



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Síntese Estereosseletiva de *Bis*-Selenetos vinílicos promovida por luz**

Andressa Christiane Habekost Weber

Porto Alegre, Dezembro 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Andressa Christiane Habekost Weber

**Síntese Estereosseletiva de Bis-Selenetos vinílicos promovida por luz**

Tese apresentada como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor em  
em Química.

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
Orientador

Porto Alegre, Dezembro 2023.

### CIP - Catalogação na Publicação

Habekost Weber, Andressa Christiane  
Síntese Estereosseletiva de Bis-Selenetos vinílicos  
promovida por luz / Andressa Christiane Habekost  
Weber. -- 2023.  
116 f.  
Orientador: Paulo Henrique Schneider.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Alcenos . 2. Selênio. 3. Olefinas substituídas.  
4. Fotocatálise. I. Schneider, Paulo Henrique, orient.  
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A presente Tese foi realizada inteiramente pelo autor no período entre março 2016 e dezembro 2023, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Paulo Henrique Schneider. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Diego da Silva Alves

---

Prof. Dra. Marla Narciso Godoi

---

Prof. Dra. Angelica Venturini Moro

---

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
(Orientador)

*Aos meus pais, Paulo e Maria da Graça, os maiores incentivadores  
dos sonhos de menina em um dia alcançar este título.*

*Àqueles que acreditaram e foram sustento.*

*Que em dias cinzas me ajudaram a enxergar o Sol.*

*Este dia chegou e devo tudo a vocês!*

*Ao meu marido Fernando e amada filha Alice.  
Ter vocês foi combustível e me fez continuar.  
A vida é mil vezes melhor na companhia de vocês.  
Amo vocês!*

## AGRADECIMENTOS

*Ao meu orientador, professor Paulo que foi, sem dúvidas, uma das melhores pessoas que já conheci! Sempre solícito, alegre e presente, mesmo na distância e nas dificuldades. Obrigada pela paciência e oportunidade de seguir. Lembrarei deste tempo com muito carinho e gratidão!*

*Aos membros da banca pelas colaborações buscando enriquecer este trabalho.*

*Aos colegas do Laboratório, obrigada pela amizade e aprendizados de vida e da Química, pelos convívios, cafés e trocas. Em especial a Bianca, Helena, Cassi, Carol, Mari, Rodrigo, Felipe e Lucas. Ao grupo “mães do Lamoca” que alegrou também meus dias e me fez enxergar que estamos todas no mesmo barco em mar revolto, mas depois da tempestade vem a calmaria.*

*Aos colegas e amigos que fiz no trabalho, que de algum modo tentaram tornar essa trajetória mais leve. Passamos pandemia, medos, perdas e alegrias juntas: Cátia, Joana, Ludi e Pati, vocês são especiais demais!*

*A minha família, meus pais Paulo e Maria da Graça, meus irmãos, meus cunhados e sobrinhos queridos, vocês foram combustível para chegar até aqui. Obrigada por todo carinho, presença e compreensão. Obrigada por cada dia que estiveram comigo, que tornaram a jornada mais leve, quebrando galhos de babá, enfermeira e recreacionista. Obrigada pelas orações e torcida, vocês são especiais demais! Amo vocês!*

*Ao meu companheiro Fernando, por toda calma, inspiração e compreensão. Obrigada pela nossa família e por me auxiliar a persistir e reforçar o nosso “sim” a cada dia. E a minha filha Alice, olhar para você me faz mover o mundo! Amo vocês!*

*Ao Instituto de Química, à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de me formar em um local de excelência. A todos os professores e funcionários que fazem o Instituto acontecer, que cruzaram meu caminho e contribuíram para que este dia chegasse. Em especial aos professores Fabiano e Diogo, nas suas passagens como coordenadores do Instituto, por oportunizarem a finalização deste ciclo.*

*À CAPES pela bolsa concedida, que me possibilitou um período de dedicação exclusiva para desenvolver este trabalho.*

*E ao bom Deus, aquele que me permitiu estar aqui neste dia glorioso, encerrando mais um ciclo. Por me sustentar e iluminar, me dar forças quando os dias foram exaustivos. E a Santa Teresa D’ávila por me ensinar que “É justo que muito custe o que muito vale.”*

*Assim, a vida desmente  
Da morte a lábia pungente.  
Se há tristeza desmedida,  
Há simples fome de vida:*

...

*Antes fome da Esperança  
Que os olhos ao Céus nos lança.  
Ao fim de toda agonia,  
Sabemos que um Pai nos guia,  
Pois sempre, onde há cicatriz,  
“Há vida! É tempo!” Nos diz.*

*(Deus quer o final feliz.)*

*Trecho do livro: João e Maria, por Lorena Miranda Cutlak.*



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE ESQUEMAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	13
<b>1 Introdução e Objetivos .....</b>	<b>17</b>
1.1 Introdução.....	17
1.2 Objetivos .....	19
1.2.1 Objetivo geral.....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
<b>2 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>21</b>
2.1 Selênio e suas faces.....	21
2.2 Fotocatálise .....	25
2.3 Transições de absorção UV-Vis .....	28
2.4 Reações promovidas por luz .....	30
2.5 Síntese de Bis-selenetos a partir de diferentes alcinos e disselenetos de diarila/dialquila .....	39
<b>3 Resultados e discussão .....</b>	<b>52</b>
3.1 Síntese de materiais de partida.....	52
3.2 Síntese de bis-selenetos vinílicos .....	55
3.3 Otimização de condições reacionais.....	56
3.4 Síntese de olefinas substituídas .....	62
3.4.1 Estudo e proposta mecanística para a síntese de 1,2-bis calcogeno alcenos.....	70
<b>4 Conclusões.....</b>	<b>75</b>
<b>5 Parte Experimental.....</b>	<b>78</b>
5.1 Materiais e Métodos .....	78
5.1.1 Solventes e Reagentes.....	78
5.1.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) .....	78
5.1.3 Cromatografia em Coluna (CC).....	78
5.1.4 Cromatografia Gasosa (CG).....	78
5.1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	79
5.1.6 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR) .....	79
5.1.7 Lâmpada e fotoreator .....	79
5.2 Síntese e Caracterização .....	79

5.2.1	Síntese de disselenetos de diarila .....	79
5.2.2	Síntese de 1,2- <i>bis</i> -calcogeno alcenos (3a-q) .....	80
<b>6</b>	<b>Referências .....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Gráfico de barras para demonstrar dosagens seguras de selênio em humanos.....	22
<b>Figura 2.</b> Compostos organoselenados com atividade biológica.....	24
<b>Figura 3.</b> Bis-selênio alcenos com propriedades antioxidantes e antinociceptivas.....	25
<b>Figura 4.</b> Resumo de principais métodos de formação radicalar.....	26
<b>Figura 5.</b> Radical trifenil metil, estável em solução.....	27
<b>Figura 6.</b> TEMPO - N-oxil-2,2,6,6-tetrametil-piperidina.....	27
<b>Figura 7.</b> Níveis de energia eletrônica e transições.....	26
<b>Figura 8.</b> Transições que ocorrem em alcenos e alcinos que absorvem radiação eletromagnética em torno de 175nm e 170nm, respectivamente.....	28
<b>Figura 9.</b> (a) Reação térmica catalisada vs não catalisada. (b) Reação fotoquímica vs térmica.....	31
<b>Figura 10.</b> Intervalo de banda de um substrato isolante, semicondutor ou condutor...34	
<b>Figura 11.</b> Possibilidades de reação (A) Redução, (B) Oxidação, (C) Reação redox, (D) Sem reação.....	35
<b>Figura 12.</b> Principais compostos aplicados como fotocatalisadores.....	37
<b>Figura 13.</b> Cromatograma e espectro de massas do composto <b>1a</b> .....	53
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <b>1a</b> .....	54
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do composto <b>1a</b> .....	55
<b>Figure 16.</b> Espectros de absorção UV-Vis de Diaril dicalcogenetos em DCM (10 <sup>-4</sup> M).58	
<b>Figura 17.</b> Fotocatalisadores aplicados em processos foto induzidos.....	59
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <b>3n</b> (E/Z, 50:50) em CDCl <sub>3</sub> a 400 MHz..68	
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do composto <b>3n</b> em CDCl <sub>3</sub> a 100 MHz.....	69
<b>Figura 20.</b> Espectro de massas de alta resolução do composto <b>3n</b> .....	70
<b>Figura 21.</b> Monitoramento de conversão de reação por CG-EM. Faixas branco e cinza correspondem a presença e ausência de luz, respectivamente.....	71
<b>Figura 22.</b> Conversão de reação monitorada por RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> , demonstrando aumento do sinal do produto majoritário (isômero <i>E</i> ).....	72
<b>Figura 23.</b> Protótipo de reator utilizado nas reações.....	81

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Proposta de estratégia sintética para obtenção de bis-selenetos vinílicos.....	19
<b>Esquema 2.</b> Compostos organosselênio e ação do Ebselen na glutatona redutase...23	
<b>Esquema 3.</b> Obtenção de Sulfato de Fenil selênio por transferência de Elétrons (SET).....	32
<b>Esquema 4.</b> Moléculas alvo na catálise fotoredox.....	32
<b>Esquema 5.</b> Proposta mecanística para obtenção de disselenetos de diarila.....	33
<b>Esquema 6.</b> Ciclo oxidativo e redutivo em fotocatálise. R = Receptor; D = Doador; S=Substrato.....	36
<b>Esquema 7.</b> Arilação direta de ligação C-H alílicas por meio da fusão de catálise fotoredox e catálise orgânica.....	38
<b>Esquema 8.</b> Funcionalização de $\alpha$ -selenocetonas promovida por luz.....	39
<b>Esquema 9.</b> Síntese de Bis-calcogeno alcenos e vinil calcogenetos.....	41
<b>Esquema 10.</b> Síntese de 1,2-calcogeno alcenos utilizando sistema CuI/Zn/glicerol....	43
<b>Esquema 11.</b> Síntese de moléculas contendo átomos de calcogênio utilizando KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e PEG-400.....	45
<b>Esquema 12.</b> Metodologia de síntese de bis-calcogeno alcenos.....	46
<b>Esquema 13.</b> Síntese de bis-fenil calcogeno alcenos catalisada por sais de Césio....	47
<b>Esquema 14.</b> Compostos selênio funcionalizados por trifluormetilselenação de sais de arildiazônio (a), a funcionalização de 1,2-bis-organoselânio alcenos (b) e $\beta$ -funcionalizações (c).....	49
<b>Esquema 15.</b> Bis-selenetos sintetizados como materiais de partida.....	52
<b>Esquema 16.</b> Estratégia sintética para obtenção de bis-selenetos vinílicos.....	56
<b>Esquema 17.</b> Reação modelo em presença de luz e inibidor radicalar.....	72
<b>Esquema 18.</b> Proposta de mecanismo radicalar de reação induzida por luz.....	73
<b>Esquema 19.</b> Reação modelo em presença de TEMPO.....	81

## LISTA DE TABELAS

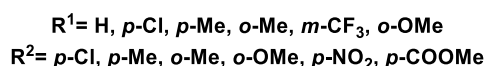
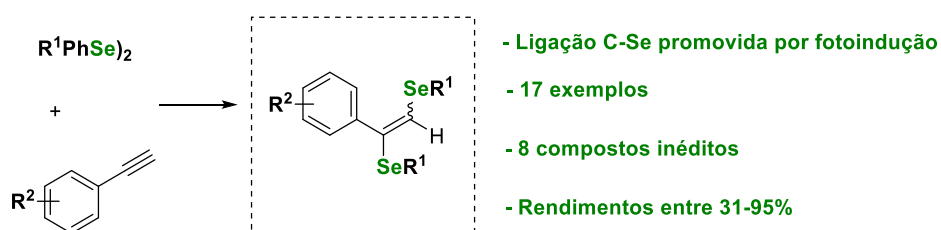
<b>Tabela 1.</b> Probabilidade de absorção UV-Vis de diaril dicalcogenetos em diclorometano ( $10^{-4}$ M).....	57
<b>Tabela 2.</b> Estudo e otimização de condições reacionais.....	60
<b>Tabela 3.</b> Escopo de reação para diferentes olefinas substituídas.....	63

## RESUMO

O estudo e aplicação de energia luminosa a fim de obter reações promovidas por luz tem emergido nos últimos anos e está em evidência na Química, uma vez que permite ativação de diferentes substratos e obtenção de novas ligações em condições brandas. Da mesma forma, a síntese de compostos contendo átomo de selênio é de interesse e exploração científica, ora para aplicação biológica, ora para aplicação tecnológica. Desta forma, a construção da ligação carbono-selênio através da fotocatalise é uma grande contribuição para o contínuo desenvolvimento da química sintética.

Neste contexto, este trabalho aborda a síntese de bis-selenetos vinílicos, a partir de selanilalquinos através de metodologia inédita aplicada a síntese fotocatalítica. As estruturas sintetizadas podem ser moléculas pequenas de interesse medicinal e blocos construtores para moléculas mais complexas. A estratégia sintética desenvolvida para a obtenção dessas estruturas envolve a clivagem homolítica de disselenetos por meio de fotoindução, gerando radicais de selênio no meio reacional que se adicionam a ligação tripla do alcino, levando a formação de um intermediário anti-Markovnikov. Na sequência ocorre inserção do segundo radical de selênio, originando as olefinas *E* e *Z*. É observado a formação de um produto majoritário (*E*) a partir da fotoisomerização.

Através do desenvolvimento e otimização deste protocolo, 17 bis-selenetos vinílicos foram obtidos, com rendimentos bons a excelentes, dos quais 8 são inéditos.



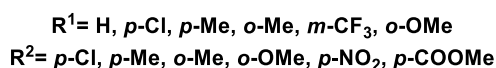
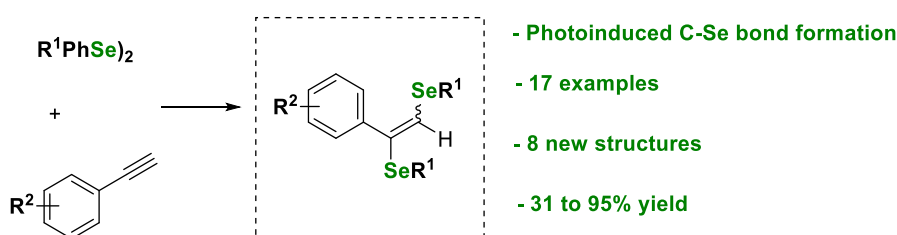
**Palavras-chaves:** *Fotocatálise, Compostos de Selênio, ligação C-Se, bis-selenetos vinílicos.*

## ABSTRACT

In recent years the study and application of light energy to obtain reactions promoted by light has emerged and is in evidence in Chemistry, because it allows activation of different substrates and obtaining new bonds under mild conditions. Likewise, interest in synthesis of compounds containing selenium atoms promotes scientific exploration, for biological or technological application. In this way, the construction of carbon-selenium bonds through photocatalysis is a good step for development of synthetic chemistry.

In this context, this work describes the synthesis of vinyl bis-selenides, from selenoacetylenes through an unprecedented methodology applied to photocatalytic synthesis. Structures synthesized can be small molecules of medicinal interest or building blocks for more complex molecules. The synthetic strategy developed to obtain these structures involves the homolytic cleavage of diselenides through photoinduction, generating selenium radicals in the reaction medium that add to the alkyne triple bond, leading to the formation of an anti-Markovnikov intermediate. Next, a second selenium radical is inserted, giving rise to olefins *E* and *Z*. Formation of a major product (*E*) is observed from photoisomerization.

Through the development and optimization of this protocol, 17 vinyl biselenides were obtained, of which 8 are new. Compounds were synthesized in good to excellent yields and were characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and for the compounds obtained for the first time, EMAR analysis was performed.



**Keywords:** Photocatalysis, Selenium Compounds, C-Se bond, vinyl bis-selenides.

---

# Capítulo 1

## *Introdução e Objetivos*

---



# 1 Introdução e Objetivos

## 1.1 Introdução

Um dos primeiros relatos sobre reações fotoquímicas ocorreu em 1834,<sup>1</sup> porém o fator determinante para a fotoquímica receber atenção como uma área de pesquisa independente ocorreu quando a comunidade científica, na pessoa de Giacomo Ciamician (1900-1920), conseguiu entender os efeitos químicos promovidos por luz e diferenciá-la da química térmica. No entanto, o conhecimento sobre estados eletronicamente excitados para reações fotoquímicas foi descrito por Bodenstein (1914) e desde então despertou interesse e dedicação de outros pesquisadores.<sup>2</sup> Alguns anos mais tarde, a fotoquímica ganhou atenção e um número expressivo de artigos são encontrados nos últimos 15 anos, e dentre as grandes potências nesta área, o Brasil ocupa atualmente a posição 21 no índice de publicações.<sup>3</sup>

A luz é capaz de interagir com certas moléculas orgânicas a fim de promover reações em estados excitados, que são de forma geral muito mais reativos. A energia luminosa pode ser uma poderosa aliada frente à processos térmicos, uma vez que possui diversas vantagens como uma fonte de energia segura e limpa, além de menor gasto energético.<sup>4</sup>

Há muitos anos se estuda a viabilidade de aplicação biológica e tecnológica de compostos orgânicos contendo átomos de calcogênio na sua estrutura, onde a inserção de selênio recebe destaque devido suas propriedades interessantes tanto biológicas quanto tecnológicas. Neste aspecto, novas metodologias para obtenção de moléculas contendo Selênio tem recebido destaque, pois além de intermediários estáveis e versáteis, estudos já demonstraram sua síntese pode ter alta régio-, químio- e estereosseletividades.<sup>5</sup> Além disso, selênio estruturas já tiveram propriedades

---

<sup>1</sup> Trommsdorff, H. *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, 11, 190.

<sup>2</sup> Ravelli, D; Dondi, D; Fagnoni, M; Albini, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1999.

<sup>3</sup> Busca realizada no Web of Science em maio de 2022 para o termo “photochemistry”.

<sup>4</sup> Togo, H. *Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis*, Elsevier Ed. **2004**.

<sup>5</sup> (a) Comasseto J. V.; Gariani, R. A.; Silva, M. S.; Ferrarini, R. S.; Sousa, B. A.; Toledo, F. T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3556. (b) Tiecco, M.; Bagnoli, L.; Scarponi, C.; Testaferri, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 1506. (c) Silveira, C.C.; Mendes, S.R.; Wolf, L. J. *Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2138.

químicas e potencial farmaco-biológicas<sup>6</sup> descritas, como antioxidantes,<sup>7</sup> antivirais,<sup>8</sup> antinociceptivas<sup>9</sup> e antibacterianos,<sup>10</sup> antitumorais,<sup>11</sup> hepatoprotetor,<sup>12</sup> anticonvulsivantes<sup>7</sup> e antialodínico.<sup>13</sup>

Ainda, nas últimas décadas os compostos organocalcogênicos, também têm sido extensivamente estudados devido às excelentes propriedades elétricas conferidas aos materiais, na área de semicondutores, bem como para aplicação em dispositivos ópticos, tais como displays líquido-cristalinos, devido as suas promissoras propriedades fotofísicas.<sup>14</sup>

A síntese de compostos contendo átomo de selênio sempre se mostrou alvo de exploração científica, ora para aplicação biológica, ora para aplicação tecnológica.<sup>14</sup> Desta forma, a construção da ligação carbono-selênio através da fotocatalise será de grande contribuição para o contínuo desenvolvimento da química do selênio. A construção de moléculas pequenas de interesse medicinal, ou sendo blocos de construção para moléculas mais complexas, contendo átomo de selênio é o trabalho do nosso grupo de pesquisa desde a sua existência. Desta maneira, buscamos construir compostos\ contendo átomos de selênio através de metodologia inédita com variedade de substituintes.

---

<sup>6</sup> Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.

<sup>7</sup> Ineu, R. P.; Barros, O. S. R.; Nogueira, C. W.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Pereira, M. E. *Cell Biol. Toxicol.* **2012**, 28, 21.

<sup>8</sup> Santos, D. B.; Barbosa, N. V. B.; Schiar, V. P. P.; Ribeiro, M. C. P.; Schwab, R. S.; Meinerz, D. F.; Allebrandt, J.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W.; Aschner, M. *Mut. Res.* **2009**, 676, 21.

<sup>9</sup> Gai, B. M.; Stein, A. L.; Roehrs, J. A.; Bilheri, F. N.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 798.

<sup>10</sup> (a) Abdel-Hafez, S. H. *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, 41, 396; (b) Wiles, J. A.; Phadke A. S.; Bradbury, B. J.; Pucci, M. J.; Thanassi J. A.; Deshpande, M. *J. Med. Chem.*, **2011**, 54, 3418.

<sup>11</sup> Juang, S. H.; Lung, C. C.; Hsu, P. C.; Hsu, K. S.; Li, Y. C.; Hong, P. C.; Shiah, H. S.; Kuo, C. C.; Huang, C. W.; Wang, Y. C.; Huang, L.; Chen, T. S.; Chen, S. F.; Fu, K. C.; Hsu, C. L.; Lin, M. J.; Chang, C. J.; Ashendel, C. L.; Chan, T. C. K.; Chou, K. M.; Chang, J. Y. *Mol. Cancer Ther.*, **2007**, 6, 193.

<sup>12</sup> (a) Wilhelm, E. A.; Jesse, C. R.; Bortolatto, C. F.; Nogueira, C. W.; Savegnago, L. *Brain Res. Bull.*, **2009**, 79, 281; (b) Wilhelm E. A.; Jesse, C. R.; Prigol, M.; Alves, D.; Schumacher, R. F.; Nogueira, C. W. *Cell Biol. Toxicol.*, **2010**, 26, 569.

<sup>13</sup> Wilhelm, E. A.; Jesse, C. R.; Roman, S. S.; Nogueira, C. W.; Savegnago, L. *Exp. Mol. Pathol.*, **2009**, 87, 20.

<sup>14</sup>(a)Uemoto, T. *Advanced Heterocycle Chemistry*. **1995**, 64, 323.; (b) Back, T. *Organoselenium Chemistry. A Practical Approach*, Oxford Press, **1999**.(c) Garcia, S. *Current Medicinal Chemistry*. **2004**, 11, 1657.

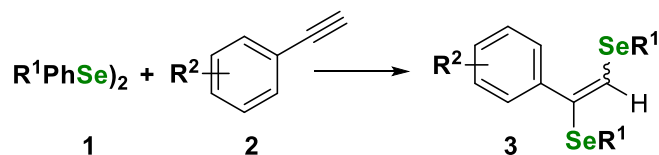
## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

- Sintetizar bis-selenetos vinílicos, Esquema 1, a partir de selenoacetilenos avaliando o uso de fotocatalisadores, descrevendo metodologia inédita aplicável a síntese fotocatalítica.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Investigar condições reacionais para aplicação de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como fotocatalisador/semicondutor utilizando luz visível ou UV de baixa potência para a síntese de moléculas contendo Selênio;
- Aplicar a metodologia desenvolvida para diferentes substratos e padrões de substituições, a fim de avaliar o potencial desta reação fotocatalítica;
- Realizar investigação mecanística dos processos envolvidos nas novas metodologias sintéticas.



$\text{R}^1$ = diferentes grupos doadores e retiradores

$\text{R}^2$ = diferentes grupos doadores e retiradores

**Esquema 1.** Proposta de estratégia sintética para obtenção de bis-selenetos vinílicos.

---

## **Capítulo 2**

### *Revisão Bibliográfica*

---

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Selênio e suas faces

Povos antigos, do século XIII realizaram os primeiros relatos históricos sobre contaminações por selênio e outros metais como molibdênio, telúrio, vanádio e arsênio. Os fatos ocorreram na China Ocidental, onde animais não locais utilizados para subir as montanhas, alimentavam-se das vegetações ao longo do trajeto e sofriam lesões nos cascos. Anos mais tarde, grãos provenientes de solos seleníferos foram identificados e estudos laboratoriais foram realizados, observando que em animais controle (saudáveis) alimentados com porções de selenito e selenato de sódio foi observada perda de saúde, mutações e possibilidade de óbito. Naquela época, ainda demandava atenção as quantidades letais de selênio a serem consideradas, uma vez que, notoriamente, existia pouco conhecimento sobre níveis de toxicidade.<sup>15</sup>

O interesse de químicos e biólogos pelo átomo de selênio surgiu a cerca de 200 anos. Diante do isolamento deste átomo, muito se estudou sobre sua potencialidade tóxica e benefícios associados para animais, humanos e plantas.<sup>16</sup> Relatos terapêuticos foram descritos para tratamento de câncer e efeitos benéficos também foram relatados em estudos clínicos de carcinomas inoperantes, no século XX.

Na atualidade, estudos mostraram que níveis adequados de selênio regulam a função imunológica diminuindo o risco de doenças cardiovasculares.<sup>17</sup> A somar, dosagens apropriadas de selênio apresentaram-se como fatores de proteção contra infecções virais, como HIV e SARS-CoV-2, além de casos de sepse grave.<sup>18</sup> Na Figura 1, podemos observar, resumidamente, o limiar entre níveis protetores e tóxicos do uso de selênio, onde há aumento de risco imunológico para dosagens menores que <80 µg/L e níveis tóxicos em concentrações superiores >120 µg/L.

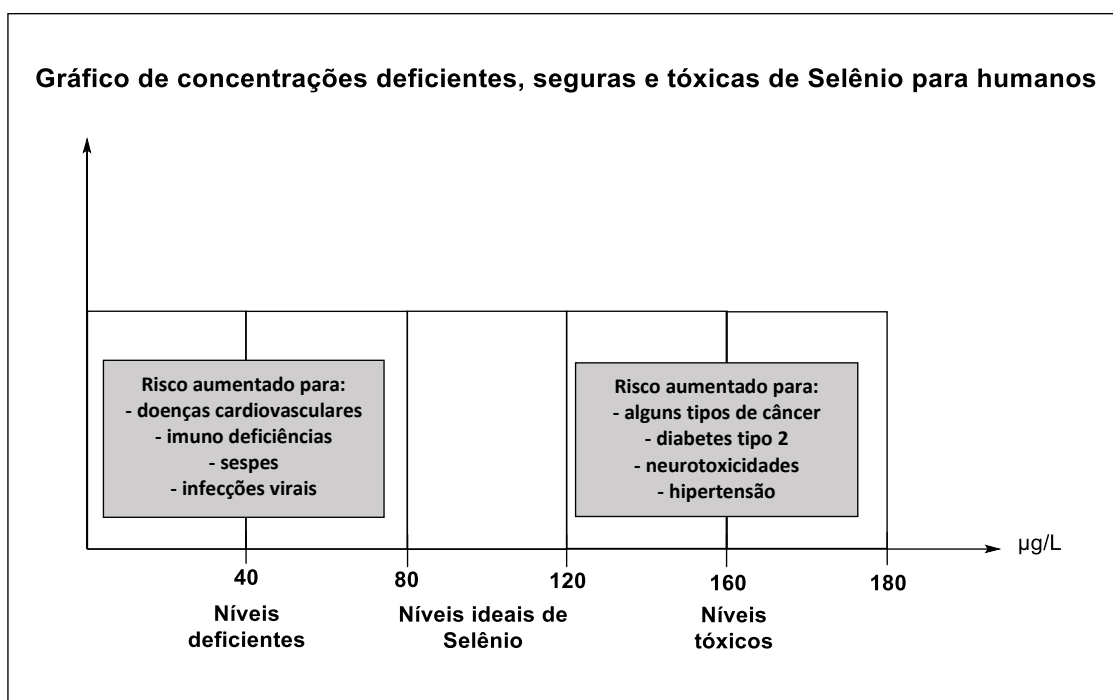
---

<sup>15</sup> Painter E.P. *Chem Rev.* **1941**, 28(2), 179.

<sup>16</sup> Nogueira, C. W., Barbosa, N. V., Rocha, J. B. *Archives of Toxicology.* **2021**, 95, 1179.

<sup>17</sup> Qian F, Misra S, Prabhu K. S., *Crit Rev Biochem Mol Biol.* **2019**, 54(6), 484.

<sup>18</sup> (a) Moghaddam A, Heller RA, Sun Q et al. *Nutrients*, **2020**. 12(7), 2098. (b) Zhang J, Saad R, Taylor EW, Rayman MP., *Redox Biol.* **2020**. 37, 101715. (c) Zheng X, Chen Y, Bai M et al. *Free Radic Biol Med*, **2019**, 131, 7.



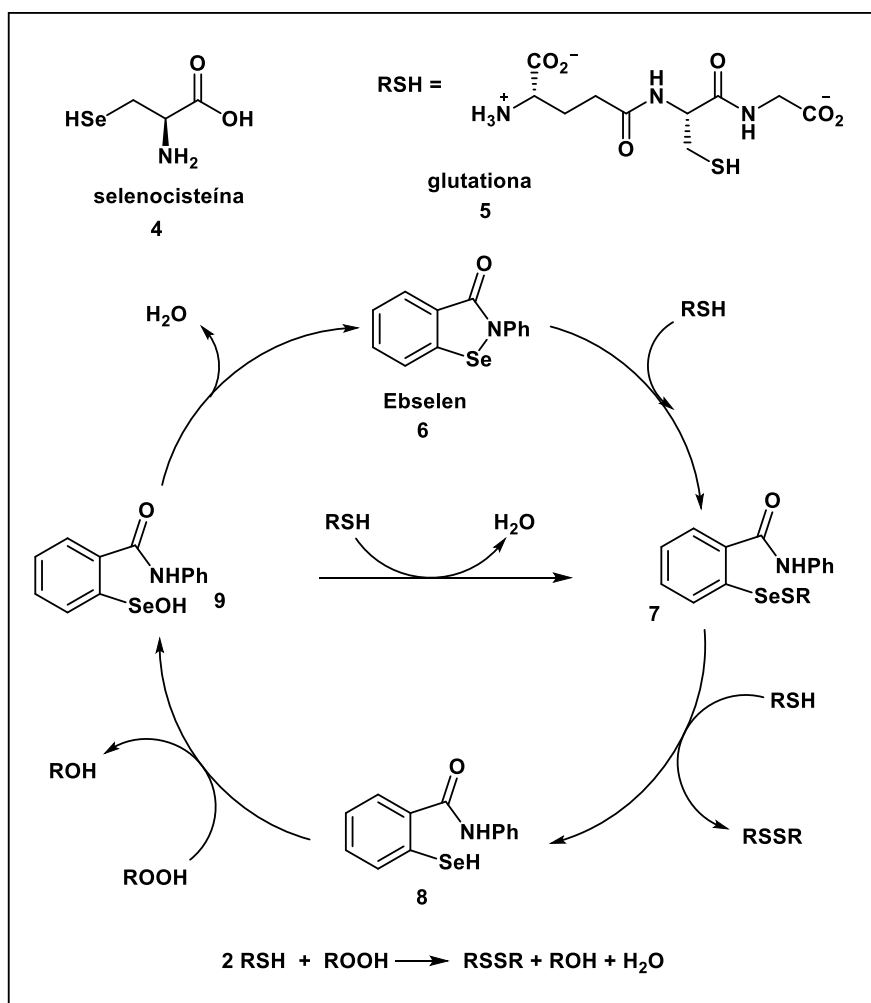
**Figura 1.** Gráfico de barras para demonstrar dosagens seguras de selênio em humanos.

**Fonte:** adaptado de Nogueira, C. W., Barbosa, N. V., Rocha, J. B. *Archives of Toxicology*. **2021**, 95, 1179.

Compostos orgânicos contendo selênio são motivo de estudo há algum tempo, pois sua presença nas estruturas já foi relacionada à propriedades tecnológicas e farmacológicas, como é caso do aminoácido selenocisteína.<sup>19</sup> A selenocisteína, participa de processos de oxirredução importantes para a eliminação de radicais livres, sugestivos causadores de cânceres. Outra molécula importante é o Ebselen, um heterocíclico que contém selênio, tendo sua atividade vinculada a enzima glutathione peroxidase, a qual participa de processos de detoxificação e restauração do desequilíbrio de peróxidos radicalares formados durante o estresse oxidativo celular (Esquema 2).<sup>20</sup>

<sup>19</sup> Nogueira, C. W. *et. al. Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.

<sup>20</sup> Luo, Z. *et. al. Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1355.



**Esquema 2.** Compostos organosselênio e ação do Ebselen na glutaciona redutase.  
**Fonte:** Adaptado de Luo, Z. *et. al. Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1355.

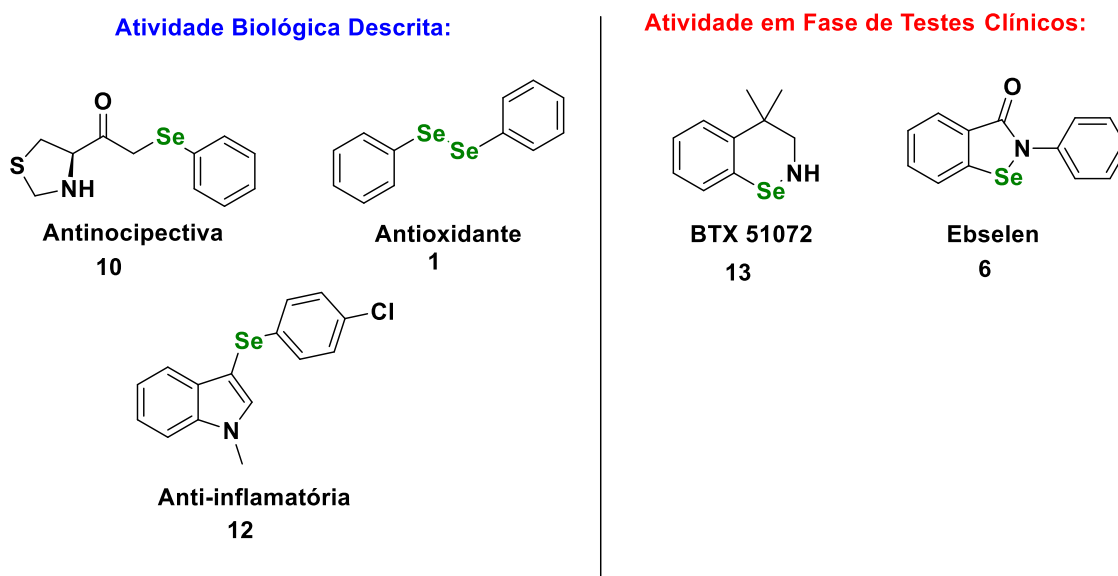
Além disso, compostos de organosselênio são importantes tanto por suas propriedades biológicas, como físicas e químicas.<sup>21</sup> A introdução do átomo de selênio em moléculas orgânicas possui alto valor sintético, uma vez que são versáteis, podem originar pequenas moléculas com atividade biológica, como por exemplo os que mimetizam a glutaciona peroxidase - GPx, atuando como antioxidantes.<sup>22</sup> Alguns compostos organosselenados biologicamente ativos já se encontram em fase de testes clínicos para aplicações medicinais, como é o caso do Ebselen<sup>23</sup> e também do BTX 51072<sup>24</sup>,

<sup>21</sup> Lopes, E. F.; Gonçalves, L. C.; Vinueza, J. C. G.; Jacob, R. G.; Perin, G.; Santi, C.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 6890.

<sup>22</sup> (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255; (b) Prigol, M.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Bronze, M. R.; Constantino, L. *Chem. Biol. Interact.* **2012**, 65; (c) Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. *Biomed. Pharmacother.* **2003**, 57, 134; (d) Arteel, G. E.; Sies, H. *Environ. Toxicol. Pharm.* **2001**, 10, 153; (e) Engman, L.; Laws, M. J.; Malmström, J.; Schiesser, C. H.; Zugaro, L. M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6764; (f) Santi, C.; Tidei, C.; Scalera, C. *Curr. Chem. Biol.* **2013**, 7, 25.

<sup>23</sup> Azad, G. K.; Tomar, R. S. *Mol. Biol. Rep.*, **2014**, 41, 4865.

ambos miméticos da GPx (Figura 2). O composto BTX 51072 é estudado como potente antioxidante e capaz de prevenir e restaurar o fluxo sanguíneo decorrente de isquemias.<sup>25</sup> Já o Ebselen, além das atividades anti-inflamatórias, anti-oxidantes e citoprotetoras,<sup>26</sup> também foi investigado como agente terapêutico auxiliando em tratamento de acidente vascular cerebral<sup>27</sup> e, recentemente, no comprometimento de memória ocasionado pela doença de Alzheimer.<sup>28</sup>



**Figura 2.** Compostos organosselenados com atividade biológica.

Outros estudos descrevem derivados bis-seleno alcenos com propriedades farmacológicas importantes, desempenhando excelentes resultados quando empregados como antioxidantes e antinociceptivos (Figura 3).<sup>22,26</sup>

<sup>24</sup> Zhang, Y.; Rodell, T.; Murphy, M.; Robinson C.; Banan, A.; Choudhary, S.; Keshavarzian A. *Gastroenterology*. **2000**, 118, 589.

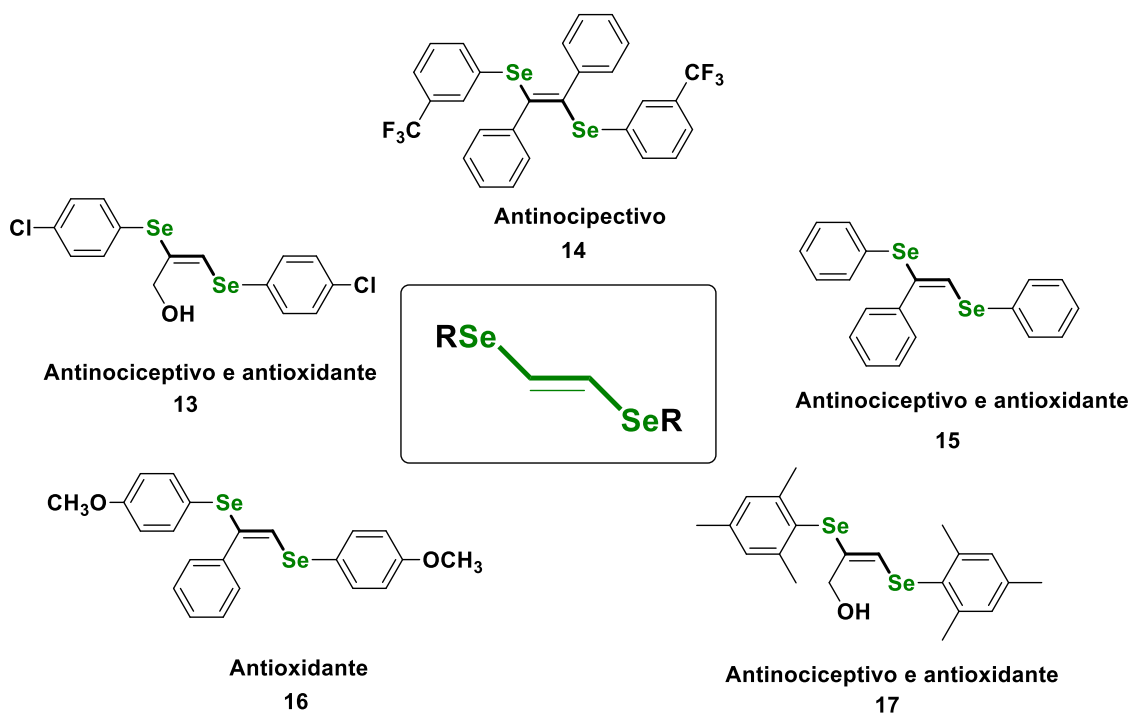
<sup>25</sup> Asaf, R.; Blum, S.; Miller-Lotan, R.; Levy, A. P. *Lett. Drug. Des. Discov.*, **2007**, 4, 160.

<sup>26</sup> Schewe, T. *Gen. Pharmac.*, **1995**, 6, 1153

<sup>27</sup> Parnham, M.; Sies, H. *Exp. Opin. Invest. Drugs* **2000**, 9, 607.

<sup>28</sup> Martini, F.; Rosa, S. G.; Klann, I. P.; Fulco, B. C. W.; Carvalho, F. B.; Rahmeier, L. F.; Fernandes, M. C.; Nogueira, C. W. *J. Psychiatr. Res.* **2019**, 109, 107.





**Figura 3.** Bis-seleno alcenos com propriedades antioxidantes e antinocipeptivas.

O desenvolvimento de novas metodologias, eficientes e ambientalmente amigáveis tem crescido no meio científico. Na síntese de bis-seleno alcenos a catálise que utiliza a energia luminosa para promover reações – Fotocatálise – promove a síntese destas moléculas tanto com potencial biologicamente ativo quanto para serem aplicados como blocos construtores de moléculas mais complexas.

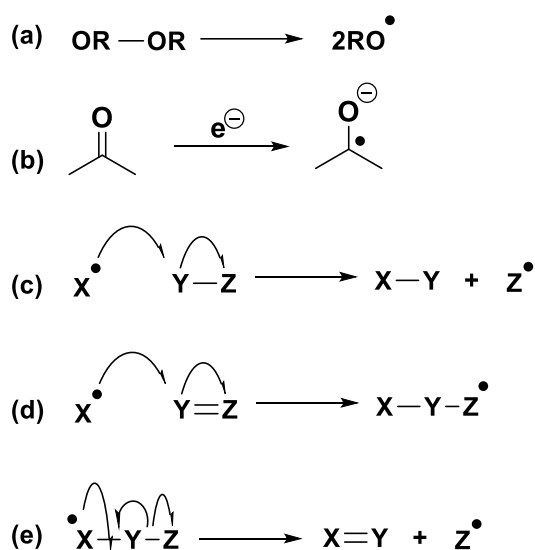
## 2.2 Fotocatálise

Compostos quando se apresentam na forma radicalar estão com os elétrons desemparelhados. A formação ocorre a partir do rompimento de ligações, logo, quando as ligações são rompidas e cada um dos átomos envolvidos recebe um elétron da ligação, o processo é denominado homólise e os produtos são chamados radicais. Estes radicais podem ser formados tanto em átomos quanto moléculas, onde ambos têm um elétron desemparelhado.<sup>29</sup>

<sup>29</sup> Clayden, J.; Greeves, N. J.; Warren, S.; *Organic chemistry*. 2nd Ed. Oxford: Oxford University Press, 2012.

Além de um grande número de ligações sofrer homólise acima de 200 °C, outras ligações, fracas irão sofrer homólise pouco acima ou na temperatura ambiente, sendo a luz também uma possível fonte de energia para a homólise de ligações.<sup>29</sup>

Para resumir os métodos de formação radicalar, podemos observar na Figura 4 que os radicais se formam, através de: homólise de ligações sigma (a); transferência de elétrons (redução) (b), ou seja, adição de um elétron ao meio; ou radicais que se formam a partir de outros radicais, como: substituição (abstração) (c), adição (d), eliminação (homólise) (e).

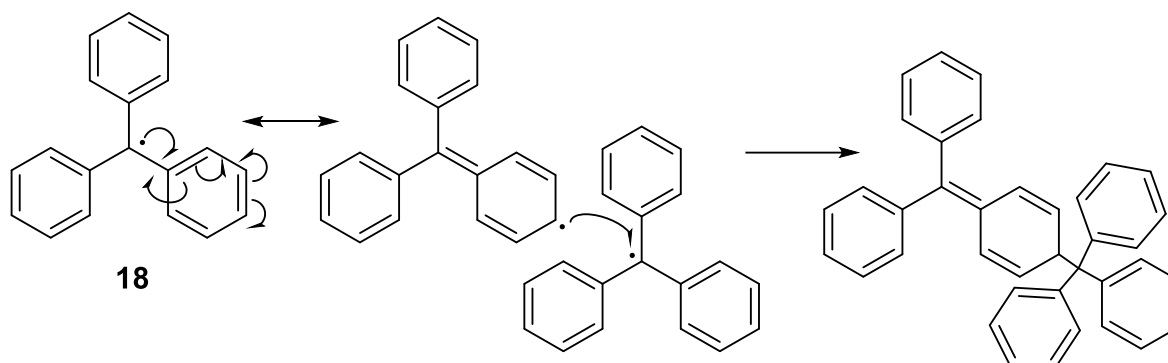


**Figura 4.** Resumo de principais métodos de formação radicalar.

**Fonte:** adaptado de Clayden, J.; Greeves, N. J.; Warren, S.; *Organic chemistry*. 2nd Ed. Oxford: Oxford University Press, 2012, pág. 1023.

Em suma, radicais são extremamente reativos, pois elétrons estão desemparelhados em moleculares,<sup>29,30</sup> ou seja, radicais tem tempo de vida curto, por isso são ferramentas importantes na síntese orgânica. Por outro lado, existem radicais denominados persistentes, que podem existir por tempos prolongados, como é o caso do radical trifenil metil, que é estável em solução com seu dímero, cerca de 2-10% da mistura em equilíbrio, Figura 5. A estabilidade ocorre por meio dos três anéis torcidos para fora do plano em 30° como hélice (e não coplanares), tornando a deslocalização eletrônica pouco favorável. Por este fato, o carbono central que possui mais o caráter radical é estericamente protegido pelos grupos fenil torcidos, sendo muito difícil a

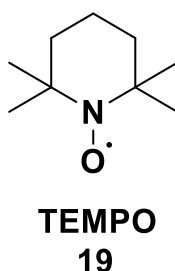
molécula reagir e conseguindo apenas dimerizar a partir de um dos carbonos menos impedidos.



**Figura 5.** Radical trifenil metil, estável em solução.

**Fonte:** adaptado de Clayden, et al. *Organic Chemistry*. 2nd Ed, **2012**, pág 1028.

Outro radical persistente é o conhecido inibidor radicalar TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametil-piperidina), um produto comercial tão estável que pode até ser sublimado (Figura 6). E existem duas razões pelas quais alguns radicais são mais estáveis do que outros: impedimento estérico ou estabilidade eletrônica, sendo uma mistura destes dois fatores também possível. Além do impedimento estérico tornar o radical pouco reativo, existe um grupo fortemente doador de elétrons (**N**).<sup>29</sup>



**Figura 6.** TEMPO - N-oxil-2,2,6,6-tetrametil-piperidina.

**Fonte:** adaptado de Clayden, et al. *Organic Chemistry*. 2nd Ed, **2012**, 1028.

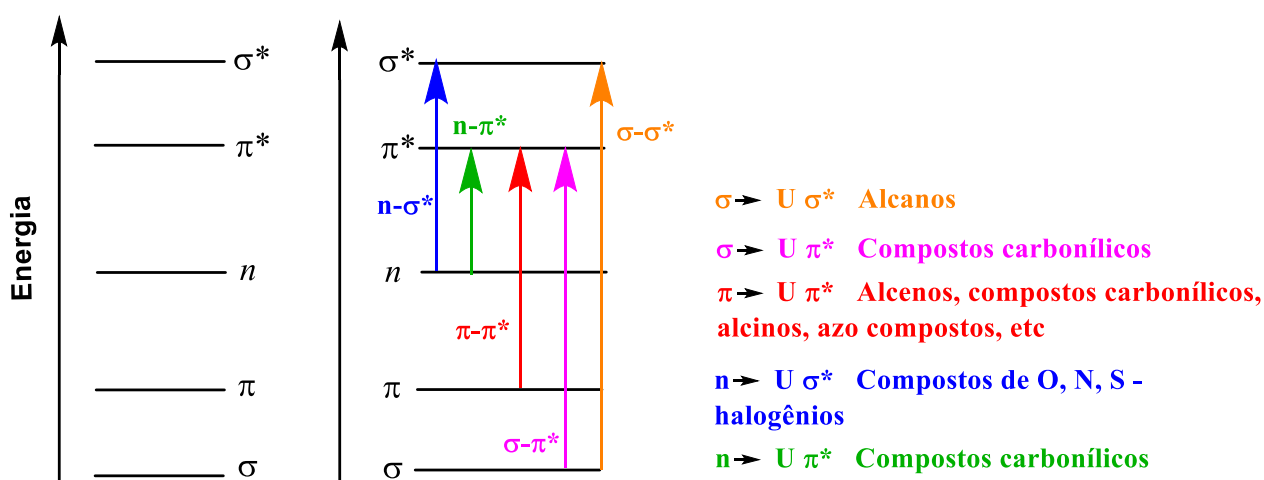
A estabilidade de radicais também pode ser visualizada em ligações C-H. Quando estas ligações são próximas a grupos conjugados como alila ou benzila, as ligações são mais fracas, porém os radicais são mais estáveis. Do contrário, em grupos vinila, alquinila ou arila as ligações C-H são mais fortes e os radicais menos estáveis. No entanto, radicais próximos a carbonila, nitrila, éter, ou com carbonila são mais estáveis até mesmo que radicais alquila

terciários. O que parece ser pouco relevante é se o grupo é doador ou retirador, onde ambos podem estabilizar os radicais.<sup>29</sup>

## 2.3 Transições de absorção UV-Vis

Na espectroscopia de ultravioleta e visível, as transições de compostos orgânicos ocorrem na região UV-Vis. No momento em que uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado, em uma transição mais provável de maior energia (HOMO) para menor energia (LUMO).<sup>29, 30</sup>

Na maioria das moléculas os orbitais ocupados de menor energia desocupados são os orbitais  $\sigma$  correspondentes a estas ligações sigma ( $\sigma$ ).<sup>29</sup> Já os orbitais  $\pi$  estão em níveis energéticos um pouco mais altos, enquanto os pares isolados ou orbitais não ligantes ( $n$ ), estão em maior energia que os anteriores. Já os orbitais antiligantes (desocupados),  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  são os de energia mais elevada. Esta observação pode ser visualizada na Figura 7.<sup>30</sup>



**Figura 711.** Níveis de energia eletrônica e transições possíveis.

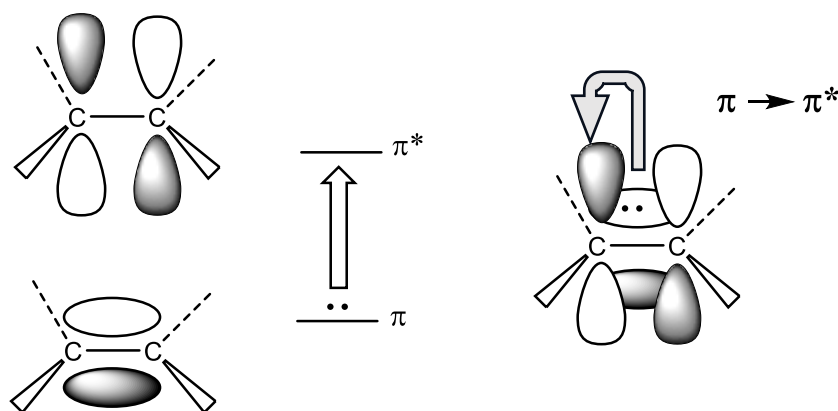
**Fonte:** adaptado de Pavia, *et al. Introdução a Espectroscopia*. 4ª Ed., São Paulo, Cengage Learning, 2010 pág. 366.

Na Figura 7, podemos observar que todos os compostos, exceto alcanos, podem passar por diversas transições possíveis de energia. Em moléculas aromáticas, como o benzeno, as transições possuem maior número

<sup>30</sup> Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução a Espectroscopia*. 4ª Ed., São Paulo, Cengage Learning, 2010.

de absorção, podendo ocorrer diversas transições porque existem mais de uma banda de absorção, no entanto, algumas são em estrutura fina, ou seja, possuem banda vibracional dentro de uma banda eletrônica, e devido a repulsões eletrônicas e simetria, os estados de energia reais onde ocorrem as transições eletrônicas são modificados.<sup>30</sup> Algumas transições seguem a chamada regra de seleção, ou seja, transições que alteram o número quântico de *spin* de um elétron durante a transição não poderiam ocorrer, além do número permitido de elétrons a serem excitados de cada vez, propriedades de simetria da molécula, além dos estados eletrônicos. Em certos casos, porém, as transições proibidas são observadas, apesar de suas intensidades de absorção serem muito menores que as transições permitidas pelas regras de seleção. Dentro do aspecto de transições proibidas, as transições  $n \rightarrow \pi^*$  são as mais frequentemente observadas.

Essas transições em nível orbitalar, em moléculas insaturadas, como alcenos e alcinos são facilmente observadas como transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que apresentam maior energia e são sensíveis a substituintes, Figura 8.<sup>29,30</sup>



**Figura 8.** Transições que ocorrem em alcenos e alcinos que absorvem radiação eletromagnética em torno de 175nm e 170nm, respectivamente.

**Fonte:** adaptado de Pavia, *et al. Introdução a Espectroscopia*. 4ª Ed., São Paulo, Cengage Learning, 2010 pág. 372.

## 2.4 Reações promovidas por luz

Via de regra, reações envolvendo disselenetos necessitam uso de agentes redutores, metais de transição como catalisadores ou outros aditivos, assim como elevadas temperaturas ou materiais de partida complexos. Logo, processos fotoinduzidos, onde intermediários são fotoativados pela presença de luz, sem necessidade de um fotocatalisador são mais incomuns do que àqueles envolvendo catálise fotoredox.<sup>31</sup> Neste trajeto, algumas barreiras dificultam os avanços, como comprimentos de onda curtos e energéticos, que ainda, podem atingir outras posições de ligações dentro da estrutura e não somente a desejada. No entanto, estas reações são de suma importância, pois dispensam a utilização de catalisadores metálicos como Irídio e Rutênio, ou corantes, como Eosina Y ou Rose Bengal.<sup>32</sup>

Em nível molecular, a luz é capaz de interagir com moléculas orgânicas, a depender da energia do fóton, estimulando reações em estados excitados que, de forma geral, apresentam uma maior reatividade.<sup>33</sup> A aplicação da energia luminosa pode ser uma aliada poderosa em relação aos processos térmicos, pois os intermediários formados estão sujeitos a regras de seleção diferentes dos intermediários formados no estado fundamental.<sup>34</sup> Isso viabiliza o acesso a processos que não estão disponíveis por meio da ativação térmica, mesmo quando se utilizam catalisadores. Essa diferença pode ser observada na Figura 9, onde o Gráfico A compara uma reação térmica não-catalisada com uma reação térmica catalisada, e o Gráfico B apresenta uma comparação entre uma reação térmica e uma reação fotoquímica, demonstrando que a reação fotoquímica ocorre por meio de intermediários distintos da reação térmica. Além disso, os precursores requerem uma quantidade significativamente maior de energia para iniciar a via fotoquímica.<sup>35</sup>

---

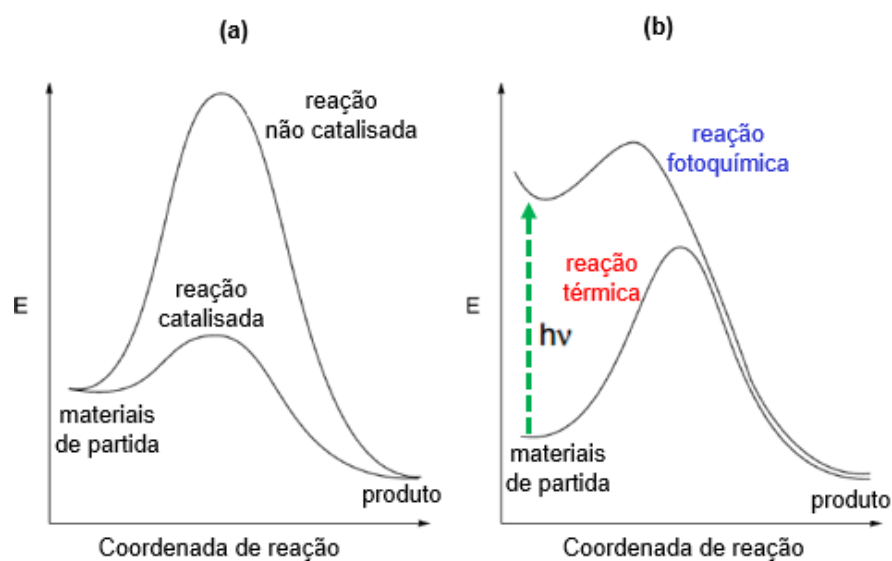
<sup>31</sup> Wang, H.; Fang, W. H.; Chen, X. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 7093.

<sup>32</sup> Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035.

<sup>33</sup> Yang, X.; Wang, D. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 6657.

<sup>34</sup> Almeida, A. M.; Almeida, M. V.; Amarante, G. W. *Quím. Nova* **2015**, 30, 1080.

<sup>35</sup> Kozłowski, M.; Yoon, T. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6895.



**Figura 9.** (a) Reação térmica catalisada vs não catalisada. (b) Reação fotoquímica vs térmica.

Uma série de reações fotoinduzidas já foram descritas utilizando disselenetos orgânicos como reagentes. Sobretudo, estudos importantes de absorção de luz UV/visível avaliaram o comportamento de disselenetos aromáticos, contendo grupos doadores e retiradores em um mesmo solvente. Neste estudo foi observado que grupos doadores absorveram luz UV/vis em um comprimento de onda próximo a 360nm, enquanto grupos retiradores em comprimentos ligeiramente menores, 350nm. Desta forma foi possível observar que disselenetos de diarila possuem absorção máxima em torno de 340nm.<sup>36</sup> Logo, disselenetos sofrem clivagens homolíticas em comprimentos de onda adequados a suas substituições, gerando espécies radiculares correspondentes e reativos que podem ser utilizados para funcionalizar diferentes compostos como alcenos ou alcinos, derivados de arenos ou heteroarenos.<sup>37</sup>

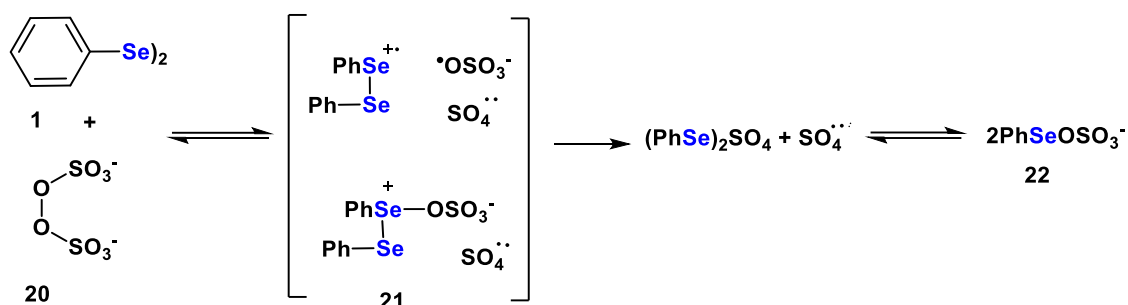
Uma variedade de métodos<sup>38</sup> proporcionam a clivagem oxidativa de difenil disseleneto. Dentre eles, para a obtenção do sulfato de fenil seleneto (PSS), ocorre uma transferência de elétrons (*SET – single electron transfer*)

<sup>36</sup> (a) Tsuchii, K.; Doi, M.; Hirao, T.; Ogawa, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3490. (b) Saba, S.; Rafique, J.; Franco, M. S.; Schneider, A. R.; Espíndola, L.; Silva, D. O.; Braga, A. L. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 533. (c) Weber, A. C.; Coelho, F. L.; Affeldt, R. F.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 47, 6738.

<sup>37</sup> Nomoto, A.; Higuchi, Y.; Kobiki, Y.; Ogawa, A. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, 13, 814.

<sup>38</sup> Petrov, M.; Radchenko, S. I.; Kupin, V. S.; Petrov, A. A. *J. Org. Chem. (USSR)* **1973**, 9, 683.

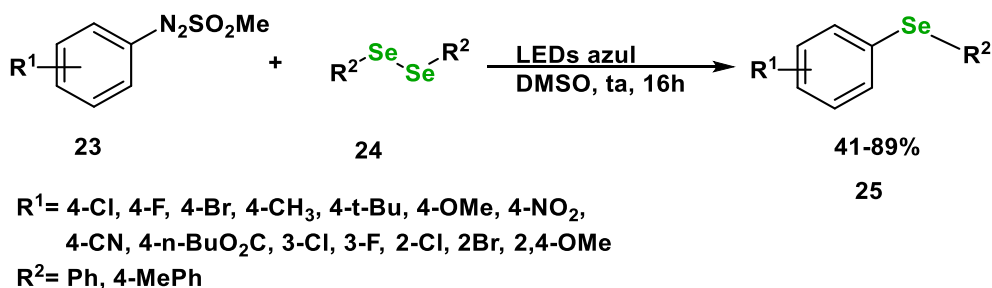
através da oxidação do disseleneto de difenila e persulfato de amônio, Esquema 3.<sup>39</sup>



**Esquema 3.** Obtenção de Sulfato de Fenil selênio por transferência de Elétrons (SET).  
**Fonte:** adaptado de *Tetrahedron*. **2001**, 57, 1412.

Desta forma, observamos que existem compostos possíveis de sofrer fotoativação em presença de luz, dispensando o uso de fotocatalisadores. Estes processos são denominados fotoinduzidos.<sup>31</sup>

Recentemente, Jang e colaboradores<sup>40</sup> propuseram com sucesso uma reação de acoplamento fotoredox sem catalisador, de disselenetos com arildiazosulfonas. Estes compostos azo receberam atenção como precursores fotoquímicos de radicais arila, dispensando fotocatalisadores ou fotossensibilizadores. Neste estudo, foram alcançados 21 exemplos com rendimentos de 41-89%, utilizando LED azul, DMSO e temperatura ambiente por cerca de 16 horas (Esquema 4).



**Esquema 4.** Moléculas alvo na catálise fotoredox.

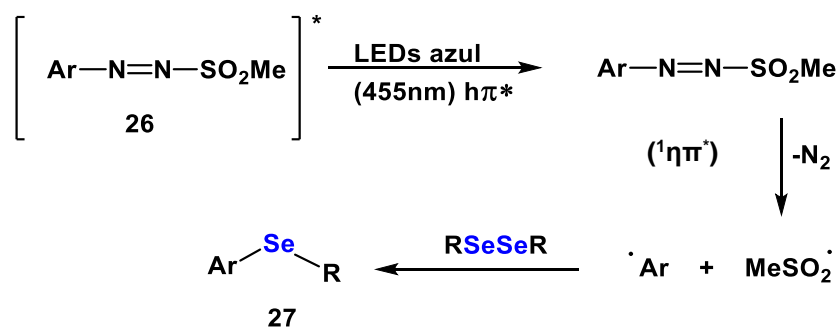
**Fonte:** Jang, J.; Kim, R.; Kim, D. Y. *Synthetic Communications*. **2021**, 51 (5), 720.

<sup>39</sup> (a) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Bartoli, D. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1417. (b) Tiecco, M.; Tingoli, M.; Testaferri, L. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 715. (c) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Santi, C.; Temperini, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, 126, 635.

<sup>40</sup> Jang, J.; Kim, R.; Kim, D. Y. *Synthetic Communications*. **2021**, 51, 720.



Além disso, foi observada alta tolerância utilizando arildiazosulfonas com grupos retiradores e doadores, originando selenetos de diarila com rendimentos moderados a altos, inclusive em grande escala. Foram realizados estudos visando comprovar o mecanismo radicalar, utilizando um inibidor, TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina). A proposta mecanística (Esquema 5) sugere que a irradiação com luz visível ative as arildiazosulfonas para um estado de singlete excitado  $n \rightarrow \pi^*$ , embora seja uma transição proibida, de baixa intensidade e pouco descrita na literatura, que sofre clivagem para a formação de radicais aril e sulfona. No passo seguinte, o radical arila reage com o a estrutura contendo selênio formando o produto desejado.



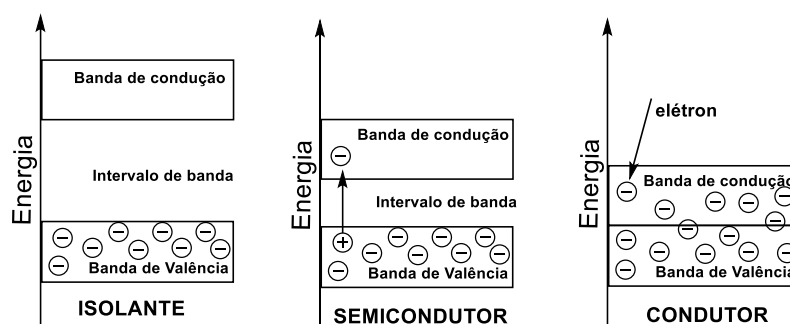
**Esquema 5.** Proposta mecanística para obtenção de disselenetos de diarila.  
**Fonte:** Jang, J.; Kim, R.; Kim, D. Y. *Synthetic Communications* **2021**, 51 (5), 720.

Sabendo que reações induzidas por luz dizem respeito a protocolos onde a energia do fóton é incorporada aos produtos e, este adquire energia mais elevada que os reagentes, as reações fotocatalisadas passaram a representar protocolos que necessitavam simultaneamente um catalisador e uma fonte de luz.<sup>2</sup> A Fotocatálise ou Catálise Fotorredox é descrita como processo capaz de realizar através da presença de luz, no espectro visível ou não, a ativação de um sensibilizador ou fotocatalisador e, por conseguinte, no processo de supressão ser capaz de realizar a transferência de um elétron ao substrato de interesse (*Single Electron Transfer – SET*).<sup>41</sup> Assim, novas

<sup>41</sup> MacMillan, D.W.C. et al. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.; (b) Wang, C.; Lu, Z. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 179. (c) Schultz, D.; Yoon, T. *Science.* **2014**, 343, 985.

moléculas até então não reativas podem ser acessadas utilizando estes facilitadores, visando a obtenção de novos produtos de alto valor agregado.<sup>42</sup>

O termo fotocatalisador é uma combinação de “foto” que se relaciona ao fóton e “catalisador” que é uma substância que altera a velocidade das reações. Logo, fotocatalisadores são moléculas que alteram a velocidade das reações químicas na presença de luz. O substrato que absorve energia luminosa e atua como catalisador, passa a ser chamado de fotocatalisador. No fenômeno fotocatalítico é gerada uma vacância eletrônica a partir da exposição à luz. A diferença de energia entre a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO) é conhecida como “*band gap*”, ou intervalo de banda ( $E_g$ ). Assim, baseado no *band gap* os materiais podem ser classificados como: metal ou condutor ( $E_g < 1,0$  eV), semicondutor ( $1,5$  eV  $> E_g < 3,0$  eV) ou isolante ( $E_g > 5,0$  eV) (Figura 10).<sup>43</sup>



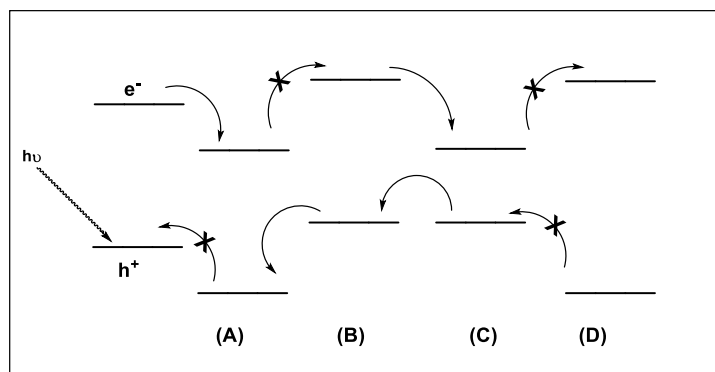
**Figura 10.** Intervalo de banda de um substrato isolante, semicondutor ou condutor.  
**Fonte:** adaptado de Ameta, R.; Solanki, M.; Benjamin, S.; Ameta, S. *Emerging Green Chemical Technology*. 2018, pág 136.

Do ponto de vista da ocorrência das reações, elas podem ser por via redutiva, oxidativa, reação redox, seguindo o mesmo processo: quando o fotocatalisador é exposto a um comprimento de onda suficientemente energético, a energia dos fótons é absorvida pelo elétron ( $e^-$ ) da banda de valência e então excitado a banda de condução, criando a vacância ( $h^+$ ) na banda de valência. Esta transição eletrônica e energética proporciona a fotoexcitação na geração do par  $e^-$  e  $h^+$ , que pode ser utilizado para reduzir

<sup>42</sup> König, B. *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 15, 1979.

<sup>43</sup> Ameta, R.; Solanki, M.; Benjamin, S.; Ameta, S. *Emerging Green Chemical Technology*. 2018, 28, 135.

um acceptor e a vacância utilizada para oxidação em moléculas doadoras, por exemplo (Figura 11).



**Figura 11.** Possibilidades de reação (A) Redução, (B) Oxidação, (C) Reação redox, (D) Sem reação.

**Fonte:** adaptado de Ameta, R.; Solanki, M.; Benjamin, S.; Ameta, S. *Emerging Green Chemical Technology*. **2018**, pág 137.

A Fotocatálise quando aplicada à síntese de compostos orgânicos se mostra bastante importante na construção de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo, complementando as metodologias de catálise capazes de realizar as mesmas operações sintéticas.<sup>6</sup> Neste contexto, a fotocatalise abre perspectiva para alçar novas rotas sintéticas vislumbrando estratégias que utilizem *SET* como mecanismo reacional, sem a necessidade de iniciadores radiculares ou condições especiais.<sup>2,3,44</sup> A reatividade e seletividade destas reações fotocatalisadas estão diretamente ligadas ao fotocatalisador utilizado, metálico ou orgânico.<sup>45</sup> Desta forma, a busca de condições reacionais para aplicações dos fotocatalisadores na construção de moléculas complexas se apresenta como uma contribuição inestimável.

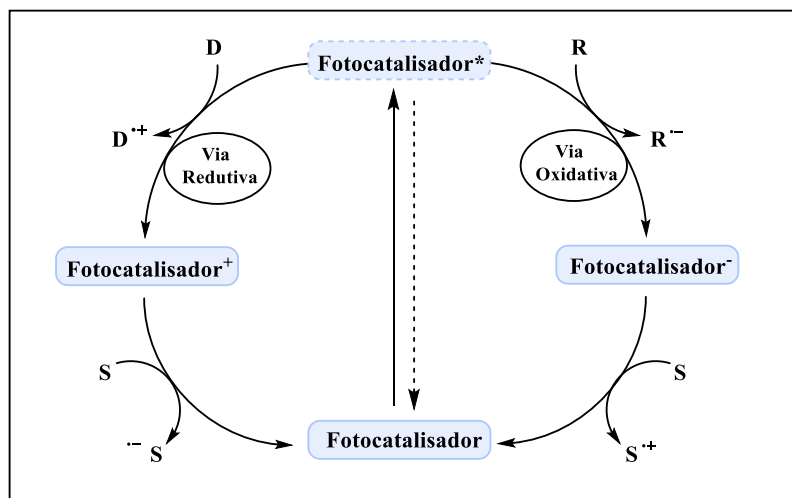
Fotocatalisadores, diferente de sensibilizadores, são compostos que quando alcançam seu estado excitado, após exposição à luz, são capazes de efetuar transformações químicas em seus parceiros reacionais através de repetidos ciclos de interação, sendo capazes de se regenerar durante o processo.<sup>46</sup> O processo de supressão realizado pelo fotocatalisador excitado, pode ser realizado através da doação de um elétron ao substrato, assim ocorrendo uma oxidação em um processo chamado Foto-oxidação; caso o

<sup>44</sup> (a) Beeson, T. D.; Mastracchio, A.; Hong, J.-B.; Ashton, K.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2007**, 316, 582. (b) Mastracchio, A.; Warkentin, A. A.; Walji, A. M.; MacMillan, D. W. C. *Proc. Natl. USA* **2010**, 107, 20648.

<sup>45</sup> Zeiter, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2725.

<sup>46</sup> Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2725.

fotocatalisador excitado ganhe um elétron do substrato então ocorre uma redução e o processo de supressão é chamado Foto-redução.<sup>4</sup> (Esquema 6).



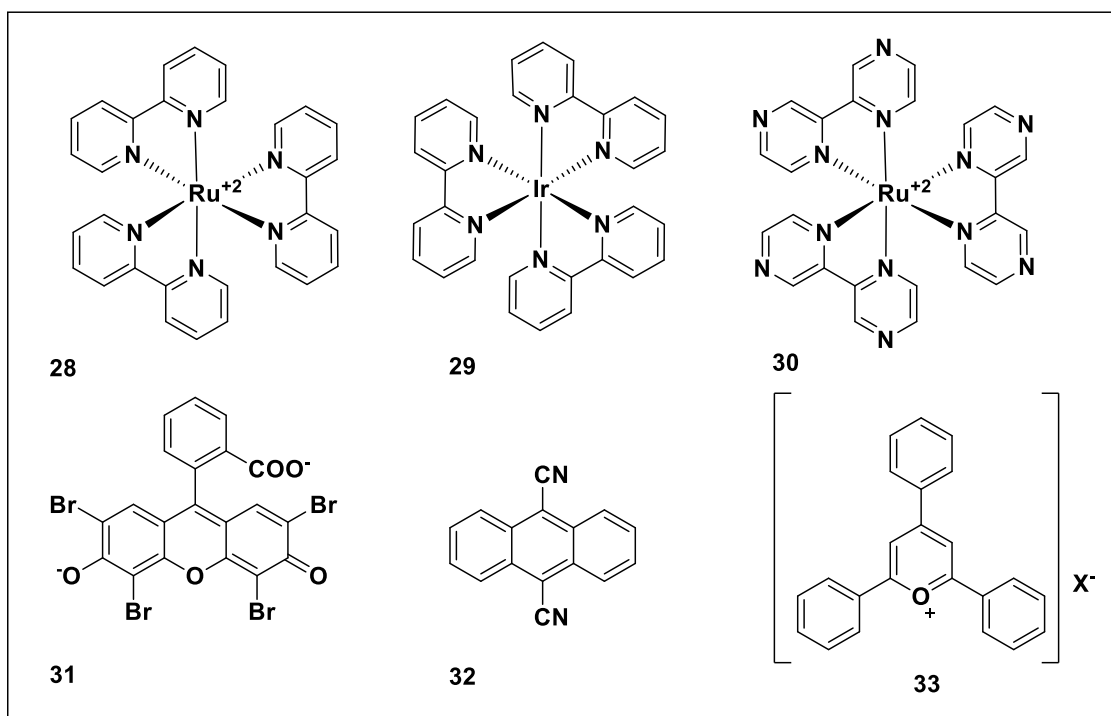
**Esquema 6.** Ciclo oxidativo e redutivo em fotocatalise. R = Receptor; D = Doador; S=Substrato.

**Fonte:** adaptado de Ravelli, D. *et al. Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1999

A capacidade do fotocatalisador excitado realizar processo redox ciclicamente está diretamente relacionada à distribuição dos seus elétrons na última camada eletrônica, permitindo que este tráfego de elétrons seja conduzido de maneira *espontânea* entre o fotocatalisador e os substratos.<sup>5,47</sup> A medida física que nos permite avaliar a *espontaneidade* do processo são os potenciais de redução do substrato e do fotocatalisador. Os catalisadores mais difundidos são os complexos de Rutênio **28** e **30**, que apresentam potencial de redução capaz de realizar processo espontâneo frente a, principalmente, substratos orgânicos contendo ligações  $C_{(sp^3)}-X$  ( $X= Cl, Br, I$ ) e ligações  $C=C$ .<sup>48</sup> Outros catalisadores metálicos além de alguns pigmentos orgânicos, tais como eosina Y **31**, 9,10-dicianoantraceno **32** e sais de trifenilpirilium **33** também são utilizados como fotocatalisadores. (Figura 12). A pesquisa em fotocatalise, neste patamar que se encontra, busca fotocatalisadores ou sistema fotocatalíticos mais baratos, pois o custo dos catalisadores ainda é uma limitação para desenvolvimento científico desta área.

<sup>47</sup> Anslyn, E.V.; Dougherty, D.A. *Physical Organic Chemistry*, University Science Books, **2004**.

<sup>48</sup> Vogler, L.M.; Scott, B.; Brewer, K.J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 898. (b) Majek, M. Faltermein, V.; Dick, B. *Et al. Chem. Eur. J.* **2015**, 38, 124.

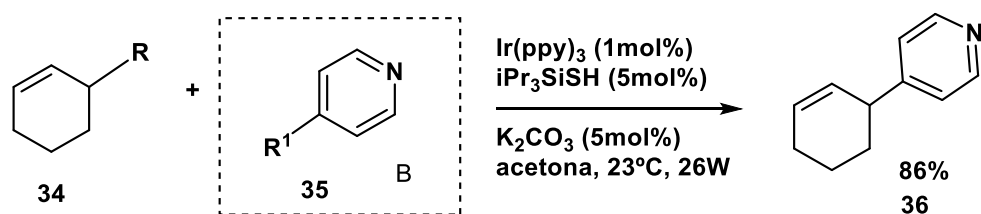


**Figura 12.** Principais compostos aplicados como fotocatalisadores.

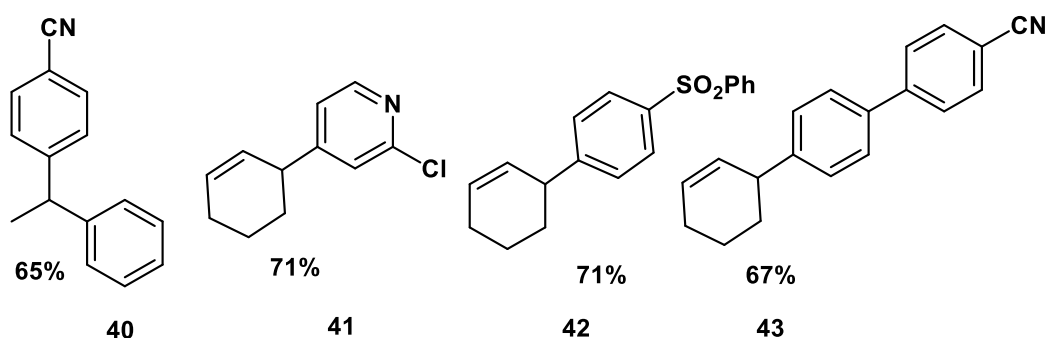
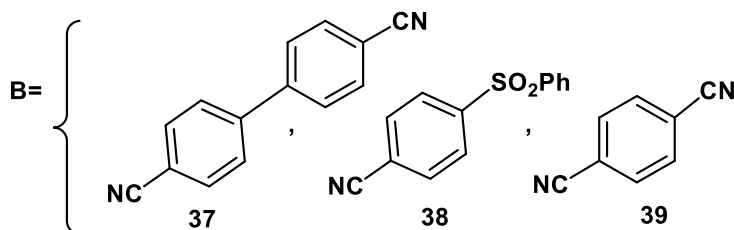
O rápido crescimento da catálise fotorredox mediada por luz visível apresenta-se como uma valiosa plataforma para o design e descoberta de novos materiais sintéticos. A capacidade dos catalisadores atuarem como oxidantes e redutores sob radiação com luz visível de baixa energia contribuiu para a construção de uma série de novas ligações.<sup>49</sup> Neste contexto, MacMillan e seus colaboradores, propuseram arilações alílicas diretas utilizando a combinação de organocatálise e fotocatalise (Esquema 7), considerando que a ligação alílica C-H de alcenos simples é relativamente fraca, com energia de dissociação (BDE - *bond dissociation energy*) de 83,2 kcal.mol<sup>-1</sup> em ciclohexano. Neste trabalho foi utilizada uma lâmpada fluorescente compacta de 26W (CFL), um complexo de irídio (Ir(ppy)<sub>3</sub>, ppy = 2-fenilpiridina) como promotor de um estado excitado prolongado e redução eletrônica da 4-cianopiridina por SET originando um ânion radical. Em presença do fotocatalisador oxidado, o ciclo organocatalítico inicia por meio da oxidação do catalisador tiol em presença do radical tiil. A partir de um acoplamento radical-radical seguida de eliminação de cianeto há a construção da nova ligação C-C originando o produto de arilação ao mesmo tempo que são completados os

<sup>49</sup> MacMillan, D. W. C; Cuthbertson, J. D. *Nature*. **2015**, 519, 74.

dois ciclos de reação. Nesta proposta o fotocatalisador foi utilizado em 1% em mol e o organocatalisador 5% em mol. Foram observados vestígios de produto na ausência de tiol e fotocatalisador, e nenhuma reação em ausência de luz. Uma variedade de combinações foi aplicada, fotocatalisadores, tióis, solventes e bases em presença de ciclohexeno e 1,4-dicianobenzeno como parceiros de acoplamento. Em presença do fotocatalisador de Irídio e de  $K_2CO_3$  e solvente foi possível obtenção de uma ampla variedade de produtos com rendimentos excelentes (65-86%).



R= H,  $CH_2CH_3$ ,  
 $R^1 = CN$



**Esquema 7.** Arilação direta de ligação C-H alílicas por meio da fusão de catálise fotoredox e catálise orgânica.

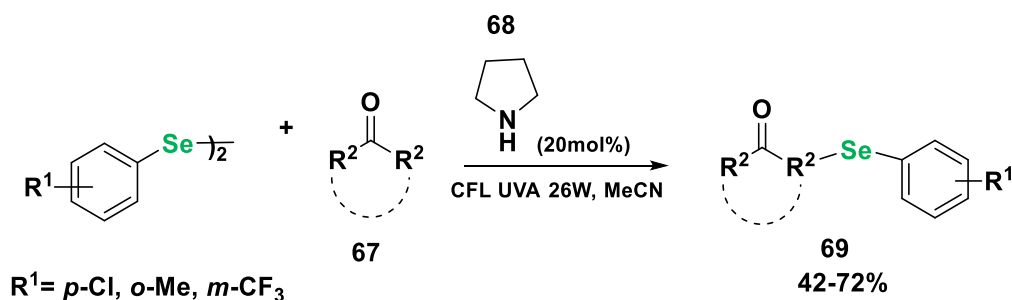
**Fonte:** MacMillan, D. W. C; Cuthbertson, J. D. *Nature*. 2015, 519, página 74.

Como observado, muitos trabalhos descrevem a síntese destes compostos utilizando metais pesados, sistemas complexos, altas temperaturas

ou outras limitações incluindo toxicidade quando utilizados solventes orgânicos voláteis (VOCs). Na maioria das propostas, uma mistura de isômeros (Z e E) ou produtos secundários são obtidos.

Trazendo para a atualidade e data posterior a este trabalho podem ser encontradas revisões e funcionalizações importantes realizadas por meio de fotocatalise, no entanto, inserção de átomos de calcogênio utilizando fotoindução não são facilmente encontradas.

Em 2020, a síntese de  $\alpha$ -selenocetonas foi descrita em metodologia promovida por luz utilizando uma nova rota sintética para construir uma nova ligação carbono-selênio, de maneira simples e limpa, sem o uso de meios fortemente ácidos ou básicos, espécies eletrofílicas ou nucleofílicas de selênio, na ausência de metais e sem a necessidade de pré-funcionalizações. Nesta proposta foi utilizada lâmpada UVA 26W ( $\lambda = 320-400 \text{ nm}$ ), Esquema 8.<sup>50</sup>



**Esquema 8.** Funcionalização de  $\alpha$ -selenocetonas promovida por luz.

**Fonte:** adaptado de Dalberto, B. T.; Schneider, P. H.; *RSC Adv.*, **2020**, 10, 10502.

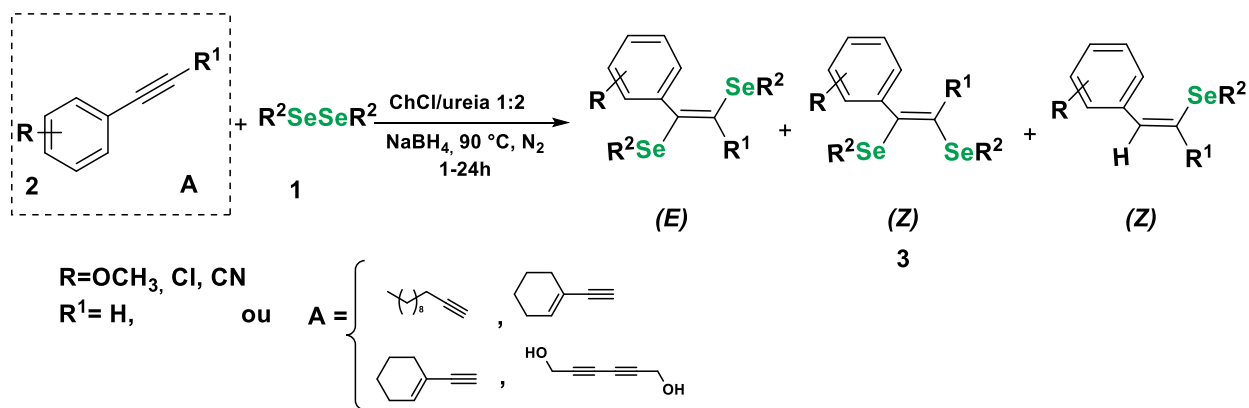
## 2.5 Síntese de Bis-selenetos a partir de diferentes alcinos e disselenetos de diarila/dialquila

Protocolos clássicos para a síntese de 1,2-bis-organoselenil alcenos envolvem reações entre alcinos e disselenetos de diorganoóila, pois a bis-selenilação é o modo mais prático e econômico de obtenção destes produtos. Neste aspecto, Lenardão<sup>21</sup> e colaboradores exploraram a utilização de solventes eutéticos profundos (DES) em substituição a solventes orgânicos voláteis (VOCs) e líquidos iônicos fluorados (LIs). Neste estudo foram utilizadas

<sup>50</sup> Dalberto, B. T.; Schneider, P. H.; *RSC Adv.*, **2020**, 10, 10502.

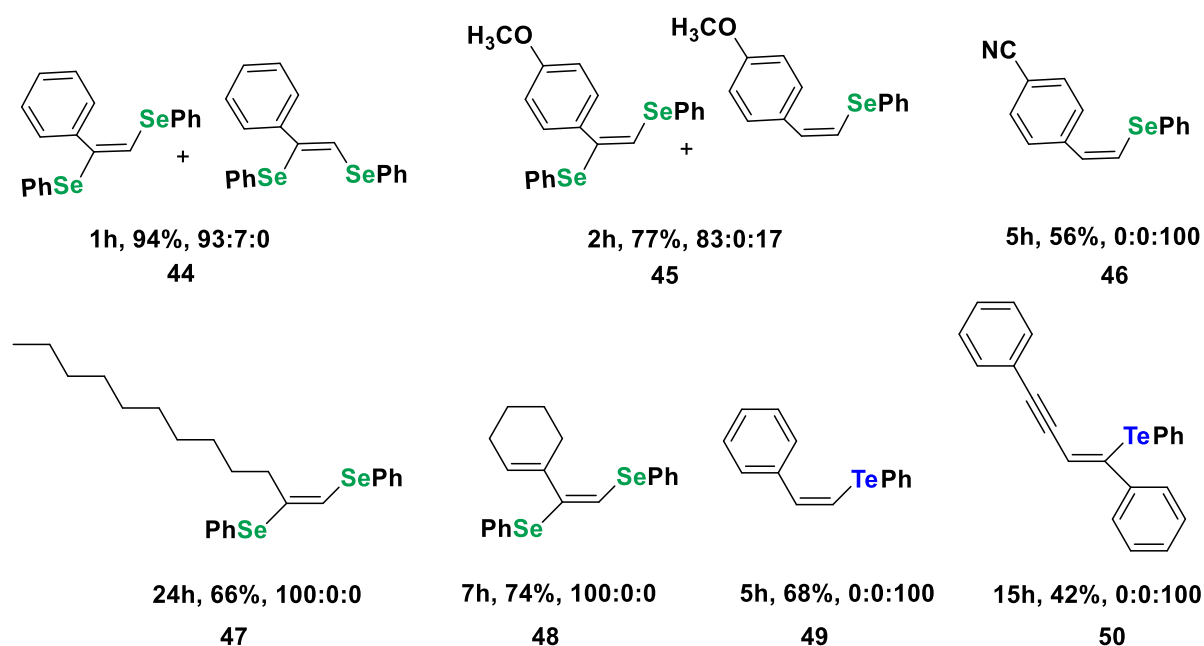
combinações 1:2 de cloreto de colina (ChCl) e ureia como solvente e borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) como agente redutor, obtendo excelentes rendimentos e seletividade, com tempo reacional de 1h e em atmosfera de N<sub>2</sub>, preparando a espécie nucleofílica de selênio *in situ*, Esquema 9. No trabalho, foi observado a dependência da reação em presença de N<sub>2</sub> para a obtenção de bons rendimentos e foi observado também que ao aumentar o tempo reacional houve uma diminuição de seletividade e favorecimento de um terceiro produto com somente um átomo de selênio inserido, assim como a presença de água nos reagentes foi avaliada como um ponto crítico negativo. Os rendimentos variaram de 42-94%, onde as seletividades das frações E:Z:Z variaram de acordo com o substituinte utilizado, assim como o tempo precisou ser estendido (1-24h) para melhores rendimentos.





$R^2 = \text{Ph}, 4\text{-MePh}, 4\text{-OCH}_3\text{Ph}, 2\text{-CF}_3\text{Ph}, \text{Butila e PhTeTePh}$

Alguns exemplos: (tempo, rendimento, proporção E:Z:Z)



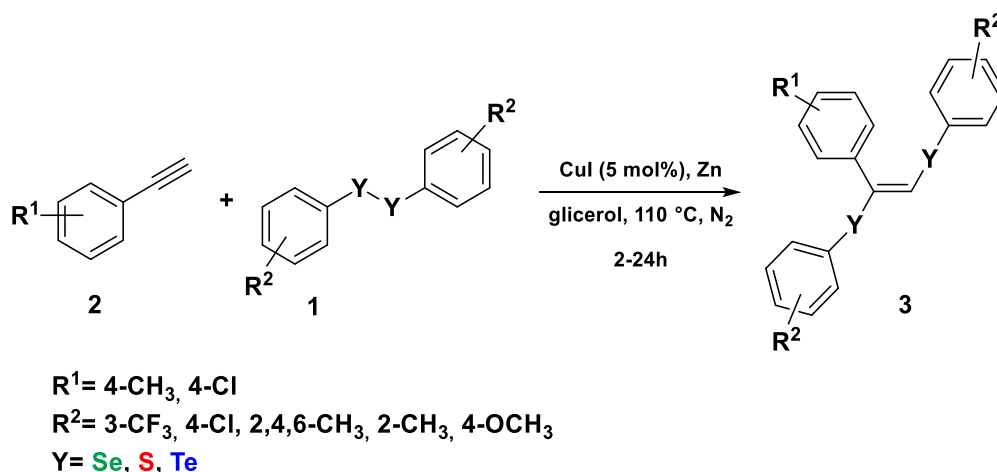
**Esquema 9.** Síntese de Bis-calcoeno alkenos e vinil calcoenetos.

Fonte: adaptado de *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 6890.

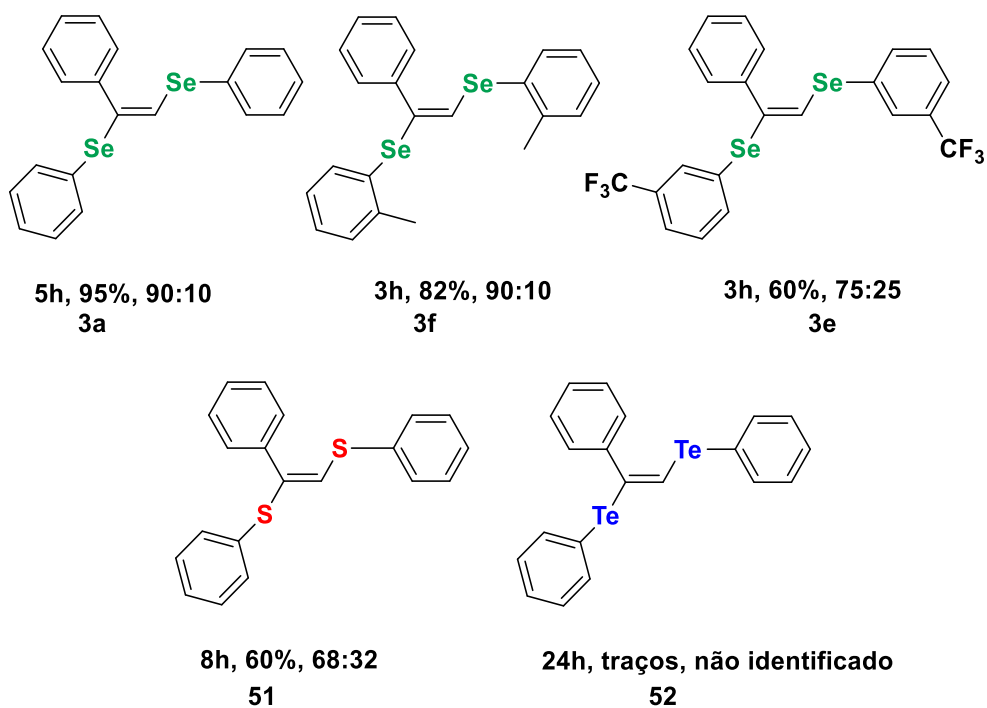
Em outro estudo, o grupo de pesquisa de Lenardão<sup>51</sup> descreveu um sistema reciclável CuI/Zn/glicerol para síntese de compostos bis-selenados. Por meio de adição direta catalisada por Iodeto de Cobre (CuI), o sistema catalítico reciclável CuI/Zn/glicerol favoreceu a adição direta e estereosseletiva a diferentes (*E*)-1,2-bis-calcoeno alkenos, com rendimentos de 55-95% por até 5 ciclos de reação. Neste trabalho (Esquema 10), os melhores rendimentos foram obtidos na presença mútua de CuI/Zn sob atmosfera de N<sub>2</sub>, sendo

<sup>51</sup> Gonçalves, L. C. C.; Victória, F. N.; Lima, D. B.; Borba, P. M. Y.; Perin, G.; Savegnago, L.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5275.

observado bons rendimentos e baixa seletividade quando a reação ocorreu em frasco aberto. Foi observado que produtos com melhores rendimentos (80-95%) e estereosseletividade, foram obtidos a partir de disselenetos de diarila neutros ou com grupos doadores de elétrons no anel aromático, uma vez que grupos doadores aumentam a densidade eletrônica no átomo de selênio, tornando o mesmo mais reativo e nucleofílico, necessitando menos tempo reacional. Enquanto, derivados contendo grupos retiradores de elétrons proporcionaram rendimentos moderados (50-60%) e diferentes substituintes, tanto doadores quando retiradores na porção do alcino proporcionou rendimentos e seletividades similares (55-73%). Quando dissulfeto foi utilizado nas estruturas o rendimento foi moderado (60%) com queda na relação E:Z (68:32) e quando a reação foi realizada com ditelureto, apenas traços de produto foram observados. Neste estudo, os autores propuseram o mecanismo de formação de 1,2-bis-calcogeno alcenos, partindo inicialmente da redução de Cu(I) para Cu(0) em presença de zinco (Zn), seguida por adição oxidativa de Cu(0) a diaril dicalcogeneto originando o intermediário  $(R^2PhR^3)_2Cu(II)$ , que seria plausível sofrer redução com Zn ( $R^2PhR^3Zn$ ), gerando o intermediário  $R^2PhR^3Cu(I)$  e então reagiria com o alcino terminal originando o produto desejado.



Alguns exemplos: (tempo, rendimento, proporção *E:Z*)



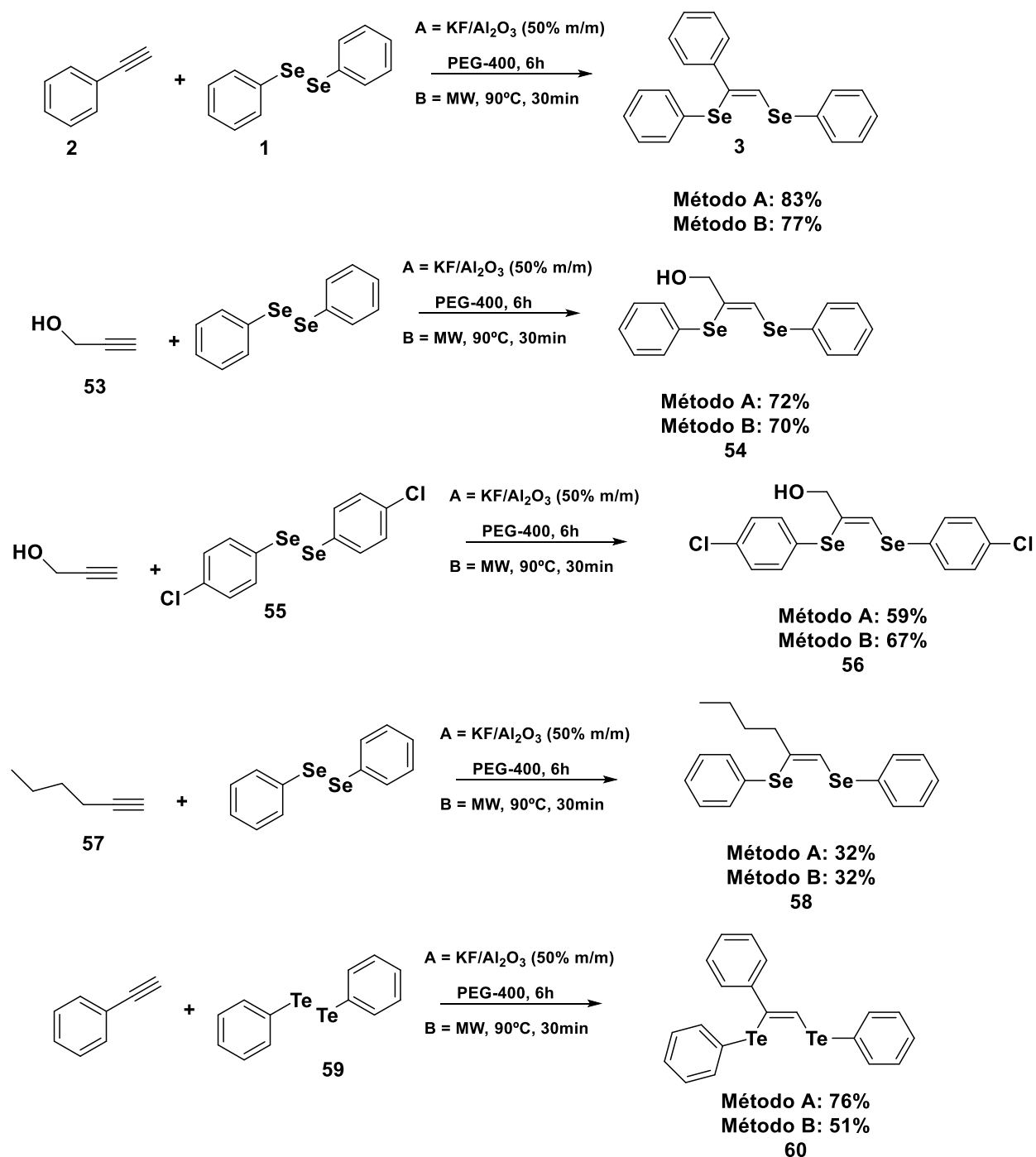
**Esquema 10.** Síntese de 1,2-calcoeno alkenos utilizando sistema CuI/Zn/glicerol.  
**Fonte:** adaptado de *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5275.

Neste mesmo contexto, compostos 1,2-bis-calcoenetos podem ser aplicados na obtenção de olefinas funcionalizadas e, também, como compostos derivados de enediina (potente antibiótico e agente antitumoral que possui duas triplas ligações e ao menos uma dupla ligação). Logo, o desenvolvimento de metodologias mais brandas e limpas recebe atenção e a utilização de polietilenoglicol (PEG) surgiu como um meio promissor a ser aplicado em

síntese orgânica, pois não é de alto custo como os LIs, é uma alternativa aos VOCs e a baixa solubilidade dos compostos em água. Assim, outro trabalho<sup>52</sup> explorou a preparação direta e altamente estereosseletiva de (*Z*)-1,2-bis-calcogeno alcenos utilizando PEG-400 e fluoreto de potássio suportado em alumina (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como solvente, obtendo os produtos de modo fácil por filtração e evitando a utilização de bases fortes. Nos ensaios prévios foi observado que a temperatura de 90 °C, presença de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50%) e PEG-400 foi determinante para obtenção do produto majoritário, isômero *Z* e seu reciclo proporcionou bons rendimentos em até dois usos. Para desenvolver um protocolo eficiente em termos de energia, as reações foram também realizadas na mesma temperatura (90 °C, método A, 6 horas) sob irradiação de micro-ondas focalizada (MW, método B, 30 minutos), Esquema 11. Foi observado que alguns compostos tiveram melhores rendimentos no método A, sendo ele mais suave quando aplicado a fenilacetileno e hexino, por exemplo, enquanto derivados de álcoois alquínicos tiveram rendimentos levemente superiores no método B. Uma ampla gama de alcinos terminais originou os produtos esperados, com alta estereosseletividade para *Z*-alcenos, assim como grupos retiradores (-Cl) e doadores (CH<sub>3</sub>) no anel aromático proporcionaram bons rendimentos, Esquema 11.

---

<sup>52</sup> (a) R. G. Lara, P. C. Rosa, L. K. Soares, M. S. Silva, R. G. Jacob, G. Perin, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 10414. (b) Perin, G.; Borges, E. L.; Alves, D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2066.



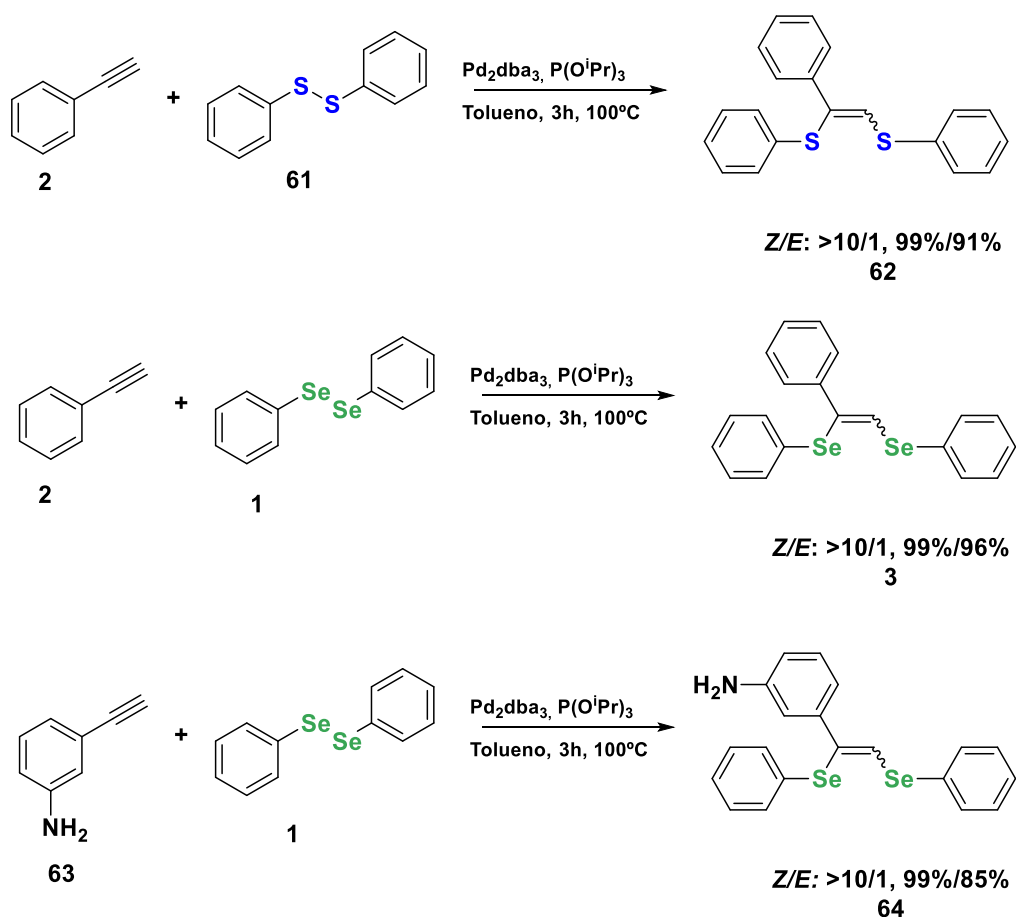
**Esquema 11.** Síntese de moléculas contendo átomos de calcogênio utilizando  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e PEG-400.

Fonte: adaptado de: *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 10414.

Ainda, os compostos (*Z*)-1,2-bis-aryl-selenil alenos foram obtidos com catálise de paládio e ligantes trialquilfosfita ( $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) em tolueno.<sup>53</sup> Neste

<sup>53</sup> (a) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275.; (b) Cai, M.; Wang, Y.; Hao, W. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1180.

trabalho foi estudado um método versátil para obtenção de compostos de selênio e de bis-tio-alcenos (Esquema 12), pois compostos bis-enxofre e bis-selênio são relevantes para a química de coordenação, como ligantes bidentados e também para a microeletrônica, quando aplicados a materiais ópticos. Nesta proposta, tio compostos foram obtidos com alta seletividade e rendimento, o que não foi observado em outras propostas. Qualquer problemática envolvida nesta síntese foi superada utilizando ligantes de fosfito, uma vez que estes são mais baratos e disponíveis que as fosfinas correspondentes, evitando os clássicos problemas de polimerização, separação e purificação dos produtos.

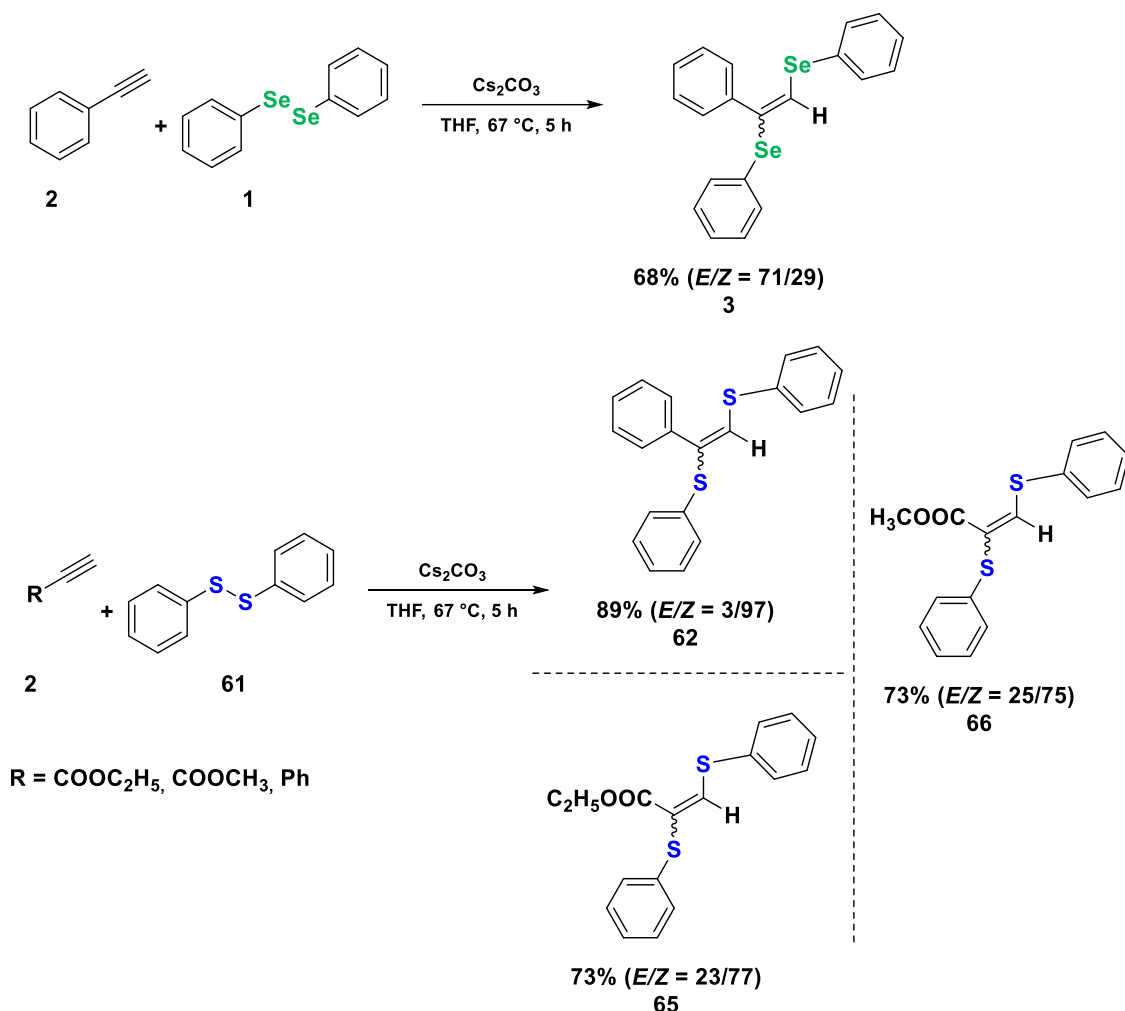


**Esquema 12.** Metodologia de síntese de bis-calcogeno alcenos.

**Fonte:** adaptado de *Organometallics* **2005**, 24, 1275.

Por fim, produtos semelhantes foram isolados a partir da reação entre nucleófilos selenolatos de céσιο gerados a partir de disselenetos de diarila e sais de céσιο ou hidróxidos de céσιο, seguidos de adição a alcinos com alta

seletividade.<sup>54</sup> O grupo de Nashiyama também observou que a presença de água favoreceu a mono substituição e em ausência de sais de Césio, apenas materiais de partida foram recuperados. Além disso, foi determinado que carbonato de césio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foi eficaz na síntese, diferentemente dos ensaios realizados com cloreto, brometo ou iodeto de césio (Esquema 13).



**Esquema 13.** Síntese de bis-fenil calcogeno alcenos catalisada por sais de Césio.  
**Fonte:** adaptado de *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1170.

Ademais, outros pesquisadores já descreveram a obtenção de 1-aryl-seleno alcenos a partir de alcinos terminais combinados a selenóis por meio de hidrocalcogenação, ocorrendo formação de selenol *in situ* a partir da redução de diorganoil disselenetos. Este protocolo promoveu a formação do isômero (*Z*) majoritariamente, com orientação *anti*-Markonikov e em poucos

<sup>54</sup> (a) Yutaka, N.; Haruko, O.; Yuya, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1170; (b) Lu, R.-L.; Xu, X.-H.; Liu, W. Q.; Zhang, Q.-L.; Chen, X. *Chin. Chem. Lett.* **2005**, 16, 325.

eventos foi observada a forma (*Z*) e (*E*).<sup>55a</sup> De modo similar, diversas metodologias utilizam a hidrohlogenação de selenetos acetilênicos,<sup>55b</sup> e adição foto-iniciada de disselenetos de difenila para alenos.<sup>56</sup> Notoriamente, as metodologias que utilizam disselenetos como materiais de partida, necessitam agentes redutores, metais de transição como catalisadores ou aditivos, altas temperaturas ou combinação com reagentes complexos.

Em 2021 um trabalho destacou seleno-funcionalizações mediadas por luz, além da adição de espécies radicalares de selênio a uma diversidade de ligações, assim como a clivagem homolítica a baixa energia da ligação Se-Se sendo capaz de originar produtos cíclicos.<sup>57</sup>

Ainda em 2021, a utilização de luz visível mediou a funcionalização de peptídeos contendo selenocisteína, a partir de clivagem homolítica foi gerado selênio radicalar que foi convertido em eletrófilo de selênio. Neste estudo, a luz visível foi uma ferramenta simples aplicada para obtenção dos produtos de interesse.<sup>58</sup>

Também no ano de 2021, uma revisão destacou disselenetos de diorganoíla como uma ferramenta eficiente para construção de moléculas contendo selênio, especialmente heterociclos.<sup>59</sup> O interesse em estruturas de selênio é amplo e recorrente, devido às suas versáteis aplicações tanto em síntese orgânica quanto de materiais e química de ligantes. Sobretudo, metodologias brandas e limpas recebem destaque.

Em 2022, um artigo de revisão salientou a utilização de Química Verde na química de compostos calcogênio<sup>60</sup>, uma vez que tornou-se um importante vetor na tomada de decisão dos setores de química fina e farmacêutica. Protocolos mais brandos, com minimização de energia e solventes são destaque na obtenção de produtos mais sustentáveis.

Outra revisão de 2022, também destacou que a fotoquímica pode ser uma ferramenta funcional para obtenção de compostos seleno-

---

<sup>55</sup> (a) Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, A.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9687; (b) Tidei, C.; Sancineto, L.; Bagnoli, L.; Battistelli, B.; Marini, F.; Santi, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *47*, 5968.

<sup>56</sup> Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5931.

<sup>57</sup> Rafique, J.; Rampon, D. S.; Azeredo, J. B.; Coelho, F. L.; Schneider, P. H.; Braga, A. L. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 1.

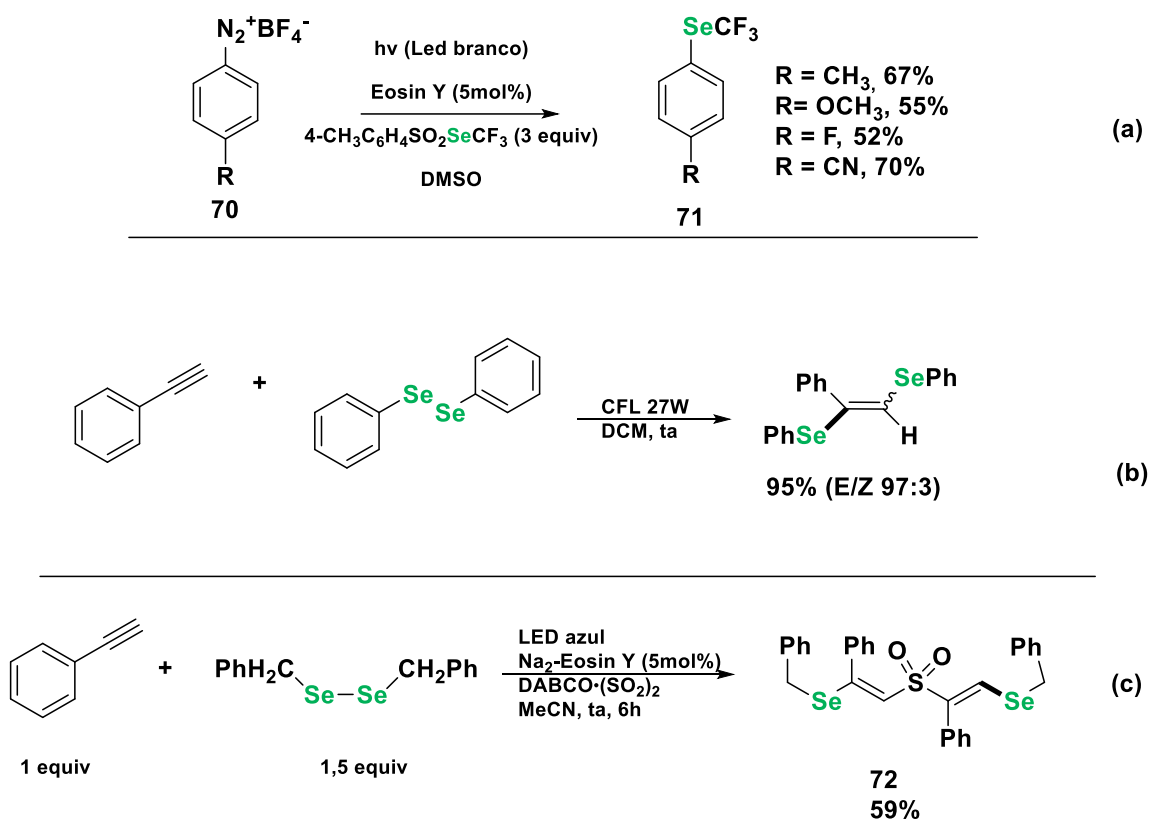
<sup>58</sup> Lapcinska, S.; Dimitrijevs, P.; Lapcinskis, L.; Arsenyan, P. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1

<sup>59</sup> Sonawane, A. D.; Sonawane, R.; Ninomiya, M.; Koketsu, M. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 12764.

<sup>60</sup> Azeredo, J. B.; Penteado, F.; Nascimento, V.; Sancineto, L.; Braga, A. L.; Lenardão, E. J.; Santi, C.; *Molecules*, **2022**, *27*, 1597.



funcionalizados.<sup>61</sup> Ainda, as pesquisas envolvem predominantemente a formação Se-aromáticos enquanto ainda há bastante a ser explorado nas ligações C(sp<sup>3</sup>)-Se por substituição radicalar. Dentre as reações importantes destacadas, está a trifluormetilselenação de sais de arildiazônio (a), a funcionalização de 1,2-bis-organoselanyl alcenos (b) e β-funcionalizações (c), Esquema 14.



**Esquema 14.** Compostos selênio funcionalizados por trifluormetilselenação de sais de arildiazônio (a), a funcionalização de 1,2-bis-organoselanyl alcenos (b) e β-funcionalizações (c).

**Fonte:** adaptado de Protti, S.; Fagnoni, M.; *ACS Organic & Inorganic Au.* **2022**, 2, 455.

Assim como foi observado um rendimento reacional muito pequeno quando a reação foi conduzida por luz, porém em presença de oxigênio, outros relatos já foram observados em baixos rendimentos para a formação de

<sup>61</sup> Protti, S.; Fagnoni, M.; *ACS Organic & Inorganic Au.* **2022**, 2, 455.

produtos oxidados a partir de alcinos em presença de dicalcogenetos sob atmosfera de oxigênio.<sup>62</sup>

O trabalho proposto corroborou com aspectos importantes sobre reações radicalares. Além de ser possível propor um mecanismo radicalar plausível para a reação quando na ausência/presença de luz. Sobretudo, integrou a literatura como metodologia inédita para síntese desta classe de compostos, descrevendo estruturas pela primeira vez.<sup>63</sup>

---

<sup>62</sup> Strukil, V.; Sajko, I. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9101.

<sup>63</sup> Weber, A. C.; Coelho, F. L.; Affeldt, R. F.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 47, 6738.

---

## **Capítulo 3**

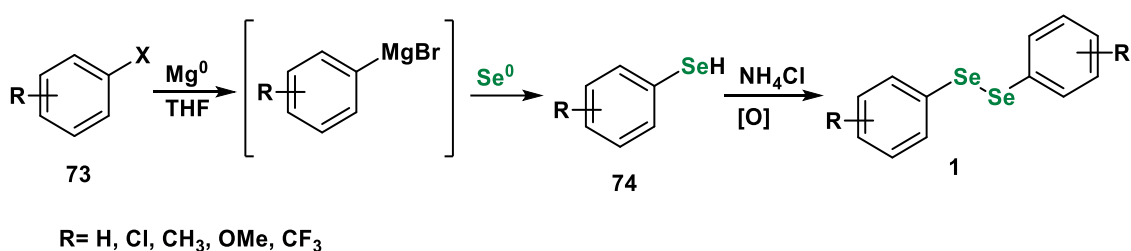
### *Apresentação e Discussão dos Resultados*

---

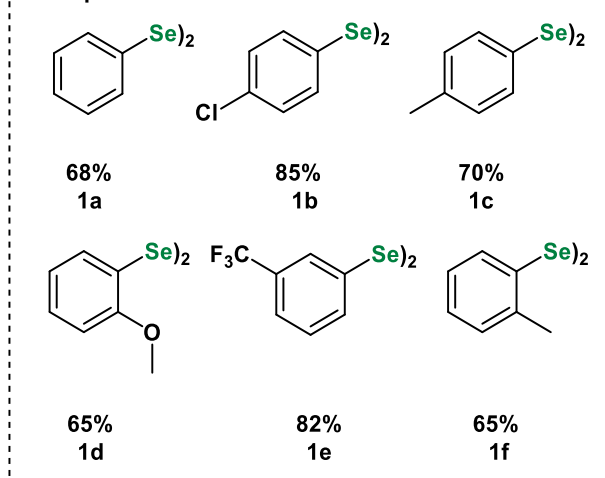
### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Síntese de materiais de partida

Na sua grande maioria, disselenetos de diorganoíla podem ser obtidos de forma comercial, porém com alto custo. Assim, por meio da reação clássica de Grignard entre diferentes haletos de arila há formação *in situ* da espécie  $\text{ArMgBr}$  e, posteriormente é adicionado selênio elementar para formação do selenol que sofre oxidação originando os disselenetos desejados (Esquema 15).



Exemplos:

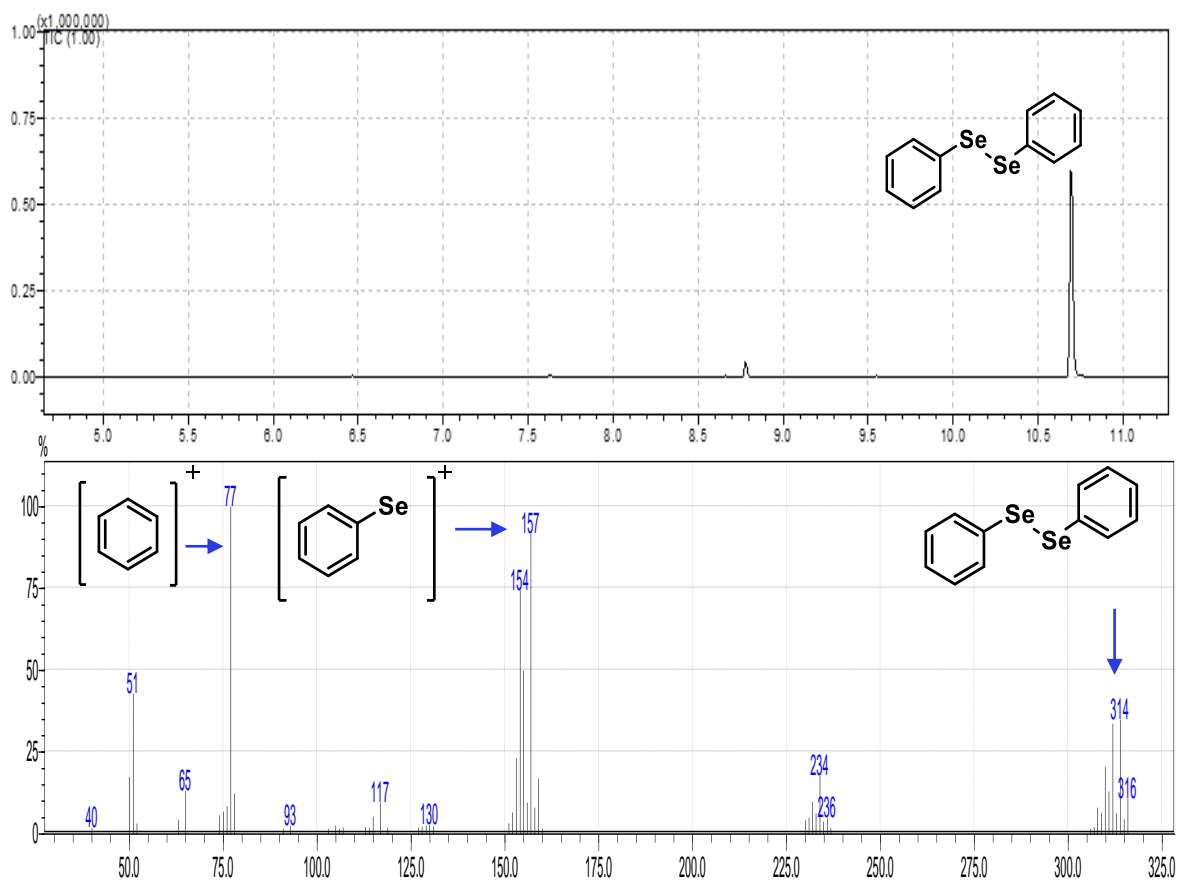


**Esquema 15.** Bis-selenetos sintetizados como materiais de partida.

Os diferentes disselenetos sintetizados foram utilizados como reagentes importantes para a formação de bis-selenetos vinílicos, posteriormente. Os disselenetos utilizados como materiais de partida foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, onde é possível identificar os tempos de retenção e os íons moleculares relativos às massas ( $m/z$ ).

Observando o cromatograma e o espectro de massas do disseleneto de difenila sintetizado com 68% de rendimento, podemos observar o pico referente

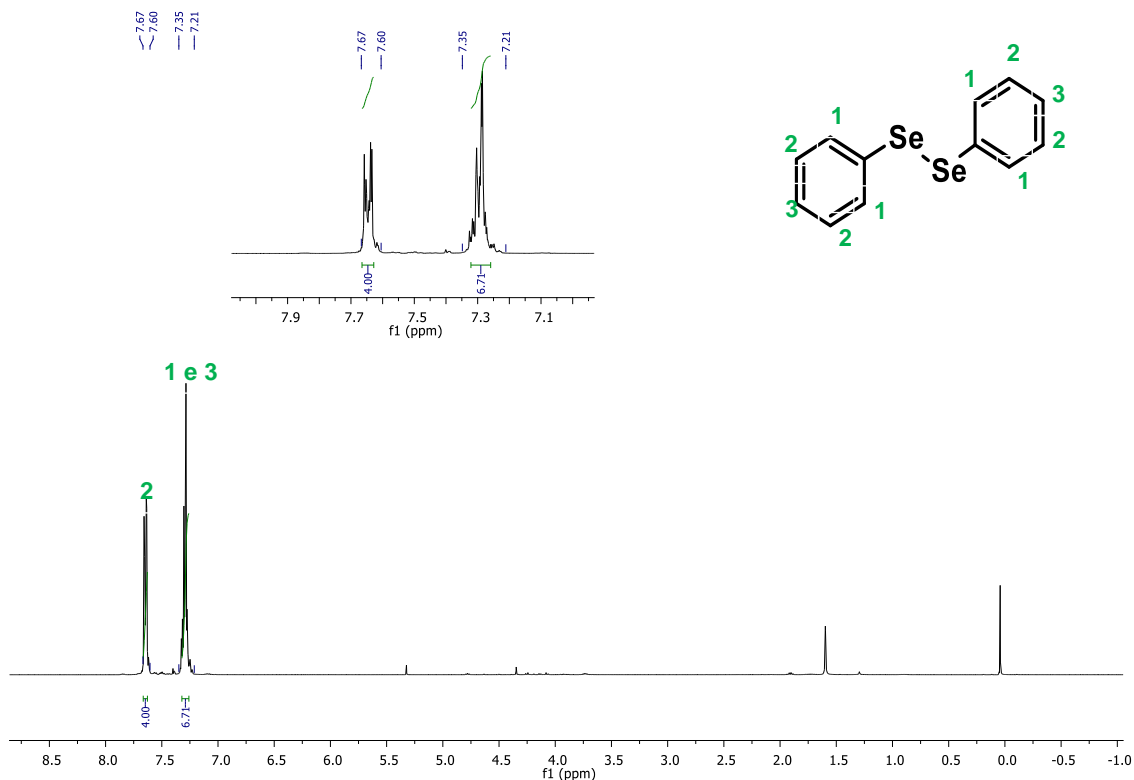
ao composto **1a** em um tempo de retenção 10,7 minutos (Figura 13). No espectro de massas é possível observar o padrão isotópico esperado para compostos que contêm selênio. É possível identificar o íon molecular com massa ( $m/z$ ) do composto desejado, representada por 314 além dos demais picos com as diferenças de massa relacionadas aos cinco isótopos estáveis de selênio ( $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$  e  $^{82}\text{Se}$ ), sendo o  $^{80}\text{Se}$  o mais abundante. Ainda, o fragmento de valor  $m/z$  157 representa um átomo de selênio ligado a fenila, enquanto o pico base de razão massa/carga 77 representa a fenila, estrutura mais estável a chegar no detector e a única fragmentação que não apresenta os isótopos de selênio.



**Figura 13.** Cromatograma e espectro de massas do composto **1a**.

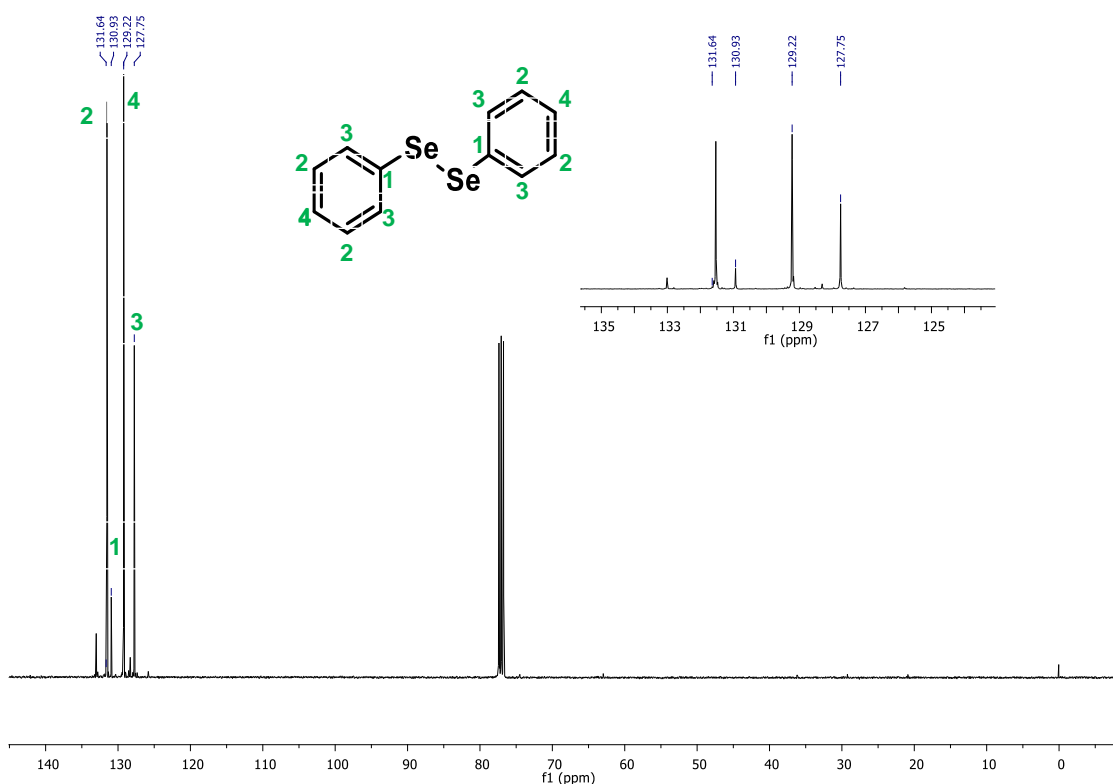
A partir das Figuras 14 e 15, observamos as análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto **1a**. Na Figura 14, observamos os deslocamentos químicos no espectro de hidrogênio do composto **1a**, que são sinalizados em 7,21-7,35 ppm e 7,60-7,67 ppm, representando os multipletos dos 10 hidrogênios da molécula. Devido ao ambiente químico muito semelhante o qual estes hidrogênios estão

inseridos, podemos apenas inferir a possível distribuição dos sinais no espectro. Devido a presença dos átomos de Se e seu caráter levemente doador na estrutura, os hidrogênios 1 e 3 tem a tendência a ser um pouco mais blindados quando comparados ao hidrogênio 2.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **1a**.

Já na Figura 15, no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **1a** podem ser observados os deslocamentos químicos dos carbonos da estrutura em 127,7ppm para o C3, 129,2 ppm para o C4 e 131,6 ppm para o C2, Em 130,9 ppm o C1, totalizando quatro sinais quimicamente diferentes identificados.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **1a**.

Todos os disselenetos utilizados como materiais de partida para os bis-selenetos vinílicos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas e purificados por cromatografia em coluna e caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

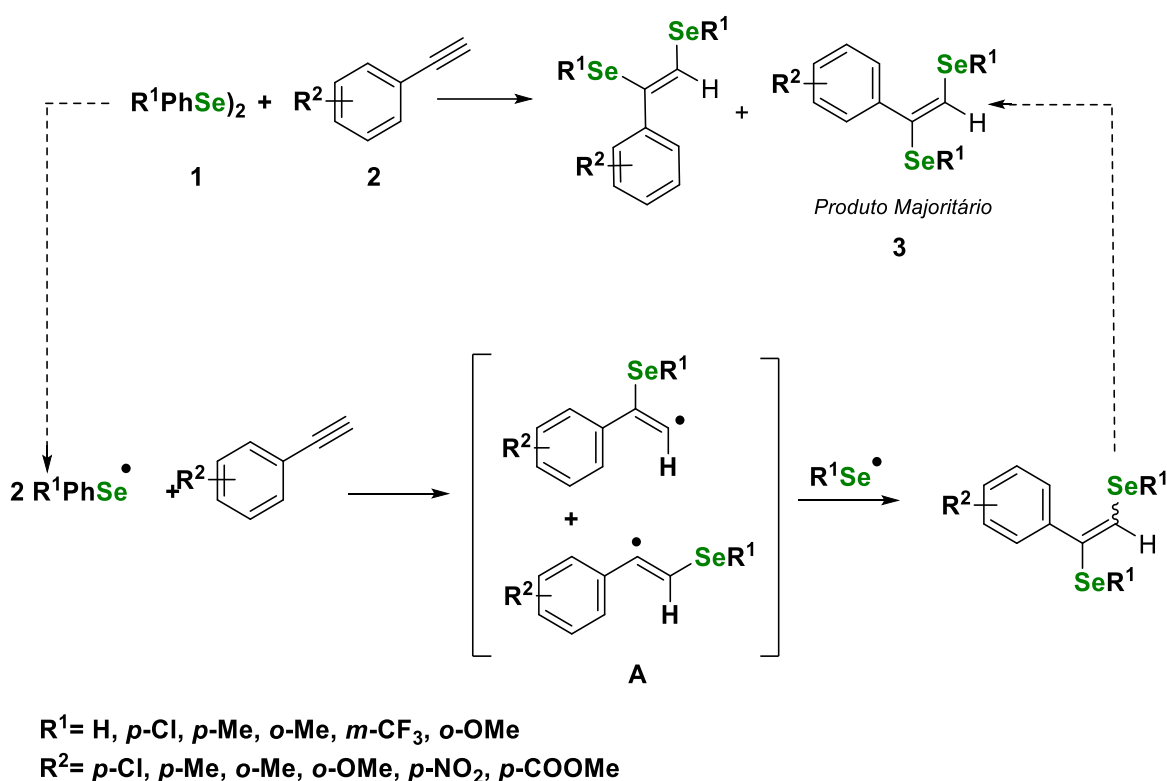
### 3.2 Síntese de bis-selenetos vinílicos

Como já apresentado, a síntese de bis-selenetos vinílicos de modo mais clássico, utilizando catalisador, temperatura, solvente já é conhecida na comunidade científica.<sup>51,53,54</sup> Porém, a proposta deste trabalho é baseada em uma metodologia inovadora, livre de agentes redutores, metais de transição como catalisadores ou aditivos, além de altas temperaturas ou combinação com reagentes complexos.

Sabendo que as reações fotoquímicas possibilitam formas de reação diferentes das convencionais, a proposta buscou sintetizar diferentes produtos

com bons rendimentos e estereosseletividade, além de produtos inéditos, com uma metodologia diferenciada, induzida por luz.

A estratégia sintética utilizada para obtenção dos bis-selenetos vinílicos é proposta no Esquema 16. Nesta proposta foi planejada a clivagem homolítica dos respectivos disselenetos em presença de luz, originando dois radicais arilselanila. O composto radicalar em presença de aril alquinos originaria o intermediário **A** (um dos isômeros *E* ou *Z*), que reagiria com outro radical de selanil originando o composto de interesse **3** a partir de fotoisomerização.



**Esquema 616.** Estratégia sintética para obtenção de bis-selenetos vinílicos.

### 3.3 Otimização de condições reacionais

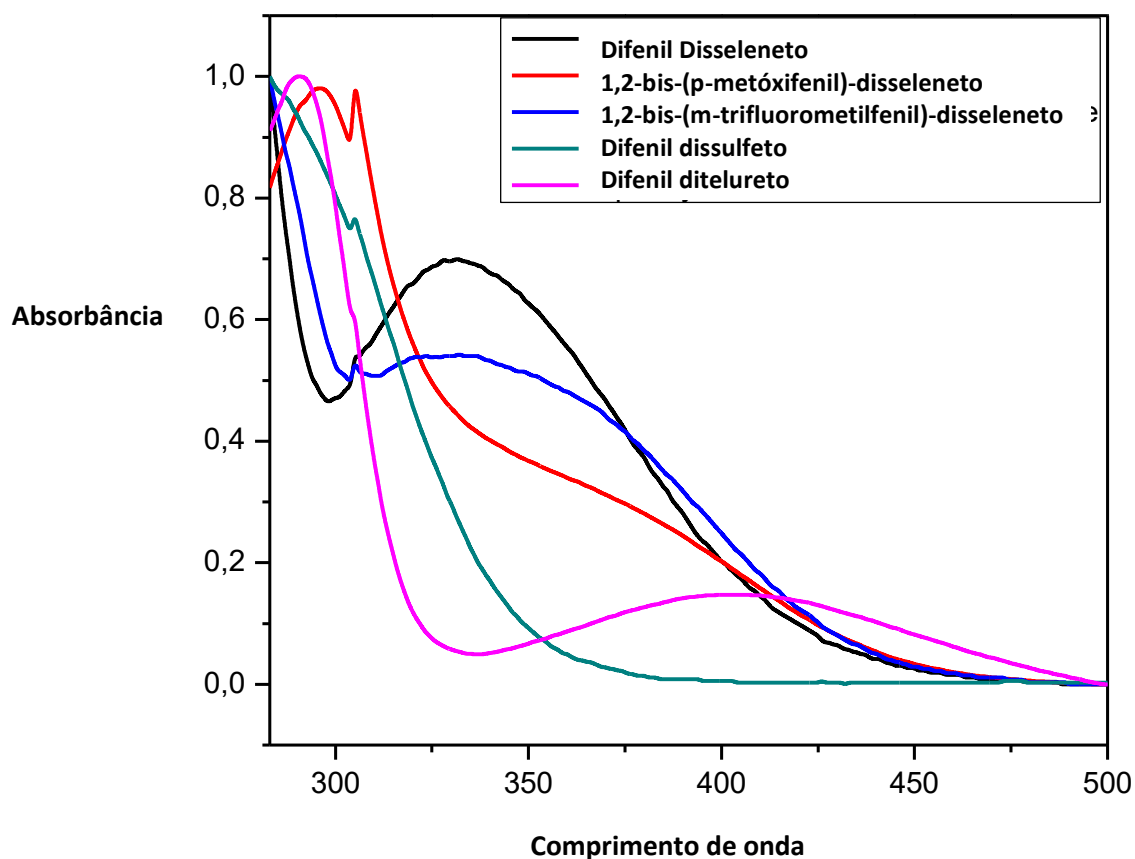
Foi realizado um estudo de absorção UV-Visível de diferentes dicalcogenetos, para diferentes disselenetos substituídos com grupos doadores e retiradores de elétrons e para compostos contendo enxofre (S) e telúrio (Te), em DCM, como apresenta a Tabela 1.



**Tabela 1.** Probabilidade de absorção UV-Vis de disselenetos de diarila em diclorometano ( $10^{-4}$  M).

Dicalcogeneto	Região de absorção (nm)	$\lambda_{max}^{abs}$ (nm)	$\epsilon_{max}^{abs}$ ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )
Disseleneto de fenila	200-460	330	922
<i>Bis</i> -( <i>p</i> -metóxi-fenil)disseleneto	320-460	360	1570
<i>Bis</i> -( <i>m</i> -trifluorometil-fenil) disseleneto	300-460	350	888
Dissulfeto de difenila	300-350	280	1390
Ditelureto de difenila	340-500	400	588

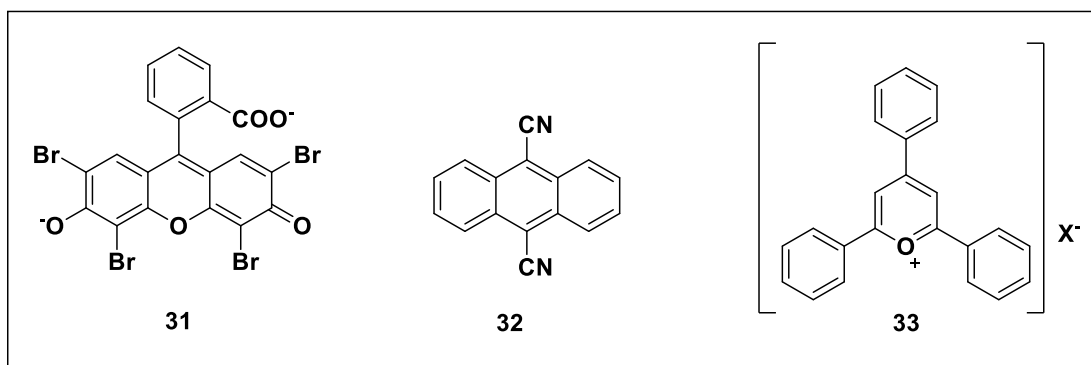
Avaliando os dados coletados na análise das probabilidades de absorção dos compostos da Tabela 1 e Figura 16, onde temos os espectros de emissão e absorção UV-Vis, observamos que os máximos de absorção estão localizados em torno de 340nm, com banda de absorção correspondente que compreende da luz visível ao UVA. Já dissulfetos e diteluretos tem absorção máxima em 280 e 400nm, respectivamente. Quando avaliamos todos os compostos analisados, podemos observar que o dissulfeto de difenila possui banda com deslocamento  $\lambda_{max}$  (280nm), com máximo na região UVA, enquanto o ditelureto de difenila depende da região visível (400nm).



**Figura 16.** Espectros de absorção UV-Vis de Diaril dicalcogenetos em DCM ( $10^{-4}$ M).

De modo mais difundido, processos foto induzidos ocorrem facilitados por fotocatalisadores, especialmente de Rutênio e Irídio, ou alguns pigmentos orgânicos como Eosina Y (**31**), 9,10-dicianoantraceno (**32**) e sais de trifenilpirilium (**33**), Figura 17. Ao mesmo tempo que possibilitam reações fotocatalisadas, tornam-se uma limitação pelo seu alto custo. Neste contexto, a energia luminosa é capaz de interagir com determinadas moléculas orgânicas em seus respectivos comprimentos de onda, promovendo reações em estados excitados. Este processo surge como alternativo a reações térmicas, visto que o caminho de reação ocorre de maneira diferente.<sup>64</sup>

<sup>64</sup> (a) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035. (b) Almeida, A. M.; Almeida, M. V.; Amarante, G. W. *Quím. Nova* **2015**, *38*, 1080.



**Figura 18.** Fotocatalisadores aplicados em processos foto induzidos.

Por outro lado, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , óxido de bismuto, que apresenta baixo custo, também já foi aplicado como fotossensibilizador e estudos demonstram seu potencial em realizar fotocatalise de maneira seletiva devido a sua propriedade de semicondutor, levando a importantes resultados na construção de ligações C-C e C-heteroátomo via *SET*.<sup>65</sup> Desta forma, o oxido de bismuto pode ser uma alternativa de fotocatalisador empregado na construção de moléculas de interesse.

Nos estudos e otimizações, utilizamos como substratos modelo o disseleneto de difenila **1** e fenilacetileno **2**. Os ensaios preliminares estão demonstrados na Tabela 2. As primeiras reações foram realizadas para verificar a dependência da luz e o efeito do óxido de bismuto para a ocorrência da reação (entradas 1-6), uma vez já conhecidas as propriedades do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , onde sua eficiência já foi estudada e pode ser comparada aos consolidados complexos de Rutênio e Irídio. Já nos ensaios subsequentes, a reação foi monitorada por RMN  $^1\text{H}$  e CG-EM (entradas 12-15), onde a conversão máxima foi de 95% com regioseletividade (97:3) em apenas 20 minutos de reação. Importante salientar que o frasco reacional foi posicionado a uma distância da lâmpada fluorescente compacta (CFL) de no máximo 10 cm.<sup>66</sup>

<sup>65</sup> Riente, P.; Mata Adams, A.; Albero, J.; Palomares, Pericàs, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9613.

<sup>66</sup> McNally, A.; Prier, C. K.; Macmillan, D. W. *Science*, **2011**, 334, 1114.

**Tabela 2.** Estudo e otimização de condições reacionais.<sup>a</sup>

Reaction scheme: Diphenyl diselenide (1) + Phenylacetylene (2)  $\xrightarrow[\text{t.a.}]{\text{CFL}}$  E-isomer + Z-isomer (3)

Entr.	Lâmpada	Fotocalisador	Solvente	Tempo	Rendimento (%)	E/Z
1	CFL 27W	-	MeCN	2h	89	97:3
2	CFL 27W	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MeCN	2h	88	94:6
3	CFL 45W	-	MeCN	2h	90	92:8
4	CFL 45W	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MeCN	2h	81	98:2
5	-	-	MeCN	2h	6	>99:1
6	-	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MeCN	2h	4	>99:1
7 <sup>c</sup>	-	-	DCM	1h	5	>99:1
8 <sup>d</sup>	CFL 27W	-	MeCN	2h	14	96:4
9	CFL 27W	-	DCM	2h	95	89:11
10	CFL 27W	-	THF	2h	88	87:13
11	CFL 27W	-	DMF	2h	75	82:18
12	CFL 27W	-	DCM	5 min	70	74:26
13	CFL 27W	-	DCM	10 min	80	93:7
14	CFL 27W	-	DCM	20 min	95	97:3
15	CFL 27W	-	DCM	40 min	94	96:4
16 <sup>e</sup>	CFL 27W	-	DCM	20 min	95	90:10
17 <sup>f</sup>	CFL 27W	-	DCM	20 min	63	95:5
18	Azul 26W	-	DCM	20 min	95	92:8
19	Verde 26W	-	DCM	20 min	32	>99:1
20	CFL 26W - UV	-	DCM	20 min	60	>99:1

<sup>a</sup> Condições reacionais: Fenilacetileno (0,1 mmol), disseleneto de difenila (0,1 mmol) sob argônio. <sup>c</sup> Temperatura = 65 °C. <sup>d</sup> Condições aeróbicas. <sup>e</sup> 1,2 equivalentes de disseneleto de difenila. <sup>f</sup> 1,2 equivalentes de fenilacetileno.

A partir desta avaliação prévia (Tabela 2) foi possível observar que alterações estequiométricas (16-17) não demonstraram melhora significativa nos resultados com excesso de disseleneto, enquanto que quantidades superiores de fenilacetileno foram prejudiciais ao processo reacional. Adicionalmente, na reação modelo, foi possível observar resultados

semelhantes utilizando lâmpada azul (entrada 18) quando comparada a lâmpada fluorescente branca (CFL). No entanto outras fontes de luz (entradas 19-20) não proporcionaram bons resultados. Contudo, ainda observamos que a potência da lâmpada (26 ou 45 watts) não foi importante para a definição de rendimento, e sim, o comprimento de onda utilizado para a reação. Este comportamento já era esperado, de acordo com o que já se sabe sobre absorção na região UV/Vis de compostos<sup>36,37</sup> e com o que discutiremos a seguir.

A partir deste estudo de variáveis da Tabela 2, ainda foi observado que a adição de óxido de bismuto, cuja eficácia na luz visível é comparada aos fotocalisadores tradicionais<sup>32</sup> não afetou a reação (entrada 2-4), contudo a presença de luz foi essencial, uma vez que reações realizadas no escuro com ou sem aquecimento, originaram apenas traços de produto (entrada 5-7). Ainda foi possível observar que condições de presença de oxigênio não se mostraram favoráveis, gerando rendimentos baixos (14%, entrada 8).

Visando ampliar os estudos a respeito desta metodologia reacional, foi avaliado uma sequência de solventes: diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (MeCN), entradas 8-11, onde o melhor resultado foi obtido com DCM, com leve aumento de rendimento e seletividade. A partir disto, foram estabelecidas as condições reacionais ideais para este trabalho: 1 equivalente de disseleneto de diarila, 1 equivalente de alcino, diclorometano como solvente, temperatura ambiente e irradiação de CFL 27W por 20 minutos em atmosfera inerte. A reação induzida por luz possibilitou a obtenção do produto **3** com 95% de rendimento e estereosseletividade 93:7 (E/Z), entrada 14.

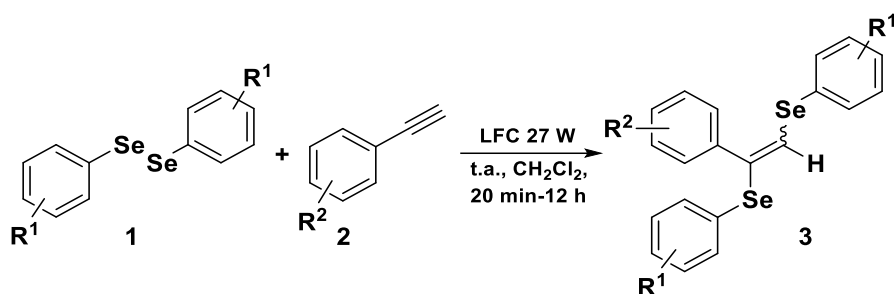
Este estudo, corroborou com o já avaliado na Tabela 1, que define a lâmpada branca comercial como a mais adequada para preparar olefinas funcionalizadas, tanto com selênio quanto telúrio.

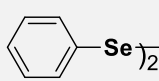
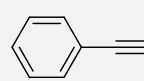
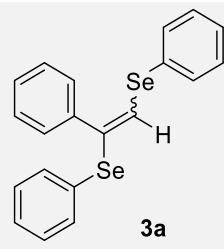
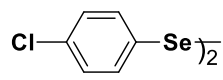
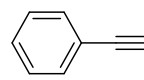
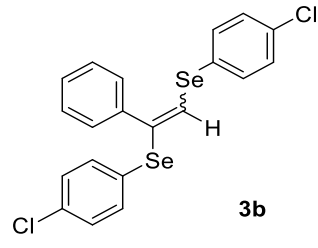
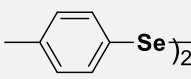
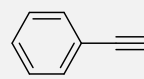
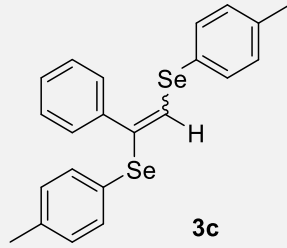
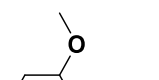
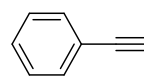
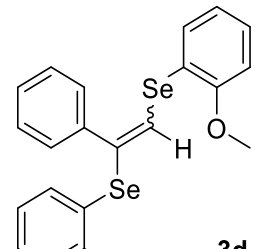
### 3.4 Síntese de olefinas substituídas

Após a otimização da metodologia foi avaliada a tolerância deste método a diferentes alcinos e disselenetos de diarila, desta forma abrindo a possibilidade de obter diferentes compostos a partir desta metodologia.

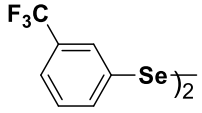
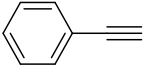
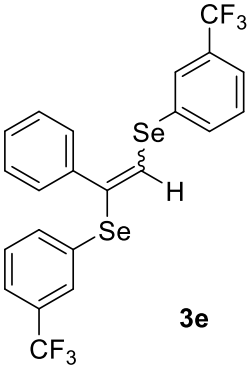
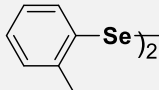
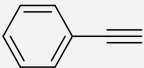
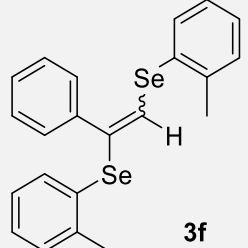
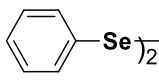
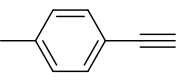
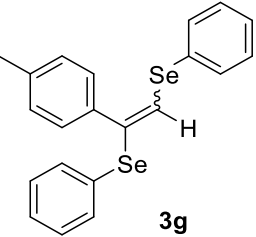
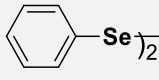
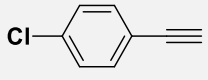
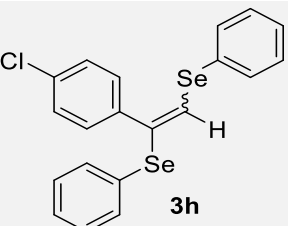
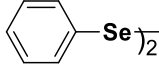
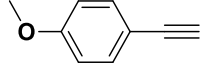
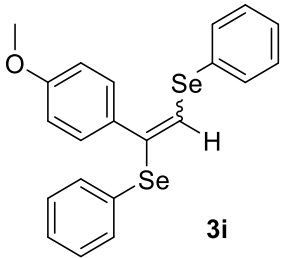
A partir da metodologia a ser aplicada estar definida e a reação ter sido comprovada em termos de rendimento e estereosseletividade, um leque de substituintes nas posições *orto*, *meta* e *para* da porção do disseleneto de diarila foram tolerados (Tabela 3), podendo ser isolados os produtos correspondentes (**3a-f**) com rendimentos variáveis de 31-95%. Nas condições de reação pudemos observar uma forte tendência de queda nos rendimentos reacionais, quando disselenetos de diarila contendo grupamentos na posição *orto* foram empregados. Neste caso, quando estes disselenetos foram empregados, os produtos foram obtidos com rendimentos moderados (**3d e 3f**), comprovando a influência dos efeitos estéricos nessa reação. Da mesma forma, uma variedade de substituintes da porção alcino (*p*-Me, *p*-Cl, *p*-OMe, *p*-NO<sub>2</sub>, *p*-COOMe, *o*-NH<sub>2</sub> e *o*-CH<sub>3</sub>-*p*-OMe) foi tolerada originando os compostos **3g-m** com bons rendimentos, exceto para o composto **3j** (*o*-Me) o qual foi obtido 40% de rendimento, seguindo a mesma tendência observada nos disselenetos *orto* substituídos. Em contrapartida, a olefina derivada de um alcino *orto* substituído com NH<sub>2</sub>, um excelente rendimento foi determinado. Curiosamente, foi observado que a mesma relação *E/Z* foi observada na maioria dos compostos sintetizados, independentemente do rendimento isolado.

**Tabela 3.** Escopo de reação para diferentes olefinas substituídas.



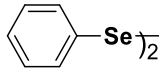
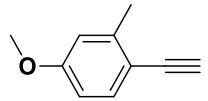
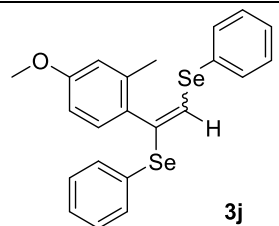
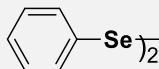
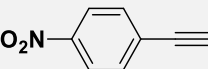
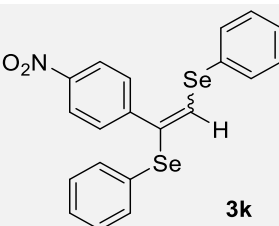
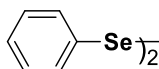
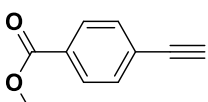
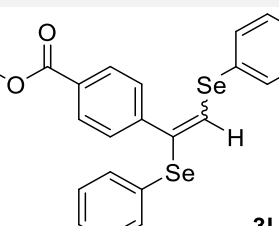
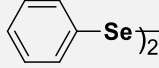
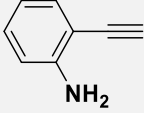
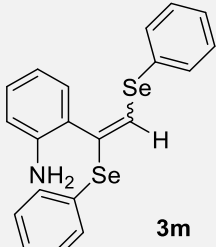
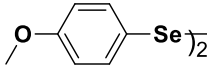
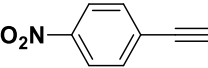
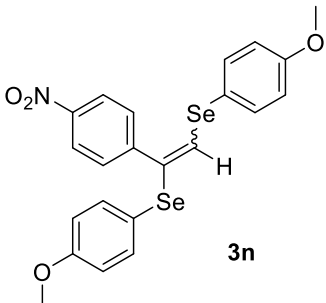
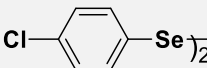
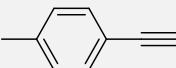
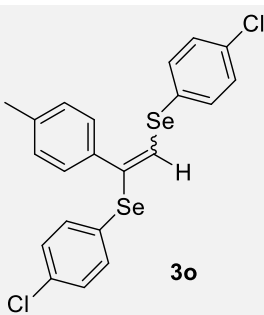
	<i>Disseleneto</i>	<i>Alcino</i>	<i>Produto</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>E/Z</i>
1	 1a	 2a	 3a	95 <sup>b</sup>	97:3
2	 1b	 2a	 3b	88 <sup>b</sup>	85:15
3	 1c	 2a	 3c	71 <sup>b,e</sup>	>99:1
4	 1d	 2a	 3d	31 <sup>c,e</sup>	75:25

**Continuação Tabela 3.** Escopo de reação para diferentes olefinas substituídas.

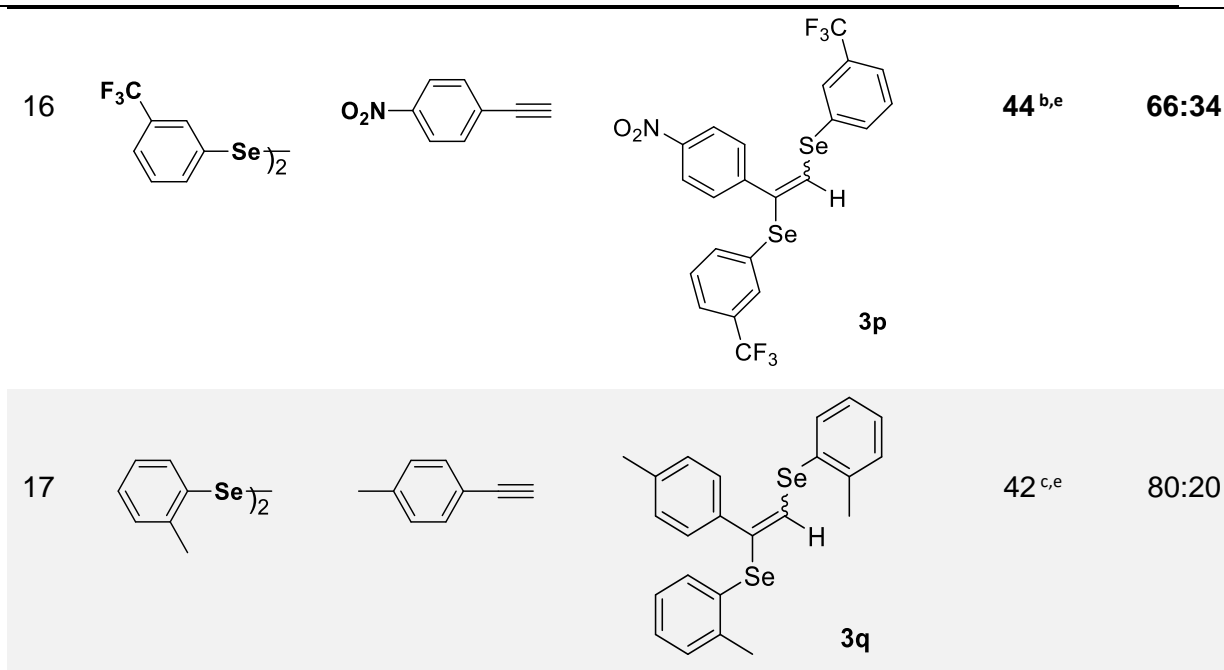
5	 <b>1e</b>		 <b>3e</b>	75 <sup>b,e</sup>	94:6
6	 <b>1f</b>		 <b>3f</b>	35 <sup>b,e</sup>	>99:1
7	 <b>1f</b>	 <b>2b</b>	 <b>3g</b>	63 <sup>b</sup>	99:1
8	 <b>1f</b>	 <b>2c</b>	 <b>3h</b>	93 <sup>b</sup>	94:6
9	 <b>1f</b>	 <b>2d</b>	 <b>3i</b>	84 <sup>b</sup>	98:2



**Continuação Tabela 3.** Escopo de reação para diferentes olefinas substituídas.

10				40 <sup>b</sup>	94:6
11				89 <sup>b</sup>	94:6
12				85 <sup>b</sup>	96:4
13				89 <sup>b,d,e</sup>	95:5
14				81 <sup>c,e</sup>	50:50
15				93 <sup>b,e</sup>	89:11

**Continuação Tabela 3.** Escopo de reação para diferentes olefinas substituídas.



<sup>a</sup> rendimento isolado. <sup>b</sup> *E/Z* proporção calculada por CG-EM. <sup>c</sup> *E/Z* proporção calculada por RMN <sup>1</sup>H. <sup>d</sup> Reação em grande escala (10 mmol). <sup>e</sup> 12h de reação.

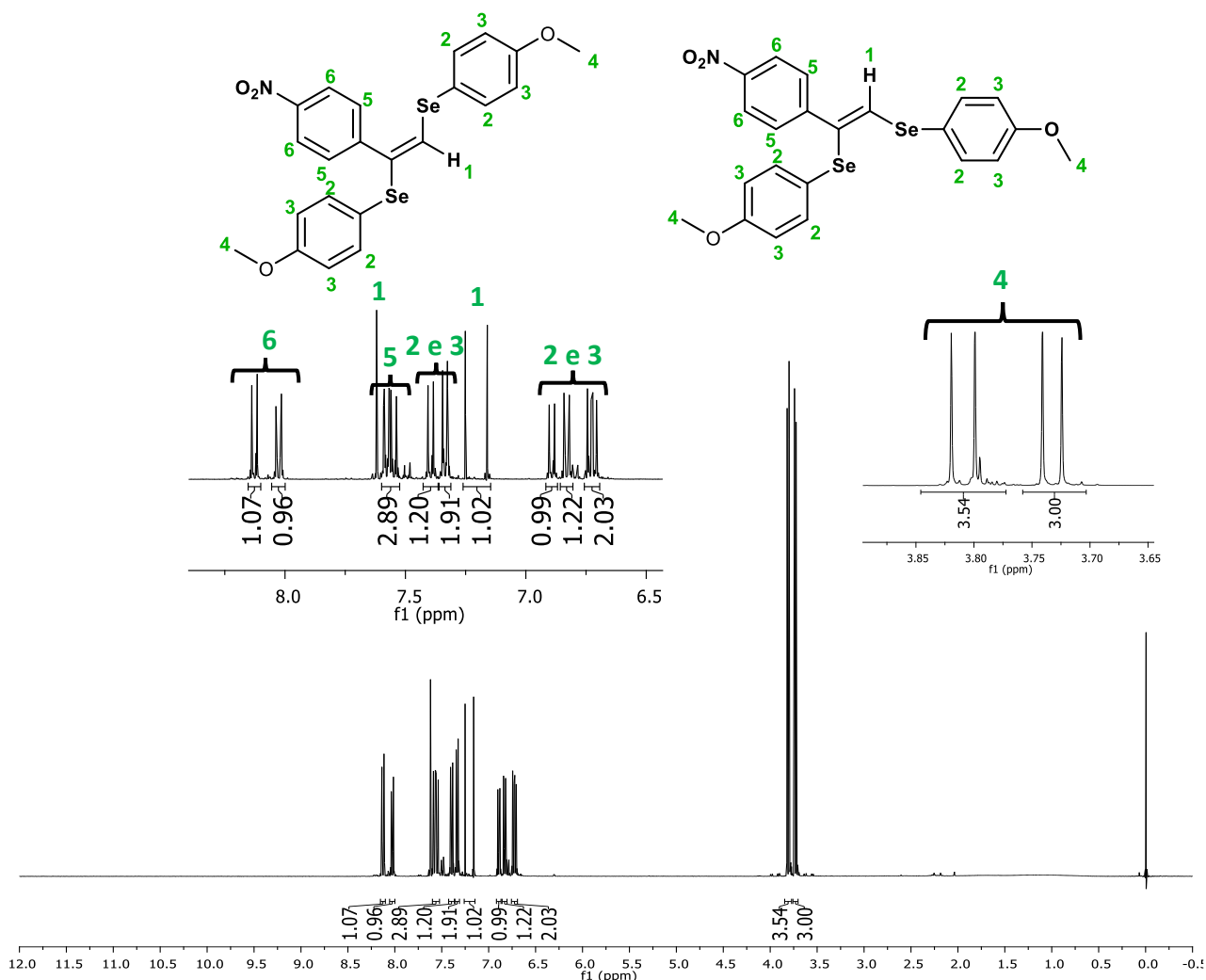
Adicionalmente, variações de substituintes doadores e retiradores em alcinos e disselenetos de diarila foram combinados (Tabela 3, **3n-q**), observando-se seletividade moderada para o composto **3n** e **3p**. Ainda, o efeito estérico de disselenetos *orto* funcionalizados pode ser reforçado a partir do rendimento obtido para o composto **3q**, visto que nenhum outro produto foi observado, apenas materiais de partida.

Foram observados bons resultados em pequena escala, contudo quando foi avaliada a reação em escala de gramas para o composto **3m**, foi observada uma diminuição de regioseletividade (razão *E/Z* de 90:10). Infelizmente, o produto foi instável para isolamento por cromatografia em coluna, sendo a conversão e a razão *E/Z* estimados por RMN<sup>1</sup>H a partir do produto bruto (~45% de rendimento, 69:31).

Todas as estruturas foram confirmadas por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e os dados estão descritos no capítulo 5 e anexos deste trabalho. Além de estruturas já descritas na literatura, sete exemplos foram ineditamente sintetizados e caracterizados por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e Espectrometria de Massas de Alta

Resolução (EMAR). A título de exemplo, a caracterização do composto **3n** é apresentada e discutida a seguir.

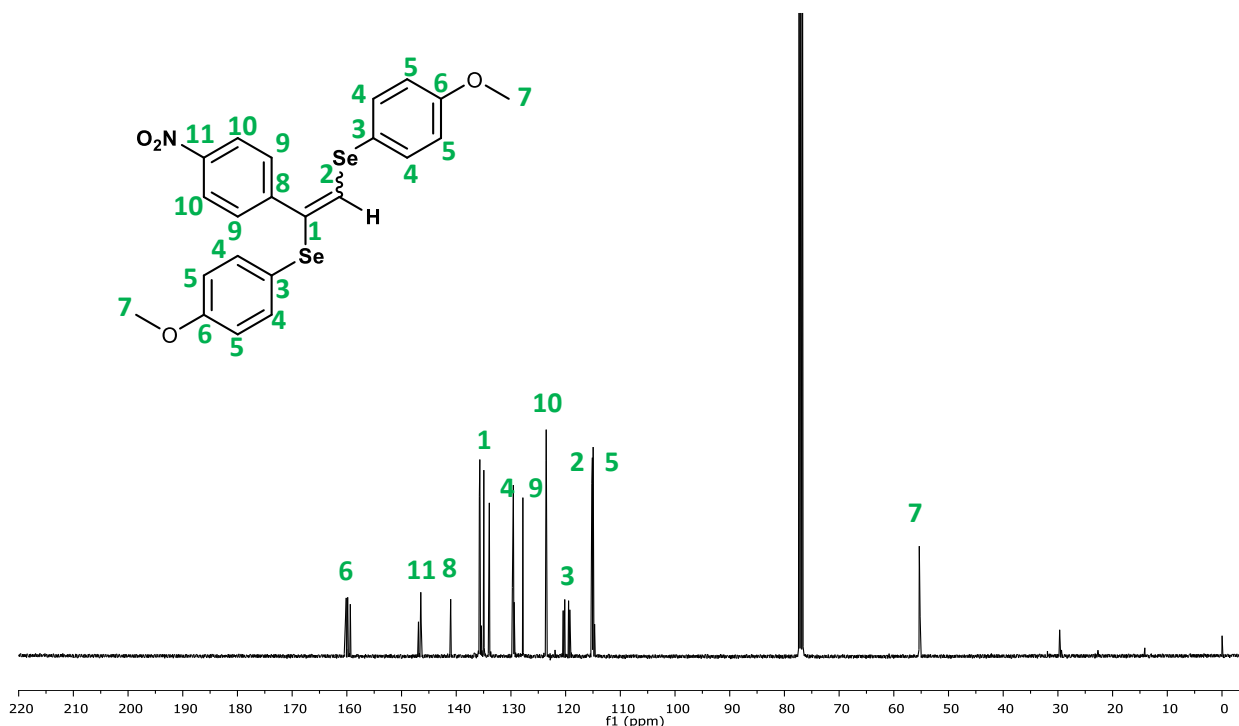
Inicialmente através da análise de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 18) apresenta o espectro do composto **3n**, o qual foi obtido com rendimento de 81% e proporção E/Z (1:1) como um óleo amarelo. Podemos observar que as integrais conferem com o número total de hidrogênios esperados e através do deslocamento químico, multiplicidade e constante de acoplamento é possível identificar os sinais. Em 3,83 ppm, 3,81 ppm, 3,75 ppm, 3,73 ppm são observados os simpletos integrados para 3H cada referentes as metilas ligadas às metoxilas (H-4) dos anéis aromáticos dos dois isômeros obtidos. Já os hidrogênios H-2 e H-3 aparecem como multipletos nos deslocamentos 6,76-6,72 ppm, 6,86-6,82 ppm, 6,92-6,88 ppm, 7,35-7,33ppm, totalizando 16 hidrogênios. Os hidrogênios H-1, do alceno são identificados como um simpleto com deslocamento de 7,17 ppm referente 1 hidrogênio do isômero *E*, e um simpleto em 7,63 ppm referente a 1 hidrogênio do isômero *Z*. Os hidrogênios  $\alpha\text{-NO}_2$  são identificados como H-6 e se apresentam como dupletos, nos deslocamentos de 8,04 ppm ( $J= 8,04$  Hz) e 8,14 ppm ( $J= 8,14$  Hz) e representam 2H em cada sinal. Por fim os hidrogênios H-5 se apresentam como um multipletos no deslocamento 7,60-7,55 ppm, representando 4 hidrogênios.



**Figura 18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3n** (E/Z, 50:50) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

Da mesma forma, os sinais obtidos através da análise de RMN  $^{13}\text{C}$  comprovam a formação do composto **3n**. Na Figura 19, na região mais desblindada do espectro encontramos quatro sinais (dos dois isômeros obtidos) referentes ao carbono C-6 dos anéis aromáticos, ligado diretamente ao grupo substituinte  $-\text{OCH}_3$ , nos deslocamentos de 160,1; 159,8; 159,7; 159,3 ppm. O próximo sinal mais desblindado se refere aos C-11, do carbono ligado ao grupo  $-\text{NO}_2$ , em 146,9 e 146,4 ppm. O deslocamento em 141 ppm se refere a C-8 e na sequência, os sinais referentes ao C-1, C-4, C-9, respectivamente (135,7; 134,9; 133,9; 129,7; 129,5; 127,8 ppm), ainda os carbonos C-3, C-10, C-5 e também C-2 aparecem nos deslocamentos 123,5; 120,4; 120,1; 119,4; 119,2;

115,2; 115,1; 115,0; 114,9; 114,7 ppm. O carbono mais blindado é o C-7, sendo ele o da metoxila substituinte.



**Figura 19.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3n** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

Ainda, na Figura 20, a espectrometria de massas de alta resolução para o composto **3n** revelou o padrão isotópico esperado para compostos que contêm selênio, além de ser possível observar o íon molecular na região de massa esperada (EMAR calculado para  $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ : 521,9727, obtido: 521,9725). No espectro de massas é possível observar o padrão isotópico esperado para compostos que contêm selênio com os picos das diferenças de massa relacionadas aos cinco isótopos estáveis de selênio ( $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$  e  $^{82}\text{Se}$ ), sendo o  $^{80}\text{Se}$  o mais abundante.

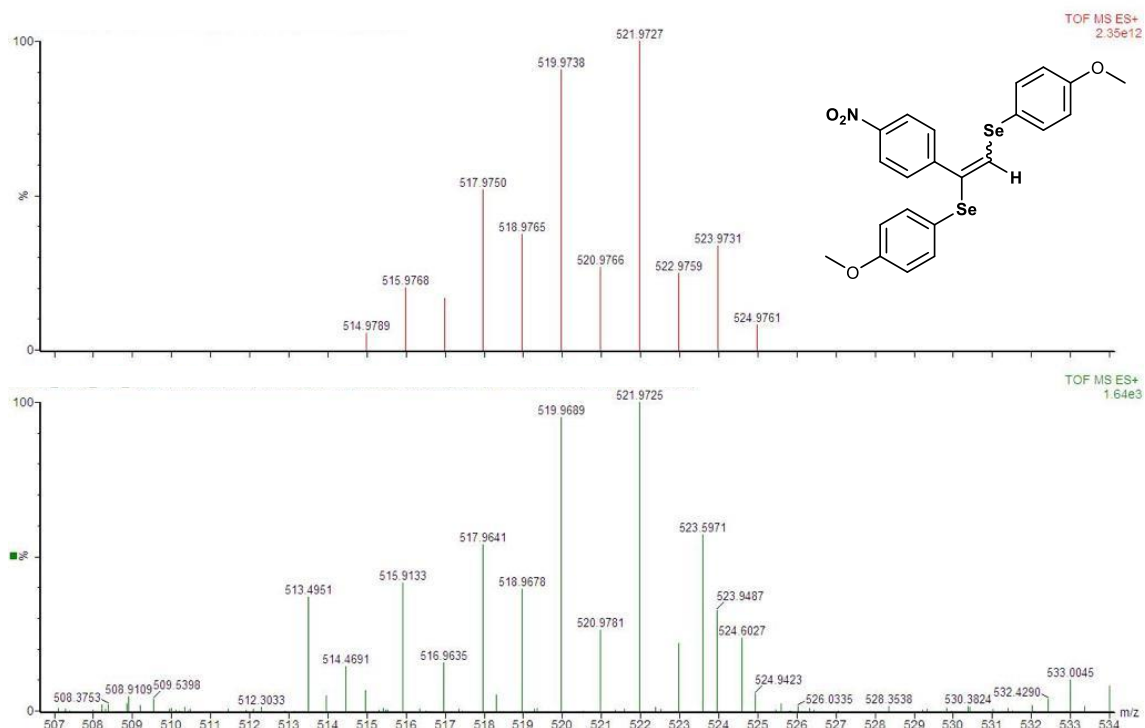
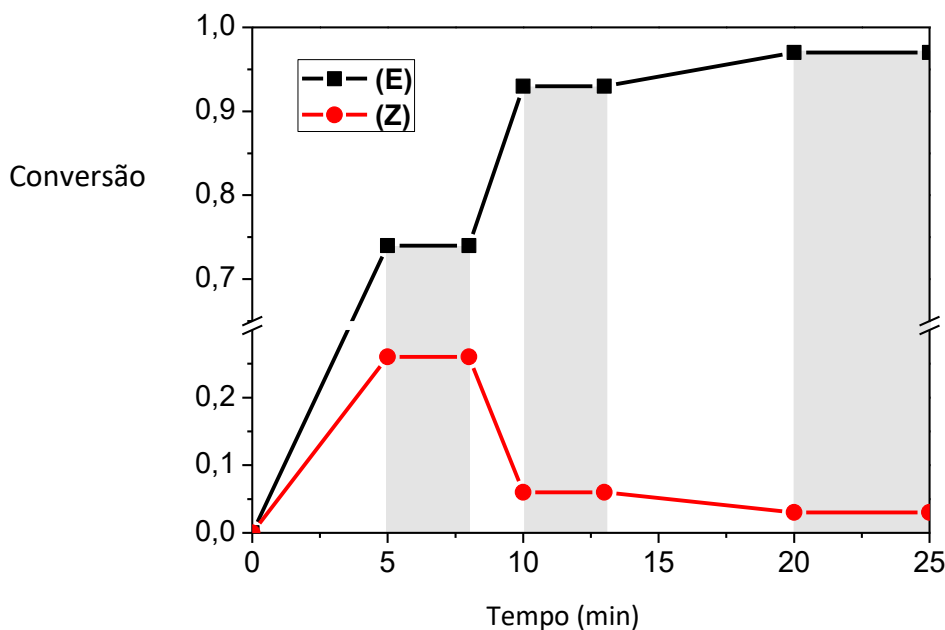


Figura 20. Espectro de massas de alta resolução do composto 3n.

### 3.4.1 Estudo e proposta mecanística para a síntese de 1,2-bis calcogeno alcenos

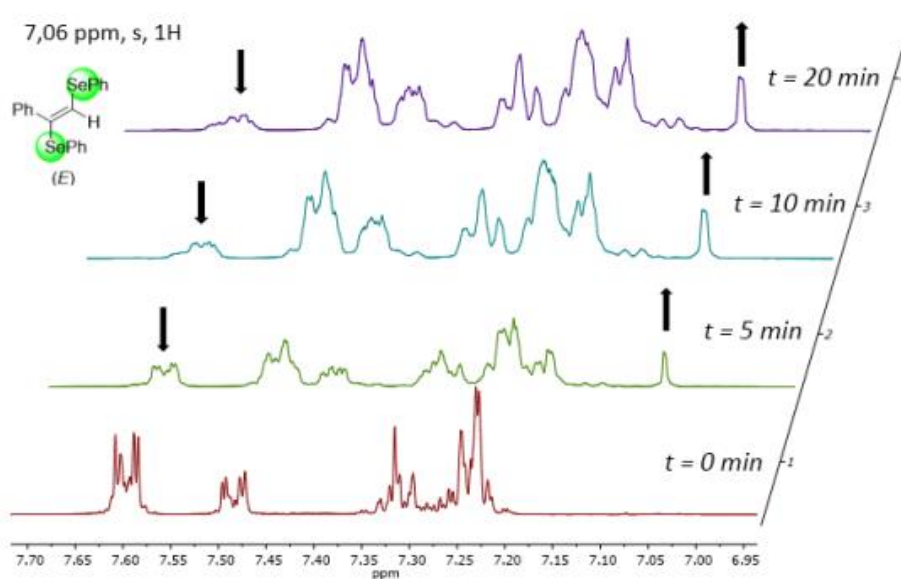
Visto os resultados que foram obtidos para a estereosseletividade nas ligações C-C selênio funcionalizadas e fotoinduzidas, foi estudado o mecanismo envolvido nessas reações. Inicialmente, a reação modelo (disseleneto de difenila (1) e fenilacetileno (2) durante 0-25min) foi acompanhada. Neste tempo, a reação esteve em presença e ausência de luz e foi analisada em CG-EM (Figura 21).



**Figura 21.** Monitoramento de conversão de reação por CG-EM. Faixas branco e cinza correspondem a presença e ausência de luz, respectivamente.

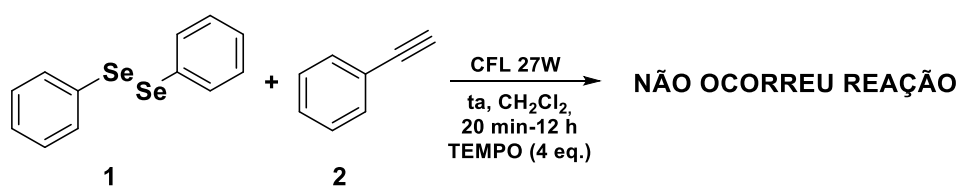
Analisando a Figura 21, construída a partir da observação de conversão por CG-EM é possível determinar que há ocorrência de reação em presença de luz (minutos 0-5min, 7,5-10min, 12,5min-20min) enquanto em ausência de luz a reação permanece com a mesma taxa anterior. Ainda, foi observado a prevalência do isômero *E*, ao mesmo tempo que temos aumento de concentração do isômero *E* temos decréscimo da presença do isômero *Z*, comprovando que além de ser fundamental para a formação do produto, a fonte de luz também é capaz de realizar uma fotoisomerização do alceno, levando ao final aos produtos com alta taxa de estereosseletividade. Esta mesma prevalência do isômero *E* foi confirmada no espectro de RMN<sup>1</sup>H (Figura 22), onde o simpleto atribuído ao hidrogênio olefínico aumenta sua intensidade (7,06 ppm).<sup>67</sup>

<sup>67</sup> G. Perin, R. G. Jacob, L. G. Dutra, F. Azambuja, G. F. F. Santos, E. J. Lenardão, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 935.



**Figura 22.** Conversão de reação monitorada por RMN<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>, demonstrando aumento do sinal do produto majoritário (isômero *E*).

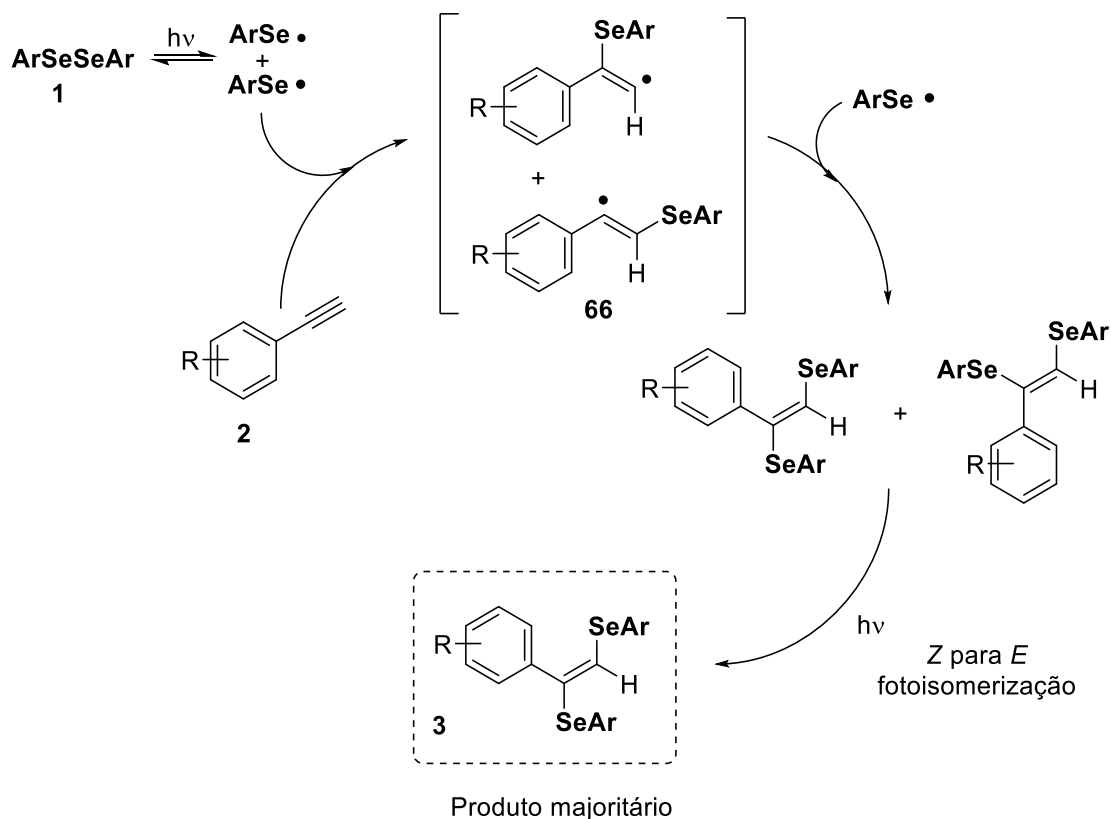
Na sequência, realizamos a reação controle, em presença de luz, porém utilizando um inibidor radicalar (TEMPO), Esquema 17.



**Esquema 17** Reação modelo em presença de luz e inibidor radicalar.

Este experimento corroborou para a possível ocorrência de mecanismo radicalar (Esquema 18), pois em presença de TEMPO não houve formação de produto.





**Esquema 18.** Proposta de mecanismo radicalar de reação induzida por luz.

A proposta de mecanismo (Esquema 18) envolve em uma primeira etapa, a clivagem homolítica reversível da ligação Se-Se (**1**). Então a espécie radicalar de Selênio se adiciona à tripla ligação do alcino (**2**), levando a formação de um intermediário anti-Markovnikov (**66**). Seguida por uma segunda inserção do outro radical de Selênio proveniente da clivagem homolítica podem ser observadas as olefinas *E* e *Z*. Por fim, conforme pode ser observado nos resultados representados no gráfico da Figura 21, ocorre a fotoisomerização de *Z* para *E*, levando aos isômeros *E* (**3**) como produtos majoritários.

---

# Capítulo 4

## *Conclusões*

---

## 4 Conclusões

Visto que reações fotoquímicas podem promover reações diferentes das convencionais, considerando que os objetivos gerais e específicos, análise e discussão de resultados alcançados, pode-se concluir que:

Uma nova rota sintética para a síntese de 1,2-bis seleno alcenos foi desenvolvida, utilizando luz visível para a construção de uma nova ligação C-Se, com minimização de reagentes, solventes, meios ácidos ou básicos, além de economia de energia e tempo reacional.

O processo fotoinduzido foi uma metodologia eficiente, rápida e de grande seletividade para a obtenção de 17 compostos funcionalizados com selênio, com rendimentos que variaram entre 35-95%. Esta proposta sintética, sobretudo, tornou desnecessária a utilização de catalisadores ou aditivos metálicos, longos tempos reacionais, temperaturas elevadas ou reagentes complexos.

No desenvolvimento desta proposta, foi estudada de maneira detalhada a metodologia reacional, investigando os reagentes envolvidos e as respectivas estequiometrias, tempo reacional, temperatura, solventes, presença/ausência de oxigênio, diferentes lâmpadas e seus respectivos comprimentos de onda, utilização de fotocatalisador, para assim definir o melhor método para síntese dos compostos **3a-p**. Nesta proposta, o produto **3a** foi obtido com 95% de rendimento, na proporção E/Z 97:3. Neste estudo foi observado prevalência do isômero *E* por fotoisomerização dos produtos. O mecanismo reacional também foi estudado, e a reação modelo foi realizada utilizando inibidor radicalar (TEMPO), em presença/ausência de luz e não ocorreu formação de produtos, comprovando a ocorrência de mecanismo radicalar na síntese das olefinas substituídas.

Em contrapartida, o modelo reacional proposto neste trabalho permitiu a obtenção dos compostos com grande tolerância a diferentes grupos funcionais, além de rendimentos de bons a excelentes (31-95%). Todos os compostos foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , sendo

as oito moléculas inéditas também caracterizadas por Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR).

A partir de 2018, ano de publicação desta metodologia, outros trabalhos foram descritos com revisões ou sínteses destacando a versatilidade e importância de compostos selenados e estão descritos na revisão bibliográfica deste trabalho.

---

# Capítulo 5

## *Parte Experimental*

---

## 5 Parte Experimental

### 5.1 Materiais e Métodos

#### 5.1.1 Solventes e Reagentes

Todos os materiais consumíveis foram utilizados de acordo com sua especificação, previamente secos, de acordo com técnicas usuais ou sintetizados de acordo com metodologias conceituadas. Reagentes e solventes comerciais foram utilizados sem outro preparo, exceto quando mencionado.<sup>68</sup> No preparo do material de partida base, disseleneto de difenila foram utilizados, Magnésio elementar ativado (estuda a 150°C, 12 horas) e Selênio elementar ativado (85°C, 12 horas).

#### 5.1.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi utilizada para o acompanhamento das reações e purificações, obtidas de fontes comerciais em cromatofolhas com sílica gel (60 F<sub>254</sub>) suportadas em placas de alumínio Merck (0,2mm) com revelador UV. Como agentes visualizadores foram utilizadas lâmpada UV e uma solução 5% de vanilina em 10% de ácido sulfúrico.

#### 5.1.3 Cromatografia em Coluna (CC)

Os compostos foram purificados por cromatografia de adsorção em coluna, utilizando sílica gel 60 (230-400 Mesh) como fase estacionária. Como fase móvel foram utilizadas misturas de hexano:acetato de etila e hexano:éter, descritas nas preparações.

#### 5.1.4 Cromatografia Gasosa (CG)

As análises de cromatografia gasosa (CG-EM) foram obtidos no equipamento Shimadzu GC-MS-QP2010, acoplado a espectro de massas de baixa resolução. As análises foram conduzidas em coluna capilar (30m, 0,25mm id, 0,25µm espessura. s produtos foram injetados dissolvidos em acetato de etila na seguinte condição: volume de injeção 2,0µL, fluxo total de 107,8mL/min; fluxo da coluna, 1,06 mL/min, temperatura inicial de

---

<sup>68</sup> Perrin, D.; Armarengo, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, 1996.

aquecimento, 80°C, rampa de 250°C (20°C/min por 32min), tempo de corrida total, 40,5min.

### **5.1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetro Varian 400, Varian Inova 400 e Bruker Avance 400, operando em frequências de 400 e 100 MHz ou 500 e 125 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0$  ppm), como padrão interno para o espectro de  $^1\text{H}$ , e o sinal central do tripleto do clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para o RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta = 77$  ppm). Os acoplamentos foram descritos como: s = simpleto, sl = simpleto largo, d = duplete, dd = duplo duplete, ddd = duplo duplete de duplete, t = tripleto, qui = quintuplete, sex = sexteto, m = multiplete na ordem que foram identificados. As constantes de acoplamento (J) foram reportadas em Hertz, a partir do número de hidrogênios deduzidos na integral relativa. As análises ocorreram em tubos de 5mm.

### **5.1.6 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR)**

As análises de massas de alta resolução foram realizadas em equipamento Water Synapt (HDMS Micro-QTOF), em modo ESI (*Electron Spray Ionization*), positivo.

### **5.1.7 Lâmpada e fotoreator**

As reações foram fotoinduzidas utilizando lâmpada CFL 27W da marca Taschiba, disposta em um fotoreator construído no laboratório. Nas otimizações reacionais foram utilizados diferentes tipos de lâmpadas, descritos nos procedimentos correspondentes.

## **5.2 Síntese e Caracterização**

### **5.2.1 Síntese de disselenetos de diarila**

Um balão de fundo redondo e três saídas, de 250mL acoplado a um sistema de refluxo e sistema de adição, flambado em atmosfera de argônio, foi adicionado de  $\text{Mg}^0$  (1,1 equivalente) e cristais de iodo. Posteriormente a este

sistema foi adicionado THF seco como solvente (50mL) e sequencialmente, o respectivo haleto de arila (50mmol) é adicionado em solução de THF 17%, passando a coloração amarelada para incolor, caracterizando o início da formação do reagente de Grignard e a partir deste momento, o restante da solução é adicionada vagarosamente.

A reação ocorre em temperatura ambiente até o consumo total de magnésio metálico. A partir disto é adicionado selênio elementar (50 mmol), previamente ativado em estufa, em pequenas porções por aproximadamente 30 minutos. A seguir, mantém-se refluxo por 1 hora. Posteriormente o balão reacional é resfriado em banho de gelo e adicionado  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para neutralização do meio. O balão de reação é mantido aberto, e em agitação para oxidação do selenol ao disseleneto por uma noite. O produto é então extraído em acetato de etila, adicionado de  $\text{MgSO}_4$  anidro e filtrado, sendo o solvente evaporado a pressão reduzida. Logo, a obtenção dos disselenetos puros (Esquema 10) se deu por recristalizados em hexano, filtração e secagem em bomba de vácuo.

### 5.2.2 Síntese de 1,2-*bis*-calcogeno alcenos (3a-q)

Em um tudo reacional foi adicionado o diaril disseleneto (0,1mmol), alcino (0,1mmol) e diclorometano (0,3mL) sob atmosfera de argônio e sem aquecimento. A reação ocorreu em tubo selado com os materiais de partida adicionados, agitador magnético e irradiação de lâmpada fluorescente (CFL 27W) a uma distância de 10cm, Figura 23. Os tempos reacionais variaram de 20min-12h a depender do substituinte. A purificação dos produtos ocorreu por coluna cromatográfica (gradiente hexano:acetato de etila, 100:0, 97:3, 95:5).

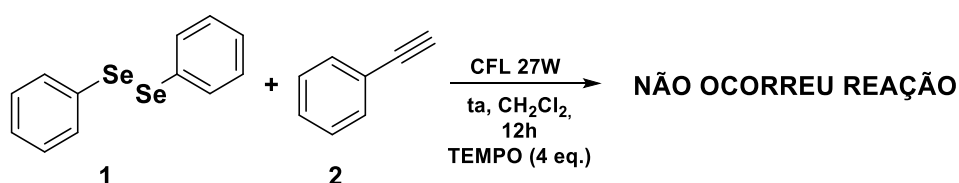




**Figura 23.** Protótipo de reator utilizado nas reações.

Alguns compostos já são conhecidos na literatura (**3a-c, e-i,q**)<sup>69</sup>, assim, foram caracterizadas primordialmente por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, já os demais compostos (**3d,j-p**) foram ineditamente sintetizados e caracterizados por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, CG-EM e EMAR. Os dados obtidos estão relacionados abaixo e os espectros nos anexos deste trabalho.

Posteriormente, uma mesma reação com as mesmas condições estequiométricas e presença de luz foi realizada, porém, foi adicionado 4 equivalentes de inibidor radicalar (TEMPO). Esta reação foi analisada por GC-EM após 20 minutos e também após 12h (Esquema 19).

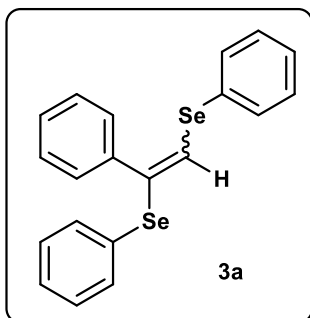


**Esquema 19.** Reação modelo em presença TEMPO.

Alguns compostos (**3a-c, e-i, q**) são conhecidos na literatura e foram caracterizados por RMN<sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, outros são inéditos (**3d, j-p**) e foram caracterizados tanto por RMN<sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C quanto por EMAR. Seguindo o

<sup>69</sup> (a) Ananikov, V. P *et al. Russian Chemical Bulletin*, **2003**, 52, 811-816. (b) LUZ, E. Q. *et al. Chemistry Select*, **2016**, 1, 4289 – 4294. (c) Gonçalves, L. C. C. *et al. Tetrahedron Letters*, **2014**, 55, 5275–5279.

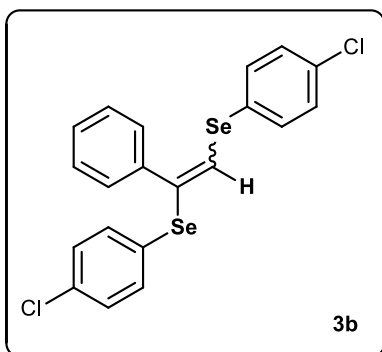
procedimento padrão para a síntese de 1,2-bis-calcogeno alcenos, os compostos abaixo foram sintetizados e caracterizados.



**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3a<sup>70,71</sup>:**

Rendimento: 0,038g (95%), E/Z (97:3). Óleo amarelo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,49-7,46 (m, 4H); 7,43-7,41(m. 2H); 7,33-7,28 (m, 2H); 7,26-7,22 (m, 5H); 7,20-7,28 (m, 3H); 7,07 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,5; 133,1; 132,1; 131,2; 130,7; 130,5;

129,3; 129,2; 128,6; 128,3; 127,4; 126,0.

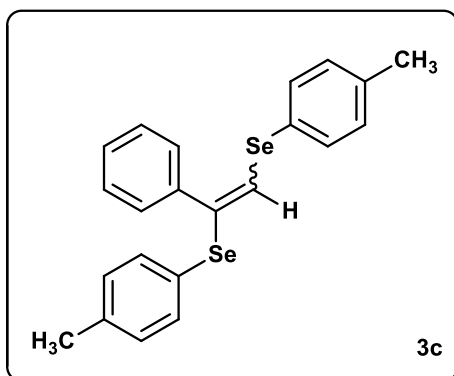


**(E) 1,2-Bis-4-cloro-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3b<sup>71</sup>:**

Rendimento: 0,041g (88%). Sólido amarelo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,55-7,53 (m, 1H); 7,49-7,45 (m, 1H); 7,44-7,40 (m, 1H); 7,36-7,33 (m, 4H); 7,32-7,25 (m, 4H); 7,24-7,21 (m, 2H); 7,19-7,18 (m, 1H); 7,16-7,15 (m, 1H); 7,03 (s, 1H).

RMN <sup>13</sup>C 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,0; 134,6; 134,3;

133,9; 133,8; 133,6; 132,2; 130,8; 129,6; 129,4; 129,3; 129,0; 128,5; 128,4; 127,2; 125,9.



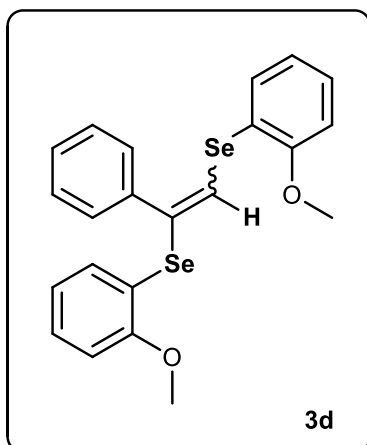
**(E) 1,2-Bis-4-metil-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3c<sup>71</sup>:**

Rendimento: 0,032g (71%). Sólido amarelo. Ponto de fusão: 74-76°C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45 (m, 1H); 7,40-7,41 (m, 1H); 7,40-7,38 (m, 1H); 7,31-7,29 (m, 1H); 7,28-7,26 (m, 1H); 7,24-7,21 (m, 6H); 7,20-7,19 (m, 1H); 7,19-7,18 (m, 1H), 7,17-7,16 (m, 1H); 7,00-6,99 (m, 1H); 6,98-

<sup>70</sup>Ananikov, V. P et al. *Russian Chemical Bulletin*, **2003**, 52, 811-816.

<sup>71</sup>Luz, E. Q. et al. *Chemistry Select*, **2016**, 1, 4289 – 4294.

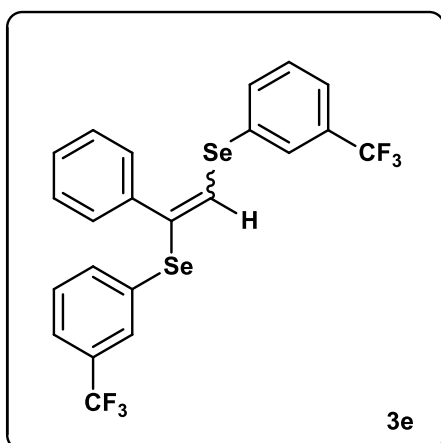
6,97 (m, 1H); 6,96-6,95 (m, 1H); 6,94-6,93 (m, 1H); 2,24 (s, 3H); 2,20 (s, 1H).  
RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139,6; 137,5; 137,4; 137,3; 133,4; 132,3; 130,4;  
130,0; 128,7; 128,6; 128,2; 127,4; 126,7; 125,6; 21,2; 21,1.



**(E) 1,2-Bis-2-metóxi-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3d:**

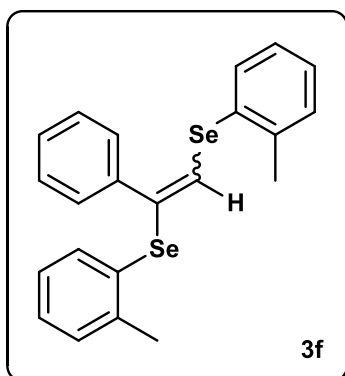
Rendimento: 0,015g (31%). E/Z (3:1). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,81 (s, 1H); 7,59-7,55 (m, 3H); 7,45 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H); 7,43 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H); 7,34-7,27 (m, 5H); 7,24-7,18 (m, 5H); 6,91-6,81 (m, 6H); 3,89 (s, 3H) 3,88 (s, 3H); 3,85 (s, 3H); 3,83 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157,1; 157,0; 139,8; 136,9; 133,0; 132,3; 131,4; 129,5; 128,7; 128,4; 128,3; 128,2; 128,1;

128,0. EMAR calculado para  $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ : 476,9870, obtido: 476,9856.



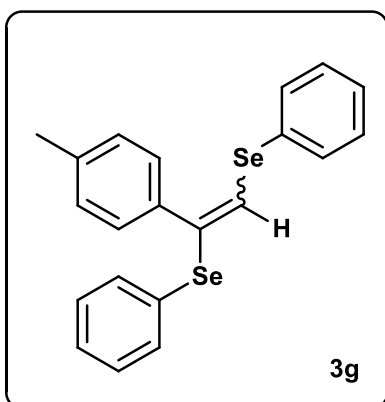
**(E) 1,2-Bis-3-trifluorometil-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3e<sup>71</sup>:**

Rendimento: 0,036g (75%). Óleo Amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,70 (s, 2H); 7,64-7,59 (m, 2H); 7,56-7,44 (m, 5H); 7,41-7,23 (m, 7H); 7,06 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  136,0; 135,4; 131,9; 131,4; 131,2; 129,6; 129,4; 128,7; 128,5; 128,4; 124,1; 124,1; 125,2.



**(E) 1,2-Bis-2-metil-Fenilselanil-1-fenil-eteno, 3f<sup>71</sup>:**

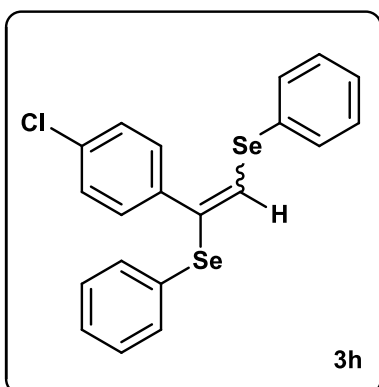
Rendimento: 0,017g (35%). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55-7,46 (m, 4H); 7,35-7,25 (m, 7H); 7,20-7,14 (m, 6H); 6,75 (s, 1H); 2,47 (s, 3H); 2,43 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140,2; 139,5; 138,9; 134,6; 134,3; 132,2; 131,9; 131,2; 128,7; 128,4; 128,1; 126,6; 123,0.



**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(4-metil-fenil)-eteno,**

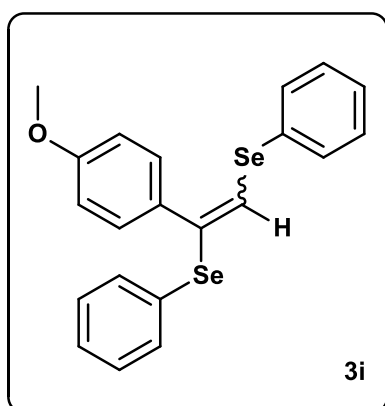
**3g**<sup>72</sup>: Rendimento: 0,045g (63%). Óleo amarelo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,49-7,46 (m, 2H); 7,43-7,41 (m, 2H); 7,40-7,38 (m, 1H); 7,26-7,25 (m, 1H); 7,25-7,24 (m, 2H); 7,24-7,22 (m, 2H); 7,22-7,20 (m, 2H); 7,14-7,13 (m, 1H), 7,13-7,11 (m, 1H); 7,02 (s, 1H); 2,32 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138,2; 136,6; 132,9; 132,0;

131,3; 130,8; 130,6; 129,2; 129,1; 128,9; 128,5; 127,4; 127,3; 125,3; 21,3.



**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(4-cloro-fenil)-eteno,**

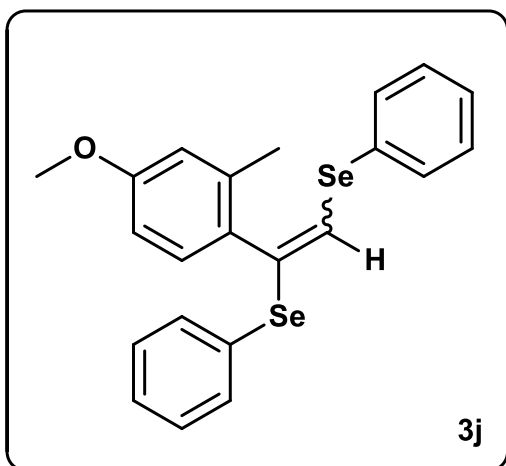
**3h**<sup>72</sup>: Rendimento: 0,042g (93%). Óleo amarelo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,45-7,42 (m, 6H); 7,41-7,39 (m, 1H); 7,28-7,26 (m, 6H); 7,22-7,21 (m, 3H); 7,14 (s, 1H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138,0; 133,9; 133,3; 132,9; 132,3; 130,9; 130,7; 130,3; 130,0; 129,4; 129,3; 129,2; 129,0; 128,5; 127,6; 127,3.



**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(4-metóxi-fenil)-eteno,**

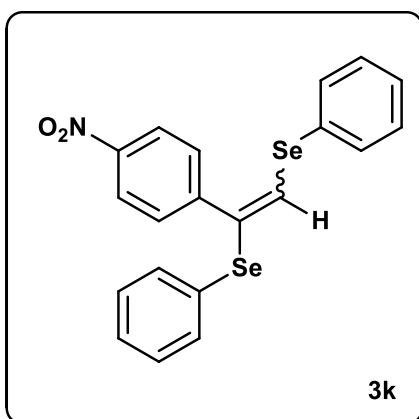
**3i**<sup>72</sup>: Rendimento: 0,037g (84%). Óleo amarelo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,48-7,44 (m, 3H); 7,43-7,41 (m, 3H); 7,27-7,24 (m, 3H); 7,22-7,19 (m, 3H); 6,99 (s, 1H); 6,86-6,85 (m, 1H); 6,84-6,83 (m, 1H); 3,79 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,4; 132,9; 132,0; 131,3; 130,8; 130,5; 130,1; 129,2; 129,1; 127,3; 124,6; 113,6;

55,2. EMAR calculado para [C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>OSe<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>: 446,9771, obtido: 446,9731.



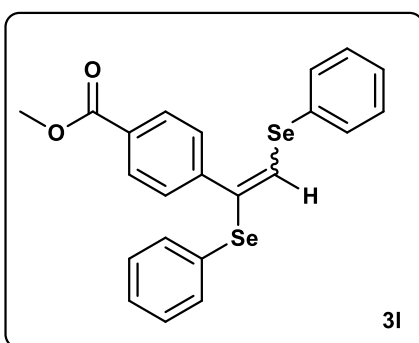
**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(2-metil-4-metóxi-fenil)-eteno, 3j:** Rendimento: 0,023g (40%). Óleo Amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,99-7,98 (m, 1H); 7,97-7,96 (m, 1H); 7,89-7,86 (m, 1H); 7,58-7,52 (m, 3H); 7,47-7,42 (m, 4H); 7,30-7,28 (m, 3H); 7,24 (s, 1H); 7,22-7,21 (m, 3H); 3,90 (s, 3H); 3,87 (s, 1H); 1,25 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  166,5; 144,2; 132,9; 132,4; 130,6; 130,2; 129,5; 129,3; 129,2; 129,0; 128,6; 128,5; 127,7; 127,6; 52,1; 31,5; 22,6; 14,1.  $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{OSe}_2 + \text{Ag} + 2\text{MeCN}]^+$ : 648,9411, obtido: 648.9483.



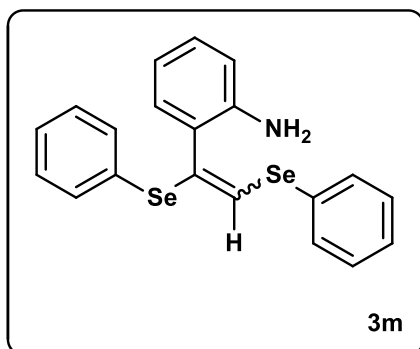
**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(4-nitro-fenil)-eteno, 3k:** Rendimento: 0,041g (89%). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,16-8,15 (m, 2H); 8,14-8,13 (m, 2H); 8,08-8,07 (m, 1H); 8,06-8,04 (m, 1H); 7,85 (s, 1H); 7,67-7,60 (m, 9H); 7,49-7,47 (m, 3H); 7,43-7,41 (m, 3H); 7,39-7,36 (m, 7H); 7,33-7,31 (m, 5H); 7,24-7,18 (m, 10H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

147,0; 146,3; 141,8; 133,5; 132,9; 132,6; 131,1; 130,8; 130,1; 129,7; 129,6; 129,5; 129,4; 129,3; 128,4; 128,0; 127,8; 127,5; 127,2; 123,7; 123,6. EMAR calculado para  $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ : 461,9515, obtido: 461,9589.



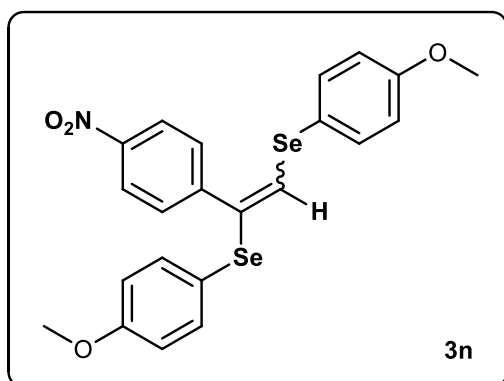
**(E) 1,2-Bis-Fenilselanil-1-(4-benzil-fenil)-eteno, 3l:** Rendimento: 0,039g (85%). (E/Z, 7:1) RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,99-7,98 (m, 1H); 7,97-7,96 (m, 1H); 7,88-7,86 (m, 1H); 7,74 (sl, 1H); 7,66-7,63 (m, 1H); 7,59-7,58 (m, 1H); 7,56-7,55 (m, 1H); 7,54-7,53 (m, 1H); 7,47-7,42 (m, 3H); 7,36-7,34 (m, 1H); 7,29-7,27 (m, 3H);

7,25 (s, 1H); 7,21-7,19 (m, 2H); 3,89 (s, 3H); 3,86 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,2; 164,0; 142,1; 141,6; 136,4; 130,8; 130,3; 129,8; 128,4; 128,1; 127,6; 127,2; 127,1; 127,0; 126,9; 126,8; 126,6; 126,4; 126,1; 126,0; 125,5; 125,1; 125,0; 124,5; 124,3; 49,7; 27,2. EMAR calculado para  $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ : 474,9714, obtido: 474,9733.



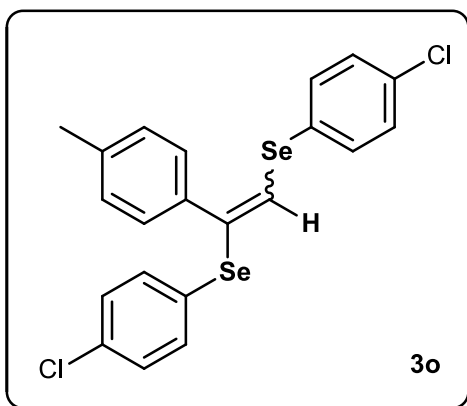
**(E) 1,2-Bis-Fenilselanyl-1-(2 - amino-fenil)-eteno, 3m:** Rendimento: 0,104g (89%). Óleo Amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55-7,53 (m, 2H); 7,41-7,38 (m, 2H); 7,27-7,21 (m, 7H); 7,10-7,01 (m, 2H); 6,90 (s, 1H); 6,70-6,66 (m, 2H); 3,93 (sl, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143,1; 135,1; 131,9; 130,8; 129,8;

129,6; 129,2; 129,1; 129,0; 128,3; 127,2; 124,1; 118,2; 115,9. EMAR calculado para  $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NSe}_2 + \text{H}]^+$ : 431,9767, obtido: 431,9794.



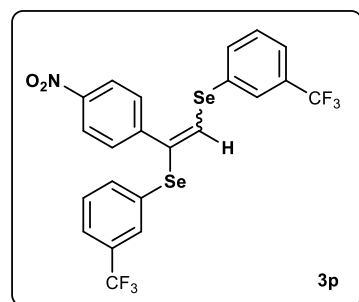
**(E) 1,2-Bis-4-metóxi-Fenilselanyl-1-(4-nitro-fenil)-eteno, 3n:** Rendimento: 0,083g (81%). E/Z (1:1). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,14 (d,  $J=8.14\text{Hz}$ , 2H); 8,04 (d,  $J=8.04\text{Hz}$ , 2H); 7,63 (sl, 1H); 7,60-7,55 (m, 7H); 7,42-7,39 (m, 3H); 7,35-7,33 (m, 4H); 7,17 (s, 1H); 6,92-6,88 (m, 2H); 6,86-6,82 (m,

3H); 6,76-6,72 (m, 5H); 3,83 (s, 3H); 3,81 (s, 3H); 3,75 (s, 3H); 3,73 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,1; 159,8; 159,7; 159,3; 146,9; 146,4; 146,4; 141,0; 135,7; 135,6; 134,9; 133,9; 129,7; 129,5; 129,4; 127,8; 123,5; 120,4; 120,1; 119,4; 119,2; 115,2; 115,1; 115,0; 114,9; 114,7; 55,4; 55,3; 55,2; 55,1. EMAR calculado para  $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ : 521,9727, obtido: 521,9725.



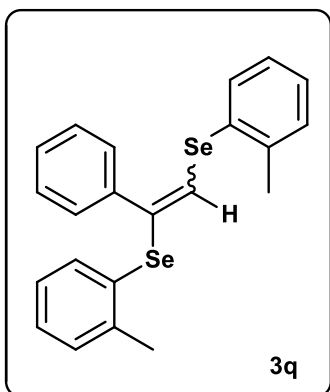
**(E) 1,2-Bis-4-cloro-Fenilselanil-1-(4-metil-fenil)-eteno, 3o:**

Rendimento: 0,092g (93%). E/Z (8:1). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54-7,51 (m, 1H); 7,46-7,45 (m, 1H); 7,37-7,33 (m, 8H); 7,30-7,27 (m, 1H); 7,24-7,21 (m, 3H); 7,24-7,21 (m, 3H); 7,19-7,14 (m, 3H); 7,14-7,12 (m, 2H); 7,12-7,10 (m, 1H); 6,98 (s, 1H); 2,31 (s, 3H); 2,27 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138,6; 137,8; 137,1; 136,0; 134,5; 134,2; 133,8; 133,6; 133,5; 132,1; 131,0; 129,6; 129,5; 129,4; 129,3; 129,2; 129,1; 129,0; 128,8; 128,5; 127,1; 125,3; 21,3; 21,1. EMAR calculado para  $[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Se}_2 + 2\text{H} + \text{MeCN} + \text{Ag}]^+$ : 647,8498, obtido: 647,8491.



**(E) 1,2-Bis-3-trifluorometil-Fenilselanil-1-(4-nitro-fenil)-eteno, 3p:**

Rendimento: 0,051g (44%). E/Z (2:1). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,21-8,15 (m, 4H); 8,11-8,08 (m, 2H); 7,91 (sl, 1H); 7,86-7,84 (m, 1H); 7,81 (s, 1H); 7,74 (sl, 1H); 7,69 – 7,60 (m, 11H); 7,54-7,43 (m, 5H); 7,37-7,35 (m, 1H); 7,34 (s, 1H); 7,33-7,31 (m, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147,3; 146,9; 145,6; 145,4; 141,1; 136,9; 135,9; 133,9; 132,9; 130,8; 130,7; 130,5; 130,3; 130,0; 129,9; 129,7; 129,6; 129,5; 129,1; 128,8; 128,1; 127,8; 127,4; 125,4; 125,0; 124,7; 124,1; 124,1; 123,8; 123,7; 123,4; 122,1.



**(E) 1,2-Bis-2-metil-Fenilselanil-1-fenil)-eteno, 3q<sup>72</sup>:**

Rendimento: 0,037g (42%). E/Z (4:1). Óleo amarelo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,56-7,53 (m, 1H); 7,48 (s, 1H); 7,43-7,37 (m, 3H); 7,29-7,27 (m, 1H); 7,19-7,13 (m, 8H); 7,09-7,00 (m, 4H); 6,69 (s, 1H); 2,46-2,45 (m, 6H); 2,33 (s, 3H); 2,32 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140,0; 138,8; 138,2; 136,5; 134,3;

<sup>72</sup> Gonçalves, L. C. C. et al. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55, 5275–5279.

132,3; 131,7; 131,3; 130,2; 130,0; 128,9; 128,5; 128,0; 127,3; 126,7; 126,6;  
122,4; 29,7; 22,3; 22,2; 21,3.



## 6 Referências

- 1 Trommsdorff, H. *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, 11, 190.
- 2 Ravelli, D; Dondi, D; Fagnoni, M; Albini, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1999.
- 3 Busca realizada no Web of Science em maio de 2022 para o termo “*photochemistry*”.
- 4 Togo, H. *Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis*, Elsevier Ed. **2004**.
- 5 (a) Comasseto J. V.; Gariani, R. A.; Silva, M. S.; Ferrarini, R. S.; Sousa, B. A.; Toledo, F. T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3556. (b) Tiecco, M.; Bagnoli, L.; Scarponi, C.; Testaferri, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 1506. (c) Silveira, C.C.; Mendes, S.R.; Wolf, L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2138.
- 6 Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.
- 7 Ineu, R. P.; Barros, O. S. R.; Nogueira, C. W.; Rocha. J. B. T.; Zeni, G.; Pereira, M. E. *Cell Biol. Toxicol.* **2012**, 28, 21.
- 8 Santos, D. B.; Barbosa, N. V. B.; Schiar, V. P. P.; Ribeiro, M. C. P.; Schwab, R. S.; Meinerz, D. F.; Allebrandt, J.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W.; Aschner, M. *Mut. Res.* **2009**, 676, 21.
- 9 Gai, B. M.; Stein, A. L.; Roehrs, J. A.; Bilheri, F. N.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 798.
- 10 (a) Abdel-Hafez, S. H. *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, 41, 396; (b) Wiles, J. A.; Phadke A. S.; Bradbury, B. J.; Pucci, M. J.; Thanassi J. A.; Deshpande, M. *J. Med. Chem.*, **2011**, 54, 3418.
- 11 Juang, S. H.; Lung, C. C.; Hsu, P. C.; Hsu, K. S.; Li, Y. C.; Hong, P. C.; Shiah, H. S.; Kuo, C. C.; Huang, C. W.; Wang, Y. C.; Huang, L.; Chen, T. S.; Chen, S. F.; Fu, K. C.; Hsu, C. L.; Lin, M. J.; Chang, C. J.; Ashendel, C. L.; Chan, T. C. K.; Chou, K. M.; Chang, J. Y. *Mol. Cancer Ther.*, **2007**, 6, 193.
- 12 (a) Wilhelm, E. A.; Jesse, C. R.; Bortolatto, C. F.; Nogueira, C. W.; Savegnago, L. *Brain Res. Bull.*, **2009**, 79, 281; (b) Wilhelm E. A.; Jesse, C. R.; Prigol, M.; Alves, D.; Schumacher, R. F.; Nogueira, C. W. *Cell Biol. Toxicol.*, **2010**, 26, 569.
- 13 Wilhelm, E. A.; Jesse, C. R.; Roman, S. S.; Nogueira, C. W.; Savegnago, L. *Exp. Mol. Pathol.*, **2009**, 87, 20.
- 14 (a) Uemoto, T. *Advanced Heterocycle Chemistry.* **1995**, 64, 323.; (b) Back, T. *Organoselenium Chemistry. A Practical Approach*, Oxford Press, **1999**. (c) Garcia, S. *Current Medicinal Chemistry.* **2004**, 11, 1657.

- 15 Painter E.P. *Chem Rev.* **1941**, 28(2), 179.
- 16 Nogueira, C. W., Barbosa, N. V., Rocha, J. B. *Archives of Toxicology.* **2021**, 95, 1179.
- 17 Qian F, Misra S, Prabhu K. S., *Crit Rev Biochem Mol Biol.* **2019**, 54(6), 484.
- 18 (a) Moghaddam A, Heller RA, Sun Q et al. *Nutrients*, **2020**. 12(7), 2098. (b) Zhang J, Saad R, Taylor EW, Rayman MP., *Redox Biol.* **2020**. 37, 101715. (c) Zheng X, Chen Y, Bai M et al. *Free Radic Biol Med* , **2019**, 131, 7.
- 19 Nogueira, C. W. et. al. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.
- 20 Luo, Z. et. al. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1355.
- 21 Lopes, E. F.; Gonçalves, L. C.; Vinueza, J. C. G.; Jacob, R. G.; Perin, G.; Santi, C.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 6890.
- 22 (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255; (b) Prigol, M.; Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Bronze, M. R.; Constantino, L. *Chem. Biol. Interact.* **2012**, 65; (c) Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. *Biomed. Pharmacother.* **2003**, 57, 134; (d) Arteel, G. E.; Sies, H. *Environ. Toxicol. Pharm.* **2001**, 10, 153; (e) Engman, L.; Laws, M. J.; Malmström, J.; Schiesser, C. H.; Zugaro, L. M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6764; (f) Santi, C.; Tidei, C.; Scalera, C. *Curr. Chem. Biol.* **2013**, 7, 25.
- 23 Azad, G. K.; Tomar, R. S. *Mol. Biol. Rep.*, **2014**, 41, 4865.
- 24 Zhang, Y.; Rodell, T.; Murphy, M.; Robinson C.; Banan, A.; Choudhary, S.; Keshavarzian A. *Gastroenterology.* **2000**, 118, 589.
- 25 Asaf, R.; Blum, S.; Miller-Lotan, R.; Levy, A. P. *Lett. Drug. Des. Discov.*, **2007**, 4, 160.
- 26 Schewe, T. *Gen. Pharmac.*, **1995**, 6, 1153
- 27 Parnham, M.; Sies, H. *Exp. Opin. Invest. Drugs* **2000**, 9, 607.
- 28 Martini, F.; Rosa, S. G.; Klann, I. P.; Fulco, B. C. W.; Carvalho, F. B.; Rahmeier, L. F.; Fernandes, M. C.; Nogueira, C. W. *J. Psychiatr. Res.* **2019**, 109, 107.
- 29 Clayden, J.; Greeves, N. J.; Warren, S.; *Organic chemistry.* 2nd Ed. Oxford: Oxford University Press, **2012**.
- 30 Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução a Espectroscopia.* 4ª Ed., São Paulo, Cengage Learning, **2010**.
- 31 Wang, H.; Fang, W. H.; Chen, X. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 7093.
- 32 Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035.
- 33 Yang, X.; Wang, D. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 6657.

- 34 Almeida, A. M.; Almeida, M. V.; Amarante, G. W. *Quím. Nova* **2015**, 30, 1080.
- 35 Kozlowski, M.; Yoon, T. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6895.
- 36 (a) Tsuchii, K.; Doi, M.; Hirao, T.; Ogawa, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3490. (b) Saba, S.; Rafique, J.; Franco, M. S.; Schneider, A. R.; Espíndola, L.; Silva, D. O.; Braga, A. L. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 533. (c) Weber, A. C.; Coelho, F. L.; Affeldt, R. F.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 47, 6738.
- 37 Nomoto, A.; Higuchi, Y.; Kobiki, Y.; Ogawa, A. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, 13, 814.
- 38 Petrov, M.; Radchenko, S. I.; Kupin, V. S.; Petrov, A. A. *J. Org. Chem. (USSR)* **1973**, 9, 683.
- 39 (a) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Bartoli, D. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1417. (b) Tiecco, M.; Tingoli, M.; Testaferri, L. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 715. (c) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Bagnoli, L.; Marini, F.; Santi, C.; Temperini, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, 126, 635.
- 40 Jang, J.; Kim, R.; Kim, D. Y. *Synthetic Communications.* **2021**, 51, 720.
- 41 MacMillan, D.W.C. et al. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.; (b) Wang, C.; Lu, Z. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 179. (c) Schultz, D.; Yoon, T. *Science.* **2014**, 343, 985.
- 42 König, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 15, 1979.
- 43 Ameta, R.; Solanki, M.; Benjamin, S.; Ameta, S. *Emerging Green Chemical Technology.* **2018**, 28, 135.
- 44 (a) Beeson, T. D.; Mastracchio, A.; Hong, J.-B.; Ashton, K.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2007**, 316, 582. (b) Mastracchio, A.; Warkentin, A. A.; Walji, A. M.; MacMillan, D. W. C. *Proc. Natl. USA* **2010**, 107, 20648.
- 45 Zeiter, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2725.
- 46 Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albin, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2725.
- 47 Anslyn, E.V.; Dougherty, D.A. *Physical Organic Chemistry*, University Science Books, **2004**.
- 48 Vogler, L.M.; Scott, B.; Brewer, K.J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 898. (b) Majek, M. Faltermein, V.; Dick, B. Et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 38, 124.
- 49 MacMillan, D. W. C; Cuthbertson, J. D. *Nature.* **2015**, 519, 74.
- 50 Dalberto, B. T.; Schneider, P. H.; *RSC Adv.*, **2020**, 10, 10502.

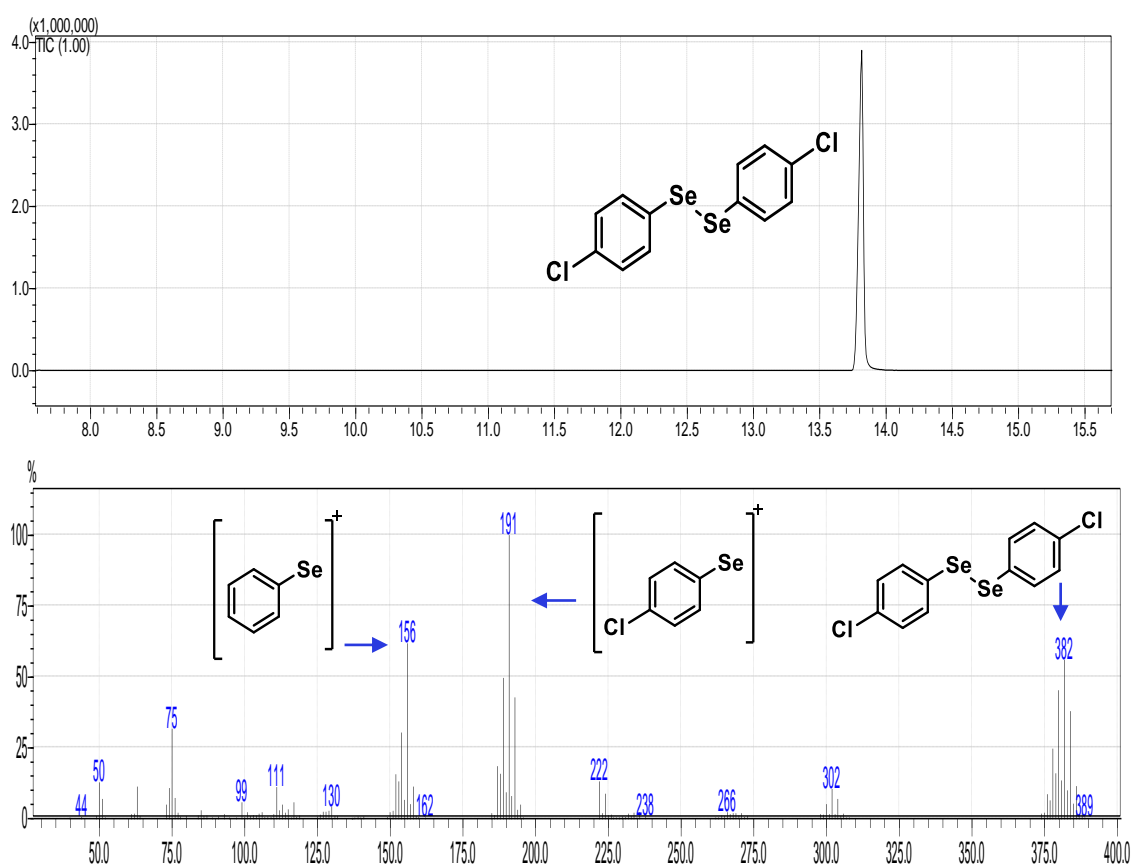
- 51 Gonçalves, L. C. C.; Victória, F. N.; Lima, D. B.; Borba, P. M. Y.; Perin, G.; Savegnago, L.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5275.
- 52 (a) R. G. Lara, P. C. Rosa, L. K. Soares, M. S. Silva, R. G. Jacob, G. Perin, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 10414. (b) Perin, G.; Borges, E. L.; Alves, D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2066.
- 53 (a) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, 24, 1275.; (b) Cai, M.; Wang, Y.; Hao, W. *Green Chem.* **2007**, 9, 1180.
- 54 (a) Yutaka, N.; Haruko, O.; Yuya, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1170; (b) Lu, R.-L.; Xu, X.-H.; Liu, W. Q.; Zhang, Q.-L.; Chen, X. *Chin. Chem. Lett.* **2005**, 16, 325.
- 55 (a) Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, A.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **1996**, 52, 9687; (b) Tidei, C.; Sancineto, L.; Bagnoli, L.; Battistelli, B.; Marini, F.; Santi, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 47, 5968.
- 56 Ogawa, A.; Yokoyama, K.; Yokoyama, H.; Sekiguchi, M.; Kambe, N.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5931.
- 57 Rafique, J.; Rampon, D. S.; Azeredo, J. B.; Coelho, F. L.; Schneider, P. H.; Braga, A. L. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 1.
- 58 Lapcinska, S.; Dimitrijevs, P.; Lapcinskis, L.; Arsenyan, P. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1
- 59 Sonawane, A. D.; Sonawane, R.; Ninomiya, M.; Koketsu, M. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 12764.
- 60 Azeredo, J. B.; Penteado, F.; Nascimento, V.; Sancieto, L.; Braga, A. L.; Lenardão, E. J.; Santi, C.; *Molecules*, **2022**, 27, 1597.
- 61 Protti, S.; Fagnoni, M.; *ACS Organic & Inorganic Au.* **2022**, 2, 455.
- 62 Strukil, V.; Sajko, I. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9101.
- 63 Weber, A. C.; Coelho, F. L.; Affeldt, R. F.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 47, 6738.

---

## **7 ANEXOS**

---

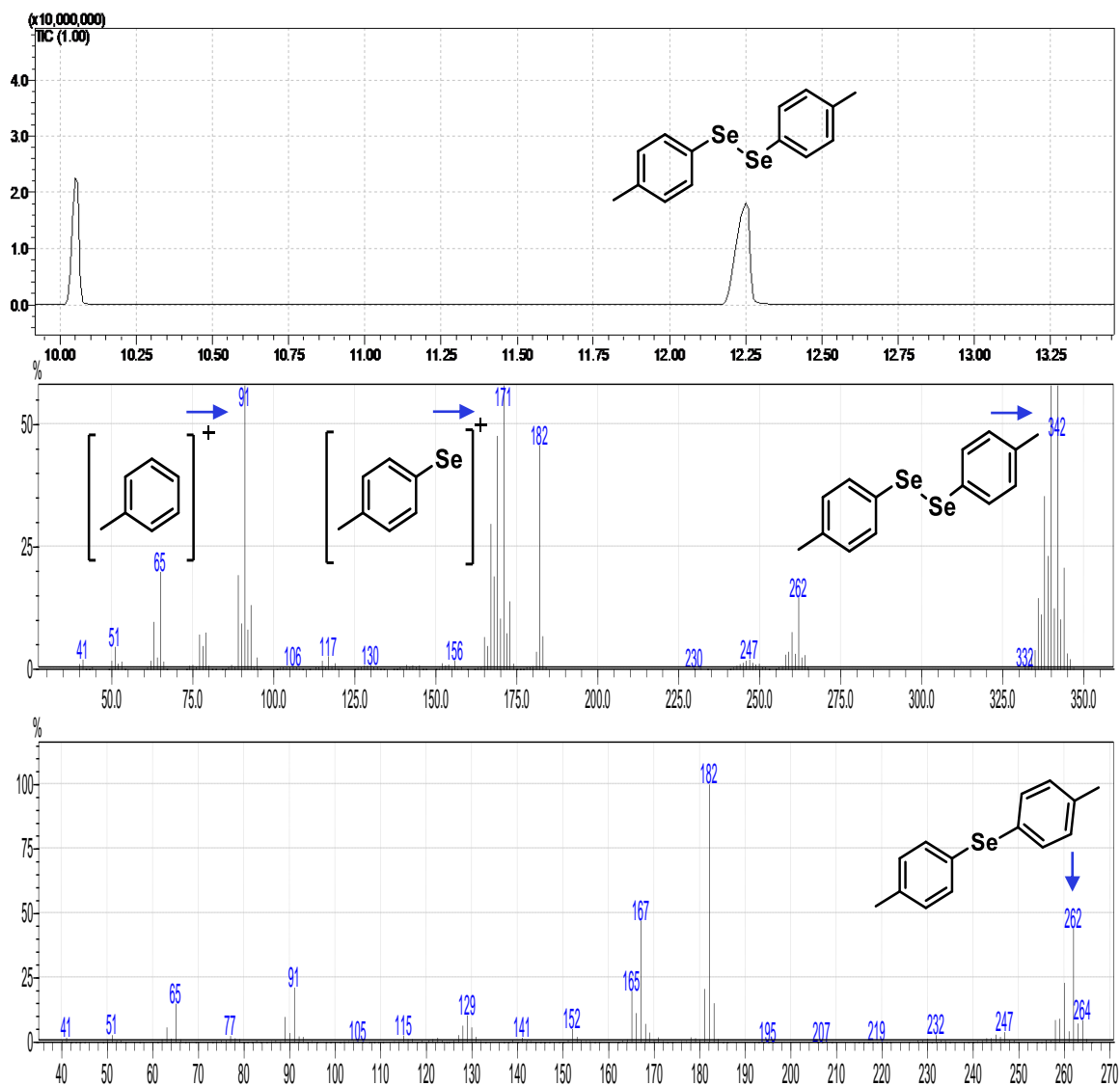
A variedade de disselenetos substituídos sintetizados foram também identificados por GC-EM, como o composto **1b** com 85% de rendimento. Na Figura A1, podemos observar o pico referente ao composto **1b** no tempo de retenção 13,9 minutos. Já no espectro de massas do composto **1b** podemos observar o íon molecular com massa ( $m/z$ ) igual a 382. Ainda, outros picos que identificam o produto apresentam valor  $m/z$  igual a 191 e 156, representando a estrutura de selênio ligada a uma fenila para-cloro substituída e selênio-fenil, respectivamente.



**Figura A1.** Espectro de massas do composto **1b**.

No cromatograma da Figura A2 podemos observar o pico com tempo de retenção 12,2 minutos, representando o composto **1c**. No entanto, em 10,05 minutos observamos outro sinal significativo, que pelo espectro de massas, nos indica o íon molecular  $m/z$  igual a 262, o que supõe a presença de um outro produto nesta reação com somente um átomo de selênio. No espectro de massas referente ao composto **1c**, observamos o íon molecular com massa

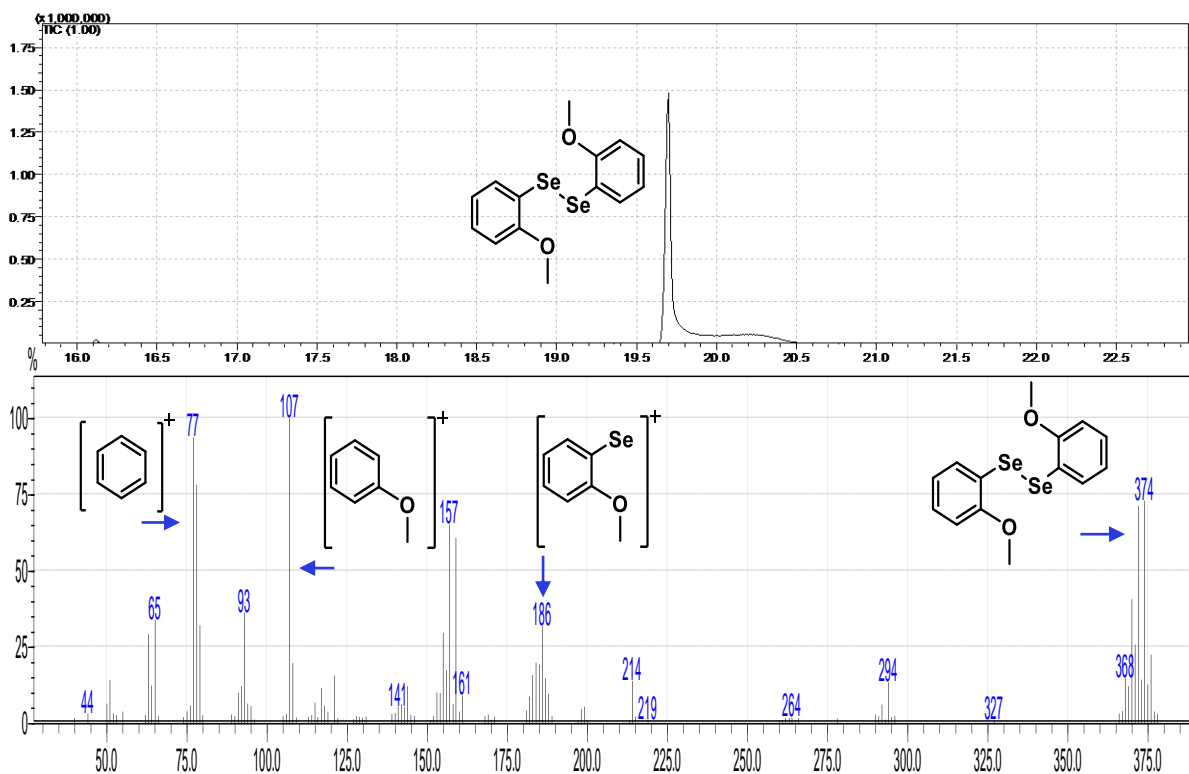
(m/z) igual a 342, que representa a massa do composto desejado. Ainda, pode ser observado o fragmento de valor (m/z) 171 que representa o átomo de selênio ligado a fenila para substituída e, o pico de razão massa/carga 91 representa o fragmento da fenila para substituída.



**Figura A2.** Espectro de massas do composto **1c**.

Também foi utilizado como material de partida o composto **1d**, 65% de rendimento. No seu cromatograma na Figura A3 pode ser observado o pico referente ao composto com tempo de retenção de aproximadamente 19,6 minutos. Logo, no espectro de massas do composto **1d** que se refere a este pico, pode ser observado a íon molecular na razão massa/carga 374. Outros

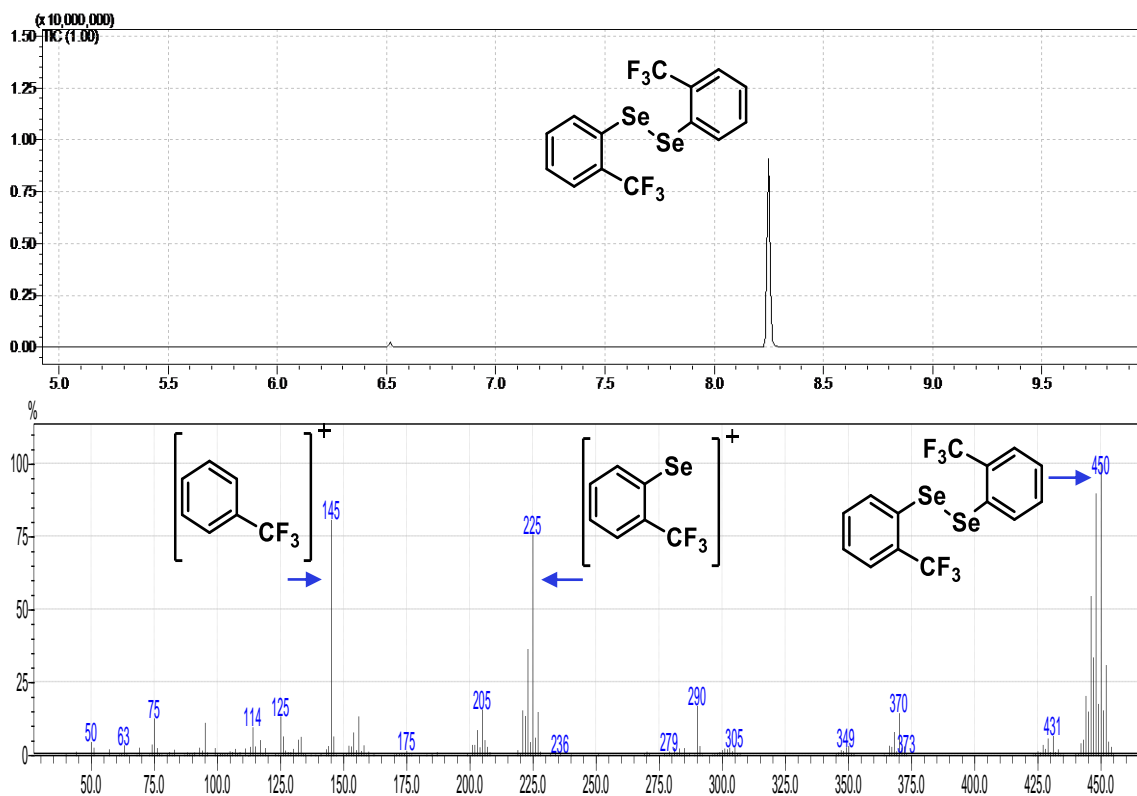
fragmentos que indica a formação do composto A apresentam valor de  $m/z$  igual a 186 e 107. Ainda neste mesmo espectro pode ser identificado o pico base com razão massa/carga 77, que se refere a fenila que, como já mencionado, é a estrutura mais estável a chegar no detector.



**Figura A3.** Espectro de massas do composto **1d**.

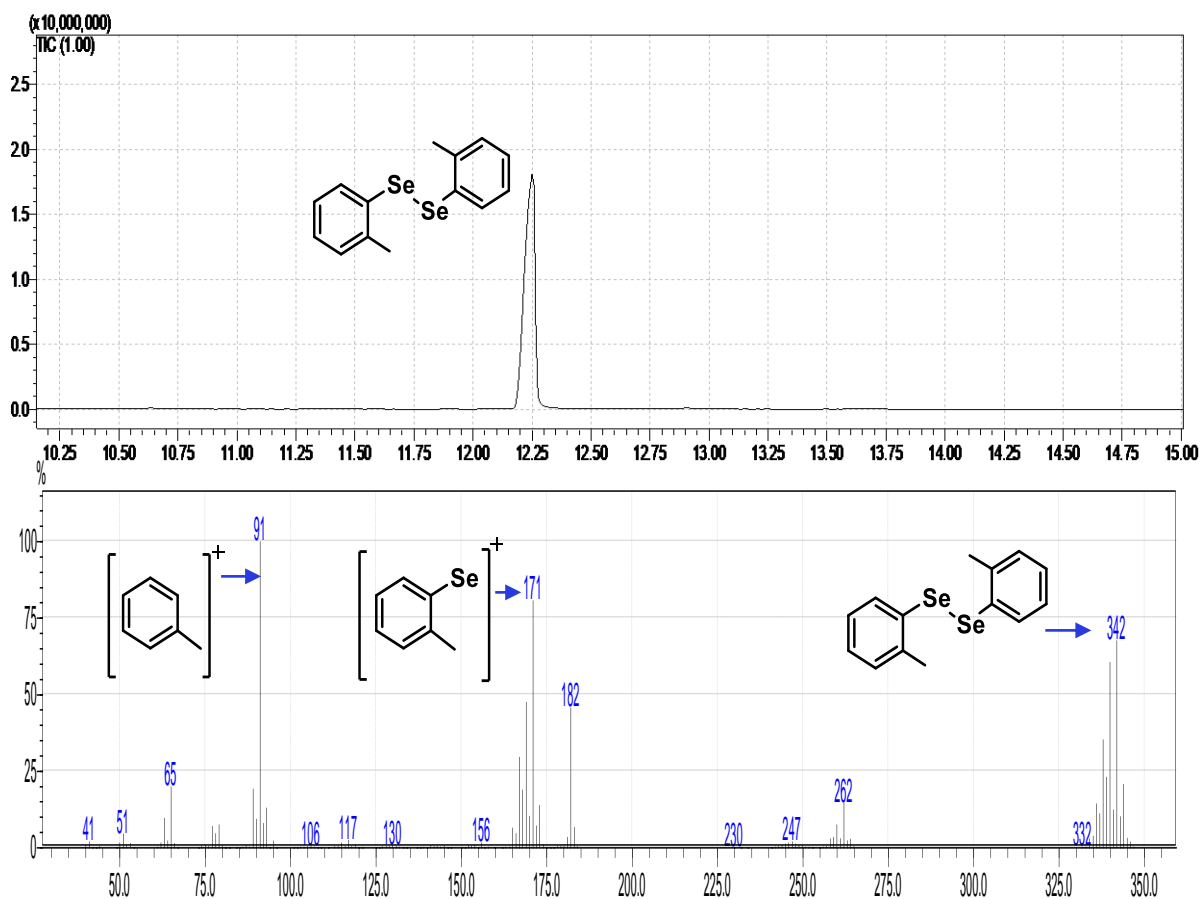
Na Figura A4, referente ao com posto **1e**, pode ser encontrado o pico referente ao produto desejado no tempo de retenção aproximado de 8,2 minutos. Logo, analisando o espectro de massas deste pico, pode ser encontrado o íon molecular com massa ( $m/z$ ) igual a 450 representando a massa do composto B. Outro fragmento que indica que o composto **1e** foi sintetizado pode ser encontrado na razão massa/carga 225. E por fim, pode ser identificado o pico com valor  $m/z$  igual a 145, representando a fenila substituída na posição meta.





**Figura A4.** Espectro de massas do composto **1e**.

Na Figura A5, pode ser identificado o composto **1f** por meio de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. No cromatograma pode ser identificado o pico referente ao composto **1f** no tempo de retenção aproximado de 12,25 minutos. No espectro de massas referente ao composto **1f**, observamos o íon molecular com massa ( $m/z$ ) igual a 342, que representa a massa do composto desejado. Ainda, pode ser observado o fragmento de valor ( $m/z$ ) 171 que representa o átomo de selênio ligado a fenila meta substituída e, o pico de razão massa/carga 91 representa o fragmento da fenila meta substituída.



**Figura A5.** Espectro de massas do composto **1f**.

Da mesma forma os compostos finais, substituídos com diferentes disselenetos e diferentes alcinos foram identificados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e estão apresentados na sequência (Figura A6 a Figura A39). E, por fim, é apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de um derivado de telúrio, que foi identificado porém não pode ser isolado. (Figura A40).

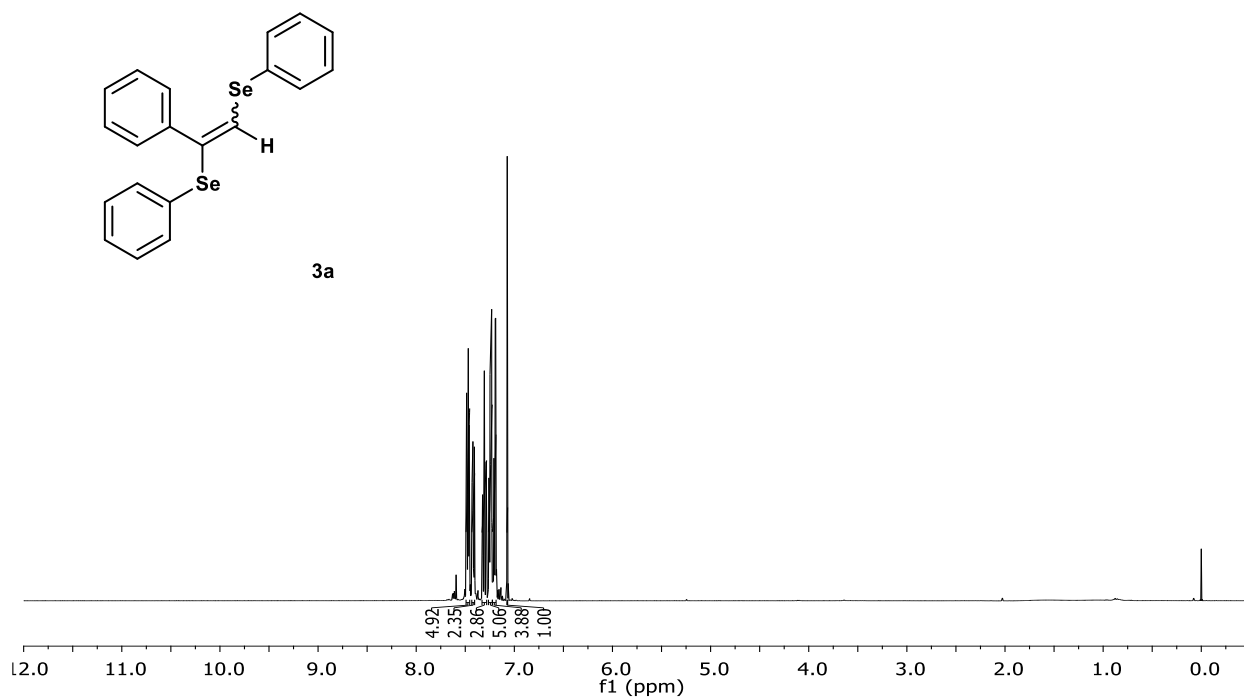


Figura A6. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3a** (E/Z, 97:3) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

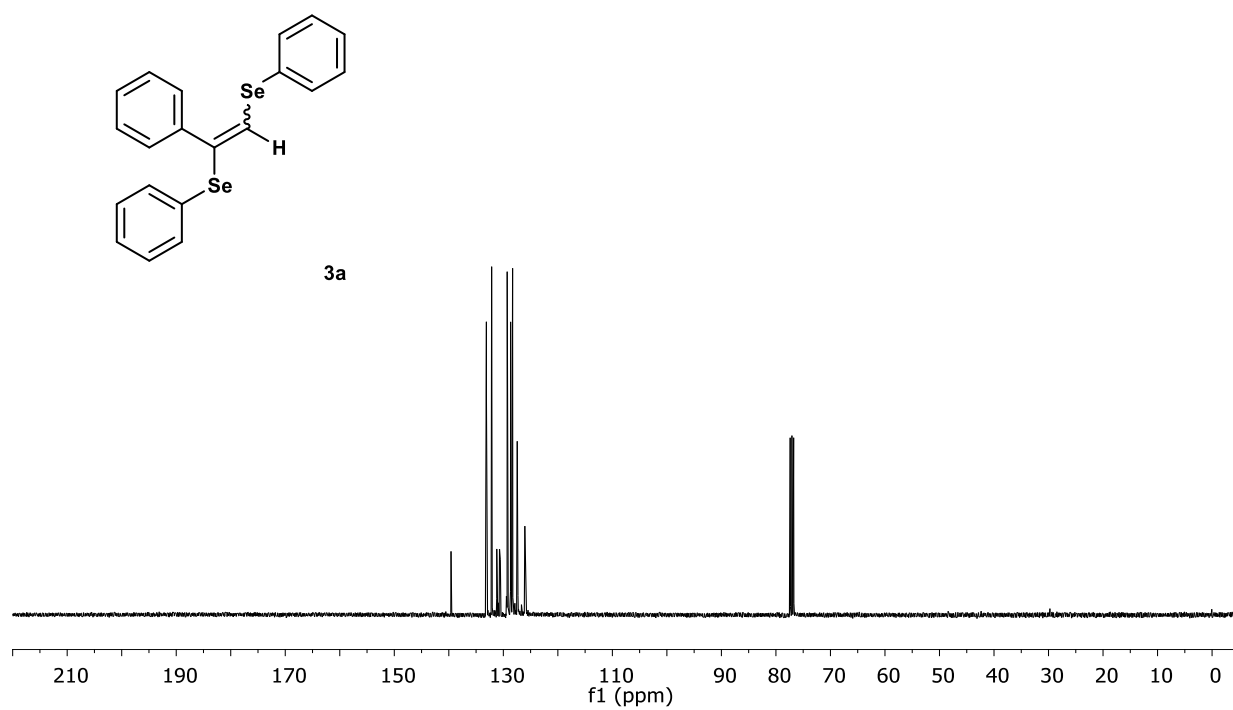


Figura A7. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3a** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

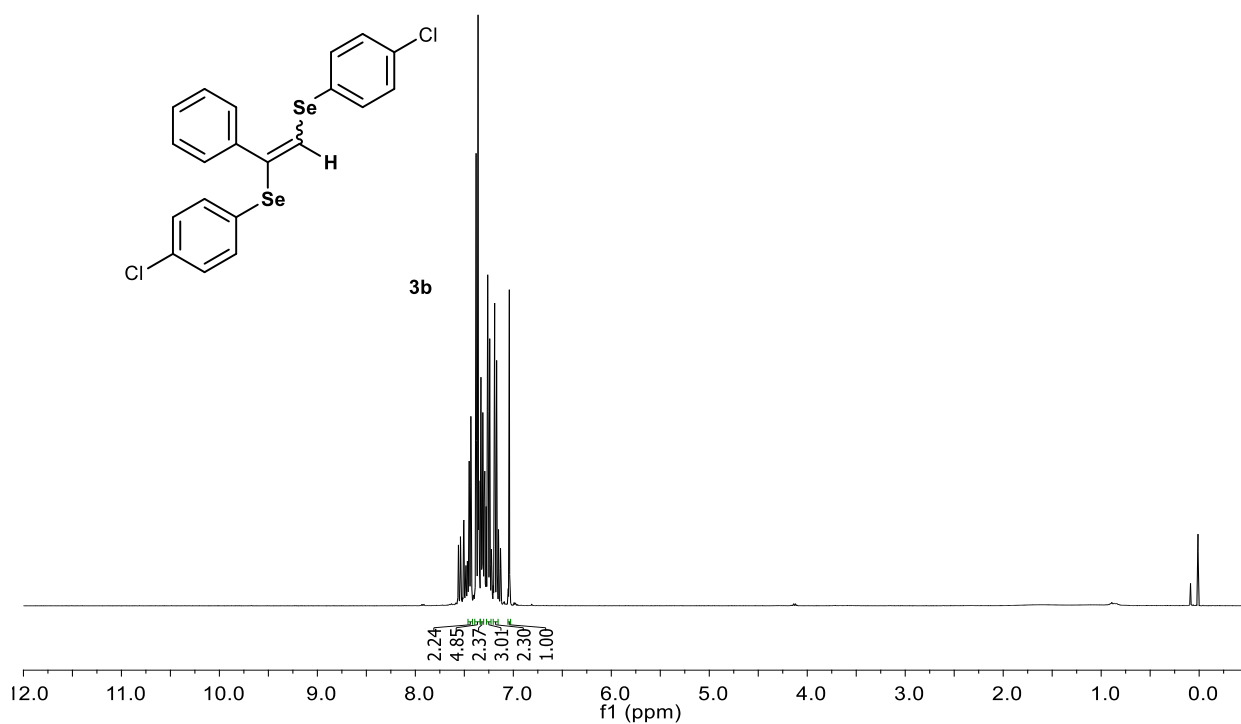


Figura A8. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3b** (E/Z, 85:15) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz..

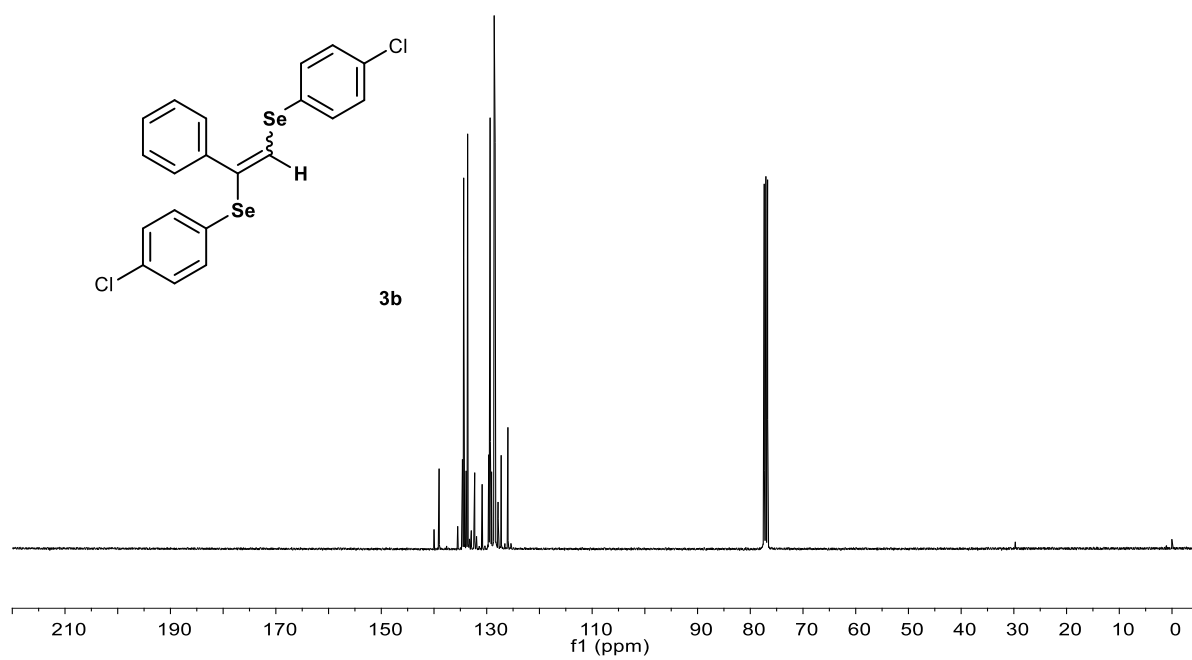


Figura A9. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3b** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

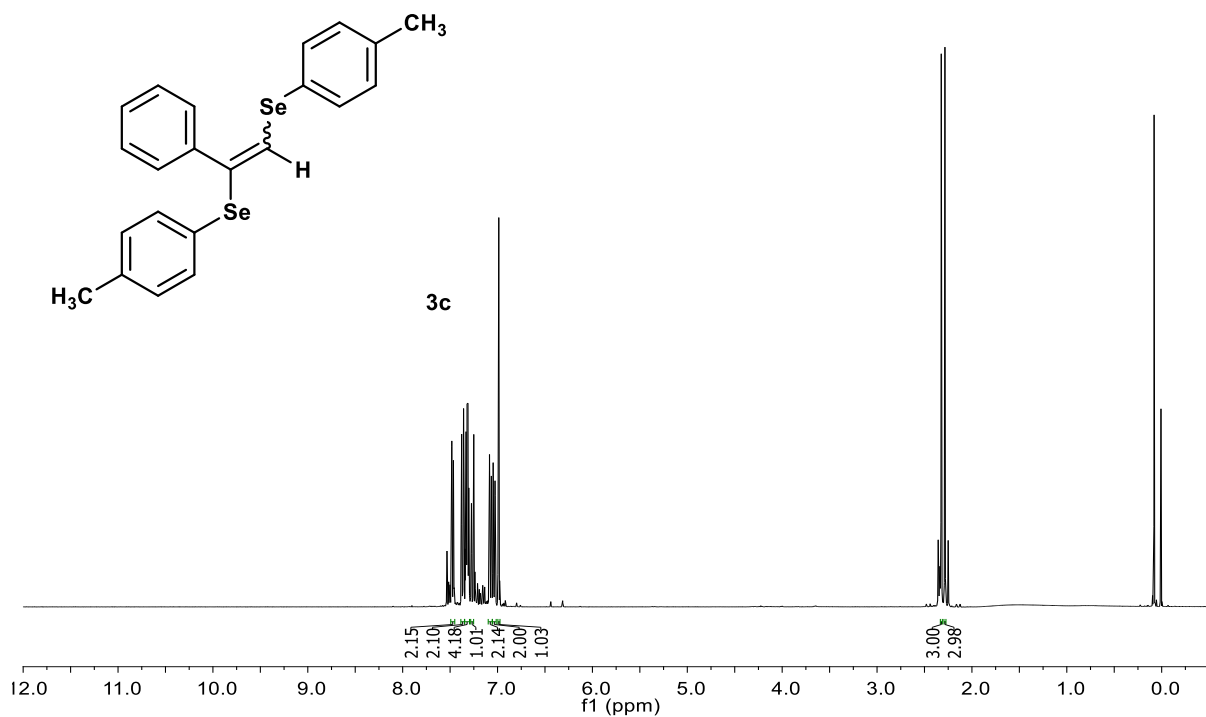


Figura A10. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3c** (E/Z, 99:1) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

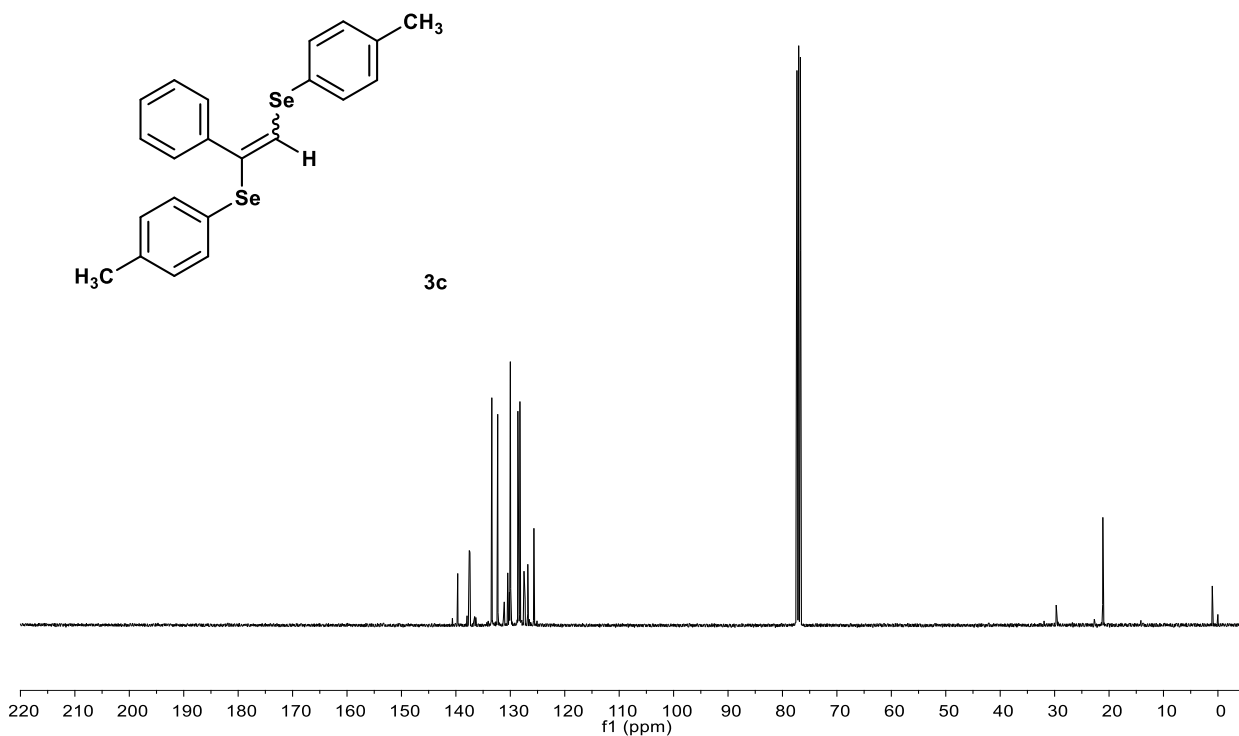


Figura A11. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3c** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

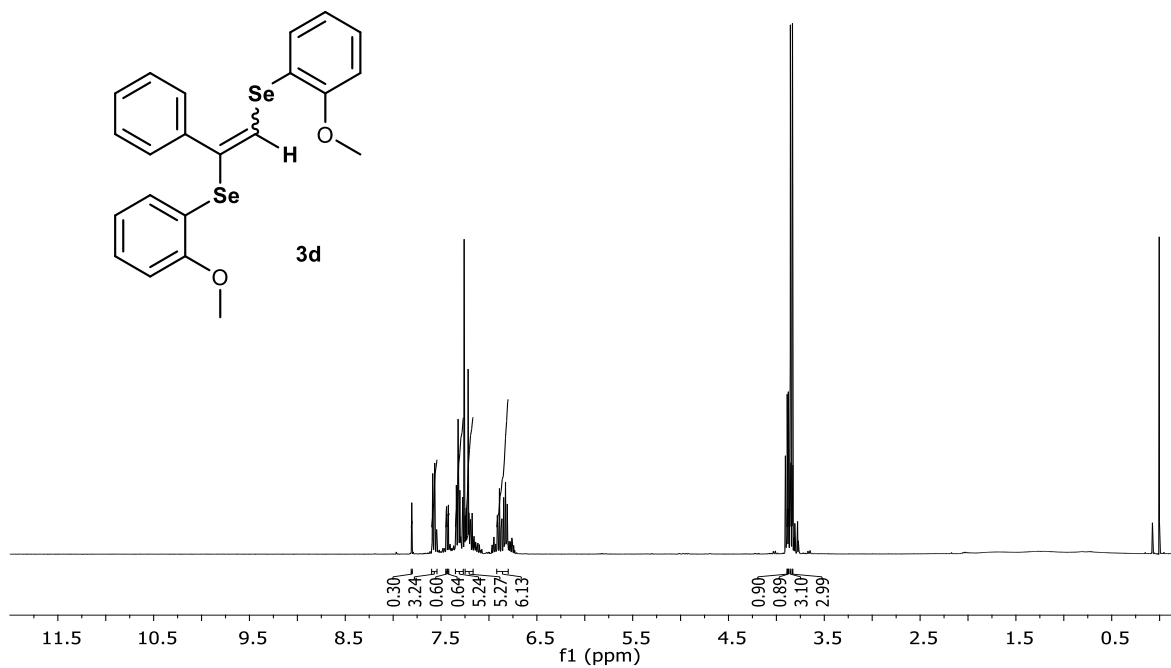


Figura A12. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3d** (E/Z, 75:25) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

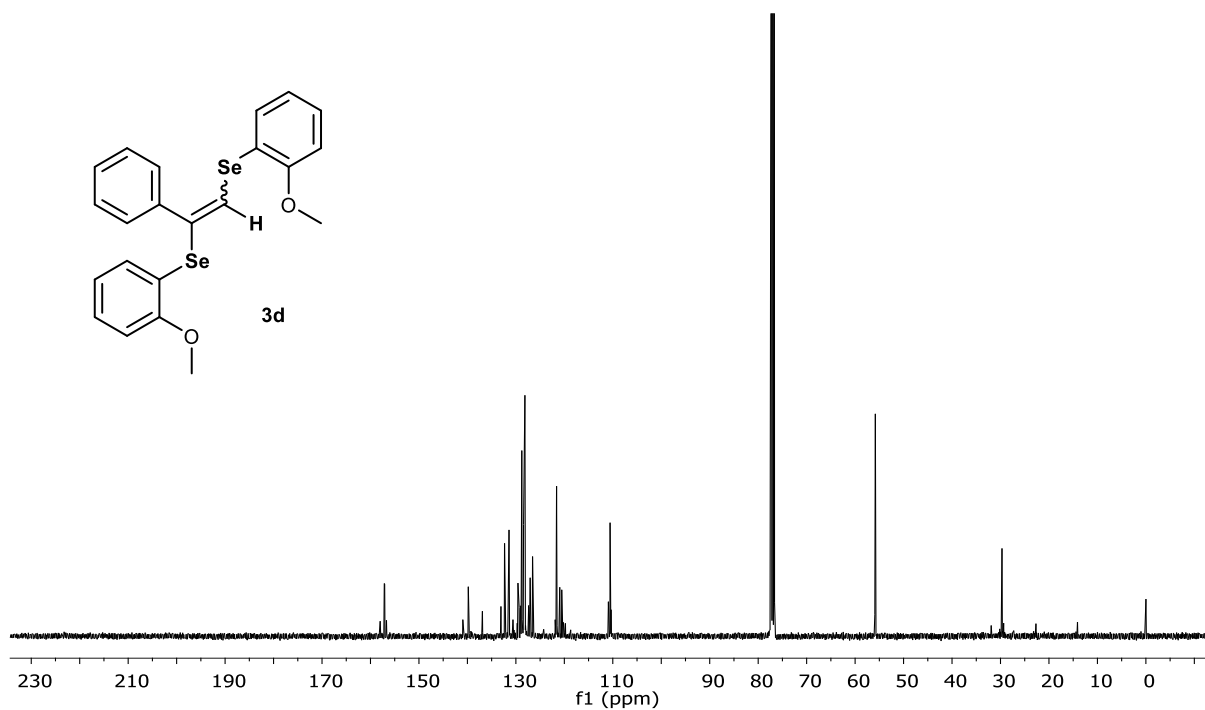


Figura A13. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3d** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

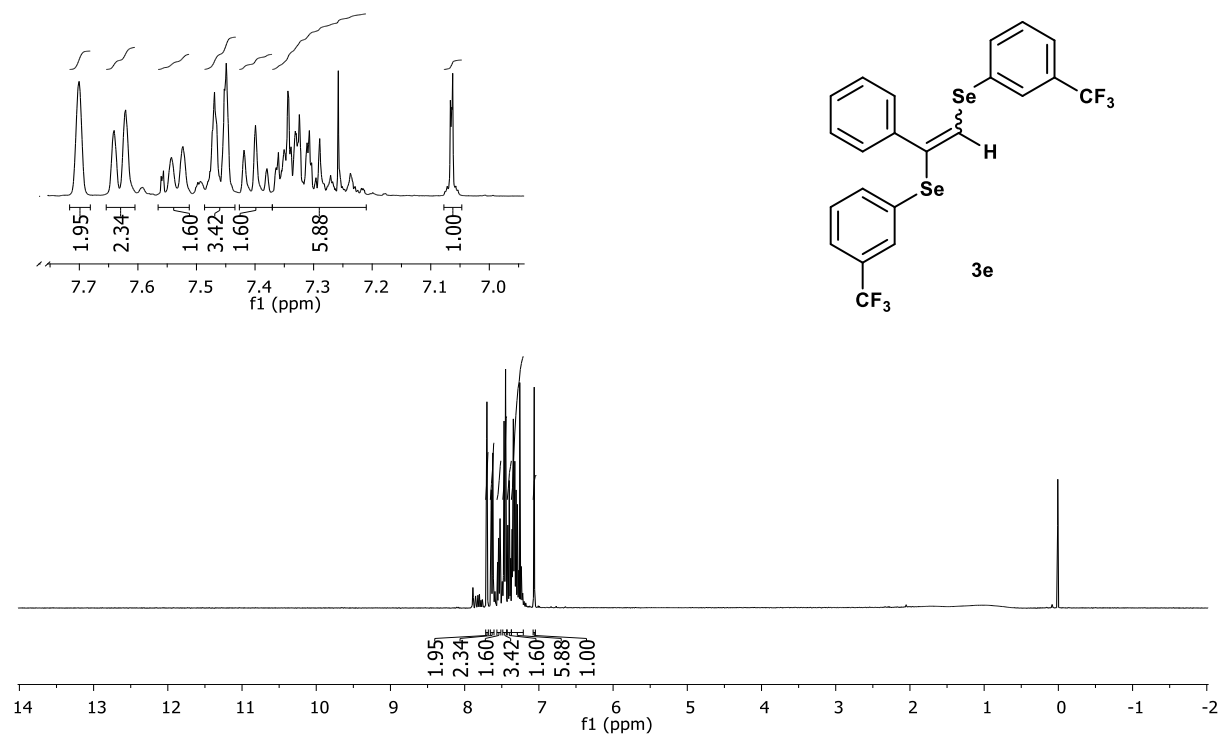


Figura A14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3e** (E/Z, 94:6) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

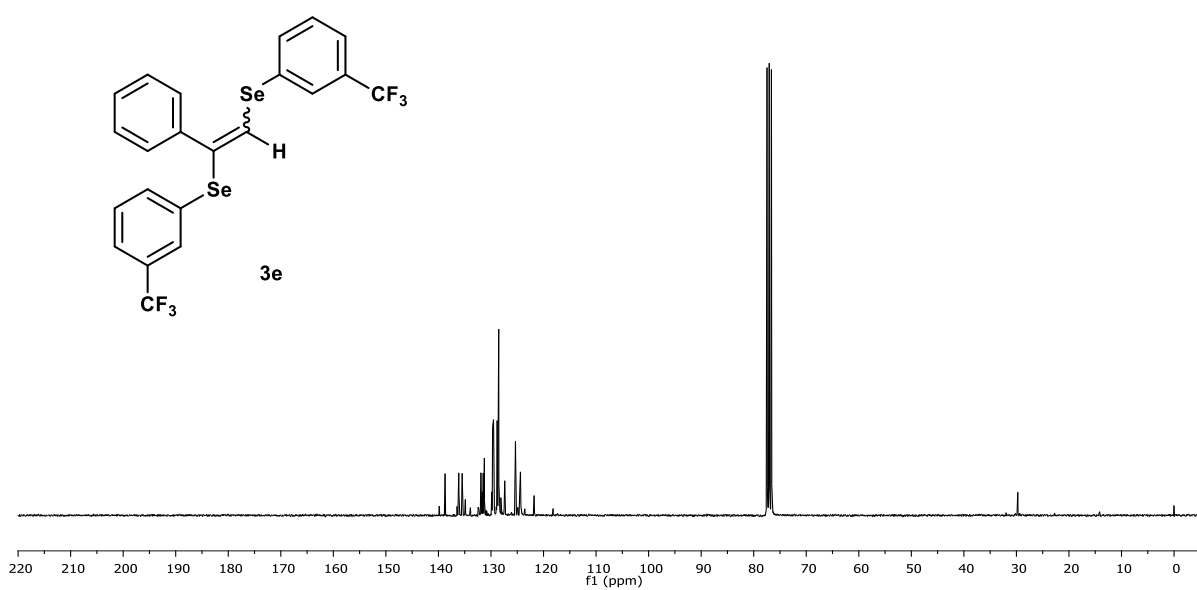


Figura A1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3e** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

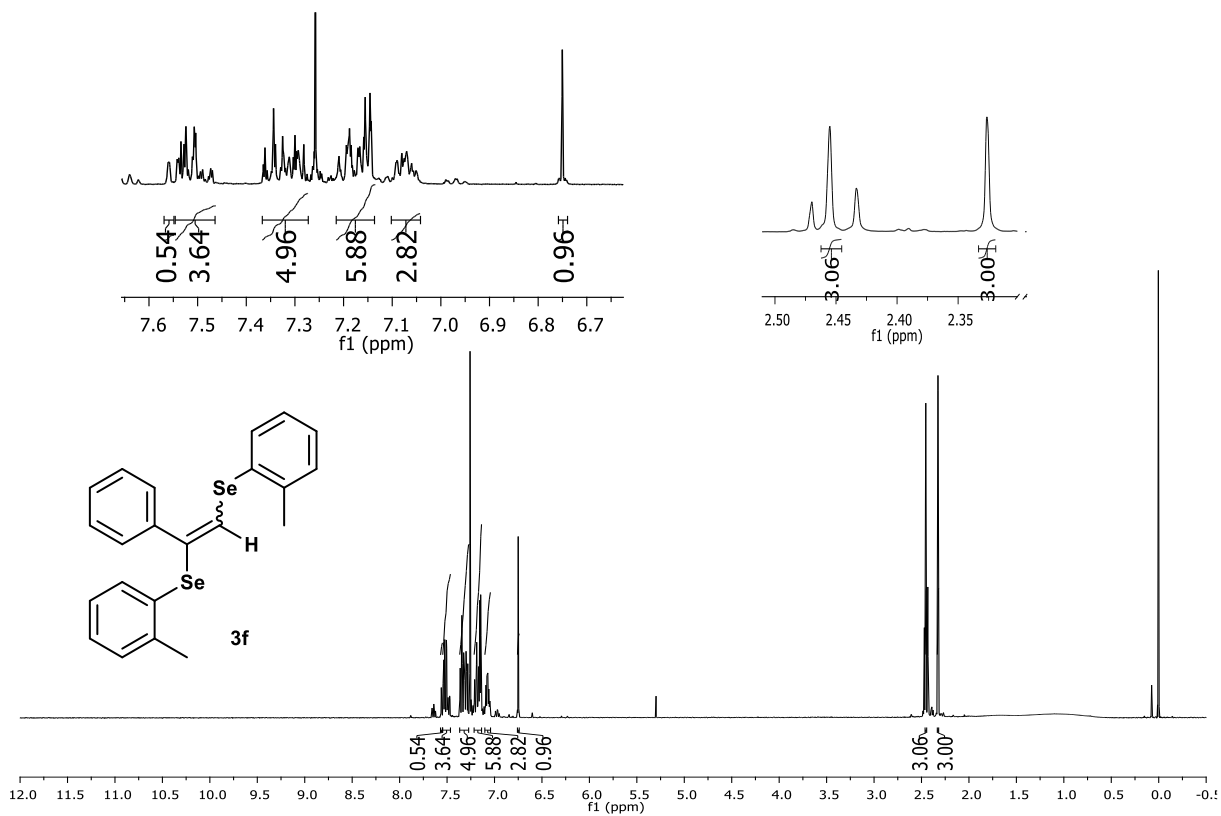


Figura A2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3f** (E/Z, 99:1) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

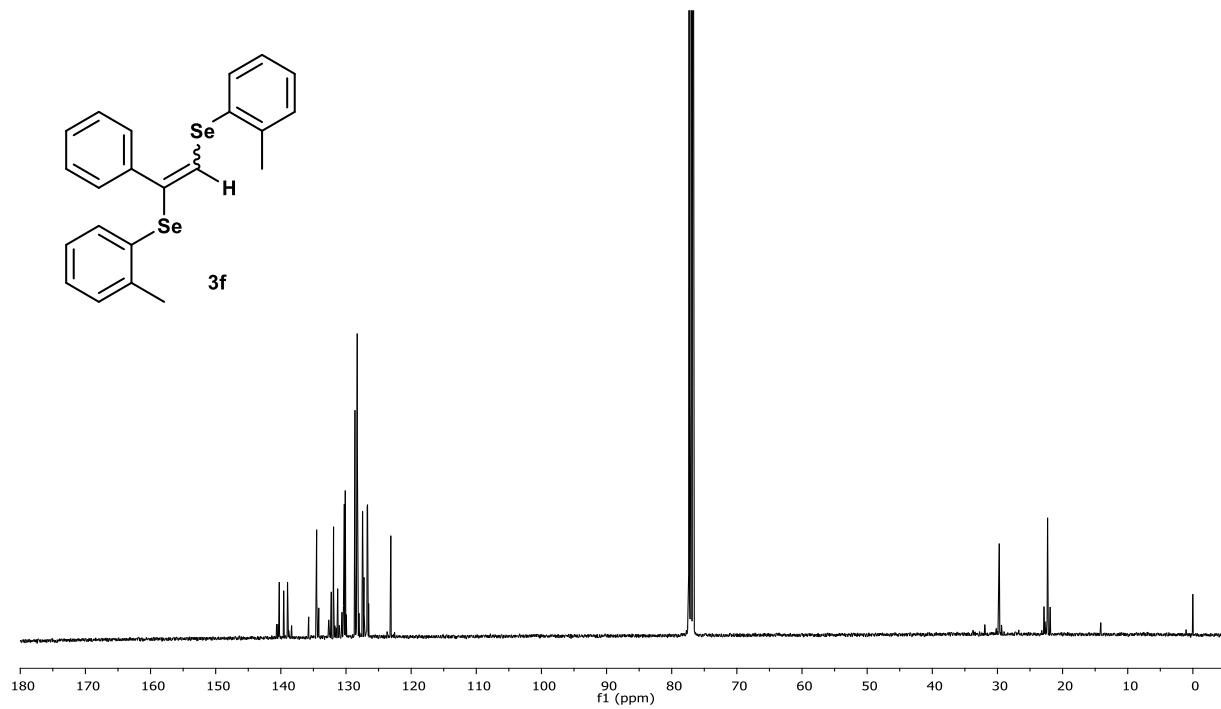




Figura A3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3f** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

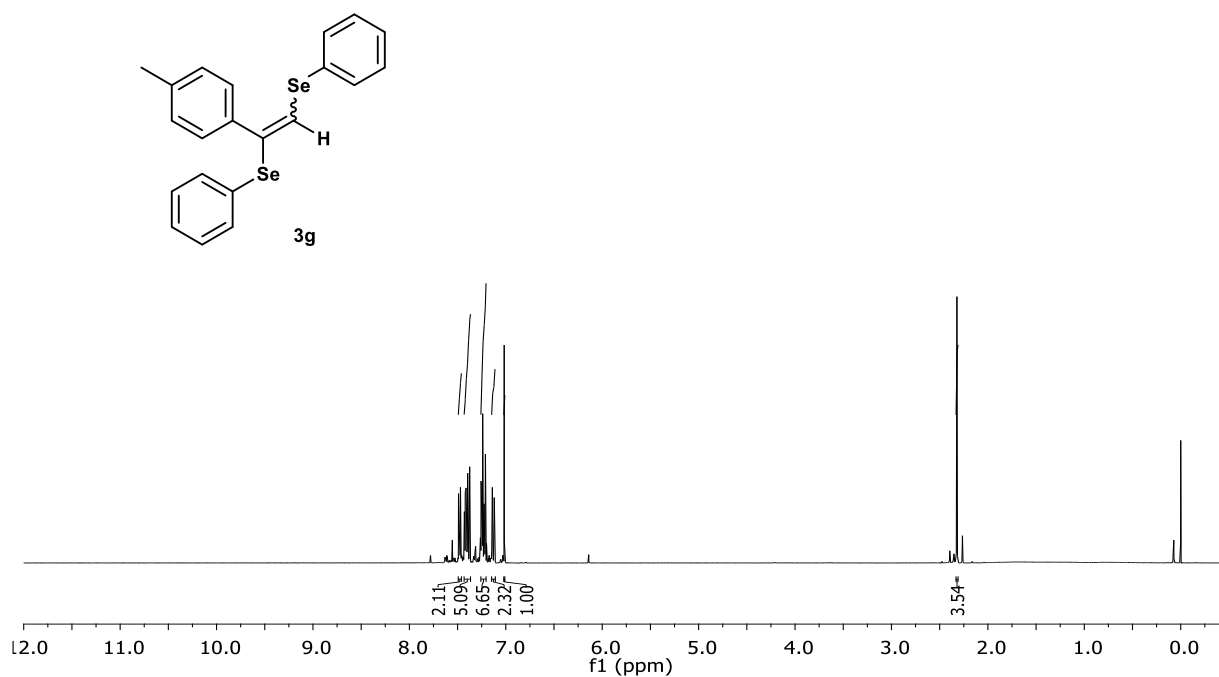


Figura A18. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3g** (E/Z, 99:1) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

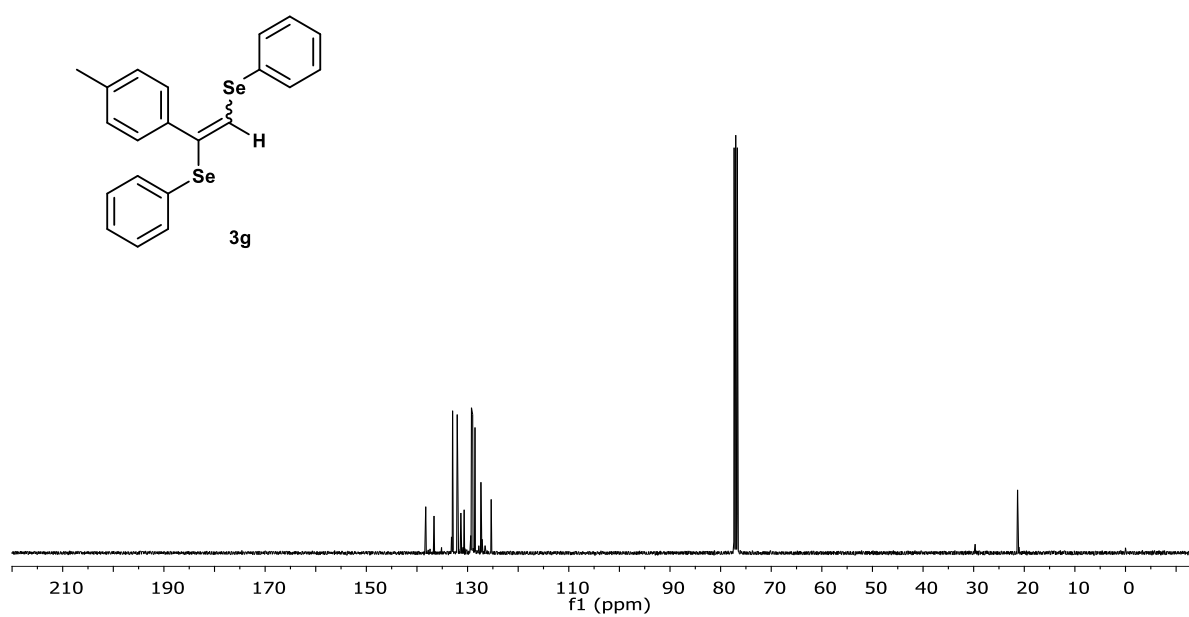


Figura A19. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3g** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

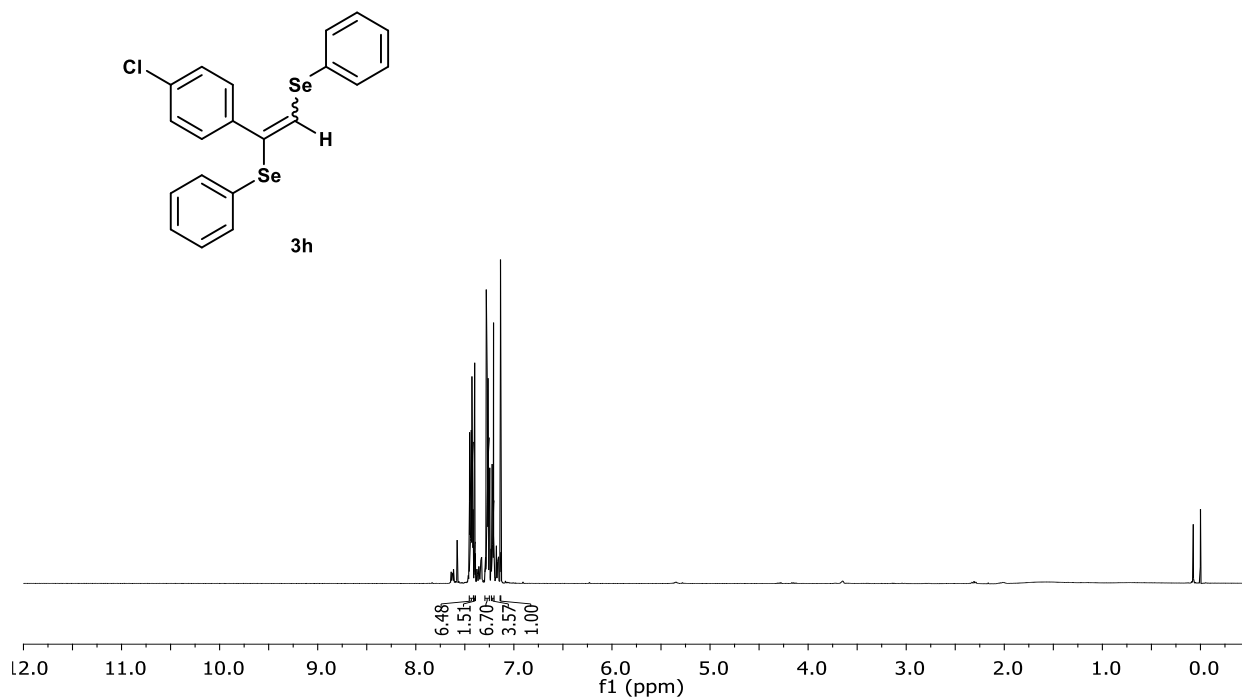


Figura A20. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3h** (E/Z, 94:6) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

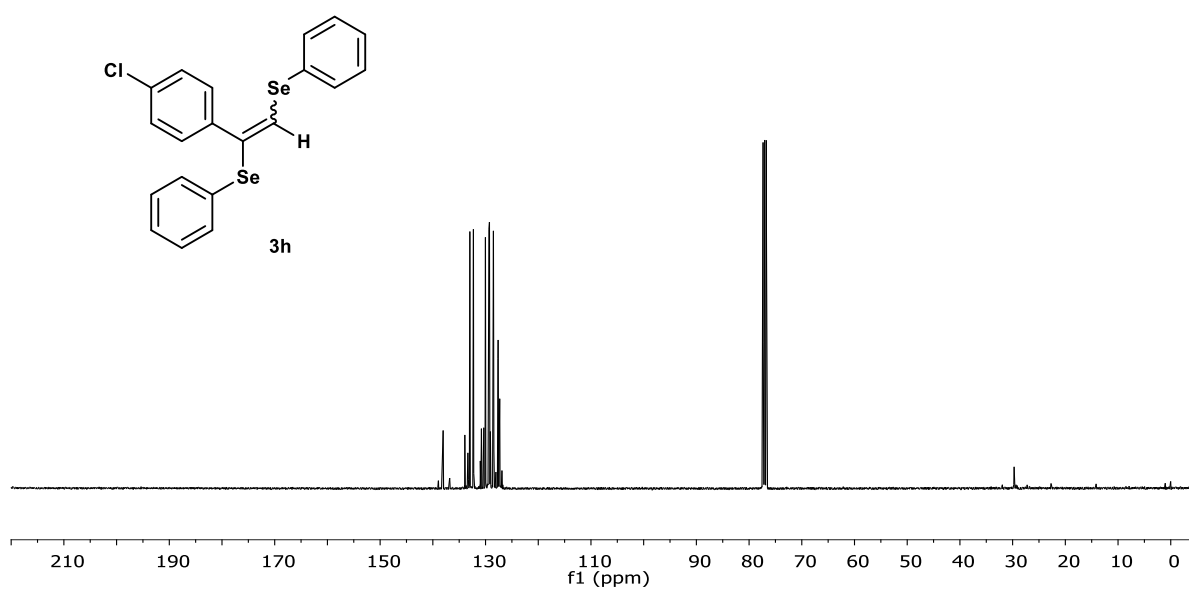


Figura A24. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3h** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

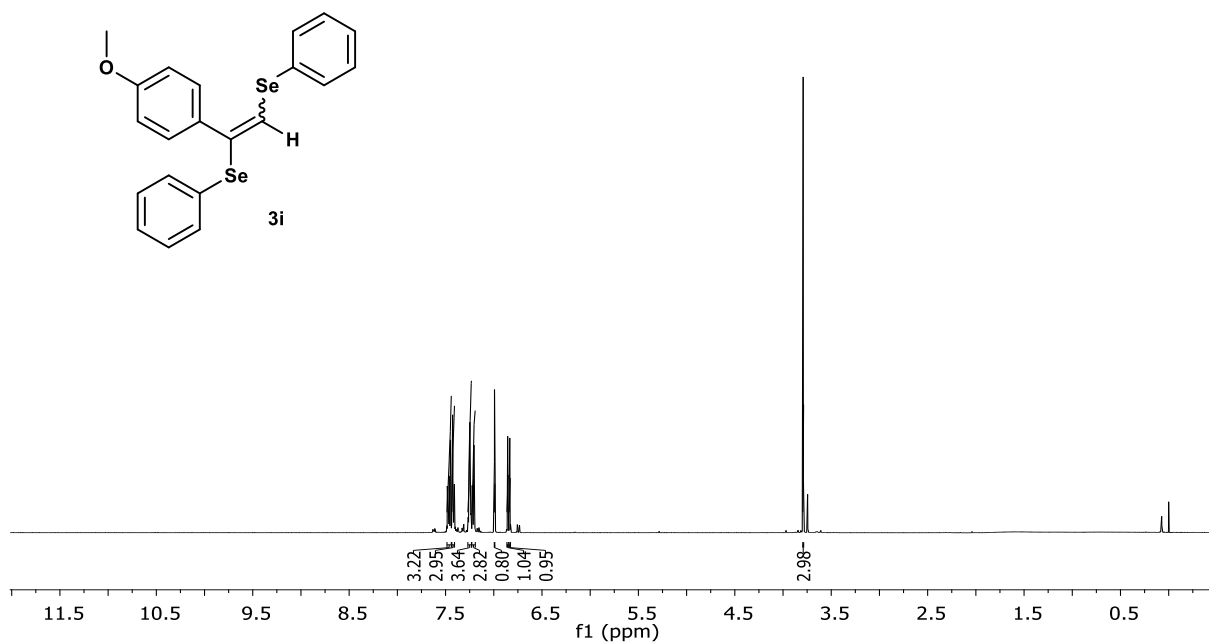


Figura A22. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3i** (E/Z, 92:8) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

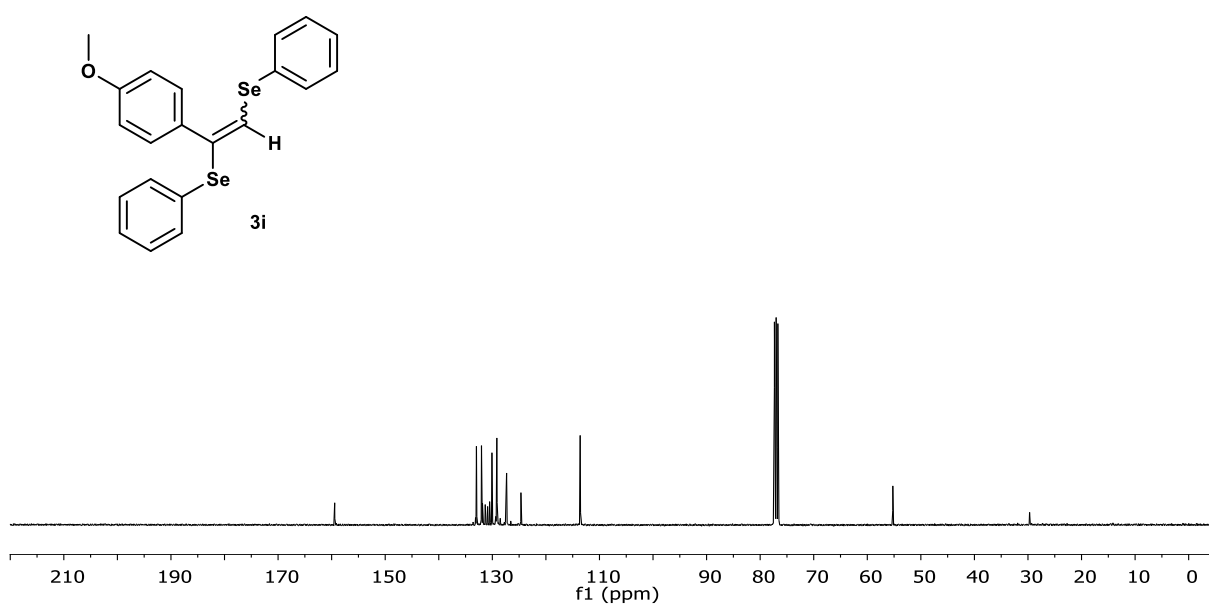


Figura A23. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3i** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

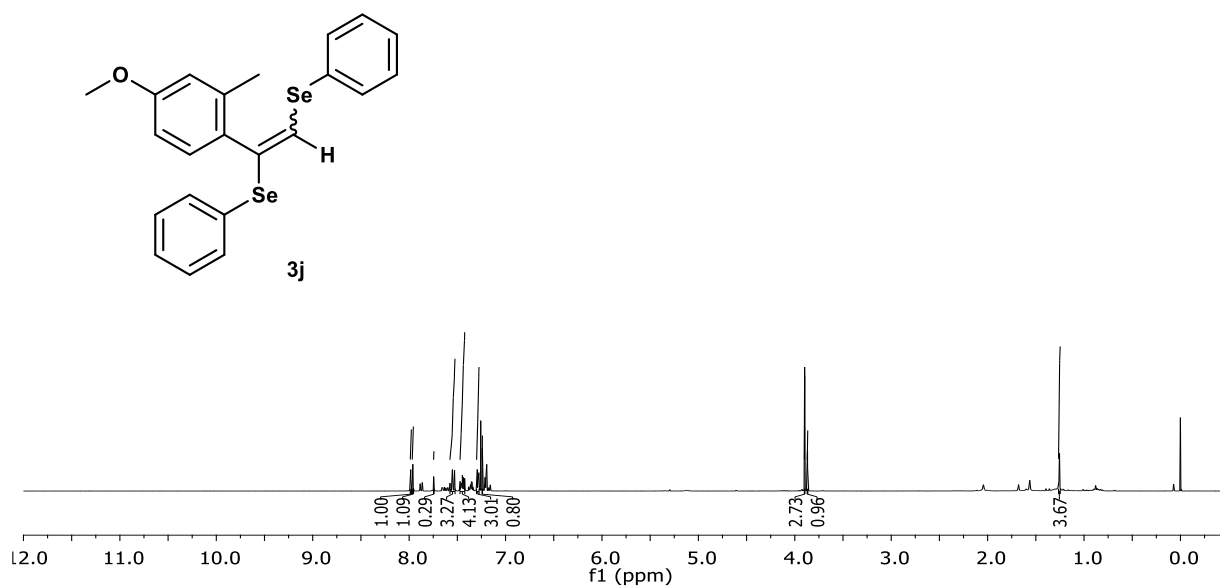


Figura A24. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3j** (E/Z, 94:6) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

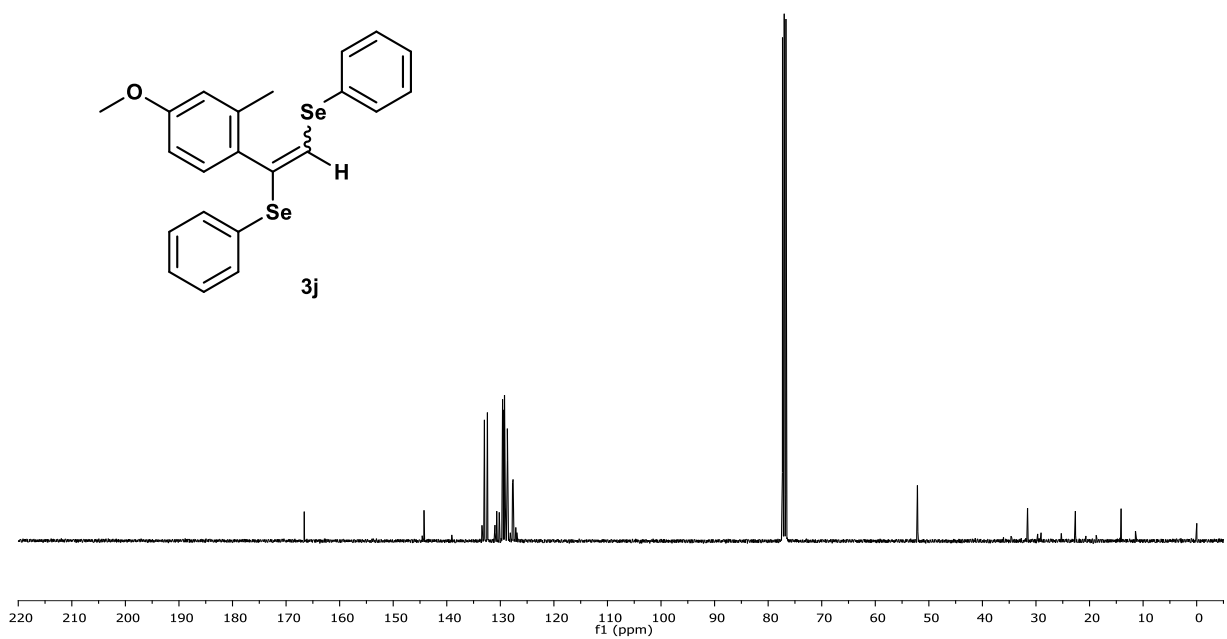


Figura A25. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3j** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

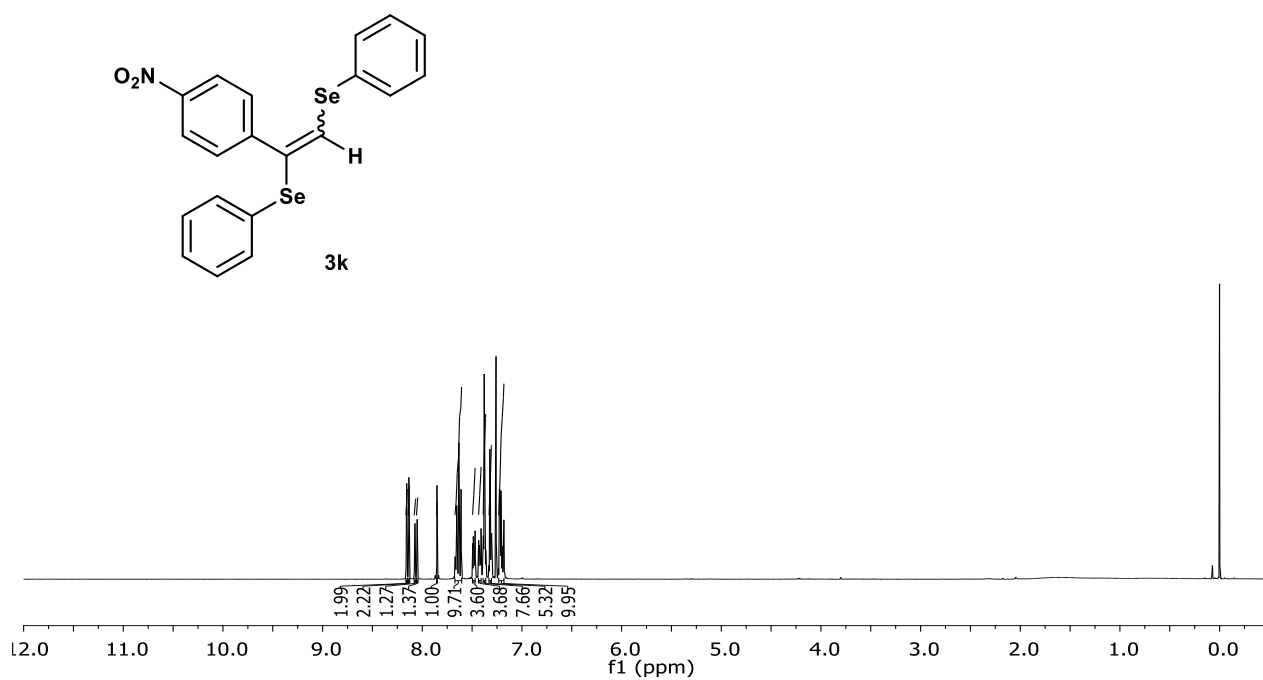


Figura A26. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3k** (E/Z, 94:6) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

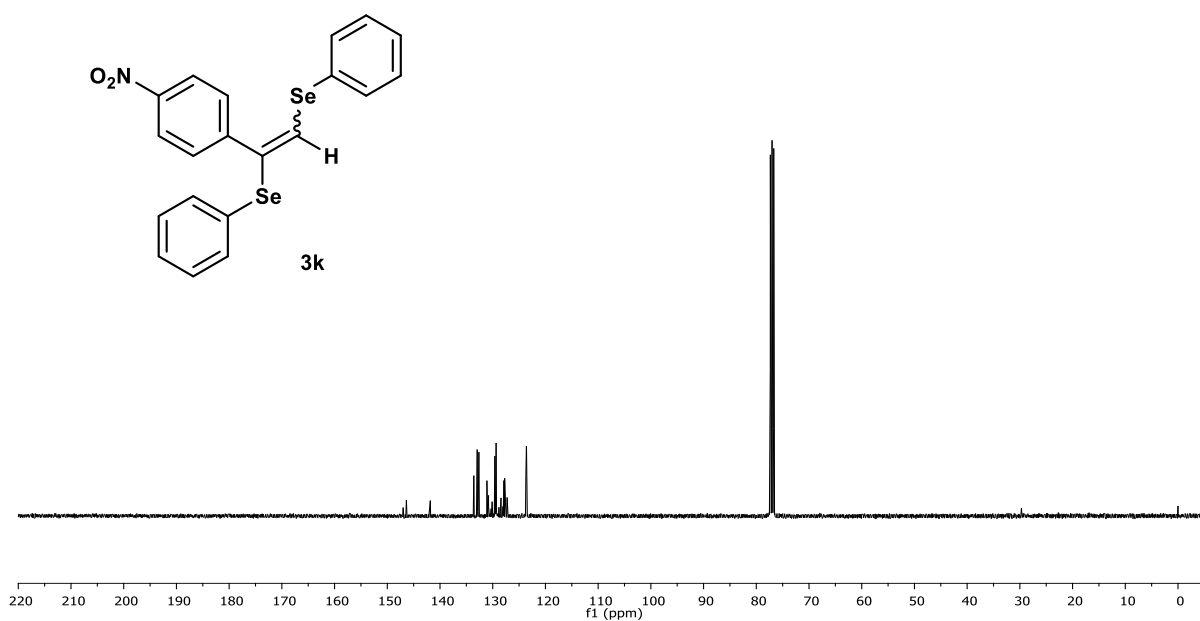


Figura A27. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3k** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

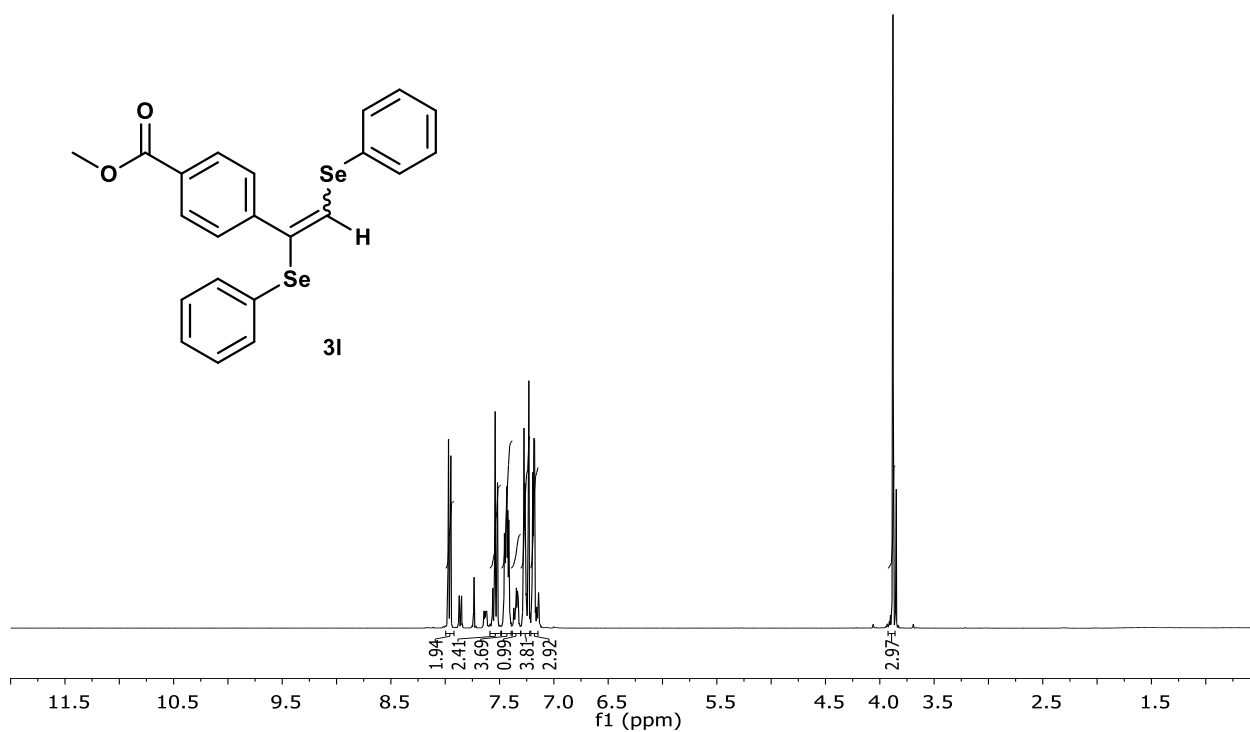


Figura A28. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3l** (E/Z, 94:6) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

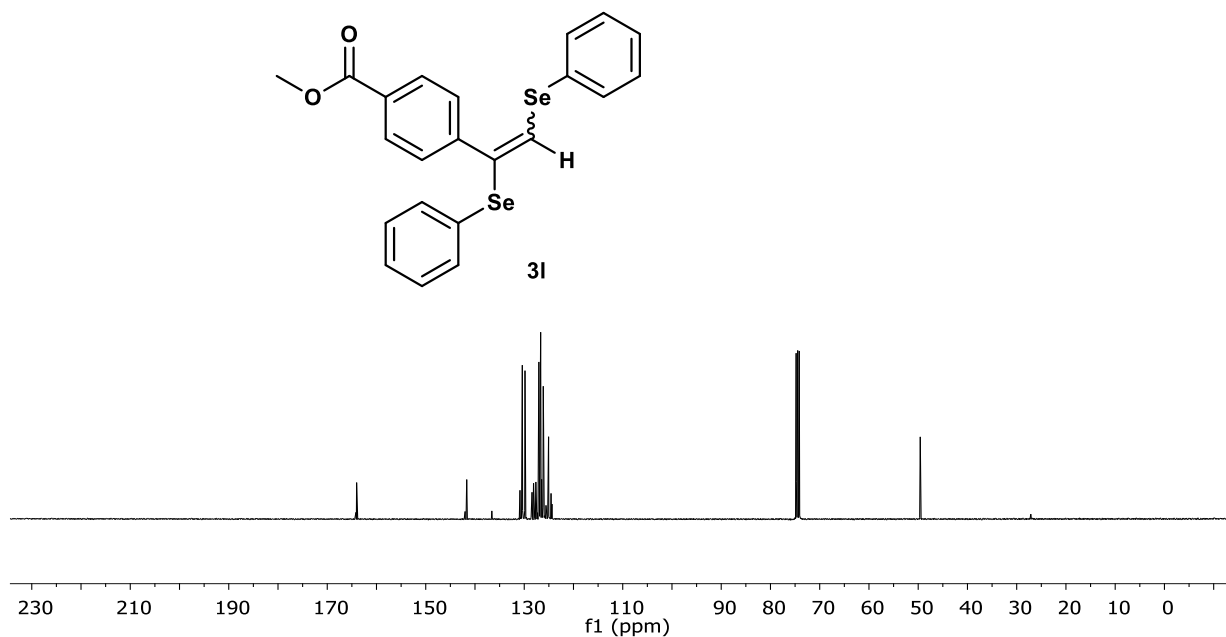


Figura A29. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3l** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

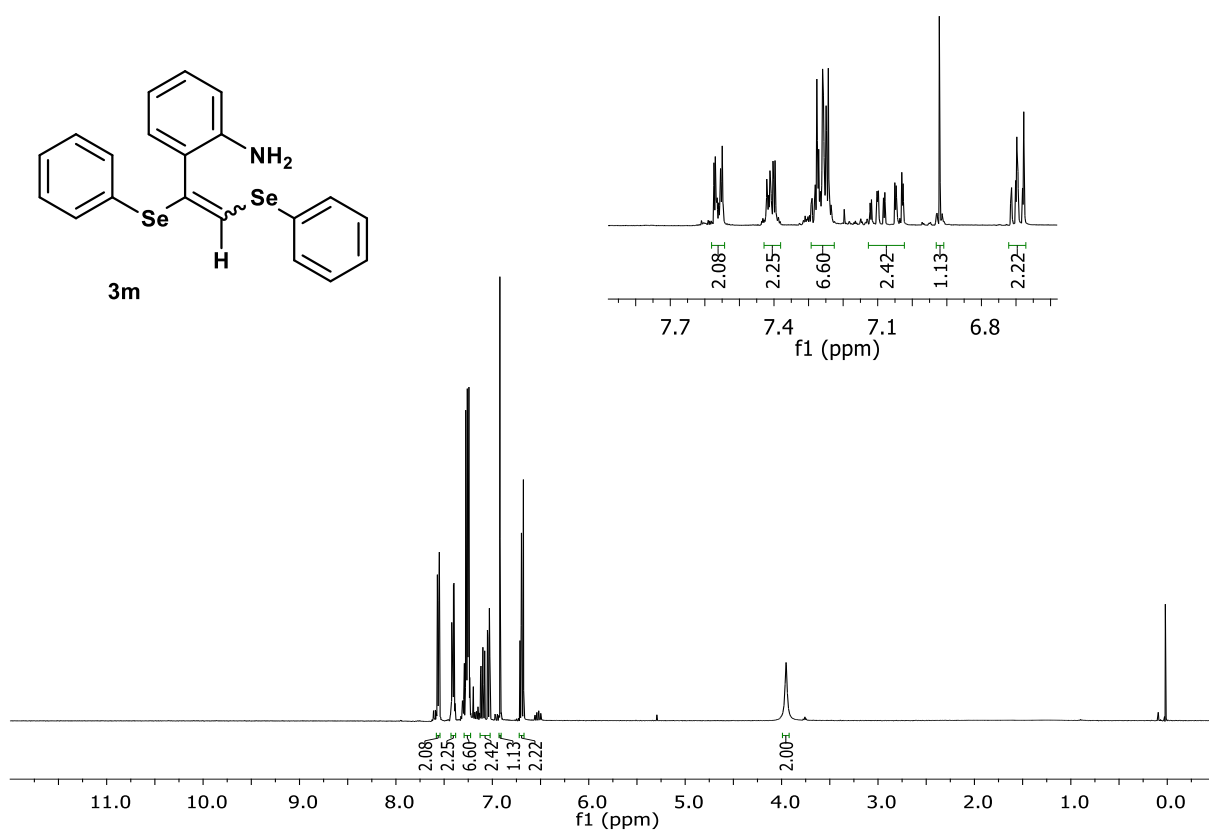


Figura A30. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3m** (E/Z, 95:5) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

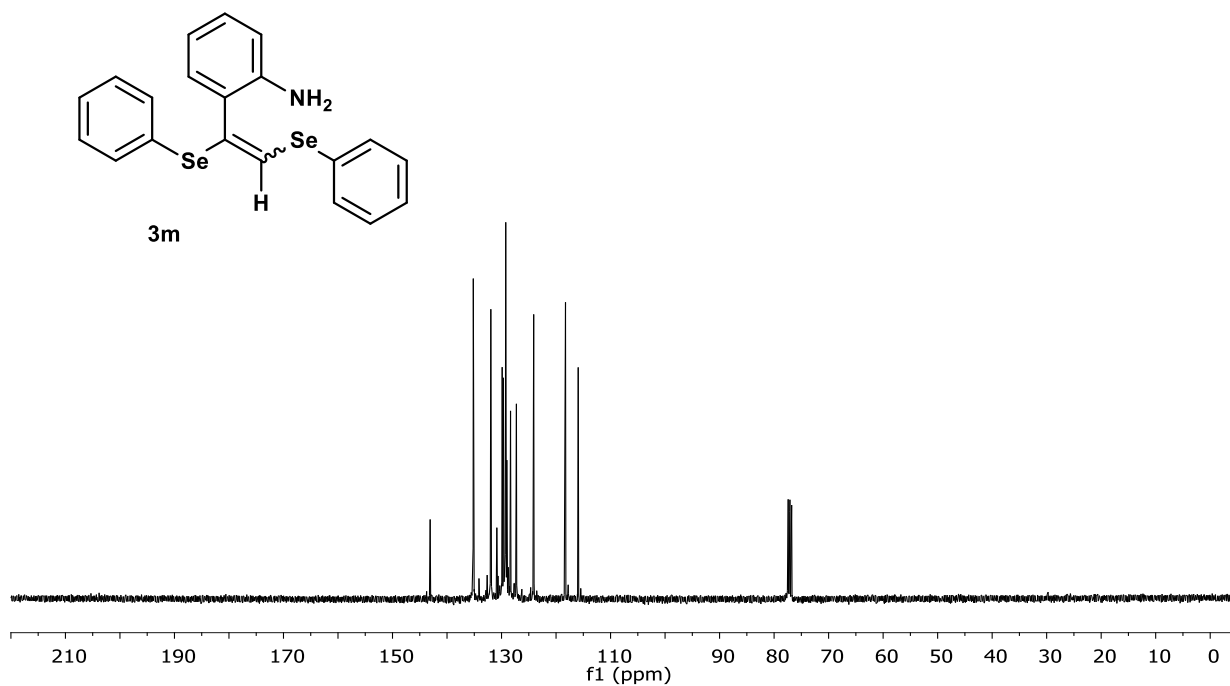


Figura A31. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3m** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

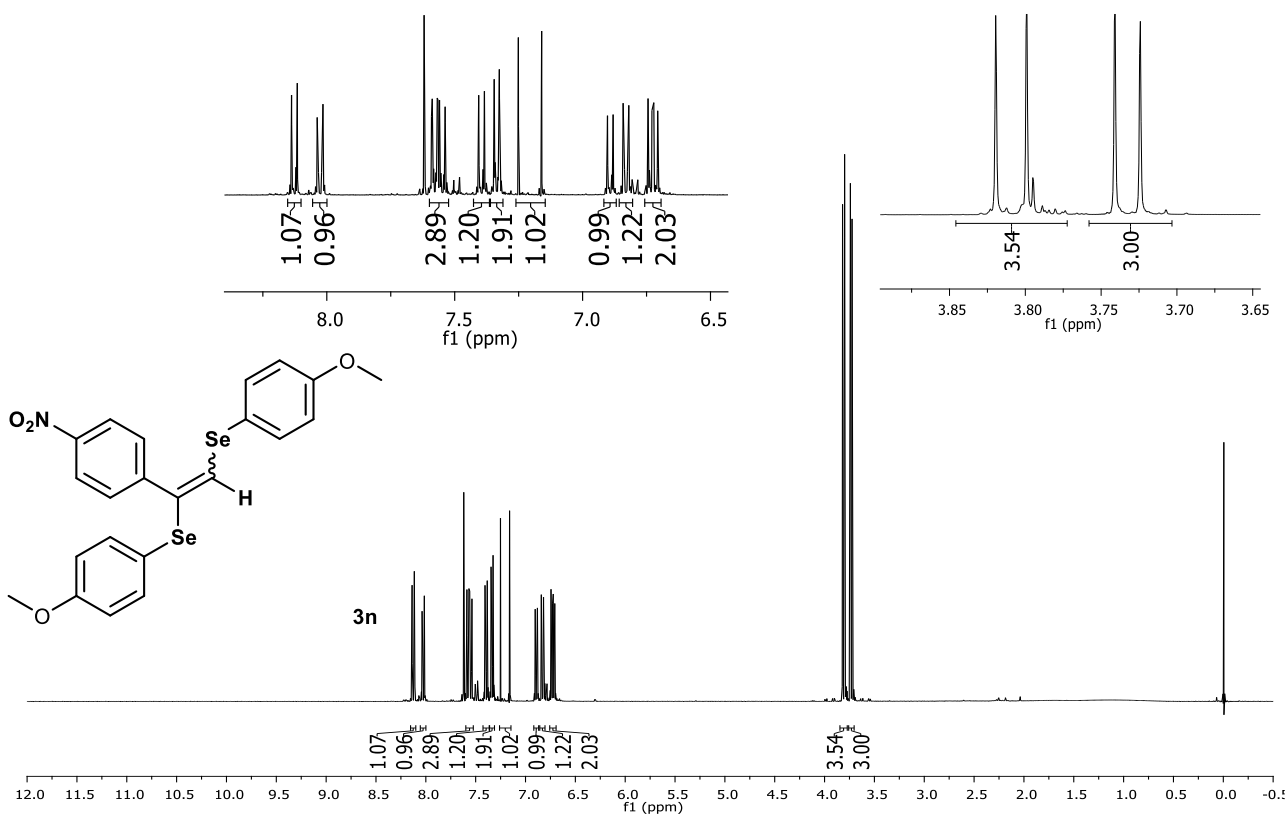


Figura A32. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3n** (E/Z, 50:50) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.



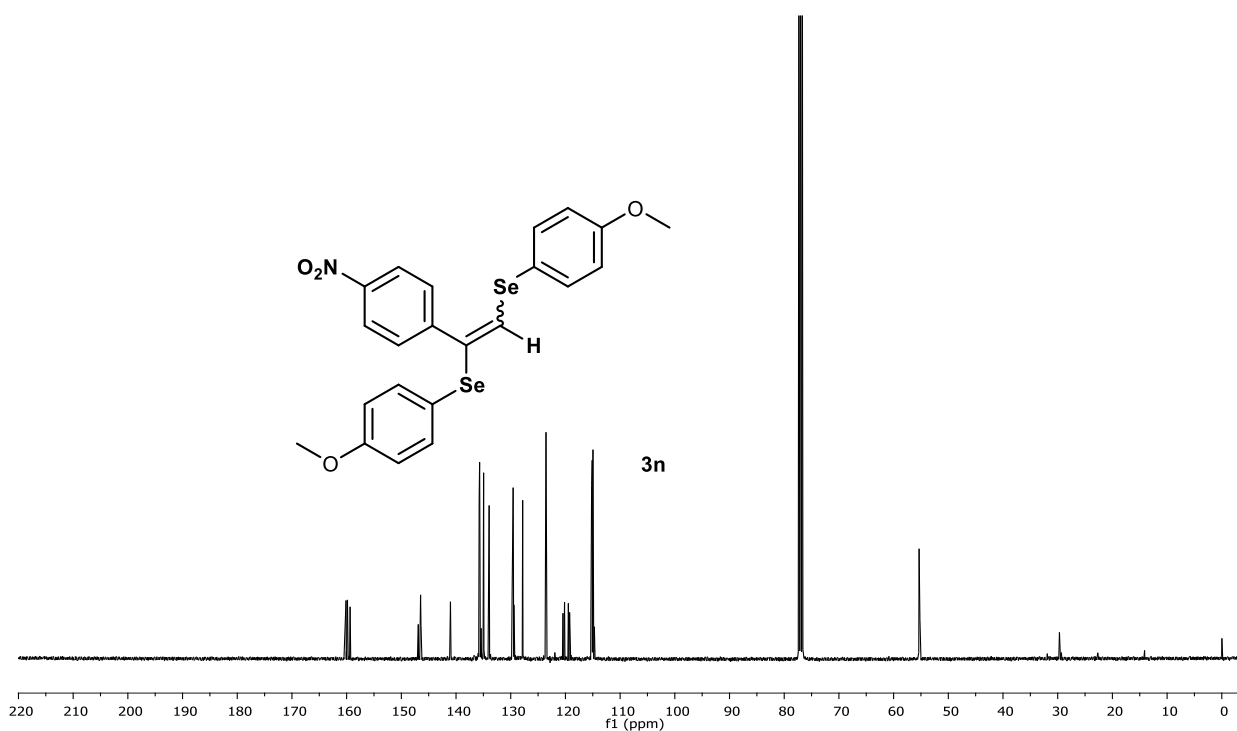


Figura A33. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3n** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

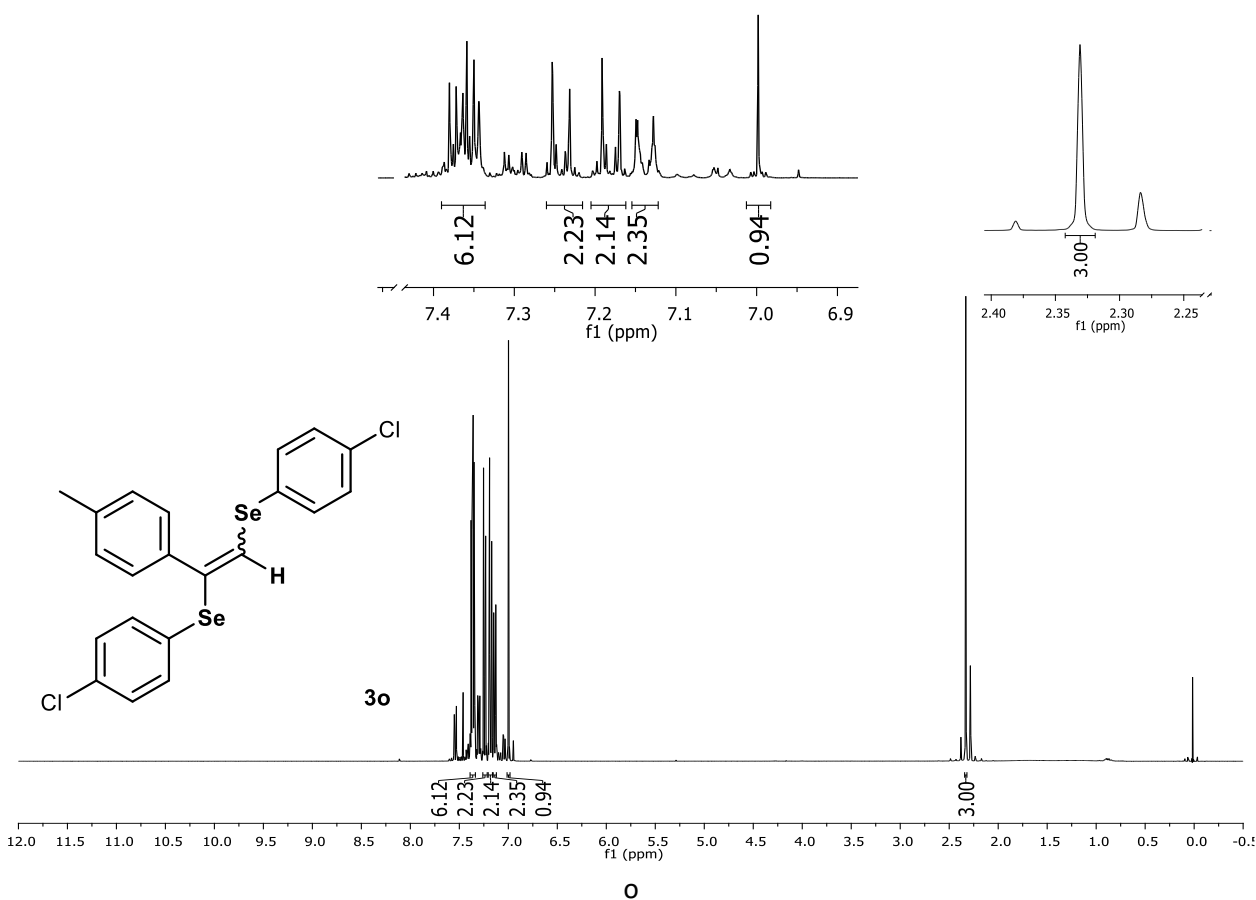


Figura A34. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3o** (E/Z, 89:11) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

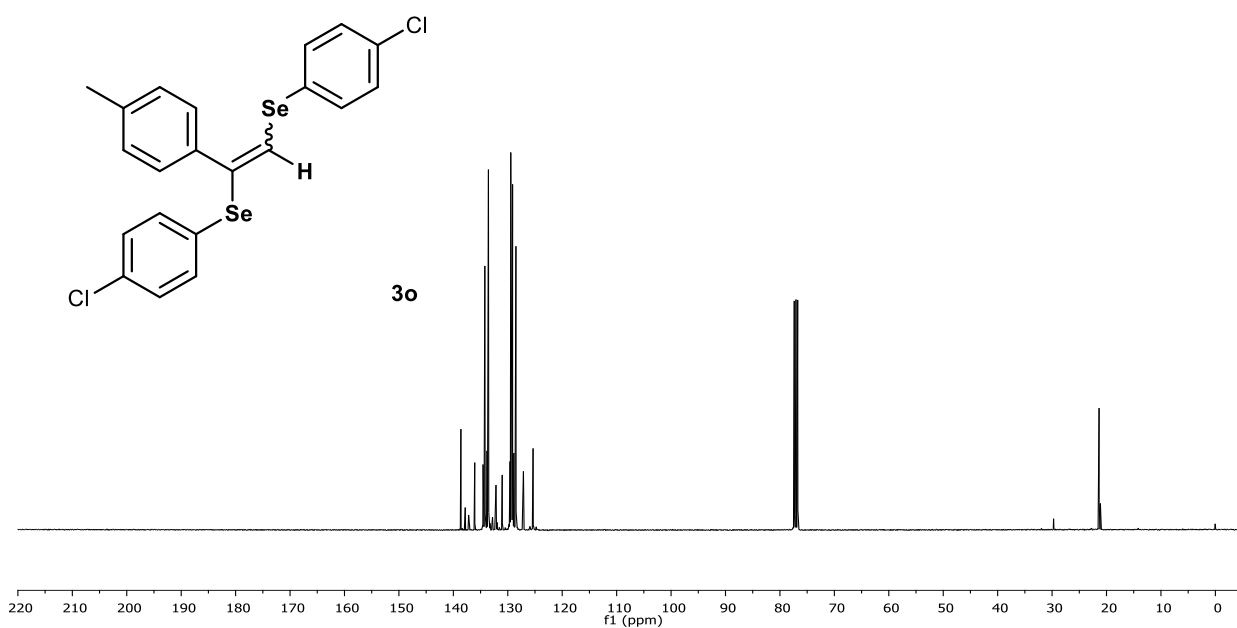


Figura A35. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto **3o** em CDCl<sub>3</sub> a 100 MHz.

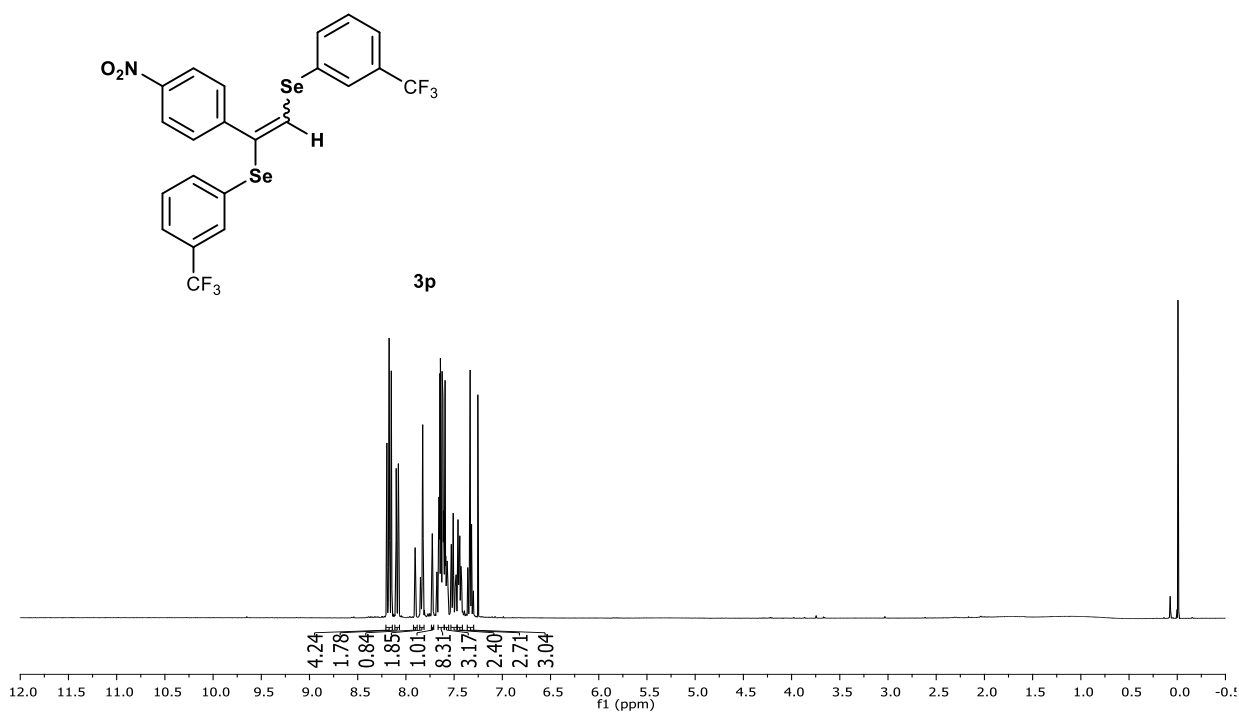


Figura A36. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **3p** (E/Z, 66:36) em CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz.

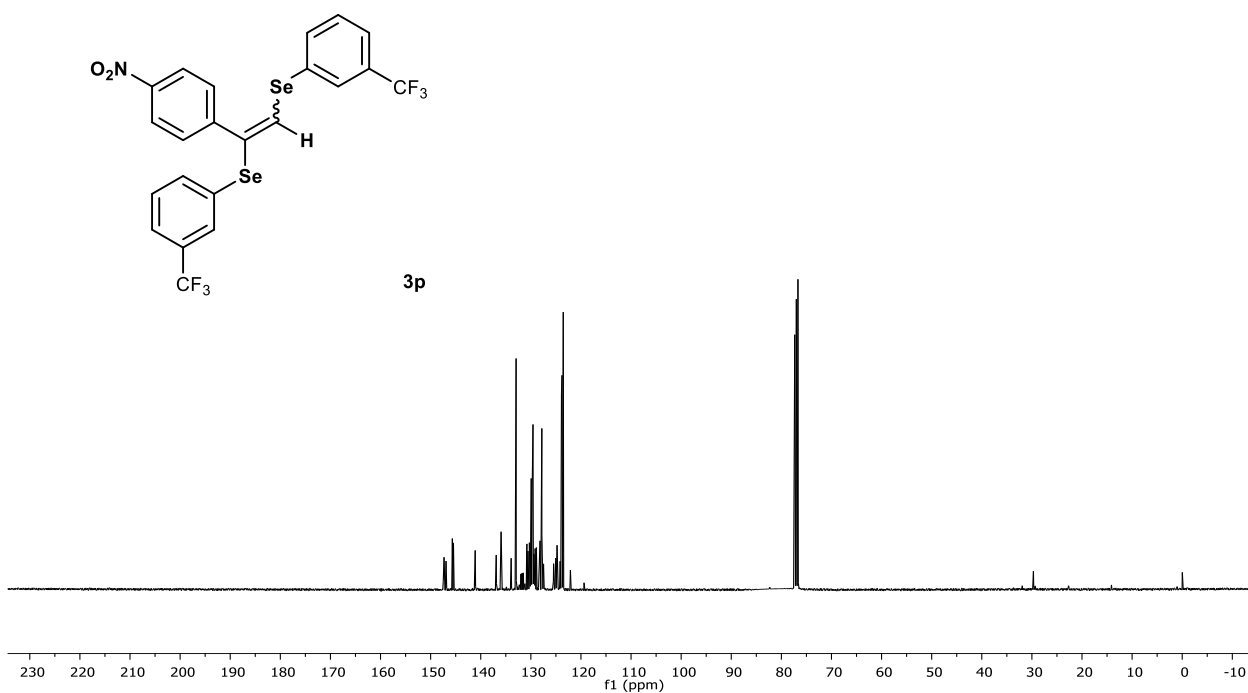


Figura A37. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3p** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

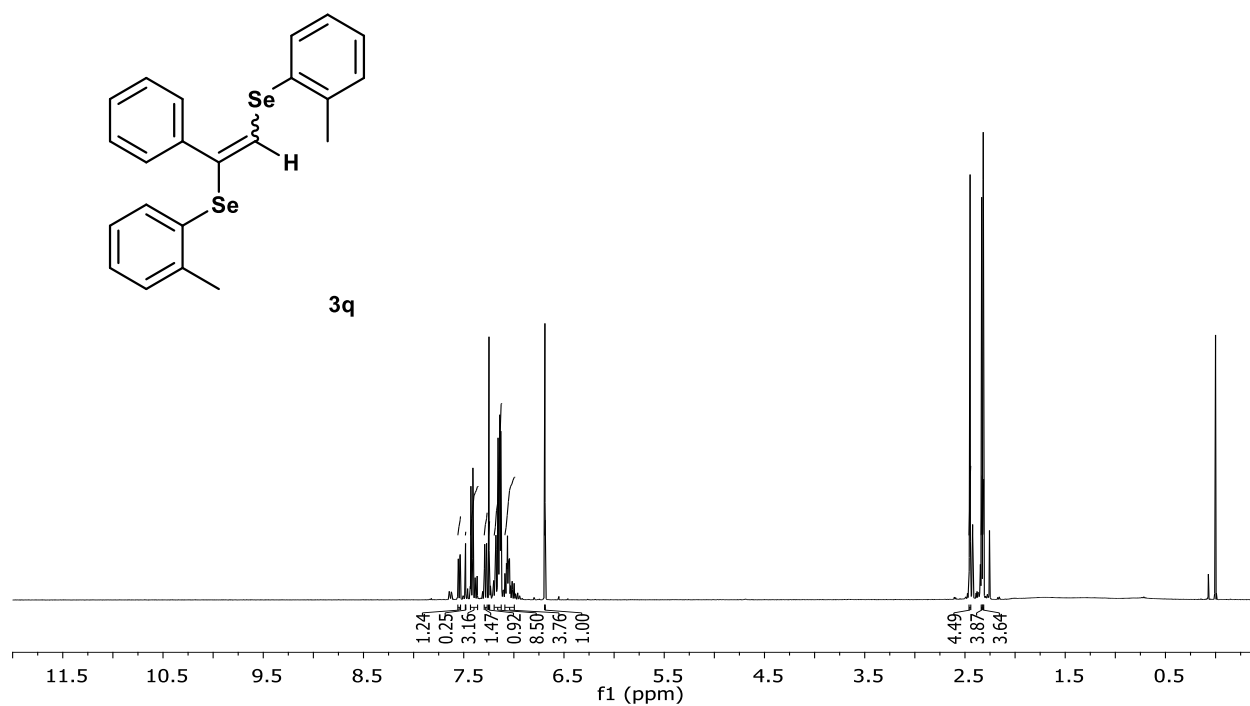


Figura A38. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3q** (E/Z, 80:20) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

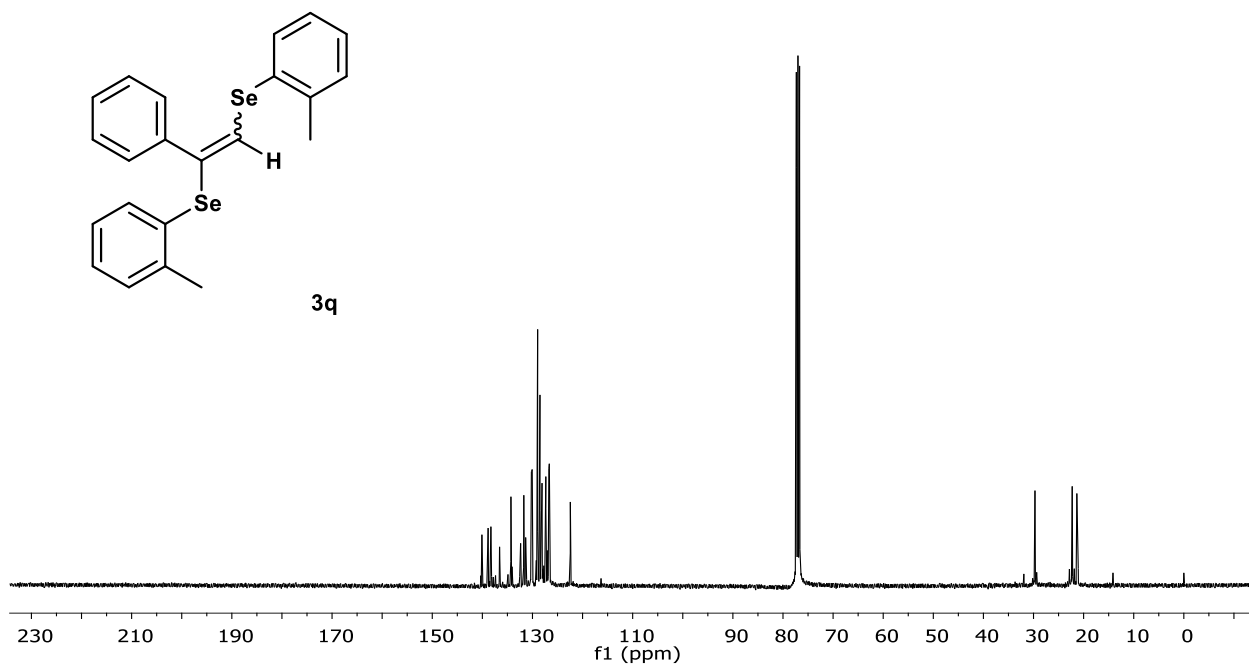


Figura A39. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **3q** em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.

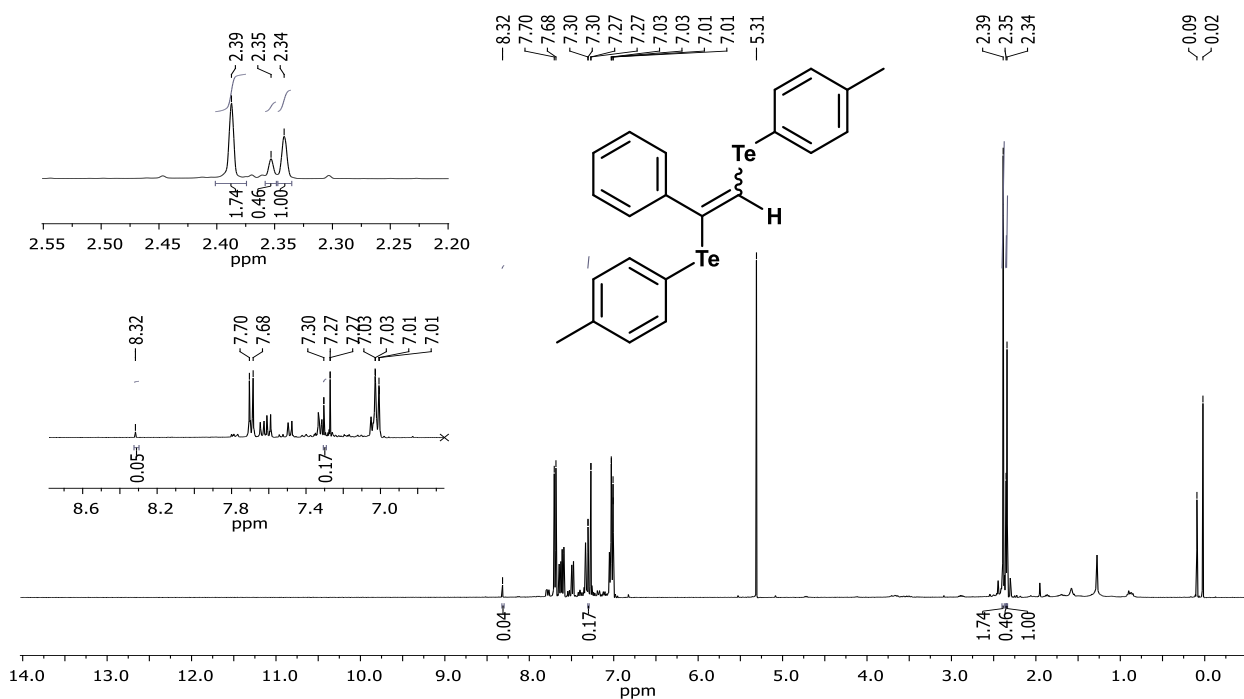


Figura A40. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 1,2-Bis-4-metil-Feniltelânil-1-fenil-eno em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz.