MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICA, FARMACÊUTICA E DE ALIMENTOS CURSO DE BACHARELADO DE QUÍMICA

Síntese de 9,10 - bis(organocalcogenil)fenantrenos utilizando Oxone®

Emily Gonçalves Jorge

Monografia de Conclusão de Curso

Pelotas, 2023.

Emily Gonçalves Jorge

Síntese de 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos utilizando Oxone®

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química, do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Gelson Perin

Coorientadora: Paola dos Santos Hellwig

Pelotas, 2023 Emily Gonçalves Jorge Síntese de 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos utilizando Oxone®

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 11 de maio de 2023

Banca Examinadora:

.....

Prof. Dr. Gelson Perin (Orientador) Doutor em 2000 pela Universidade Federal de Santa Maria

.....

Prof. Dr. Geonir Machado Siqueira Doutor em 1999 pela Universidade Federal de Santa Maria

.....

Prof. Dr. Márcio Santos da Silva Doutor em 2011 pela Universidade de São Paulo

Resumo

JORGE, Emily Gonçalves. **Síntese de 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos utilizando Oxone[®]**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

O presente trabalho descreve a síntese de 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos através da reação de ciclização intramolecular de (1,1'-bifenil)-2-calcogenoalquinos e dicalcogenetos de diorganofla na presença de Oxone[®], usando acetonitrila como solvente à 82 °C. Com isso, foi possível sintetizar quinze exemplos de bis(organocalcogenil)fenantrenos com rendimentos de bons a excelentes (55-97%) e em curtos tempos reacionais (1,5-24 h). Adicionalmente, um exemplo de organosselanilespiro[ciclohexano-1,1'-indeno]-2,5-dien-4-ona foi obtido a partir da reação entre o [(4'-metoxi-[1,1'-difenil]-2-il)etinil](fenil)selênio e o disseleneto de difenila utilizando as condições reacionais avaliadas para o preparo dos derivados de fenantreno. Além disso, foram realizados experimentos controle visando propor um mecanismo plausível para a formação dos organocalcogenilfenantrenos e espirociclos. Todos os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados por Ressonância Mganética Nuclear de ¹H, ¹³C{¹H} e ⁷⁷Se{¹H}, bem como por análise de Espectrometria de Massas acoplada a Cromatografia Gasosa (CG-EM).

Palavras-chave: carbociclização; organocalcogenil; fenantrenos; espirociclos.

Abstract

JORGE, Emily Gonçalves. **Synthesis of 9,10-bis(organochalcogenyl)phenanthrenes using Oxone**[®]. 2023. Undergraduate thesis – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

The present work describes the synthesis of 9,10-bis(organochalgenyl)phenanthrenes through the intramolecular cyclization reaction of (1,1'-biphenyl)-2-selenoalkynes and diorganyl dichalcogenides in the presence of Oxone[®], using acetonitrile as solvent at 82°C. From this method, it was possible to synthesize fifteen examples of bis(organochalcogenyl)phenanthrenes with good to excellent yields (55-97%) and in short reaction times (1.5-24 h). Additionally, one example of organoselanylspiro[cyclohexane-1,1'-indene]-2,5-dien-4-ones was obtained from the reaction between [(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl](phenyl)selene and diphenyl diselenides using the reaction conditions evaluated for the preparation of phenanthrene derivatives. Furthermore, control experiments were carried out in order to propose a plausible mechanism for the formation of organochalcogenylphenanthrenes and spirocycles. All compounds obtained in this work were characterized by ¹H, ¹³C{¹H} and ⁷⁷Se{¹H} Nuclear Magnetic Resonance, as well as by Gas Chromatography Coupled Mass Spectrometry (GC-MS) analysis.

Keywords: carbocyclization; organochalcogenyl; phenanthrenes; spirocycles.

1		Introdução1						
2		Rev	risão	bibliográfica	3			
	2.1	l	Fen	antrenos	3			
		2.1.1		Sintese de fenantrenos com catalise metálica	3			
	2.1.2			Sintese de fenantrenos por halogenociclização	4			
		2.1.3		Síntese de fenantrenos mediada por luz	5			
3		Utilização de Oxone [®] na síntese orgânica						
4		Apresentação e discussão dos resultados						
	4.1	.1 Oti		nização das condições reacionais	7			
	4.2	.2 Est		do da versatilidade do método	10			
		4.2.	1	Cromatografia em camada delgada (CCD) e Cromatografia em coluna	15			
	4.3	3	Dad	los espectrais	17			
	4.4	ŀ	Estu	ido de mecanismo	20			
5		Con	side	rações finais	25			
6		Part	e ex	perimental	26			
	6.1	6.1 Ma		eriais e métodos	26			
		6.1.	1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26			
		6.1.	2	Espectrometria de massas de Baixa Resolução (EM)	26			
		6.1.3		Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR)	27			
		6.1.4		Ponto de Fusão	27			
		6.1.5		Ultrassom	27			
		6.1.	6	Solventes e Reagentes	27			
	6.2	5.2 Pro		cedimentos experimentais	28			
		6.2.1		Procedimento para preparação dos difenil-2-alquino 116	28			
		6.2.2		Procedimento para preparação dos dicalcogenetos de diorganoíla 2	31			
		6.2.3		Síntese do 9,10-diorganocalcogenilfenantreno 3a-t	32			
7		Esp	ectro	os selecionados	39			
8		Ref	erên	cias	79			

Sumário de tabela

Tabela 1. Otimização das condições reacionais. ^a	. 9
Tabela 2 Escopo e limitações para a síntese dos organocalcogenilfenantrenos 3	13

Sumário de figuras

Figura	1 Estrutura química do naftaleno, antraceno e fenantreno	1
Figura	2 Estruturas dos isômeros do antraceno (I) e do fenantreno (II).	3
Figura	3 Cromatografia de camada delgada da reação	16
Figura	4 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 3 g	17
Figura	5: Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 3g	19
Figura	6: Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 3g	20
Figura	7 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1b	39
Figura	8 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 1b	40
Figura	9 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1b	40
Figura	10 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1c	41
Figura	11 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 1c	41
Figura	12 Espectro de RMN de ⁷⁷ Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1c	42
Figura	13 Espectro de RMN de 1 H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1d	42
Figura	14 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 1d	43
Figura	15 Espectro de RMN de $^{\prime\prime}$ Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1d	43
Figura	16 Espectro de RMN de 1 H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1g	44
Figura	17 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 1g	44
Figura	18 Espectro de RMN de ${}^{\prime\prime}$ Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1g	45
Figura	19 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1h	45
Figura	20 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 1h	46
Figura	21 Espectro de RMN de ${}^{\prime\prime}$ Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1h	46
Figura	22 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1 j	47
Figura	23 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ do composto 1j	47
Figura	24 Espectro de RMN de $^{\prime}$ Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1j	48
Figura	25 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 1k	48
Figura	26 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz, CDCl}_3)$ do composto 1k	49
Figura	27 Espectro de RMN de 1 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl ₃) do composto 1k	50
Figura	28 Espectro de RMN de ${}^{19}F{}^{1}H{}$ (376 MHz, CDCl ₃) do composto 1k	50
Figura	29 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 11	51
Figura	30 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ do composto 11	52
Figura	31 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 3a	52
Figura	32 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ do composto 3a .	53
Figura	33 Espectro de RMN de ''Se{'H} ('/6 MHz, CDCl ₃) do composto 3a	53
Figura	34 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 3b	54
Figura	35 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz}, \text{CDCI}_3)$ do composto 3b	54
Figura	36 Espectro de RMN de $^{\prime\prime}$ Se{ 1 H} ($^{\prime}$ 6 MHz, CDCl ₃) do composto 3b	55
Figura	37 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 3c	55
Figura	38 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}(100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ do composto 3c	56
Figura	39 Espectro de RMN de ''Se{'H} ('/6 MHz, CDCl ₃) do composto 3c	56
Figura	40 Espectro de RMN de ⁴ H (400 MHz, CDCl ₃) do composto 3d	5/
Figura	41 Espectro de RMN de ${}^{77}C$ (100 MHz, CDCl ₃) do composto 3d	5/
Figura	42 Espectro de RMN de ''Se{'H} (/6 MHz, CDCl ₃) do composto 3d	58
Figura	45 Espectro de RMN de ${}^{12}F{}^{1}H{}$ (376 MHz, CDCl ₃) do composto 3d	59

Figura 44 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3e......60 Figura 45 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3e.....60 Figura 46 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3e.....61 Figura 47 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3f.61 Figura 48 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3f......62 **Figura 49** Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto **3f**.....**63** Figura 51 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3g.64 Figura 52 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3g.....65 Figura 53 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3h.65 Figura 54 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3h.66 Figura 55 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3h.....66 Figura 57 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3k.67 Figura 58 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3k.....68 Figura 60 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 31.69 Figura 61 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 31.....70 Figura 63 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3m.71 Figura 64 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3m......72 Figura 67 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3n......74 Figura 70 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3q......76 Figura 72 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 4a.77 Figura 73 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 4a......78

Lista de Abreviaturas

	Atmospheric pressure chemical ionization (ionização química a
AFCI	pressão atmosférica)
BHT	(Ionol)(Butil Hidroxi Toluol)
CBr ₄	Tetrabrometo de carbono
CC	Cromatografia em coluna
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
°C	Graus Celsius
DMF	Dimetilformamida
Δ	Deslocamento químico
EtOH	Etanol
Equiv	Equivalente
EM	Espectrometria de Massas de Baixa Resolução
EMAR	Espectrometria de Massas de Alta Resolução
G	Gramas
Н	Horas
Hz	Unidade de frequência – hertz
J	Constante de acoplamento
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)
\mathbf{M}^+	Íon molecular
MM	Massa molecular
Ml	Mililitros
mmol	Unidade para a quantidade de matéria (10 ⁻³ mol)
<i>m/z</i> ,	Razão entre unidade de massa atômica e carga
NF	Não formado
PEG-400	Polietilenoglicol 400
p.f.	Ponto de fusão
Ppm	Parte por milhão
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
Т	Tesla
t.a.	Temperatura ambiente (25 °C)
TEMPO	N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
THF	Tetrahidrofurano

1 Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, que se caracterizam por apresentar dois ou mais anéis aromáticos condensados, ou seja, que compartilham dois átomos de carbonos adjacentes.¹ Os HPAs mais simples são o naftaleno, o antraceno e o fenantreno (Figura 1). O naftaleno é um biciclo enquanto o antraceno e o fenantreno são triciclos, sendo o antraceno um triciclo arranjado em forma linear enquanto o fenantreno apresenta estrutura não linear com os três anéis benzênicos em ângulo.



Figura 1 Estrutura química do naftaleno, antraceno e fenantreno

De maneira mais específica, os fenantrenos são compostos encontrados na natureza e podem ser extraídos de espécies da família das orquídeas.² Além disso, esses compostos possuem diversas aplicações, pois apresenta diversas atividades biológicas, tais como antiviral,³ antimicrobiana,⁴ anticancerígena,⁵ antitumoral,⁶ anti-HIV⁷ e é utilizado também na medicina tradicional chinesa,^{2,8} e na formulação de pesticidas.⁹ Além disso, a presença do sistema conjugado de duplas ligações e anéis aromáticos nos fenantrenos torna-os interessantes para a pesquisa de materiais luminescentes,¹⁰ semicondutores¹¹ e células solares.¹²

Outro grupo de grande interesse são os compostos organocalcogênios, os quais são compostos orgânicos que contêm elementos do Grupo 16 da Tabela Periódica, como oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Dentre estes, os compostos organosselênio se destacam dos demais, pois o átomo de selênio é um oligoelemento essencial para a vida em mamíferos¹³ e inúmeros compostos sintéticos que apresentam selênio na sua constituição apresentam diversas atividades biológicas.¹⁴ Além disso, compostos organosselênio têm sido amplamente estudados por suas aplicações promissoras como catalisadores¹⁵ e intermediários sintéticos¹⁶ em diferentes áreas. A literatura científica descreve a inserção de espécies eletrofílicas, nucleofílicas ou radicalares

de selênio em moléculas orgânicas, de maneira quimio-, regio- e estereosseletiva, sob condições experimentais brandas.¹⁷

Neste contexto, o nosso grupo de pesquisa vem realizando estudos visando a aplicação de Oxone[®] para a geração de espécies eletrofílicas e/ou radicalares de calcogênio, proporcionando assim a síntese de importantes compostos funcionalizados com calcogênios.^{18a} O Oxone[®] é um oxidante verde comercializado na forma de um sal triplo composto por três sais inorgânicos (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄), sendo o peroximonossulfato de potássio (KHSO₅) a espécie ativa deste reagente.^{18b}

Assim, considerando a importância dos fenantrenos e de compostos organocalcogênios, atrelado com a importância do desenvolvimento de métodos mais brandos em síntese orgânica, esta monografia tem como objetivo realizar a carbociclização de (1,1'-bifenil)-2-calcogenoalquinos **1** com espécies eletrofílicas e/ou radicalares de calcogênio geradas *in situ*, pela reação entre dicalcogenetos de diorganoíla **2** e Oxone[®] para a síntese dos 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos **3** (Esquema 1).



Esquema 1

2 Revisão bibliográfica

A seguir será abordado os tópicos pertinentes para a elaboração do presente trabalho como a revisão da literatura a respeito dos métodos descritos na literatura para a síntese do núcleo fenantreno, a utilização do Oxone[®] para a geração de selênio eletrofílico e/ou radicalar *in situ* e a sua aplicação.

2.1 Fenantrenos

Os fenantrenos são isômeros estruturais do antraceno, cujo possui disposição linear, porém por possuir uma estrutura disposta em ângulo isso faz com que tenha mais estruturas de ressonância e como consequência mais anéis benzênicos completos, levando a melhor estabilização da estrutura, como apresentado na figura 2.¹⁹



Figura 2 Estruturas dos isômeros do antraceno (I) e do fenantreno (II).

Diversos métodos são descritos na literatura para a síntese de fenantrenos, porém, a sua síntese 9,10-substituidos com organocalcogênios é pouco explorada.

2.1.1 Sintese de fenantrenos com catalise metálica

Em 2013, Lim e colaboradores descreveram a síntese de fenantrenil selenetos aril substituídos utilizando catalisador de In(OTf)3 (Indio(III) trifluorometanossulfoneto) ou catalizador de ouro (AuCl(IPr)), no qual foi descrito uma reação de cicloisomerização com dois caminhos distintos, sendo o primeiro uma ciclização 6-endo do alquino na presença do catalisador metálico formando um intermediário com o metal e o alquino para um ataque nucleofilo da tripla ligação. Já a segunda rota sintética se dá pela formação de uma espécie de

vinilideno com o metal e então ocorre uma eletrociclização para a formação do fenantreno substituído com organosselênio²⁰.



20 exemplos, rendimentos 36 - 99%

Esquema 2

2.1.2 Sintese de fenantrenos por halogenociclização

Grimald e colaboradores descreverem em 2016 a síntese de 9-iodo-10organocalcogenilfenantrenos obtidos por halogenociclização (esquema 3a) e 9organocalcogenilfenantrenos obtidas por meio da reação selenociclização utilizando disselenetos de diarila (esquema 3b), cuja, foi possível obter 34 exemplos com rendimentos de moderados a excelentes²¹.



Esquema 3

Síntese de fenantrenos mediada por luz 2.1.3

Já em 2018 Nagode e colaboradores reportaram o uso de fac-[Ir(ppy)₃] como fotocatalizador em LED azul para a síntese de fenantrenos substituídos a partir da reação intramolecular do α-bromocalcona, com K₃PO₄ como base em DMF como solvente gerando 24 exemplos com rendimentos de moderados a excelentes²².



 R^1 = arila, heteroarila e alifatico

Esquema 4

R²= CH₃, OCH₃, NO₂, CI, F, CF₃

3 Utilização de Oxone[®] na síntese orgânica

Nos últimos anos, a busca por procedimentos mais seguros e sustentáveis na química tem sido uma crescente preocupação, e nesse contexto, o grupo de pesquisa tem desenvolvido procedimentos utilizando o Oxone[®] na formação i*n situ* de espécies eletrofílicas ou radicalares de selênio e telúrio¹⁷.

O Oxone[®] é um oxidante verde, comercializado na forma de um sal triplo que contém o ânion peroximonossulfato, HSO₅, como agente oxidante ativo, e tem sido amplamente utilizado em diversas áreas, como em síntese orgânica, devido às suas características favoráveis, tais como baixo custo, estabilidade, solubilidade em água, simplicidade de manuseio e baixa toxicidade18.

Em relação ao uso do Oxone[®] na formação *in situ* de espécies eletrofílicas e/ou radicalres de selênio e telúrio, essas espécies são altamente reativas por isso ela têm se mostrado altamente eficientes em reações de ciclização, através da sua inserção seletiva em compostos insaturados, formando novos heterociclos funcionalizados com grupos organocalcogênio.¹⁹

Como por exemplo, relatado por Hellwing e colaboradores em 2022, a ciclização eletrofilica de éter arilpropargilicos com dicalcogenetos de diorganoila utilizando Oxone[®] para a formação de calcogenilcromenos (esquema 5a), rendendo 30 compostos com rendimentos de moderados a excelentes em curtos tempos reacionais^{17a}. Também foi relatado em 2022 por Goulart e colaboradores (esquema 5b) a síntese de selenodibenzocicloeptenonas e selenoespiro[5,5]trienonas por ciclização radicalar utilizando Oxone[®] a partir de biarilinonas e dicalcogenetos de diorganoila, gerando 24 exemplos com rendimentos excelentes.^{17b}

a)



24 exemplos rendimento de 38 - 99%

Esquema 5

4 Apresentação e discussão dos resultados

A seguir serão apresentados os dados obtidos a partir dos estudos de otimização das condições reacionais para a síntese dos 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos **3**, seguido pelo estudo de versatilidade do método, evidenciando as abrangências e limitações deste. Após, serão apresentados e discutidos os dados espectrais de RMN ¹H, RMN ¹³C e RMN ⁷⁷Se de um composto sintetizado. Na sequência, serão apresentados os testes realizados para a determinação do mecanismo reacional e a proposta de mecanismo.

4.1 Otimização das condições reacionais

Para a realização deste trabalho foi necessária primeiramente a preparação dos (1,1'- bifenil)-2-calcogenoalquinos **1** através de três etapas reacionais (Esquema 6). A primeira etapa consiste em uma reação de acoplamento do tipo Suzuki²² entre 2-bromobenzaldeídos **4** e ácidos arilborônicos **5**, produzindo os (1,1'-bifenil)-2-carbaldeídos **6a-g** (Esquema 6, etapa i), os quais foram obtidos com rendimentos de 87- 99%. Na segunda etapa, os (1,1'-bifenil)-2-carbaldeídos **6a-g** foram submetidos à reação de Wittig, produzindo os respectivos 1,1-dibromoalquenos **7a-g** (Esquema 6, etapa ii), sendo possível obtê-los com 65-98% de rendimento .²³ Na última etapa, os 1,1-dibromoalquenos **7** são reagidos com *n*butilítio, formando *in situ* um acetileto de lítio que reage com os dicalcogenetos de diorganoíla **2**, formando os respectivos (1,1'-bifenil)-2-calcogenoalquinos **1a-l** (Esquema 6, etapa iii), com rendimentos de 60 – 94% de rendimento.²²



Condições reacionais: (i) K₃PO₄ (2,0 equiv), Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), 1,4-dioxano, N₂, 50 °C, 12 h. (ii) CBr₄ (1,25 equiv.), PPh₃ (2,0 equiv.), CH₂Cl₂, N₂, 0 °C para t.a, 3 h; (iii) (1) BuLi (2.1 equiv.), THF, N₂, -10 °C para t.a. (2) R³YYR³ **2** (1,0 equiv), THF, 1 h.

Esquema 6

A partir da síntese dos (1,1'-bifenil)-2-calcogenoalquinos 1, iniciou-se o estudo para determinar melhores condições reacionais 9.10as para a síntese dos bis(organocalcogenil)fenantrenos 3. Para isso, foram escolhidos o ([1,1'-bifenil]-2iletinil)(fenil)selano 1a e o disseleneto de difenila 2a como substratos para esta reação. Assim, em um primeiro experimento uma mistura de **1a** (0,25 mmol), **2a** (0,125 mmol) e Oxone[®] (0,25 mmol) em acetonitrila como solvente, foi agitada à temperatura ambiente em frasco aberto. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e, após 24 h a reação foi cessada e após purificação por cromatografia em coluna, o 9,10-bis(fenilselanil)fenantreno 3a foi obtido em apenas 20% de rendimento isolado, sendo o selenoalquino 1a recuperado em 70% de rendimento (Tabela 1, linha 1). Com o intuito de melhorar o rendimento da reação, foi realizado outro teste à 80 °C em atmosfera aberta e após 1,5 h foi observado por CCD o total consumo de 1a e 2a, sendo o produto 3a obtido em 90% de rendimento (Tabela, linha 2). Em seguida, avaliou-se o melhor solvente para esta reação, sendo testados N,N-dimetilformamida (DMF), etanol e polietilenoglicol-400 (PEG-400) (Tabela 1, linhas 3-5). No entanto, ao utilizar estes solventes o produto 3a foi obtido em 45-50% de rendimento mesmo após 24 h reacionais, devido ao não consumo dos materiais de partida 1a e 2a (Tabela 1, linhas 3-5). Assim, fixouse o uso de acetonitrila como melhor solvente para esta reação.

Na sequência, foi estudada a quantidade necessária do disseleneto de difenila **2a** nesta reação (Tabela 1, linhas 6 e 7). Contudo, o uso de quantidades maiores do disseleneto de difenila **2a** (0,150 mmol e 0,18 mmol) não resultaram no aumento do rendimento da reação, sendo o produto **3a** obtido em 92% e 80% de rendimento, respectivamente (Tabela 1, linhas 6 e 7). Assim, manteve-se a quantidade de disseleneto de difenila **2a** em 0,125 mmol. Após, verificouse a influência da quantidade do Oxone[®] no meio reacional e, quando a quantidade deste oxidante foi reduzida para 0,38 mmol um decréscimo no rendimento foi observado e o produto **3a** foi obtido em 74% de rendimento após 1,5 h (Tabela 1, linha 8).

Com o intuito de melhorar a eficiência da reação foi avaliado o uso de uma fonte alternativa de energia. Assim, a reação entre o selenoalquino **1a** e o disseleneto de difenila **2a** em acetonitrila foi realizada sob irradiação ultrassônica a uma amplitude de 40% e após 1,2 h o produto **3a** foi obtido em 85% de rendimento (Tabela 1, linha 9). Como estes testes não trouxeram melhorias ao rendimento da reação, foi dado continuidade ao estudo de otimização das condições reacionais sob aquecimento convencional. Assim, examinou-se a reação sob atmosfera inerte e nestas condições o produto **3a** foi obtido em 88% de rendimento, indicando que o uso da atmosfera inerte de nitrogênio não interfere na reação (Tabela 1, linha 10).

Por fim, avaliou-se o uso de outros oxidantes verdes nessa reação, tais como persulfato de potássio, persulfato de amônio e peróxido de hidrogênio (Tabela 1, linhas 11-13). Entretanto, nenhum destes oxidantes se mostrou mais eficiente que o Oxone[®]. Assim, a partir dos resultados apresentados na Tabela 1, a melhor condição reacional para a síntese do bis-selanilfenantreno **3a** foi obtida usando o selenoalquino **1a** (0,25 mmol), disseleneto de difenila **2a** (0,125 mmol) e Oxone[®] (0,25 mmol) em acetonitrila (2,0 mL) sob agitação magnética em sistema convencional à 80 °C após 1,5 h (Tabela 1, linha 2).



	-	\sim	• ~	1	1. ~		•	• 9
Tabela		()fim	172620	das	condico	es	reaction:	ais"
Labera		oum	ização	uub	Contarço	00	reactorin	uro.

1	0,125	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	25	24	20
2	0,125	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	82	1,5	90
3	0,125	Oxone (0,25)	DMF	100	24	48
4	0,125	Oxone (0,25)	EtOH	78	24	50
5	0,125	Oxone (0,25)	PEG-400	100	24	45
6	0,15	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	82	1,5	92
7	0,18	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	82	1,5	80
8	0,125	Oxone (0,38)	CH ₃ CN	82	1,5	74
9 ^c	0,125	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	25	1,2	85
10 ^d	0,125	Oxone (0,25)	CH ₃ CN	82	1,5	88
11	0,125	K ₂ S ₂ O ₈ (0,25)	CH ₃ CN	82	24	62
12	0,125	$(NH_4)_2S_2O_8(0,25)$	CH ₃ CN	82	24	NR
13	0,125	H ₂ O ₂ 30% (0,25)	CH ₃ CN	82	24	15

^aA reação foi realizada através da adição do selenoalquino **1a** (0,25 mmol), disseleneto de difenila **2a**, Oxone[®] e solvente (2,0 mL), em frasco aberto na temperatura e tempo indicados na tabela. ^bRendimentos isolados obtidos após purificação por cromatografia de coluna utilizando sílica gel como fase estacionária. ^cReação realizada sob irradiação ultrassônica (amplitude 40%). ^dReação realizada sob atmosfera de nitrogênio. NR = não reagiu.

4.2 Estudo da versatilidade do método

Uma vez determinadas as melhores condições reacionais para a síntese do composto **3a**, o escopo desta reação de ciclização intramolecular promovida por Oxone[®] foi estendido a outros dicalcogenetos de diorganoíla **2** e diferentes calcogenoalquinos **1**. Os resultados são demonstrados nos Esquemas 6 e 7 e na Tabela 2. Inicialmente, foi avaliado a reação entre o selenoalquino **1a** com diferentes dicalcogenetos de diorganoíla **2** (Esquema 7).

Assim, quando foi utilizado um disseleneto de diarila contendo grupo doador de elétrons na posição *para* do anel aromático **2b** ($R^1 = 4$ -CH₃O), o produto **3b** foi obtido em 92% de rendimento após 1 h. Já ao utilizar disselenetos de diarila contendo substituintes retiradores de elétrons na posição *para* do anel aromático **2c** ($R^1 = 4$ -Cl) e **2d** ($R^1 = 4$ -F), os produtos **3c** e **3d** foram obtidos em 95% e 90% de rendimento, respectivamente após 2 h de reação, (Esquema 7).



Esquema 7

Quando foi utilizado o disseleneto de dimesitila 2e, o produto correspondente 3e foi obtido com um rendimento de 83% após 3 h de reação (Esquema 7). Além disso, foram realizadas reações utilizando disselenetos heteroaromático e disseleneto alifático. Quando o disseleneto derivado do tiofeno 2f foi usado, o produto 3f foi obtido com 55% de rendimento após 1 h de reação, sendo este baixo rendimento justificado pela formação de produtos de decomposição (Esquema 7). Ao utilizar o disseleneto de dibutila 2g, o respectivo produto 3g foi obtido com 88% de rendimento após 1 h de reação (Esquema 7).

Posteriormente, testou-se a reação frente a diferentes dicalcogenetos de diarila 2 contendo átomos de enxofre e telúrio. Na reação com dissulfeto de difenila 2h e ditelureto de difenila 2i, os respectivos produtos 3h e 3i não foram formados mesmo após 24 h de reação, sendo o selenoalquino 1a recuperado (Esquema 7).

Em seguida, o escopo dos calcogenoalquinos **1** também foi investigado na reação com o disseleneto de difenila **2a** (Tabela 2). Primeiramente, avaliou-se o uso de difenil-2-selenoalquinos **1** substituídos com grupos doadores e retiradores na posição *para* do anel benzênico ligado ao átomo de selênio. Assim, ao utilizar o selenoalquino **1b** substituído com

o grupo metila ($\mathbb{R}^3 = 4$ -CH₃C₆H₄) o fenantreno **3j** foi obtido em 82% de rendimento após 1 h (Tabela 2, linha 1). Já ao utilizar o selenoalquino **1c** substituído com o grupo cloro ($\mathbb{R}^3 = 4$ -ClC₆H₄) na reação com disseleneto de difenila **2a**, o fenantreno **3c** foi obtido em 87% de rendimento após 2 h (Tabela 2, linha 2) enquanto a reação entre o selenoalquino **1a** e o disseleneto **2c** proporcionou o mesmo produto **3c** em 95% de rendimento após 2 h (Tabela 2, linha 3). Em adição, ao utilizar o selenoalquino **1d** substituído com grupo butila ($\mathbb{R}^3 = C_4H_9$) na reação com disseleneto de difenila **2a** o fenantreno **3g** foi obtido em 60% de rendimento após 1 h (Tabela 2, linha 4) enquanto a reação entre o selenoalquino **1a** e o disseleneto **2g** proporcionou o mesmo produto **3c** em 88% de rendimento após 1 h (Tabela 2, linha 5). Adicionalmente, também se testou a reação entre o selenoalquino **1d** e o disseleneto de dibutila **2g**, sendo o selanilfenantreno **3k** obtido com 88% de rendimento em 1 h de reação (Tabela 2, linha 6).

Após, avaliou-se o uso de tioalquino **1e** na reação com o disseleneto de difenila **2a** produzindo o fenantreno **3h** em 85% de rendimento após 24 h (Tabela 2, linha 7). Cabe destacar que não foi possível sintetizar esse fenantreno **3h** via reação de ciclização entre o selenoalquino **1a** e o dissulfeto de difenila **2h** (Tabela 2, linha 8).



Tabela 2 Escopo e limitações para a síntese dos organocalcogenilfenantrenos 3.



A seguir, foi estudada a influência dos grupos R^1 e R^2 ligados aos substratos **1f-l** na reação com disseleneto de difenila **2a** (Esquema 8). Quando o selenoalquino **1f** substituído com grupo $R^2 = 4$ -CH₃ reagiu com **2a** sob a condição otimizada, produziu o selenilfenantreno **3l** com 91% de rendimento após 6 horas de reação, enquanto na utilização do selenoalquino **1g** substituído com grupo $R^2 = 4$ -Cl o fenantreno **3m** foi obtido com 80% de rendimento após 2 h (Esquema 8). Em contraste, utilizando o selenoalquino **1h** ($R^2 = 4$ -F) uma mistura de selanilfenantreno **3n** e um composto espiro *ipso*-anulado **4a** foram obtidos em 50% e 35% de rendimento, respectivamente após 1 h (Esquema 8). Em contrapartida, o uso do selenoalquino **1i** ($R^2 = 4$ -OCH₃) produziu o espiro *ipso*-anulado **4a** em 75% de rendimento após 1 h, nesta reação o fenantreno **3o** não foi detectado por CG/EM (Esquema 8).



Esquema 8

A utilização do selenoalquino 1j ($R^1 = 4,5$ -(OCH₃)₂) levou a formação de uma mistura complexa de produtos observada por CCD após 1,5 h e não foi possível isolar o fenantreno 3ppor cromatografia de coluna (Esquema 8). Em adição, quando o selenoalquino 1k ($R^1 = 4$ -F) foi reagido sob as condições otimizadas, o produto 3n foi novamente obtido como o único produto da reação em 80% de reação após 1,5 h. Por fim, avaliou-se a reação utilizando o 2-(feniletinil)-1,1'-bifenil 1l na reação com o disseleneto de difenila 2a gerando o 9selanilfenantreno 3q em 97% de rendimento após 1,5 h (Esquema 8).

4.2.1 Cromatografia em camada delgada (CCD) e Cromatografia em coluna (CC)

Para realizar o acompanhamento da evolução da reação utilizou-se a técnica de cromatografia em camada delgada, a qual consiste na identificação de compostos de uma mistura pela separação de acordo com a polaridade de cada componente. O fator de retenção de cada composto depende da natureza da fase estacionaria e da fase móvel e de como o composto interage com cada uma delas. Este fator de retenção é calculado segundo a equação abaixo, em que d_c é a distância percorrida pelo composto e d_s é a distância percorrida pelo solvente.

$$R_f = \frac{d_c}{d_s}$$

Primeiramente, mediu-se o fator de retenção de cada componente separadamente, a fim de comparar com os componentes da mistura reacional, aplicando-os em uma placa impregnada com sílica como fase estacionaria e utilizando uma mistura hexano/ acetato de etila de 5% como eluente (Figura 3), com isso a reação foi cessada ao constatar que o reagente limitante (material de partida **1a-l**) havia sido todo consumido. Foi possível identificar os compostos utilizando luz UV, a qual ambos os compostos a absorveram e também foi utilizando iodo molecular em que dos compostos contendo selênio todos absorveram e solução ácida de vanilina além de aquece-lo para identificação da coloração final (Figura 3).





Figura 3 Cromatografia de camada delgada da reação

O produto de interesse foi isolado por cromatografia de coluna e quantificado por gravimetria. Para isso utilizou-se sílica gel como fase estacionária e hexano ou mistura hexano/ acetato como eluente, sendo que os dicalcogentos de diorganoila 2 foram retirados da coluna cromatográfica utilizando apenas hexano e o (organocalcogenil)fenantrenos 3 foram retirados

da coluna cromatográfica utilizando mistura hexano/ acetato 5% e então foram concentrados pela eliminação do solvente sob pressão reduzida.

4.3 Dados espectrais

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) e carbono-treze (RMN de ¹³C), espectrometria de massas de baixa (EM) e alta resolução (EMAR). Para uma melhor elucidação e determinação estrutural dos fenantreno **3**, escolheu-se o RMN de ¹H, RMN de ¹³C{¹H} e RMN de ⁷⁷Se{¹H} do composto **3g** (Figuras 4-6).

Na Figura 4 observa-se o espectro de RMN de ¹H do composto **3g**, o qual foi solubilizado em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e submetido a um campo magnético de 9,4 T na frequência de 400 MHz. Assim, analisando a região de campo baixo do espectro de RMN de ¹H (Figura 4) pode-se observar 12 sinais com integral relativa para 22 Hidrogênios, correspondes aos 22 Hidrogênios presentes na molécula.



Figura 4 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3g**.

Assim, analisando a região mais blindada do espectro observa-se 8 sinais com integral relativa para 13 hidrogênios com deslocamento químico de 7,02 ppm a 8,93 ppm referente aos hidrogênios da porção aromática do núcleo fenantreno e do anel aromático da fenila ligada ao átomo de selênio, sendo este os dois sinais de 7,02 a 7,16 ppm com integral relativa para 5 hidrogênios. Já na região mais desblindada do espectro é possível observar em 2,89 ppm um tripleto com integral relativa para dois hidrogênio e constante de acoplamento J = 7,4 Hz referente aos dois átomos de hidrogênio H-4 da porção butila. Ainda, com deslocamentos de 1,53; 1,28 e 0,75 ppm encontram-se o quinteto, sexteto e tripleto ambos com constante de acoplamento J = 7,4 Hz referentes aos átomos de hidrogênios H-3, H-2 e H-1, respectivamente (Figura 4).

A Figura 5 ilustra o espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ do composto **3g**, o qual foi solubilizado em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e submetido a um campo magnético de 9,4 T na frequência de 100 MHz. Analisando o espectro é possível observar 21 sinais referentes aos 24 carbonos da estrutura. Na região mais desblindada do espectro é possível observar 17 sinais para os carbonos do anel aromático. Enquanto na região mais blindada do espectro, observam-se os quatro sinais referentes aos carbonos da butila ligada ao selênio, sendo o primeiro sinal em 13,7 ppm referente ao C-1, já o sinal seguinte em 23,2 ppm referente ao C-2 e os próximos sinais e em 31,5 ppm e 32,5 ppm correspondem aos C-3 e C-4, respectivamente.



Figura 5: Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **3g**.

Ainda, a fim de complementar a elucidação do composto 3g foi realizado um experimento de RMN de ⁷⁷Se onde observam-se dois sinais referentes aos dois átomos de selênios presentes na molécula (Figura 6). O sinal mais blindado em 280,3 ppm é referente ao selênio ligado a butila e o mais desblindado em 388,9 ppm é referente ao selênio ligado a fenila.



Figura 6: Espectro de RMN de ⁷⁷Se{¹H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3g.

4.4 Estudo de mecanismo

Com o propósito de explicar o mecanismo reacional envolvido na formação dos calcogenilfenantrenos **3**, foram realizados experimentos controle (Esquema 9). Nesse sentido, para verificar se a reação ocorre por via iônica ou radicalar, foram realizados testes de controle entre o selenoalquino **1a** e o disseleneto de difenila **2a** nas condições otimizadas (Tabela 1, linha 2) na presença de 3 equivalentes dos inibidores radicalares, *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), di-*terc*-butilmetilfenol (BHT) e o 1,1-difeniletileno (Esquema 9a). Nestes experimentos, após 1,5 h de reação o produto **3a** foi obtido em apenas 25% de rendimento quando foi utilizado o TEMPO. Tais resultados indicam que a reação não ocorre apenas por via radicalar, mas que pode ocorrer em parte por via iônica, visto que os inibidores radicalares não foram capazes de inibir completamente a formação do produto **3a**.

Já ao utilizar o inibidor radicalar BHT (Esquema 9b) o produto **3a** foi obtido com 40% de rendimento. Em contraste, quando o 1,1-difeniletileno foi utilizado o fenantreno **3a** foi obtido com 45% de rendimento juntamente com a formação do seleneto vinílico **5** em 30% de rendimento, indicando assim que nessa reação há formação de uma espécie radicalar de selênio

(Esquema 9c). Adicionalmente, foi conduzido a reação sem a presença de Oxone[®], nas condições pré-estabelecidas e o produto **3a** não foi obtido (Esquema 9d), mostrando que o Oxone[®] é imprescindível que a reação ocorra.



Esquema 9

Adicionalmente, a fim de entender o mecanismo reacional envolvido na formação do espirociclo **4a**, um experimento controle foi conduzido utilizando o inibidor radicalar 1,1difeniletileno nas condições pré-estipuladas, utilizando o difenilselenoalquino **1i** metoxi *para* substituído e disseleneto de difenila **2a** (Esquema 10). Nessa reação o produto **4a** foi obtido em 22% de rendimento após 1 h, indicando que a reação ocorre por uma via predominantemente radicalar.



Esquema 10

Assim, com base nos resultados obtidos e considerando os trabalhos descritos na literatura.^{19b,22} um mecanismo plausível para a formação dos calcogenilfenantrenos **3** a partir da reação dos calcogenoalquinos 1 com os dicalcogeneto de diorganoíla 2 promovido por Oxone[®] é apresentado nos Esquemas 11 e 12. Por uma via radicalar, a qual é predominante na reação, primeiro o peroximonossulfato de potássio, que é o componente ativo do Oxone se dissocia nos radicais •OH e •OSO₃K. Na sequência, a transferência de um único elétron (SET) a partir do dicalcogeneto de diorganoíla 2 para uma espécie radical presente no meio reacional fornece o cátion radical I. Após, ocorre a interação do cátion radicalar I com a tripla ligação do calcogenoalquino 1, formando o intermediário vinílico radicalar II, que é convertido para o intermediário III após um deslocamento do porção YR⁴ por um nucleófilo presente no meio reacional (Esquema 11). A espécie $NuYR^4$ liberada é transformada no cátion radical organilcalcogênio I que fica disponível para uma nova reação. Em seguida, o radical III passa por ciclização intramolecular formando o radical IV, que é oxidado pelo Oxone[®], gerando o cátion intermediário V que ao ser desprotonado fornece o produto desejado 3 (Esquema 11). Para os calcogenoalquinos **1h** e **1i** com $R^2 = F$ ou CH₃O, o intermediário **III** sofre uma ciclização 5-exo-trig (ipso-ciclização) para gerar o intermediário VI. Em seguida, VI reage com o radical •OH para produzir o intermediário VII. Em seguida, VII é convertido no selenoespiro(ciclohexano-1,1'-indeno)-2,5-dien-4-ona 4 por uma defluoração ou desmetoxilação sequencial e uma abstração de prótons (Esquema 11).

Mecanismo radicalar:

Dissociação do componente ativo do Oxone



No caso do mecanismo iônico, a primeira etapa é a formação das espécies eletrofílicas de calcogênio através da reação entre o dicalcogeneto de diorganoíla 2 e KHSO₅, gerando dois intermediários ativos o **VIII** e **IX**. Posteriormente, o intermediário **IX** é ativado no meio ácido para formar o eletrófilo ativo **IX'** (Esquema 12). Na etapa de ciclização, o calcogenoalquino **1** reage com as espécies eletrofílicas **VII** ou **IX'** para formar o intermediário calcogenirânio **X** liberando o ânion sulfato (KSO₄⁻) e água (H₂O) para o meio. Posteriormente, ocorre uma carbociclização intramolecular 6-*endo*-dig para formar o intermediário **XI**, que sofre um

processo de desprotonação pelas espécies presentes no meio reacional (SO_4^{-2}, HSO_4^{-}) , para reestabelecer a aromaticidade do fenantreno **3** (Esquema 12).

Mecanismo iônico:

Dissociação do componente ativo do Oxone

$$R^{4}Y - YR^{4} + HO_{7}OSO_{3}K \xrightarrow{-KSO_{4}} \begin{bmatrix} R^{4}Y - YR^{4} \\ OH \end{bmatrix} \longrightarrow R^{4}YOSO_{3}K + R^{4}YOH$$

$$VIII IX$$

Ativação do intermediário IX



Esquema 12

5 Considerações finais

Com base no que foi proposto inicialmente, desenvolveu-se pela primeira vez a síntese de 9,10-bis(organocalcogenil)fenantrenos e seleno-espiro(ciclohexano-1,1'-indeno)-2,5-dien-4-ona através da ciclização intramolecular de calcogenoalquinos, por espécies radicalares e eletrofílicas de calcogênio geradas *in situ* a partir da reação entre dicalcogenetos de diorganoíla e Oxone[®], utilizando acetonitrila como solvente à 80 °C em atmosfera aberta. Foram obtidos 15 compostos com grande escopo reacional, em rendimentos que variaram de moderados a excelentes (55-97%) após 1,5-24 h de reação.

O método se mostrou versátil frente a utilização de diferentes dicalcogenetos de diorganoíla **2** substituintes com doadores e retiradores de elétrons ligados ao anel aromático, bem como para grupos volumosos, heteroaromático e alifático e calcogenoalquinos **1** substituídos em diferentes posições da estrutura. Ainda, foi possível observar o comportamento para a formação de um mesmo produto utilizando substituintes no alquino ou no dicalcogeneto de difenila, assim gerando um estudo de reatividade, no qual foi possível comparar a reatividade para a obtenção do mesmo produto, como no caso do produto **3h**, que não foi obtido pela reação entre o dissulfeto de difenila **2h** e o selenoalquino **1a**, porém ao utilizar o tioalquino **2a** o produto foi obtido em excelente rendimento.

Quanto às perspectivas futuras referentes a este trabalho, ele se encontra em fase final dos estudos experimentais e em fase inicial de redação e com expectativa de publicação em um periódico da área.

6 Parte experimental

A seguir serão descritos os equipamentos e metodologias utilizadas para a síntese dos compostos obtidos, assim como alguns métodos empregados para a purificação dos materiais de partida e seus respectivos produtos.

6.1 Materiais e métodos

A seguir serão apresentados os métodos de caracterização dos reagentes utilizados e produtos obtidos, também serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção dos materiais de partida e o procedimento desenvolvido para a obtenção dos produtos de interesse.

6.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se, ¹²⁵Te e ¹⁹F foram obtidos em um espectrômetro de RMN Bruker Avance III HD, que opera na frequência de 400 MHz (Laboratório de RMN -Universidade Federal de Pelotas – UFPel – Pelotas – RS). Os deslocamentos químicos (d) estão relacionados em parte por milhão (ppm), em relação ao padrão interno trimetilsilano (TEM), utilizado como padrão interno d = 0.0 ppm em CDCl₃ para os espectros de RMN de ¹H, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dupleto, dd = duplo dupleto,ddd = duplo duplo dupleto, t = tripleto, td = triplo dupleto, quint = quinteto, sext = sexteto e m= multipleto), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) foi expressa em Hertz (Hz). Os espectros de RMN de ¹³C foram realizados a 100 MHz e referenciados ao clorofórmio deuterado (CDCl₃, d = 77,23 ppm) como padrão interno. Já os espectros de RMN de ⁷⁷Se foram realizados a 76 MHz utilizando o disseleneto de difenila (C₆H₅SeSeC₆H₅, d = 463,0 ppm) como padrão interno em CDCl₃. Os espectros de RMN de ¹²⁵Te foram registrados a 126 MHz utilizando o ditelureto de difenila (C₆H₅SeSeC₆H₅, d = 422,0 ppm) como padrão interno em CDCl₃. Já os espectros de RMN de ¹⁹F foram realizados a 376 MHz utilizando o trifluor-tolueno (C₆H₅CF₃, d = -63,7 ppm) como padrão interno em CDCl₃.

6.1.2 Espectrometria de massas de Baixa Resolução (EM)

Os espectros de massa (EM) de baixa resolução foram medidos em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas GCEM-QP2010 Plus Shimadzu (Central Analítica – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos – Universidade Federal de Pelotas
- UFPel - Pelotas - RS). Seus fragmentos estão descritos na relação entre unidade de massa atômica e sua carga (*m*/*z*), com sua abundância relativa expressa em porcentagem (%).

6.1.3 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR)

As análises de espectrometria de massas de alta resolução (EMAR) por ionização química à pressão atmosférica (APCI-QTOF) foram realizadas em um instrumento Bruker Daltonics micrQTOF-Q II em modo positivo (Universidade de Caxias do Sul – UCS – Caxias do Sul – RS). As amostras foram solubilizadas em acetonitrila de grau HPLC e injetadas na fonte APCI por meio de uma seringa a uma taxa de fluxo de 5,0 μ L min⁻¹. Os seguintes parâmetros do instrumento foram aplicados: as voltagens de capilar e cone foram ajustadas para +3500 V e -500 V, respectivamente, com uma temperatura de dessolvatação de 180 °C. Para a aquisição e processamento dos dados, utilizou-se o software Compass 1.3 para o micrOTOF-Q II (Bruker daltonics, USA). Os dados foram coletados na faixa *m/z* de 50-1200 à velocidade de duas varreduras por segundo.

6.1.4 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (P. F.) foram determinados em um aparelho Marte, modelo PDF III.

6.1.5 Ultrassom

Para a realização da reação no ultrassom, foi utilizado um aparelho da marca Cole Parmer modelo CPX 130, com uma frequência de 20 KHz, e potência máxima de 130 W.

6.1.6 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais²⁵. O THF foi refluxado sobre sódio metálico, utilizando como indicador a benzofenona e destilado imediatamente antes do uso. Os solventes hexano, acetato de etila e diclorometano foram purificados através de destilação fracionada. Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

Os materiais de partida não disponíveis comercialmente ou de difícil aquisição utilizados foram sintetizados no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da UFPel, sendo que os reagentes necessários para a síntese dos mesmos, foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação. A concentração do *n*-butil-lítio foi determinada através de titulação do mesmo com isopropanol, utilizando-se 1,10-fenantrolina como indicador. O selênio elementar utilizado (~200 mesh – ALDRICH) foi seco em estufa a 80 °C durante 12 horas.

Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna (CC), utilizando-se sílica gel 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente hexano ou uma mistura de hexano/acetato de etila, de acordo com as polaridades dos produtos obtidos. As placas de cromatografia em camada delgada (CCD) foram obtidas de fontes comerciais (Sílica G/UV₂₅₄ 0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação luz ultravioleta, iodo e solução ácida de vanilina.

6.2 Procedimentos experimentais

A seguir são listados os procedimentos experimentais realizados para a obtenção dos materiais de partida de acordo com o descrito na literatura e do produto obtido a partir dos testes realizados.

6.2.1 Procedimento para preparação dos difenil-2-alquino 1¹⁶

Etapa 1: Primeiramente, em um balão de duas bocas equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio adicionou-se o 2-bromobenzaldeido (5 mmol) e o ácido borônico correspondente (10 mmol), com K₃PO₄ (10 mmol, 2,12 g) e o 1,4-dioxano (12 ml) como solvente, então a mistura foi deixada por 2 min, logo após, foi adicionado o Pd(PPh₃)₄(5 mol%, 0,2889 g), então a reação foi aquecida a 50 °C e deixada por 12 h. Decorrido o tempo reacional, a mistura foi recebida com solução aquosa de NaCl (15 ml) e o produto foi extraído com acetato de etila (3x 10 mL) e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ e o solvente retirado sob vácuo. O produto resultante foi purificado por cromatografia utilizando silica/gel e hexano/acetato de etila como eluente, assim separando o produto de interesse (1,1'-difenil)-2-carbaldeído **4**.

Etapa 2: Utilizando um balão de duas bocas equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio o qual o produto (1,1'-difenil)-2-carbaldeído **4** (5 mmol) foi adicionado juntamente do diclorometano seco (10 mL) e solução de CBr₄ (1,965 g, 6,0 mmol) em diclorometano seco (10 ml). O sistema foi resfriado a 0 °C para a adição gota a gota do Ph₃P (3,275 g; 12,5 mmol) durante 30 min. Posteriormente, a reação foi mantida a temperatura ambiente por 3 h e ao decorrer deste tempo adicionou-se (30 mL) de hexano e a solução foi filtrada em sílica gel.

Etapa 3: Em um balão de duas bocas equipado com agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio colocou-se o dibromoalqueno **6** (5 mmol) e THF (10 mL). Então, utilizando banho de gelo, o sistema foi resfriado a 0 °C para adicionar o BuLi gota a gota e deixou-se reagir por 5 min para então adicionar-se lentamente o dicalcogeneto **2** (5 mmol) solubilizados em 5 mL de THF. Após, foi retirado o banho de gelo e a reação seguiu em temperatura ambiente por 2h. Decorrido esse período, adicionou-se 15 mL de solução saturada de NH₄Cl e o produto foi extraído com acetato de etila (3x 10,0 mL). A fase orgânica foi separada, seca com MgSO₄ anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo orgânico foi purificado por cromatografia em coluna usando sílica gel e hexano/acetato de etila como eluente para obter os compostos **1a-l**.



{[1,1'-Bifenil]-2-iletinil}(4-metilfenil)seleno (**1b**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); Rendimento: 1,39 g (80 %); óleo amarelo. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,59-7,52 (m, 3H); 7,40-7,31 (m, 5H); 7,29-7,25(m, 1H); 7,19 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,01 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 2,29 (s, 3H). RMN de

¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 143,8; 140,7; 137,1; 133,0; 130,4; 129,7; 129,4; 128,6; 128,2; 127,6; 127,2; 125,0; 121,9; 102,5; 72,7; 21,2. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 267,5. EM (rel. int., %) *m*/*z*: 348(M⁺, 25,3), 268 (100,0), 252 (97,5), 182 (33,1), 176 (18,7), 165 (31,5).



{[1,1'-Bifenil]-2-iletinil}(4-clorofenil)seleno (**1c**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); Rendimento: 0,8280 g (75%); óleo amarelo. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,57-7,54 (m, 3H); 7,42-7,35 (m, 5H); 7,33-7,28 (m, 1H); 7,18-7m12 (m, 4H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) =

143,9, 140,7, 133,2, 132,8, 130,3, 129,75, 129,69, 129,4, 128,8, 128,3, 127,7, 127,3, 127,2, 121,7, 103,5, 71,6. RMN de 77 Se{ 1 H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 277,8. EM (rel. int., %) *m/z*: 370 (11,0), 368 (24,8), 290 (24,4), 288 (74,7), 257 (15,6), 252 (100,0), 176 (24,3), 165 (51,8). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₀H₁₃ClSe [M]⁺: 367,9864; obtido: 367,9862.





{[4'-Cloro-(1,1'-bifenil)-2-il]etinil}(fenil)seleno (**1g**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); rendimento: 1,0377 g (94%); sólido branco, p.f.: 87-89 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,56 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,48 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,37-7,27 (m, 7H); 7,25-7,19 (m, 3H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 142,4, 139,1, 133,7, 132,9, 130,8, 129,7, 129,5,

129,3, 128,7, 128,6, 128,5, 127,6, 127,3, 121,9, 102,5, 73,0. RMN de 77 Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 274,9. EM (rel. int., %) m/z: 370 (12,1), 368 (27,8), 290 (16,2), 288 (44,0), 256 (14,3), 252 (100,0), 176 (17,5), 169 (29,0).



{[4'-Fluoro-(1,1'-bifenil)-2-il]etinil}(fenil)seleno (**1h**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); rendimento: 0,7287 g (69%); sólido amarelado, p.f.: 48-50 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,56 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,52 (dd, *J* = 8,5, 5,5 Hz, 2H); 7,37-7,27 (m, 5H); 7,23-7,20 (m, 3H); 7,04 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 162,6 (d, *J* = 245,0

Hz), 142,7, 136,6 (d, J = 3,3 Hz), 132,9, 131,1 (d, J = 8,1 Hz), 129,63, 129,59, 129,3, 128,74, 128,68, 127,4, 127,3, 121,9, 115,2 (d, J = 21,3 Hz), 102,7, 72,7. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 274,4. RMN de ¹⁹F{¹H} (CDCl₃, 376 MHz) δ (ppm) = -115,0. EM (rel. int., %) m/z: 352 (30,8), 350 (17,5), 272 (100,0), 270 (65,7), 257 (5,0), 183 (28,7), 169 (34,1).



{(4,5-Dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)etinil}(fenil)selano (1j): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila 90:10); Rendimento: 1,1800 g (60%); sólido branco, p.f.: 66-67 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,57 (dd, J = 8,1 e 1,3 Hz, 2H); 7,41-7,27 (m, 5H); 7,18-7,17 (m, 3H);

7,05 (s, 1H); 6,85 (s, 1H); 3,87 (s, 6H). RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (CDCl₃, 100 MHz) d (ppm) = 149,6; 147,9; 140,5; 137,8; 129,5; 129,3; 129,1; 128,9; 128,2; 127,4; 126,9; 115,3; 113,6; 112,5; 102,9; 69,8; 56,1; 56,0. RMN de ${}^{77}Se{}^{1}H{}$ (CDCl₃, 76 MHz) d (ppm) = 273,0. EM (rel. int., %) m/z: 394 (45,4), 314 (100,0), 267 (24,8), 239 (35,9), 225 (52,2), 165 (15,7).



{(4-Fluor-[1,1'-bifenil]-2-il)etinil}(fenil)selano (**1k**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); Rendimento: 1,2294 g (70%); óleo amarelado. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) *d* (ppm) = 6,67-6,65 (m, 2H); 6,52-6,49 (m, 3H); 6,44-6,37 (m, 4H); 6,33-6,31 (m, 3H); 6,17 (td, J = 8,4 e 2,7 Hz, 1H). RMN de ¹³C{¹H}

 $(CDCl_3, 100 \text{ MHz}) d (ppm) = 161,6 (d, J = 245,5 \text{ Hz}), 140,0 (d, J = 3,3 \text{ Hz}), 139,7, 131,3 (d, J = 8,5 \text{ Hz}), 129,7, 129,4, 129,1, 128,5, 128,3, 127,7, 127,2, 123,4 (d, J = 9,6 \text{ Hz}), 119,0 (d, J = 22,9 \text{ Hz}); 115,9 (d, J = 21,1 \text{ Hz}), 101,9, 73,9. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) d (ppm) = 275,8. RMN de ¹⁹F{¹H} (CDCl₃, 376 MHz) d (ppm) = -115,30 (td, J = 8,6 e 6,0 \text{ Hz}). MS (rel. int., %)$ *m/z*: 352 (31,9), 350 (18,5), 274 (16,6), 271 (100,0), 270 (70,2), 183 (54,1), 169 (47,2).



2-(Feniletinil)-1,1'-bifenil (**1**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano); rendimento: 0,6099 g (80%); óleo incolor. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,67-7,63 (m, 3H); 7,47-7,36 (m, 5H); 7,33-7,29 (m, 3H); 7,28-7,24 (m, 3H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 144,1, 140,8, 133,0, 131,6, 129,7, 129,6, 128,7, 128,4, 128,3, 128,1, 127,7, 127,3, 123,7, 121,8, 92,4, 89,6. EM (rel. int., %) m/z: 254 (76,7),

253 (100,0), 252 (72,0), 250 (25,7), 126 (25,4). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₀H₁₄ [M]⁺: 254,1090, obtido: 254,1086.

6.2.2 Procedimento para preparação dos dicalcogenetos de diorganoíla 2

Dicalcogenetos de diarila: Em um balão reacional de 100 mL de duas bocas munido de agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio, conectou-se um condensador de refluxo,

adicionou-se magnésio metálico (0,75 g; 31 mmol), iodo e THF seco (5 mL). Em seguida, com a ajuda de um funil de adição de líquidos foram adicionados aproximadamente 17% de uma solução de brometo de arila (30 mmol) em THF seco (25 mL). Após alguns minutos de agitação (ou seja, após o desaparecimento da coloração do iodo, indicando o início da reação), foi adicionado gota a gota o restante da solução de brometo de arila, e mantido sob agitação até que praticamente todo o magnésio fosse consumido. Em seguida, substituiu-se rapidamente o funil de adição de líquidos por um de adição de sólidos, através do qual passou-se a adicionar calcogênio elementar (31 mmol) em pequenas porções por um período de 30 minutos. Após o consumo de todo o calcogênio adicionou-se, cuidadosamente, uma solução saturada de cloreto de amônio (25 mL). Deixou-se o sistema aberto por 12 horas para que ocorresse a oxidação para o dicalcogeneto de diorganoíla. O produto foi extraído do sistema reacional com acetato de etila (5x 50 mL), seco sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O produto, quando sólido, foi obtido puro após recristalização em hexano.

Dicalcogeneto de dibutila: Em uma suspensão do calcogênio elementar (50 mmol) e THF (50 mL) sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se lentamente o ^{*n*}BuLi (1,1 equiv) a -78 °C. A mistura foi agitada durante 1 h a temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se etanol e, após alguns minutos adicionou-se lentamente uma solução saturada de cloreto de amônio (25 mL) e a solução foi diluída com acetato de etila (30 mL). Agitou-se a mistura por 24 h em contato com o ar atmosférico. Posteriormente a fase orgânica foi separada e lavada com água (3 x 20 mL) e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel utilizando hexano como eluente.

6.2.3 Síntese do 9,10-diorganocalcogenilfenantreno 3a-t.

Em um tubo equipado com agitação magnética foi adicionado o calcogenoalquino **1** (0,250 mmol), o dicalcogeneto de diorganoíla **2** (0,125 mmol), o Oxone[®] (KHSO₅ .¹/₂ KHSO₄.¹/₂K₂SO₄, MM = 307 g.mol⁻¹, 0,25 mmol, 0,077 g) e CH₃CN (2,0 mL). O tubo foi aquecido a 80 °C (utilizando banho de óleo) e permaneceu sob agitação magnética pelo tempo indicado nos Esquemas 7 e 8 e na Tabela 2. O progresso da reação foi monitorado por CCD até o consumo dos materiais de partida. Após esse período, a mistura resultante foi arrefecida à temperatura ambiente e recebida em água (10,0 mL) e o produto foi extraído com acetato de etila (3x 10,0 mL). A fase orgânica foi separada, seca com MgSO₄ anidro e o solvente foi

removido sob pressão reduzida. O resíduo orgânico foi purificado por cromatografia em coluna usando sílica gel e hexano/acetato de etila como eluente para obter os compostos 3a-q.



9,10-di(fenilselanil)fenantreno (3a): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,1099 g (90%); sólido amarelo, p.f.: 147-149 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,75 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 8,68 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 7,64 (ddd, J = 8,3; 6,8 e 1,4)Hz, 2H); 7,51 (ddd, J = 8,3; 6,8 e 1,4 Hz, 2H); 7,17-7,15 (m, 4H); 7,08-7,04 (m, 6H). RMN de ${}^{13}C{1H}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 140,0; 134,4; 133,3; 132,4; 131,8; 129,9; 129,4; 128,0; 127,8; 126,2; 123,0. RMN de 77 Se{ 1 H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 399,2. EM (rel. int., %) m/z: 490 (7,3), 332 (11,1), 281 (24,8), 253 (30,4), 207 (67,0), 44 (100,0). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₆H₁₈Se₂ [M]⁺: 489,9738, obtido: 489,9729.



(4-Metoxifenil)[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]seleno (3b): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 95:5); rendimento: 0,1192 g (92%); sólido amarelo esverdeado, p.f.: 79-81 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,80 (d, J = 8,3 Hz, 1H); 8,71 (d, J = 8,3 Hz, 1H); 8,64 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,63-7,58 (m, 2H);

7,53-7,46 (m, 3H); 7,18 (d, J = 8,5 Hz, 2H); 7,15-7,12 (m, 2H); 7,06-7,04 (m, 3H), 6,61 (d, J = 8,5 Hz, 2H); 3,63 (s, 2H). RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 158,7, 141,2, 139,2, 134,5, 133,3, 132,6, 132,4, 132,3, 131,8, 131,6, 129,7, 129,3, 129,2, 127,91, 127,86, 127,8, 127,7, 126,1, 124,2, 123,01, 122,98, 115,1, 55,3. RMN de 77 Se{ 1 H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 393,3, 384,3. EM (rel. int., %) m/z: 520 (84,9), 363 (63,0), 332 (58,3), 281 (41,4), 256 (45,1), 252 (100,0), 239 (50,8), 207 (40,5), 44 (26,4). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₇H₂₀OSe₂ [M]⁺: 519,9844, obtido: 519,9843.

(4-Clorofenil)[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]seleno (3c): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); Se SeC₆H₅ rendimento: 0,1242 g (95%); amarelo sólido, p.f.: 121-123 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,75 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8,67 (d, J = 7,5 Hz, 1H); 8,66 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,63 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 3c

7,51 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 7,14-7,12 (m, 2H); 7,06-7,04 (m, 4H); 6,98 (d, J = 8,5 Hz, 2H). RMN

de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 140,1, 139,7, 134,2, 133,3, 133,0, 132,5, 132,4, 132,2, 131,9, 131,8, 131,2, 129,8, 129,43, 129,41, 128,2, 128,1, 128,0, 127,9, 127,8, 126,3, 123,13, 123,05. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 397,2, 396,3. EM (rel. int., %) m/z: 526 (28,4), 524 (57,5), 366 (17,2), 332 (82,0), 256 (43,9), 252 (100,0), 207 (25,4), 176 (38,7), 44 (24,7). HREM (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₆H₁₇ClSe₂ [M]⁺: 523,9344, obtido: 523,9339.



(4-Fluorofenil)[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]seleno (**3d**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0.1139 g (90%); pale amarelo sólido, p.f.: 146-148 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,75- 8,72 (m, 2H); 8,67 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,64 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 7,54-7,49 (m, 2H); 7,17-7,12 (m, 4H); 7,06-7,04 (m, 3H); 6,75 (t, *J* = 8,4 Hz, 2H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100

MHz) δ (ppm) = 161,8 (d, 1*J*C-F = 244.3 Hz), 140,4, 139,8, 134,3, 133,3, 133,1, 132,2 (d, 3*J*C-F = 7,7 Hz), 131,9, 131,8, 129,9, 129,8, 129,4, 128,6 (d, 4*J*C-F = 3,3 Hz), 128,12, 128,08, 127,9, 127,8, 126,2, 123,1, 123,0, 116,5 (d, 2*J*C-F = 21,6 Hz). RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 395,9, 391,8. RMN de ¹⁹F{¹H} (CDCl₃, 376 MHz) δ (ppm) = -116,0. EM (rel. int., %) m/z: 508 (27,4), 351 (13,6), 333 (17,3), 332 (16,1), 270 (29,5), 252 (43,2), 207 (15,0), 176 (22,7), 44 (100,0). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₆H₁₇FSe₂ [M]⁺: 507,9644, obtido: 507,9634.



Mesitil[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]seleno (**3e**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,1091 g (82%); sólido amarelo pálido, p.f.: 160-162 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,62 (t, *J* = 9,0 Hz, 2H); 8,58 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 8,46 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 7,60-7,54 (m, 2H); 7,46-7,40 (m, 2H); 7,12 (dd, *J* = 6,5 e 3,0 Hz, 2H); 7,06-7,02 (m, 3H); 6,75 (s, 2H); 2,21 (s, 6H); 2,16 (s,

3H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 143,2, 141,1, 137,6, 134,8, 134,2, 133,4, 133,1, 132,6, 131,3, 130,9, 130,3, 129,6, 129,34, 129,26, 127,8, 127,7, 127,2, 127,1, 126,0, 123,1, 122,9, 24,2, 21,1. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 379,3, 338,1. EM (rel. int., %) m/z: 532 (66,5), 530 (59,6), 375 (27,7), 332 (51,1), 294 (100,0), 279 (59,4), 252 (81,0),

207 (54,8), 176 (32,4). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₉H₂₄Se₂ [M]⁺: 532,0209, obtido: 532,0203.



2-{[10-(Fenilselanil)fenantren-9-il]selanil}tiofeno (**3f**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,0682 g (55%); sólido amarelo pálido, p.f.: 126-128 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,97 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 8,71 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 8,66 (t, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,68 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H); 7,65-7,59 (m, 2H);

7,49 (t, J = 7,7 Hz, 1H); 7,19-7,15 (m, 4H); 7,11-7,05(m, 3H); 6,81 (t, J = 4,4 Hz,1H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 141,8, 138,8, 134,4, 133,6, 133,1, 133,0, 132,4, 132,2, 131,9, 131,8, 129,9, 129,8, 129,7, 129,44, 129,4, 128,0, 127,8, 127,7, 127,6, 126,2, 123,1, 123,0. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 394,7, 321,1. EM (rel. int., %) m/z: 496 (64,5), 494 (59,1), 339 (62,7), 332 (27,0), 258 (100,0), 252 (94,5), 207 (34,8), 176 (47,7), 44 (41,0). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₄H₁₆SSe₂ [M]⁺: 495,9301, obtido: 495,9296.



Butil[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]seleno (**3g**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,1034 g (88%); sólido laranja, p.f.: 40-42 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,92 (dd, *J* = 7,6, 1,7 Hz, 1H); 8,68 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 8,65 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 7,70-7,62 (m, 2H);

7,59 (t, J = 7,6 Hz, 1H); 7,47 (t, J = 7,6 Hz, 1H); 7,16-7,13 (m, 2H); 7,10-7,04 (m, 3H); 2,89 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,53 (quint, J = 7,4 Hz, 2H); 1,30 (sext, J = 7,4 Hz, 2H); 0,75 (t, J = 7,4 Hz, 3H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 140,9, 138,7, 134,8, 133,7, 133,1, 132,5, 132,1, 131,5, 131,4, 129,3, 127,8, 127,7, 127,6, 127,5, 125,9, 123,1, 122,9, 32,5, 31,5, 23,2, 13,7. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 388,9, 280,3. EM (rel. int., %) m/z: 470 (51,7), 413 (38,9), 333 (51,7), 332 (100,0), 256 (56,5), 252 (72,1), 207 (42,0), 176 (59,1), 44 (92,5). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₄H₂₂Se₂ [M]⁺: 470,0051, obtido: 470,0051.



Fenil[10-(fenilselanil)fenantren-9-il]sulfeno (**3h**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,0939 g (85%); amarelo sólido, p.f.: 148-150 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,66-8,59 (m, 4H); 7,59-7,55 (m, 2H); 7,47 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 7,43 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,08 (dd, *J* = 6,3 e 2,7 Hz, 2H); 7,01 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 6,97 (d, *J* = 6,3 Hz, 2H); 6,95 (d, *J* = 2,0 Hz, 200 Hz

2H), 6,93-6,90 (m, 3H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 140,3, 138,6, 137,8, 134,0, 133,2, 132,8, 132,3, 131,93, 131,86, 130,1, 129,6, 129,3, 129,1, 128,3, 128,1, 127,9, 127,7, 126,8, 126,2, 125,3, 123,1, 123,0. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 366,3. EM (rel. int., %) m/z: 442 (55,3), 333 (14,7), 285 (100,0), 256 (9,9), 252 (67,2), 207 (22,4), 176 (12,2), 44 (29,9). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₆H₁₈SSe [M]⁺: 442,0290, obtido: 442,0277.



9,10-di(butilselanil)fenantrene (**3k**): Purificado por coluna cromatografia (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,0990 g (88%); sólido azulado, p.f.: 36-38 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,88-8,86 (m, 2H); 8,67-8,63 (m, 2H); 7,65-7,60 (m, 4H); 2,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H); 1,60 (quint, *J* = 7,4 Hz, 4H); 1,37 (sext, *J* = 7,4 Hz, 4H); 0,81 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H). RMN de ¹³C{¹H}

 $(CDCl_3, 100 \text{ MHz}) \delta (ppm) = 139,8, 133,6, 132,0, 131,0, 127,5, 127,3, 127,3, 123,0, 32,6, 31,6, 23,3, 13,7. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl_3, 76 MHz) <math>\delta (ppm) = 268,7. EM$ (rel. int., %) m/z: 450 (66,0), 393 (41,8), 337 (100,0), 256 (61,5), 178 (41,9), 176 (65,1), 44 (59,9). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₂H₂₆Se₂ [M]⁺: 450,0363, obtido: 450,0385.

(2-Metilfenantrene-9,10-diil)bis(fenilseleno) (**3l**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,1147 g (91%); amarelo sólido, p.f.: 157-159 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,63 (dd, *J* = 8,4 e 0,9 Hz, 1H); 8,56 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 8,49 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,54 (ddd, *J* = 8,3, 7,0 e 1,2 Hz, 1H);



7,39 (dtd, J = 8,2, 3,2 e 1,1 Hz, 2H); 7,12-7,09 (m, 2H); 7,08-7,05 (m, 2H); 7,00-6,95 (m, 6H); 2,37 (s, 3H). RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 139,8, 137,7, 134,5, 134,4, 133,4, 132,9, 132,3, 132,0, 131,8, 130,0, 129,8, 129,7, 129,37, 129,36, 128,0, 127,4, 126,2, 126,1,

123,0, 122,8, 21,8. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 396,6, 395,3. EM (rel. int., %) m/z: 504 (74,3), 347 (70,9), 332 (91,4), 266 (100,0), 252 (92,5), 207 (40,3), 44 (16,4).



(2-Clorofenantreno-9,10-diil)di(fenilseleno) (**3m**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,1048 g (80%); sólido esverdeado, p.f.: 153-155 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,79 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H); 8,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H); 8,60 (dd, *J* = 8,5 e 4,0 Hz, 2H); 7,65 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,58 (dd, *J* = 8,8 e 1,7 Hz, 1H); 7,52 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,19 (dd, *J*

= 6,3 e 2,7 Hz, 2H); 7,15 (dd, J = 6,2, 2,7 Hz, 2H); 7,10-7,07 (m, 6H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 141,6, 138,8, 134,5, 134,2, 133,84, 133,82, 133,2, 132,6, 131,5, 131,2, 130,3, 130,1, 130,0, 129,54, 129,46, 128,43, 128,40, 128,1, 126,6, 126,4, 124,8, 123,0. RMN de ⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 402,0, 399,1. EM (rel. int., %) m/z: 526 (20,9), 524 (44,6), 366 (35,7), 332 (100,0), 281 (43,2), 252 (73,8), 207 (91,7), 44 (71,2).



(2-Fluorofenantreno-9,10-diil)di(fenilseleno) (**3n**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,0633 g (50%); amarelo sólido, p.f.: 147-149 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,73 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 8,65 (dd, *J* = 9,1 e 5,6 Hz, 1H); 8,58 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 8,45 (dd, *J* = 11,4 e 2,4 Hz, 1H); 7,64 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,49 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,39-7,34

(m, 1H); 7,18-7,15 (m, 4H); 7,08-7,06 (m, 6H). RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 162,0 (d, 1JC-F = 244,9 Hz), 141,7, 138,9 (d, 4JC-F = 3,7 Hz), 135,2 (d, 3JC-F = 8,8 Hz), 134,2, 133,8, 132,9, 132,6, 131,4, 130,0, 129,5, 129,4, 128,4, 128,34, 128,32, 127,6, 126,5, 126,4, 125,5 (d, 3JC-F = 8,7 Hz), 122,9, 117,0 (d, 2JC-F = 23,9 Hz), 116,9 (d, 2JC-F = 23,8 Hz). RMN de^{77}Se{}^{1}H (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 403,2, 400,5. RMN de ${}^{19}F{}^{1}H$ (CDCl₃, 376 MHz) d (ppm) = -112,7. EM (rel. int., %) m/z: 508 (11,1), 506 (10,0), 351 (13,9), 350 (18,0), 281 (47,3), 270 (39,6), 206 (100,0), 44 (77,4).



Fenil(10-fenilfenantren-9-il)seleno (**3q**): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 98:2); rendimento: 0,0994 g (97%); sólido branco, p.f.: 91-93 °C. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 8,74 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H); 8,68 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 7,68-7,62 (m, 2H); 7,55 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,47-7,44 (m, 2H); 7,42-7,39 (m, 3H); 7,23-7,21 (m, 2H); 7,04-7,00 (m, 5H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100

MHz) δ (ppm) = 147,0, 142,2, 134,5, 132,7, 132,4, 131,3, 130,93, 130,86, 129,9, 129,4, 129,14, 129,12, 128,2, 127,84, 127,80, 127,7, 127,5, 127,3, 127,0, 125,7, 122,9, 122,8. RMN de⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 320,2. EM (rel. int., %) m/z: 410 (63,9), 330 (97,9), 253 (56,1), 252 (100,0), 250 (36,4), 207 (10,5), 44 (15,8). EMAR (APCI-QTOF) massa calculada para C₂₆H₁₈Se [M]⁺: 410,0570, obtido: 410,0568.



2',3'-di(fenilselanil)espiro[ciclohexano-1,1'-indene]-2,5-dien-4-ona (4a): Purificado por coluna cromatográfica (hexano/ acetato de etila = 90:10); rendimento: 0,0949 g (75%); óleo marrom. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 7,49 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H); 7,46 (dd, *J* = 6,5 e 3,0 Hz, 2H), 7,31-7,24 (m, 4H); 7,18 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H); 7,13 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 7,02 (d, *J* = 6,8 Hz, 1H); 6,22 (s, 4H). RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm)

= 186,2, 147,1, 144,7, 144,2, 142,9, 140,8, 135,6, 132,0, 130,4, 129,7, 129,5, 129,3, 128,91, 128,88, 128,3, 127,6, 127,3, 123,6, 122,7, 64,0. RMN de 77 Se{¹H} (CDCl₃, 76 MHz) δ (ppm) = 349,0, 303,5. EM (rel. int., %) m/z: 506 (10,0), 504 (5,6), 349 (18,0), 281 (47,3), 270 (39,6), 207 (100,0), 190 (16,2), 44 (77,4).

7 Espectros selecionados



Figura 7 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1b.



Figura 9 Espectro de RMN de ⁷⁷Se{¹H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 1b.



Figura 10 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1c.



Figura 11 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **1c**.



Figura 12 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 1c.



Figura 13 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1d.



Figura 14 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 1d.

— 163.2045



Figura 15 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 1d.



Figura 16 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1g.



Figura 17 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 1g.



— 274.9310

Figura 18 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 1g.



Figura 19 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1h.



Figura 20 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 1h.

— 274.4029



Figura 21 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 1h.



Figura 23 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 1j.



Figura 24 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 1j.



Figura 25 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 1k.



Figura 26 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 1k.



Figura 27 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 1k.



Figura 28 Espectro de RMN de ${}^{19}F{}^{1}H{}$ (376 MHz, CDCl₃) do composto 1k.



Figura 29 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 11.



Figura 30 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 11.



Figura 31 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3a.



Figura 32 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3a.



Figura 33 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 3a.





Figura 35 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3b.



Figura 36 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3b.



Figura 37 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3c.



Figura 38 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **3c**.





Figura 39 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 3c.





Figura 41 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3d.



Figura 42 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3d.



Figura 43 Espectro de RMN de ${}^{19}F{}^{1}H$ (376 MHz, CDCl₃) do composto 3d.



Figura 44 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3e.



Figura 45 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **3e**.



Figura 46 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto **3e**.



Figura 47 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3f.



Figura 48 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3f.


Figura 50 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3g.



Figura 51 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3g.



Figura 52 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 3g.



Figura 53 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3h.



Figura 54 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3h.

— 366.3074



Figura 55 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 3h.



Figura 56 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3k.



Figura 57 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H{}$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **3k**.



— 268.6939

Figura 58 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3k.



Figura 59 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 31.



Figura 60 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto **31**.



Figura 61 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 31.







Figura 63 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3m.



Figura 64 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto 3m.



Figura 65 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3n.



Figura 66 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 3n.



Figura 67 Espectro de RMN de 77 Se{ 1 H} (76 MHz, CDCl₃) do composto **3n**.

8,7663 8,7455 8,8745 8,8691 8,6691 7,6755 7,6455 7,7555 7,6455 7,7555



Figura 68 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 3q.







Figura 70 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 3q.



Figura 71 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 4a.



Figura 72 Espectro de RMN de ${}^{13}C{}^{1}H$ (100 MHz, CDCl₃) do composto 4a.

77



Figura 73 Espectro de RMN de 77 Se $\{^{1}H\}$ (76 MHz, CDCl₃) do composto 4a.

8 Referências

- (a) Bruice, P. Y. Química Orgânica, quarta edição, volume 2. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
 (b) Carey, F. A. Organic Chemistry, fourth edition. McGraw-Hill Higher Education, 2000.
- Tóth, B.; Hohmann, J.; Vasas, A. Phenanthrenes: A Promising Group of Plant Secondary Metabolites. J. Nat. Prod. 2017, 81 (3), 661–678. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.7b00619
- Wang, K.; Hu, Y.; Liu, Y.; Mi, N.; Fan, Z.; Liu, Y.; Wang, Q. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 12337–12342.
- Zhao, W.; Xu, L.-L.; Zhang, X.; Gong, X.-W.; Zhu, D.-L.; Xu, X.-H.; Wang, F.; Yang, X.-L. Fitoterapia 2018, 130, 247–250.
- (a)Jhingran, S.; Laxmikeshav, K.; Mone, S.; Rao K, V.; Shankaraiah, N. The Syntheses and Medicinal Attributes of Phenanthrenes as Anticancer Agents: A Quinquennial Update. *Curr. Med. Chem.* 2021, 28. DOI: 10.2174/0929867328666211018110223. (b) b) Wilson, S.; Ruenitz, P. C. J. Pharm. Sci. 1993, 82, 571–574.
- Wei, L.-Y.; Shi, Q.; Bastow, K. F.; Brossi, A.; Morris-Natschke, S. L.; Nakagawa-Goto, K.; Wu, T.-S.; Pan, S.-L.; Teng, C.-M.; Lee, K.-H. J. Med. Chem. 2007, 50, 3674–3680.
- 7. (a) Tanabe, A.; Nakashima, H.; Yoshida, O.; Yamamoto, N.; Tenmyo, O.; Oki, T. *J. Antibiot.* 1988, *41*, 1708–1710. (b) Saraswati, S., Kanaujia, P.K., Kumar, S. *et al.* Tylophorine, a phenanthraindolizidine alkaloid isolated from *Tylophora indica* exerts antiangiogenic and antitumor activity by targeting vascular endothelial growth factor receptor 2–mediated angiogenesis. *Mol Cancer* 12, 82 (2013). https://doi.org/10.1186/1476-4598-12-82. (c) Trivedi, J.; Tripathi, A.; Chattopadhyay, D.; Mitra, D. Plant-Derived Molecules in Managing HIV Infection. In *New Look to Phytomedicine*; Elsevier, 2019; pp 273–298. DOI: 10.1016/b978-0-12-814619-4.00011-2.
- Li, J.; Feng, W.; Dai, R.; Li, B. Recent Progress on the Identification of Phenanthrene Derivatives in Traditional Chinese Medicine and Their Biological Activities. *Pharmacol. Res.* - *Mod. Chin. Med.* 2022, *3*, 100078. DOI: 10.1016/j.prmcm.2022.100078
- Zhang, C.; Zhang, L.; Sun, C.; Sun, W.; Liu, X. BN-Phenanthrenes: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties. *Org. Lett.* 2019, *21* (10), 3476–3480. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00530.
 (b) He, B.; Tian, H.-K.; Geng, Y.-H.; Wang, F.-S.; Müllen, K. *Org. Lett.* 2008, *10*, 773–776.

- 10. M. Novota *et al.*, "New phenanthrene-based organic semiconductor material for electronic devices," *The Tenth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, Smolenice, Slovakia, 2014, pp. 1-4, doi: 10.1109/ASDAM.2014.6998655.
- 11. Kim, Y.-A.; Hwang, K.-I.; Kang, M.; Kim, N.-K.; Jang, S.-y.; Kim, I.-B.; Kim, J.; Kim, D.-Y. Org. Electron. 2017, 44, 238–246.
- (a) Radomska, D.; Czarnomysy, R.; Radomski, D.; Bielawska, A.; Bielawski, K. *Nutrients* 2021, *13*, 1649 (1-25); (b) Xia, X.; Zhang, X.; Liu, M.; Duan, M.; Zhang, S.; Wei, X.; Liu, X. *Food Funct.* 2021, *12*, 976-989; (c) Handa, E.; Puspitasari, I. M.; Abdulah, R.; Yamazaki, C.; Kameo, S.; Nakano, T.; Koyama, H. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2020, *62*, 126653.
- 13. (a) Jastrzebska, I.; Grzes, P. A.; Niemirowicz-Laskowska, K.; Car, H. J. Steroid Biochem. Mol.
 2021, 213, 105975 (1-18); (b) Martins, G. M.; Mendes, S. R. "7. Synthesis and Biological Activity of Five- and Six-Membered Se-Containing Heterocycles". In: Organoselenium Chemistry, editado por Ranu, B. C.; Banerjee, B. Berlin, Boston: De Gruyter, 2020, p. 277-304; (c) Jain, V. K.; Priyadarsini, K. I. Organoselenium Compounds in Biology and Medicine: Synthesis, Biological and Therapeutic Treatments, The Royal Society of Chemistry, Croydon, 2017.
- 14. (a) Xiao, X.; Guan, C.; Xu, J.;Fu, W.; Yu, L. *Green Chem.* 2021, 23, 4647-4655; (b) Singh, F. V.; Wirth, T. *Catal. Sci. Technol.* 2019, *9*, 1073-1091; (c) Shao, L.; Li, Y.; Lu, J.; Jiang, X. *Org. Chem. Front.* 2019, *6*, 2999-3041; (d) Lenardão, E. J.; Santi, C.; Sancineto, L. Organoselenium Compounds as Reagents and Catalysts to Develop New Green Protocols, Springer, Cham, 2018, p. 1-98; (e) Godoi, M.; Paixão, M. W.; Braga, A. L. *Dalton Trans.* 2011, 40, 11347-11355.
- 15. a) Kim, Y. J.; Kim, D. Y. Org. Lett. 2019, 21, 1021-1025; (b) Wu, P.; Wu, K.; Wang, L.; Yu, Z. Org. Lett. 2017, 19, 5450-5453; (c) Temperini, A.; Piazzolla, F.; Minuti, L.; Curini, M.; Siciliano, C. J. Org. Chem. 2017, 82, 4588-4603; (d) Stein, A. L.; Bilheri, F. N.; Zeni, G. Chem. Commun. 2015, 51, 15522-15525.
- 16. (a) Santi, C.; Tidei, C. in: Electrophilic Se/Te reagents: reactivity and their contribution to "Green Chemistry", in: The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, (Ed.: Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, 2013, v. 4, p. 569–655; (b) Iwaoka, M. Nucleophilic selenium. In: Wirth T. Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions, Wiley-VCH: Weinhem, 2012, p. 53-110; (c) Bowman, W. R. Selenium Compounds in Radical Reactions. In: Wirth T. Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions, Wiley-VCH:

Weinhem, 2011, p. 111-146; (d) Perin, G.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Barcellos, A. M.; Soares,
L. K.; Lenardão, E. J. *ChemistrySelect*, 2016, 2, 205-258; (e) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob,
R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* 2009, 109, 1277-1301.

- 17. (a) Hellwig, P. S.; Barcellos, A. M.; Cargnelutti, R.; Barcellos, T.; Perin, G. Synthesis of Chalcogenylchromenes through Cyclization of Propargylic Aryl Ethers. *J. Org. Chem.* 2022. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01490(b) Goulart, H. A.; Bartz, R. H.; Peglow, T. J.; Barcellos, A. M.; Cervo, R.; Cargnelutti, R.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. J. Org. Chem. 2022, 87, 4273–4283; (c) Peglow, T. J.; Bartz, R. H.; Barcellos, T.; Schumacher, R. F.; Cargnelutti, R.; Perin, G. Asian J. Org. Chem. 2021, 10, 1198–1206; (d) Hellwig, P. S.; Guedes, J. S.; Barcellos, A. M.; Jacob, R. G.; Silveira, C. C.; Lenardão, E. J.; Perin, G. Org. Biomol. Chem. 2021, 19, 596–604; (e) Araujo, D. R.; Lima, Y. R.; Barcellos, A. M.; Silva, M. S.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Bagnoli, L.; Santi, C.; Perin, G. Eur. J. Org. Chem. 2020, 586–592.
- 18. (a) Hussain, H.; Green, I. R.; Ahmed, I. Journey Describing Applications of Oxone in Synthetic Chemistry. *Chem. Rev.* 2013, *113* (5), 3329–3371. DOI: 10.1021/cr3004373. (b) Soldatova, N.; Postnikov, P.; Troyan, A. A.; Yoshimura, A.; Yusubov, M. S.; Zhdankin, V. V. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant. *Tetrahedron Lett.* 2016, *57* (37), 4254–4256. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.038
- Vollhardt, P.;Schore, N.Química orgânica: estrutura e função, sexta edição. Porto Alegre: Bookman,2013.
- 20. Lim, W.; Rhee, Y. H. A Flexible Metal-Catalyzed Synthesis of Highly Substituted Aryl Phenanthrenyl Selenides. *Eur. J. Org. Chem.* 2012, 2013 (3), 460–464. DOI: 10.1002/ejoc.201201340.
- 21. Grimaldi, T. B.; Lutz, G.; Back, D. F.; Zeni, G. (Biphenyl-2-alkyne) derivatives as common precursors for the synthesis of 9-iodo-10-organochalcogen-phenanthrenes and 9-organochalcogen-phenanthrenes. *Org. & Biomol. Chem.* 2016, *14* (44), 10415–10426. DOI: 10.1039/c6ob01807f.
- 22. Nagode, S. B.; Kant, R.; Rastogi, N. Synthesis of Phenanthrenes through Visible-Light Photoredox Catalyzed Intramolecular Cyclization of α-Bromochalcones. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 2018 (13), 1533–1537. DOI: 10.1002/ejoc.201800011.
- 23. Kürti, L.; Czakó, B Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Elsevier: Califórnia, 2005, p.448.
- 24. Huh, D. H.; Jeong, J. S.; Lee, H. B.; Ryu, H.; Kim, Y. G. Tetrahedron 2002, 58, 9925–9932.

25. Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, 4th ed., 4^a ed.; Butterworth-Heinemann, 1997.