



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE β -DICETONAS
4,4,4-TRICLORO-1-ARIL-1,3-BUTANODIONAS E
CORRESPONDENTES β -DICETONATOS DE COBRE E FERRO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MAURO JANNER MARTINS

Santa Maria-RS, Brasil

2009

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE β -DICETONAS
4,4,4-TRICLORO-1-ARIL-1,3-BUTANODIONAS E
CORRESPONDENTES β -DICETONATOS DE COBRE E FERRO**

ELABORADA POR

MAURO JANNER MARTINS

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do Grau de Mestre em Química ao
Curso de Mestrado do Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal
de Santa Maria - RS.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiani Claro Flores

SANTA MARIA

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
APROVA a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE β -DICETONAS
4,4,4-TRICLORO-1-ARIL-1,3-BUTANODIONAS E
CORRESPONDENTES β -DICETONATOS DE COBRE E FERRO**

ELABORADA POR:
MAURO JANNER MARTINS

como requisito parcial para a obtenção do Grau de
MESTRE em QUÍMICA.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alex Fabiani Claro Flores – Orientador - UFSM

Prof^a. Dr^a. Fátima Squizani – UFSM

Prof. Dr. Geonir Machado Siqueira – UFPel

Santa Maria – RS, 31 de Julho de 2009.

Dedico esta dissertação à minha família, em especial aos meus pais **Edison** e **Noeli** que muitas vezes deixaram de realizar seus sonhos em função dos meus.

Também ao meu irmão **Marcio** pelo companheirismo e ajuda durante minha vida acadêmica.

*Ao Prof. Dr. **Alex F. C. Flores**
pela oportunidade de realizar este
trabalho, confiança, orientação
e principalmente pela amizade.*

AGRADECIMENTOS

Aos professores Fátima Squizani e Geonir Machado Siqueira por aceitarem fazer parte da comissão examinadora do processo de defesa. É de grande honra poder construir um trabalho através de sugestões tão precisas e profissionais.

Aos professores Nilo Zanatta e Fátima Squizani pela colaboração no exame de qualificação dessa dissertação.

Aos alunos de iniciação científica Simone Silveira Fortes, Tanize Bortolotto, Bruna Luisa Kuhn, Luana Motta e Joana Sehnem pela amizade e indispensável colaboração no trabalho experimental.

As amigas Alynne Alegre Souto e Juliana Limana Malavolta pelo companheirismo.

Aos funcionários da Coordenação da Pós-graduação, Ademir Sartori e Valéria Velásquez, pela amizade e profissionalismo inigualável.

Aos colegas dos laboratórios dos professores Hélio Bonacorso, Nilo Zanatta e Marcos Martins, pelos empréstimos de materiais e pelo companheirismo.

Aos amigos Pablo Machado, Patrick Campos e Liana Fernandes pela paciência e ajuda.

As entidades financiadoras CAPES, CNPq, e FAPERGS pelo suporte financeiro à pesquisa.

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE β -DICETONAS 4,4,4-TRICLORO-1-ARIL-1,3-BUTANODIONAS E SEUS RESPECTIVOS β - DICETONATOS DE COBRE E FERRO.

Autor: Mauro Janner Martins

Orientador: Prof. Dr. Alex F. C. Flores

A presente dissertação descreve, inicialmente, a síntese de uma nova série de 4,4,4-tricloro-1-aril-1,3-butanodionas (**3a-I**) [$\text{Cl}_3\text{CCOCHRCOR}^1$], onde $\text{R}=\text{H}$, CH_3 e $\text{R}^1 = \text{Ph}$, 4- CH_3Ph , 3- OCH_3Ph , 4- OCH_3Ph , 4- FPPh , 4- ClPh , 4- BrPh , 4-4' Bifenil, 4- NO_2Ph , 1-naftil e 2-naftil, a partir da reação de hidrólise das β -alcoxivinil triclorometil cetonas, obtidas via reação de acilação de acetais com cloreto de tricloro acetila, método este que representa a forma mais eficaz de obtenção de dicarbonílicos clorados. A série dos compostos foi obtida com ótimos rendimentos entre 76-92%.

Os compostos citados foram caracterizados utilizando RMN ^1H , ^{13}C , espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X. Ainda, de posse dos dados obtidos por difração de raios-X foi realizado um estudo estrutural das dicetonas obtendo informações importantes no que diz respeito a comprimentos, ângulos de ligações e conformações mais estáveis. Desta forma foi possível comparar os dados experimentais obtidos com o método semi-empírico AM1.

Numa etapa posterior, são descritas as reações de coordenação dos dicarbonílicos obtidos com núcleos metálicos de cobre (II) e ferro (III), estes também inéditos. Os compostos foram obtidos na forma de pós finos e identificados por espectroscopia de infravermelho.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA
SANTA MARIA, JULHO-2009

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF β -DIKETONES 4,4,4-TRICHLORO-1-ARYL-1,3-BUTANEDIONES AND THEIR CORRESPONDENT β - DIKETONATES OF COPPER AND IRON.

AUTHOR: MAURO JANNER MARTINS

ADVISOR: DR. ALEX F. C. FLORES

The present dissertation describe, initially, the synthesis of a new series of 4,4,4-trichloro-1-aryl-1,3-butanediones (**3a-l**) [$\text{Cl}_3\text{CCOCHRCOR}^1$], where $\text{R}=\text{H}$, CH_3 and $\text{R}^1 = \text{Ph}$, 4- CH_3Ph , 3- OCH_3Ph , 4- OCH_3Ph , 4- FPh , 4- ClPh , 4- BrPh , 4-4' Bifenyl, 4- NO_2Ph , 1-naftyl e 2-naftyl, from the hydrolysis reaction of the β -alcoxivinil trichloromethyl ketones, obtained through the acylation of acetals with trichloroacetyl chloride. This method which represent the most effective form of obtainment of the compounds chloride dicarbonylic. The series of the compounds was obtained with great yields between 76-92%.

The structures of compounds were determined by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, CG-MS and infra red analyses and, in some cases, X-rays diffraction. From the data obtained in the X-ray diffraction, was realized a structural study of diketones. This data furnished important informations about bond length, bond and dihedral angles in the crystalline form of compounds.

Furthermore, the experimental crystallographic data were compared with data obtained from semi-empirical AM1 calculations.

Finally, were described the coordination reactions of dicarbonylic compounds with metallic nucleus of copper (II) and iron (III), for best of our knowledge, these compounds have not been described in the literature. The compounds were obtained in a shape of fine dust and identified per infra red spectroscopy.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
POST-GRADUATE PROGRAM IN CHEMISTRY
MASTER DISSERTATION IN CHEMISTRY
SANTA MARIA, JULY, 2009.

SUMÁRIO

Resumo	VII
Abstract	IX
Lista de Tabelas	XIV
Lista de Figuras	XVI
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	26
3.1. Numeração e Nomenclatura dos Compostos.....	26
3.2. Síntese e Identificação dos Compostos.....	32
3.2.1. Síntese dos dimetoxiacetais (1a-I).....	32
3.2.1.1. Identificação Espectroscópica dos dimetóxiacetais.....	32
3.2.2 Síntese das triclorometil- β -dicetonas (3a-I).....	35
3.2.2.1 Purificação das triclorometil- β -dicetonas (3a-I).....	38

3.2.2.2 Identificação dos compostos triclorometil- β -dicetonas.....	39
3.2.3 Síntese dos Compostos de coordenação.....	54
3.2.3.1 Síntese dos complexos de cobre (II).....	54
3.2.3.1.1 Identificação dos complexos de cobre (II)	55
3.2.3.2 Síntese dos complexos de ferro (III).....	56
3.2.3.2.1 Identificação dos complexos de ferro (III).....	58
4. CONCLUSÕES.....	60
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
5.1. Equipamentos.....	62
5.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	62
5.1.2. Difração de Raios-X.....	62
5.1.3. Ponto de Fusão.....	63
5.1.4. Cromatografia Gasosa CG/MS.....	63

5.2. Reagentes e Solventes Utilizados.....	63
5.3. Técnicas de Síntese.....	64
6. BIBLIOGRAFIA.....	66
ANEXO I.....	72
ANEXO II.....	85
ANEXO III.....	99
ANEXO IV.....	112
ANEXO V.....	123
ANEXO VI.....	155
ANEXO VII.....	159
ANEXO VIII.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Nomenclatura das cetonas 1a-l	27
Tabela 2.	Nomenclatura dos dimetóxiacetais 2a-l	28
Tabela 3.	Nomenclatura dos triclorometil β -dicetonas 3a-l	30
Tabela 4.	Nomenclatura dos complexos de cobre II 4a-l	31
Tabela 5.	Nomenclatura dos complexos de ferro III 5a-l	31
Tabela 6.	Dados de RMN de ^1H dos dimetóxiacetais.....	33
Tabela 7.	Propriedades físicas das β -dicetonas.....	38
Tabela 8.	Dados de RMN de ^1H e ^{13}C das β -dicetonas.....	43
Tabela 9.	Dados de espectrometria de massas das β -dicetonas.....	47
Tabela 10.	Parâmetros geométricos selecionados e cálculos semi-empíricos AM1 calculados para 3g	50
Tabela 11.	Parâmetros geométricos selecionados e cálculos semi-empíricos AM1 calculados para 3i	51
Tabela 12.	Geometria das ligações de hidrogênio nas estruturas 3g e 3i	51

Tabela 13.	Propriedades Físicas dos complexos de cobre (II).....	55
Tabela 14.	Comparativo entre os valores das principais freqüências de estiramentos das β -dicetonas com os respectivos β -dicetonatos de cobre (II).....	56
Tabela 15.	Propriedades Físicas dos complexos de ferro (III).....	57
Tabela 16.	Comparativo entre os valores das principais freqüências de estiramentos das β -dicetonas com os respectivos β -dicetonatos de ferro (III).....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Espectro de RMN ¹ H de 1-bromo-4-(1,1-dimetoxietil) benzeno (2g), em CDCl ₃	33
Figura 2.	Espectro de RMN ¹ H de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (3g), em CDCl ₃	40
Figura 3.	Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (3g), em CDCl ₃	41
Figura 4.	Espectro de RMN ¹ H de 2-metil-1-fenilbutano-4,4,4-tricloro-1,3-diona (3i), em CDCl ₃	42
Figura 5.	Espectro de RMN ¹³ C de 2-metil-1-fenilbutano-4,4,4-tricloro-1,3-diona (3i), em CDCl ₃	43
Figura 6.	Espectro de Massas de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (3g).....	46
Figura 7.	Equilíbrio entre as formas tautoméricas das β-dicetonas	48
Figura 8.	ORTEP do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (3i).....	48
Figura 9.	ORTEP dos compostos 3g e 3i	49
Figura 10.	Empacotamento cristalino do composto 3g	52
Figura 11.	Empacotamento cristalino do composto 3i	53

Figura 12.	Espectro de infravermelho de bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (4b).....	59
Figura 13.	Espectro de infravermelho de tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5b).....	62
Figura 14.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1- fenil 1,1 - dimetóxi etano (2a), em CDCl ₃	73
Figura 15.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-metilfenil) 1,1 – dimetóxi etano (2b), em CDCl ₃	74
Figura 16.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(3-metóxfenil) 1,1 – dimetóxi etano (2c), em CDCl ₃	75
Figura 17.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-metóxfenil) 1,1 – dimetóxi etano (2d), em CDCl ₃	76
Figura 18.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-flúorfenil) 1,1 – dimetóxi etano (2e), em CDCl ₃	77
Figura 19.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-clorofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2f), em CDCl ₃	78
Figura 20.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-bromofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2g), em CDCl ₃	79
Figura 21.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4,4'-bifenil) 1,1 – dimetóxi etano (2h), em CDCl ₃	80
Figura 22.	Espectro de RMN ¹ H do composto 1-(4-nitrofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2i), em CDCl ₃	81

Figura 23.	Espectro de RMN ^1H do composto 1-(1-naftil) 1,1 – dimetóxi etano (2j), em CDCl_3	82
Figura 24.	Espectro de RMN ^1H do composto 1-(2-naftil) 1,1 – dimetóxi etano (2k), em CDCl_3	83
Figura 25.	Espectro de RMN ^1H do composto 1-fenil 1,1 – dimetóxi propano (2l), em CDCl_3	84
Figura 26.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (3a), em CDCl_3	86
Figura 27.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (3b), em CDCl_3	87
Figura 28.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3c), em CDCl_3	88
Figura 29.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3d), em CDCl_3	89
Figura 30.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3d), em CDCl_3	90
Figura 31.	Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3e), em CDCl_3	91
Figura 32.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3f), em CDCl_3	92
Figura 33.	Espectro de RMN ^1H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-	

	hidroxi-3-buten-2-ona (3g), em CDCl ₃	93
Figura 34.	Espectro de RMN ¹ H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3h), em CDCl ₃	94
Figura 35.	Espectro de RMN ¹ H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i), em CDCl ₃	95
Figura 36.	Espectro de RMN ¹ H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3j), em CDCl ₃	96
Figura 37.	Espectro de RMN ¹ H do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(2-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3k), em CDCl ₃	97
Figura 38.	Espectro de RMN ¹ H do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (3l), em CDCl ₃	98
Figura 39.	Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (3a), em CDCl ₃	100
Figura 40.	Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (3b), em CDCl ₃	101
Figura 41.	Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3c), em CDCl ₃	102
Figura 42.	Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3d), em CDCl ₃	103
Figura 43.	de RMN de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3e), em CDCl ₃	104

Figura 44.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3f), em CDCl_3	105
Figura 45.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3g), em CDCl_3	106
Figura 46.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3h), em CDCl_3	107
Figura 47.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i), em CDCl_3	108
Figura 48.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3j), em CDCl_3	109
Figura 49.	Espectro de RMN ^{13}C de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(2-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3k), em CDCl_3	110
Figura 50.	Espectro de RMN ^{13}C de 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (3l), em CDCl_3	111
Figura 51.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (3a)	113
Figura 52.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (3b)	114
Figura 53.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3c)	115
Figura 54.	Espectro de massas do composto 1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-	

	metoxifenil)but-3-en-2-ona (3d)	116
Figura 55.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3e)	117
Figura 56.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3f)	118
Figura 57.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3g)	119
Figura 58.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3h)	120
Figura 59.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)	121
Figura 60.	Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3j)	122
Figura 61.	ORTEP do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3g)	124
Figura 62.	ORTEP do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)	133
Figura 63.	ORTEP do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (3l)	144
Figura 64.	Espectro de infravermelho do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (3b)	156

Figura 65.	Espectro de infravermelho do composto 1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)but-3-en-2-ona (3d)	157
Figura 66.	Espectro de infravermelho do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)	158
Figura 67.	Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (4b)	160
Figura 68.	Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (4d)	161
Figura 69.	Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (4i)	162
Figura 70.	Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5b)	164
Figura 71.	Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5d)	165
Figura 72.	Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5i)	166

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A utilização de compostos β -dicarbonílicos para síntese de compostos de coordenação é alvo de inúmeros estudos da comunidade científica, devido sua facilidade de ligar-se a diversos núcleos metálicos. Em especial os ligantes β -dicarbonílicos peraloalquil substituídos têm despertado interesse devido as suas modernas aplicações como agentes orgânicos volatilizantes de cátions metálicos, favorecendo a deposição de metais em superfícies diversas. Aplicando vaporizações de compostos de coordenação peraloalquil β -dicetonatos é possível formar finas películas metálicas. Além disso, compostos de coordenação envolvendo ligantes peraloalquil- β -dicetonas têm alto potencial de aplicação como catalisadores em reações de polimerização e oxidações metálicas em sistemas bifásicos, com uma fase constituída de cadeias de carbono perfluoradas¹.

Nas últimas três décadas os pesquisadores do Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) vêm desenvolvendo e adaptando rotas sintéticas visando à obtenção de heterociclos estrategicamente substituídos. Os principais precursores são derivados de β -alcoxiviniltrialometilcetonas obtidas através da reação de acilação de enoléteres com agentes acilantes polialogenados². Os enoléteres, ao sofrerem a substituição eletrofílica no carbono beta com agentes acilantes trialometilados, fornecem séries de β -alcoxiviniltrialometilcetonas ou 1,1,1-trialo-4-alcóxi-3-alquen-2-onas. Estes blocos precursores 1,3-dieletrofílicos vêm sendo utilizados na obtenção de heterociclos de cinco, seis e sete membros via reações de ciclocondensação com 1,2-, 1,3- e 1,4-dinucleófilos, além de outros compostos alifáticos, os quais, na sua maioria, apresentam o grupo trialometil em sua estrutura³.

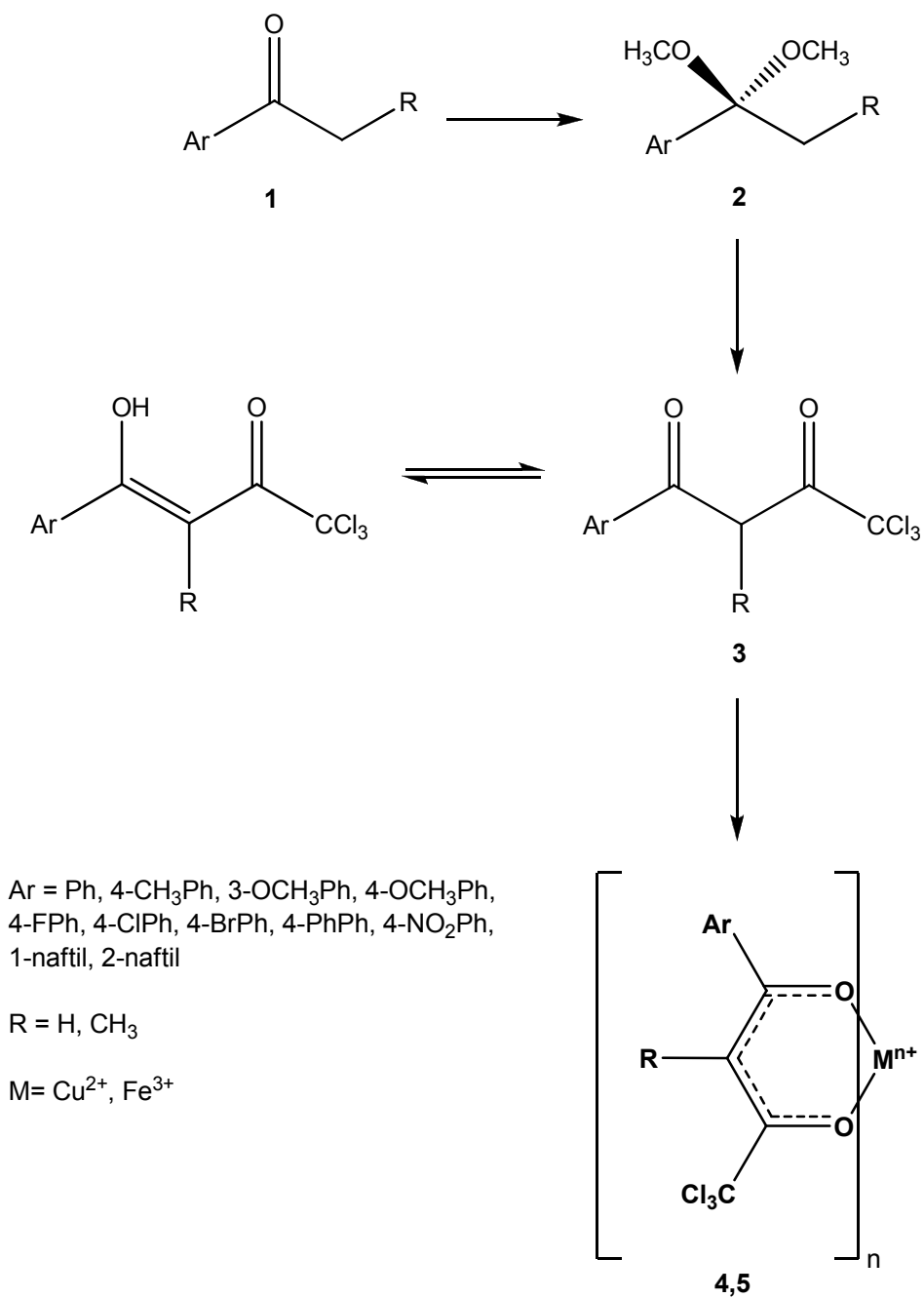
Entretanto, pouca ênfase tem sido dada à aplicação do método de acilação de cetals como rota para obtenção de β -dicetonas trialometilsubstituídas. Recentemente foram publicados pelo nosso grupo de pesquisa, trabalhos relatando a síntese de β -dicetonas a partir da hidrólise das β -alcoxiviniltrialometilcetonas^{2e, 4}. O levantamento bibliográfico sobre a síntese de peraloalquil- β -dicetonas demonstra que atualmente este método, de

acilação de acetais, é o método mais geral e eficiente para obtenção de β -dicetonas triclorometil-substituídas. O método clássico (*método de Claisen*)⁵, o qual se baseia na reação de enolatos com tricloroacetatos, não apresenta resultados satisfatórios devido à alta disposição do grupo triclorometil atuar como grupo de saída, tornando assim o agente acilante suscetível ao ataque da base usada na catálise. Mesmo após a reação do tricloroacetato com o enolato precursor, a triclorometil- β -dicetona pode sofrer reações do tipo halofórmio ou a substituição dos átomos de cloro quando em meio alcalino.

O uso da difração de raios-X tem elucidado inúmeras questões referentes à estrutura de compostos carbonílicos α,β -insaturados como β -aminovinilcetonas e β -alcoxiviniltrialometilcetonas. Esses compostos têm gerado bibliotecas de dados estruturais que contribuem para pesquisas futuras. Uma importante informação que a análise estrutural de compostos carbonílicos α,β -insaturados podem oferecer são as variações nos valores de comprimentos de ligação devido a deslocalização de carga ao longo dos átomos envolvidos com elétrons π , combinados com a influência dos substituintes. Estas deslocalizações de elétrons ocorrem em fragmentos planos. Outra informação importante obtida a partir da análise desses compostos utilizando difração de raios-X é a orientação dos substituintes ligados ao sistema conjugado e interações intra e/ou intermoleculares como ligações de hidrogênio existentes no arranjo supra-molecular.⁶

Em continuidade aos estudos que vem sendo realizados pelo Núcleo de Química de Heterociclos na síntese e análise estrutural de β -alcoxivinilpolialoalquilcetonas e respectivas polialoalquil- β -dicetonas os objetivos desse trabalho são:

- 1) Aplicação do Método de Acilação de acetais na obtenção de uma nova série de triclorometil- β -dicetonas derivadas de acetofenonas em um passo reacional, (*one pot*), conforme o Esquema 1, e caracterização da série de compostos obtidos a partir de dados de RMN ^1H , ^{13}C , espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X.



Esquema 1

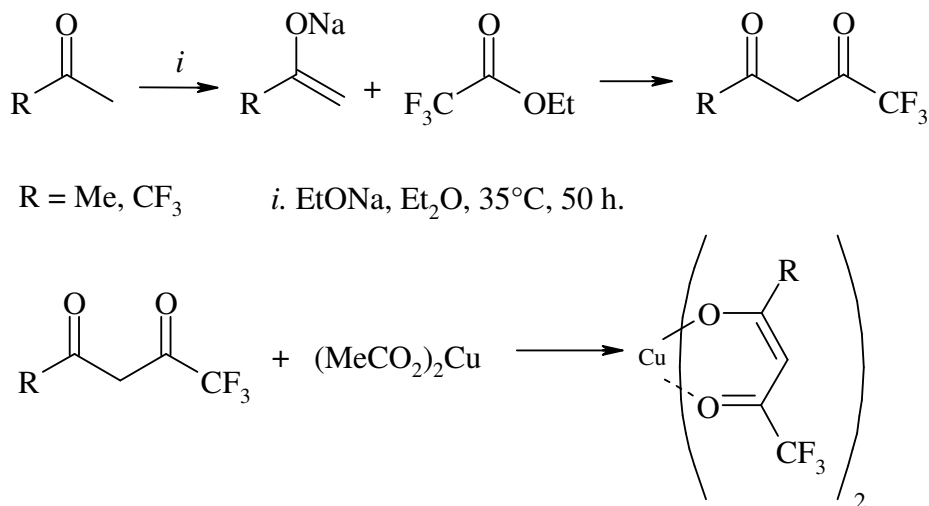
- 2) Realizar o estudo comparativo dos dados obtidos de difração de raios-X e dados obtidos com cálculos teóricos (AM1).
- 3) Utilização das triclorometil-β-dicetonas obtidas na obtenção dos correspondentes compostos bis e tris β-dicetonatos de cobre (II) e ferro (III), respectivamente, também apresentado no Esquema 1.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão da literatura aborda de maneira específica referências relacionadas com a pesquisa desenvolvida. Desta forma serão descritos trabalhos relacionados à obtenção de β -dicetonas peralcoquil-substituídas, bem como trabalhos relacionados com a aplicação destes compostos na obtenção de compostos de coordenação.

2.1.1 Síntese de perfluoralquil β -dicetonas a partir da acilação de enolatos com perfluoralcanoatos de alquila

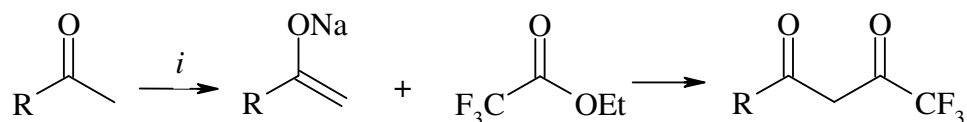
A acilação de cetonas e ésteres com ésteres perfluorados foi inicialmente reportada em 1947 por Henne e colaboradores⁷ com a síntese da 1,1,1-trifluor-2,4-pentanodiona e da 1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentanodiona. O método consiste da formação do enolato da cetona precursora em solução de etóxido de sódio/éter etílico, ao qual foi adicionado o trifluoroacetato de etila. A mistura reacional foi mantida sob refluxo de éter etílico durante 50 horas. Os produtos foram purificados na forma dos respectivos quelatos de cobre (II) (Esquema 03).



Esquema 03.

Em 1950 Reid e Calvin⁸ demonstraram a versatilidade do método de acilação de enolatos com trifluoroacetato de etila, utilizando cetonas com

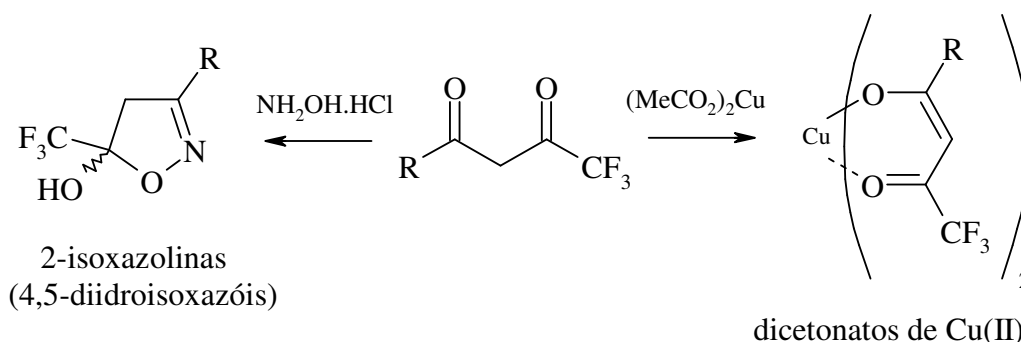
diversificação de substituintes alquil, aril e heteroaril. O método foi bastante versátil usando etóxido de sódio em éter etílico, fornecendo rendimentos de 5 até 85 %. Os autores utilizaram a formação de quelatos de cobre II e de 2-isoxazolininas como métodos químicos para comprovação da formação das trifluormetil-β-dicetonas (Esquema 04). No artigo, os sólidos cristalinos obtidos a partir das trifluormetil-β-dicetonas foram atribuídos como oximas, a partir de dados de absorção na região do ultravioleta e de análise elementar.



R = Me, Et, CH₂CH(Me)₂, -(CH₂)₅CH₃, C₆H₅, 4-(C₆H₅)C₆H₄,
4-FC₆H₄, 2-naftil, 2-furil, 2-tienil

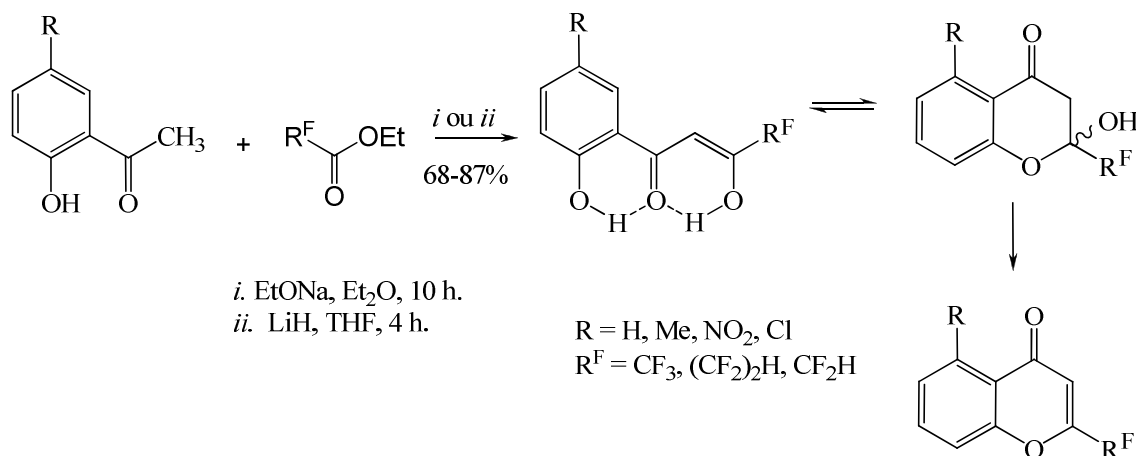
R² = H, Me

i. EtONa, Et₂O, 35°C, 50 h.



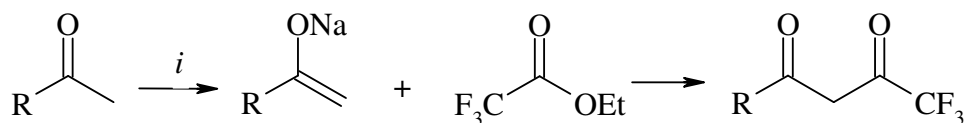
Esquema 04

Em 1951 Whalley⁹ demonstrou a obtenção de 2-polifluoralquilcromonas a partir da reação de condensação entre enolatos de 2-hidroxiacetofenonas e polifluoralcanoatos de etila (Esquema 05). As 2-polifluoralquilcromonas têm sido sistematicamente sintetizadas e aplicadas como intermediário sintético a partir de 1990 por Sosnovskikh e colaboradores.^{22, 25}



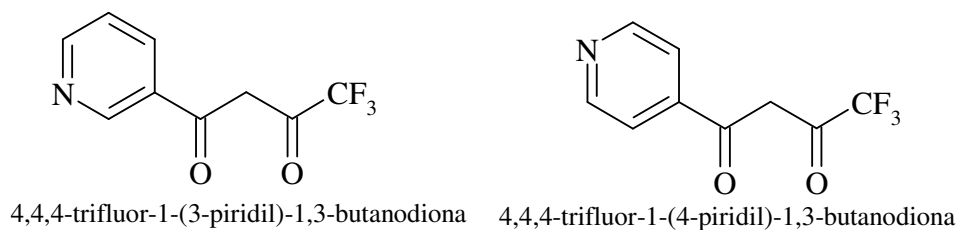
Esquema 05

Também em 1951, Levine e Sneed¹⁰ demonstraram a síntese de nicotinoiltrifluoracetona [4,4,4-trifluor-1-(3-piridil)-1,3-butanodiona] e da isonicotinoiltrifluoracetona [4,4,4-trifluor-1-(4-piridil)-1,3-butanodiona] acilando o enolato de sódio obtido das respectivas acetilpiridinas, com trifluoracetato de etila (Esquema 06).



R = 3-piridil e 4-piridil i. EtONa, 35°C, 6 h.

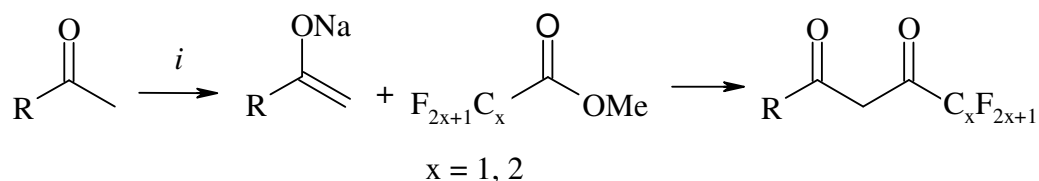
Trifluormetil-β-dicetonas produzidas:



Esquema 06

Ainda durante 1951 Barkley e Levine¹¹ mostraram a síntese de perfluoralquil-β-dicetonas contendo substituintes trifluormetil- e pentafluoropropionil- a partir de enolatos derivados de uma ampla série de

acetilheterociclos, principalmente derivados do furano e do tiofeno (Esquema 07).

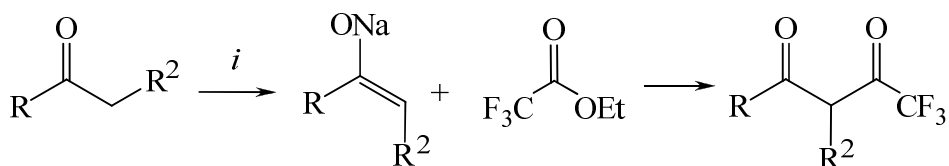


R = 2-tienil, 2-furil, 5-cloro-2-tienil, 5-bromo-2-tienil,
 5-iodo-2-tienil, 3-metil-2-tienil, 5-metil-2-tienil,
 2,5-dimetil-3-tienil, 3,5-dimetil-2-furil, 2-benzofuril,
 2-metilpropenil.

i. EtONa, Et₂O, 35°C, 50 h.

Esquema 07

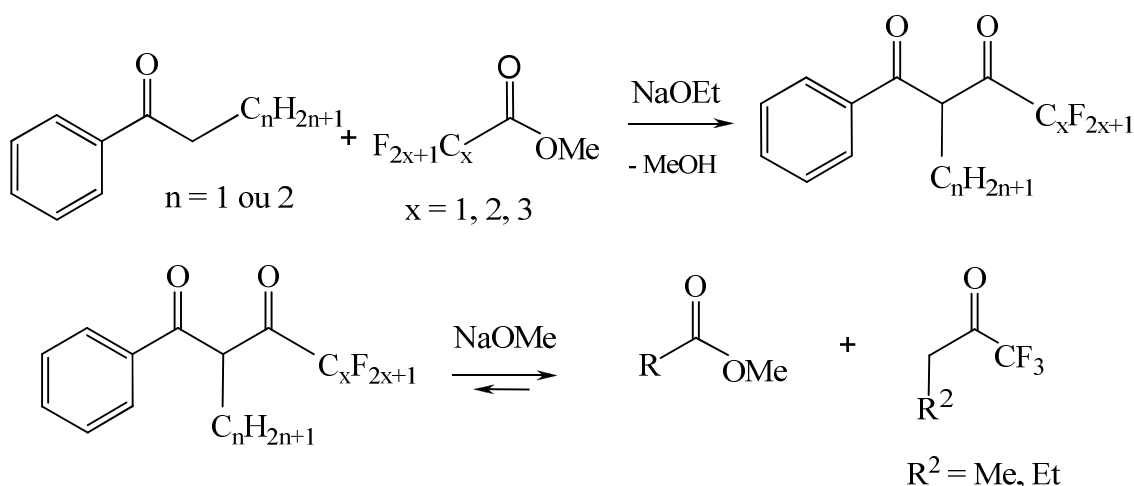
Em 1953 Barkley e Levine¹² mostraram a síntese de perfluoralquil-β-dicetonas contendo substituinte α-metil aplicando a acilação de enolatos com perfluoralcanoatos de alquilas. O estudo das reações de acilação dos enolatos da série de cetonas: 3-pentanona, 4-heptanona, propiofenona, butirofenona, 2-propioniltiofeno, 2-propionilfurano, 5-metil-2-propioniltiofeno, 2,5-dimetil-3-propioniltiofeno, 5-metil-2-propionilfurano, 2,5-dimetil-3-propionilfurano. Os autores demonstraram que o rendimento das reações depende da concentração de etóxido de sódio. Entretanto, foi observada a possibilidade do ataque do ânion etóxido às trifluormetil-β-dicetonas α-metil substituídas formando 1,1,1-trifluormetilalquilcetonas e o respectivo alcanoato ou benzoato de metila, produtos de cisão decorrente da reação do ânion metóxido como nucleofílico, levando ao produto da cisão, uma retrocondensação, conforme mostra o Esquema 08.



R = Et, *n*-Pr, Ph, 2-tienil, 2-furil, 5-metil-2-tienil, 2,5-dimetil-3-tienil, 5-metil-2-furil, 2,5-dimetil-3-furil

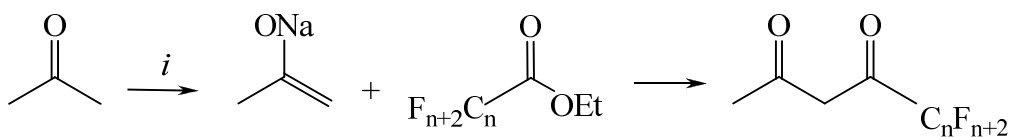
R² = Me, Et

i. EtONa, Et₂O, 35°C, 50 h.

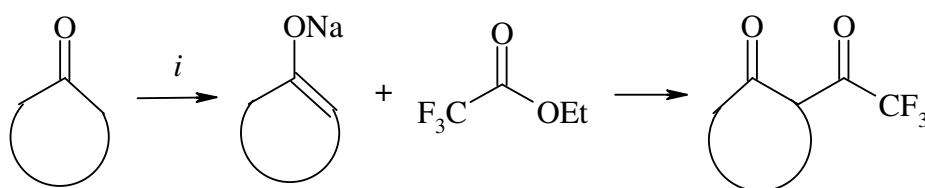
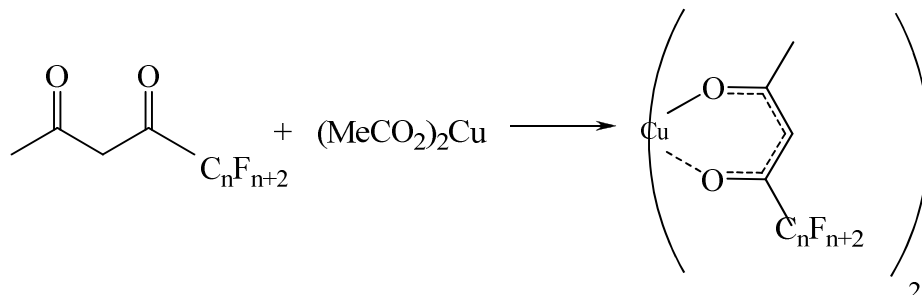


Esquema 08

Park, Brown e Lacher¹³ utilizaram a acilação de enolatos com perfluoralquil ésteres para síntese de perfluoralquil β-dicetonas derivadas da propanona e dos ésteres acilantes: trifluoracetato, pentafluorpropionato, heptafluorbutanonato e nonafluorpentanoato de etila (Esquema 09). Além disso, os autores no mesmo trabalho obtiveram também uma série de quatro 2-trifluoracetilcicloalcanonas, incluindo: 2-trifluoracetilciclopentanona, 2-trifluoracetilciclohexanona, 2-trifluoracetil-1-indanona e 2-trifluoracetil-1-tetralona.

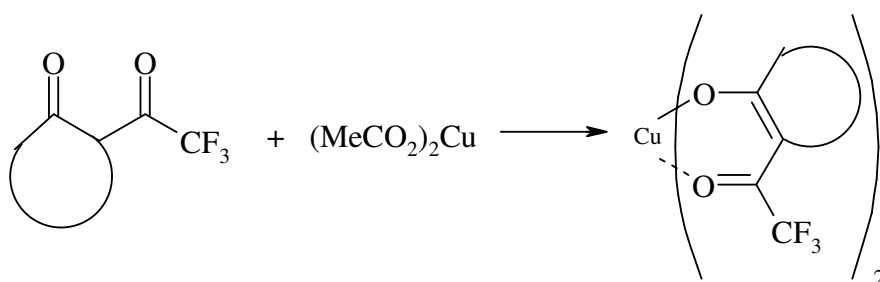


i. MeONa, MeOH, 35°C, 50 h. $n = 1, 2, 3, 4$



cetona *i.* MeONa, MeOH, 35°C, 50 h.

cetona = ciclopentanona, ciclohexanona, 1-indanona e 1-tetralona

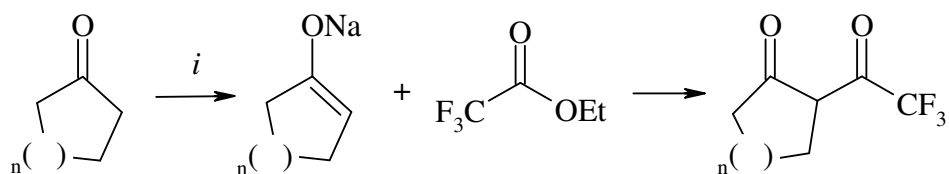


Esquema 09

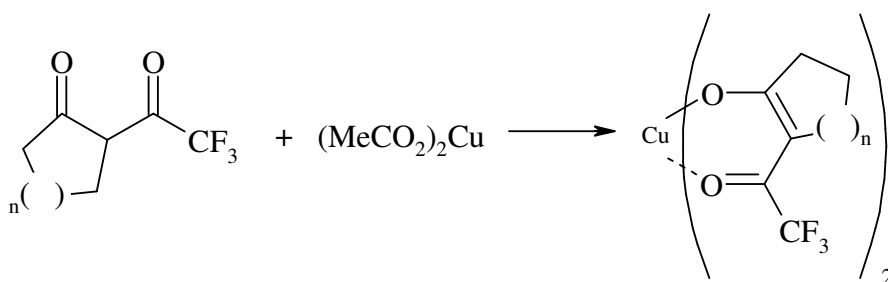
A aplicação de perfluoralquil- β -dicetonas (ou 1,3-dicetonas) na coordenação com cátions metálicos foi intensamente estudada durante os anos 60 e 70, os produtos perfluoralquil- β -dicetonatos foram, até onde permitiu o método de Claisen, sistematicamente sintetizados e vários aspectos físico-químicos foram medidos e aplicados na produção de novas tecnologias.^{1d, 38} A partir da década de 80 o interesse na síntese de perfluoralquil- β -dicetonas foi intensificado devido à versatilidade na produção regioseletiva de heterociclos com grande diversificação de substituintes.³⁹ A grande maioria de autores que publicaram trabalhos na síntese de 1,2-azóis perfluoralquil substituídos

utilizaram como reagente de partida perfluoralquil- β -dicetonas obtidas a partir da acilação dos respectivos enolatos com perfluoralcanoatos de alquila. Durante as décadas de 80 e 90 do século XX, as perfluoralquil- β -dicetonas foram sistematicamente aplicadas na obtenção de diferentes heterociclos e de perfluoralquil- β -dicetonatos derivados de quase todos os átomos metálicos da tabela periódica.^{1d} Recentemente existe grande interesse em compostos de coordenação entre perfluoralquil- β -dicetonatos e cátions dos terras raras em função das suas propriedades foto e eletroluminescentes.³⁸

Em 1981 Ebraheem e colaboradores¹⁴ sintetizaram uma série de 2-trifluoracetil cicloalcanonas incluindo: 2-trifluoracetilciclopentanona, 2-trifluoracetil ciclohexanona, 2-trifluoracetilcicloheptanona e 2-trifluoracetilciclooctanona, utilizando acilação dos enolatos com trifluoracetato de etila conforme descrito por Reid e Calvin. O objetivo dos autores foi a aplicação dessas β -dicetonas na obtenção dos respectivos *bis* (2-trifluoracetilcicloalcanoatos) de cobre (II) (Esquema 10).



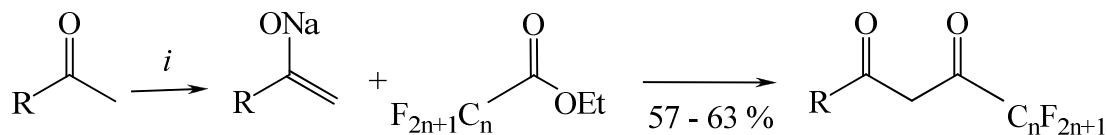
$n = 1, 2, 3, 4$ *i.* MeONa, MeOH, 35°C, 50 h.



Esquema 10

Em 1986, Joshi e Joshi¹⁵ sintetizaram β -dicetonas perfluoralquil substituídas a partir da acilação de fluorarilmetilcetonas com trifluoracetato e pentafluorpropionato de etila. Nesse trabalho os autores utilizaram amideto de

sódio em éter etílico a 0°C para geração dos enolatos obtendo bons rendimentos dos produtos, 57-61 %, após purificação por destilação (Esquema 11). Os autores utilizaram as perfluoralquil-β-dicetonas na síntese de heterociclos para *screening* de atividades biológicas.



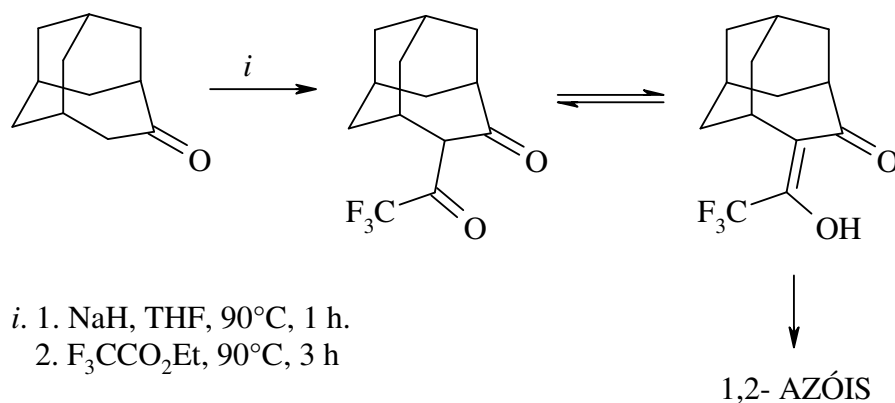
n = 1, R = 3-Cl-4-FC₆H₃, 2-Cl-4-FC₆H₃, 2,4-F₂C₆H₃

n = 2, R = 4-FC₆H₄, 2,5-F₂C₆H₃, 4-F-3-MeOC₆H₃

i. NH₂Na, Et₂O, 0°C por 2-8 h e 25°C e posteriormente 2-4 h 35°C

Esquema 11

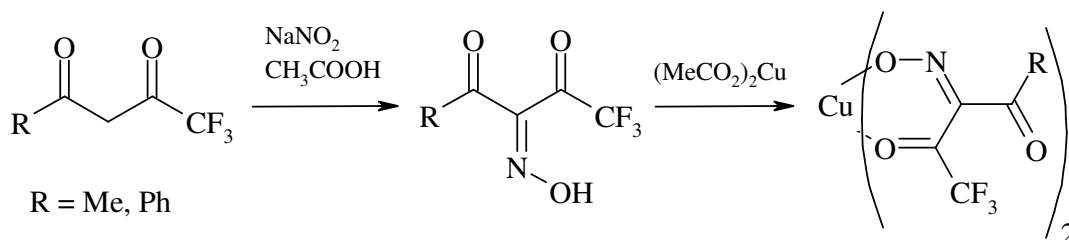
Eguchi e colaboradores¹⁶ produziram uma ampla serie de 1,2-azóis derivados da 4-adamantanona utilizando para obtenção do precursor 1,3-dieletrófilo a acilação do respectivo enolato com trifluoracetato de etila. A β-dicetona 5-trifluoracetiltriciclo[4.3.1.1]-4-undecanona foi condensada com hidroxilamina e hidrazinas fornecendo os trifluormetil-1,2-azóis em bom rendimento de modo regioseletivo (Esquema 12).



Esquema 12

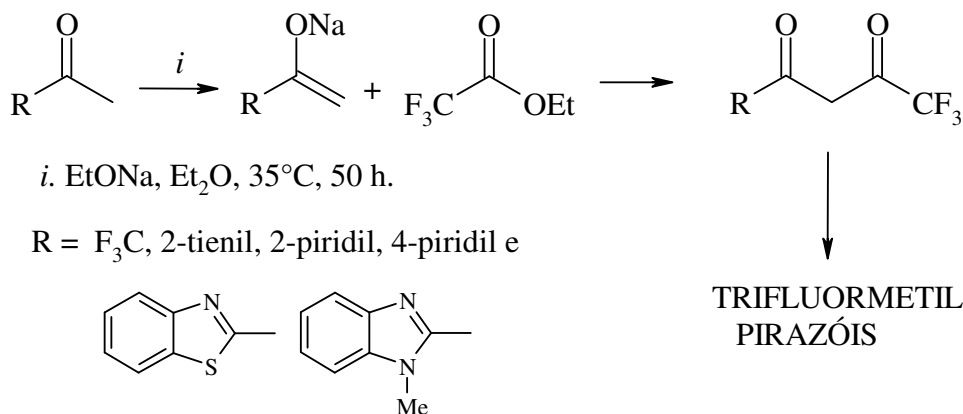
A diversificação e inovação na produção de perfluoralquil-β-dicetonas foi continuada, e em 1997 Saloutin e colaboradores¹⁷ mostraram os resultados obtidos na reação de 1,1,1-trifluor-2,4-pentanodiona e 1-fenil-4,4,4-trifluoro-1,3-

butanodiona com nitrito de sódio (NaNO₂), obtendo os produtos 2-oxiimino-trifluormetil-β-dicetonas (Esquema 13).



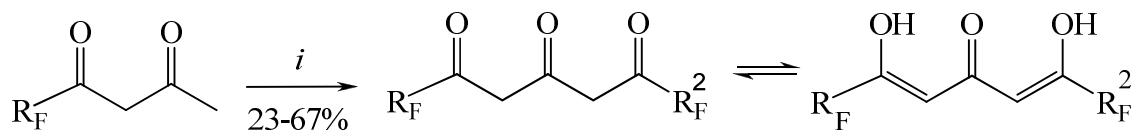
Esquema 13.

Em 1999 Singh e colaboradores¹⁸ buscando a diversificação molecular na produção de pirazóis utilizaram enolatos derivados de acetilheterociclos em reações de acilação com trifluoroacetato de etila para obtenção dos precursores 1,3-dieletrófilos. As trifluormetil-β-dicetonas obtidas foram ciclizadas com hidrazinas (Esquema 14).

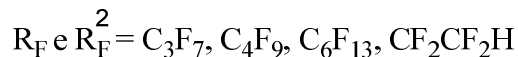


Esquema 14.

Durante a primeira década do século XXI o método de condensação entre enolatos e perfluoralcanoatos de alquila têm sido aplicados de modo a buscar diversificação dos substituintes do sistema β-dicarbonílico. Em 2000 Pashkevich e colaboradores¹⁹ demonstraram a síntese de perfluoralquil-1,3,5-tricetonas utilizando a condensação de enolatos de perfluoralquilmetil-β-dicetonas com perfluoralcanoatos de metila, mostrando pela primeira vez perfluoralquil-1,3,5-tricetonas isoladas na forma pura (Esquema 15).

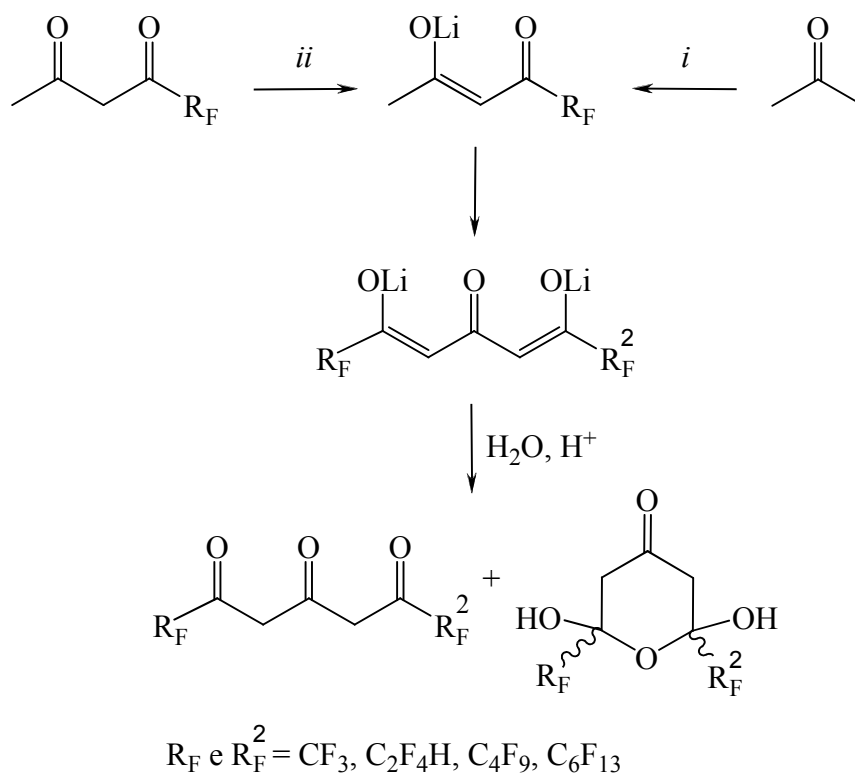


i. LiH, THF, R_F^2 COOMe, 18 h



Esquema 15.

Já em 2001 Pashkevich e colaboradores²⁰ utilizaram novamente a síntese de perfluoralquil-1,3,5-tricetonas a partir da diacilação da propanona obtendo derivados simétricos ou, a diacilação seqüencial possibilitando a obtenção dos derivados com substituintes não-simétricos (Esquema 16).

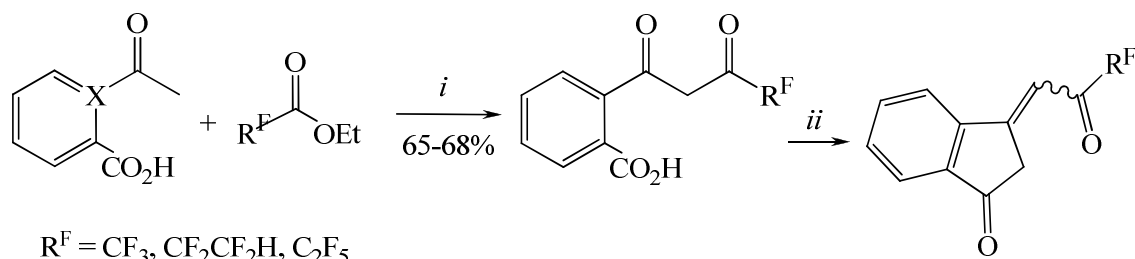


i. 2 R_F^2 COOMe, LiH, MeOCH₂CH₂OMe, refluxo 6-10 h.

ii. R_F^2 COOMe, LiH, MeOCH₂CH₂OMe, refluxo 6-10 h.

Esquema 16

Ainda em 2001, Sevenard e colaboradores²¹ realizaram a acilação do ácido 2-acetilbenzóico com polifluoralcanoatos de etila usando metóxido de sódio em THF. Os produtos 1-(2-carboxifenil)-3-polifluoralquilpropano-1,3-dionas obtidos em bons rendimentos (65-68%), foram usados para síntese de 3-polifluoracylmetilenoftálicos (Esquema 17).

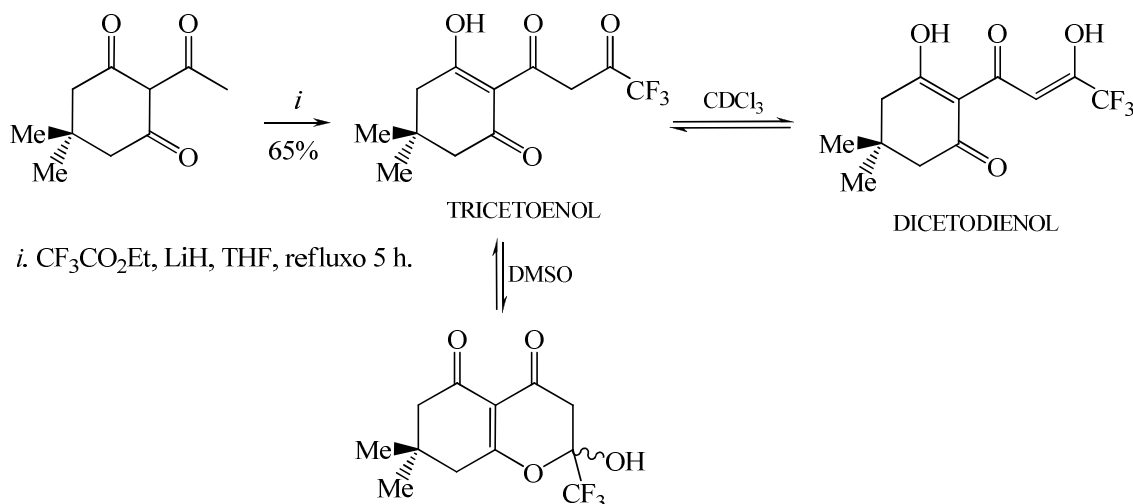


i. EtONa, THF, refluxo 5 h,
em seguida agitação a 25°C por 12h.

ii. SOCl₂

Esquema 17.

Também em 2001 Sosnovskikh e colaboradores²² realizaram a acilação da 2-acetildimedona com trifluoroacetato de etila em THF usando hidreto de lítio (LiH) para gerar o enolato intermediário. O produto tetracarbonílico pode existir em três formas tautoméricas como mostra o Esquema 18.

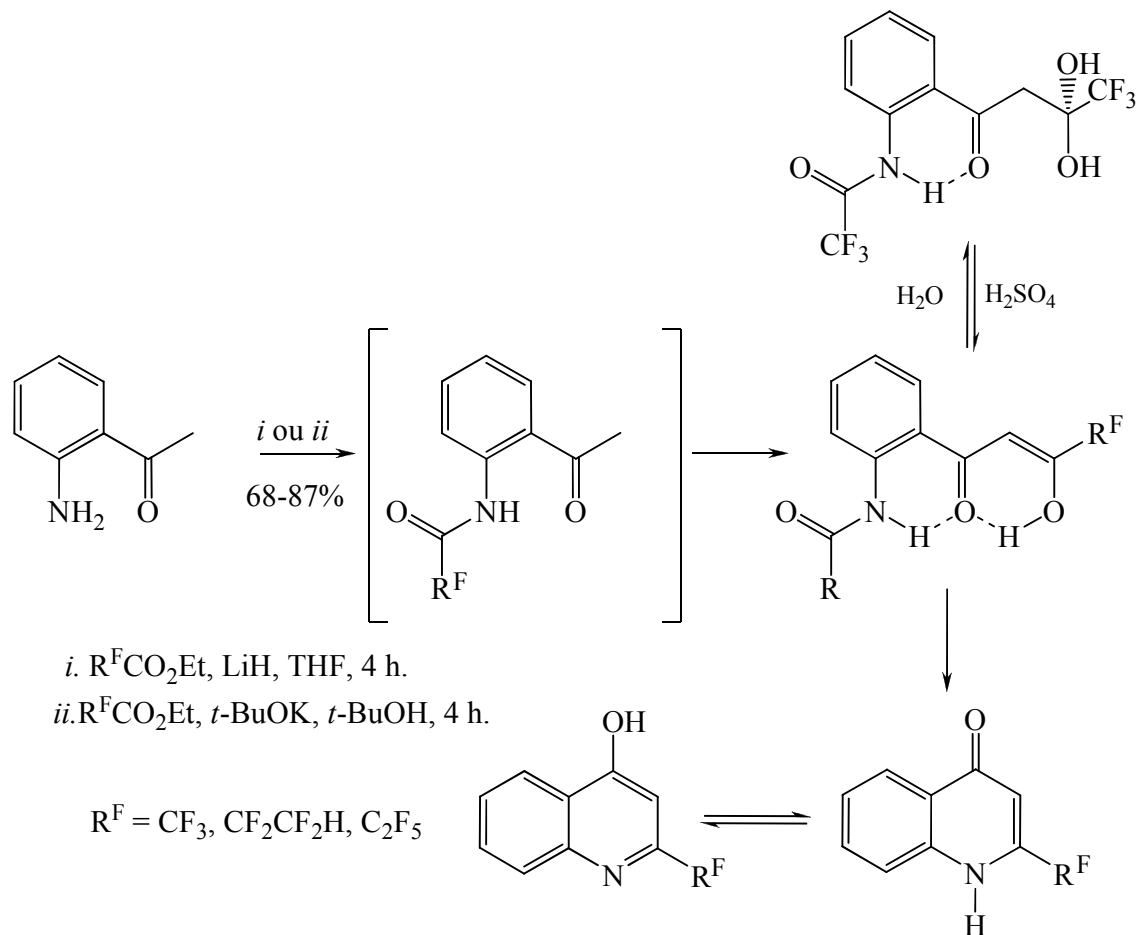


i. CF₃CO₂Et, LiH, THF, refluxo 5 h.

Esquema 18.

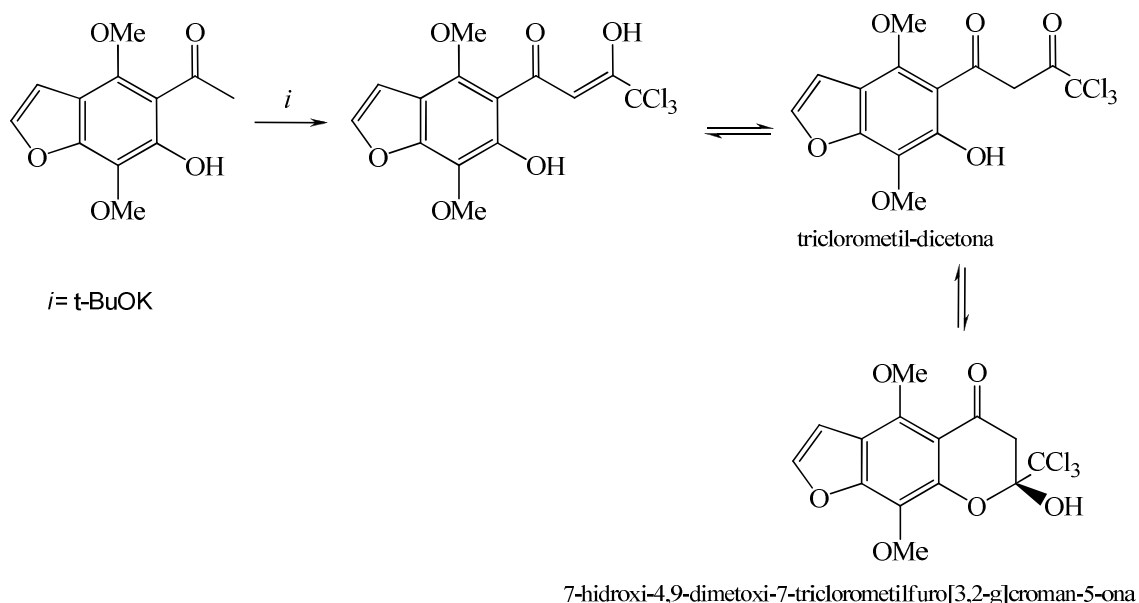
Em 2002, Sosnovskikh e colaboradores²³ dando continuidade aos seus estudos na acilação de enolatos de arilmetilcetonas com polifluoroalcanoatos de etila, reportaram os resultados da acilação da 2-aminoacetofenona com R^FCO₂Et (R^F = CF₃, CF₂H, CF₂CF₂H) na presença de LiH em THF ou *t*-BuOK

em *t*-BuOH. Essas reações produziram 2-polifluoralquil-4-quinolonas ou 1-(2-polifluoracilaminofenil)-3-polifluoralquilpropano-1,3-dionas dependendo da relação estequiométrica usada entre os reagentes 2-aminoacetofenona e polifluoralcanoato de etila (Esquema 19).



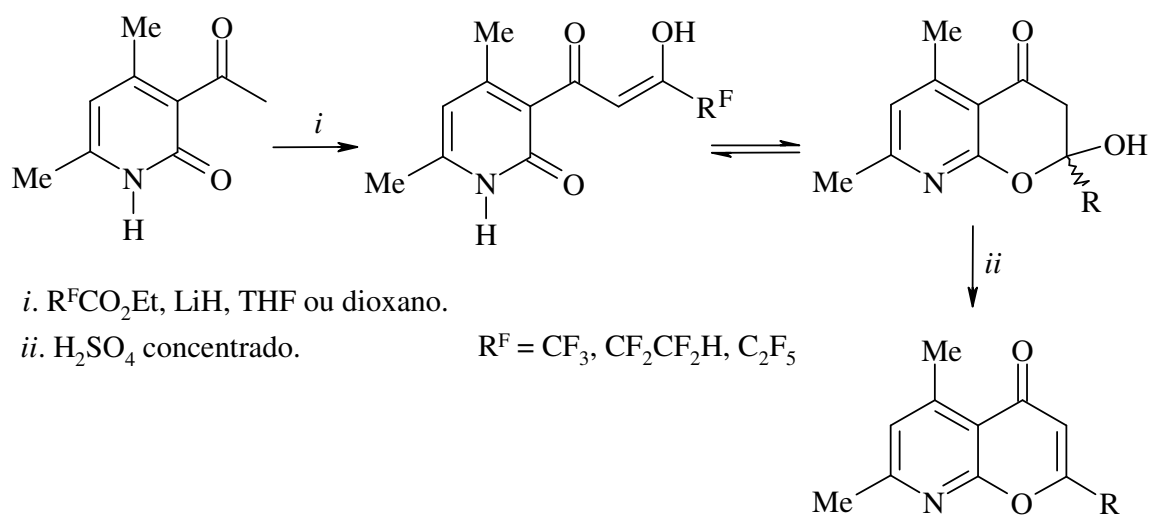
Esquema 19.

Também em 2002 Sosnovskikh e colaboradores²² realizaram a síntese de 2-triclorometilcromonas e da 7-triclorometilnorquelina a partir da acilação dos enolatos derivados de 2-hidroxiacetofenonas em *tert*-butóxido de potássio. Os autores conseguiram isolar uma mistura contendo um intermediário triclorometil- β -dicetona em equilíbrio com o isômero mais estável, 7-hidroxi-4,9-dimetoxi-7-triclorometilfuro[3,2-*g*]croman-5-ona, como mostra o Esquema 20.



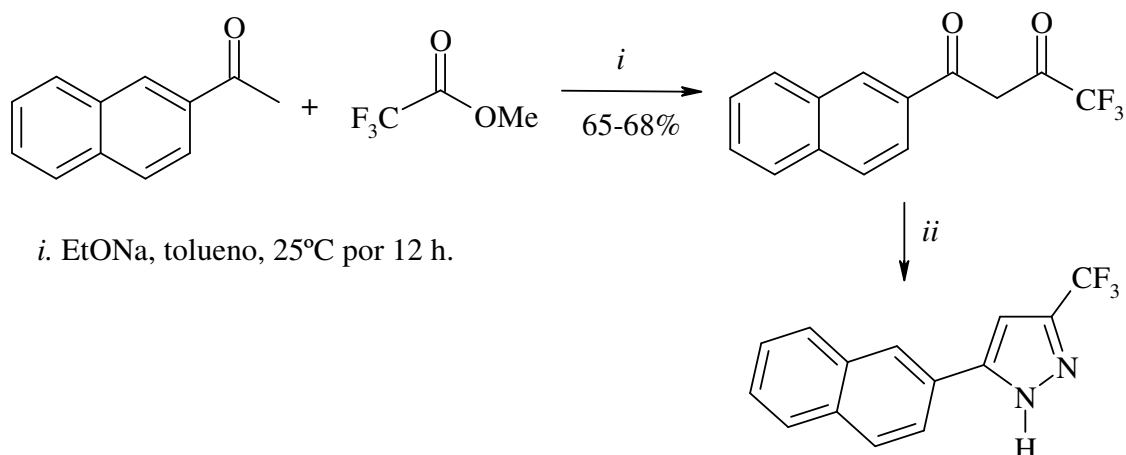
Esquema 20.

Sosnovskikh²⁵ também realizou a condensação entre 3-acetil-4,6-dimetil-2-piridona e polifluoralcianoatos de etila na presença de LiH em dioxano. As β -dicetonas obtidas foram ciclizadas em ácido sulfúrico concentrado para 8-aza-5,7-dimetil-2-polifluoralquilcromonas (Esquema 21).



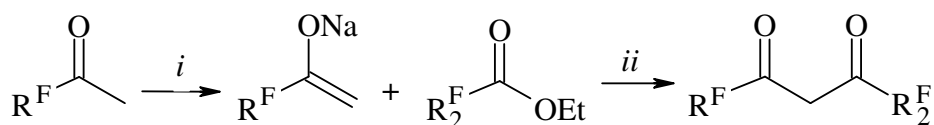
Esquema 21.

Em 2003, Raptis e Yang²⁶ fizeram a 1-(2-naftil)-4,4,4-trifluor-1,3-butanodiona para ser usada como precursor na síntese regioseletiva do 3-(2-naftil)-5-hidroxi-5-trifluormetil-4,5-diidropirazol (Esquema 22).



Esquema 22.

Também em 2003, Hope e colaboradores²⁷ reportaram a síntese de perfluoralquil-β-dicetonas partindo de perfluoralquilmetilcetonas, cujos enolatos foram acilados com perfluoralcanoatos de alquila. As β-dicetonas derivadas possuem duas cadeias perfluoradas e foram usadas na produção de β-dicetonatos com Cu, Ni, Zn e Pd (Esquema 23).



i. EtONa, Et₂O, 0 °C, 1 h.

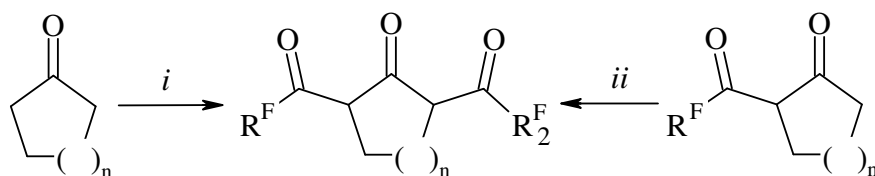
$\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_7\text{F}_{15}$

ii. Et₂O, 0 °C, 12 h.

$\text{R}_2^{\text{F}} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_7\text{F}_{15}$

Esquema 23.

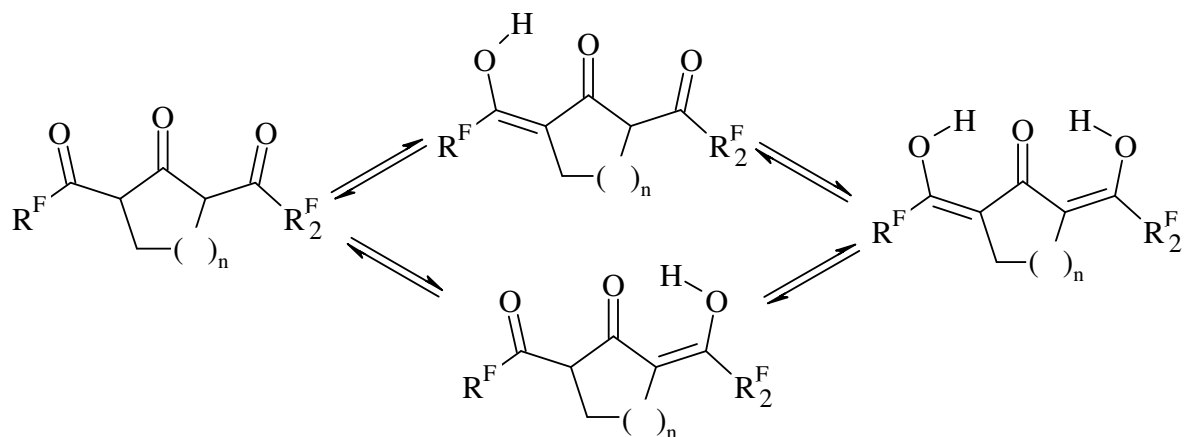
Em 2003 Röschenhaler e colaboradores publicaram a síntese de bis-polifluoracilciclopentanonas e cicloexanonas, com substituições simétrica e assimétrica. Os dados de RMN ¹H, ¹³C e ¹⁷F demonstraram que o equilíbrio ceto-enol depende do tamanho da “ponte” de metilenas entre as carbonilas. No caso das cicloexanonas o tamanho da cadeia fluorada também influencia nesse equilíbrio (Esquema 24).²⁸



$n = 1, 2$ R^F e $R_2^F = CF_3, C_4F_9$

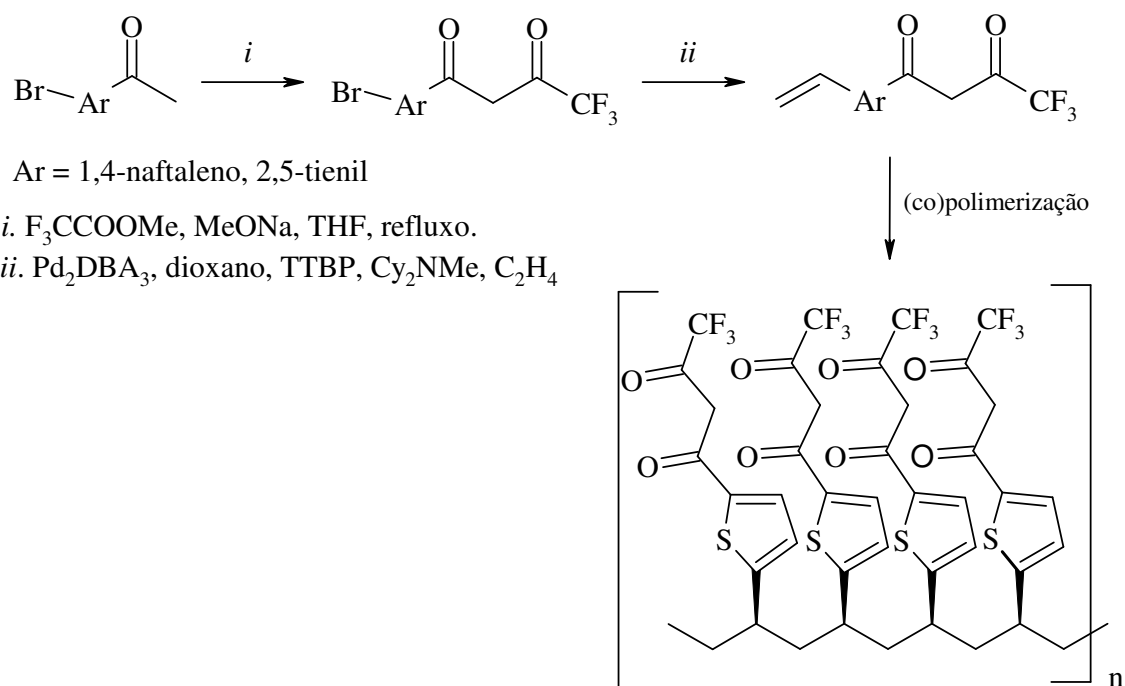
i. $2 R^F COOMe, LiH, MeOCH_2CH_2OMe$, refluxo 6-10 h, após 8 h $25^\circ C$.

ii. $R_2^F COOMe, LiH, MeOCH_2CH_2OMe$, refluxo 6-10 h, após 8 h $25^\circ C$.



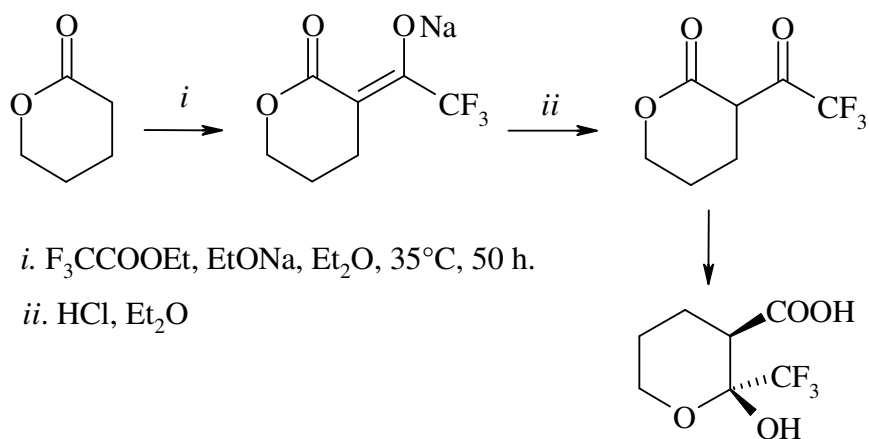
Esquema 24

Em 2005 Southard e colaboradores²⁹ publicaram a síntese de trifluormetil- β -dicetonas polimerizáveis, que podem se coordenar a cátions metálicos. As trifluormetil- β -dicetonas: 4,4,4-trifluor-1-(5-bromo-2-tienil)butano-1,3-diona e 4,4,4-trifluor-1-(4-bromo-1-naftil)butano-1,4-diona, foram obtidas a partir de uma acilação do tipo Claisen. Em seguida o bromo foi substituído por um grupo vinila usando a metodologia de acoplamento de Heck, utilizando etileno sob alta pressão (Esquema 25).



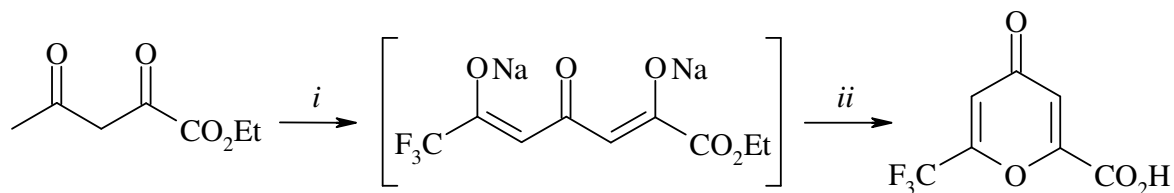
Esquema 25.

Consideramos também importante citar os dois seguintes trabalhos envolvendo a acilação de enolatos derivados de ésteres com trifluoracetato de etila. Em 2004, Sevenard e Lork³⁰ reportaram a acilação do enolato de sódio derivado da δ -valerolactona com trifluoracetato de etila em éter etílico, o produto resultante foi o β -cetoéster, 3-trifluoracetiltetraidropiran-2-ona, a qual pode ser hidrolizada para formação do ácido 2-hidroxi-2-trifluormetiltetraidropiran-3-carboxílico (Esquema 26).



Esquema 26.

E finalmente, em 2007 Sosnovskikh e colaboradores³¹ reportaram a acilação do enolato de sódio derivado do acetoacetato de etila com trifluoracetato de etila em THF levando a formação 4-oxo-6-trifluormetil-4H-piran-2-carboxilato de etila. A partir do qual são obtidos outros três derivados heterocíclicos (Esquema 27).

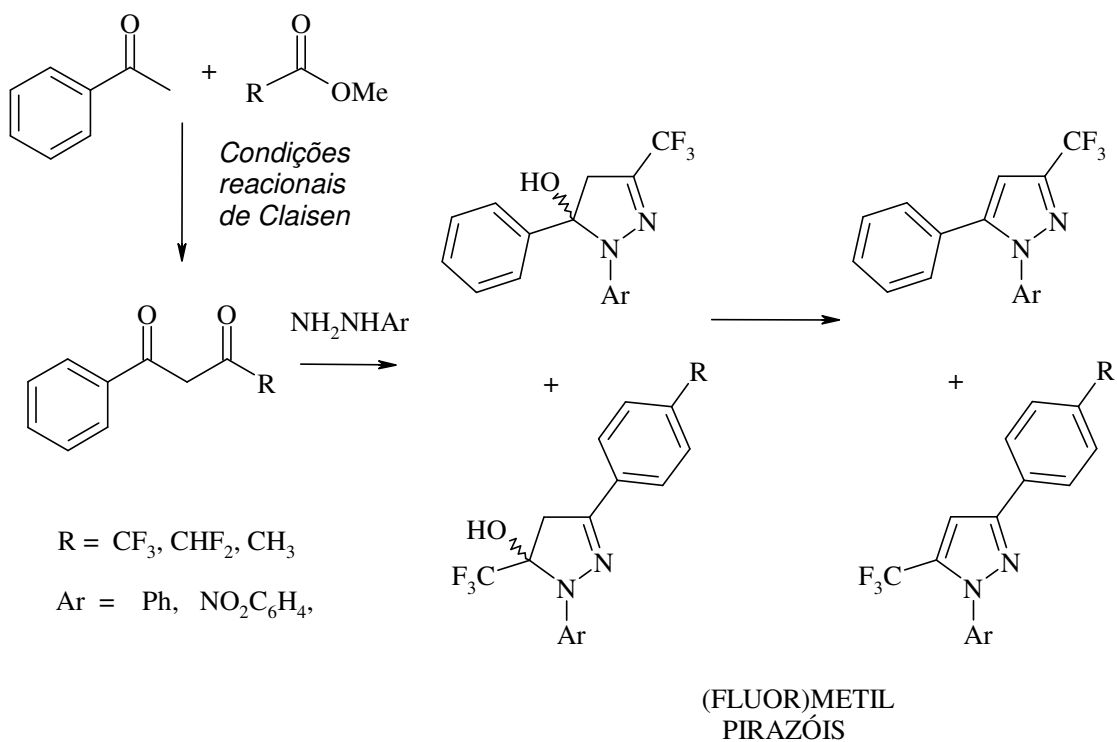


i. F₃CCOOEt, EtONa, THF, 35°C, 12 h.

ii. H₂SO₄ concentrado.

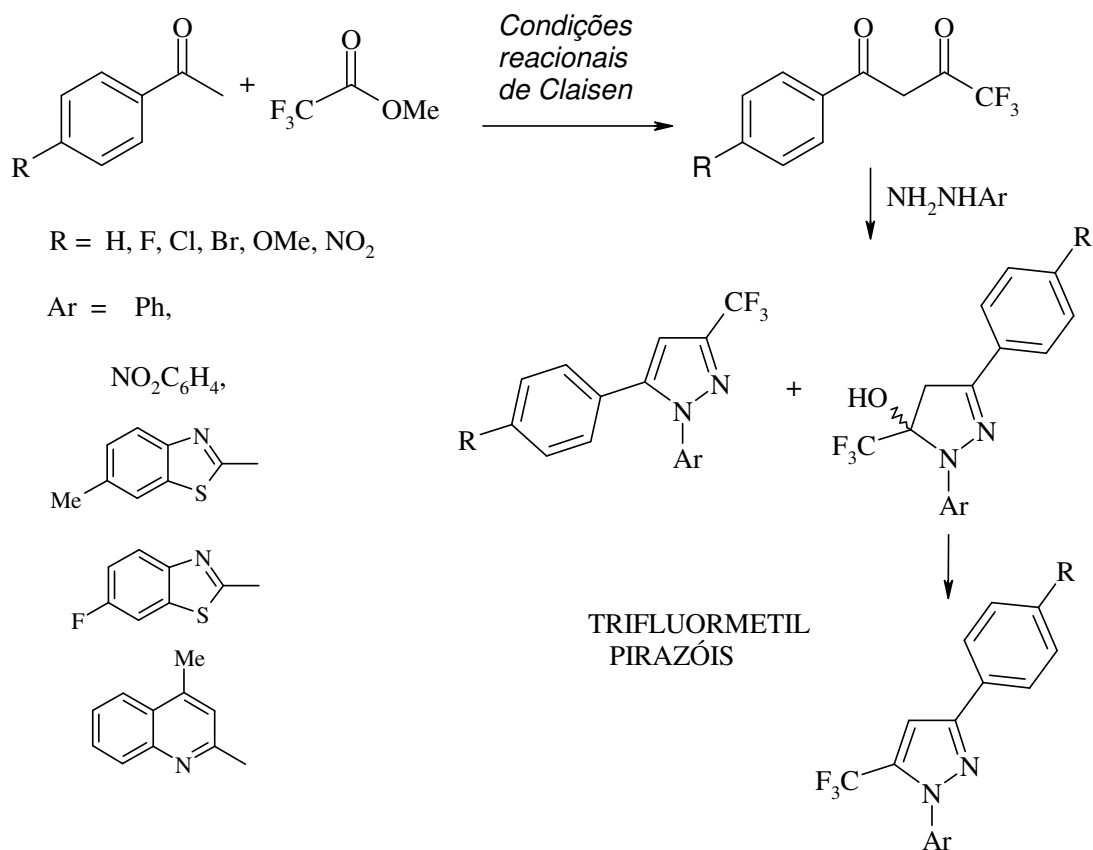
Esquema 27.

Durante a última década, a ciclocondensação de trifluormetil-β-dicetonas com dinucleófilos é o principal método de síntese de 1,3-azóis trialometil-substituídos. Em 2005, Norris e colaboradores sintetizaram trifluormetil-β-dicetonas e estudaram a regioquímica da reação entre essas β-dicetonas e arilhidrazinas (Esquema 28). Os autores discutiram também as variações das velocidades das reações de ciclocondensação em meio reacional neutro e sob catálise ácida.



Esquema 28

Em 2006 Singh e colaboradores⁴⁰ estudaram a influência do pH do meio reacional sobre a regioquímica da ciclocondensação de trifluormetil- β -dicetonas com hidrazinas ($\text{NH}_2\text{NH}_2\text{R}$), usando diferentes 1-fenil-4,4,4-trifluor-1,3-butanodionas e as hidrazinas mostradas no Esquema 29. Os autores discutiram também o efeito dos grupos substituintes da fenila nas 1-fenil-4,4,4-trifluor-1,3-butanodionas e do grupo substituinte da hidrazina sobre a razão da mistura de isômeros 1,3 ou 1,5-trifluormetil-substituídos em meios reacionais com diferentes pH, 3 (ácido) e 7,5 (neutro).

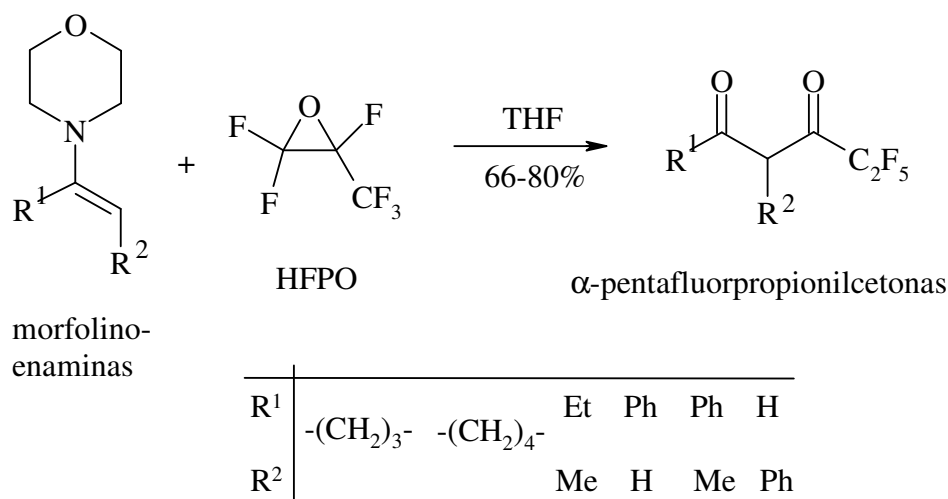


Esquema 29

2.2 Síntese de pentafluoretil- β -dicetonas a partir da acilação de enaminas com óxido de hexafluorpropeno (HFPO)

Em 1982 Ishihara e colaboradores³² reportaram a pentafluoropropionilação de morfolino enaminas derivadas de uma série de aldeídos e cetonas usando o óxido de hexafluorpropeno (HFPO). Estabelecendo um novo método para a obtenção específica de derivados pentafluoropropionil substituídos, além disso, a dependência da obtenção das enaminas intermediárias também é outro fator limitante. O solvente que levou aos melhores rendimentos (69-80 %) para essas reações foi THF (Esquema 30). Os autores observaram que reações em éter etílico diminuiram drasticamente os rendimentos.

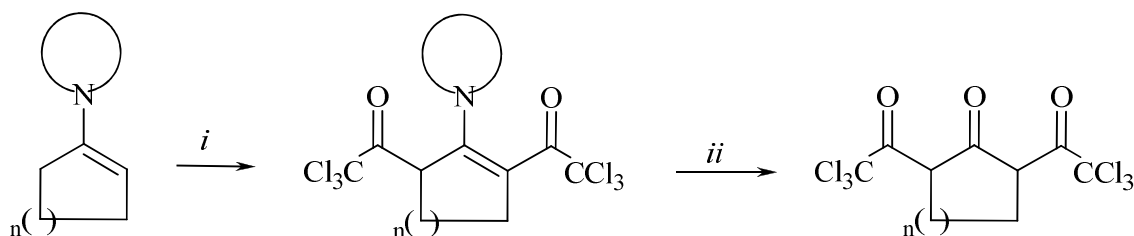
A acilação de enaminas com anidrido trifluoracético levou aos produtos diacilados e, principalmente à formação de 1,3-oxazinas.



Esquema 30.

2.3 Síntese de triclorometil- β -dicetonas a partir da acilação de pirrolidinil-cicloalquenos

Em 2003 Senoz e Tunoglu³⁴ reportaram a tricloroacetilação de pirrolidino e morfolino enaminas derivadas da ciclopentanona e da ciclohexanona usando cloreto de tricloroacetila em éter etílico. Foram obtidos 2,5-(bis-tricloroacetil)ciclopentanona e 2,6-(bis-tricloroacetil)ciclohexanona, sendo difícil de isolar os produtos monoacilados (Esquema 31).



$n = 1, 2$
 amina = pirrolidina e morfolina

i. $4 \text{ Cl}_3\text{CCOCl}$, Et_2O , Zn, 8 h, 30°C , sob N_2

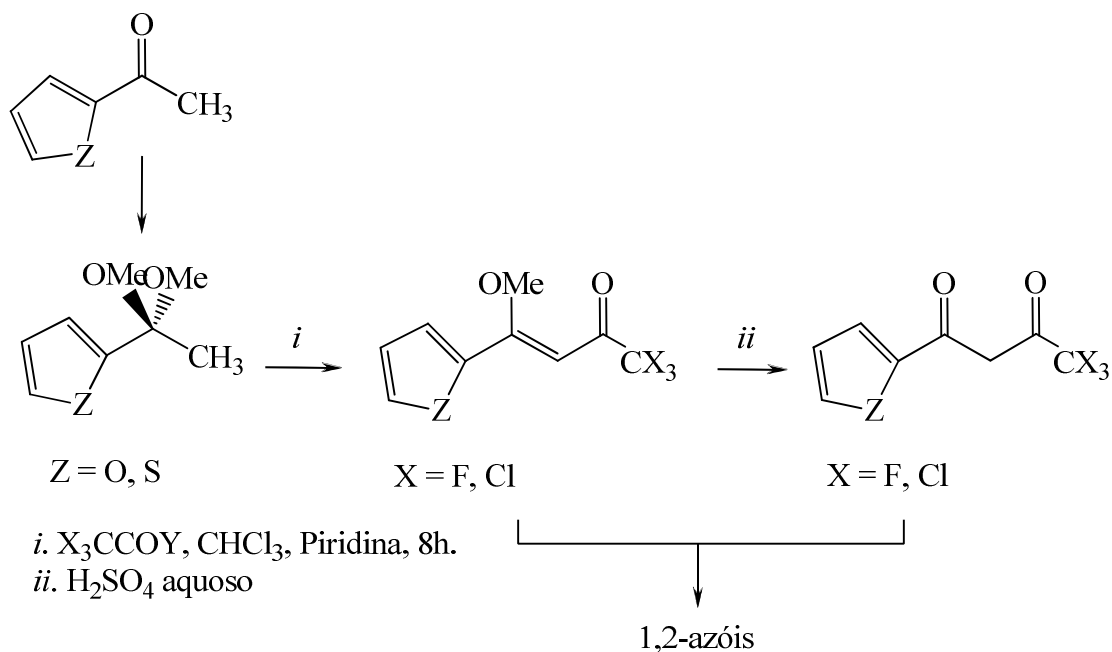
ii. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ /hexano, silica gel.

Esquema 31.

2.4 Síntese de triclorometil- β -dicetonas e trifluormetil- β -dicetonas a partir da acilação de cetais com acilantes trialoacéticos

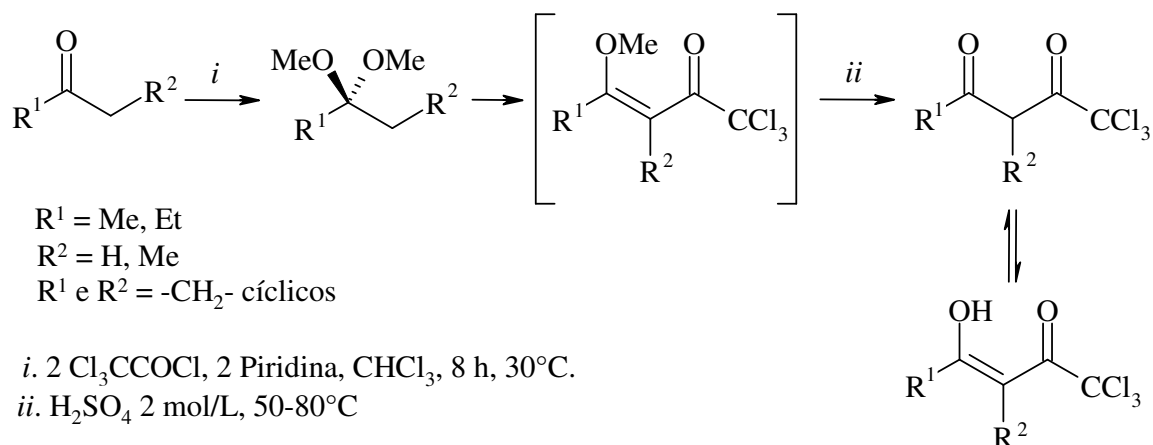
A síntese de β -alcoxiviniltrialometilcetonas tem sido amplamente reportada por nosso grupo de trabalho desde os anos 1980^{2,3}. Porém, é recente a aplicação desses intermediários na obtenção de trifluormetil- β -dicetonas e das pouco conhecidas triclorometil- β -dicetonas. As β -alcoxiviniltrialometilcetonas, em geral, são facilmente hidrolisadas até as respectivas trialometil- β -dicetonas em soluções de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico.

Em 2002 Flores e colaboradores^{2e} demonstraram a síntese das 4,4,4-trialo-1-(2-furil)-1,3-butanodionas e 4,4,4-trialo-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona a partir das respectivas 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-(2-furil)-3-buten-2-onas e 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-(2-tienil)-3-buten-2-onas. As 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-(2-heteroaril)-3-buten-2-onas foram obtidas a partir da acilação dos dimetoxicetais derivados do 2-acetilfurano e do 2-acetiltiofeno com os acilantes trialoacéticos. Em seguida foram hidrolisadas até as respectivas trialometil- β -dicetonas (Esquema 32).



Esquema 32.

Já em 2005, Flores e colaboradores⁴ demonstraram pela primeira vez a síntese de uma série de triclorometil-β-dicetonas a partir da acilação dos dimetoxicetais da propanona, 3-pentanona, acetofenona e cicloalcanonas com cloreto de tricloroacetila. Além da síntese os autores demonstraram e discutiram diversas características estruturais peculiares às triclorometil-β-dicetonas (Esquema 33).



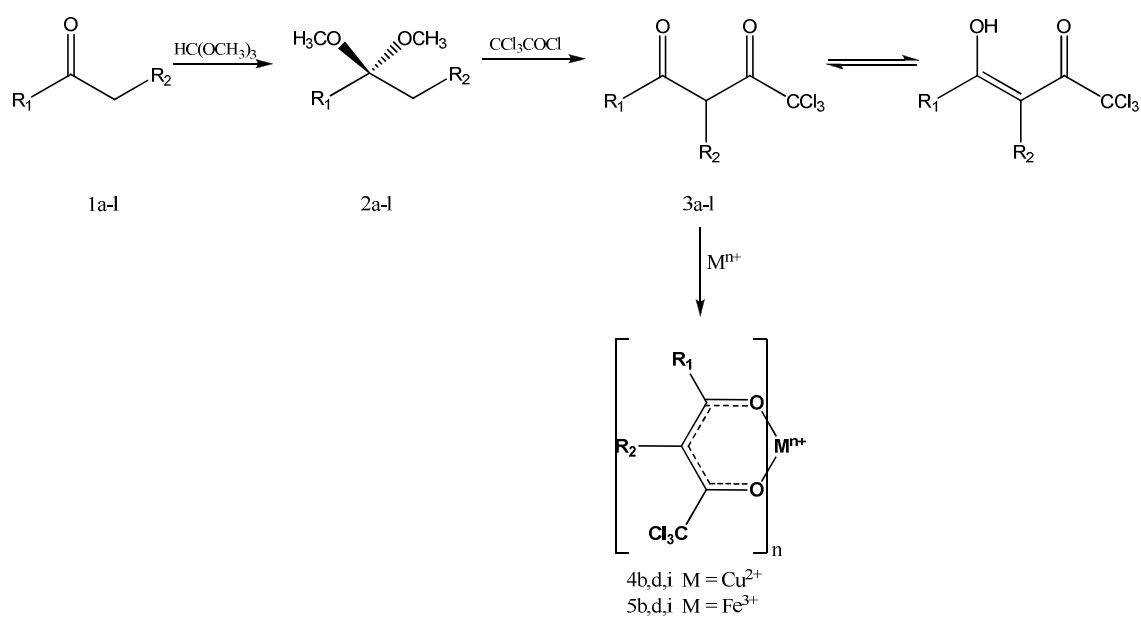
Esquema 33.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentadas a numeração e a nomenclatura utilizada para as séries de compostos sintetizados. Também serão detalhadas as metodologias de síntese e de identificação estrutural dos compostos sintetizados, sendo os resultados apresentados na forma de Tabelas e Esquemas.

3.1 Numeração e Nomenclatura dos Compostos

A numeração dos reagentes e produtos obtidos neste trabalho é apresentada no Esquema 34. Foi estabelecida a seguinte numeração: cetonas (1) dimetoxicetais (2), triclorometil- β -dicetonas (3), β -dicetonatos de cobre (4), β -dicetonatos de ferro (5), a cetona de partida determina as letras. As nomenclaturas utilizadas no *Chemical Abstracts* dos compostos sintetizados neste trabalho estão apresentadas nas Tabelas 1-5.



Esquema 34

Tabela 1. Nomenclatura das cetonas

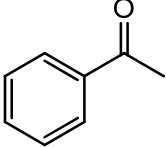
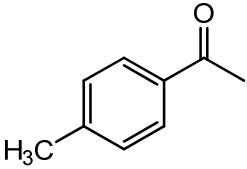
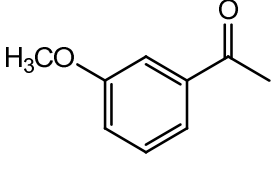
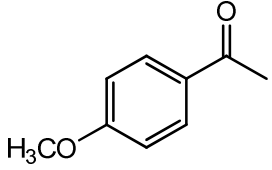
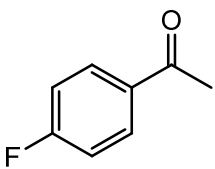
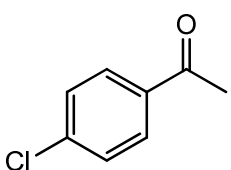
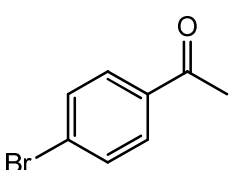
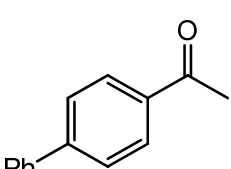
	Estrutura dos compostos	Nomenclatura
1a		acetofenona
1b		4 - metil acetofenona
1c		3 - metóxi acetofenona
1d		4 - metóxi acetofenona
1e		4 - flúor acetofenona
1f		4 - cloro acetofenona
1g		4 - bromo acetofenona
1h		4 - fenil acetofenona

Tabela 1. Nomenclatura das cetonas (Continuação)

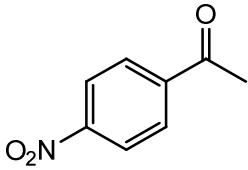
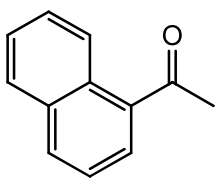
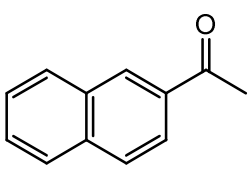
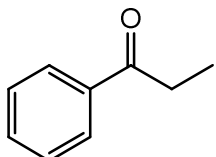
1i		4 - nitro acetofenona
1j		1 – (1-naftil) etanona
1k		1 – (2-naftil) etanona
1l		propiofenona

Tabela 2. Nomenclatura dos dimetóxiacetais

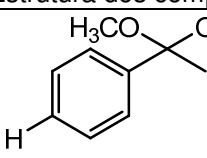
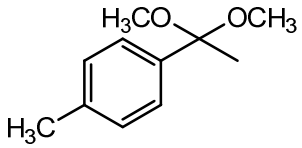
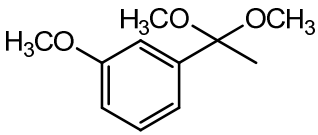
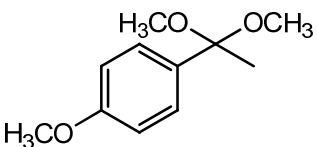
	Estrutura dos compostos	Nomenclatura
2a		1- fenil 1,1 - dimetóxi etano
2b		1-(4-metilfenil) 1,1 – dimetóxi etano
2c		1-(3-metóxi fenil) 1,1 – dimetóxi etano
2d		1-(4-metóxi fenil) 1,1 – dimetóxi etano

Tabela 2. Nomenclatura dos dimetóxiacetais (Continuação).

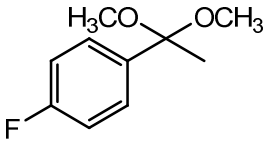
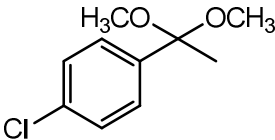
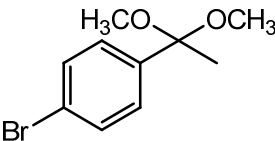
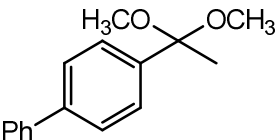
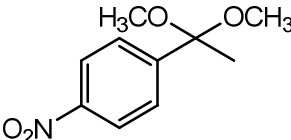
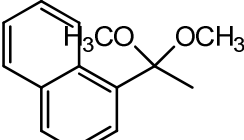
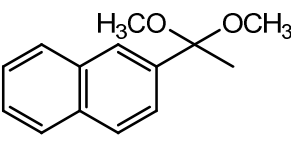
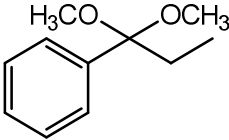
2e		1-(4-flúorfenil) 1,1 – dimetóxi etano
2f		1-(4-clorofenil) 1,1 – dimetóxi etano
2g		1-(4-bromofenil) 1,1 – dimetóxi etano
2h		1-(4,4'-bifenil) 1,1 – dimetóxi etano
2i		1-(4-nitrofenil) 1,1 – dimetóxi etano
2j		1-(1-naftil) 1,1 – dimetóxi etano
2k		1-(2-naftil) 1,1 – dimetóxi etano
2l		1-fenil 1,1 – dimetóxi propano

Tabela 3. Nomenclatura das triclorometil β-dicetonas

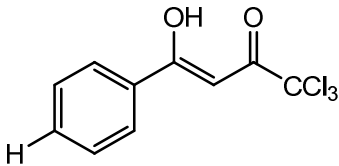
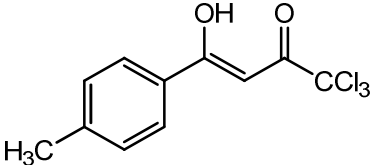
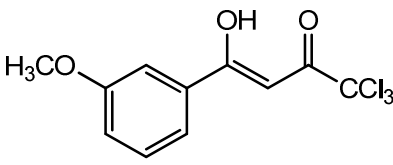
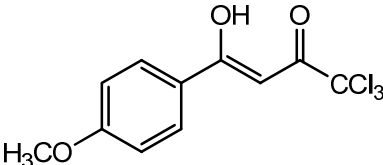
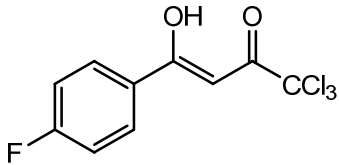
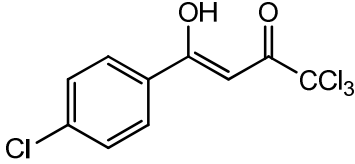
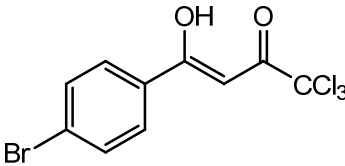
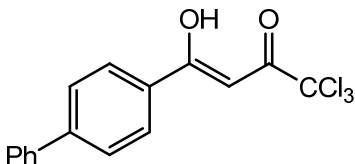
	Estrutura dos compostos	Nomenclatura
3a		(Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona
3b		(Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona
3c		(Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona
3d		(Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona
3e		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3f		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3g		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3h		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona

Tabela 3. Nomenclatura das triclorometil β-dicetonas (Continuação)

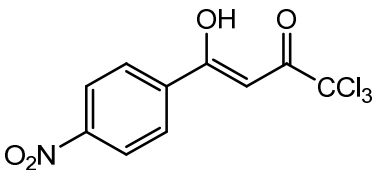
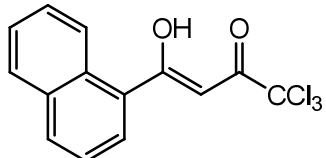
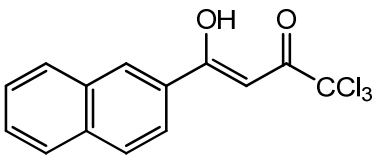
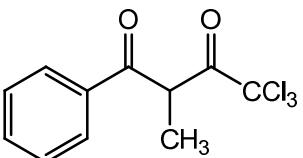
3i		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3j		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3k		(Z)-1,1,1-tricloro-4-(2-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona
3l		4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona

Tabela 4. Nomenclatura das triclorometil β-dicetonatos de cobre (II)

	Fórmula dos compostos	Nomenclatura
4b	[Cu(4-CH ₃ Ph) ₂]	bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II)
4d	[Cu(4-OCH ₃ Ph) ₂]	bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II)
4i	[Cu(4-NO ₂ Ph) ₂]	bis[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II)

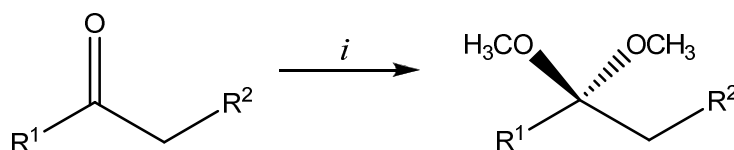
Tabela 5. Nomenclatura das triclorometil β-dicetonatos de ferro (III)

	Fórmula dos compostos	Nomenclatura
5b	[Fe(4-CH ₃ Ph) ₃]	tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III)
5d	[Fe(4-OCH ₃ Ph) ₃]	tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III)
5i	[Fe(4-NO ₂ Ph) ₃]	tris[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III)

3.2 Síntese e identificação dos compostos

3.2.1 Síntese dos dimetoxiacetais 1a-l

A reação de obtenção dos acetais (Esquema 35) foi realizada de acordo com técnica descrita por Martins e colaboradores², a partir de acetofenonas com ortoformiato de trimetila e quantidades catalíticas de ácido *p*-tolueno sulfônico, em metanol anidro. O tempo de reação é de 24 horas em repouso, à temperatura ambiente. Após neutralização com carbonato de sódio anidro, os acetais foram filtrados e obtidos na sua forma pura com ótimos rendimentos.



$i = \text{HC}(\text{OCH}_3)_3, \text{TsOH}, \text{MeOH}, 24\text{h}, \text{t.a.}$
 $\text{R}^1 = \text{Ph}, 4\text{-CH}_3\text{Ph}, 3\text{-OCH}_3\text{Ph}, 4\text{-OCH}_3\text{Ph},$
 $4\text{-FPh}, 4\text{-ClPh}, 4\text{-BrPh}, 4\text{-PhPh}, 4\text{-NO}_2\text{Ph},$
 $1\text{-naftil}, 2\text{-naftil}.$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$

Esquema 35

3.2.1.1 Identificação Espectroscópica dos Compostos 1a-l

3.2.1.1.1 RMN ¹H

A atribuição de sinais para RMN ¹H para os compostos **2a-l** foi baseada a partir da interpretação dos dados do composto 1-bromo-4-(1,1-dimetoxietil)benzeno (**2g**). O espectro de RMN ¹H do composto **2g** (Figura 01) mostrou dois singletos, o primeiro em 3,17 ppm referente ao sinal das metoxilas e o segundo em 1,51 ppm referente a metila na posição 1. Ainda é visível a presença dos dubletos referentes aos quatro hidrogênios do anel aromático, em 7,4 e 7,3 ppm característico de anel para-substituído. A Tabela 6 relaciona os valores dos deslocamentos químicos do restante da série.

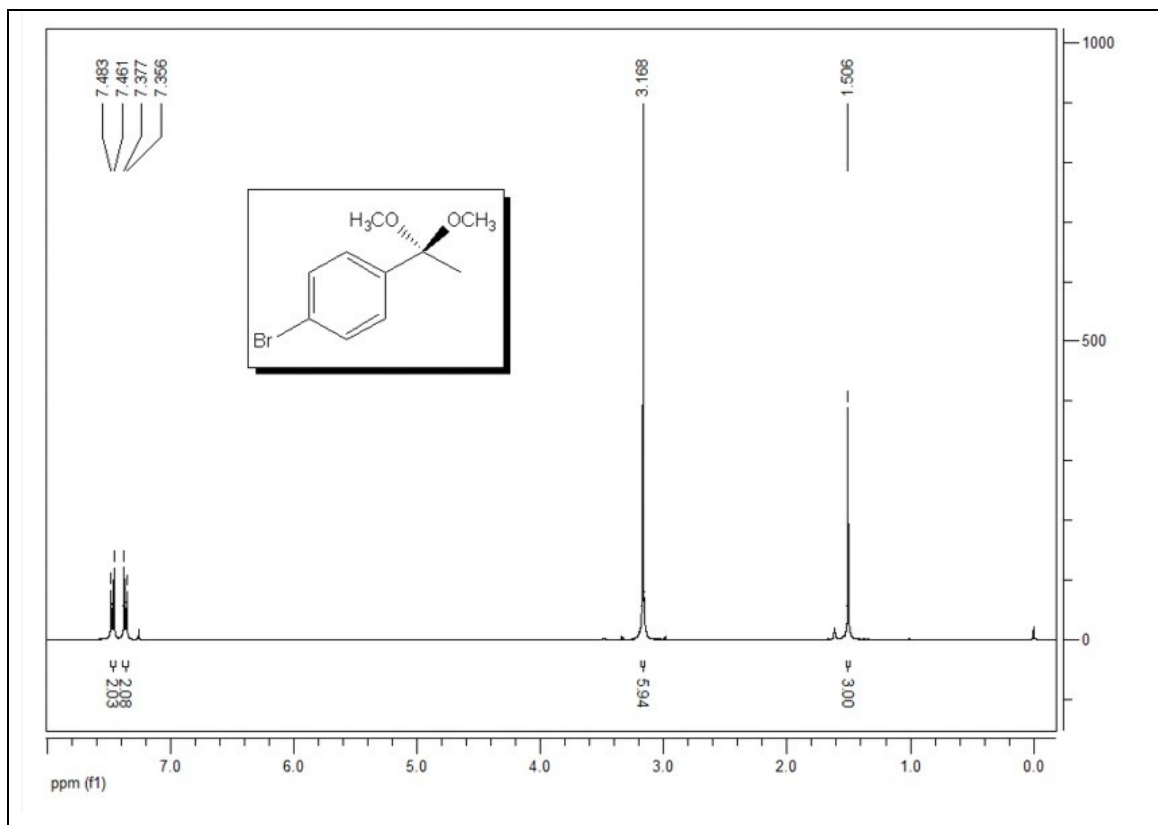
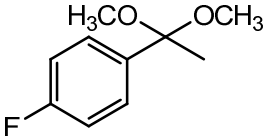
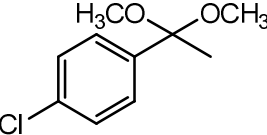
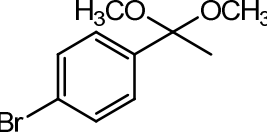
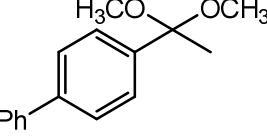
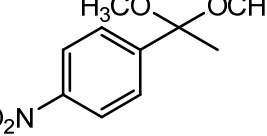
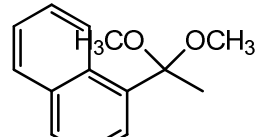
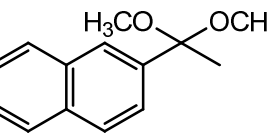
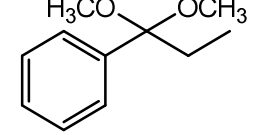


Figura 01 – Espectro de RMN ^1H a 200,13 MHz de 1-(4-bromofenil) 1,1 – dimetóxi etano (**2g**), em clorofórmio- d_1 .

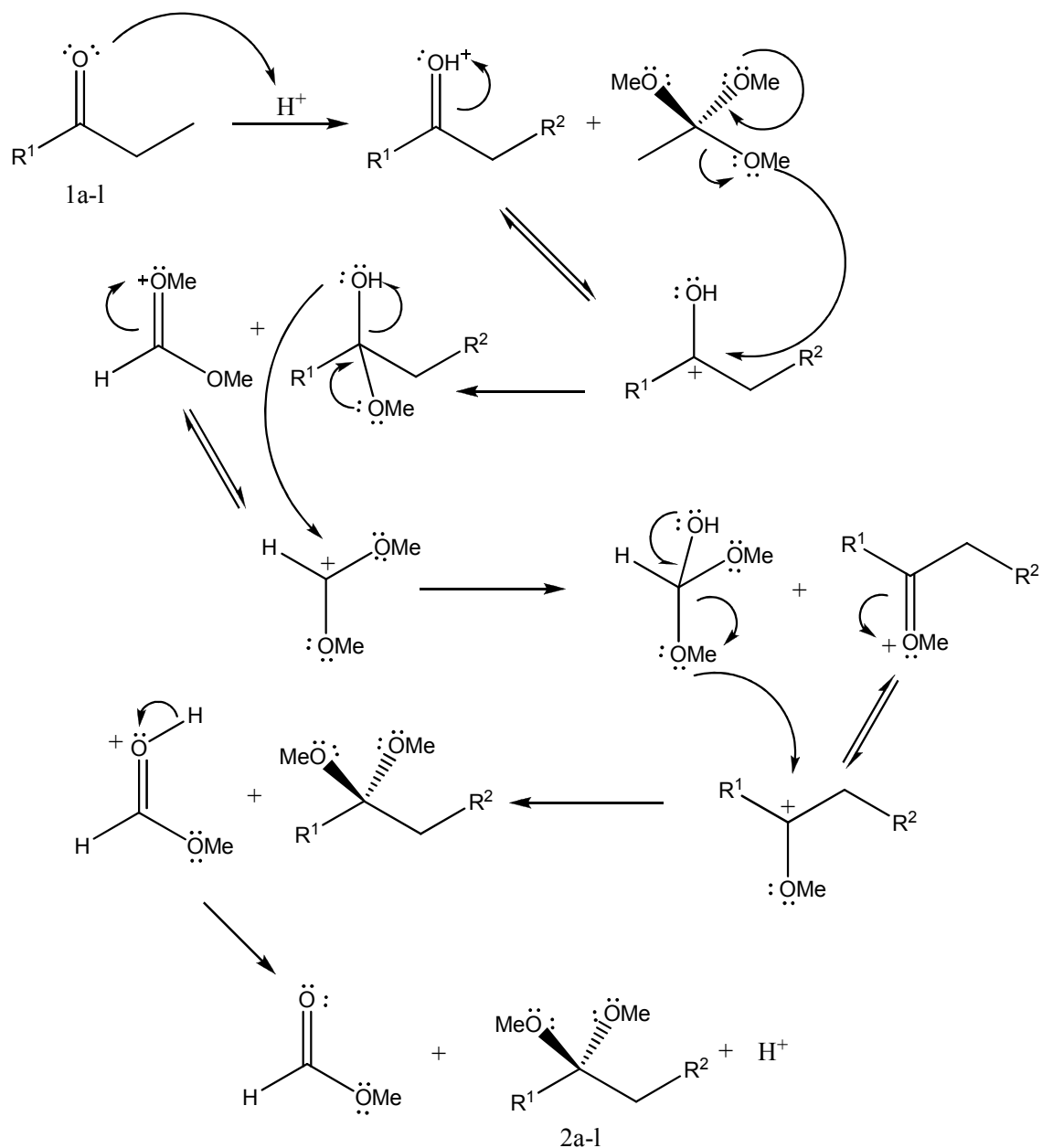
Tabela 6. Dados de RMN ^1H e RMN ^{13}C dos dimetoxiacetais (**2a-l**)

Prod.	Estrutura molecular	RMN ^1H
2a		RMN ^1H : 1,53 (s, H-1, 3H); 3,18 (s, OCH ₃ , 6H); 7,3 (m, Ar, 2H); 7,5 (m, Ar, 2H)
2b		RMN ^1H : 1,53 (s, H-1, 3H); 2,35 (s, 4-CH ₃ , 3H); 3,18 (s, OCH ₃ , 6H), 7,1 (m, Ar, 2H); 7,3 (m, Ar, 2H)
2c		RMN ^1H : 1,53 (s, H-1, 3H); 3,19 (s, OCH ₃ , 6H); 3,80 (s, 3-OCH ₃ , 3H); 6,8 (m, Ar, 1H); 7,0 (m, Ar, 2H); 7,2 (m, Ar, 1H)
2d		RMN ^1H : 1,52 (s, H-1, 3H); 3,17 (s, OCH ₃ , 6H); 3,80 (s, 4-OCH ₃ , 3H); 6,8 (m, Ar, 2H); 7,4 (m, Ar, 2H)

Tabela 6. Dados de RMN ^1H e RMN ^{13}C dos dimetoxiacetais (**2a-l**) (Continuação)

2e		RMN ^1H : 1,52 (s, H-1, 3H); 3,17 (s, OCH ₃ , 6H); 7,0 (m, Ar, 2H); 7,4 (m, Ar, 2H)
2f		RMN ^1H : 1,51 (s, H-1, 3H); 3,17 (s, OCH ₃ , 6H); 7,3 (m, Ar, 2H); 7,4 (m, Ar, 2H)
2g		RMN ^1H : 1,51 (s, H-1, 3H); 3,17 (s, OCH ₃ , 6H); 7,3 (m, Ar, 2H); 7,4 (m, Ar, 2H)
2h		RMN ^1H : 1,58 (s, H-1, 3H); 3,22 (s, OCH ₃ , 6H); 7,5 (m, Ar, 9H)
2i		RMN ^1H : 1,54 (s, H-1, 3H); 3,20 (s, OCH ₃ , 6H); 7,7 (m, Ar, 2H); 8,2 (m, Ar, 2H)
2j		RMN ^1H : 1,77 (s, H-1, 3H); 3,24 (s, OCH ₃ , 6H); 7,4 (m, Ar, 3H); 7,8 (m, Ar, 3H); 8,6 (m, Ar, 1H)
2k		RMN ^1H : 1,62 (s, H-1, 3H); 3,23 (s, OCH ₃ , 6H); 7,4 (m, Ar, 3H); 7,8 (m, Ar, 3H); 8,0 (s, Ar, 1H)
2l		RMN ^1H : 0,58 (t, H-3, 3H); 1,9 (q, H-2, 2H); 3,1 (s, OCH ₃ , 6H)

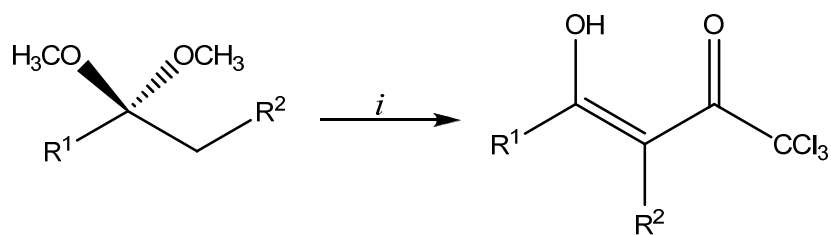
No Esquema 36 está apresentada a proposta de mecanismo para a síntese dos dimetoxiacetais a partir da reação de uma cetona e ortoformiato de metila catalisada por ácido.



Esquema 36

3.2.2 Síntese das triclorometil-β-dicetonas 3a-l

A síntese dos compostos **3a-l**, está baseada na metodologia desenvolvida pelos pesquisadores do NUQUIMHE. A reação de acilação foi realizada adicionando-se cloreto de tricloroacetila a uma mistura de acetal, piridina em clorofórmio anidro em banho de gelo e sob agitação magnética. Após a adição completa do acilante a mistura foi deixada sob agitação durante 16 horas, a 45° C (Esquema 37).



$i = \text{CCl}_3\text{COCl}$, Piridina, CHCl_3 , 45°C , 16h, H_2SO_4 1M, 2h.

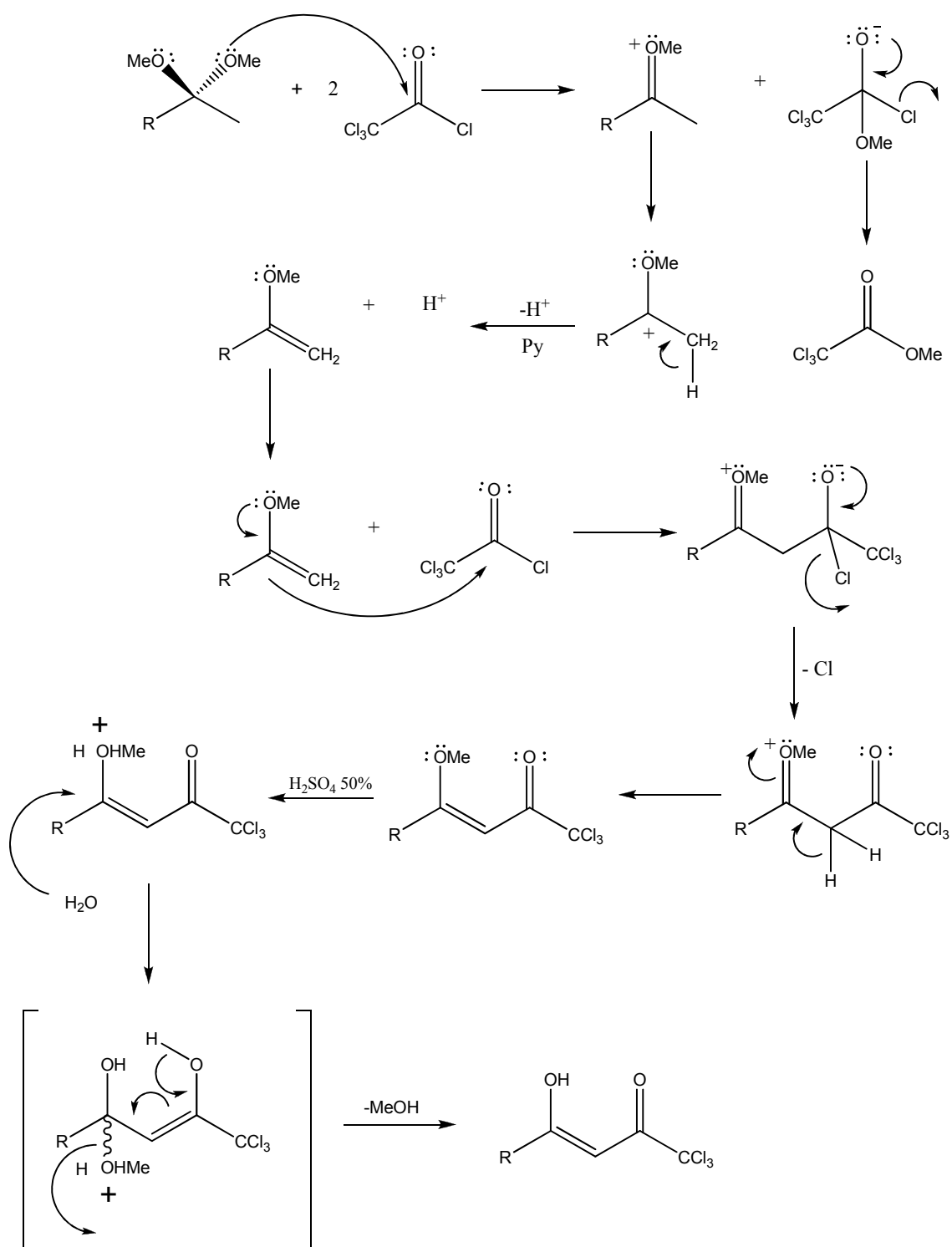
$\text{R}^1 = \text{Ph}$, 4- CH_3Ph , 3- OCH_3Ph , 4- OCH_3Ph , 4-FPh,

4-ClPh, 4-BrPh, 4-PhPh, 4- NO_2Ph , 1-naftil, 2-naftil.

$\text{R}^2 = \text{H}$, CH_3

Esquema 37

Para que ocorra acilação dos acetais são necessários dois equivalentes do acilante e da piridina. Isto porque, o mecanismo da reação envolve primeiro a utilização de uma molécula do acilante na formação do enoléter, com a conseqüente saída do tricloroacetato de metila. A seguir, uma segunda molécula do acilante reage com o enoléter para formar a β -alcoxivinil triclorometil cetona desejada. A piridina no meio reacional funciona como base para a neutralização do ácido trifluoracético resultante das duas etapas reacionais, conforme mecanismo proposto apresentado no Esquema 38.



Esquema 38

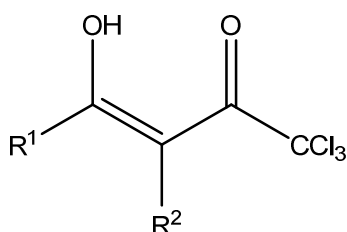
Após as 16 horas de reação, foi adicionada uma solução 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , e agitação constante por mais 2 horas a temperatura ambiente. Nesse

passo a metoxila da β -alcóxivinil é protonada e sofre ataque nucleofílico pela água, logo em seguida ocorre a eliminação desta na forma de metanol.

3.2.2.1 Purificação dos Compostos 3a-l.

Com exceção do composto **3a** que foi obtido na forma de óleo e purificado utilizando-se coluna cromatográfica, os compostos foram isolados do meio reacional sob a forma de sólidos estáveis, brancos ou amarelos, de alta pureza. Assim mesmo foram recristalizados utilizando-se hexano como solvente, obtendo-se os compostos com 76-92% de rendimento. A pureza dos compostos **3a-l** foi comprovada por análise elementar. A Tabela 7 mostra os dados de rendimento, ponto de fusão e análise elementar dos compostos.

Tabela 7 – Propriedades Físicas dos compostos **3a-l**.



Comp.	R ¹	R ²	Rend. (%) [a]	P.F. (°C)	Fórmula Molecular (g/mol)	Análise Elementar Calculada	
						C	H
3a	Ph	H	85	óleo	C ₁₀ H ₇ Cl ₃ O ₂ (263,95)	45.23	2.66
3b	4-MePh	H	88	55 – 61	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₂ (277,97)	47.26	3.25
3c	3-OMePh	H	92	41 - 43	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₃ (293,96)	44.70	3.07
3d	4-OMePh	H	82	50 - 55	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₃ (293,96)	44.70	3.07
3e	4-FPh	H	82	75 - 77	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ FO ₂ (281,94)	42.36	2.13
3f	4-ClPh	H	86	60 - 65	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₂ (297,91)	40.04	2.02
3g	4-BrPh	H	83	60 - 65	C ₁₀ H ₆ BrCl ₃ O ₂ (341,86)	34.87	1.76
3h	4-PhPh	H	76	55 - 60	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ O ₂ (339,98)	56.25	3.25

Tabela 7 – Propriedades Físicas dos compostos **3a-l**. (Continuação)

3i	4-NO ₂ Ph	H	78	78 - 82	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NO ₄ (308,94)	38.68	1.95
3j	1-naftil	H	89	74 - 76	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O ₂ (313.97)	53.28	2.87
3k	2-naftil	H	82	79 - 81	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O ₂ (313.97)	53.28	2.87
3l	Ph	CH ₃	85	95 – 98	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₂ (277.97)	47.26	3.25

[a] Rendimentos dos compostos recristalizados.

3.2.2.2 Identificação dos Compostos **3a-l**

A identificação dos compostos **3a-l** sintetizados foi feita através de dados de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H) e Carbono (RMN¹³C), Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG/EM), espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X. Os espectros estão apresentados nos Anexos II, III, IV e V respectivamente.

3.2.2.2.1 RMN ¹H, ¹³C

As análises realizadas dos espectros de RMN ¹³C e ¹H mostram que as variações encontradas para deslocamentos químicos devem-se aos efeitos dos diferentes substituintes. Os espectros foram registrados em clorofórmio deuterado, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

A atribuição de sinais para RMN ¹H e ¹³C para os compostos **3a-k** foi baseada a partir da interpretação dos dados do composto (Z)-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (**3b**).

O espectro de RMN ¹H do composto **3b**, (Figura 2), mostrou um singlete em 6,76 ppm referente ao sinal do hidrogênio vinílico e um sinal alargado em 14,16 ppm referente ao sinal do hidrogênio enólico demonstrado a predominância dos compostos pela forma enólica. Ainda é visível a presença dos multipletos referentes aos quatro hidrogênios do anel aromático, em 7,79 – 7,62 ppm característico de anel para-substituído.

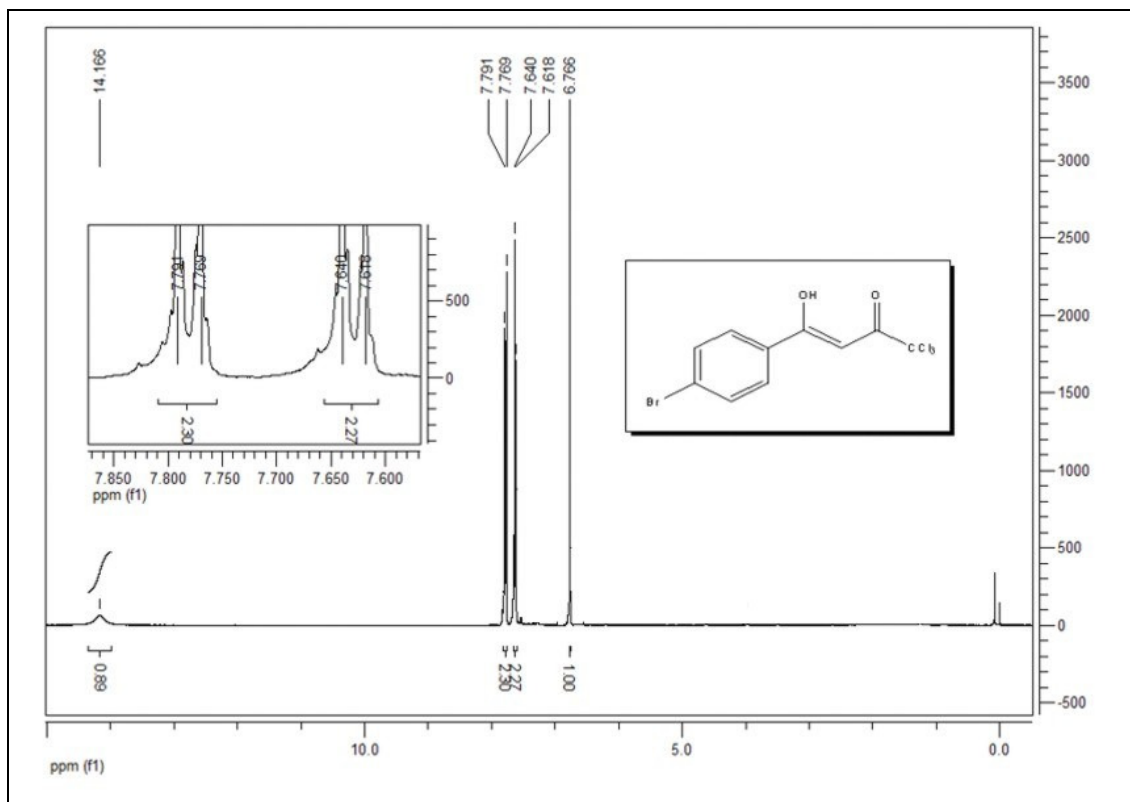


Figura 2 – Espectro de RMN ^1H a 400,13 MHz de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (**3g**), em clorofórmio- d_1 .

O espectro de RMN ^{13}C do composto **3g** (Figura 3) apresentou sinais em 186,26 ppm e 179,36 ppm referentes ao C-2 (C=O) e C-4 (C-OH) respectivamente. Observam-se sinais entre 132,2 – 128,3 ppm referentes aos carbonos do anel aromático, os sinais dos carbonos C-3 e C-1 aparecem respectivamente em 89,7 ppm e 94,9 ppm.

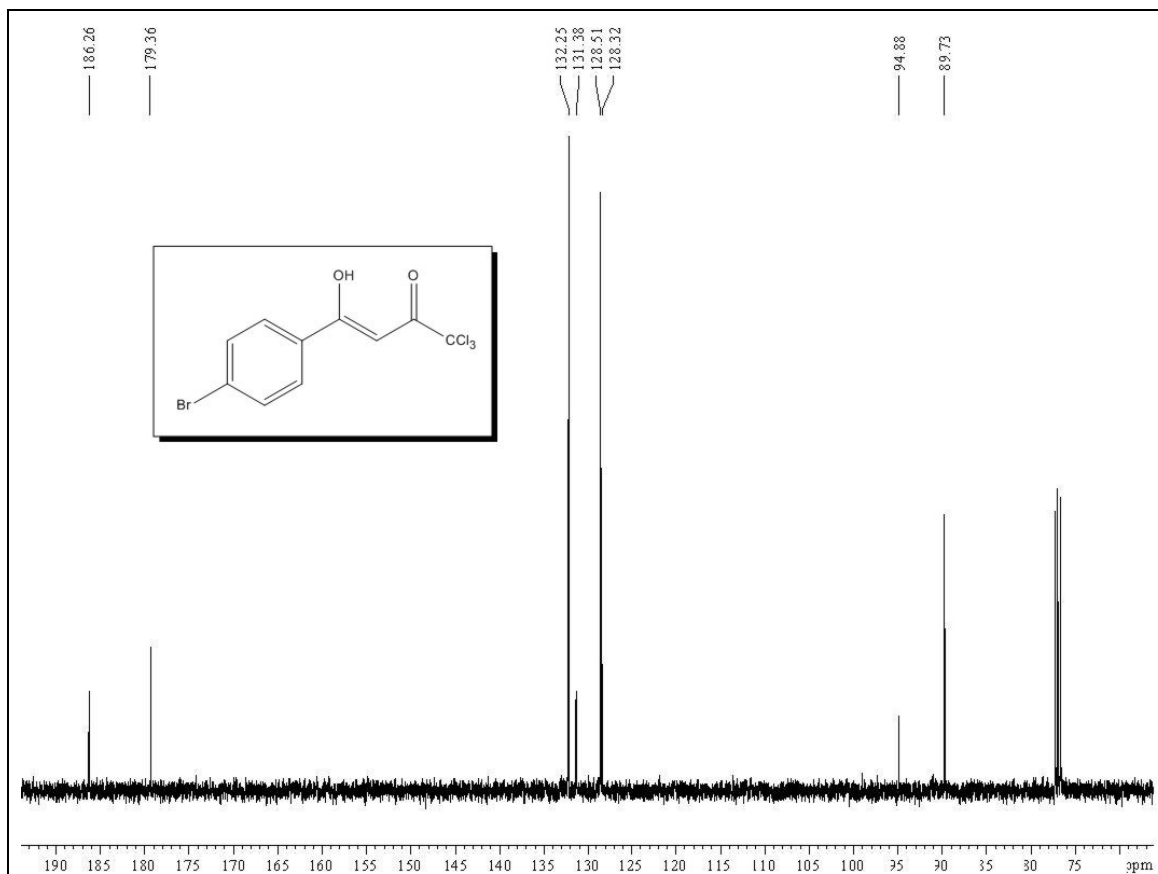


Figura 3 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (**3g**), em clorofórmio- d_1 .

O espectro de RMN ^1H do composto **3i**, Figura 4, apresentou um quarteto em 5,4 ppm referente ao hidrogênio ligado ao carbono 3, dando indícios, diferentemente dos demais, da preferência do composto pela forma de dicetona. Também se observa os multipletos dos cinco hidrogênios do anel aromático em 8,0 – 7,5 ppm, e um dubleto em 1,6 ppm referente a metila.

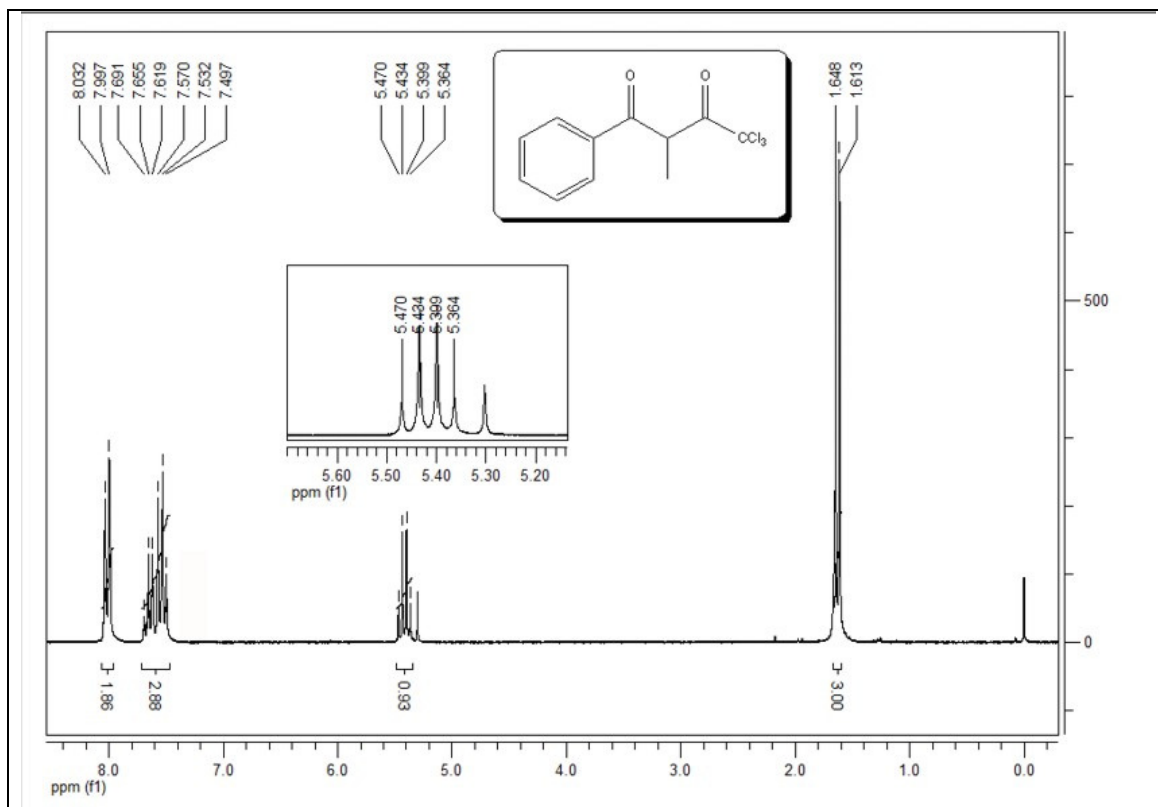


Figura 4 – Espectro de RMN ¹H a 400,13 MHz de 2-metil-1-fenilbutano-4,4,4-tricloro-1,3-diona (**3**), em clorofórmio-d₁.

Observa-se também, que o espectro de RMN ¹³C (Figura 5) não apresenta o sinal típico de carbono vinílico (*sp*²) em 89 – 95 ppm e apresenta um sinal em 50 ppm referente ao carbono α confirmando também a forma de dicetona.

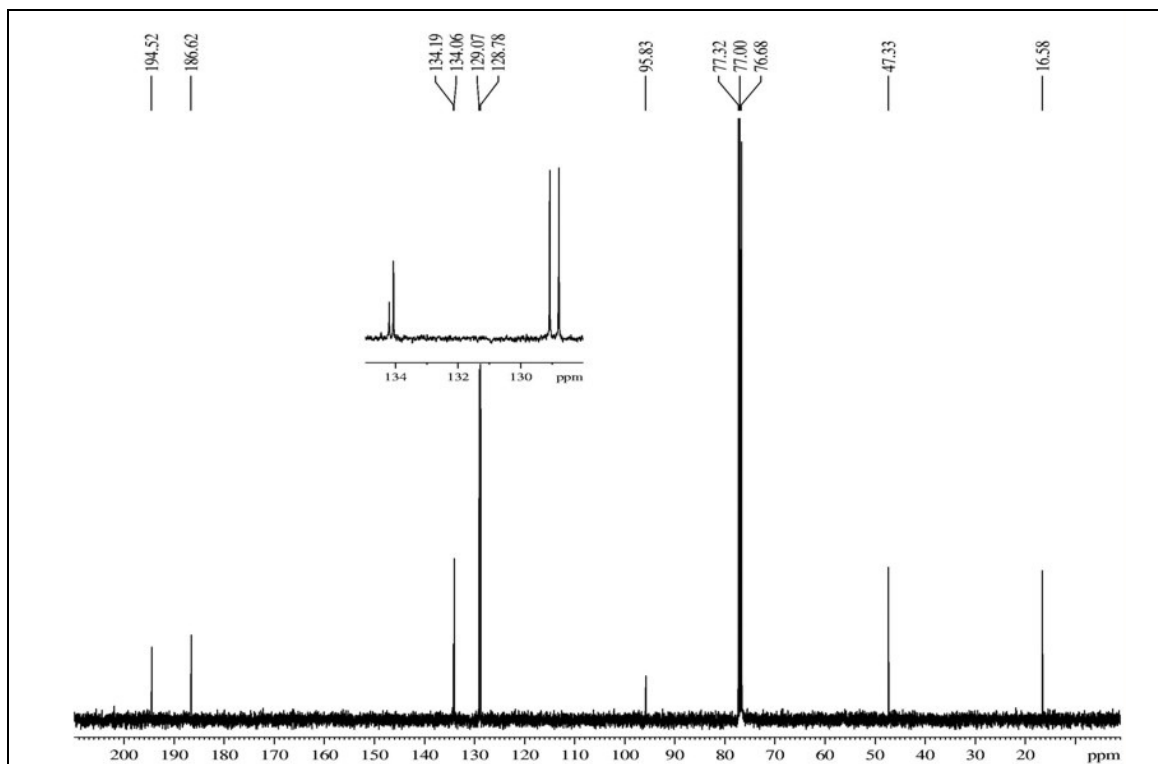


Figura 5 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de 2-metil-1-fenilbutano-4,4,4-tricloro-1,3-diona (**3I**), em clorofórmio- d_1 .

Os dados de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos **3a-I** são mostrados na Tabela 8. Os demais espectros destes compostos encontram-se no Anexo I desta dissertação.

Tabela 8 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos **3a-I**.

Composto	RMN ^1H		RMN ^{13}C	
	δ	J_{HH} (Hz)	δ	J_{CF} (Hz)
3a 	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.8 (s, 1H, H3), 7.5 (m, 2H, Ph), 7.6 (m, 1H, Ph), 7.9 (m, 2H, Ph), 14.3 (s, 1H, OH)		^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.2 (C2), 180.8 (C4), 133.4, 132.5, 128.9, 127.2 (Ph), 95.0 (CCl_3), 89.6 (C3).	
3b 	^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 2.4 (s, 3H, 4- CH_3), 6.7 (s, 1H, H3), 7.3 (m, 2H, Ar), 7.8 (m, 2H, Ar), 14.4 (s, 1H, OH).		^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 185.9 (C2), 181.2 (C4), 144.5, 129.7, 129.6, 127.2 (Ar), 99.9 (CCl_3), 89.0 (C3), 21,7 (4- CH_3).	
3c 	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 3.8 (s, 3H, 4- OCH_3), 6.7 (s, 1H, H3), 6.9 (m, 2H, Ar), 7.9 (m, 2H, Ar), 14.6 (s, 1H, OH);		^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 185.4 (C2), 181.2 (C4), 164.0, 129.4, 124.7, 114.3 (Ar), 95.0 (CCl_3), 88.3 (C3), 21,7 (4- CH_3).	

Tabela 8 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos **3a-I** (Continuação).

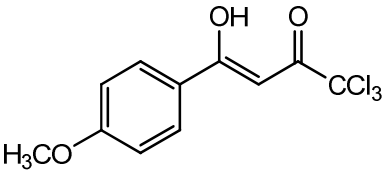
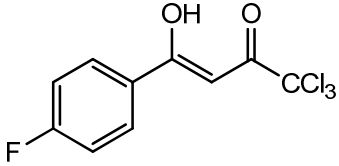
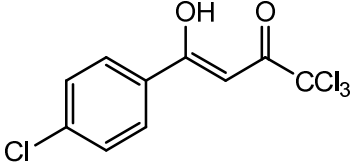
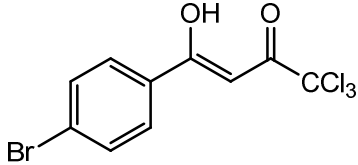
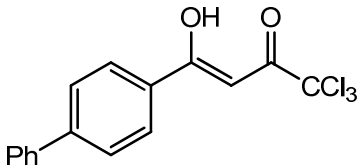
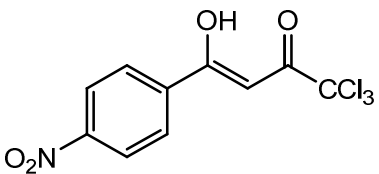
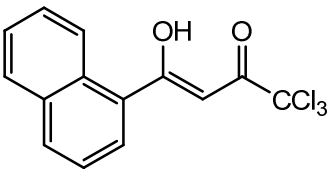
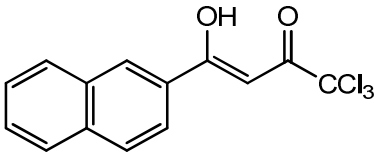
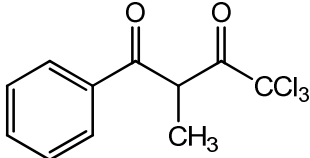
	Composto	RMN ^1H		RMN ^{13}C	
		δ	J_{HH} (Hz)	δ	J_{CF} (Hz)
3d		^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.8 (s, 3H, 4-OCH ₃), 6.7 (s, 1H, H ₃), 6.9 (m, 2H, Ar), 7.9 (m, 2H, Ar), 14.6 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 185.4 (C ₂), 181.2 (C ₄), 164.0, 129.4, 124.7, 114.3 (Ar), 95.0 (CCl ₃), 88.3 (C ₃), 21.7 (4-CH ₃).		
3e		^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.7 (s, 1H, H ₃), 7.2 (m, 2H, Ar), 7.9 (m, 2H, Ar), 14.3 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.1 (C ₂), 179.7 (C ₄), 165.9 $J_{\text{CF}} = 254$, 129.7 $J_{\text{CF}} = 9.2$, 128.7 $J_{\text{CF}} = 3.0$, 116.2 $J_{\text{CF}} = 21.6$ (Ar), 94.9 (CCl ₃), 89.3 (C ₃).		
3f		^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 6.7 (s, 1H, H ₃), 7.5 (m, 2H, Ar), 7.8 (m, 2H, Ar), 14.2 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.3 (C ₂), 179.3 (C ₄), 139.7, 130.9, 129.3, 128.4 (Ar), 94.9 (CCl ₃), 89.7 (C ₃).		
3g		^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.7 (s, 1H, H ₃), 7.6 (m, 2H, Ar), 7.8 (m, 2H, Ar), 14.2 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.3 (C ₂), 179.4 (C ₄), 132.2, 131.3, 128.5, 128.3 (Ar), 94.8 (CCl ₃), 89.7 (C ₃).		
3h		^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 6.85 (s, 1H, H ₃), 7.45-7.50 (m, 3H, Ph), 7.62-7.67 (m, 2H, Ph), 7.70-7.75 (m, 2H, Ph), 7.99-8.10 (m, 2H, Ar), 14.3 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.1 (C ₂), 180.5 (C ₄), 146.1, 139.5, 131.2, 129.0, 128.4, 127.7, 127.5, 127.2 (Ar), 95.0 (CCl ₃), 89.5 (C ₃).		
3i		^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.7 (s, 1H, H ₃), 8.0 (m, 2H, Ar), 8.2 (m, 2H, Ar), 13.8 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.8 (C ₂), 176.6 (C ₄), 150.3, 138.0, 128.0, 124.0 (Ar), 94.7 (CCl ₃), 91.6 (C ₃).		
3j		^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.68 (s, 1H, H ₃), (m, 2H, Ph), (m, 2H, Ph), 14.3 (s, 1H, OH).	^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 185.7 (C ₂), 184.0 (C ₄), 133.8, 133.4, 132.7, 130.1, 128.8, 128.5, 127.7, 126.9, 123.9, (Ar), 95.0 (CCl ₃), 93.8 (C ₃).		

Tabela 8 - Dados de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos **3a-I** (Continuação).

Composto	RMN ^1H		RMN ^{13}C	
	δ	J_{HH} (Hz)	δ	J_{CF} (Hz)
<p>3k</p> 	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.97 (s, 1H, H3), 7.63 (m, 2H, Ar), 7.91 (m, 1H, Ar), 7.94 (m, 1H, Ar), 7.99 (m, 1H, Ar), 8.54 (m, 1H, Ar), 14.4 (s, 1H, OH)		^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 186.1 (C2), 180.7 (C4), 135.6, 132.6, 129.7, 129.5, 128.8, 128.7, 127.8, 127.1, 122.7 (Ar), 95.1 (C1), 89.9 (C3)	
<p>3l</p> 	^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.05 (m, 2H, Ph), 7.63 (m, 1H, Ph), 7.52 (m, 2H, Ph), 5.41 (q, J_{HH} 7.2 Hz, 1H, H2), 1.63 (d, J_{HH} 7.2 Hz, 3H, CH_3).		^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 194.5 (C2), 186.6 (C4), 134.2, 134.0, 129.1, 128.8, (Ar), 95.8 (CCl_3), 47.3 (C3), 16.6 (CH_3).	

3.2.2.2.3 Espectrometria de Massas

Os espectros de massas dos compostos **3a-I** (Anexo II), apresentam uma série de fragmentos ionizados, utilizando uma energia de 70 eV. O provável mecanismo de fragmentação dos compostos **3a-I** está representado no Esquema 40. É observado como exemplo o composto **3b** (Figura7). Os principais fragmentos (Esquema 40) são: o íon molecular ($m/z = 344$), o íon relativo à perda do grupo triclorometila ($m/z = 225$), o íon relativo à perda do grupo $-\text{CHC}(\text{O})\text{CCl}_3$ ($m/z = 183$), o fragmento resultante da perda do grupo $-\text{C}(\text{OH})\text{CHC}(\text{O})\text{CCl}_3$ ($m/z = 155$), ainda observa-se sinais duplicados referentes a composição isotópica do átomo de Bromo. As fragmentações do restante da série esta apresentada na Tabela 10.

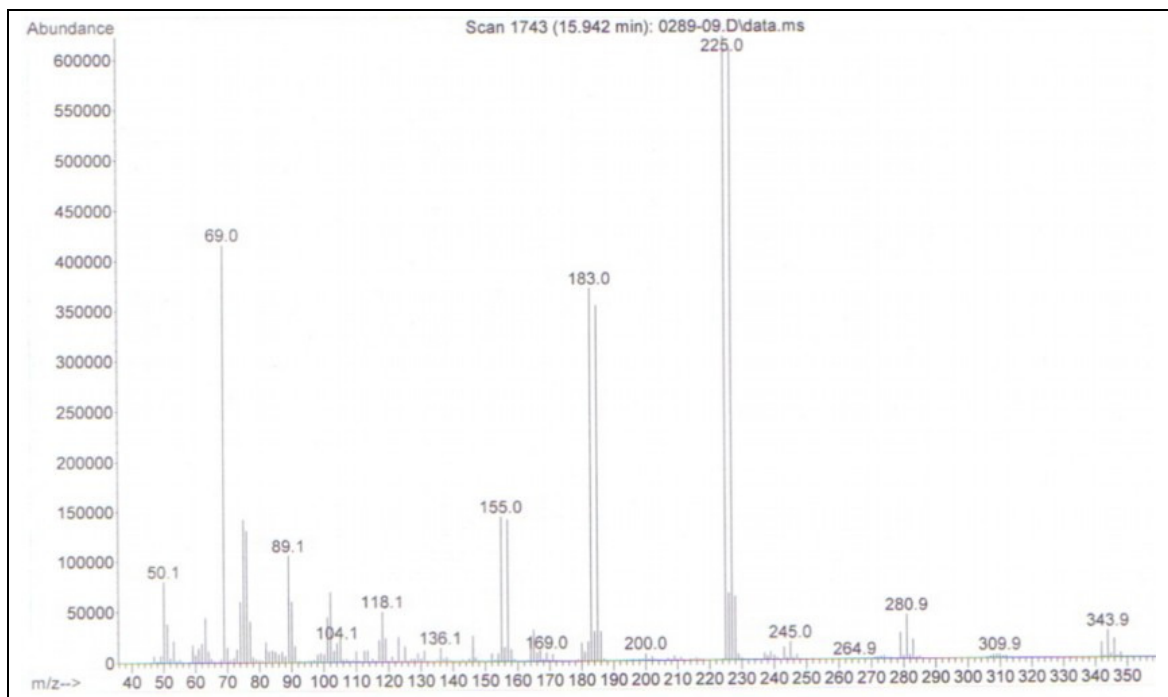
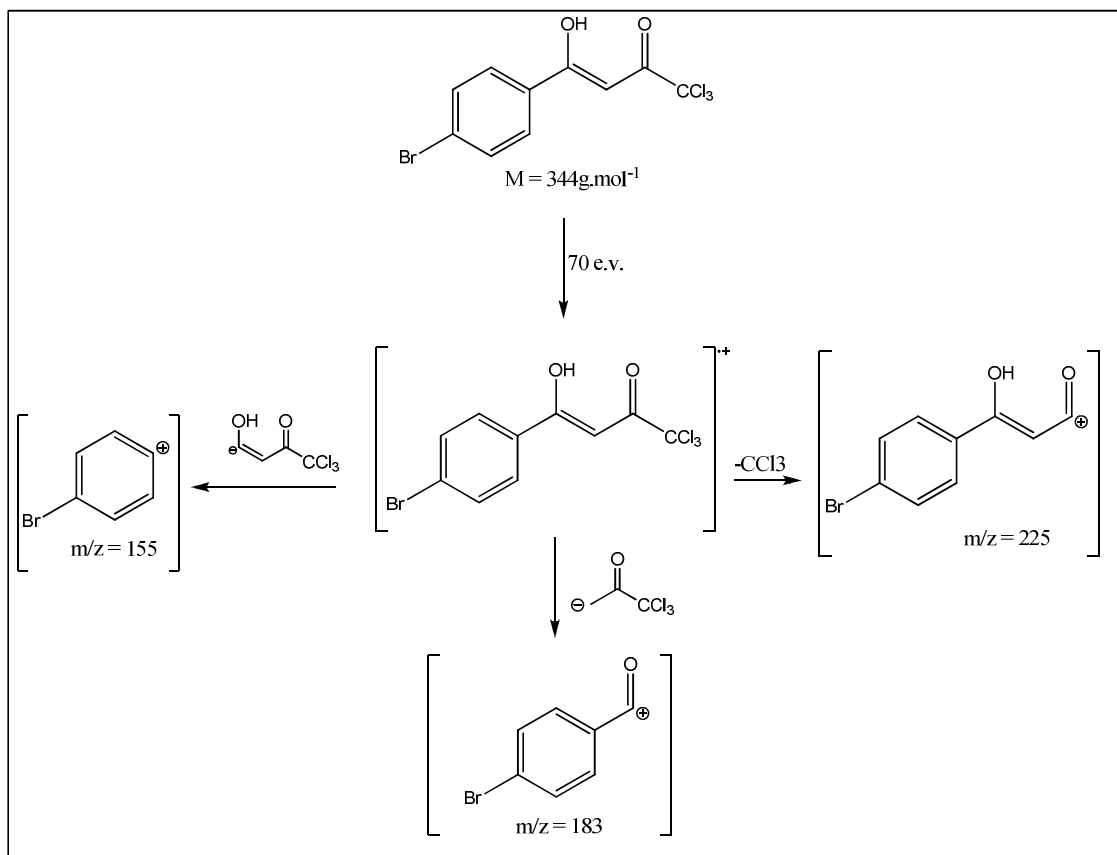


Figura 06 – Espectro de Massas de (Z)-4-(4-bromofenil)- 4-hidroxi - 1,1,1-tricloro-3-buten-2-ona (3g).



Esquema 40

Tabela 9 – Relação m/z dos principais fragmentos dos compostos **3a-l**.

Composto	Fórmula molecular Massa molar (g.mol ⁻¹)	m/z (%)
3a	C ₁₀ H ₇ Cl ₃ O ₂ (263,95)	MS (70 eV) m/z 268 (M ⁺ + 4, 4), 266 (M ⁺ + 2, 12), 264 (M ⁺ , 12), 203 (16), 201 (25), 147 (100), 105 (100), 77 (100), 69 (100)
3b	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₂ (277,97)	MS (70 eV) m/z 282 (M ⁺ + 2, 4), 280 (M ⁺ , 4), 217 (10), 215 (12), 161 (100), 119 (65), 91 (30), 69 (50);
3c	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₃ (293,96)	MS (70 eV) m/z 298 (M ⁺ + 4, 4), 296 (M ⁺ + 2, 38), 294 (M ⁺ , 40), 233 (10), 231 (15), 177 (100), 135 (100), 109 (80), 92 (20), 69(100) ;
3d	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ O ₃ (293,96)	MS (70 eV) m/z 298 (M ⁺ + 4, 4), 296 (M ⁺ + 2, 10), 294 (M ⁺ , 10), 233 (10), 231 (15), 177 (100), 135 (85), 109 (20), 92 (20), 69(30)
3e	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ FO ₂ (281,94)	MS (70 eV) m/z 284 (M ⁺ + 2, 2), 282 (M ⁺ , 2), 221 (5), 219 (12), 165 (100), 123 (70), 95 (30), 69 (35);
3f	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₂ (297,91)	MS (70 eV) m/z 302 (M ⁺ + 4, 4), 300 (M ⁺ , 6), 298 (4), 239 (2), 237 (5), 235 (8), 183 (25), 181 (100), 139 (70), 111 (20), 69 (35);
3g	C ₁₀ H ₆ BrCl ₃ O ₂ (341,86)	MS (70 eV) m/z 348 (M ⁺ + 4, 1), 346 (M ⁺ + 2, 5), 344 (M ⁺ , 6), 342 (4), 283 (4), 281 (10), 227 (95), 225 (100), 185 (60), 183 (65), 157 (20), 155 (18), 109 (20), 89 (15), 69(70)
3h	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ O ₂ (339,98)	MS (70 eV) m/z 298 (M ⁺ + 4, 4), 296 (M ⁺ + 2, 10), 294 (M ⁺ , 10), 233 (10), 231 (15), 177 (100), 135 (85), 109 (20), 92 (20), 69(30)
3i	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NO ₄ (308,94)	MS (70 eV) m/z 311 (M ⁺ + 2, <1), 309 (M ⁺ , <1), 248 (2), 246 (5), 192 (100), 150 (40), 104 (15), 89 (10), 69(18)
3j	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O ₂ (313,97)	MS (70 eV) m/z 318 (M ⁺ + 4, 14), 314 (M ⁺ , 15), 197 (100), 155(52), 127(48), 69(16)
3k	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O ₂ (313,97)	_a
3l	C ₁₀ H ₇ Cl ₃ O ₂ (263,95)	_a

^a íon molecular não detectado

3.2.2.2.4 Difração de raios-X

Neste capítulo será apresentado um estudo estrutural das β -dicetonas a partir dos dados de difração de raios-X em monocristal obtidos dos compostos **3g** e **3i** e **3l**, e posterior comparação com dados de cálculos semi-empíricos do tipo AM1.

Análise estrutural

Compostos β -dicarbonílicos podem existir em equilíbrio variando em suas formas de dicetona e cetoenólica (Figura 7).

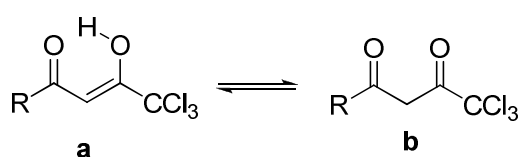


Figura 7 – Equilíbrio entre as formas tautoméricas das β -dicetonas

Através da análise dos dados de difração de raios-X em monocristal obtidos dos compostos **3g** e **3i** e **3l**, constatou-se que quando estes possuírem substituintes alquílicos entre as carbonilas a forma preferencial destes compostos é a de dicetona e suas carbonilas ficam arranjadas fora do plano. Quando este substituinte é hidrogênio, em todos os casos, observa-se que os compostos apresentavam-se na forma cetoenólica, e o fragmento enolenona permanece no mesmo plano.

A estrutura do composto **3l** em estudo neste trabalho apresentou conformação de dicetona e está representada na Figura 8.

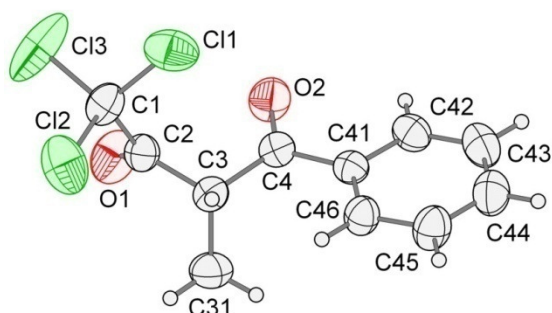


Figura 8 – ORTEP do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (**3l**), mostrando a forma de dicetona.

As estruturas em estudo neste trabalho que apresentam conformação enolenona estão representadas abaixo (Figura 9).

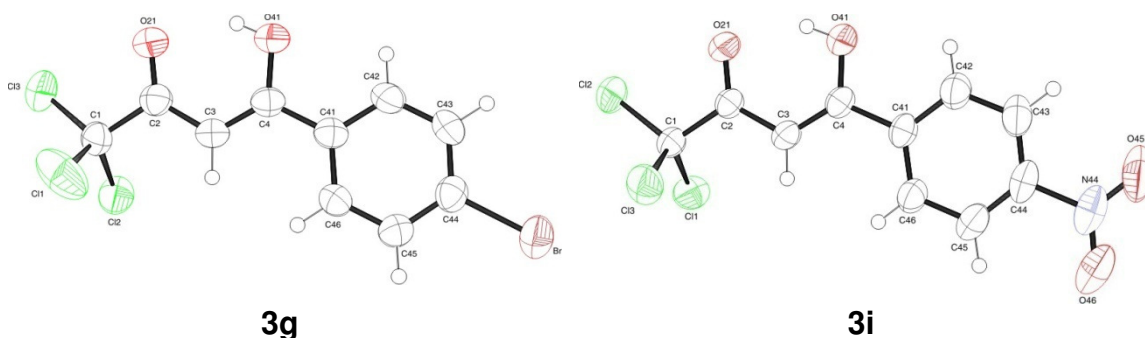


Figura 9 – ORTEP dos compostos **3g** e **3i**, mostrando a conformação cetoenólica.

Estes compostos cristalizaram no sistema monoclinico e grupo espacial P2(1)/n em **3g** e P2₁/c em **3i**, outras informações importantes sobre os dados cristalográficos dos compostos **3g** e **3i** estão relacionados na Tabela 36 no Anexo V.

O fragmento enolenona [O(21)=C(2)-C(3)=C(4)-O(41)] é quase planar, com r.m.s e desvio planar de 0.0056 e 0.0024 Å nos compostos **3g** e **3i** respectivamente. O átomo que mais se afastou do plano foi o C(2) em -0.0069 (17) e -0.0035 (12) Å em **3g** e **3i**, respectivamente. A planaridade destes sistemas foram confirmadas pela torção dos ângulos O(21)=C(2)-C(3)=C(4) com valores de -0.8(4), e 0.9(3)° em **3g** e **3i**, respectivamente, e a torção dos ângulos C(2)-C(3)=C(4)-O(41) observados foram -0.6(4), e -0.7(3)° em **3g** e **3i**, respectivamente. Para C(1)-C(2)-C(3)-C(4) a porção enolenona exibiu um ângulo de torção de 179.9(2)° em **3g** e 179.41(19)° em **3i**, indicando que o átomo C(1), ligado aos cloros, encontra-se quase no mesmo plano do fragmento enolenona. A geometria do sistema enolenona é semelhante ao relatado na literatura³⁵. O ângulo entre a porção enolenona e grupo fenil apresenta valores de 11.15 (14) e 4.23 (12)° em **3g** e **3i**, respectivamente. Estes valores são superiores aos dados da literatura o que indica existência de redes de ressonância entre a fenila e o fragmento enolenona³⁵. O menor ângulo no plano entre os grupos nitro e fenil é 5.34(41)°, indicando que eles estão quase no mesmo plano na molécula **3i**. Os valores dos comprimentos de ligações em C(2)=O(21) é 1.222(3) e 1.224(2) Å em **3g** e **3i**, respectivamente,

C(3)=C(4) é 1.358(4) e 1.359(3) Å em **3g** e **3i**, respectivamente, C(4)-O(41) é 1.328(3) e 1.326(2) Å em **3g** e **3i**, respectivamente, e a planaridade do fragmento enolenona [O(21)=C(2)-C(3)=C(4)-O(41)], indica que há deslocalização de elétrons π ao longo do sistema conjugado, de acordo com a literatura³⁶.

Os comprimentos de ligação selecionados e os valores dos ângulos das ligações estão apresentados na Tabela 10-11.

Tabela 10. Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) obtidos experimentalmente e cálculos semi-empíricos AM1 calculados para **3g**.

Comprimentos de ligação [Å]			Ângulos de ligação [°]		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
C(1)-C(2)	1.558(4)	1.538	C(1)-C(2)-C(3)	117.9(2)	114.8
C(2)-C(3)	1.416(3)	1.448	C(2)-C(3)-C(4)	120.9(2)	124.8
C(3)-C(4)	1.358(4)	1.364	O(21)-C(2)-C(3)	125.2(2)	124.6
C(2)-O(21)	1.222(3)	1.237	C(3)-C(4)-O(41)	122.9(2)	124.6
C(4)-O(41)	1.328(3)	1.364	C(3)-C(4)-C(41)	124.5(2)	123.8
C(1)-Cl(1)	1.756(3)	1.758	O(21)-C(2)-C(1)	116.9(2)	120.6
C(4)-C(41)	1.477(3)	1.470	O(41)-C(4)-C(41)	112.6(2)	111.6
C(44)-Br	1.902(3)	1.871	C(43)-C(44)-Br	119.4(2)	120.2

Tabela 11. Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) obtidos experimentalmente e cálculos semi-empíricos AM1 calculados para **3i**.

Comprimentos de ligação [Å]			Ângulos de ligação [°]		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
C(1)-C(2)	1.548(3)	1.538	C(1)-C(2)-C(3)	118.19(17)	114.9
C(2)-C(3)	1.433(3)	1.452	C(2)-C(3)-C(4)	120.20(19)	124.7
C(3)-C(4)	1.359(3)	1.362	O(21)-C(2)-C(3)	124.01(19)	124.3
C(2)-O(21)	1.224(2)	1.237	C(3)-C(4)-O(41)	122.80(18)	124.8
C(4)-O(41)	1.326(2)	1.364	C(3)-C(4)-C(41)	124.79(19)	123.7
C(1)-Cl(1)	1.766(2)	1.756	O(21)-C(2)-C(1)	117.80(17)	120.8
C(4)-C(41)	1.482(3)	1.476	O(41)-C(4)-C(41)	112.41(18)	111.4
C(44)-N(44)	1.486(3)	1.489	C(43)-C(44)-N(44)	118.7(2)	119.6
N(44)-O(45)	1.212(3)	1.201	C(44)-N(44)-O(45)	118.4(3)	118.8
N(44)-O(46)	1.215(3)	1.201	O(45)-N(44)-O(46)	124.0(2)	122.3

A estrutura cristalina dos compostos **3g** e **3i** é estabilizada intramolecular e intermolecular por ligações de hidrogênio (Tabela 12).

Tabela 12. Geometria das ligações de hidrogênio nas estruturas **3g** e **3i** (Å, °).

Comp.	D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Códigos de simetria
2g	O(41)-H(41)...O(21)	0.82	1.90	2.611(3)	145.0	
	O(41)-H(41)...O(21)	0.82	2.35	2.981(3)	134.7	-x+1,-y,-z+1
2i	O(41)-H(41)...O(21)	0.82	1.86	2.576(2)	145.8	
	O(41)-H(41)...O(21)	0.82	2.36	2.999(2)	135.7	-x+3,-y+1,-z+2

Em geral, as características observadas para enolenonas, que contêm o grupo OH são apresentados na forma Z devido a interação intramolecular das ligações de hidrogênio (O-H...O) formando um pseudo anel de seis membros, dando mais estabilidade, sendo considerado em alguns casos como um anel aromático³⁶. Com a distância interatômica entre o acceptor e o átomo de

hidrogênio enólico, 2.611(3) e 2.576(2) Å para O(41)⋯O(21) nas moléculas **3g** e **3i**, respectivamente, é confirmada a presença da interação de hidrogênio intramolecular³⁷. O empacotamento cristalino dos compostos **3g** e **3i** está organizado na forma de dímeros formando um pseudo-anel de quatro membros (Figura 10-11), através da ligação de hidrogênio do tipo O-H⋯O. A interação intermolecular O(41)-H(41)⋯O(21) de hidrogênio apresenta distâncias interatômicas em O(41)⋯O(21) de 2.981(3) Å para **3g** (-x+1,-y,-z+1) e 2.999(2) Å para **3i** (-x+3,-y+1,-z+2). Em **3g** os dímeros são ligados pelos Cl(3)⋯Cl(1) e apresentam distâncias de interações de 3.4417(13) Å forma uma cadeia infinita ao longo do plano *ac* (Figura 10). Na estrutura **3i** os dímeros são ligados pela Cl(3)⋯O(46) interação interatômica com distancia de 3.080(2) Å formando uma cadeia infinita ao longo do plano *bc* (Figura 11). Neste contexto, pode-se observar o efeito do substituinte no empacotamento cristalino das estruturas **3g** e **3i**. Em **3g**, o substituinte bromo na fenila não tem qualquer interação com a outra molécula, já a participação do grupo nitro na molécula **3i** mostra a determinação do tipo de empacotamento cristalino. Toda a distância interatômica mostrou ser inferior à soma dos raios de van der Waals dos aceptores e doadores (D⋯A) átomos e prótons envolvidos na interação³⁷.

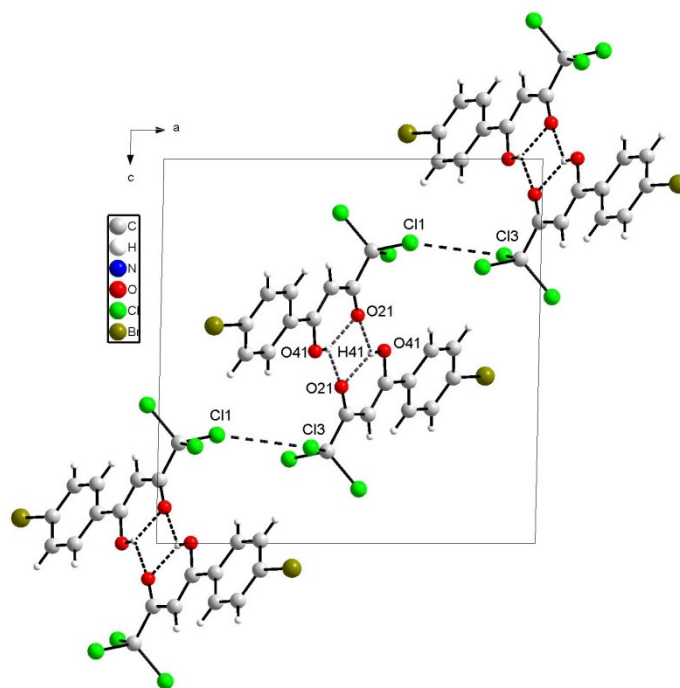


Figura 10- Empacotamento cristalino do composto **3g**.

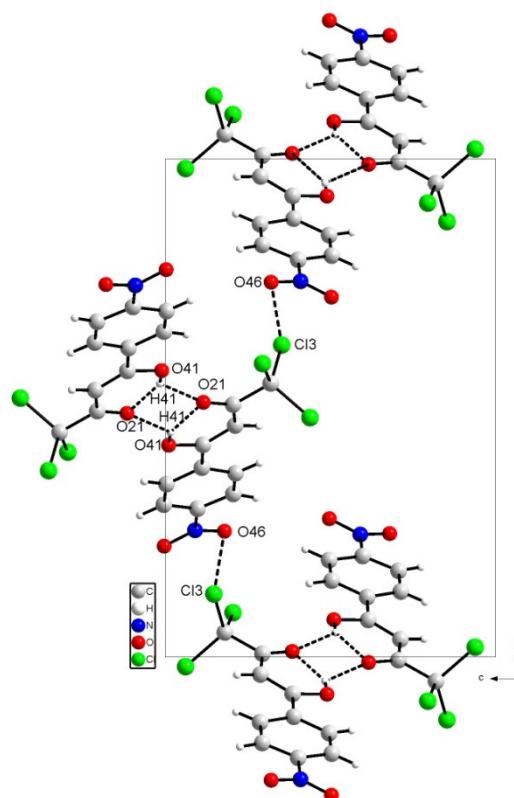


Figura 11 - Empacotamento cristalino do composto **3i**.

Cálculos teóricos

Os comprimentos de ligação selecionados e ângulos dos compostos **3g** e **3i** obtidos a partir de cálculos semi-empíricos e de difração de raios-X são apresentadas na Tabela 10-11. Embora a influência das interações intermoleculares, que aparecem nos dados de raios-X, e não nos cálculos semi-empíricos, foi observado que para a maioria dos parâmetros geométricos os cálculos deram muito próximos aos valores determinados no cristal dos compostos **3g** e **3i**. Uma regressão linear simples entre os comprimentos de ligações e ângulos obtidos experimentalmente por raios-X mostrou bons coeficientes de correlação. Os comprimentos de ligação calculados com o método semi-empírico AM1 mostrou correlação com $r = 0,997$ e $0,995$ em relação aos dados experimentais. Estes dados teóricos foram capazes de explicar 99% da variabilidade dos comprimentos de ligações do sistema enolenona **3g** e **3i**, respectivamente. A correlação dos dados experimentais e calculados para os ângulos de ligação mostraram pior acordo em relação aos valores experimentais. O método do tipo AM1 apresentou $r = 0,875$ e $0,856$ e

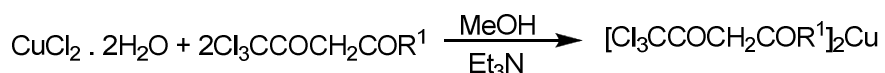
pode ser capaz de explicar 76% e 73% da variabilidade dos ângulos de ligação dos compostos **3g** e **3i**, respectivamente.

A comparação das energias de ligação calculada para compostos **3g** e **3i**, na configuração **Z**, com a energia obtida para o isômero **E** demonstra que os isômeros **Z** são mais estáveis, em média, cerca de 5,8 kcal/mol que os isômeros **E** 0,782 Kcal/mol. Estes resultados são justificados pela formação da ligação de hidrogênio intramolecular dos grupos hidroxila e carbonila³⁶. Esses dados foram obtidos em conformidade com os resultados experimentais.

3.2.3 Síntese dos Compostos de coordenação

3.2.3.1 Síntese dos compostos **4b,d,i**.

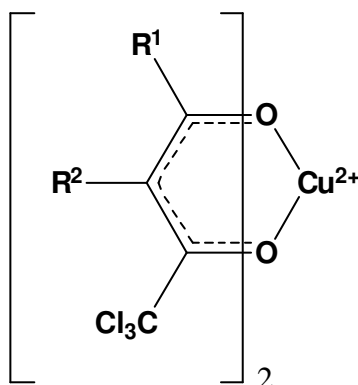
A síntese dos compostos de coordenação de cobre foi realizada preparando-se uma solução metanólica contendo a β -dicetona e o sal de cobre na proporção de 2:1 (Esquema 41). A mistura foi mantida sob agitação até homogeneização e posteriormente seguiu-se a adição lenta da base trietilamina em quantidade necessária para desprotonar o ligante, ocorrendo então a formação do precipitado. A mistura foi filtrada e o precipitado foi lavado com metanol resfriado, e em seguida foi posto sob atmosfera reduzida para a retirada do solvente.



Esquema 41

Os compostos de coordenação **4b,d,i** foram obtidos na forma de pós finos de cor variando na tonalidade do verde, com ótimos rendimentos, que estão relacionados na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades Físicas dos compostos **4b,d,i**.



Composto	R ¹	Rend. (%)	P.F. (°C)	Fórmula Molecular (g/mol)
4b	4-MePh	89	229 – 231	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₆ CuO ₄ (618,86)
4d	4-OCH ₃ Ph	92	260 – 262	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₆ CuO ₆ (650,85)
4i	4-NO ₂ Ph	95	260 – 263	C ₂₀ H ₁₂ Cl ₆ CuN ₂ O ₈ (680,80)

3.2.3.1.1 Identificação Espectroscópica dos Compostos **4b,d,i**.

Espectroscopia de infravermelho

É observado no espectro na região do infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (**4b**), (Figura 12), obtido através da técnica de pastilha de KBr, que as bandas de estiramento (C-O e O=C-C=C) são deslocadas para valores de freqüências mais baixos quando comparados com os da β -dicetona correspondente (Anexo V), indicando a formação do complexo. Outro indício da coordenação é o afinamento das bandas referentes ao fragmento (O=C-C=C), indicando que não há mais a ligação de hidrogênio intramolecular. Os valores das freqüências das principais bandas estão relacionados na Tabela 14.

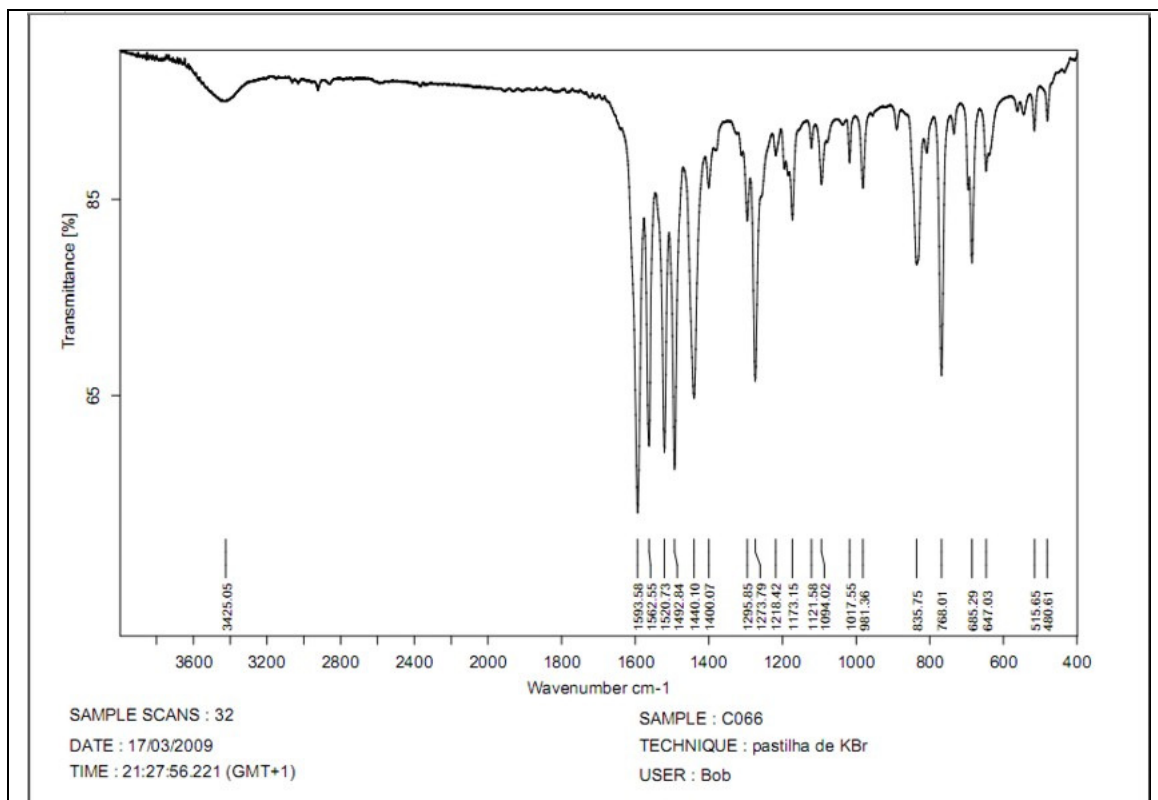


Figura 12 – Espectro de infravermelho de bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (**4b**).

A Tabela 14 apresenta um comparativo entre os valores das absorções dos estiramentos ν (O=C-C=C) e (C-O) das β -dicetonas e respectivos β -dicetonatos de cobre (II).

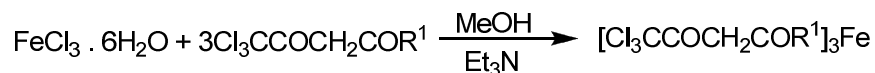
Tabela 14. Comparativo entre os valores dos estiramentos ν (O=C-C=C), ν C=O das β -dicetonas com os respectivos β -dicetonatos de cobre.

composto	β -dicetonas		β -dicetonatos de Cu (II)	
	ν (O=C-C=C)	ν C-O	ν (O=C-C=C)	ν C-O
b	1611, 1585	1561, 1507	1596, 1562	1520, 1492
d	1602, 1599	1562, 1511	1592, 1565	1523, 1492
i	1652, 1605, 1573	1522, 1490	1612, 1579	1483, 1421

3.2.3.2 Síntese dos compostos **5b,d,i**.

Semelhante ao tópico anterior a síntese dos compostos de coordenação de ferro foi realizada preparando-se uma solução metanólica contendo a β -dicetona e o sal de ferro na proporção de 3:1 (Esquema 42). Após homogeneização seguiu-se com a adição lenta da base trietilamina, ocorrendo

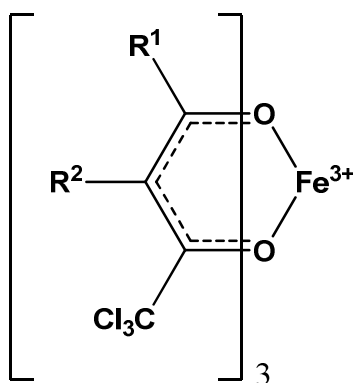
então a formação do precipitado, este foi filtrado e lavado com metanol resfriado e o solvente foi evaporado em pressão reduzida.



Esquema 42

Os compostos de coordenação **5b,d,i** foram obtidos na forma de pós finos com cor variando entre o laranja e o vermelho, com ótimos rendimentos, e suas propriedades físicas estão relacionados na Tabela 15.

Tabela 15 - Propriedades Físicas dos compostos **5b,d,i**.



Composto	R ¹	Rend. (%)	P.F. (°C)	Fórmula Molecular (g/mol)
5b	4-MePh	93	238 – 240	C ₃₃ H ₂₄ Cl ₉ FeO ₆ (886.81)
5d	4-OCH ₃ Ph	89	158 – 160	C ₃₃ H ₂₄ Cl ₉ FeO ₉ (934.80)
5i	4-NO ₂ Ph	94	203 – 206	C ₃₀ H ₁₅ Cl ₉ FeN ₃ O ₁₂ (979.72)

3.2.3.2.1 Identificação Espectroscópica dos Compostos 5b,d,i.

Espectroscopia de infravermelho

A Figura 13 mostra o espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (**5b**) obtido através da técnica de pastilha de KBr. Como no caso anterior, é observado que as bandas de estiramento (C-O e O=C-C=C) são deslocadas para regiões de menores freqüências quando comparadas com a β -dicetona correspondente, indicando a formação do complexo. Outro indício da coordenação é o afinamento das bandas referentes ao fragmento (O=C-C=C), indicando que não há mais a ligação de hidrogênio intramolecular.

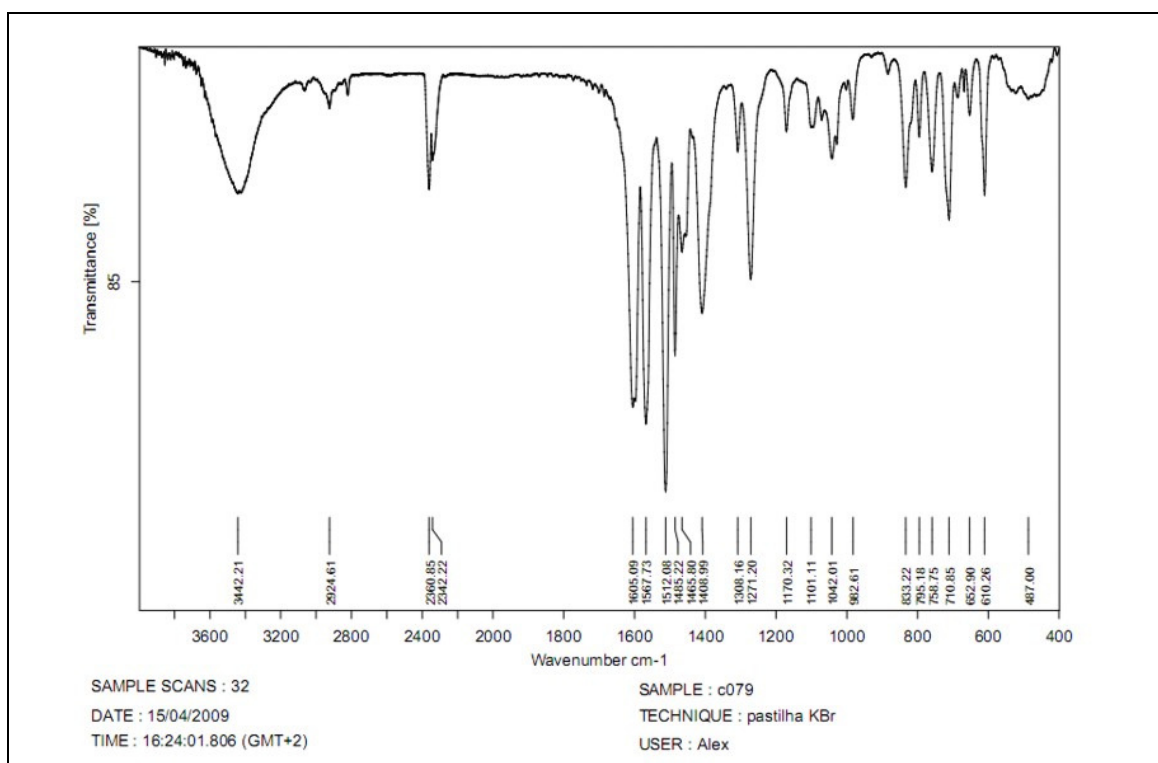


Figura 13 – Espectro de infravermelho de tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (**5b**).

Na Tabela 16 está apresentado um comparativo entre os valores das freqüências das principais bandas das β -dicetonas e respectivos β -dicetonatos de ferro (III).

Tabela 16. Comparativo entre os valores dos estiramentos ν C=O, ν (O=C-C=C) das β -dicetonas com os respectivos β -dicetonatos de ferro.

composto	β -dicetonas		β -dicetonatos de Fe (III)	
	ν (O=C-C=C)	ν C-O	ν (O=C-C=C)	ν C-O
b	1611, 1585	1561, 1507	1596, 1562	1520, 1492
d	1602, 1599	1562, 1511	1592, 1565	1523, 1492
i	1652, 1605, 1573	1522, 1490	1612, 1579	1483, 1421

4 CONCLUSÕES

Após análise dos resultados, de acordo com os objetivos propostos, foi possível concluir que:

- A proposta de síntese de uma nova série de triclorometil- β -dicetonas a partir da reação de acilação de dimetóxiacetais e hidrólise ácida em um passo reacional (*one pot*) foi bastante eficiente. Pois foi possível obter estes compostos com alto grau de pureza e excelentes rendimentos. Todos os compostos foram caracterizados por RMN ^1H , ^{13}C , espectrometria de massas, espectroscopia de infravermelho.
- Quanto à utilização do método de acilação de acetais, este ainda apresenta-se como único método eficiente na obtenção de triclorometil- β -dicetonas, mostrando-se superior a metodologias clássicas como a *condensação de Claisen*.
- Como proposto foi realizado um estudo com os dados de difração de raios – X, onde foi observado que as β -dicetonas **2g** e **2i**, que possuem hidrogênios entre as carbonilas, preferem a forma ceto-enólica, com o fragmento enolenona permanecendo no mesmo plano com r.m.s e desvio planar de 0.0056 e 0.0024 Å, respectivamente. Enquanto que a β -dicetona **2l**, que possui uma metila entre as carbonilas, apresenta-se na forma de dicetona e suas carbonilas ficam arranjadas fora do plano.
- De posse dos dados experimentais obtidos por difração de raios -X foi possível realizar um estudo comparativo com o método semi-empírico do tipo AM1, em que foi constatado que para a maioria dos parâmetros geométricos os cálculos deram muito próximos aos valores determinados nos cristais dos compostos **2g** e **2i**.
- A aplicação das triclorometil- β -dicetonas na coordenação com núcleos metálicos mostra-se bastante promissora, visto que estes possuem grande potencial no que diz respeito a aplicações tecnológicas como,

formação de agentes volatilizantes e obtenção de compostos com propriedades luminescentes, mesmo que ainda não tenha sido possível realizar um estudo mais aprofundado no que diz respeito à estrutura dos compostos de coordenação obtidos.

5. Parte Experimental

5.1. Equipamentos

5.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados em um Espectrômetro: BRUKER DPX-200, que opera a 200,13 MHz para ^1H e 50,32 MHz para ^{13}C e/ou BRUKER DPX-400, que opera a 400,13 MHz para ^1H e 100,62 MHz para ^{13}C .

Os dados de ^1H e ^{13}C , obtidos no aparelho BRUKER DPX-200, foram obtidos em tubos de 5 mm na temperatura de 300 K, 0,5 M em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3) utilizando trimetilsilano (TMS) como referência interna. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-200 foram: SF 200,23 MHz para ^1H e 50,32 MHz para ^{13}C ; *lock* interno pelo ^2D ; largura de pulso 9,9 μs para ^1H e 19,5 μs para ^{13}C ; tempo de aquisição 3,9 s para ^1H e 2,8 s para ^{13}C ; janela espectral 2400 Hz para ^1H e 11500 Hz para ^{13}C ; número de varreduras de 8 a 32 para ^1H e 2000 a 20000 para ^{13}C ; dependendo do composto, número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,128875 para ^1H e 0,17994 para ^{13}C . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico é estimada ser de $\pm 0,01$ ppm.

Os dados de ^1H e ^{13}C , obtidos no aparelho BRUKER DPX-400, foram obtidos em tubos de 5 mm na temperatura de 300 K, 0,5 M em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3) utilizando trimetilsilano (TMS) como referência interna. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX-400 foram: SF 400,13 MHz para ^1H e 100,61 MHz para ^{13}C ; *lock* interno pelo ^2D ; largura de pulso 8,0 μs para ^1H e 13,7 μs para ^{13}C ; tempo de aquisição 6,5 s para ^1H e 7,6 s para ^{13}C ; janela espectral 2400 Hz para ^1H e 11500 Hz para ^{13}C ; número de varreduras de 8 a 32 para ^1H e 2000 a 20000 para ^{13}C ; dependendo do composto, número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,677065 para ^1H e 0,371260 para ^{13}C . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico é estimada ser de $\pm 0,01$ ppm.

5.1.2. Difração de Raios-X

A análise de difração de Raios-X dos compostos foi realizada em monocristal em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área Bruker Kappa

APEX-II CCD 3 kW Sealed Tube System, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) instalado no Departamento de Química da UFSM. Solução e refinamento das estruturas foram feitos utilizando o pacote de programas SHELX97. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram, então, localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. As projeções gráficas foram construídas utilizando-se o programa *Ortep3 for Windows*.

5.1.3. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho KOFER REICHERT-THERMOVAR.

5.1.4. Cromatografia Gasosa-HP-CG/MS

As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso HP 6890 acoplado a um espectrômetro de massas HP 5973 (CG/MS), com Injetor automático HP 6890. Coluna HP-5MS (Crosslinked 5% de PH ME Siloxane) – temperatura máxima de 325 °C – (30 m x 0.32 mm., 0.25 μm). Fluxo de gás Hélio de 2 mL/min, pressão de 5.05 psi. Temperatura do injetor 250 °C; Seringa de 10 μL , com injeção de 1 μL ; Temperatura inicial do forno de 70 °C/min e após aquecimento de 12 °C/min até 280 °C. Para a fragmentação dos compostos foi utilizado 70 eV no espectrômetro de massas.

5.2. Reagentes e Solventes Utilizados

Os reagentes e os solventes utilizados para a síntese dos compostos desta dissertação foram de qualidade técnica ou p.a., e/ou purificados segundo procedimentos usuais de laboratório.

5.3. Técnicas de Síntese

5.3.1 Procedimento geral para a síntese dos acetais 2a-l

Os acetais 1 a-l; foram sintetizados a partir de uma mistura de sua respectiva cetona (20mmol) com trimetilortoformiato (40mmol), 40ml de metanol previamente seco (2ml de solvente para cada 1mmol de cetona) e quantidades catalíticas de ácido p-toluenosulfônico. A mistura reacional foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 48h. Após, o ácido p- toluenosulfônico foi neutralizado pela adição de algumas espátulas de carbonato de sódio anidro. Este foi filtrado por gravidade e levado a rota evaporador, a fim de remover o solvente. A purificação dos acetais obtidos foi feita por destilação fracionada à pressão reduzida antes de sua utilização.

5.3.2 Procedimento geral para a síntese das β -dicetonas 3a-l

Para a realização das reações de acilação deve-se tomar muito cuidado no que diz respeito à umidade, a fim de se evitar a formação de produtos indesejáveis detectados no isolamento da reação e a perda do rendimento. Por isso, todo o material utilizado deve ser seco e os reagentes purificados adequadamente*.

Em um balão de 100ml, equipado de agitação magnética foi adicionado o acilante cloreto de tricloro acetila (30mmol) e clorofórmio seco (15ml). Esta solução foi resfriada em banho de gelo e sal até -10°C , e com o auxílio de um funil de adição foi gotejada lentamente uma solução de piridina (30mmol) e acetal (15mmol) em clorofórmio seco (15ml). Após o término da adição, o banho de gelo foi retirado e a reação deixada sob agitação à temperatura ambiente por 16 h. Após este período, foi adicionada uma solução $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , e agitação constante por mais 2 horas a temperatura ambiente. A mistura reacional foi então transferida para um funil de extração de 250ml e lavada água destilada (3x50ml). A fase aquosa proveniente das lavagens da fase orgânica foi ainda extraída com clorofórmio (3x50ml), sendo que após, a fase aquosa foi descartada e a fase orgânica resultante seca com sulfato de magnésio anidro e, após filtração levada ao rota evaporador a fim de remover o solvente.

Com exceção do composto **3a** que foi obtido na forma de óleo e purificado utilizando-se coluna cromatográfica, o restante dos compostos obtidos foram recristalizado em hexano.

5.3.3 Procedimento geral para a síntese dos β -dicetonatos de Cobre (II) 4b,d,i.

A síntese dos compostos de coordenação de cobre foi realizada preparando-se uma solução metanólica contendo a β -dicetona e o sal de cobre na proporção de 2:1. A mistura foi mantida sob agitação até homogeneização e posteriormente seguiu-se a adição lenta da base trietilamina em quantidade necessária para desprotonar o ligante, ocorrendo então a formação do precipitado. A mistura foi filtrada e o precipitado foi lavado com metanol resfriado, e em seguida foi posto sob atmosfera reduzida para a retirada do solvente.

5.3.4 Procedimento geral para a síntese dos β -dicetonatos de Ferro (III) 5b,d,i.

Semelhante ao tópico anterior a síntese dos compostos de coordenação de ferro foi realizada preparando-se uma solução metanólica contendo a β -dicetona e o sal de ferro na proporção de 3:1. Após homogeneização seguiu-se com a adição lenta da base trietilamina, ocorrendo então a formação do precipitado, este foi filtrado e lavado com metanol resfriado e o solvente foi evaporado em pressão reduzida.

6 Referências Bibliográficas

1. (a) Schultz, B. G.; Larsen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3610-3614. (b) Larsen, E. M.; Terry, G.; Leddy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5107-5111. (c) Kingdon, F.; Mellon, M. G. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 860-864. (d) Joshi, K. C.; Pathak, V. N. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *22*, 37-122. (e) Sareen, V.; Gupta, R. *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 149-150. (f) Le, Q. T. H.; Umetani, S.; Suzuki, M.; Matsui, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 643-647. (g) Werts, M. H. V.; Duin, M. A.; Hofstraat, J. W.; Verhoeven, J. W. *Chem. Commun.* **1999**, 799-800. (h) Sevenard, D. V.; Röschenhaler, G.-V. *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 911-918. (i) Yeltsov, I.; Ovcharenko, V.; Ikorskii, V.; Romanenko, G.; Vasilevsky, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1215-1222. (j) Sevenard, D. V.; Khomutov, O. G.; Kodess, M. I.; Pashkevich, K. I.; Loop, I.; Lork, E.; Röschenhaler *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 157-163. (k) Gupta, O. D.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1733-1736.

2. (a) Siqueira, G. M.; Flores, A. F. C.; Clar, G.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Quim. Nova* **1994**, *17*, 24-27. (b) Flores, A. F. C.; Siqueira, G. M.; Freitag, R.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Quim. Nova* **1994**, *17*, 298-301. (c) Martins, M. A. P.; Bastos, G. P.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C.; Siqueira, G. M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4309-4312. (d) Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Bittencourt, S. R. T.; Lourega, R. V.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 177-181. (e) Flores, A. F. C.; Brondani, S.; Zanatta, N.; Rosa, A.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8701-8705.

3. (a) Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 391. (b) Flores, A. F. C.; Brondani, S.; Pizzuti, L.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Flores, D. C. *Synthesis* **2005**, 2744-2750. (c) Bonacorso, H. G.; Chechinell, C. A.; Oliveira, M. R.; Costa, M. C.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 1055-1061. (d) Zanatta, N.; Flores, D. C.; Amaral, S. S.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Flores, A. F. C. *Synlett*

2005, 3079-3082. (e) Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Siqueira, G. M.; Leidens, V. L.; anatta, N.; Bonacorso, H. G.; Flores, A. F. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 275-279. (f) Bonacorso, H. G.; Oliveira, M. R.; Costa, M. B.; Silva, L. B.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P.; Flores, A. F. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 868-873. (g) Zanatta, N.; Squiani, A. M. C.; Fantinel, L.; Nachtigall, F. M.; Borchhardt, D. M.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1255-1261 (h) Martins, Cunico, W.; Scapin, E.; Emmerich, D. J.; Fiss, G. F.; Rosa, F. A.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C. *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 358-362. (i) Martins, M. A. P.; Beck, P.; Machado, P.; Brondani, S.; Moura, S.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Flores, A. F. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 408-411. (j) Bonacorso, H. G.; Wentz, A. P.; Lourega, R. V.; Chechinel, C. A.; Moraes, T. S.; Flores, A. F. C.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 233-236. (k) Martins, M. A. P.; Pereira, C. M. P.; Moura, S.; Frizzo, C. P.; Beck, P.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Flores, A. F. C. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 1195-1199. (l) Flores, A. F. C.; Pizzuti, L.; Brondani, S.; Rossato, M.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*. (m) Zanatta, N.; Madruga, C. C.; Marisco, P. C.; Rosa, L. S.; Fernandes, L. S.; Flores, D. C.; Flores, A. F. C.; Burrow, R. A.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 221-227.

4. (a) Martins, M. A. P.; Brondani, S.; Leidens, V.; Flores, D. C.; Moura, S.; Zanatta, N.; Hörner, M. Flores, A. F. C. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1171-1177.

5. (a) Levine, R.; Conroy, J. A.; Adams, J. T.; Hauser, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1510. (b) Hene, A. L.; Newman, M. S.; Quill, L. L.; Staniforth, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1819. (c) Pukanic, G.; Li, N. C.; Brey Jr., W. S.; Savitsky, G. B. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*(9), 2899. (d) Andreassen, A. L.; Bauer, S. H. *J. Mol. Struct.* **1972**, *12*, 381. (e) Ebraheem, K. A. K.; Hamdi, S. T.; Khalaf, M. N. *Can. J. Spectrosc.* **1981**, *26*(6), 225. (f) Ishihara, T.; Seki, T.; Ando, T. *Bull. Chem Soc. Jpn* **1982**, *55*, 3345. (g) Katsuyama, I.; Ogawa, S.; Yamaguchi, Y.; Funabiki, K.; Matsui, M.; Muramatsu, H.; Shibata, K. *Synthesis* **1997**, 1321. (h) Joshi, K. C.; Pathak, V. N. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *22*, 37. (i) De, A. K.;

Khopkar, S. M.; Chalmers, R. A. *Solvent Extractions of Metals*, Van Nostrand: London, 1970. *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Banks, R. E., Ed.: Ellis Horwood: New York, 1979. (j)Welch, J. T. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3123-3197.

6. Shi, D. Q.; Ni, S. N.; Yang, F.; Li, X. Y.; Wang, X. S. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 483.

7. Hene, A. L.; Newman, M. S.; Quill, L. L.; Staniforth, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1819.

8. Reid, J. C.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2948-2952.

9. Whalley, W. B. *J. Chem. Soc.* **1951**, 3235-3238.

10. Levine, R.; Sneed, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4478.

11. Barkley, L. B.; Levine, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4625-4627.

12. Barkley, L. B.; Levine, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2059-2063.

13. Park, J. D.; Brown, H. A.; Lacher, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4753-4756.

14. Ebraheem, K. A. K.; Hamdi, S. T.; Khalaf, M. N. *Can. J. Spectrosc.* **1981**, *26*, 225-230.

15. Joshi, K. C.; Joshi, B. S. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *32*, 229-231.

16. Umada, A.; Okano, T.; Eguchi, S. *Synthesis* **1994**, 1457-1462.

17. Saloutin, V. I.; Burgart, Y. V.; Skryabina, . E.; Kuueva, O. G. *J. Fluorine Chem.* **1997**, *84*, 107-111.

18. Singh, S. P.; Kumar, D.; Jones, B. G.; Threadgill, M. D. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 199-203.

19. Nikonov, M. V.; Chizhov, D. L.; Ratner, V. G.; Pashkevich, K. I. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *16*, 115-116.

20. Yachevskii, D. S.; Chizhov, D. L.; Ratner, V. G.; Pashkevich, K. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 1233-1237.
21. Sevenard, D. V.; Sosnovskikh, V. Ya.; Schroeder, G.; Röschenhaler, G.-V. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 335-341.
22. Sosnovskikh, V. Ya.; Usachev, B. I.; Bogdanov, E. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 568-569.
23. Sosnovskikh, V. Ya.; Usachev, B. I.; Sizov, A. Yu. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 2109-2115.
24. Sosnovskikh, V. Ya.; Usachev, B. I. *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 1007-1009.
25. Sosnovskikh, V. Ya.; Barabanov, M. A. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 25-28.
26. Yang, G.; Raptis, R. G. *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, *40*, 659-664.
27. Croxtall, B.; Fawcett, J.; Hope, E. G.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *119*, 65-73.
28. Chizhov, D. L.; Pashkevich, K. I.; Röschenhaler, G.-V. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 267-272.
29. Southard, G. E.; Murray, G. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9036-9039.
30. Sevenard, D. V.; Lork, E. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 125-128.
31. Usachev, B. I.; Bizenkov, I. A.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 558-559.
32. Ishihara, T.; Seki, T.; Ando, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3345-3346.
33. Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Harkema, S.; van Hummel, G. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3339-3342.
34. Senöz, H.; Tunoglu, N. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 444- 447.
35. Mirochnik, A. G.; Bukvetskii, B. V.; Gukhman, E. V.; Zhikhareva, P. A. Karasev, V. E. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 1715.

36. (a) Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023; (b) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4917; (c) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909.

37. (a) Pyykko, P.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597; (b) Sobczyk, L.; Grabowski, S. J.; Krygowski, T. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3513.

38. (a) De, A. K.; Khopkar, S. M.; Chalmers, R. A. *Solvent Extractions of Metals*, Van Nostrand: London, **1970**. (b) Banks, R. E., Ed *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, Ellis Horwood, New York, **1979**. (c) Welch, J. T. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3123-3197. (d) Delarosa, M. J.; Bousman, K. S.; Welch, J. T.; Toscano, P. J. *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 781-793. (e) Bhattacharya, A.; Banerjee, S.; Mohapatra, P. K.; Basu, S.; Manchanda, V. K. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2003**, *21*, 687-705. (f) Fernandes, J. A.; Ferreira, R. A. S.; Pillinger, M.; Carlos, L. D.; Jepsen, J.; Hazell, A.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S. *J. Lumin.* **2005**, *113*, 50-63. (g) Bedoya, C.; Condorelli, G. G.; Di Mauro, A.; Anastasi, G.; Fragala, I. L.; Lisoni, J. G.; Wouters, D. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *118*, 264-269. (h) Higashiya, S.; Banger, K. K.; Ngo, S. C.; Lim, P. N.; Toscano, P. J.; Welch, J. T. *Inorg. Chem. Acta* **2003**, *351*, 291-304. (i) Lenaerts, P.; Ryckebosch, E.; Driesen K.; Van Deun, R.; Nockemann, P.; Görller- Walrand, C.; Binnemans, K. *J. Lumin.* **2005**, *114*, 77-84. (j) Myagmarsuren, G.; Tkach, V. S.; Shmidt, F. K.; Mohamad, M.; Suslov, D. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *235*, 154-160.

39. (a) Montoya, V.; Pons, J.; García-Anton, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1007-1011. (b) Usachev, B. I.; Bizenkov, I. A.; Sosnovskikh, V. Ya. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, *56*, 558-559. (c) Kumar, V.; Aggarwal, R.; Singh, S. P. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 880-888. (d) Mkrtychyan, E. G.; Yachevskii, D. S.; Chizhov, D. L.; Charushin, V. N. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 2150-2156. (e) Singh, S. P.; Naithani, R.; Aggarwal, R.; Prakash, R. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 4359-4367. (f) Sevenard, D. V.; Lork, E. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 125-128. (g) Sosnovskikh, V. Ya.; Usachev, B. I. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, *50*, 1426-

1429. (h) Song, L.-p.; Zhu, S.-z; *J. Fluorine Chem.* **2001**, *111*, 201-205. (i) Burgart, Ya. V.; Kuzueva, O. G.; Pryadeina, M. V.; Kappe, C. O.; Saloutin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 869-880. (j) Sosnovskikh, V. Ya.; Usachev, B. I.; Sizov, A. Yu. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, *52*, 984-988. (k) Sevenard, D. V.; Khomutov, O. G.; Koryakova, O. V.; Sattarova, V. V.; Kodess, M. I.; Stelten, J.; Loop, I.; Lork, E.; Pashkevich, K. I.; Röschenthaler, G.-V. *Synthesis*, **2000**, 1738-1748. (l) Singh, S. P.; Kumar, D.; Batra, H.; Naithani, R.; Rozas, I.; Elguero, J. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1109-1120.

40. Singh, S. P.; Kumar, D.; Aggarwal, R. ; Elguero, J.; *J. Heterocyclic Chem.* **2006**, *43*, 1003-1014.

ANEXO I – Espectros de RMN ^1H dos compostos **2a-l**.

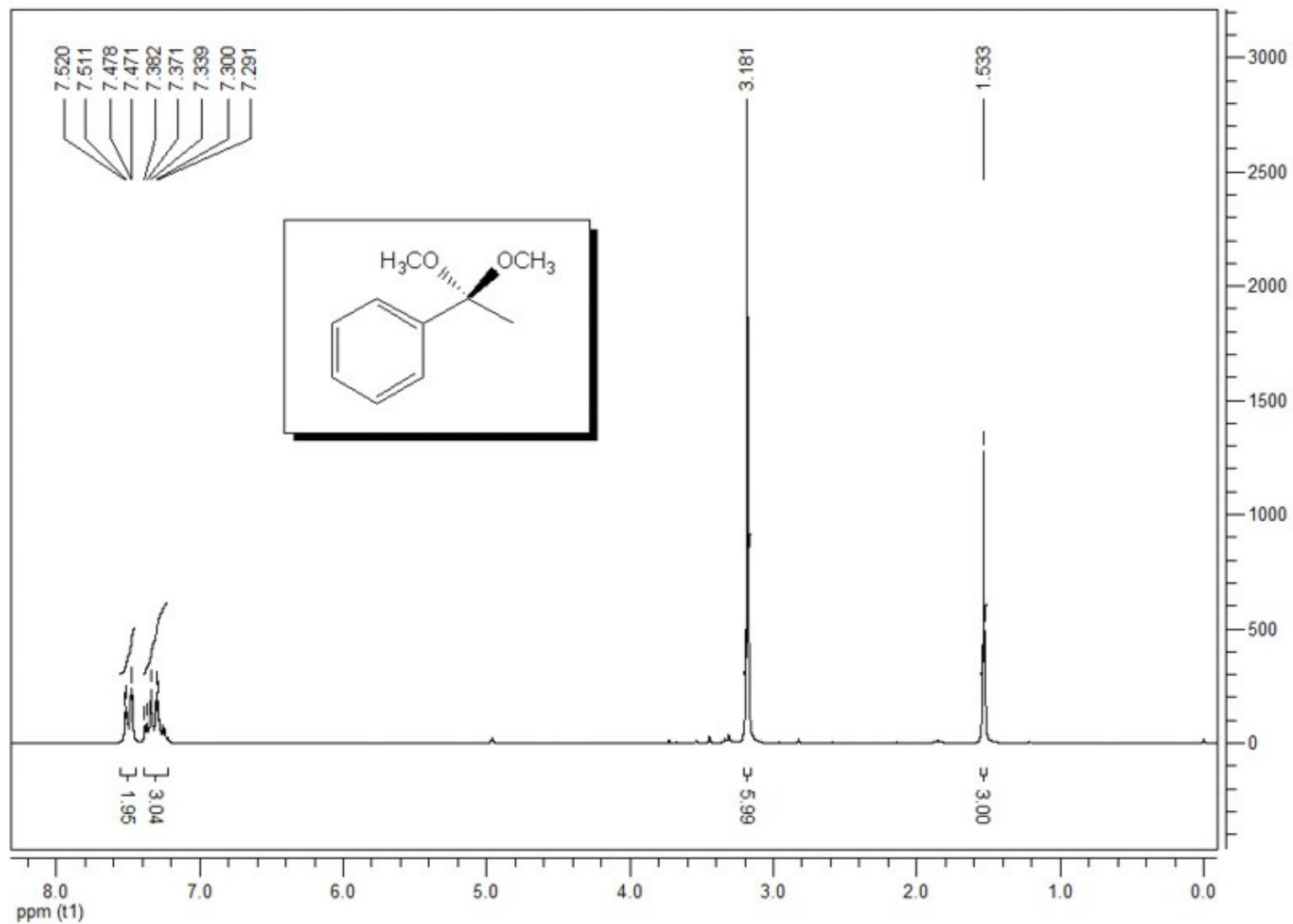


Figura 14 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1- fenil 1,1 - dimetóxi etano (**2a**), em CDCl_3 .

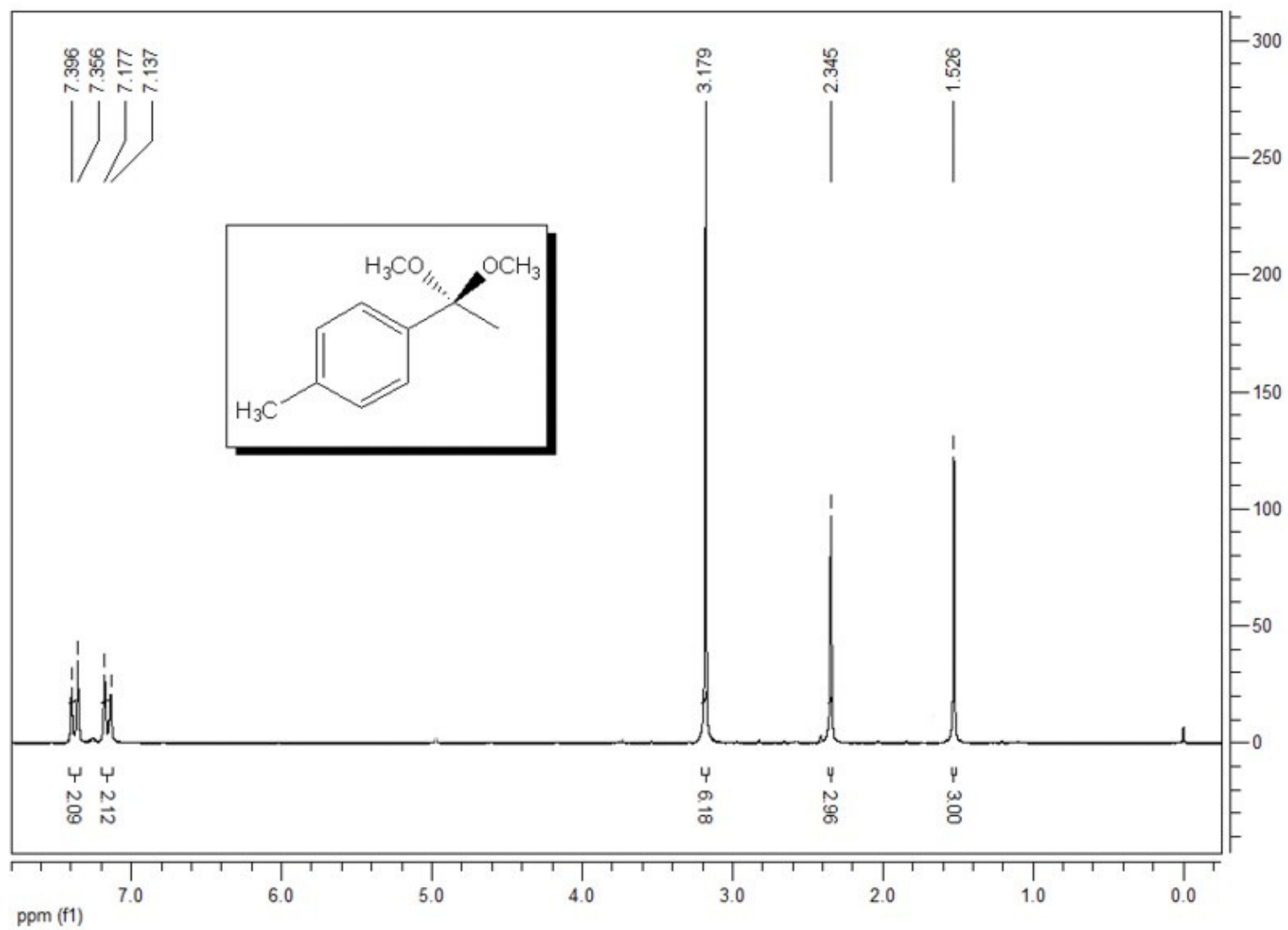


Figura 15 – Espectro de RMN ¹H a 200 MHz do composto 1-(4-metilfenil) 1,1 – dimetóxi etano (**2b**), em CDCl₃.

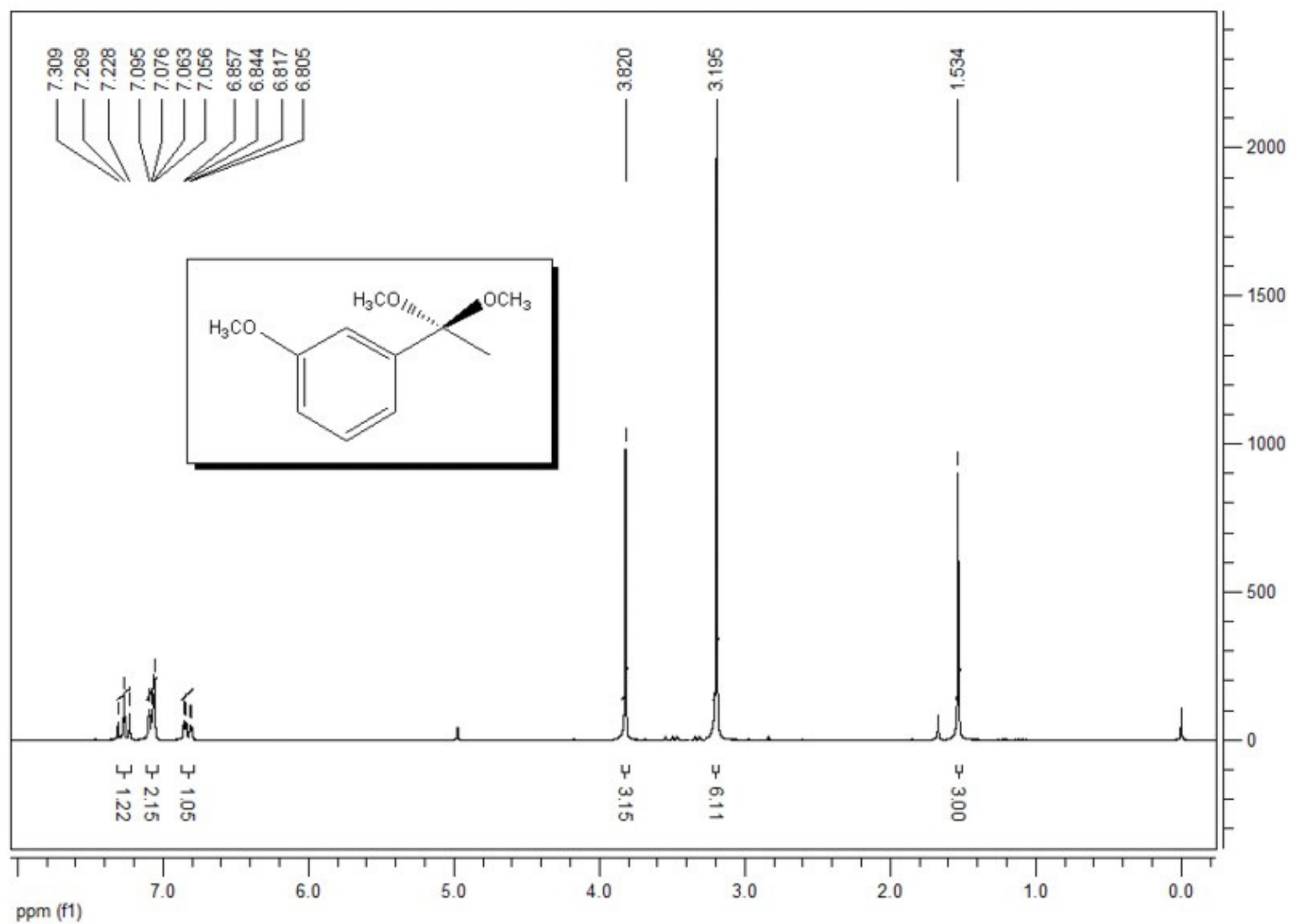


Figura 16 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(3-metóxiifenil) 1,1 – dimetóxi etano (**2c**), em CDCl_3 .

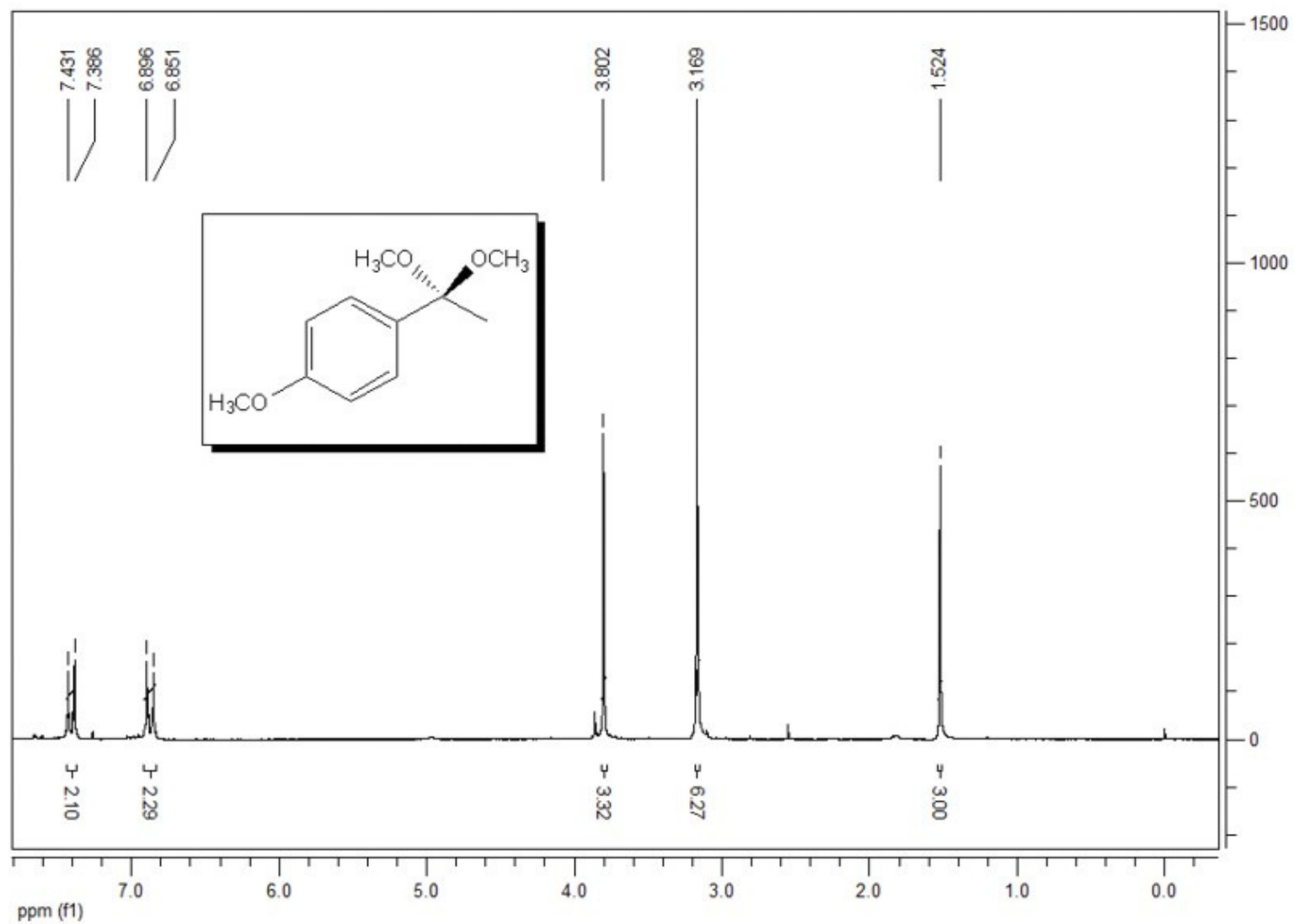


Figura 17 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(4-metóxiifenil) 1,1 – dimetóxi etano (**2d**), em CDCl_3 .

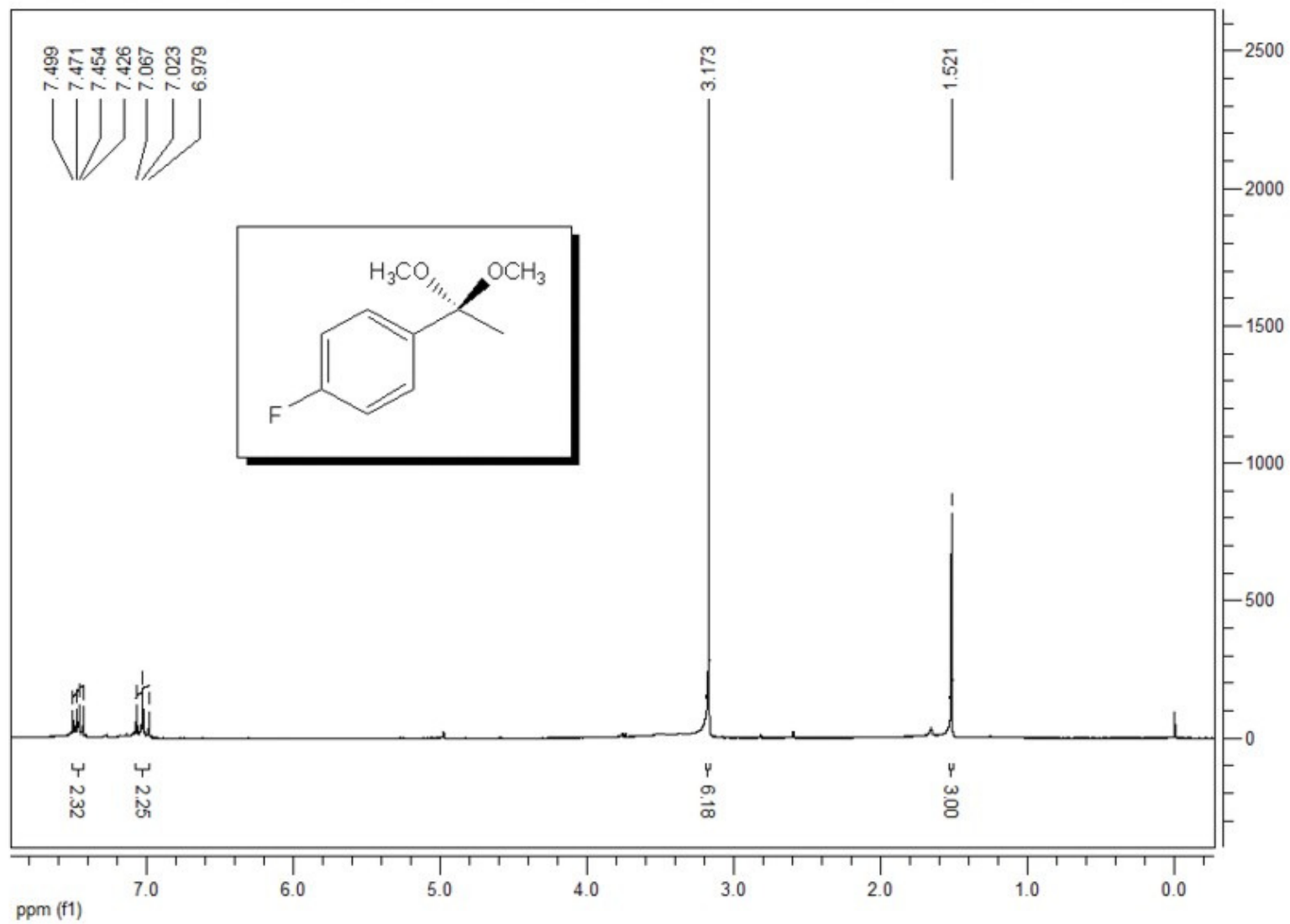


Figura 18 – Espectro de RMN ¹H a 200 MHz do composto 1-(4-flúorfenil) 1,1 – dimetóxi etano (2e), em CDCl₃.

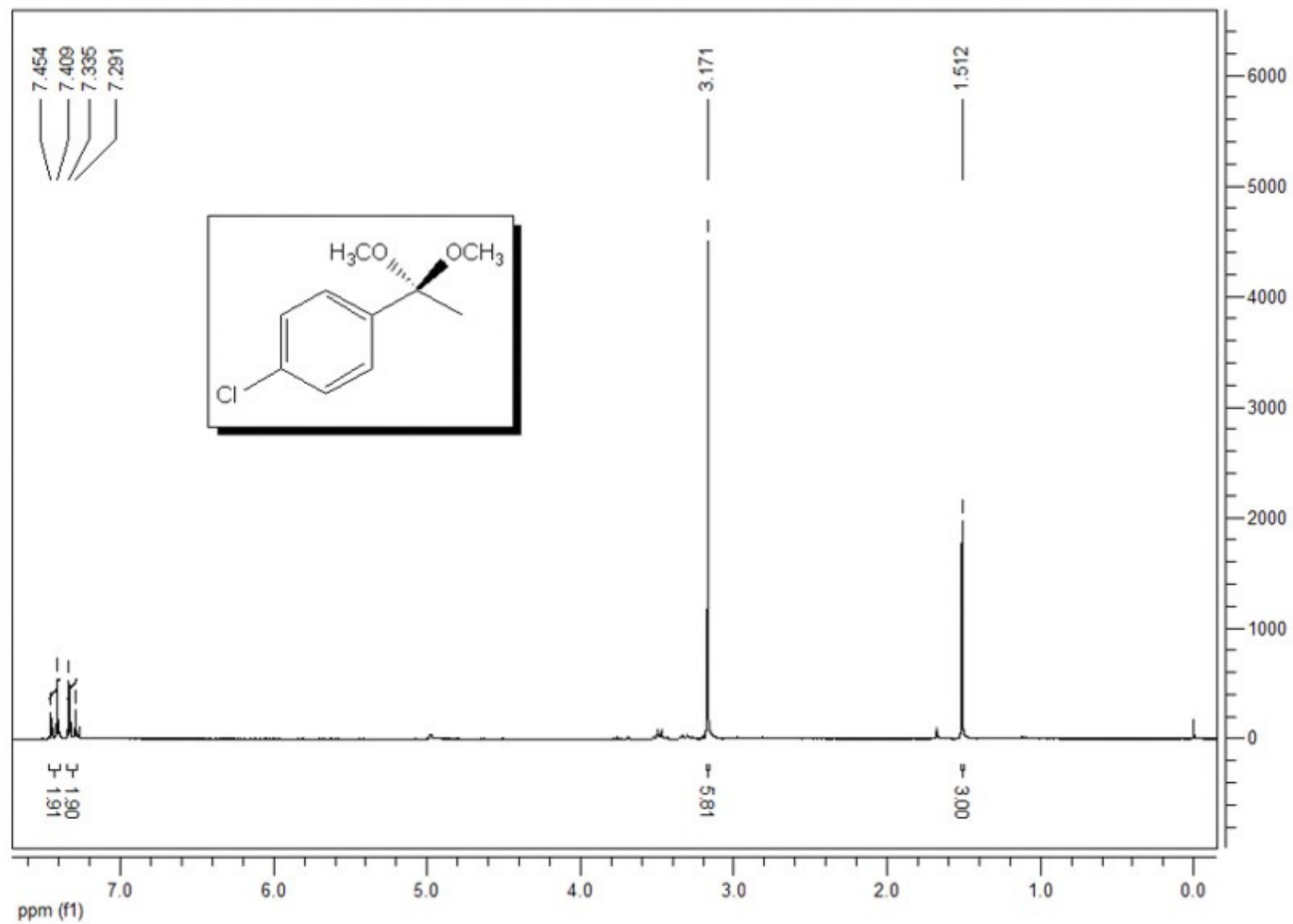


Figura 19 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(4-clorofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2f), em CDCl_3 .

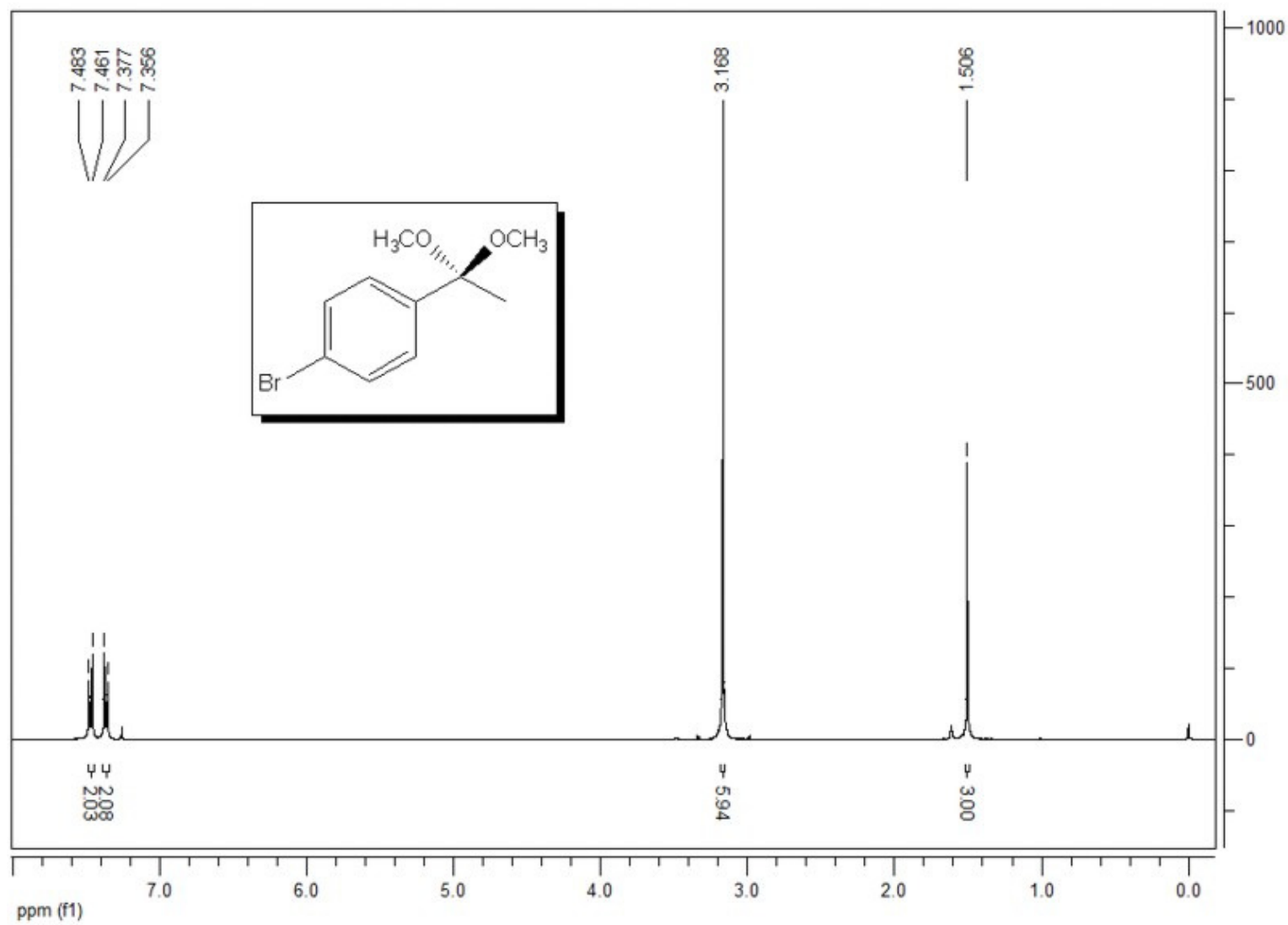


Figura 20 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(4-bromofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2g), em CDCl_3 .

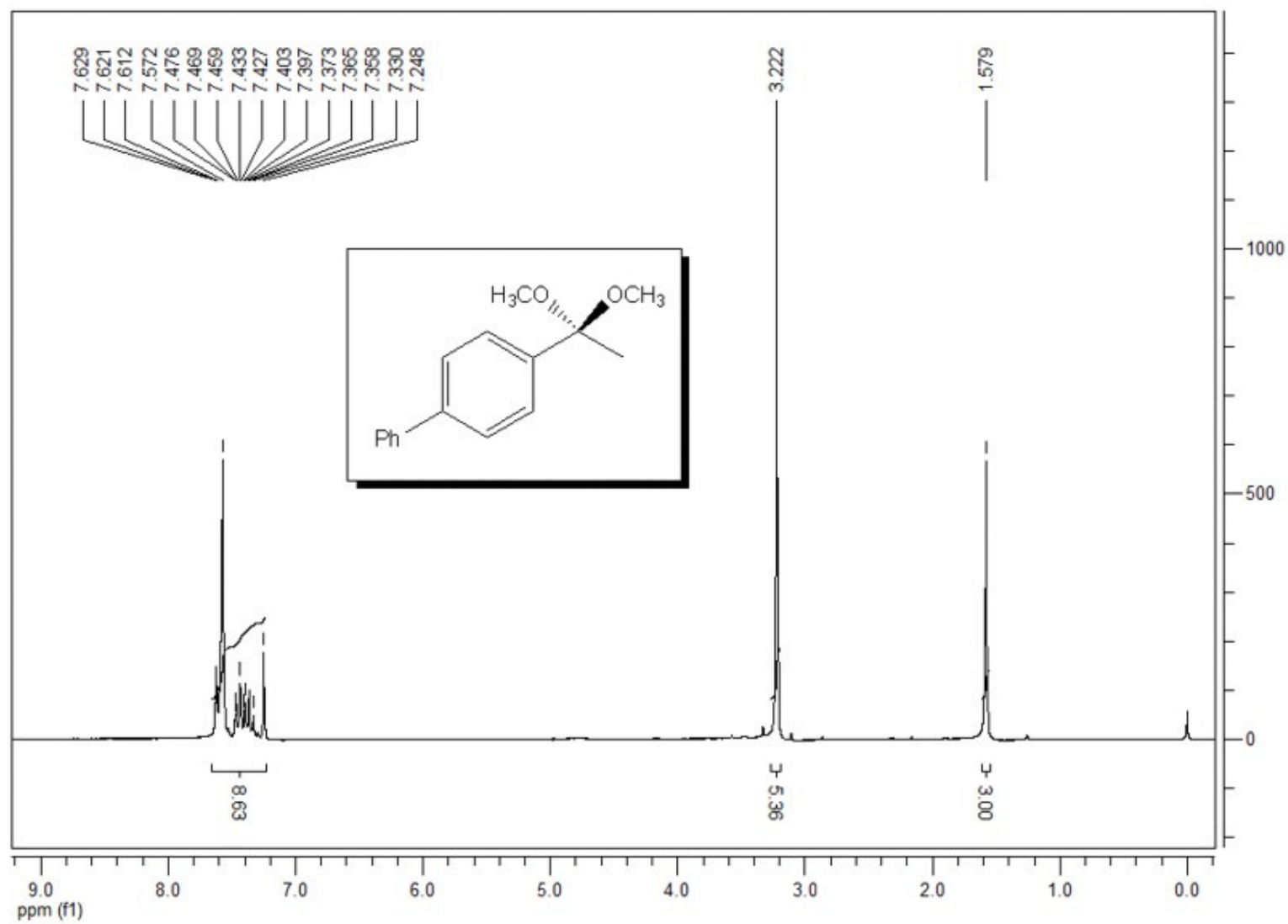


Figura 21 – Espectro de RMN ¹H a 200 MHz do composto 1-(4,4'-bifenil) 1,1 – dimetóxi etano (**2h**), em CDCl₃.

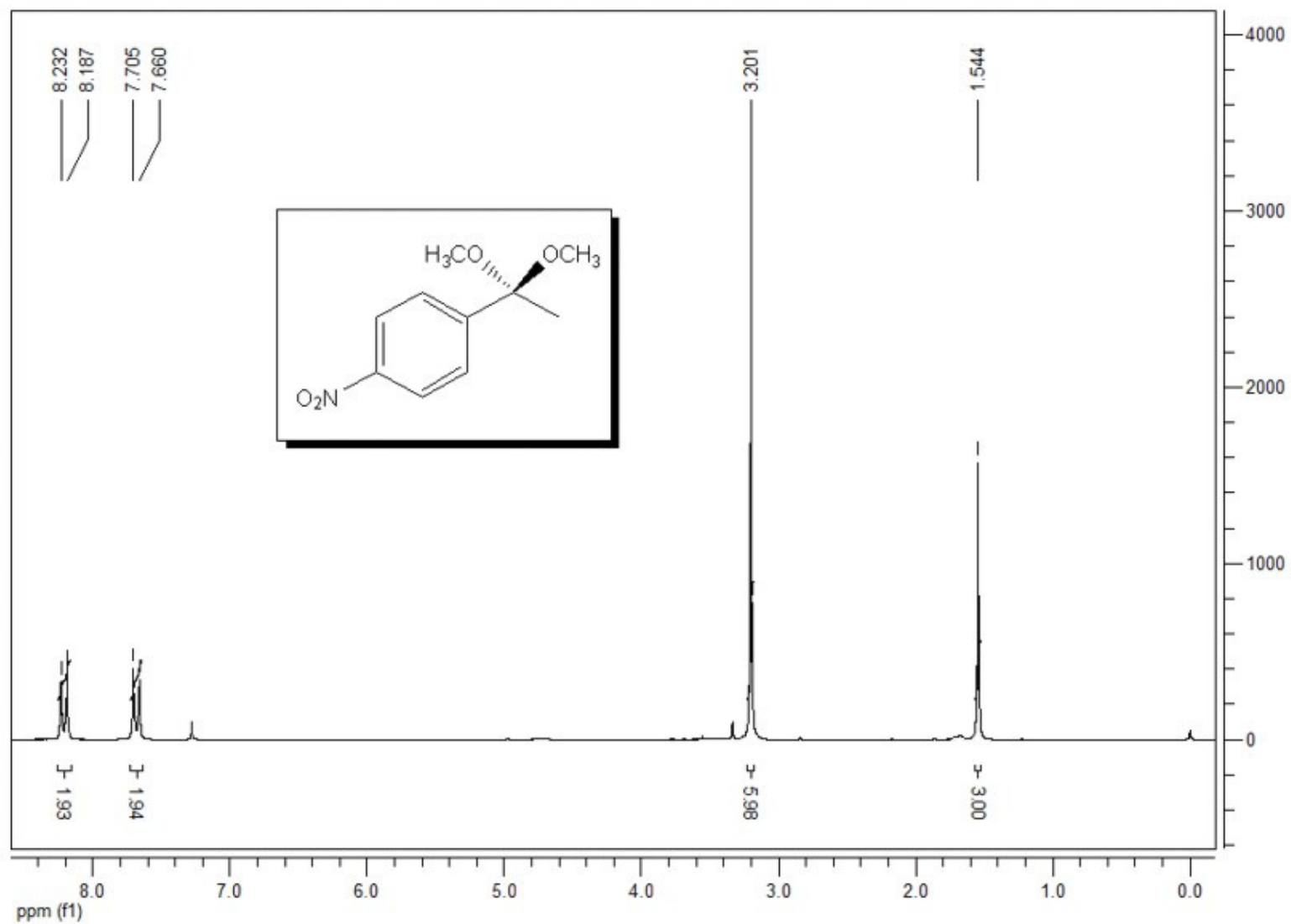


Figura 22 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(4-nitrofenil) 1,1 – dimetóxi etano (2i), em CDCl_3 .

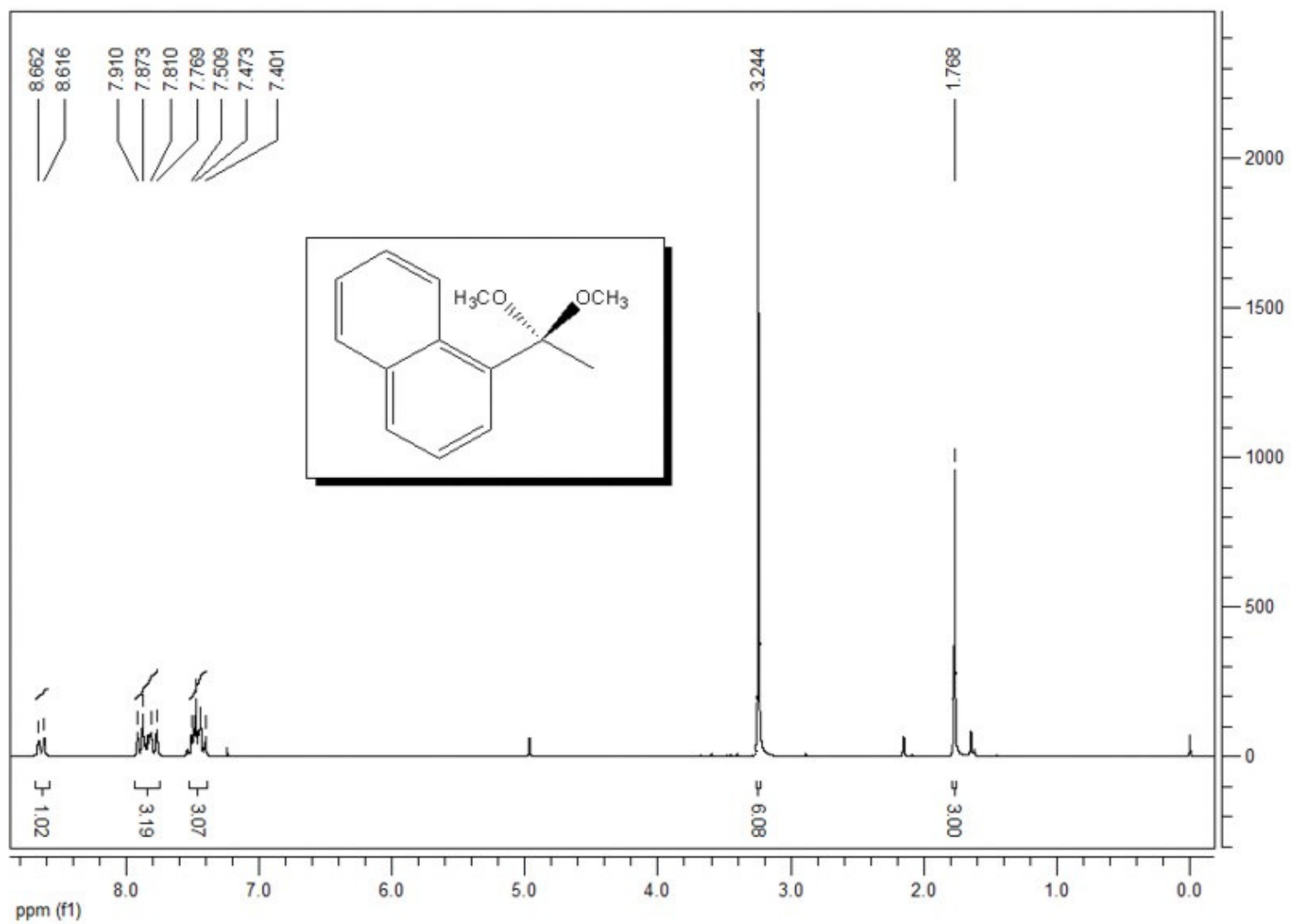


Figura 23 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(1-naftil) 1,1 – dimetóxi etano (**2j**), em CDCl_3 .

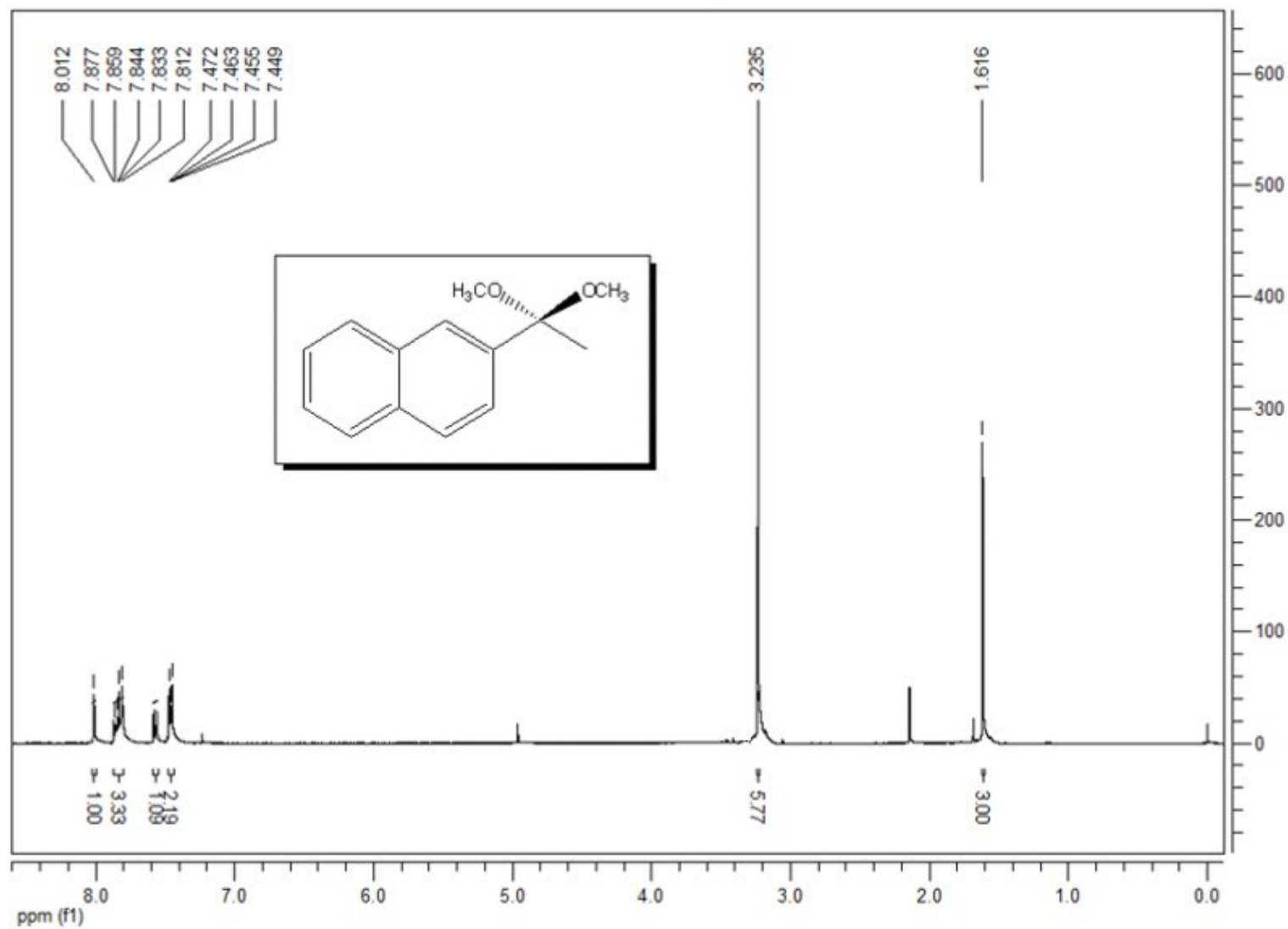


Figura 24 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-(2-naftil) 1,1 – dimetóxi etano (**2k**), em CDCl_3 .

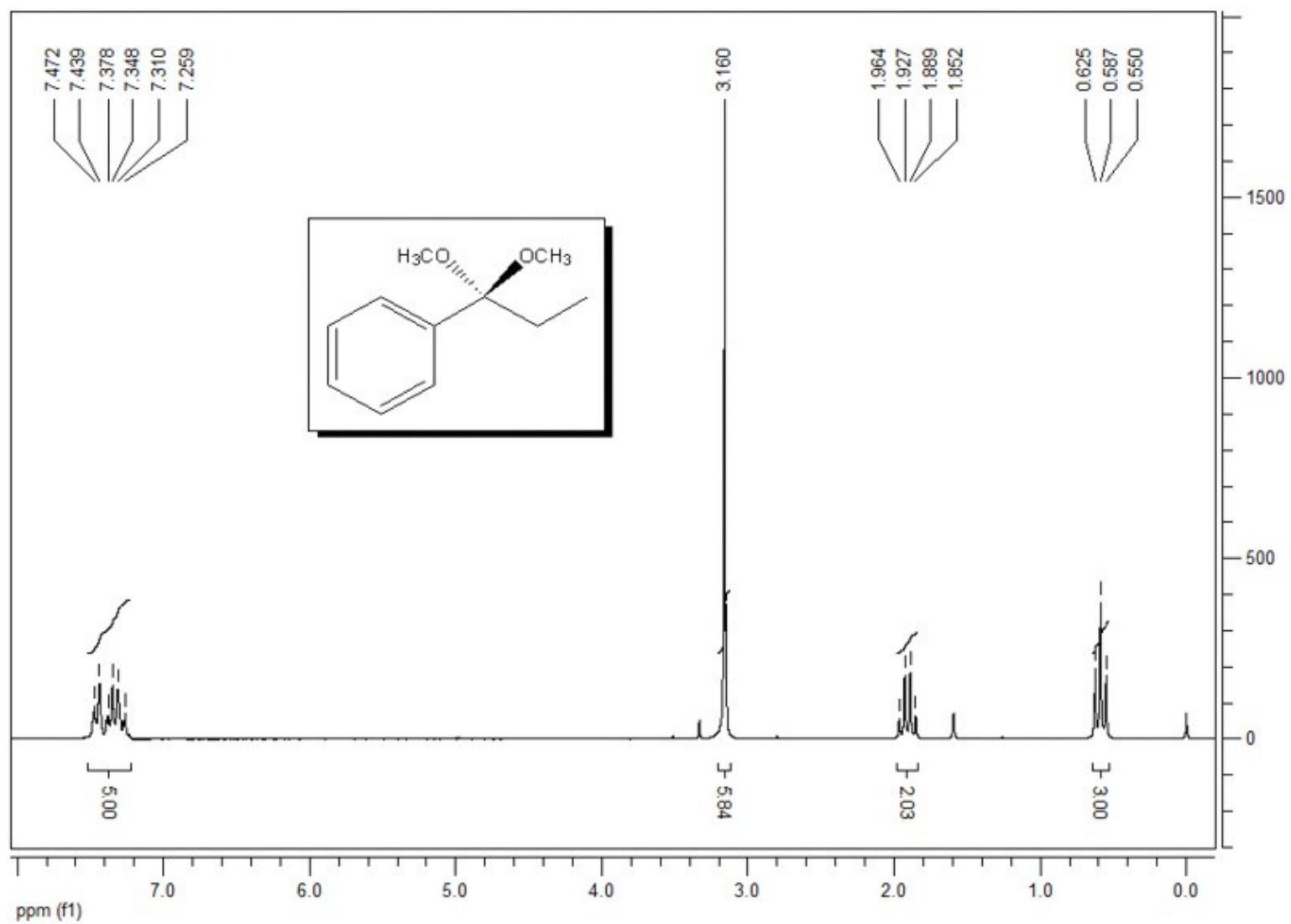


Figura 25 – Espectro de RMN ^1H a 200 MHz do composto 1-fenil 1,1 – dimetóxi propano (2I), em CDCl_3 .

ANEXO II – Espectros de RMN ^1H dos compostos **3a-l**.

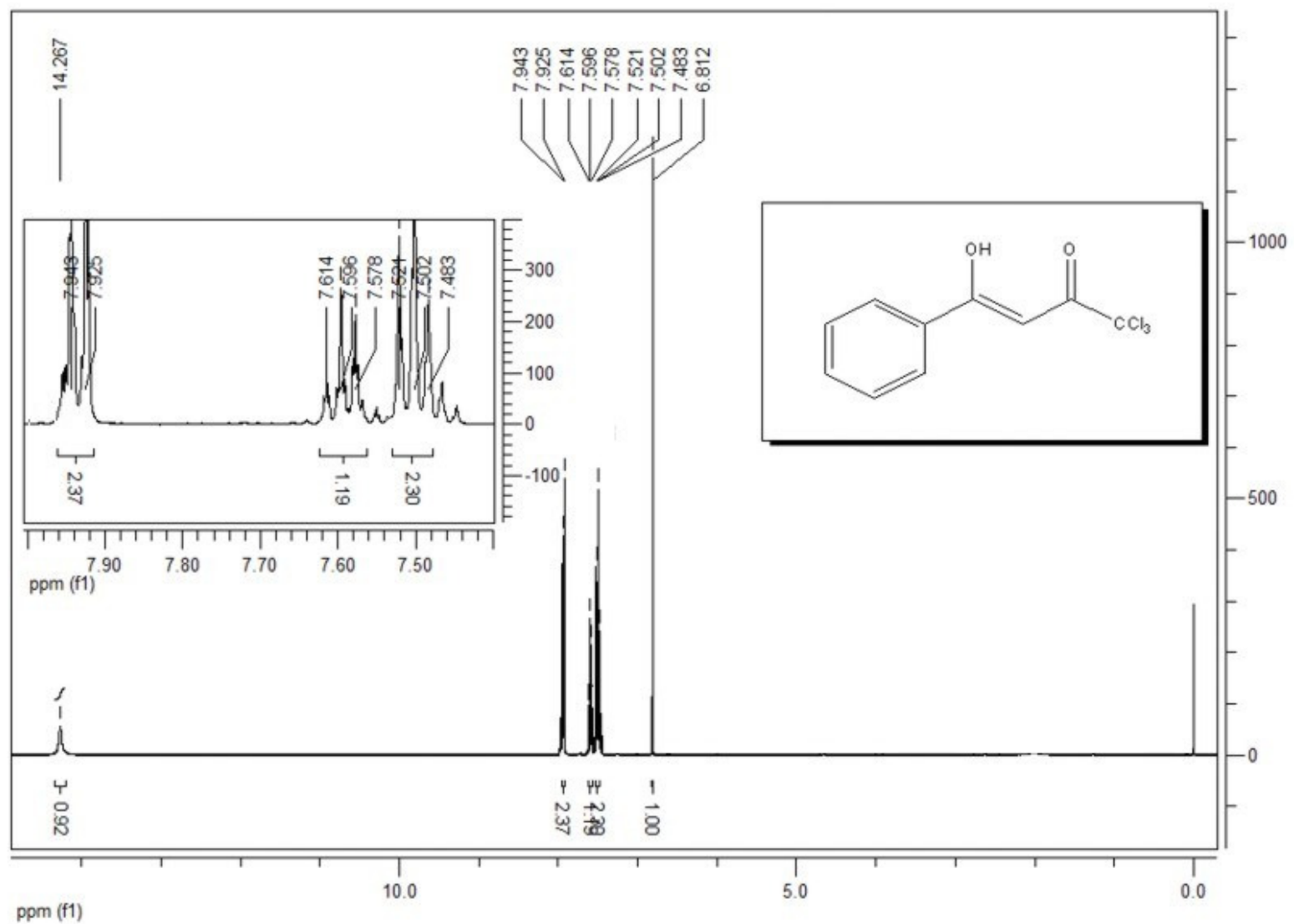


Figura 26 – Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (**3a**), em CDCl_3 .

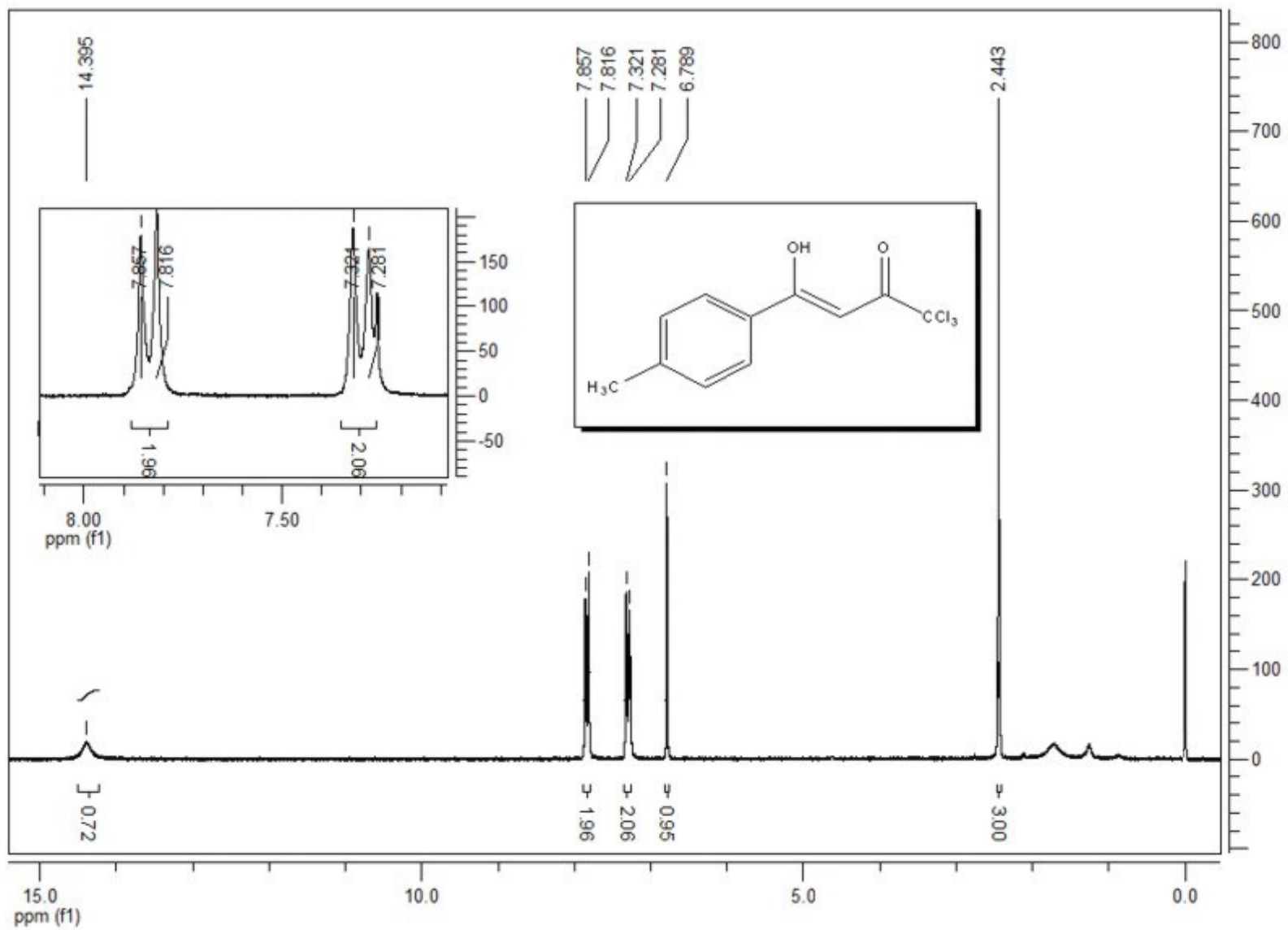


Figura 27 – Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (**3b**), em CDCl_3 .

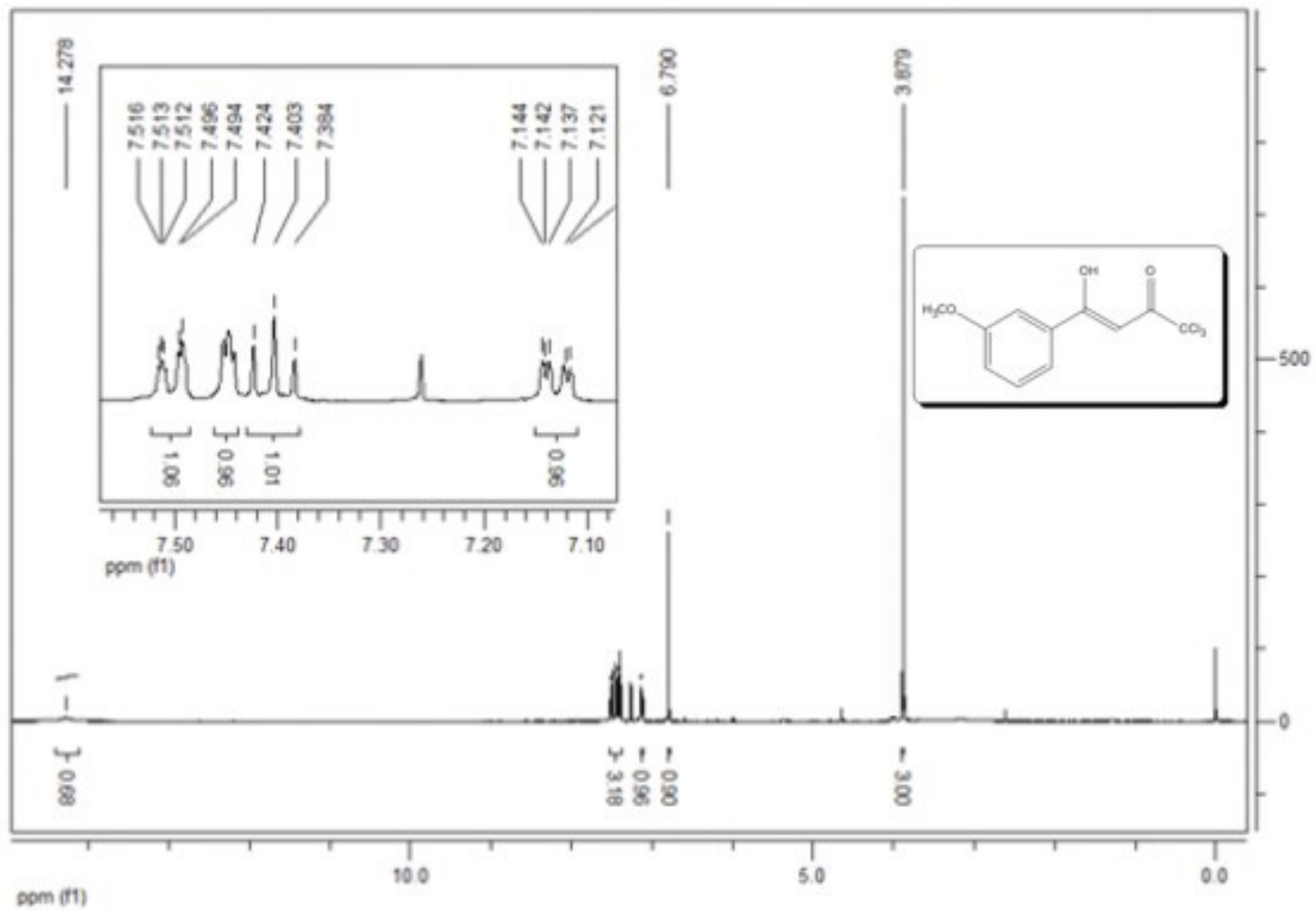


Figura 28 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona (**3c**), em CDCl₃.

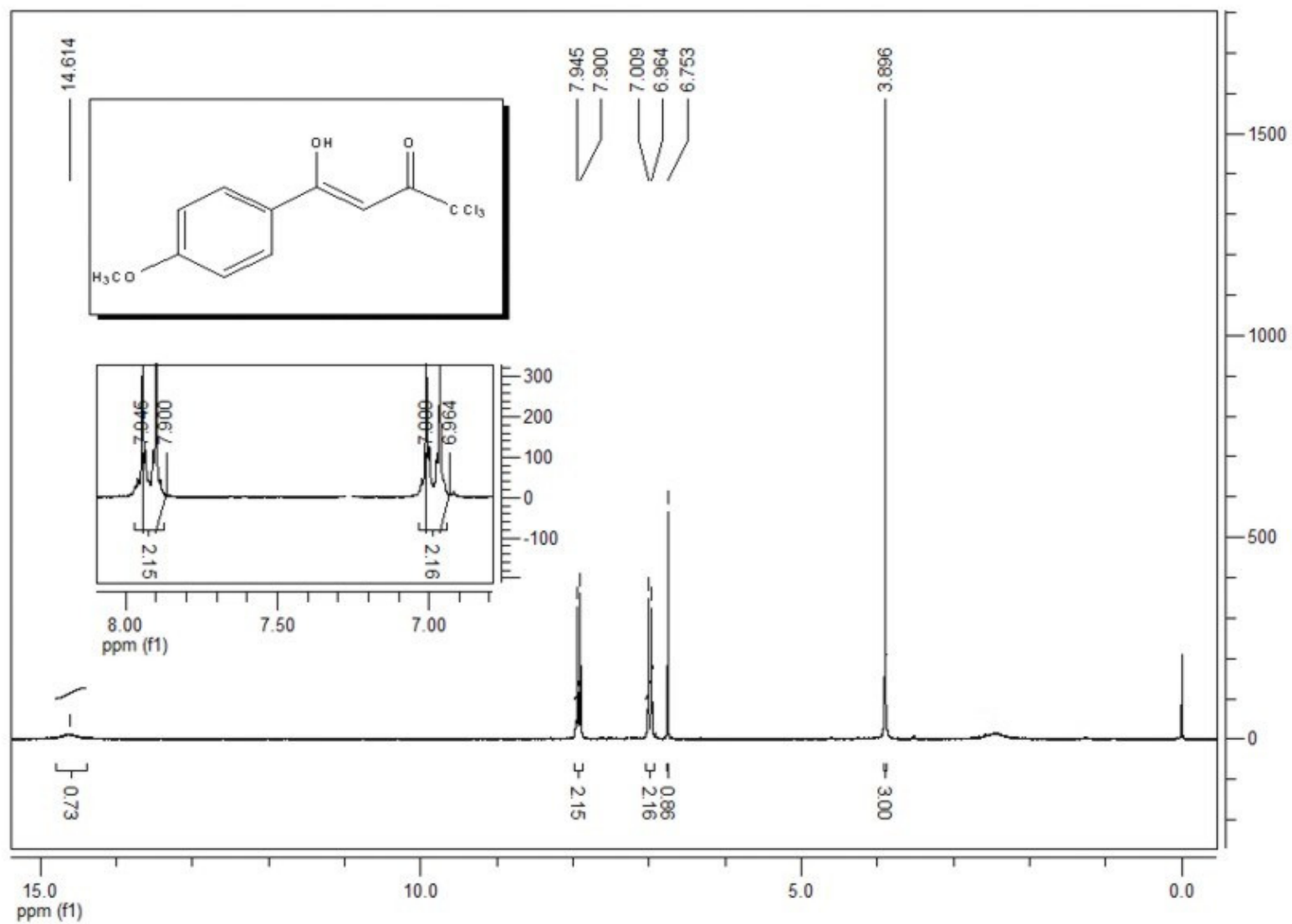


Figura 30 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona (**3d**), em CDCl₃.

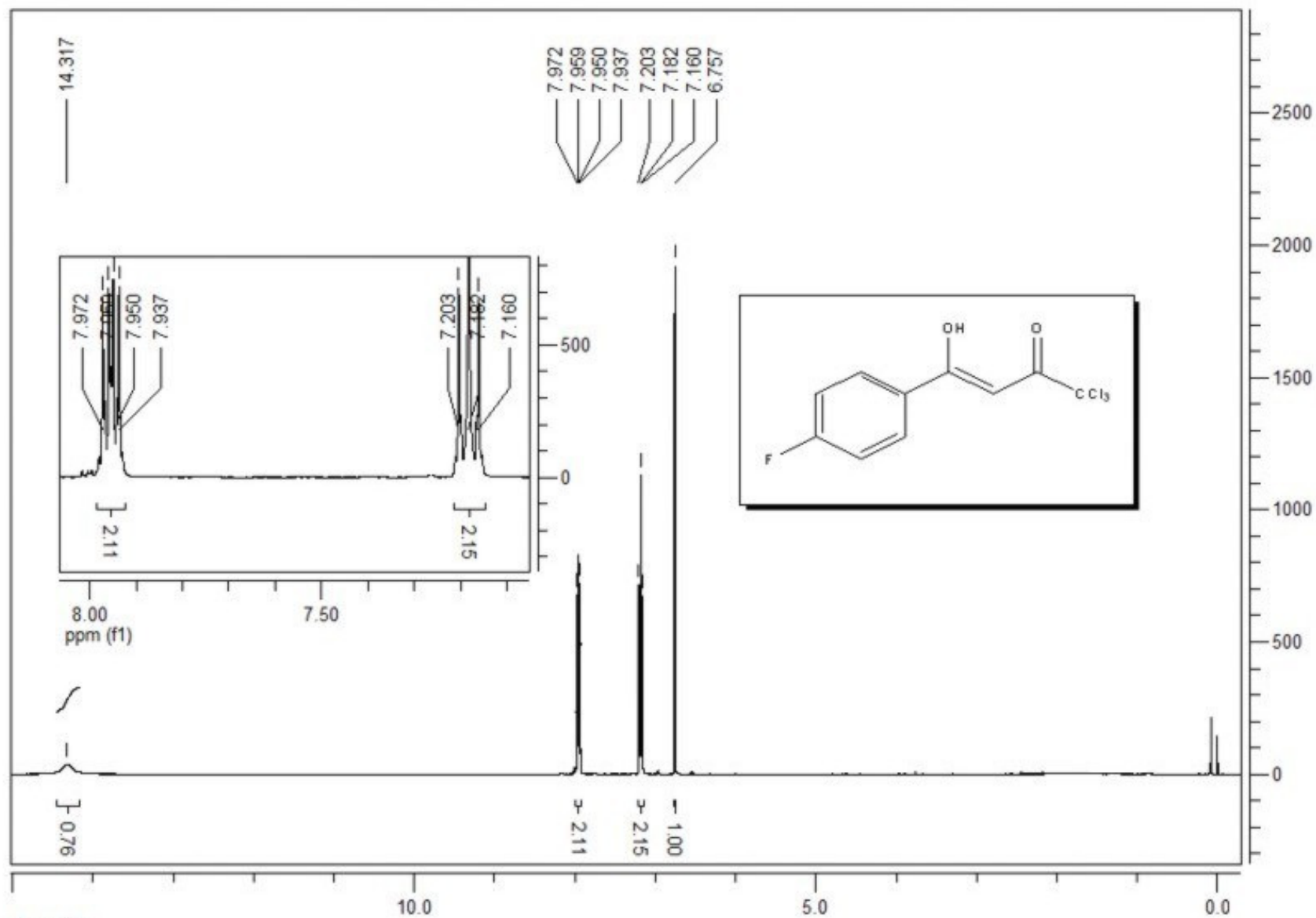


Figura 31 – Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3e**), em CDCl_3 .

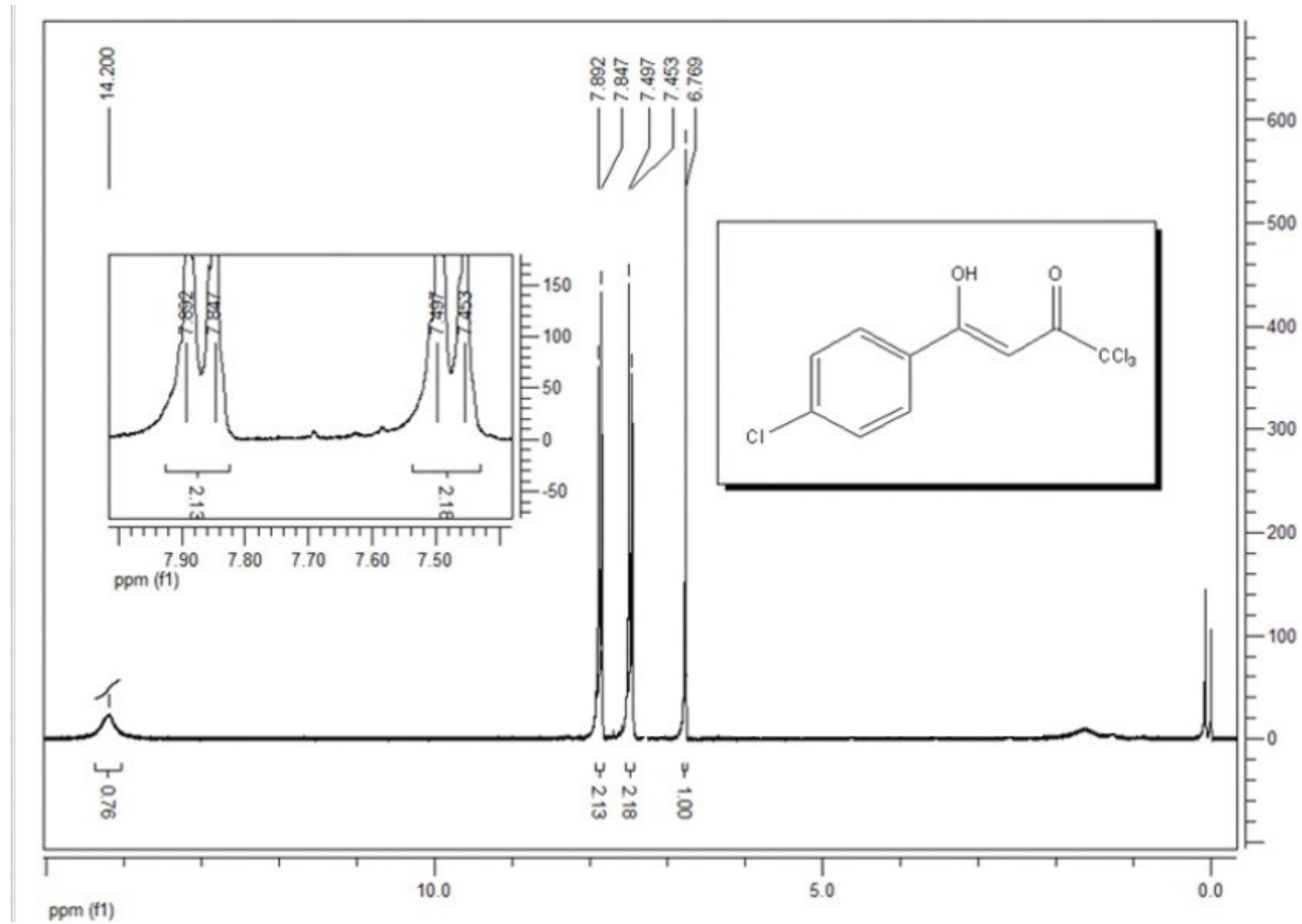


Figura 32 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3f**), em CDCl₃.

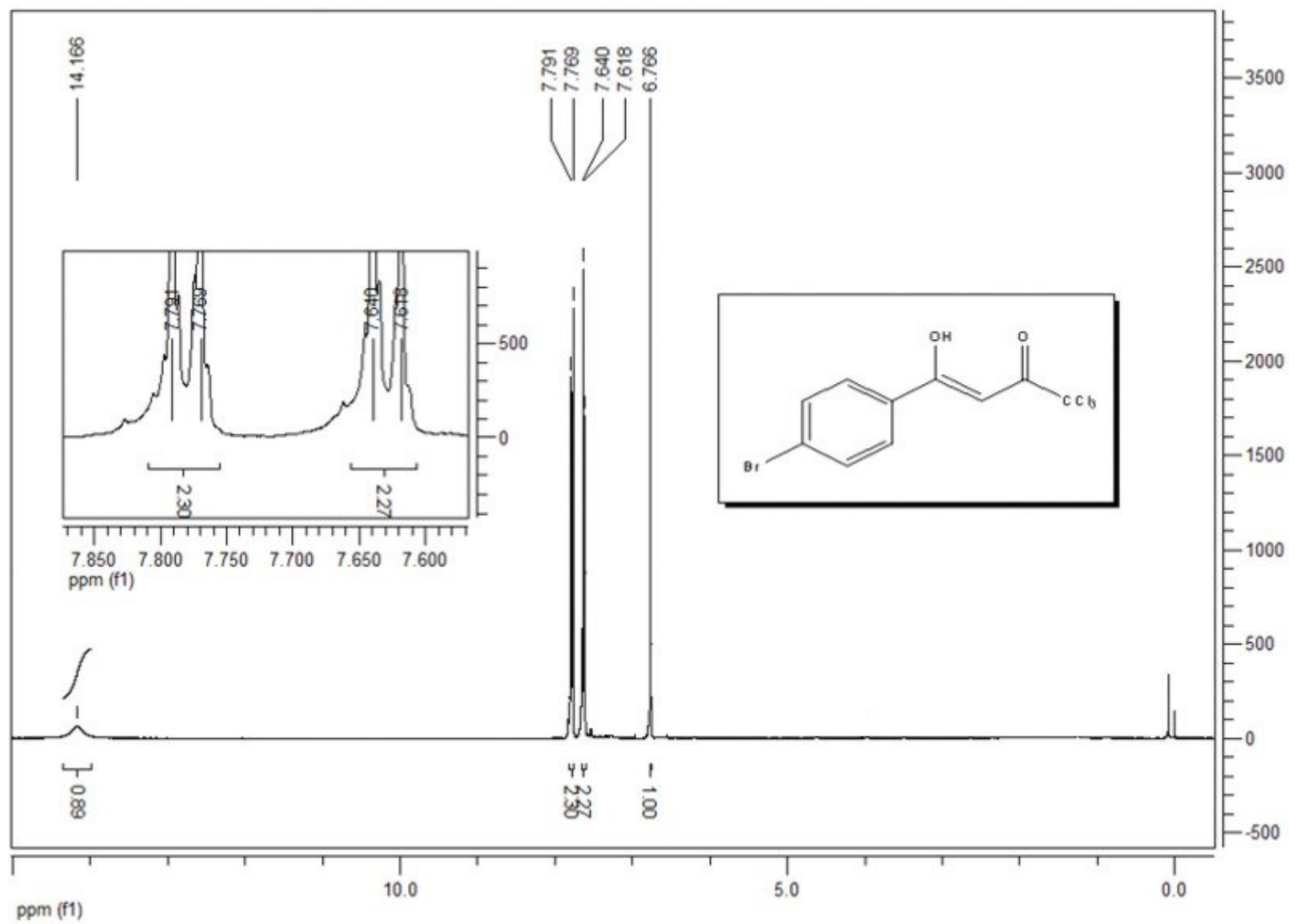


Figura 33 – Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3g**), em CDCl_3 .

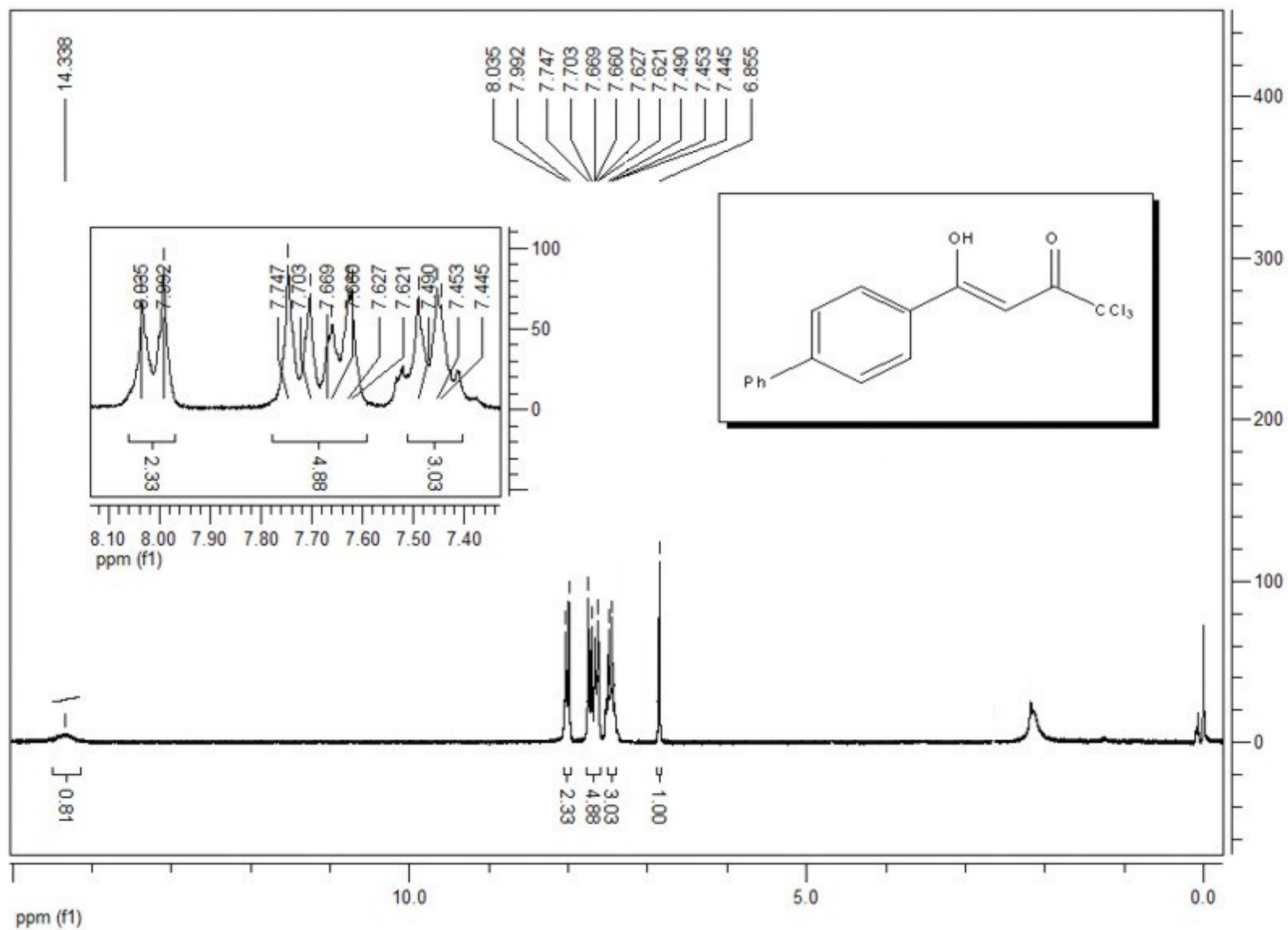


Figura 34 – Espectro de RMN ^1H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)- 4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3h**), em CDCl_3 .

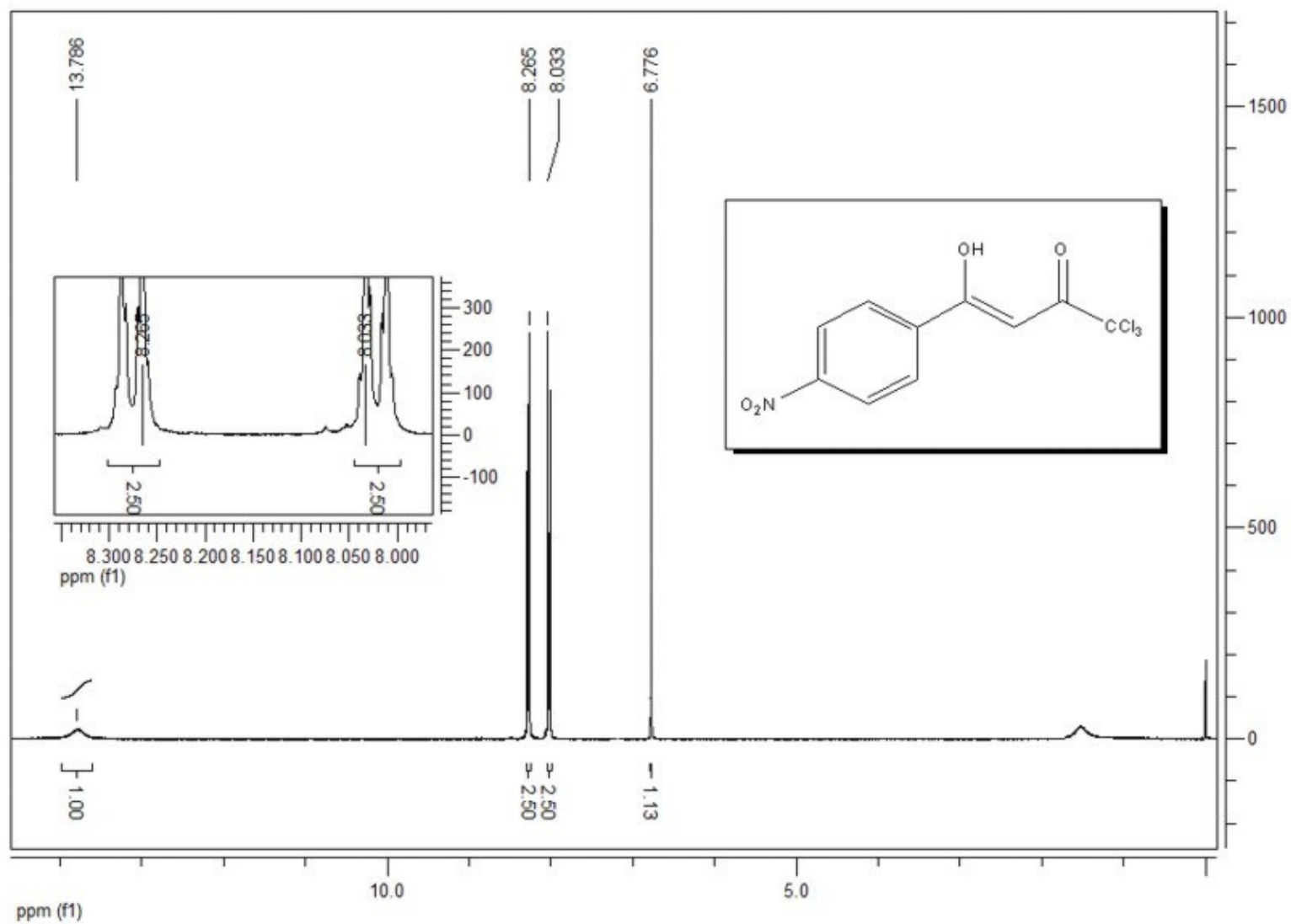


Figura 35 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3i**), em CDCl₃.

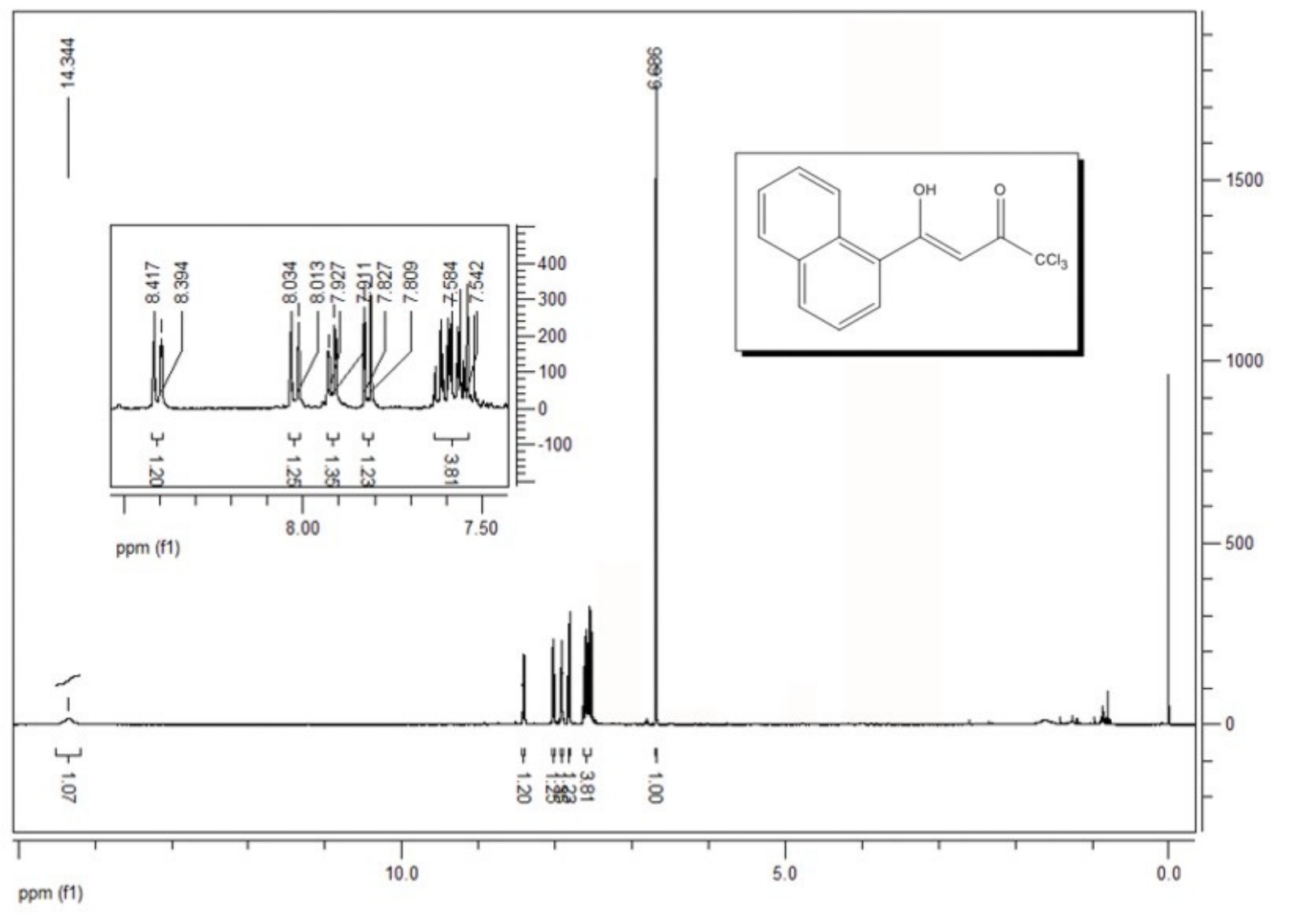


Figura 36 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3j**), em CDCl₃.

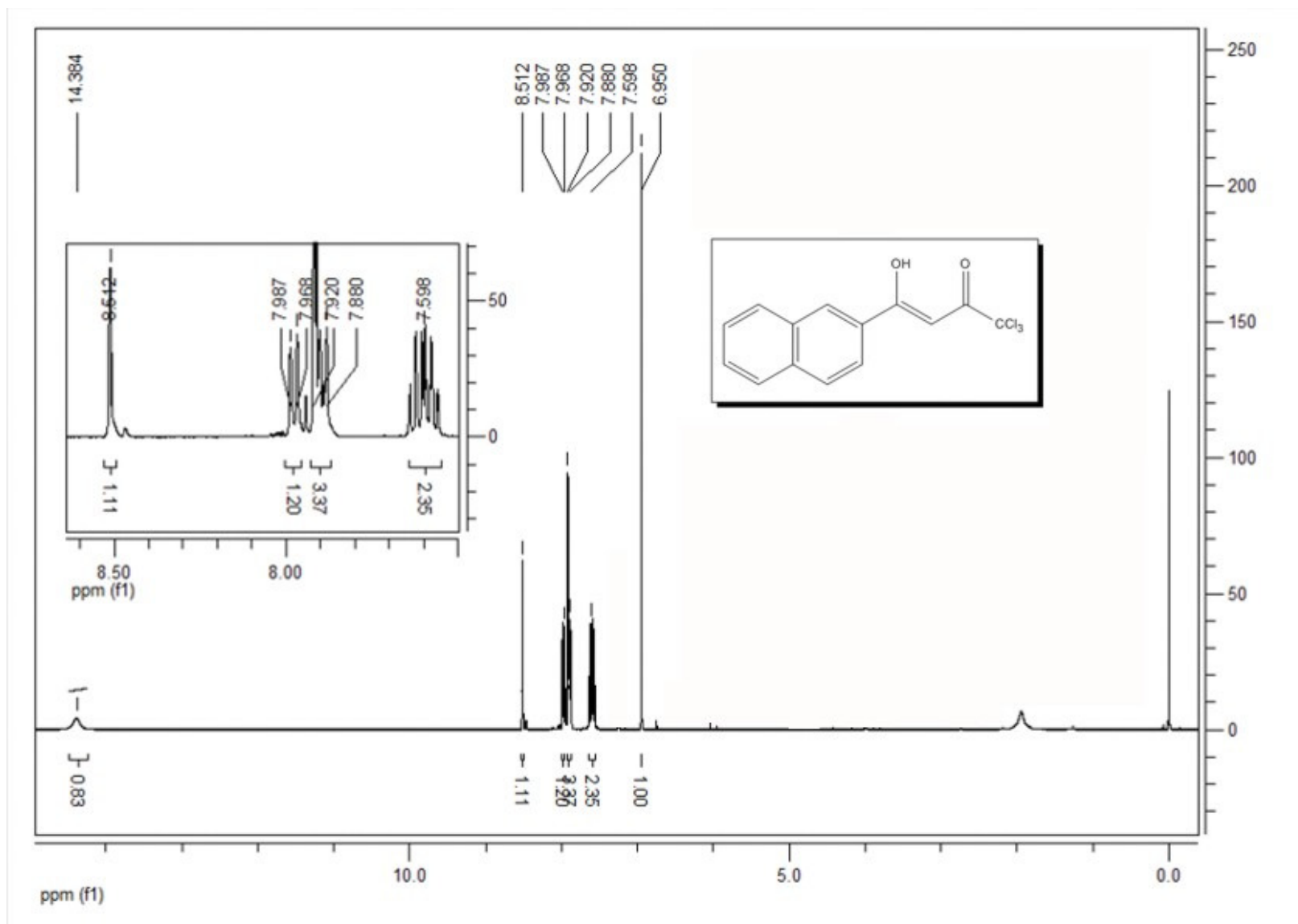


Figura 37 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(2-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3k**), em CDCl₃.

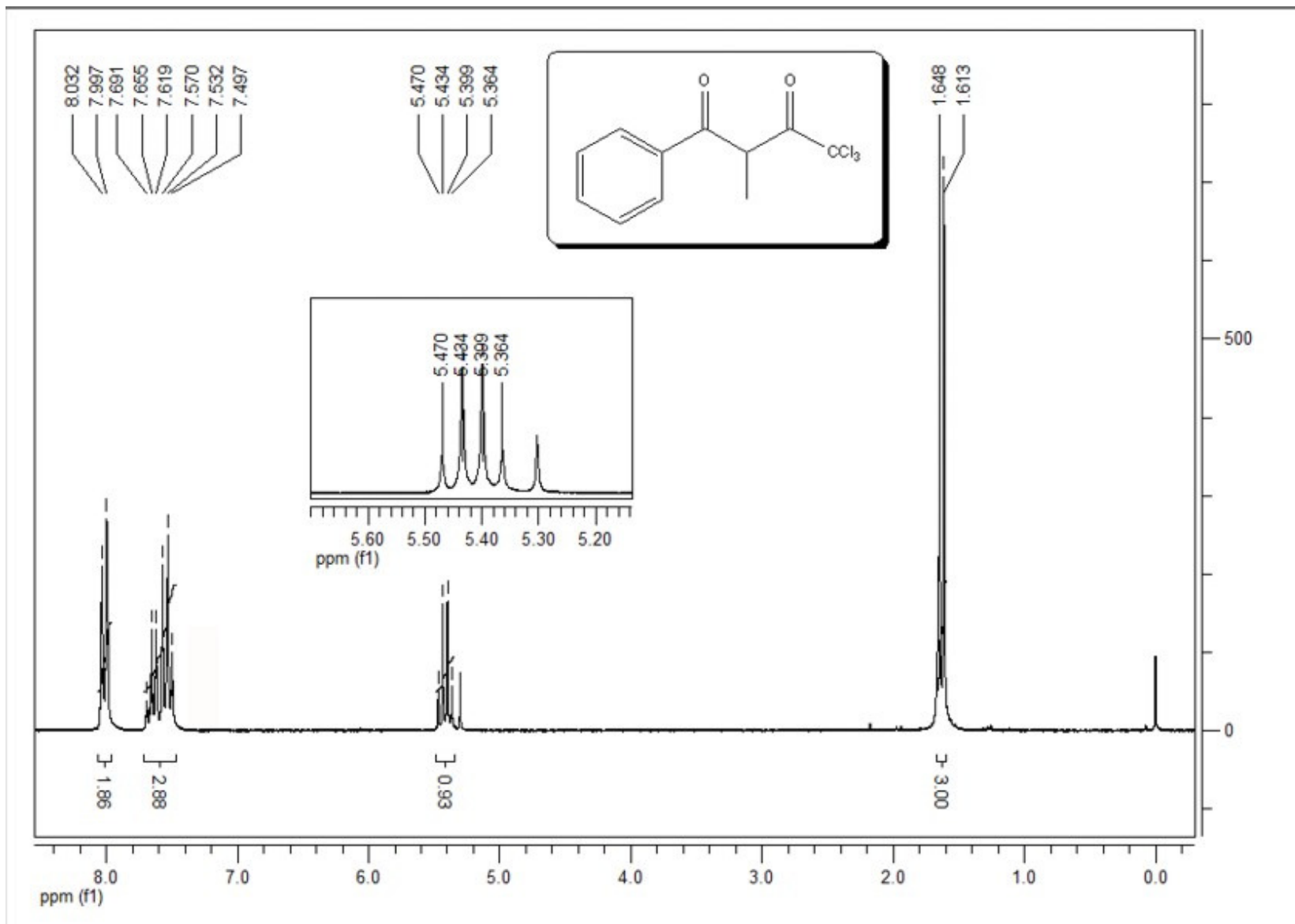


Figura 38 – Espectro de RMN ¹H a 400 MHz do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (31), em CDCl₃.

ANEXO III – Espectros de RMN ^{13}C dos compostos 3a-l.

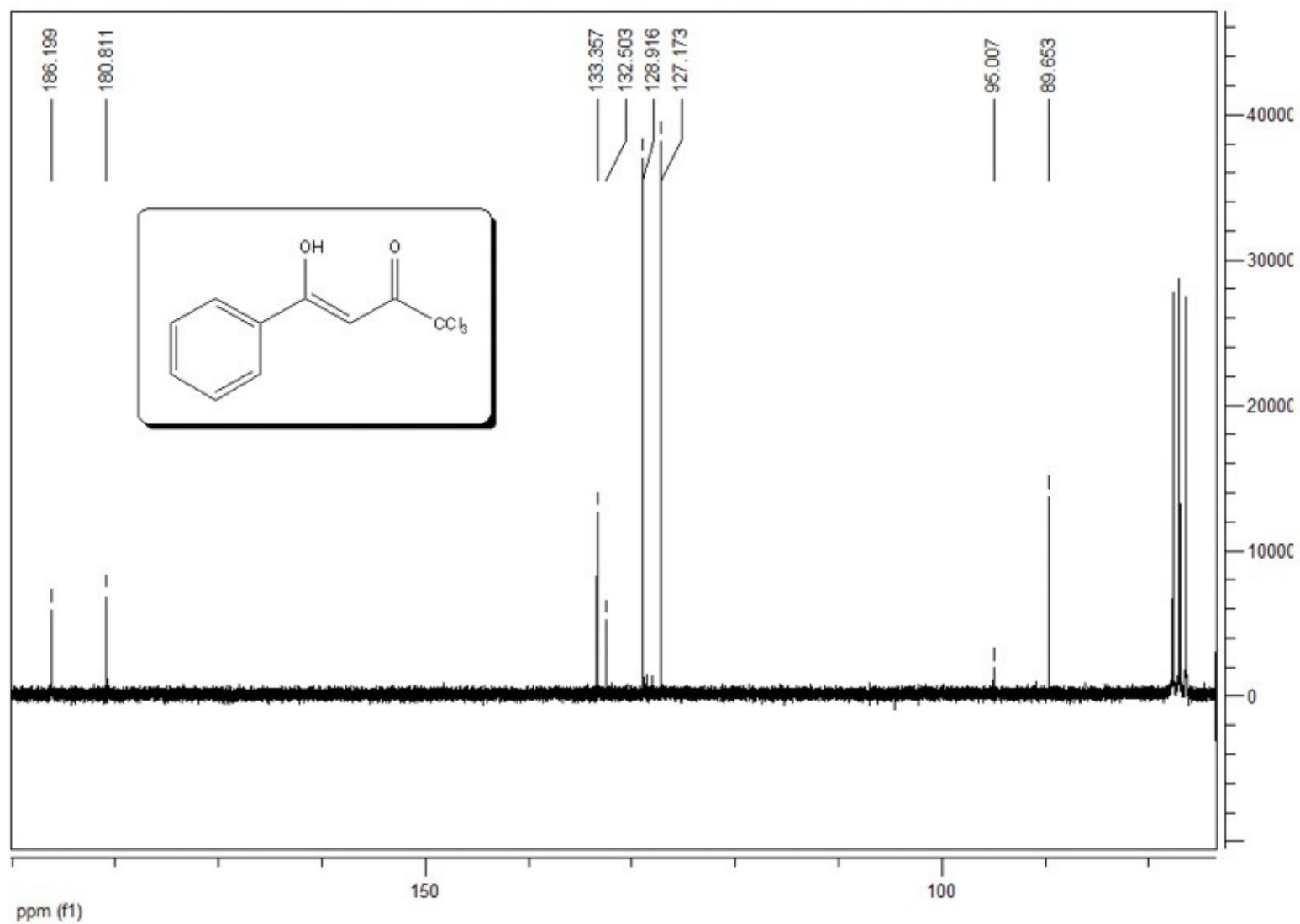


Figura 39 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (**3a**), em CDCl_3

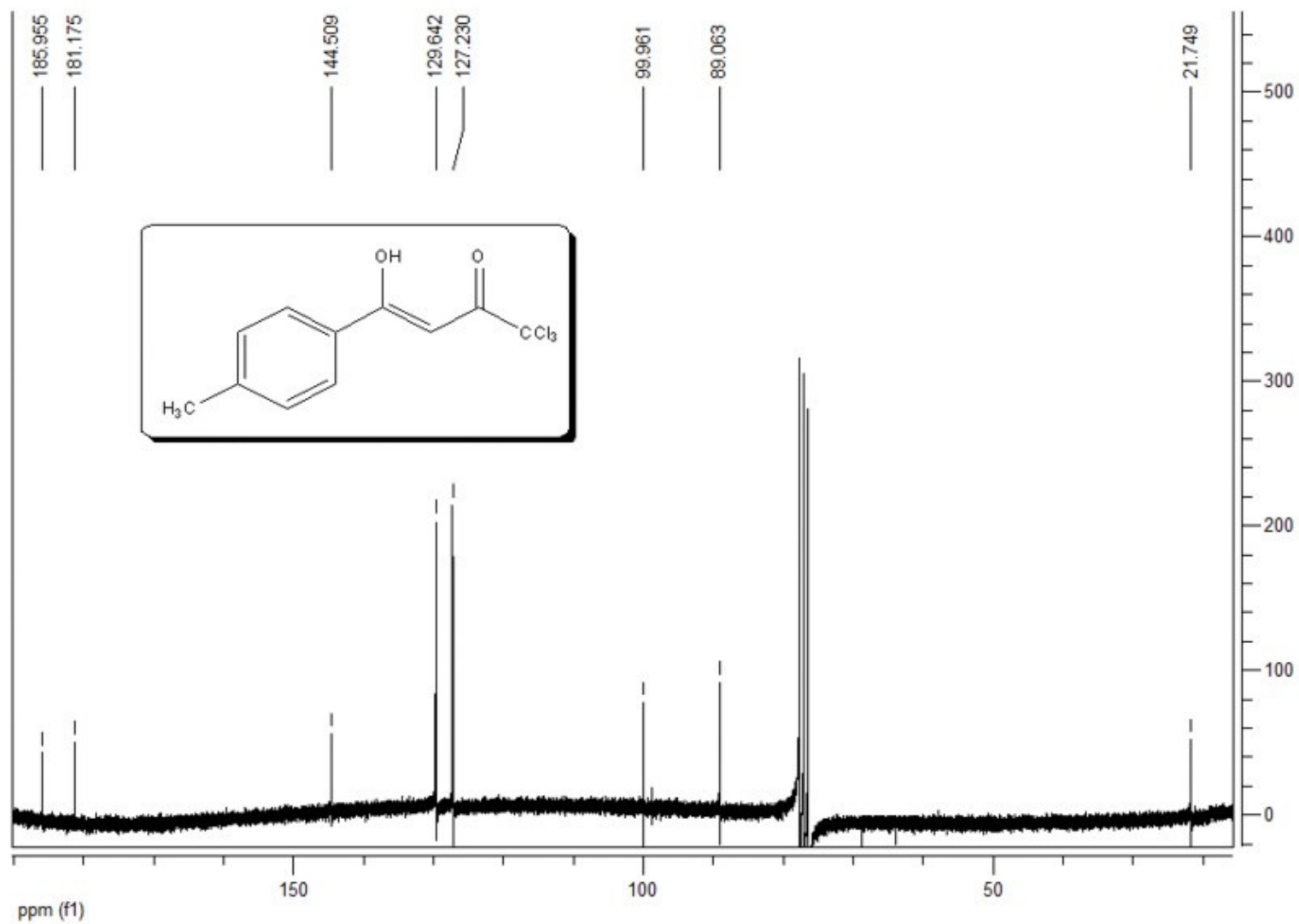
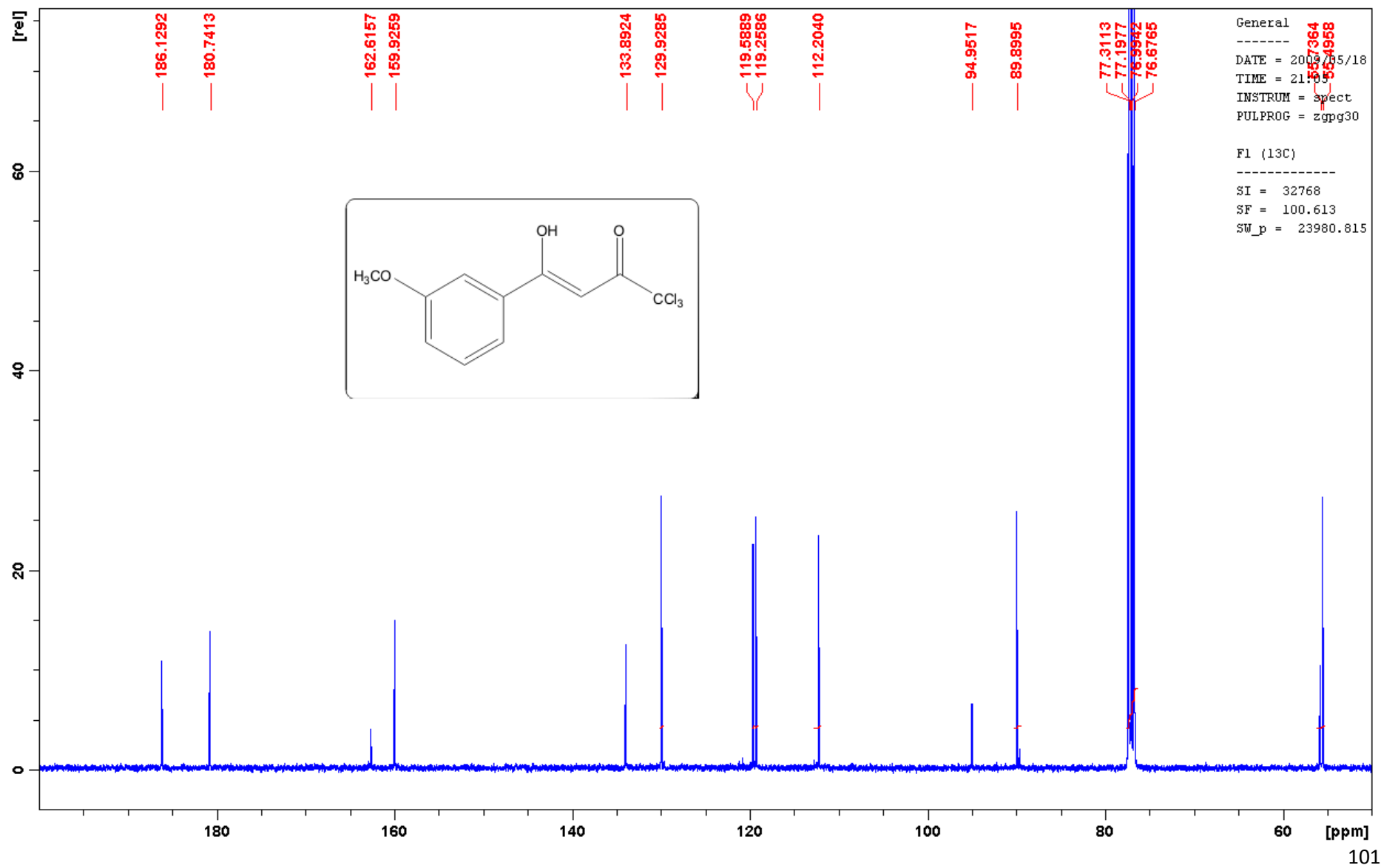


Figura 40 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (**3b**), em CDCl_3



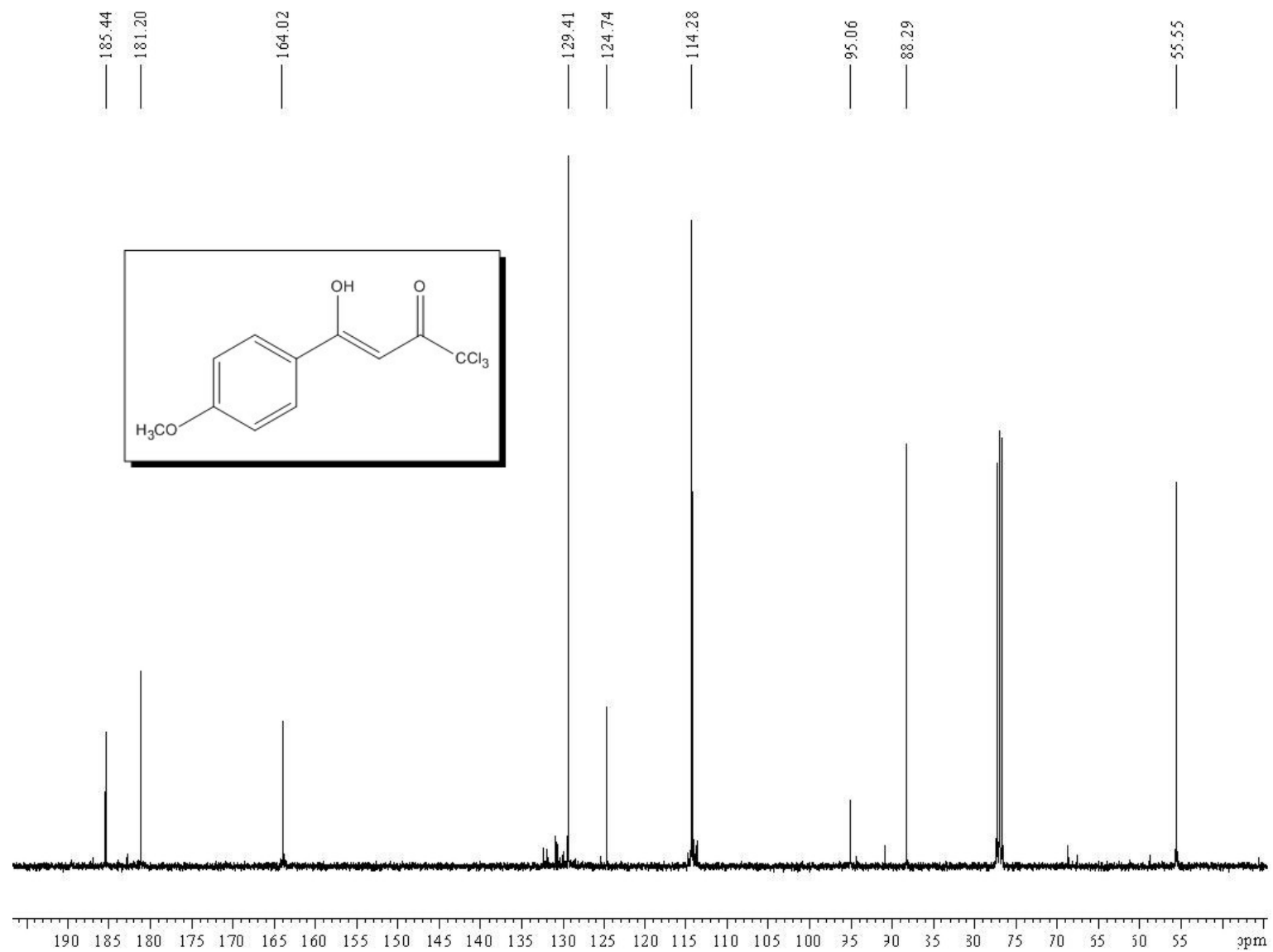


Figura 42 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-3-buten-2-ona (3d), em CDCl_3

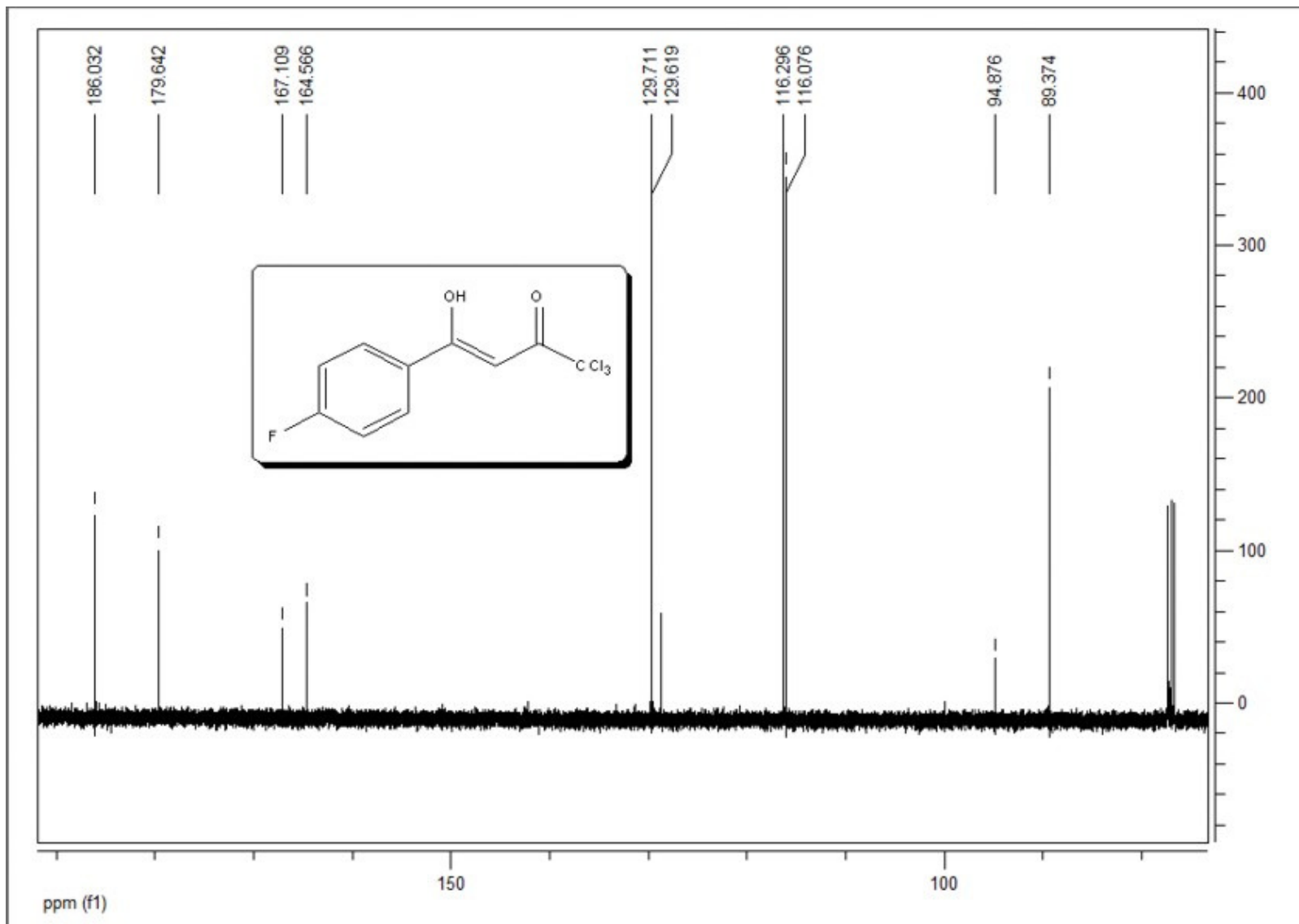


Figura 43 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3e**), em CDCl_3

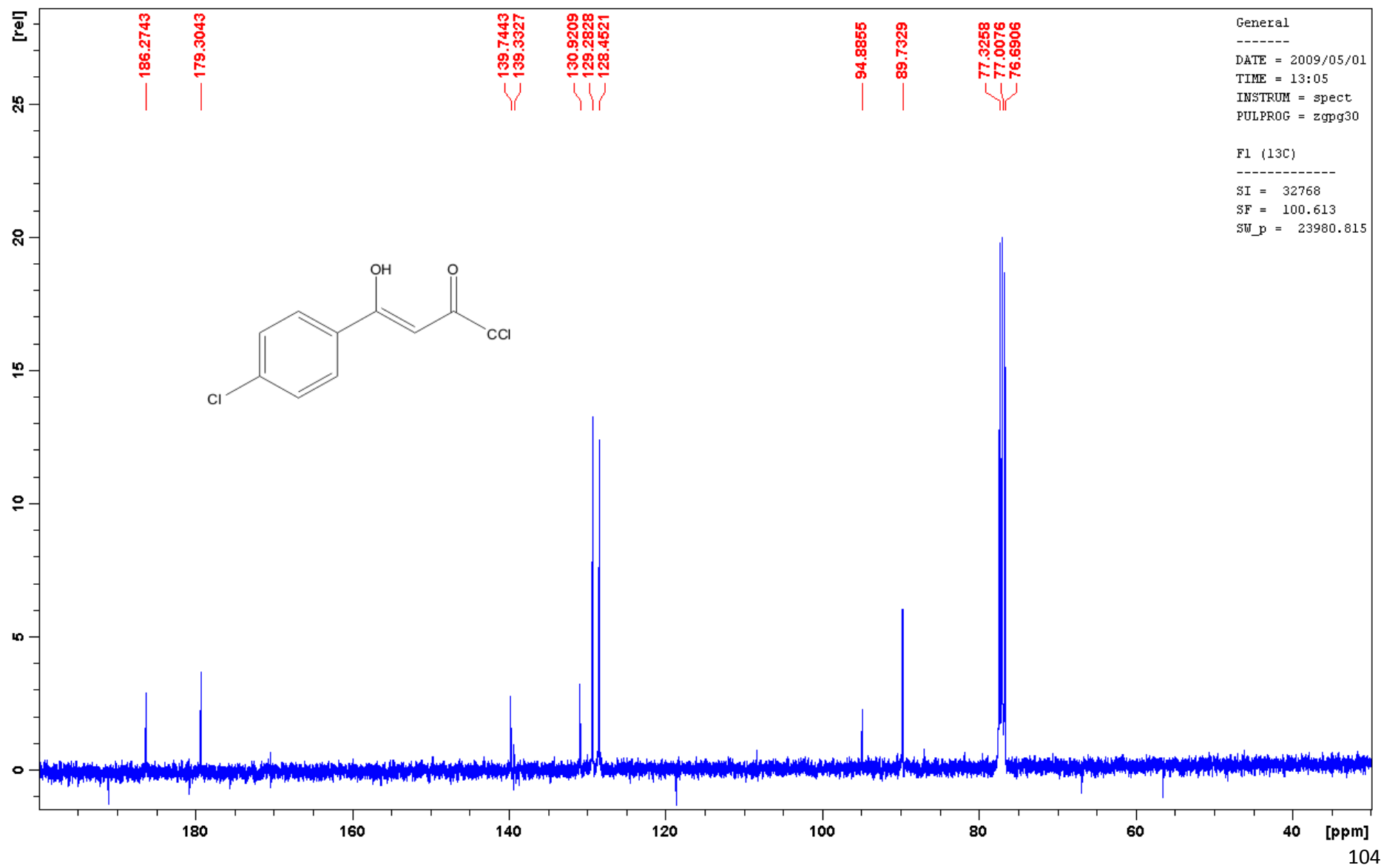


Figura 44 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3f**), em CDCl_3

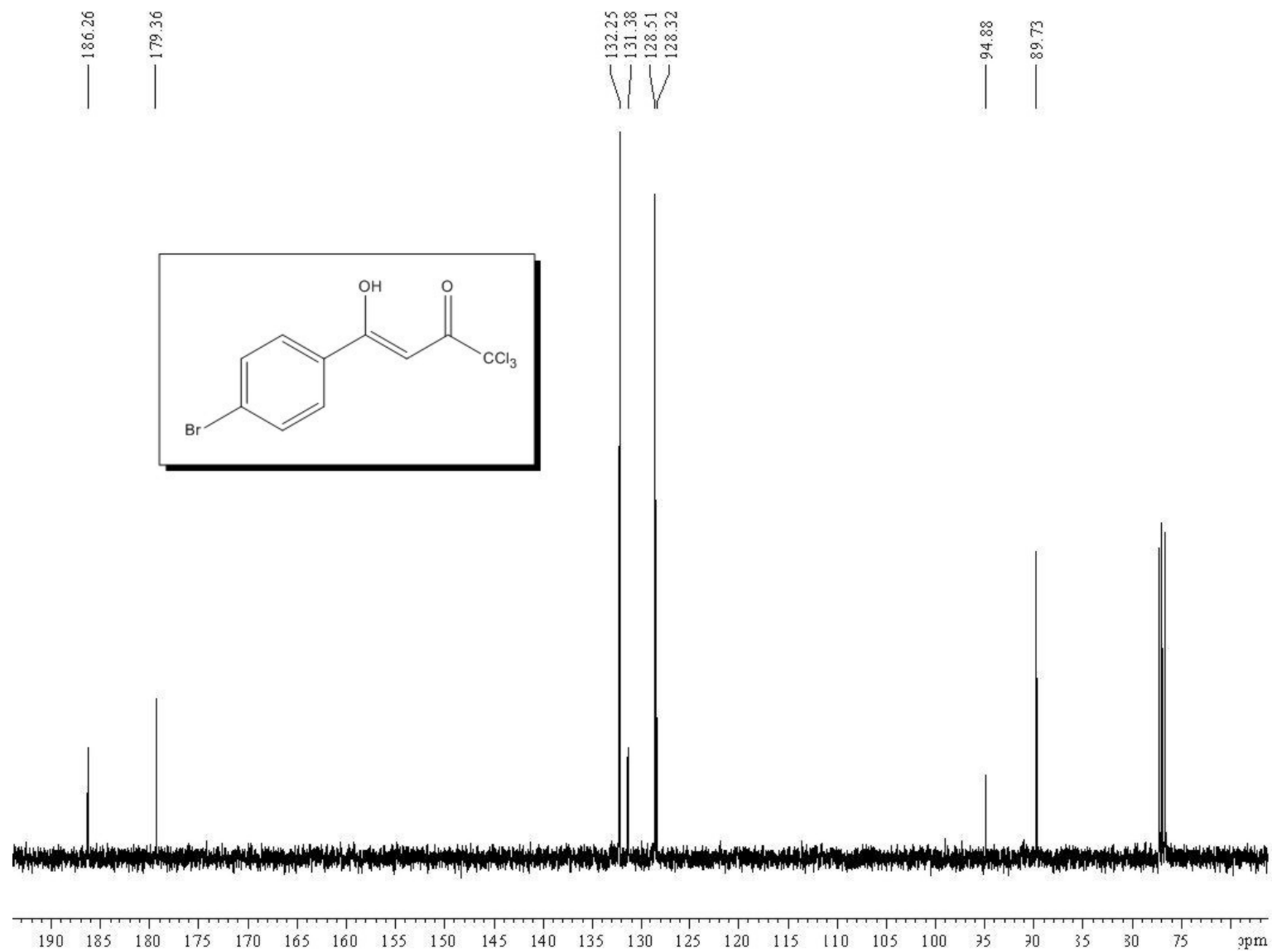


Figura 45 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3g**), em CDCl_3

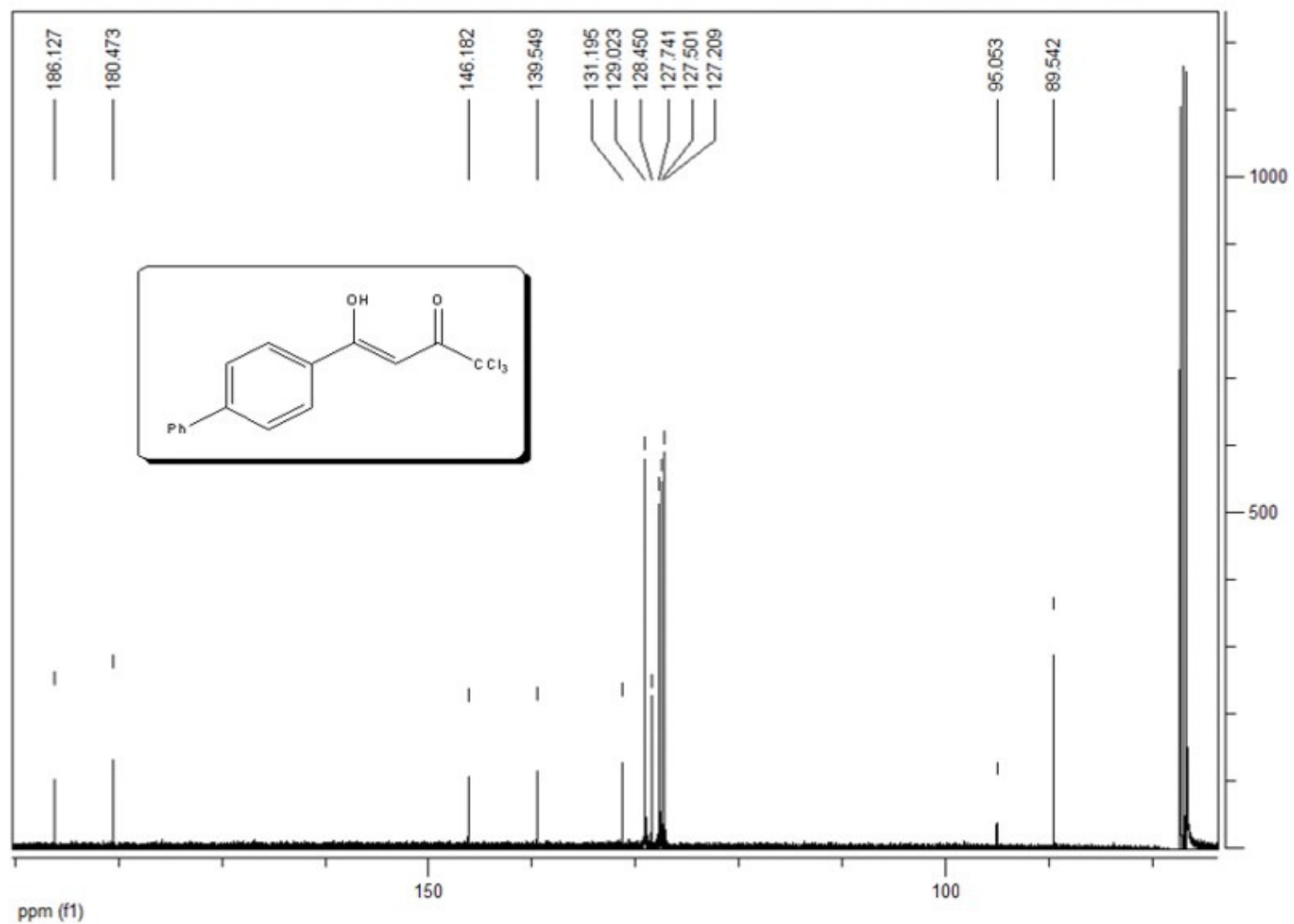


Figura 46 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)- 4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3h**), em CDCl_3

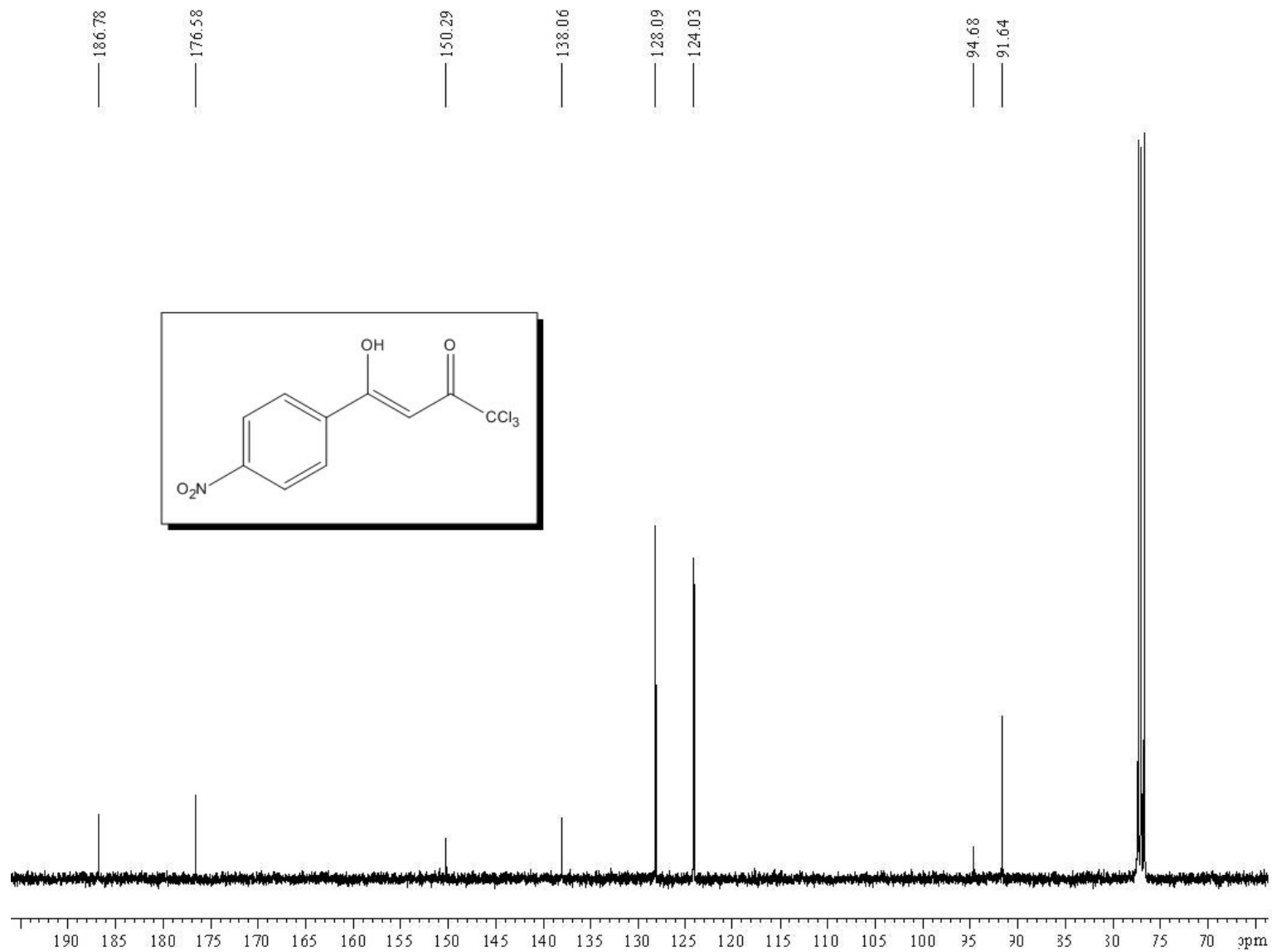


Figura 47 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3i**), em CDCl_3

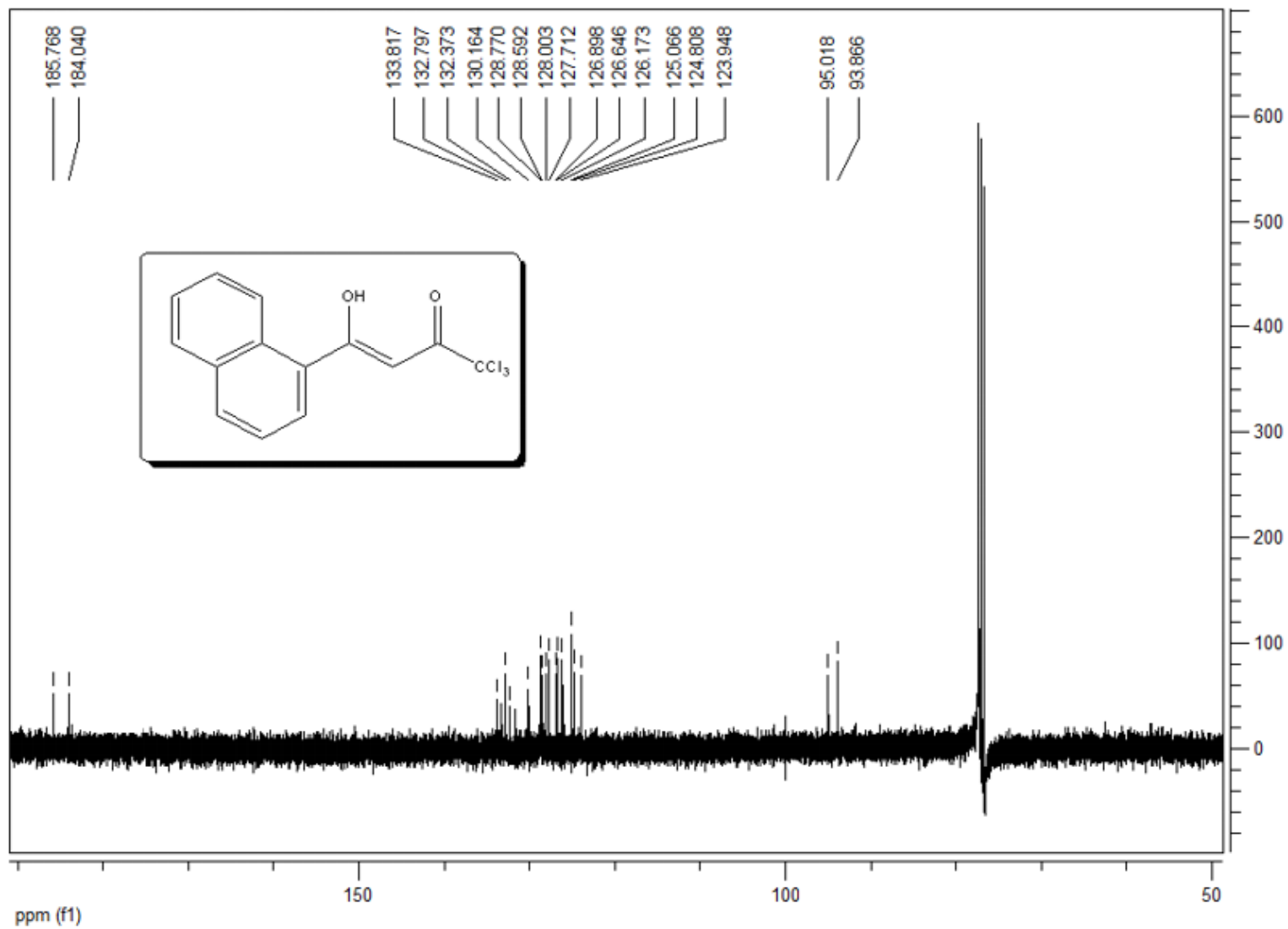


Figura 48 – Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3j**), em CDCl_3

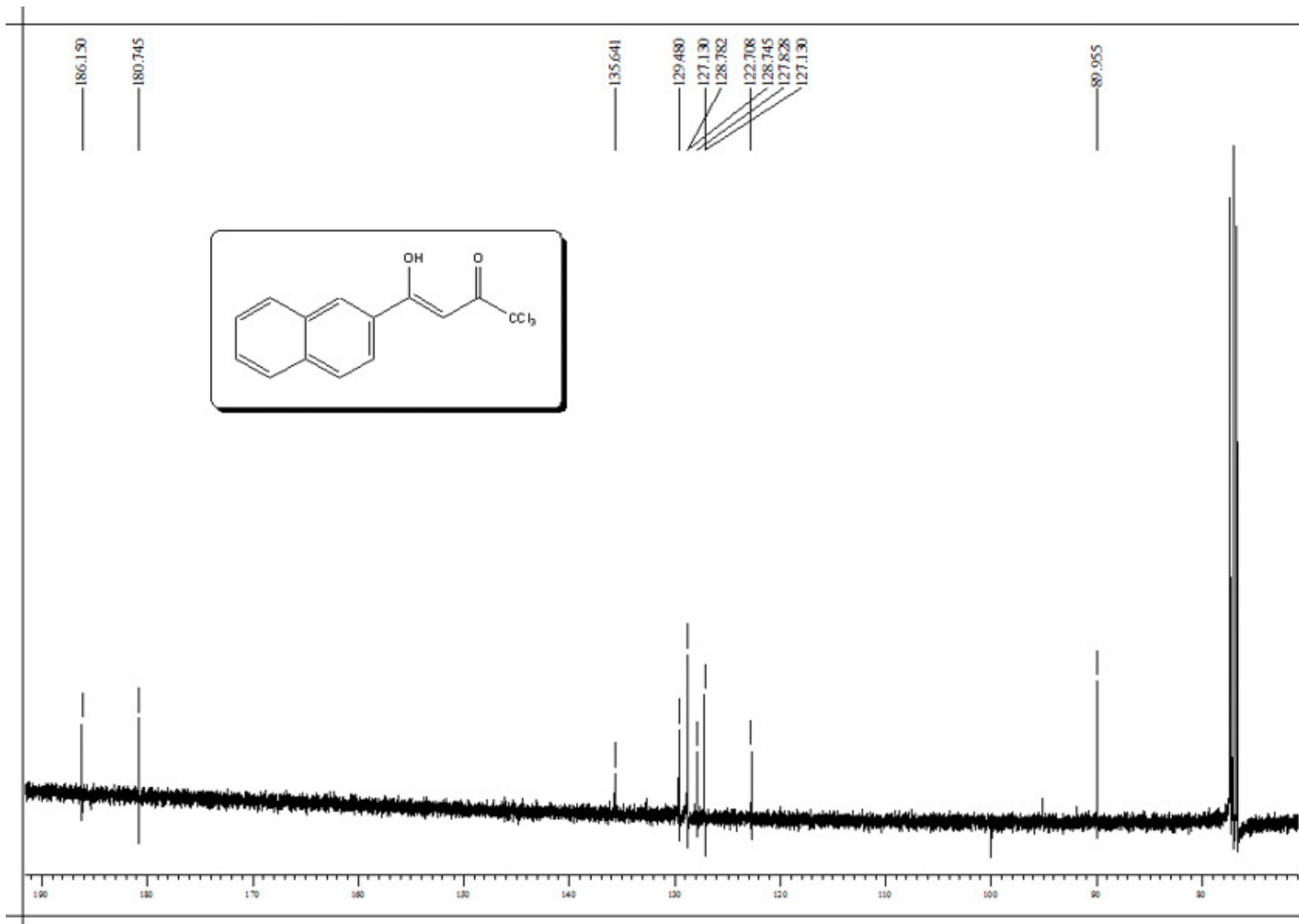


Figura 49– Espectro de RMN ^{13}C a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(2-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3k**), em CDCl_3

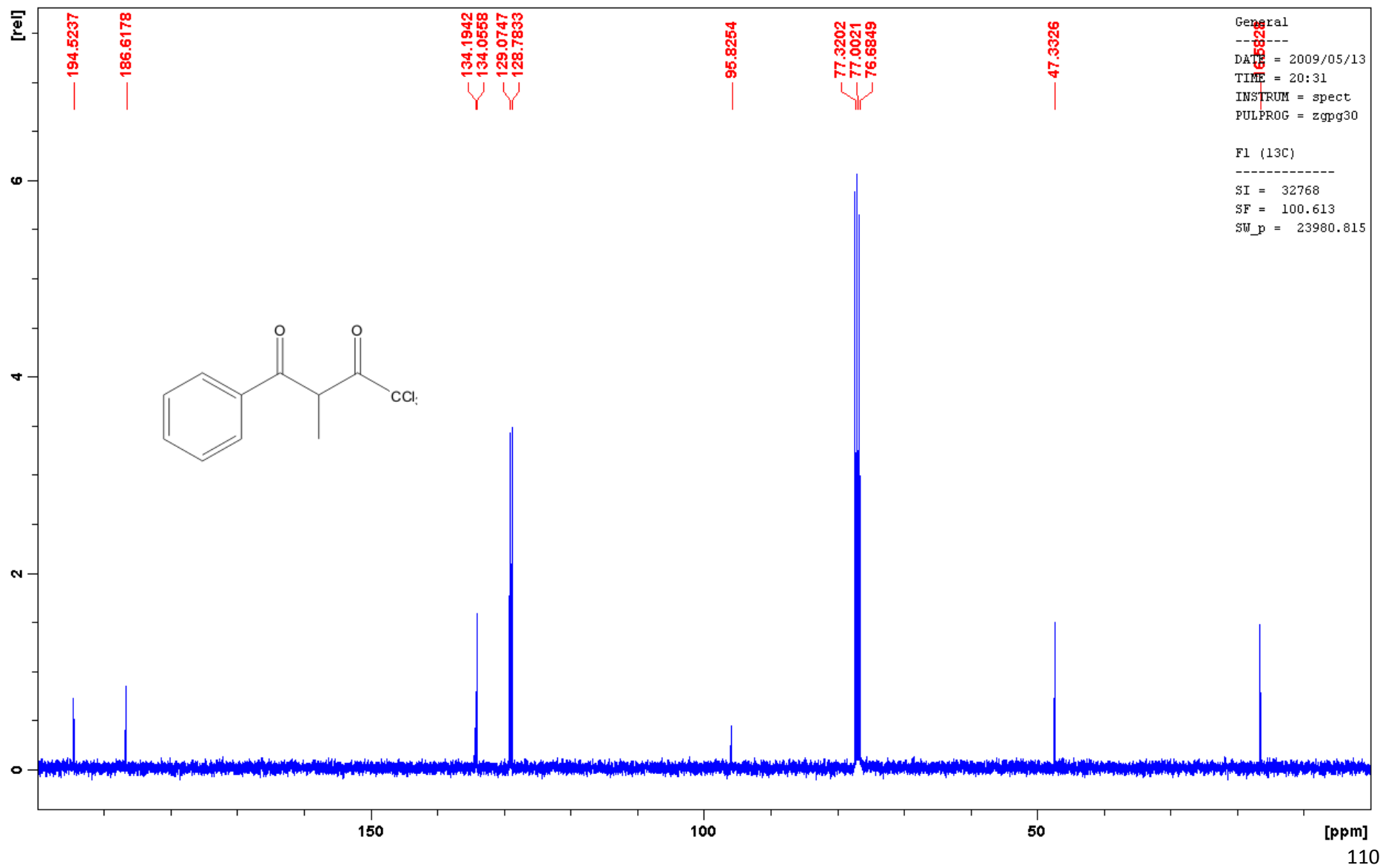


Figura 50– Espectro de RMN ¹³C a 100,61 MHz de 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (**3I**), em CDCl₃

ANEXO IV – Espectros de massas dos compostos 3a-l.

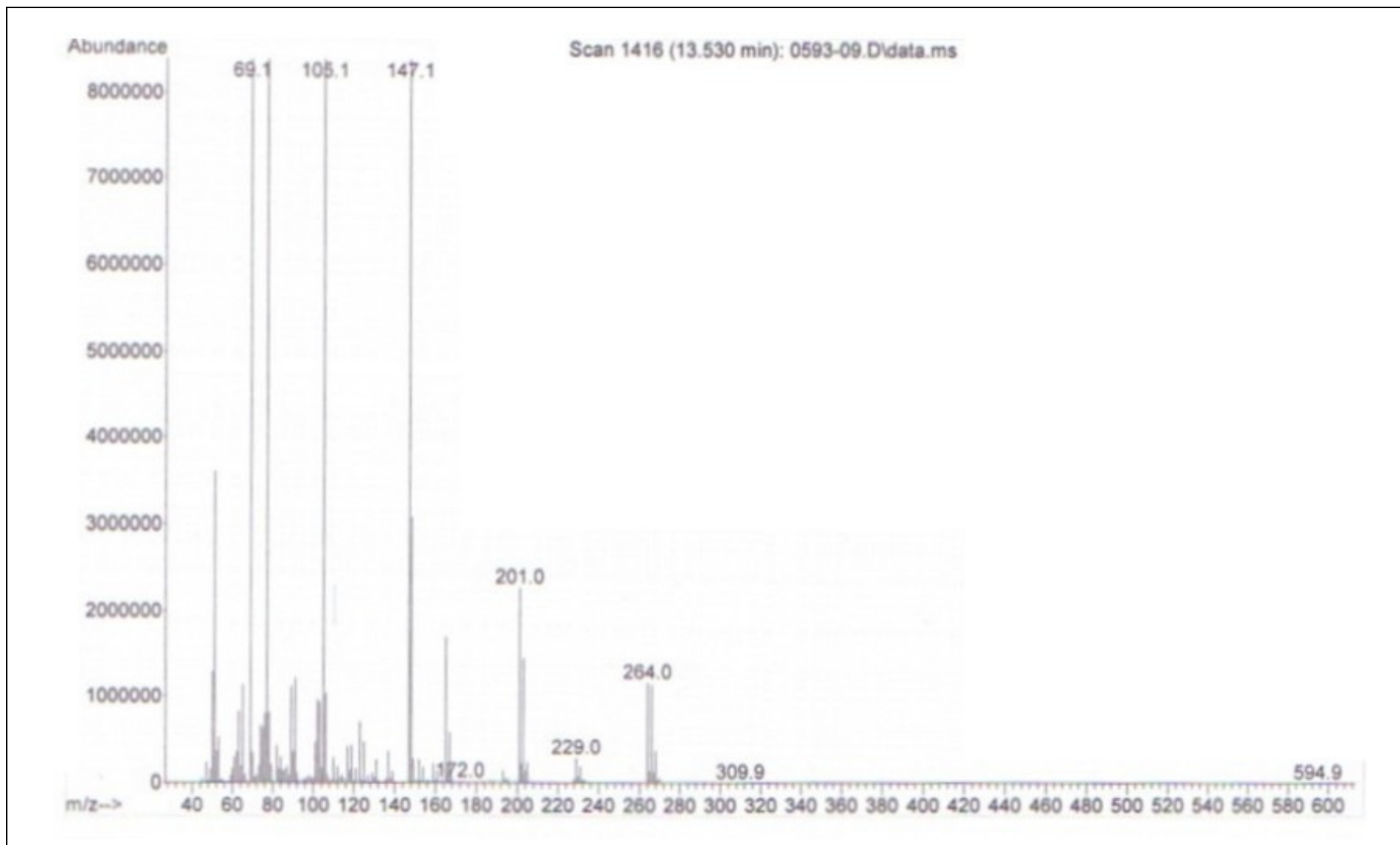


Figura 51 - Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-fenil-3-buten-2-ona (**3a**)

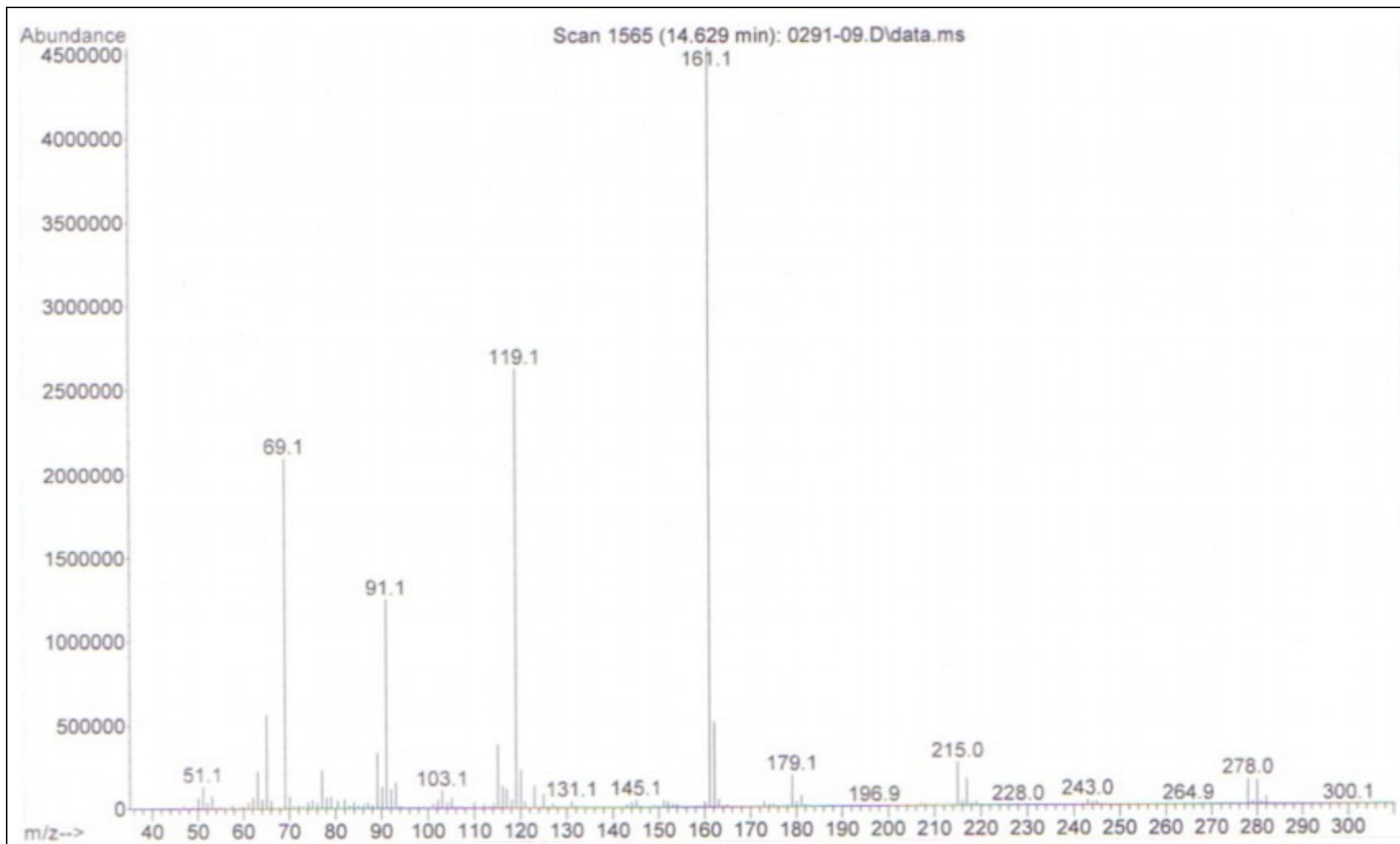


Figura 52 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (3b)

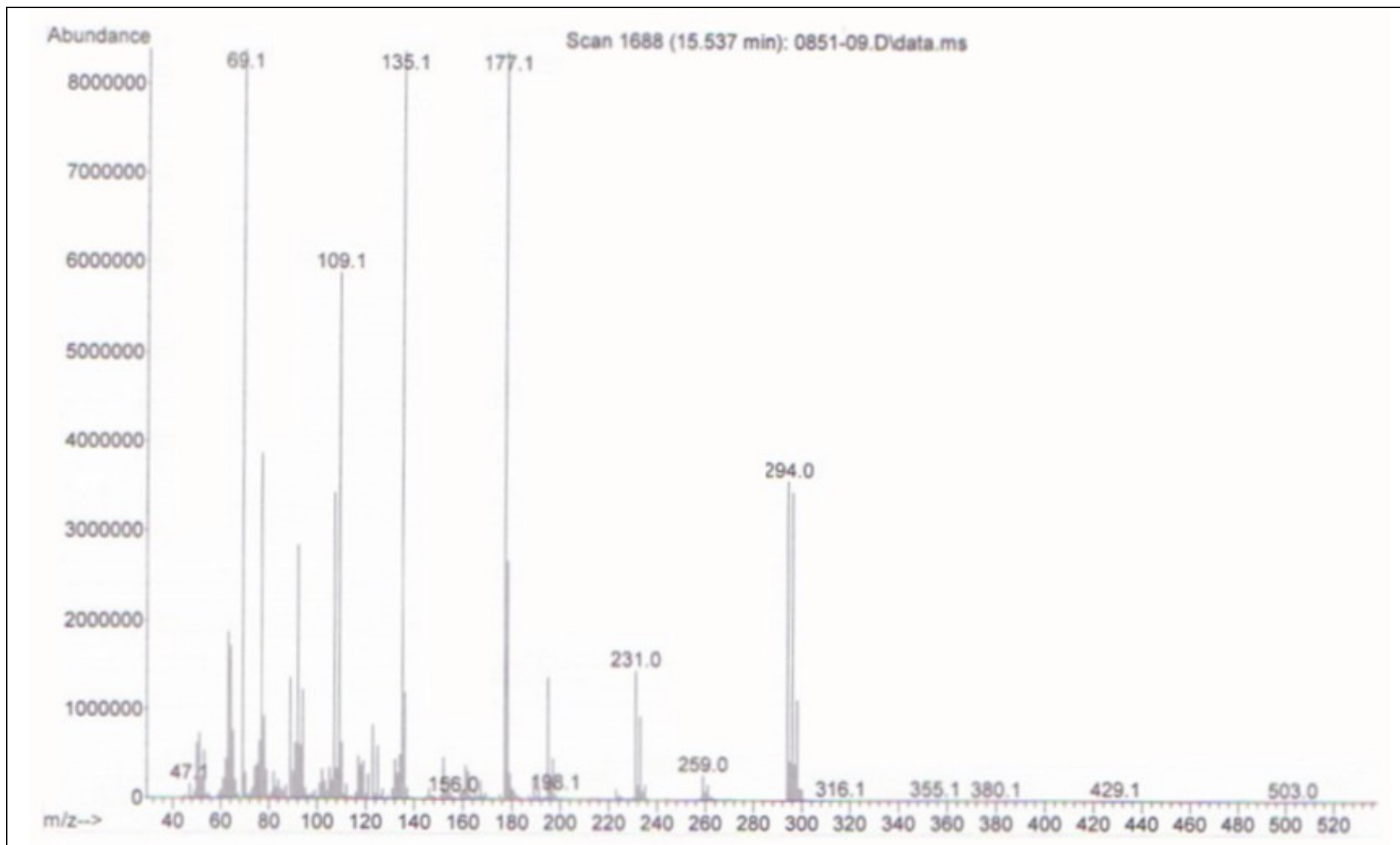


Figura 53 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(3-metoxifenil)-3-buten-2-ona (**3c**)

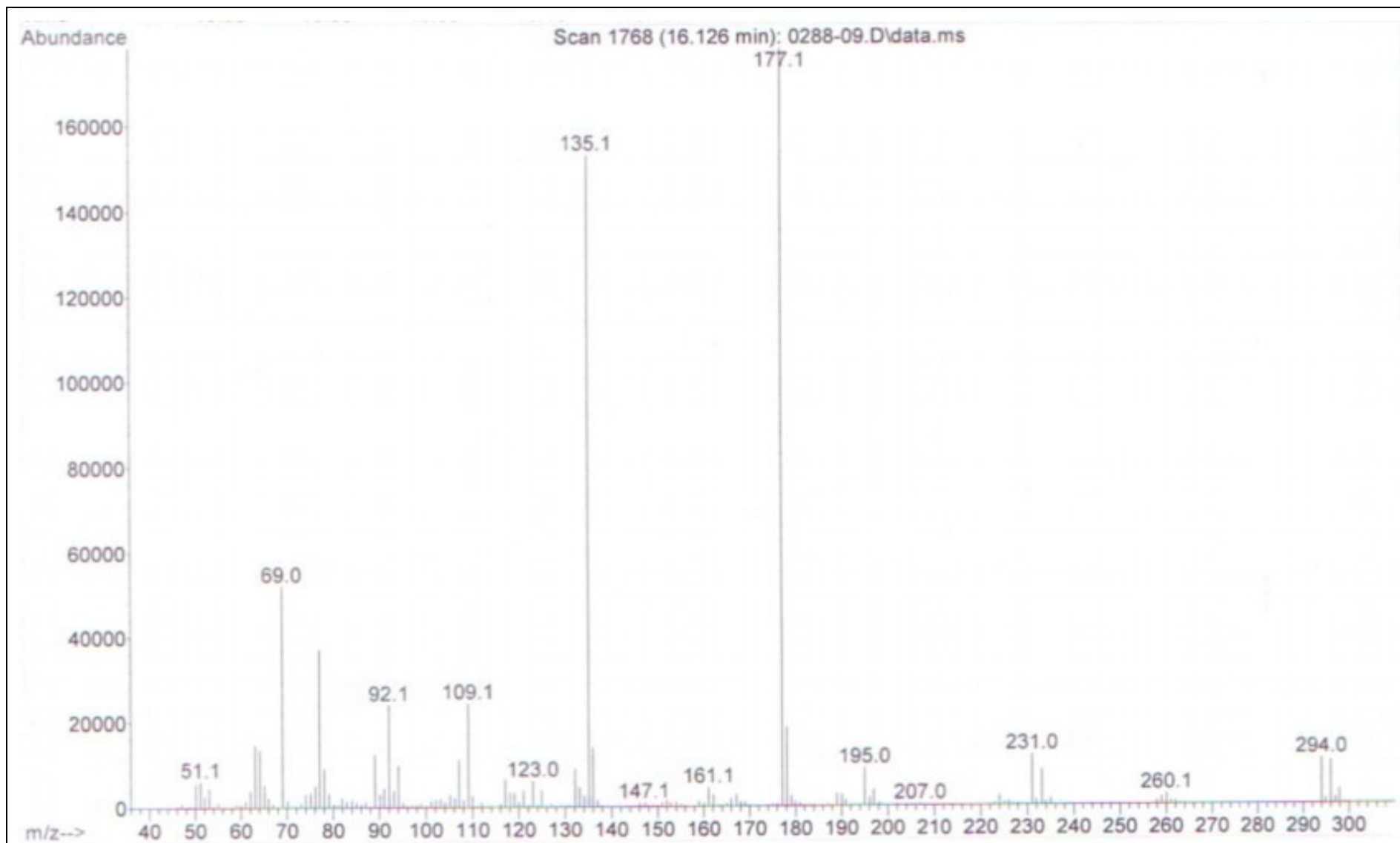


Figura 54 – Espectro de massas do composto 1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)but-3-en-2-ona (3d)

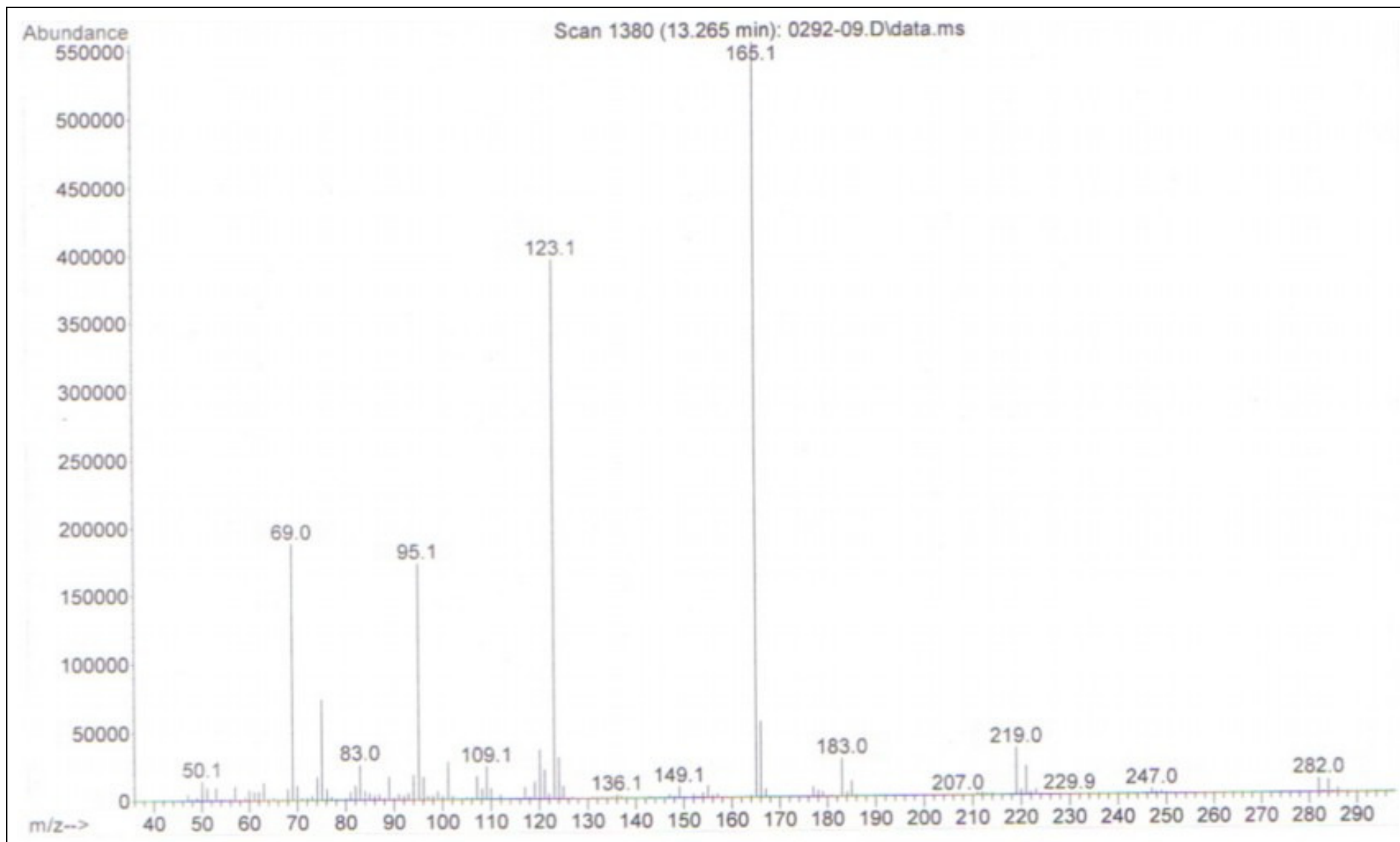


Figura 55 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3e**)

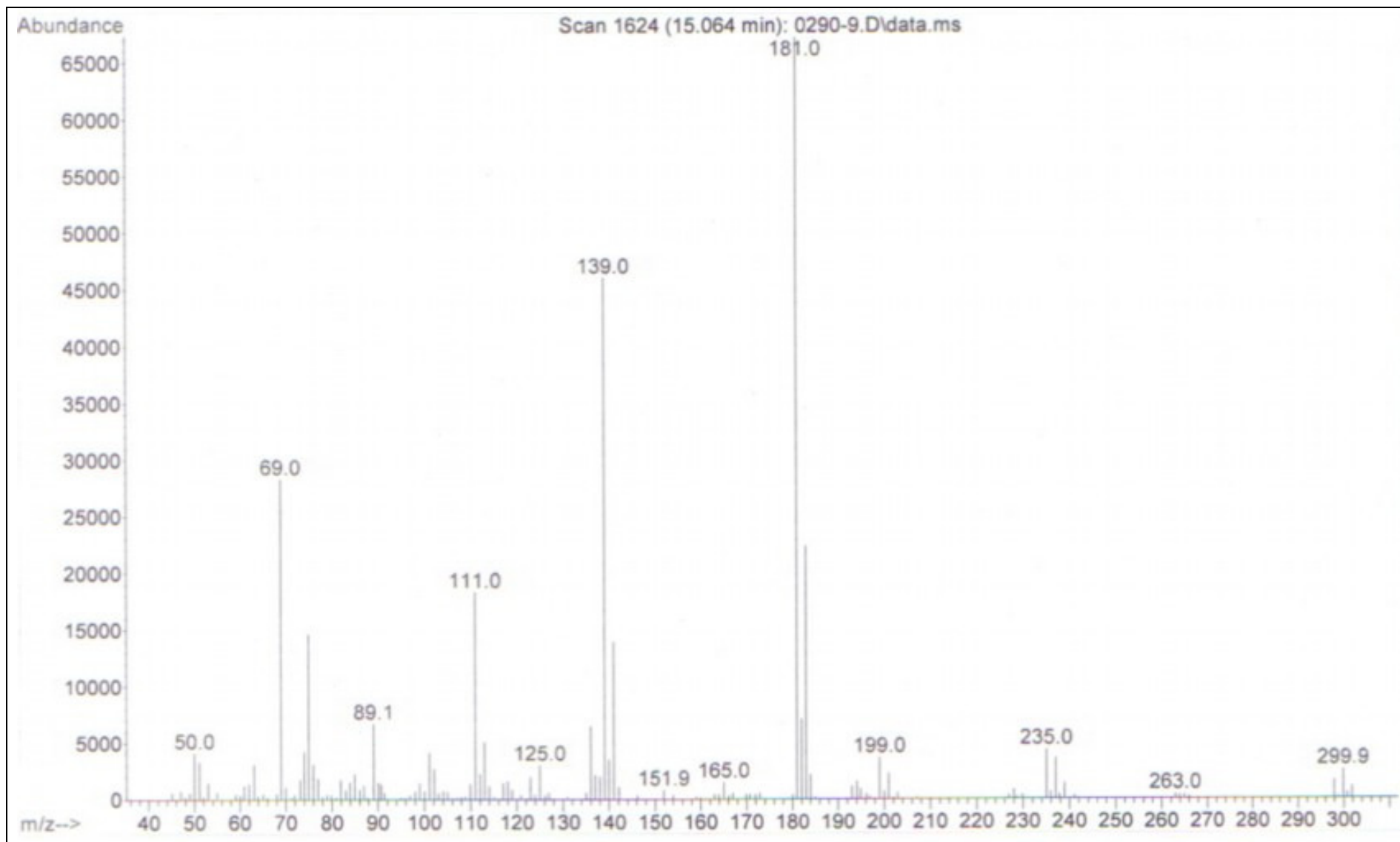


Figura 56 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-clorofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3f)

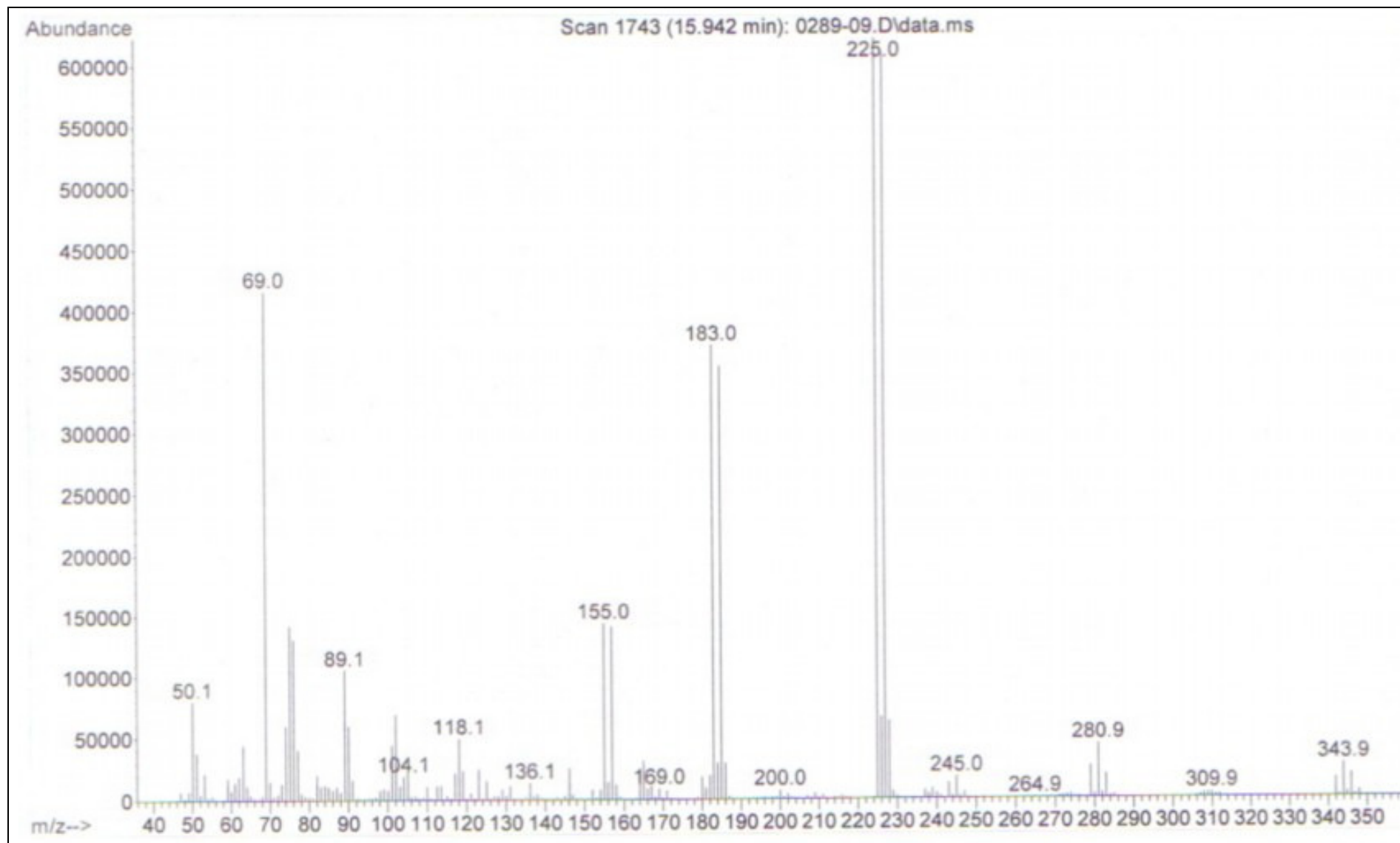


Figura 57 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3g**)

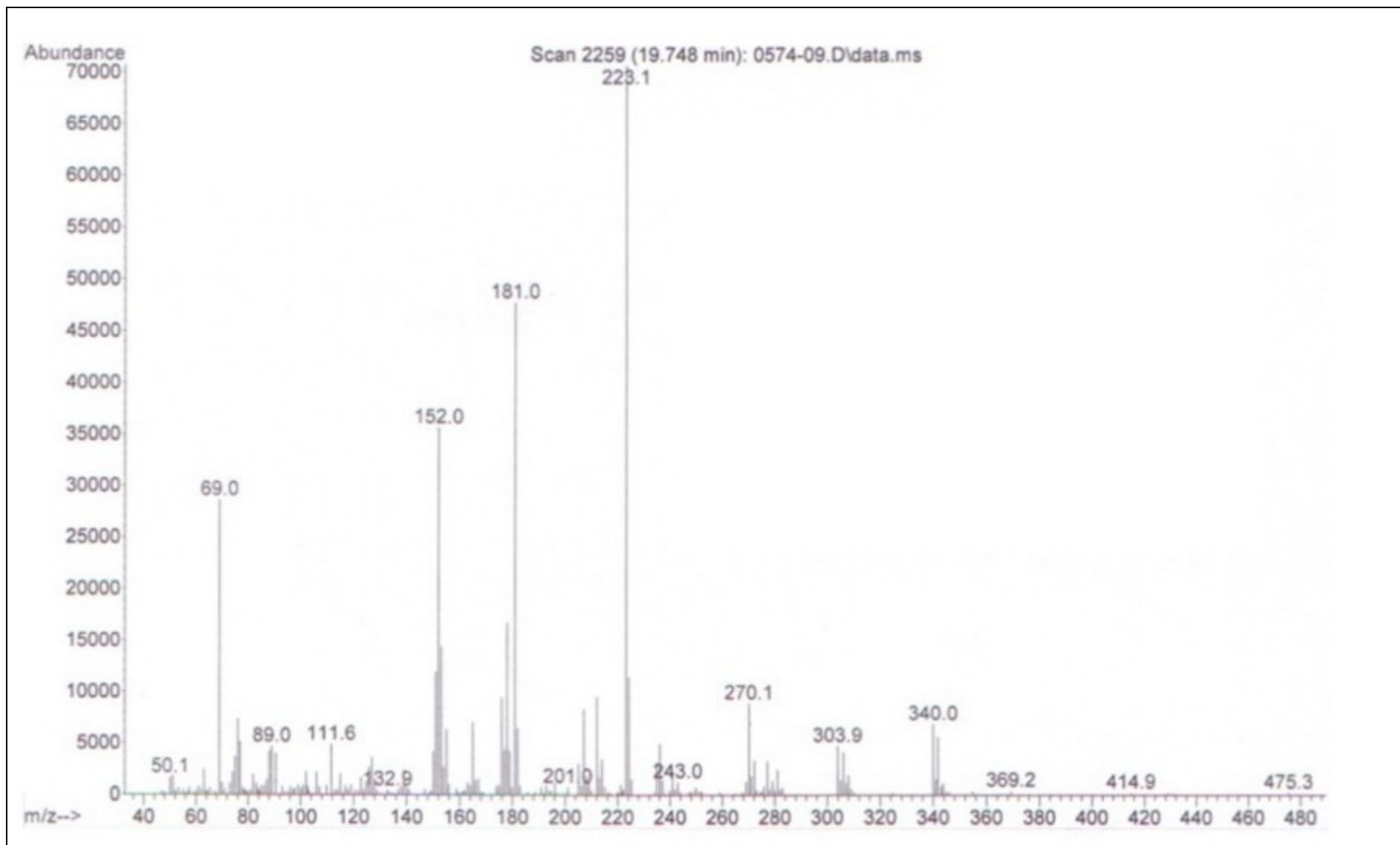


Figura 58 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4,4'bifenil)- 4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3h**)

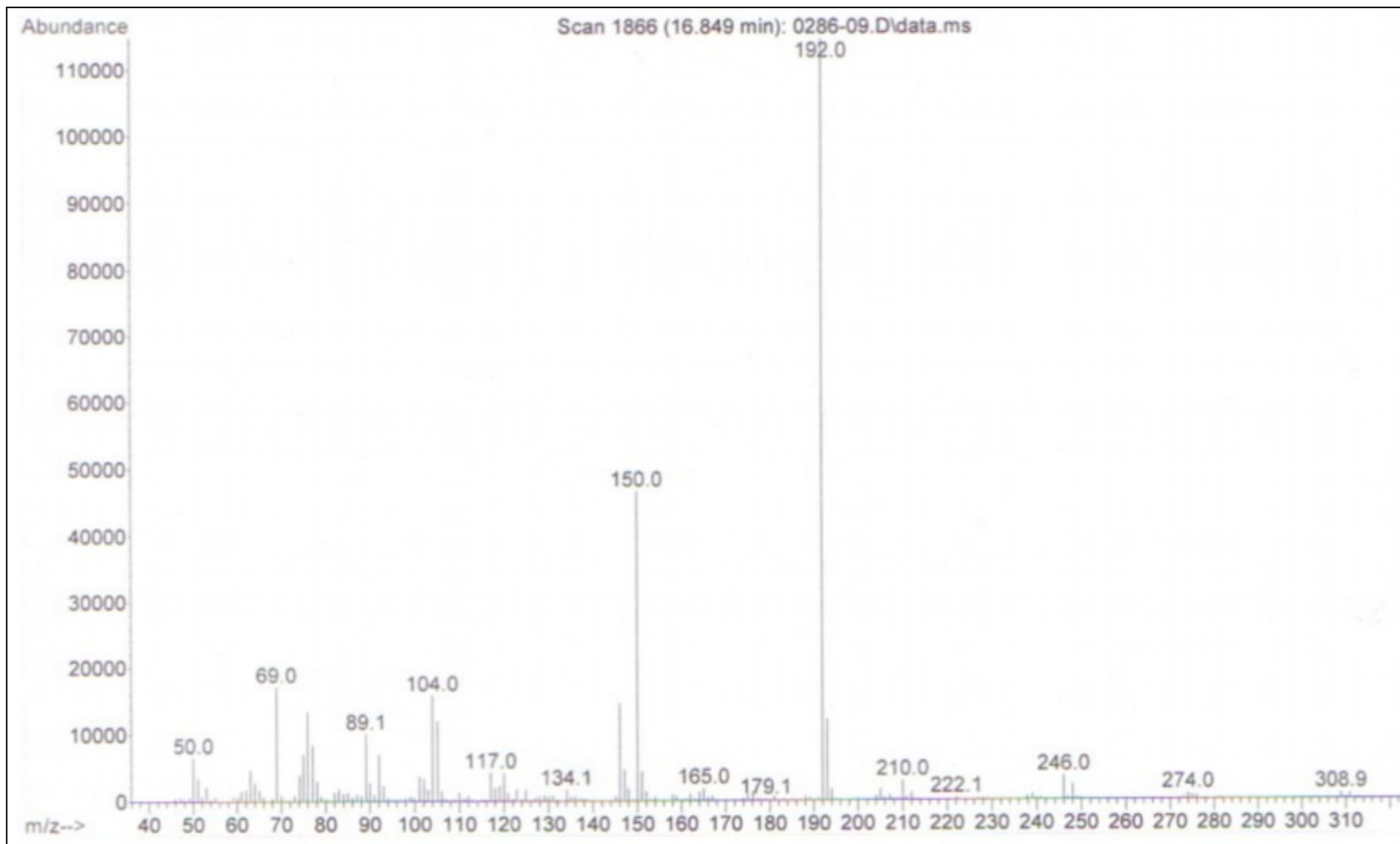


Figura 59 – Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)

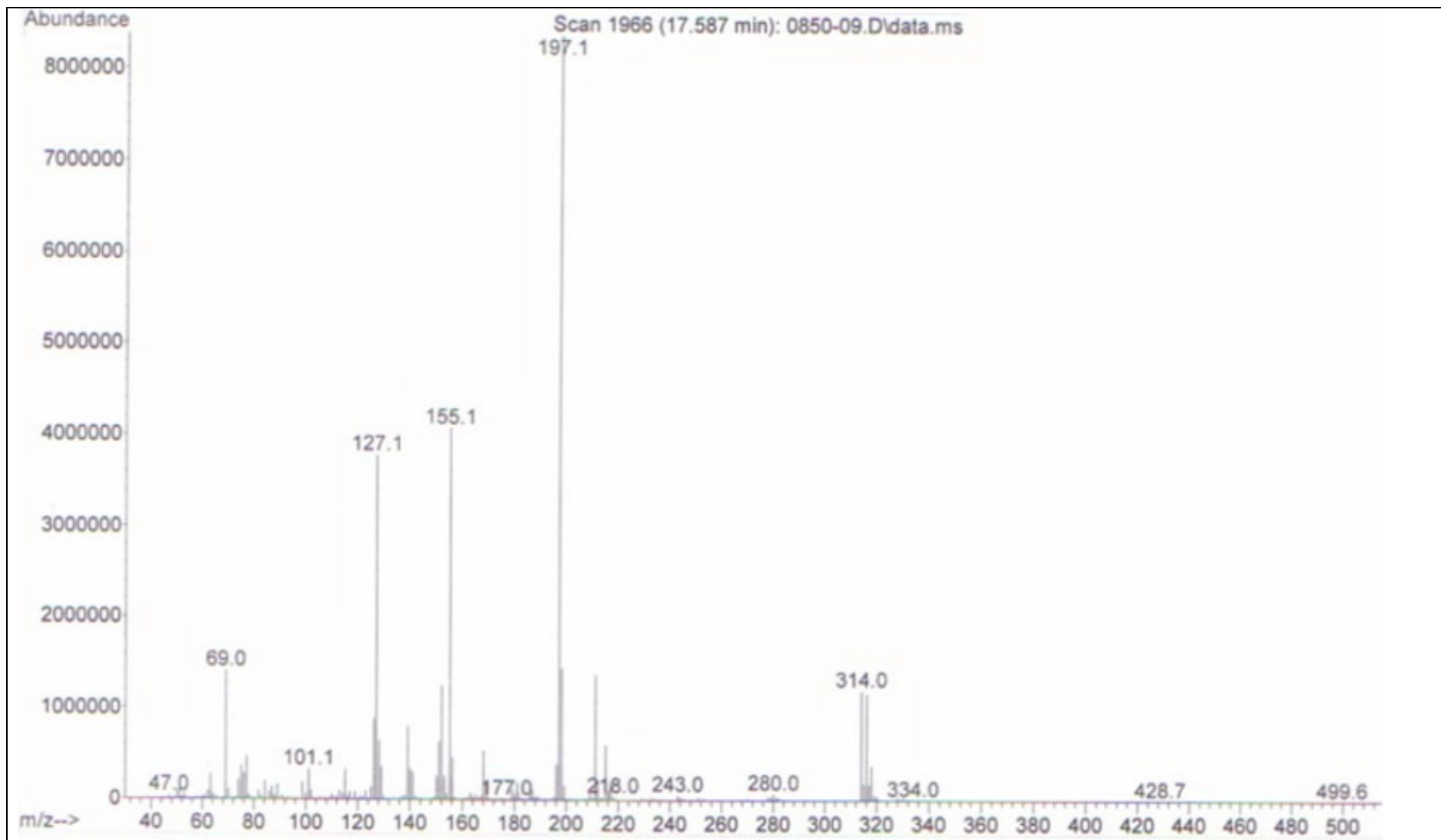


Figura 60 – Espectro de massas do composto (Z)-1.1.1-tricloro-4-(1-naftil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)

Anexo V – Dados obtidos por difração de raios-X

Dados de difração de raios-X para o composto **3g**.

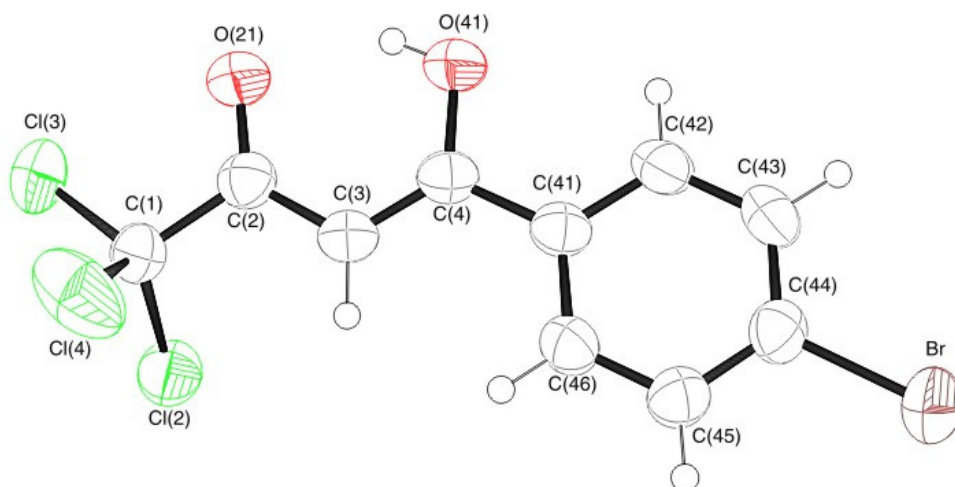


Figura 61 – ORTEP do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-bromofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3g**)

Table 17. Crystal data and structure refinement for p21n.

Identification code	p21n
Empirical formula	C10 H6 Br Cl3 N0 O2
Formula weight	344.41
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 13.5020(11) Å alpha = 90 deg. b = 6.7499(5) Å beta = 91.149(5) deg. c = 13.7410(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	1252.06(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.827 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.903 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.58 x 0.55 x 0.41 mm

Theta range for data collection	2.97 to 31.58 deg.
Limiting indices	-19<=h<=19, -9<=k<=9, -20<=l<=15
Reflections collected / unique	17965 / 4080 [R(int) = 0.0841]
Completeness to theta =	31.58 97.3 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.5080
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4080 / 0 / 145
Goodness-of-fit on F ²	0.854
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1055
R indices (all data)	R1 = 0.0934, wR2 = 0.1148
Largest diff. peak and hole	0.756 and -0.697 e.A ⁻³

Table 18. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic

displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for p21n. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br	1408(1)	11497(1)	4346(1)	77(1)
Cl(2)	4689(1)	1156(1)	1406(1)	68(1)
Cl(3)	5970(1)	-1437(1)	2482(1)	98(1)
Cl(4)	6540(1)	2637(2)	2186(1)	102(1)
C(41)	3424(2)	5901(4)	4221(2)	45(1)
C(46)	3402(2)	7278(4)	3464(2)	52(1)
C(42)	2846(2)	6279(4)	5028(2)	58(1)
C(45)	2812(2)	8936(4)	3506(2)	55(1)
C(44)	2246(2)	9236(4)	4306(2)	51(1)
C(43)	2256(2)	7929(4)	5071(2)	63(1)
C(4)	4033(2)	4089(3)	4166(2)	46(1)
C(3)	4482(2)	3443(3)	3350(2)	50(1)
C(2)	5050(2)	1681(4)	3358(2)	49(1)
C(1)	5541(2)	1035(4)	2392(2)	56(1)
O(41)	4089(2)	3122(3)	5007(1)	63(1)
O(21)	5197(1)	625(3)	4069(1)	65(1)

Table 19. Bond lengths [Å] and angles [deg] for p21n.

Br-C(44)	1.902(3)
Cl(2)-C(1)	1.762(3)
Cl(3)-C(1)	1.770(3)
Cl(4)-C(1)	1.756(3)
C(41)-C(42)	1.392(4)
C(41)-C(46)	1.395(3)
C(41)-C(4)	1.477(3)
C(46)-C(45)	1.376(4)
C(46)-H(46)	0.9300
C(42)-C(43)	1.371(4)
C(42)-H(42)	0.9300
C(45)-C(44)	1.365(4)
C(45)-H(45)	0.9300
C(44)-C(43)	1.372(4)
C(43)-H(43)	0.9300
C(4)-O(41)	1.328(3)
C(4)-C(3)	1.358(4)
C(3)-C(2)	1.416(3)
C(3)-H(3)	0.9300
C(2)-O(21)	1.222(3)
C(2)-C(1)	1.558(4)
O(41)-H(41)	0.8200
C(42)-C(41)-C(46)	117.9(2)
C(42)-C(41)-C(4)	120.9(2)

C(46)-C(41)-C(4)	121.2(2)
C(45)-C(46)-C(41)	120.9(2)
C(45)-C(46)-H(46)	119.5
C(41)-C(46)-H(46)	119.5
C(43)-C(42)-C(41)	121.2(2)
C(43)-C(42)-H(42)	119.4
C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(44)-C(45)-C(46)	119.2(2)
C(44)-C(45)-H(45)	120.4
C(46)-C(45)-H(45)	120.4
C(45)-C(44)-C(43)	121.6(2)
C(45)-C(44)-Br	119.0(2)
C(43)-C(44)-Br	119.4(2)
C(42)-C(43)-C(44)	119.1(2)
C(42)-C(43)-H(43)	120.5
C(44)-C(43)-H(43)	120.5
O(41)-C(4)-C(3)	122.9(2)
O(41)-C(4)-C(41)	112.6(2)
C(3)-C(4)-C(41)	124.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(2)
C(4)-C(3)-H(3)	119.6
C(2)-C(3)-H(3)	119.6
O(21)-C(2)-C(3)	125.2(2)
O(21)-C(2)-C(1)	116.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117.9(2)
C(2)-C(1)-Cl(4)	107.85(19)

C(2)-C(1)-Cl(2)	111.10(17)
Cl(4)-C(1)-Cl(2)	109.85(15)
C(2)-C(1)-Cl(3)	110.37(18)
Cl(4)-C(1)-Cl(3)	109.92(14)
Cl(2)-C(1)-Cl(3)	107.76(15)
C(4)-O(41)-H(41)	109.5

Table 20. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for p21n.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br	94(1)	65(1)	73(1)	-11(1)	6(1)	26(1)
Cl(2)	67(1)	79(1)	58(1)	-13(1)	-11(1)	10(1)
Cl(3)	102(1)	101(1)	92(1)	9(1)	23(1)	58(1)
Cl(4)	71(1)	160(1)	76(1)	-4(1)	16(1)	-48(1)
C(41)	49(1)	46(1)	40(1)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
C(46)	56(2)	52(1)	49(1)	4(1)	11(1)	1(1)
C(42)	81(2)	55(2)	38(1)	0(1)	4(1)	7(1)
C(45)	59(2)	48(1)	57(2)	7(1)	6(1)	3(1)
C(44)	56(2)	47(1)	52(1)	-11(1)	-4(1)	3(1)
C(43)	83(2)	65(2)	42(1)	-5(1)	14(1)	11(2)
C(4)	50(1)	45(1)	42(1)	2(1)	-4(1)	-4(1)
C(3)	55(2)	50(1)	44(1)	8(1)	1(1)	2(1)
C(2)	44(1)	53(2)	50(2)	3(1)	-1(1)	-1(1)
C(1)	43(1)	71(2)	54(2)	4(1)	3(1)	7(1)
O(41)	82(1)	63(1)	43(1)	10(1)	4(1)	18(1)
O(21)	78(1)	66(1)	51(1)	13(1)	4(1)	19(1)

Table 21. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic

	x	y	z	U(eq)
H(46)	3792	7073	2923	62
H(42)	2861	5396	5547	69
H(45)	2798	9842	2996	65
H(43)	1868	8159	5611	76
H(3)	4415	4169	2777	60
H(41)	4426	2122	4943	94

Table 22. Torsion angles [deg] for p21n.

C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-1.3(4)
C(4)-C(41)-C(46)-C(45)	178.1(2)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	1.4(4)
C(4)-C(41)-C(42)-C(43)	-178.0(2)
C(41)-C(46)-C(45)-C(44)	0.5(4)
C(46)-C(45)-C(44)-C(43)	0.3(4)
C(46)-C(45)-C(44)-Br	-178.51(19)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0.7(4)
C(45)-C(44)-C(43)-C(42)	-0.2(4)
Br-C(44)-C(43)-C(42)	178.6(2)
C(42)-C(41)-C(4)-O(41)	-10.8(3)
C(46)-C(41)-C(4)-O(41)	169.8(2)
C(42)-C(41)-C(4)-C(3)	168.4(2)
C(46)-C(41)-C(4)-C(3)	-11.0(4)
O(41)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.6(4)
C(41)-C(4)-C(3)-C(2)	-179.7(2)
C(4)-C(3)-C(2)-O(21)	-0.8(4)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	179.9(2)
O(21)-C(2)-C(1)-Cl(4)	-106.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(4)	73.2(3)
O(21)-C(2)-C(1)-Cl(2)	133.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(2)	-47.3(3)
O(21)-C(2)-C(1)-Cl(3)	13.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(3)	-166.75(19)

Dados de difração de raios-X para o composto 3i.

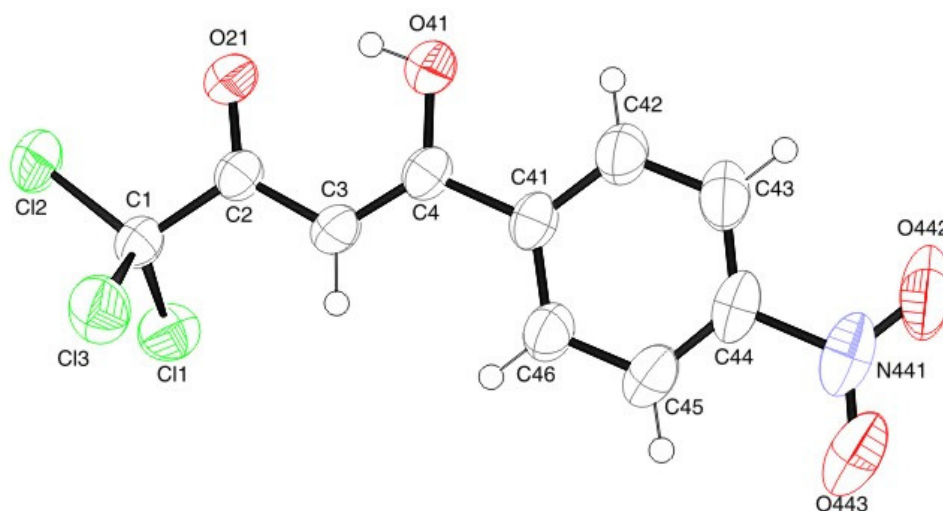


Figura 62 – ORTEP do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (**3i**)

Table 23. Crystal data and structure refinement for eslx0a089_0m.

Identification code	eslx0a089_0m
Empirical formula	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ N O ₄
Formula weight	310.51
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	a = 6.7037(14) Å alpha = 90 deg. b = 16.899(4) Å beta = 102.403(8) deg. c = 11.470(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1269.0(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.625 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.726 mm ⁻¹
F(000)	624
Crystal size	0.75 x 0.25 x 0.18 mm

Theta range for data collection	2.18 to 31.03 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -24<=k<=24, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	15927 / 4041 [R(int) = 0.0343]
Completeness to theta = 31.03	99.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.89358 and 0.74739
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4041 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1083
R indices (all data)	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1319
Largest diff. peak and hole	0.441 and -0.467 e.Å ⁻³

Table 24. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eslx0a089_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	12743(1)	4804(1)	5618(1)	63(1)
Cl(2)	15555(1)	5889(1)	7053(1)	68(1)
Cl(3)	11247(1)	6262(1)	6472(1)	68(1)
C(1)	13069(3)	5491(1)	6806(2)	46(1)
C(2)	12736(3)	5065(1)	7944(2)	41(1)
C(4)	10508(3)	4258(1)	8856(2)	42(1)
C(3)	10858(3)	4646(1)	7882(2)	45(1)
O(21)	14095(2)	5111(1)	8845(1)	56(1)
O(41)	11837(2)	4251(1)	9896(1)	57(1)
C(41)	8638(3)	3799(1)	8890(2)	44(1)
C(46)	7102(3)	3688(1)	7871(2)	53(1)
C(44)	5167(3)	2974(1)	9024(2)	53(1)
C(42)	8409(4)	3468(1)	9961(2)	57(1)
C(45)	5346(3)	3271(1)	7938(2)	58(1)
C(43)	6662(4)	3057(2)	10040(2)	63(1)
N(441)	3268(3)	2542(1)	9097(3)	69(1)
O(443)	1907(3)	2524(1)	8206(2)	85(1)
O(442)	3173(4)	2224(1)	10031(2)	102(1)

Table 25. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eslx0a089_0m.

Cl(1)-C(1)	1.766(2)
Cl(2)-C(1)	1.763(2)
Cl(3)-C(1)	1.771(2)
C(1)-C(2)	1.548(3)
C(2)-O(21)#1	1.224(2)
C(2)-O(21)	1.224(2)
C(2)-C(3)	1.433(3)
C(4)-O(41)	1.326(2)
C(4)-C(3)	1.359(3)
C(4)-C(41)	1.482(3)
C(3)-H(3)	0.9300
O(21)-O(21)#1	0.000(5)
O(41)-H(41)	0.8200
C(41)-C(42)	1.388(3)
C(41)-C(46)	1.394(3)
C(46)-C(45)	1.388(3)
C(46)-H(46)	0.9300
C(44)-C(45)	1.371(3)
C(44)-C(43)	1.372(3)
C(44)-N(441)	1.486(3)
C(42)-C(43)	1.382(3)
C(42)-H(42)	0.9300
C(45)-H(45)	0.9300

C(43)-H(43)	0.9300
N(441)-O(442)	1.212(3)
N(441)-O(443)	1.215(3)
C(2)-C(1)-Cl(2)	110.14(14)
C(2)-C(1)-Cl(1)	109.19(14)
Cl(2)-C(1)-Cl(1)	109.35(12)
C(2)-C(1)-Cl(3)	107.82(14)
Cl(2)-C(1)-Cl(3)	109.77(12)
Cl(1)-C(1)-Cl(3)	110.56(11)
O(21)#1-C(2)-O(21)	0.00(11)
O(21)#1-C(2)-C(3)	124.01(19)
O(21)-C(2)-C(3)	124.01(19)
O(21)#1-C(2)-C(1)	117.80(17)
O(21)-C(2)-C(1)	117.80(17)
C(3)-C(2)-C(1)	118.19(17)
O(41)-C(4)-C(3)	122.80(18)
O(41)-C(4)-C(41)	112.41(18)
C(3)-C(4)-C(41)	124.79(19)
C(4)-C(3)-C(2)	120.20(19)
C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.9
O(21)#1-O(21)-C(2)	0(10)
C(4)-O(41)-H(41)	109.5
C(42)-C(41)-C(46)	119.09(19)
C(42)-C(41)-C(4)	119.24(19)

C(46)-C(41)-C(4)	121.66(19)
C(45)-C(46)-C(41)	120.2(2)
C(45)-C(46)-H(46)	119.9
C(41)-C(46)-H(46)	119.9
C(45)-C(44)-C(43)	123.0(2)
C(45)-C(44)-N(441)	118.3(2)
C(43)-C(44)-N(441)	118.7(2)
C(43)-C(42)-C(41)	121.2(2)
C(43)-C(42)-H(42)	119.4
C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(44)-C(45)-C(46)	118.5(2)
C(44)-C(45)-H(45)	120.8
C(46)-C(45)-H(45)	120.8
C(44)-C(43)-C(42)	118.0(2)
C(44)-C(43)-H(43)	121.0
C(42)-C(43)-H(43)	121.0
O(442)-N(441)-O(443)	124.0(2)
O(442)-N(441)-C(44)	118.4(3)
O(443)-N(441)-C(44)	117.5(2)

Table 26. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eslx0a089_0m.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	58(1)	82(1)	52(1)	-9(1)	18(1)	-3(1)
Cl(2)	45(1)	82(1)	78(1)	14(1)	13(1)	-20(1)
Cl(3)	58(1)	55(1)	88(1)	17(1)	11(1)	9(1)
C(1)	36(1)	51(1)	52(1)	3(1)	9(1)	-6(1)
C(2)	36(1)	42(1)	45(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
C(4)	34(1)	42(1)	51(1)	-5(1)	13(1)	-1(1)
C(3)	34(1)	53(1)	46(1)	0(1)	6(1)	-5(1)
O(21)	45(1)	70(1)	49(1)	0(1)	4(1)	-17(1)
O(41)	46(1)	73(1)	51(1)	5(1)	8(1)	-16(1)
C(41)	38(1)	41(1)	56(1)	-5(1)	18(1)	-2(1)
C(46)	41(1)	56(1)	63(1)	5(1)	13(1)	-6(1)
C(44)	44(1)	38(1)	85(2)	-6(1)	31(1)	-5(1)
C(42)	57(1)	62(1)	56(1)	-5(1)	20(1)	-13(1)
C(45)	41(1)	54(1)	78(2)	-2(1)	10(1)	-7(1)
C(43)	70(2)	58(1)	67(2)	-3(1)	31(1)	-18(1)
N(441)	56(1)	45(1)	116(2)	-10(1)	38(1)	-9(1)
O(443)	49(1)	65(1)	141(2)	-4(1)	23(1)	-12(1)
O(442)	104(2)	96(2)	122(2)	4(1)	58(2)	-43(1)

Table 27. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for eslx0a089_0m.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	9876	4639	7173	53
H(41)	12846	4511	9841	85
H(46)	7255	3895	7143	64
H(42)	9449	3525	10637	68
H(45)	4315	3195	7263	70
H(43)	6505	2842	10762	75

Table 28. Torsion angles [deg] for eslx0a089_0m.

Cl(2)-C(1)-C(2)-O(21)#1	5.4(2)
Cl(1)-C(1)-C(2)-O(21)#1	125.51(18)
Cl(3)-C(1)-C(2)-O(21)#1	-114.33(18)
Cl(2)-C(1)-C(2)-O(21)	5.4(2)
Cl(1)-C(1)-C(2)-O(21)	125.51(18)
Cl(3)-C(1)-C(2)-O(21)	-114.33(18)
Cl(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.86(15)
Cl(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.8(2)
Cl(3)-C(1)-C(2)-C(3)	65.4(2)
O(41)-C(4)-C(3)-C(2)	0.7(3)
C(41)-C(4)-C(3)-C(2)	-179.21(18)
O(21)#1-C(2)-C(3)-C(4)	-0.9(3)
O(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.41(19)
C(3)-C(2)-O(21)-O(21)#1	0.0(4)
C(1)-C(2)-O(21)-O(21)#1	0.0(5)
O(41)-C(4)-C(41)-C(42)	4.0(3)
C(3)-C(4)-C(41)-C(42)	-176.1(2)
O(41)-C(4)-C(41)-C(46)	-175.89(19)
C(3)-C(4)-C(41)-C(46)	4.0(3)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	1.7(3)
C(4)-C(41)-C(46)-C(45)	-178.4(2)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-2.2(3)
C(4)-C(41)-C(42)-C(43)	178.0(2)

C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-1.4(4)
N(441)-C(44)-C(45)-C(46)	178.8(2)
C(41)-C(46)-C(45)-C(44)	0.0(3)
C(45)-C(44)-C(43)-C(42)	1.0(4)
N(441)-C(44)-C(43)-C(42)	-179.3(2)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.8(4)
C(45)-C(44)-N(441)-O(442)	174.1(2)
C(43)-C(44)-N(441)-O(442)	-5.6(3)
C(45)-C(44)-N(441)-O(443)	-5.2(3)
C(43)-C(44)-N(441)-O(443)	175.0(2)

Table 29. Hydrogen bonds for eslx0a089_0m [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(41)-H(41)...O(21)#1	0.82	1.86	2.576(2)	145.8
O(41)-H(41)...O(21)#2	0.82	2.36	2.999(2)	135.7

Dados de difração de raios-X para o composto 3I.

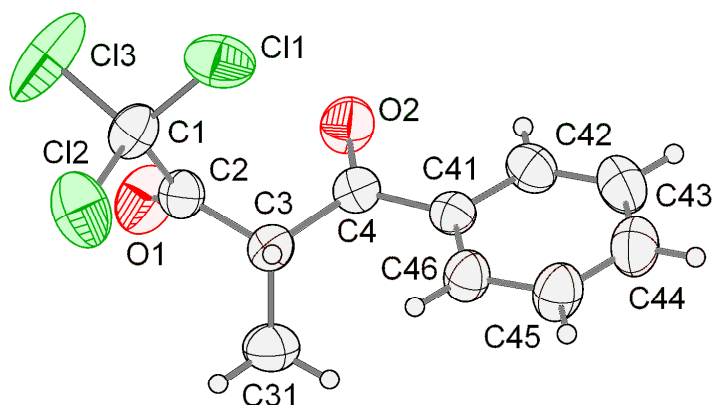


Figura 63 – ORTEP do composto 4,4,4-tricloro-1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona (3I)

Crystallographic measurements were made on a Bruker Kappa Apex II CCD area detector with graphite monochromatized Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) and additional atoms were located in the difference Fourier map and refined on F^2 (SHELXL-97). Crystal data for (XOFPCF): $C_{11}H_9Cl_3O_2$, $M = 279.53$, orthorhombic, space group $Pbca$ (No. 61), $a = 8.6243(3) \text{ \AA}$, $b = 10.2474(4) \text{ \AA}$, $c = 27.6310(14) \text{ \AA}$, $V = 2441.94(18) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $D_c = 1.521 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.731 \text{ mm}^{-1}$, $2.78 < \theta < 30.52^\circ$, $F(000) = 1136$; 16526 reflections measured, 3720 unique ($R_{int} = 0.0538$). The final $wR_2 = 0.1543$ (all data), $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.0544$, $GoF = 1.034$.

Table 30. Crystal data and structure refinement for rb_af_xofpfc_0m.

Identification code	rb_af_xofpfc_0m
Empirical formula	C11 H9 Cl3 O2
Formula weight	279.53
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	$a = 8.6243(3) \text{ \AA}$ $\square = 90^\circ$

	$b = 10.2474(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$c = 27.6310(14) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
Volume	2441.94(18) \AA^3	
Z	8	
Density (calculated)	1.521 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.731 mm^{-1}	
F(000)	1136	
Crystal size	0.33 x 0.33 x 0.18 mm^3	
Theta range for data collection	2.78 to 30.52°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 39	
Reflections collected	16526	
Independent reflections	3720 [R(int) = 0.0538]	
Completeness to theta = 30.52°	99.7 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8797 and 0.7955	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3720 / 0 / 146	
Goodness-of-fit on F^2	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1259	
R indices (all data)	R1 = 0.1255, wR2 = 0.1543	
Largest diff. peak and hole	0.424 and -0.463 e.\AA^{-3}	

Table 31. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_af_xofpc_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

x	y	z	U(eq)	
Cl(1)	10231(1)	9312(1)	1521(1)	79(1)
Cl(2)	10486(1)	10652(1)	609(1)	88(1)
C(3)	7211(3)	9226(2)	907(1)	42(1)
C(2)	8662(3)	8578(2)	711(1)	45(1)
C(4)	6623(3)	8418(2)	1333(1)	42(1)
C(1)	10247(3)	9109(3)	887(1)	55(1)
C(41)	5447(3)	8983(2)	1668(1)	40(1)
C(46)	5030(3)	10299(2)	1660(1)	49(1)
C(42)	4774(3)	8170(3)	2013(1)	50(1)
C(43)	3721(4)	8651(3)	2342(1)	60(1)
C(45)	3969(3)	10775(3)	1993(1)	60(1)
C(44)	3322(3)	9959(3)	2333(1)	62(1)
O(2)	7100(2)	7306(2)	1398(1)	66(1)
O(1)	8652(3)	7711(2)	422(1)	75(1)
Cl(3)	11748(1)	8055(1)	724(1)	126(1)
C(31)	5978(3)	9330(3)	509(1)	61(1)

Table 32. Bond lengths [Å] and angles [°] for rb_af_xofpc_0m.

Cl(1)-C(1)	1.764(3)
Cl(2)-C(1)	1.769(3)
C(3)-C(2)	1.516(3)
C(3)-C(4)	1.525(3)
C(3)-C(31)	1.534(4)
C(2)-O(1)	1.195(3)
C(2)-C(1)	1.550(4)
C(4)-O(2)	1.225(3)
C(4)-C(41)	1.490(3)
C(1)-Cl(3)	1.744(3)
C(41)-C(42)	1.392(3)
C(41)-C(46)	1.396(3)
C(46)-C(45)	1.386(4)
C(42)-C(43)	1.378(4)
C(43)-C(44)	1.383(4)
C(45)-C(44)	1.375(4)
C(2)-C(3)-C(4)	108.20(19)
C(2)-C(3)-C(31)	110.2(2)
C(4)-C(3)-C(31)	111.1(2)
O(1)-C(2)-C(3)	124.0(2)
O(1)-C(2)-C(1)	118.5(2)

C(3)-C(2)-C(1)	117.5(2)
O(2)-C(4)-C(41)	120.0(2)
O(2)-C(4)-C(3)	120.4(2)
C(41)-C(4)-C(3)	119.6(2)
C(2)-C(1)-Cl(3)	110.88(19)
C(2)-C(1)-Cl(1)	110.21(19)
Cl(3)-C(1)-Cl(1)	109.55(17)
C(2)-C(1)-Cl(2)	106.31(19)
Cl(3)-C(1)-Cl(2)	110.81(16)
Cl(1)-C(1)-Cl(2)	109.02(15)
C(42)-C(41)-C(46)	118.8(2)
C(42)-C(41)-C(4)	118.4(2)
C(46)-C(41)-C(4)	122.7(2)
C(45)-C(46)-C(41)	119.9(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.9(3)
C(42)-C(43)-C(44)	119.9(3)
C(44)-C(45)-C(46)	120.5(3)
C(45)-C(44)-C(43)	120.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 33. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_af_xofpc_0m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \sum [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(1)	83(1)	85(1)	68(1)	0(1)	-30(1)	-8(1)
Cl(2)	102(1)	73(1)	88(1)	7(1)	18(1)	-37(1)
C(3)	40(1)	39(1)	47(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	45(1)	44(1)	48(2)	0(1)	2(1)	-3(1)
C(4)	42(1)	37(1)	47(2)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	44(1)	53(2)	69(2)	-4(1)	4(1)	-2(1)
C(41)	39(1)	41(1)	41(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
C(46)	47(1)	44(1)	56(2)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(42)	55(2)	46(1)	48(2)	4(1)	-2(1)	-5(1)
C(43)	65(2)	68(2)	48(2)	4(2)	6(1)	-14(2)
C(45)	59(2)	50(2)	69(2)	-5(1)	13(2)	5(1)
C(44)	57(2)	74(2)	56(2)	-8(2)	10(2)	-2(2)
O(2)	70(1)	42(1)	85(2)	13(1)	17(1)	13(1)
O(1)	72(1)	71(1)	82(2)	-37(1)	3(1)	0(1)
Cl(3)	51(1)	119(1)	210(2)	-57(1)	14(1)	20(1)
C(31)	54(2)	71(2)	58(2)	7(2)	-11(1)	2(1)

Table 34. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_af_xofpc_0m.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7473	10104	1021	50
H(46)	5463	10856	1431	59
H(42)	5039	7291	2020	60
H(43)	3280	8099	2571	72
H(45)	3693	11652	1987	71
H(44)	2615	10286	2556	75
H(31A)	6355	9879	253	91
H(31B)	5047	9699	642	91
H(31C)	5760	8476	383	91

Table 35. Torsion angles [°] for rb_af_xofpfc_0m.

C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	85.3(3)
C(31)-C(3)-C(2)-O(1)	-36.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-96.7(2)
C(31)-C(3)-C(2)-C(1)	141.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-15.3(3)
C(31)-C(3)-C(4)-O(2)	105.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(41)	165.4(2)
C(31)-C(3)-C(4)-C(41)	-73.4(3)
O(1)-C(2)-C(1)-Cl(3)	-13.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(3)	168.0(2)
O(1)-C(2)-C(1)-Cl(1)	-135.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(1)	46.5(3)
O(1)-C(2)-C(1)-Cl(2)	106.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(2)	-71.5(3)
O(2)-C(4)-C(41)-C(42)	-7.9(4)
C(3)-C(4)-C(41)-C(42)	171.3(2)
O(2)-C(4)-C(41)-C(46)	170.1(2)
C(3)-C(4)-C(41)-C(46)	-10.7(4)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	0.4(4)
C(4)-C(41)-C(46)-C(45)	-177.6(3)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-0.4(4)
C(4)-C(41)-C(42)-C(43)	177.7(2)

C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.0(4)
C(41)-C(46)-C(45)-C(44)	0.0(4)
C(46)-C(45)-C(44)-C(43)	-0.3(5)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.3(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 36. General and Crystal Data and Summary of Intensity Data collection and Structure Refinement for Compounds I-III.

Compound	I	II	III
Formula	C ₁₀ H ₆ Br Cl ₃ O ₂	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ N O ₄	
<i>Mr</i>	344.41	310.51	
CCDC			
Temperature (K)	302(2)	296(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	
Space Group	P2(1)/n	P21/c	
Unit cell parameters			
a (Å)	13.5020(11)	6.7037(14)	
b (Å)	6.7499(5)	16.899(4)	
c (Å)	13.7410(11)	11.470(3)	
α (°)	90	90	
β (°)	91.149(5)	102.403(8)	
γ (°)	90	90	
V (Å ³)	1252.06(17)	1269.0(5)	
Z	4	4	
Density (calculated) (g cm ⁻³)	1.827	1.625	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.903	0.726	
F (000)	672	624	
Crystal size (mm)	0.58 x 0.55 x 0.41	0.75 x 0.25 x 0.18	
θ range for data collection (°)	2.97 to 31.58	2.18 to 31.03	
<i>h,k,l</i> range	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	

	-20 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ l ≤ 16
T _{max} /T _{min}	1.0000 / 0.5080	0.89358 / 0.74739
Reflections collected	17965	15927
Independent reflections	4080 [R(int) = 0.0841]	4041 [R(int) = 0.0343]
Data/ restraints/ parameters	4080 / 0 / 145	4041 / 0 / 163
Absorption correction	Gaussian	Gaussian
Refinement method	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1054	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1083
R indices (all data)	R1 = 0.0934, wR2 = 0.1147	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1319
Goodness of fit on F ²	0.855	1.048
Largest diff. peak and hole (eÅ ⁻³)	0.756 and - 0.697	0.441 and -0.467

ANEXO VI – Espectros de infravermelho dos compostos 3b,d,i.

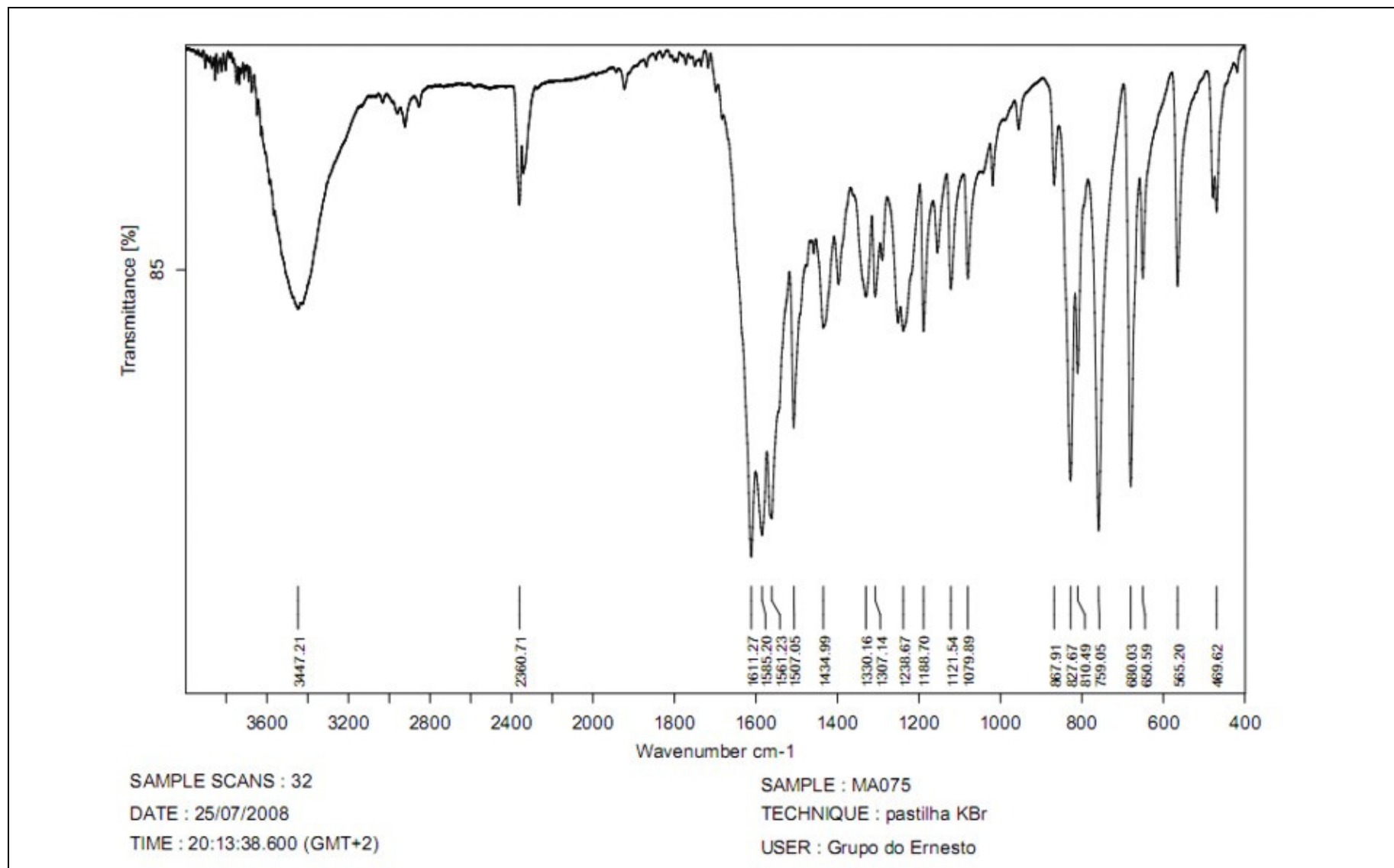


Figura 64 – Espectro de infravermelho do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metilfenil)-3-buten-2-ona (**3b**)

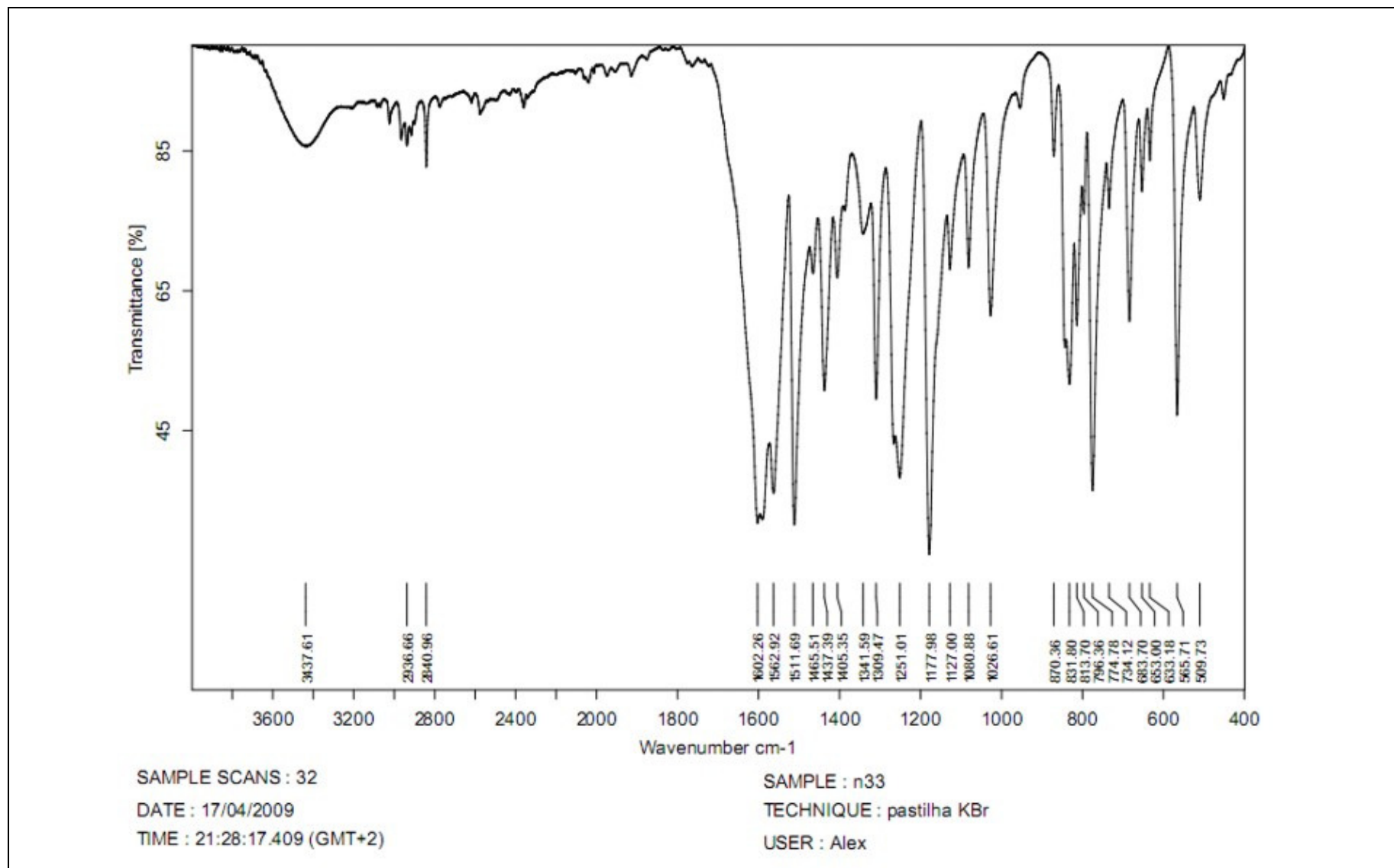


Figura 65 – Espectro de infravermelho do composto 1,1,1-tricloro-4-hidroxi-4-(4-metoxifenil)but-3-en-2-ona (**3d**)

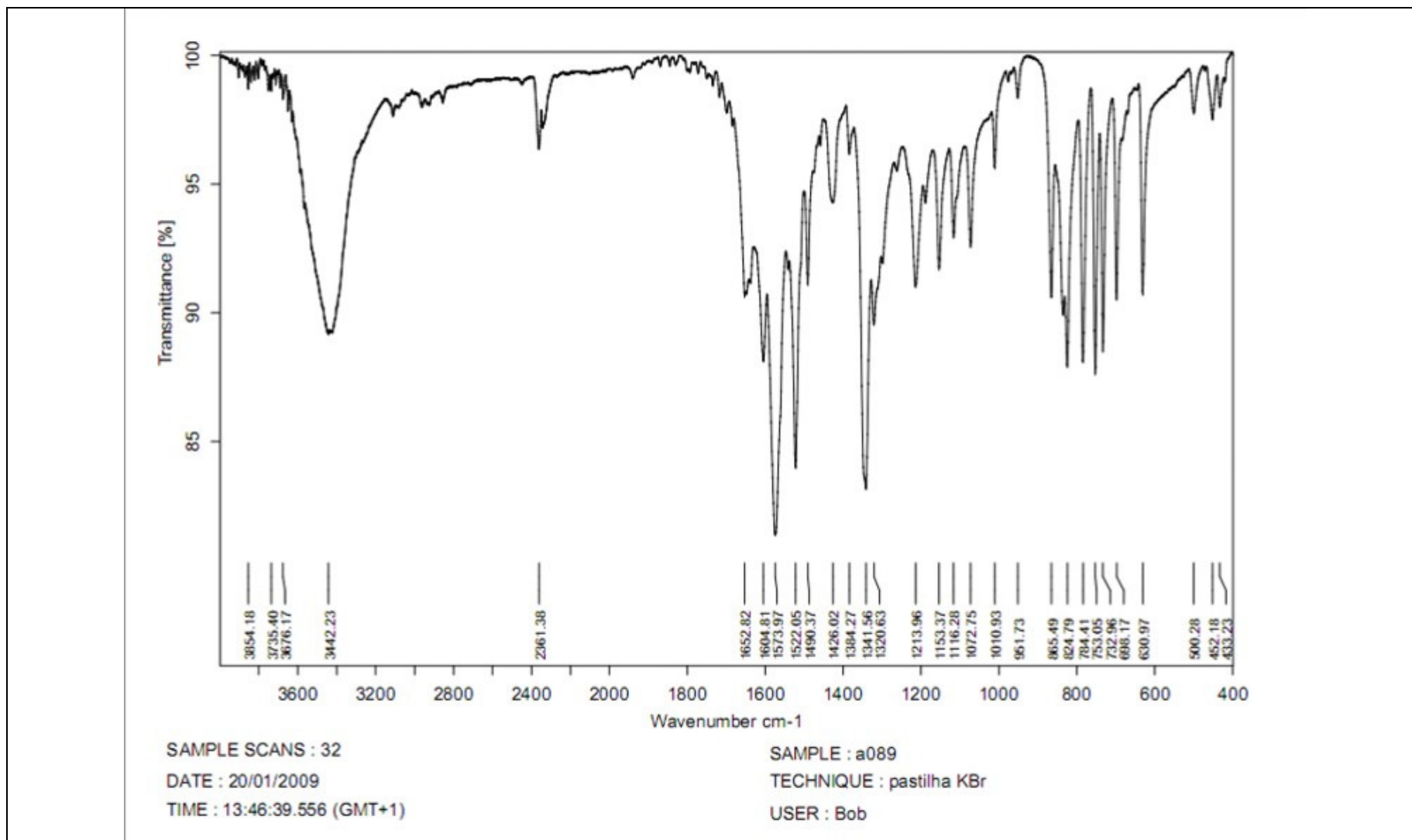


Figura 66 – Espectro de infravermelho do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-4-hidroxi-3-buten-2-ona (3i)

ANEXO VII – Espectros de infravermelho dos compostos 4b,d,i.

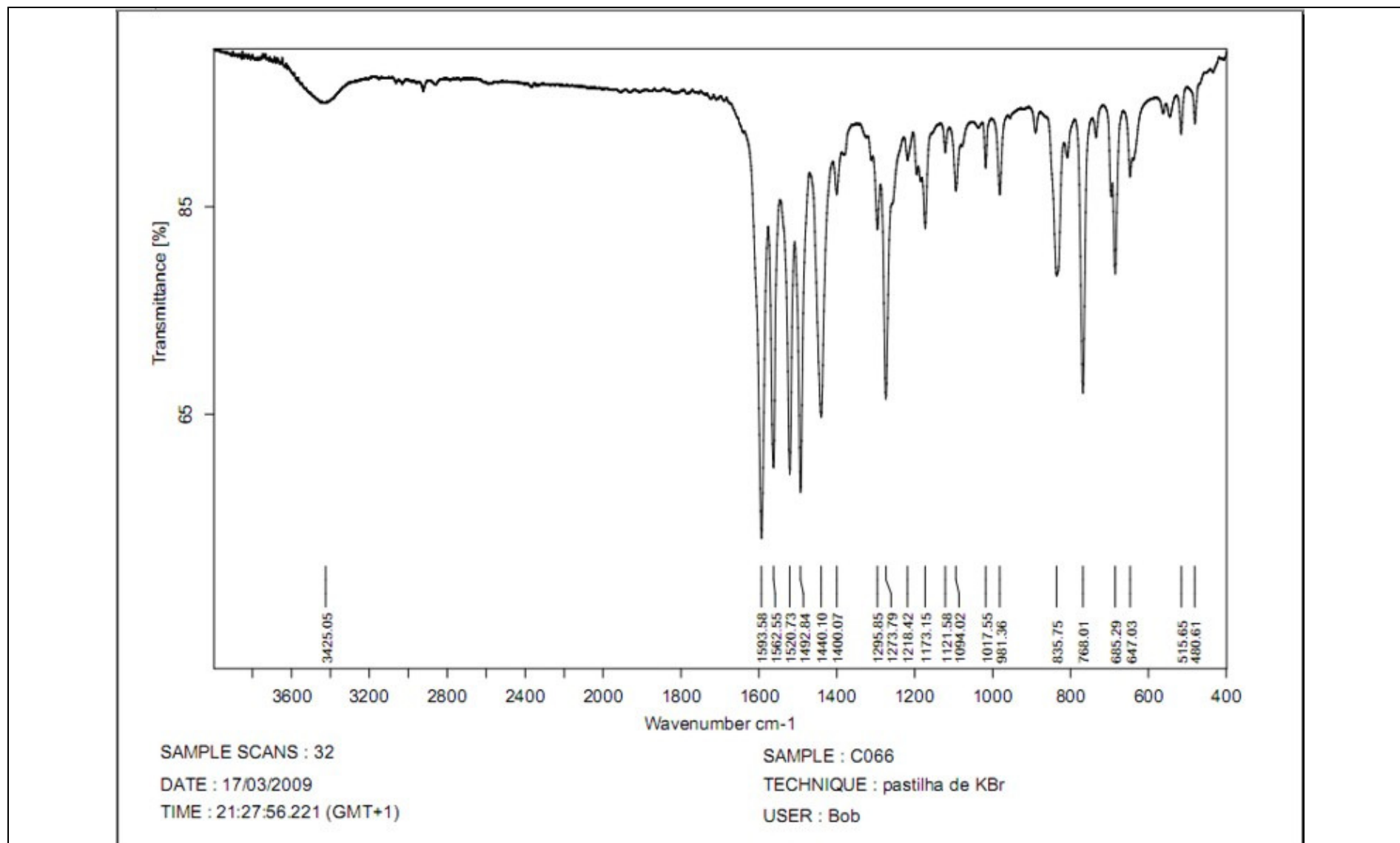


Figura 67 – Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (4b)

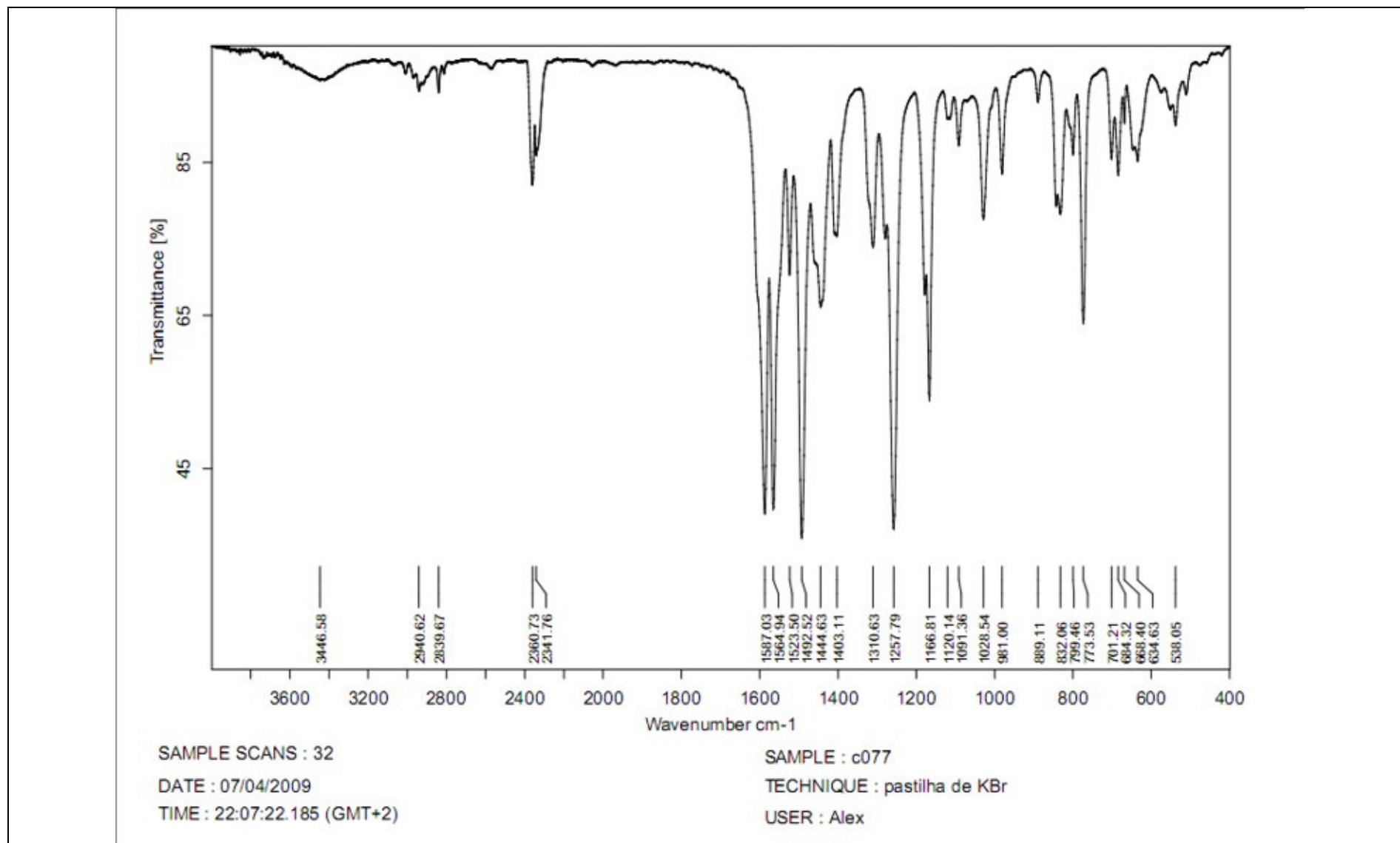


Figura 68 – Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (**4d**)

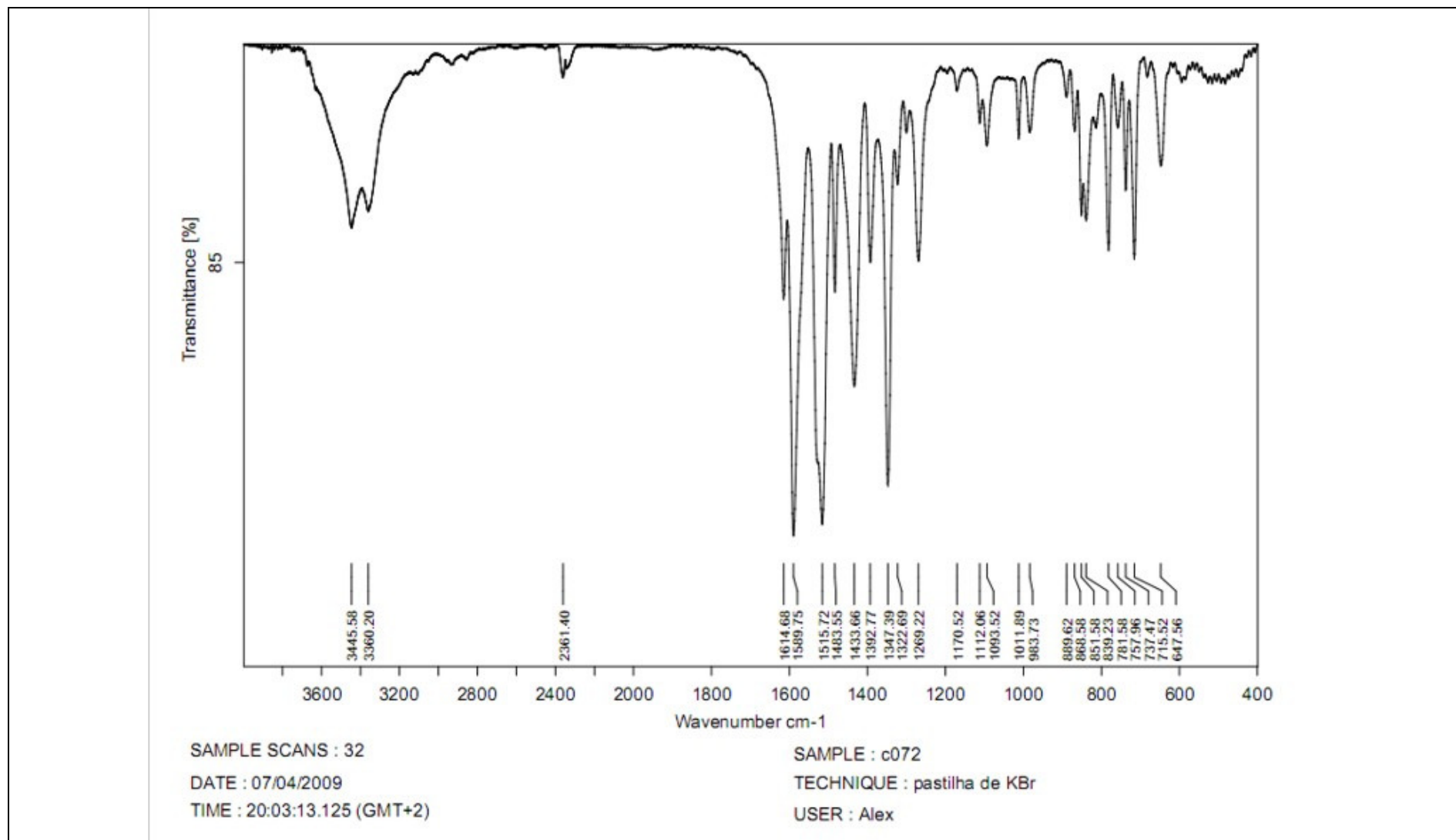


Figura 69 – Espectro de infravermelho do composto bis[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de cobre (II) (**4i**)

ANEXO VIII – Espectros de infravermelho dos compostos **5b,d,i**.

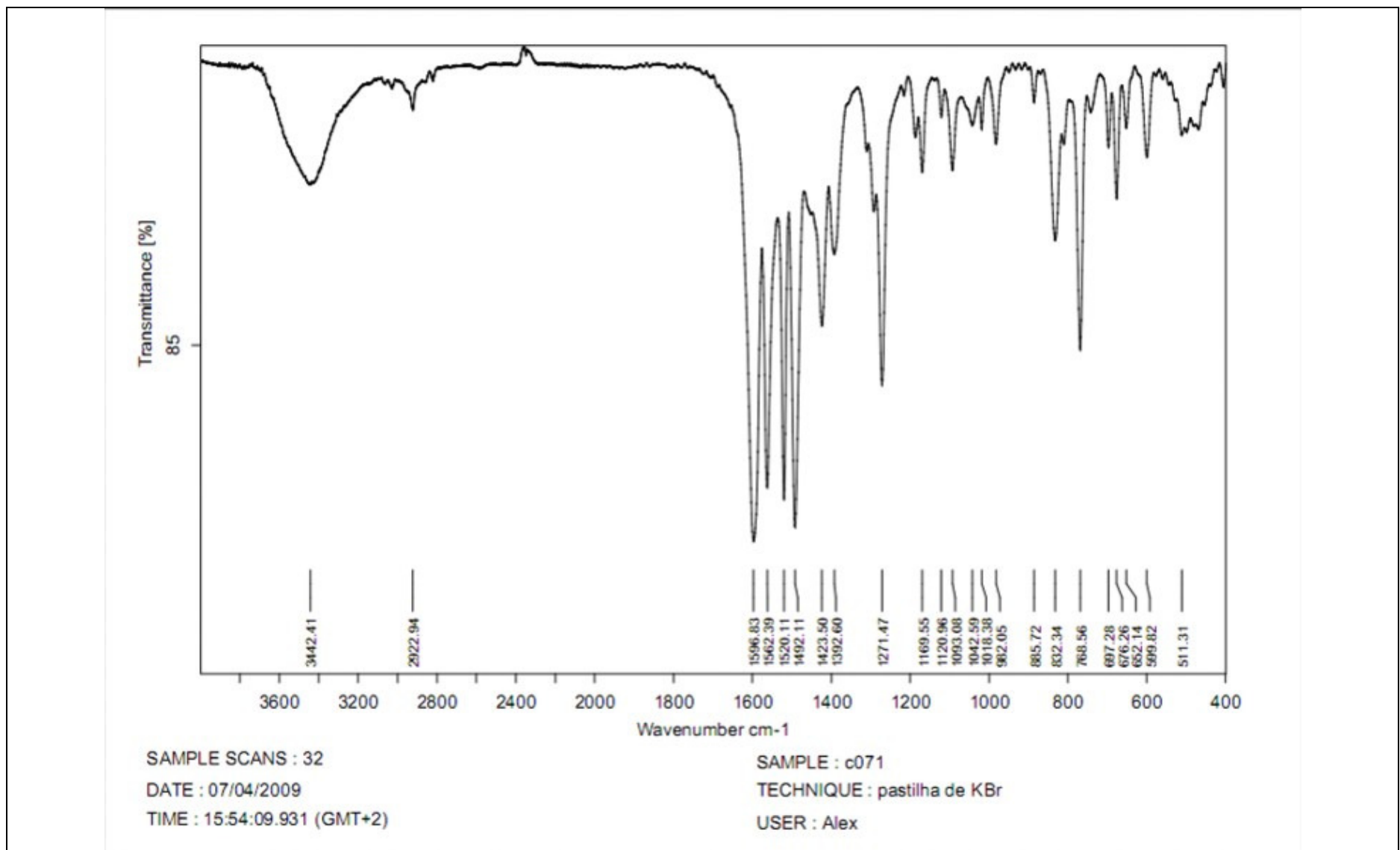


Figura 70 – Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metilfenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5b)

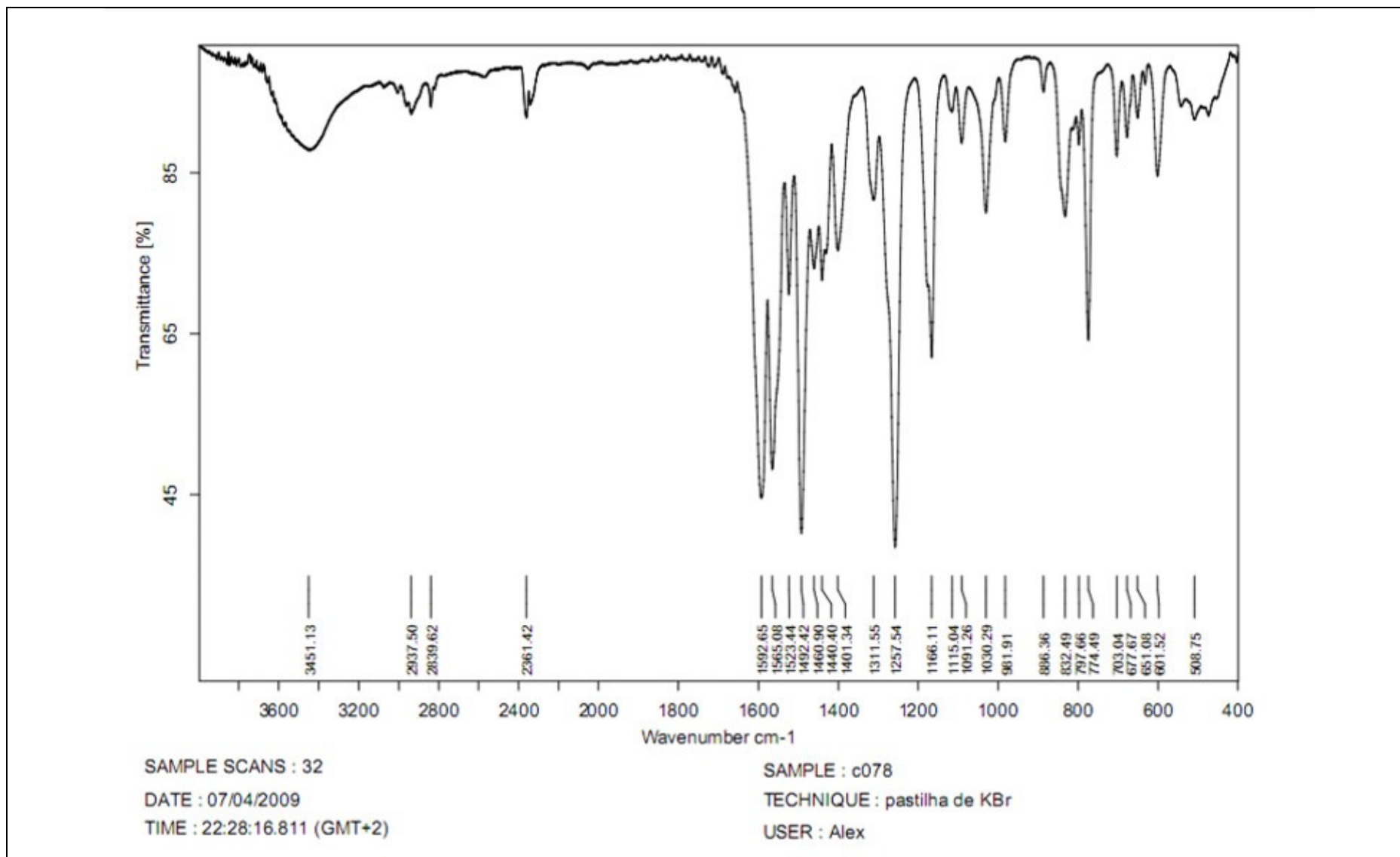
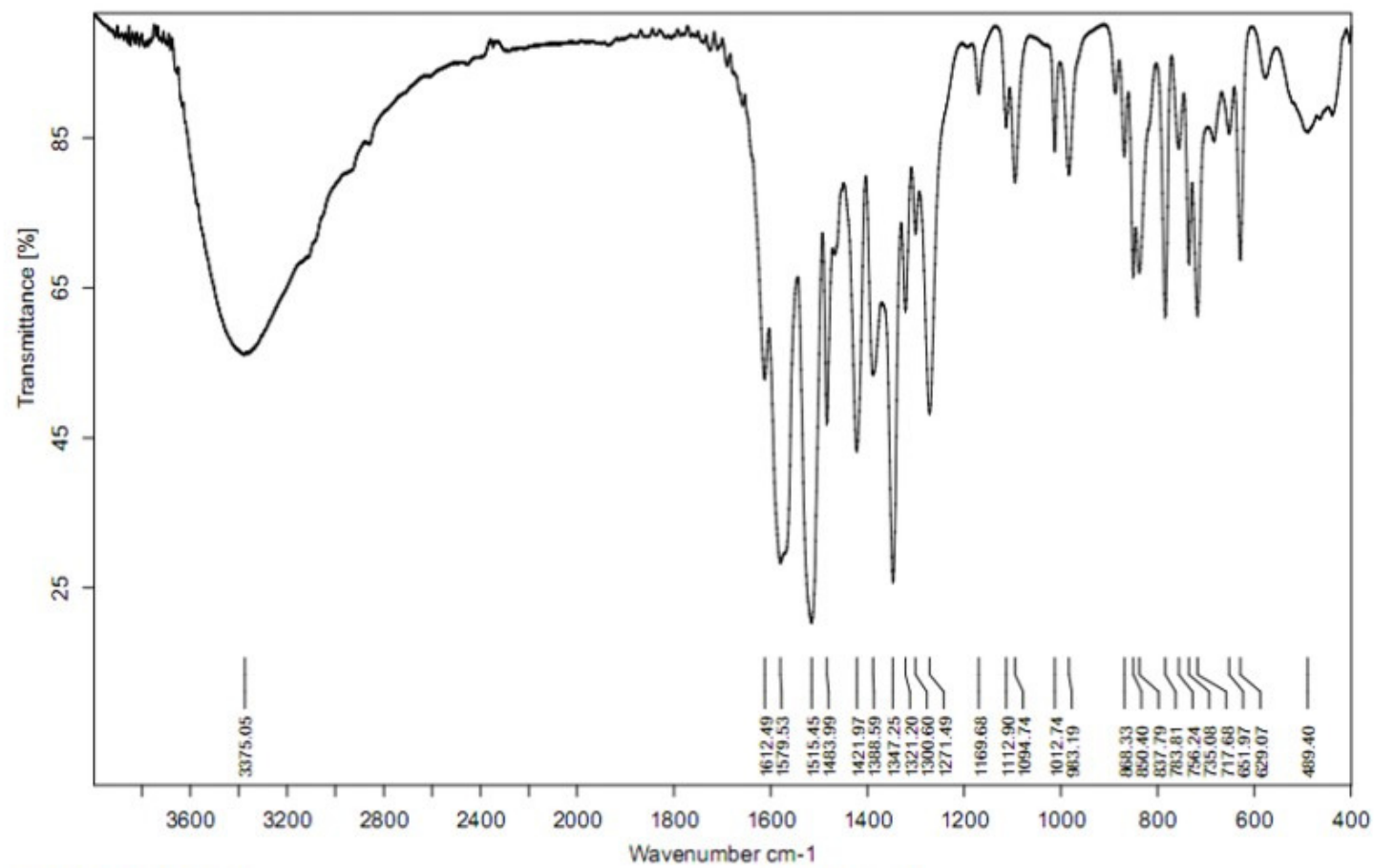


Figura 71– Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-metoxifenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (**5d**)



SAMPLE SCANS : 32
 DATE : 07/04/2009
 TIME : 16:36:59.579 (GMT+2)

SAMPLE : c073
 TECHNIQUE : pastilha de KBr
 USER : Alex

Figura 72 – Espectro de infravermelho do composto tris[1,1,1-tricloro-4-(4-nitrofenil)-2,4-butanodionato] de ferro (III) (5i)