

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Inaiá Oliveira da Rocha

**(Z)-4-[(ARIL/ALQUIL)AMINO]-1,1,1-TRICLORO-4-FENILBUT-3-EN-2-
ONAS E 2H-1,3,2-OXAZABORININOS DERIVADOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Santa Maria, RS

2018

Inaiá Oliveira da Rocha

**(Z)-4-[(ARIL/ALQUIL)AMINO]-1,1,1-TRICLORO-4-FENILBUT-3-EN-2-
ONAS E 2H-1,3,2-OXAZABORININOS DERIVADOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada
como requisito parcial à obtenção do **Grau de
Bacharel em Química** ao Curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal de
Santa Maria (UFSM).

Orientador: Prof. Dr. Helio Gauze Bonacorso

Santa Maria, RS

2018.

Inaiá Oliveira da Rocha

**(Z)-4-[(ARIL/ALQUIL)AMINO]-1,1,1-TRICLORO-4-FENILBUT-3-EN-2-
ONAS E 2H-1,3,2-OXAZABORININOS DERIVADOS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada
como requisito parcial à obtenção do **Grau de
Bacharel em Química** ao Curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal de
Santa Maria (UFSM).

Aprovada 26 de junho de 2018

Prof. Dr. Helio Gauze Bonacorso
(Presidente/Orientador)

Wilian Carvalho da Rosa (UFSM)

Santa Maria, RS.

2018.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Magda de Oliveira, que sempre esteve ao meu lado. Muito obrigada por todo o carinho, amor, incentivo e suporte recebidos para o meu melhoramento durante esses anos. Te amo muito!

AGRADECIMENTOS

A minha família que sempre me incentivou a alcançar meus objetivos, a buscar o meu melhor. Muito obrigada por todo o amor e carinho.

Ao Professor Dr. Helio G. Bonacorso meus sinceros agradecimentos, pela oportunidade, orientação e incentivo durante esse período.

Ao Wilian Carvalho (Wili) por toda ajuda e paciência no desenvolvimento deste trabalho, pelos ensinamentos passados, pela amizade, o meu muito obrigado.

Aos mais que amigos de graduação Silvia Bernardy, Leonardo Menezes (Léo), Sarah Feitosa, Natiele Righi (Naty), e Luiza Biguelini (Tia Lu), por estarem comigo nos momentos bons e ruins, amo muito vocês, muito obrigada.

A Carolina Marinho e sua família, pelos muitos anos de amizade, que mesmo estando longe sei que posso contar sempre, muito obrigada, amo todos vocês.

As colegas de Laboratório Sarah Feitosa, Steffany Franceschini pelas risadas e companheirismo, e ainda a Tainara Calheiro, Alex Ketzer, Andrizia Junges, Melissa Budke, Felipe Stefanelo, Yuri Kappenberg, pelos conhecimentos passados e também pelo convívio diário no laboratório, muito obrigada.

Agradeço ao professor Bernardo A. Iglesias pela disponibilidade de realizar os testes fotofísicos deste trabalho.

Aos operadores do RMN no desenvolvimento dos espectros e ao NAPO pelas análises de CG/EM.

Ao CNPq, CAPES, FATEC pelo auxílio financeiro.

RESUMO

(Z)- 4-[(ARIL/ALQUIL)AMINO]-1,1,1-TRICLORO-4-FENILBUT-3-EN-2-ONAS E 2H-1,3,2-OXAZABORININOS DERIVADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

AUTORA: Inaiá Oliveira da Rocha

ORIENTADOR: Prof. Dr. Helio Gauze Bonacorso

O presente trabalho de conclusão de curso objetiva avaliar a possibilidade sintética de se obter novos compostos flúor-organoboro heterocíclicos a partir de β -enaminocetonas triclorometil substituídas como intermediários sintéticos. Inicialmente a síntese da cetona precursora (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**), foi realizada através da reação de acilação de uma mistura do acetal derivado da acetofenona com cloreto de tricloroacetila, a partir de metodologia já descrita na literatura.

Em sequência e visando a síntese de β -enaminocetonas de interesse, realizaram-se reações de adição/eliminação entre o material de partida (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**) e diferentes alquil e aril aminas (RNH₂, **2a-i**), sendo R = *i*-Pr, *n*-Bu, C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₄, 4-OCH₃-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄, 2-Naftil, através de metodologias adaptadas da literatura e que resultaram no isolamento de uma série inédita de nove exemplos de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(aril/alquil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-onas (**3a-i**), com rendimentos de 61 – 90%.

Posteriormente, visando a possibilidade de obtenção de compostos heterocíclicos flúor-organoboro derivados das enaminocetonas **3**, realizou-se uma reação envolvendo a β -enaminocetona (Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**), na presença de BF₃ OEt₂ e Et₃N anidra, em CHCl₃ anidro como solvente. Desta forma, o produto desejado 2,2-diflúor-4-fenil-3-(*p*-toluil)-6-(triclorometil)-2H-1,3,2-oxazaborinin-2-ium-3-uide (**4d**), pode ser obtido com 70% de rendimento, demonstrando uma aplicabilidade sintética interessante para as β -enaminocetonas tipo **3**.

Finalmente, foram realizados testes fotofísicos comparativos entre a β -enaminocetona precursora (**3d**) e o composto flúor-organoboro triclorometil substituído respectivo (**4d**)

avaliando a propriedade de luminescência. Como resultado, foi possível observar que os compostos absorvem na região do ultravioleta, e com relação à emissão fluorescente, a enaminona (**3d**) não fluoresce e o composto flúor-organoboro (**4d**) fluoresce em uma intensidade muito baixa, ou seja, quase no ruído.

Os compostos obtidos foram caracterizados estruturalmente por técnicas de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, ^{19}F e ^{11}B , cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)

Palavras-Chave: β -Enaminocetonas; Flúor-organoboro; Triclorometil.

ABSTRACT

(Z)-4-[(ARYL/ALKYL)AMINO]-1,1,1-TRICHLORO-4-PHENYLBUT-3-EN-2-ONES AND 2H-1,3,2-OXAZABORININE DERIVATIVES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOSICAL PROPERTIES

AUTHOR: Inaiá Oliveira da Rocha

ADVISOR: Prof. Dr. Helio Gauze Bonacorso

The present work aims to evaluate the synthetic possibility of new substituted trichloromethyl β -enaminoketones as synthetic intermediates. Initially the synthesis of the (Z)-1,1,1-trichloro-4-methoxy-4-phenylbut-3-en-2-one (**1**) was carried out by the acylation reaction of a mixture of the acetal derivative of acetophenone with trichloroacetyl chloride, from a methodology already described in the literature.

The synthesis of β -enaminoketones of interest, by addition/elimination reactions were performed between (Z)-1,1,1-trichloro-4-methoxy-4-phenylbut-3-en-2-one (**1**) and different alkyl and aryl amines (RNH₂, **2a-i**), R = *i*-Pr, *n*-Bu, C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₄, 4-OCH₃-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄, 2-Naphthyl, by methodologies adapted from the literature which resulted in the isolation of an unpublished series of nine examples of (Z)-1,1,1-trichloro-4-[(aryl / alkyl)amino]-4-phenylbut-3-en-2-ones (**3a-i**) in yields of 61-90%.

Subsequently the possibility of obtaining fluoro-organoboron heterocyclic compounds derived from β -enaminoketones **3**, a reaction involving β -enaminoketone (Z)-1,1,1-trichloro-4-(*p*-toluylamino)-4-phenylbut-3-en-2-one (**3d**) in the presence of BF₃·OEt₂ and anhydrous Et₃N in anhydrous CHCl₃ as solvent was performed. Thus, the desired product 2,2-difluoro-4-phenyl-3-(*p*-toluyl)-6-(trichloromethyl)-2H-1,3,2-oxazaborinin-2-ium-3-uid (**4d**) was obtained in 70% yield, demonstrating an interesting synthetic applicability for β -enaminoketones **3**.

Finally, comparative photophysical tests were performed between the precursor β -enaminoketone (**3d**) and the respective substituted fluoro-organoboron trichloromethyl compound (**4d**) evaluating luminescence property. As a result, it was possible to observe that the compounds absorb in the ultraviolet region (UV), and in relation to the fluorescence

emission, enaminone (**3d**) does not fluoresce and the fluoro-organoboron heterocyclic compound (**4d**) fluoresce in an intensity too low, almost in the noise.

The compounds obtained were structurally characterized by ^1H , ^{13}C { 1H }, ^{19}F and ^{11}B NMR techniques, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and high resolution mass spectrometry (HRMS).

Keywords: β -Enaminoketones; Fluoro-organoboron; Trichloromethyl.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do BODIPY.	18
Figura 2. Centros de reatividades das 1,1,1-trialo-3-alkuil[aril(heteroaril)]-4-alcoxi-3-alkuen-2-onas	23
Figura 3. Estrutura genérica dos compostos β -enamino cetônicos	25
Figura 4. Conformações possíveis para compostos β -enamino cetônicos	26
Figura 5. Espectro de RMN ^1H a 400,13 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d), registrado em CDCl_3	39
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C {H} a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d), registrado em CDCl_3	40
Figura 7. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d).	41
Figura 8. ORTEP obtido a partir do monocristal da estrutura do (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g) (CCDC 1810806)	42
Figura 9. Espectro de RMN ^1H a 600 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d), registrado em CDCl_3	46
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C {H} a 151 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d).	47
Figura 11. Espectro de RMN ^{19}F a 565 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d), em CDCl_3	48
Figura 12. Espectro de RMN ^{11}B a 193 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d), em CDCl_3	48
Figura 13. Espectro de absorção UV-vis de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d) e 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d), em CHCl_3	49
Figura 14. Espectro de fluorescência do 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d), em CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$	50
Figura 15. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz (Z)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a) registrado em CDCl_3	62
Figura 16. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz de (Z)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3b) registrado em CDCl_3	63
Figura 17. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3c) registrado em CDCl_3	64
Figura 18. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d) registrado em CDCl_3	65
Figura 19. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-metoxifenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (3e) registrado em CDCl_3	66
Figura 20. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz de (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3f) registrado em CDCl_3	67

Figura 21. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g) registrado em CDCl_3	68
Figura 22. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3h) registrado em CDCl_3	69
Figura 23. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3i) registrado em CDCl_3	70
Figura 24. Espectros de ^1H a 600 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 151 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-difluor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d) registrado em CDCl_3	71
Figura 25. Espectros de RMN ^{11}B a 193 MHz e RMN ^{19}F a 565 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-difluor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d) registrado em CDCl_3	72
Figura 26. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a).	73
Figura 27. Espectro de massas do composto (Z)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3b).	73
Figura 28. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3c).	73
Figura 29. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d).	74
Figura 30. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metóxifenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3e).	74
Figura 31. Espectro de massas do composto (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3f).	74
Figura 32. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g).	75
Figura 33. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3h).	75
Figura 34. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3i).	75
Figura 35. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3c)	81
Figura 36. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d).	82
Figura 37. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metóxifenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3e).	83
Figura 38. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3f).	84
Figura 39. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g).	85

- Figura 40.** Espectro de absorção UV-vis de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**) e 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl₃. 86
- Figura 41.** Espectro de fluorescência do 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl₃, $\lambda_{exc} = 380$ nm. 86

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	20
Esquema 2.	21
Esquema 3.	23
Esquema 4.	24
Esquema 5.	24
Esquema 6.	24
Esquema 7.	27
Esquema 8.	27
Esquema 9.	28
Esquema 10.	28
Esquema 11.	29
Esquema 12.	29
Esquema 13.	30
Esquema 14.	30
Esquema 15.	31
Esquema 16.	34
Esquema 17.	35
Esquema 18.	41
Esquema 19.	43
Esquema 20.	44
Esquema 21.	51
Esquema 22.	51
Esquema 23.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Numeração e Nomenclatura do Composto 1	32
Tabela 2 – Numeração e Nomenclatura do Composto 3a-i	32
Tabela 3 – Numeração e Nomenclatura do Composto 4d	33
Tabela 4 – Propriedades físicas, fórmula molecular, peso molecular e rendimento dos compostos (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i).....	37
Tabela 5 – Propriedades físicas, fórmula molecular, peso molecular e rendimento do composto 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d). .	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG/EM	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas
EI/EM	Impacto de Elétrons/Espectrometria de Massas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
δ	Deslocamento Químico
TMS	Tetrametilsilano
NAPO	Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas
NUQUIMHE	Núcleo de Química de Heterociclos
t.a.	Temperatura Ambiente (20 – 25 °C)
h	Hora
p.f.	Ponto de Fusão
ppm	Partes por milhão
Rend.	Rendimento
Py	Piridina
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta/Visível
HRMS	Espectrometria de Massas de Alta Resolução

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE ESQUEMAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Síntese de vinilcetonas trialometil substituídas.....	22
2.2 β -Enaminocetonas triclorometil substituídas.....	25
2.3 Síntese de heterociclos flúor-organoboro	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
3.1 Numeração e Nomenclatura dos Compostos.....	32
3.2 Síntese do 1,3-dieletrófilo (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (1)34	
3.3 Síntese das (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a-i).....	35
3.3.1 Identificação espectroscópica via RMN de (Z)-4-(alquil/arilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i)	38
3.3.2 Espectrometria de massas para (Z)-4-(alquil/arilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i).....	40
3.3.3 Análise por difração de Raio-X do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g)	42
3.3.4 Mecanismo proposto para a síntese das (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i).....	43
3.4 Síntese dos 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(p-toluil)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d).....	44
3.4.1 Identificação espectroscópica do composto 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(p-toluil)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d).....	45
3.5 Propriedades fotofísicas de interesse de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(p-toluil)-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d).....	49
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51

5	PROGNÓSTICOS	52
6	MATERIAIS E MÉTODOS	53
6.1	Reagentes e Solventes utilizados	53
6.2.6	Reagentes.....	53
6.1.2	Solventes.....	53
6.2	Aparelhos Utilizados	53
6.2.1	Espectroscopia de RMN	53
6.2.2	Ponto de Fusão	54
6.2.3	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas (CG-EM).....	54
6.2.4	Difração de Raios-X	54
6.2.5	Espectroscopia UV-vis e fluorescência	55
6.2.6	Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS)	55
6.3	Procedimentos Experimentais Sintéticos	55
6.3.1	Síntese do (Z)-1,1,1-Tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (1).....	55
6.3.2	Síntese das (Z)-4-[(alquil/aryl)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a-i).....	55
6.3.3	Síntese das 3,4-diaril-6-(triclorometil)-2,2-diflúor-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d)	60
7	ANEXOS.....	62
7.1	Espectros de RMN obtidos nesse trabalho	62
7.2	Espectros de massas obtidos neste trabalho (CG-EM).....	73
7.3	Dados da análise por difração de Raio-X do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g)	76
7.4	Espectros de massas de alta resolução obtidos neste trabalho (HRMS).....	81
7.5	Dados de análise fotofísica	86
7.6	Trabalhos Apresentados.....	87

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Compostos flúor-organoboro heterocíclicos tem ganhado considerável importância em química, ciências biomédicas e de novos materiais devido á sua alta estabilidade térmica e excelentes propriedades fotofísicas que compostos promissores apresentam.^{1,2} Além disso, apresentam altos índices de rendimentos quântico, excelente estabilidade química e fotoquímica e ainda propriedades luminescentes.^{3,4}

Entre as várias classes de compostos flúor-organoboro heterocíclicos destacam-se os borodipirrometenos, que são compostos contendo o núcleo 4,4-diflúor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, mais conhecido como “BODIPY” (Figura 1). O BODIPY foi descoberto pela primeira vez em 1968 por Treibs e Kreuzer⁵ e estão entre os fluoróforos mais conhecidos e com aplicação mais difundida.⁶

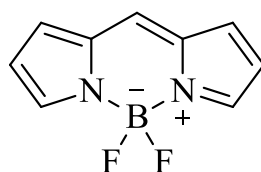


Figura 1. Estrutura química do BODIPY.

Estas estruturas e seus derivados apresentam grande emprego como espécies fluorescentes, sendo um dos tipos mais importantes de corantes fluorescentes⁷ e suas aplicações são as mais variadas tais como a utilização no tratamento fotodinâmico contra o câncer,⁸ corantes a laser, indicadores fluorescentes e também como foto-sensibilizadores.⁹

A rigidez estrutural do núcleo BODIPY acredita-se que esteja por trás de seus altos rendimentos quânticos de fluorescência, e ainda aliado ao alto coeficiente de absorvidade molar confere brilho intenso a este grupo de fluoróforos.²

¹ Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.

² Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184.

³ Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M. A. H.; Stewart, B.; Retailleau, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1359.

⁴ Gómez-Durán, C. F. A.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Martin, V.; Sastre, R.; Bañuelos, J.; Arbeloa, F. L.; Arbeloa, I. L.; Peña-Cabrera, E. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5103.

⁵ Treibs, A.; Kreuzer, F. H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208.

⁶ Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130.

⁷ Benniston, A. C.; Copley, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4124.

⁸ Ozlem, S.; Akkaya, E. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 48.

⁹ Xia, M.; Wu, B.; Xiang, G. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 402.

Os BODIPYs também apresentam algumas desvantagens que limitam seu uso, principalmente no estado sólido, pois suas propriedades luminescentes diminuem.¹⁰ Isso ocorre pela sua alta planaridade, que leva ao empilhamento das moléculas no estado sólido, devido a interações intermoleculares fortes,¹¹ o que limita o uso dessas moléculas, por exemplo, em lasers ou na eletricidade.¹²

Considerando as vantagens e desvantagens dos BODIPYs, tem-se a necessidade de se obter seus análogos a partir de diferentes substratos, onde estes possuam propriedades fotofísicas melhoradas e a mesma capacidade luminescente tanto em solução quanto no estado sólido. Sendo assim, β -enaminocetonas apresentam, uma grande variedade de aplicações sintéticas, dentre elas, são importantes blocos precursores para a obtenção de heterociclos flúor-organoboro estruturados como as oxazaborininas.^{13,14,15,16}

β -Enaminocetonas são vastamente descritas na literatura,¹⁷ este bloco é representado pelo sistema conjugado N-C=C-C=O, o qual apresenta a nucleofilicidade de aminas e a eletrofilicidade de cetonas α,β -insaturadas. As β -enaminocetonas podem ser obtidas a partir de reações entre compostos β -dicetonas, β -cetoésteres além das 4-alcóxi-4-alkil[aril(heteroaril)]-1,1,1-trialo-3-alken-2-onas com aminas.

Em adição, a presença ou inserção de grupos trialometila substituídos nestas estruturas podem trazer mudanças importantes nas propriedades físicas, químicas e biológicas de compostos orgânicos. Essas mudanças de constituição química podem ser significativas podendo melhorar ou até mesmo potencializar as propriedades farmacológicas, agroquímicas, e de interesse na química de novos materiais.^{18,19,20}

Sendo assim e considerando a importância de novos estudos em relação à síntese, caracterização e propriedades de novos compostos heterocíclicos flúor-organoboro, tem-se como objetivo geral do presente trabalho avaliar a possibilidade sintética de se obter heterociclos análogos inéditos utilizando como blocos precursores as β -enaminocetonas

¹⁰ Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int.* **2014**, *53*, 2290.

¹¹ Matsui, M.; Ikeda, R.; Kubota, Y.; Funabiki, K. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5047.

¹² Cui, A.; Peng, X.; Fan, J.; Chen, X.; Wu, Y.; Guo, B. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2007**, *186*, 85.

¹³ Balaban, A. T.; Bally, I.; Ciornei, E.; Vasilescu, A. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3185.

¹⁴ Chujo, Y.; Yoshii, R.; Tanaka, K. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2268.

¹⁵ Shankarling, G. S.; Kumbhar, H. S.; Gadilohar, B. L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *146*, 80.

¹⁶ Li, G.; Yang, Z.; Jiang, B.; Hao, W. J.; Zhou, P.; Tua, S. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1267.

¹⁷ (a) Ferraz, H. M. C.; Pereira, F. L. C. *Quím. Nova* **2004**, *27*, 89. (b) Ferraz, H. M. C.; Gonçalves, E. R. S. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 957.

¹⁸ Kirk, K. L. *Org. Process. Res. Dev.* **2008**, *12*, 305.

¹⁹ Cunico, W.; Carvalho, S. A.; Gomes, C. R. B.; Marques, G. H. *Rev. Bras. Farm.* **2008**, *89*, 49.

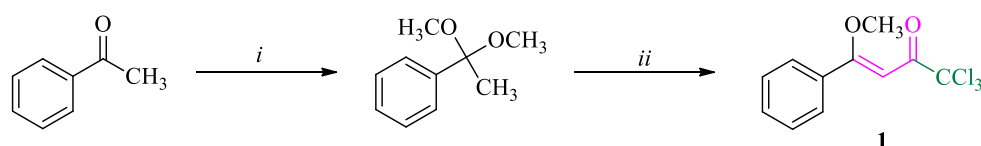
²⁰ Bonaccorso, H. G.; Lourega, R. V.; Wastowski, A. D.; Flores, A. F. C.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9315.

triclorometil substituídas, além de complementar este trabalho com posterior estudo das algumas de suas propriedades fotofísicas.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

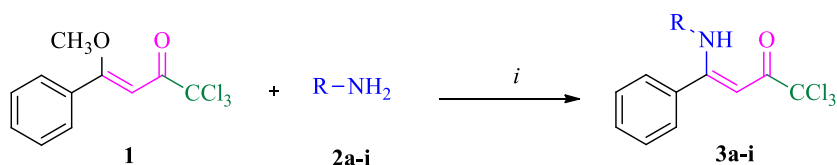
- I.** Sintetizar e caracterizar uma série de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(aril/alquil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-onas (**3a-i**), a partir de metodologias previamente descritas na literatura pelo grupo de pesquisa NUQUIMHE, as quais envolvem reações entre 1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-em-2-ona (**1**) e alquil e arilaminas comerciais (**2a-i**) O precursor **1** será obtido previamente a partir da reação do acetal respectivo e derivado da acetofenona com cloreto de tricloroacetila (Esquema 1).

Esquema 1.



i = *p*-CH₃C₆H₄SO₃H, HC(OCH₃)₃, CH₃OH.

ii = CCl₃COCl, Py anidra, CHCl₃ anidro.

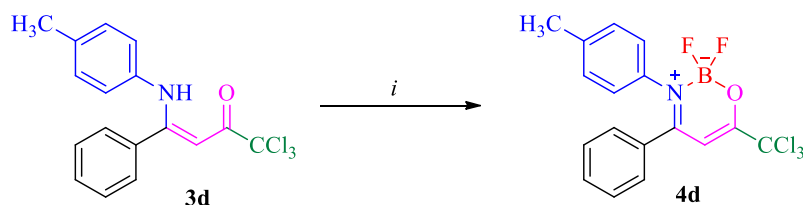


i = Solvente, temperatura, tempo.

3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2-Naftil

- II.** Avaliar a possibilidade sintética de um novo composto heterocíclico flúor-organoboro triclorometil substituído (**4d**), através de uma reação teste com o composto **3d** (R= 4-CH₃-C₆H₄) frente a BF₃·OEt₂. (Esquema 2).

Esquema 2.



i = BF₃·OEt₂, solvente, base, temperatura, tempo.

- III.** Avaliação de propriedades fotofísicas de interesse para o composto 2,2-diflúor-4-fenil-3-(*p*-toluil)-6-(triclorometil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-2-ium-3-ide (**4d**) em comparação com a enaminocetona precursora **3d**, visando obter dados quali-quantitativos para possíveis aplicabilidade futuras na área de luminescência.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão da literatura contempla tópicos diretamente relacionados com os estudos realizados neste trabalho. Desta forma, inicialmente serão relatados os trabalhos envolvendo a síntese de 1,1,1-trialo-3-alquil[aril(heteroaril)]-4-alcóxi-3-alquen-2-onas a partir de acetais e enoléteres. Na sequência, serão descritos os principais trabalhos em relação a síntese e a importância de β -enaminocetonas como intermediários sintéticos. Devido à grande quantidade de publicações envolvendo a síntese e caracterização de enaminonas, serão abordadas nesta revisão da literatura apenas trabalhos pertinentes ao presente estudo. Por fim, serão apresentados os principais trabalhos referentes a aplicação de enaminonas na formação de compostos flúor-organoboro heterocíclicos, da classe das oxazaborininas.

2.1 Síntese de vinilcetonas trialometil substituídas

Desde a década de 70, pesquisas têm sido publicadas referente à síntese de 1,1,1-trialo-3-alquil[aril(heteroaril)]-4-alcóxi-3-alquen-2-onas. A reação de acilação de enoléteres e acetais com acilantes derivados de ácidos haloacéticos, foi inicialmente publicada por Effenberger^{21,22} e col. e a seguir por Hojo e col.,^{23,24,25} já a síntese dos acetais e enoléteres foi descrita em 1974 por Wohl.²⁶

A partir da década de 90, o NUQUINHE e outros grupos internacionais vêm desenvolvendo de maneira sistemática a acilação de enoléteres e acetais com agentes acilantes halogenados. O principal benefício no uso destes sistemas, representado na Figura 2, se deve aos centros nucleofílicos e eletrofílicos presentes nestes compostos, que são considerados análogos a 1,3-dicarbonílicos, entretanto possuem reatividades diferenciadas entre os carbonos 2 e 4 devido a diferença de eletrofilicidade, resultando assim em reações regioespecíficas e/ou regioseletivas.

²¹ Effenberger, F.; Maier, R.; Schonwalder, K. H.; Ziegler, T. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2766.

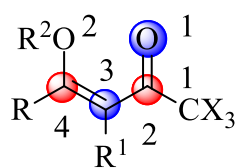
²² Effenberger, F.; Schonwalder, K. H. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3270.

²³ Hojo, M.; Masuda, R.; Okada, E. *Synthesis* **1986**, *12*, 1013.

²⁴ Hojo, M.; Masuda, R.; Kokuryo, Y.; Shioda, H.; Matsuo, S. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 499.

²⁵ Hojo, M.; Masuda, R.; Sakagushi, S.; Takagawa, M. *Synthesis* **1986**, 1016.

²⁶ Wohl, R. A. *Synthesis* **1974**, 38.



R= H, Alquila, Arila, Heteroarila;

R¹= H, Alquila;

R²= Me, Et;

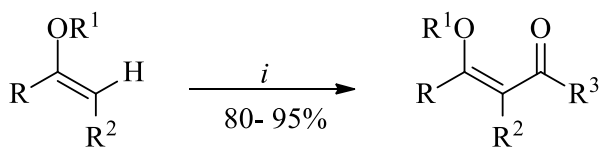
Centro Nucleofílico (C3 e O1)

Centros Eletrofílicos (C2 e C4)

Figura 2. Centros de reatividades das 1,1,1-trialo-3-alkil[aril(heteroaril)]-4-alcóxi-3-alquen-2-onas

Colla e col. desenvolveram uma série de 1,1,1-trialo-3-alkil-4-alcóxi-3-buten-2-onas, reagindo-se enoléteres com anidrido trifluoracético e cloreto de tricloro acetila, resultando em bons rendimentos de 80 – 95%.²⁷ A mesma série de enoléteres foi acilada com cloreto de dicloroacetila por Martins e col., em 1995.²⁸ As duas metodologias são apresentadas no Esquema 3.

Esquema 3.



$i = R_3CCOZ, C_5H_5N, 0-25^\circ C, 16h$

R	R ¹	R ²	R ³	Z
H	CH ₂ CH ₃	H	CCl ₃	Cl
CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	CF ₃ COO
H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CHCl ₂	Cl
H	-CH ₂ CH ₂ -			
H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			

A obtenção de 1,1,1-trialo-3-alkil(aril)-4-metóxi(etóxi)-3-buten-2-onas foi ampliada e sistematizada pelo grupo NUQUINHE, baseado em trabalhos desenvolvidos por Hojo e col.,^{23,24} onde realizou-se a síntese direta de acetais derivados de acetofenonas²⁹ e propiofenonas *p*-substituídas.³⁰ (Esquema 4)

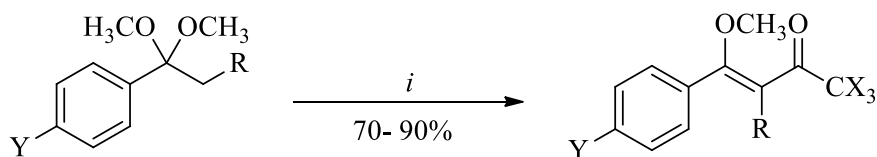
²⁷ Colla, A.; Clar, G.; Martins, M. A. P.; Krimmer, S.; Fisher, P. *Synthesis* **1991**, 483.

²⁸ Martins, M. A. P.; Zoch, A. N.; Flores, A. F. C.; Clar, G.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 739.

²⁹ Martins, M. A. P.; Siqueira, G. M.; Flores, A. F. C.; Clar, G.; Zanatta, N. *Quim. Nova* **1994**, *17*, 24.

³⁰ Bonacorso, H. G.; Lopes, I. S.; Wastowki, A. D.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 29.

Esquema 4.

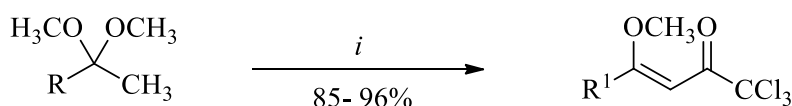


$i = X_3CCOZ, C_5H_5N, CHCl_3, 25-70^\circ C, 5-16h$

$R = H, CH_3 \quad X = F, Cl \quad Y = H, CH_3, OCH_3, F, Cl, Br, NO_2 \quad Z = CF_3COO, Cl$

Martins e col.³¹ demonstraram a síntese de 1,1,1-tricloro-3-alkil-4-metóxi-3-buten-2-onas partindo-se de acetais obtidos de cetonas alquílicas (Esquema 5), resultando em compostos com 85 – 96% de rendimento.

Esquema 5.

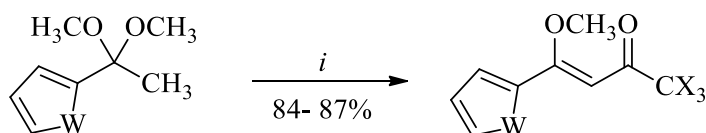


$i = Cl_3CCOCl, C_5H_5N, CH_2Cl_2, 0-30^\circ C, 12h$

	a	b	c	d	e
R	Et	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	$-(CH_2)_2C(OMe)_2Me$	$-(CH_2)_5CO_2Me$
R ¹	Et	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	$-(CH_2)_2C(OMe)=CH(O)CCl_3$	$-(CH_2)_5CO_2Me$

Flores e col.³² obtiveram 1,1,1-trialo-3-heteroaril-4-metóxi-3-buten-2-onas realizando acilações regioespecíficas de acetais derivados de heteroaril cetonas (Esquema 6), com rendimentos de 84 – 87%.

Esquema 6.



$i = CX_3COZ, C_5H_5N, CHCl_3, -10-30^\circ C, 12h$

$W = O, S; \quad X = F, Cl; \quad Z = CF_3CO, Cl$

³¹ Martins, M. A. P.; Bastos, G. P.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N.; Flores, A. F. C.; Siqueira, G. M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4309.

³² Flores, A. F. C.; Brondani, S.; Zanatta, N.; Rosa, A.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8701.

2.2 β -Enaminocetonas triclorometil substituídas

β -Enaminonas são compostos que apresentam o sistema conjugado (N-C=C-C=O), conforme Figura 3. São compostos β -enamino carbonílicos derivados principalmente de β -dicetonas, β -cetoésteres, vinil cetonas e outros compostos α,β -insaturados. Os representantes mais comuns desta classe são β -enamino cetonas e β -enamino cetoésteres, também chamadas de amidas vinílogas e/ou carbamatos vinílogos, respectivamente.¹⁷

Estes compostos são blocos precursores versáteis, uma vez que combinam a nucleofilicidade de aminas com a eletrofilicidade de cetonas α,β -insaturadas. Estes sistemas contêm três centros nucleofílicos, no nitrogênio (**1**), no carbono α ao carbono da carbonila (**3**) e no oxigênio (**5**) e dois centros eletrofílicos, no carbono β ao carbono da carbonila (**2**) e no carbono carbonílico (**4**), susceptível ao ataque nucleofílico (Figura 3), o que pode levar a uma variedade de reações usando β -enaminocetonas como materiais de partida que resultam em compostos biologicamente ativos.

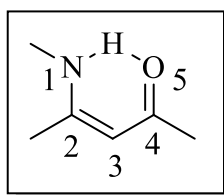


Figura 3. Estrutura genérica dos compostos β -enamino cetônicos

Sendo assim, as β -enaminocetonas se apresentam como intermediários sintéticos na síntese de sistemas heterocíclicos, que encontram grande aplicações farmacológicas e agroquímicas.^{33,34} Além disso também como importantes blocos precursores para a obtenção de compostos flúor-organoboro estruturados como as oxazaborininas.^{13,14,15,16}

A reatividade das β -enaminocetonas varia de acordo com os substituintes ligados aos átomos de carbono e nitrogênio, alterando tanto na densidade eletrônica dos centros reativos quanto na conformação do sistema. O efeito mesômico é responsável pelos compostos

³³ (a) Bonacorso, H. G.; Drekner, R. L.; Rodrigues, I. R.; Vezzosi, R. P.; Costa, M. B.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, 1384. (b) Bonacorso, H. G.; Lourega, R. V.; Righi, F. J.; Deon, E. D.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *J. Heterocyclic. Chem.* **2008**, 45, 1679. (c) Bonacorso, H. G.; Andrighetto, R.; Krüger, N.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 1426. (d) Bonacorso, H. G.; Andrighetto, R.; Krüger, N.; Navarini, J.; Flores, A. F. C.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Heterocyclic. Chem.* **2013**, 50, E193.

³⁴ Melo, J. O. F.; Donnici, C. L.; Augusti, R.; Ferreira, V. F.; de Souza, M. C. B. V.; Ferreira, M. L. G.; Cunha, A. C. *Quim. Nova* **2006**, 29, 569.

poderem assumir diferentes isômeros configuracionais e conformacionais, devido à rotação das ligações σ e a atenuação da barreira de isomerização da ligação olefínica, conforme Figura 4. O tipo e volume dos substituintes nestes compostos podem favorecer determinada forma isomérica.¹⁷

As configurações *E* e *Z* podem ser identificadas através de estudos envolvendo RMN ^1H , uma vez que o sinal referente ao NH na forma *E* aparece em campo alto, na região de 4 a 8 ppm, e o sinal referente a forma *Z* aparece em campo baixo, na região de 9 a 13 ppm, indicando uma forte ligação de hidrogênio intramolecular estabilizando a configuração *Z*.³⁵

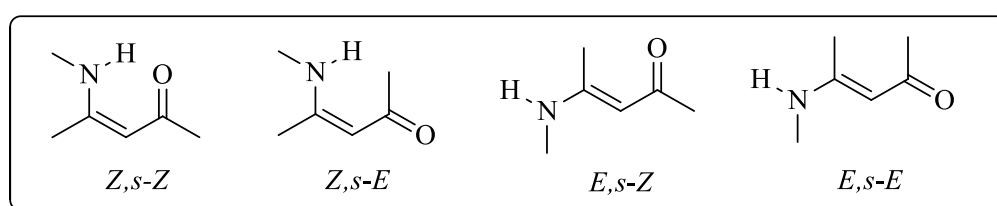


Figura 4. Conformações possíveis para compostos β -enamino cetônicos

Quanto a métodos sintéticos utilizados para a obtenção de β -enaminocetonas, geralmente envolvem rotas de aminação de 1,3-dicetonas e aminação intermolecular direta de alquenos.³⁶ A substituição do grupo alcóxi das 1,1,1-trialo-3-alkuil[aril(heteroaril)]-4-alcóxi-3-alkuen-2-onas mediante reações com diferentes aminas, é uma metodologia significativa para a síntese de β -enaminocetonas trialometil substituídas.

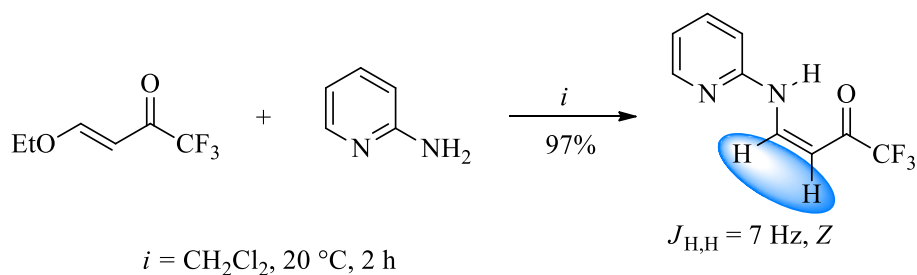
Gerus e col.³⁷ em 1990, realizaram a síntese de enaminonas através de 4-etóxi-1,1,1-triflúor-but-3-en-2-ona e o nucleófilo 2-aminopiridina, obtendo (*Z*)-1,1,1-triflúor-4-(piridin-2-ilamino)but-3-en-2-ona com 97 % de rendimento. Com o objetivo de avaliar a configuração das enaminonas realizaram estudos de RMN de (^1H e ^{19}F) e infravermelho, onde foi possível estabelecer a configuração da ligação de hidrogênio existente entre o hidrogênio do grupo NH e a carbonila vizinha ao grupo CF_3 , que resulta em uma estrutura cíclica estável de seis membros, com constante de acoplamento ($^3J_{\text{HH}}$) de 7 Hz entre os dois hidrogênios vinílicos (Esquema 7), o que levou concluir que os compostos apresentaram configuração *Z*, pois a configuração *E* possui uma constante de acoplamento de 12 Hz.

³⁵ Zhuo, J. –C. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35, 21.

³⁶ Seko, S.; Tani, N. *Tetrahedron let.* **1998**, 39, 8117.

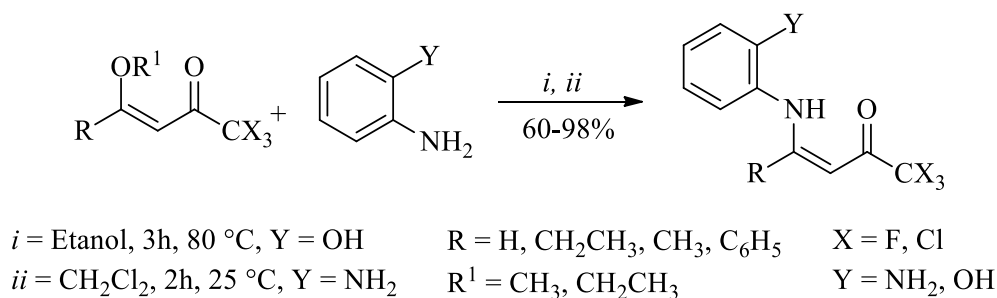
³⁷ Gerus, I. I.; Gorbunova, M. G.; Vdovenko, S. I.; Vagupolskii, Y. I.; Kukhour, V. P. *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, 26,1877. (Versão em inglês, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1991**.)

Esquema 7.



Bonacorso e col.³⁸ em 2002, realizaram a síntese de β -enaminocetonas através das reações entre 1,1,1-trialo-3-alkil(aril)-4-alcóxi-3-alquen-2-onas e *o*-aminofenol (Y = OH) em EtOH à temperatura de refluxo por 3h, e ainda com *o*-fenilenodiamina (Y = NH₂) em CH₂Cl₂ à t.a. por 2h (Esquema 8), resultando nos compostos com rendimentos de 60 – 98%

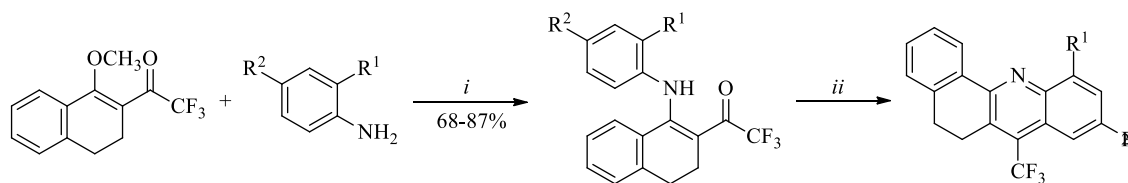
Esquema 8.



Uma série de nove *N*-aril-2-trifluoracetil-3,4-diidro-naftilaminas foram obtidas a partir de 1-metóxi-2-trifluoracetil-3,4-diidronaftaleno e diferentes anilinas, onde foi possível obter os compostos com 68 – 87% de rendimento (Esquema 9), que posteriormente estes foram utilizados na síntese de benzo[*c*]acridinas através do uso de ácido polifosfórico (PPA).^{33a}

³⁸ Bonacorso, H. G.; Wentz, A. P.; Bittencourt, S. R. T.; Marques, L. M. L.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 335.

Esquema 9.

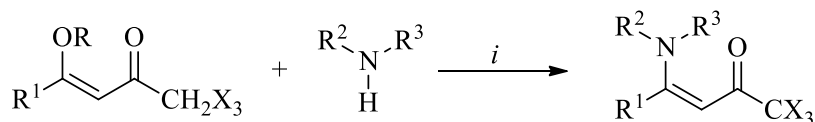


$i = \text{CH}_3\text{CN}, 6\text{h}, \text{Refluxo}$ $ii = \text{PPA}, 90 - 100\text{ }^\circ\text{C}, 24\text{H}$

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹	H	H	CH ₃	H	Br	H	H	H	OH
R ²	H	CH ₃	H	Br	H	Cl	F	OCH ₃	H

Martins e col. em 2007,³⁹ realizaram a síntese de β -enaminocetonas trialometil substituídas utilizando uma série de 1,1,1-trialo-4-alcóxi-3-alquen-2-onas com aminas primárias e secundárias, desenvolvendo uma série de vinte e seis 1,1,1-trialo-4-amino-3-alquen-2-onas obtidas com uma metodologia ambientalmente adequada e mais econômica, à temperatura ambiente, sem a utilização de solvente e em cinco minutos, levando a obtenção dos compostos com rendimentos de 73 – 99 %. (Esquema 10)

Esquema 10.



$i = 0\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}, 5\text{ min}$ $X = \text{F}, \text{Cl}$

$R = \text{Me}, \text{Et}$ $R^1 = \text{H}, \text{Me}$ $R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$

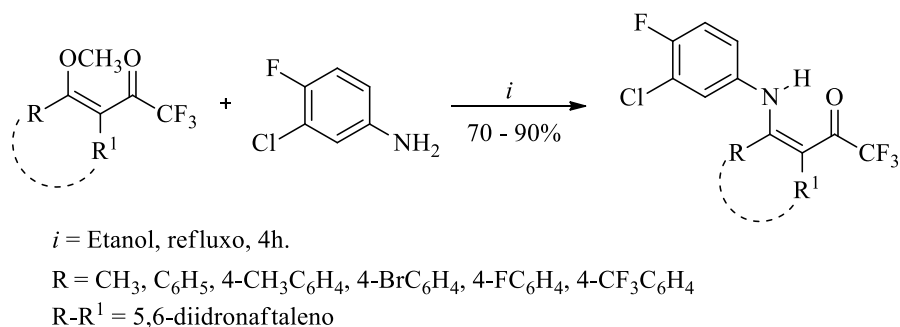
$R^3 = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, \text{Bu}, \text{Bn}, \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}, \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OH}$

Mais recentemente em 2017, Bonacorso e col.⁴⁰ realizaram a síntese de β -enaminocetonas trifluorometil substituídas, através do emprego de etanol como solvente e os precursores 3-cloro-4-flúor-anilina e 1,1,1-trifluor-4-alcóxi-3-alquen-2-onas. Com isso, foi possível obter os compostos de interesse com rendimentos de 70 – 90 % (Esquema 11) onde estes foram utilizados na síntese de quinolinas e posteriores reações de acoplamento de Sonogashira.

³⁹ Martins, M. A. P.; Peres, R. L.; Fiss, G. F.; Dimer, F. A.; Mayer, R.; Frizzo, C. P.; Marzari, M. R. B.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1486.

⁴⁰ Bonacorso, H. G.; Rodrigues, M. B.; Feitosa, S. C.; Coelho H. S.; Alves, S. H.; Keller, J. T.; Rosa, W. C.; Ketzner, A.; Frizzo, C. P.; Martins, M. A. P.; Zanatta, N. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *205*, 49.

Esquema 11.

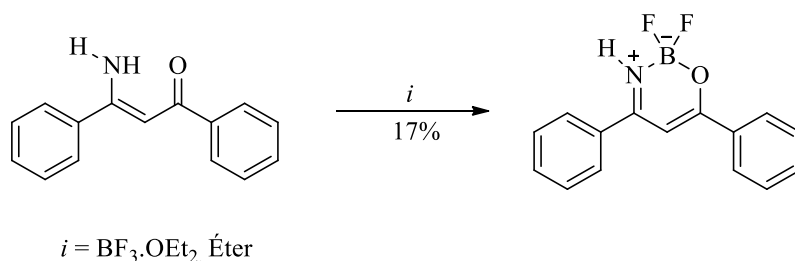


2.3 Síntese de heterociclos flúor-organoboro

A síntese de heterociclos flúor-organoboro têm-se demonstrado de grande interesse pelos pesquisadores, principalmente pela sua ampla aplicação, por exemplo, como corantes fluorescentes, corantes a laser, foto-sensibilizadores.^{7,8,9} Esse interesse se dá devido a estas estruturas apresentarem características fluorescentes, de emissões que vão desde a região do azul até próximo ao infravermelho.² Sendo assim, uma série de heterociclos flúor-organoboro e derivados vêm sendo sintetizados, conjuntamente com o estudo de suas diversas propriedades fotoluminescentes.

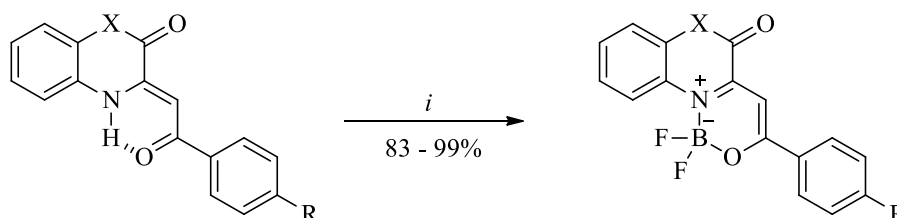
Em 1973, Balaban e col.¹³ realizaram a síntese de cinco exemplos de heterociclos organoborados, sendo um deles em éter com $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, resultando no produto desejado em 17% de rendimento (Esquema 12). Os compostos sintetizados foram caracterizados por UV e RMN.

Esquema 12.



Em 2008, Xia e col.³ realizaram a síntese de dois novos tipos de heterociclos flúor-organoboro (BF₂), que foram facilmente obtidos pela reação de quinoxalin-2-ona ou oxazin-2-onas com BF₃·OEt₂ em uma mistura de solventes de ácido acético/tolueno à temperatura de refluxo em 5~10 minutos, obtendo 83 – 99% de rendimento (Esquema 13). Os compostos obtidos foram caracterizados por RMN de ¹H, ¹³C {¹H}, ¹¹B, ¹⁹F, análise elementar e um deles é realizado seu estudo de cristalografia de raios-X. As excelentes propriedades fotofísicas destes complexos são determinadas por absorção UV-Vis e espectroscopia de emissão de fluorescência.

Esquema 13.

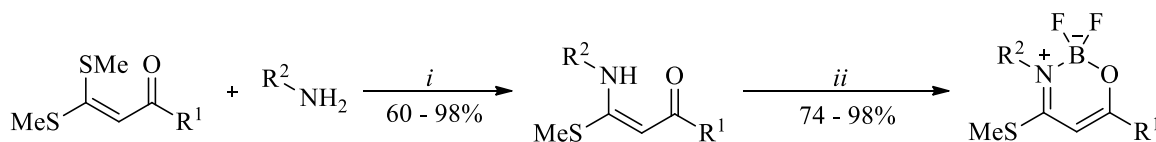


i = BF₃·OEt₂, Refluxo, 5~10 min., ácido acético/tolueno (1:1)

X= NH, O R= H, OCH₃, Cl, NO₂

Huang e col. em 2009,⁴¹ realizaram a síntese de uma série de dezenove heterociclos flúor-organoboro que foram obtidos a partir de 3-metiltio enaminonas e BF₃·OEt₂, na presença de Et₃N em CH₃CN de 0,5 – 8h, obtendo os compostos com 74 – 98% de rendimento (Esquema 14).

Esquema 14.



i = Tolueno, Refluxo *ii* = BF₃·OEt₂, Et₃N, CH₃CN, 0,5-8 h

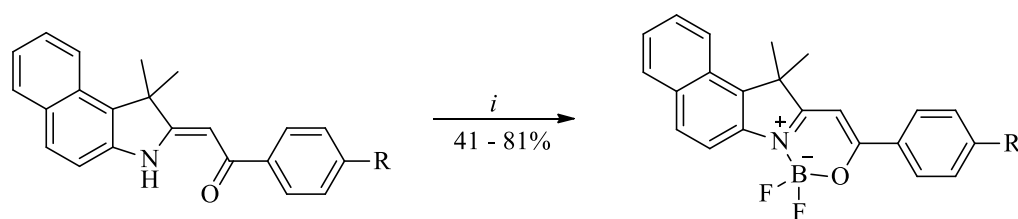
R¹= Ph, *p*-CH₃-Ph, *p*-Cl-Ph, *p*-OCH₃-Ph, *p*-F-Ph, *p*-CF₃-Ph, 4-*t*-butil-2,6-dimetil-3,5-dinitrofenil

R²= *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, Ph, CH₂CH=CH₂, Cicloexila

⁴¹ Huan, Z. T.; Yu, C. Y.; Yan, S. J.; Jia, Y. M.; Zhang, T. *ARKIVOC*, 2009, 14, 156.

Recentemente em 2015, Shankarling e col.¹⁵ realizaram a síntese de heterociclos flúor-organoboro em CH₂Cl₂ como solvente, na presença de Et₃N como base e BF₃·OEt₂, à temperatura ambiente em 5h. Com isso, foi possível obter os compostos desejados com rendimentos de 41 – 81 % de rendimento (Esquema 15), que foram caracterizados por espectrometria de massas (EI-MS), RMN de ¹H e ¹³C {¹H}, além de serem realizados testes de estabilidade térmica e fotoquímica, absorção UV, propriedades de fotoluminescência e eletroquímica, e ainda um estudo computacional.

Esquema 15.



i = BF₃·OEt₂, Et₃N, CH₂Cl₂, t.a, 5h

R = H, OCH₃, Cl, COOEt, NMe₂

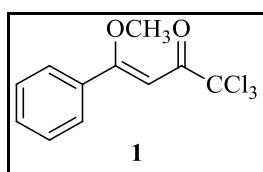
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas a numeração e a nomenclatura dos compostos, bem como, discutidos os resultados e análises obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados referentes a síntese e identificação dos compostos sintetizados. A identificação dos compostos foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, ^{11}B , ^{19}F , cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). Na sequência serão apresentados os resultados dos testes fotofísicos para as moléculas em estudo.

3.1 Numeração e Nomenclatura dos Compostos

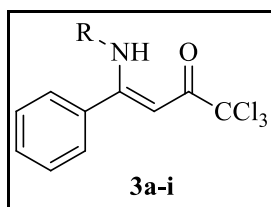
A numeração dos compostos adotada neste trabalho e a nomenclatura segundo a IUPAC estão representadas nas Tabelas 1 - 3.

Tabela 1 – Numeração e Nomenclatura do Composto 1



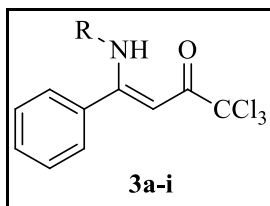
Composto	Nomenclatura
1	(Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona

Tabela 2 – Numeração e Nomenclatura do Composto 3a-i



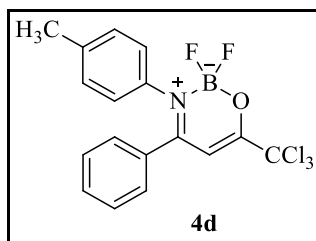
Composto	R	Nomenclatura
3 ^a	<i>i</i> -Pr	(Z)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona
3 ^b	<i>n</i> -Bu	(Z)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona
3 ^c	C ₆ H ₅	(Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona
3 ^d	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	(Z)-1,1,1-tricloro-4-(<i>p</i> -toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona

Tabela 2 continuação – Numeração e Nomenclatura do Composto **3a-i**



Composto	R	Nomenclatura
3e	4- OCH ₃ - C ₆ H ₄	(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metoxifenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona
3f	4-Br-C ₆ H ₄	(Z)-4-((4-bromofenil)amino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona
3g	4-F-C ₆ H ₄	(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona
3h	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona
3i	2-Naftil	(Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona

Tabela 3 – Numeração e Nomenclatura do Composto **4d**



Composto	R	Nomenclatura
4d	CH ₃	6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(<i>p</i> -toluil)-2 <i>H</i> -1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide

3.2 Síntese do 1,3-dieletrófilo (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (1)

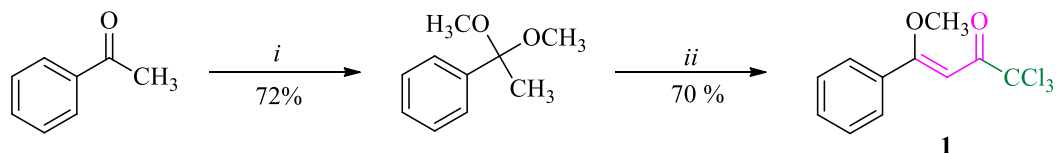
O composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**) é obtido a partir de reações de acetalização e acilação, respectivamente, da cetona apropriada, neste caso a acetofenona. Os procedimentos envolvem inicialmente a síntese do acetal, conforme já é descrito na literatura,²⁶ a qual emprega a reação em um sistema flambado equipado com balão de 100 mL e tubo secante, contendo a acetofenona com ortoformiato de trimetila, com equivalência de 1:1, e quantidades catalíticas de ácido *p*-toluenossulfônico em CH₃OH anidro, à t.a. (25°C), em repouso por 24 h.

Após o termino da reação o produto é seco com Na₂CO₃, filtrado e evaporado o solvente e então destilado a pressão reduzida, resultando em um óleo transparente com 72% de rendimento.

A partir do acetal derivado da acetofenona realiza-se sua acilação, conforme metodologias já descritas na literatura,²⁹ em um sistema flambado equipado com balão de duas bocas de 250 mL com agitador magnético, condensador de refluxo e tubo secante. Adiciona-se ao agente acilante cloreto de tricloroacetila e CHCl₃ anidro como solvente da reação, em banho de gelo, uma mistura do acetal com a piridina, base da reação.

Após a reação permanece à temperatura de refluxo por 24 h, resultando no produto desejado (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**), conforme Esquema 16. O produto foi extraído em água ácida (HCl 10%) e CHCl₃, seco com CaCO₃, evaporado o solvente a pressão reduzida, obtendo-se assim o produto na forma de um sólido. A purificação foi realizada através de recristalização em CH₃OH, aquecendo-se inicialmente para dissolver todo o sólido e após resfriado a t.a., resultando-se assim em um sólido cristalino branco com 70% de rendimento.

Esquema 16.



i = *p*-CH₃C₆H₄SO₃H, HC(OCH₃)₃, CH₃OH.

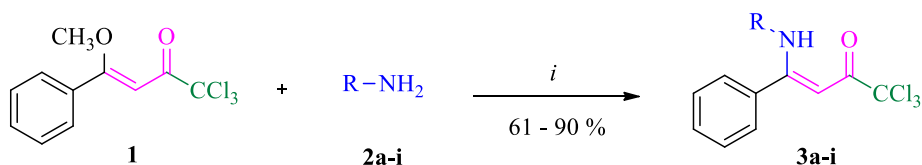
ii = CCl₃COCl, piridina, CHCl₃ anidro, 61 °C, 24 h

3.3 Síntese das (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a-i)

A síntese de uma série inédita de (Z)- 4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3a-i**), compreende o primeiro objetivo e tem como base duas metodologias descritas na literatura pelo grupo NUQUIMHE. Inicialmente em 2002, Bonacorso e col. descreveram a síntese de β -enaminocetonas trialometil substituídas derivadas de *o*-fenilenodiamina sob refluxo de etanol por 3 horas e 2-aminofenol à t.a. em CH₂Cl₂ por 2 horas.³⁸ Em 2007, Martins e col. desenvolveram uma metodologia sem solvente, porém salientando-se, que apenas vinilcetonas e aminas líquidas foram utilizadas para a síntese de β -enaminocetonas trialometil substituídas.³⁹

Tendo como base esses trabalhos, adaptou-se a reação, utilizando etanol sob refluxo como solvente, porém em um tempo reacional maior (24 h). A reação envolveu uma adição/eliminação no carbono- β de (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**) empregando diferentes alquil e aril aminas comerciais (**2a-i**). (Esquema 17)

Esquema 17.



i = EtOH, refluxo, 24 h;

3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2-Naftil

Assim, através da metodologia modificada foi possível obter uma série de nove β -enaminocetonas triclorometil substituídas com uma variação de rendimentos de 61 – 90%. A reação procedeu-se em um balão de duas bocas de 50 mL com agitação magnética e condensador de refluxo. Inicialmente solubilizou-se 1,0 equivalente de (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (**1**) em etanol 20 ml e em seguida adicionou-se em uma única vez, 1,5 equivalentes de amina (**2a-i**). A reação foi elevada a temperatura de refluxo do solvente (78-80 °C) e acompanhada por CCD. Desta forma, após 24 horas de refluxo, os produtos desejados **3a-i** puderam ser facilmente isolados em elevado grau de pureza, através de uma simples recristalização no próprio meio reacional.

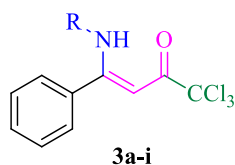
Comparando com a metodologia utilizada por Bonacorso e col. em 2002³⁸ e devido à *o*-fenilenodiamina e o 2-aminofenol serem mais nucleofílicos do que as aminas utilizadas neste trabalho, necessitou-se de um maior tempo reacional de refluxo de etanol. Porém, a metodologia de 2007³⁹ publicada por Martins e col., mostrou que a reação proposta neste trabalho de TCC, não pode ser realizada sem solvente devido ao composto **1** e a grande maioria das aminas usadas (**2a-i**) serem sólidas.

Após o término da reação, os produtos foram isolados do meio reacional por recristalização no próprio solvente reacional (etanol), conduzindo a obtenção de sólidos cristalinos amarelos e estáveis ao ar. Como uma exceção, o composto **3b** (derivado da *n*-butilamina), apresentou-se na forma de um óleo marrom com alto grau de viscosidade. Na tabela 4 a seguir, podemos observar os rendimentos, as propriedades físicas, fórmulas moleculares e os pesos moleculares dos compostos sintetizados **3a-i**. Vale ressaltar que com exceção do composto **3c**, já descrito previamente na literatura,²³ e obtido de outros substratos em rendimento inferior (51%) ao obtido através da metodologia descrita no presente trabalho de TCC (76%), todos os outros compostos sintetizados são inéditos na literatura.

Na tabela 4, os compostos **3a-b** são as β -enaminocetonas derivadas das aminas alquílicas. Observa-se na tabela 4 que houve uma diferença significativa entre os rendimentos; 61% para o **3a** (R = *i*-Pr) e 90% para o **3b** (R = *n*-Bu), que pode estar relacionada ao maior efeito estérico do grupo isopropila (carbono secundário) da amina (**2a**) em relação ao substituinte *n*-butila (carbono primário), dificultando assim mais a aproximação do nitrogênio da amina de **2a** ao carbono β da vinilcetona (**1**) em comparação com o nitrogênio de **2b**.

Considerando os compostos **3c-i**, os que apresentam maiores rendimentos são aqueles que possuem substituintes doadores de elétrons quando comparados com o composto **3c** (R = C₆H₅), o qual apresenta "H" como substituinte. Pode-se ainda observar que o composto **3h** (R = 4-NO₂-C₆H₄) apresentou o menor rendimento, podendo ser explicado devido ao efeito fortemente retirador de elétrons pelo grupamento *p*-nitro (efeito -M).

Tabela 4 – Propriedades físicas, fórmula molecular, peso molecular e rendimento dos compostos (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (**3a-i**)



Comp.	R	Rend. ^[a] (%)	P.F. (°C)	Fórmula	HRMS ^[b] (ESI)
				Molecular (g/mol)	[M+H] Cal./Exp.
3a	<i>i</i> -Pr	61	84–87	C ₁₃ H ₁₄ Cl ₃ NO (306,61)	-
3b	<i>n</i> -Bu	90	Óleo	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ NO (320,64)	-
3c	C ₆ H ₅	76	123–124	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₃ NO (340,63)	340,0057 340,069
3d	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	85	112–113	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₃ NO (354,65)	354,0214 354,0226
3e	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	88	144–145	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₃ NO ₂ (370,65)	370,0163 370,0173
3f	4-Br-C ₆ H ₄	80	142– 44	C ₁₆ H ₁₁ BrCl ₃ NO (419,52)	417,9162 419,9142
3g	4-F-C ₆ H ₄	87	115–116	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ FNO (358,62)	357,9963 357,9979
3h	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	65	107–109	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ (385,62)	-
3i	2-Naftil	85	149–151	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₃ NO (390,69)	-

^[a] Rendimentos dos produtos após purificação. ^[b] HRMS realizados de apenas alguns compostos para auxiliar na comprovação da formação dos produtos.

3.3.1 Identificação espectroscópica via RMN de (Z)-4-(alquil/arilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i)

As β -enaminocetonas triclorometil substituídas (**3a-i**) foram identificadas espectroscopicamente com base nos dados de espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C {H}, os espectros foram registrados em CDCl_3 utilizando TMS como referência interna. A atribuição dos sinais dos compostos foi realizada com base em compostos análogos já descritos na literatura.^{38,39} A título de exemplo serão apresentados os dados espectroscópicos assim como a atribuição dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C {H} do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamina)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**). Os demais compostos sintetizados apresentaram o mesmo padrão de sinais, com pequenas variações de deslocamento químico, conforme os respectivos substituintes.

No espectro de RMN de ^1H , registrado em CDCl_3 a 400,13 MHz (Figura 5), podemos observar na região de 12,04 ppm um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao átomo de N (NH). Um sinal na forma de multipeto na região de 7,42 – 7,32 ppm referente a cinco hidrogênios aromáticos. Na região de 6,95 ppm um sinal na forma de duplete com constante de acoplamento $J = 8,2$ Hz referente a dois hidrogênios aromáticos. Em 6,70 ppm um sinal na forma de duplete com constante de acoplamento $J = 8,3$ Hz referente a dois hidrogênios aromáticos. Na região de 6,02 ppm um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao carbono 3 característico. Na região de 2,25 ppm um simpleto referente aos três hidrogênios da metila.

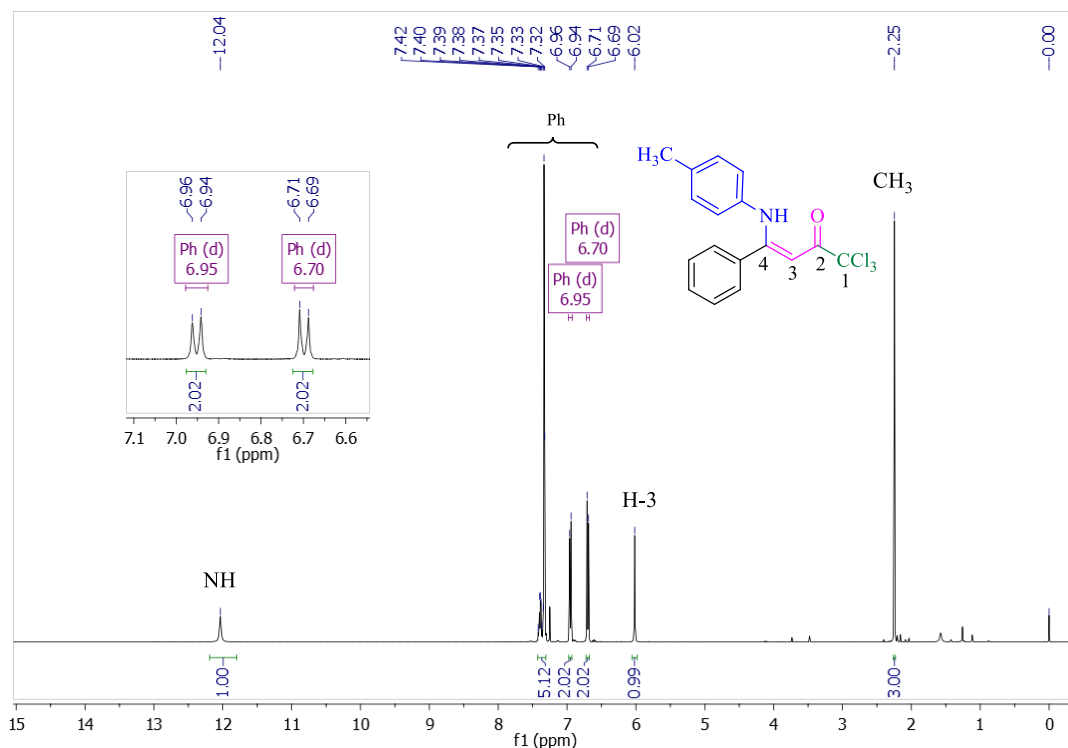


Figura 5. Espectro de RMN ¹H a 400,13 MHz de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**), registrado em CDCl₃.

O espectro de RMN ¹³C {H}, registrado em CDCl₃ a 100,61 MHz, para o composto **3d** (Figura 6) mostra um sinal em 181,52 ppm referente ao carbono carbonílico. O carbono vinílico C-4 apresenta um sinal na região de 165,78 ppm. Os carbonos referentes aos anéis aromáticos apresentam sinais nas regiões de 135,65, 135,40, 134,71, 130,31, 129,54, 128,65, 128,37. O carbono C-1 mostra um sinal em 97,0 ppm (CCl₃). O carbono vinílico C-3 apresenta deslocamento químico de 90,42 ppm. O carbono referente à metila mostra um sinal em 20, 81 ppm.

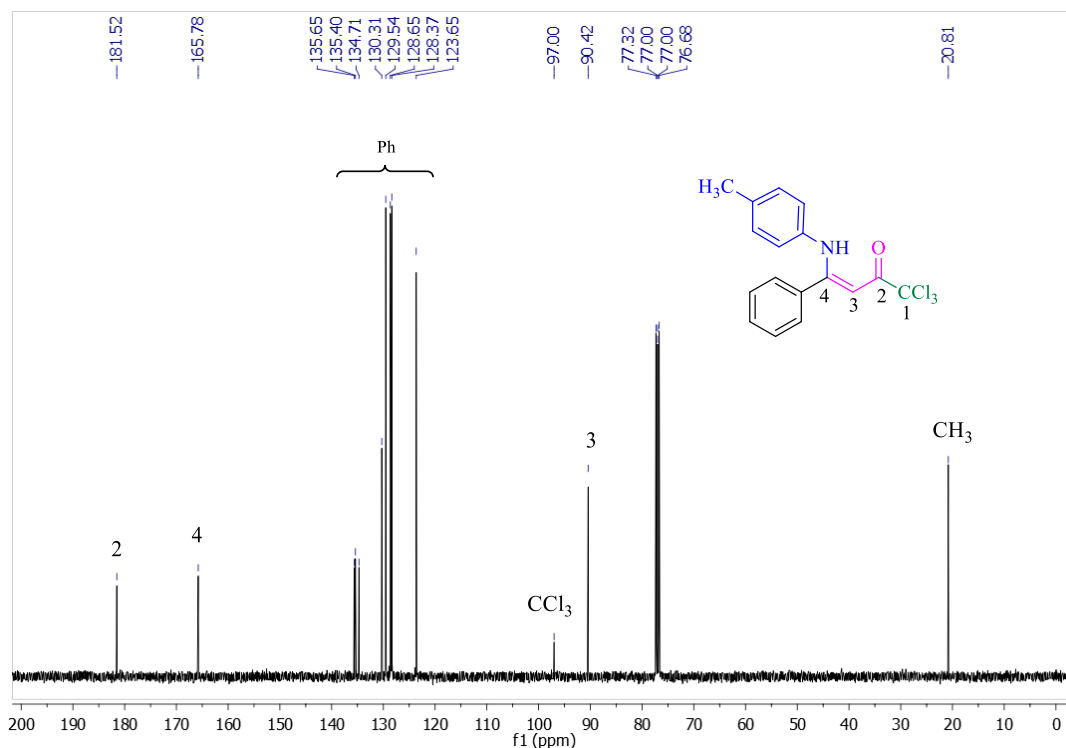


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C {H} a 100,61 MHz de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**), registrado em CDCl_3 .

3.3.2 Espectrometria de massas para (*Z*)-4-(alquil/arilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (**3a-i**)

Os espectros de massas, obtido através cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), dos compostos **3a-i**, apresentam uma série de fragmentos ionizados, utilizando uma energia de 70 eV. Como exemplo, apresenta-se na Figura 7 o espectro de massas do composto **3d**. O pico de m/z 353 é referente ao íon molecular. Observa-se também um fragmento com m/z 318 referente à perda da massa de um átomo de cloro. Podemos observar um fragmento de m/z 236 resultante da perda da massa do substituinte CCl_3 . O pico de m/z 193 resultante da perda da massa de um fragmento CHCOCCl_3 . O espectro de massas ainda mostra o pico de m/z 91 referente ao fragmento da 4- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$. Os principais fragmentos são sugeridos no Esquema 18.

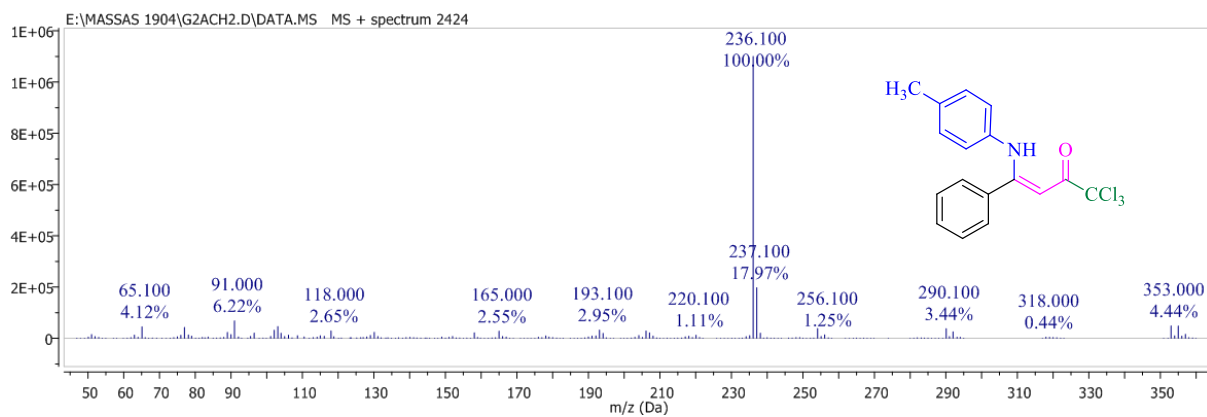
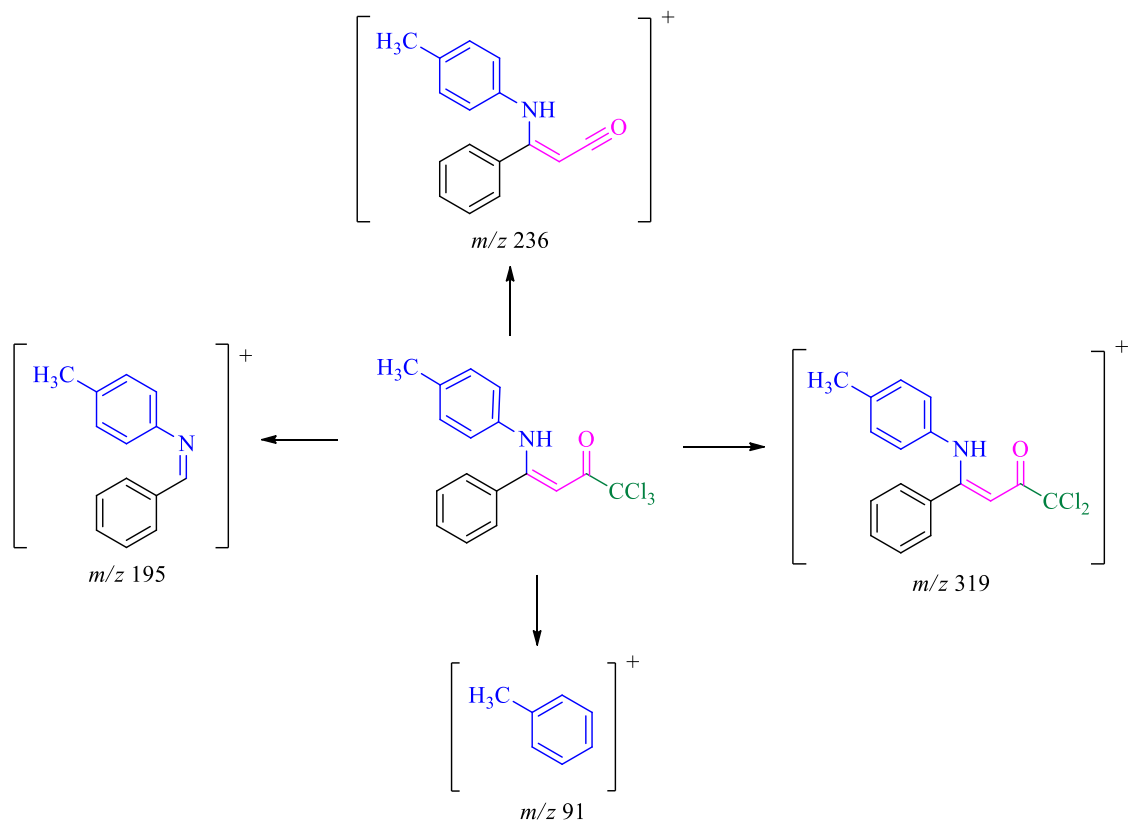


Figura 7. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**).

Esquema 18.



3.3.3 Análise por difração de Raio-X do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g)

A configuração das enaminoxonas pode ser facilmente distinguida por RMN ^1H . Assim, o composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**) apresentou deslocamento químico para o hidrogênio do grupo NH em 11,95 ppm, o qual sugere que este apresenta configuração Z devido ao fato de existir uma estabilização intramolecular de hidrogênio N-H...O=C que leva o próton do grupo amino a se apresentar na região de 9 – 13 ppm.

Desta forma, com o objetivo de elucidar a configuração apresentada pela série de compostos e confirmar os dados adquiridos pelas técnicas de RMN, foi realizada difração de Raios-X de um monocristal obtido para o composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**). Estes monocristais foram obtidos através da cristalização utilizando EtOH, o que possibilitou a aquisição dos dados cristalográfico do composto e a elucidação estrutural do mesmo. Através dos dados obtidos, foi possível confirmar a configuração Z para os compostos enamino cetônicos **3** conforme pode-se verificar no ORTEP apresentado na Figura 8.

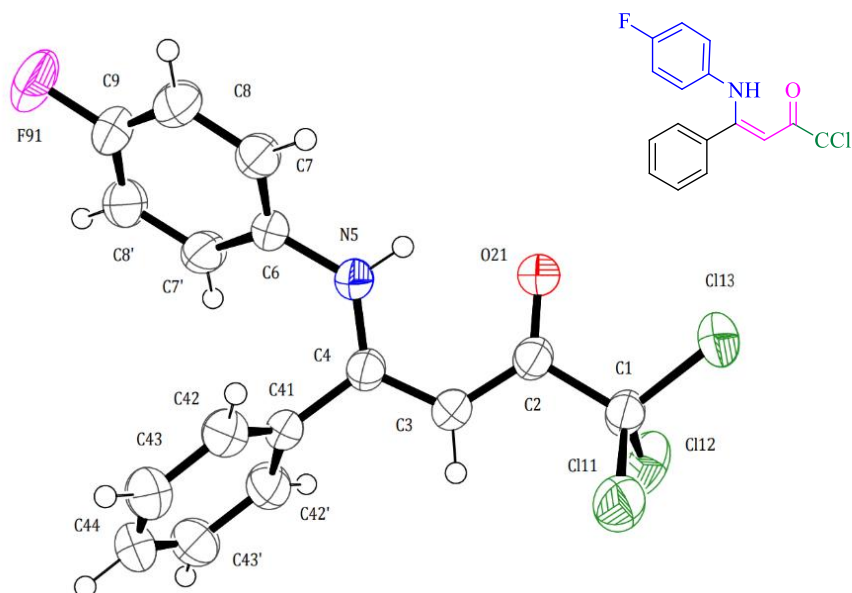
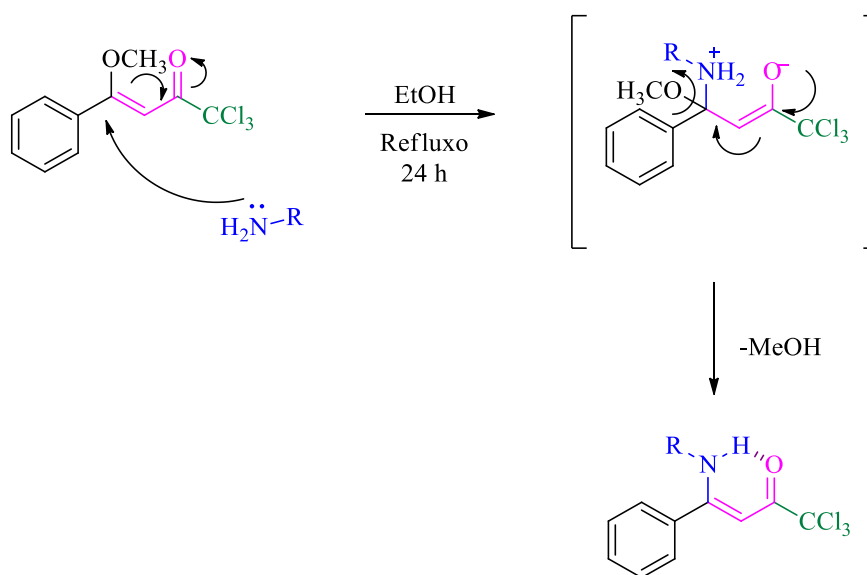


Figura 8. ORTEP obtido a partir do monocristal da estrutura do (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**) (CCDC 1810806)

3.3.4 Mecanismo proposto para a síntese das (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i)

Para propor um mecanismo de formação das (Z)-4-[(aril/alquil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-onas (3a-i) baseou-se no trabalho descrito por Martins e col. em 2007.³⁹ A diferença de reatividade entre o carbono carbonílico e o carbono β , sendo o carbono β o mais reativo devido ao efeito retirador de elétron proporcionado pelo grupo CCl_3 é bem estabelecida e conhecida. Sendo assim o mecanismo segue uma reação de adição-eliminação, onde inicialmente, os pares de elétrons do NH_2 presentes na amina atacam o carbono eletrofílico mais reativo (C-4) da vinil cetona triclorometil substituída, levando a eliminação do grupamento alcóxi (OCH_3) sob a forma de metanol, o que leva a formação das enaminonas, conforme mecanismo ilustrado no Esquema 19.

Esquema 19.



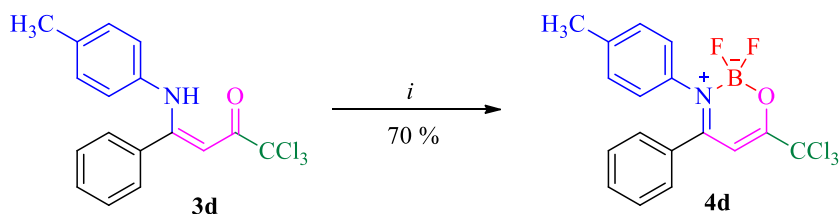
3.4 Síntese dos 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluila)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d).

As enaminonas (N-C=C-C=O) são descritas na literatura como blocos precursores para a síntese de compostos contendo sistemas heterocíclicos, tendo isso em vista e que as mesmas são também utilizadas para a síntese de compostos flúor-organoboro, a β -enaminocetona triclorometil substituída (**3d**) obtida foi testada como bloco precursor para a síntese de um novo composto flúor-organoboro triclorometil substituído, avaliando sua reatividade frente a $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Desta forma, realizou-se uma reação teste utilizando 1 mmol de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluila)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**), dissolvidos em 20 mL de CHCl_3 anidro, para 1 mL de Et_3N anidra e 1 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, em relação molar de 1:7:8 respectivamente. Com a adição de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ocorre liberação de calor e ao voltar a temperatura ambiente, eleva-se o sistema a temperatura de refluxo do solvente por 18 h (Esquema 20). Após o termino da reação, realiza-se extração 3 vezes com água destilada e CHCl_3 , seca-se a fase orgânica com Na_2SO_4 e após a evaporação do solvente, se obtém o produto puro (**4d**) por cristalização em etanol.

Na Tabela 5 podemos observar o rendimento, a propriedade física, fórmula molecular e o peso molecular do composto sintetizado. Realizou-se as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) para o composto 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluila)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), entretanto não se obteve resultados satisfatórios, uma vez que não foi possível encontrar o íon molecular.

Esquema 20.



$i = \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2, \text{Et}_3\text{N}, \text{CHCl}_3, \text{refluxo}, 18 \text{ h.}$

Tabela 5 – Propriedades físicas, fórmula molecular, peso molecular e rendimento do composto 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**).

Comp.	R	Rend (%)	P.F. (°C)	Fórmula Molecular (g/mol)
4d	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70	173–175	C ₁₇ H ₁₃ BCl ₃ F ₂ NO (402,45)

3.4.1 Identificação espectroscópica do composto 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**).

O composto **4d** foi identificado espectroscopicamente com base nos dados de espectroscopia de RMN de ¹H, ¹³C {H}, ¹⁹F e ¹¹B, os espectros foram registrados em CDCl₃ utilizando TMS como referência interna.

No espectro de RMN de ¹H, em CDCl₃ a 600 MHz (Figura 9), podemos observar região de 7,39 ppm um tripleto com constante de acoplamento 7,4 Hz referente a um hidrogênio aromático. Pode-se observar outro tripleto na região de 7,31 ppm com constante de acoplamento de 7,7 Hz referente a dois hidrogênios aromáticos. Um duplete na região de 7,23 ppm com constante de acoplamento de 7,7 Hz referente a dois hidrogênios aromáticos. Um quarteto na região de 7,04 ppm com constante de acoplamento de 8,4 Hz referente a quatro hidrogênios aromáticos. Na região de 6,58 ppm um simpleto referente ao hidrogênio vinílico (H – 5). Na região de 2,28 ppm um simpleto referente aos três hidrogênios da metila.

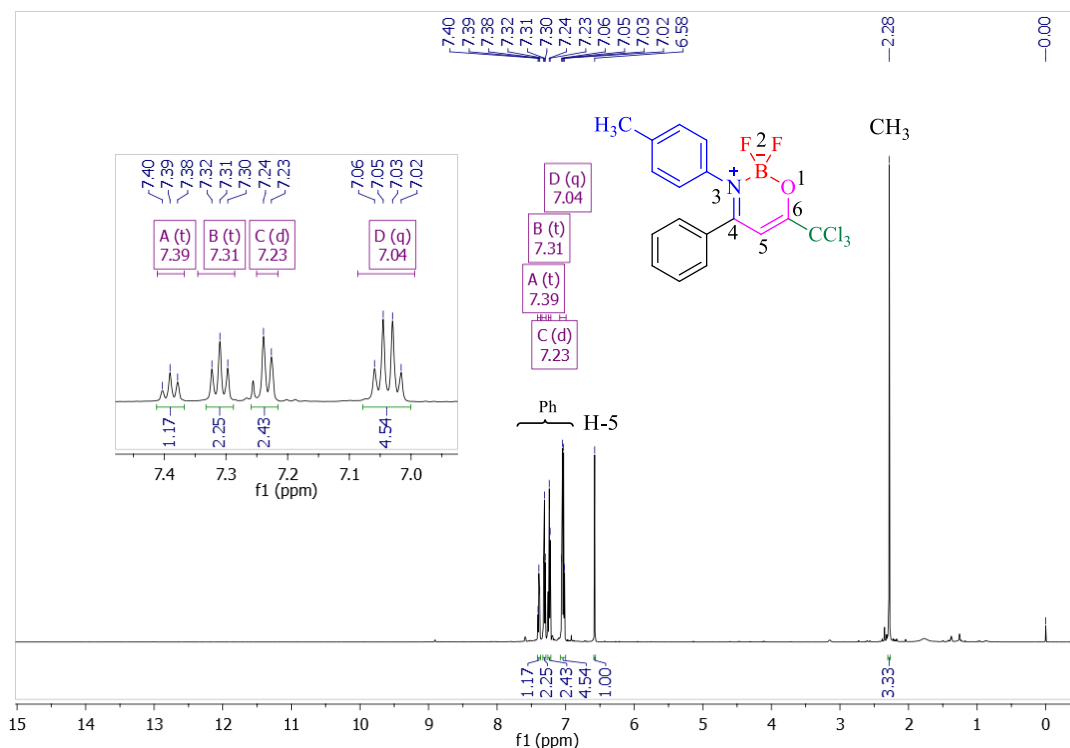


Figura 9. Espectro de RMN ¹H a 600 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), registrado em CDCl₃.

O espectro de RMN ¹³C {¹H}, em CDCl₃ a 100,61 MHz o composto **4d** (Figura 10) mostra um sinal em 172,0 ppm referente ao carbono 4. O sinal referente ao carbono 6 em 167,7 ppm. Os demais carbonos referentes aos anéis aromáticos apresentam sinais entre as regiões de 138,3, 137,1, 133,7, 131,4, 129,6, 128,7, 128,6, 126,1 ppm. O carbono vinílico (C – 5) apresenta sinal na região de 96,3 ppm. Em 91,87 ppm o sinal referente ao carbono CCl₃. Em 21,03 ppm o sinal característico referente a metila.

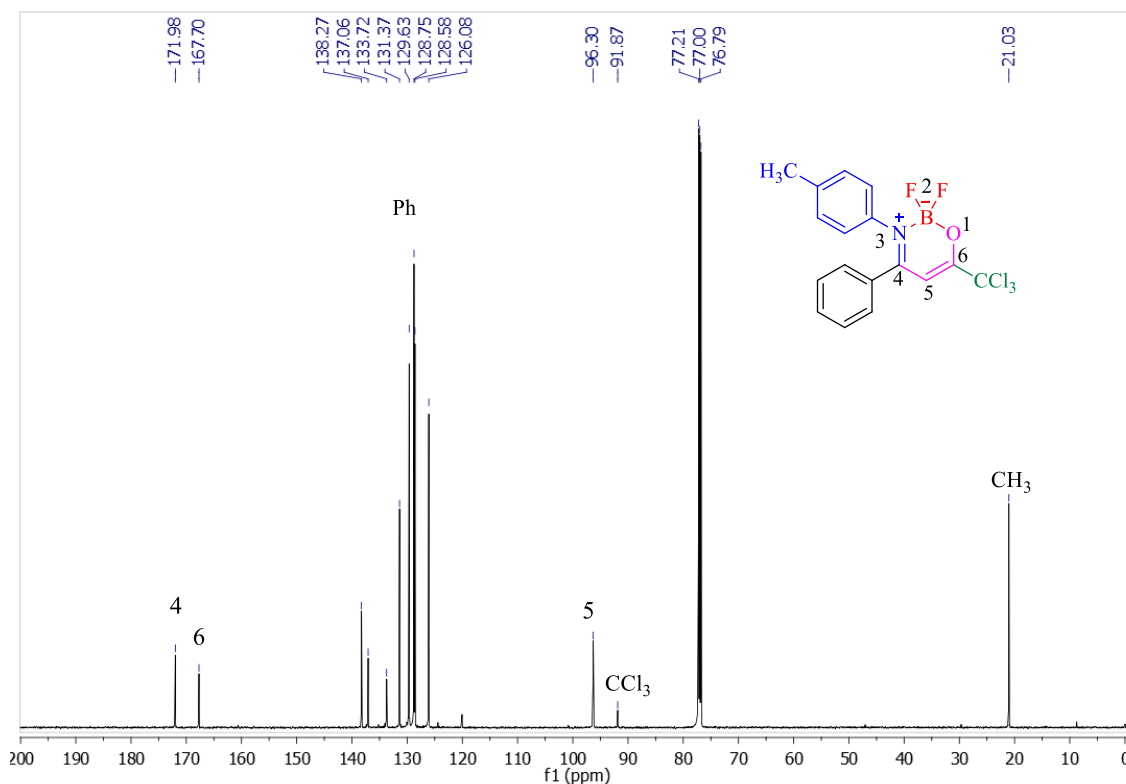


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C {H} a 151 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**).

No espectro de ^{19}F em CDCl_3 a 565 MHz, para o composto **4d** (Figura 11) podemos observar um sinal na forma de um multipeto referente ao BF_2 na região de -133,87 ppm com constante de acoplamento de 25,2 Hz e 9,9 Hz. Além do espectro de RMN de ^{19}F , também foi realizado o RMN de ^{11}B em CDCl_3 a 193 MHz, e neste espectro foi observado um sinal na forma de um tripleto com constante de acoplamento 12,4 Hz na região de 1,31 ppm, conforme Figura 12. Os deslocamentos químicos observados para os sinais de ^{19}F e ^{11}B ficaram dentro de uma faixa próxima aos observados em moléculas semelhantes encontradas na literatura.⁴²

⁴² Bonacorso, H. G.; Calheiro, T. P.; Iglesias, B. A.; Berni, I. R. C.; Júnior, E. N. S.; Rocha, J. B. T.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron*, **2016**, *57*, 5017.

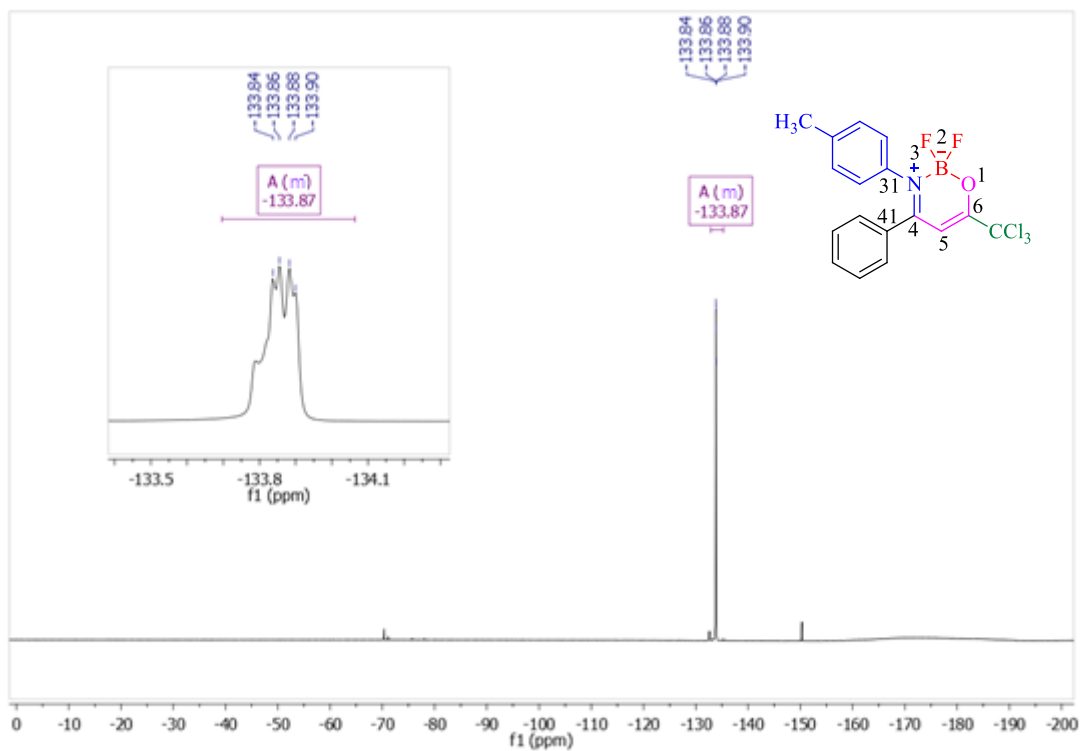


Figura 11. Espectro de RMN ^{19}F a 565 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CDCl_3 .

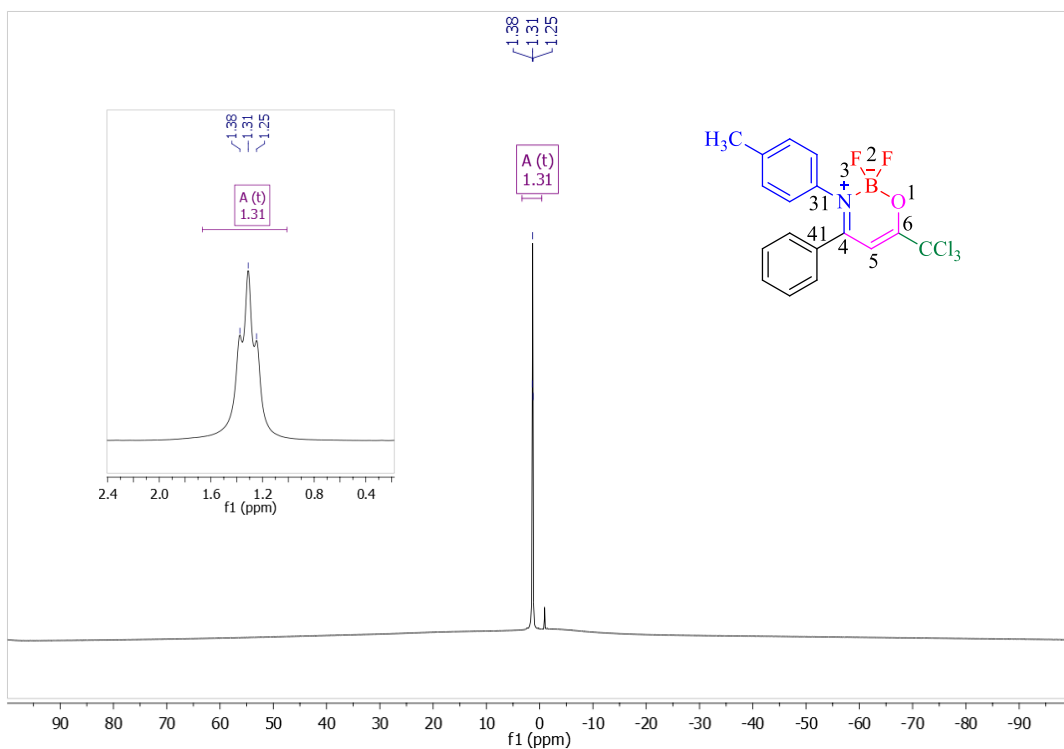


Figura 12. Espectro de RMN ^{11}B a 193 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CDCl_3 .

3.5 Propriedades fotofísicas de interesse de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**).

Nos últimos anos, estudos envolvendo fotoluminescência de compostos flúor-organoboro estão sendo cada vez mais desenvolvidos.^{3,15} Isso se deve as características fluorescentes, de emissões que vão desde a região do azul até próximo ao infravermelho atribuídas a este sistema, que resultam em diversas aplicabilidades, por exemplo, como corantes fluorescentes, corantes a laser, foto-sensibilizadores.^{7,8,9}

Com isso, devido aos estudos relatados na literatura explorando as propriedades luminescentes de compostos flúor-organoboro, foram analisadas as propriedades fotofísicas de interesse para o composto 2,2-diflúor-4-fenil-3-(*p*-toluil)-6-(triclorometil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-2-ium-3uide (**4d**) em comparação com a β -enaminocetona precursora (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**).

Para avaliar as propriedades fotofísicas dos compostos, as propriedades de absorvância (A) e emissão fluorescente foram obtidas. Inicialmente, foram medidos os dados de absorvância dos compostos **3d** e **4d**, utilizando clorofórmio como solvente, o que possibilitou a obtenção do espectro UV-vis, conforme Figura 13, o espectro de absorção apresenta transições eletrônicas na região do ultravioleta, na faixa de 250 – 450 nm, para ambos os compostos.

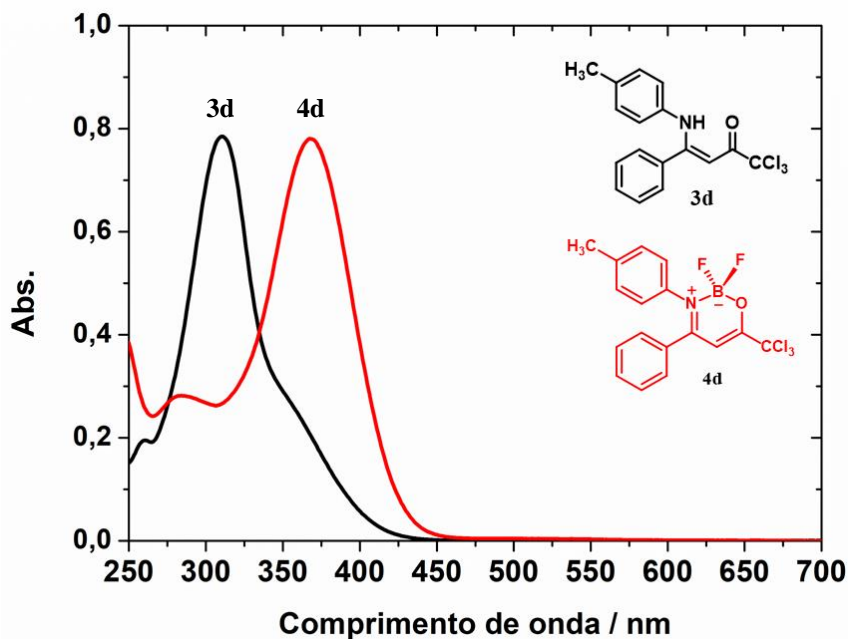


Figura 13. Espectro de absorção UV-vis de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**) e 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl_3 .

Na realização dos espectros de emissão fluorescente realizado para os compostos **3d** e **4d** em clorofórmio, a β -enaminocetona (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**) não apresentou fluorescência e o composto 2,2-diflúor-4-fenil-3-(*p*-toluil)-6-(triclorometil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-2-ium-3uide (**4d**), conforme Figura 14, fluoresce a uma intensidade muito baixa, ou seja, próximo ao ruído. O resultado de fluorescência obtido para o composto **4d** pode estar relacionado com a presença do grupo CCl_3 , que é retirador de elétrons, na molécula e/ou a pouca conjugação dos elétrons do anel flúor-organoboro.

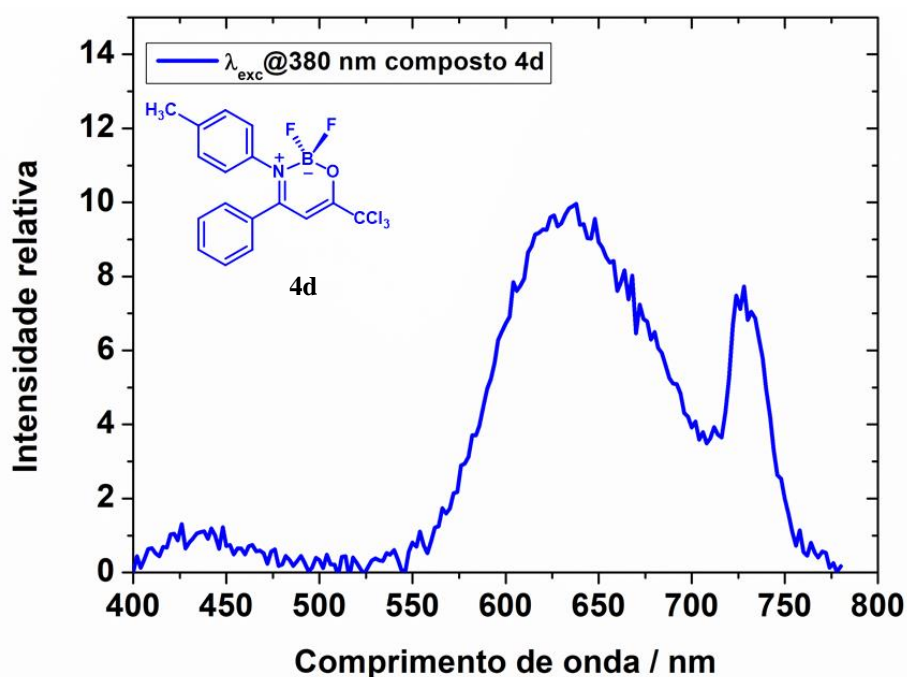


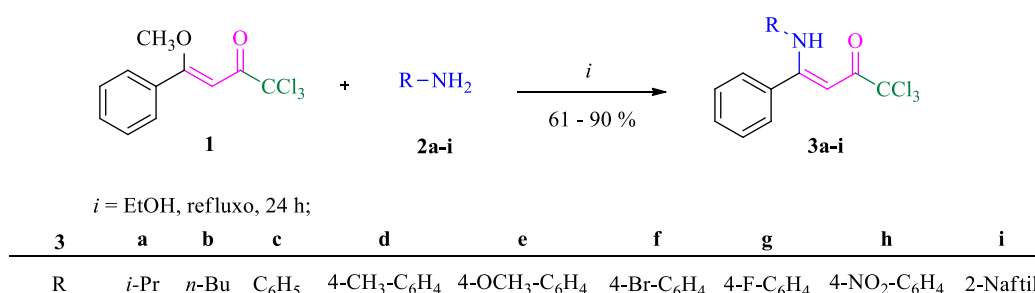
Figura 14. Espectro de fluorescência do 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos objetivos propostos e os resultados obtidos, pode-se concluir que:

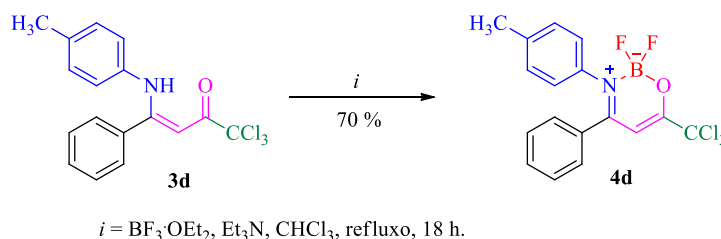
✓ Foi possível realizar a síntese e elucidação estrutural de uma série inédita de nove exemplos de β -enaminocetonas triclorometil substituídas (**3a-i**) em rendimentos de 65 – 90%, a partir das técnicas já descritas pelo grupo NUQUIMHE em rendimentos de moderados a excelentes, que estão dentro da faixa descrita na literatura. (Esquema 21).

Esquema 21.



✓ Estudando uma possível aplicabilidade sintética das β -enaminocetonas triclorometil substituídas (**3a-i**), foi possível realizar a síntese, caracterização por RMN de ¹H, ¹³C {¹H}, ¹⁹F e ¹¹B de um novo composto flúor-organoboro (**4d**, com 70% de rendimento, a partir da β -enaminocetona **3d** (Esquema 22).

Esquema 22.



✓ Após a síntese das β -enaminocetonas triclorometil substituídas (**3a-i**) e do composto flúor-organoboro (**4d**) realizou-se um estudo fotofísico inicial. Pode-se constatar que os compostos absorvem na região do ultravioleta, e em relação à emissão fluorescente, a enaminona (**3d**) não fluoresce e o composto flúor-organoboro (**4d**) fluorescente em uma intensidade muito baixa, quase no ruído, podendo estar relacionado com a presença do CCl₃ na molécula e/ou a pouca conjugação dos elétrons do anel flúor-organoboro.

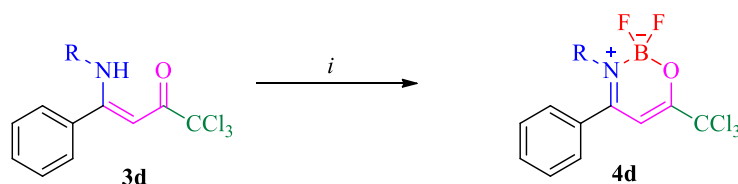
5 PROGNÓSTICOS

Com base nos objetivos desse trabalho e nos resultados obtidos, tem-se como prognóstico:

✓ Finalizar a série dos compostos flúor-organoboro (**4**), promovendo a variação dos grupos substituintes R, bem como realizar as suas respectivas caracterizações com estudo de RMN de ^1H , ^{13}C { ^1H }, ^{19}F e ^{11}B , assim como efetuar testes fotofísicos destes compostos (Esquema 23).

✓ Redigir uma publicação internacional abordando síntese e estudo das propriedades fotofísicas das séries de compostos **3** e **4**, a partir dos resultados completos.

Esquema 23.



$i = \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2, \text{Et}_3\text{N}, \text{CHCl}_3, \text{refluxo}, 18 \text{ h.}$

3	a	b	c	e	f	g	h	i
R	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	C ₆ H ₅	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2-Naftil

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Reagentes e Solventes utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados reagentes e solventes com qualidade técnica ou P.A., e/ou foram purificados segundo metodologias usuais de laboratório. A seguir estão descritos os reagentes e solventes utilizados.

6.2.6 Reagentes

(1,1-dimetoxietil)benzeno (acetal sintetizado e purificado)²⁴; 1,1,1-Tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (vinil cetona sintetizada e purificada)²⁶; Acetofenona; Ácido 4-toluenossulfônico hidratado; Anilina; Cloreto de tricloroacetila; Carbonato de sódio anidro; Butilamina; Isopropilamina; Ortoformiato de trimetila; Sulfato de sódio anidro; Trietilamina; Triflúorboroeterato; 4-Metoxianilina; 4-Bromoanilina; 4-Flúoranilina; 4-Nitroanilina; 2-Naftilamina; *p*-Toluidina.

6.1.2 Solventes

Água destilada; Álcool Etilico absoluto P.A.; Álcool Metílico destilado sob magnésio e iodo; Metanol P.A.; Acetonitrila; Clorofórmio P.A.; Clorofórmio destilado sob P₂O₅; Piridina destilada sob-hidróxido de potássio; Clorofórmio deuterado; Diclorometano; Tetrametilsilano.

6.2 Aparelhos Utilizados

6.2.1 Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C {¹H}, ¹⁹F, ¹¹B, foram registrados em um espectrômetro BRUKER DPX-400 e/ou BRUKER AVANCE III DPX-600, realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – Lab. RMN, anexo ao prédio 18 e Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas – NAPO, prédio 15 ambos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil.

Os dados de ¹H, ¹³C {¹H}, ¹⁹F, ¹¹B, registrados no aparelho BRUKER DPX-400 ou BRUKER AVANCE III DPX-600, foram obtidos em tubos de 5 mm na temperatura de 298 –

323 K, em clorofórmio deuterado (CDCl_3) utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

6.2.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho digital MQAPF-302, marca Micro Química Equipamentos Ltda e não estão corrigidos.

6.2.3 Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas em um Cromatógrafo a gás HP 6890, acoplado a um espectrômetro de Massas HP 5973 (CG/MS), com Injetor automático HP 6890 Coluna HP-5MS (Crosslinked 5% de PH ME Siloxane). As condições utilizadas foram as seguintes: temperatura máxima de 325 °C (30 m x 0.32 mm, 0,25 μm); fluxo de gás Hélio de 2 mL/min, pressão de 5,05 psi; temperatura do injetor 250 °C; seringa de 10 μL , com injeção de 1 μL ; temperatura inicial do forno de 70 °C por 1 min e após aquecimento de 12 °C por min até 280 °C, realizadas no prédio 15 do NAPO da Universidade Federal de Santa Maria, RS.

Para a fragmentação dos compostos, foi utilizado impacto de elétrons de 70 eV no espectrômetro de massas.

6.2.4 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X dos compostos foi realizada em monocristal em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área Bruker Kappa APEX-II CCD 3 kW Sealed Tube System, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) instalado no Departamento de Química da UFSM. A solução e o refinamento das estruturas foram feitos utilizando o pacote de programas SHELXS-97. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento, baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram, então, localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. As projeções gráficas foram construídas utilizando-se o programa *Ortep3 for Windows*.

6.2.5 Espectroscopia UV-vis e fluorescência

Espectros de absorção eletrônica UV-vis foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu UV2600, usando CHCl_3 como solvente.

Os espectros de fluorescência de emissão das amostras em soluções de CHCl_3 foram medidos utilizando um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary 50 Eclipse (emissão; ranhura 5,0 mm) e foram corrigidos de acordo com as instruções do fabricante.

6.2.6 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS)

Os espectros de massa foram obtidos para todos os compostos num espectrômetro de massa LTQ Orbitrap Discovery (Thermo Fisher Scientific). Este sistema híbrido atende o espectrômetro de massa de captura de íon linear LTQ XL e um analisador de massa Orbitrap. Os experimentos foram realizados via infusão direta da amostra (fluxo: 10 μL / min) no modo íon positivo, utilizando ionização por eletropulverização. Os cálculos de composição elementar para comparação foram executados usando a ferramenta específica incluída no módulo Qual Browser do software Xcalibur (Thermo Fisher Scientific, versão 2.0.7).

6.3 Procedimentos Experimentais Sintéticos

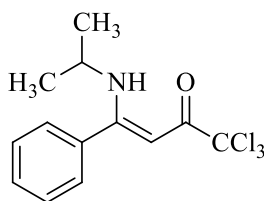
6.3.1 Síntese do (Z)-1,1,1-Tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (1)

As reações de acetalização e acilação foram realizadas através das técnicas estabelecidas pelo grupo NUQUIMHE e já descritas na literatura.^{24,26}

6.3.2 Síntese das (Z)-4-[(alquil/aril)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a-i)

Em um balão de 50 mL de duas bocas, contendo 5 mmols de (Z)-1,1,1-tricloro-4-metóxi-4-fenilbut-3-en-2-ona (1) em 20 mL de etanol P.A, foi adicionado 7,5 mmols (1,5 equivalentes) de (alquil ou aril)-amina (2a-i) de uma única vez. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 24 horas à temperatura de refluxo. Após o término da reação, e ao retornar a temperatura ambiente, formou-se um precipitado que foi filtrado a vácuo e lavado com etanol gelado. Os produtos foram obtidos puros após recristalização em etanol.

(Z)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3a):

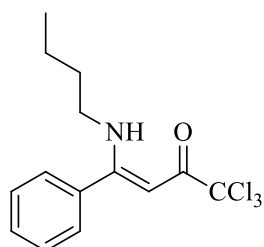


Sólido marrom, rendimento 61%, p.f. 84 – 87 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 10,65 (s, 1 H, NH); 7,50 – 7,45 (m, 3 H, Ph); 7,38 – 7,36 (m, 2 H, Ph); 5,68 (s, 1 H, vinílico); 3,77 – 3,65 (m, 1 H, C–H); 1,23 (s, 3 H, CH₃); 1,21 (s, 3 H, CH₃).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 180,48 (C-2); 169,15 (C4); 134,87 (Ph); 129,98 (Ph); 128,74 (Ph); 127,13 (Ph); 97,21 (CCl₃); 87,32 (C3); 46,85 (CH); 23,94 (2-CH₃).

(Z)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3b):

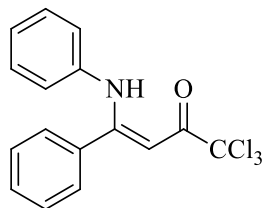


Óleo marrom, rendimento 90 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 10,74 (s, 1 H, NH); 7,49 – 7,45 (m, 3 H, Ph); 7,39 – 7,36 (m, 2 H, Ph); 5,75 (s, 1 H, vinílico); 3,26 (q, *J* = 13,0 Hz, 2 H, CH₂–N); 1,57 (quinteto, *J* = 14,7 Hz, 2 H, CH₂); 1,37 (sexteto, *J* = 14,5 Hz, 2 H, CH₂); 0,88 (t, *J* = 7,3 Hz, 3 H, CH₃).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 180,65 (C-2); 170,24 (C-4); 134,60 (Ph); 130,12 (Ph); 128,72 (Ph); 127,45 (Ph); 97,19 (CCl₃); 87,40 (C3); 45,02 (NH–CH₂); 32,33 (CH₂); 19,76 (CH₂); 13,52 (CH₃).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3c):

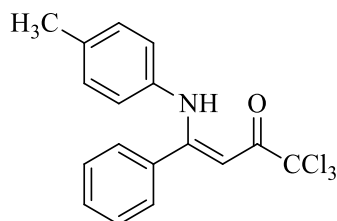


Sólido amarelo, rendimento 76%, p.f. 123 – 124 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 12,02 (s, 1 H, NH); 7,41 – 7,39 (m, Ph); 7,36 – 7,33 (m, Ph); 7,16 (tt, *J* = 7,6; *J* = 2 Hz, Ph); 7,07 (tt, *J* = 7,3; *J* = 1,3 Hz, Ph); 6,81 (dd, *J* = 8,5; *J* = 1,1 Hz, Ph); 6,04 (s, 1H, vinílico).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 181,74 (C2); 165,66 (C-4); 138,30; 134,63 (Ph); 130,43 (Ph); 128,95; 128,71 (Ph); 128,39 (Ph); 125,49; 123,74; 96,95 (CCl₃); 90,88 (C-3).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3d):

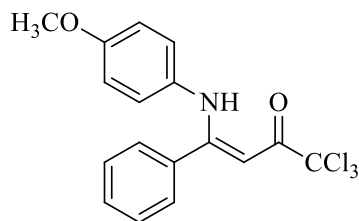


Sólido amarelo, rendimento 87%, p.f. 112 – 113 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 12,04 (s, 1 H, NH); 7,42 – 7,32 (m, 4 H, Ph); 6,95 (d, *J* = 8,2 Hz, Ph); 6,70 (d, *J* = 8,3 Hz, Ph); 6,02 (s, 1H, vinílico); 2,25 (s, 3 H, CH₃).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 181,52 (C-2); 165,78 (C-4); 135,65; 135,40, 134,71 (Ph); 130,31 (Ph); 129,54; 128,65 (Ph); 128,37 (Ph); 123,65; 97,00 (CCl₃); 90,42 (C-3); 20,81 (CH₃).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metoxifenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3e):

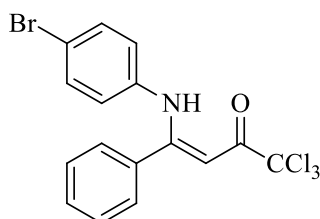


Sólido amarelo, rendimento 88%, p.f. 144 – 145 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 12,06 (s, 1 H, NH); 7,41 – 7,32 (m, 5 H, Ph); 6,76 (d, *J* = 9,0 Hz, 1 H, Ph); 6,69 (d, *J* = 9,1 Hz, 1 H, Ph); 6,68 (s, 1 H, vinílico); 3,73 (s, 3 H, CH₃).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 181,47 (C-2); 166,02 (C-4); 157,46; 134,67 (Ph); 131,21; 130,26 (Ph); 128,64 (Ph); 128,42 (Ph); 125,28; 114,22; 97,02 (CCl₃); 90,04 (C-3); 55,36 (CH₃).

(Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (3f):

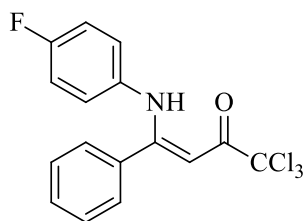


Sólido amarelo, rendimento 80%, p.f. 142 – 144 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 11,92 (s, 1 H, NH); 7,46 – 7,42 (m, 1 H, Ph); 7,39 – 7,32 (m, 4 H, Ph); 7,28 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, Ph); 6,67 (d, *J* = 8,7 Hz, 2 H, Ph); 6,06 (s, 1 H, vinílico).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 181,93 (C-2); 165,16 (C-4); 137,36; 134,10 (Ph); 132,03; 130,67 (Ph); 128,89 (Ph); 128,29 (Ph); 125,02; 118,66; 96,71 (CCl₃); 91,46 (C-3).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g):

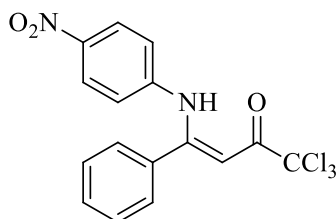


Sólido bege, rendimento 87%, p.f. 115 – 116 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 11,95 (s, 1 H, NH); 7,42 – 7,30 (m, 5 H, Ph); 6,88 – 6,77 (m, 4 H, Ph); 6,04 (s, 1 H, vinílico).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 181,88 (C-2); 165,83 (C-4); 160,29 (d, *J* = 246.4 Hz); 134,44 (d, *J* = 3.2 Hz); 134,37 (Ph), 130,49 (Ph); 128,77 (Ph); 128,40 (Ph); 125,54 (d, *J* = 8,2 Hz); 115,88 (d, *J* = 22,9 Hz); 96,89 (CCl₃); 90,84 (C-3).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3h):

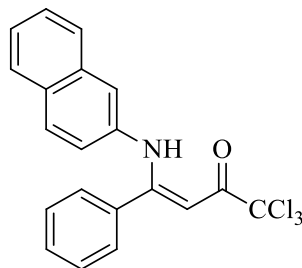


Sólido amarelo, rendimento 65%, p.f. 107 – 109 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 11,83 (s, 1 H, NH); 8,03 (d, *J* = 9,1 Hz, 1 H, Ph); 7,53 – 7,49 (m, 1 H, Ph); 7,44 – 7,37 (m, 4 H, Ph); 6,85 (d, *J* = 9,0 Hz, 1 H, Ph); 6.16 (s, 1 H, vinílico).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 182.60 (C-2), 163.78 (C-4), 144.41, 144.05, 133.90 (Ph), 131.24 (Ph), 129.29 (Ph), 128.16 (Ph), 124.77, 122.38, 96.47 (CCl₃), 94.06 (C-3).

(Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3i):



Sólido amarelo, rendimento 85 %, p.f. 149 – 151 °C.

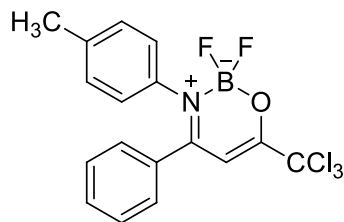
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 12,39 (s, 1 H, NH); 8,28 (d, 1 H, Ph); 7,85 (d, 1 H, Ph); 7,62 (ddd, 2 H, Ph); 7,55 (ddd, 1 H, Ph); 7,12 (t, 1 H, Ph); 6,71 (d, 1 H, Ph); 6,19 (s, 1 H, vinílico).

RMN ¹³C {¹H} (101 MHz, CDCl₃) δ: 182.07 (C-2); 167.15 (C-4); 134.72, 134.30, 134.01, 130.35, 128.56, 128.42, 128.04, 127.20, 126.72, 126.47, 124.90, 123.23, 121.87 (Ph); 96.98 (CCl₃), 91.23 (C-3).

6.3.3 Síntese das 3,4-diaril-6-(triclorometil)-2,2-difluór-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (4d)

Em um sistema flambado equipado com balão de duas bocas de 50 mL com agitador magnético, condensador de refluxo e tubo secante, solubilizou-se 1 mmol de 3,4-diaril-6-(triclorometil)-2,2-difluór-2H-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**3d**) e 1 mL de trietilamina seca em 20 mL de CHCl₃ seco, após completa solubilização adicionou-se 1 mL de BF₃·Et₂O. Ao se adicionar o BF₃·Et₂O ocorre liberação de calor que pode ser observado pelo aquecimento do balão reacional. Após o sistema voltar a temperatura ambiente elevou-se a temperatura até o refluxo do CHCl₃ por 18 horas. Após as 18 horas, extraiu-se 3 vezes com 20 mL de água destilada, a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado após filtração. Após a evaporação forma-se um óleo, a esse óleo adiciona-se etanol P.A até a completa solubilização e deixa-se *overnight* no freezer para precipitar. O produto é obtido puro após recristalização em etanol.

6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluila)-2*H*-1,3,2-oxazaborinina-3-ium-2-ida (4d):



Sólido amarelo, rendimento 70%, p.f. 173 – 175 °C.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ: 7,39 (t, *J* = 7,4 Hz, 1 H, Ph); 7,31 (t, *J* = 7,7 Hz, 2 H, Ph); 7,23 (d, *J* = 7,7 Hz, 2 H, Ph); 7,04 (q, *J* = 8,4 Hz, 4 H, Ph); 6,58 (s, 1 H, vinílico); 2,28 (s, 3 H, CH₃).

RMN ¹³C {¹H} (151 MHz, CDCl₃) δ: 171,98 (C-4); 167,70 (C-6); 138,27 (Ph); 137,06 (Ph); 133,72 (Ph); 131,37 (Ph); 129,63 (Ph); 128,75 (Ph); 128,58 (Ph); 126,08 (Ph); 96,30 (C-5); 91,87 (CCl₃); 21,03 (CH₃).

RMN ¹¹B (193 MHz, CDCl₃) δ: 1,31 (t, *J* = 12,4 Hz).

RMN ¹⁹F (565 MHz, CDCl₃) δ: -133,87 (dd, *J* = 25,2; 9,9 Hz).

7 ANEXOS

7.1 Espectros de RMN obtidos nesse trabalho

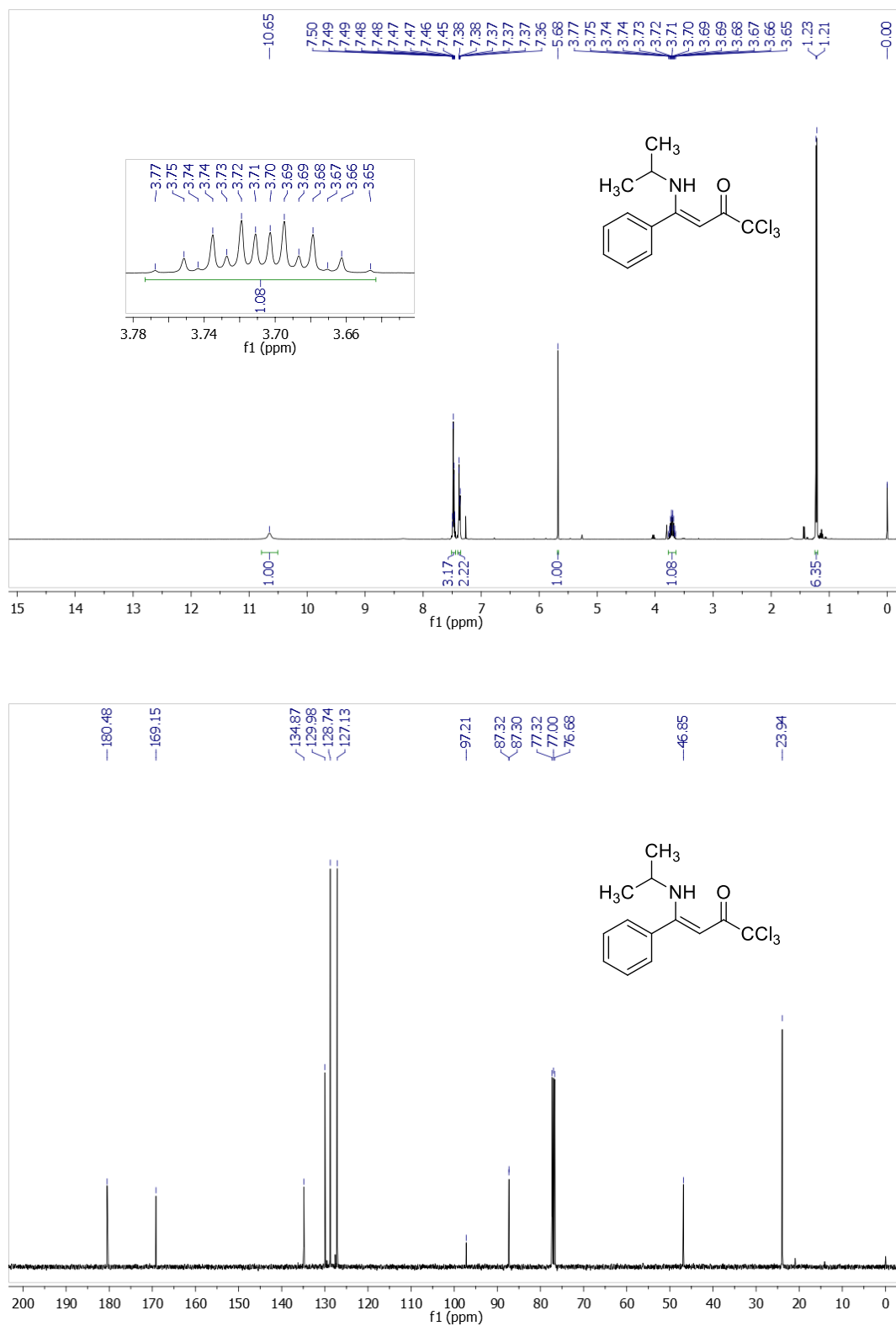


Figura 15. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C { ^1H } a 100,61 MHz (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3a**) registrado em CDCl_3 .

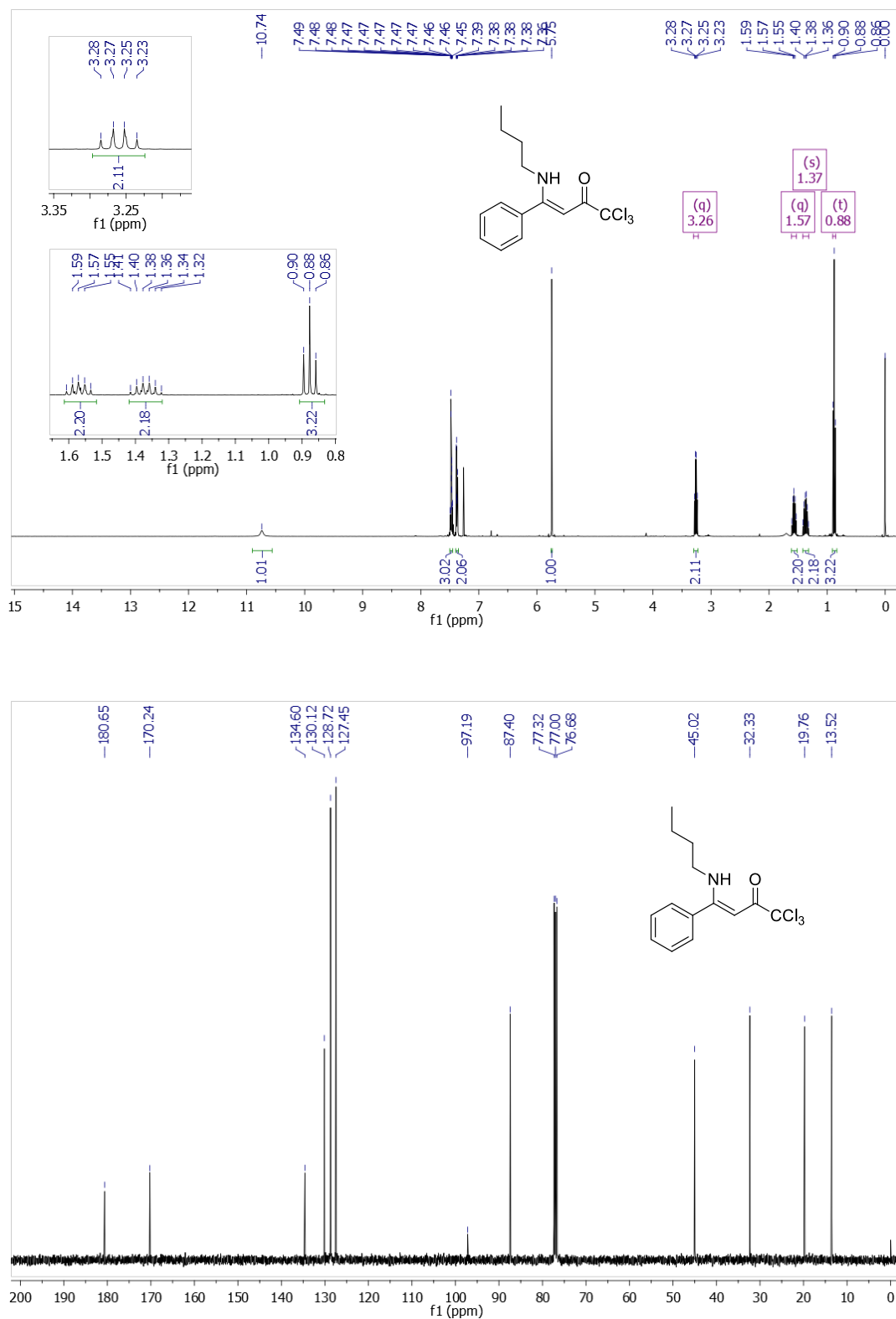


Figura 16. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (*Z*)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3b**) registrado em CDCl_3 .

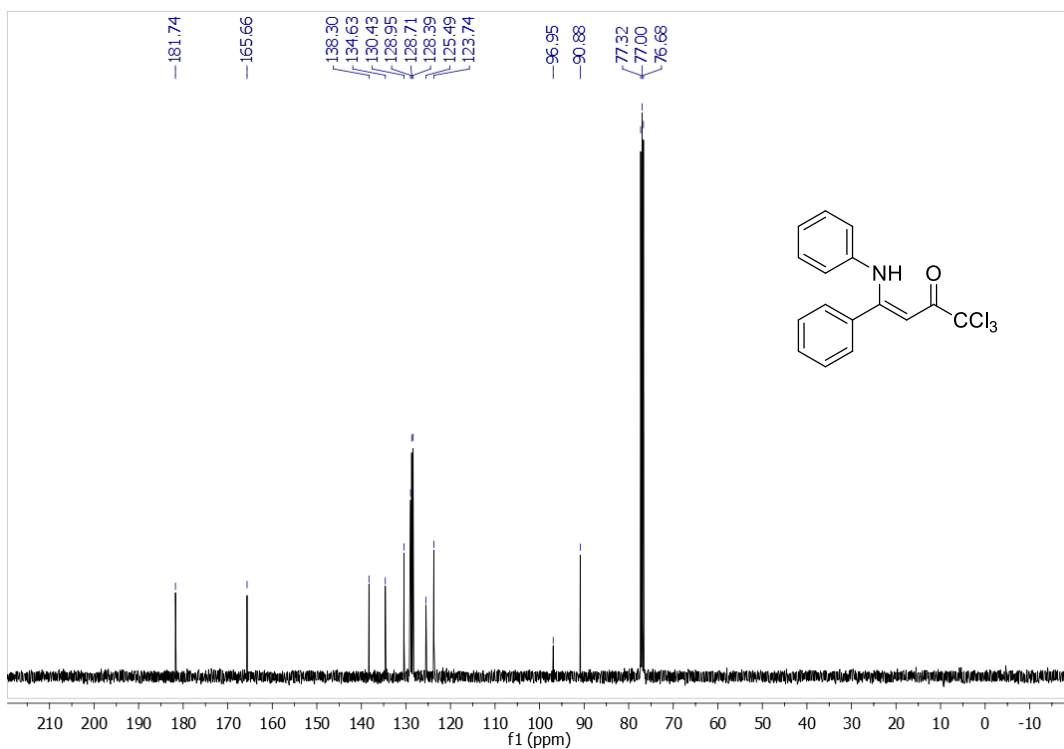
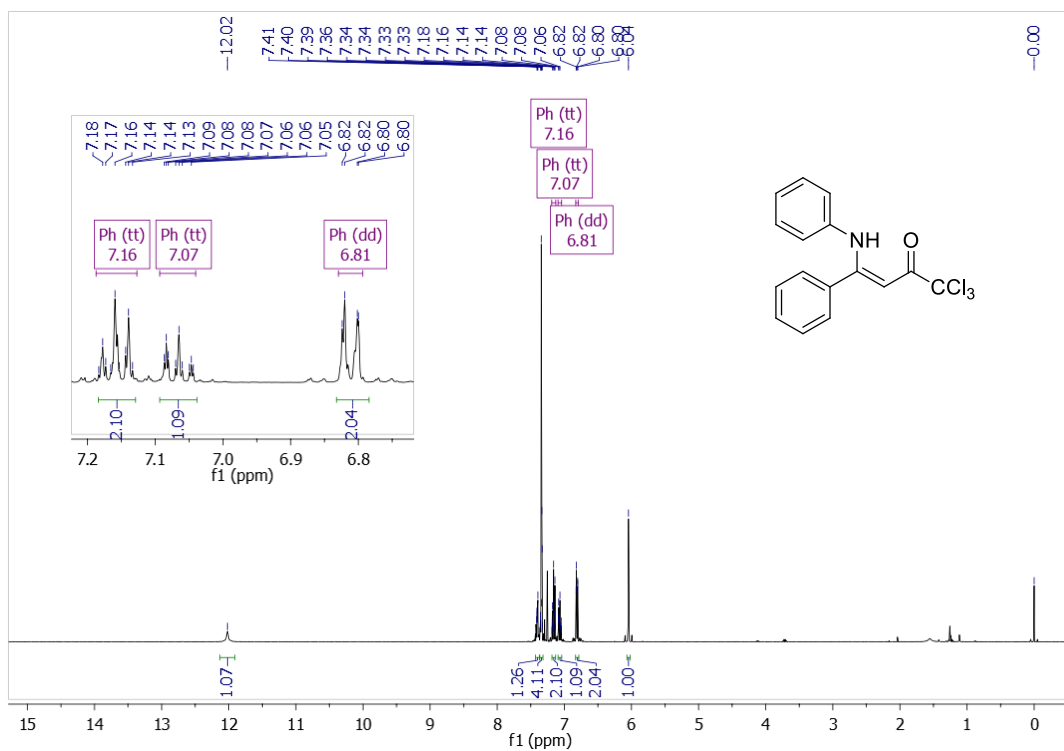


Figura 17. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3c**) registrado em CDCl_3 .

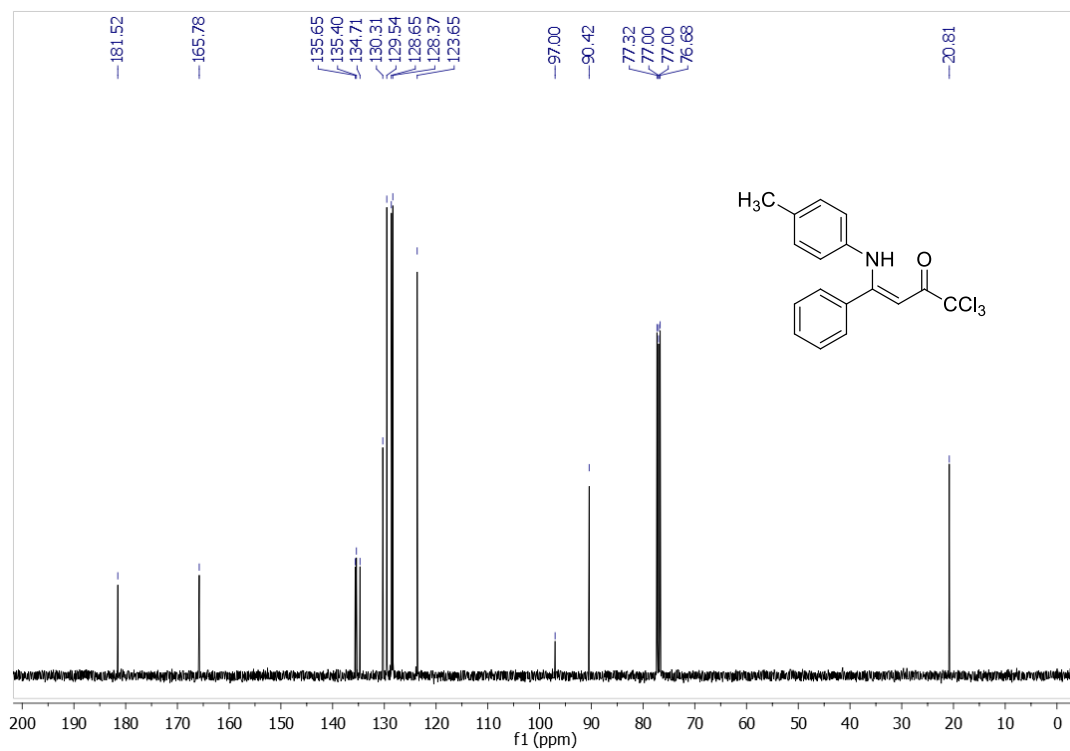
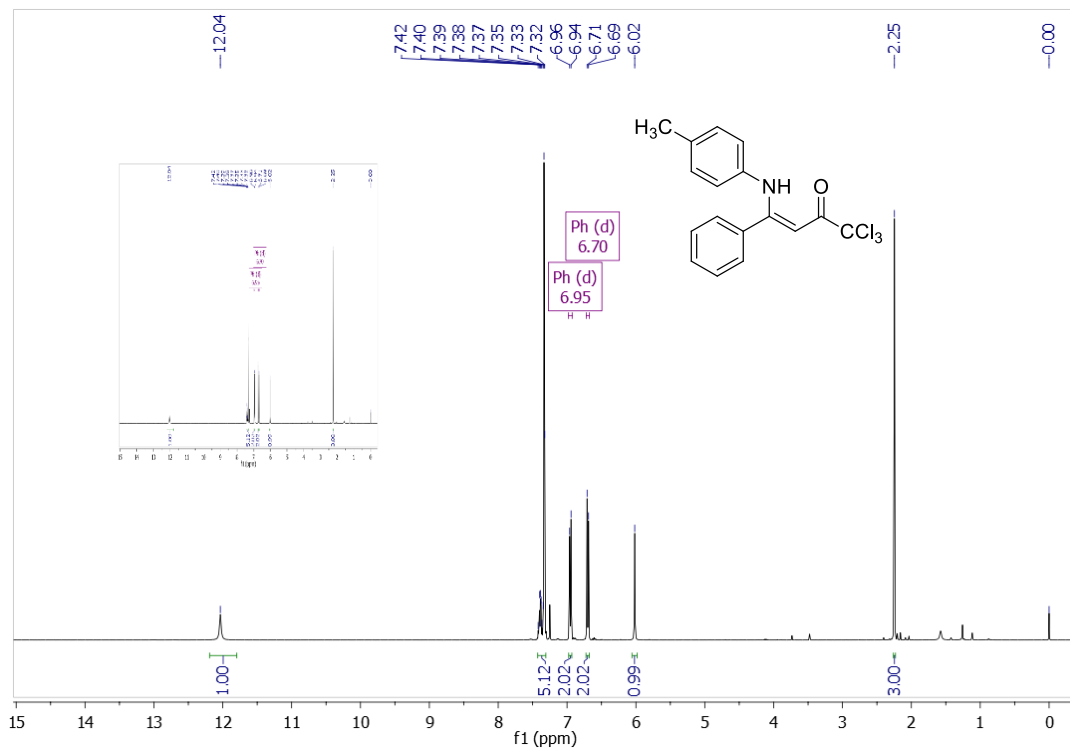


Figura 18. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**) registrado em CDCl_3 .

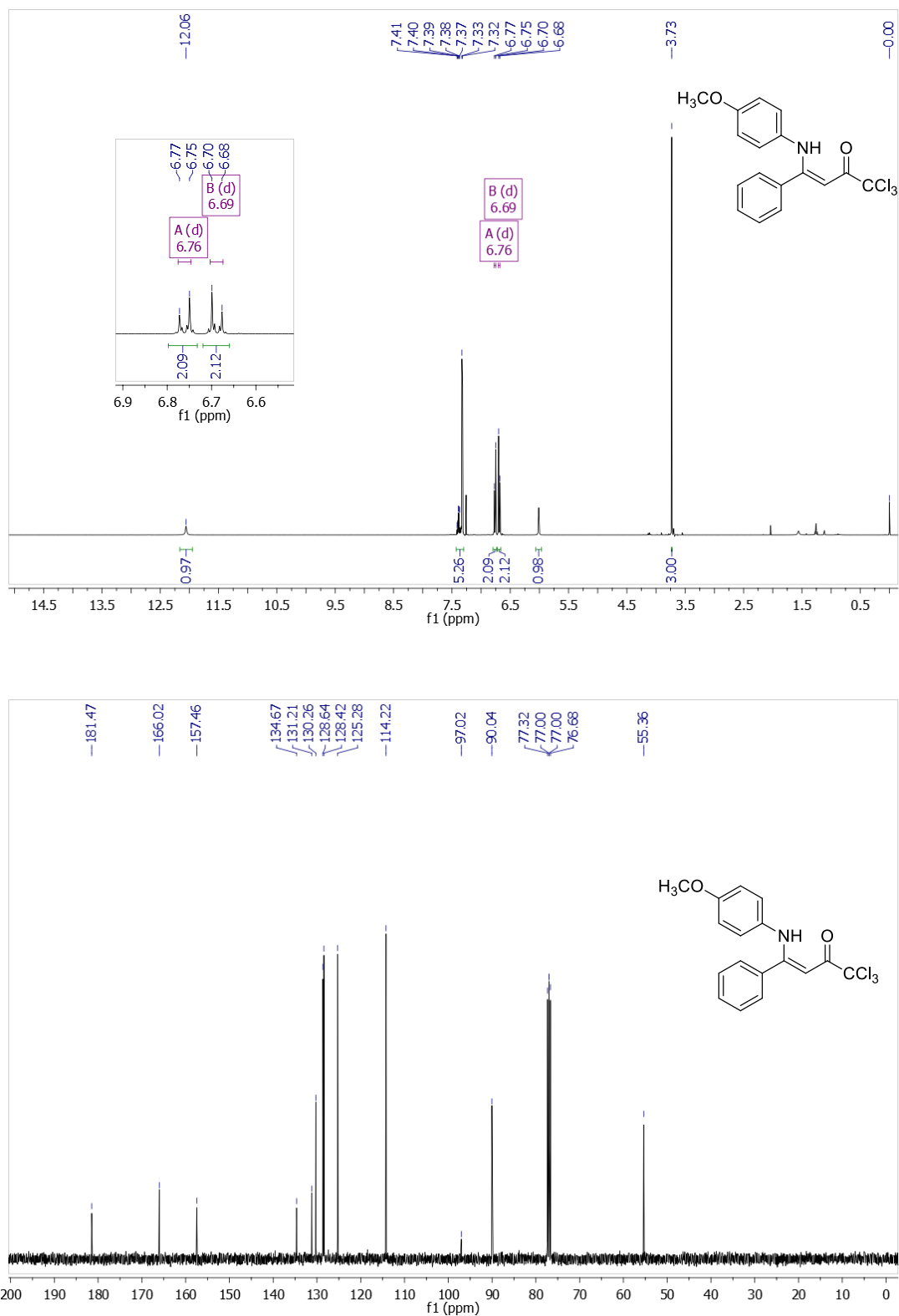


Figura 19. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-metoxifenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3e**) registrado em CDCl_3 .

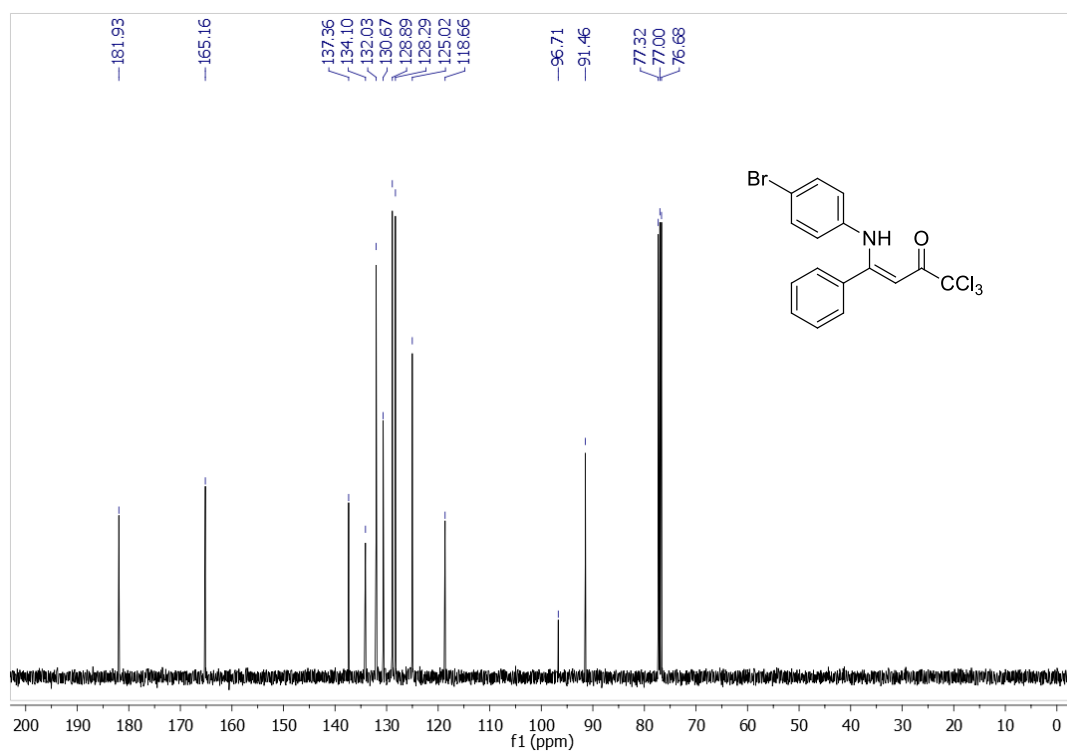
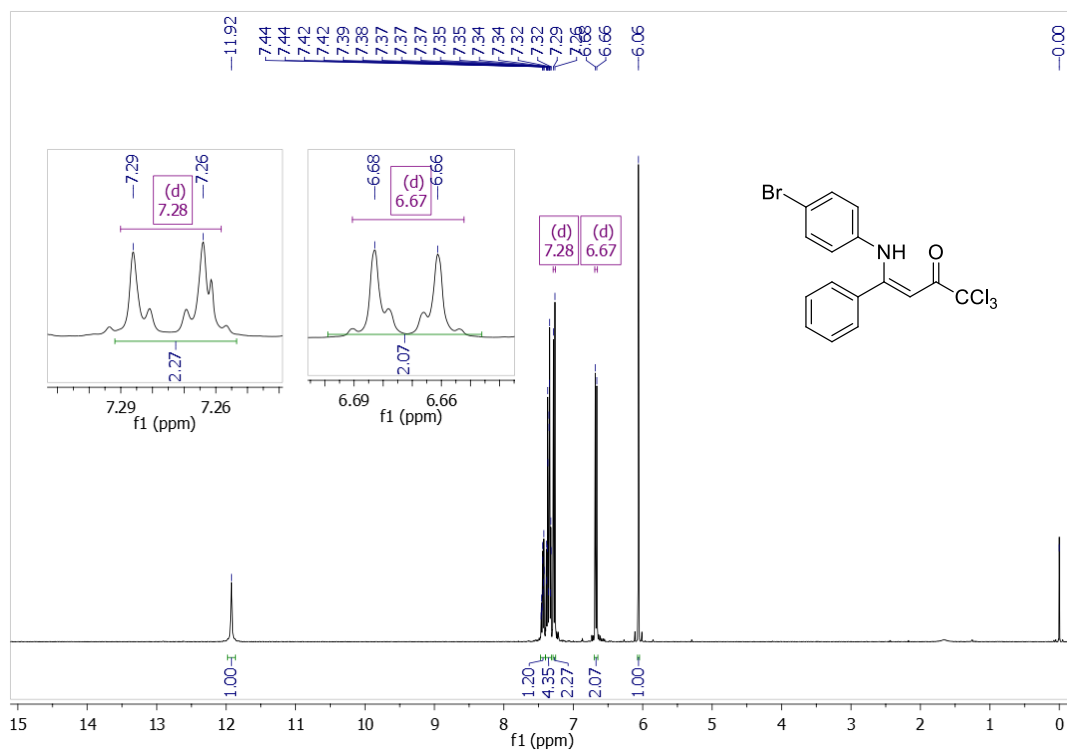


Figura 20. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3f**) registrado em CDCl_3 .

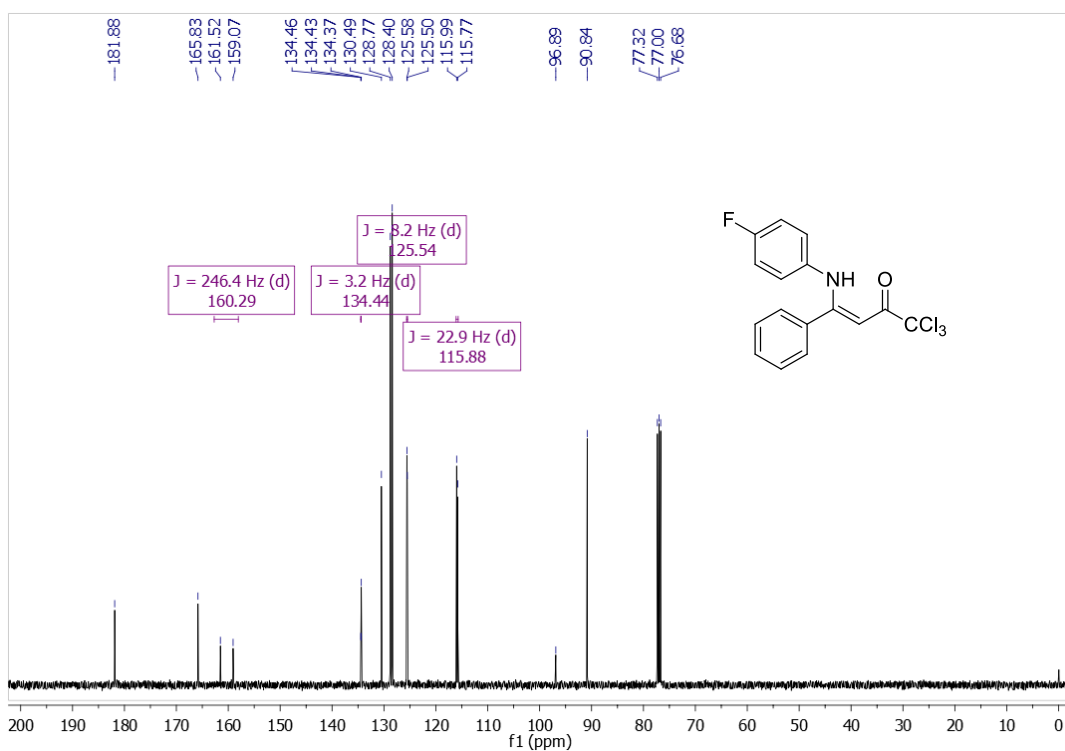
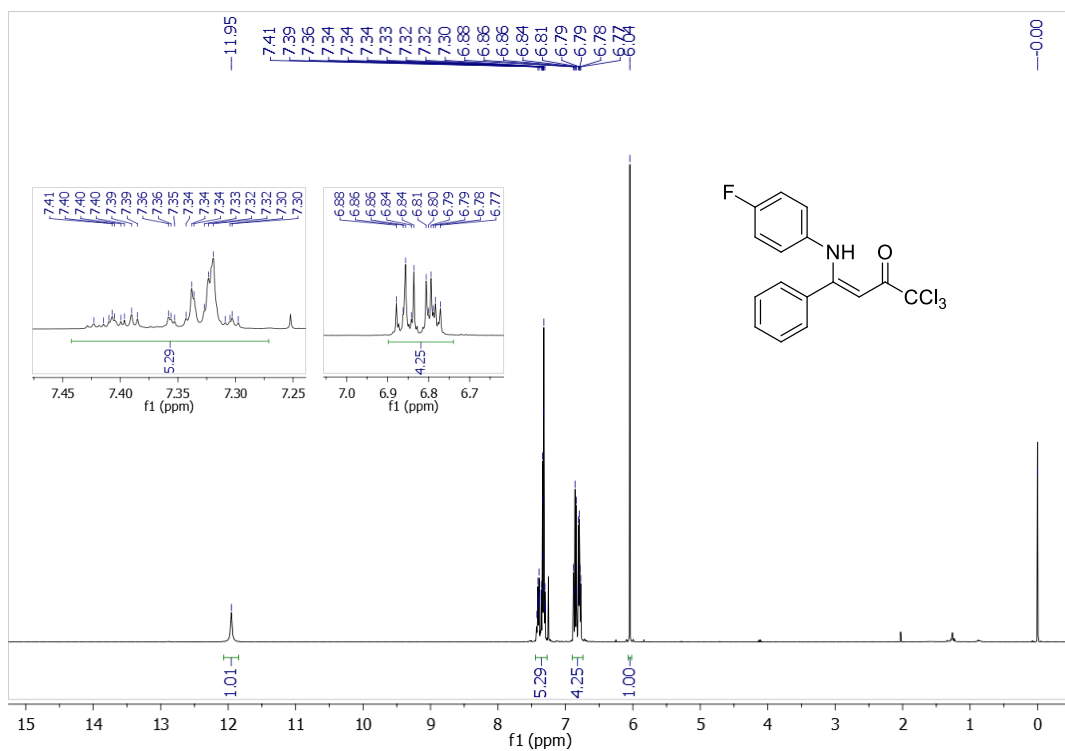


Figura 21. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-[(4-fluorfenil)amino]-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**) registrado em CDCl_3 .

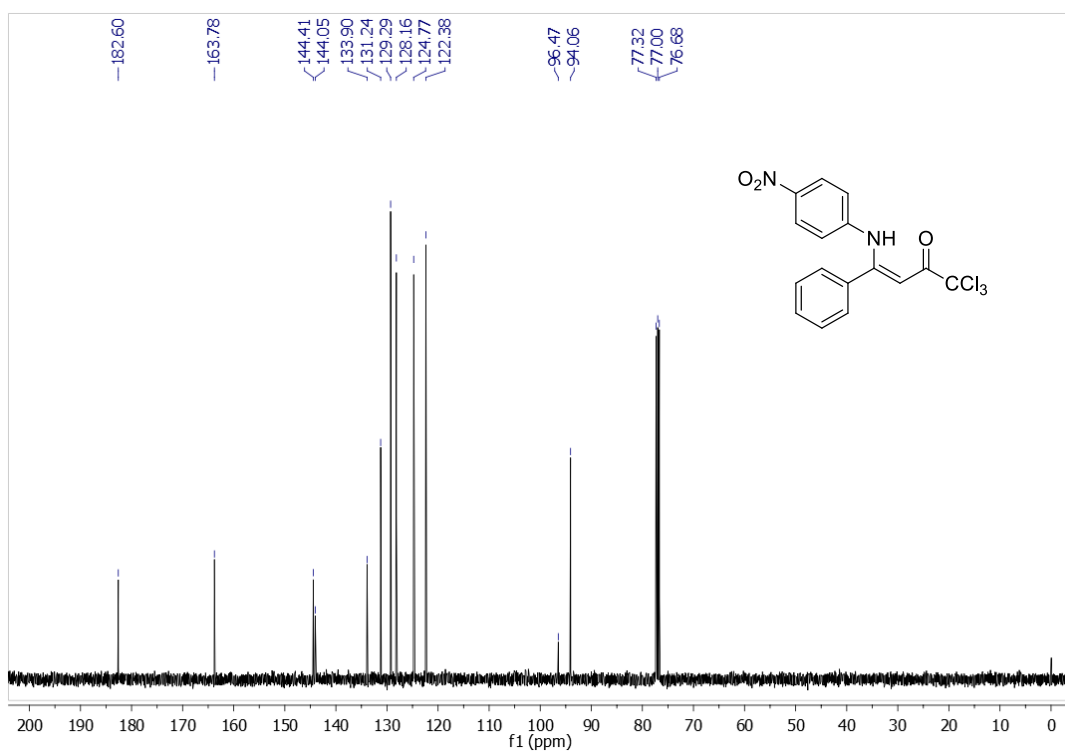
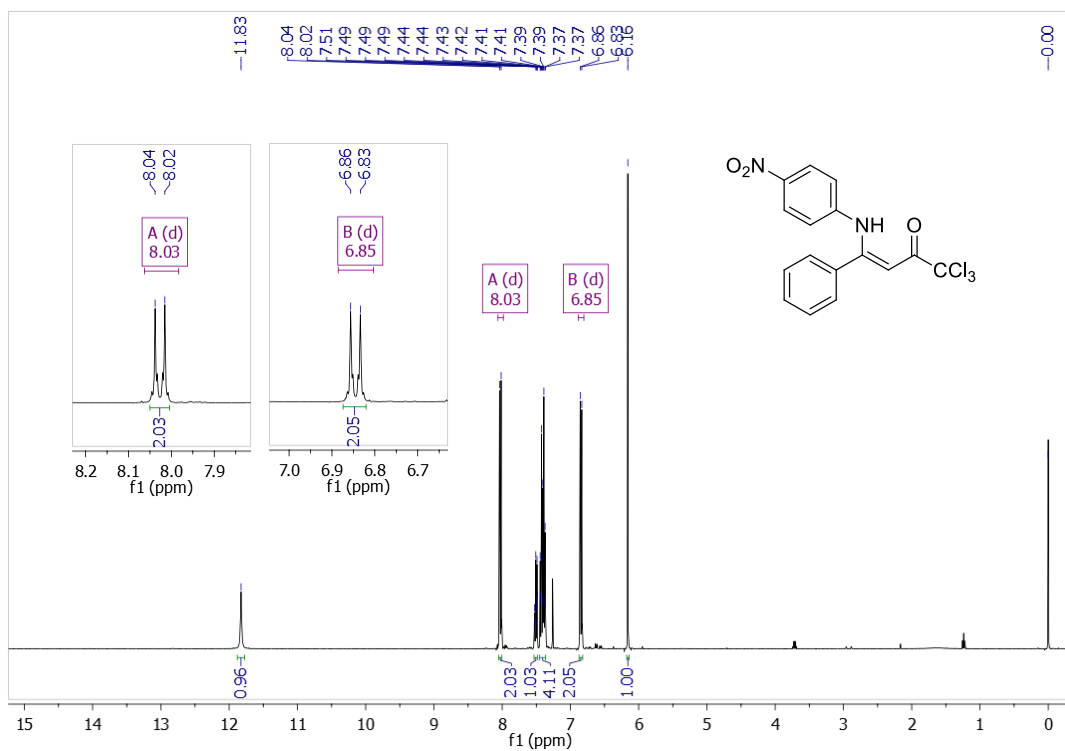


Figura 22. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3h**) registrado em CDCl_3 .

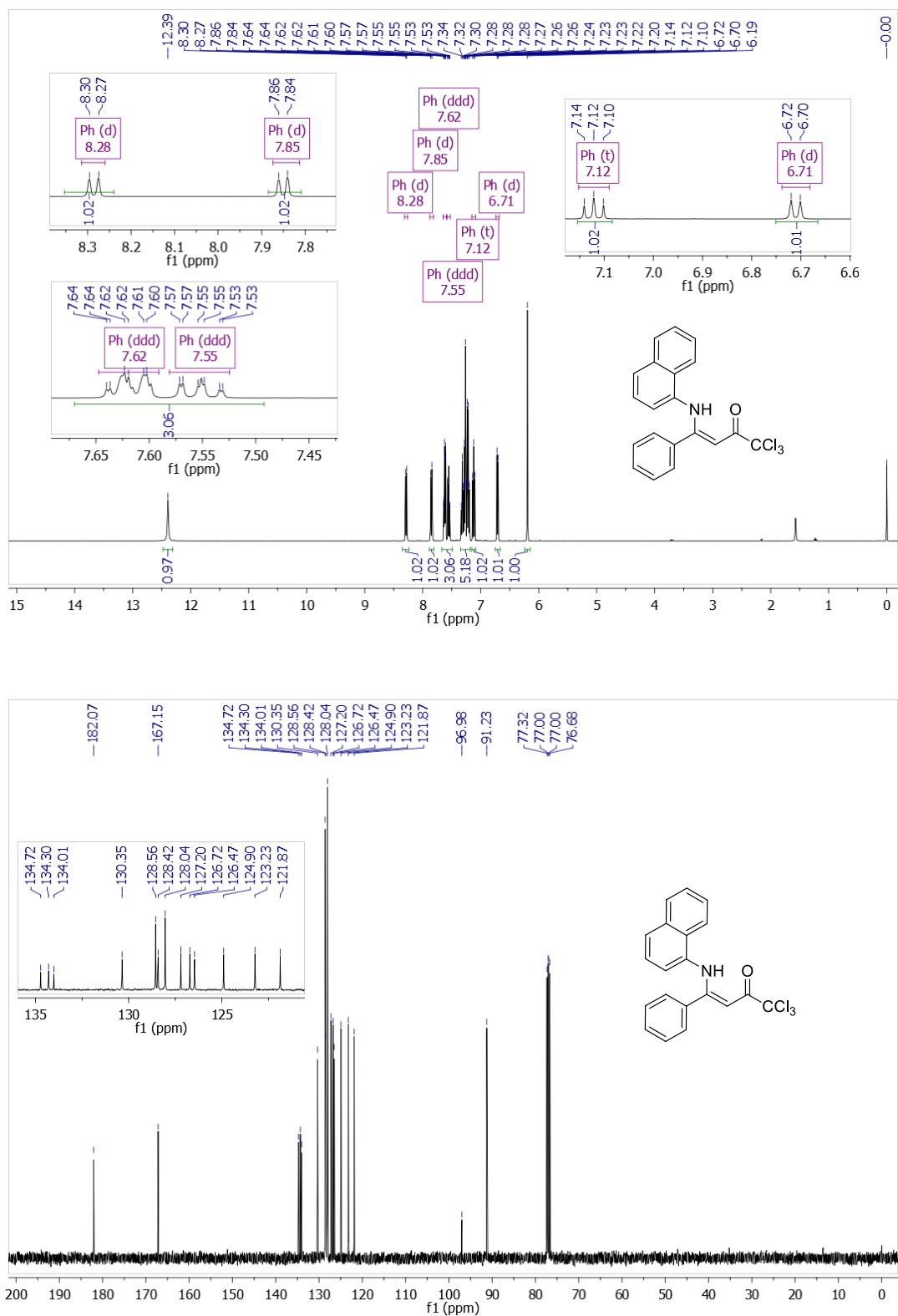


Figura 23. Espectros de ^1H a 400,13 MHz e RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100,61 MHz de (Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3i**) registrado em CDCl_3 .

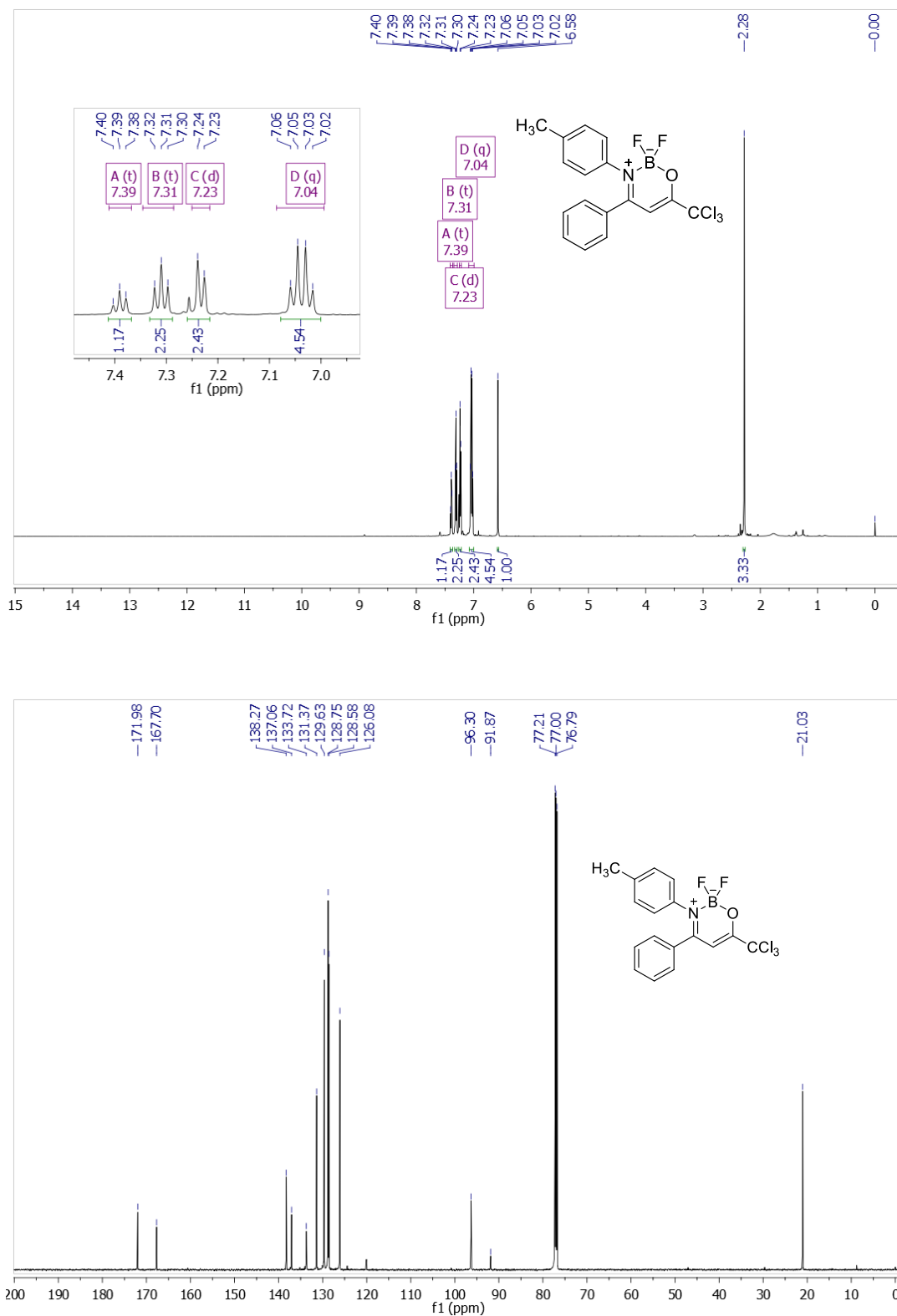


Figura 24. Espectros de ^1H a 600 MHz e RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 151 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**) registrado em CDCl_3 .

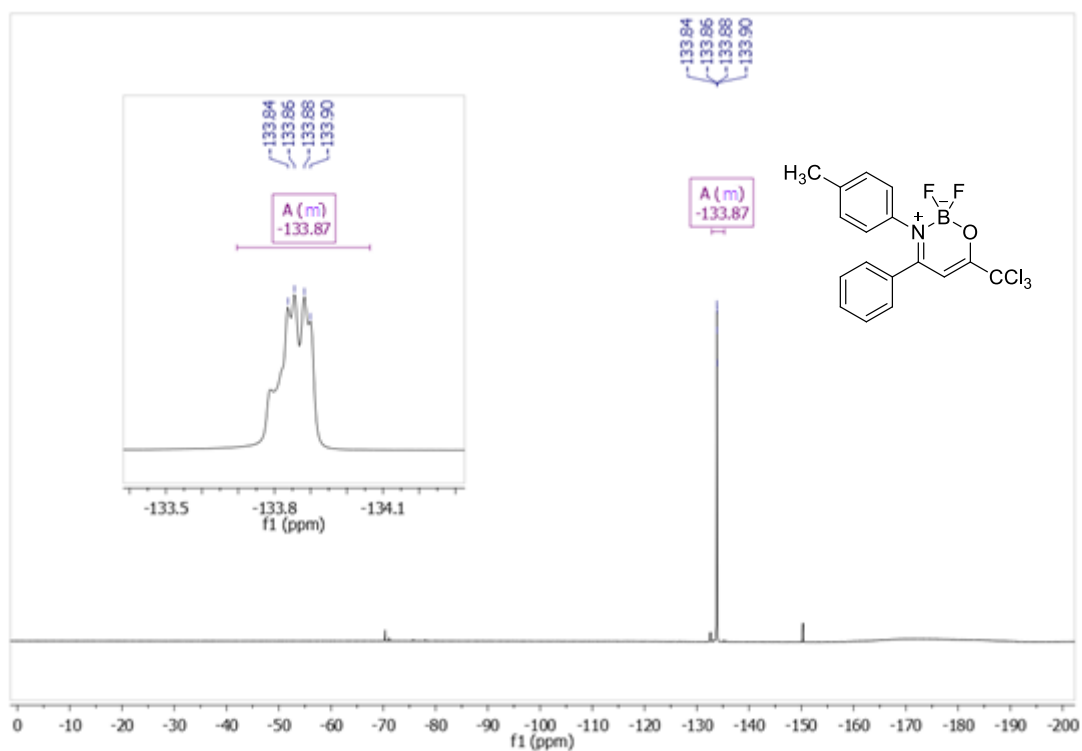
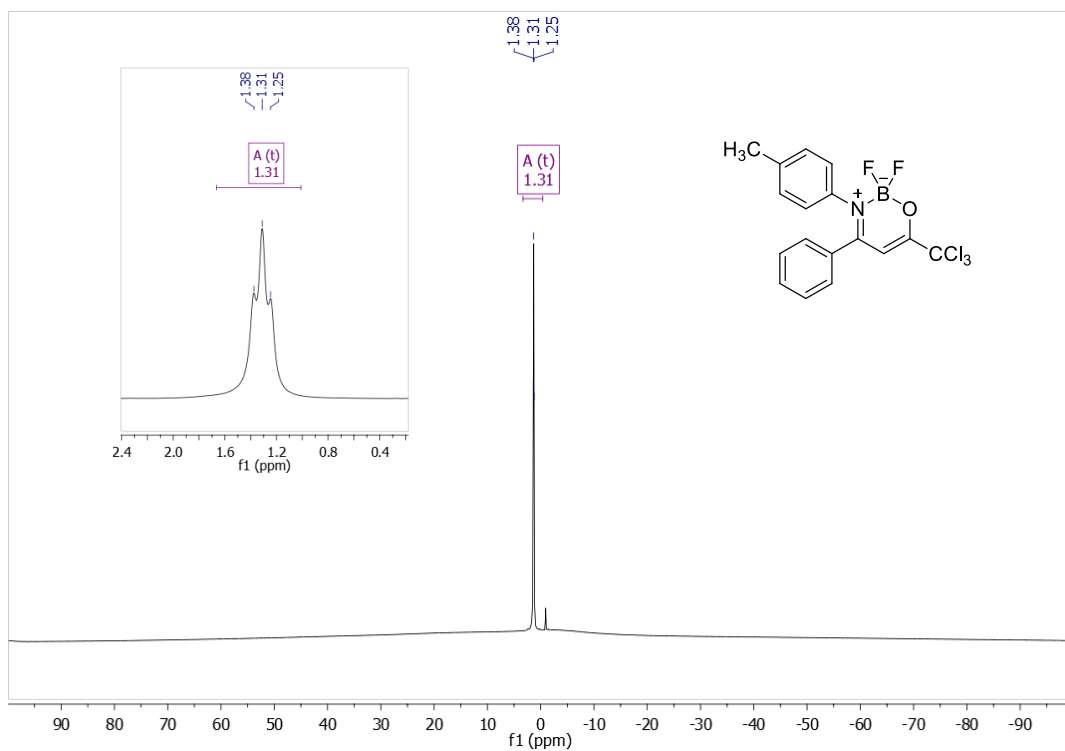


Figura 25. Espectros de RMN ^{11}B a 193 MHz e RMN ^{19}F a 565 MHz de 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**) registrado em CDCl_3 .

7.2 Espectros de massas obtidos neste trabalho (CG-EM)

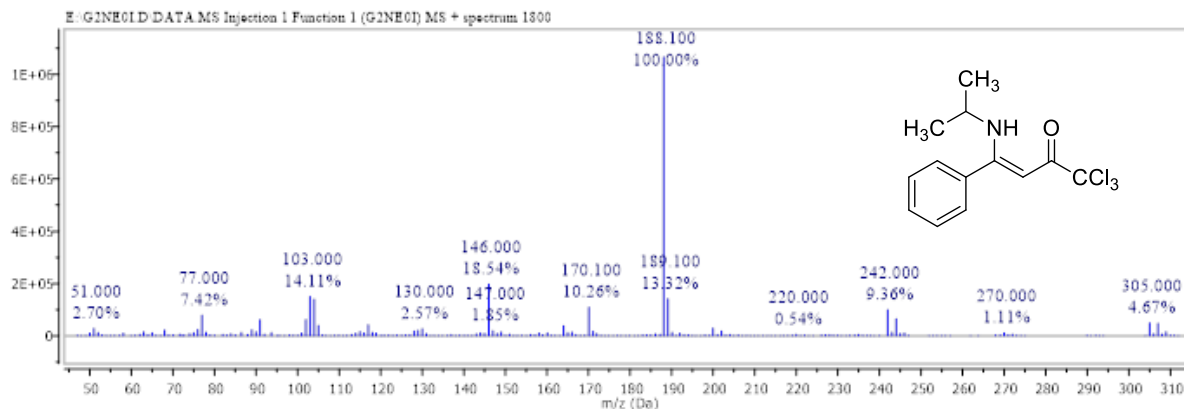


Figura 26. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(isopropilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3a**).

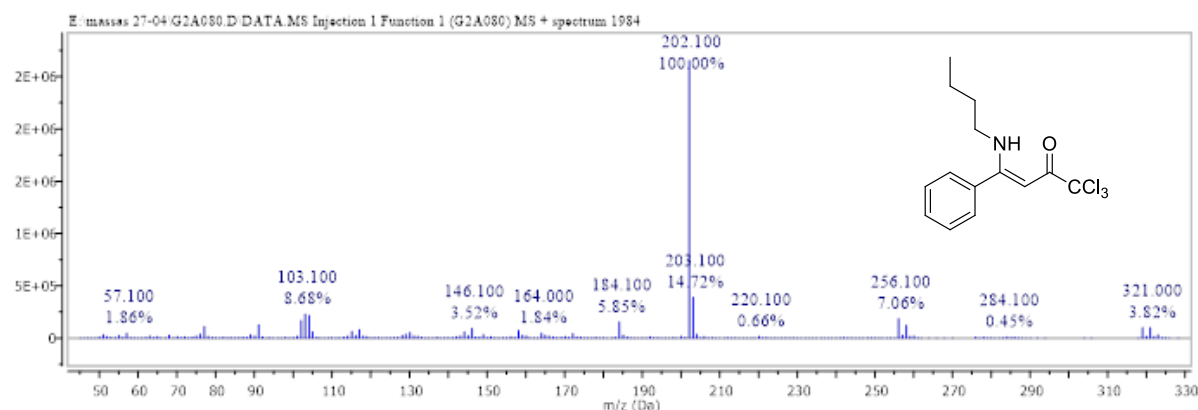


Figura 27. Espectro de massas do composto (Z)-4-(butilamino)-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3b**).

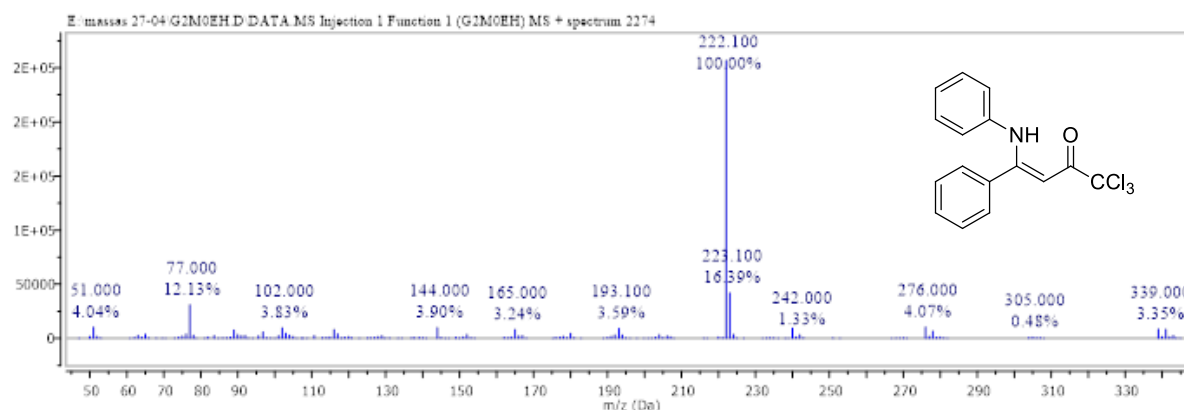


Figura 28. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3c**).

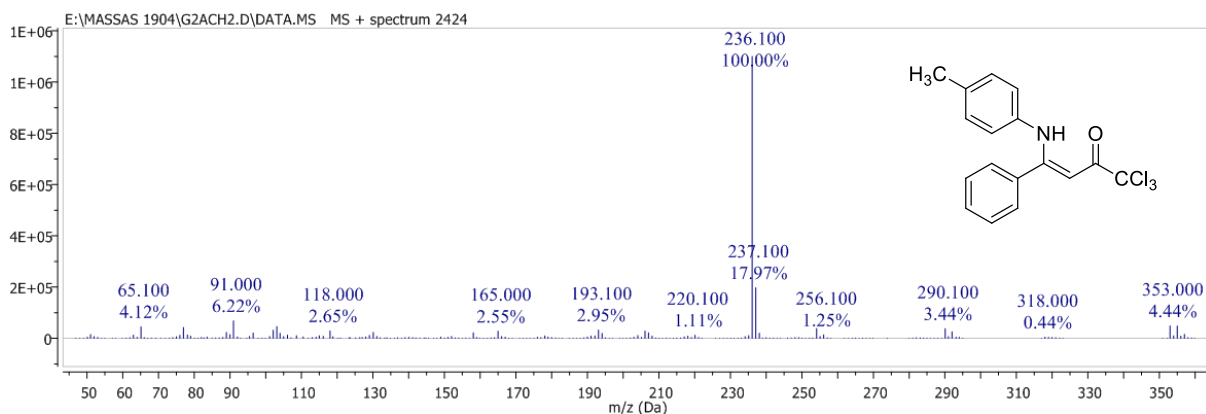


Figura 29. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**).

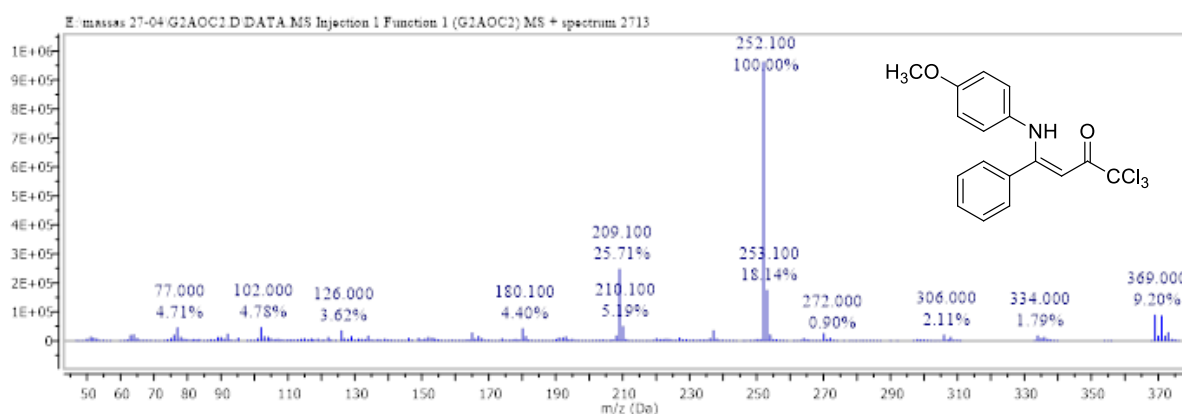


Figura 30. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metóxifenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3e**).

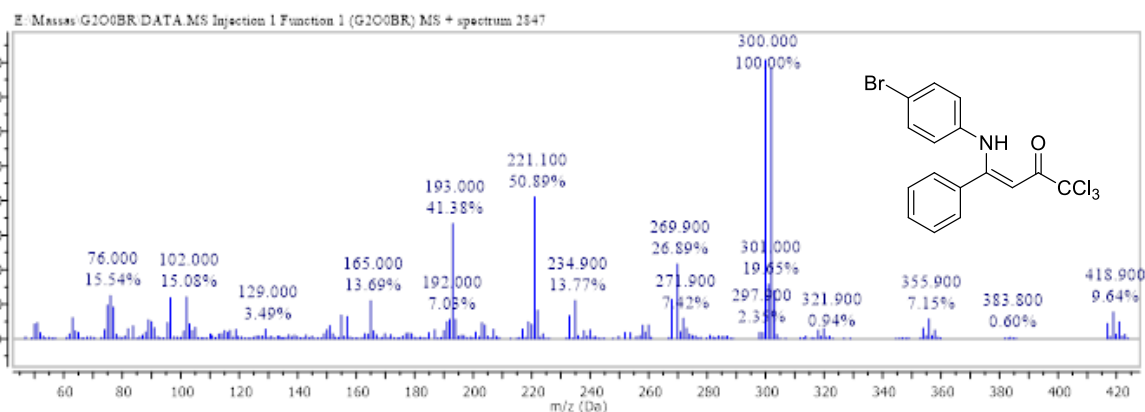


Figura 31. Espectro de massas do composto (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3f**).

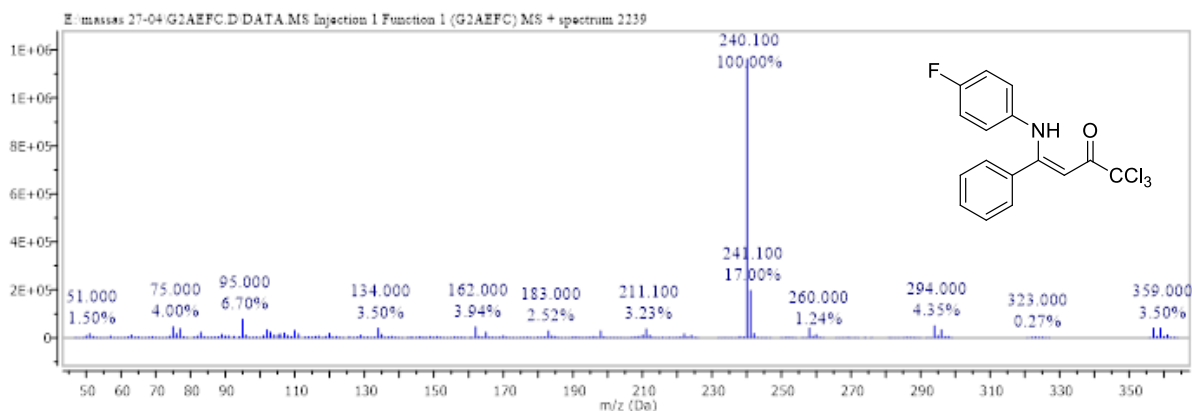


Figura 32. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**).

Não foi possível obter o espectro de massas para este composto.

Figura 33. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-nitrofenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3h**).

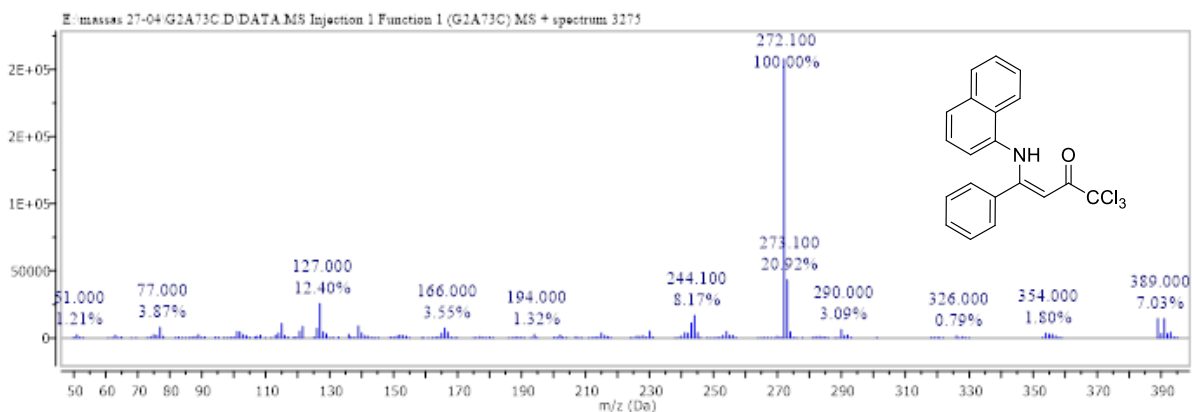


Figura 34. Espectro de massas do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-(naftalen-2-ilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3i**).

7.3 Dados da análise por difração de Raio-X do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (3g)

mmq0347_0m_a



Submitted by: None

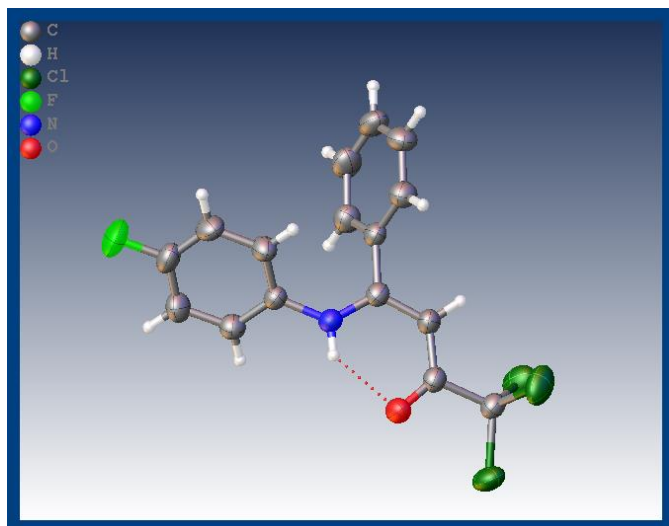
Report created with ReportPlus

None

Solved by: None

Sample ID: mmq0347_0m_a

Crystal Data and Experimental



Experimental. Single yellow block-shaped crystals of (mmq0347_0m_a) were obtained by recrystallisation from A suitable crystal (0.34×0.29×0.17) mm³ was selected and mounted on ... on a D8 QUEST diffractometer. The crystal was kept at $T = 296(2)$ K during data collection. Using ORTEP-3 (Farrugia, 2000), the structure was solved with the ShelXL97 (Sheldrick, 1997) structure solution program, using the direct solution method. The model was refined with version of ShelXL-97 (Sheldrick, 2008) using full matrix least squares on F^2 minimisation.

Crystal Data. C₁₆H₁₁Cl₃FNO, $M_r = 358.61$, Triclinic, P-1 (No. 2), $a = 5.9888(8)$ Å, $b = 11.5229(14)$ Å, $c = 12.3545(15)$ Å, $\alpha = 110.229(4)^\circ$, $\beta = 99.803(4)^\circ$, $\gamma = 93.479(4)^\circ$, $V = 781.68(17)$ Å³, $T = 296(2)$ K, $Z = 2$, $Z' = 1$, $m(\text{CuK}\alpha) = 5.409$, 8724 reflections measured, 2712 unique ($R_{int} = 0.0389$) which were used in all calculations. The final wR_2 was 0.1757 (all data) and R_1 was 0.0600 ($>2(I)$).

Compound mmq0347_0m_a

Formula	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ FNO
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.524
m/mm^{-1}	5.409
Formula Weight	358.61
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm ³	0.34×0.29×0.17
T/K	296(2)
Crystal System	Triclinic
Space Group	P-1
$a/\text{Å}$	5.9888(8)
$b/\text{Å}$	11.5229(14)
$c/\text{Å}$	12.3545(15)
a°	110.229(4)
b°	99.803(4)
g°	93.479(4)
$V/\text{Å}^3$	781.68(17)
Z	2
Z'	1
Wavelength/Å	1.541840

Radiation type	CuK α
Q_{min}°	4.12
Q_{max}°	68.48
Measured Refl.	8724
Independent Refl.	2712
Reflections Used	2487
R_{int}	0.0389
Parameters	199
Restraints	0
Largest Peak	1.302
Deepest Hole	-0.504
GooF	1.095
wR_2 (all data)	0.1757
wR_2	0.1727
R_1 (all data)	0.0633
R_1	0.0600

Structure Quality Indicators

Reflections:	d min (Cu) CIF 0.83	I/σ CIF 26.9	Rint CIF 3.89%	complete CIF 94%
Refinement:	Shift CIF 0.000	Max Peak CIF 1.3	Min Peak CIF -0.5	Goof CIF 1.095

A yellow block-shaped crystal with dimensions $0.34 \times 0.29 \times 0.17 \text{ mm}^3$ was mounted on X-ray diffraction data were collected using a D8 QUEST diffractometer equipped with a n/a low-temperature device, operating at $T = 296(2) \text{ K}$.

Data were measured using phi and omega scans scans of 0.50° per frame for 250.00 s using $\text{CuK}\alpha$ radiation (Unknown diffraction source, 50 kV, 1 mA). The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program BRUKER APEX-III. The maximum resolution achieved was $Q = 68.48^\circ$.

Cell parameters were retrieved using the BRUKER SANT software and refined using BRUKER SOFTWARE on 7422 reflections, 85 % of the observed reflections. Data reduction was performed using the BRUKER SOFTWARE software which corrects for Lorentz polarisation. The final completeness is 78.70 % out to 68.48° in Q .

A gaussian absorption correction was performed using XPREP The absorption coefficient m of this material is 5.409 mm^{-1} at this wavelength ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) and the minimum and maximum transmissions are 0.2607 and 0.4599..

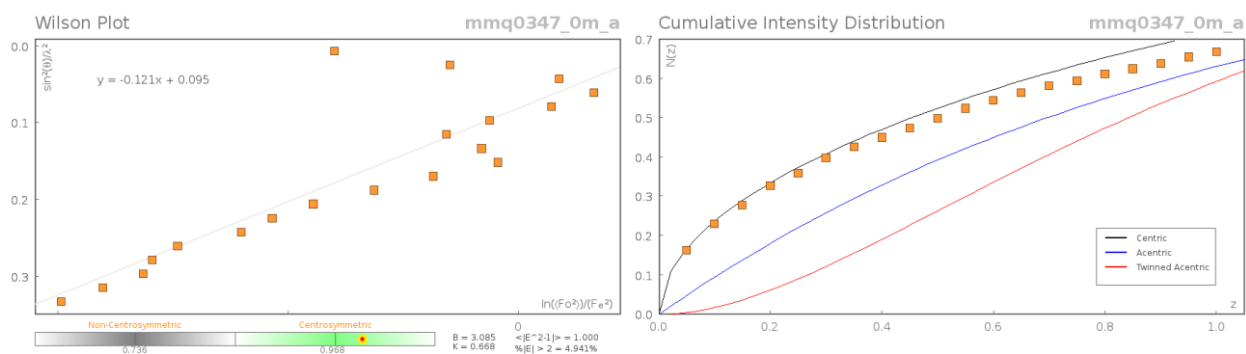
The structure was solved in the space group P-1 (# 2) by direct using the ShelXL97 (Sheldrick, 1997) structure solution program and refined by full matrix least squares on F^2 using version of ShelXL-97 (Sheldrick, 2008). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

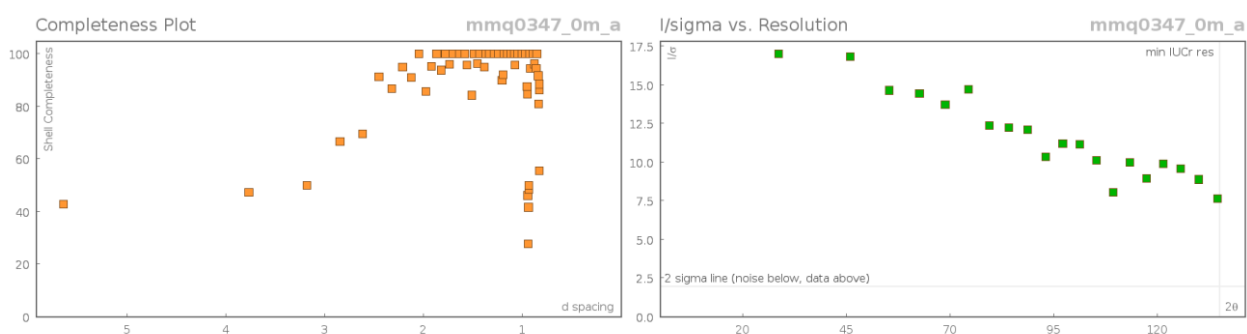
_geom_special_details: All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

_exptl_absorpt_process_details: XPREP

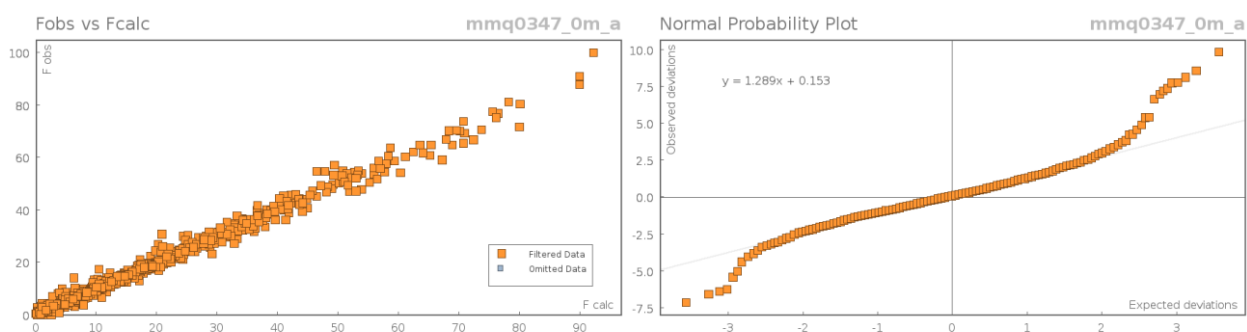
There is a single molecule in the asymmetric unit, which is represented by the reported sum formula. In other words: Z is 2 and Z' is 1.

Data Plots: Diffraction Data





Data Plots: Refinement and Data



Reflection Statistics

Total reflections (after filtering)	8724	Unique reflections	2712
Completeness	0.94	Mean I/s	19.45
hkl _{max} collected	(7, 13, 14)	hkl _{min} collected	(-6, -13, -14)
hkl _{max} used	(7, 13, 14)	hkl _{min} used	(-7, -13, 0)
Lim d _{max} collected	100.0	Lim d _{min} collected	0.77
d _{max} used	10.72	d _{min} used	0.83
Friedel pairs	1820	Friedel pairs merged	1
Inconsistent equivalents	0	R _{int}	0.0389
R _{sigma}	0.0372	Intensity transformed	0
Omitted reflections	0	Omitted by user (OMIT hkl)	0
Multiplicity	(1759, 1724, 757, 222, 62, 8)	Maximum multiplicity	9
Removed systematic absences	0	Filtered off (Shel/OMIT)	0

Table 1: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mmq0347_0m_a. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} .

Atom	X	y	z	U_{eq}
Cl12	11020.2(15)	8192.4(12)	847.8(11)	78.6(4)
Cl13	7239.2(18)	7877.2(9)	-1060.6(7)	67.0(3)
Cl11	7612(2)	9880.0(8)	1138.8(9)	70.5(3)
F91	-1963(5)	3450(3)	3402(2)	87.3(8)
O21	5727(4)	6421(2)	172.8(19)	55.1(6)
N5	4038(4)	6169(2)	1989(2)	44.5(6)
C9	-491(6)	4138(3)	3070(3)	56.2(8)
C8	-1241(6)	4450(3)	2110(3)	53.6(8)
C7	278(5)	5140(3)	1778(3)	46.6(7)
C6	2506(5)	5492(3)	2390(2)	40.5(6)
C4	5460(5)	7212(3)	2630(2)	39.7(6)
C41	5504(5)	7786(3)	3915(2)	40.9(6)
C42	3617(6)	8267(3)	4310(3)	53.7(8)
C43	3709(7)	8835(4)	5512(3)	65.1(10)
C44	5651(7)	8922(4)	6303(3)	65.4(10)
C8'	1700(7)	4474(3)	3695(3)	59.0(9)
C7'	3234(6)	5145(3)	3342(3)	50.5(7)
C3	6798(5)	7825(3)	2131(3)	43.5(7)
C2	6723(5)	7414(3)	911(3)	41.5(6)
C1	8070(5)	8302(3)	463(3)	44.7(7)
C42'	7492(6)	7887(3)	4723(3)	53.1(8)
C43'	7542(7)	8448(4)	5917(3)	64.6(10)

Table 2: Anisotropic Displacement Parameters ($\times 10^4$) mmq0347_0m_a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2hka^* \times b^* \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl12	43.1(5)	107.7(8)	107.5(9)	65.8(7)	18.7(5)	6.4(5)
Cl13	93.0(7)	69.7(6)	41.7(5)	25.5(4)	16.4(4)	-3.9(5)
Cl11	102.4(8)	48.9(5)	67.1(6)	24.0(4)	29.2(5)	8.3(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F91	82.6(17)	102.6(19)	92.3(17)	54.7(15)	29.1(13)	-21.2(14)
O21	66.7(14)	53.1(13)	38.8(11)	13.4(10)	7.9(10)	-15.6(11)
N5	47.9(14)	48.9(14)	35.2(12)	16.7(10)	6(1)	-7.3(11)
C9	59(2)	56.1(18)	57.4(19)	22.8(15)	22.0(16)	-7.0(15)
C8	40.0(16)	60.4(19)	58.7(19)	21.5(16)	8.6(14)	-2.8(14)
C7	45.1(16)	51.8(17)	43.1(15)	20.3(13)	4.5(12)	1.3(13)
C6	43.9(15)	41.8(14)	35.7(13)	14.7(11)	8.8(11)	-2.9(12)
C4	38.3(14)	44.4(14)	38.1(14)	18.2(12)	7.1(11)	1.3(11)
C41	43.9(15)	41.7(14)	37.1(14)	15.4(11)	8.9(11)	-4.1(12)
C42	50.9(18)	56.6(18)	50.5(17)	15.2(15)	13.7(14)	0.6(14)
C43	66(2)	66(2)	57(2)	9.8(17)	28.4(18)	0.4(17)
C44	86(3)	64(2)	41.4(17)	11.0(15)	24.1(18)	-8.7(19)
C8'	74(2)	62(2)	45.1(17)	29.5(15)	5.2(16)	-7.2(17)
C7'	50.9(17)	54.5(18)	44.4(16)	23.7(14)	-2.2(13)	-7.2(14)
C3	42.3(15)	46.4(15)	40.2(15)	15.3(12)	8.8(12)	-5.0(12)
C2	38.0(14)	46.5(15)	42.5(15)	20.4(12)	7.9(11)	0.5(12)
C1	44.9(16)	50.4(16)	43.6(15)	23.1(13)	10.8(12)	1.3(13)
C42'	49.5(17)	63.2(19)	45.1(16)	20.4(15)	6.5(13)	1.0(14)
C43'	70(2)	75(2)	40.9(17)	21.2(16)	-2.4(16)	-9.5(19)

Table 3: Bond Lengths in Å for mmq0347_0m_a.

Atom	Atom	Length/Å
Cl12	C1	1.774(3)
Cl13	C1	1.745(3)
Cl11	C1	1.779(3)
F91	C9	1.356(4)
O21	C2	1.228(4)
N5	C4	1.336(4)

Atom	Atom	Length/Å
N5	C6	1.426(4)
C9	C8'	1.361(5)
C9	C8	1.368(5)
C8	C7	1.376(5)
C7	C6	1.377(4)
C6	C7'	1.380(4)
C4	C3	1.386(4)
C4	C41	1.489(4)
C41	C42	1.378(5)
C41	C42'	1.387(4)
C42	C43	1.390(5)
C43	C44	1.360(6)
C44	C43'	1.373(6)
C8'	C7'	1.384(5)
C3	C2	1.407(4)
C2	C1	1.564(4)
C42'	C43'	1.386(5)

Table 4: Bond Angles in ° for mmq0347_0m_a.

Atom	Atom	Atom	Angle/°
C4	N5	C6	127.5(2)
F91	C9	C8'	118.6(3)
F91	C9	C8	119.0(3)
C8'	C9	C8	122.4(3)
C9	C8	C7	118.4(3)
C8	C7	C6	120.6(3)
C7	C6	C7'	119.9(3)

Atom	Atom	Atom	Angle/°
C7	C6	N5	118.6(3)
C7'	C6	N5	121.4(3)
N5	C4	C3	122.4(3)
N5	C4	C41	119.0(2)
C3	C4	C41	118.5(2)
C42	C41	C42'	119.6(3)
C42	C41	C4	120.6(3)
C42'	C41	C4	119.8(3)
C41	C42	C43	119.9(3)
C44	C43	C42	120.5(4)
C43	C44	C43'	120.1(3)
C9	C8'	C7'	119.0(3)
C6	C7'	C8'	119.7(3)
C4	C3	C2	122.7(3)
O21	C2	C3	126.1(3)
O21	C2	C1	117.3(3)
C3	C2	C1	116.6(3)
C2	C1	Cl13	111.0(2)
C2	C1	Cl12	107.6(2)
Cl13	C1	Cl12	109.98(17)
C2	C1	Cl11	111.4(2)
Cl13	C1	Cl11	108.21(17)
Cl12	C1	Cl11	108.59(17)
C43'	C42'	C41	119.6(3)
C44	C43'	C42'	120.4(4)

Table 5: Torsion Angles in ° for mmq0347_0m_a.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
F91	C9	C8	C7	-179.5(3)
C8'	C9	C8	C7	-0.8(6)
C9	C8	C7	C6	0.9(5)
C8	C7	C6	C7'	0.3(5)
C8	C7	C6	N5	177.8(3)
C4	N5	C6	C7	131.8(3)
C4	N5	C6	C7'	-50.8(5)
C6	N5	C4	C3	-176.8(3)
C6	N5	C4	C41	-0.9(5)
N5	C4	C41	C42	-65.2(4)
C3	C4	C41	C42	110.9(3)
N5	C4	C41	C42'	117.7(3)
C3	C4	C41	C42'	-66.3(4)
C42'	C41	C42	C43	-0.8(5)
C4	C41	C42	C43	-178.0(3)
C41	C42	C43	C44	0.1(6)
C42	C43	C44	C43'	0.0(6)
F91	C9	C8'	C7'	178.1(3)
C8	C9	C8'	C7'	-0.6(6)
C7	C6	C7'	C8'	-1.7(5)
N5	C6	C7'	C8'	-179.1(3)
C9	C8'	C7'	C6	1.8(6)
N5	C4	C3	C2	1.6(5)
C41	C4	C3	C2	-174.4(3)
C4	C3	C2	O21	-9.3(5)
C4	C3	C2	C1	171.7(3)
O21	C2	C1	Cl13	16.2(4)
C3	C2	C1	Cl13	-164.7(2)

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O21	C2	C1	C112	-104.2(3)
C3	C2	C1	C112	74.9(3)
O21	C2	C1	C111	136.9(3)
C3	C2	C1	C111	-44.0(3)
C42	C41	C42'	C43'	1.3(5)
C4	C41	C42'	C43'	178.5(3)
C43	C44	C43'	C42'	0.5(6)
C41	C42'	C43'	C44	-1.2(6)

Table 6: Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mmq0347_0m_a. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} .

Atom	X	y	z	U_{eq}
H5	4048	5872	1249	53
H8	-2742	4201	1692	64
H7	-205	5371	1134	56
H42	2285	8212	3773	64
H43	2433	9158	5777	78
H44	5699	9302	7105	78
H8'	2159	4255	4348	71
H7'	4747	5362	3745	61
H3	7785	8536	2623	52
H42'	8783	7580	4464	64
H43'	8863	8503	6461	78

Citations

Sheldrick, G.M., A short history of ShelX, *Acta Cryst.*, (2008), A64, 339-341.

checkCIF/PLATON report

You have not supplied any structure factors. As a result the full set of tests cannot be run.

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0049 A Wavelength=1.54178

Cell: a=5.9888 (8) b=11.5229 (14) c=12.3545 (15)
 alpha=110.229 (4) beta=99.803 (4) gamma=93.479 (4)

Temperature: 296 K

	Calculated	Reported
Volume	781.68 (17)	781.68 (17)
Space group	P -1	P-1
Hall group	-P 1	-P1
Moiety formula	C16 H11 Cl3 F N O	C16 H11 Cl3 F N O
Sum formula	C16 H11 Cl3 F N O	C16 H11 Cl3 F N O
Mr	358.61	358.61
Dx, g cm-3	1.524	1.524
Z	2	2
Mu (mm-1)	5.409	5.409
F000	364.0	364.0
F000'	367.06	
h,k,lmax	7,13,14	7,13,14
Nref	2887	2712
Tmin,Tmax	0.199,0.399	0.261,0.460
Tmin'	0.127	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.261 Tmax=0.460
AbsCorr = GAUSSIAN

Data completeness= 0.939 Theta(max)= 68.480

R(reflections)= 0.0600 (2487) wR2(reflections)= 0.1757 (2712)

S = 1.095 Npar= 199

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

● **Alert level C**

ABSTY02_ALERT_1_C An _exptl_absorpt_correction_type has been given without a literature citation. This should be contained in the _exptl_absorpt_process_details field.
Absorption correction given as gaussian

DIFMX02_ALERT_1_C The maximum difference density is > 0.1*ZMAX*0.75
The relevant atom site should be identified.

HYDTR01_ALERT_1_C The hydrogen treatment should only be one of the following keywords

- * refall
- * refxyz
- * refU
- * noref
- * undef
- * constr
- * none
- * mixed
- * hetero
- * heteroxyz
- * heteroU
- * heteronoref
- * hetero-mixed
- * heteroxyz-mixed
- * heteroU-mixed
- * heteronoref-mixed

Hydrogen treatment given as constr

PLAT028_ALERT_3_C _diffn_measured_fraction_theta_max Value Low .. 0.939 Why?

PLAT094_ALERT_2_C Ratio of Maximum / Minimum Residual Density 2.58 Report

PLAT097_ALERT_2_C Large Reported Max. (Positive) Residual Density 1.30 eA-3

PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C1 Check

PLAT334_ALERT_2_C Small Aver. Benzene C-C Dist C6 -C7' 1.37 Ang.

PLAT340_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.00487 Ang.

● **Alert level G**

PLAT005_ALERT_5_G No Embedded Refinement Details Found in the CIF Please Do !

PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 1 Report

PLAT019_ALERT_1_G _diffn_measured_fraction_theta_full/*_max < 1.0 0.838 Report

PLAT154_ALERT_1_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note) 0.004 Degree

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

9 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

4 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

5 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

4 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

0 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

2 ALERT type 5 Informative message, check

checkCIF publication errors

Alert level A

PUBL006_ALERT_1_A _publ_requested_journal is missing
e.g. 'Acta Crystallographica Section C'
PUBL008_ALERT_1_A _publ_section_title is missing. Title of paper.
PUBL009_ALERT_1_A _publ_author_name is missing. List of author(s) name(s).
PUBL010_ALERT_1_A _publ_author_address is missing. Author(s) address(es).
PUBL012_ALERT_1_A _publ_section_abstract is missing.
Abstract of paper in English.

5 **ALERT level A** = Data missing that is essential or data in wrong format
0 **ALERT level G** = General alerts. Data that may be required is missing

Publication of your CIF

You should attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the nature of your study may justify the reported deviations from journal submission requirements and the more serious of these should be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. *checkCIF* was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

If level A alerts remain, which you believe to be justified deviations, and you intend to submit this CIF for publication in a journal, you should additionally insert an explanation in your CIF using the Validation Reply Form (VRF) below. This will allow your explanation to be considered as part of the review process.

Validation response form

Please find below a validation response form (VRF) that can be filled in and pasted into your CIF.

```
# start Validation Reply Form
_vrf_PUBL006_GLOBAL
;
PROBLEM: _publ_requested_journal is missing
RESPONSE: ...
;
_vrf_PUBL008_GLOBAL
;
PROBLEM: _publ_section_title is missing. Title of paper.
RESPONSE: ...
;
_vrf_PUBL009_GLOBAL
;
PROBLEM: _publ_author_name is missing. List of author(s) name(s).
RESPONSE: ...
;
_vrf_PUBL010_GLOBAL
```



```

;
PROBLEM: _publ_author_address is missing. Author(s) address(es).
RESPONSE: ...

;
_vrf_PUBL012_GLOBAL
;
PROBLEM: _publ_section_abstract is missing.
RESPONSE: ...

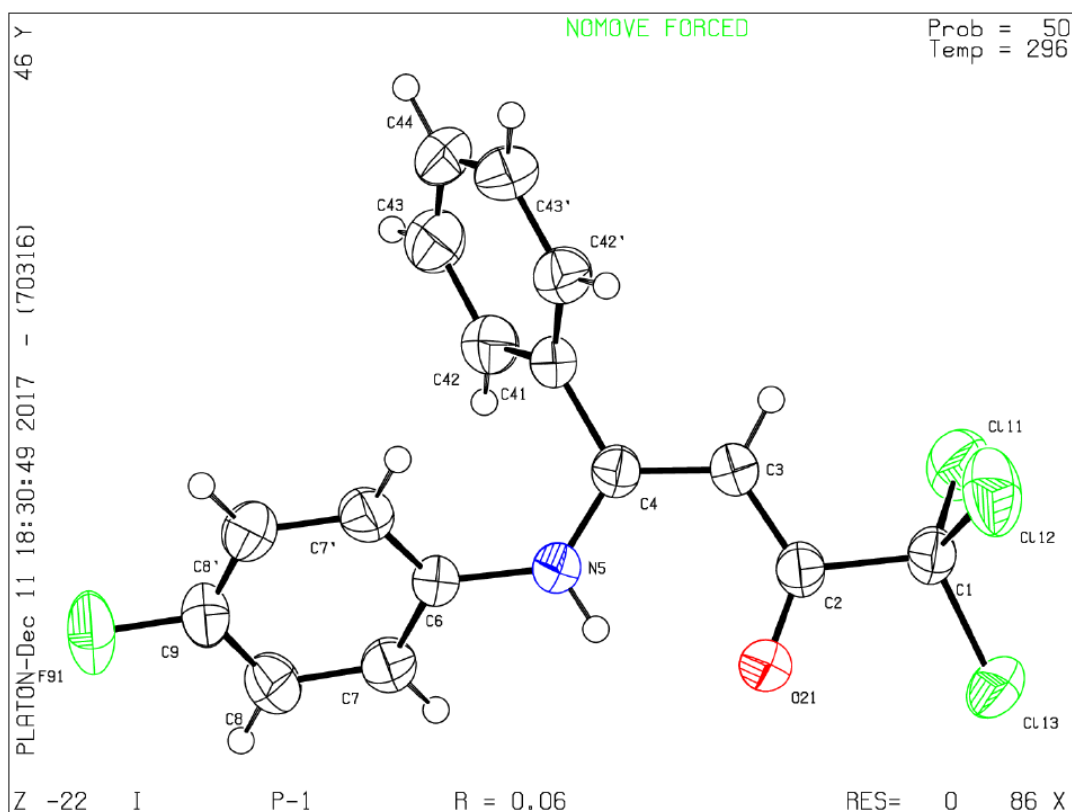
;
# end Validation Reply Form

```

If you wish to submit your CIF for publication in Acta Crystallographica Section C or E, you should upload your CIF via the web. If you wish to submit your CIF for publication in IUCrData you should upload your CIF via the web. If your CIF is to form part of a submission to another IUCr journal, you will be asked, either during electronic submission or by the Co-editor handling your paper, to upload your CIF via our web site.

PLATON version of 09/11/2017; check.def file version of 08/11/2017

Datablock I - ellipsoid plot



7.4 Espectros de massas de alta resolução obtidos neste trabalho (HRMS)

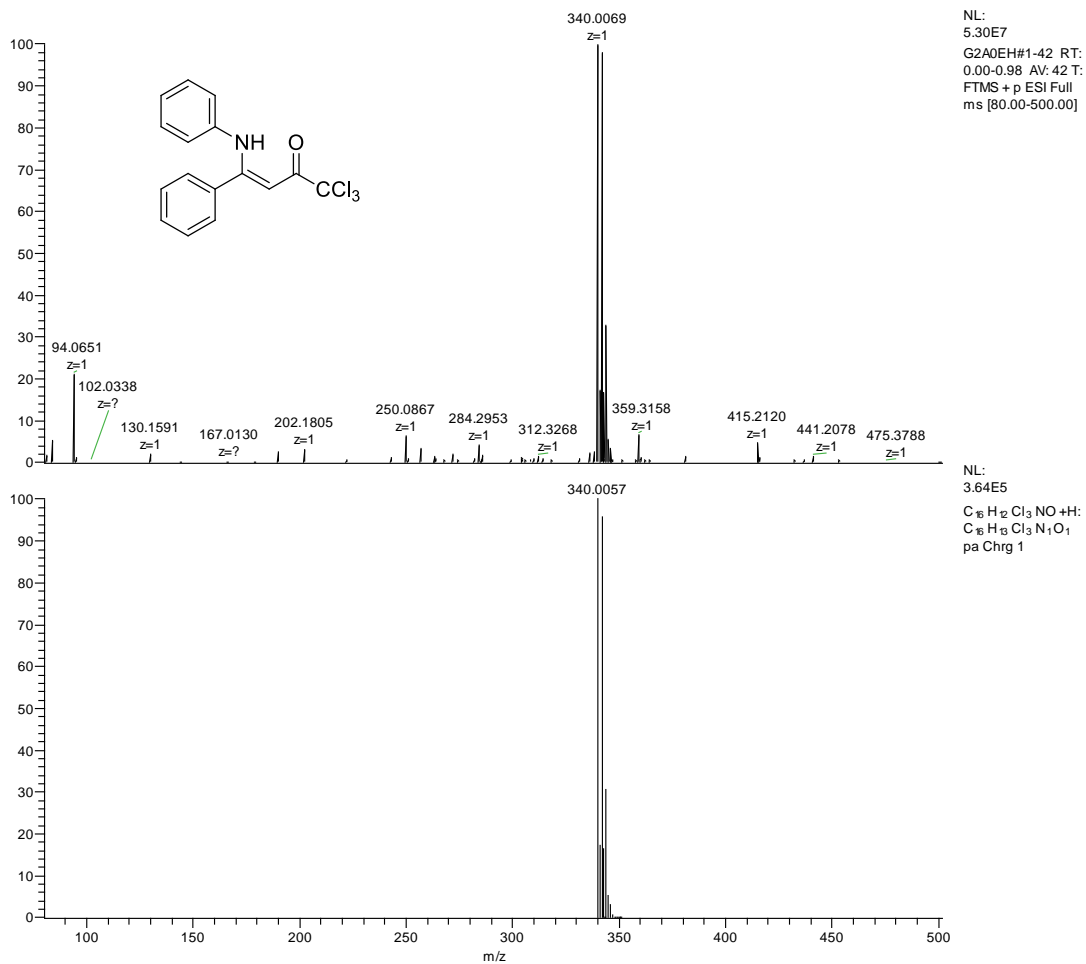


Figura 35. Espectro de massas de alta resolução do composto (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(fenilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3c**)

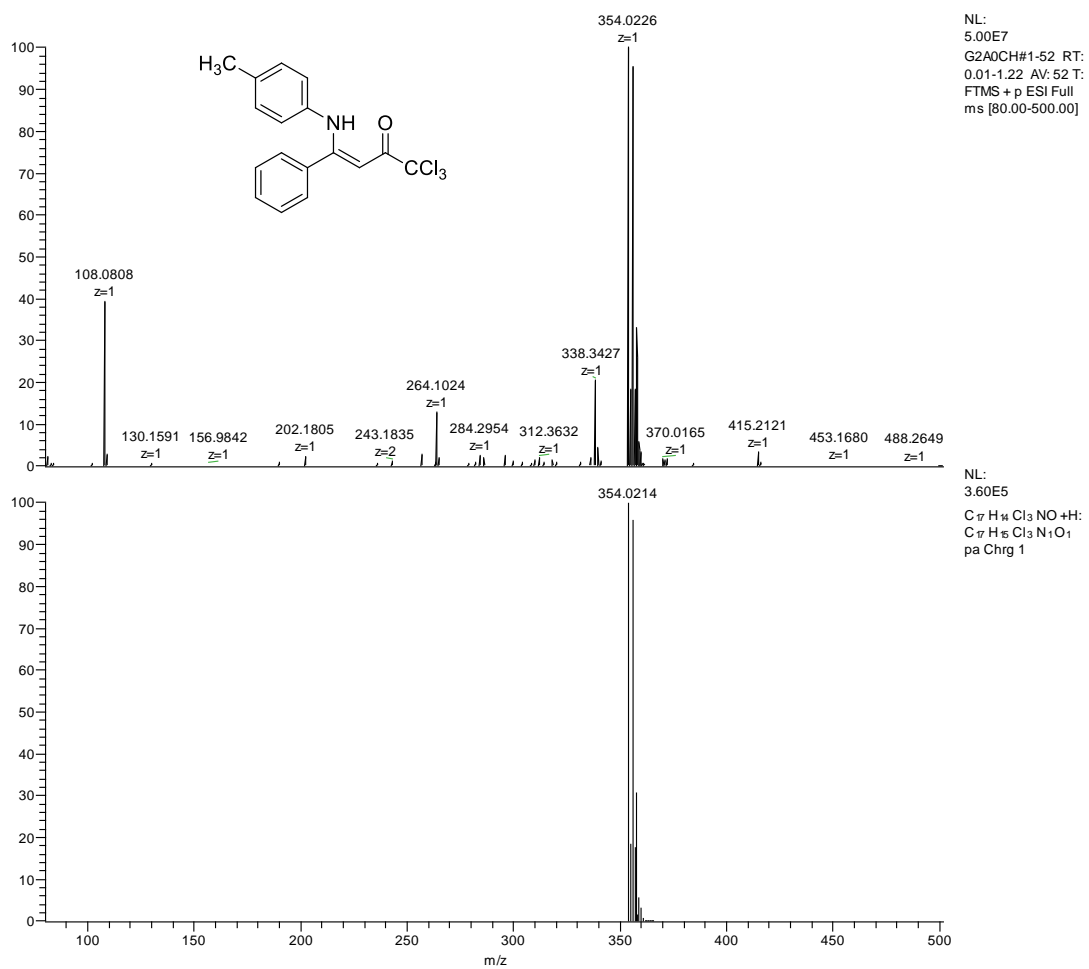


Figura 36. Espectro de massas de alta resolução do composto (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**).

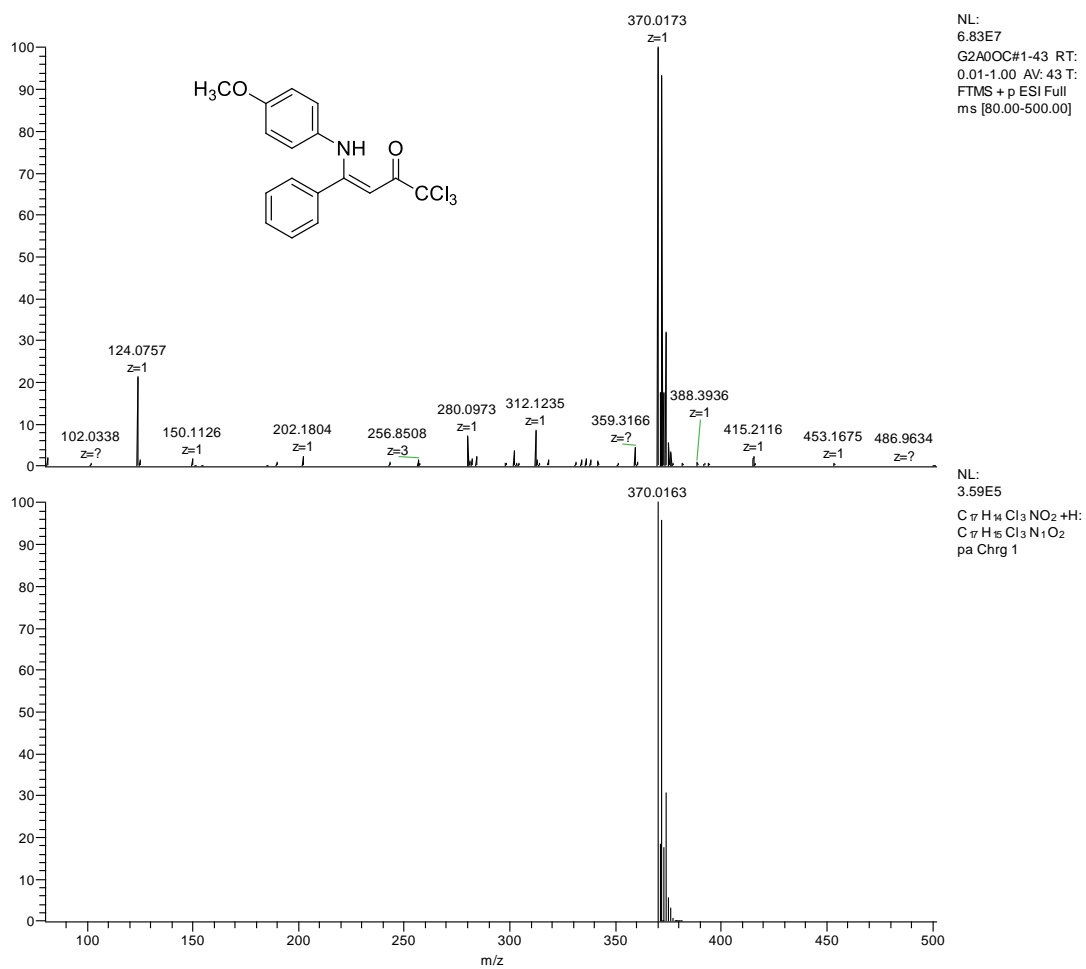


Figura 37. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-metóxfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3e**).

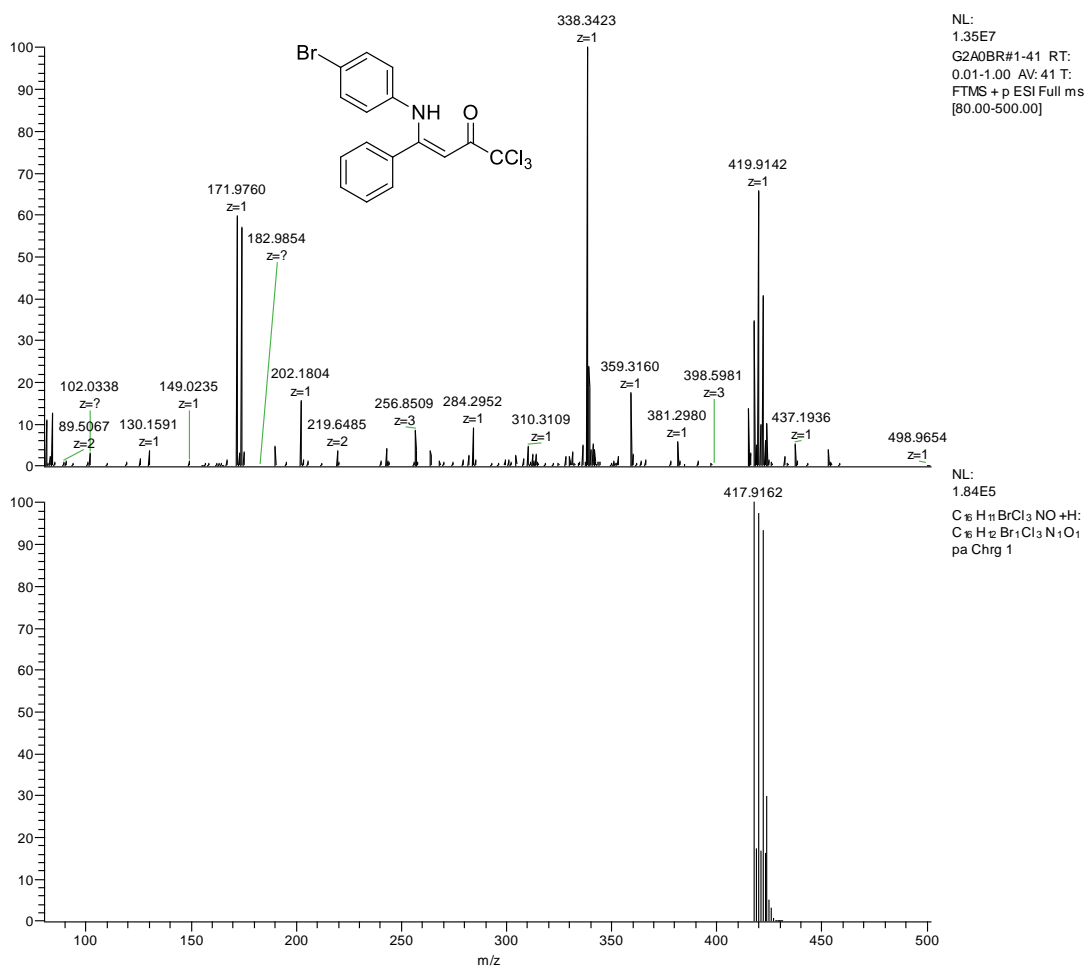


Figura 38. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-4-[(4-bromofenil)amino]-1,1,1-tricloro-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3f**).

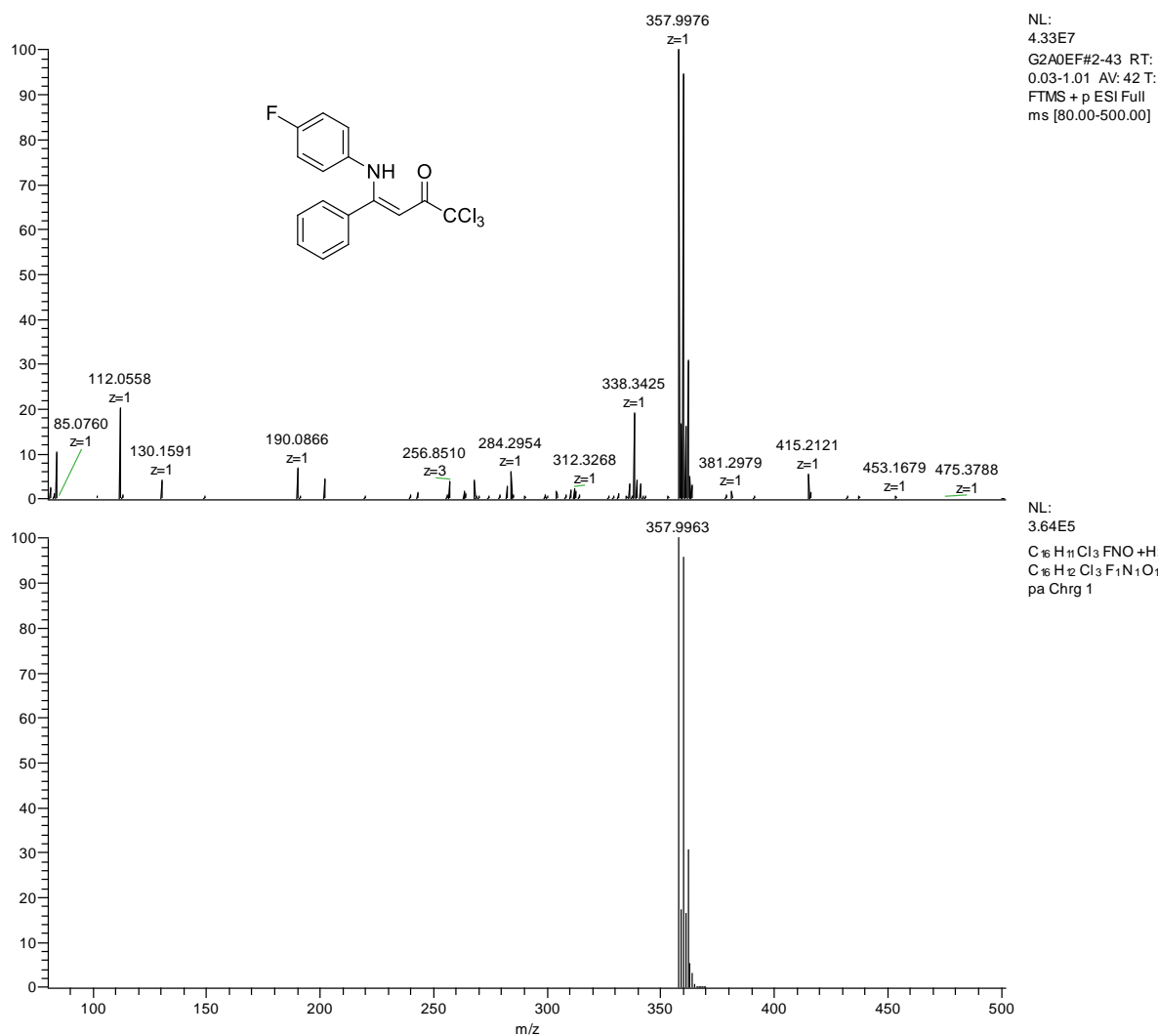


Figura 39. Espectro de massas de alta resolução do composto (Z)-1,1,1-tricloro-4-((4-fluorfenil)amino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3g**).

7.5 Dados de análise fotofísica

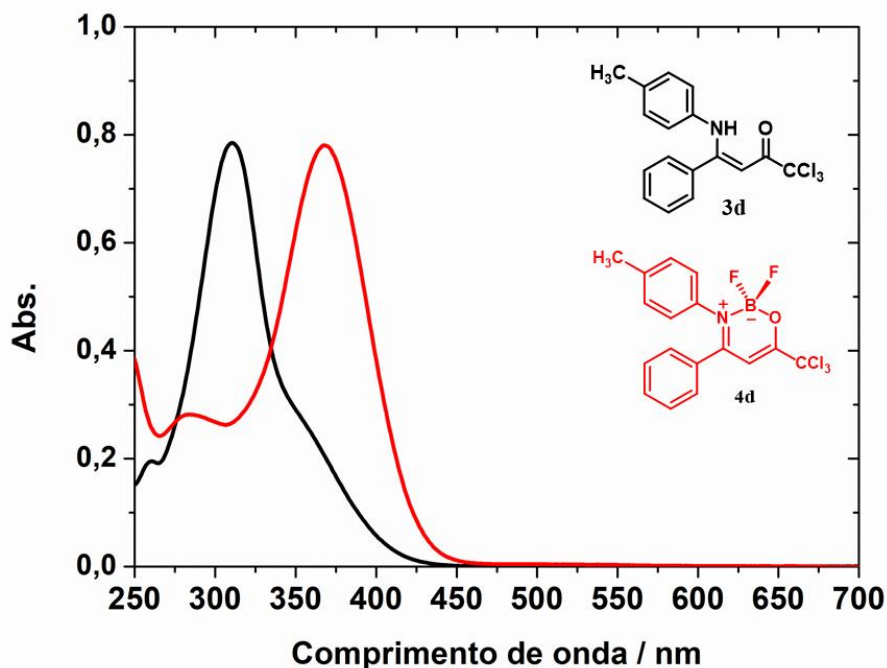


Figura 40. Espectro de absorção UV-vis de (*Z*)-1,1,1-tricloro-4-(*p*-toluilamino)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**3d**) e 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl₃.

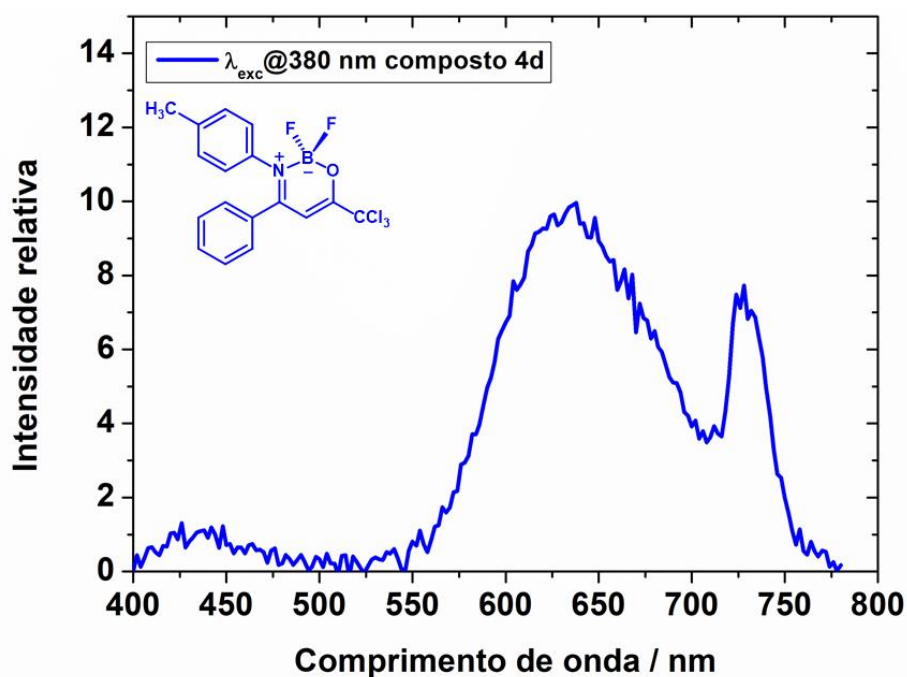


Figura 41. Espectro de fluorescência do 6-(triclorometil)-4-fenil-2,2-diflúor-3-(*p*-toluil)-2*H*-1,3,2-oxazaborinin-3-ium-2-uide (**4d**), em CHCl₃, $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$.

7.6 Trabalhos Apresentados



32ª Jornada Acadêmica Integrada



SÍNTESE DE 2,2-DIFLÚOR-3,4-DIFENIL-6-(TRICLOROMETIL)-2H-1,3,2-OXAZABORINAS DERIVADAS DE β-ENAMINOCETONAS 6-TRICLOROMETIL SUBSTITUÍDAS E BF₃•OEt₂

Rocha, Inaiá O.¹(IC); Rosa, Wilian C.¹(PG); Ketzner, Alex.¹(PG); Franceschini, Steffany Z.¹(IC); Feitosa, Sarah C.¹(IC); Bonacorso, Helio G.¹(O);

¹Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria

Complexos flúor-organoboro são importantes corantes fluorescentes que apresentam altos índices de rendimentos quântico, excelente estabilidade química e fotoquímica e ainda propriedades luminescentes. Devido a essas propriedades, suas aplicações são as mais variadas como, por exemplo, a sua utilização no tratamento fotodinâmico contra o câncer, corantes a laser, indicadores fluorescentes e também como foto-sensibilizadores. Sendo assim, revisando a literatura observa-se que enaminocetonas apresentam-se como importantes blocos precursores para a síntese destes complexos flúor-organoboro. Neste contexto, nosso grupo de pesquisa (NUQUIMHE/UFSM) desenvolveu diversas estruturas de enaminocetonas triclometil substituídas com os mais variados substituintes, derivadas de reações entre 4-metóxi-1,1,1-triflúor(cloro)but-3-en-2-onas (**1**) e diferentes anilinas. Grupos triclometila substituídos podem trazer mudanças importantes nas propriedades físicas, químicas e biológicas, sendo que essas mudanças podem ser significativas para melhorar ou até mesmo para potencializar as propriedades farmacológicas, agroquímicas, e nos compostos utilizados, na química de novos materiais. Sendo assim, objetivou-se neste trabalho a síntese de uma série inédita de complexos de flúor-organoboro **3**, os quais derivaram de reações entre diferentes 1,1,1-tricloro-4-phenyl-4-(anilino)but-3-en-2-onas (**2**) e BF₃OEt₂. Para a síntese dos novos derivados de flúor-organoboro **3** primeiramente realizou-se uma otimização das condições reacionais. Avaliou-se a temperatura, o tempo reacional e o volume de BF₃OEt₂, sendo todas reações acompanhadas por CCD. Assim, a condição reacional otimizada foi executada em um balão de duas bocas previamente flambado, munido de agitação magnética, condensador de refluxo e tubo secante, solubilizando-se a 1,1,1-tricloro-4-phenyl-4-(anilino)but-3-en-2-ona (1 mmol) em CHCl₃ anidro (20 mL), com adição posterior de Et₃N anidra (1 mL) e BF₃OEt₂ (1 mL). Após 18 horas de reação sob refluxo e sistema arrefecido, a adição de CH₂Cl₂, extração com H₂O e remoção da umidade da fase orgânica com Na₂SO₄, os complexos puros **3** foram obtidos após recristalização em EtOH em rendimentos de 45-70%. A identificação das oxazaboraninas **3** foi realizada por RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F e ¹¹B. Concluiu-se que as enaminocetonas triclometil substituídas **2**, descritas neste trabalho, são excelentes blocos precursores para a síntese de novos complexos diflúor-organoboro tipo **3**. Até o momento, foi sintetizada uma série de seis novos exemplares de 2,2-diflúor-3,4-difenil-6-(triclometil)-2H-1,3,2-oxazaborinas *N*-C₆H₅, -(4-CH₃C₆H₄), -(4-OCH₃C₆H₄), -(4-FC₆H₄), -(4-BrC₆H₄), e -(4-NO₂C₆H₄) substituídas em rendimentos que variaram de 45-70%. Este trabalho ainda está em desenvolvimento e apresenta como prognóstico a síntese de complexos diflúor-organoboro análogos, porém trifluormetil substituídos, quando então, para as duas séries estão previstas as análises de absorção/emissão, luminescência, cálculos de deslocamento de Stokes e de rendimento quântico.

Trabalho apoiado pelo programa CAPES, CNPq, FAPERGS e FATEC.