oriundas dos dicalcogenetos de diorganoíola, os quais são compostos estáveis e de fácil manipulação.^{47,48}



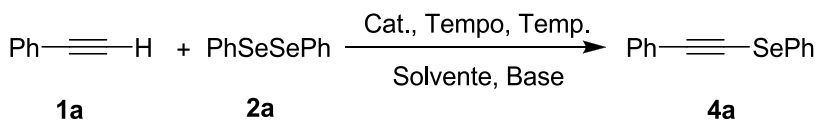
Esquema 20

Baseado nesta análise planejou-se a preparação dos seleno- e teluro acetilenos através de uma nova metodologia, com um procedimento experimental simples e eficiente, utilizando catalisadores de ferro na presença de base. (Esquema 21).



Esquema 21

Como reação teste foi utilizada a reação do disseleneto de difenila **2a** com fenilacetileno **1a** conforme o Esquema 22. Para a otimização das condições reacionais foram estudados 5 parâmetros diferentes, catalisadores, base, solvente, tempo e temperatura.



Esquema 22

Inicialmente, a fim de estabelecer o melhor catalisador reacional, reagiu-se 1 eq. de fenilacetileno (0,5 mmol) **1a**, 0,5 eq. de disseleneto de difenila (0,25 mmol) **2a** na presença de 1 eq. K_2CO_3 (0,5 mmol), e 3 mL de DMF, na presença de diferentes catalisadores de ferro. Cabe salientar ainda que o sistema reacional foi agitado a uma temperatura de 80 °C durante 14 h (Tabela 1).

Primeiramente, verificou-se que na ausência de catalisador levou à formação apenas do subproduto **40** (Tabela 2, Entrada 1). Nesse caso observou-se a formação dos bis-selenetos

vinílicos (subprodutos), cujos isômeros cis e trans foram quantificados por espectrometria de massas. A formação destes compostos já tinha sido descrita na literatura.⁵⁹

No entanto, quando empregou-se Fe_2O_3 nano como catalisador, o produto desejado **4a** foi obtido em 60% de rendimento e o bis-seleneto vinílico em somente 5% (Tabela 2, Entrada 2)

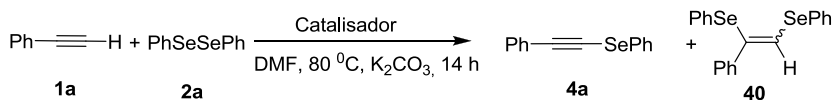
Da mesma forma, quando se utilizou Fe_3O_4 nano como catalisador o produto desejado **4a** foi obtido com 78% de rendimento enquanto que o subproduto **40** foi obtido em quantidade irrisória (Tabela 1, Entrada 3).

Nestes estudos preliminares, observou-se que o Fe_3O_4 nano apresentou uma atividade catalítica maior quando comparado a outros catalisadores de ferro nanoparticulados como, por exemplo, Fe_2O_3 e CuFe_2O_3 (Tabela 1, Entradas 2 - 4).

Nesse estudo, comprovou-se ainda que, catalisadores nanoparticulados de ferro foram mais eficientes que os catalisadores convencionais de ferro não nanoparticulados (Tabela 1, Entradas 5-8). Ou seja, quando a reação foi realizada com o catalisador de Fe_3O_4 convencional, não nanoparticulado, o produto **4a** foi sintetizado em 33% e, além disso, observou-se um aumento pronunciado na formação subproduto vinílico da reação (Tabela 1, Entrada 4). Com Fe^0 o produto obtido **4a** e o subproduto **40** foram ambos obtidos com 38% de rendimento (Tabela 1, Entrada 5). Usando os catalisadores de FeCl_3 e $\text{Fe}(\text{acac})_3$, levaram a formação do produto desejado **4a** com

apenas 40 e 30 % de rendimento, respectivamente (Tabela 1, Entradas 7 e 8).

Tabela 1: Influência dos catalisadores na formação de 4a e 40



Entrada	Cat. (10 mol%)	Rend. 4a (%) ^a	Rend. 40 (%) ^a	(E:Z) ^b
1	-	Traços	30	45:55
2	Fe ₂ O ₃ nano	60	5	20:80
3	Fe ₃ O ₄ nano	78	4	20:80
4	CuFe ₂ O ₃ nano	70	10	20:80
5	Fe ₃ O ₄	33	30	25:75
6	Fe ⁰	38	38	15:85
7	FeCl ₃	40	30	15:85
8	Fe(acac) ₃	30	30	85:15

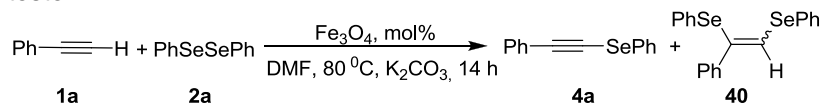
^a Rendimento isolado. ^b Proporção calculada por CG-MS.

Estabelecido o melhor catalisador, estudou-se a variação da quantidade do mesmo e o seu efeito sobre o rendimento da reação (Tabela 2).

Inicialmente, utilizando 2 mol% de catalisador, o produto desejado foi obtido com 30%, enquanto que o subproduto foi de 12% (Tabela 2, Entrada 1). Com o aumento gradativo da quantidade de catalisador Fe₃O₄ utilizada na reação de 2 mol% a 10 mol%, observou-se um acréscimo do produto **4a** e uma diminuição do subproduto **40** (Tabela 2, Entradas 2, 3 e 4).

Entretanto, quando se dobrou a quantidade de catalisador para 20 mol% não foi observado um aumento significativo no rendimento da reação (Tabela 2, Entrada 5). Assim, estabeleceu-se que a melhor quantidade de catalisador para a reação é de 10 mol%.

Tabela 2: Variação da quantidade de óxido de ferro na reação teste.



Entrada	Quant. (mol%)	Rend. 4a (%)	Rend. 40 (%)	(E:Z) ^a
1	2	30	12	20:80
2	5	67	8	20:80
3	10	78	4	20:80
4	20	79	4	20:80

^a Rendimento isolado. ^b Proporção calculada por CG-MS.

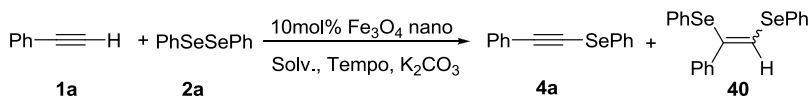
Tendo estabelecido a melhor quantidade de catalisador, o tempo reacional, a base, solvente e a temperatura foram variadas a fim de se encontrar um parâmetro ideal para a reação (Tabelas 3-4).

Inicialmente foram realizadas variações com diferentes solventes em diferentes tempos (Tabela 3, Entradas 1-7), onde verificou-se que com a diminuição do tempo reacional para 10 horas o rendimento na formação do produto **4a** diminuiu para 66% (Tabela 3, Entrada 1), enquanto que o subproduto **40** se manteve em 4 % (Tabela 3, Entrada 1). Quando se aumentou o tempo para 14 h, o produto **4a** obtido foi de 78 % e o subproduto **40 a-b** com 4 % de rendimento (Tabela 3, Entrada 2). Entretanto, quando se aumentou o tempo reacional para 28 h, observou-se um decréscimo no rendimento obtendo-se o correspondente produto **4a** em 69 % de rendimento e um aumento significativo na formação do subproduto **40** para 10 % (Tabela 3, Entrada 4).

Testou-se, também, a influência de diferentes solventes no resultado da reação (Tabela 3, Entradas 1-7). Utilizou-se solventes polares apróticos tais como DMSO, DMF, CH₃CN e THF. Observou-se que o DMF é o melhor solvente para a reação, fornecendo o produto desejado **4a** em bons rendimentos 78%, e o subproduto **40** em 4% (Tabela 3, Entrada 2). No entanto, a reação também se mostrou efetiva em DMSO onde o produto **4a** foi obtido em 65% e o subproduto **40** em 8% (Tabela 3, Entrada 4). A utilização de acetonitrila resultou em um decréscimo drástico na formação do produto **4a** (38 %) e um

aumento significativo na formação do subproduto **40** (23%, Tabela 3, Entrada 5). Ao usar uma mistura de DMF e H₂O o produto desejado **4a** foi obtido com rendimento de apenas 40 %, enquanto que o subproduto foi obtido com 14% (Tabela 3, Entrada 6). Quando se utilizou THF não foi possível observar a formação do produto **4a**, e sim a formação irrisória do subproduto **40 a-b** 6% (Tabela 3, Entrada 7). O DMF foi notavelmente o melhor solvente para a reação.

Tabela 3: Variação do solvente e do tempo na reação teste.



Entrada	Solvente	Tempo (h)	Rend. 4a %	Rend. 40 (%)	(E:Z) ^a
1	DMF	10	66	4	23:77
2	DMF	14	78	4	20:80
3	DMF	28	69	10	25:75
4	DMSO	14	65	8	20:80
5	CH ₃ CN	14	38	23	14:86
6	DMF/H ₂ O	14	40	14	79:21
7	THF	14	-	6	85:15

^a Rendimento isolado. ^b Proporção calculada por CG-MS.

Tendo estabelecido os melhores parâmetros em relação ao tempo e o solvente, avaliou-se então, o efeito de diferentes bases e da temperatura na reação (Tabela 4, Entradas 1-7). A base inicialmente usada foi K_2CO_3 , e o estudo foi estendido também para Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 e KOH. Observou-se que utilizando K_2CO_3 , o produto **4a** foi obtido com 78 % rendimento e o subproduto **40** com 4 % (Tabela 4, Entrada 1). Entretanto, utilizando outras bases resultou em um decréscimo no rendimento reacional. Quando se utilizou Cs_2CO_3 , o produto **4a** obtido foi obtido um rendimento 58 % e 5 % do subproduto **40** (Tabela 4, Entrada 4). Ao passo que, com o uso de hidróxido de potássio levou à obtenção de **4a** com 50 % de rendimento e um aumento pronunciado do rendimento do subproduto **40** 20 % (Tabela 4, Entrada 5). No entanto, a utilização Na_2CO_3 levou somente a formação de traços do produto desejado **4a** e 22 % do subproduto **40** (Tabela 4, Entrada 6). Da mesma forma, na ausência de base no meio reacional não houve a formação do produto **4a** e do subproduto **40** (Tabela 4, Entrada 7). Dessa forma observou que a utilização de base se torna fundamental para a formação do produto desejado.

Além disso, a reação mostrou-se dependente do aquecimento, pois quando a mesma é realizada a temperatura ambiente não houve a formação do produto **4a** e do subproduto **40**, (Tabela 4, Entrada 3). Contudo, aumentando-se a temperatura de 80 °C para 120 °C não se observou um

acréscimo significativo no rendimento da reação (Tabela 4, Entrada 2).

Embora, a preparação de bis-selenetos vinílicos também seja importante,⁵⁹ devido ao grande volume de trabalho e considerando os objetivos traçados na presente dissertação, a quantificação e caracterização dos bis-selenetos vinílicos foi feita apenas quando se aperfeiçoou as condições reacionais. Cabe ainda salientar que utilizando-se as melhores condições reacionais obteve-se o selenoacetileno desejado em 78% de rendimento e o bis-seleneto vinílico em quantidade 4% (Tabela 4, entrada 1).

Tabela 4: Variação da base e temperatura na reação teste.

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{PhSeSePh} \xrightarrow[\text{DMF, 14 h, Base, Temp.}]{10 \text{ mol\% Fe}_3\text{O}_4 \text{ nano}} \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SePh} + \begin{array}{c} \text{PhSe} \quad \text{SePh} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{H} \end{array}$$

1a
2a
4a
40

Entrada	Base	Temp. (°C)	Rend. 4a(%)	Rend. 40(%)	(E:Z)
1	K ₂ CO ₃	80	78	4	20:80
2	K ₂ CO ₃	120	73	6	17:83
3	K ₂ CO ₃	25	-	-	-
4	Cs ₂ CO ₃	80	58	5	18:82
5	KOH	80	50	20	45:55
6	Na ₂ CO ₃	80	traços	22	84:16
7	-	80	-	6	85:15

^a Rendimento isolado. ^b Proporção calculada por CG-MS.

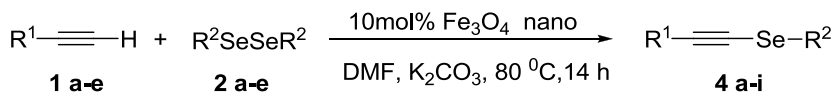
Tendo estabelecido a melhor condição reacional, realizaram-se a síntese de uma série de seleno- e teluro acetilenos, variando-se o grupamento R¹ do alcino terminal e o grupamento R² do disseleneto e/ou ditelureto de diorganoíla (Tabelas 5 e 6).

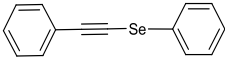
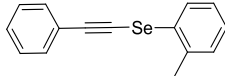
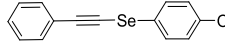
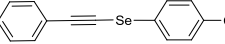
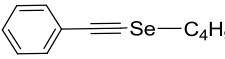
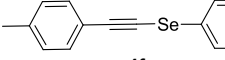
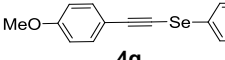
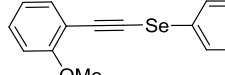
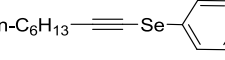
Dessa forma, primeiramente, realizou-se a síntese de diferentes selenoacetilenos variando-se o grupo R¹ do alcino terminal e o grupamento R² do disseleneto de diorganoíla (Tabela 5).

Neste caso, observou-se a influência dos efeitos eletrônicos nesta reação. Os disselenetos de diarila **2b** e **2c** com grupamentos doadores de elétrons, por exemplo, reagiram com fenil acetileno **1a**, fornecendo seus respectivos produtos em bons rendimentos. Dessa forma, quando o disseleneto substituído com o grupamento CH₃ na posição orto do grupo arila, o selenoacetileno desejado foi obtido com 45% de rendimento. Já quando se utilizou-se o disseleneto substituído com OCH₃ na posição para levou à formação do produto **4c** em 76 % de rendimento (Tabela 5, Entradas 2 e 3). Por outro lado, o disseleneto **2d** com substituinte Cl na posição *para* reagiu formando o selenoacetileno **4d** em alto rendimento (Tabela 5, Entrada 4). Utilizando-se um disseleneto alquílico **2e**, com 4 átomos de carbono, o rendimento do produto **4e** foi baixo, mostrando baixa reatividade, uma vez que se obteve apenas, 51% (Tabela 5, Entrada 5).

Em um segundo momento, observou-se a influência dos efeitos eletrônicos dos grupamentos ligados aos alcinos terminais **1 a-e**. Os alcinos terminais com grupos doadores de elétrons reagiram com disseleneto de difenila **2a**, formando os produtos desejados sem mudanças significativas nos rendimentos. Dessa forma, com os grupamentos CH₃ e OCH₃ substituídos na posição *para* dos alcinos terminais **1b e 1c**, os produtos **4f e 4g** foram obtidos em 60 e 65 % de rendimento, respectivamente (Tabela 5, Entradas 6 e 7). Utilizando um alcino terminal **1d**, com um substituinte OCH₃ em *orto*, observou-se que o rendimento do produto **4h** não se alterou significativamente em relação ao **4g** (Tabela 5, Entrada 8). Além disso, foi sintetizado o produto **4i** a partir do octino **1e**, um alcino alifático de cadeia longa, e disseleneto de difenila, apresentando uma queda significativa no rendimento (Tabela 5, Entrada 8).

Tabela 5: Síntese dos seleno acetilenos (4a-i)



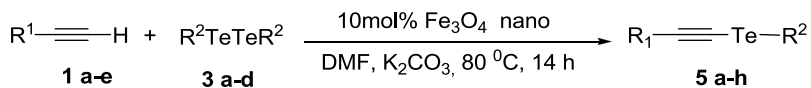
Entrada	R ¹	R ²	Produto	Rend. (%)
1	Ph	Ph	 4a	78
2	Ph	<i>o</i> -Me	 4b	45
4	Ph	<i>p</i> -MeO	 4c	76
3	Ph	<i>p</i> -Cl	 4d	77
5	Ph	<i>n</i> -C ₄ H ₉	 4e	51
6	<i>p</i> -MePh	Ph	 4f	60
7	<i>p</i> -MeoPh	Ph	 4g	65
8	<i>o</i> -MeOPh	Ph	 4h	65
9	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Ph	 4i	50

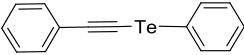
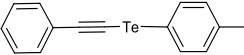
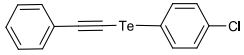
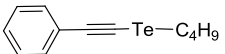
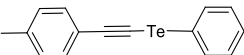
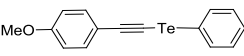
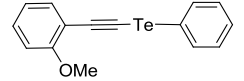
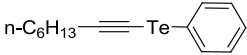
Adicionalmente, estendeu-se este método para a preparação de teluroacetilenos contendo diversos grupos funcionais. Como mostrado na Tabela 6, os teluroacetilenos desejados **5 a-h** foram obtidos em bons a excelentes rendimentos em reação de acoplamento com óxido de ferro (II) e (III) nanoparticulado. O rendimento da reação entre fenilacetileno **1a** e ditelureto de difenila **3a** para a síntese do produto **5a** foi de 91% (Tabela 1, Entrada 1). A presença de grupamentos doadores de elétrons, como a metila, ou de grupamentos retiradores de elétrons, como o cloro, nos anéis aromáticos dos diteluretos **3b e 3c** influenciaram na reatividade das reações, uma vez que, os produtos obtidos **5b e 5c** variaram seus rendimentos de 92% e 70%, respectivamente (Tabela 6, Entradas 2 e 3). Entretanto, quando se reagiu o ditelureto dialquílico **3d** com fenilacetileno **1a** obteve-se o produto **5d** com 66% de rendimento (Tabela 6, Entrada 4).

Estudou-se, também, a influência dos substituintes ligado ao alcino terminal, onde observou bons rendimentos na presença de grupos doadores de elétrons (Entradas 5 e 6). Dessa forma, na presença dos grupamentos CH₃ e OCH₃ substituídos na posição *para* dos alcinos **1b e 1c**, obtiveram-se produtos **5e e 5f** com 60 e 70 % de rendimento, respectivamente (Tabela 6, Entradas 5 e 6). Utilizando um alcino terminal, com um OCH₃ em posição *orto* **1d**, o rendimento do produto **5g** não se alterou de maneira significativa em relação ao **5f** (Tabela 5, Entrada 7). O menor rendimento obtido foi quando reagiu-se o

alcino alquílico, octino **1e**, com ditelureto de difenila **3a**, obtendo-se o produto **5h** com apenas 52% (Tabela 6, Entrada 6).

Tabela 6: Síntese dos teluro acetilenos **5a-h**



Entrada	R ¹	R ²	Produto	Rend. (%)
1	Ph	Ph	 5a	91
2	Ph	<i>p</i> -Me	 5b	92
3	Ph	<i>p</i> -Cl	 5c	70
4	Ph	<i>n</i> -C ₄ H ₉	 5d	66
5	<i>p</i> -MePh	Ph	 5e	60
6	<i>p</i> -MeOph	Ph	 5f	65
7	<i>o</i> -MeOPh	Ph	 5g	70
8	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Ph	 5h	52

Realizou-se a caracterização dos seleno- e teluro acetilenos sintetizados com base em seus dados de RMN ^1H e RMN ^{13}C e todos os compostos apresentaram dados espectrais de acordo com suas estruturas propostas. Todos estes dados, incluindo os rendimentos obtidos e as características físicas estão descritos na parte experimental.

A seguir será discutida, a título de exemplo, a atribuição de sinais nos espectros de RMN do teluro acetileno **5f**, escolhido como representante dessa classe de compostos.

No espectro de RMN ^1H (Figura 6), observa-se em 6,86 ppm um dubleto com constante de acoplamento de 10 Hz com integral relativa à 2H, característicos aos hidrogênios aromáticos que sofrem efeito da blindagem do grupo metoxila. Estes hidrogênios mais blindados estão em posição *orto* ao oxigênio do acetileno, denominados **H¹**. Na região compreendida entre 7,28 e 7,27 ppm observa-se um multiplete de integral relativa para 2H, característicos dos hidrogênios aromáticos ligados em posição *orto* ao telúrio, denominados **H²**. Estes, por sua vez, também sofrem um efeito de blindagem do átomo de telúrio, e por isso encontram-se em campo mais alto. Em 7,44 ppm, observa-se um dubleto de integral relativa a 2H, referentes aos demais hidrogênios do teluroacetileno, com constante de acoplamento de 10Hz, denominados **H³**. Na região compreendida entre 7,73 e 7,75, observa-se um multiplete com integral relativa referente a 3 hidrogênios referentes aos demais hidrogênios das fenilas, **H⁴**. Por último, em 3,82 ppm, encontra-se um singlete, de integral

relativa a 3H, referente aos hidrogênios ligados ao grupo metila, denominados **H⁵**.

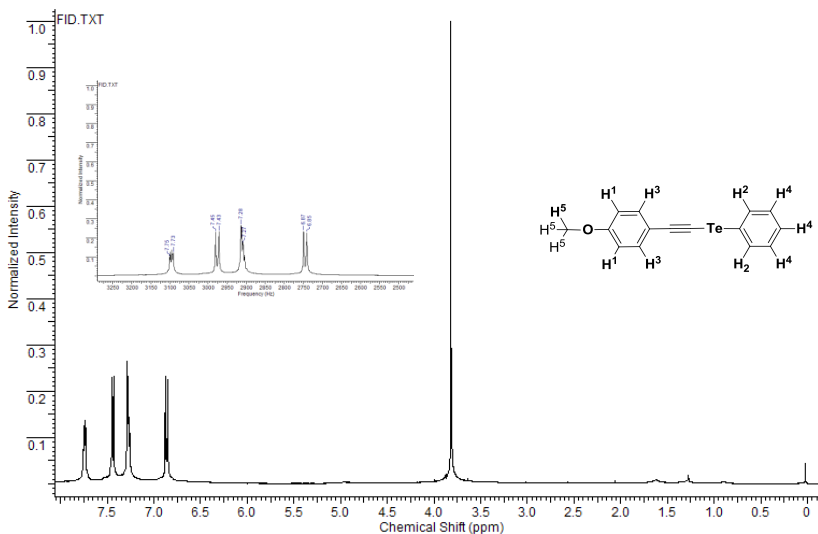


Figura 7: Espectro de ^1H RMN (200 MHz) em CDCl_3 do composto **5f**.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 8), observam-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando dez sinais.

No deslocamento químico de 159,9 ppm, encontra-se o carbono aromático ligado diretamente ao átomo de oxigênio, denominado **C2**. Em deslocamentos químicos 134,9; 133,7; 129,7; 127,8; 113,8 ppm, encontram-se todos os sinais correspondentes aos carbonos dos anéis aromáticos. O sinal 113,9 se refere aos carbonos aromáticos denominados C-3, uma vez que o oxigênio tem propriedades eletronegativas, sendo

capaz de blindar o átomo de carbono, denominado **C3**. Outro sinal, pouco intenso que aparece na região de 115,4 ppm se refere ao carbono ligado a ligação tripla denominado **C6**. Este sinal possui uma menor intensidade, devido ao fato de não possuir átomos de hidrogênios ligados a ele. O mesmo ocorre em 45,2 ppm, que corresponde ao carbono da ligação tripla ligado ao telúrio (**C-7**). Em 55,33 ppm encontra-se o sinal referente à metila ligada no átomo de oxigênio, denominado **C1**.

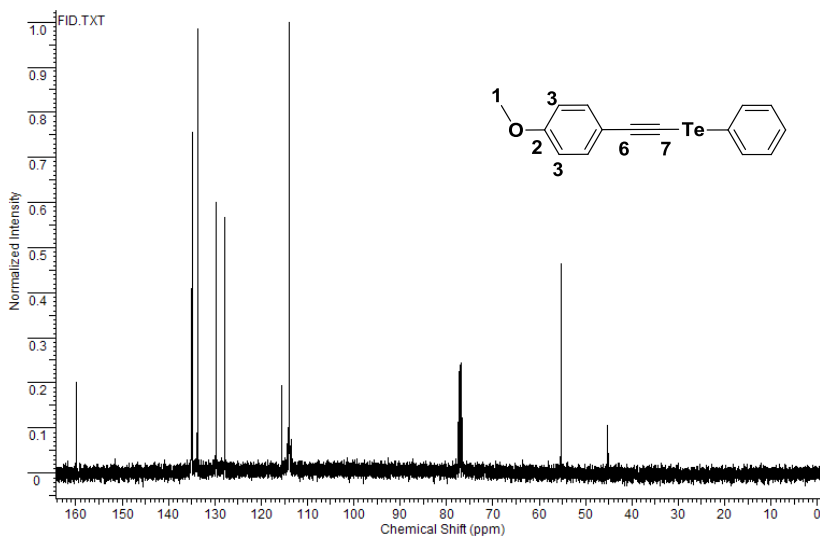


Figura 8: Espectro de ^{13}C RMN do composto **5f** em CDCl_3 a 400 MHz.

Embora o mecanismo da reação ainda não esteja elucidado, baseado em alguns trabalhos descritos em literatura,³³ foi proposto um ciclo catalítico (Figura 9).

Segundo o mecanismo proposto, a reação inicia-se com a complexação do alcino terminal ao catalisador nanoparticulado de ferro, formando a espécie **A**. Posteriormente a base captura o próton do alcino terminal formando bicarbonato de potássio e a espécie **B**. Por sua vez, a espécie **B** reage com o dicalcogeneto formando a espécie **C**. Adicionalmente, o íon calcogenolato gerado no meio seria reoxidado pelo oxigênio do ar. Então a espécie **C** leva à formação do calcogenoacetileno desejado por uma eliminação redutiva, regenerando o catalisador que retornaria para o ciclo catalítico.

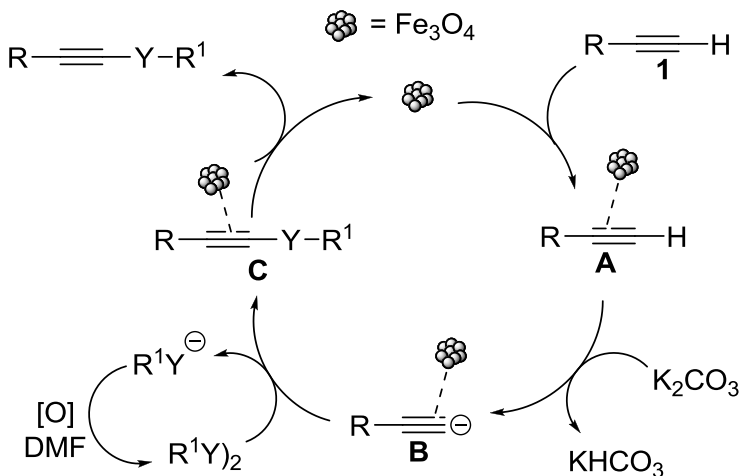


Figura 9: Ciclo catalítico proposto para a síntese dos seleno e teluro acetilenos.

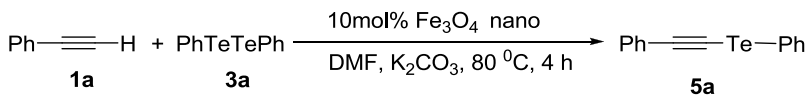
4.2. Estudo da Recuperação do Fe₃O₄ nano

Promoveu-se a recuperação do catalisador Fe₃O₄ nano com intuito de tornar a síntese dos seleno- e teluro acetilenos mais robusta.

Para isso, a reação escolhida para promover a reciclabilidade do catalisador foi o acoplamento ditelureto de difenila **3a** com fenilacetileno **1a** (Tabela 7). Após o término da reação, resfriou-se a temperatura ambiente e submeteu-se a mesma a um forte magneto de modo que o catalisador de ferro nano migrasse para ele. A solução foi decantada e o catalisador lavado sucessivas vezes com água (3 mL, 3 vezes) e acetato de etila (3mL, 3 vezes). Em seguida, o óxido de ferro (II) e (III) nanoparticulado foi seco sobre vácuo e reutilizado em reações subsequentes.

Dessa forma, o mesmo catalisador utilizado na 1ª reação foi recuperado e reutilizado em outras 6 reações subsequentes (Tabela 7). De acordo com os dados da Tabela 7 é possível perceber que após o primeiro ciclo de recuperação, o teluro acetileno (**5a**) foi obtido em 89% de rendimento. No 2º ciclo de recuperação o rendimento foi de 86% e no 3º ciclo, de 80%. Dessa forma, constatou-se que o catalisador Fe₃O₄ nano foi efetivo na reação em quatro ciclos catalíticos. Sendo assim, mas uma vantagem da metodologia proposta.

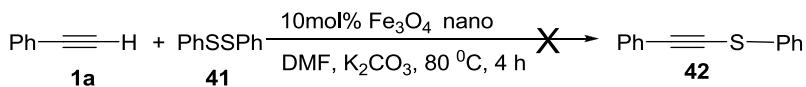
Tabela 7: Estudo da reciclagem do Fe₃O₄ nano na preparação de 5a



Ciclo	Rend. 5a (%)
1	89
2	86
3	80
4	70
5	70
6	65

4.3. Síntese de tio acetilenos

Diante do sucesso na síntese dos seleno- e teluro acetilenos, objetivou-se a síntese de tio acetilenos. Assim, utilizando a melhor condição reacional conseguida para os seleno- e teluroacetions, realizou um teste para a reação de acoplamento entre o dissulfeto de difenila e o fenil acetileno a fim de se obter o produto de interesse, tioacetileno, conforme Esquema 23. Contudo este teste mostrou que a reação não foi eficiente, uma vez que, além da recuperado grande quantidade dos materiais de partida, foi obtido apenas o bis-sulfeto vinílico em baixo rendimento (35 %), como pode ser visto no Esquema 23.



Esquema 23

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos propostos para o presente trabalho e analisando-se os resultados obtidos, é possível fazer algumas generalizações frente à pesquisa realizada:

- Desenvolveu-se uma nova metodologia para a síntese de uma série de seleno- e teluroacetilenos através de uma rota sintética direta, permitindo uma fácil modificação da estrutura desses compostos.
- Nessa metodologia, promoveu-se a síntese dos calcogenoacetilenos a partir de alcinos terminais e dicalcogenetos de diorganoila. A metodologia foi testada para diferentes catalisadores de ferro, dentre os quais o melhor resultado foi utilizando óxido de ferro nanoparticulado (Fe_3O_4).
- O uso de bases se mostrou necessário nessa metodologia, uma vez que, ela promove a desprotonação do alcino. A reação apresentou melhores resultados na presença de carbonato de potássio. Essa foi uma condição importante, pois esta é uma base de fácil manipulação e pode ser facilmente obtida de fontes comerciais.
- Os produtos da reação de acoplamento foram obtidos em até 91% de rendimento e foram devidamente caracterizados por técnicas de ^1H RMN e ^{13}C RMN.

- Realizou-se, ainda, estudos para a reciclabilidade do Fe_3O_4 nanoparticulado uma vez que este apresenta propriedades magnéticas que facilitam sua recuperação. Os estudos comprovaram a eficiência do catalisador frente a sucessivos processos de reciclagem, o que torna esta metodologia ambientalmente adequada.

Por último, cabe salientar, também, que os resultados aqui apresentados estão sendo redigidos na forma de um artigo científico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ (a) KRIEF, A.; HEVESI, L. **Organoselenium chemistry i**; springer: berlin, 1988. (b) BACK, T. G.; **Organoselenium Chemistry: A Practical Approach**, Ed. Oxford University Press: Oxford, U.K., 1999. (c) Procter, D. J. The synthesis of thiols, selenols, sulfides, selenides, sulfoxides, selenoxides, sulfones and selenones. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. V.** 1, p. 835 – 838, 2000.

² (a) BRAGA, A. L.; LÜDTKE, D. S.; VARGAS, F.; BRAGA, R. C. Catalytic Applications of Chiral Organoselenium Compounds in Asymmetric Synthesis. **Synlett.** p. 1453 – 1466, 2006. (b) BRAGA, A. L. VARGAS, F.; Enantioselective Synthesis Mediated by Catalytic Chiral Organoselenium Compounds. *Current Organic Chemistry.* **Curr. Org. Chem.** V. 10, p. 1921 – 1938, 2006.. (c) BRAGA, A. L.; VARGAS, F.; SEHNEM, J. A.; BRAGA, R. C. Efficient Synthesis of Chiral β -Seleno Amides via Ring-opening Reactions of 2-Oxazolines and Their Application in the Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation. **J. Org. Chem.** V. 70, p. 9021 – 9024, 2005. (d) BRAGA, A. L.; PAIXÃO, M. W.; LÜDTKE, D. S.; SILVEIRA, C. C. RODRIGUES, O. E. D.; Synthesis of new Chiral Aliphatic Amino Diselenides and Their application as Catalysts for the Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes. **Org. Lett.** V. 5, p. 2635-2638, 2003. (e) BRAGA, A. L. SILVA, S. J. N.; LÜDTKE, D. S.; DREKENER, R. L.; SILVEIRA,

C. C.; ROCHA, J. B. T.; WESSJOHANN, L. A. Chiral diselenide ligands for the asymmetric copper-catalyzed conjugate addition of Grignard reagents to enones. **Tetrahedron Lett.** V. 43, p. 7329 – 7331, 2002. (f) BRAGA, A. L.; PAIXÃO, M. W.; MARIN, G. Seleno-Imine: A New Class of Versatile, Modular N,Se Ligands for Asymmetric Palladium-Catalyzed Allylic Alkylation. **Synlett.** V. 11, p. 1675 -1678, 2005. (g) BRAGA, A. L.; LÜDTKE, D. S.; SEHNEM, J. A.; ALBERTO, E. E. Modular chiral selenium containinh oxazolines: synthesis and application in the palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation. **Tetrahedron.** V. 61, p. 11664 – 11671, 2005. (h) BRAGA, A. L. SCHWAB, R. S.; AZEREDO, J. B.; LUDTKE, D. S; PAIXÃO, M. W. Organocatalytic asymmetric aldol reactions mediated by a cysteine-derived prolinamide. **Tetrahedron Lett.** V. 49, p. 5094 – 5097, 2008.

³ (a) NOGUEIRA, C. W.; ROCHA J.B.T. Dyphenyl Diselenide a Janus- Faced molecule. **J. Braz. Chem. Soc** V. 21, p 2055 – 2071, 2010 (b) NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G.; ROCHA, J. B. T. Organoselenium and organotellurium compounds: toxicology and pharmacology. **Chem. Rev.** V. 104, n. 12, p. 6255-6285, 2004.

⁴ (a) CASAS, J. S.; ARGÜELLES RODRIGUEZ, M. C.; RUSSO, U; SÁNCHEZ, A.; SORDO, J; LÓPEZ-VÁZQUEZ, A.; LUNGHI,

P.; BONATI, A.; ALBERTINI, R. Diroganotin (IV) complexes of pyridoxal thiosemicarbazone: Synthesis, spectroscopic properties and biological activity. **J. Inorg. Biochem.** V. 69, p. 283 – 292, 1988. (b) TEITZ, Y.; RONEN, D.; VANSOVER, A.; STEMATSKY, T.; RIGGS, J. L.; Inhibition of human immunodeficiency virus by N-methylsatin- β 4'-4'-diethylsemicarbazone and N-allylsatin- β 4'-4'-diallylsemicarbazone. **Antiviral Res.** V. 24, p. 305 – 314, 1994.

⁵ (a) KRIEF, A.; DEROCK, M. **Tetrahedron Lett.** V 43, p 3083, 2002. (b) SHANBERGER, R.J. **Biochemistry of selenium**, Plenum press: New York, 1983. (c) MAY, S.W.; POLLOCK, S.H. **Drugs**, V 56, p 959, 1998.

⁶ COHEN, M. J.; BRAUN, L. **Herbs & natural supplements: an evidence-based guide**. Marrickville, New South Wales: Elsevier Australia, 2007.

⁷ (a) COMASSETO, J. V. Selenium and tellurium chemistry: Historical background. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 21, n. 11, p. 2027-2031, 2010. (b) KOKETSU, M.; YANG, H. O.; KIM, Y. M.; ICHIHASHI, M.; ISHIHARA, H. Preparation of 1,4-oxaselenin from AgNO₃/LDA-assisted reaction of 3-selena-4-pentyn-1-one as potential antitumor agents. **Org. Lett.** V. 1, n. 11, p. 1705-1707, 2001. (c) KLAYMAN, D.L.; GUNTHER, W.H. **Organic**

Selenium compounds: "Their chemistry and biology" Ed. Wiley-Interscience, New York, 1973

⁸ (a) BOLM, C.; LEGROS, J.; LE PAIH, J.; ZANI, L. Iron-catalyzed reactions in organic synthesis. **Chem. Rev.** V. 104, n. 12, p. 6217-6254, 2004. (b) JAMMI, S.; SAKTHIVEL, S.; ROUT, L.; MUCHERJEE, T.; MANDAL, S.; MITRA, R.; SAHA, P.; PUNNIYAMURTHY, T. CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O and C-S cross-coupling reactions: Scope and mechanism. **J. Org. Chem.** V. 74, p. 1971 – 1976, 2008. (b) SINGH, D.; ALBERTO, E. E.; RODRIGUES, O. E. D.; BRAGA, A. L. Eco friendly cross-coupling of diaryl diselenides with aryl and alkyl bromides catalyzed by CuO nanopowder in ionic liquid. **Green Chem.** V. 11; p. 1521 – 1524, 2009. (c) REDDY, V. P.; KEMMAR, A. V.; RAO, R. Unexpected C-Se cross-coupling reaction: copper oxide catalyzed synthesis of symmetrical diaryl selenides via cascade reaction of selenourea with aryl halides/boronic acids. **J. Org. Chem.** V. 24, p. 8720 – 8723, 2010

⁹ ZENG, T.; CHEN, W.; CIRTIU, C. M.; MOORES, A.; SONG, G.; LI, C. Fe₃O₄ Nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine. **Green Chem.** V. 12, p. 570-573, 2010

¹⁰ SCHWARTZ, K.; FOLTZ, C. M. **J. Am. Chem. Soc.** Selenium as an integral part of factor against dietary necrotic liver Degeneration. V 79, p 3292 – 3293, 1957.

¹¹ ANDREESEN, J. R.; LJUNGDAHL, L. Formate dehydrogenase of *Clostridium thermoaceticum*: incorporation of selenium-75 and the effects of selenite, molybdate, and tungstate on the enzyme. **J. Bacteriol.** V 116, p 867 – 873, 1973.

¹² TURNER, D. C.; STADTMAN, T. C. Purification of protein components of the clostridial glycine reductase system and characterization of protein A as a selenoprotein. **Arch. Biochem. Biophys.** V. 154, p 366 – 381, 1973.

¹³ (a) FLOHÉ, L.; GUNZLER, E. A.; SCHOCK, H. H. Glutathione peroxidase: A selenoenzyme **FEBS Lett.** V. 32 p. 132 – 134, **1973.** (b) BRAGA, A. L.; ALBERTO, E. E.; NASCIMENTO, V. Catalytic Application of Selenium and Tellurium Compounds as Glutathione Peroxidase Enzyme Mimetics. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 21, p. 2032 – 2041, 2010. (c) IWAOKA, M.; HOJO, H.; YOSHIDA, S.; KUMAKURA, F.; KOMATSU, I.; ARAI, K.; ONUMA, Y.; SINGH, B. G.; PRIYADARSINI, I. Antioxidant Glutathione peroxidase Activity of Selenogluthatione. **Angew. Chem. Int. Ed.** V, 50, p. 1 – 5, 2011.

¹⁴ (a) FEROCI, G.; FINI, A.; BADIELLO, R.; BRECCIA, A..

Interaction between Selenium Derivatives and Heavy Metal Ions: Cu²⁺ and Pb²⁺. **Microchemical Journal**, V. 57 p.379 – 388, 2007.

(b) RONEY J.P.K. The role of thiols, dithiols, nutritional factors and interacting ligands in the toxicology of mercury. **Toxicology**, V. 234, p. 145 – 156, 2007.

¹⁵ ZENI, G.; NOGUEIRA, C. W.; PRIGOL, M.; LUCHESE, C.; NETO, J. S. S.; SCHUMACHER, R. F.; GODOI, B.; OKORONKWO, A.E. C_{sp}³- tellurium copper cross-coupling: synthesis of alkynyl tellurides a novel class of antidepressive – like compounds. **Tetrahedron Lett.** V 50, p 909 – 915, 2009.

¹⁶ KLAYMAN, D.L.; GÜNTHER, W. H. “**Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology**” Ed.Wiley-Interscience, New York, 1973.

¹⁷ (a) BACK, T. G.; “Organoselenium Chemistry – A practical approach” Ed. Oxford University Press, New York, 1999. (b) SILVEIRA, C. C.; LARGHI, E. L. Selenium Stabilized Carbenium Ions on Organic Synthesis. **J. Braz. Chem. Soc.** V, 9; p. 327 – 340, 1998

¹⁸ COMASSETO, J. V.; SANTOS, A. A.; PRINCIVAL, J. L. Reactive Organometallics from Organotellurides: Application in Organic Synthesis. **J. Braz. Chem. Soc.** V, 21; p. 2042 – 2054, 2010.

¹⁹ LARI, A.; GLEITER, R.; ROMINGER, F. Supramolecular organization based on a van der Waals forces: synthesis and solid state structures of isomeric [6.6]cyclophanes with 2,5-deselenahex-3-yne bridges. **Eur. J. Org. Chem.** V. 2009, n. 14, p. 2267-2274, 2009

²⁰ COMASSETO, J. V.; MENEZES, P. H.; STEFANI, H. A.; ZENI, G.; BRAGA, A. L. Addition of Hydrogen Halides to Acetylenic Selenides. Synthesis of 1-halo-1-selenoalkenes. **Tetrahedron** V. 52, n. 29, p. 9687-9702, 1996.

²¹ YANG, D. Y.; HUANG, X. J. Stereoselective synthesis of conjugated alkydienes via the palladium-catalyzed coupling reaction of (Z)- or (E)-alkenylboranes with (Z)- or (E)-2-halo-1-(alkylseleno)ethenes. **J. Organomet. Chem.** V. 543, p.165-169, 1997.

²² TIECCO, M.; TESTAFERRI, L.; TEMPERINI, A.; BAGNOLI, L.; MARINI, F.; SANTI, C.; TERLIZZI, R. Synthesis of substituted Se-phenyl selenocarboxylates from terminal alkynes. **Eur. J. Org. Chem.** V. 2004, n. 16, p. 3447-3458, 2004.

²³YOSHIMATSU, M.; WATANABE, H.; KOKETSU, E. New cyclization of 4-oxahepta-1,6-diynes bearing sulfur and selenium functional groups. **Org. Lett.** V. 12, n. 18, p. 4192-4194, 2010.

²⁴ MITAMURA, T.; OGAWA, A. Palladium-catalyzed alkynylselenation of acetylenedicarboxylates leading to enyne selenides and application to synthesis of multisubstituted aryl selenides. **Tetrahedron Lett.** V. 51, n. 27, p. 3538-3541, 2010.

²⁵ MANARIN, F.; ROEHRS, J. A.; GAY, R. M.; BRANDÃO, R.; MENEZAES, P. H.; NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G. Electrophilic cyclization of 2-chalcogenealkynylanisoles: Versatile Access to 2-chalcogen-benzo[b]furans. **J. Org. Chem.** V.74, n. 5, p. 2153-2162, 2009.

²⁶ ZIEGLER, G. R.; WELCH, C. A.; ORZECH, C. E.; KIKKAWA, S.; MILLER, S. I. Nucleophilic Substitution at an Acetylenic Carbon: Acetylenic Thioethers from Haloalkynes and Sodium Thiolates. **J. Am. Chem. Soc.** V 85, p 1648 – 1651, 1963.

²⁷ TOMODA, S.; TAKEUCHI, Y.; NOMOURA, Y. Cu(I) Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Selenocyanate in the Presence of Triethylamine. Synthesis of Alkynyl Selenides. **Chem. Lett.** P 253 – 256, 1982.

²⁸ BRAGA, A. L.; RECKZIEGEL, A.; MENEZES, P. H.; STEFANI, H. A. Alkynyl sulfides and selenides from alkynyl bromides and

diorganoyl chalcogenides promoted by copper (I) iodine. **Tetrahedron Lett.** V. 34, n. 3, p. 393-394, 1993.

²⁹ BRAGA, A. L.; SILVEIRA, C. C.; RECKZIEGEL, A.; MENEZES, P. H. Convenient preparation of alkynyl selenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes and phenylchalcogenyl halides in the presence of copper(I) iodine. **Tetrahedron Lett.** V. 34, n. 50, p. 8041-8042, 1993.

³⁰ ZHANG, J.; CHEN, Z. Hypervalent iodine synthesis XXV: An effective synthesis of acetylenic selenides via alkynylphenyliodonium tosylates. **Synth. Comm.** V. 27, n.21, p. 3757-3762, 1997.

³¹ SALVATORE, R.N.; FOX, D. L.; COHEN, R. J. A Novel and Highly Efficient Synthetic Route to Unsymmetrical Organoselenides Using Cesium Bases. **J. Org. Chem** V 69, p 4265 – 4268, 2004.

³² XU, X. H.; LI, R. X.; ZU, K. B.; XIA, X.; LI, J. P., LI, Y.H. A new synthesis of alkynyl tellurides promoted by and 4 A MS. **Chinese Chemical letters.** V 19, p 1401 – 1402, 2008.

³³a) BIEBER, L. W.; DA SILVA, M. F.; MENEZES, P. H. Short and efficient preparation of alkynyl selenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes. **Tetrahedron Lett.** V. 45, n.13, p. 2735-2737, 2004. b) SHARMA A.; SCHWAB, R. S.; BRAGA, A. L.; BARCELLOS, T.; PAIXÃO, M.W. A convenient synthetic route for alkynylselenides from alkynyl bromides and diaryl diselenides employing copper(I)/imidazole as novel catalyst system. **Tetrahedron Lett.** V.49, n. 35, p. 5172-5174, 2008.

³⁴ RAMPON, D. S.; GIOVENARDI, R.; SILVA, T. L.; RAMBO, R.S.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. Chalcogenoacetylenes obtained by indium(III) catalysis: dual catalytic activation of diorgano dichalcogenides and C_{sp}-H bonds. **Eur. J. Org Chem.** V 35, p 7066 – 7070, 2011.

³⁵ (a) MASCIANGIOLI, T.; ZHANG, W.-T. **Environ. Sci. Technol.** V 37, p.102 -106, 2003. (b) QUINA, F. H.; Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Quim. Nova**, V. 27; p. 1028 – 1029, 2004.(c) ALDO J. G. Z. Quimica de nanomaterias. **Quim. Nova**, V 30; p 1469 – 1479, 2007. (d) OSWALDO L. A. Cartilha sobre nanotecnologia. UNICAMP/FUNCAMP, 2010.

³⁶ (a) CHIU, P. W.; DUESBERG, G. S.; DETTLAF-WEGLIKOWSKA, U.; ROTH, S.; Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization. **Appl, Phys. Lett.**, V.

80, p. 3811 – 3814, 2002. (b) RODRIGUES, O. E. D.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. O.; BARROS, E. B.; MENDES FILHO, J. FIM, Y. A.; MURAMATSU, H.; ENDO, M.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M.S; SOUZA FILHO, A, G. Synthesis and Characterization of Selenium–Carbon Nanocables.. **Nano Lett.** V. 11; p. 3651 - 3655, 2008.

³⁷ JAMMI, S.; SAKTHIVEL, S; ROUT, L.; MUCHERJEE, T.; MANDAL, S.; MITRA, R.; SAHA, P.; PUNNIYAMURTHY, T. CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O and C-S cross-coupling reactions: Scope and mechanism. **J. Org. Chem.** V. 74, n. 5, p. 1971 – 1976, 2009

³⁸. BELLER, M.; ZHANG, S.; BRUCKNER, A.; POHL, M.; TSE, M. K.; SHI, F. Turning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano-Fe₂O₃ in Selective Oxidations. **Angew. Chem. Int. Ed.** V 46, p 8866 – 8868, 2007.

³⁹ YANG, C.; WU J.; HOU, Y. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chem. Commun.** V. 47, p 5130 – 5141, 2011

⁴⁰ FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; GHOLINEJAD, M.; HOSEINI, J. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles-catalyzed

80

Sonogashira-Hagihara reactions in ethylene glycol under ligand-free conditions. **Adv. Synth. Catal.** V. 353, n. 1, p. 125-132, 2011.

⁴¹ SINGH, D.; DEOBALD, A. M.; CAMARGO, L. R. S.; TABARELLI, G.; RODRIGUES, O. E. D.; BRAGA, A. L. Na efficient one-pot synthesis of symmetrical diselenides or ditellurides from halides with CuO nanopowder/Se⁰ or Te⁰/base. **Org. Lett.** V. 12, n. 15, p. 3288 – 3291, 2010

⁴² SINGH, D.; ALBERTO, E. E.; RODRIGUES, O. E. D.; BRAGA, A. L. Eco-friendly cross-coupling of diaryl diselenides with aryl and alkyl bromides catalyzed by CuO nanopowder in ionic liquid. **Green Chem.** V. 11, n. 10, p. 1521-1524, 2009.

⁴³ NAGESWAR, Y. V. D.; MURTHY, S.N.; SWAPNA, K. Magnetically Separable and Reusable Copper Ferrite Nanoparticules for Cross-Coupling of Aryl Halides with Diphenyl Diselenide. **Eur. J. Org. Chem.**, V x, p 1940 – 1946, 2011.

⁴⁴ (a) The question of meteoritic versus smelted nickel-rich iron: Archaeological evidence and experimental results. **World Archeology**, V. 20, p 403-421, 2010 (b) TEWARI, R.; The origins of Iron Working in India: New evidence from the Central Ganga plain and the Eastern Vindhya. **Antiquity Journal** V. 77, p 536 – 544, 2003.

⁴⁵ (a) JONES, C. J. A. A química do elementos dos blocos d e f. University of Birmingham, Grã-Betanha, 2002. (b) ROBSON, F. F. Química de coordenação fundamentos e atualidades. Ed. Átomo, 2005. Cap 6, p 157 - 193

⁴⁶ PIERRE, L.; ROALD, H. Ferrocene: Ironclad history or Rashomom Tale. **Angew. Chem. Int. ed.** V 39, p 123 – 124, 2000.

⁴⁷ (a) PETER, A.; LORETA J. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Ed Bookman, Porto Alegre, 2001.(b) LEE J. D. Química inorgânica não tão concisa. Ed Edgard Blucher LTDA. Universidade de Tecnologia Loughborough, 1991

⁴⁸ (a) NEUBERGER, T.; SCHOPF, B.; HOFMMAN, H.; HOFMAN, M.; VON RECHENBERG, **B. J Magn Magn Mater**, V 293, p 483 – 496, 2005. (b) KIM, D. K.; MIKHALOVA, M.; ZHANG, Y.; MUHAMMED, **M. Chem. Mater**, V 15, p 1617 – 1627, 2003.

⁴⁹ ZENI, G.; MENEZES, P.H.; BACK,D.F.; PINTON,S.; GODOI, B.; SPERANÇA, A. Regioselective Synthesis of Isochromenones by Iron(III) / PhSeSePh- Mediated Cyclization of 2-Alkynylalyl Esters. **J. Org. Chem.** V. 76, p 6789 – 6797, 2011.

⁵⁰ ZENI, G.; NOGUEIRA, C. W.; BILHERI, F. N.; ROEHR, J.A.; STEIN, A.L.; GAI, B.M. Synthesis and antidepressant-like activity of selenophenes obtained via iron(III)-PhSeSePh- mediated cyclization of z-selenoynes. **Org. & Biom. Chem.** V. 10, p 798 – 807, 2012.

⁵¹ WANG, L.; LI, P.; WANG, M.; ZHANG, Y. Iron-Promoted Tandem Reaction of Anilines with Styrene Oxides via C – C Cleavage for the Synthesis of Quinolines. **Org. Lett.** V 14, p 2206 - 2209, 2012.

⁵² LEINO, R.; ZAWARTKA, W.; SAVELA, R. Iron- Catalyzed Chlorination of Silanes. **Organometallics.** V 31, p 3199 – 3206, 2012.

⁵³ WANG, L.; REN, K.; WANG, M. Iron-Catalyzed Ligand – Free Carbon- Selenium (or Tellurium) Coupling of Arylboronic Acids with Diselenides and Ditellurides. **Adv. Synth. Catal.** V 351, p 1586 – 1594, 2009.

⁵⁴ BELLER, M.; ZHANG, S.; BRUCKNER, A.; POHL, M.; TSE, M. K.; SHI, F. Turning Catalytic Activity Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano- Fe₂O₃ in Selective Oxidations. **Angew. Chem. Int. Ed.** V 46, p 8866 – 8868, 2007.

⁵⁵ GOOBEN, L.; MAMONE, P.; OPPEL, C. Catalytic Descarboxilative Cross - Ketonisation of Aryl- and Alkyl-carboxylic Acids using Magnetite Nanoparticles. **Adv. Synth. Catal.** V 353, p 57 – 63, 2011.

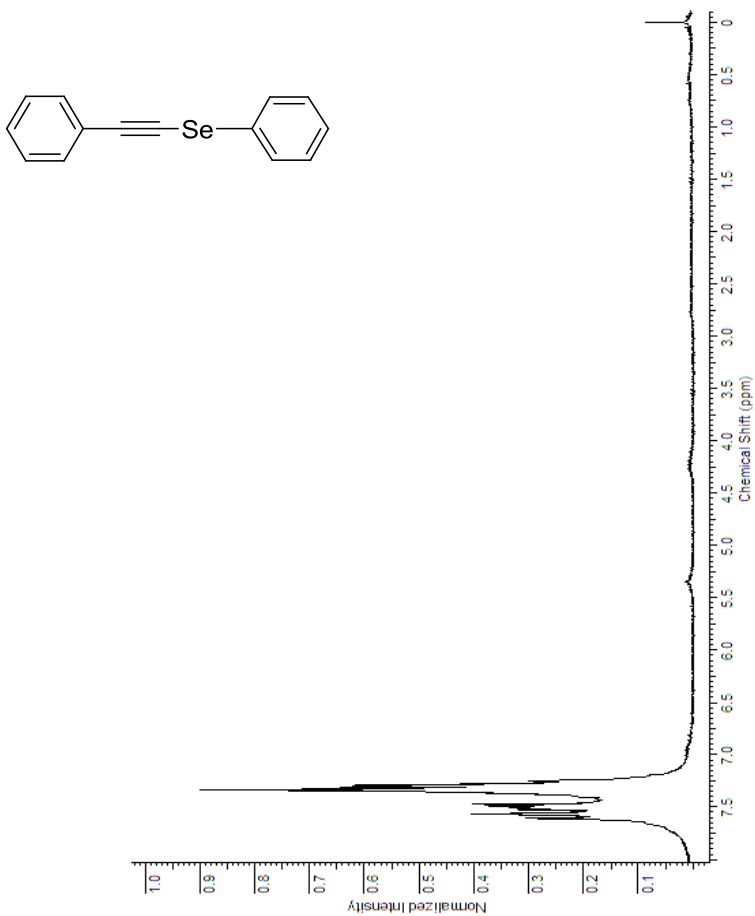
⁵⁶ MOJTAHEDI, M. M.; ABAEE, M.S.; RAJABI, A.; MAHMOODI, P.; BAGHERPOOR, S. Recyclable superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for efficient catalysis of thiolysis of epoxides. **J. Mol. Cat. Chem.** V 361, p 68 – 71, 2012.

⁵⁷ IRGOLIC, K. J.; HALLER, W.S. Diaryl Dittelurides From Grignard Reagents and Elemental Tellurium. **J. Organometal. Chem.** V 38, p 97 – 103, 1972.

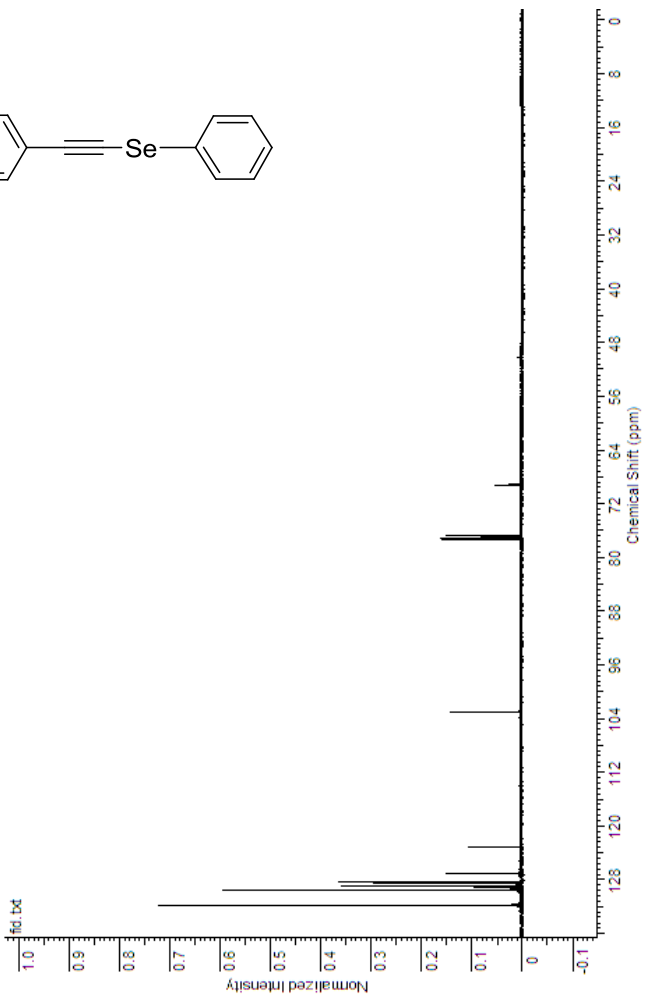
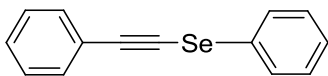
⁵⁸ KRIEF, A.; VAN WEMMEL, T.; REDON, M.; DUMONT, W.; DELMOTTE, C. The first synthesis of organic diselenolates: application to the synthesis of diorganyl diselenides. **Angew. Chem. Int. Ed.** V. 38, n. 15, p. 2245-2247, 1999.

⁵⁹ LENARDÃO, E. J.; GONÇALVES, L. C. C.; MENDES, S. R.; SARAIVA, M. T.; ALVES, D.; JACOB, R. G.; PERIN, G. NaBH₄/[bmim]BF₄ : a New Reducing System to Acess Vinyl Selenides and Tellurides. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 21 p. 2093 – 2099, 2010.

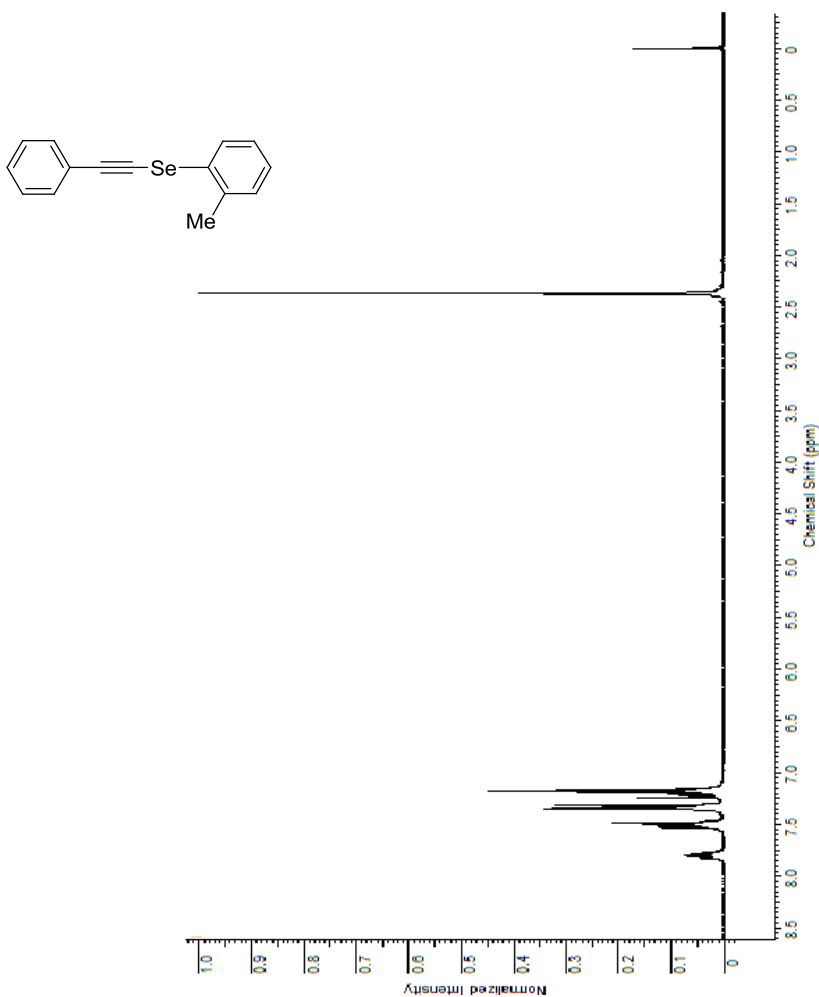
7. ANEXOS



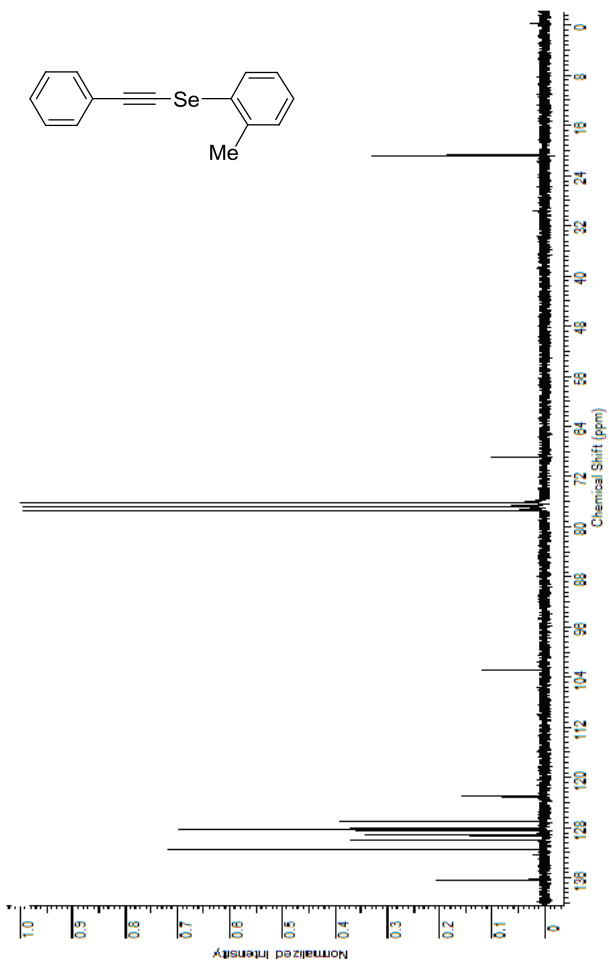
Anexo 1: Espectro de RMN ^1H do composto **4a** em CDCl_3 a 200 MHz



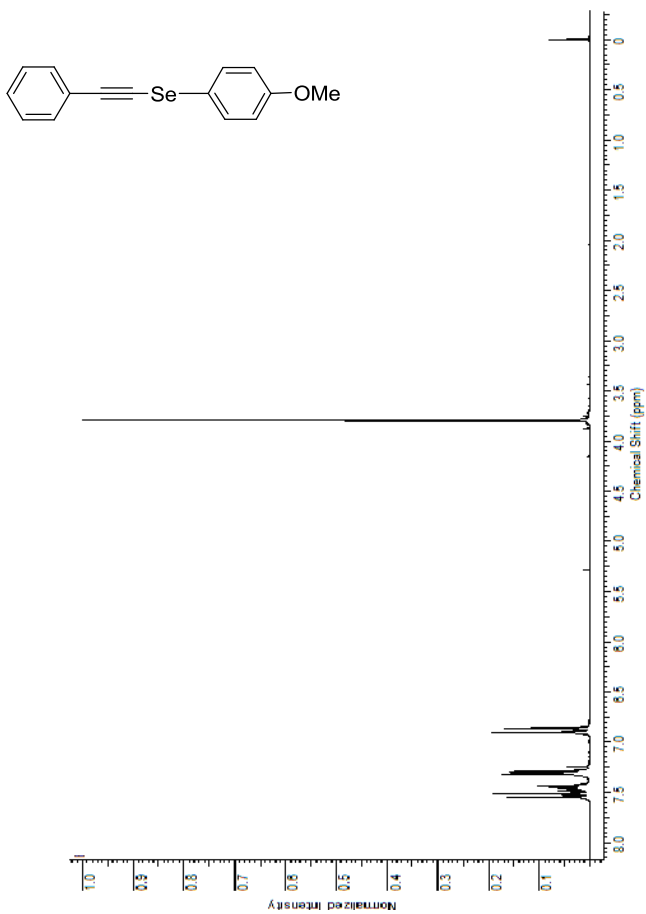
Anexo 2. Espectro de RMN ^{13}C do composto **4a** em CDCl_3 a 100 MHz.



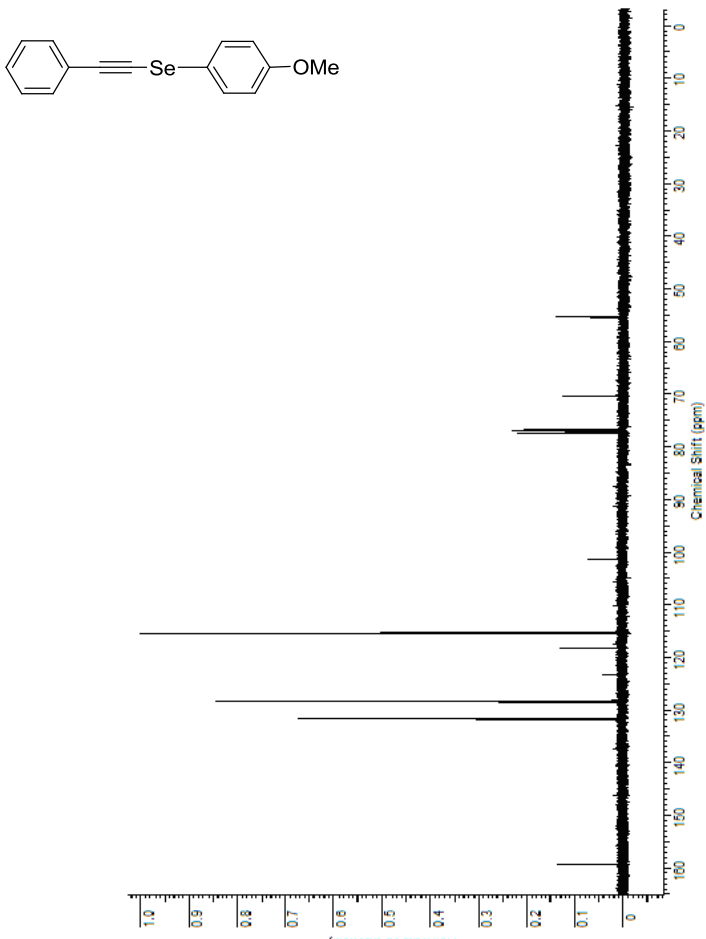
Anexo 3: Espectro de RMN ^1H do composto **4b** em CDCl_3 a 200 MHz.



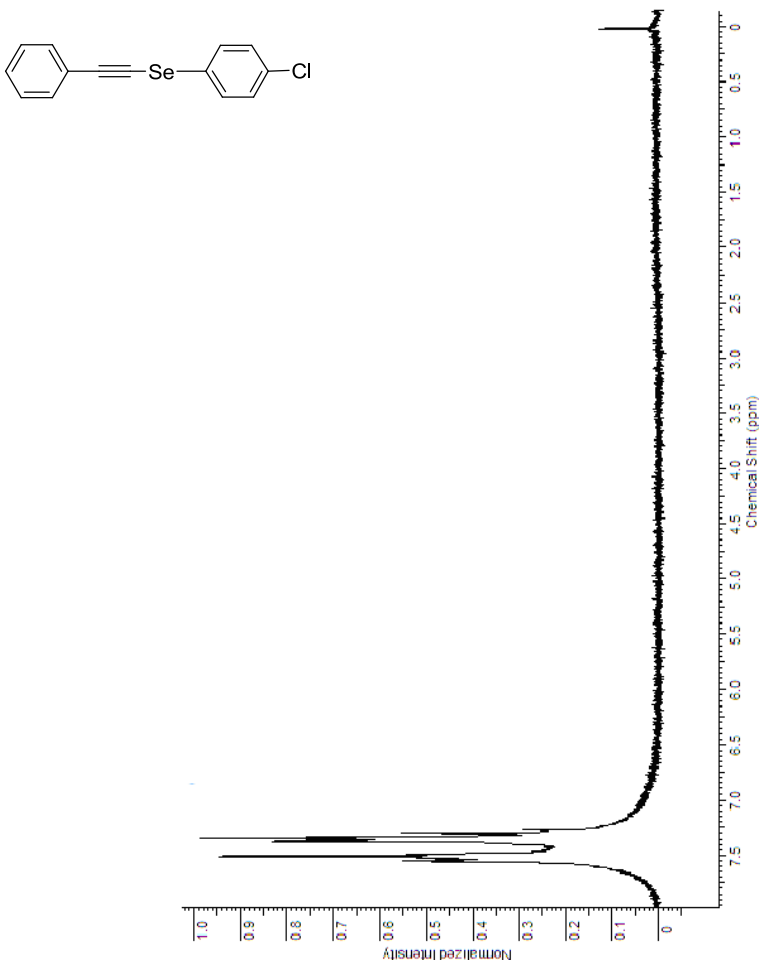
Anexo 4: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4b** em CDCl_3 a 50 MHz.



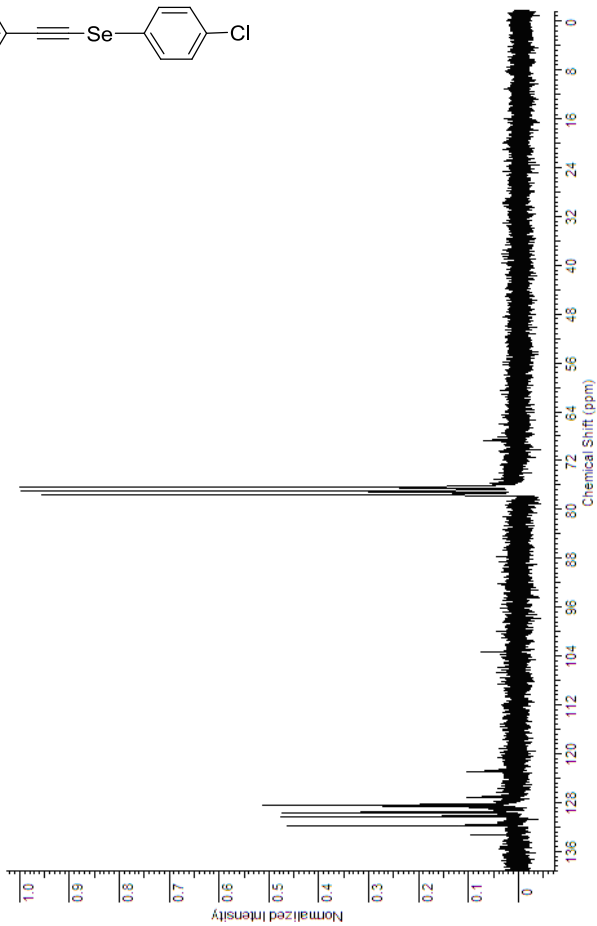
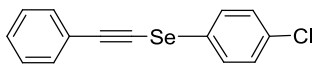
Anexo 5: Espectro de RMN ^1H do composto **4c** em CDCl_3 a 200 MHz.



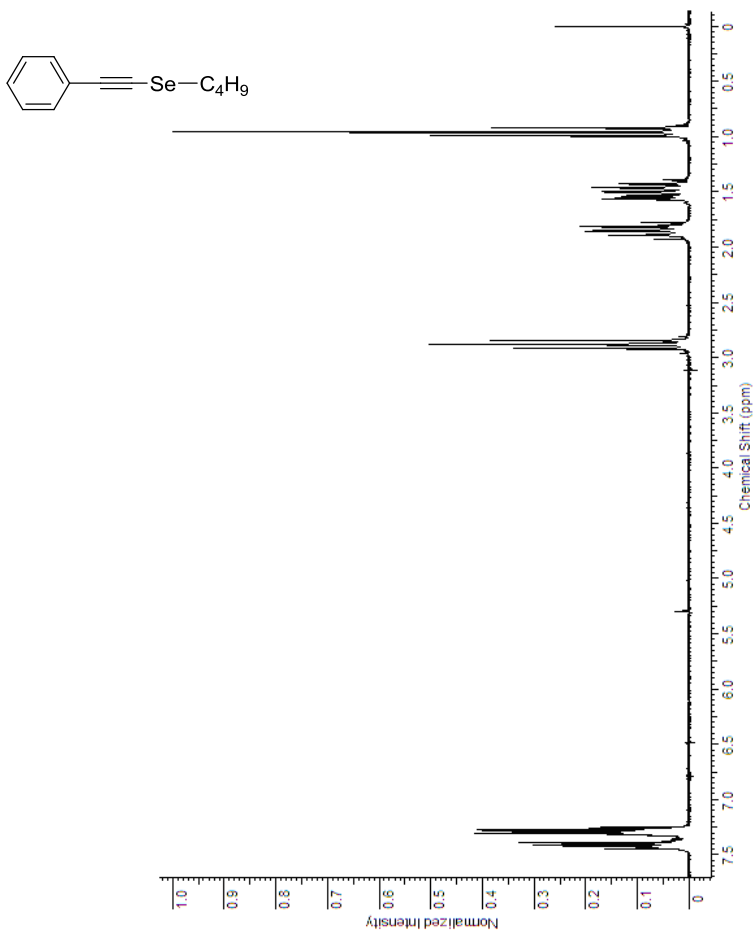
Anexo 6: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4c** em CDCl_3 a 100 MHz.



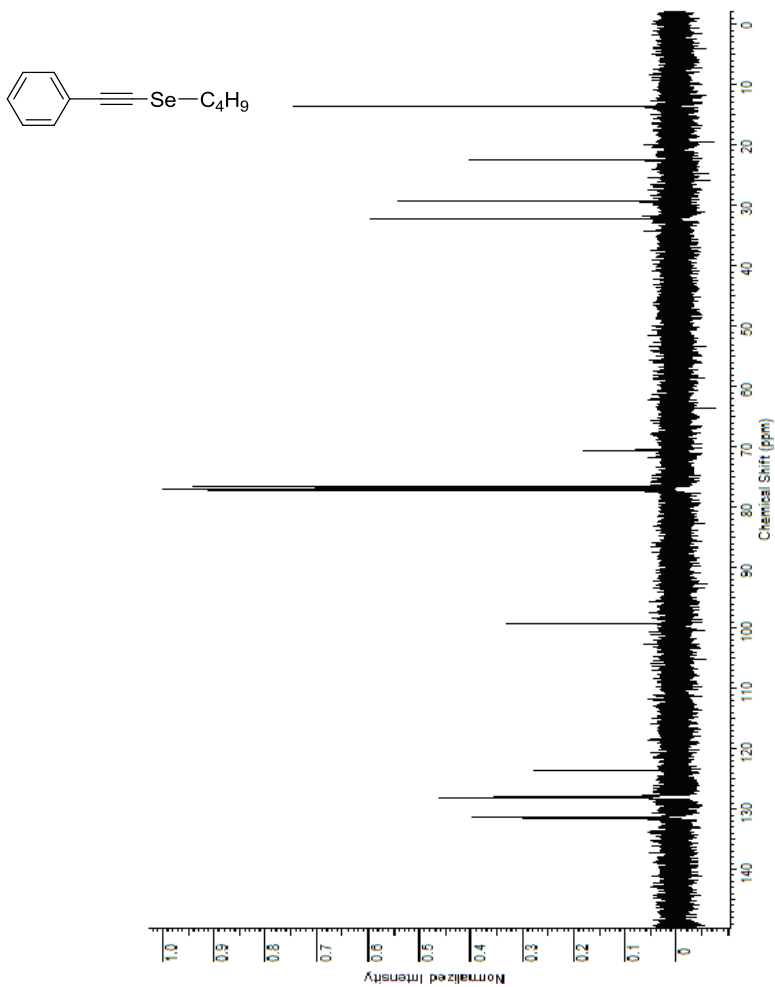
Anexo 7: Espectro de RMN ^1H do composto **4d** em CDCl_3 a 400 MHz.



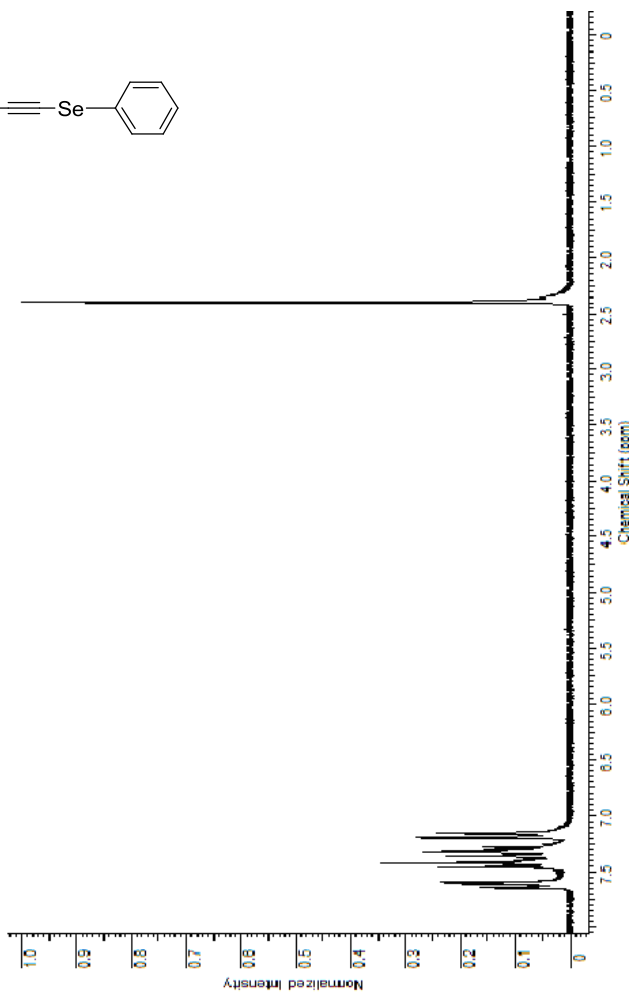
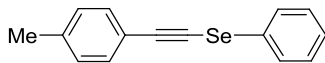
Anexo 8: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4d** em CDCl_3 a 50 MHz



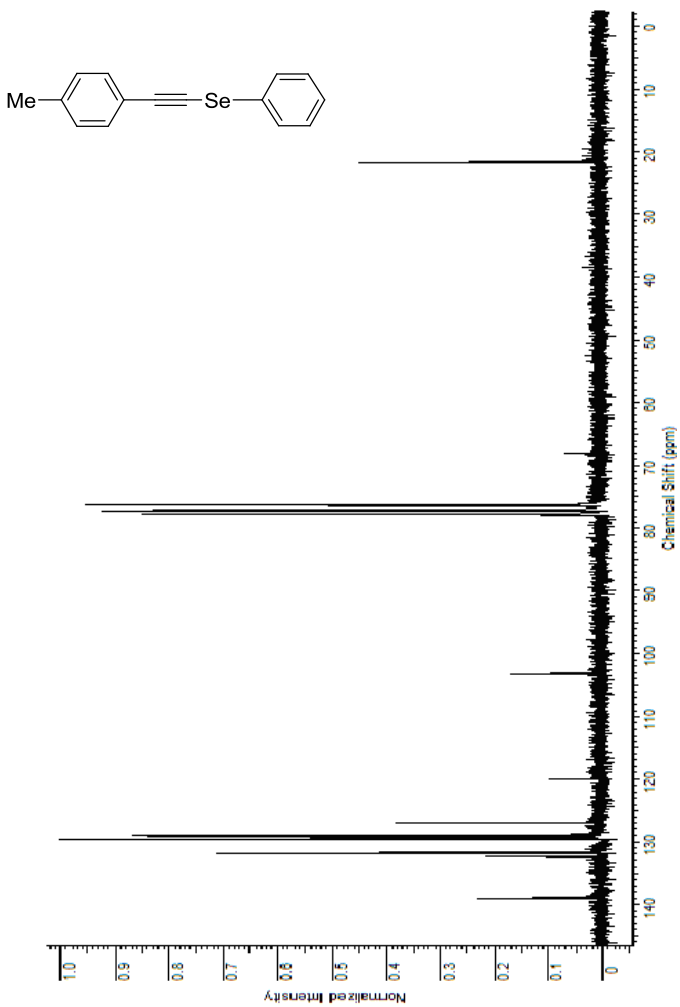
Anexo 9: Espectro de RMN ^1H do composto **4e** em CDCl_3 a 200 MHz.



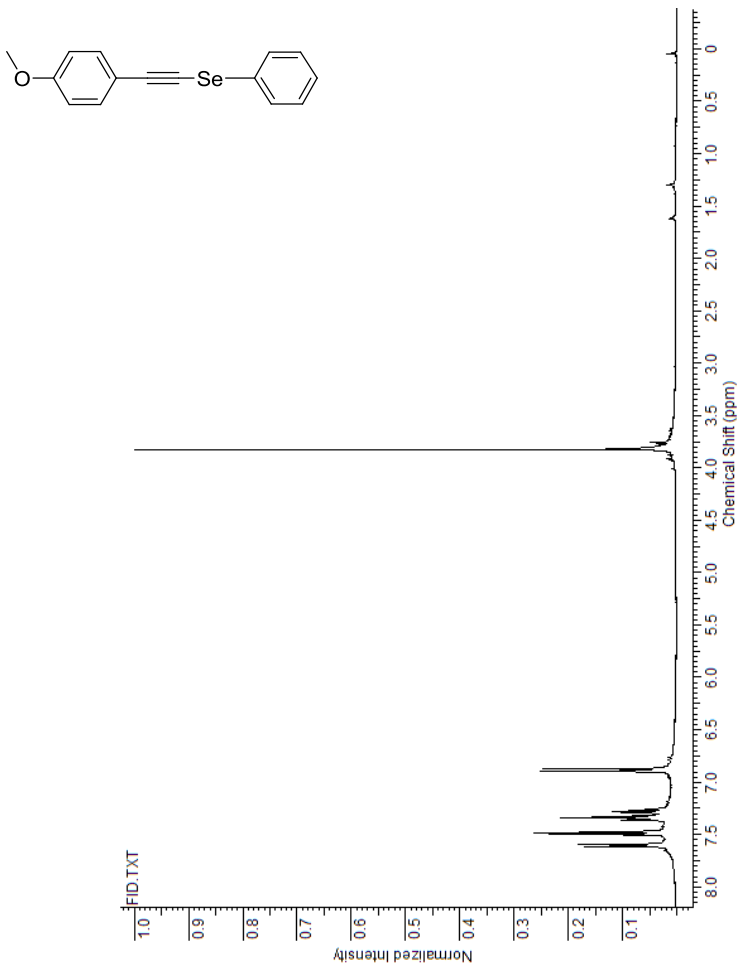
Anexo 10: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4e** em CDCl_3 a 100 MHz.



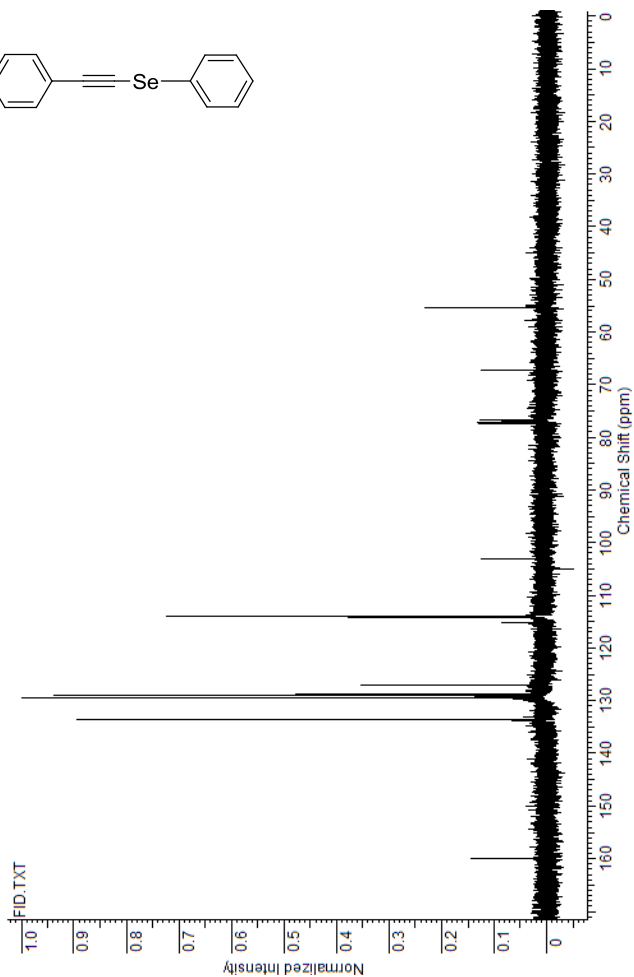
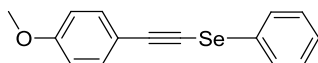
Anexo 11. Espectro de RMN ^1H do composto **4f** em CDCl_3 a 400 MHz



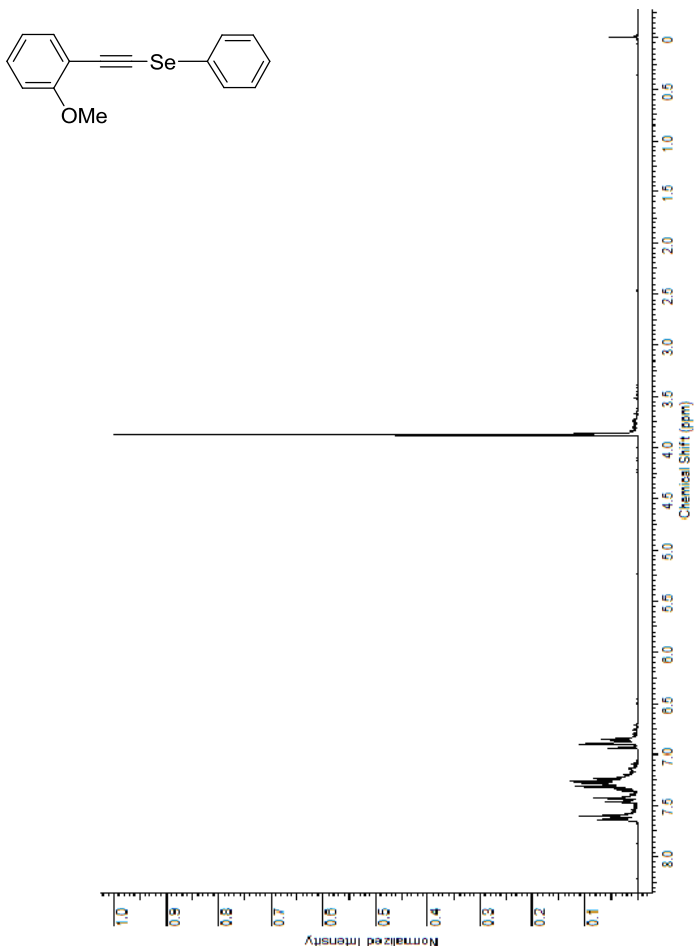
Anexo 12. Espectro de RMN ^{13}C do composto **4f** em CDCl_3 a 100 MHz.



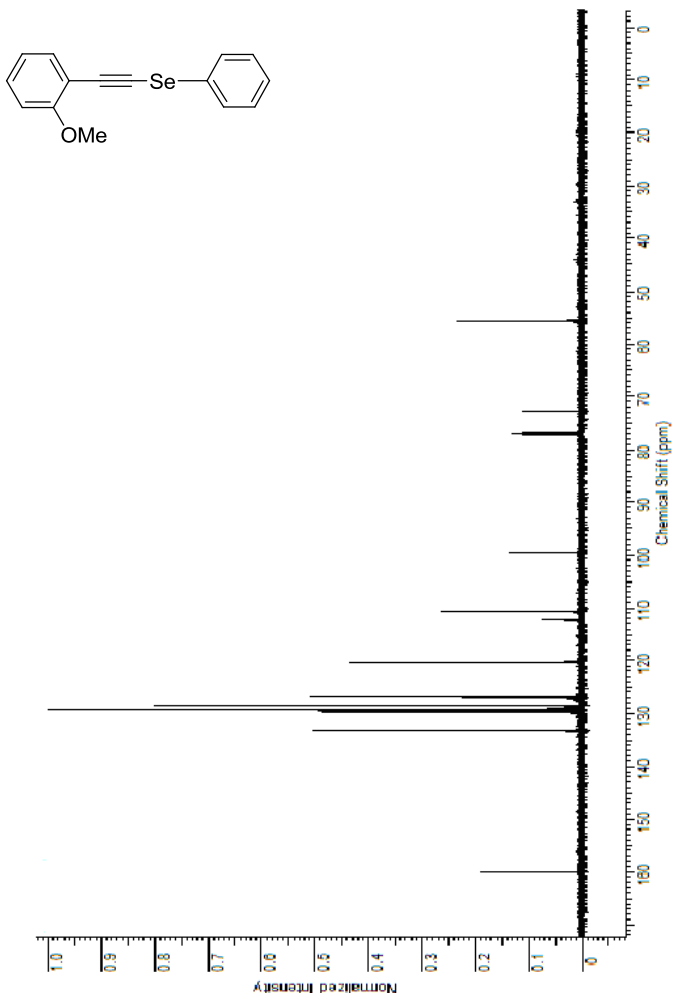
Anexo 13: Espectro de RMN ^1H do composto **4g** em CDCl_3 a 400 MHz.



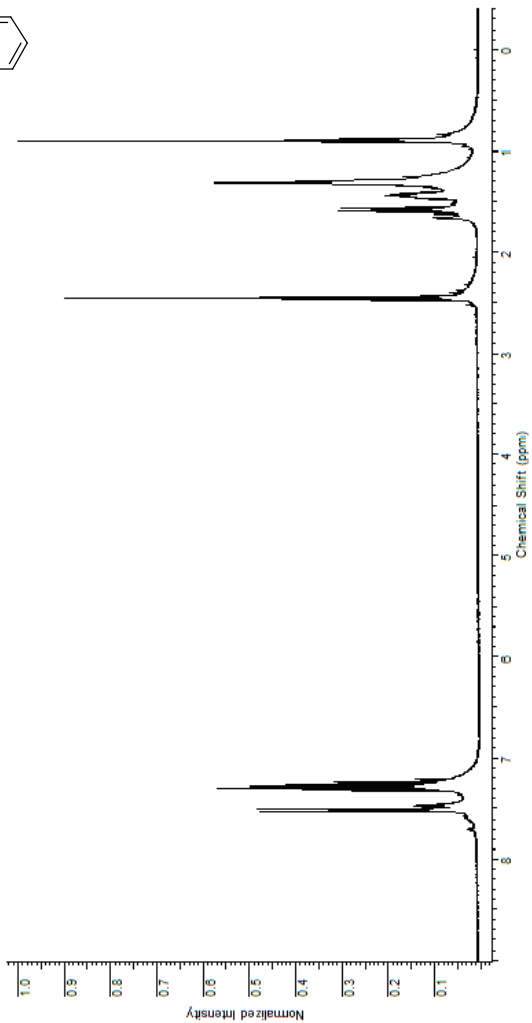
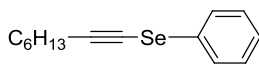
Anexo 14: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4g** em CDCl_3 a 100 MHz.



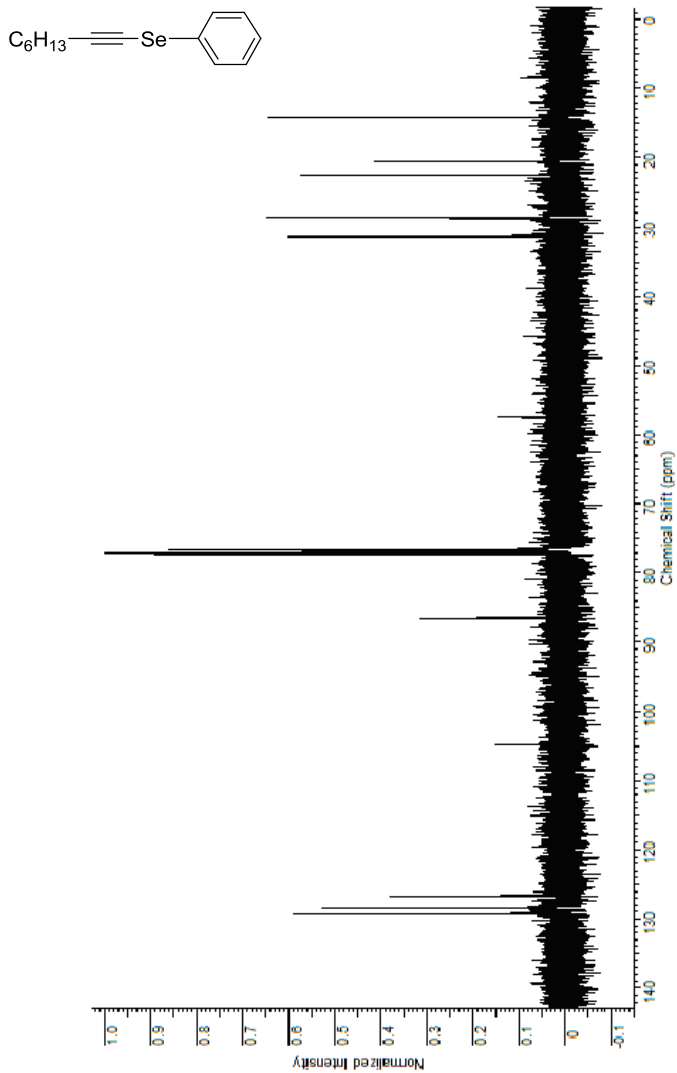
Anexo 15: Espectro de RMN ^1H do composto **4h** em CDCl_3 a 400 MHz .



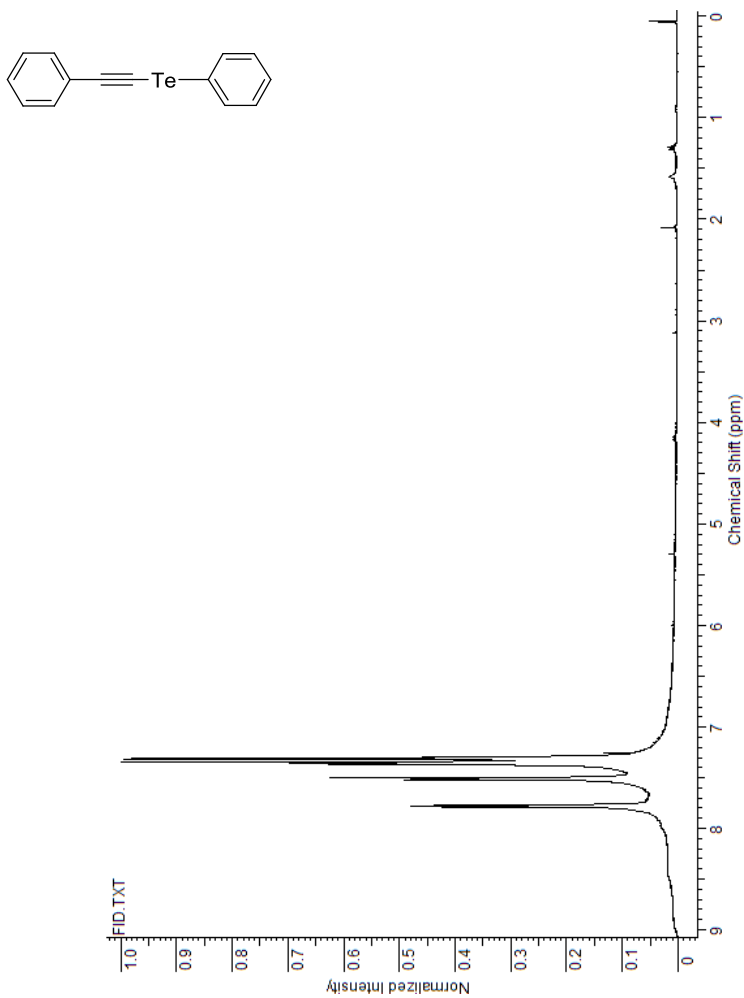
Anexo 16. Espectro de RMN ^{13}C do composto **4h** em CDCl_3 a 100 MHz.



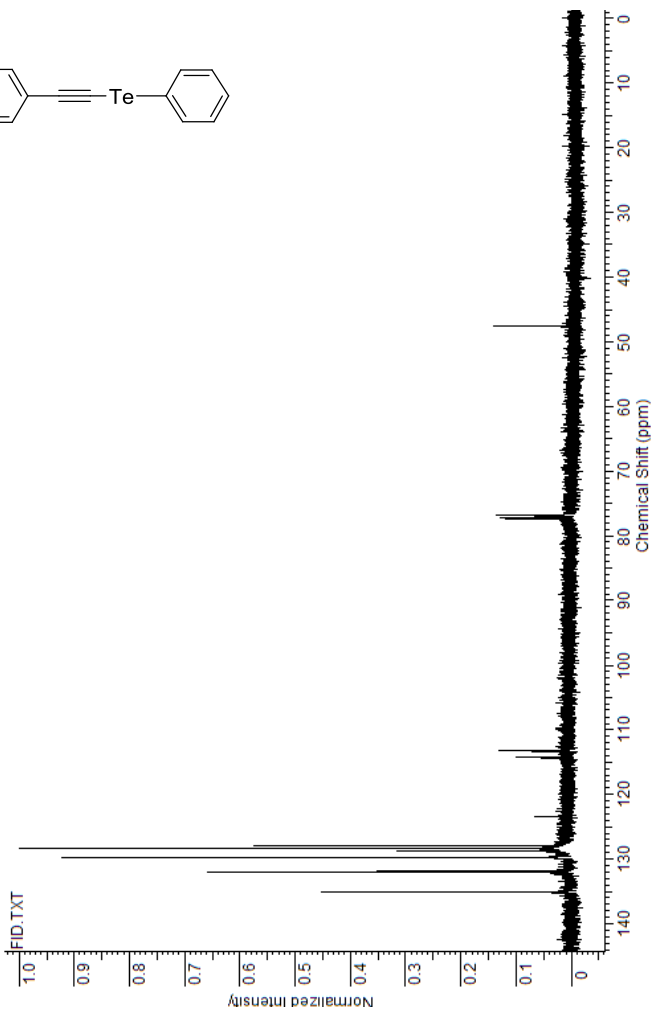
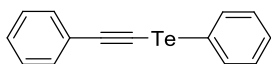
Anexo 17: Espectro de RMN ^1H do composto **4i** em CDCl_3 a 400 MHz.



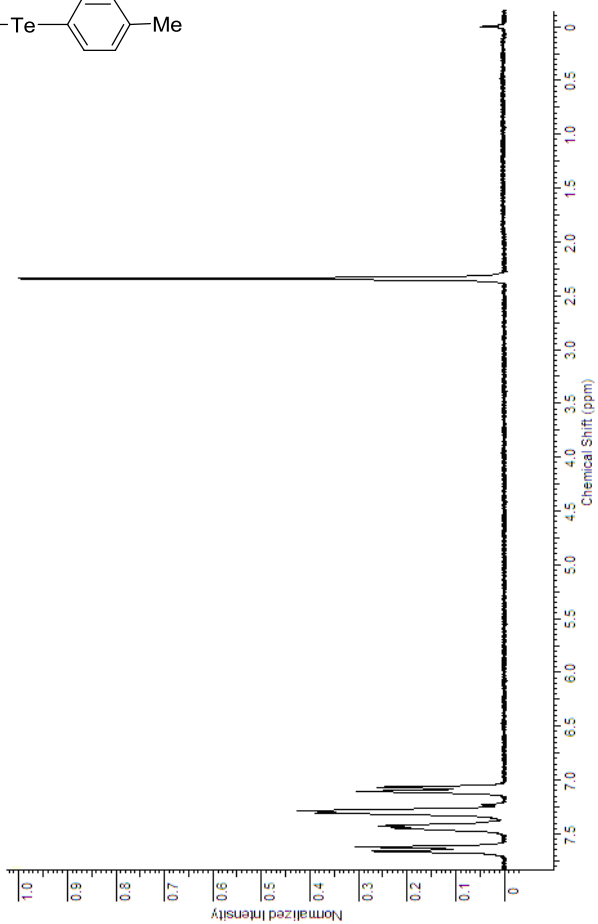
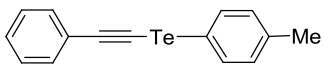
Anexo 18: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4i** em CDCl_3 a 100 MHz.



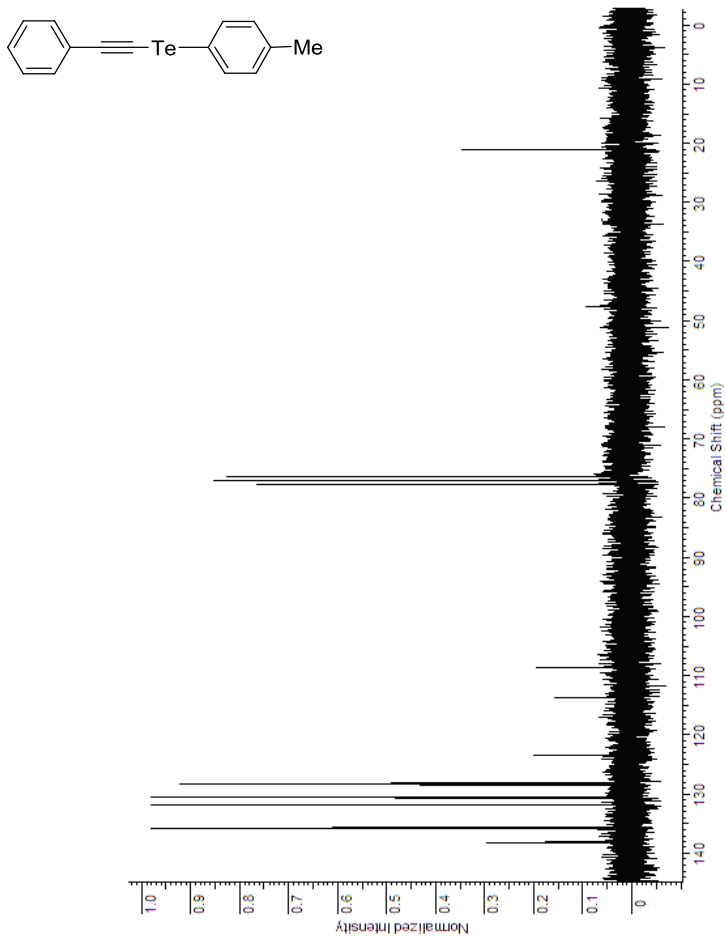
Anexo 19: Espectro de RMN ^1H do composto **5a** em CDCl_3 400 MHz.



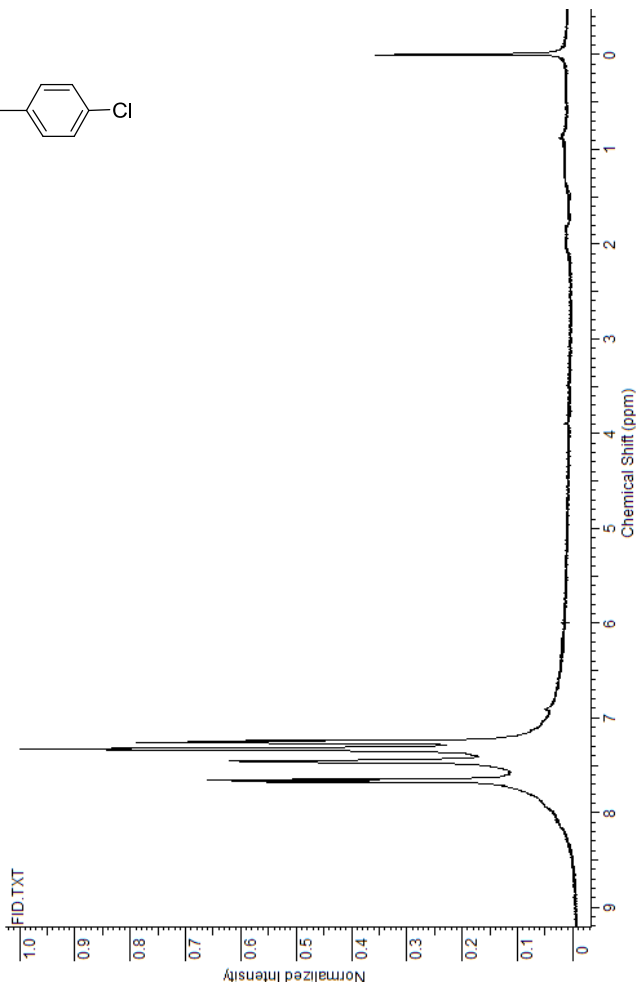
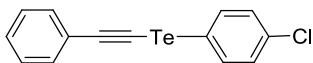
Anexo 20: Espectro de RMN ^{13}C do composto 5a em CDCl_3 a 400 MHz.



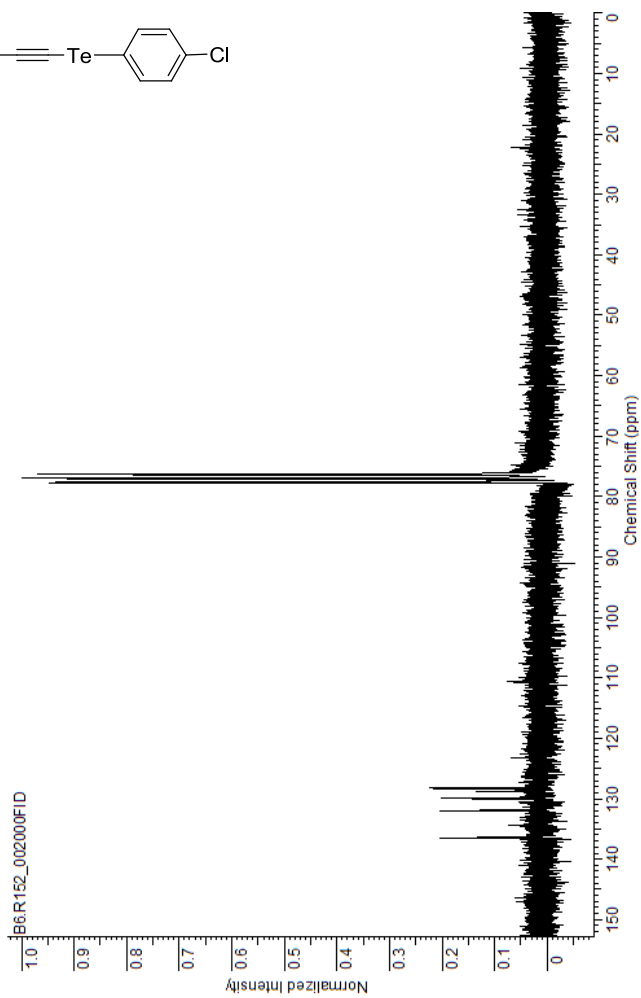
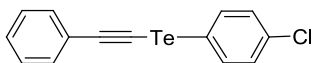
Anexo 21: Espectro de RMN ^1H do composto **5b** em CDCl_3 a 200 MHz.



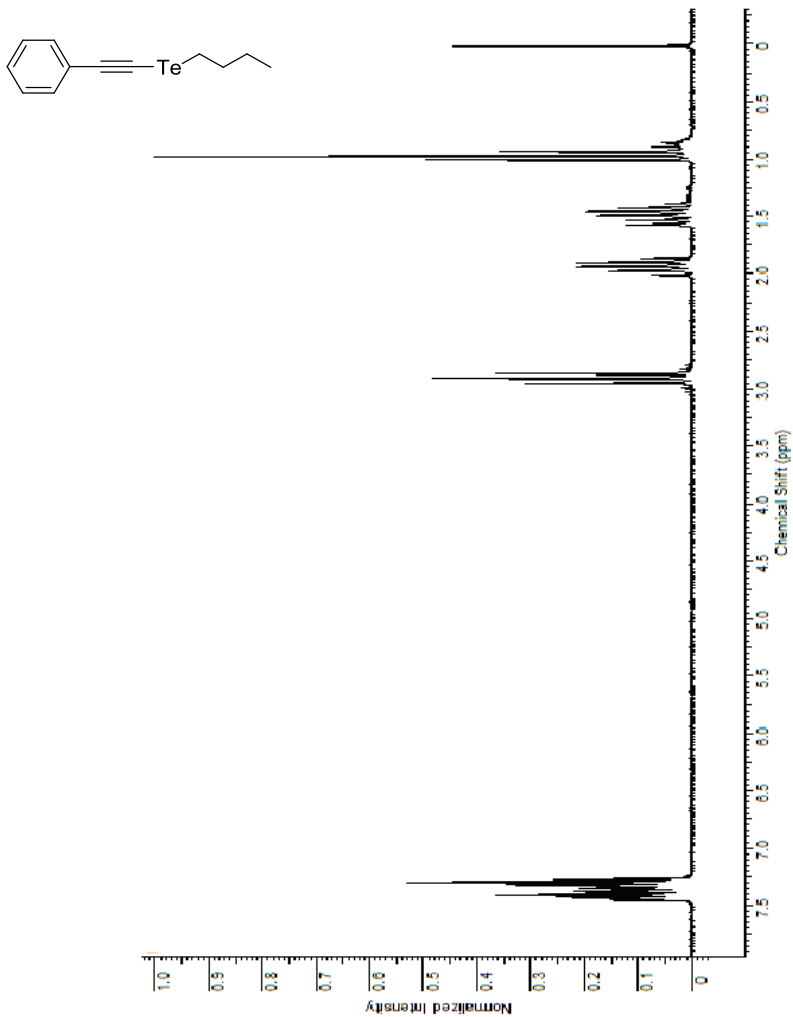
Anexo 22: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5b** em CDCl_3 a 50 MHz.



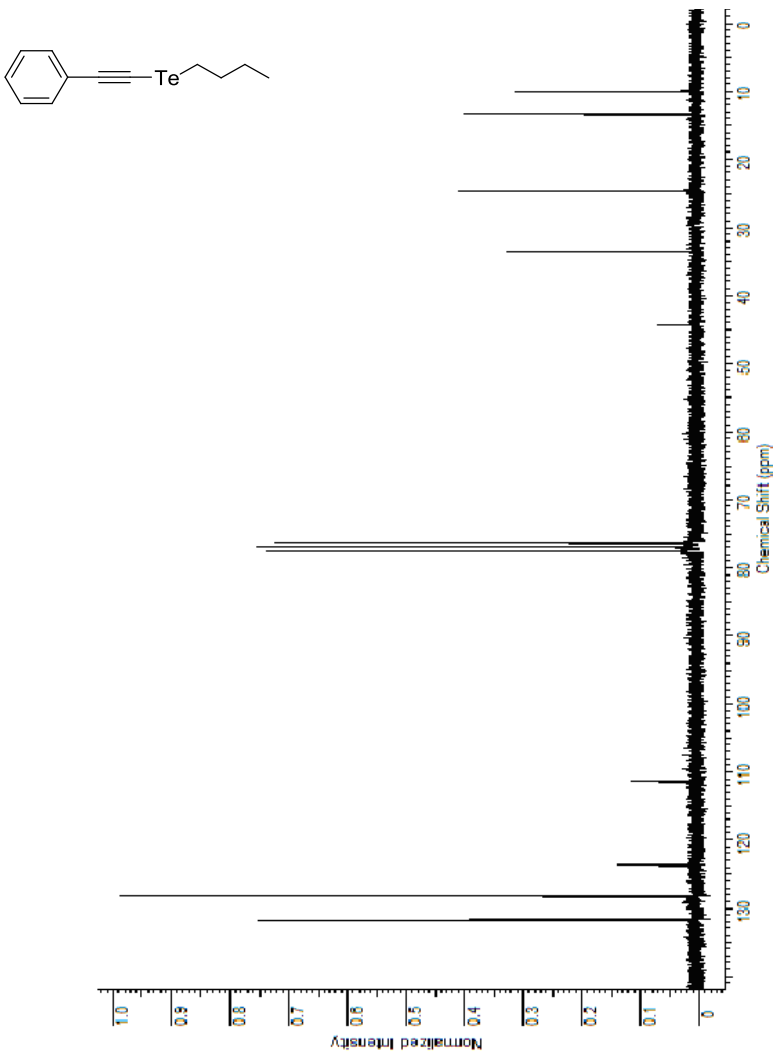
Anexo 23: Espectro de RMN ^1H do composto **5c** em CDCl_3 a 400 MHz.



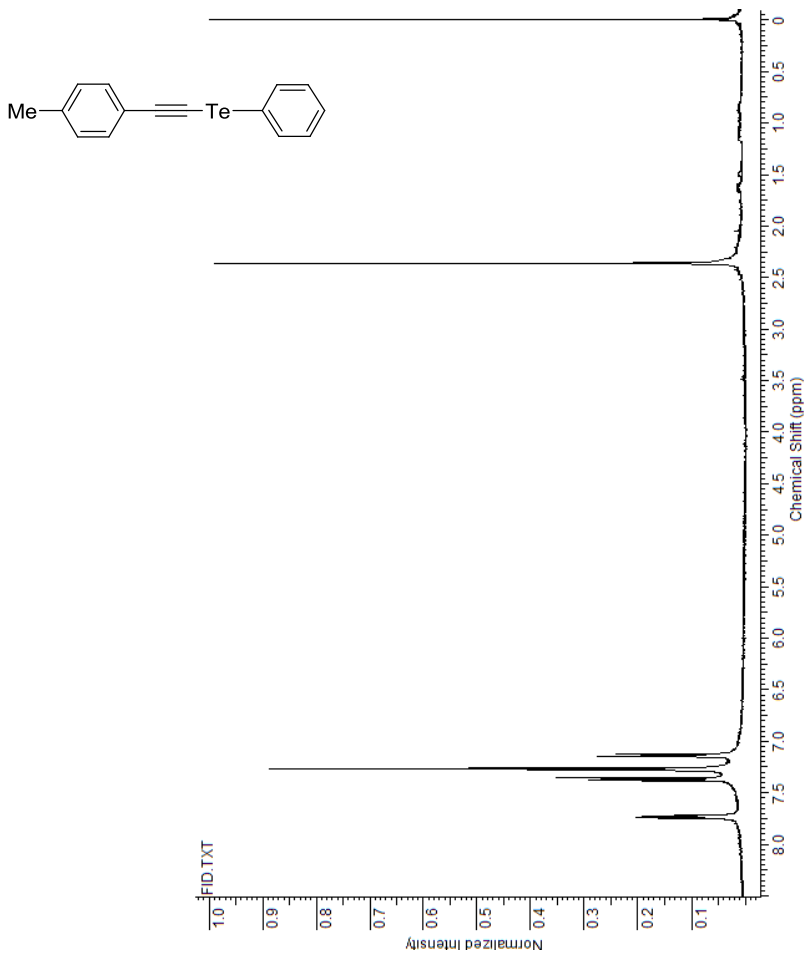
Anexo 24: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5c** em CDCl_3 a 100 MHz.



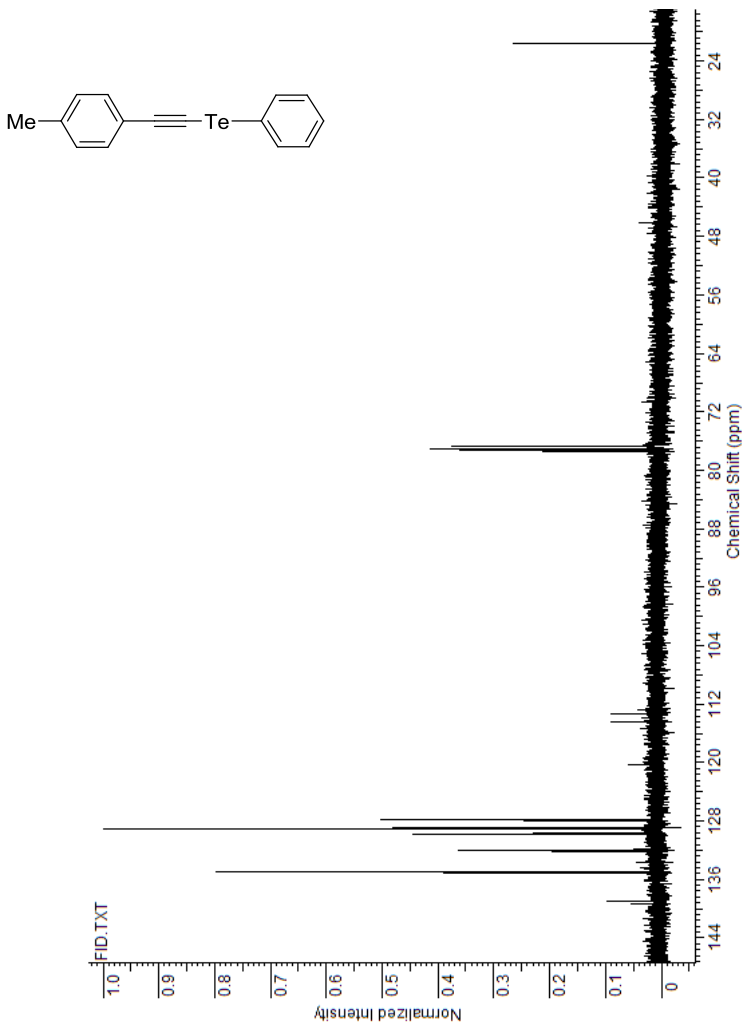
Anexo 25: Espectro de RMN ^1H do composto **5d** em CDCl_3 a 200 MHz.



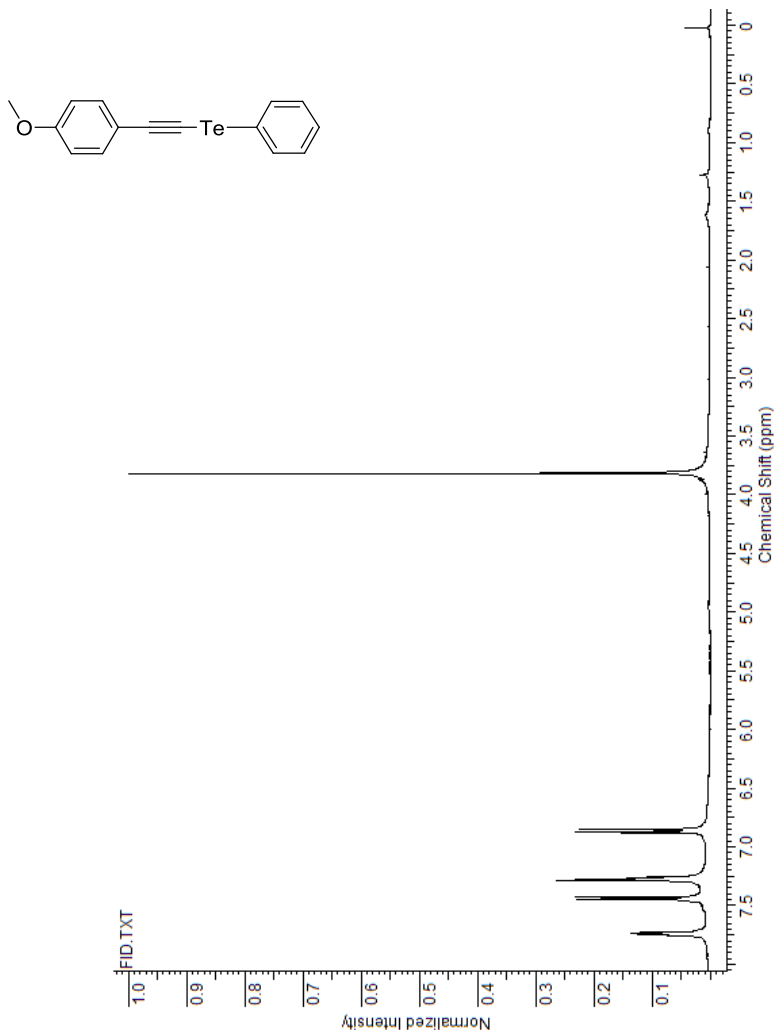
Anexo 26: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5d** em CDCl_3 a 50 MHz.



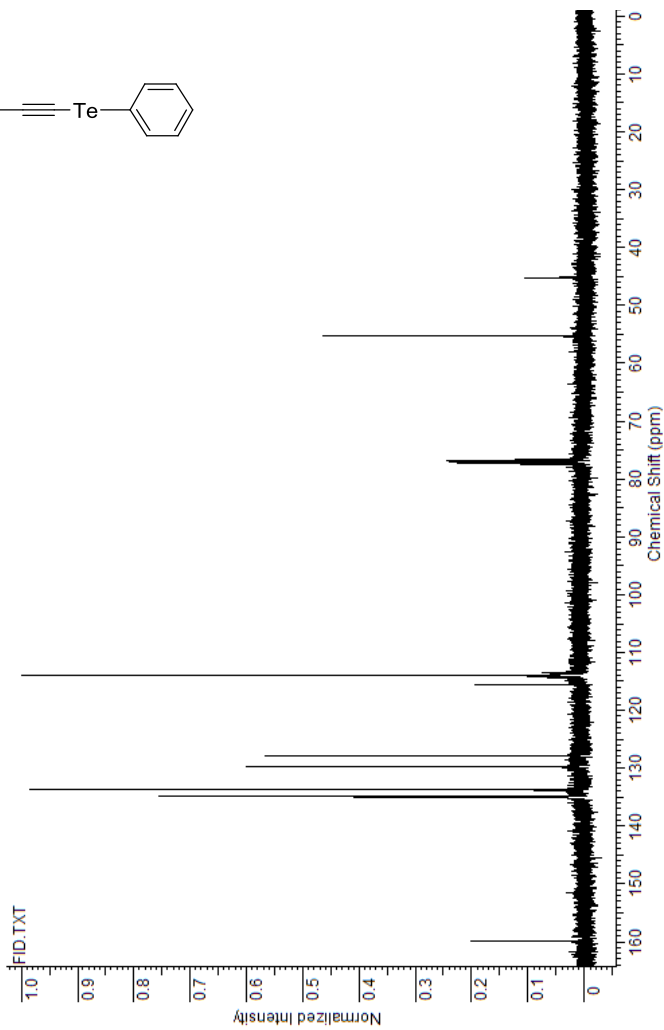
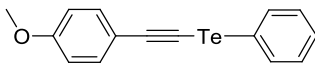
Anexo 27: Espectro de RMN ^1H do composto **5e** em CDCl_3 a 400 MHz.



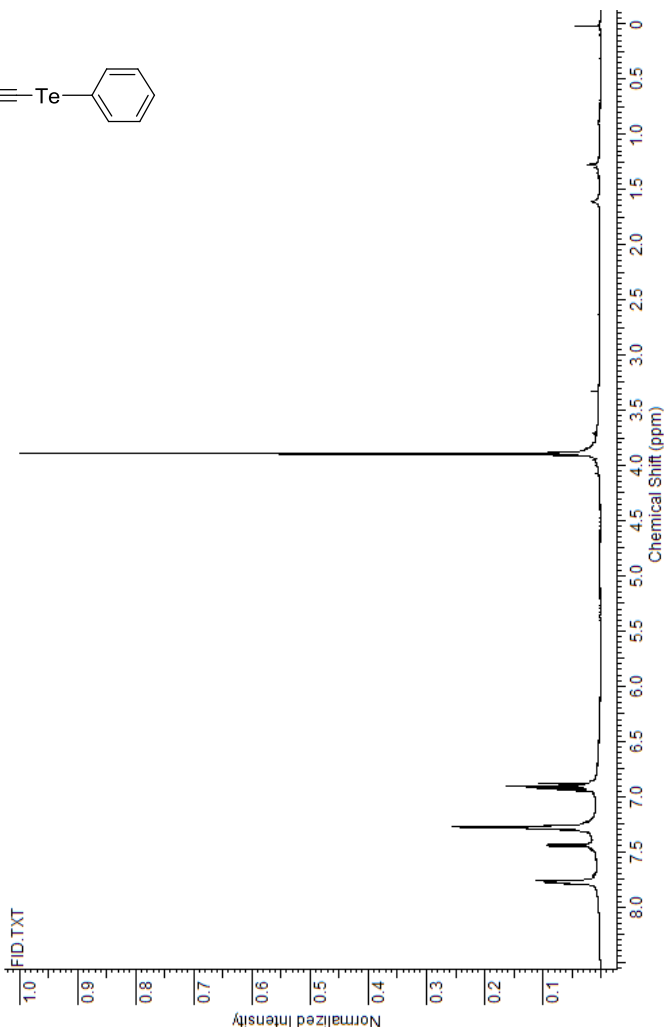
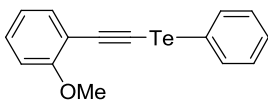
Anexo 28: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5e** em CDCl_3 a 100 MHz.



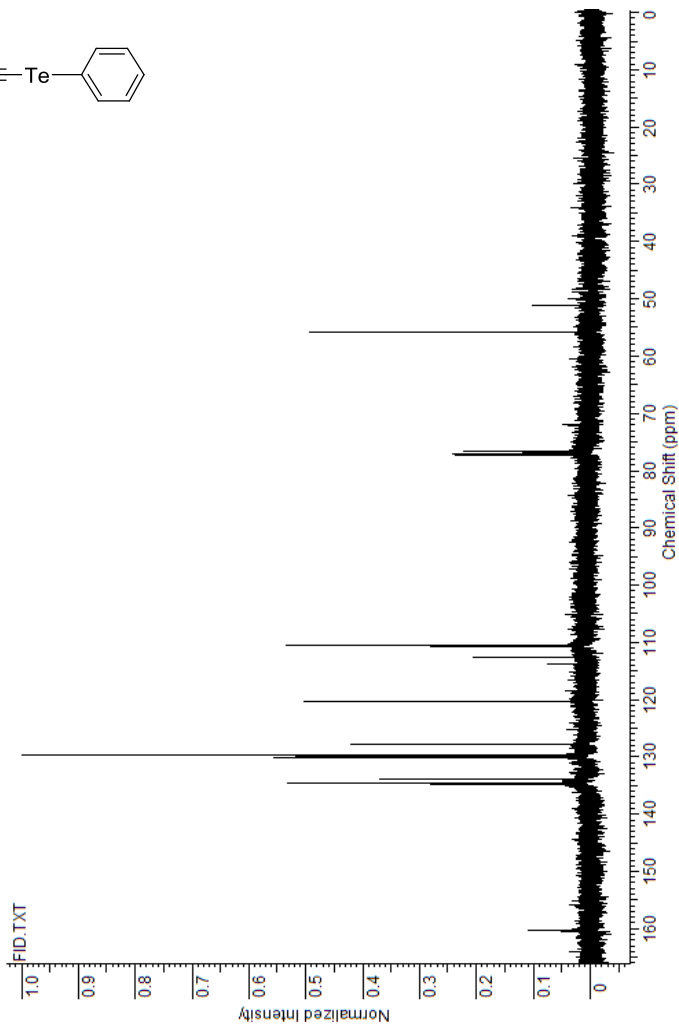
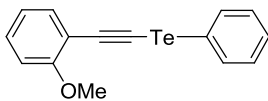
Anexo 29: Espectro de RMN ^1H do composto **5f** em CDCl_3 a 400 MHz.



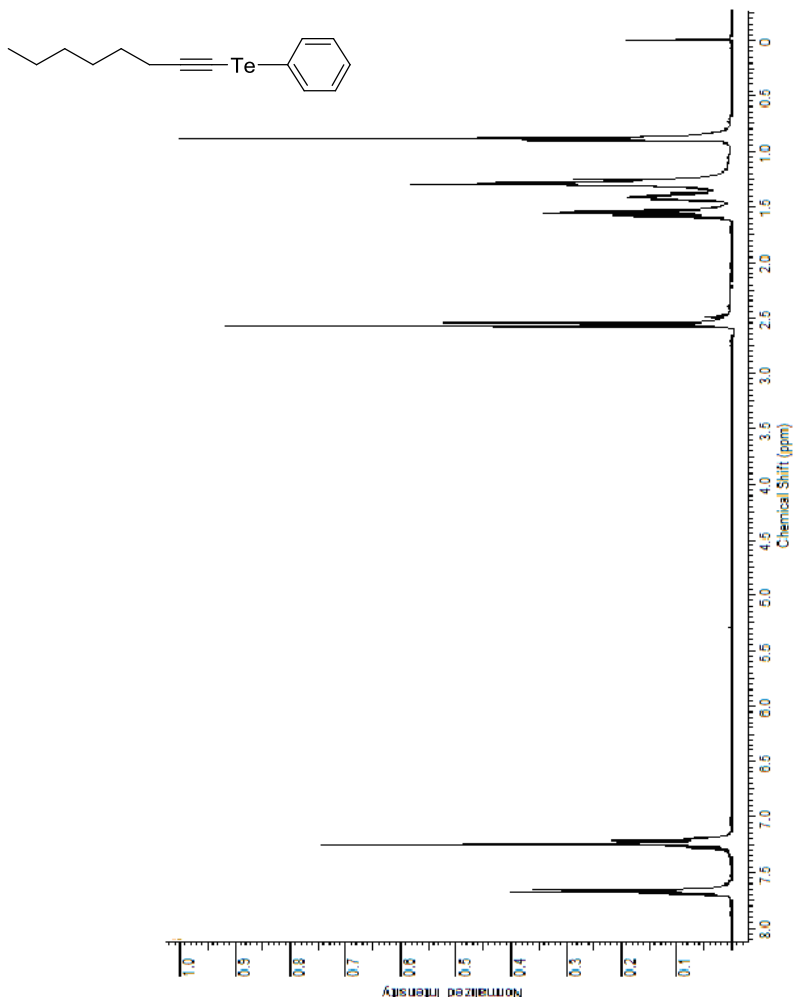
Anexo 30: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5f** em CDCl_3 a 400 MHz.



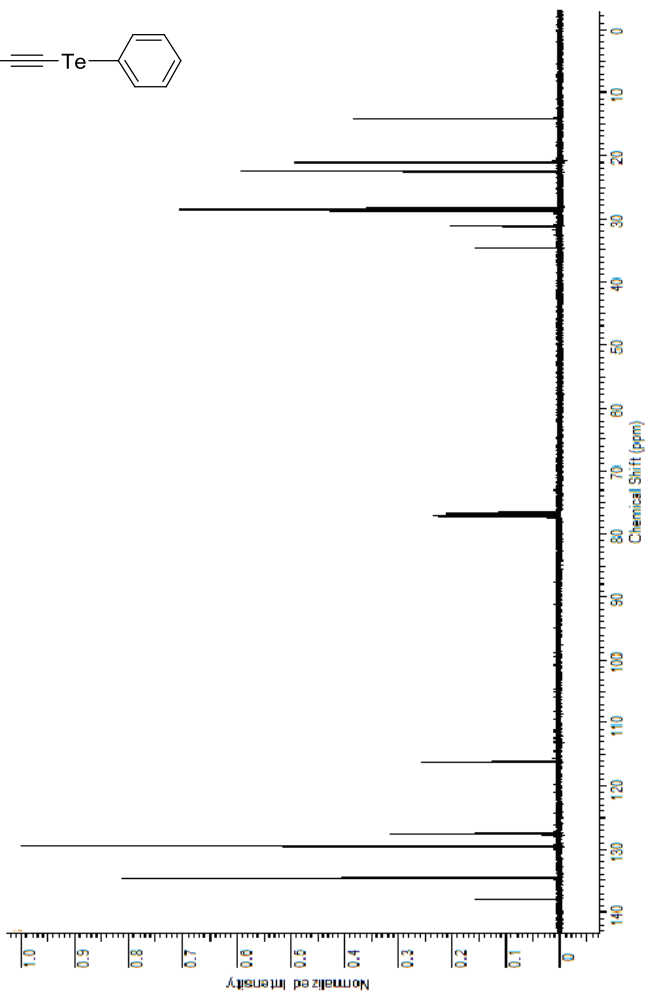
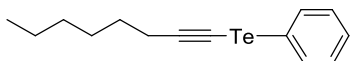
Anexo 31: Espectro de RMN ^1H do composto **5g** em CDCl_3 a 400 MHz.



Anexo 32: Espectro de RMN ^{13}C do composto **5g** em CDCl_3 a 400 MHz.



Anexo 33: Espectro de RMN ^1H do composto **5h** em CDCl_3 a 400 MHz.



Anexo 34: Espectro de RMN ^{13}C do composto 5h em CDCl_3 a 100 MHz.