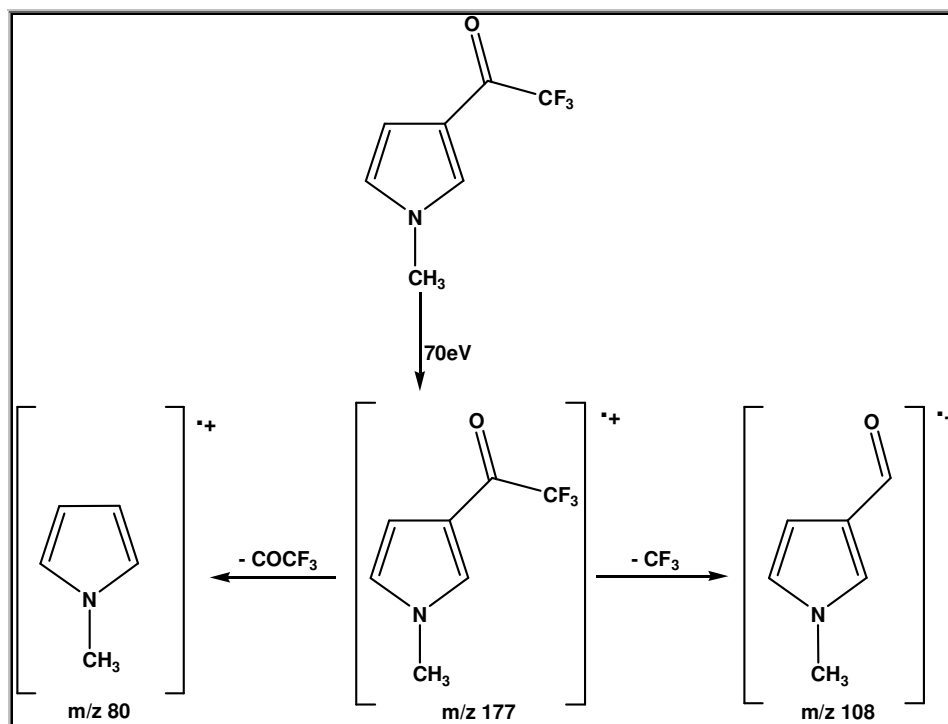


Figura 17. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto **5b**.

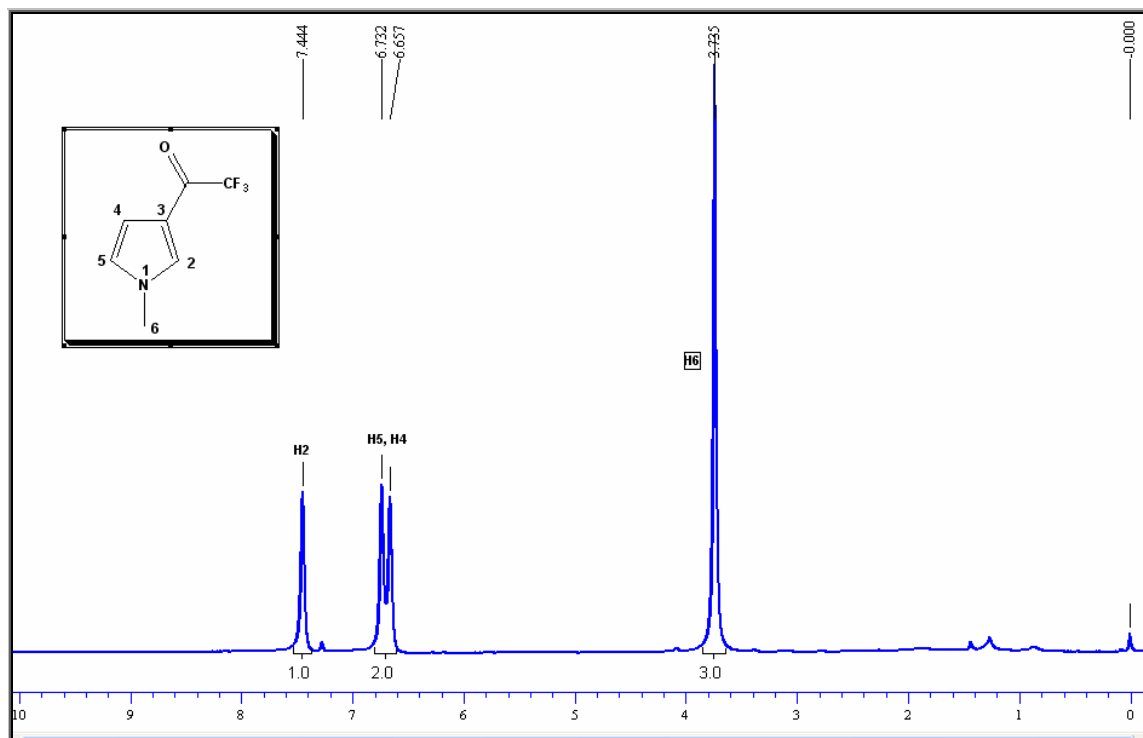
Esquema 24:



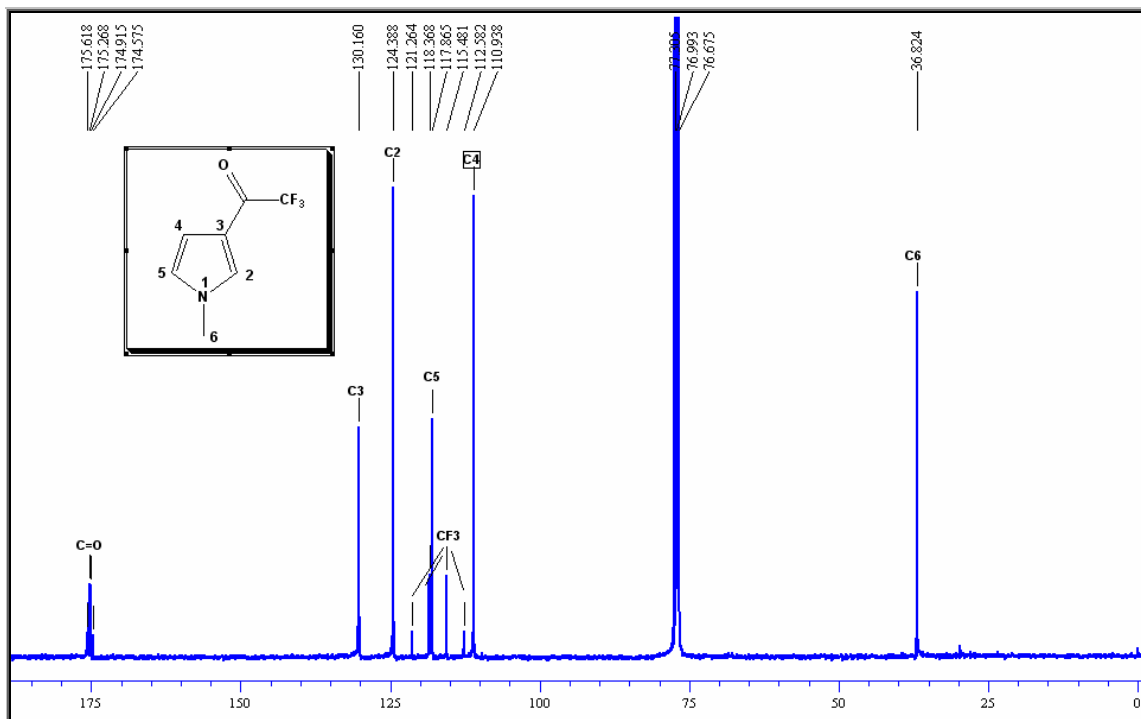
No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **5b** (Figura 18) observa-se um singlete com deslocamento químico de 7,4 ppm e integração correspondente a um hidrogênio, relativo ao sinal do H2 e característico de hidrogênios de heterociclos similares. Em 6,7 ppm nota-se um singlete e também com integração

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

correspondente a um hidrogênio, o sinal é correspondente ao H5. Com deslocamento químico de 6,6 ppm observa-se outro singlete com integração correspondente a um hidrogênio referente ao H4. Os hidrogênios H5 e H4 acoplam entre si com constantes de acoplamento ( $J$ ) que variam de 1,0 a 1,5 Hz e na maioria dos casos este acoplamento não pôde ser observado. Em 3,7 ppm observa-se um singlete referente aos três hidrogênios H6 da metila. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do mesmo composto (**Figura 19**) apresenta um sinal em 175,09 ppm referente ao carbono carbonílico, este sinal apresenta-se como um quarteto devido ao acoplamento  $^2J_{\text{CF}_3}$  entre o carbono carbonílico e os átomos de flúor. Os carbonos do anel pirrolínico C2, C3, C4 e C5 encontram-se entre 110 e 130 ppm. O sinal do carbono do grupo trifluormetil pode ser observado como um quarteto na região de 116,9 ppm e o acoplamento  $^1J_{\text{CF}_3}$  é de 288 Hz. Em campo mais alto em 36,8 ppm nota-se o sinal do C6.

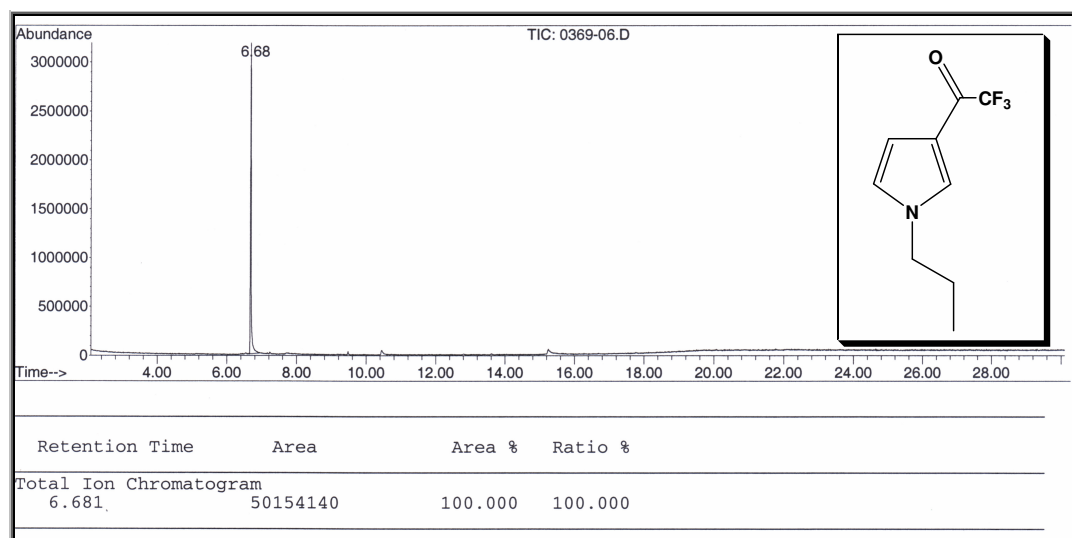


**Figura 18:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 200 MHz do composto **5b** em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 19:** Espectro de <sup>13</sup>C RMN a 100 MHz do composto **5b** em CDCl<sub>3</sub>.

O cromatograma do composto **5d** (**Figura 20**), mostra apenas o pico referente ao produto, indicando que o mesmo foi obtido com alta pureza. Os principais fragmentos observados no espectro de massas (**Figura 21**) para o composto são: o íon molecular (M<sup>+</sup>205), o pico base relativo à perda do grupo trifluormetil (M<sup>+</sup>-69) e um pico relativo à perda do grupo propila (M<sup>+</sup>-42). Os fragmentos mais prováveis do composto **5d** estão apresentados no **Esquema 25**.



**Figura 20.** Cromatograma de íons totais do composto **5d**.

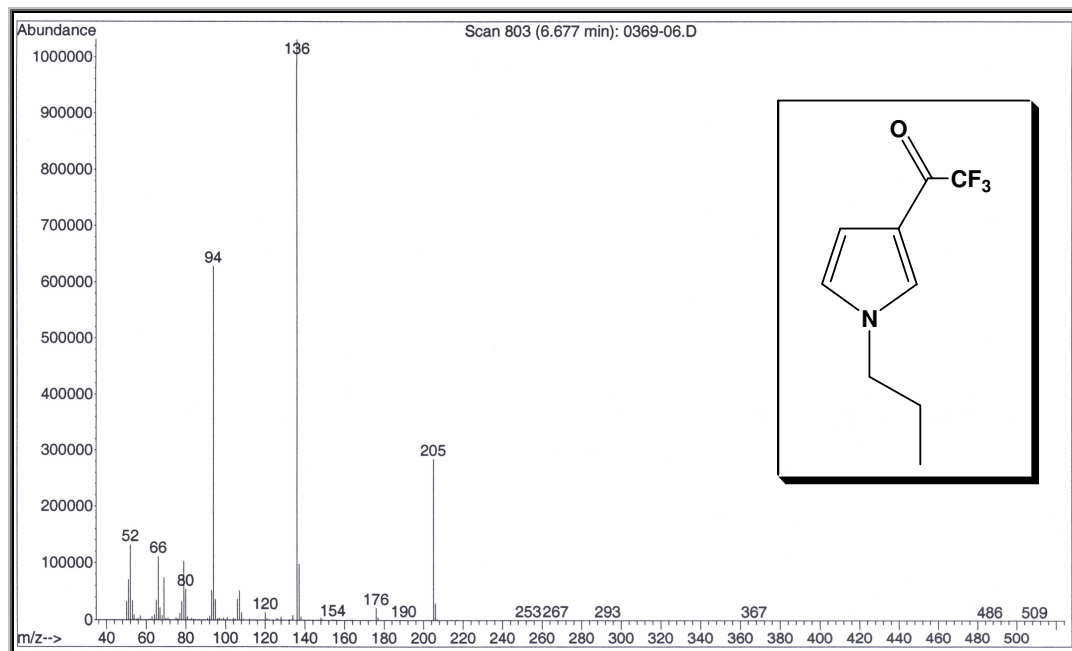
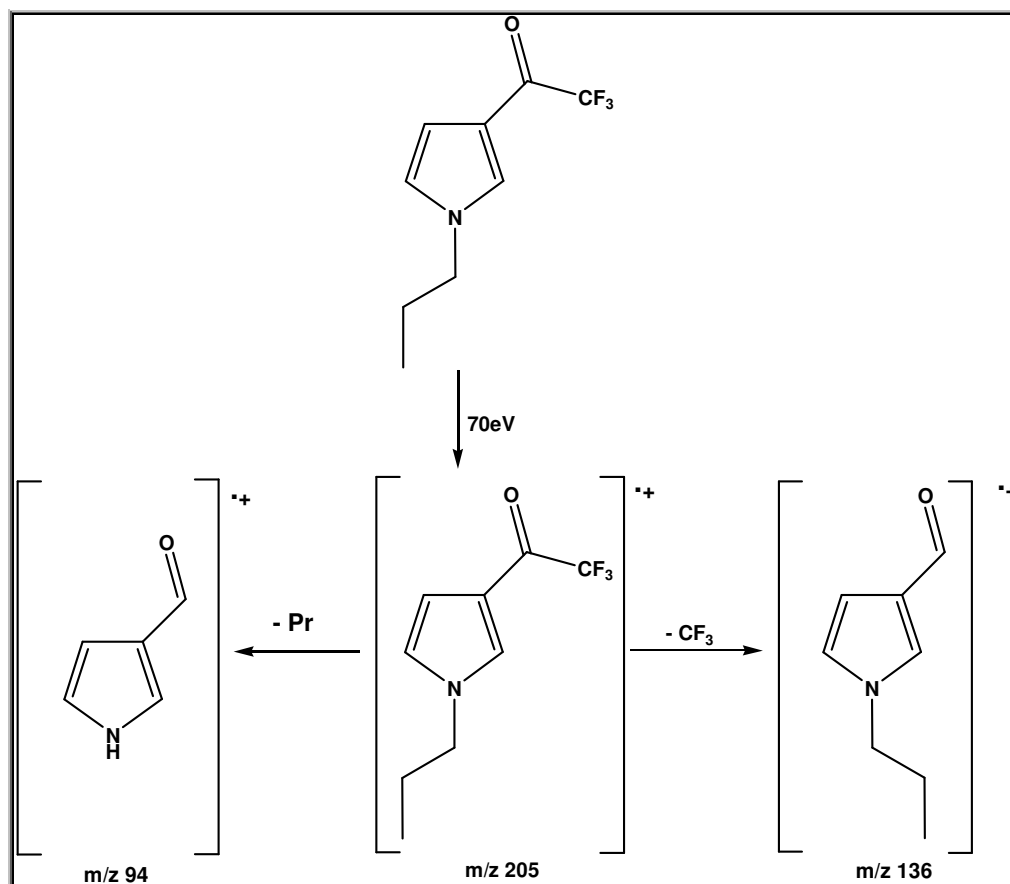


Figura 21. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5d.

Esquema 25



### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **5d** (Figura 22), observa-se um singlete em 7,4 ppm com integração relativa a um hidrogênio correspondendo ao H2. Com deslocamento de 6,7 ppm observa-se outro singlete referente ao H5. Em 66,6 ppm nota-se como um multipletto e também com integração correspondente a um hidrogênio, o sinal do H4. Em campo mais alto observam-se sinais com mutiplicidade bem definidos e característicos do grupo propila, H6, H7 e H8, respectivamente. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 23) apresenta um quarteto relativo ao carbono carbonílico em 175,2 ppm. Os carbonos pirrolínicos C2, C3, C4 e C5 encontram-se dispostos na região de 110 a 130 ppm. Em 116,9 ppm observa-se o quarteto referente ao carbono do grupo trifluormetil. Em campo mais alto encontram-se os sinais dos carbonos C6, C7 e C8, em 52,06, 24,17 e 10,87 ppm, respectivamente.

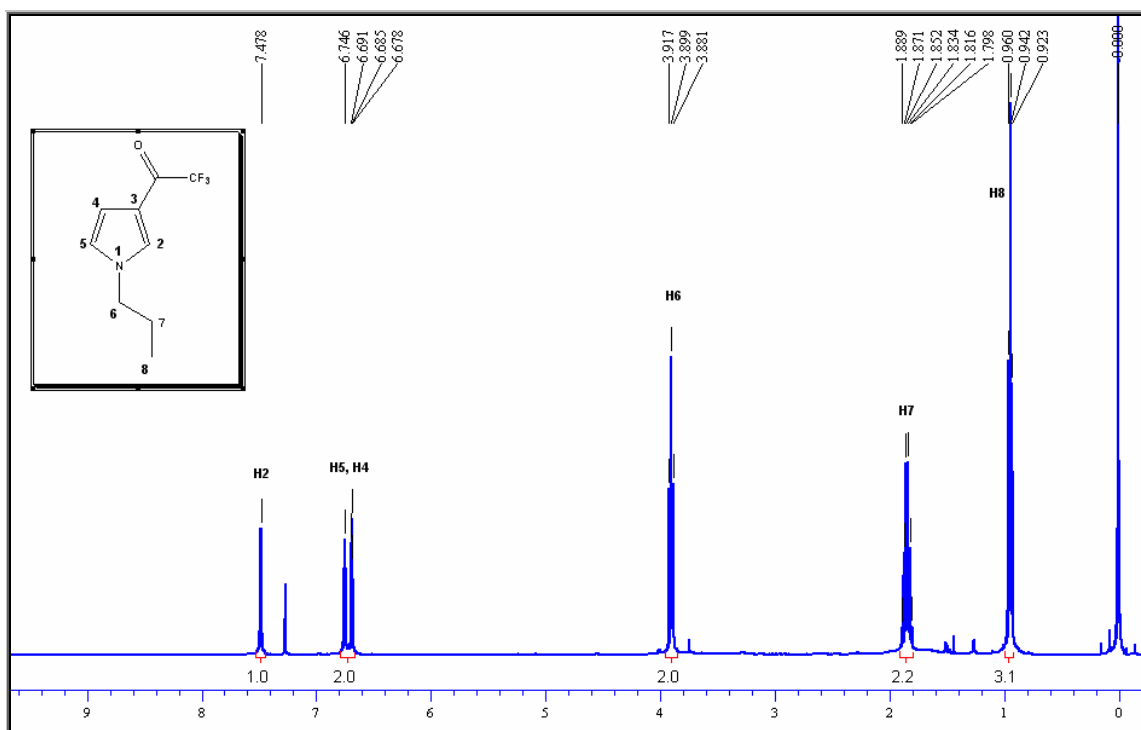
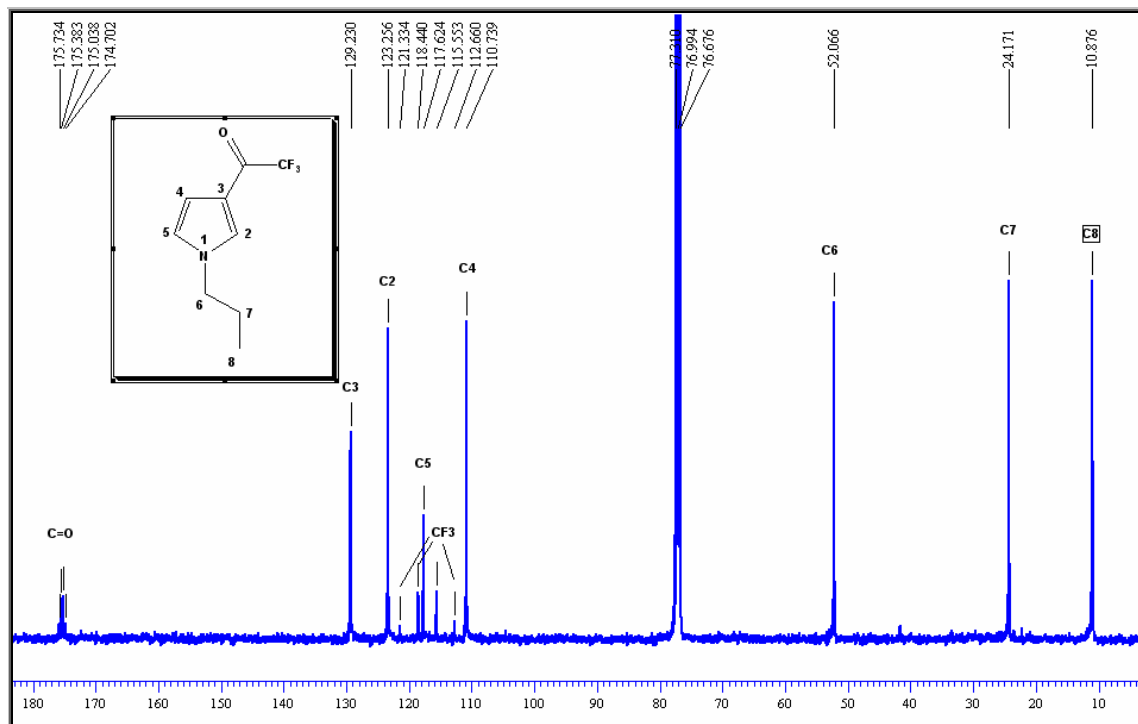


Figura 22: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5d** em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 23:** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5d** em  $\text{CDCl}_3$ .

O cromatograma do composto **5o** (**Figura 24**) é demonstrativo para a classe de pirróis obtidas a parti do uso de Aminometil Piridinas, esta série de 3 compostos (**5o**, **5p** e **5q**) também foram obtidos em alta pureza, como pode ser observado. Os principais fragmentos observados no espectro de massas para o composto (**Figura 25**) são: o íon molecular ( $\text{M}^+$ 254), o pico base relativo à perda do grupo trifluormetil ( $\text{M}^+$ -69), um pico relativo a perca do grupo trifluoracetil ( $\text{M}^+$ -97) e um pico relativo ao grupo piridin-2-metil ( $\text{M}^+$ 92). Os fragmentos mais prováveis do composto **5d** estão apresentados no **Esquema 26**.

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

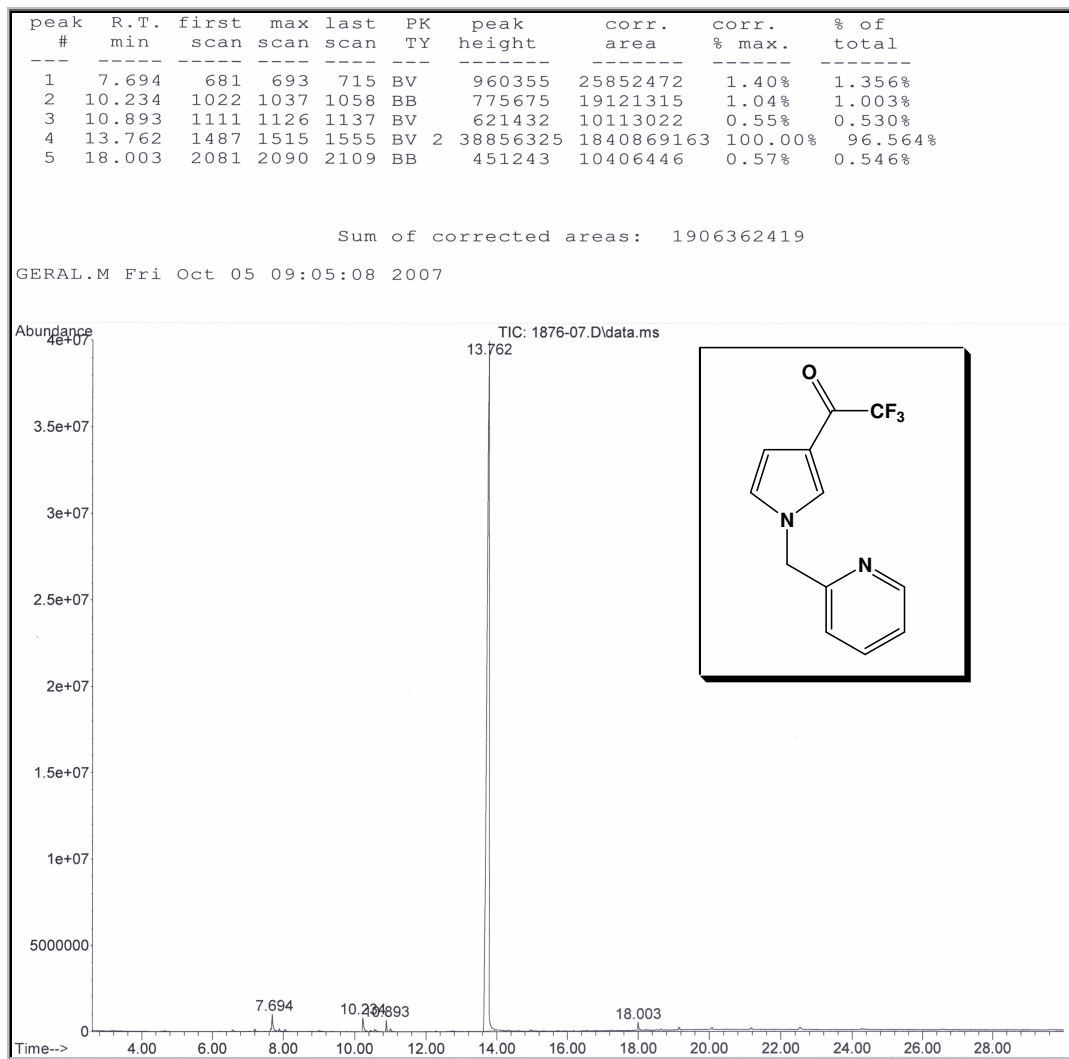


Figura 24. Cromatograma de íons totais do composto 5o.

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

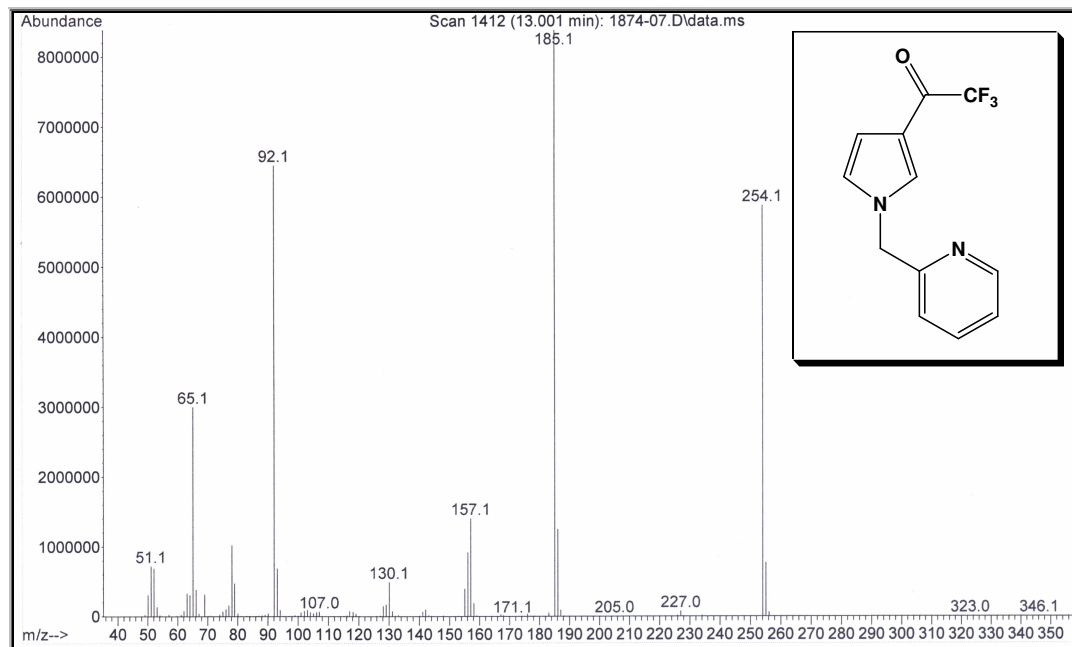
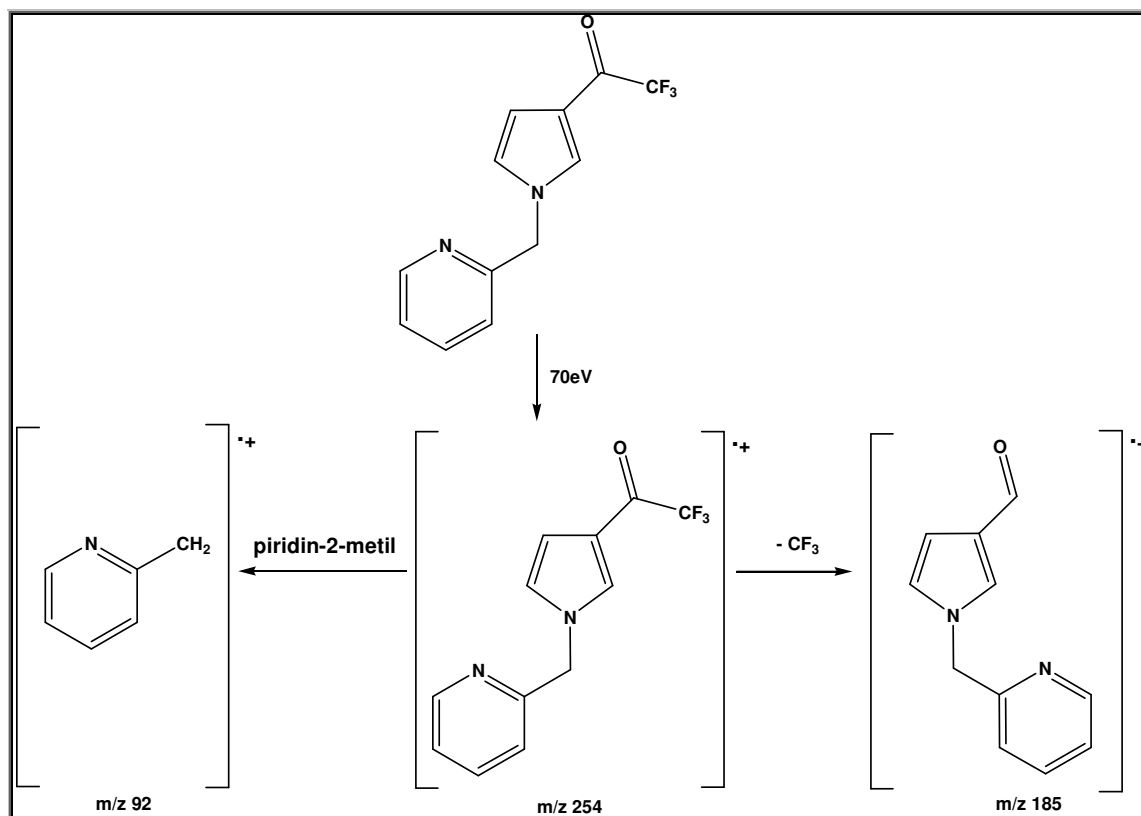


Figura 25. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5o.

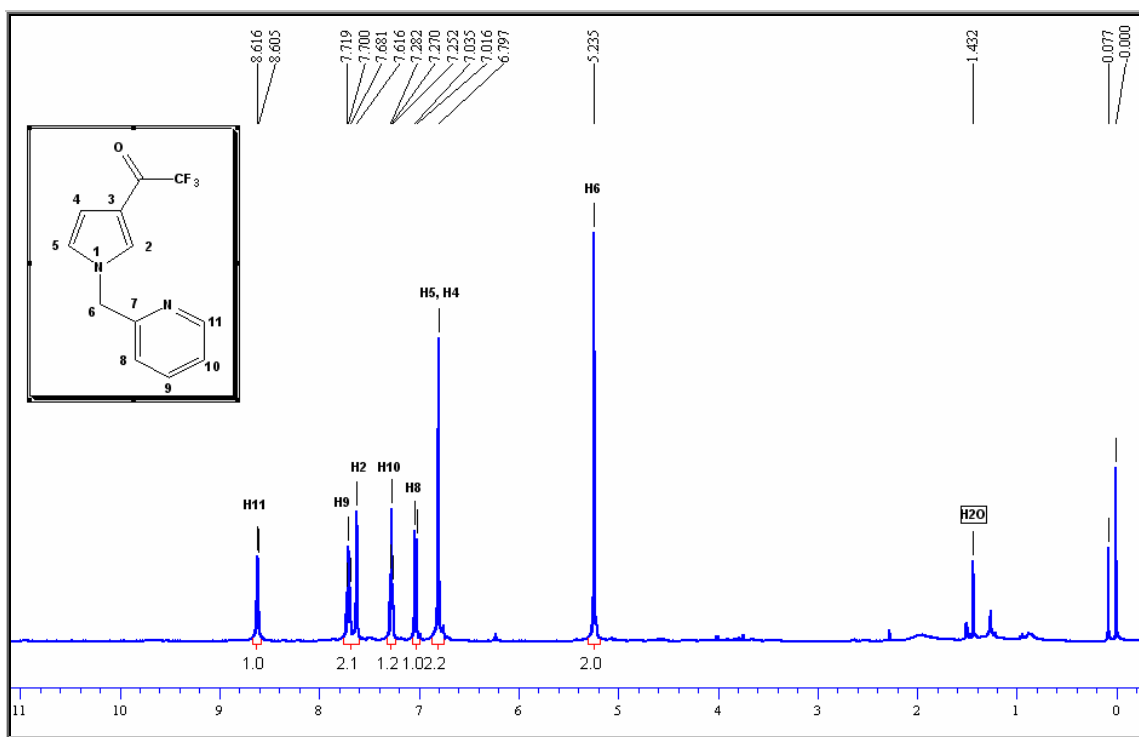
Esquema 26.





### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **5o** (Figura 26), observa-se em 8,6 ppm um dubleto com integração referente a um hidrogênio relativo ao H11. Com deslocamento químico de 7,7 ppm nota-se um tripleto com integração de um hidrogênio correspondente ao H9. O H2 aparece como um singleto em 7,6 ppm. Em 7,2 ppm o H10 aparece como um dubleto de dubletos com integração relativa a um hidrogênio. O H8 é observado como um dubleto em 7 ppm e a integração do sinal é relativa a um hidrogênio. Com deslocamento de 6,7 ppm aparecem os hidrogênios H5 e H4 como um singleto com integração relativa a dois hidrogênios. Em 5,2 ppm observa-se o sinal do H6 com integração de dois hidrogênios.



**Figura 26:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5o** em  $\text{CDCl}_3$ .

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **5o** (Figura 27) apresenta um quarteto em 175,2 ppm correspondente ao carbono carbonílico. Os sinais dos carbonos da piridina são observados na seguinte ordem: C7 em 155,2 ppm, C11 em 149,7 ppm, C9 em 137,2 ppm, C10 em 123,9 ppm, C8 em 123,1 ppm. Os carbonos relativos ao anel pirrolínico encontram-se na seguinte disposição: C3 em 129 ppm, C2 em 121,3 ppm, C5 em 118,2 ppm e C4 em 11,1 ppm. Com deslocamento químico de 55,6 ppm nota-se o sinal do C6.

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

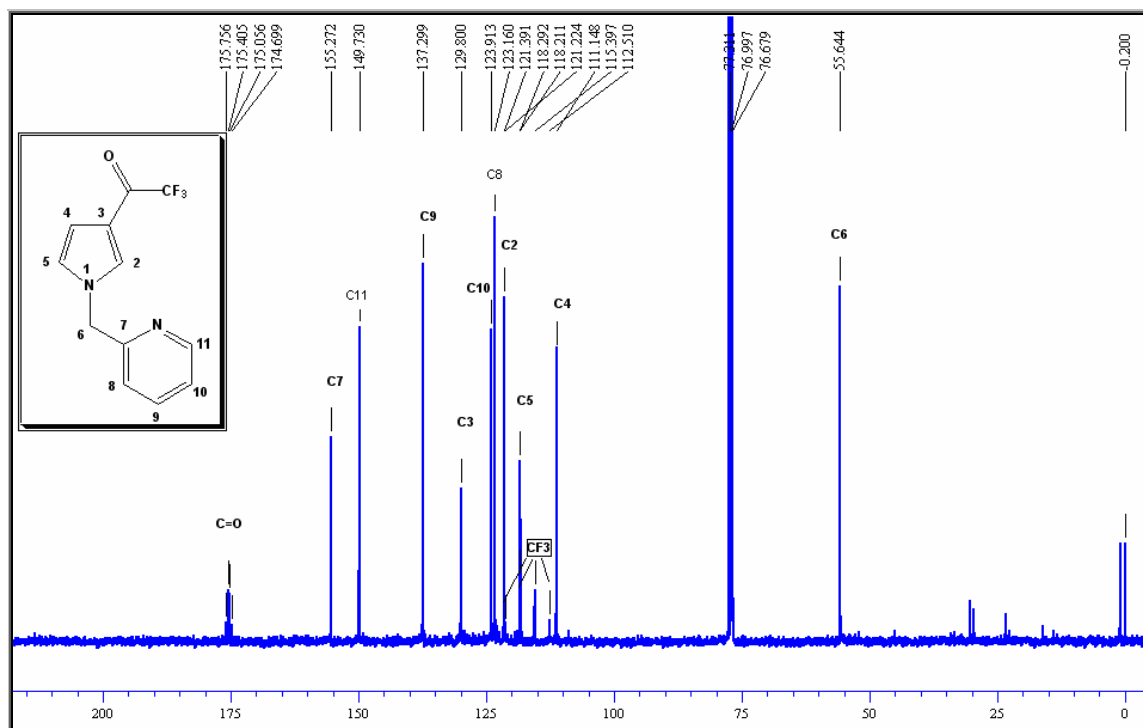


Figura 27: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5o** em  $\text{CDCl}_3$ .

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

O cromatograma do composto **5u** (Figura 28), é representativo para alguns dímeros formados nesta série quando diaminas foram utilizadas como material de partida. Observa-se que o mesmo foi obtido com alta pureza. Os principais fragmentos observados no espectro de massas para o composto (Figura 29) são: o íon molecular ( $M^+366$ ), o pico base relativo à perda do grupo trifluormetil ( $M^+-69$ ) e um pico relativo ao 1-metil-3-trifluoracetilpirrol ( $M^+177$ ).

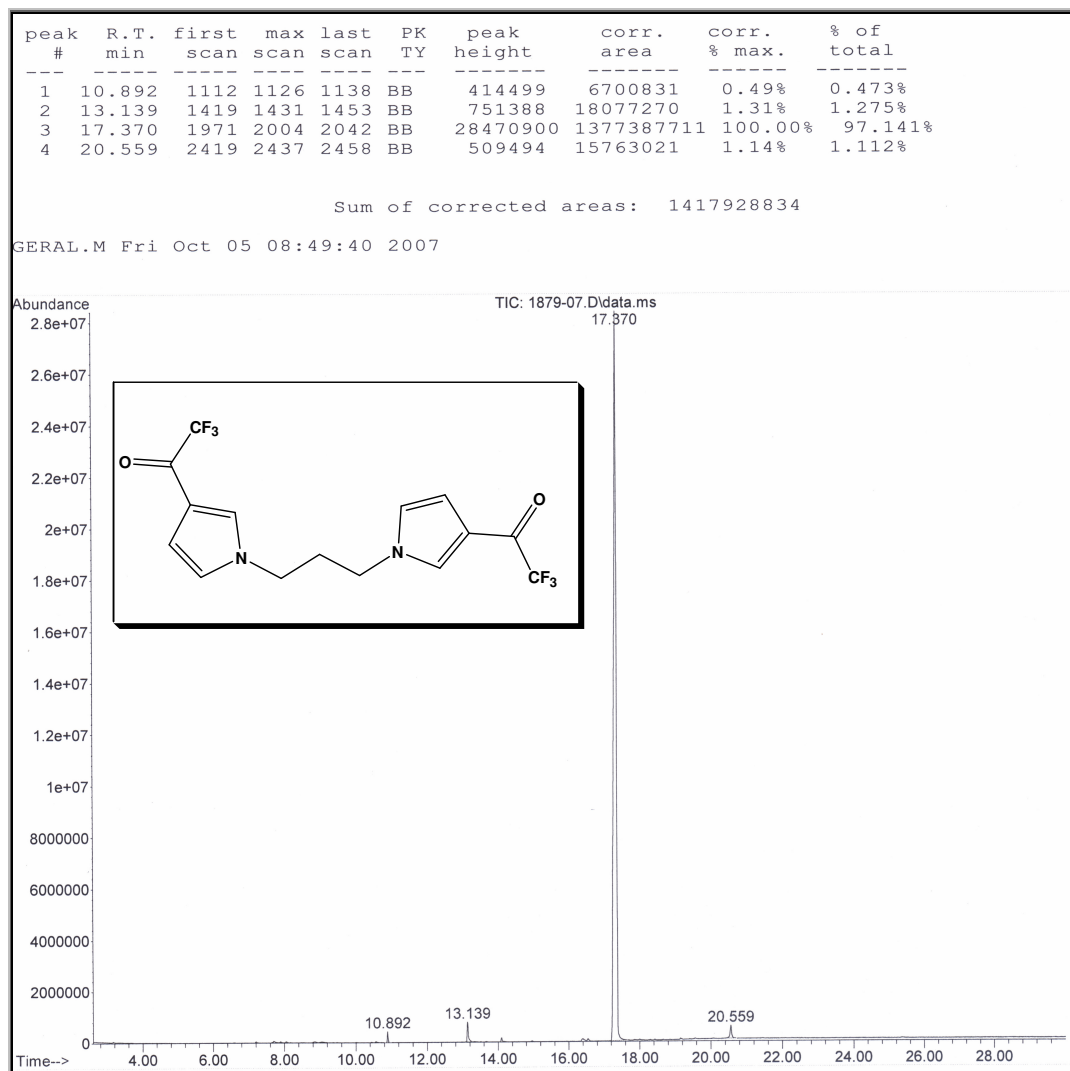
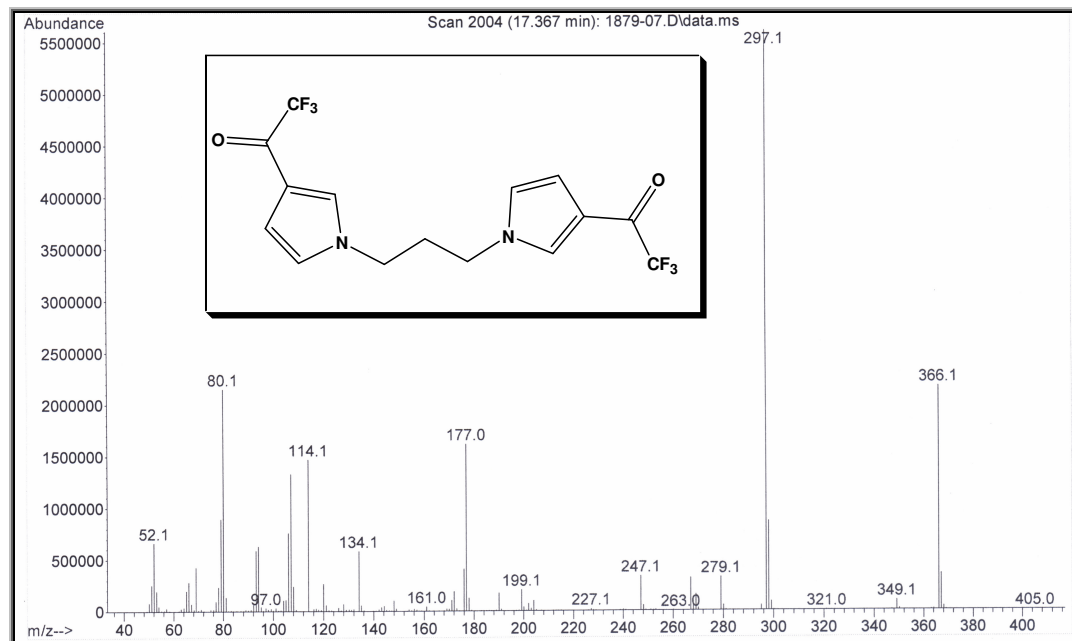


Figura 28. Cromatograma de íons totais do composto **5u**.



**Figura 29.** Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto **5u**.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **5u** (**Figura 30**), observa-se um singlete em 7,4 ppm com integração relativa a um hidrogênio correspondendo ao H2. Com deslocamento de 6,7 ppm observa-se outro singlete referente ao H5. Em 66,6 ppm nota-se como um multipletto e também com integração correspondente a um hidrogênio, o sinal do H4. Em campo mais alto observam-se sinais com multiplicidade bem definidos referentes aos H6 e H7, respectivamente. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 31**) apresenta um quarteto relativo ao carbono carbonílico em 175,2 ppm. Os carbonos pirrolínicos C2, C3, C4 e C5 encontram-se dispostos na região de 110 a 130 ppm. Em 116,9 ppm observa-se o quarteto referente ao carbono do grupo trifluormetil. Em campo mais alto encontram-se os sinais dos carbonos C6 e C7, em 46,8 e 31,5, respectivamente.

### 3. Apresentação e Discussão dos Resultados

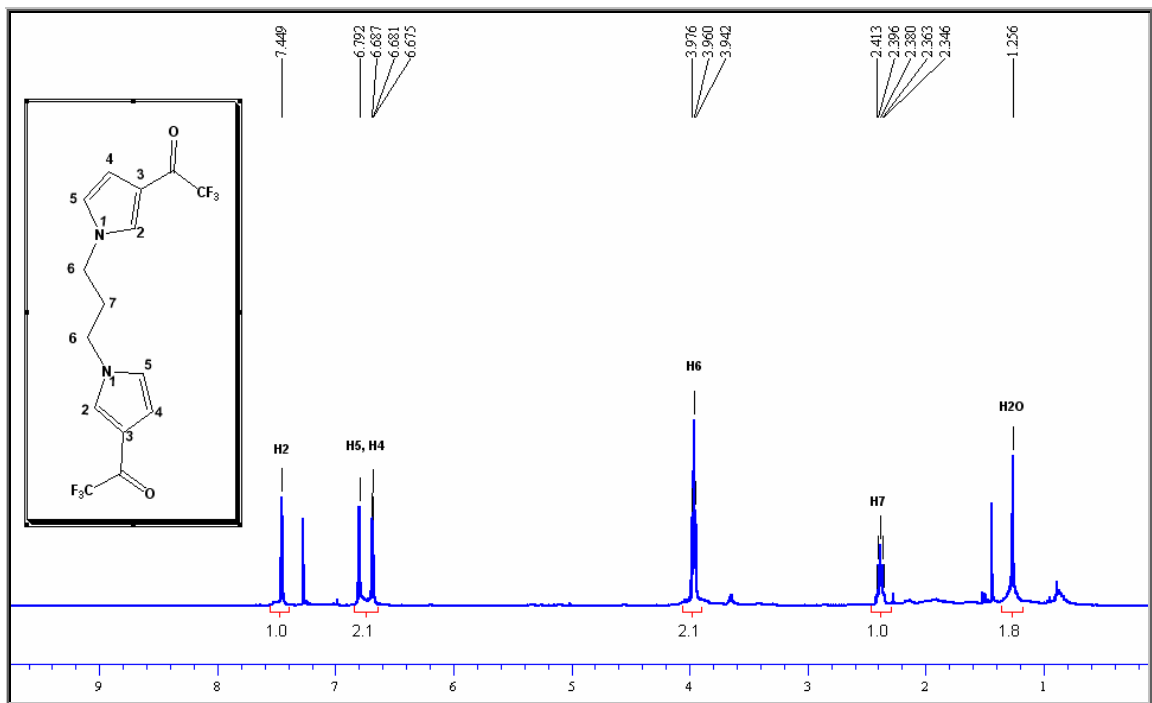


Figura 30: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5u** em  $\text{CDCl}_3$ .

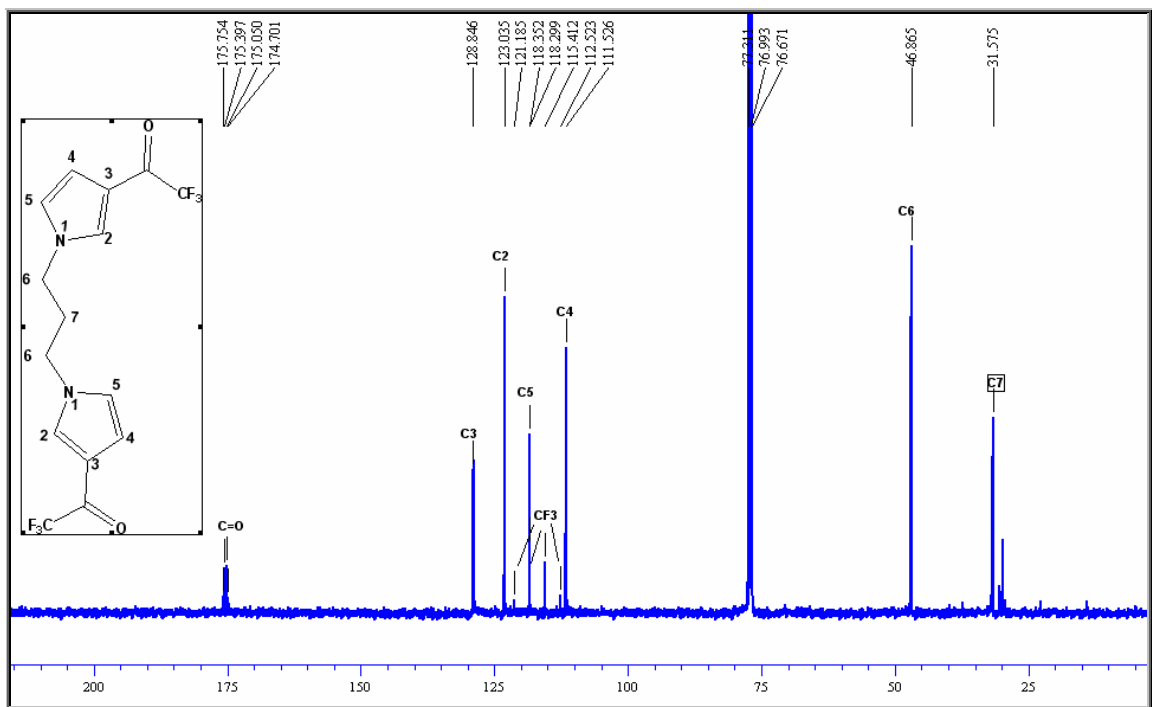


Figura 31: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5u** em  $\text{CDCl}_3$ .

## **CONCLUSÕES**

---

## 4. CONCLUSÕES

Baseando-se nos objetivos propostos inicialmente para este trabalho e a partir da análise da Apresentação e Discussão dos Resultados conclui-se que:

- Este trabalho mostrou uma rota sintética simples, em um único passo reacional para a obtenção de 3-trifluoracetilpirróis *N*-substituídos utilizando-se como material de partida o 3-trifluoracetil-4,5-diidrofurano e aminas primárias. Através de pesquisa detalhada na literatura disponível, pode-se concluir que a série de pirróis sintetizada é inédita.
- A metodologia desenvolvida neste trabalho permitiu a introdução de um grande e variado número de substituintes, especialmente *N*-substituintes hidroxilados, sem necessidade de proteger a função álcool.
- Os baixos rendimentos apresentados são provavelmente devido a parcial solubilidade dos pirróis em água, além de serem considerados comuns para este tipo de reação.
- Em testes preliminares, alguns pirróis sintetizados neste estudo, mostraram elevada atividade citotóxica em ensaios utilizando *Artemia salina*.

---

**MATERIAIS UTILIZADOS E  
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**



## **5. MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **5.1. Métodos de Identificação e Determinação de Pureza**

#### **5.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros BRUKER DPX 200 MHz e BRUKER DPX 400 MHz. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de  $^1\text{H}$ ), e clorofórmio deuterado (para espectros de  $^{13}\text{C}$ ). As amostras foram analisadas em tubos de 5mm.

Os parâmetros experimentais dos equipamentos para aquisição dos espectros dos compostos sintetizados, em geral, foram:

Espectrômetro BRUKER DPX-200: SF 200,13 MHz para  $^1\text{H}$  e 50,32MHz para  $^{13}\text{C}$ , largura do pulso  $90^\circ$ ,  $9,0\mu\text{s}$  ( $^1\text{H}$ ) e  $19,5\mu\text{s}$  ( $^{13}\text{C}$ ); tempo de aquisição 3,9s ( $^1\text{H}$ ) e 2,8s ( $^{13}\text{C}$ ); janela espectral 965 Hz ( $^1\text{H}$ ) e 5000 Hz ( $^{13}\text{C}$ ); número de varreduras 8-32 para  $^1\text{H}$  e 2000-20000 para  $^{13}\text{C}$ , dependendo do composto; número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,128875 ( $^1\text{H}$ ) e 0,179994 ( $^{13}\text{C}$ ); temperatura 300K.

Espectrômetro BRUKER DPX-400: SF 400,13 MHz para  $^1\text{H}$  e 100,62MHz para  $^{13}\text{C}$ , largura do pulso  $90^\circ$ ,  $8,0\mu\text{s}$  ( $^1\text{H}$ ) e  $13,7\mu\text{s}$  ( $^{13}\text{C}$ ); tempo de aquisição 6,5s ( $^1\text{H}$ ) e 7,6s ( $^{13}\text{C}$ ); janela espectral 965 Hz ( $^1\text{H}$ ) e 5000 Hz ( $^{13}\text{C}$ ); número de varreduras 8-32 para  $^1\text{H}$  e 2000-20000 para  $^{13}\text{C}$ , dependendo do composto; número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,6777065 ( $^1\text{H}$ ) e 0,371260 ( $^{13}\text{C}$ ); temperatura 300K.

#### **5.1.2. Espectroscopia de Massas**

As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso HP 6890 acoplado a um espectrômetro de massas HP 5973 (CG/EM), com injetor automático HP 6890. coluna HP-5Ms (Crosslinked 5% de Ph ME Siloxane) – temperatura máxima de  $325^\circ\text{C}$  – (30m x 0,30mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ). Fluxo de gás Hélio de 2mL/min, pressão de 5,0psi. Temperatura do injetor  $250^\circ\text{C}$ . Seringa de 10 $\mu\text{L}$  com

injeção de 1µL. Temperatura inicial do forno 70°C/min. E após aquecimento de 12°C/min até 280°C. para a fragmentação dos compostos foi utilizado 70eV no espectrômetro de massas.

As análises mencionadas acima foram realizadas, nos respectivos aparelhos, pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

### **5.1.3. Massa de Alta Resolução**

Os espectros de massas de alta resolução ESI(Eletron Spray Ionization) foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, a partir de um espectrômetro de massa LC-MS Bruker Daltonics MicroTOF com analisador Time of Flight. Foi utilizado nitrogênio como gás secante a 180°C. As soluções das amostras foram introduzidas via infusão direta.

### **5.1.4. Solventes e Reagentes**

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>59</sup> Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados, quando se fazia necessário.

Foram utilizadas placas para cromatografia em camada delgada para a identificação dos compostos, de alumina e/ou sílica gel. Como métodos de revelação foram utilizados cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

As colunas cromatográficas para purificação foram realizadas com alumina básica, usando éter dietílico como eluente.

## **5.2. Procedimentos Experimentais**

### **5.2.1. Procedimento geral de Síntese do 3-trifluoracetil-4,5-diidrofurano(2)<sup>20</sup>:**

Importante ressaltar que todo material utilizado foi cuidadosamente seco em estufa por várias horas, ou flambado para evitar a formação de vapores ácidos que induzem a polimerização.

---

<sup>59</sup> Perrin, D.; Armarengo, W. L. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, New York.

Uma mistura do enoléter, neste caso, 2,3-diidrofurano com piridina previamente seca foi adicionada lentamente sobre uma mistura de anidrido trifluoracético em diclorometano seco, resfriada a 0°C com banho de gelo, e sob forte agitação. Após término da adição, a reação foi deixada sob agitação por 16 horas. Adicionou-se água destilada a mistura reacional. As fases foram separadas em funil de extração, sendo que extraiu-se a fase aquosa duas vezes com diclorometano e lavou-se a fase orgânica duas vezes com água destilada. Esta última foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e o solvente retirado em rotaevaporador. O produto foi obtido como um óleo incolor, não havendo necessidade de purificação.

**3-trifluoracetil-4,5-diidrofurano (2):** Rendimento 90-95%

### 5.2.2. Procedimento geral de Síntese de 3-Trifluoracetil-Pirrolis-N-Substituídos

Em um balão de 50 mL e uma boca, a temperatura ambiente e sob agitação magnética, foi dissolvido 3mmol (0,498g) do 3-trifluoracetil-4,5-diidrofurano (**2**) em 5mL de diclorometano. Uma quantidade equimolar da amina foi adicionada, e após um período de 30 minutos uma solução contendo 1,5 equivalentes de PCC em 5 mL de diclorometano foi adicionada, e o sistema colocado sob refluxo por 3 horas. Após este tempo de reação, o solvente foi evaporado e o bruto restante no balão foi dissolvido em solução 1M de hidróxido de sódio. Para extrair o produto da fase aquosa usou-se éter dietílico (3x50mL). A fase orgânica foi lavada 2 vezes com solução de hidróxido de sódio(1M) (2x50mL) e mais uma vez com água destilada(50mL). A fase orgânica, depois de seca com sulfato de magnésio, foi passada em coluna cromatográfica tendo como fase estacionária alumina básica (60g aproximadamente) e uma pequena camada superior de carvão ativo. A coluna foi eluída com éter dietílico(50mL). O solvente foi retirado em rotaevaporador. Foram obtidos:

**1H-3-Trifluoracetilpirrol (5a):** sólido branco. Rendimento: 28%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 9,1 (s, 1H, H1); 7,6 (d, 1H, *J* = 1,2 Hz, H2); 6,8 (m, 1H, H5); 6,8 (s, 1H, H4). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** 176 (qua, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 35,1 Hz, C=O); 127,3 (C3); 120,5 (C2); 116,9 (qua, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 288,85 Hz, CF<sub>3</sub>); 118,3 (C5), 110,2 (C4). **HRMS-ESI *m/z*** calc. para C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>NO: [M + H]<sup>+</sup> 164,0321. Encontrado: 164,0320.

**1-Metil-3-trifluoracetilpirrol (5b):** óleo marrom; Rendimento: 36%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz):** 7,4 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,6 (s, 1H, H4); 3,7 (s, 1H, H6). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,0 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 35,3$  Hz, C=O); 130,1 (C3); 124,3 (C2); 117,8 (C5), 116,9 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 288,7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,9 (C4), 36,8 (C6).

**1-Etil-3-trifluoracetilpirrol (5c):** óleo marrom. Rendimento: 41%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,7 (m, 1H, H4); 4,0 (qua, 1H,  $J = 7,6$  Hz, H6); 1,4 (t, 1H,  $J = 14,8$  Hz, H7). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,1 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 35,3$  Hz, C=O); 128,6 (C3); 122,8 (C2); 117,6 (C5); 116,9 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 289,4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,7 (C4); 45,0 (C6); 15,9 (C7). **HRMS-ESI  $m/z$  calc.** para  $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}$ :  $[\text{M} + \text{H}]^+$  192,0636. Encontrado: 192,0627.

**1-Propil-3-trifluoracetilpirrol (5d):** óleo marrom. Rendimento: 46%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):** 7,4 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,6 (m, 1H, H4); 3,8 (t, 1H,  $J = 14,4$  Hz, H6); 1,8 (sex, 1H,  $J = 7,2$  Hz, H7); 0,9 (t, 1H,  $J = 14,8$  Hz, H8). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 34,5$  Hz, C=O); 129,2 (C3); 123,2 (C2); 117,6 (C5); 116,9 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 288,7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,7 (C4); 52 (C6); 24,1 (C7); 10,8 (C8). **HRMS-ESI  $m/z$  calc.** para  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}$ :  $[\text{M} + \text{H}]^+$  206,0792. Encontrado: 206,0780.

**1-iso-Propil-3-trifluoracetilpirrol (5e):** óleo marrom. Rendimento: 52%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H2); 6,7 (m, 1H, H5 e H4); 4,3 (sep, 1H,  $J = 13,6$  Hz, H6); 1,5 (d, 1H,  $J = 6,8$  Hz, H7). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 34,4$  Hz, C=O); 127 (C3); 121,1 (C2); 117,4 (C5); 117 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 289,6$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,7 (C4), 52,1 (C6); 23,4 (C7). **HRMS-ESI  $m/z$  calc.** para  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}$ :  $[\text{M} + \text{H}]^+$  206,0792. Encontrado: 206,0786.

**1-Alil-3-trifluoracetilpirrol (5f):** óleo marrom. Rendimento: 43%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz):** 7,4 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,7 (s, 1H, H4); 5,9 (m, 1H, H7); 5,2 (dd, 1H,  $J = 10,2$  Hz,  $J = 17$  Hz, H8); 4,5 (d, 1H,  $J = 5,6$  Hz, H6). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 35,5$  Hz, C=O); 132,1 (C7); 129,2 (C3); 123,4 (C2); 119,3 (C8); 117,9 (C5); 116,9 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 288,9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,9 (C4), 52,6 (C6). **HRMS-ESI  $m/z$  calc.** para  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}$ :  $[\text{M} + \text{H}]^+$  204,0636. Encontrado: 204,0629.

**1-(Etan-1-ol-2-il)-3-trifluoracetilpirrol (5g):** óleo marrom. Rendimento: 20%. **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H2); 6,7 (m, 2H, H5 e H4); 4 (t, 1H,  $J = 9,2$  Hz, H6); 3,9 (t, 1H,  $J = 9,2$  Hz, H7). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):** 175,4 (qua,  $^2J_{\text{CF}} = 35,7$  Hz, C=O); 130,1 (C3); 123,8 (C2); 117,8 (C5); 116,9 (qua,  $^1J_{\text{CF}} = 288,8$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 110,9 (C4), 61,8 (C6); 52,5 (C7).

**1-(Propan-1-ol-3-il)-3-trifluoracetilpirrol (5h):** óleo marrom. Rendimento: 45%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 6,7 (m, 2H, H<sub>5</sub> e H<sub>4</sub>); 4,1 (s, 1H, H<sub>8</sub>); 3,6 (s, 1H, H<sub>6</sub>); 2 (s, 1H, H<sub>7</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** 175,3 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34,5 Hz, C=O); 129,5 (C<sub>3</sub>); 123,4 (C<sub>2</sub>); 117,7 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289 Hz, CF<sub>3</sub>); 110,9 (C<sub>4</sub>); 58,5 (C<sub>8</sub>); 46,8 (C<sub>6</sub>); 33,2 (C<sub>7</sub>). **HRMS-ESI m/z calc.** para C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>: [M + H]<sup>+</sup> 222,0742. Encontrado: 222,0738.

**1-(Propan-2-ol-1-il)-3-trifluoracetilpirrol (5i):** óleo marrom. Rendimento: 56%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 6,7 (m, 2H, H<sub>5</sub> e H<sub>4</sub>); 4,1 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 3,8 (m, 1H, H<sub>6</sub>); 1,2 (d, 1H, J = 6 Hz, H<sub>8</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** 175,4 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33,8 Hz, C=O); 130,3 (C<sub>3</sub>); 124,2 (C<sub>2</sub>); 117,7 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289 Hz, CF<sub>3</sub>); 110,6 (C<sub>4</sub>); 67,1 (C<sub>7</sub>); 57,3 (C<sub>6</sub>); 20,3 (C<sub>8</sub>).

**1-(Butan-1-ol-2-il)3-trifluoracetilpirrol (5j):** óleo marrom. Rendimento: 54%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 6,7 (s, 2H, H<sub>5</sub> e H<sub>4</sub>); 3,9 (s, 1H, H<sub>6</sub>); 3,83 (m, 1H, H<sub>7</sub>); 1,8 (m, 1H, H<sub>8</sub>); 0,8 (t, 1H, J = 14,8 Hz, H<sub>9</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 175,3 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 35,1 Hz, C=O); 128,9 (C<sub>3</sub>); 121,8 (C<sub>2</sub>); 117,3 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289 Hz, CF<sub>3</sub>); 110,6 (C<sub>4</sub>); 64,8 (C<sub>7</sub>); 64,7 (C<sub>6</sub>); 24,3 (C<sub>8</sub>).

**1-(2,2-Dimetil-etan-1-ol-2il)-3-trifluoracetilpirrol (5l):** óleo marrom. Rendimento: 41%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,6 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 6,9 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 6,7 (m, 2H, H<sub>4</sub>); 3,6 (s, 2H, H<sub>7</sub>); 1,5 (s, 6H, H<sub>8</sub>). **RMN<sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>, 100MHz):** 175,4 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 35 Hz, C=O); 127,5 (C<sub>3</sub>); 121 (C<sub>2</sub>); 117,3 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289 Hz, CF<sub>3</sub>); 110,5 (C<sub>4</sub>); 70,4 (C<sub>7</sub>); 60,2 (C<sub>6</sub>); 24,5 (C<sub>8</sub>).

**1-(Benzil)-3-trifluoracetilpirrol (5m):** óleo marrom. Rendimento: 55%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,5 (s, 1H, H<sub>2</sub>); 7,2 (m, 5H, Anel); 6,7 (s, 1H, H<sub>5</sub>); 6,7 (s, 1H, H<sub>4</sub>); 5,1 (s, 1H, H<sub>6</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):** 175,3 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34,8 Hz, C=O); 135,4 (C<sub>7</sub>); 129 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>); 128,4 (C<sub>3</sub>); 127,3 (C<sub>10</sub>); 123,6 (C<sub>2</sub>); 118 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 288,7 Hz, CF<sub>3</sub>); 111,1 (C<sub>4</sub>); 54,1 (C<sub>6</sub>). **HRMS-ESI m/z calc.** para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO: [M + H]<sup>+</sup> 254,0792. Encontrado: 254,0786.

**1-(Fenetil)-3-trifluoracetilpirrol (5n):** óleo marrom. Rendimento: 50%. **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,1 (m, 6H, H<sub>2</sub> e Anel); 6,70 (s, 1H, H<sub>5</sub>); 6,58 (s, 1H, H<sub>4</sub>); 4,15 (t, 1H, J = 14 Hz, H<sub>6</sub>); 3 (t, 1H, J = 14 Hz, H<sub>7</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** 175,1 (qua, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34,8 Hz, C=O); 136,9 (C<sub>8</sub>); 129,3 (C<sub>3</sub>); 128,6 (C<sub>9</sub>); 128,4 (C<sub>10</sub>); 126,9 (C<sub>11</sub>); 123,2 (C<sub>2</sub>); 117,5 (C<sub>5</sub>); 116,9 (qua, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 289,4 Hz, CF<sub>3</sub>); 110,7 (C<sub>4</sub>); 51,9 (C<sub>6</sub>); 37,5 (C<sub>7</sub>). **HRMS-ESI m/z calc.** para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NO: [M + H]<sup>+</sup> 268,0949. Encontrado: 268,0954.

**1-(2-Metilpiridin)-3-trifluoracetilpirrol (5o):** óleo marrom. Rendimento: 47%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 8,6 (d, 1H,  $J = 4,4$  Hz, H11); 7,7 (t, 1H,  $J = 15,2$  Hz, H9); 7,6 (s, 1H, H2); 7,2 (t, 1H,  $J = 12$  Hz, H10); 7 (d, 1H,  $J = 7,6$  Hz, H8); 6,7 (s, 2H, H5 e H4); 5,2 (s, 1H, H6). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 34,9$  Hz, C=O); 155,2 (C7); 149,7 (C8); 137,2 (C9); 129,8 (C3); 123,9 (C10); 123,1 (C11); 121,3 (C2); 118,2 (C5); 116,8 (qua,  $^1J_{CF} = 281,4$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,1 (C4); 55,6 (C6).

**1-(3-Metilpiridin)-3-trifluoracetilpirrol (5p):** óleo marrom. Rendimento: 51%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 8,6 (d, 1H,  $J = 4,4$  Hz, H10); 8,5 (s, 1H, H11); 7,5 (s, 1H, H2); 7,4 (d, 1H,  $J = 8$ Hz, H8); 7,3 (m, 1H, H9); 6,7 (s, 1H, H5); 6,7 (m, 1H, H4); 5,1 (s, 1H, H6). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** 175,1 (qua,  $^2J_{CF} = 34,7$  Hz, C=O); 149,8 (C11); 148,5 (C10); 134,8 (C8); 131,2 (C7); 129,2 (C3); 123,8 (C9); 123,4 (C2); 118,3 (C5); 116,7 (qua,  $^1J_{CF} = 288,8$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,4 (C4); 51,4 (C6).

**1-(4-Metilpiridin)-3-trifluoracetilpirrol (5q):** óleo marrom. Rendimento: 39%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 8,6 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, H9); 7,5 (s, 1H, H2); 7,0 (d, 1H,  $J = 5,2$  Hz, H8); 6,8 (s, 1H, H5); 6,7 (m, 1H, H4); 5,1 (s, 1H, H6). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 35,5$  Hz, C=O); 150,2 (C9); 144,8 (C7); 129,5 (C3); 123,8 (C2); 121,4 (C8); 118,5 (C5); 116,7 (qua,  $^1J_{CF} = 288,5$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,5 (C4); 52,7 (C6). **HRMS-ESI  $m/z$  calc. para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O:** [M + H]<sup>+</sup> 255,0745. Encontrado: 255,0747.

**1-(Etan-2-dimetilamino-1-il)-3-trifluoracetilpirrol(5r):** óleo marrom. Rendimento: 25%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 7,5 (s, 1H, H2); 6,7 (m, 2H, H5 e H4); 4 (t, 2H,  $J = 3,2$ Hz, H6); 2,6 (t, 2H,  $J = 3,1$ Hz, H7); 2,2 (s, 6H, H8). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 35$  Hz, C=O); 129,6 (C3); 123,5 (C2); 117,8 (C5); 116,9 (qua,  $^1J_{CF} = 288$  Hz, CF<sub>3</sub>); 110,7 (C4); 59,6 (C6); 48,5 (C7); 45,4 (C8).

**1-(Etan-2-dietilamino-1-il)-3-trifluoracetilpirrol(5s):** óleo marrom. Rendimento: 41%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 7,5 (s, 1H, H2); 6,7 (m, 2H, H5 e H4); 3,9 (t, 2H,  $J = 3,2$ Hz, H6); 2,7 (t, 2H,  $J = 3,2$ Hz, H7); 2,5 (q, 4H,  $J = 1,7$ Hz, H8); 0,9 (t, 6H,  $J = 3,6$ Hz, H9). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 35$  Hz, C=O); 129,9 (C3); 123,6 (C2); 117,6 (C5); 116,2 (qua,  $^1J_{CF} = 288$  Hz, CF<sub>3</sub>); 110,5 (C4); 53,8 (C6); 49,4 (C7); 47,3 (C8); 11,8 (C9).

**1,2-Bis-3-trifluoracetilpirrol-1-il-etano (5t):** óleo marrom. Rendimento: 27%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,1 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,5 (m, 1H, H4); 4,2 (s, 2H, H6). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 35$  Hz, C=O); 128,8 (C3); 122,8 (C2); 118,8 (C5); 116,7 (qua,  $^1J_{CF} = 288$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,9 (C4); 521,1 (C6).

**1,3-Bis-3-trifluoracetilpirrol-1-il-propano (5u):** sólido branco. Rendimento: 46%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz):** 7,4 (s, 1H, H2); 6,7 (s, 1H, H5); 6,6 (m, 1H, H4); 3,9 (t, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H6); 2,3 (qui, 1H,  $J = 7,1$  Hz, H7). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 34,7$  Hz, C=O); 128,8 (C3); 123 (C2); 118,3 (C5); 116,8 (qua,  $^1J_{CF} = 288,7$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,5 (C4), 46,8 (C6); 31,5 (C7). **HRMS-ESI  $m/z$  calc. para C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:** [M + H]<sup>+</sup> 367,0881. Encontrado: 367,0876.

**1,4-Bis-3-trifluoracetilpirrol-1-il-butano (5v):** óleo marrom. Rendimento: 34%. **RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz):** 7,4 (s, 1H, H2); 6,7 (m, 1H, H5); 6,6 (m, 1H, H4); 3,9 (m, 2H, H6); 1,8 (m, 2H, H7). **RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** 175,2 (qua,  $^2J_{CF} = 35$  Hz, C=O); 128,8 (C3); 123,8 (C2); 118 (C5); 116,7 (qua,  $^1J_{CF} = 289$  Hz, CF<sub>3</sub>); 111,2 (C4); 49,7 (C6); 27,9 (C7).

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



## 6. Referências Bibliográficas

1. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Pergamon Press: Oxford, 1996; Vol 2, p xv.
2. Morales, G. O.; Méndez, F.; Miranda, D. L. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4515.
3. Das, B.; Chowdhury, N.; Damodar, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2867.
4. Misra, N. C.; Panda, K.; Ila, H.; Junjappa, H. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1246.
5. Pridmore, S. J.; Slatford, P. A.; Aurélie, D.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5115.
6. Marcotte, F. A.; Lubell, W. D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2601.
7. McLeod, M.; Boudreault, N.; Leblanc, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1180
8. Huang, X.; Shen, R.; Zhang, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1534.
9. Larionov, O. V.; Meijere, A. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5809.
10. Pavri, N. P.; Trudell, M. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2649.
11. Minetto, G.; Raveglia, L. F.; Segal, A.; Taddei, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5277.
12. Binder, J.; Kirsch, F. S. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2151.
13. Yuan, X.; Xu, X.; Zhou, X.; Yuan, J.; Mai, L.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1510.
14. Dieter, R. K.; Yu, H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2283.
15. Korotchenko, N. V.; Shastin, V. A.; Nenajdenko, G. V., Balenkova, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7519.
16. Kondratov, S.; Gerus, I. I.; Furmanova, M. V.; Vdovenko, S. I.; Kukhar, V. P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7246.
17. Andrew, R.; Mellor, M. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7267.
18. Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Sinhorin, A. P.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 391.
19. Druzhinin, S. V.; Balenkova, E. S.; Nenajdenko, V. G. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7753.
20. Colla, A.; Martins, M. A. P.; Clar, G.; Krimmer, S; Fisher, P. *Synthesis* **1991**, *6*, 483.

21. Lin, P.; Jiang, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3635.
22. Zanatta, N.; Schneider, J. M. F. M.; Schneider, P.; Wouters, A. D.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Wessjohann, L. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6996.
23. Miolo, J. M. F. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, **2004**, p. 6.
24. Silva, F. M. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, **2007**, p.10.
25. Zanatta, N.; Silva, F. M.; Rosa, L. S.; Jank, L.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6531.
26. Zanatta, N.; Faoro, D.; Silva, S. C.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5689.
27. Zanatta, N.; Barichello, R.; Pauletto, M. M.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 961.
28. Bonacorso, H. G.; Laurega, R. V.; Deon, E. D.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4835.
29. Zanatta, N.; Alves, S. H.; Coelho, H. S.; Borchhardt, D. M.; Machado, P.; Flores, K. M.; Silva, F. M.; Spader, T. B.; Santurio, J. M.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1947.
30. Bonacorso, H. G.; Lewandowski, H.; Drekenner, R. L.; Costa, M. B.; Pereira, C. M. P.; Wastowski, A. D.; Peppe, C.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 159.
31. Flores, A. F. C.; Zanatta, N.; Rosa, A.; Brondani, S.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5005.
32. Bonacorso, H. G.; Wentz, A. P.; Lourega, R. V.; Cechinel, C. A.; Moraes, T. S.; Coelho, H. S.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P.; Höerner, M.; Alves, S. H. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1066.
33. Zanatta, N.; Flores, D. C.; Madruga, C. C.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 573.
34. Zanatta, N.; Rosa, L. S.; Loro, E.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 149.

35. Martins, M. A. P.; Flores, A. F. C., Bastos, G. P.; Sinhorin, A. P.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 293.
36. Bonacorso, H. G.; Costa, M. B.; Moura, S.; Pizzuti, L.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1396.
37. Cunico, W.; Cechinel, C. A.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N.; Souza, M. V. N.; Freitas, I. O.; Soares, R. P. P.; Krettli, A. U. *Bioorg. Med. Chem Lett.* **2006**, *16*, 649.
38. Sundberg, R. J. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Pergamon Press: Oxford, 1996; Vol 2, p 149.
39. Kürti, L.; Czakó, B. In *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Academic Press; **2005**, p 328
40. Kürti, L.; Czakó, B. In *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Academic Press; **2005**, p. 244.
41. Miolo, J. M. F. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, **2004**, p. 10.
42. Cheng, L; Lightner, A. *Synthesis* **1999**, *1*, 46.
43. Milgran, B.C.; Eskildsen, K.; Richter, S. M.; Scheidt, W. R.;Scheidt, K. A., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3941.
44. Demir, A. S.; Emrullahoglu, M.; Ardahan, G. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 461.
45. Reddy, M. V. R.; Rudd, M. T.; Ramachandran, P. V. *J. Org. Chem.***2002**, *67*, 5382.
46. Lee, H. S.; Kim, J. M.; Kim, J. N. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4119.
47. Gorin, D. J.; Davis, N. R.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260.
48. Kathriarachi, K. K. A. D. S.; Siriwardana A. I., Nakamura I.; Yamamoto Y. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2267.
49. Caron, S; Dugger R. W.; Ruggeri S, G.; Ragan J. A.; Ripin D. H. B. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943.
50. Dugger, R. W.; Ragan, J. A.; Brown, D. H. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 253.
51. Pines, S. H. *Org. Process Res..Dev.* **2004**, *8*, 708.

52. Bora, U.; Chaudhuri, M. K.; Dey, D.; Kalita, D.; Kharmawphlang, W.; Mandal, G. C. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2445.
53. Varma, R. S.; Saini, R. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1481.
54. [http://www.acros.com/.rainbow/pdf/oxidation\\_brochure-chrom.pdf](http://www.acros.com/.rainbow/pdf/oxidation_brochure-chrom.pdf)>. Acesso em 06/08/2006.
55. Zanatta, N.; Fagundes, M. B.; Ellenshon, R.; Marques, M.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 451.
56. Prior, A. M.; Robinson, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 411.
57. Barichello, R. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, **2003**, p.26
58. Choudary, B. M.; Prosad, A. D.; Bhuma, V.; Swapna, V. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5841.
59. Perrin, D.; Armarengo, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 3<sup>rd</sup> Edition, **1988**, New York.

---

## **ANEXOS**

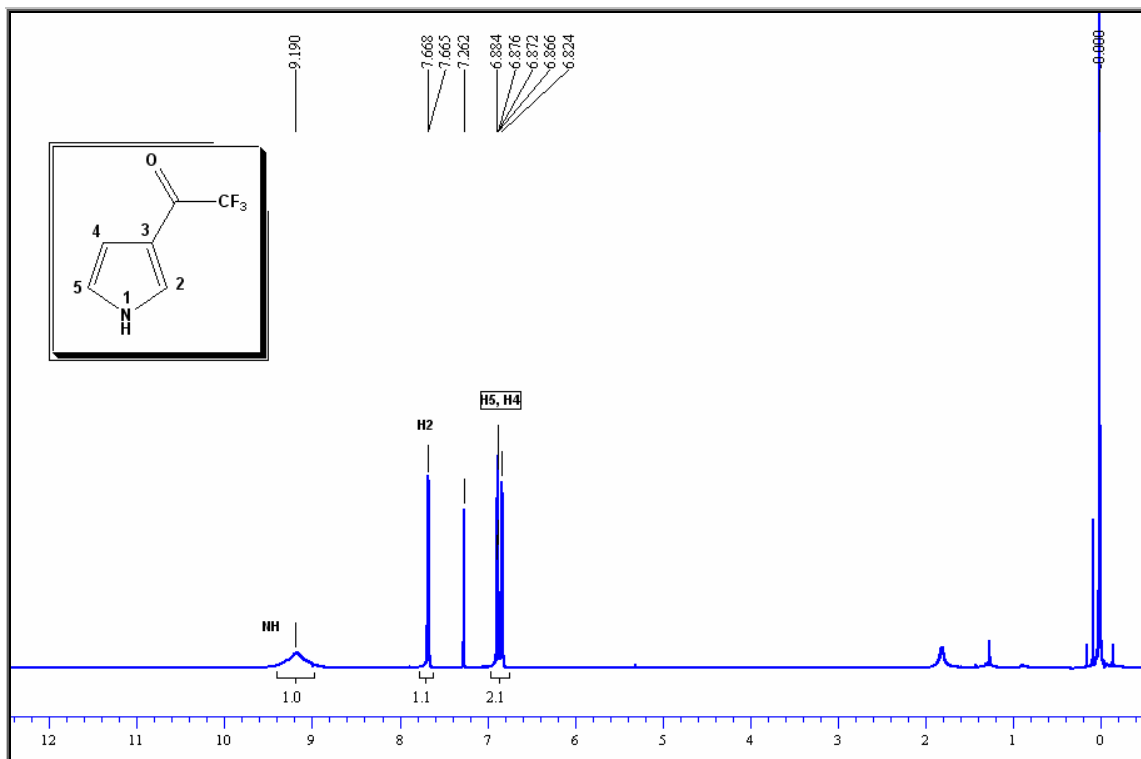


Figura 32. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5a** em  $\text{CDCl}_3$ .

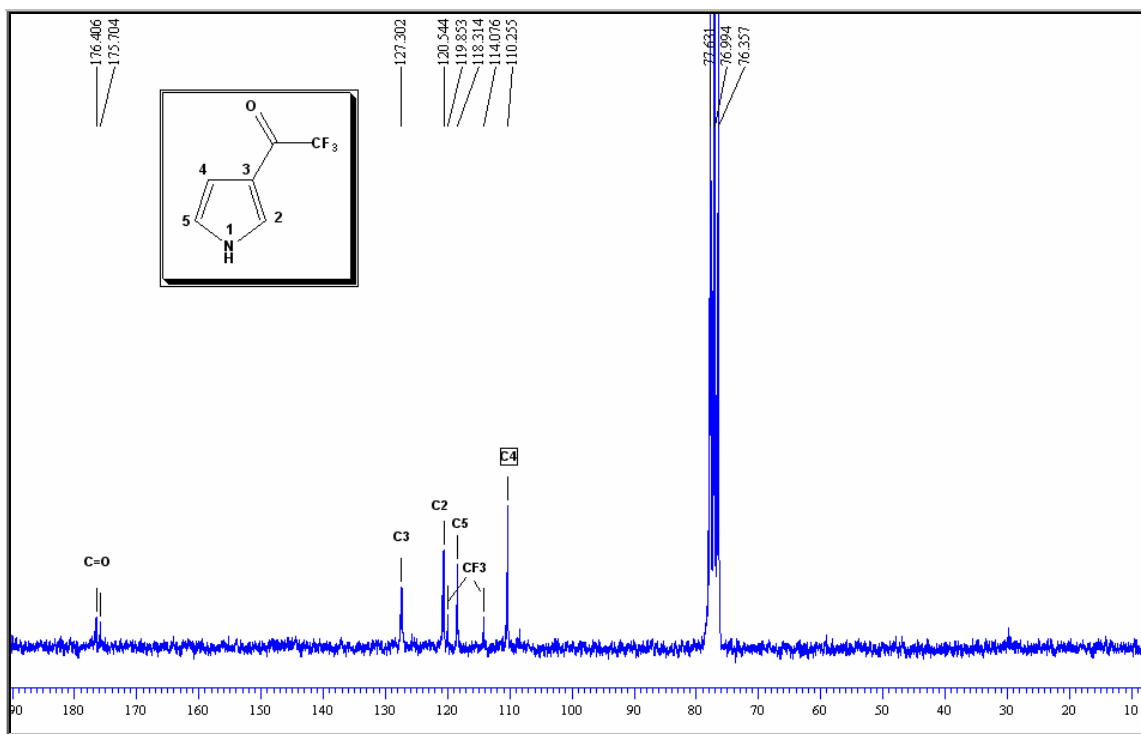


Figura 33. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 50 MHz do composto **5a** em  $\text{CDCl}_3$ .

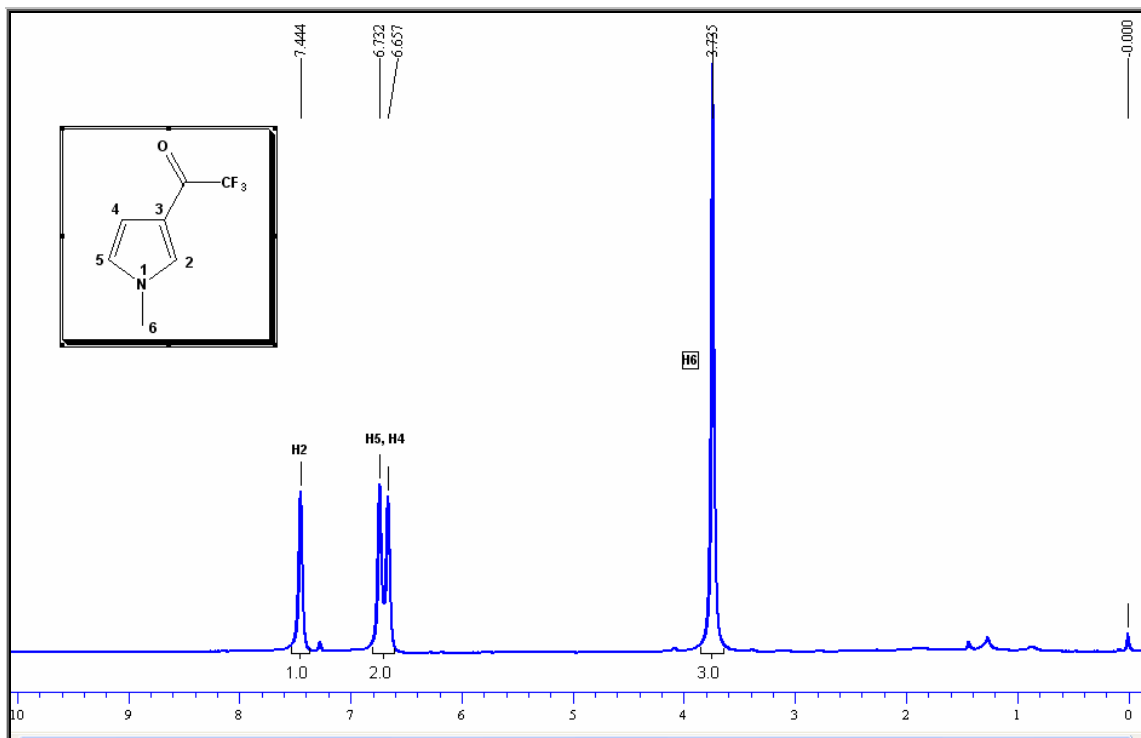


Figura 34. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 200 MHz do composto **5b** em  $\text{CDCl}_3$ .

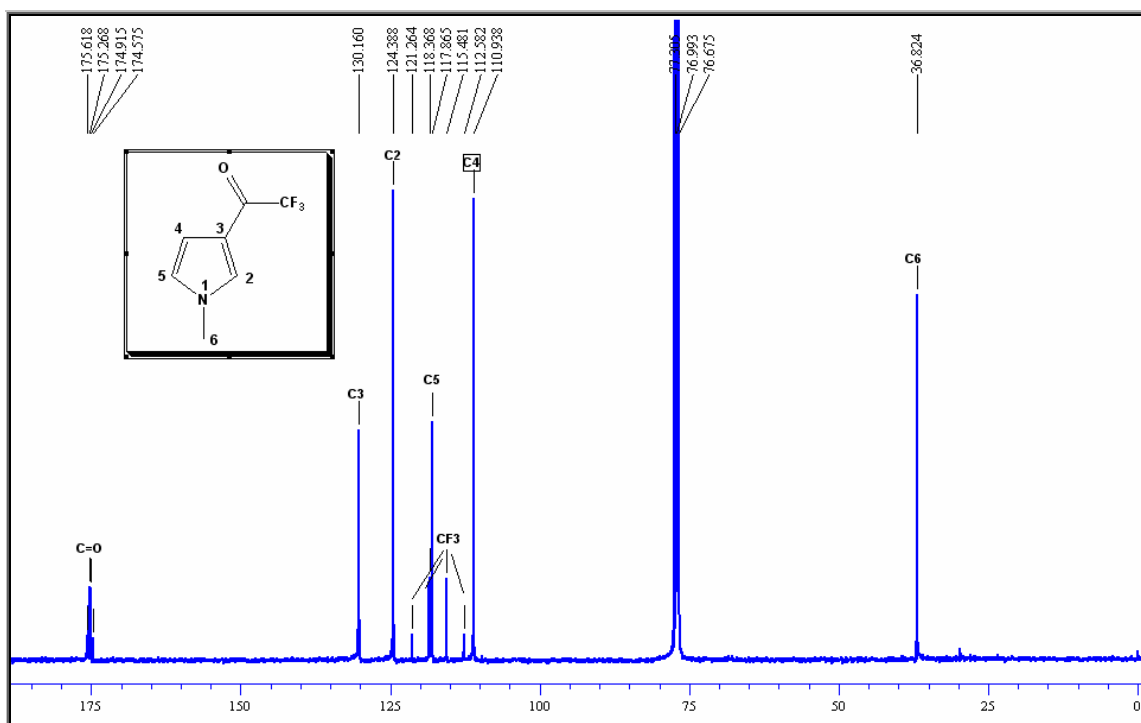


Figura 35. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5b** em  $\text{CDCl}_3$ .

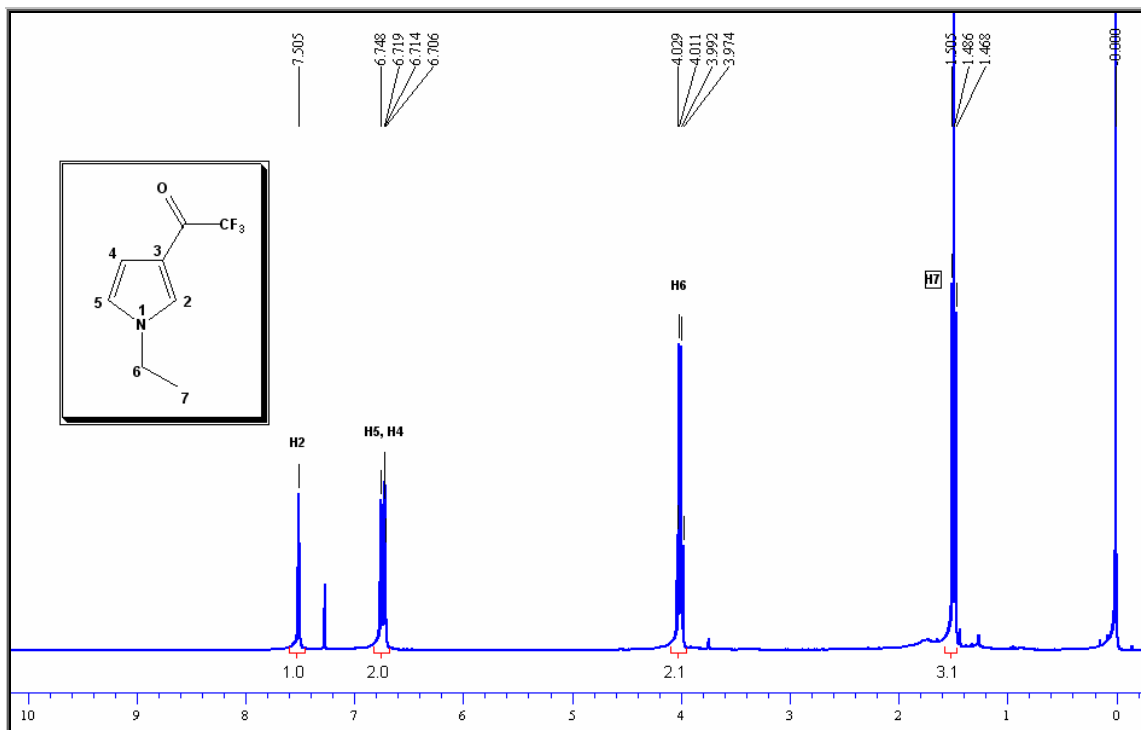


Figura 36. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5c** em  $\text{CDCl}_3$ .

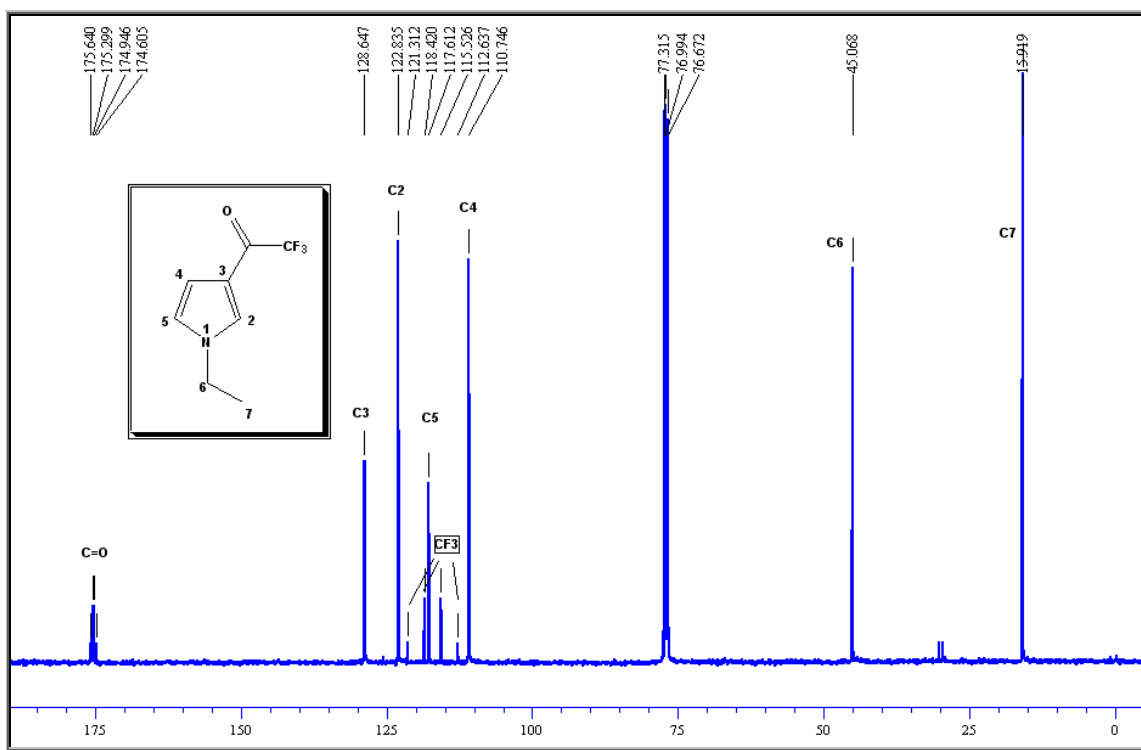


Figura 37. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5c** em  $\text{CDCl}_3$ .



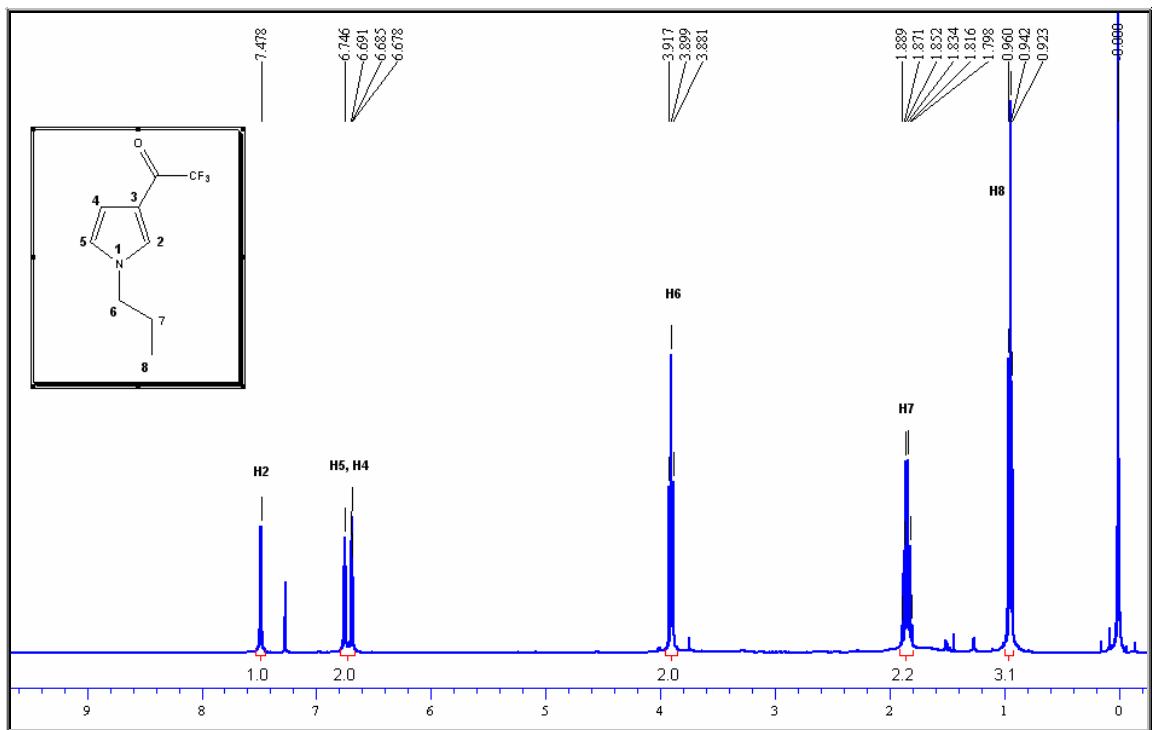


Figura 38. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5d** em  $\text{CDCl}_3$ .

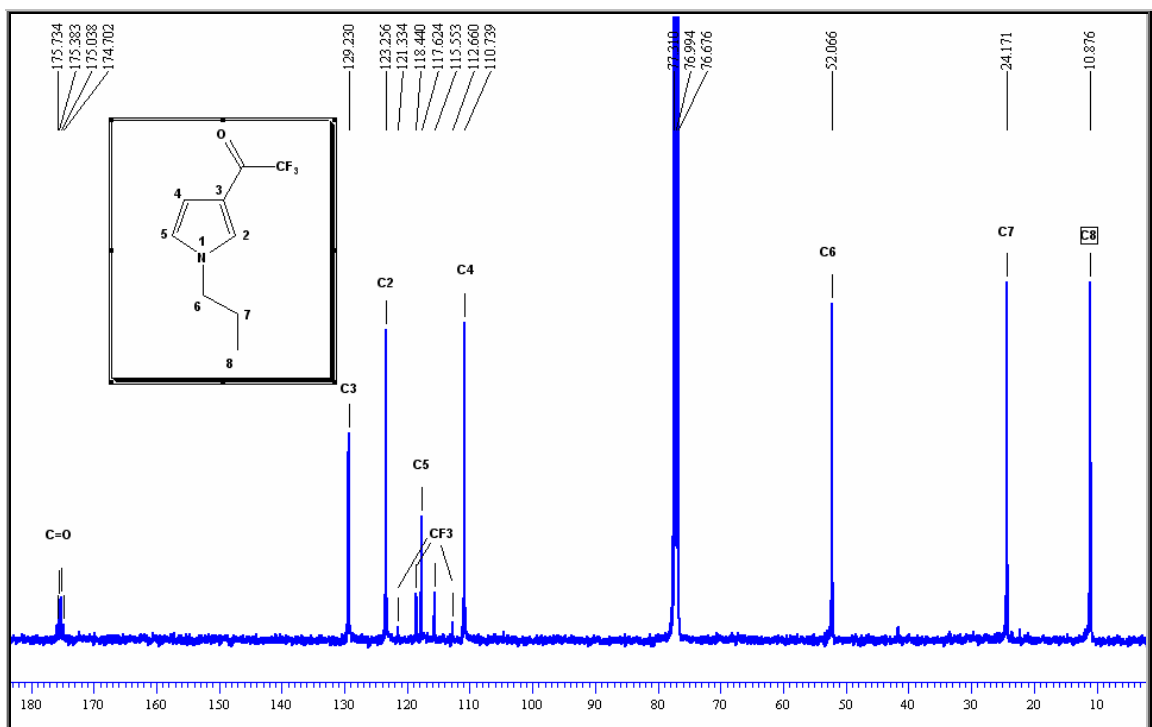


Figura 39. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5d** em  $\text{CDCl}_3$ .

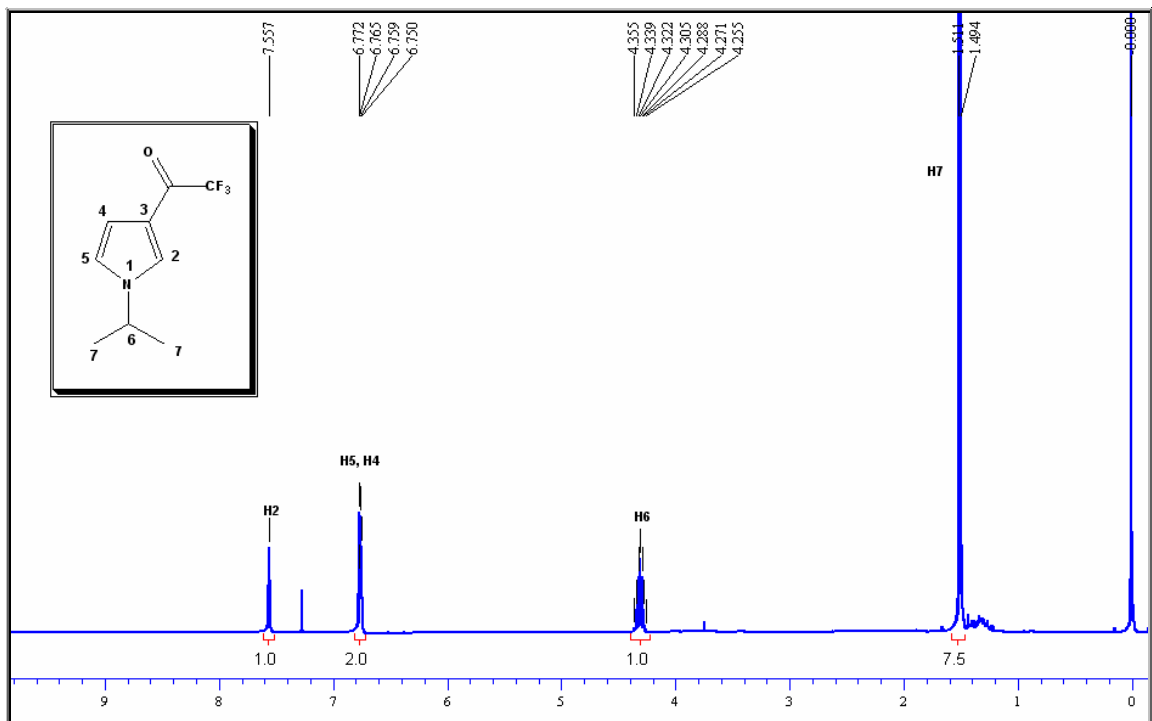


Figura 40. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5e** em  $\text{CDCl}_3$ .

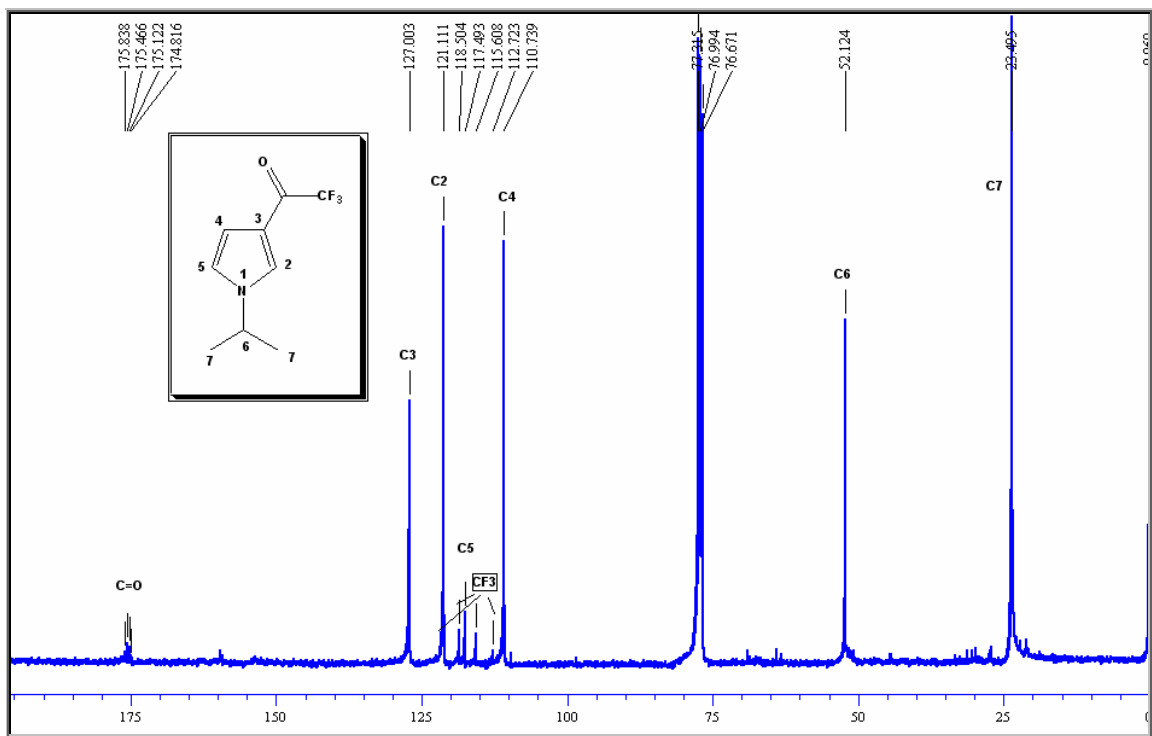


Figura 41. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5e** em  $\text{CDCl}_3$ .

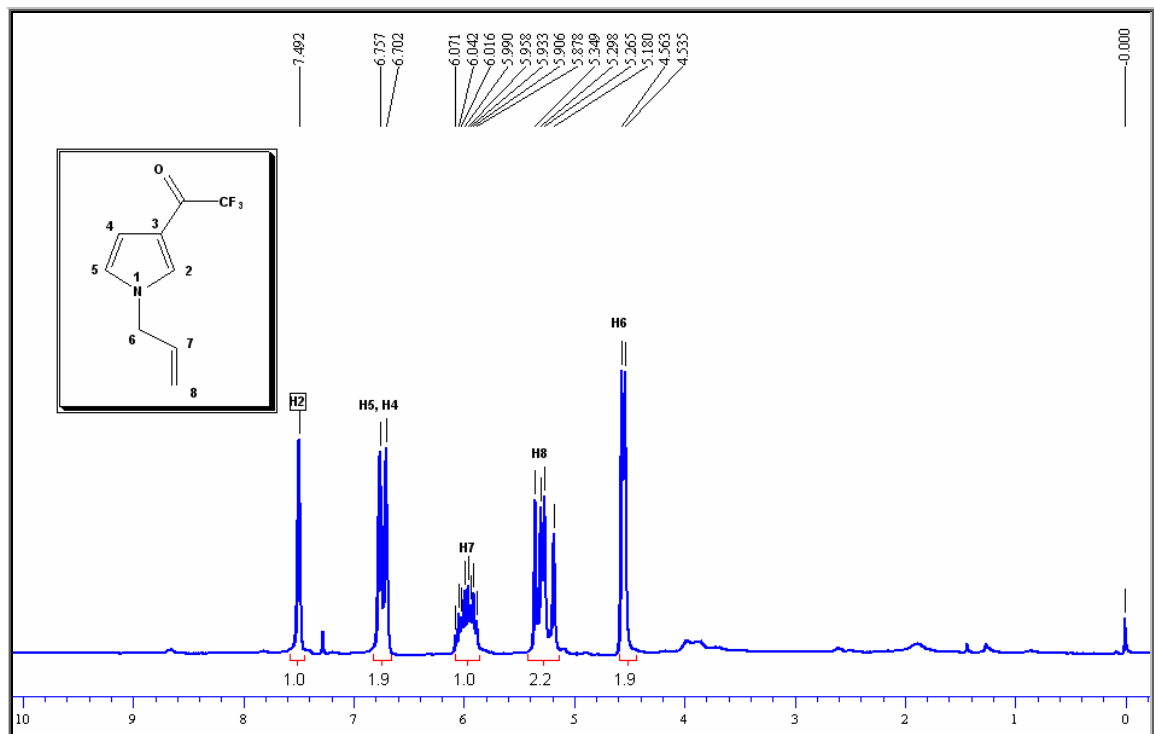


Figura 42. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 200 MHz do composto **5f** em  $\text{CDCl}_3$ .

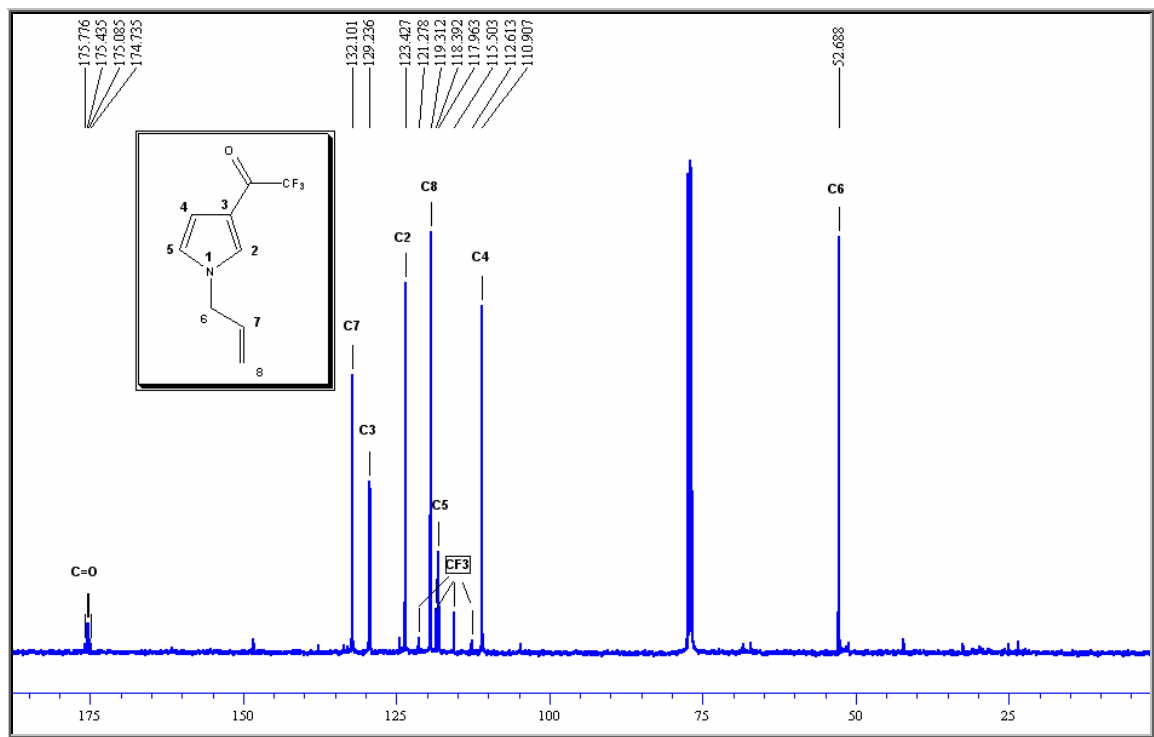


Figura 43. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5f** em  $\text{CDCl}_3$ .

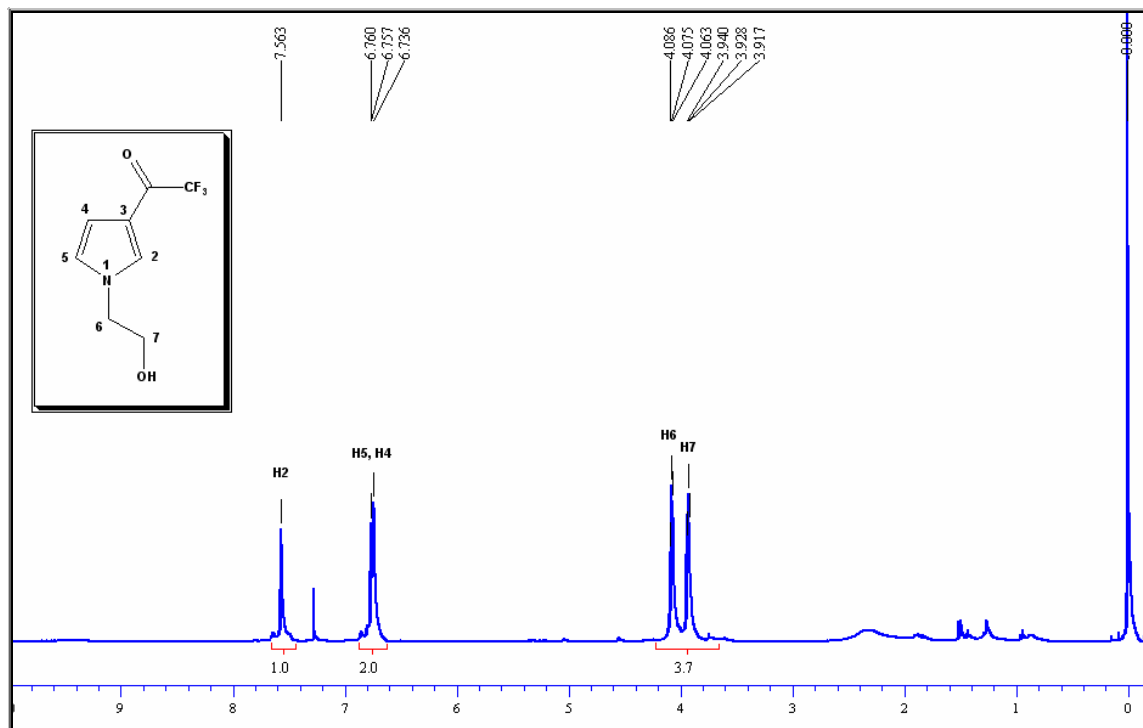


Figura 44. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5g** em  $\text{CDCl}_3$ .

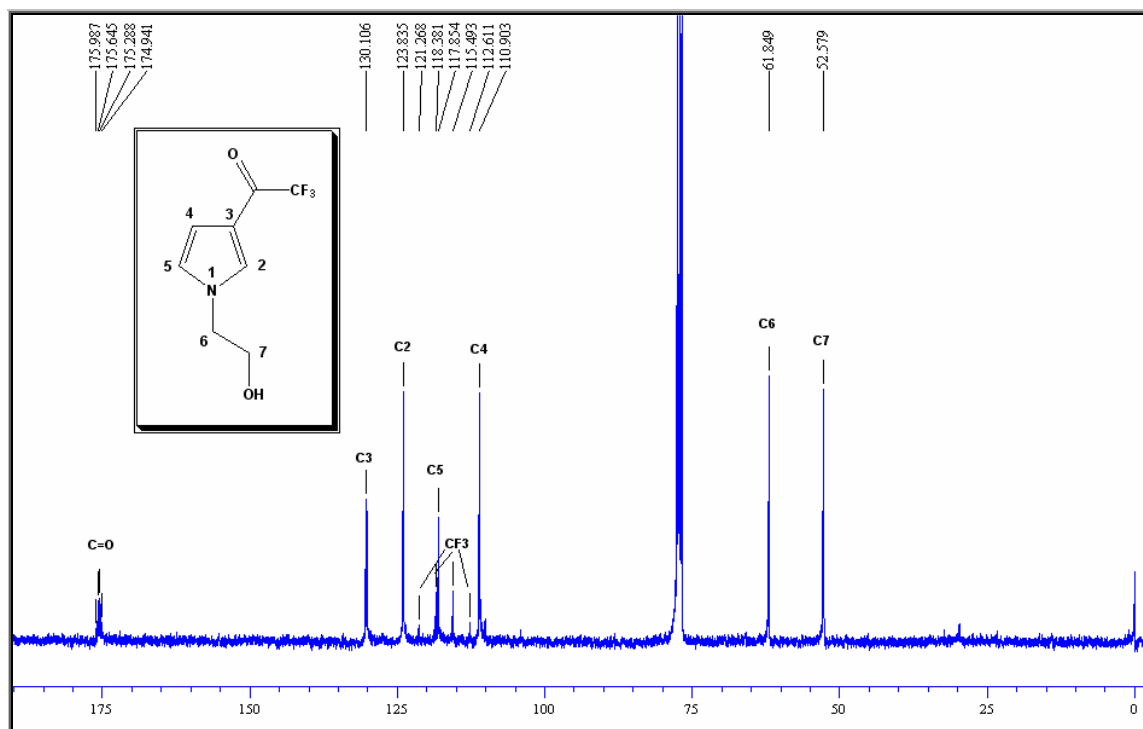


Figura 45. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5g** em  $\text{CDCl}_3$ .

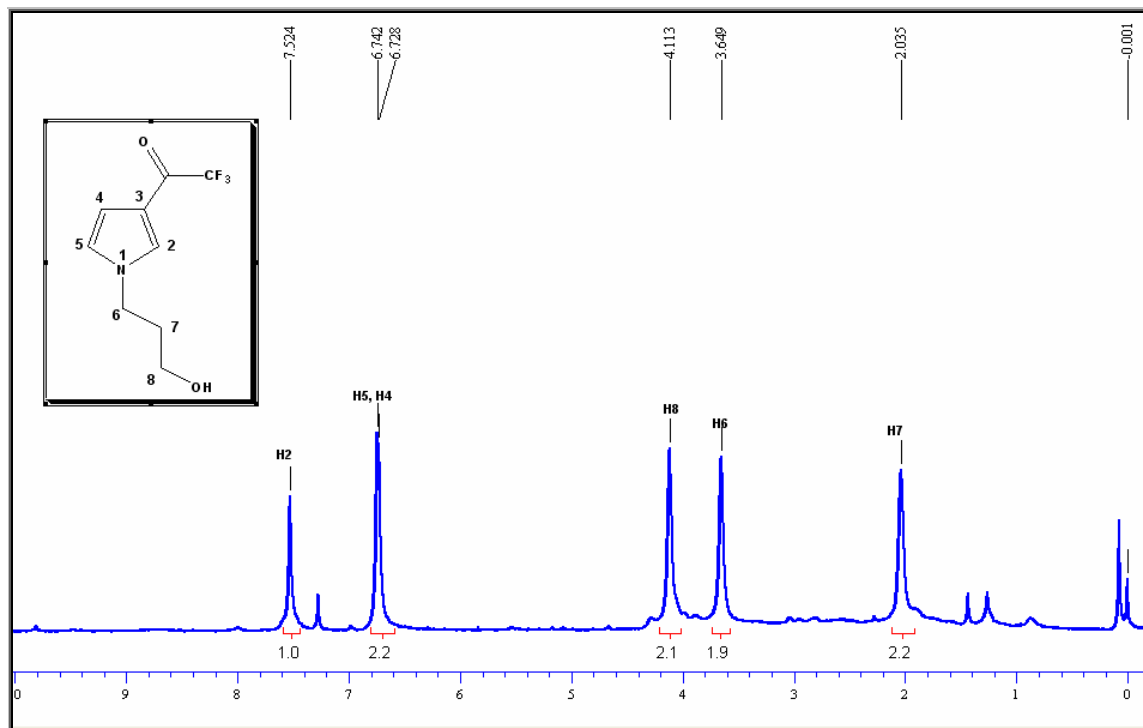


Figura 46. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5h** em  $\text{CDCl}_3$ .

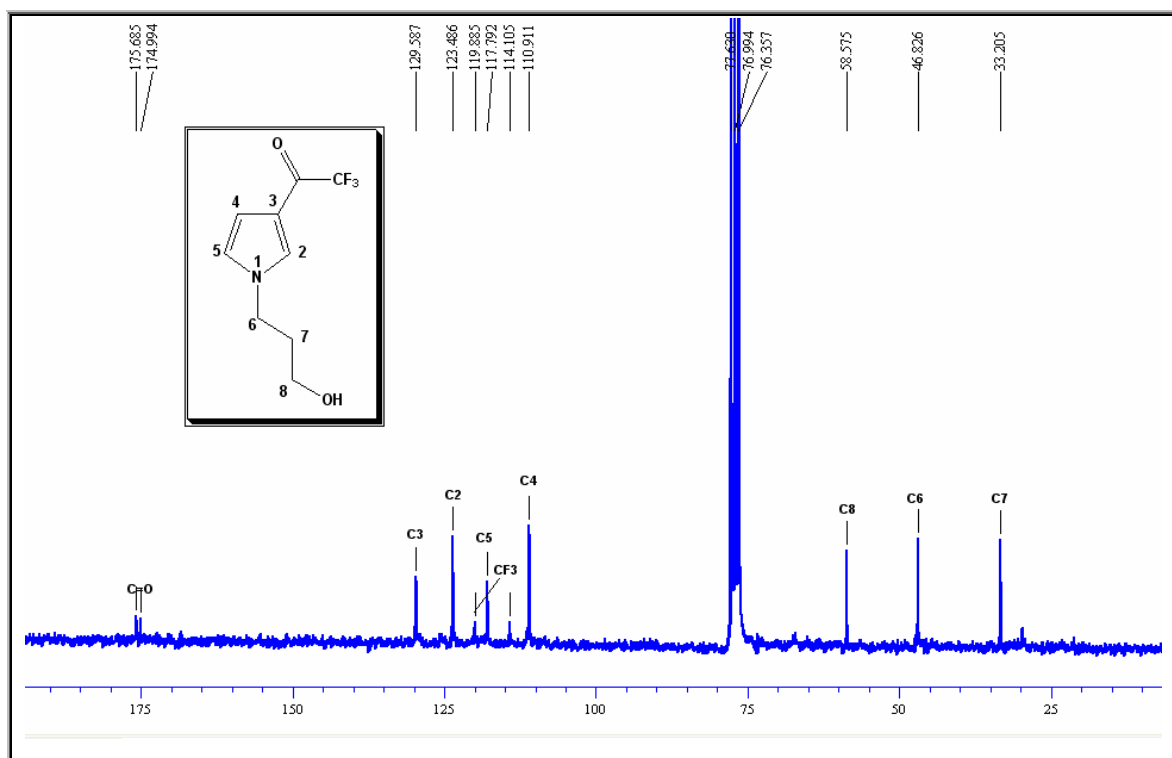


Figura 47. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 50 MHz do composto **5h** em  $\text{CDCl}_3$ .

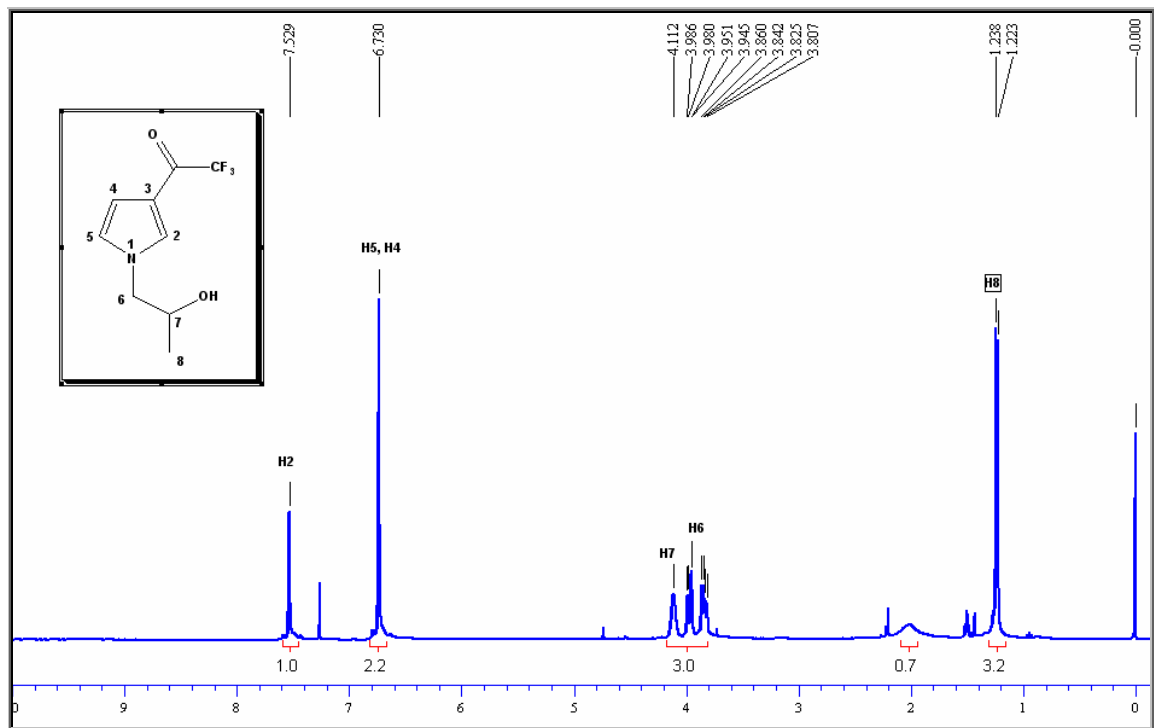


Figura 48. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5i** em  $\text{CDCl}_3$ .

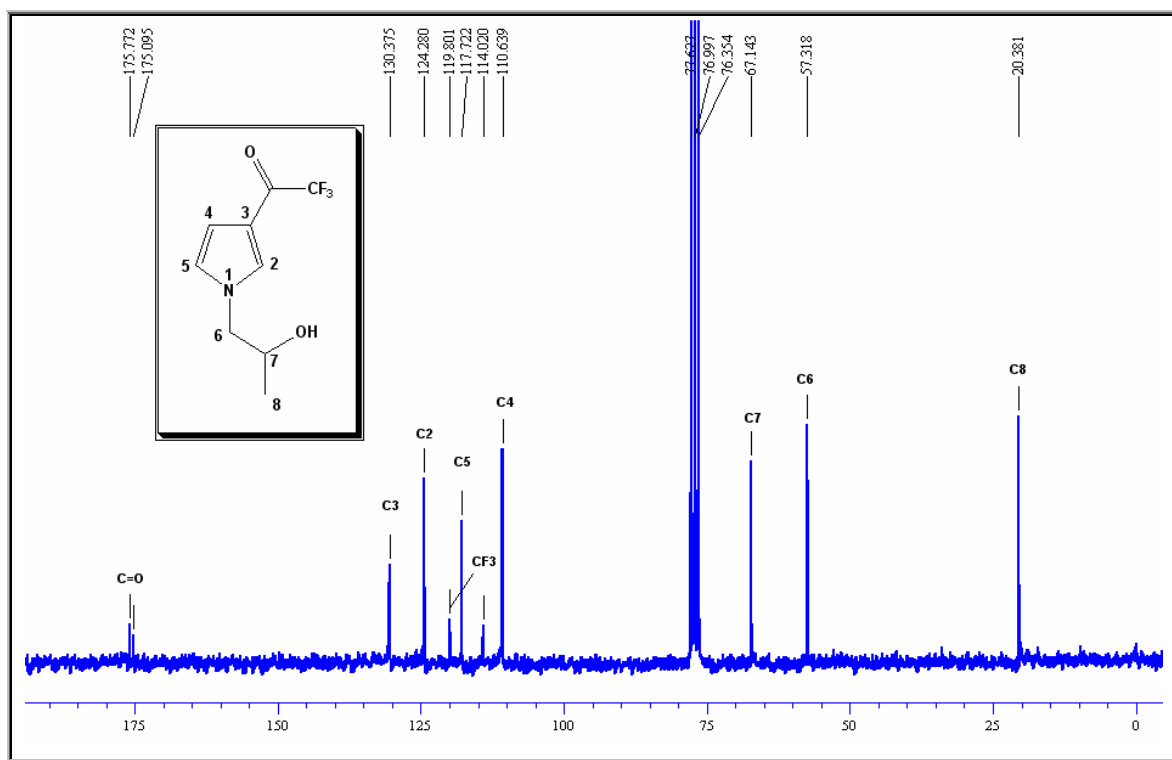


Figura 49. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 50 MHz do composto **5i** em  $\text{CDCl}_3$ .

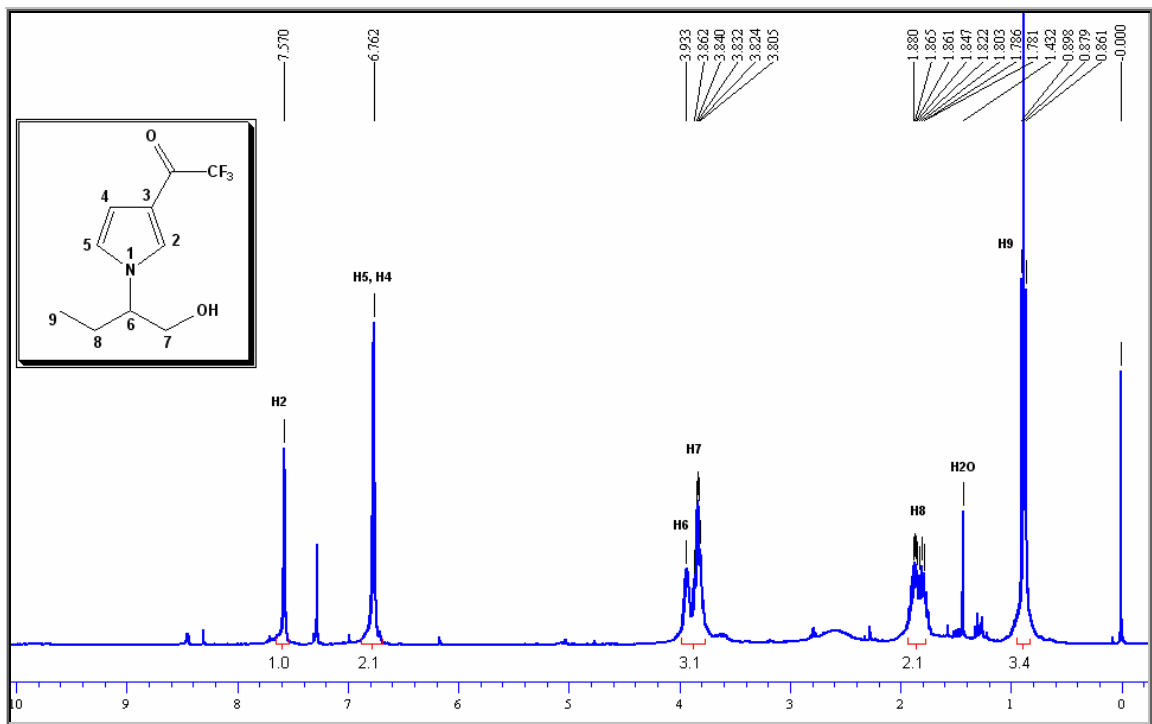


Figura 50. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto 5j em  $\text{CDCl}_3$ .

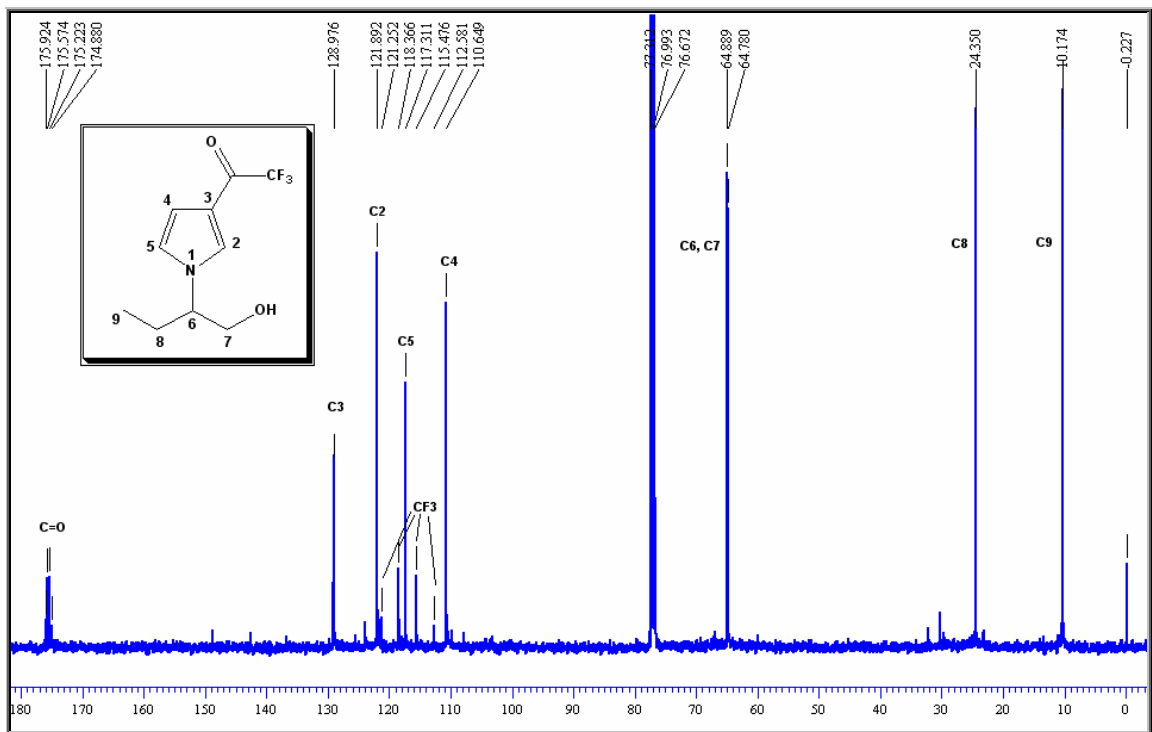


Figura 51. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto 5j em  $\text{CDCl}_3$ .

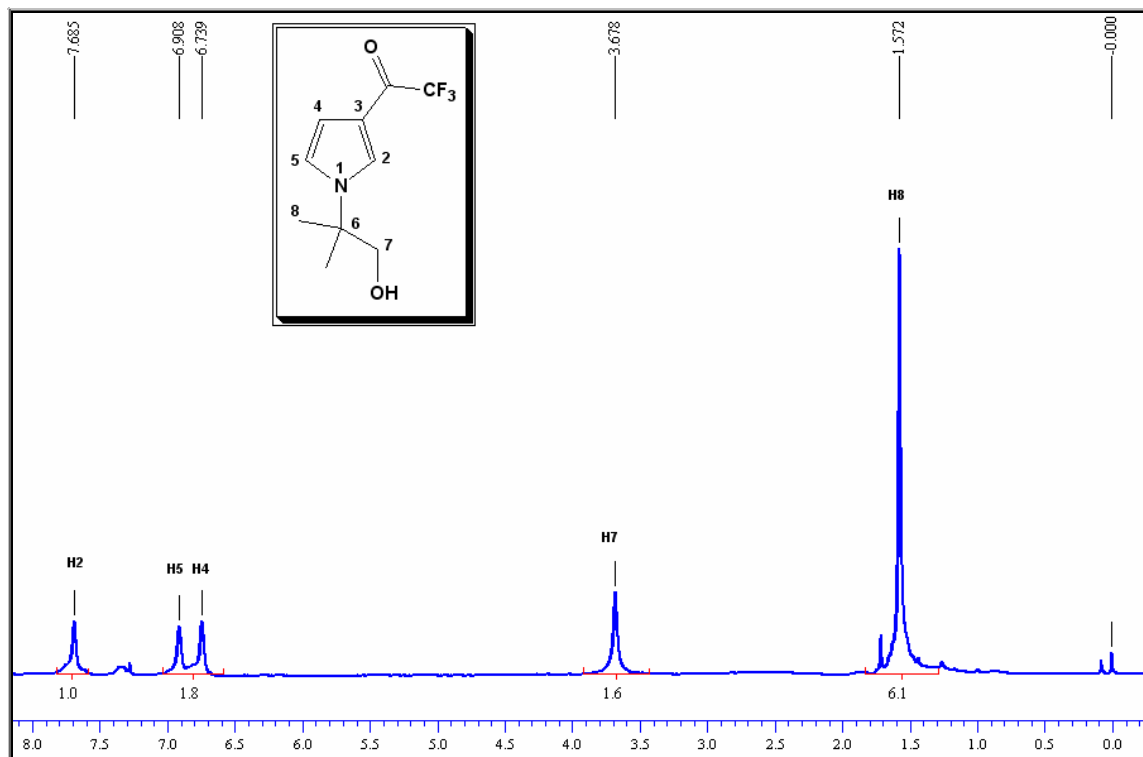


Figura 52. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 200 MHz do composto **5I** em  $\text{CDCl}_3$ .

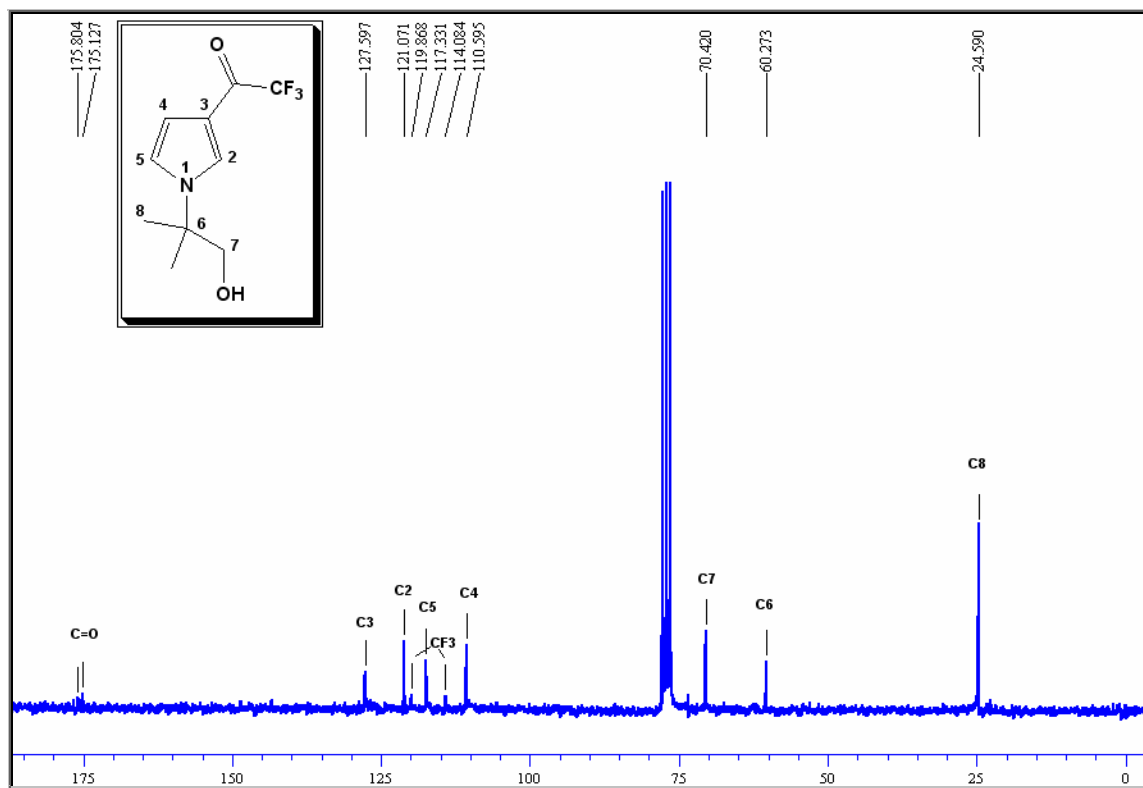


Figura 53. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 200 MHz do composto **5I** em  $\text{CDCl}_3$ .



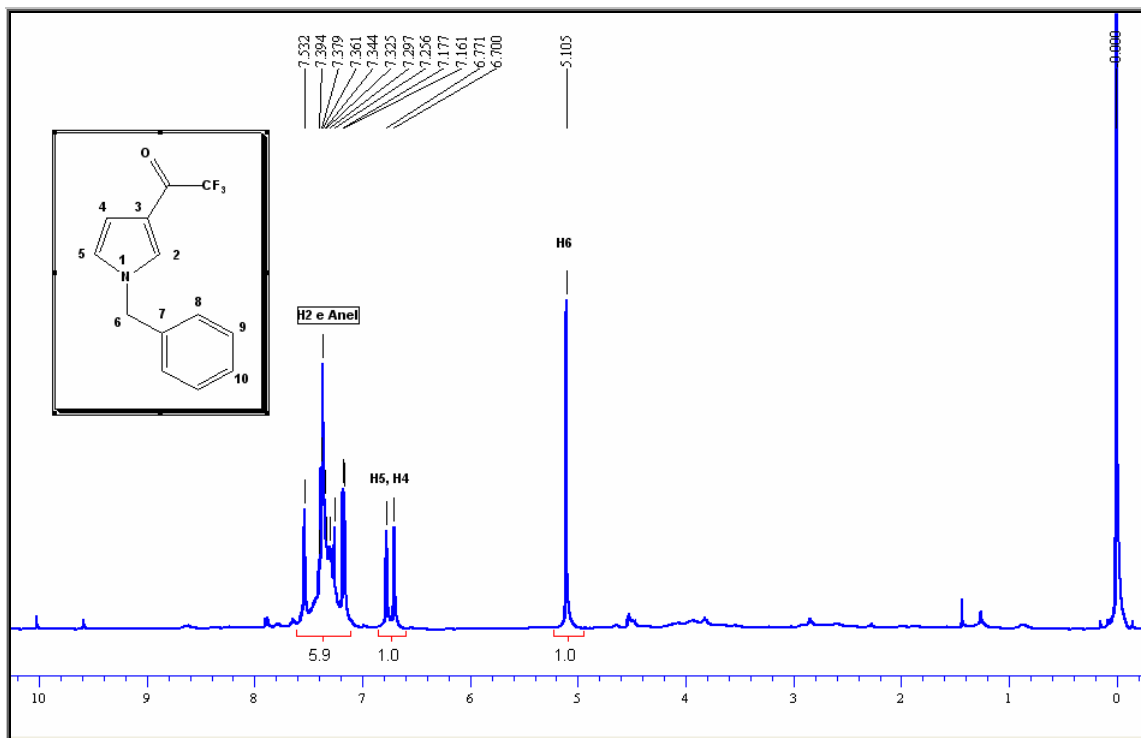


Figura 54. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5m** em  $\text{CDCl}_3$ .

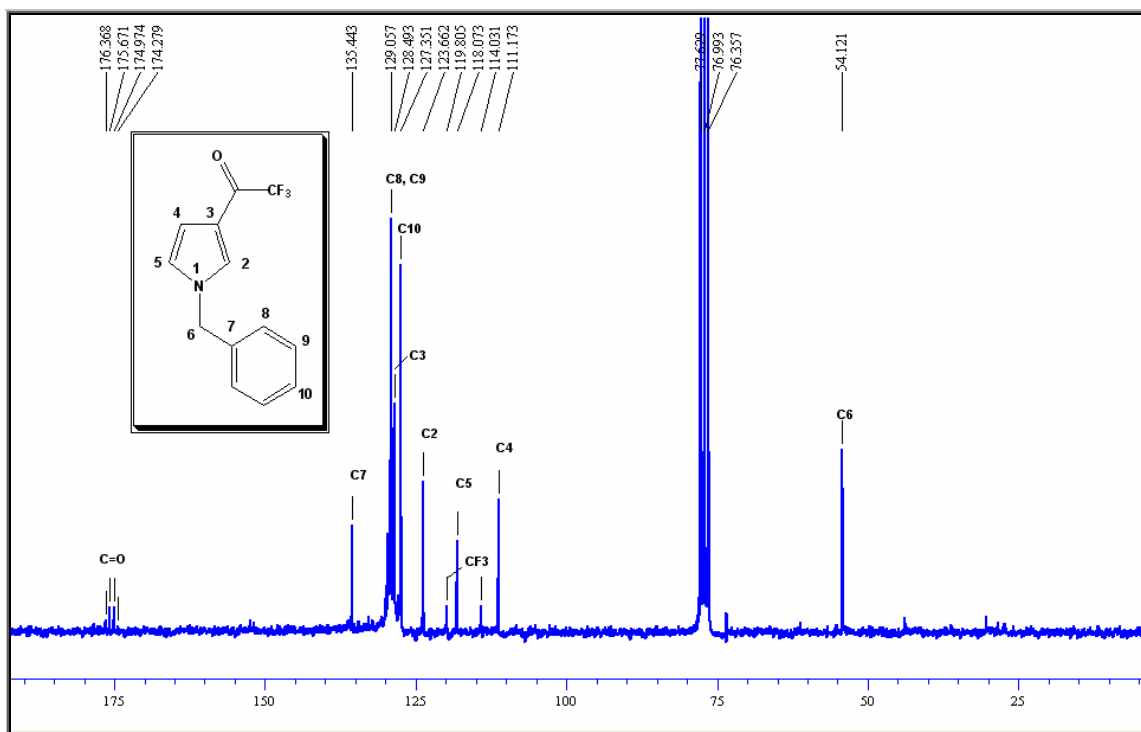


Figura 55. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 50 MHz do composto **5m** em  $\text{CDCl}_3$ .

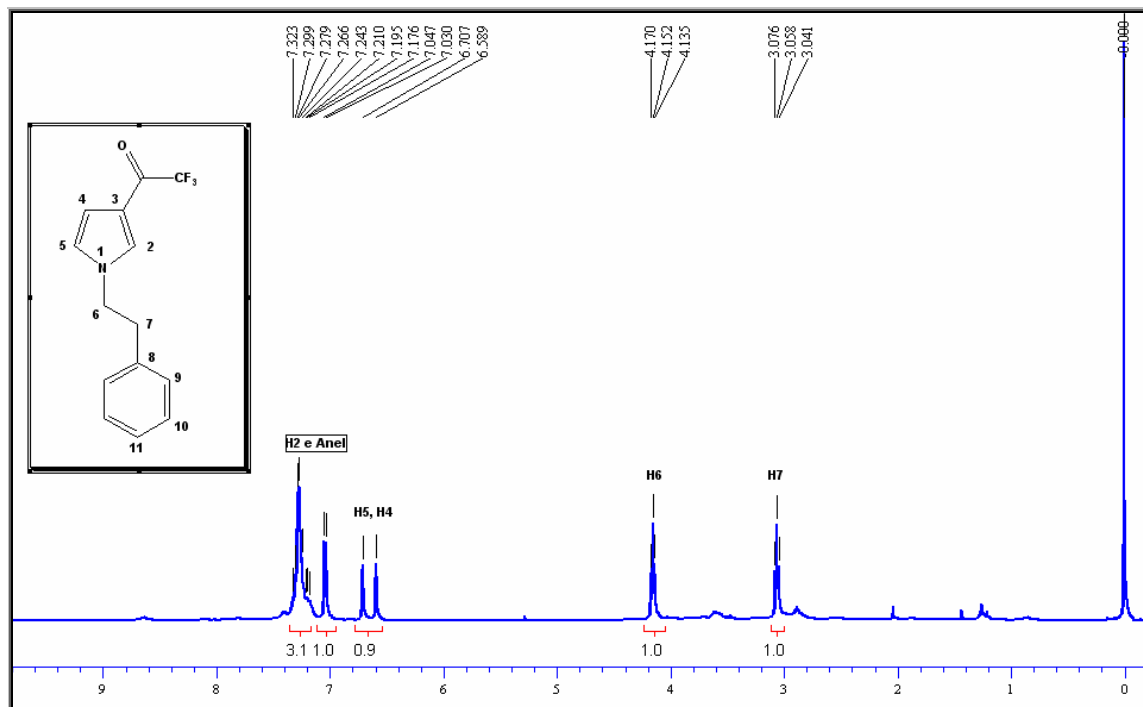


Figura 56. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5n** em  $\text{CDCl}_3$ .

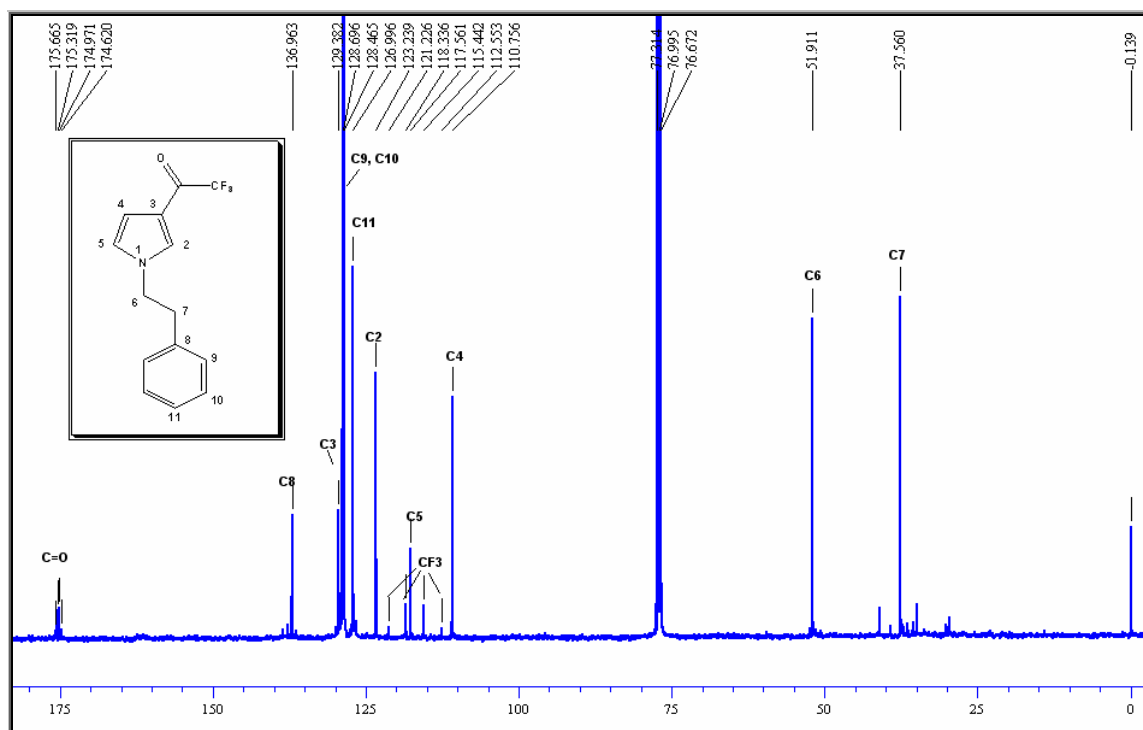


Figura 57. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5n** em  $\text{CDCl}_3$ .

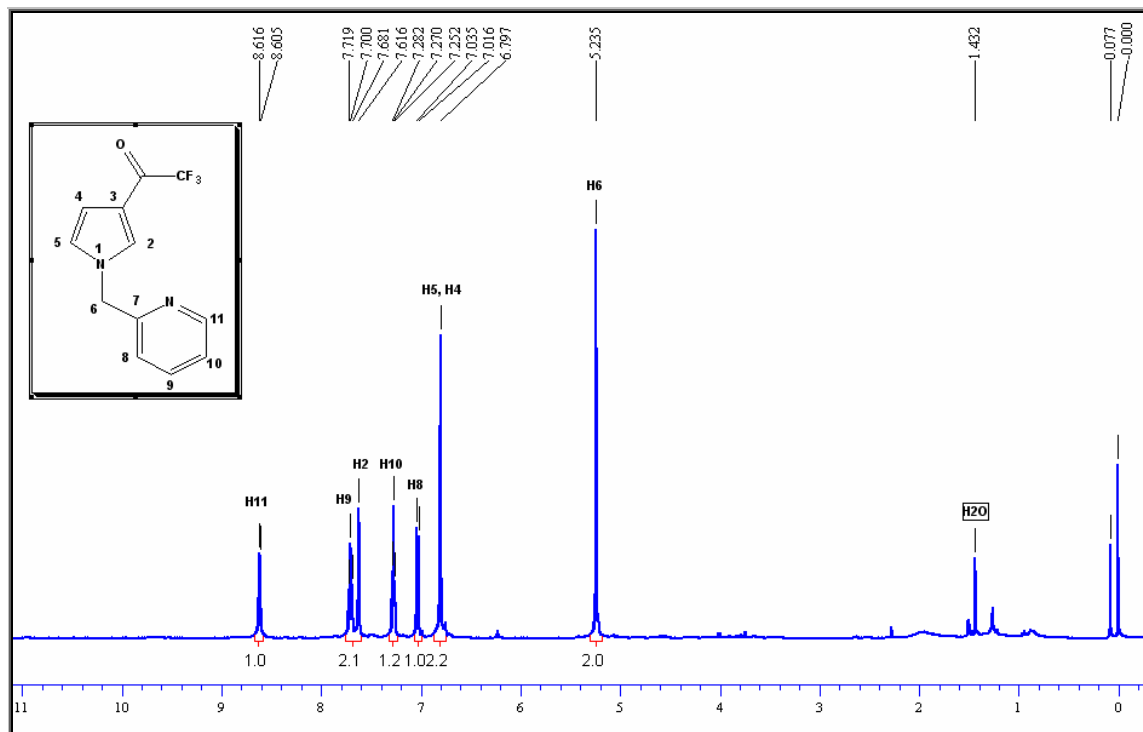


Figura 58. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5o** em  $\text{CDCl}_3$ .

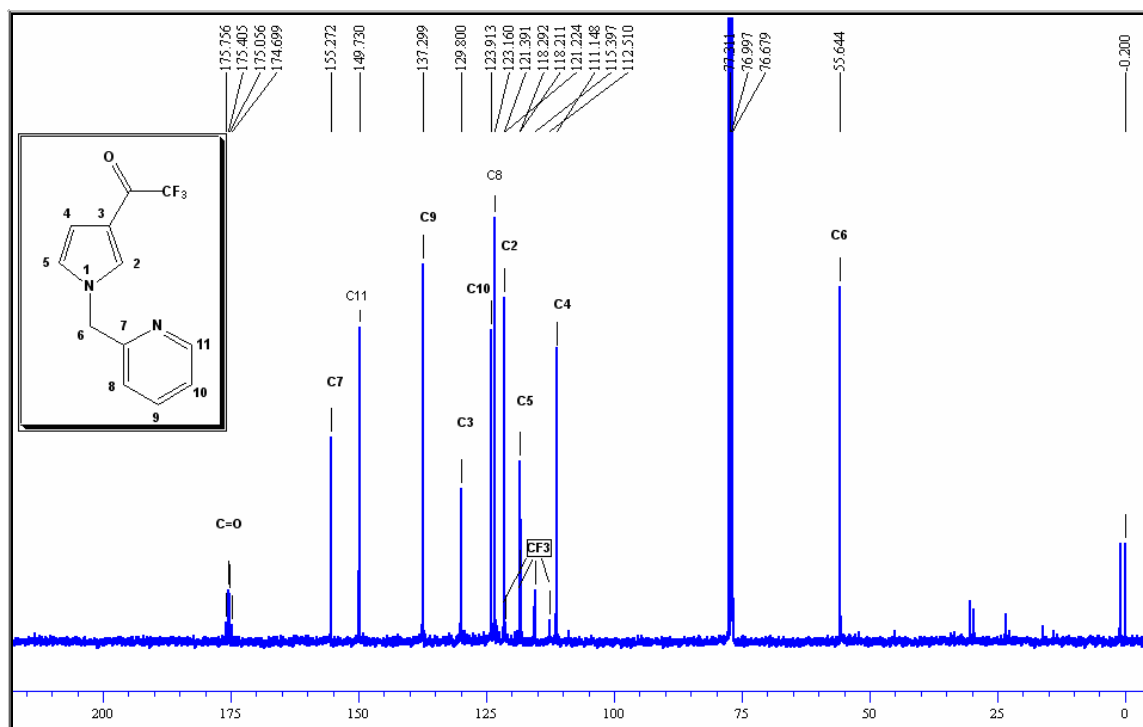


Figura 59. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5o** em  $\text{CDCl}_3$ .

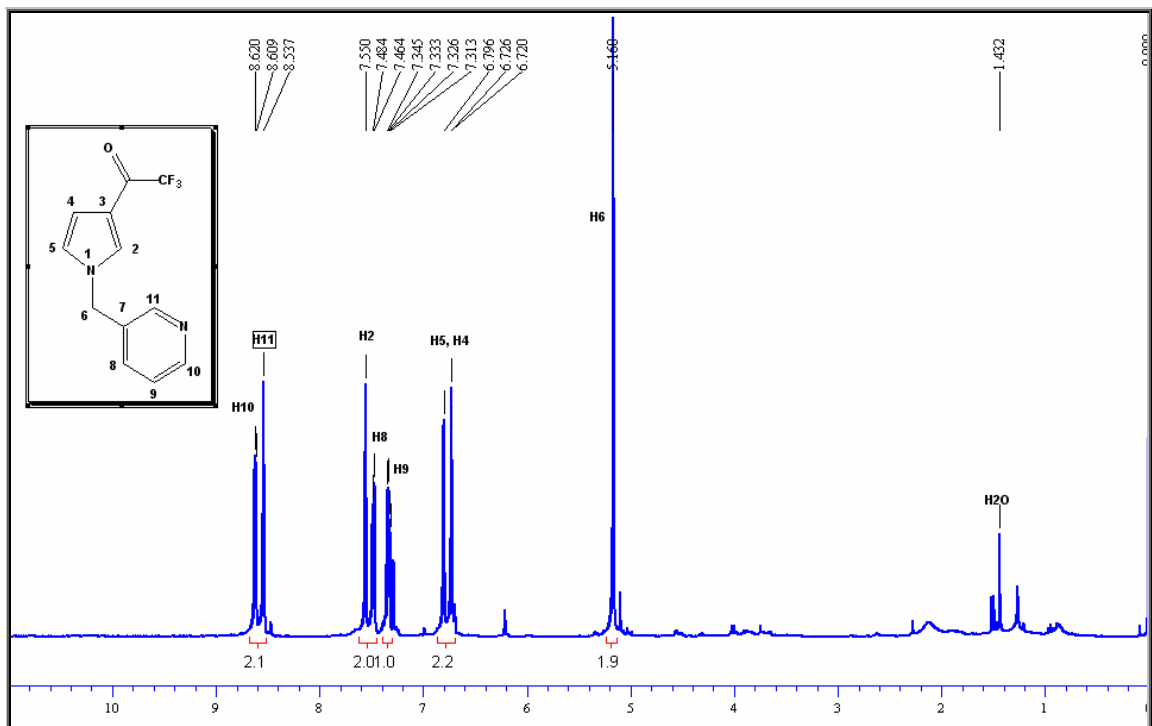


Figura 60. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5p** em  $\text{CDCl}_3$ .

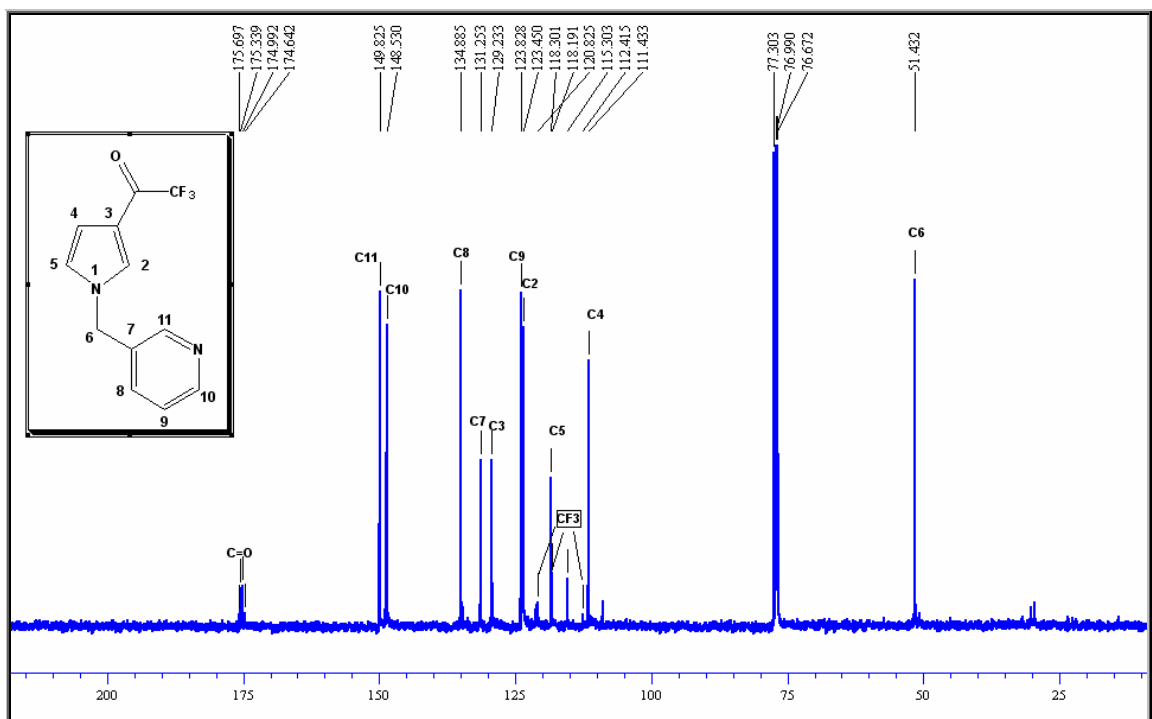


Figura 61. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100 MHz do composto **5p** em  $\text{CDCl}_3$ .

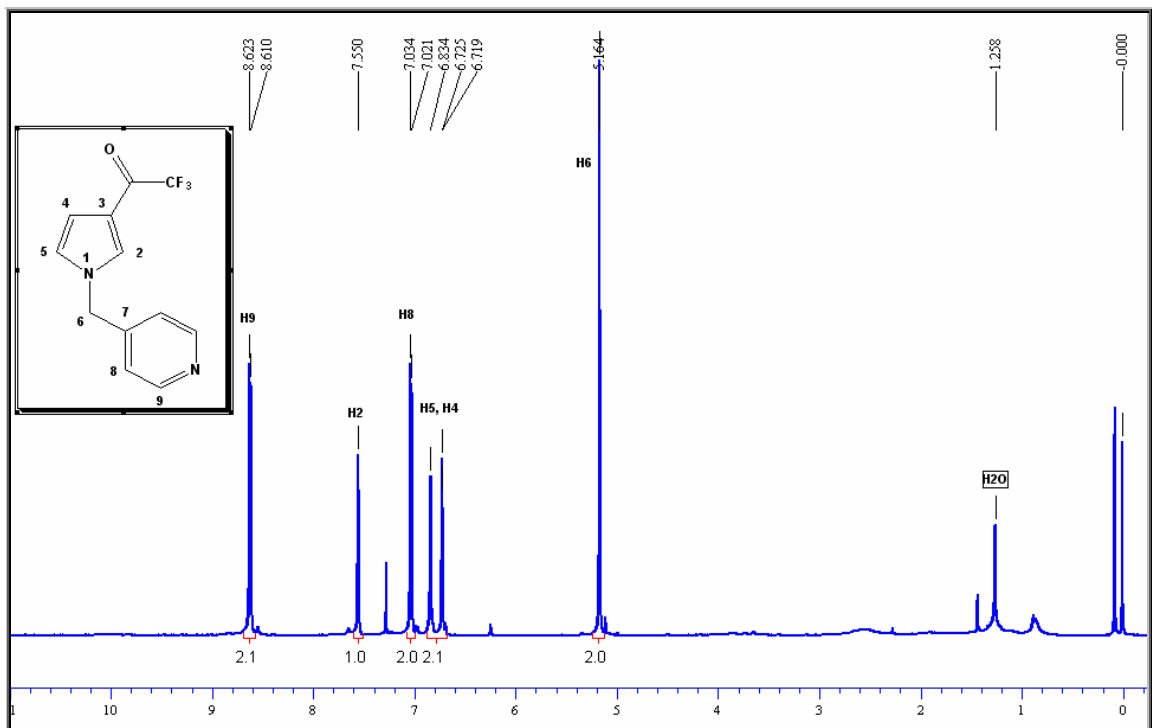


Figura 62. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5q** em  $\text{CDCl}_3$ .

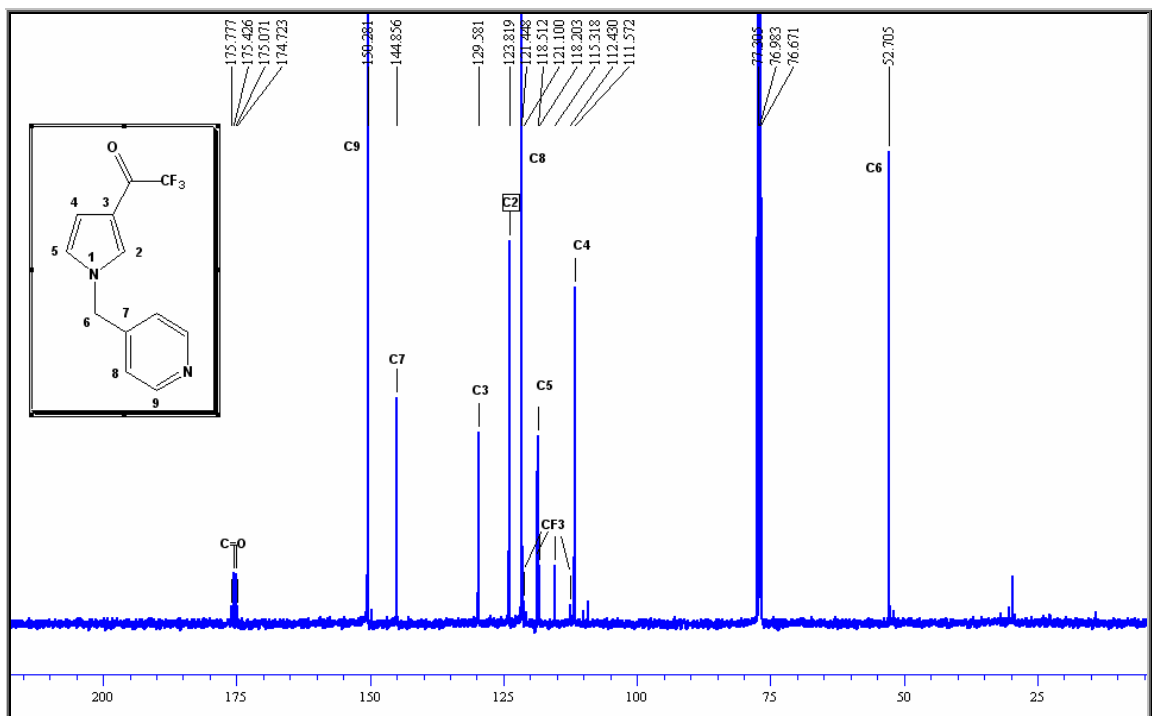


Figura 63. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5q** em  $\text{CDCl}_3$ .

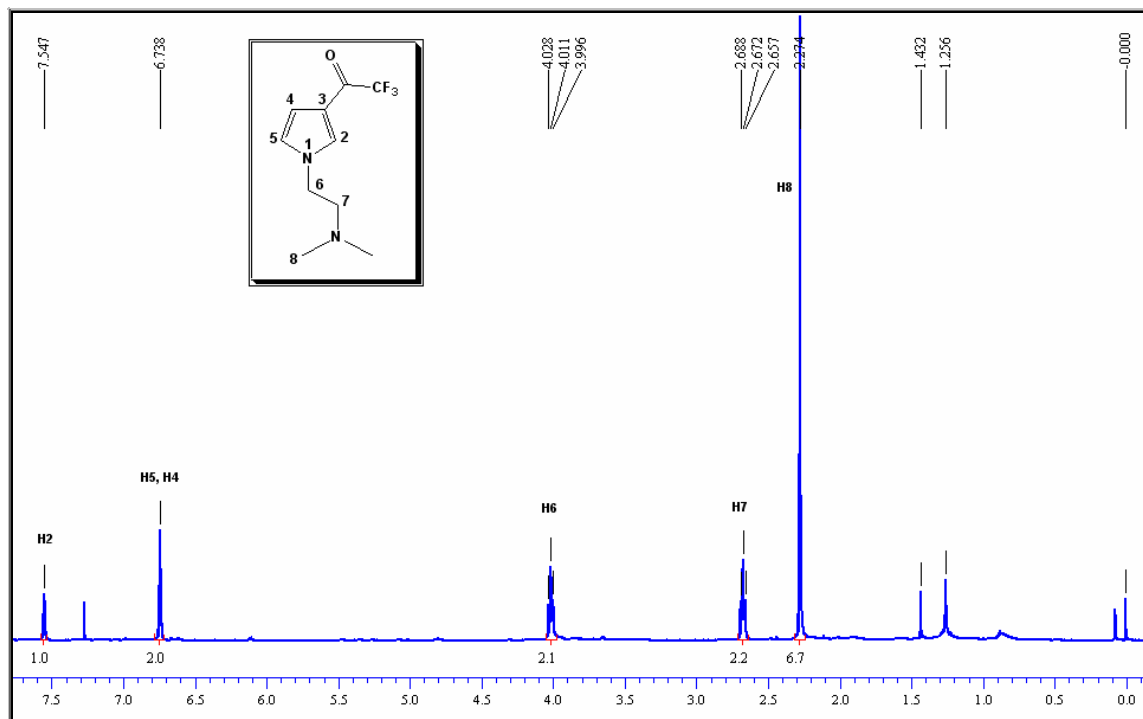


Figura 64. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5r** em  $\text{CDCl}_3$ .

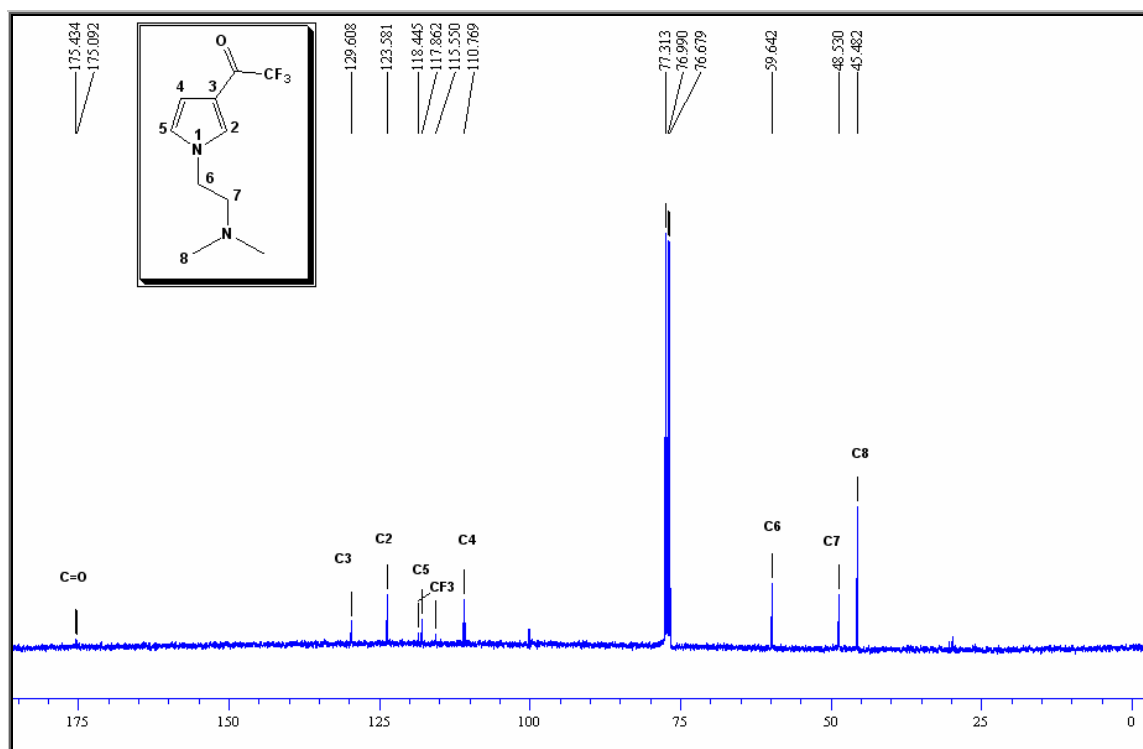


Figura 65. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5r** em  $\text{CDCl}_3$ .

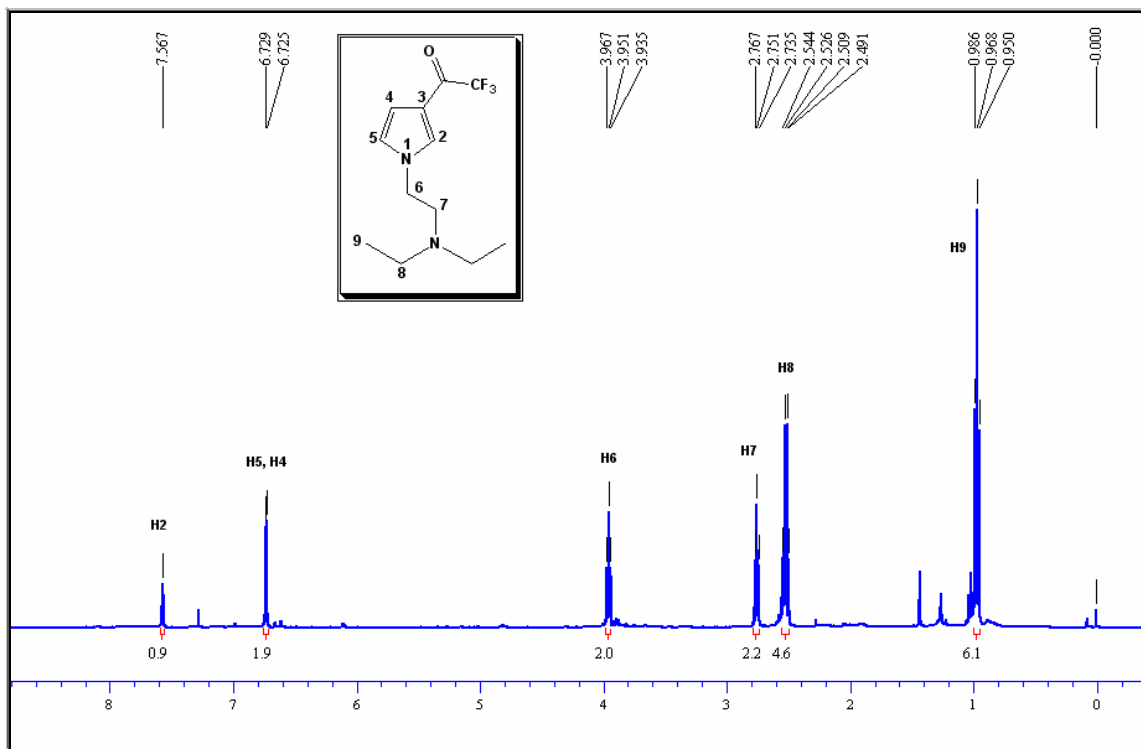


Figura 66. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5s** em  $\text{CDCl}_3$ .

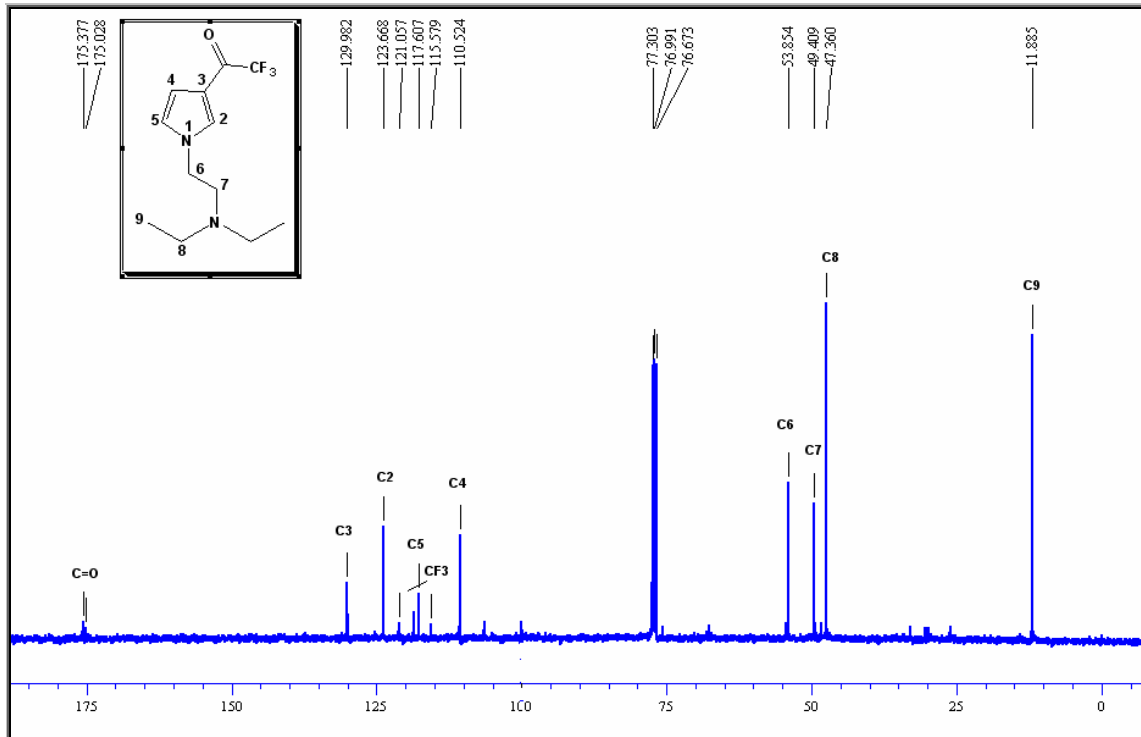


Figura 67. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5s** em  $\text{CDCl}_3$ .

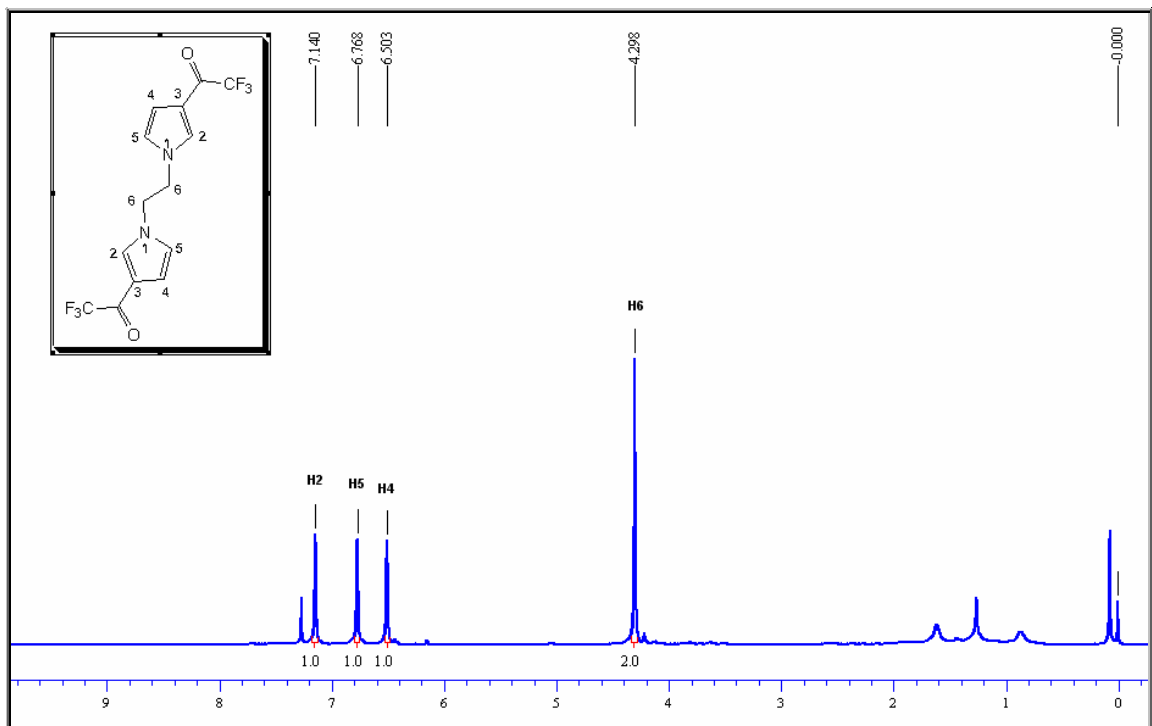


Figura 68. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5t** em  $\text{CDCl}_3$ .

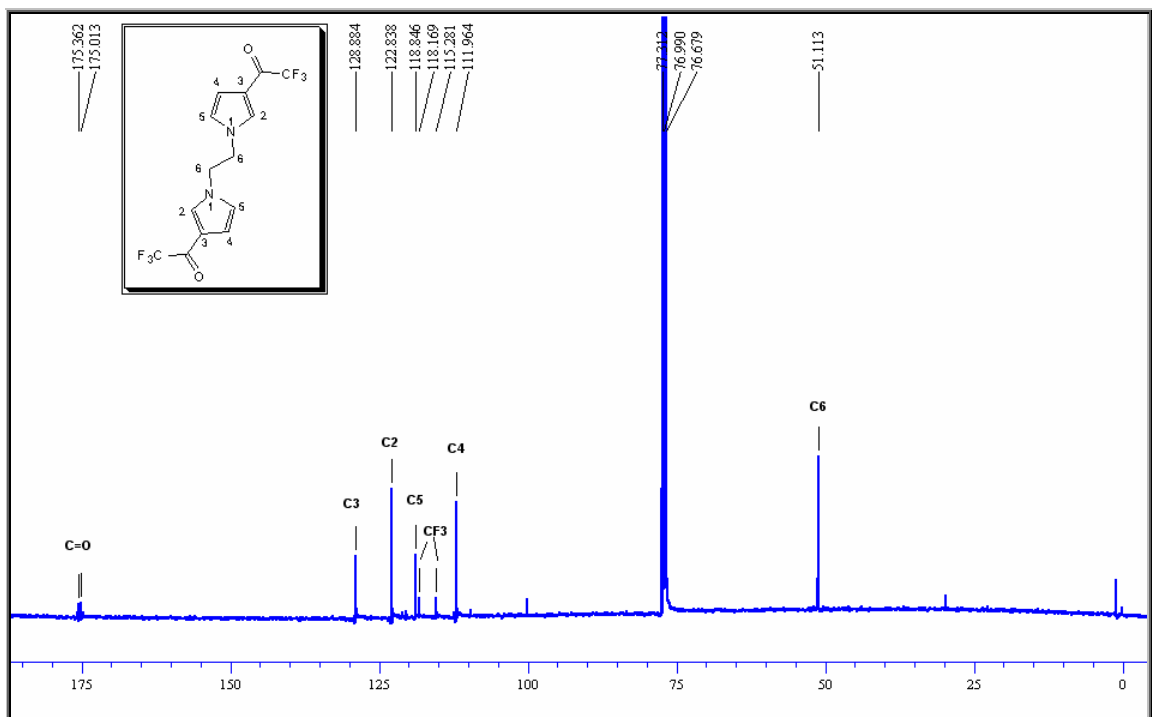


Figura 69. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5t** em  $\text{CDCl}_3$ .



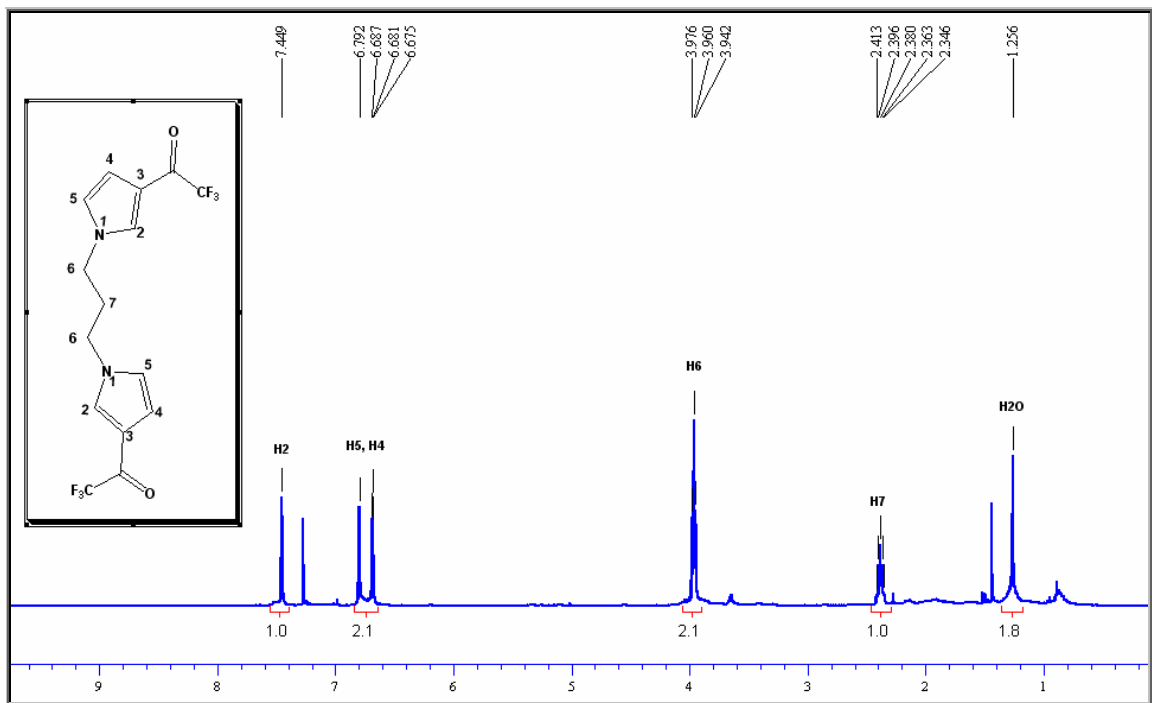


Figura 70. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5u** em  $\text{CDCl}_3$ .

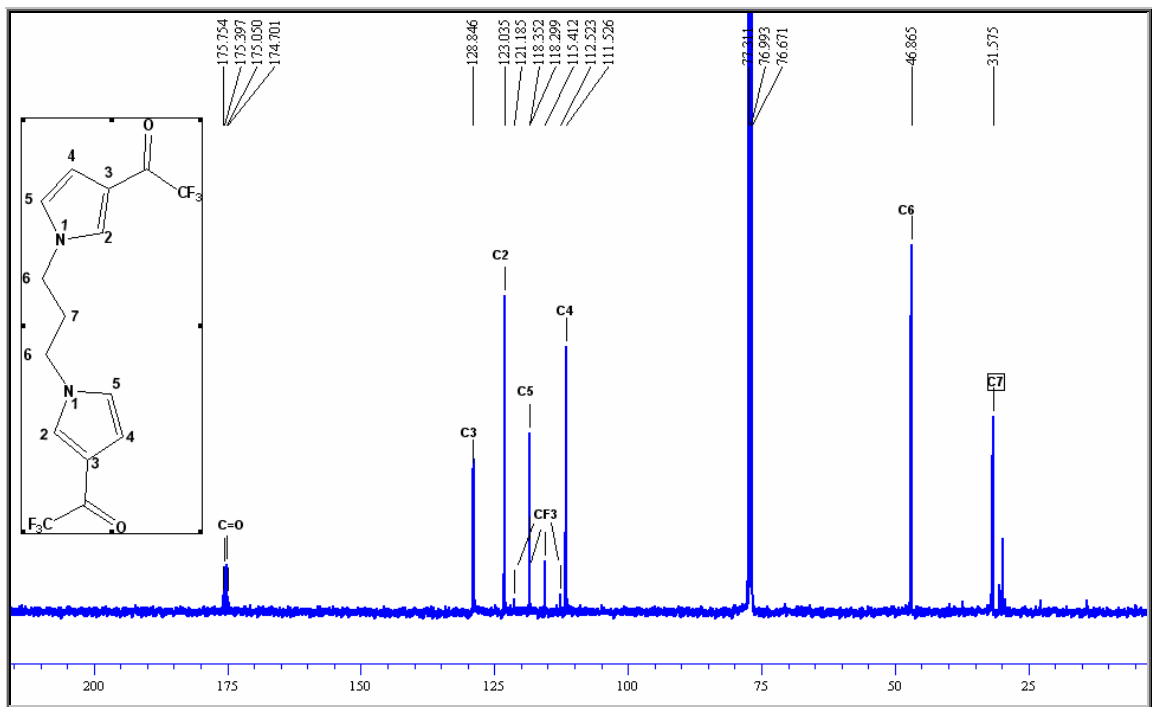


Figura 71. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5u** em  $\text{CDCl}_3$ .

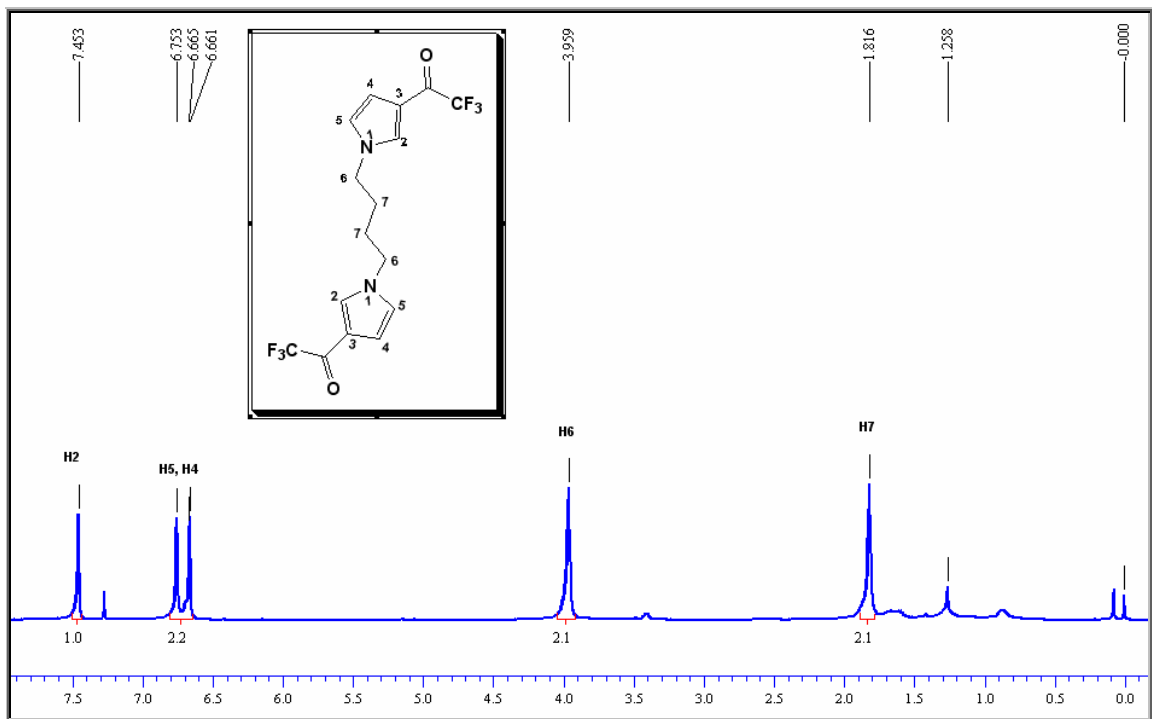


Figura 72. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz do composto **5v** em  $\text{CDCl}_3$ .

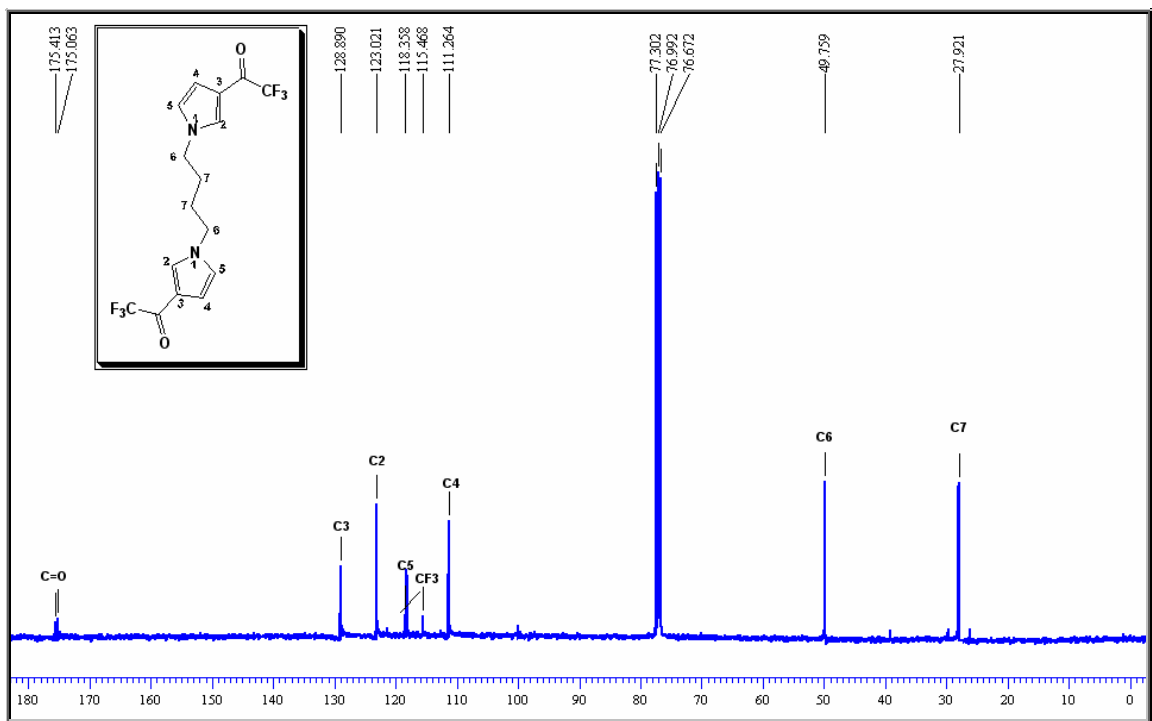


Figura 73. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 400 MHz do composto **5v** em  $\text{CDCl}_3$ .

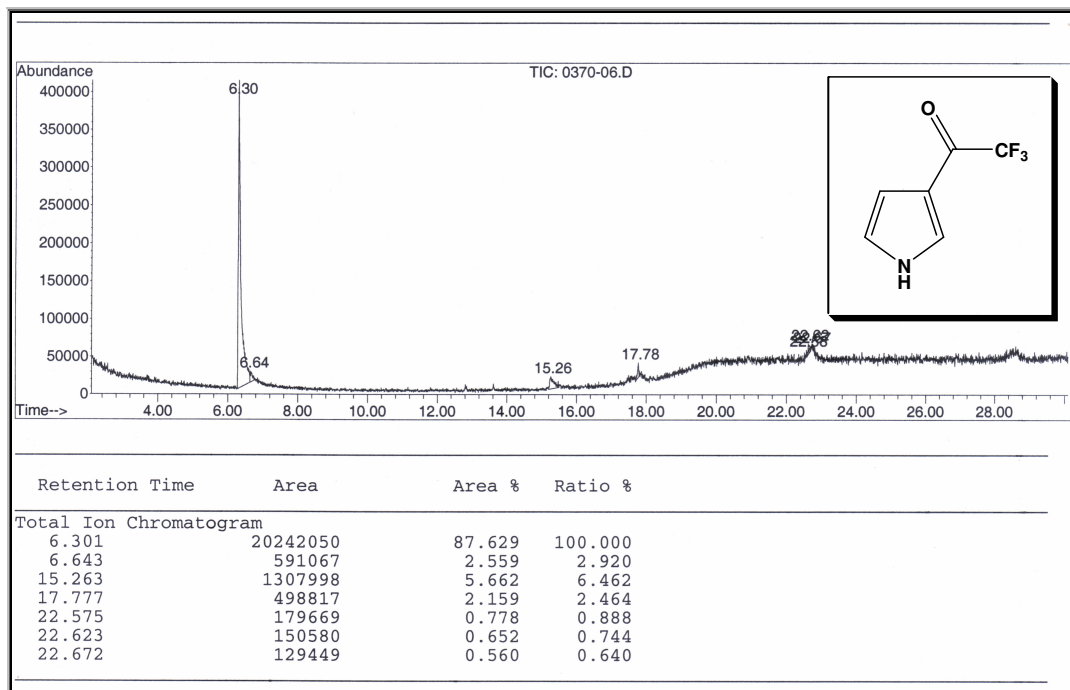


Figura 74. Cromatograma de íons totais do composto 5a.

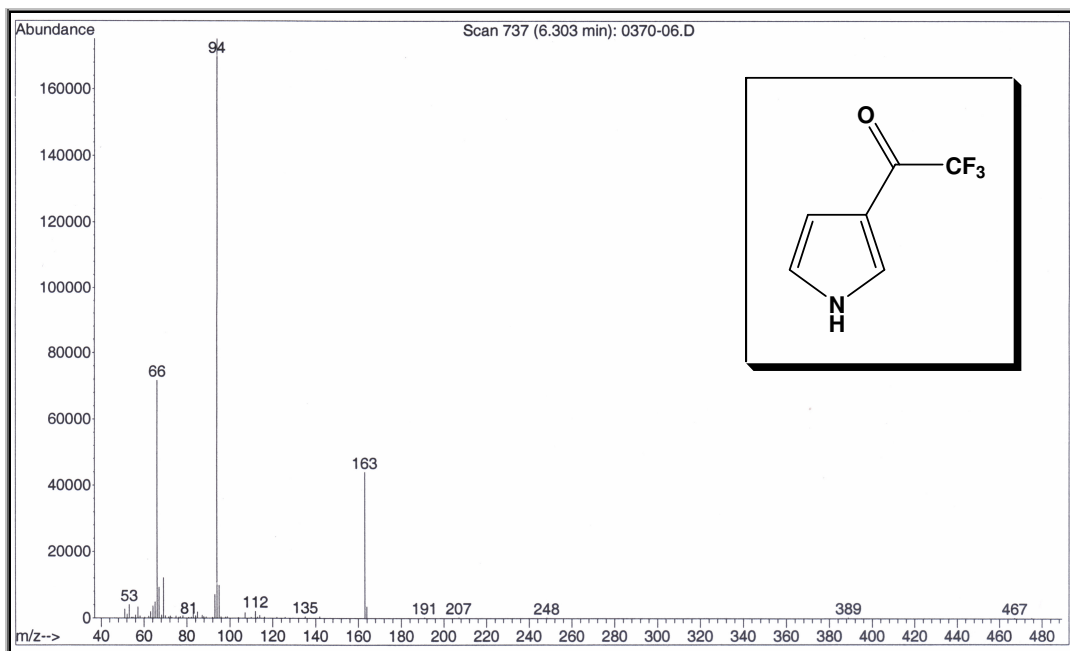


Figura 75. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5a.

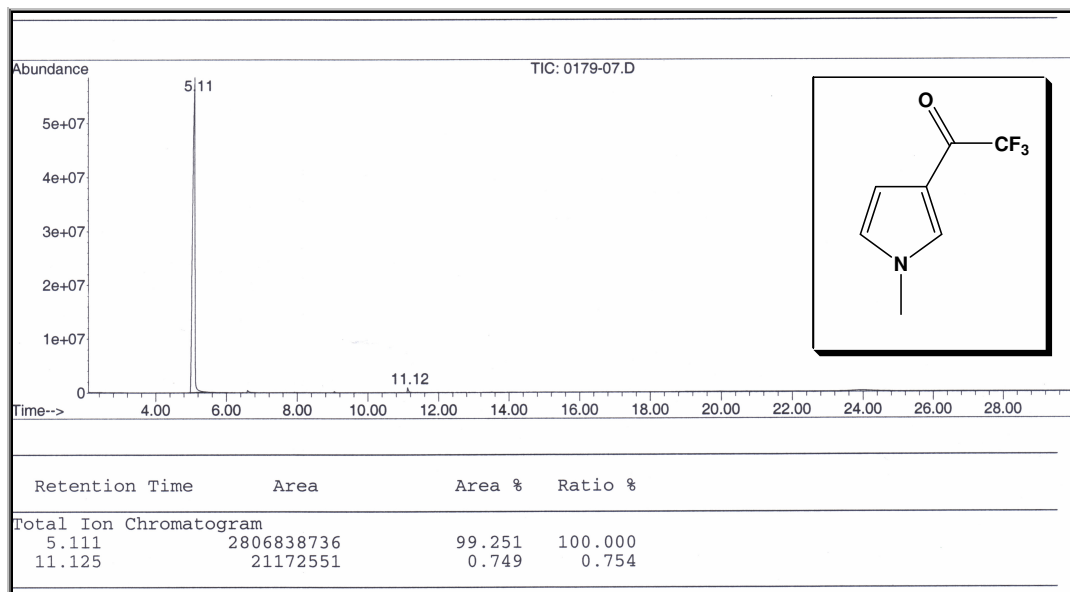


Figura 76. Cromatograma de íons totais do composto 5b.

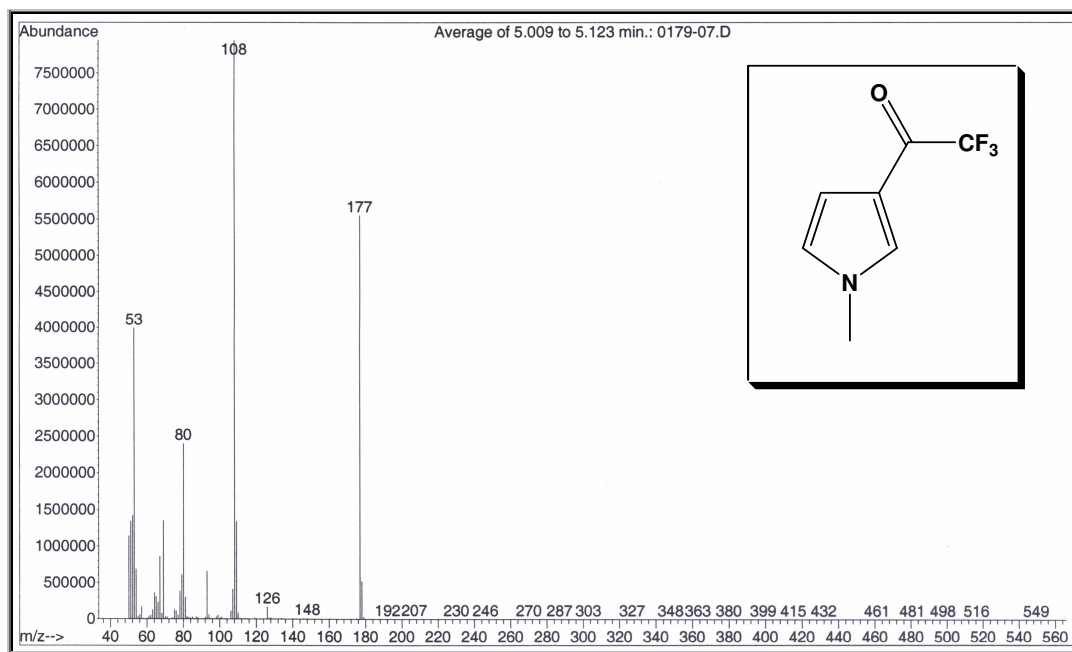


Figura 77. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5b.

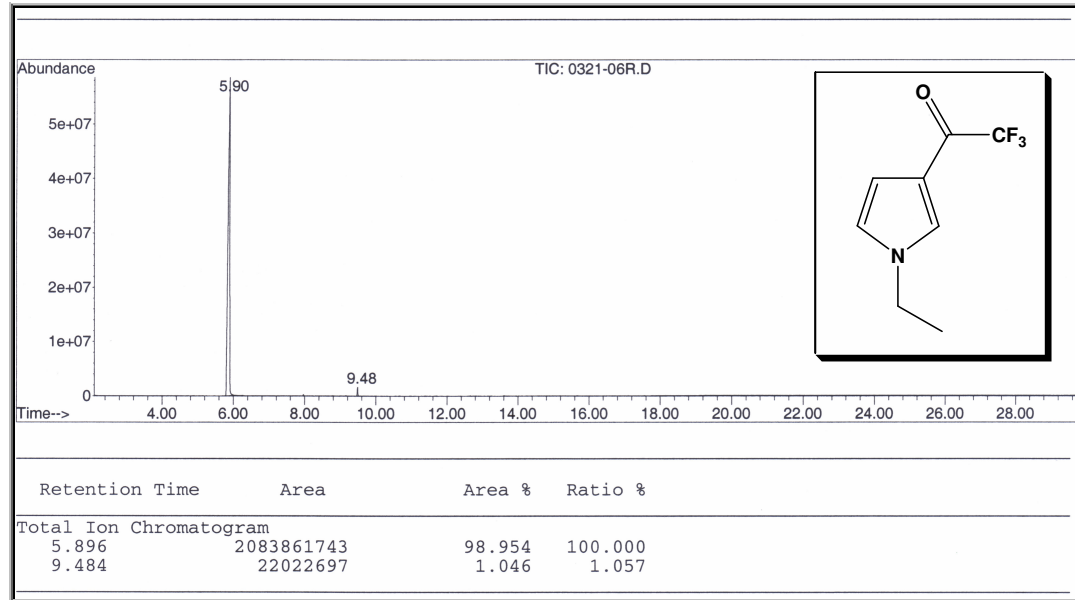


Figura 78. Cromatograma de íons totais do composto 5c.

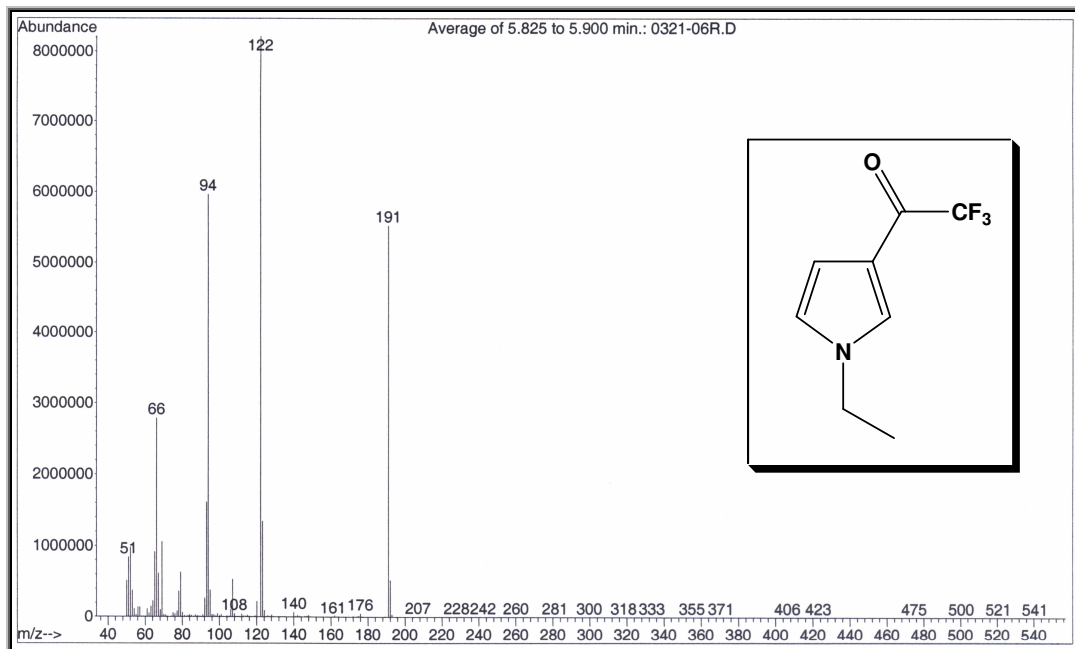


Figura 79. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5c.

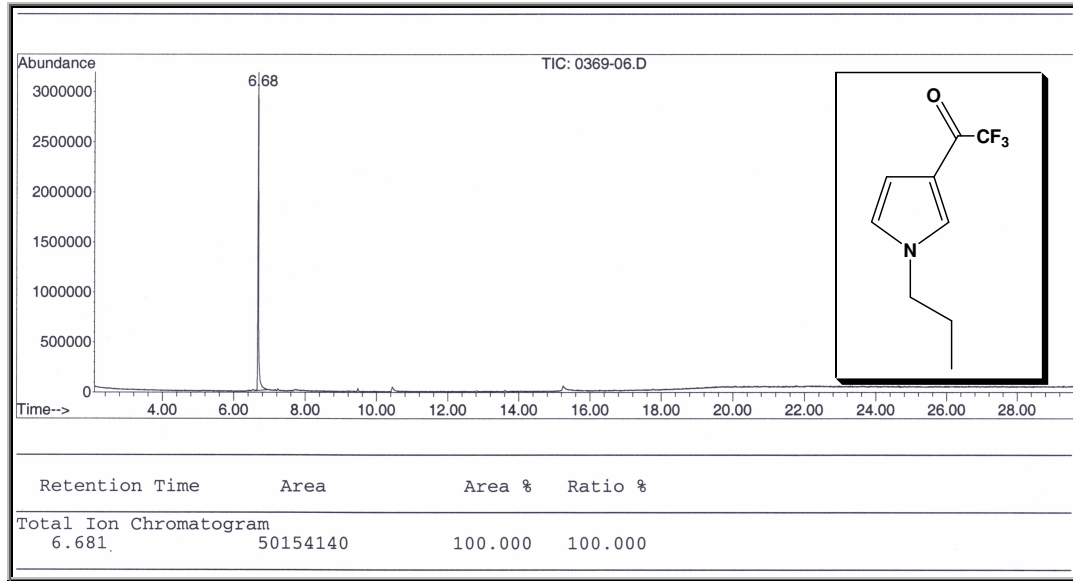


Figura 80. Cromatograma de íons totais do composto 5d.

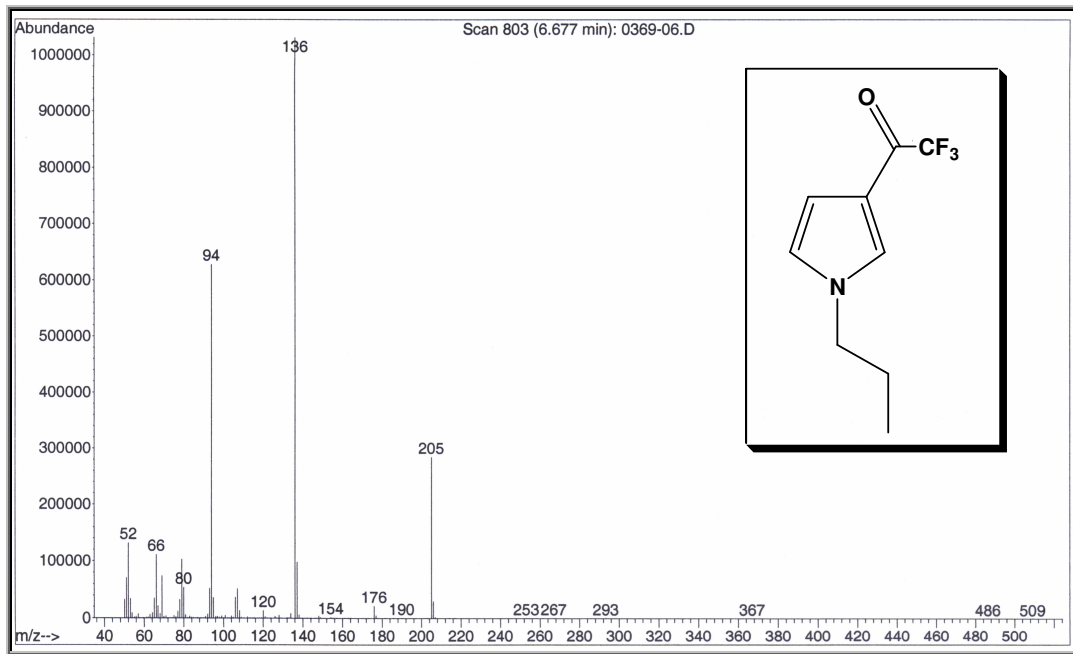


Figura 81. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5d.

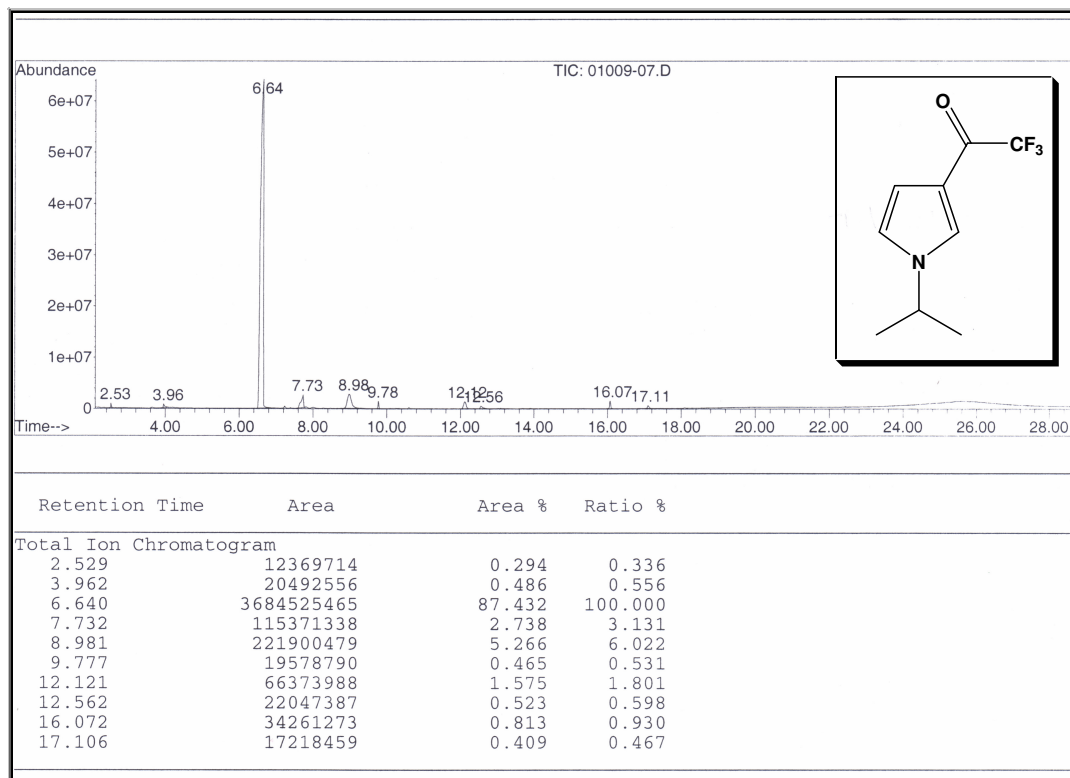


Figura 82. Cromatograma de íons totais do composto 5e.

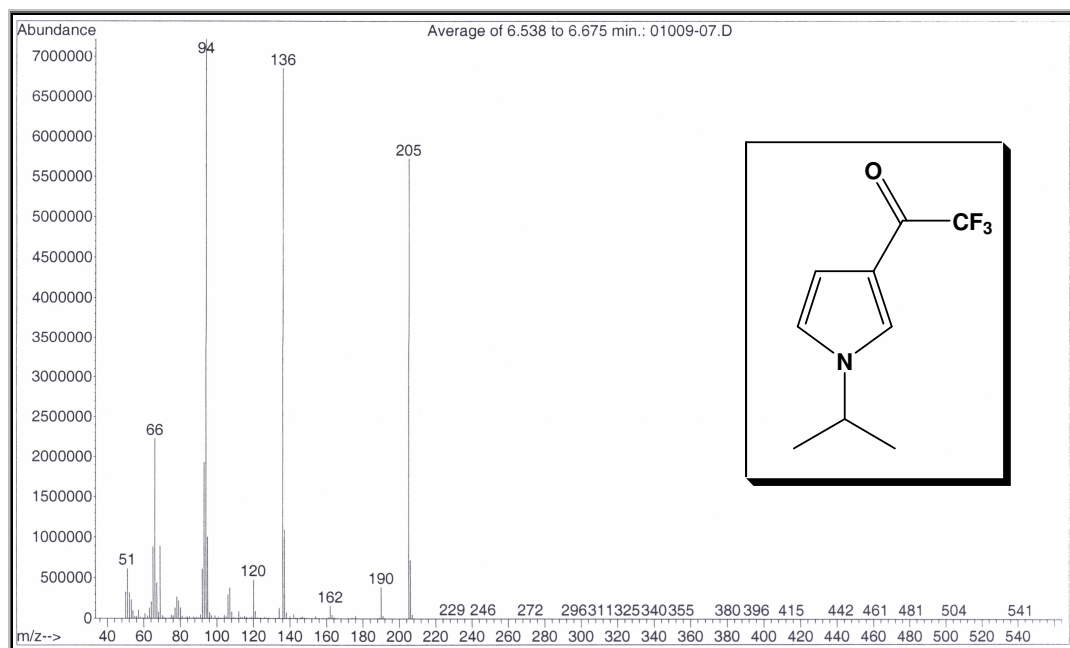


Figura 83. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5e.

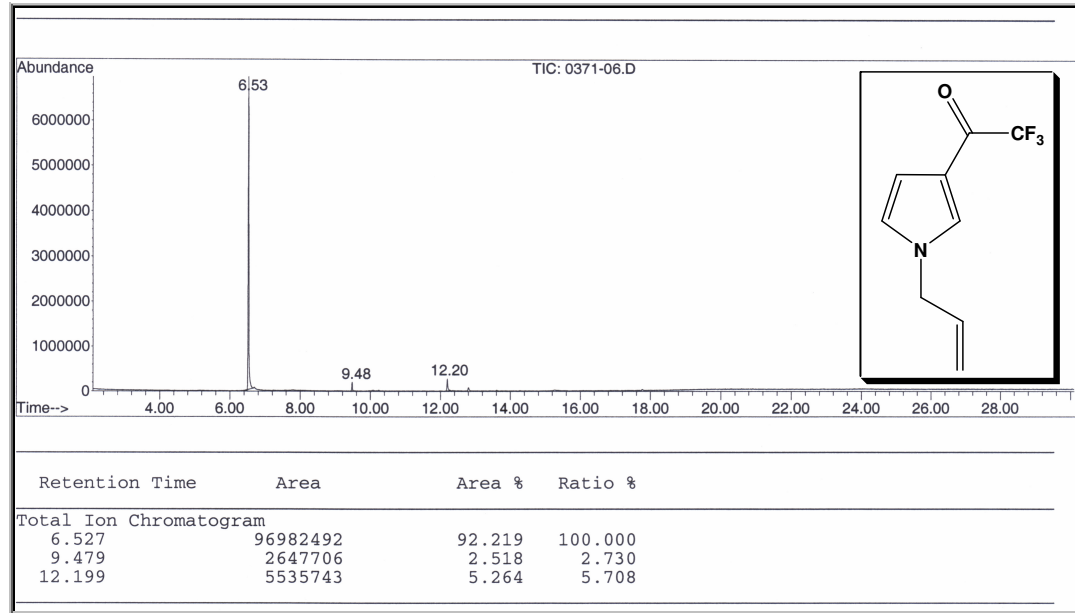


Figura 84. Cromatograma de íons totais do composto 5f.

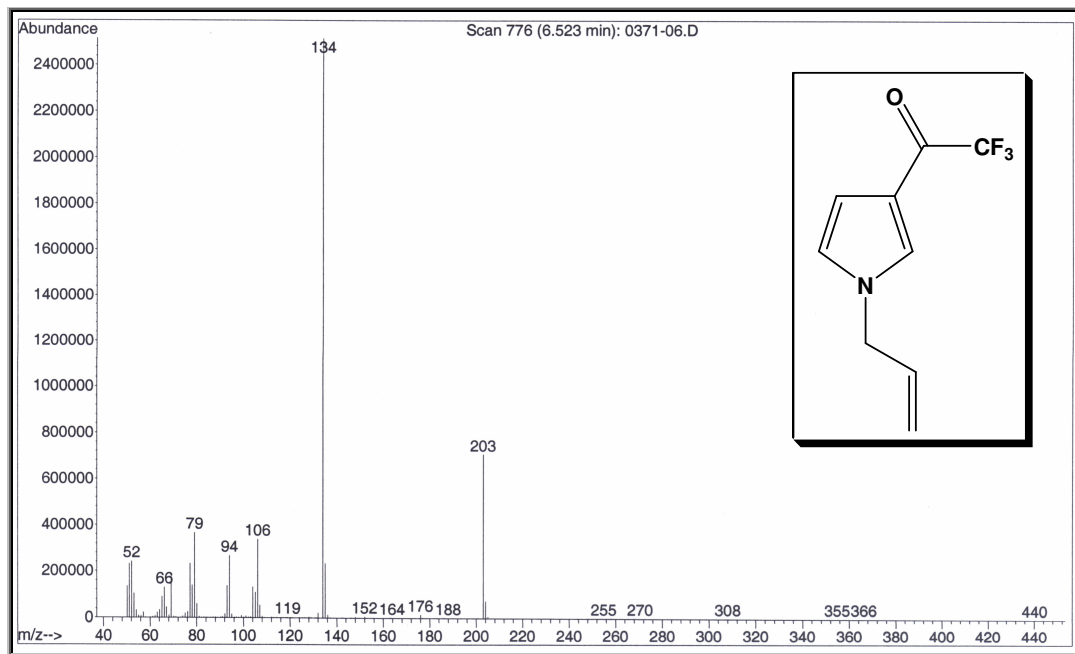


Figura 85. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5f.



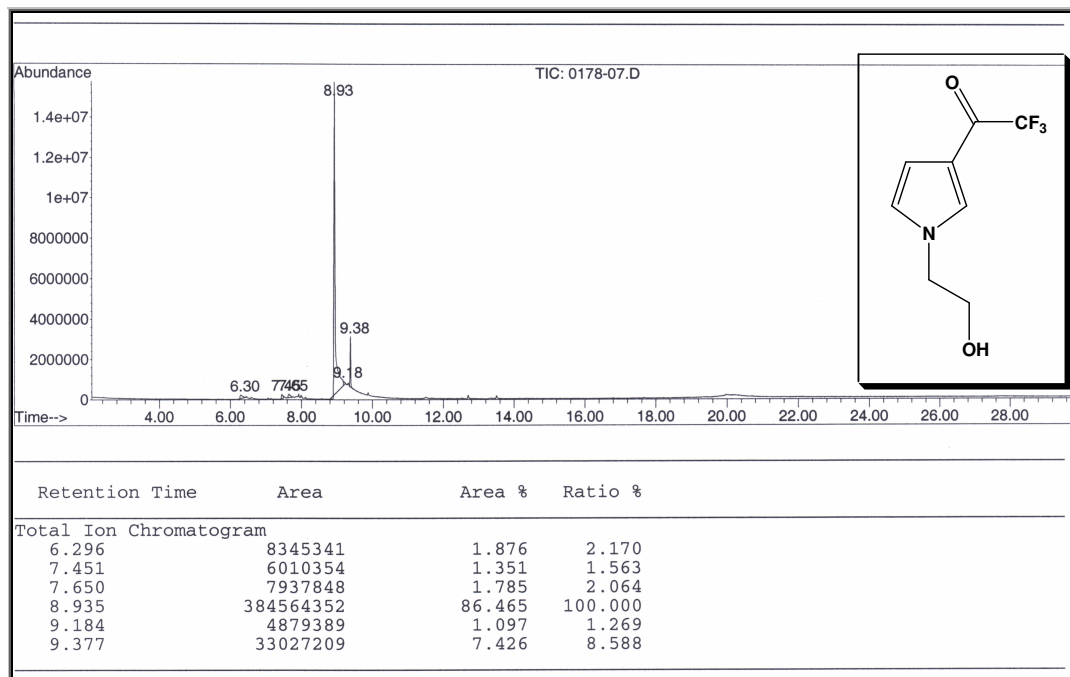


Figura 86. Cromatograma de íons totais do composto 5g.

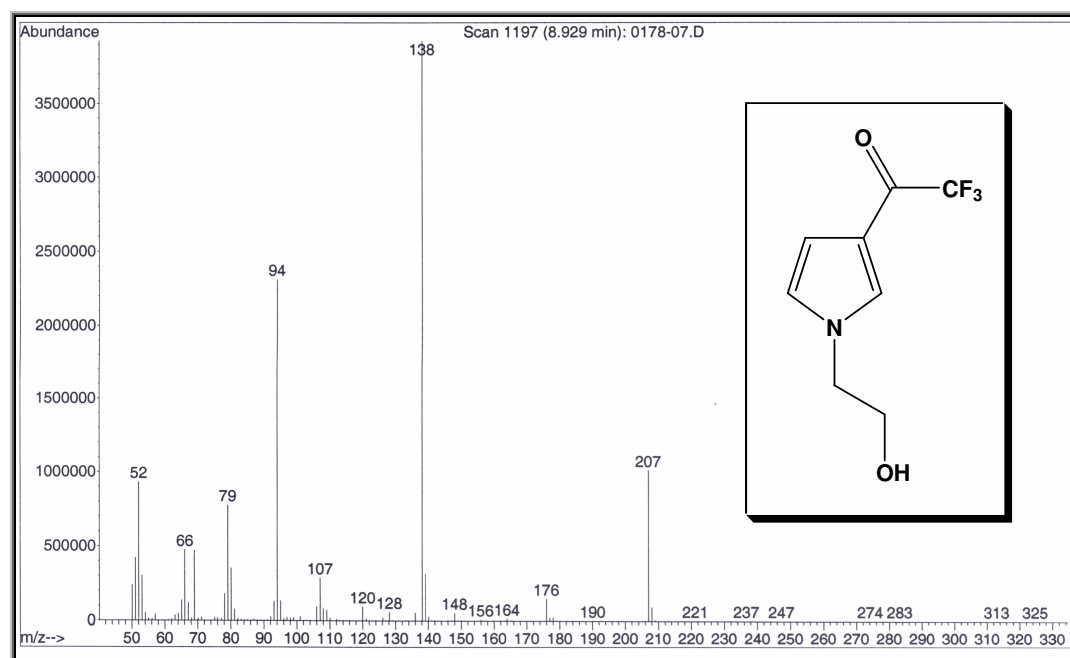


Figura 87. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5g.

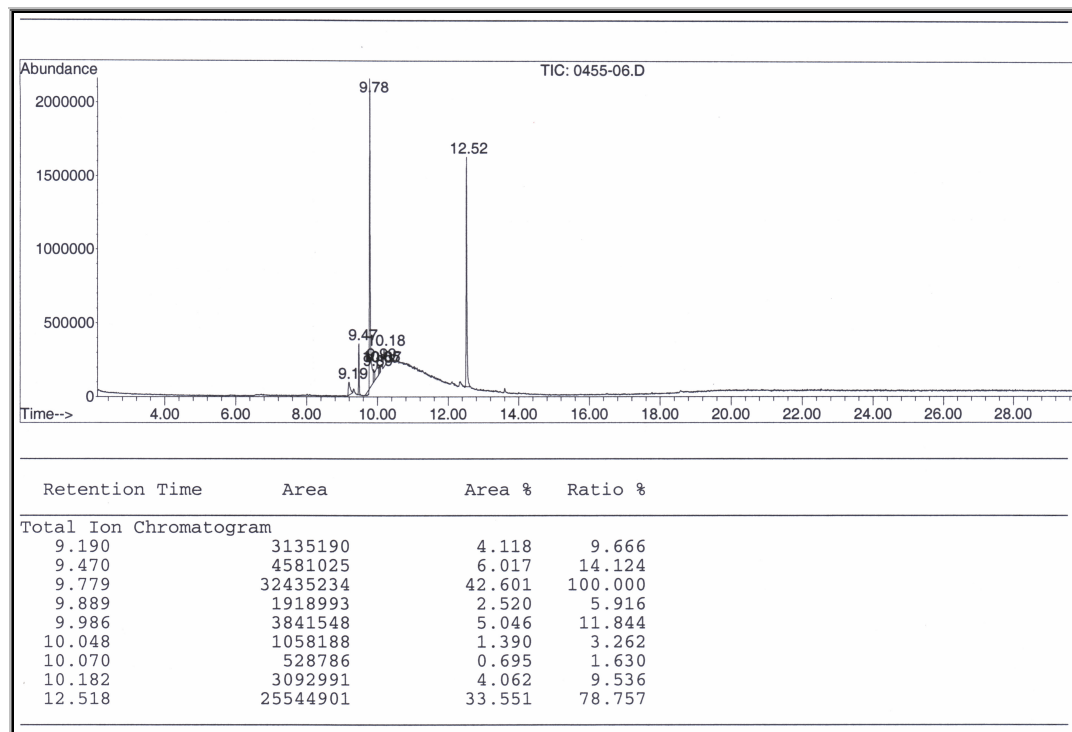


Figura 88. Cromatograma de íons totais do composto 5h.

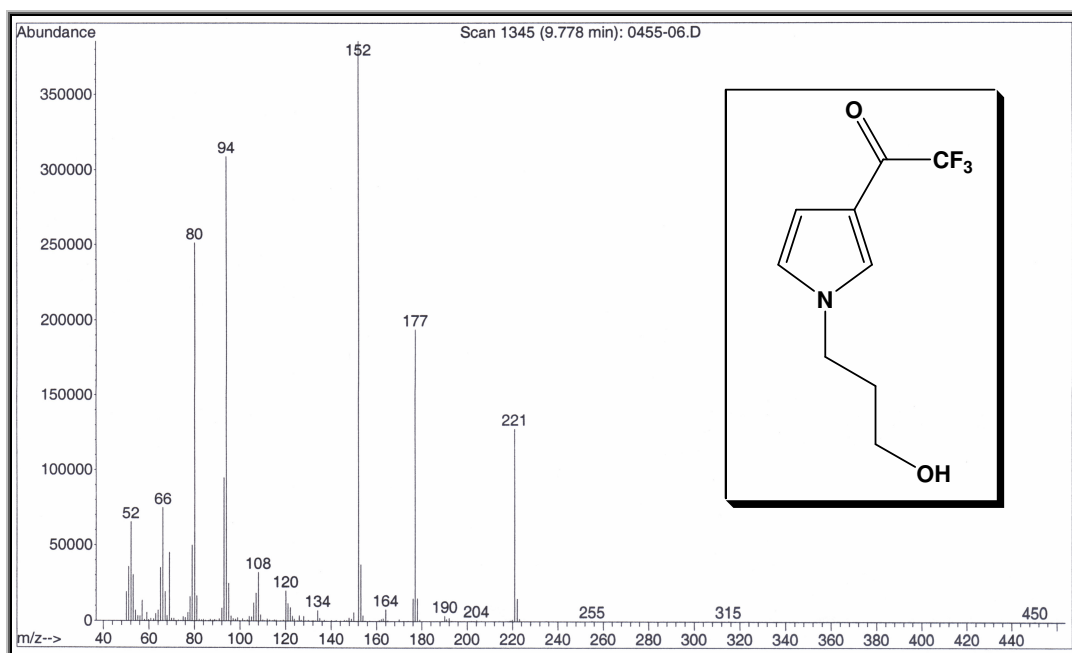


Figura 89. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5h.

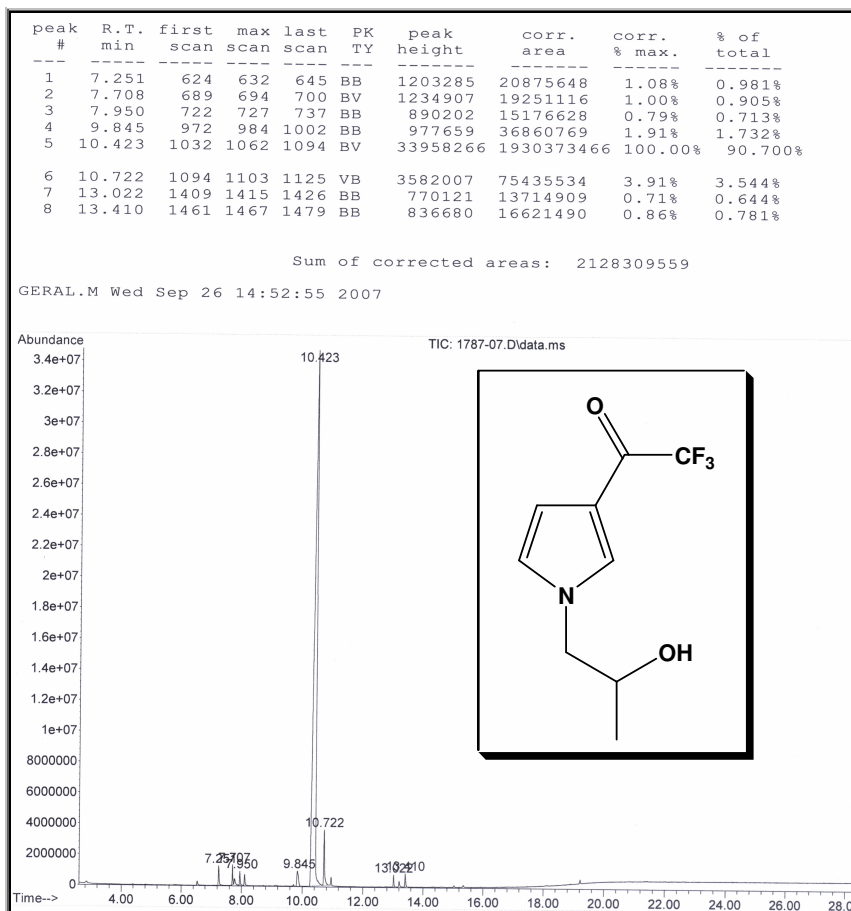


Figura 90. Cromatograma de íons totais do composto 5i.

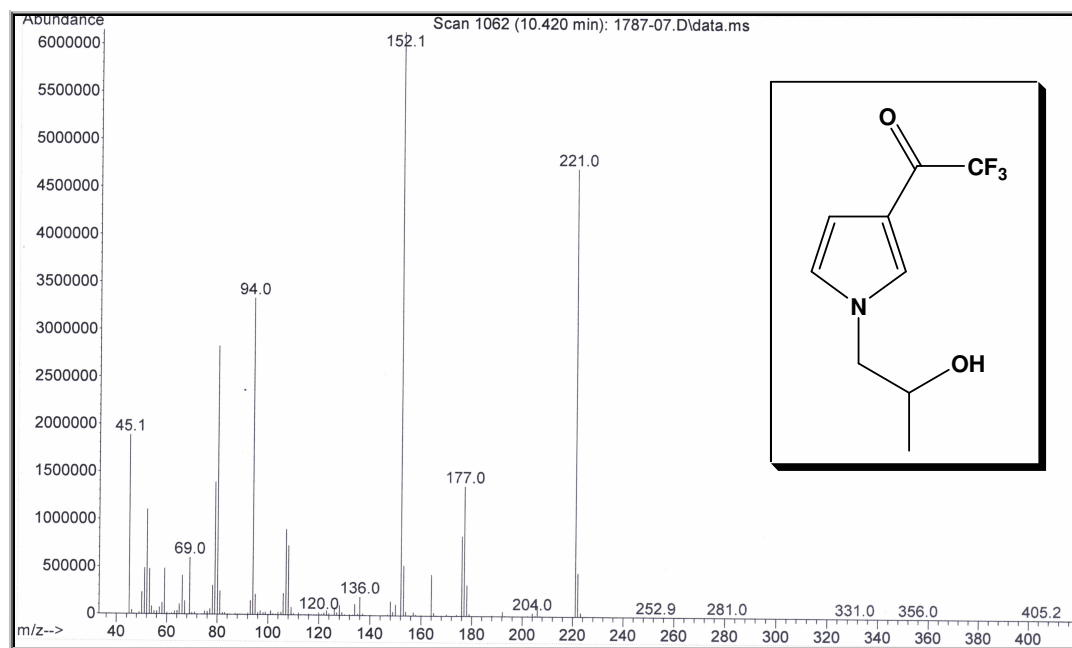


Figura 91. Espectro de massas (IE, 70 eV) do composto 5i.