



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}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.

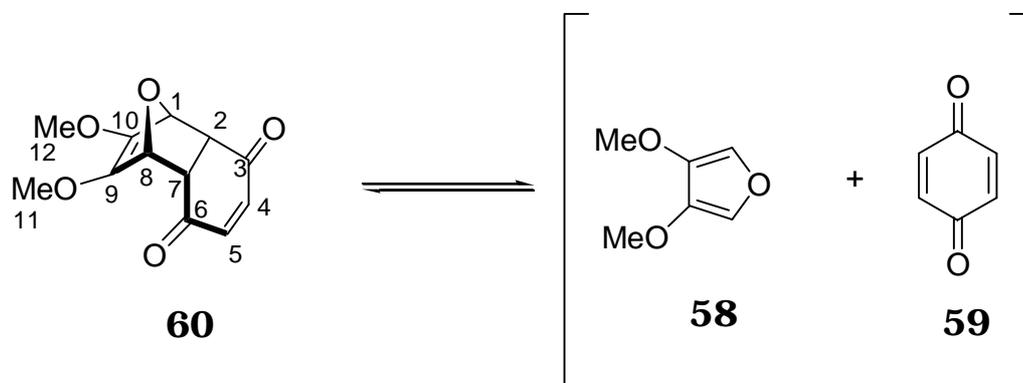
Um sinal de apóstrofe no número de hidrogênio de ciclo significa que o referido hidrogênio está no plano alfa do anel.

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

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



. Espectro de RMN ¹H:

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. H₂/H₇ e H₁/H₈ 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 -OCH₃ 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

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

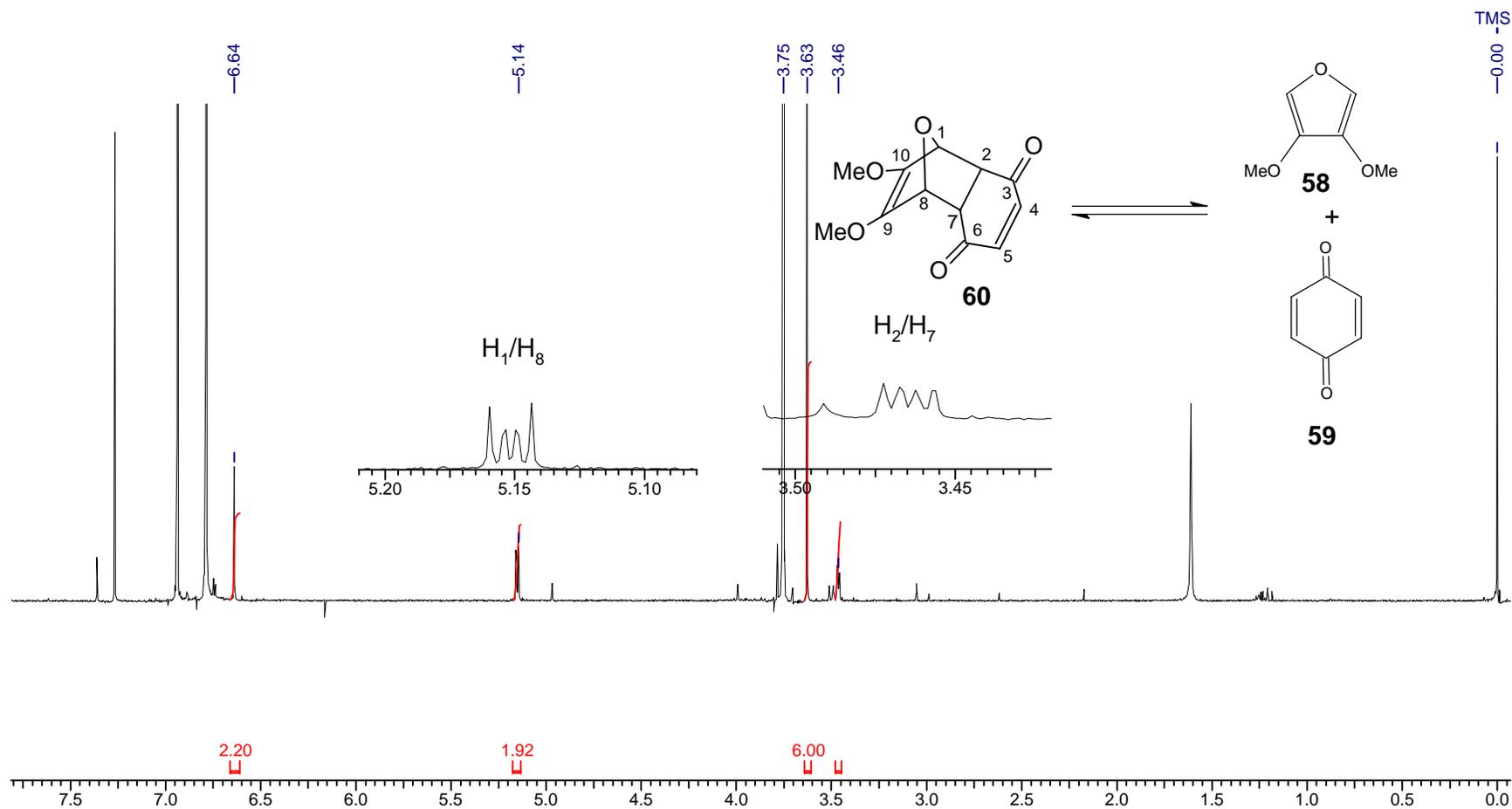


Figura 1: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 60.

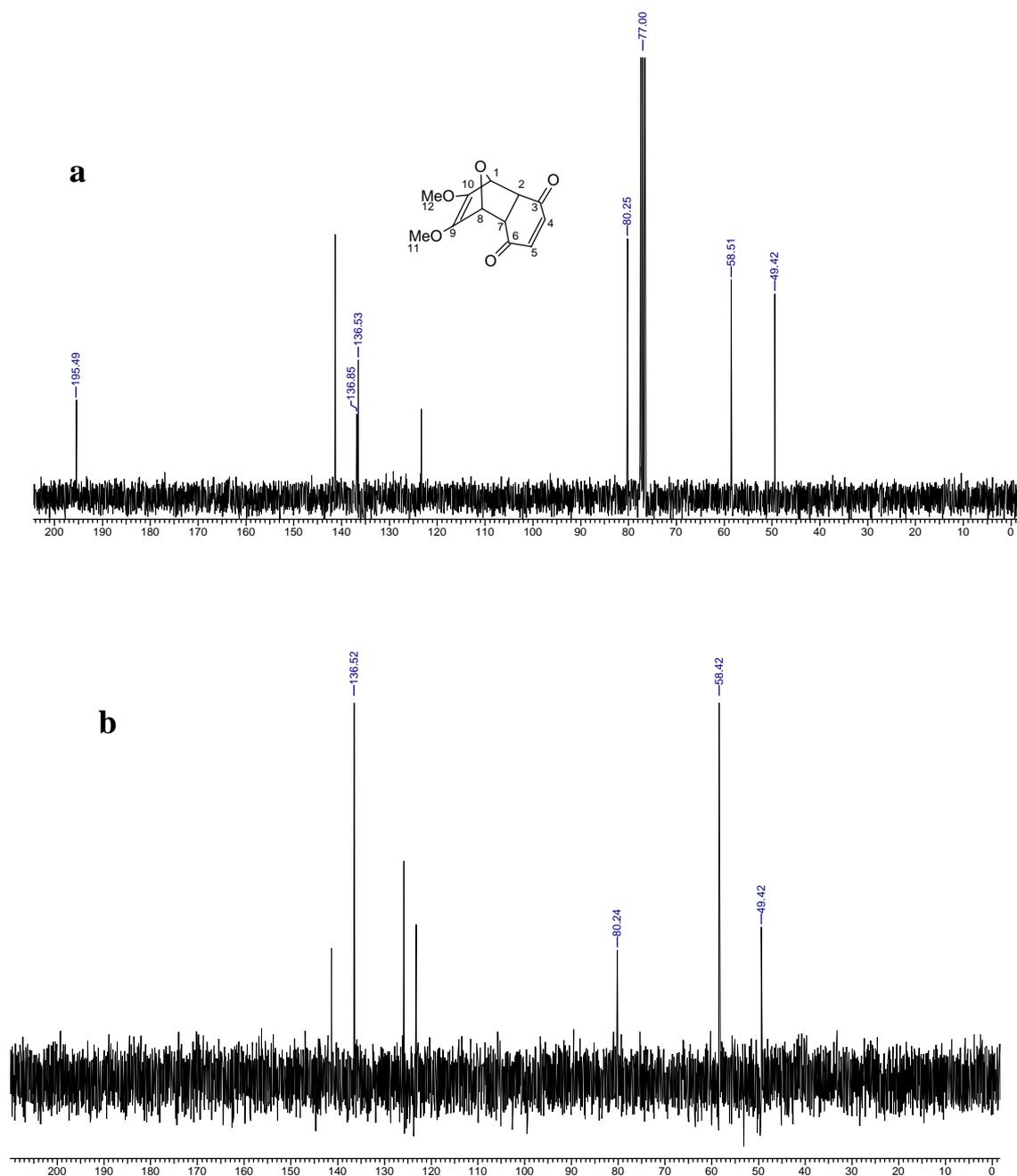
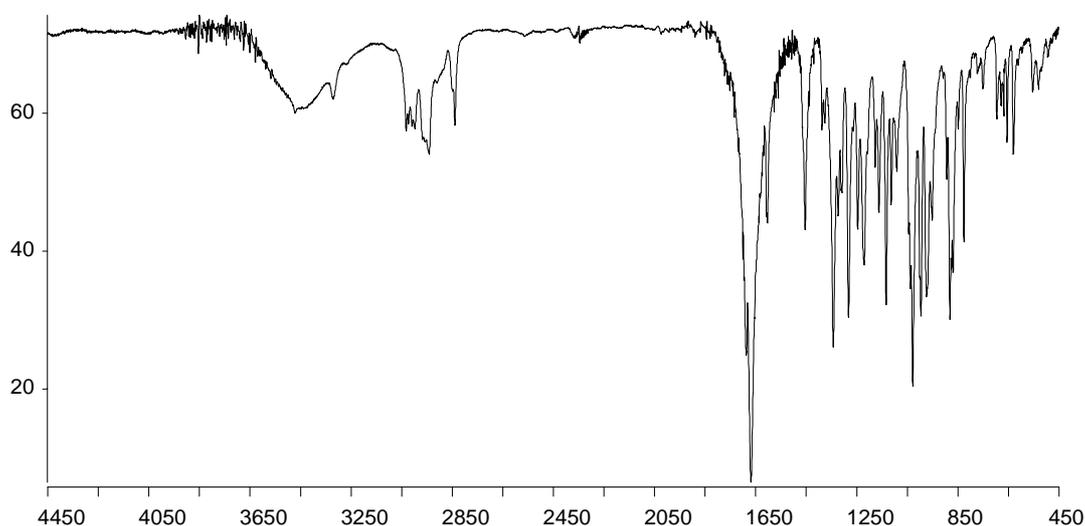
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT)

Figura 2: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **60**, (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3)

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

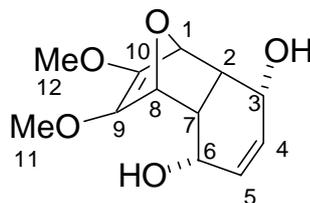
H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
1/8	5,14 (m, 2H)	80,25
2/7	3,46 (m, 2H)	49,43
3/6	-	195,49
4/5	6,64 (s, 2H)	136,53
9/10	-	141,33
11/12	3,63 (s, 6H)	58,42

. 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**.

ν_{\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^{2,7}] undeca-4,9-dieno-3,6-diol (**61**).



61

. Espectro de RMN ¹H

Analisando o espectro de RMN ¹H 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 H₃/H₆ (carbinólicos) na forma de um multipletto em δ 4,3 comprova a redução das carbonilas do composto **60**. O deslocamento químico de H₂/H₇ mudou para campo mais alto (δ 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 δ 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 D₂O na mesma amostra que foi utilizada para obter o espectro da figura 4. O singleto em δ 3,60, integrando para 6 H, pertence aos éteres vinílicos (-OCH₃). O sinal dos hidrogênios da cabeça-de-ponte (H₁/H₈) aparece, como em **60**, constituído por um sistema AA'XX' em δ 4,60 (veja a expansão).

No espectro de RMN ¹³C 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

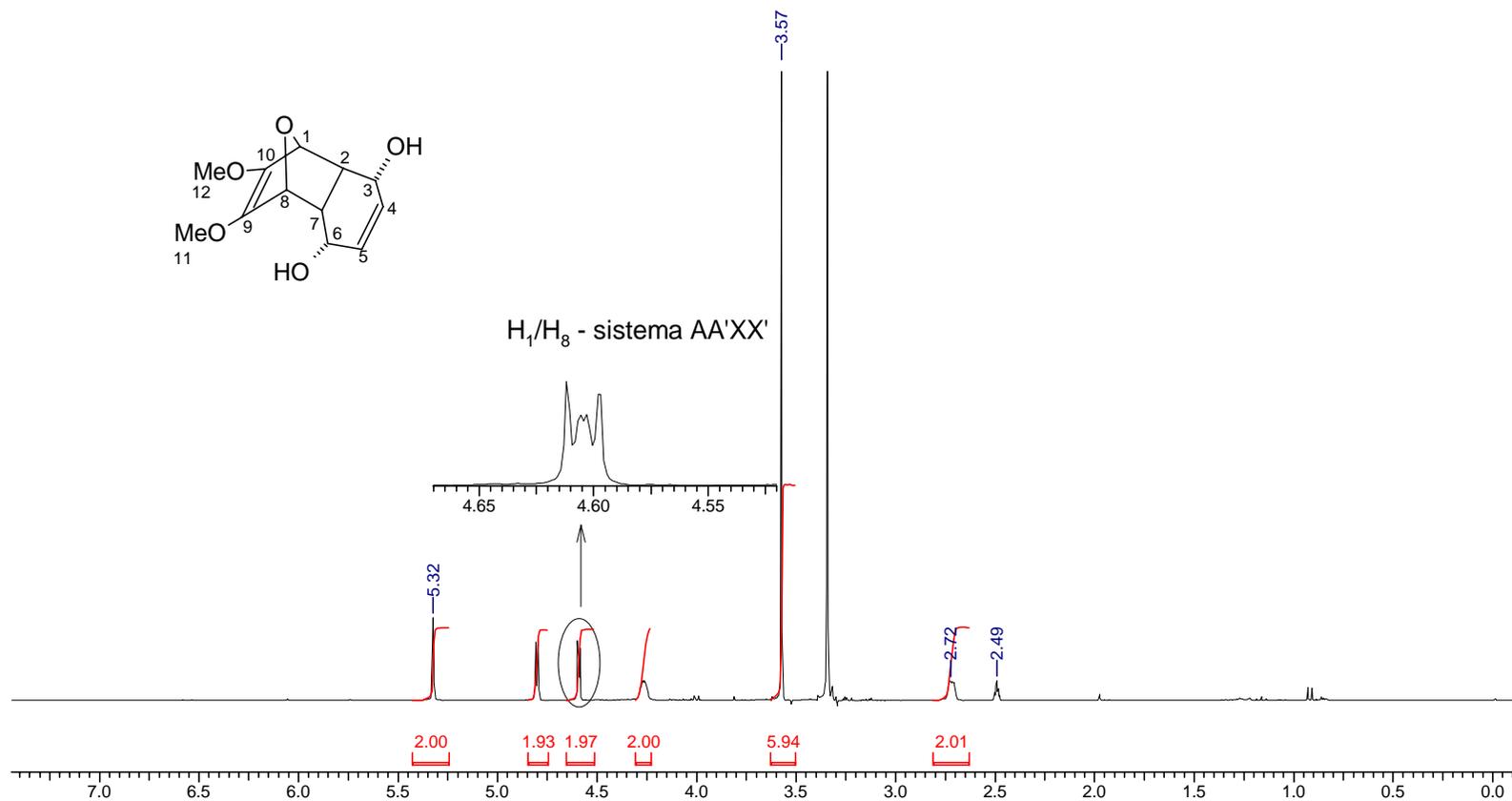


Figura 4: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **61**

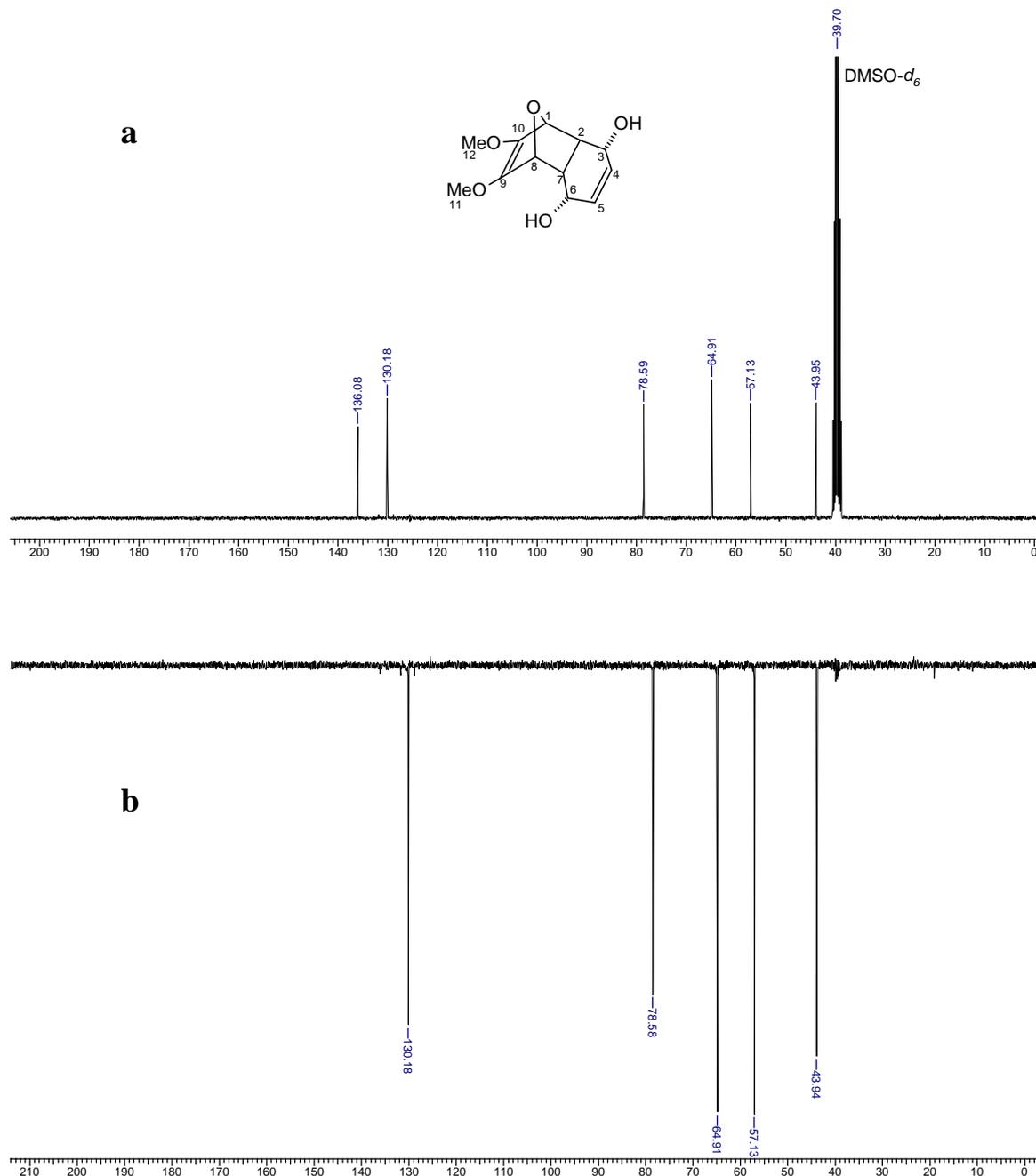
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 5: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) do composto **61**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3).

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

H e C	H: δ [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

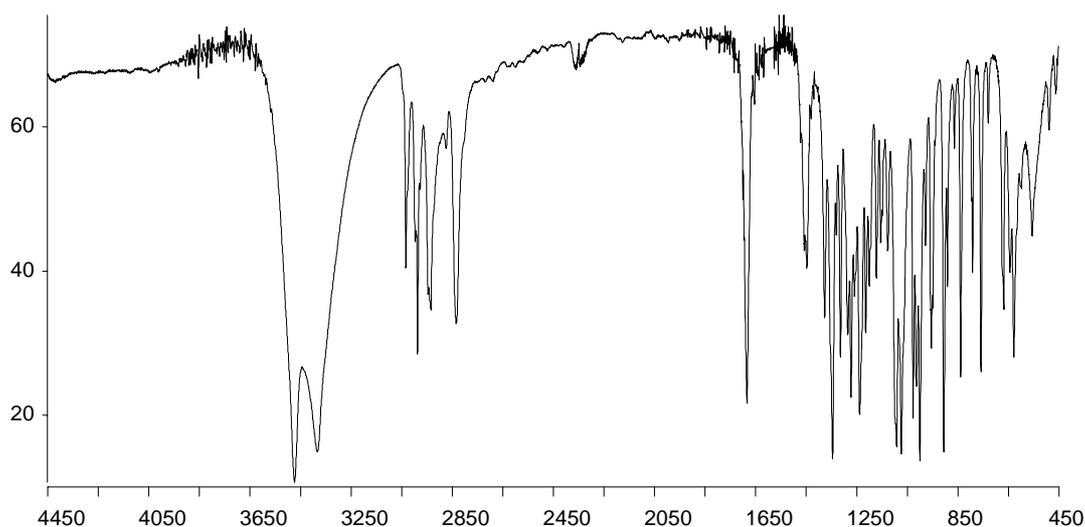


Figura 6: Espectro de IV do composto **61**.

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

ν_{\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

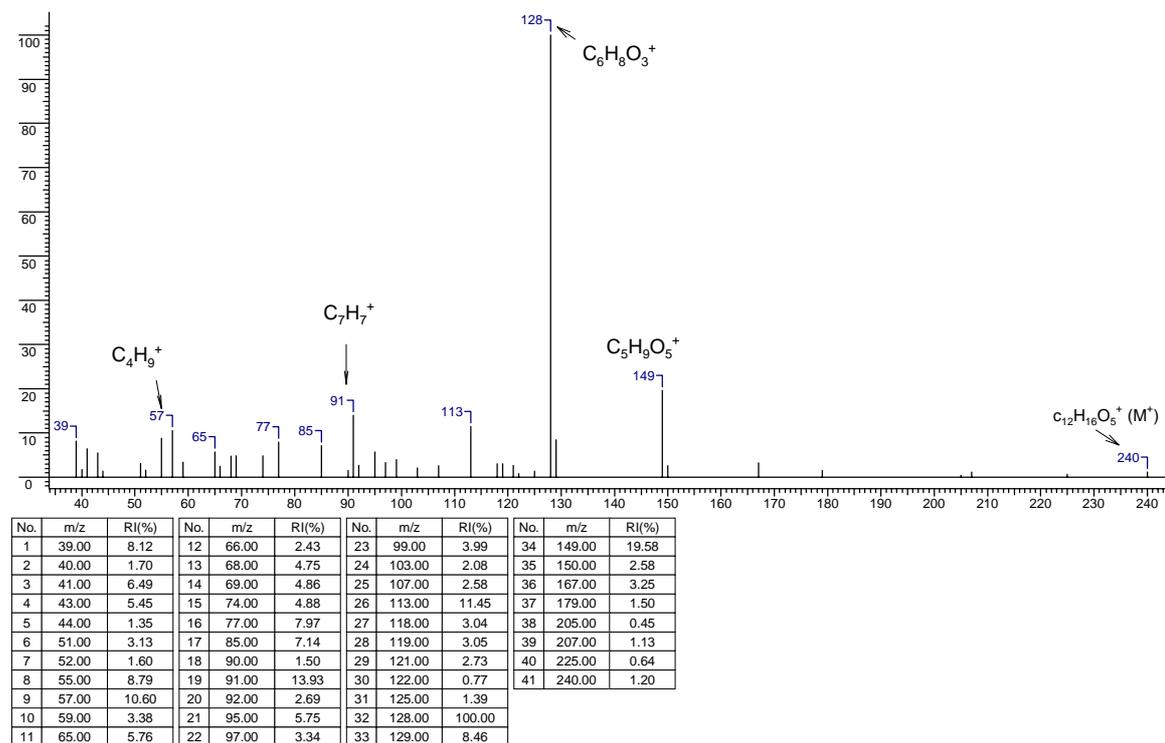
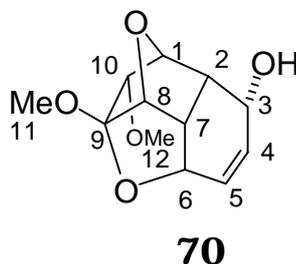


Figura 7: Espectro de massas do composto 61.

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



. Espectro de RMN ¹H

Comparando o espectro deste composto com o espectro do produto anterior (**61**), podemos observar que **70** não possui simetria como **61**. O sinal de H₁₀ aparece como um duplo-triplete em δ 3,58; este hidrogênio acopla com H₁ ($J = 5$ Hz) e ainda possui 2 acoplamentos a longa distância com H₂ e H₈, com $J \cong 1$ Hz. H₈ em δ 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). H₂ aparece acoplado com H₇ com $J = 10$ Hz, além do acoplamento a longa distância com H₁₀ ($J \cong 1$ Hz). H₇ aparentemente não acopla a longa distância e aparece na forma de um triplo, observando-se valores de $J_{7,6} = 5,7$ Hz e $J_{7,1} = 10$ Hz. O singlete em δ 3,38 (3 H) foi atribuído à metoxila 12 e outro singlete em δ 3,40 à metoxila 11 do grupo cetal. O hidrogênio da hidroxila aparece na forma de um dubleto em δ 3,42 com $J_{OH,3} = 10$ Hz). Os sinais de H₁ e H₃ aparecem sobrepostos, mesmo assim foi possível observar e medir as constantes de acoplamento de cada hidrogênio. O sinal de H₁ é um triplo, enquanto que H₃ se desdobra como duplo duplo-triplete. Os sinais dos hidrogênios olefínicos estão na região esperada. H₅ apresenta-se na forma de um duplo-dubleto em δ 5,88 e H₄ é um duplo duplo-dubleto em δ 5,94.

Seção de Espectros

Composto 70

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

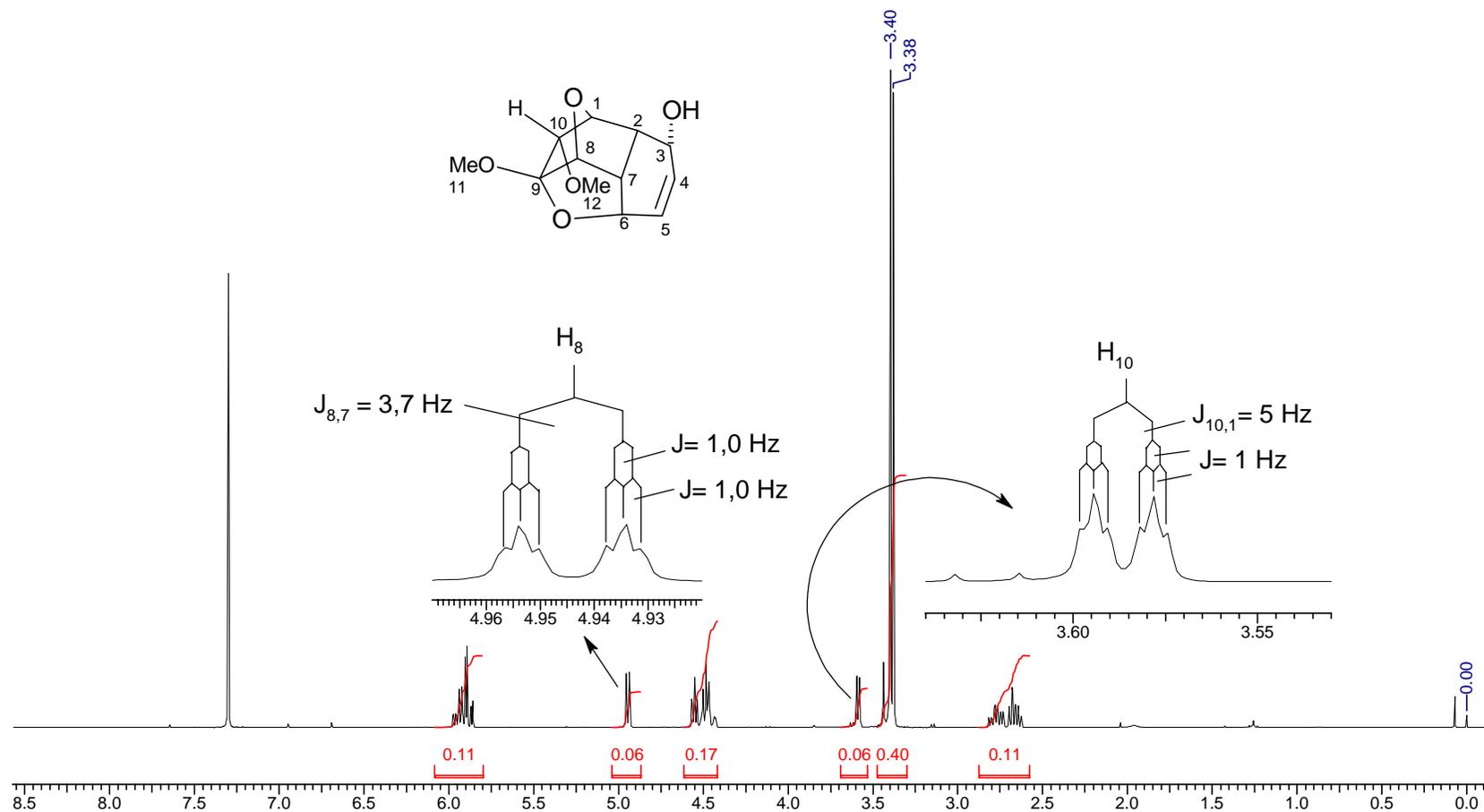


Figura 8: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 70.

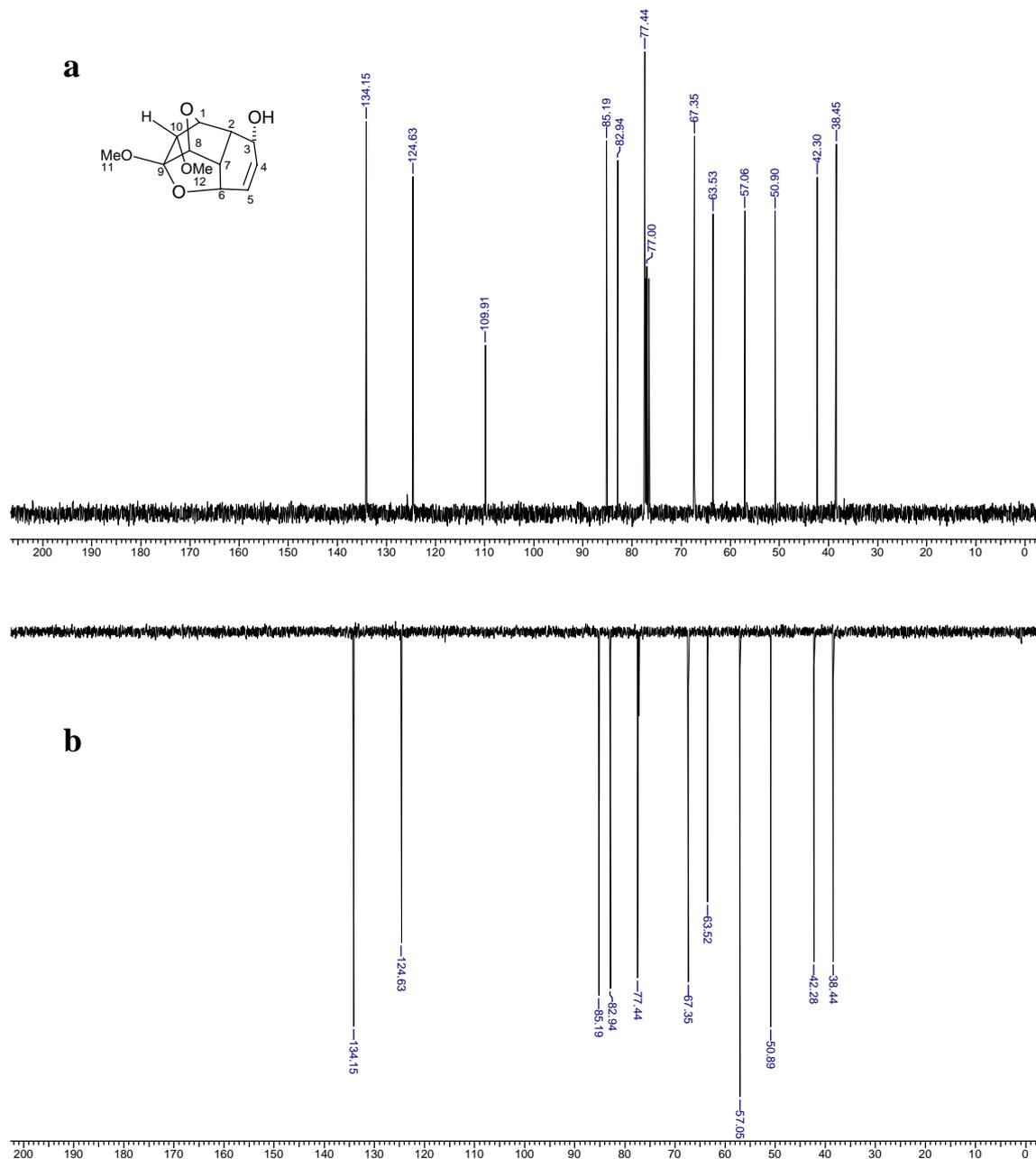
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 9: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **70**.
(a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

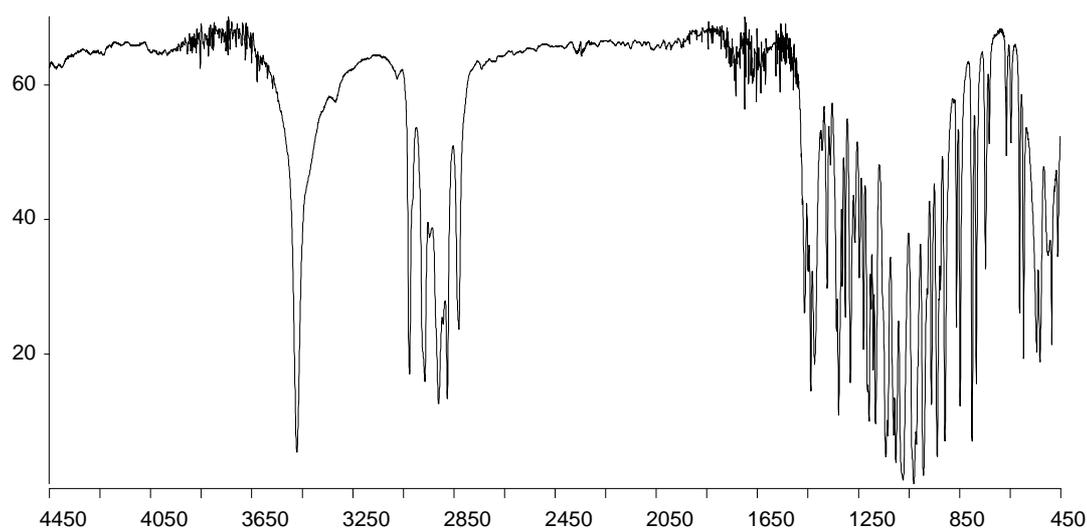
Figura 10: Espectro de IV do composto **70**.

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

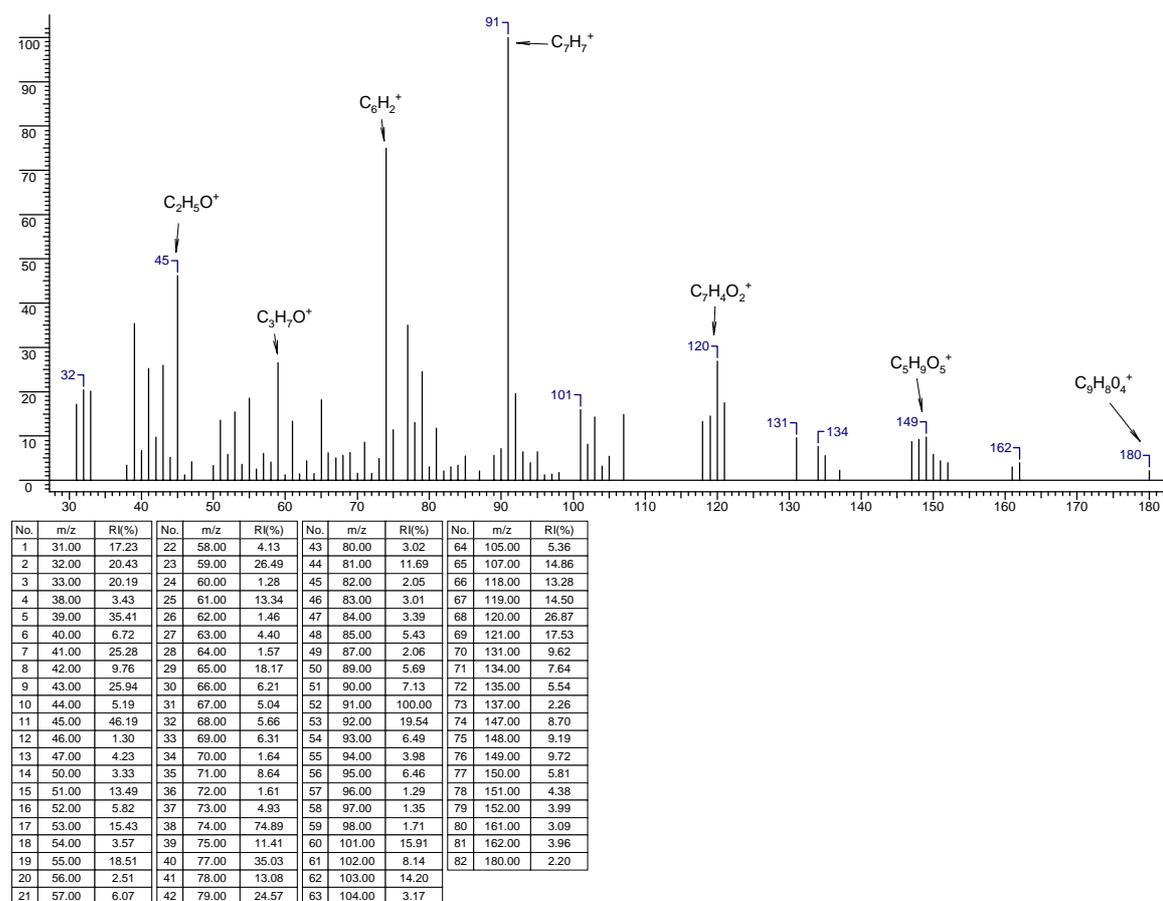
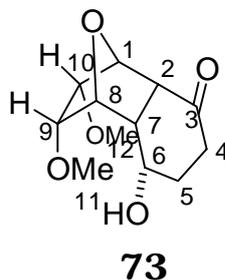


Figura 11: Espectro de massas do composto 70.

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



. Espectro de RMN ¹H

Apesar da complexidade estrutural deste composto, quando comparado com o material de partida (**61**), foi possível analisar detalhadamente o espectro de RMN ¹H 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**).

H₁ aparece em δ 5,18 na forma de um tripleto com $J = 5$ Hz, referentes aos acoplamentos com H₁₀ e H₂. Da mesma forma, os sinais de absorção de H₈ é um tripleto em δ 4,65 com $J = 5$ Hz, referentes aos acoplamentos com H₉ e H₇. H₂, um duplo-dublete (δ 2,88), absorve em campo mais alto que H₇ (δ 3,07). Os sinais de H₇ aparecem como um duplo duplo-dublete. H₆ absorve em δ 4,22 (duplo duplo-triplete), na mesma região observada para os hidrogênios carbinólicos dos álcoois apresentados anteriormente. O singlete em δ 3,48 atribuímos aos hidrogênios da metoxila 11, sendo que o sinal em δ 3,17 foi atribuído aos hidrogênios da

metoxila 12. O duplo-dublete em δ 3,80 foi atribuído a H₉ e o outro em δ 3,13 foi atribuído a H₁₀.

Seção de Espectros

Composto 73

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

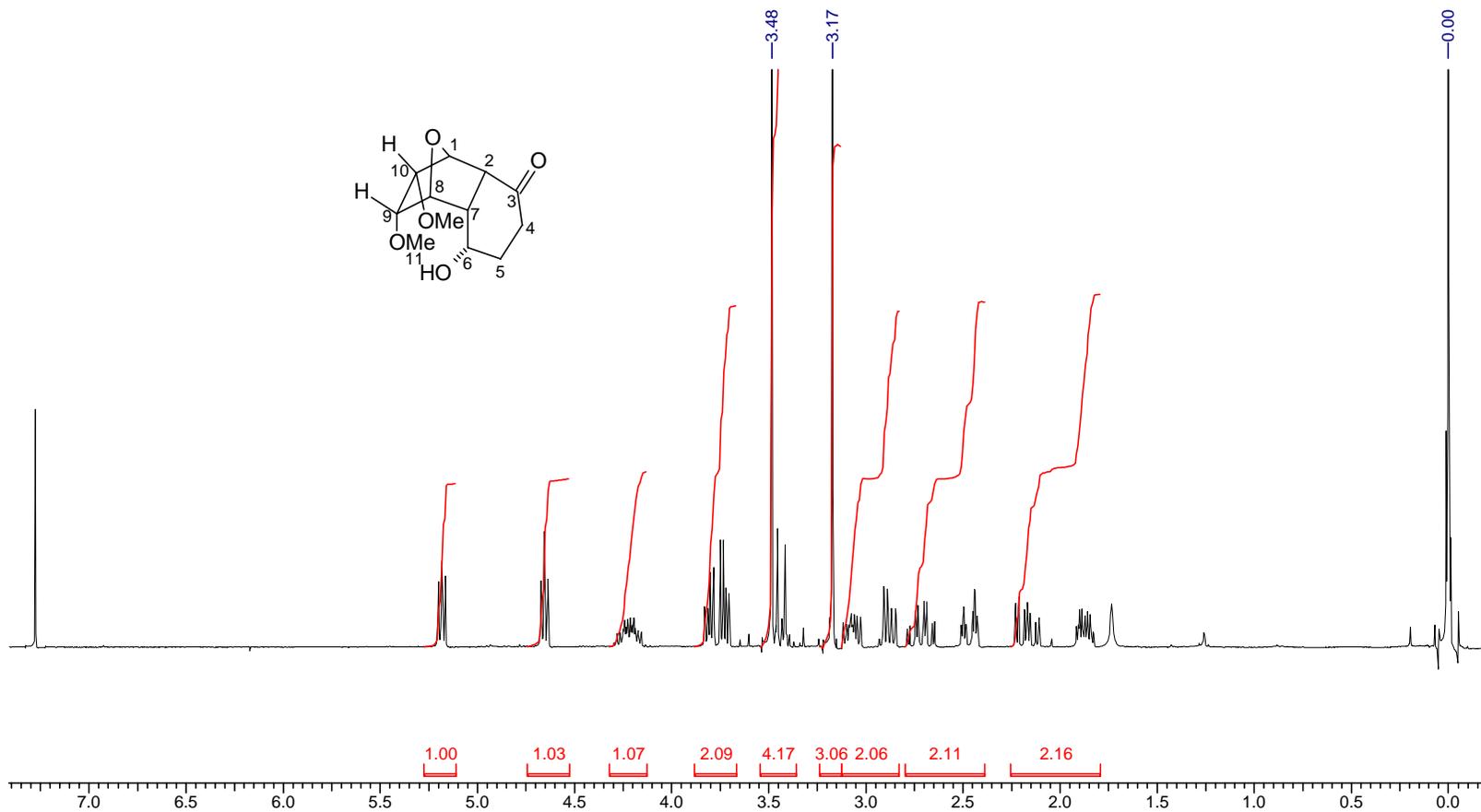


Figura 12: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 73.

Seção de Espectros

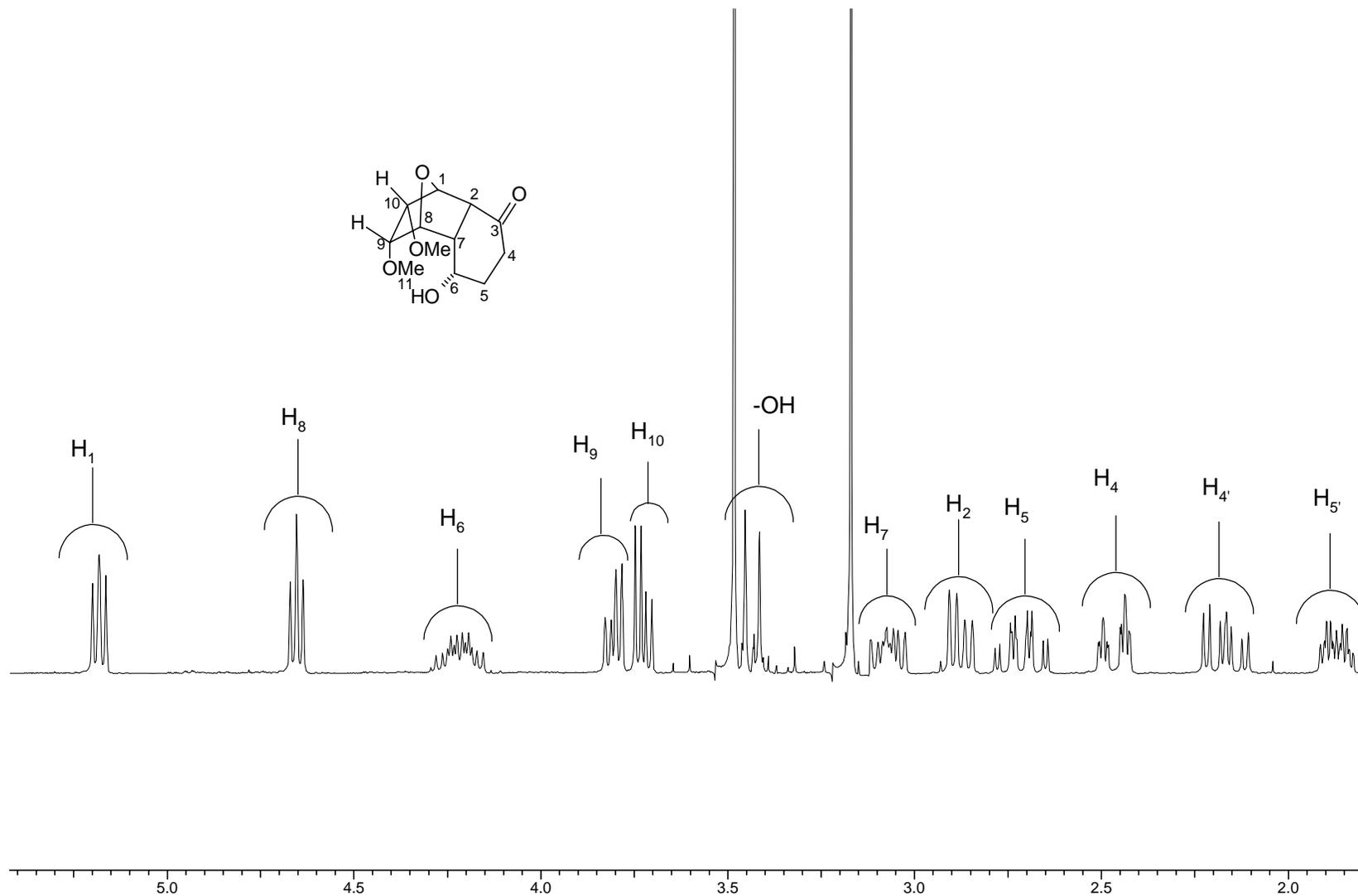


Figura 13: Expansão do Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **73**.

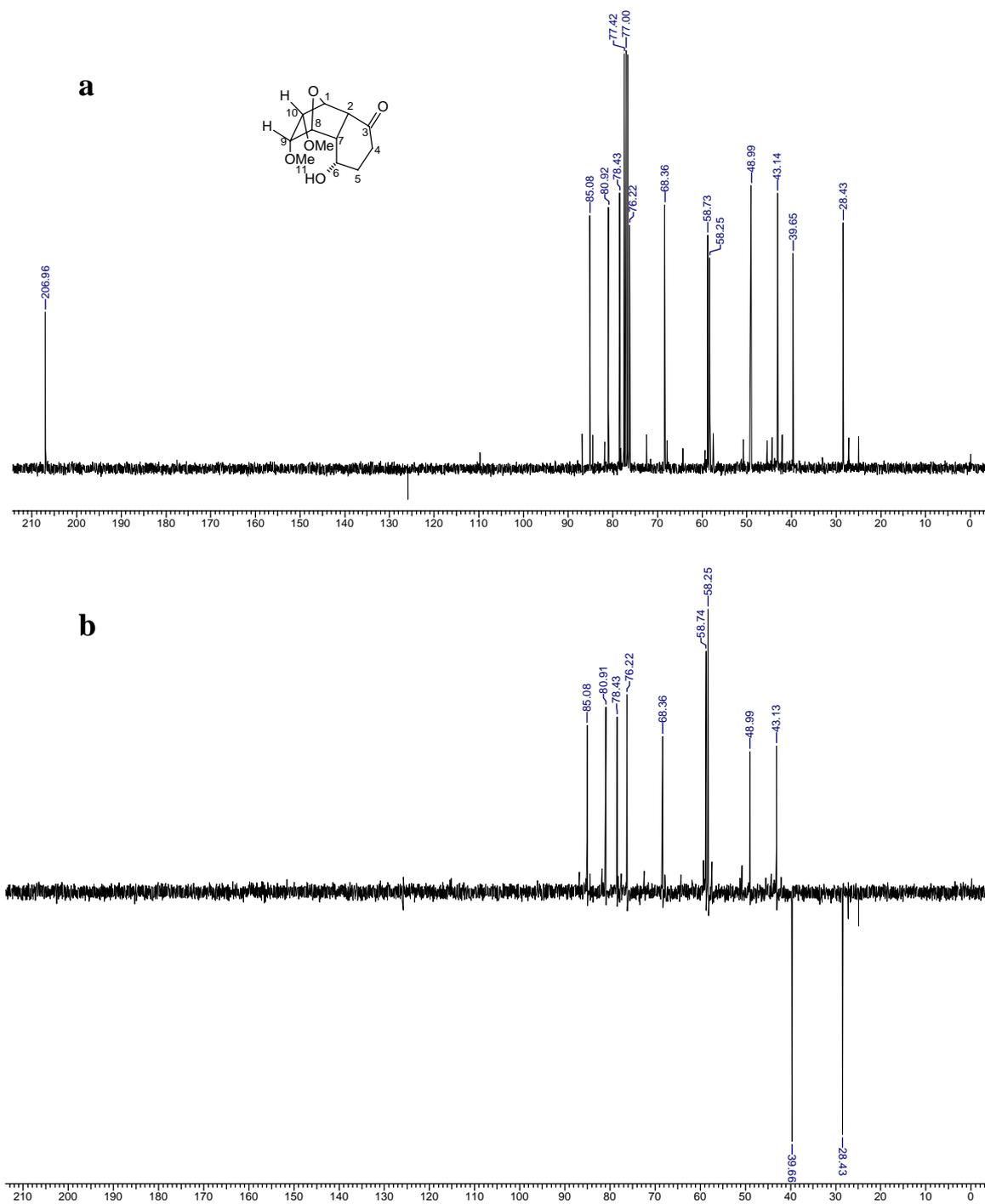
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 14: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **73**.
(a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
1	5,18 (t, 1H, J= 5,0)	76,22*
2	2,88 (dd, 1H, J ₁ = 12,0; J ₂ = 5,0)	48,99
3	-	206,96
4 (H- β)	2,47 (ddt, 1H, J ₁ =J ₂ = 3,5; J ₃ = 17,5; J ₄ \cong 1,0)	39,65
4' (H- α)	2,18 (ddd, 1H, J ₁ =17,5; J ₂ =13,0; J ₃ =5,0)	39,65
5 (H- β)	2,72 (ddt, 1H, J ₁ =J ₂ =13,0; J ₃ =12,0; J ₄ =3,5)	28,43
5' (H- α)	1,88 (ddt, 1H, J ₁ =J ₂ =5,0; J ₃ =13,0; J ₄ = 3,5)	28,43
6	4,22 (ddt, 1H, J ₁ =J ₂ = 12,0; J ₃ = 9,5; J ₄ = 5,0)	68,36
7	3,07 (ddd, 1H, J ₁ = 12,0; J ₂ = 9,5; J ₃ = 5,0)	43,14
8	4,65 (t, 1H, J= 5,0)	78,43*
9	3,80* (dd, 1H, J ₁ = 8,5; J ₂ = 5,0)	85,08
10	3,73* (dd, 1H, J ₁ = 8,5; J ₂ = 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)	-

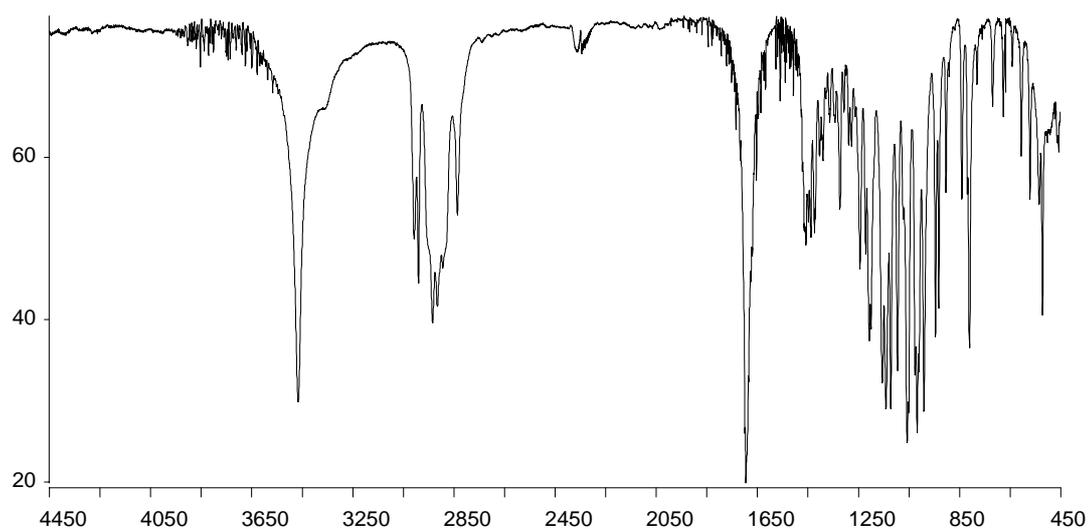
. Espectro de Infravermelho

Figura 15: Espectro de IV do composto 73.

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

ν_{\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

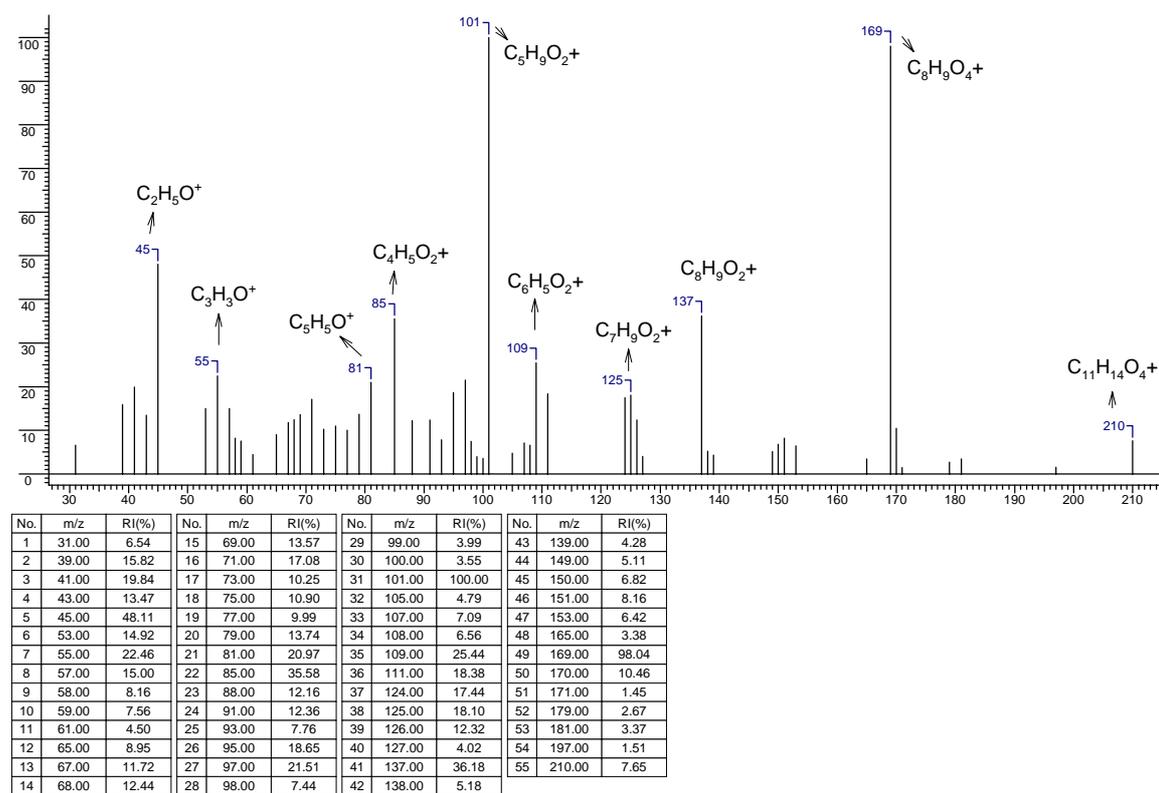
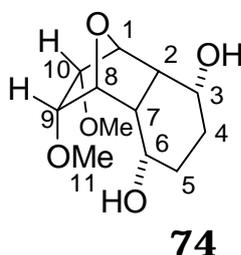


Figura 16: Espectro de massas do composto 73.

rel-(1S,3S,7S,9S,2R,6R,8R,10R)-9,10-Dimetóxi-11-oxatriciclo
[6.2.1.0^{2,7}]undecano-3,6-diol (**74**).



. Espectro de RMN ¹H

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

Os espectros de **74** (RMN ¹H e ¹³C) 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. H₁₀/H₉ em δ 3,92 aparecem como um duplo-dubleto, resultado do acoplamento com H₁/H₈ ($J = 3,5$ Hz) a longa distância com H₂/H₇ ($J = 2,0$ Hz) (veja expansão no espectro da figura **17**). H₁/H₈ absorvem em δ 4,67 como um duplo duplo-dubleto, mostrando também um acoplamento a longa distância com H₃/H₆ ($J = 2,0$ Hz). O multipletto em δ 4,14 foi atribuído aos hidrogênios carbinólicos H₃/H₆ e os multipletos em δ 2,00 e δ 1,60 aos hidrogênios metilênicos (-CH₂). H₂/H₇ 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 H₁₀/H₉ ($J = 2,0$ 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

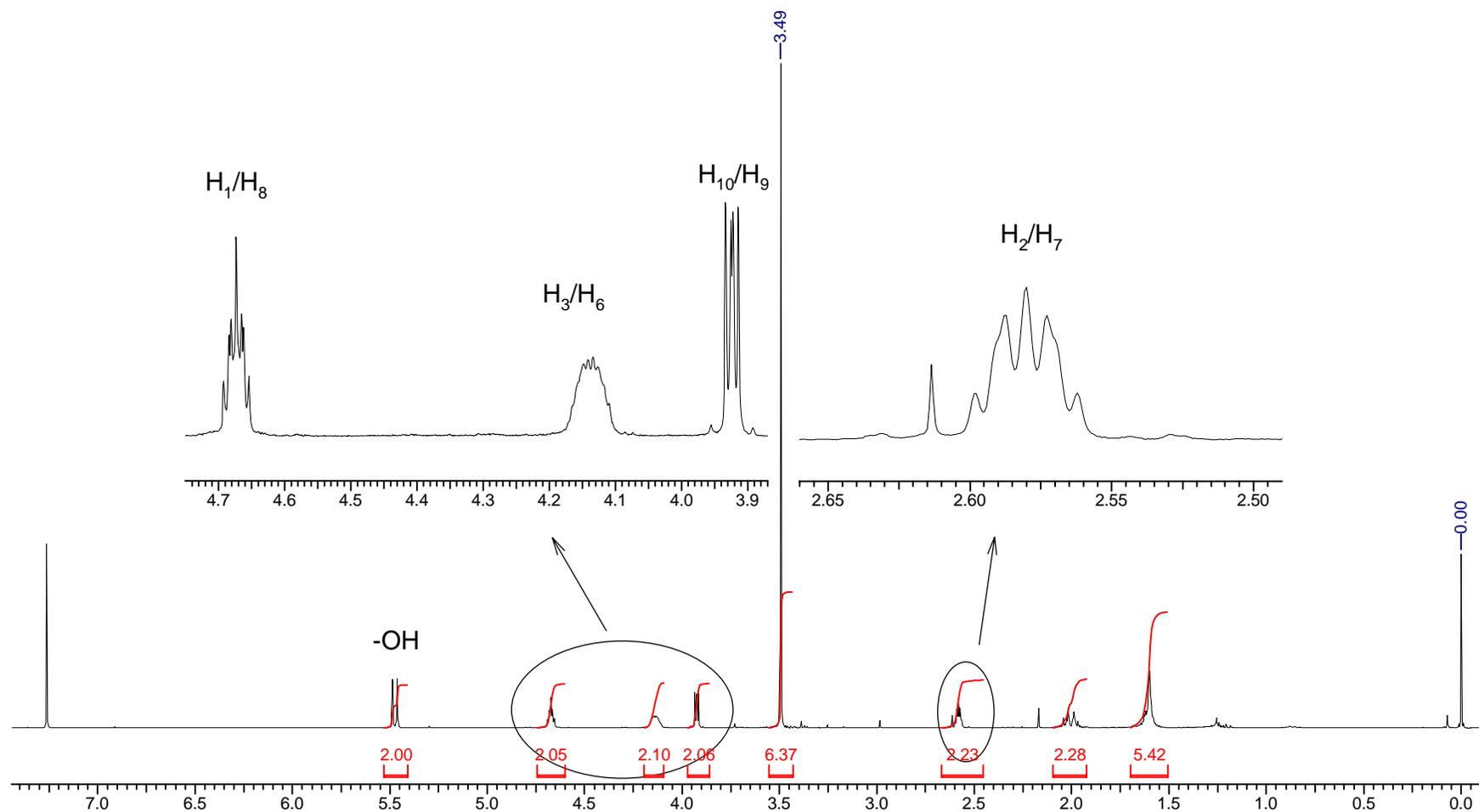


Figura 17: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 74.

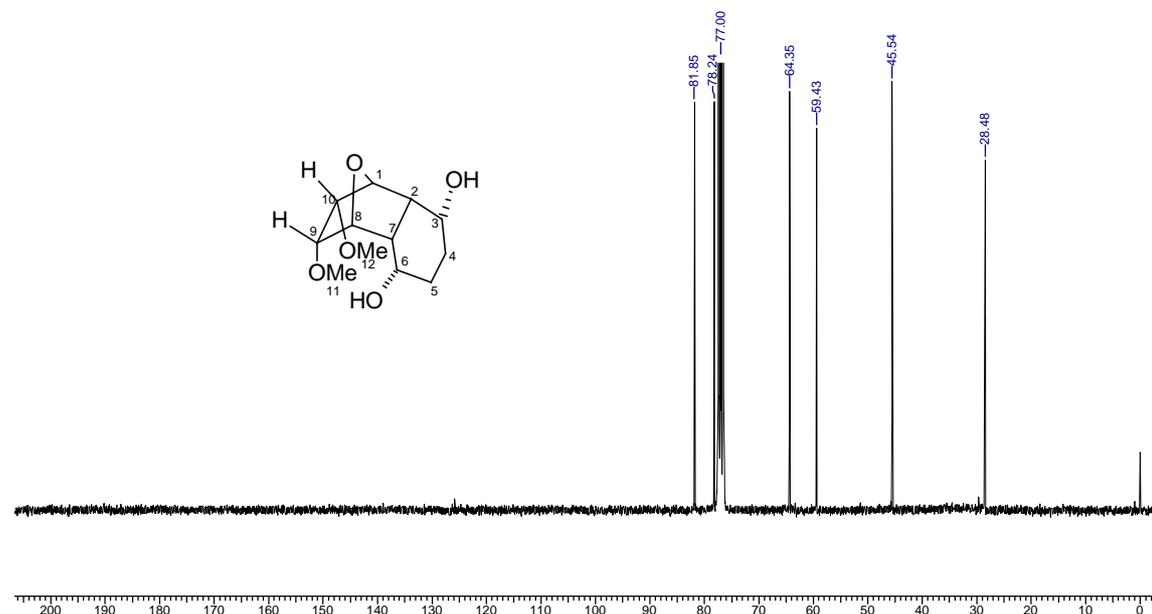
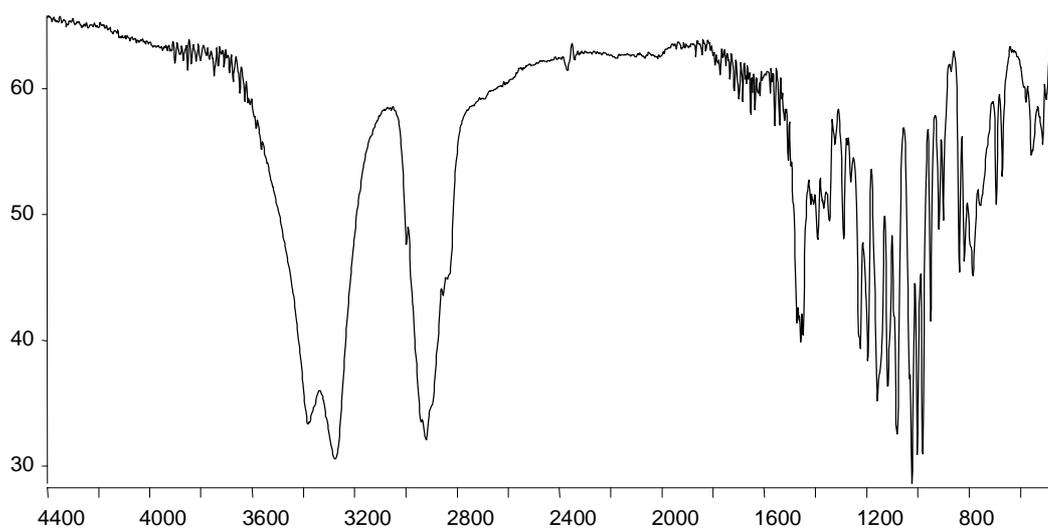
. Espectro de RMN ^{13}C 

Figura 18: Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **74**.

Tabela 9: Atribuição dos deslocamentos químicos aos hidrogênios (H) e carbonos (C) do composto **74**.

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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- β)	2,0 (m, 2H)	28,50
4'/5' (H- α)	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**.

ν_{\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

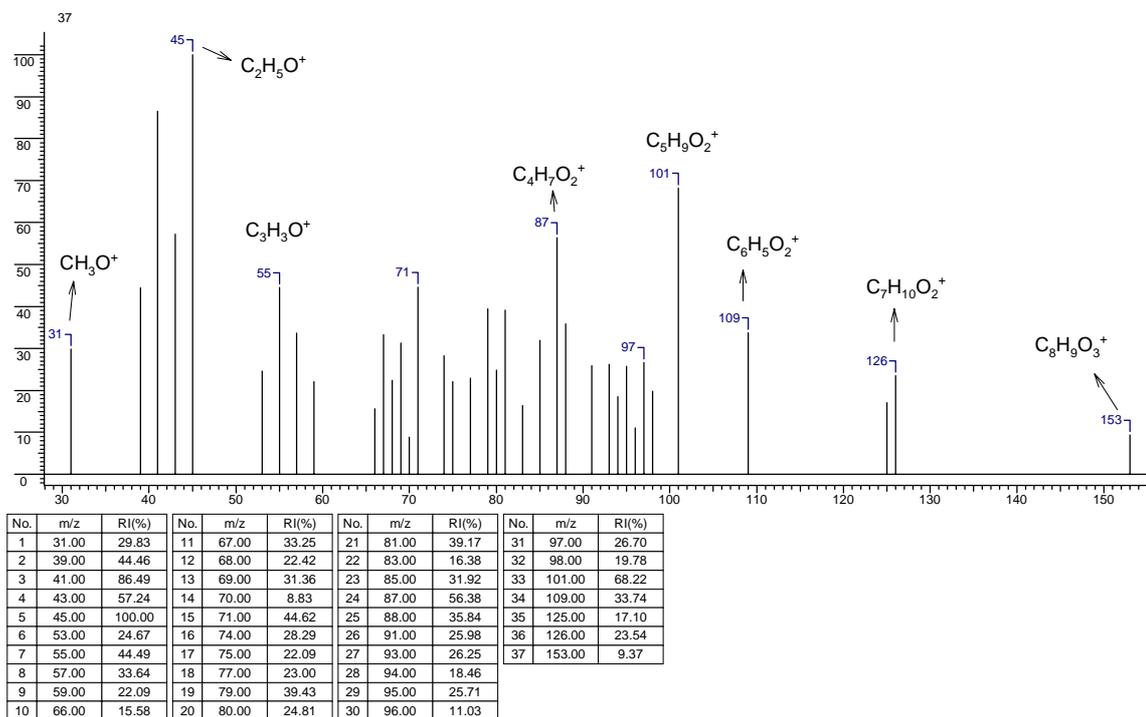
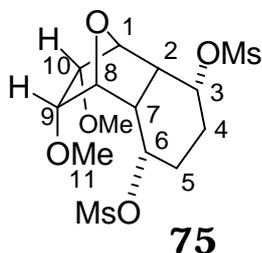


Figura 20: Espectro de massas do composto 74.

rel-(1S,3S,7S,9S,2R,6R,8R,10R)-9,10-Dimetóxi-11-oxatri -
ciclo[6.2.1.0^{2,7}]undecano-3,6-dimesilóxi (**64**).



. Espectro de RMN ¹H

O espectro de RMN ¹H do composto **75** mostra o singlete referente aos hidrogênios metílicos dos grupos mesilatos, em δ 3,01.

O singlete em δ 3,48 é referente aos hidrogênios das metoxilas 11 e 12. Os sinais dos hidrogênios metilênicos (CH₂) aparecem como multipletos em δ 2,05 e δ 2,81. O sinal de H₃/H₆ deslocou cerca de 1 ppm para campo baixo em relação ao material de partida **74**.

A expansão no espectro mostra os multipletos referentes a H₃/H₆, H₁/H₈ e H₉/H₁₀. O multiplete em δ 3,14 foi atribuído a H₂/H₇.

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

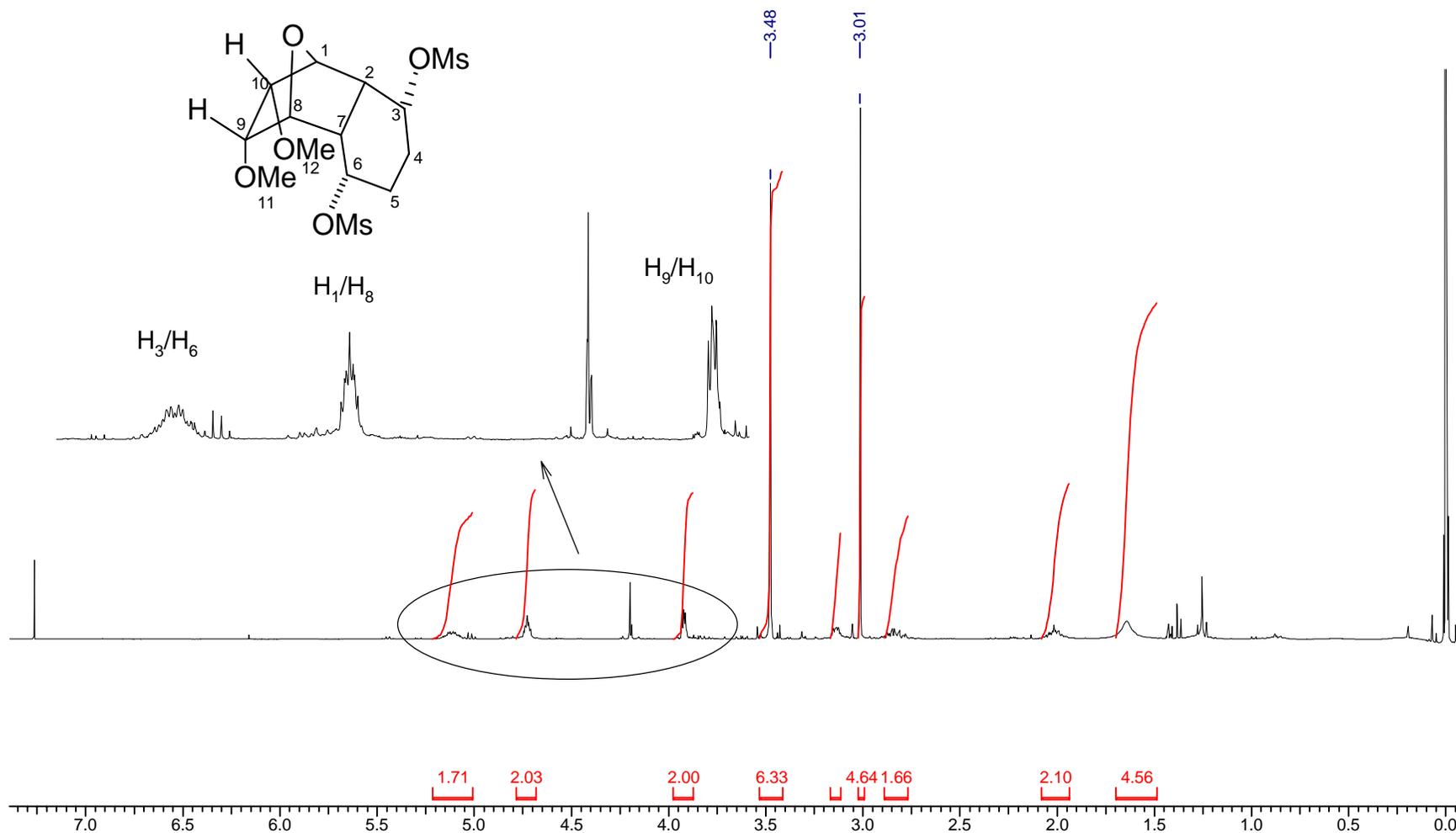
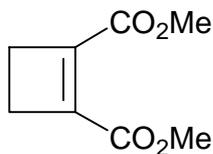
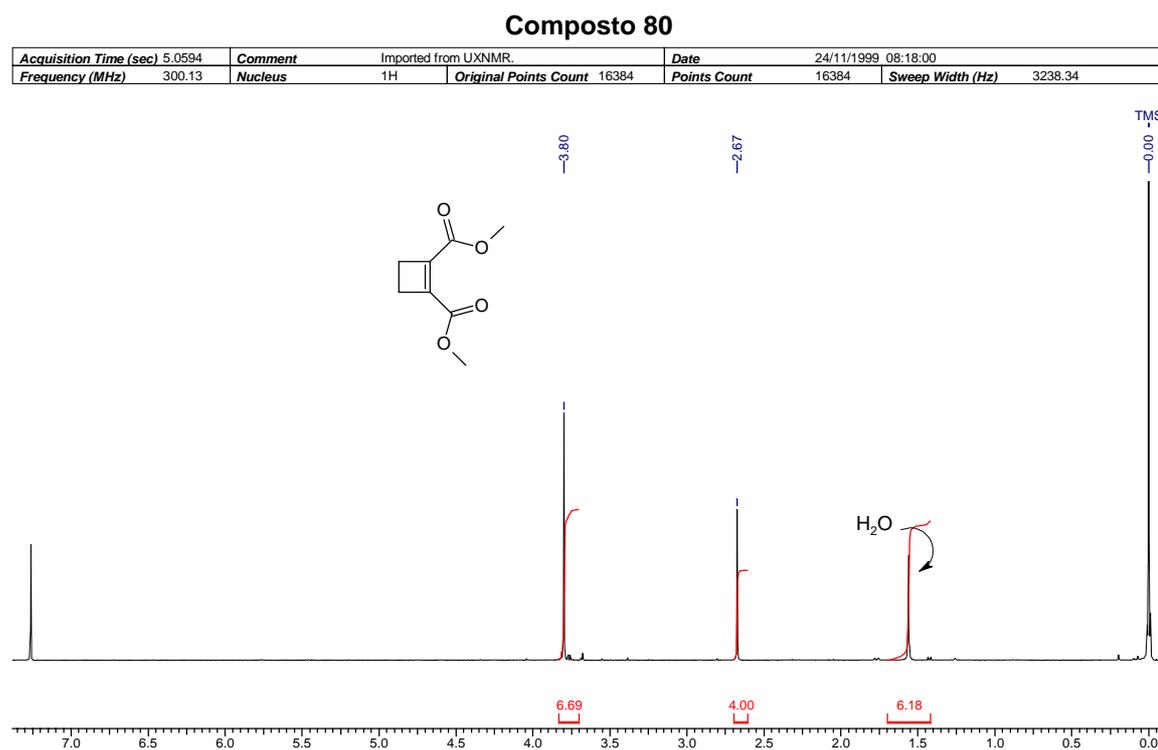


Figura 21: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 75.

Ciclobut-1-eno-1,2-dicarboxilato de dimetila (**80**).**80**. Espectro de RMN ^1H .

Os hidrogênios metilênicos (CH_2), que são equivalentes, aparecem na forma de um singlete em δ 2,67. O outro singlete, em δ 3,80 é referente aos hidrogênios das metoxilas do diéster.

Figura 22: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **80**.

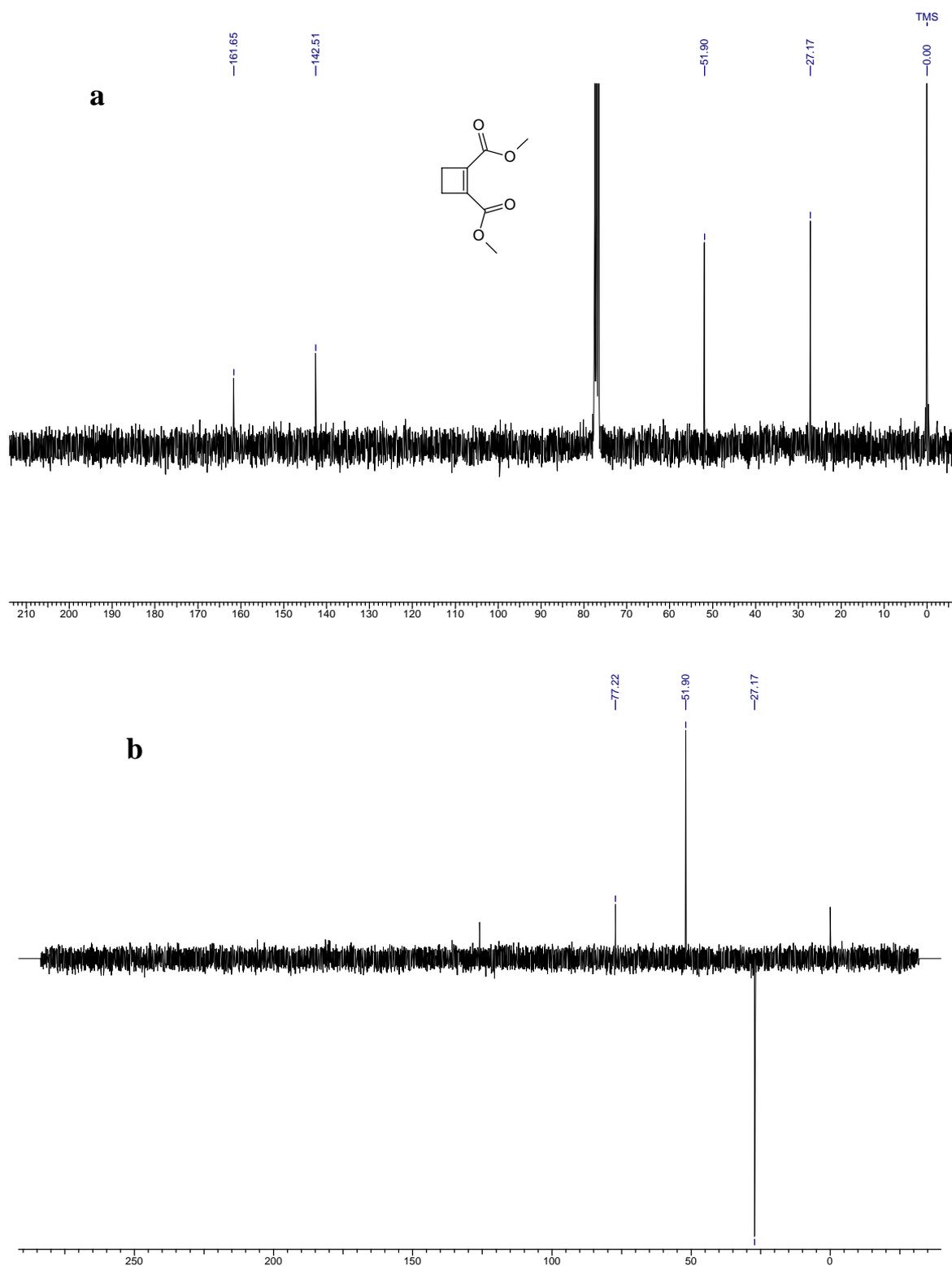
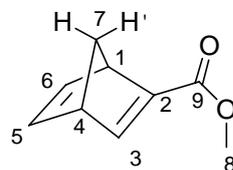
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 23: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **80**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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



87

. Espectro de RMN ^1H

Analisando o espectro de RMN ^1H do derivado de norbornadieno **87**, podemos observar com clareza todos os sinais dos hidrogênios. O dubleto em δ 7,66 ($J = 3,2$ Hz) é referente à absorção de H_3 (H olefínico β -carbonílico). Os outros hidrogênios olefínicos absorvem na região esperada para este tipo de composto (um derivado de norbornadieno). O duplo-dubleto em δ 6,71 foi atribuído para H_5 e outro em δ 6,89 foi atribuído para H_6 , que está mais próximo à carbonila do éster. H_8 ($-\text{OCH}_3$) aparece, como esperado, na forma de um singlete em δ 3,71. H_4 em δ 3,70 está sobreposto com H_8 . H_1 é um multiplete em δ 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

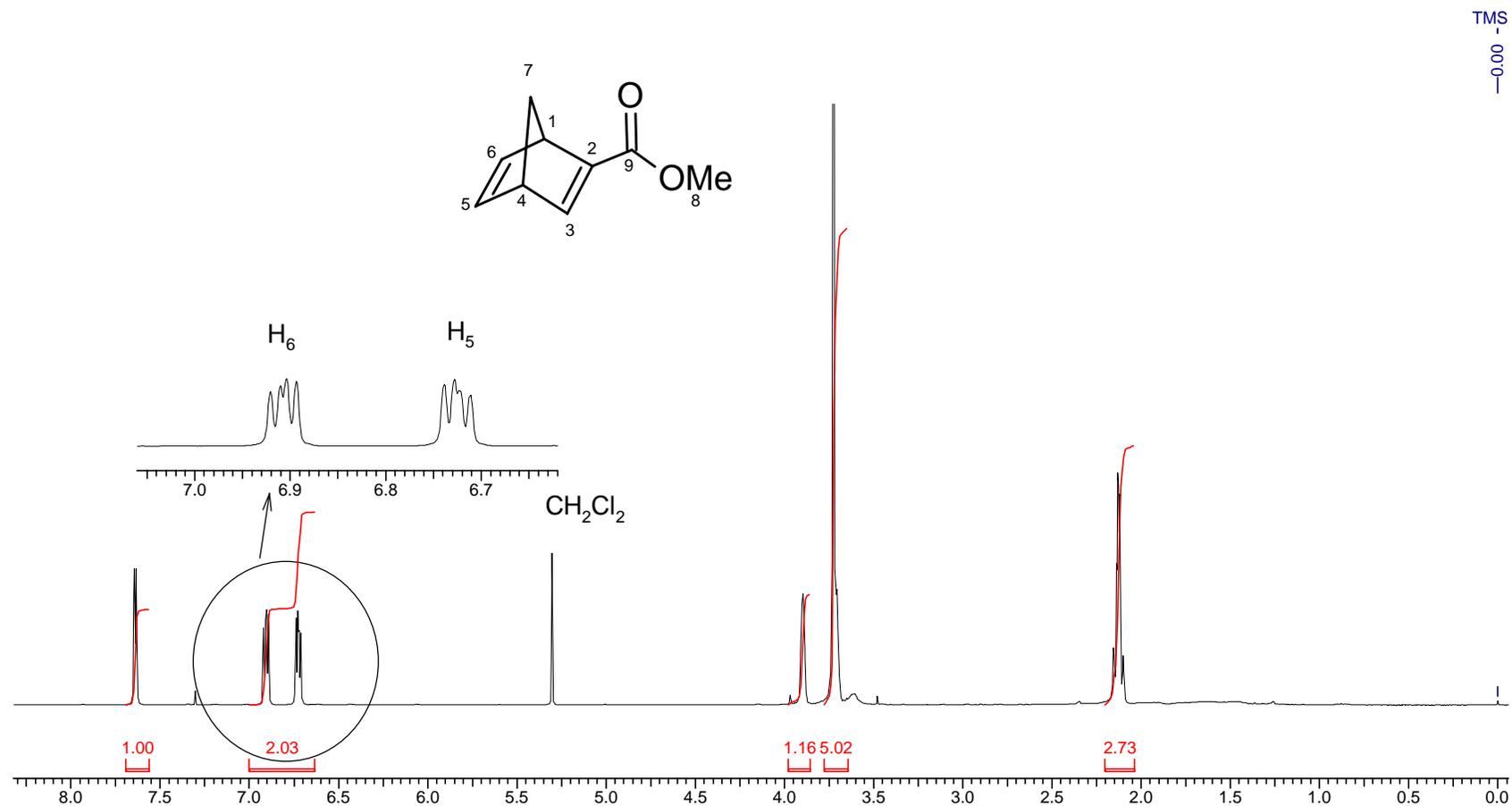


Figura 24: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 87.

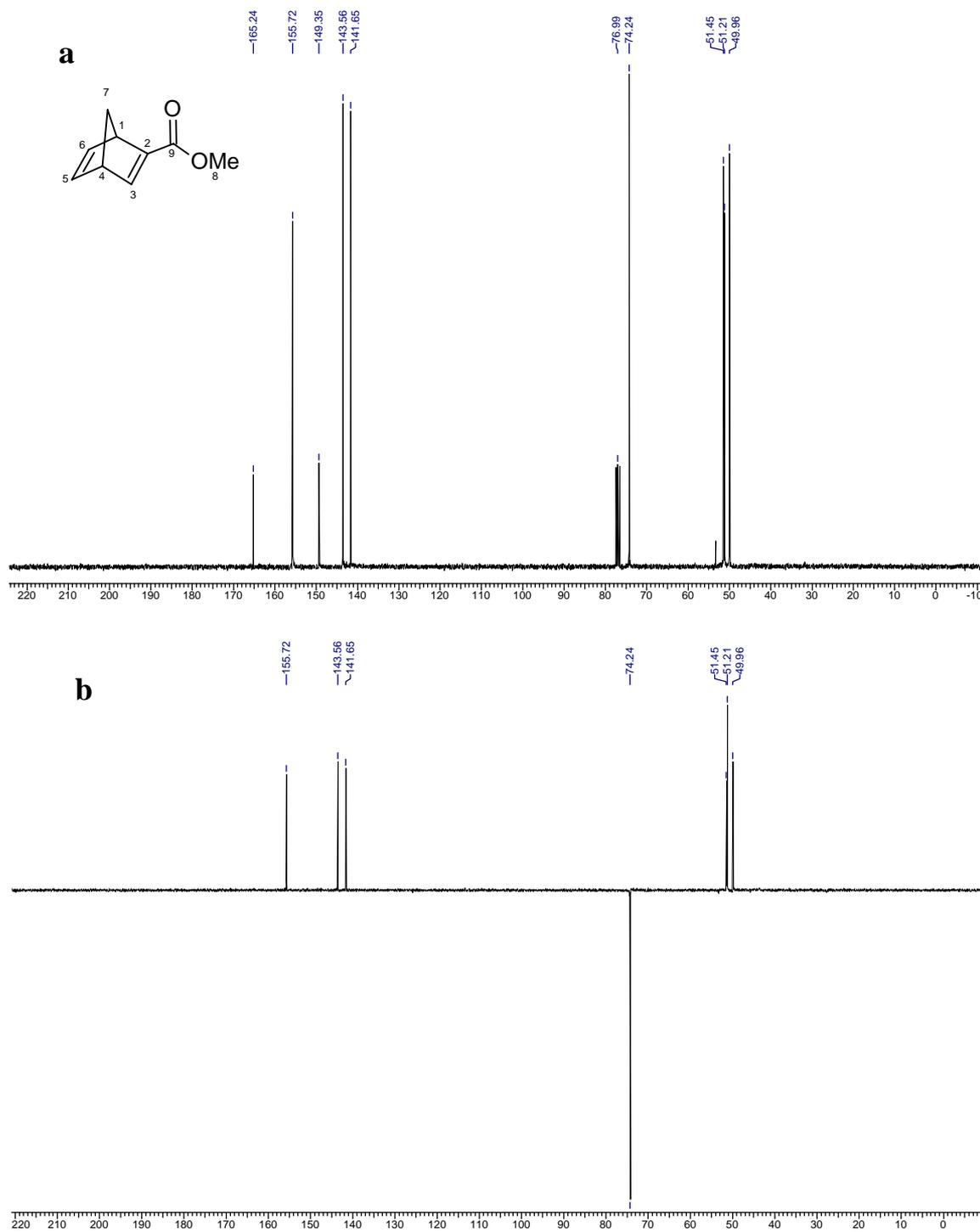
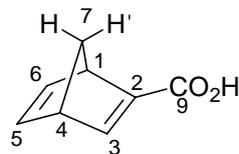
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 25: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **87**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH₃); \downarrow (CH₂).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 5,8; J ₂ = 3,2)	141,65**
6	6,89 (dd, 1H, J ₁ = 5,0; J ₂ = 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*-(1S,4R)-biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-2-carboxílico (100).



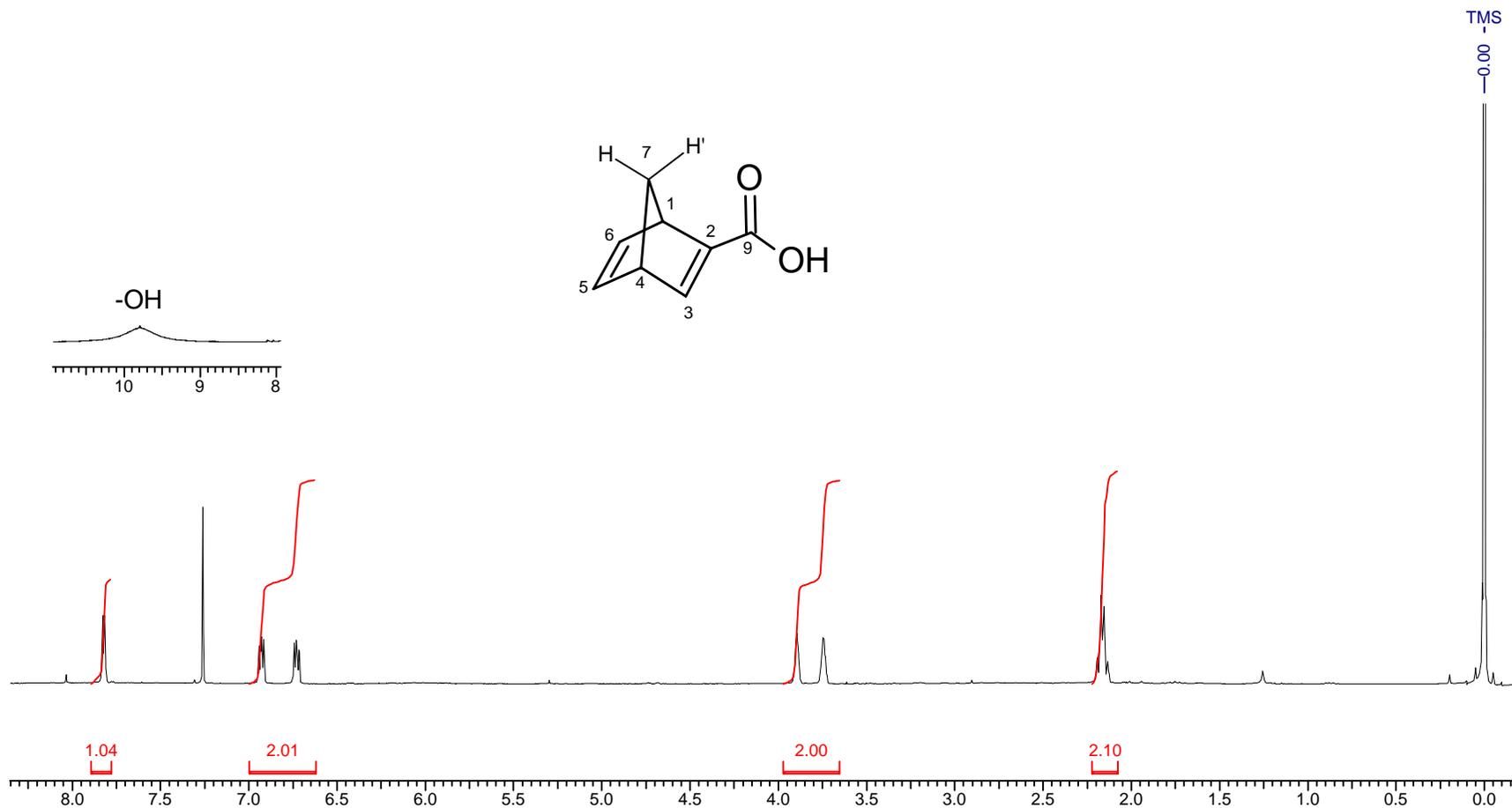
. Espectro de RMN ¹H

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**. H₃ do ácido absorve em campo mais baixo (δ 7,82) que o mesmo hidrogênio presente no material de partida (δ 7,66).

Seção de Espectros

Composto 100

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

Figura 26: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 100.

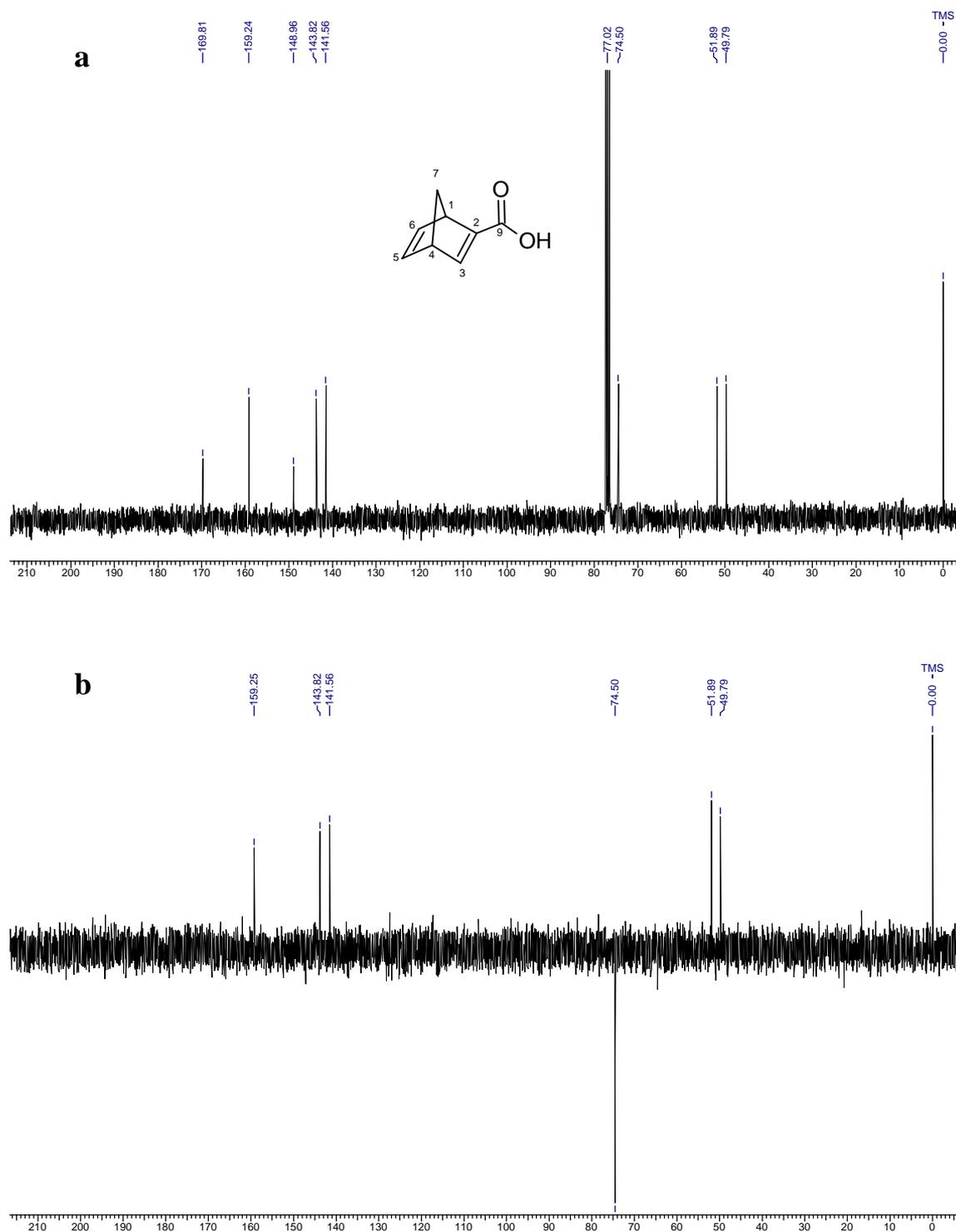
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 27: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **100**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 4,7; J ₂ = 3,3)	141,56
6	6,92 (dd, 1H, J ₁ = 4,7; J ₂ = 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

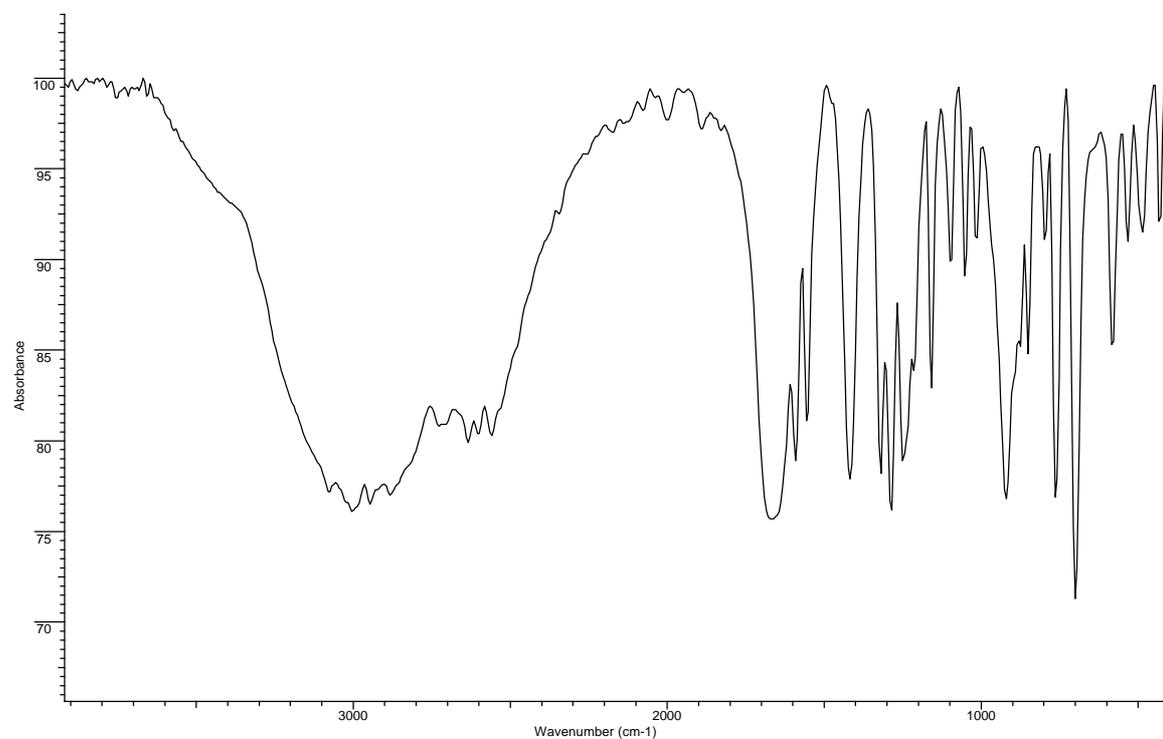
Figura 28: Espectro de IV do composto **100**.

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

ν_{\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

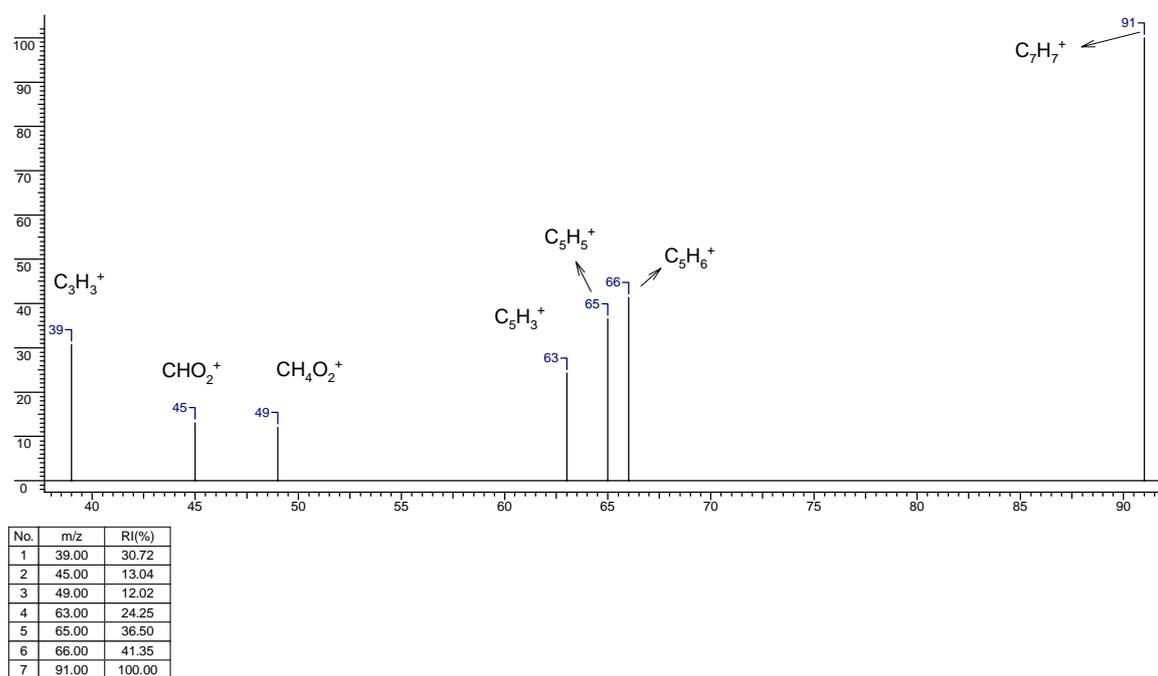
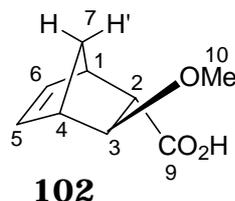


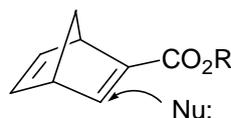
Figura 29: Espectro de massas do composto **100**.

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



. Espectro de RMN ^1H

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



Os dados de RMN ^1H suportam a estereoquímica apresentada. H_2 apresenta-se como um duplo-dublete em δ 2,63. O acoplamento de H_2 com H_1 com $J = 3,5$ Hz e também um $J = 2,0$ Hz com H_3 , define a sua estereoquímica. H_3 , por sua vez, não apresenta acoplamento com H_4 ($\theta \cong 80^\circ$), mas apresenta um acoplamento a longa distância com 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

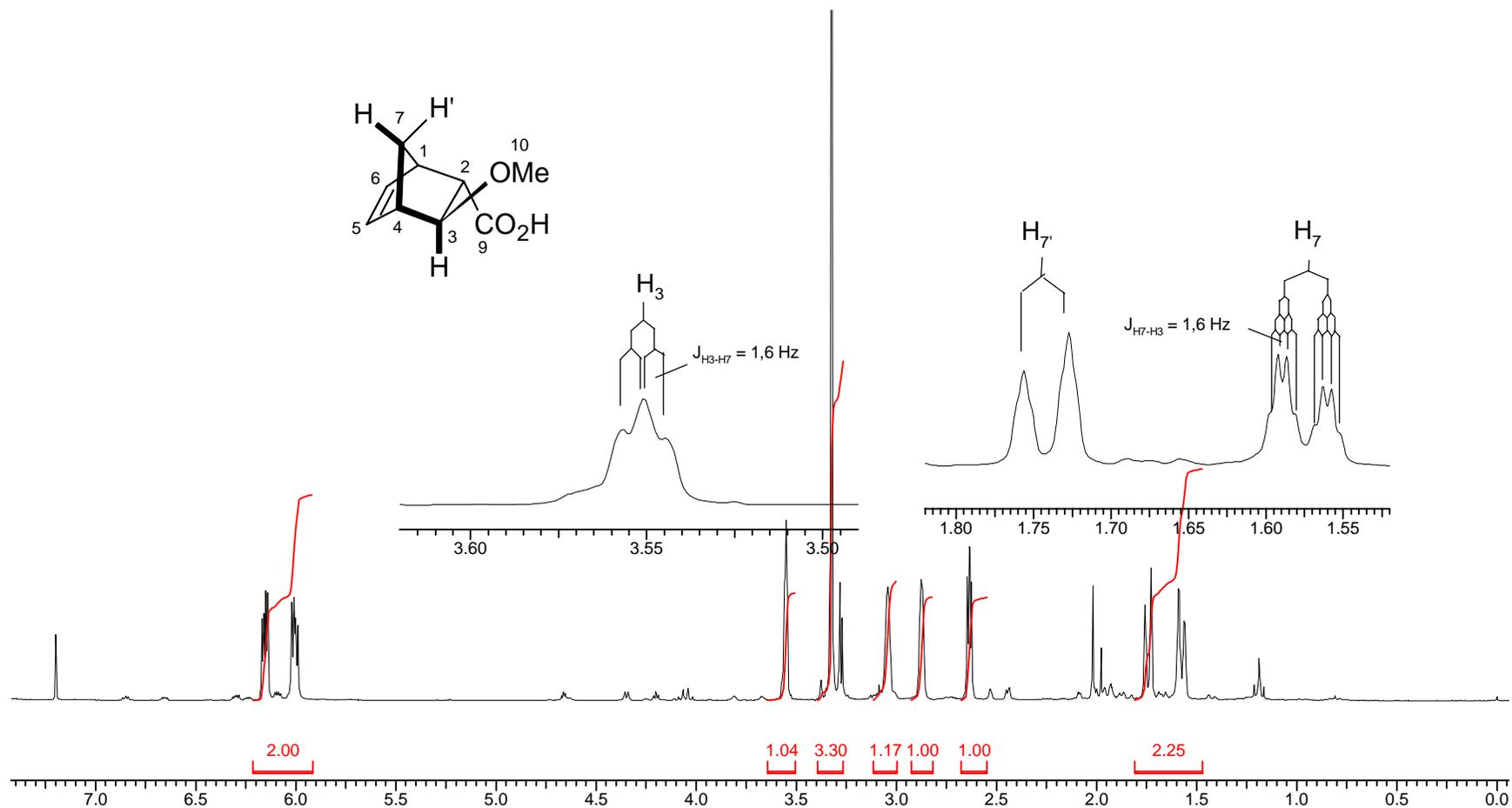


Figura 30: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 102.

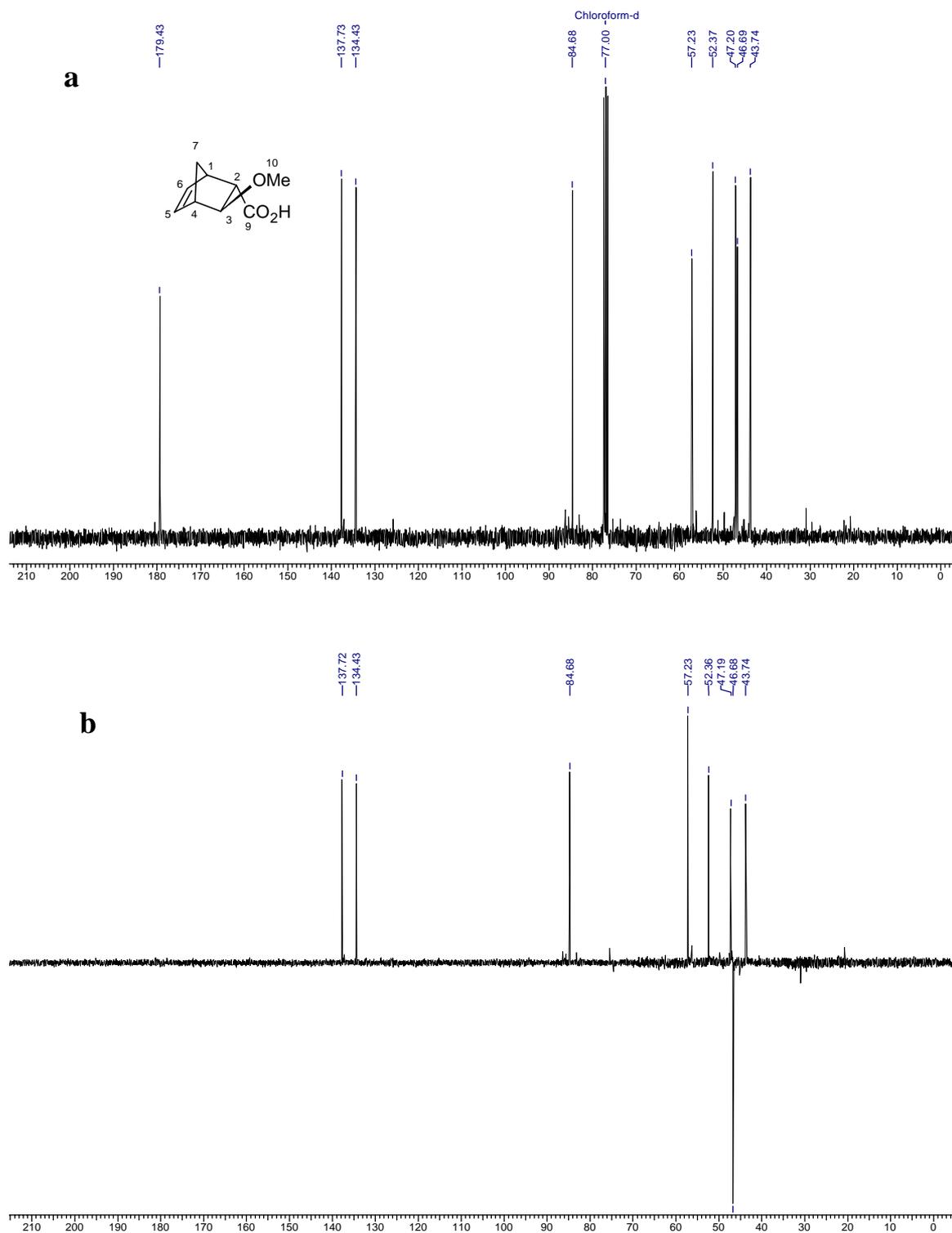
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 31: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **102**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

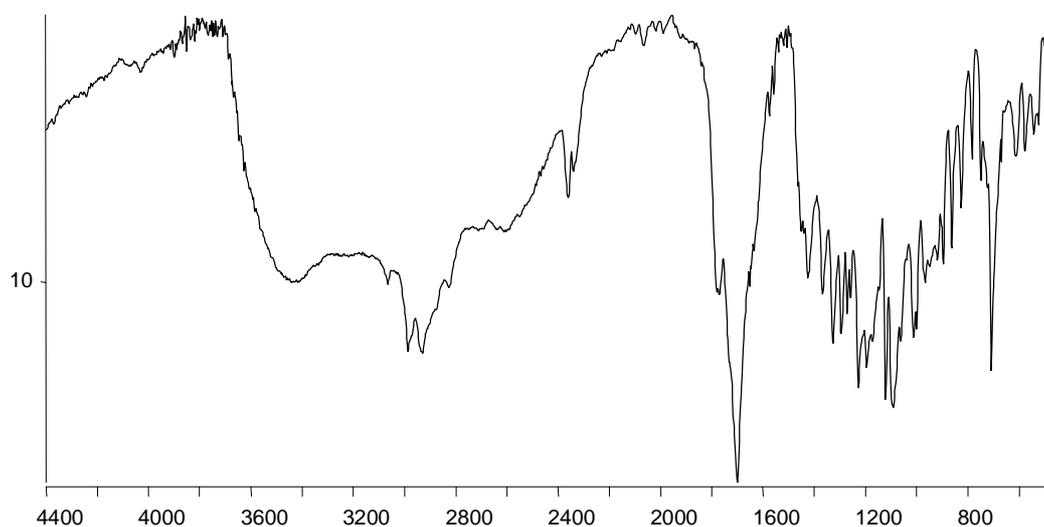
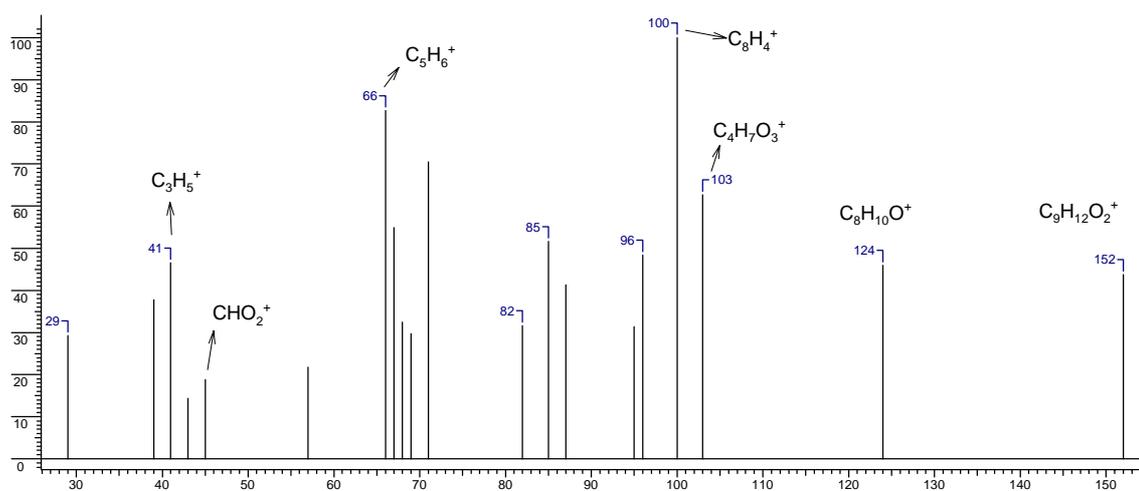
Figura 32: Espectro de IV do composto **102**.

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

ν_{\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

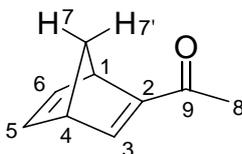
. Espectro de Massas



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 ¹H

O espectro da figura **34** mostra os sinais que caracterizam a metilcetona **101**. A hidrogênios metílicos (metila 8) aparecem como um singlete característico em δ 2,25. Comparando os deslocamentos químicos dos hidrogênios deste composto com os do material de partida (ácido **100**), podemos observar que H₃ 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, H₅ e H₆ apresentaram, cada um, um acoplamento alílico com os hidrogênios da cabeça-de-ponte (H₁ e H₄).

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	¹ H	Original Points Count	16384
				Points Count	16384
				Sweep Width (Hz)	2853.88

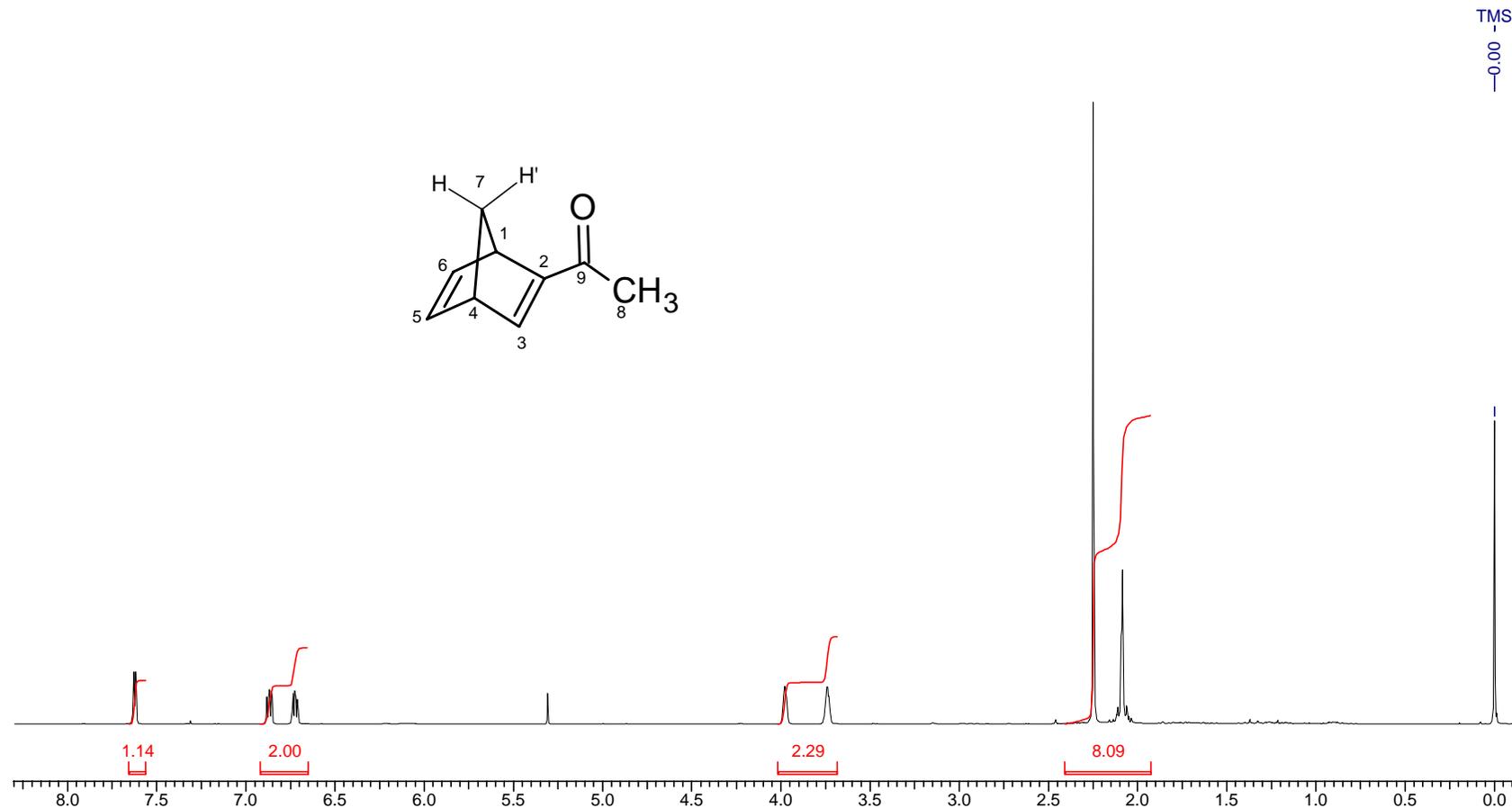


Figura 34: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 101.

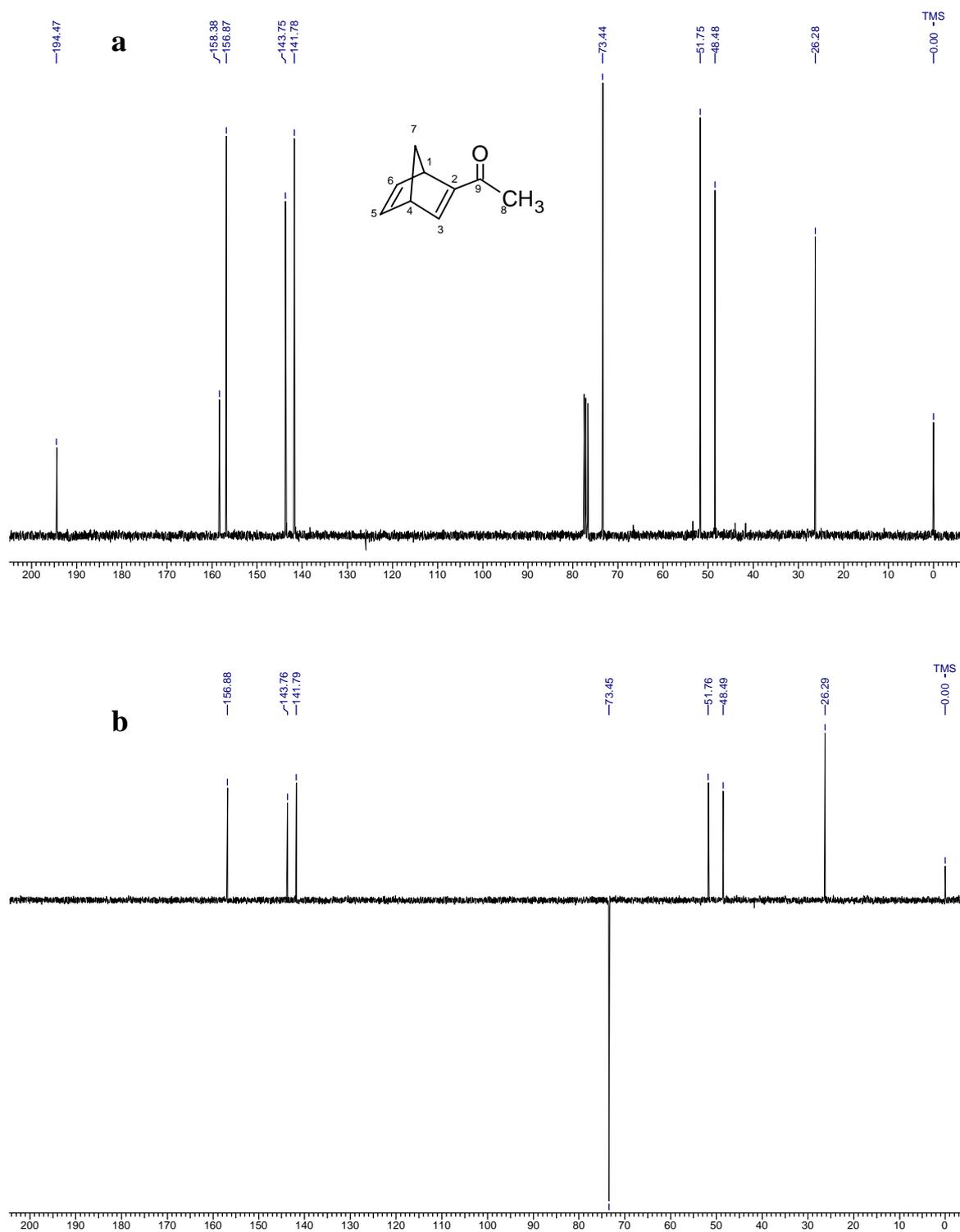
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 35: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **101**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 5,0; J ₂ = 3,1; J ₃ ≅ 1,0)	141,78*
6	6,87 (ddd, 1H, J ₁ = 5,0; J ₂ = 3,1; J ₃ ≅ 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

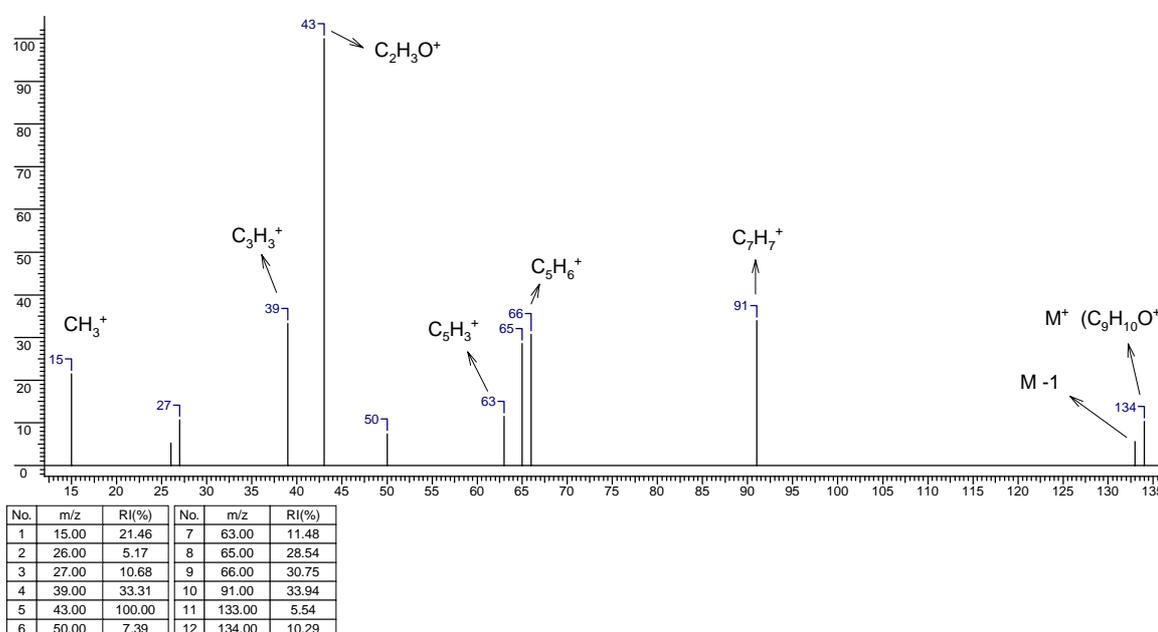
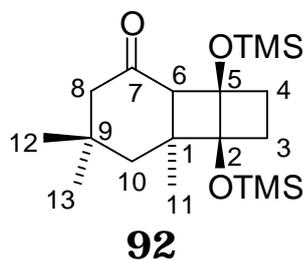


Figura 36: Espectro de massas do composto 101.

***rel*-(1S,5S,2R)-2,5-bis(1,1-dimetil-1-silaetoxi)-1,9,9-trimetiltrico-
clo[4.4.0.0^{2,5}]decano-7-ona (**92**).**



. Espectro de RMN ¹H

A estereoquímica do composto **92** foi deduzida levando em consideração os dados da literatura^{60b} 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 (¹H e ¹³C) são totalmente consistentes para a estrutura apresentada. Dois singletos em δ 0,05 e δ 0,1, integrando para 18 hidrogênios, caracterizam a presença dos hidrogênios metílicos pertencentes aos grupos -OTMS (Si(CH₃)₃). O singlete em δ 1,09 foi atribuída para os hidrogênios da metila da fusão dos anéis. Os singletos em δ 0,97 e δ 0,82 foram atribuídas aos hidrogênios das metilas 12 e 13, respectivamente. H₆ absorve em δ 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 (δ 1,1-1,21) foi atribuído ao hidrogênio H₃ (H- α), 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 δ 1,88 foi atribuído a H_{4'} (H- α)

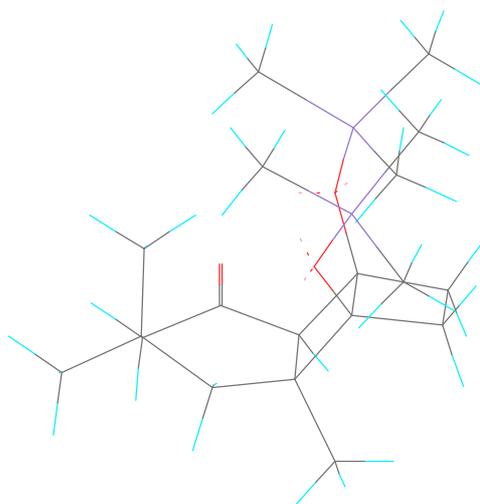


Figura **37**: Conformação mais estável para **92** (calculada).

Seção de Espectros

Composto 92

21 Nov 2000
Imported from UXMNR.

Acquisition Time (sec) 4.8497	Comment Imported from UXMNR.	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

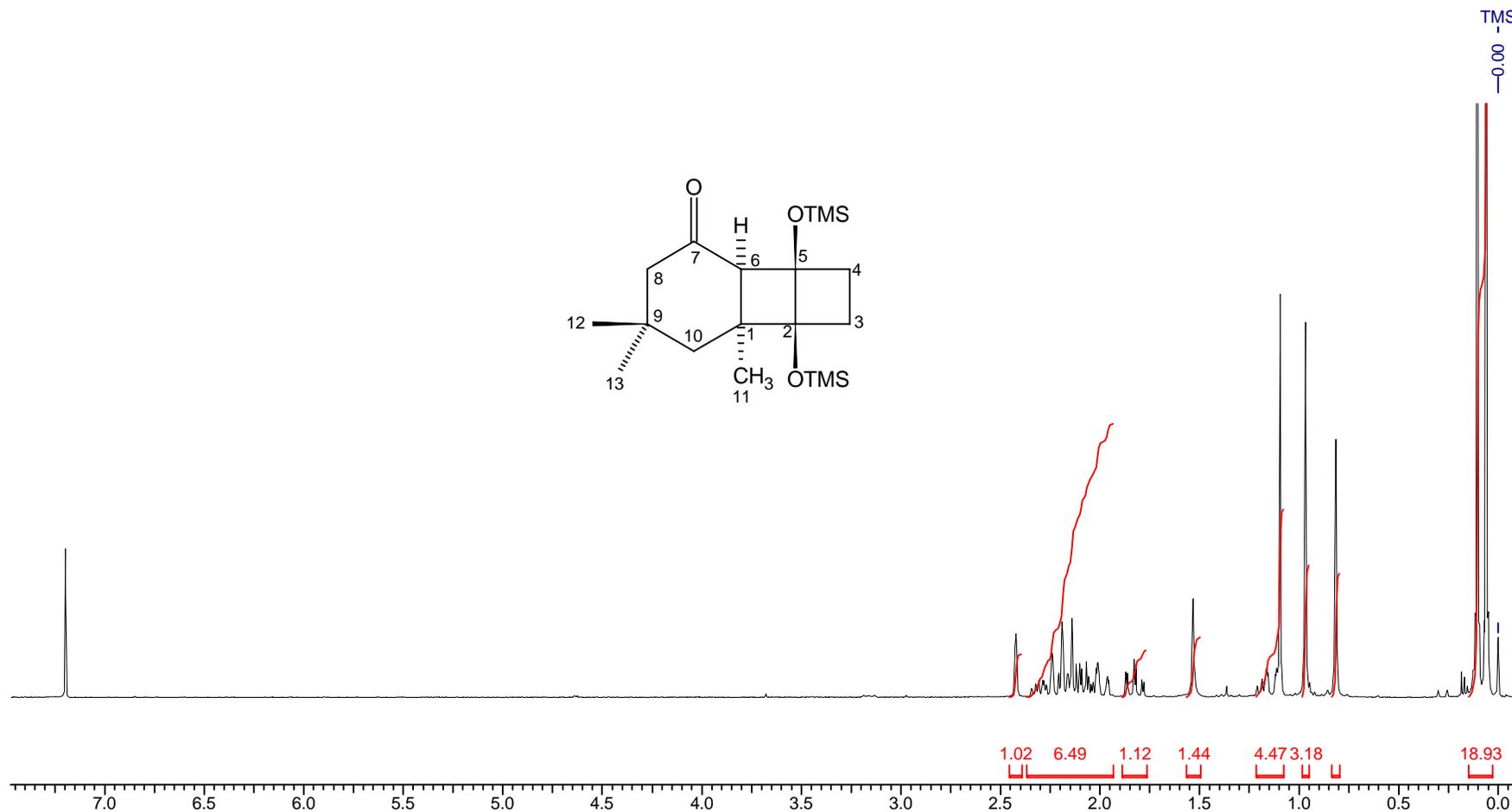


Figura 38: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 92.

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

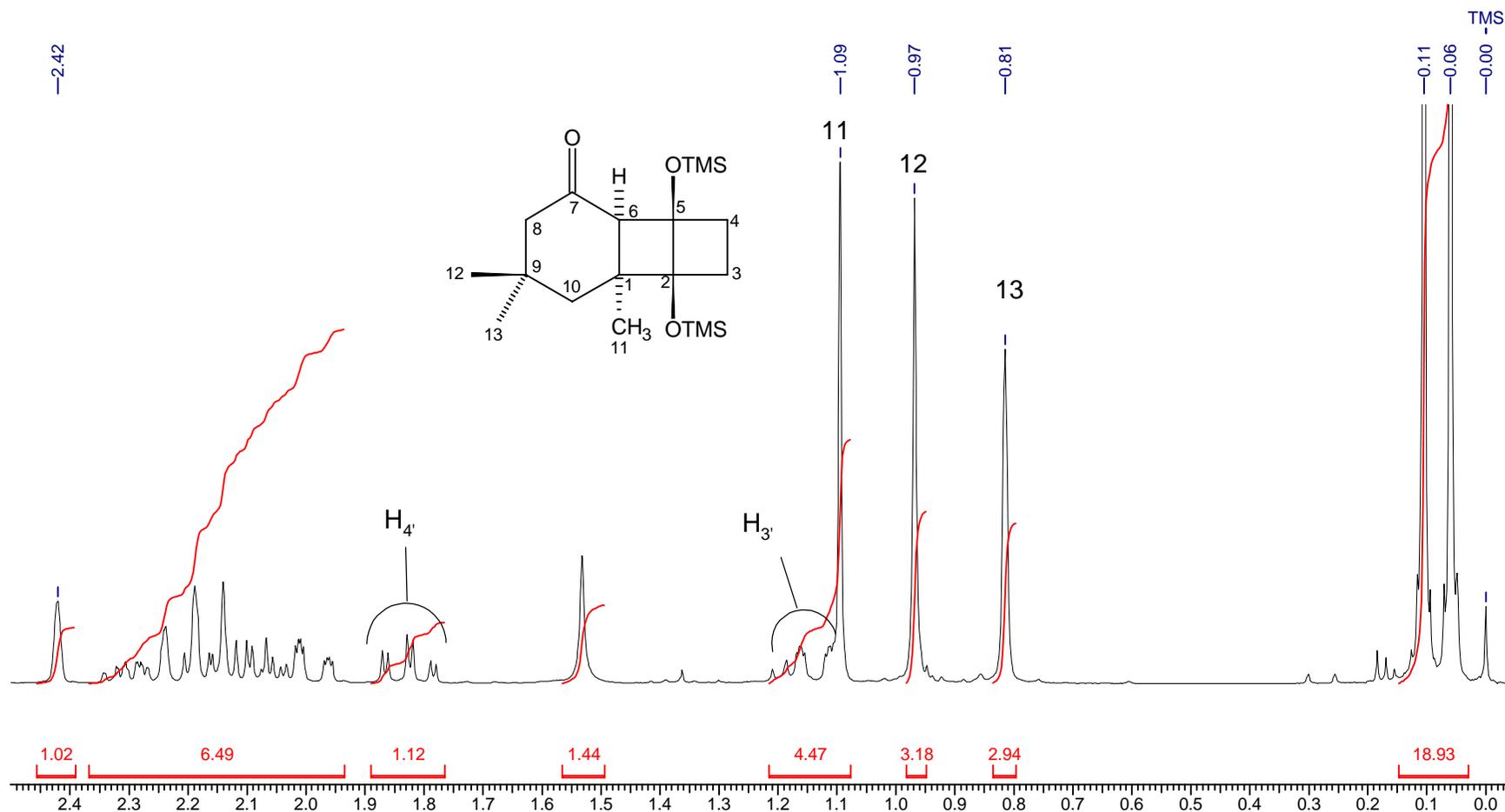


Figura 39: Espectro (expandido) de RMN ^1H do composto **92**.

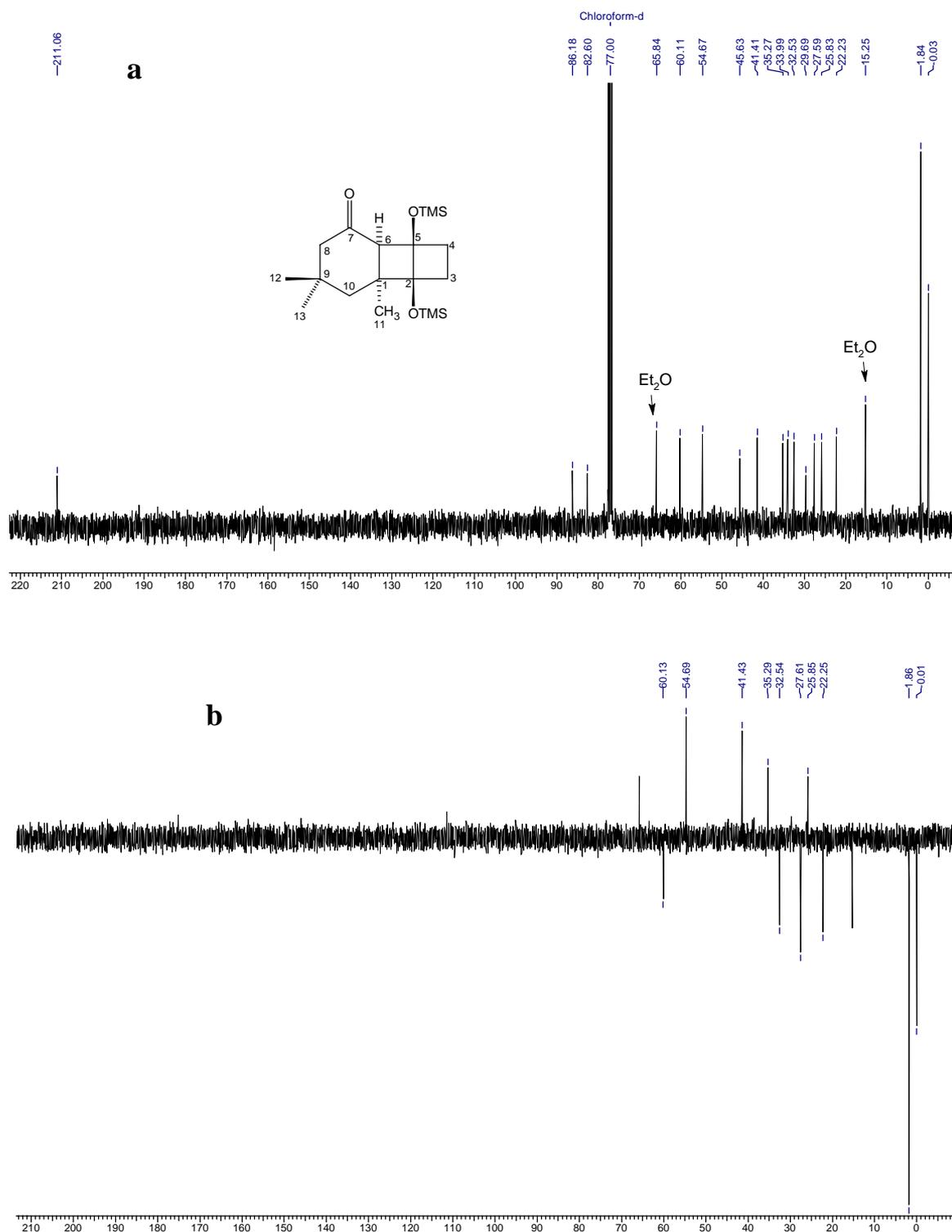
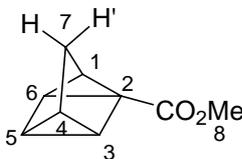
Espectro RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 40: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **92**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 [3.2.0.02,7.04,6]heptano-6-carboxilato de metila (95).**



. Espectro de RMN ^1H

O duplo duplo-dubleto em δ 2,40 foi atribuído a H_6 , 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_3 ($J_{6,3} = 1,5$ Hz). O sinal de H_1 aparece em δ 2,25 na forma de duplo-triplete.

Os 2 hidrogênios da ponte aparecem na forma de duplo-triplete: H_7 em δ 2,16 e $\text{H}_{7'}$ em δ 2,13. O duplo duplo-dubleto em δ 1,97 foi atribuído a H_3 , que acopla com H_4 ($J_{3,4} = 6,3$ Hz), H_5 ($J_{3,5} = 4,9$ Hz) e com H_6 ($J_{3,6} = 1,5$ Hz).

H_5 e H_4 aparecem em campo mais alto que todos os outros hidrogênios. H_5 é um duplo duplo-dubleto em δ 1,65 e H_4 um duplo duplo-triplete em δ 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

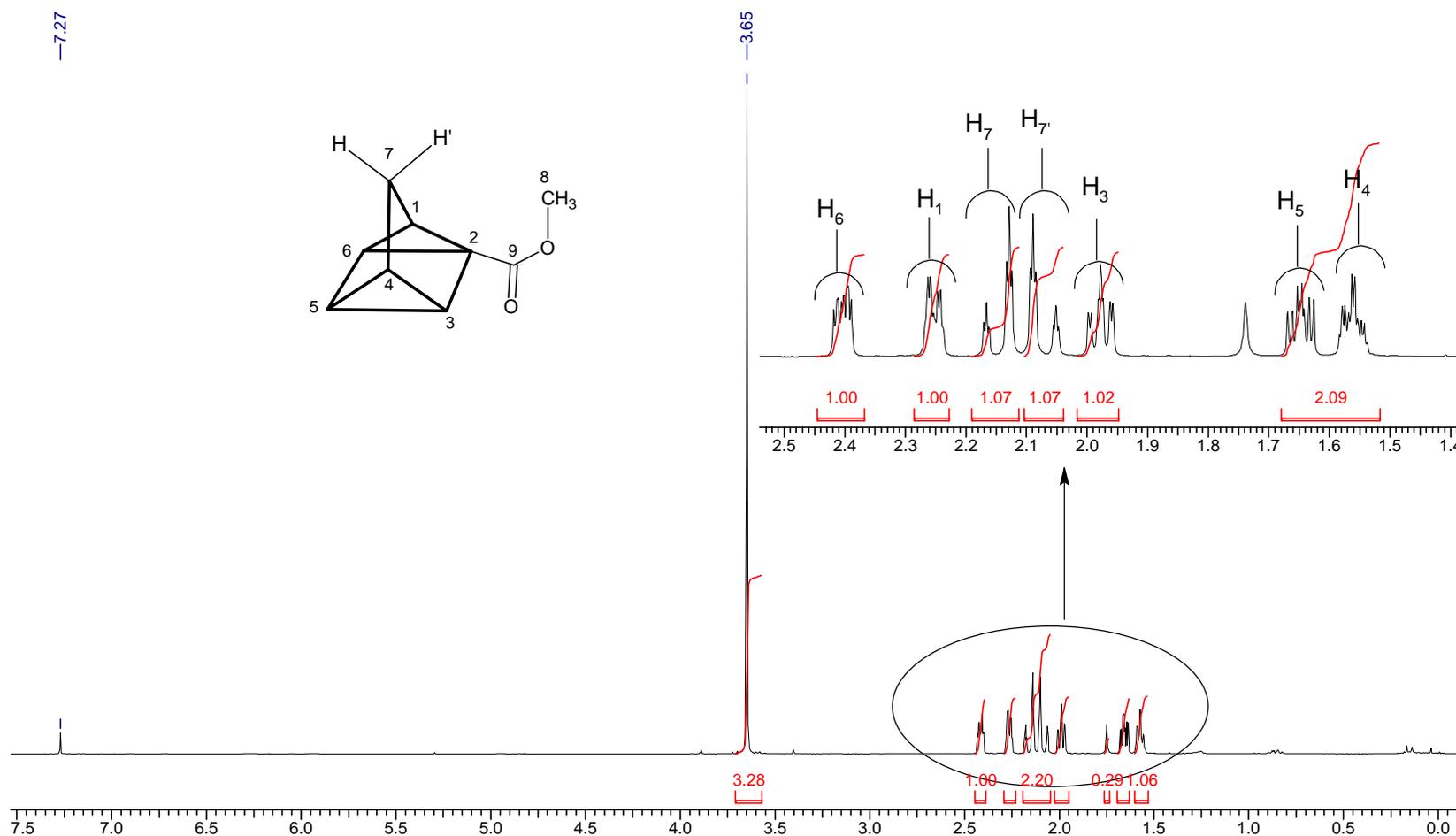


Figura 41: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 95.

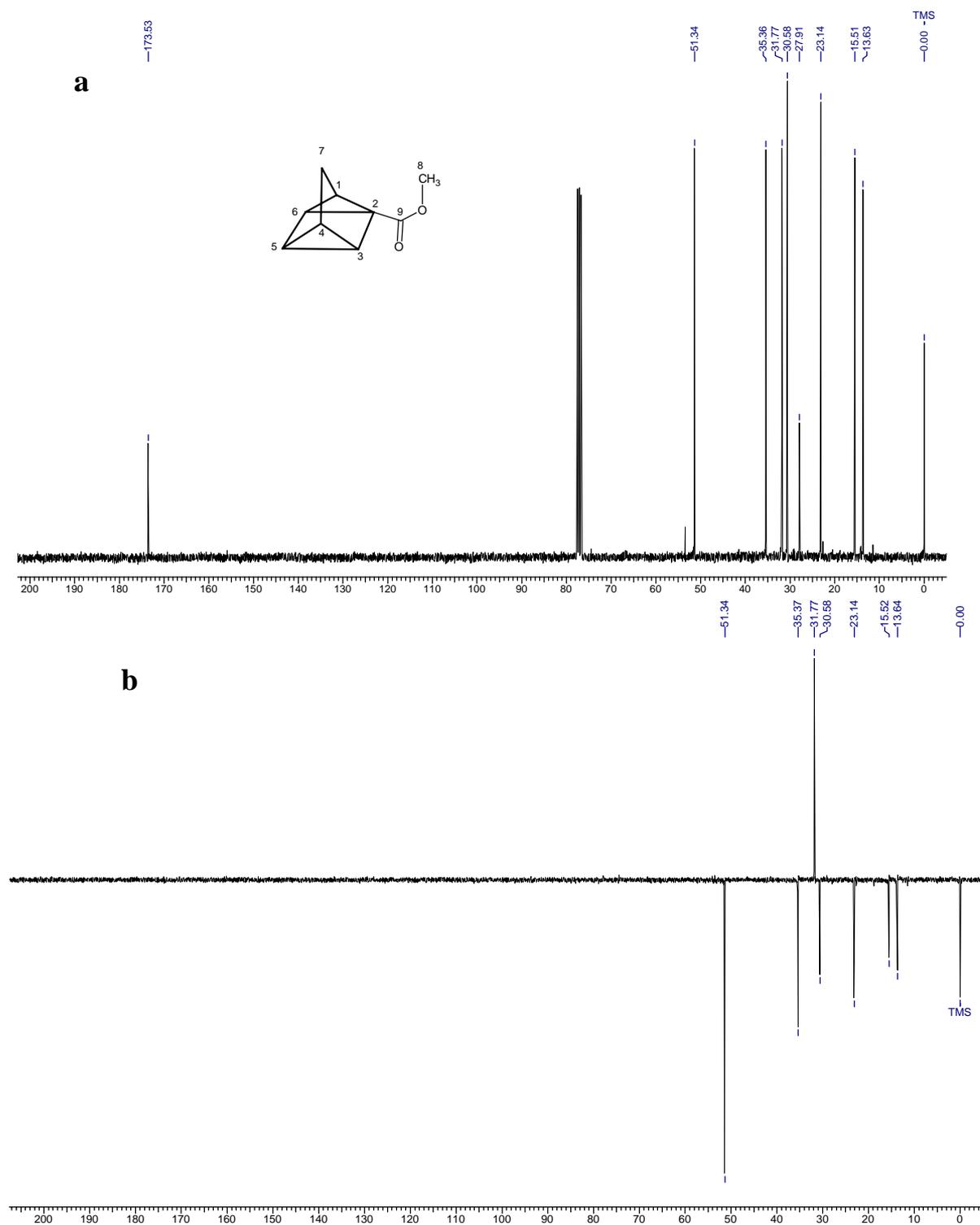
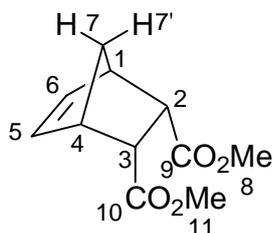
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 42: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **95**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ¹H

Os espectros de RMN (¹H e ¹³C) deste composto são simplificados devido à simetria que esta molécula apresenta.

Os hidrogênios olefínicos (H₅/H₆) aparecem como um tripleto com linhas pouco definidas em δ 6,23. O singlete referente aos hidrogênios das metoxilas aparece em δ 3,59, integrando para 6 H. Os hidrogênios da cabeça-de-ponte (H₁/H₄) e os que estão α a carbonila do éster (H₂/H₃) aparecem como um multiplete em δ 3,30 e 3,15, respectivamente. H_{7'} absorve em campo mais baixo que H₇ na forma de um duplo-triplete em δ 1,45, enquanto que H₇ em δ 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

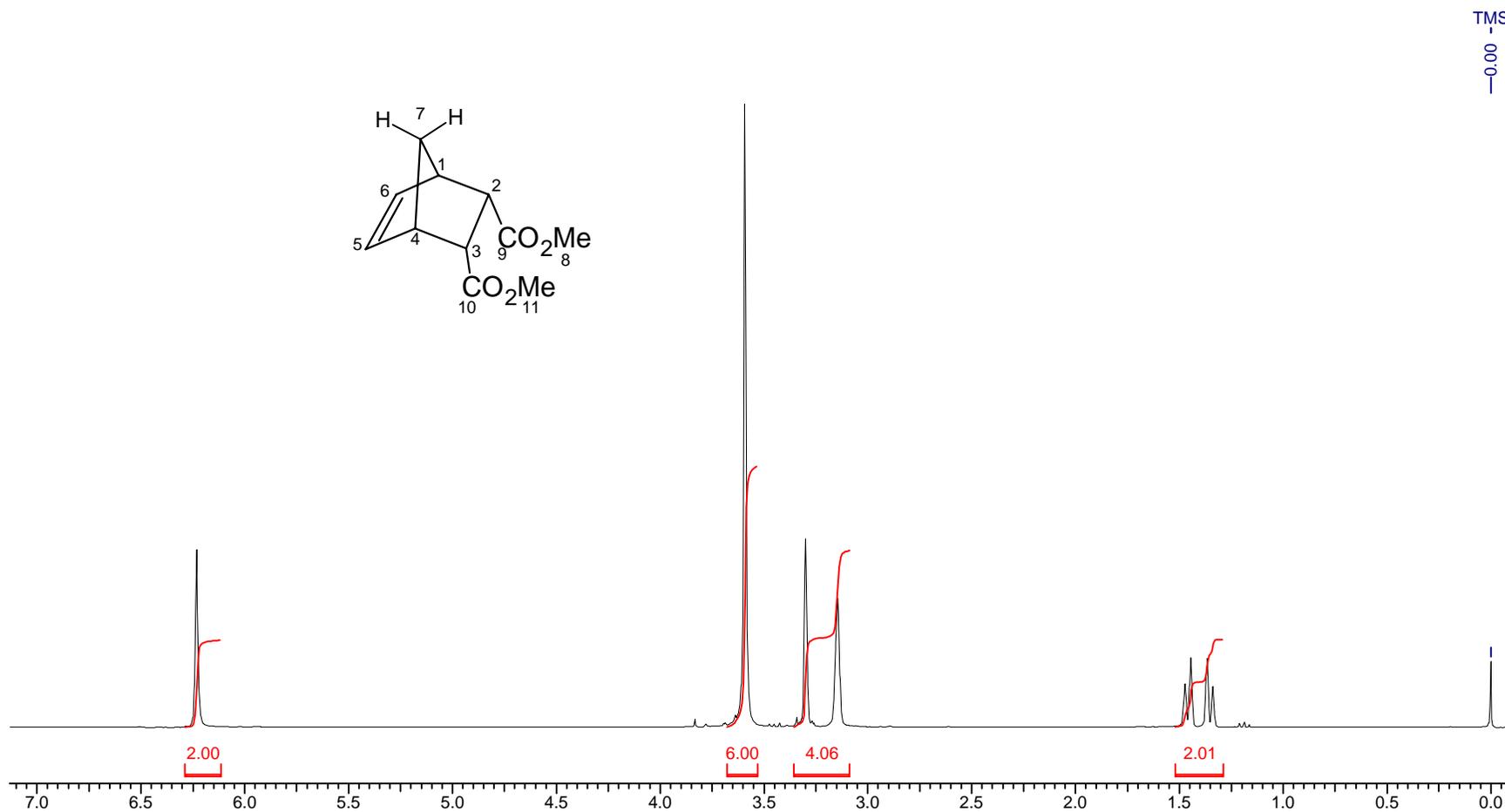


Figura 43: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **105**.

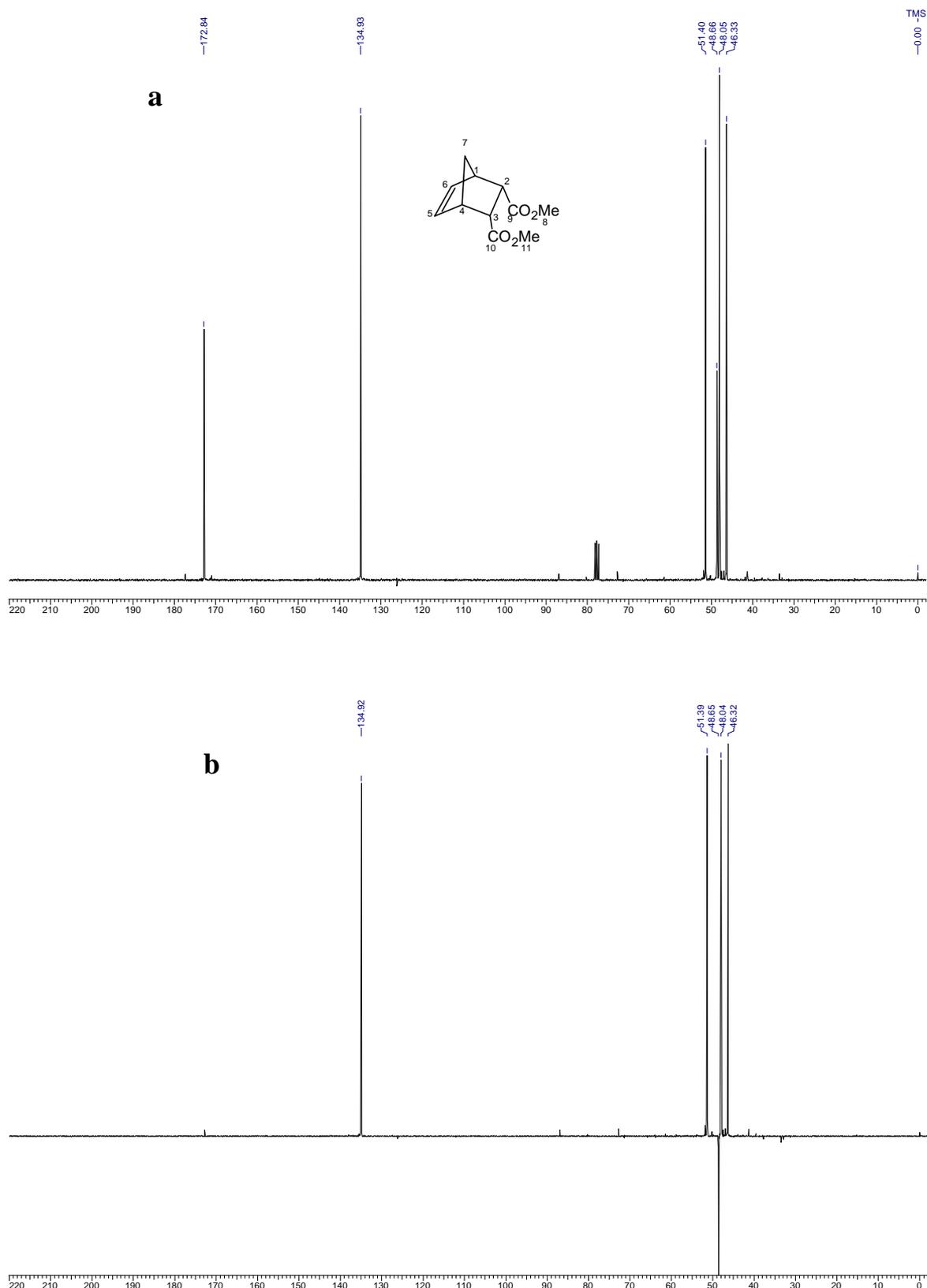
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 44: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto 105. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

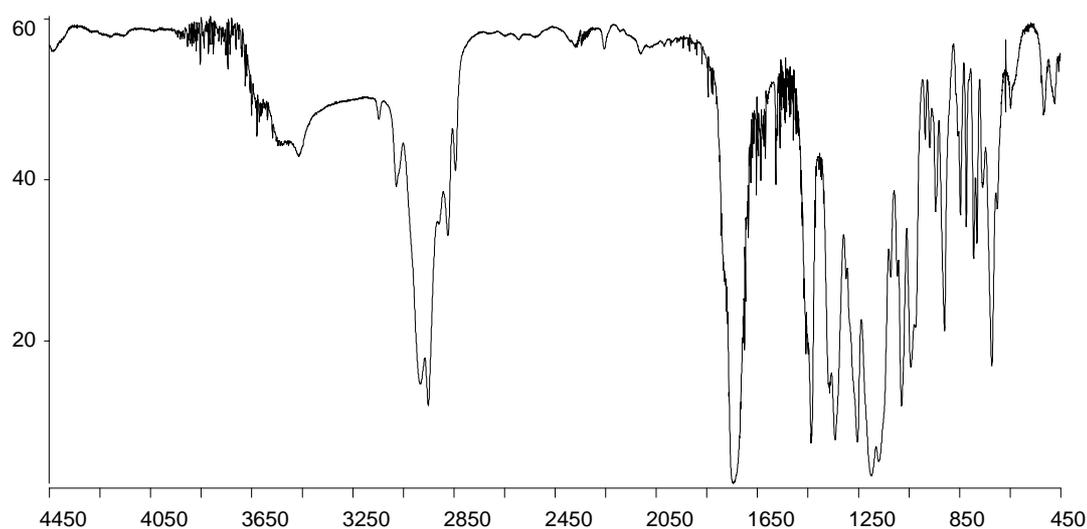


Figura 45: Espectro de IV do composto 105.

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

ν_{\max}	Atribuição
2962	Deformação axial de C-H
1743	Deformação axial de C=O

. Espectro de Massas

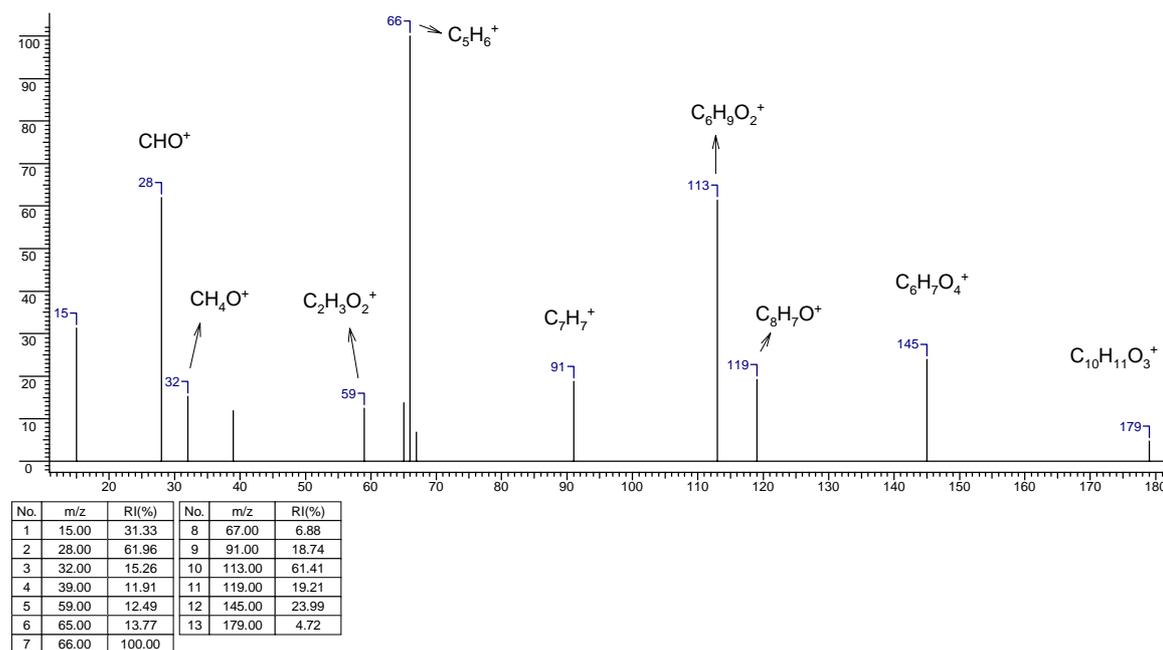
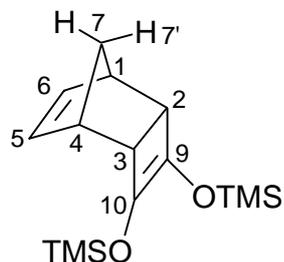


Figura 46: Espectro de massas do composto 105.

1-[*rel*-(1S,2S,5R,6R)-4-(1,1-Dimetil-1-silaetoxi)tricyclo 4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3-iloxi]-1,1-dimetil-1-silaetano (106).



106

. Espectro de RMN ¹H

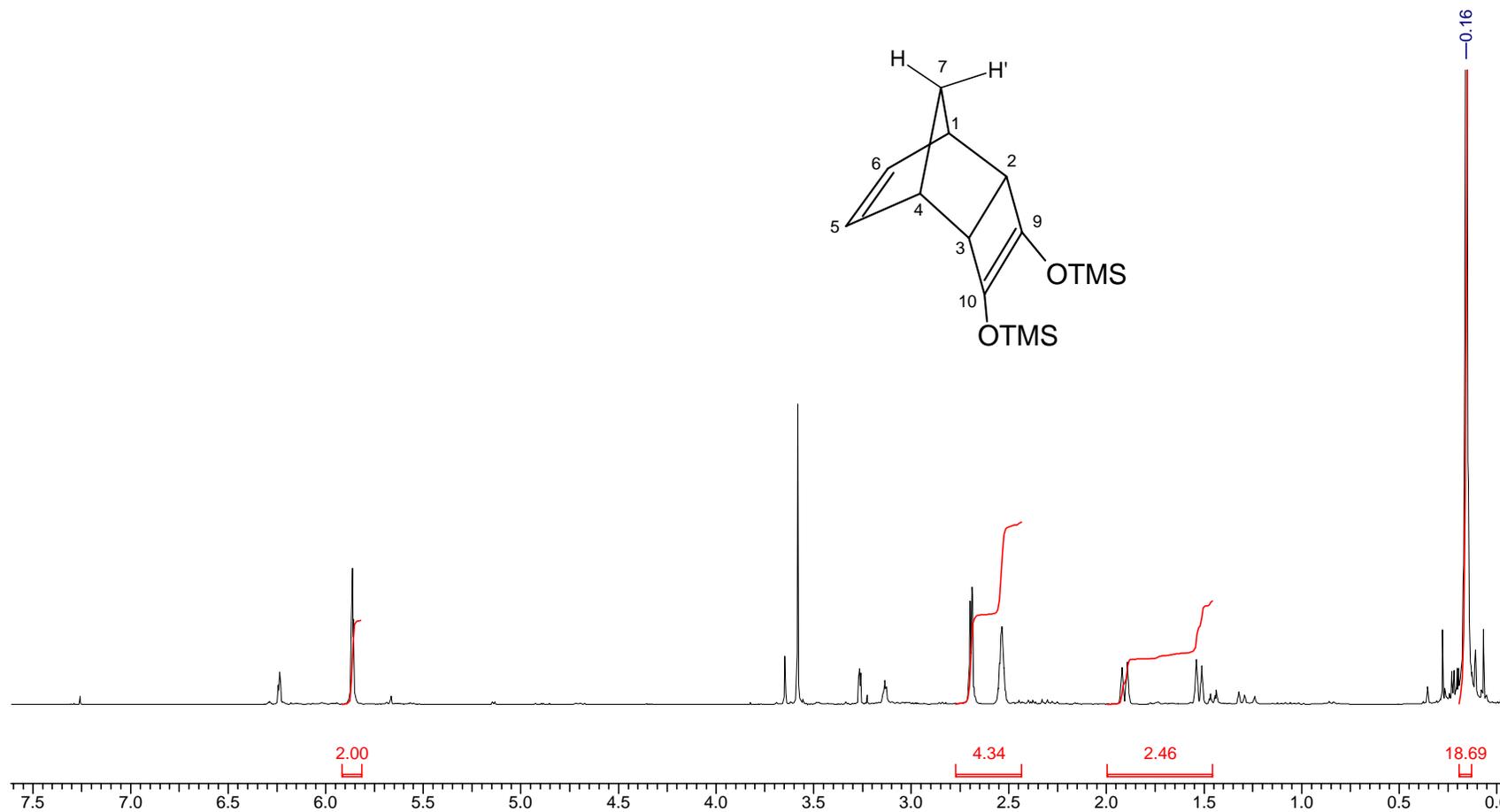
O espectro deste composto apresenta sinais referentes ao material de partida (**105**); no entanto, é possível obter este produto na forma mais pura por uma segunda destilação.

O singlete em δ 0,16 integrando para 18 H, foi bastante decisivo na interpretação do espectro. Como esperado, os hidrogênios do grupo -OTMS deveriam absorver próximo ao sinal do TMS e, devido à simetria desta molécula, esperar-se-ia que a absorção referente a estes hidrogênios fosse na forma de um singlete.

Os hidrogênios olefínicos aparecem como um tripleto ($J = 1,9$ Hz) em δ 5,86. Os hidrogênios da cabeça-de-ponte (H_1/H_4) absorvem em δ 2,56 na forma de multipletto. H_2/H_3 que estão na junção dos anéis absorvem em δ 2,70 como um dubleto com $J = 3,2$ Hz. H_7 e $H_{7'}$ (H da ponte) têm um deslocamento em campo mais baixo em relação ao material de partida (**105**). Cada hidrogênio da ponte aparece na forma de um tripleto.

Composto 106

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

Figura 47: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 106.

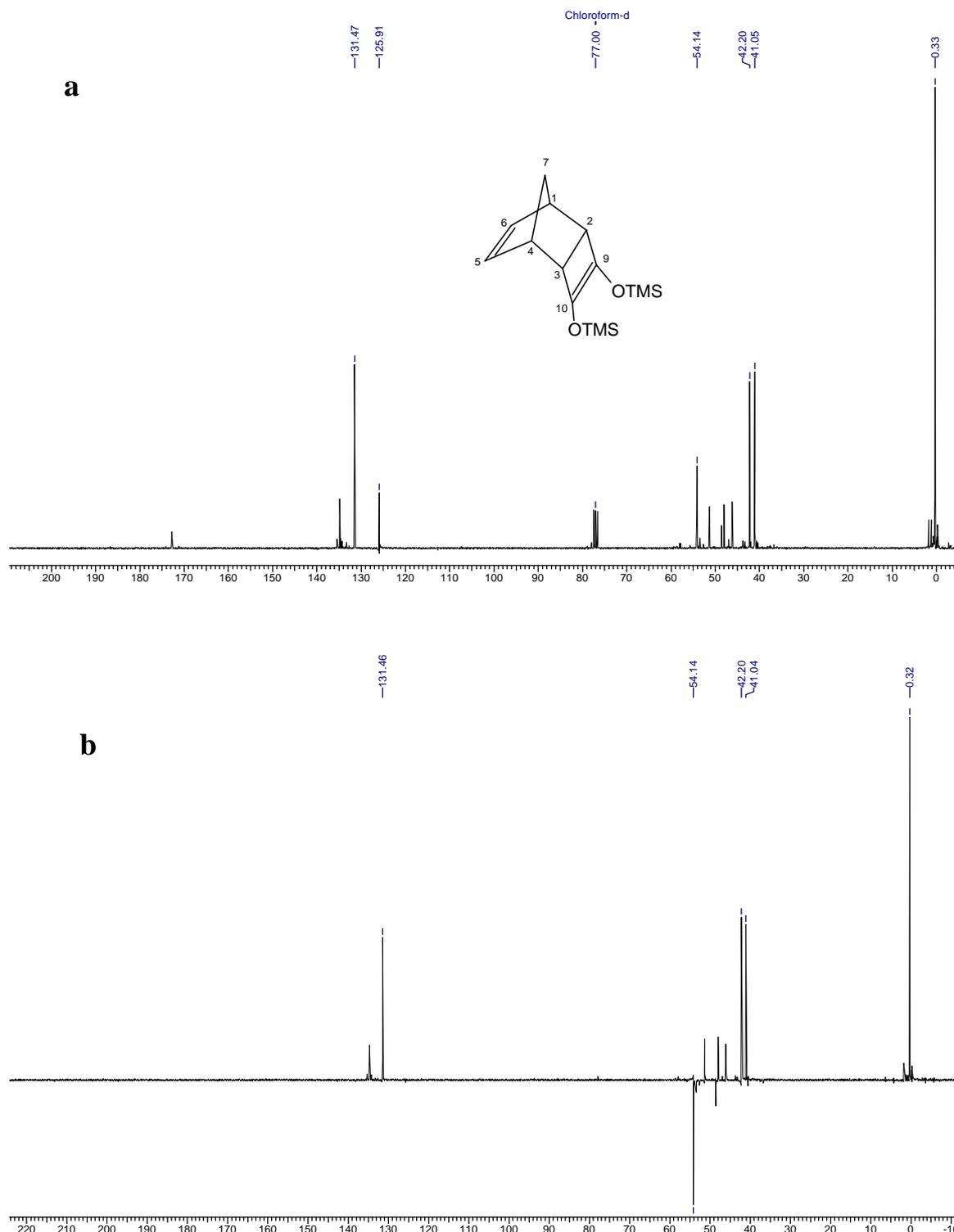
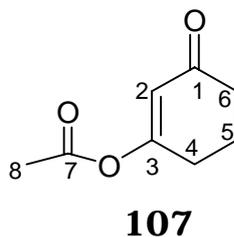
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 48: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do compostos **106**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

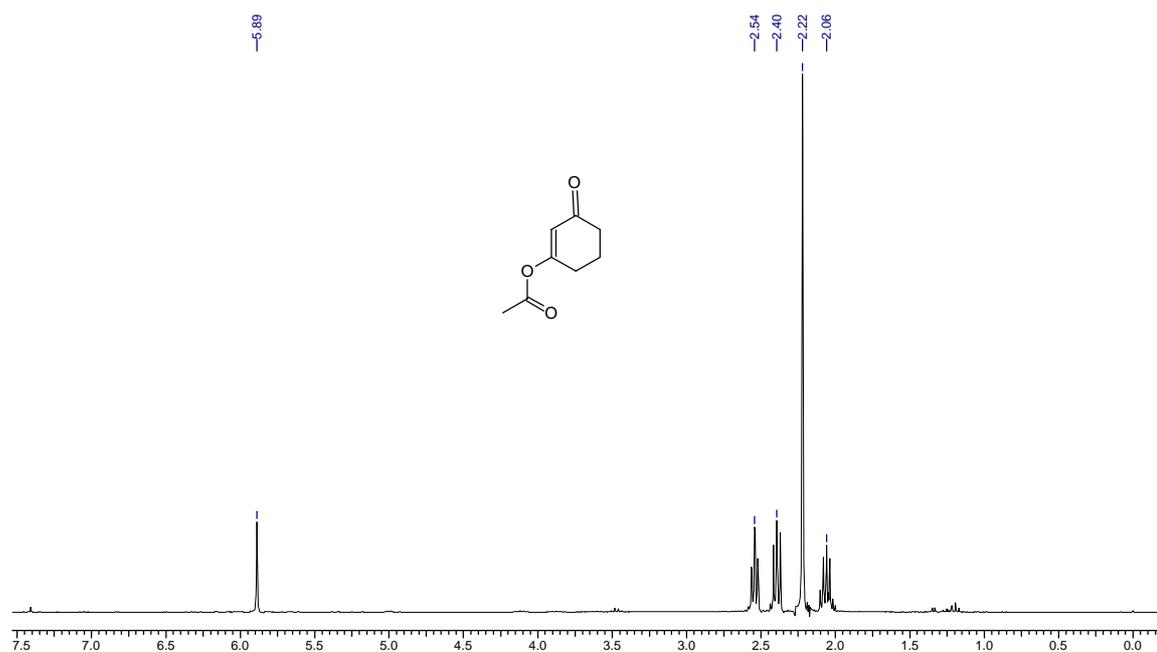
H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
1/4	2,54 (m, 2H)	42,20
2/3	2,70 (d, 1H, J= 3,2)	41,05
5/6	5,86 (t, 2H, J ₁ =J ₂ = 1,9)	131,47
7	1,53 (dt, 1H, J ₁ = 8,3; J ₂ =J ₃ = 1,5)	54,14
7'	1,91 (dt, 1H, J ₁ = 8,3; J ₂ =J ₃ = 1,5)	54,14
8/11	-	-
9/10	-	125,91
-OTMS	0,16 (s, 18H)	0,33

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

. Espectro de RMN ^1H

Composto 107

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

Figura 49: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 107.

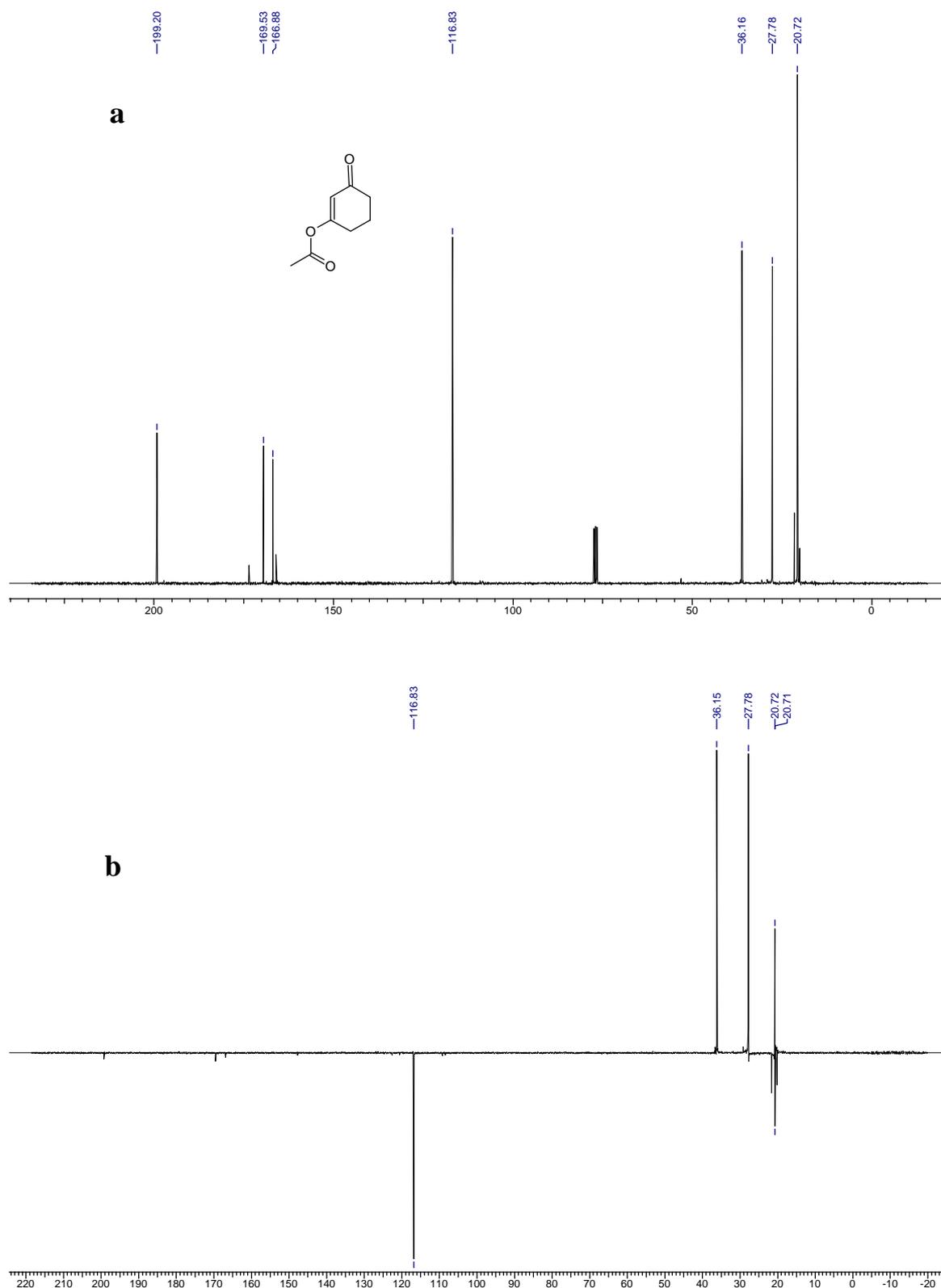


Figura 50: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **107**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 6,2; J ₂ = 1,0)	36,15
7	-	169,53
8	2,22 (s, 3H)	20,72

Seção de Espectros

Composto 131

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

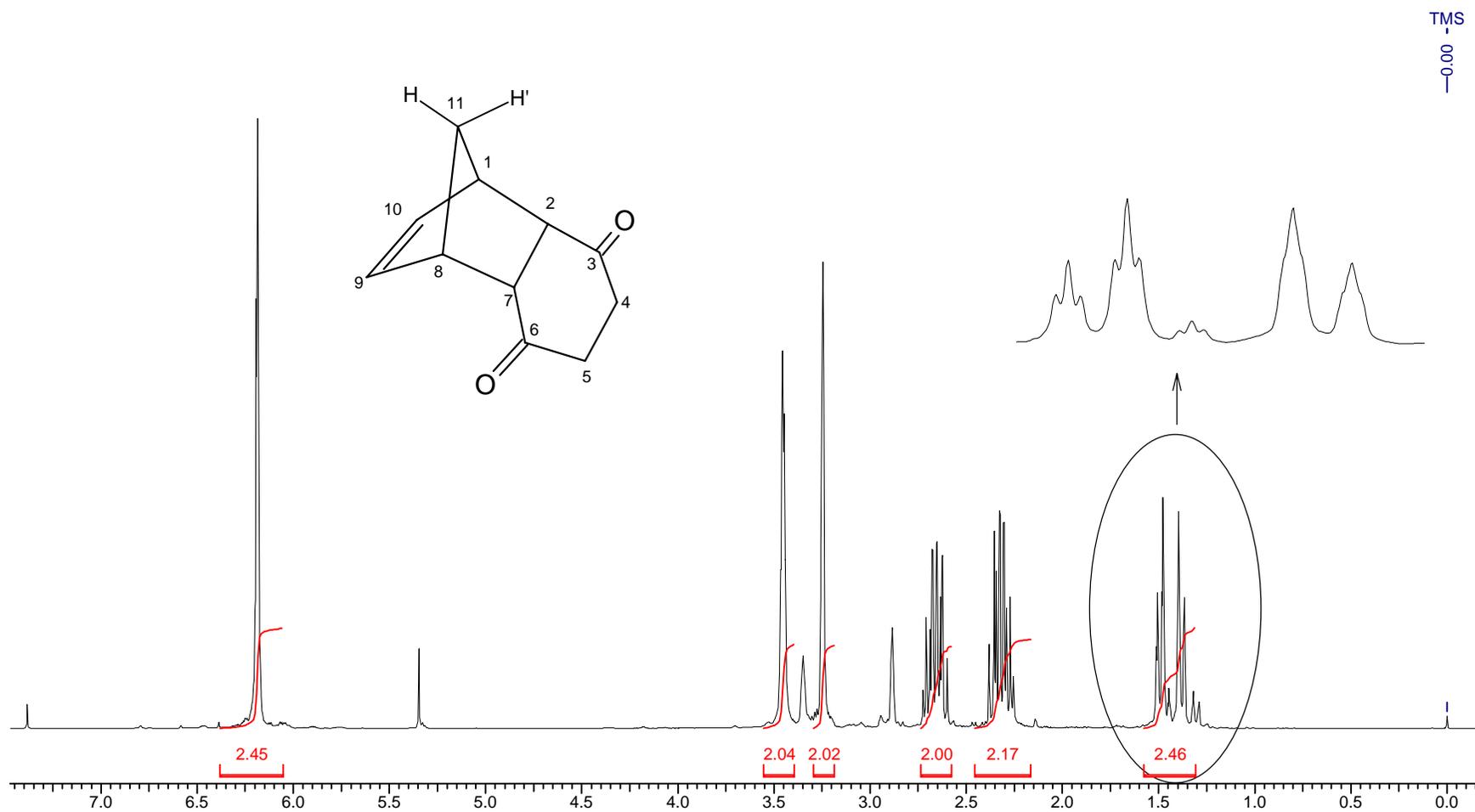


Figura 51: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 131.

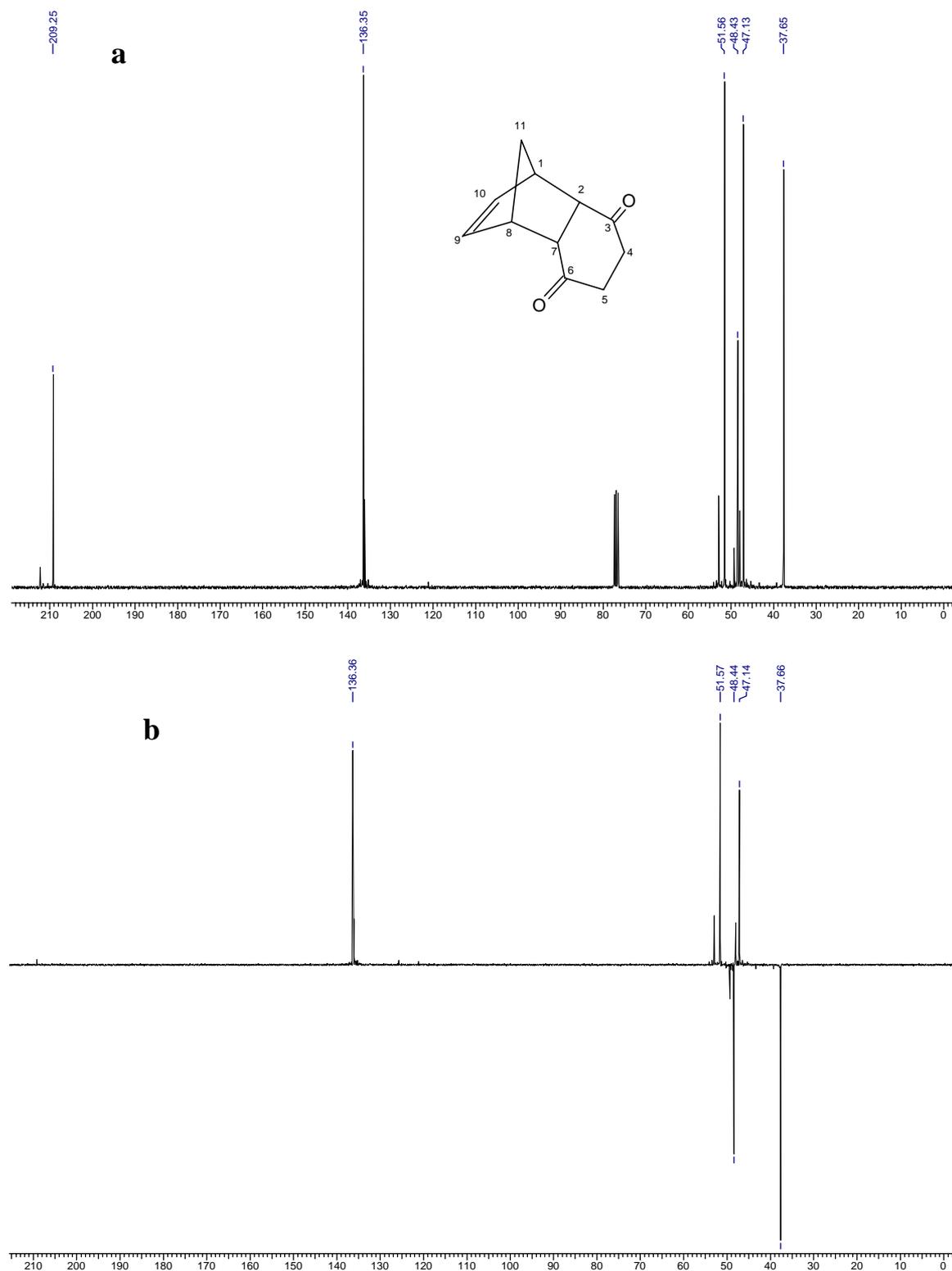
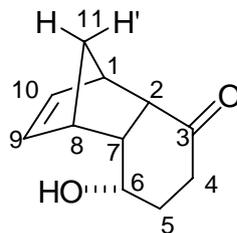
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 52: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do compostos 131. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 8,7; J ₂ =J ₃ = 1,7)	48,43

***rel*-(1S,2S,6S,7R,8R)-6-Hidroxitriciclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3-ona (132).**



132

. Espectro de RMN 1H

O aparecimento de um multipletto em δ 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 δ 1,32 e $H_{11'}$ um triplete em δ 1,45. Um sinal largo em δ 2,35 foi atribuído ao hidrogênio do álcool. O hidrogênio carbinólico (H_6) absorve em δ 4,33, como dito anteriormente.

Os 2 hidrogênios da cabeça-de-ponte absorvem em δ 3,30 (H_1 deve sofrer um maior efeito de desblindagem da carbonila do que H_8) e δ 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

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

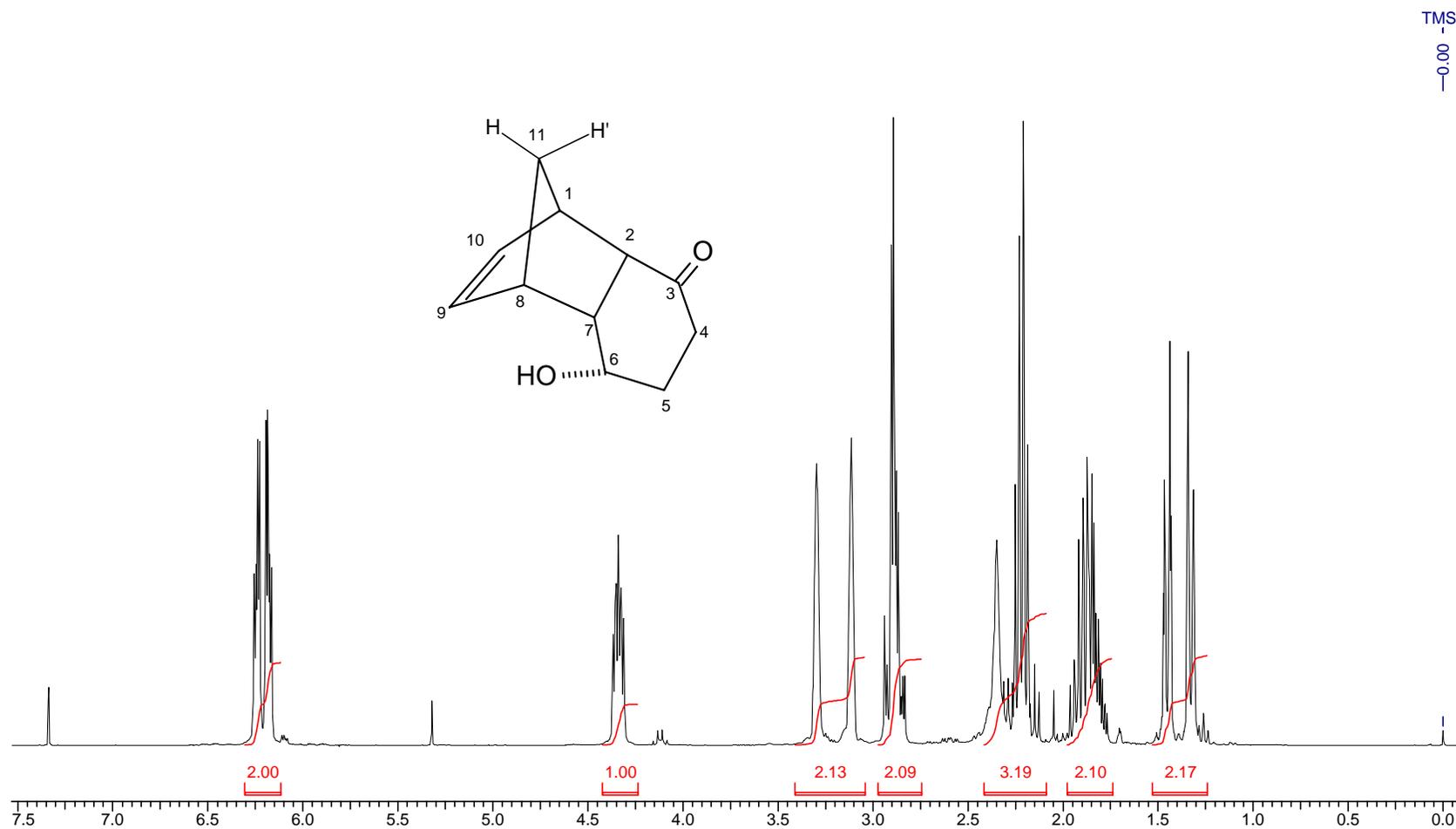


Figura 53: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **132**.

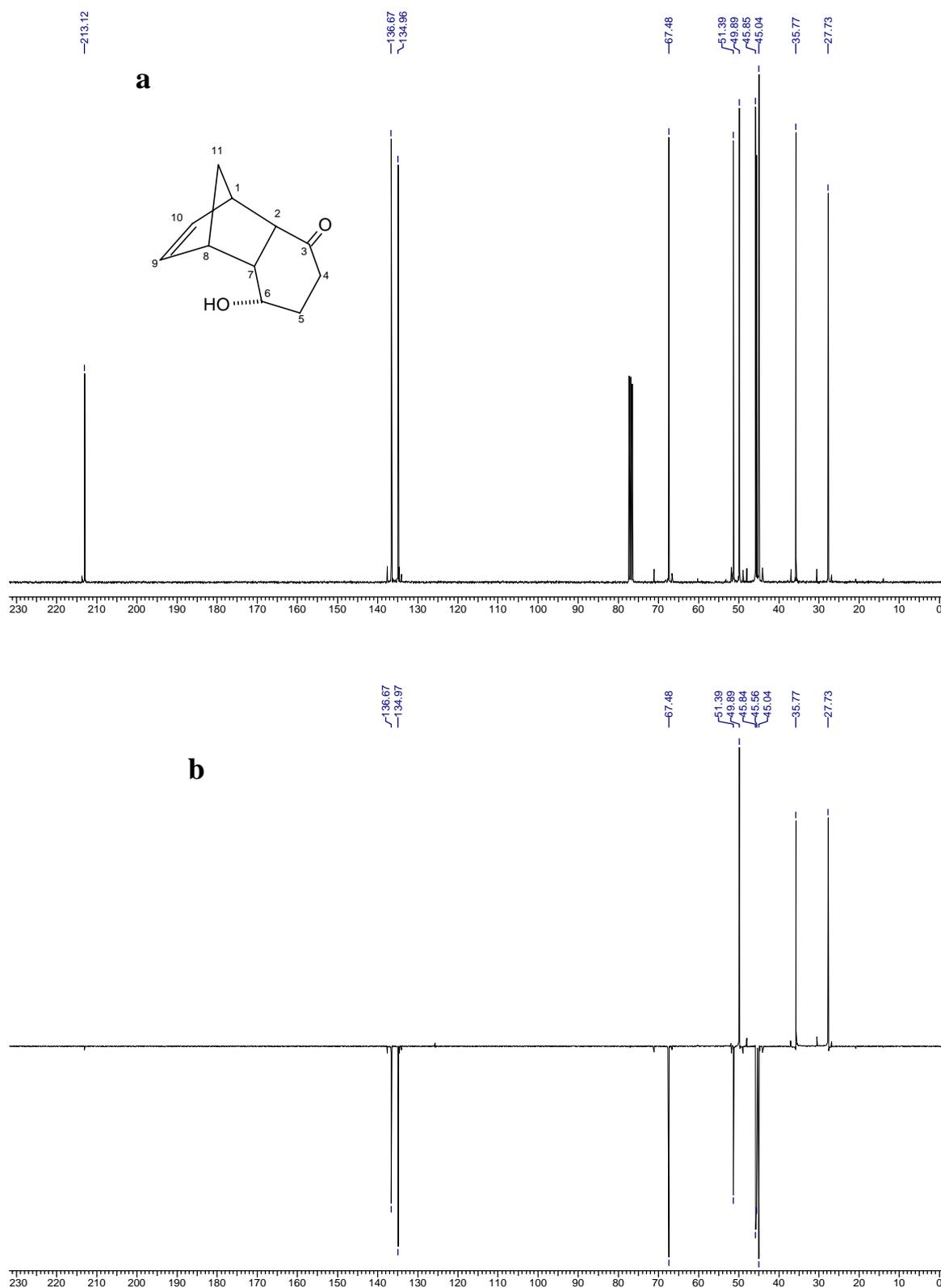
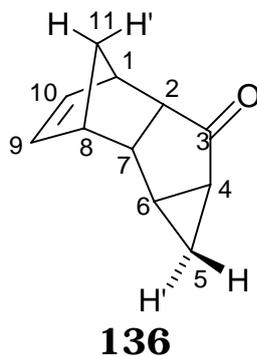
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 54: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **132**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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^{2,7}.0^{3,5}]undec-9-en-6-ona (136).**



. Espectro de RMN ¹H

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

H_{5'}, 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 δ 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). H₅ absorve em δ 1,80 (sobreposto ao sinal de H₆), com uma diferença de 1,2 ppm para campo mais baixo que H_{5'}. O duplo-dubleto em δ 3,12 foi atribuído a H₂, que acopla com H₇ com $J = 11$ Hz, e com H₁ ($J = 4,0$ Hz). O padrão de acoplamento de H₁ é semelhante a H₈ (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 δ 3,04 foi atribuído a H₁ e em δ 2,94 foi atribuído a H₈. Por eliminação, o multipletto em δ 3,30 deve pertencer a H₇. 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 H₉ e H₁₀ aparecem na forma de duplo-dubletos em δ 6,12 e 6,23, respectivamente.

Seção de Espectros

Composto 136

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

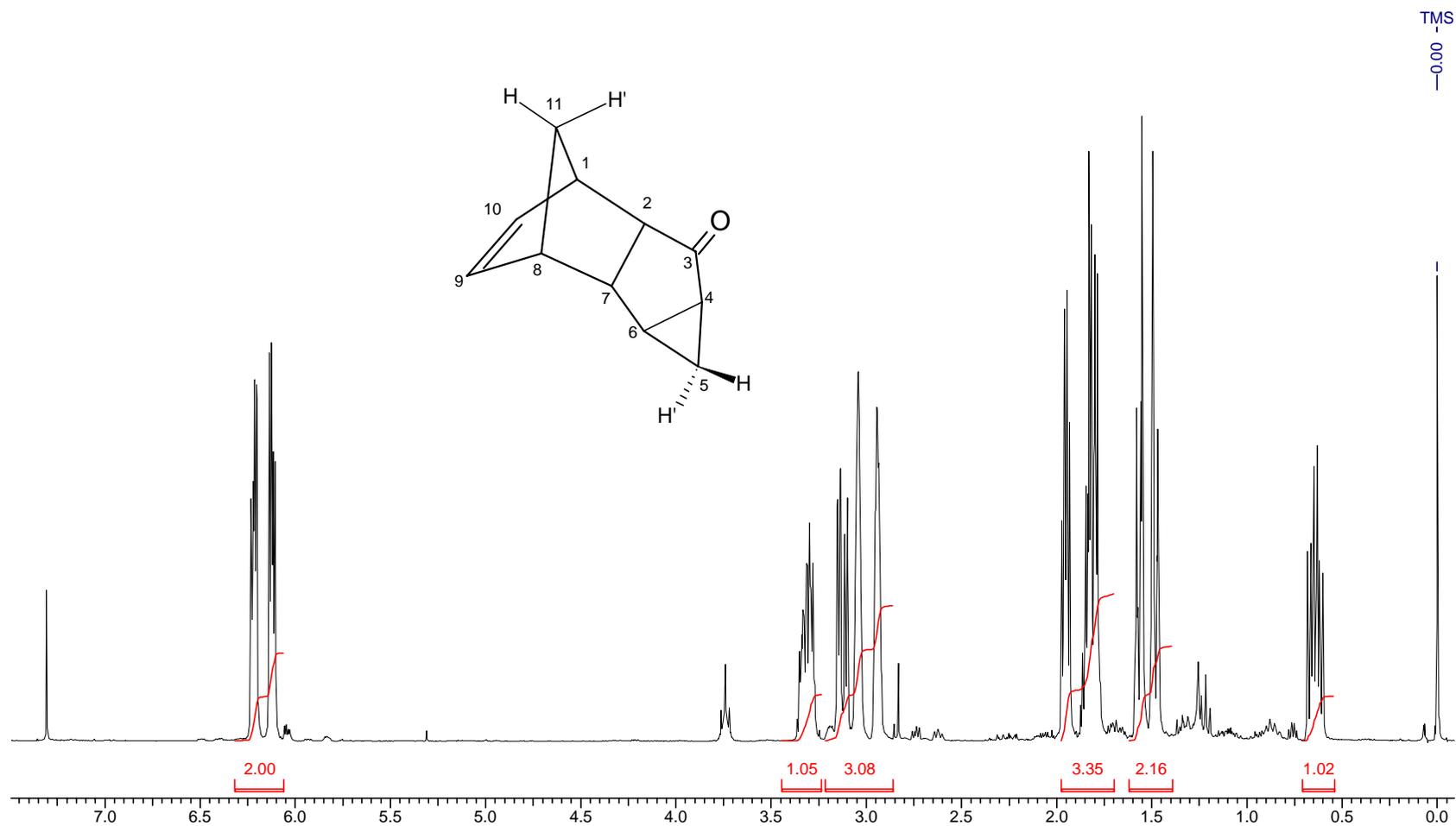


Figura 55: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **136**.

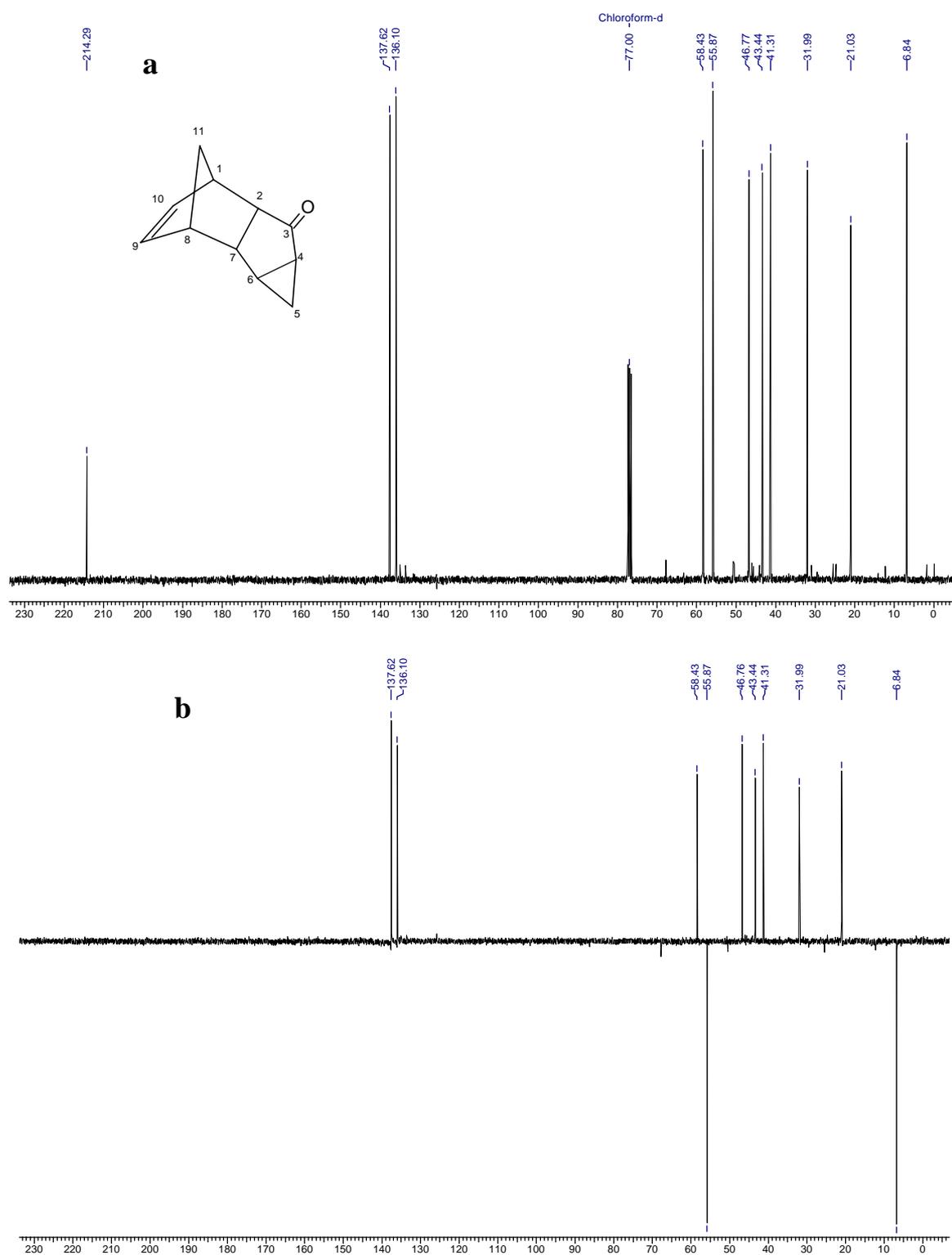
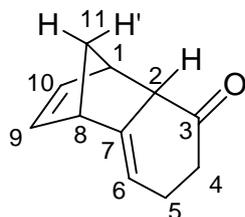
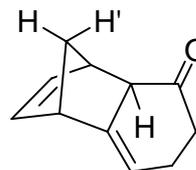
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 56: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **136**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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^{2,7}]undeca-6,9-dien-3-ona (**134b**).

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

. Espectro de RMN ¹H

O espectro de RMN ¹H 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 H₂ de **134a** foi decisivo para a distinção entre os isômeros. Como é esperado, H₂ 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 H₂ de **134a**; um acoplamento vicinal com J = 3,0 Hz e outro alílico, também com J = 3 Hz define totalmente a estereoquímica relativa de H₂. Em δ 5,75 está o sinal de absorção de H₆ (**134a**) e podemos encontrar o acoplamento alílico de 3 Hz com H₂.

Analisando detalhadamente os valores das integrais relativas na região das olefinas e relacionando-os com a integral relativa de H₂, 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 H₂ 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	¹ H	Original Points Count	32768
				Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	4664.18

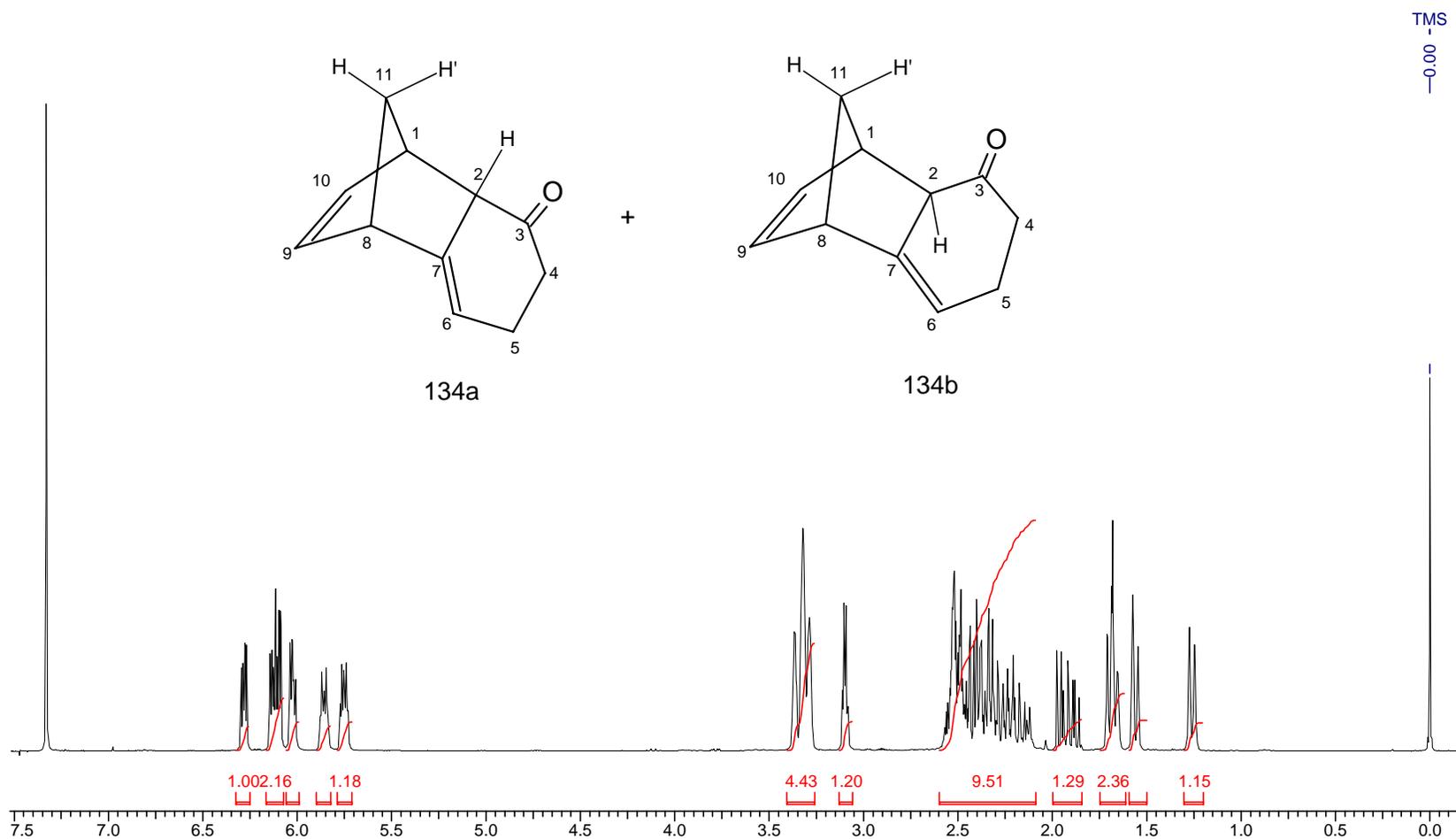


Figura 57: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos **134a** e **134b**.

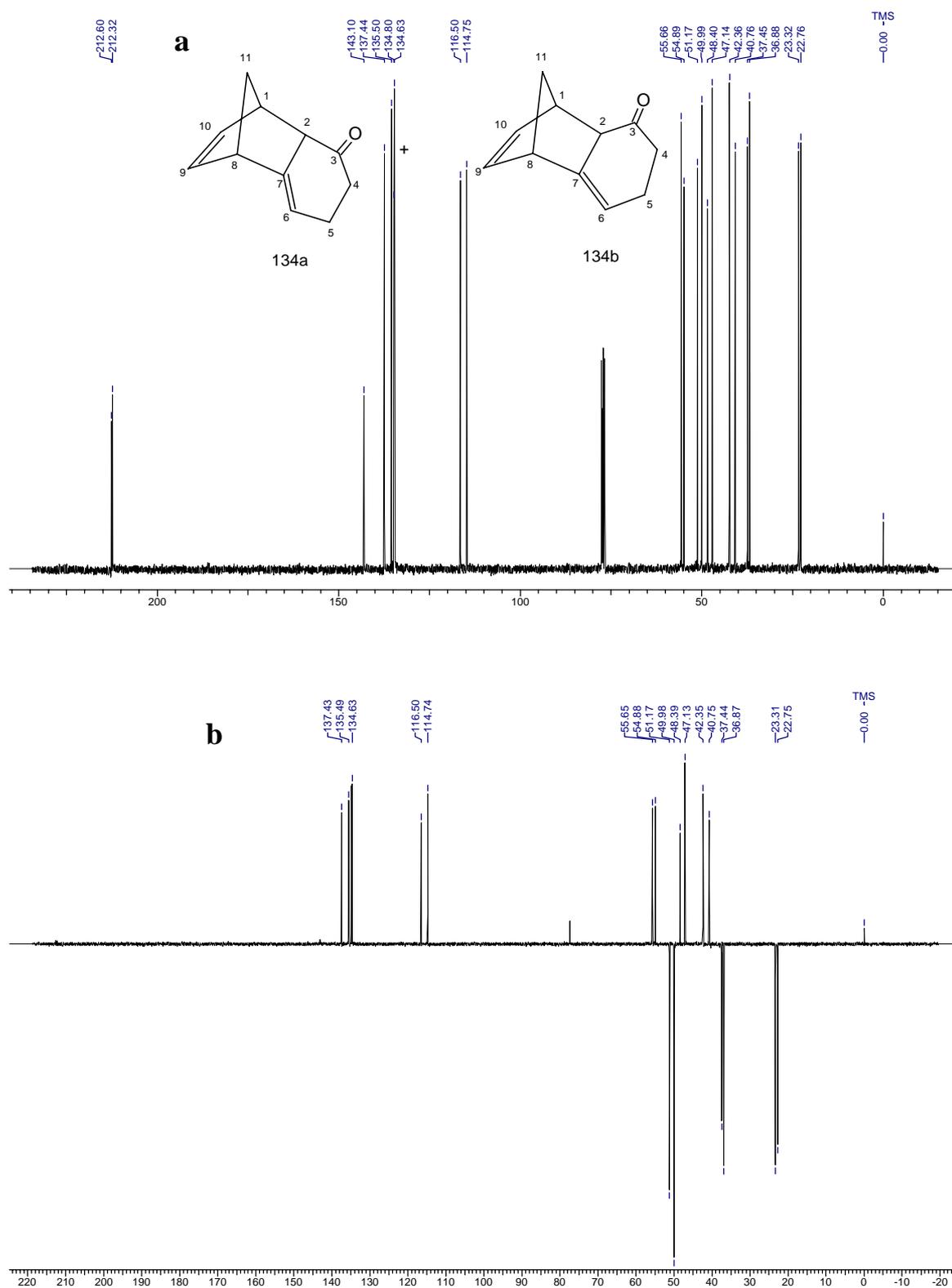
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 58: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da mistura dos compostos **134a** e **134b**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

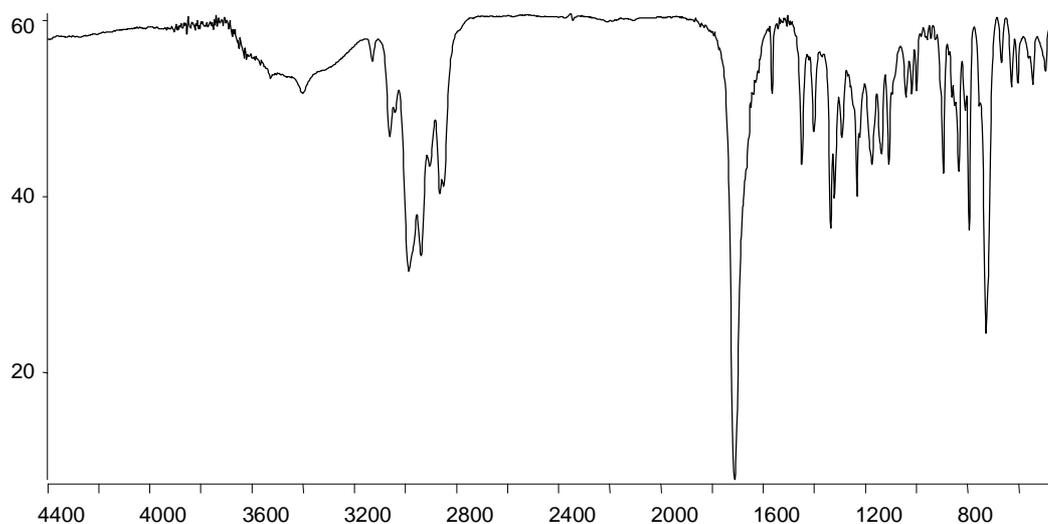
. Espectro de Infravermelho

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**.

ν_{\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 ₂

. Espectro de Massas

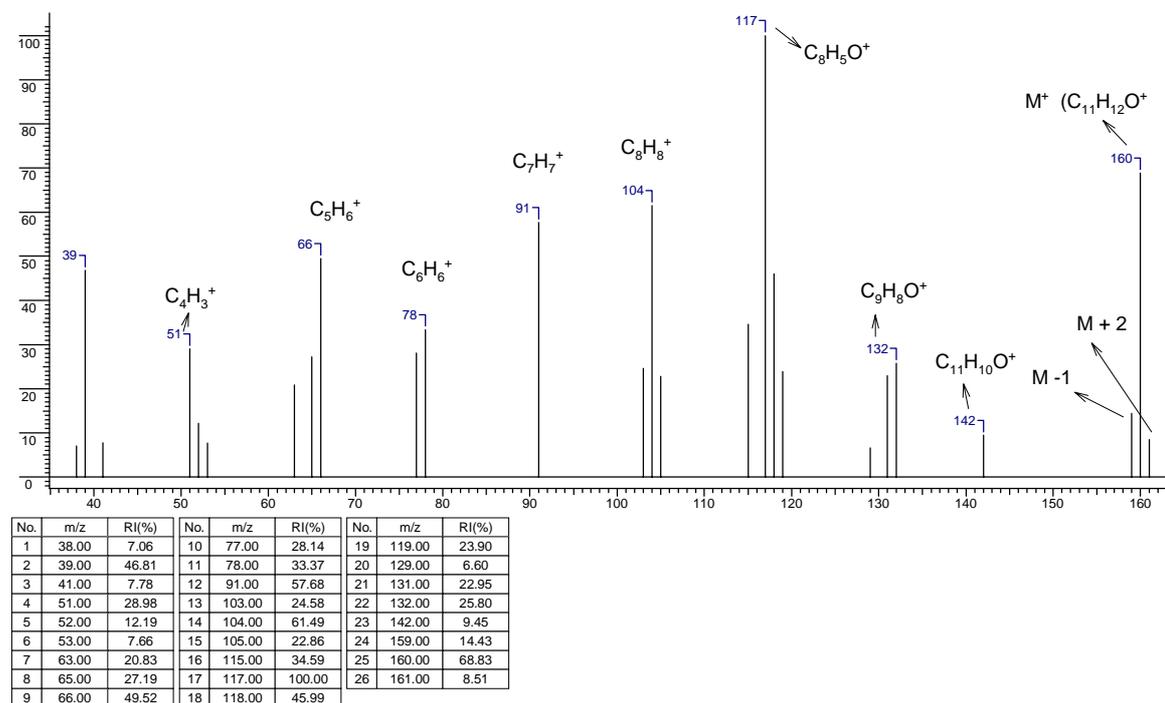
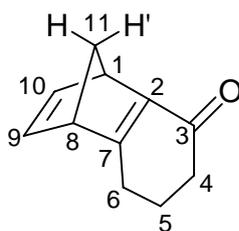


Figura 60: Espectro de massas dos compostos 134a e 134b.

rel*-(1S,8R)-Triciclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2(7),9-dien-3-ona (128).****128*. Espectro de RMN ¹H**

O derivado de norbornadieno **128** apresenta um espectro de RMN ¹H 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 (CH₂), mas mesmo assim pudemos medir as constantes de acoplamento que estes hidrogênios apresentam.

Os hidrogênios da ponte absorvem em torno de δ 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 (H₁₁) são idênticos e cada um se desdobra na forma de duplo-triplete.

O duplo-triplete que aparece em δ 2,67 foi atribuído a H₄; 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 (H₁ e H₈) absorvem na região esperado para este tipo de estrutura. H₁ em δ 3,95 (mais perto da carbonila) e H₈ em δ 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	¹ H	Original Points Count	65536
				Points Count	65536
				Sweep Width (Hz)	4562.04

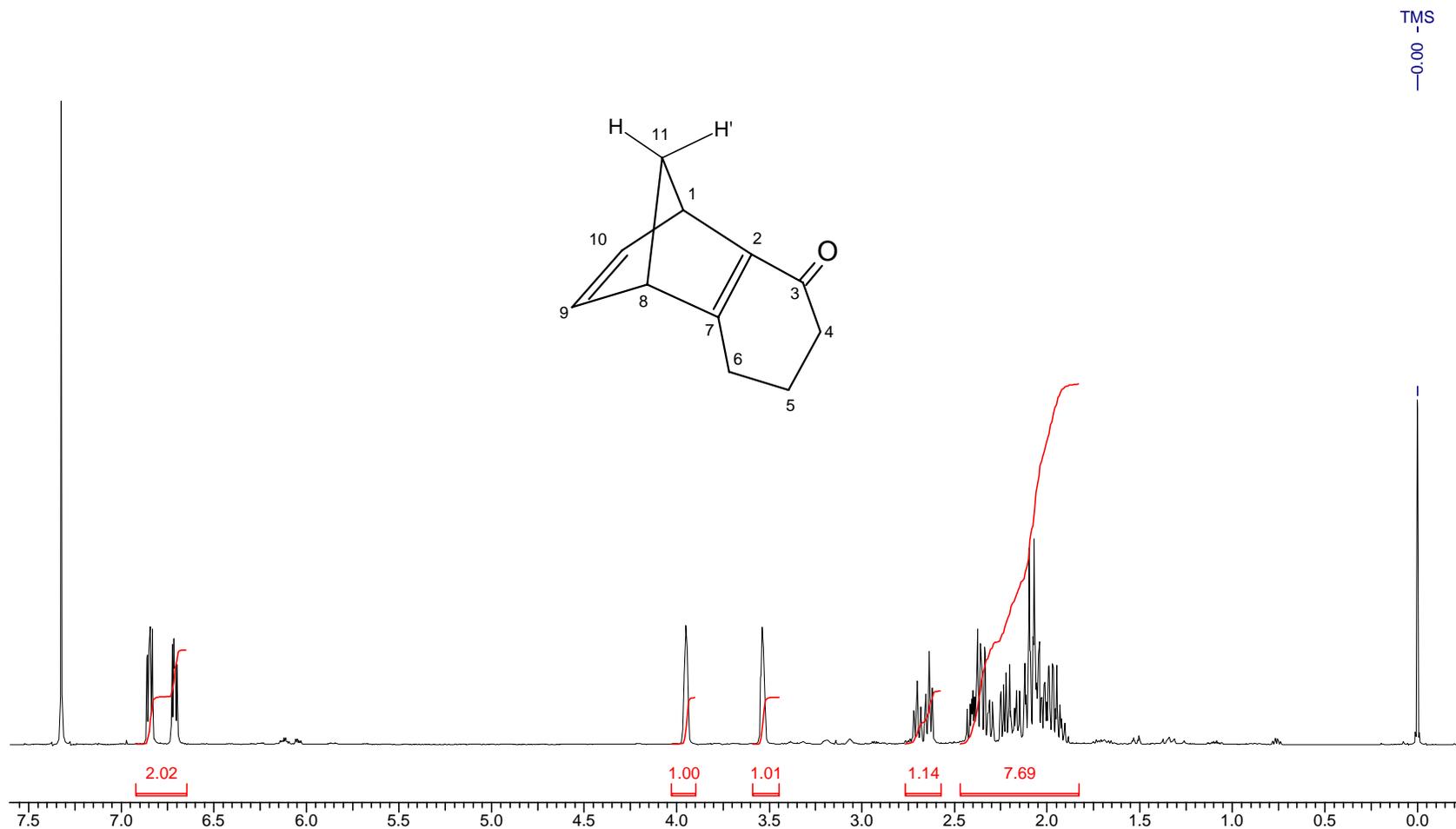


Figura 61: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 128.

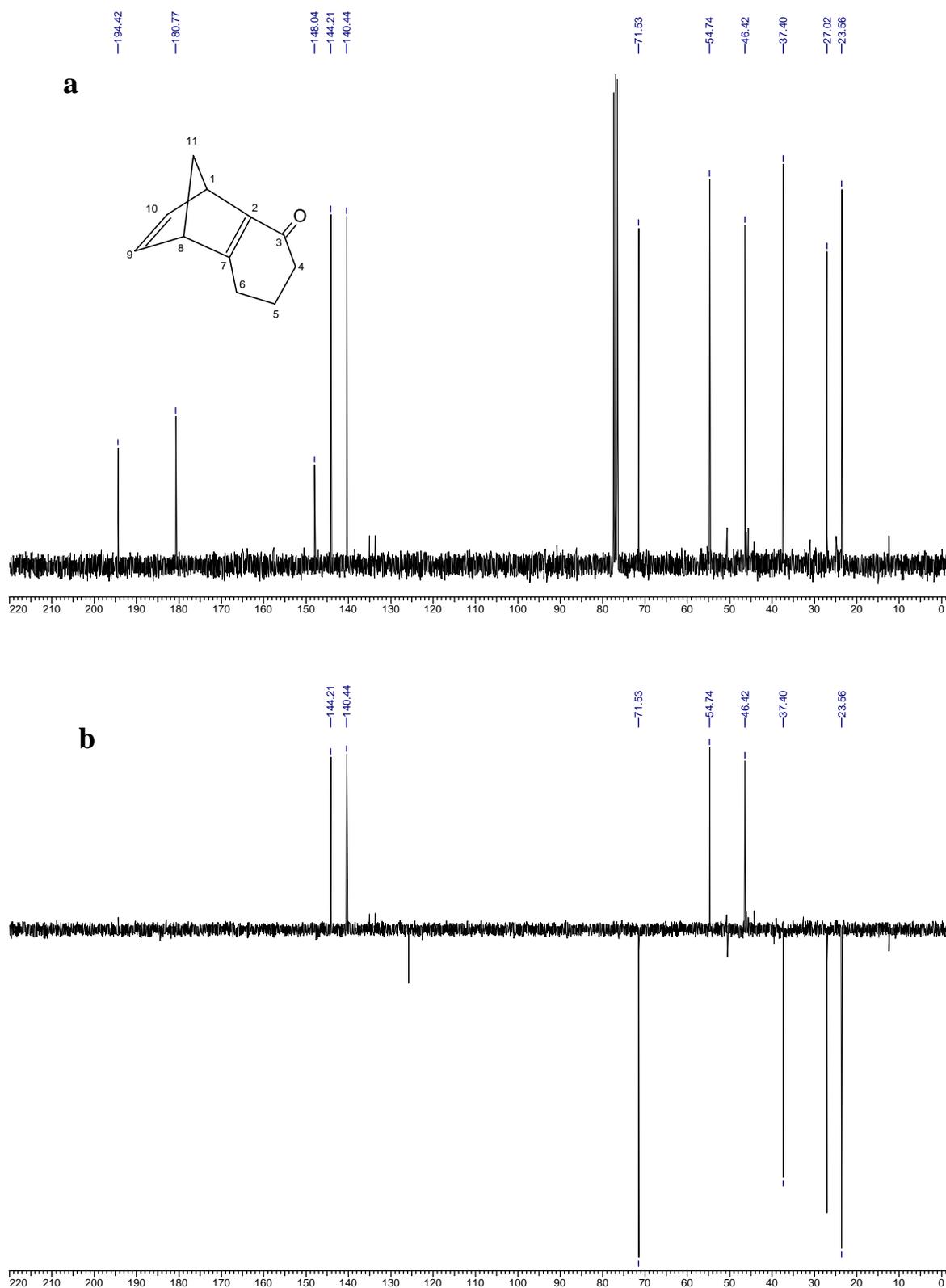
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 62: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **128**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

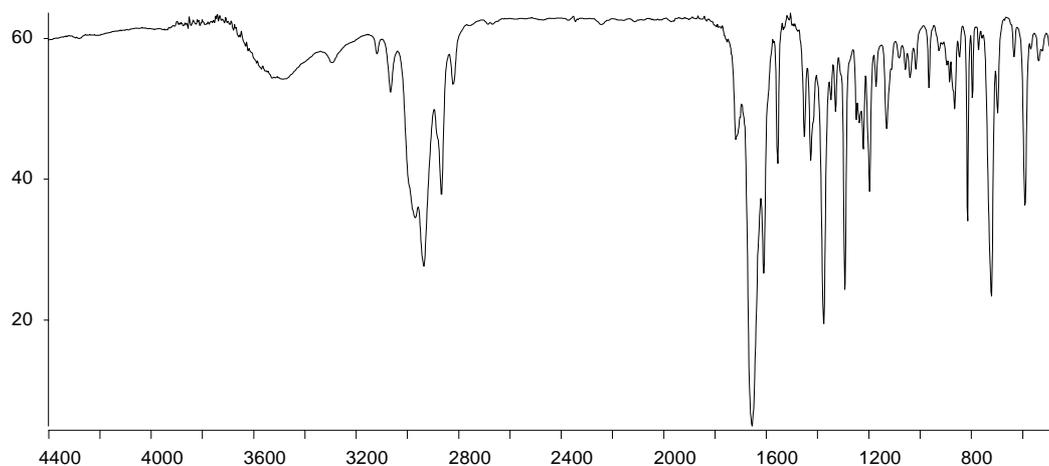
Figura 63: Espectro de IV do composto **128**.

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

ν_{\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 ₂
1291	Deformação angular de CH ₂

. Espectro de Massas

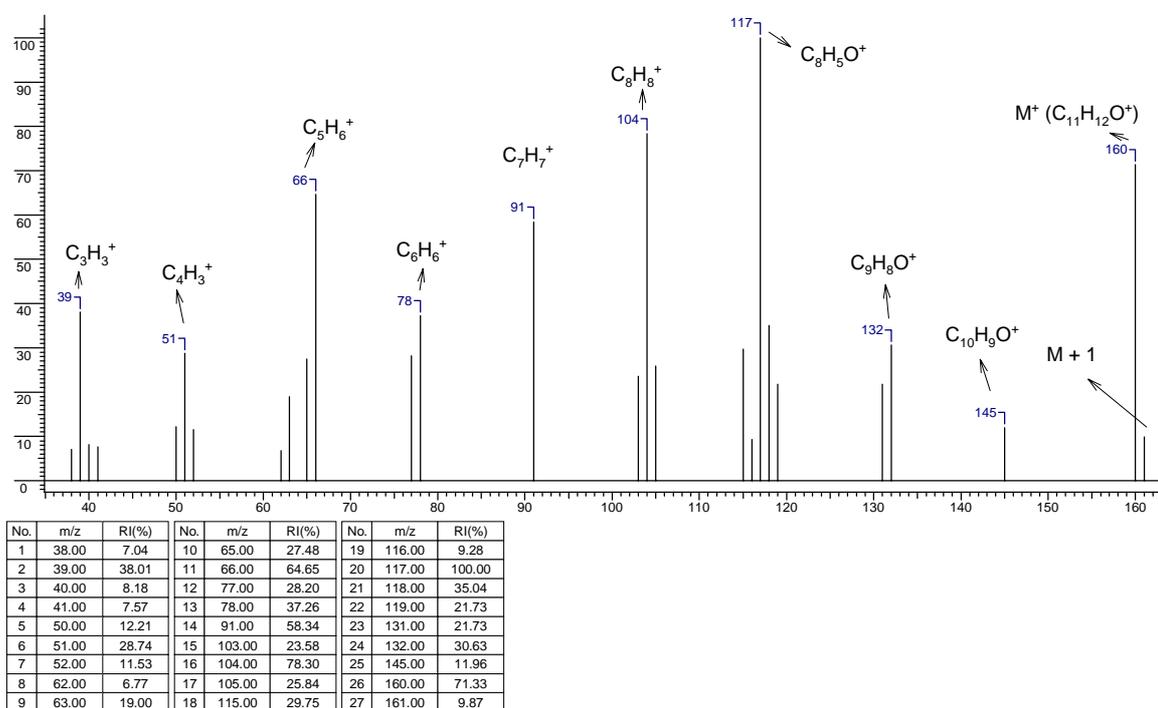
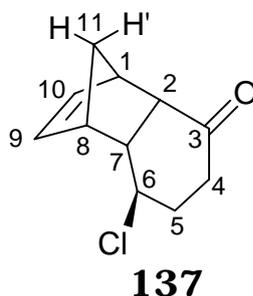


Figura 64: Espectro de massas do composto 128.

***rel*-(1S,2S,6S,7R,8R)-6-Clorotriciclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3-ona
(137).**



. Espectro de RMN ¹H

O par de duplo-dubletos em δ 6,10 e δ 6,23 foi atribuído aos hidrogênios olefínicos: H₉ e H₁₀, respectivamente. H₁ e H₈ absorvem na forma de multipletos em δ 3,31, e 3,16, respectivamente.

H₆ aparece como um duplo duplo-dublete em δ 3,38, contendo 2 acoplamentos axial-axial (10 e 11 Hz) e um axial-equatorial (4 Hz). Um duplo-dublete em δ 2,86 foi atribuído a H₂, cujo acoplamento com H₁ ($J_{2,1} = 3$ Hz) e outro com H₇ ($J_{cis-1,7} = 11$ 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 δ 1,32 na forma de um dublete ($J_{gem} = 9$ Hz); o outro é um duplo-triplete em δ 1,51. Os sinais de alguns hidrogênios metilênicos (CH₂) aparecem sobrepostos na região de δ 2,11-2,25.

Seção de Espectros

Composto 137

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

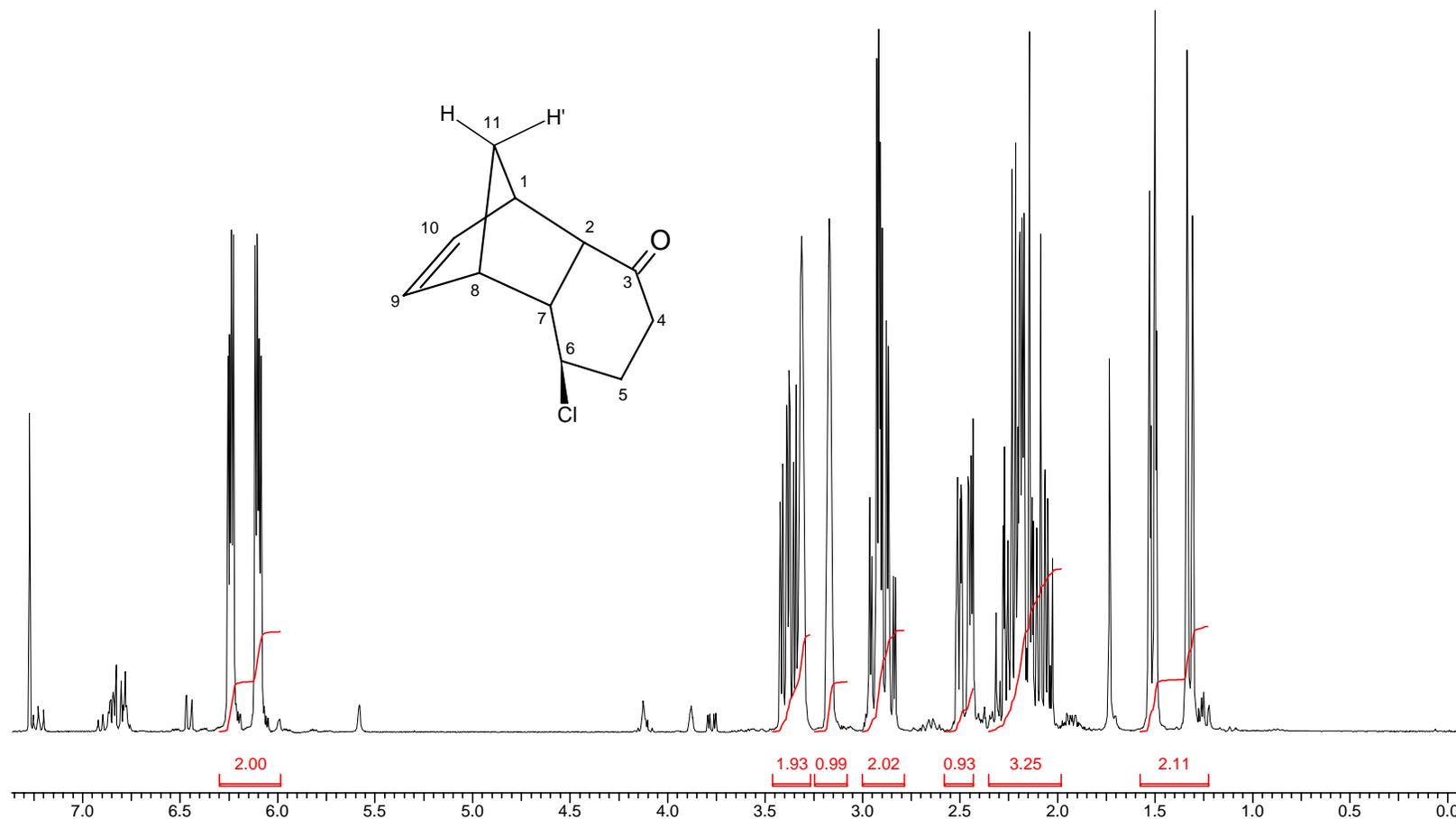


Figura 65: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 137

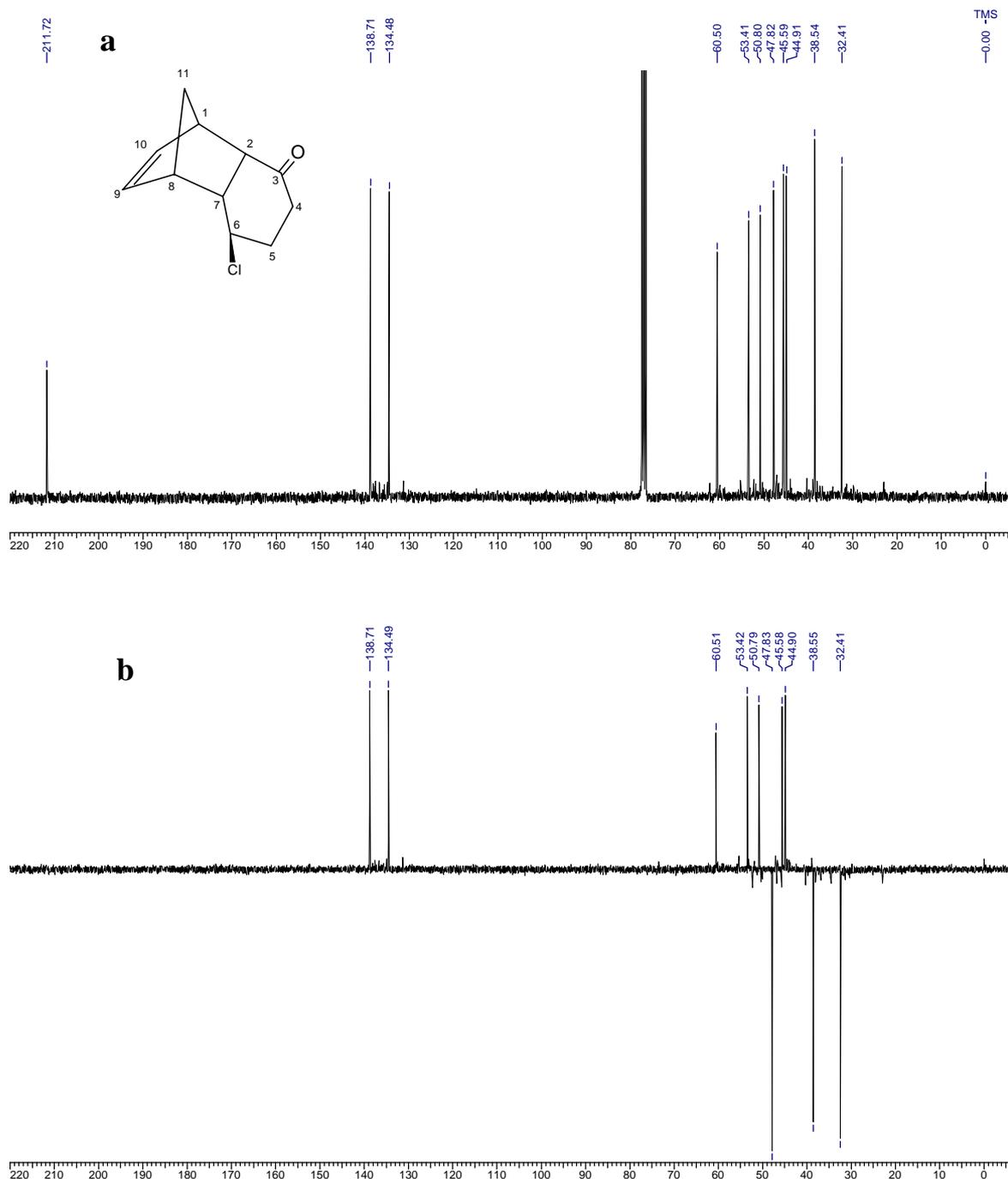
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura **66**: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **137**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2)

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

H e C	H: δ [m, Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

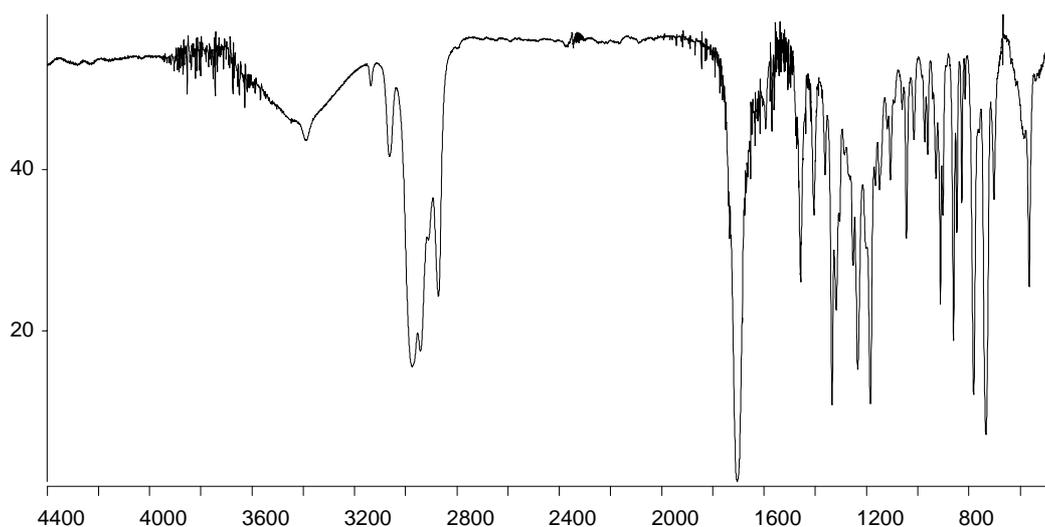
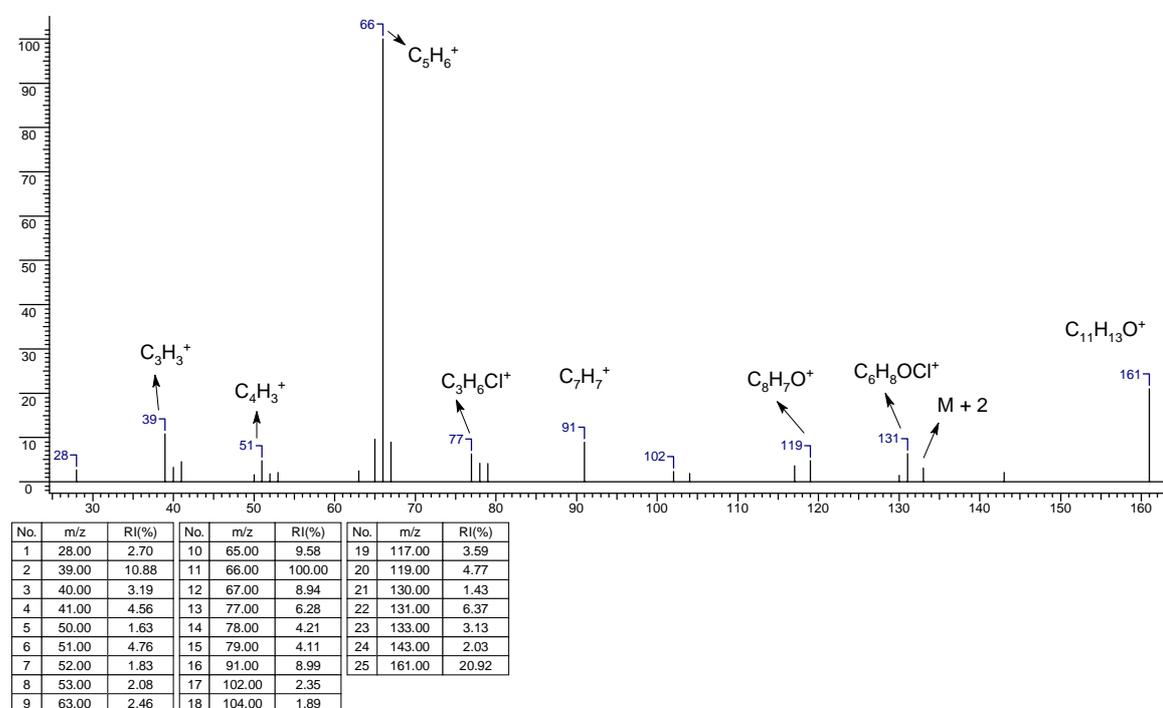


Figura 67: Espectro de IV do composto 137.

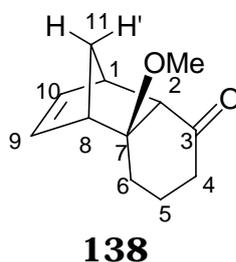
Tabela 30: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **137**.

ν_{\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^{2,7}]undec-9-en-3-ona
(138).**



. Espectro de RMN ¹H

Este composto se caracteriza pela presença do sinal da metoxila em δ 3,26. O deslocamento químico de H₂ (δ 2,54) e o acoplamento com H₁ 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**.

H₉ e H₁₀ absorvem como duplo-dubletos em δ 5,93 e δ 6,25, respectivamente.

H₁ e H₈ são multipletos em δ 3,21 e δ 3,07, respectivamente. H₆ aparece em campo alto em δ 0,95, comprovando a configuração *endo* deste composto.

Seção de Espectros

Composto 138

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

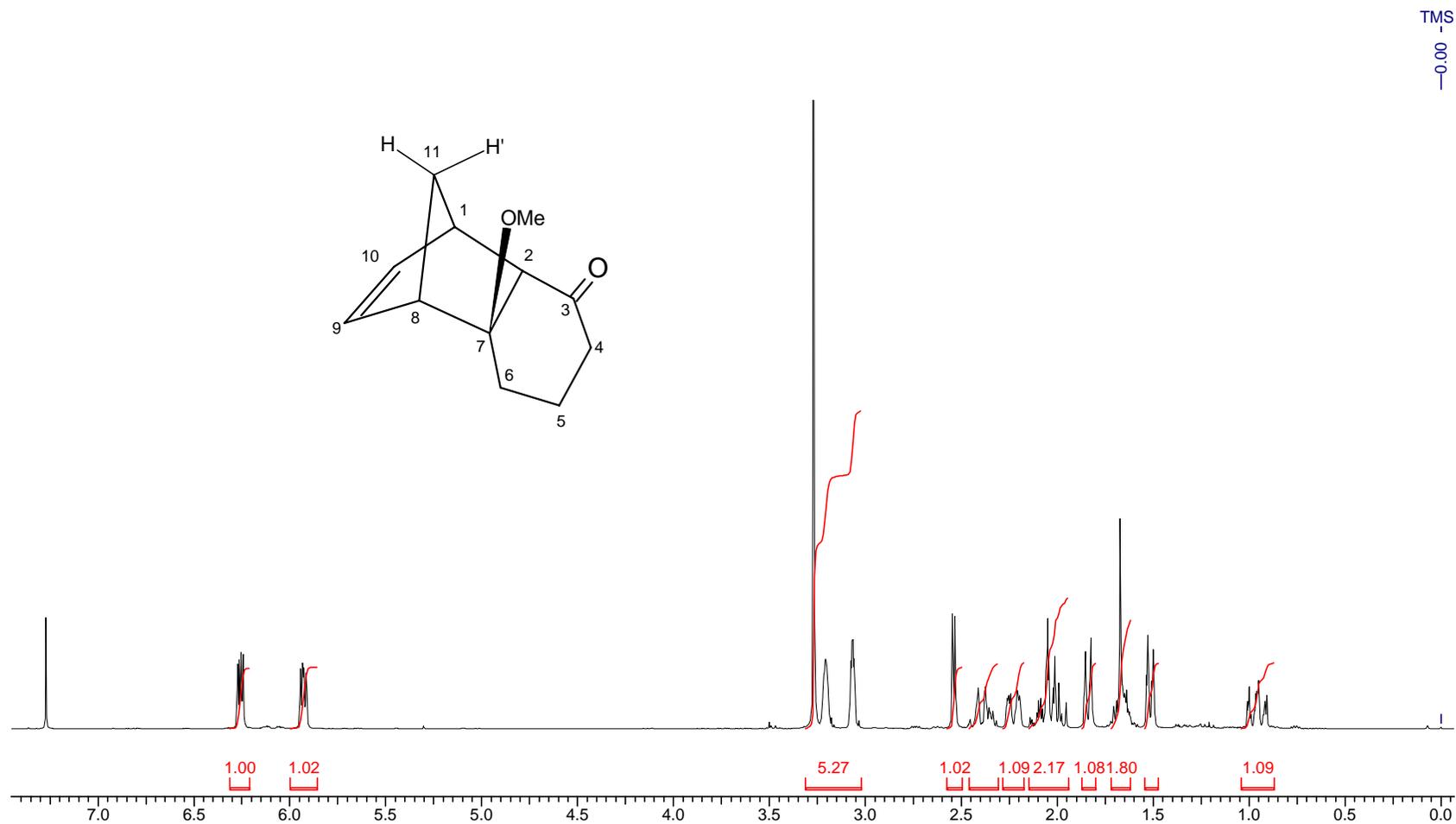


Figura 69: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **138**.

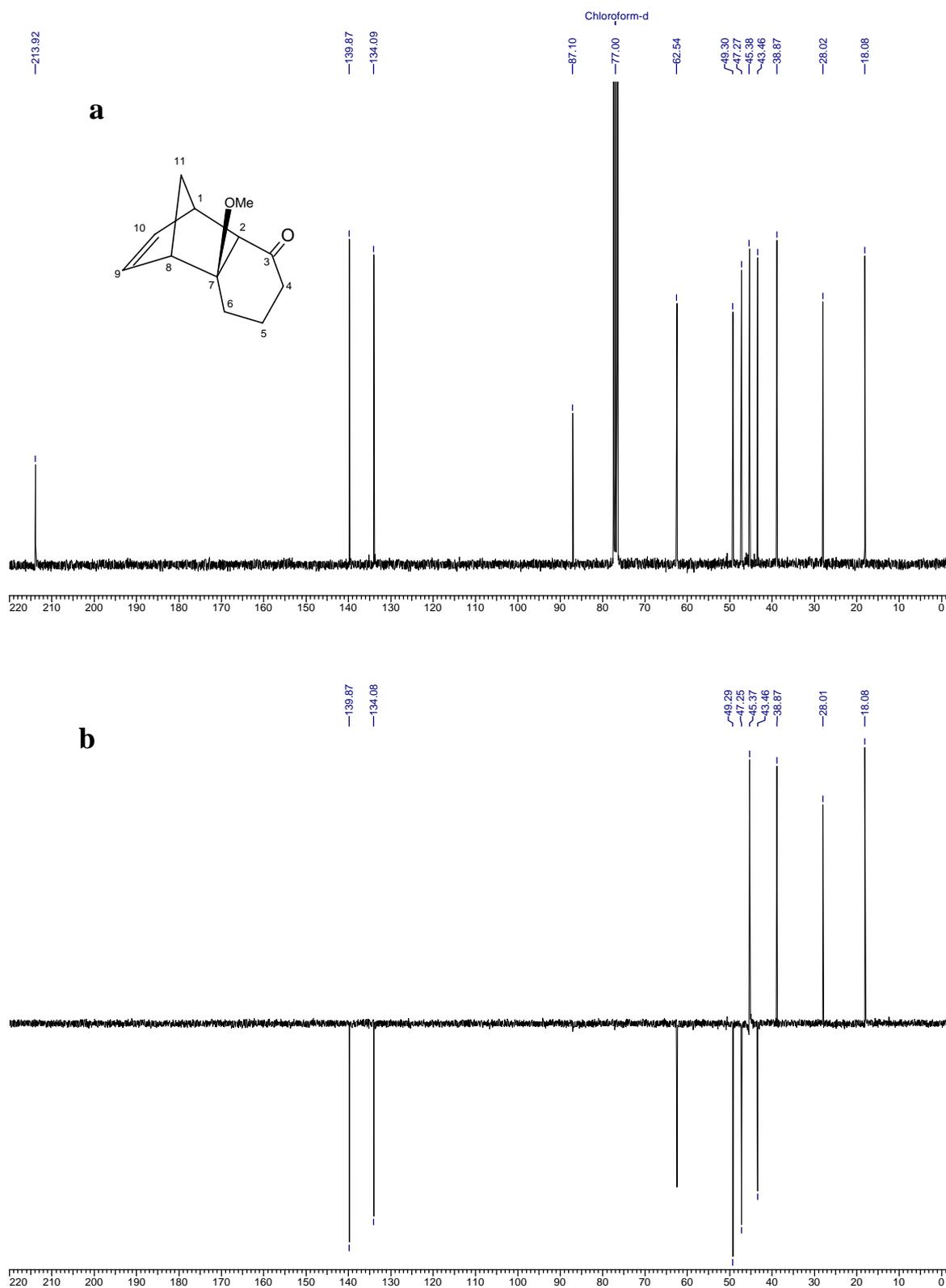
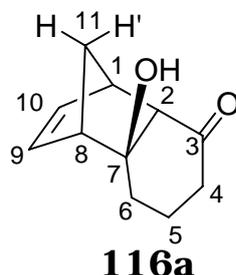
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 70: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **138**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 3,5; J ₂ = 1,7)	43,46
9	5,93 (dd, 1H, J ₁ = 5,6; J ₂ = 3,5)	134,09
10	6,25 (dd, 1H, J ₁ = 5,6; J ₂ = 2,7)	139,87
11	1,52*** (dt, 1H, J ₁ = 8,0; J ₂ =J ₃ = 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^{2,7}]undec-9-en-3-ona
(116a).**



. Espectro de RMN ¹H

A estereoquímica relativa apresentada para **116a** é suportada pelo sinal de H₂ em δ 2,50 acoplando com H₁ ($J_{vic} = 4$ Hz). Quando este mesmo hidrogênio possui uma posição contrária (H- α) o ângulo diedro entre H₂ e H₁ 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 δ 5,96 e δ 6,12 pertence aos hidrogênios olefínicos. Os multipletos em δ 3,15 e δ 2,68 pertencem aos hidrogênios da cabeça-de-ponte (H₁ e H₈, respectivamente). H₆ aparece na forma de triplo dubleto em δ 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

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

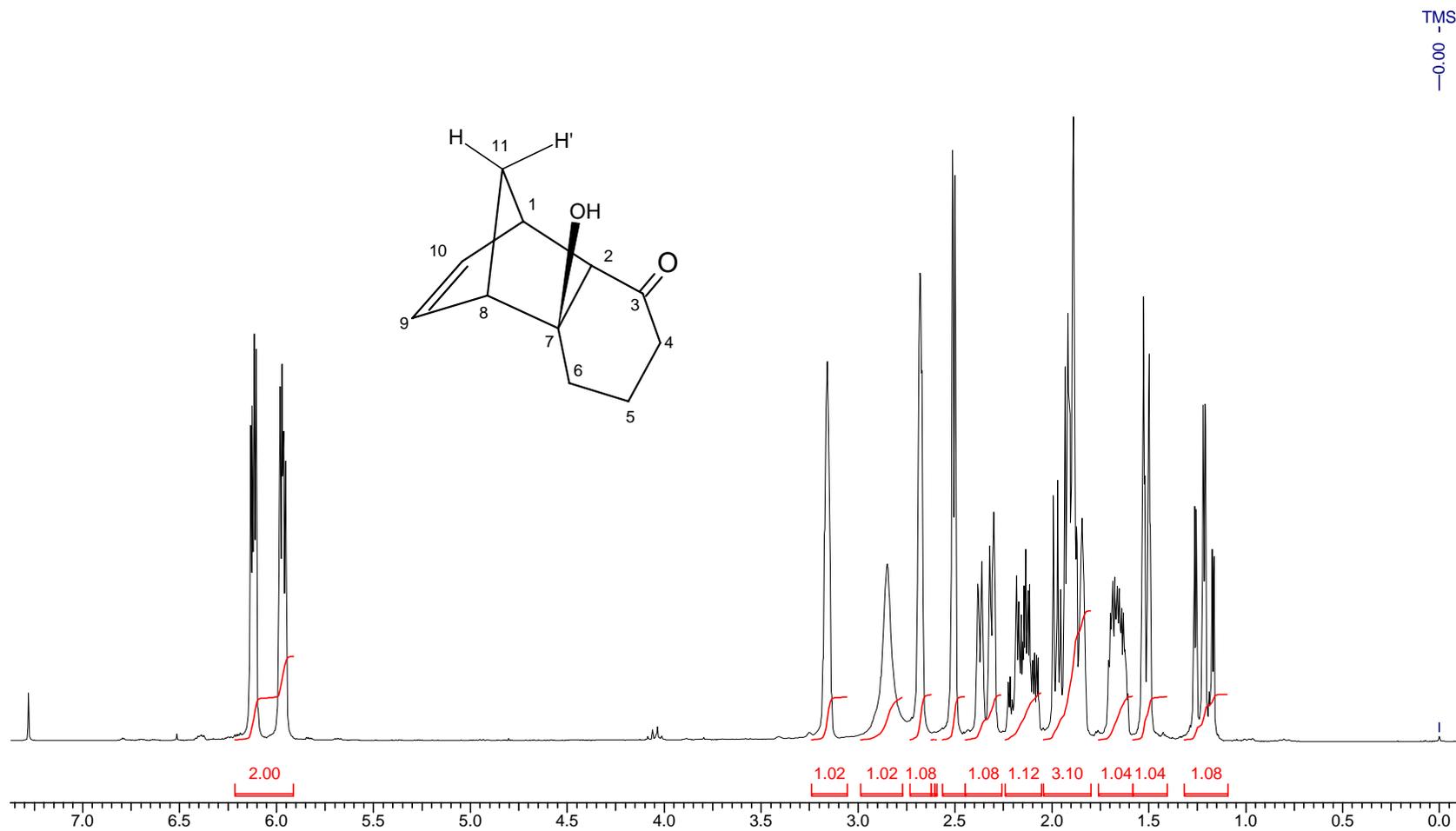


Figura 71: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **116a**.

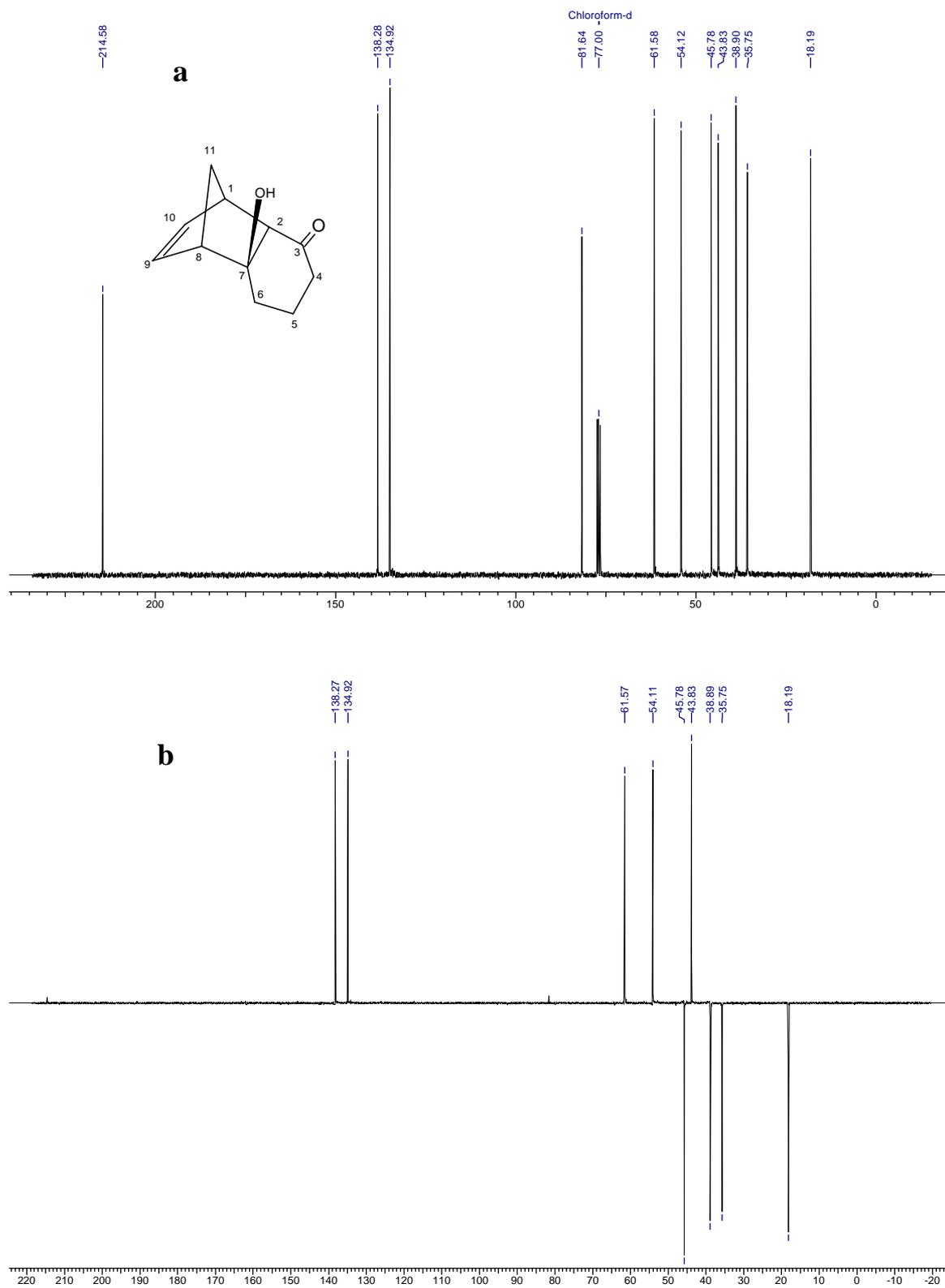
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 72: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **116a**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH₃); \downarrow (CH₂).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 18; J ₂ = 6,0; J ₃ =J ₄ = 1,6)	38,89
4'	1,90 (td, 1H, J ₁ =J ₂ = 18; J ₃ = 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 ₁ =J ₂ = 13,5; J ₃ = 3,0)	35,75
7	-	81,63
8	2,68 (ddd, 1H, J ₁ = 3,5; J ₂ =1,5; J ₃ = 0,5)	43,82
9	5,96 (dd, 1H, J ₁ = 5,5; J ₂ = 3,5)	134,91
10	6,12 (dd, 1H, J ₁ = 5,5; J ₂ = 2,7)	138,27
11	1,89 (d, 1H, J= 8,5)	45,78
11'	1,51 (dt, 1H, J ₁ = 8,5; J ₂ =J ₃ = 1,5)	45,78
-OH	2,85 (s. l., 1H)	-

. Espectro de Infravermelho

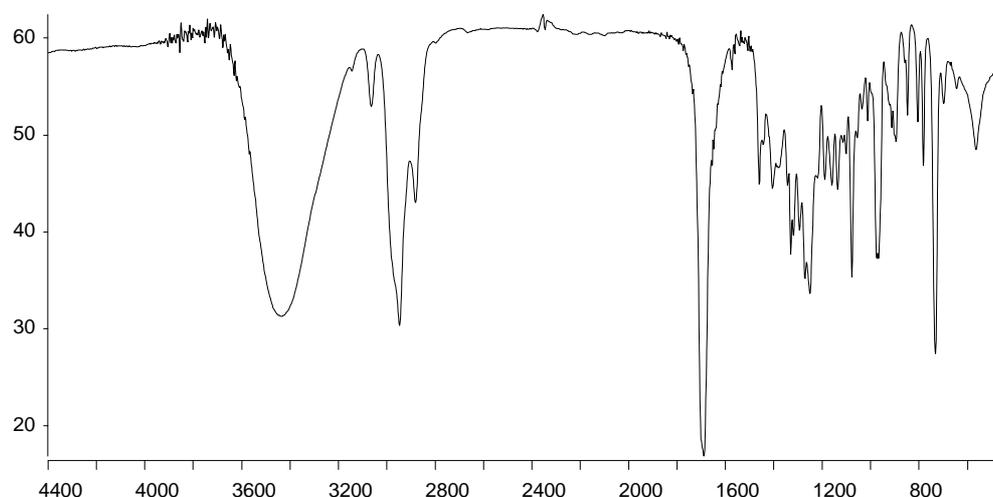
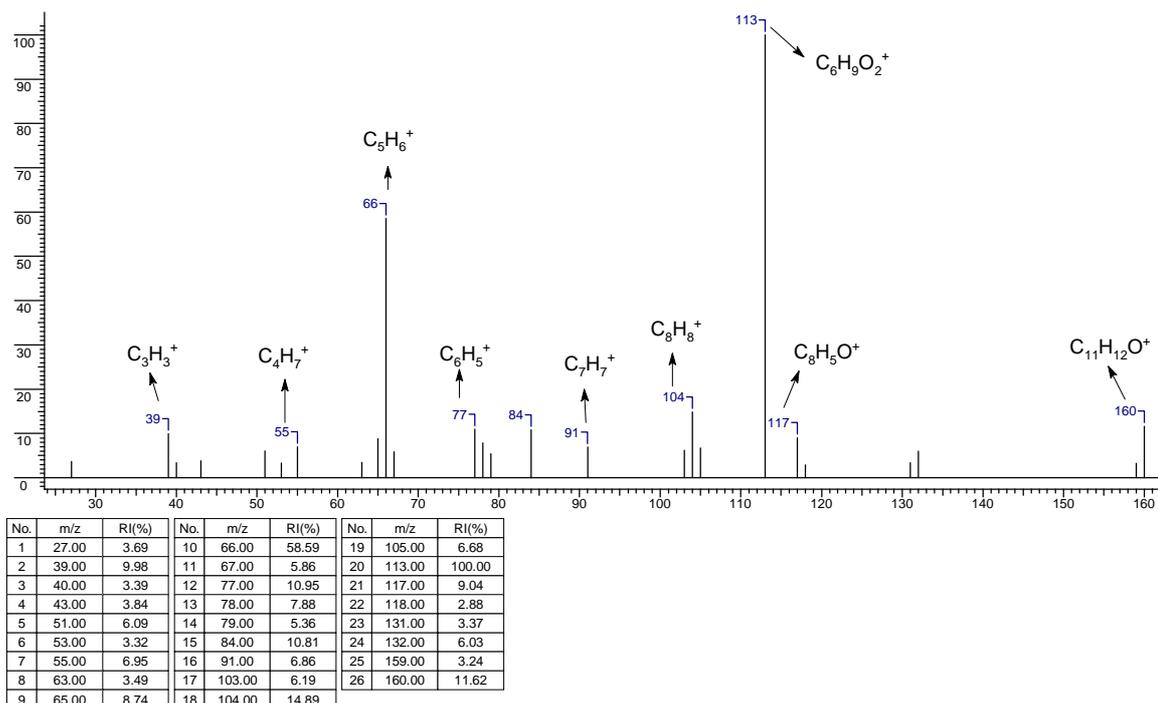
Figura 73: Espectro de IV do composto **116a**.

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

ν_{\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

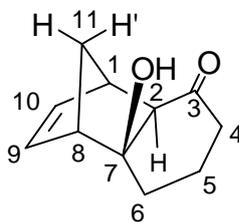
. Espectro de Massas

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

Irradiação em:	Efeito (%), distância (Å) ^a
H ₂	H ₁ (2%), 2,53 H _{11'} (3,5%), 2,63

^dDistância ente os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).

**rel-(1S,7S,2R,8R)-7-Hidroxitriciclo [6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3-ona
(116b).**

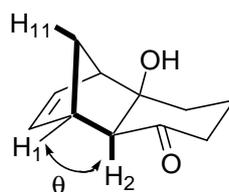


116b

. Espectro de RMN ¹H

Novamente, H₂ foi decisivo para a determinação da estereoquímica relativa deste composto.

O dubleto em δ 1,89 com $J = 3$ Hz foi atribuído a H₂. Não há acoplamento com H₁, 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, H₂ acopla a longa distância com H₁₁ 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	¹ H	Original Points Count	32768
				Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	3156.57

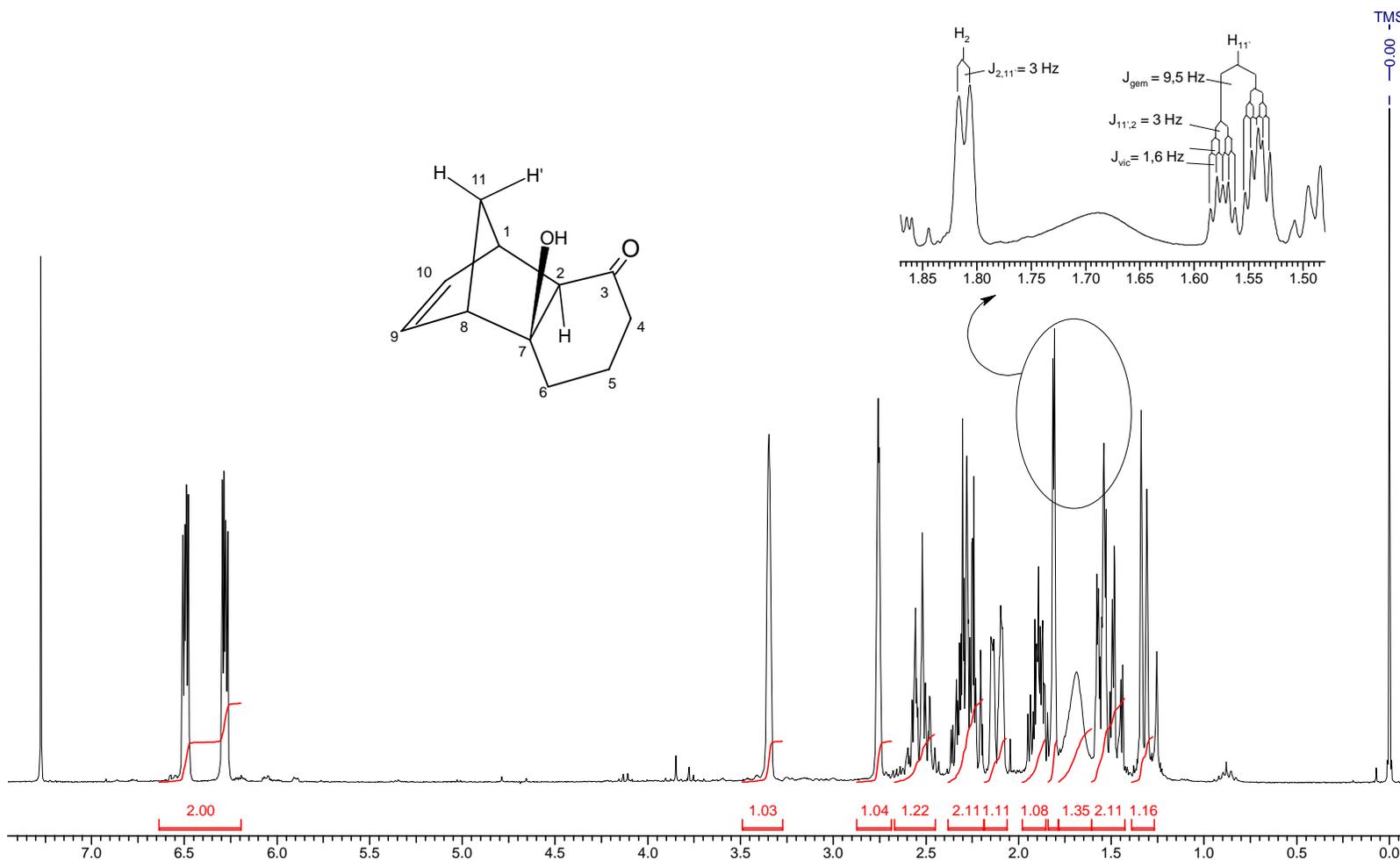


Figura 75: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **116b**.

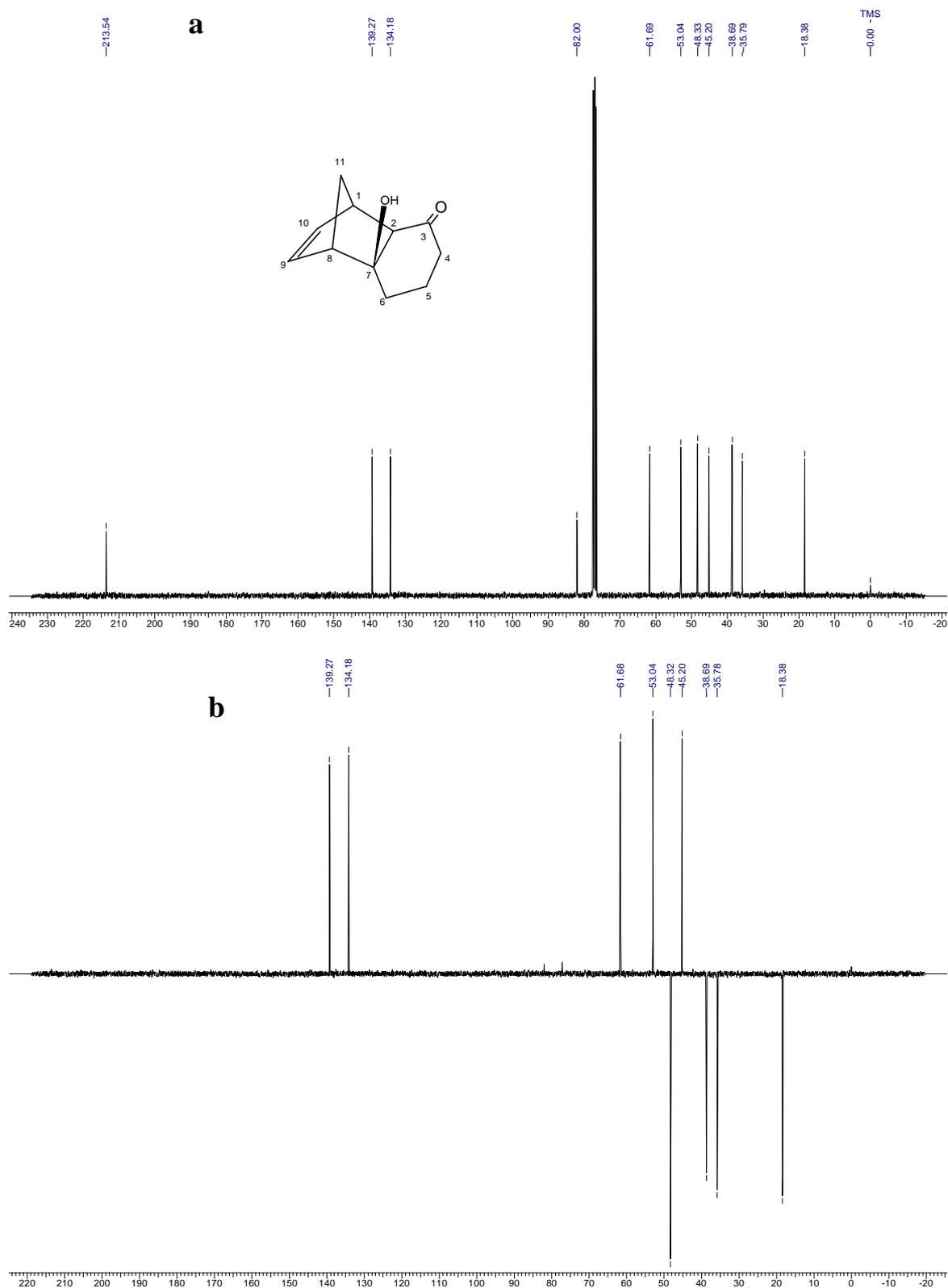
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 76: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **116b**. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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

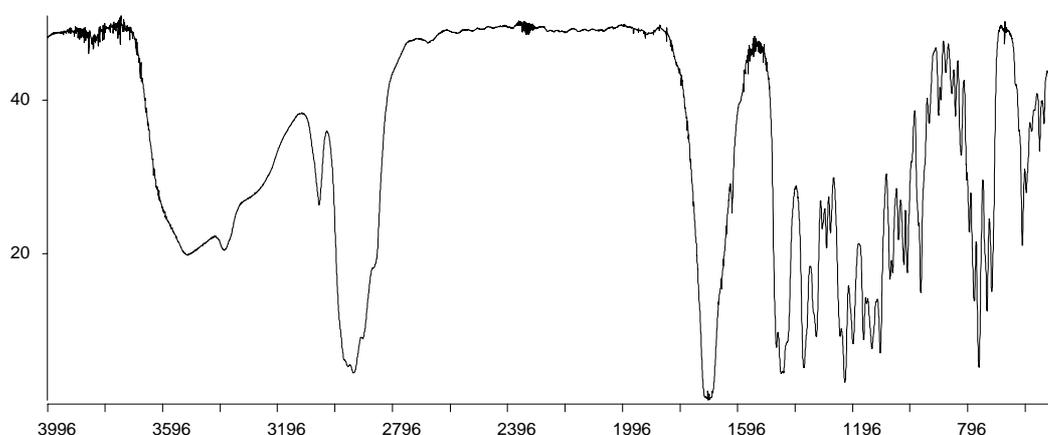
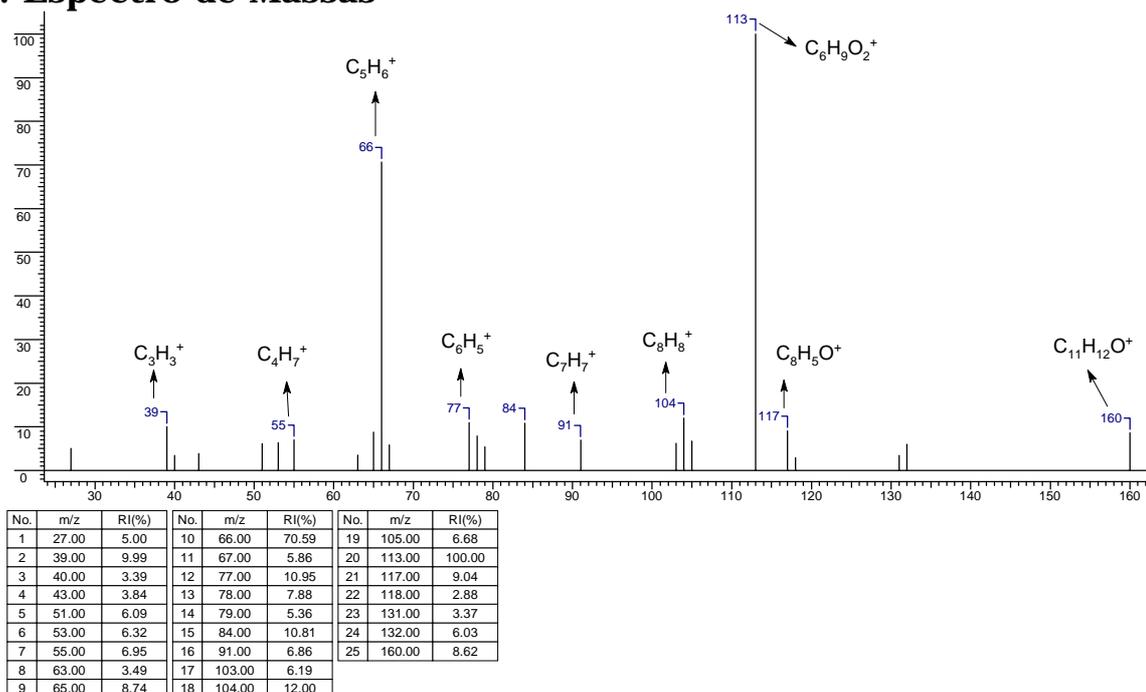
Figura 77: Espectro de IV do composto **116b**.

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

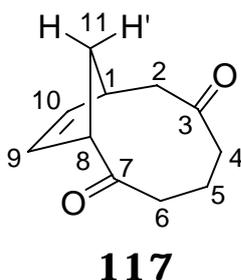
V_{max}	Atribuição
3456	Deformação axial de O-H
2947	Deformação axial de C-H
2887	Deformação axial de C-H
1692	Deformação axial de C=O

. 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) ^a
H ₂	H ₁ (4%), 2,77
	H ₁₀ (1%), 2,87

^a 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 ^1H**

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.

H_9 e H_{10} se desdobram, cada um, na forma de um duplo-triplete. Para H_9 (δ 6,06) o valor de J para o acoplamento com H_{10} é de 5 Hz; um acoplamento alílico com H_1 ($J \approx 2$ Hz) também podemos observar; além do acoplamento com H_8 com cerca de 2 Hz. H_{10} (δ 5,90) apresenta o mesmo padrão de acoplamento de H_9 (ver expansão no espectro da figura **79**).

H_8 em δ 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 H_9 e a longa distância com H_{10} (observe que não foi possível medir com exatidão as constantes de acoplamento (J) porque as linhas não estão bem definidas neste espectro.

H₁, em δ 3,16, como esperado aparece como um multipletto, 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 -CH₂ que estão em α 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 C₅-H₅ (-CH₂).

. Espectro de RMN ¹³C (BB e DEPT 135)

O espectro de RMN ¹³C mostram 2 carbonilas absorvendo numa região características para cetonas. Uma simulação deste espectro nos sugere que C₇ (δ 218,35) absorve em campo mais baixo que C₃ (δ 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 ¹³C 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

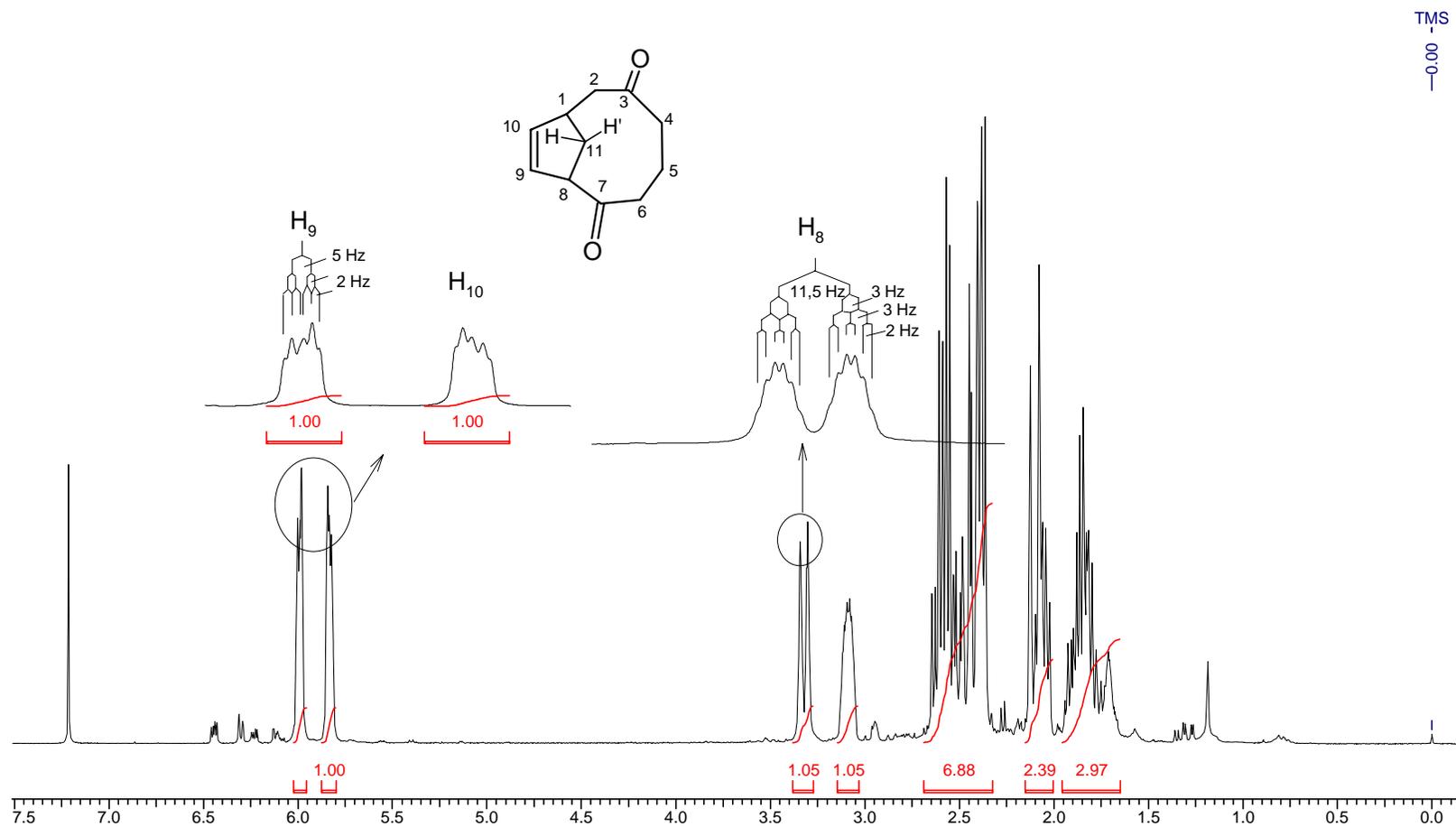


Figura 79: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 117.

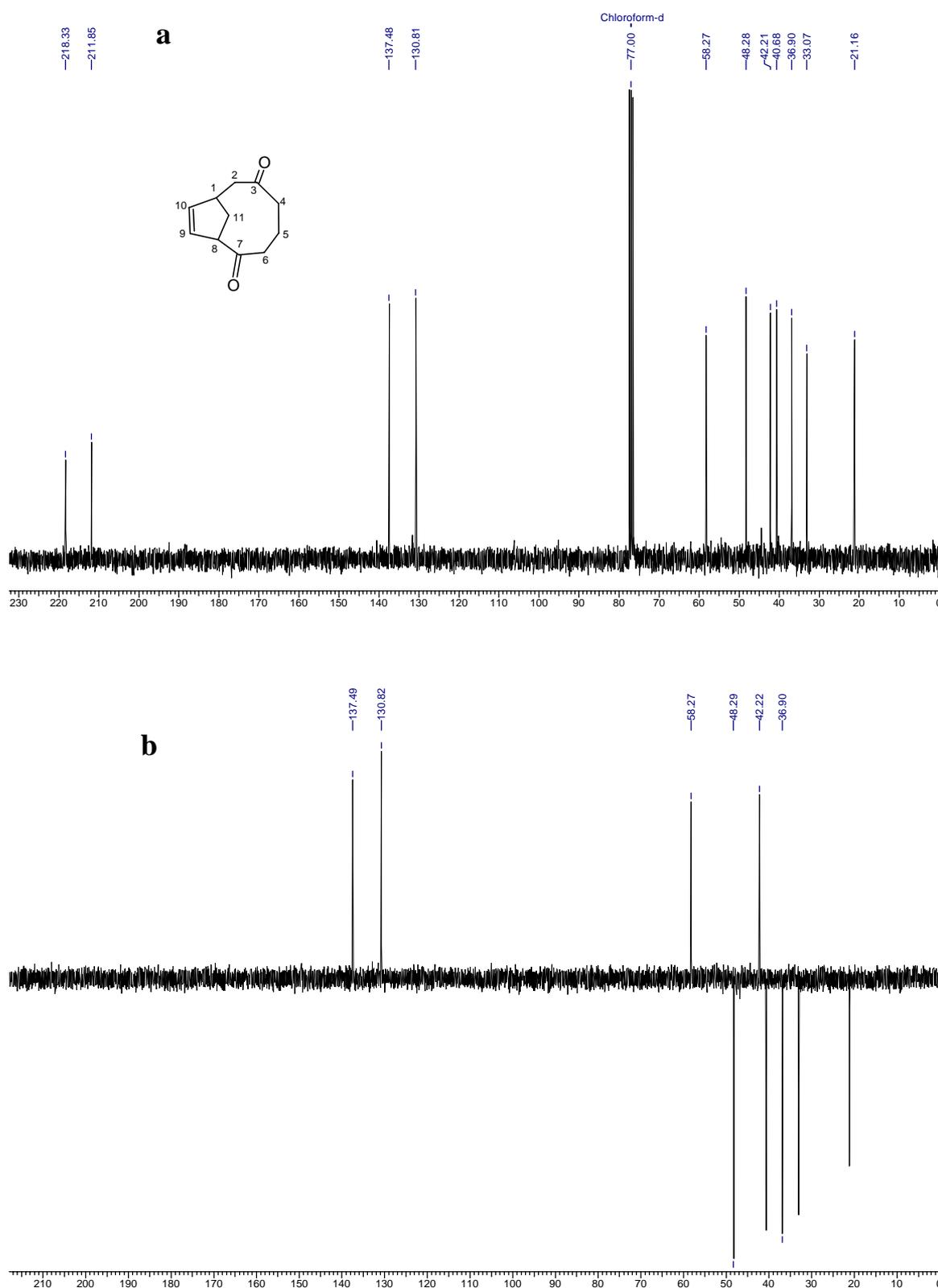
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 80: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto 117. (a) BB; (b) DEPT 135, \uparrow (CH, CH_3); \downarrow (CH_2).

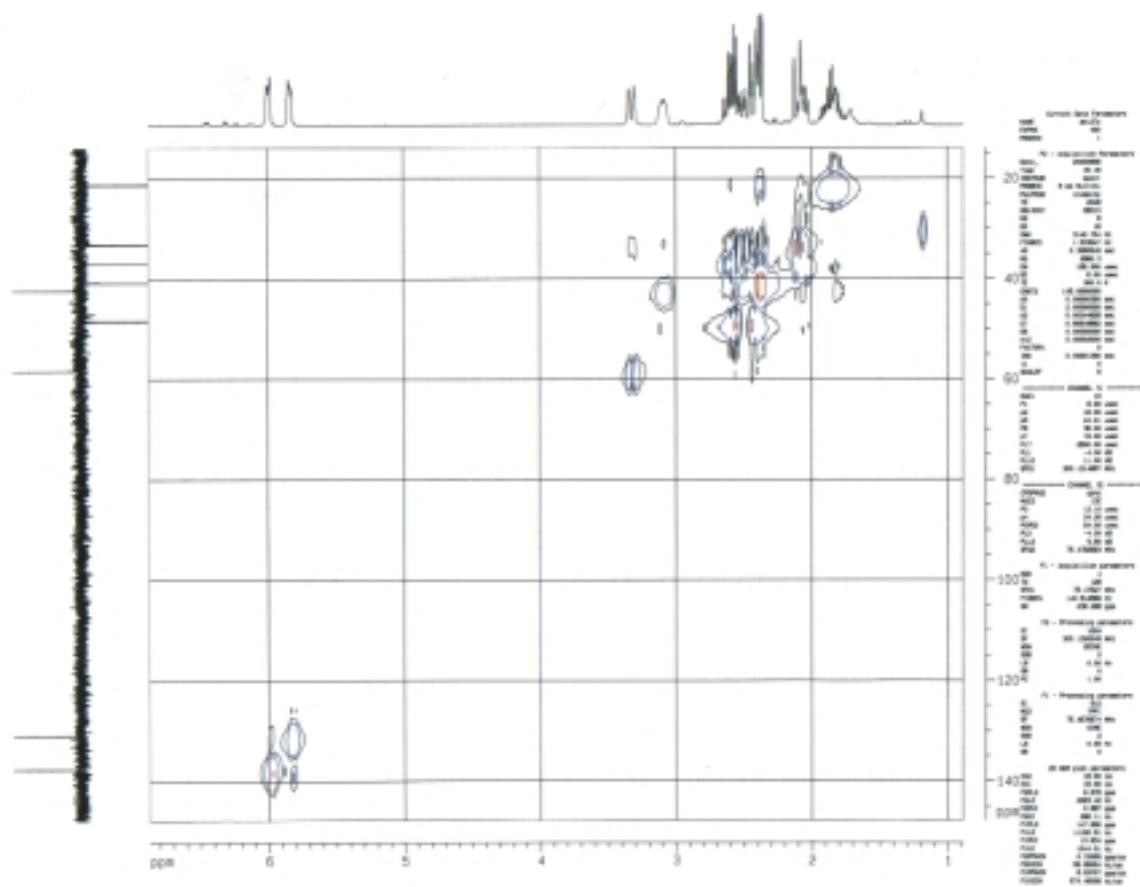


Figura 81: Espectro 2D (HMQC; C/H) do composto 117.

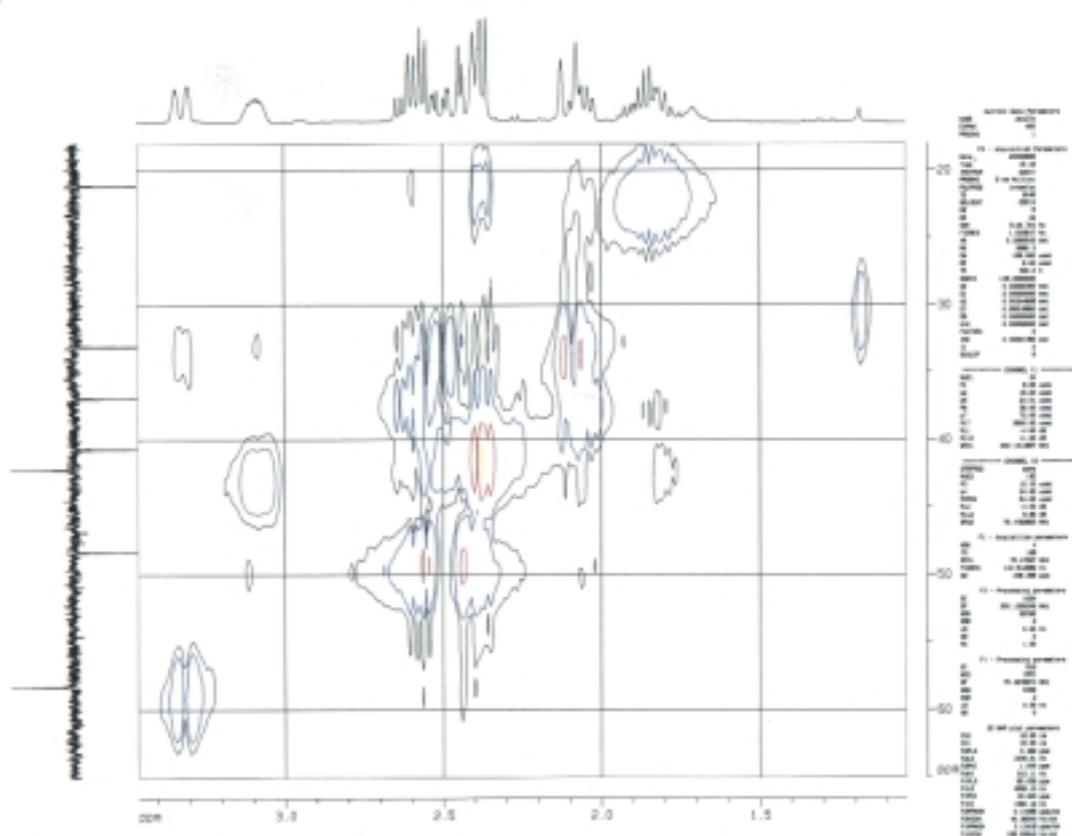


Figura 82: Espectro 2D (HMQC; C/H) expandido do composto 117.

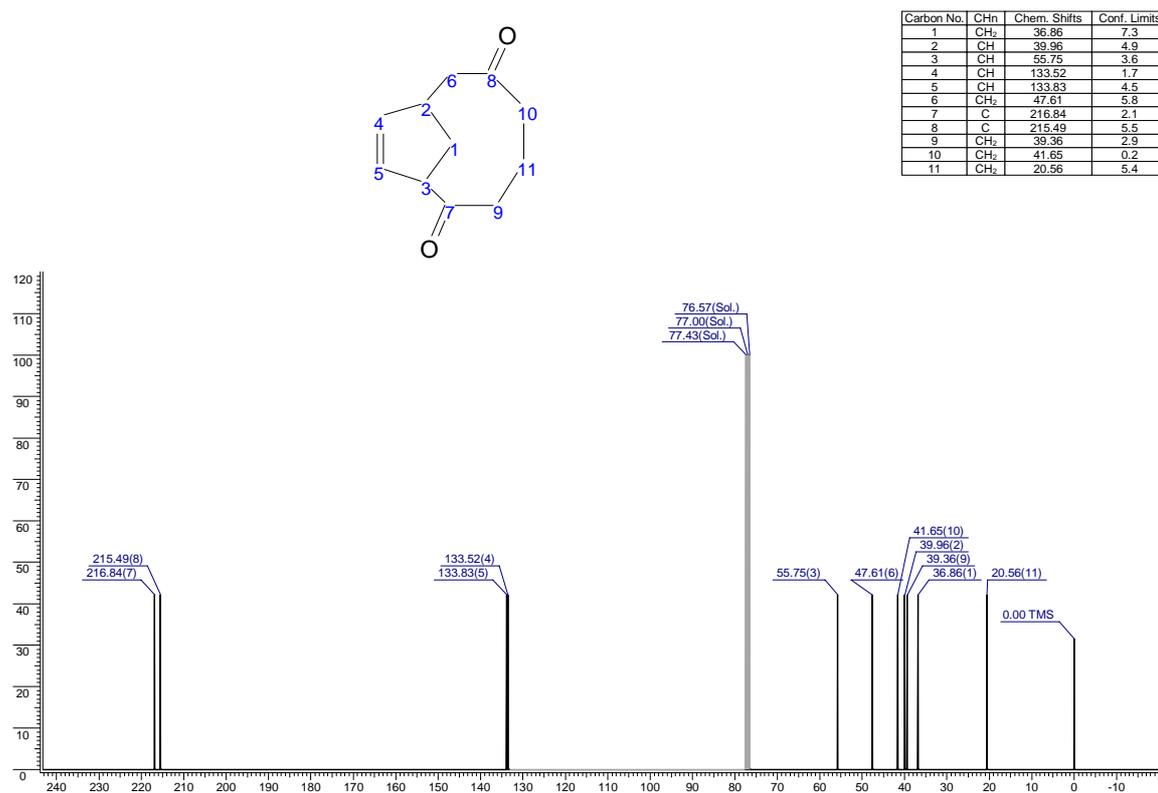


Figura 83: Espectro simulado de RMN ¹³C para o composto 117. Obs: a numeração dos carbonos neste espectro não corresponde ao que estamos utilizando normalmente.

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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, $J_1 = 11,5$; $J_2 \approx J_3 \approx 3,0$; $J_4 \approx 2,0$)	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

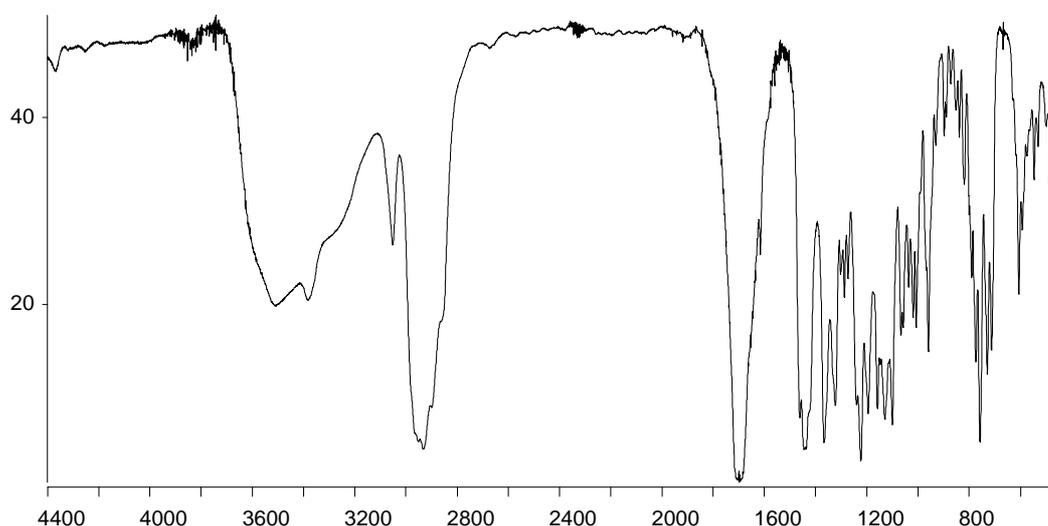


Figura 84: Espectro de IV do composto 117.

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

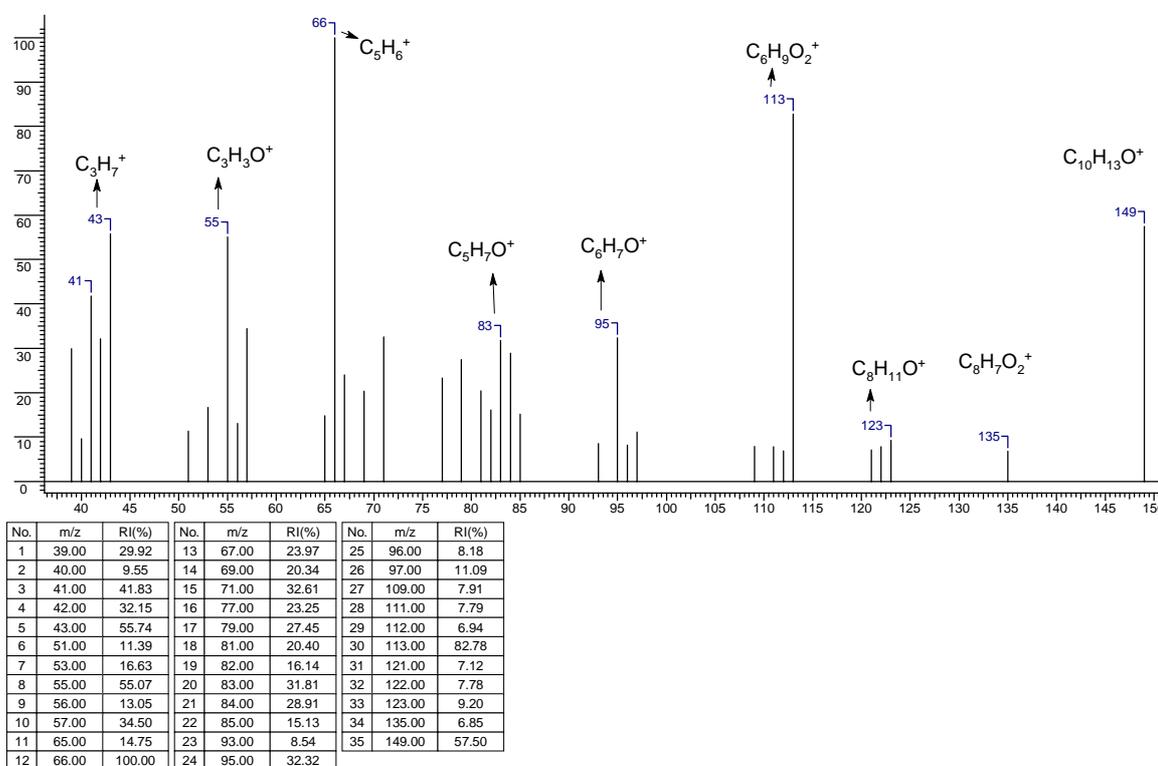
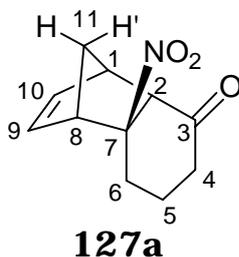


Figura 85: Espectro de massas do composto 117.

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



. Espectro de RMN ^1H

H_2 , que aparece em δ 3,87, está fortemente desblindado pelo efeito do grupo vizinho $-\text{NO}_2$. O acoplamento com H_1 ($J = 4$ Hz) define a sua estereoquímica relativa.

A absorção de $\text{H}_{11'}$ em campo alto (δ 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, H_8 absorve em δ 3,58 e H_1 em δ 3,35. H_8 absorveu em campo mais baixo que H_1 porque sofre um efeito de desblindagem do grupo nitro.

Tipicamente $\text{H}_{6'}$ absorve em campo alto (δ 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 UXNMR.		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

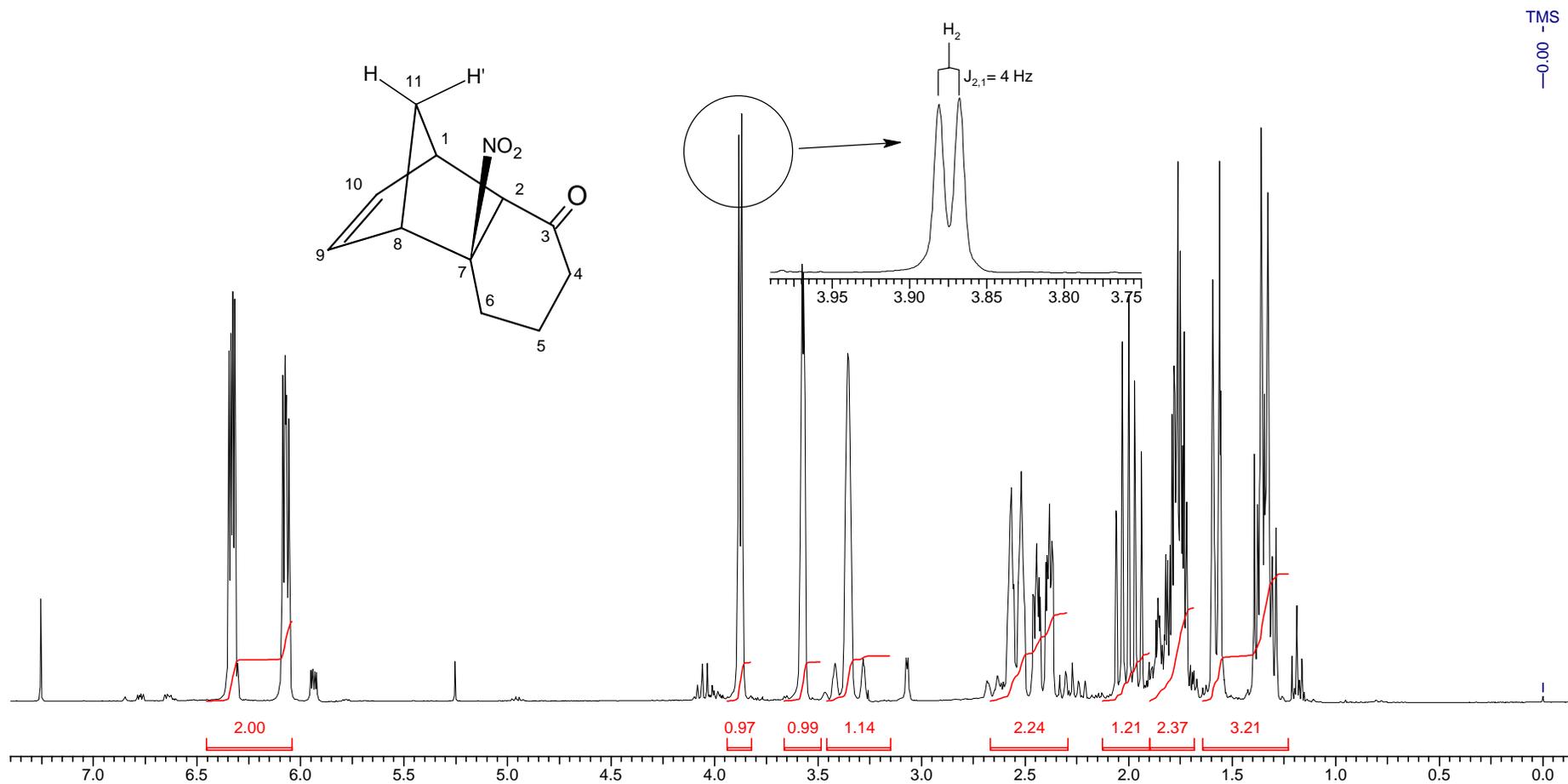


Figura 86: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) para o composto 127a.

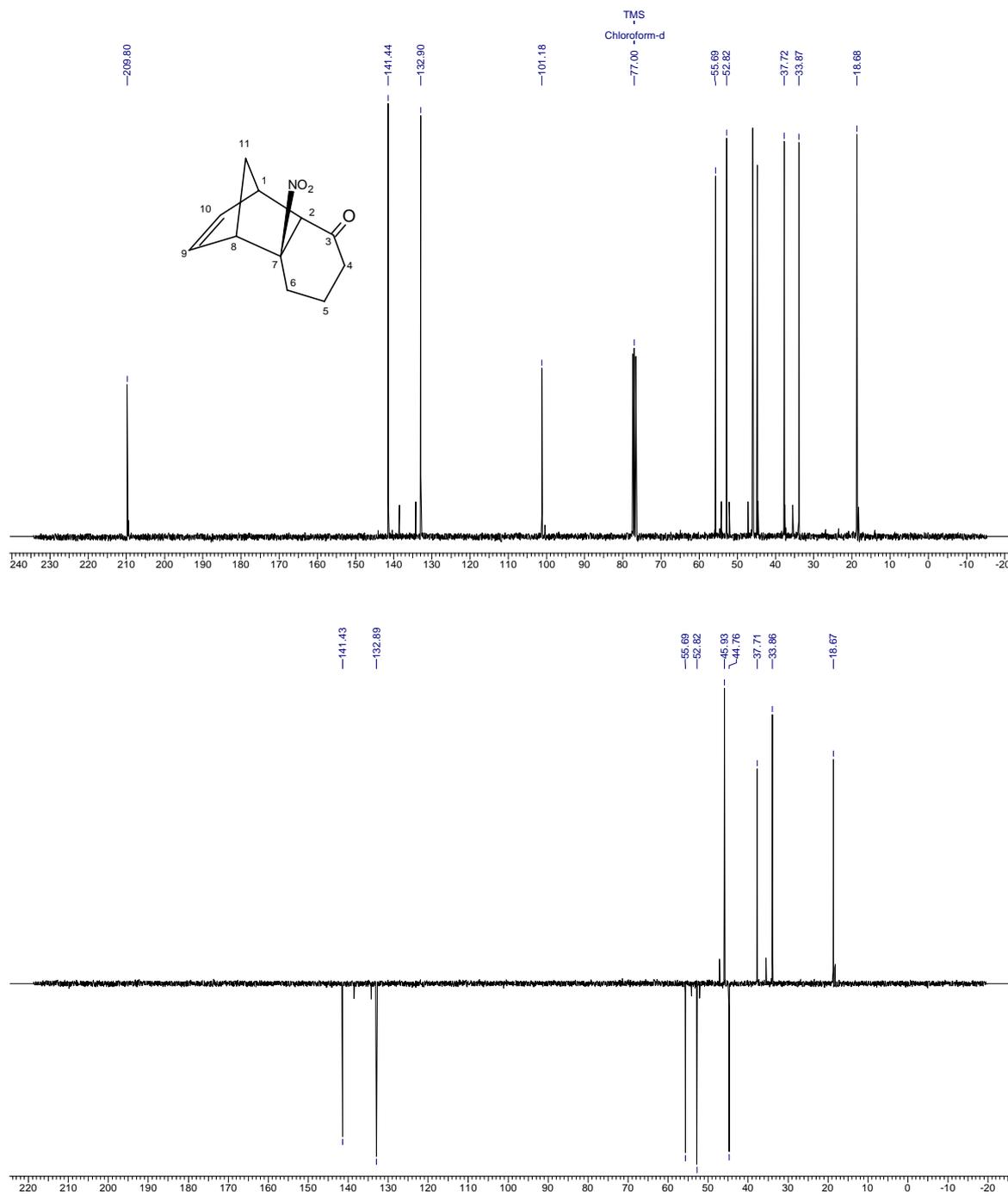
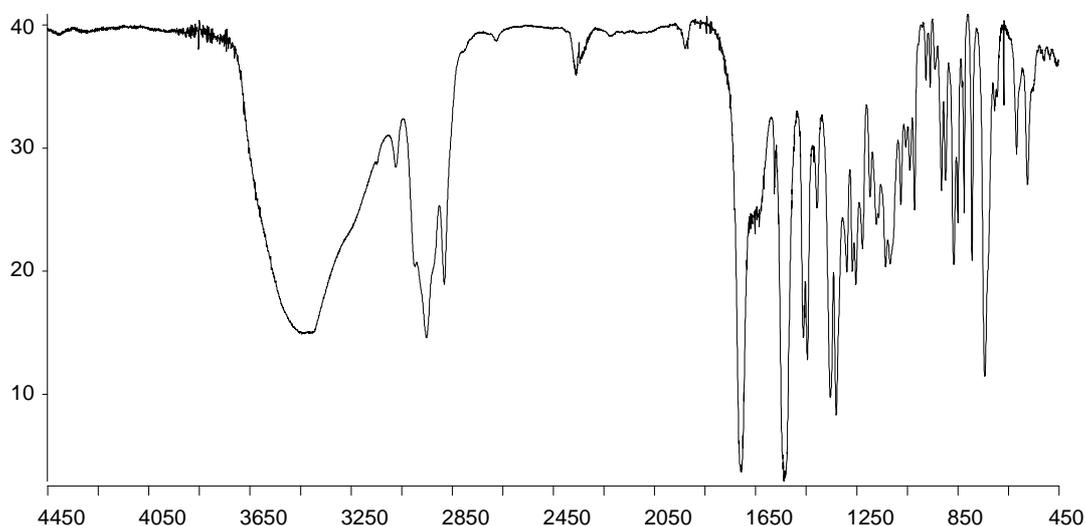
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135)

Figura 87: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **127a**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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; 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 InfravermelhoFigura **88**: Espectro de IV do composto **127a**.Tabela **41**: Atribuição das bandas de absorção de IV a grupos funcionais do composto **127a**.

ν_{\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

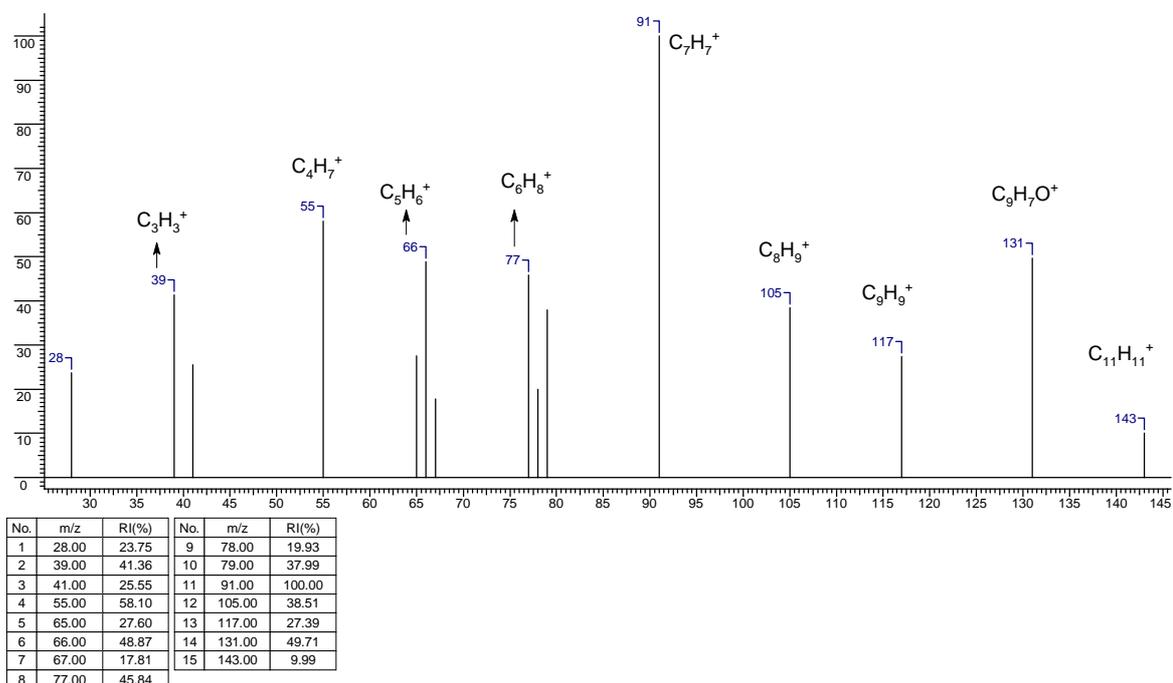


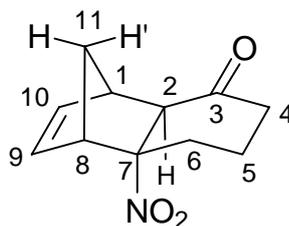
Figura 89: Espectro de massas do composto 127a.

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

Irradiação em:	Efeito (%), distância (Å) ^a
H ₂	H ₁ (4%), 2,48; H ₁₁ ' (3%), 2,61
H ₈	H ₉ (4%), 2,61; H ₁₁ (3%), 2,64; H ₁₁ ' (2,5%), 2,74.
H ₁₀	H ₁ (2,5%), 2,65; H ₉ (2%), 2,67.

^aDistância 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 ¹H.

O sinal de absorção de H₂ aparece em δ 3,15, desdobrado em um dubleto com J ≅ 3 Hz, referente ao acoplamento a longa distância com H₁₁ (ver expansões no espectro).

O duplo-dubleto em δ 1,75 foi atribuído a H_{6'}. 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

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

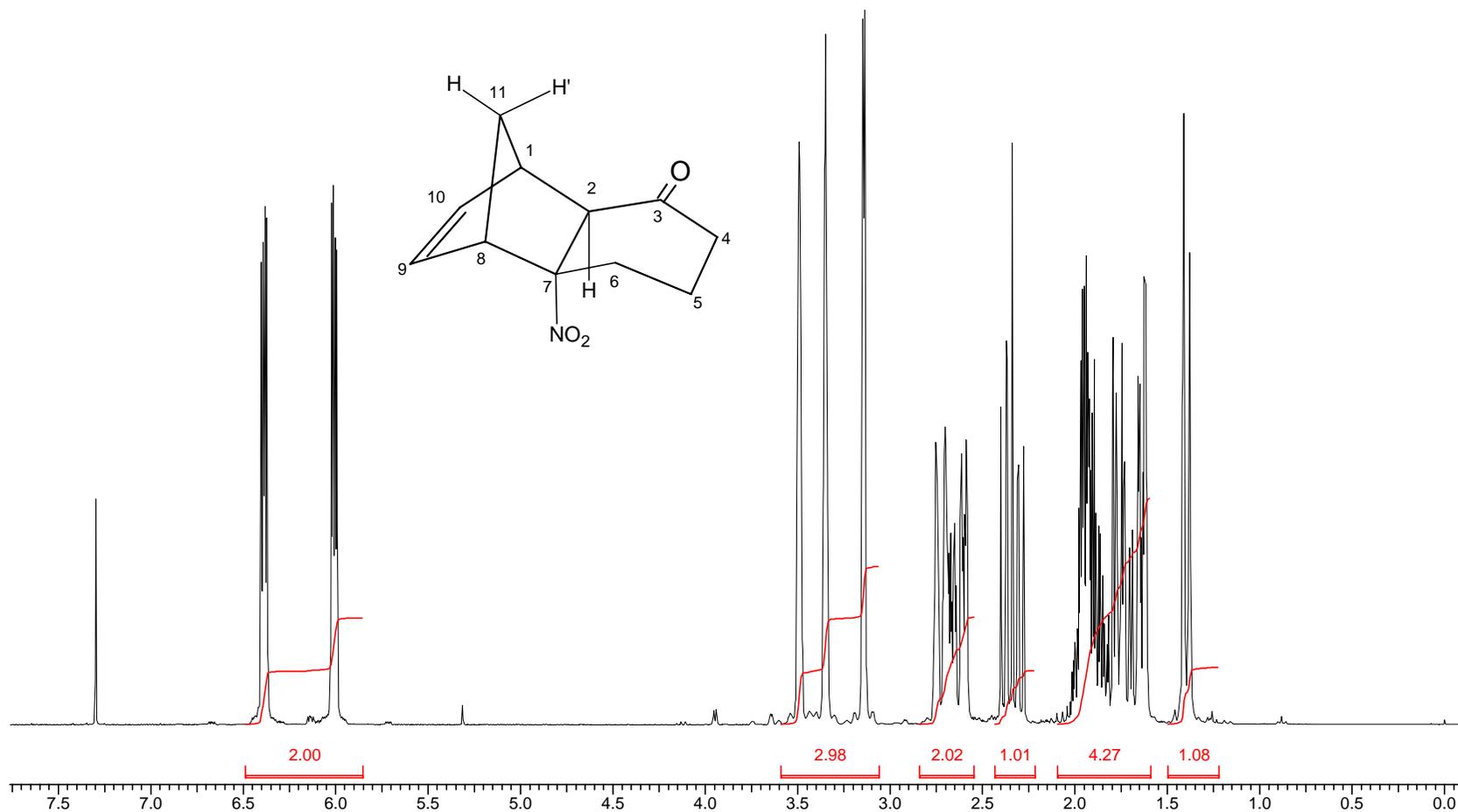


Figura 90: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 127b.

Seção de Espectros

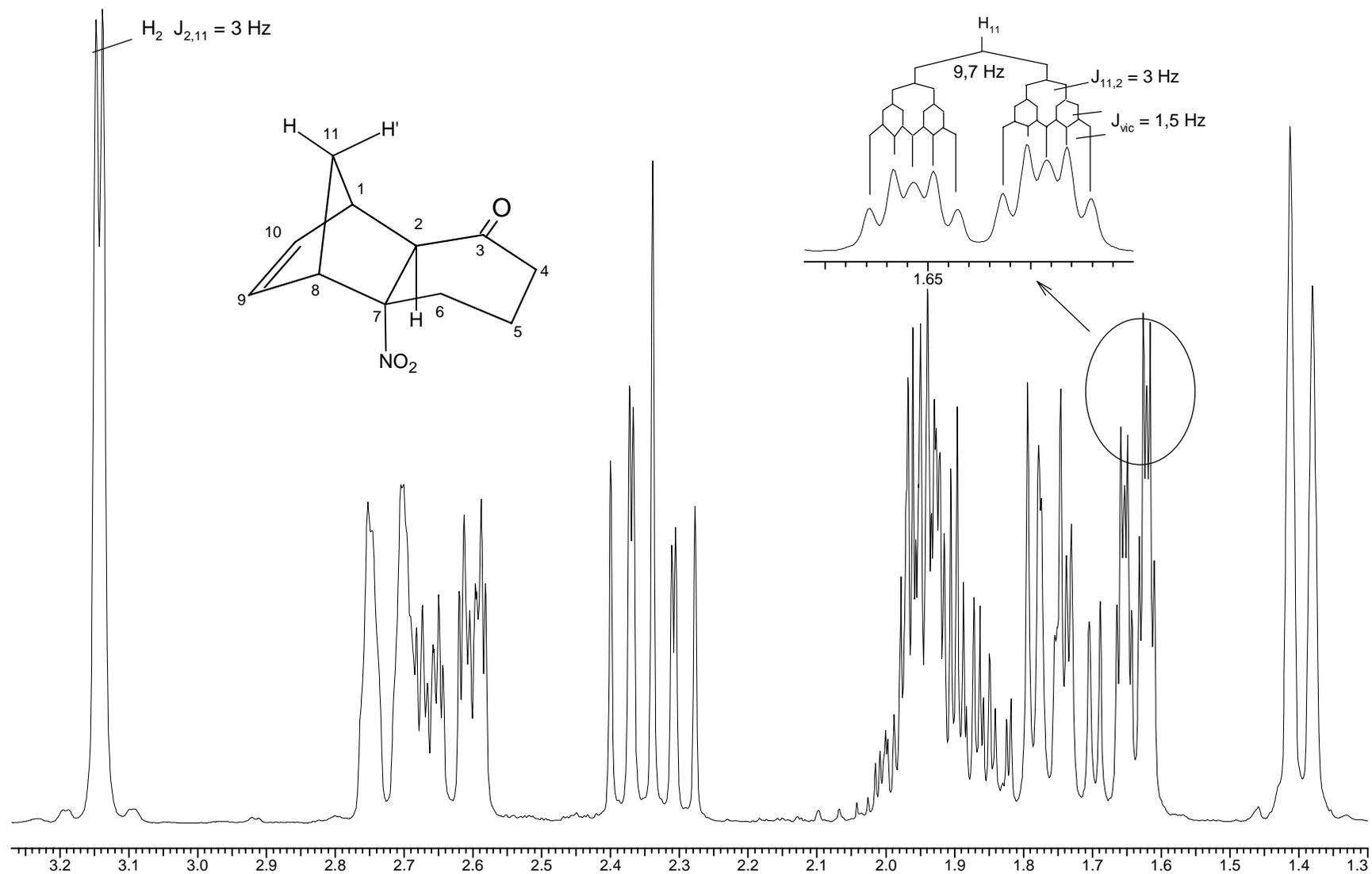


Figura 91: Região expandida do espectro de RMN ^1H do composto **127b**.

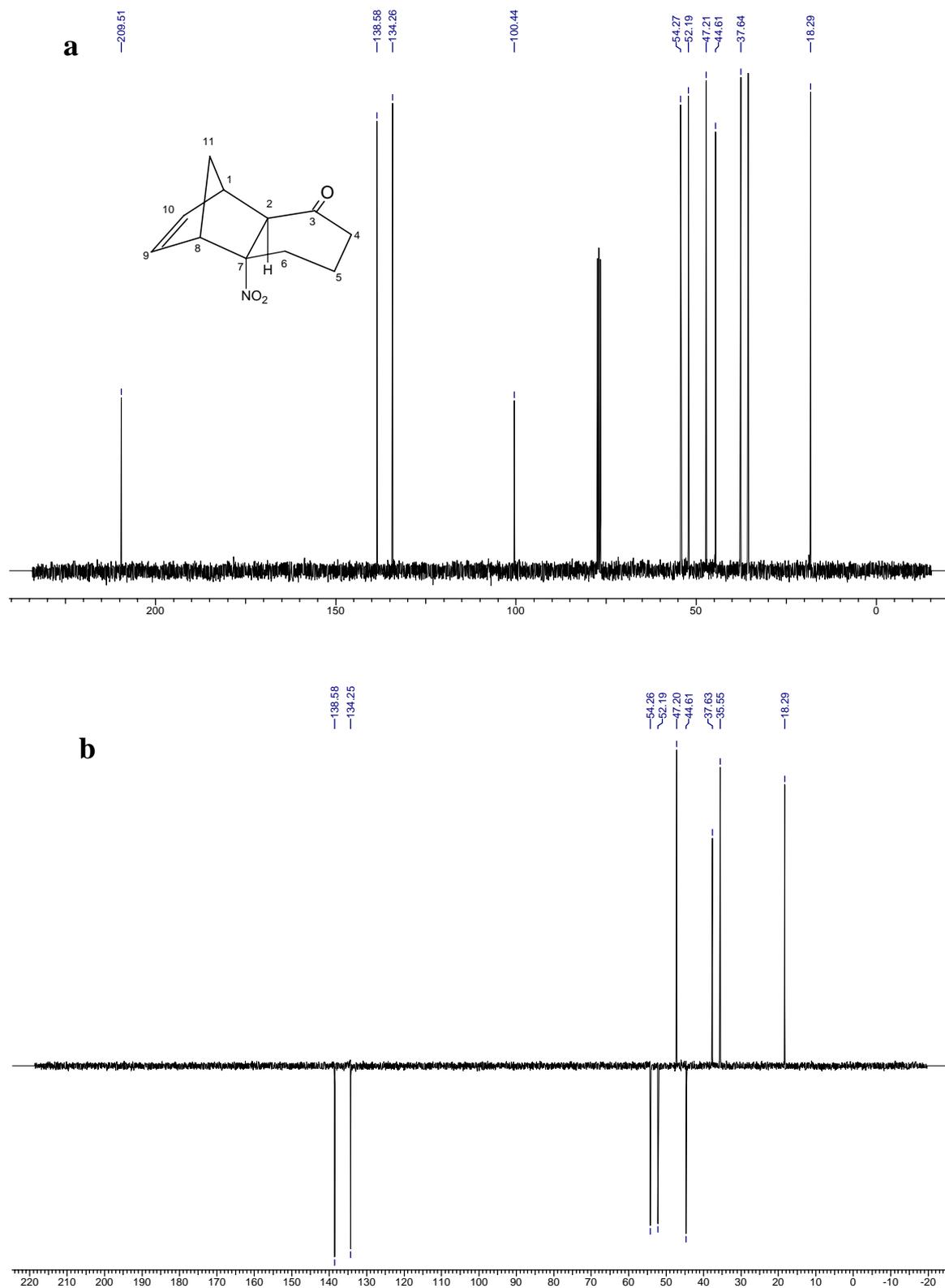
. Espectro de RMN ^{13}C (BB e DEPT 135).

Figura 92: Espectros de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **127b**. (a) BB; (b) DEPT 135, \downarrow (CH, CH_3); \uparrow (CH_2).

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

H e C	H: δ [<i>m</i> , Integral relativa, J (Hz)]	C (δ)
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 ₁ = 18,5; J ₂ = 7,0; J ₃ =J ₄ = 2,0)	37,64
4'	2,34 (ddd, 1H, J ₁ = 18,5; J ₂ =10; J ₃ = 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 ₁ =14; J ₂ = 12,4; J ₃ = 4,8)	35,56
7	-	100,45
8	3,35 (m, 1H)	44,62
9	6,02 (dd, 1H, J ₁ = 5,8; J ₂ =3,1)	138,59*
10	6,39 (dd, 1H, J ₁ = 5,8; J ₂ = 2,8)	134,26*
11	1,64 (ddt, 1H, J ₁ =9,7; J ₂ =3,0; J ₃ =J ₄ = 1,5)	47,22
11'	1,40 (d, 1H, J= 9,7)	47,22

. Espectro de Infravermelho

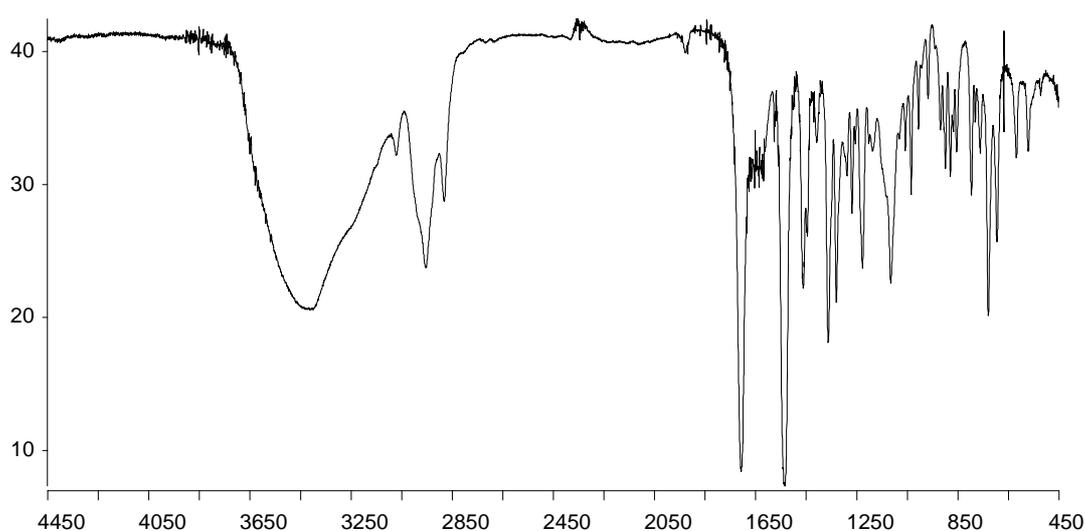
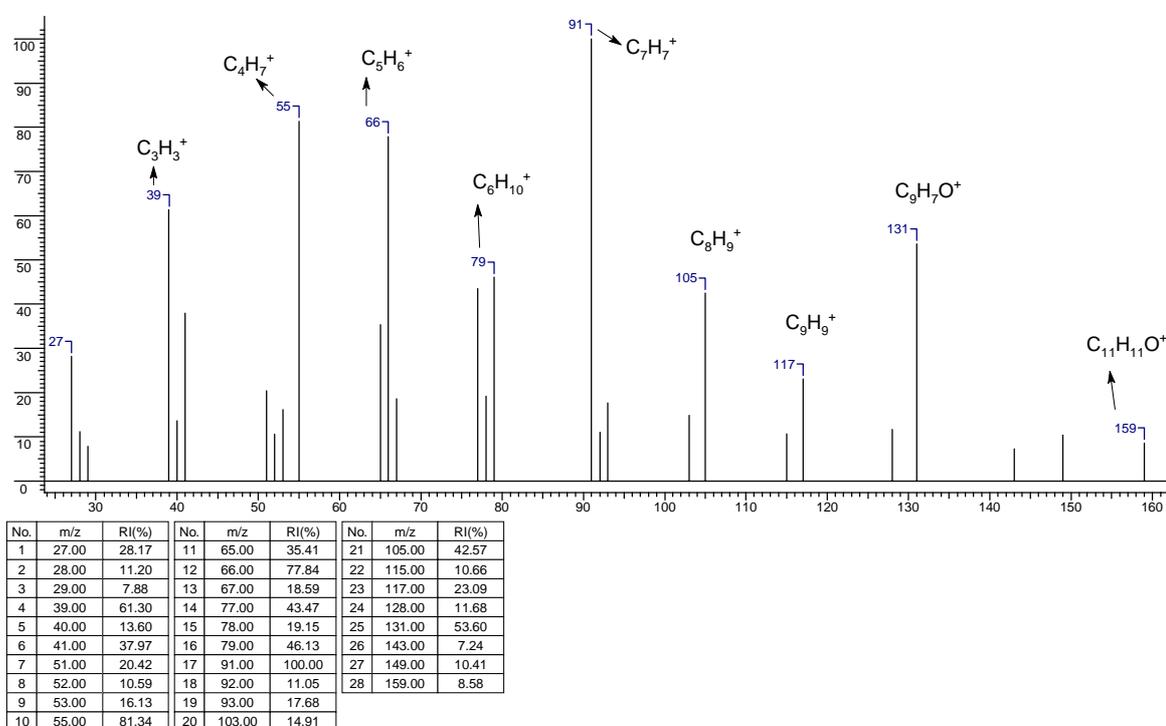
Figura 93: Espectro de IV do composto **127b**.

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

ν_{\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) ^a
H ₂	H ₁ (2,1%), 2,86; H ₁₀ (2%), 2,95
H ₈	H ₉ (4%), 2,66; H ₁₁ (1,5%), 2,62; H _{11'} (2,5%), 2,70.
H ₁₀	H ₁ (3,5%), 2,59; H ₂ (2,5%), 2,95; H ₉ (2,5%), 2,67.

^aDistância entre os átomos no espaço (calculada no programa PC Model).