

UFSM

Dissertação de Mestrado

**REAÇÃO DE ALQUINOS TERMINAIS COM 1,1,1-
TRIALO-4-ALCÓXI-3-ALQUEN-2-ONAS**

Marcelo Rossatto

CPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2005

**REAÇÃO DE ALQUINOS TERMINAIS COM 1,1,1-
TRIALO-4-ALCÓXI-3-ALQUEN-2-ONAS**

por

Marcelo Rossatto

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração em Química Orgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2005

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Pós-Graduação em Química**

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

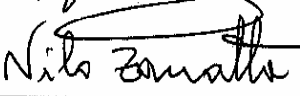
**REAÇÃO DE ALQUINOS TERMINAIS COM 1,1,1-TRIALO-4-
ALCÓXI-3-ALQUEN-2-ONAS**

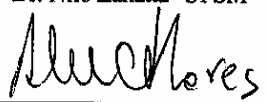
elaborada por
Marcelo Rossatto

como requisito parcial para a obtenção o grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Marcos A. P. Martins-Orientador-UFSM


Dr. Nilo Zanatta- UFSM


Dr. Alex Fabiani Claro Flores

Santa Maria, 21 de Fevereiro de 2005

Ao prof. Dr Marcos Antônio Pinto Martins,
pela valiosa colaboração, acompanhamento
neste trabalho, esforço e inteligência, principalmente
nos momentos difíceis do meu trabalho, o meu agradecimento

Dedico este trabalho
aos meus pais
pelo dom da vida, amor e principalmente
pela compreensão e pelos conselhos
nos momentos difíceis da minha vida.

Ao meu irmão Maurício
e ao meu afilhado Ramisson

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que este trabalho se tornasse uma realidade e principalmente a Deus que me iluminou, dando-me forças para alcançar este objetivo.

Ao prof. Dr. Marcos A. P. Martins pela valiosa orientação e acompanhamento.

Ao prof. Dr. Helio Gause Bonacorso pela co-orientação neste trabalho.

Ao prof. Dr. Alex F. C. Flores pelas sugestões no exame de qualificação.

Ao prof. Dr Nilo Zanatta pela colaboração durante o andamento do trabalho e pelas sugestões no exame de qualificação.

Aos colegas de laboratório Paulo Beck, Emerson Guarda, Rodrigo Peres, Sidnei Moura, Sérgio Brondani, Elizandra Scapin, Luciana Piovesan, Graciela de Oliveira, Fernanda Rosa, Paulo Muraro, Lucas Pizzuti. Aos alunos de iniciação científica em especial a João Inácio Pereira pela colaboração neste trabalho.

Ao prof. Dr. Daniel J. Emmerich pelos ensinamentos adquiridos, pela amizade e pelas sugestões no andamento do trabalho.

Aos amigos Marcos R. Signori e Eduardo Andriguetto pela convivência e amizade.

A equipe técnica do ressonância magnética nuclear.

A coordenação do curso de Pós-Graduação em Química, em especial a Ademir e Valéria, pela sua grandiosa competência.

Aos Órgãos financiadores CAPES, CNPQ, FAPERGS pelo incentivo a pesquisa.

RESUMO

Título: Reação de alquinos terminais com 1,1,1-trialo-4-alcóxi-3-alquen-2-onas

Autor: Marcelo Rossatto

Neste trabalho é apresentado um método conveniente de síntese de 9 eninonas, através da reação de diferentes acetilenos (fenilacetileno, 1-heptino e 1-hexino com n-Butil Lítio e subsequentemente com agentes eletrofílicos (1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-buten-2-ona, 1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-metil-3-buten-2-ona e 1,1,1-trifluor-4-etóxi-3-metil-3-buten-2-ona), na presença de $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$.

A reação entre o fenilacetileno e a 1,1,1-tricloro-4-dietóxi-3-buten-2-ona não formou uma eninona. O produto obtido foi uma piran-4-ona. O mesmo resultado foi obtido entre o fenilacetileno e a 1,1,1-trifluor-4-dietóxi-3-buten-2-ona.

Com a 1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-metil-3-buten-2-ona e a 1,1,1-trifluor-4-metóxi-4-metil-3-buten-2-ona o ataque do fenilacetileno de lítio foi na carbonila (Adição 1,2), seguido por uma hidrólise do grupamento metoxila, não obtendo desta forma a eninona desejada.

ABSTRACT

Title: Reaction of terminal alkynes with 1,1,1-trialo-4-alcoxi-3-alken-2-ones

Author: Marcelo Rossatto

Academic Advisor: Prof. Dr. Marcos A. P. Martins

In this work a convenient method of synthesis of 9 eninones is presented, through the reaction of different acetylenes (phenylacetylene, 1-heptyne and 1-hexyne) with n-butillithium and subsequently with electrophiles (1,1,1-trichloro-4-ethoxy-3-buten-2-one, 1,1,1-trichloro-4-ethoxy-3-methyl-3-buten-2-one and 1,1,1-trifluoro-4-ethoxy-3-methyl-3-buten-2-one) in the presence of $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$.

The reaction among the phenylacetylene and to 1,1,1-trichloro-4-diethoxy-3-buten-2-one it didn't form an eninone. The obtained product was a piran-4-one. The same result was obtained among the phenylacetylene and to 1,1,1-trifluoro-4-diethoxy-3-buten-2-one.

With the 1,1,1-trichloro-4-methoxy-4-methyl-3-buten-2-one the attack of the lithium acetylenide was in the carbonil

ÍNDICE

Assunto	Página
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	13
3.1 Numeração e nomenclatura dos compostos	16
3.2 Síntese das eninonas 10a-c , 11a , 12b-c , 14a-c , e 13a	17
3.3 Síntese dos compostos 15a e 16a	20
3.4 Síntese dos compostos 17a e 18a	21
3.5 Identificação dos compostos	22
3.6 Mecanismo das reações entre as triolocetonas e os acetiletos de lítio	30
4. CONCLUSÃO	35
5. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO	37
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
6.1 Síntese dos compostos 10a-c	41
6.2 Síntese dos compostos 12b-c , 14a-c e 13a	42
6.3 Síntese dos compostos 15a e 16a	42
6.4 Síntese dos compostos 17a e 18a	43
6.5 Equipamentos utilizados	44
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	46
ANEXO I	50
ANEXO II	99
ANEXO III	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura dos compostos	16
Tabela 2 Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos 10a-c , 12b-c , 14a-c e 13a	19
Tabela 3 Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos 15a e 16a	21
Tabela 4 Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos 17a e 18a	22
Tabela 5 Dados espectrais de RMN ¹ H e ¹³ C dos compostos 10a-c , 12b-c , 13a , 14a-c , 15a , 16a , 17a e 18a	24
Tabela 6 Dados físicos, valores de massa e rendimento dos compostos 10a-c , 12b-c , 13a , 14a-c , 15a , 16a , 17a e 18a	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de RMN ^1H da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona 10a .	51
Figura 2. Espectro de RMN ^1H da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona 10a , expansão.	52
Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona 10a	53
Figura 4. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona 10b	54
Figura 5. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona 10b , expansão.	55
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona 10b	56
Figura 7. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona 10c	57
Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona 10c	58
Figura 9. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b	59
Figura 10. Espectro RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b , expansão.	60
Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b	61
Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b , expansão.	62
Figura 13. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 12c	63

Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 12c	64
Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 12c , expansão.	65
Figura 16. Espectro de RMN ^1H da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 13a	66
Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 13a	67
Figura 18. Espectro de RMN ^1H da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a	68
Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a	69
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a , expansão.	70
Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a , expansão.	71
Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a , expansão.	72
Figura 23. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b	73
Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b	74
Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b , expansão.	75
Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b , expansão.	76
Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b , expansão.	77

Figura 28. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b , expansão.	78
Figura 29. Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c	79
Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c	80
Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c , expansão.	81
Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c , expansão.	82
Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c , expansão.	83
Figura 34. Espectro de RMN ^{13}C da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c , expansão.	84
Figura 35. Espectro de RMN ^1H da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 15a	85
Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 15a	86
Figura 37. Espectro de RMN ^1H da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a	87
Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a .	88
Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a , expansão.	89
Figura 40. Espectro de RMN ^1H da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a	90
Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a	91

Figura 42. Espectro de RMN ^1H da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a	92
Figura 43. Espectro de RMN ^1H da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a , expansão.	93
Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a	94
Figura 45. Espectro HMQC da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a	95
Figura 46. Espectro HMBC da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a	96
Figura 47. Espectro HMBC da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a , expansão.	97
Figura 48. Espectro de RMN ^1H da 2-trifluormetil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 18a	98
Figura 49. Cromatograma e espectro de massa da 6-fenil-1,1,1-tricloro 3-hexen-5-in-2-ona 10a	100
Figura 50. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona 10b	101
Figura 51. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona 10c	102
Figura 52. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b	103
Figura 53. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 12c	104
Figura 54. Cromatograma e espectro de massa da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 13a	105
Figura 55. Cromatograma e espectro de massa da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona 14a	106

Figura 56. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 14b	107
Figura 57. Cromatograma e espectro de massa da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c	108
Figura 58. Cromatograma e espectro de massa da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 15a	109
Figura 59. Cromatograma e espectro de massa da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona 16a	110
Figura 60. Cromatograma e espectro de massa da 2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-4-ona 17a	111
Figura 61. Cromatograma e espectro de massa da 2-trifluormetil-6-fenil-4 <i>H</i> -1-piran-2-ona 18a	112
Figura 62. Espectro de infravermelho da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona 10a	114
Figura 63. Espectro de infravermelho da 1,1,1-tricloro-decen-5-in-2-ona 10c	115
Figura 64. Espectro de infravermelho da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona 12b	116
Figura 65. Espectro de infravermelho da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona 14c	117

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Compostos acetilênicos têm atraído muita atenção devido a sua grande aplicação em síntese orgânica, bem como uma grande variedade destes compostos têm sido estudada devido às suas importantes atividades biológicas. Entre elas, podemos mencionar os acetilenos ligados a um anel heterocíclico como, por exemplo, o Efavirenz, o qual é usado como inibidor não nucleosídico da transcriptase reversa do vírus HIV ¹ e a Talsiclidina, um medicamento utilizado no tratamento da doença de Alzheimer.²

Quanto à síntese de Heterociclos o NUQUIMHE (Núcleo de Química de Heterociclos) tem buscado a obtenção de sistemas trifluormetil e triclorometil substituídos³, através da condensação de precursores 1,3-dieletrófilos, com 1,2 e 1,3 e 1,4-dinucleófilos, resultando em compostos heterocíclicos tais como isoxazóis, ^{4,5,6} pirazóis, ^{7,8} pirimidinas, ⁹ imidazóis, ¹⁰ cloretos de pirazolíneos ¹¹, tiazinas ¹², quinolinas ¹³, tiazol-pirimidinonas ¹⁴ e compostos benzodiazepínicos¹⁵. Como aplicação direta de compostos acetilênicos na síntese de heterociclos, cabe destacar um trabalho desenvolvido pelo NUQUIMHE em que foram sintetizados diversos acetilenos¹⁶ e que, posteriormente, foram utilizados para a síntese de triazóis.¹⁷

Entre os compostos acetilênicos utilizados como precursores para a síntese de heterociclos, estão os eninos que são caracterizados por apresentarem ligações duplas e triplas entre carbonos. A ligação dupla pode estar conjugada com a ligação tripla ou pode estar isolada uma da outra. Se além da presença da ligação dupla e tripla há uma carbonila, o composto é classificado como uma eninona. Há na literatura exemplos do uso de eninonas na síntese de heterociclos, mas a sua importância não se restringe somente ao seu uso como precursor. Eninonas, como por

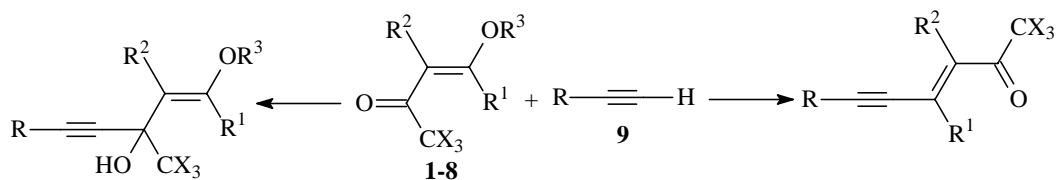
exemplo, a harveinona ¹⁸ e a tricolomenin ¹⁹ encontram-se na forma de produtos naturais.

A síntese de eninonas apresenta problemas quanto à regioselectividade. Um dos métodos de síntese de eninonas se dá pelo acoplamento entre uma ligação tripla e a ligação dupla de uma cetona α - β insaturada. No caso de β -alcoxiviniltrialometil cetona, tanto a adição-1,2 quanto a adição-1,4 podem ocorrer ²⁰, formando produtos indesejados e prejudicando o rendimento da reação, o que torna o método de síntese praticamente inviável.

Dada a grande importância das eninonas na síntese orgânica e os problemas quanto sua síntese, principalmente com as cetonas trialometiladas, foi desenvolvido este trabalho que tem como objetivos (Esquema 1):

- (a) estudo da regioselectividade da reação de β -alcoxiviniltrialometil cetonas com o acetilato de lítio, na obtenção de compostos de adição-1,2 e 1,4 (Esquema 1);
- (b) síntese de uma série de eninonas trialometiladas através do acoplamento de alquinos com β -alcoxiviniltrialometil cetonas;

Esquema 1.



Composto 9	R
a	Ph
b	<i>n</i> -Pent
c	<i>n</i> -Bu

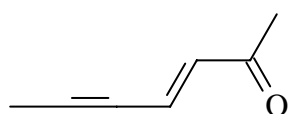
Composto	X	R^1	R^2	R^3
1	Cl	H	H	Et
2	F	H	H	Et
3	Cl	H	Me	Et
4	F	H	Me	Et
5	Cl	Me	H	Me
6	F	Me	H	Me
7	Cl	OEt	H	Et
8	F	OEt	H	Et

CAPÍTULO II
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Considerando os objetivos desta dissertação, nesta revisão da literatura será abordado a síntese de eninonas. Estes compostos se caracterizam por apresentarem a ligação tripla conjugada com a ligação dupla, e esta conjugada com uma carbonila. Elas são muito estudadas devido ao fato de serem utilizadas como precursores de heterociclos.

As eninonas de interesse para esta dissertação e que portanto serão discutidas nesta revisão, são compostos que apresentam a estrutura I.

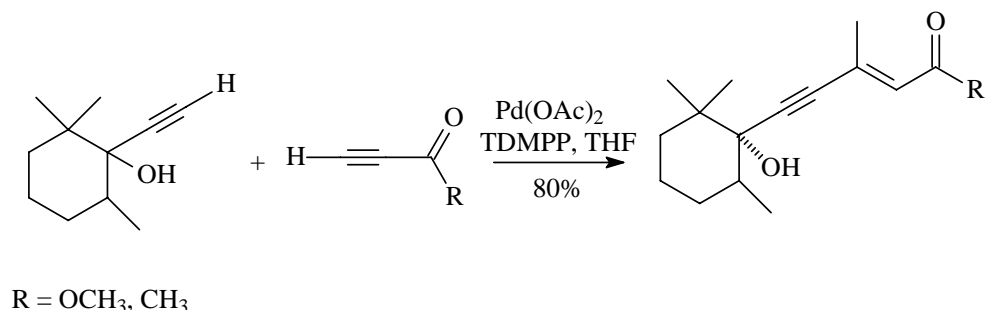


Estrutura I

2.1 Síntese de eninonas

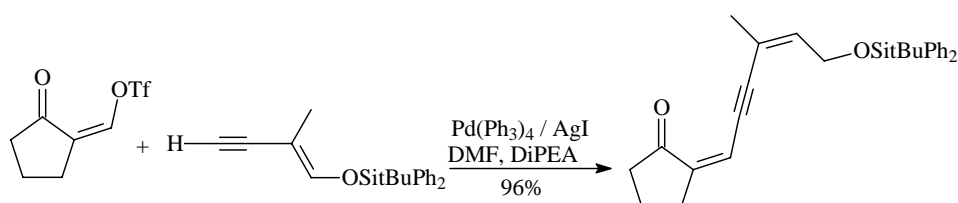
Trost e col²¹ produziram eninonas através de um acoplamento entre um alquino terminal e um alquino que possua ligação tripla vizinha à uma carbonila. Os autores realizaram uma reação de acoplamento entre o metil-2-butinoato e o alquino terminal na presença de acetato de paládio como catalisador e tris(2,6-dimetóxi fenil fosfina) (TDMPP), obtendo uma eninona com um rendimento de 80% (Esquema 2).

Esquema 2



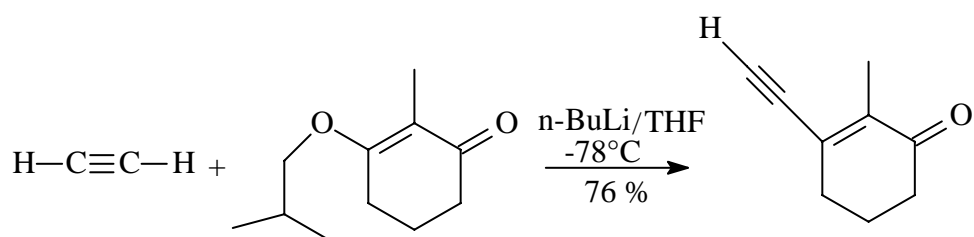
Com o objetivo de formar eninonas, Bertus²² realizou reações de acoplamento entre acetilenos e os isômeros *E* e *Z* da 2-triflioximetileno ciclopentanona em presença de paládio e prata como catalisadores. As reações apresentaram bons rendimentos, tanto para os isômeros *E* quanto para os isômeros *Z*. (Esquema 3).

Esquema 3



Em 1983 Okamura e colaboradores²³ sintetizaram a 3-etinil-2-metil cicloex-2-en-1-ona a partir do gás acetileno, enol éter e *n*-butil lítio como reagentes. A eninona produzida foi utilizada como precursor para a síntese da Previtamina D (Esquema 4).

Esquema 4



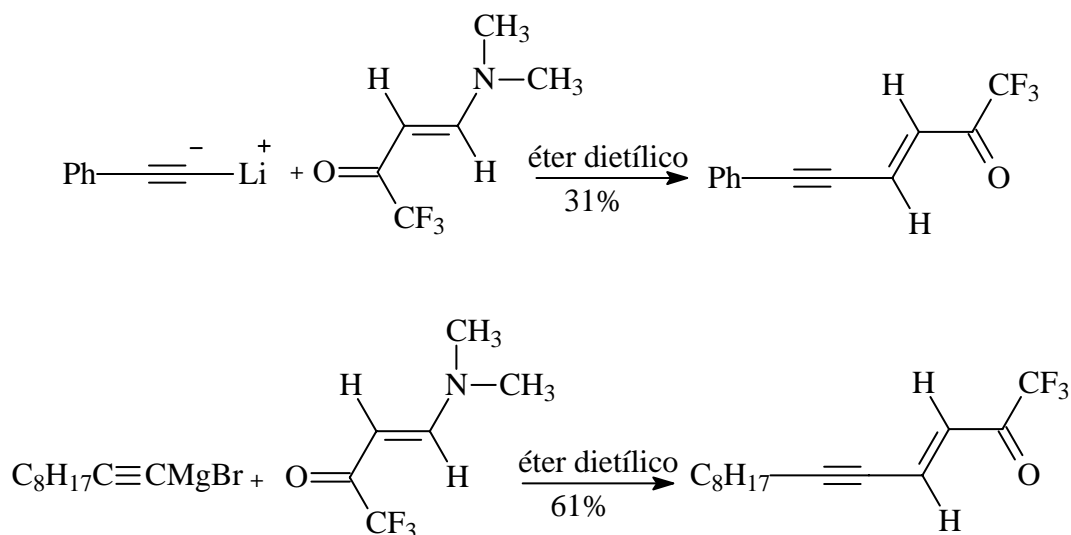
As trifluormetil cetonas α , β -insaturadas mostram que as reações de acoplamento com organometálicos podem levar a produtos de adição-1,2 e produtos de adição-1,4. Este é um comportamento muito diferente das análogas cetonas α , β -insaturadas não fluoradas, que possuem uma maior facilidade para a adição-1,4²⁴ Entretanto, a adição de reagentes de

organozinco nas trifluormetil cetonas é caracterizada pela predominância da adição 1,2²⁰.

Um dos primeiros exemplos de adição 1,4 foi através da reação de reagentes de Grignard com β -dialquil-amino-trifluormetil cetona desenvolvido por Gorbunova²⁵ em 1993.

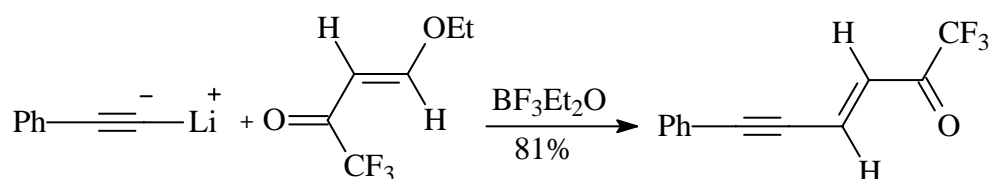
Em 2000, Mellor²⁰ desenvolveu reações de acoplamento entre reagentes de Grignard ou organolítio com a 4-dimetil amino-1,1,1-trifluorbut-3-eno-2-ona, obtendo duas eninonas (Esquema 5).

Esquema 5



Em 2004, Martins e colaboradores¹⁶ utilizando uma rota sintética que empregava a 1,1,1 trifluor-4-etóxi-3-buten-2-ona ao invés da 4-dimetil-amino-1,1,1-trifluorbut-3-eno-2-ona sintetizaram a 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-hexen-5-ino-2-ona (Esquema 6). As vantagens em relação à rota sintética desenvolvida por Mellor foi o rendimento que é mais elevado (80%), e a diminuição de um passo reacional, que é a transformação da alcóxi cetona em enamino cetona.

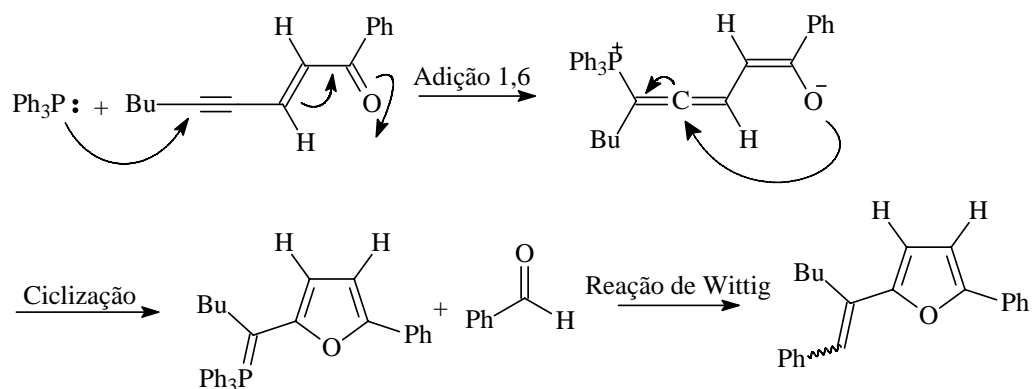
Esquema 6



2.4 Utilização de eninonas na síntese de heterociclos

Um exemplo da utilização de eninonas como precursores para a síntese de heterociclos é demonstrado em um trabalho desenvolvido em 2003 por Kuroda e colaboradores²⁶. Neste trabalho é descrito o uso das eninonas para a síntese de vinilfuranos, pelo uso de reagentes de Wittig (Esquema 7).

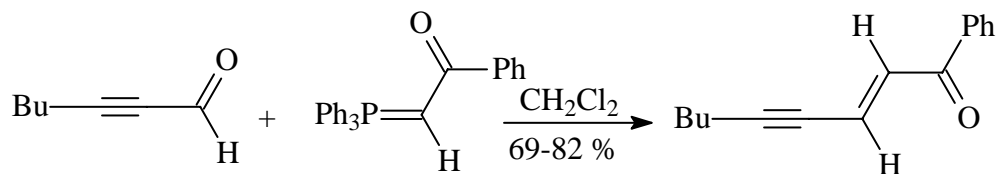
Esquema 7



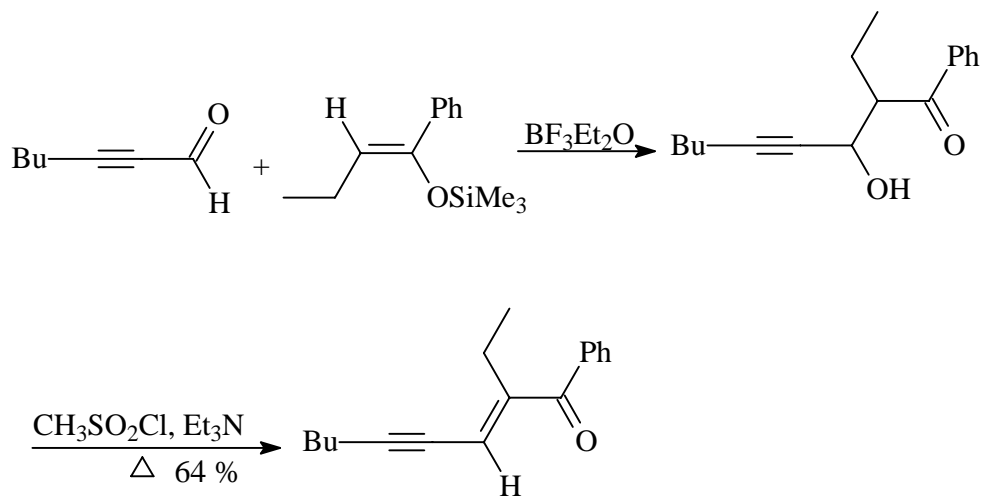
As eninonas utilizadas para esta síntese foram obtidas por 3 métodos, sendo um deles o método utilizado por Trost, descrito anteriormente. Quanto aos outros dois métodos, um deles envolve a reação de inais com reagente de Wittig (Esquema 8) e o outro envolve

uma reação de condensação aldólica do inal com o silil enol éter, acompanhado por desidratação do aldol (Esquema 9).

Esquema 8



Esquema 9

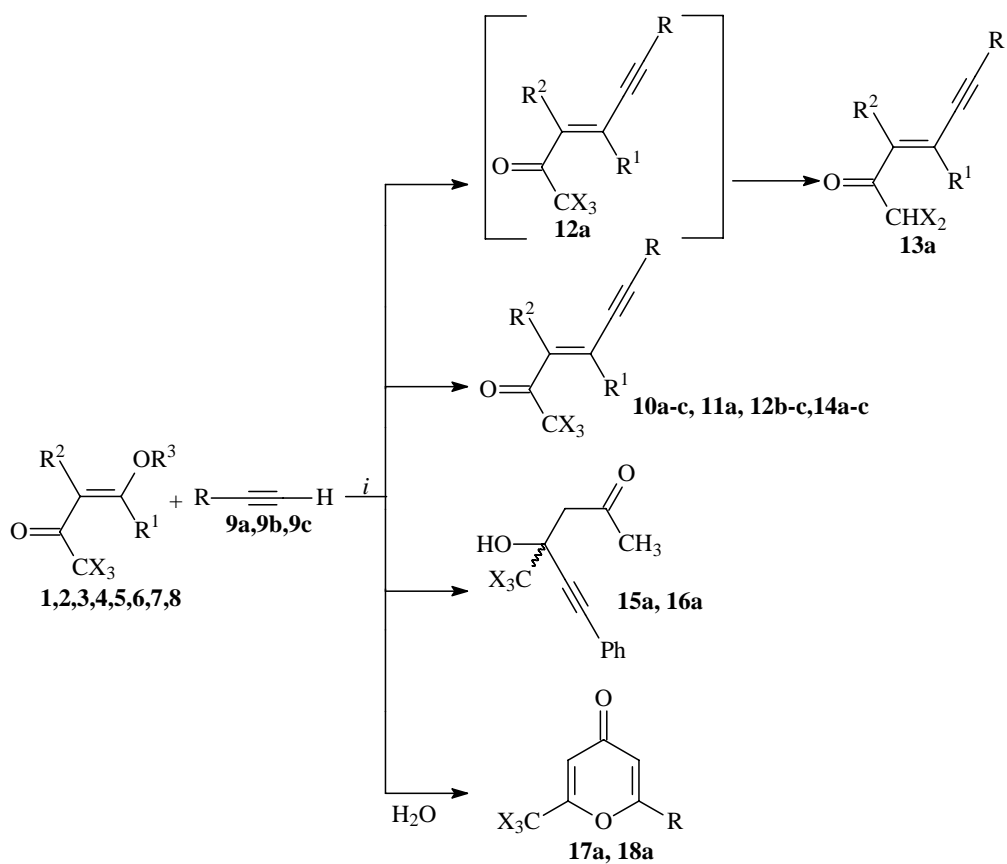


CAPÍTULO III
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS
RESULTADOS

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo inicialmente é apresentado o Esquema 10 que tem como objetivo mostrar os compostos que foram obtidos e os precursores que foram utilizados. A seguir será apresentada a numeração e nomenclatura dos compostos sintetizados neste trabalho, serão discutidos os tópicos relativos às condições reacionais e identificação dos compostos e, finalmente, os mecanismos para as reações.

Esquema 10



(i) *n*-BuLi, BF₃Et₂O

Composto 9	R
a	Ph
b	<i>n</i> -Pent
c	<i>n</i> -Bu

Composto	X	R ¹	R ²	R ³
1,10	Cl	H	H	Et
2,11	F	H	H	Et
3,12	Cl	H	Me	Et
3,13	Cl	H	Me	Et
4,14	F	H	Me	Et
5,15	Cl	Me	H	Me
6,16	F	Me	H	Me
7,17	Cl	OEt	H	Et
8,18	F	OEt	H	Et

3.1. Numeração e nomenclatura dos compostos

A numeração e a nomenclatura oficial dos compostos sintetizados foi baseada no *Chemical Abstracts* e estão representadas na Tabela 1 .

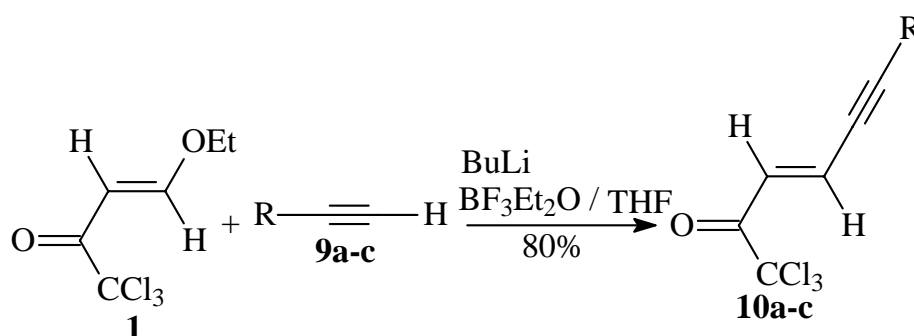
Tabela 1. Nomenclatura e numeração dos compostos

Composto	Nomenclatura
10a	6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona
10b	1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona
10c	1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona
11a	6-fenil-1,1,1-trifluor-3-hexen-5-in-2-ona
12b	1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona
12c	1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona
13a	6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona
14a	6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona
14b	1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona
14c	1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona
15a	1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona
16a	1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona
17a	2-triclorometil-6-fenil-4 <i>H</i> -1 piran-4-ona
18a	2-trifluormetil-6-fenil-4 <i>H</i> -1 piran-4-ona

3.2. Síntese das eninonas **10a-c**, **11a**, **12b-c**, **14a-c** e **13a**

A síntese das eninonas **10a-c** foi realizada através da reação de adição-1,4 entre a cetona **1** e os acetilenos **9a**, **9b** e **9c** utilizando *n*-BuLi como base e BF₃Et₂O como catalisador (Esquema 11). As reações foram iniciadas utilizando a 1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-buten-2-ona (**1**) como substrato. Inicialmente não se observou a formação do composto de adição-1,4 desejado. As análises por RMN mostraram uma série de sinais, possivelmente indicando uma polimerização dos reagentes. Foram então feitas várias modificações quanto ao procedimento experimental até que a melhor condição reacional para a obtenção dos compostos de adição-1,4 foi obtida. Na Tabela 2 é possível observar que o melhor rendimento para os produtos **10a-c**, ocorreu quando a temperatura no momento da adição dos reagentes ficou em torno de -20°C. A síntese do composto **11a**, desenvolvida pelo nosso grupo é encontrada na literatura¹⁶.

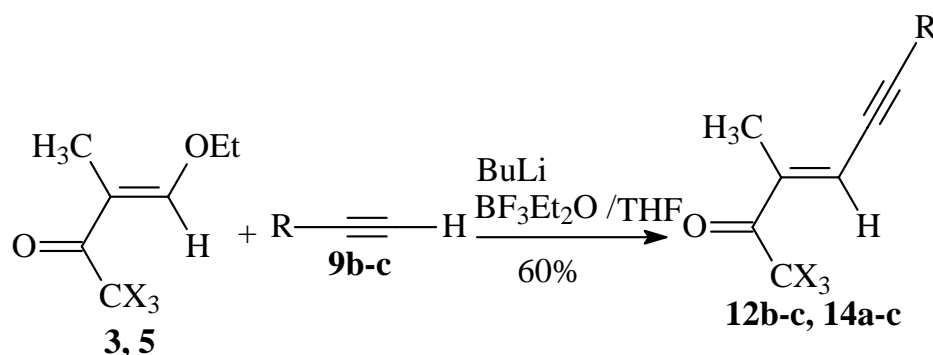
Esquema 11



Para a obtenção dos compostos **12b-c** e **14a-c** (Esquema 12) foram feitas várias tentativas a fim de conseguir uma otimização quanto aos rendimentos (Tabela 2). A melhor condição reacional obtida foi a que apresentou a temperatura de adição em torno de -10°C.

Cabe ressaltar que os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e de massas não indicaram a presença de produto de adição 1,2 em nenhuma das reações efetuadas para se otimizar a produção dos compostos **12b-c** e **14a-c**.

Esquema 12



Na reação entre o fenilacetileno e a 1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-metil-3-buten-2-ona era esperado a formação do composto **12a**. O produto obtido foi o composto **13a**, que, provavelmente, é derivado de **12a** pela perda de um átomo de cloro, conforme o Esquema 13. Cabe ressaltar que na reação do heptino e do hexino, formou-se a eninona sem a perda do átomo de cloro do grupamento CCl_3 , o que pode ser explicado pelo fato do ânion gerado pelo fenilacetileno ser mais nucleofílico do que os ânions gerados pelo hexino e heptino.

Esquema 13

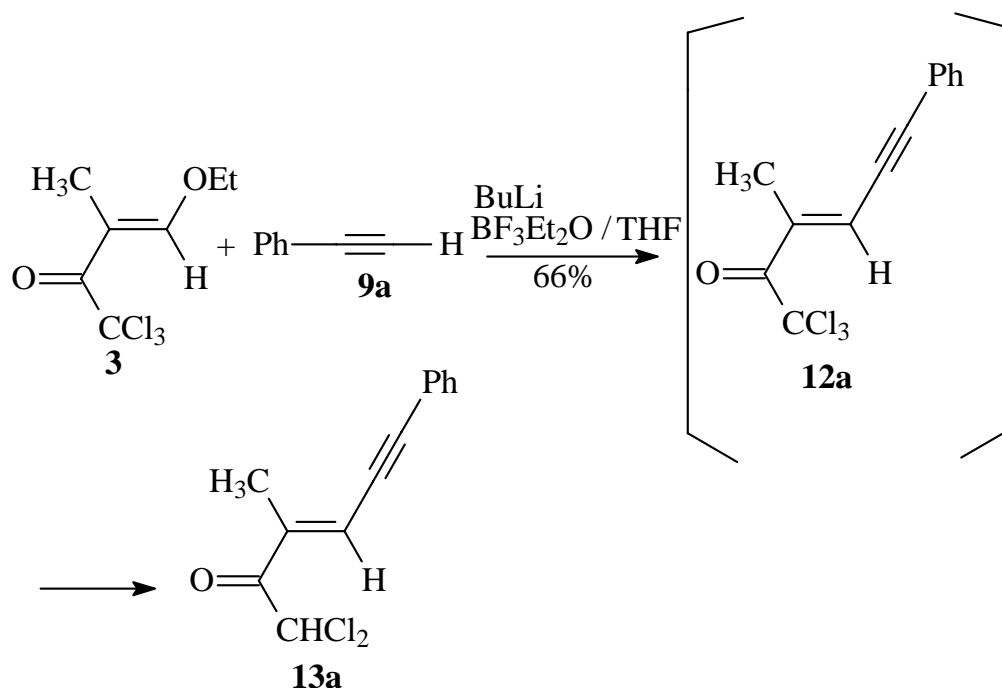


Tabela 2. Rendimentos e condições reacionais utilizadas para a formação dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **14a-c** e **13a**

Reagentes	Relação Molar	Temp (°C) ^a	Tempo (h) ^a	Produto	Rendimento %
9a , 1 , BF ₃ Et ₂ O	1:1:2	-55 / -20	1 / 1	b	b
9a , 1 , BF ₃ Et ₂ O	1:1:2	-70	3	b	b
9a , 1 , BF ₃ Et ₂ O	1:1:2	-40 / r.t	1 / 3	10a	40
9a , 1 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-20 / r.t	2 / 16	10a	80
9b , 1 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-20 / r.t	2 / 16	10b	80
9c , 1 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-20 / r.t	2 / 16	10c	80
9b , 2 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-20 / r.t	2 / 16	12b	30
9b , 2 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 10	12b	50

^a A primeira temperatura corresponde ao primeiro tempo e a segunda temperatura ao segundo tempo. ^b Não se constatou a formação do produto desejado.

Tabela 2- Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **14a-c** e **13a** (continuação)

Reagentes	Relação Molar	Temp (°C) ^a	Tempo (h) ^a	Produto	Rendimento %
9b, 2 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	12b	60
9c, 2 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	12c	60
9a, 4 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	14a	60
9b, 4 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	14b	60
9c, 4 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	14c	60
9a, 3 , BF ₃ Et ₂ O	2:1:2	-10 / r.t	2 / 16	13a	66

^a A primeira temperatura corresponde ao primeiro tempo e a segunda temperatura ao segundo tempo. ^b Não se constatou a formação do produto desejado.

3.3. Síntese dos compostos **15a** e **16a** .

O uso dos precursores **5** e **6** para a formação de eninonas. demonstrou como resultado uma adição-1,2 acompanhada por uma hidrólise do grupamento metoxila, formando os compostos **15a** e **16a** (Esquema 14). Os compostos **15a** e **16a** foram inicialmente obtidos com baixos rendimentos, os precursores praticamente não foram consumidos. Foram feitas várias tentativas para se obter um produto de adição-1,4, mas nenhuma tentativa demonstrou sucesso. Modificações na quantidade do ácido de Lewis (BF₃Et₂O), na temperatura e no tempo reacional não favoreceram a adição-1,4 (Tabela 3). Então foram feitas tentativas para se otimizar a produção dos compostos **15a** e **16a** empregando solução saturada de cloreto de amônio ao meio reacional no momento de isolar a reação. O emprego do cloreto de amônio contribuiu para o aumento dos rendimentos, provavelmente porque facilita a protonação do oxigênio carbonílico e do oxigênio da metoxila, o que pode ser evidenciado pelo mecanismo proposto (Esquema 18).

Esquema 14

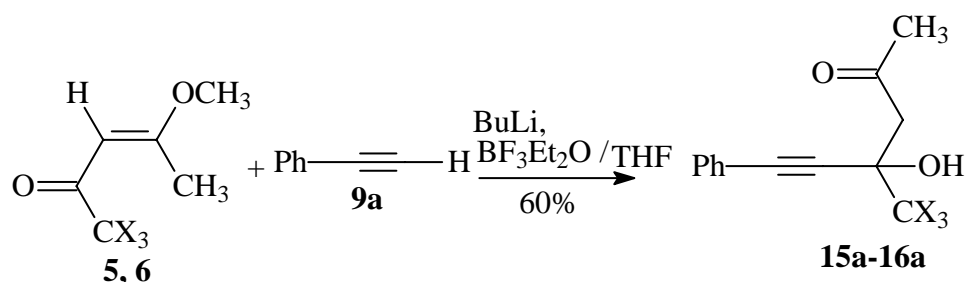


Tabela 3. Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos **15a** e **16a**

Reagentes	Relação Molar	Temp(°C) ^a	Tempo (h) ^a	Produto	Rendimento %
5, 9a , BF ₃ Et ₂ O	1:1:1	-20 / 3	2 / 3	b	b
5, 9a , BF ₃ Et ₂ O	1:2:2	-20 / r.t	2 / 9	15a	60
5, 9a , BF ₃ Et ₂ O	1:2:2	-55 / - 20	2 / 3	15a	45
4, 9a , BF ₃ Et ₂ O	1:2:2	-20 / r.t	2 / 3	15a	60
6, 9a , BF ₃ Et ₂ O	1:2:2	-20/ r.t	2 / 3	16a	60

^a A primeira temperatura corresponde ao primeiro tempo e a segunda temperatura ao segundo tempo ^b Não se constatou a formação do produto desejado.

3.4. Síntese dos compostos **17a**, **18a**

A reação entre o fenilacetileno de lítio e os compostos **7** e **8** na presença de BF₃Et₂O levou a formação dos compostos **17a** e **18a**, conforme o Esquema 15. O produto esperado seria a eninona com uma ou duas etoxilas substituídas pelo acetileno de lítio. No momento de isolar a reação, foi acrescentado solução saturada de NH₄Cl, resultando na formação dos compostos **17a** e **18a**. Baseado na hipótese de que o cloreto de amônio poderia hidrolisar o grupamento etoxila remanescente

da eninona, foram refeitas as reações, mas sem a adição de NH_4Cl no momento de isolar a reação. Novamente foram obtidos os compostos ciclizados, porém com menores rendimentos.

Em vista disso e da importância biológica que apresentam as piran-4-onas, foi otimizada a obtenção do composto **17a**. Os dados referentes à otimização encontram-se na Tabela 4.

Esquema 15

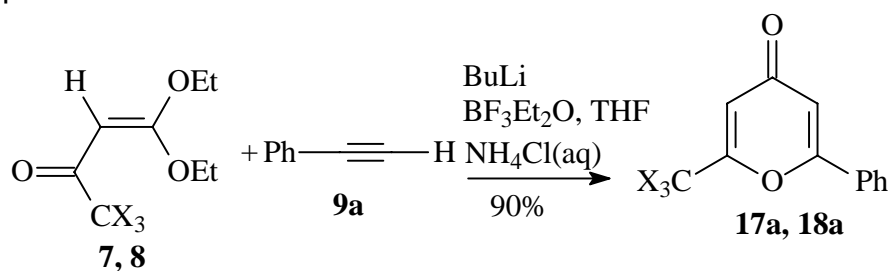


Tabela 4. Rendimentos e condições reacionais testadas para a formação dos compostos **17a** e **18a**

Reagentes	Relação Molar	Temp(°C) ^a	Tempo (h) ^b	Produto	Rendimento %
7, 9a , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	1:2:2	-40 / r.t	4 / 0,5	b	b
7, 9a , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	1:1:3	-20 / r.t	3 / 0,5	17a	60
7, 9a , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	1:2:2	-20 / r.t	3 / 0,3	17a	90
8, 9a , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	1:2:2	-20 / r.t	3 / 0,3	18a	90

^a A primeira temperatura corresponde ao primeiro tempo e a segunda temperatura ao segundo tempo. ^b Não se constatou a formação do produto desejado.

3.5 Identificação dos compostos

Os produtos obtidos pela reação entre os acetiletos de lítio e as β -alcoxiviniltrialometil cetonas tiveram suas estruturas determinadas através dos dados de RMN ^1H e ^{13}C , além dos dados de espectrometria de massas e espectro de infravermelho.

Os espectros de RMN ^1H para dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **14a-c** e **13a** apresentam em comum um deslocamento químico na região de 6,96-7,16 ppm, o qual se encontra na forma de dubleto para os

compostos **10a-c**, um singleto para o composto **14a** e **13a** e um multiplete para os compostos **12b-c** e **14b-c**. O multiplete é devido ao acoplamento entre o hidrogênio H4 e os dois hidrogênios do grupamento metileno. É muito próximo o deslocamento químico entre os hidrogênios H4 e H3, havendo sobreposição entre os seus sinais.

A metila ligada ao carbono C3 aparece na região de 2,20-1,98 ppm apresentando-se na forma de um singleto, os hidrogênios pertencentes à cadeia alquílica dos eninos aparecem abaixo de 2,4 ppm.

Quanto aos compostos **15a** e **16a** há um deslocamento químico na região de 2,37-2,32 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupamento metila. Para o composto **15a** aparece um dubleto em 3,25 ppm e outro em 3,49 ppm, ambos com uma constante de acoplamento $J = 16$ Hz. Para o composto **16a** aparece um dubleto em 3,14 ppm e o outro em 3 ppm com uma constante de acoplamento $J = 16$ Hz.

Para os compostos **17a** e **18a** o espectro de RMN ^1H mostra dois dubletos. Um em torno de 6,8 ppm relacionado ao hidrogênio H5 e o outro dubleto em 7 ppm, atribuído ao hidrogênio H3. Na região de 7,87-7,52 ppm aparece um multiplete atribuído aos hidrogênios do grupamento fenila.

O espectro de RMN ^{13}C para os compostos **10a-c**, **12b-c** e **14a-c** apresenta em comum um deslocamento químico na região em torno de 181,7-178,9 ppm, relacionado com o carbono do grupamento carbonila. Este sinal se apresenta na forma de um quarteto com uma constante de acoplamento $^2J_{\text{C-F}} = 33$ Hz para os compostos **14a-c** pelo fato de haver um acoplamento entre os átomos de flúor e o carbono carbonílico. O grupamento carbonila dos compostos **15a** e **16a** apresenta um deslocamento químico em torno de 207 ppm. Este deslocamento químico é muito maior do que o da carbonila das eninonas visto tratar-se de uma carbonila de cetona. O deslocamento químico do carbono C3 dos compostos **12b-c** e **14a-c** é apresentado em torno de 138 ppm, enquanto que para os compostos **10a-c** ocorre em torno de 132 ppm.

As eninonas fluoradas apresentam o deslocamento químico do grupo CF₃ em torno de 116 ppm. O sinal deste carbono está desdobrado na forma de quarteto com uma constante de acoplamento $^1J_{C-F} = 291$ Hz.

É interessante observar nos espectros de RMN ¹³C os compostos **14a-c**. o acoplamento entre o carbono C4 e os átomos de flúor, produzindo um quarteto com constante de acoplamento $^4J_{C-F} = 4$ Hz.

Tabela 5. Dados espectrais de RMN H¹ e C¹³ dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**.

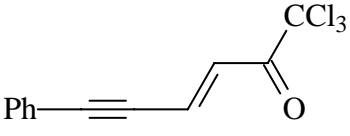
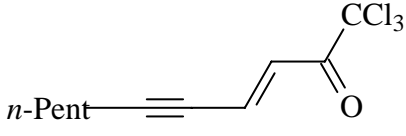
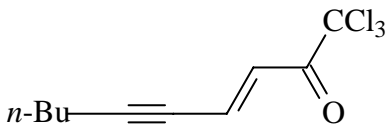
Composto	RMN H ¹ δ (ppm) J (Hz)	RMN C ¹³ δ (ppm) J (Hz)
 <p>10a</p>	7,42-7,22 (m, 5H, H= 16 Hz, H4); 7,16 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz, H3); 7,05 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz, H3)	178,9 (C2); 132,2 (C3); 132,22-127,2 (Ph); 121,5 (C4); 102,9 (C5); 95,7 (C1); 87,00 (C6)
 <p>10b</p>	7,02 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz, H4); 6,94 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz, H3); 2,3 (t, 2H, J=7Hz, H7); 1,45 (m, 6H, H8, H9, H10); 0,84 (t, 3H, H11)	179,2 (C2); 131,2 (C3); 126,8 (C4); 106,1 (C5); 95,8 (C6); 31,02; 27,83; 22,07 (C8, C9, C10); 19,98 (C7); 13,82 (C11).
 <p>10c</p>	7,08 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz, H4); 7 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 16$ Hz); 2,48 (t, 2H, J= 7 Hz, H7); 1,46 (m, 4H, H8, H9); 0,91 (t, 2H, J= 7 Hz, H10)	179,07 (C2); 131,16 (C3); 126,8 (C4); 105,0 (C5); 95,7 (C6); 30,2 (C1); 78,8 (C6); 30,2 (C8); 21,9 (C9); 19,7 (C7); 13,4 (C10).

Tabela 5. Dados espectrais de RMN H^1 e C^{13} dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**. (continuação)

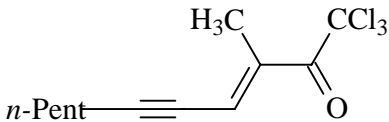
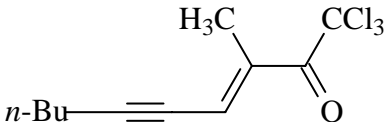
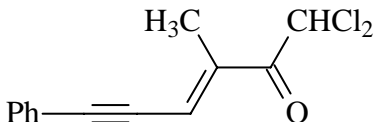
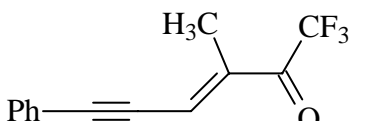
Composto	RMN H^1 δ (ppm) J (Hz)	RMN C^{13} δ (ppm) J (Hz)
 <p>12b</p>	7,03 (m, 1H, H4); 2,47 (dt, 2H, 2,2 Hz, 7 Hz, H7); 2,20 (s, 3H, Me); 1,34 (m, 6H, $J=7$ Hz, H8, H9, H10); 0,91 (t, 3H, $J=7$ Hz, H11)	181,70 (C2); 137,15 (C3); 126,78 (C4); 109,91 (C5); 95,02 (C1); 77,54 (C6); 31,03; 28,06; 22,13 (C8, C9, C10); 20,14 (C7); 16,79 (Me); 13,88 (C11)
 <p>12c</p>	7,03 (m, 1H, H4); 2,48 (dt, 2H, 2,2 Hz, 7 Hz, H7); 2,20 (s, 3H, Me); 1,50 (m, 4H, H8, H9); 0,90 (t, 3H, H10)	181,63 (C2); 137,13 (C3); 126,78 (C4); 109,97 (C5); 95,29 (C1); 77,53 (C6); 30,43 (C8); 21,96 (C9); 19,86 (C7); 14,04 (Me); 13,47 (C10)
 <p>13a</p>	7,51-7,38 (m, 5H, Ph); 6,96 (s, 1H, H4); 6,46 (s, 1H, H1); 2,21 (s, 3H, Me)	186,2 (C2); 140,71 (C3); 131-123 (Ph); 122 (C4); 106,68 (C5); 85,66 (C6); 66,96 (C1); 15,24 (Me)
 <p>14a</p>	7,53-7,35 (m, 5H, Ph); 6,95 (s, 1H, H4); 2,18 (s, 3H, Me)	180,74 (C2, q, $^2J_{C-F}$ = 33 Hz); 139,56 (C3); 139,65-121,92 (Ph); 126,38 (C4, q, $^4J_{C-F}$ = 4,02 Hz); 117,8 (C1, q, $^1J_{C-F}$ = 291 Hz); 108,67(C5); 85,71 (C6); 14,45 (Me).

Tabela 5. Dados espectrais de RMN H¹ e C¹³ dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**. (continuação)

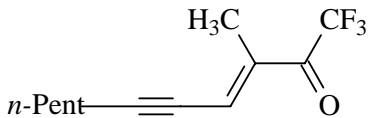
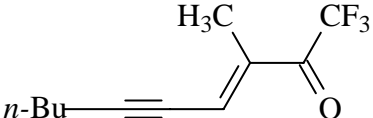
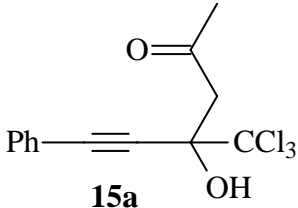
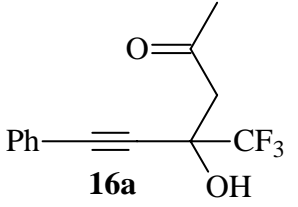
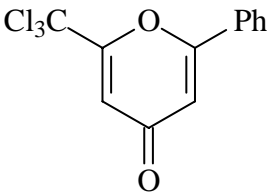
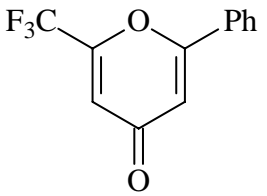
Composto	RMN H ¹ δ (ppm) J (Hz)	RMN C ¹³ δ (ppm) J (Hz)
 <p>14b</p>	<p>6,74 (m, 1H, H4); 2,49 (dt, 3H, 2,2 Hz, 33 Hz); 7 Hz, H7); 2,07 (s, 3H, Me); 1,32 (m, 6H, 3H, J= 7Hz, H11)</p>	<p>181,04 (C2, q, ²J_{C-F} = 33 Hz); 139,28 (C3); 127,60 (C4, q, ⁴J_{C-F} = 4,02 Hz); 116,45 (C1, H8, H9, H10); 0,91 (t, q, ¹J_{C-F} = 291 Hz); 112,07 (C5); 77,64 (C6); 31,04; 27,99; 27,11 (C8, C9, C10); 20,21 (C7); 14,13 (Me); 13,80 (C11)</p>
 <p>14c</p>	<p>6,72 (m, 1H, H4); 2,47 (dt, 2H, 2,2 Hz, 7 Hz, H7); 2,05 (s, 3H, Me); 1,50 (m, 4H, 3H, Me); 0,92 (t, 3H, J= 7 Hz, H10)</p>	<p>181 (C2, q, ²J_{C-F} = 33 Hz); 139,02 (C3); 127,58 (C4, q, ⁴J_{C-F} = 4,02 Hz); 116 (C1, q, H8, H9); 0,92 (t, 3H, ¹J_{C-F} = 291 Hz); 111,96 (C5); 77,59 (C6); 30,33 (C8); 21,95 (C9); 19,89 (C7); 14,06 (Me); 13,34 (C10)</p>
 <p>15a</p>	<p>7,44-7,31 (m, 5H, Ph); 3,49 (d, 1H, J=16 Hz, H4); 3,25 (d, 1H, J=16 Hz, H4); 2,37 (s, 3H, H6)</p>	<p>207,25 (C5); 131-121 (Ph); 104 (CCl₃); 87 (C2); 85 (C1); 79 (C3); 48 (C4); 31 (C6)</p>
 <p>16a</p>	<p>7,50-7,31 (m, 5H, Ph); 5 (s, OH); 3,14 (d, 1H, H4, J= 16,8 Hz, H4); 3 (d, 1H, J= 16,8 Hz, H4); 2,32 (s, 1H, H6)</p>	<p>207,08 (C5); 131,9-120,95 (Ph); 123,08 (q, ¹J_{C-F} = 283 Hz, CF₃); 86,81 (C2); 82,96 (C1); 70,04 (q, ²J_{C-F} = 33 Hz, C3); 46,34 (C5); 31,63 (C6)</p>

Tabela 5. Dados espectrais de RMN H^1 e C^{13} dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**. (continuação)

Composto	RMN H^1 δ (ppm) J (Hz)	RMN C^{13} δ (ppm) J (Hz)
 <p style="text-align: center;">17a</p>	7,87-7,52 (m, 5H, Ph), 7 (d, $^4J_{H-H} = 2$ Hz, H3); 6,8 (d, $^4J_{H-H} = 2$ Hz, H5)	179,11 (C4); 163,61 (C6); 160,76 (C2); 133,55-125,99 (Ph); 111,96 (C3); 110,88 (C5); 90,03 (CCl ₃)
 <p style="text-align: center;">18a</p>	7,79-7,53 (m, 5H, Ph); 6,84 (d, $^4J_{H-H} = 2$ Hz, H3); 6,7 (d, $^4J_{H-H} = 2$ Hz, H5)	b

^b Não foi feito RMN ^{13}C .

Através da Espectrometria de Massas, é mostrado a existência de fragmentos importantes para essas moléculas. Com relação às eninonas podemos afirmar que o fragmento mais estável corresponde à perda do grupamento CCl₃ ou CF₃. O fragmento mais estável da eninona **13a** corresponde à perda do grupamento CHCl₂.

Tabela 6. Dados físicos ^{a, b, c}, valores de massa e rendimento dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**.

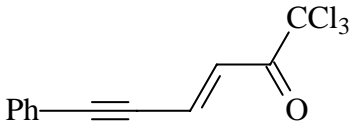
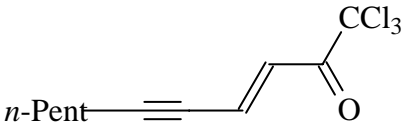
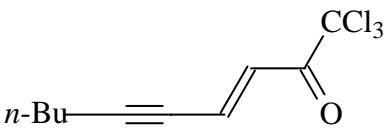
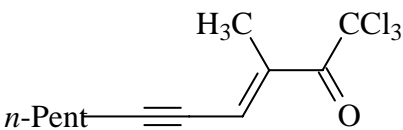
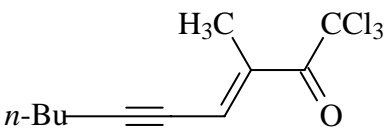
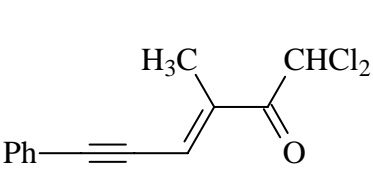
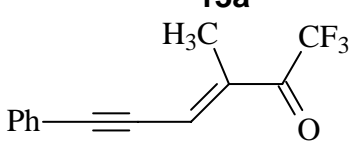
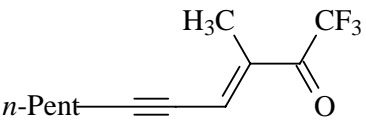
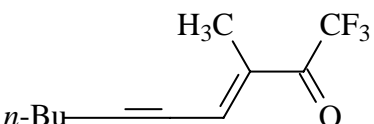
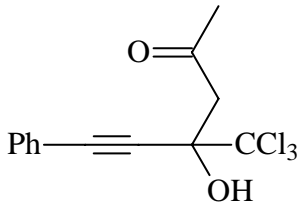
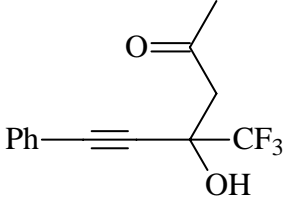
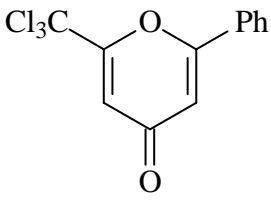
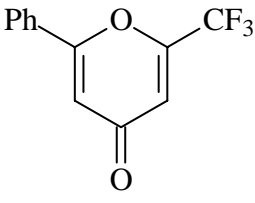
Produto	Fórmula molecular PM (g)	m/z intensidade relativa (%)	Rend.
 <p>10a</p>	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O 273,55	272 (M ⁺ , 3), 155 (100), 127 (61), 77 (28)	80 %
 <p>10b</p>	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₃ O 267,58	266 (M ⁺ , 1), 149 (100), 121 (54), 79 (90), 55 (90)	80 %
 <p>10c</p>	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₃ O 253,56	252 (M ⁺ , 3), 135 (100), 107 (69), 91(52), 65 (86)	80 %
 <p>12b</p>	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₃ O 281,61	280 (M ⁺ , 4), 163 (100), 135 (28), 77 (80)	60 %
 <p>12c</p>	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₃ O 267,58	266 (M ⁺ , 5), 149 (100), 121 (55), 77 (90)	60 %
 <p>13a</p>	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ O 253,13	252 (M ⁺ , 15), 169,(100),141 (53), 115 (97)	66 %
 <p>14a</p>	C ₁₃ H ₉ F ₃ O 238,21	238 (M ⁺ ,100) 169 (95), 141 (95), 115 (90), 89 (30), 63 (50)	60 %

Tabela 6. Dados físicos,^{a, b, c} valores de massa e rendimento dos compostos **10a-c**, **12b-c**, **13a**, **14a-c**, **15a**, **16a**, **17a** e **18a**. (continuação).

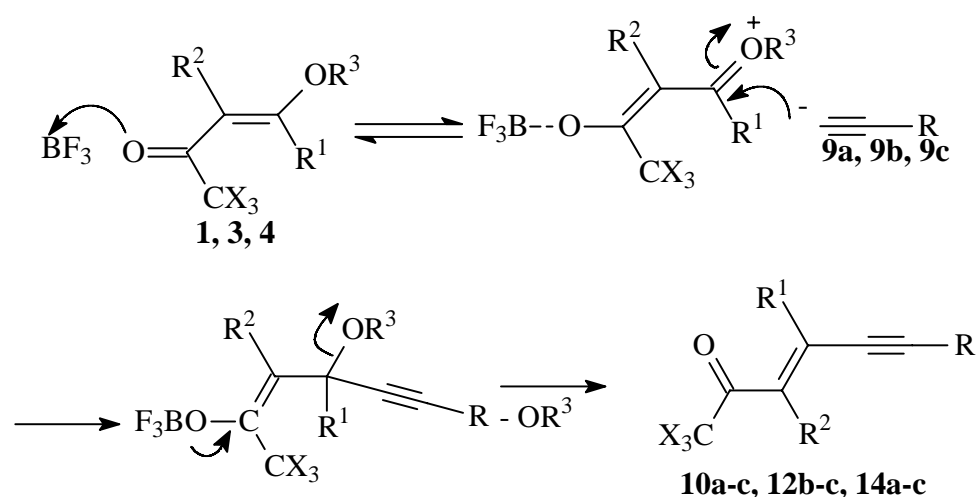
Produto	Fórmula molecular PM (g)	m/z intensidade relativa (%)	Rend.
 <p>14b</p>	C ₁₂ H ₁₅ F ₃ O 232,25	232 (M ⁺ , 6), 189 (97), 176 (100), 169 (95), 135 (33), 91 (79), 77 (86)	60 %
 <p>14c</p>	C ₁₁ H ₁₃ F ₃ O 218,22	218, (M ⁺ , 60), 176 (95), 149 (100), 121 (60), 77 (90)	60 %
 <p>15a</p>	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₃ O ₂ 305,58	304 (M ⁺ , 3), 187 (62), 129 (100), 85 (43)	60 %
 <p>16a</p>	C ₁₃ H ₁₁ F ₃ O ₂ 256,22	256 (M ⁺ , 24), 187 (38), 129 (100), 85 (19)	60 %
 <p>17a</p>	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂ 289,55	288 (M ⁺ , 80), 227 (100), 191 (5), 102 (90)	90 %
 <p>18a</p>	C ₁₂ H ₇ F ₃ O ₂ 240,18	240 (M ⁺ , 71), 212 (70), 102 (100), 77 (19), 69 (18)	90%

^a Todos os compostos exceto **17a** e **18a** se apresentam na forma de óleos ^b O ponto de fusão do composto **17a** 135°-138 °C .^c IR / KBr : (**10a**) v_{máx}= 2190, 1700 e 1600 cm⁻¹; (**10c**) v_{máx}= 2192, 1700 e 1600 cm⁻¹; (**12b**) v_{máx}= 2220, 1700 e 1600 cm⁻¹ (**14c**) v_{máx}= 2210, 1700 e 1600 cm⁻¹

3.6 Mecanismo das reações entre as trialcetonas e os acetiletos de lítio

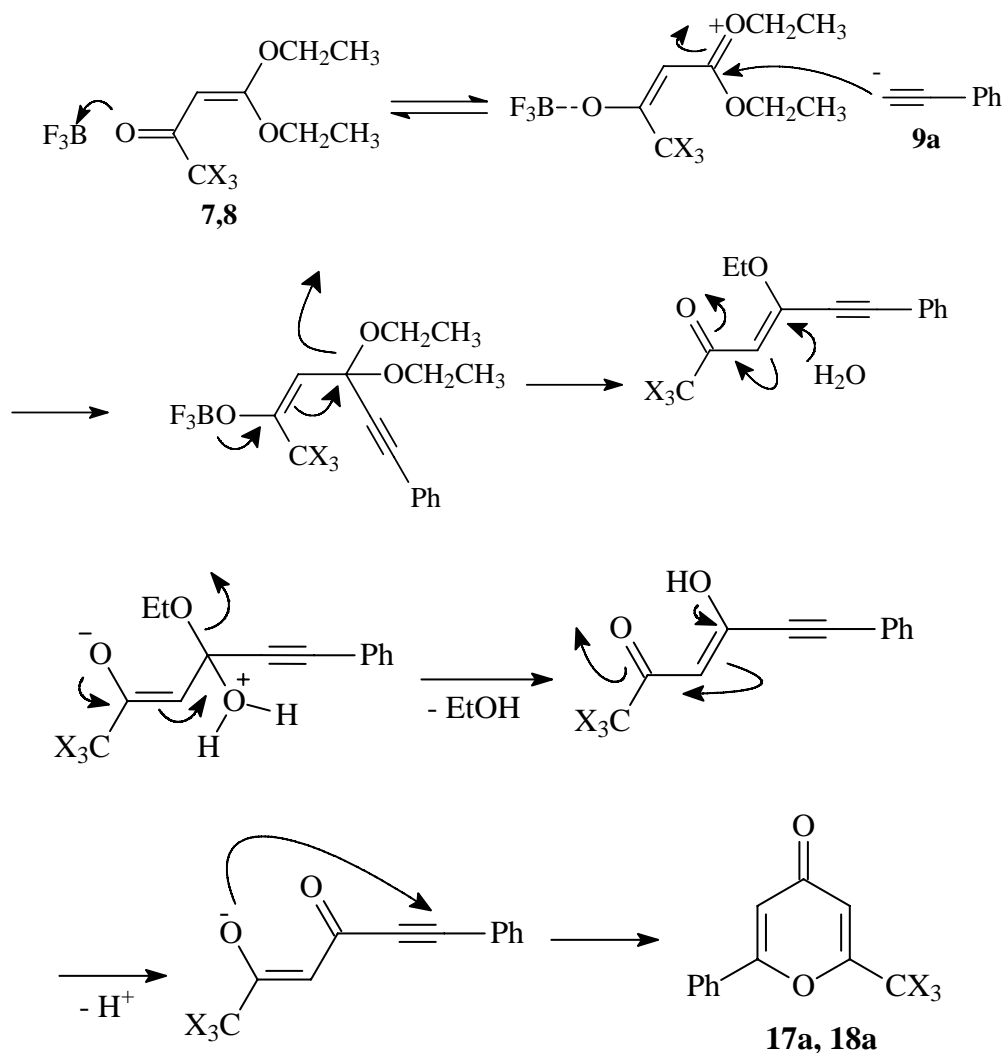
De acordo com o Esquema 16, o provável mecanismo para a formação dos compostos **10a-c**, **12b-c** e **14a-c**, envolve inicialmente a complexação do oxigênio carbonílico pelo BF_3 . A carbonila complexada com o BF_3 faz com que o carbono β torne-se mais suscetível ao ataque nucleofílico pelo fenilacetilto de lítio, acompanhado pelo posterior abandono do grupamento etoxila.

Esquema 16



A formação dos compostos **17a** e **18a** se dá pelo mecanismo do Esquema 17, no qual ocorre primeiramente o ataque do acetilto de lítio no carbono 4, acompanhado pela saída do grupamento etoxila. O grupo etoxila que permaneceu na molécula é hidrolisado pela água formando uma espécie de enol como intermediário, que sofre uma deslocalização dos elétrons em direção ao carbono 4, favorecendo desta forma o ataque na ligação tripla pelo oxigênio carbonílico, formando a piran-4-ona.

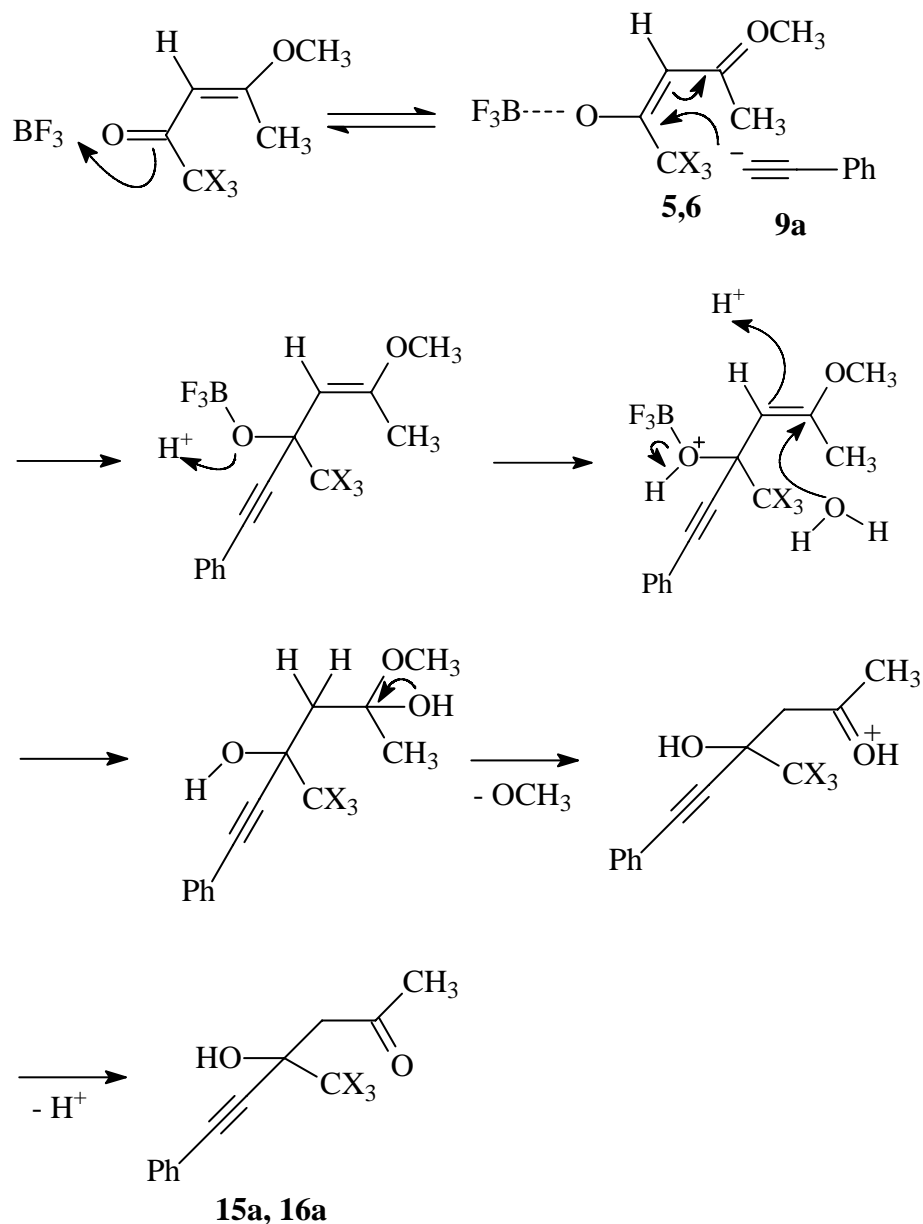
Esquema 17



A formação dos compostos **15a** e **16a** pode ser explicada pelo mecanismo em que o grupamento carbonila é complexado pelo $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, tornando o dieletrófilo mais propenso a sofrer um ataque nucleofílico do acetileno de lítio. O ataque nucleofílico ocorre na carbonila, passando para uma hibridização sp^3 o carbono que antes era sp^2 . O oxigênio ligado ao carbono C3 é então protonado pelo meio e o $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ que estava associado, é liberado para o meio (Esquema 18).

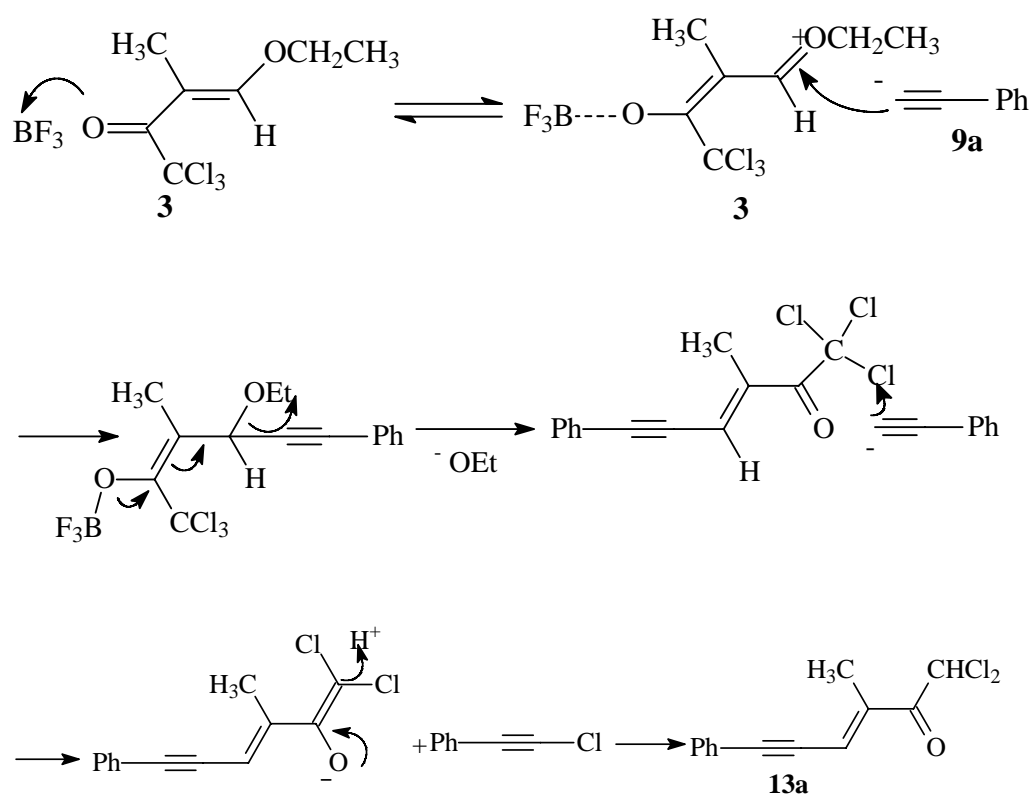
Posteriormente uma molécula ataca o carbono C5 deslocando o par de elétrons para o carbono C4 que concomitantemente é protonado pelo meio.

Esquema 18



Quanto à formação do composto **13a**, as primeiras etapas do mecanismo proposto são similares às do mecanismo do Esquema 16. A etapa posterior envolve o ataque do acetileno de lítio sobre um átomo de cloro do grupamento CCl_3 . Forma-se um carbânion que é estabilizado por ressonância e que posteriormente é protonado pelo meio, formando o composto **13a** (Esquema 19).

Esquema 19



CAPÍTULO IV CONCLUSÃO

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que:

1. Pode-se inserir alquinos terminais nas β -alcoxiviniltrialometil cetonas através de uma adição-1,4, exceto nas 1,1,1-trialo-4-metoxi-4-metil-3-buten-2-ona, onde alquino é adicionado no grupamento carbonila (Adição-1,2), acompanhada por uma hidrólise do grupamento metoxila.
2. No caso das 1,1,1-trialo-4,4-dietóxi-3-buten-2-ona o alquino se adiciona no carbono C4 (Adição-1,4), sofrendo uma posterior ciclização intramolecular para formar uma piran-4-ona.

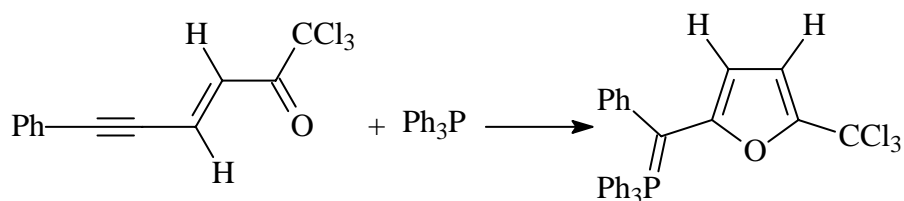
CAPÍTULO V
SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO
TRABALHO

5. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Como sugestão para a continuidade, complementação ou elaboração de trabalho semelhante ao desenvolvido nesta dissertação, podem ser sugeridos os seguintes temas:

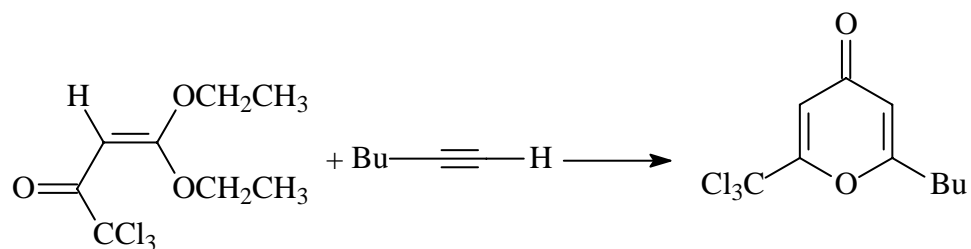
- (a) Ciclização das eninonas produzidas neste trabalho, utilizando o método desenvolvido por Kuroda (Esquema 20)

Esquema 20



- (b) Utilizar diferentes alquinos para reagirem com a 1,1,1-tricloro-4,4-dietóxi-3-buten-2-ona, a fim de obter uma série de piran-4-ona. (Esquema 21)

Esquema 21



CAPÍTULO VI
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Reagentes e Solventes

- tetrahidrofurano (Merck) seco
- fenilacetileno 99%
- 1-Heptino
- 1-Hexino
- *n*-Butil Lítio 1,6M
- trifluor boro eterato 40 %
- Clorofórmio (Merck)
- acetato de Etila (Merck)
- *n*-Hexano (Merck)
- 1,1,1-trialo-4-alcóxi-3-alquen-2-onas

6.1 Síntese dos compostos 10a – c.

Em um balão de duas bocas contendo THF seco (10 ml), sob atmosfera de argônio e temperatura de -20°C , adicionou-se o acetileno (5mmoles) e a solução de *n*-BuLi 1,6 M (5mmoles, 3,12 ml). Após 30 minutos de agitação à -20°C adicionou-se lentamente com o auxílio de uma seringa uma mistura contendo a 1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-buten-2-ona (2,5 mmoles; 0,54 g) e $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (5 mmoles; 1,32 ml) solubilizados em THF deixando-se sob agitação à uma temperatura de -20°C por 2 horas. Após este período deixou-se voltar à temperatura ambiente, permanecendo a mistura reacional sob agitação por 16 horas.

Evaporou-se o solvente purificando o produto por coluna cromatográfica em sílica flash, utilizando uma mistura de hexano-acetato como solvente.

6.2 -Síntese dos compostos 12b-c, 14a-c, e 13 a

O procedimento inicial é idêntico ao mostrado acima. Após 30 minutos de agitação, deixou-se a temperatura se elevar até -10°C onde foi então adicionado com o auxílio de uma seringa (esguichado) a 1,1,1-tricloro-4-etóxi-3-metil-3-buten-2-ona (2,5 mmoles) ou a 1,1,1-trifluor-4-etóxi-3-metil-3-buten-2-ona (2,5 mmoles) solubilizada em 3 ml de THF e em $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (5 mmoles; 1,32 ml), deixando-se sob agitação por 2 horas à uma temperatura de -10°C . Após este período deixou-se voltar à temperatura ambiente, permanecendo a mistura reacional sob agitação por 16 horas. Evaporou-se o solvente purificando o produto por coluna cromatográfica em sílica flash, utilizando uma mistura de hexano acetato como eluente.

6.3 Síntese dos compostos 15a e 16a

À uma temperatura de -20°C e sob atmosfera de argônio adicionou-se em um balão de duas bocas o fenilacetileno (5 mmoles; 0,54 ml) solubilizado em THF (10 ml) e em seguida uma solução de *n*-BuLi 1,6 M (2,5 mmoles; 1,56 ml). Esperou-se 30 minutos de agitação sob uma temperatura de -20°C para gerar o respectivo acetileno de Lítio e então adicionou-se lentamente uma mistura de $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (5 mmoles; 1,32 ml) solubilizado em 3 ml de THF e a 1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-metil-3-buten-2-ona (2,5 mmoles; 0,545 g) para formar o composto **15a** ou a 1,1,1-trifluor-4-metóxi-4-metil-3-buten-2-ona (2,5 mmoles; 0,42 g) para formar o composto **16a**, deixou-se agitando à -20°C por 2 horas. Após este período deixou-se agitando por 3 horas à temperatura ambiente. Adicionou-se 5 ml de solução saturada de NH_4Cl , e evaporou-se o solvente.

Com o auxílio de um funil de separação, empregando o clorofórmio como solvente orgânico, separou-se a fase aquosa da fase orgânica, lavando a solução 3x com água destilada. Evaporou-se a fase orgânica, obtendo um óleo de coloração escura tanto para **15a** quanto para **16a**, os quais foram purificados por cromatografia em coluna de sílica flasch utilizando hexano como eluente, obtendo os compostos **15a** e **16a** na forma de óleos de coloração amarelo clara.

6.4 Síntese dos compostos 17a e 18a

À uma temperatura de -20°C adicionou-se em um balão de duas bocas, sob atmosfera de argônio, o fenilacetileno (5 mmoles; 0,54 ml) solubilizado em THF (10 ml). Foi então adicionado em seguida solução de n-BuLi 1,6M (5 mmoles; 1,56 ml). Esperou-se 30 minutos de agitação sob uma temperatura de -20°C para gerar o respectivo acetileno de lítio e então adicionou-se lentamente uma mistura da 1,1,1-tricloro-4,4-dietóxi-3-buten-2-ona (2,5 mmoles; 0,65 g) solubilizada em 3 ml de THF, juntamente com 5 mmol de $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (5 mmoles; 1,32 ml). Esta mistura foi adicionada com o auxílio de um funil de adição. Deixou-se reagir por 3 horas à -20°C . Após este período deixou-se sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se solução saturada de NH_4Cl (5 ml) e evaporou-se o solvente.

Com o auxílio de um funil de separação, empregando o clorofórmio como solvente, separou-se a fase orgânica da fase aquosa, lavando 3x a solução com água destilada. Evaporou-se a fase orgânica, obtendo o produto na forma de uma pasta escura, que foi posteriormente recristalizado com hexano à frio, obtendo um sólido na forma de cristais amarelos.

6.5 Equipamentos Utilizados

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro BRUKER DPX 200 (200,13 MHz para ^1H) e/ou espectrômetro BRUKER DPX 400 (400,13 MHz para ^1H e 100,62 MHz para ^{13}C). As amostras de RMN foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3), formando soluções de 0,5 M para ^1H e 1M para ^{13}C . Como referência interna foi usado o tetrametilsilano (TMS) a 0,1 %.

As condições usadas para ^1H no espectrômetro BRUKER DPX 200 foram: SF 200,13 MHz ; lock interno de ^2D , largura do pulso 9,9 μs : tempo de aquisição 3,89 s, janela espectral 965 Hz, número de varreduras 8 a 32, número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,128875; temperatura de 300 K. As condições usadas no espectrômetro BRUKER DPX 400 foram: SF 400,13 MHz para ^1H e 100,32 para ^{13}C ; lock interno pelo ^2D , largura do pulso 9,9 μs (^1H) e 19,5 μs (^{13}C): tempo de aquisição 3,98 s (^1H) e 1,41 s (^{13}C), janela espectral 965 Hz (^1H) e 5000 Hz (^{13}C), número de varreduras 8 a 32 (^1H) e 500 a 60000 para ^{13}C dependendo do composto, número de pontos 65536 com resolução digital Hz/ponto igual a 0,128875 (^1H) e 0,179994 (^{13}C); temperatura de 300 K.

Espectroscopia de Massas

Os espectros de massa e os respectivos cromatogramas foram obtidos através de um cromatógrafo gasoso HP 6890 acoplado ao Detector de Massas Seletivo 5973, tipo de coluna HP 5 ms, diâmetro interno 0,32 mm e fase estacionária 0,25 $^\circ\text{A}$. Onde foram obedecidos os seguintes parâmetros para rampa de aquecimento, de 50 $^\circ\text{C}$ para o primeiro minuto, e logo após 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir os 280 $^\circ\text{C}$.

Análises por infravermelho

As análises por infravermelho foram realizadas em um aparelho BRUCKER IFS FT-IR em pastilhas de KBr

CAPÍTULO VII
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pierce, M.E.; Parsons, R.L.; Radesca, L.A., Silverman, S.; Moore, J.R., Islan, Q.; Choudhury, A.; Fortunak, J.M.D.; Nguyen, D.; Luo, C.; Morgan, S.J.; Davis, W.P.; Conalone, P.N. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8536.
2. Rodriguez-Franco, M. I.; Dorronso, I.; Castro, A.; Martinez, A.; Badía, A.; Bãnos, J. E. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2003**, 11, 2263.
3. Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Sinhoin, A. P.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 391.
4. (a) Colla, A., Martins, M. A. P., Clar, G., Krimmer, S., Fisher, P. *Synthesis*, **1991**, 6, 483. (b) Martins, M. A. P., Zoch, A. N., Flores, A. F. C., Clar, G., Zanatta, N., Bonacorso, H. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 739.
5. (a) Martins, M. A. P.; Flores, A. F. C.; Freitag, R.; Zanatta, N. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 731. (b) Martins, M. A. P.; Flores, A. F. C.; Freitag, R. A.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 837. (c) Martins, M. A. P.; Zimmermann, N. E. K.; Rosa, A.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Synth. Comum.* **2002**, 32, 425.
6. Martins, M. A. P.; Sinhoin, A. P.; Zimmermann, N. E. K.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Bastos, G. P. *Synthesis* **2001**, 13, 1959.
7. (a) Martins, M. A. P.; Bastos, G. P.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C.; Siqueira, G. M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4309. (b) 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.
8. (a) Braibante, M. E. F.; Martins, M. A. P.; Clar, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 30, 1159. (b) Flores, A. F. C.; Martins, M. A. P.; Rosa, A.; Flores, D. C.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *Synth. Comum.* **2002**, 32, 1585.
9. (a) Madruga, C. C.; Clerici, E.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 735. (b) Zanatta, N.; Cortelini, M. F. M.; Carpes, M. J. S.; Bonacorso, H. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, 34, 509. (c) Zanatta, N.; Madruga, C. C.; Marisco, P. C.; Flores, D. C.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Heterocycl. Chem.* **2000**, 37, 1213. (d) Zanatta, N.; Pacholski, I. L.; Faoro, D.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P. *Synth. Comum.* **2001**, 31, 2855.

10. Bonacorso, H. G.; Bittencourt, S. R. T.; Wastowski, A. D.; Wentz, A. P.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 45..
11. Martins, M. A. P.; Pereira, C. M. P.; Sinhorin, A. P.; Bastos, G. P.; Zimmermann, N. E. K.; Rosa, A.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N. *Synth. Commun.* **2002**, 32, 419.
12. Bonacorso, H. G.; Bittencourt, S. R. T.; Lourega, R. V.; Flores, A. F. C.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Synthesis* **2000**. 1.
13. Bonacorso, H. G.; Duarte, S. H. G.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Synthesis* **2002**, 1037
14. Bonacorso, H. G.; Lorega, R. V.; Wastowski, A. D.; Wentz, A. P.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9315.
15. Bonacorso, H. G.; Bittencourt, S. R. T.; Wastowski, A. D.; Wentz, A. P.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9155.
16. Martins, M. A. P.; Emmerich, D. J.; Pereira, C. M. P.; Cunico, W.; Rossatto, M.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4935.
17. Emmerich, D. J. Tese de Doutorado, **2003**
18. Nagata, T.; Ando, Y.; Hirota, A. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1992**, 56, 810.
19. Garlashedi, L.; Magistrali, F.; Vidari, G.; Zuffardi, O. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5633
20. Mellor, J.; Mellor, A.; Rebecca, J. *Tetrahedron* **2000**, 56, 7261.
21. Trost, M.; Sorum, M.; Chan, C.; Harms, A.; Rühler, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 698.
22. Bertus, P.; Pale, P. *Tetrahedron. Lett* **1997**, 38, 8193
23. Jeganathan, S.; Johnston, A.; Kuenzel, E.; Norman, A.; Okamura, W. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2152.
24. Fontenas, C.; Ait-Haddou, H.; Bejan, E.; Balavoine, G. G. A. *Syn. Commun.* **1998**, 1743.

25. Gorbunova, M. G.; Gerus I. I.; Kukhar V. P. *J. Fluorine Chem.* **1993**, 65, 25.
26. Kuroda, H.; Hanaki, E.; Izawa, H.; Kano, M.; Itahashi, H. *Tetrahedron*, in press, **2003**

ANEXO I
ESPECTROS SELECCIONADOS

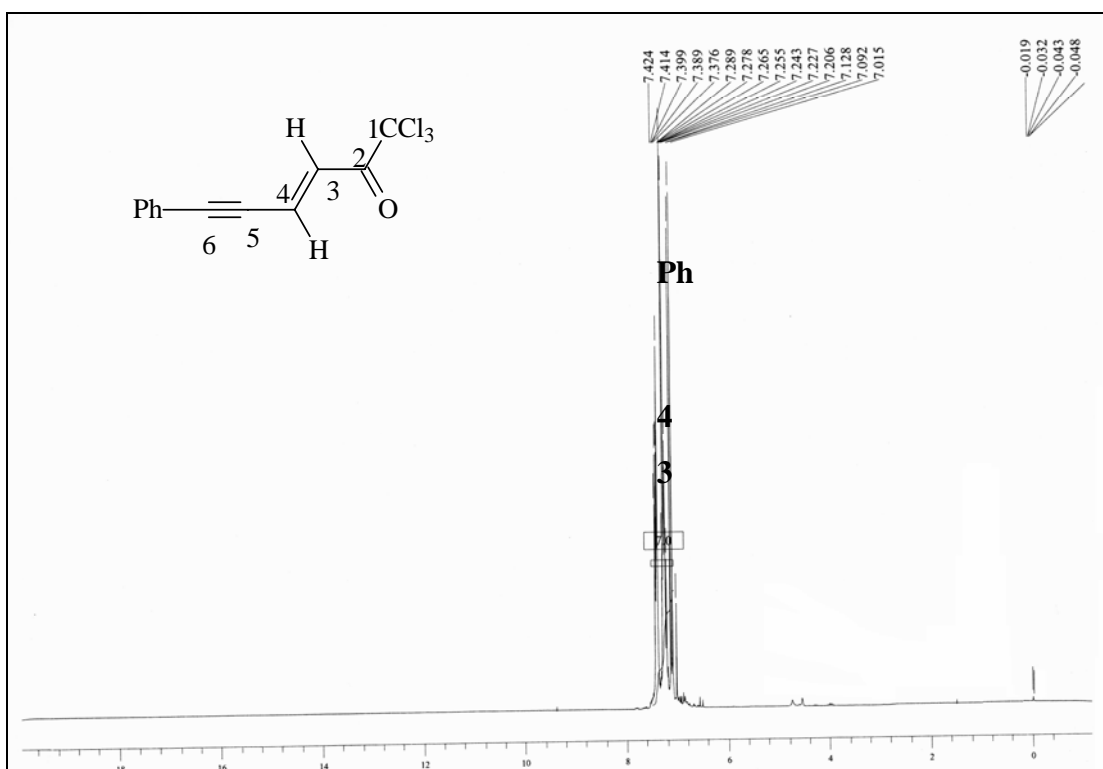


Figura 1-Espectro de RMN ¹H da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona **10a**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

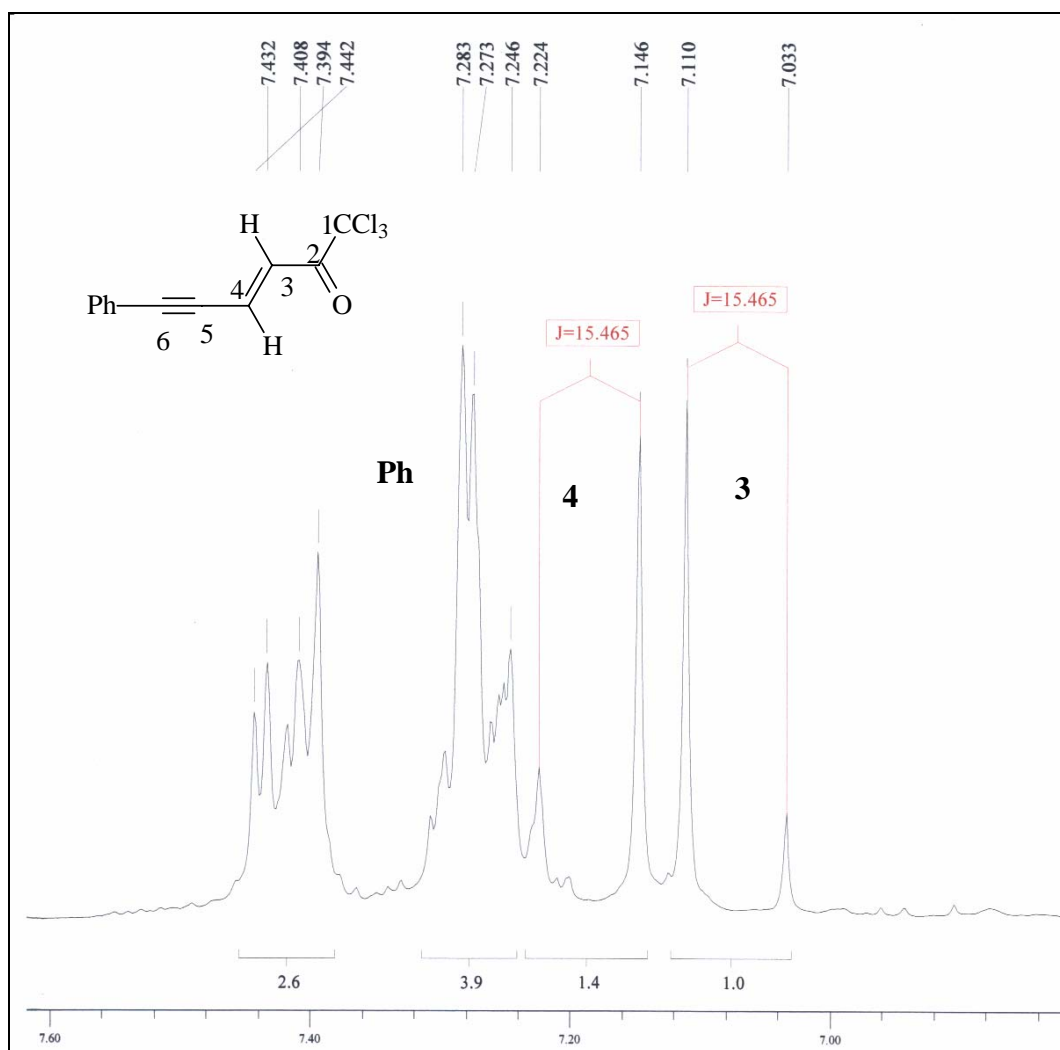


Figura 2-Espectro de RMN ¹H da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona **10a**, em CDCl₃, expansão. Espectrômetro Bruker DPX 200.

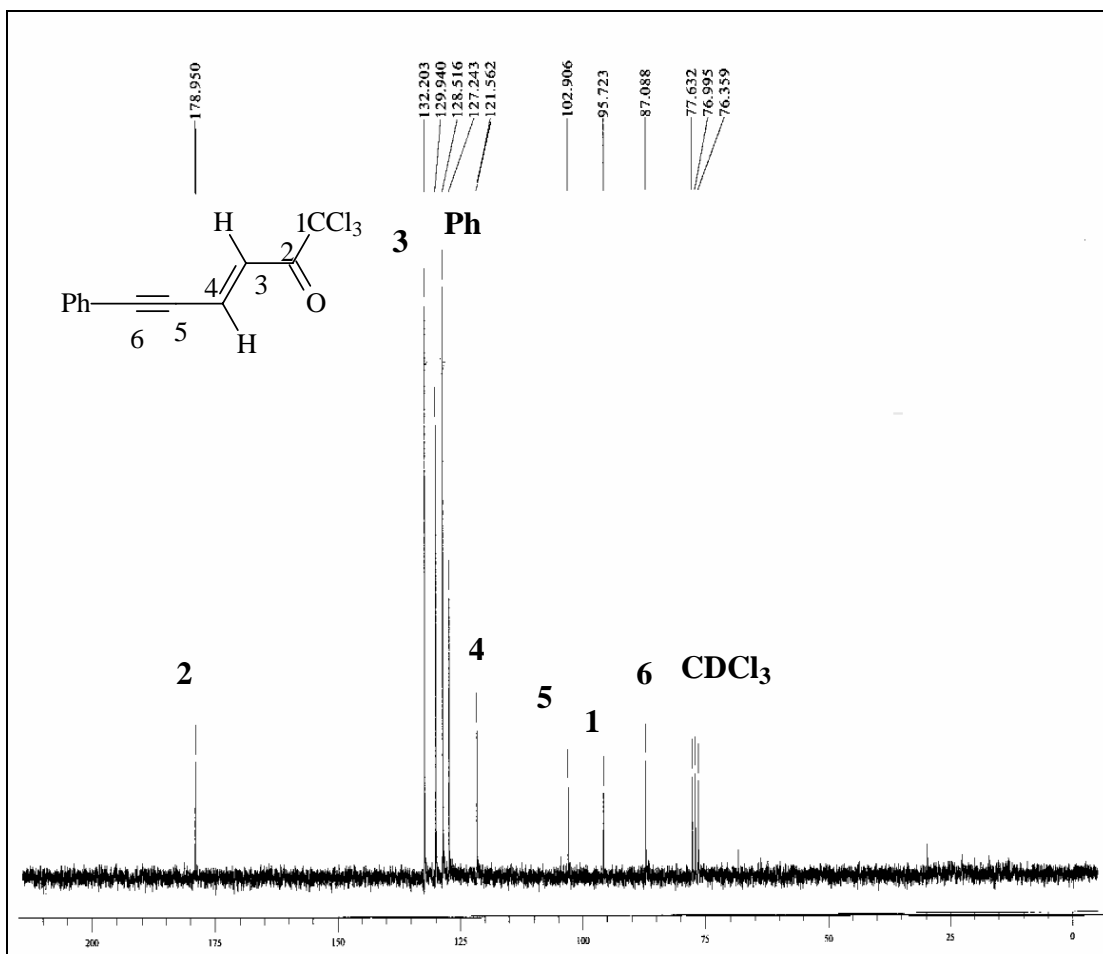


Figura 3-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona **10a**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

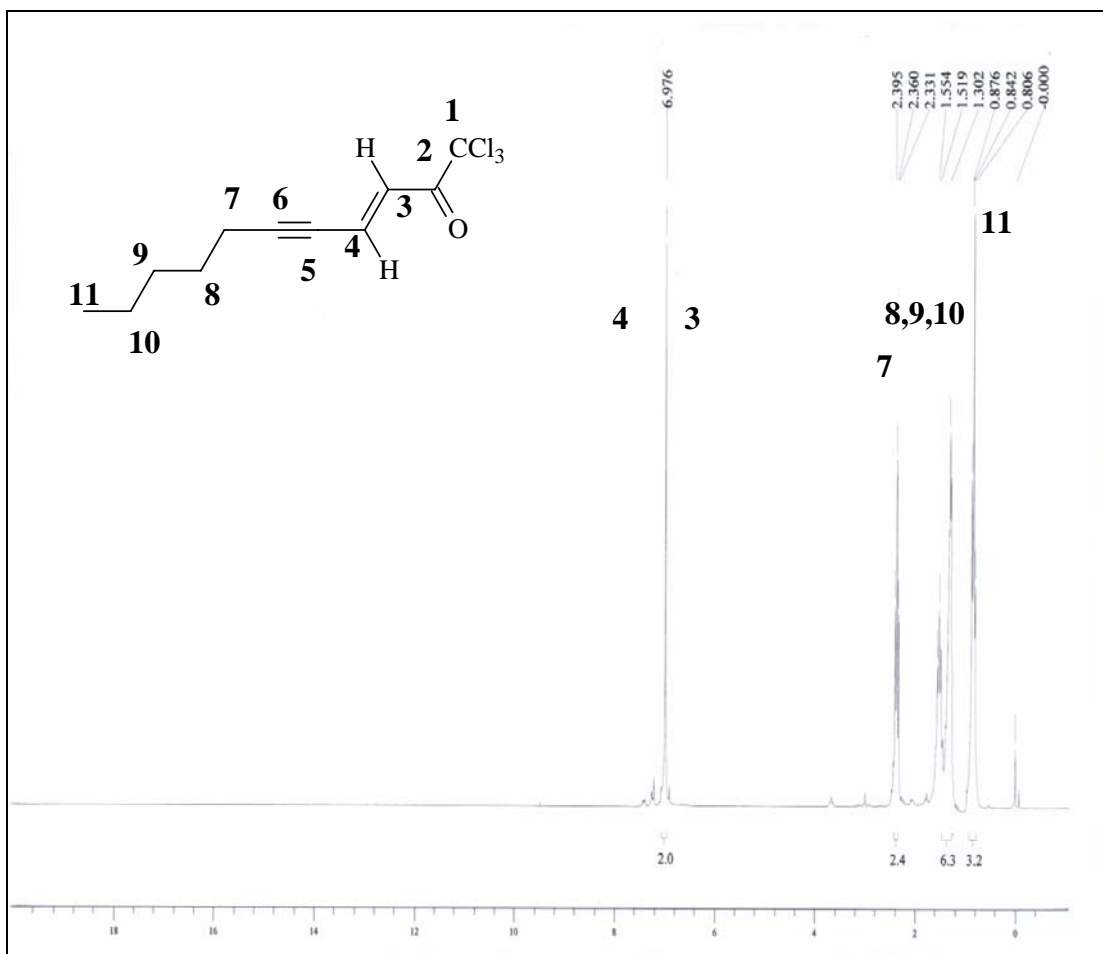


Figura 4-Espectro de RMN ¹H da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona **10b**, em CDCl₃.Espectrômetro Bruker DPX 200.

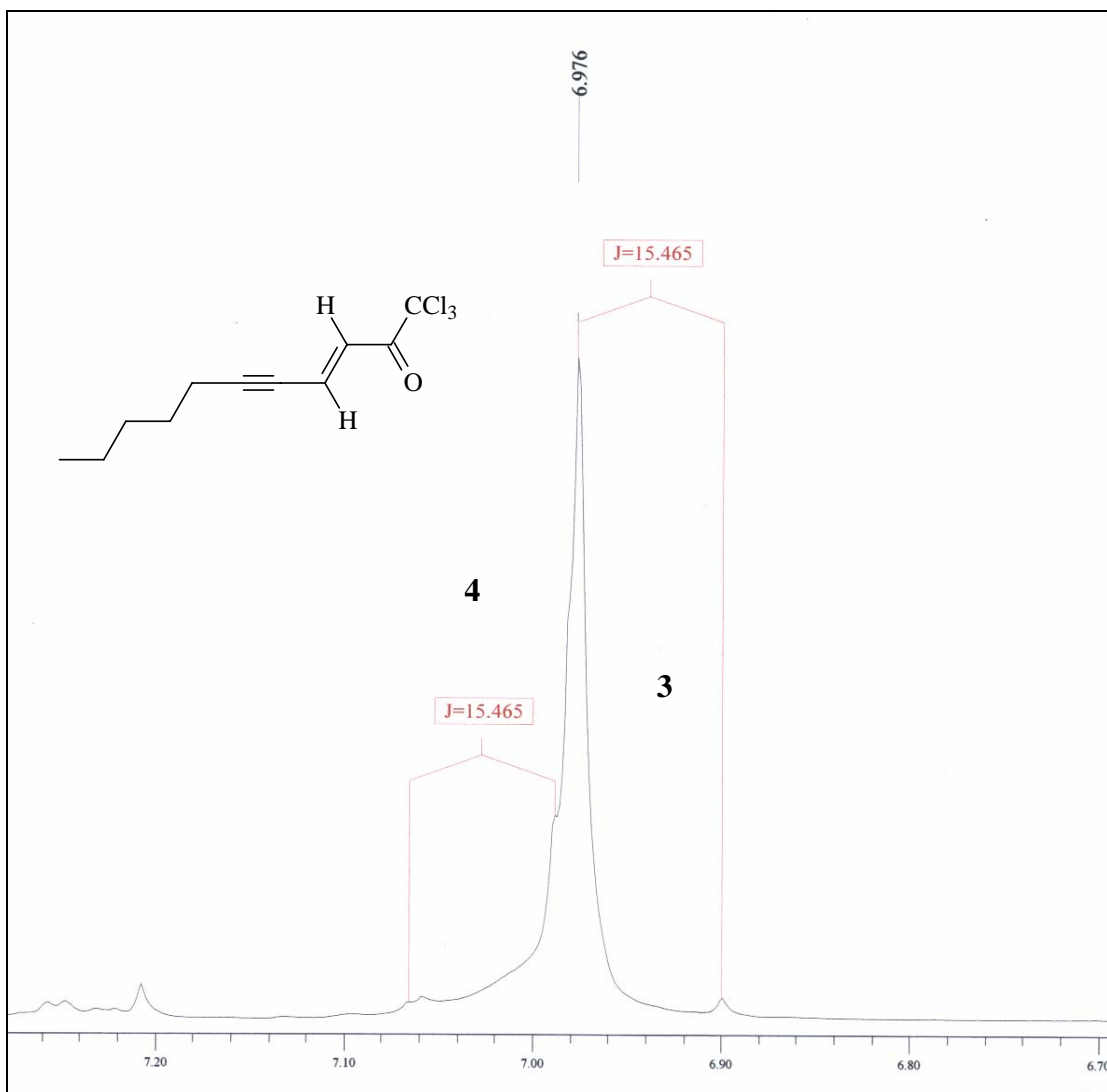


Figura 5-Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona **10b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 200.

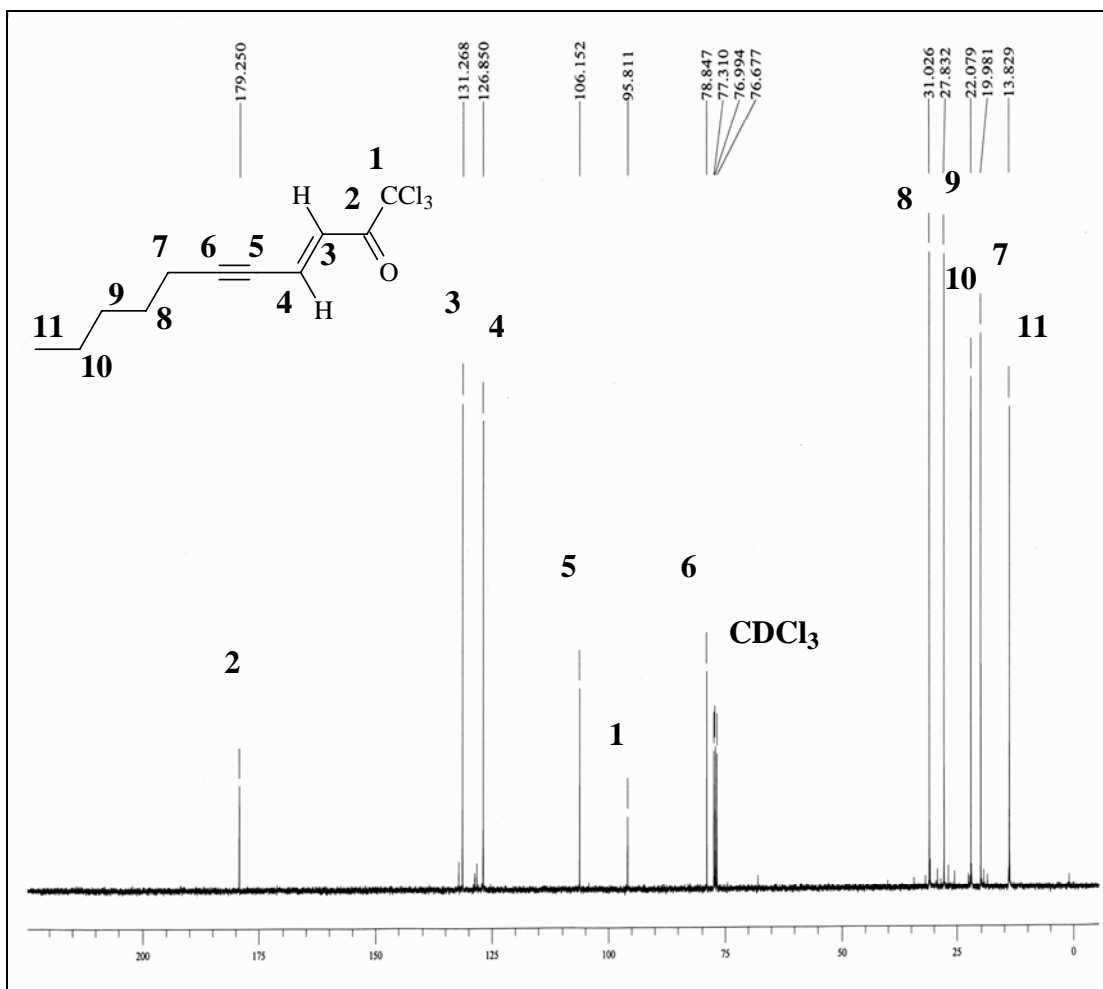


Figura 6- Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona **10b**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400.

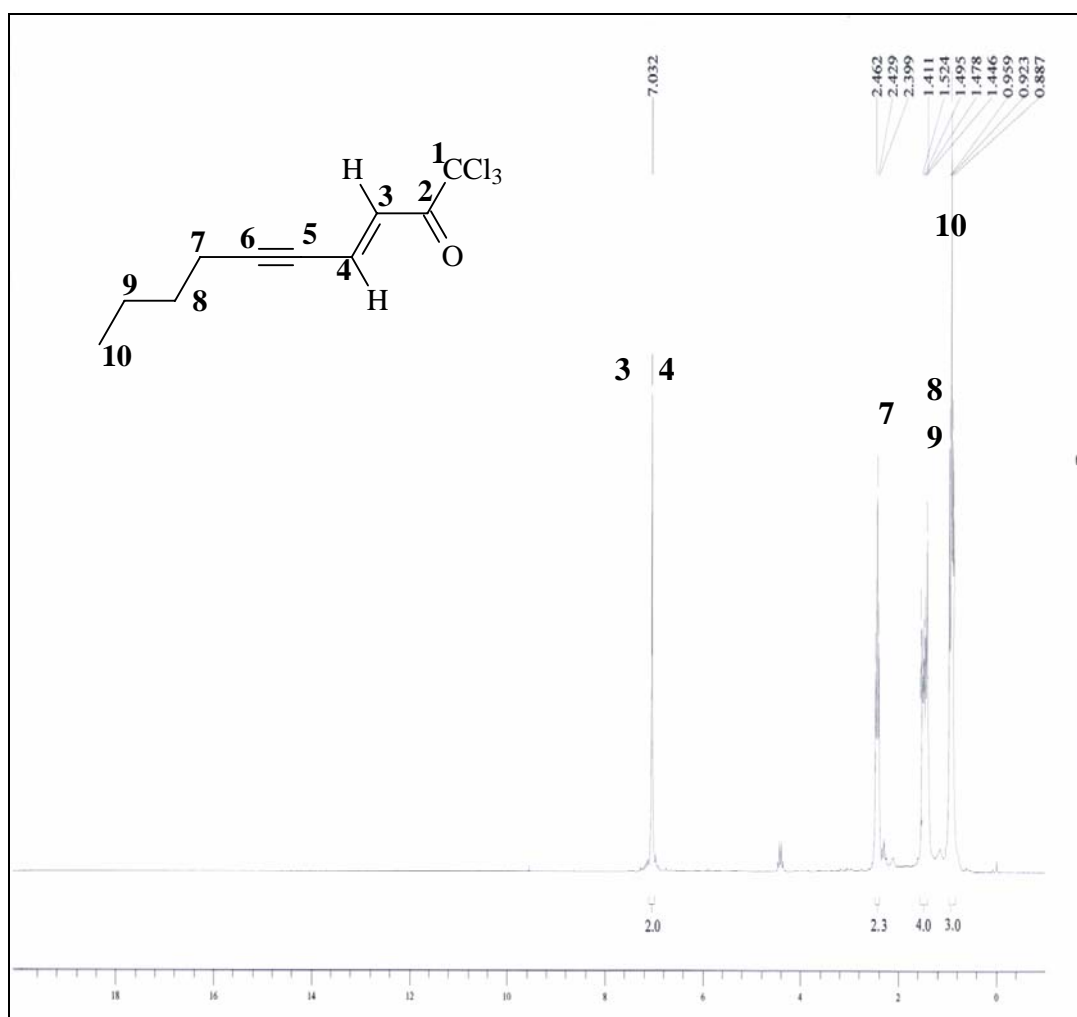


Figura 7-Espectro de RMN ¹H da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona **10c**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

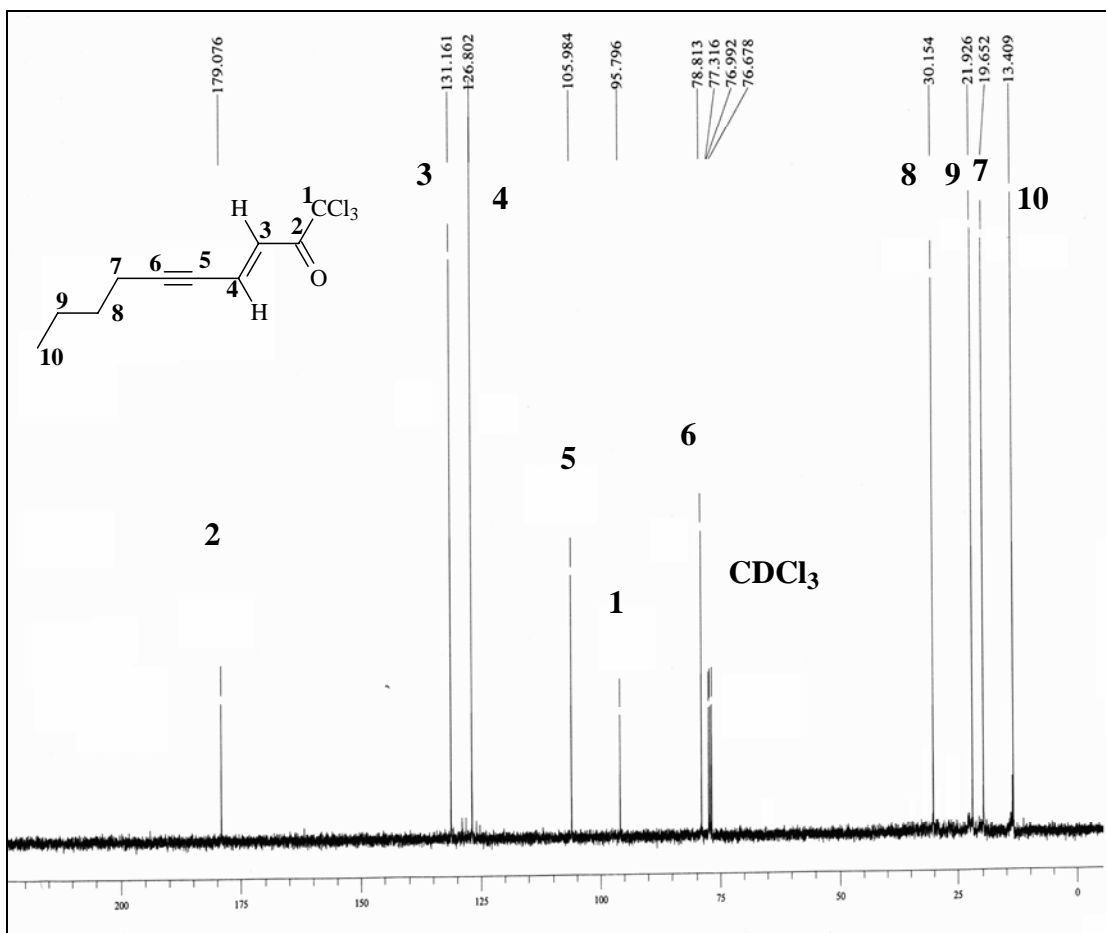


Figura 8-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona **10c**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

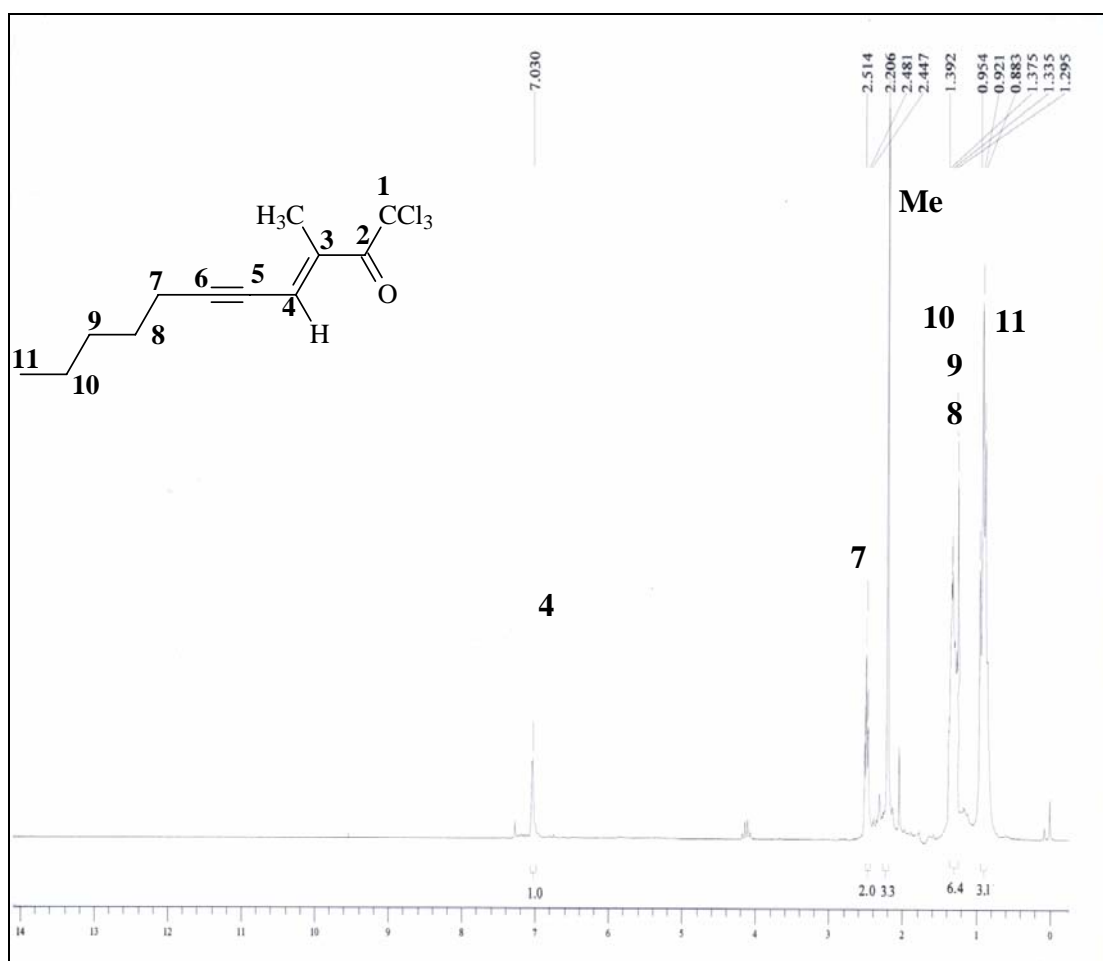


Figura 9-Espectro de RMN ¹H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

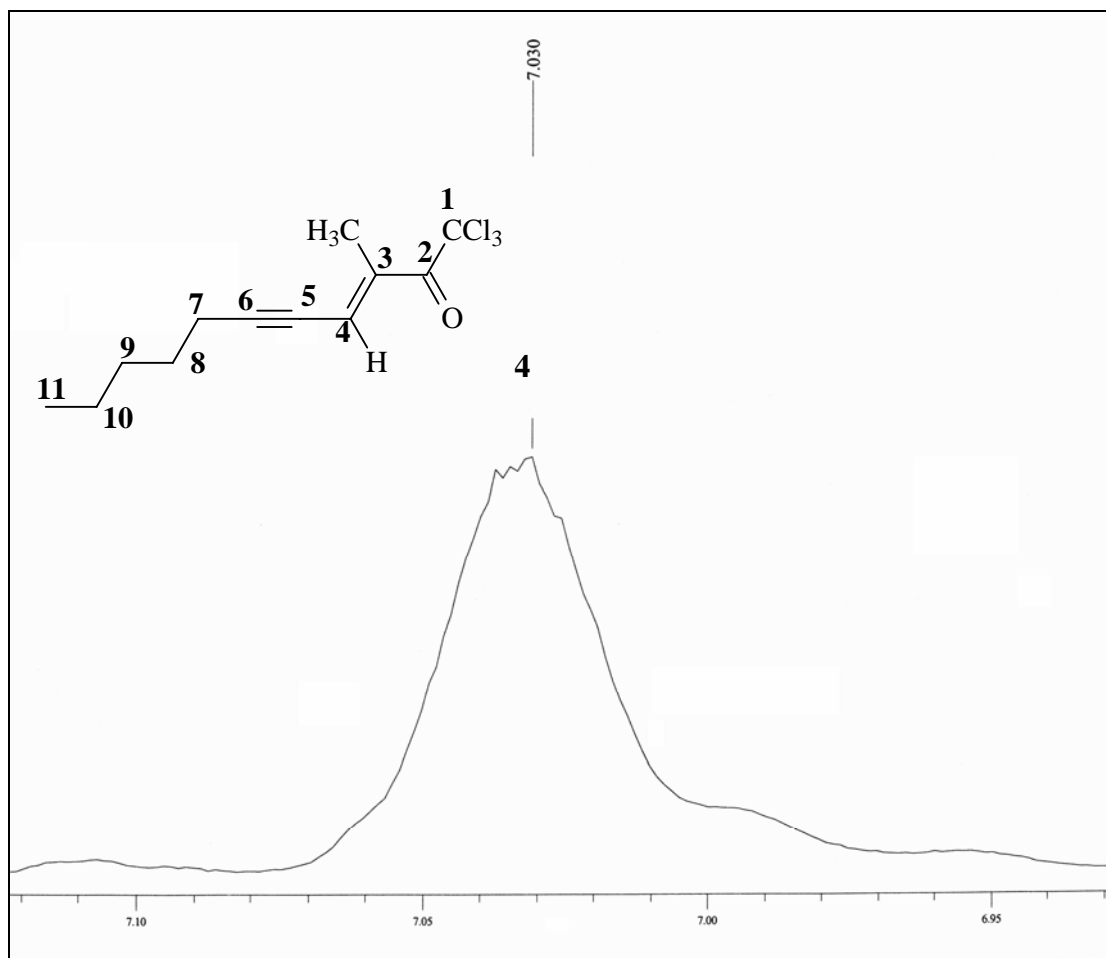


Figura 10-Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 200.

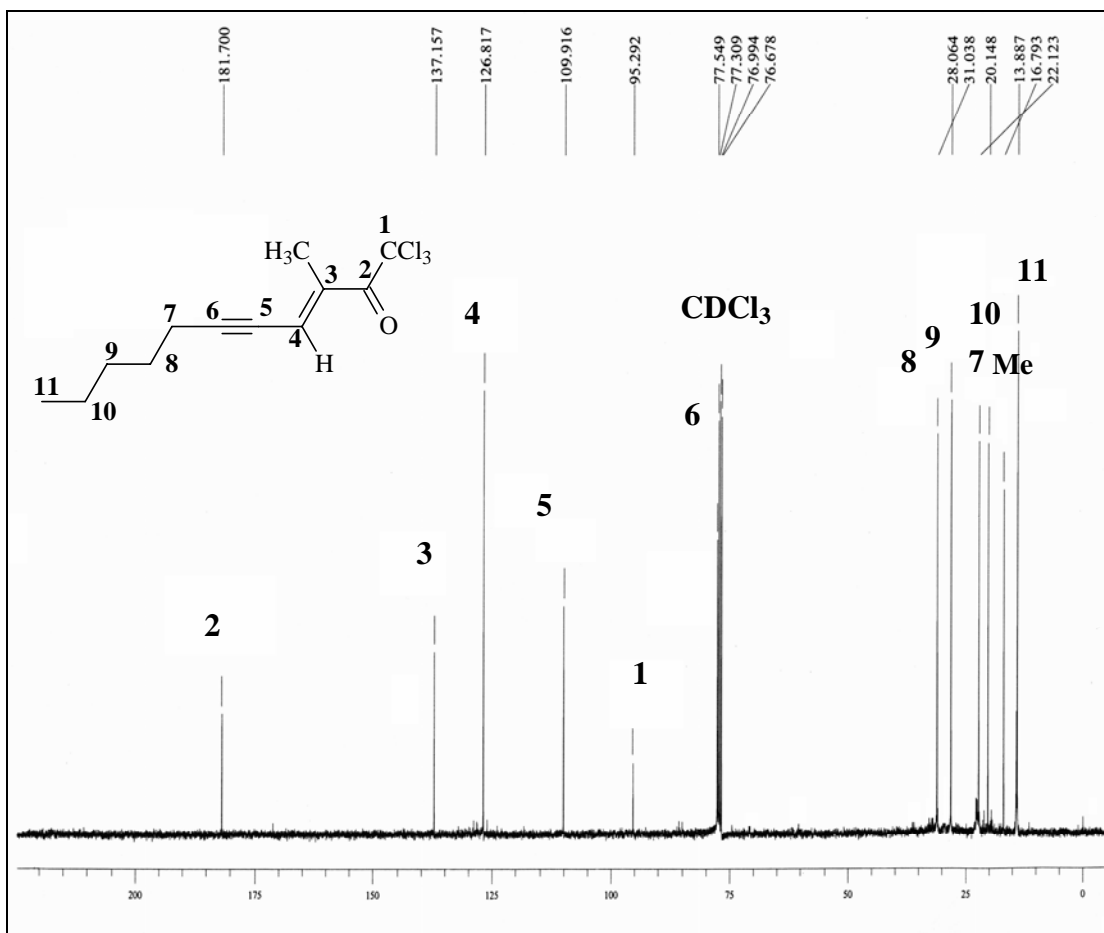


Figura 11-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

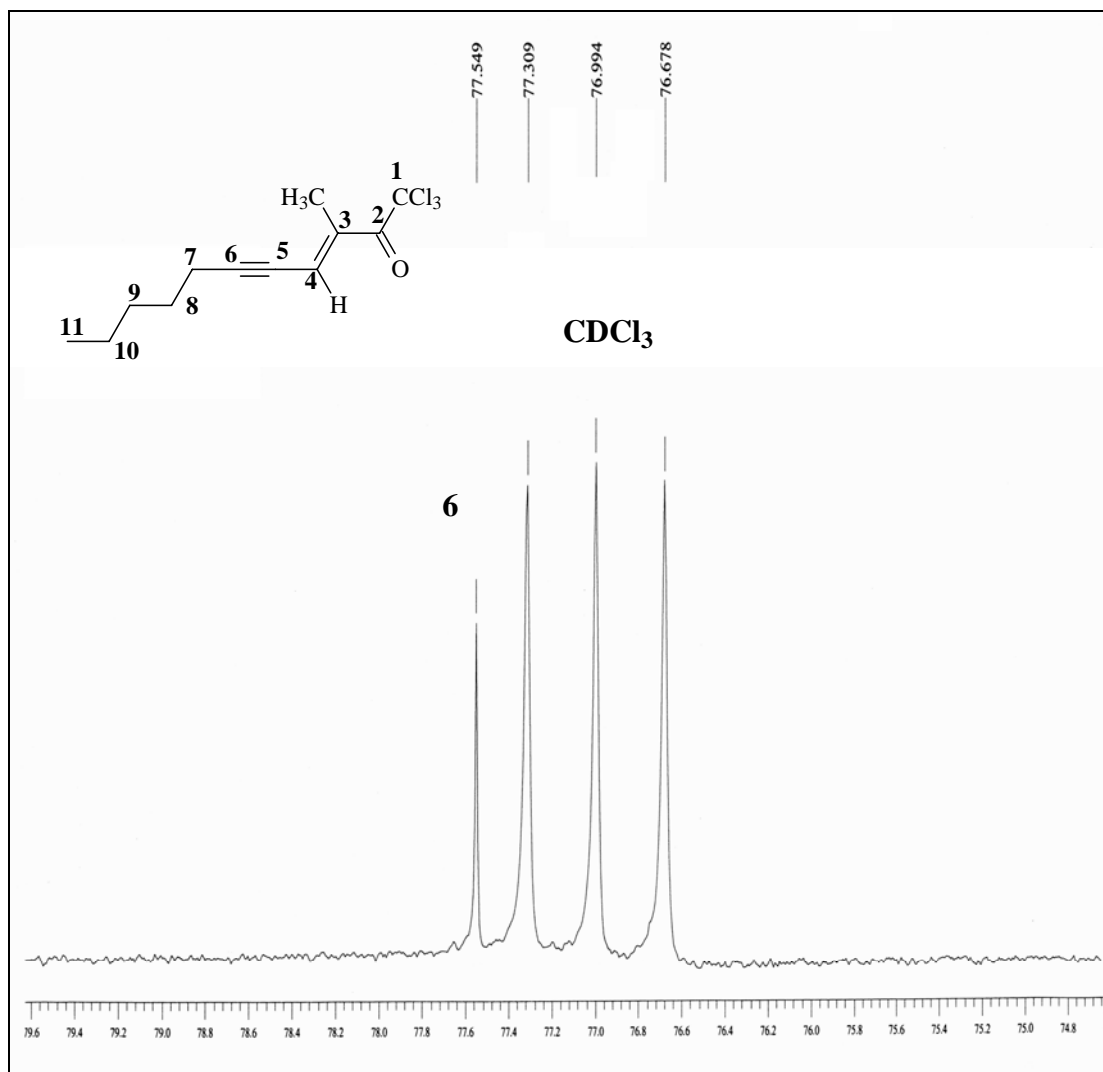


Figura 12-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

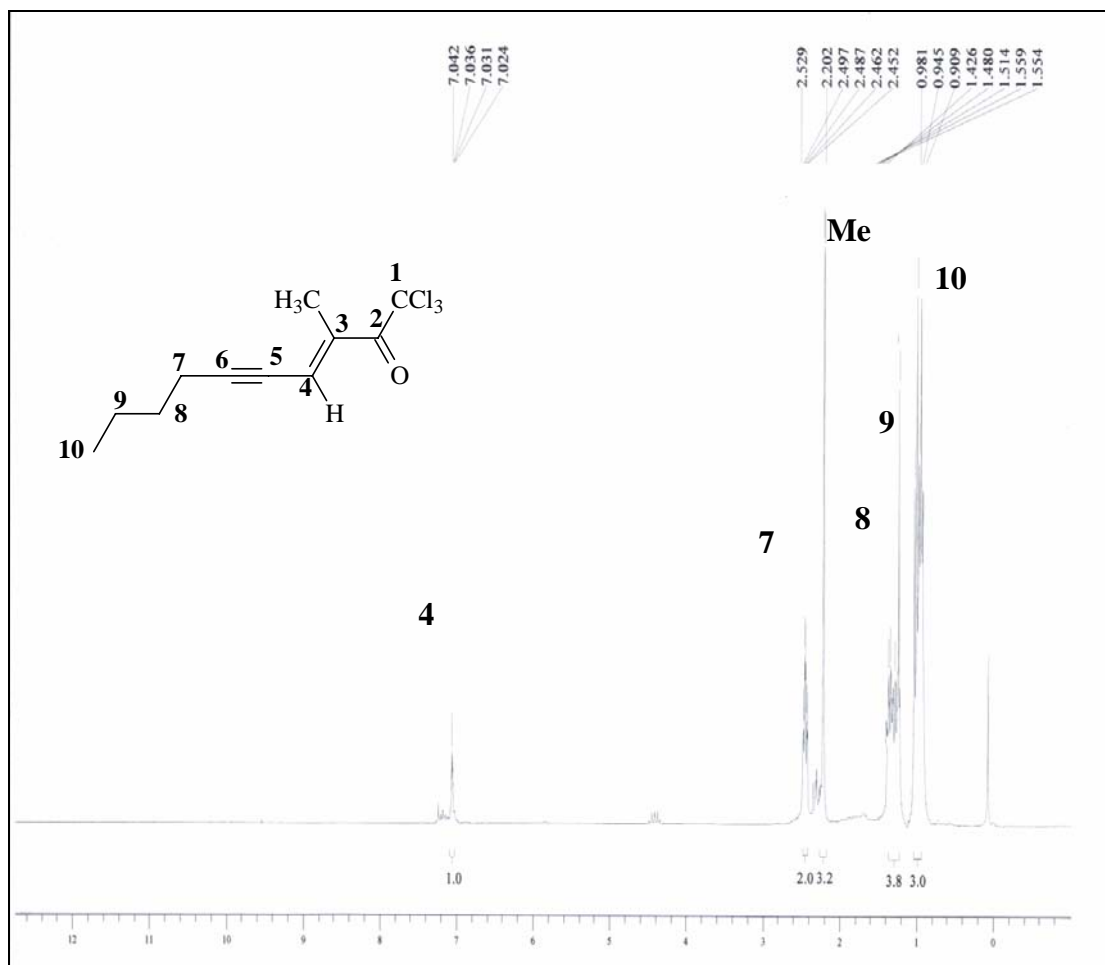


Figura 13-Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **12c**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 200.

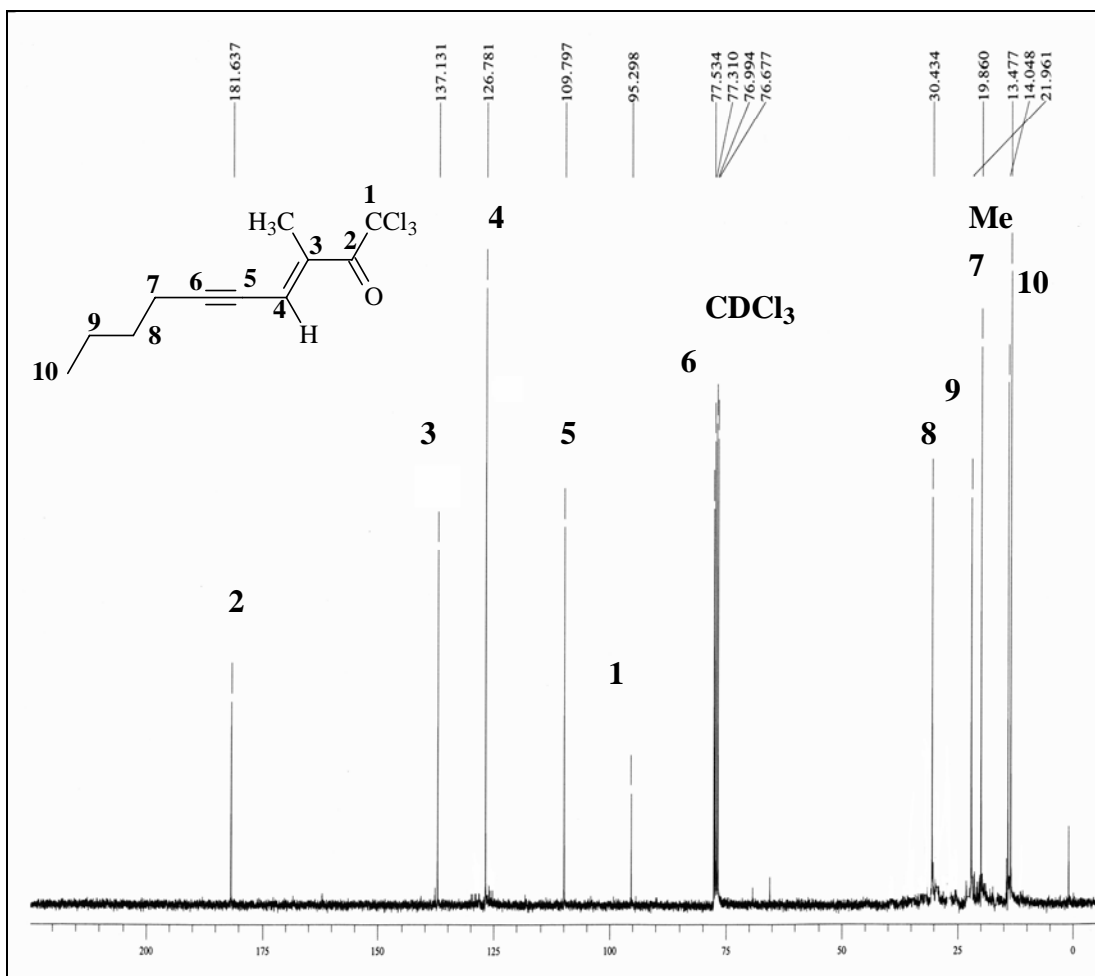


Figura 14-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **12c**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400

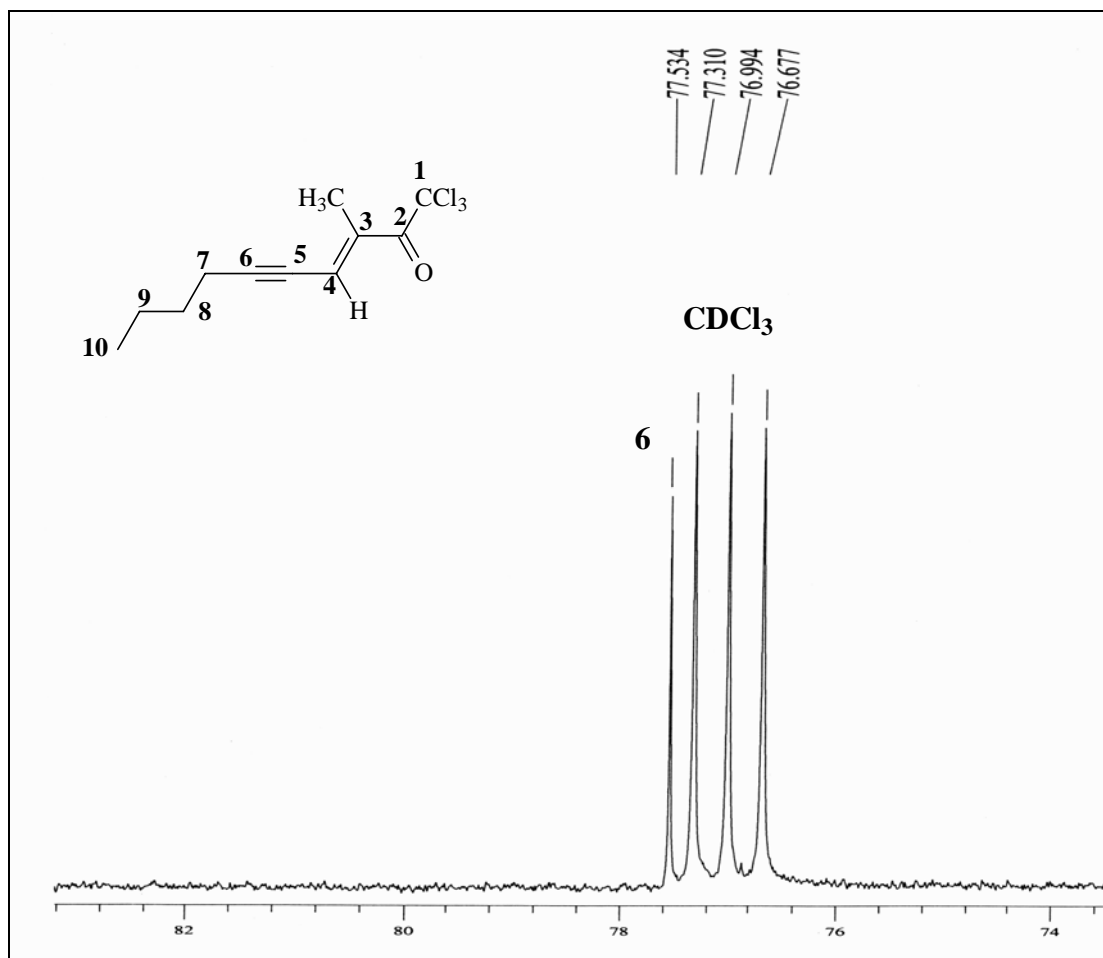


Figura 15-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **12c**, em CDCl₃, expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

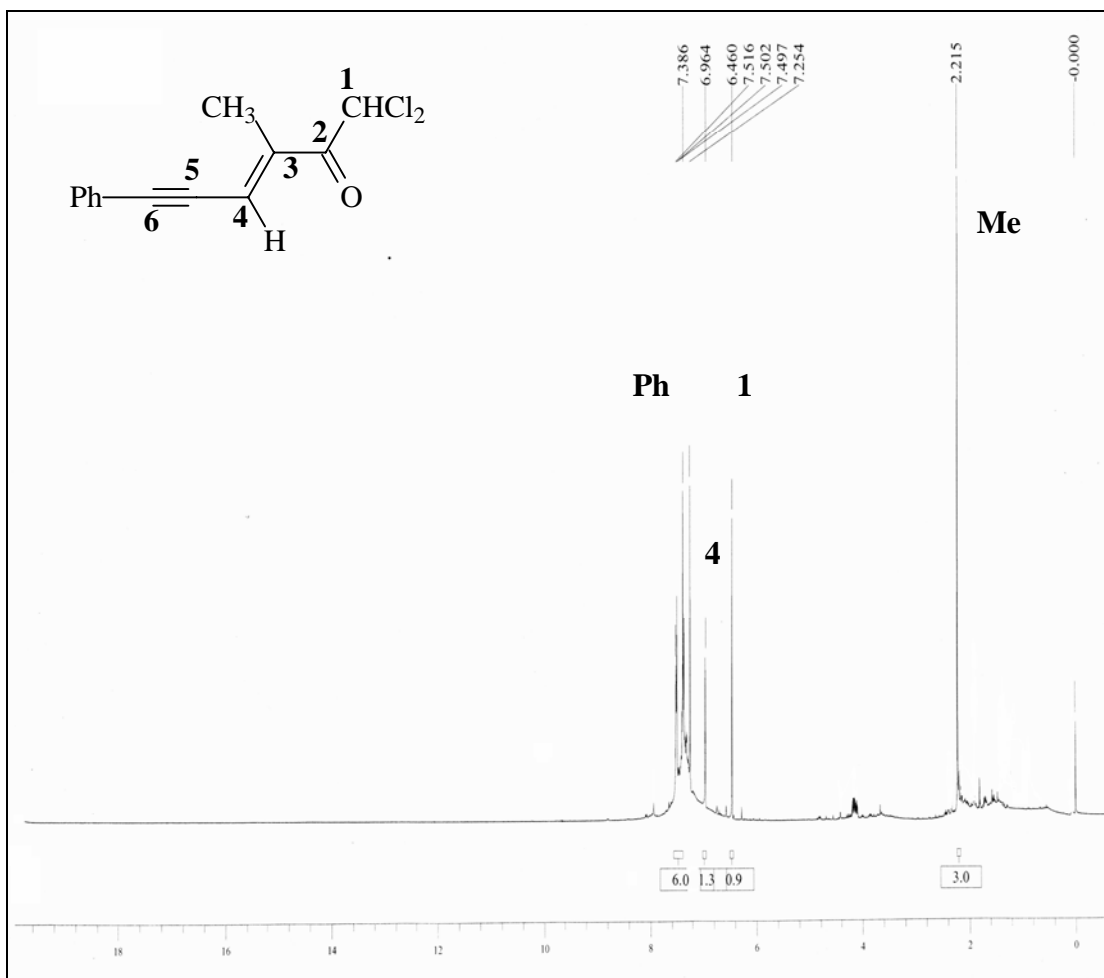


Figura 16-Espectro de RMN ¹H da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **13a** em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200

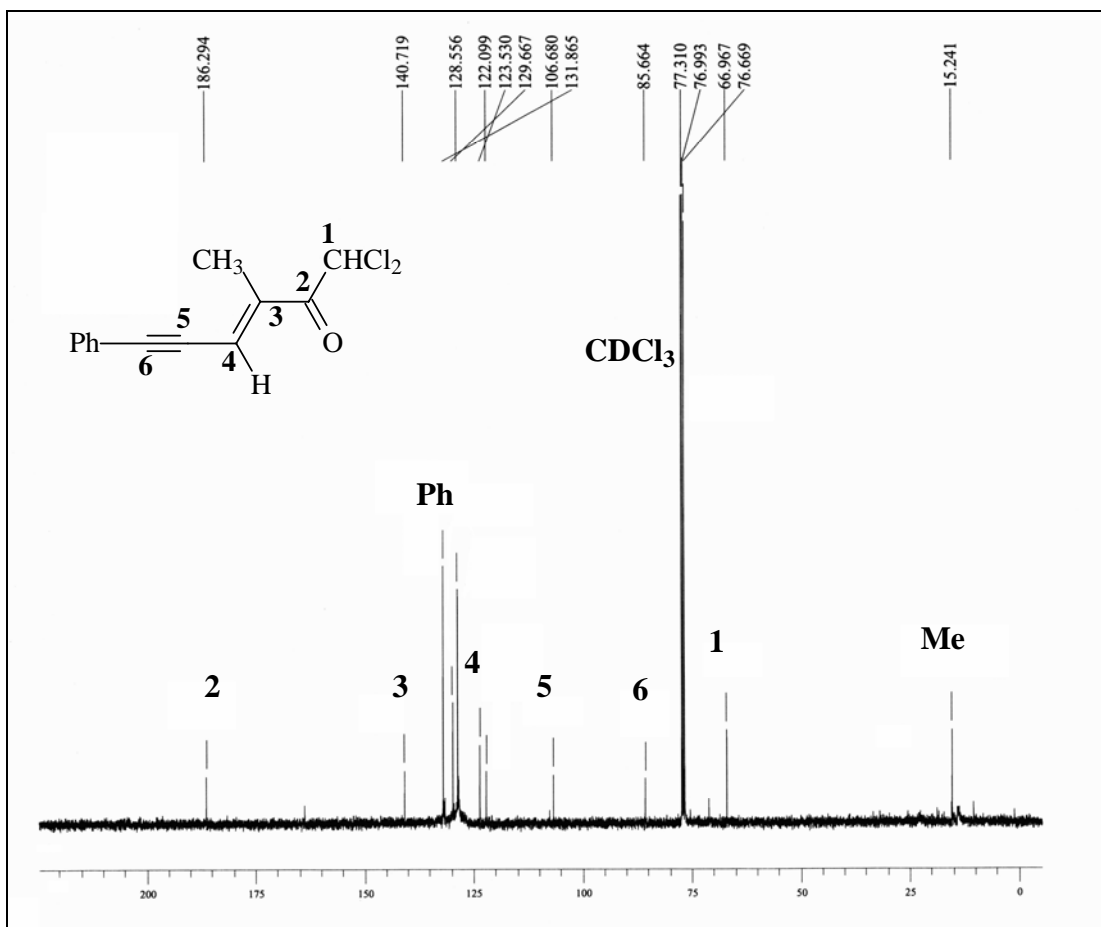


Figura 17-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **13a** em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

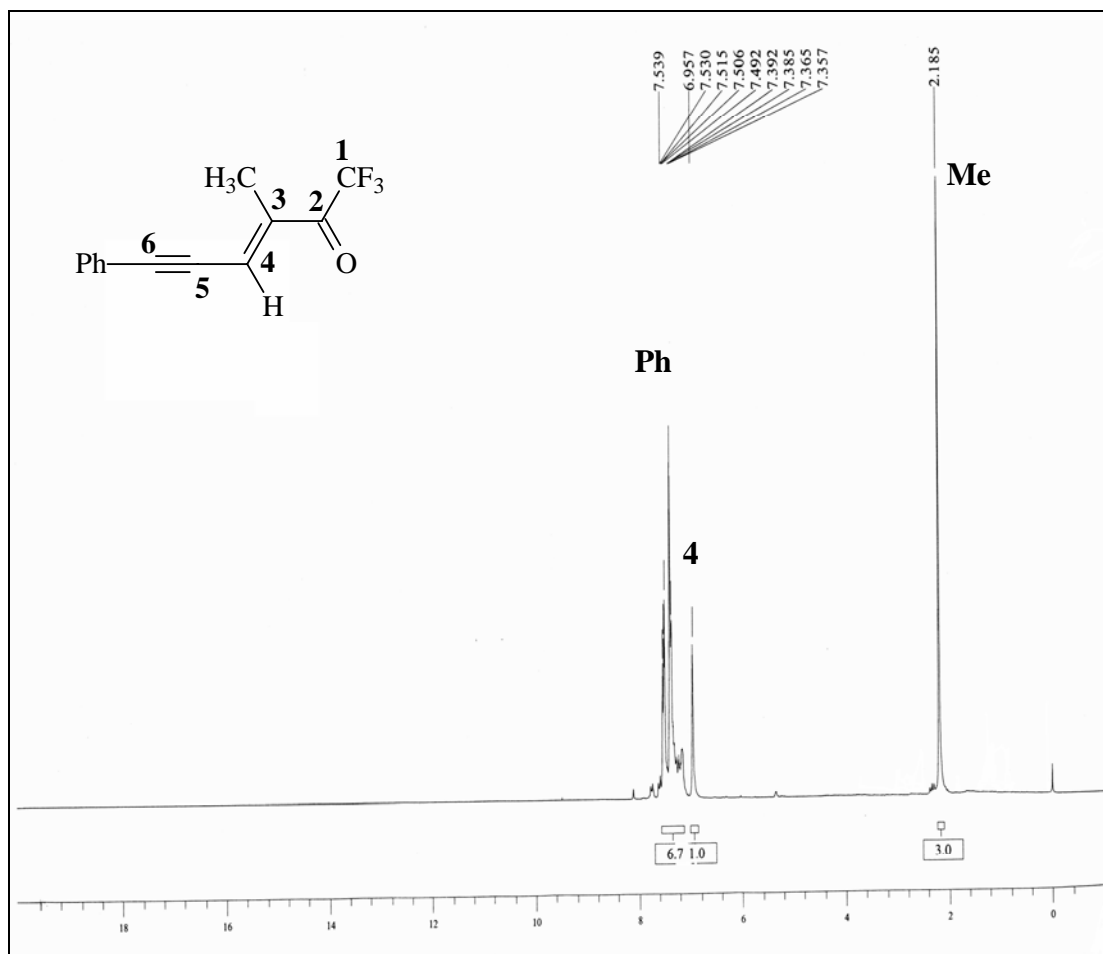


Figura 18-Espectro de RMN ¹H da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

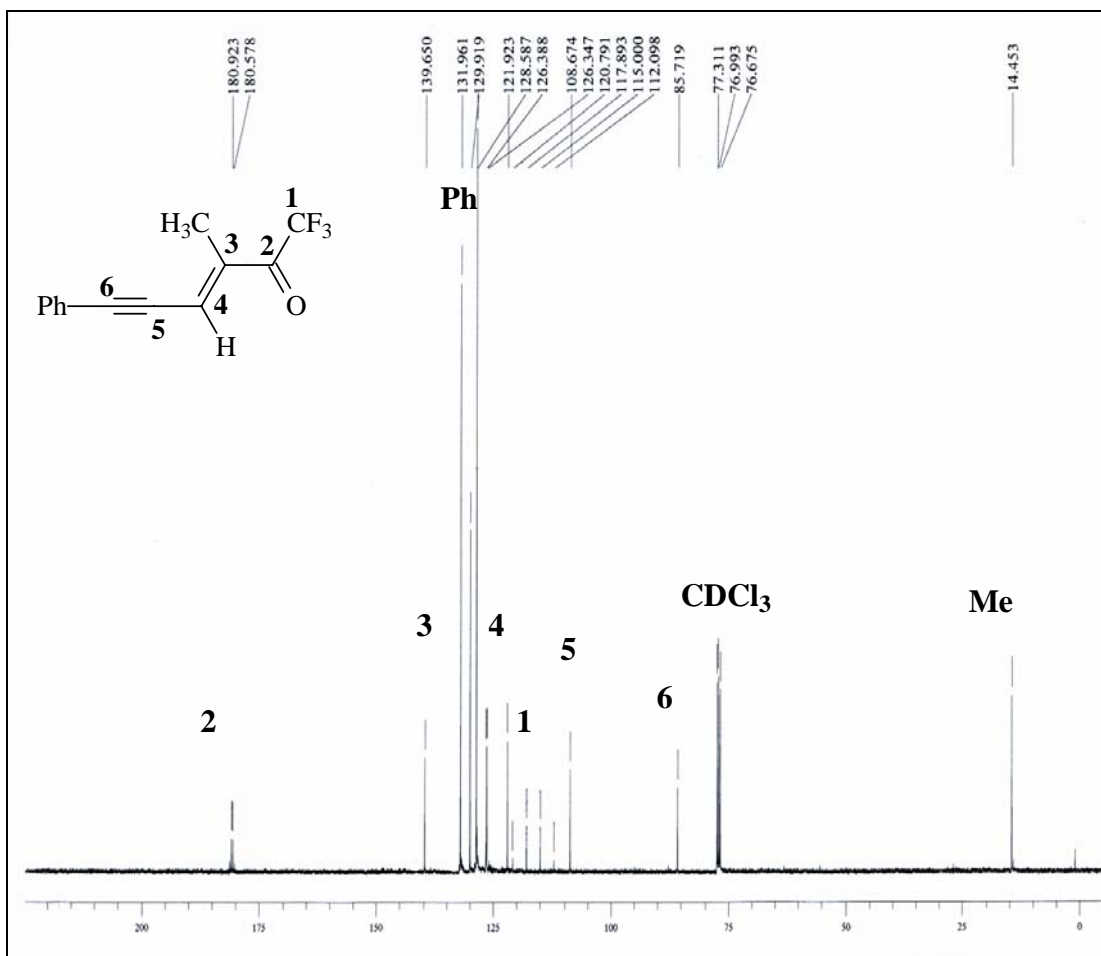


Figura 19-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400.

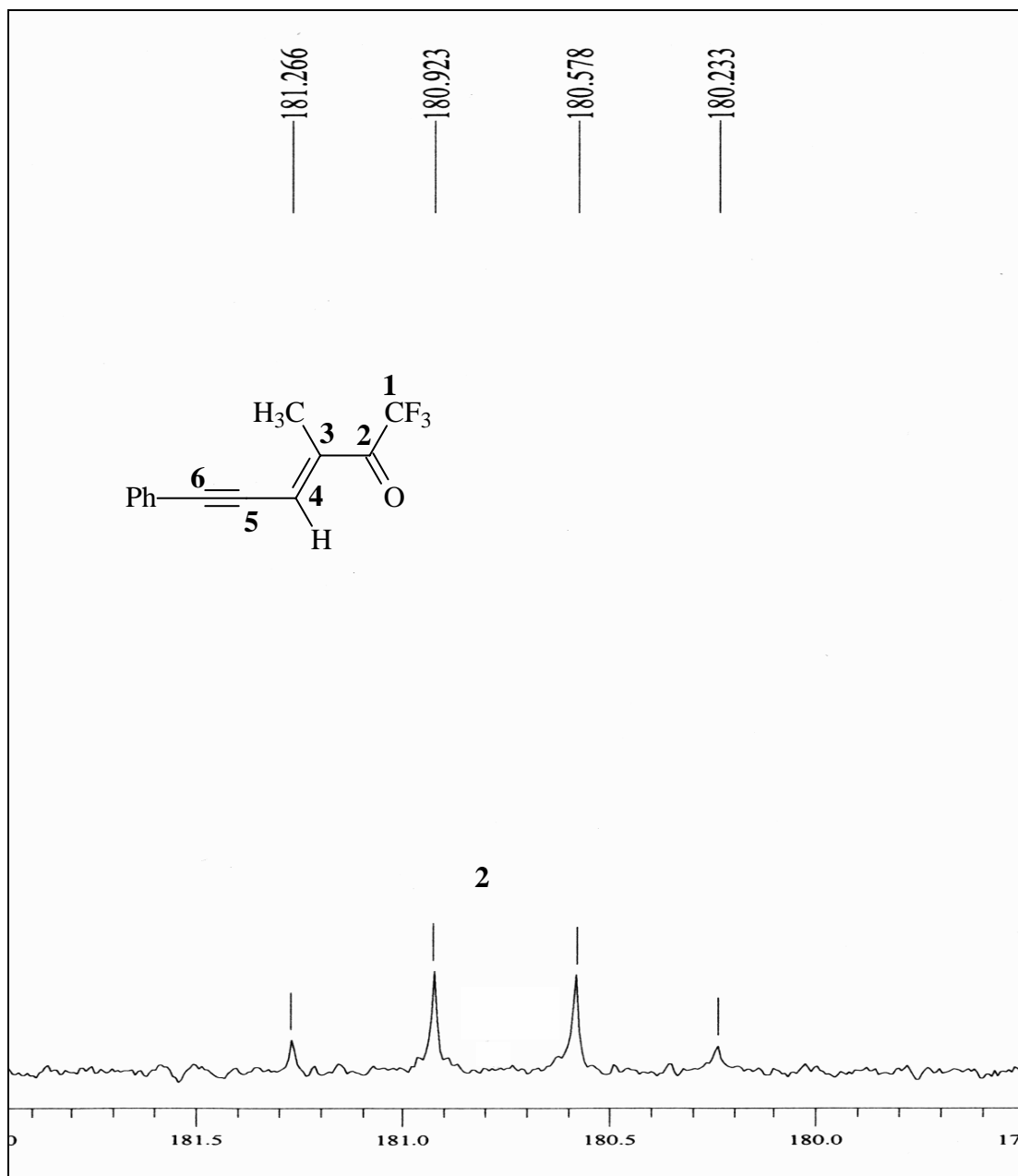


Figura 20-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

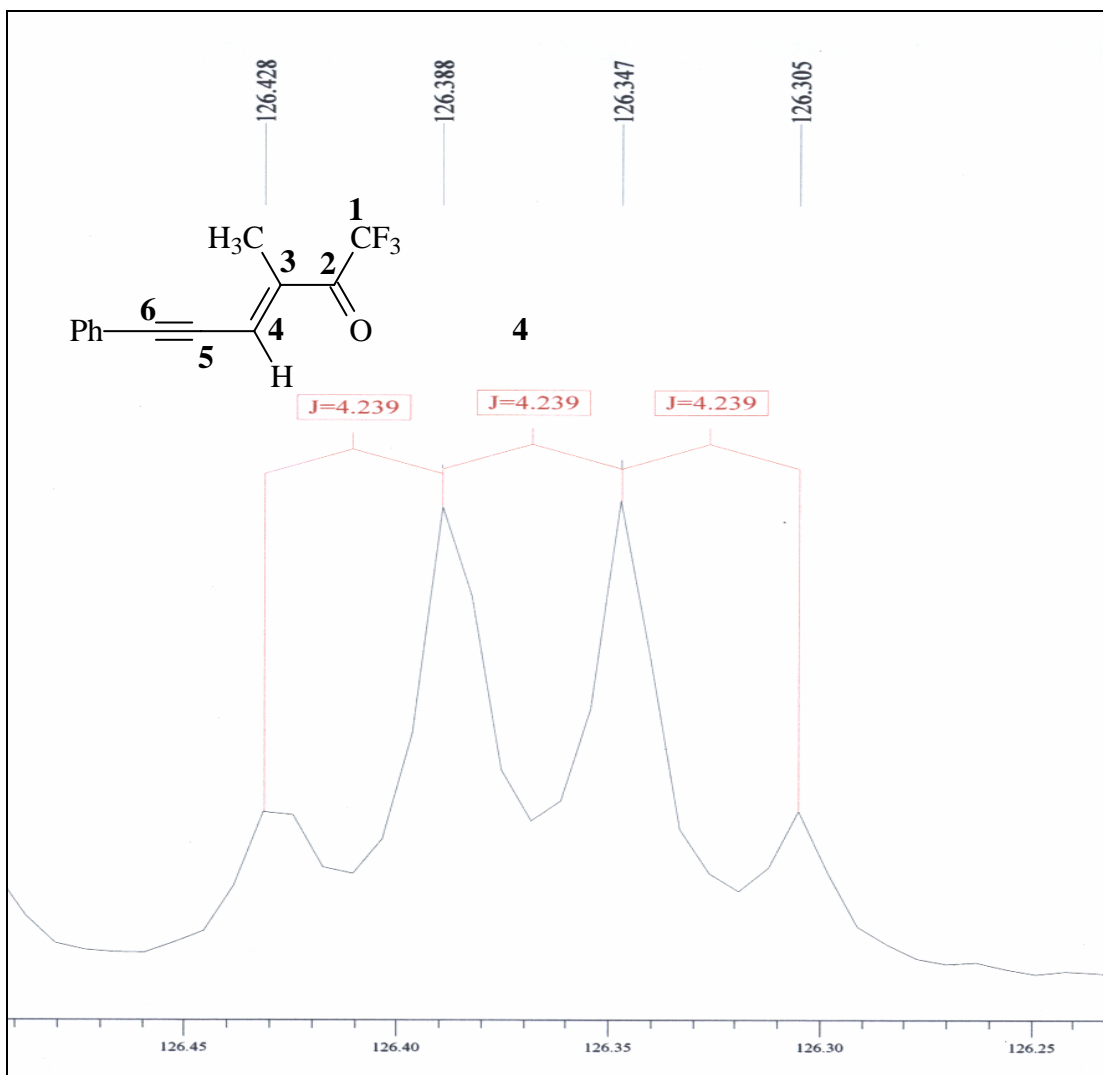


Figura 21-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

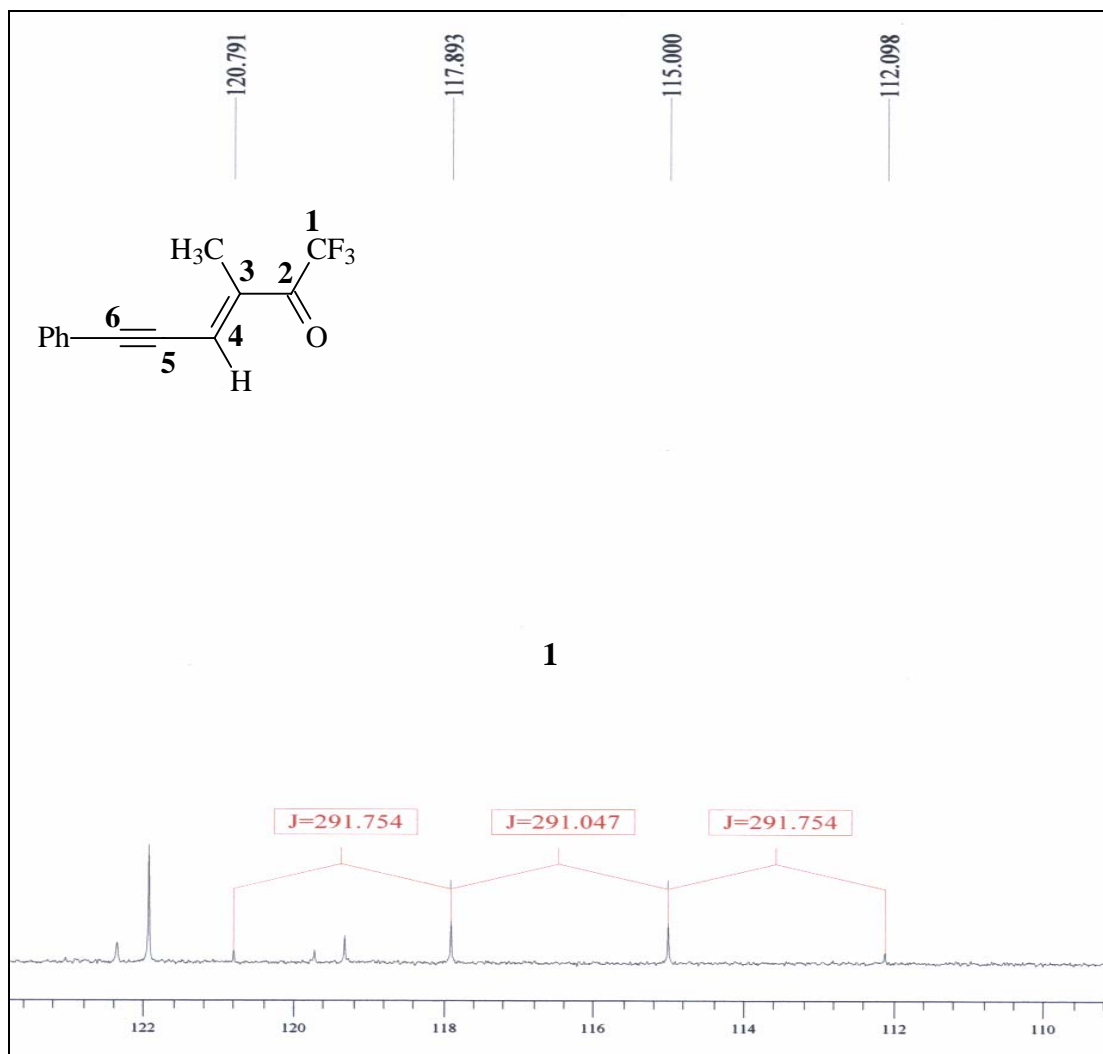


Figura 22-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 6-fenil-1,1,1-trifluor-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

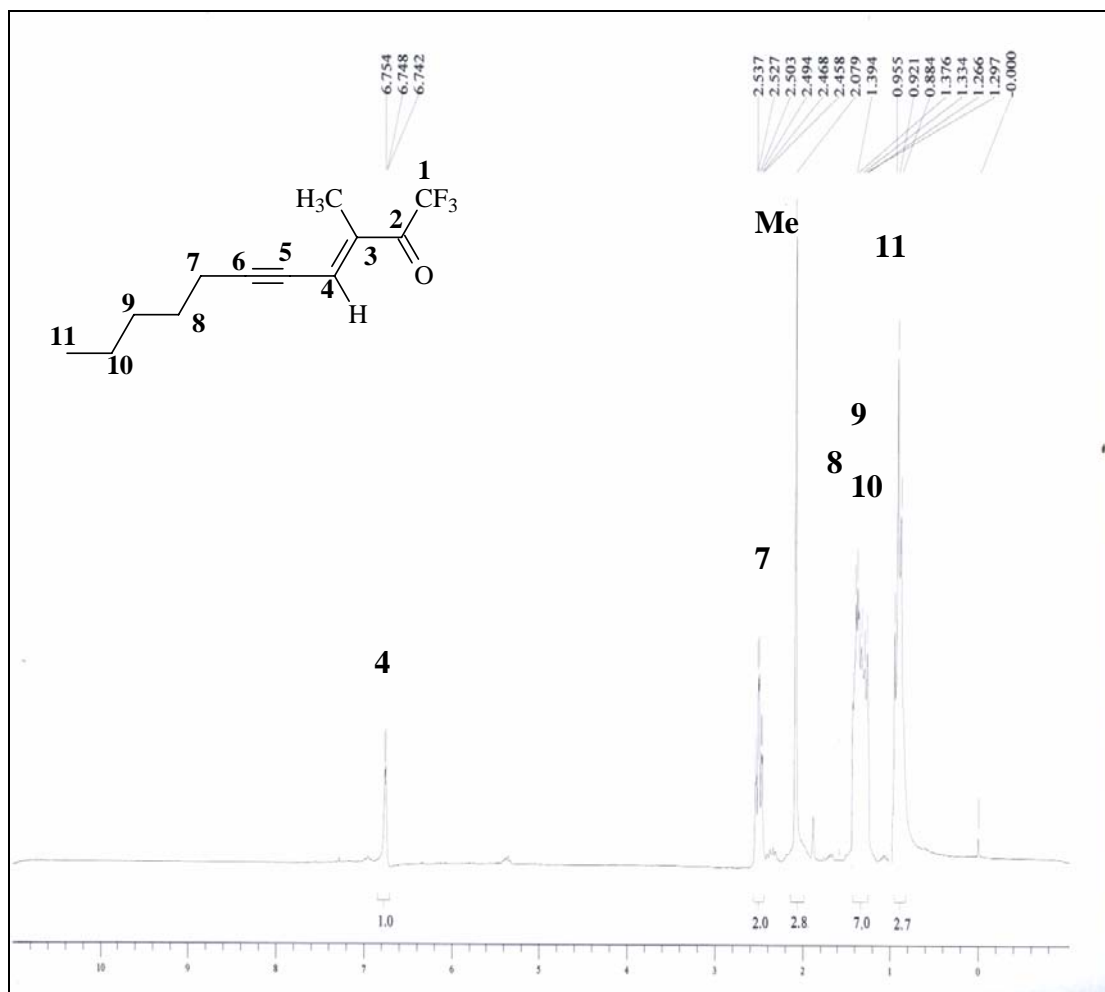


Figura 23-Espectro de RMN ¹H da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

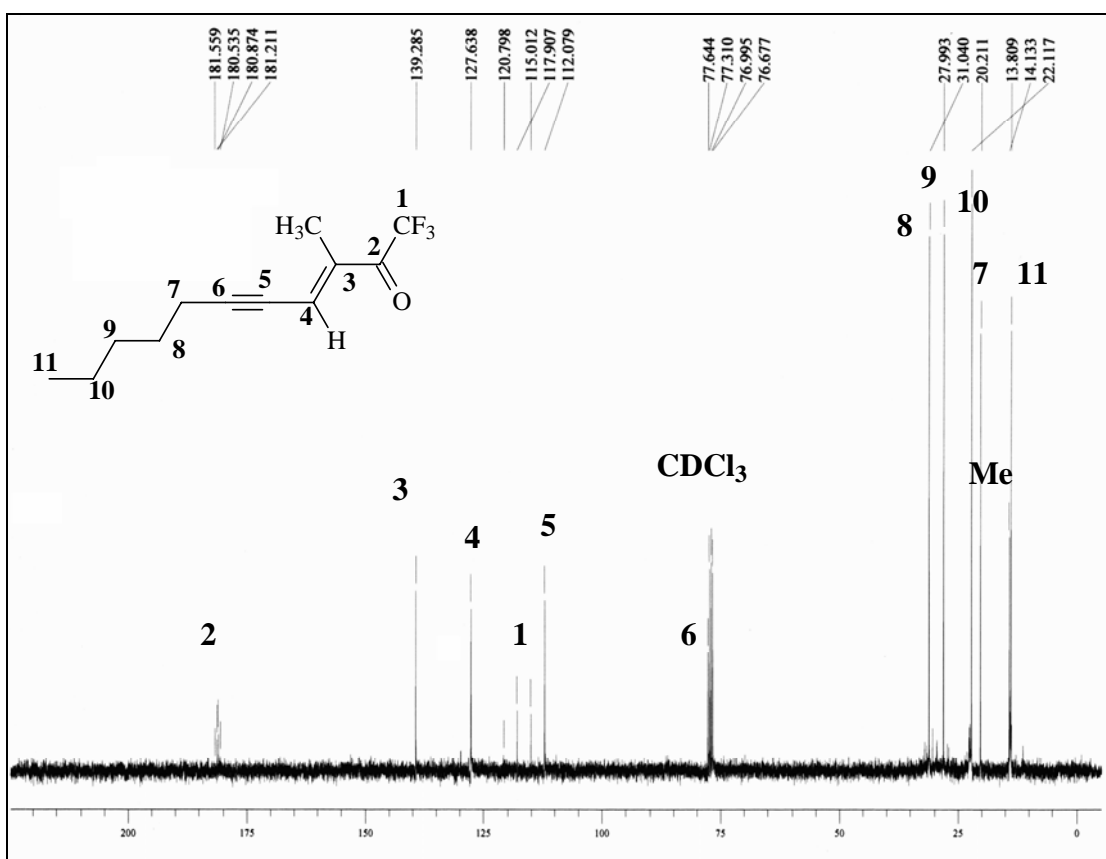


Figura 24-Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400

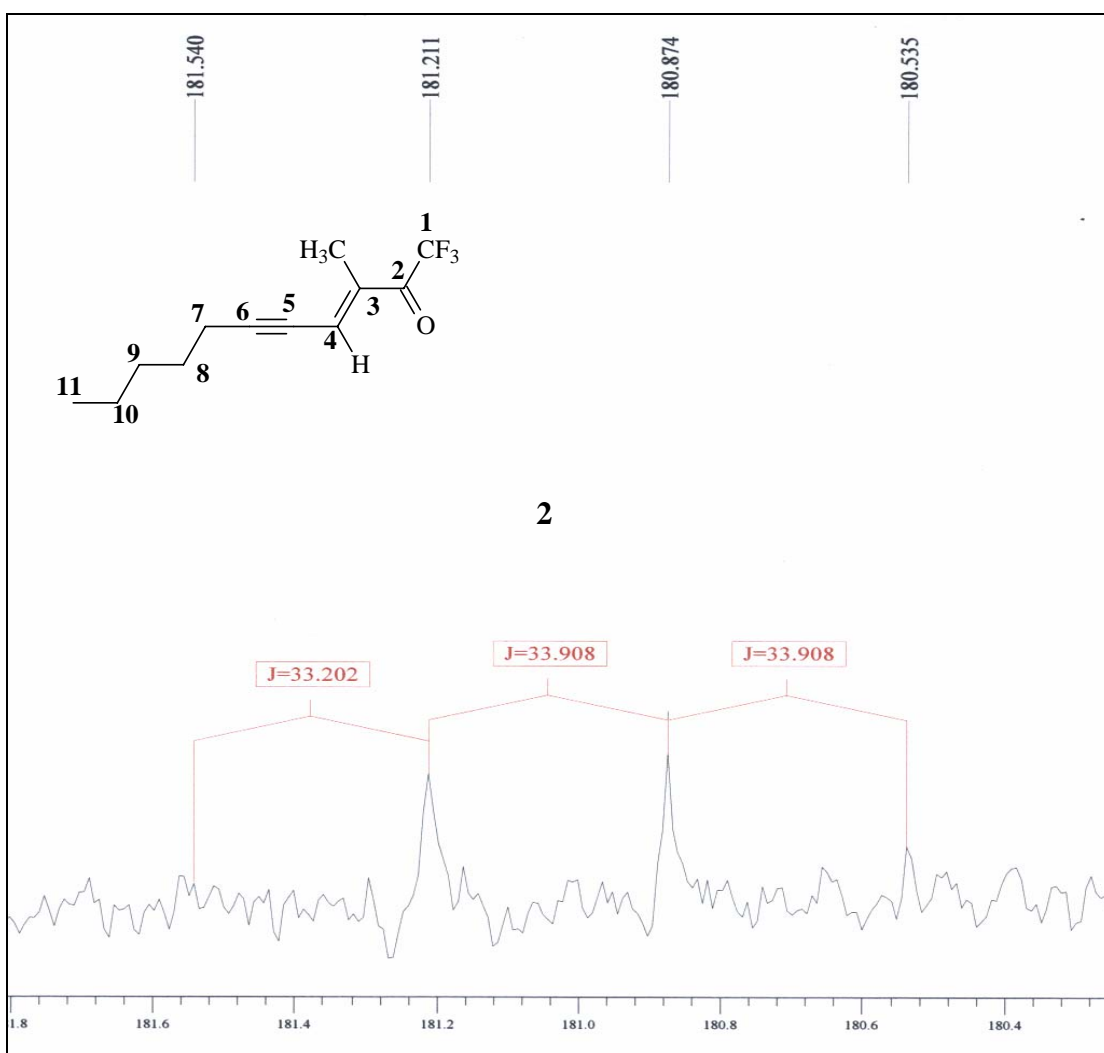


Figura 25-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

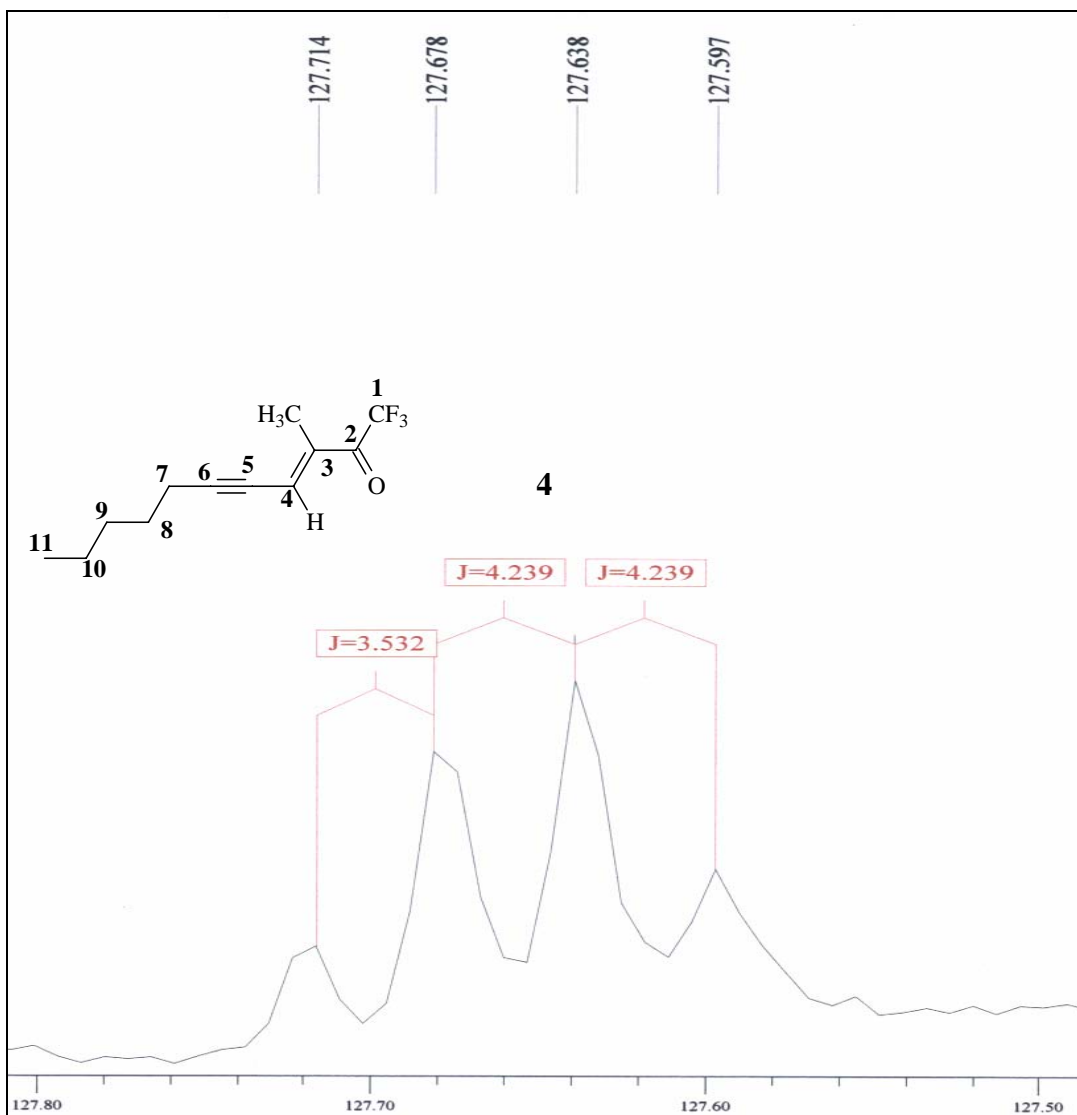


Figura 26-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

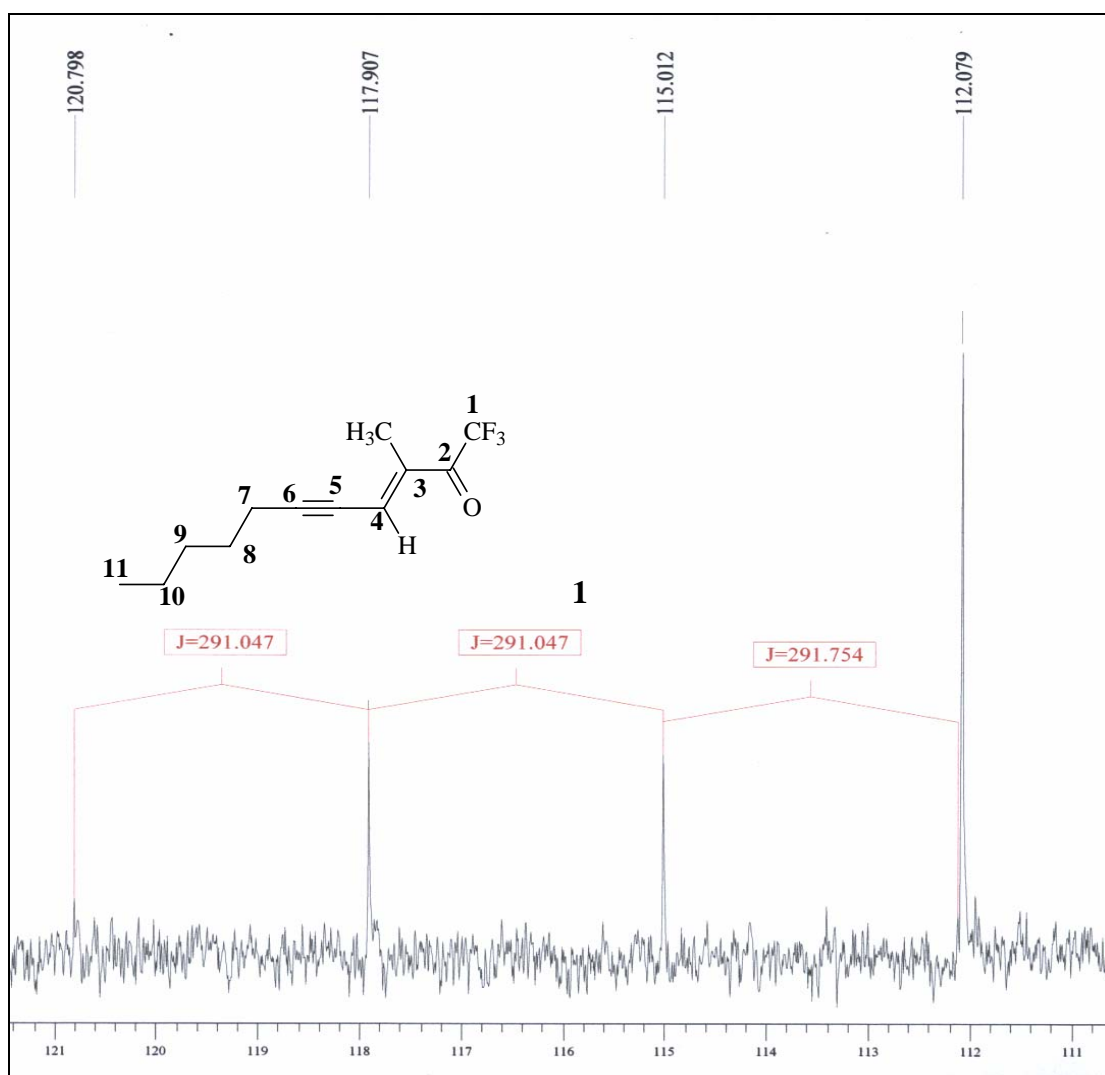


Figura 27-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

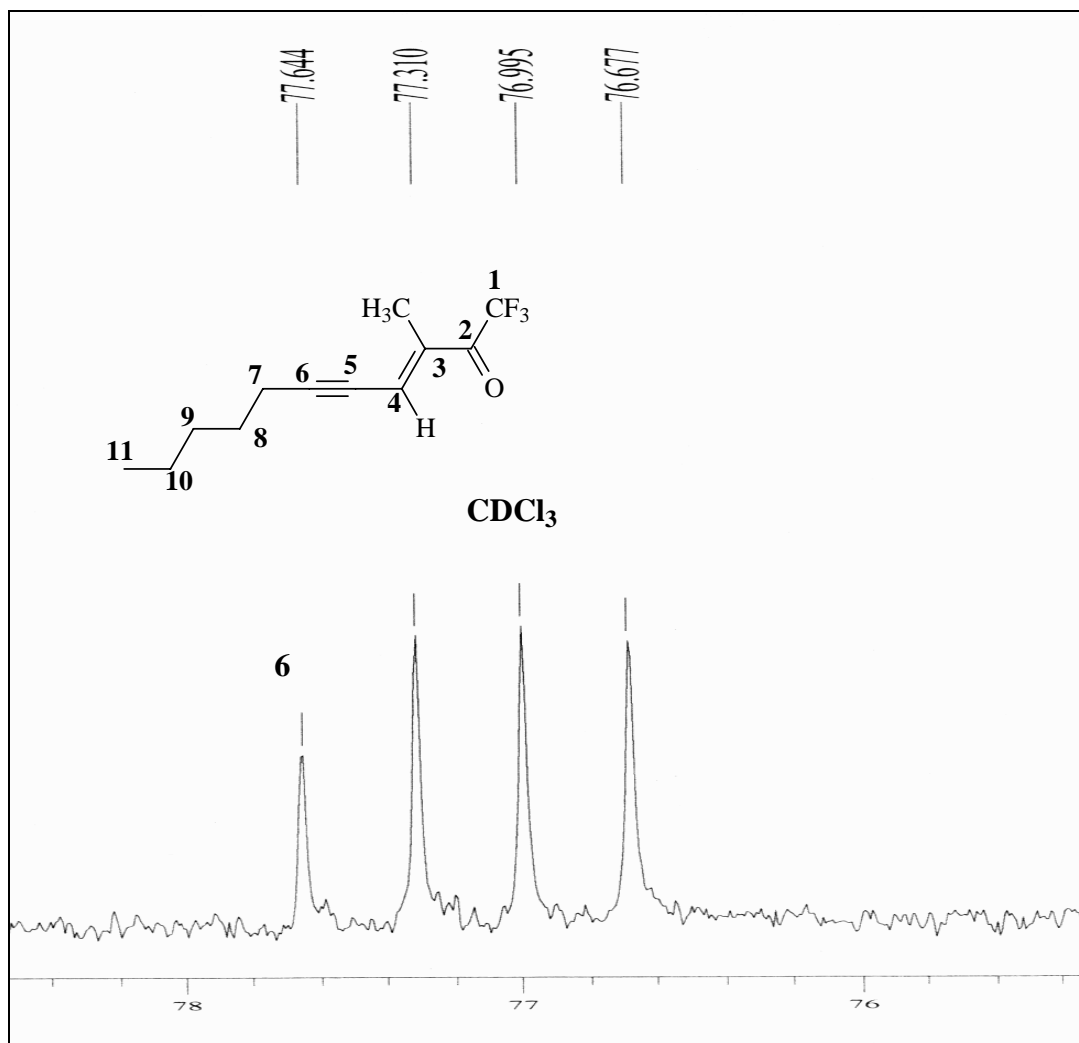


Figura 28-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

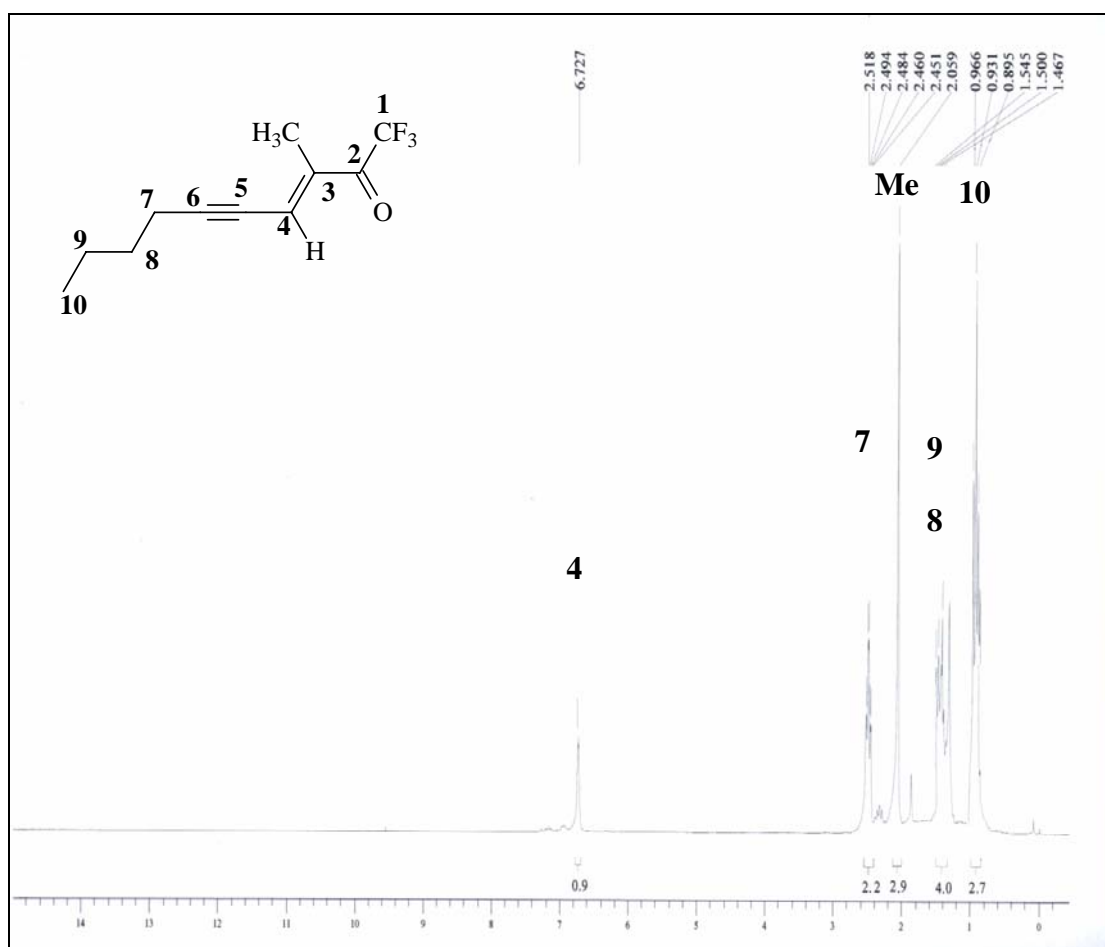


Figura 29-Espectro de RMN ^1H da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 200.

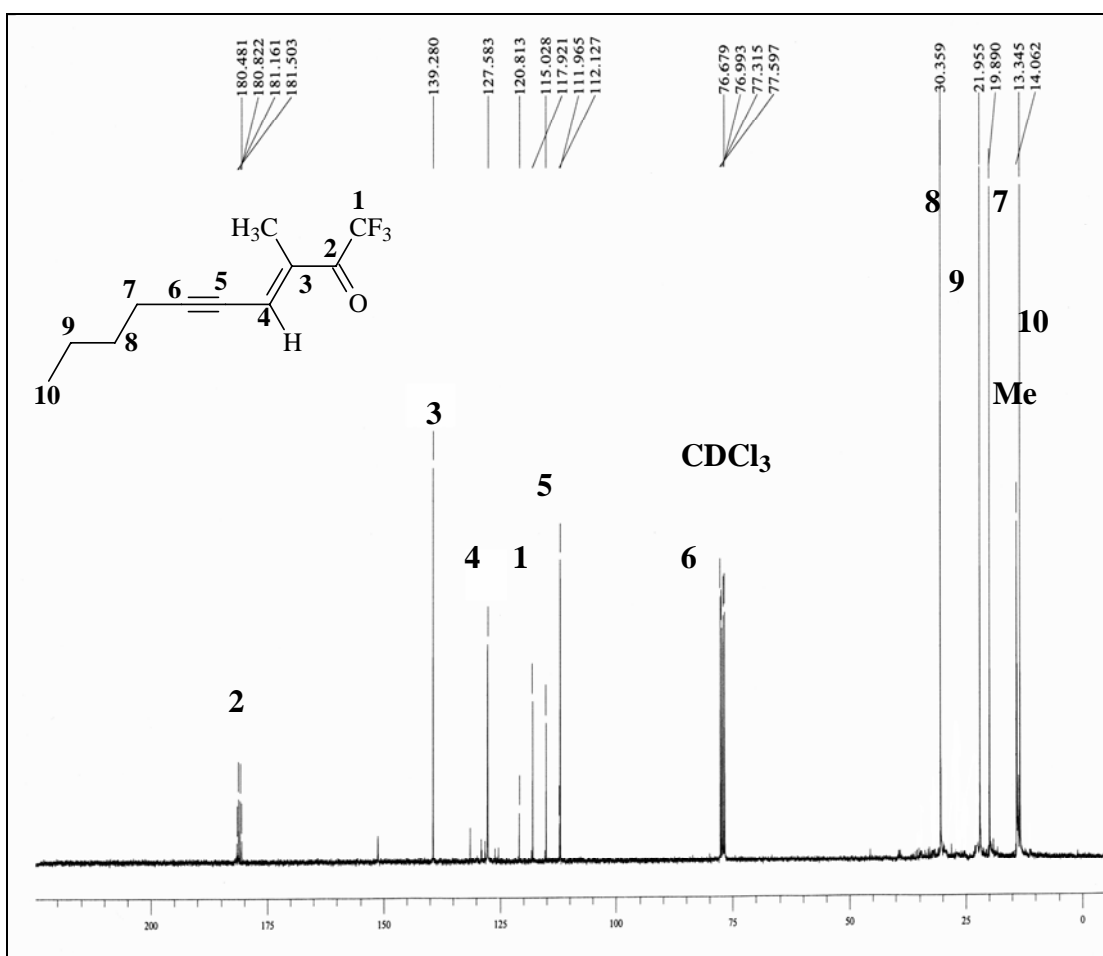


Figura 30-Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1,1,1-trifluoro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400.

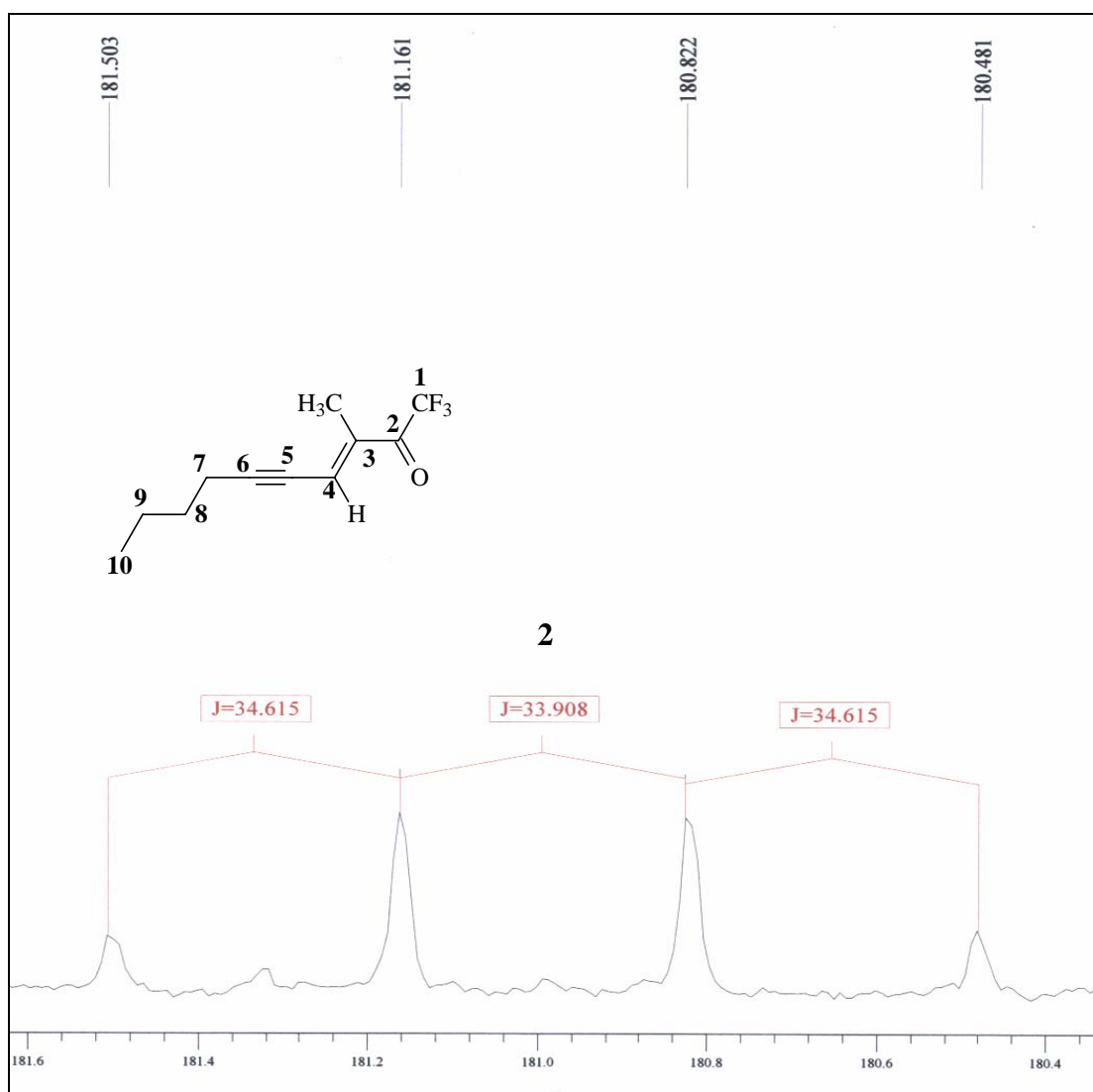


Figura 31-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

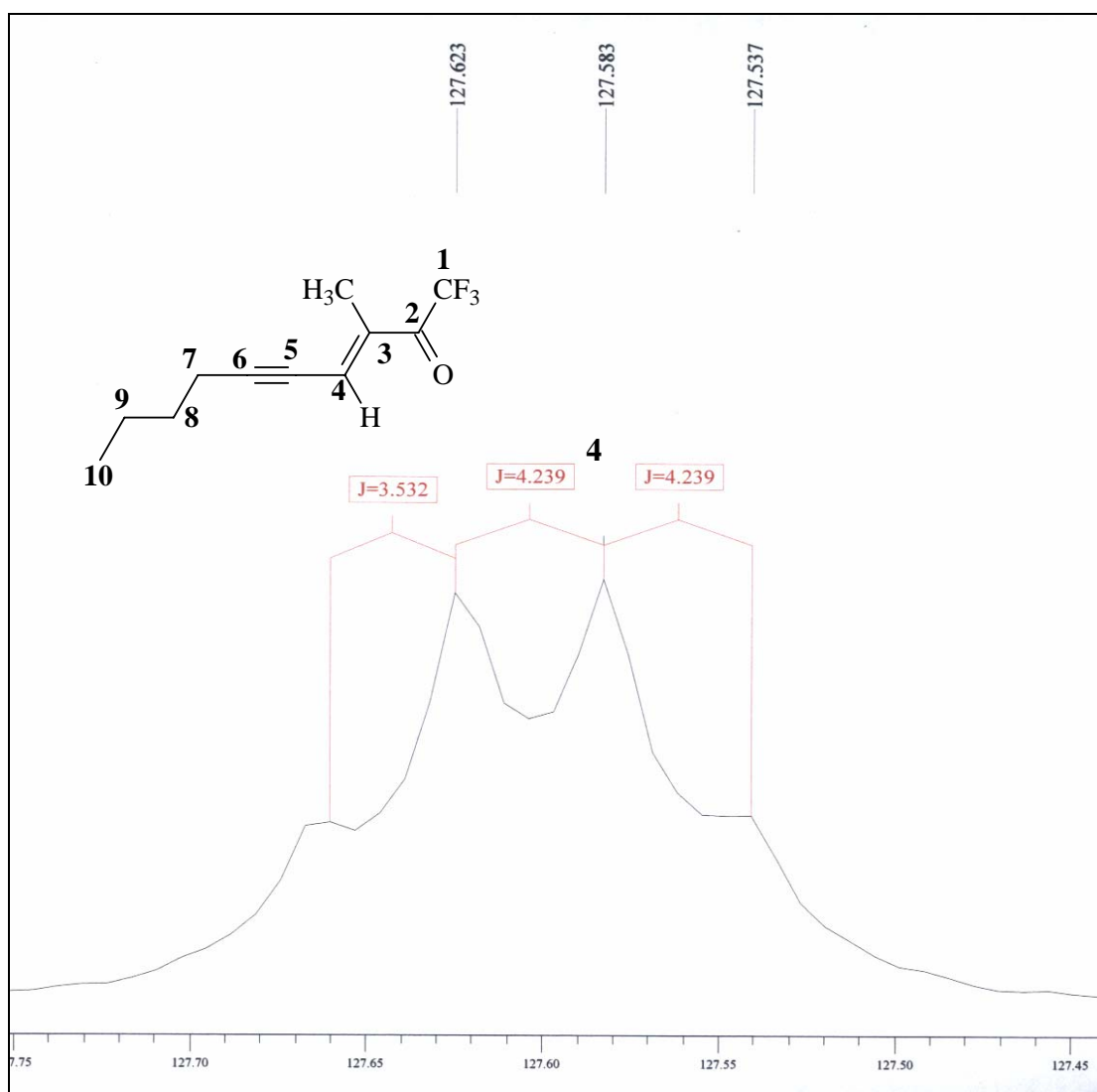


Figura 32-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

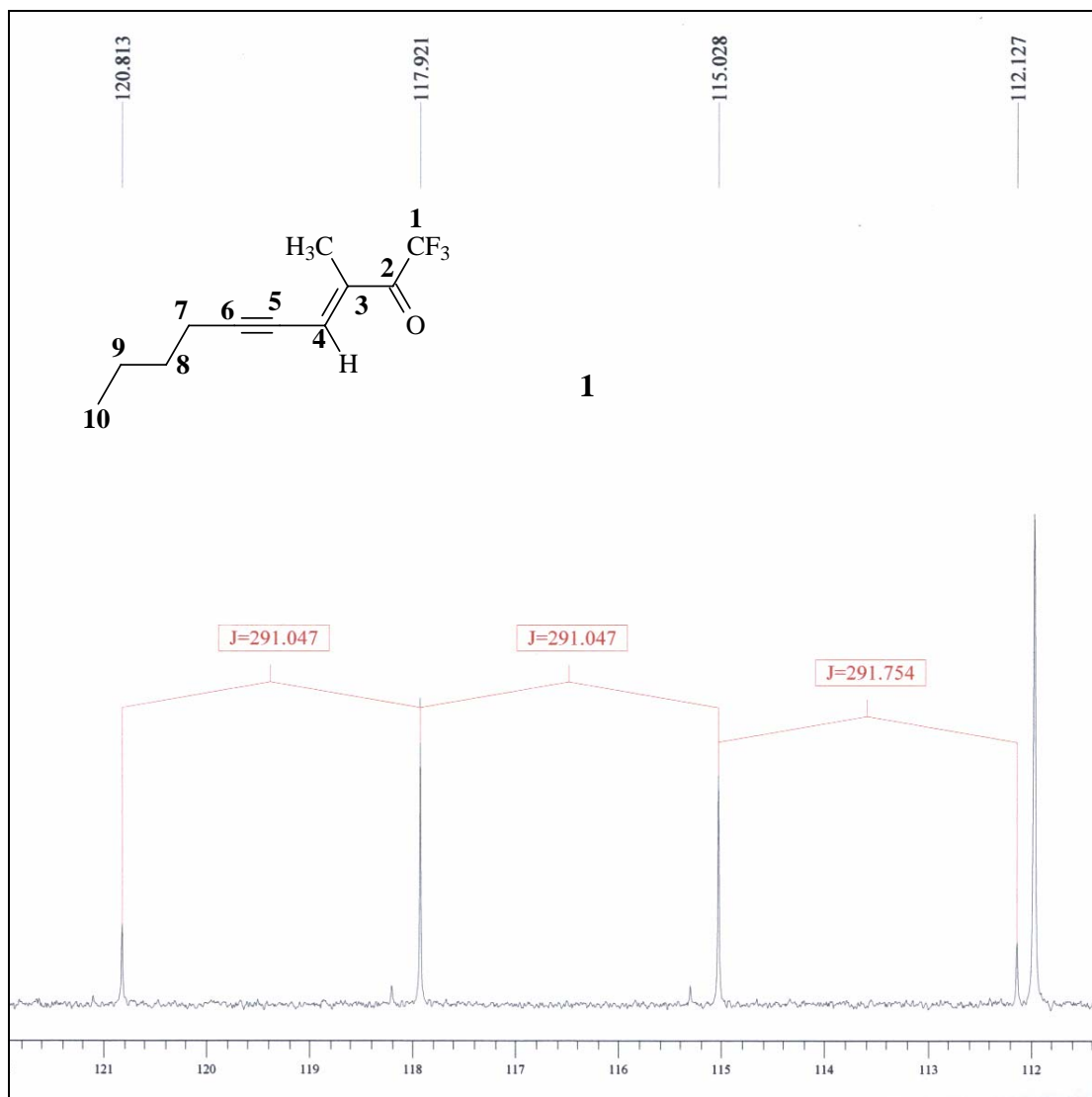


Figura 33-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

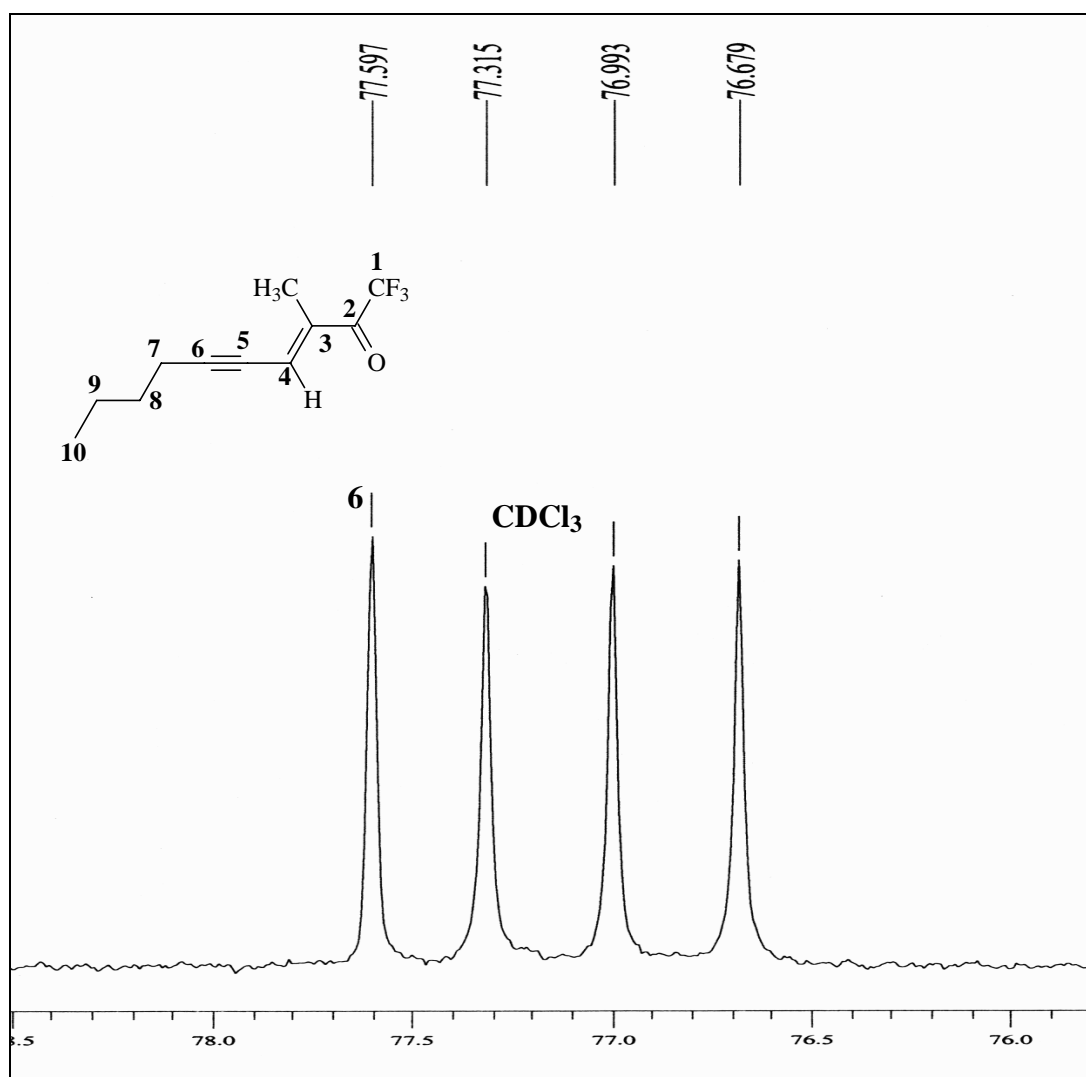


Figura 34-Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**, em CDCl₃, expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

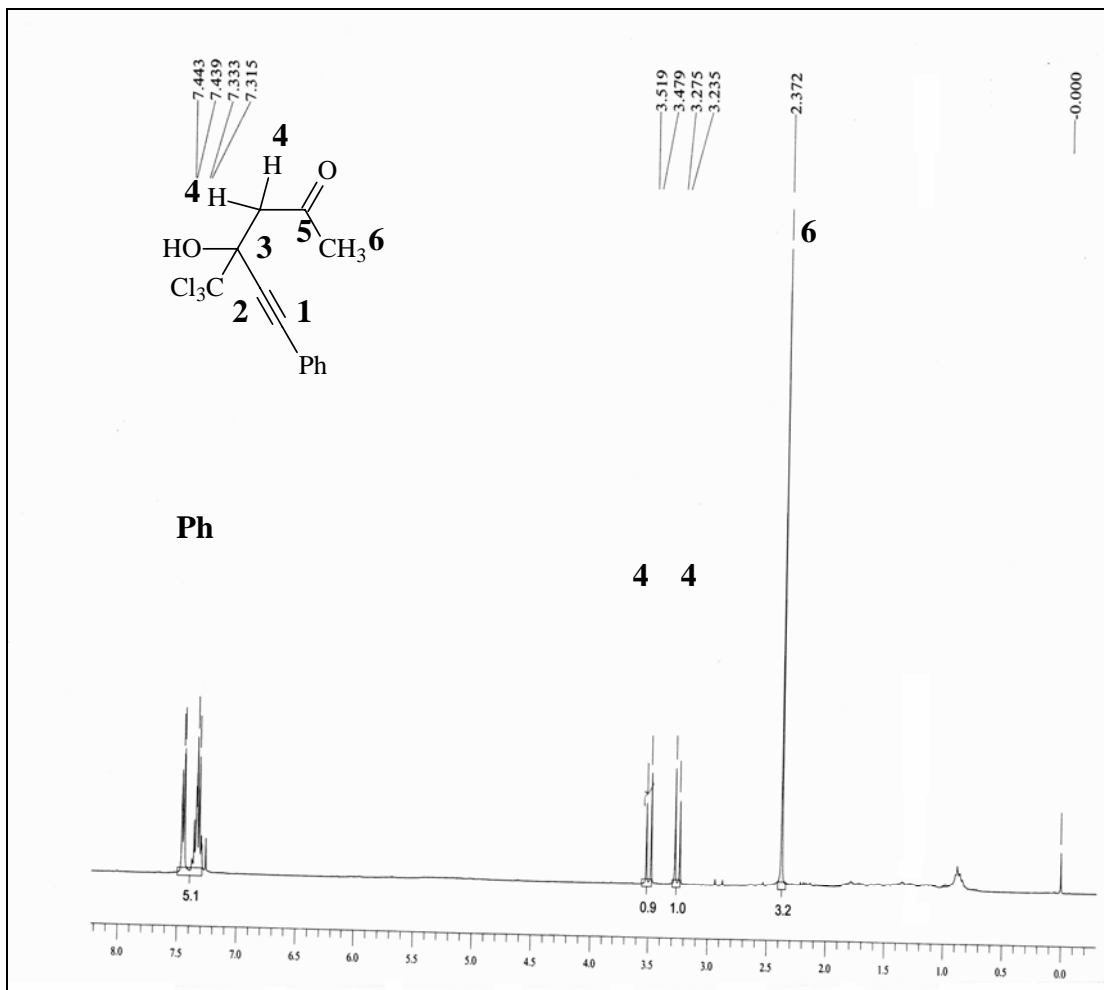


Figura 35-Espectro de RMN ¹H da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **15a**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

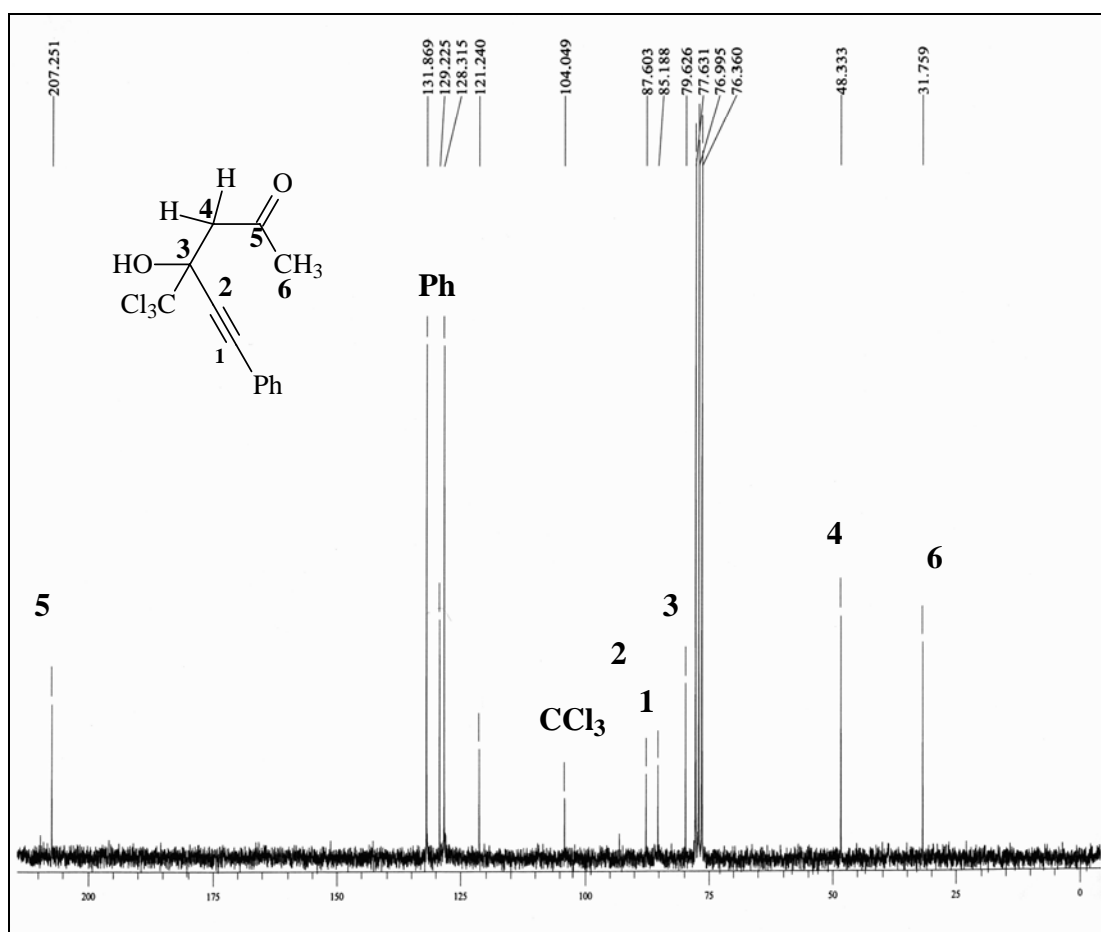


Figura 36-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidrôxi-1-hexin-5-ona **15a**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

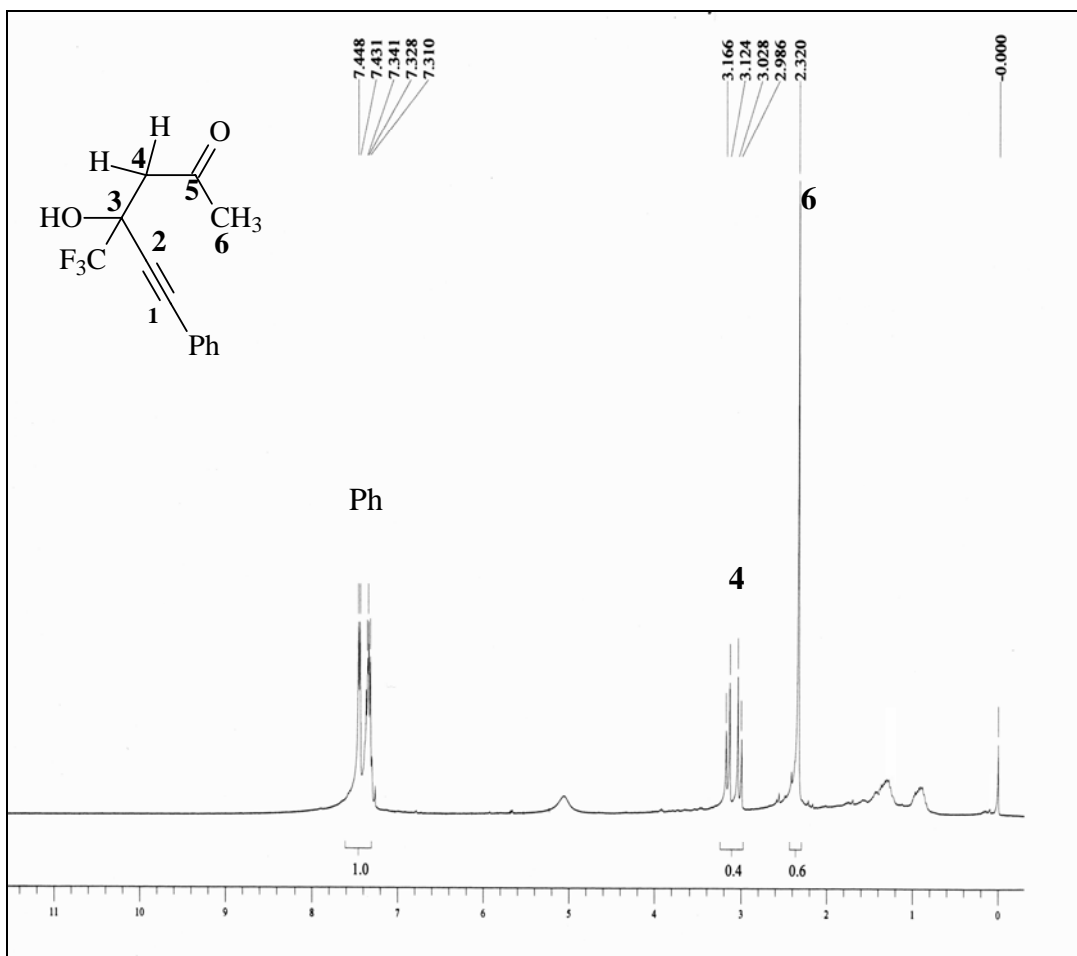


Figura 37-Espectro de RMN ^1H 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **16a**, em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 200.

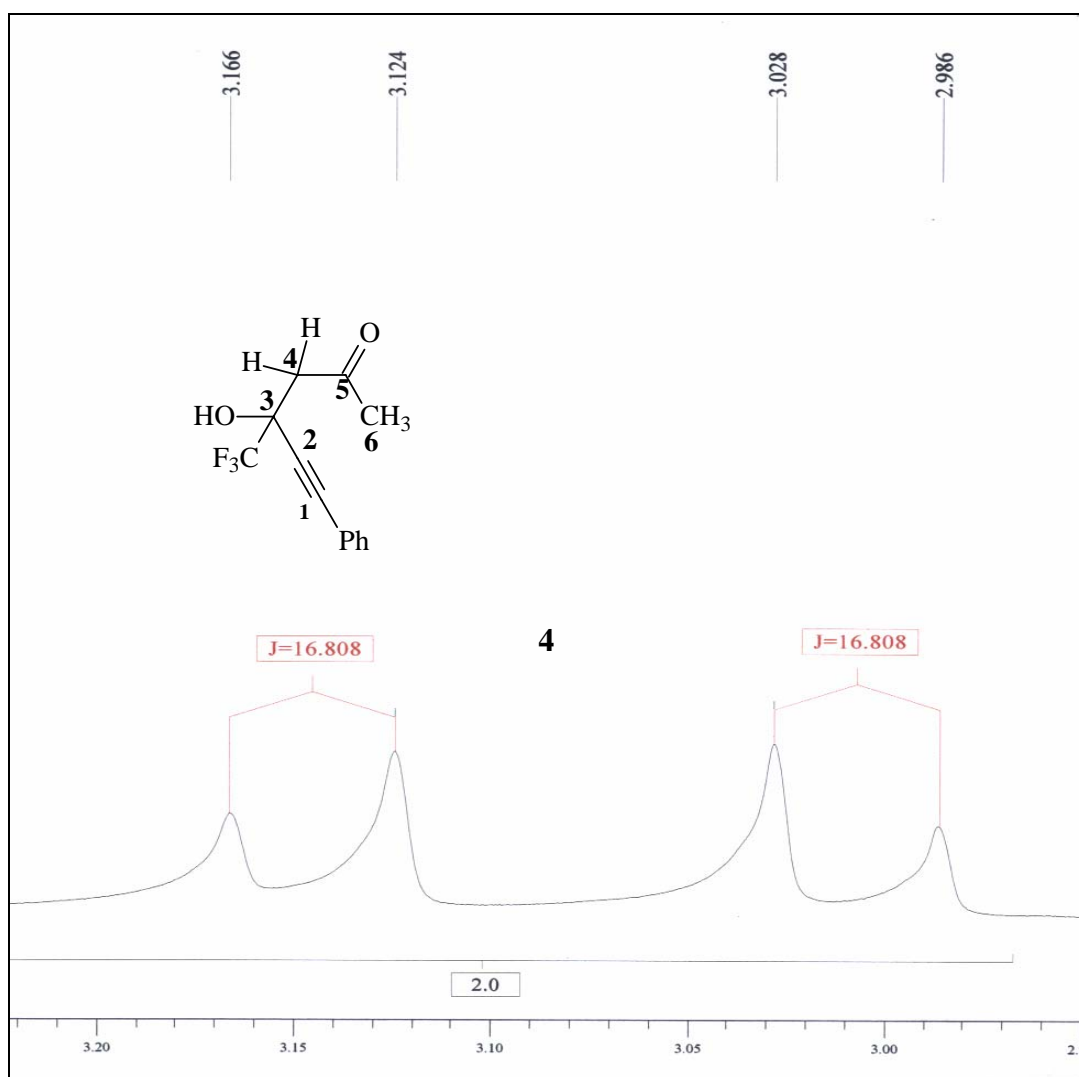


Figura 38-Espectro de RMN ¹H da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidr3xi-1-hexin-5-ona **16a**, em CDCl₃, expans3o. Espectr3metro Bruker DPX 200.

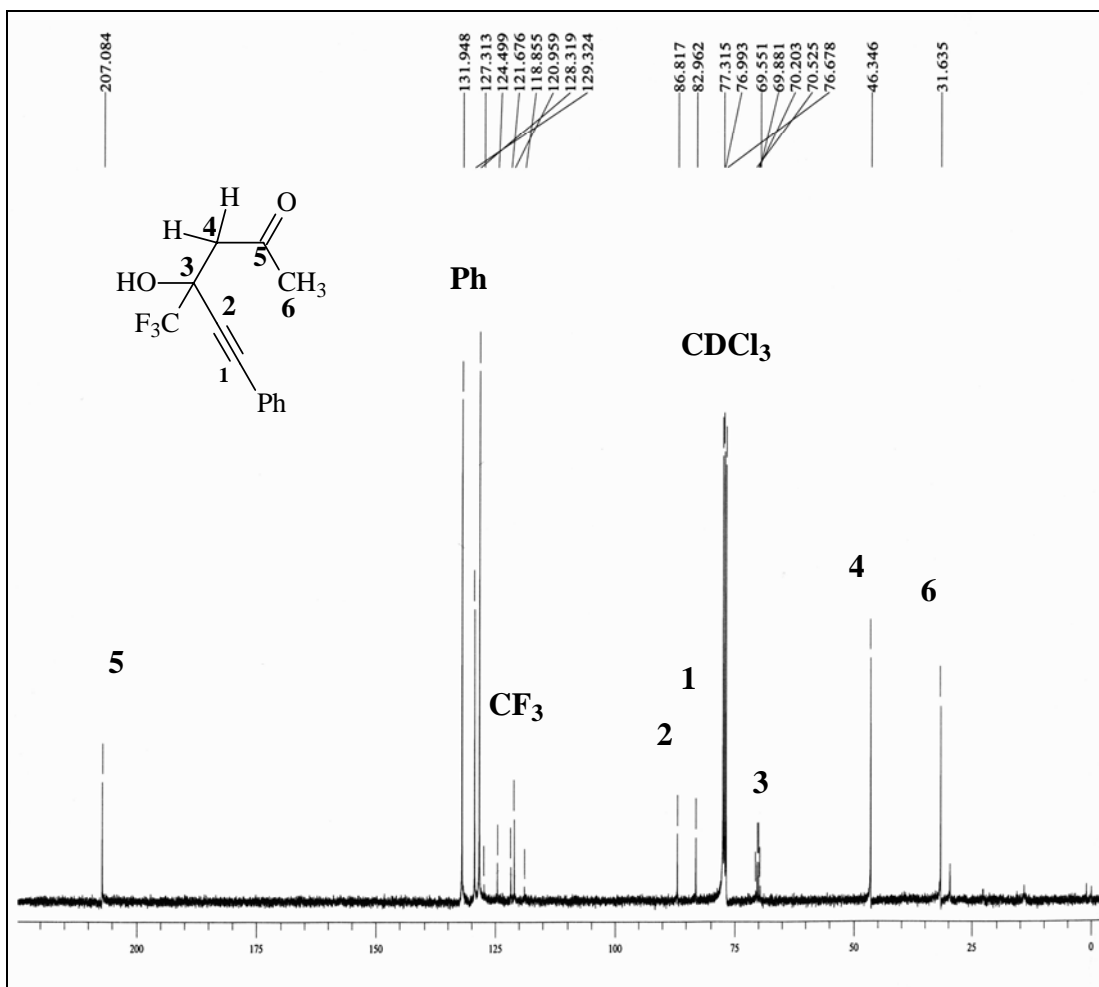


Figura 39-Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **16a**, em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400.

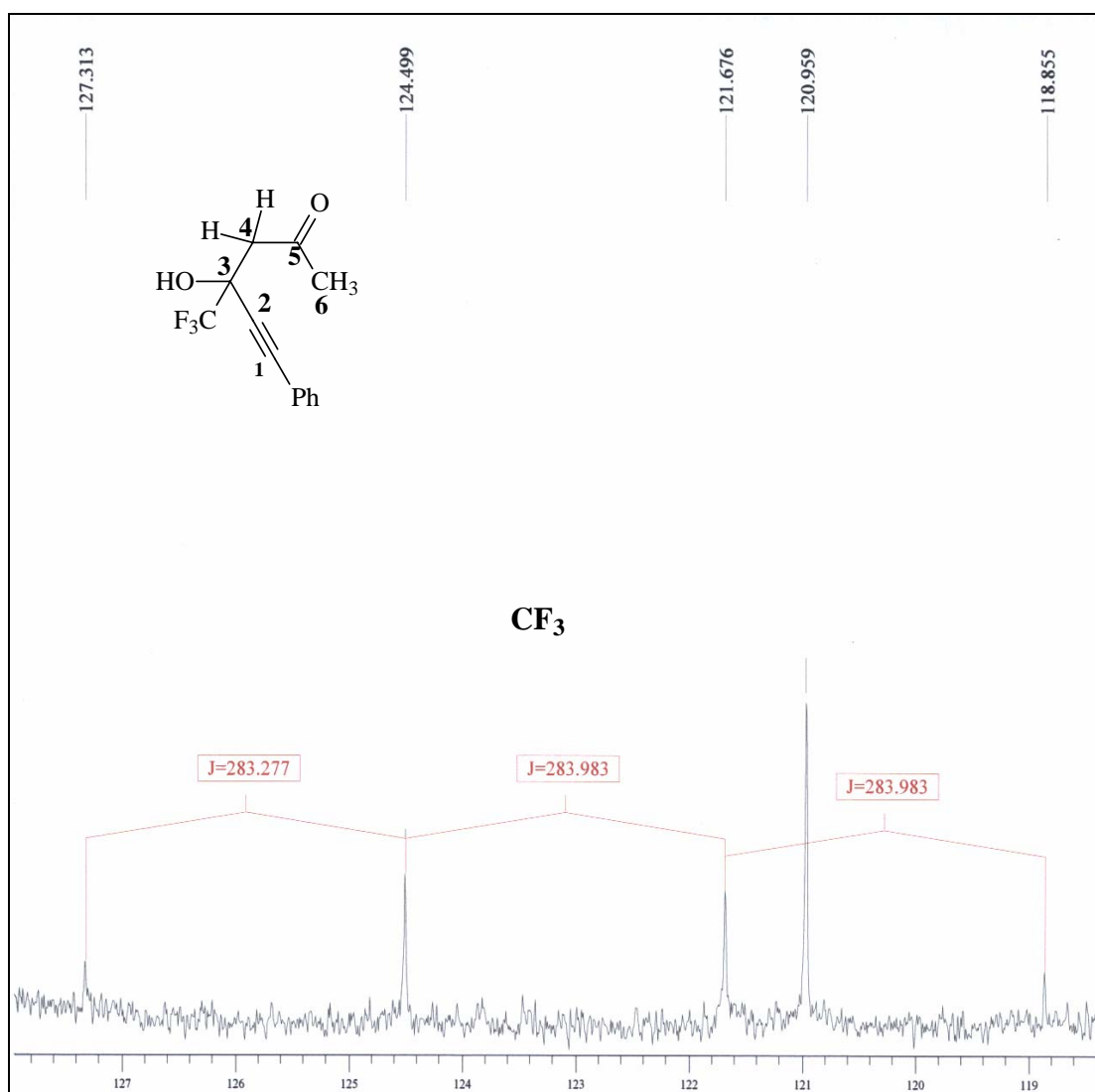


Figura 40-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **16a**, em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

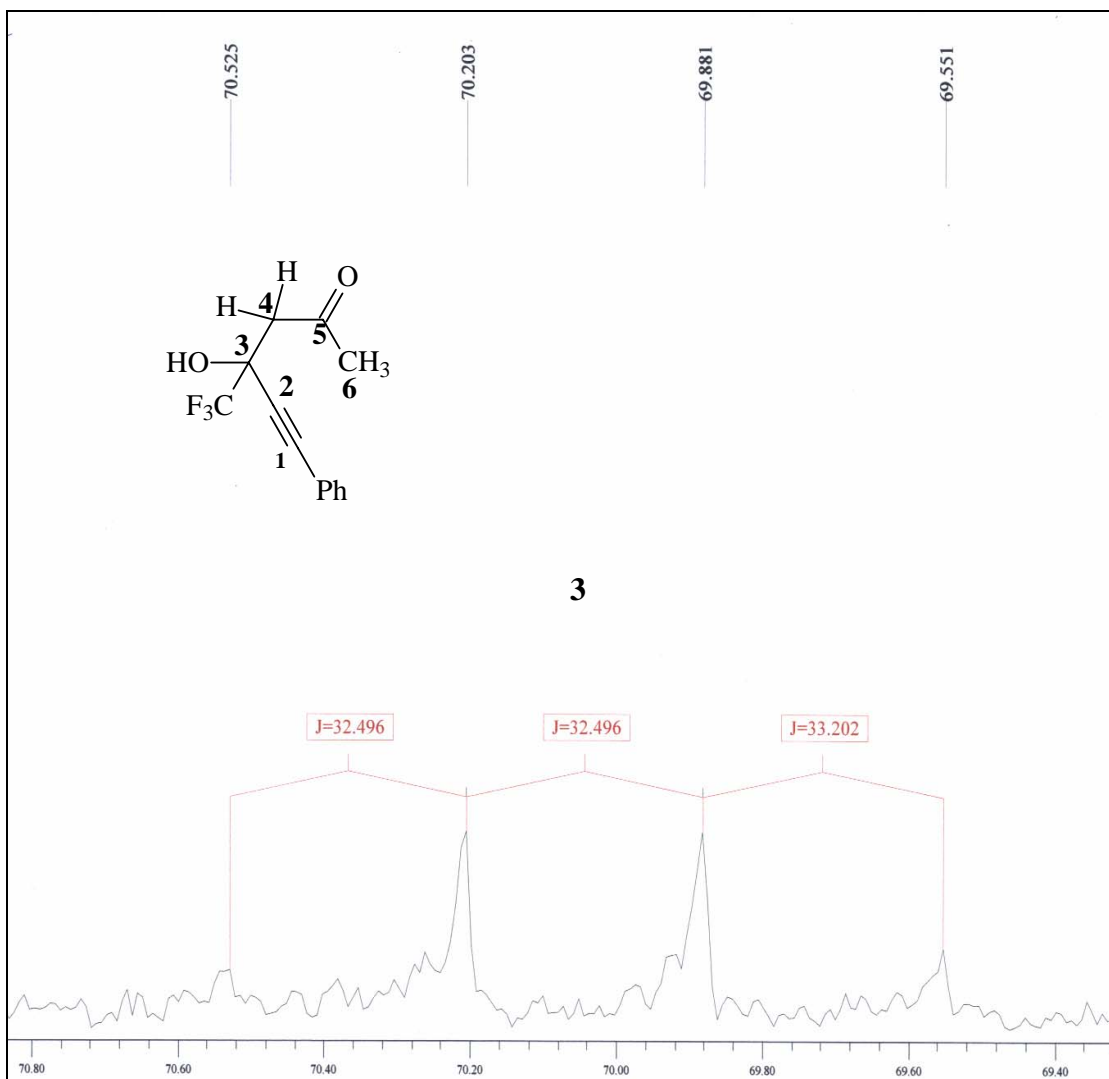


Figura 41-Espectro de RMN ¹³C {¹H} da 1-fenil-3-trifluormetil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **16a**, em CDCl₃, expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

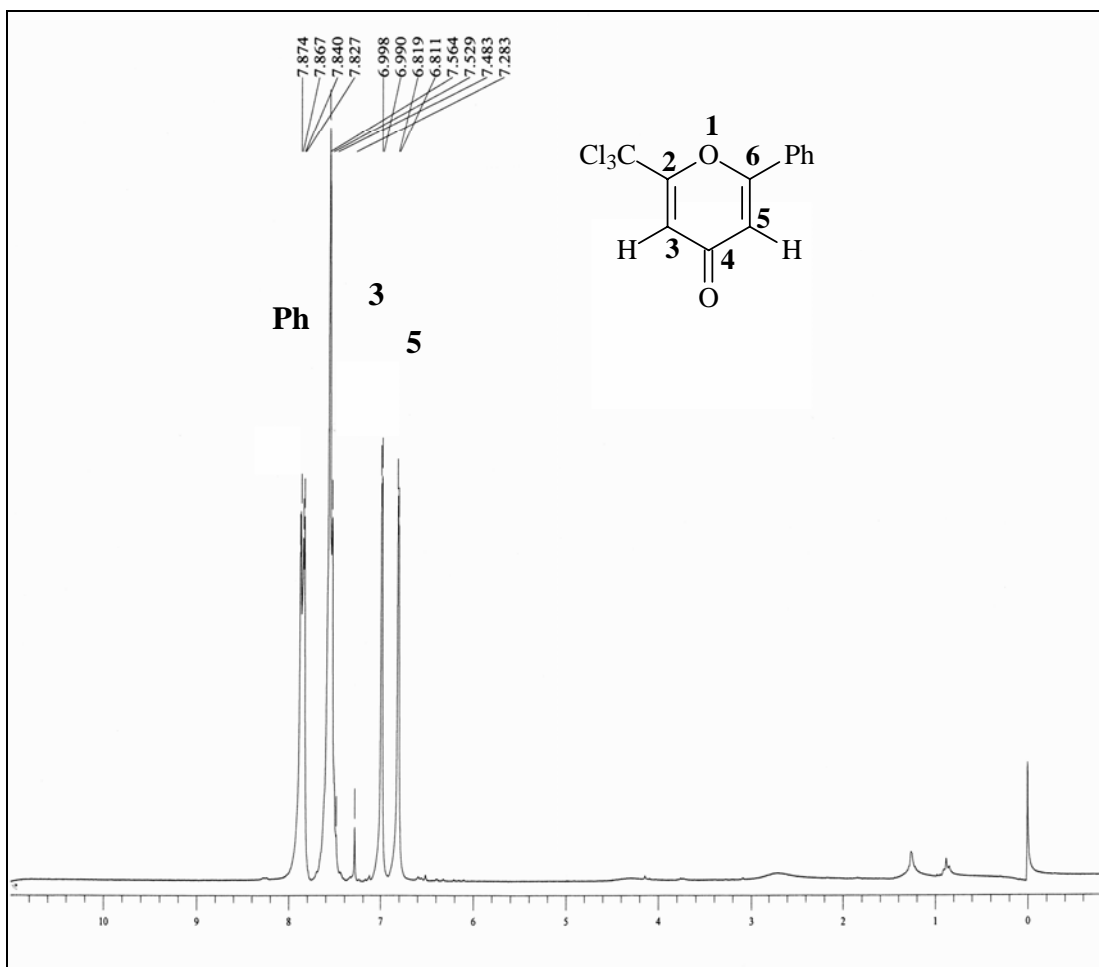


Figura 42-Espectro de RMN ^1H da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 200.

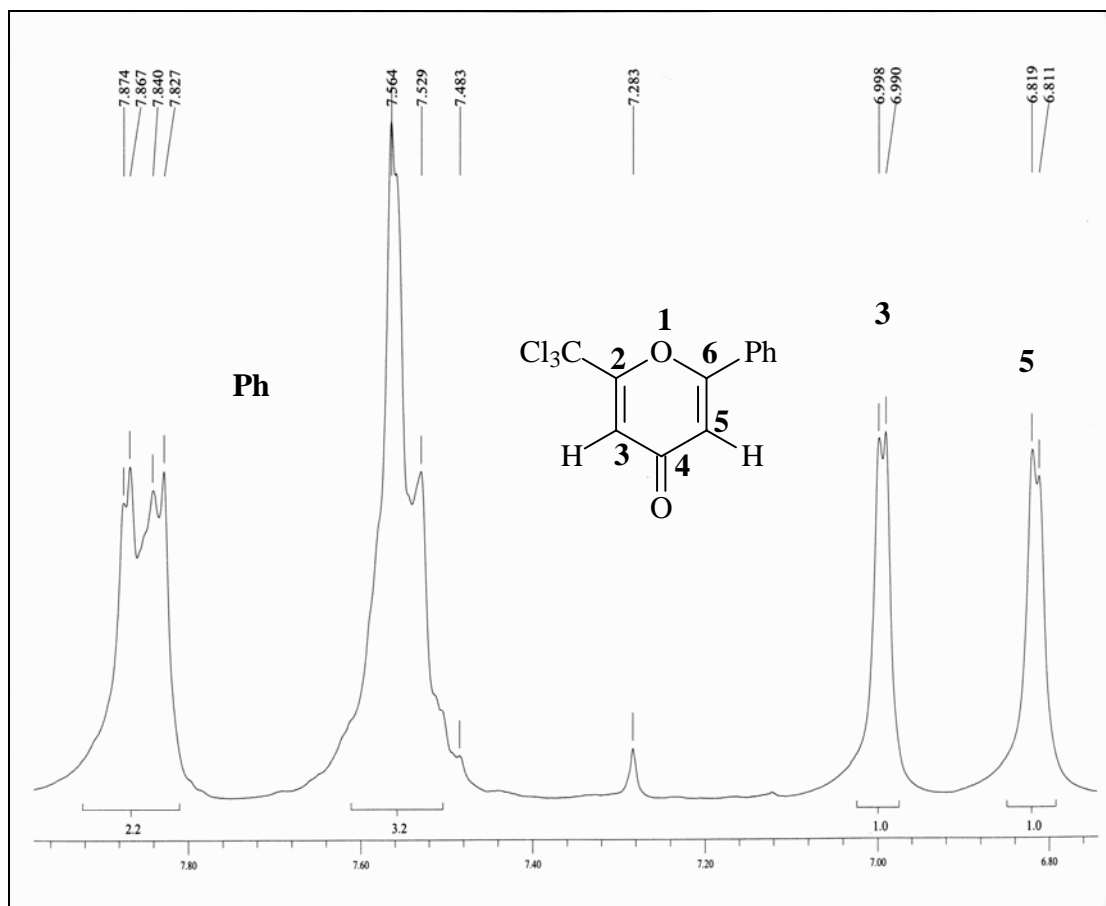


Figura 43-Espectro de RMN ¹H da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl₃, expansão. Espectrômetro Bruker DPX 200.

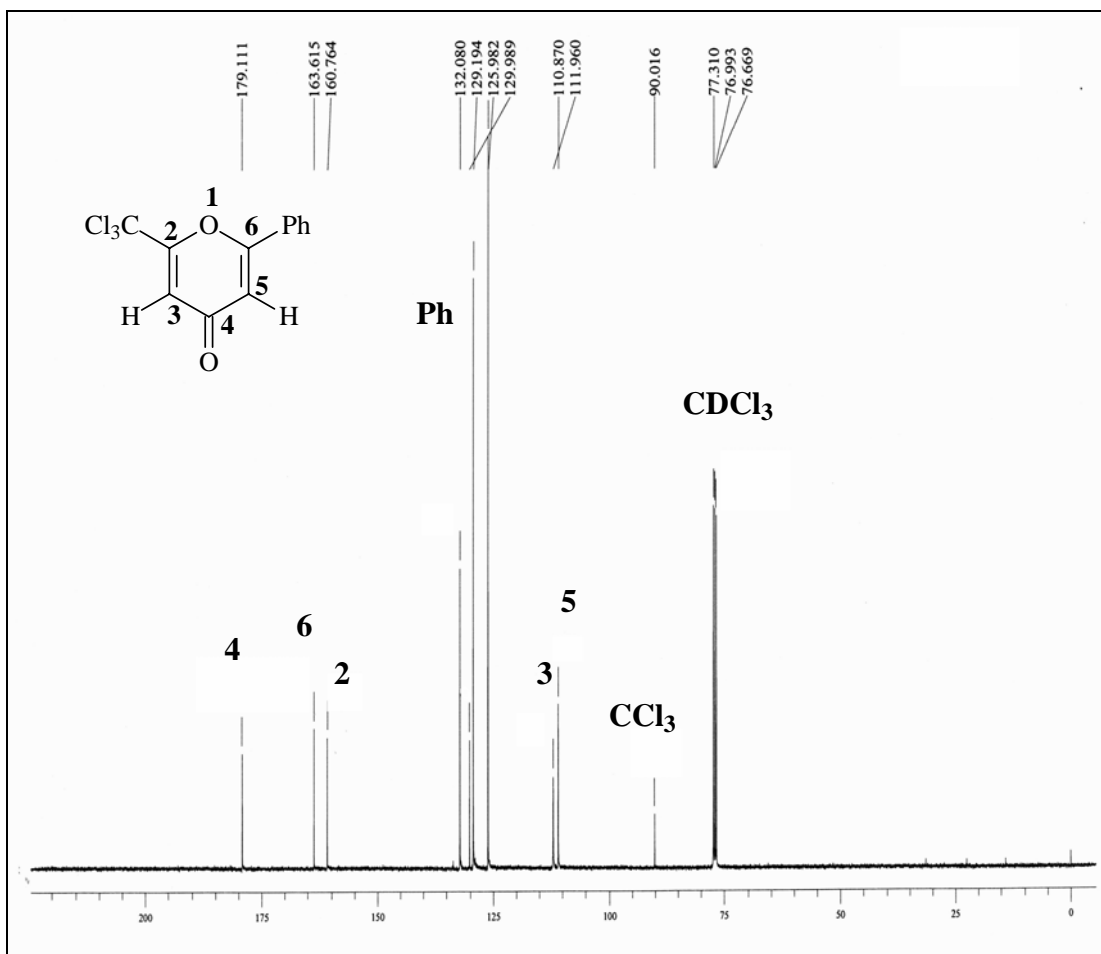


Figura 44-Espectro de RMN ^{13}C $\{^1H\}$ da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 400.

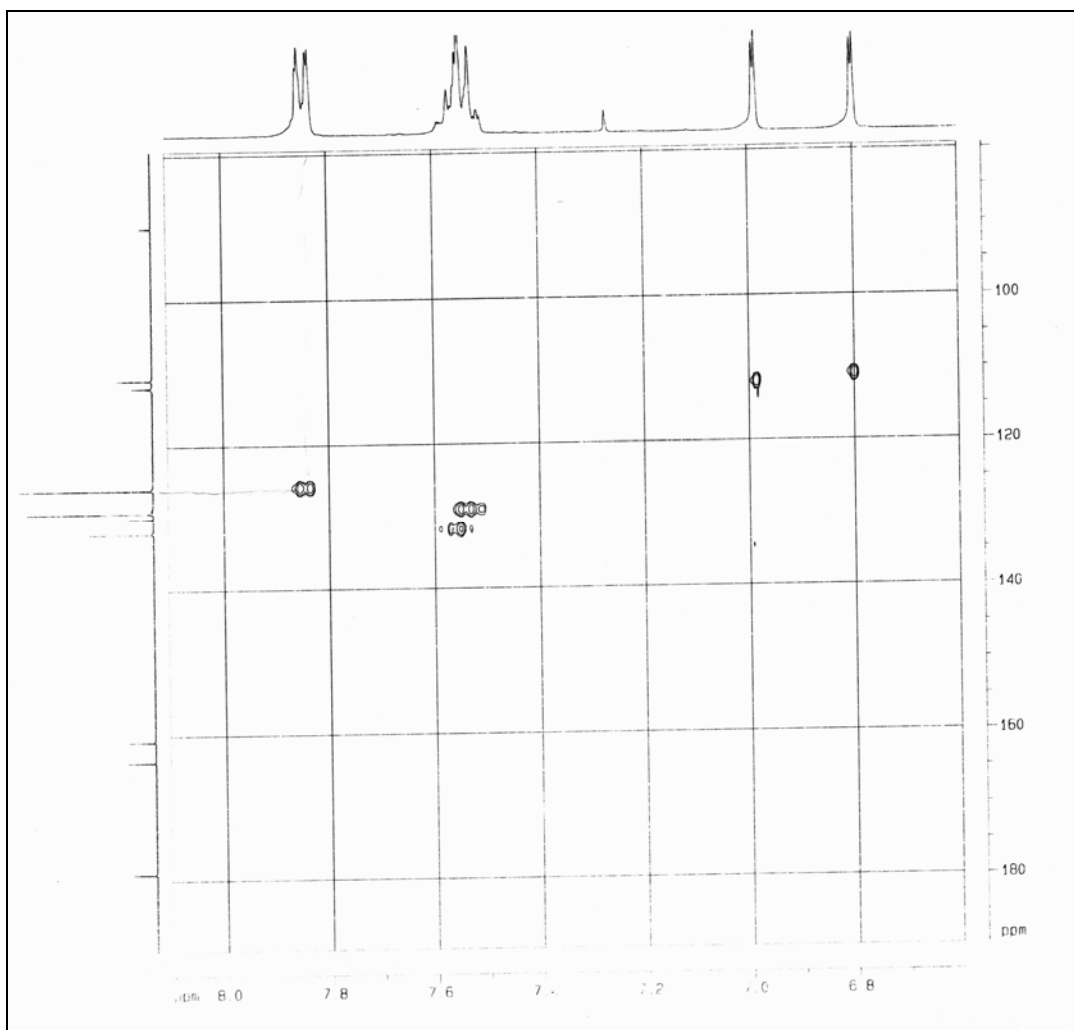


Figura 44-Espectro HMQC da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

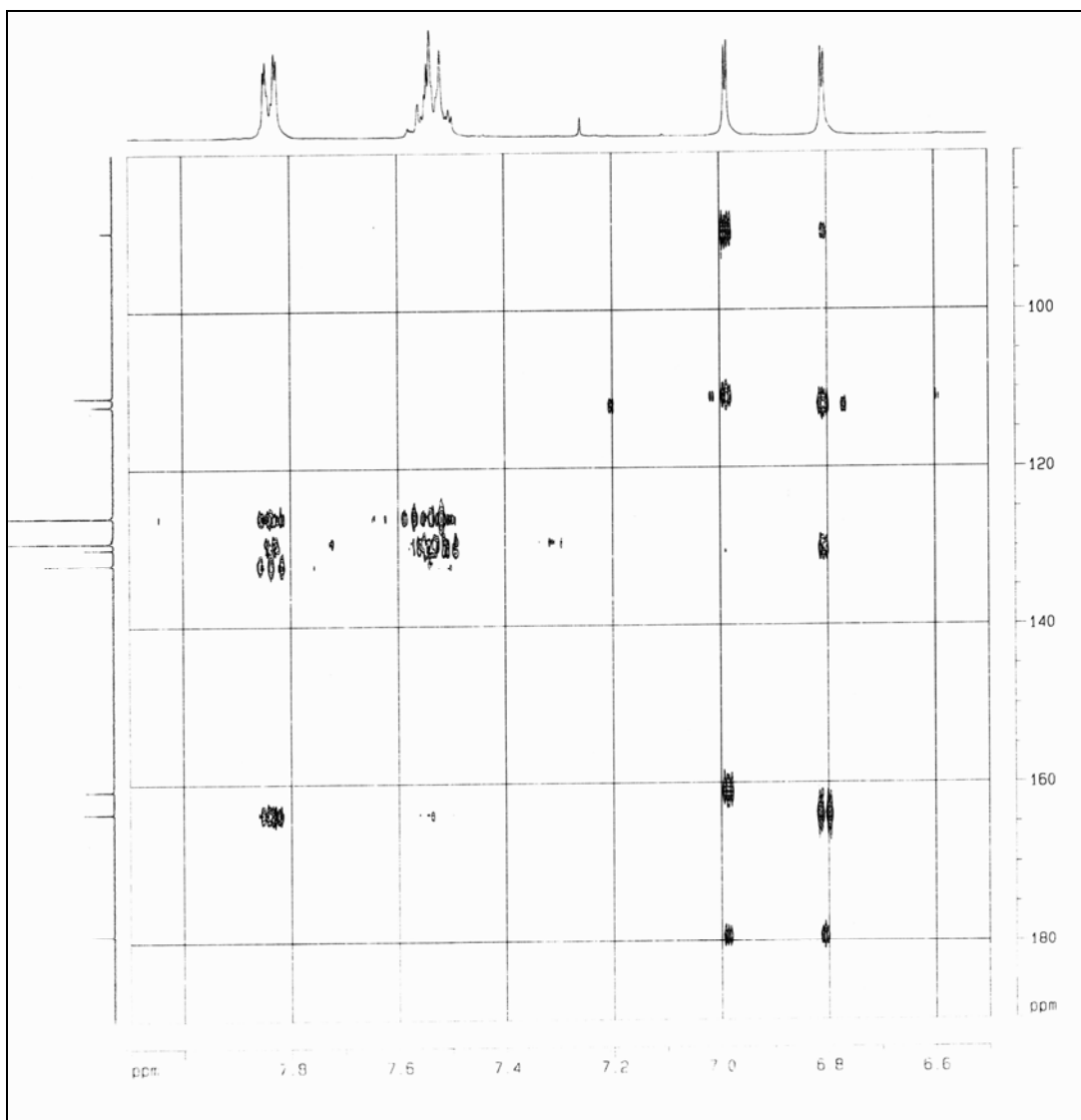


Figura 46-Espectro HMBC da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl_3 . Espectrômetro Bruker DPX 400.

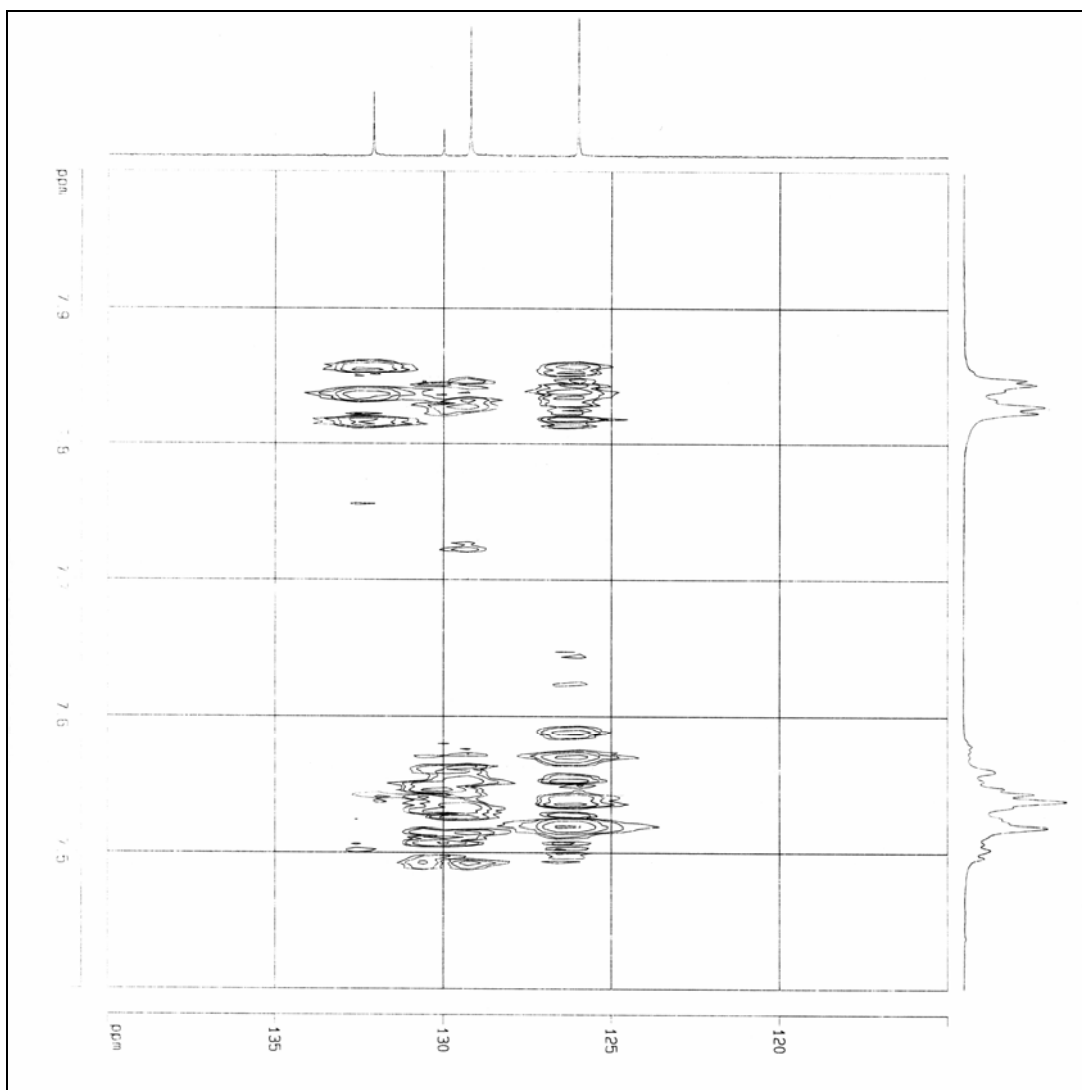


Figura 47-Espectro HMBC da 2-triclorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **17a** em CDCl_3 , expansão. Espectrômetro Bruker DPX 400.

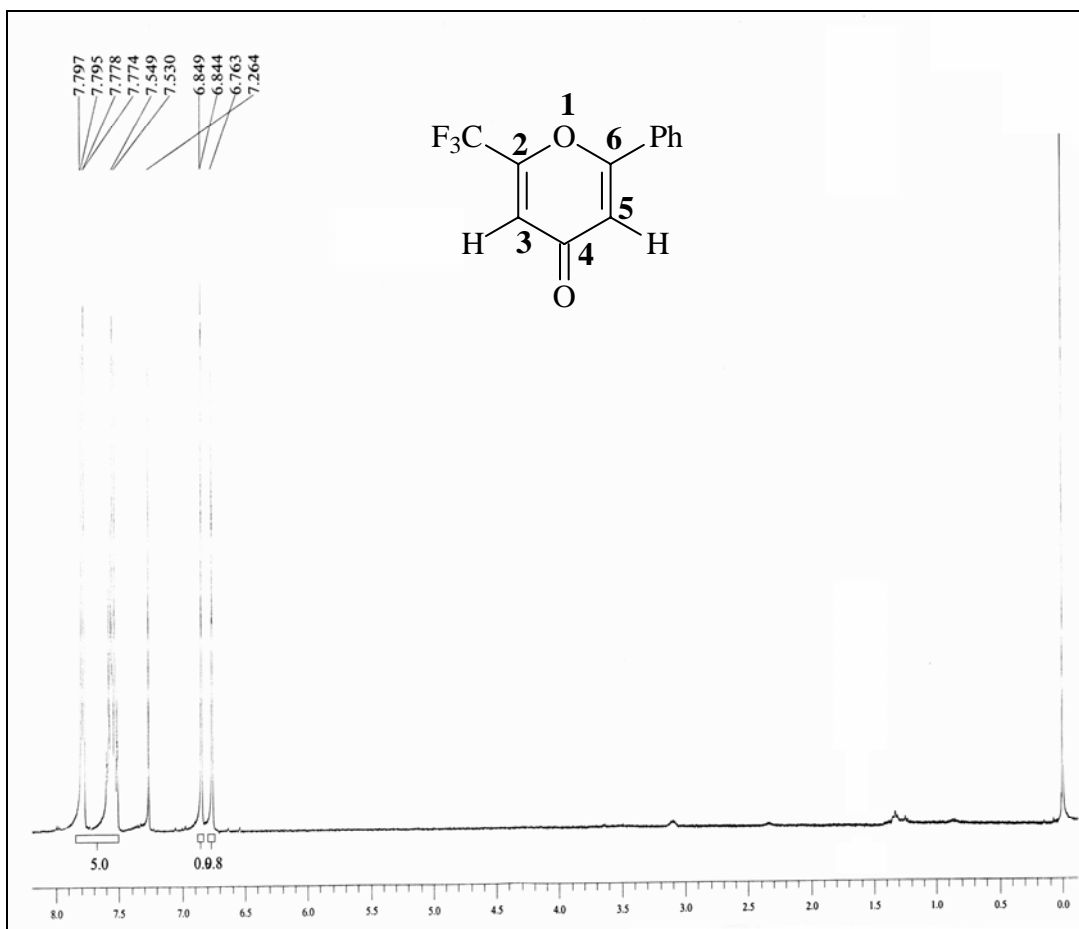


Figura 48-Espectro de RMN ¹H da 2-trifluorometil-6-fenil-4H-1-piran-4-ona **18a** em CDCl₃. Espectrômetro Bruker DPX 200.

ANEXO II
ESPECTROS DE MASSAS

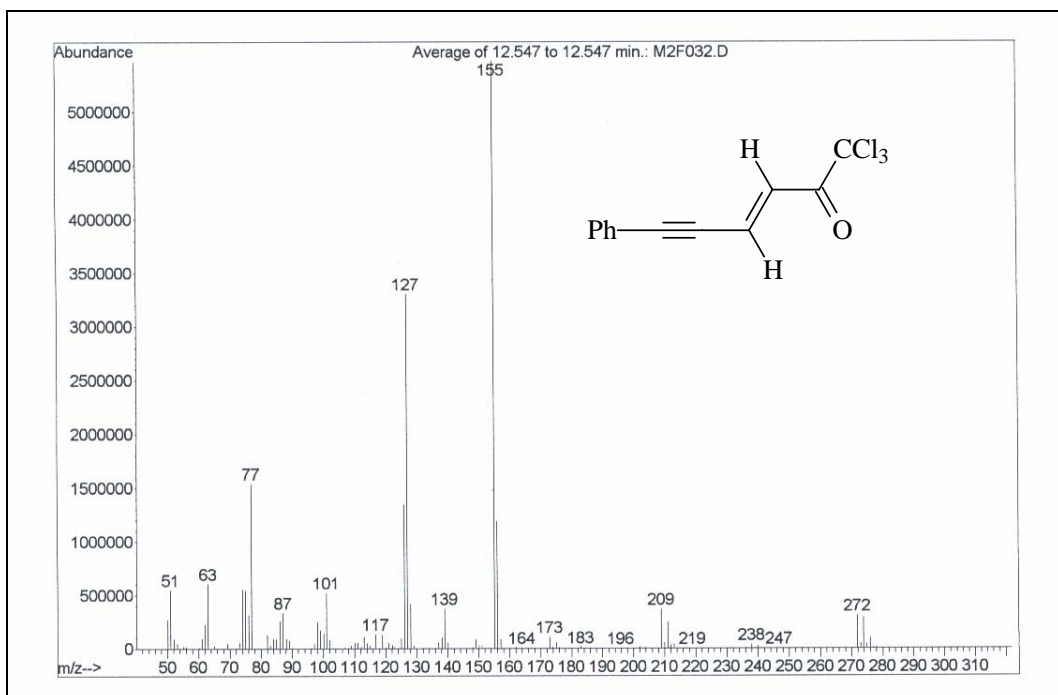
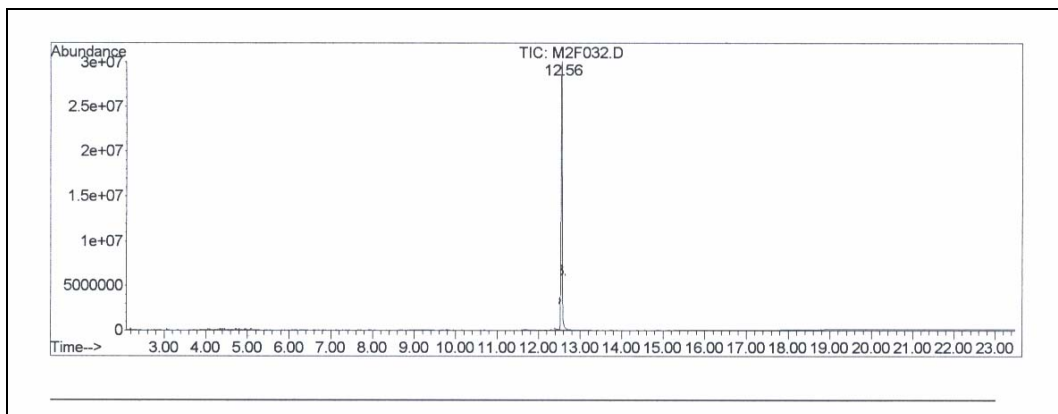


Figura 49- Cromatograma e espectro de massas da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona **10a**

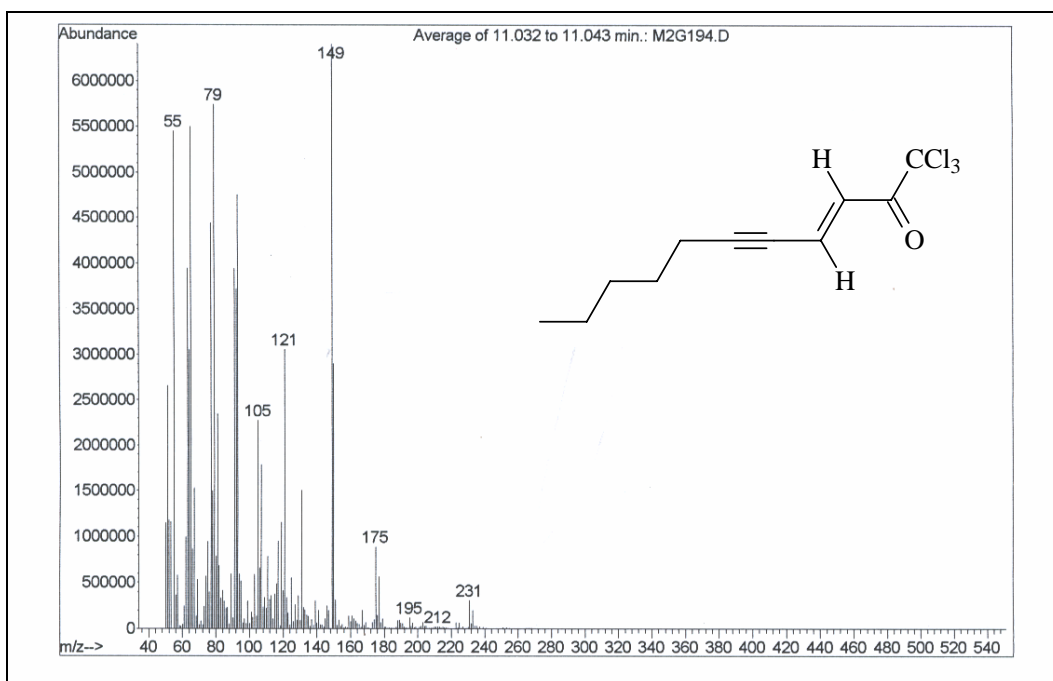
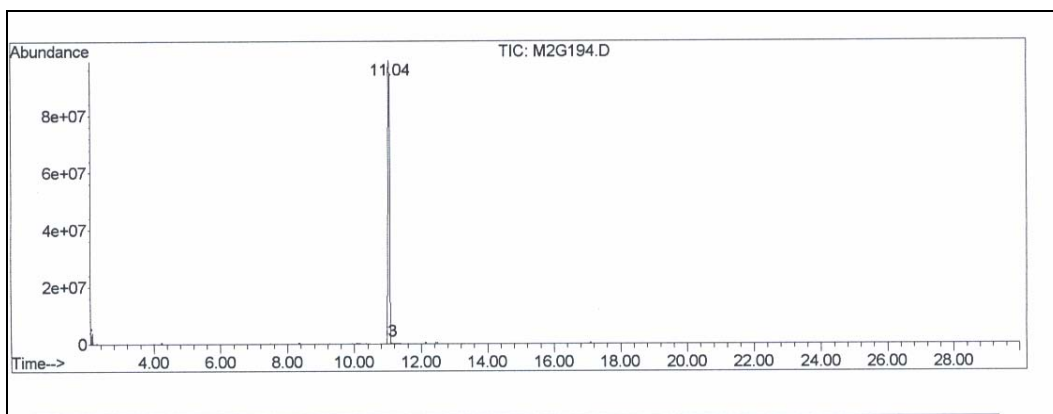


Figura 50- Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-tricloro-3-undecen-5-in-2-ona **10b**

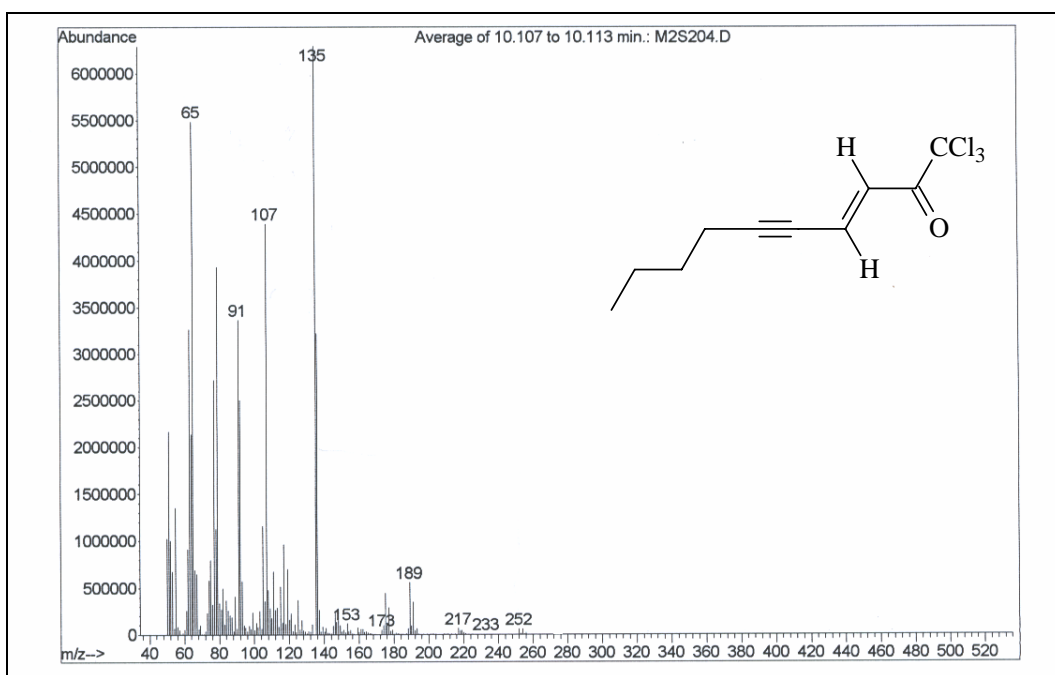
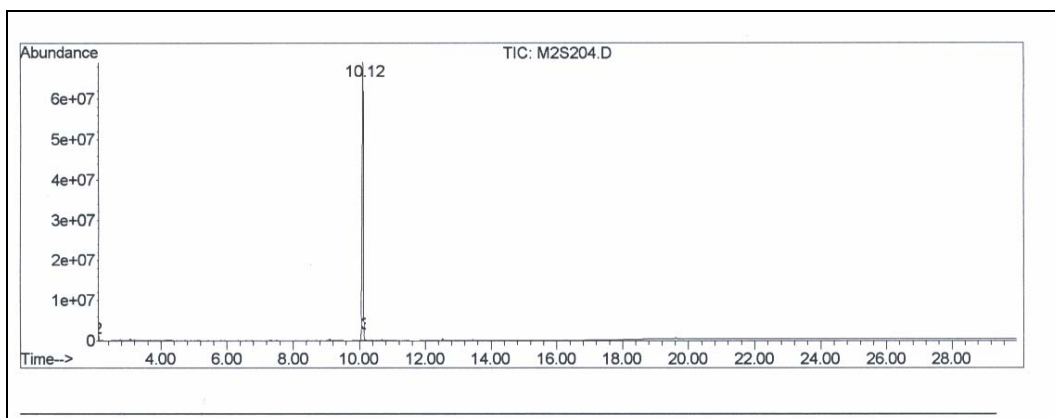


Figura 51- Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona **10c**

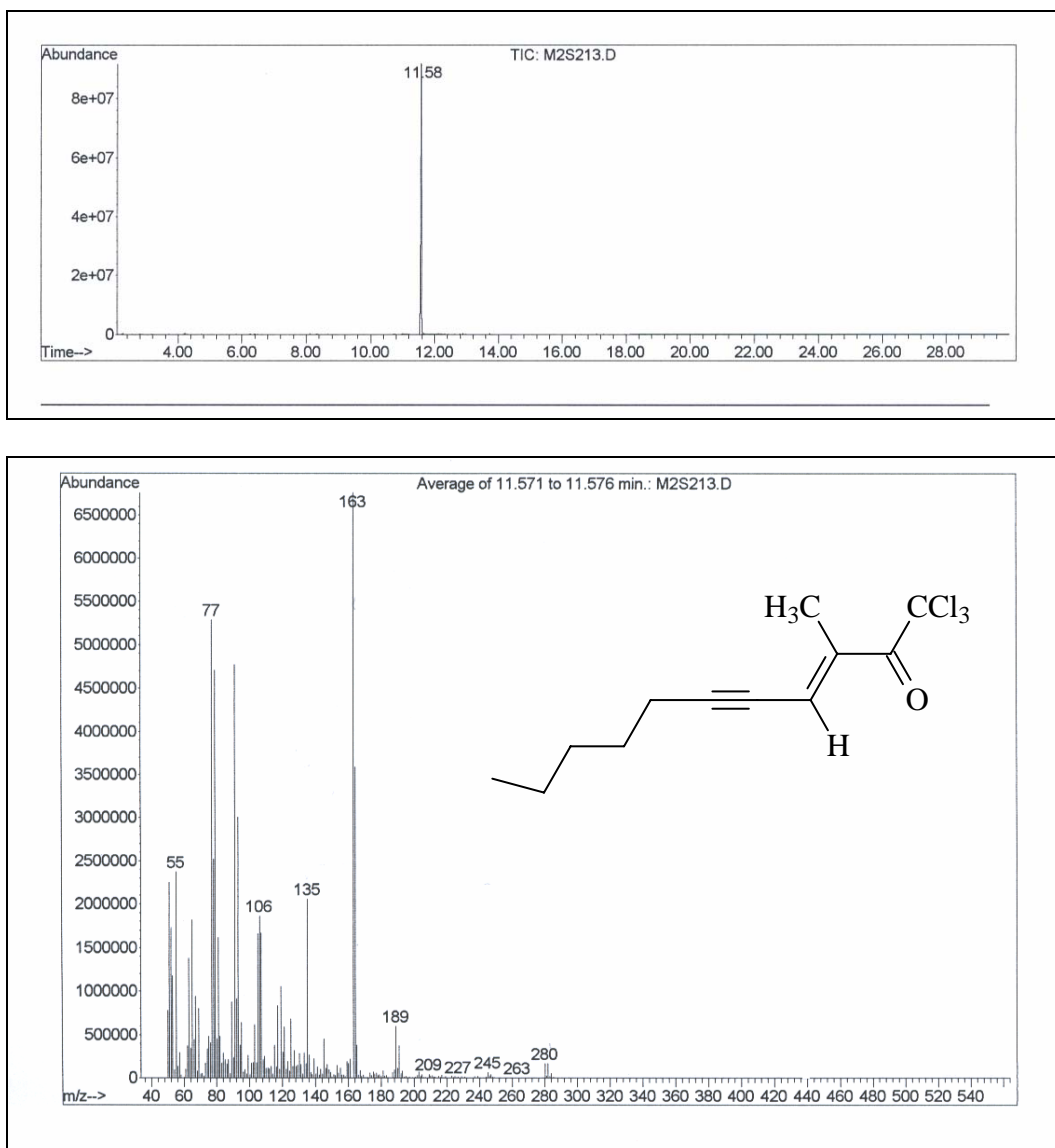


Figura 52- Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**

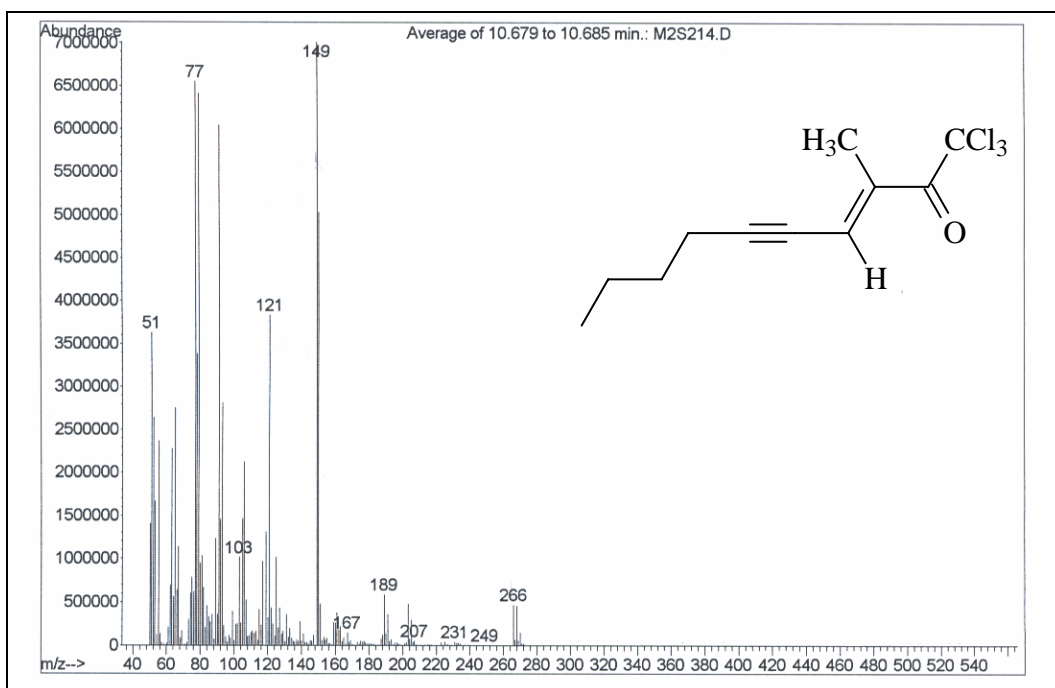
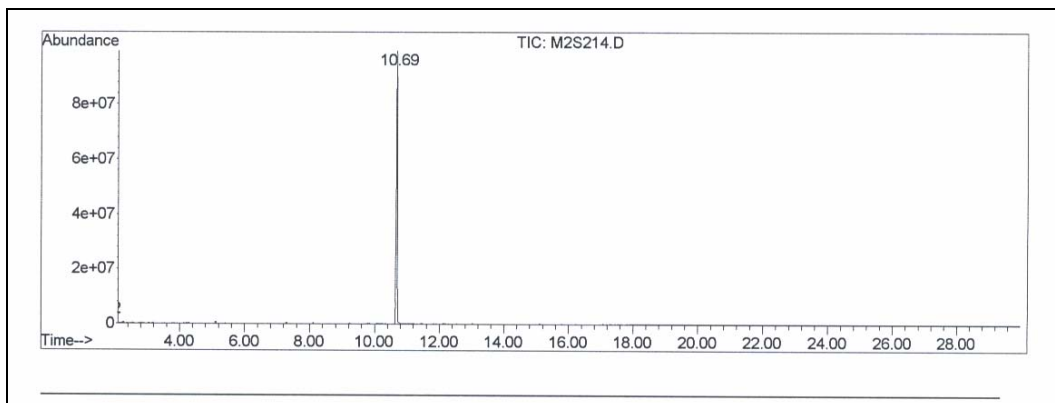


Figura 53- Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **12c**

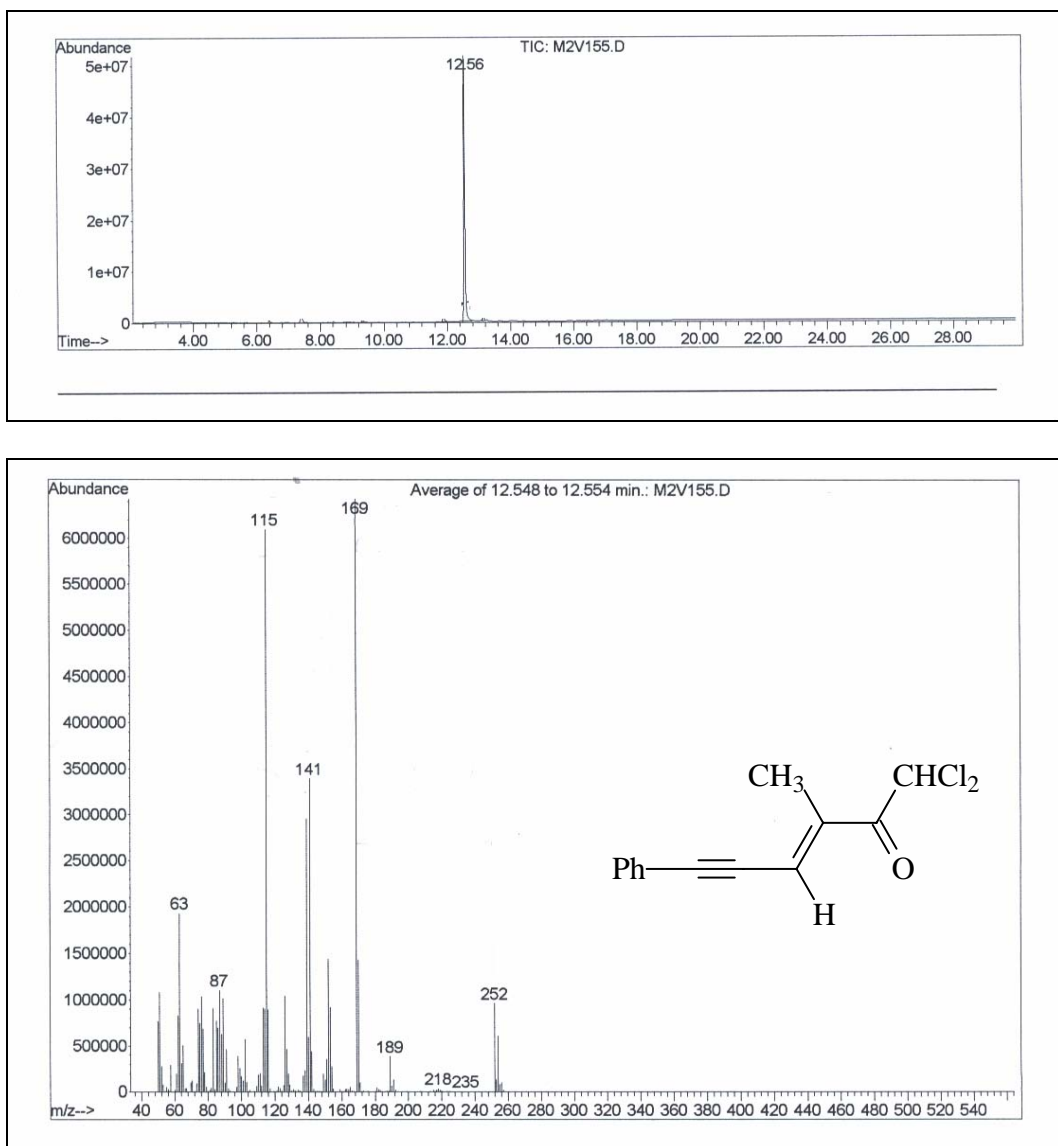


Figura 54 Cromatograma e espectro de massas da 6-fenil-1,1-dicloro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **13a**

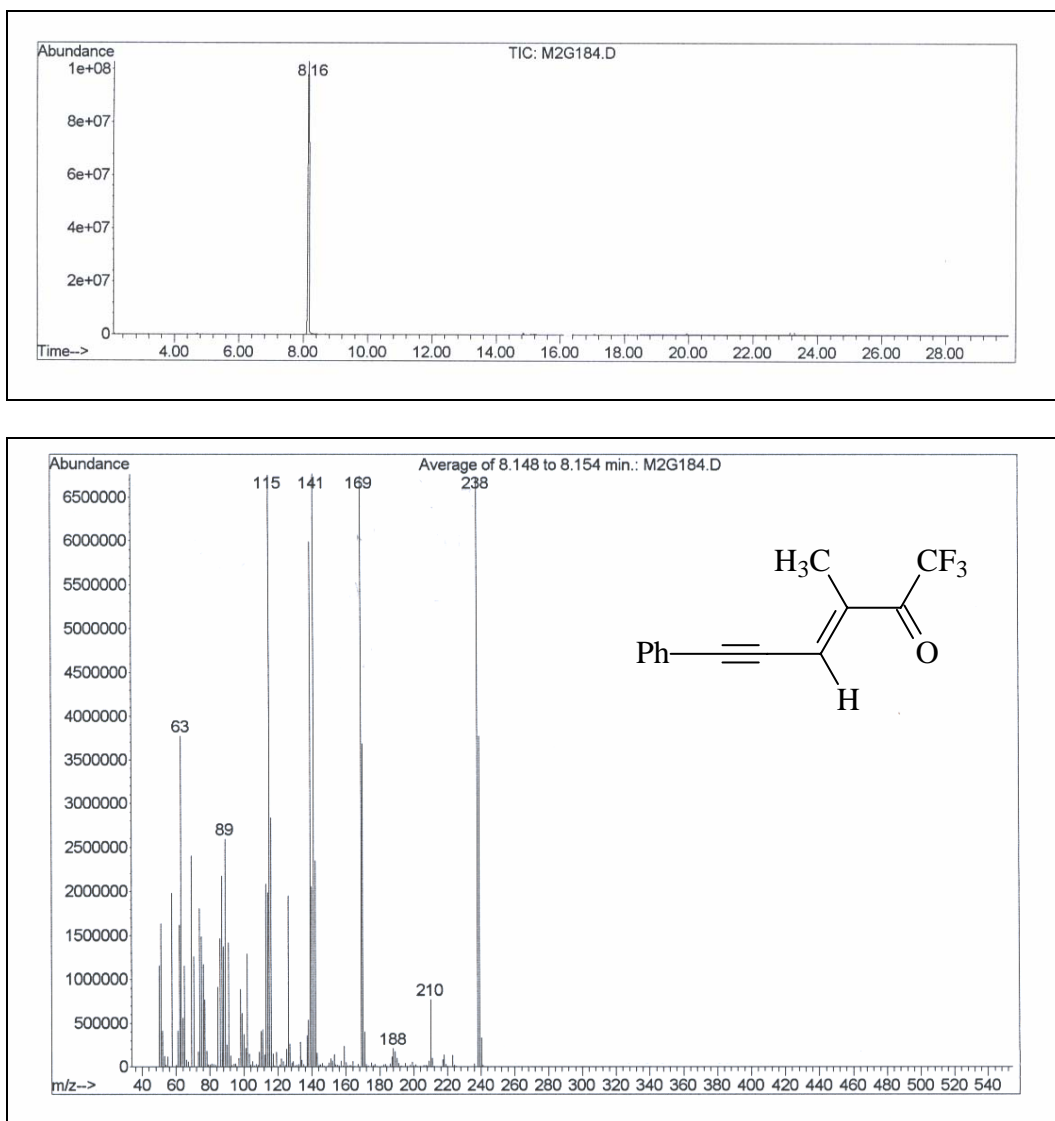


Figura 55- Cromatograma e espectro de massas da 6-fenil-1,1,1-trifluoro-3-metil-3-hexen-5-in-2-ona **14a**

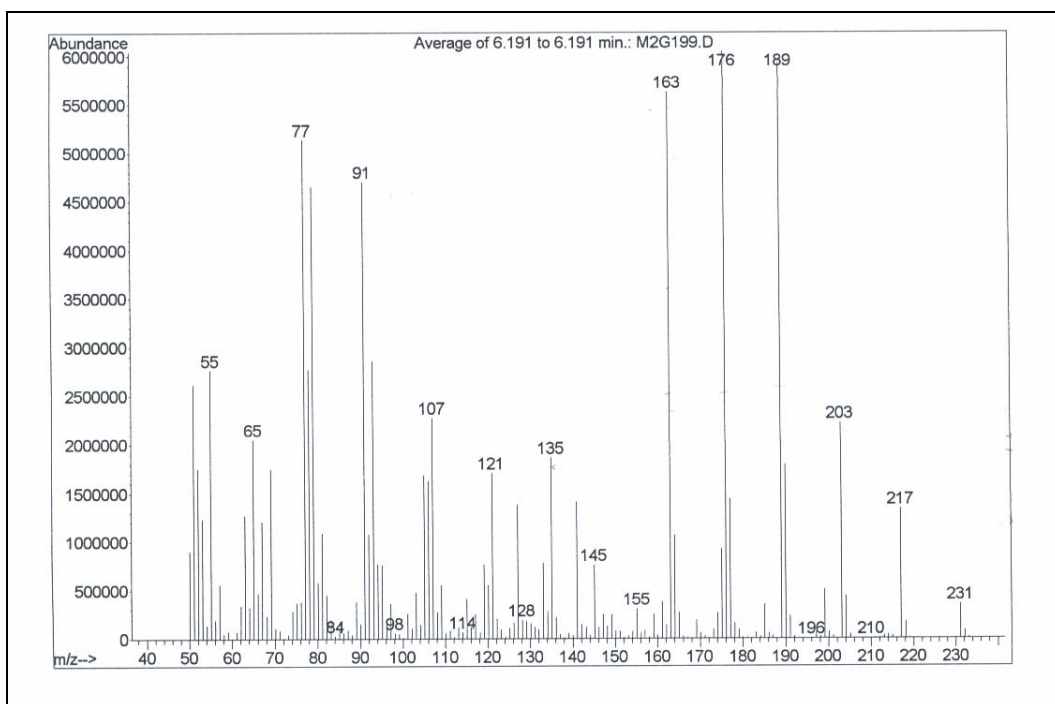
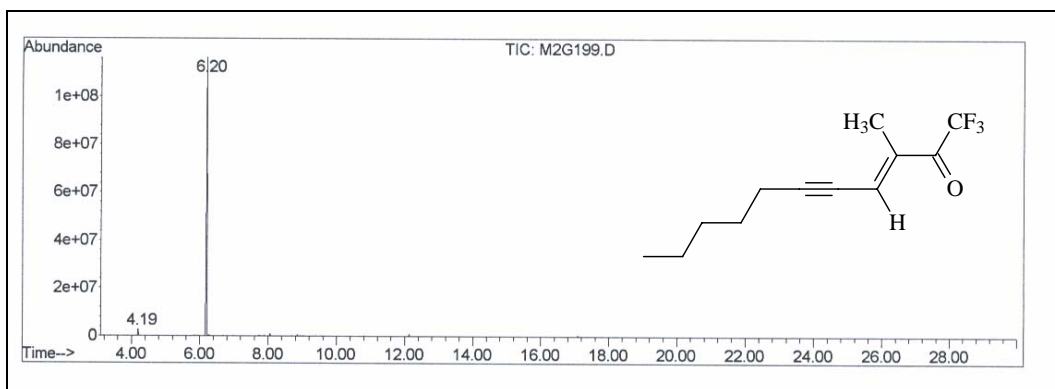


Figura 56-Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **14b**

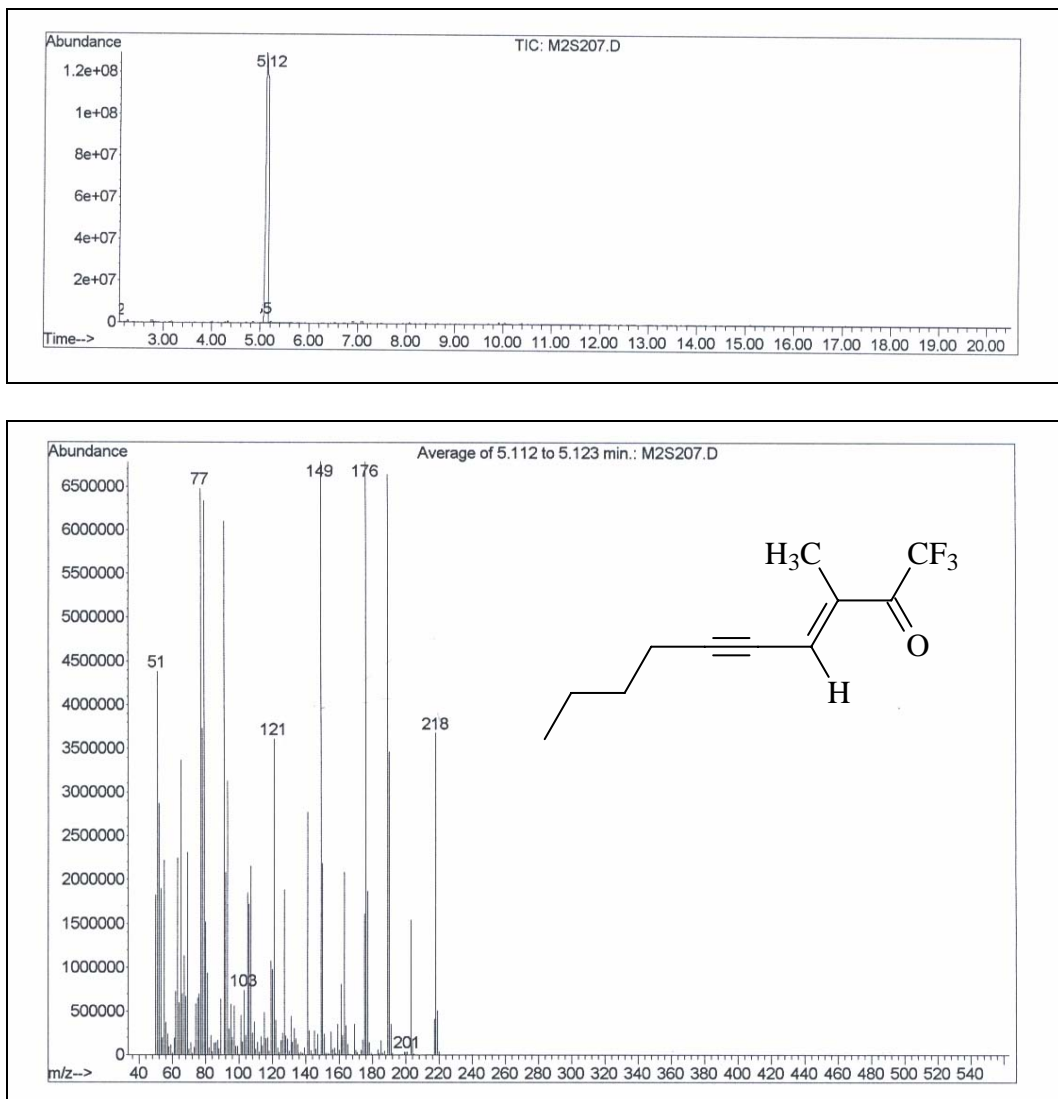


Figura 57- Cromatograma e espectro de massas da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**

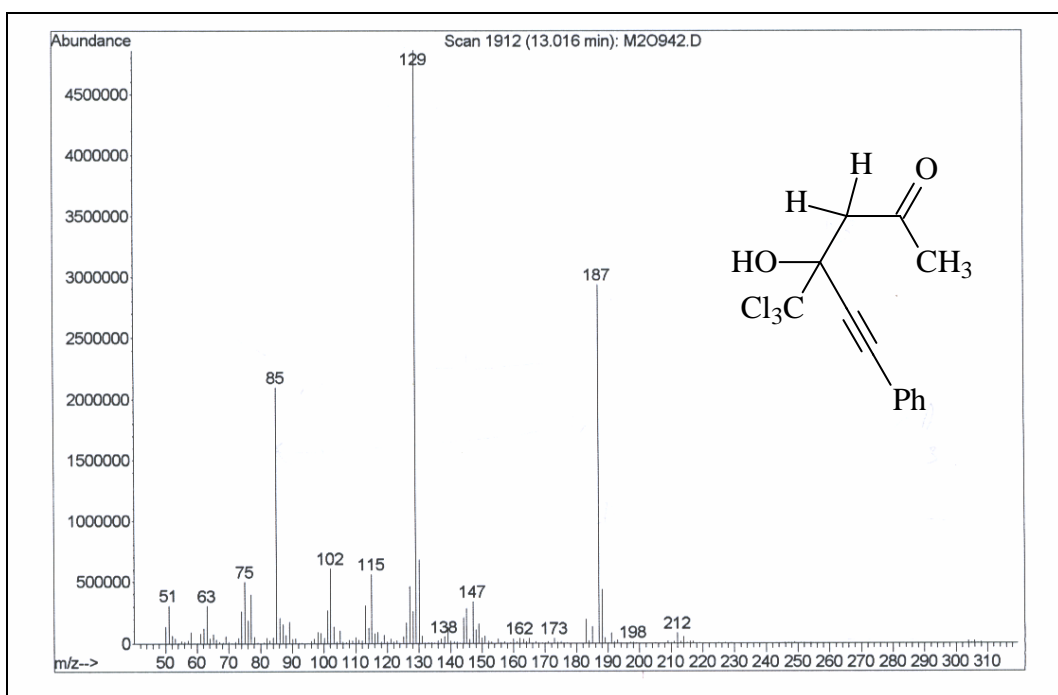
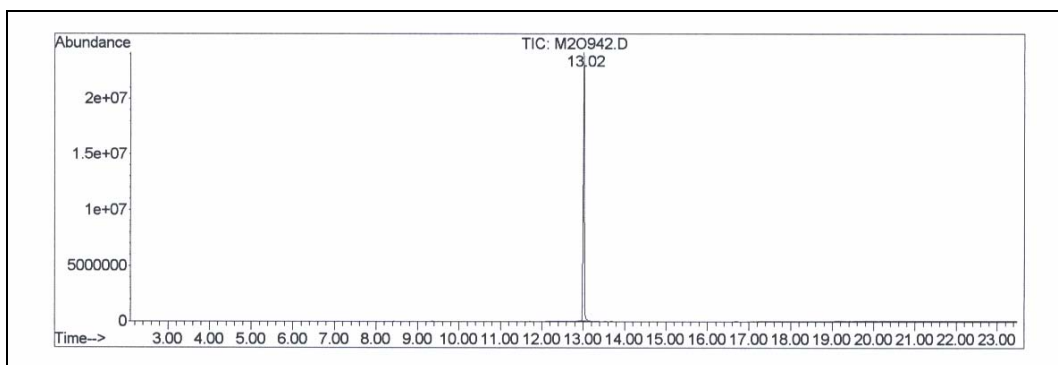


Figura 58-Cromatograma e espectro de massas da 1-fenil-3-triclorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **15a**

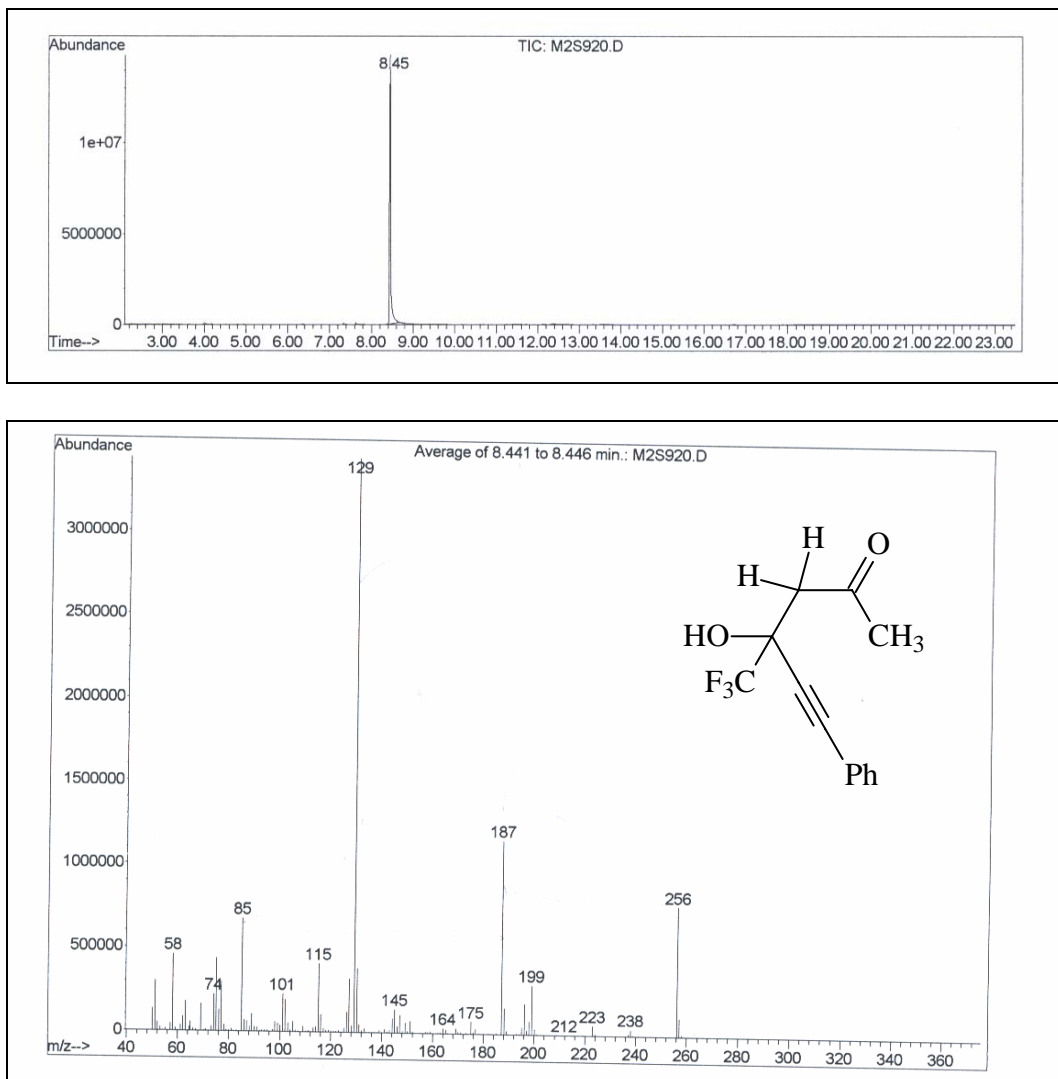


Figura 59- Cromatograma e espectro de massas da 1-fenil-3-trifluorometil-3-hidróxi-1-hexin-5-ona **16a**

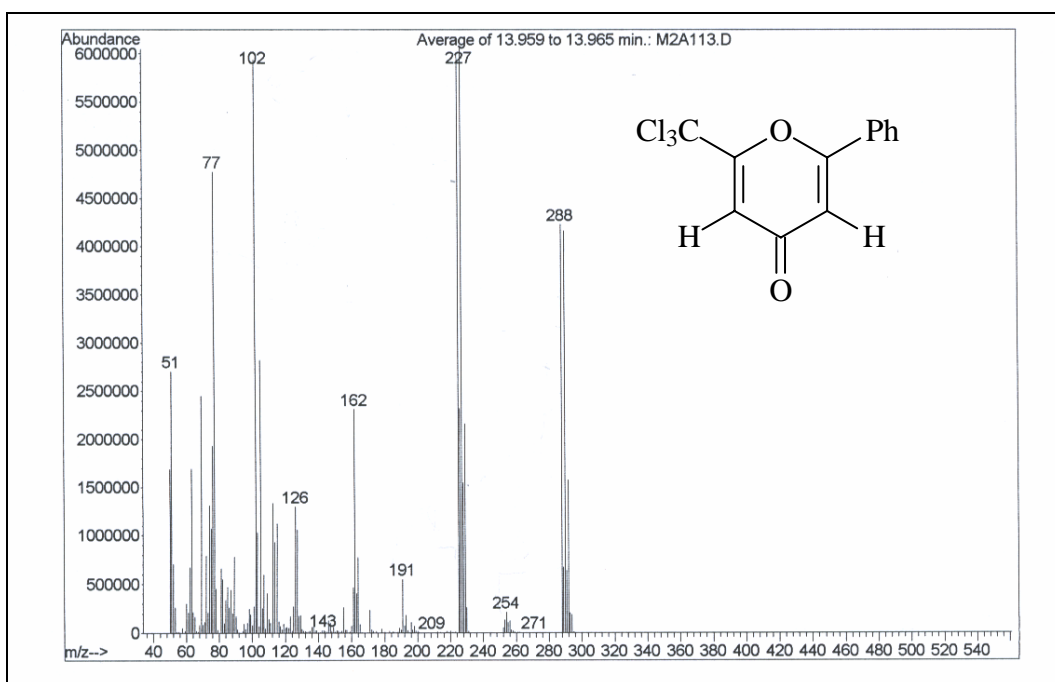
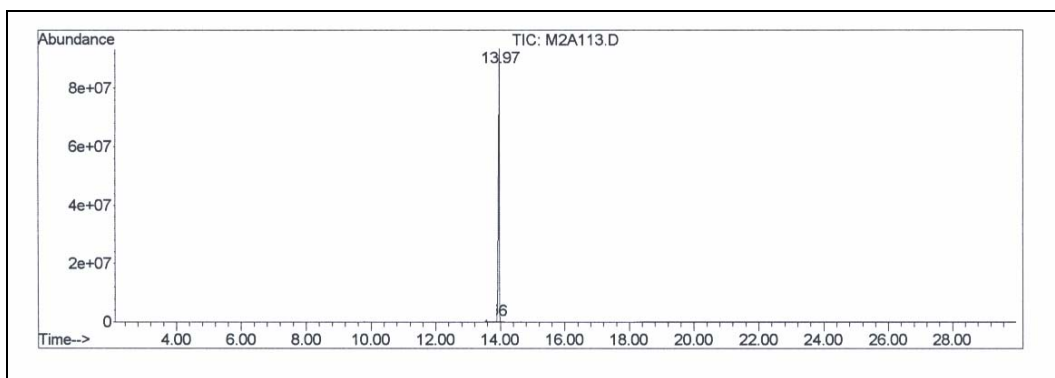


Figura 60- Cromatograma e espectro de massas da 2-triclorometil-6-fenil-4 H-1-piran-4-ona **17a**

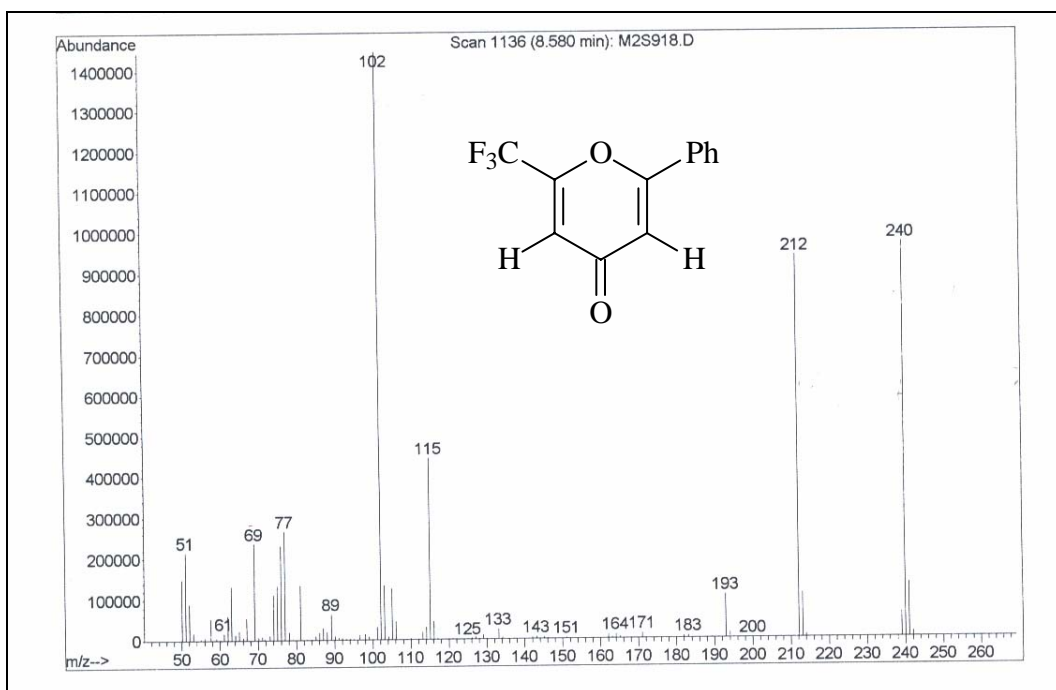
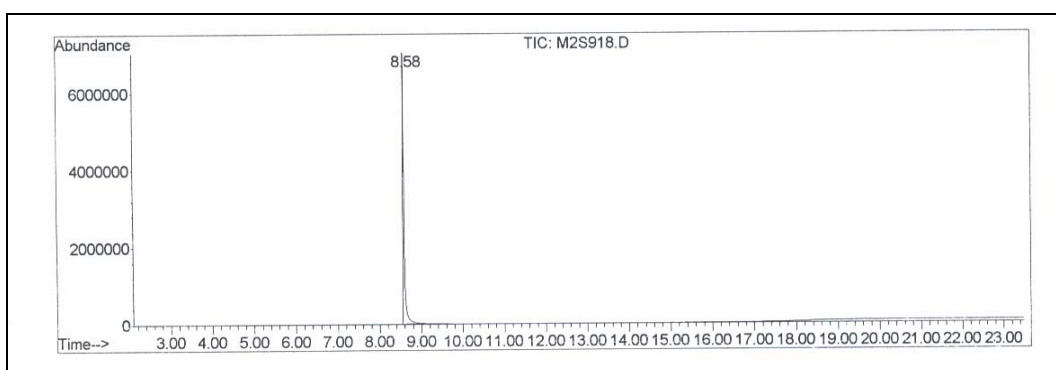


Figura 61-Cromatograma e espectro de massas da 2-trifluormetil-6-fenil-4 H-1-piran-4-ona **18a**

ANEXO III
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

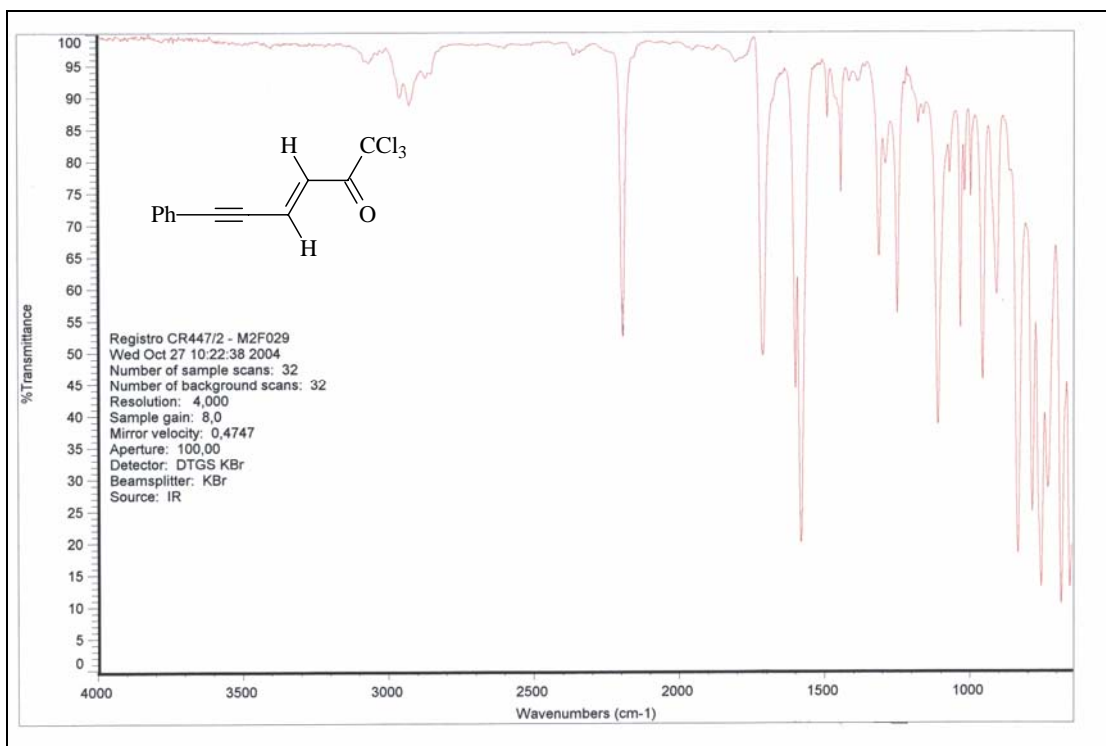


Figura 62- Espectro de infravermelho da 6-fenil-1,1,1-tricloro-3-hexen-5-in-2-ona **10a**

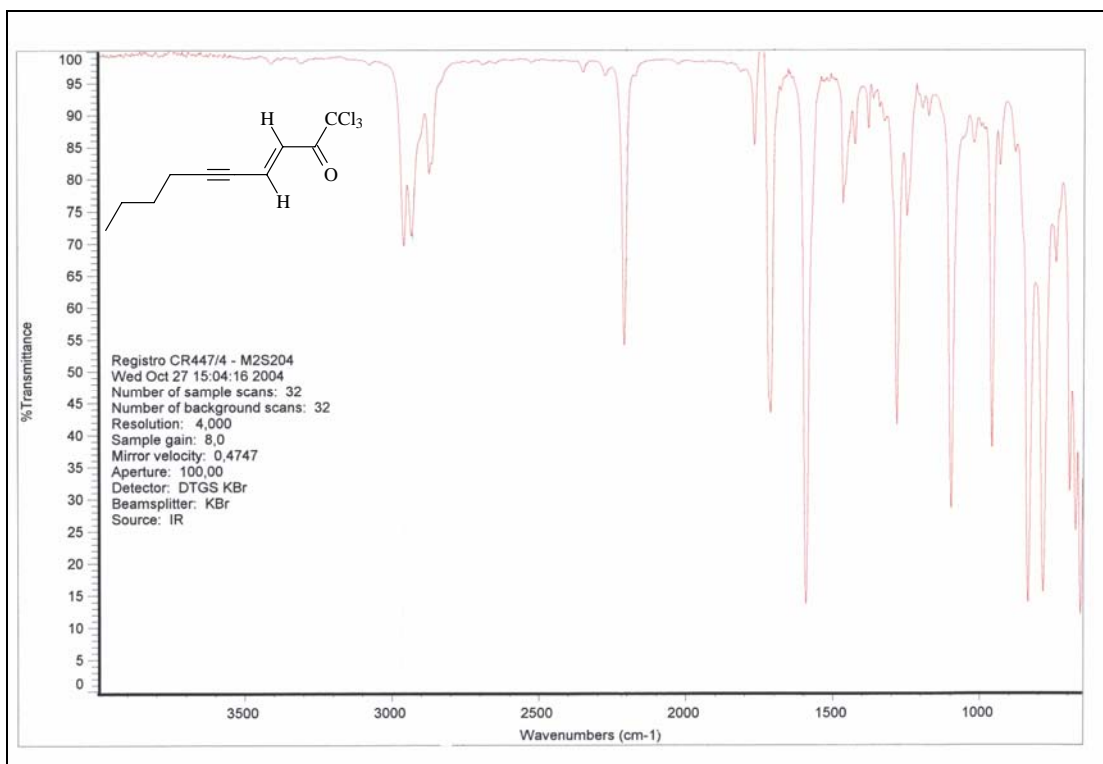


Figura 63-Espectro de infravermelho da 1,1,1-tricloro-3-decen-5-in-2-ona **10c**

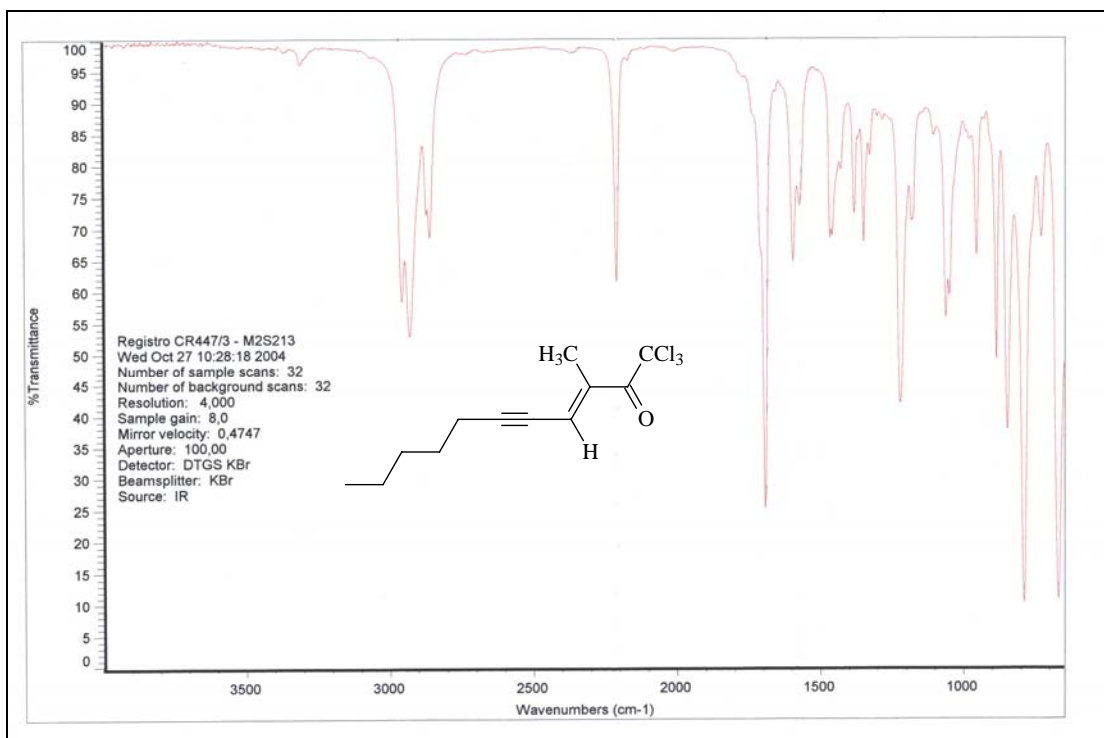


Figura 64- Espectro de infravermelho da 1,1,1-tricloro-3-metil-3-undecen-5-in-2-ona **12b**

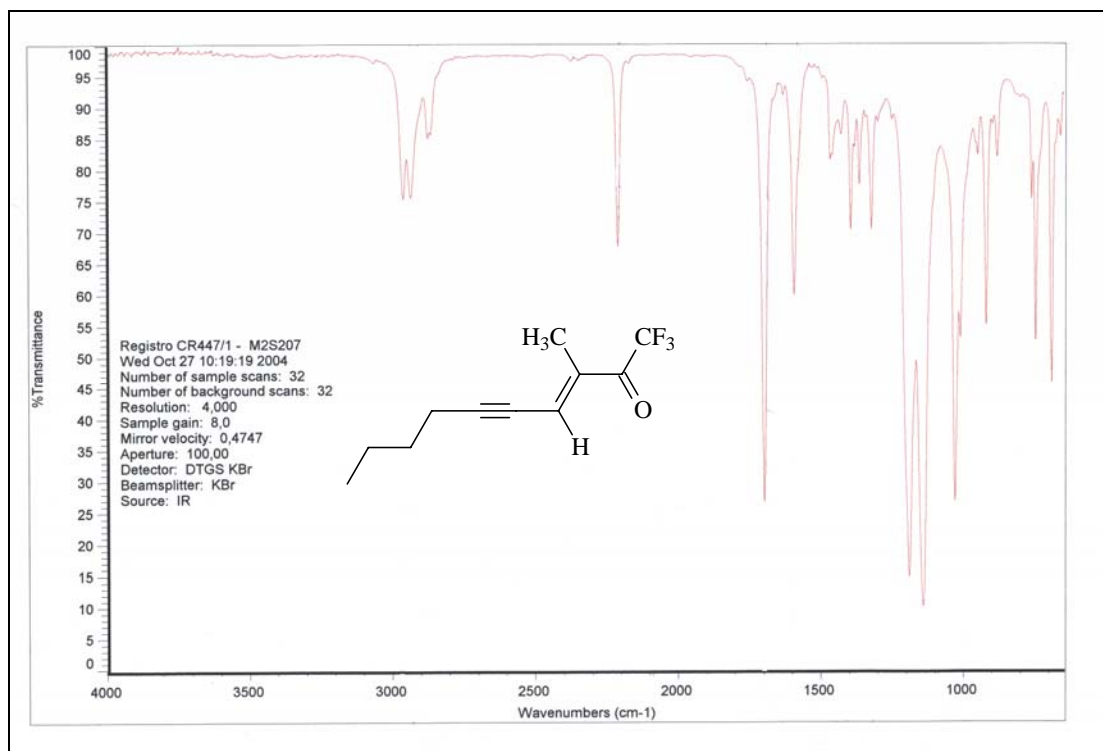


Figura 65- Espectro de infravermelho da 1,1,1-trifluor-3-metil-3-decen-5-in-2-ona **14c**

