

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudos Sobre a Síntese de Heliangolidos pela  
Reação de Diels-Alder**

**Volume II**

***Seção de Espectros***

**Adilson Beatriz**

Ribeirão Preto, SP

**2001**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudos Sobre a Síntese de Heliangolidos pela  
Reação de Diels-Alder**

Adilson Beatriz  
Tese de doutoramento

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino

Ribeirão Preto, SP

**2001**

### 8. SEÇÃO DE ESPECTROS

Nesta seção a numeração dos átomos de carbono dos compostos, não segue nenhuma norma ou recomendação oficial. O objetivo desta numeração é facilitar a identificação dos átomos de carbono e hidrogênio nas discussões dos espectros.

A nomenclatura dos compostos segue as regras da IUPAC que possui uma numeração diferente da utilizada nesta seção.

Dada a proximidade dos deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  para átomos de carbono numa mesma molécula, usamos simbolicamente asteriscos com o objetivo de chamar a atenção para a incerteza na atribuição do deslocamento químico, ou seja, átomos de carbono com o mesmo número de asteriscos podem ter os deslocamentos químicos trocados.

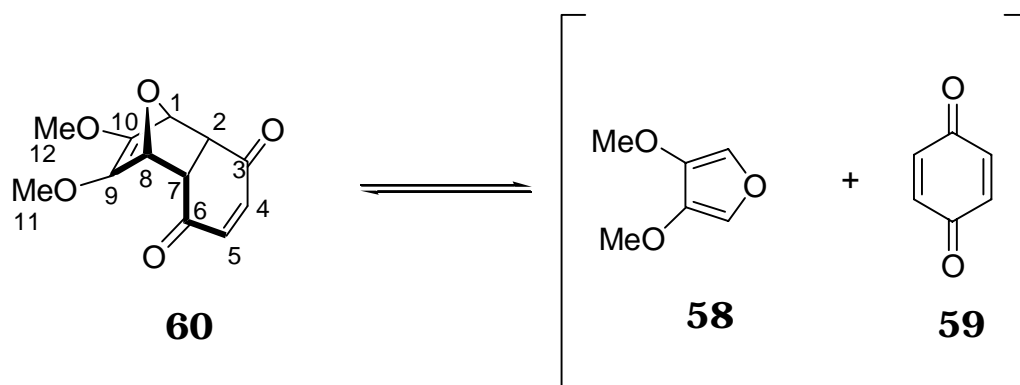
Um sinal de apóstrofe no número de hidrogênio de ciclo significa que o referido hidrogênio está no plano alfa do anel.

A numeração das figuras e tabelas desta seção é independente da usada no volume I.

Para a atribuição dos sinais espectrais foram consultadas tabelas e livros textos segundo as referências abaixo:

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| RMN- $^1\text{H}$    | Refs.: 92,93 e 94    |
| RMN- $^{13}\text{C}$ | Refs.: 92, 93, 95-97 |
| IV                   | Refs.: 92 e 93       |
| EM                   | Refs.: 92, 93 e 98.  |

*rel*-(1*S*,2*S*,7*R*,8*R*)-9,10-Dimetóxi-11-oxatriciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dieno-3,6-diona (**60**).



. Espectro de RMN <sup>1</sup>H:

Apesar do composto **61** ser obtido puro (comprovado por ponto de fusão, CCD, etc), não foi possível um espectro de RMN do material puro, porque uma reação de retro-Diels-Alder tem início assim que **60** é dissolvido para fazer RMN. Todos os espectros de **60** contém uma certa quantidade de sinais dos compostos **58** e **59**.

A figura 1 mostra o espectro do composto **60**, juntamente com os produtos de reação de retro-Diels-Alder [3,4-DF (**58**) e benzoquinona (**59**)]. O espectro deste composto é relativamente simples, uma vez que se trata de um composto simétrico. H<sub>2</sub>/H<sub>7</sub> e H<sub>1</sub>/H<sub>8</sub> todos aparecem na forma de multipletos (sistema AA'XX') em δ 3,48 e δ 5,15, respectivamente. O singlete em δ 3,63 é atribuído aos grupos -OCH<sub>3</sub> do composto **60**, enquanto que estes mesmos grupos absorvem em δ 3,76 no 3,4-DF. Os hidrogênios olefínicos aparecem na forma de um singlete em δ 6,63.

## Composto 60

|                               |        |                |                      |                              |                     |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 2.6542 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. | <b>Date</b>                  | 23/08/1997 10:33:22 |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | <sup>1</sup> H       | <b>Original Points Count</b> | 16384               |
|                               |        |                |                      | <b>Points Count</b>          | 16384               |
|                               |        |                |                      | <b>Sweep Width (Hz)</b>      | 6172.84             |

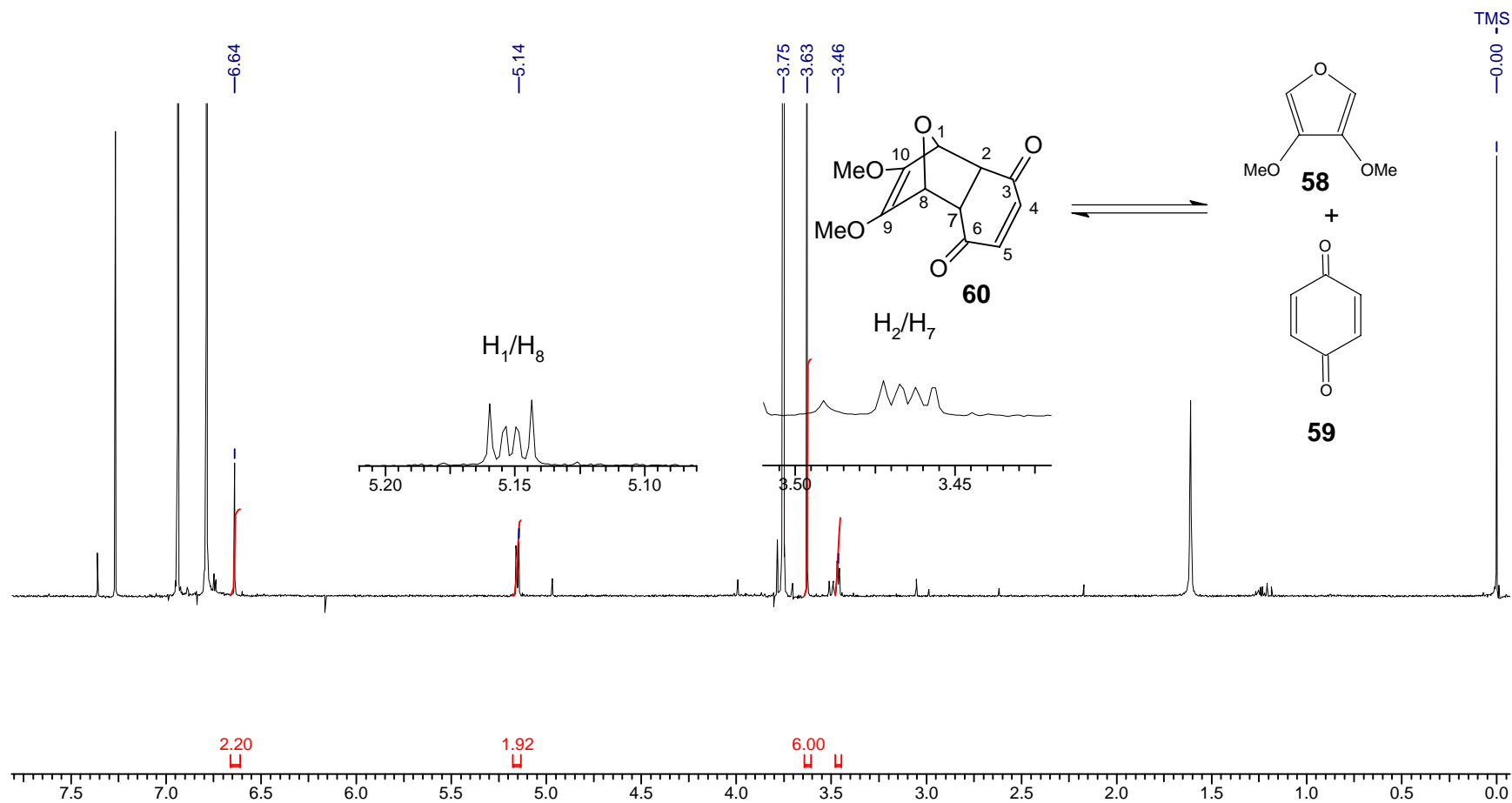


Figura 1: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 60.

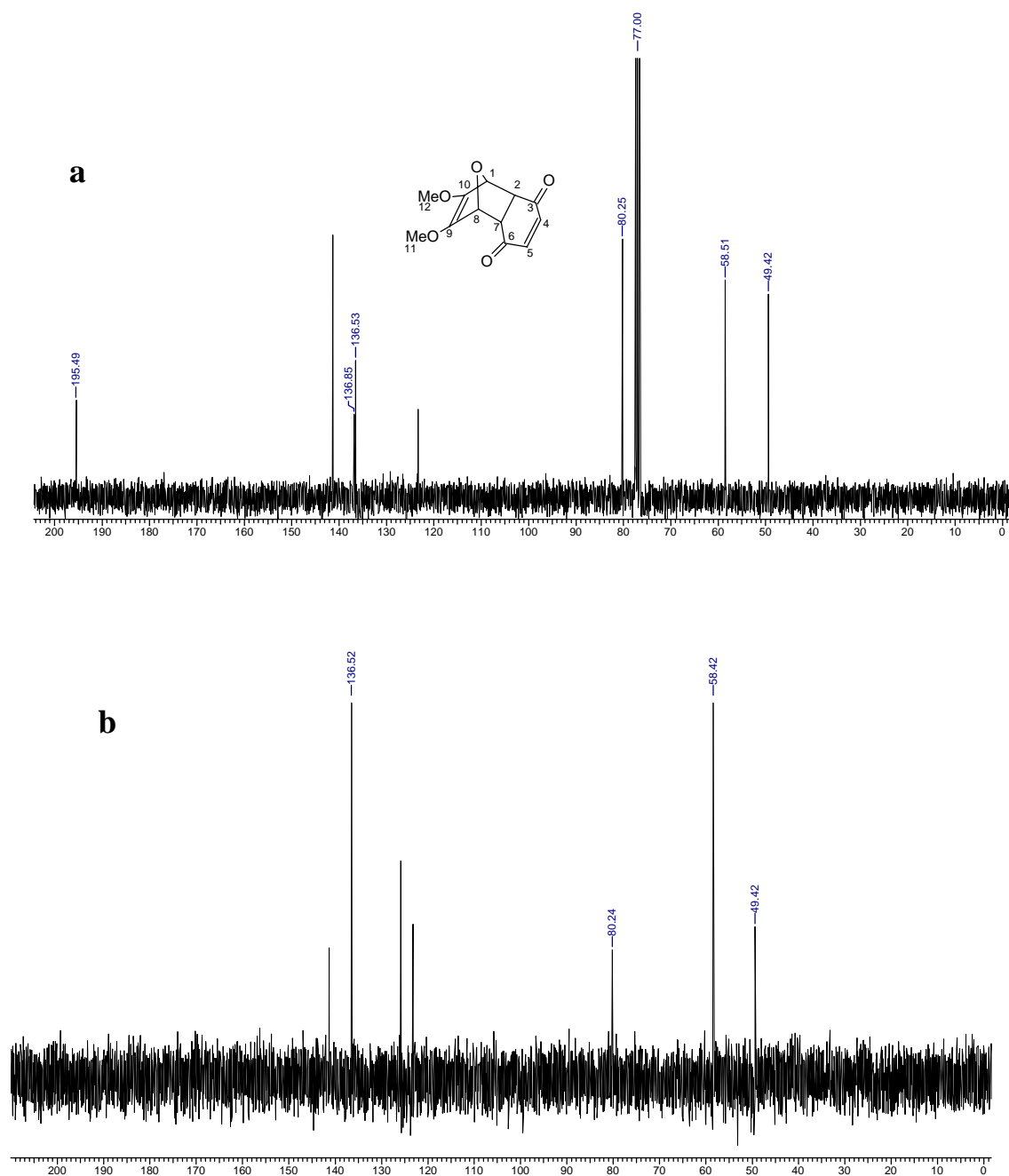
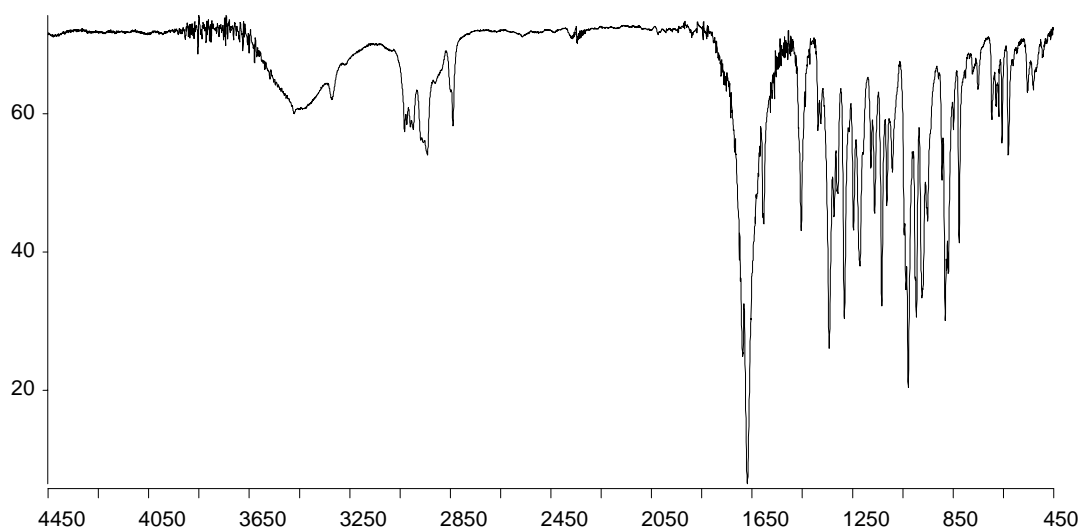
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT)

Figura 2: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **60**, (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ )

Tabela 1: Atribuição dos deslocamentos químicos dos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **60**.

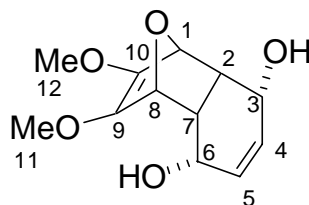
| H e C | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|--|----------------|
| 1/8   | 5,14 (m, 2H)                               | 80,25          |
| 2/7   | 3,46 (m, 2H)                               | 49,43          |
| 3/6   | -  | 195,49         |
| 4/5   | 6,64 (s, 2H)                               | 136,53         |
| 9/10  | -  | 141,33         |
| 11/12 | 3,63 (s, 6H)                               | 58,42          |

### . Espectro de Infravermelho

Figura 3: Espectro de IV do composto **60**.Tabela 2: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **60**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                                       |
|--------------|--|
| 1687         | Deformação axial de C=O                          |
| 1454         | Deformação axial da ligação C=C de éter vinílico |
| 1342         | Deformação axial assimétrica de C-O-C            |
| 1027         | Deformação axial simétrica de C-O-C              |

*rel*-(1S,3S,7S,2R,6R,8R)-9,10-Dimetóxi-11-oxatriciclo  
[6.2.1.0<sup>2,7</sup>] undeca-4,9-dieno-3,6-diol (**61**).



**61**

### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

Analisando o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **61** podemos verificar que a molécula ainda possui simetria e que os sinais dos hidrogênios no espectro estão de acordo com os esperados para a transformação do composto **60** em **61**. O aparecimento de H<sub>3</sub>/H<sub>6</sub> (carbinólicos) na forma de um multipletto em  $\delta$  4,3 comprova a redução das carbonilas do composto **60**. O deslocamento químico de H<sub>2</sub>/H<sub>7</sub> mudou para campo mais alto ( $\delta$  2,72) e ocorreu um maior desdobramento do sinal, transformando-se em um multipletto (quando comparado com o sinal dos mesmos hidrogênios no material de partida). O dubleto que aparece em  $\delta$  4,8 ( $J = 4$  Hz) foi atribuído para o hidrogênio da hidroxila (-OH), que foi comprovado pela diminuição da sua integral relativa, provocada pela adição de D<sub>2</sub>O na mesma amostra que foi utilizada para obter o espectro da figura 4. O singleto em  $\delta$  3,60, integrando para 6 H, pertence aos éteres vinílicos (-OCH<sub>3</sub>). O sinal dos hidrogênios da cabeça-de-ponte (H<sub>1</sub>/H<sub>8</sub>) aparece, como em **60**, constituído por um sistema AA'XX' em  $\delta$  4,60 (veja a expansão).

No espectro de RMN <sup>13</sup>C encontramos apenas os 6 carbonos esperados para este produto.



## Composto 61

|                        |        |         |                      |                       |                     |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 2.6542 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 23/08/1997 10:40:14 |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384               |
|                        |        |         |                      | Points Count          | 16384               |
|                        |        |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 6172.84             |

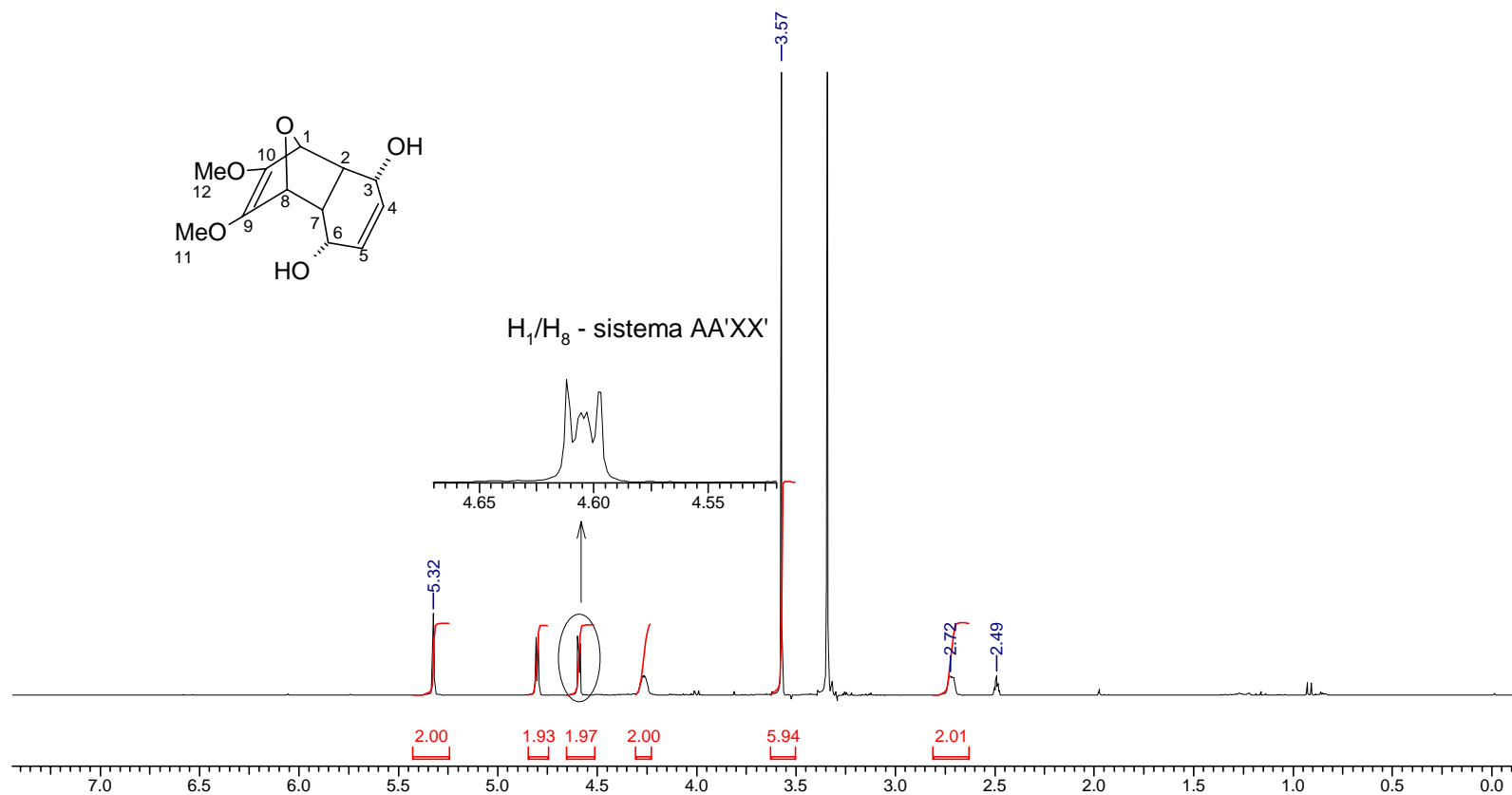


Figura 4: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto **61**

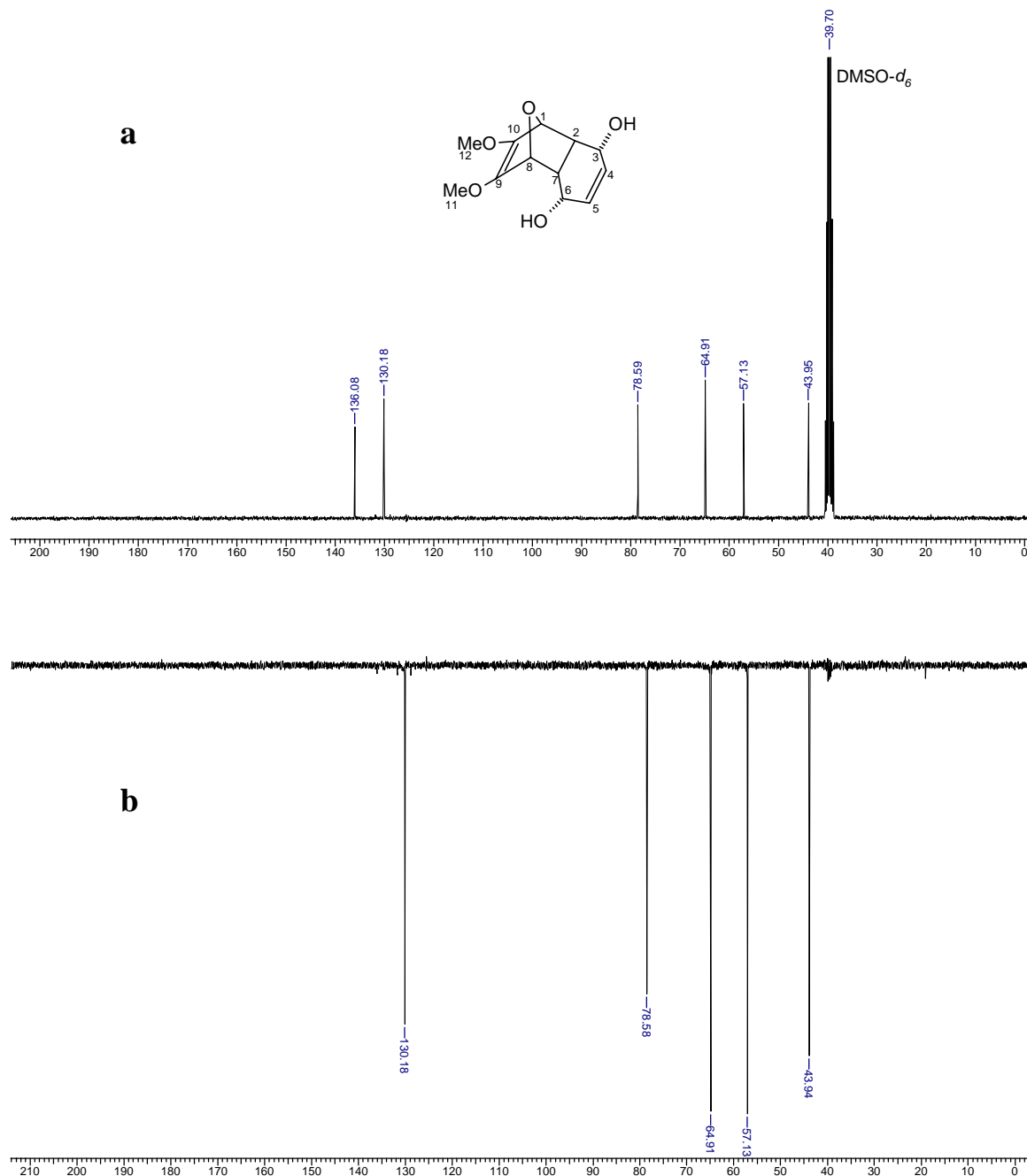
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 5: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ ) do composto **61**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ ).

Tabela 3: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **61**.

| H e C | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)] | C      |
|-------|--|--------|
| 1/8   | 4,59 (m, 2H)                               | 78,58  |
| 2/7   | 2,72 (m, 2H)                               | 43,94  |
| 3/6   | 4,27 (m, 2H)                               | 64,90  |
| 4/5   | 5,32 (s. l., 2H)                           | 130,71 |
| 9/10  | -  | 136,07 |
| 11/12 | 3,57 (s, 6H)                               | 57,13  |

### . Espectro de Infravermelho

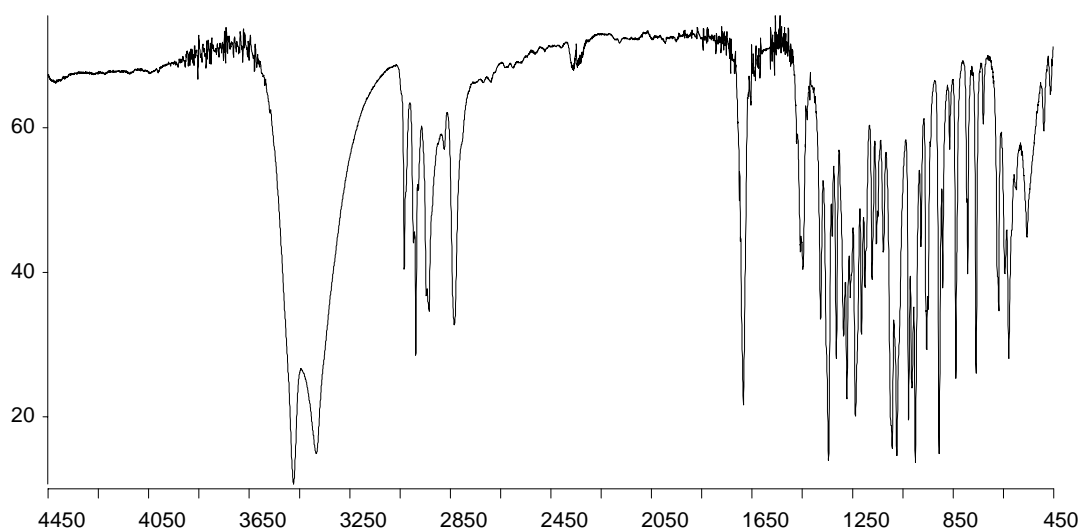


Figura 6: Espectro de IV do composto **61**.

Tabela 4: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **61**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                            |
|--------------|---------------------------------------|
| 3383         | Deformação axial -OH (ponte de H)     |
| 3276         | Deformação axial de -OH               |
| 2920         | Deformação axial de C-H               |
| 12240        | Deformação axial assimétrica de C-O-C |
| 1158         | Deformação axial de C-O               |

## . Espectro de massas

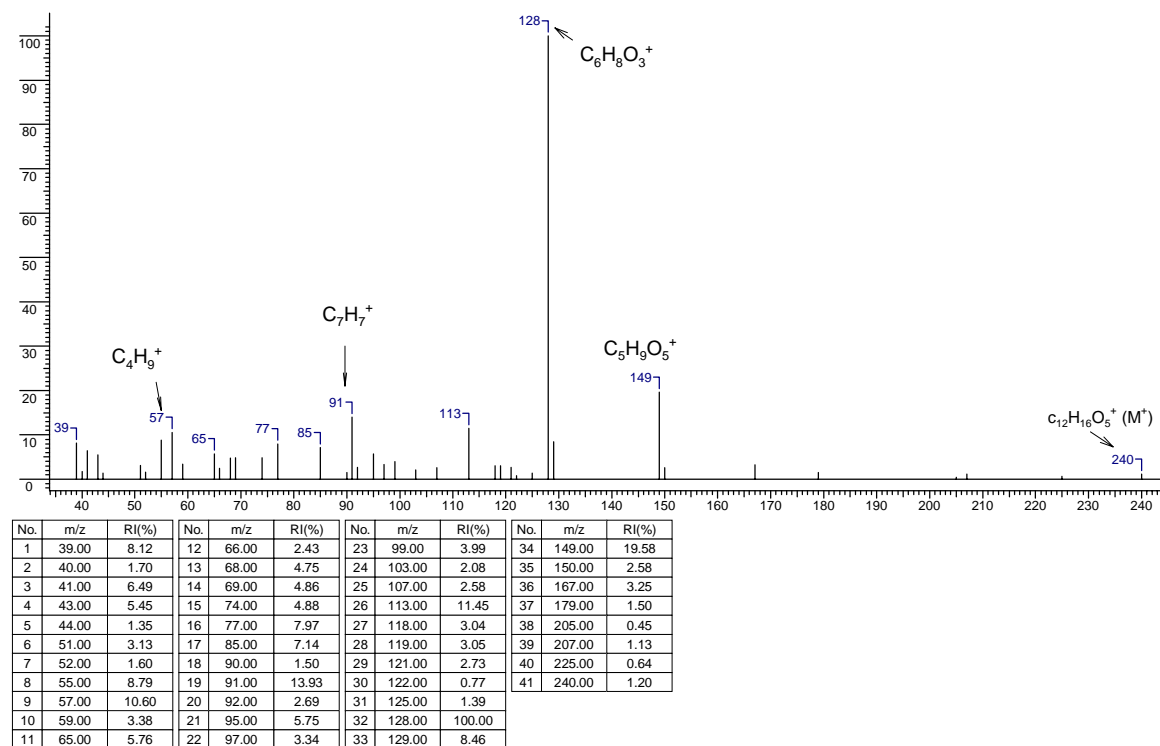
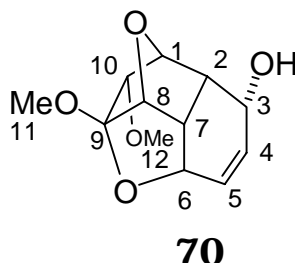


Figura 7: Espectro de massas do composto 61.

*rel*-(1*S*,2*S*,12*S*,4*R*,5*R*,6*R*,8*R*,11*R*)-5,6-Dimetóxi-3,7-dioxatetra-  
ciclo[6.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>]dodeca-9-en-11-ol (**70**).



### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

Comparando o espectro deste composto com o espectro do produto anterior (**61**), podemos observar que **70** não possui simetria como **61**. O sinal de H<sub>10</sub> aparece como um duplo-triplete em  $\delta$  3,58; este hidrogênio acopla com H<sub>1</sub> ( $J = 5$  Hz) e ainda possui 2 acoplamentos a longa distância com H<sub>2</sub> e H<sub>8</sub>, com  $J \cong 1$  Hz. H<sub>8</sub> em  $\delta$  4,94 aparece na forma de um duplo-triplete, com  $J_{8,7} = 5,7$  Hz e 2 acoplamentos a longa distância ( $J \cong 1$ Hz). H<sub>2</sub> aparece acoplado com H<sub>7</sub> com  $J = 10$  Hz, além do acoplamento a longa distância com H<sub>10</sub> ( $J \cong 1$  Hz). H<sub>7</sub> aparentemente não acopla a longa distância e aparece na forma de um triplete, observando-se valores de  $J_{7,6} = 5,7$  Hz e  $J_{7,1} = 10$  Hz. O singlete em  $\delta$  3,38 (3 H) foi atribuído à metoxila 12 e outro singlete em  $\delta$  3,40 à metoxila 11 do grupo cetálico. O hidrogênio da hidroxila aparece na forma de um dublete em  $\delta$  3,42 com  $J_{OH,3} = 10$  Hz). Os sinais de H<sub>1</sub> e H<sub>3</sub> aparecem sobrepostos, mesmo assim foi possível observar e medir as constantes de acoplamento de cada hidrogênio. O sinal de H<sub>1</sub> é um triplete, enquanto que H<sub>3</sub> se desdobra como duplo duplo-triplete. Os sinais dos hidrogênios olefínicos estão na região esperada. H<sub>5</sub> apresenta-se na forma de um duplo-dublete em  $\delta$  5,88 e H<sub>4</sub> é um duplo duplo-dublete em  $\delta$  5,94.

## Composto 70

|                               |        |                |                      |                              |                     |                     |       |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|-------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 2.6542 | <b>Comment</b> | Imported from UXMNR. | <b>Date</b>                  | 21/08/1997 14:13:10 |                     |       |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384               | <b>Points Count</b> | 16384 | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 6172.84 |

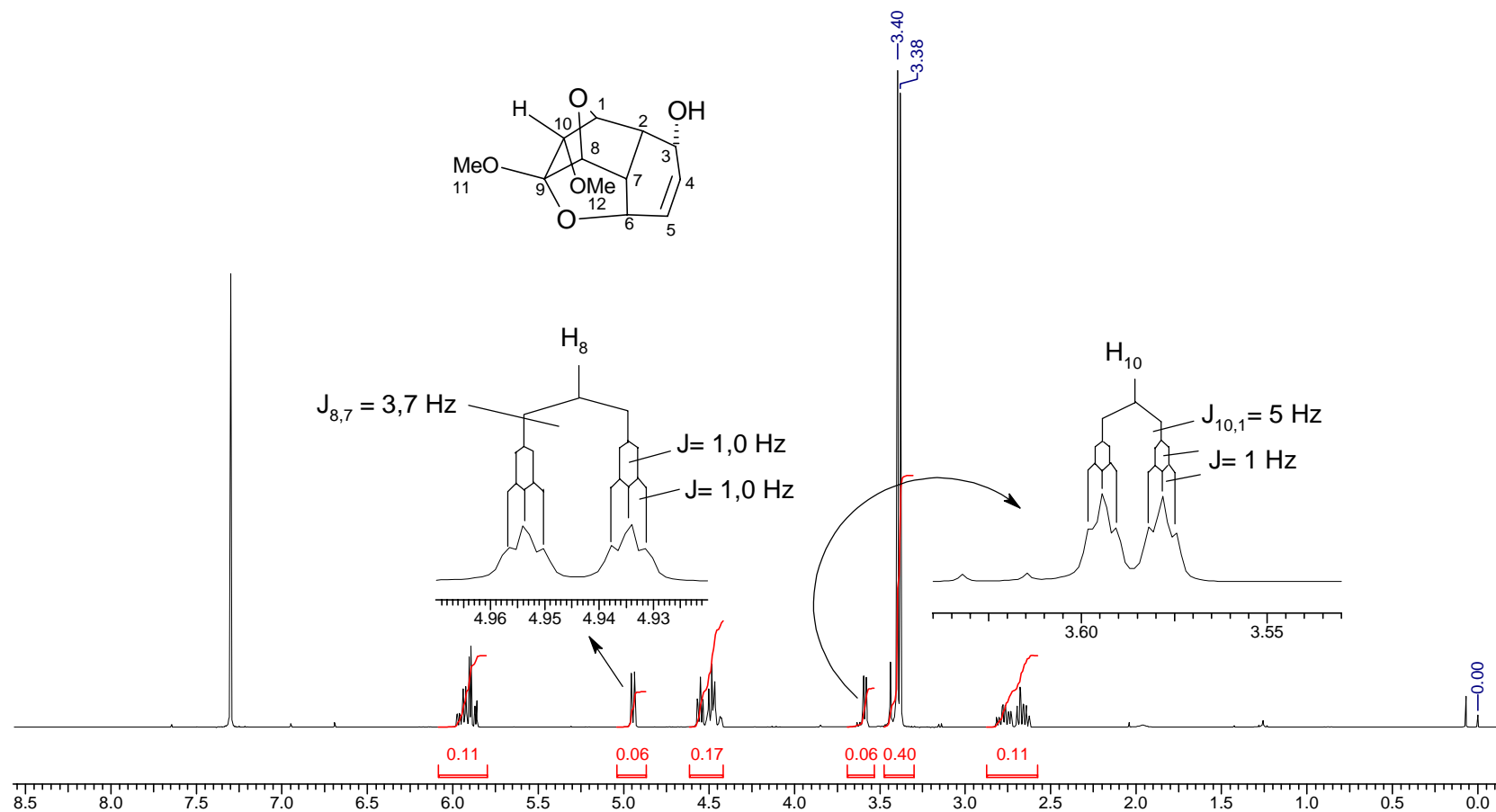


Figura 8: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 70.

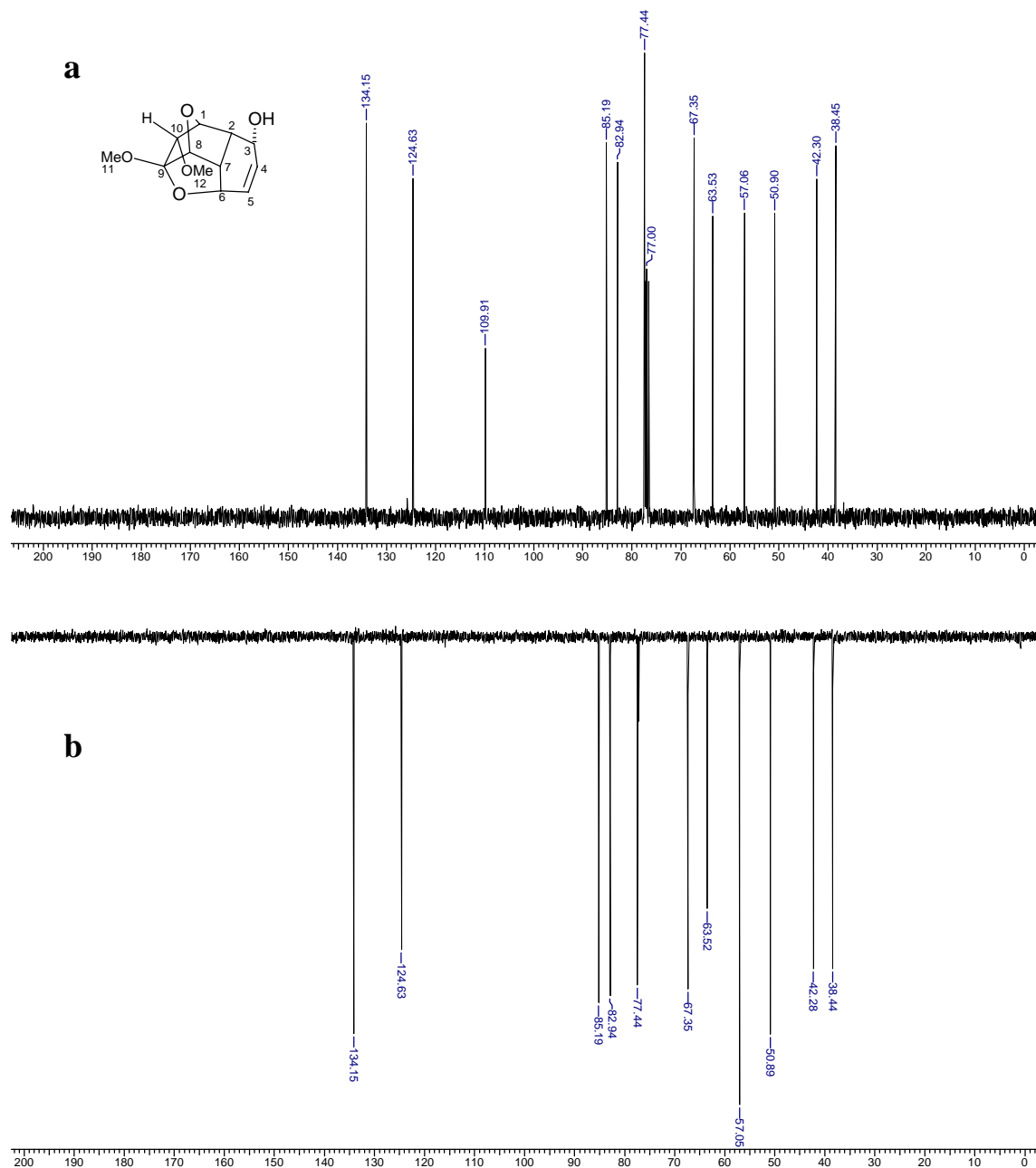
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 9: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **70**.  
(a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ ).

Tabela 5: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **70**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]         | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 4,48 (t, 1H, $J \cong 5$ )                                  | 77,44*         |
| 2     | 2,75 (ddt, 1H, $J_1=J_2= 10$ , $J_3= 5$ , $J_4 \cong 1,2$ ) | 38,45          |
| 3     | 4,46 (ddt, 1H, $J_1=J_2= 10$ , $J_3=3,5$ , $J_4 1,5$ )      | 63,52**        |
| 4     | 5,88 (dd, 1H, $J_1= 10$ , $J_2= 3,5$ )                      | 124,63***      |
| 5     | 5,94 (ddd, 1H, $J_1= 10$ , $J_2= 5$ , $J_3= 1,5$ )          | 134,15***      |
| 6     | 4,55 (dt, 1H, $J_1=J_2= 5$ , $J_3= 1$ )                     | 67,35          |
| 7     | 2,65 (dt, 1H, $J_1= 10$ , $J_2=J_3= 5,7$ )                  | 42,30          |
| 8     | 4,94 (dt, 1H, $J_1= 5,7$ , $J_2 \cong 1$ , $J_3= 1$ )       | 85,19*         |
| 9     | -   | 109,91         |
| 10    | 3,58 (dt, 1H, $J_1= 5$ , $J_2= 1$ )                         | 82,94*         |
| 11    | 3,40 (s, 3H)  | 57,06          |
| 12    | 3,38 (s, 3H)  | 50,90          |
| -OH   | 3,42 (d, $J= 10$ )  | -              |

### . Espectro de Infravermelho

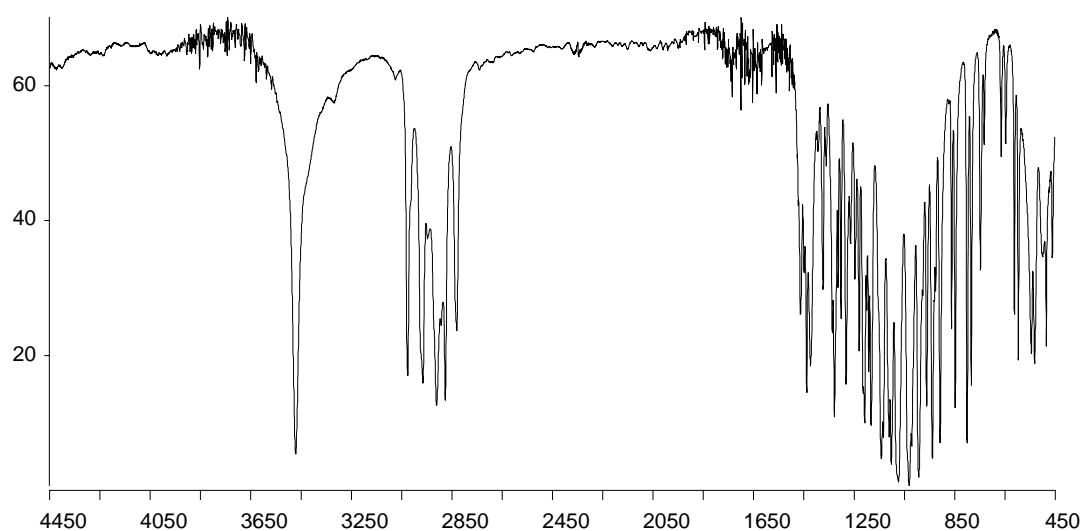
Figura 10: Espectro de IV do composto **70**.



Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto 70.

| $V_{max}$ | Atribuição                          |
|-----------|-------------------------------------|
| 3470      | Deformação axial de -OH             |
| 1073      | Deformação axial simétrica de C-O-C |
| 1030      | Deformação axial simétrica de C-O-C |

## . Espectro de Massas

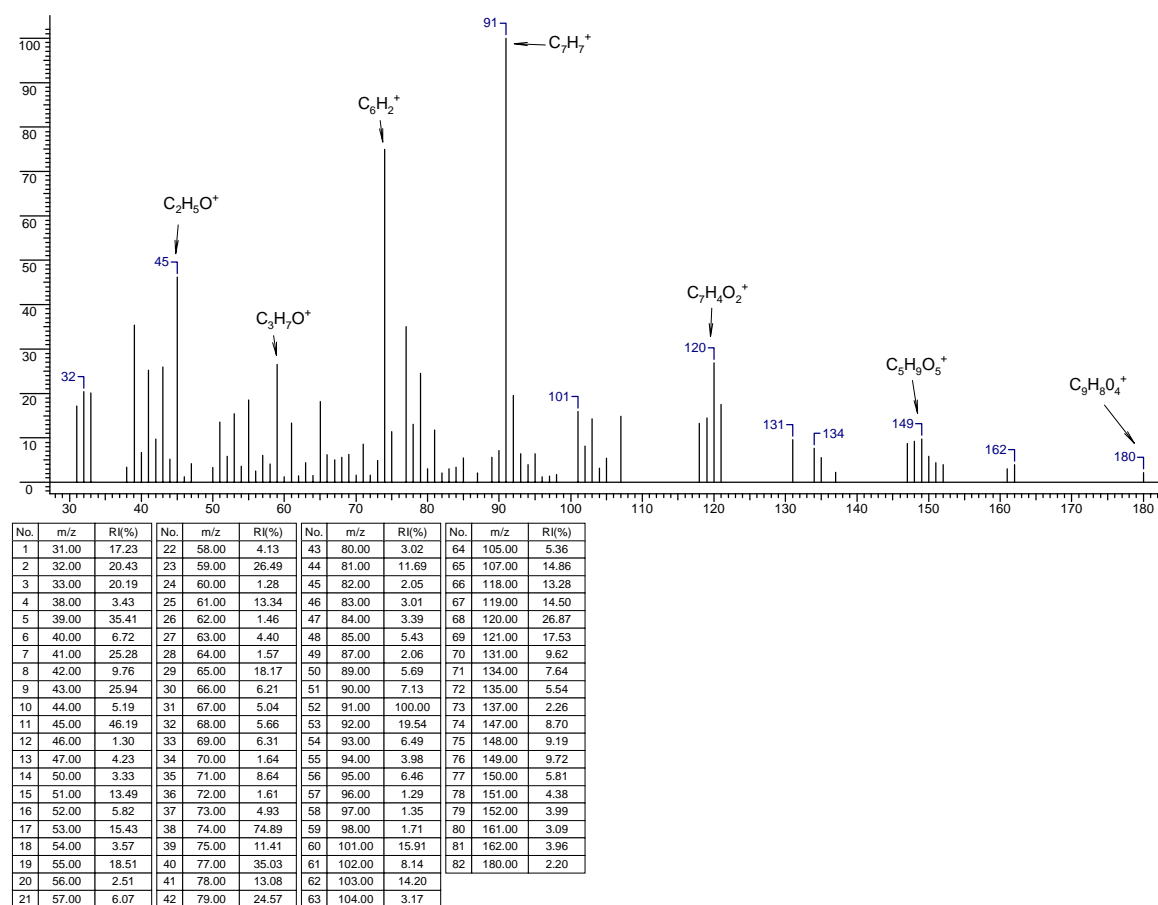
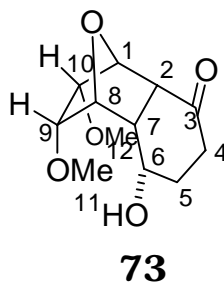


Figura 11: Espectro de massas do composto 70.

***rel*-(6S,8S,10S,1R,2R,7R,9R)-6-Hidróxi-9,10-dimetóxi-11-oxa-  
tríciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>] undecano-3-ona (73).**



### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

Apesar da complexidade estrutural deste composto, quando comparado com o material de partida (**61**), foi possível analisar detalhadamente o espectro de RMN <sup>1</sup>H e atribuir os sinais para cada hidrogênio, através dos deslocamentos químicos e principalmente pelos acoplamentos de cada hidrogênio com a sua vizinhança.

No espectro da figura **12** podemos observar, pelas integrais relativas, os 18 hidrogênios da molécula; cada qual com os padrões de acoplamentos bem definidos (veja expansão do espectro na figura **13**).

H<sub>1</sub> aparece em  $\delta$  5,18 na forma de um tripleto com  $J = 5$  Hz, referentes aos acoplamentos com H<sub>10</sub> e H<sub>2</sub>. Da mesma forma, os sinais de absorção de H<sub>8</sub> é um tripleto em  $\delta$  4,65 com  $J = 5$  Hz, referentes aos acoplamentos com H<sub>9</sub> e H<sub>7</sub>. H<sub>2</sub>, um duplo-dublete ( $\delta$  2,88), absorve em campo mais alto que H<sub>7</sub> ( $\delta$  3,07). Os sinais de H<sub>7</sub> aparecem como um duplo duplo-dublete. H<sub>6</sub> absorve em  $\delta$  4,22 (duplo duplo-triplete), na mesma região observada para os hidrogênios carbinólicos dos álcoois apresentados anteriormente. O singlete em  $\delta$  3,48 atribuímos aos hidrogênios da metoxila 11, sendo que o sinal em  $\delta$  3,17 foi atribuído aos hidrogênios da

metoxila 12. O duplo-dublete em  $\delta$  3,80 foi atribuído a H<sub>9</sub> e o outro em  $\delta$  3,13 foi atribuído a H<sub>10</sub>.

## Seção de Espectros

## Composto 73

|                               |        |                |                      |                              |             |                     |       |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|-------------|---------------------|-------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 2.6542 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. |                              | <b>Date</b> | 21/08/1997 16:58:56 |       |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384       | <b>Points Count</b> | 16384 | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 6172.84 |

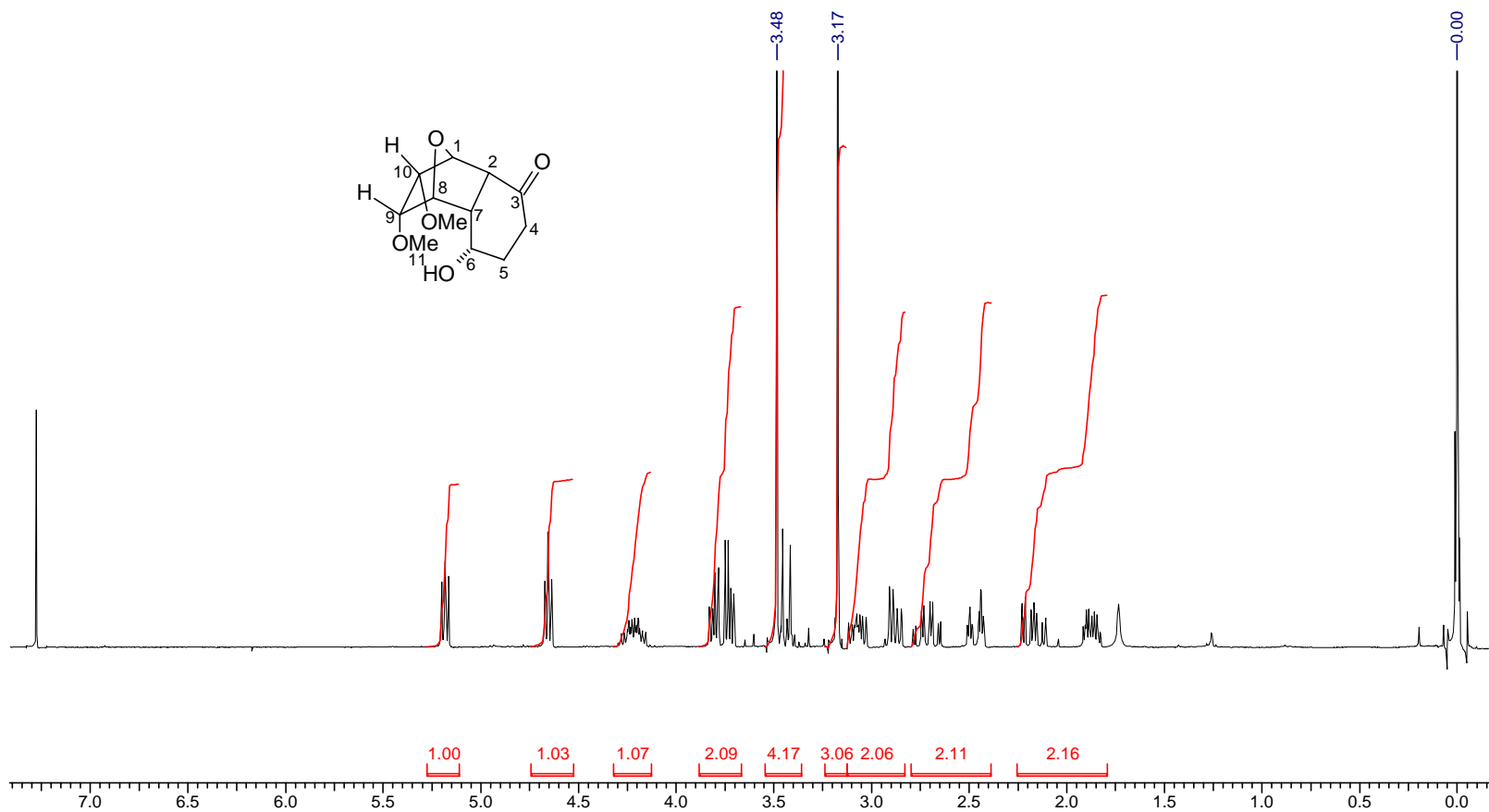


Figura 12: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 73.

## Seção de Espectros

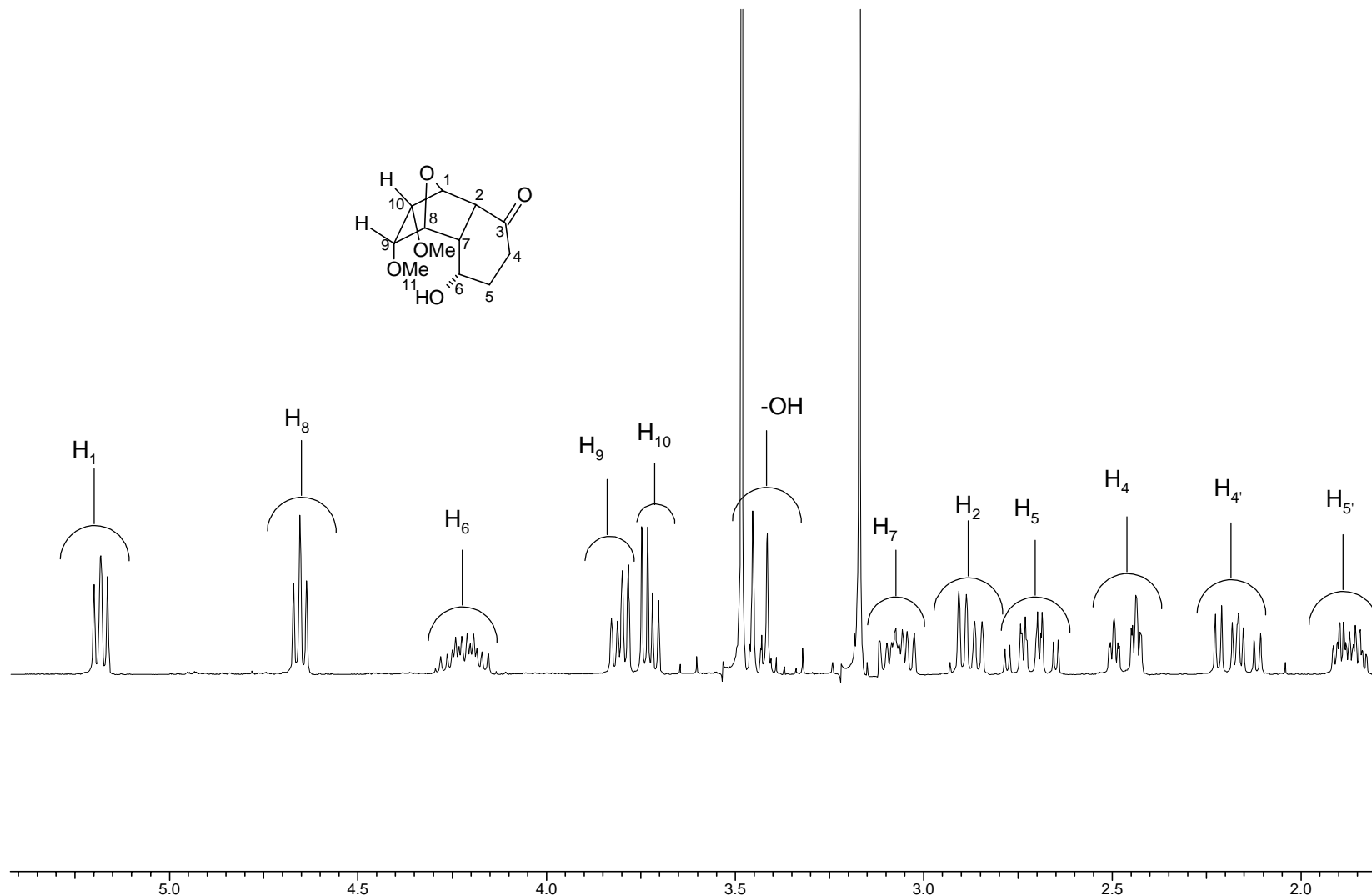


Figura 13: Expansão do Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **73**.

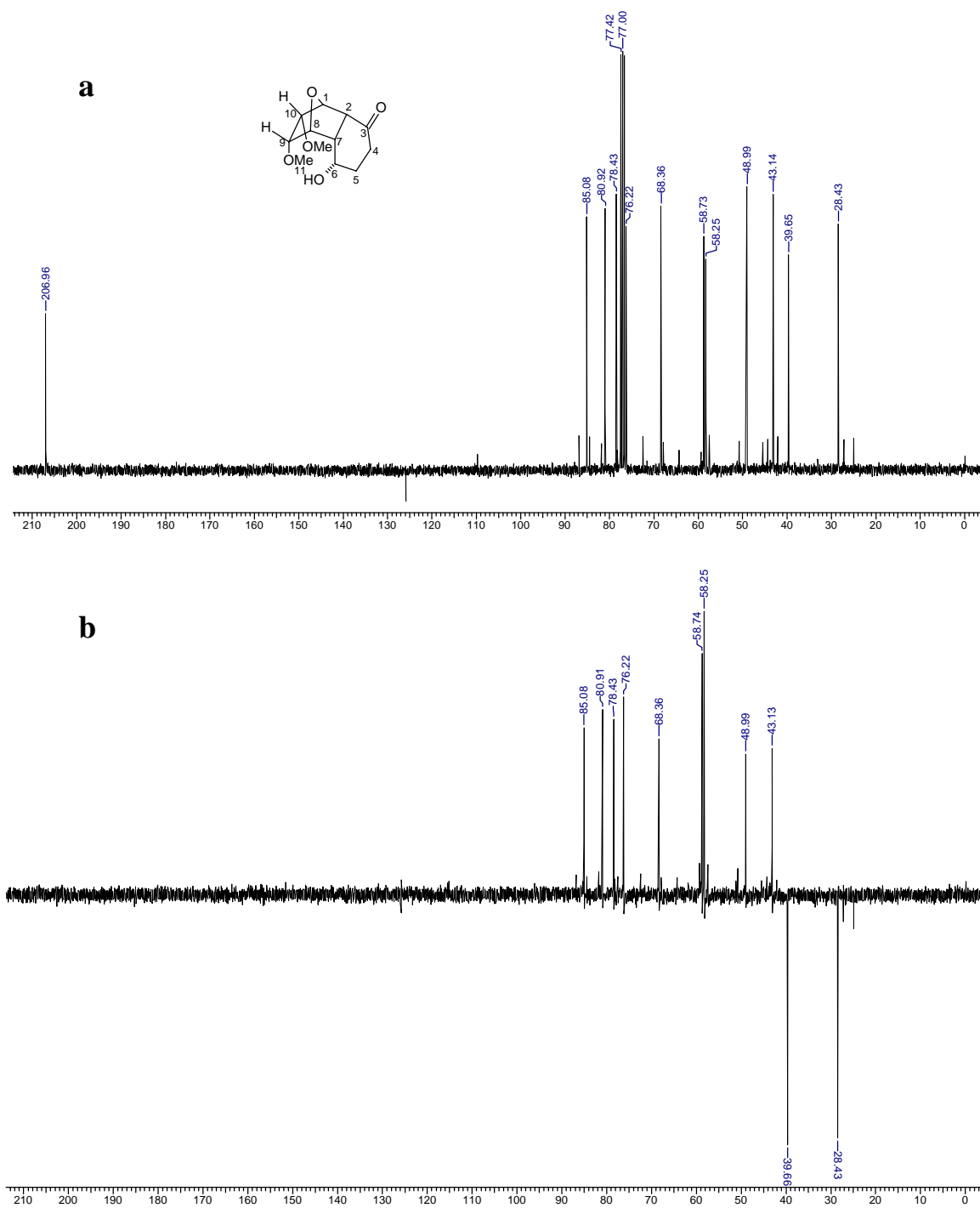
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 14: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **73**.  
(a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 7: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **73**.

| H e C             | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)]   | C ( $\delta$ ) |
|-------------------|--|----------------|
| 1                 | 5,18 (t, 1H, J= 5,0)   | 76,22*         |
| 2                 | 2,88 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 12,0; J <sub>2</sub> = 5,0)   | 48,99          |
| 3                 | -  | 206,96         |
| 4 (H- $\beta$ )   | 2,47 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> = 3,5; J <sub>3</sub> = 17,5; J <sub>4</sub> $\cong$<br>1,0) | 39,65          |
| 4' (H- $\alpha$ ) | 2,18 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> =17,5; J <sub>2</sub> =13,0; J <sub>3</sub> =5,0)                            | 39,65          |
| 5 (H- $\beta$ )   | 2,72 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> =13,0; J <sub>3</sub> =12,0;<br>J <sub>4</sub> =3,5)         | 28,43          |
| 5' (H- $\alpha$ ) | 1,88 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> =5,0; J <sub>3</sub> =13,0; J <sub>4</sub> =<br>3,5)         | 28,43          |
| 6                 | 4,22 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> = 12,0; J <sub>3</sub> = 9,5; J <sub>4</sub> =<br>5,0)       | 68,36          |
| 7                 | 3,07 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> = 12,0; J <sub>2</sub> = 9,5; J <sub>3</sub> =<br>5,0)                       | 43,14          |
| 8                 | 4,65 (t, 1H, J= 5,0)   | 78,43*         |
| 9                 | 3,80* (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 8,5; J <sub>2</sub> = 5,0)   | 85,08          |
| 10                | 3,73* (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 8,5; J <sub>2</sub> = 5,0)   | 80,92          |
| 11                | 3,48 (s, 3H)   | 58,73          |
| 12                | 3,17 (s, 3H)   | 58,25          |
| -OH               | 3,43 (d, 1H, J= 12,0)  | -              |

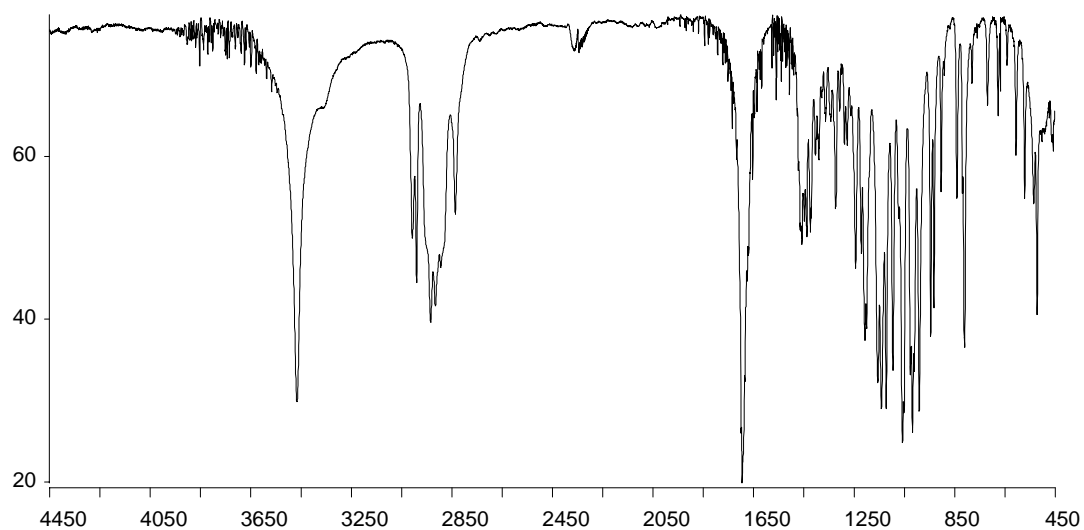
**. Espectro de Infravermelho**

Figura 15: Espectro de IV do composto 73.

Tabela 8: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto 73.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                            |
|--------------|---------------------------------------|
| 3438         | Deformação axial de O-H               |
| 2992         | Deformação axial de C-H               |
| 2929         | Deformação axial de C-H               |
| 1690         | Deformação axial de C=O               |
| 1436         | Deformação angular de C-H             |
| 1095         | Deformação axial assimétrica de C-O-C |
| 1055         | Deformação axial assimétrica de C-O-C |



## . Espectro de Massas

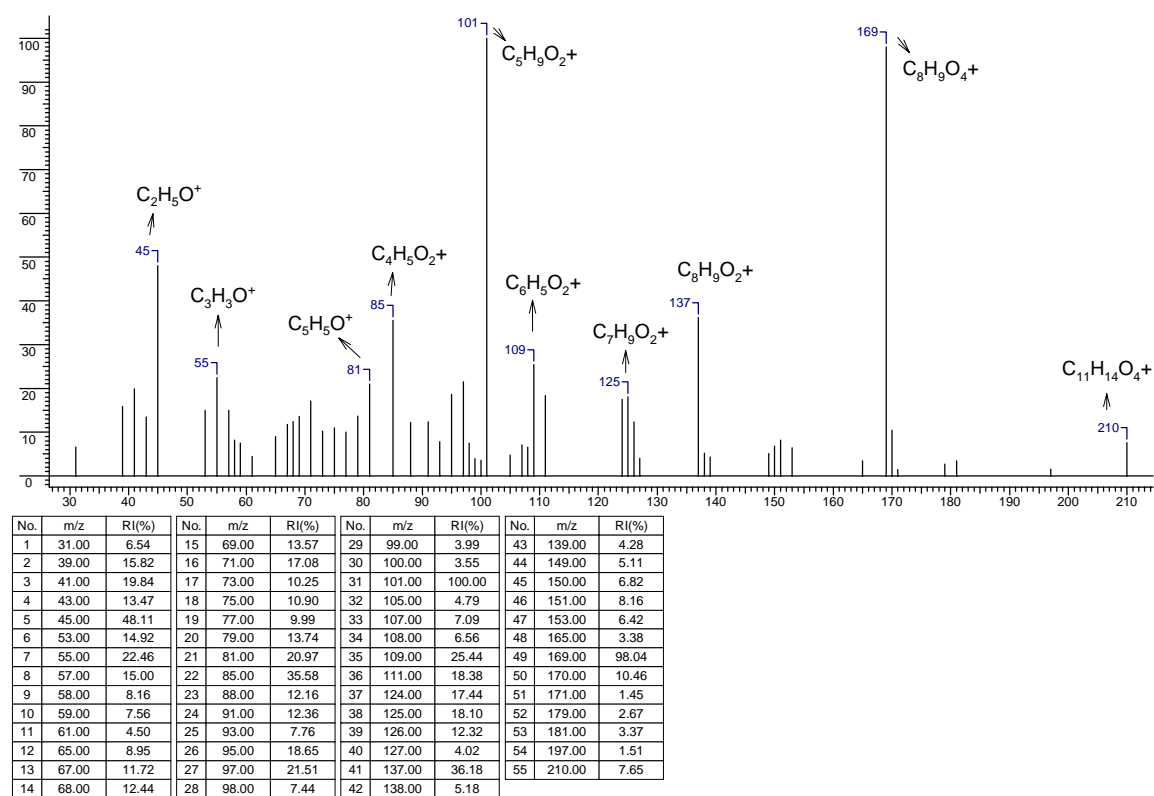
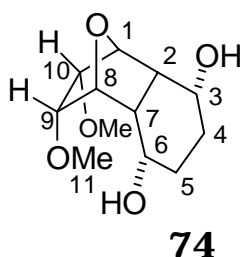


Figura 16: Espectro de massas do composto 73.

*rel*-(1S,3S,7S,9S,2R,6R,8R,10R)-9,10-Dimetóxi-11-oxatriciclo  
[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undecano-3,6-diol (**74**).



### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

A transformação química **73** → **74** comprova indubitavelmente tanto a estrutura de **73** como também a de **74**.

Os espectros de **74** (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) mostram claramente que se trata de uma molécula que possui um plano de simetria e portanto, um composto simétrico. Um dubleto em δ 5,5 foi atribuído aos hidrogênios das hidroxilas. H<sub>10</sub>/H<sub>9</sub> em δ 3,92 aparecem como um duplo-dubleto, resultado do acoplamento com H<sub>1</sub>/H<sub>8</sub> (J = 3,5 Hz) a longa distância com H<sub>2</sub>/H<sub>7</sub> (J = 2,0 Hz) (veja expansão no espectro da figura 17). H<sub>1</sub>/H<sub>8</sub> absorvem em δ 4,67 como um duplo duplo-dubleto, mostrando também um acoplamento a longa distância com H<sub>3</sub>/H<sub>6</sub> (J = 2,0 Hz). O multipletto em δ 4,14 foi atribuído aos hidrogênios carbinólicos H<sub>3</sub>/H<sub>6</sub> e os multipletos em δ 2,00 e δ 1,60 aos hidrogênios metilênicos (-CH<sub>2</sub>). H<sub>2</sub>/H<sub>7</sub> absorvem em δ 2,57 e os sinais aparecem na forma de duplo duplo-dubleto, onde podemos verificar os acoplamentos vicinais e também o de longa distância com H<sub>10</sub>/H<sub>9</sub> (J = 2,0 Hz).

## Seção de Espectros

## Composto 74

|                        |        |         |                      |                       |       |                     |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 4.6662 | Comment | Imported from UXNMR. |                       | Date  | 22/09/1997 09:02:30 |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384 | Points Count        | 16384 | Sweep Width (Hz) | 3511.24 |

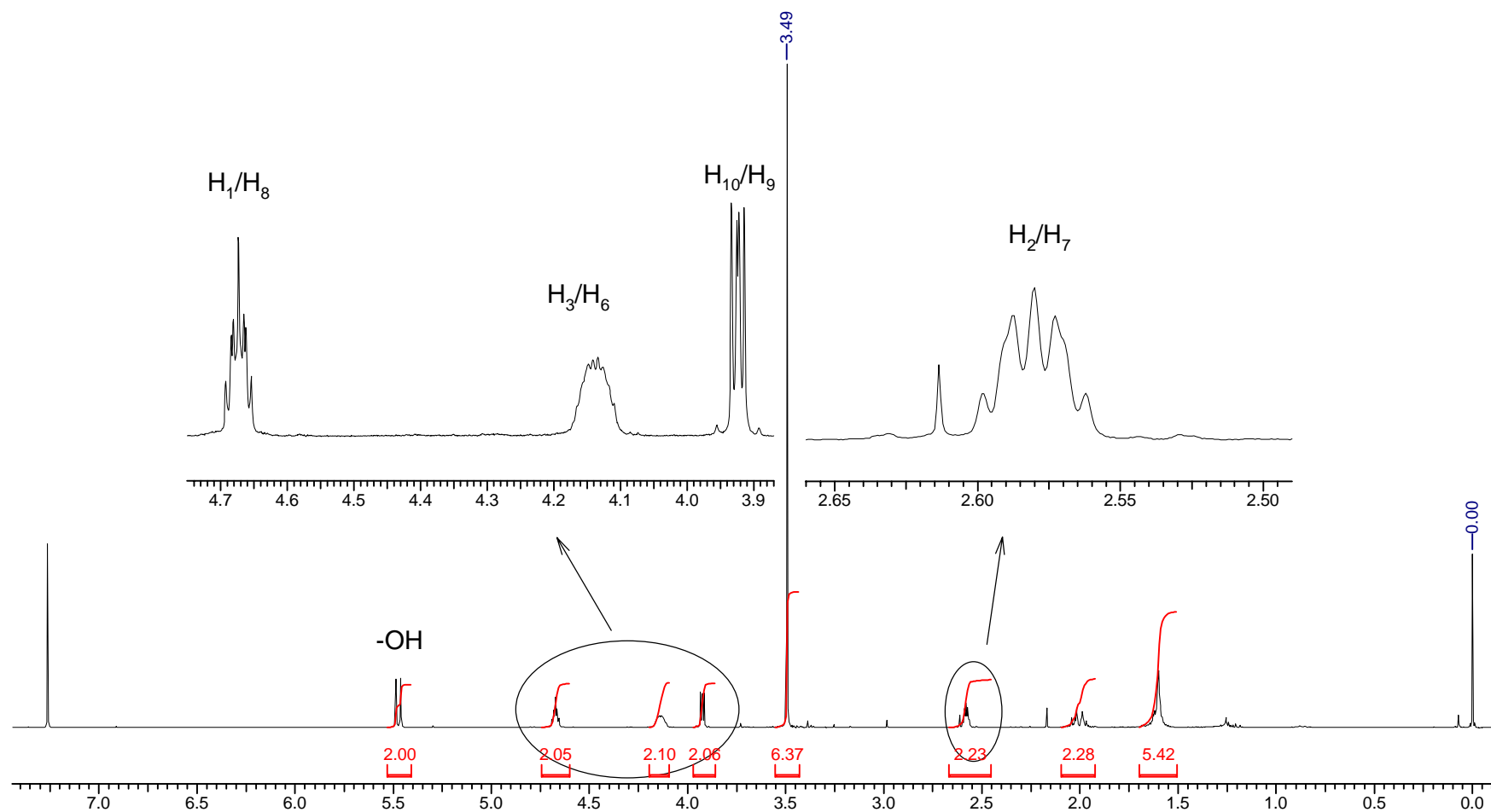
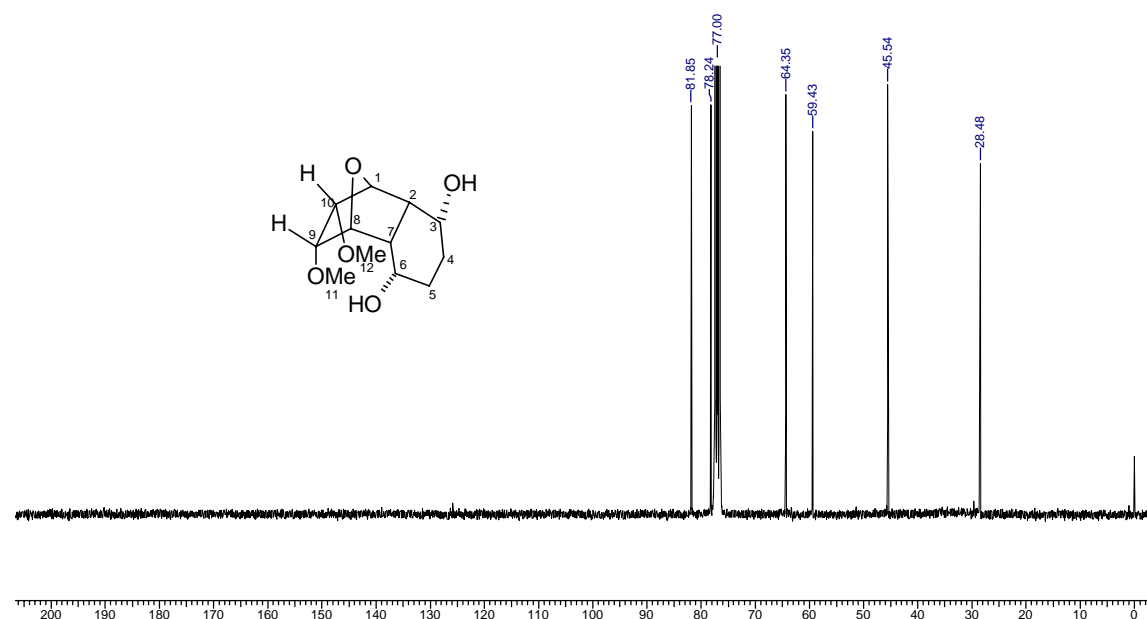
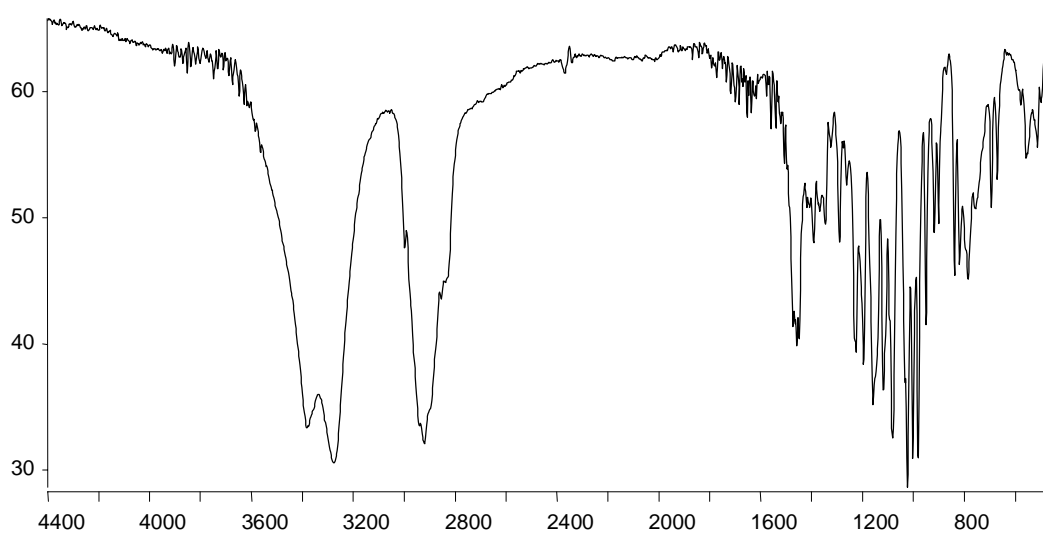


Figura 17: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 74.

. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ Figura 18: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **74**.Tabela 9: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **74**.

| H e C                | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]   | C ( $\delta$ ) |
|----------------------|---|----------------|
| 1/8                  | 4,67 (ddd, 2H, $J_1=5,5$ ; $J_2= 3,5$ ; $J_3= 2,0$ )  | 78,24          |
| 2/7                  | 2,57 (ddd, 2H, $J_1= 5,5$ ; $J_2= 3,0$ ; $J_3= 2,0$ ) | 45,56          |
| 3/6                  | 4,14 (m, 2H)  | 64,35          |
| 4/5 (H- $\beta$ )    | 2,0 (m, 2H)   | 28,50          |
| 4'/5' (H- $\alpha$ ) | 1,60 (m, 2H)  | 28,50          |
| 9/10                 | 3,92 (dd, 2H, $J_1= 3,5$ ; $J_2= 2,0$ )               | 81,87          |
| 11/12                | 3,49 (s, 6H)  | 59,45          |
| -OH                  | 5,47 (d, 2H, $J = 7$ )                                | -              |

**. Espectro de Infravermelho****Figura 19:** Espectro de IV do composto **74**.**Tabela 10:** Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **74**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                            |
|--------------|---------------------------------------|
| 3383         | Deformação axial de O-H               |
| 3276         | Deformação axial de O-H               |
| 2920         | Deformação axial de C-H               |
| 1427         | Deformação angular de C-H             |
| 1030         | Deformação axial assimétrica de C-O-C |

## . Espectro de Massas

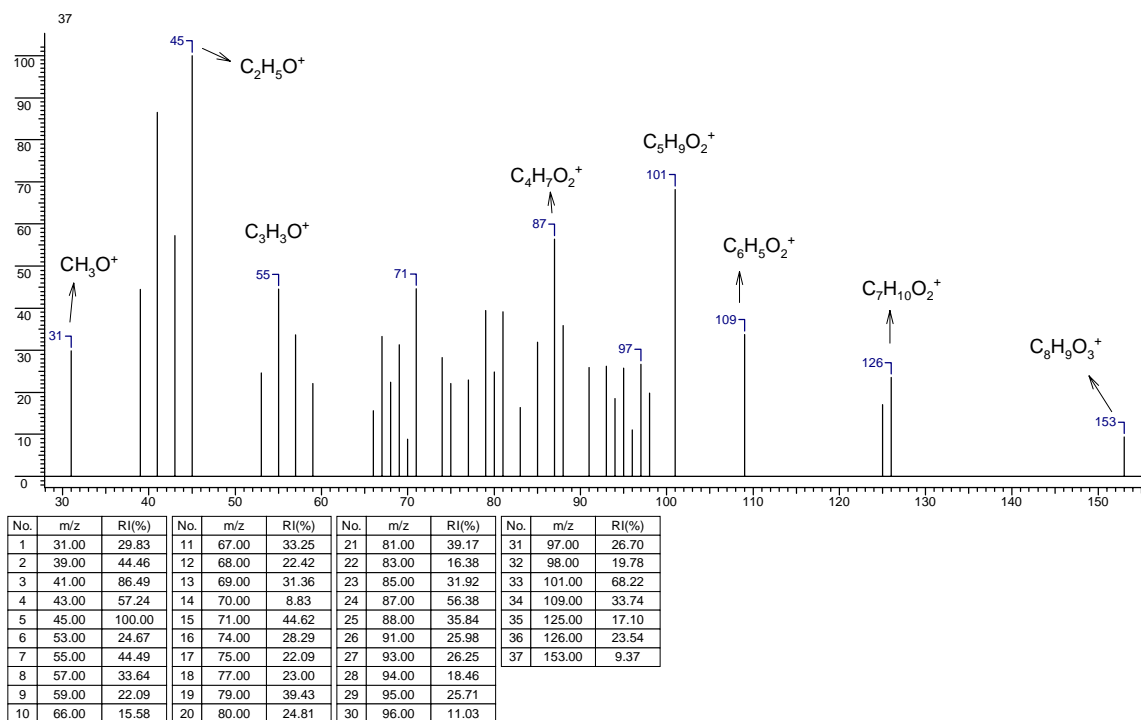
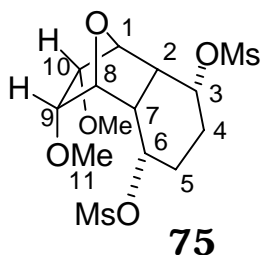


Figura 20: Espectro de massas do composto 74.

*rel*-(1S,3S,7S,9S,2R,6R,8R,10R)-9,10-Dimetóxi-11-oxatri -  
ciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undecano-3,6-dimesilóxi (**64**).



### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **75** mostra o singlete referente aos hidrogênios metílicos dos grupos mesilatos, em  $\delta$  3,01.

O singlete em  $\delta$  3,48 é referente aos hidrogênios das metoxilas 11 e 12. Os sinais dos hidrogênios metilênicos (CH<sub>2</sub>) aparecem como multipletos em  $\delta$  2,05 e  $\delta$  2,81. O sinal de H<sub>3</sub>/H<sub>6</sub> deslocou cerca de 1 ppm para campo baixo em relação ao material de partida **74**.

A expansão no espectro mostra os multipletos referentes a H<sub>3</sub>/H<sub>6</sub>, H<sub>1</sub>/H<sub>8</sub> e H<sub>9</sub>/H<sub>10</sub>. O multiplete em  $\delta$  3,14 foi atribuído a H<sub>2</sub>/H<sub>7</sub>.

## Seção de Espectros

## Composto 75

|                        |        |         |                      |                       |       |                     |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 2.6542 | Comment | Imported from UXNMR. |                       | Date  | 07/01/1998 10:10:00 |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384 | Points Count        | 16384 | Sweep Width (Hz) | 6172.84 |

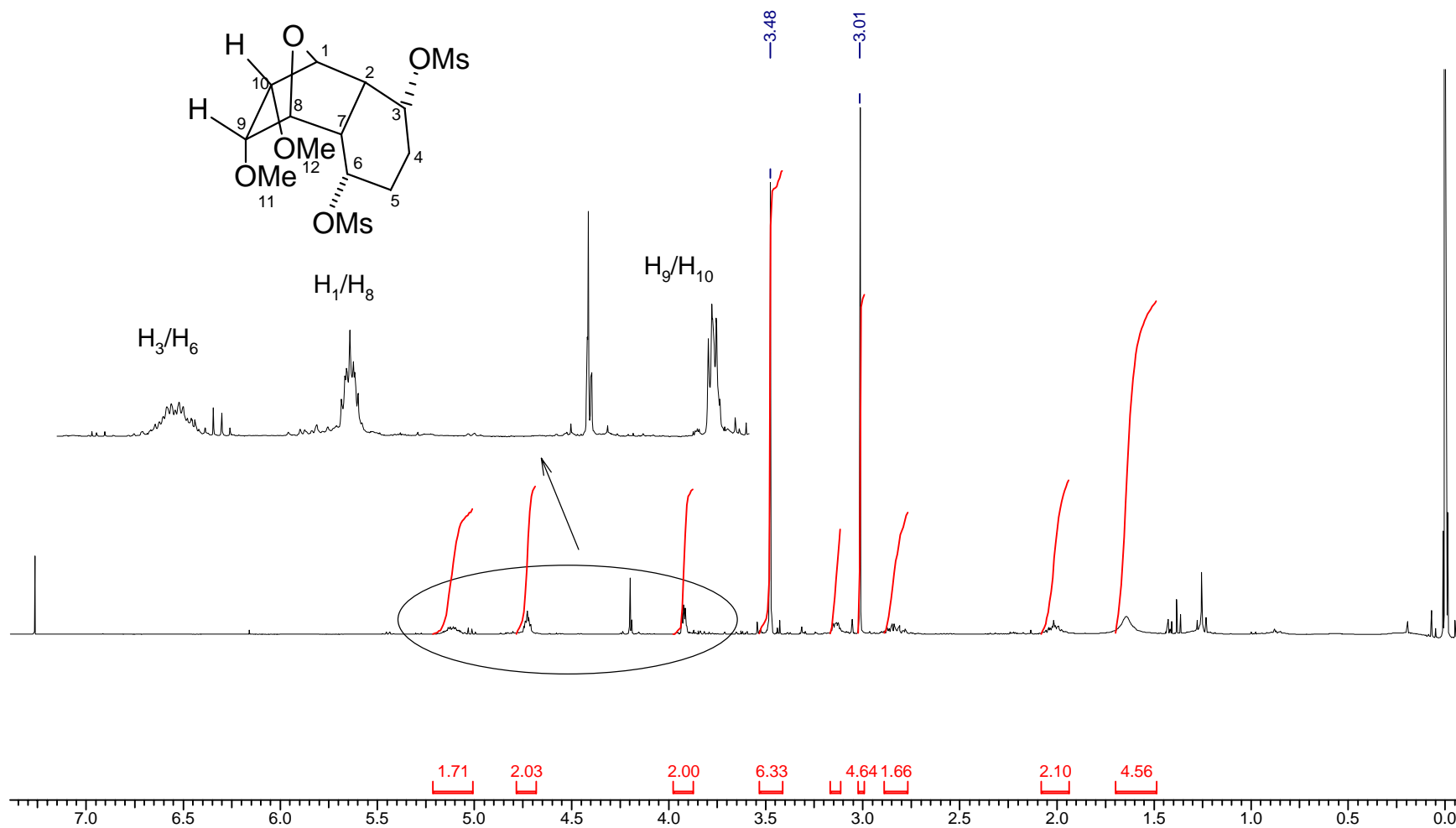
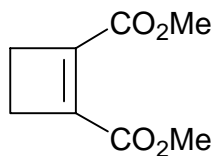
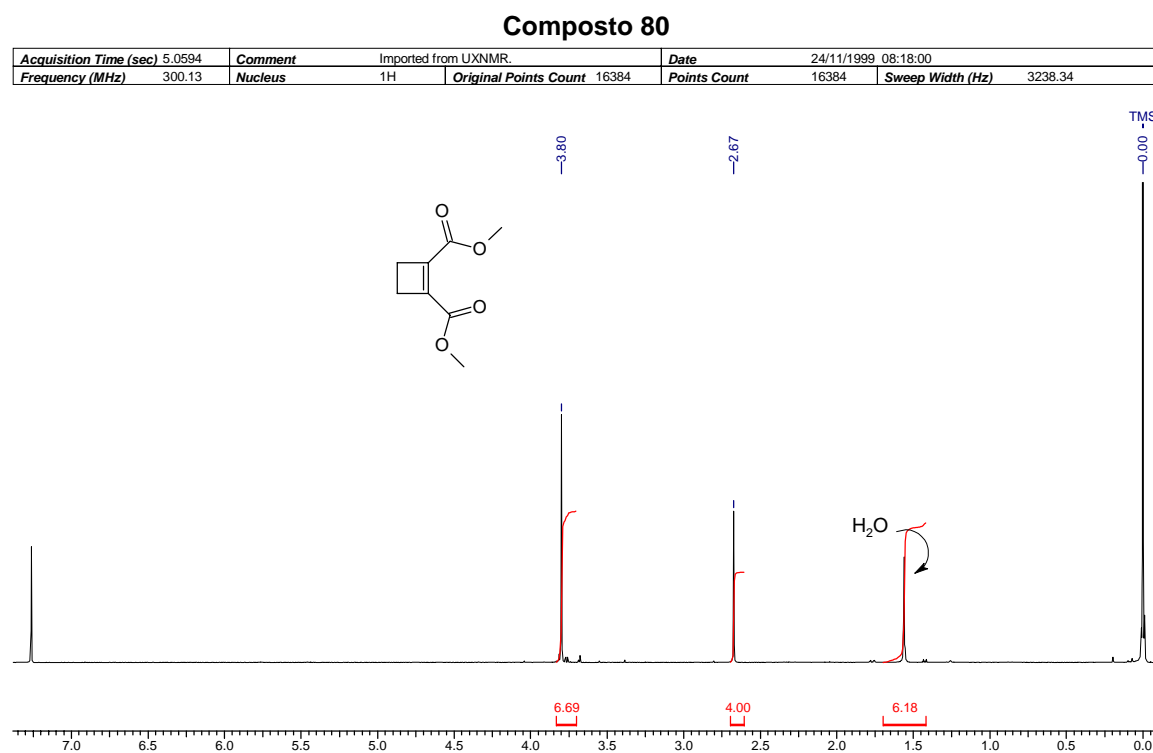


Figura 21: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 75.



Ciclobut-1-eno-1,2-dicarboxilato de dimetila (**80**).**80**. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Os hidrogênios metilênicos ( $\text{CH}_2$ ), que são equivalentes, aparecem na forma de um singlete em  $\delta$  2,67. O outro singlete, em  $\delta$  3,80 é referente aos hidrogênios das metoxilas do diéster.

Figura 22: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **80**.

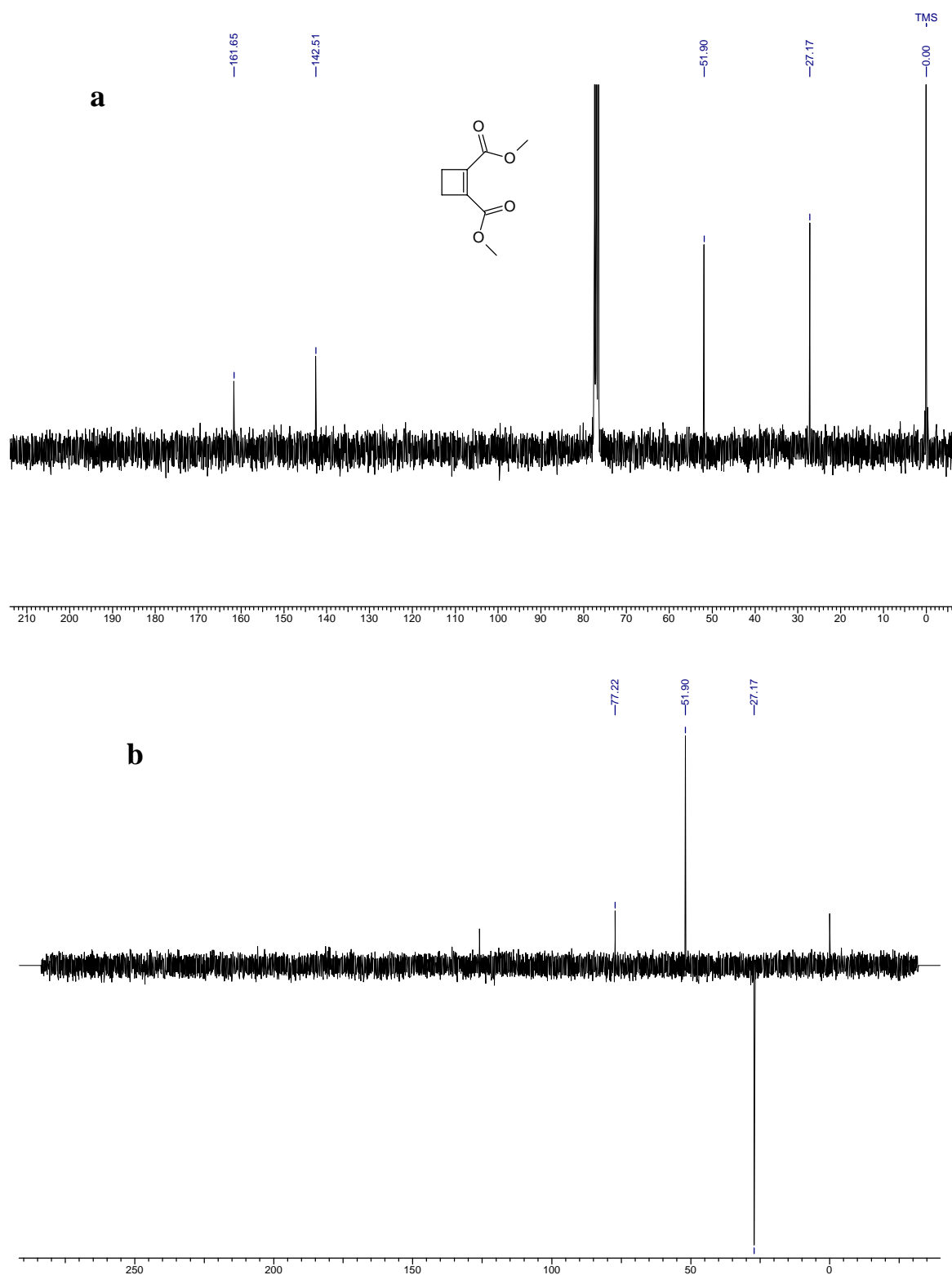
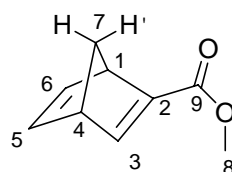
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 23: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **80**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

***rel*-(1S,4R)-Biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-carboxilato de metila  
(87).**



**87**

**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

Analisando o espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado de norbornadieno **87**, podemos observar com clareza todos os sinais dos hidrogênios. O dubleto em  $\delta$  7,66 ( $J = 3,2$  Hz) é referente à absorção de H<sub>3</sub> (H olefínico  $\beta$ -carbonílico). Os outros hidrogênios olefínicos absorvem na região esperada para este tipo de composto (um derivado de norbornadieno). O duplo-dubleto em  $\delta$  6,71 foi atribuído para H<sub>5</sub> e outro em  $\delta$  6,89 foi atribuído para H<sub>6</sub>, que está mais próximo à carbonila do éster. H<sub>8</sub> (-OCH<sub>3</sub>) aparece, como esperado, na forma de um singlete em  $\delta$  3,71. H<sub>4</sub> em  $\delta$  3,70 está sobreposto com H<sub>8</sub>. H<sub>1</sub> é um multiplete em  $\delta$  3,88.

## Seção de Espectros

## Composto 87

|                        |        |         |                      |                       |                     |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 3.7224 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 16/06/1999 11:30:00 |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384               |
|                        |        |         |                      | Points Count          | 16384               |
|                        |        |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 4401.41             |

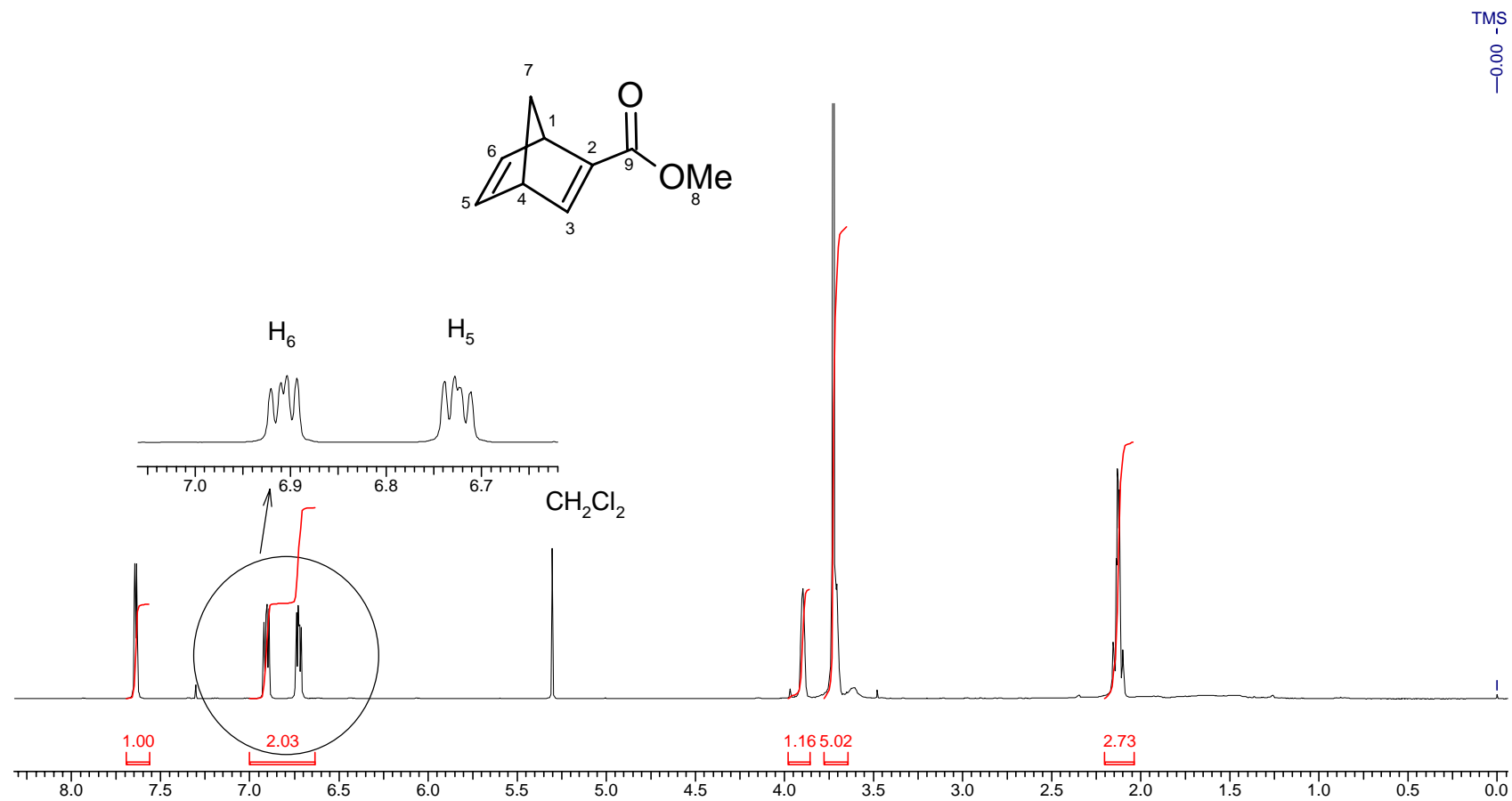


Figura 24: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **87**.

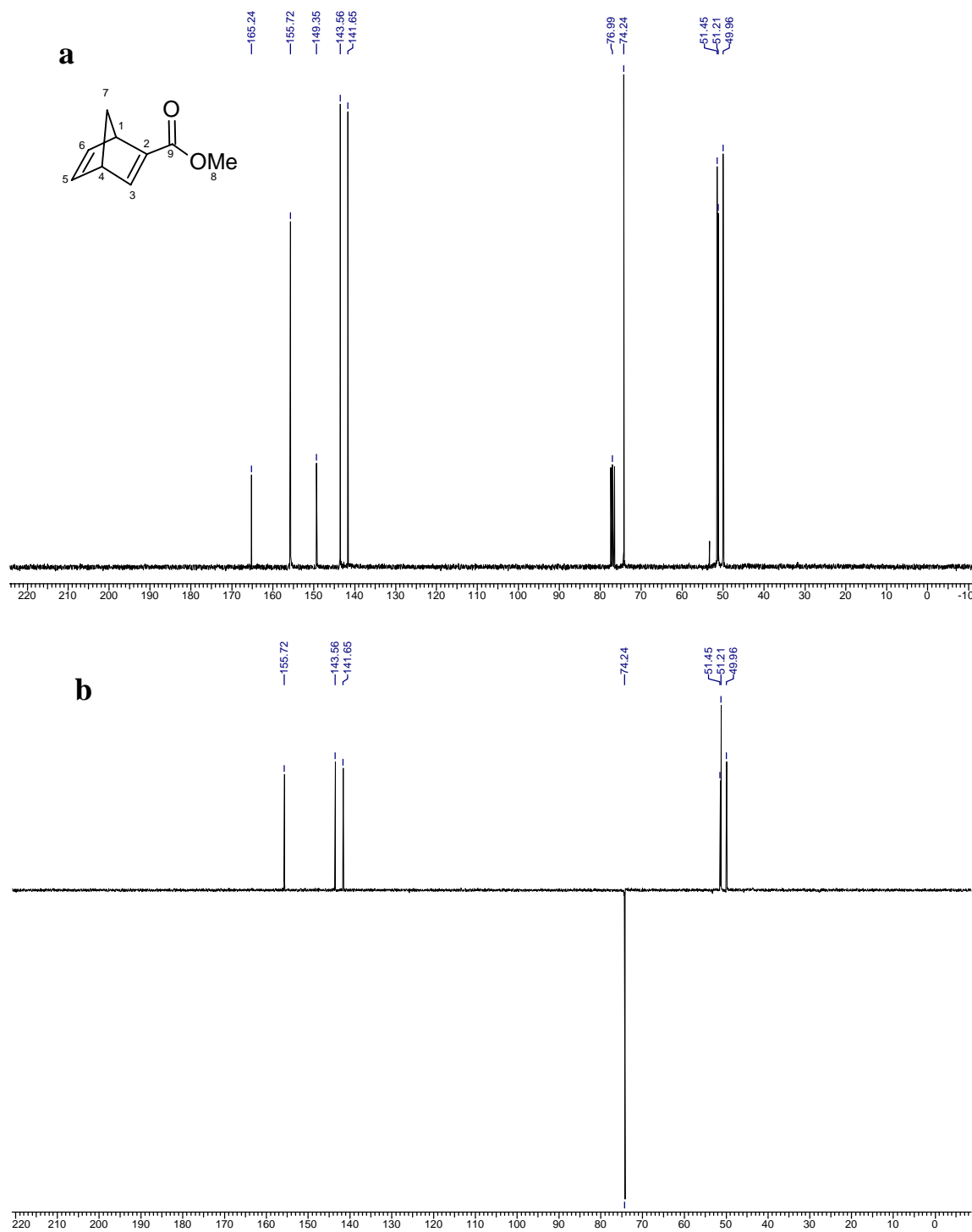
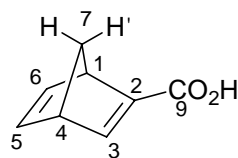
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 25: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **87**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 11: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **87**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]       | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,88 (m, 1H)  | 51,21*         |
| 2     | -   | 149,35         |
| 3     | 7,66 (d, 1H, J= 3,2)                                      | 155,72         |
| 4     | 3,70 (m, 1H)  | 51,45*         |
| 5     | 6,71 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,8; J <sub>2</sub> = 3,2) | 141,65**       |
| 6     | 6,89 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,0; J <sub>2</sub> = 3,2) | 143,56**       |
| 7     | 2,09-2,12 (m, 2H)   | 74,24          |
| 7'    | 2,09-2,12 (m, 2H)   | 74,24          |
| 8     | 3,71 (s, 3H)  | 49,96*         |
| 9     | -   | 165,24         |

Ácido *rel*-(1*S*,4*R*)-biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-2-carboxílico  
(**100**).



**100**

. Espectro de RMN <sup>1</sup>H

Comparando o espectro do composto **100** com o espectro do composto **87** (material de partida), podemos observar claramente que a única diferença é a ausência do sinal da metoxila, que foi removida com a saponificação do éster **87**. Todos os outros sinais estão de acordo com a estrutura do ácido **100**. H<sub>3</sub> do ácido absorve em campo mais baixo ( $\delta$  7,82) que o mesmo hidrogênio presente no material de partida ( $\delta$  7,66).

## Seção de Espectros

## Composto 100

|                                      |                                     |                                    |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> 4.3778 | <b>Comment</b> Imported from UXNMR. | <b>Date</b> 07/05/1999 12:22:00    |
| <b>Frequency (MHz)</b> 300.13        | <b>Nucleus</b> 1H                   | <b>Original Points Count</b> 16384 |
|                                      | <b>Points Count</b> 16384           | <b>Sweep Width (Hz)</b> 3742.51    |

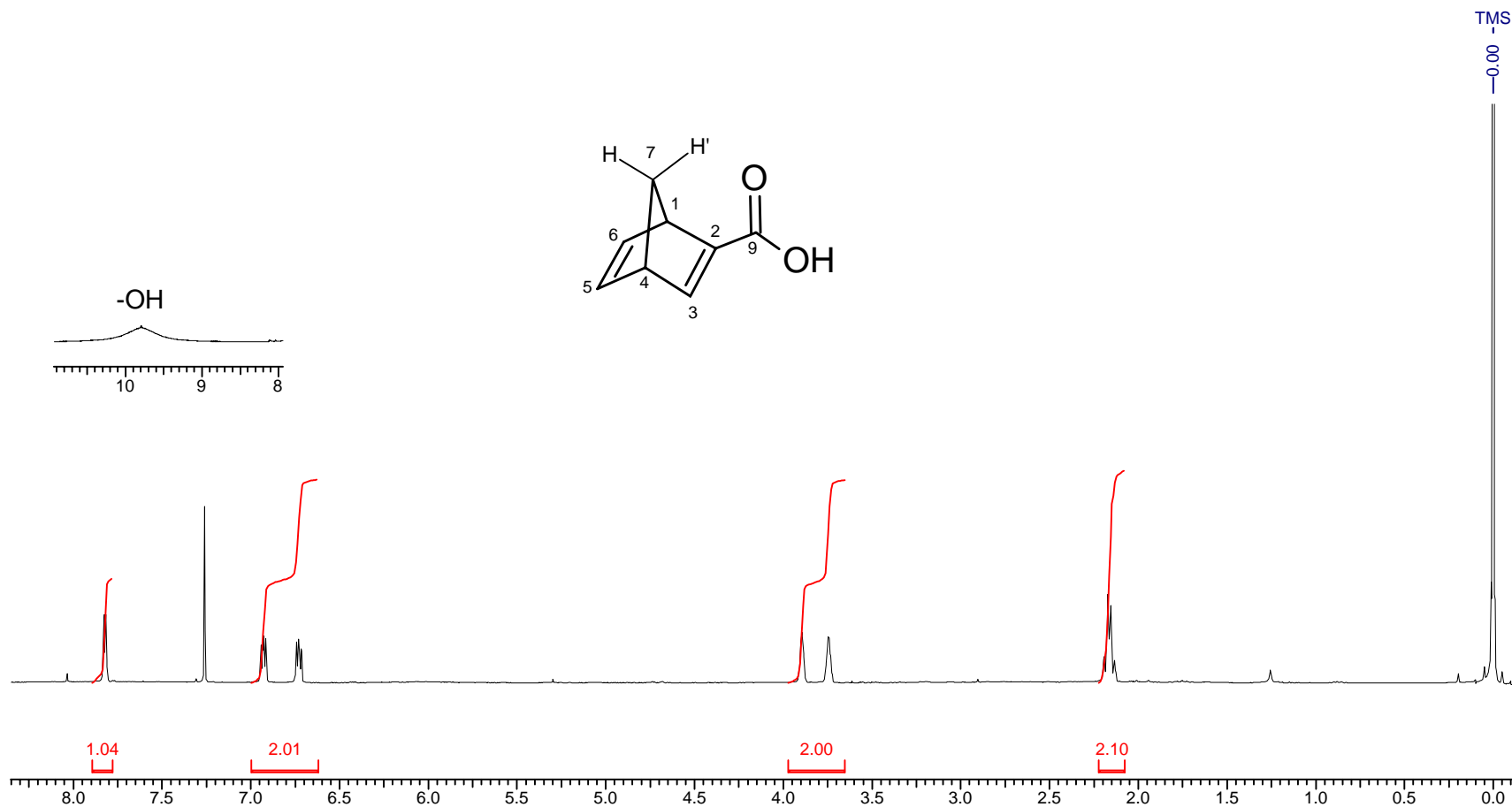


Figura 26: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 100.



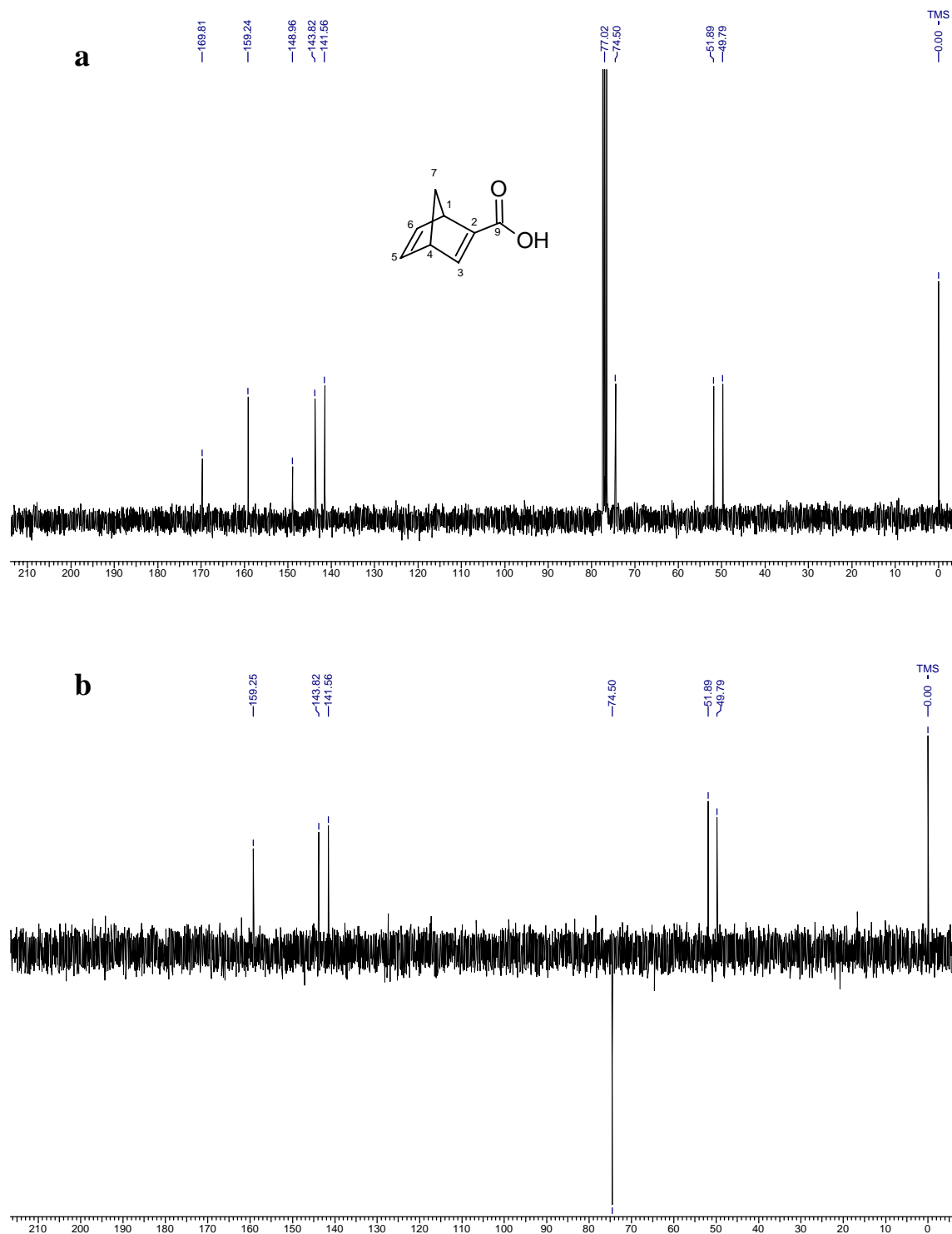
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 27: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **100**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 12: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **100**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]       | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,89 (m, 1H)  | 51,89*         |
| 2     | -   | 148,96         |
| 3     | 7,82 (d, 1H, J= 3,0)                                      | 159,24         |
| 4     | 3,74 (m, 1H)  | 49,79*         |
| 5     | 6,73 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 4,7; J <sub>2</sub> = 3,3) | 141,56         |
| 6     | 6,92 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 4,7; J <sub>2</sub> = 3,3) | 143,82         |
| 7     | 2,13-2,20 (m, 1H)   | 74,50          |
| 7'    | 2,13-2,20 (m, 1H)   | 74,50          |
| 8     | -   | -              |
| 9     | 9,80 (s.l., 1H)   | 169,81         |

### . Espectro de Infravermelho

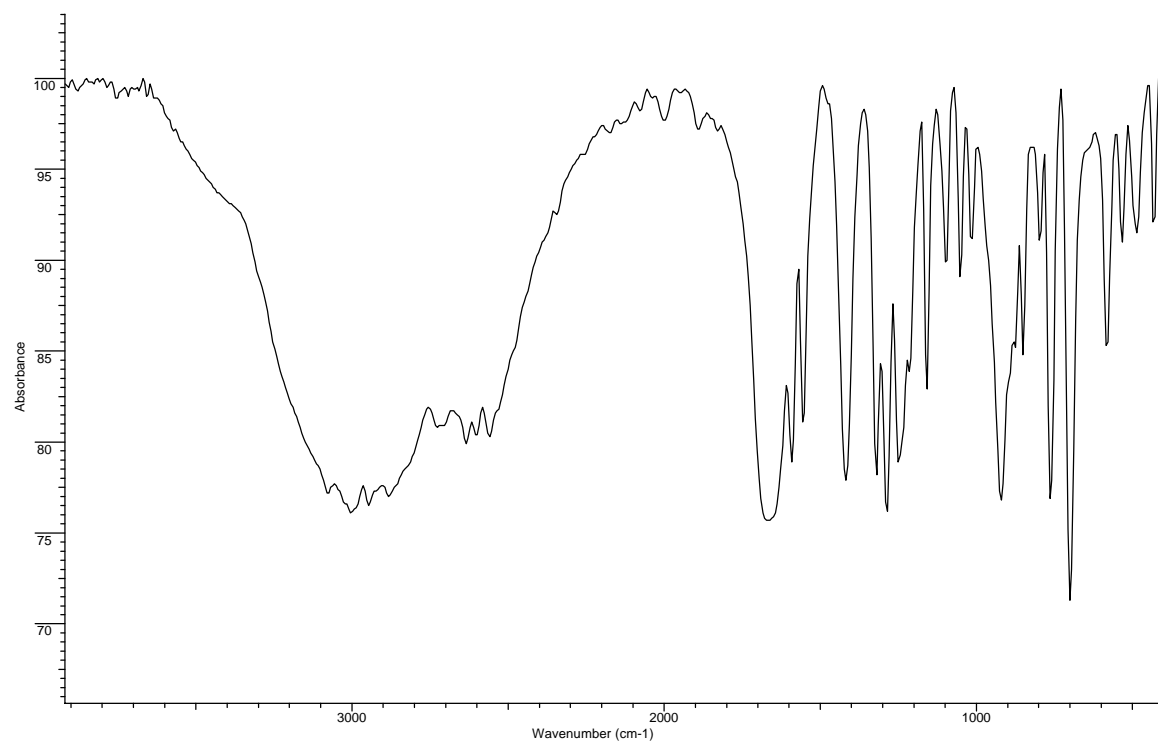
Figura 28: Espectro de IV do composto **100**.

Tabela 13: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **100**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição  |
|--------------|---|
| 3100-2700    | Deformação axial de O-H larga                                       |
| 2996, 2950   | Deformação axial C-H, superposta à banda de deformação axial de O-H |
| 1670         | Deformação axial de C=O   |
| 1423         | Deformação axial de C-O   |
| 1250         | Deformação angular de O-H   |

### . Espectro de Massas

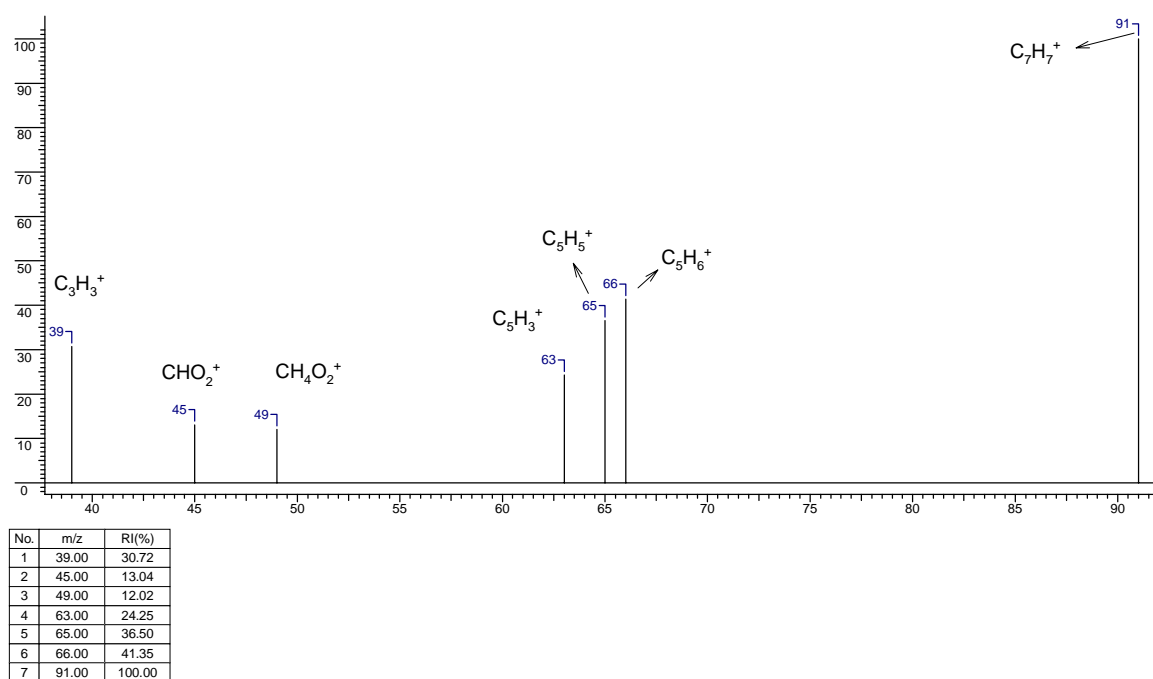
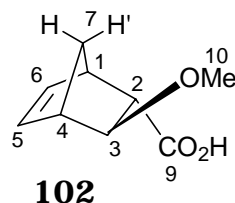


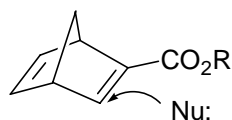
Figura 29: Espectro de massas do composto **100**.

**Ácido *rel*-(1S,2S,3S,4R)-3-Metoxibiciclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxílico (102)**



**. Espectro de RMN  $^1\text{H}$**

A estereoquímica do composto **102** foi deduzida baseada no fato de que o ataque inicial do nucleófilo no carbono  $\beta$  acontece do lado *exo*, que é mais acessível na molécula do norbornadieno. Uma protonação termodinâmica do enolato resultante segue-se à adição do nucleófilo ( $\text{MeO}^-$  ou  $\text{MeOH}$ ).



Os dados de RMN  $^1\text{H}$  suportam a estereoquímica apresentada.  $\text{H}_2$  apresenta-se como um duplo-dublete em  $\delta$  2,63. O acoplamento de  $\text{H}_2$  com  $\text{H}_1$  com  $J = 3,5$  Hz e também um  $J = 2,0$  Hz com  $\text{H}_3$ , define a sua estereoquímica.  $\text{H}_3$ , por sua vez, não apresenta acoplamento com  $\text{H}_4$  ( $\theta \cong 80^\circ$ ), mas apresenta um acoplamento a longa distância com  $\text{H}_7$  com  $J = 1,6$  Hz (veja a expansão no espectro da figura **30**). Este acoplamento a longa distância é freqüente em estruturas rígidas deste tipo, apresentando esta estereoquímica. Os deslocamentos químicos e os padrões de acoplamentos dos demais hidrogênios estão totalmente de acordo com a estrutura de **102**. As absorções na região do infravermelho mostram claramente tratar-se de um ácido carboxílico.

## Composto 102

|                        |        |         |                      |                       |       |                     |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 3.7487 | Comment | Imported from UXNMR. |                       | Date  | 26/02/1999 11:23:00 |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384 | Points Count        | 16384 | Sweep Width (Hz) | 4370.63 |

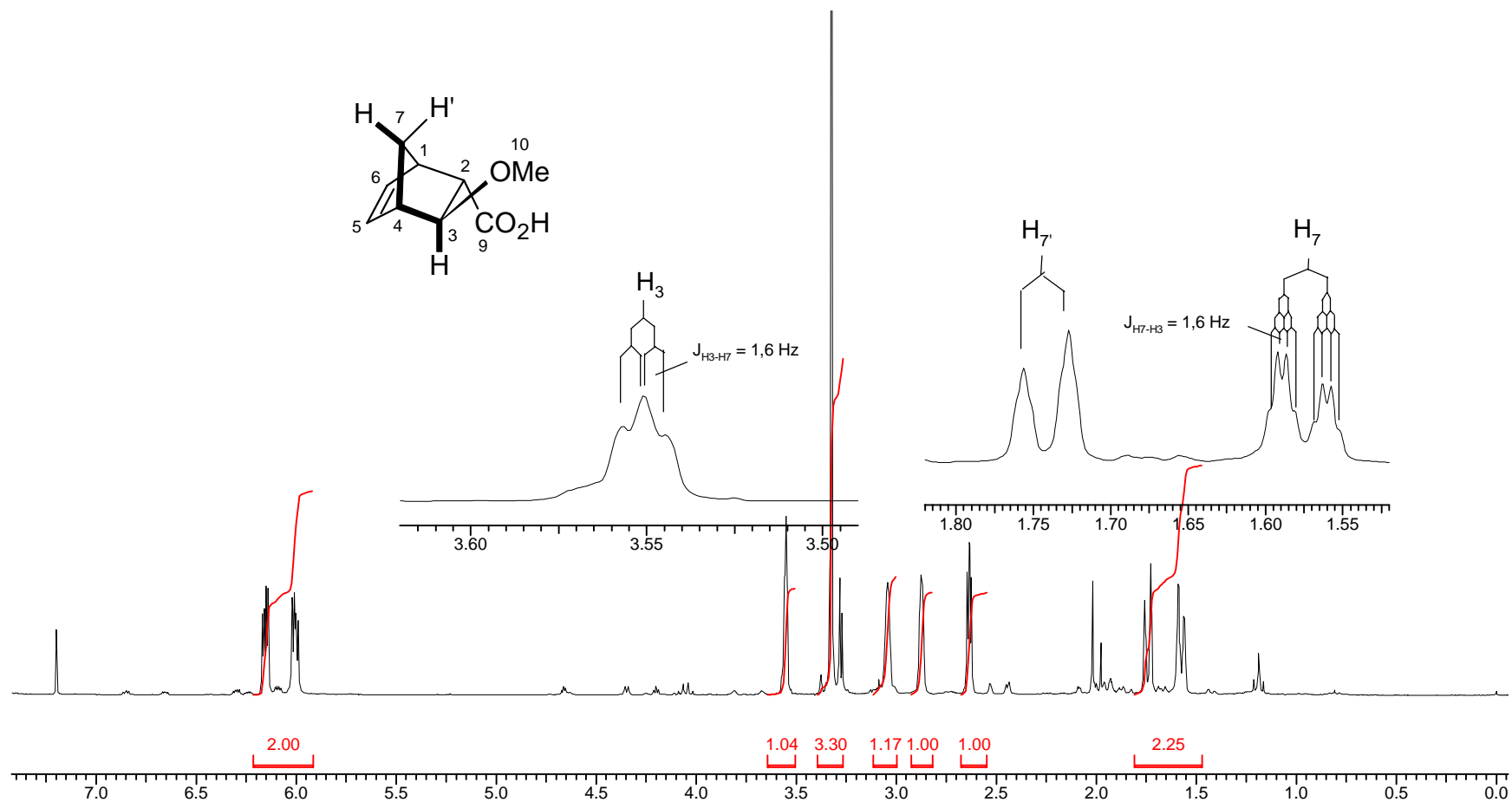


Figura 30: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 102.

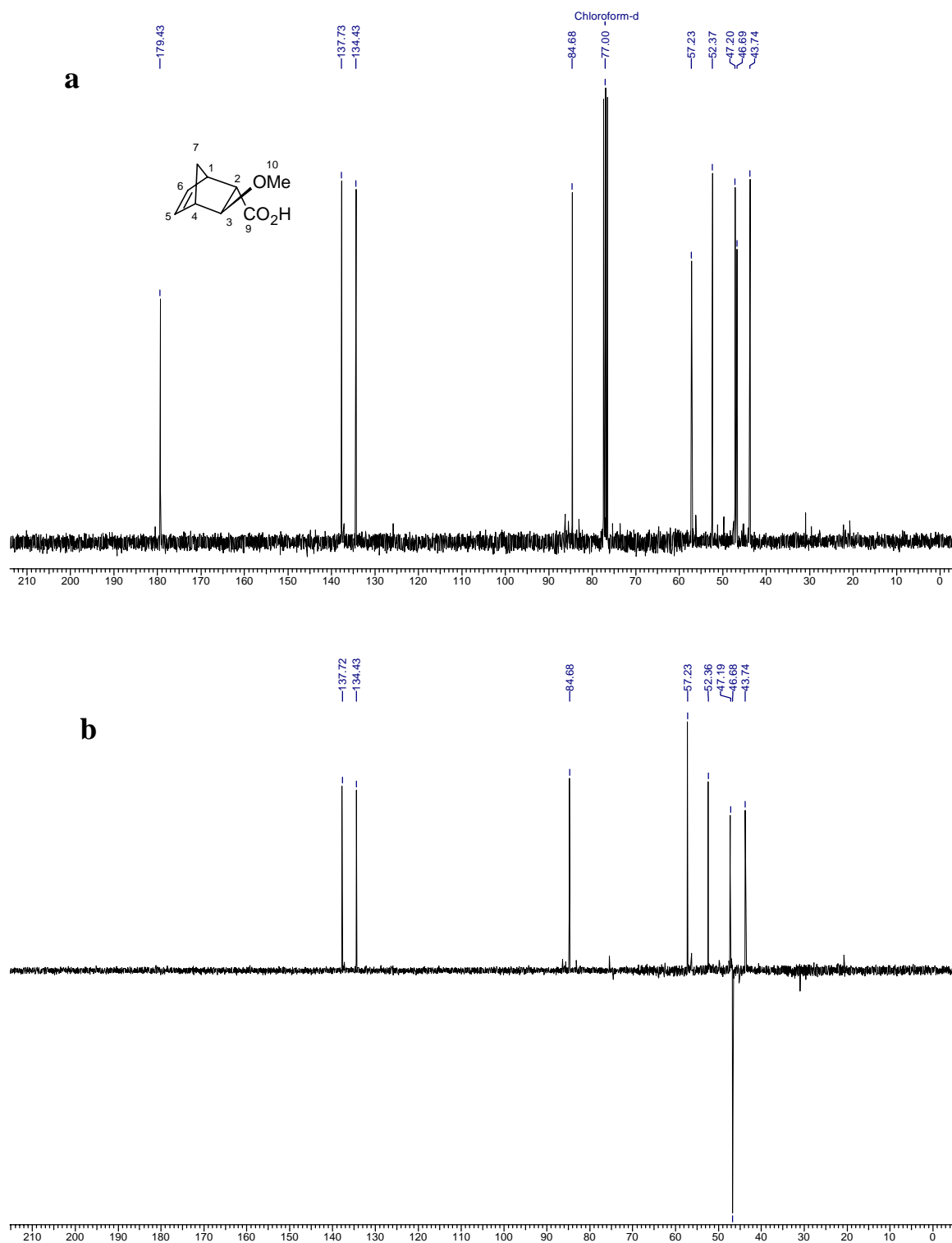
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 31: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **102**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 14: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **102**.

| H e C     | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)]            | C ( $\delta$ ) |
|-----------|---|----------------|
| 1         | 2,87 (m, 1H)  | 47,19*         |
| 2         | 2,63 (dd, 1H, $J_1 \cong 2,0$ ; $J_2 = 3,5$ )         | 43,74*         |
| 3         | 3,55 (dd, 1H, $J_1 = 1,6$ ; $J_2 \cong 2,0$ )         | 84,68          |
| 4         | 3,04 (m, 1H)  | 52,36          |
| 5         | 6,00 (dd, 1H, $J_1 = 6,0$ ; $J_2 = 3,0$ )             | 137,72**       |
| 6         | 6,15 (dd, 1H, $J_1 = 6,0$ ; $J_2 = 3,0$ )             | 134,43**       |
| 7         | 1,57 (dq, 1H, $J_1 = 8,5$ ; $J_2 = J_3 = J_4 = 1,6$ ) | 46,68          |
| 7'        | 1,74 (d, 1H, $J = 8,5$ )                              | 46,68          |
| 8         | -   | -              |
| 9         | -   | 179,42         |
| 10 (-OMe) | 3,32 (s, 3H)  | 57,23          |

### . Espectro de Infravermelho

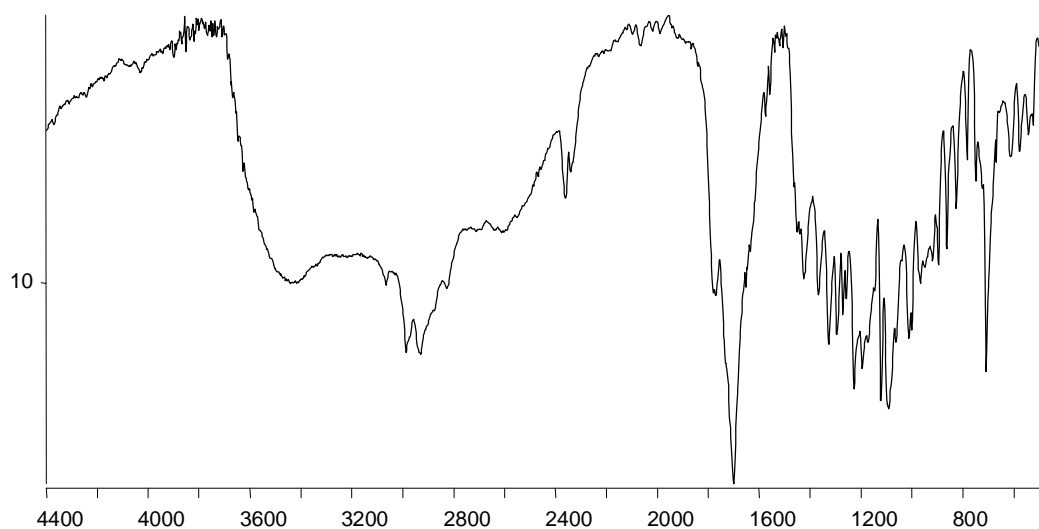
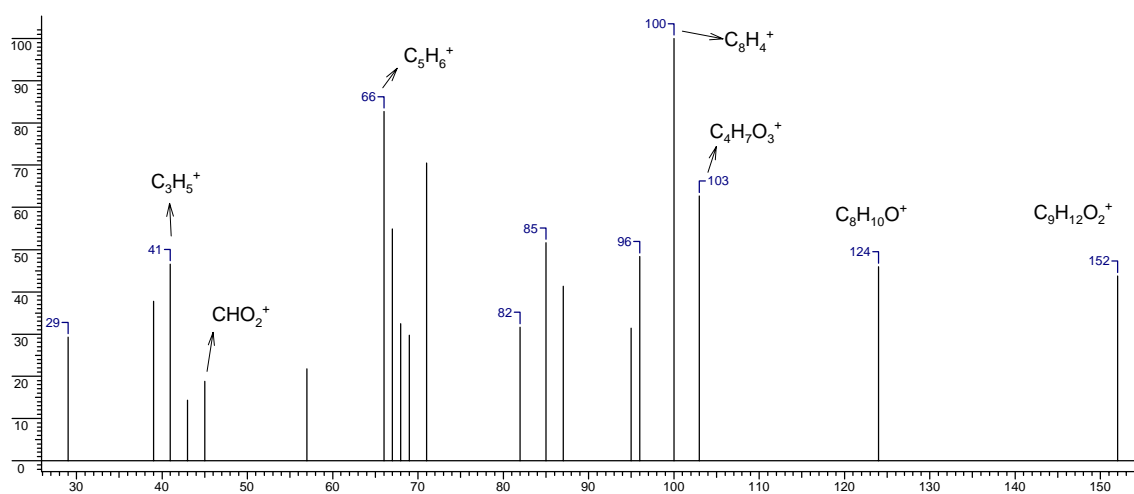
Figura 32: Espectro de IV do composto **102**.

Tabela 15: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **102**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                        |
|--------------|-----------------------------------|
| 3411-3050    | Deformação axial de O-H larga     |
| 2990 e 2950  | Deformação axial de C-H           |
| 1705         | Deformação axial de C=O do dímero |
| 1227         | Deformação axial de C-O           |

## . Espectro de Massas

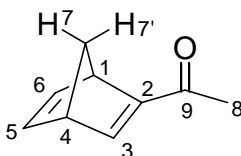


| No. | m/z   | RI(%) | No. | m/z    | RI(%)  |
|-----|-------|-------|-----|--------|--------|
| 1   | 29.00 | 29.26 | 11  | 71.00  | 70.48  |
| 2   | 39.00 | 37.72 | 12  | 82.00  | 31.60  |
| 3   | 41.00 | 46.50 | 13  | 85.00  | 51.62  |
| 4   | 43.00 | 14.37 | 14  | 87.00  | 41.32  |
| 5   | 45.00 | 18.82 | 15  | 95.00  | 31.37  |
| 6   | 57.00 | 21.78 | 16  | 96.00  | 48.40  |
| 7   | 66.00 | 82.71 | 17  | 100.00 | 100.00 |
| 8   | 67.00 | 54.87 | 18  | 103.00 | 62.73  |
| 9   | 68.00 | 32.44 | 19  | 124.00 | 46.00  |
| 10  | 69.00 | 29.65 | 20  | 152.00 | 43.76  |

Figura 33: Espectro de massas do composto **102**.



**1-(*rel*-(1S,4R)-Biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2il)etano-1-ona  
(101).**



**101**

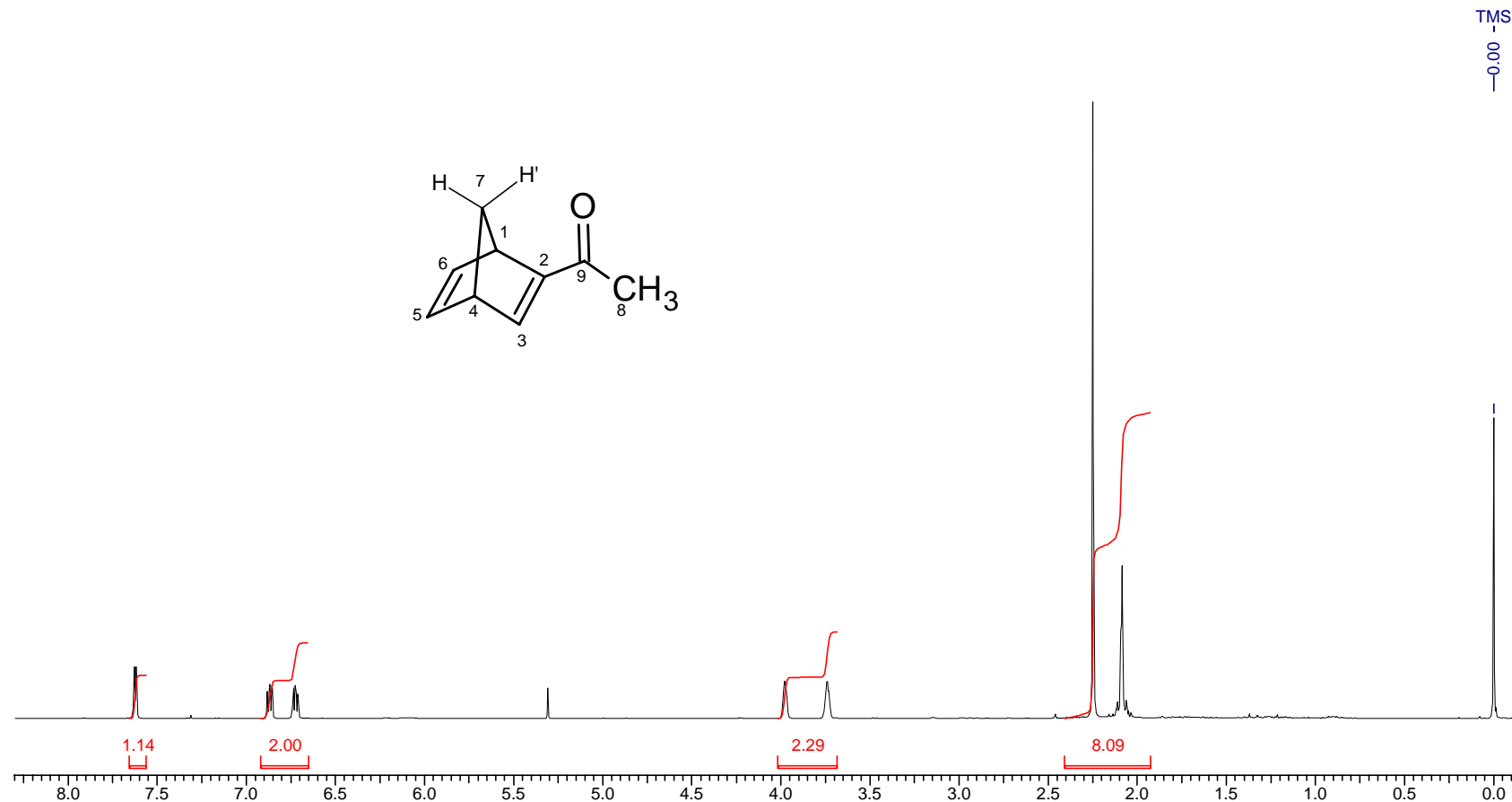
**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

O espectro da figura **34** mostra os sinais que caracterizam a metilcetona **101**. A hidrogênios metílicos (metila 8) aparecem como um singlete característico em  $\delta$  2,25. Comparando os deslocamentos químicos dos hidrogênios deste composto com os do material de partida (ácido **100**), podemos observar que H<sub>3</sub> se deslocou cerca de 0,2 ppm para campo mais alto, em relação ao mesmo hidrogênio do composto **100**. Os outros hidrogênios tiveram pouca ou nenhuma mudança, em relação aos deslocamentos químicos; entretanto, H<sub>5</sub> e H<sub>6</sub> apresentaram, cada um, um acoplamento alílico com os hidrogênios da cabeça-de-ponte (H<sub>1</sub> e H<sub>4</sub>).

## Seção de Espectros

## Composto 101

|                        |        |         |                      |                       |                     |              |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|--------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 5.7410 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 26/02/1999 11:09:00 |              |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | <sup>1</sup> H       | Original Points Count | 16384               | Points Count | 16384 | Sweep Width (Hz) | 2853.88 |

Figura 34: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 101.

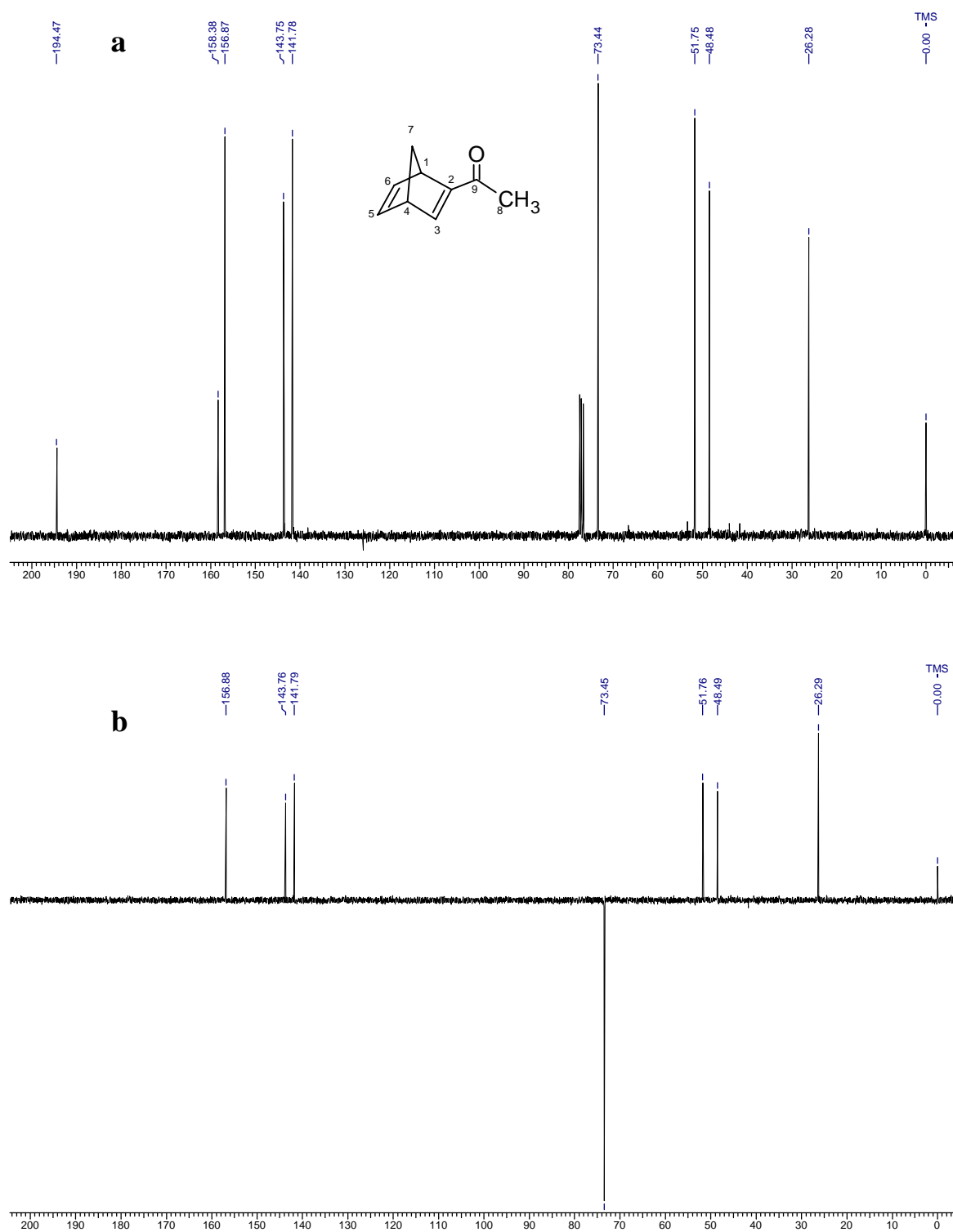
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 35: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **101**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH, CH<sub>3</sub>);  $\downarrow$  (CH<sub>2</sub>).

Tabela 16: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 101.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]                              | C ( $\delta$ ) |
|-------|--|----------------|
| 1     | 3,98 (m, 1H)   | 51,75          |
| 2     | -  | 158,38         |
| 3     | 7,62 (d, 1H, J= 3,0)   | 156,87         |
| 4     | 3,74 (m, 1H)   | 48,48          |
| 5     | 6,73 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,0; J <sub>2</sub> = 3,1; J <sub>3</sub> ≅ 1,0) | 141,78*        |
| 6     | 6,87 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,0; J <sub>2</sub> = 3,1; J <sub>3</sub> ≅ 0,5) | 143,75*        |
| 7     | 2,08-2,10 (m, 2H)  | 73,45          |
| 7'    | 2,08-2,10 (m, 2H)  | 73,45          |
| 8     | 2,25 (s, 3H)   | 26,28          |
| 9     | -  | 194,47         |

## . Espectro de Massas

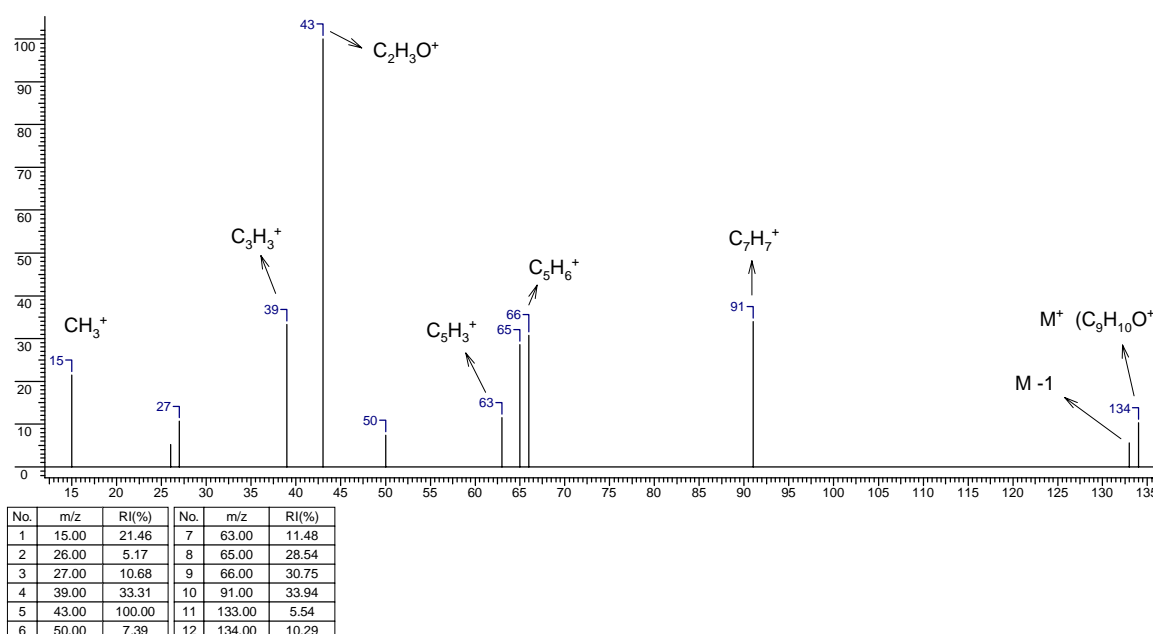
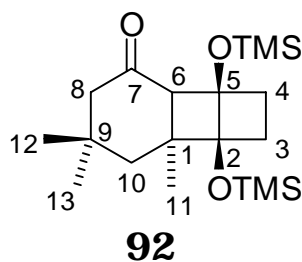


Figura 36: Espectro de massas do composto 101.

***rel*-(1S,5S,2R)-2,5-bis(1,1-dimetil-1-silaetoxi)-1,9,9-trimetiltrico-  
clo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]decano-7-ona (**92**).**



### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

A estereoquímica do composto **92** foi deduzida levando em consideração os dados da literatura<sup>60b</sup> de produtos com estruturas semelhantes a **92**. Além disso, a fusão dos anéis de cicloexano e ciclobutano (6-4), deve possuir a configuração *cis*, por ser a mais estável para este tipo de fusão, pois possui uma menor tensão angular no anel de ciclobutano; quando comparada com a fusão *trans*.

Os dados de RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) são totalmente consistentes para a estrutura apresentada. Dois singletos em  $\delta$  0,05 e  $\delta$  0,1, integrando para 18 hidrogênios, caracterizam a presença dos hidrogênios metílicos pertencentes aos grupos -OTMS (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). O singlete em  $\delta$  1,09 foi atribuída para os hidrogênios da metila da fusão dos anéis. Os singletos em  $\delta$  0,97 e  $\delta$  0,82 foram atribuídas aos hidrogênios das metilas 12 e 13, respectivamente. H<sub>6</sub> absorve em  $\delta$  2,43 na forma de um singlete. A maioria dos hidrogênios metilênicos estão sobrepostos uns aos outros, dificultando uma análise mais detalhada. O multiplete sobreposto ao sinal da metila 11 ( $\delta$  1,1-1,21) foi atribuído ao hidrogênio H<sub>3</sub> (H- $\alpha$ ), que deve ser o mais blindado de todos os hidrogênios metilênicos porque está muito próximo espacialmente da metila 11; conforme podemos

verificar na conformação mais estável, calculada para o produto **92** (figura abaixo). O duplo-triplete em  $\delta$  1,88 foi atribuído a H<sub>4'</sub> (H- $\alpha$ )

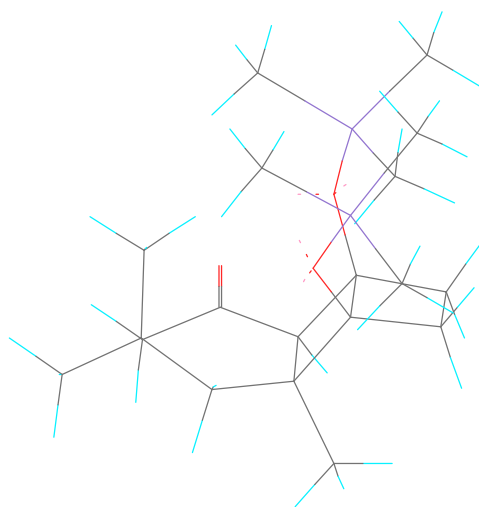


Figura **37**: Conformação mais estável para **92** (calculada).

## Seção de Espectros

## Composto 92

21 Nov 2000  
Imported from UXMNR.

|                                      |                                     |                                    |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> 4.8497 | <b>Comment</b> Imported from UXMNR. | <b>Date</b> 28/10/1998 15:48:00    |
| <b>Frequency (MHz)</b> 300.13        | <b>Nucleus</b> 1H                   | <b>Original Points Count</b> 16384 |
|                                      | <b>Points Count</b> 16384           | <b>Sweep Width (Hz)</b> 3378.38    |

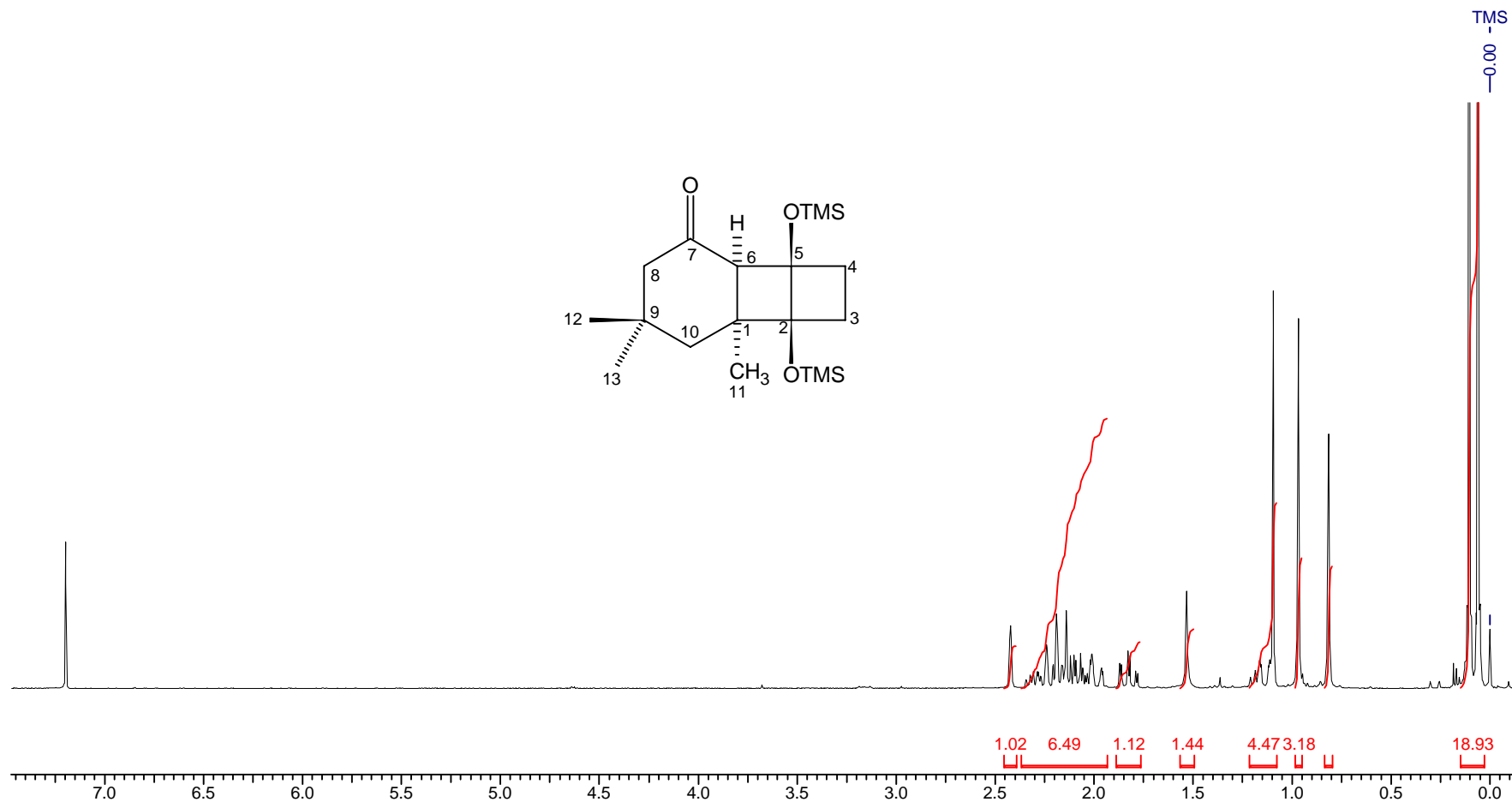


Figura 38: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 92.

## Seção de Espectros

## Composto 92

|                        |        |         |                      |                       |       |                     |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 4.8497 | Comment | Imported from UXNMR. |                       | Date  | 28/10/1998 15:48:00 |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384 | Points Count        | 16384 | Sweep Width (Hz) | 3378.38 |

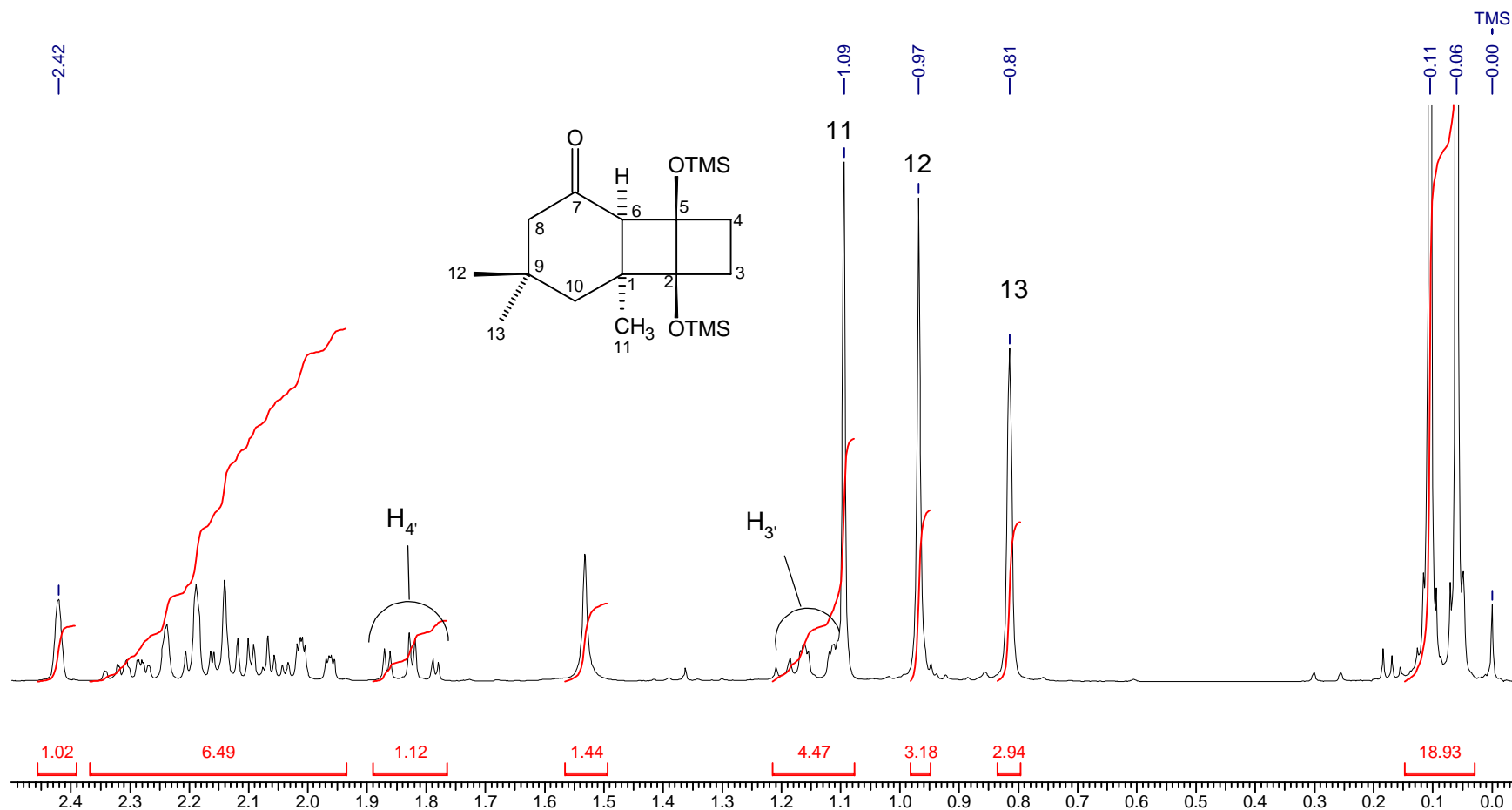


Figura 39: Espectro (expandido) de RMN  $^1\text{H}$  do composto **92**.



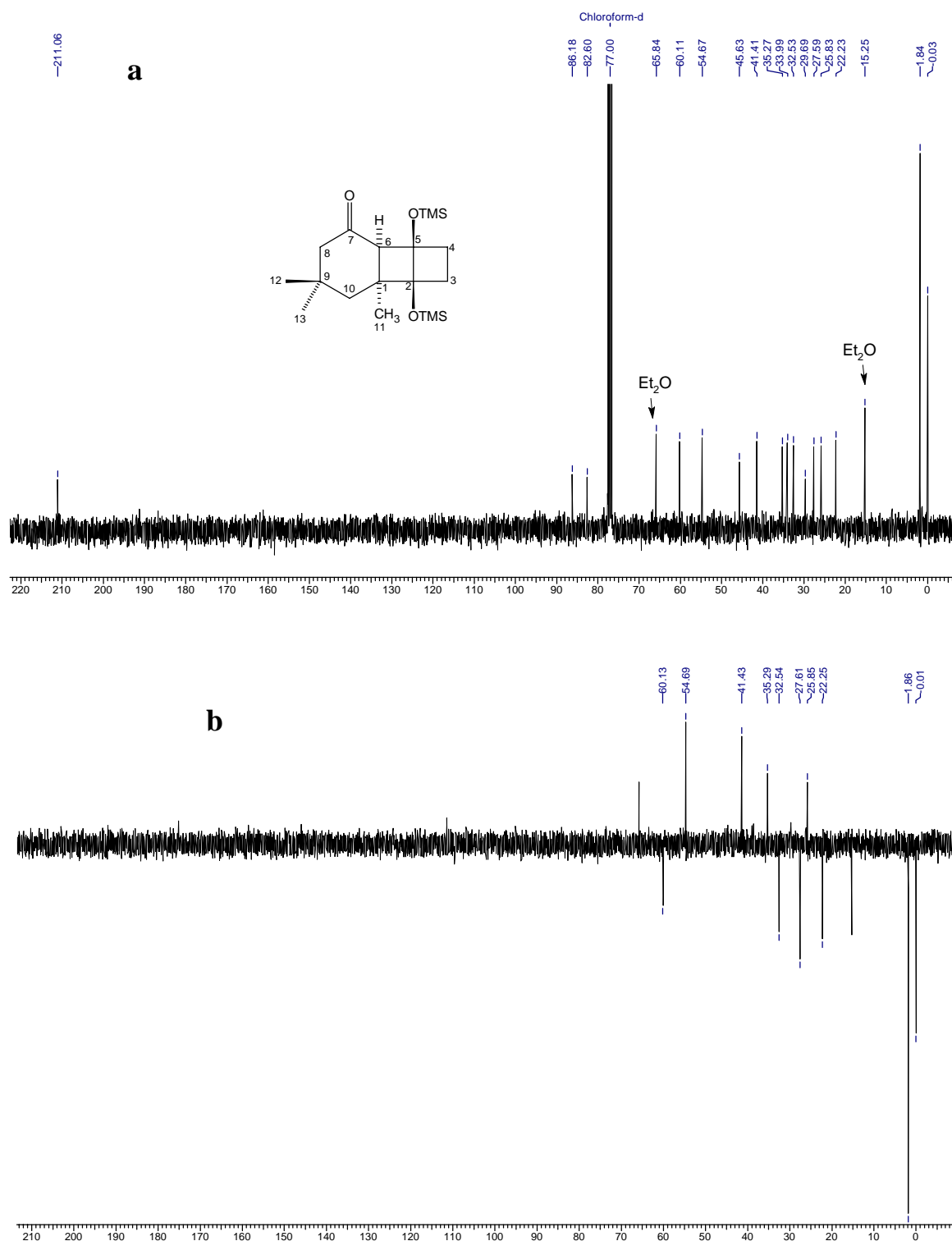
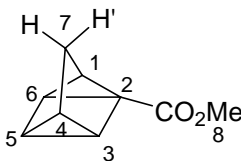
Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 40: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **92**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 17: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **92**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | -   | 45,65          |
| 2     | -   | 82,62*         |
| 3     | 1,95-2,35   | 25,84          |
| 3'    | 1,1-1,21 (m, 1H)                                    | 25,84          |
| 4     | 1,95-2,35   | 35,29          |
| 4'    | 1,88 (dt, 1H, $J_1=J_2= 12,5$ ; $J_3= 3,0$ )        | 35,29          |
| 5     | -   | 86,19*         |
| 6     | 2,43 (s, 1H)  | 60,13          |
| 7     | -   | 211,07         |
| 8     | 1,95-2,35   | 54,59          |
| 8'    | 1,95-2,35   | 54,59          |
| 9     | -   | 34,01          |
| 10    | 1,95-2,35   | 41,43          |
| 10'   | 1,95-2,35   | 41,43          |
| 11    | 1,09 (s, 3H)  | 32,54**        |
| 12    | 0,97 (s, 3H)  | 27,61**        |
| 13    | 0,82 (s, 3H)  | 22,25**        |
| -OTMS | 0,05 (s, 9H) e 0,10 (s, 9H)                         | -0,01 e 1,86   |

***rel*-(4S,2R) Tetraciclo [3.2.0.0<sup>2</sup>,7.0<sup>4</sup>,6]heptano-6-carboxilato de metila (95).**



**95**

**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

O duplo duplo-dubleto em  $\delta$  2,40 foi atribuído a H<sub>6</sub>, que podemos observar os acoplamentos vicinais ( $J_{6,5} = 2,3$  Hz;  $J_{6,1} = 4,9$  Hz) e também um a longa distância com H<sub>3</sub> ( $J_{6,3} = 1,5$  Hz). O sinal de H<sub>1</sub> aparece em  $\delta$  2,25 na forma de duplo-triplete.

Os 2 hidrogênios da ponte aparecem na forma de duplo-triplete: H<sub>7</sub> em  $\delta$  2,16 e H<sub>7'</sub> em  $\delta$  2,13. O duplo duplo-dubleto em  $\delta$  1,97 foi atribuído a H<sub>3</sub>, que acopla com H<sub>4</sub> ( $J_{3,4} = 6,3$  Hz), H<sub>5</sub> ( $J_{3,5} = 4,9$  Hz) e com H<sub>6</sub> ( $J_{3,6} = 1,5$  Hz).

H<sub>5</sub> e H<sub>4</sub> aparecem em campo mais alto que todos os outros hidrogênios. H<sub>5</sub> é um duplo duplo-dubleto em  $\delta$  1,65 e H<sub>4</sub> um duplo duplo-triplete em  $\delta$  1,56.

## Seção de Espectros

## Composto 95

|                        |        |         |                      |                       |                     |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 3.5389 | Comment | Imported from UXMNR. | Date                  | 18/12/1998 09:50:12 |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384               |
|                        |        |         |                      | Points Count          | 16384               |
|                        |        |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 4629.63             |

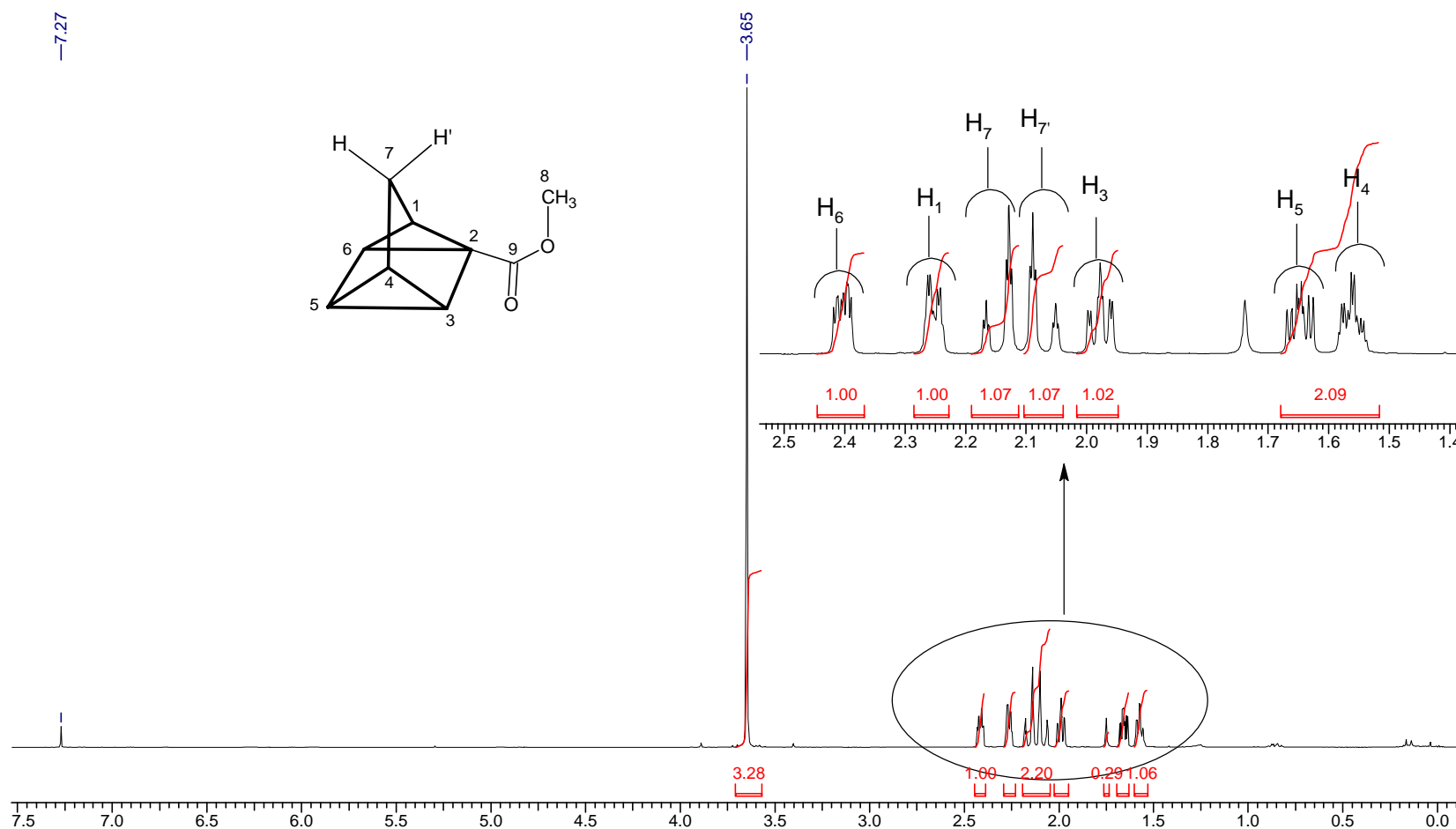


Figura 41: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 95.

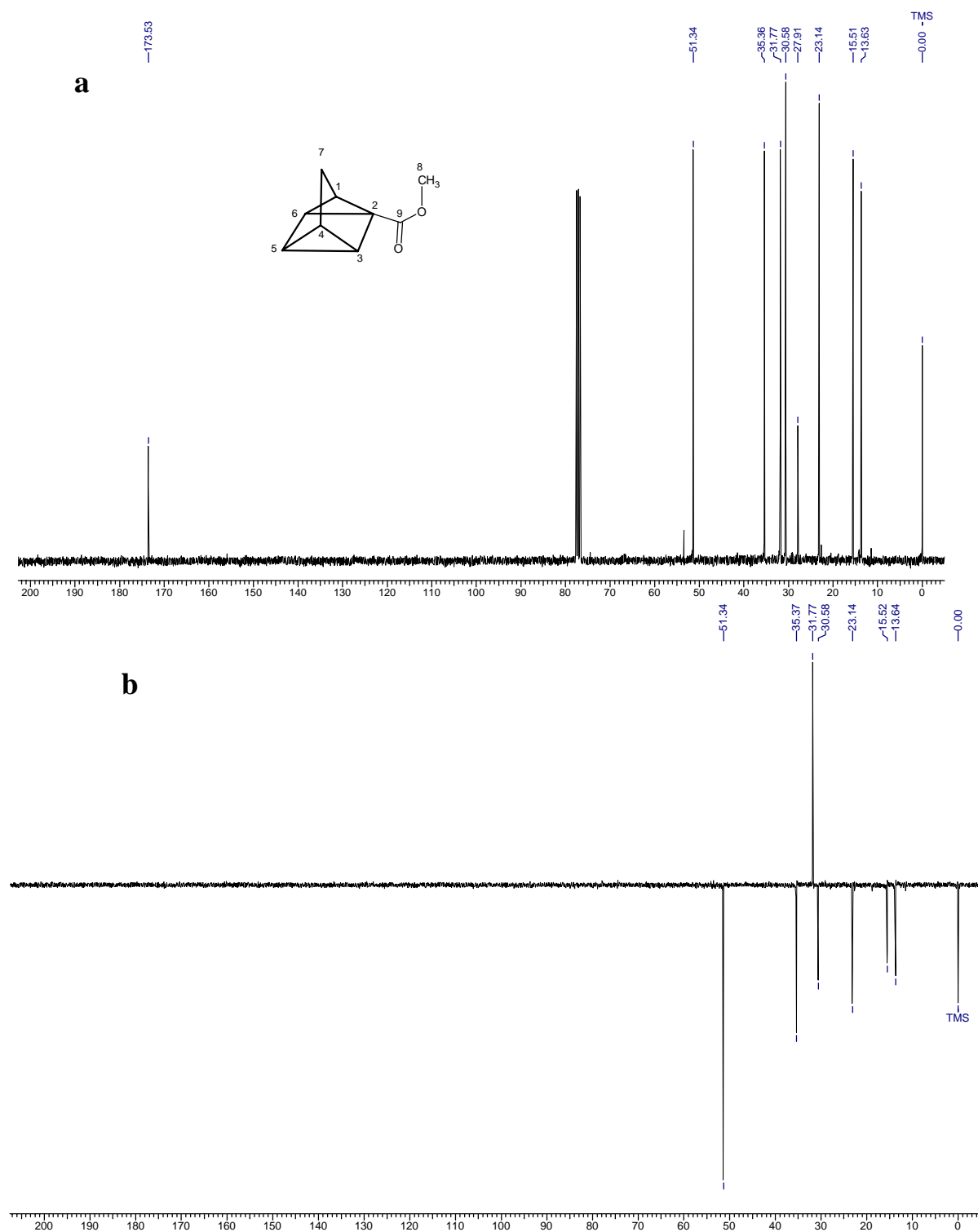
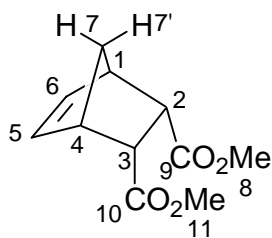
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 42: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **95**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$ ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 18: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 95.

| H e C | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)]                | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 2,25 (dt, 1H, $J_1= 4,9$ ; $J_2=J_3= 1,4$ )               | 23,13          |
| 2     | -   | 27,91          |
| 3     | 1,97 (ddd, 1H, $J_1= 6,3$ ; $J_2= 4,9$ ; $J_3= 1,5$ )     | 30,97          |
| 4     | 1,56 (ddt, 1H, $J_1= 6,3$ ; $J_2= 4,9$ ; $J_3=J_4= 1,4$ ) | 13,63          |
| 5     | 1,65 (ddd, 1H, $J_1= 4,9$ ; $J_2= 4,9$ ; $J_3= 2,3$ )     | 15,51          |
| 6     | 2,40 (ddd, 1H, $J_1= 4,9$ ; $J_2= 2,3$ ; $J_3= 1,5$ )     | 35,36          |
| 7     | 2,16 (dt, 1H, $J_1= 11,3$ ; $J_2= J_3= 1,4$ )             | 31,77          |
| 7'    | 2,13 (dt, 1H, $J_1= 11,3$ ; $J_2= J_3= 1,4$ )             | 31,77          |
| 8     | 3,65 (s, 3H)  | 51,33          |
| 9     | -   | 173,52         |

***rel*-(3S,4S,1R,2R)-Biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxilato de dimetila (105).**



**105**

**. Espectro de RMN  $^1\text{H}$**

Os espectros de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) deste composto são simplificados devido à simetria que esta molécula apresenta.

Os hidrogênios olefínicos ( $\text{H}_5/\text{H}_6$ ) aparecem como um tripleto com linhas pouco definidas em  $\delta$  6,23. O singlete referente aos hidrogênios das metoxilas aparece em  $\delta$  3,59, integrando para 6 H. Os hidrogênios da cabeça-de-ponte ( $\text{H}_1/\text{H}_4$ ) e os que estão  $\alpha$  a carbonila do éster ( $\text{H}_2/\text{H}_3$ ) aparecem como um multiplete em  $\delta$  3,30 e 3,15, respectivamente.  $\text{H}_{7'}$  absorve em campo mais baixo que  $\text{H}_7$  na forma de um duplo-triplete em  $\delta$  1,45, enquanto que  $\text{H}_7$  em  $\delta$  1,35 na forma de um dubleto.

## Seção de Espectros

## Composto 105

|                        |        |         |                      |                       |                     |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 5.1642 | Comment | Imported from UXMNR. | Date                  | 23/04/1999 11:28:00 |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 16384               |
|                        |        |         |                      | Points Count          | 16384               |
|                        |        |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 3172.59             |

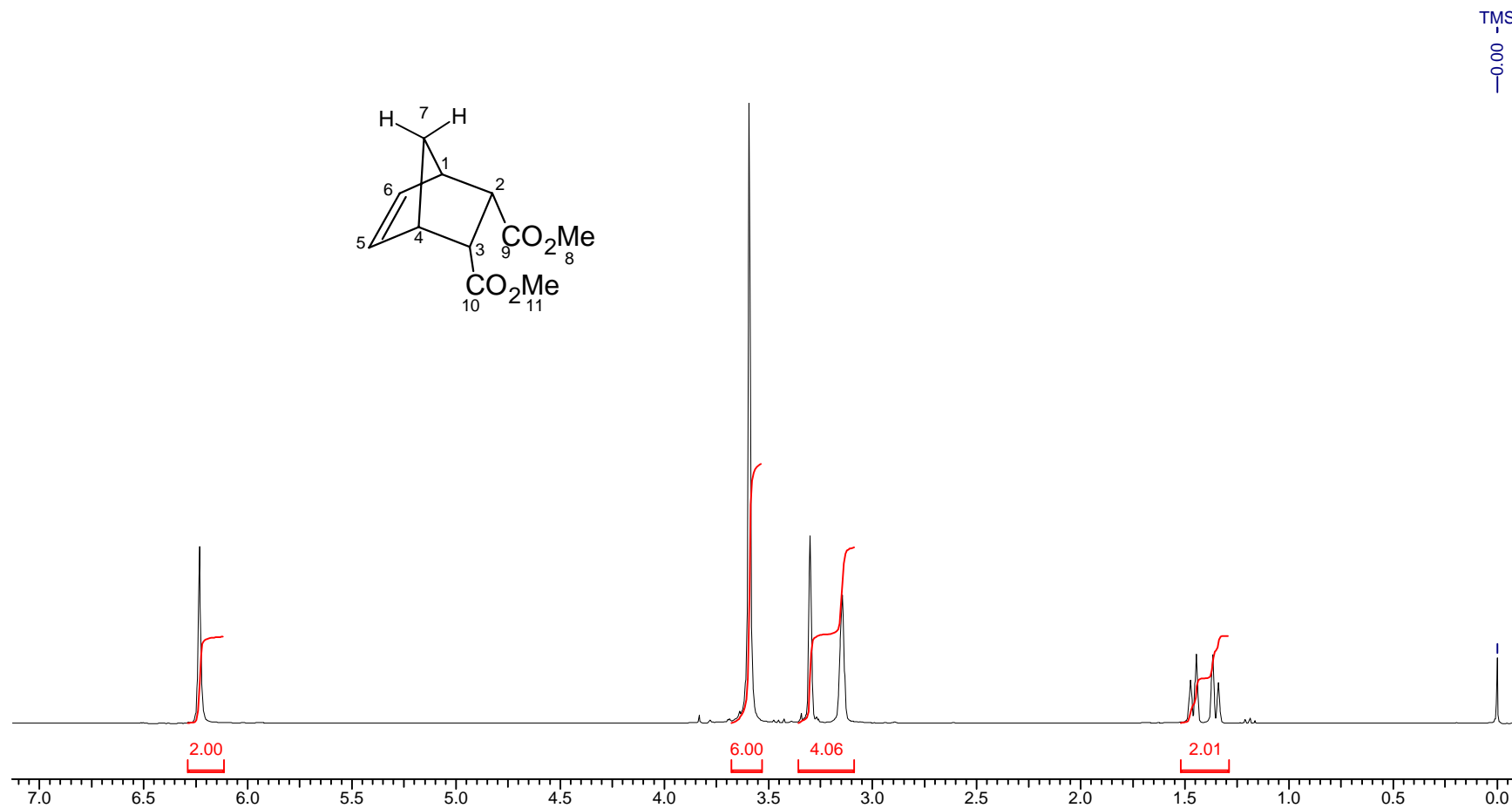


Figura 43: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **105**.



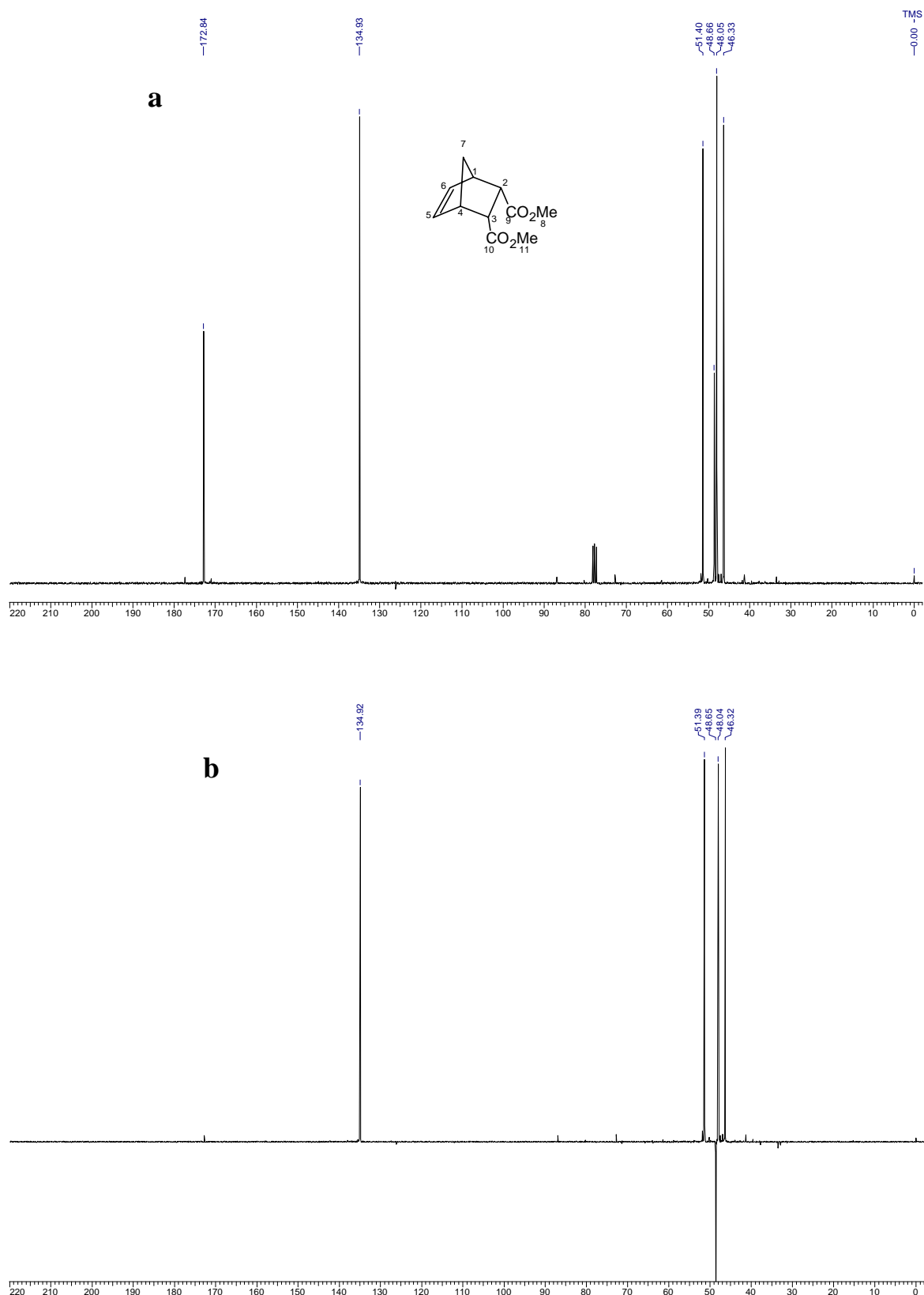
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 44: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **105**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 19: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 105.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1/4   | 3,30 (m, 2H)  | 48,66          |
| 2/3   | 3,15 (m, 2H)  | 46,33          |
| 5/6   | 6,23 (t, 1H, $J_1=J_2= 1,7$ )                       | 134,93         |
| 7     | 1,35 (d, 1H, $J= 8,5$ )                             | 48,66          |
| 7'    | 1,45 (dt, 1H, $J_1= 8,5$ ; $J_2=J_3 1,7$ )          | 48,66          |
| 8/11  | 3,39 (s, 6H)  | 51,40          |
| 9/10  | -   | 172,84         |

## . Espectro de Infravermelho

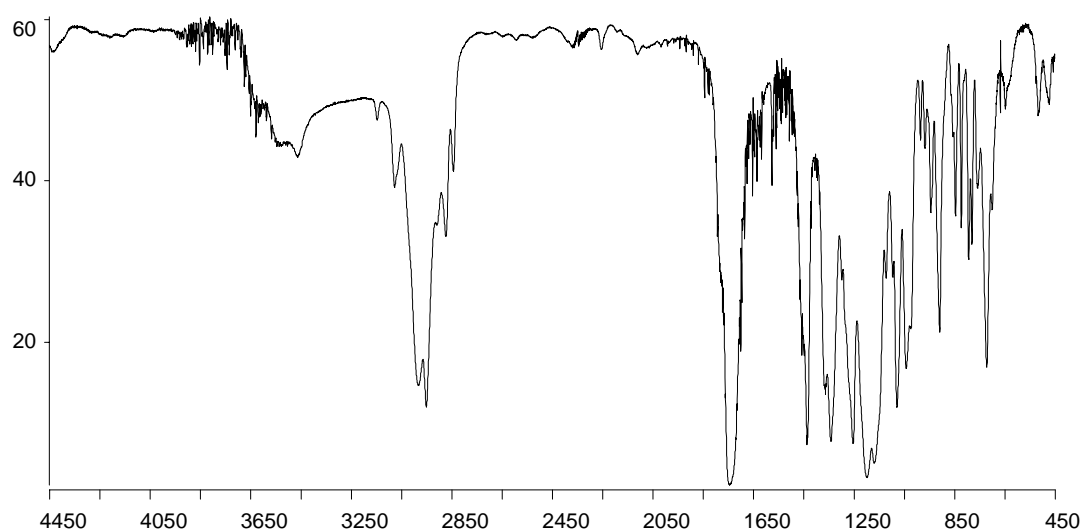


Figura 45: Espectro de IV do composto 105.

Tabela 20: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto 105.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição              |
|--------------|-------------------------|
| 2962         | Deformação axial de C-H |
| 1743         | Deformação axial de C=O |

## . Espectro de Massas

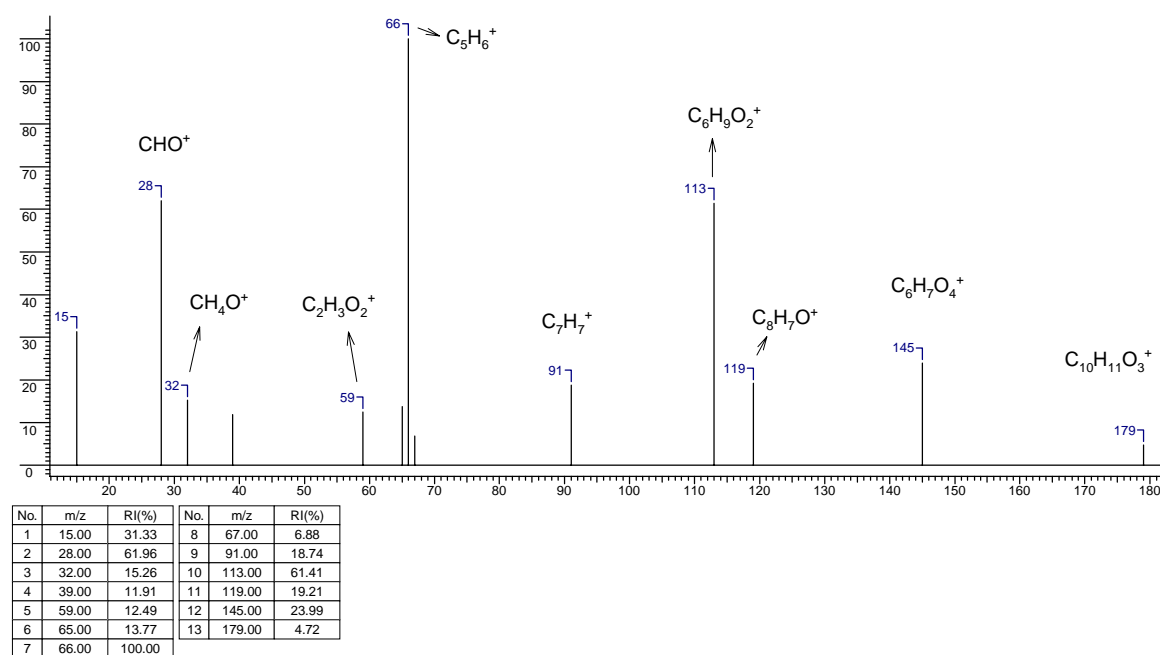


Figura 46: Espectro de massas do composto 105.



## Composto 106

|                               |        |                |                      |                              |             |                     |       |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|-------------|---------------------|-------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 4.9807 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. |                              | <b>Date</b> | 30/04/1999 10:48:00 |       |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384       | <b>Points Count</b> | 16384 | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 3289.47 |

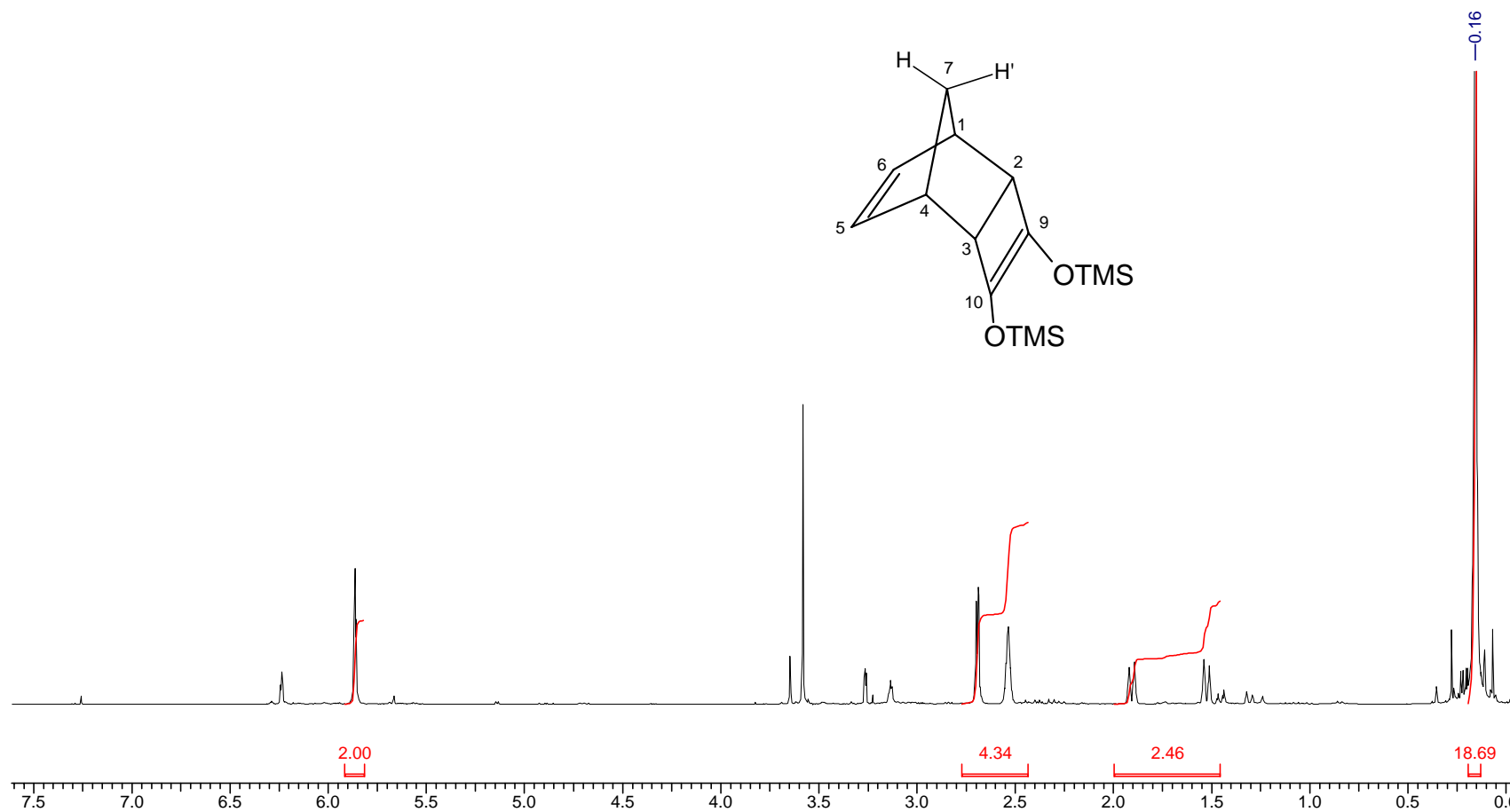


Figura 47: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 106.

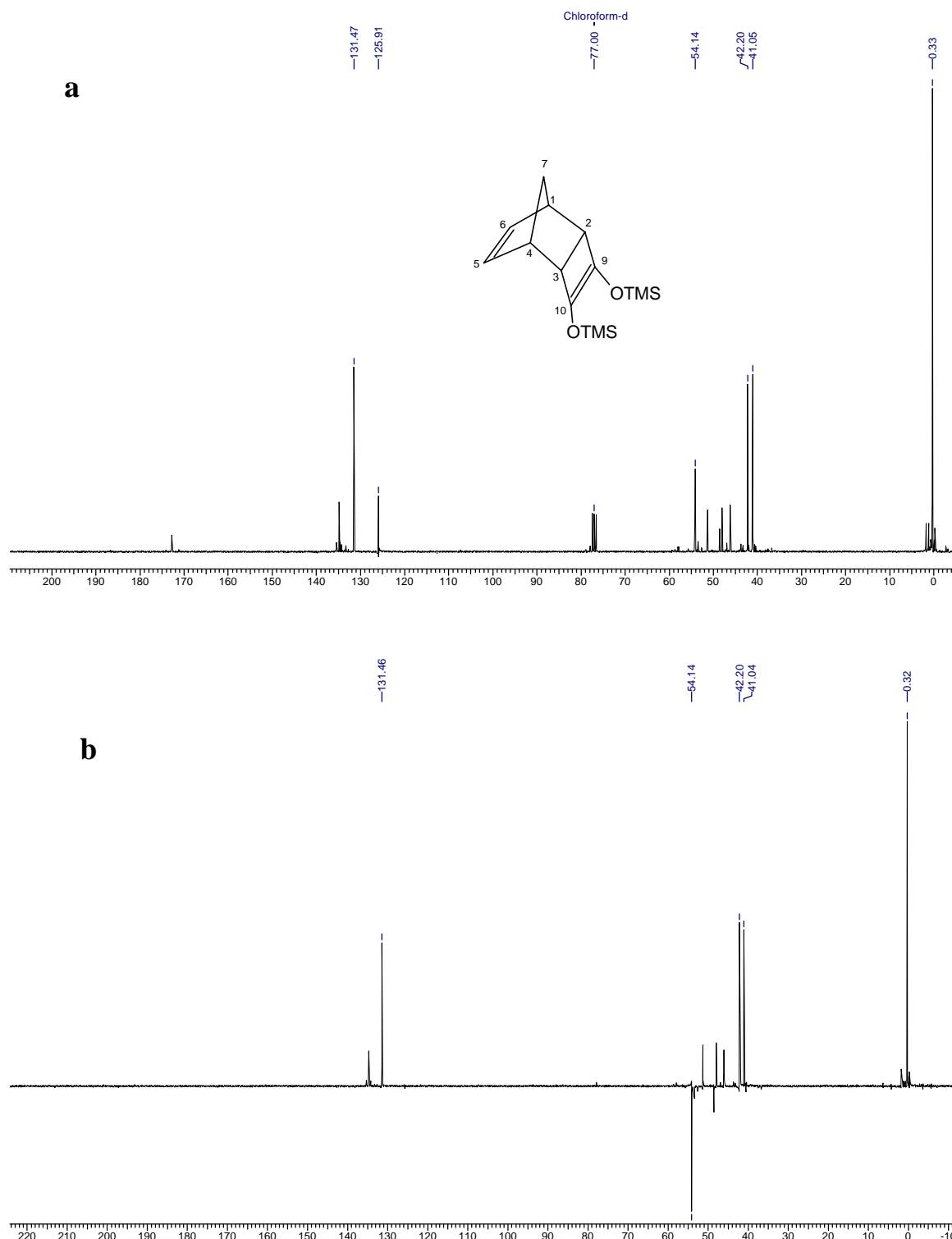
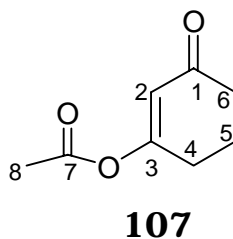
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 48: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do compostos **106**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 21: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **106**.

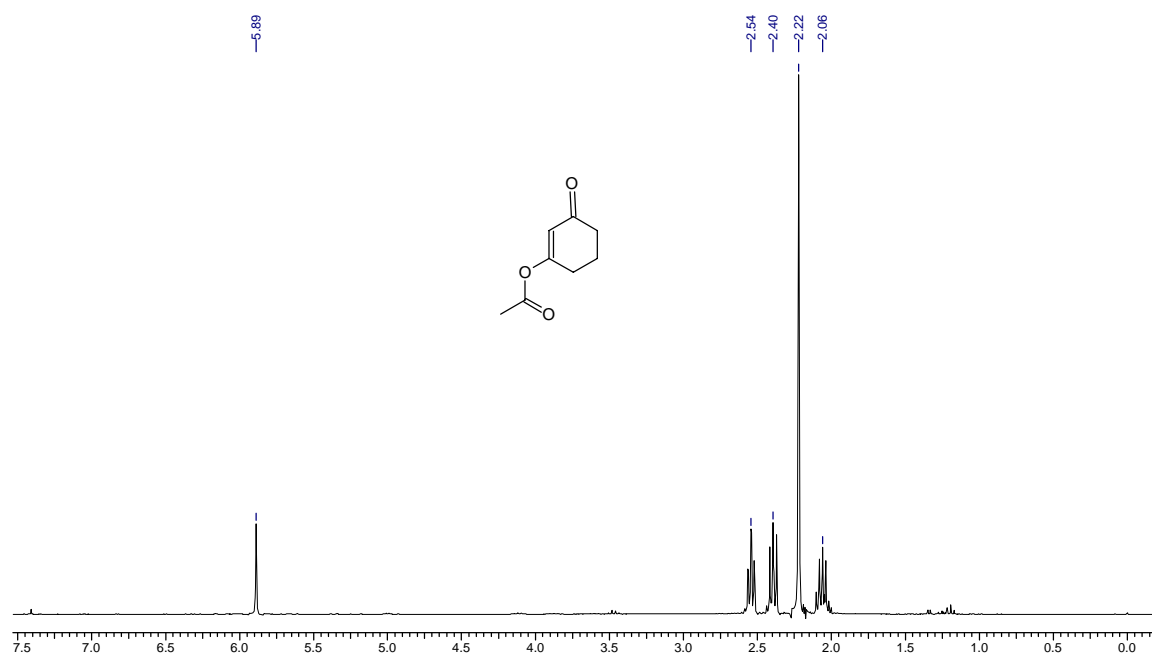
| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]                       | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1/4   | 2,54 (m, 2H)  | 42,20          |
| 2/3   | 2,70 (d, 1H, J= 3,2)  | 41,05          |
| 5/6   | 5,86 (t, 2H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> = 1,9)                        | 131,47         |
| 7     | 1,53 (dt, 1H, J <sub>1</sub> = 8,3; J <sub>2</sub> =J <sub>3</sub> = 1,5) | 54,14          |
| 7'    | 1,91 (dt, 1H, J <sub>1</sub> = 8,3; J <sub>2</sub> =J <sub>3</sub> = 1,5) | 54,14          |
| 8/11  | -   | -              |
| 9/10  | -   | 125,91         |
| -OTMS | 0,16 (s, 18H)   | 0,33           |

## Acetato de 3-oxociclohex-1-enila (107).

. Espectro de RMN  $^1\text{H}$ 

## Composto 107

|                        |        |         |                      |                       |                     |              |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|--------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 3.5127 | Comment | Imported from UXMNR. | Date                  | 17/06/1999 14:21:00 |              |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | $^1\text{H}$         | Original Points Count | 16384               | Points Count | 16384 | Sweep Width (Hz) | 4664.18 |





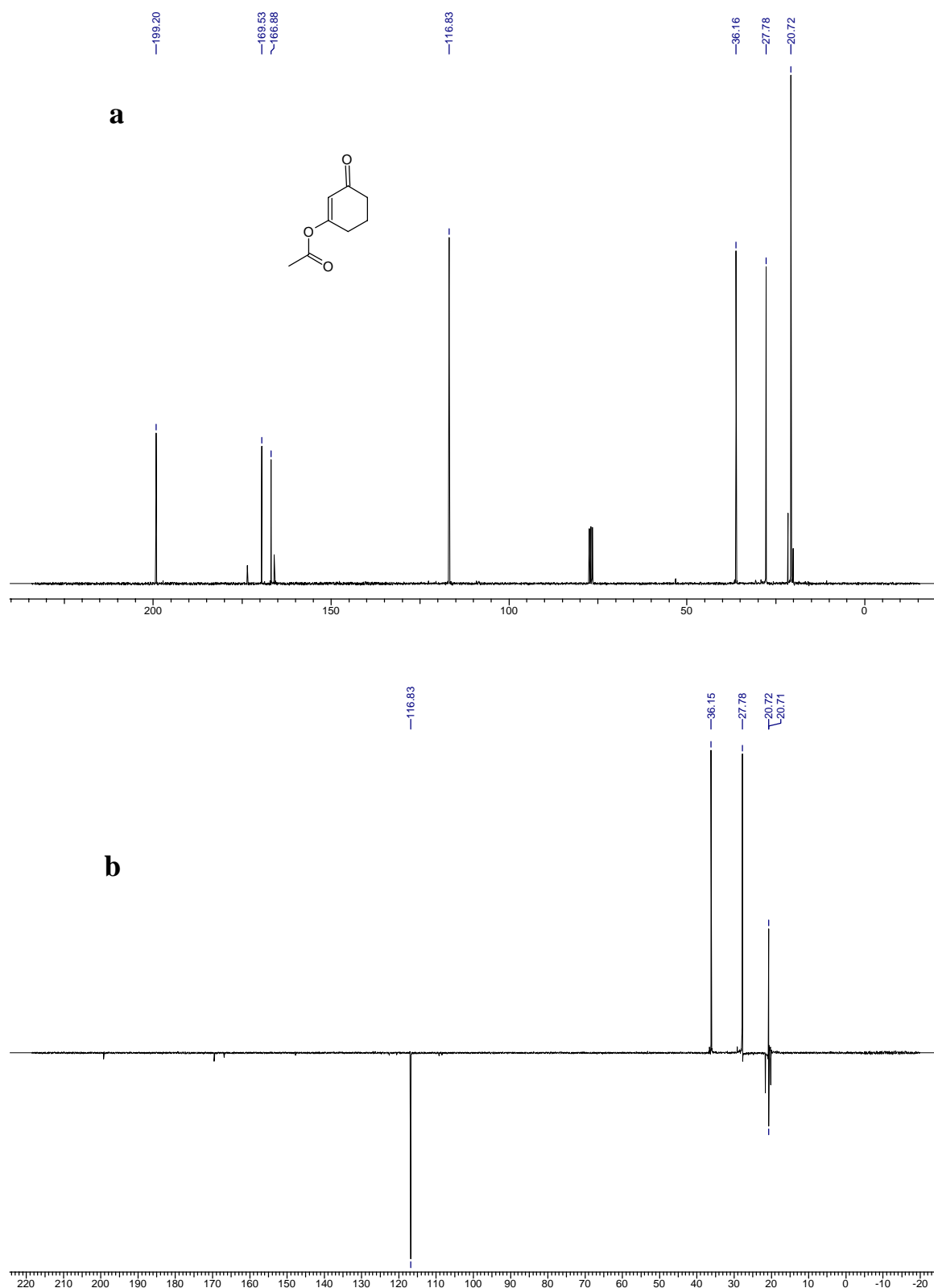


Figura 50: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **107**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 22: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 107.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]       | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | -   | 199,20         |
| 2     | 5,89 (s, 1H)  | 116,83         |
| 3     | -   | 166,88         |
| 4     | 2,39 (t, 2H, J= 1,0)                                      | 27,78          |
| 5     | 2,05 (qt, 2H, J= 6,2)                                     | 20,71          |
| 6     | 2,54 (td, 2H, J <sub>1</sub> = 6,2; J <sub>2</sub> = 1,0) | 36,15          |
| 7     | -   | 169,53         |
| 8     | 2,22 (s, 3H)  | 20,72          |



## Seção de Espectros

## Composto 131

|                                      |                                     |                                    |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> 4.0370 | <b>Comment</b> Imported from UXNMR. | <b>Date</b> 12/11/1999 15:21:00    |
| <b>Frequency (MHz)</b> 300.13        | <b>Nucleus</b> 1H                   | <b>Original Points Count</b> 16384 |
|                                      | <b>Points Count</b> 16384           | <b>Sweep Width (Hz)</b> 4058.44    |

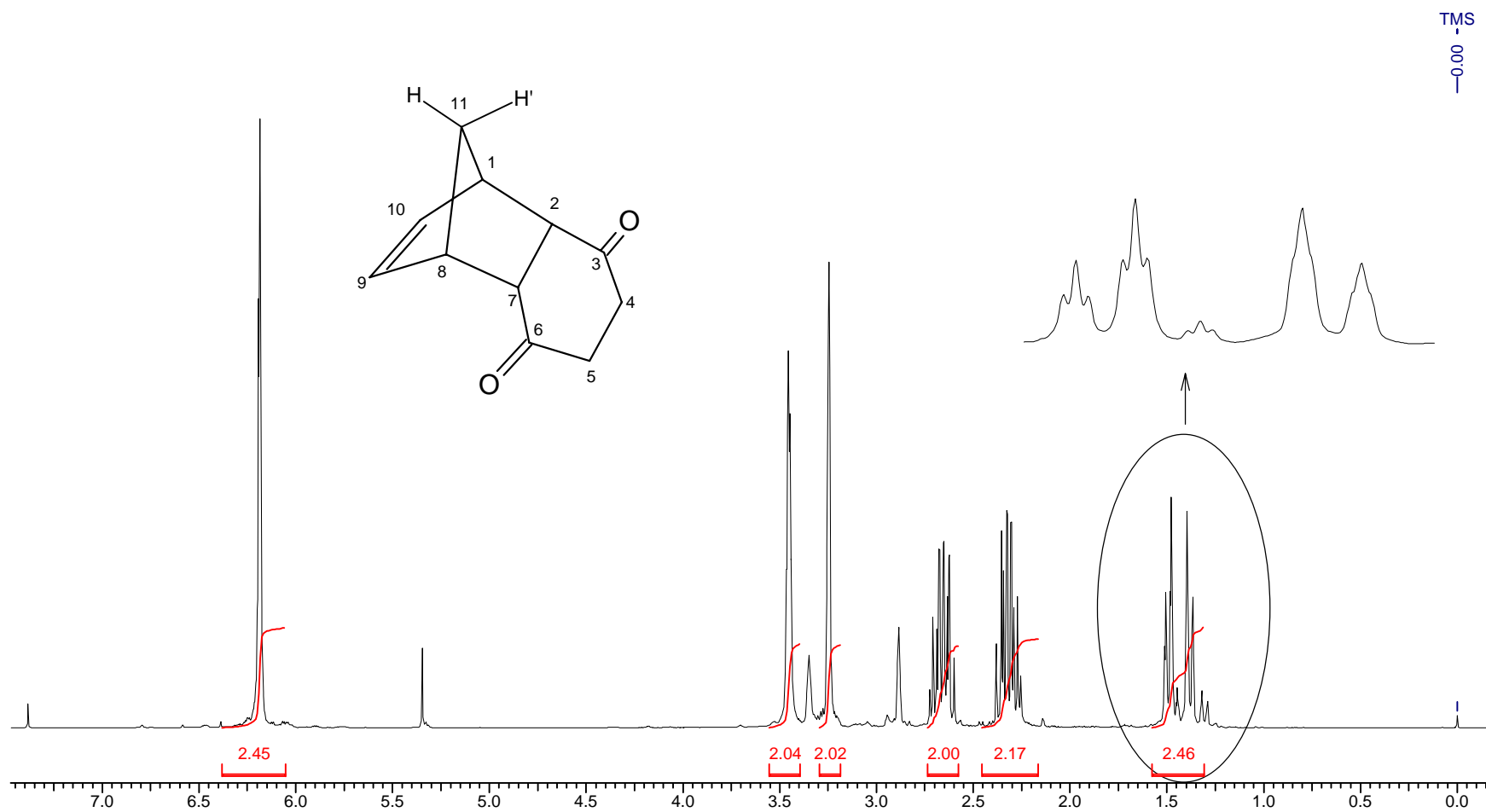


Figura 51: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 131.

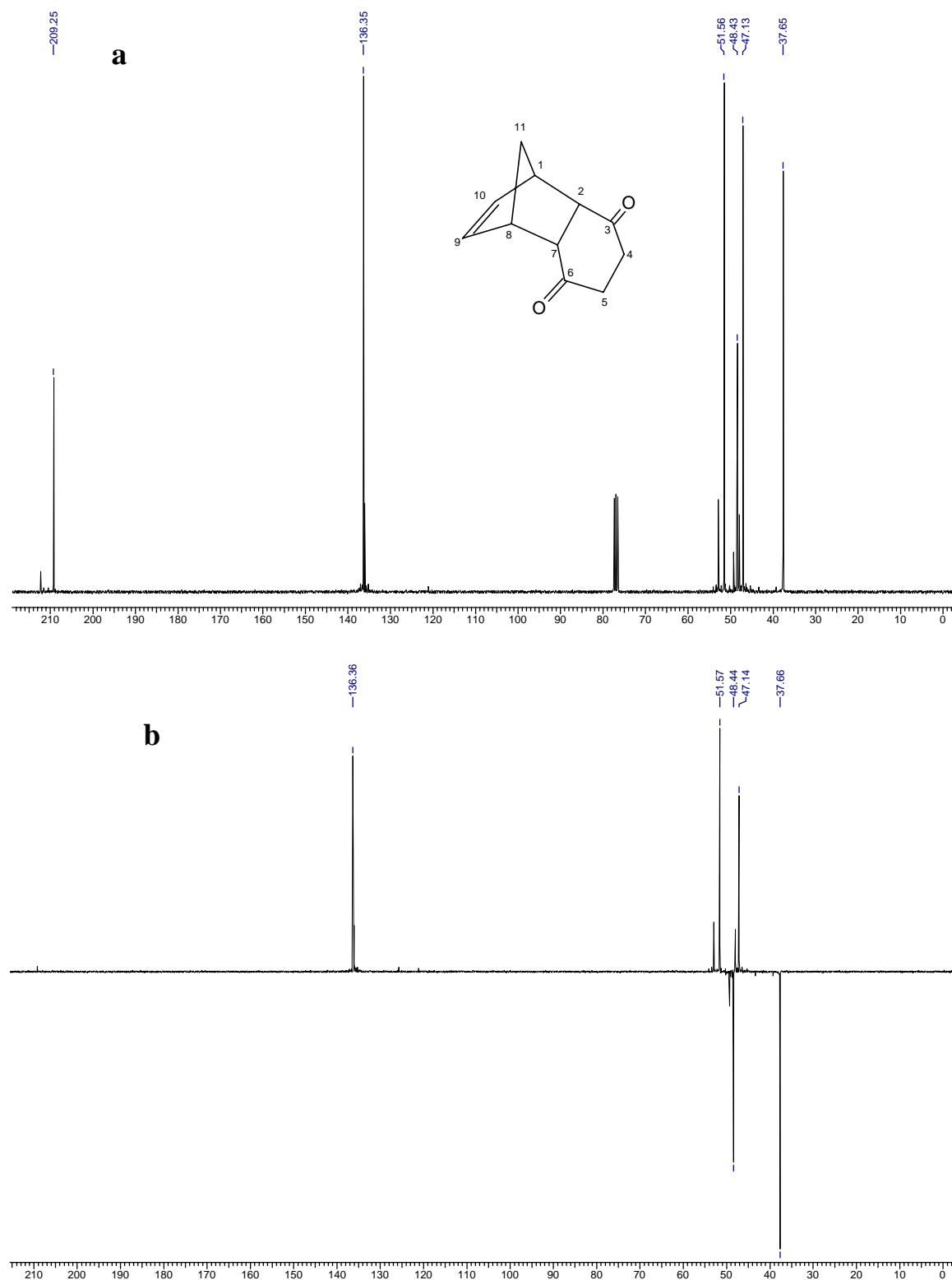
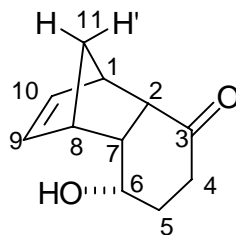
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 52: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do compostos **131**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 23: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 131.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]                       | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1/8   | 3,45 (m, 2H)  | 51,56          |
| 2/7   | 3,25 (s.l., 2H)   | 47,13          |
| 3/6   | -   | 209,25         |
| 4/5   | 2,65 (m, 2H)  | 37,65          |
| 4'/5' | 2,31 (m, 2H)  | 37,65          |
| 9/10  | 6,19 (t, 2H, J= 2,0)  | 136,35         |
| 11    | 1,38 (d, 1H, J= 8,7)  | 48,43          |
| 11'   | 1,49 (dt, 1H, J <sub>1</sub> = 8,7; J <sub>2</sub> =J <sub>3</sub> = 1,7) | 48,43          |

***rel*-(1S,2S,6S,7R,8R)-6-Hidroxitriciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-ona (132).**



**132**

**. Espectro de RMN 1H**

O aparecimento de um multipletto em  $\delta$  4,33 integrando para 1 H no espectro deste composto, comprova decisivamente a transformação **131**  $\rightarrow$  **132**.

Os hidrogênios da cabeça-de-ponte ( $H_1/H_8$ ) apresentam os sinais de absorção com os mesmos padrões de acoplamentos do material de partida.  $H_{11}$  é um dubleto em  $\delta$  1,32 e  $H_{11'}$  um triplete em  $\delta$  1,45. Um sinal largo em  $\delta$  2,35 foi atribuído ao hidrogênio do álcool. O hidrogênio carbinólico ( $H_6$ ) absorve em  $\delta$  4,33, como dito anteriormente.

Os 2 hidrogênios da cabeça-de-ponte absorvem em  $\delta$  3,30 ( $H_1$  deve sofrer um maior efeito de desblindagem da carbonila do que  $H_8$ ) e  $\delta$  3,12 ( $H_8$ ), todos na forma de multipletos.

Finalmente, os sinais de absorção de  $H_9$  e  $H_{10}$  estão próximos, e apresentam-se na forma de duplo-dubletos, ver tabela **24**.

## Seção de Espectros

## Composto 132

|                               |        |                |                      |                              |                     |                                 |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 4.2992 | <b>Comment</b> | Imported from UXMNR. | <b>Date</b>                  | 21/09/1999 09:25:00 |                                 |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384               | <b>Sweep Width (Hz)</b> 3810.98 |

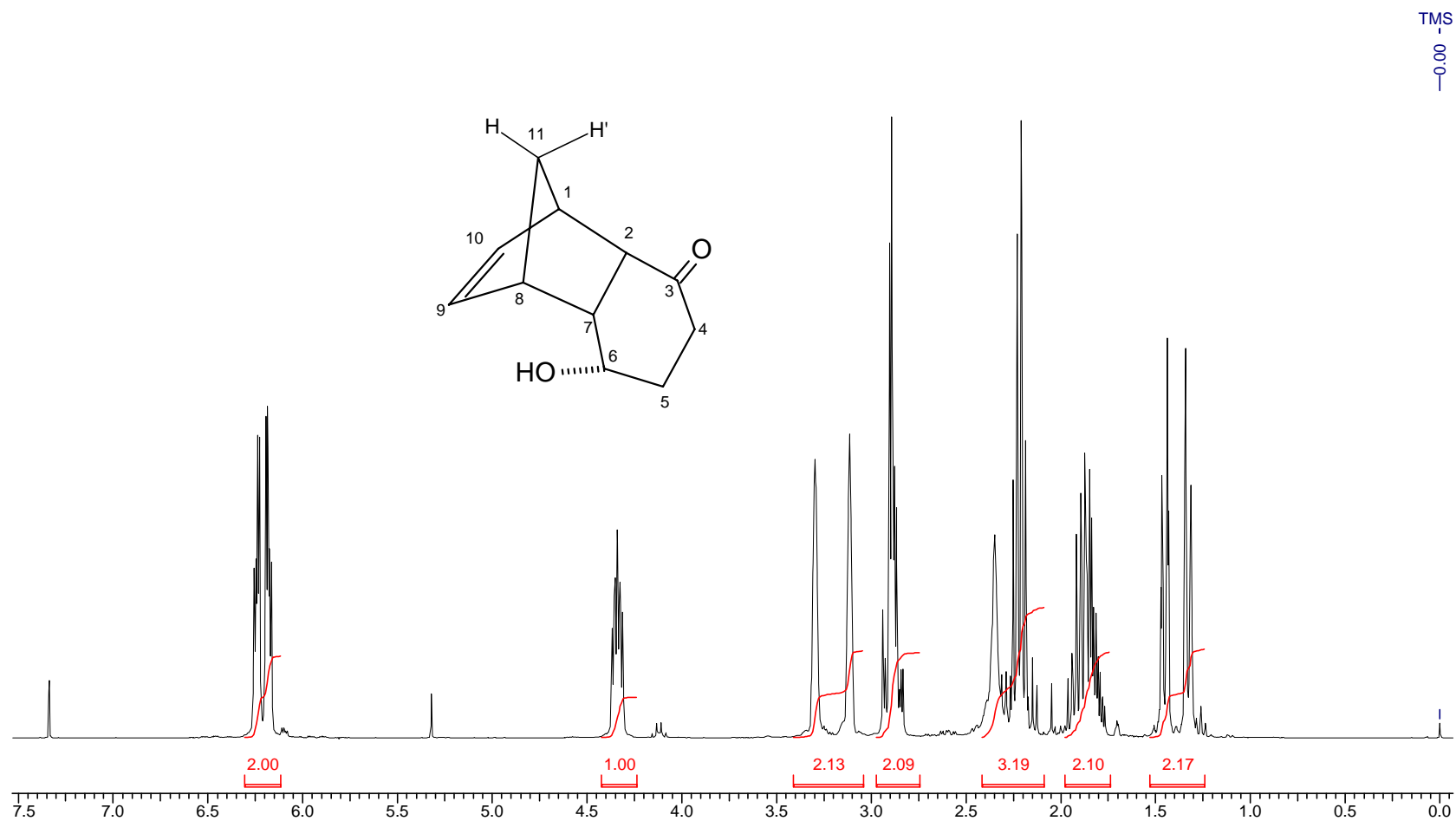


Figura 53: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 132.



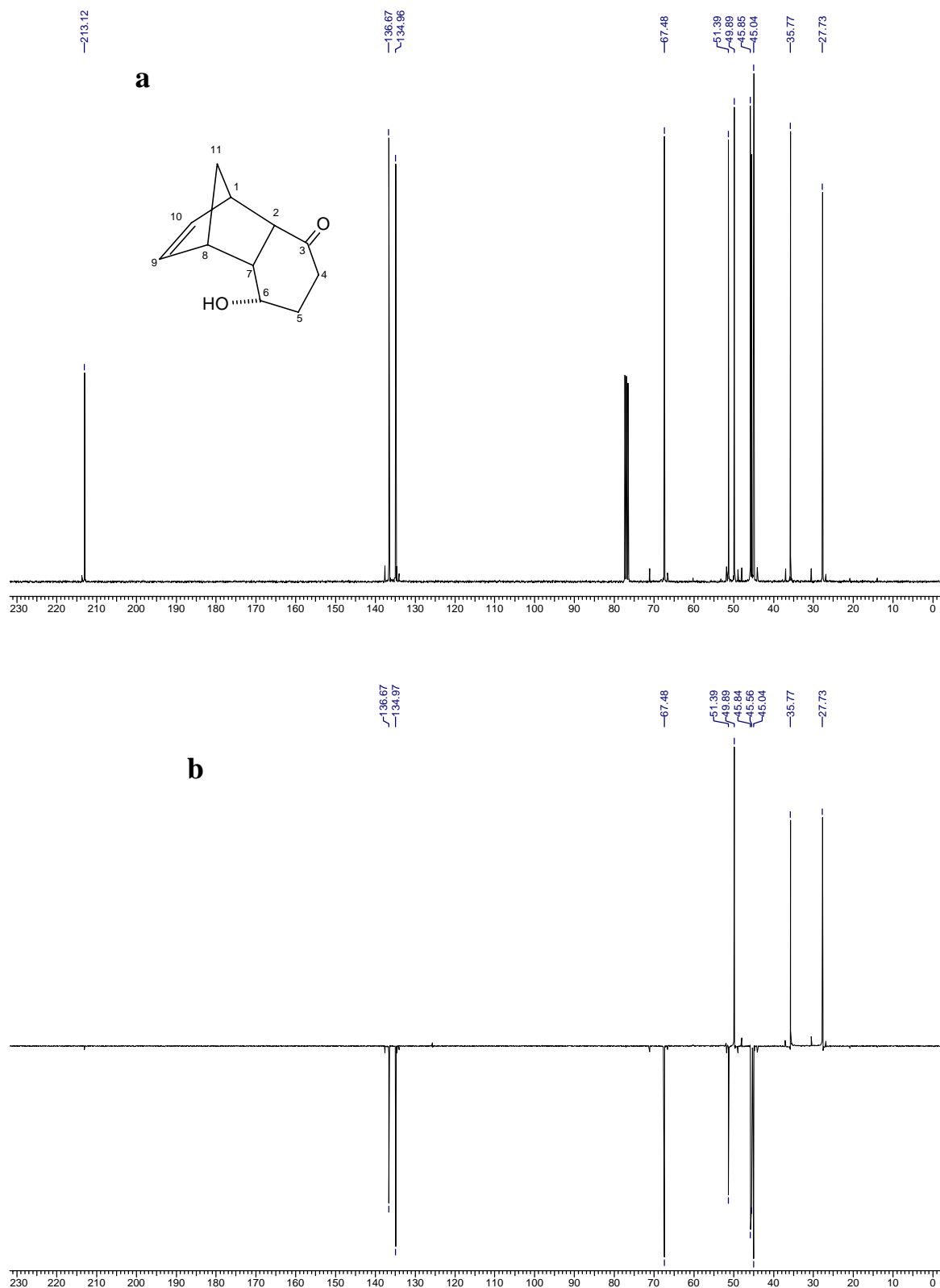
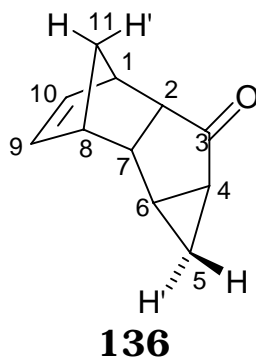
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 54: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **132**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 24: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **132**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,30 (m, 1H)  | 45,85          |
| 2     | 2,82-2,95 (m, 2H)                                   | 49,89          |
| 3     | -   | 213,12         |
| 4     | 1,76-1,96 (m, 2H)                                   | 35,77          |
| 4'    | 2,11-2,31 (m, 2H)                                   | 35,77          |
| 5     | 2,11-2,31 (m, 2H)                                   | 21,73          |
| 5'    | 1,76-1,96 (m, 2H)                                   | 21,73          |
| 6     | 4,33 (m, 1H)  | 67,48          |
| 7     | 2,82-2,95 (m, 2H)                                   | 45,56          |
| 8     | 3,12 (m, 1H)  | 45,04          |
| 9     | 6,17 (dd, 1H, $J_1= 5,6$ ; $J_2= 2,8$ )             | 134,96         |
| 10    | 6,24 (dd, 1H, $J_1= 5,6$ ; $J_2= 3,1$ )             | 136,67         |
| 11    | 1,32 (d, 1H, $J= 8,4$ )                             | 49,89          |
| 11'   | 1,45 (dt, 1H, $J_1= 8,4$ ; $J_2=J_3= 1,9$ )         | 49,89          |
| -OH   | 2,35 (s. l., 1H)                                    | -              |

***rel*-(2S,7S,8S,1R,3R,5R)-Tetraciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]undec-9-en-6-ona (136).**



**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

Este composto apresenta um anel de ciclopropano em sua estrutura, de modo que o seus espectros de RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) devem apresentar sinais característicos referentes a este sistema.

H<sub>5'</sub>, por estar no lado mais impedido estericamente da molécula (*endo*) deve ser o hidrogênio metilênico mais blindado de todos, por isso o triplo-dubleto em  $\delta$  0,64 foi atribuído a este hidrogênio. Podemos “ver” os acoplamentos geminal ( $J_{\text{gem}} = 10$  Hz) e vicinais ( $J_{5'4} = 10$  Hz;  $J_{5',6} = 5$  Hz). H<sub>5</sub> absorve em  $\delta$  1,80 (sobreposto ao sinal de H<sub>6</sub>), com uma diferença de 1,2 ppm para campo mais baixo que H<sub>5'</sub>. O duplo-dubleto em  $\delta$  3,12 foi atribuído a H<sub>2</sub>, que acopla com H<sub>7</sub> com  $J = 11$  Hz, e com H<sub>1</sub> ( $J = 4,0$  Hz). O padrão de acoplamento de H<sub>1</sub> é semelhante a H<sub>8</sub> (hidrogênios da cabeça-de-ponte) que apresentam-se na forma de multipletos ou como um singleto largo, e este tem sido freqüentemente observado para este tipo de estrutura, como podemos observar nos espectros anteriores e veremos ainda nas estruturas que se seguem. Logo, o multipletto em  $\delta$  3,04 foi atribuído a H<sub>1</sub> e em  $\delta$  2,94 foi atribuído a H<sub>8</sub>. Por eliminação, o multipletto em  $\delta$  3,30 deve pertencer a H<sub>7</sub>. Este hidrogênio deve sofrer um desblindamento causado, provavelmente,

pelo ciclopropano e pela carbonila da cetona, como um sistema todo conjugado.

Os hidrogênios da ponte aparecem, cada um, na forma de duplo-triplete. Os sinais de absorção de H<sub>9</sub> e H<sub>10</sub> aparecem na forma de duplo-dubletos em  $\delta$  6,12 e 6,23, respectivamente.

## Seção de Espectros

## Composto 136

|                               |        |                |                      |                              |                     |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 4.3254 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. | <b>Date</b>                  | 02/08/1999 14:48:00 |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384               | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 3787.88 |

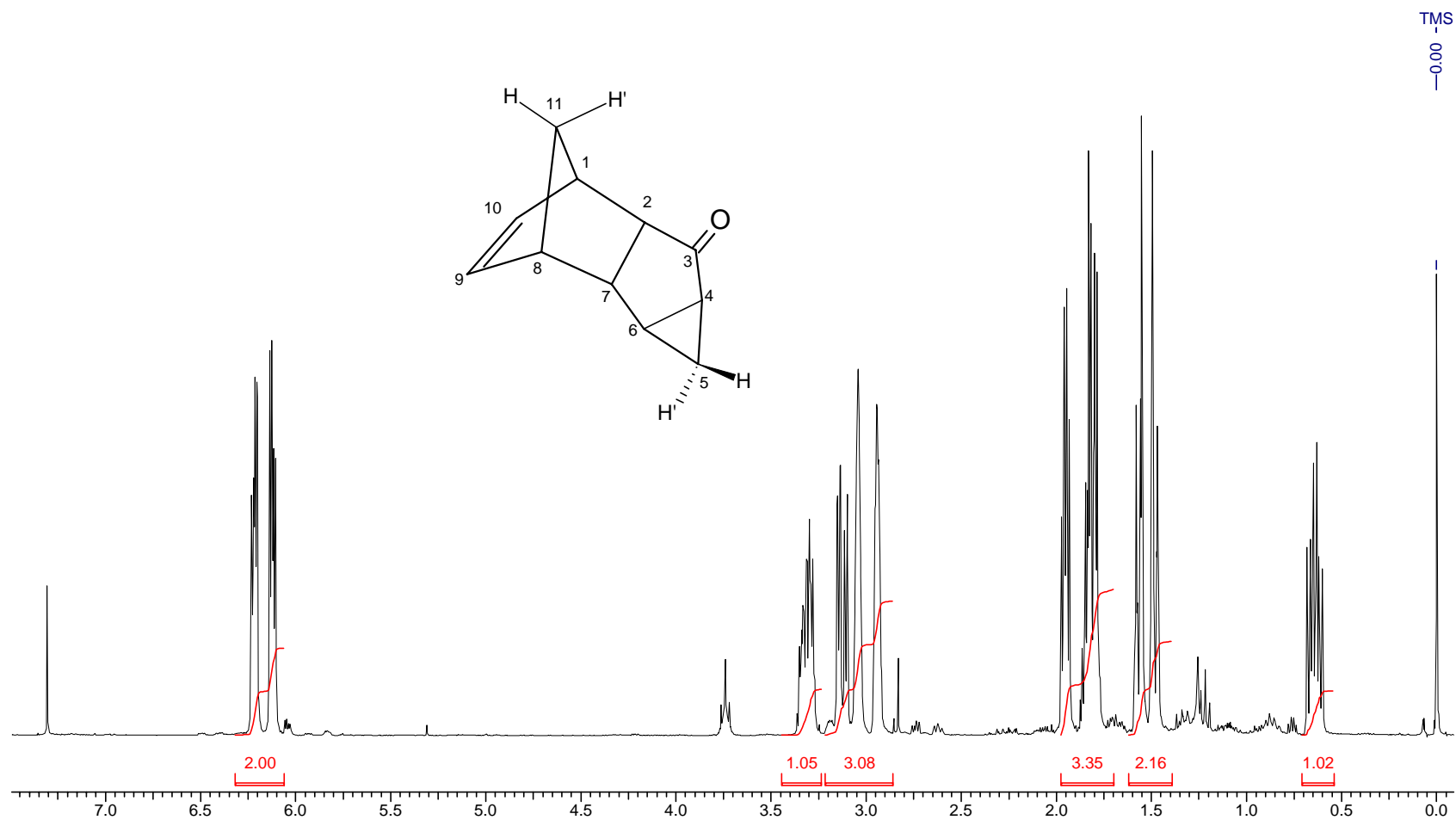


Figura 55: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **136**.

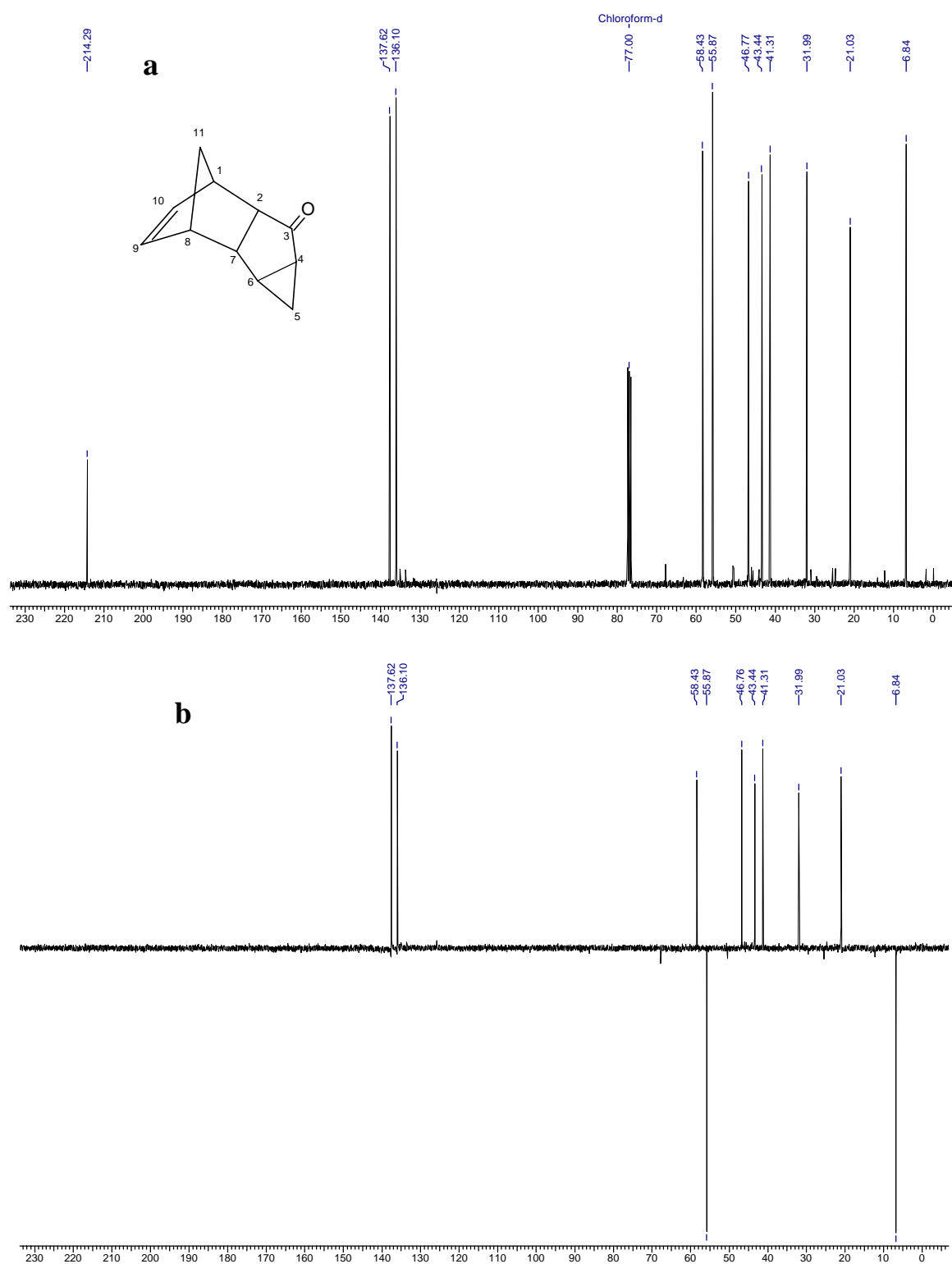
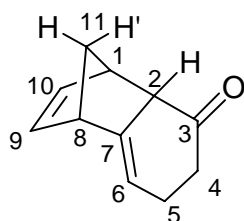
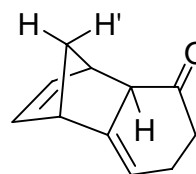
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 56: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **136**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 25: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **136**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,04 (m, 1H)  | 43,44          |
| 2     | 3,12 (dd, 1H, J1= 11,0; J2= 4,0)                    | 58,43          |
| 3     | -   | 214,29         |
| 4     | 1,95 (dt, 1H, J1= 5,0; J2= J3= 4,0)                 | 31,99          |
| 5     | 1,76-1,86 (m, 2H)                                   | 6,84           |
| 5'    | 0,64 (td, 1H, J1=J2= 10; J3= 5,0)                   | 6,84           |
| 6     | 1,76-1,86 (m, 2H)                                   | 21,03          |
| 7     | 3,30 (m, 1H)  | 46,77          |
| 8     | 2,94 (m, 1H)  | 41,31          |
| 9     | 6,12 (dd, 1H, J1= 5,8; J2= 3,1)                     | 136,10         |
| 10    | 6,23 (dd, 1H, J1= 5,8; J2= 3,2)                     | 137,62         |
| 11    | 1,47 (dt, 1H, J1= 8,0; J2=J3= 1,5)                  | 55,87          |
| 11'   | 1,56 (dt, J1= 8,0; J2=J3= 1,8)                      | 55,87          |

*rel*-(1S,2S,8R) (**134a**) e *rel*-(1S,2R,8R)-Triciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-6,9-dien-3-ona (**134b**).

**134a****134b**

### . Espectro de RMN <sup>1</sup>H

O espectro de RMN <sup>1</sup>H da figura 57 é referente à mistura dos estereoisômeros **134a** e **134b**. Mesmo assim foi possível identificar alguns sinais principais de cada isômero. O sinal de H<sub>2</sub> de **134a** foi decisivo para a distinção entre os isômeros. Como é esperado, H<sub>2</sub> deve absorver em campo mais baixo do que o mesmo hidrogênio de **134b** (que está no lado côncavo da molécula). O dubleto em δ 3,10 foi atribuído a H<sub>2</sub> de **134a**; um acoplamento vicinal com J = 3,0 Hz e outro alílico, também com J = 3 Hz define totalmente a estereoquímica relativa de H<sub>2</sub>. Em δ 5,75 está o sinal de absorção de H<sub>6</sub> (**134a**) e podemos encontrar o acoplamento alílico de 3 Hz com H<sub>2</sub>.

Analisando detalhadamente os valores das integrais relativas na região das olefinas e relacionando-os com a integral relativa de H<sub>2</sub>, podemos concluir que os sinais que possuem uma integral relativa menor que 1 são referentes ao isômero **134b** e os que estão um pouco acima de 1, são referentes ao outro isômero.

Não foi possível encontrar o sinal referente a H<sub>2</sub> de **134b**, pois deve estar sobreposto aos sinais dos hidrogênios metilênicos dos 2 isômeros na região de δ 2,1-2,6, no espectro.



## Seção de Espectros

## Compostos 134a e 134b

|                        |        |         |                      |                       |                     |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 7.0255 | Comment | Imported from UXMNR. | Date                  | 15/02/2000 19:44:34 |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | <sup>1</sup> H       | Original Points Count | 32768               |
|                        |        |         |                      | Points Count          | 32768               |
|                        |        |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 4664.18             |

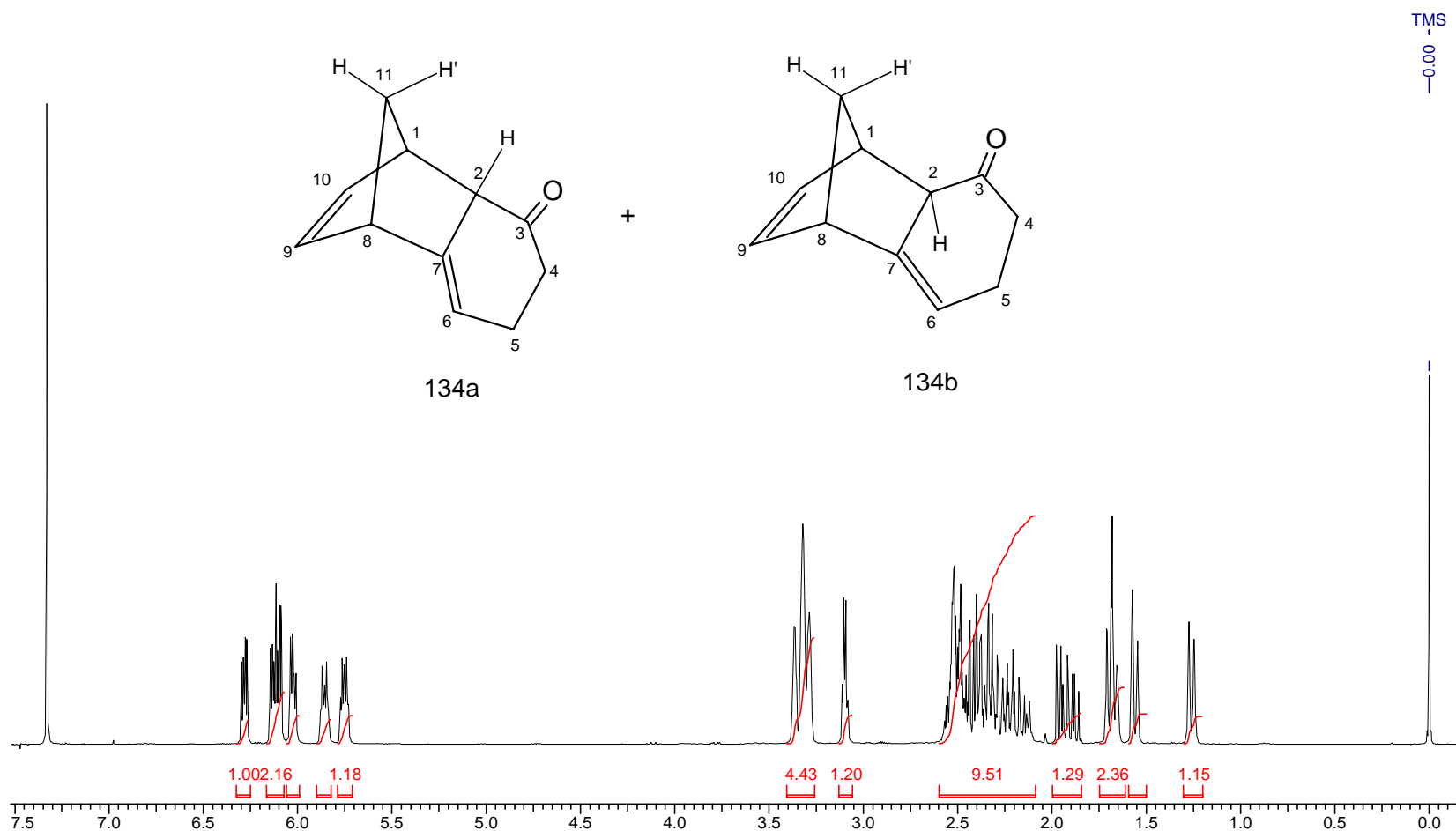


Figura 57: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) da mistura dos compostos **134a** e **134b**.

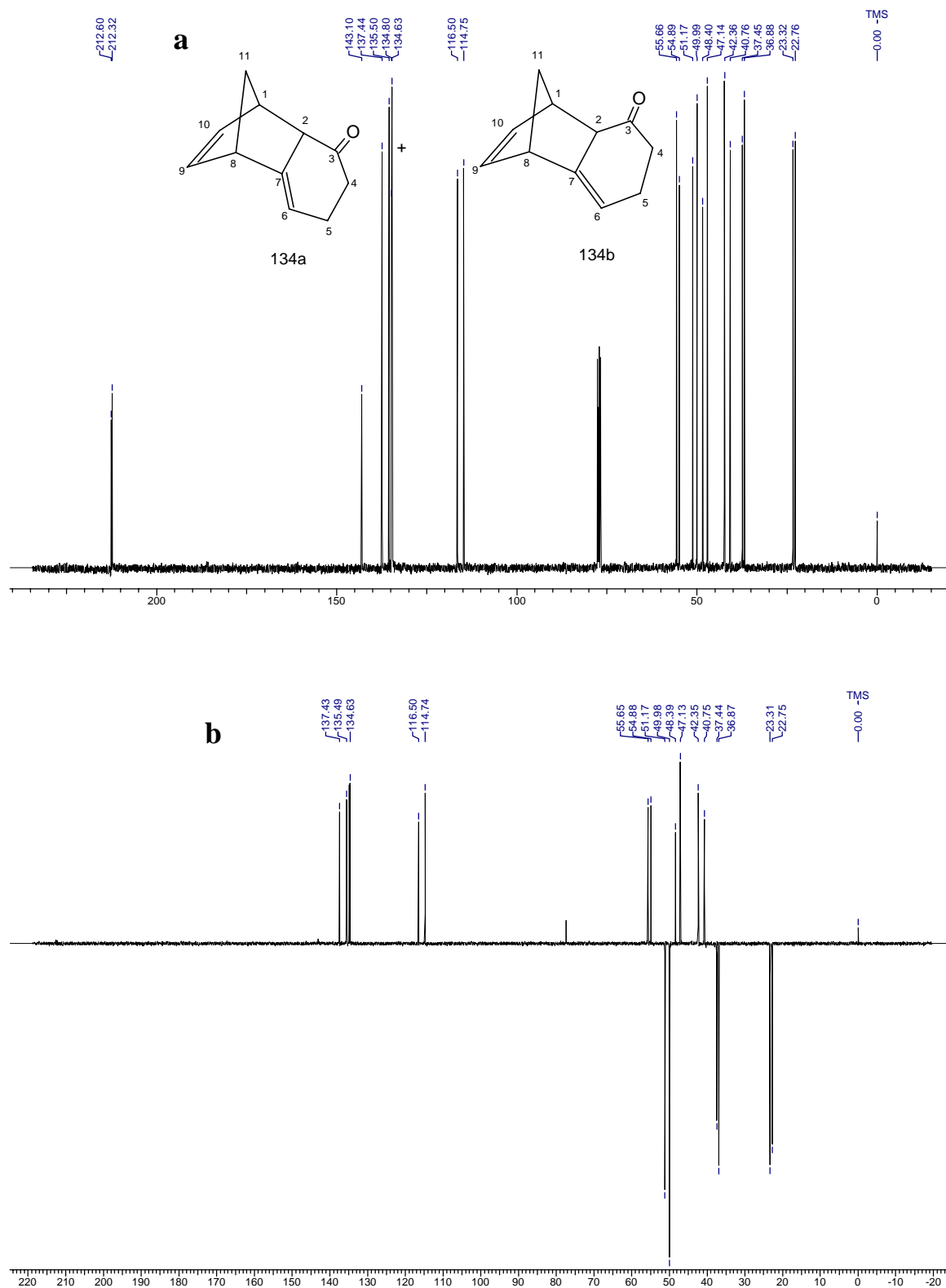
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 58: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da mistura dos compostos **134a** e **134b**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

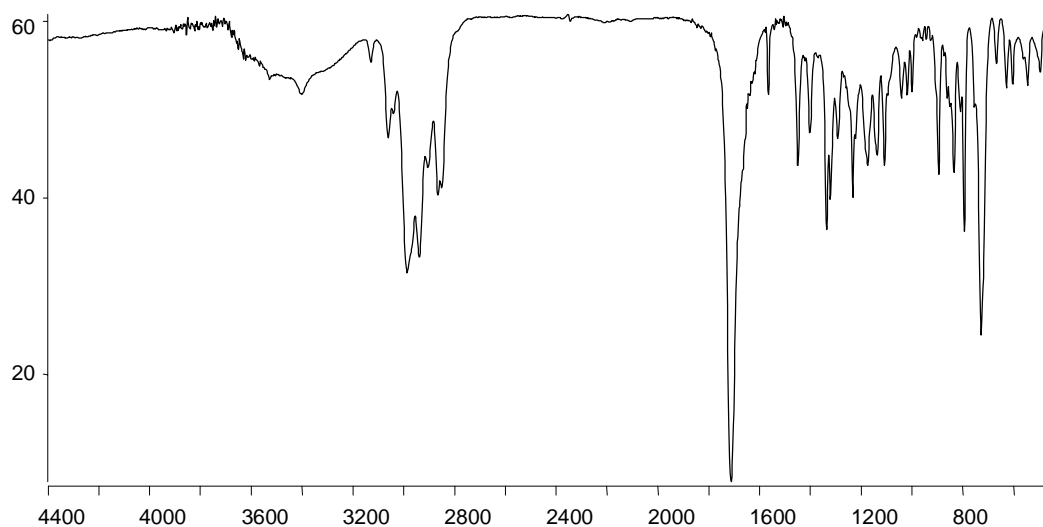
**. Espectro de Infravermelho**

Figura 59: Espectro de IV da mistura de **134a** e **134b**.

Tabela 26: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais da mistura dos compostos **134a** e **134b**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                                      |
|--------------|---|
| 2992         | Deformação axial de C-H                         |
| 2917         | Deformação axial de C-H                         |
| 2872         | Deformação axial de C-H                         |
| 1717         | Deformação axial de C=O                         |
| 1421         | Deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub> |

## . Espectro de Massas

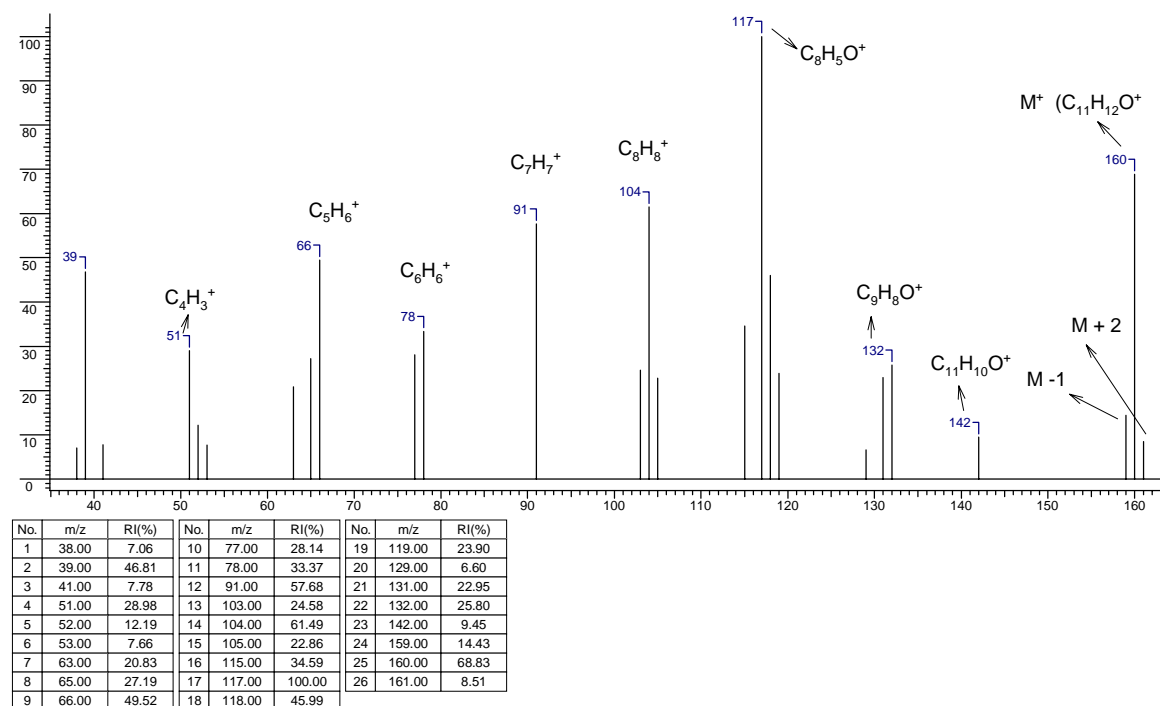
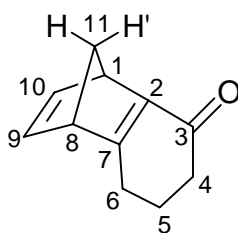


Figura 60: Espectro de massas dos compostos 134a e 134b.

***rel*-(1S,8R)-Triciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2(7),9-dien-3-ona (128).****128****. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

O derivado de norbornadieno **128** apresenta um espectro de RMN <sup>1</sup>H relativamente simples. Podemos observar que os sinais dos hidrogênios da parte bicíclica (com ponte) estão quase todos separados um do outro; apenas os da ponte estão sobrepostos aos metilênicos (CH<sub>2</sub>), mas mesmo assim pudemos medir as constantes de acoplamento que estes hidrogênios apresentam.

Os hidrogênios da ponte absorvem em torno de  $\delta$  2, bem característico para um derivado de norbornadieno que possui uma ligação dupla de cada lado do anel. O padrão de acoplamento para ambos os hidrogênios da ponte (H<sub>11</sub>) são idênticos e cada um se desdobra na forma de duplo-triplete.

O duplo-triplete que aparece em  $\delta$  2,67 foi atribuído a H<sub>4</sub>; que possui um acoplamento geminal de  $J = 19$  Hz, dois vicinais: equatorial-axial com  $J_{4,5} = 5,6$  Hz e outro equatorial-equatorial com  $J_{4,5'} = 5,6$  Hz também. Os hidrogênios da cabeça-de-ponte (H<sub>1</sub> e H<sub>8</sub>) absorvem na região esperado para este tipo de estrutura. H<sub>1</sub> em  $\delta$  3,95 (mais perto da carbonila) e H<sub>8</sub> em  $\delta$  3,53, todos na forma de multiplete. Os demais hidrogênios estão sobrepostos uns aos outros.

## Seção de Espectros

## Composto 128

|                        |         |         |                      |                       |                     |
|------------------------|---------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 14.3655 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 15/02/2000 19:42:28 |
| Frequency (MHz)        | 300.13  | Nucleus | <sup>1</sup> H       | Original Points Count | 65536               |
|                        |         |         |                      | Points Count          | 65536               |
|                        |         |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 4562.04             |

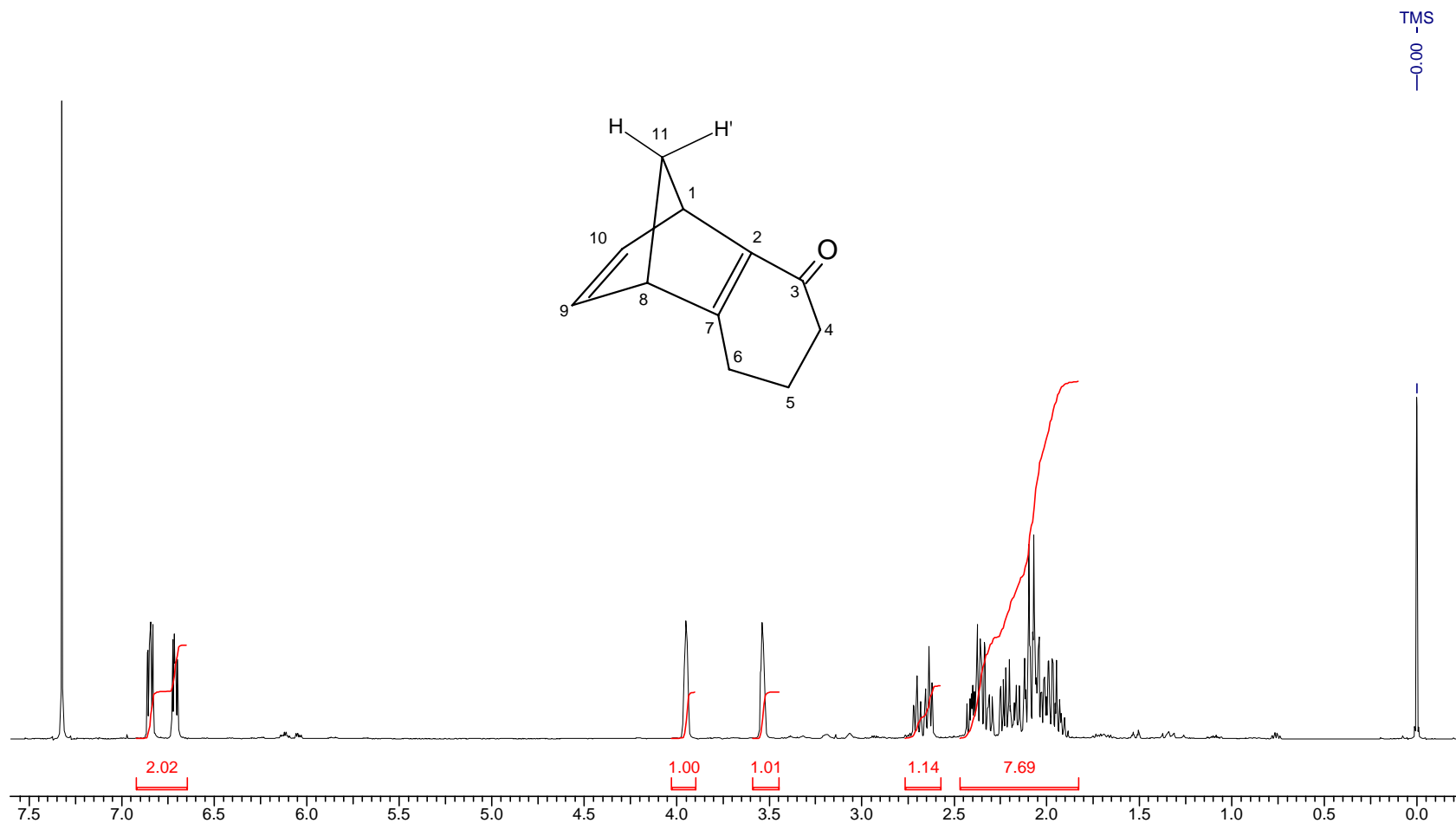


Figura 61: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 128.

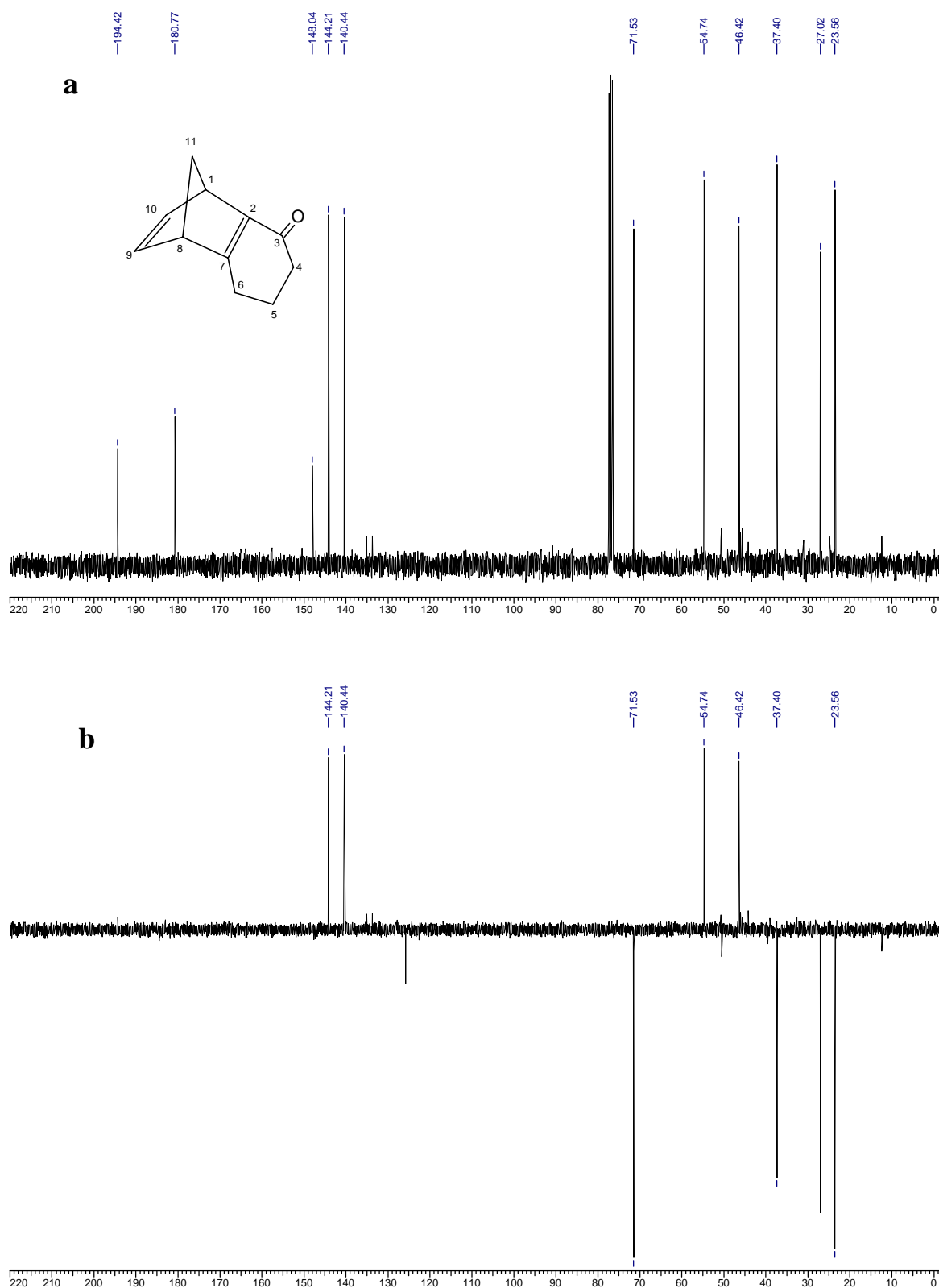
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 62: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **128**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 27: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **128**.

| H e C | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)]           | C ( $\delta$ ) |
|-------|--|----------------|
| 1     | 3,95 (m, 1H)   | 46,42          |
| 2     | -  | 148,04         |
| 3     | -  | 194,42         |
| 4     | 2,67 (dt, 1H, $J_1= 19,0$ ; $J_2=J_3= 5,6$ )         | 37,40          |
| 4'    | 2,34 (dt, 1H, $J_1= 19,0$ ; $J_2=J_3= 5,5$ )         | 37,40          |
| 5     | 1,98 (m, 1H)   | 23,56          |
| 5'    | 2,00 (m, 1H)   | 23,56          |
| 6     | 2,20 (ddd, 1H, $J_1= 17$ ; $J_2= 10$ ; $J_3= 5,0$ )  | 27,02          |
| 6'    | 2,38 (ddd, 1H, $J_1= 17$ ; $J_2= 7,5$ ; $J_3= 5,0$ ) | 27,02          |
| 7     | -  | 180,77         |
| 8     | 3,53 (m, 1H)   | 54,74          |
| 9     | 6,71 (dd, 1H, $J_1= 5,0$ ; $J_2= 3,1$ )              | 144,21*        |
| 10    | 6,84 (dd, 1H, $J_1= 5,0$ ; $J_2= 3,1$ )              | 140,44*        |
| 11    | 2,05 (dt, 1H, $J_1= 6,6$ ; $J_2=J_3= 1,6$ )          | 71,53          |
| 11'   | 2,11 (dt, 1H, $J_1= 6,6$ ; $J_2=J_3= 1,6$ )          | 71,53          |

### . Espectro de Infravermelho

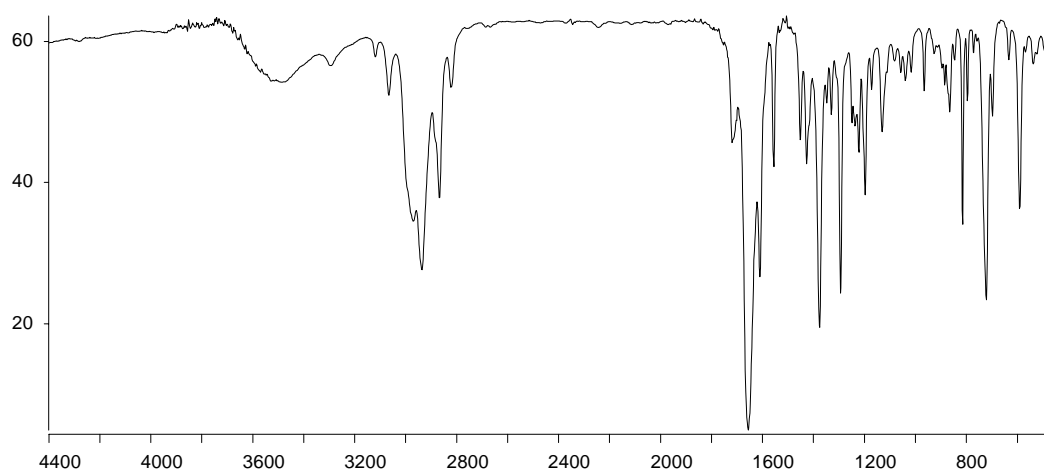
Figura 63: Espectro de IV do composto **128**.



Tabela 28: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto 128.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição                            |
|--------------|---------------------------------------|
| 2932         | Deformação axial de C-H               |
| 2857         | Deformação axial de C-H               |
| 1658         | Deformação axial de C=O               |
| 1608         | Deformação axial de C=C               |
| 1375         | Deformação angular de CH <sub>2</sub> |
| 1291         | Deformação angular de CH <sub>2</sub> |

## . Espectro de Massas

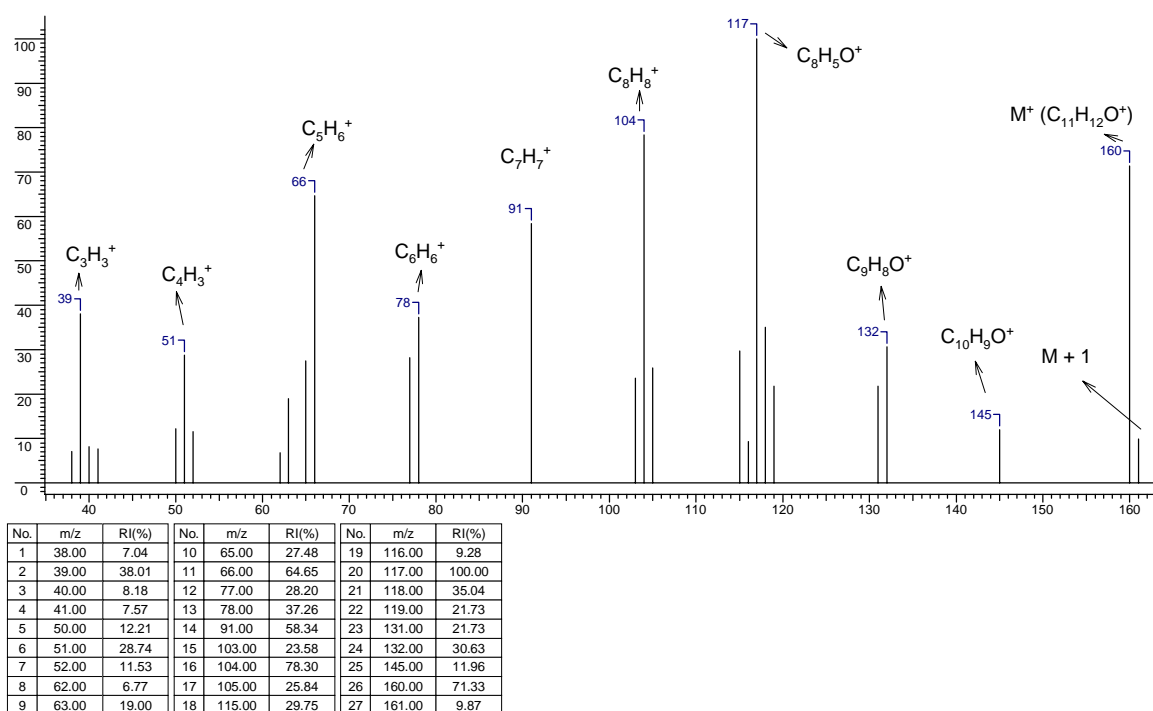
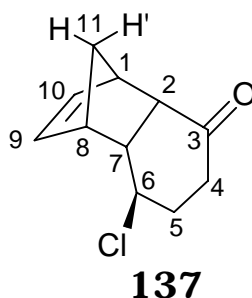


Figura 64: Espectro de massas do composto 128.

***rel*-(1S,2S,6S,7R,8R)-6-Clorotriciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-ona  
(137).**



**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

O par de duplo-dubletos em  $\delta$  6,10 e  $\delta$  6,23 foi atribuído aos hidrogênios olefínicos: H<sub>9</sub> e H<sub>10</sub>, respectivamente. H<sub>1</sub> e H<sub>8</sub> absorvem na forma de multipletos em  $\delta$  3,31, e 3,16, respectivamente.

H<sub>6</sub> aparece como um duplo duplo-dublete em  $\delta$  3,38, contendo 2 acoplamentos axial-axial (10 e 11 Hz) e um axial-equatorial (4 Hz). Um duplo-dublete em  $\delta$  2,86 foi atribuído a H<sub>2</sub>, cujo acoplamento com H<sub>1</sub> ( $J_{2,1} = 3$  Hz) e outro com H<sub>7</sub> ( $J_{cis-1,7} = 11$  Hz) define totalmente a sua estereoquímica relativa.

Os sinais de absorção dos hidrogênios da ponte estão de acordo com o esperado. Um deles aparece em  $\delta$  1,32 na forma de um dublete ( $J_{gem} = 9$  Hz); o outro é um duplo-triplete em  $\delta$  1,51. Os sinais de alguns hidrogênios metilênicos (CH<sub>2</sub>) aparecem sobrepostos na região de  $\delta$  2,11-2,25.

## Seção de Espectros

## Composto 137

|                               |        |                |                      |                              |                     |                     |       |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|-------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 7.0255 | <b>Comment</b> | Imported from UXMNR. | <b>Date</b>                  | 28/03/2000 18:51:00 |                     |       |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 32768               | <b>Points Count</b> | 32768 | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 4664.18 |

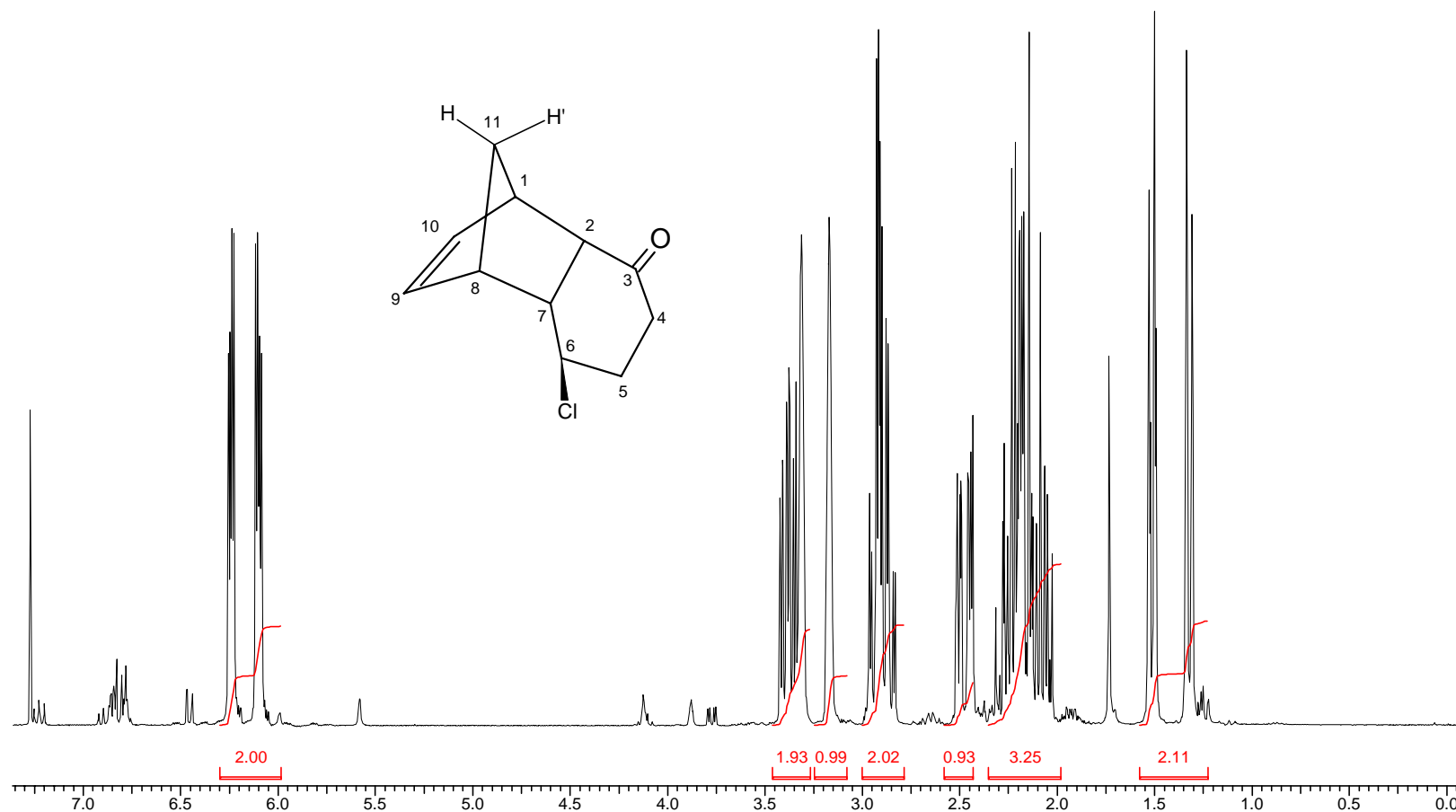


Figura 65: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 137

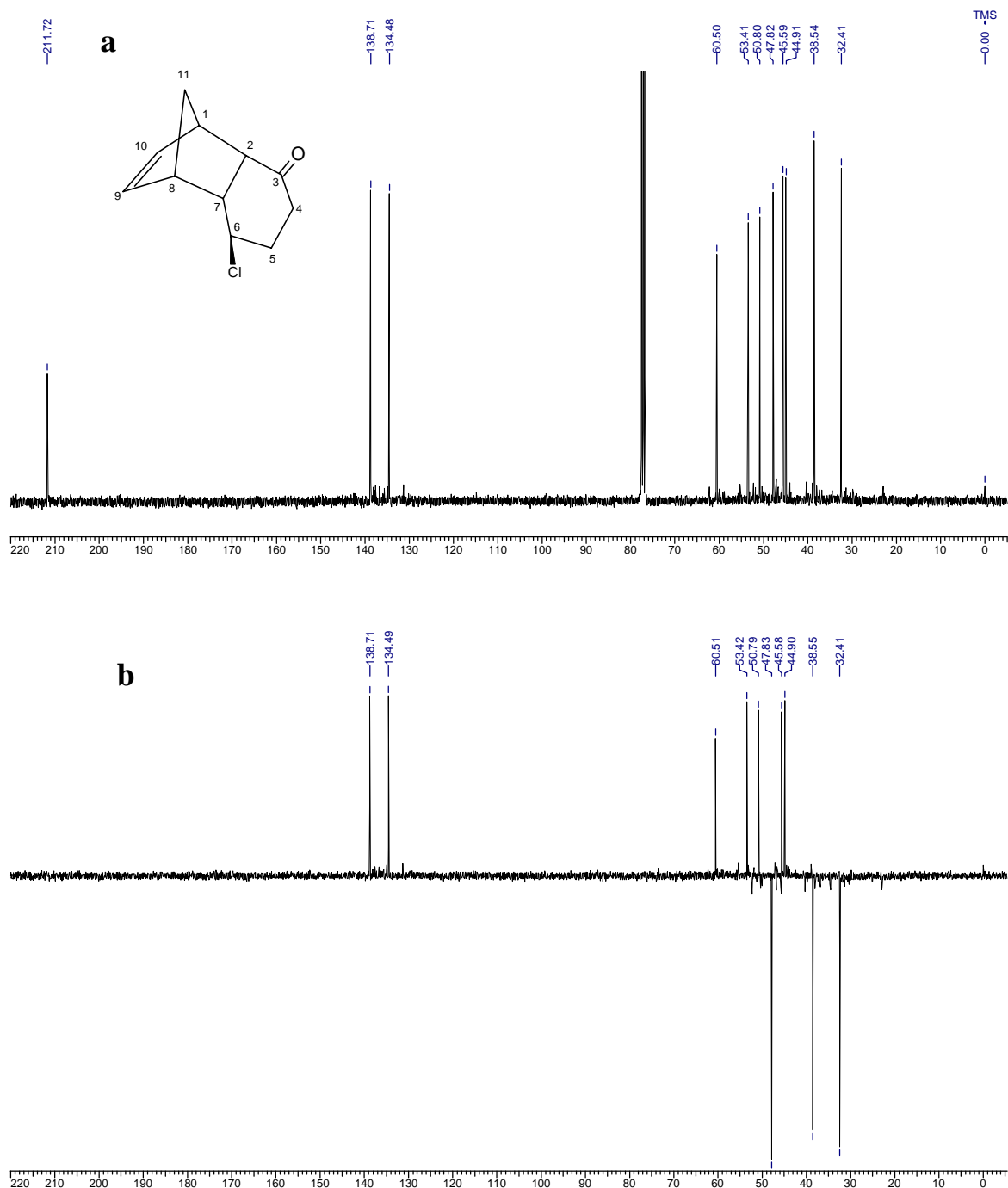
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura **66**: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **137**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ )

Tabela 29: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 137.

| H e C | H: $\delta$ [m, Integral relativa, J (Hz)]          | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,31 (m, 1H)  | 45,59          |
| 2     | 2,85 (dd, 1H, $J_1= 11$ ; $J_2= 3,0$ )              | 53,41          |
| 3     | -   | 211,72         |
| 4     | 2,91 (ddd, 1H, $J_1= 16$ ; $J_2= 11$ ; $J_3= 3,4$ ) | 38,54          |
| 4'    | 2,47 (m, 1H)  | 38,54          |
| 5     | 2,00-2,25 (m, 3H)                                   | 32,41          |
| 5'    | 2,00-2,25 (m, 3H)                                   | 32,41          |
| 6     | 3,38 (ddd, 1H, $J_1= 11$ ; $J_2=10$ ; $J_2= 4,0$ )  | 60,50          |
| 7     | 2,00-2,25 (m, 1H)                                   | 50,80          |
| 8     | 3,16 (m, 1H)  | 44,85          |
| 9     | 6,10 (dd, 1H, $J_1= 5,8$ ; $J_2= 2,0$ )             | 134,48         |
| 10    | 6,23 (dd, 1H, $J_1= 5,8$ ; $J_2= 2,0$ )             | 138,71         |
| 11    | 1,51* (dt, 1H, $J_1=9,0$ ; $J_2=J_3= 2,0$ )         | 47,78          |
| 11'   | 1,32* (d, 1H, $J= 9,0$ )                            | 47,78          |

### . Espectro de Infravermelho

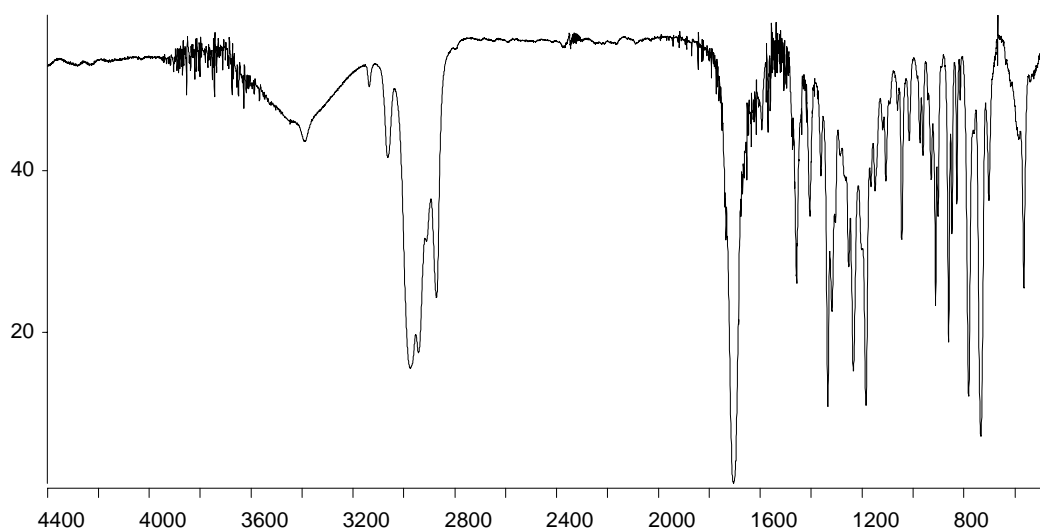
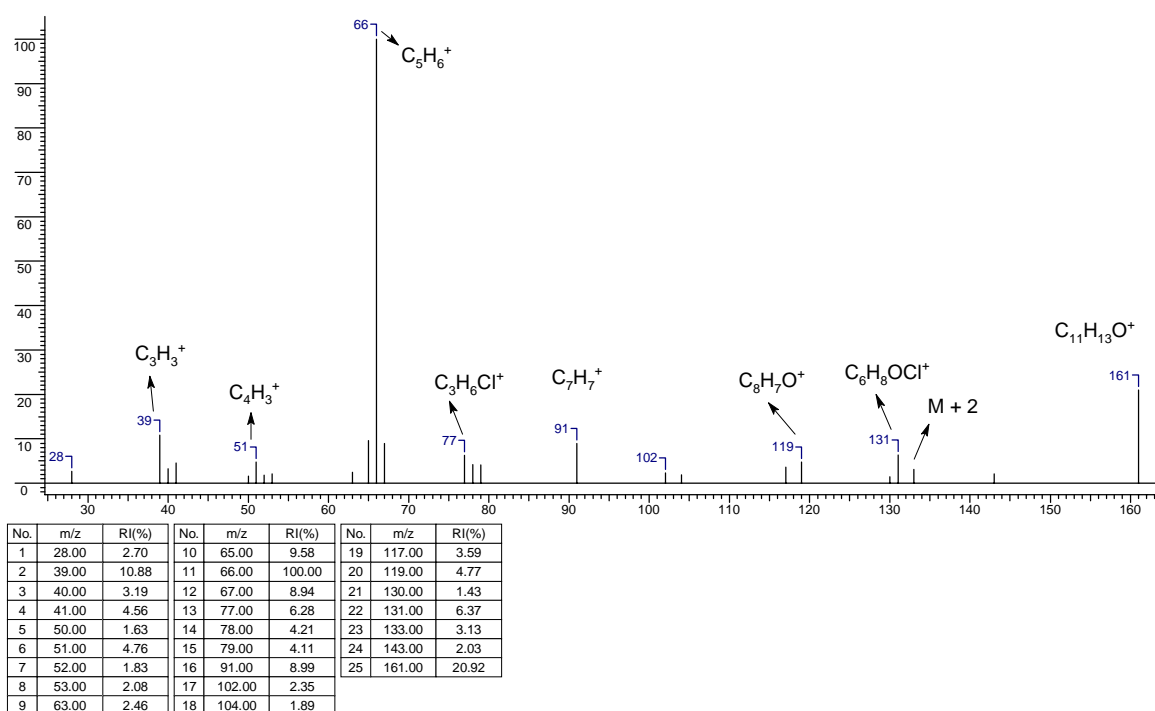


Figura 67: Espectro de IV do composto 137.

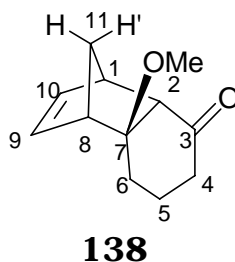
Tabela 30: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **137**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição   |
|--------------|--|
| 2977         | Deformação axial de C-H  |
| 2872         | Deformação axial de C-H  |
| 1705         | Deformação axial de C=O  |
| 1460         | Deformação angular assimétrica fora do plano de C-H (metileno) |
| 730          | Deformação angular assimétrica no plano de C-H (metileno)      |
| 568          | Deformação axial da ligação C-Cl                               |

## . Espectro de Massas

Figura 68: Espectro de massas do composto **137**.

***rel*-(1S,2S,7S,8R)-7-Metoxitriciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-ona  
(138).**



**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

Este composto se caracteriza pela presença do sinal da metoxila em  $\delta$  3,26. O deslocamento químico de H<sub>2</sub> ( $\delta$  2,54) e o acoplamento com H<sub>1</sub> com  $J_{2,1} = 3,9$  Hz suportam que a fusão dos anéis é *cis-endo*.

Todos os principais sinais que aparecem no espectro deste composto suportam a estrutura apresentada para **138**.

H<sub>9</sub> e H<sub>10</sub> absorvem como duplo-dubletos em  $\delta$  5,93 e  $\delta$  6,25, respectivamente.

H<sub>1</sub> e H<sub>8</sub> são multipletos em  $\delta$  3,21 e  $\delta$  3,07, respectivamente. H<sub>6</sub> aparece em campo alto em  $\delta$  0,95, comprovando a configuração *endo* deste composto.

## Seção de Espectros

## Composto 138

|                               |        |                |                      |                              |                     |                         |         |
|-------------------------------|--------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------|---------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 5.1642 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. | <b>Date</b>                  | 21/09/1999 11:24:00 |                         |         |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13 | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 16384               | <b>Sweep Width (Hz)</b> | 3172.59 |

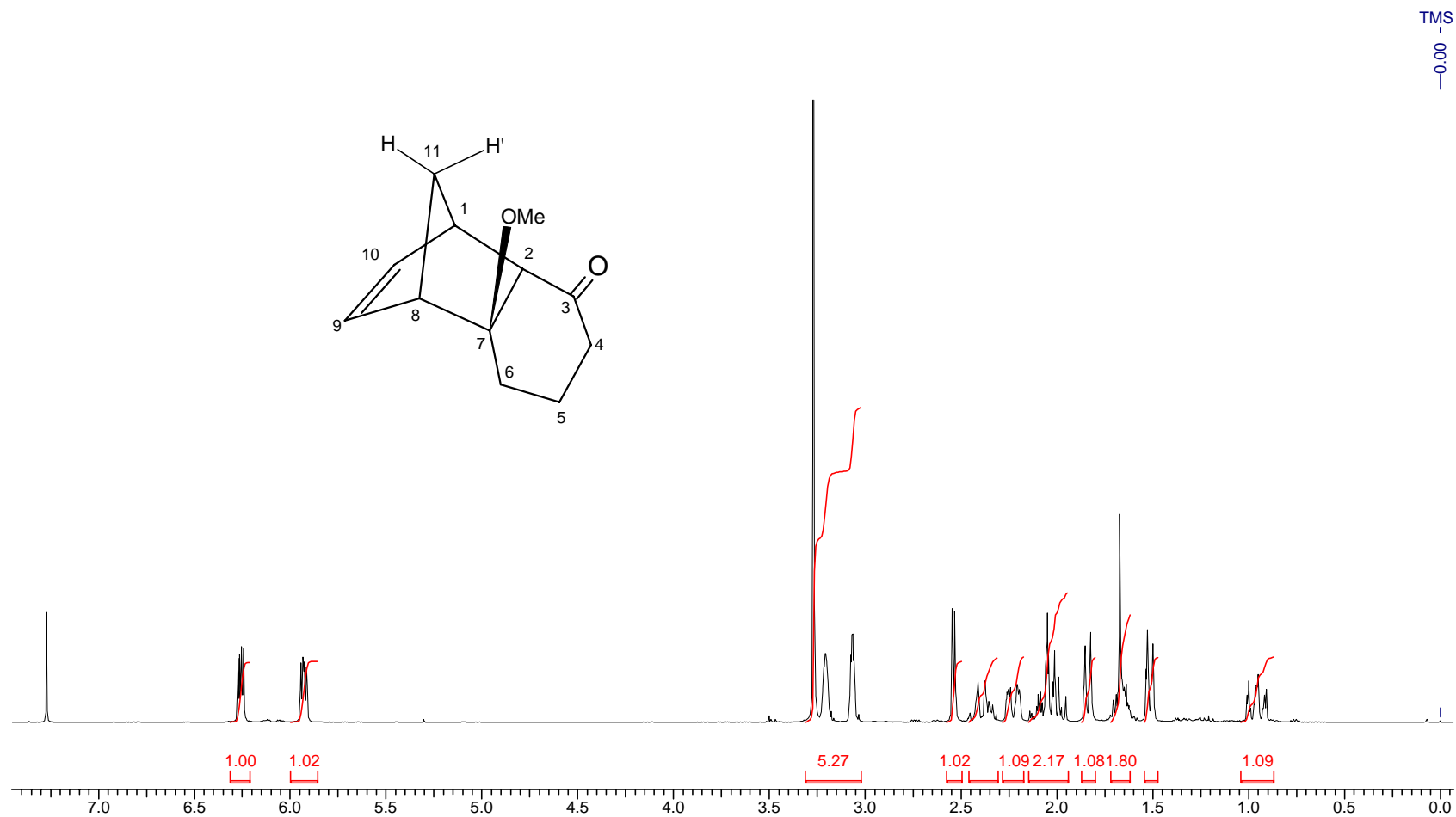


Figura 69: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 138.



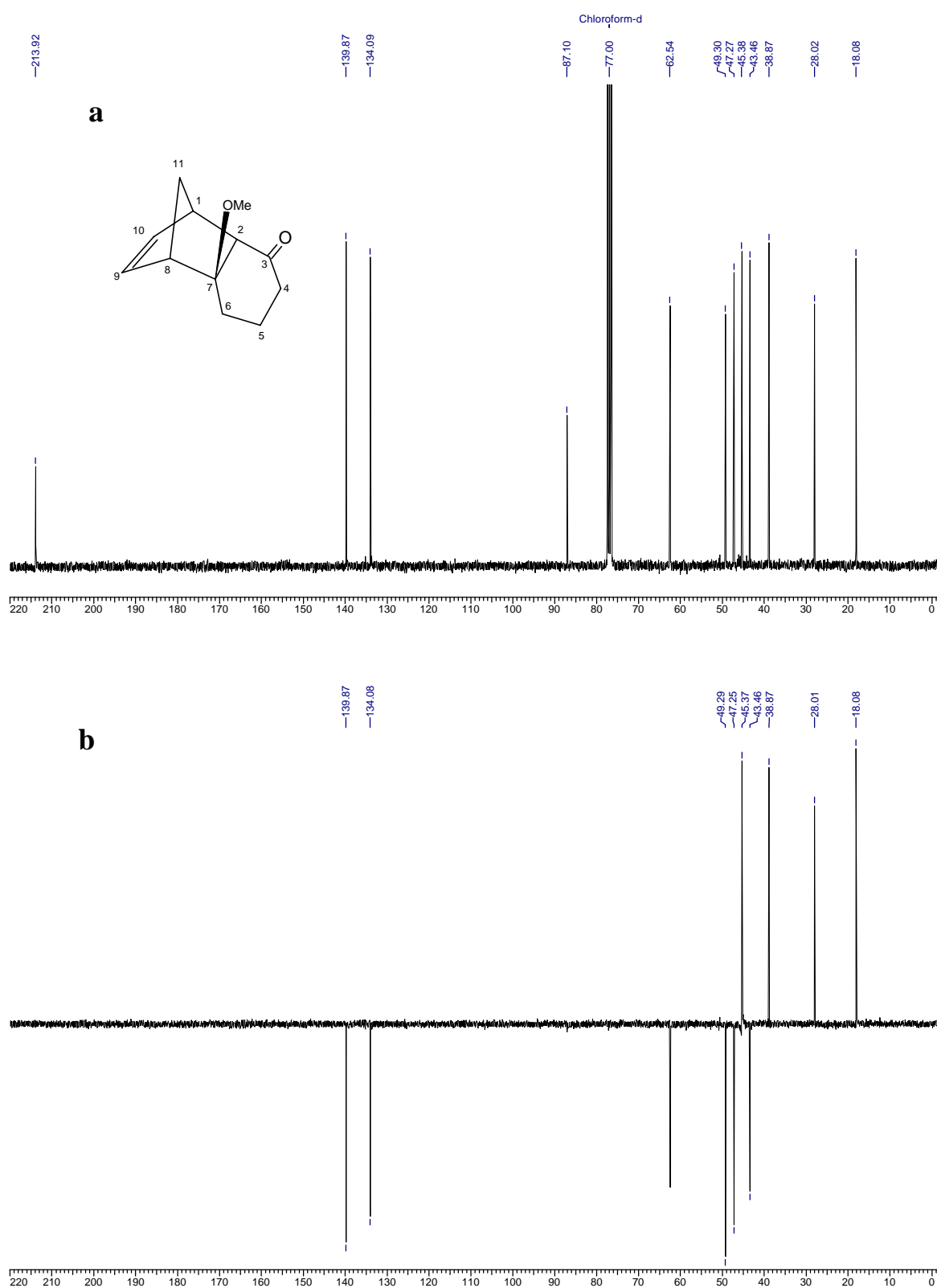
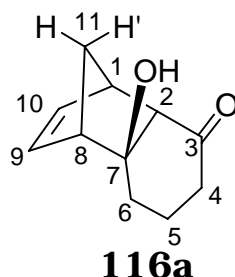
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 70: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **138**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 31: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **138**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]                          | C ( $\delta$ ) |
|-------|--|----------------|
| 1     | 3,21 (m, 1H)   | 47,25          |
| 2     | 2,54 (d, 1H, J= 3,9)   | 49,29          |
| 3     | -  | 213,92         |
| 4     | 2,23* (m, 1H)  | 38,87          |
| 4'    | 2,39* (m, 1H)  | 38,87          |
| 5     | 1,95-2,11** (m, 2H)  | 18,08          |
| 5'    | 1,66** (m, 1H)   | 18,08          |
| 6     | 1,95-2,11** (m, 2H)  | 28,01          |
| 6'    | 0,95 (m, 1H)   | 28,01          |
| 7     | -  | 87,10          |
| 8     | 3,07 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 3,5; J <sub>2</sub> = 1,7)                    | 43,46          |
| 9     | 5,93 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,6; J <sub>2</sub> = 3,5)                    | 134,09         |
| 10    | 6,25 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,6; J <sub>2</sub> = 2,7)                    | 139,87         |
| 11    | 1,52*** (dt, 1H, J <sub>1</sub> = 8,0; J <sub>2</sub> =J <sub>3</sub> = 1,7) | 45,37          |
| 11'   | 1,84*** (d, 1H, J= 8,0)  | 45,37          |
| -OMe  | 3,26 (s, 3H)   | 62,53          |

***rel*-(1S,2S,7S,8R)-7-Hidroxitriciclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-ona  
(116a).**



**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

A estereoquímica relativa apresentada para **116a** é suportada pelo sinal de H<sub>2</sub> em  $\delta$  2,50 acoplando com H<sub>1</sub> ( $J_{vic} = 4$  Hz). Quando este mesmo hidrogênio possui uma posição contrária (H- $\alpha$ ) o ângulo diedro entre H<sub>2</sub> e H<sub>1</sub> é perto de 90° e  $J_{vic} = 0$ .

Todos os outros sinais são bem característicos para este tipo de estrutura: o par de duplo-dubletos em  $\delta$  5,96 e  $\delta$  6,12 pertence aos hidrogênios olefínicos. Os multipletos em  $\delta$  3,15 e  $\delta$  2,68 pertencem aos hidrogênios da cabeça-de-ponte (H<sub>1</sub> e H<sub>8</sub>, respectivamente). H<sub>6</sub> aparece na forma de triplo dubleto em  $\delta$  1,21; que sofre um efeito de blindagem pelo alto congestionamento estérico em seu redor (está no lado côncavo da molécula).

## Seção de Espectros

## Composto 116a

|                               |         |                |                      |                              |                     |
|-------------------------------|---------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> | 10.5382 | <b>Comment</b> | Imported from UXNMR. | <b>Date</b>                  | 26/04/2000 18:42:46 |
| <b>Frequency (MHz)</b>        | 300.13  | <b>Nucleus</b> | 1H                   | <b>Original Points Count</b> | 32768               |
|                               |         |                |                      | <b>Points Count</b>          | 32768               |
|                               |         |                |                      | <b>Sweep Width (Hz)</b>      | 3109.45             |

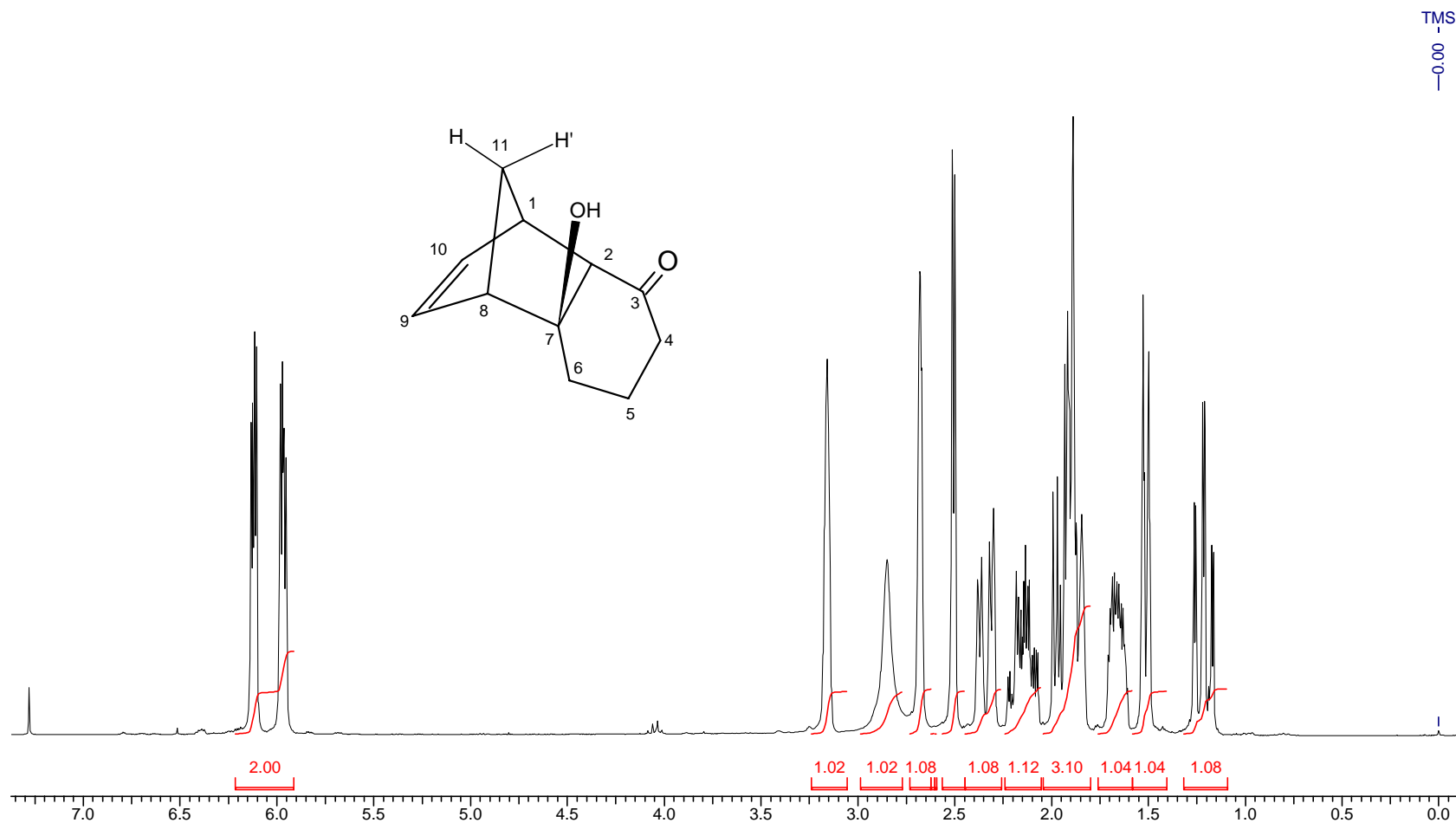


Figura 71: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **116a**.

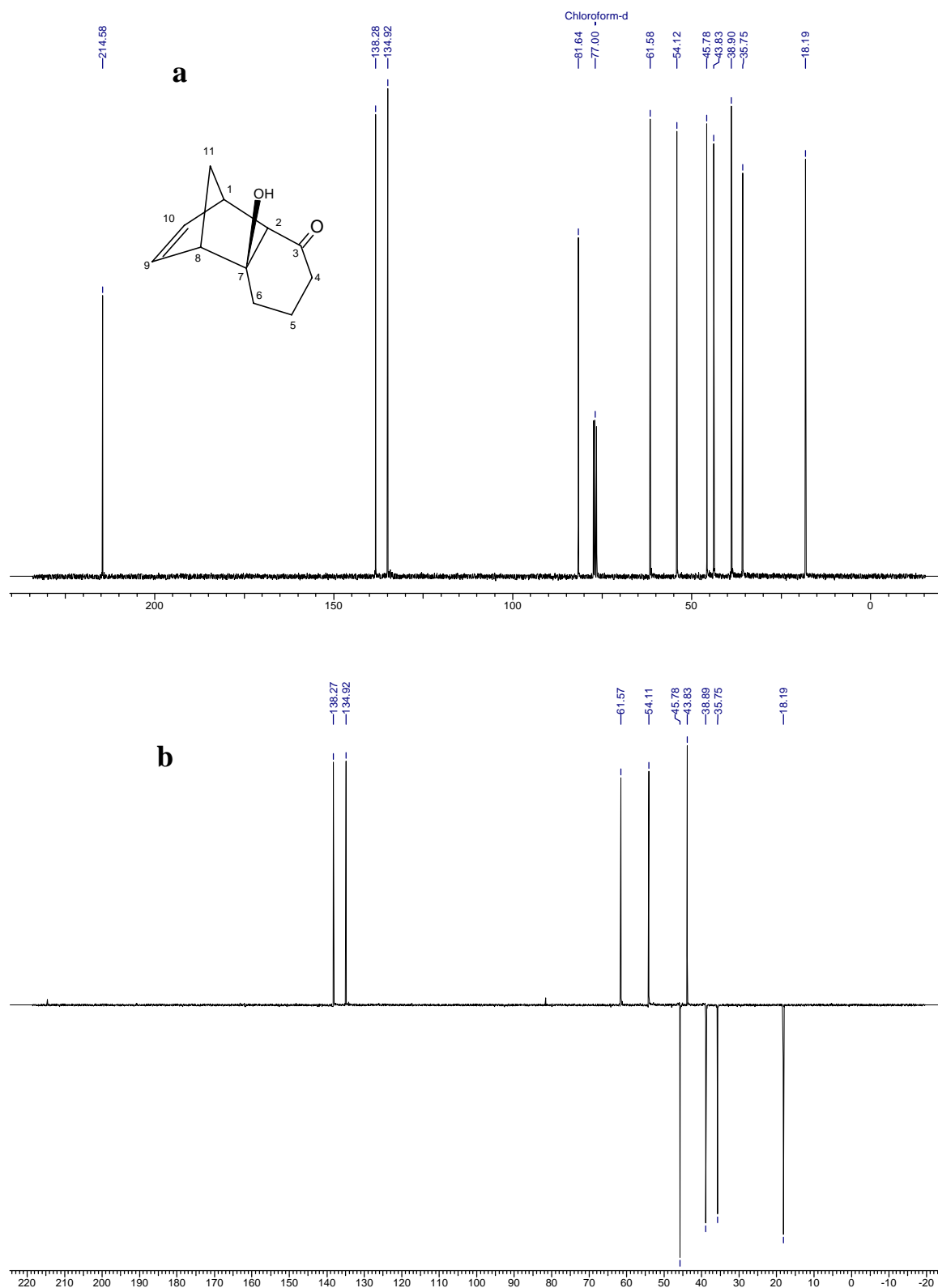
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 72: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **116a**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH, CH<sub>3</sub>);  $\downarrow$  (CH<sub>2</sub>).

Tabela 32: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **116a**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]   | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,15 (m, 1H)  | 54,12          |
| 2     | 2,50 (d, 1H, J= 4,0)  | 61,57          |
| 3     | -   | 214,57         |
| 4     | 2,35 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> = 18; J <sub>2</sub> = 6,0; J <sub>3</sub> =J <sub>4</sub> = 1,6) | 38,89          |
| 4'    | 1,90 (td, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> = 18; J <sub>3</sub> = 7,0)                        | 38,89          |
| 5     | 2,15 (m, 1H)  | 18,19          |
| 5'    | 1,65 (m, 1H)  | 18,19          |
| 6     | 1,80-1,97 (m, 1H)   | 35,75          |
| 6'    | 1,21 (td, 1H, J <sub>1</sub> =J <sub>2</sub> = 13,5; J <sub>3</sub> = 3,0)                      | 35,75          |
| 7     | -   | 81,63          |
| 8     | 2,68 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> = 3,5; J <sub>2</sub> =1,5; J <sub>3</sub> = 0,5)                 | 43,82          |
| 9     | 5,96 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,5; J <sub>2</sub> = 3,5)                                       | 134,91         |
| 10    | 6,12 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,5; J <sub>2</sub> = 2,7)                                       | 138,27         |
| 11    | 1,89 (d, 1H, J= 8,5)  | 45,78          |
| 11'   | 1,51 (dt, 1H, J <sub>1</sub> = 8,5; J <sub>2</sub> =J <sub>3</sub> = 1,5)                       | 45,78          |
| -OH   | 2,85 (s. l., 1H)  | -              |

### . Espectro de Infravermelho

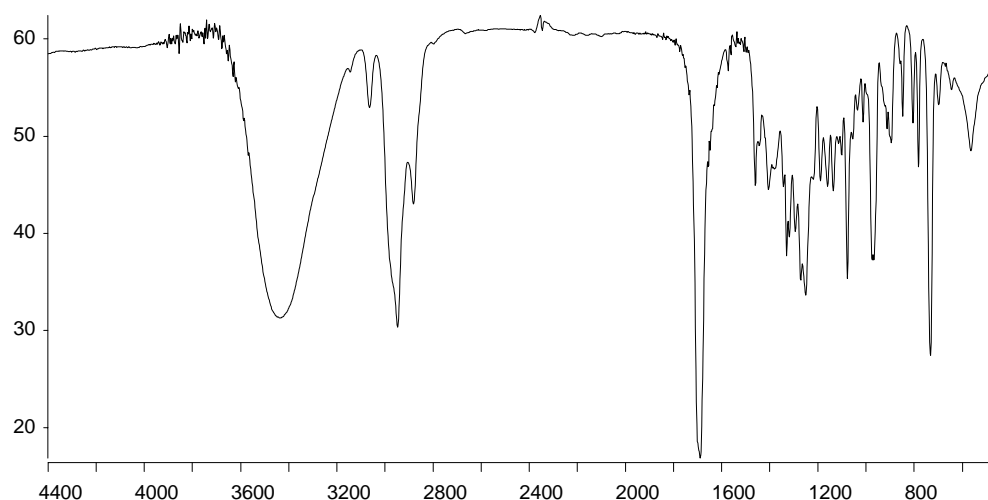
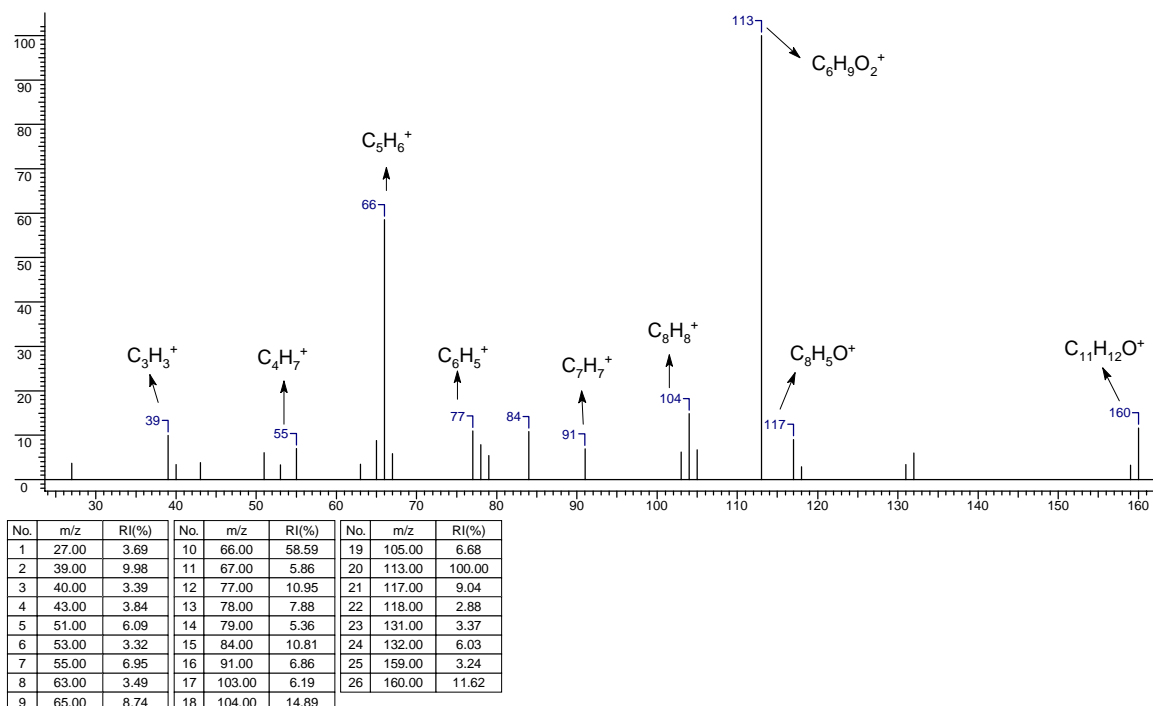
Figura 73: Espectro de IV do composto **116a**.

Tabela 33: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **116a**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição              |
|--------------|-------------------------|
| 3441         | Deformação axial de O-H |
| 2962         | Deformação axial de C-H |
| 2887         | Deformação axial de C-H |
| 1692         | Deformação axial de C=O |

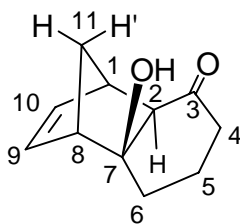
## . Espectro de Massas

Figura 74: Espectro de massas do composto **116a**.Tabela 34: Experimento de NOE para o composto **116a**.

| Irradiação em: | Efeito (%), distância (Å) <sup>a</sup>                     |
|----------------|--|
| H <sub>2</sub> | H <sub>1</sub> (2%), 2,53<br>H <sub>11'</sub> (3,5%), 2,63 |

<sup>d</sup>Distância ente os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).

**rel-(1S,7S,2R,8R)-7-Hidroxitriciclo [6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-ona  
(116b).**

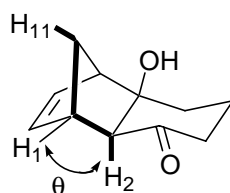


**116b**

**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H**

Novamente, H<sub>2</sub> foi decisivo para a determinação da estereoquímica relativa deste composto.

O dubleto em  $\delta$  1,89 com J = 3 Hz foi atribuído a H<sub>2</sub>. Não há acoplamento com H<sub>1</sub>, porque o ângulo diedro entre estes hidrogênios é próximo de 90° (calculado para a conformação mais estável de **116b**).



$$\theta \approx 90^\circ ; J_{2,11} = 3 \text{ Hz}; J_{2,1} = 0$$

Por outro lado, H<sub>2</sub> acopla a longa distância com H<sub>11</sub> com J = 3 Hz.

Adicionalmente, experimentos de NOE comprovam a estereoquímica relativa deste composto, veja a tabela **37**.



## Seção de Espectros

## Composto 116b

|                        |         |         |                      |                       |                     |
|------------------------|---------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 10.3809 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 04/05/2000 11:51:00 |
| Frequency (MHz)        | 300.13  | Nucleus | <sup>1</sup> H       | Original Points Count | 32768               |
|                        |         |         |                      | Points Count          | 32768               |
|                        |         |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 3156.57             |

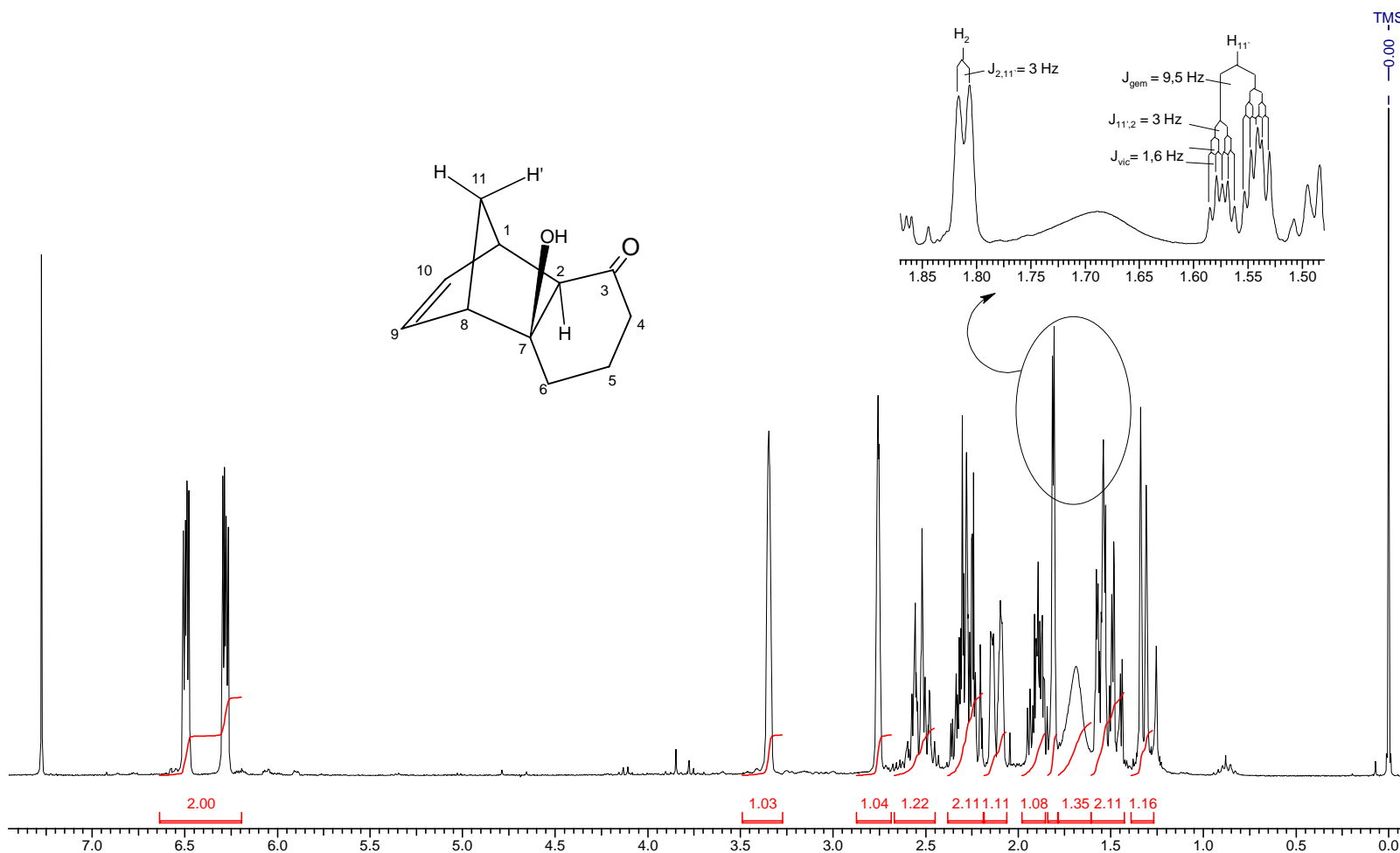


Figura 75: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **116b**.

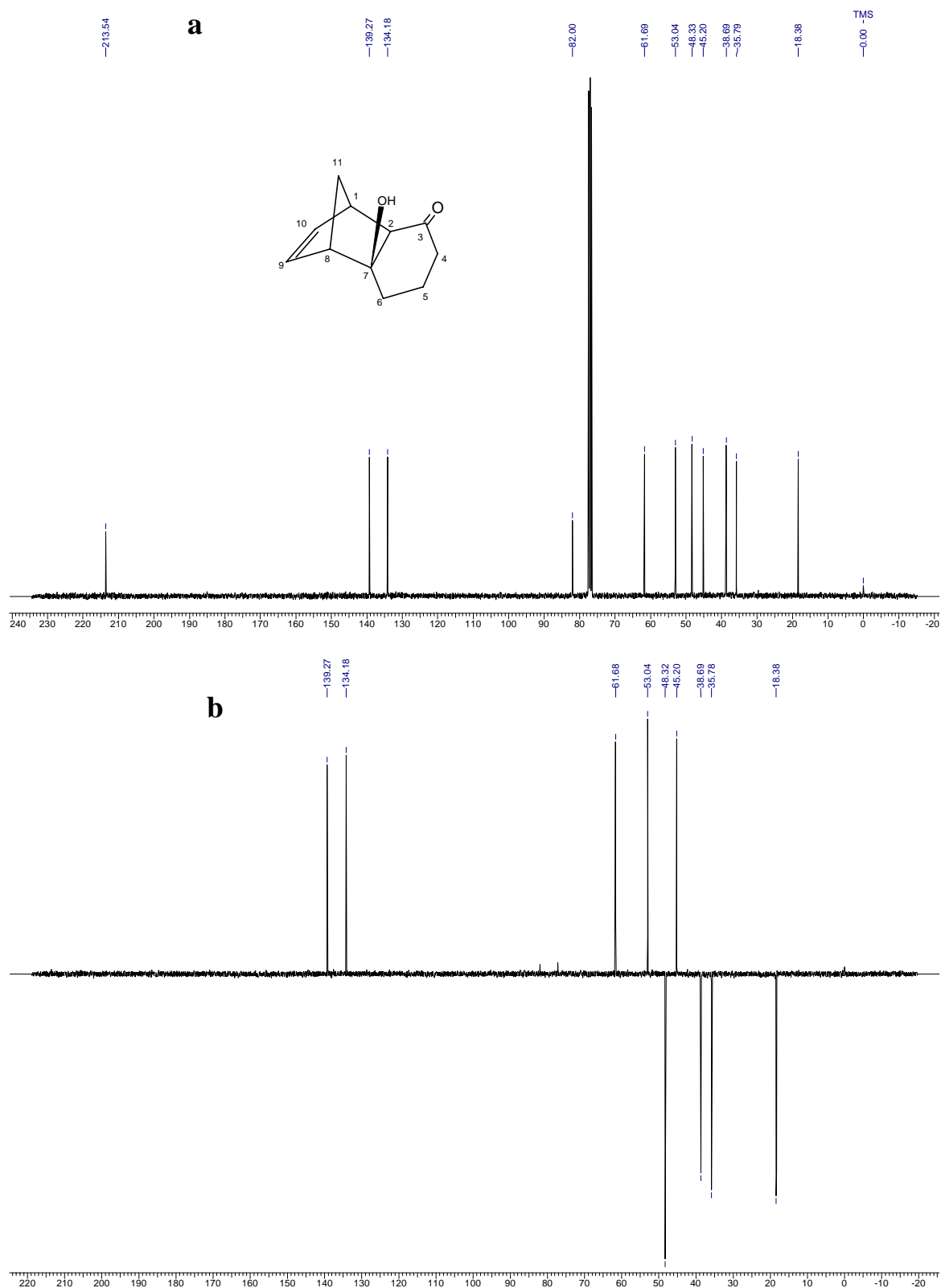
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 76: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **116b**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 35: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **116b**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)] | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,40 (m, 1H)  | 53,04          |
| 2     | 1,01 (d, 1H, J = 3,0)                               | 61,69          |
| 3     | -   | 213,54         |
| 4     | 2,55 (m, 1H)  | 38,69          |
| 4'    | 2,30 (m, 1H)  | 38,69          |
| 5     | 2,28 (m, 1H)  | 18,38          |
| 5'    | 1,90 (m, 1H)  | 18,38          |
| 6     | 2,12 (m 1H)   | 35,79          |
| 6'    | 1,50 (m, 1H)  | 35,79          |
| 7     | -   | 82,00          |
| 8     | 2,76 (m, 1H)  | 45,20          |
| 9     | 6,27 (dd, 1H, J1= 5,0; J2= 3,0)                     | 134,18         |
| 10    | 6,49 (dd, 1H, J1= 5,0; J2= 3,2)                     | 139,27         |
| 11    | 1,56 (ddt, 1H, J1= 9,5; J2= 3,0; J3=J4= 1,6)        | 48,33          |
| 11'   | 1,32 (d, 1H, J= 9,5)                                | 48,33          |
| -OH   | 1,55 (s. l., 1H)                                    | -              |

### . Espectro de Infravermelho

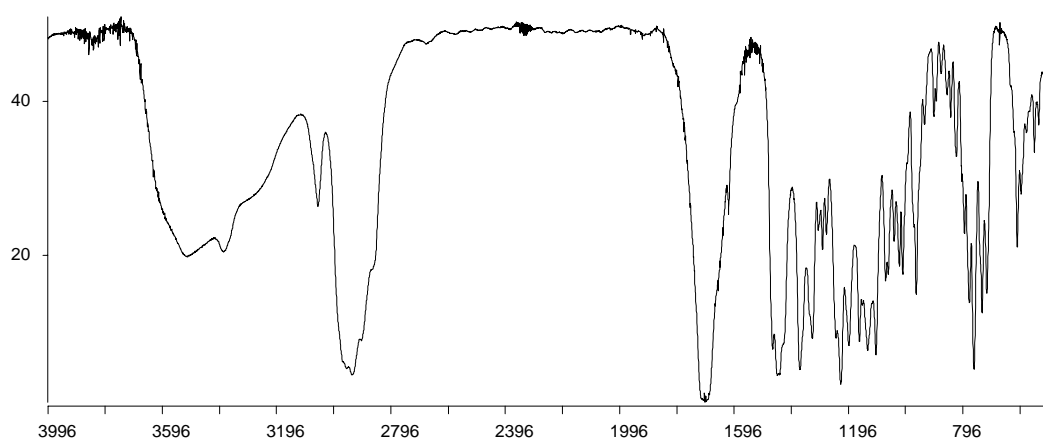
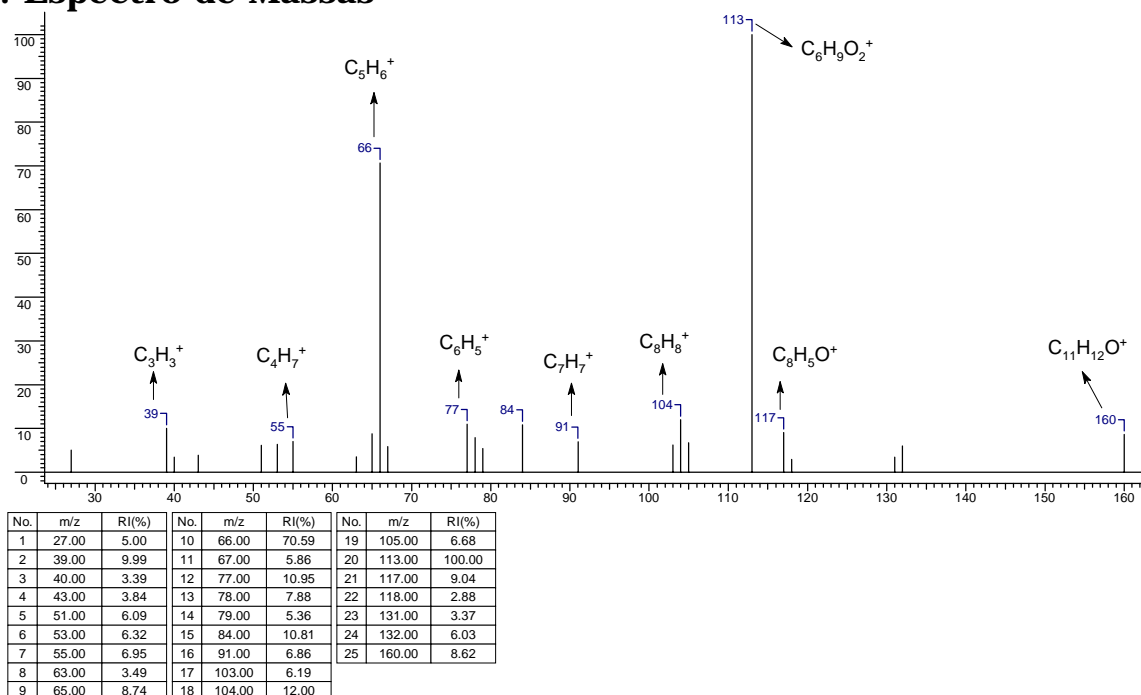
Figura 77: Espectro de IV do composto **116b**.

Tabela 36: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **116b**.

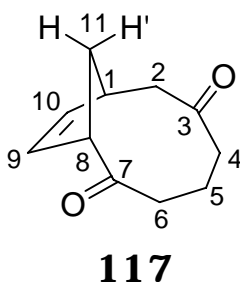
| $V_{max}$ | Atribuição              |
|-----------|-------------------------|
| 3456      | Deformação axial de O-H |
| 2947      | Deformação axial de C-H |
| 2887      | Deformação axial de C-H |
| 1692      | Deformação axial de C=O |

## . Espectro de Massas

Figura 78: Espectro de massas do composto **116b**.Tabela 37: Experimento de NOE para o composto **116b**.

| Irradiação em: | Efeito (%), distância (Å) <sup>a</sup> |
|----------------|--|
| H <sub>2</sub> | H <sub>1</sub> (4%), 2,77              |
|                | H <sub>10</sub> (1%), 2,87             |

<sup>a</sup> Distância ente os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).

***rel*-(1R,8R)-Biciclo[6.2.1]undec-9-ene-2,6-diona (117).****. Espectro de RMN  $^1\text{H}$** 

Analisando os sinais dos hidrogênios olefinicos e os da cabeça-de-ponte, podemos claramente verificar que os padrões de acoplamentos mudaram em relação às estruturas rígidas que vimos anteriormente.

$\text{H}_9$  e  $\text{H}_{10}$  se desdobram, cada um, na forma de um duplo-triplete. Para  $\text{H}_9$  ( $\delta$  6,06) o valor de  $J$  para o acoplamento com  $\text{H}_{10}$  é de 5 Hz; um acoplamento alílico com  $\text{H}_1$  ( $J \approx 2$  Hz) também podemos observar; além do acoplamento com  $\text{H}_8$  com cerca de 2 Hz.  $\text{H}_{10}$  ( $\delta$  5,90) apresenta o mesmo padrão de acoplamento de  $\text{H}_9$  (ver expansão no espectro da figura **79**).

$\text{H}_8$  em  $\delta$  3,39 é o hidrogênio alquílico mais desblindado. Além de ser terciário, também possui 2 sistemas eletrocaptores (uma dupla e uma carbonila) nas adjacências. Podemos ver na expansão do sinal, uma constante de acoplamento ( $J$ ) de 11,5 Hz e outra de 3 Hz que são referentes aos acoplamentos com os hidrogênios da ponte. Outros dois  $J$  referem-se aos acoplamentos com  $\text{H}_9$  e a longa distância com  $\text{H}_{10}$  (observe que não foi possível medir com exatidão as constantes de acoplamento ( $J$ ) porque as linhas não estão bem definidas neste espectro).

H<sub>1</sub>, em  $\delta$  3,16, como esperado aparece como um multiplete, devido aos vários acoplamentos existentes.

Os sinais de absorção dos hidrogênios metilênicos estão sobrepostos, dificultando uma análise mais detalhada. O espectro de HMQC, que correlaciona C-H, não foi muito elucidativo em relação aos hidrogênios -CH<sub>2</sub> que estão em  $\alpha$  às carbonilas e também com relação aos hidrogênios da ponte. Mas, foi bastante decisivo na correlação com os carbonos da olefina e da cabeça-de-ponte, além também de correlacionar claramente C<sub>5</sub>-H<sub>5</sub> (-CH<sub>2</sub>).

#### . Espectro de RMN <sup>13</sup>C (BB e DEPT 135)

O espectro de RMN <sup>13</sup>C mostram 2 carbonilas absorvendo numa região características para cetonas. Uma simulação deste espectro nos sugere que C<sub>7</sub> ( $\delta$  218,35) absorve em campo mais baixo que C<sub>3</sub> ( $\delta$  211,86). Na figura **83** mostramos um espectro simulado para o composto **117**, realizado em um programa de computador. Observe que o aspecto geral (feição) do espectro simulado se assemelha com o espectro real de RMN <sup>13</sup>C da figura **80**.

## Seção de Espectros

## Composto 117

|                        |         |         |                      |                       |                     |
|------------------------|---------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acquisition Time (sec) | 10.4333 | Comment | Imported from UXNMR. | Date                  | 12/06/2000 22:18:04 |
| Frequency (MHz)        | 300.13  | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 32768               |
|                        |         |         |                      | Points Count          | 32768               |
|                        |         |         |                      | Sweep Width (Hz)      | 3140.70             |

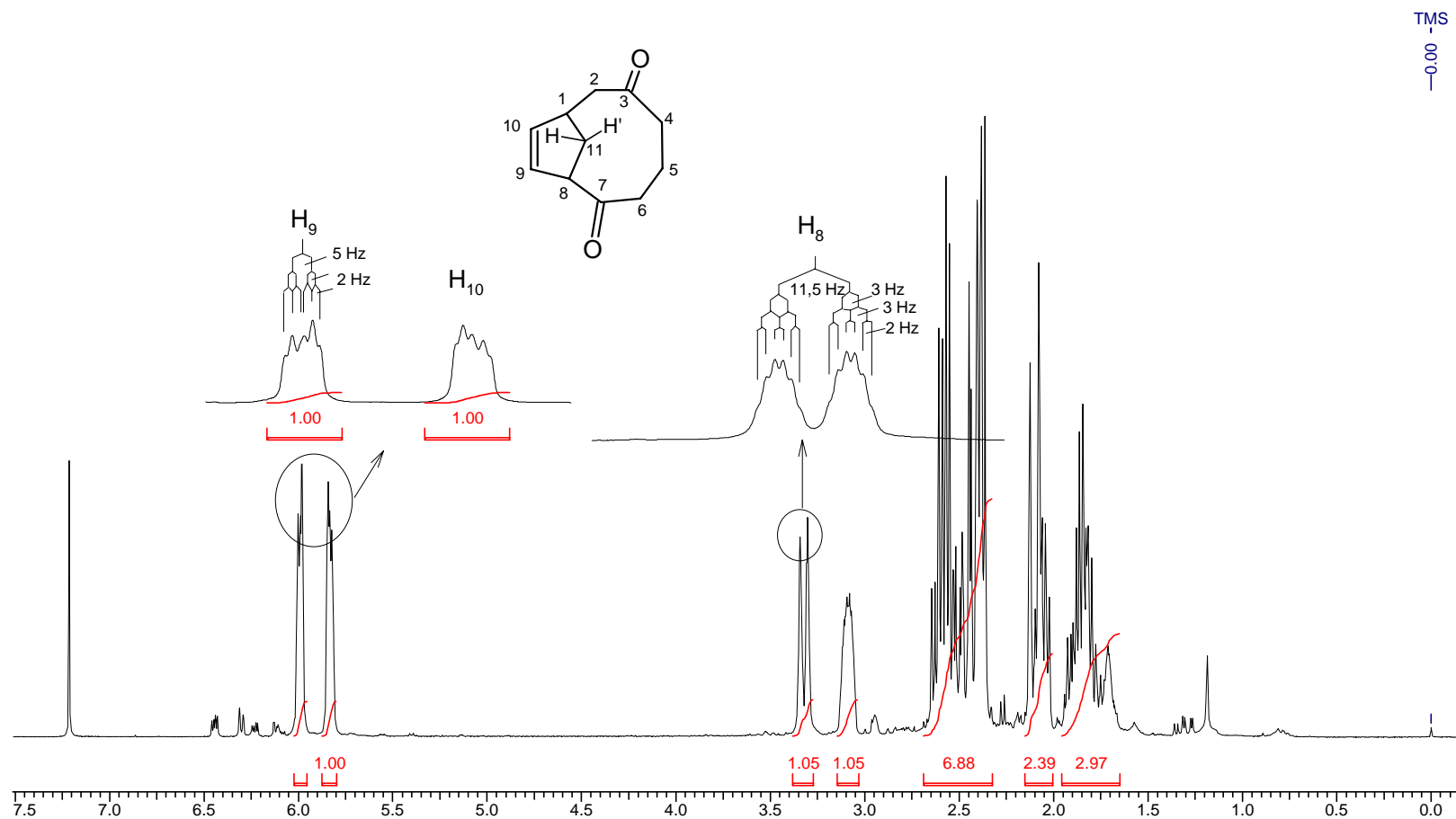


Figura 79: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 117.

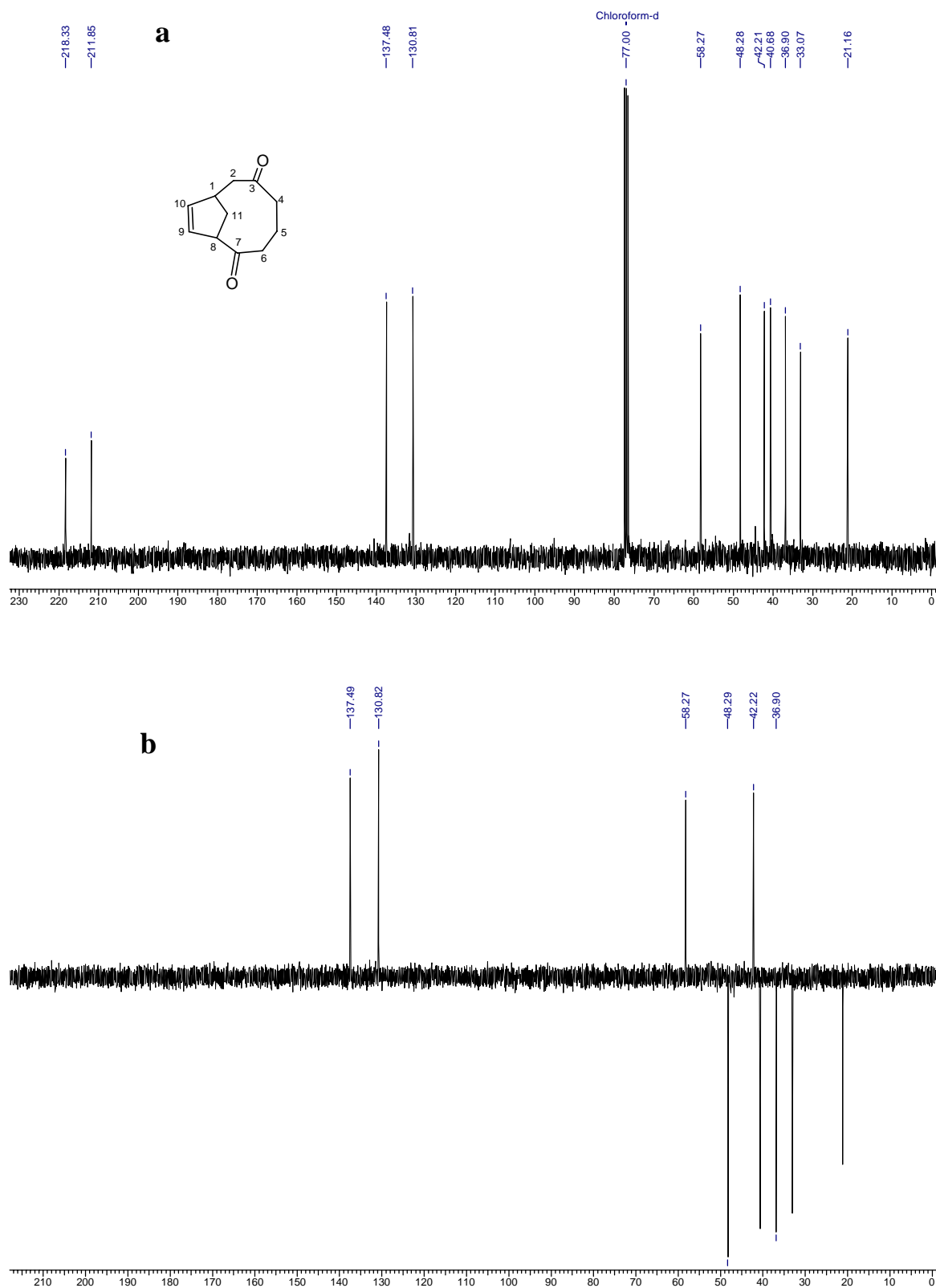
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 80: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 117. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\uparrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\downarrow$  ( $\text{CH}_2$ ).



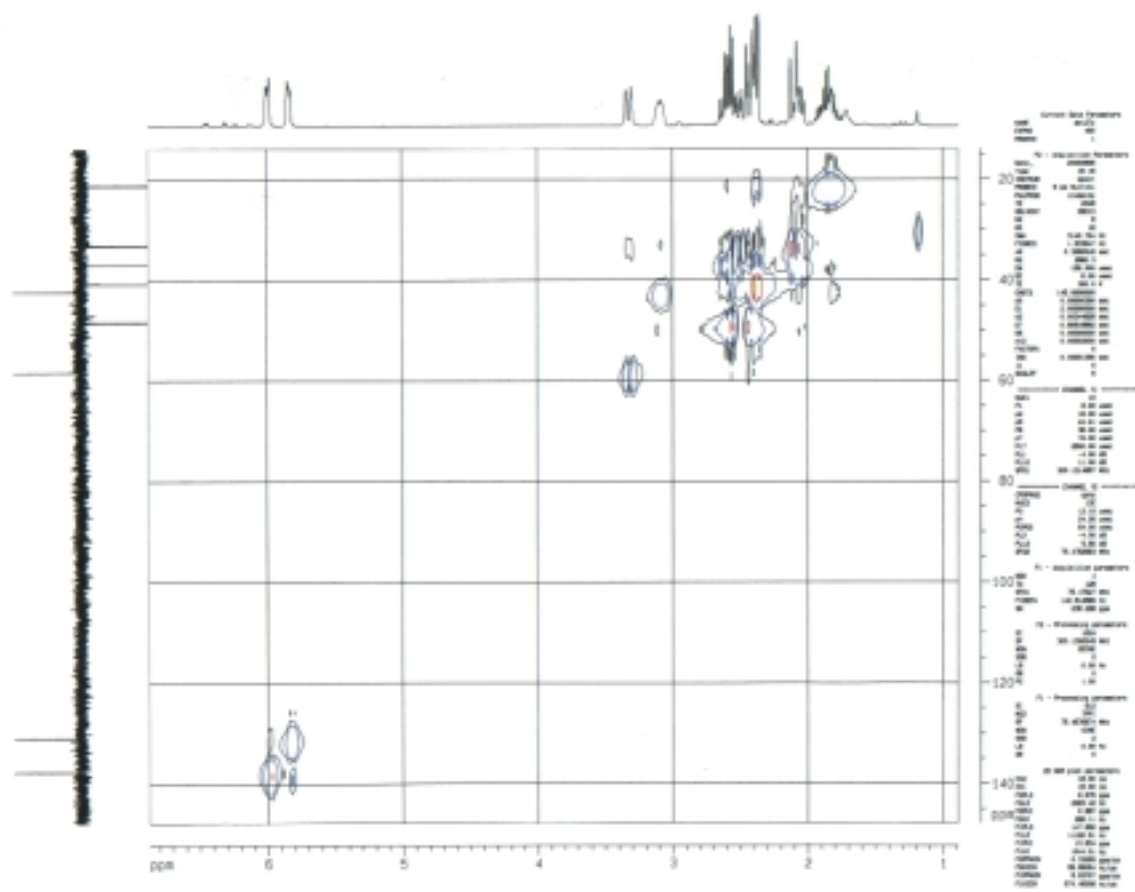


Figura 81: Espectro 2D (HMQC; C/H) do composto 117.

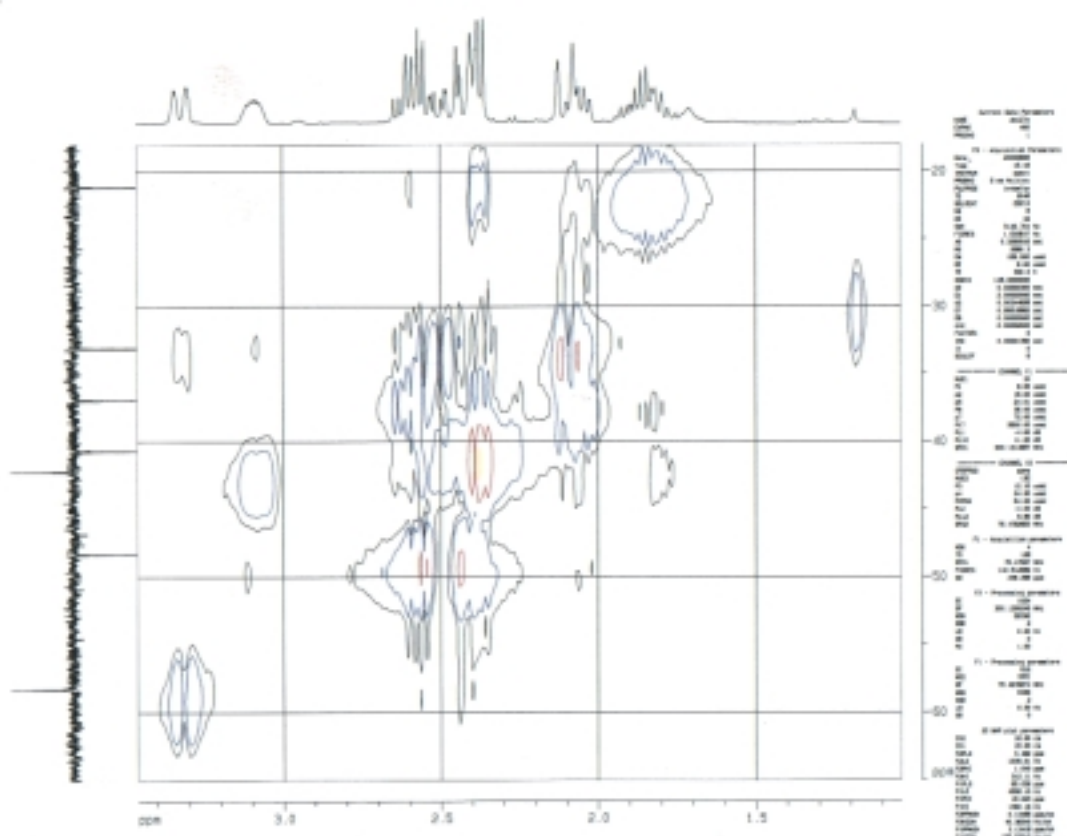


Figura 82: Espectro 2D (HMQC; C/H) expandido do composto 117.

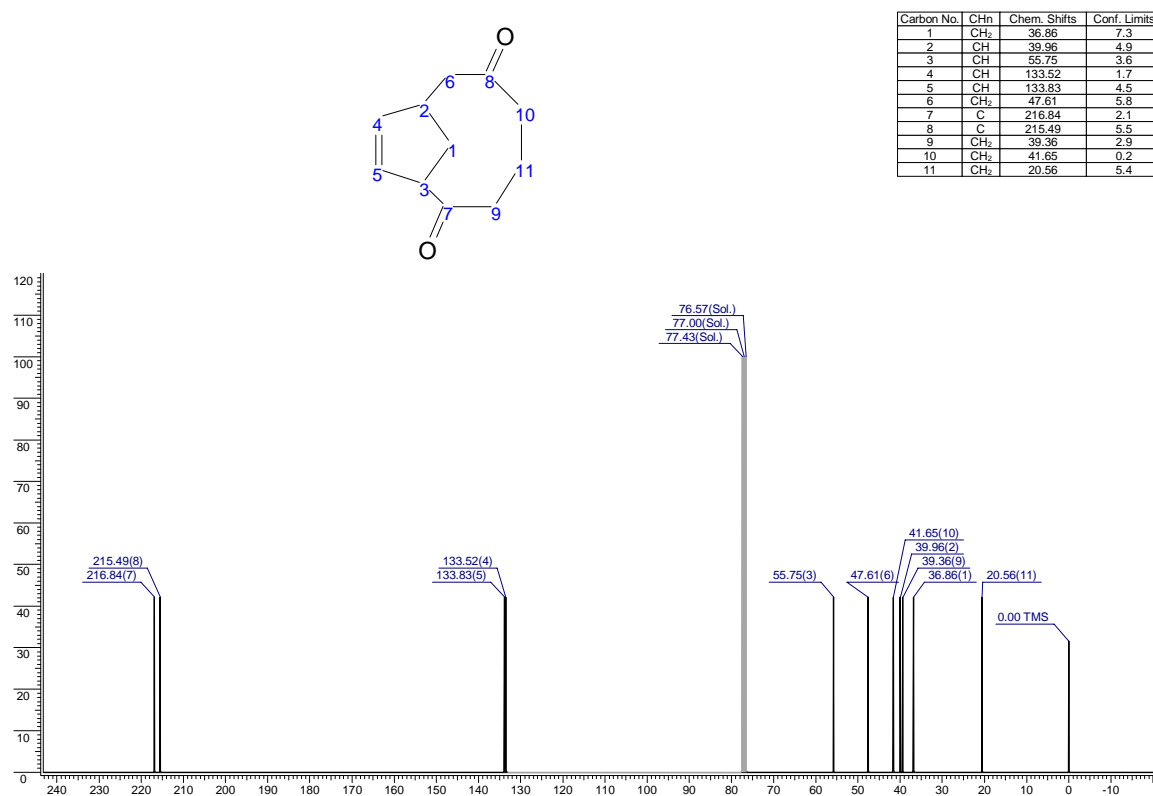


Figura 83: Espectro simulado de RMN <sup>13</sup>C para o composto 117. Obs: a numeração dos carbonos neste espectro não corresponde ao que estamos utilizando normalmente.

Tabela 38: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto 117.

| H e C  | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]                         | C ( $\delta$ ) |
|--------|---|----------------|
| 1      | 3,16 (m, 1H)  | 42,21          |
| 2/2'   | 2,43-2,70 (m, 6H)   | 48,28          |
| 3      | -   | 211,85         |
| 4/4'   | 2,10-2,70 (m, 8H)   | 36,90          |
| 5/5'   | 1,85-2,00 (m, 2H)   | 21,16          |
| 6/6'   | 2,43-2,70 (m, 6H)   | 33,07          |
| 7      | -   | 218,33         |
| 8      | 3,39 (dtd, 1H, $J_1 = 11,5$ ; $J_2 \cong J_3 \cong 3,0$ ; $J_4 \cong 2,0$ ) | 58,27          |
| 9      | 6,06 (dt, 1H, $J_1 = 5,0$ ; $J_2 = J_3 = 2,0$ )                             | 137,48         |
| 10     | 5,90 (dt, 1H, $J_1 = 5,0$ ; $J_2 = J_3 = 2,0$ )                             | 130,81         |
| 11/11' | 2,10-2,70 (m, 8H)   | 40,68          |

## . Espectro de Infravermelho

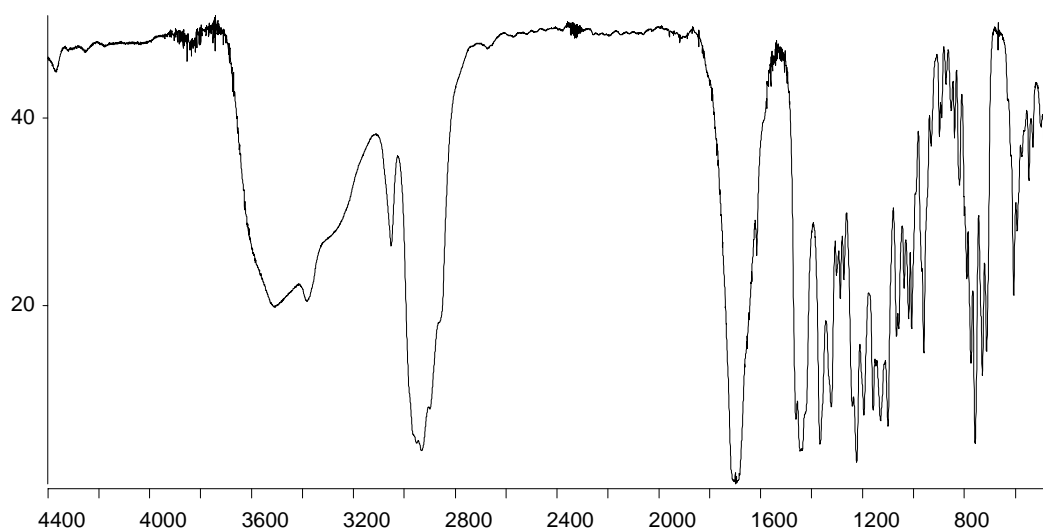


Figura 84: Espectro de IV do composto 117.

Tabela 39: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto 117.

| $V_{max}$ | Atribuição   |
|-----------|--|
| 2942      | Deformação axial de C-H  |
| 1697      | Deformação axial de C=O larga                                  |
| 1438      | Deformação angular assimétrica fora do plano de C-H (metileno) |
| 758       | Deformação angular assimétrica no plano de C-H (metileno)      |

## . Espectro de Massas

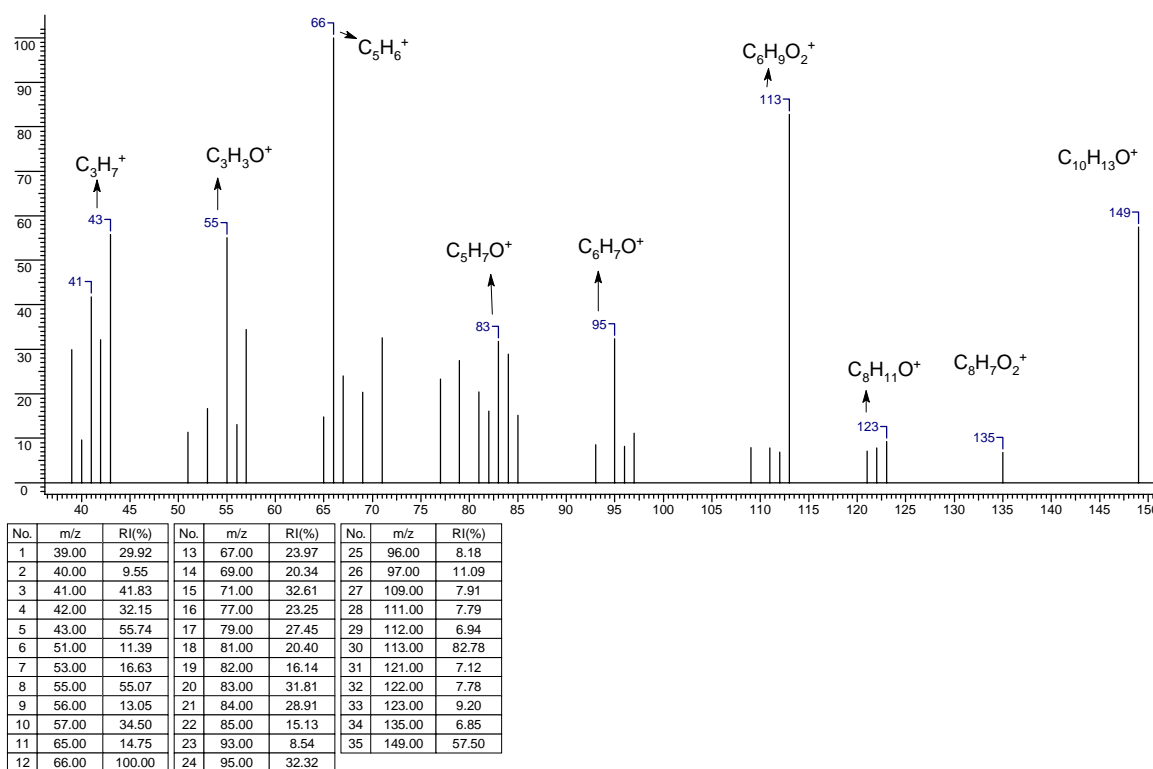
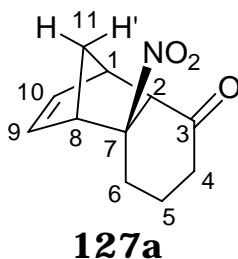


Figura 85: Espectro de massas do composto 117.

*rel*-(1S,2S,7S,8R)-7-Nitrotricyclo[6.2.1.0.2,7]undec-9-en-3-ona  
(127a).



### . Espectro de RMN $^1\text{H}$

$\text{H}_2$ , que aparece em  $\delta$  3,87, está fortemente desblindado pelo efeito do grupo vizinho  $-\text{NO}_2$ . O acoplamento com  $\text{H}_1$  ( $J = 4$  Hz) define a sua estereoquímica relativa.

A absorção de  $\text{H}_{11'}$  em campo alto ( $\delta$  1,35) indica que o grupo nitro está do mesmo lado deste hidrogênio, ou seja, o grupo nitro está blindando  $\text{H}_{11'}$  e a partir desta interpretação podemos sugerir a estereoquímica relativa do grupo nitro na molécula.

Por outro lado,  $\text{H}_8$  absorve em  $\delta$  3,58 e  $\text{H}_1$  em  $\delta$  3,35.  $\text{H}_8$  absorveu em campo mais baixo que  $\text{H}_1$  porque sofre um efeito de desblindagem do grupo nitro.

Tipicamente  $\text{H}_{6'}$  absorve em campo alto ( $\delta$  1,35, sobreposto ao sinal de  $\text{H}_{11'}$ ) devido a sua posição do lado côncavo da molécula, que possui um alto congestionamento estérico.

Adicionalmente, experimentos de NOE comprovam a configuração *cis-endo* do composto **127a** (tabela **42**).

## Seção de Espectros

## Composto 127a

|                        |        |         |                      |                       |       |                     |       |                  |         |
|------------------------|--------|---------|----------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|------------------|---------|
| Acquisition Time (sec) | 8.8605 | Comment | Imported from UXMNR. |                       | Date  | 17/08/2000 11:58:00 |       |                  |         |
| Frequency (MHz)        | 300.13 | Nucleus | 1H                   | Original Points Count | 32768 | Points Count        | 32768 | Sweep Width (Hz) | 3698.22 |

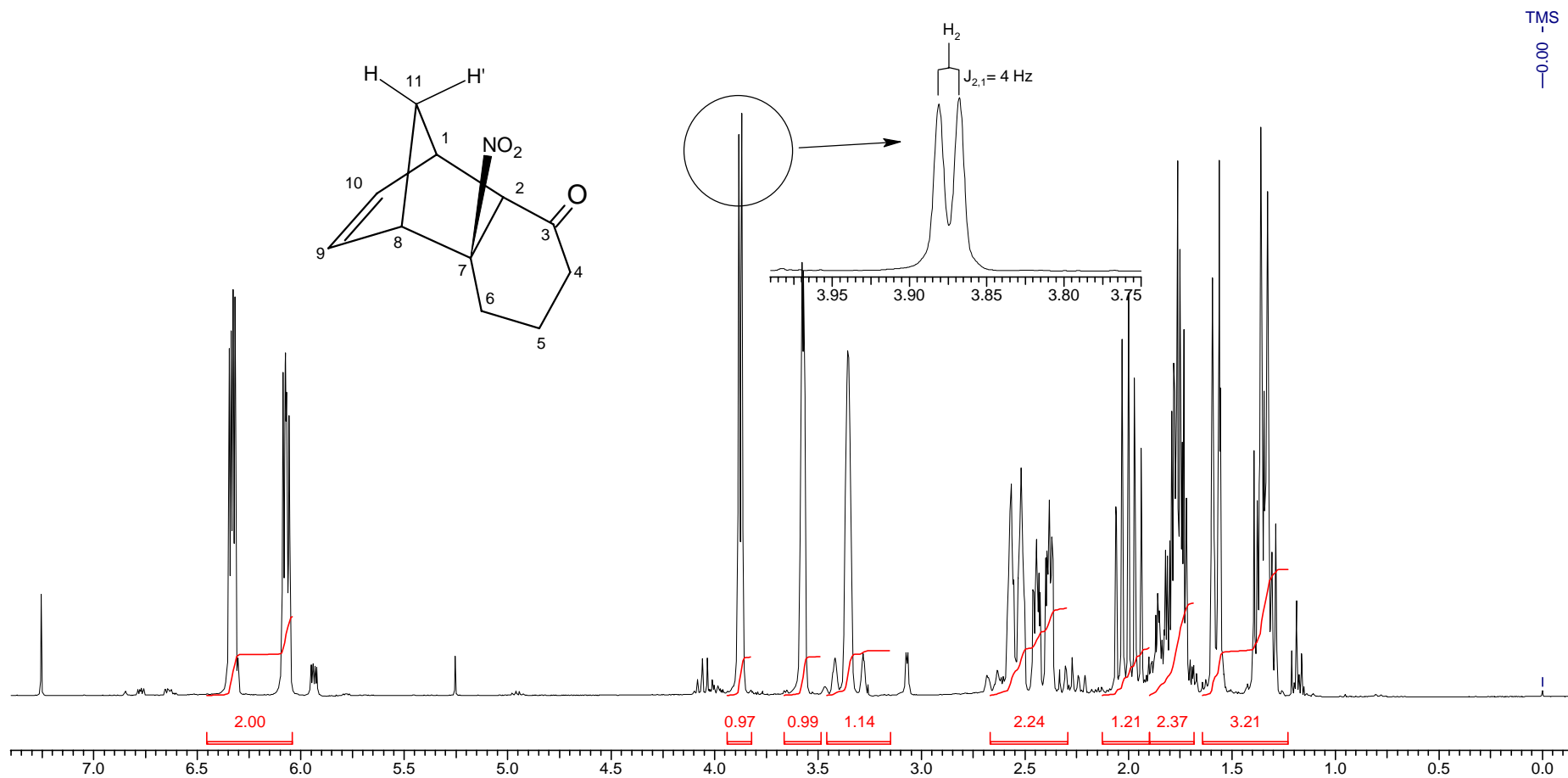


Figura **86**: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para o composto **127a**.

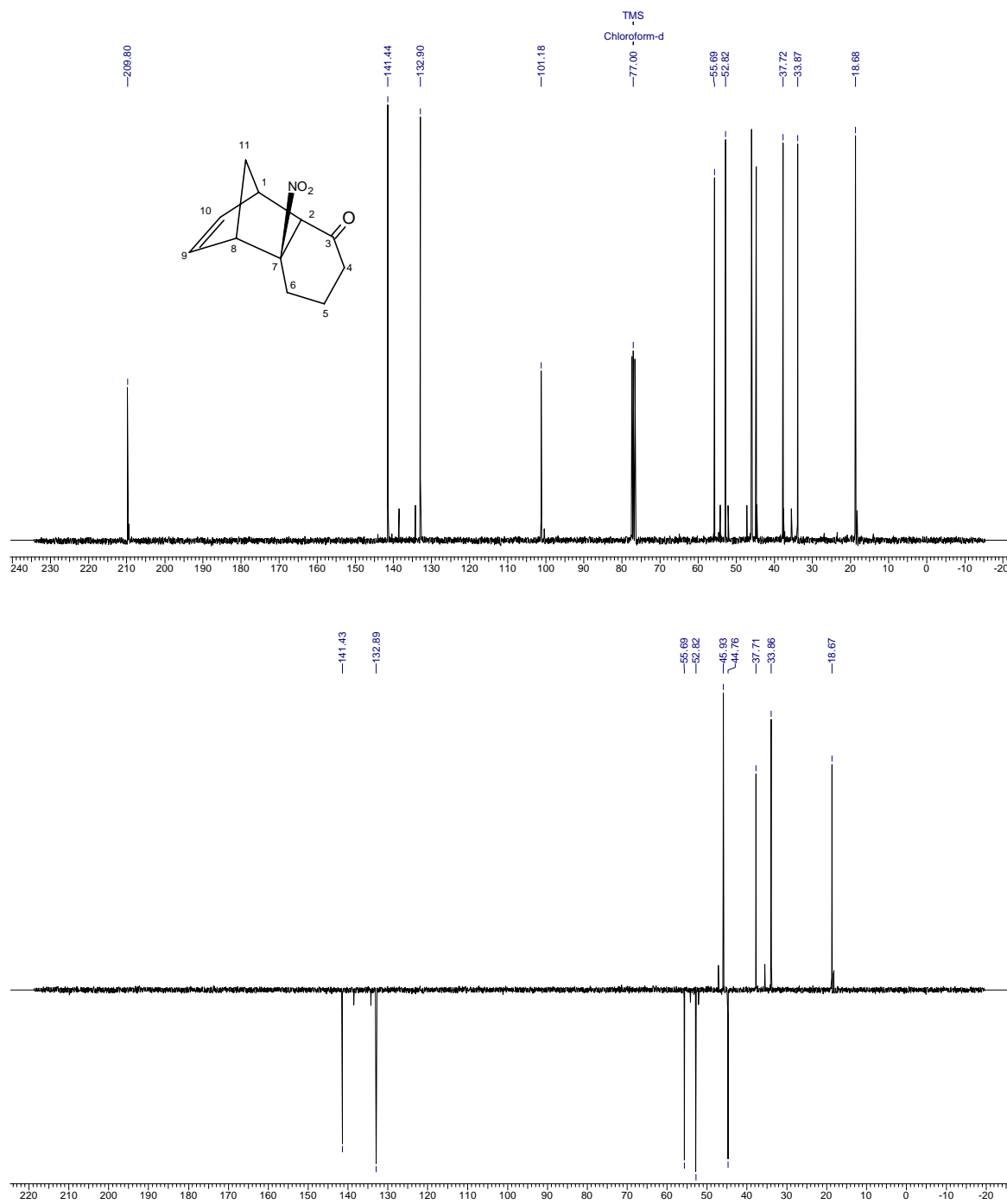
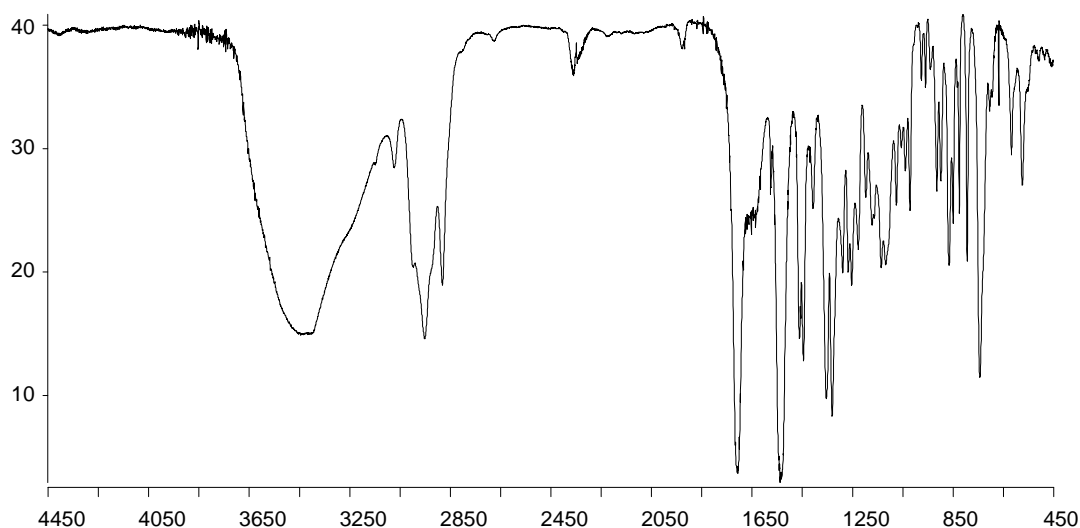
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135)

Figura 87: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **127a**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).



Tabela 40: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **127a**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]   | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,35 (m, 1H)  | 52,82          |
| 2     | 3,87 (d, 1H, J = 4,0)                                 | 55,69          |
| 3     | -   | 209,79         |
| 4     | 2,41 (dddd, 1H, J1= 18; J2= 5,5; J3= 3,2;<br>J4= 1,5) | 37,71          |
| 4'    | 2,00 (dt, 1H, J1= 18; J2=J3= 9,0)                     | 37,71          |
| 5     | 1,76 (m, 1H)  | 18,68          |
| 5'    | 1,77 (m, 1H)  | 18,68          |
| 6     | 2,55 (m, 1H)  | 33,87          |
| 6'    | 1,34 (dt, 1H, J1= 15; J2= 11,6; J3= 5,2)              | 33,87          |
| 7     | -   | 101,17         |
| 8     | 3,58 (m, 1H)  | 44,77          |
| 9     | 6,06 (dd, 1H, J1= 5,6; J2= 2,8)                       | 141,44         |
| 10    | 6,33 (dd, 1H, J1= 5,6; J2= 3,5)                       | 132,90         |
| 11    | 1,57 (dt, 1H, J1= 9,6; J2=J3= 2,3)                    | 45,94          |
| 11'   | 1,35 (d, 1H, J= 9,6)                                  | 45,94          |

**. Espectro de Infravermelho**Figura **88**: Espectro de IV do composto **127a**.Tabela **41**: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **127a**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição   |
|--------------|--|
| 2963         | Deformação axial de C-H  |
| 2827         | Deformação axial de C-H  |
| 1701         | Deformação axial de C=O larga                                  |
| 1535         | Deformação axial de N=O  |
| 1459         | Deformação angular assimétrica fora do plano de C-H (metileno) |
| 738          | Deformação angular assimétrica no plano de C-H (metileno)      |

## . Espectro de Massas

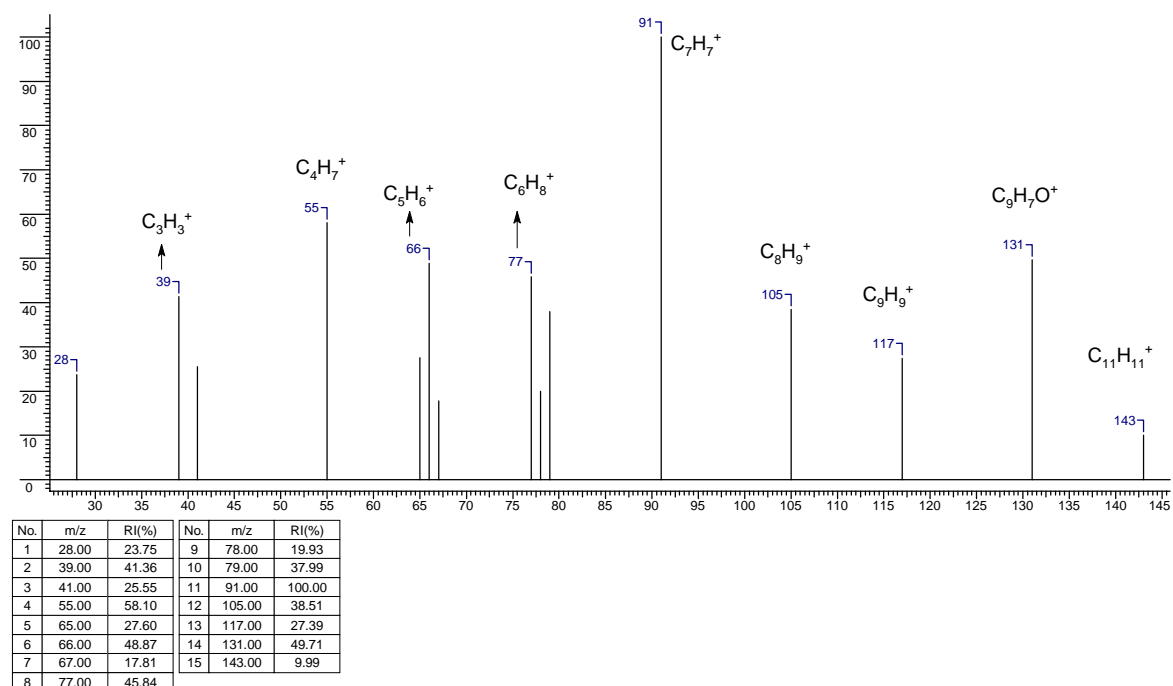


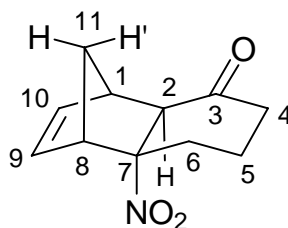
Figura 89: Espectro de massas do composto 127a.

Tabela 42: Experimento de NOE para o composto 127a.

| Irradiação em:  | Efeito (%), distância (Å) <sup>a</sup>   |
|-----------------|--|
| H <sub>2</sub>  | H <sub>1</sub> (4%), 2,48; H <sub>11</sub> ' (3%), 2,61                                |
| H <sub>8</sub>  | H <sub>9</sub> (4%), 2,61; H <sub>11</sub> (3%), 2,64; H <sub>11</sub> ' (2,5%), 2,74. |
| H <sub>10</sub> | H <sub>1</sub> (2,5%), 2,65; H <sub>9</sub> (2%), 2,67.                                |

<sup>a</sup>Distância entre os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).

***rel*-(1S,2R,7R,8R)-7-Nitrotríciclo[6.2.1.0.2,7]undec-9-en-3-ona  
(127b).**



**127b**

**. Espectro de RMN <sup>1</sup>H.**

O sinal de absorção de H<sub>2</sub> aparece em  $\delta$  3,15, desdobrado em um dubleto com  $J \cong 3$  Hz, referente ao acoplamento a longa distância com H<sub>11</sub> (ver expansões no espectro).

O duplo-dubleto em  $\delta$  1,75 foi atribuído a H<sub>6'</sub>. O deslocamento deste hidrogênio para campo baixo, em relação isômero com configuração *endo*, sustenta a configuração *cis-exo* de **127b**.

Adicionalmente, experimentos de NOE confirmam esta interpretação (veja a tabela 45).

## Seção de Espectros

## Composto 127b

|                                      |                                     |                                    |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Acquisition Time (sec)</b> 7.0779 | <b>Comment</b> Imported from UXNMR. | <b>Date</b> 05/04/2000 23:19:04    |
| <b>Frequency (MHz)</b> 300.13        | <b>Nucleus</b> 1H                   | <b>Original Points Count</b> 32768 |
|                                      | <b>Points Count</b> 32768           | <b>Sweep Width (Hz)</b> 4629.63    |

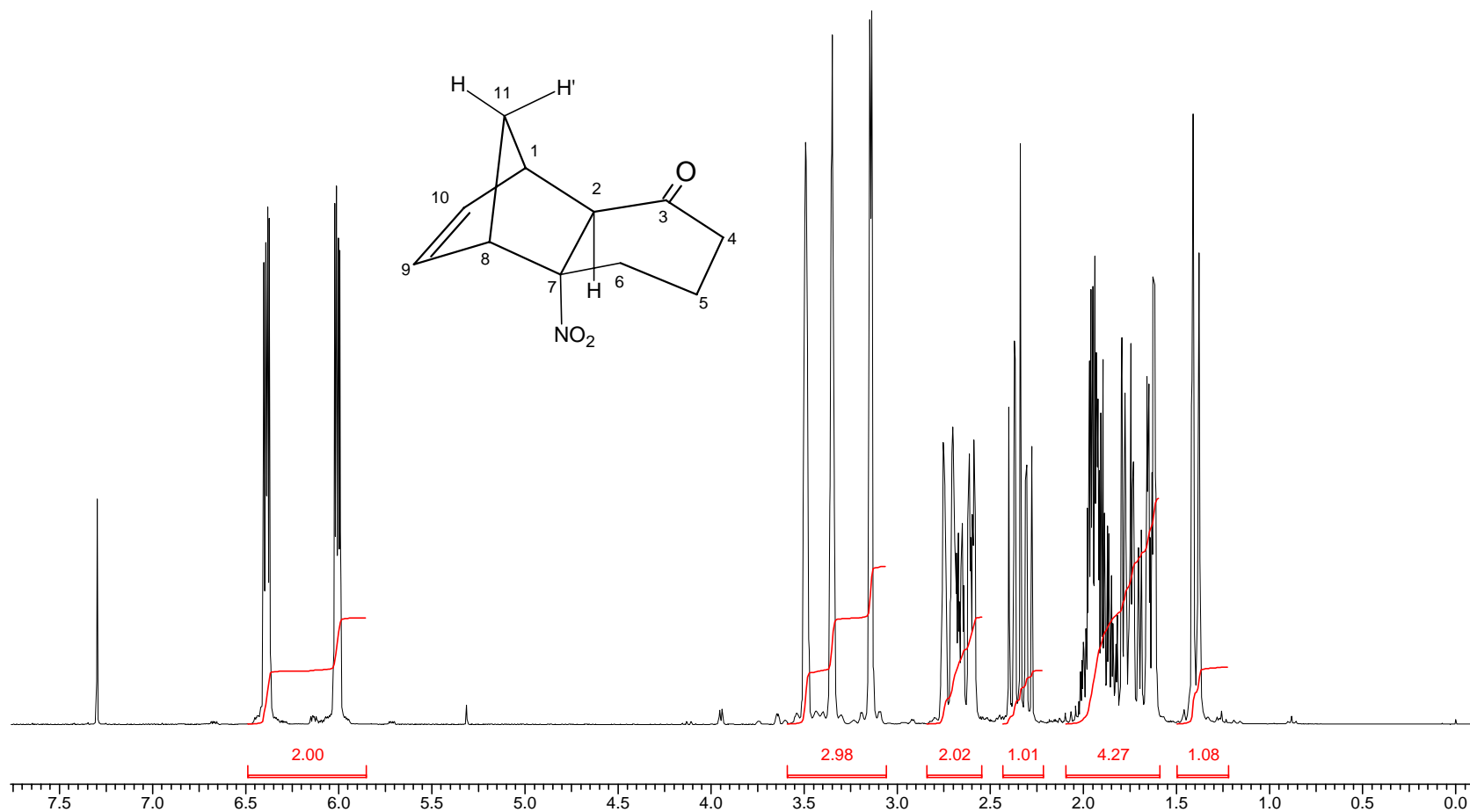


Figura 90: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 127b.

## Seção de Espectros

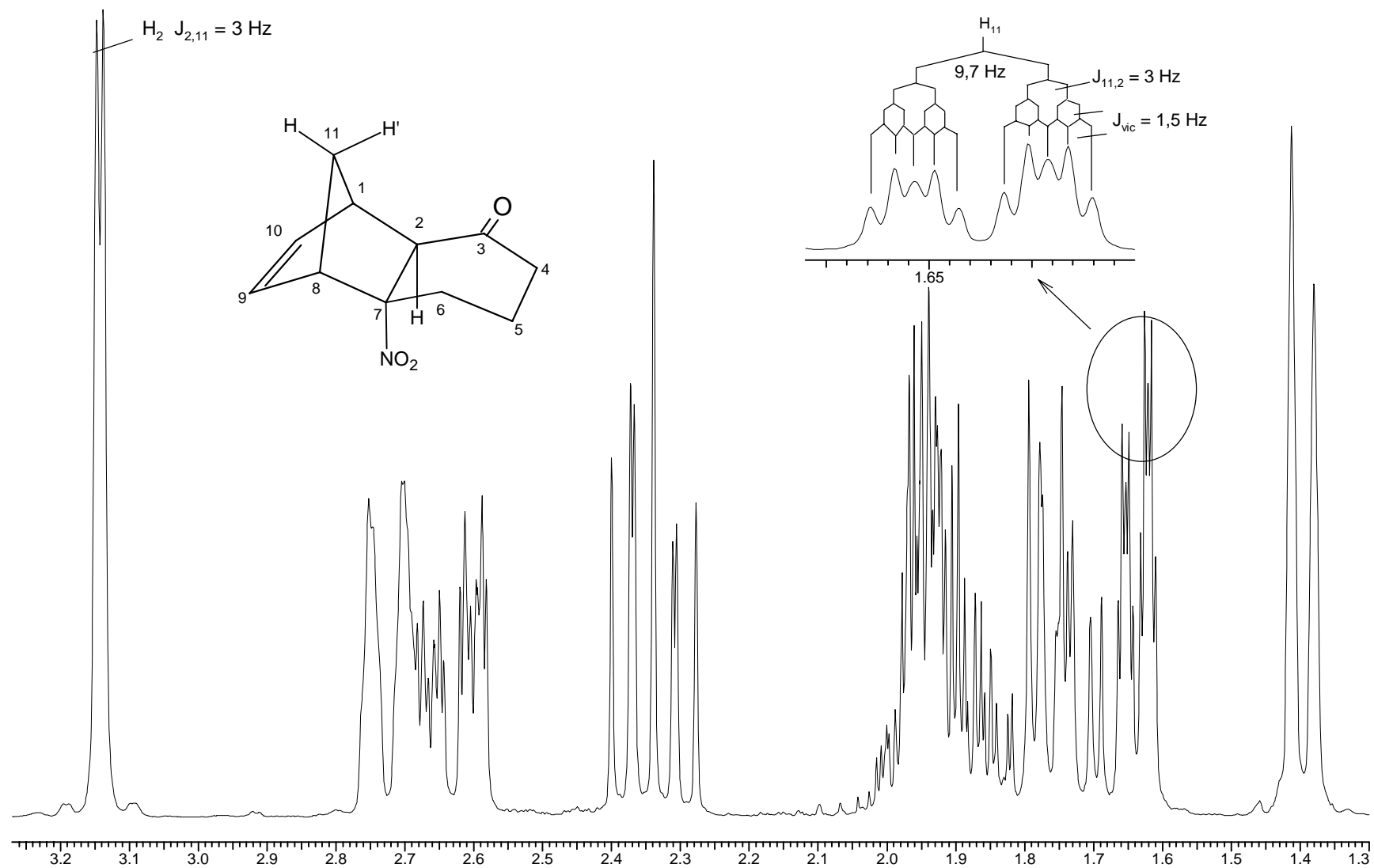


Figura **91**: Região expandida do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **127b**.

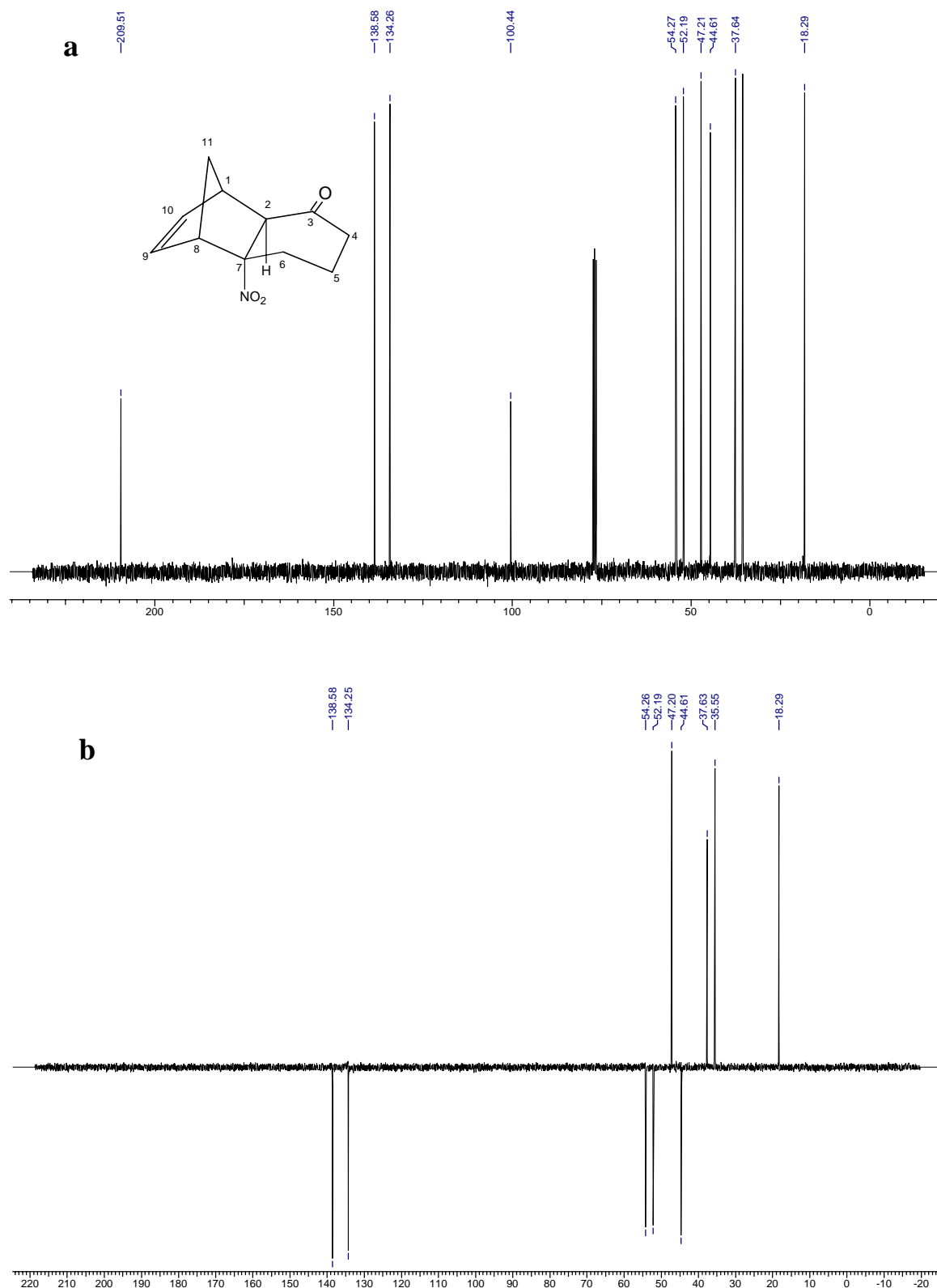
. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB e DEPT 135).

Figura 92: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **127b**. (a) BB; (b) DEPT 135,  $\downarrow$  (CH,  $\text{CH}_3$ );  $\uparrow$  ( $\text{CH}_2$ ).

Tabela 43: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **127b**.

| H e C | H: $\delta$ [ <i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]   | C ( $\delta$ ) |
|-------|---|----------------|
| 1     | 3,50 (m, 1H)  | 52,20          |
| 2     | 3,15 (d, 1H, J= 3,0)  | 54,27          |
| 3     | -   | 209,51         |
| 4     | 2,64 (ddt (1H, J <sub>1</sub> = 18,5; J <sub>2</sub> = 7,0; J <sub>3</sub> =J <sub>4</sub> = 2,0) | 37,64          |
| 4'    | 2,34 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> = 18,5; J <sub>2</sub> =10; J <sub>3</sub> = 8,2)                   | 37,64          |
| 5     | 1,81-2,00 (m, 2H)   | 18,30          |
| 5'    | 1,81-2,00 (m, 2H)   | 18,30          |
| 6     | 2,72 (m, 1H)  | 35,56          |
| 6'    | 1,75 (ddd, 1H, J <sub>1</sub> =14; J <sub>2</sub> = 12,4; J <sub>3</sub> = 4,8)                   | 35,56          |
| 7     | -   | 100,45         |
| 8     | 3,35 (m, 1H)  | 44,62          |
| 9     | 6,02 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,8; J <sub>2</sub> =3,1)  | 138,59*        |
| 10    | 6,39 (dd, 1H, J <sub>1</sub> = 5,8; J <sub>2</sub> = 2,8)   | 134,26*        |
| 11    | 1,64 (ddt, 1H, J <sub>1</sub> =9,7; J <sub>2</sub> =3,0; J <sub>3</sub> =J <sub>4</sub> = 1,5)    | 47,22          |
| 11'   | 1,40 (d, 1H, J= 9,7)  | 47,22          |

### . Espectro de Infravermelho

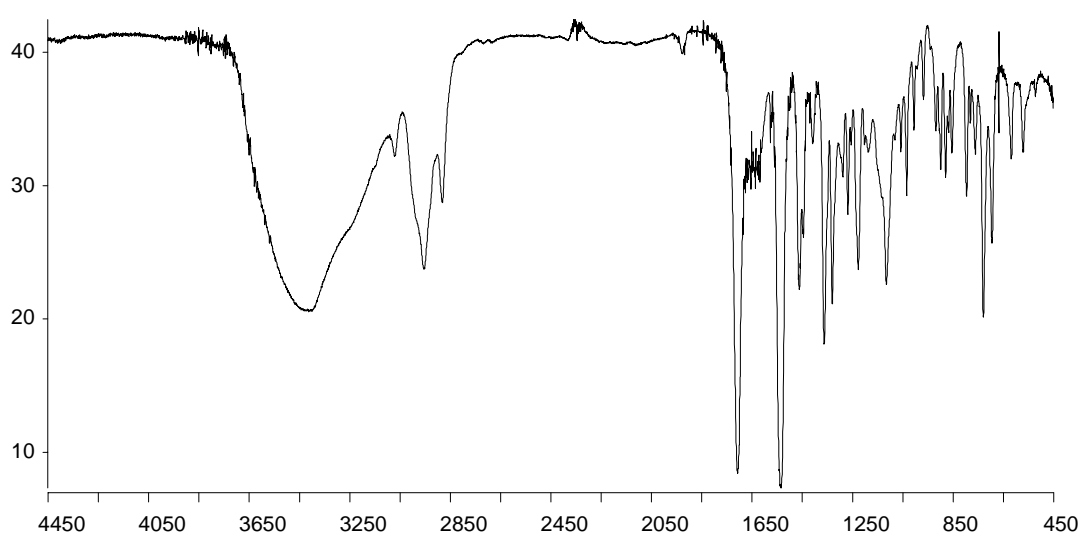
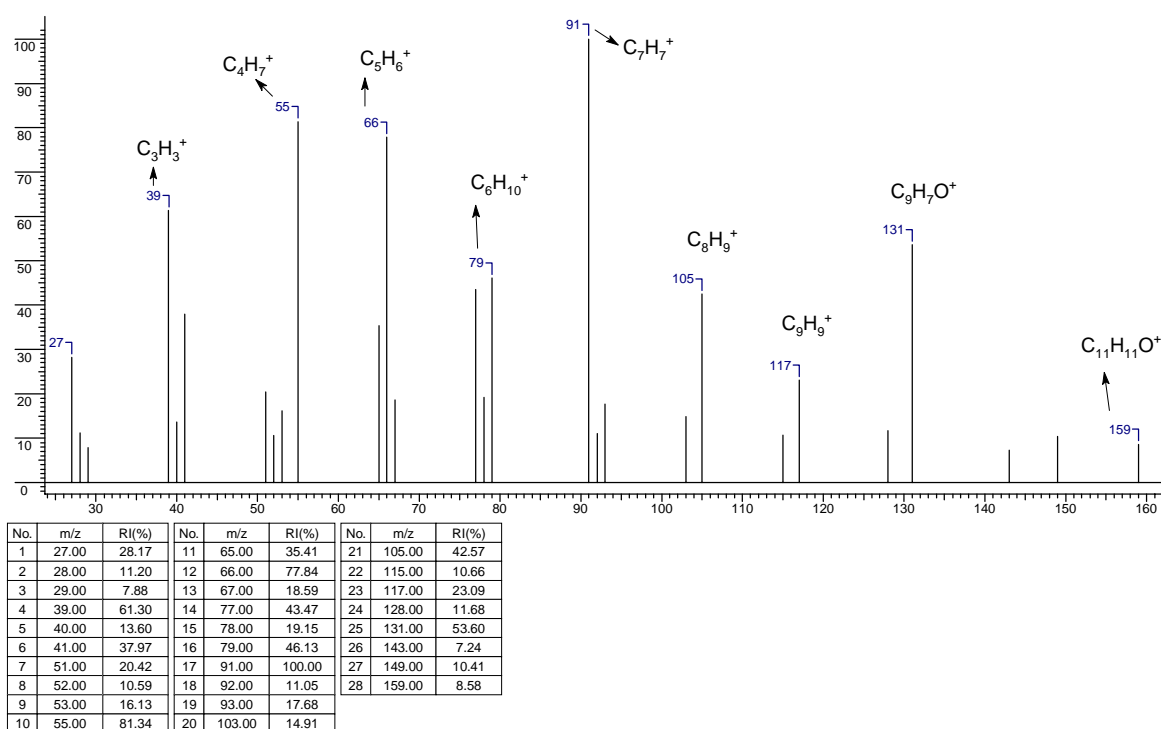
Figura 93: Espectro de IV do composto **127b**.



Tabela 44: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **127b**.

| $\nu_{\max}$ | Atribuição   |
|--------------|--|
| 2948         | Deformação axial de C-H  |
| 2872         | Deformação axial de C-H  |
| 1705         | Deformação axial de C=O larga                                  |
| 1535         | Deformação axial de N=O  |
| 1463         | Deformação angular assimétrica fora do plano de C-H (metileno) |
| 725          | Deformação angular assimétrica no plano de C-H (metileno)      |

## . Espectro de Massas

Figura 94: Espectro de massas do composto **127b**.Tabela 45: Experimento de NOE para o composto **127b**.

| Irradiação em:  | Efeito (%), distância (Å) <sup>a</sup>  |
|-----------------|---|
| H <sub>2</sub>  | H <sub>1</sub> (2,1%), 2,86; H <sub>10</sub> (2%), 2,95                                 |
| H <sub>8</sub>  | H <sub>9</sub> (4%), 2,66; H <sub>11</sub> (1,5%), 2,62; H <sub>11'</sub> (2,5%), 2,70. |
| H <sub>10</sub> | H <sub>1</sub> (3,5%), 2,59; H <sub>2</sub> (2,5%), 2,95; H <sub>9</sub> (2,5%), 2,67.  |

<sup>a</sup>Distância entre os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).