

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HIDROBORAÇÃO CATALÍTICA DE SELENOACETILENOS

Kelvin Silva dos Santos

Porto Alegre, dezembro de 2020.

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

HIDROBORAÇÃO CATALÍTICA DE SELENOACETILENOS

KELVIN SILVA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Profa. Dra. Angélica Venturini Moro
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2020

Dedico este trabalho a minha mãe Adrielle e a minha avó Ligia, pelo amor incondicional e motivação fornecida para chegar nesse momento especial. Sem vocês essa etapa da minha vida não seria possível, amo vocês!!!

À minha namorada, Lisiane,
companheira de todos os momentos.
Muito obrigado por estar sempre do
meu lado durante esse período, essa
conquista também é sua. Amo você!!!

AGRADECIMENTOS

Antes de fazer os agradecimentos aos meus familiares, amigos, colegas de trabalho e outras pessoas importantes agradeço a Deus por me guiar no caminho correto.

À minha professora Angélica, pela ajuda durante o período de mestrado. Você é uma referência para eu ter me tornado uma pessoa e profissional melhor. Obrigado pela sua paciência, ensinamentos, parceria e demais qualidades as quais tentei assimilar durante esse período.

Aos professores da banca por aceitarem contribuir com essa dissertação. Muito obrigado.

Ao professor Diogo pelo conhecimento passado e disponibilidade para ajudar em qualquer situação.

Ao professor Paulo por ter me orientado no estágio docente. Muito obrigado pelas contribuições na minha formação.

A minha namorada Lisiane, uma das melhores pessoas que já conheci. Muito obrigado a sua ajuda nesse período, toda sua ajuda foi muito importante para escrita dessa dissertação, assim como, sua companhia no momento da escrita. Te amo amor!!!

Ao amigo Lucas, que me ajudou muito como colega de laboratório, agradeço a sua amizade e dedicação durante esse período, tudo isso fez com que tenha bastante importância nessa etapa da minha vida. Sem falar das “resenhas” de Fifa e futebol, (risos).

A minha outra colega e amiga, Camila, a qual participou ativamente desse trabalho junto com o Lucas. Obrigado pela ajuda no trabalho e pelas conversas.

Aos meus amigos desde Pelotas, amigos desde graduação: Bianca, Nathalia e Marcelo. Obrigado pela amizade e conversas engraçadas.

Aos meus amigos Muso e Paixão do laboratório 306, que além de colegas de trabalho foram grandes parcerias de futebol nos finais de semana. Obrigado pela amizade.

Aos meus queridos colegas de trabalho durante esses 2 anos de mestrado, dos laboratórios 306 e 308, em especial ao Lucas, Camila, Nathalia, Marcelo, Caren, Bianca, Alegrete, Muso, Paixão, Micaela, Eerson, José, Felipe, Débora, Eduam, Victória, Hamilton e Helena.

Aos meus amigos da época de graduação: Brugnaroto, Martinez, David, Bastos, Milthon, César, Massato e Eduardo B.

Aos meus amigos desde ensino fundamental e ensino médio, obrigado a todos: Henrique, Raphael, Matheus, Guigo, Erick, Ritter, Gabriel, Dornelles, Marcelo R., Jogador, RR, Conrado, William, Iran e Renan.

A minha família amada, em especial a minha mãe, Adrielle e avós: Ligia e Nilthon, que me forneceram amor e ensinamentos de vida em todos os momentos. Amo demais vocês.

A minha irmã Maria pela amizade durante esse período.

Ao meu padrasto Alessandro, que conseguiu vencer a covid com muita garra.

Ao Instituto de Química, à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela ótima infraestrutura. A todos os professores e técnicos, pela dedicação.

A CAPES pela bolsa concedida durante o período de doutorado. Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERGS pelo financiamento à pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	III
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. <i>Hidroboração de alcinos</i>	6
2.1.1. <i>Contexto histórico</i>	6
2.1.2. <i>Hidroboração de alcinos sem catálise</i>	7
2.1.3. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por boranas</i>	10
2.1.4. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por Carbenos N-Heterocíclicos</i>	11
2.1.5. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por zircônio</i>	12
2.1.6. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por ródio ou irídio</i>	13
2.1.7. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por fosfina</i>	16
2.1.8. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por ácido carboxílico</i>	16
2.1.9. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por paládio</i>	17
2.1.10. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por prata</i>	18
2.1.11. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por ferro</i>	19
2.1.12. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por magnésio</i>	20
2.1.13. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por cobalto</i>	20
2.1.14. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por alumínio</i>	21
2.1.15. <i>Hidroboração de alcinos catalisada por cobre</i>	22
2.2. <i>Síntese de alcenos contendo boro e selênio</i>	36
2.2.1. <i>Selenoboração de alcino</i>	36
2.2.2. <i>Selenoboração de alcenilboranatos</i>	36
2.2.3. <i>Hidroboração de selenoacetileno catalisada por paládio</i>	37
2.2.4. <i>Hidroboração de selenoacetileno catalisada por cobre</i>	38
3. OBJETIVOS	39
3.1. <i>Objetivo Geral</i>	39
3.2. <i>Objetivos Específicos</i>	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. <i>Síntese dos materiais de partida</i>	40
4.2. <i>Otimização da hidroboração de selenoacetilenos</i>	44
4.3. <i>Estudo da abrangência do método</i>	47
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	53
6. PARTE EXPERIMENTAL	54
7. ESPECTROS DE RMN	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Estrutura dos fármacos contendo boro</i>	2
Figura 2. <i>Estrutura dos fármacos benzoxaborano e diazaborinas</i>	3
Figura 3. <i>Estrutura do fármaco Ebselen</i>	4
Figura 4. <i>Estrutura dos materiais de partida inéditos (selenoacetilenos)</i>	43
Figura 5. <i>Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 (400 MHz) do composto 2a</i>	50
Figura 6. <i>Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 (100 MHz) do composto 2a</i>	51

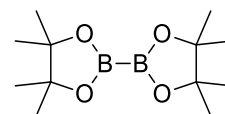
LISTA DE TABELAS

Tabela 1. <i>Variações de grupo funcional e catalisador de ródio em hidroborações....</i>	14
Tabela 2. <i>Eficiência dos catalisadores de Rh e Ir na hidroboração do alcino.....</i>	15
Tabela 3. <i>Otimização da melhor condição reacional para os produtos β-borilados...</i>	24
Tabela 4. <i>Variação do escopo da hidroboração de éster acetilênicos.....</i>	31
Tabela 5. <i>Variação dos produtos α e β-borilados partindo de ésteres e álcoois propargílicos ligados ao alcinos.....</i>	31
Tabela 6. <i>Estudo da oxidação do selenoacetileno 1a.....</i>	43
Tabela 7. <i>Otimização do composto 2a.....</i>	45
Tabela 8. <i>Otimização do composto 2a.....</i>	46

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

B₂pin₂

Bispinacolato de diboro

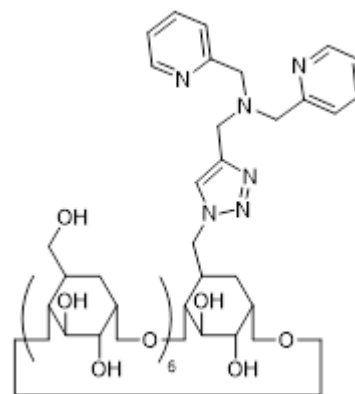


CCD

Cromatografia de camada delgada

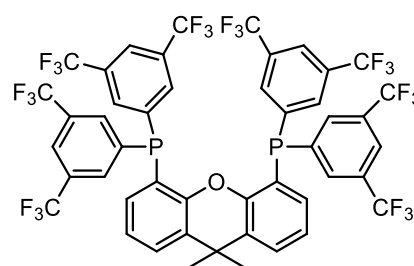
CD-1

Ciclodextrina-bispiridina



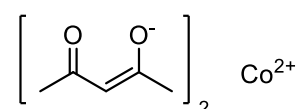
CF₃-Ar-Xantphos

(9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis(bis(3,5-bis(trifluorometil) fenil)fosfina)



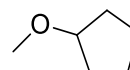
Co(acac)₂

Acetilacetato de Cobalto (II)



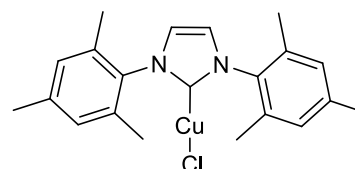
CPME

Ciclopentil metil éter



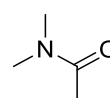
[CuCl(IMes)]

Cloreto de (1,3-dimesitil-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-il) cobre (II)



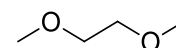
DMAc

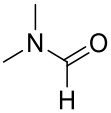

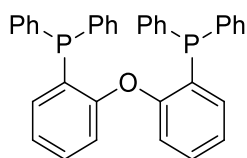
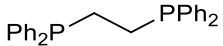
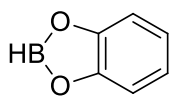
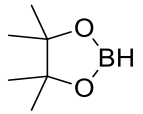
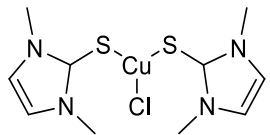
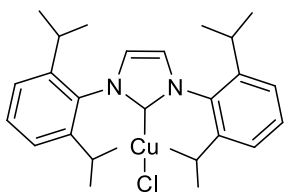
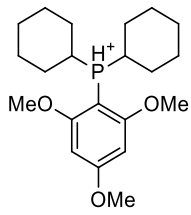
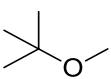
N,N-Dimetilacetamida

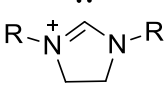
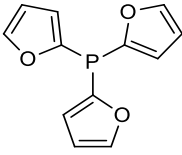
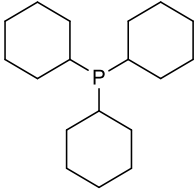
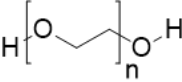
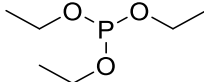
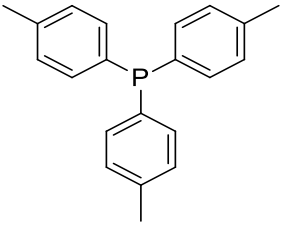
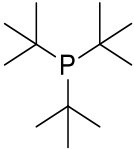
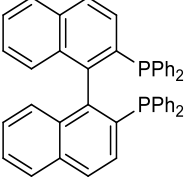
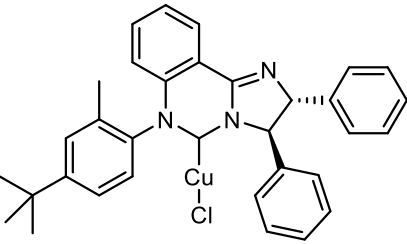


DME

1,2-dimetoxietano

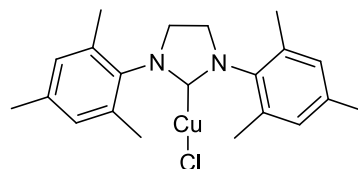


DMF	Dimetilformamida	
DMSO	Dimetilsulfóxido	
DPEphos	(Oxidi-2,1-fenileno)bis (difenilfosfina)	
Dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano	
ESI	Ionização de electrospray	
HB(cat)	Catecolborana	
H(Bpin)	Pinacolato de boro	
(IMS)₂CuCl	Cloreto de bis((1,3-dimethyl-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-il)tio) cobre (III)	
(IPr)CuCl	Cloreto de (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-il) cobre (II)	
IV	Infravermelho	
LB-phos-HBF₄	diciclohexil(2,4,6-trimetoxi fenil) fosfônio	
MTBE	Éter metil- <i>terc</i> -butílico	

NHC	Carbeno N-heterocíclico	
P(2-furil)₃	tri(furan-2-il) fosfina	
PCy₃	Triciclohexilfosfina	
PEG	Polietilenoglicol	
P(OEt)₃	Trietilfosfito	
P(p-toluil)₃	Tri(<i>p</i> -toluil)fosfina	
P(<i>t</i>Bu)₃	Tri- <i>terc</i> -butilfosfina	
rac-BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno racêmico	
RMN	Ressonância Magnética Nuclear	
S-1	Cloreto de ((2R,3R)-6-(4-(<i>terc</i> -butil)-2-metilfenil)-2,3-difenil-2,3,5,6-tetraimidazo[1,2-c]quinazolin-5-il) cobre (II)	

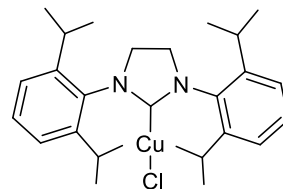
(SIMes)CuCl

Cloreto de (1,3-dimesitilimidazolidin-2-il) cobre (II)



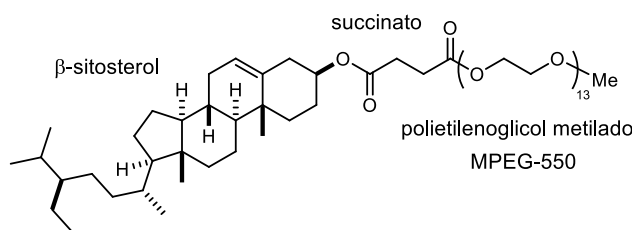
(SIPr)CuCl

Cloreto de (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolidin-2-il) cobre (II)



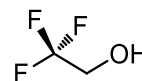
SPGS-550M

Sitosteil Polioxi Gliceril
Succinato Metilado



TFE

2,2,2-Trifluoroetanol



THF

Tetrahidrofurano



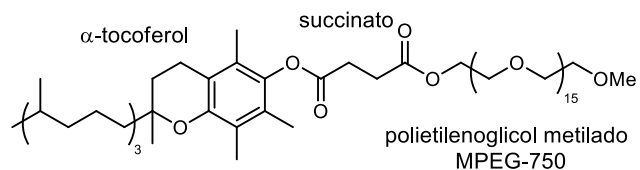
TMS

Tetrametilsilano



TPGS-750M

Tocoferil Polioxi Gliceril
Succinato Metilado

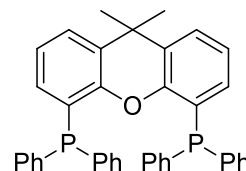


UV

Ultravioleta

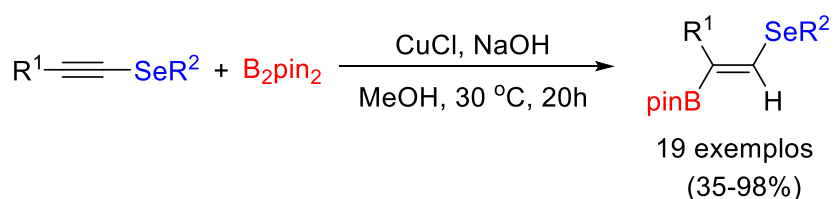
Xantphos

4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno



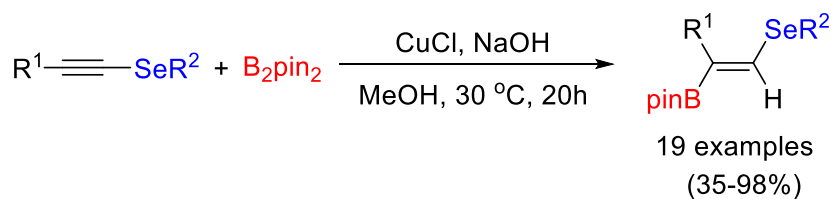
RESUMO

A presente dissertação está centrada no desenvolvimento de uma metodologia baseada em reações de hidroboração catalítica de selenoacetilenos, para a síntese de alcenos contendo boro e selênio ligados à ligação dupla. A hidroboração de alcinos contendo selênio em sua estrutura foi realizada utilizando bis(pinacolato) de diboro (B_2pin_2) como agente de borilação e cloreto de cobre(I) como catalisador, sem a necessidade de ligante. Os produtos desejados foram obtidos com alta régio e estereosseletividade. Através dessa metodologia desenvolvida e otimizada, 23 produtos inéditos provenientes da hidroboração de selenoacetilenos foram sintetizados, em rendimentos de moderados a excelentes. Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por RMN 1H , RMN ^{13}C , RMN ^{13}B , RMN ^{77}Se e demais técnicas espectroscópicas de análise para elucidação estrutural.



ABSTRACT

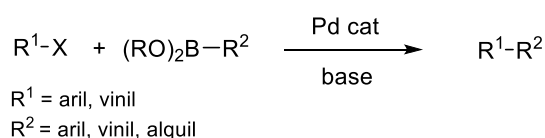
The present dissertation is centered on the development of a methodology based on the catalytic hydroboration of selanylalkynes, for the synthesis of alkenes containing boron and selenium attached to the double bond. The hydroboration of alkynes containing selenium was performed using bis(pinacolato) diboron (B_2pin_2) as a borylation agent and copper chloride as the catalyst, without the need of a ligand. The desired products were obtained in high yields and stereoselectivity. Through this developed and optimized methodology, 23 new products from the hydroboration of selenoacetylenes were synthesized, in moderate to excellent yields. All synthesized compounds were characterized by 1H RMN, ^{13}C RMN, ^{13}B RMN, ^{77}Se RMN and other analysis techniques for the structure elucidation.



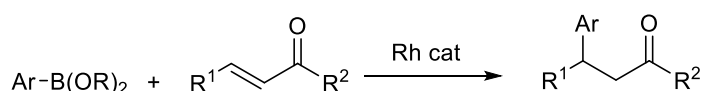
1. INTRODUÇÃO

Os compostos organoboro apresentam um importante papel em síntese orgânica. Sua utilidade em reações de acoplamento de Suzuki,¹ catalisada por paládio, e sua capacidade de participação em adições conjugadas catalisadas por ródio (reação de Hayashi-Miyaura)² e em reações de Petasis,³ fazem dos compostos organoboro intermediários extremamente versáteis na síntese de moléculas complexas (Esquema 1).

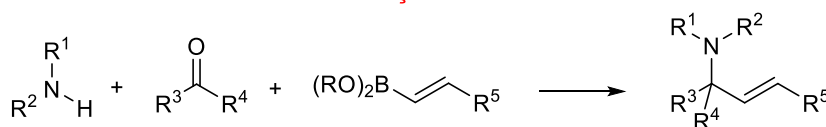
Acoplamento de Suzuki



Reação de Hayashi-Miyaura



Reação de Petasis



Esquema 1

O crescente interesse na química de organoboro se deve à grande estabilidade ao ar atmosférico apresentada por esses compostos, o que permite sua síntese, isolamento, purificação e armazenamento. Apesar de sua considerável estabilidade, eles exibem boas reatividades em condições reacionais específicas. Além disso, são compostos atrativos por apresentarem alta tolerância a grupos funcionais em comparação com outros reagentes. Por essas características, a reação de Suzuki tornou-se um dos mais importantes métodos em química orgânica sintética e várias

¹ Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

² Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829.

³ Candeias, N.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6169.

sínteses de moléculas complexas fazem uso dessa ferramenta para a formação de novas ligações carbono-carbono.⁴

Além disso, recentemente, esses compostos têm chamado a atenção devido as suas atividades biológicas (Figura 1).⁵ Um avanço nessa área foi a recente aprovação do bortezomibe como primeiro inibidor do proteassoma no tratamento de mielomas múltiplos.⁶ Esse fármaco é um ácido borônico, o qual é utilizado para tratar recém-nascidos diagnosticados por mieloma múltiplo. Isto incentivou ainda mais o desenvolvimento de novos compostos organoboro e novas moléculas são atualmente investigadas, tais como o ixazomibe e o delanzomibe, que estão em estágio clínico avançado como terapias anticâncer.⁷ Outro composto com atividade destacada é a dutogliptina, investigada no tratamento de diabetes melitus tipo 2.⁸

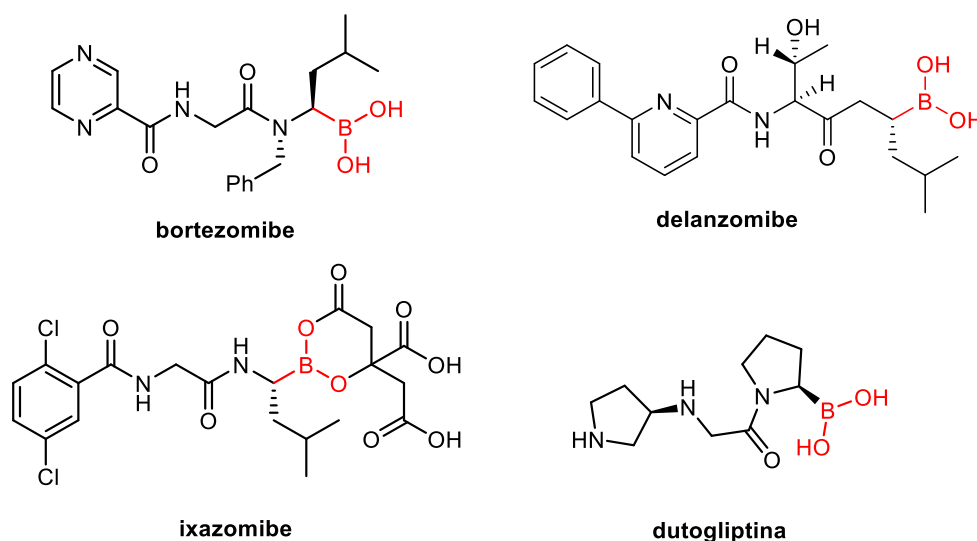


Figura 1. Estruturas de fármacos contendo boro

No final de 2010, a *Anacor Pharmaceuticals* iniciou testes clínicos para adentrar outro medicamento contendo boro. Compostos benzoxaboranas foram utilizadas eficientemente para tratar onicomicose, uma infecção fúngica das unhas (Figura 2).⁹

⁴ Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442.

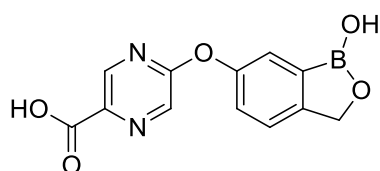
⁵ Smoum, R.; Rubinstein, A.; Dembitsky, V. M.; Srebnik, M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4156.

⁶ Paramore, A.; Frantz, S. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2003**, *2*, 611.

⁷ Cvek, B. *Drugs Future* **2012**, *37*, 561.

⁸ Johnson, K. M. S. *Curr. Opin. Invest. Drugs* **2010**, *11*, 455.

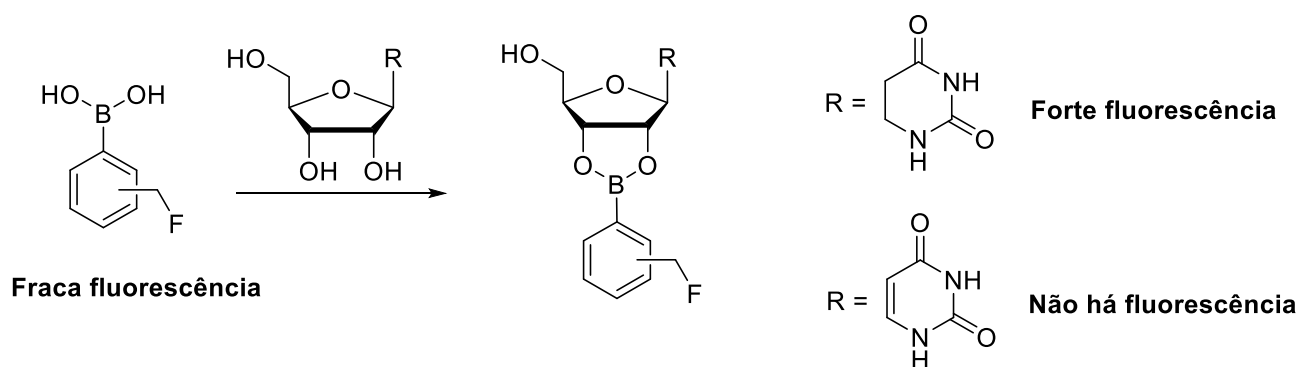
⁹ (a) Baker, J.; Ding, C. Z.; Akama, T.; Zhang, Y.; Hernandez, V.; Xia, Y. *Future Med. Chem.* **2009**, *1*, 1275. (b) Xia, Y.; Cao, K.; Zhou, Y.; Alley, M. R.; Rock, F.; Mohan, M.; Meewan, M.; Baker, S. J.; Lux, S.; Ding, C. Z.; Jia, G.;



C6- heteroaril benzoxaborana

Figura 2. Estrutura do fármaco benzoxaborana

Um outro exemplo da importância de compostos de boro é evidenciado na aplicação de ácidos borônicos como sensores de sacarídeos.¹⁰ Determinados ácidos borônicos podem apresentar comportamentos fluorogênicos em relação a dihidrouridina, a qual é a mais abundante modificação pós-transcricional do tRNA de bactérias e eucariotos.¹¹ Considerando que a uridina sempre apresenta supressão de fluorescência por interação π -stacking, os autores verificaram que alguns sensores de ácidos borônicos mostraram aumento substancial da fluorescência após ligação com a dihidrouridina (Esquema 2).



Esquema 2

Devido a importância dos compostos organoboro, a busca por metodologias eficientes para a introdução da porção boro em moléculas orgânicas ganhou impulso nos últimos anos e estudos são necessários em relação a métodos de obtenção de compostos organoboro com estruturas mais complexas, com alta funcionalização ou estereoquímica definida.

Kully, M.; Plattner, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 2533. (c) Liu, L.; Marwitz, A. J. V.; Matthews, B. W.; Liu, S. L. *Angew. Chem. Int.* **2009**, 48, 6817.

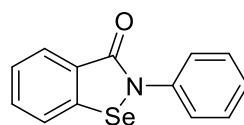
¹⁰ Luvino, D.; Smietana, M.; Vasse, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9253.

¹¹ Miller, S.; Hille, R.; Palfey, B. *Flavins and Flavoproteins* 2011.

Outra classe de compostos bem importante são os compostos contendo selênio em sua estrutura, que podem ser utilizados como blocos de construção para a síntese de moléculas mais complexas, mediante reações nas quais ocorrem a formação de novas ligações C-C.¹²

No que diz respeito a farmacologia dos compostos organoselenados, Schwarz e Folz observaram que o selênio foi capaz de prevenir a necrose hepática, visto que a deficiência do mesmo causaria a doença. Esse estudo pioneiro gerou respostas para deficiências até então não explicadas, abrindo portas para pesquisas subsequentes.¹³

Um dos primeiros compostos de selênio que apresenta atividade biológica consolidada foi o Ebselen, o qual foi um composto sugerido para terapia inativadora de hidroperóxido na presença da glutatona.¹⁴ Além de atividade antioxidante, o Ebselen poderia exercer uma vasta gama de atividades farmacológicas e possuir alta disponibilidade biológica (Figura 3).¹⁵



Ebselen

Figura 3. Estrutura do fármaco Ebselen

Outro composto bastante importante na síntese orgânica e que possui atividade farmacológica é o disseleneto de difenila. O mesmo apresenta ação antioxidante, aumentando a capacidade celular das defesas antioxidantes, além do fato de poder prever significativamente eventos citotóxicos.^{16,17} Outra propriedade farmacológica do disseleneto de difenila é a ação de antinociceção.¹⁸

Além das atividades farmacológicas, os compostos organoselenados são sinteticamente úteis para a formação de novas ligações C-C, pela reação com ácidos

¹² Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

¹³ Schwarz, K.; Foltz, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3292.

¹⁴ Müller, A.; Caenas, E.; Graf, P.; Sies, H. *Biochem. Pharmacol.* **1984**, *33*, 3235.

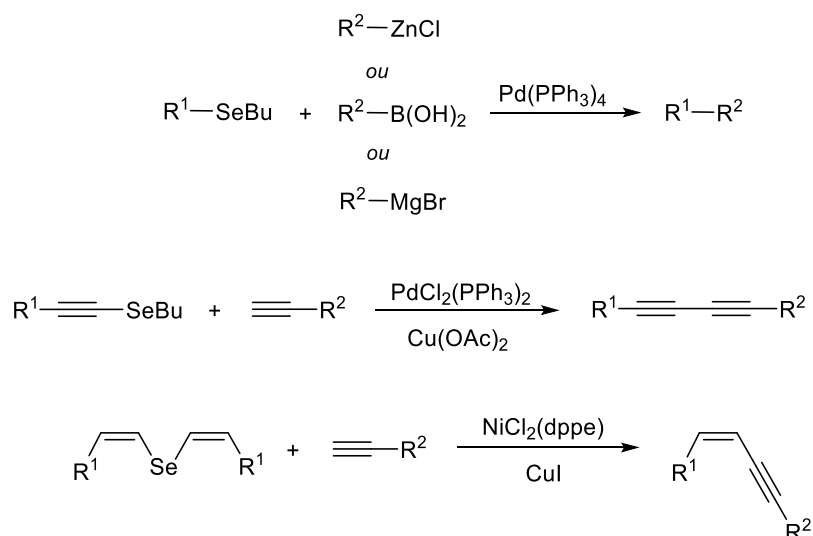
¹⁵ Zhao, R.; Holmgren, A. *J. Biol. Chem.* **2002**, *277*, 39456.

¹⁶ Stefanello, S. T.; Dobrachinski, F.; Carvalho, N. R.; Amaral, G. P.; Barcelos, R. P.; Oliveira, V. A.; Oliveira, C. S.; Giordani, C. F. A.; Pereira, M. E.; Rodrigues, O. E. D.; Soares, F. A. A. *Int. J. Nanomedicine* **2015**, *10*, 5663

¹⁷ Quispe, R. L.; Jaramillo, M. L.; Galant, L. S.; Engel, D.; Dafre, A. L.; Rocha, J. B. T.; Radi, R.; Farina, M.; de Bem, A. F. *Redox Biology* **2019**, *20*, 118

¹⁸ Savegnago, L.; Jesse, R. C.; Alves, D.; Zeni, G. *Eur. J. Pharmacology* **2007**, *555*, 129

borônicos, organozinco, organomagnésio e alcinos terminais, via catálise de paládio ou níquel (Esquema 3).¹⁹



Esquema 3

Nesse contexto, visto que compostos orgânicos que contêm átomos de boro e selênio apresentam grande relevância, o desenvolvimento de metodologias capazes de fornecer tais compostos funcionalizados com ambos os grupos é de grande interesse sintético. Portanto, nesse trabalho será abordada a reação de hidroboração de selenoacetilenos para a obtenção de alcenos contendo átomos de selênio e boro ligados a mesma dupla ligação;

¹⁹ (a) Stein, A. L.; Bilheri, F. N.; Zeni, G. *Chem Commun.* **2015**, 51, 15522. (b) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Hidroboração de alcinos

Os compostos organoborados são de grande importância tanto do ponto de vista sintético quanto medicinal e são obtidos por diferentes métodos sintéticos. Espécies arílicas de boro são sintetizadas de diversas formas, especialmente por borilação de haletos ou anilinas aromáticas.²⁰ Por outro lado, espécies vinílicas de boro são frequentemente preparadas através da reação de hidroboração de alcinos, onde duas novas ligações são formadas: ligação C-B e C-H. A hidroboração de alcinos pode ocorrer com ou sem a presença de metais de transição. Como o presente trabalho envolve hidroboração de selenoacetilenos, a revisão de literatura abordará relatos de hidroboração de alcinos catalisados por metais de transição ou na ausência de metal de transição.

2.1.1. Contexto histórico

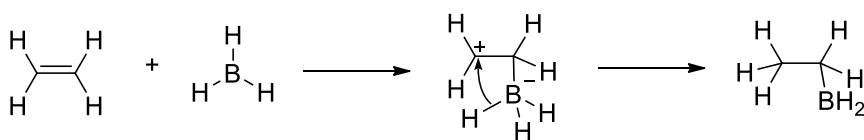
A reação de hidroboração foi realizada inicialmente em alcenos por Herbert C. Brown. Observou-se a adição regioseletiva de diboranas a alcenos, no qual o átomo de boro adicionou-se no átomo de carbono menos impedido/substituído, apresentando regioquímica diferente da proposta por Markovnikov.²¹ Anos depois, H.C. Brown realizou estudos mais abrangente com uma vasta gama de produtos hidroborados e devido a esse trabalho foi contemplado com o Prêmio Nobel de Química no ano de 1979.²² O primeiro mecanismo proposto para a reação de hidroboração foi baseado em estudos de Hurd, onde haveria a formação de intermediário. Inicialmente os elétrons da ligação π atacariam o orbital vazio do átomo de boro, gerando um carbocátion, que posteriormente seria atacado pelos elétrons da ligação B-H para então, formar o produto borilado. A espécie BH_3 atuava como ácido de Lewis, recebendo um par de elétrons (Esquema 4).²³

²⁰ (a) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508. (b) Zhao, C.; Xue, D.; Jia, Z.; Wang, C.; Xiao, J. *Synlett* 2014, 25, 1577.

²¹ Brown, H.C.; Rao, B. C. S. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136.

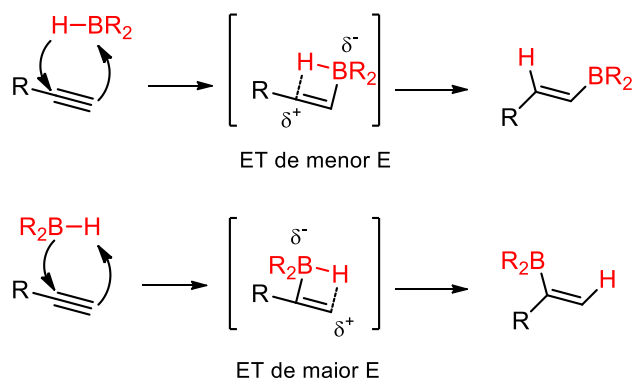
²² Brown, H. C. *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117.

²³ Hurd, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2053



Esquema 4

Anos depois, o plausível mecanismo de Hurd foi revisto por Brown e Zweifel que observaram que a reação de hidroboração ocorre por mecanismo concertado, ou seja, em um único passo, sem formação de intermediário. Neste caso, ocorre por meio da adição dos átomos de boro e hidrogênio quase que simultaneamente, havendo a formação de um estado de transição de quatro membros e a adição *syn* na dupla ligação. Os elétrons π atacam o orbital vazio do boro, levando o boro a ficar com uma carga parcial negativa, e a carga parcial positiva aloca-se no carbono e é estabilizada pelo efeito doador de elétrons do substituinte R. Portanto, adição do boro no carbono menos substituído da dupla ligação pode ser explicada por fatores eletrônicos e estéricos (Esquema 5).²⁴



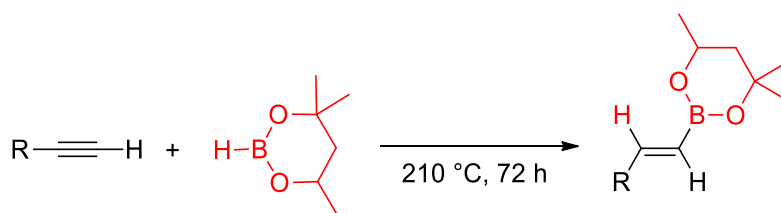
Esquema 5

2.1.2. Hidroboração de alcinos sem catálise

A primeira menção de hidroboração em alcinos foi realizada em 1966 por Woods e colaboradores.²⁵ A reação ocorreu sem metais de transição, em condições drásticas, como longos tempos reacionais e alta temperatura (Esquema 6).

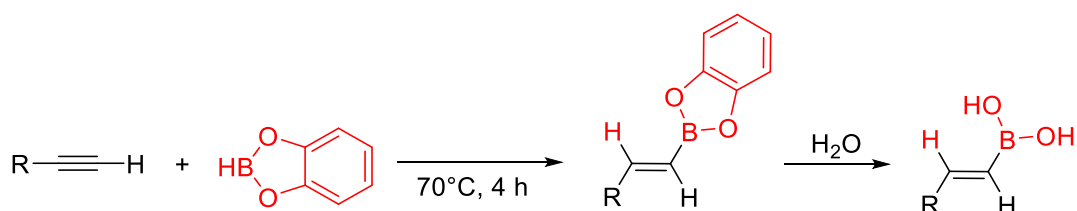
²⁴ Singh, B.; Mugesh, G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 226

²⁵ Woods, W; Bengelsdorf, I. S.; Hunter, D. L. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2766



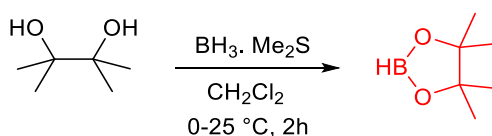
Esquema 6

Anos depois, Brown e Gupta fizeram dois trabalhos utilizando outra espécie de borana, a catecolborana [HB(cat)].²⁶ Partiram de alcinos terminais substituídos com diferentes substratos alquílicos, a fim de obter produtos de mono hidroboração de forma regioseletiva. Os produtos foram formados em excelentes rendimentos de 70-95% e conduziram a formação dos respectivos ácidos borônicos mediante a hidrólise dos boronatos (Esquema 7).



Esquema 7

Em 1992, Knochel e colaboradores sintetizaram uma nova espécie de borana, a pinacolborana [HB(pin)]. Esse agente de borilação foi sintetizado reagindo o pinacol com o BH₃ (Esquema 8).

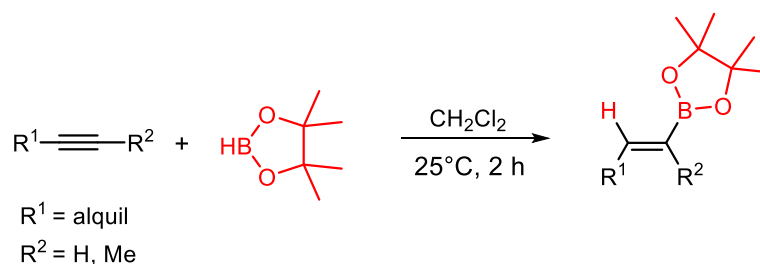


Esquema 8

Essa espécie apresentou uma maior facilidade de manuseio, pois tolerava umidade e era de mais fácil purificação. Excelente régio- e estereosseletividade foram obtidas na hidroboração de alcinos, em condições mais brandas de reação.

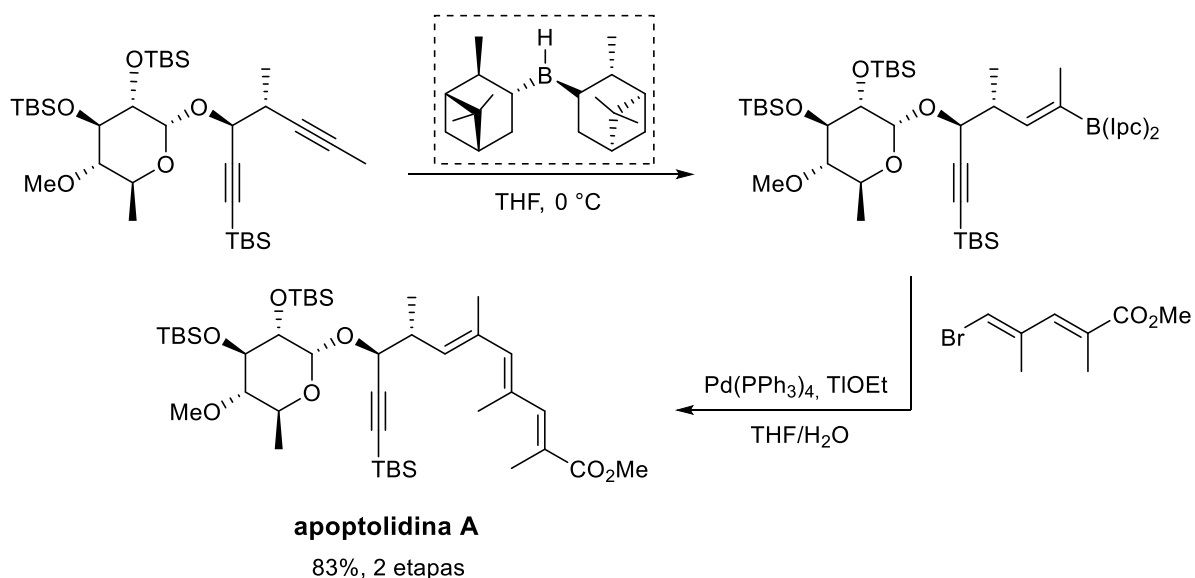
²⁶ (a) Brown, H. C.; Gupta, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370. (b) Brown, H. C.; Gupta, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5249.

A seletividade dessa hidroboração proporciona boronatos vinílicos (*E*), com rendimentos de bons a ótimos, tanto para alcinos terminais, quanto para alcinos internos (Esquema 9).²⁷



Esquema 9

Em alguns casos as hidroborações não catalisadas requerem uso de boranas mais reativas, como ocorreu na síntese da apoptolidina A. Roush e colaboradores geraram um boronato vinílico através da hidroboração seletiva do respectivo diino com a espécie borilante isopinocampfeilborana [(Ipc)₂BH]. Quando as espécies de boranas, pinacolborana [HB(pin)] e catecolborana [HB(cat)], foram utilizadas, não foi possível obter o produto de hidroboração. Após a obtenção do composto de interesse, o mesmo foi submetido ao acoplamento de Suzuki para obtenção da apoptolidina A (Esquema 10).²⁸

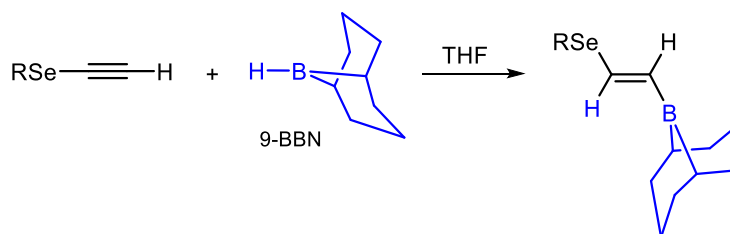


Esquema 10

²⁷ Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482

²⁸ Handa, M.; Scheidt, K. A.; Bossart, M.; Zheng, N.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1031

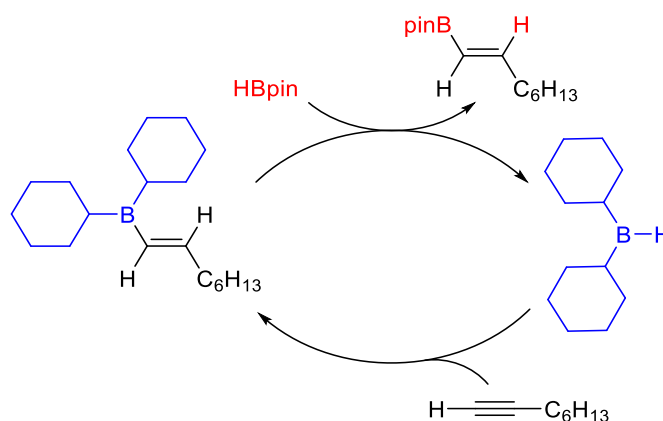
A hidroboração de selenoacetilenos terminais foi descrita por Huang e Yang em 1997.²⁹ A reação foi realizada com o agente de borilação 9-BBN, que é descrito como um dímero com ponte de hidreto, que se cliva facilmente na presença de substratos redutíveis.³⁰ A reação gerou o boronato vinílico *E* contendo o átomo de selênio em sua estrutura (Esquema 11).³¹



Esquema 11

2.1.3. Hidroboração de alcinos catalisada por boranas

No ano de 2004, Shirakawa e colaboradores desenvolveram uma metodologia inédita para as reações de hidroboração, na qual utilizaram a dicitloexilborana (Cy_2BH) como catalisador. A reação ocorreu inicialmente entre o alcino terminal e a dicitloexilborana. A dicitloexilborana é mais reativa quando comparada com a espécie de catecolborana, ocorrendo inicialmente a transferência da Cy_2BH para o alcino terminal. Posteriormente, pela reação com $HBpin$, ocorre uma troca do grupo BCy_2 por $Bpin$. Através desse protocolo, foram obtidos diversos boronatos vinílicos em altos rendimentos e ótima estereosseletividade *E*, em condições brandas de reação (Esquema 12).



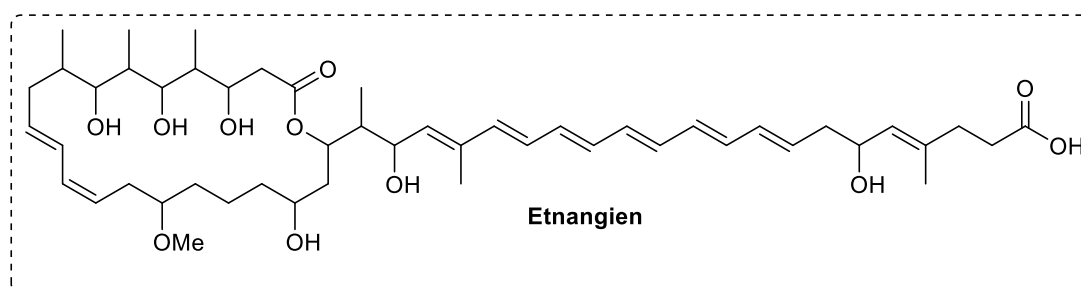
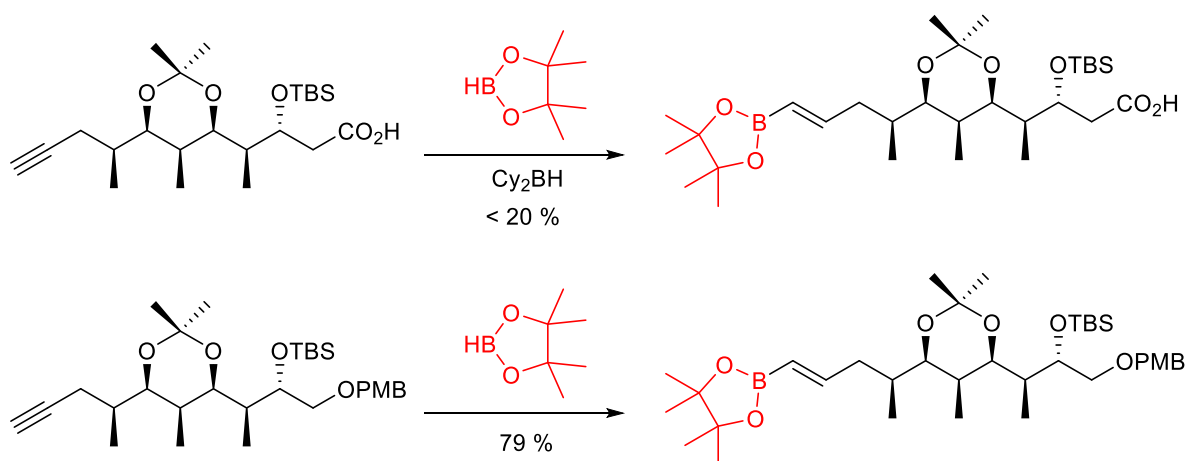
Esquema 12

²⁹ Yang, Y.; Huang, X. *Synthetic Commun.* **1997**, *27*, 345

³⁰ Brown, H. C.; Soderquist, J. A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 459.

³¹ Shirakawa, K.; Arase, A.; Hoshi, M. *Synthesis* **2004**, 1814.

Nesse contexto de catálise de boranas em alcinos, Menche e colaboradores desenvolveram a síntese total de etnangien, um forte antibiótico isolado a partir da bactéria *Sorangium cellulosum*.³² Os pesquisadores observaram que a reação foi afetada pela presença de um ácido carboxílico, no entanto quando utilizou-se um álcool protegido ocorreu a reação de forma satisfatória (Esquema 13).³³



Esquema 13

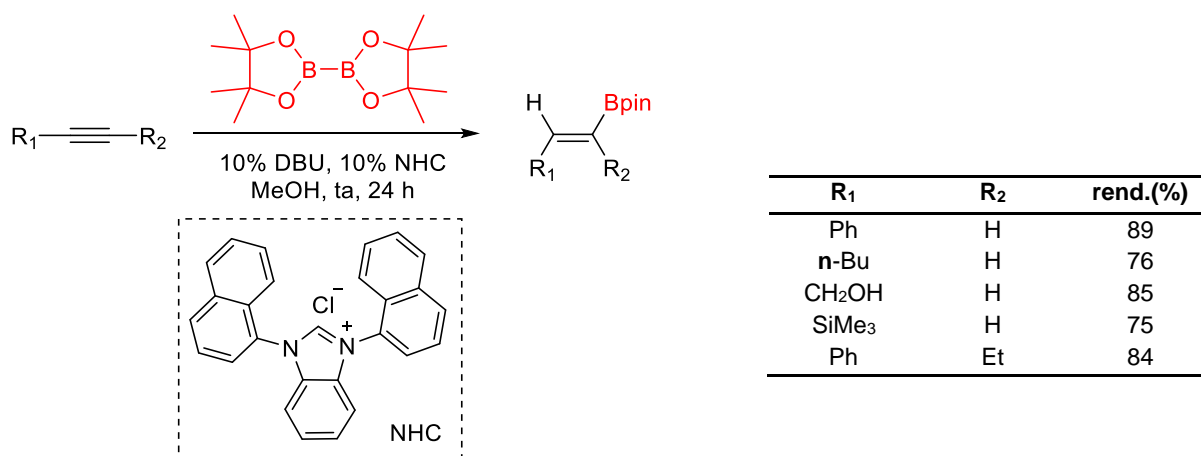
2.1.4. Hidroboração de alcinos catalisada por Carbenos *N*-Heterocíclicos

Em 2013, Sun e colaboradores introduziram uma espécie de carbeno como catalisador para hidroboração de alcinos internos e terminais. Esse sistema não necessita de metal de transição como catalisador e a espécie de borana utilizada foi a de *bis*-pinacolato de diboro (B₂pin₂) (Esquema 14). A reação apresentou alta regioseletividade tanto para alcinos internos quanto terminais.³⁴

³² Jansen, R. *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 1060.

³³ Menche, D. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 242.

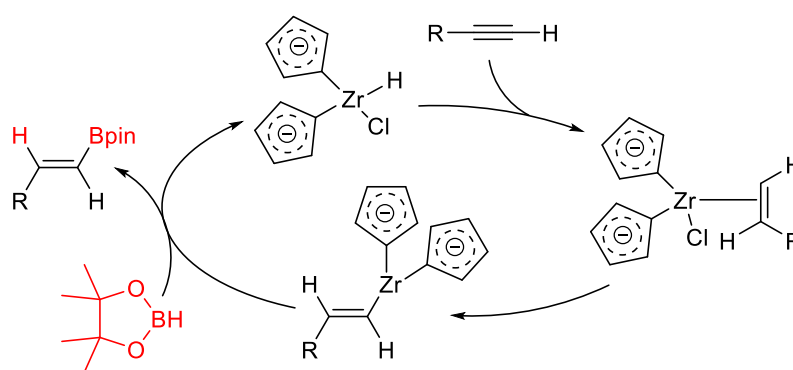
³⁴ Wen, K.; Chen, J.; Gao, F.; Bhadury, P.; Fan, E.; Sun, Z. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6350.



Esquema 14

2.1.5. Hidroboração de alcinos catalisada por zircônio

Em 1995, Pereira e Srebnik introduziram a hidroboração de alcinos terminais catalisados por zircônio. A reação ocorreu à temperatura ambiente na presença catalítica do reagente de Schwartz (ZrCp₂HCl) em 5 mol %. Na maioria das reações obtiveram majoritariamente os boronatos vinílicos *E*, exceto quando os alcinos continham oxigênio na estrutura, que conduziram aos boronatos vinílicos *Z*. O mecanismo proposto envolveria uma inicial hidrozirconação do alcino, seguida de transmetalração com HBpin regenerando o catalisador e levando ao boronato vinílico (Esquema 15).³⁵



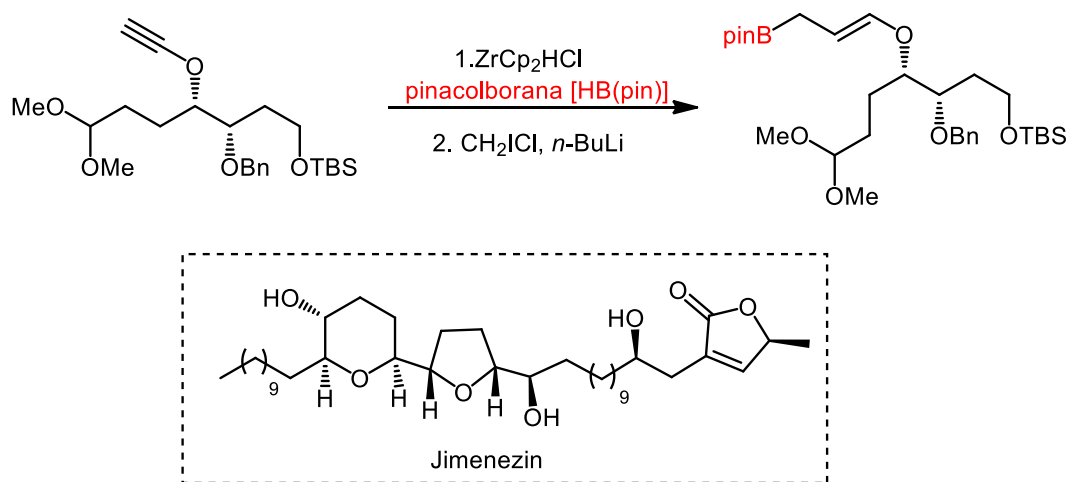
Esquema 15

Ampliando essa metodologia, Koert e Hoffman em 2006, realizaram a hidroboração mediada por zircônio para obter as acetogeninas de anonáceas,³⁶ as

³⁵ Pereira, S.; Srebnik, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 3127

³⁶ Bandur, N. G.; Bruckner, D.; Hoffmann, R. W.; Koert, U. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3829.

quais são uma classe de produtos naturais com propriedades antitumorais.³⁷ O produto final é conhecido como Jimenezin, o qual foi isolado de sementes de *Rollinia mucosa* em 1998.³⁸ Na síntese, o boronato vinílico foi obtido com alta seletividade *E*, e o produto de hidroboração foi tratado com *n*-BuLi e CH₂I₂, levando ao produto final com 67 % de rendimento global (Esquema 16).



Esquema 16

2.1.6. Hidroboração de alcinos catalisada por ródio ou irídio

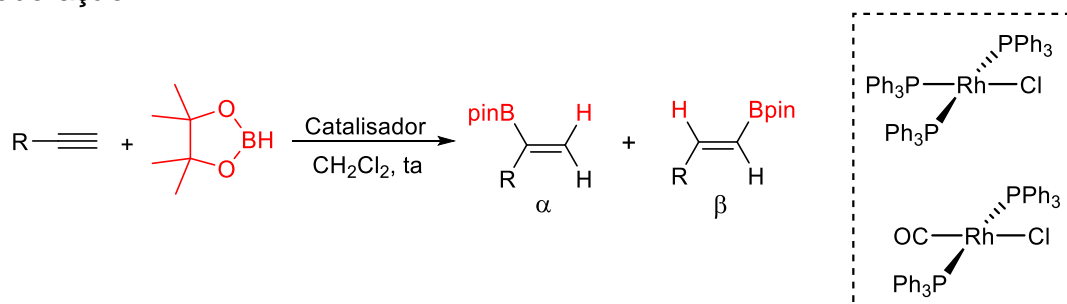
Um ano depois do catalisador de zircônio ser introduzido na catálise da hidroboração de alcinos, os mesmos pesquisadores, Srebnik e Pereira realizaram a hidroboração de alcinos catalisada por ródio. O catalisador de Wilkinson [Rh(PPh₃)₃Cl] foi empregado, levando a excelentes rendimentos, todavia, problema na estereosseletividade dos produtos foi observado. Por outro lado, a substituição do ligante de trifenilfosfina por monóxido de carbono [Rh(CO(PPh₃)₃Cl)] melhorou os rendimentos e a regiosseletividade independente do alcino utilizado. Esse resultado sugere que o ligante é fundamental na regiosseletividade das hidroborações catalisadas por metal de transição. Os produtos gerados foram majoritariamente os α -borilados (Tabela 1).³⁹

³⁷ Cortes, D. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 269.

³⁸ Chavez, D.; Acevedo, L. A.; Mata, R. *J. Nat. Prod.* **1998**, 61, 419

³⁹ Pereira, S.; Srebnik, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3283

Tabela 1. Variações de grupo funcional e catalisador de ródio em reações de hidroboração.



R	Rh(PPh ₃) ₃ Cl α : β	Rh(PPh ₃) ₂ COCl α : β	Rend. (%)
<i>n</i> -hexil	71:29	99:1	99
Ph	48:52	98:2	99
3-Cloropropil	40:60	99:1	99
CH ₂ OMe	30:70	99:1	99

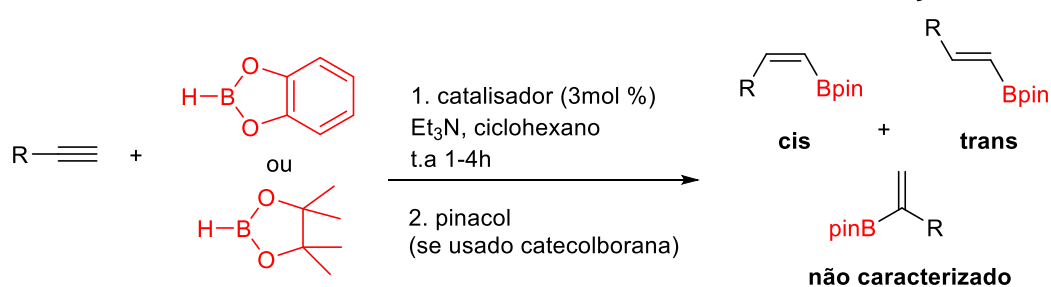
Miyaura e colaboradores propuseram um mecanismo para explicar a seletividade nas reações catalisadas por ródio e irídio em hidroborações de alcinos. Nesse estudo, os boronatos vinílicos são preferencialmente *Z*, e foram obtidos com bons rendimentos, porém, quando trietilamina foi usada como base a seletividade dos produtos foi alterada por fatores estéricos. Inicialmente 2 espécies de boranas foram os agentes de borilação escolhidos, a fim de entender a regioseletividade que o catalisador fornecia aos produtos. As boranas foram pinacolborana [HB(pin)] e catecolborana [HB(cat)]. As entradas mais eficientes dos catalisadores de Rh e Ir estão descritas abaixo (Tabela 2).

Quando o catalisador de Ródio, contendo fosfina como ligante e trietilamina, foi empregado uma alta seletividade foi verificada. Ao retirar a Et₃N, a seletividade caiu bruscamente e o produto de hidroboração forneceu majoritariamente à configuração *trans*. Mudando o agente borilante para pinacolborana [HB(pin)] os resultados foram semelhantes. No caso do Irídio obtiveram baixa seletividade na formação dos alcenos de produtos *cis* e *trans*, tanto para a espécie de catecolborana, quanto pinacolborana. Todavia, cabe ressaltar que sem o ligante e aumentando a quantidade da borana a seletividade foi majoritária para os produtos *trans*.

A outra adição do Bpin na posição menos impedida do alcino formou traços em alguns casos e em outros apareceu em baixa quantidade. Foi realizado um estudo

com deutério para entender como ocorria a hidroboração e qual era a real função do catalisador. Os autores propuseram um ciclo catalítico envolvendo a formação do vinilideno e esse foi estabilizado pelo ligante de fosfina. Nesse ciclo catalítico houve a adição oxidativa da ligação B-H ao metal e em seguida da coordenação, inserção e migração do hidreto para o alceno. Por fim, uma eliminação redutiva fornece a ligação B-C.^{40, 43}

Tabela 2. Eficiência dos catalisadores de Ródio e Irídio na hidroboração do alcino.

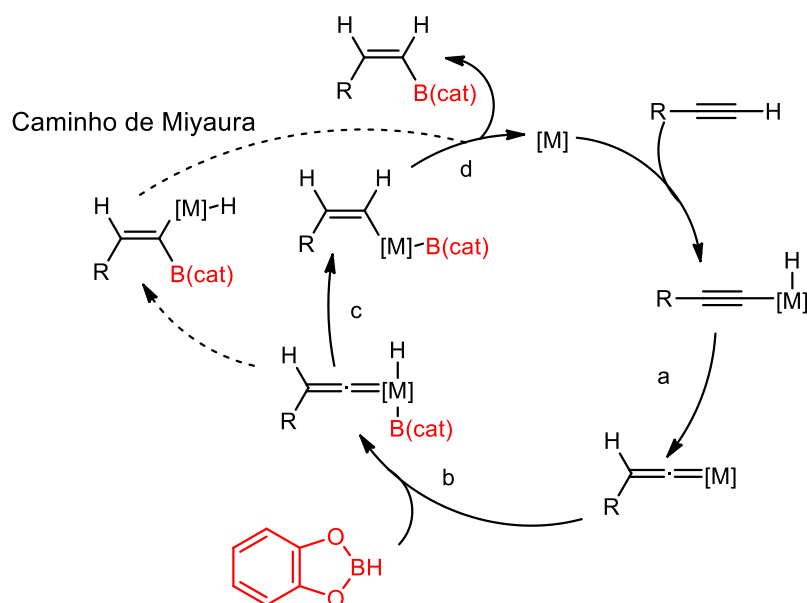


Rh ou Ir (cod)Cl ₂ -4P ⁱ Pr ₃	borana	Ligante	aditivo	rend. (%)	cis/trans
Rh(cat)	catecolborana	Fosfina	Et ₃ N	86	99:1
Rh(cat)	catecolborana	Fosfina	-	60	18:65
Ir(cat)	catecolborana	Fosfina	Et ₃ N	43	58:38
Rh(cat)	pinacolborana	-	Et ₃ N	81	91:7
Ir(cat)	pinacolborana	-	Et ₃ N	73	70:25

O mecanismo proposto por Miyaura e colaboradores foi questionado por Carbo e Ferneez e os estudos foram baseados em DFT. A proposta foi a partir da inserção do vinilideno na ligação Rh-H, seguida de uma eliminação redutiva a ligação C-B. Essa nova proposta de mecanismo foi dividida em blocos (a-d), no qual ocorre inicialmente. Onde ocorre inicialmente a isomerização no alcino para o correspondente vinilideno. A segunda etapa é a adição oxidativa pela borana. A terceira é a inserção do vinilideno na ligação Rh-H, e finalmente a quarta etapa, onde a eliminação redutiva da ligação C-B para formação no boranato vinílico (Esquema 17).⁴¹

⁴⁰ Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990

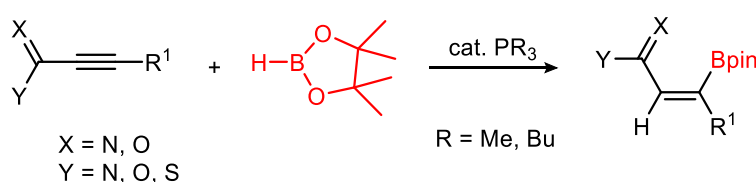
⁴¹ Cid, J.; Carbo, J. J.; Fernandez, E. *Chem.d-Eur. J.* **2012**, *18*, 1512



Esquema 17

2.1.7. Hidroboração de alcinos catalisada por fosfina

Em 2018, Sawamura e colaboradores desenvolveram uma metodologia inédita utilizando diferentes fosfinas como catalisadores para hidroborações de alcinos internos contendo em sua estrutura grupos nitrogenados, oxigenados e de enxofre. O agente de borilação foi pinacolborana, que forneceu os alcenos de configuração *E*, pela incorporação do grupo de boro e hidrogênio de maneira *anti* (Esquema 18).⁴²



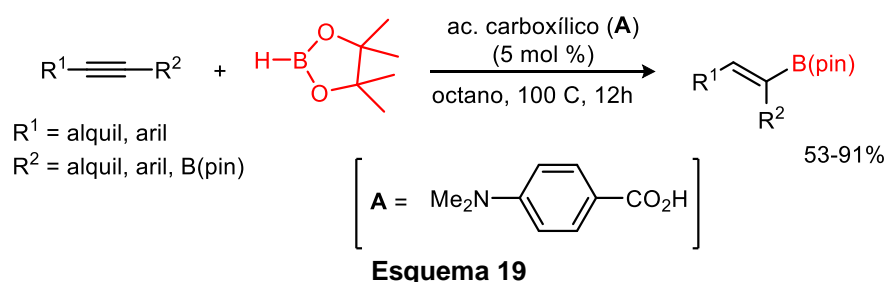
Esquema 18

2.1.8. Hidroboração de alcinos catalisada por ácido carboxílico

A hidroboração de alcinos também pode ser catalisada por ácido carboxílico, conforme descrito por Jin e colaboradores em 2014. A hidroboração ocorreu em alcinos internos e em acilboronatos sem catálise metálica, onde os rendimentos foram de bons a ótimos havendo controle regioseletivo da reação. Todos os produtos

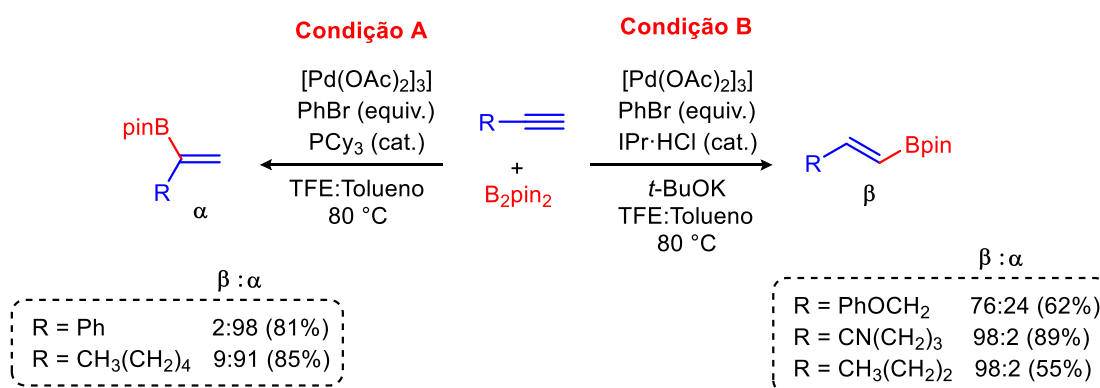
⁴² Nagao, K.; Yamazaki, A.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1861

monoborados foram formados via adição *syn* da pinacolborana [HB(pin)] ao alcino (Esquema 19).⁴³



2.1.9. Hidroboração de alcinos catalisada por paládio

Ojha e Prabhu desenvolveram em 2016 uma metodologia para hidroboração de alcinos terminais de maneira seletiva, para a obtenção de α -vinilboronatos e β -vinilboronatos, usando paládio como catalisador (Esquema 20). As hidroborações dos alcinos catalisadas por paládio foi procedida em três etapas, onde a primeira delas é a formação de uma espécie de metal-Bpin, posteriormente a adição de uma espécie de metal-Bpin aos alcinos, gerando uma espécie organometálica e na última etapa dependendo do ligante utilizado acarreta na formação de produtos α e β -borilados. Na condição A, o PCy₃ é o ligante e leva a formação de produtos α borilados, enquanto na condição B o catalisador de carbeno IPr-HCl, mais fortemente doador de elétrons, leva a formação dos produtos β -borilados.⁴⁴



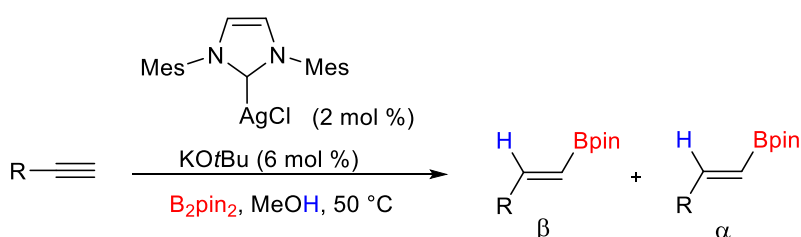
Esquema 20

⁴³ Ho, H. E.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4670.

⁴⁴ Ojha, D. P.; Prabhu, K. R.; Jin. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 432.

2.1.10. Hidroboração de alcinos catalisada por prata

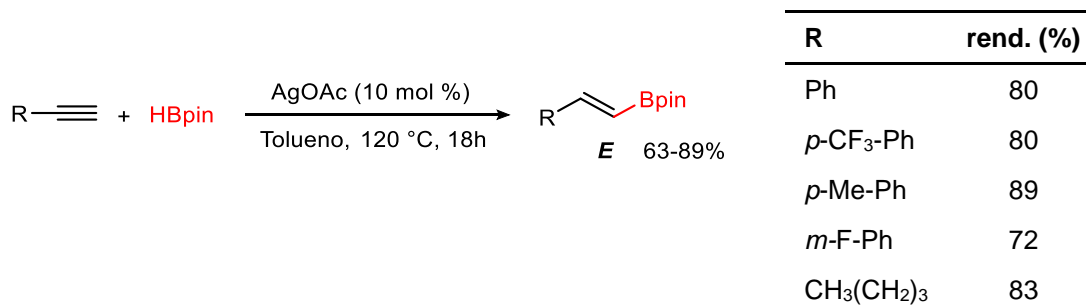
Em 2014, Takaki e colaboradores relataram uma hidroboração de alcinos terminais, catalisada por prata. A metodologia demonstrou ser altamente regio- e estereosseletiva utilizando B₂pin₂ como agente de borilação, KO^tBu como base, na presença do catalisador de carbeno (IMes)AgCl e metanol como solvente e fonte prótica para a reação. A hidroboração tolerou diferentes substituintes ligados à tripla ligação, como grupos nitrogenados, oxigenados e alifáticos (Esquema 21).⁴⁵



R	tempo (h)	rend. (%)	β : α
<i>n</i> -Hex	2,5	89	92 : 08
TBSO(CH ₂) ₂	2	51	99 : 01
HO(CH ₂) ₂	2	40	99 : 01
Et ₂ N(CH ₂) ₂	10	33	99 : 01

Esquema 21

No mesmo contexto, Bi e colaboradores em 2019 desenvolveram uma metodologia livre de ligantes e base, catalisada por prata para hidroboração de alcinos com pinacolborana. A hidroboração formou somente boronatos vinílicos *E* e os alcinos utilizados como materiais de partida continham grupos alquílicos e alifáticos em sua estrutura (Esquema 22).⁴⁶



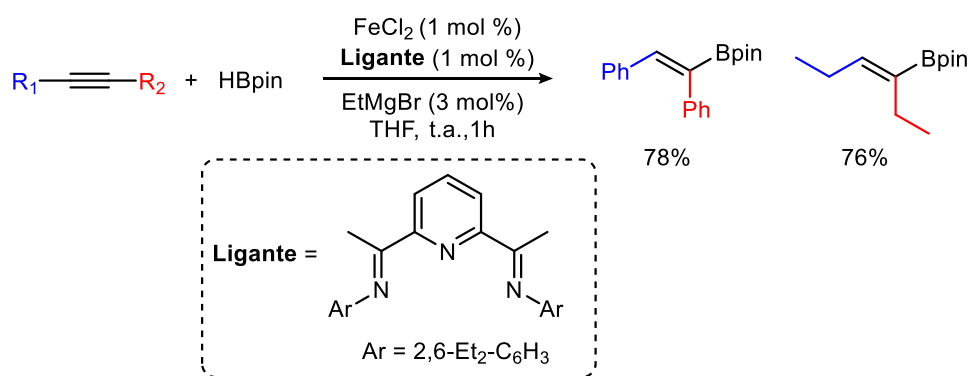
Esquema 22

⁴⁵ Yoshida, H.; Kageyuki, I.; Takaki, K.; Jin. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3512.

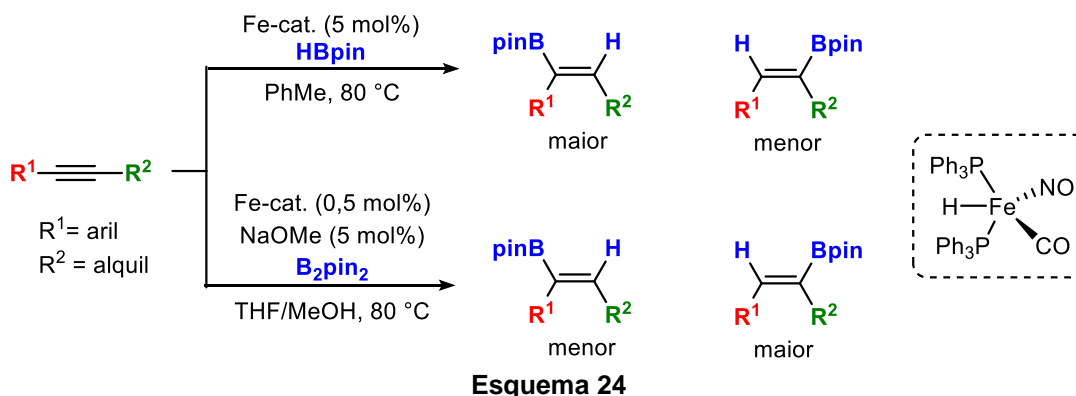
⁴⁶ Wang, Y.; Guan, R.; Sivaguru, P.; Cong, X.; Bi, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4035.

2.1.11. Hidroboração de alcinos catalisada por ferro

Um dos primeiros relatos de hidroboração de alcinos com o catalisador de ferro foi introduzido por Grandenhalgh e Thomas em 2013. O trabalho foi focado na hidroboração de alcenos, contudo os autores apresentaram dois exemplos de hidroboração de alcinos em bons rendimentos. Os boronatos vinílicos foram sintetizados seletivamente via adição *syn* da pinacolborana [HB(pin)] formando produtos em *Z* na presença do catalisador de cloreto de ferro (II) e com a adição de ligante ao ferro (Esquema 23).⁴⁷



Recentemente, Plietker e colaboradores desenvolveram uma hidroboração seletiva de alcinos internos usando um complexo de ferro como catalisador. Dois diferentes agentes de borilação foram utilizados, pinacolborana [HB(pin)] e bispinacolato de diboro [B₂pin₂]. A regioseletividade dos produtos ficou governada pela fonte de boro utilizada (Esquema 24).⁴⁸

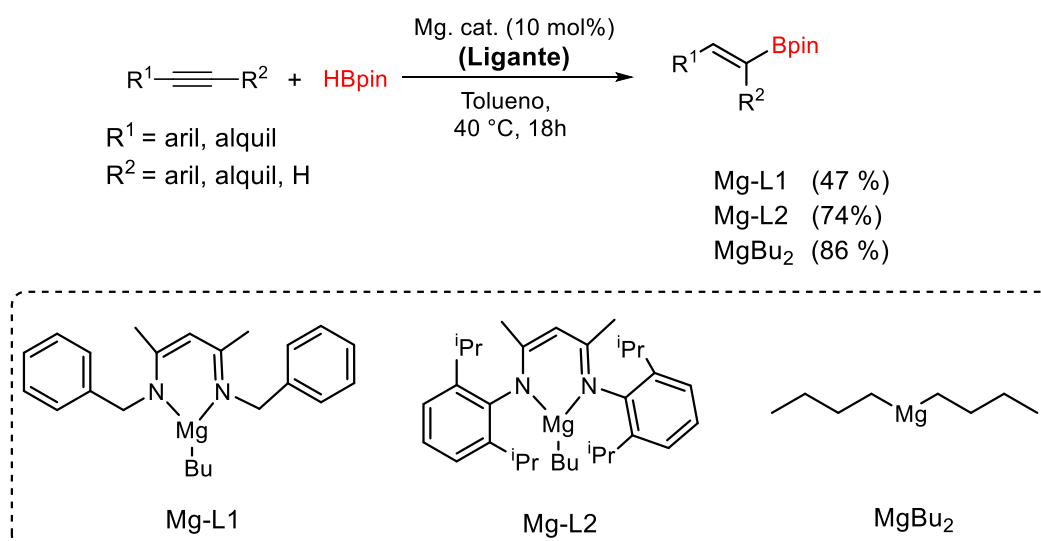


⁴⁷ Greenhalgh, M.; Thomas, S. P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11230.

⁴⁸ Rami, F.; Bächtle, F.; Plietker, B. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 1492.

2.1.12. Hidroboração de alcinos catalisada por magnésio

Em 2019, Rueping e colaboradores desenvolveram uma metodologia eficiente para síntese de *E*-vinilbonatos na presença de quantidades catalíticas de complexos de magnésio. Alcinos terminais e internos foram tolerados e bons rendimentos foram obtidos usando MgBu₂ em condições brandas de reação (Esquema 25).⁵²

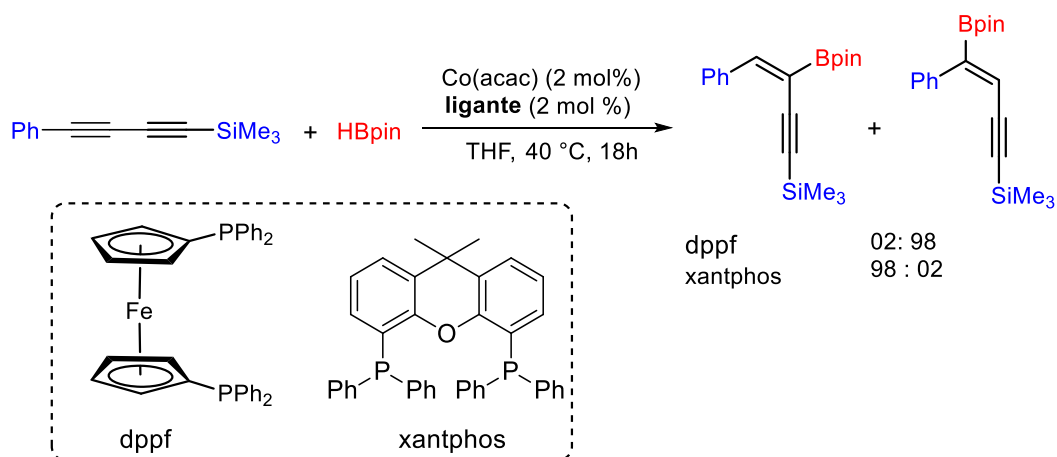


Esquema 25

2.1.13. Hidroboração de alcinos catalisada por cobalto

Recentemente complexos de cobalto foram introduzidos como catalisadores para reações de hidroboração de diínos. Sabendo que essas reações possuem intermediários de hidreto de cobalto, Ge e colaboradores relataram a hidroboração de diínos com o agente de borilação pinacolborana [HB(pin)], na presença do catalisador de cobalto Co(acac)₂ e diferentes ligantes. O complexo de cobalto Co(acac)₂ mais os respectivos ligantes, xantphos ou dppf, governam a seletividade da reação (Esquema 26). A reação catalisada por Co(acac)₂/xanthos prossegue através de um intermediário de hidreto de cobre, enquanto a hidroboração catalisada por Co(acac)₂/dppf prossegue através de um intermediário de cobalto-boro.⁴⁹

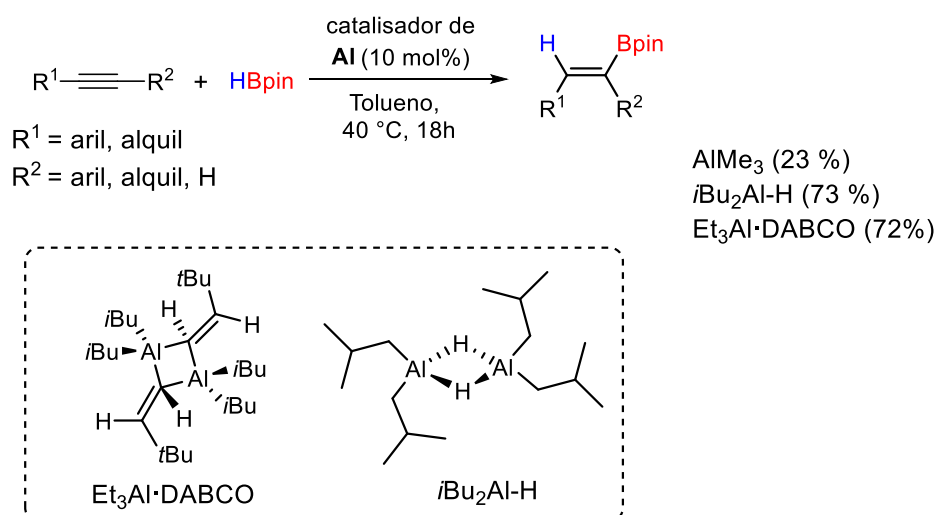
⁴⁹ Sang, H. L.; Wu, C.; Phua, G. G. D.; Ge, S. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10109



Esquema 26

2.1.14. Hidroboração de alcinos catalisada por alumínio

Cowley e colaboradores em 2016 desenvolveram hidroborações de alcinos internos e terminais utilizando complexos de alumínio como catalisadores. Inicialmente foi realizado um estudo para averiguar o melhor catalisador para a reação. Os reagentes utilizados foram de alquil alumínio que são disponíveis comercialmente (Esquema 27). A etapa inicial do mecanismo consiste na formação da etapa de transmetalção para desencadear a catálise através da transferência de um próton da espécie borilante pinacolborana [HB(pin)] para AlR_3 . Posteriormente, ocorre a formação da espécie ativa do catalisador (HAIR_2) dando sequencia ao ciclo catalítico.⁵⁰



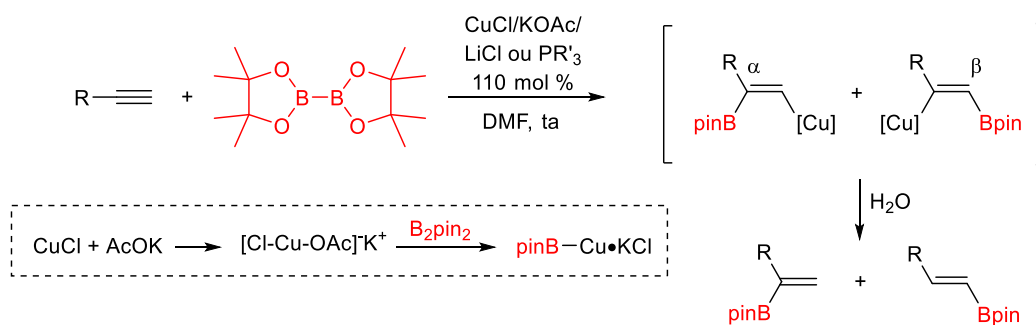
Esquema 27

⁵⁰ Bismuto, A.; Thomas, S. P.; Cowley, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15356

2.1.15. Hidroboração de alcinos catalisada por cobre

Os complexos de cobre são altamente valiosos para a química orgânica.^{51, 55} Os compostos organocupratos estão entre as ferramentas sintéticas mais versáteis na síntese de produtos complexos, tais como os naturais, porque as reações contendo cobre conseguem conferir alta químio, regio e esteresseletividade. Complexos de cobre podem catalisar diversas transformações químicas, por exemplo, a formação de novas ligações C-C e C-heteroátomo. Nesse contexto dentre os metais empregados como catalisador nas reações de hidroboração, o cobre é o mais utilizado.⁵²

A primeira abordagem de cobre nas reações de hidroborações de alcinos foi descrita por Miyaura e colaboradores. A reação foi realizada em DMF a temperatura ambiente na presença de CuCl, AcOK e bis(pinacolato) de diboro. Importante salientar que a quantidade de cobre necessário foi equimolar, pois havia a necessidade de realizar hidrólise do intermediário de cobre para obtenção do produto hidborado, além da necessidade da adição de cloreto de lítio para promover boa regioseletividade aos produtos, boronatos vinílicos, com a seletividade Z. A síntese foi mais eficiente para alcinos terminais e não teve a mesma eficiência para outros alcinos substituídos por outros heteroátomos (Esquema 28).⁵³



R	L	rend. (%)	$\alpha : \beta$
(CH ₂) ₇ CH ₃	LiCl	90	91 : 09
Ph	LiCl	38	38 : 62
Ph	P(<i>t</i> -Bu) ₃	80	28 : 72
SiMe ₃	LiCl	64	49 : 51

Esquema 28

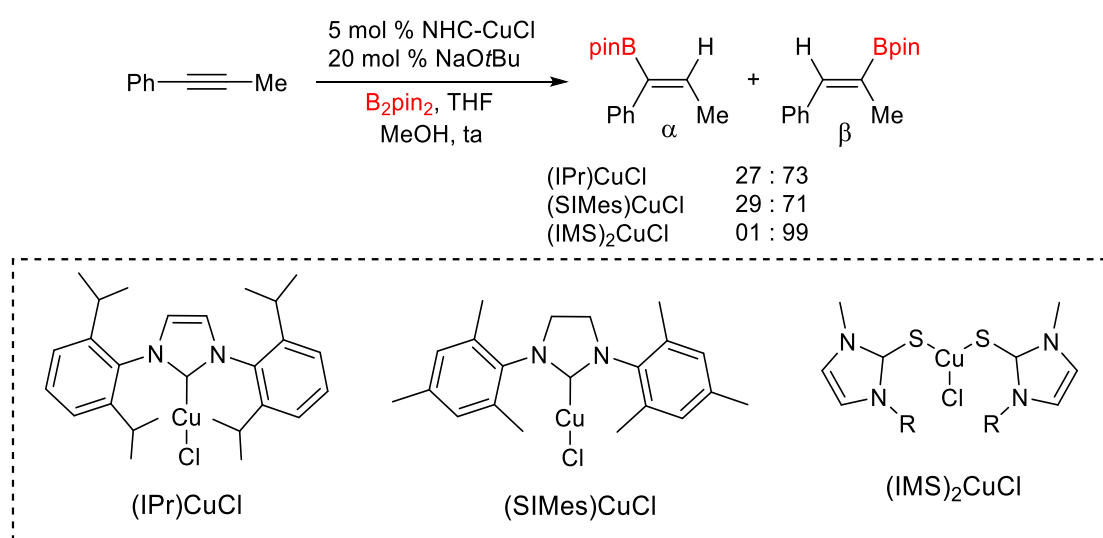
⁵¹ The Chemistry of Organocopper Compounds, ed. Z. Rappoport.; I. Marek, Wiley, West Sussex, 2009.

⁵² Yun, J. *Asian J. Org. Chem.* 2013, 2, 1016

⁵³ Takahashi, K.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* 2000, 982

Depois dessa síntese de Miyauru e colaboradores, as hidroborações catalisadas por cobre como metal de transição ganharam mais destaque.

Yun, Son e colaboradores descreveram reações de hidroboração regioseletiva de alcinos internos num sistema catalítico, envolvendo ligantes ao cobre, neste caso com carbenos heterocíclicos, (IPr)CuCl e (SIMes)CuCl. A preparação desses complexos metálicos foi a partir da 1,3 dimetilimidazolina-2-tionas. Os carbenos, (IPr)CuCl e (SIMes)CuCl quando ligados ao cobre conferem boa seletividade para os produtos β , já quando foi utilizado o catalisador (IMS)₂CuCl a seletividade foi melhorada em detrimento aos dois anteriores (Esquema 29).⁵⁴



Esquema 29

Yun e colaboradores, um ano depois aprimoraram ainda mais o sistema, substituindo o ligante IMS por um ligante de fosfina monodentado, doadora de elétrons, como o P(*p*-tolil)₃. O catalisador de carbeno já testado anteriormente forneceu ótima seletividade, porém com baixo rendimento, já quando o ligante P(*o*-tolil)₃ foi utilizado, o tempo reacional baixou bruscamente. Na última entrada, utilizando o ligante P(*p*-tolil)₃ o tempo reacional caiu uma hora a menos e a seletividade foi de 100%. Sendo esse o melhor ligante da otimização (Tabela 3).

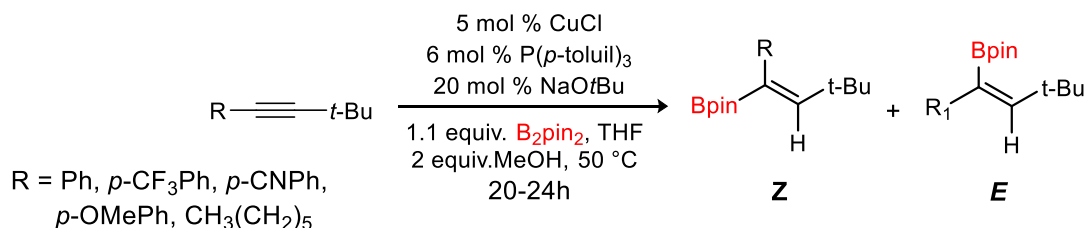
⁵⁴ Kim, H. R.; Jung, I. G.; Yoo, K.; Jang, K.; Lee, E. S.; Yun, J.; Son, S. U. *Chem. Commun.* **2010**, 758.

Tabela 3: Otimização da melhor condição reacional para os produtos β borilados.

$$\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} \xrightarrow[\text{MeOH, ta}]{\begin{array}{l} 5 \text{ mol \% CuCl} \\ 6 \text{ mol \% ligante} \\ 20 \text{ mol \% NaOtBu} \\ \text{B}_2\text{pin}_2, \text{ THF} \end{array}} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Ar}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ | \\ \beta \end{array} \begin{array}{c} \text{Bpin} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

Ligantes	Tempo (h)	conv. (%)	rend.(%)	$\alpha : \beta$
IMS	24	49	30	0 : 100
Pididina	24	5	-	0 : 100
P(<i>o</i> -tolil) ₃	6	100	-	3 : 97
P(Ph) ₃	12	100	90	0 : 100
P(<i>p</i> -tolil) ₃	5	100	90	0 : 100

Para alcinos contendo *t*-butila, um grupo volumoso, a reação foi lenta, possivelmente devido a fatores estéricos. Fatores eletrônicos também podem afetar a velocidade da reação. Os produtos foram obtidos via adição *anti* (Esquema 30).⁵⁵

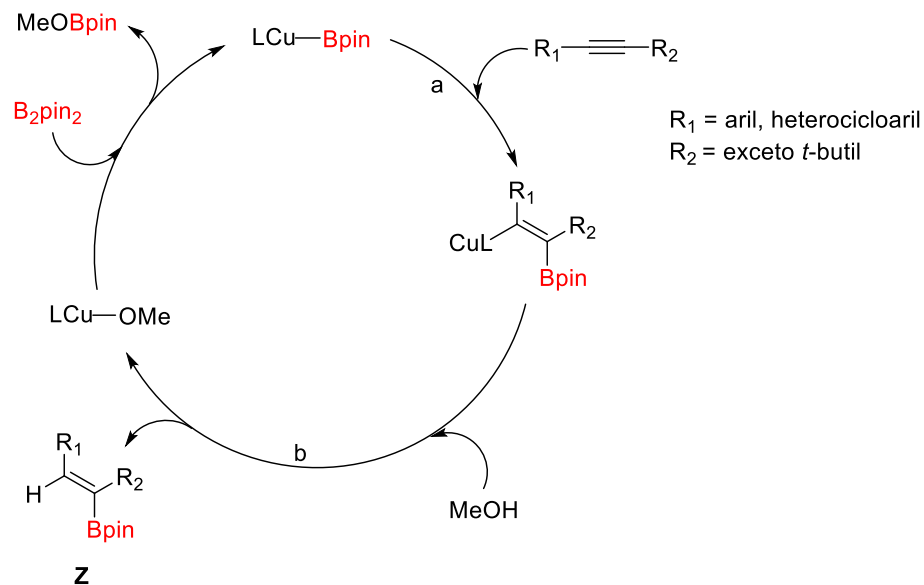


Esquema 30

Quando grupos alquílicos de cadeia longa foram adicionados na porção oposta a *t*-butila no alcino, o isômero formado foi o boronato **Z** via adição *syn* da espécie de LCu-Bpin (passo a), com adição de boro no carbono β , quando R₂ não é estericamente volumoso. A protonólise da ligação C-cobre ocorre na presença do metanol, para então fornecer o produto borilado **Z**, como é descrito abaixo (passo b). Por fim o catalisador de cobre é regenerado (Esquema 31).⁵⁶

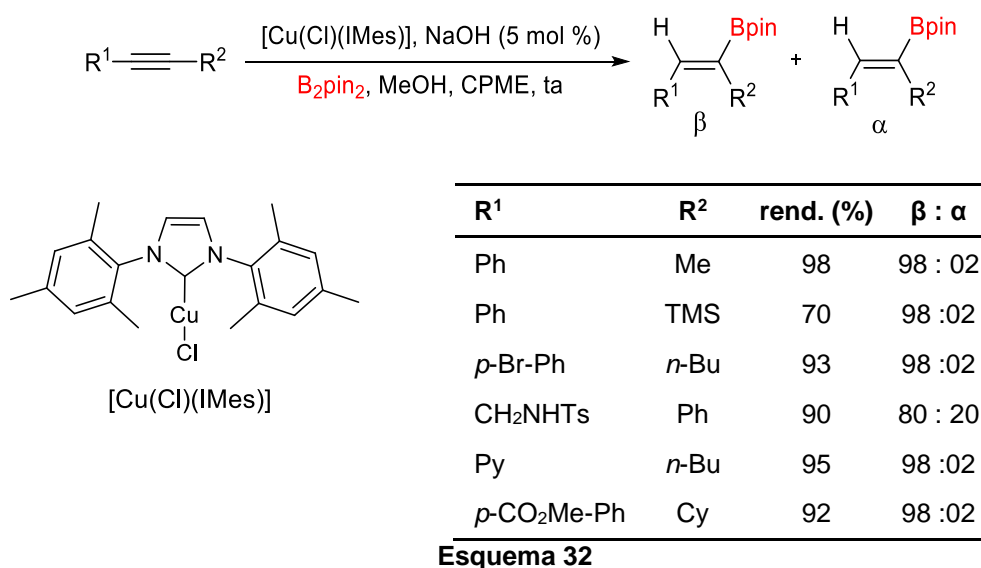
⁵⁵ Kim, H.; R.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2945.

⁵⁶ (a) Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Organometallics* **1990**, 9, 3127; (b) Jun, C.; Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 177.



Esquema 31

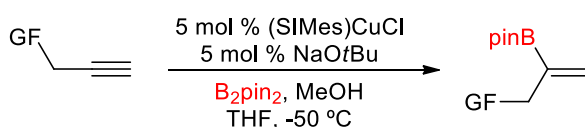
Em 2014, Cazin e colaboradores relataram a síntese de boronatos vinílicos catalisados por cobre e livre de atmosfera inerte. A síntese ocorreu com baixas cargas catalíticas de carbeno $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{IMes})]$, que é estável ao ar. A hidroboração desses alcinos, mais especificamente alcinos internos, foram obtidos com excelentes regioseletividades em uma ampla gama de substratos usando éter ciclopentilmetílico (CPME) como solvente (Esquema 32).⁵⁷



Esquema 32

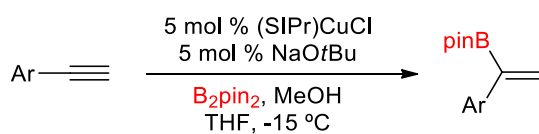
⁵⁷ Bidal, Y. D.; Lazreg, F.; Cazin, C. S. J. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1564.

Em 2011, Hoveyda e colaboradores relataram o uso de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) como ligantes ao cobre (I) para gerar o complexo NHC-Cu, o qual é o catalisador na hidroboração de alcinos terminais na presença do agente borilante bis(pinacolato) de diboro (B_2pin_2). Inicialmente foram selecionados alcinos terminais que possuíam em sua estrutura átomos de oxigênio, nitrogênio, grupamentos arílicos e grupamentos alquílicos (Esquemas 33 e 34).



Esquema 33

GF	rend. (%)	$\alpha : \beta$
<i>O</i> t-Bu	84	89 : 11
OBn	76	84 : 16
OTBS	78	85 : 15
OH	82	93 : 03
NH ₂	nd	83 : 17
NHBoc	93	98 : 02
NHTs	73	95 : 05



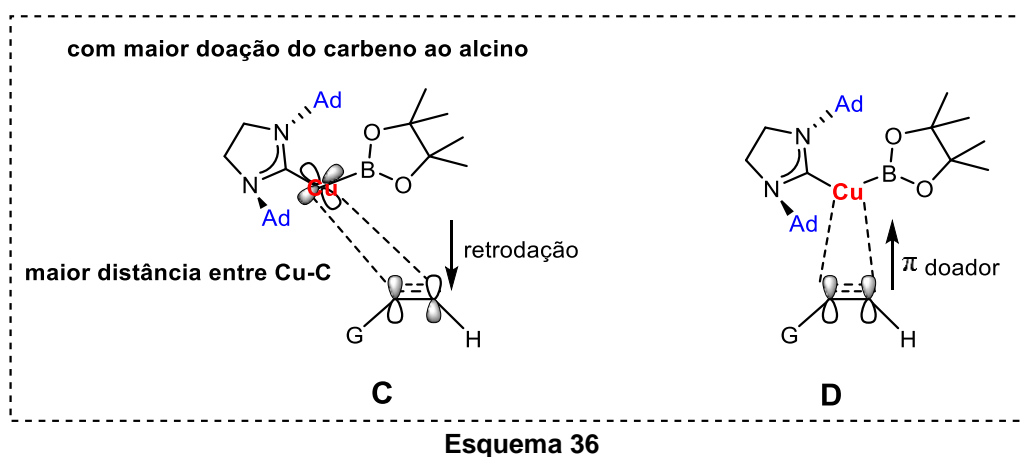
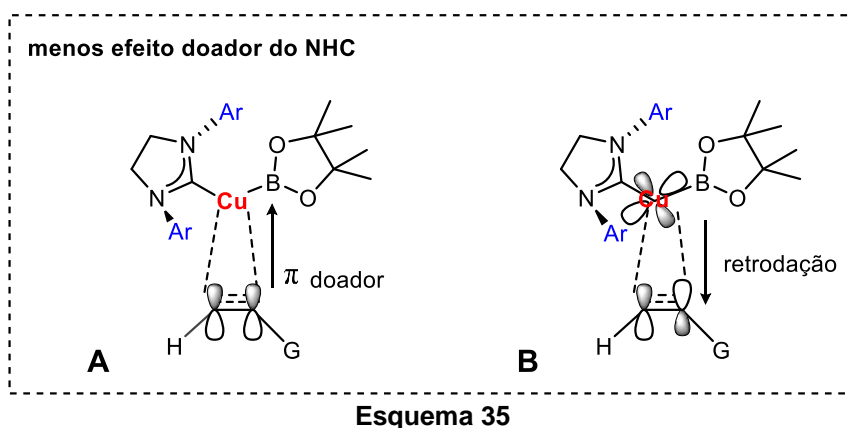
Esquema 34

Ar	rend. (%)	$\alpha : \beta$
Ph	78	88 : 12
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	72	91 : 09
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	70	96 : 04
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	71	91 : 09
<i>p</i> -FC ₆ H ₄	45	87 : 13
<i>m</i> -MeOC ₆ H ₄	67	79 : 21

A seletividade foi governada pela espécie de ligante de carbeno e o mecanismo foi confirmado pelas propriedades estruturais e eletrônicas dos ligantes NHC, e em alguns casos da natureza dos alcinos. Na questão eletrônica mais especificamente a adição *syn* do alcino-carbeno é favorecida quando o grupo ligado ao alcino for retirador de elétrons, e o catalisador de carbeno for o (SIMes)CuCl. Quando o catalisador for mais volumoso, como o de (SIPr)CuCl, e o grupo ligado ao alcino for doador elétrons a preferência da adição é *anti*, pois há menor repulsão eletrônica.

Outra questão bem importante a ser detalhada é a coordenação do alcino ao cobre, que envolve a densidade de elétrons doadores (π C=C) ao cobre, bem como retrodoação do metal de transição π^* do alcino (B ou C). Os ligantes das figuras A e B favorecem a adição no carbono α , o carbeno heterociclo, (SIMes)CuCl. Já no segundo

caso, das figuras C e D são favoráveis à adição no carbono β , pois há maior distância entre os orbitais p do cobre e o orbital π do alcino (Esquemas 35 e 36).⁵⁸

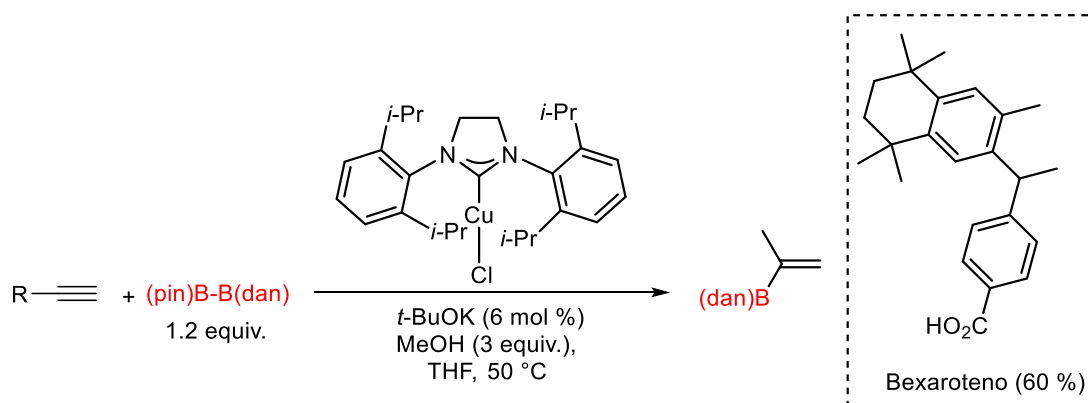


Dentre essas hidroborações utilizando carbenos heterocíclicos, Yoshida e colaboradores realizaram hidroborações de alcinos de forma seletiva. A formação dos boronatos vinílicos em α foi importante, para a síntese de dois produtos com atividades farmacológicas consolidadas, tais como o bexaroteno e o LG100268. O bexaroteno é utilizado para o tratamento do linfoma cutâneo de células.⁵⁹ O agente de borilação utilizado foi o [(pin)B-B(dan)], *t*-BuOK como base, metanol e tetrahydrofurano como solvente (Esquema 37).⁶⁰

⁵⁸ Jang, H.; Zhugralin, A. R.; Lee, Y.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7859

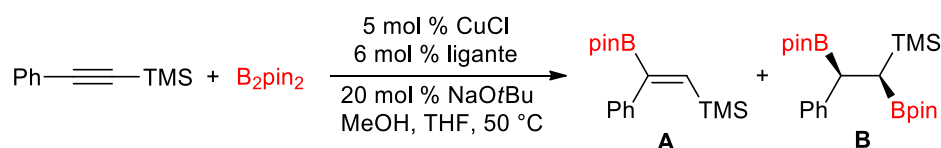
⁵⁹ Illidge, T.; Chan, C.; Counsell, N.; Morris, S.; Scarisbrick, J.; Gilson, D.; Popova, B.; Patrick, P.; Smith, P.; Whittaker, S.; Cowan, R. *Br. J. Cancer.* **2013**, *109*, 2566.

⁶⁰ Yoshida, H.; Takemoto, Y.; Takaki, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8289



Esquema 37

Jung e Yun desenvolveram uma metodologia de hidroboração de alcinos internos com o trimetilsilano (TMS) ligado diretamente a tripla ligação. Até então, foi realizado com o grupamento impedido, *t*-butila ligado diretamente à tripla ligação, ocorreu mudança na seletividade da respectiva hidroboração de alcinos internos.⁶¹ A reação de hidroboração sucedeu-se no meio reacional de cloreto de cobre como catalisador e as espécies de ligantes foram variados a fim de mudar a seletividade dos produtos hidroborados, *tert*-butóxido de sódio como base. A síntese proporcionou produtos mono-borados e diborados, com os ligantes P(OEt)₃ e P(OEt)₃ os produtos B são favorecidos, enquanto o xantphos formou o produto mono-borado A com ótima seletividade e bom rendimento (Esquema 38).⁶⁵



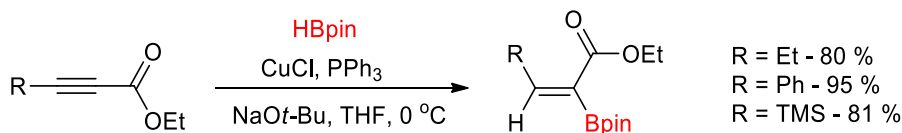
ligante	A : B	rend. (%)
P(<i>p</i> -toluil) ₃	1 : 99	86
P(OEt) ₃	1 : 99	89
Xantphos	99 : 1	83

Esquema 38

Lipshutz e colaboradores em 2008 desenvolveram a formação de boronatos vinílicos substituídos por um grupo alcoxicarbonil, catalisadas por cobre e utilizando ligante trifenilfosfina a partir de ésteres acetilênicos. A reação levou a bons rendimentos e boa estereosseletividade para boronatos Z, independente do alcino

⁶¹ Jung, H.; Yun, J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2606.

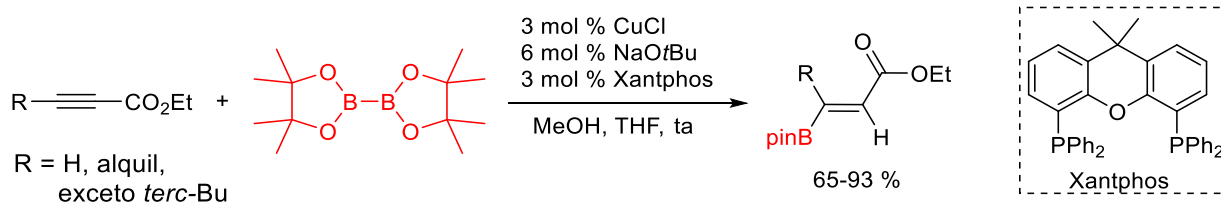
utilizado, onde grupamentos (alquílicos, arílicos, estéres e silicatos) foram tolerados. O alcino sofre uma adição 1,2 do CuH seguido da transmetalração com agente de borilação pinacolborano (Esquema 39).⁶²



Esquema 39

Neste mesmo ano, Yun e colaboradores descreveram hidroborações de alcinos internos contendo grupos alcoxycarbonila em sua estrutura,⁶³ pois se sabe que esses produtos tem grande interesse sintético, podendo ser utilizados como dienófilos reativos para cicloadição.⁶⁴ Além de poder ser utilizados em acoplamento cruzado.⁶⁵

A hidroboração desses alcinos internos ocorreu na presença do cloreto de cobre como catalisador, Xantphos como ligante, *tert*-butóxido de sódio como base, metanol como fonte prótica para então ocorrer a então de protonólise da espécie de cuprato gerada no meio reacional, gerando então o produto desejado, mais especificamente com a seletividade para o os produtos β-vinilboronatos (Esquema 40).



Esquema 40

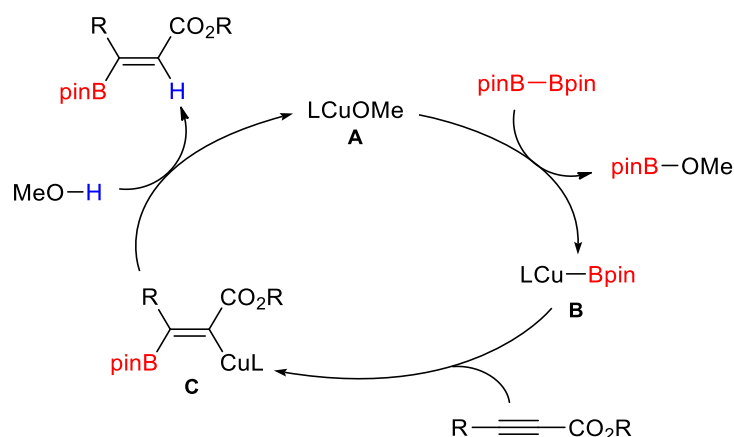
O ciclo catalítico proposto inicia na adição da espécie B para o estér α,β-insaturado, através da espécie de borocupração *syn*, então gerando o produto C, que reage com o metanol para formar o produto de hidroboração, regenerando o catalisador. A ressalva fica para quando R for *t*-butila, que leva a uma mistura entre a adição *syn* e *anti* (Esquema 41).

⁶² Lipshutz, B. H.; Boskovic, Z. V.; Aue, D. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10183.

⁶³ Lee, J.; Kwon, J.; Yun, J. *Chem. Commun.* **2008**, 733.

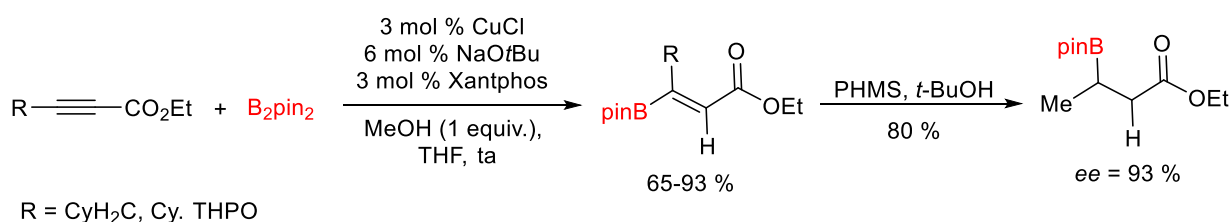
⁶⁴ (a) Davies, C. D.; Marsden, S. P.; Stokes, E. S. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4229. (b) Zhang, A.; Kan, Y.; Zhao, G. L.; Jiang, B. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 965.

⁶⁵ Ishiyama, T.; Takagi, J.; Kamon, A.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 284



Esquema 41

Yun e colaboradores descreveram posteriormente β-borilação de ésteres acetilênicos com subsequente redução catalisada por cobre dos intermediários boronatos na presença de polimetil-hidro-silano (PMHS). O complexo formado por cobre-xantphos foi o que levou ao produto mono-borado, com alta seletividade, por fim houve a redução nos carbonos α,β-insaturados do alceno com alto excesso enantiomérico, de 93 % (Esquema 42).⁶⁶



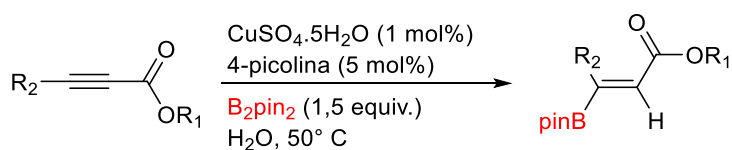
Esquema 42

Neste mesmo contexto, abrangendo hidroboração de éster acetilênicos, o trabalho de Peck e colaboradores utilizando uma condição livre de solvente e 4-picolina como base, se apresenta como uma condição mais ambientalmente adequada. A reação foi catalisada por Cu(II) formando compostos carbonílicos α,β-insaturados, com água como solvente e livre de atmosfera inerte. Essa reação de hidroboração contendo esse grupo éster acetilênicos pode ser facilitada devido a retirada de elétrons do carbono β, aumentando assim, o efeito eletrônico para a formação do produto β-borilado (Tabela 4).⁶⁷

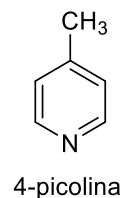
⁶⁶ Jung, H. Y.; Feng, X.; Kim, H.; Yun, J. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3444

⁶⁷ Peck, C. L.; Calderone, J. A.; Santos, W. L. *Synthesis* **2015**, *47*, 2242

Tabela 4: Variação do escopo da hidroboração de éster acetilênicos.

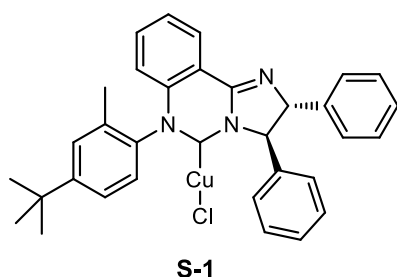
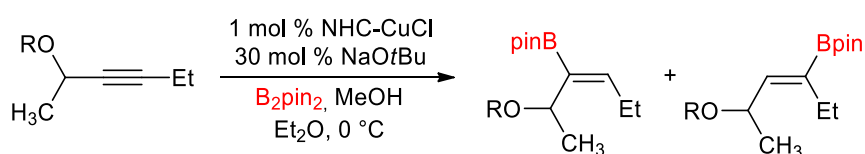


R ₁	R ₂	Rend. (%)
Et	Me	96
<i>i</i> -Bu	C ₁₂ H ₂₅	-
Ph	Ciclopropil	85
Et	Ph	95
Et	<i>p</i> -F-Ph	90
Et	<i>p</i> -MeO-Ph	91
Et	CH ₂ OTBS	84



McQuade e colaboradores descreveram hidroborações regio- e estereosseletivas utilizando o catalisador de cobre (I), com diferentes carbenos heterocíclos como ligantes. A regioseletividade de reação foi governada pela natureza do substrato. Quando foi utilizado como material de partida, um álcool propargílico e **S-1** como ligante houve mistura quase 1:1 de produtos α e β borilados (Tabela 5).⁶⁸

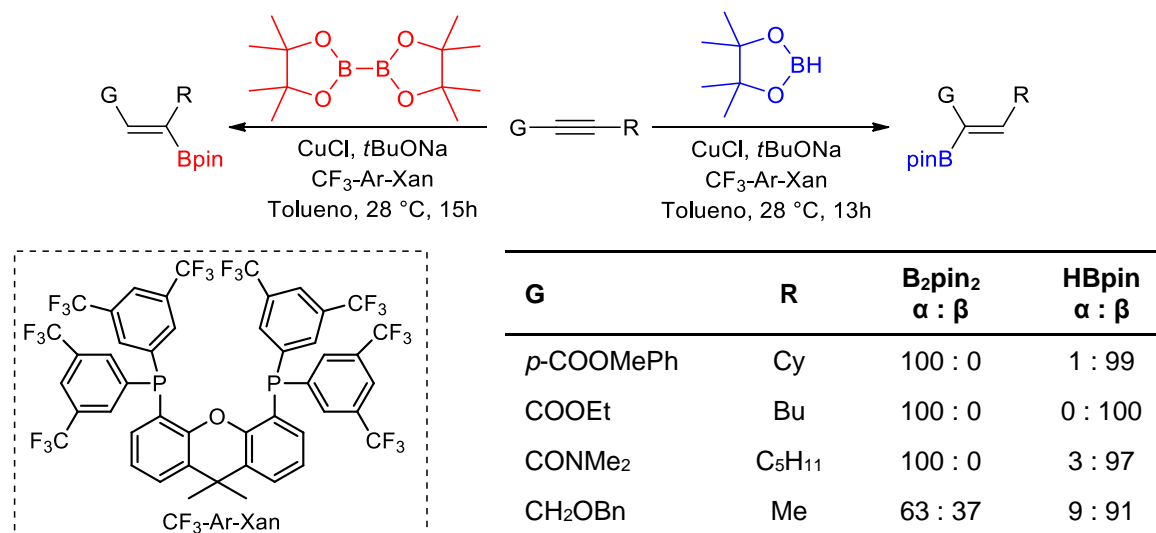
Tabela 5: Variação dos produtos α e β borilados partindo de ésteres e álcoois propargílicos



NHC-CuCl	R	conv. (%)	α : β
(SIMes)CuCl	H	100	4 : 96
(SIMes)CuCl	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	87	95 : 05
S-1	H	64	58 : 42
S-1	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	100	96 : 04

⁶⁸ Park, J. K.; Ondrusek, B. A.; McQuade, D. T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4790

Em 2012, Tsuji e colaboradores relataram uma hidroboração de alcinos internos não simétricos, catalisada por cobre. A metodologia demonstrou ser altamente regio- e estereosseletividade dependendo da espécie de agente borilante utilizada. As espécies utilizadas foram pinacolborana [HB(pin)] e bis(pinacolato) de diboro. A natureza do grupo G ligado à tripla ligação desempenha papel importante na regioseletividade da hidrocupração ou da borocupração (Esquema 43).⁶⁹



Esquema 43

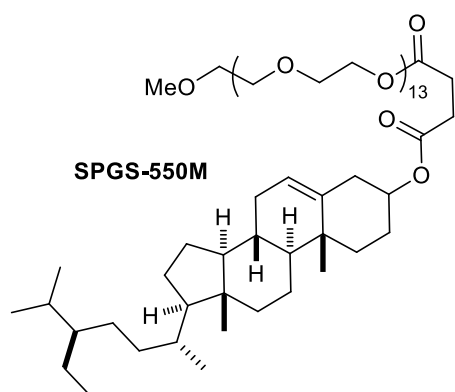
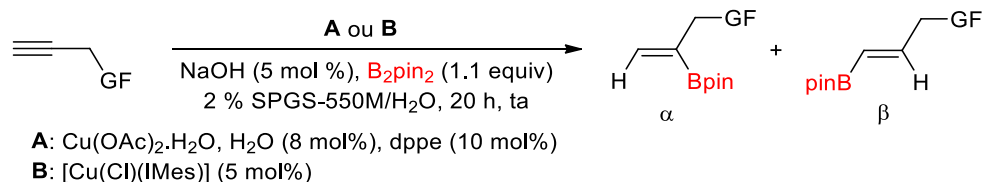
Nosso grupo de pesquisa visando metodologias mais brandas e condições mais ecológicas, desenvolveu um estudo de condições para hidroboração seletiva para produtos α e β-borilados. As reações foram realizadas em água, em temperatura ambiente, sob condições de catálise micelar, e os produtos foram aplicados em reações de acoplamento cruzados de Suzuki em água (Esquema 44).⁷⁰ O surfactante utilizado, o SPGS-550M foi introduzido por Lipshutz.⁷¹ A quantidade desse agente surfactante em água leva a formação espontânea de micelas, é uma espécie de nanorreator, que é onde ocorre efetivamente a reação. Álcoois propargílicos foram utilizados como material de partida com diferentes grupos funcionais.⁷²

⁶⁹ Semba, K.; Fujihara, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4179

⁷⁰ da Costa, J. S.; Braun, R. K.; Horn, P. A.; Lüdtkke, D. S.; Moro, A. V. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59935.

⁷¹ Klumphu, P.; Lipshutz, B. H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 888.

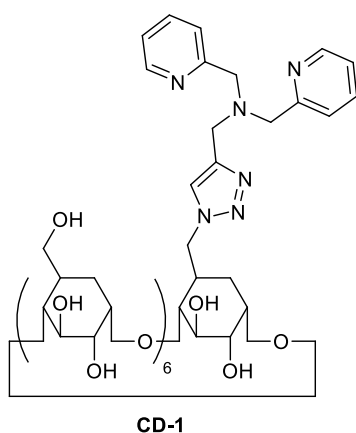
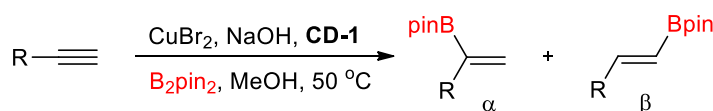
⁷² Lipshutz, B. H.; Ghorai, S. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3660.



GF	cond.	rend. (%)	α : β
OH	A	20	40 : 60
OH	B	46	75 : 25
OPh	A	78	22 : 78
OPh	B	85	78 : 22
OBoc	A	51	25 : 75
OBoc	B	95	94 : 06
NMeBn	B	71	05 : 95
NHBoc	B	85	82 : 18

Esquema 44

Nesse mesmo viés de metodologias brandas utilizando o meio micelar, Deng e colaboradores introduziram o uso da ciclodextrina (CD), a qual é uma molécula amplamente utilizada em meio aquoso, devido à capacidade de dissolver compostos hidrofóbicos.⁷³ A reação catalisada por CuBr₂ como catalisador forneceu bons rendimentos, mas com baixa regioseletividade para os produtos borilados (Esquema 45).⁷⁴



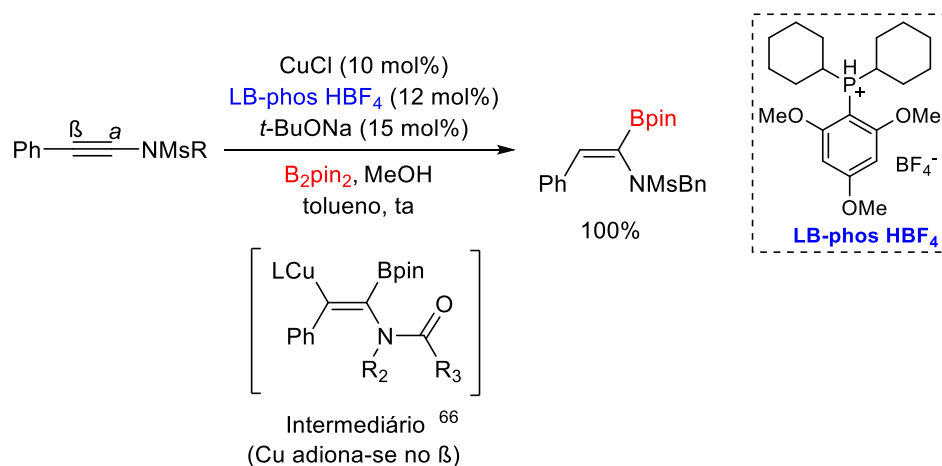
R	rend. (%)	α : β
Bu	78	82 : 18
<i>t</i> -Bu	79	65 : 35
Cy	54	58 : 42
Ph	73	75 : 25
OPh	45	52 : 48
OTHP	93	50 : 50
SPh	69	50 : 50

Esquema 45

⁷³ Wu, J.; Du, X.; Ma, J.; Zhang, Y.; Shi, Q.; Luo, L.; Song, B.; Yang, S.; Hu, D. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3210.

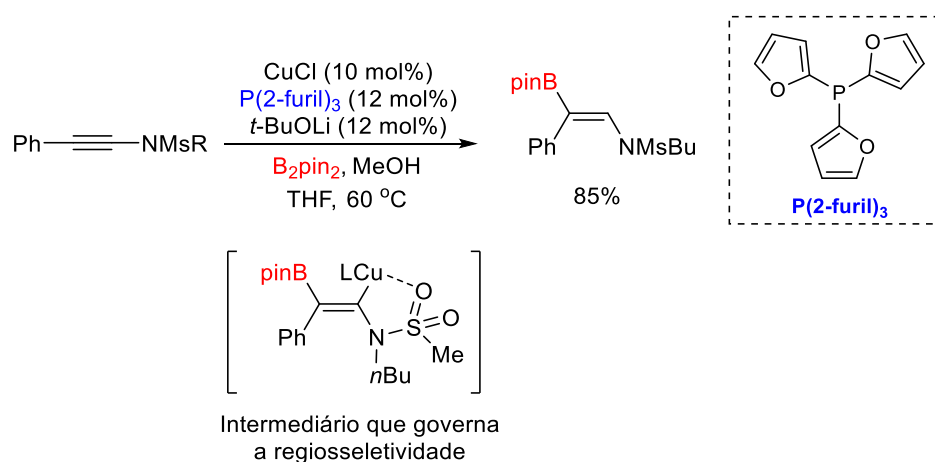
⁷⁴ Yao, Z.; Hong, S.; Zhang, W.; Liu, M.; Deng, W. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 910.

Em 2014, Zhu e colaboradores descreveram a hidroboração de inamidas de forma regioseletiva.⁷⁵ Usando o ligante LB-Phos o produto α foi obtido (Esquema 46).^{76,77}



Esquema 46

Um ano depois, Zhu e colaboradores introduziram a hidroboração de inamidas com seletividade oposta pelo uso do ligante $\text{P}(\text{2-furil})_3$ (Esquema 47).⁷⁸



Esquema 47

Carretero e colaboradores desenvolveram o controle regioseletivo de hidroborações de alcinos internos utilizando o mesmo agente borilante, B_2pin_2 mudando somente o ligante. As reações ocorreram na presença de grupos

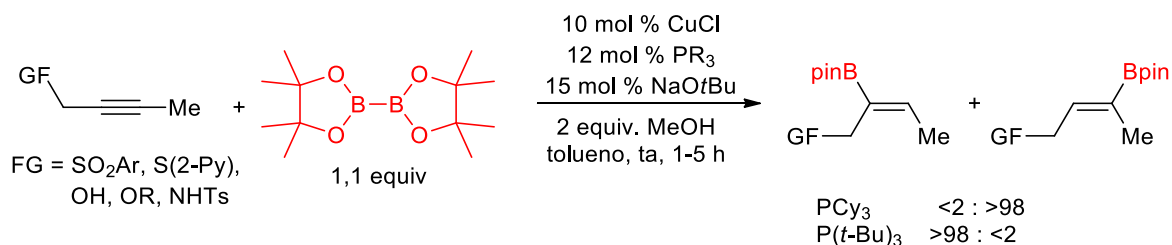
⁷⁵ He, G.; Chen, S.; Wang, Q.; Huang, H.; Zhang, Q.; Zhang, D.; Zhang, R.; Zhu, H. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5945.

⁷⁶ Gourdet, B.; Rudkin, M. E.; Watts, C. A.; Lam, H. W. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7849.

⁷⁷ Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2006**, *25*, 2405.

⁷⁸ Bai, Y.; Zhang, F.; Shen, J.; Luo, F.; Zhu, G. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 626.

propargílicos (OH, OR, SAR, SO₂Ar ou NHTs). No trabalho de 2012 foi utilizado o ligante P(*t*-Bu)₃ e obteve-se os boronatos vínicos α. Entretanto, no trabalho de 2013 o mesmo autor obteve mudança na seletividade alterando o ligante P(*t*-Bu)₃ pelo PCy₃ (Esquema 48).^{79,80}

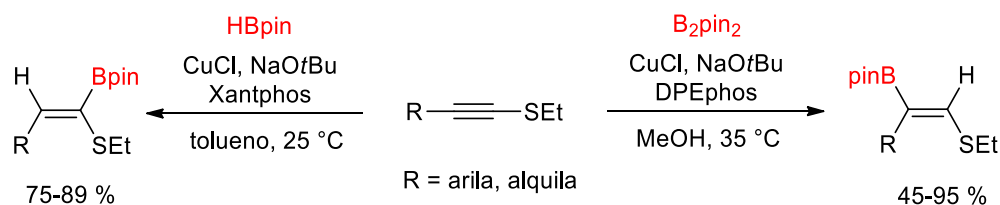


Esquema 36

Esquema 48

Em 2014, Zhu e colaboradores desenvolveram uma metodologia de hidroboração de tioalcinos. Os produtos foram obtidos com alta regio- e estereosseletividade, utilizando os agentes de borilação B₂pin₂ e pinacolborana [HB(pin)] catalisada por cloreto de cobre e usando DPEphos como ligante.

O produto β-borilado foi obtido seletivamente em rendimentos elevados para a maioria dos substratos (Esquema 49). Usando Xantphos como ligante e pinacolborana [HBpin] como agente borilante, o produto α-borilado foi obtido. Cálculos de DFT foram empregados e indicaram que o átomo de enxofre é de suma importância para a regioseletividade, pois ele polariza as ligações triplas (C-C) e participa dos orbitais HOMO.⁸¹



Esquema 49

⁷⁹ (a) Moure, A. L.; Arrayás, R. G.; Cárdenas, D. J.; Alonso, I.; Carretero, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7219. (b) Moure, A. L.; Mauleón, P.; Arrayás, R. G.; Carretero, J. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2054.

⁸⁰ Reed, A. E.; Weinhold, F. J. *Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

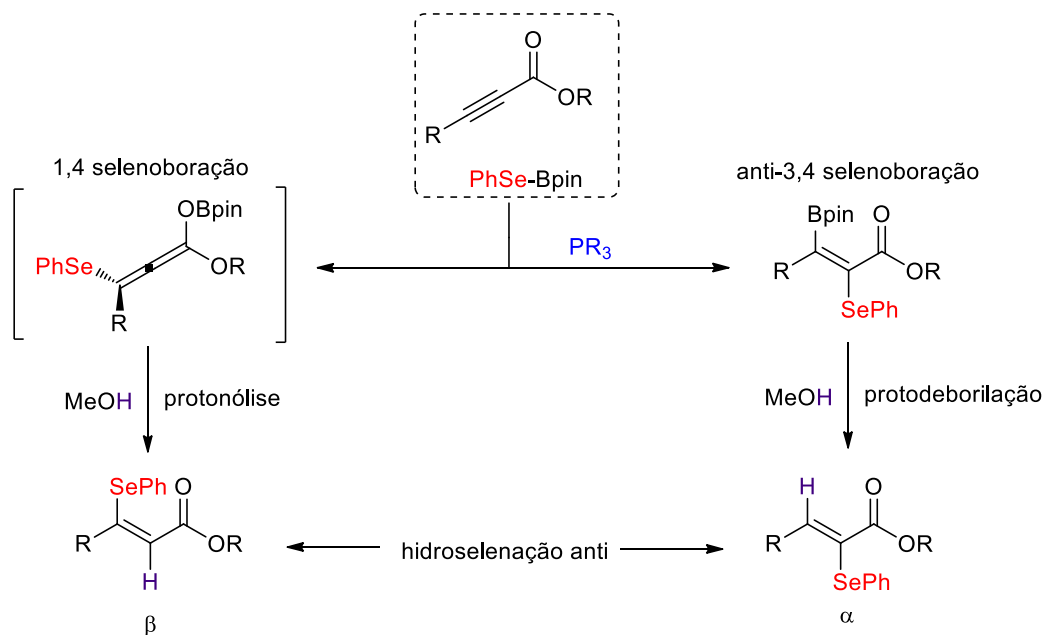
⁸¹ Zhu, G.; Kong, W.; Feng, H.; Quian, Z. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1786

2.2. Síntese de alcenos contendo boro e selênio

Nesse tópico serão abordados os principais métodos descritos para a síntese de alcenos funcionalizados com boro e selênio.

2.2.1. Selenoboração de alcino

Em 2018, Carbó e colaboradores desenvolveram adição *anti* estereosseletiva de compostos selenoborados para estéres α,β -acetilênicos na ausência de metais de transição utilizando quantidades catalíticas de PCy_3 . Na presença da fosfina, ocorre uma selenoboração 3,4-*anti*, seguida de protodeborilação promovida pelo metanol. Na ausência de fosfina ocorre apenas uma adição conjugada levando ao produto β -selenado, sem boro na estrutura (Esquema 50).⁸²

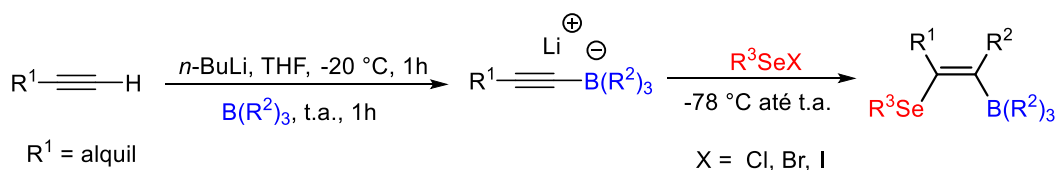


2.2.2. Selenoboração de alquenilboranatos

Gerard e Hevesi em 2004 relataram a protodeborilação de alquenilboranatos contendo selênio. A síntese dos compostos contendo boro e selênio ligados a dupla ligação foi através do intermediário acetilênico de boro, onde o mesmo reage *in situ* com haleto de calcogênio (Esquema 51).⁸³

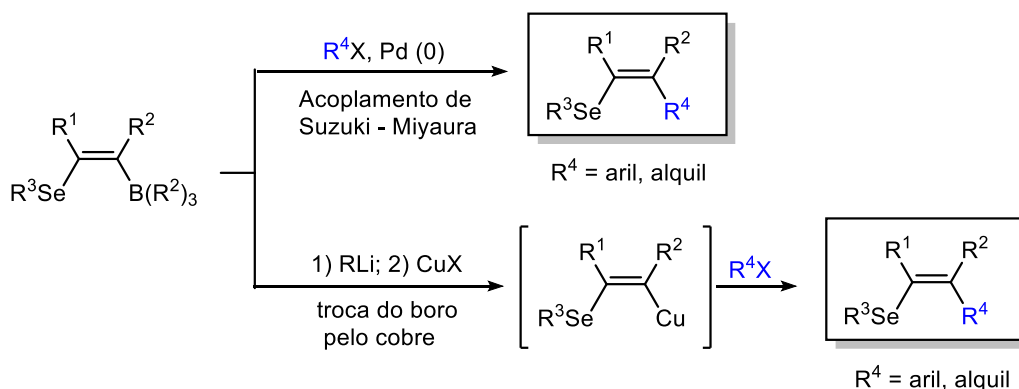
⁸² Carbo, J.. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 3617.

⁸³ Gerard, J.; Hevesi, L. *Tetrahedron* **2014**, 60, 367.



Esquema 51

Os autores relataram duas estratégias distintas para formação das olefinas desejadas provenientes da protodeborilação. Uma delas foi pelo acoplamento de Suzuki-Miyaura e a outra pela troca do boro pelo cobre. A troca B-Cu ocorre mediante reação com um reagente organolítico e o cuprato vinílico resultante é capturado com um haleto de alquila para a formação de nova ligação C-C (Esquema 52).

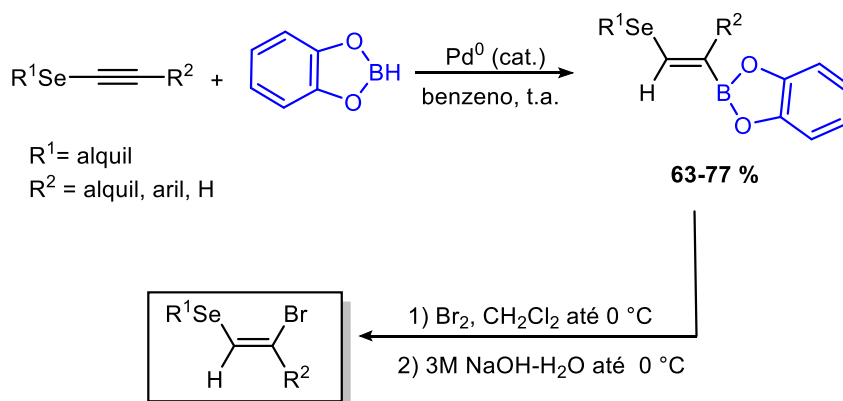


Esquema 52

2.2.3. Hidroboração de selenoacetileno catalisada por paládio

Yang e Hung em 1997 desenvolveram um método para a síntese de alcenos contendo boro e selênio, através de uma hidroboração de selenoacetilenos catalisada por paládio (Esquema 53).⁸⁴ O agente de borilação utilizado foi a catecolborana em temperatura ambiente solubilizada por benzeno. O grupo de boro entrou na posição β em relação ao átomo de selênio, mesmo com substituintes volumosos como fenila ou hexila. Essa mesma hidroboração abaixo não sendo catalisada por paládio acarreta em produtos majoritariamente em *E*.

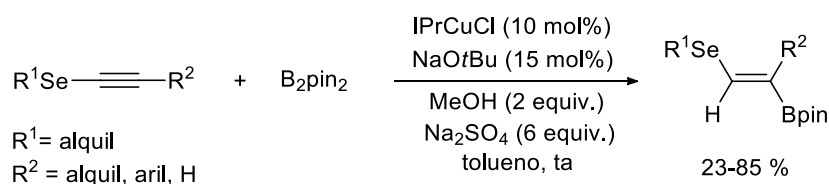
⁸⁴ De-Yu Yang.; Xian Huang. *J. Chem. Research (S)* **1997**, 62.



Esquema 53

2.2.4. Hidroboração de selenoacetileno catalisada por cobre

Durante a finalização desse trabalho, Stefani e colaboradores descreveram a hidroboração de selenoacetilenos catalisada por cobre (Esquema 54).^{85, 90} A condição utilizando IPrCuCl como catalisador e NaOtBu como base levou a uma série de produtos borilados em rendimentos de moderados a bons.



Esquema 54

⁸⁵ de Oliveira, I. M.; Esteves, H. A.; Darbem, M. P.; Sartorelli, A.; Correra, T. C.; Rodrigues-Oliveira, A. F.; Pimenta, D.C.; Zukerman-Schpector, J.; Manarin, F.; Stefani, H. A. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3545.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova metodologia sintética para a hidroboração de selenoacetilenos.



3.2. Objetivos Específicos

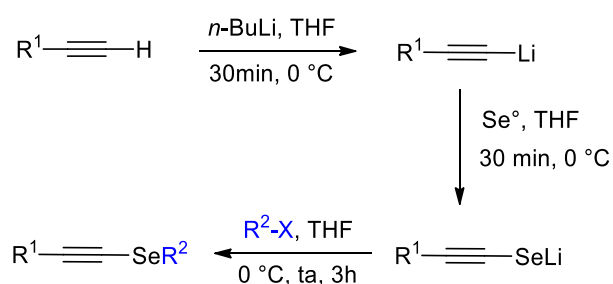
- Síntese dos materiais de partidas;
- Estudo das condições para a hidroboração de selenoacetilenos;
- Ampliação do escopo reacional utilizando diferentes selenoacetilenos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos durante o período de mestrado. Inicialmente será discutida a síntese dos materiais de partida, seguida dos estudos realizados para a hidroboração de selenoacetilenos.

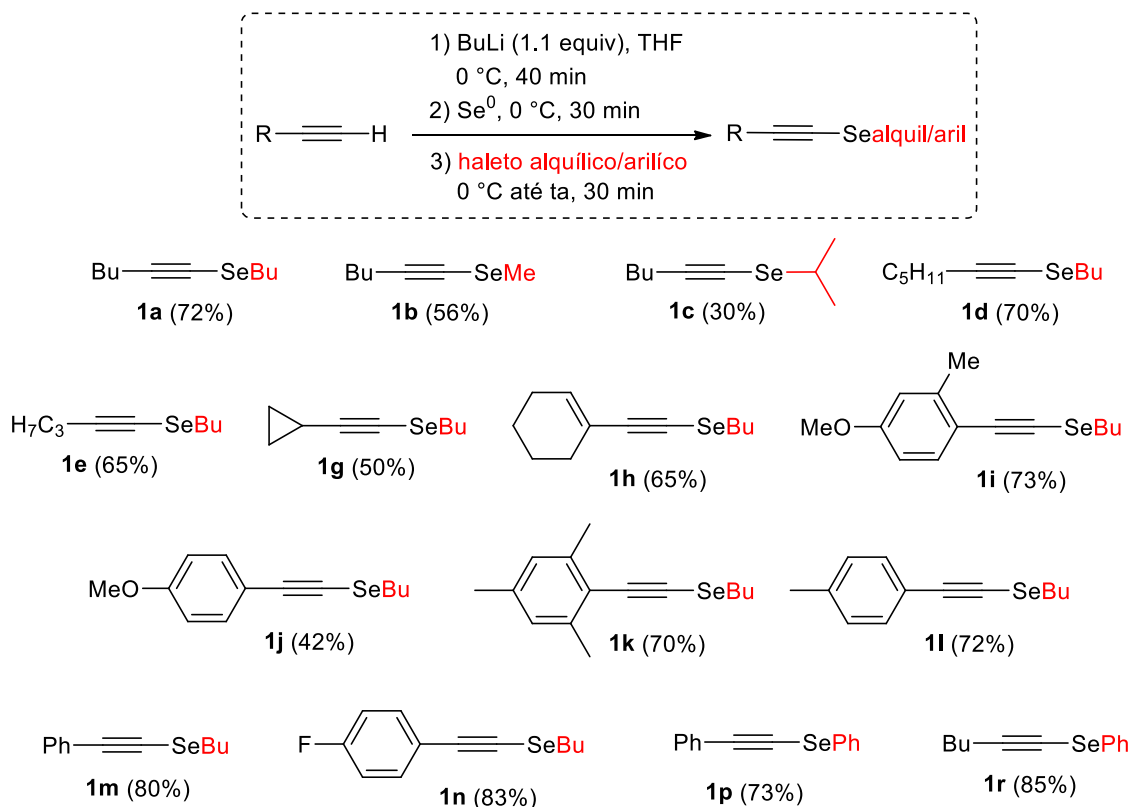
4.1. Síntese dos Materiais de Partida

Os selenoacetilenos foram sintetizados por duas diferentes rotas sintéticas já descritas na literatura. A primeira metodologia empregada para a síntese de selenoacetilenos baseia-se em abstrair o próton do alcino terminal com *n*-BuLi, acarretando na formação do acetileto de lítio, o qual reage com o selênio elementar para a formação do selenolato de lítio. Após o consumo do selênio elementar, o eletrófilo desejado foi adicionado ao meio reacional para a formação dos produtos de interesse (Esquema 55).



Esquema 55

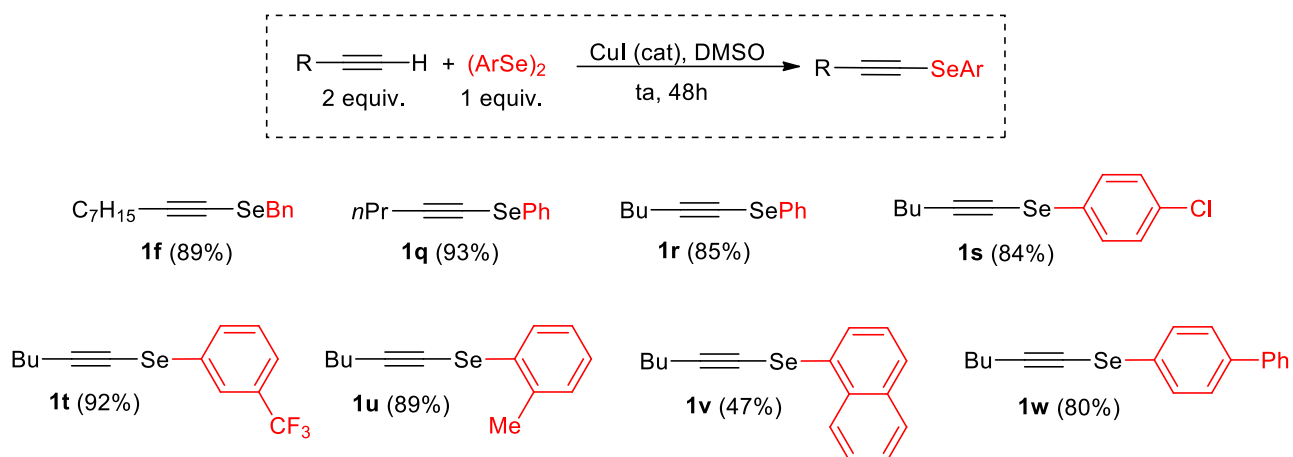
Através dessa metodologia, 15 diferentes selenoacetilenos foram sintetizados com rendimentos que variaram de 30 a 85% (Esquema 56).



Esquema 56

O segundo método foi relatado por Menezes e consistiu na síntese de selenoacetilenos mediante o uso de disselenetos de diorganoófila e alcinos terminais, por catálise de cobre em DMSO. Embora, não haja estudos mecanísticos, os autores sugerem radicais como intermediários.⁸⁶ Através dessa metodologia, foram obtidos 8 compostos que variaram de 47 a 92% de rendimento, obtendo-se diferentes substituintes ligados à tripla ligação (Esquema 57). Todos os materiais de partida foram isolados e caracterizados. Entretanto, algumas dificuldades foram encontradas na purificação de alguns compostos, devido à polaridade muito baixa e similar aos disselenetos de partida.

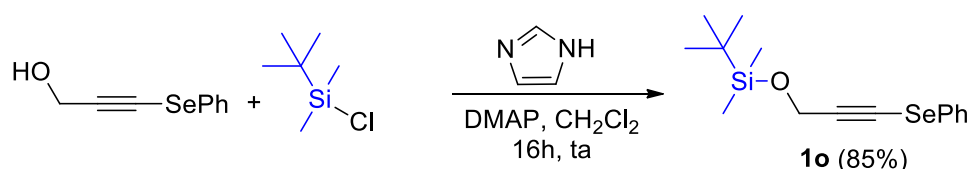
⁸⁶ Bieber, L. W.; Silva, M. F.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2735.



Esquema 57

Esse método catalisado por cobre para a síntese dos selenoacetenos foi eficiente tolerando grupos retiradores de elétrons no anel aromático (**1t** – *m*-CF₃ e **11s** – *p*-Cl) e grupo doador de elétrons (**1u** – *o*-Me). O rendimento foi um pouco mais baixo no caso no produto **1v**, possivelmente devido possuir um grupo bastante volumoso ligado ao selênio.

Para a formação do material de partida **1o**, foi realizada a proteção do álcool propargílico com TBSCl,⁹³ na presença de imidazol, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) solubilizados em CH₂Cl₂ (Esquema 58). O produto desejado foi obtido em 85 % de rendimento.



Esquema 58

Com o estudo dessas metodologias já existentes para formação de selenoacetenos, o presente trabalho culminou na síntese de 5 novos materias de partida inéditos (**1c**, **1g**, **1h**, **1o** e **1v**), os quais estão descritos na Figura 4. Os novos selenoacetenos foram caracterizados por RMN ¹H, ¹³C, FTIR e EMAR.

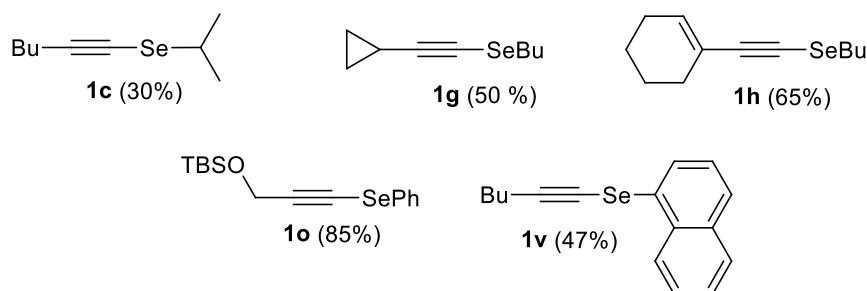


Figura 4. Estrutura dos materiais de partida inéditos (selenoacetilenos)

Além desses materiais de partidas, buscou-se a formação de selenonas e selenóxidos, que seriam mais reativos frente a reações de hidroboração. Dessa forma, foram utilizadas condições descritas na literatura visando a síntese desses compostos. Foi visto que existem poucos artigos referentes a essa abordagem da oxidação a selenonas/selenóxidos. A Tabela 6 apresenta as condições testadas para a oxidação do selenoacetileno **1b**.

Na primeira entrada, o trabalho utilizado como referência foi publicado em 2015 por Nishide.⁸⁷ A condição consistiu na reação do selenoacetileno **1b** e o agente de oxidação *m*CPBA em CHCl_3 . Observou-se por CG-MS uma mistura da selenona, selenóxido e material de partida. O aumento do tempo reacional, não levou a formação do produto eficientemente (entradas 2 e 3).

Tabela 6: Estudo da oxidação do selenoacetileno **1b**

$$\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SeMe} \xrightarrow[\text{solvente, tempo, temperatura}]{\text{agente oxidante}} \text{Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Se}(\text{O})\text{Me} + \text{Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Se}(\text{O})_2\text{Me}$$

	Ag. Oxid. (equiv.)	tempo	solvente	T (°C)	selenóxido : selenona : mp ^a
1	<i>m</i> CPBA (1)	25min.	CHCl_3	0	10:40:50
2	<i>m</i> CPBA (1)	3h	CHCl_3	0	traços
3	<i>m</i> CPBA (1)	20h	CHCl_3	0	traços
4	oxone	1h	CH_2Cl_2	25	0
5	<i>m</i> CPBA (2)	20h	CHCl_3	0	traços
6	<i>m</i> CPBA (1)	20h	CHCl_3	-15	traços
7	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{SeO}_2$ (1:1)	5min.	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	40	traços
8	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{SeO}_2$ (1:1)	20h	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	40	5:10:85

^a Proporção obtida por CG-MS.

⁸⁷ Nishide, K. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *13*, 5964.

O oxone que foi capaz de oxidar espécies selênio em trabalho descrito por Ceccherelli e colaboradores,⁸⁸ não levou a formação do produto desejado (entrada 4). Parâmetros de estequiometria e temperatura também foram analisados (entradas 5 e 6), novamente os resultados não foram satisfatórios. O sistema oxidante H₂O₂/SeO₂, descrito por Drabowicz para espécies de enxofre e selênio,⁸⁹ também não se mostrou eficiente e promissor para a oxidação do composto **1b** (entradas 7 e 8).

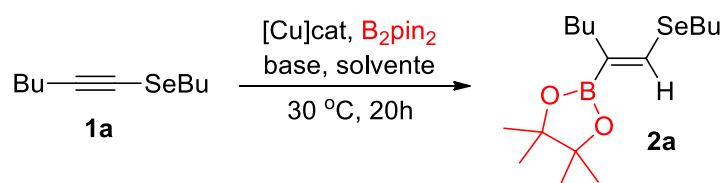
4.2. Otimização da hidroboração de selenoacetenos

As condições reacionais foram otimizadas utilizando como substrato modelo o selenoacetileno **1a**, por ser um substrato de fácil obtenção e purificação. Os parâmetros avaliados foram catalisador, base, solvente e tempo (Tabela 8). As reações foram realizadas em um tubo schlenk sob atmosfera inerte de argônio, usando bis(pinacolato) de diboro (B₂pin₂) como agente de borilação.

Inicialmente, utilizou-se cloreto de cobre (I) como catalisador na reação, na quantidade catalítica de 20 mol %, e o rendimento foi de 90% (entrada 1). Posteriormente, baseado na revisão de literatura, no qual foi mostrado a eficácia do uso de ligantes, utilizou-se trifenilfosfina como ligante (entrada 2) e uma queda brusca do rendimento para 50 % foi observado. Em seguida, foram avaliados diferentes catalisadores, o cloreto de cobre (II) levou a um rendimento de 63% (entrada 3). Já o acetato de cobre (II) conduziu a formação do produto em 67 % de rendimento (entrada 4). O acetato de cobre com o ligante 1,2-bis(difenilfosfina)-etano (dppe) baixou mais ainda o rendimento (entrada 5). Visto a importância dos catalisadores de carbenos heterocíclicos, testou-se um catalisador de carbeno heterocíclico na entrada 7 e o rendimento foi de 45 %.

⁸⁸ Ceccherelli, P. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8412.

⁸⁹ Drabowicz, J. *Synthesis* **1978**, *10*, 758.

Tabela 7: Otimização do composto **2a**

Entrada	[Cu] _{cat} (20 mol %)	Solvente	Aditivo	Base (2 equiv.)	Rend. (%) ^a
1	CuCl	MeOH	----	K ₃ PO ₄	90
2 ^b	CuCl	MeOH	PPh ₃	K ₃ PO ₄	50
3	CuCl ₂	MeOH	----	K ₃ PO ₄	63
4 ^b	Cu(OAc) ₂	MeOH	----	K ₃ PO ₄	67
5	Cu(OAc) ₂	MeOH	dppe	K ₃ PO ₄	47
6	CuSO ₄	MeOH	----	K ₃ PO ₄	65
7	CuCl(I Mes)	MeOH	----	K ₃ PO ₄	45
8	CuCl	H ₂ O	----	K ₃ PO ₄	<10
9	CuCl	EtOH	----	K ₃ PO ₄	<10
10	CuCl	TPGS-750M	----	K ₃ PO ₄	<10
11 ^c	CuCl	DMF	MeOH	K ₃ PO ₄	30
12 ^c	CuCl	THF	MeOH	K ₃ PO ₄	13
13 ^c	CuCl	Tolueno	MeOH	K ₃ PO ₄	17
14 ^c	CuCl	MeCN	MeOH	K ₃ PO ₄	47
15	CuCl	MeOH	----	CsCO ₃	70
16	CuCl	MeOH	----	K ₂ CO ₃	56
17	CuCl	MeOH	----	NaOtBu	36
18	CuCl	MeOH	----	NaOH	98

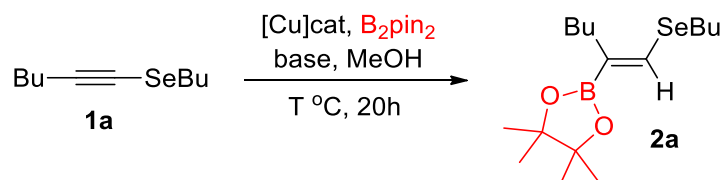
^a Rendimentos isolados: 0,3 mmol do selenoacetileno, 0,45 mmol de B₂pin₂, 20 mol% do catalisador de cobre, 2 equiv. de base, 1,5 mL de metanol. ^b 20 mol% de aditivo foi utilizado. ^c 0,075mL de metanol foi utilizado.

Depois de estabelecido o melhor catalisador, posteriormente foram estudados diferentes solventes na reação, tais como etanol, água, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), tolueno e acetonitrila (CH₃CN) (entradas 8-14). Porém, nenhum desses solventes forneceu o produto com rendimento superior a 47%. Sendo assim, o melhor solvente até então foi o metanol. Um adendo a essa variação de solvente foi a tentativa de realizar a reação em água utilizando o TPGS-750M como agente surfactante. Posteriormente, diferentes bases foram estudadas (entradas 15-18). As bases utilizadas foram carbonato de céσιο, carbonato de potássio, *tert*-butóxido de potássio e hidróxido de sódio. Houve um aumento de rendimento com a base hidróxido de sódio, que conduziu a formação do produto **2a** em um ótimo rendimento isolado de 98% (entrada 18).

Assim fixou-se a melhor condição reacional, sendo a entrada 18 da Tabela 7, onde foi utilizada a quantidade catalítica de 20 mol% do catalisador cloreto de cobre, a base foi hidróxido de sódio e metanol como solvente/fonte prótica. A reação permaneceu sob agitação por 20h a 30 °C. Destaca-se a tolerância que a reação apresenta na utilização de metanol P.A., que apresentou resultados similares ao obtido com metanol seco.

Para um refinamento da metodologia, buscou-se avaliar as quantidades do catalisador, da base e do agente de borilação bis(pinacolato) de diboro (entradas 1-3, Tabela 8). Todas as variações levaram a resultados inferiores a 98% de rendimento. Diminuição do tempo reacional de 20 para 6 horas forneceu o produto em 87 % de rendimento (entrada 4). O tempo ideal estabelecido foi de 20 horas, com o produto sendo obtido em 98 % de rendimento. O aumento da temperatura levou a protodeborilação do produto. Atualmente algumas hidroborações são catalisadas por base e por isso, foi verificada a necessidade de cloreto de cobre (I), bem como a necessidade de base nessa reação. Na ausência do catalisador metálico ou da base, o produto não foi obtido (entradas 8 e 9).

Tabela 8: Otimização do composto **2a**



Entrada	[Cu] _{cat} (mol %)	T (°C)	Base (equiv.)	Rend. (%) ^a
1	CuCl (10)	30	NaOH (2)	88
2	CuCl (5)	30	NaOH (2)	61
3	CuCl (20)	30	NaOH (0,2)	30
4	CuCl (20)	30	NaOH (2)	87
5	CuCl (20)	45	NaOH (2)	40
6	CuCl (20)	60	NaOH (2)	---
7	---	30	NaOH	45
8	CuCl (20)	---	NaOH	0
9	CuCl (20)	30	---	0

^a Rendimentos isolados

4.3. Estudo da abrangência do método

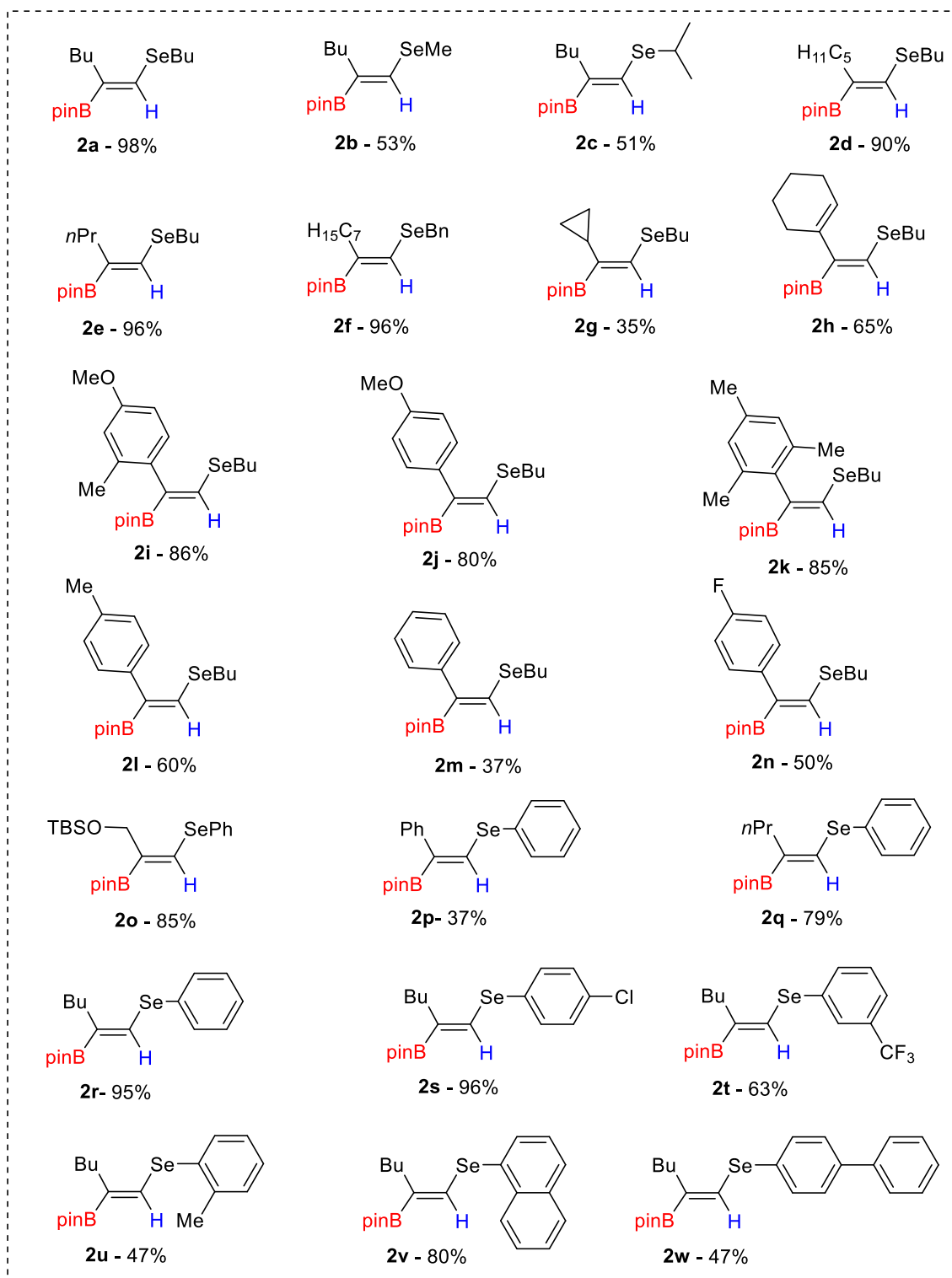
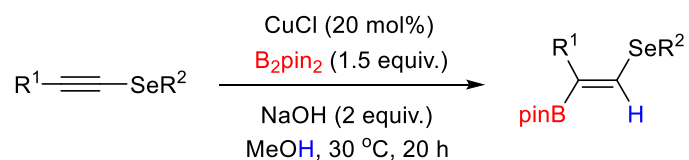
Uma vez estabelecida a melhor condição reacional para a síntese do composto **2a**, a metodologia foi aplicada em diferentes selenoacetilenos com características estéricas e eletrônicas variadas. Diferentes sistemas alifáticos e aromáticos foram empregados (Esquema 59). Os rendimentos variaram de 35 a 98 % e todos os produtos descritos foram caracterizados por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{77}Se , FTIR e EMAR.

Grupos alifáticos ligados ao átomo de selênio e na tripla ligação foram os primeiros substratos a serem avaliados. Os produtos **2b** e **2c** foram obtidos em rendimentos moderados (53% e 51%, respectivamente), já **2d**, **2e** e **2f** foram formados em altos rendimentos (90-96%).

O selenoacetileno contendo um ciclopropano ligado diretamente à tripla ligação, resultou no produto **2g** em apenas 35% de rendimento. Outro selenoacetileno, funcionalizado com sistema cíclico, foi empregado e o produto **2h** foi formado em 65% de rendimento.

Selenoacetilenos contendo SeBu e sistemas aromáticos ligados diretamente a tripla ligação forneceram os produtos em altos rendimentos (**2i**, **2j**, **2k**, **2l** e **2n**). Grupos doadores de elétrons foram bem tolerados (**2i**, **2j** e **2l**), bem como o grupo retirador de elétrons flúor (**2n**). Sistema aromático com grande volume estérico também foi tolerado nessa reação (**2k**). Um baixo rendimento de 37% foi obtido para o composto **2m**. Essa reação foi realizada em triplicada e algumas modificações foram realizadas na metodologia, como emprego de solventes mais apolares, mas não foi possível o aumento desse rendimento. Um baixo rendimento também foi observado do composto **2p**. Nessa reação, não foi consumido todo o material de partida e a purificação do produto foi bastante difícil, pois o RF do material de partida e do produto eram sobrepostos.

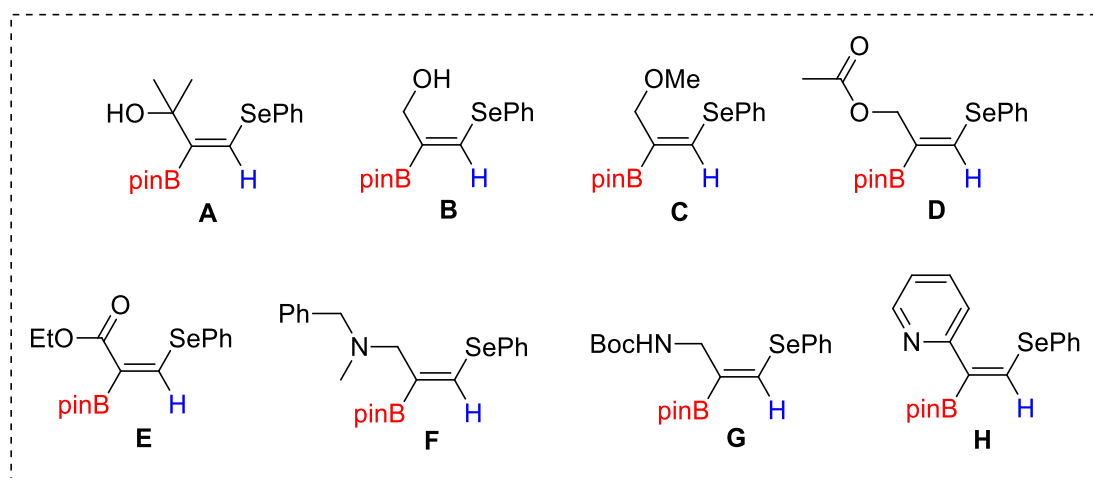
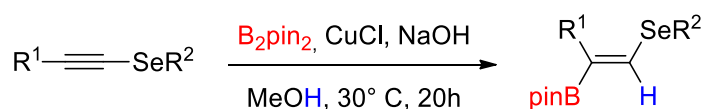
Diferentes sistemas aromáticos ligados ao átomo de selênio foram avaliados e os rendimentos foram altos para a maioria dos casos. O produto **2s** e **2t** com grupos retiradores de elétrons, foram obtidos com 96 e 63% de rendimento. O composto **2u**, contendo o grupo doador de elétrons metila na posição *orto*, foi obtido em rendimento moderado de 47%. A reação mostrou ser eficaz quando grupos volumosos foram introduzidos, como nos exemplos **2v** e **2w**.



Esquema 59

Um dos destaques desse trabalho é a possibilidade de reação em substratos contendo grupos oxigenados. Para tanto, foi necessária a proteção do oxigênio com o grupo TBS. O produto desejado **2o** foi obtido com um ótimo rendimento de 85%. Sem o grupo de proteção, não houve a formação do produto hidroborado.

Para tornar o trabalho mais amplo, outros selenoacetilenos contendo diferentes grupos funcionais, foram sintetizados e avaliados na reação de hidroboração (Esquema 60). Como foi mencionado, a hidroboração de substratos contendo o grupo OH livre, não resultou na formação dos produtos **A** e **B**. O uso de protetor de silício foi a única estratégia de sucesso. O éter **C**, os ésteres **D** e **E** também não foram obtidos pelo emprego dessa metodologia. Aminas também não foram toleradas, mesmo usando proteção com Boc, e os produtos **F**, **G** e **H** não puderam ser obtidos. Algumas reações apresentaram várias impurezas, com a formação de vários produtos laterais.



Esquema 60

Todos os produtos sintetizados foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H), de Carbono (RMN de ^{13}C), de Boro (RMN de ^{11}B) e de Selênio (RMN de ^{77}Se). Além disso, análises de Espectrometria de Massas de Alta Resolução (EMAR) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), foram realizadas e comprovam a estrutura dos compostos obtidos, todavia o FTIR foi utilizado como análise complementar.

A título de exemplo os espectros do composto **2a** são apresentados e discutidos. Na Figura 5 é apresentado o espectro de RMN de Hidrogênio para o

composto **2a**. As integrais conferem com os 31 hidrogênios presentes na molécula e os sinais apresentam os deslocamentos químicos esperados para o composto sintetizado. Primeiramente o sinal do hidrogênio vinílico em 7,27 ppm referente ao **H6** como um simpleto integrando para um hidrogênio. Esse sinal se sobrepõe ao pico residual do clorofórmio. Os hidrogênios alílicos **H4** são observados em 2,76 ppm, como um tripleto devido ao acoplamento com os dois hidrogênios **H3** (constante de acoplamento de 7,4 Hz). O tripleto em 2,15 ppm se refere ao hidrogênio **H7**, que acopla com os hidrogênios **H8**. Em 1,69 ppm, se encontra o quinteto **H3**, que acopla com os hidrogênios **H2** e **H4**. Os hidrogênios **H2**, **H8** e **H9** se sobrepõem entre 1,45-1,30 ppm, integrando para 6 hidrogênios. As metilas **H1** e **H10** se sobrepõem e são descritas como um multipeto para 6H entre 0,95-0,87ppm. Os hidrogênios **H12** são visualizados em 1,24 ppm, como um simpleto, referente ao Bpin da molécula, integrando para 12 hidrogênios.

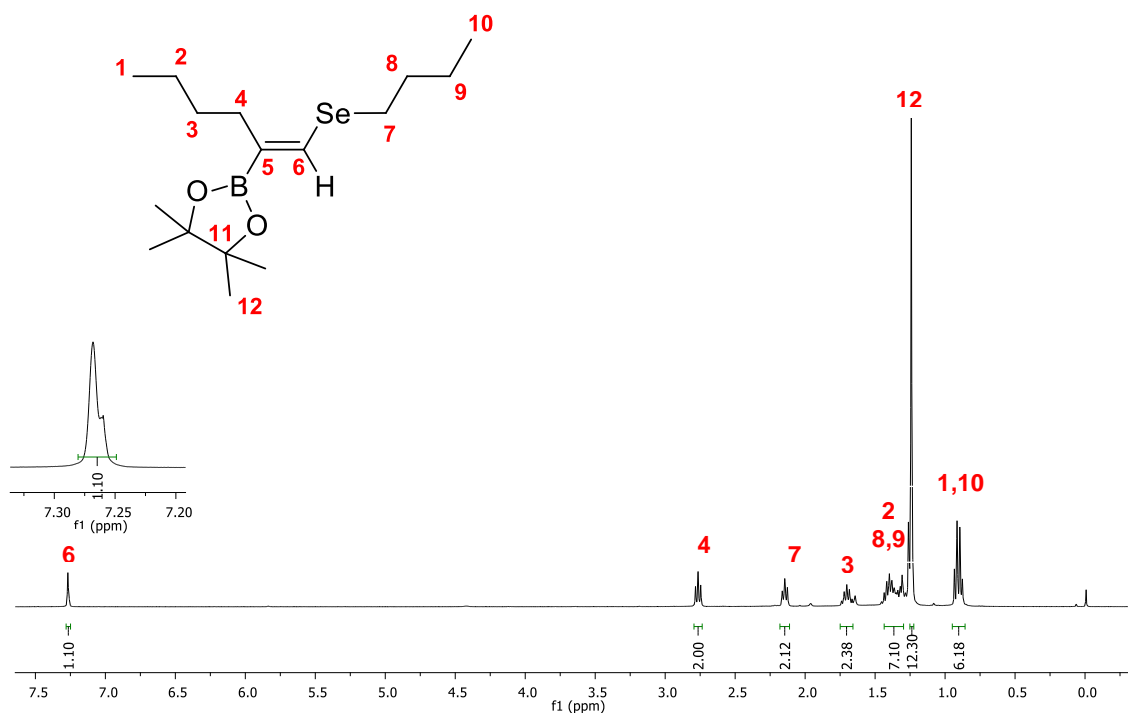


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **2a**

Na Figura 6 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C para o composto **2a**. Em 139,5 ppm encontra-se o sinal do carbono vinílico **C6**. O carbono **C5** não é observado no espectro porque o boro tem um núcleo quadropolar com *spin* de 3/2, o que causa uma divisão no sinal do ^{13}C resulta em um sinal muito alargado e de difícil detecção.

Em 83,1 ppm observa-se o **C11**, presente no grupo Bpin, desblindado devido a presença do oxigênio eletronegativo. O sinal em 24,7 ppm se refere aos carbonos do Bpin, **C12**. Os demais carbonos da molécula são observados com deslocamento de 33,1 (2C); 30,8; 26,5; 22,8; 22,7; 14,1 e 13,5 ppm.

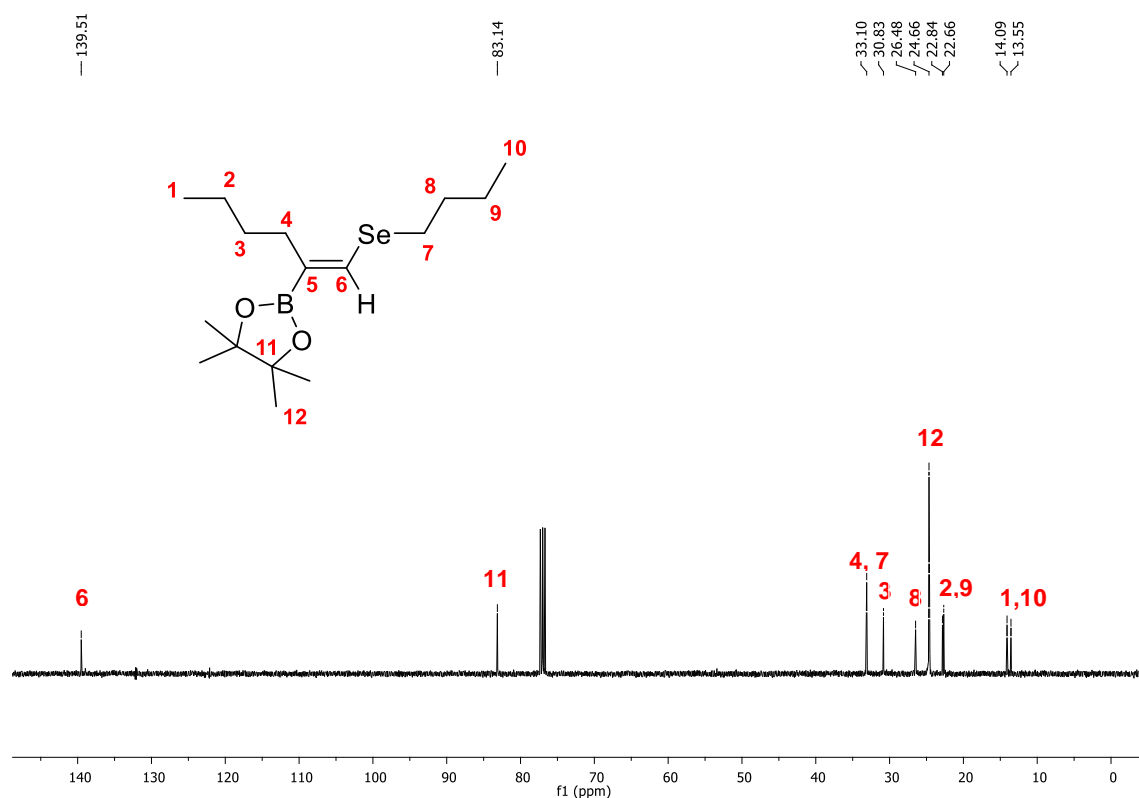
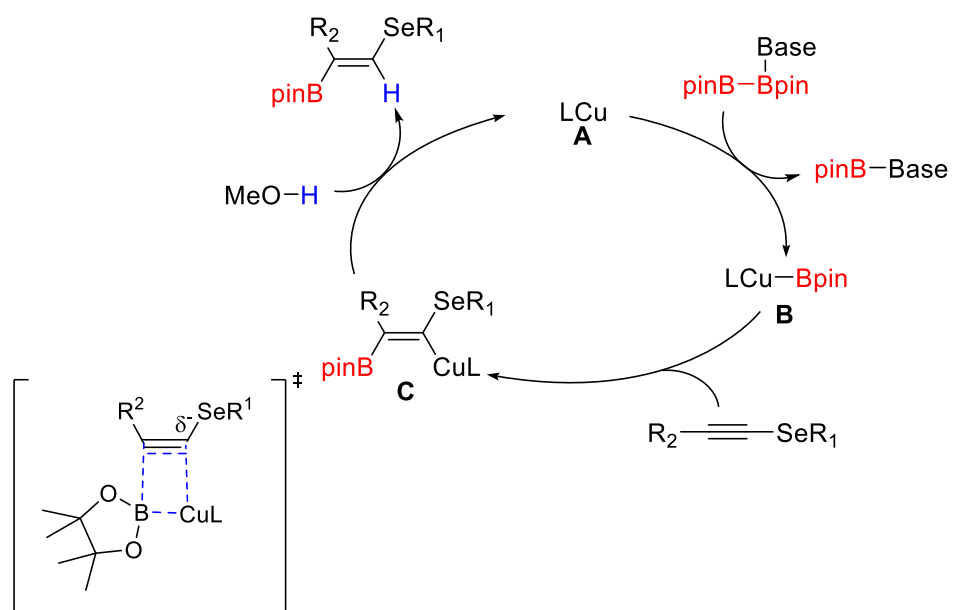


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 do composto **2a**

O ciclo catalítico proposto para a hidroboração de selenoacetenos é apresentada no Esquema 61. Inicialmente ocorre o ataque da base ao B_2pin_2 , ativando assim a espécie de boro. A espécie de cobre **A** se insere na ligação B-B levando a formação da espécie nucleofílica de boro **B** (pinB-CuL). A reação do alcino com a espécie **B**, via borocupração *syn*, gera o intermediário vinílico borilado **C**. A regioseletividade observada, com o átomo de boro se liga ao carbono β , pode ser explicada pela estabilização da carga negativa transiente pelo átomo de selênio. A captura de um próton proveniente do metanol pelo intermediário **C** libera o produto e recupera a forma cataliticamente ativa do cobre **A**. A boro-cupração ocorre através de uma adição *syn* e o boronato vinílico formado é o de configuração **Z**.



Esquema 61

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Tendo em vista os objetivos desse trabalho e os resultados obtidos, concluímos que foi possível o desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a borilação de selenoacetilenos em altos rendimentos. A metodologia descrita é muito atrativa por utilizar condições brandas de reação, sem a necessidade de metanol anidro, com sistema catalítico barato, simples e livre de ligante.

Um estudo detalhado das condições de reação foi realizado inicialmente, visando alcançar a melhor condição reacional. Vários parâmetros reacionais foram averiguados, tais como, melhor substrato, estequiometria dos reagentes, solvente, base, catalisador e carga catalítica. Depois de obter a metodologia ideal para a hidroboração dos selenoacetilenos, a metodologia foi aplicada para vários selenoacetilenos. Através desse método, 23 novos compostos foram obtidos com rendimentos moderados a ótimos (35- 98%), com diferentes padrões de substituição. Algumas limitações foram encontradas para grupos contendo hidroxila livre, éter, ésteres e aminas. Todos os compostos obtidos foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{11}B e ^{77}Se , Espectrometria de massas de Alta Resolução (EMAR) e Espectroscopia no Infravermelho.

Os resultados obtidos neste trabalho foram publicados na revista *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, 7476 – 7480.

6. PARTE EXPERIMENTAL

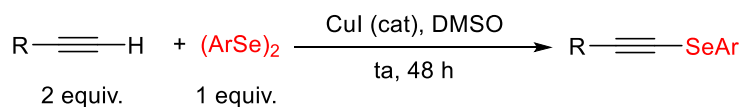
Informações Gerais

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN de ^{13}C) foram realizados em soluções CDCl_3 ou DMSO-d^6 em espectrômetros Varian 400 MHz e Bruker 400 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) são dados em parte por milhão a partir do pico de tetrametilsilano ($\delta = 0,00$ ppm) como padrão interno em RMN de ^1H ou do pico de solvente de CDCl_3 ($\delta = 77,23$ ppm) no espectro de RMN de ^{13}C . Os dados são relatados da seguinte forma: deslocamento químico (δ), multiplicidade, constante de acoplamento (J) em Hertz e intensidade integrada. Os espectros de massa de alta resolução (HMRS) foram realizados em um espectrômetro Micromass Q-Tof, usando ionização por eletropulverização (ESI). Os pontos de fusão foram determinados em um ponto de fusão Buchi M-545. A cromatografia em coluna foi realizada usando sílica gel (230-400).

Procedimento geral para a síntese dos materiais de partida, selenoacetilenos

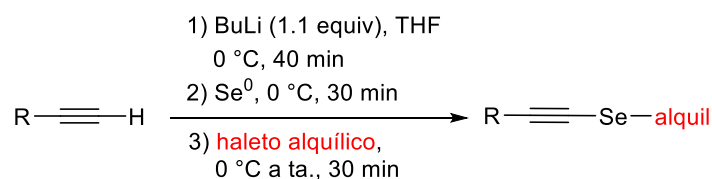
Os selenoacetilenos foram sintetizados de duas maneiras diferentes: método A e B.

- **Método A:** baseia-se no uso de disselenetos e alcinos terminais, por catálise de cobre.

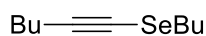


Em um balão aberto de 25 mL foram adicionados disseleneto (1 mmol), alcino (2 mmol), 8 mL de dimetilsulfóxido não seco e CuI (0,1 mmol). A solução foi agitada à temperatura ambiente durante 48 horas. Após esse período foi realizado o processo de extração com NH_4Cl (solução saturada) e acetato de etila. Os produtos brutos foram purificados por cromatografia flash em sílica com hexano.

- **Método B:** baseia-se no uso de BuLi, Se elementar e haleto alquílico ou arílico.

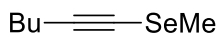


Em dois frascos de tudo de schlenk secos sob atmosfera de argônio foram adicionados 8 mL de THF e alcino terminal (2 mmol). A solução foi esfriada a 0 ° C e foi adicionado BuLi (1,1 equiv, 2,2 mmol). A reação continuou agitada por 40 minutos a 0 ° C. Em seguida, selênio (2 mmol, 158 mg) foi adicionado lentamente (2-3 porções) e a solução foi agitada por 30 minutos a 0 ° C. Em seguida, o eletrófilo (1,2 equiv., 2,4 mmol) foi adicionado e o a reação continuou agitada por 2 horas. Após esse período, o foi realizado o processo de extração com NH₄Cl (solução saturada) e acetato de etila. Os produtos brutos foram purificados por cromatografia flash em sílica com hexano.



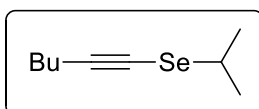
butil(hex-1-in-1-il)selano (1a). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol).

Purificação por cromatografia flash (usando hexano) fornecendo o composto desejado (**72%**, 0.314 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃):** δ 2,75 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,34 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,77 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,54 - 1,47 (m, 2H); 1,47 - 1,38 (m, 4H); 0,96 – 0,89 (m, 6H). **RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃):** δ 100,3; 58,2; 32,1; 30,9; 28,6; 22,5; 21,9; 20,1; 13,54; 13,48.

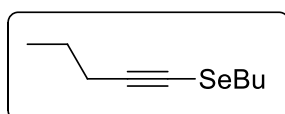


hex-1-in-1-il(metil)selano (1b). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e iodometano (0,137 mL, 2,2 mmol).

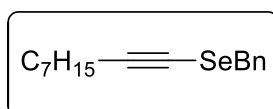
Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**56%**, 0,197 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 2,32 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 2,26 (s, 3H); 1,50 (quint, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,41 (sext, *J* = 7,0 Hz, 2H); 0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 99,3; 59,1; 30,8; 21,9; 20,0; 13,5; 9,2.



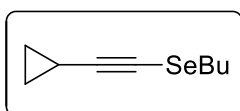
hex-1-in-1-il(isopropil)selano (1c). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 2-cloropropano (0,21 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**30%**, 0,122 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 3,32 (hept, $J = 6,8$ Hz, 1H); 2,37 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H); 1,60 - 1,37 (m, 10H); 0,92 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3):** δ 102,4; 58,0; 34,5; 30,9; 24,0; 21,9; 20,1; 13,6.



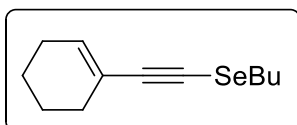
butil(pent-1-in-1-il)selano (1e). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-pentino (0,2 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**65%**, 0,26 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 2,75 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 2,31 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,78 (quint, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,55 (sext, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,44 (sext, $J = 7,4$ Hz, 2H); 0,98 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3):** δ 100,2; 58,3; 32,1; 28,5; 22,4; 22,36; 22,2; 13,5; 13,4.



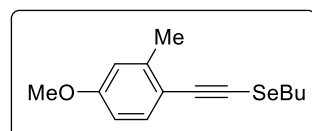
benzil(non-1-in-1-il)selano (1f). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-nonino (0,33 mL, 2 mmol), dibenzil disseleneto (0,341 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**85%**, 0,5 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3):** δ 7,33 - 7,21 (m, 5H); 3,99 (s, 2H); 2,31 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H); 1,48 (quint, $J = 7,7$ Hz, 2H); 1,35 - 1,27 (m, 8H); 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3):** δ 138,0; 129,0; 128,6; 127,4; 102,6; 59,0; 32,5; 31,9; 28,94; 28,92; 28,88; 22,8; 20,6; 14,2. **FTIR (ν_{max} , cm^{-1}):** 2925, 2854, 1494, 1454, 1179, 756, 693, 595, 441, 422. **EMAR (ESI+):** massa exata calculada para $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Se}$) m/z 295,0966, encontrada: m/z 295,0942.



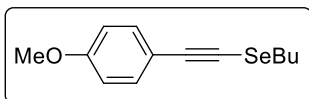
butil(ciclopropiletinil)selano (1g). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o fenilacetileno (0,17 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**50%**, 0,22 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 2,74 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,76 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,49 – 1,32 (m, 3H); 0,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 0,81 - 0,68 (m, 4H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 103,8; 54,3; 32,1; 28,7; 22,4; 13,5; 8,7; 1,0.



(ciclohex-1-en-1-iletinil)(butil)selano (1h). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-etinilciclohexeno (0,23 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**65%**, 0,314 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 6,09 – 6,04 (m, 1H); 2,78 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,15 – 2,06 (m, 4H); 1,78 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,66 – 1,50 (m, 4H); 1,49 – 1,38 (m, 2H); 0,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 134,6; 121,1; 101,3; 66,8; 32,1; 29,2; 29,1; 25,6; 22,4; 22,3; 21,4; 13,5.

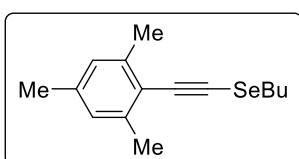


butil((4-metoxi-2-metilfenil)etinil)selano (1i). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-etinil-4-metoxi-2-metilbenzeno (0,29 g, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**73%**, 0,41 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,32 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H); 6,72 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H); 6,66 (dd, *J* = 8,5, 2,7 Hz, 1H); 3,78 (s, 3H); 2,86 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,41 (s, 3H); 1,85 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,48 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H); 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 159,3; 142,1; 133,3; 115,9; 114,9; 111,1; 98,1; 71,8; 55,2; 32,2; 29,4; 22,5; 21,0; 13,5.



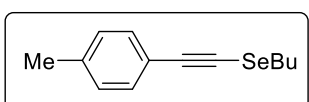
butil((4-metoxifenil)etnil)selano (1j).

De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-etnil-4-metoxibenzeno (0,26 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**42%**, 0,22 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,37 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 6,82 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 3,81 (s, 3H); 2,86 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,84 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,48 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H); 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 159,5; 133,2; 115,8; 113,9; 113,8; 99,1; 68,4; 55,2; 32,2; 29,3; 22,5; 13,5.



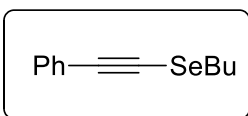
butil(mesitiletinil)selano (1k).

De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 2-etnil-1,3,5-trimetilbenzeno (0,31 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**70%**, 0,39 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 6,84 (s, 2H); 2,87 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,38 (s, 6H); 2,26 (s, 3H); 1,88 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,48 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 0,95 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 140,0; 137,3; 127,5; 120,6; 97,2; 76,9; 32,3; 29,6; 22,5; 21,3; 21,0; 13,5.



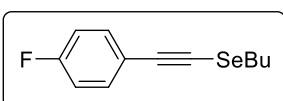
butil(p-toliletinil)selano (1l).

De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-etnil-4-metilbenzeno (0,22 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**72%**, 0,36 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,31 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,09 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 2,86 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,33 (s, 3H); 1,84 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,47 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H); 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 138,1; 131,4; 128,9; 120,6; 99,4; 69,4; 32,2; 29,3; 22,4; 21,4; 13,5.



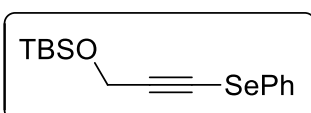
butil(feniletinil)selano (1m). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o fenilacetileno (0,22 mL, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2.2 mmol).

Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**80%**, 0.38 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 7,43 – 7,39 (m, 2H); 7,31 – 7,26 (m, 3H); 2,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,85 (quint, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,48 (sext, $J = 7,4$ Hz, 2H); 0,96 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3):** δ 131,4; 128,2; 127,9; 123,7; 99,3; 70,5; 32,2; 29,3; 22,5; 13,5.



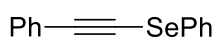
butil((4-fluorofenil)etinil)selano (1n).

De acordo com o método B, a reação foi realizada com o 1-etinil-4-fluorobenzeno (0,24 g, 2 mmol), selênio (0,158 g, 2 mmol) e 1-bromobutano (0,238 mL, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**83%**, 0,42 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 7,42 – 7,36 (m, 2H); 7,02 – 6,95 (m, 2H); 2,88 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,84 (quint, $J = 7,4$ Hz, 2H); 1,48 (sext, $J = 7,4$ Hz, 2H); 0,96 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3):** δ 162,3 (d, $J = 249,3$ Hz); 133,4 (d, $J = 8,3$ Hz); 119,8 (d, $J = 3,5$ Hz); 115,5 (d, $J = 22,1$ Hz); 98,2; 70,2 (d, $J = 1,6$ Hz); 32,2; 29,3; 22,5; 13,5. **RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3):** δ -111,1.



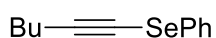
tert-butildimetil ((3-(fenilselanyl)prop-2-in-1-il)oxi)silano (1o). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o álcool propargílico (0,12 mL, 2 mmol), diseleneto de difenila

(0,314 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando 100% hexano e 90:10 hexano/acetato de etila) forneceu o composto desejado **1s** (**87%**, 0,37 g) como um óleo amarelo. A reação de proteção foi realizada com o selenoacetileno **1s** (0,21 g, 1 mmol), *tert*-butil(cloro)dimetilsilano (0,181 g, 1,2 mmol) e trietilamina (0,17 mL, 1,2 mmol) em DCM (3 mL). Purificação por cromatografia flash (usando 100% hexano e 90:10 hexano/acetato de etila) forneceu o composto desejado (**76%**, 0,25 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 7,57 – 7,53 (m, 2H); 7,35 – 7,30 (m, 2H); 7,30 – 7,25 (m, 1H); 4,55 (s, 2H); 0,94 (s, 9H); 0,16 (s, 6H). **RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3):** δ 129,4; 129,2; 128,4; 127,1; 102,6; 65,0; 52,8; 25,8; 18,3; -5,1.



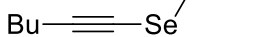
fenil(feniletinil)selano (1p). De acordo com o método B, a reação foi realizada com o fenilacetileno (0,22 mL, 2 mmol) e PhSeBr (0,52 g, 2,2 mmol). Purificação por cromatografia flash

(usando hexano) forneceu o composto desejado (**73%**, 0,38 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,62 – 7,56 (m, 2H); 7,53 – 7,46 (m, 2H); 7,36 – 7,21 (m, 6H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 131,7; 129,5; 129,0; 128,9; 128,5; 128,3; 127,1; 123,1; 102,9; 69,2.



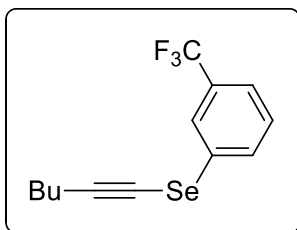
hex-1-in-1-il(fenil)selano (1r). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol),

disseleneto de difenila (0,314 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**85%**, 0,405 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,54 – 7,49 (m, 2H); 7,33 – 7,27 (m, 2H); 7,25 – 7,20 (m, 1H); 2,46 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,62 – 1,54 (m, 2H); 1,46 (sext, *J* = 7,0 Hz, 2H); 0,93 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 129,35; 129,33; 128,6; 126,7; 104,7; 57,3; 30,8; 22,0; 20,2; 13,6.



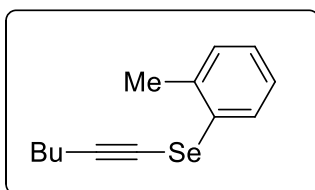
(4-clorofenil)(hex-1-in-1-il)selano (1s) De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), 1,2-bis(4-clorofenil)disseleneto (0,382 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto

desejado (**84%**, 0,457 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,44-7,40 (m, 2H); 7,26-7,23 (m, 2H); 2,44 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,60-1,53 (m, 2H); 1,47-1,39 (m, 2H); 0,92 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃):** δ 132,7; 129,8; 129,3; 127,5; 105,1; 56,9; 30,6; 21,9; 20,2; 13,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2956, 2929, 2870, 1473, 1388, 1089, 1064, 1009, 808, 489, 465, 429. **EMAR (ESI+):** massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₂H₁₃ClSe) *m/z* 294,9769, encontrada: *m/z* 294,9797.



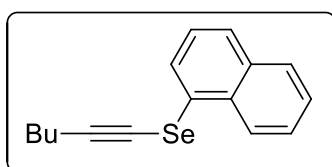
hex-1-in-1-il(3-(trifluorometil)fenil)selano (1t).

De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), 1,2-bis(3-(trifluorometil)fenil)diselento (0,450 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**92%**, 0,587 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃)** δ 7,80 (s, 1H); 7,66 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,48 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,40 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 2,49 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H); 1,68 – 1,40 (m, 4H); 0,94 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃)** δ 131,7 (q, *J* = 32,5 Hz); 131,4; 130,1; 129,5; 125,0 (q, *J* = 3,9 Hz); 123,8 (q, *J* = 272,7 Hz); 123,4 (q, *J* = 3,8 Hz); 106,3; 56,3; 30,6; 21,9; 20,2; 13,5. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2960, 2922, 2870, 2190, 1599, 1430, 1319, 1125, 790, 470, 450, 441, **EMAR (ESI+)**: massa exata calculada para[M+Na]⁺ (C₁₃H₁₃F₃Se) *m/z* 329,0032, encontrada: *m/z* 329,0048.



hex-1-in-1-il(o-tolil)selano (1u). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), 1,2-di-o-tolyldiseleneto (0,340 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash

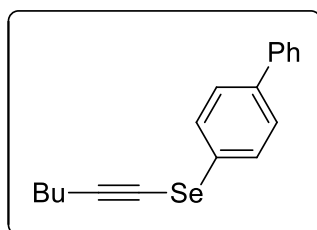
(usando hexano) forneceu o composto desejado (**89%**, 0,448 g) como um óleo amarelo. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃)** δ 7,78 – 7,72 (m, 1H); 7,21 – 7,10 (m, 3H); 2,48 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 2,28 (s, 3H); 1,68 – 1,43 (m, 4H); 0,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H). **RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃)** δ 136,3; 130,2; 130,1; 128,9; 127,1; 126,9; 104,9; 57,4; 30,9; 22,1; 20,9; 20,4; 13,7. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2956, 2929, 2870, 1591, 1570, 1464, 1032, 741, 656, 448, 416. **EMAR (ESI+)**: massa exata calculada para[M+Na]⁺ (C₁₃H₁₆Se) *m/z* 275,0315, encontrada: *m/z* 275,0345.



hex-1-in-1-il(naftalen-1-il)selano (1v). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), 1,2-di(naftalen-1-il)diseleneto (0,412 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por

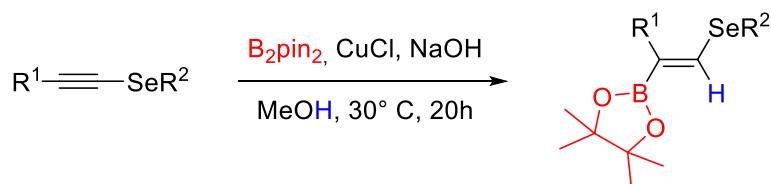
cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**47%**, 0,27 g) como um óleo amarelo. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)**: δ 8,01 – 7,94 (m, 2H); 7,88 – 7,84 (m, 1H); 7,78 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 7,59 – 7,50 (m, 2H); 7,47 – 7,42 (m, 1H); 2,48 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,64 – 1,56 (m, 2H); 1,53 – 1,42 (m, 2H); 0,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H).

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 133,8; 131,9; 128,6; 128,1; 127,8; 127,7; 126,5; 126,3; 126,2; 125,2; 104,8; 57,2; 30,7; 21,9; 20,3; 13,6.



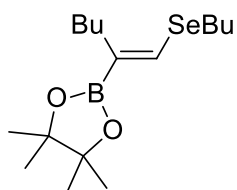
[1,1'-bifenil]-4-yl(hex-1-yn-1-yl)selano (1w). De acordo com o método A, a reação foi realizada com o 1-hexino (0,23 mL, 2 mmol), 1,2-di([1,1'-bifenil]-4-yl)diselano (0,466 g, 1 mmol) e iodeto de cobre (19 mg, 0,1 mmol). Purificação por cromatografia flash (usando hexano) forneceu o composto desejado (**80%**, 0,502 g) como um óleo amarelo. **RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3)** δ 7,64 - 7,58 (m, 4H); 7,57 - 7,53 (m, 2H); 7,46 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,39 - 7,35 (m, 1H); 2,50 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H); 1,66 - 1,58 (m, 2H); 1,50 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2H); 0,97 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H). **RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3)** δ 140,5; 140,0; 129,2; 129,0; 128,5; 128,2; 127,6; 127,1; 104,9; 57,5; 30,9; 22,1; 20,4; 13,7. **FTIR** (ν_{max} , cm^{-1}): 2955, 2928, 2869, 1477, 1393, 1072, 1004, 824, 755, 694, 465. **EMAR (ESI+):** massa exata calculada para $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Se}$) m/z 315,0653, encontrada: m/z 315,0627.

Procedimento geral para a hidroboração de selenoacetilenos



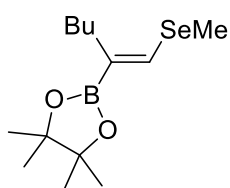
Em um Schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados B_2pin_2 (0,45 mmol, 115 mg, 1,5 equiv), CuCl (0,06 mmol, 6 mg, 20 mol%) e NaOH (0,6 mmol, 24 mg, 2 equiv). A seguir, selenoacetilenos (0,3 mmol, 1 equiv) foram solubilizadas em 1,5 mL de MeOH p.a. e adicionado ao Schlenk. A reação continuou agitada por 20 h a 30°C . Após esse período, o produto bruto foi filtrado e purificado por cromatografia em coluna usando hexano e acetato de etila como eluente.

(Z)-2-(1-(butilselanyl)hex-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2a**)



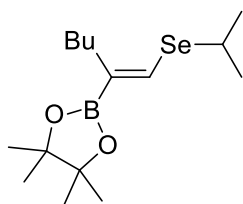
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 65 mg do selenoacetileno **1a**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95:5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **98%**, 101 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,27 (s, 1H); 2,76 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 2,15 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 1,69 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,45 – 1,30 (m, 6H); 1,24 (s, 12H); 0,95 – 0,87 (m, 6H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,5; 83,1; 33,1 (2C); 30,8; 26,5; 24,7; 22,8; 22,7; 14,1; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,0. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 255,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2957, 2928, 1568, 1365, 1144, 962, 833, 674. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₆H₃₁BNaO₂Se) *m/z* 369,1480, encontrada: *m/z* 369,1477.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-(metilselanyl)hex-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2b**)



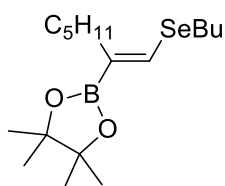
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 52,5 mg do selenoacetileno **1b**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **53%**, 48,2 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,24 (s, 1H); 2,20 (s, 3H); 2,15 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H); 1,43 – 1,29 (m, 4H); 1,25 (s, 12H); 0,90 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 140,4; 83,2; 33,0; 30,8; 24,7; 22,6; 14,1; 6,4 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,14. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 169,58. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2926, 2870, 1569, 1365, 1306, 1144, 962, 858, 674. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₃H₂₅BNaO₂Se) *m/z* 327,1013, encontrada: *m/z* 327,1016.

(Z)-2-(1-(isopropilselanyl)hex-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2c**)



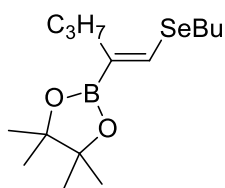
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 61 mg do selenoacetileno **1c**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **51%**, 50,7 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,35 (s, 1H); 3,31 (sept, *J* = 6,9 Hz, 1H); 2,14 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,48 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H); 1,42 – 1,27 (m, 4H); 1,25 (s, 12H); 0,90 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 138,1; 83,1; 33,2; 32,2; 30,9; 24,9; 24,7; 22,7; 14,1 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,14. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 378,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2955, 2925, 1566, 1364, 1304, 1144, 1120, 858, 670. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₅H₂₉BNaO₂Se) *m/z* 355,1327, encontrada: *m/z* 355,1330.

(Z)-2-(1-(butilselanyl)hept-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2d**)



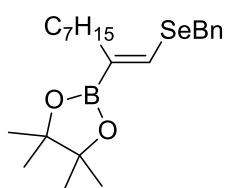
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 69 mg do selenoacetileno **1d**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **90%**, 97 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,28 (s, 1H); 2,77 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,15 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 1,70 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,47 – 1,37 (m, 4H); 1,32 – 1,28 (m, 4H); 1,25 (s, 12H); 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,5; 83,1; 33,3; 33,1; 31,7; 28,2; 26,4; 24,6; 22,8; 22,6; 14,0; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,33. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 255,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2957, 2928, 1565, 1362, 1304, 1144, 962, 858, 672. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₇H₃₃BNaO₂Se) *m/z* 383,1641, encontrada: *m/z* 383,1639.

(Z)-2-(1-(butilselanyl)pent-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2e**)



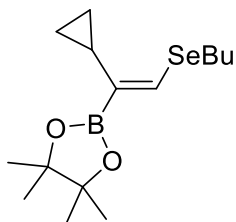
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 61 mg do selenoacetileno **1e**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **96%**, 95,4 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,30 (s, 1H); 2,77 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,13 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,71 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,48 – 1,36 (m, 4H); 1,25 (s, 12H); 0,95 – 0,88 (m, 6H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,8; 83,1; 35,3; 33,1; 26,4; 24,6; 22,8; 21,8; 14,0; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,18. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 256,3. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2958, 2928, 1567, 1364, 1303, 1144, 1117, 962, 861, 672. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₅H₃₀BO₂Se) *m/z* 333,1508, encontrada: *m/z* 333,1503.

(Z)-2-(1-(benzilselanyl)non-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2f**)



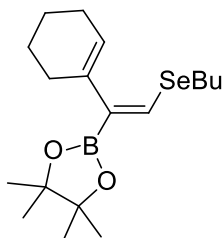
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 88 mg do selenoacetileno **1f**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **96%**, 121,3 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,38 (s, 1H); 7,35 – 7,26 (m, 4H); 7,24 – 7,18 (m, 1H); 4,02 (s, 2H); 2,12 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 1,42 – 1,33 (m, 2H); 1,30 – 1,22 (m, 20H); 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 138,8; 138,7; 128,8; 128,6; 126,9; 83,2; 33,4; 31,8; 30,0; 29,5; 29,2; 28,6; 24,7; 22,6; 14,1 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,16. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 325,4. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2924, 2853, 1567, 1364, 1305, 1143, 1122, 861, 695, 674. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₂₂H₃₅BNaO₂Se) *m/z* 445,1798, encontrada: *m/z* 445,1794.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-ciclopropilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2g**)



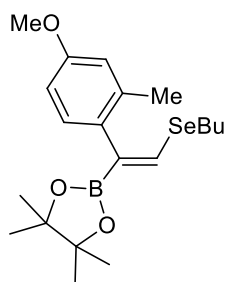
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 61 mg do selenoacetileno **1g**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **30%**, 29,7 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,29 (d, *J* = 1,0 Hz, 1H); 2,80 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,73 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,48 – 1,34 (m, 3H); 1,22 (s, 12H); 0,93 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H); 0,77 – 0,66 (m, 4H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 140,0; 82,9; 33,1; 26,7; 24,6; 22,8; 15,5; 13,6; 6,2 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 28,82. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 262,3. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2955, 2928, 1561, 1362, 1304, 1144, 962, 858, 680. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₅H₂₇BNaO₂Se) *m/z* 353,1167, encontrada: *m/z* 353,1165.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-(ciclohex-1-en-1-il)vinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2h**)



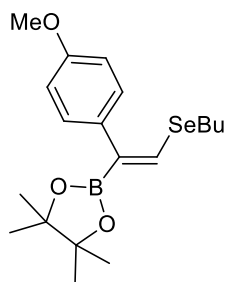
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 60 mg do selenoacetileno **1h**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **35%**, 34,3 mg, como um sólido branco. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,28 (s, 1H); 5,56 – 5,52 (m, 1H); 2,71 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 2,13 – 2,08 (m, 4H); 1,74 – 1,59 (m, 6H); 1,41 (sext, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,25 (s, 12H); 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,8; 139,5; 124,5; 83,1; 32,9; 27,8; 26,8; 25,0; 24,6; 22,9; 22,1; 14,1; 13,6 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 28,91. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 279,0. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2926, 2856, 1545, 1363, 1143, 962, 858, 685. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₈H₃₁BNaO₂Se) *m/z* 393,1484, encontrada: *m/z* 393,1487.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-(4-metoxi-2-metilfenil)vinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2i**)



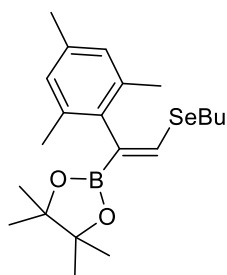
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 84 mg do selenoacetileno **1i**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95:5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **86%**, 106 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,69 (s, 1H); 6,98 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 6,75 – 6,67 (m, 2H); 3,76 (s, 3H); 2,74 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,18 (s, 3H); 1,67 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,37 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,90 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 158,3; 144,2; 136,3; 133,4; 128,9; 115,5; 110,8; 83,4; 54,9; 32,9; 26,4; 24,6; 22,8; 19,9; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 28,78. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 285,7. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₂₀H₃₂BO₃Se) *m/z* 411,1610, encontrada: *m/z* 411,1635.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-(4-metoxifenil)vinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2j**)



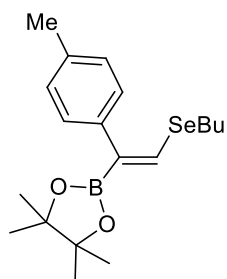
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 80 mg do selenoacetileno **1j**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **80%**, 95 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,61 (s, 1H); 7,28 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 6,87 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 3,79 (s, 3H); 2,78 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,70 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,40 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,28 (s, 12H); 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 158,1; 141,8; 133,3; 129,3; 113,4; 83,5; 55,1; 32,8; 27,6; 24,7; 22,8; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,44. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 283,8. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₉H₃₀BO₃Se) *m/z* 397,1453, encontrada: *m/z* 397,1466.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-mesitilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2k**)



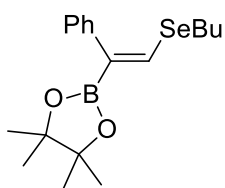
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 60 mg do selenoacetileno **1k**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **85%**, 104 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,72 (s, 1H); 6,85 (q, *J* = 0,6 Hz, 2H); 2,73 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,26 (s, 3H); 2,12 (s, 6H); 1,66 (quint, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,37 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,89 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 144,2; 137,3; 135,7; 134,4; 128,2; 83,3; 33,1; 25,9; 24,6; 22,8; 21,2; 19,7; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 28,92. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 292,4. **EMAR (ESI+)**: massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₂₁H₃₄BO₂Se) *m/z* 409,1817, encontrada: *m/z* 409,1830.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-(p-tolil)vinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2l**)



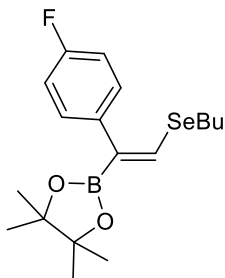
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 60 mg do selenoacetileno **1l**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **60%**, 68 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,65 (s, 1H); 7,23 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 7,15 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 2,79 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,34 (s, 3H); 1,71 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,41 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,29 (s, 12H); 0,92 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 142,4; 137,9; 136,1; 128,7; 128,0; 83,5; 32,8; 27,6; 24,7; 22,8; 21,2; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,25. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 284,5. **EMAR (ESI+)**: massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₉H₃₀BO₂Se) *m/z* 381,1504, encontrada: *m/z* 381,1500.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-fenilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2m**)



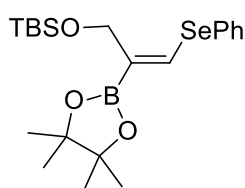
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 60 mg do selenoacetileno **1m**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **37%**, 40,5 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,68 (s, 1H); 7,35 – 7,30 (m, 4H); 7,24 – 7,19 (m, 1H); 2,79 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,69 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,40 (sext, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,28 (s, 12H); 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 143,1; 140,9; 128,1; 128,0; 126,6; 83,6; 32,8; 27,6; 24,7; 22,8; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,01. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 286,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2961, 2928, 1543, 1363, 1307, 1264, 1141, 979, 856, 683, **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₈H₂₇BNaO₂Se) *m/z* 389,1171, encontrada: *m/z* 389,1176.

(Z)-2-(2-(butilselanyl)-1-(4-fluorofenil)vinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2n**)



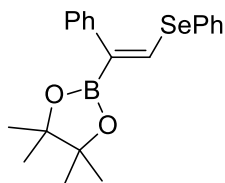
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 60 mg do selenoacetileno **1n**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **50%**, 58 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,67 (s, 1H); 7,29 (dd, *J* = 8,7, 5,7 Hz, 2H); 7,01 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H); 2,80 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,71 (quint, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,40 (sext, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,28 (s, 12H); 0,92 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 161,5 (d, *J* = 245,2 Hz); 143,3; 136,8 (d, *J* = 3,1 Hz); 129,8 (d, *J* = 7,9 Hz); 114,9 (d, *J* = 21,2 Hz); 83,7; 32,8; 27,7; 24,7; 22,8; 13,5 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹⁹F** (376 MHz, CDCl₃): δ -111,1. **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,11. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 286,2. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₈H₂₇BFO₂Se) *m/z* 385,1253, encontrada: *m/z* 385,1263.

(*Z*)-tert-butildimetil((3-(fenilselanil)-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)alil)oxi)silano (**2o**)



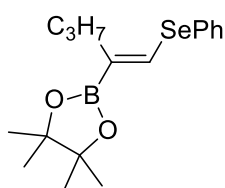
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 97,6 mg do selenoacetileno **1o**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 90:10 de hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **85%**, 116 mg, como um óleo amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,63 – 7,60 (m, 3H); 7,33 – 7,31 (m, 3H); 4,42 (d, *J* = 1,09 Hz, 2H); 1,25 (s, 12H); 0,98 (s, 9H); 0,16 (s, 3H); 0,09 (s, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 142,5; 133,3; 132,4; 129,1; 127,4; 83,4; 63,6; 26,1; 24,7; 18,5; -5,1 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,14. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 413,0. **IV** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2851, 1545, 1361, 1212, 1143, 962, 856, 671. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₂₁H₃₅NaBO₃SeSi) *m/z* 477,1517, encontrada: *m/z* 477,1513.

(*Z*)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-fenil-2-(fenilselanil)vinil)-1,3,2-dioxaborolana (**2p**)



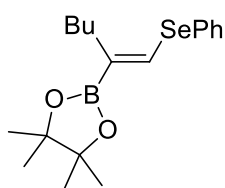
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 77,1 mg do selenoacetileno **1p**. A purificação por cromatografia em coluna flash (usando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **37%**, 42,8 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,78 (s, 1H); 7,61 – 7,57 (m, 2H); 7,39 – 7,35 (m, 4H); 7,33 – 7,29 (m, 4H); 1,26 (s, 12H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 143,4; 140,6; 133,4; 130,8; 129,2; 128,2; 128,0; 127,7; 126,9; 83,7; 24,7 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,01, **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 407,5. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2978, 2850, 1319, 742, 671, 553, 545. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₂₀H₂₃BNaO₂Se) *m/z* 409,0859, encontrada: *m/z* 409,0854.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-(fenilselanil)pent-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2q**)



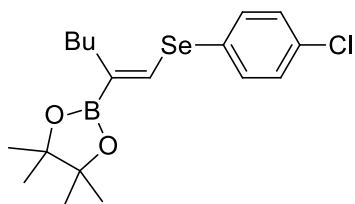
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 67 mg do selenoacetileno **1q**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **79%**, 83,2 mg, como um sólido branco. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,59 – 7,55 (m, 2H); 7,41 (s, 1H); 7,32 – 7,27 (m, 3H); 2,22 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H); 1,50 (sext, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,9; 133,3; 130,3; 129,1; 127,4; 83,3; 35,4; 24,7; 22,1; 14,1 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,17. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 378,1. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2955, 2927, 1571, 1362, 1310, 1143, 1116, 739, 691, 667. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₇H₂₆BO₂Se) *m/z* 353,1195, encontrada: *m/z* 353,1187.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-(fenilselanil)hex-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2r**)



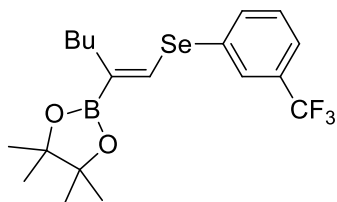
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 72 mg do selenoacetileno **1r**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **95%**, 104 mg, como um sólido branco. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,60 – 7,53 (m, 2H); 7,39 (s, 1H); 7,31 – 7,26 (m, 3H); 2,24 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,50 – 1,40 (m, 2H); 1,40 – 1,33 (m, 2H); 1,23 (s, 12H); 0,93 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,5; 133,3; 130,4; 129,1; 127,4; 83,3; 33,1; 31,0; 24,6; 22,6; 14,1 (*Sinal C-B não aparece*). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,15. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 377,3. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2921, 2852, 1570, 1364, 1142, 962, 862, 691, 672. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₈H₂₈BO₂Se) *m/z* 367,1352, encontrada: *m/z* 367,1353.

(Z)-2-(1-((4-clorofenil)selanil)hex-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana (**2s**)



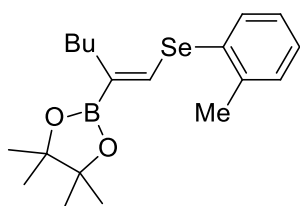
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 81,5 mg do selenoacetileno **2s**. A purificação por cromatografia em coluna flash (usando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **96%**, 115,1 mg, como um sólido branco. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,49 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,30 (s, 1H); 7,26 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 2,23 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,47 – 1,40 (m, 2H); 1,39 – 1,32 (m, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,93 (t, *J* = 7,6 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 138,7; 134,6; 133,7; 129,3; 128,6; 83,4; 33,1; 31,0; 24,7; 22,6; 14m1 (C-B sinal não aparece). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,11. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 373,6. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2950, 2923, 2845, 1567, 1474, 1363, 1309, 1145, 1086, 1010, 962, 822, 675. **EMAR** (ESI+) *m/z* calculado para [M+Na]⁺ (C₁₈H₂₆BClNaO₂Se) *m/z* 423,0777, encontrada: *m/z* 423,0773.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-((3-(trifluorometil)fenil)selanil)hex-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2t**)



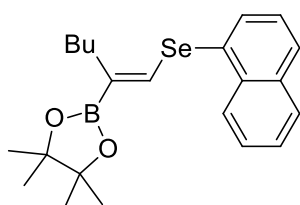
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 75,4 mg do selenoacetileno **1t**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **47%**, 53,5 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,57 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,31 (s, 1H); 7,24 – 7,18 (m, 2H); 7,17 – 7,10 (m, 1H); 2,42 (s, 3H); 2,28 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,50 – 1,42 (m, 2H); 1,40 – 1,33 (m, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,94 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 140,2; 139,0; 134,0; 131,2; 130,0; 127,8; 126,6; 83,3; 33,0; 31,1; 24,7; 22,8; 22,7; 14,1 (C-B sinal não aparece). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,14. ⁷**RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 329,2. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2925, 2870, 1689, 1571, 1465, 1365, 1143, 1034, 861, 745, 671. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+H]⁺ (C₁₉H₂₇BF₃O₂Se) requires *m/z* 435,1226, encontrada: *m/z* 435,1228.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-(*o*-tolilselanil)hex-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2u**)



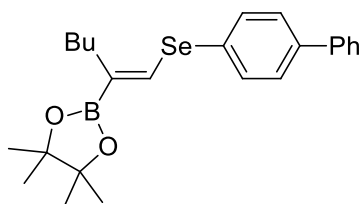
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 75,4 mg do selenoacetileno **1u**. A purificação por cromatografia em coluna flash (utilizando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **47%**, 53,5 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,57 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,31 (s, 1H); 7,24 – 7,18 (m, 2H); 7,17 – 7,10 (m, 1H); 2,42 (s, 3H); 2,28 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,50 – 1,42 (m, 2H); 1,40 – 1,33 (m, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,94 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 140,2; 139,0; 134,0; 131,2; 130,0; 127,8; 126,6; 83,3; 33,0; 31,1; 24,7; 22,8; 22,7; 14,1 (C-B sinal não aparece). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,14. **⁷RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 329,2. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2925, 2870, 1689, 1571, 1465, 1365, 1143, 1034, 861, 745, 671. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₁₉H₂₉BNaO₂Se) *m/z* 403,1328, encontrada: *m/z* 403,1321.

(Z)-4,4,5,5-tetrametil-2-(1-(naftalen-1-ilselanil)hex-1-en-2-il)-1,3,2-dioxaborolana (**2v**)



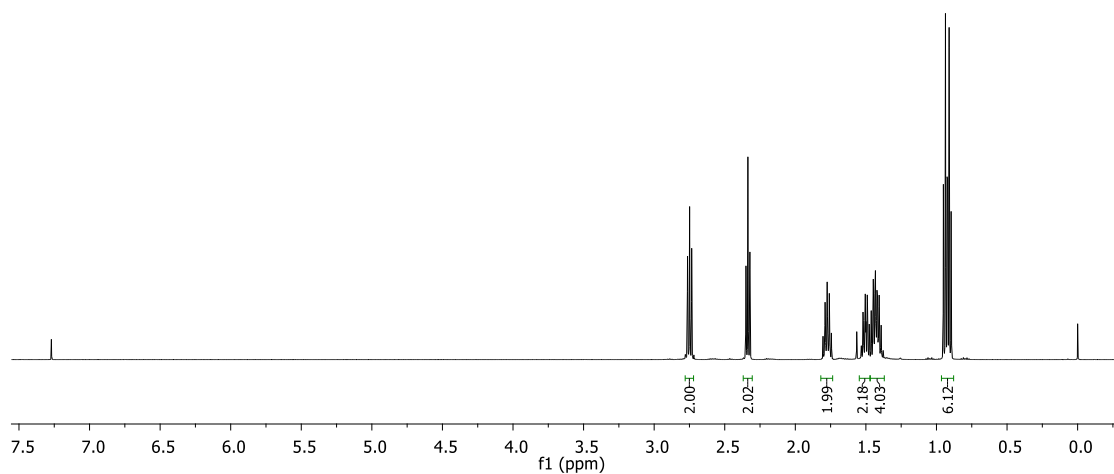
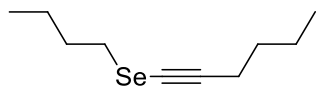
Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 86,2 mg do selenoacetileno **1v**. A purificação por cromatografia em coluna flash (usando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com um rendimento de **80%**, 99,6 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 8,27 – 8,23 (m, 1H); 7,79 (dd, *J* = 7,1, 1,2 Hz, 1H); 7,77 – 7,72 (m, 2H); 7,50 – 7,39 (m, 2H); 7,31 (dd, *J* = 8,2, 7,1 Hz, 1H); 7,24 (s, 1H); 2,28 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 1,49 – 1,40 (m, 2H); 1,38 – 1,30 (m, 2H); 1,12 (s, 12H); 0,90 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 139,7; 134,4; 134,0; 133,7; 129,4; 128,9; 128,5; 128,0; 126,7; 126,2; 125,9; 83,3; 33,1; 31,1; 24,6; 22,7; 14,1 (C-B sinal não aparece). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,04. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 314,6. **FTIR** (ν_{\max} , cm⁻¹): 2961, 2940, 1573, 1363, 1259, 1141, 1090, 1017, 862, 796, 674. **EMAR** (ESI+): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₂₂H₂₉BNaO₂Se) *m/z* 439,1329, encontrada: *m/z* 439,1333.

(Z)-2-(1-([1,1'-bifenil]-4-ilselanil)hex-1-en-2-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolana
(2w)

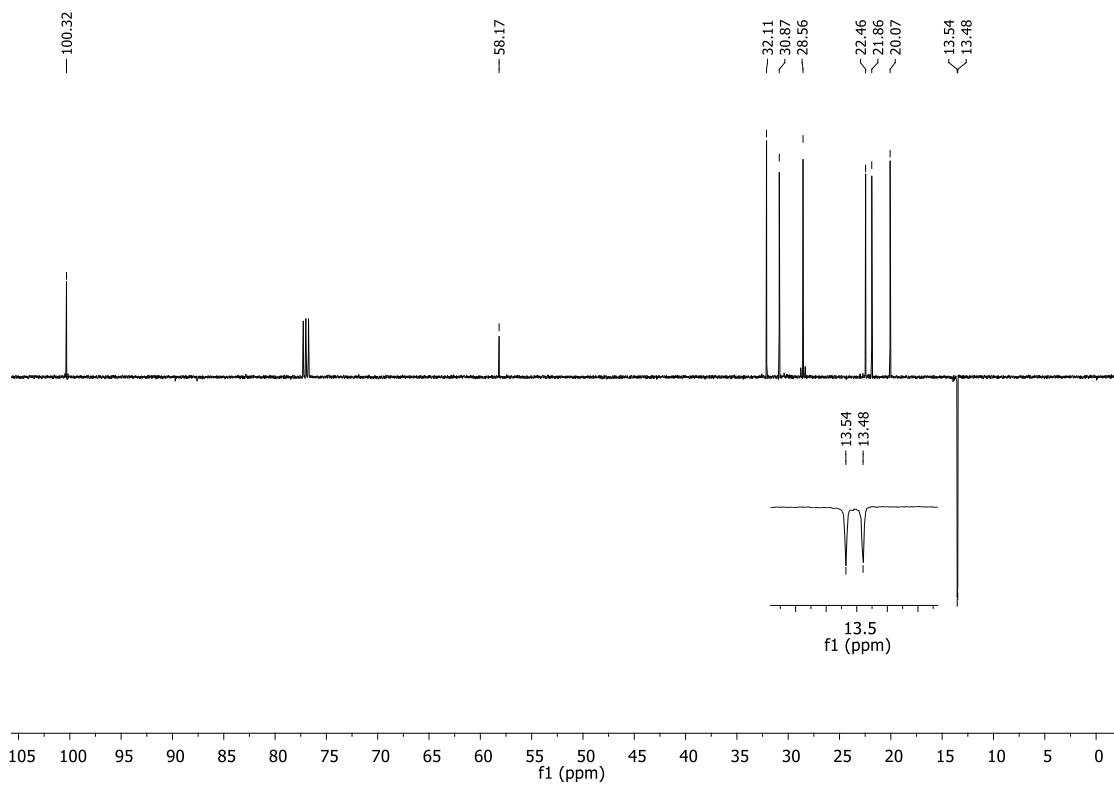


Seguindo o procedimento geral, a reação foi realizada usando 94,2 mg do selenoalquino **1w**. A purificação por cromatografia em coluna flash (usando 100% de hexano a 95: 5 hexano / acetato de etila) produziu o composto do título com **47%** de rendimento, 62,2 mg, como um sólido amarelo. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ 7,64 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H); 7,60 – 7,56 (m, 2H); 7,52 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,47 – 7,41 (m, 3H); 7,38 – 7,33 (m, 1H); 2,26 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H); 1,51 – 1,42 (m, 2H); 1,41 – 1,34 (m, 2H); 1,24 (s, 12H); 0,94 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ 140,5; 140,4; 139,4; 133,6; 129,4; 128,8; 127,9; 127,5; 127,0; 83,3; 33,1; 31,0; 24,7; 22,7; 14,1 (C-B sinal não aparece). **RMN de ¹¹B** (128 MHz, CDCl₃) δ 29,66. **RMN de ⁷⁷Se** (76 MHz, CDCl₃) δ 371,7. **FTIR** (*v*_{max}, cm⁻¹): 2925, 1870, 1563, 1365, 1306, 1141, 1119, 861, 760, 674. **EMAR** (ESI⁺): massa exata calculada para [M+Na]⁺ (C₂₄H₃₁BNaO₂Se) *m/z* 465,1486, encontrada: *m/z* 465,1481.

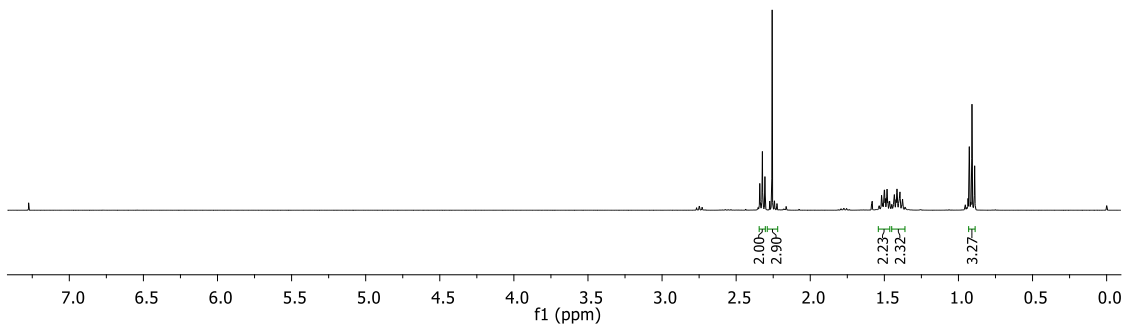
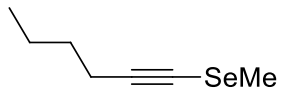
7. Espectros de RMN



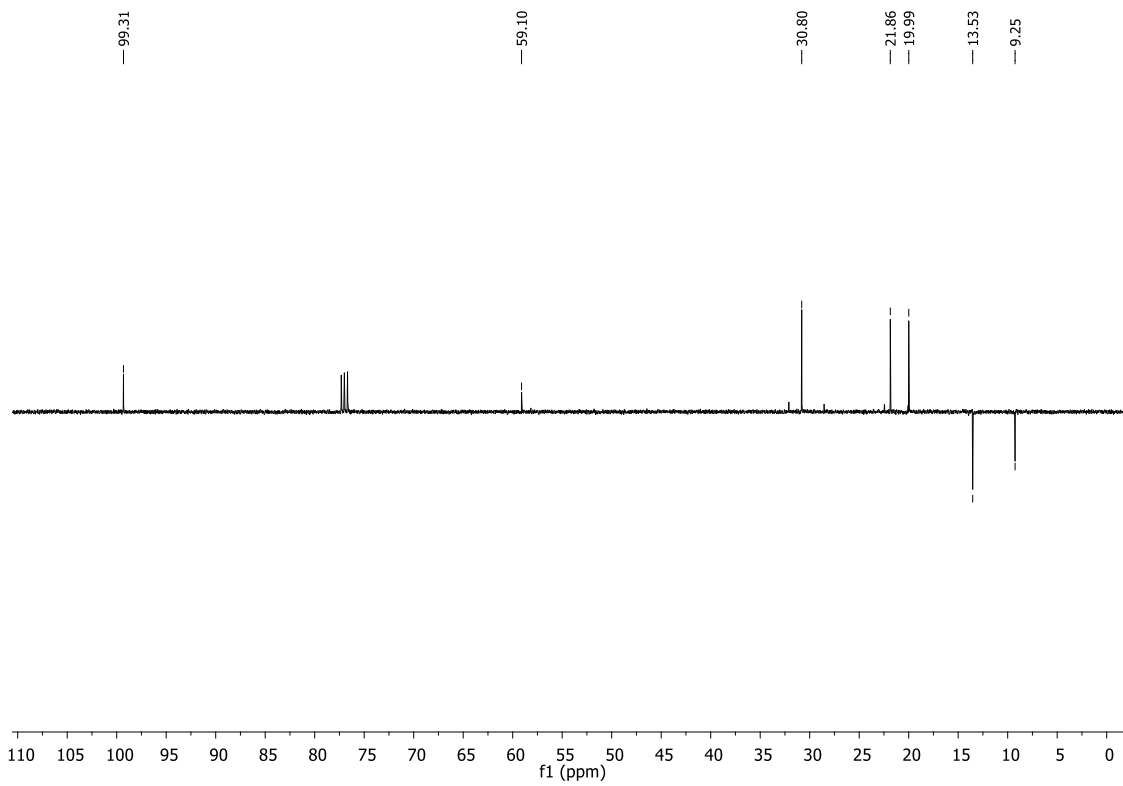
Espectro de RMN de ^1H do composto **1a** (CDCl_3 , 500 MHz)



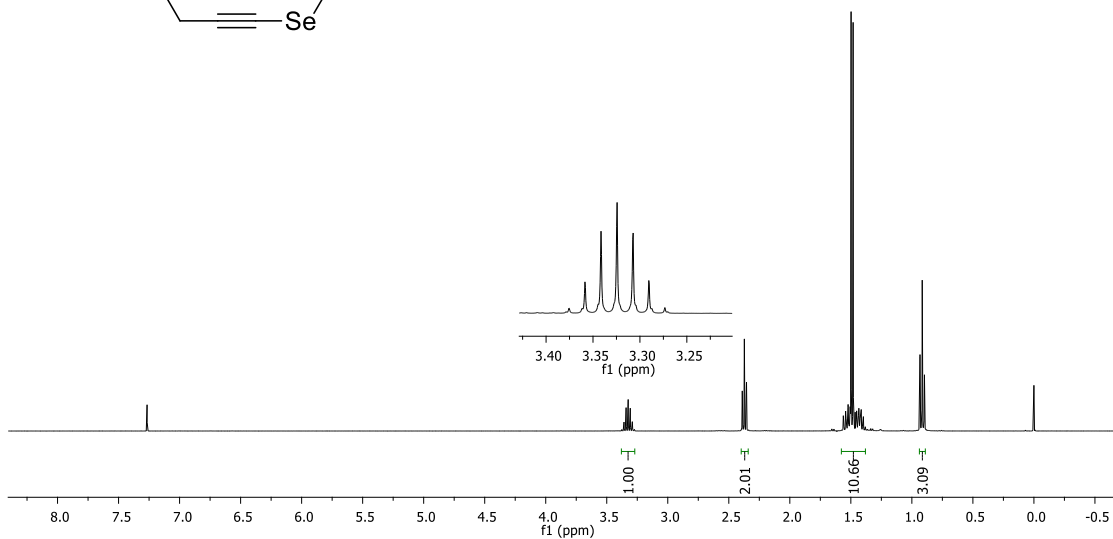
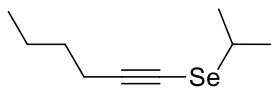
Espectro de RMN de ^{13}C - APT do composto **1a** (CDCl_3 , 125 MHz)



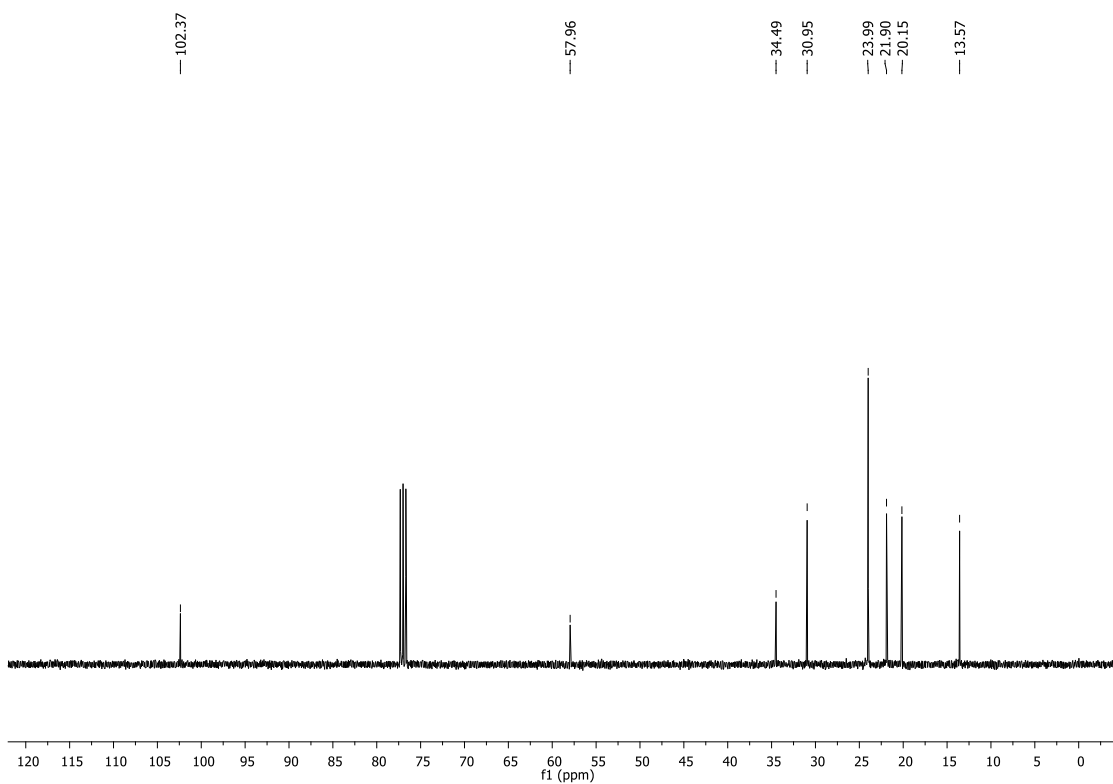
Espectro de RMN de ^1H do composto **1b** (CDCl_3 , 400 MHz)



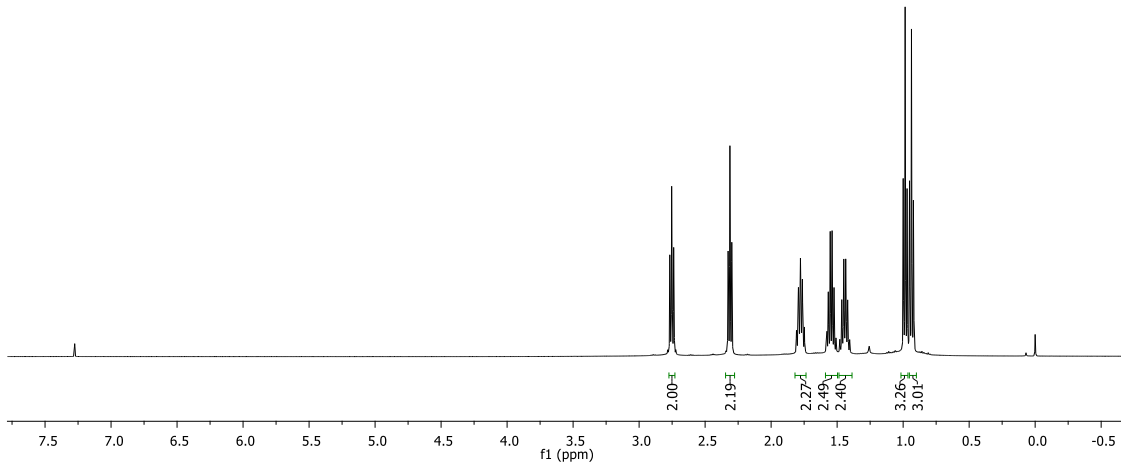
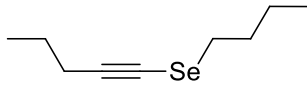
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1b** (CDCl_3 , 100 MHz)



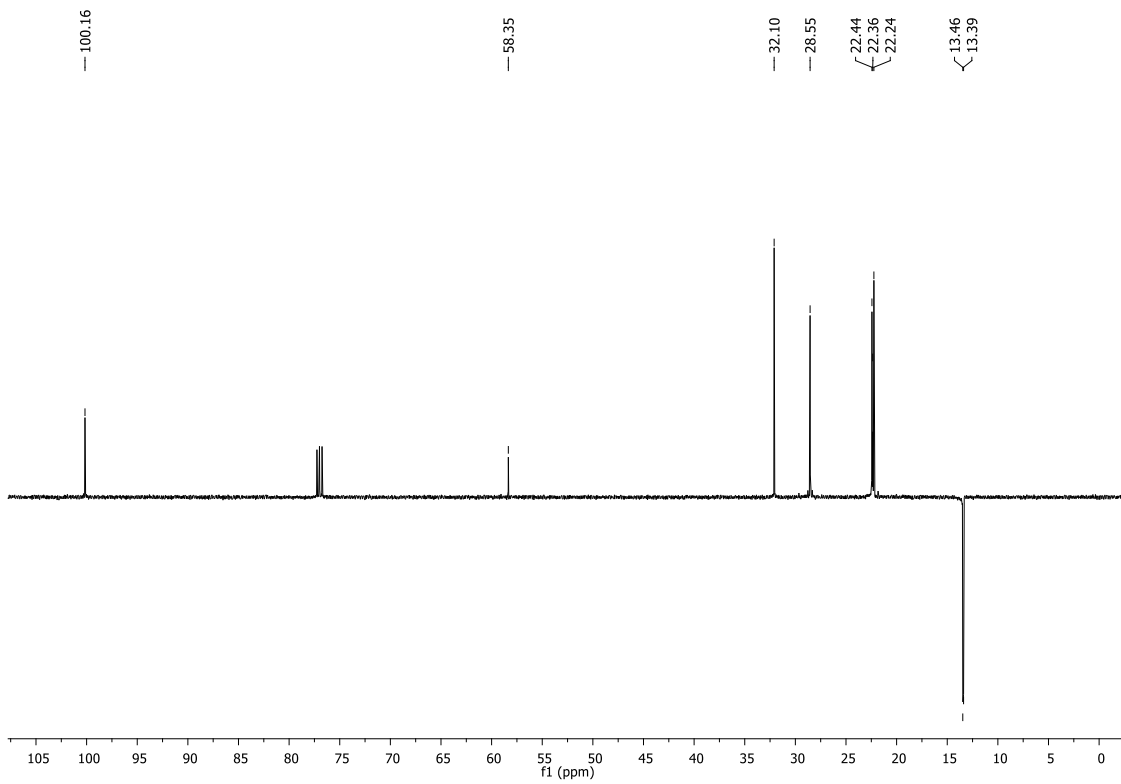
Espectro de RMN de ^1H do composto **1c** (CDCl_3 , 400 MHz)



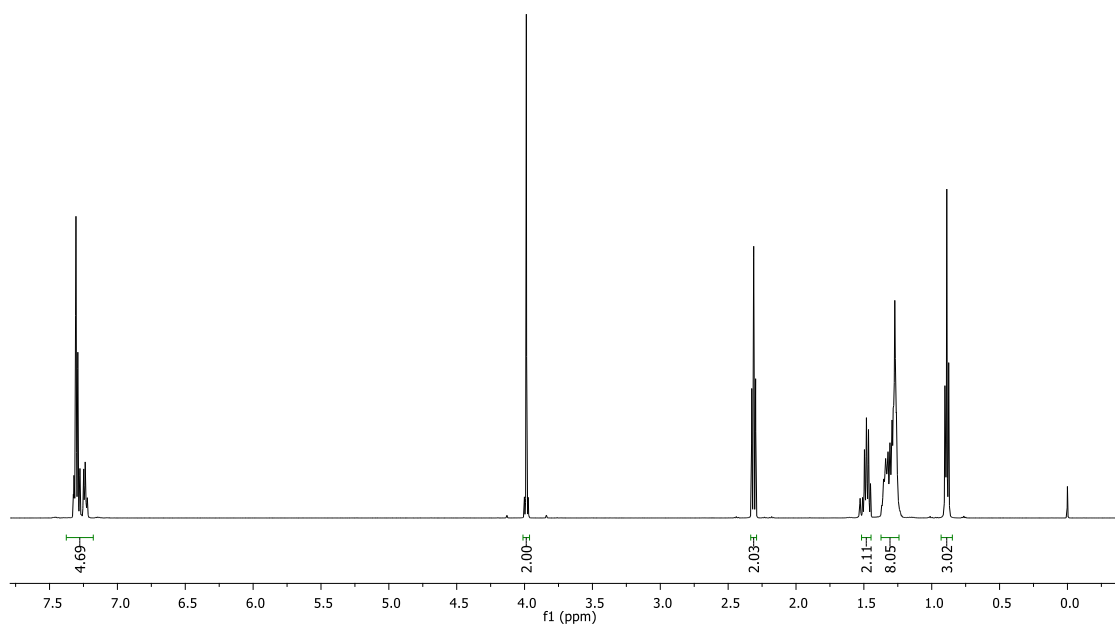
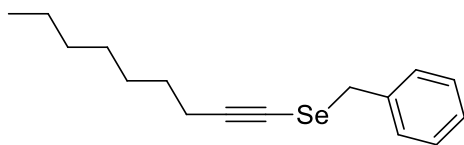
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1c** (CDCl_3 , 100 MHz)



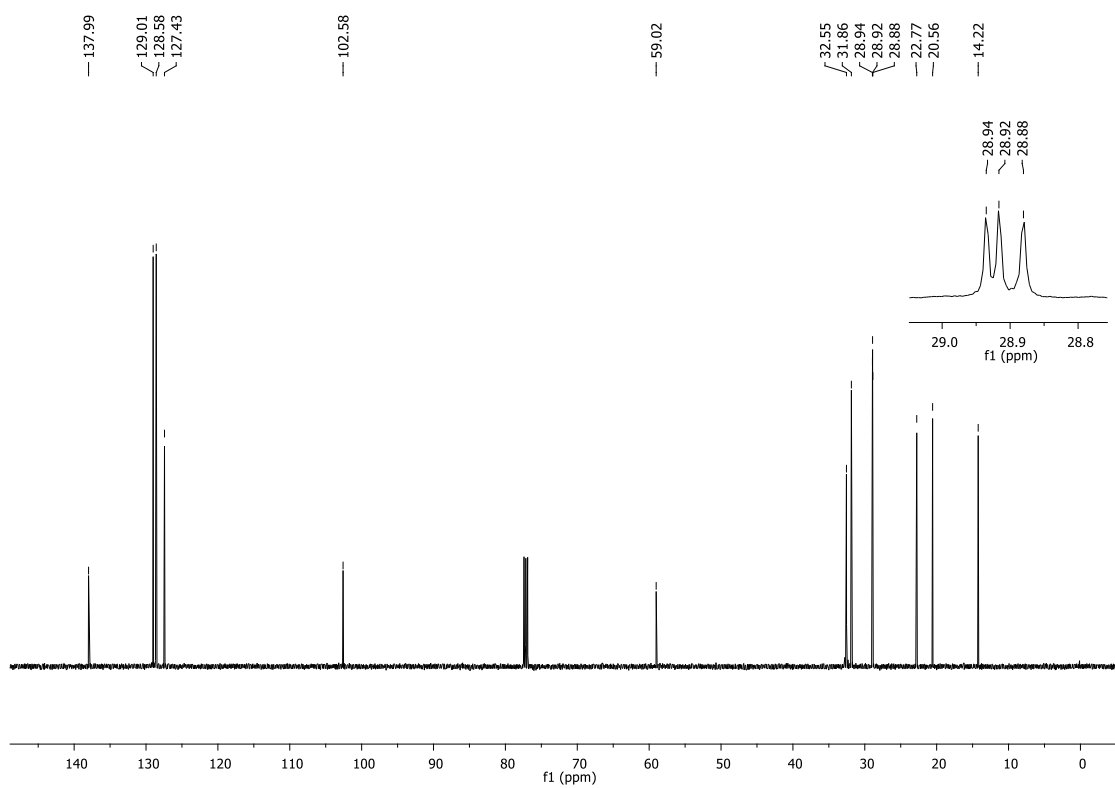
Espectro de RMN de ^1H do composto **1e** (CDCl_3 , 400 MHz)



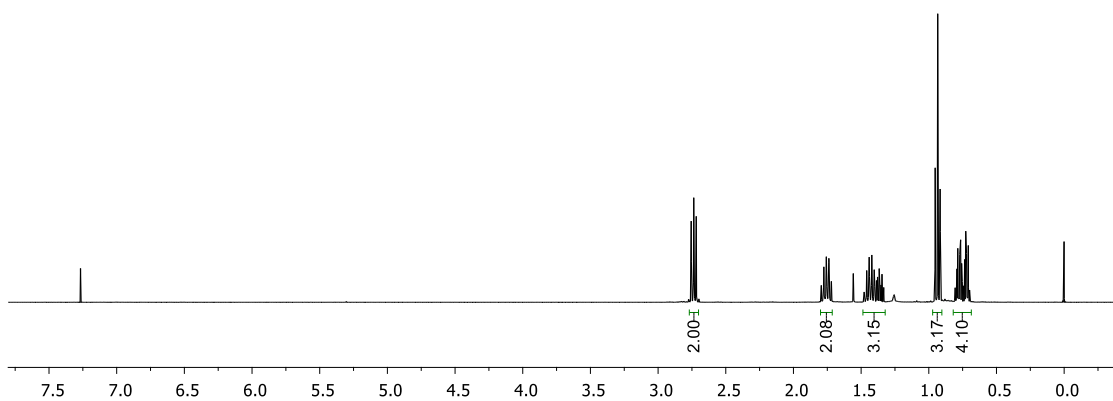
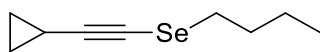
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1e** (CDCl_3 , 100 MHz)



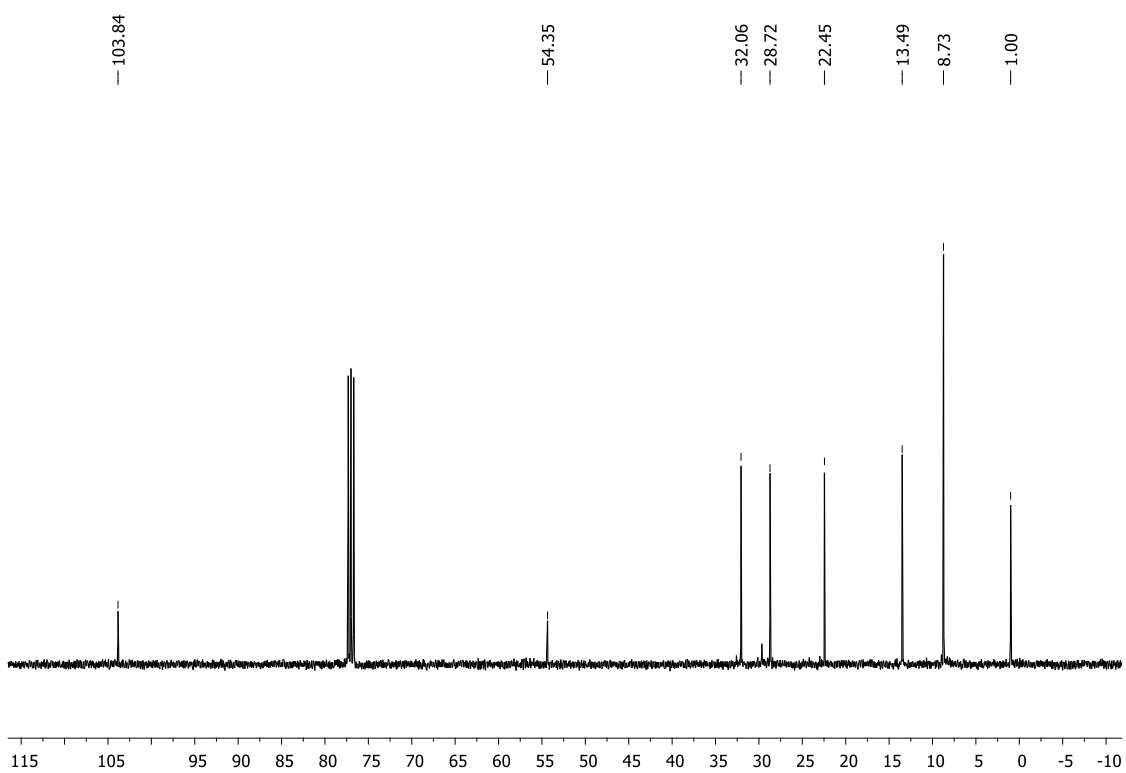
Espectro de RMN de ^1H do composto **1f** (CDCl_3 , 500 MHz)



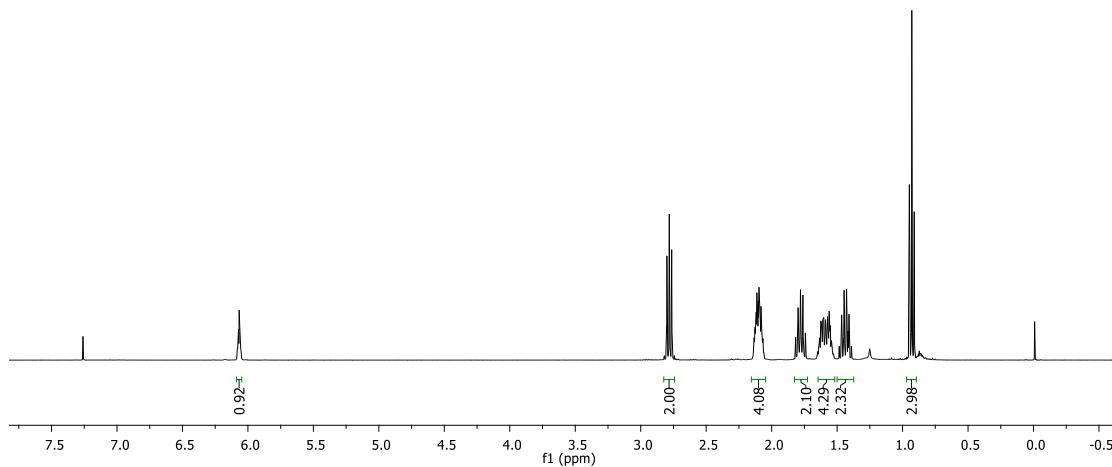
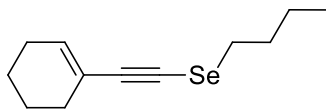
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1f** (CDCl_3 , 125 MHz)



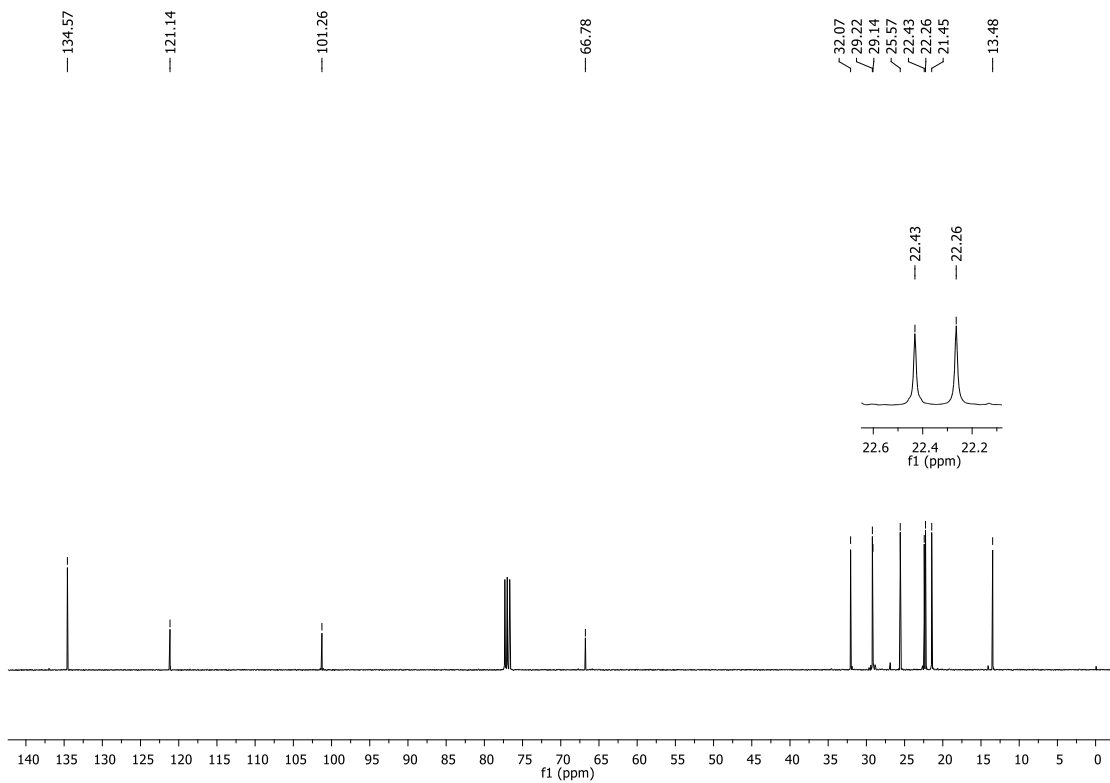
Espectro de RMN de ^1H do composto **1g** (CDCl_3 , 400 MHz)



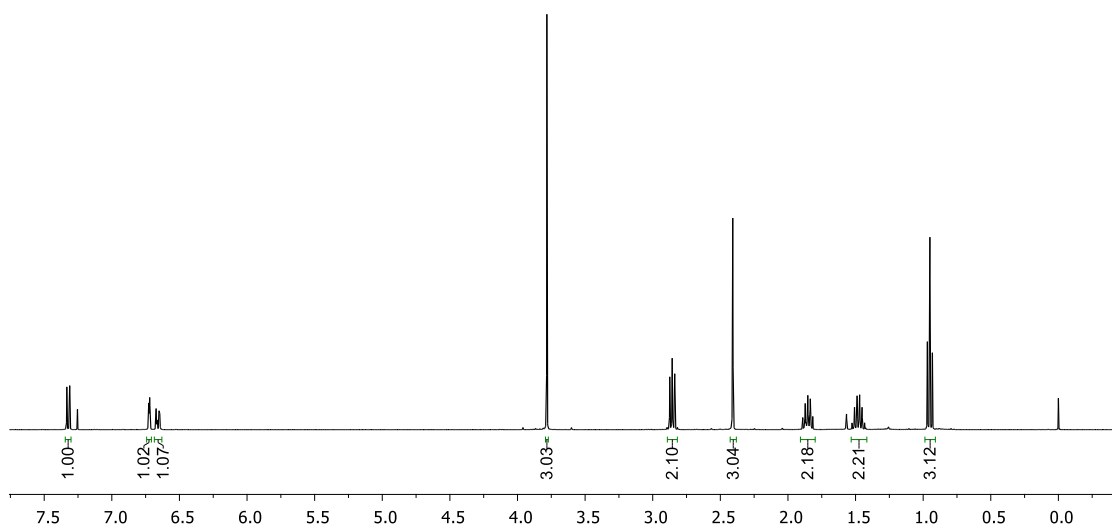
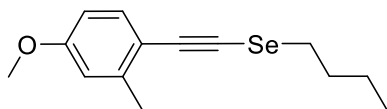
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1g** (CDCl_3 , 100 MHz)



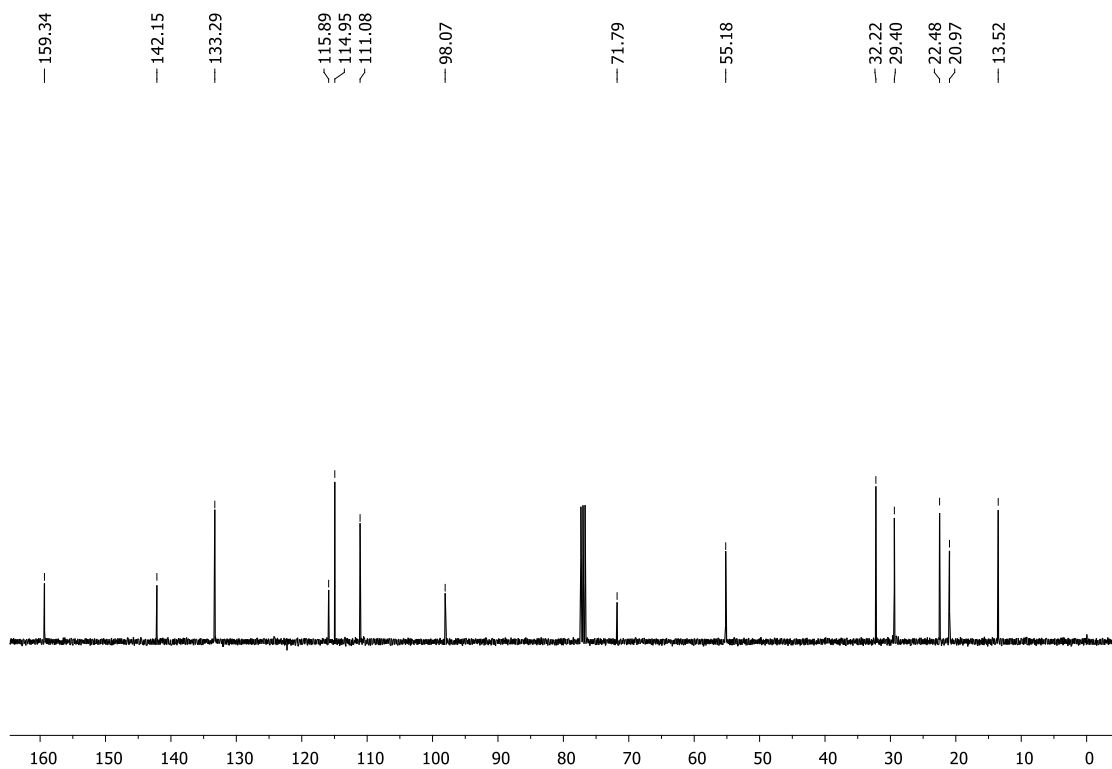
Espectro de RMN de ^1H do composto **1h** (CDCl_3 , 400 MHz)



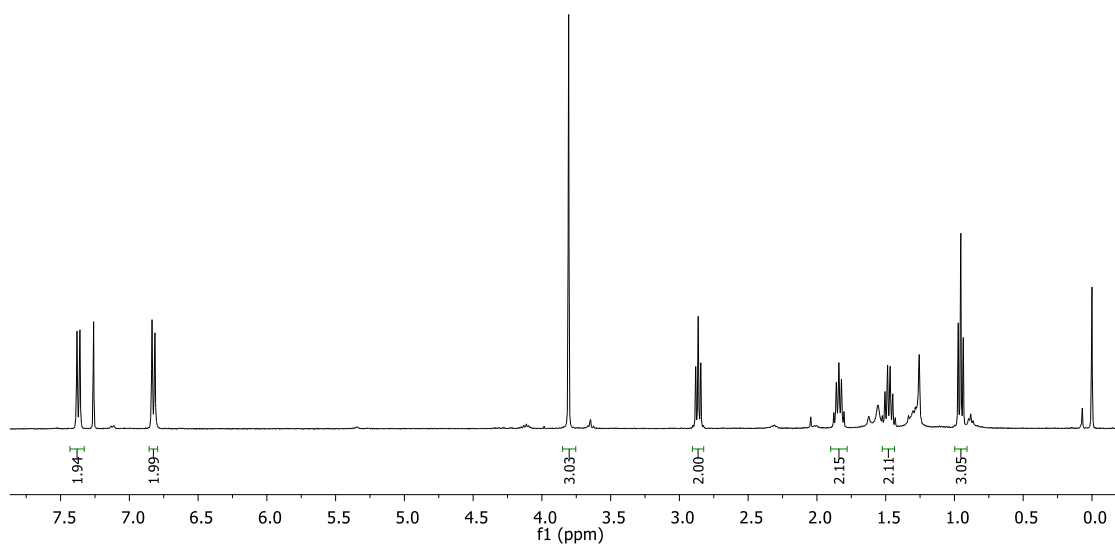
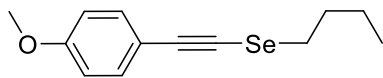
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1h** (CDCl_3 , 100 MHz)



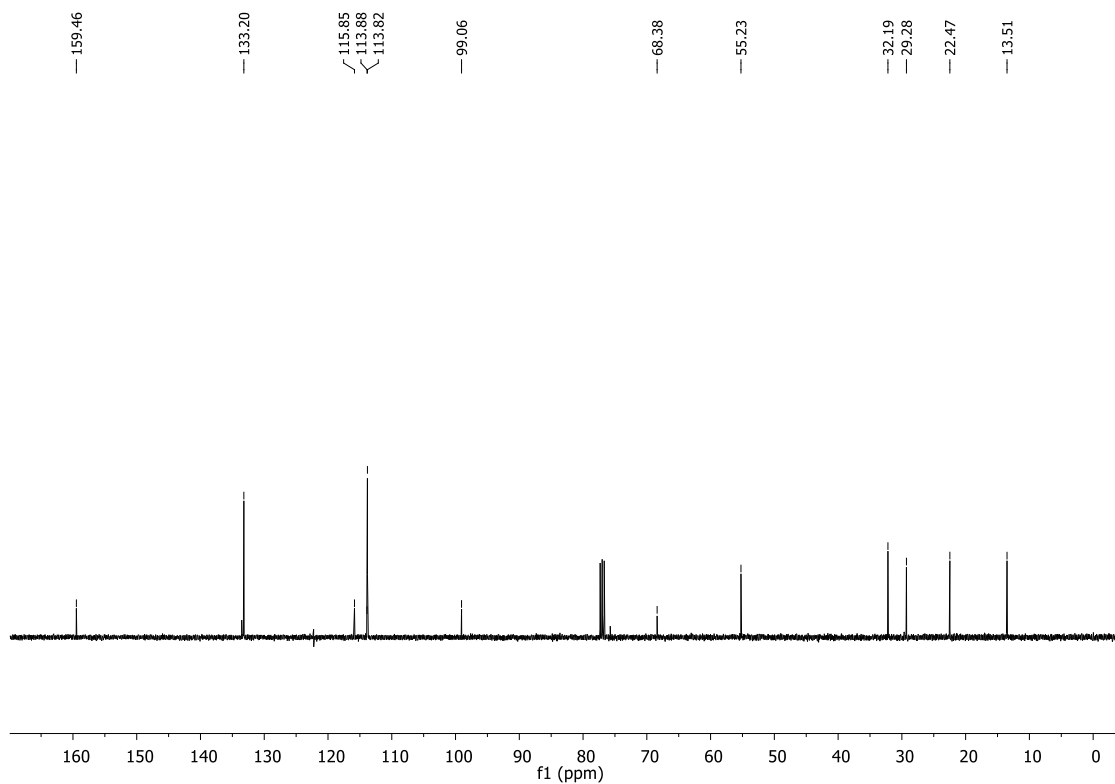
Espectro de RMN de ^1H do composto **1i** (CDCl_3 , 400 MHz)



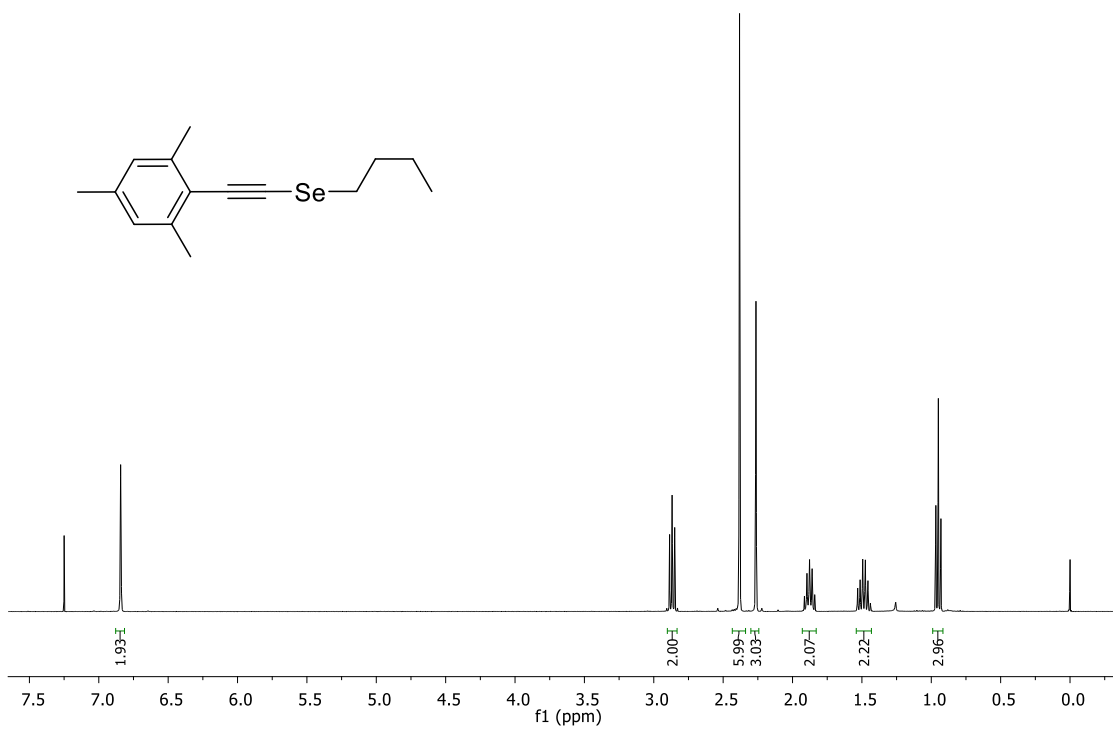
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1i** (CDCl_3 , 100 MHz)



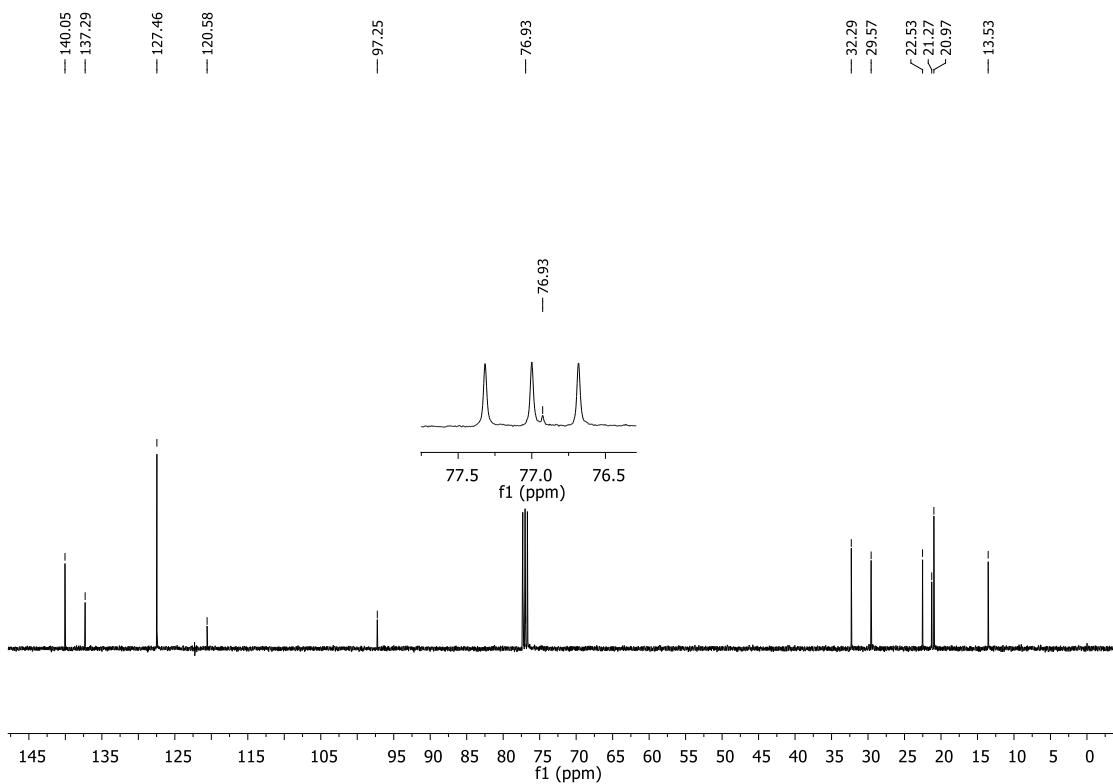
Espectro de RMN de ^1H do composto **1j** (CDCl_3 , 400 MHz)



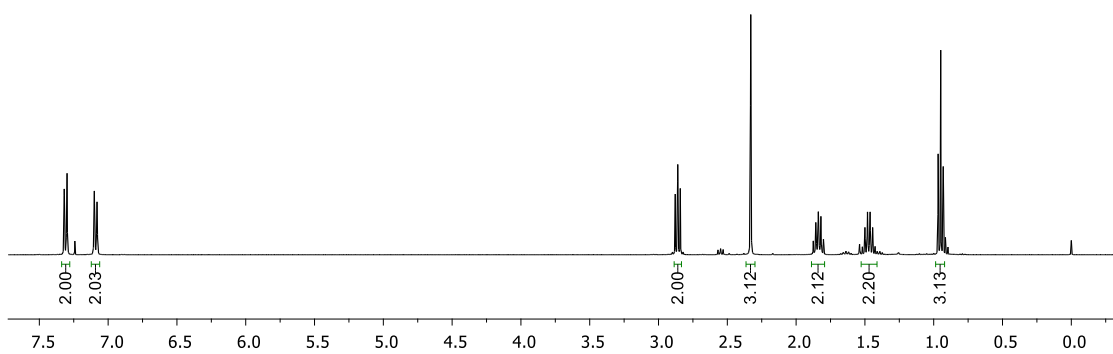
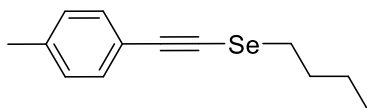
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1j** (CDCl_3 , 100 MHz)



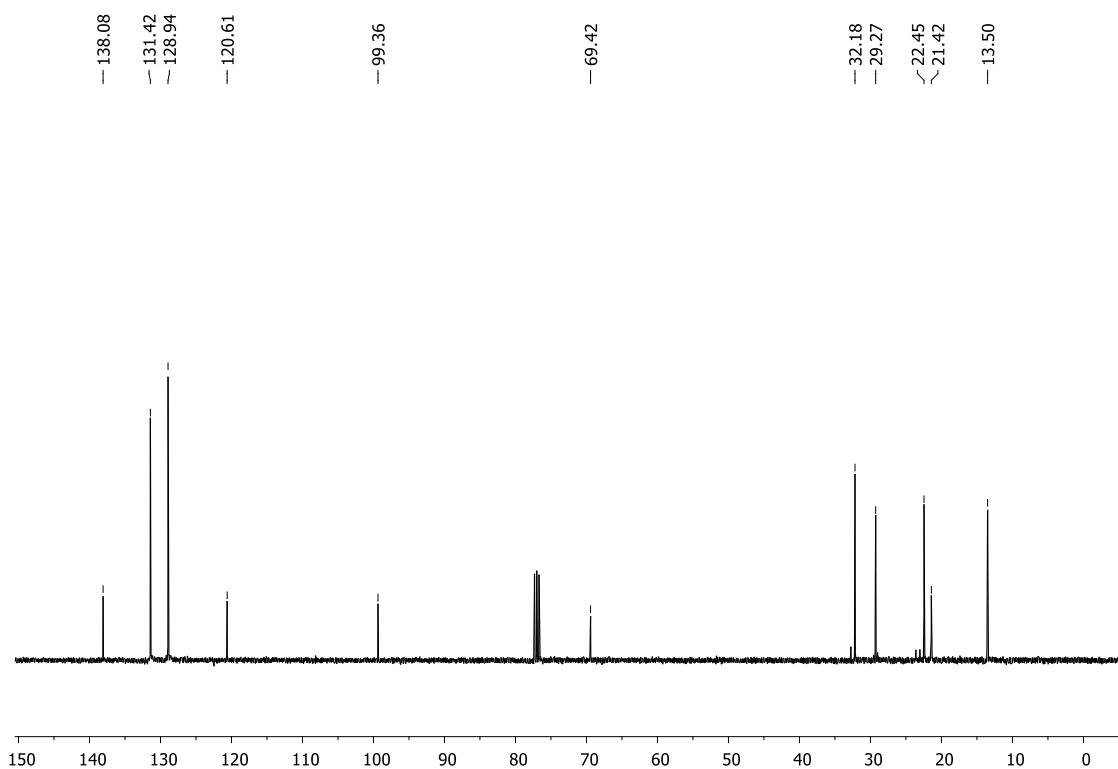
Espectro de RMN de ^1H do composto **1k** (CDCl₃, 400 MHz)



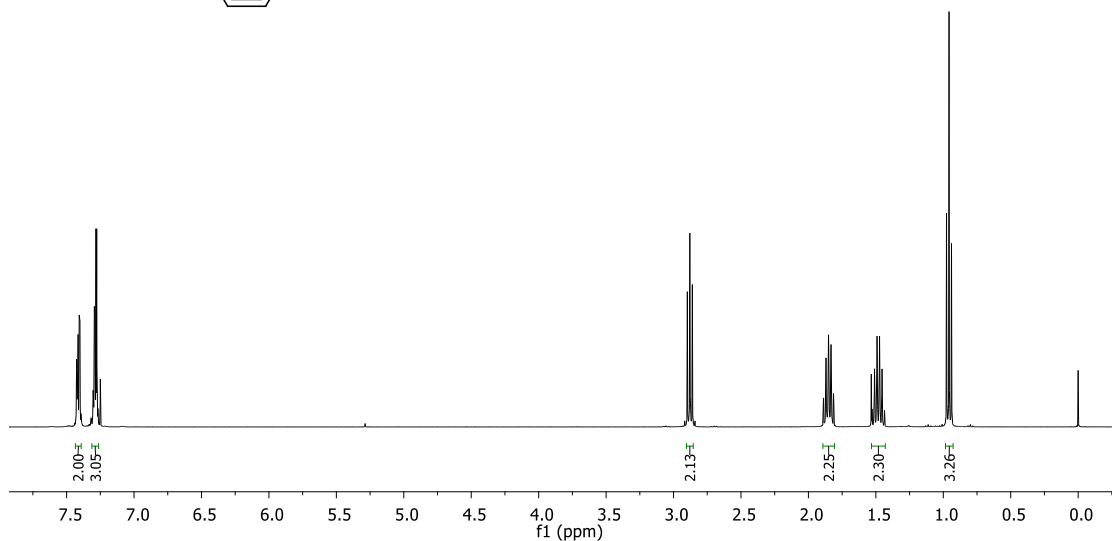
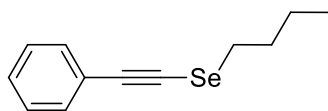
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1k** (CDCl₃, 100 MHz)



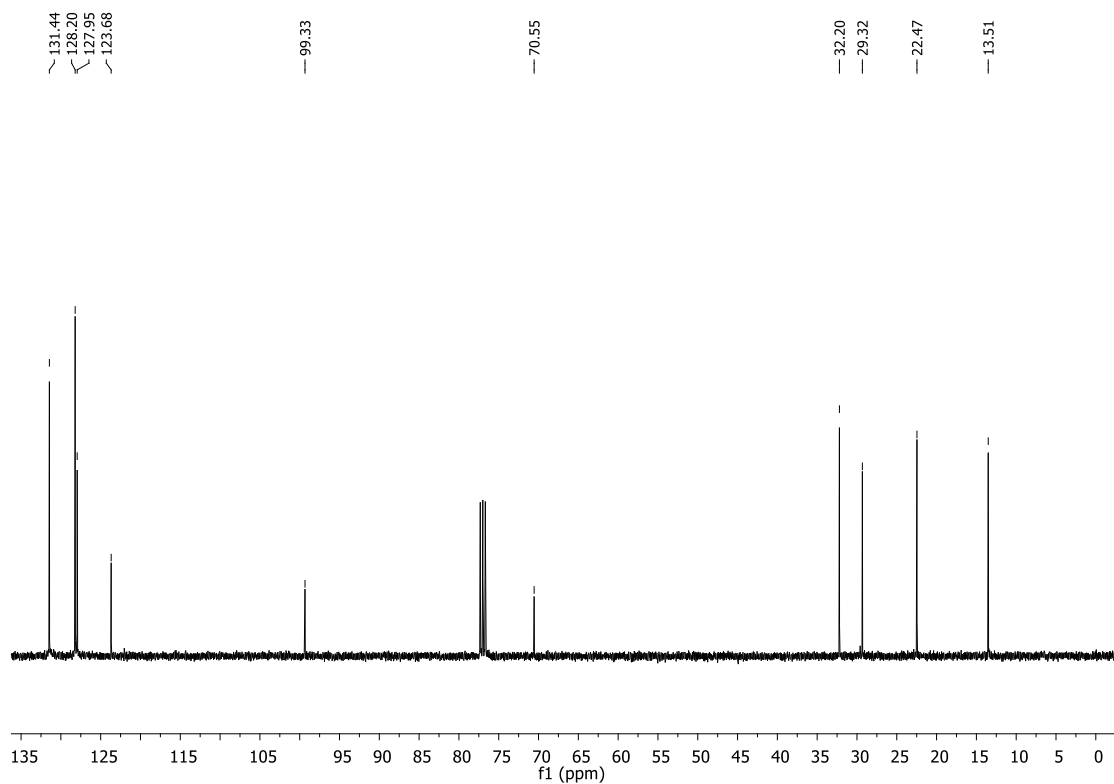
Espectro de RMN de ^1H do composto **1I** (CDCl_3 , 400 MHz)



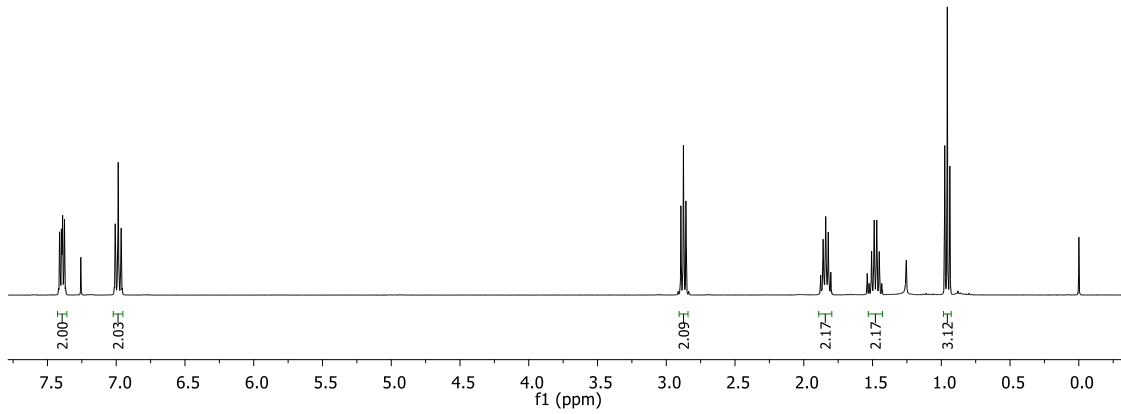
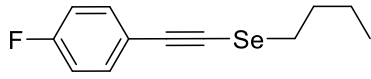
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1I** (CDCl_3 , 100 MHz)



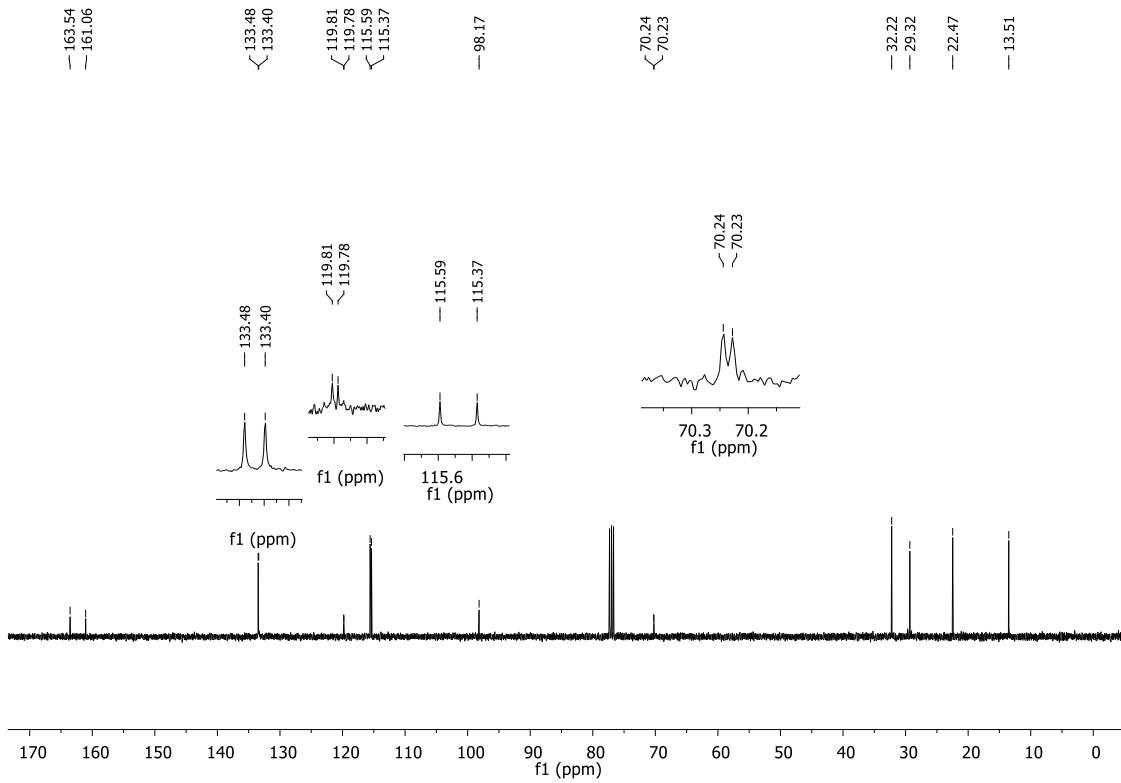
Espectro de RMN de ^1H do composto **1m** (CDCl_3 , 400 MHz)



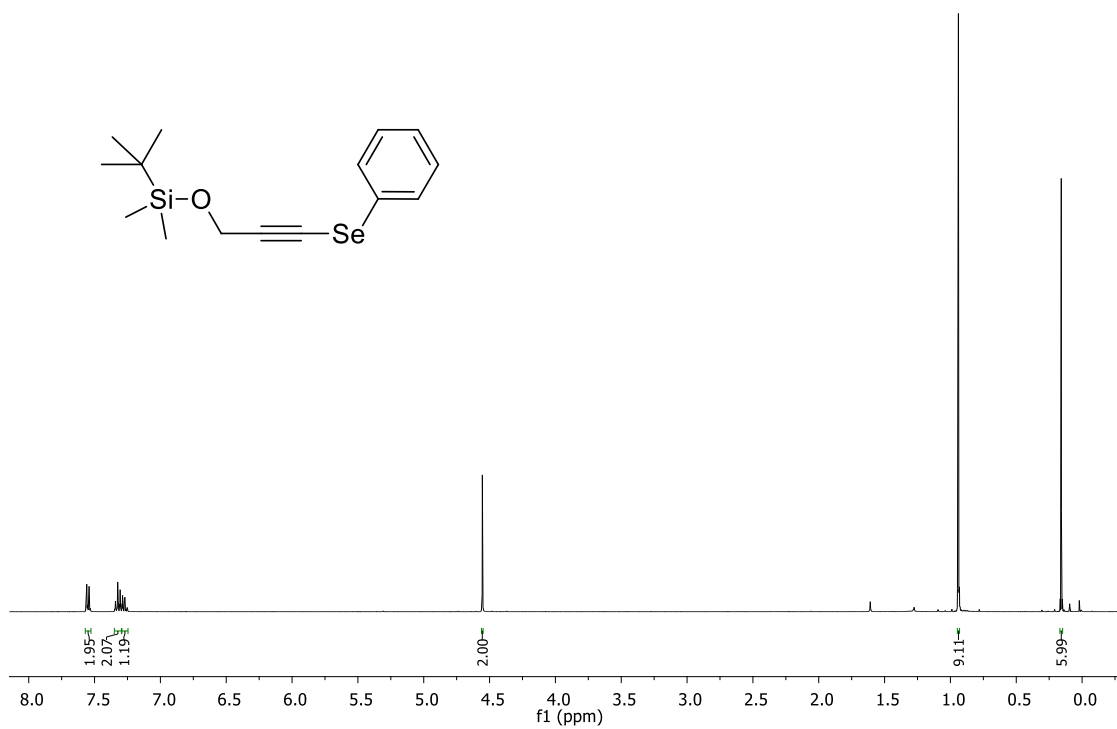
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1m** (CDCl_3 , 100 MHz)



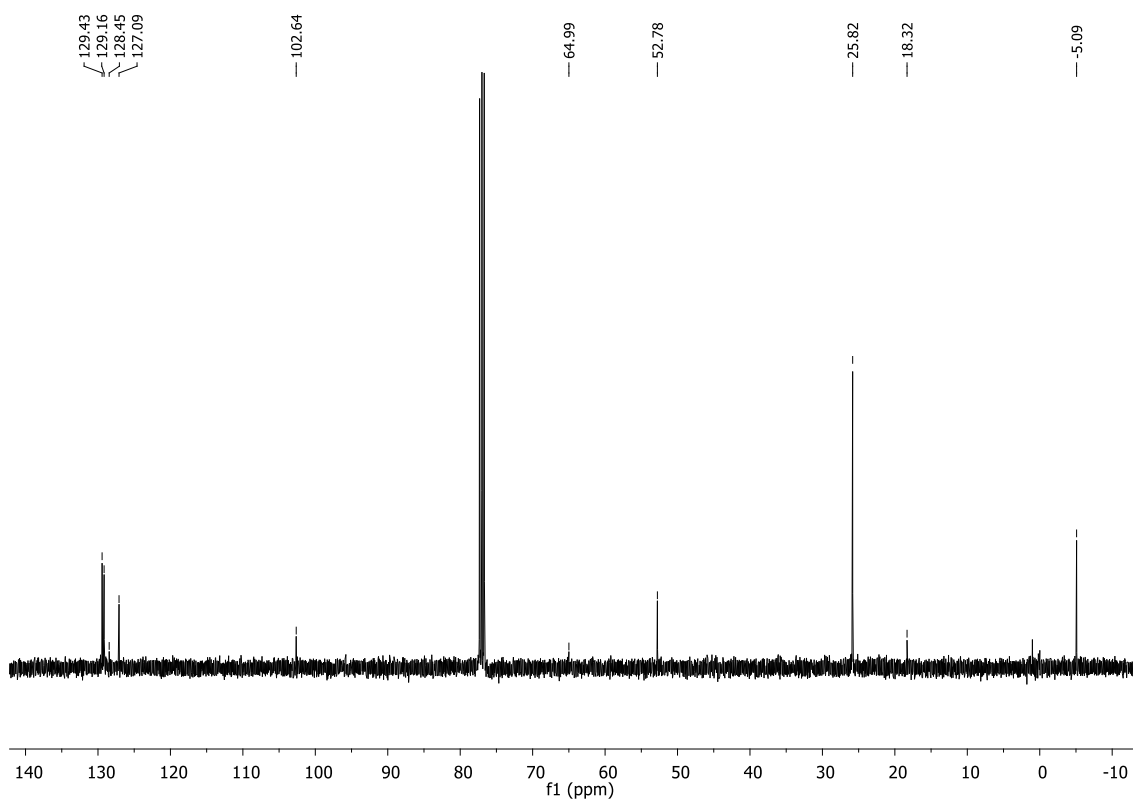
Espectro de RMN de ^1H do composto **1n** (CDCl_3 , 400 MHz)



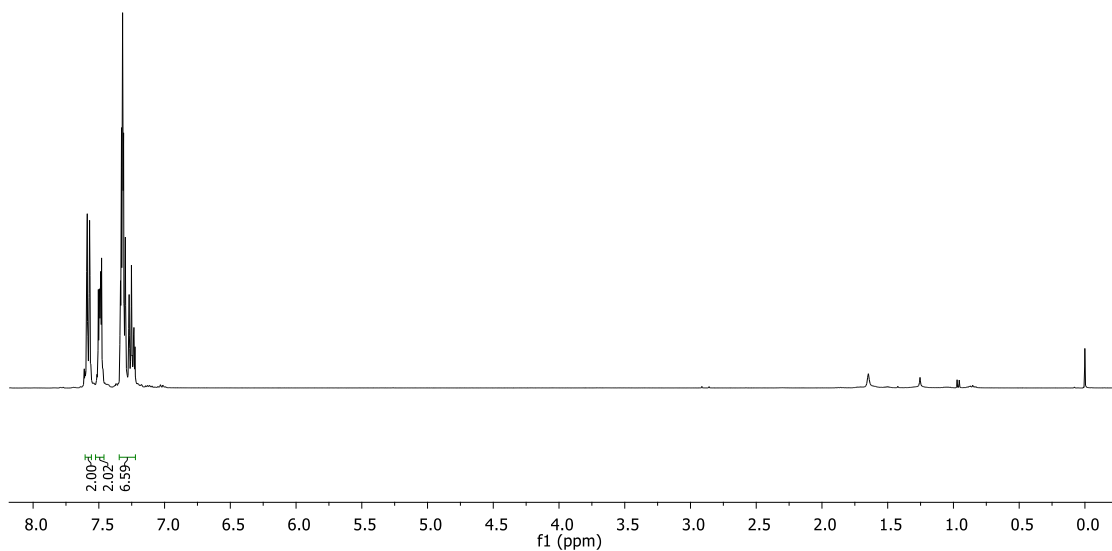
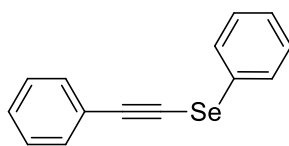
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1n** (CDCl_3 , 100 MHz)



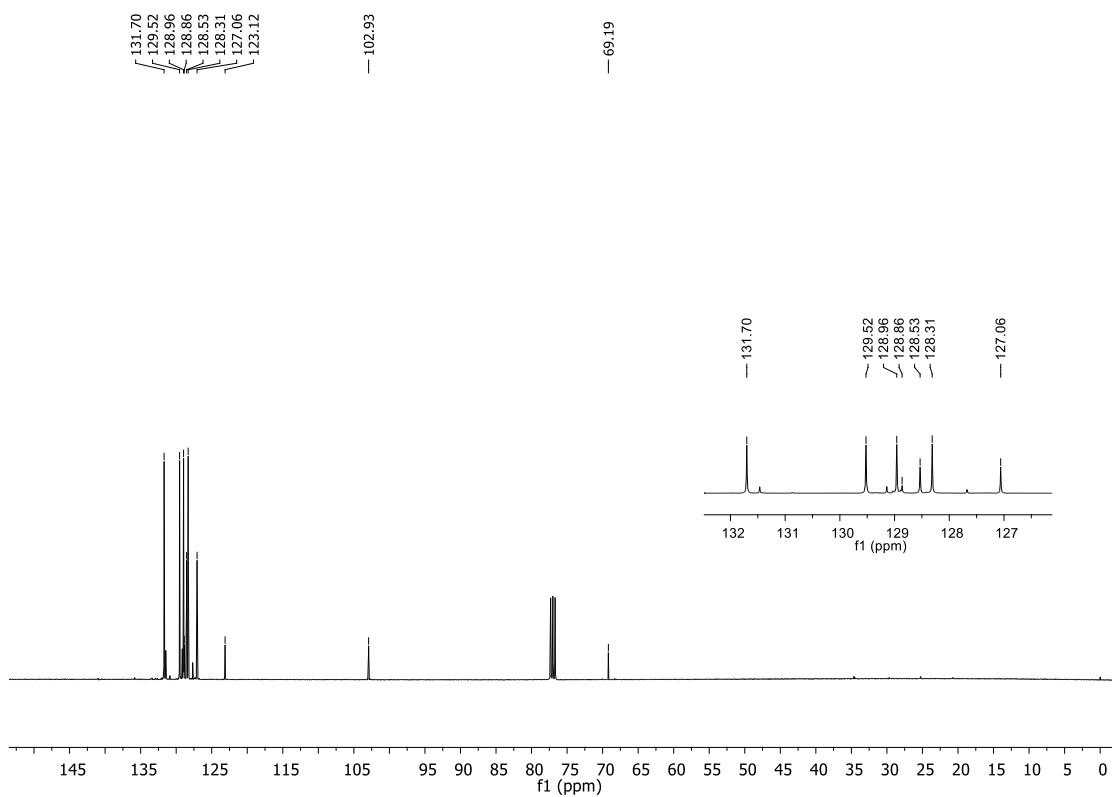
Espectro de RMN de ¹H do composto **1o** (CDCl₃, 400 MHz)



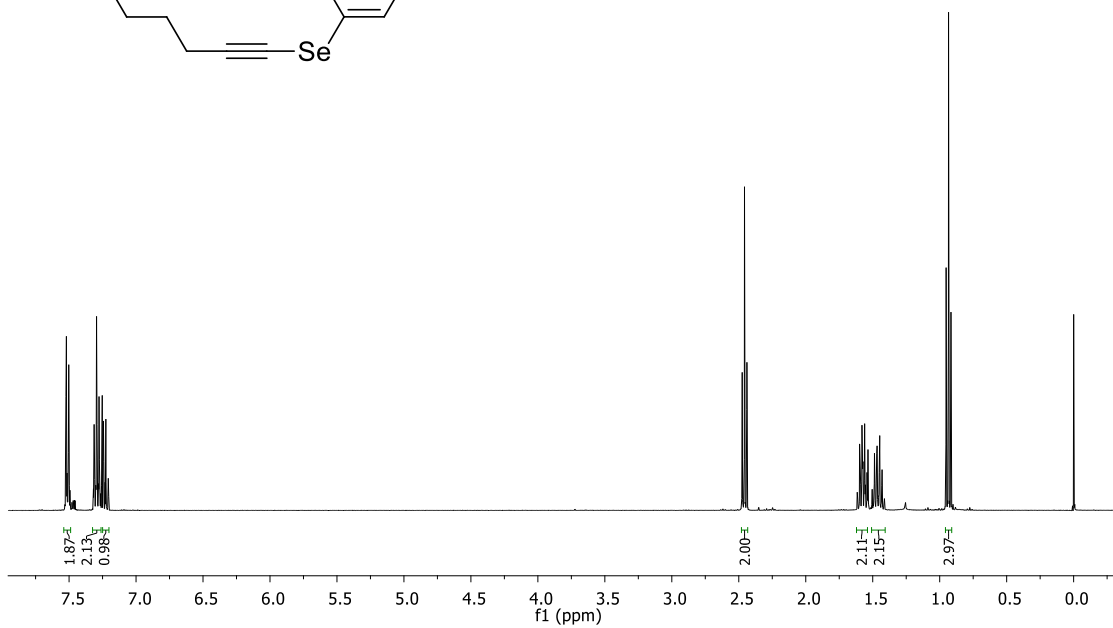
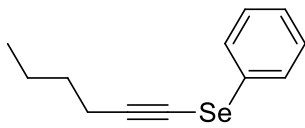
Espectro de RMN de ¹³C do composto **1o** (CDCl₃, 100 MHz)



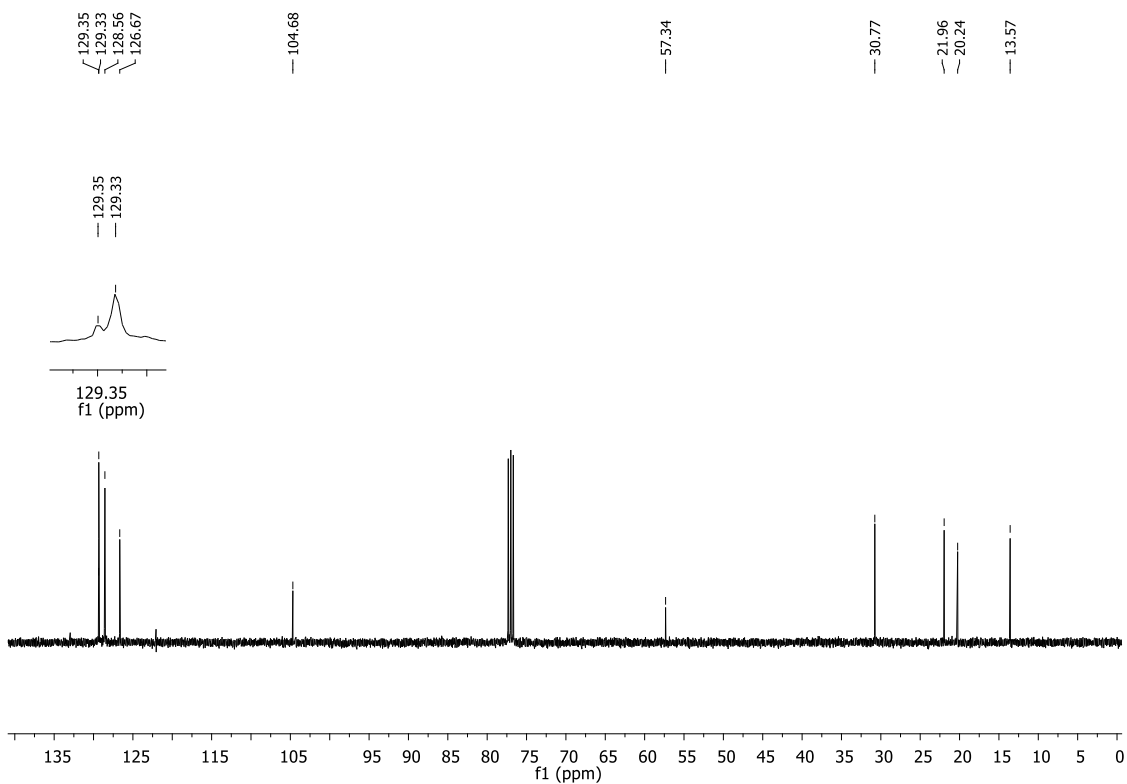
Espectro de RMN de ^1H do composto **1p** (CDCl_3 , 400 MHz)



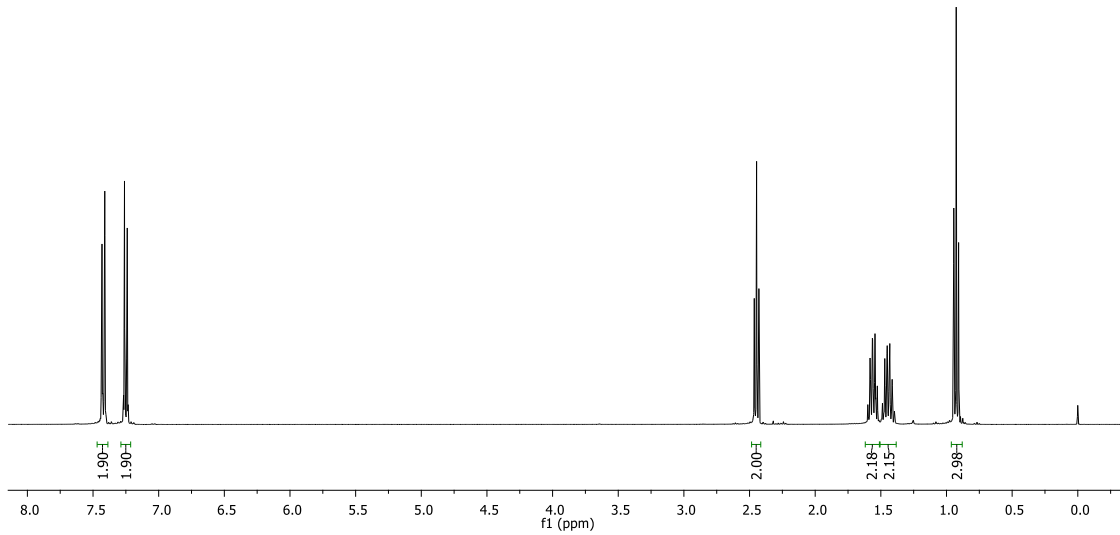
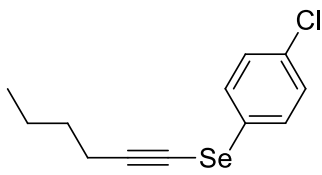
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1p** (CDCl_3 , 100 MHz)



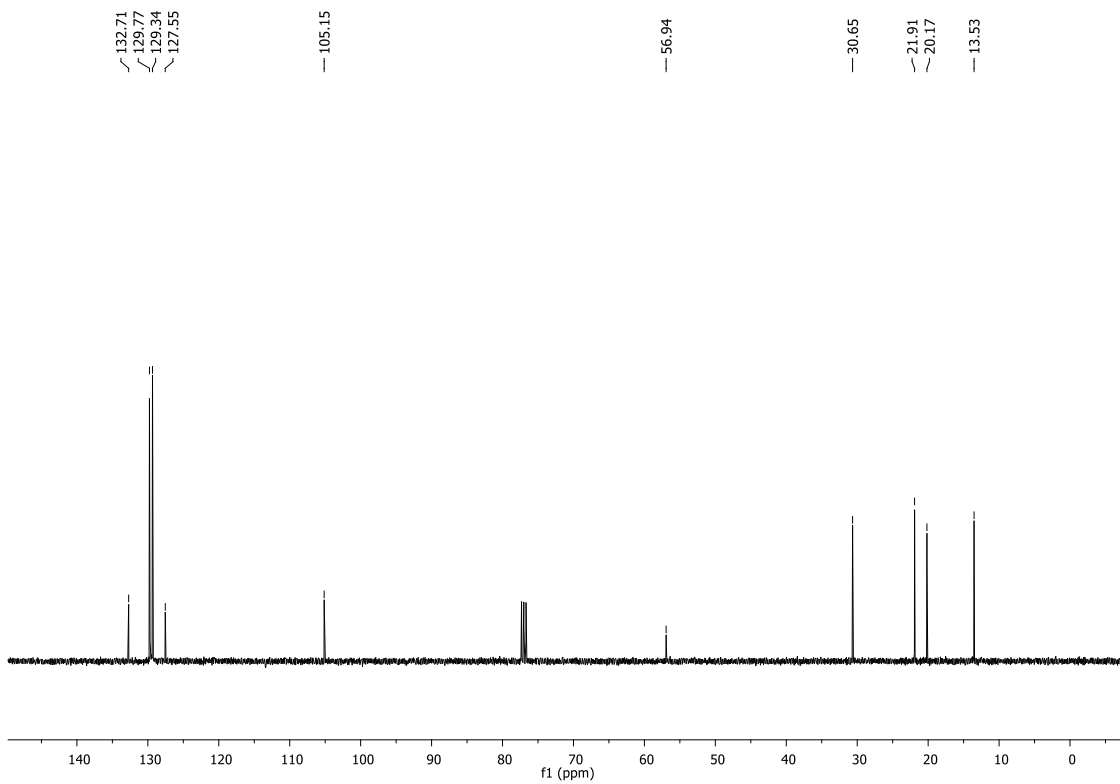
Espectro de RMN de ^1H do composto **1r** (CDCl_3 , 400 MHz)



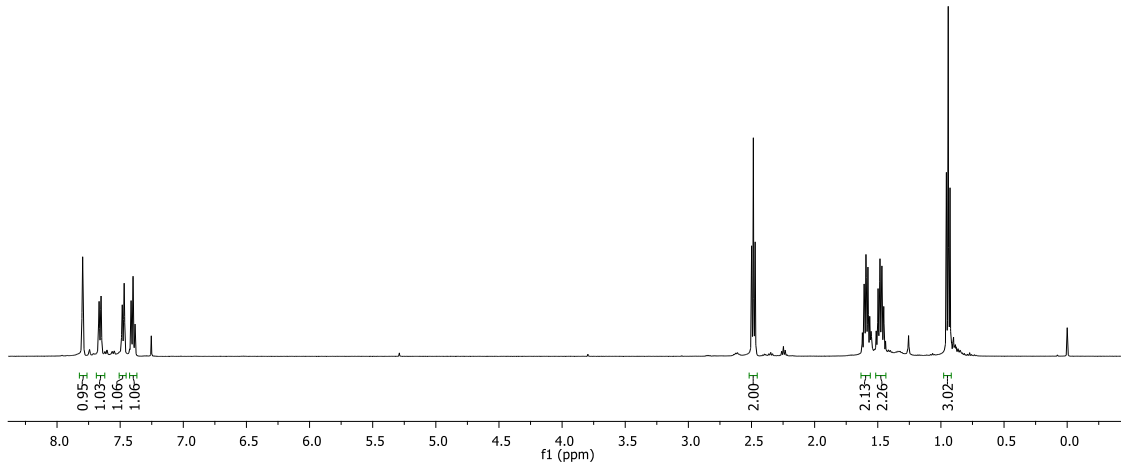
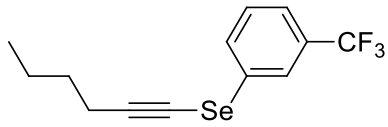
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1r** (CDCl_3 , 100 MHz)



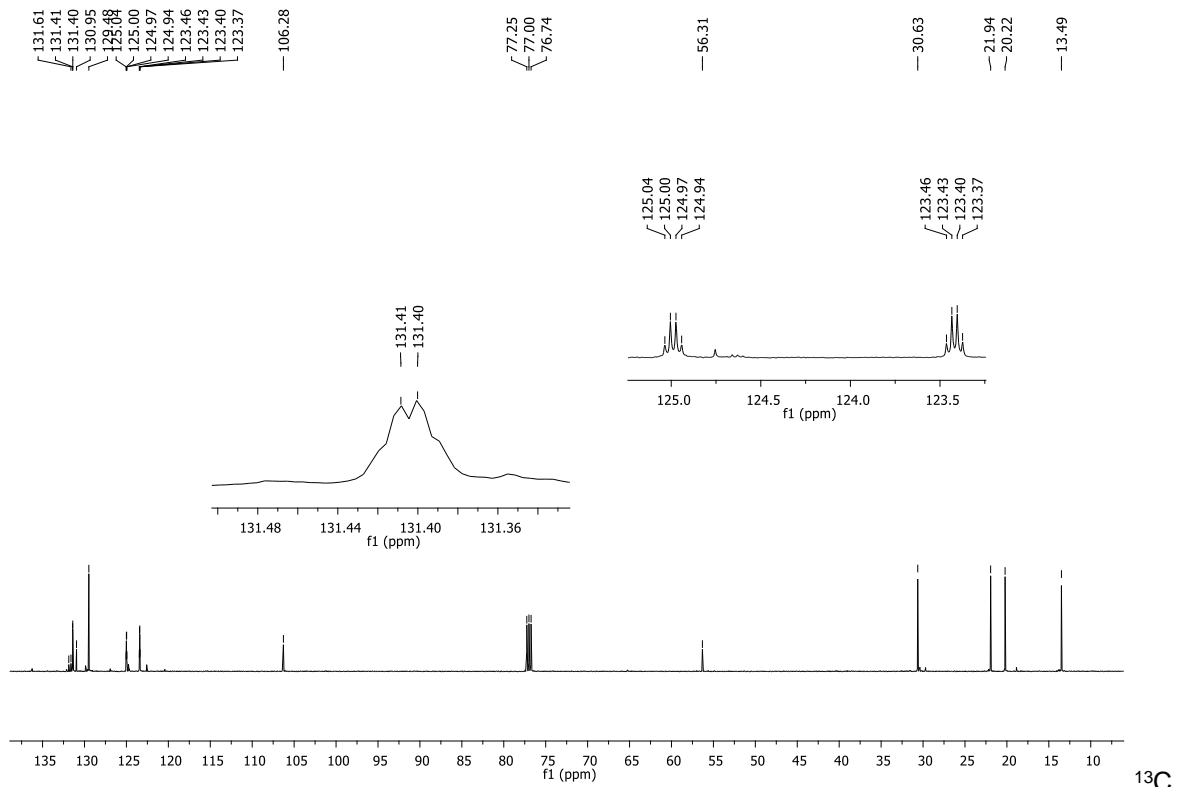
Espectro de RMN de ^1H do composto **1s** (CDCl_3 , 400 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1s** (CDCl_3 , 100 MHz)

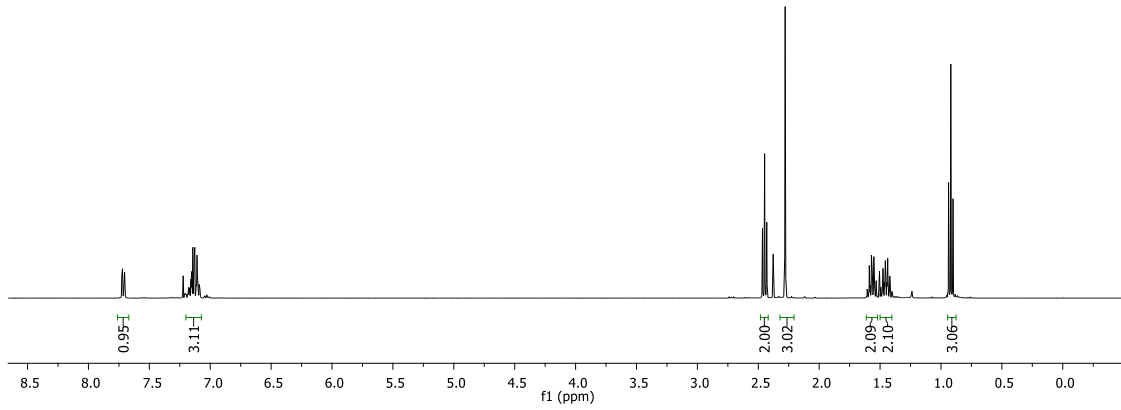
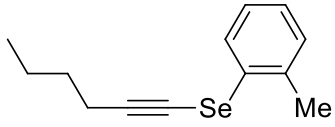


Espectro de RMN de ^1H do composto **1t** (CDCl_3 , 500 MHz)

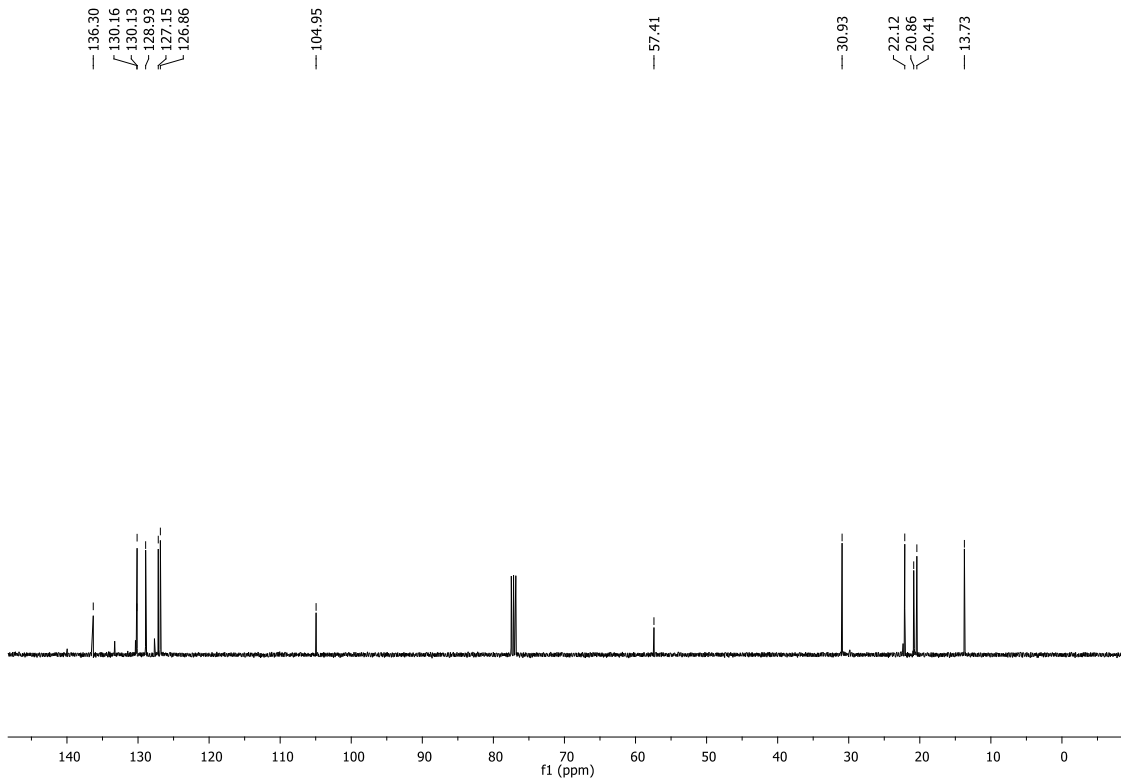


Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1t** (CDCl_3 , 125 MHz)

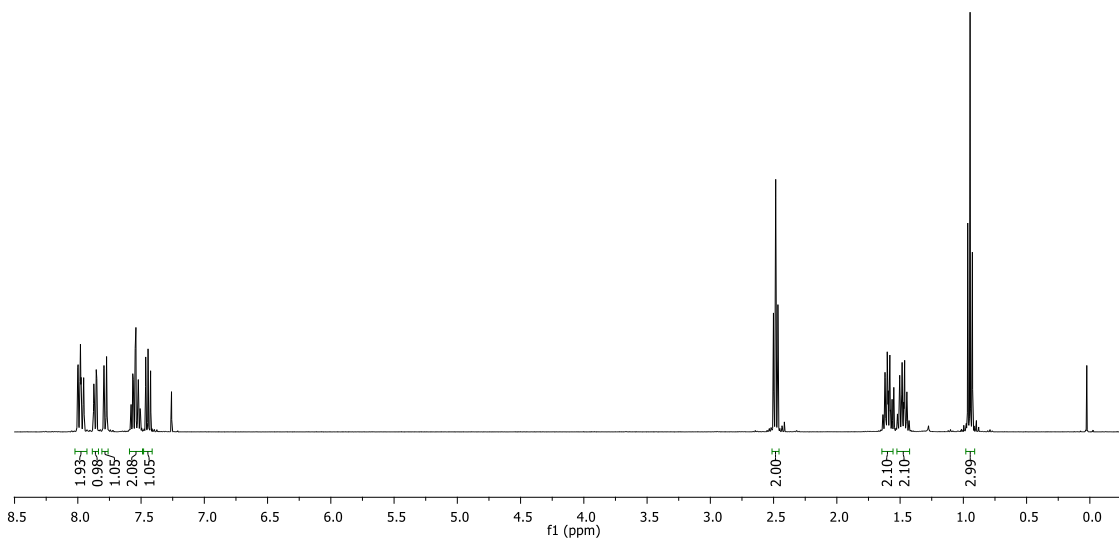
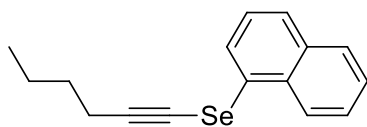
^{13}C



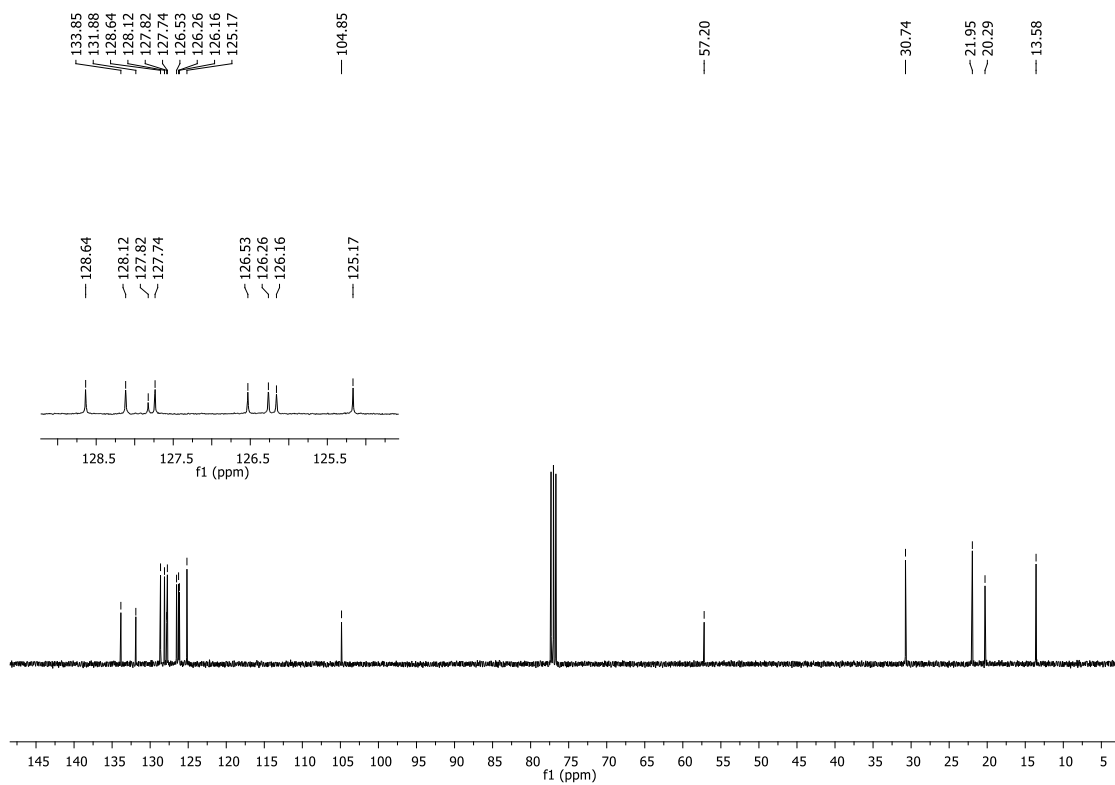
Espectro de RMN de ¹H do composto **1u** (CDCl₃, 400 MHz)



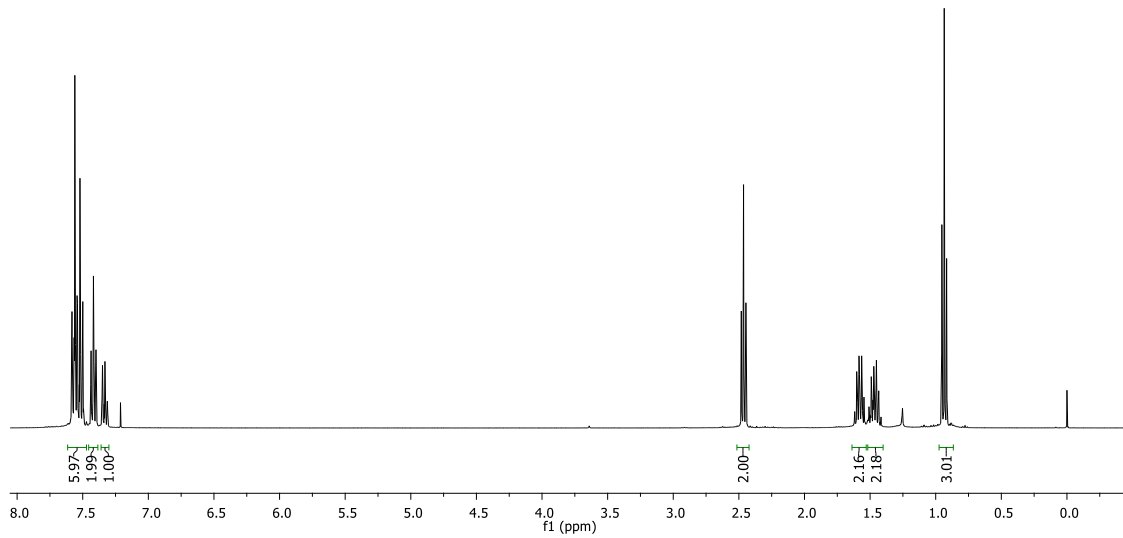
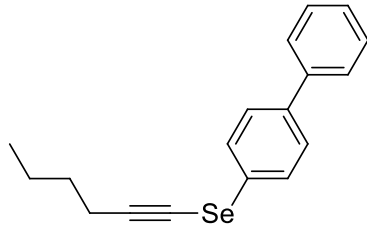
Espectro de RMN de ¹³C do composto **1u** (CDCl₃, 100 MHz)



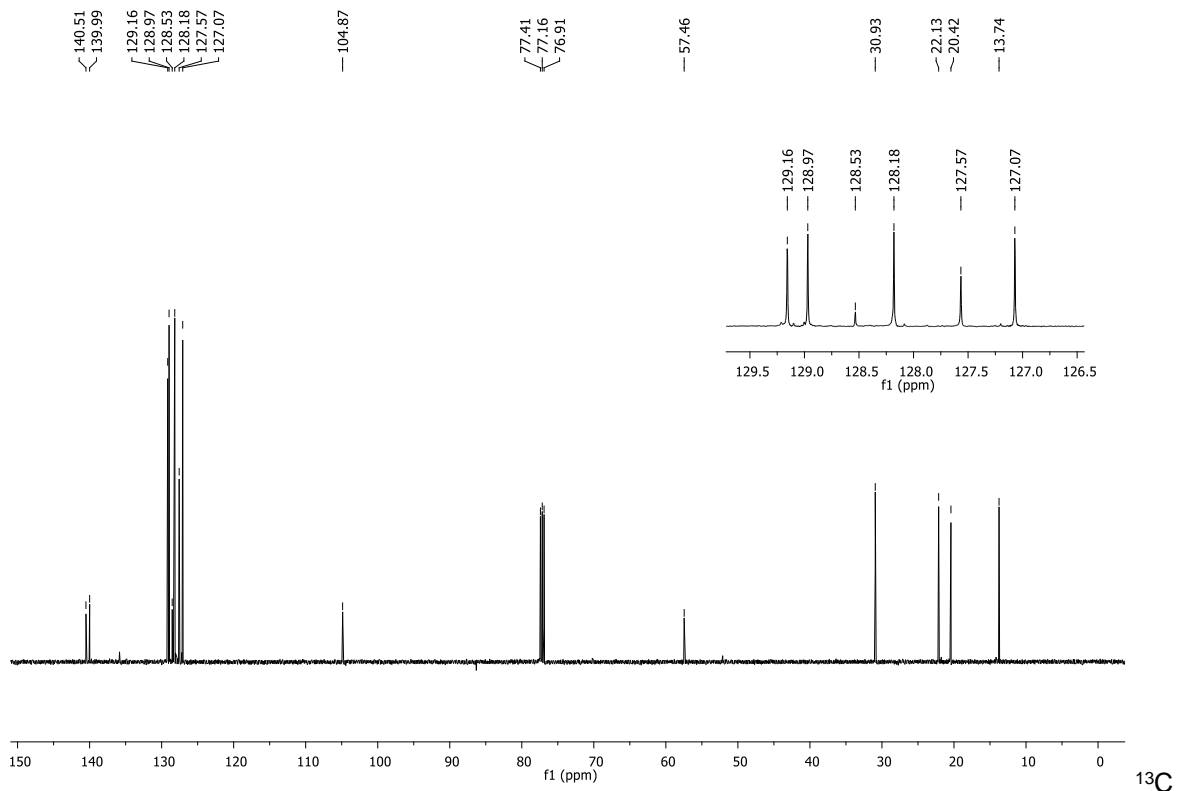
Espectro de RMN de ^1H do composto **1v** (CDCl_3 , 400 MHz)



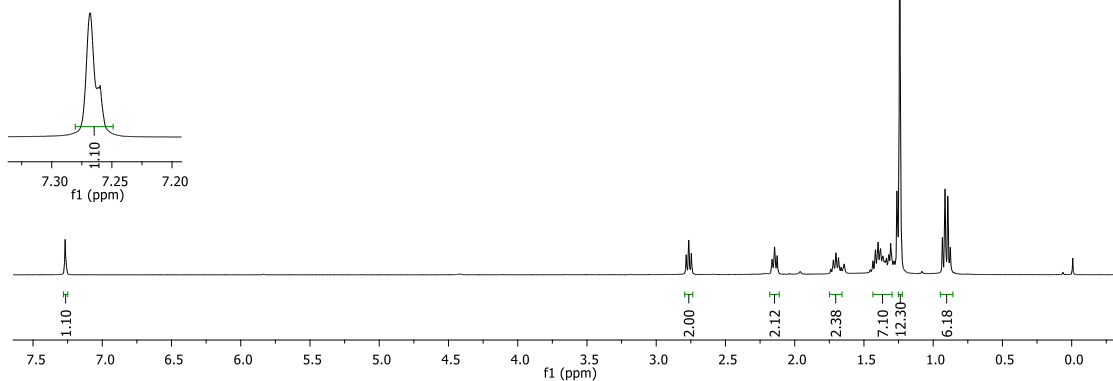
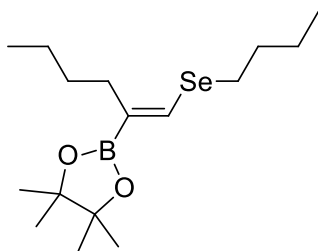
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1v** (CDCl_3 , 100 MHz)



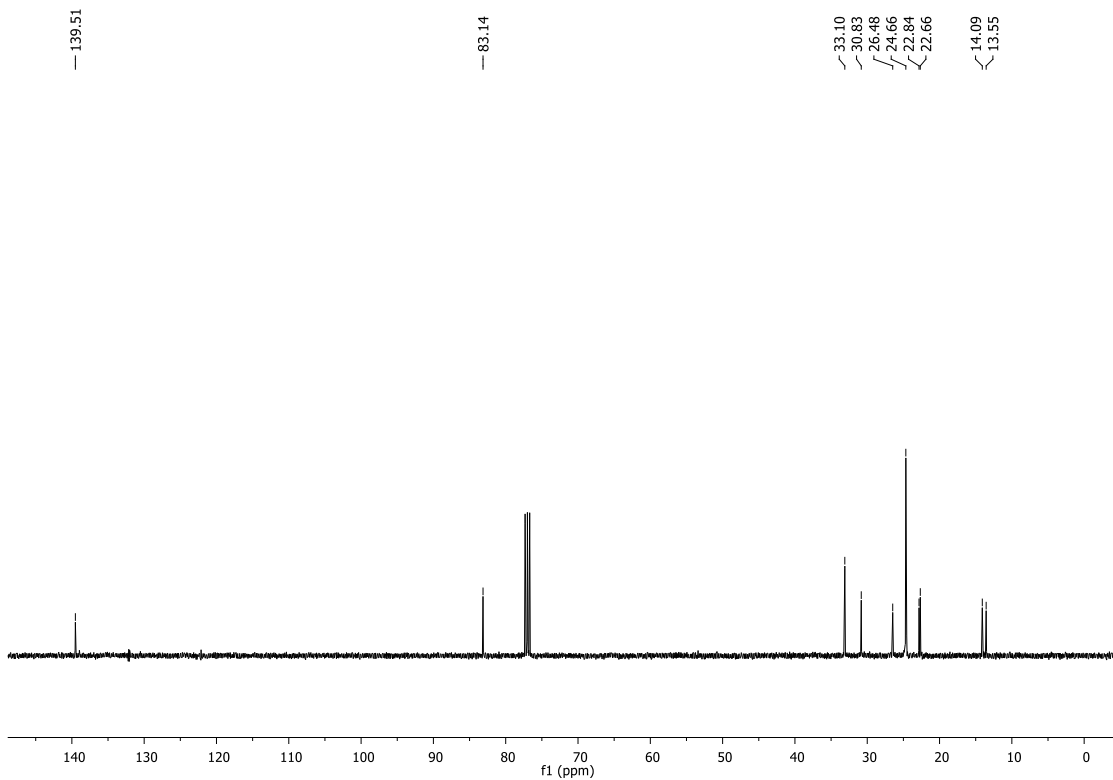
Espectro de RMN de ^1H do composto **1w** (CDCl_3 , 500 MHz)



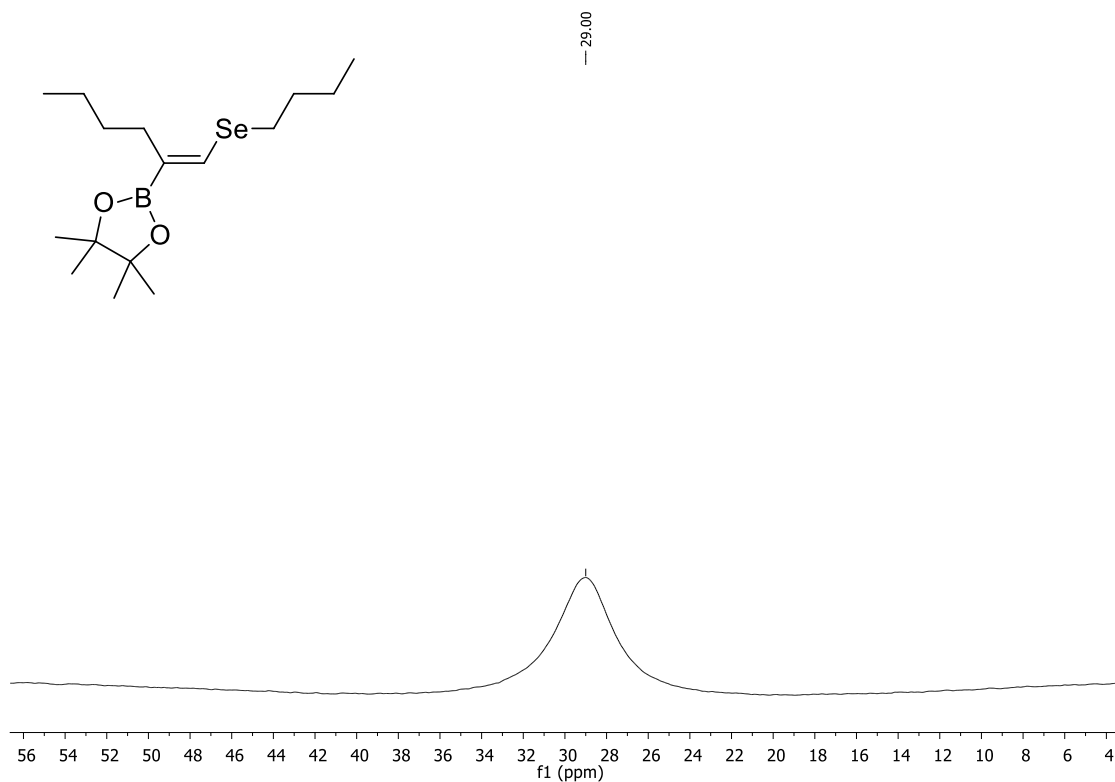
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **1w** (CDCl_3 , 125 MHz)



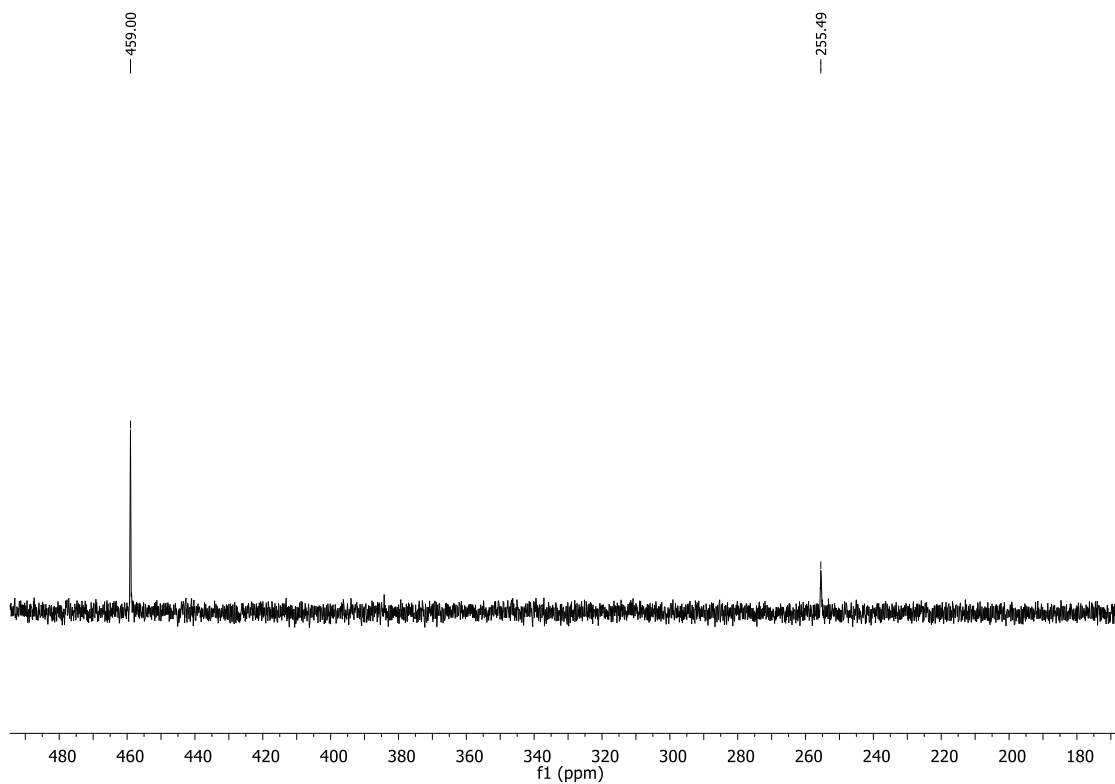
Espectro de RMN de ^1H do composto **2a** (CDCl_3 , 400 MHz)



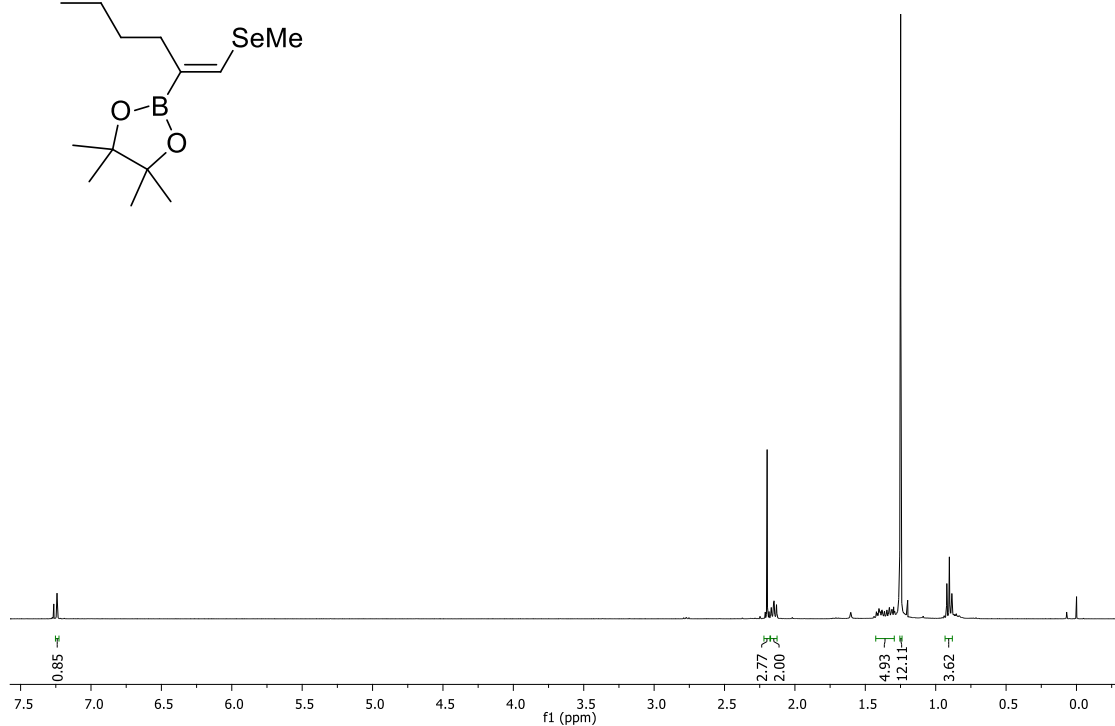
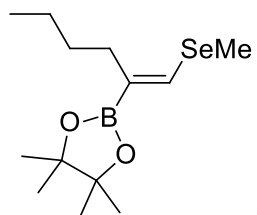
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2a** (CDCl_3 , 100 MHz)



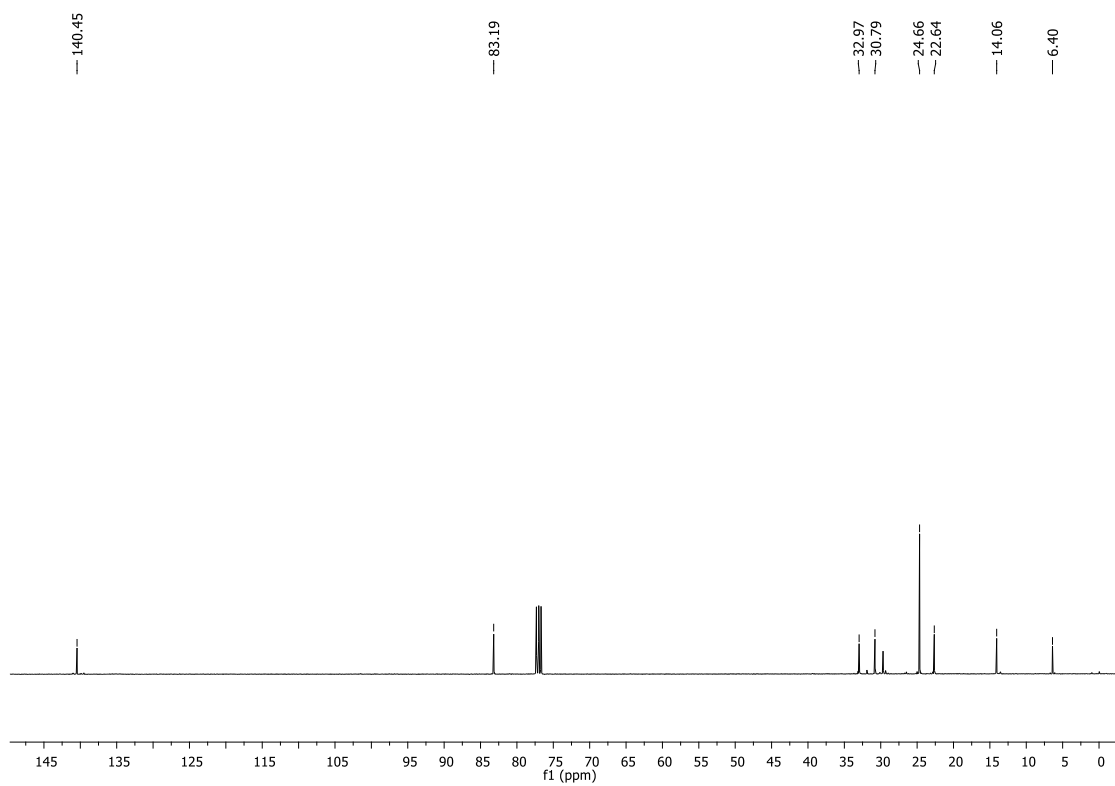
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2a** (CDCl₃, 128 MHz)



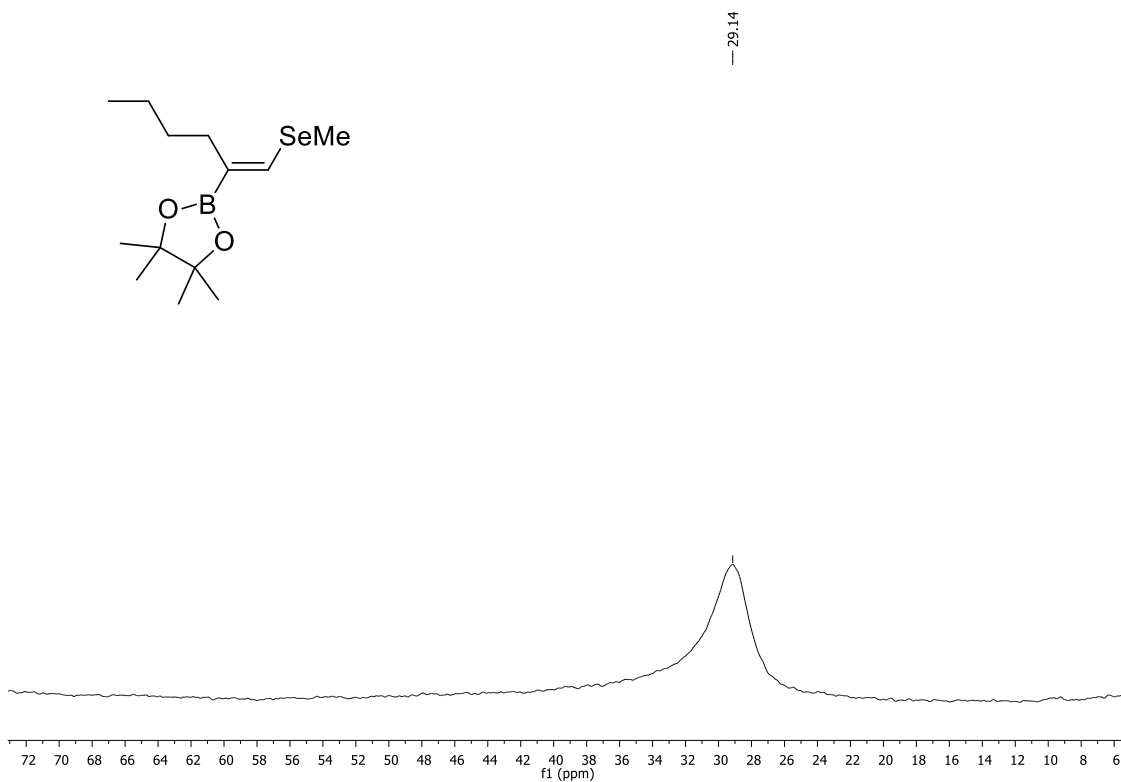
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2a** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



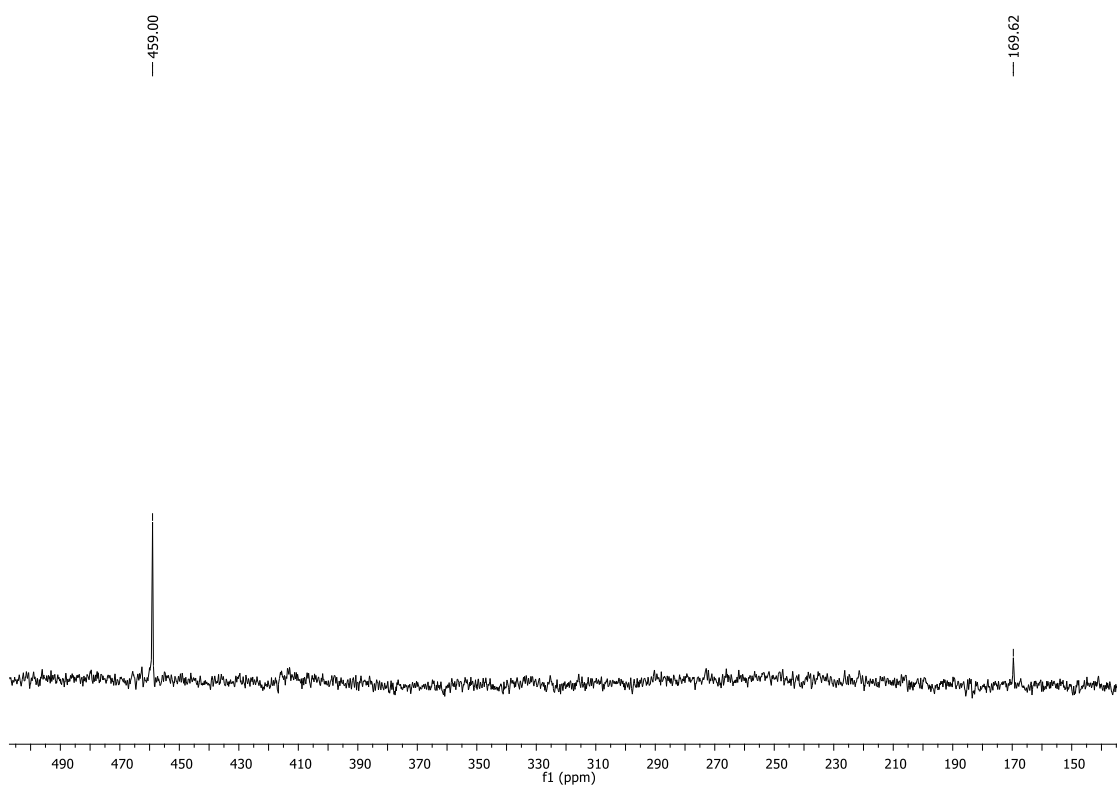
Espectro de RMN de ^1H do composto **2b** (CDCl_3 , 400 MHz)



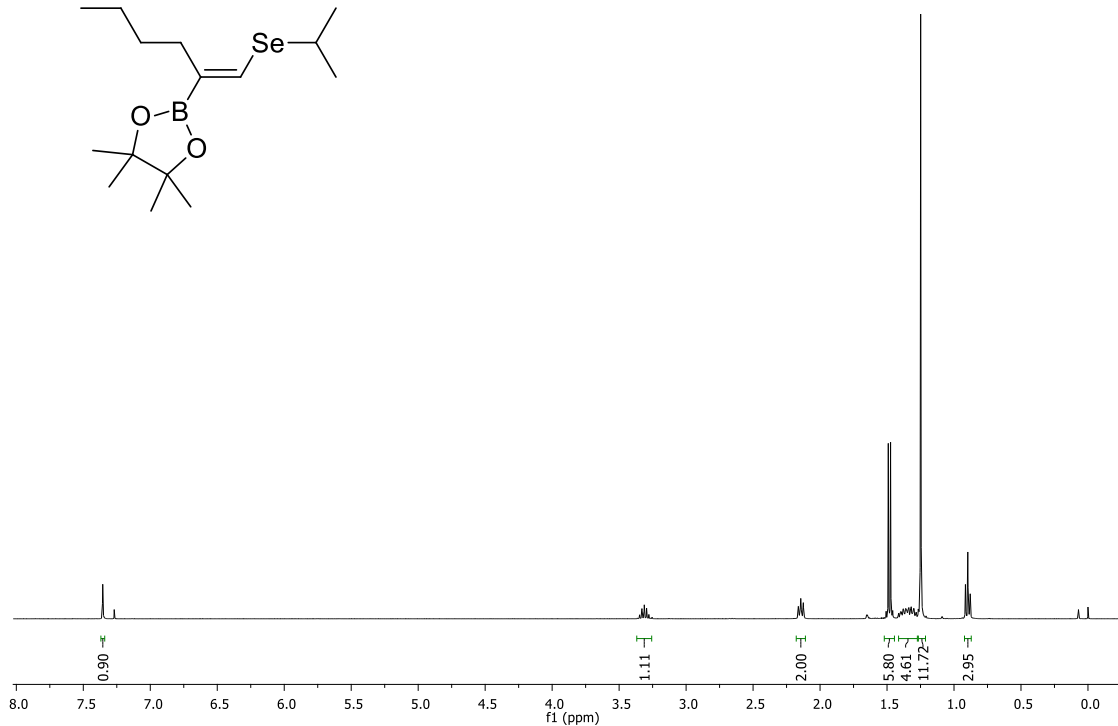
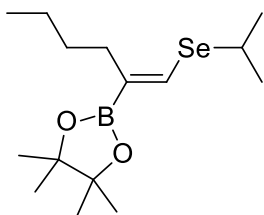
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2b** (CDCl_3 , 100 MHz)



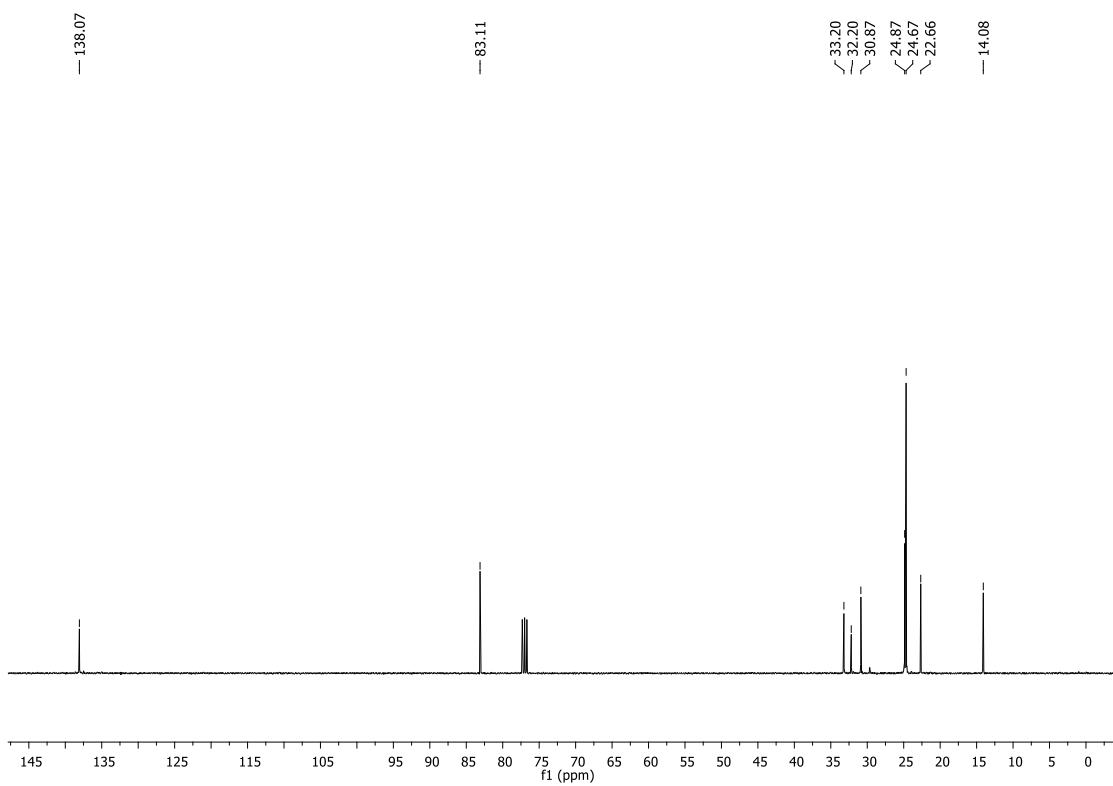
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2b** (CDCl₃, 128 MHz)



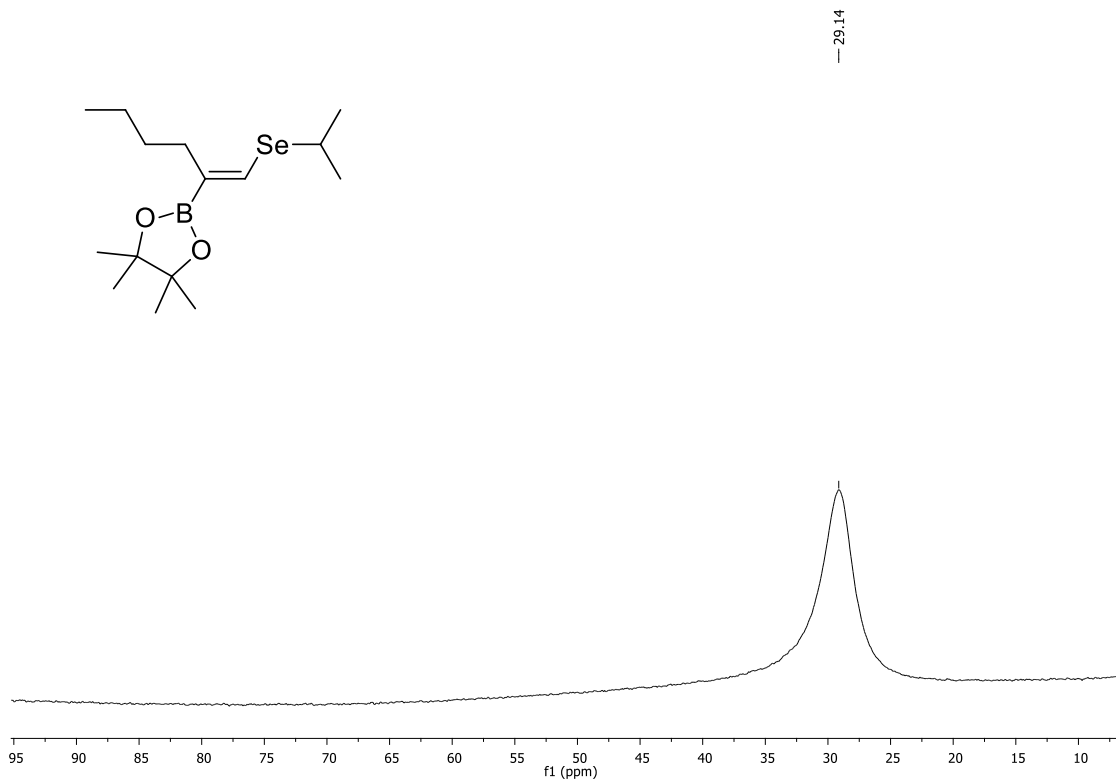
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2b** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



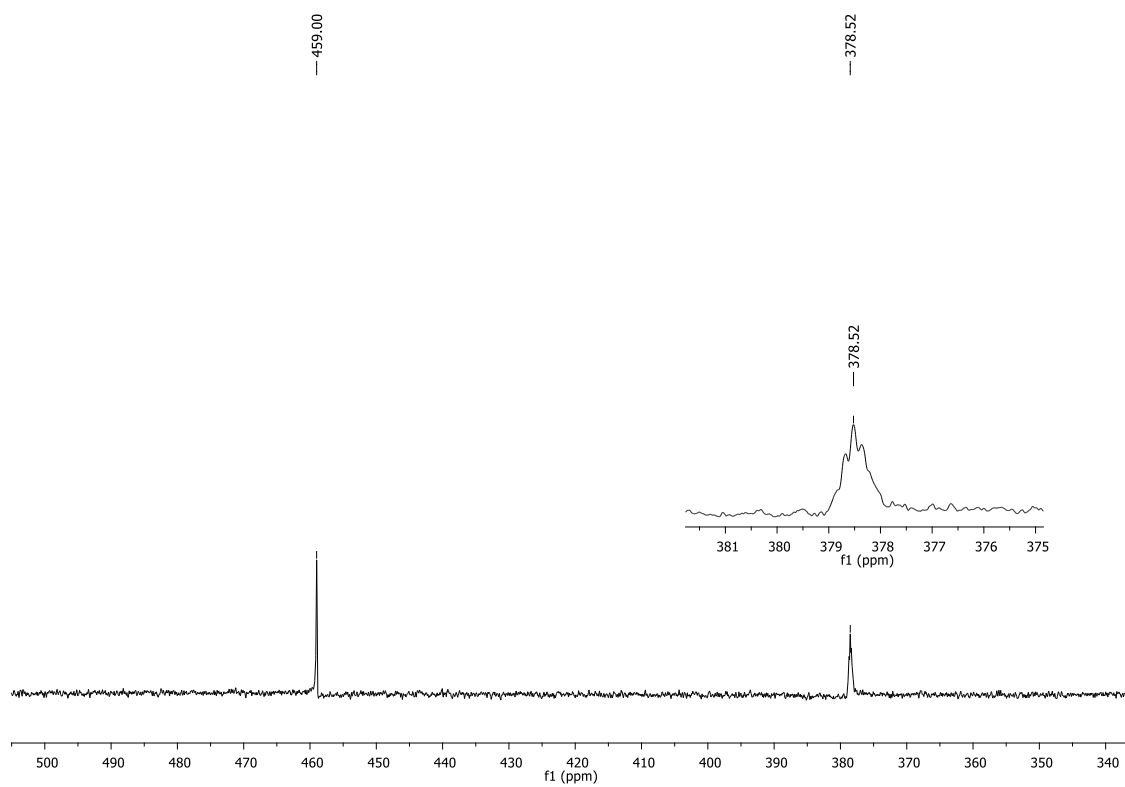
Espectro de RMN de ^1H do composto **2c** (CDCl_3 , 400 MHz)



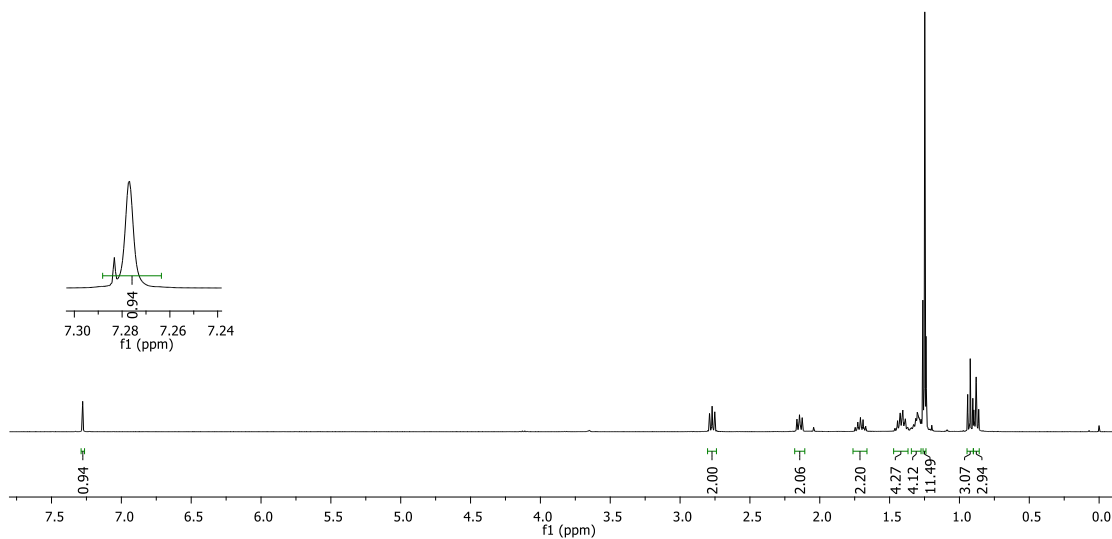
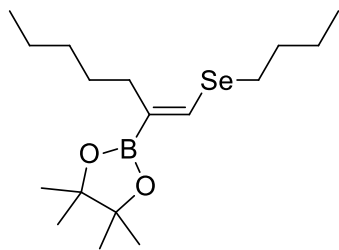
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2c** (CDCl_3 , 100 MHz)



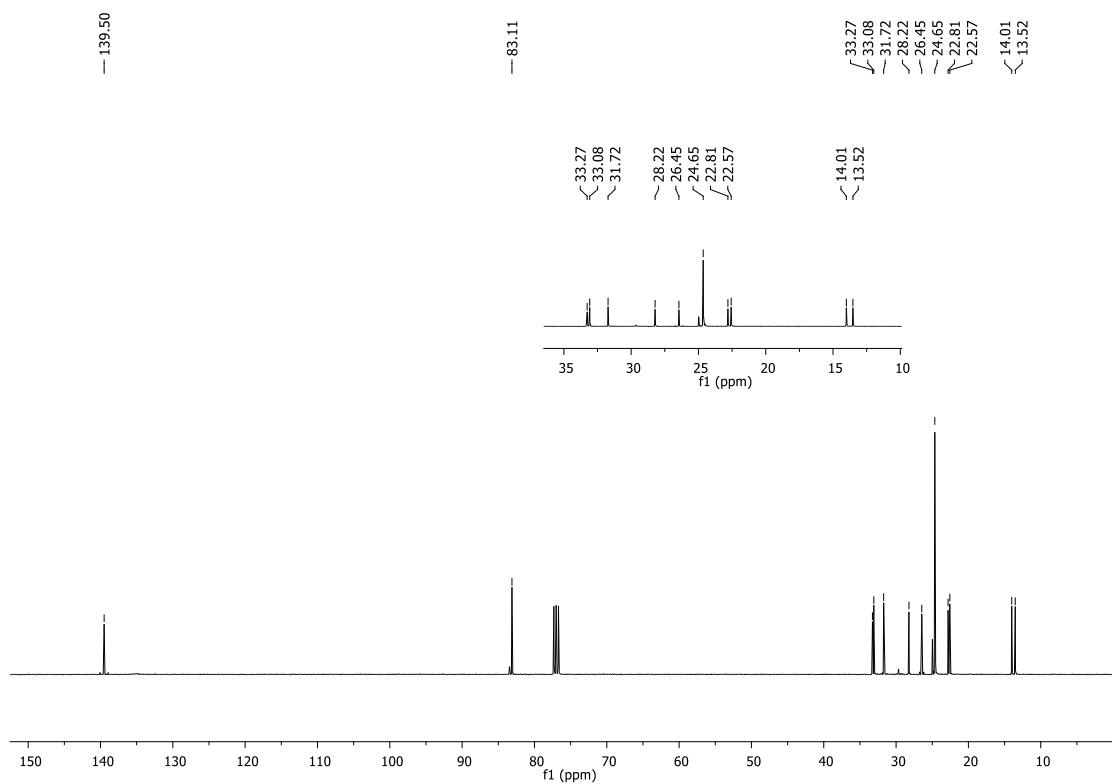
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2c** (CDCl_3 , 128MHz)



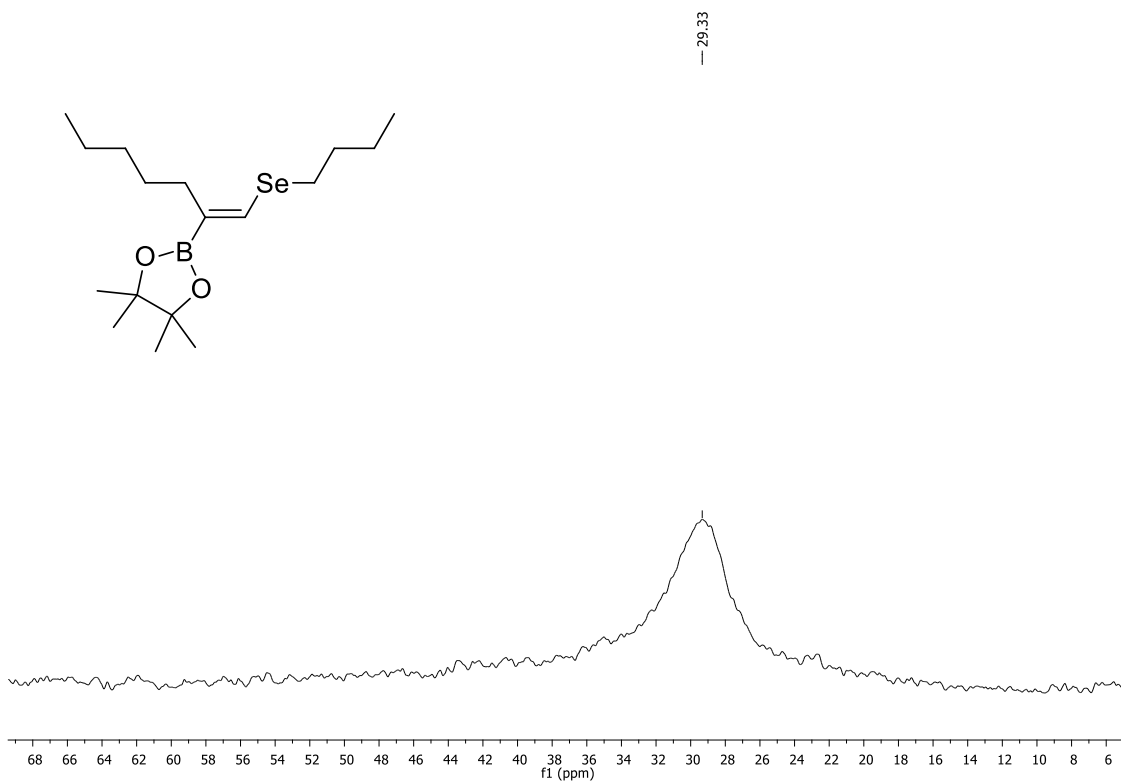
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2c** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



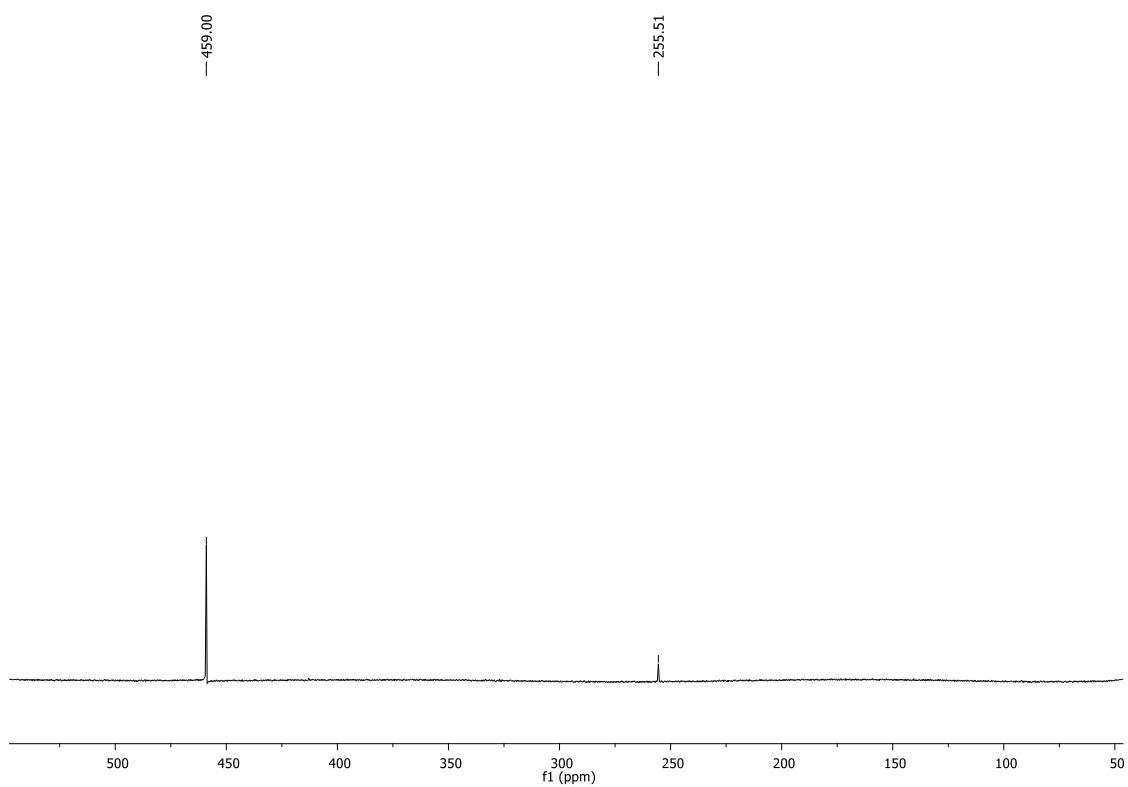
Espectro de RMN de ^1H do composto **2d** (CDCl_3 , 400 MHz)



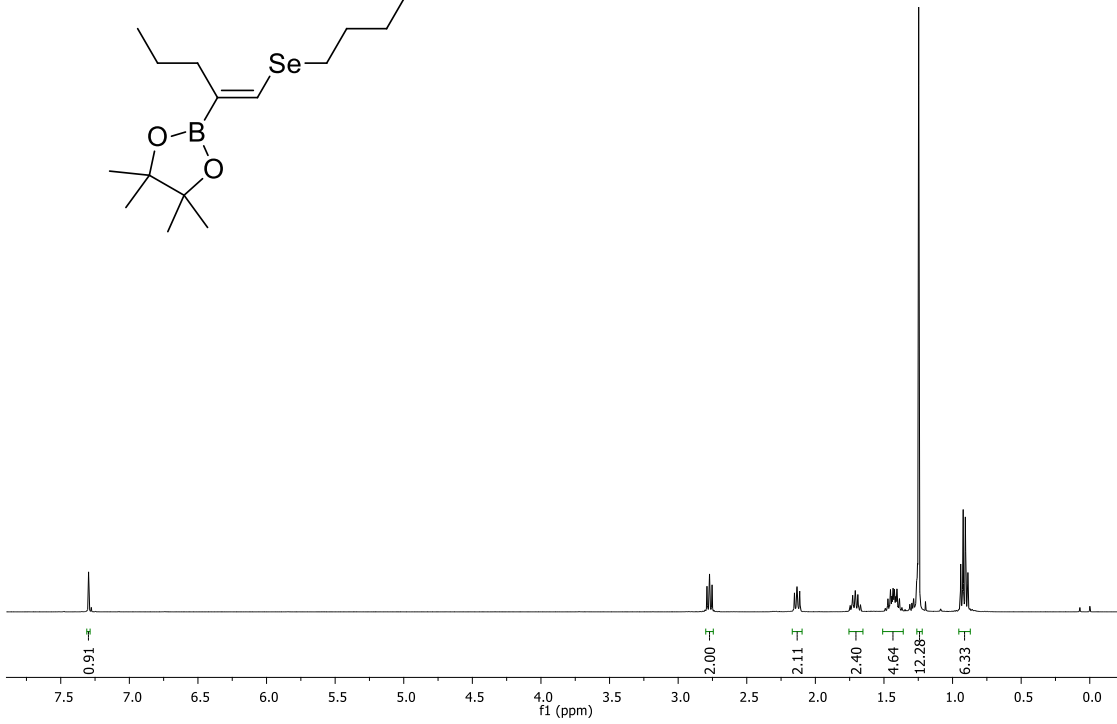
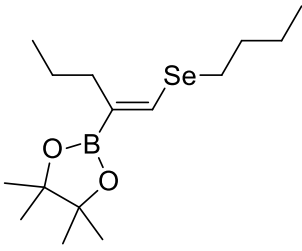
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2d** (CDCl_3 , 100 MHz)



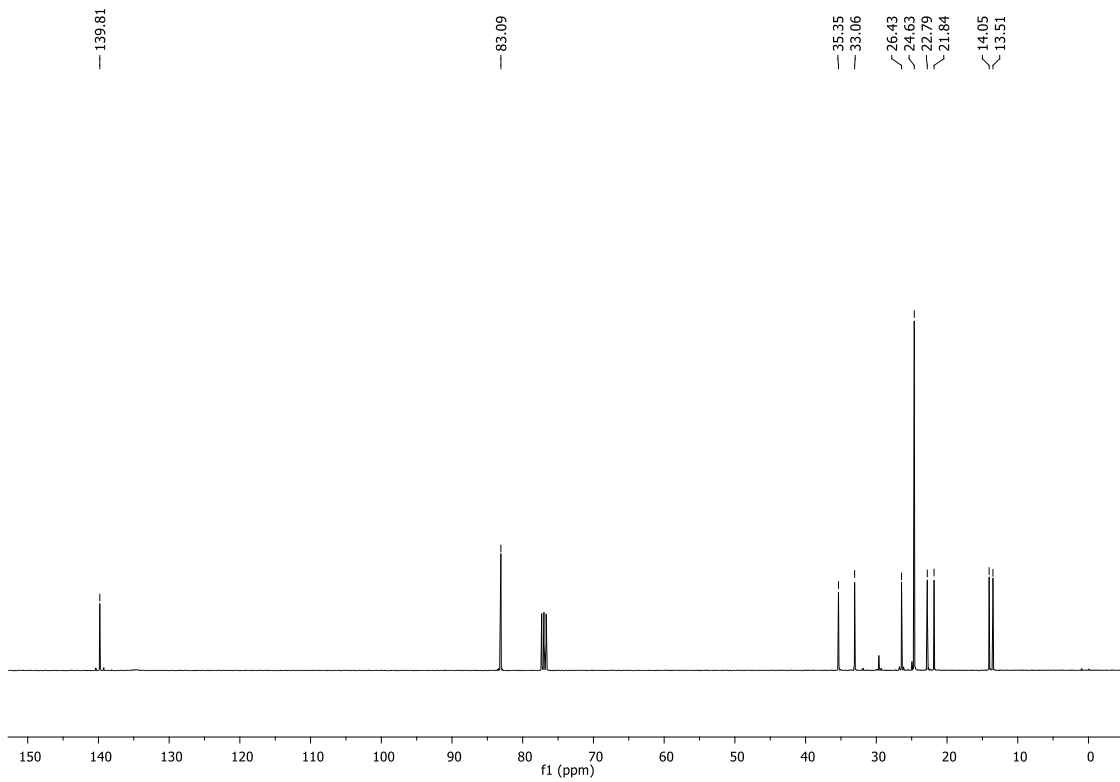
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2d** (CDCl₃, 128 MHz)



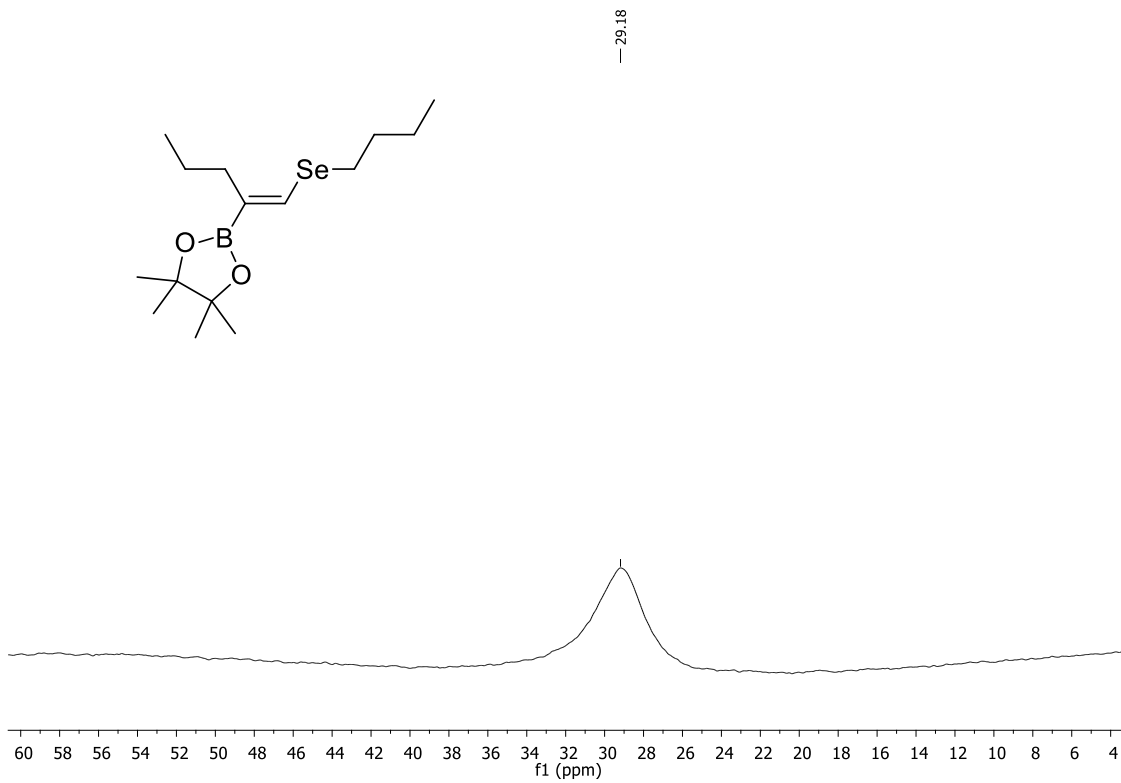
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2d** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



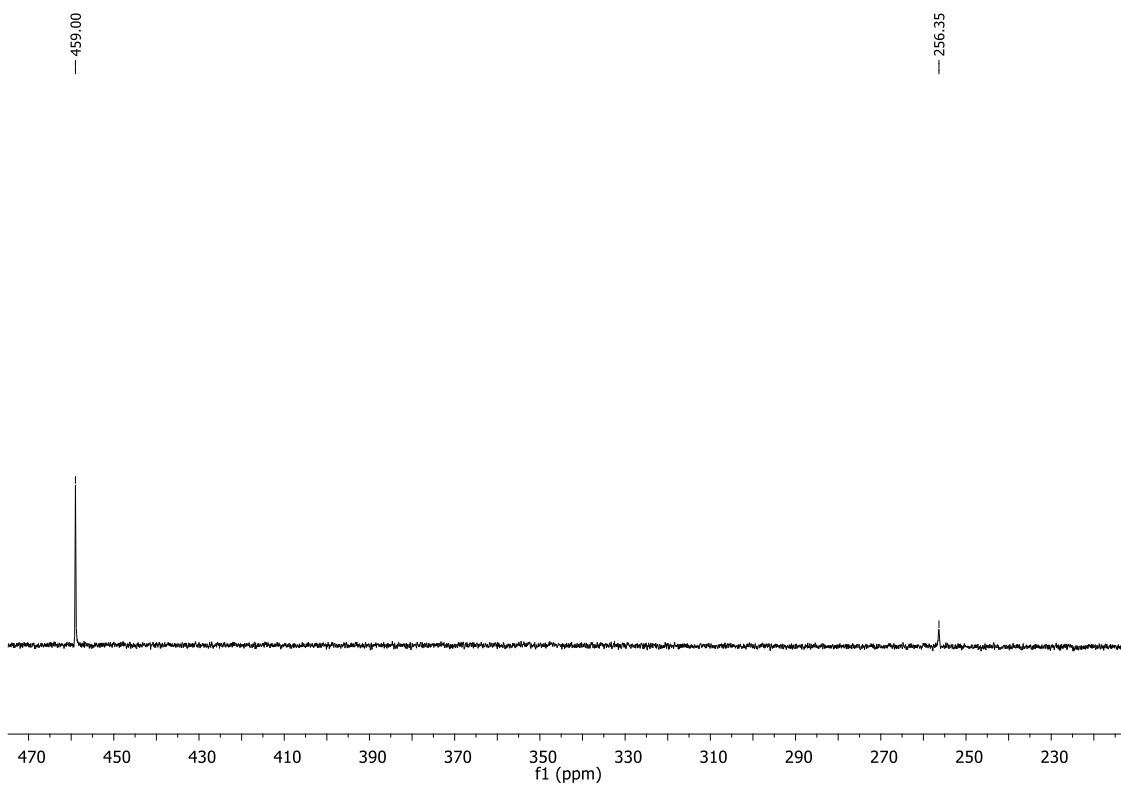
Espectro de RMN de ^1H do composto **2e** (CDCl_3 , 400 MHz)



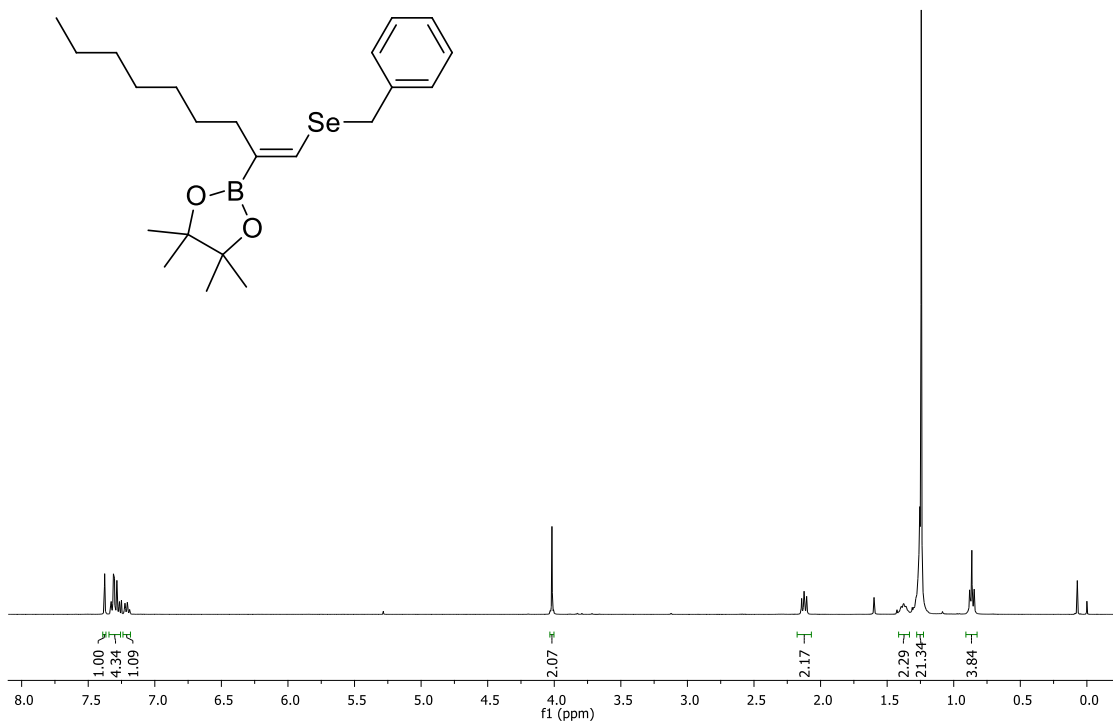
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2e** (CDCl_3 , 100 MHz)



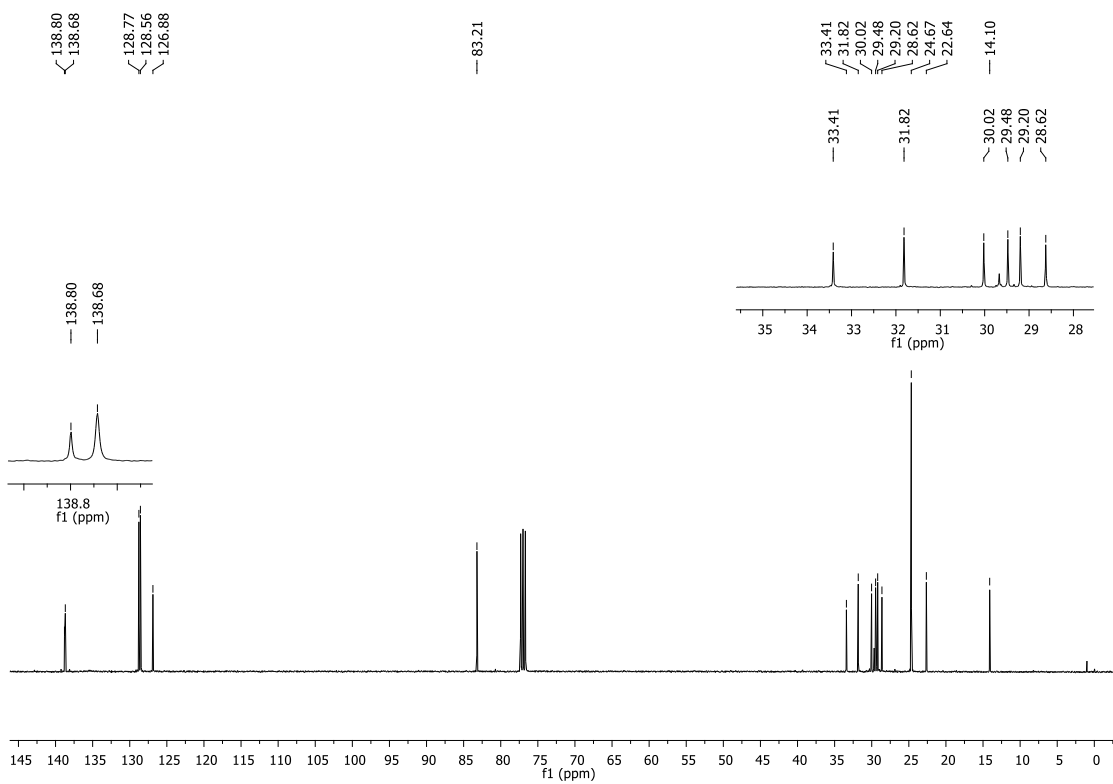
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2e** (CDCl₃, 128 MHz)



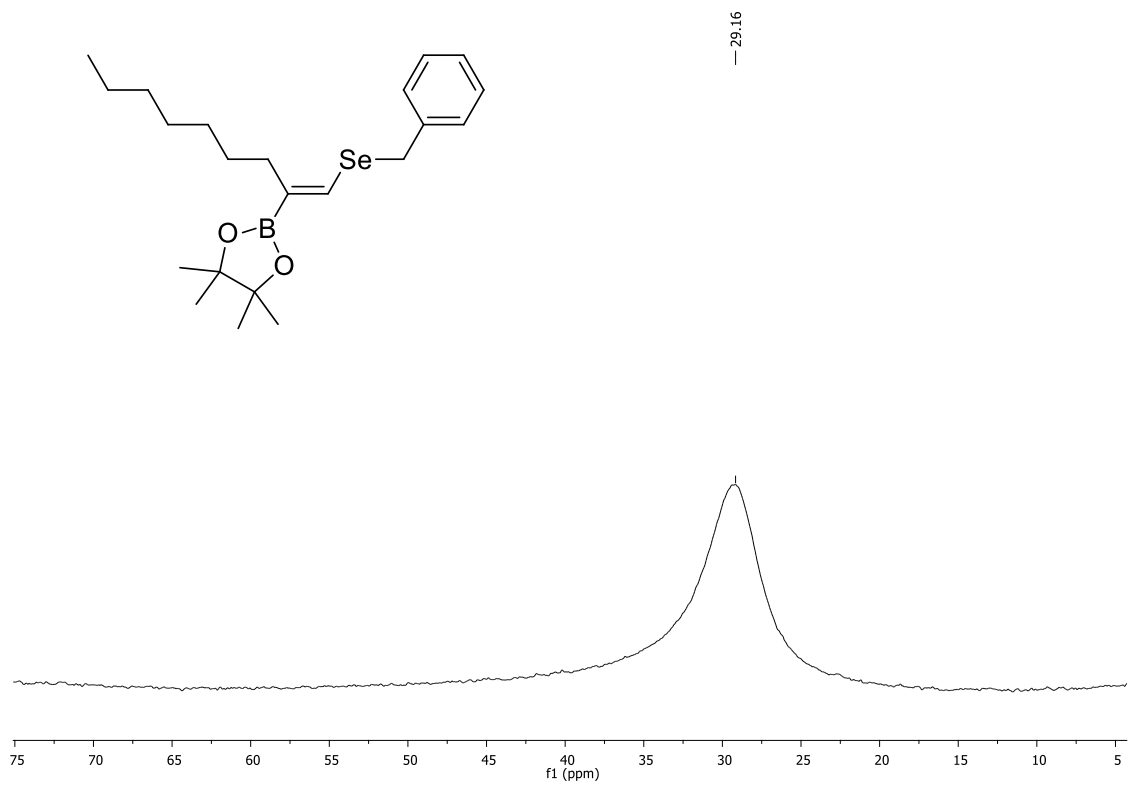
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2e** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



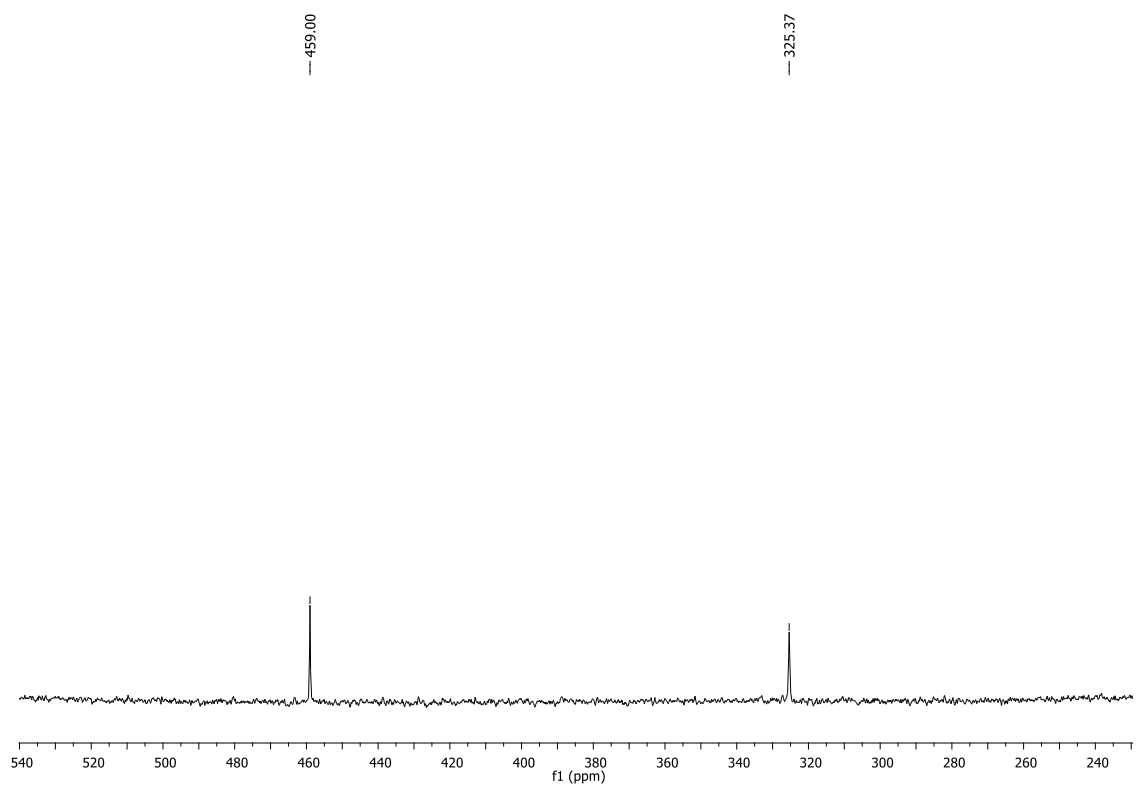
Espectro de RMN de ¹H do composto **2f** (CDCl₃, 400 MHz)



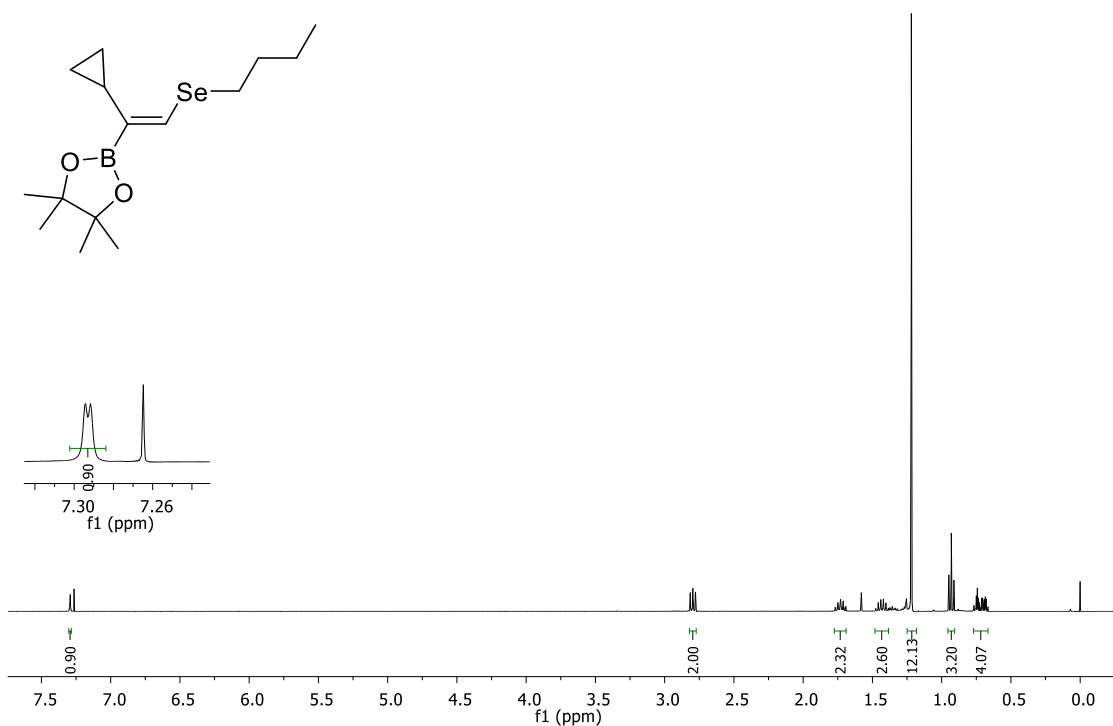
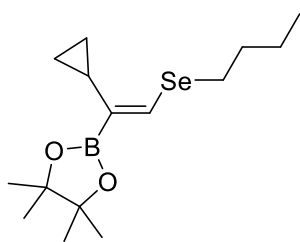
Espectro de RMN de ¹³C do composto **2f** (CDCl₃, 100 MHz)



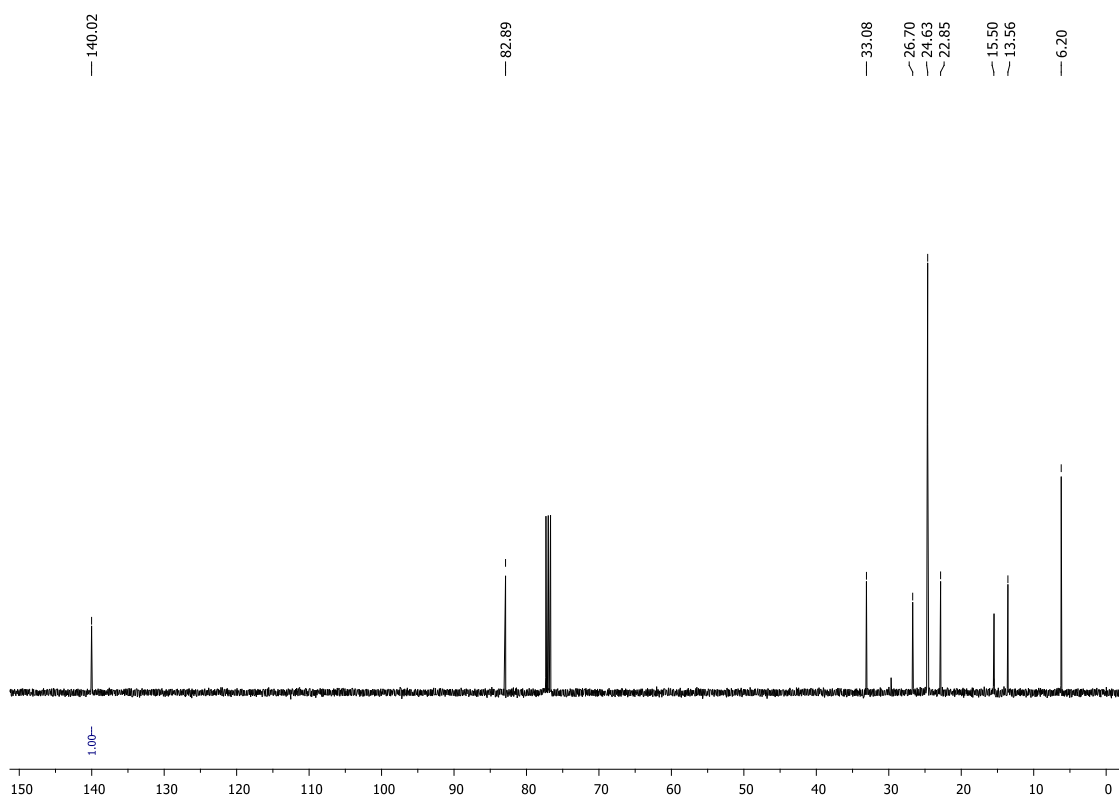
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2f** (CDCl_3 , 128 MHz)



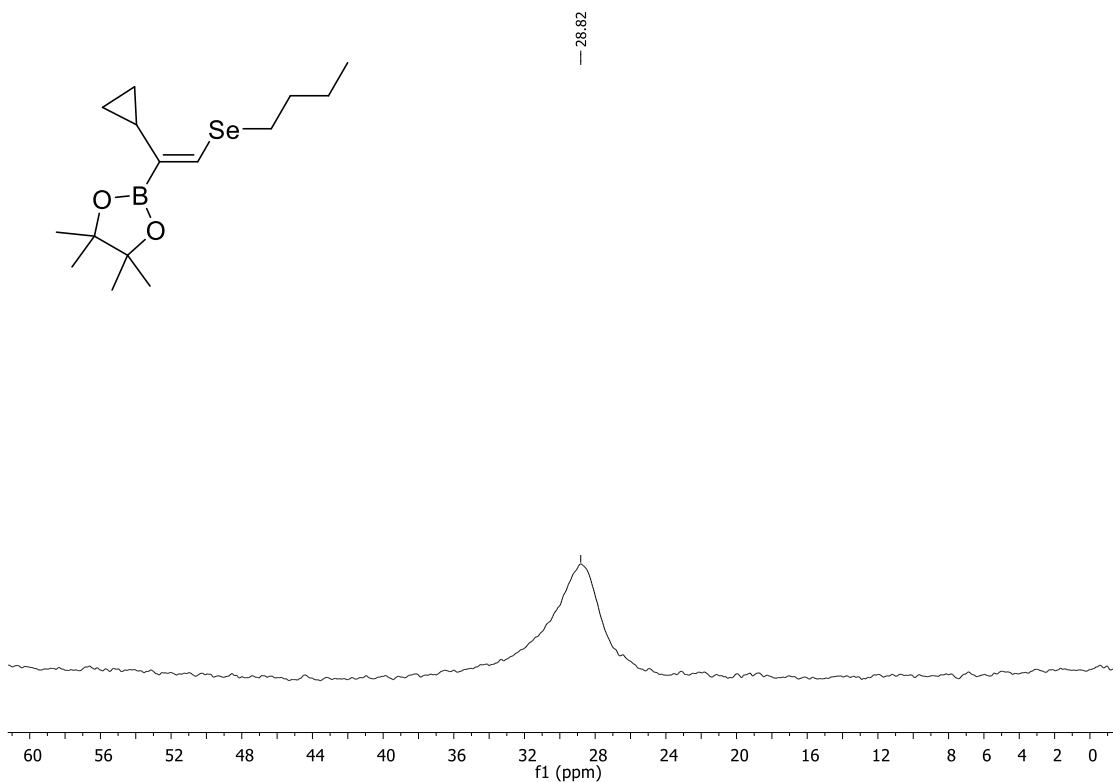
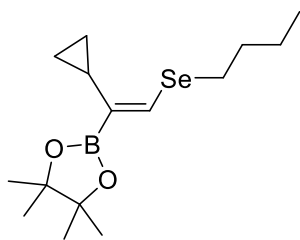
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2f** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



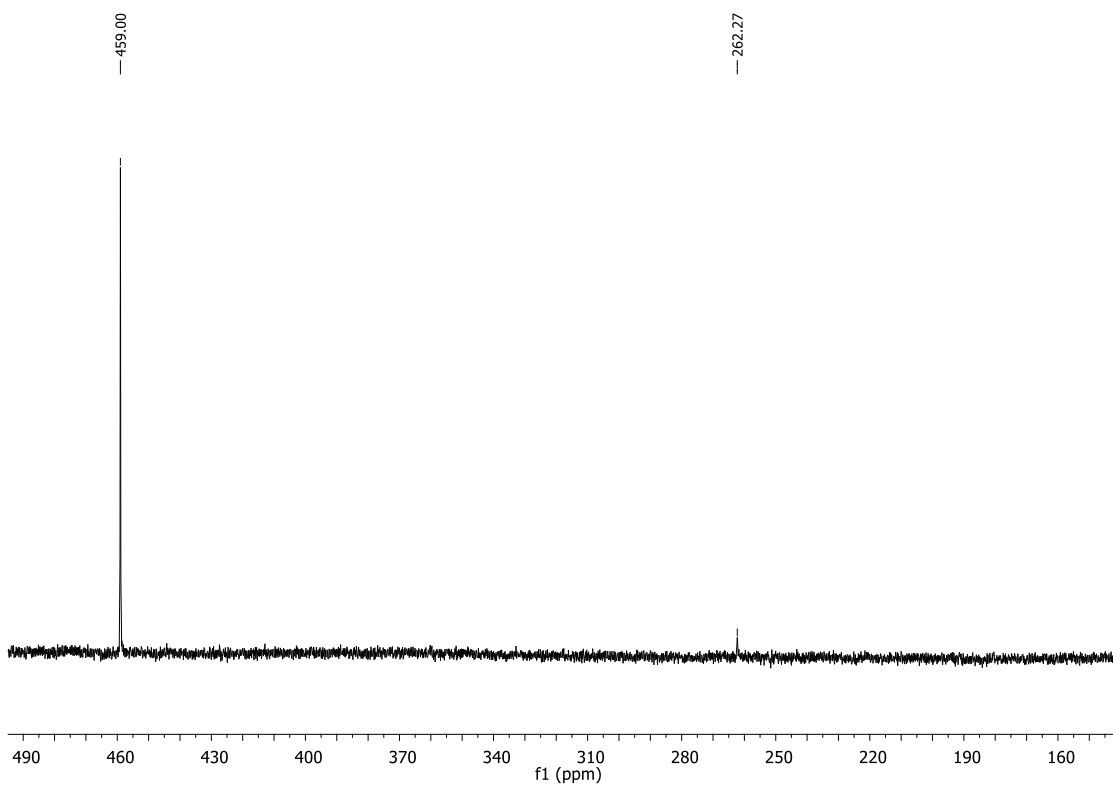
Espectro de RMN de ¹H do composto **2g** (CDCl₃, 400 MHz)



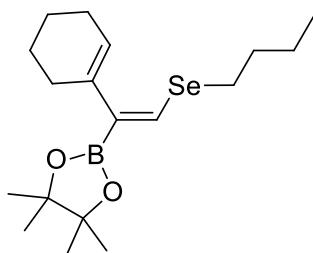
Espectro de RMN de ¹³C do composto **2g** (CDCl₃, 100 MHz)



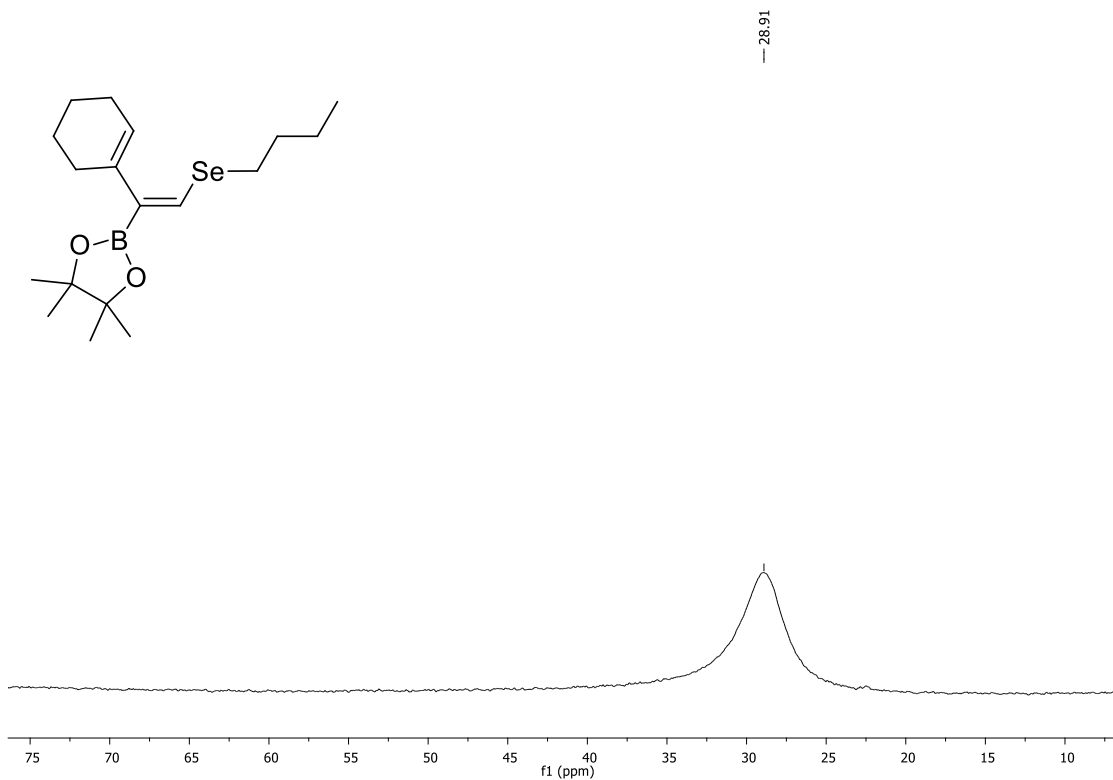
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2g** (CDCl_3 , 128 MHz)



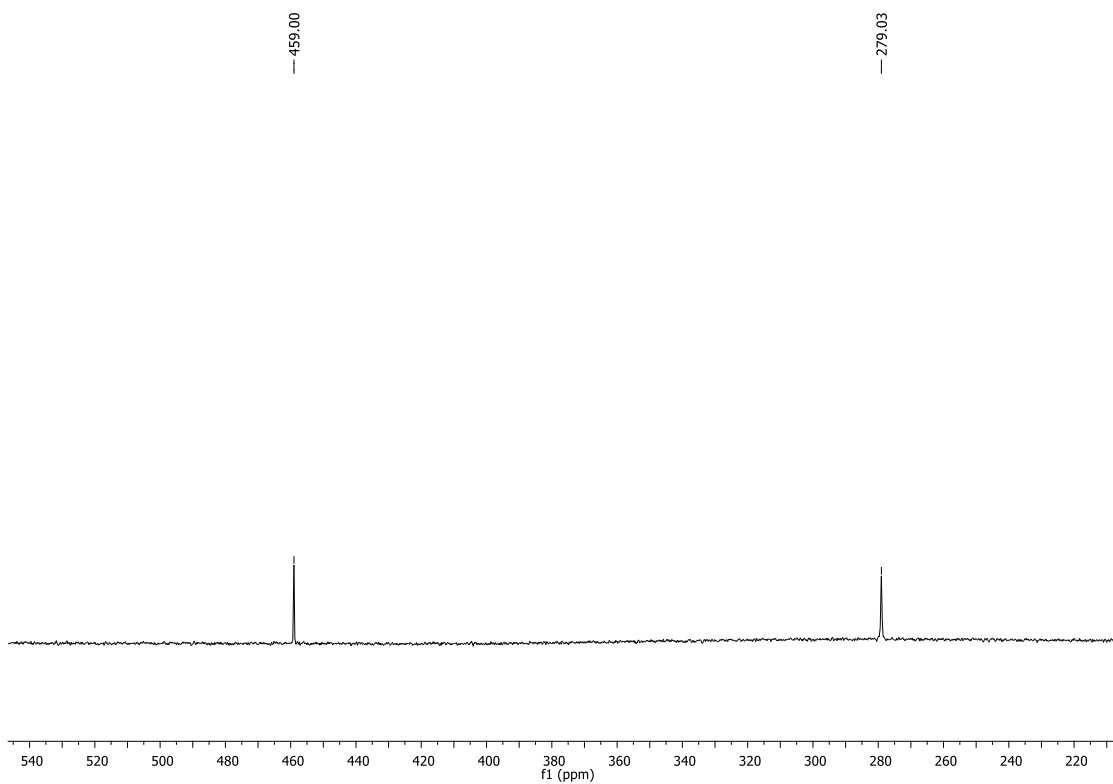
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2g** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



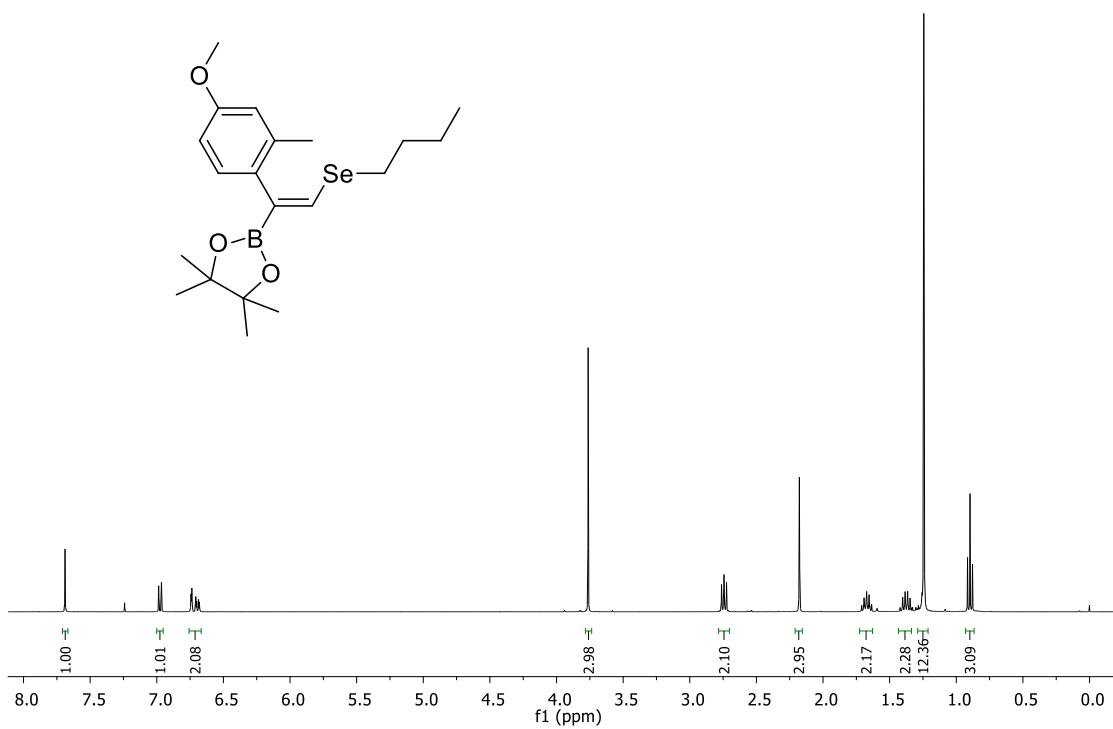
Espectro de RMN de ¹H do composto **2h** (CDCl₃, 400 MHz)



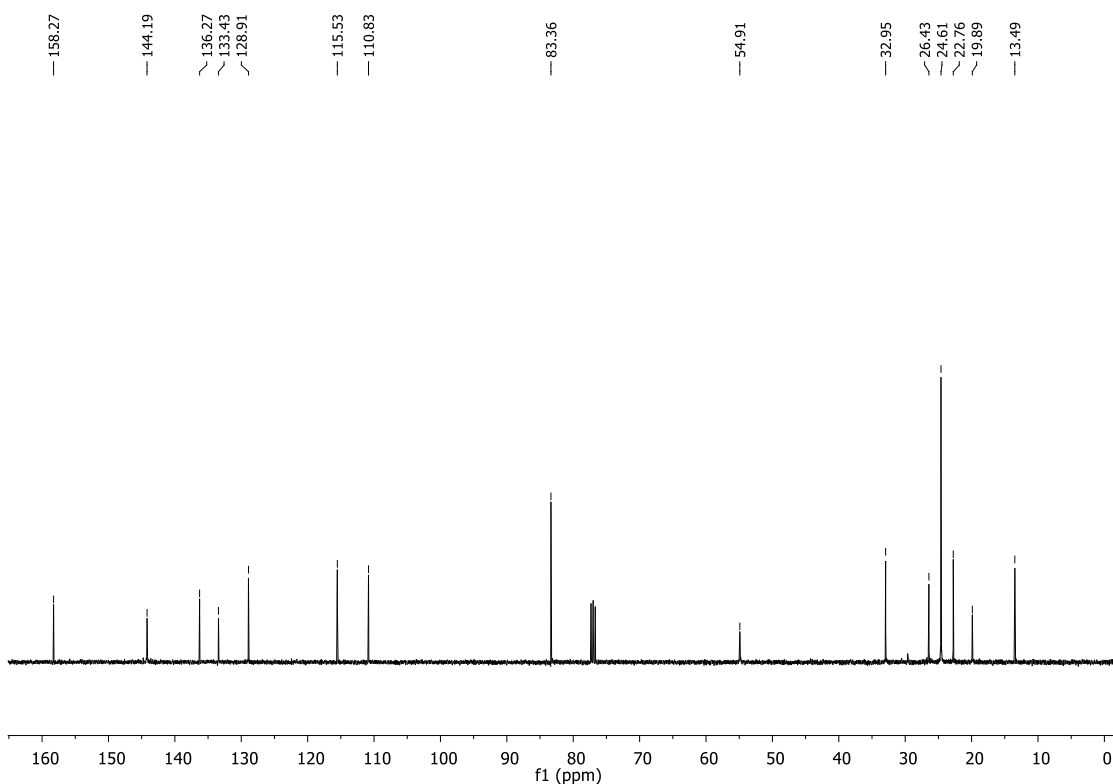
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2h** (CDCl₃, 128 MHz)



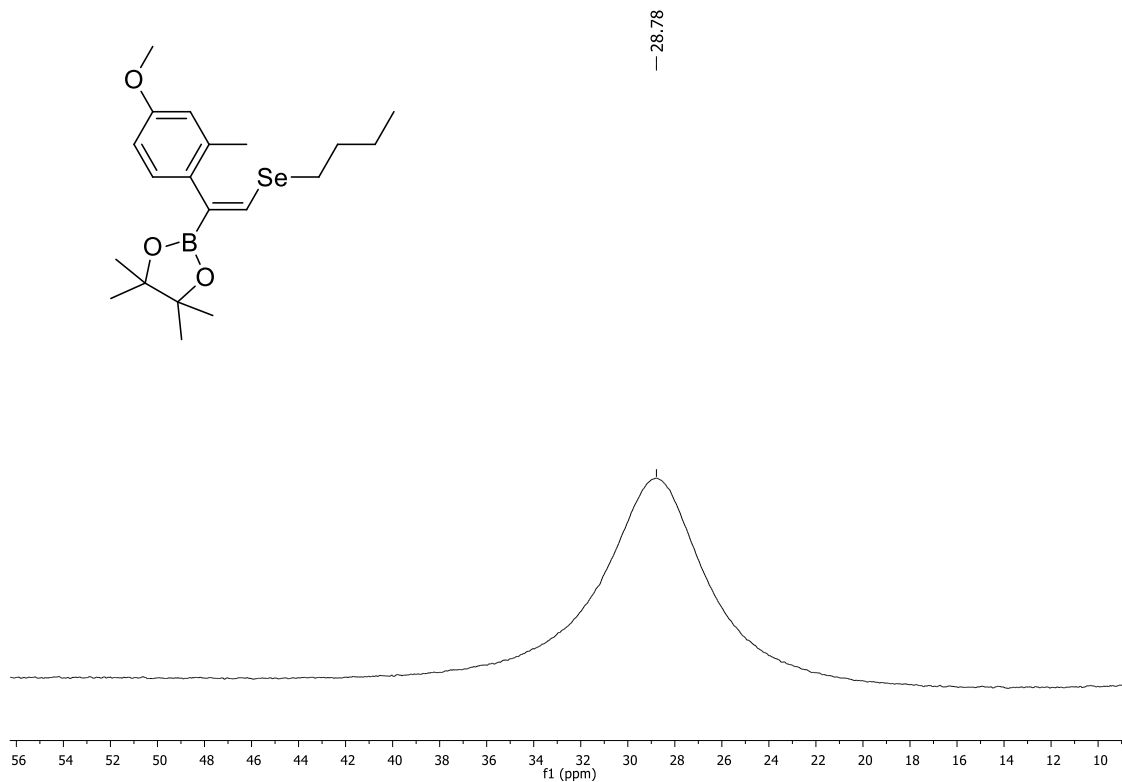
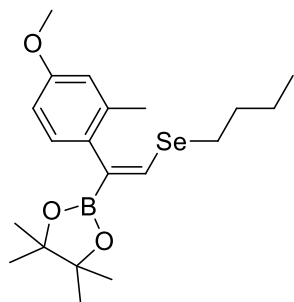
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2h** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



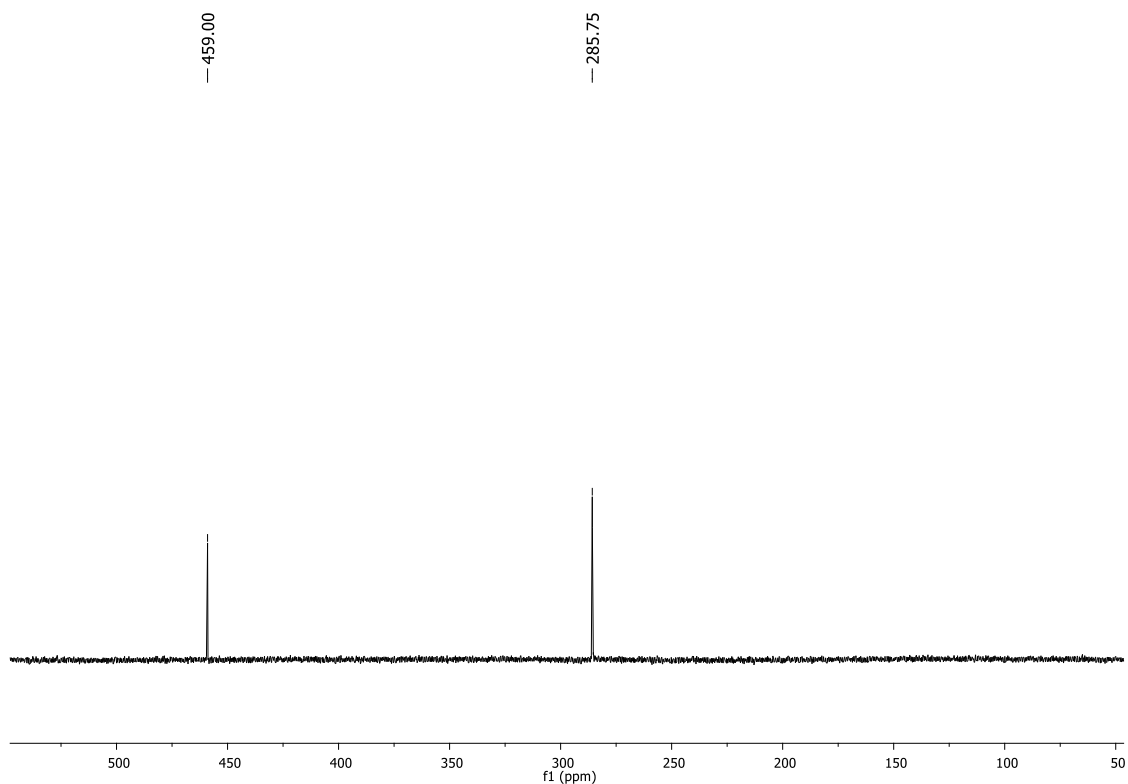
Espectro de RMN de ^1H do composto **2i** (CDCl₃, 400 MHz)



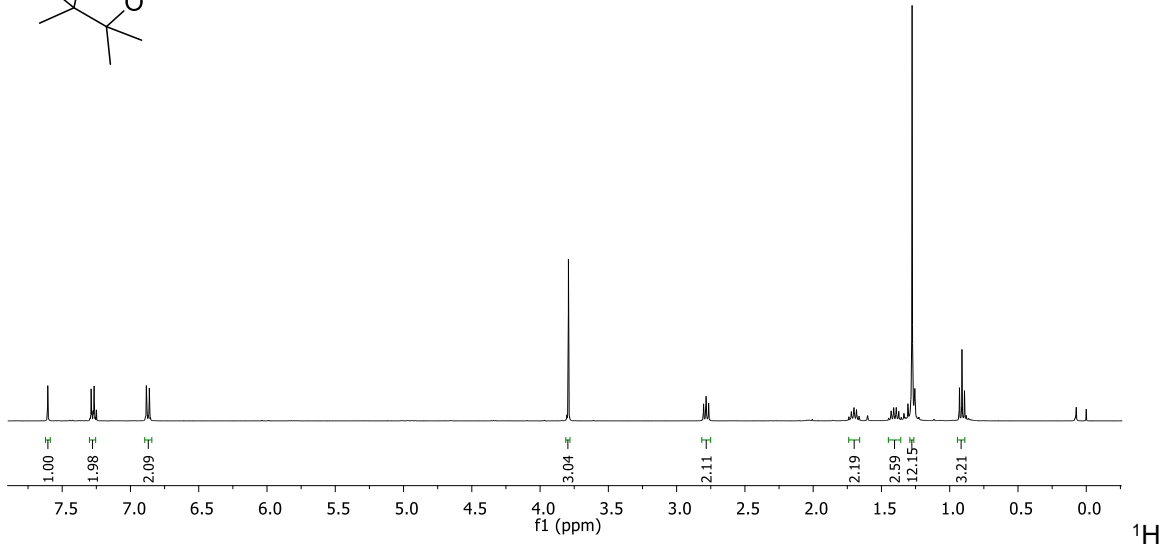
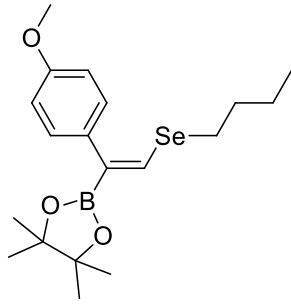
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2i** (CDCl₃, 100 MHz)



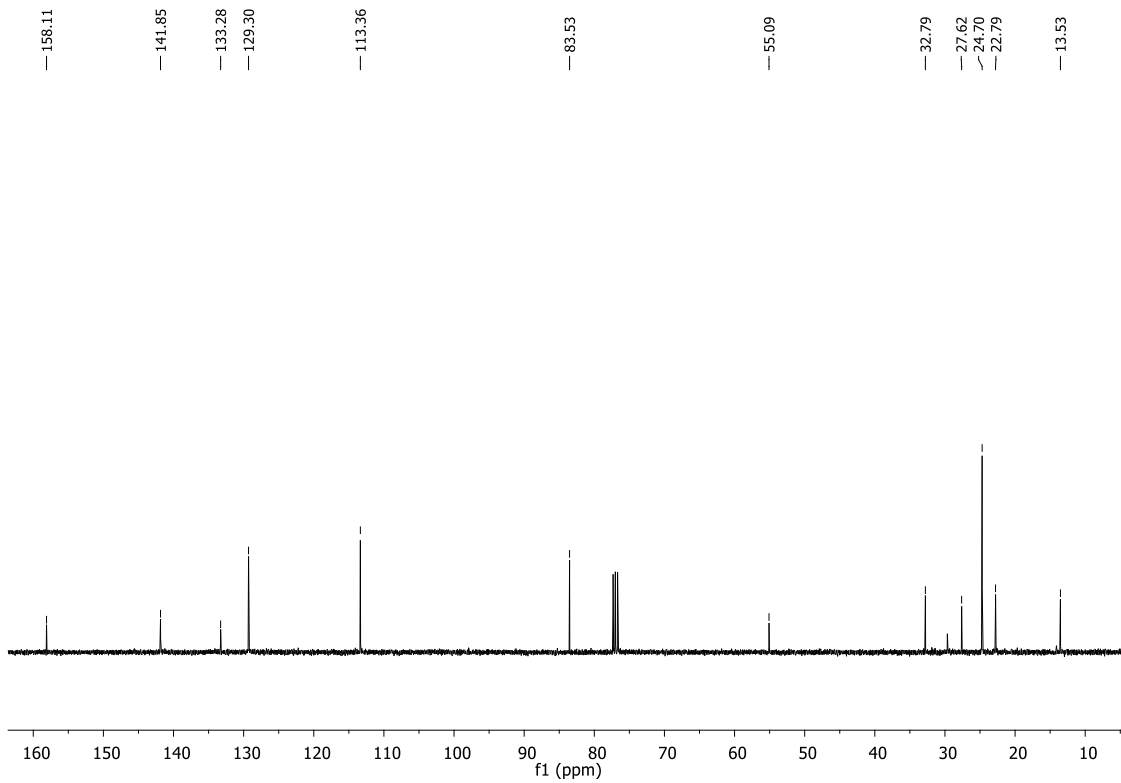
Espectro de RMN de ¹¹B do composto **2i** (CDCl₃, 128 MHz)



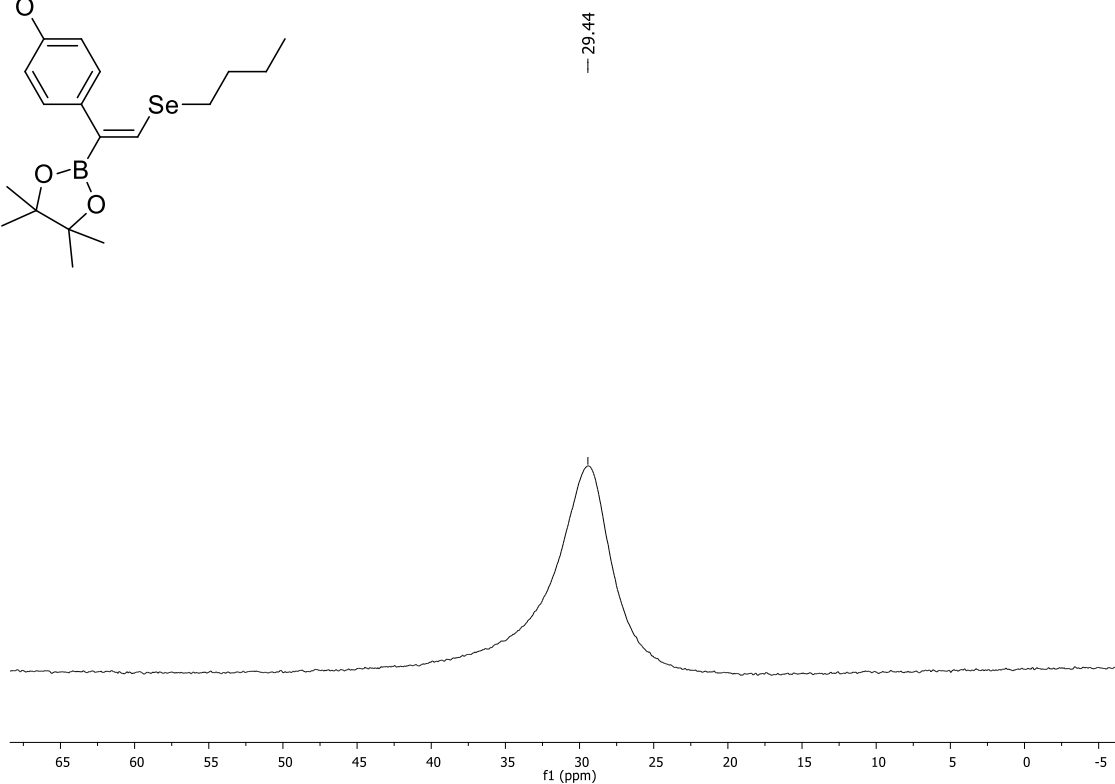
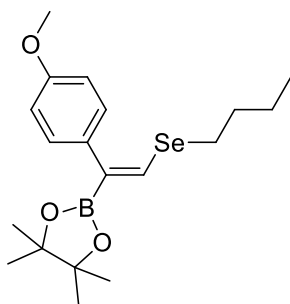
Espectro de RMN de ⁷⁷Se do composto **2i** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



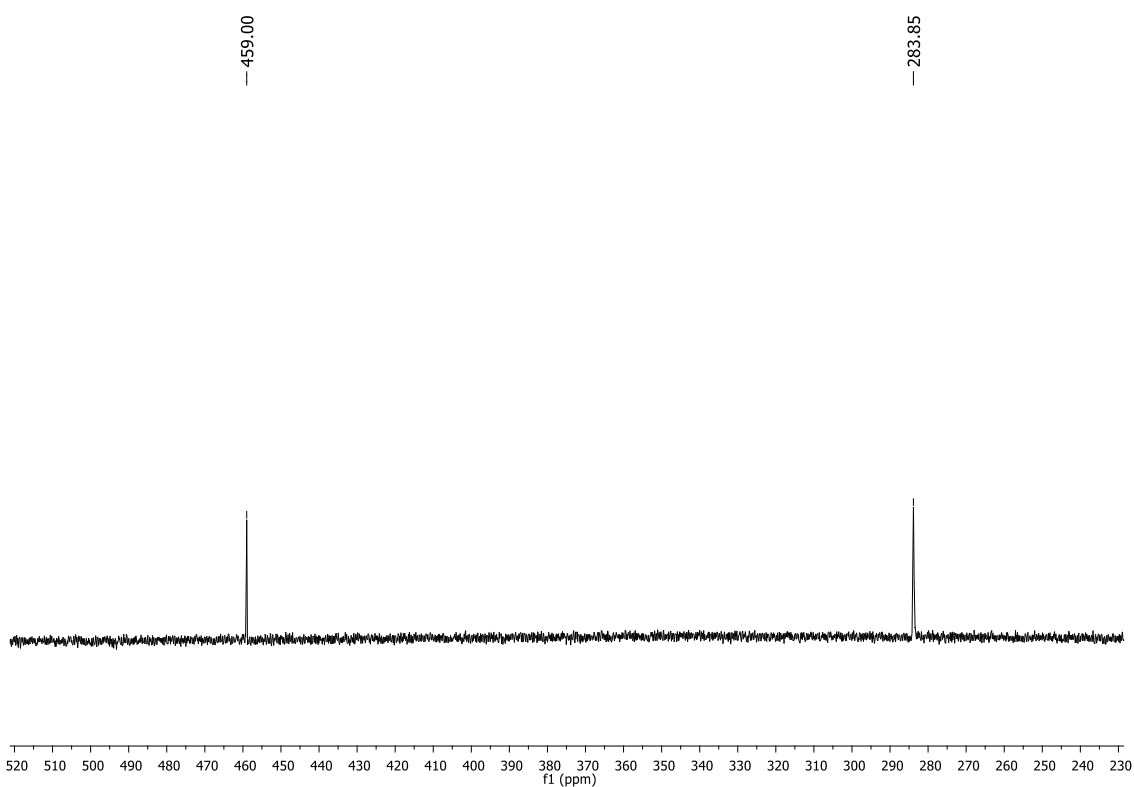
Espectro de RMN de ^1H do composto **2j** (CDCl_3 , 400 MHz)



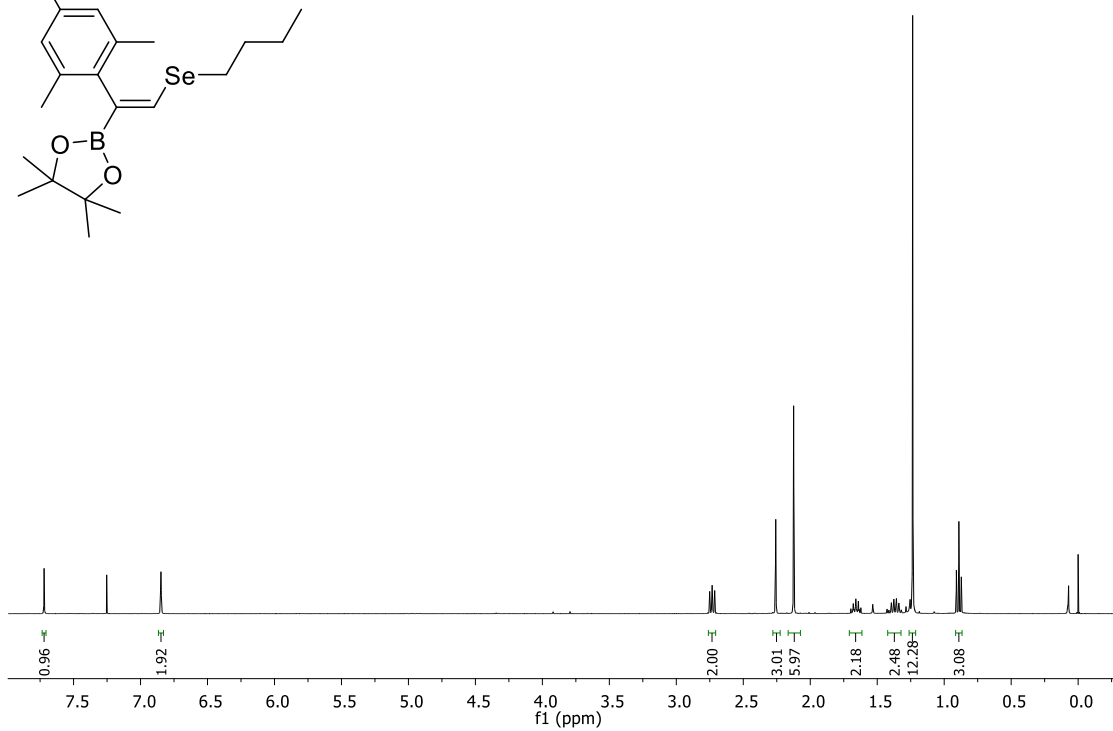
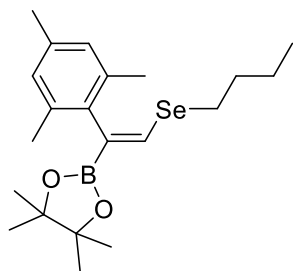
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2j** (CDCl_3 , 100 MHz)



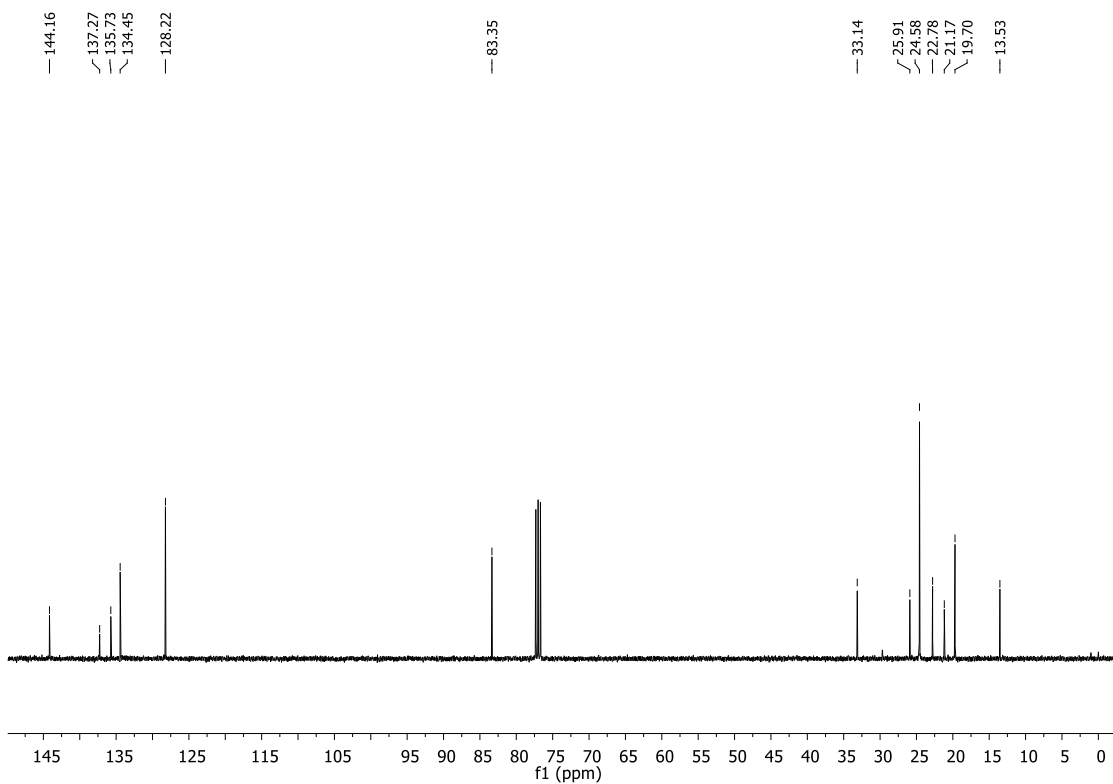
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2j** (CDCl_3 , 128 MHz)



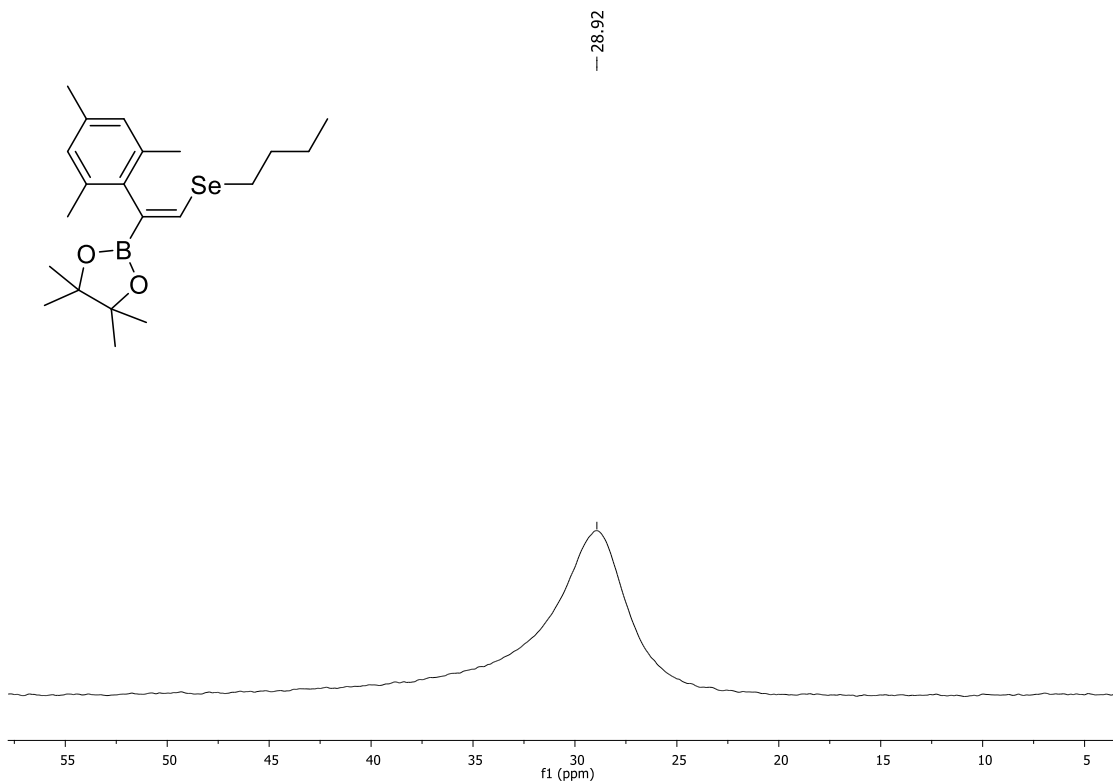
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2j** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



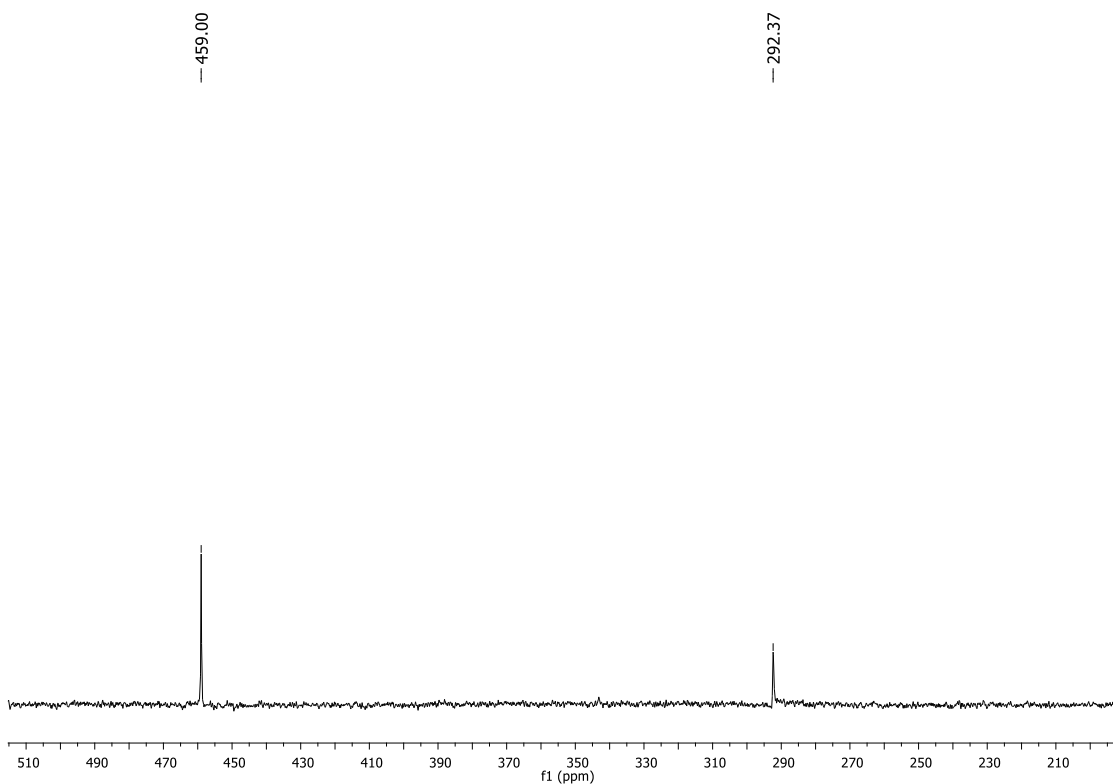
Espectro de RMN de ^1H do composto **2k** (CDCl_3 , 400 MHz)



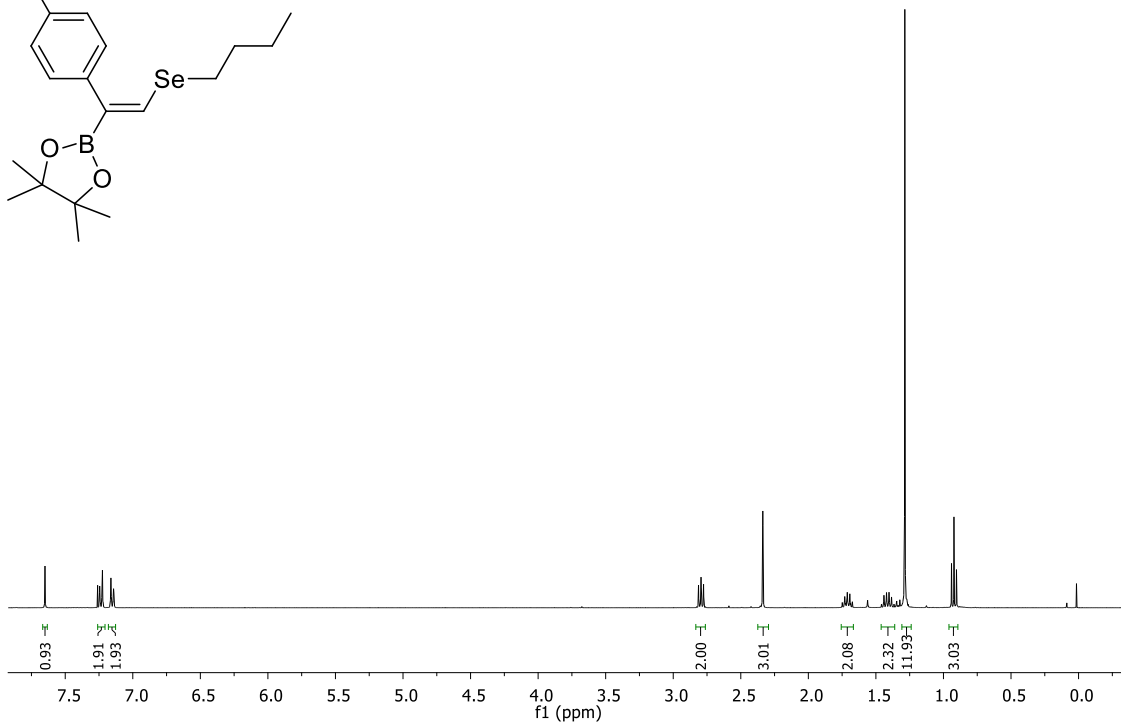
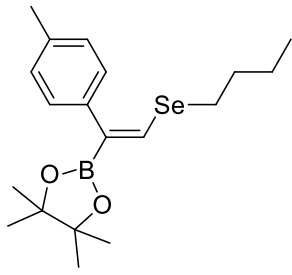
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2k** (CDCl_3 , 100 MHz)



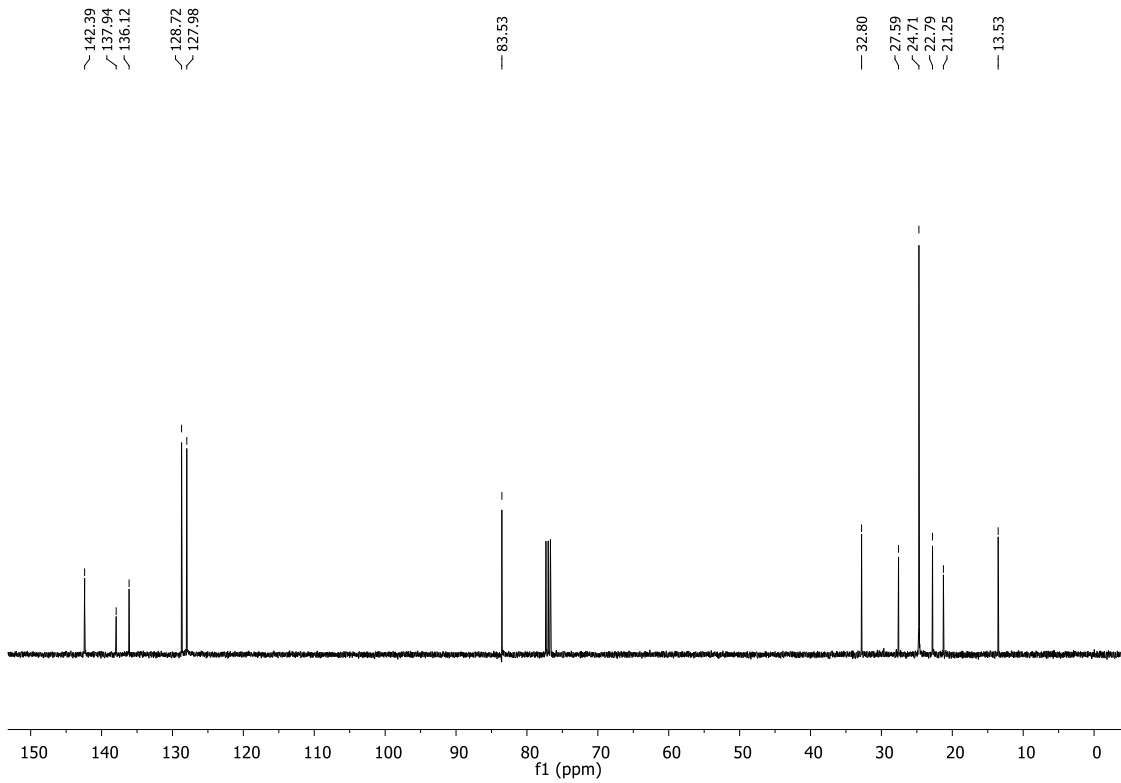
Espectro de RMN de ¹¹B do composto **2k** (CDCl₃, 128 MHz)



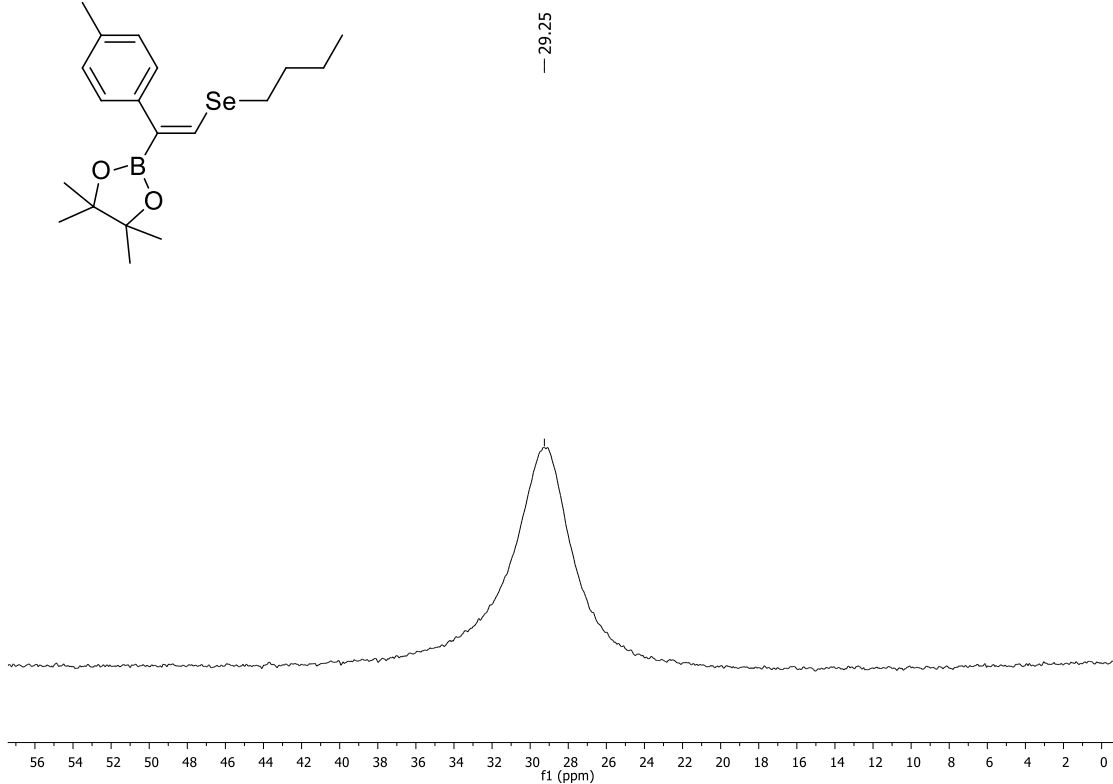
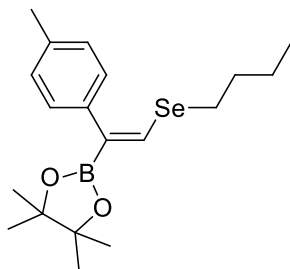
Espectro de RMN de ⁷⁷Se do composto **2k** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



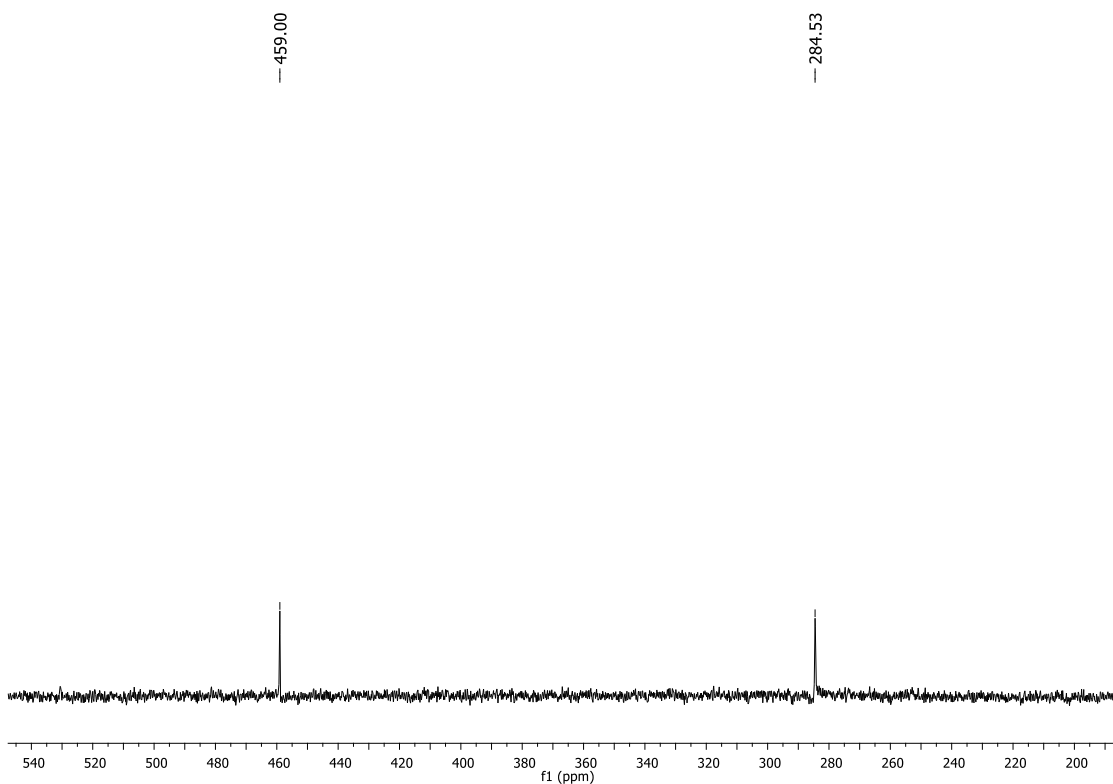
Espectro de RMN de ^1H do composto **2I** (CDCl_3 , 400 MHz)



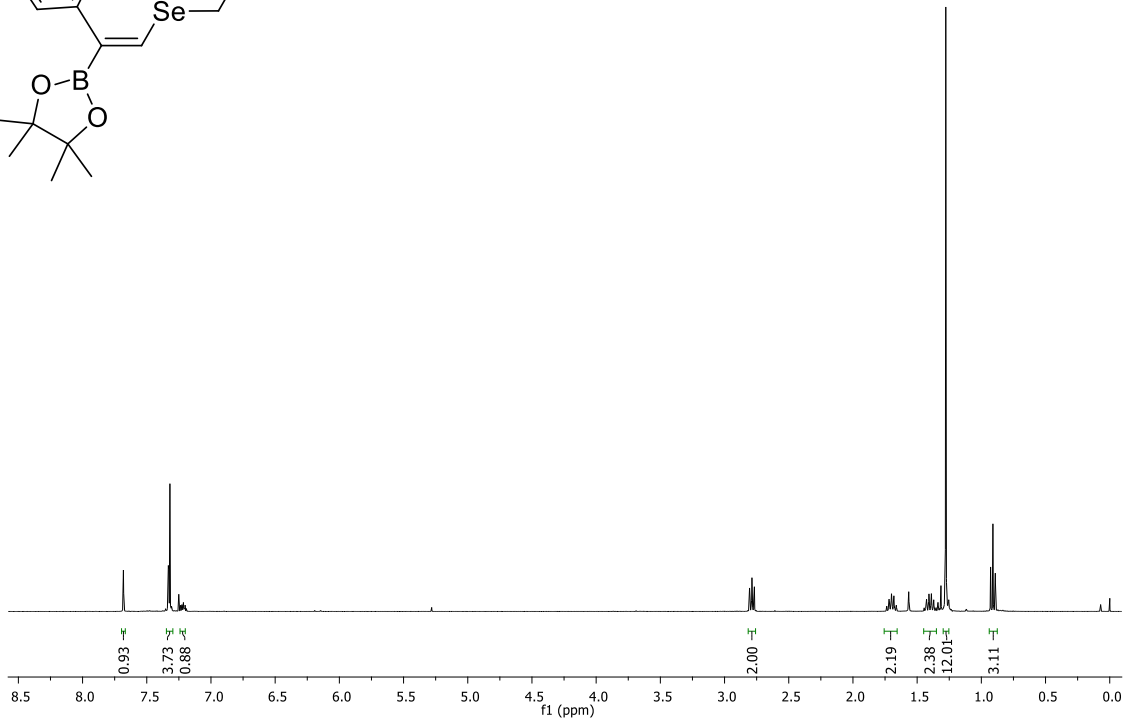
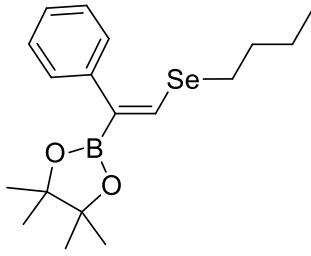
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2I** (CDCl_3 , 100 MHz)



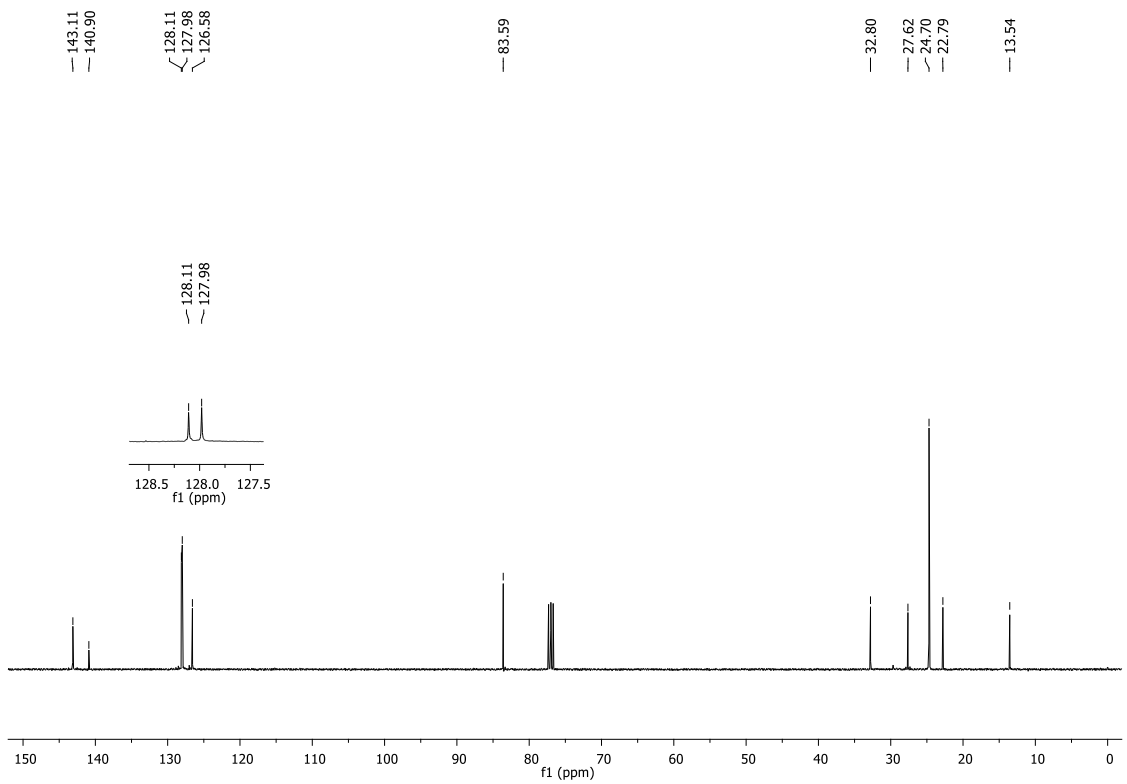
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2I** (CDCl_3 , 128 MHz)



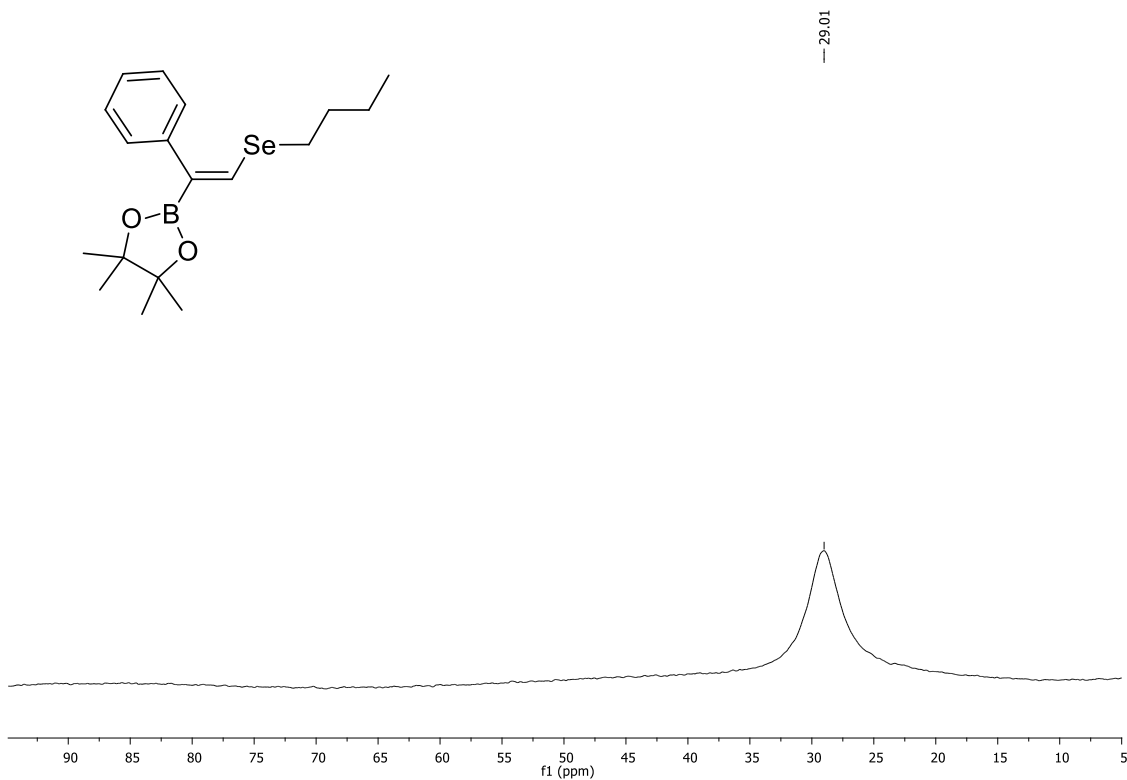
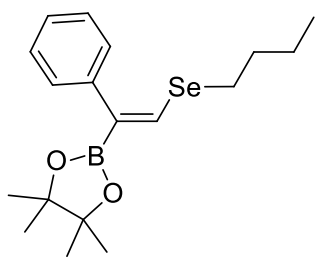
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2I** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



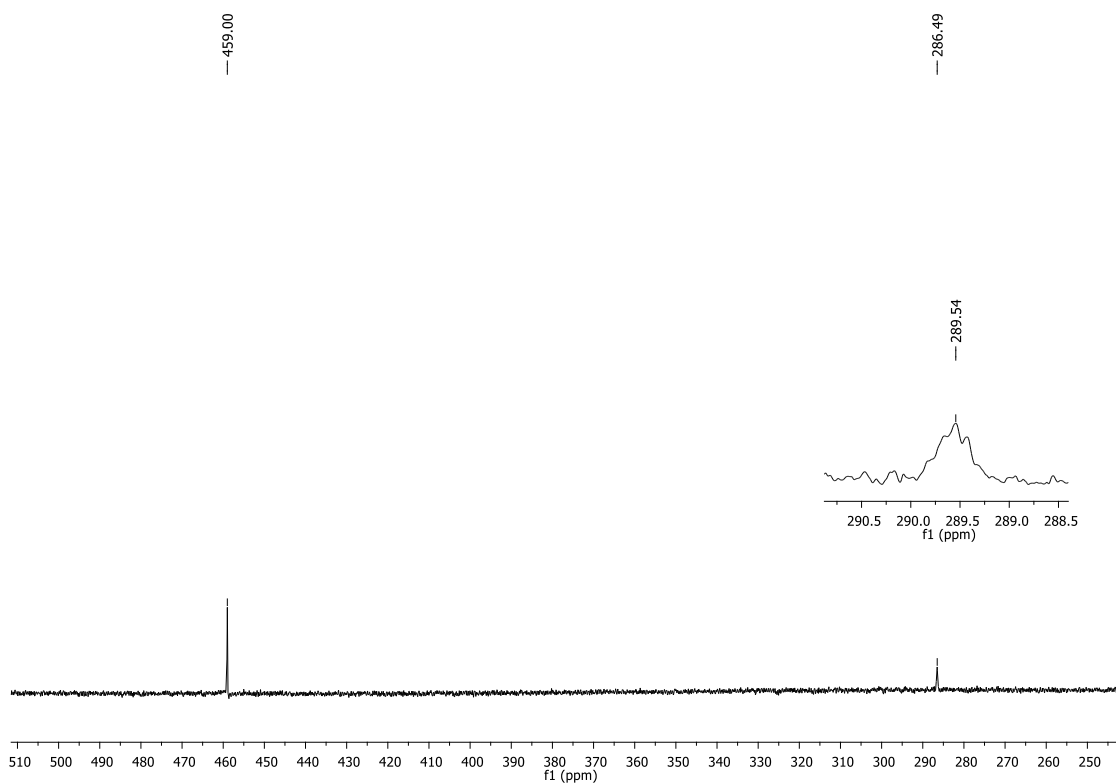
Espectro de RMN de ¹H do composto **2m** (CDCl₃, 400 MHz)



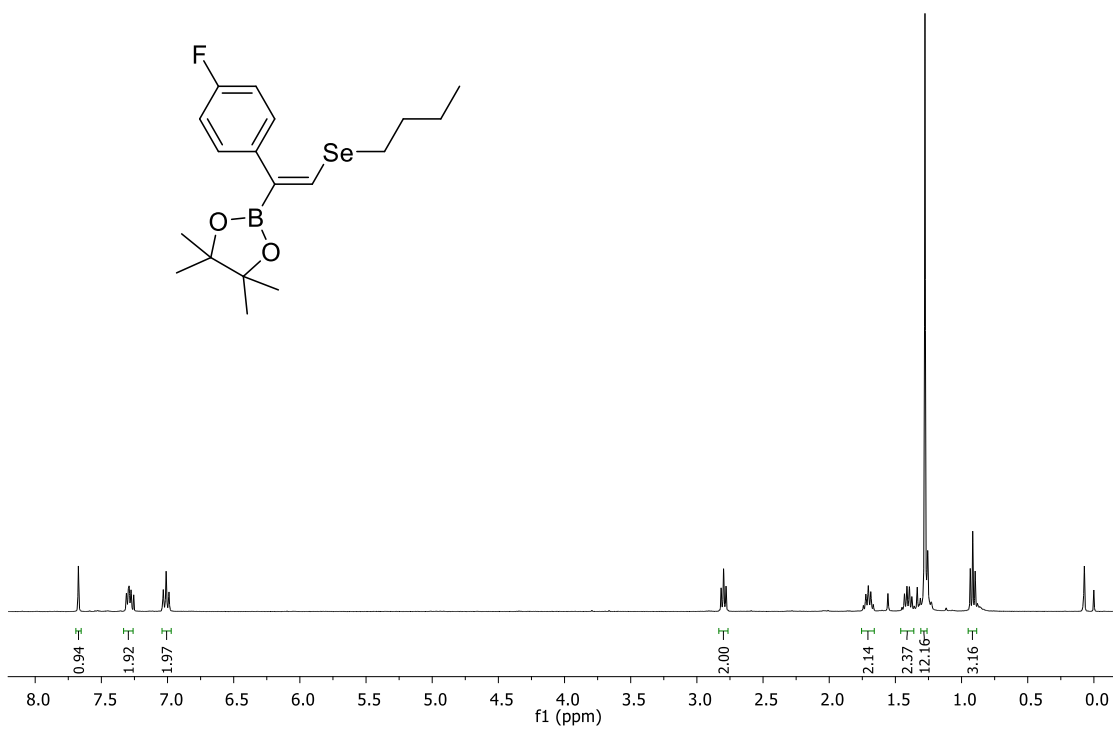
Espectro de RMN de ¹³C do composto **2m** (CDCl₃, 100 MHz)



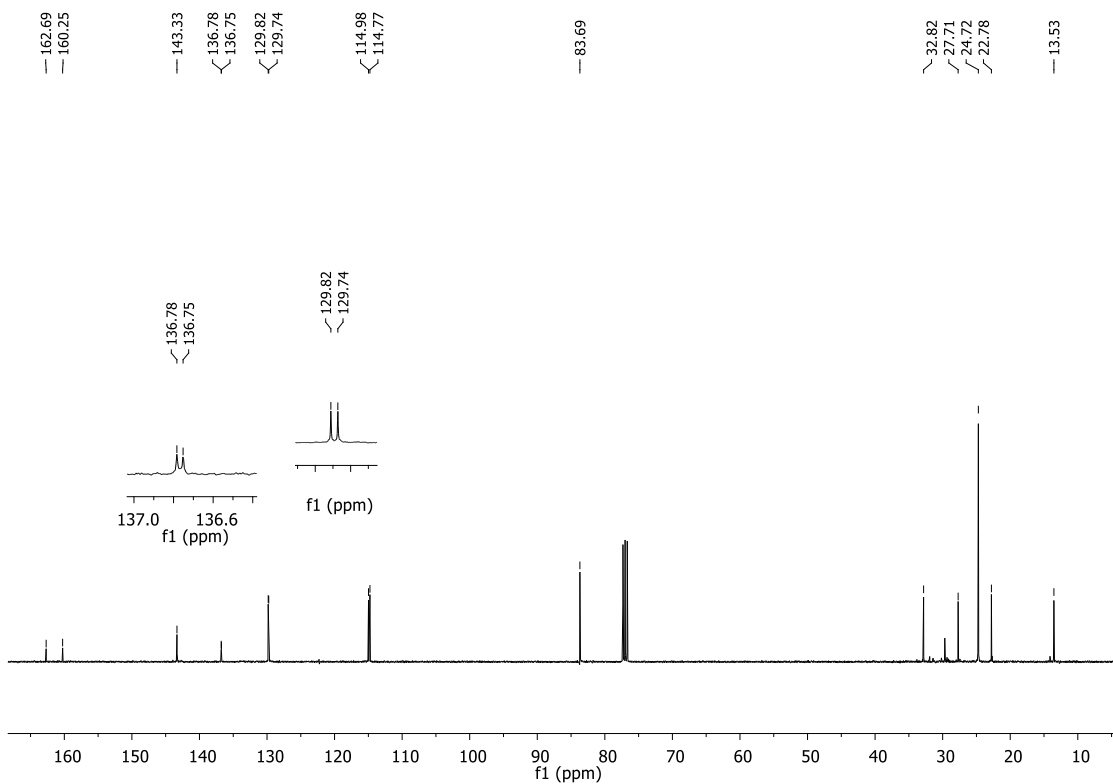
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2m** (CDCl_3 , 128 MHz)



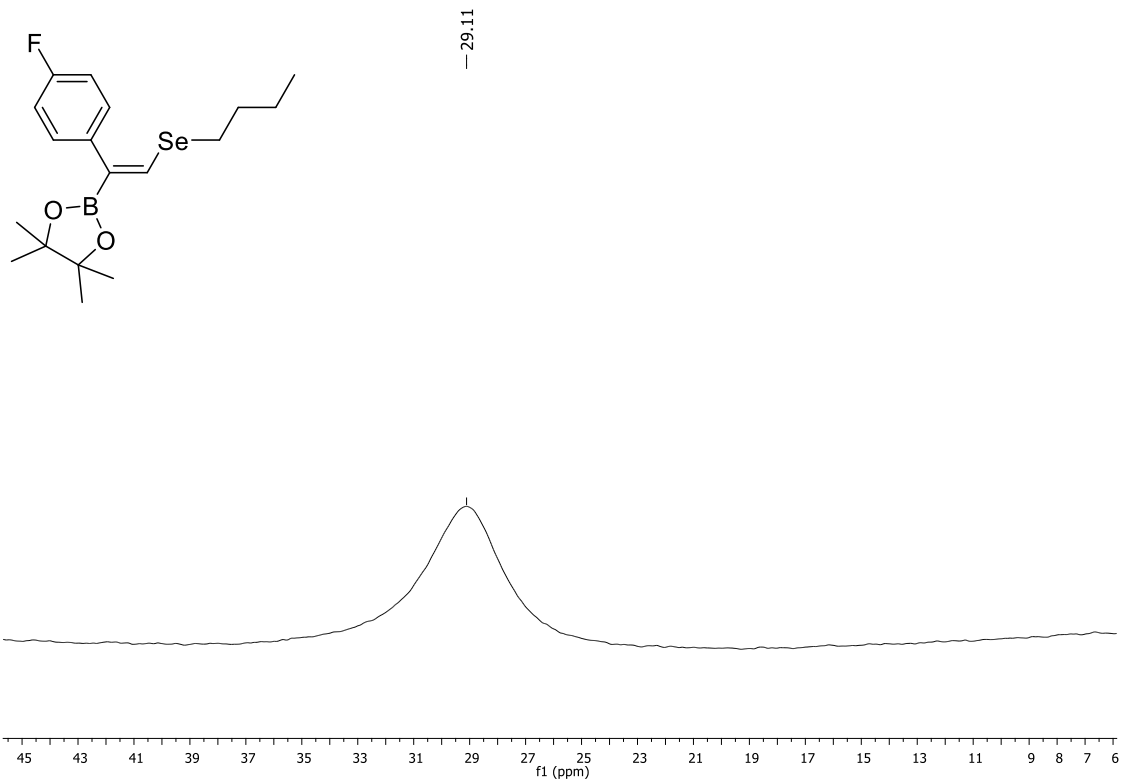
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2m** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



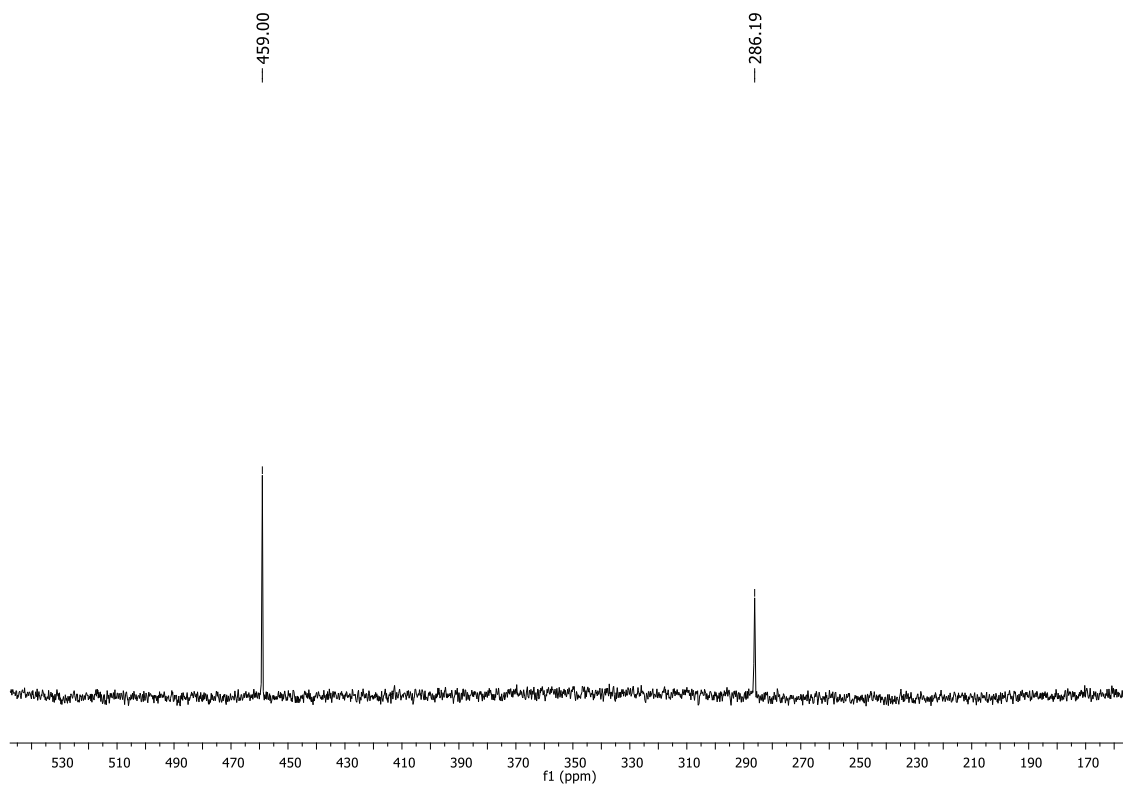
Espectro de RMN de ^1H do composto **2n** (CDCl₃, 400 MHz)



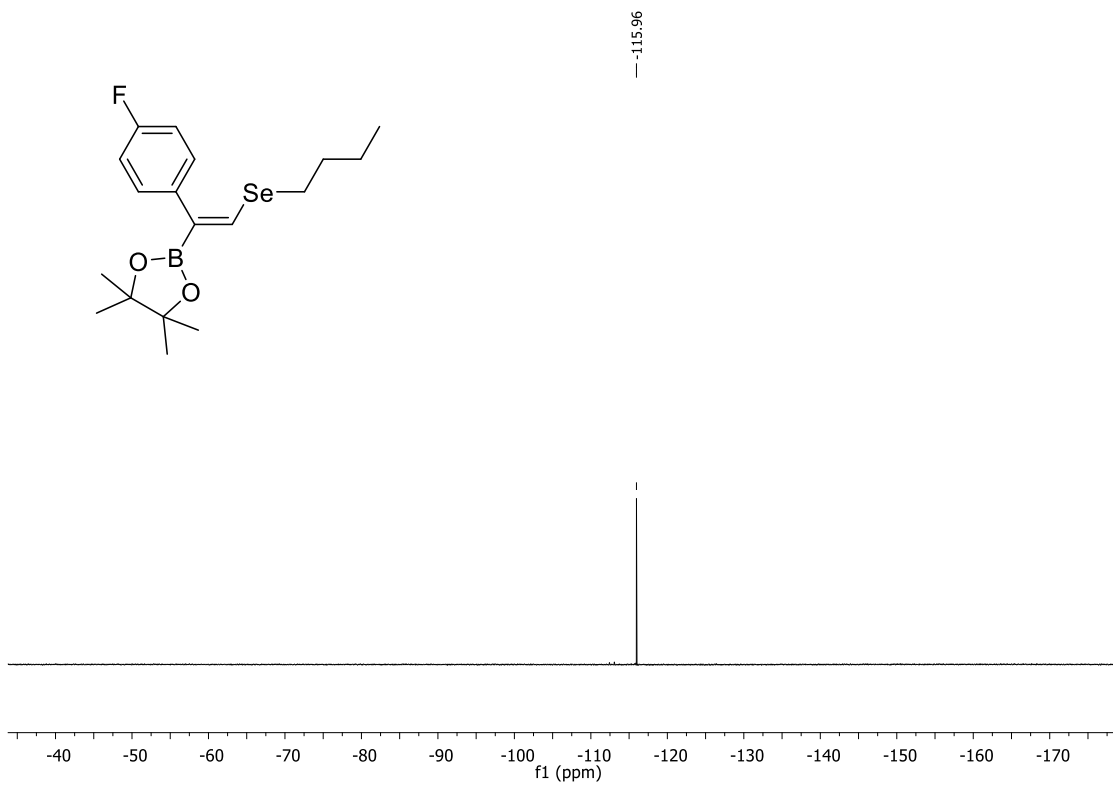
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2n** (CDCl₃, 100 MHz)



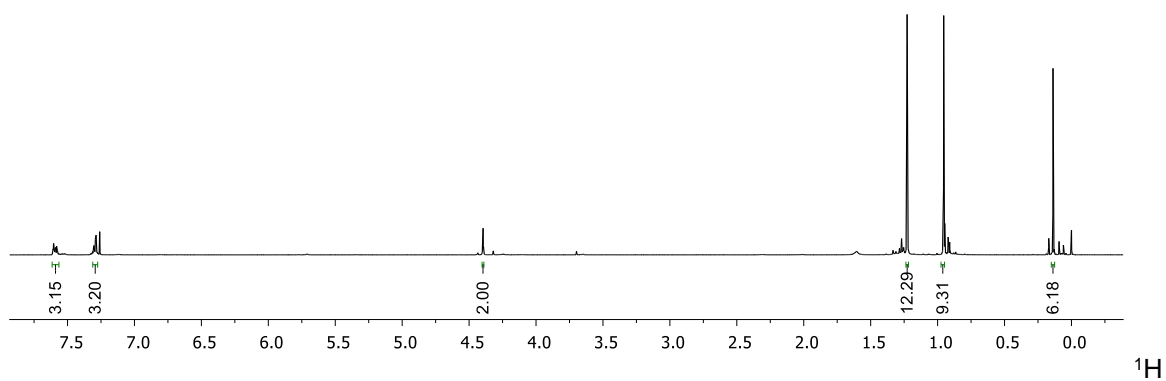
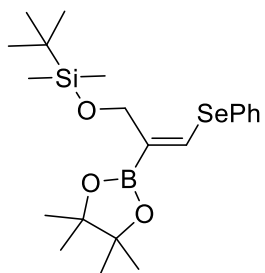
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2n** (CDCl_3 , 128 MHz)



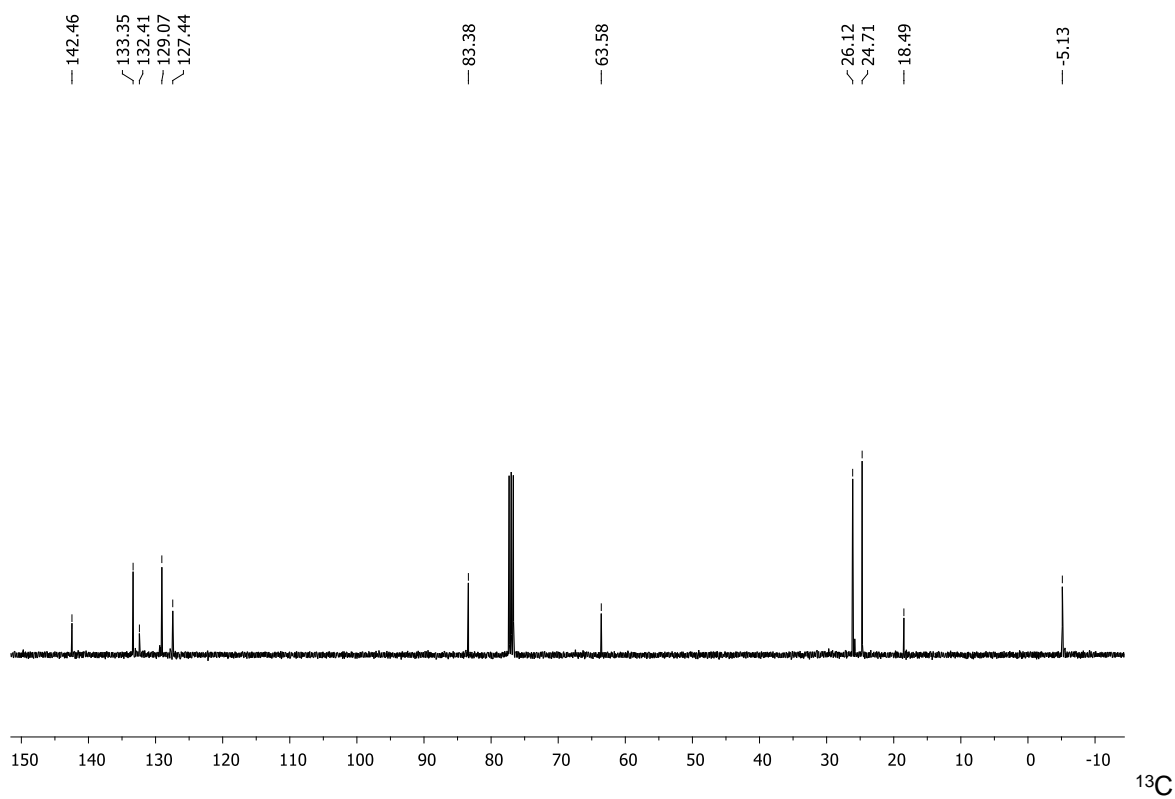
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2n** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



Espectro de RMN de ^{19}F do composto **2n** (CDCl_3 , 376 MHz)

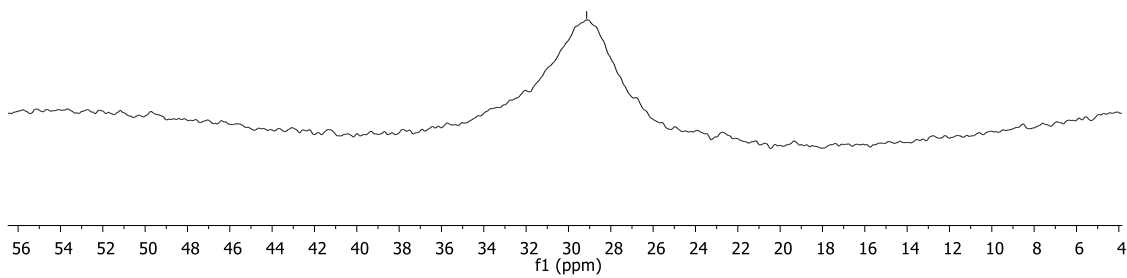
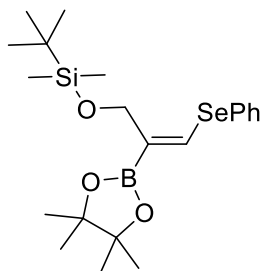


Espectro de RMN de ^1H do composto **2o** (CDCl_3 , 400 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2o** (CDCl_3 , 100 MHz)

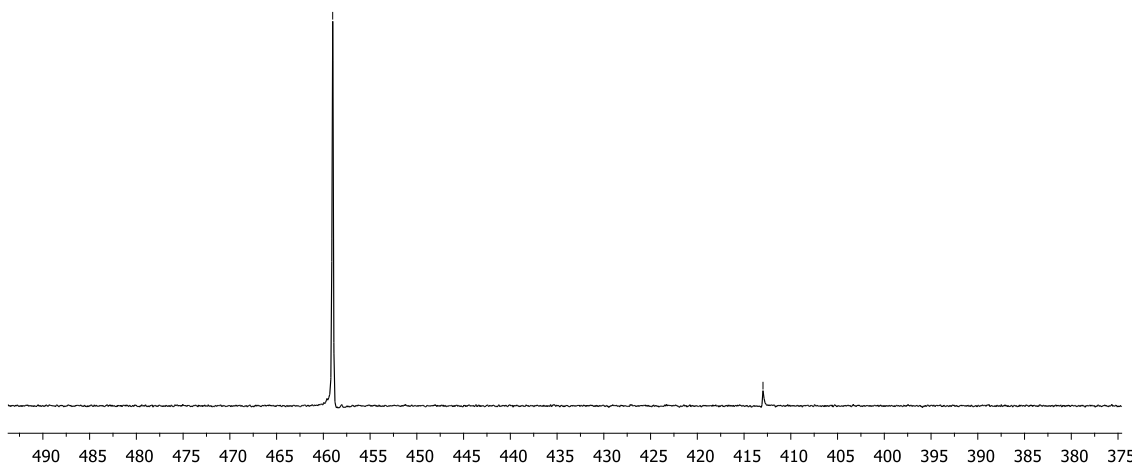
— 29.14



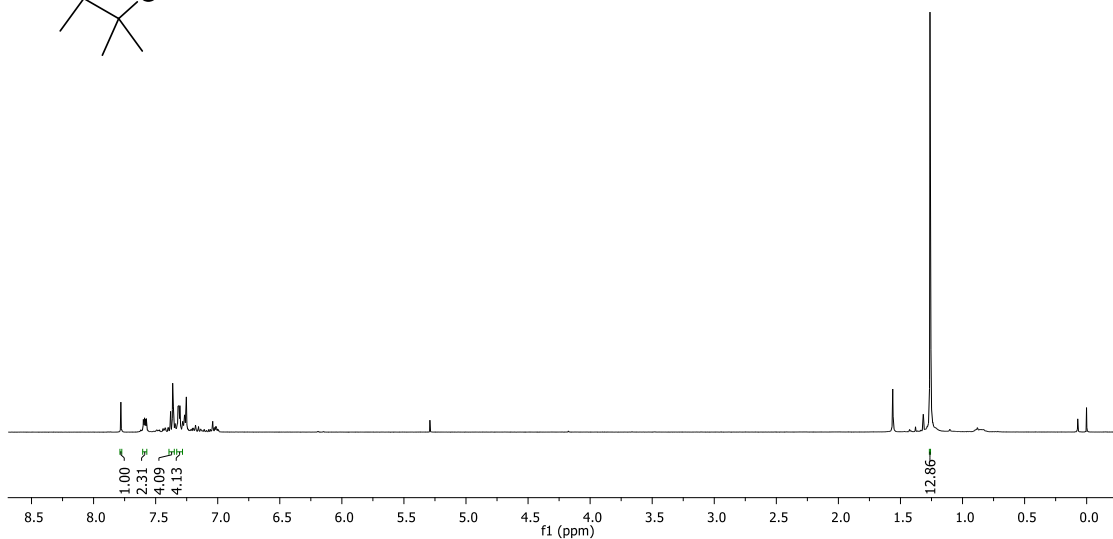
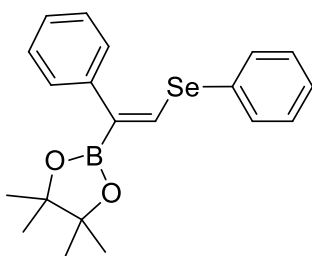
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2o** (CDCl_3 , 128 MHz)

— 459.00

— 412.97



Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2o** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



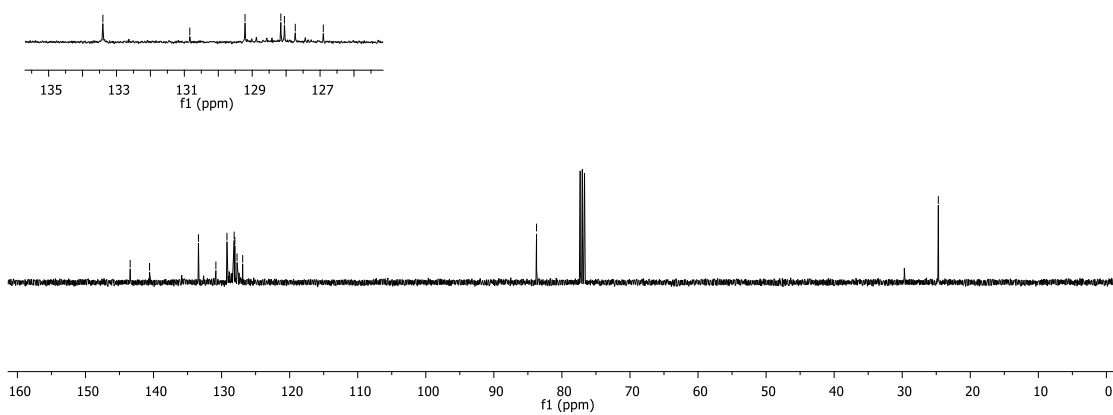
Espectro de RMN de ^1H do composto **2p** (CDCl_3 , 400 MHz)

143.43
140.58
133.40
130.84
129.21
128.16
128.05
127.73
126.90

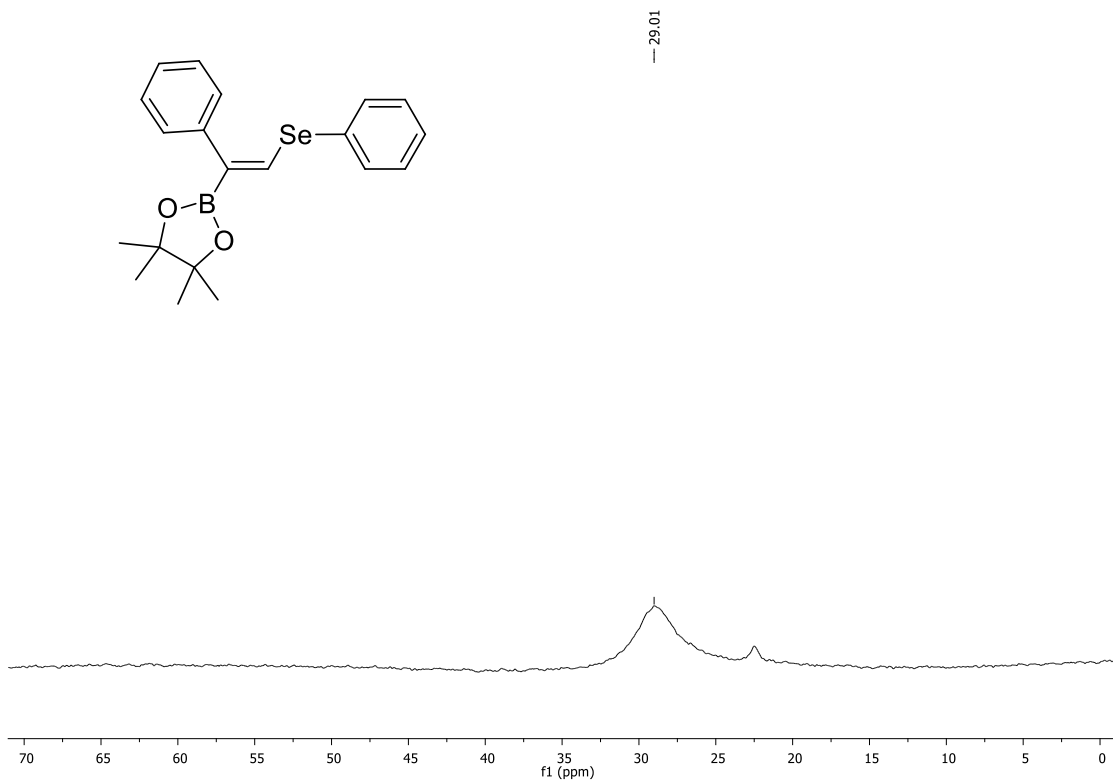
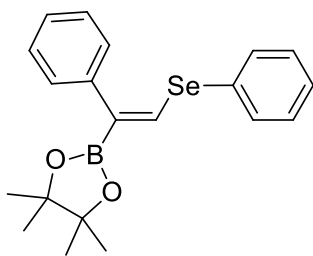
83.73

24.69

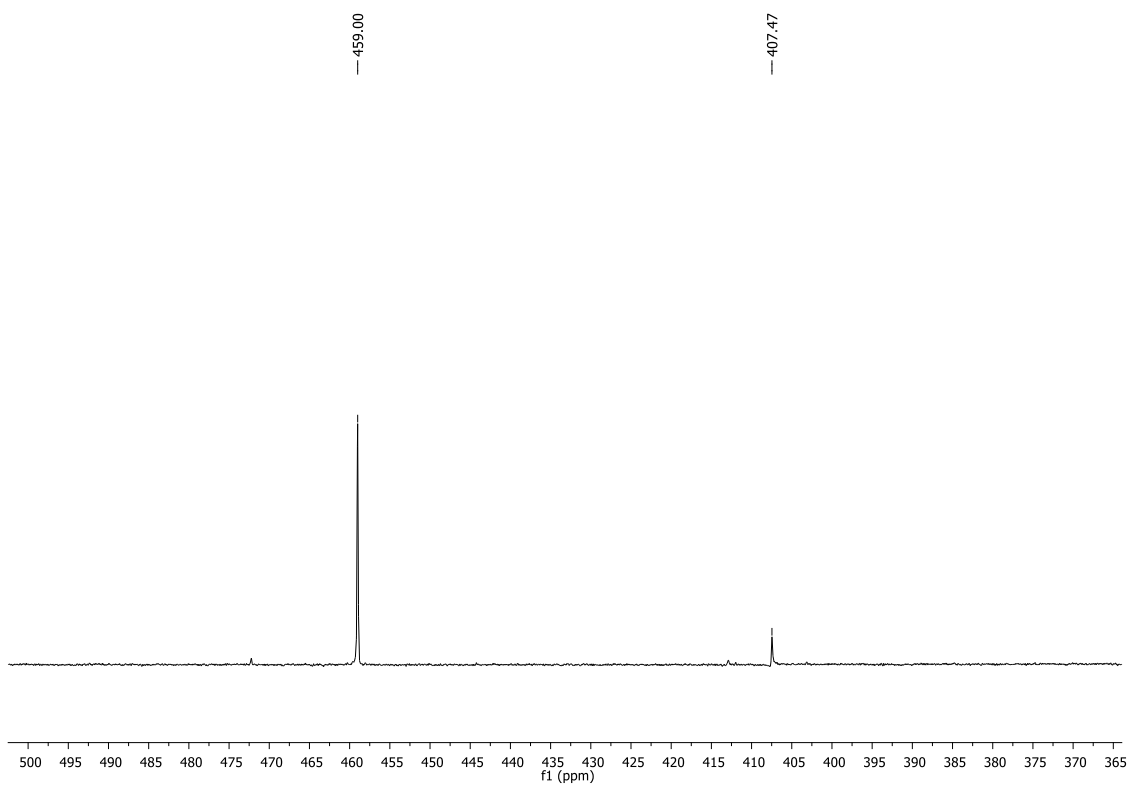
133.40
130.84
129.21
128.16
128.05
127.73
126.90



Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2p** (CDCl_3 , 100 MHz)



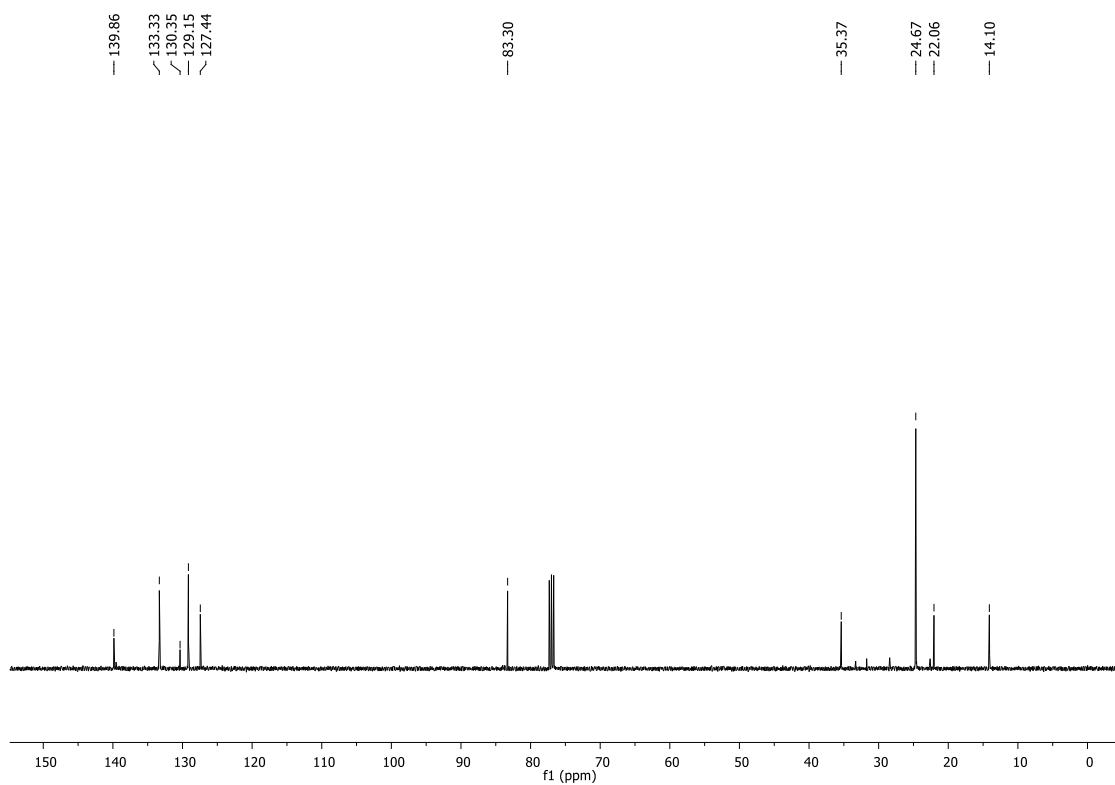
Espectro de RMN de ¹¹B do composto **2p** (CDCl₃, 128 MHz)



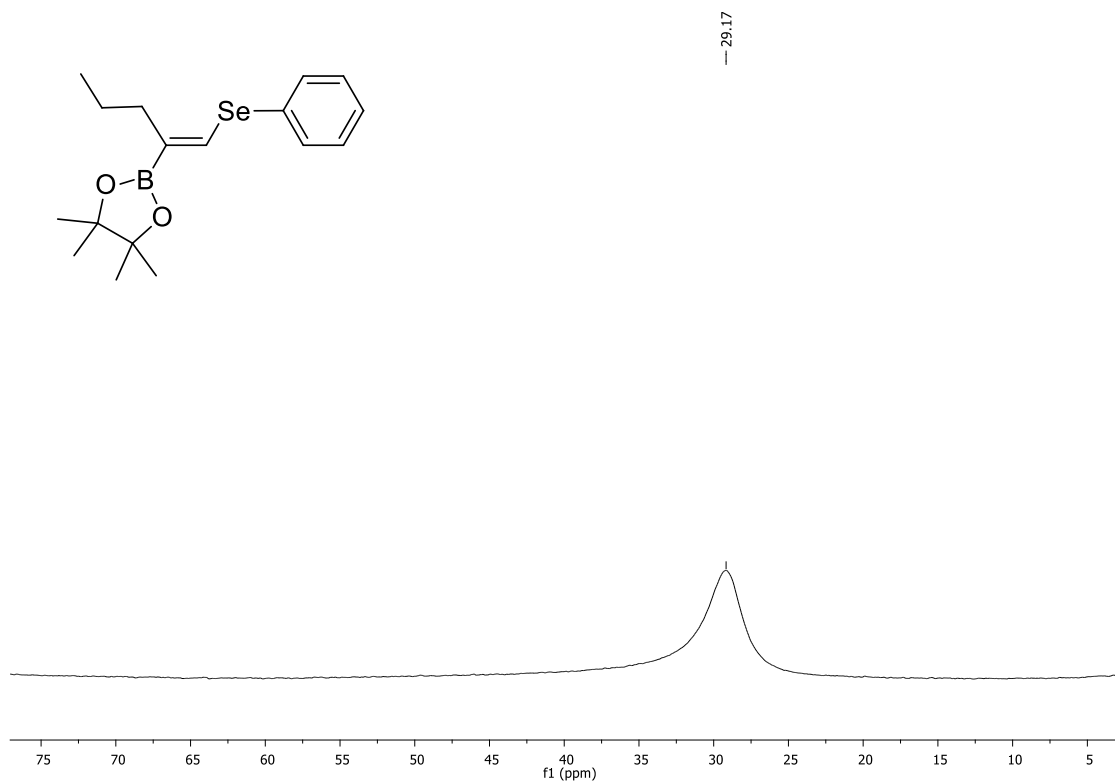
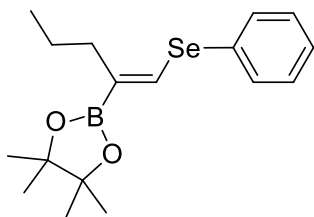
Espectro de RMN de ⁷⁷Se do composto **2p** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



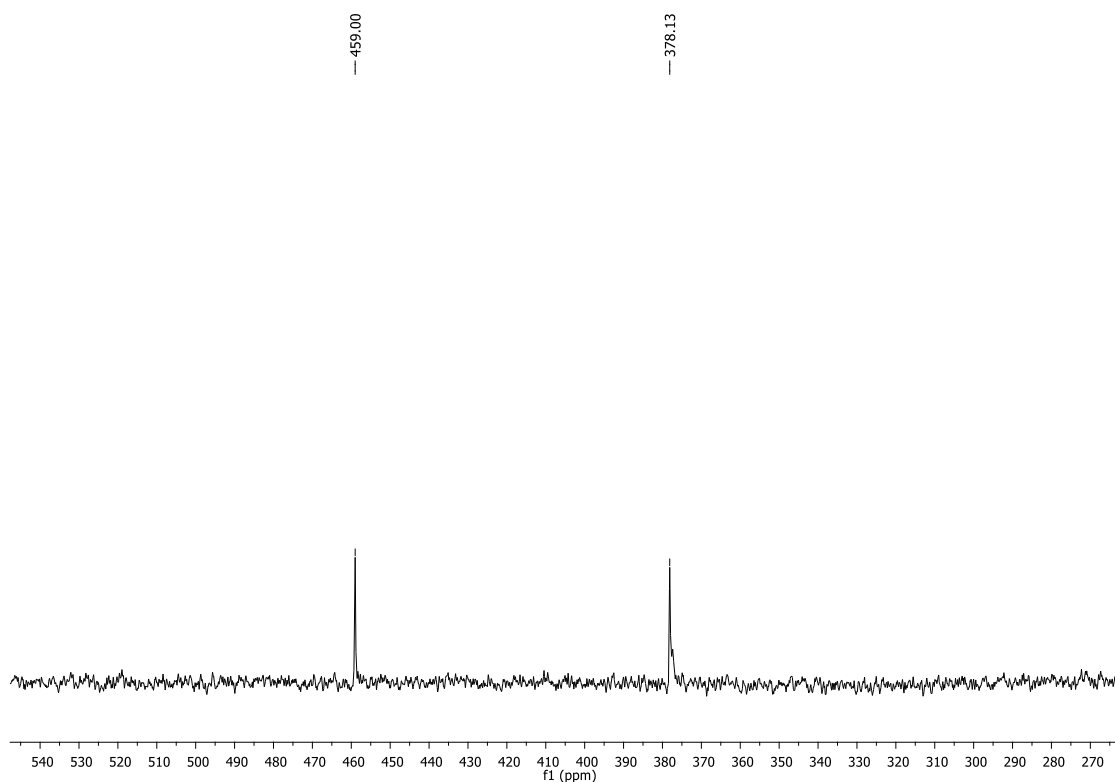
Espectro de RMN de ¹H do composto **2q** (CDCl₃, 400 MHz)



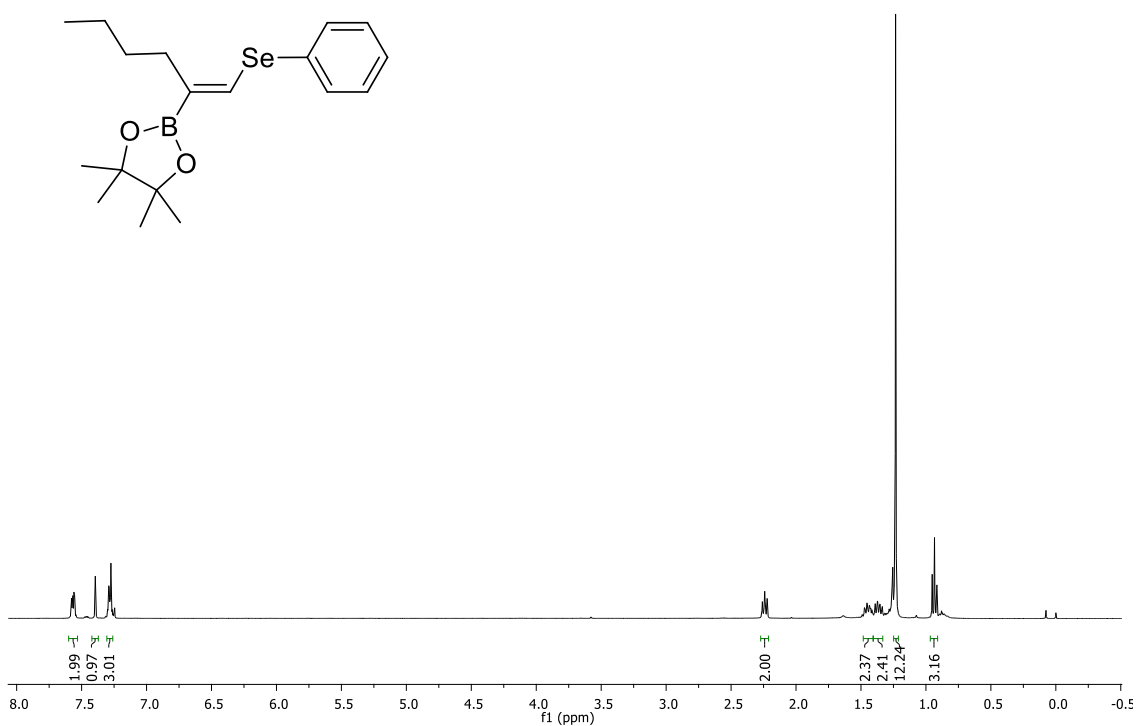
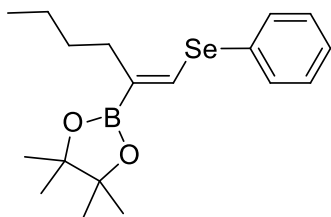
Espectro de RMN de ¹³C do composto **2q** (CDCl₃, 100 MHz)



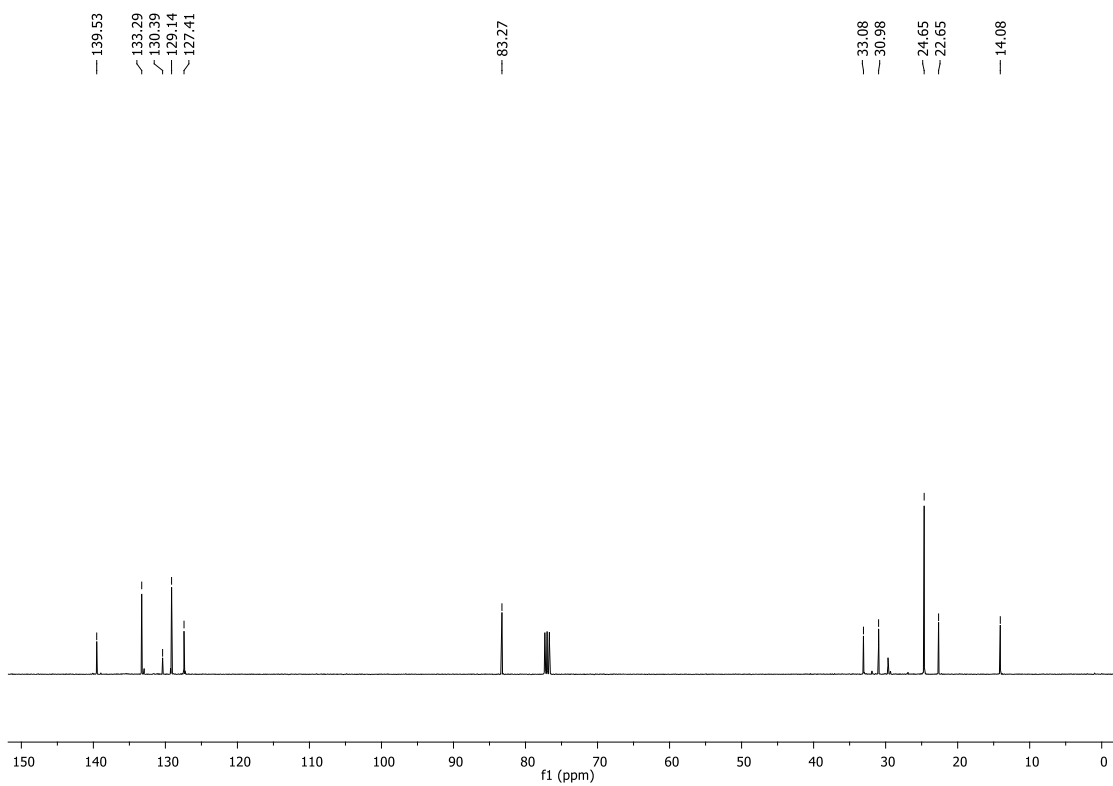
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2q** (CDCl_3 , 128 MHz)



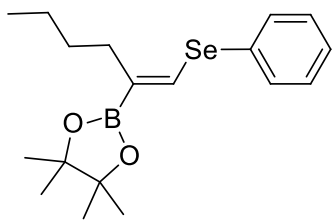
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2q** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



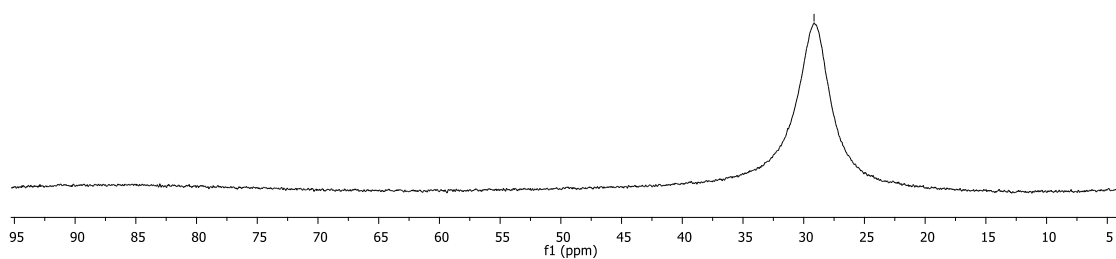
Espectro de RMN de ^1H do composto **2r** (CDCl_3 , 400 MHz)



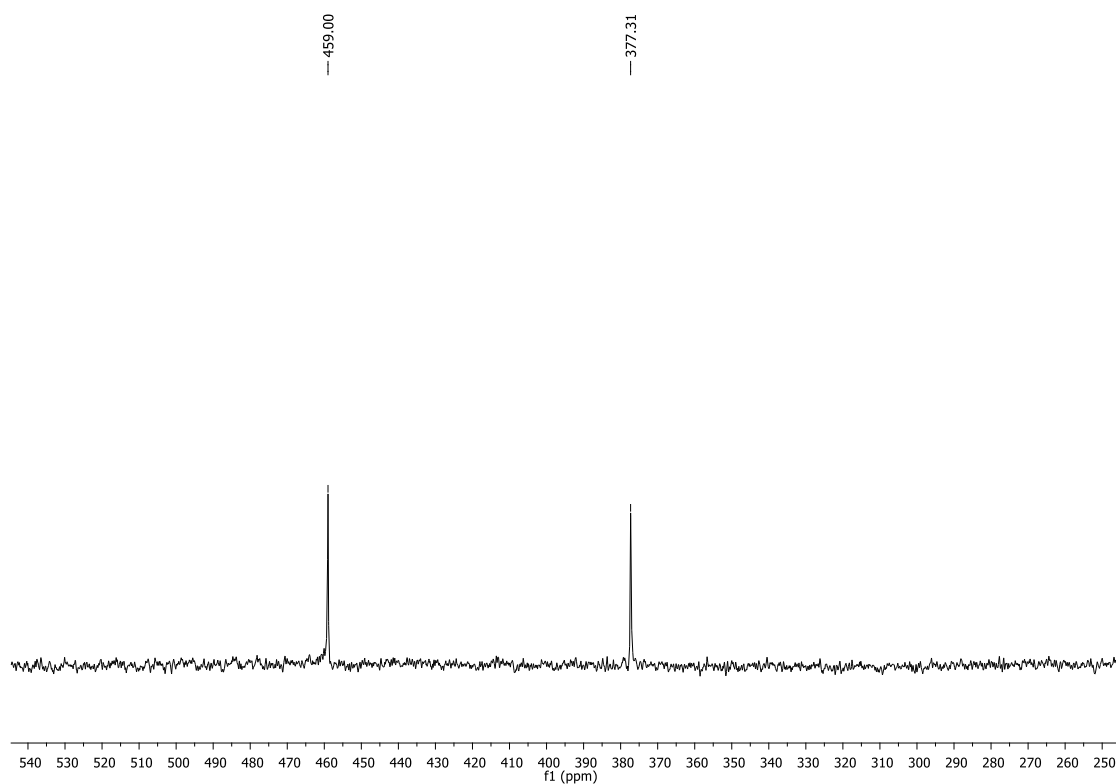
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2r** (CDCl_3 , 100 MHz)



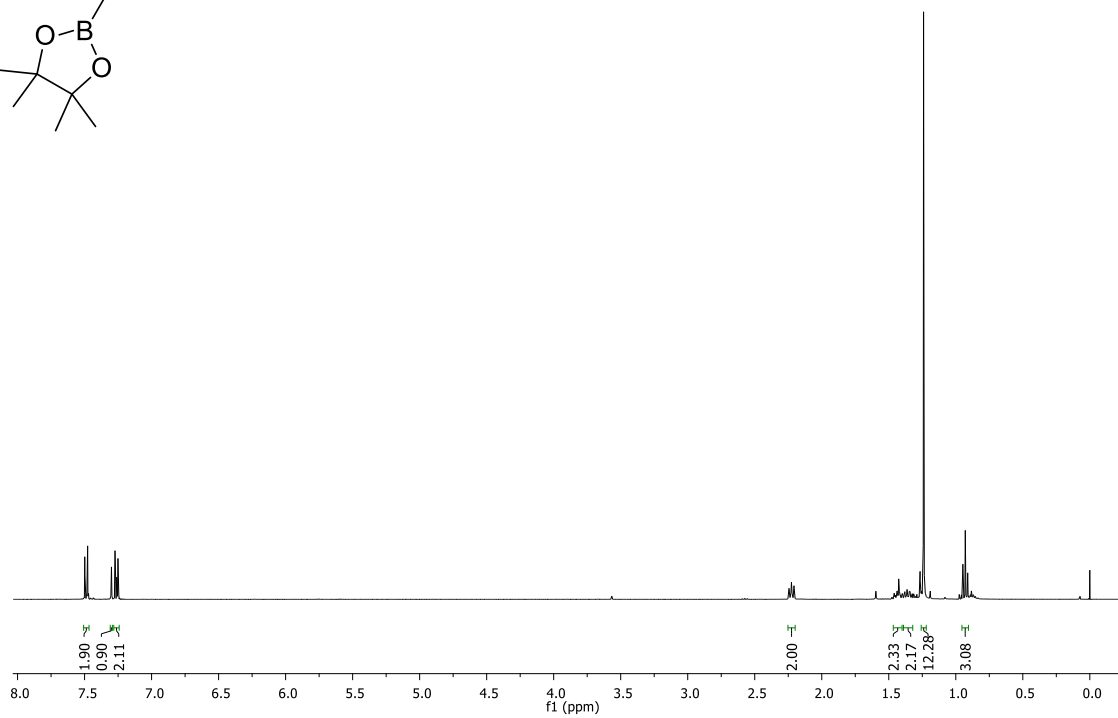
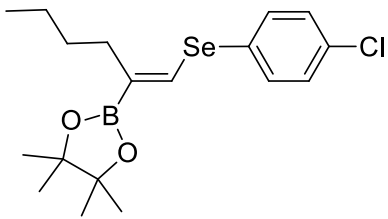
— 29.15



Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2r** (CDCl_3 , 128 MHz)



Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2r** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)

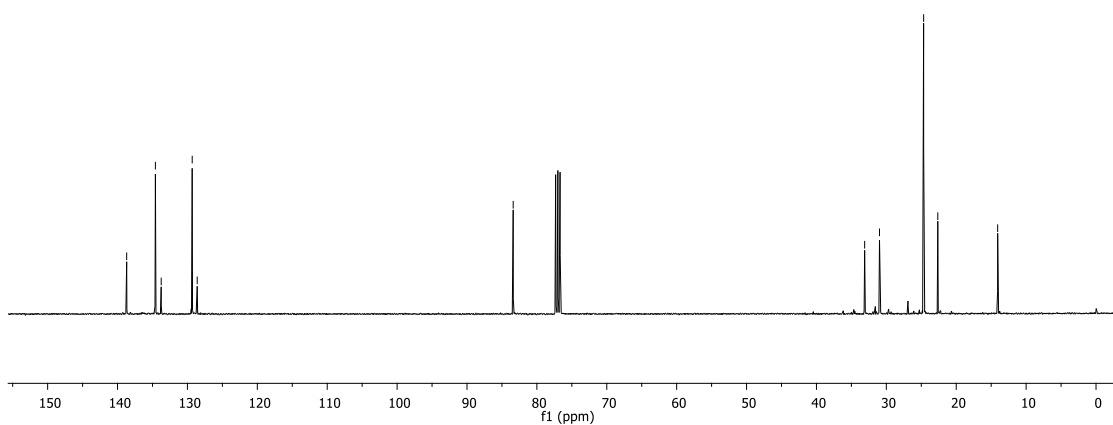


Espectro de RMN de ^1H do composto **2s** (CDCl_3 , 400 MHz)

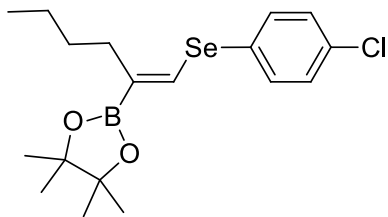
138.69
134.58
133.75
129.32
128.60

83.39

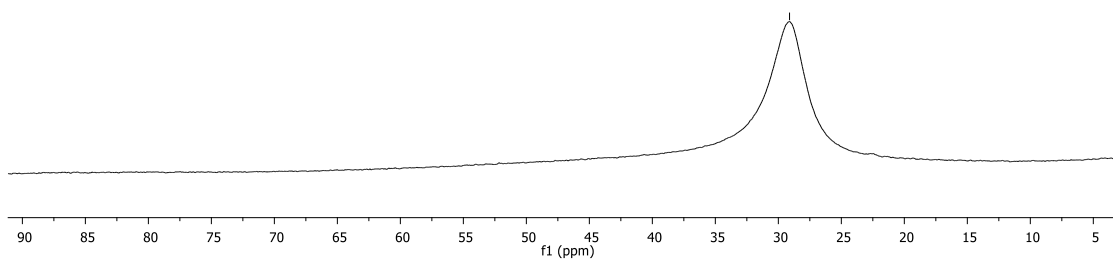
33.10
30.98
24.66
22.64
14.07



Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2s** (CDCl_3 , 100 MHz)



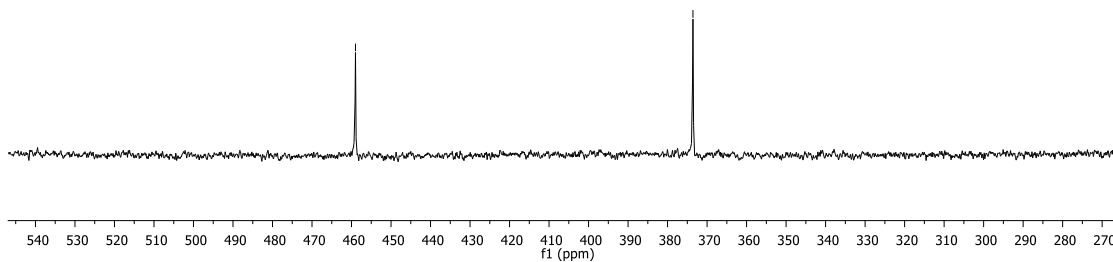
—29.11



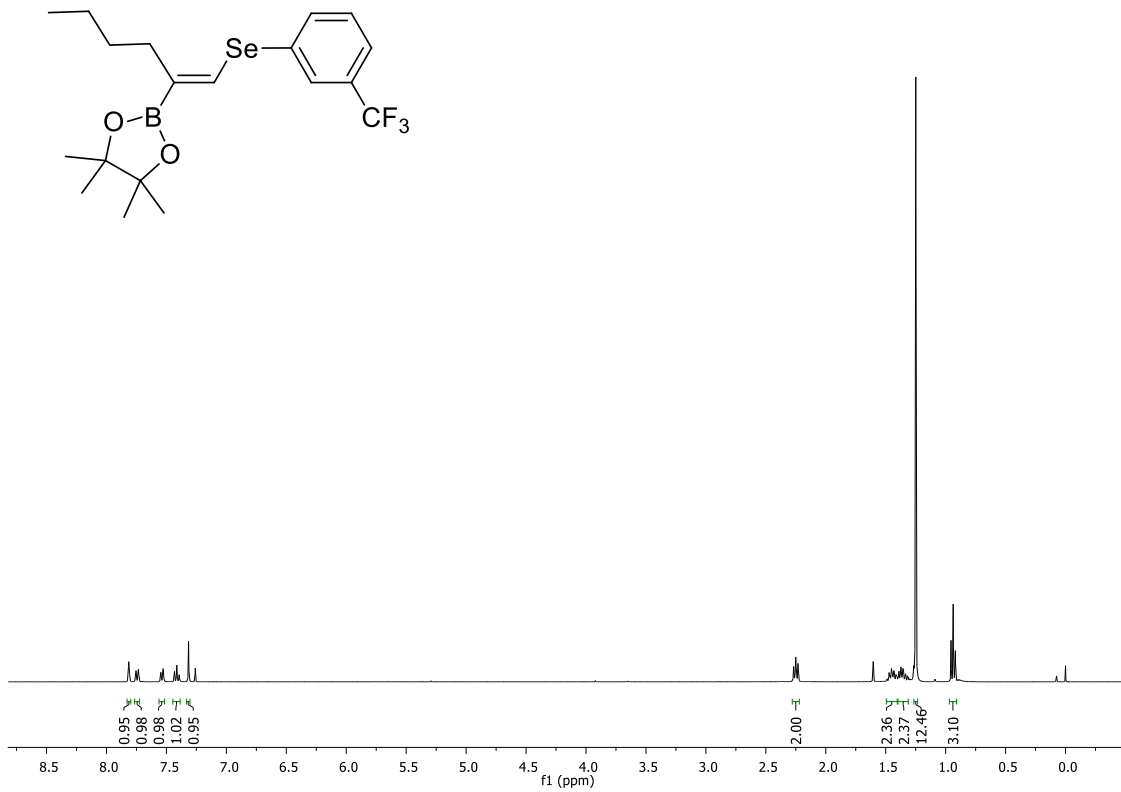
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2s** (CDCl_3 , 128 MHz)

—459.00

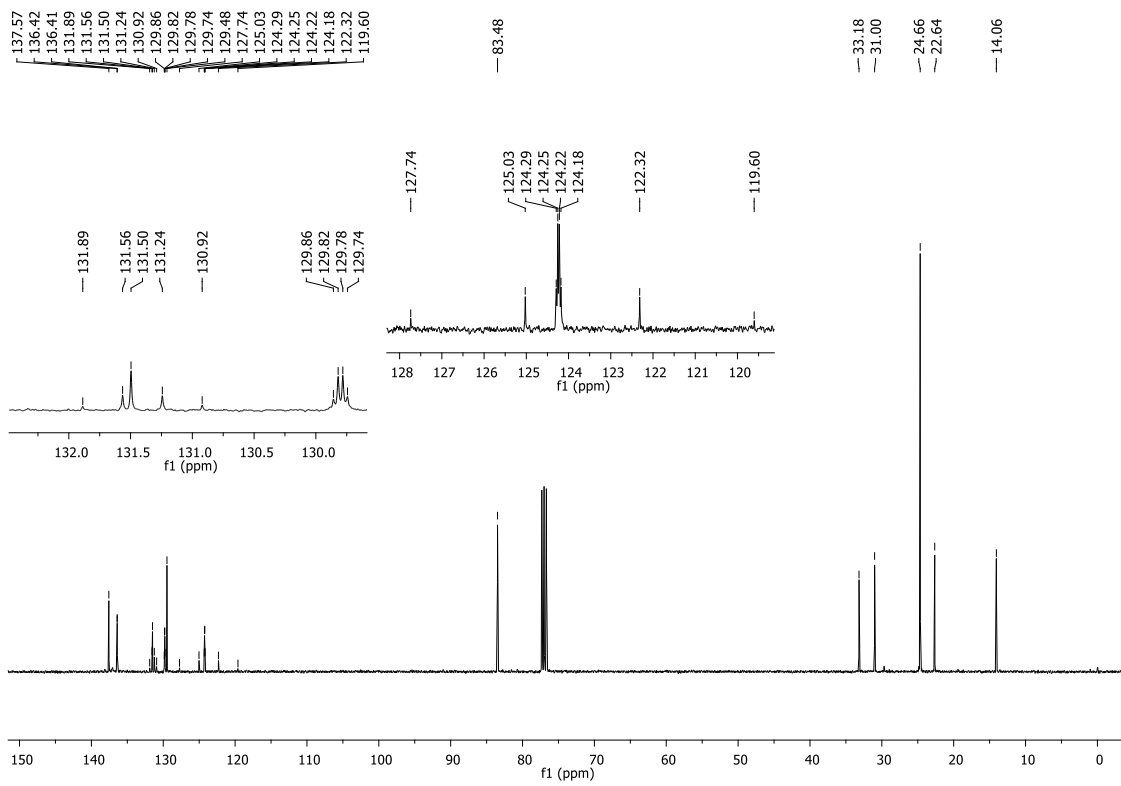
—373.58



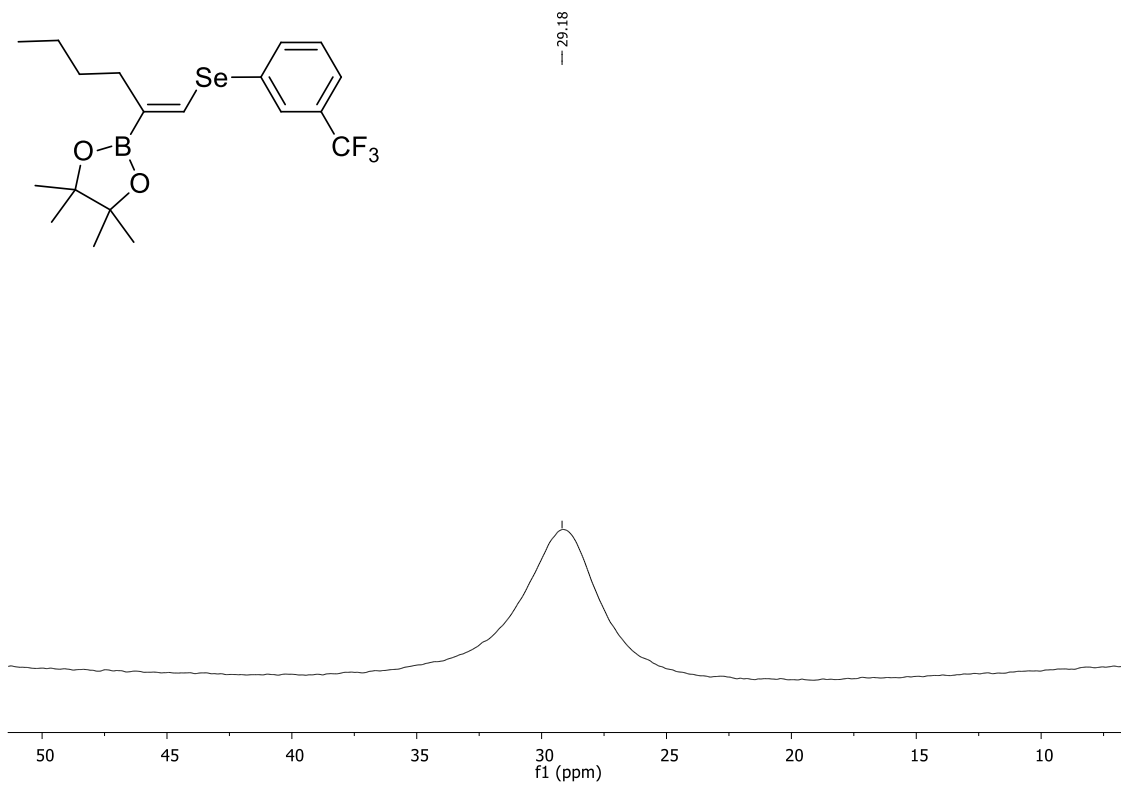
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2s** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{Ph}^{77}\text{Se})_2$ como padrão interno)



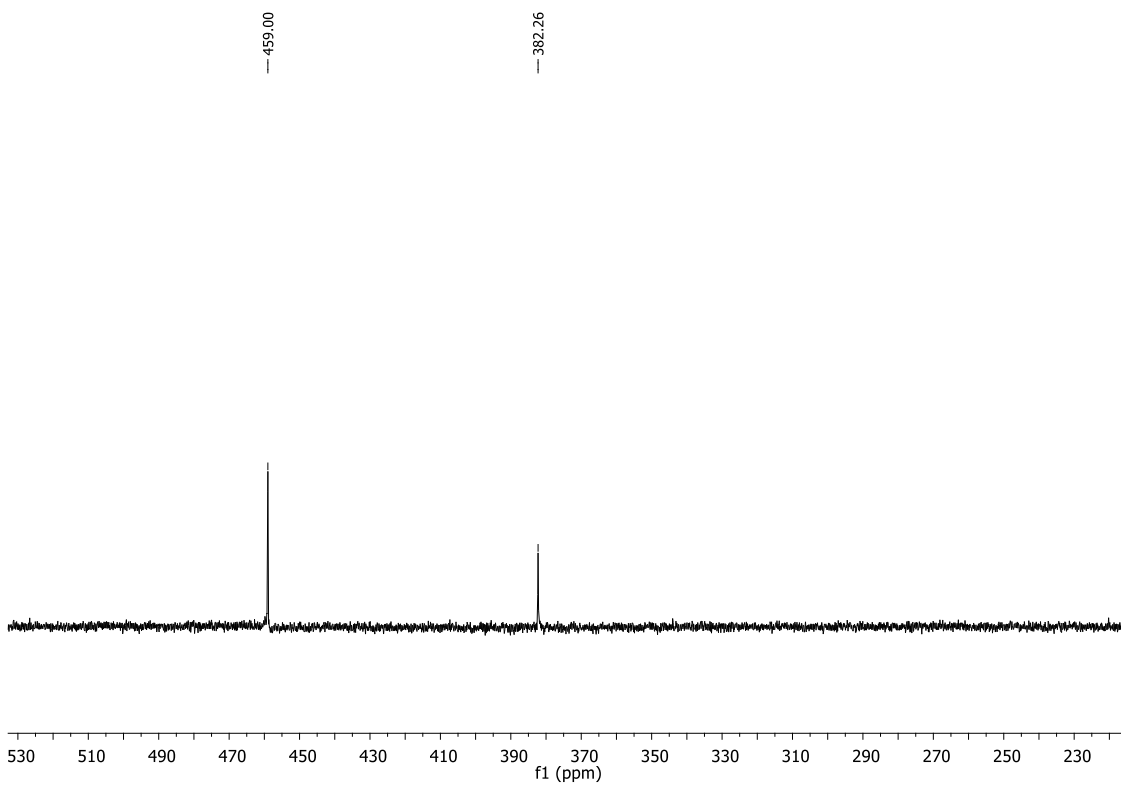
Espectro de RMN de ^1H do composto **2t** (CDCl₃, 400 MHz)



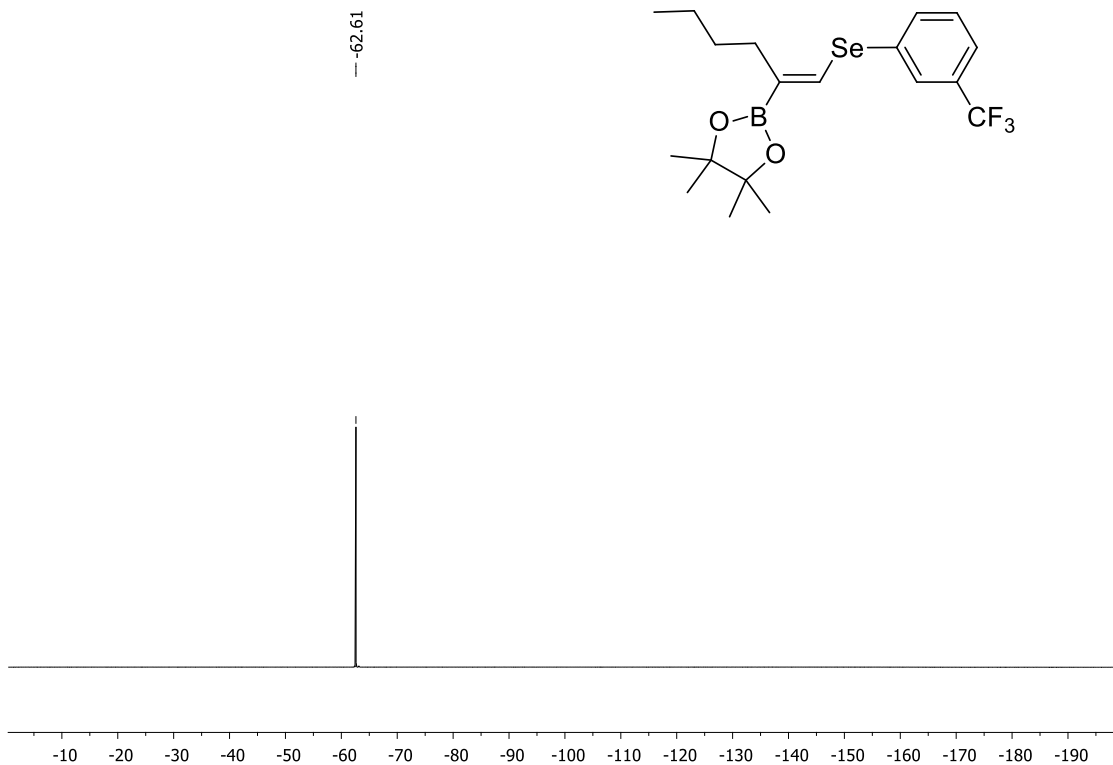
Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2t** (CDCl₃, 100 MHz)



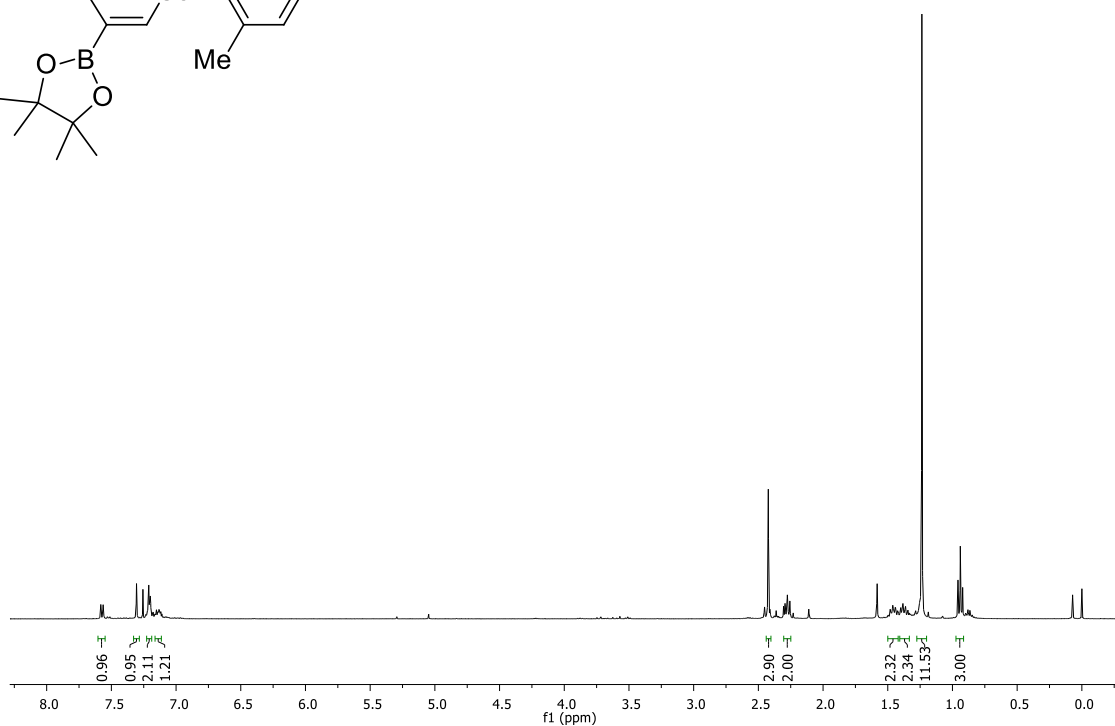
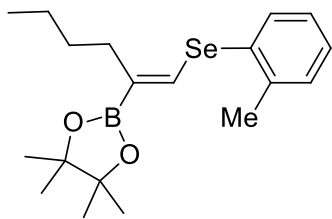
Espectro de RMN de ¹¹B do composto **2t** (CDCl₃, 128 MHz)



Espectro de RMN de ⁷⁷Se do composto **2t** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



Espectro de RMN de ^{19}F do composto **2t** (CDCl_3 , 376 MHz)

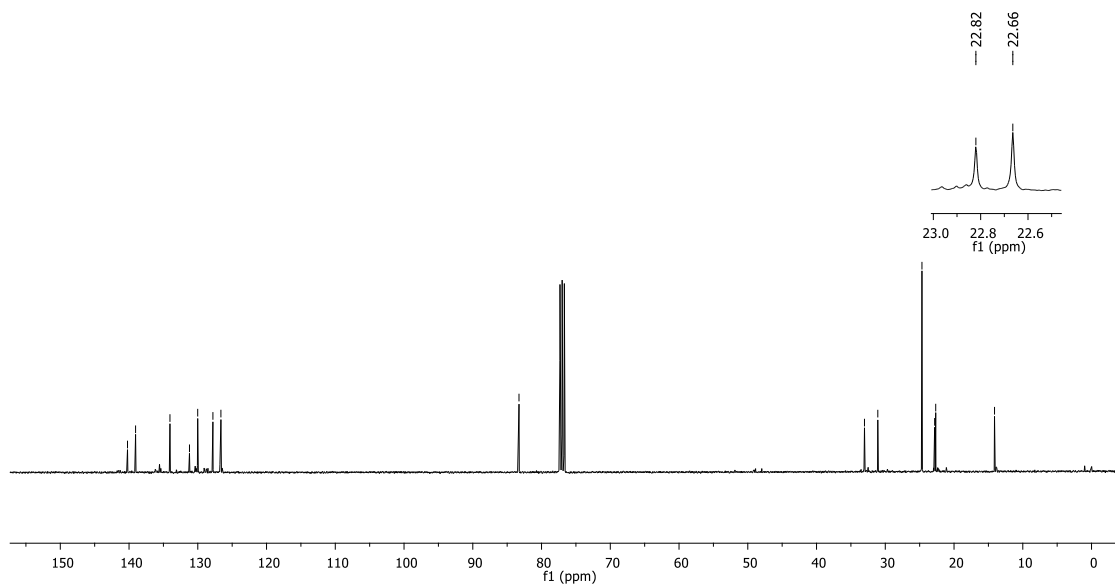


Espectro de RMN de ¹H do composto **2u** (CDCl₃, 400 MHz)

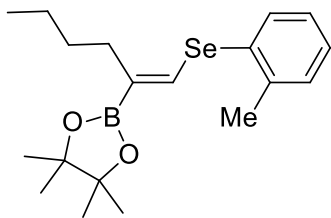
140.22
139.05
134.05
131.21
130.01
127.80
126.64

83.28

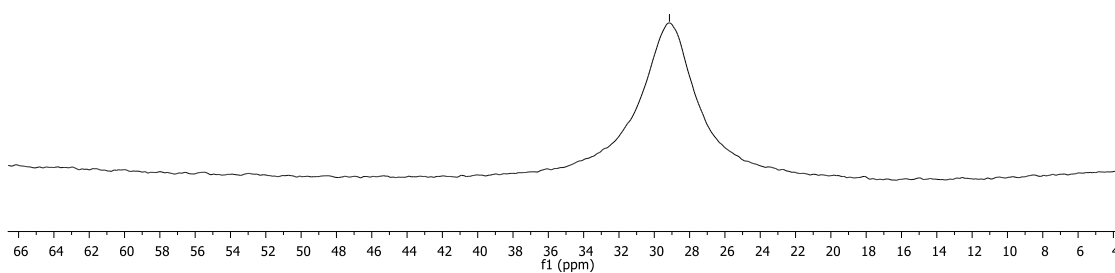
33.03
31.09
24.67
22.82
22.66
14.11



Espectro de RMN de ¹³C do composto **2u** (CDCl₃, 100 MHz)



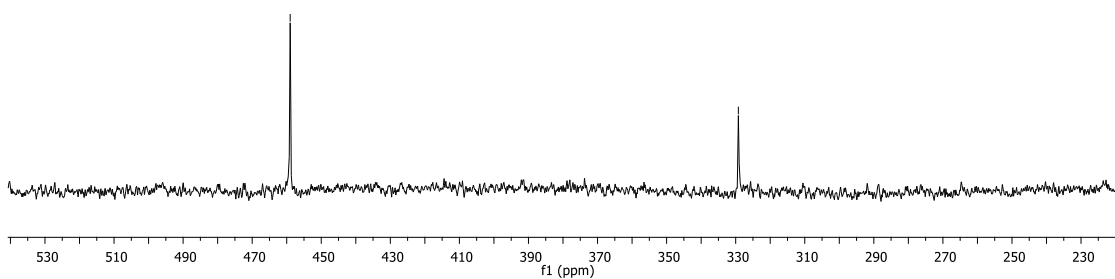
— 29.14



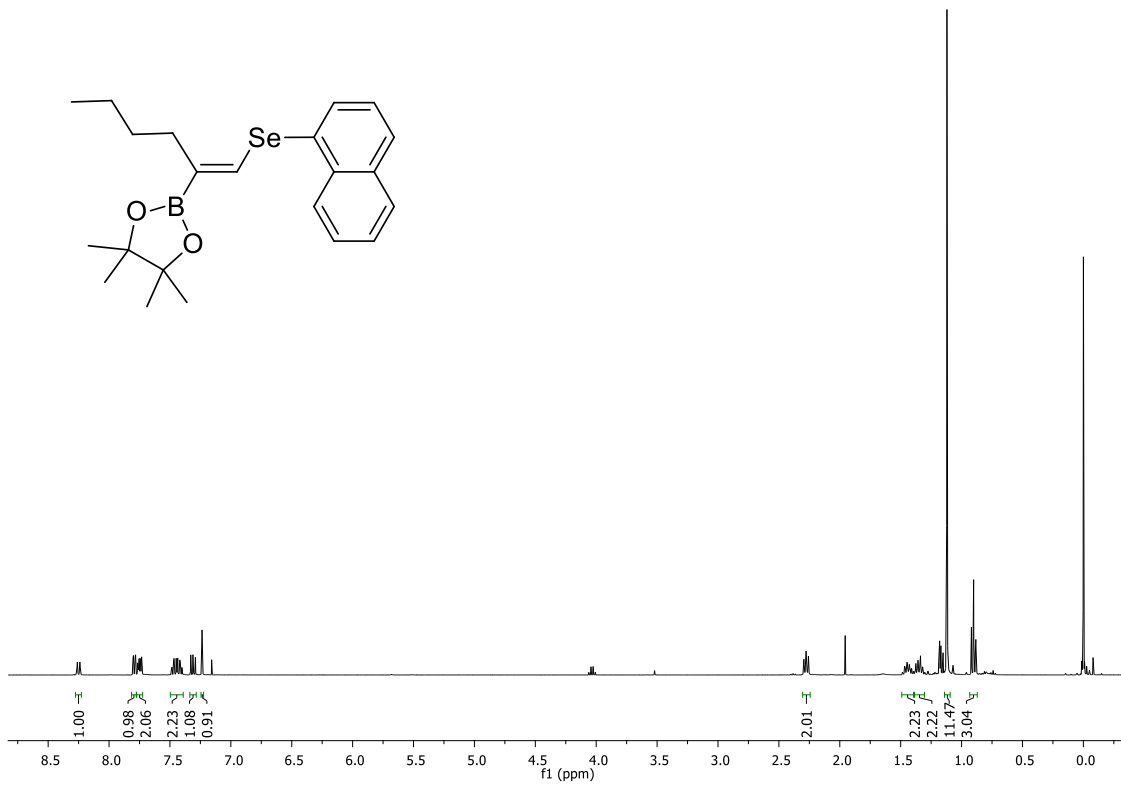
Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2u** (CDCl_3 , 128 MHz)

— 459.00

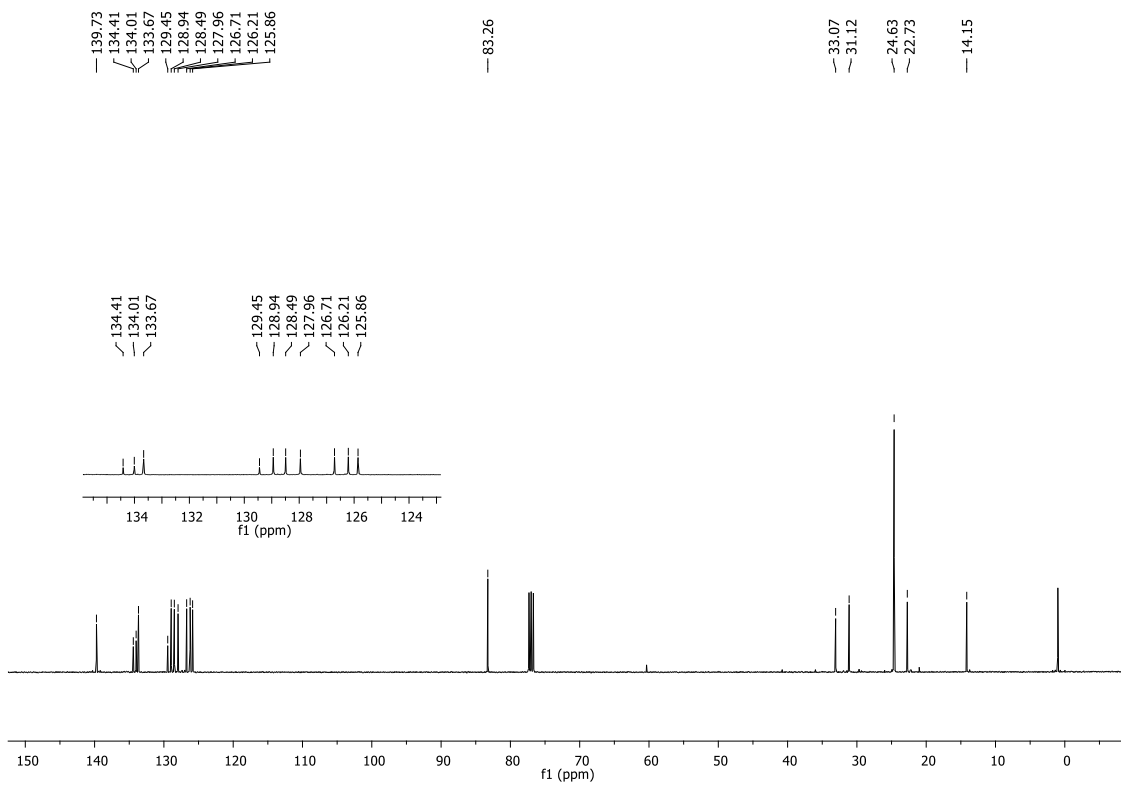
— 329.22



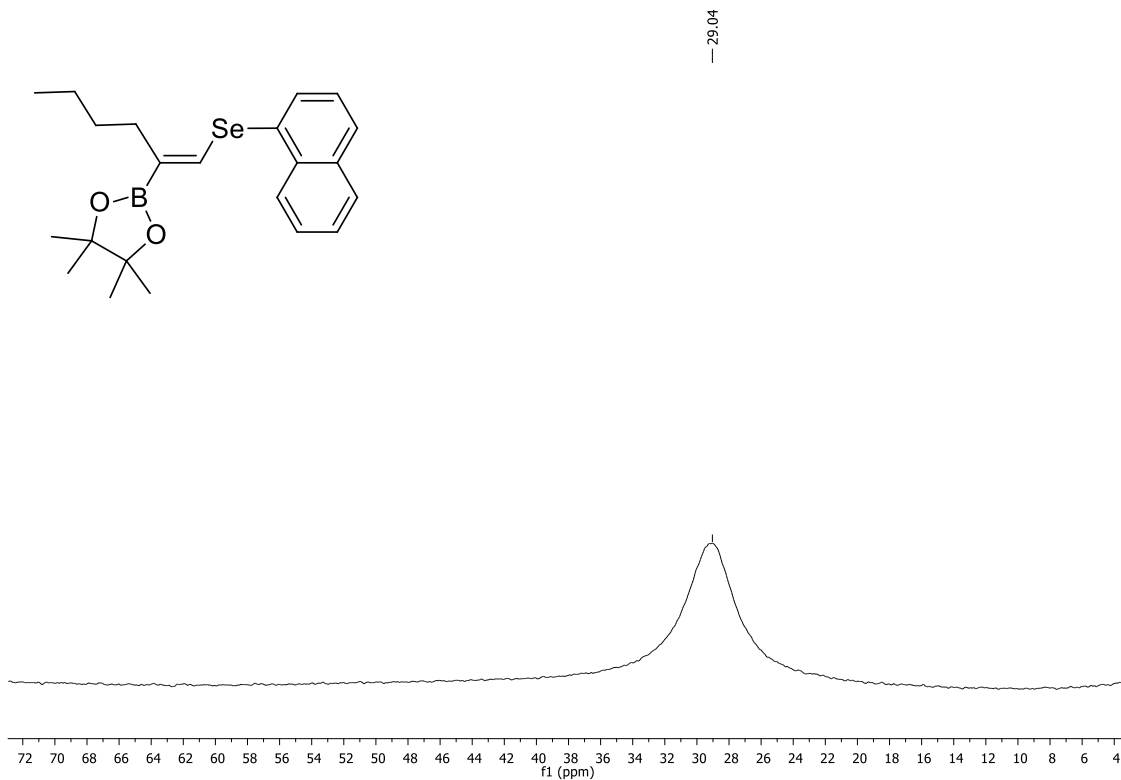
Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2u** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)



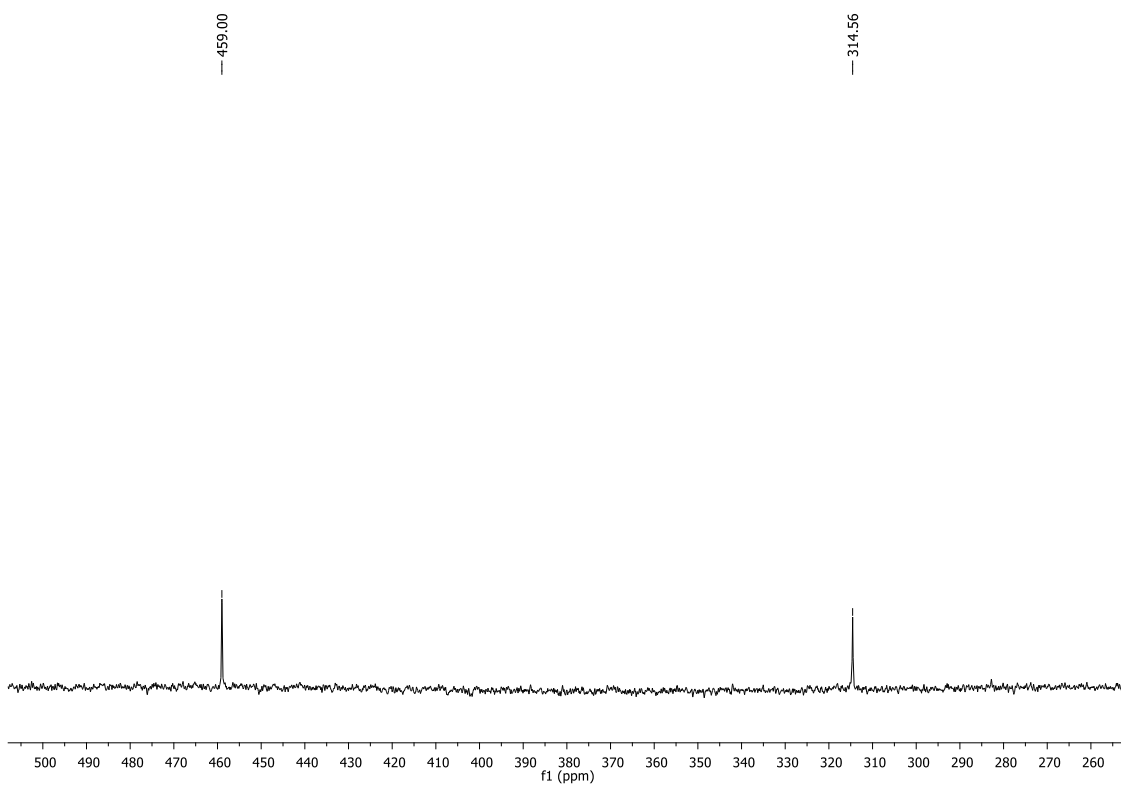
Espectro de RMN de ¹H do composto **2v** (CDCl₃, 400 MHz)



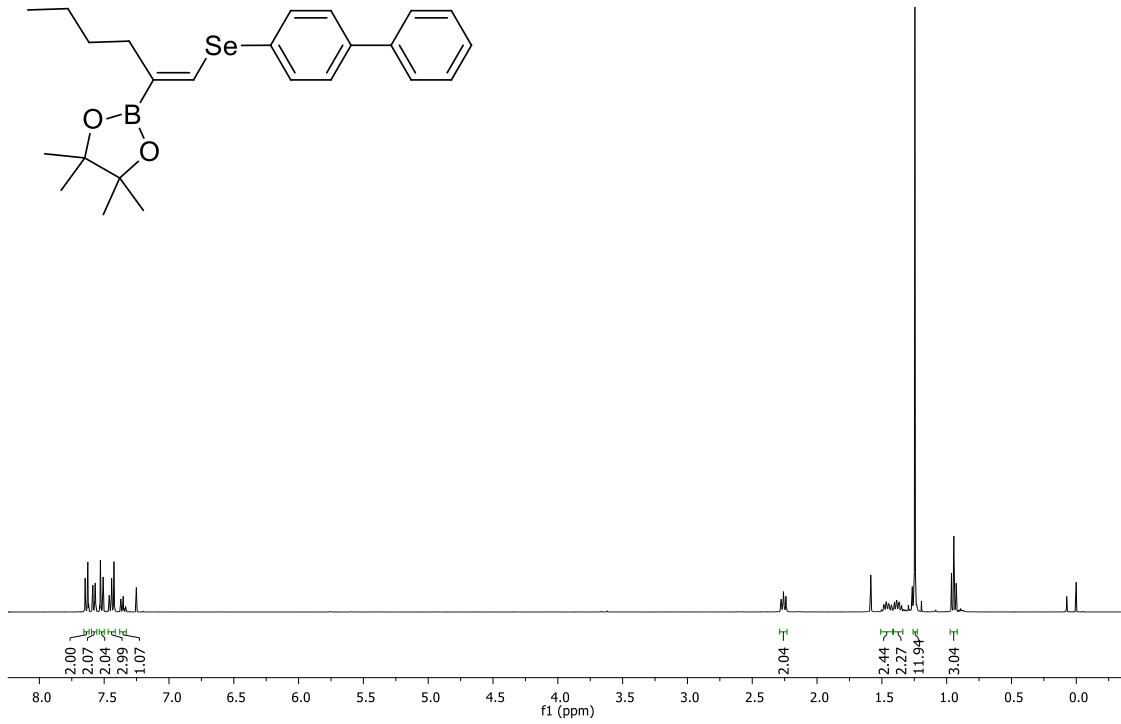
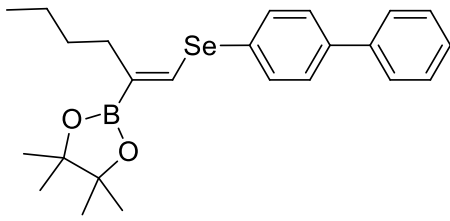
Espectro de RMN de ¹³C do composto **2v** (CDCl₃, 100 MHz)



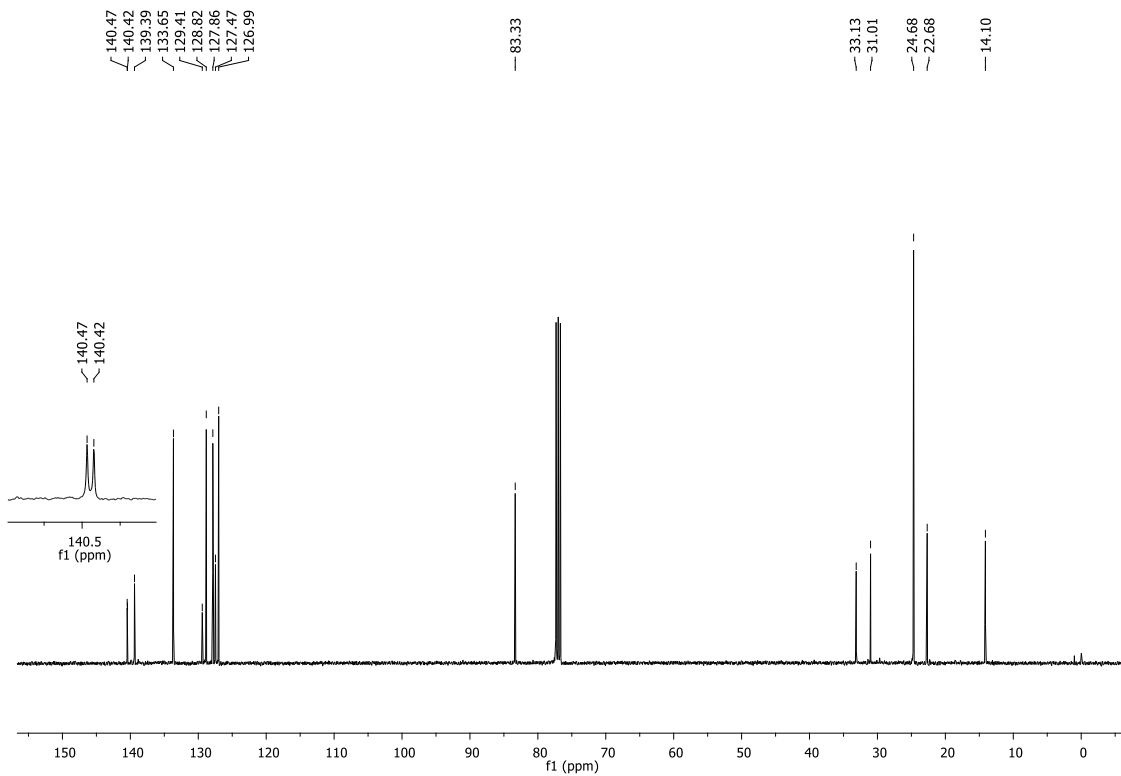
Espectro de RMN de ¹¹B do composto **2v** (CDCl₃, 128 MHz)



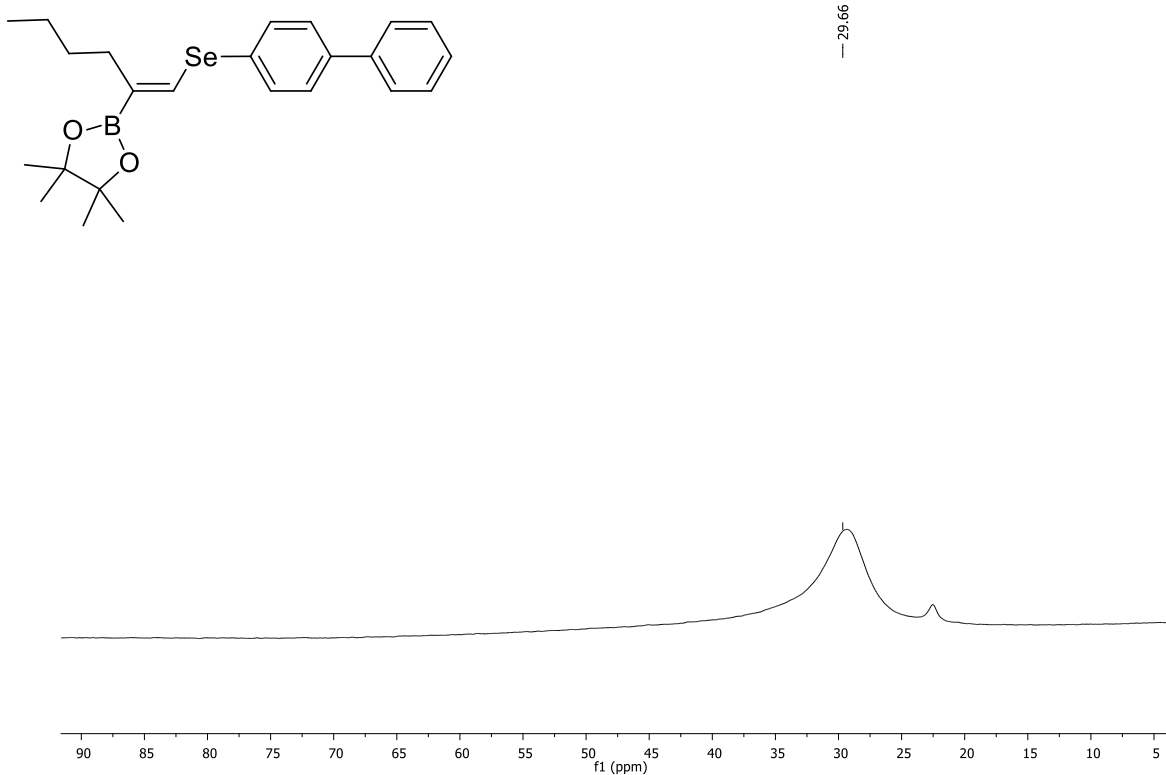
Espectro de RMN de ⁷⁷Se do composto **2v** (CDCl₃, 76 MHz, (PhSe)₂ como padrão interno)



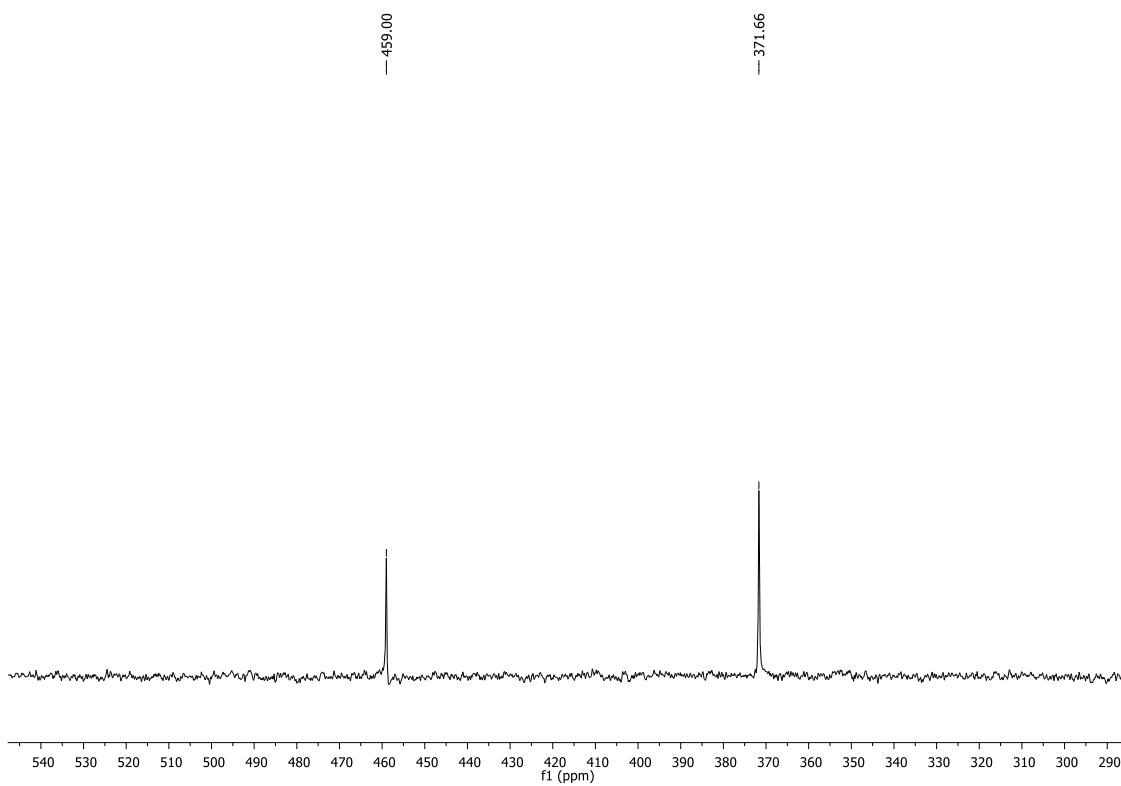
Espectro de RMN de ^1H do composto **2w** (CDCl_3 , 400 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2w** (CDCl_3 , 100 MHz)



Espectro de RMN de ^{11}B do composto **2w** (CDCl_3 , 128 MHz)



Espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2w** (CDCl_3 , 76 MHz, $(\text{PhSe})_2$ como padrão interno)