



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em síntese orgânica”

Valdemar Lacerda Júnior

Tese apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em
síntese orgânica”**

Valdemar Lacerda Júnior

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

“Dedico esta tese ao meu filho Felipe de 4 anos e ao meu filho ou filha (Mateus ou Luana) que nascerá em maio, minha esposa Angela, meus pais e irmãos, pessoas queridas que somaram uma dimensão e sentido especial em minha vida”

Agradecimentos

Um dos melhores momentos do processo de escrever uma tese é aquele em que o autor tem a oportunidade de agradecer àqueles que o ajudaram, porque raramente (e neste caso certamente não) um pesquisador faz seu trabalho sozinho.

Meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino, meu orientador e também educador, que soube estimular, aconselhar, criticar e orientar de forma segura este trabalho até a sua conclusão, respeitando a minha liberdade e forma de trabalhar.

Ao Prof. Dr. Gil Valdo José da Silva, pela colaboração e interesse com que acompanhou este trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Ferri e ao Prof. Dr. Silvio do Desterro Cunha, pela amizade, apoio, incentivo e ensinamentos durante minha iniciação científica.

Aos Profs. Dr. Paulo Marcos Donate e ao Prof. Dr. Sérgio Emmanuel Galembeck, e aos colegas do LSO/FFCLRP (Adilson, Adriana, Aline, Altamiro, Álvaro, Barbieri, Boi, Cláudio, Daniel Frederico, Érika, Felipe, Gilberto, Giovanni, Jamanta, Kléber, Lilian, Mirela, Paulo, Ricardo, Susimaire, Valquíria, Vanessa, Vinícius, Vladimir e outros que tenha esquecido).

À Virgínia, pelo profissionalismo na obtenção dos espectros de RMN contidos nesta tese.

Ao Djalma, pelos espectros de IV e massas.

Aos amigos da **DIRETORIA** Daniel Frederico (Cobra Criada), Adilson Beatriz (Bugrão), Felipe Augusto (Pancinha), Álvaro, Cláudio, Paulo (Mion) e o Kleber (Gozadô), pelas ricas discussões sobre síntese orgânica, ressonância magnética nuclear e pela convivência agradável.

Aos funcionários do Departamento de Química que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À CBMM (Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração) pelo pentacloreto de nióbio.

À FAPESP, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Abreviações e Símbolos.....	i
Resumo.....	iv
Summary.....	vi
1.Introdução.....	1
1.1. Sobre o Nióbio.....	2
1.2. Aplicações de Compostos de Nióbio em Síntese Orgânica.....	4
1.3. Ácidos de Lewis.....	9
2. Plano de Pesquisa.....	13
3. Objetivos.....	16
4. Discussão dos Resultados.....	18
4.1. Reações de Abertura de Epóxidos.....	19
4.1.1. Preparação dos Epóxidos.....	19
4.1.2. Reações de Epóxidos com NbCl ₅	27
4.1.3. Sugestões para Estudos Futuros.....	41
4.2. Reações de Diels-Alder e Substituição Eletrofílica...	42
4.2.1.Reações de Diels-Alder entre Ciclo-Enonas e Ciclopentadieno.....	42
4.2.2. Reações de Substituição Eletrofílica no anel Furano	47
4.2.3. Estudos Teóricos Sobre Reações de Diels-Alder	51

Índice

4.2.4. Sugestões para Estudos Futuros.....	56
4.3. Formação de β -Cloro-Enonas e β -Etóxi-Enonas.....	57
4.3.1. Preparação dos Acetatos Enólicos.....	58
4.3.2. Reações das Ciclo-Enonas com NbCl_5	59
4.3.3. Estudos de RMN das Ciclo-Enonas.....	67
4.3.4. Sugestões para Estudos Futuros.....	71
5. Conclusão.....	72
6. Seção de Espectros.....	75
7. Parte Experimental.....	228
8. Referências Bibliográficas.....	280

B3LYP	Terceira revisão do método de Becke, usando funcional de correlação de Lee-Yang-Parr
CG	Cromatografia gasosa
CCD	Cromatografia em camada delgada
COSY	Correlated spectroscopy
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DEPT:	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EM	Espectrometria de massa
Et	Etil
EtOAc	Acetato de etila
FMO	Orbitais moleculares de fronteira
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
<i>J</i> -resolved	<i>J</i> -resolved spectroscopy
lit.	Literatura
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M ⁺ .	Íon molecular
Me	Metil
MCPBA	Ácido <i>meta</i> -cloro-perbenzóico
MeOH	Metanol
m/z	Relação massa/carga
NOE	Efeito Nuclear Overhauser
Py	Piridina
p.f.	Ponto de fusão
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN 2D	Ressonância magnética nuclear de 2 dimensões
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13

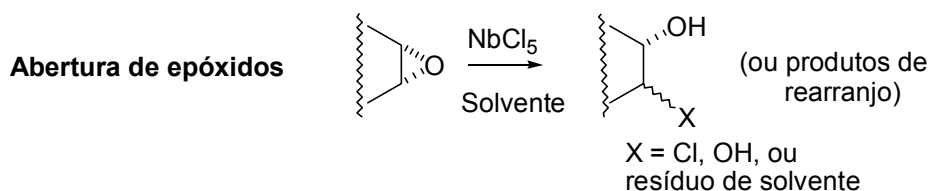
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 totalmente desacoplado de hidrogênio
$\text{S}_{\text{N}}2$	Substituição nucleofílica bimolecular
t.a.	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano

Observação: Neste texto não será dada atenção à configuração absoluta, mas apenas à configuração relativa dos vários centros assimétricos. Todas as fórmulas de substâncias dotadas de assimetria simbolizam misturas racêmicas; é representado apenas um dos enantiômeros por simplicidade. Apenas as estruturas indicadas com nomenclatura específica constituem exceção.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar o uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em síntese orgânica (reações de abertura de epóxidos, reações de Diels-Alder e substituição eletrofílica de ciclo-enonas no anel furano e em reações de formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas a partir de β -dicetonas e seus derivados acetilados).

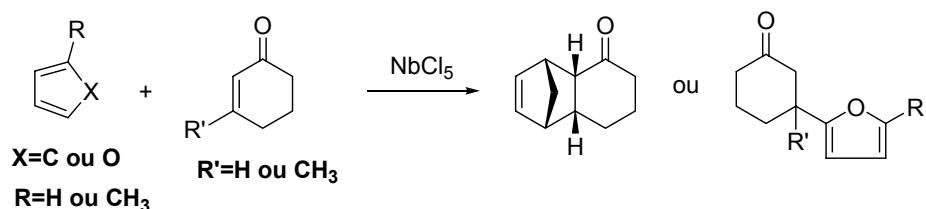
O comportamento de vários epóxidos quando tratados com NbCl_5 foi estudado. Em geral verificou-se que os epóxidos estudados reagem rapidamente com NbCl_5 , levando geralmente à formação de mais de um produto (cloridrinas, 1,2-dióis, produtos contendo resíduos de solvente, como também produtos de rearranjo foram obtidos). Foi realizado um estudo detalhado verificando o efeito da temperatura (t.a., 0°C ou -78°C) e da concentração molar de NbCl_5 nessas reações, com relação ao tempo e rendimento das reações, e à composição dos produtos.



Reações entre diferentes ciclo-enonas (dienófilos de baixa reatividade) com ciclopentadieno e furanos (dienos) foram realizadas na presença de NbCl_5 . As reações mostraram que o NbCl_5 é um bom ácido de Lewis para ativar reações de Diels-Alder ou substituição eletrofílica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano. O produto de Diels-Alder foi obtido apenas na reação entre a ciclo-hexenona (**26**) e o dieno mais reativo (ciclopentadieno). Dienos menos reativos, furano (**32**) e 2-metil-furano (**33**) levaram à formação de produtos de

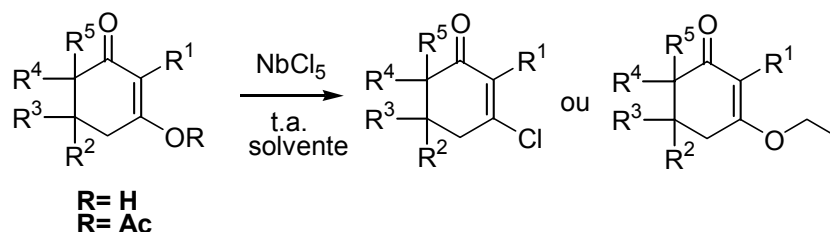
substituição eletrofilica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano.

Diels-Alder e Substituição eletrofilica



β -Dicetonas e seus derivados acetilados foram convenientemente transformados em β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas pelo tratamento com NbCl_5 , em uma única etapa e em bons rendimentos. Observamos que quando as reações são realizadas em Et_2O ou CH_2Cl_2 como solventes, apenas β -cloro-enonas são formadas. Contudo, usando EtOAc como solvente, os resultados dependem da estrutura do substrato: substratos α -metilados formam exclusivamente β -cloro-enonas (como nos outros solventes), enquanto os outros substratos levam à formação de β -etóxi-enonas ou de misturas de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas.

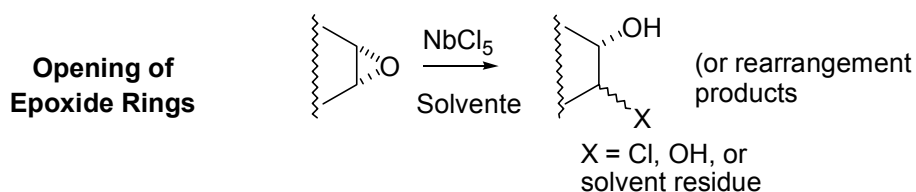
Formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas



SUMMARY

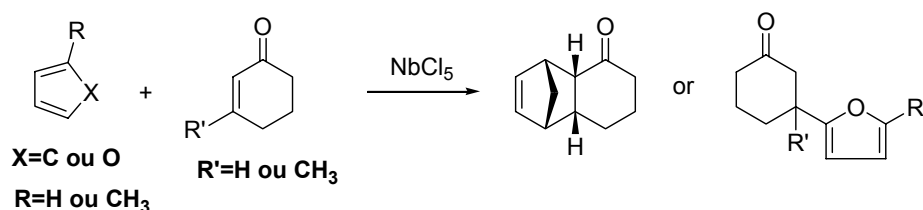
The aim of this work was to investigate the use of NbCl_5 as Lewis acid in organic synthesis (opening of epoxide rings, Diels-Alder and electrophilic substitution of cycloenones in furan ring reactions and in the formation of β -chloroenones and β -ethoxyenones from β -diketones and the corresponding acetylated derivatives).

The behaviour of several epoxides when treated with NbCl_5 was studied. In general it was verified that the studied epoxides react rapidly with NbCl_5 , giving, in most cases, more than one product (chlorohydrins, 1,2-diols, products containing solvent residues as well as rearrangement products were obtained). A detailed study was performed to verify the effect of the temperature (rt, 0°C or -78°C) and of the NbCl_5 molar concentration in the composition of the products, yield and time required for the reactions.

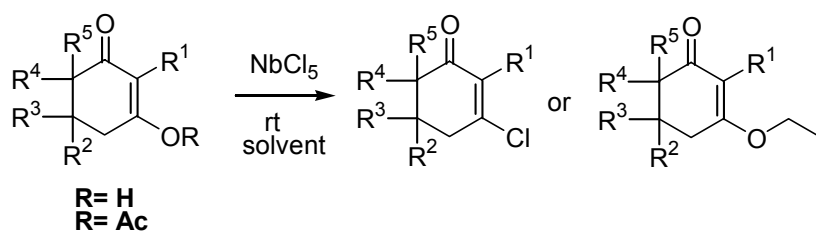


Reactions between different cycloenones (dienophiles of low reactivity) with cyclopentadiene and furans (dienes) were performed in the presence of NbCl_5 . The reactions showed that NbCl_5 is a good Lewis acid for Diels-Alder or electrophilic substitution of the hydrogen by the cycloenone system in furan ring. The Diels-Alder product was obtained only in reaction between the cyclohexenone (**26**) and the highly reactive diene (cyclopentadiene). Less reactive dienes such as furan (**32**) and 2-methylfuran (**33**) gave electrophilic substitution of hydrogen by the cycloenone system in the furan ring.

Diels-Alder and Electrophilic Substitution



β -Diketones and the corresponding acetylated derivatives were conveniently transformed in β -chloroenones or β -ethoxyenones by treatment with NbCl_5 , in one step and in good yields. When the reactions were carried out with Et_2O or CH_2Cl_2 as solvents, only β -chloroenones were obtained. However, with EtOAc as solvent, the results depend on the structure of the substrate: α -methylated substrates gave exclusively β -chloroenones (as in other solvents), while the other substrates gave β -ethoxyenones or mixtures of β -ethoxyenones and β -chloroenones.

Formation of β -chloroenones and β -ethoxyenones

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sobre o Nióbio

Recentemente nosso grupo de pesquisa teve sua atenção despertada para o elemento nióbio pelo fato de ele apresentar um alto potencial de utilização em Síntese Orgânica e por ser o Brasil o detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento.^{1,2} Nas referências 1 e 2 são apresentados dados que mostram uma extraordinária supremacia do Brasil nesses aspectos: as reservas mundiais conhecidas de nióbio são de $14,5 \times 10^6$ t, sendo que o Brasil detém 12×10^6 t; todos os outros países têm menos que 1×10^6 t cada um; a produção brasileira de nióbio representa 60% da produção mundial, outros países produtores de nióbio são Canadá, Nigéria e Zaire.

Parece-nos, assim, que nada seria mais natural que a química do nióbio fosse desenvolvida por brasileiros.

O nióbio é um metal de número atômico 41, massa atômica relativa 92,906, pertencendo ao mesmo grupo, na tabela periódica, do tântalo e do vanádio, este último com tantas aplicações bem conhecidas em Síntese Orgânica.³

Os preços do nióbio (US\$ 22,20/50g niobium turnings, Aldrich) e de seus compostos (por exemplo, US\$ 270,40/300g NbCl₅, Aldrich) podem ser considerados como preços normais de reagentes químicos; compare-se, por exemplo, com o preço dos sais de tálio extensamente usados em Síntese Orgânica:

TlOAc 100g US\$ 201,10

Tl(OAc)₃ 25g US\$ 124,40

Tl(NO₃)₃.3H₂O 100g US\$ 212,00

Ou com o elemento selênio, também muito usado:

Selenium powder 250g US\$ 67,10

Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores industriais^{2,4} e muitas outras. Entre estas aplicações podemos destacar:

1. Catálise Heterogênea – componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores
2. Tecnologia Nuclear
3. Supercondutividade – magnetos
4. Indústria Eletrônica – capacitores
5. Cerâmicas
6. Implante ósseo
7. Suturas internas

Apesar do contínuo aumento no interesse das aplicações de nióbio e seus compostos em vários campos, encontramos poucos estudos sobre as propriedades e sua utilização em síntese orgânica.

1.2. Aplicações de Compostos de Nióbio em Síntese Orgânica

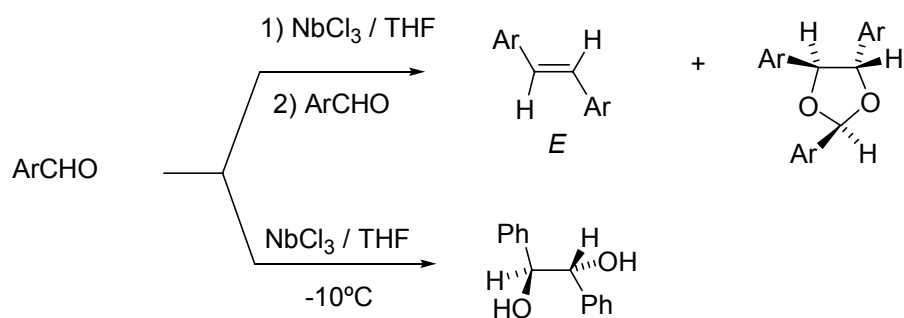
Uma pesquisa preliminar na literatura revelou-nos que existem algumas investigações sobre nióbio e seus compostos em andamento (como, aliás, é evidenciado indiretamente pelo fato de a Aldrich oferecer 14 compostos de nióbio para a venda). Apesar de serem numerosas as publicações, o número efetivo de tipos de reações é relativamente reduzido.

Há, por exemplo, várias reações do tipo McMurry, em que um acoplamento redutivo de compostos carbonílicos é promovido por um reagente de nióbio, levando à formação de alcenos. Entre essas reações podemos citar a ciclização redutiva de oxo-amidas⁵ formando os respectivos indóis.

Esquema 1

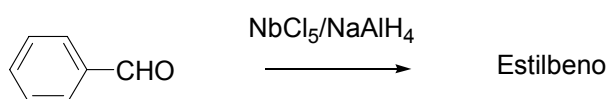


Existem ainda, variações das reações de McMurry,^{6,7} nas quais obtemos uma alta estereoseletividade e diastereoseletividade no acoplamento redutivo dos compostos carbonílicos promovido por reagentes de nióbio; dependendo das condições de reação, levam à formação de alcenos, dióis e acetais.

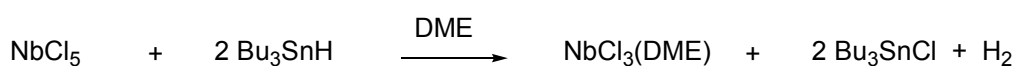
Esquema 2

Ar: Ph; MeC₆H₄ ou MeOC₆H₄

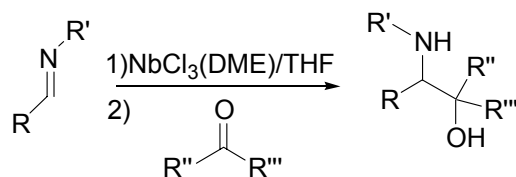
Aldeídos e cetonas podem ser reduzidos produzindo olefinas diméricas,^{8,9} através de um reagente de nióbio preparado pelo tratamento de NbCl₅ com NaAlH₄, NbCl₅/K ou NbCl₅/MeLi.

Esquema 3

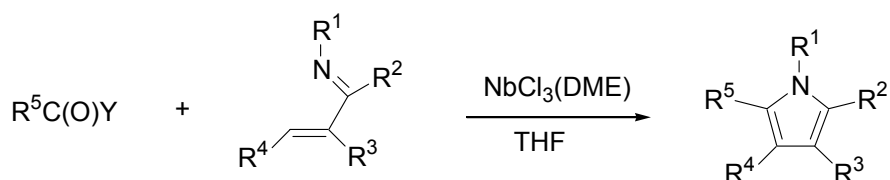
Outros tipos de reações com reagentes de nióbio são encontrados, como por exemplo, o NbCl₃(DME) preparado pela adição de NbCl₅ a uma solução de hidreto de tributílo-estanho em dimetóxi-etano (DME) a -78°C.

Esquema 4

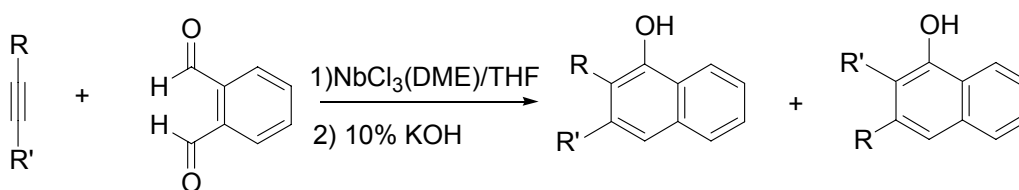
Este reagente é usado na preparação de amino-álcoois vicinais¹⁰ para promover o acoplamento de uma imina com um aldeído ou cetona.

Esquema 5

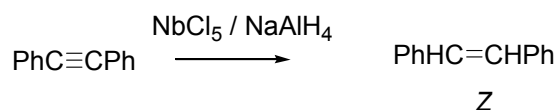
Pirróis n-substituídos também são obtidos quando iminas α,β -insaturadas são combinadas com um éster ou N,N-dimetilformamida em presença de NbCl₃(DME).¹¹

Esquema 6

O acoplamento de alcinos com 1,2-aryl-di-aldeídos promovido por NbCl₃(DME) leva à formação dos naftóis 2,3-disubstituídos.¹²

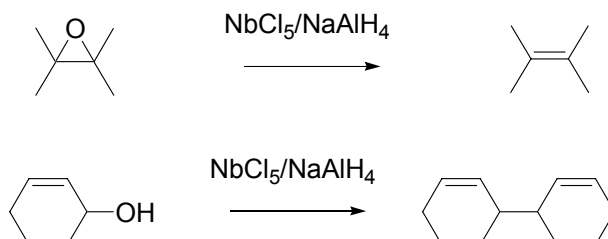
Esquema 7

Existem também alguns exemplos de redução parcial de alcinos para alcenos (*Z*),^{8,13} pelo tratamento com NbCl₅/NaAlH₄ ou NbCl₅/Zn.

Esquema 8

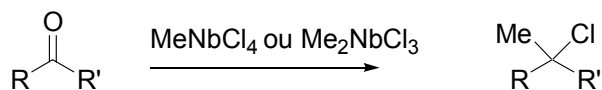
O sistema $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$ ⁸ também é capaz de promover a desoxigenação de epóxidos para alcenos e o acoplamento reductivo de álcoois alílicos e benzílicos para hidrocarbonetos.

Esquema 9



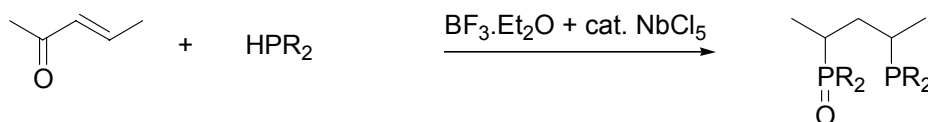
Outras variações de reagentes de nióbio como MeNbCl_4 e Me_2NbCl_3 reagem com cetonas ou aldeídos de forma semelhante a uma reação de Grignard (contendo o produto o grupo Cl, ao invés de OH).¹⁴

Esquema 10

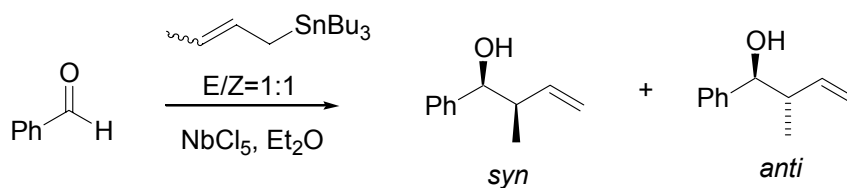
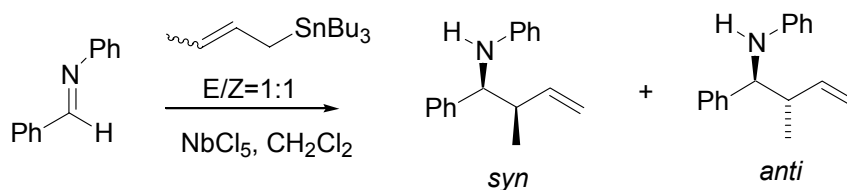


O sistema $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{cat. NbCl}_5$ é capaz de promover a adição dupla de difenil-fosfina em vários aldeídos e cetonas α,β -insaturados.¹⁵

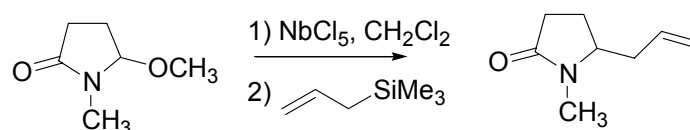
Esquema 11



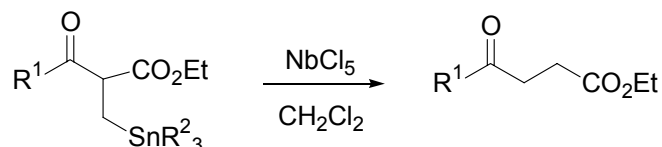
Condensações de alil-silanos e alil-estananas com aldeídos e iminas são catalisadas por NbCl_5 .¹⁶⁻¹⁸

Esquema 12**Esquema 13**

A formação de íons N-ácil-imínio e subsequente adição de um nucleófilo são promovidas por NbCl_5 .¹⁹

Esquema 14

Na presença de NbCl_5 α -estanol- β -ceto-ésteres são transformados nos respectivos γ -ceto-ésteres.²⁰

Esquema 15

1.3. Sobre Ácidos de Lewis^{21,22}

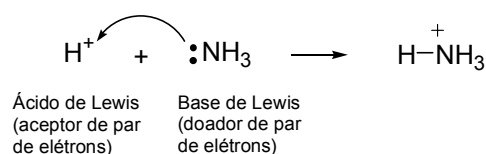
Em 1938, Lewis (o mesmo das estruturas de Lewis) propôs uma definição mais ampla de ácidos e bases, para incluir compostos que não teriam essa classificação pelas definições de Arrhenius ou de Brønsted-Lowry. Segundo Lewis:

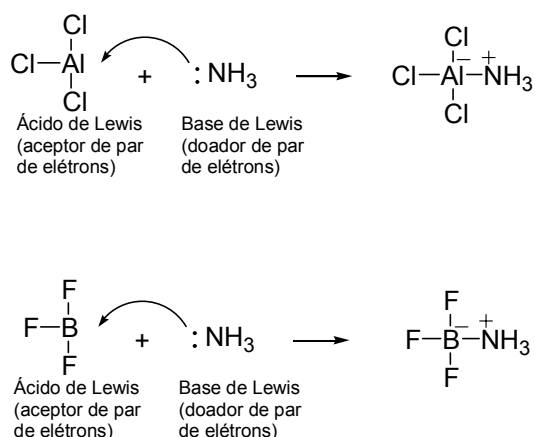
Ácido é uma substância cuja molécula pode receber um par de elétrons (previamente um par de elétrons não compartilhados pertencente a uma base) para formar uma ligação covalente;

Base é uma substância cuja molécula pode doar um par de elétrons a uma molécula de ácido para formar uma ligação covalente.

Na teoria de Lewis, o próton não é o único ácido; várias outras espécies também podem ser; qualquer substância que tenha um orbital vazio em nível de energia apropriado para receber um par de elétrons e formar uma ligação covalente, seria também um ácido de Lewis. Cloreto de alumínio e Trifluoreto de boro, por exemplo, reagem com amônia da mesma maneira que um próton.

Esquema 16



Esquema 17

Nestes exemplos, cloreto de alumínio e o trifluoreto de boro aceitam um par de elétrons da amônia como se fosse um próton, usando este par de elétrons para formar uma ligação covalente com o átomo de nitrogênio. Eles fazem isto porque os átomos centrais, nestes compostos (alumínio e boro) possuem apenas seis elétrons na última camada e desta maneira, são híbridos sp^2 com um orbital p_z vazio. Quando eles aceitam um par de elétrons, cloreto de alumínio e trifluoreto de boro, estão de acordo com a definição de Lewis, agindo como ácidos.

Qualquer átomo elétron-deficiente pode agir como um ácido de Lewis. Vários compostos contendo elementos do Grupo IIIA como boro e alumínio são ácidos de Lewis, já que os átomos do Grupo IIIA possuem apenas seis elétrons na sua camada de valência. Vários outros compostos que possuem átomos com orbitais vazios também agem como ácidos de Lewis. Haletos de zinco e ferro (III) são freqüentemente usados como ácidos de Lewis em síntese orgânica.

Sais dos metais de transição possuem um átomo metálico que é capaz de assumir múltiplas valências. Quando os substituintes ligados ao metal o fazem suficientemente eletrofílico, o metal age como ácido de Lewis na presença de uma base de Lewis.

Os ácidos de Lewis usualmente possuem, a forma MX_n , onde X é o ligante (um átomo de halogênio, uma amina, etc.). O metal é M e n é a valência normal do metal.

A definição de Lewis para as reações ácido-base é muito ampla. Engloba praticamente todas as reações que não sejam radicalares ou pericíclicas, pois sempre que um par de elétrons é doado para uma substância fazer uma ligação com outra, podemos dizer que aquela que doa o par de elétrons é uma base e aquela que recebe é um ácido.

Muitas reações orgânicas envolvem várias transformações em seqüência, e quando olhamos para a reação global (reagentes de um lado e produtos finais de outro) elas não nos parecem reações ácido-base. Mas se observarmos o mecanismo detalhadamente, com todos os passos, podemos identificar várias reações ácido-base.

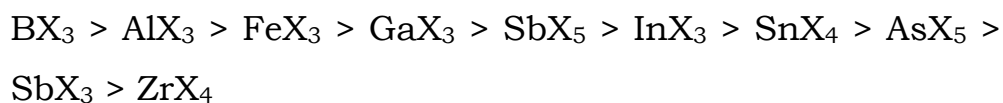
Força dos ácidos de Lewis

Há um número muito pequeno de medidas quantitativas da força dos ácidos de Lewis, comparado ao número de medidas de força dos ácidos de Brønsted-Lowry.

A razão para isto é simples: é que a força dos ácidos de Lewis depende da natureza da base de Lewis. Assim não se pode fazer tabelas simples de força de ácidos como as tabelas de pK_a . A perspectiva de conseguir resultados que podem não ser úteis devido à natureza complexa do problema normalmente desencoraja os pesquisadores de se esforçarem neste sentido. Não há (ou ainda não foi encontrada) maneira simples de definir a força de um ácido de Lewis como existe para os ácidos protônicos.

Em geral se faz uma comparação, sem números e aproximada para classificar alguns ácidos de Lewis. Uma seqüência

em ordem decrescente para os ácidos de Lewis mais comuns está apresentado abaixo:



Ácidos de Lewis são usados em diferentes tipos de reações em síntese orgânica, como: reações do tipo de Friedel-Crafts, reações de Diels-Alder, reações pericíclicas, entre outras.

Dentre os ácidos de Lewis acima, cloreto de alumínio é um ácido de Lewis muito reativo e não seletivo, reagindo com a maioria dos grupos funcionais que possuem uma base de Lewis. Cloreto de zinco, contudo, é um ácido de Lewis de média reatividade e seletivo em algumas reações. Tetra-cloreto de estanho é um ácido de Lewis muito fraco e pode ser usado para acilação de compostos aromáticos reativos.

Ainda neste contexto é interessante notar que os sais dos metais do Grupo 5 dos metais de transição da tabela periódica, como o NbCl_5 não têm tido, pelo menos até o momento, grande aplicabilidade em transformações orgânicas.

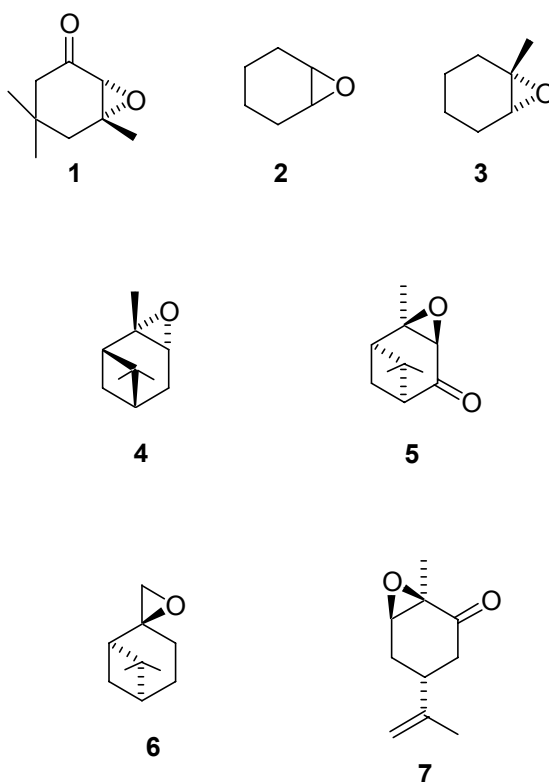
2. Plano de Pesquisa

2. PLANO DE PESQUISA

Em nosso projeto inicial propusemos preparar alguns epóxidos e estudar as potencialidades do uso de pentacloroeto de nióbio (NbCl_5) como ácido de Lewis nas reações de abertura dos epóxidos preparados.

Nossa meta inicial era de sintetizar os epóxidos apresentados na Figura 1.

Figura 1



Os epóxidos escolhidos seguem uma premissa: a facilidade de sua preparação e sua importância dentro do contexto da Síntese Orgânica, sendo que todos são encontrados como intermediários em sínteses de produtos naturais.²³⁻²⁵

Em seguida daríamos início ao estudo do uso de NbCl_5 - pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em reações de abertura

de epóxidos, devido ao fato de que este reagente vem apresentando comportamento de ácido de Lewis em alguns tipos de reações.⁵⁻²⁰

Como o objetivo do projeto é de desenvolver métodos sintéticos que possam efetivamente ser usados por químicos orgânicos, propomos também desenvolver métodos práticos, e tão simples quanto possíveis, para manipular adequadamente os reagentes, tendo então, certeza de que dominamos todas as variáveis do processo, o tornando eficiente e facilmente aplicável.

Os estudos a serem desenvolvidos no projeto incluíam:

1. Verificação da reatividade de NbCl_5 com várias funções orgânicas.
2. Determinação de solventes adequados para efetuar as transformações desejadas.
3. Verificação do efeito da temperatura nas várias reações envolvidas.
4. Métodos para manipular o reagente ou desenvolvimento de compensações adequadas para erros de procedimento.
5. Efeito da relação molar entre reagente e substrato.
6. Efeito da concentração.

3. Objetivos

3. OBJETIVOS

Neste trabalho temos como objetivo principal estudar o comportamento do pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em síntese orgânica, especificamente em reações de abertura de epóxidos, reações de Diels-Alder e substituição eletrofílica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano, além da formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas a partir de β -dicetonas e seus derivados acetilados.

4. Discussão dos Resultados

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 – Reações de Abertura de Epóxidos

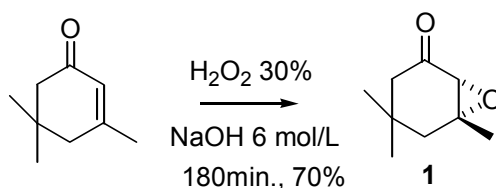
Epóxidos estão entre os grupos funcionais mais versáteis em química orgânica, reagindo com um grande número de reagentes, como: eletrófilos, nucleófilos, ácidos, bases e radicais. Reações que promovam a abertura de epóxidos são frequentemente usadas na síntese de produtos naturais. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ é o ácido de Lewis comumente usado para este propósito.^{26,27}

Neste sentido, como o propósito inicial do nosso projeto de pesquisa era realizar um estudo sobre o uso de NbCl_5 em reações de abertura de epóxidos, primeiramente, os epóxidos escolhidos foram preparados e em seguida usados nos experimentos sistemáticos com NbCl_5 .

4.1.1 – Preparação dos Epóxidos

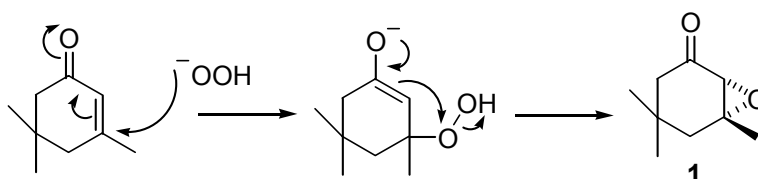
Com intuito de preparar o epóxido de isoforona foi feita a reação entre isoforona e H_2O_2 a 30 % em meio básico, obtendo-se o epóxido **1** com um rendimento de 70% na forma de um óleo incolor. Durante a reação é necessário fazer um controle rígido da temperatura, principalmente durante a etapa de adição de NaOH 6 mol /L, para evitar a formação de subprodutos.

Esquema 18



Este é o método geralmente empregado na preparação de epóxidos de cetonas α,β -insaturadas. A dupla ligação C=C desses compostos é pouco nucleofílica devido à conjugação com a carbonila e não reage bem com perácidos. Por este motivo, utiliza-se um reagente nucleofílico que reage de acordo com o mecanismo a seguir:

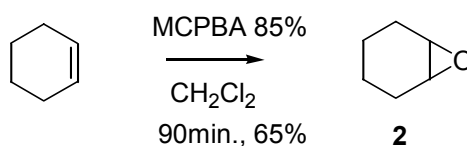
Esquema 19



O epóxido **1** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM) e comparados com dados da literatura.²⁸

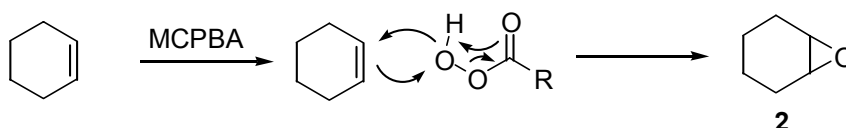
Em seguida foi preparado o epóxido de ciclo-hexeno (**2**) pela reação entre ciclo-hexeno e ácido meta-cloro-perbenzóico 85% (MCPBA), obtendo-se um rendimento de 65% do epóxido **2**, na forma de um óleo incolor.

Esquema 20



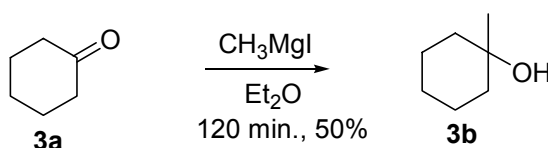
O mecanismo desta reação é o que geralmente ocorre nas reações de epoxidação de olefinas realizado por um ataque eletrofilico.

Esquema 21



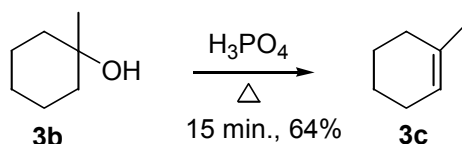
Para prepararmos o epóxido de 1-metil-ciclo-hexeno (**3**) tivemos que preparar inicialmente o 1-metil-ciclo-hexeno (**3c**). Para tanto fizemos uma reação de Grignard entre a ciclo-hexanona (**3a**) com iodeto de metil magnésio, o que forneceu o 1-metil-ciclo-hexanol (**3b**) com um rendimento de 50% após duas horas de reação.

Esquema 22



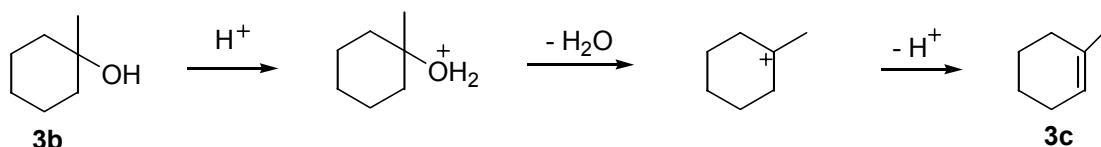
Em seguida, o 1-metil-ciclo-hexanol (**3b**) foi tratado com ácido fosfórico 85% e aquecimento, fornecendo o 1-metil-ciclo-hexeno (**3c**) com um rendimento de 64% em quinze minutos de reação.

Esquema 23

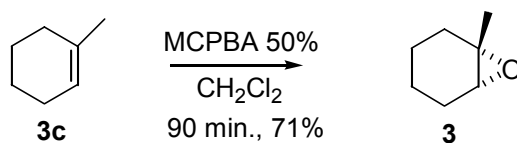


O mecanismo desta reação está esquematizado abaixo:

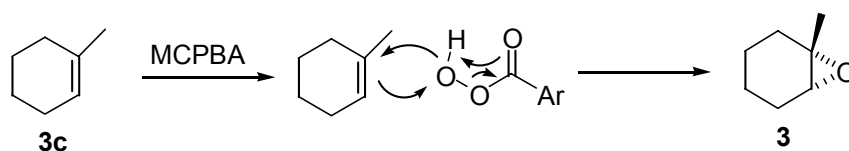
Esquema 24



A reação entre o 1-metil-ciclo-hexeno (**3c**) e MCPBA 50%, forneceu o epóxido **3** após quinze minutos de reação com um rendimento de 71% e na forma de um óleo incolor.

Esquema 25

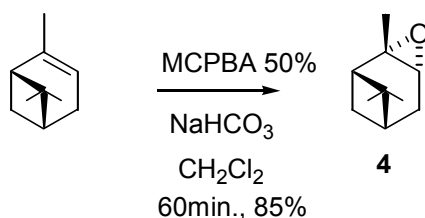
O mecanismo desta reação é o que geralmente ocorre nas reações de epoxidação de olefinas realizado por um ataque eletrofilico.

Esquema 26

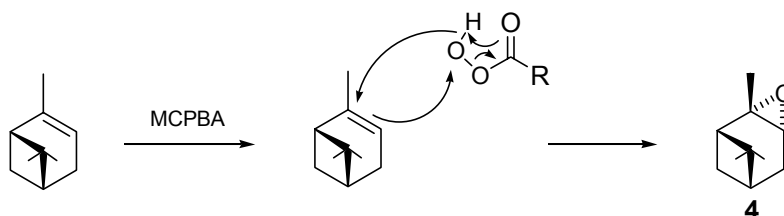
Os compostos **3b**, **3c** e **3** foram caracterizados através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM).

Encontramos uma pequena dificuldade na preparação do epóxido de α -pineno (**4**), pois a reação entre α -pineno e MCPBA a 50% não forneceu o epóxido e sim vários outros produtos, provavelmente devido à acidez do meio, ocasionado pela baixa concentração do MCPBA utilizado. Então resolvemos mudar o procedimento e utilizar bicarbonato de sódio ao meio reacional.²⁹

A reação entre α -pineno e ácido meta-cloro-perbenzóico a 50% na presença de NaHCO₃ foi realizada mantendo-se a temperatura entre 5-10°C, o que forneceu após 1 hora de reação, o epóxido de α -pineno (**4**) em 85 % de rendimento, na forma de um óleo incolor.

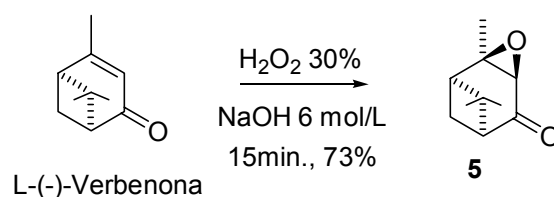
Esquema 27

O mecanismo desta reação é o que geralmente ocorre nas reações de epoxidação de olefinas realizado por um ataque eletrofílico.

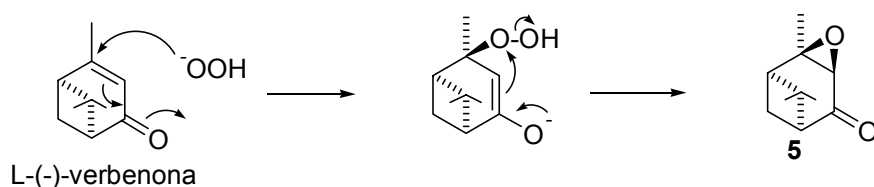
Esquema 28

O epóxido **4** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM). Para atribuição dos sinais de RMN de ¹H e ¹³C do composto **4** foram feitos experimentos de RMN 2D (HMQC, COSY e *J*-resolved) e experimentos de NOEDIFF para a determinação da estereoquímica relativa, os resultados estão apresentados na seção de espectros.

O epóxido de verbenona (**5**) foi preparado tratando a L (-) verbenona com H₂O₂ 30% em meio básico, obtendo-se o epóxido **5** na forma de um óleo incolor, com um rendimento de 73% e em quinze minutos de reação. Durante a reação é necessário fazer um controle rígido da temperatura, principalmente durante a etapa de adição de NaOH 6 mol/L, para evitar a formação de subprodutos.

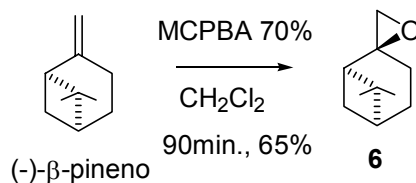
Esquema 29

O epóxido **5** é formado inicialmente pelo ataque do ânion de água oxigenada ao carbono terciário da dupla ligação pelo lado contrário da ponte, como mostra o mecanismo a seguir:

Esquema 30

O epóxido **5** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM). Para atribuição dos sinais de RMN de ¹H e ¹³C do composto **5** foram feitos experimentos de RMN 2D (HMQC, COSY e *J*-resolved) e experimentos de NOEDIFF para a determinação da estereoquímica relativa, os resultados estão apresentados na seção de espectros.

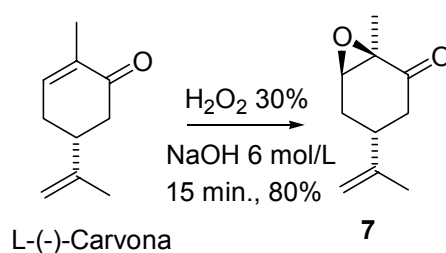
O epóxido de β-pineno (**6**) foi preparado pela reação entre ácido meta-cloro-perbenzóico (MCPBA) 70% e bicarbonato de sódio em diclorometano com (-)-β-pineno, após 90 minutos de reação o epóxido **6** foi obtido com um rendimento de 65% na forma de um óleo incolor. Durante a reação, é necessário fazer um controle rígido da temperatura, principalmente durante a etapa de adição do β-pineno, com o propósito de se evitar a formação de subprodutos.

Esquema 31

O mecanismo de formação do epóxido **6** é idêntico ao de formação do epóxido **4**.

O epóxido **6** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Em seguida, o epóxido de carvona (**7**) foi preparado pelo tratamento de L-(-)-carvona com H_2O_2 30% em meio básico, o que forneceu o epóxido **7** após 15 minutos de reação em um rendimento de 80%, na forma de um óleo incolor. Durante a reação, assim como para preparação do epóxido **5**, é necessário fazer um rígido controle da temperatura, principalmente durante a etapa de adição do NaOH 6 mol/L.

Esquema 32

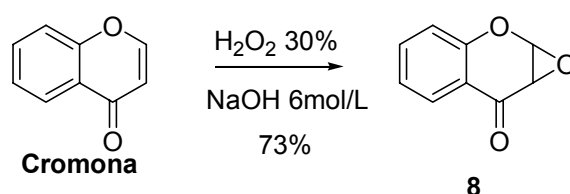
O mecanismo de formação deste epóxido é idêntico ao de formação do epóxido **5**.

O epóxido **7** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM). Para atribuição dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C do composto **7** foram feitos experimentos de RMN 2D (HMQC, COSY e *J*-resolved)

e experimentos de NOEDIFF para a determinação da estereoquímica relativa, os resultados estão apresentados na seção de espectros.

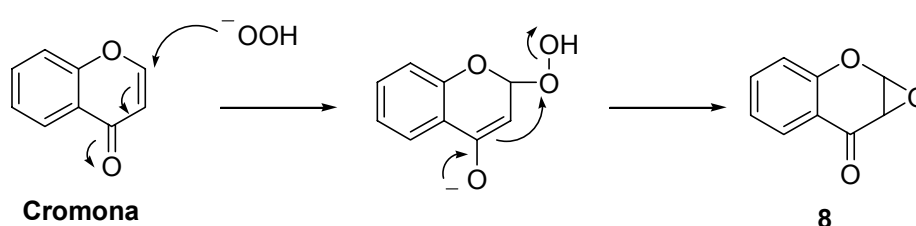
Também preparamos o epóxido de cromona (**8**) pelo tratamento da cromona com H₂O₂ 30% em meio básico, obtendo-se epóxido **8** após 15 minutos de reação, na forma de um sólido branco (p.f.=63-64°C; lit.³⁰ 65-66°C), em um rendimento de 73 %. O epóxido **8** foi purificado por recristalização usando uma mistura de metanol e hexano como solvente.

Esquema 33



O mecanismo desta reação é o que normalmente ocorre na preparação de epóxidos de cetonas α,β -insaturadas, onde se utiliza um reagente nucleofílico que reage como mostrado a seguir:

Esquema 34



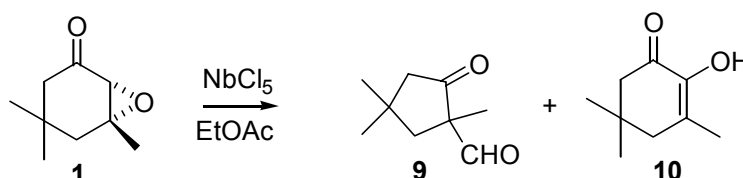
O epóxido **8** foi caracterizado através de métodos espectrocópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM).

4.1.2. Reações de Epóxidos com NbCl₅

Em seguida foi dado início ao estudo sistemático com NbCl₅, utilizando-se os epóxidos **1** - **8**.³¹⁻⁴⁰ As reações foram realizadas sob atmosfera de N₂ e com solvente anidro (acetato de etila), variando-se a proporção epóxido/NbCl₅ e a temperatura da reação (t.a., 0°C ou -78°C).

Inicialmente o epóxido de isoforona (**1**) foi tratado com NbCl₅, levando à formação de 2 produtos: o ceto-aldeído (produto de rearranjo) **9** e da α -dicetona **10** (representada na sua forma enólica, que é a mais estável), que foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc, 8:2, e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM) e comparado com dados da literatura.⁴¹

Esquema 35



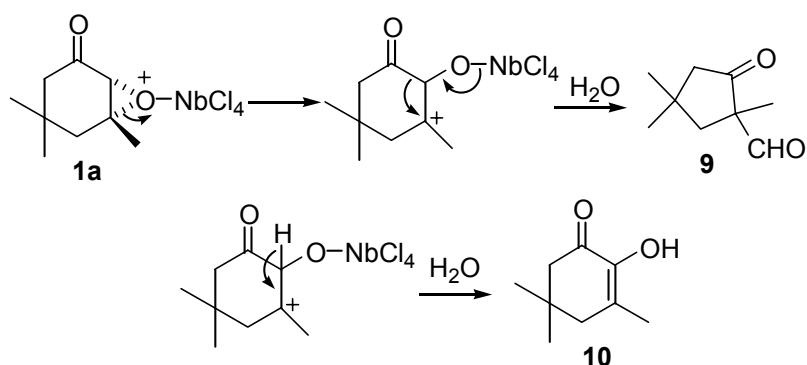
A tabela 1 mostra os dados das reações do epóxido **1** com NbCl₅ em diferentes condições.

Tabela 1 – Dados das reações do epóxido **1** com NbCl₅ em diferentes condições. Epóxido: 154 mg (1,0 mmol)

Massa de NbCl ₅ (mg)	NbCl ₅ (eq.)	Conversão epóxido, %	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. Bruto, (%)	Proporção dos produtos, %	
						9	10
135	0,5	100	t.a.	1	81	80	20
33,8	0,125	100	t.a.	5	73	90	10
135	0,5	100	0	1	70	86	14
33,8	0,125	100	0	10	70	94	6
135	0,5	100	-78	20	86	95	5

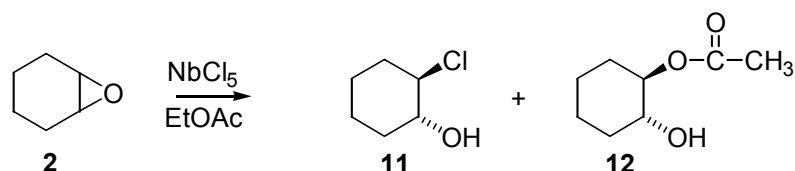
O ceto-aldeído **9** (um óleo amarelo) e a α -dicetona **10** (sólido cristalino branco, p.f.: 88-89°C) são formados pela quebra da ligação carbono-oxigênio do átomo de carbono mais substituído, resultando em um carbocátion terciário, que pode sofrer migração de um grupo acila, formando **9** ou eliminação de H^+ , formando **10** (Esquema 36).

Esquema 36



O tratamento do epóxido de ciclo-hexeno (**2**) com $NbCl_5$ forneceu 2 produtos, a *trans* cloridrina **11** e o *trans* álcool-acetato **12**, que foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc, 8:2, e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN 1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Esquema 37



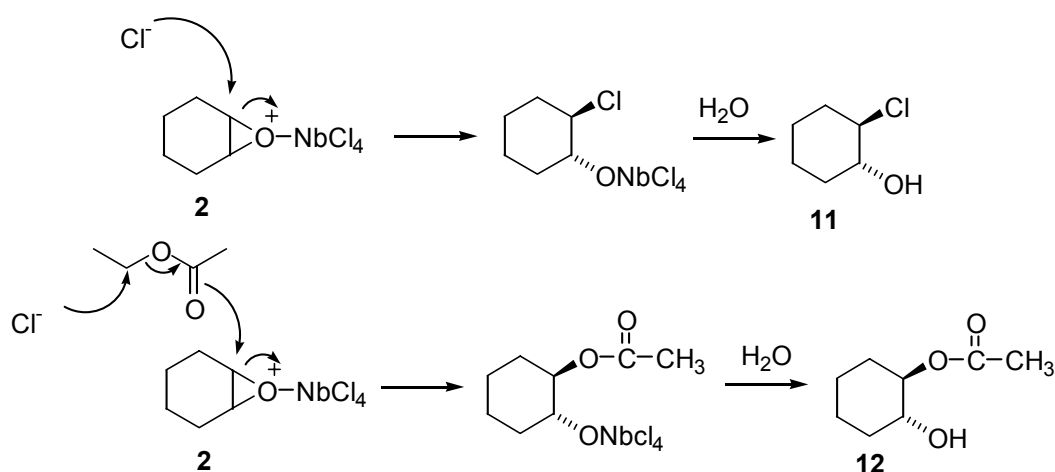
A tabela 2 apresenta os dados das reações do epóxido **2** com $NbCl_5$ em diferentes condições.

Tabela 2-Dados das reações do epóxido **2** com NbCl₅ em diferentes condições. Epóxido: 98 mg (1mmol)

Massa de NbCl ₅ (mg)	NbCl ₅ (eq.)	Conversão epóxido, %	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. Bruto*, (%)	Proporção dos produtos, %	
						11	12
135	0,5	100	t.a.	1	62	77	23
33,8	0,125	100	t.a.	1	69	85	15
135	0,5	100	0	1	65	85	15
33,8	0,125	100	0	1	70	90	10
135	0,5	100	-78	1	77	87	13
33,8	0,125	100	-78	1	75	91	9

* Baseado no produto em maior proporção.

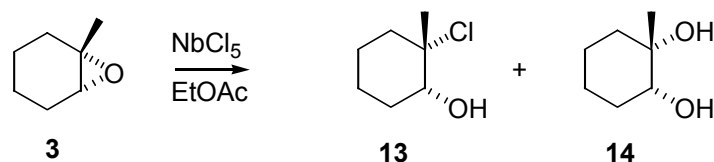
Como observado no esquema acima o epóxido **2** reage de uma forma diferente, ele não possui um átomo de carbono totalmente substituído para favorecer sua abertura, desta maneira a estereoquímica *trans* dos produtos formados sugere que o epóxido, ativado pelo ácido de Lewis (NbCl₅), reage através de um mecanismo S_N2, ataque do íon Cl⁻ para formar **11** ou pelo solvente para formar **12** (Esquema 38).

Esquema 38

Em seguida estudamos o comportamento do epóxido de 1-metil-ciclo-hexeno (**3**), quando tratado com NbCl₅. A reação com NbCl₅ levou à formação de 2 produtos: a cloridrina **13** e o diol **14**, que foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel,

eluindo-se com hexano:EtOAc:MeOH, 8:1:1, e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Esquema 39



A tabela 3 apresenta os dados das reações do epóxido **3** com NbCl_5 em diferentes condições

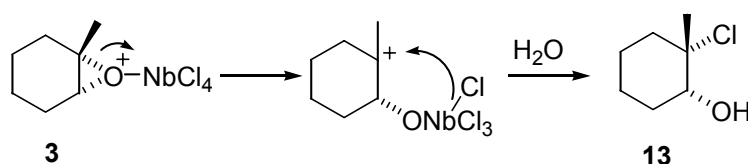
Tabela 3-Dados das reações do epóxido **3** com NbCl_5 em diferentes condições. Epóxido: 112 mg (1mmol)

Massa de NbCl_5 (mg)	NbCl_5 (eq.)	Conversão Epóxido, %	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min.)	Rend. Bruto*, (%)	Proporção dos produtos, %	
						13	14
135	0,5	100	t.a.	1	74	43	57
16,8	0,0625	100	t.a.	1	69	50	50
135	0,5	100	0	1	69	52	48
16,8	0,0625	100	0	1	73	60	40
135	0,5	100	-78	1	72	70	30
16,8	0,0625	100	-78	1	75	81	19

* Baseado no produto em maior proporção.

O carbocátion terciário resultante do epóxido **3** não possui grupos com aptidão migratória, nem um grupo carbonila como a do epóxido **1** para favorecer a formação da dupla ligação conjugada através da eliminação de H^+ , a reação então, segue um caminho diferente: adição do íon Cl^- , o qual, considerando a estereoquímica do produto **13**, aparentemente vem do resíduo de NbCl_5 ainda ligado ao átomo de oxigênio do epóxido. O composto **14** é aparentemente formado durante o processo de hidrólise, sendo que sua estereoquímica sugere a participação do catalisador na introdução do grupo OH no átomo de carbono terciário (Esquema 40).

Esquema 40



A estereoquímica relativa dos compostos **11**, **12** e **14** foi determinada baseado nos seus espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C e comparados com dados da literatura.^{42,43} Para o composto **13** foram realizados estudos de modelagem molecular - mecânica molecular com o auxílio do programa PCModel 7.0,⁴⁴ os quais mostraram que experimentos de NOE poderiam levar a resultados ambíguos, já que este efeito poderia ser observado tanto para o isômero *cis* quanto para o isômero *trans*, pois a distância entre o hidrogênio carbinólico e os hidrogênios da metila ficou abaixo de 4Å. Contudo, as constantes de acoplamento entre o hidrogênio carbinólico e os dois hidrogênios vizinhos seriam bem diferentes para os dois isômeros possíveis (*cis* e *trans*) do composto **13** (tabela 4).

Tabela 4 - Valores de J vicinais calculados e experimentais para o composto **13**.

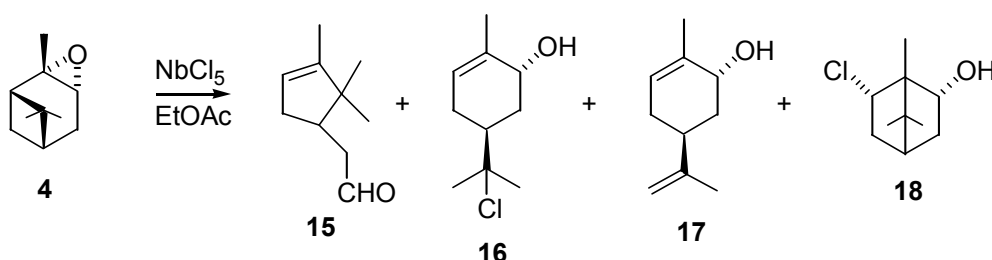
	Composto 13	
	J_1 (Hz)	J_2 (Hz)
Valores calculados para o isômero <i>trans</i> :	4,3	2,7
Valores calculados para o isômero <i>cis</i> :	10,6	4,4
Valores experimentais :	9,5	4,3

A grande semelhança entre os valores experimentais e os valores calculados das constantes de acoplamento para o isômero *cis* do composto **13**, como também a ausência de valores em torno de 10 Hz nos valores calculados para o isômero *trans*, claramente, estabelece que o composto **13** possui a estereoquímica relativa *cis*.

Já o tratamento do epóxido de α -pineno (**4**) com NbCl_5 à temperatura ambiente forneceu uma mistura de vários compostos. Reações realizadas a baixa temperatura (-78°C) mostraram ser mais

seletivas, levando à formação de quatro produtos: o aldeído canfolênico **15**, o *trans*-cloro-carveol **16**, o *trans*-carveol **17** e o *cis*-cloro-álcool **18**. Os 4 produtos foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc:MeOH, 8:1:1, e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ¹H, RMN ¹³C, IV e CG/EM).

Esquema 41



A tabela 5 apresenta os dados das reações do epóxido **4** com NbCl₅ em diferentes condições

Tabela 5 – Dados das reações do epóxido **4** com NbCl₅ em diferentes condições. Epóxido: 152 mg (1mmol)

Massa de NbCl ₅ (mg)	NbCl ₅ (Eq.)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Rend. Bruto (%) *	Proporção dos produtos, %			
					15	16	17	18
135	0,5	t.a.	1	-	Mistura complexa			
135	0,5	0	1	-	Mistura complexa			
16,8	0,0625	0	1	67	39	30	26	5
135	0,5	-78	1	69	43	43	5	9
33,8	0,125	-78	1	71	45	38	14	3
16,8	0,0625	-78	1	75	47	27	24	2

* Baseado no produto em maior proporção.

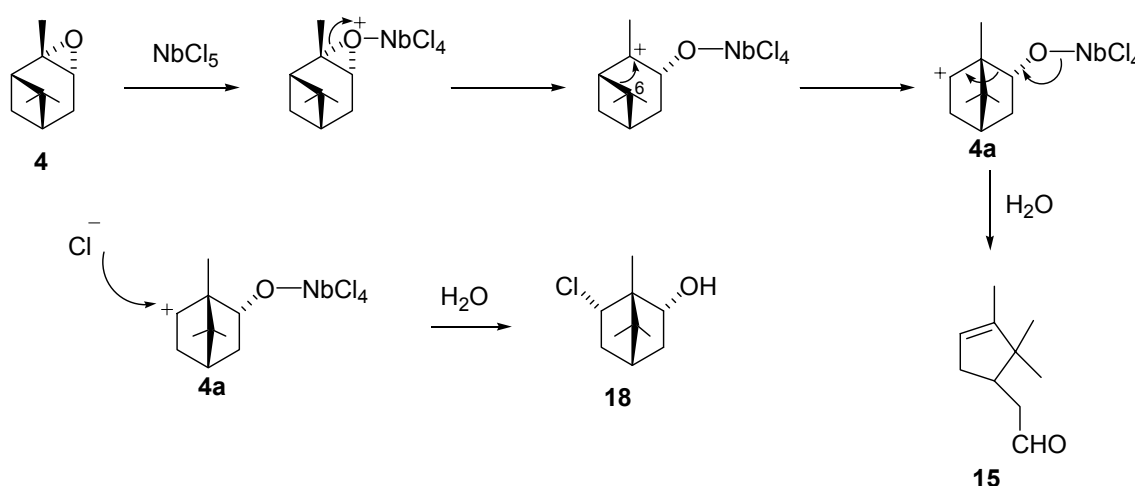
O epóxido de α-pineno mostrou-se bastante reativo, pois as reações com NbCl₅ foram muito rápidas mesmo a baixa temperatura e com pequena quantidade de pentacloroeto de nióbio (0,0625 eq.), fornecendo vários produtos.

Apesar da reação do epóxido de α-pineno fornecer uma mistura com 4 produtos, podemos ressaltar a formação do aldeído

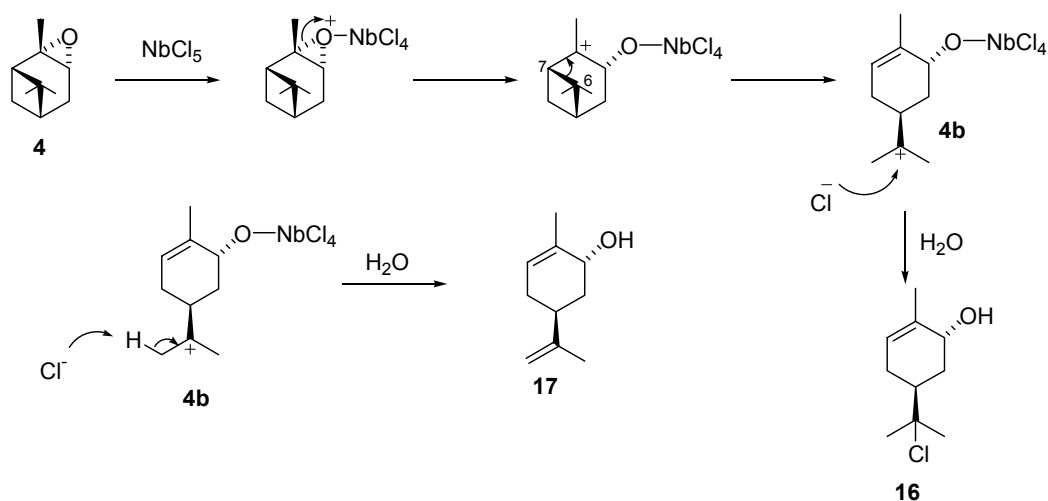
canfolênico **15** (importante intermediário na síntese de vários produtos naturais)⁴⁵ e do *trans*-cloro-carveol **16**, que são em geral, os produtos principais da reação.

A presença do aldeído canfolênico **15** e do *cis*-cloro-álcool **18** entre os produtos da reação é explicada pela coordenação do NbCl_5 com o átomo de oxigênio do epóxido, seguido da quebra da ligação carbono-oxigênio do átomo de carbono mais substituído do epóxido, resultando em um carbocátion terciário, que sofre ataque do carbono C-6, gerando o intermediário **4a**, levando ao aldeído **15** ou pode sofrer ataque do íon cloreto pelo lado contrário da ponte, fornecendo o produto **18** (Esquema 42).

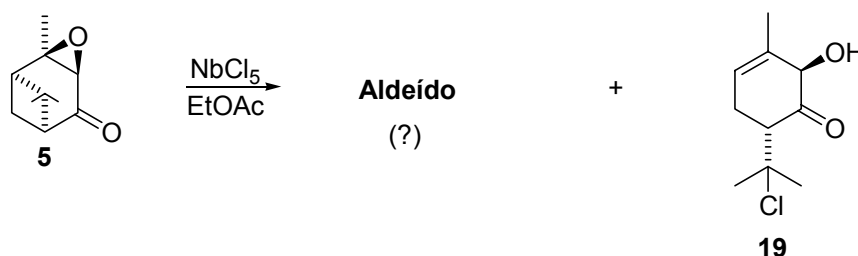
Esquema 42



Já a formação do *trans*-cloro-carveol **16** e do *trans*-carveol **17** envolve a quebra da ligação do epóxido do átomo de carbono mais substituído, resultando em um carbocátion terciário e posterior quebra da ligação C6-C7, gerando o intermediário **4b**, que pode sofrer ataque de um íon Cl^- e formar o produto **16** ou perder H^+ e fornecer o *trans*-carveol **17** (Esquema 43).

Esquema 43


O tratamento do epóxido de verbenona **5** com NbCl_5 forneceu dois produtos: um aldeído, que podemos ver claramente nos espectros de ressonância magnética nuclear sendo o produto de maior proporção, contudo, não pôde ser isolado devido a sua instabilidade, e também o composto **19**. O composto **19** foi separado por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc:MeOH, 8:1:1, e caracterizado por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Esquema 44


A tabela 6 apresenta os dados das reações do epóxido **5** com NbCl_5 em diferentes condições.

Tabela 6 - Dados das reações do epóxido **5** com NbCl₅ em diferentes condições. Epóxido: 166 mg (1mmol)

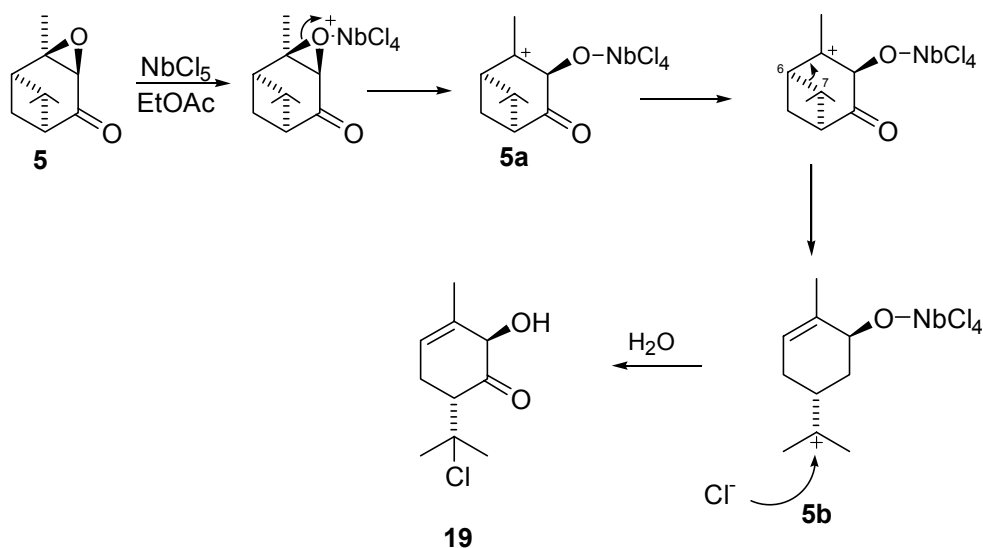
Massa de NbCl ₅ (mg)	NbCl ₅ (eq.)	Conversão epóxido, %	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. Bruto*, (%)	Proporção dos produtos, % Aldeído 19	
135	0,5	100	t.a.	1	70	Mistura complexa	
16,8	0,0625	34	t.a.	480	71**	65	35
135	0,5	100	-78	60	69	50	50
67,5	0,25	100	-78	200	65	57	43

* Baseado no produto em maior proporção.

** Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

A formação do composto **19** pode ser explicada pela coordenação do NbCl₅ com o átomo de oxigênio do epóxido, quebra da ligação carbono-oxigênio do átomo de carbono mais substituído do epóxido, resultando em um carbocátion terciário (**5a**) e posterior quebra da ligação C6-C7, gerando o intermediário **5b**, que pode sofrer ataque de um íon cloreto (Cl⁻) e formar o produto **19**.

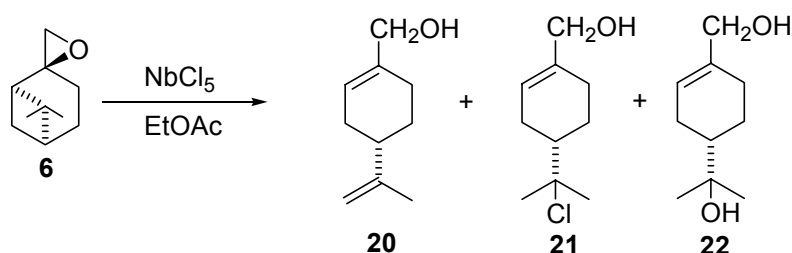
Esquema 45



Como já foi dito anteriormente, não foi possível elucidar a estrutura do aldeído, que vemos claramente nos espectros de RMN ¹H bruto, contudo parece sofrer degradação durante as tentativas de purificação.

Continuando os nossos estudos, o epóxido de β -pineno (**6**) foi tratado com NbCl_5 . A reação deste epóxido forneceu três produtos: os compostos **20**, **21** e **22** que foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel eluindo-se com hexano: EtOAc: MeOH, 8:1:1 respectivamente e caracterizados por métodos espectroscópicos (RMN ^1H e RMN ^{13}C).

Esquema 46



A tabela 7 apresenta os dados das reações do epóxido **6** com NbCl_5 em várias condições.

Tabela 7- Dados das reações do epóxido **6** com NbCl_5 em diferentes condições. Epóxido: 152 mg (1 mmol)

Massa de NbCl_5 (mg)	NbCl_5 (eq.)	Conversão epóxido (%)	temp. ($^\circ\text{C}$)	tempo (min.)	Rend. Bruto* (%)	Proporção dos produtos, %		
						20	21	22
135	0,5	100	t.a	1	65	41	42	17
16,8	0,0625	100	t.a.	1	67	25	56	19
135	0,5	100	0	1	69	31	49	20
16,8	0,0625	100	0	1	70	21	65	14
135	0,5	100	-78	1	73	20	52	28
16,8	0,0625	100	-78	1	75	12	75	13

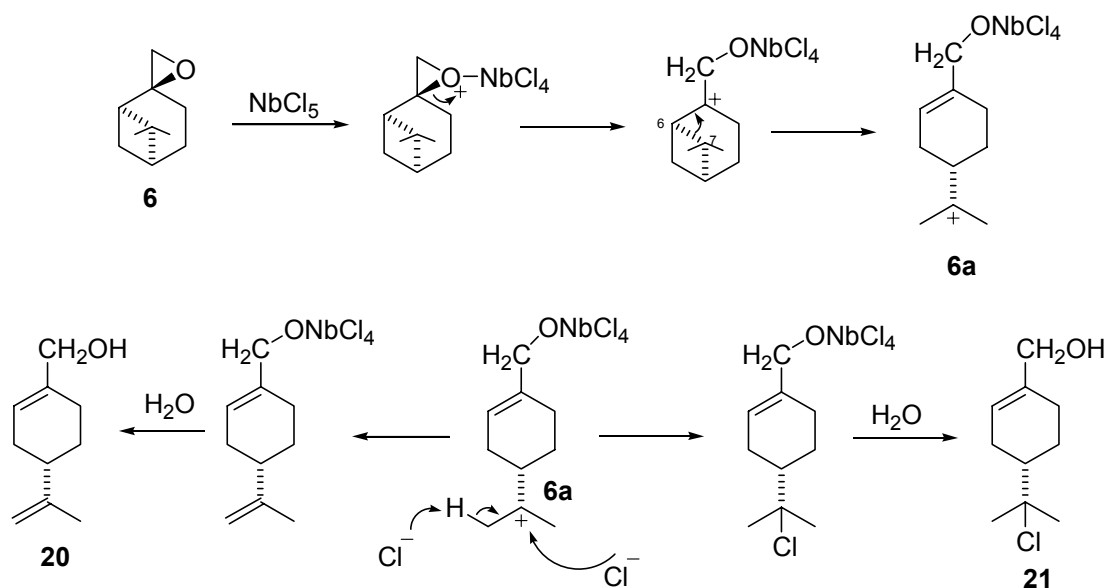
* Baseado no produto de maior proporção

O epóxido de β -pineno (**6**) mostrou-se bastante reativo, pois as reações com NbCl_5 foram muito rápidas mesmo a baixa temperatura.

A presença dos compostos **20** e **21** pode ser explicada pela coordenação do NbCl_5 ao átomo de oxigênio do epóxido, quebra

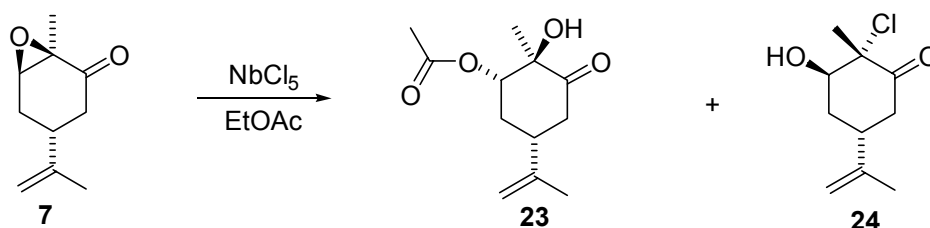
da ligação carbono-oxigênio do átomo de carbono mais substituído do epóxido, gerando um carbocátion terciário e posterior quebra da ligação C6-C7 resultando no intermediário **6a** que pode sofrer ataque do íon cloreto e formar o produto **21** ou perder H⁺ resultando no produto **20**. Já o composto **22** é aparentemente formado durante o processo de hidrólise.

Esquema 47



Em seguida começamos o estudo sistemático da reação do epóxido de carvona (**7**) com NbCl_5 . A reação deste epóxido com NbCl_5 forneceu dois produtos: o *trans*-álcool-acetato **23** e a *trans*-cloridrina **24**, que foram separados por cromatografia em coluna de sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc:MeOH, 8:1:1, e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Esquema 48



A tabela 8 apresenta os dados das reações do epóxido **7** com NbCl₅ em várias condições.

Tabela 8 - Dados das reações do epóxido **7** com NbCl₅ em diferentes condições. Epóxido: 166 mg (1 mmol)

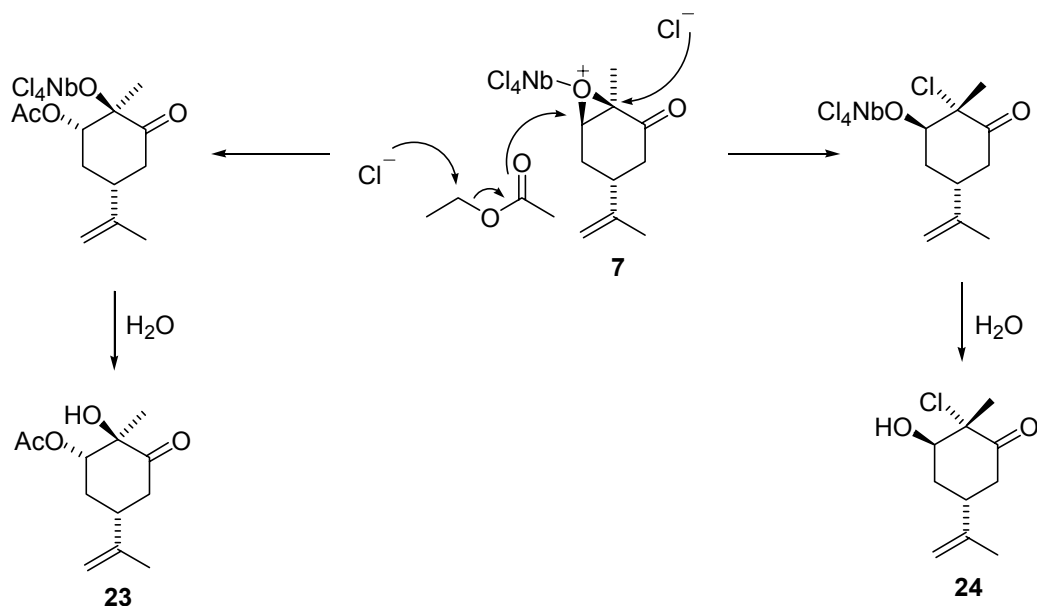
Massa de NbCl ₅ (mg)	NbCl ₅ (eq.)	Conversão epóxido, %	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. Bruto*, (%)	Proporção dos produtos %	
						23	24
135	0,5	100	t.a.	10	81	38	62
33,8	0,125	100	t.a.	30	69	25	75
135	0,5	100	0	30	78	30	70
67,5	0,25	100	0	180	80	27	73
33,8	0,125	100	0	240	86	11	89
135	0,5	0	-78	480	—	—	—

* Baseado no produto em maior proporção.

O epóxido de carvona (**7**), quando comparado ao epóxido de verbenona (**5**) e aos outros epóxidos estudados anteriormente, apresentou-se menos reativo em baixas concentrações de NbCl₅ e em temperaturas muito baixas (-78°C), onde o epóxido praticamente não reagiu.

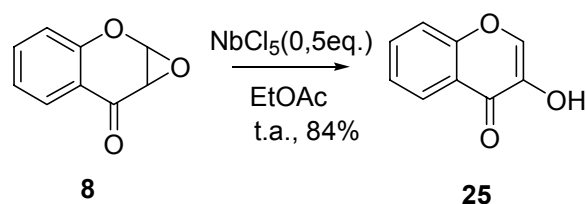
O epóxido **7** possui um átomo de carbono totalmente substituído, contudo este carbono é α carbinólico, o que desestabiliza o carbocátion terciário que poderia ser formado; o outro átomo de carbono não pode formar um carbocátion estável por ser secundário, desta maneira a estereoquímica *trans* dos produtos formados sugere que o epóxido, ativado pelo ácido de Lewis, reage através de um mecanismo S_N2, sofrendo ataque do íon cloreto (Cl⁻) para formar **24** ou pelo solvente para formar **23** (Esquema 49).

Esquema 49

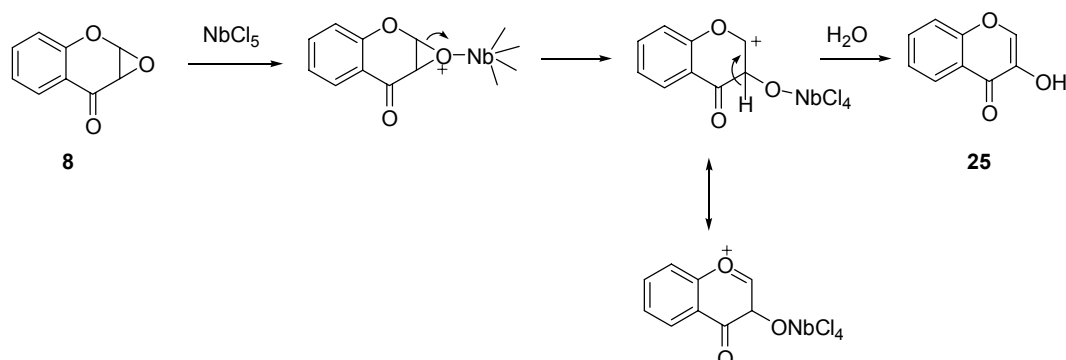


Para a correta atribuição dos sinais de RMN de ¹H e ¹³C dos compostos **23** e **24** foram feitos experimentos de RMN 2D (HMQC, COSY e *J*-resolved) e experimentos de NOEDIFF para a determinação da estereoquímica relativa, os resultados estão apresentados na seção de espectros.

Em seguida realizamos a reação entre o epóxido **8** com NbCl₅ em acetato de etila e à temperatura ambiente, utilizando-se 0,5 equivalente de pentacloreto de nióbio em relação ao epóxido. Após 1 minuto de reação todo epóxido já havia sido consumido, um único produto foi isolado do meio reacional: a 3-hidróxi-cromona (**25**) em 84% de rendimento, na forma de um sólido amarelo (p.f.=179-180°C; lit.⁴⁶ 181 °C). O composto **25** foi purificado por recristalização usando uma mistura de metanol e hexano como solvente.

Esquema 50

A obtenção da 3-hidróxi-cromona (**25**)⁴⁷ a partir do epóxido **8** pode ser explicada pela quebra da ligação carbono-oxigênio do epóxido, resultando em um carbocátion secundário estabilizado por ressonância pelo átomo de oxigênio vizinho, e posterior eliminação de H^+ , como apresentado no mecanismo a seguir:

Esquema 51

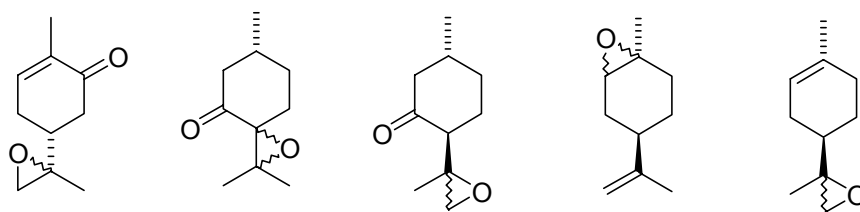
O composto **25** foi caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Os resultados apresentados nas tabelas 1-8 mostram claramente que o NbCl_5 , apesar de ser um ácido de Lewis bastante forte em reações com epóxidos, tem sua reatividade diminuída em reações a baixas temperaturas (0°C ou -78°C) e com a diminuição de sua concentração molar, levando a uma maior seletividade nas reações.

4.1.3. Sugestões para Estudos Futuros

Com base nos resultados obtidos até aqui nos estudos sobre abertura de epóxidos utilizando NbCl_5 como ácido de Lewis, acreditamos que estes estudos possam ser estendidos para outros epóxidos, como os apresentados na figura 2, no intuito de se obter um conjunto maior de resultados sobre esta classe de reação promovida por pentacloreto de nióbio.

Figura 2

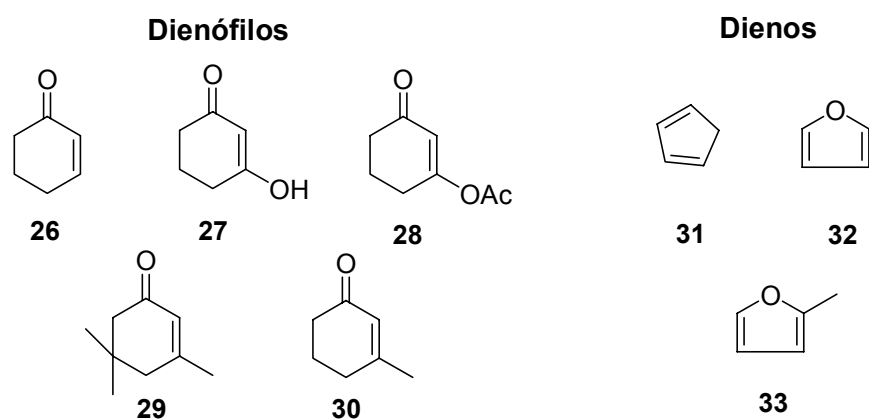


4.2. Reações de Diels-Alder

Uma pesquisa na literatura revelou-nos algumas indicações do uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em reações de Diels-Alder,^{48,49} de tantas aplicações em Síntese Orgânica. Sendo assim, vislumbramos uma possível utilização do NbCl_5 nessas reações, onde poderíamos usar dienos e dienófilos de baixa reatividade e que não reagem entre si na ausência de um ácido de Lewis ou se reagem, necessitam de condições drásticas, como alta pressão.

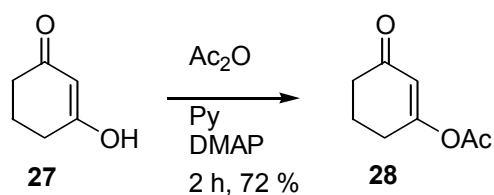
A figura 3 mostra os dienos e dienófilos que utilizamos para a realização deste estudo.

Figura 3

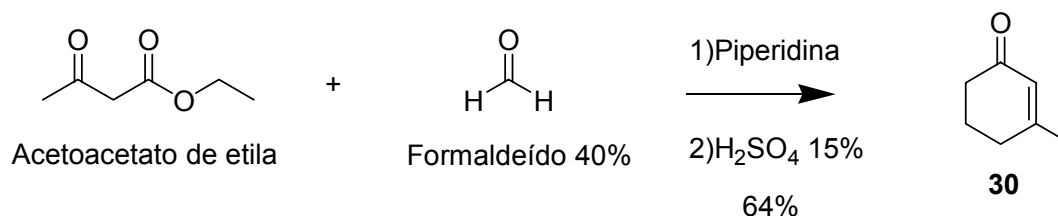


4.2.1. Reações de Diels-Alder entre Ciclo-Enonas e Ciclopentadieno

Primeiramente a ciclo-enona **28** foi preparada pela reação entre a β -dicetona **27** (representada na sua forma enólica) e anidrido acético em piridina e DMAP, com 2 horas de reação e 72% de rendimento (Esquema 52).

Esquema 52

Em seguida a 3-metil-2-ciclo-hexenona (**30**) foi preparada pela reação entre acetoacetato de etila, formaldeído 40% e piperidina por 4 horas, seguida de refluxo por 11 horas com solução aquosa de H₂SO₄ 15%.

Esquema 53

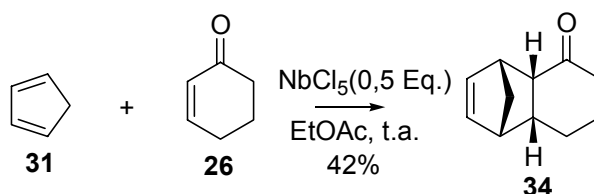
As reações das ciclo-enonas com NbCl₅ foram realizadas sob atmosfera de N₂, à temperatura ambiente ou a -78°C e solvente anidro: acetato de etila, diclorometano ou éter etílico. Em todas as reações a proporção ciclo-enona/NbCl₅ foi mantida constante, utilizando-se sempre 0,5 equivalente de NbCl₅ em relação ao dienófilo utilizado e excesso do dieno.⁵⁰⁻⁵⁴

Antes de iniciar os experimentos com NbCl₅, resolvemos realizar a reação entre a 2-ciclo-hexenona (**26**) e o ciclopentadieno (**31**) sem ácido de Lewis, a temperatura ambiente e sob refluxo, em ambos os casos não se verificou a formação de nenhum produto, no caso da tentativa sob refluxo observou-se apenas a formação de polímeros do ciclopentadieno, que é acelerada com o calor.

Em um experimento posterior, agora usando NbCl₅ (0,5 mmol), a reação entre ciclopentadieno (**31**) (2,0 mmols) e a 2-ciclo-hexenona (**26**) (1,0 mmol), levou à formação do aduto de Diels-Alder

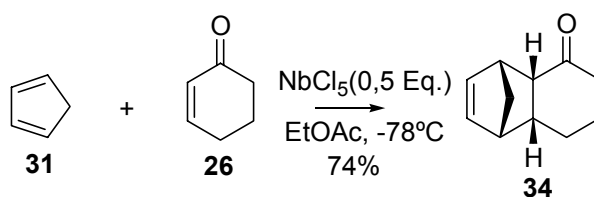
endo **34** (produto cinético), com rendimento de 42% e um tempo de reação de 180 minutos. Observou-se ainda, a formação de polímeros a partir do ciclopentadieno, onde parte do aduto **34** ficou retido (comprovado por ccd), mesmo depois de se destilar o produto a 49°C (1mmHg), justificando em parte, o baixo rendimento obtido.

Esquema 54



No intuito de otimizar a reação, evitando a formação de polímeros e aumentando o seu rendimento, resolvemos realizar a reação acima nas mesmas condições anteriores, alterando-se apenas a temperatura da reação para -78°C . Após 90 minutos de reação todo material de partida havia sido consumido, obtendo-se o aduto **34** em 74% de rendimento.

Esquema 55



Um importante aspecto desta reação é a estereoseletividade (apenas o aduto *endo* **34** foi isolado), quando comparado com o uso de AlCl_3 ⁵⁵ como ácido de Lewis nesta reação, onde ambos adutos *endo* e *exo* são formados.

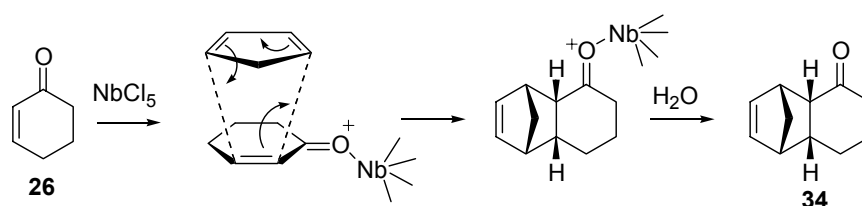
Normalmente em reações de Diels-Alder os dienos são ativados por grupos doadores de elétrons, enquanto os dienófilos são ativados por grupos retiradores de elétrons, o que deixa sua dupla ligação deficiente de elétrons e com caráter eletrofilico, no caso da 2-

ciclo-hexenona (**26**), a carbonila que retira elétrons da dupla ligação não é suficiente para deixar a 2-ciclo-hexenona ativada para agir como dienófilo na reação com ciclopentadieno.

Como esperado, o NbCl_5 promoveu a ativação da 2-ciclo-hexenona (**26**) pela coordenação com o átomo de oxigênio da carbonila, reduzindo a densidade eletrônica da dupla ligação, abaixando a energia do orbital LUMO do dienófilo, diminuindo assim, a energia de ativação e aumentando a interação $\text{HOMO}_{\text{dieno}}\text{-LUMO}_{\text{dienófilo}}$.

Um mecanismo para a formação do aduto de Diels-Alder *endo* **34** é mostrado a seguir.

Esquema 56



Na reação de Diels-Alder, o dieno e o dienófilo podem interagir em duas orientações diferentes, levando a formação dos adutos *endo* e *exo*, porém, freqüentemente o aduto *endo* é favorecido, devido a uma maior superposição dos orbitais π no seu estado de transição.

O aduto **34** foi purificado por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:EtOAc:MeOH, 8:1,5:0,5 e caracterizado através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

As outras combinações de dienófilos e dienos da figura 3, apesar da forte ativação da ciclo-enona pelo NbCl_5 , não forneceram os adutos de Diels-Alder correspondentes.

As ciclo-enonas **27-30** não reagem com ciclopentadieno; apenas a β -cloro-enona **35** ou a β -etóxi-enona **36** foram obtidas

quando estes substratos foram tratados com ciclopentadieno e NbCl_5 . Nenhum produto contendo resíduos de ciclopentadieno foi isolado destas reações. De fato, os produtos **35** e **36** foram obtidos, com melhor rendimento, quando as reações foram realizadas na ausência de ciclopentadieno (esquema 57 e tabela 9).

Esquema 57

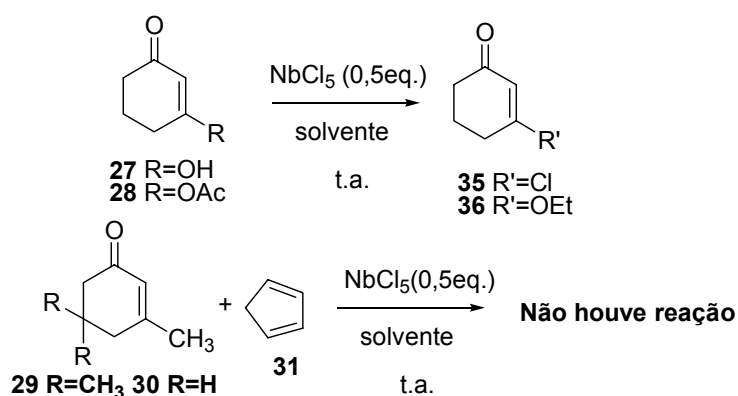


Tabela 9. Resultados das reações das ciclo-enonas **27** - **30** com ou sem ciclopentadieno (**31**) na presença de NbCl_5 à temperatura ambiente.

Ciclo-Enona	Dieno	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto (%)	Proporção (%)	
					35	36
27	31	Et_2O	60	28	100	0
27	31	CH_2Cl_2	90	36	0	0
27	31	EtOAc	120	40	0	100
28	31	Et_2O	60	30	100	0
28	31	CH_2Cl_2	120	32	100	0
28	31	EtOAc	90	42	0	100
29^a	31	EtOAc	—	—	—	—
30^a	31	EtOAc	—	—	—	—
27	—	Et_2O	20	57	100	0
27	—	CH_2Cl_2	30	68	100	0
27	—	EtOAc	30	60 ^b	5	95
28	—	Et_2O	20	68	100	0
28	—	CH_2Cl_2	20	80	100	0
28	—	EtOAc	30	83 ^b	15	85

^a Estes experimentos também foram realizados sob refluxo e sempre na presença de ciclopentadieno; nenhum produto foi obtido mesmo após várias horas de reação.

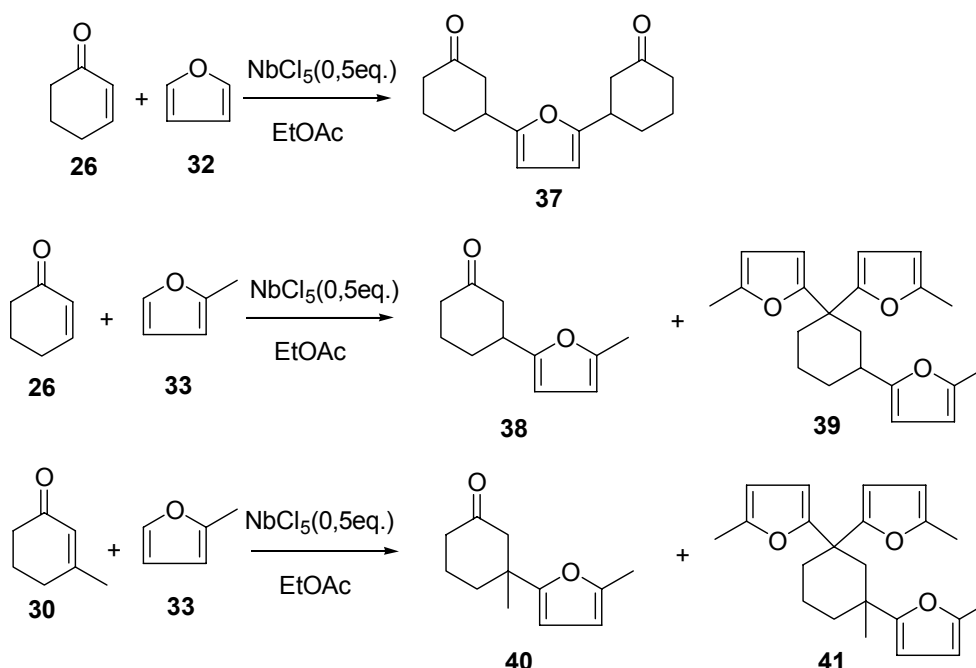
^b Baseado no produto majoritário

Estes resultados mostram que substituintes na posição β de ciclo-enonas impedem a formação de adutos de Diels-Alder: substituintes oxigenados favorecem a formação de β -cloro-enonas (quando éter etílico ou diclorometano são usados como solventes) ou β -etóxi-enonas (quando acetato de etila é usado como solvente), enquanto o substituinte metila impede que qualquer reação se realize, com o material de partida sendo recuperado no final da reação.

Um método para a preparação de β -cloro-enonas e de β -etóxi-enonas pode claramente ser elaborado a partir destes resultados. Um estudo mais completo sobre este tema está apresentado na seção **4.3.1** desta tese.

4.2.2. Reações de Substituição Eletrofilica no anel Furano

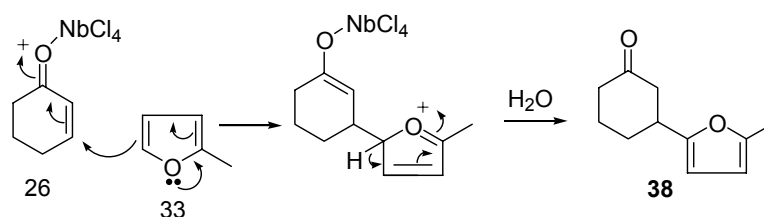
A reação de furano (**32**) ou de 2-metil-furano (**33**) com as ciclo-enonas **26** ou **30** não levou à formação de adutos de Diels-Alder e sim os produtos **37-41** foram obtidos^{51,52} (esquema 58 e tabela 10); nas mesmas condições, o composto **29** não reagiu com o furano (**32**).

Esquema 58**Tabela 10.** Resultados obtidos nas reações entre as ciclo-enonas **26**, **30** e os furanos **32** e **33**.

Ciclo-Enona	Dieno	T (°C)	Tempo (min.)	Rend. Bruto (%)	Proporção dos Produtos, %	
					37	
26	32	t.a.	15	33	100	
26	32	-78	90	37	100	
					38	39
26	33	t.a.	5	65	23	77
26	33	-78	40	74	95	5
					40	41
30	33	t.a.	300	68	40	60
30	33	-78	600 ^a	-	100	0

^aDepois de 600 minutos apenas 50% do material de partida havia sido transformado.

Os compostos **37-41** podem ser vistos tanto como produtos da adição conjugada (nucleofílica) do anel furano à ciclo-enona, ou como produtos da substituição eletrofílica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano, de acordo com o mecanismo para **26** e **33** mostrado no esquema 59.

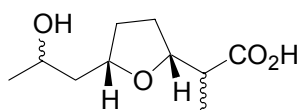
Esquema 59

O produto **37** é obtido por duas adições consecutivas da 2-ciclo-hexenona (**26**) em uma molécula do furano **32**. Já a formação de **39** ou **41** pode ser explicada a partir dos produtos **38** ou **40**, e posterior adição na carbonila de 2 moléculas do 2-metil-furano (**33**).

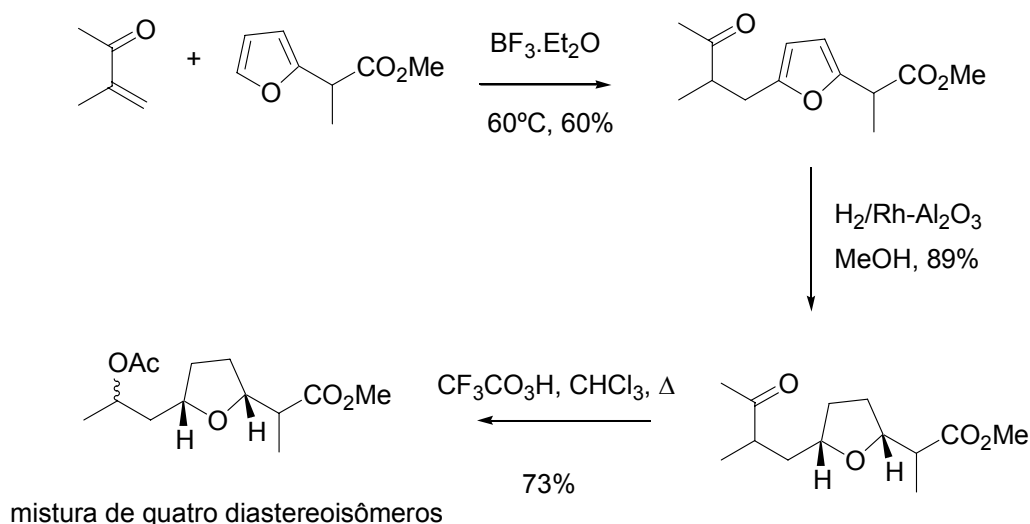
Os compostos **37-41** foram caracterizados através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM).

Os resultados mostraram que o NbCl_5 é um bom ácido de Lewis para promover reações de substituição eletrofílica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano, pois leva a bons rendimentos e um tempo de reação relativamente curto, principalmente a temperatura ambiente, além do fato da temperatura provocar mudanças consideráveis na composição e proporção dos produtos formados.

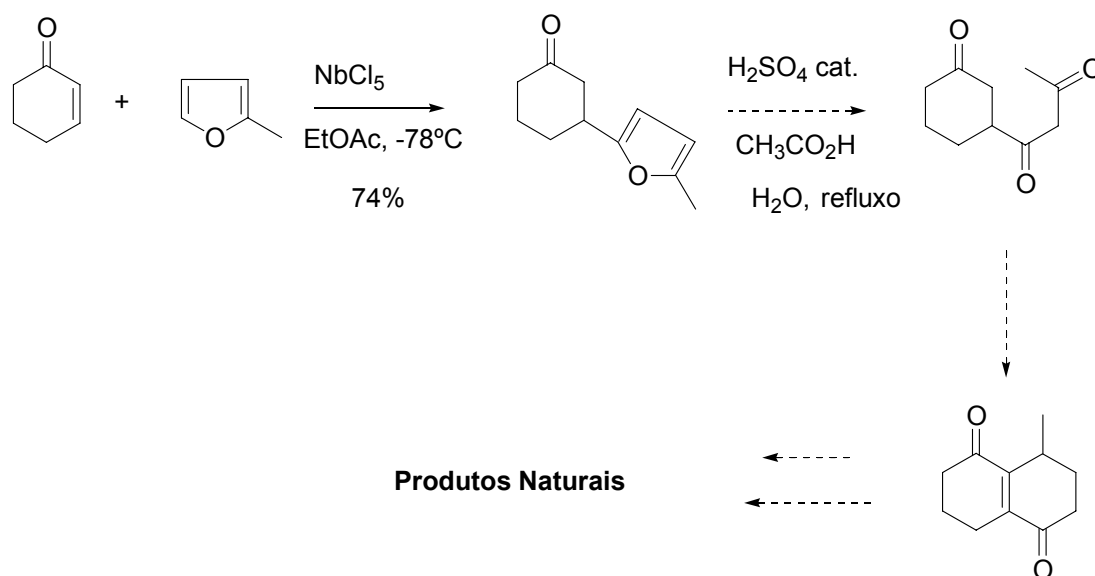
Sabendo que o NbCl_5 provoca este tipo de reação, acreditamos que ele possa ser usado em algumas preparações de precursores de produtos naturais, que são preparados pela substituição eletrofílica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano, e que atualmente utiliza-se outros ácidos de Lewis, como BF_3 eterato. Um exemplo claro é a preparação do ácido nonático,⁵⁶ que constitui a unidade monomérica da Nonactina, um poliéter da classe das Nactinas, que possuem grande interesse pelas suas diversas atividades biológicas, sobretudo pela sua capacidade de agir como transportadores de íons através de membranas biológicas.

**Ácido Nonático**

Em uma das metodologias para a preparação do ácido nonático se utiliza um derivado furânico como precursor, que é preparado por uma reação de substituição eletrofilica do hidrogênio pela ciclo-enona no anel furano e é catalisada por BF_3 eterato, como mostrado abaixo.

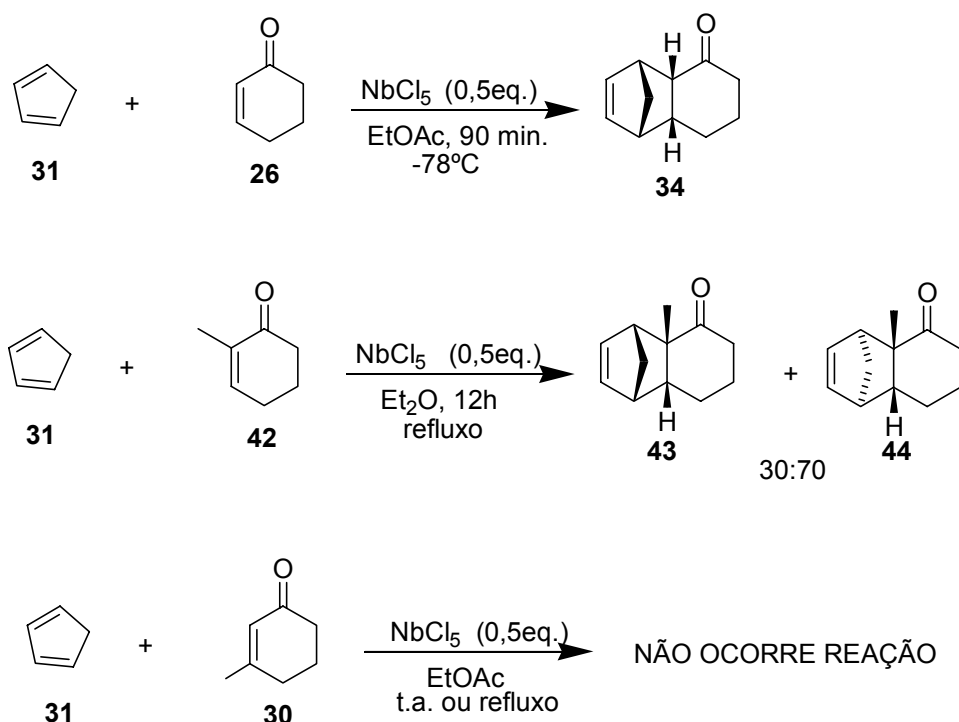
Esquema 60

Outra possibilidade de utilização dessa reação é na preparação de octalonas, que são núcleos estruturais de uma série de produtos naturais.

Esquema 61**4.2.3. Estudos Teóricos Sobre Reações de Diels-Alder**

Como mostrado anteriormente nos estudos envolvendo o uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em reações de Diels-Alder utilizando dienófilos de baixa reatividade,⁵¹⁻⁵⁴ como **26**, **42** e **30**, observamos que estes compostos não reagem com ciclopentadieno (**31**) na ausência de um ácido de Lewis forte. Verificamos que as ciclo-enonas **26** e **42** reagem com ciclopentadieno (**31**) na presença de NbCl_5 , fornecendo os adutos de Diels-Alder **34** (*endo*) e **43**, **44** (*endo/exo*), respectivamente (Esquema 62). Já quando a ciclo-enona **30** é utilizada como dienófilo nenhum aduto de Diels-Alder é observado, mesmo em refluxo e após várias horas de reação.

A reação entre a ciclo-enona **42** e ciclopentadieno (**31**) foi realizada por outro pesquisador de nosso grupo, que também desenvolve projeto sobre a utilização de NbCl_5 em síntese orgânica. Apenas utilizamos este resultado nos nossos estudos teóricos no intuito de obter um maior número de informações.

Esquema 62

No intuito de procurar entender a diferença de reatividade observada entre as ciclo-enonas **26**, **42** e **30** voltamos um pouco de nossa atenção para alguns estudos teóricos, buscando compreender os resultados experimentais (estes estudos foram realizados com a colaboração do Prof. Dr. Sérgio Emmanuel Galembeck do Laboratório de Modelagem Molecular-FFCLRP-USP).

No caso de reações como as de Diels-Alder há uma antiga discussão sobre o mecanismo destas reações. As primeiras abordagens⁵⁷ baseavam-se apenas em resultados empíricos culminando no que conhecemos até hoje como regra de Alder. Com a consolidação da teoria de orbitais moleculares, muitas abordagens teóricas a respeito de reações de mecanismo concertado foram surgindo e desde então a reação de Diels-Alder recebeu e têm recebido constante atenção da comunidade científica, especialmente de químicos teóricos que se dedicam ao estudo de reatividade.

Hoje sabemos que várias abordagens mecanísticas são aceitas para a reação de Diels-Alder, como: mecanismo concertado, 1,3-dipolar, radicalar e são discutidos em vários trabalhos da literatura, sendo muitos deles recentes.⁵⁸⁻⁶⁰

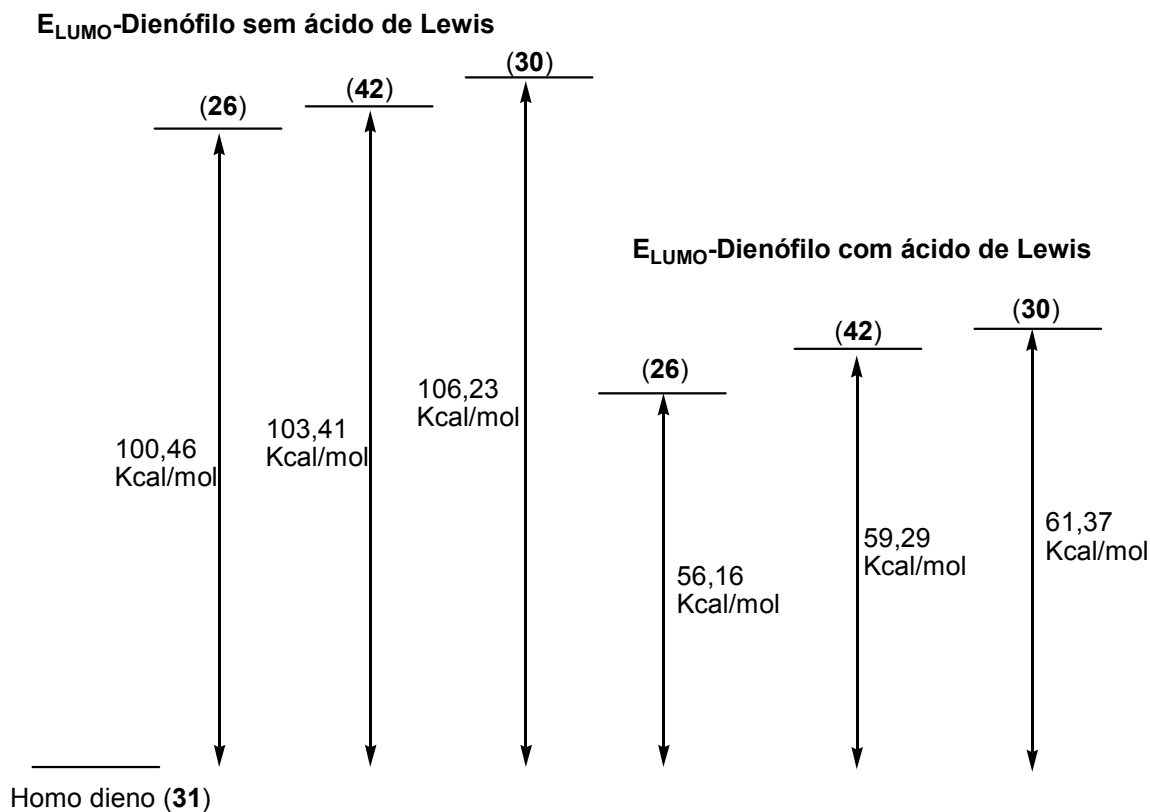
No nosso caso resolvemos partir de estudos de FMO, e de grandezas baseadas na teoria funcional de densidade (DFT) que segundo mostrado por vários autores⁶⁰⁻⁶² podem fornecer informações valiosas sobre a reatividade.

Primeiramente as geometrias dos compostos **31**, **26**, **42** e **30** foram otimizadas com o método B3LYP e o conjunto de função de base 6-31G(d,p). Para os complexos formados entre as ciclo-enonas **26**, **42** e **30** e o ácido de Lewis (utilizando AlCl₃ como modelo, pois cálculos com metais de transição ainda apresentam uma grande dificuldade computacional) usamos o mesmo método e base. Com as estruturas otimizadas calculamos as energias dos Orbitais Moleculares de Fronteira (FMO) com o modelo B3LYP/6-311++G(d,p) (tabela 11).

Tabela 11 – Energias^a de HOMO e LUMO dos compostos **31**, **26**, **42** e **30**.

Composto	E _{HOMO}	E _{LUMO}	(LUMO _{dienófilo}) – (HOMO _{dieno}) (au)	(LUMO _{dienófilo}) – (HOMO _{dieno}) (kcal/mol)
31	-0,2261	-0,0293		
26	-0,2523	-0,0660	0,1601	100,46
42	-0,2566	-0,0613	0,1648	103,41
30	-0,2470	-0,0568	0,1693	106,23
26	-0,2882	-0,1366	0,0895	56,16
42	-0,2878	-0,1316	0,0945	59,29
30	-0,2849	-0,1283	0,0978	61,37

^a Energias de HOMO e LUMO estão em au.

Figura 4- Gráfico comparativo das diferenças de energia entre o HOMO do dieno e o LUMO do dienófilo sem e com ácido de Lewis

Como observado na tabela 11 e figura 4 os resultados foram muito interessantes; existe uma grande diferença de energia para quando as ciclo-enonas estão complexadas ou não com ácido de Lewis. Neste caso sabemos que quanto menor a ΔE entre o HOMO da espécie eletrodoadora (π) e o LUMO da espécie eletroceptora (π), maior é a reatividade. Como podemos ver, as ciclo-enonas sem ácido de Lewis possuem um ΔE muito maior do que quando o ácido de Lewis está complexado ao sistema, isto explica porque as reações só ocorrem na presença de um ácido de Lewis. Também existe uma diferença de energia entre as ciclo-enonas, o que explica a diferença de reatividade entre elas. A ciclo-enona **30**, que não reage mesmo em refluxo, possui um ΔE de 5,21 kcal/mol maior que a ciclo-enona **26**, que reage completamente em 90 minutos.

Através das energias de HOMO e LUMO de cada composto podemos também calcular algumas propriedades globais,⁵⁹ o que nos forneceu uma idéia sobre suas reatividades. No caso calculamos o potencial químico eletrônico (μ), a dureza química (η) e a eletrofilicidade global (ω) (tabela 12), o que juntamente com a comparação da diferença de energias entre o HOMO do ciclopentadieno e o LUMO de cada ciclo-enona com ou sem ácido de Lewis (figura 4), nos forneceu resultados valiosos sobre a diferença de reatividade entre as ciclo-enonas.

O potencial químico eletrônico μ de cada composto é $\approx E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}} / 2$ e a dureza química $\eta \approx E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. A eletrofilicidade global é $\omega = \mu^2 / 2\eta$ e nos informa sobre a estabilização em termos de energia quando o sistema adquire uma carga eletrônica adicional, ΔN , do meio. Ela pode ser entendida também como o quanto o eletrófilo (receptor eletrônico) está propenso em adquirir uma carga adicional (aproximação do dieno). Um bom eletrófilo é então caracterizado por um alto valor de μ (em módulo) e baixo valor de η . ΔN_{max} é a máxima carga eletrônica que o eletrófilo pode aceitar do meio e pode ser dado por $\Delta N_{\text{max}} = -\mu/\eta$

Tabela 12 – Propriedades Globais^a dos compostos **31**, **26**, **42** e **30**.

Composto	μ	η	ω	ΔN_{max}
31	-0,1277	0,1968	1,12	0,65
26	-0,1591	0,1863	1,85	0,85
42 Sem ácido de Lewis	-0,1560	0,1893	1,75	0,82
30	-0,1519	0,1902	1,65	0,79
26 Com ácido de Lewis	-0,2124	0,1516	4,05	1,40
42 (modelo: AlCl ₃)	-0,2097	0,1562	3,83	1,34
30	-0,2066	0,1566	3,71	1,32

^a Valores de μ e η estão em au; valores ω estão em eV

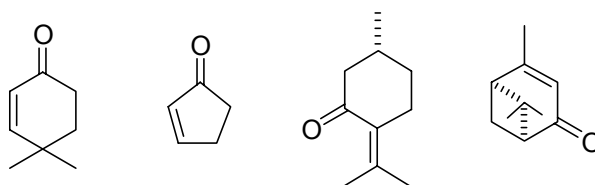
Como observado na tabela 12 existe uma diferença grande entre os valores obtidos para quando as ciclo-enonas estão

complexadas ou não com o ácido de Lewis. Analisando os resultados observamos que a ciclo-enona **26** (a mais reativa) é a que possui os maiores valores para potencial químico (μ), eletrofilicidade global (ω), ΔN_{\max} e menor valor de dureza química (η), características de um bom eletrófilo, explicando sua maior reatividade na reação de Diels-Alder estudada.⁶³

4.2.4. Sugestões para Estudos Futuros

Os estudos envolvendo o uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em reações de Diels-Alder serão continuados por outro pesquisador de nosso grupo, que dará continuidade aos estudos usando dienófilos de baixa reatividade e que não reagem com ciclopentadieno na ausência de um ácido de Lewis, como as ciclo-enonas apresentadas na Figura 5, entre outras.

Figura 5



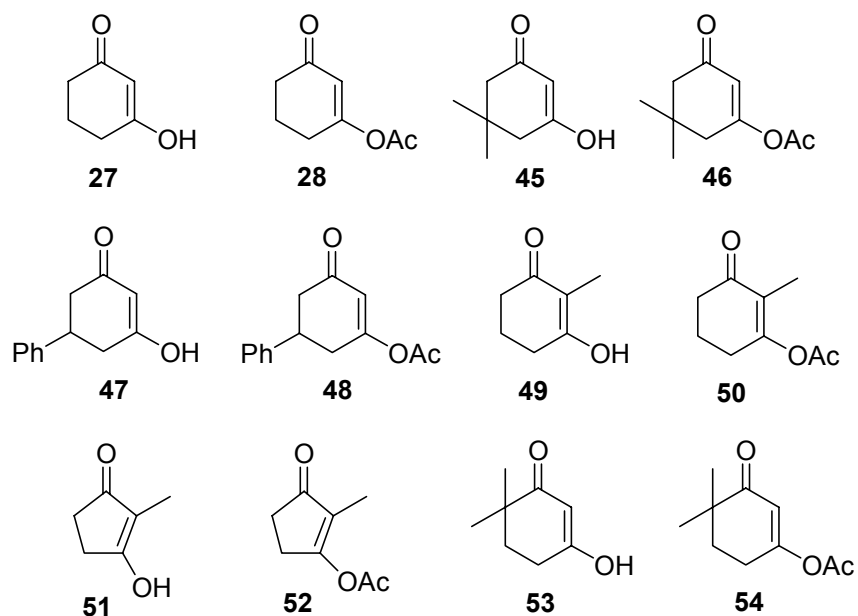
Para uma maior compreensão dos resultados experimentais os estudos teóricos deverão ter continuidade, no momento encontra-se em andamento estudos que visam à obtenção de propriedades locais (índice de Fukui), o que poderá nos fornecer informações sobre o provável mecanismo desta reação. Também estaremos estudando os estados de transição, o que deverá nos fornecer mais detalhes sobre a reatividade destes compostos.

4.3. Formação de β -Cloro-Enonas e β -Etóxi-Enonas

β -Cloro-enonas são importantes intermediários em síntese orgânica e são frequentemente utilizadas em reações de espiro-anelações, alquilação e redução. Elas são usualmente preparadas a partir de β -dicetonas através da reação com tricloreto de fósforo, fosgênio, cloreto de acetila, cloreto de tionila, oxi-cloreto de fósforo e cloreto de oxalila.^{63,64}

Sabendo então, que o pentacloroeto de nióbio provoca mudanças estruturais em ciclo-enonas com substituintes β oxigenados, decidimos realizar investigações para esclarecer e, possivelmente, desenvolver métodos preparativos baseados nessas modificações. Nossos estudos foram realizados tratando as ciclo-enonas **27**, **28** e **45-54** (figura 6) com NbCl_5 em vários solventes.⁶⁵⁻⁷⁰

Figura 6



4.3.1. Preparação dos Acetatos Enólicos

Primeiramente os acetatos enólicos **28**, **46**, **48**, **50**, **52** e **54** foram preparados pela reação entre as respectivas β -dicetonas **27**, **45**, **47**, **49**, **51** e **53** (representadas na sua forma enólica) com anidrido acético em piridina e DMAP, à temperatura ambiente, os resultados obtidos estão apresentados na tabela 13.

Esquema 63

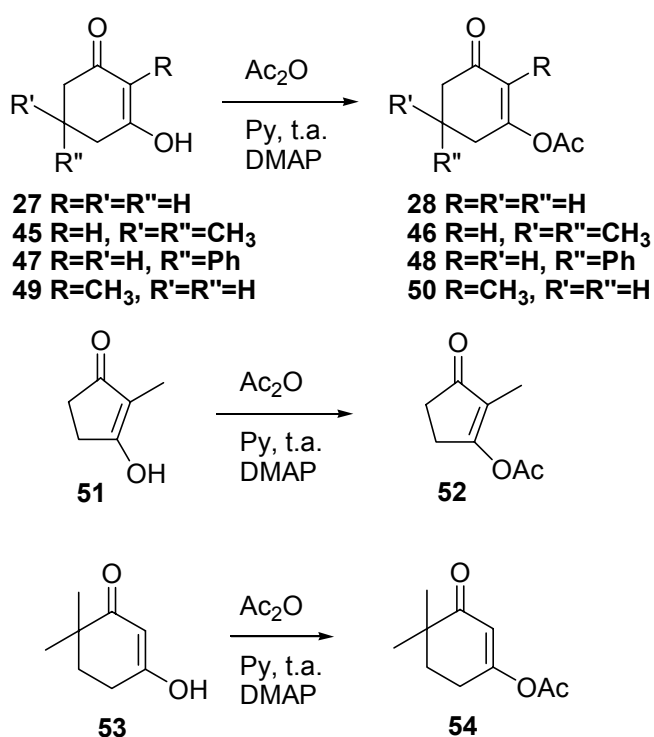
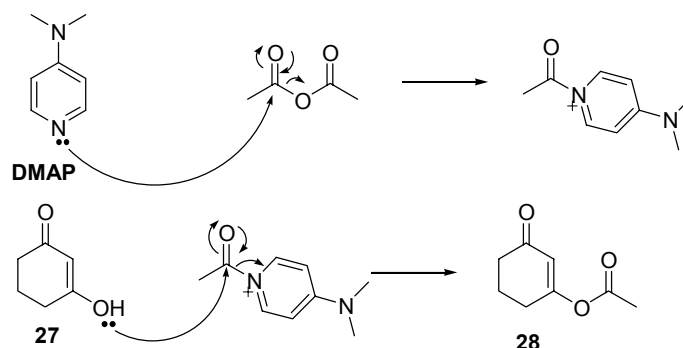


Tabela 13. Dados das reações de preparação dos acetatos enólicos **28**, **46**, **48**, **50**, **52** e **54**.

β -dicetona	Tempo (h)	Rend. (%)	Produto
27	2	72	28
45	6	65	46
47	6	60	48
49	3	70	50
51	3	68	52
53	2	72	54

Um mecanismo geral para a reação é proposto a seguir:

Esquema 64



4.3.2. Reações das Ciclo-Enonas com NbCl_5

Em seguida as ciclo-enonas **27**, **28** e **45-54** foram tratadas com NbCl_5 em diversos solventes. As reações foram realizadas sob atmosfera de N_2 , à temperatura ambiente e com solvente anidro, variando-se a proporção ciclo-enona/ NbCl_5 em alguns casos.

Primeiramente a 1,3-ciclo-hexanodiona **27** (representada na sua forma enólica) e o seu derivado acetilado **28** foram tratados com NbCl_5 , dando origem à β -cloro-enona **35**, que é o único produto encontrado se o solvente for Et_2O ou CH_2Cl_2 . Com o solvente EtOAc , porém, observa-se também a formação de pequena quantidade de **35**, mas o produto principal passa a ser a β -etóxi-enona **36**.

Esquema 65

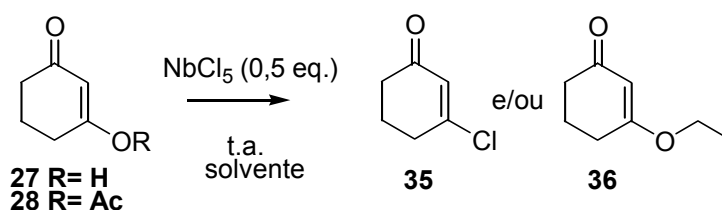


Tabela 14. Resultados das reações das ciclo-enonas **27** e **28** com NbCl_5 (0,5 eq.) à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto ^a %	Produtos, % ^b	
						35	36
27	0,5	100	Et_2O	20	57	100	0
27	0,5	100	CH_2Cl_2	30	68	100	0
27	0,5	100	EtOAc	30	60	5	95
28	0,5	100	Et_2O	20	68	100	0
28	0,5	100	CH_2Cl_2	20	80	100	0
28	0,5	100	EtOAc	30	83	20	80

^a Baseado no produto em maior proporção^b Proporção determinada pela integração dos sinais de RMN ^1H

A formação de **36** é observada apenas quando acetato de etila é utilizado como solvente, isto indica que EtOAc não age apenas como solvente, mas também participa da reação, reagindo com o substrato na presença de NbCl_5 . O produto **36** foi formado, provavelmente, através de uma reação de substituição por uma etila do solvente.

Já éter e diclorometano mostraram-se inertes, não reagindo com o substrato, levando à formação apenas de **35**, produto da substituição por um íon cloreto (Cl^-), proveniente do NbCl_5 .

As reações das ciclo-enonas **27** e **28** com NbCl_5 também foram realizadas utilizando-se como solvente acetato de iso-propila e acetato de terc-butila (tabela 15).

Tabela 15. Resultados das reações das ciclo-enonas **27** e **28** com NbCl_5 (0,5 eq.) à temperatura ambiente em acetato de iso-propila ou acetato de terc-butila.

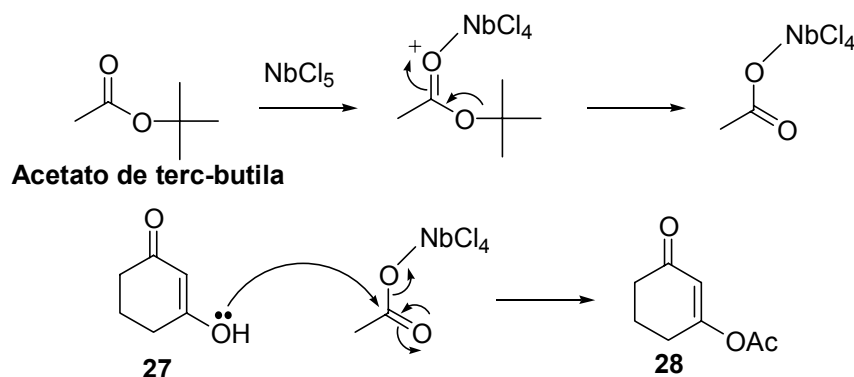
Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto ^b %	Produtos, % ^c	
27	0,5	38 ^a	Ac. isopropil a	420	73	35	28 0
27	0,5	53 ^a	Ac. tercbutila	420	70	6	94
28	0,5	100	Ac. isopropil a	120	79	100	0
28	0,5	10 ^a	Ac. tercbutila	420	67	100	0

^a A reação foi interrompida neste ponto porque a conversão de material de partida em produtos estava já muito lenta.

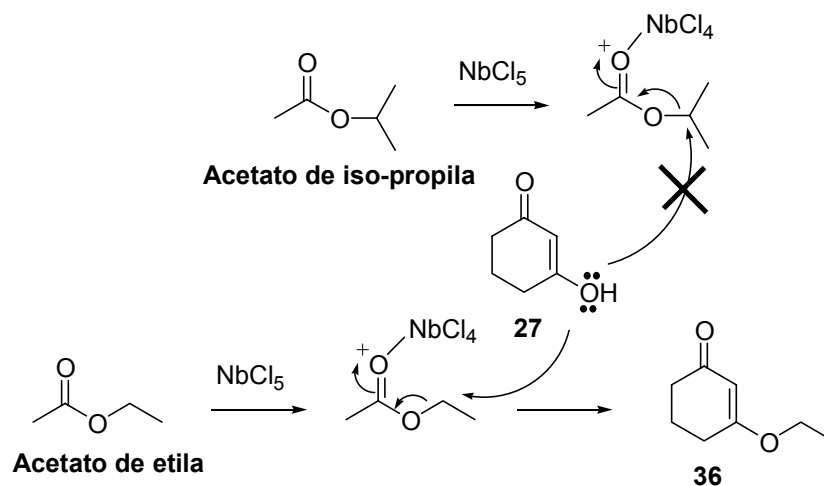
^b Baseado no produto em maior proporção. Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

^c Proporção determinada pela integração dos sinais de RMN ^1H

Como observado na tabela 15, o uso de outros ésteres (acetato de iso-propila e acetato de terc-butila) como solvente não levou à formação de éteres enólicos, como quando é usado acetato de etila, onde se obtém a β -etóxi-enona **36**. Em ambas as reações, apenas a β -cloro-enona **35** ou o enol-acetato **28** foram obtidos. As reações em acetato de iso-propila e acetato de terc-butila foram bastante lentas e mesmo após várias horas de reação ainda havia material de partida. Um possível mecanismo para a obtenção do composto **28** a partir de **27** usando acetato de terc-butila como solvente é mostrado a seguir:

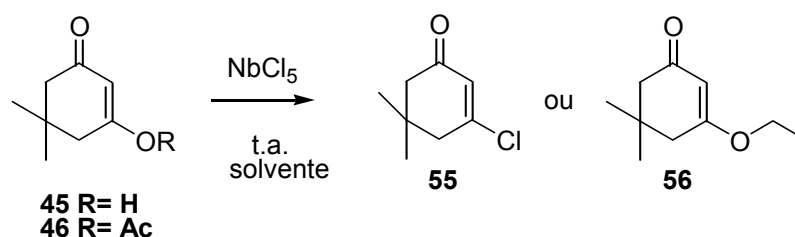
Esquema 66

No caso do acetato de iso-propila o carbono secundário também possui um impedimento estérico causado pelas duas metilas, o que impede o ataque de um nucleófilo. Já no acetato de etila o carbono primário pode sofrer ataque de um nucleófilo, o que explica a formação da β -etóxi-enona **36**.

Esquema 67

Já nas reações das ciclo-enonas **27** e **28** com NbCl_5 em acetato de vinila não ocorreu formação de nenhum desses produtos, apenas polímeros foram obtidos.

Em seguida as outras ciclo-enonas foram tratadas com NbCl_5 , conforme apresentado nos esquemas 68-72 e tabelas 16-20.

Esquema 68**Tabela 16.** Resultados das reações das ciclo-enonas **45** e **46** com NbCl_5 à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto ^b %	Produtos, %	
						55	56
45	0,5 ^a	15	Et_2O	420	60	100	0
45	0,5 ^a	25	CH_2Cl_2	420	68	100	0
45	0,5 ^a	50	EtOAc	420	60	0	100
45	2,0	100	Et_2O	360	60	100	0
45	2,0	100	CH_2Cl_2	300	67	100	0
45	1,0	100	EtOAc	300	65	0	100
46	0,5	100	Et_2O	420	69	100	0
46	0,5	100	CH_2Cl_2	420	75	100	0
46	0,5	100	EtOAc	300	80	0	100

^a A reação foi interrompida neste ponto porque a conversão de material de partida em produtos estava já muito lenta.

^b Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

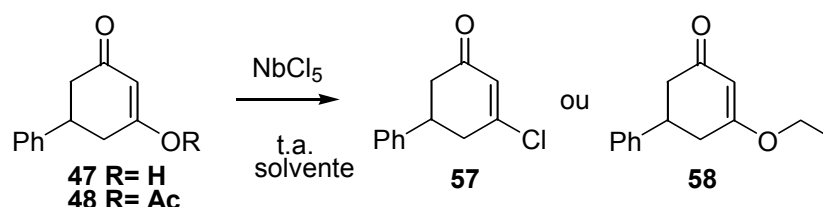
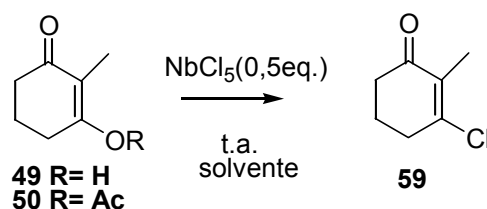
Esquema 69

Tabela 17. Resultados das reações das ciclo-enonas **47** e **48** com NbCl_5 à temperatura ambiente.

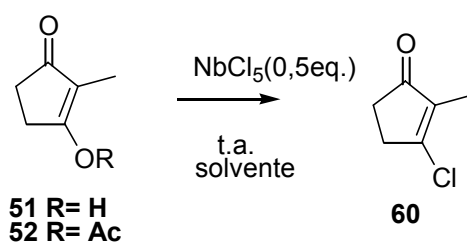
Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto ^b %	Produtos, %	
						57	58
47	0,5 ^a	10	Et_2O	420	57	100	0
47	0,5 ^a	20	CH_2Cl_2	420	65	100	0
47	0,5 ^a	50	EtOAc	420	65	0	100
47	2,0	100	Et_2O	360	60	100	0
47	2,0	100	CH_2Cl_2	300	60	100	0
47	1,0	100	EtOAc	300	63	0	100
48	0,5	100	Et_2O	420	68	100	0
48	0,5	100	CH_2Cl_2	420	70	100	0
48	0,5	100	EtOAc	300	78	0	100

^a A reação foi interrompida neste ponto porque a conversão de material de partida em produtos estava já muito lenta.

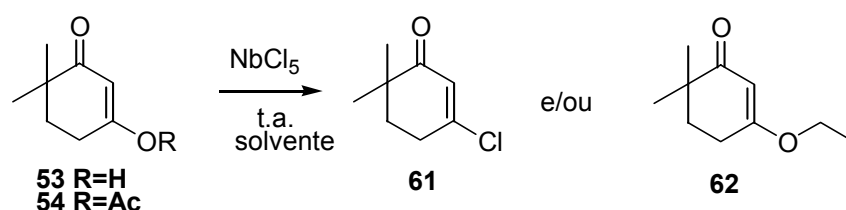
^b Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

Esquema 70**Tabela 18.** Resultados das reações das ciclo-enonas **49** e **50** com NbCl_5 (0,5 eq.) à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto, %	Produtos, %
						59
49	0,5	100	Et_2O	200	60	100
49	0,5	100	CH_2Cl_2	200	60	100
49	0,5	100	EtOAc	240	65	100
50	0,5	100	Et_2O	100	70	100
50	0,5	100	CH_2Cl_2	100	75	100
50	0,5	100	EtOAc	120	79	100

Esquema 71**Tabela 19.** Resultados das reações das ciclo-enonas **51** e **52** com NbCl_5 (0,5 eq.) à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto, %	Produtos, %
						60
51	0,5	100	Et_2O	200	65	100
51	0,5	100	CH_2Cl_2	200	73	100
51	0,5	100	EtOAc	240	71	100
52	0,5	100	Et_2O	100	73	100
52	0,5	100	CH_2Cl_2	100	78	100
52	0,5	100	EtOAc	120	80	100

Esquema 72**Tabela 20.** Resultados das reações das ciclo-enonas **53** e **54** com NbCl_5 (0,5 eq.) à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto, ^a %	Produtos, ^b %
						61 62
53	0,5	100	Et_2O	40	65	100 0
53	0,5	100	CH_2Cl_2	40	68	100 0
53	0,5	100	EtOAc	50	70	20 80
54	0,5	100	Et_2O	30	68	100 0
54	0,5	100	CH_2Cl_2	30	68	100 0
54	0,5	100	EtOAc	40	80	30 70

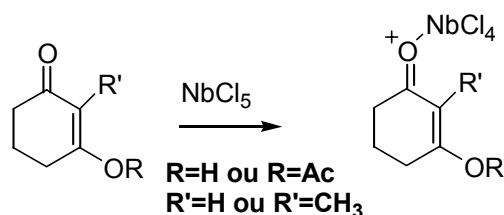
^aBaseado no produto em maior proporção.^bProporção determinada pela integração dos sinais de RMN ^1H

Como observado nas tabelas 16-20, verificamos que as reações das ciclo-enonas **45-54** com NbCl_5 confirmam os resultados obtidos anteriormente. Observamos que β -cloro-enonas são obtidas quando tratamos ciclo-enonas com NbCl_5 em Et_2O ou CH_2Cl_2 , já em EtOAc os produtos formados são β -etóxi-enonas. Contudo, a reação das ciclo-enonas **49** e **51** e seus derivados acetilados **50** e **52** com NbCl_5 em EtOAc não forneceu β -etóxi-enonas e sim β -cloro-enonas.

Para explicar esses resultados podemos propor as seguintes hipóteses:

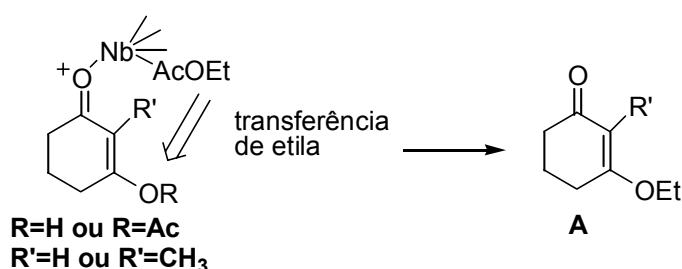
1. Como já mostrado anteriormente, a ativação das ciclo-enonas para ocorrência dessas reações se dá através da complexação de nióbio com a carbonila:

Esquema 73



2. Se o solvente for acetato de etila, o ácido de Lewis incorpora, antes, acetato de etila; dessa forma, algum acetato de etila está presente no grupo complexante, e é deste acetato de etila que provém a etila que aparece nos produtos **36**, **56**, **58** e **62**:

Esquema 74



3. O produto **A** não se forma, quando $R' = \text{CH}_3$, porque o grupo complexante contendo acetato de etila não poderia se aproximar do grupo -OR devido o impedimento estérico.

Os compostos **28**, **35**, **36**, **46**, **48**, **50**, **52**, **54** e **55-62** foram caracterizados através de métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e CG/EM). Para a correta atribuição dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos acima foram feitos experimentos de RMN 2D (HMQC, COSY e *J*-resolved).

4.3.3. Estudos de RMN das Ciclo-Enonas

No intuito de obter informações a respeito do provável mecanismo da reação de formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas a partir de ciclo-enonas com substituintes β oxigenados realizamos estudos de RMN das ciclo-enonas não simétricas **53**, **54** e dos produtos da reação com NbCl_5 **61** e **62**. As análises dos espectros de RMN 2D [^1H , ^{13}C -HMBC] (Correlação carbono-hidrogênio a longa distância, 2J , 3J e 4J) forneceu a correta posição (entre as duas possibilidades) dos grupos enol, acetato, cloreto e etil nestes compostos. Os resultados estão apresentados nas figuras 7-11 e tabela 21.

Figura 7. Espectro de RMN 2D [^1H , ^{13}C -HMBC) do composto **(53)**

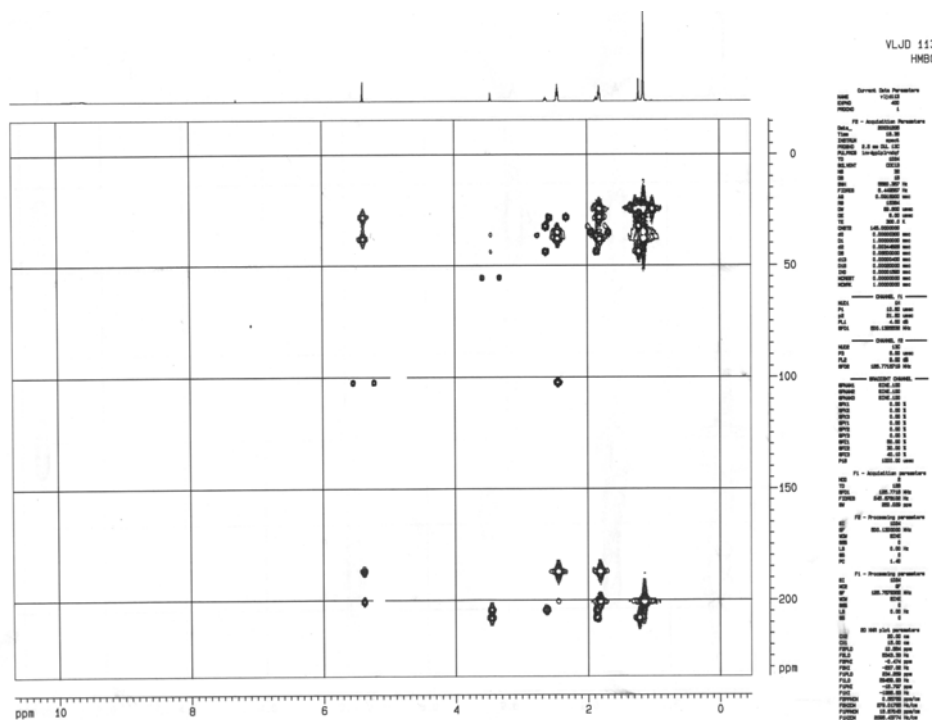


Figura 8. Espectro de RMN 2D [^1H , ^{13}C -HMBC) do composto **(54)**

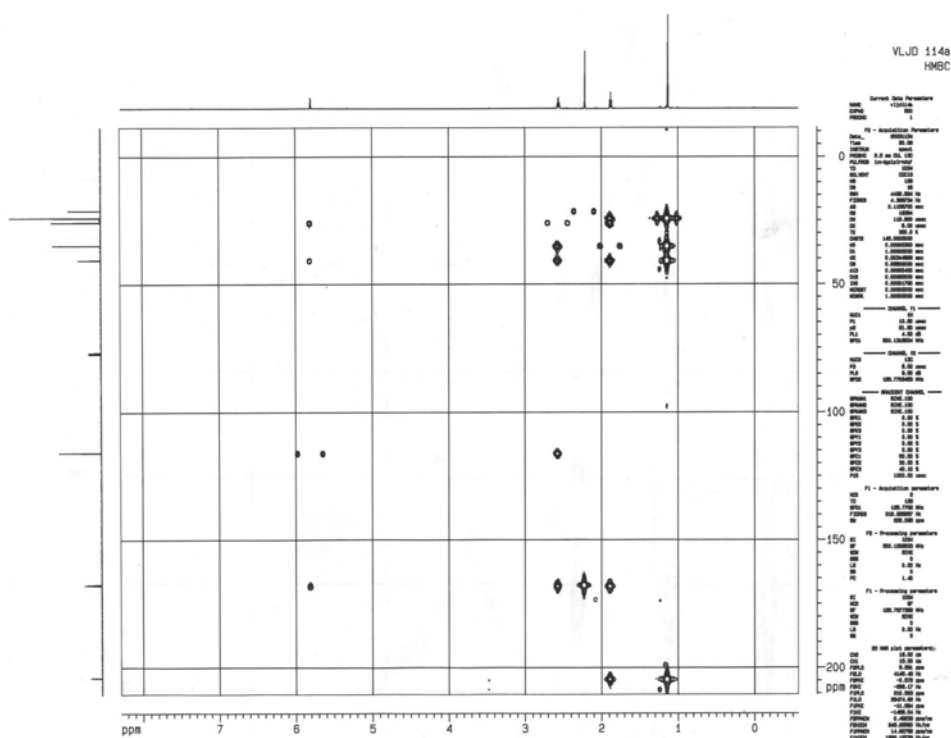


Figura 9. Espectro de RMN 2D [^1H , ^{13}C -HMBC) do composto (61)

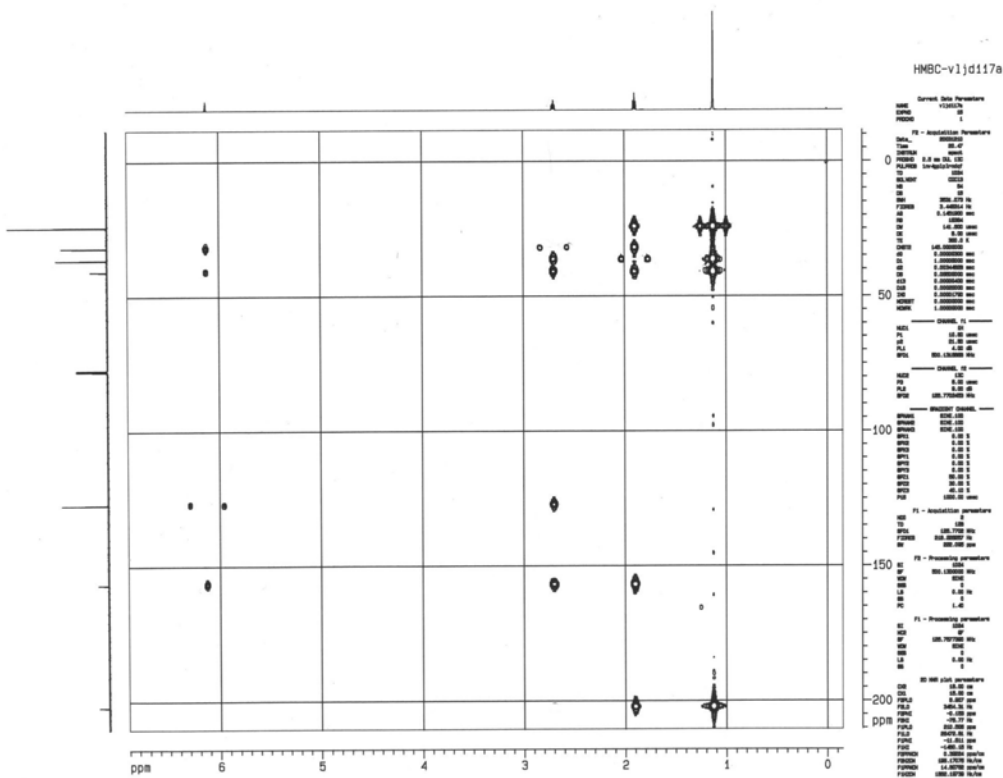


Figura 10. Espectro de RMN 2D [^1H , ^{13}C -HMBC) do composto (62)

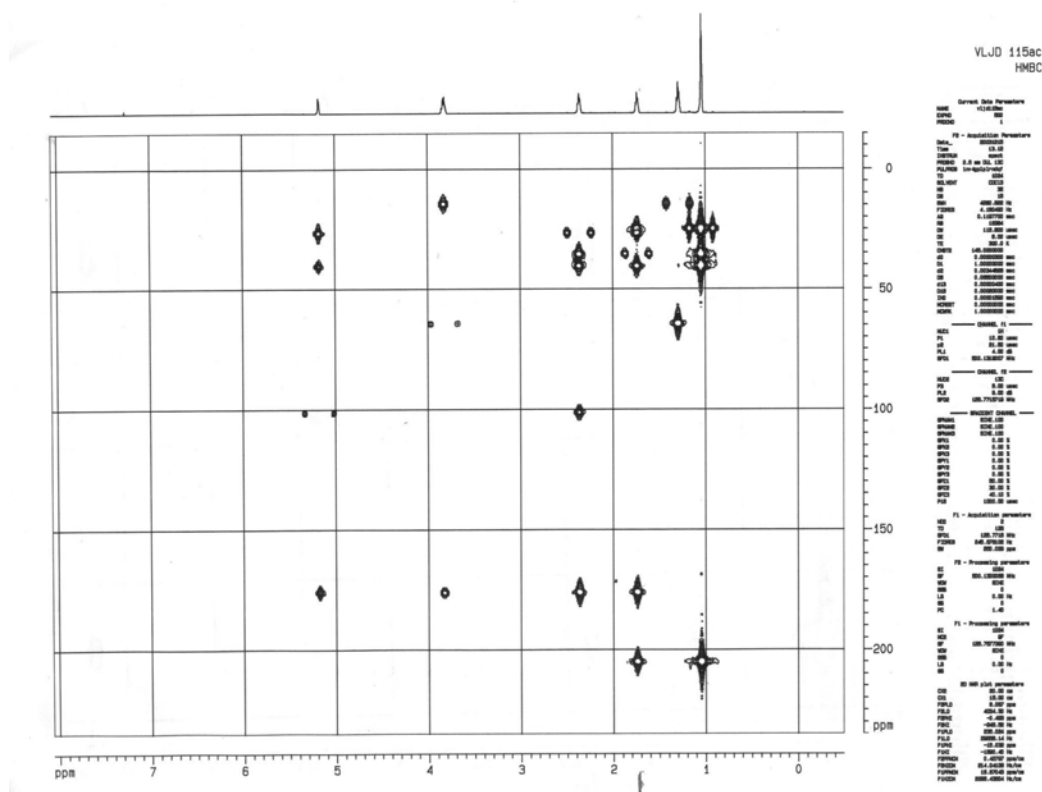
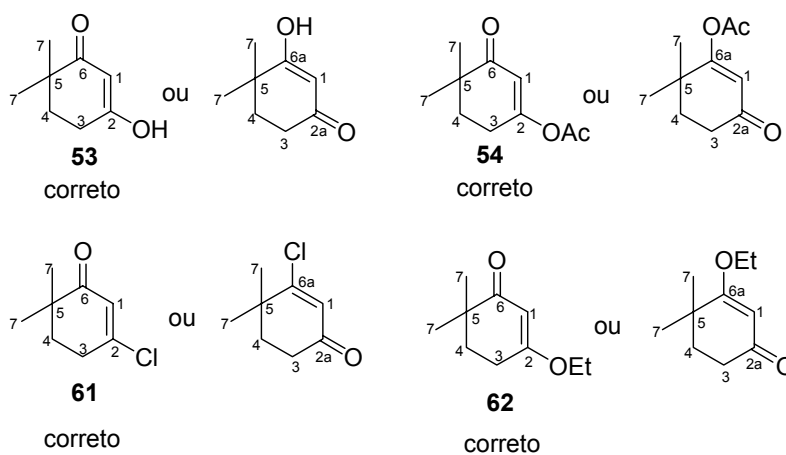


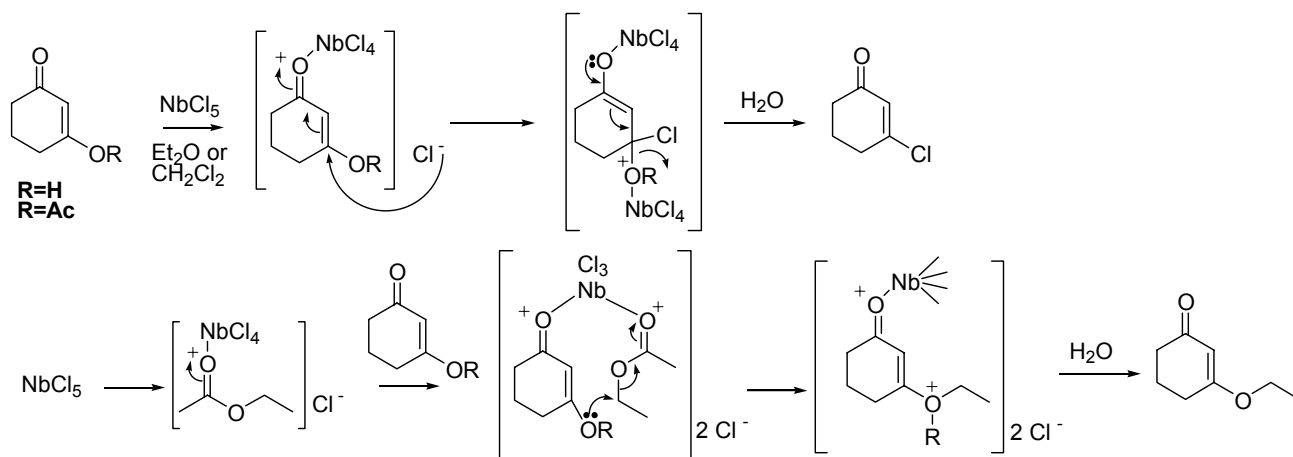
Tabela 21. Correlações ^1H - ^{13}C observadas nos espectros de HMBC dos compostos **53**, **54**, **61** e **62**.

Composto	^1H (ppm)	Correlações ^{13}C Observadas	Hidrogênio
53	1,15	C-6, C-5, C-4	CH_3 -(7)
	1,82	C-7, C-3, C-5, C-2, C-6	H-4
	2,46	C-4, C-5, C-1, C-2	H-3
54	1,13	C-6, C-5, C-4	CH_3 -(7)
	1,87	C-7, C-3, C-5, C-2, C-6	H-4
	2,56	C-4, C-5, C-1, C-2	H-3
61	1,12	C-6, C-5, C-4	CH_3 -(7)
	1,89	C-7, C-3, C-5, C-2, C-6	H-4
	2,70	C-4, C-5, C-1, C-2	H-3
62	1,11	C-6, C-5, C-4	CH_3 -(7)
	1,80	C-7, C-3, C-5, C-2, C-6	H-4
	2,43	C-4, C-5, C-1, C-2	H-3

Figura 11. Posições corretas dos grupos enol, acetato, cloreto e etil nos compostos **53**, **54**, **61** e **62**

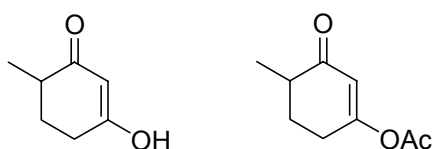
Com base nestas informações propomos os mecanismos abaixo para formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas a partir de ciclo-enonas com substituintes β oxigenados na presença de NbCl_5 .

Esquema 75. Mecanismo proposto para formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas



4.3.4. Sugestões para Estudos Futuros

No intuito de acumular um maior número de resultados os estudos de RMN poderá ser feito para outras ciclo-enonas não simétricas, como as apresentadas abaixo:



5. Conclusão

5. CONCLUSÃO

Os estudos envolvendo o uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em reações de abertura de epóxidos mostram claramente que o NbCl_5 , apesar de ser um ácido de Lewis bastante forte em reações com epóxidos, levando-se geralmente à formação de mais de um produto (cloridrinas, 1,2-dióis, produtos contendo resíduos de solvente, como também produtos de rearranjo foram obtidos), pode apresentar seletividade satisfatória quando devidamente controlado pelo abaixamento da temperatura e/ou da concentração molar.

Com relação aos estudos sobre o uso de NbCl_5 como ácido de Lewis em reações de Diels-alder, em um caso, NbCl_5 mostrou ser um bom ácido de Lewis para promover reações de Diels-Alder, resultando em uma maior estereoseletividade quando comparado com AlCl_3 . Quando dienos menos reativos e/ou ciclo-hexenonas β substituídas foram usadas, nenhum aduto de Diels-Alder foi obtido. Furano (**32**) e 2-metil-furano (**33**) levaram à formação de produtos de substituição eletrofilica com ciclo-hexenona (**26**) ou 3-metil-ciclo-hexenona (**30**). A β -dicetona (**27**) e seu derivado acetilado (**28**) reagiram com NbCl_5 formando a β -cloro-enona **35** ou a β -etóxi-enona **36**, dependendo do solvente usado; a adição de ciclopentadieno (**31**) não resultou na alteração destes resultados.

NbCl_5 mostrou ser um bom reagente para promover a transformação de β -dicetonas e seus derivados acetilados em β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas, dependendo do solvente utilizado, em uma única etapa e em bons rendimentos. Em reações realizadas em Et_2O ou CH_2Cl_2 como solventes, apenas β -cloro-enonas são formadas. Contudo, usando EtOAc como solvente, os resultados dependem da estrutura do substrato: substratos α -metilados formam exclusivamente β -cloro-enonas como nos outros solventes, enquanto

os outros substratos levam à formação de β -cloro-enonas e β -etóxi-enonas ou exclusivamente β -etóxi-enonas.

6. Seção de Espectros

6. 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.

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

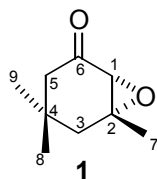
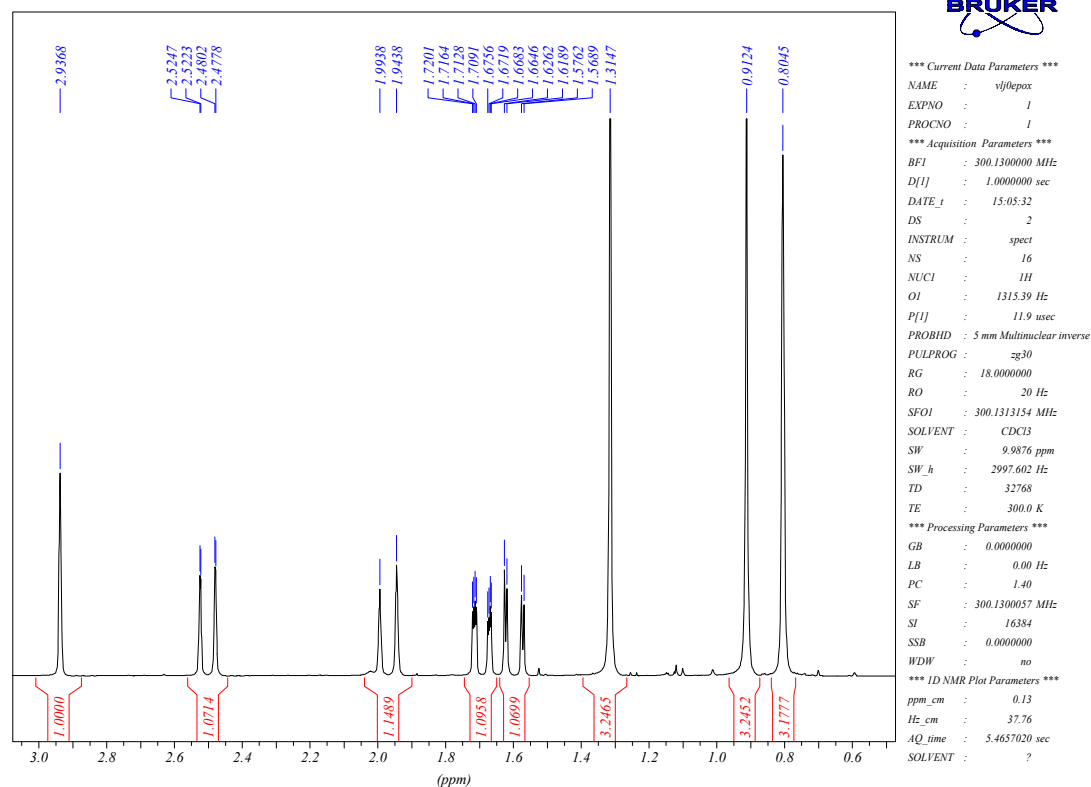
RMN ^1H Refs.: 71,72, 73 e 78

RMN ^{13}C Refs.: 71, 72, 74-76

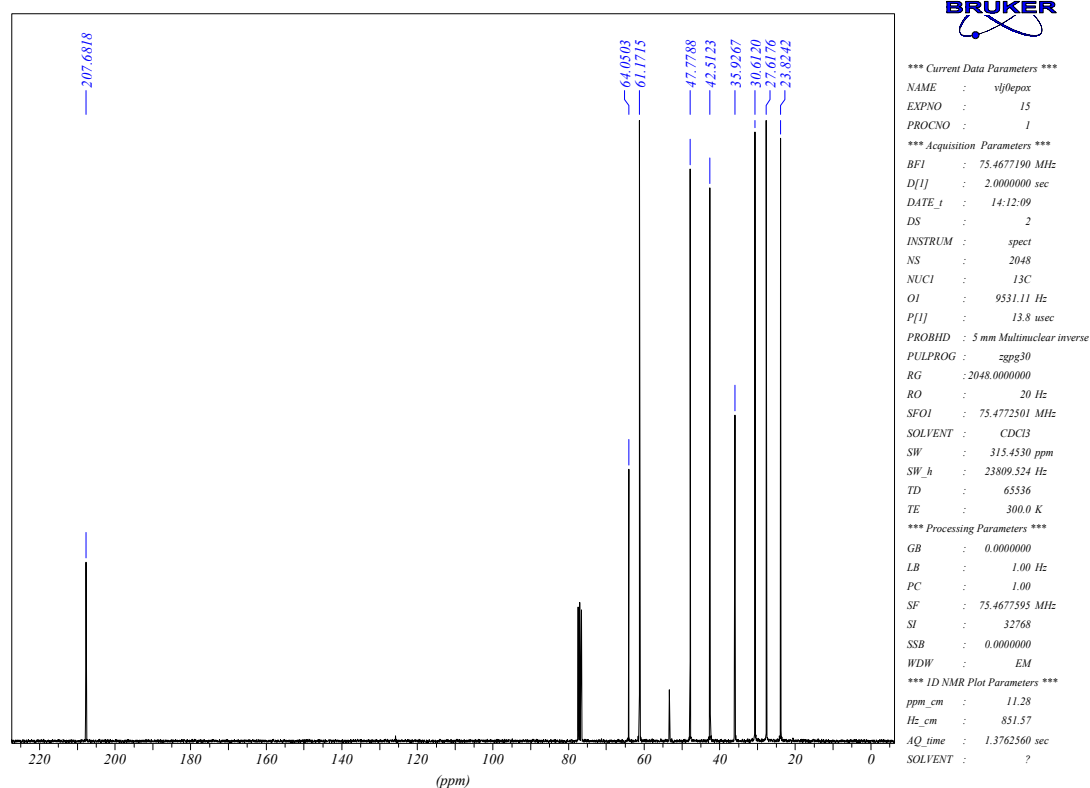
IV Refs.: 71 e 72

EM Refs.: 71, 72 e 77.

➤ Composto (1)

Espectro de RMN ¹H do composto (1)Tabela 22 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 1 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	sinal	J (Hz)
2,93	H-1	dd	$J_1=1,1$ e $J_2=0,9$
2,50	H-5 α	dd	$J_1=13,4$ e $J_2=0,9$
1,97	H-3 α	dt	$J_1=15,0$; $J_2=0,9$
1,69	H-5 β	ddd	$J_1=13,4$; $J_2=2,2$ e $J_3=1,1$
1,59	H-3 β	dd	$J_1=15,0$ e $J_2=2,2$
1,31	H-7 (CH ₃)	s	
0,91	H-9 (CH ₃)	s	
0,80	H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (1)Tabela 23 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **1** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
207,7	C ₆
64,0	C ₂
61,2	C ₁
47,8	C ₅
42,5	C ₃
35,9	C ₄
30,6	C ₉
27,6	C ₈
23,8	C ₇

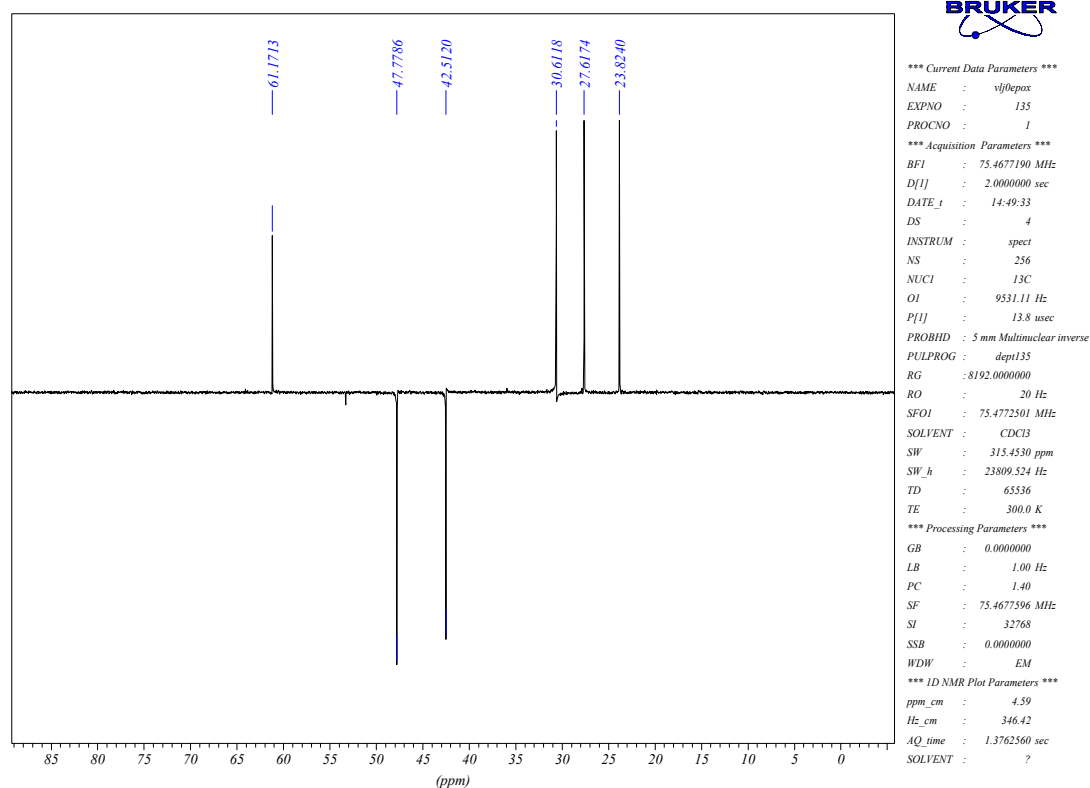
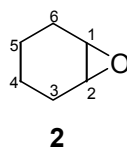
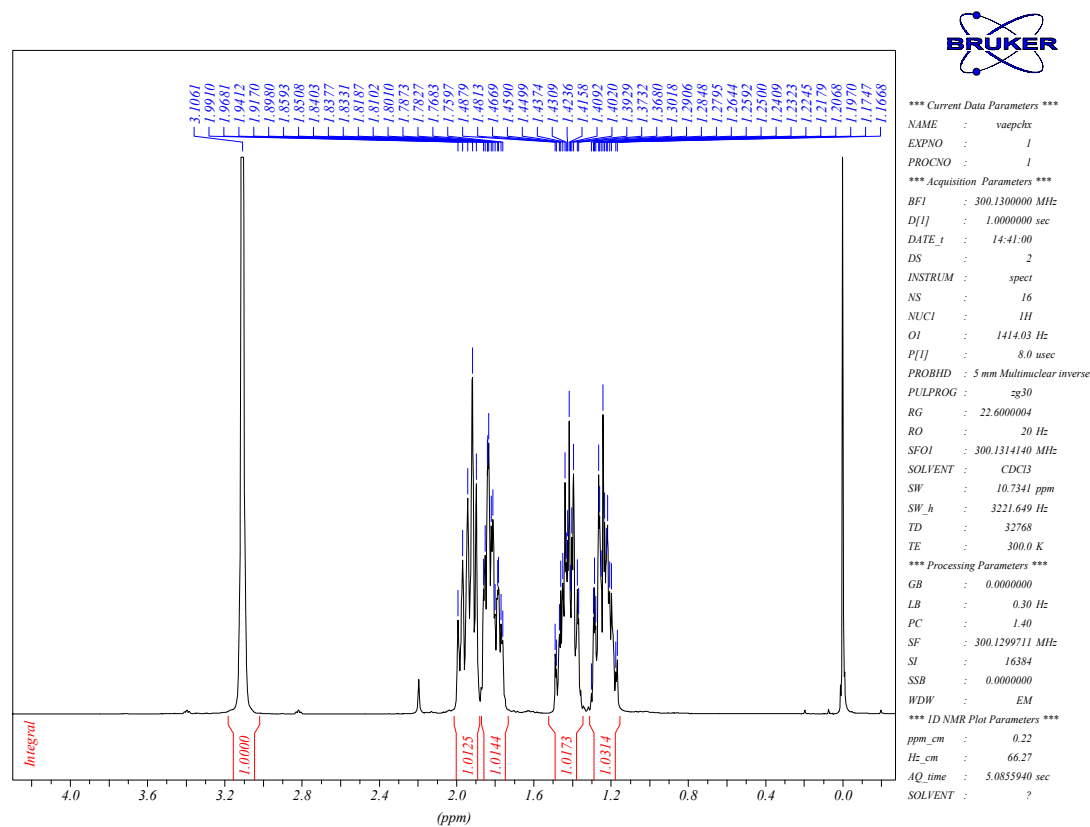
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (1)

Tabela 24 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **1** (CDCl₃).

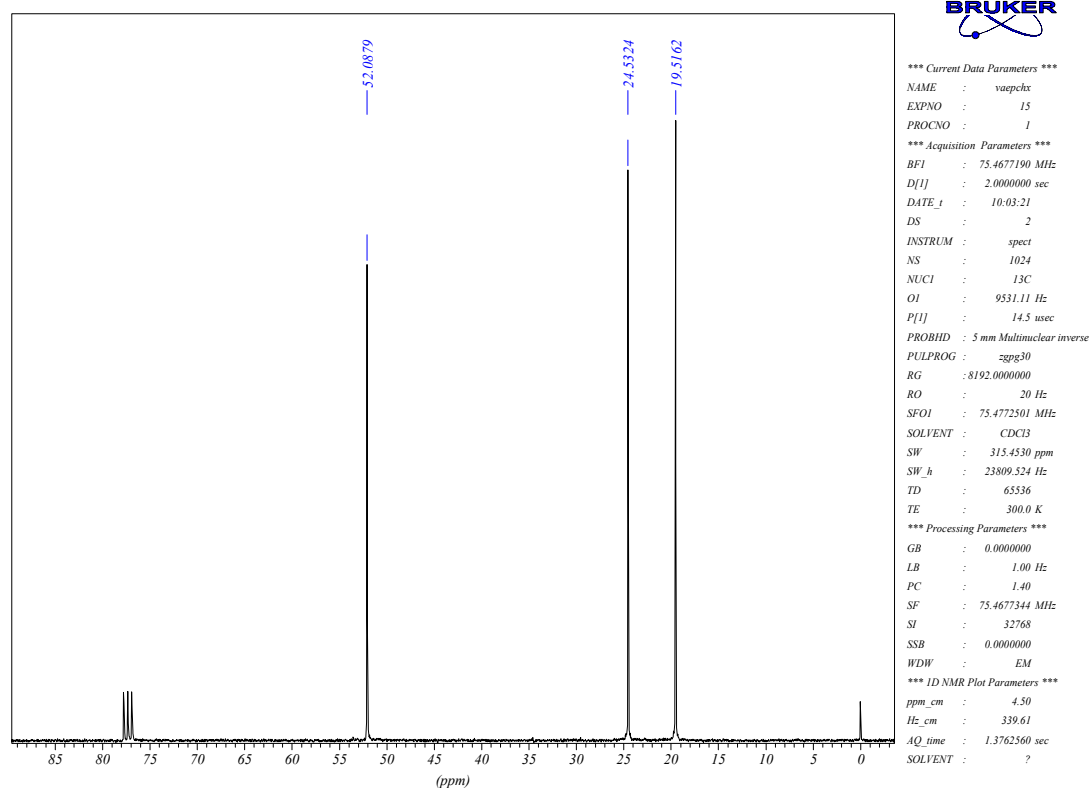
δ (ppm)	Atribuição
61,2	C ₁
47,8	C ₅
42,5	C ₃
30,6	C ₉
27,6	C ₈
23,8	C ₇

➤ **Composto (2)****Espectro de RMN ¹H do composto (2)****Tabela 25** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **2** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,11	H-1 e H-2	s	
1,94	H-3 e H-6*	m	
1,81	H-3' e H-6**	m	
1,43	H-4 e H-5**	m	
1,23	H-4' e H-5**	m	

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (2)Tabela 26 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto 2 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
52,1	C_1 e C_2
24,5	C_3 e C_6
19,5	C_4 e C_5

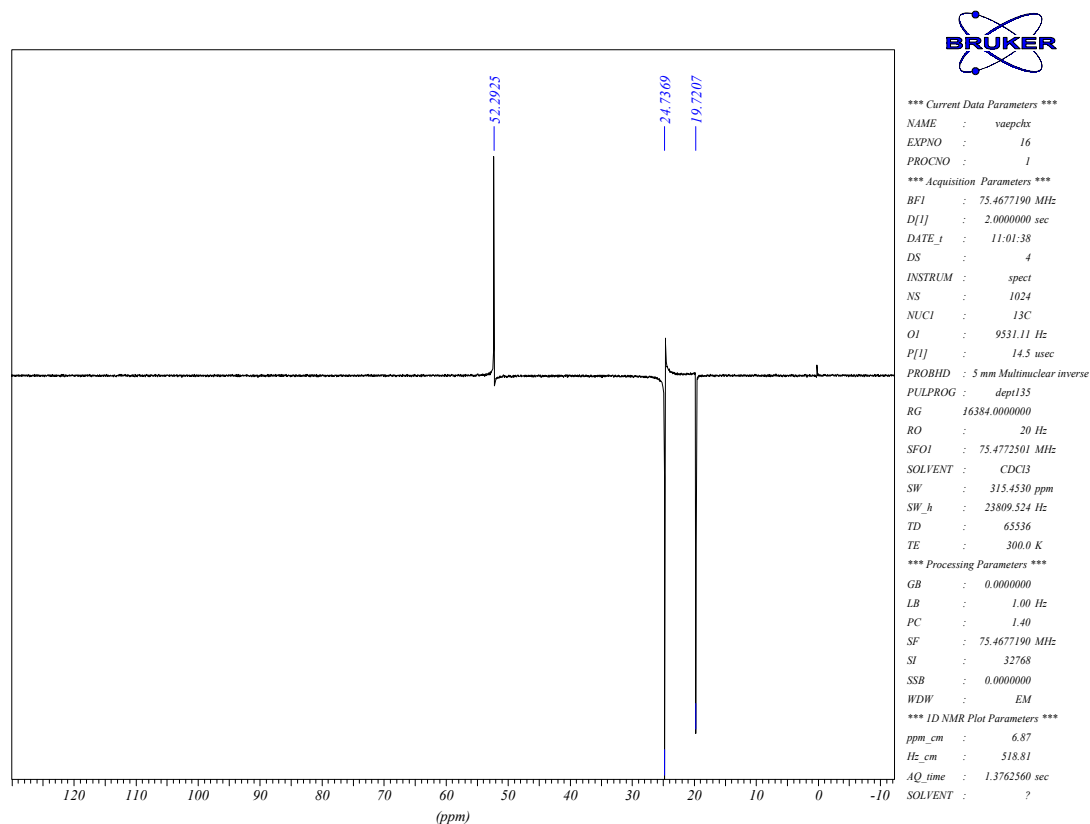
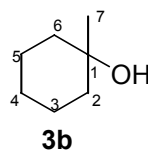
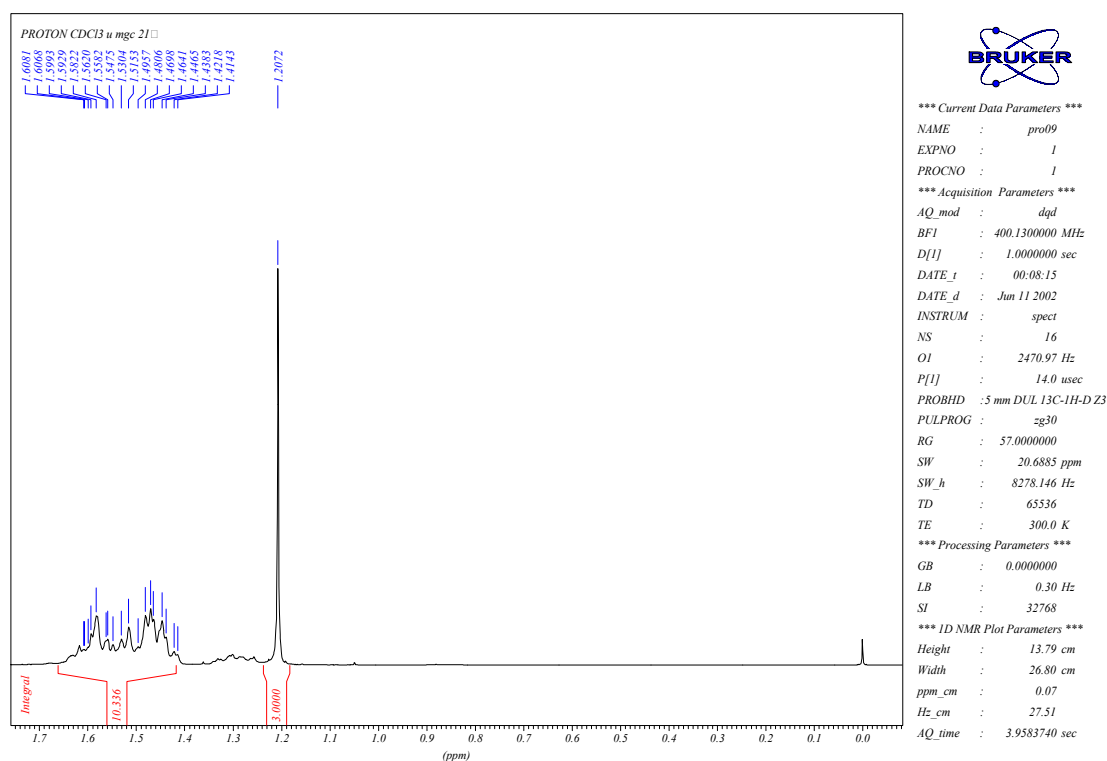
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (2)

Tabela 27 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **2** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
52,1	C_1 e C_2
24,5	C_3 e C_6
19,5	C_4 e C_5

➤ Composto (3b)

Espectro de RMN ¹H do composto (3b)**Tabela 28** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **3b** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
1,52	H-2; H-3; H-4; H-5 e H-6	m	
1,20	H-7 (CH ₃)	s	

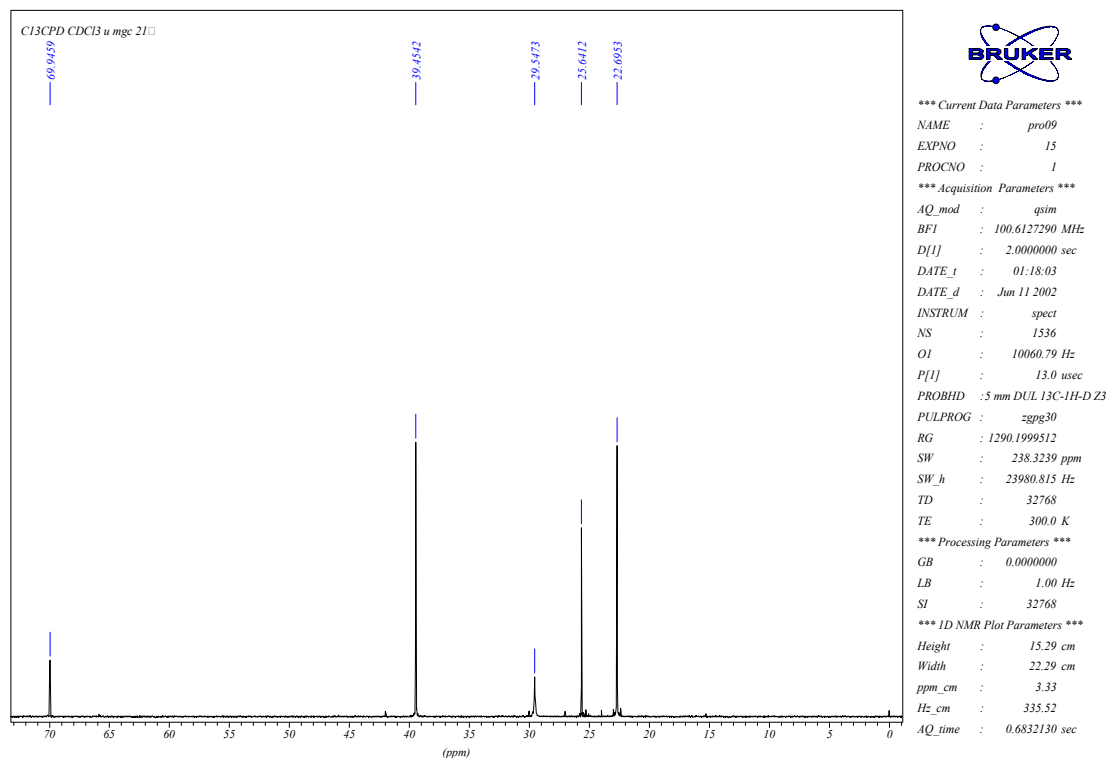
Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (3b)

Tabela 29 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **3b** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
69,9	C ₁
39,4	C ₂ e C ₆
29,5	C ₇
25,6	C ₄
22,7	C ₃ e C ₅

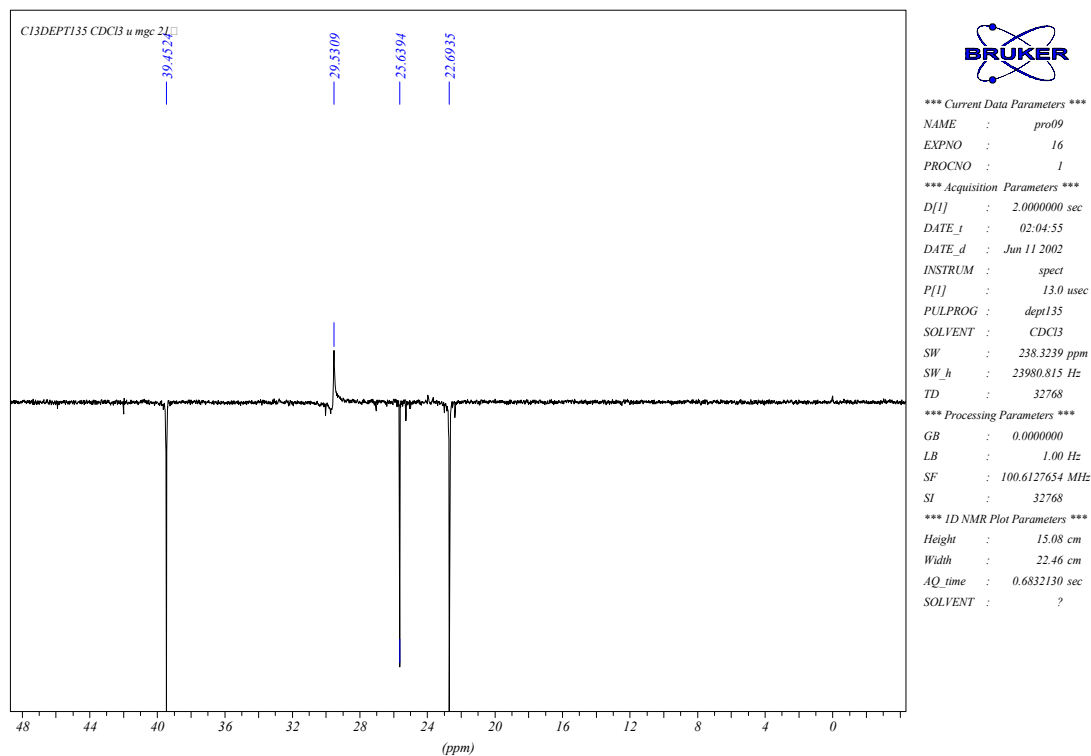
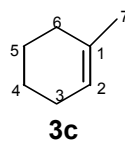
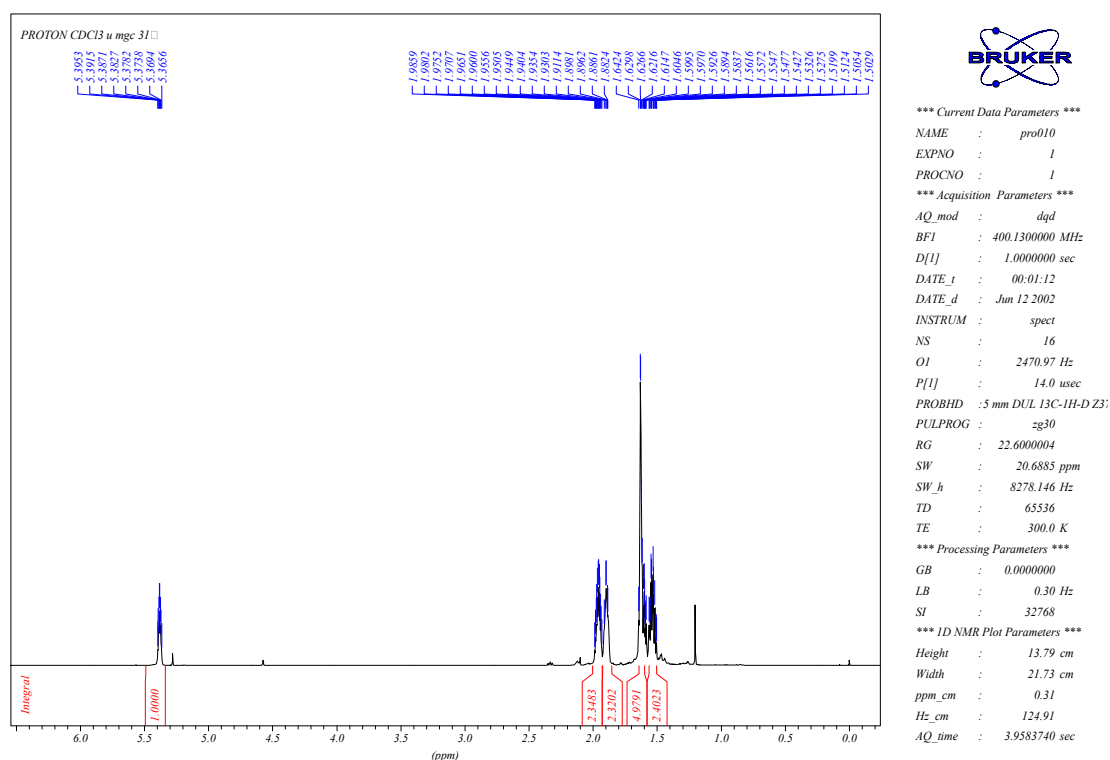
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (3b)

Tabela 30 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **3b** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
39,4	C_2 e C_6
29,5	C_7
25,6	C_4
22,7	C_3 e C_5

➤ Composto (3c)

Espectro de RMN ¹H do composto (3c)**Tabela 31** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **3c** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,38	H-2	m	
1,96	H-3*	m	
1,89	H-6*	m	
1,63	H-7 (CH ₃)	s	
1,61	H-4**	m	
1,54	H-5**	m	

*Podem estar trocados

**Podem estar trocados

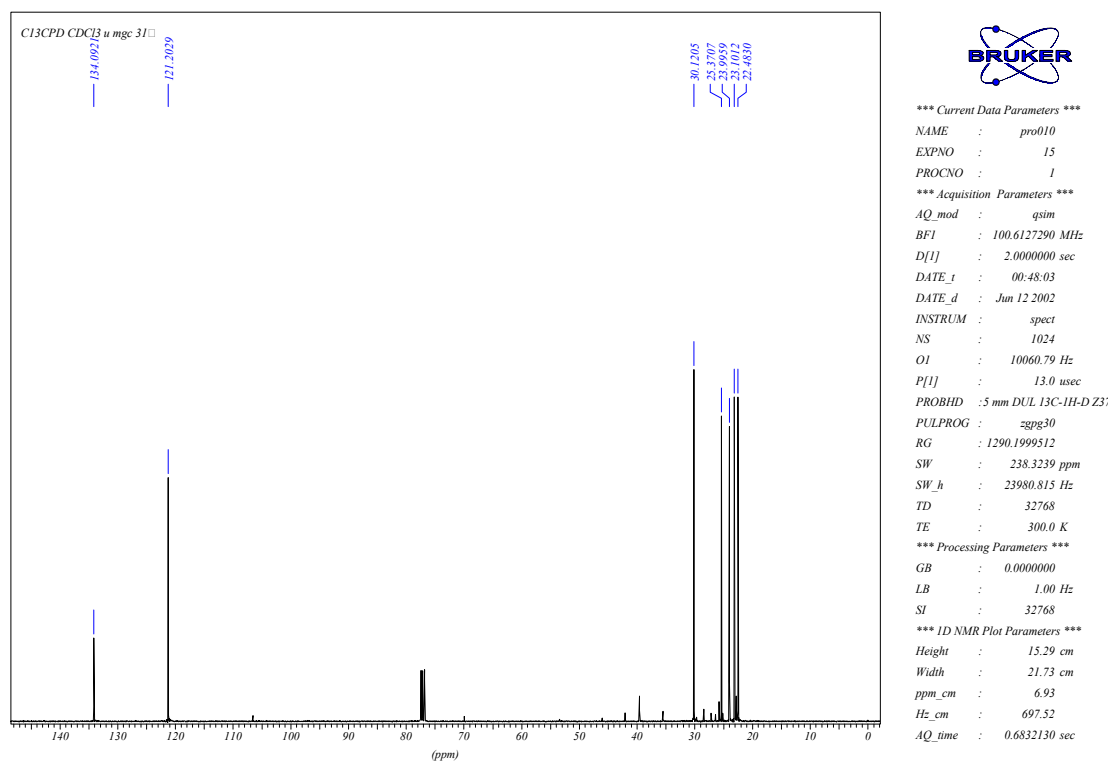
Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (3c)

Tabela 32 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **3c** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
134,1	C ₁
121,2	C ₂
30,1	C ₆
25,4	C ₃
24,0	C ₇
23,1	C ₄
22,5	C ₅

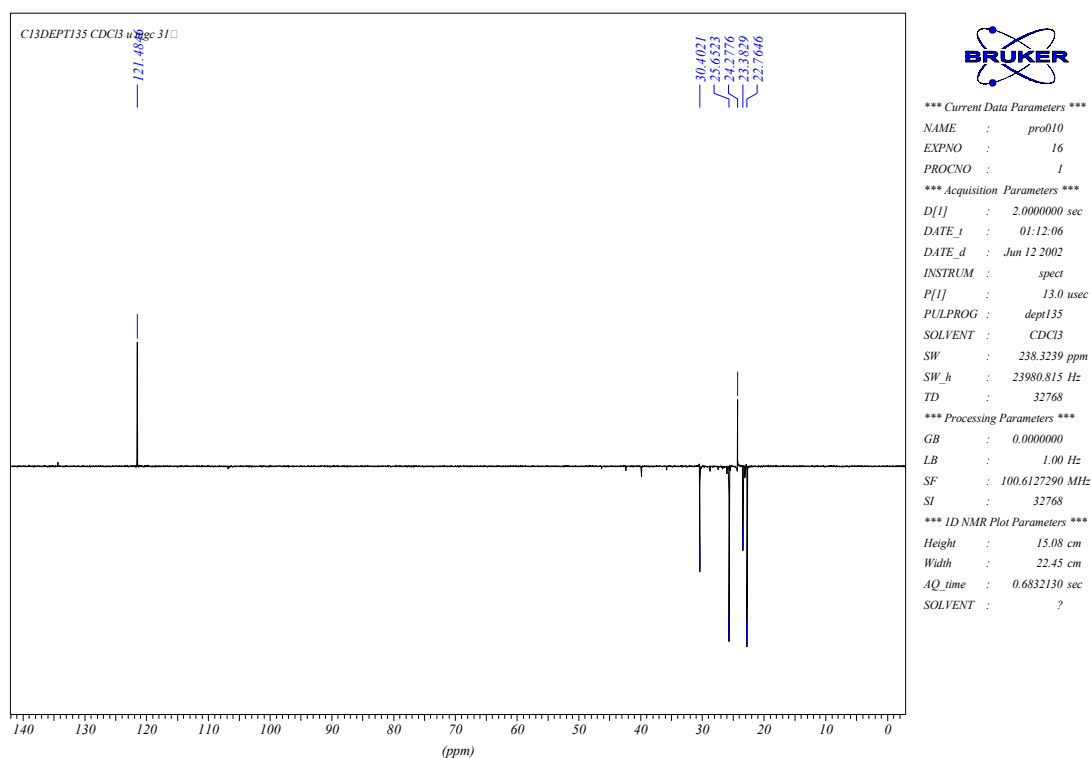
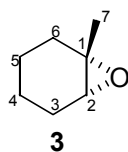
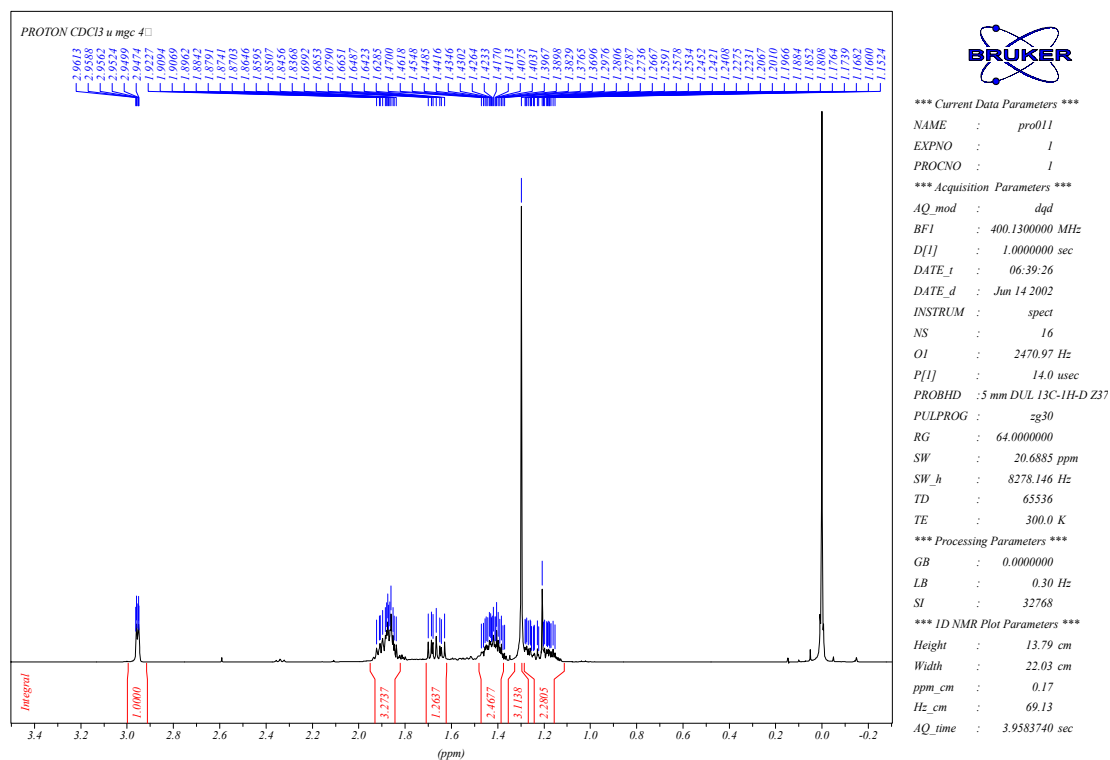
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (3c)

Tabela 33 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **3c** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
121,2	C ₂
30,1	C ₆
25,4	C ₃
24,0	C ₇
23,1	C ₄
22,5	C ₅

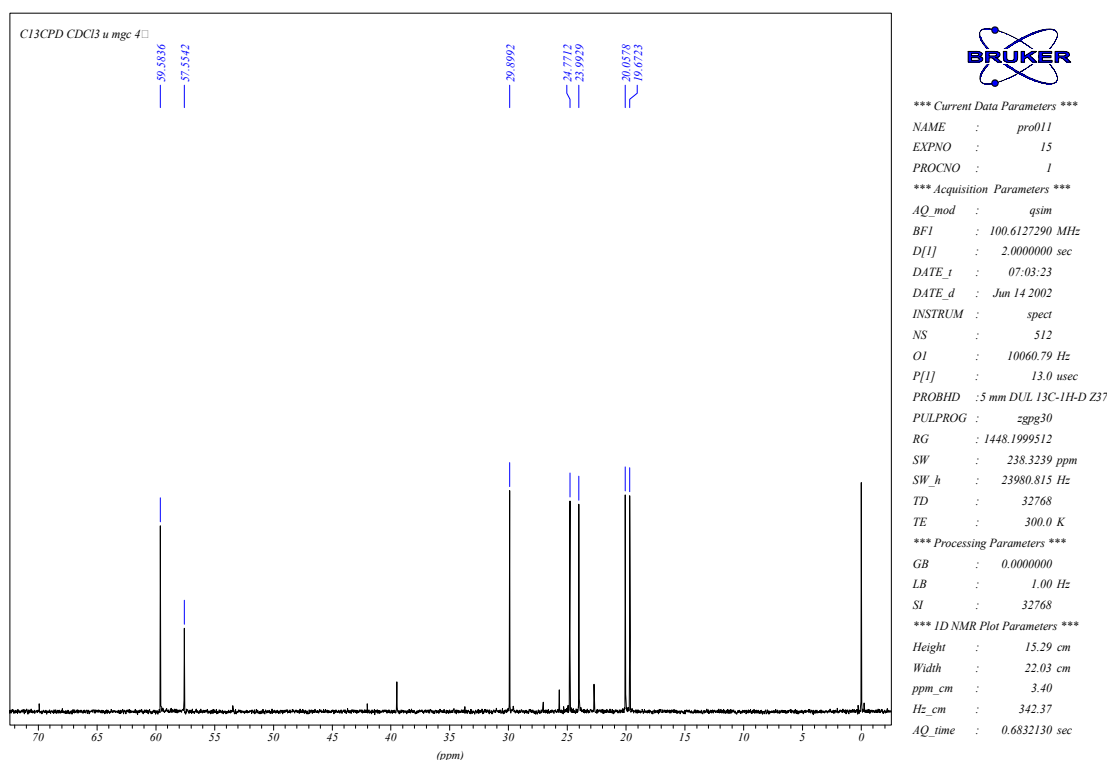
➤ Composto (3)

Espectro de RMN ¹H do composto (3)**Tabela 34** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **3** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,96	H-2	dt	$J_1=3,5$ e $J_2=1,3$
1,88	H-6* e H-3*	m	
1,67	H-6*	ddd	$J_1=14,6$; $J_2=8,1$ e $J_3=5,6$
1,42*	H-4** e H-5**	m	
1,30	H-7 (CH ₃)	s	
1,19*	H-4** e H-5**	m	

*Podem estar trocados

**Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (3)Tabela 35 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **3** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
59,6	C ₂
57,6	C ₁
29,9	C ₆
24,8	C ₃
24,0	C ₇
20,0	C ₄
19,7	C ₅

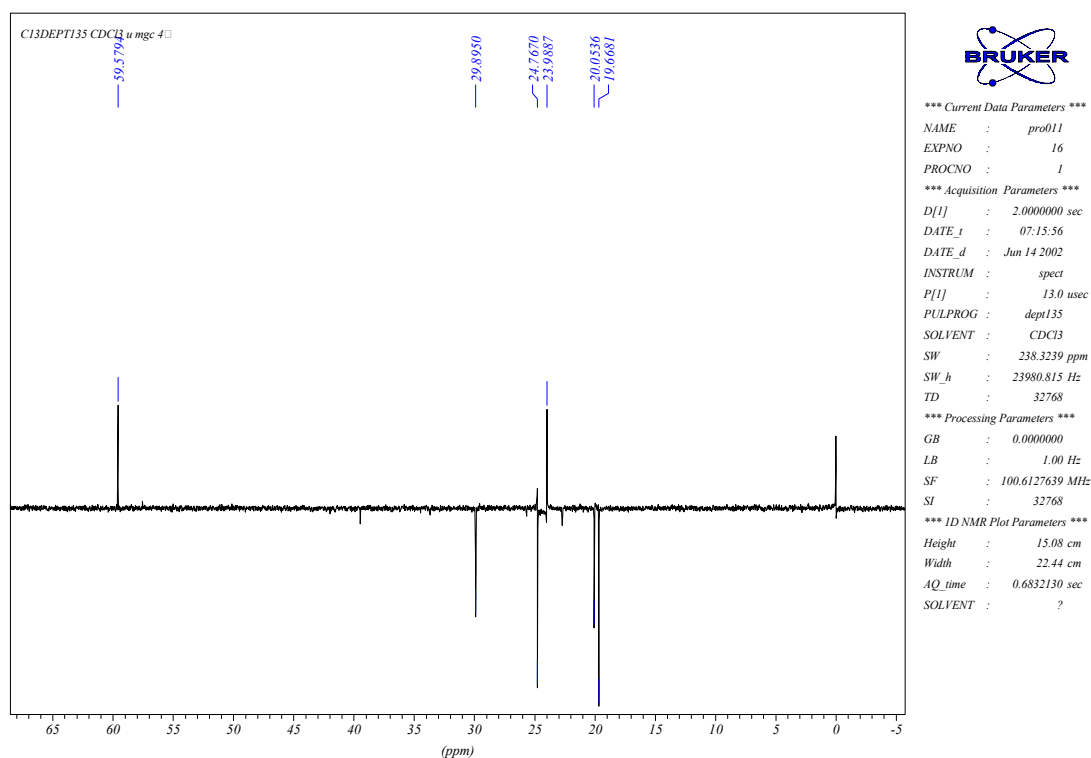
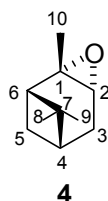
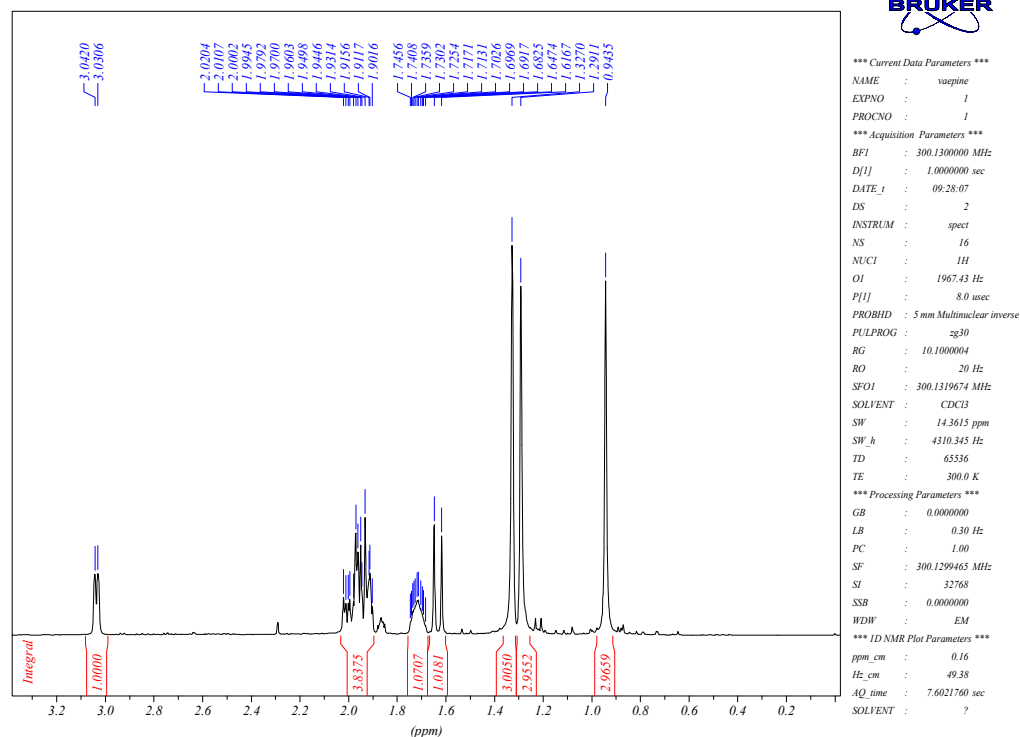
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (3)

Tabela 36 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **3** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
59,6	C ₂
29,9	C ₆
24,8	C ₃
24,0	C ₇
20,0	C ₄
19,7	C ₅

➤ Composto (4)

Espectro de RMN ¹H do composto (4)Tabela 37 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 4 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,04	H-2	dd	$J_1=4,0$ e $J_2=2,5$
2,04	H-5 β	ddd	$J_1=10,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=2,0$
2,02	H-3 α	ddd	$J_1=13,0$; $J_2=9,0$ e $J_3=2,0$
1,91	H-6	t	$J=5,0$
1,79	H-3 β	ddd	$J_1=13,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=4,0$
1,72	H-4	m	
1,63	H-5 α	d	$J=10,0$
1,32	H-10 (CH ₃)	s	
1,29	H-8 (CH ₃)	s	
0,94	H-9 (CH ₃)	s	

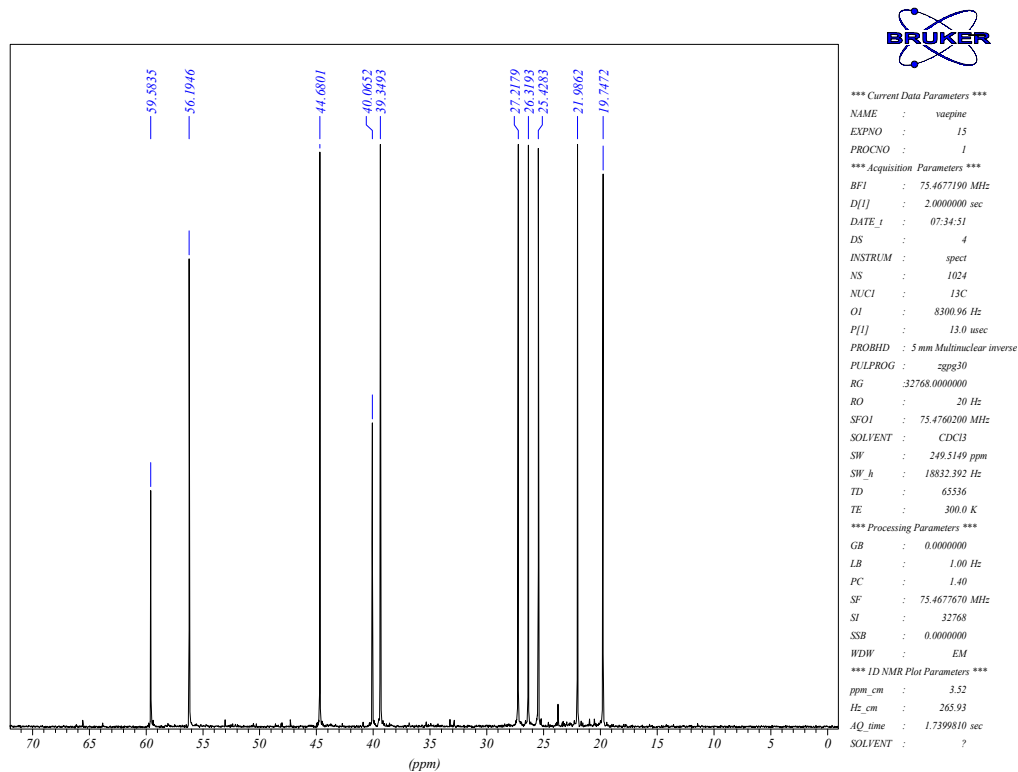
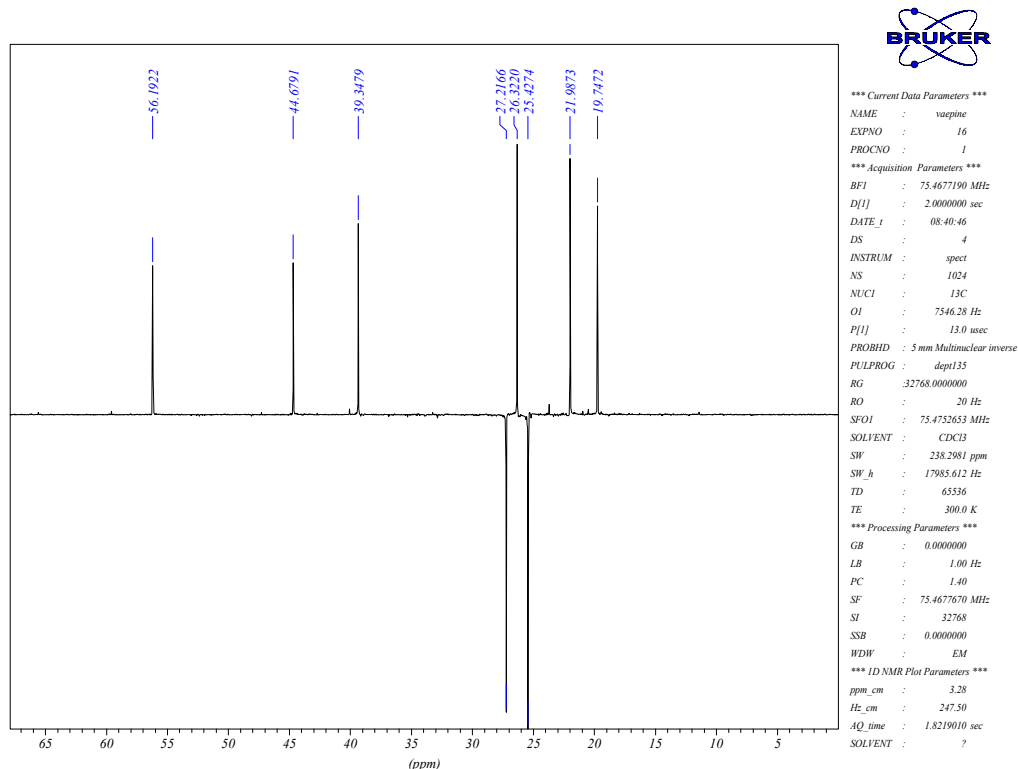
Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (4)

Tabela 38 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **4** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
59,6	C ₁
56,2	C ₂
44,7	C ₆
40,1	C ₇
39,3	C ₄
27,2	C ₃
26,3	C ₈
25,4	C ₅
22,0	C ₁₀
19,7	C ₉

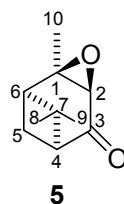
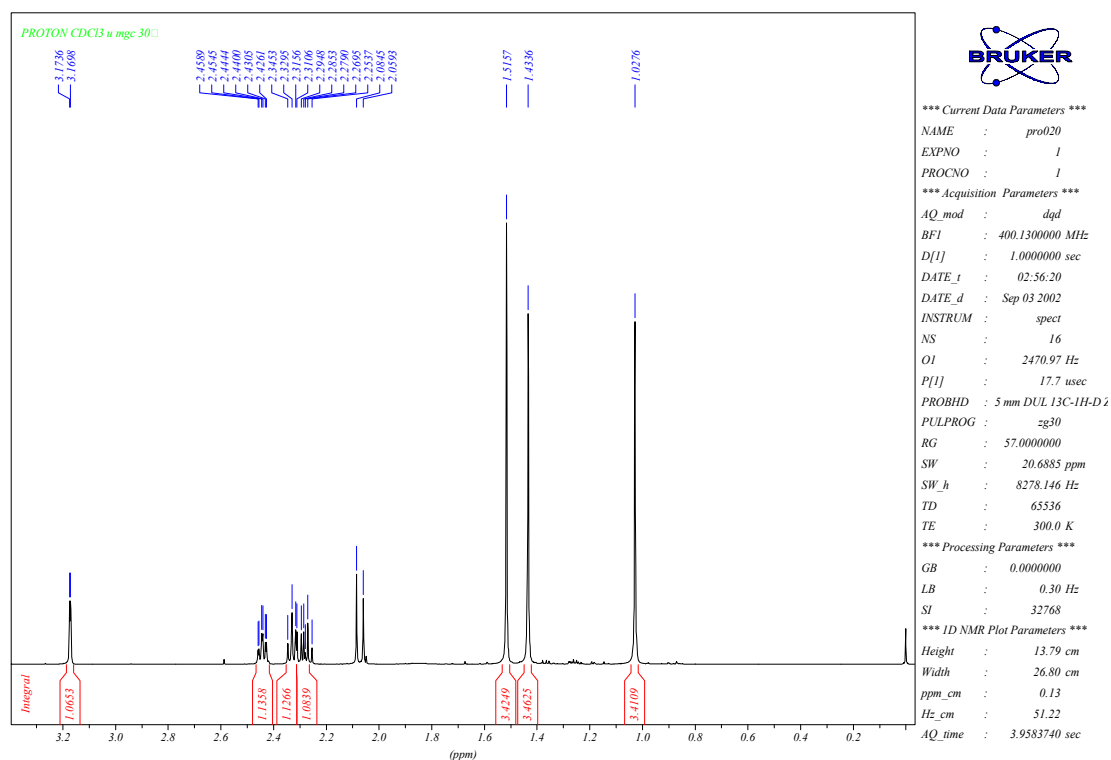
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (4)Tabela 40 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto 4 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
56,2	C_2
44,7	C_6
39,3	C_4
27,2	C_3
26,3	C_8
25,4	C_5
22,0	C_{10}
19,7	C_9

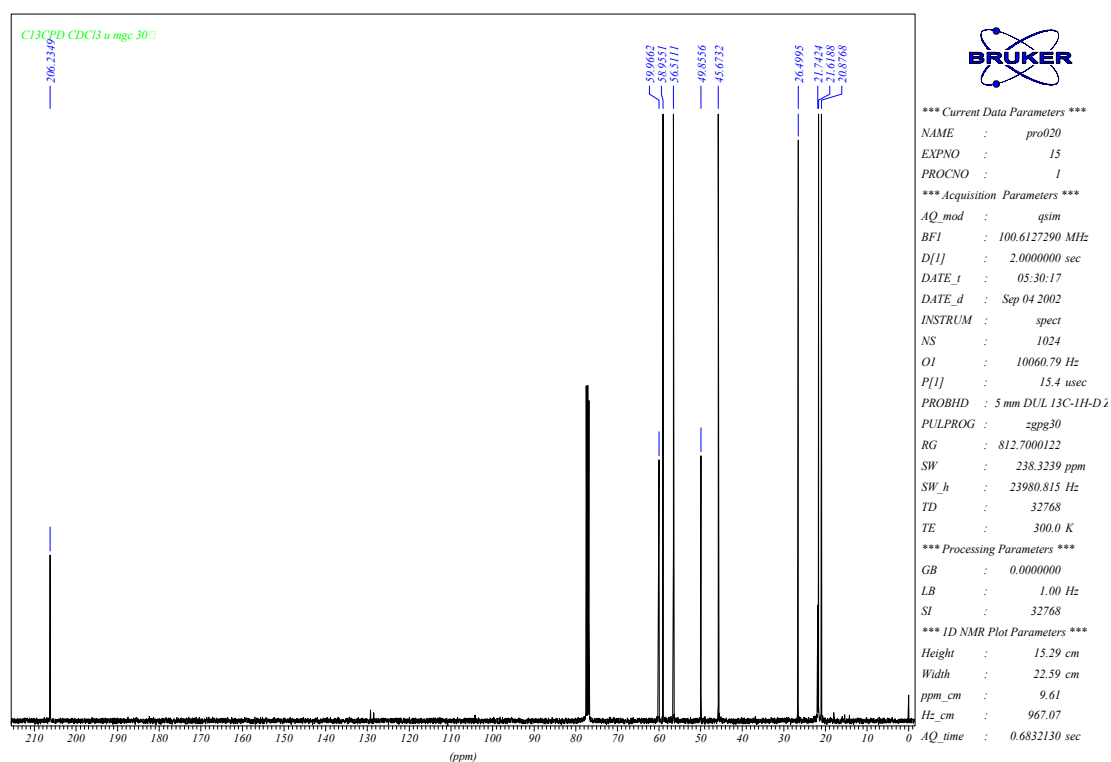
Tabela 41- Dados espectrais de NOEDIFF do composto 4 (CDCl_3)

δ (ppm)- Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
3,04	H-2	H-3 β ; H-10 (CH_3) e H-9 (CH_3)
1,63	H-5 α	H-5 β
1,32	H-10 (CH_3)	H-2; H-6; H-5 β e H-9 (CH_3)
1,29	H-8 (CH_3)	H-4; H-5 β ; H-6 e H-9 (CH_3)
0,94	H-9 (CH_3)	H-2; H-3 β ; H-10 (CH_3) e H-8 (CH_3)

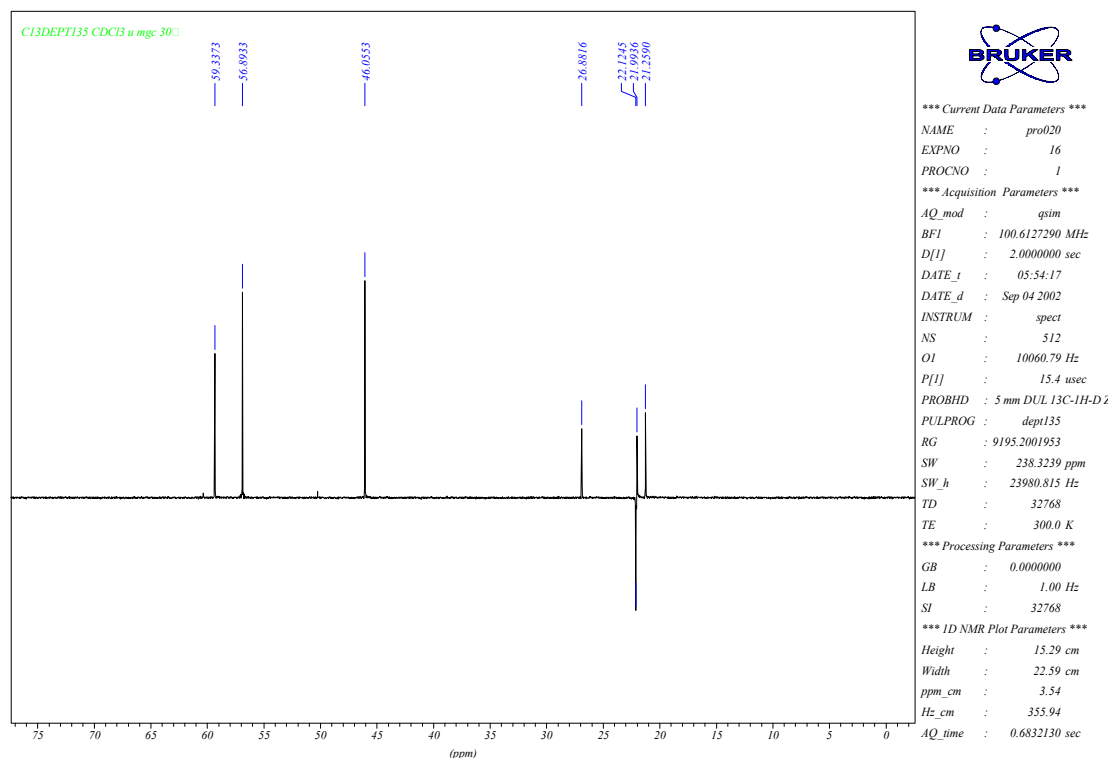
➤ Composto (5)

Espectro de RMN ¹H do composto (5)Tabela 42 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **5** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	sinal	J (Hz)
3,17	H-2	d	J=1,8
2,44	H-4	td	J ₁ =6,0 e J ₂ =1,8
2,33	H-6	t	J=6,0
2,29	H-5 α	dt	J ₁ =10,1 e J ₂ =6,0
2,07	H-5 β	d	J=10,1
1,51	H-10 (CH ₃)	s	
1,43	H-8 (CH ₃)	s	
1,02	H-9 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (5)Tabela 43 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto 5 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
206,2	C ₃
59,9	C ₁
58,9	C ₂
56,5	C ₄
49,8	C ₇
45,7	C ₆
26,5	C ₈
21,7	C ₅
21,6	C ₉
20,9	C ₁₀

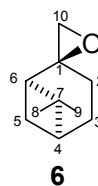
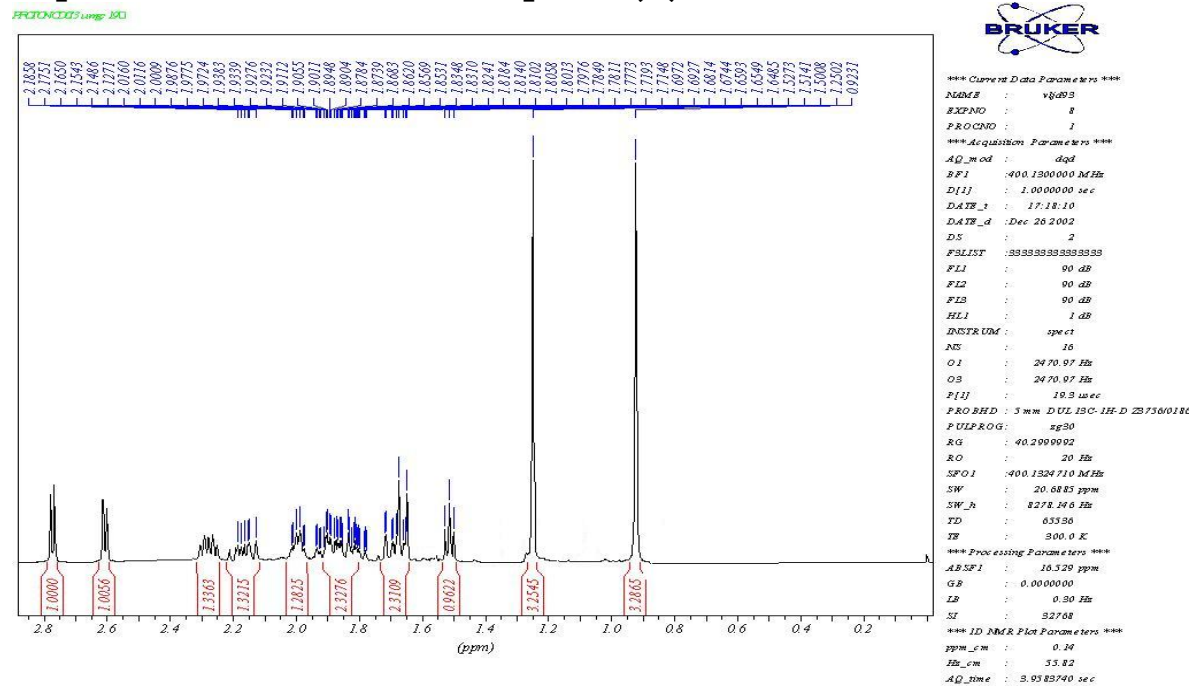
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (5)Tabela 44 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto 5 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
58,9	C ₂
56,5	C ₄
45,7	C ₆
26,5	C ₈
21,7	C ₅
21,6	C ₉
20,9	C ₁₀

Tabela 45- Dados espectrais de NOEDIFF do composto 5 (CDCl_3)

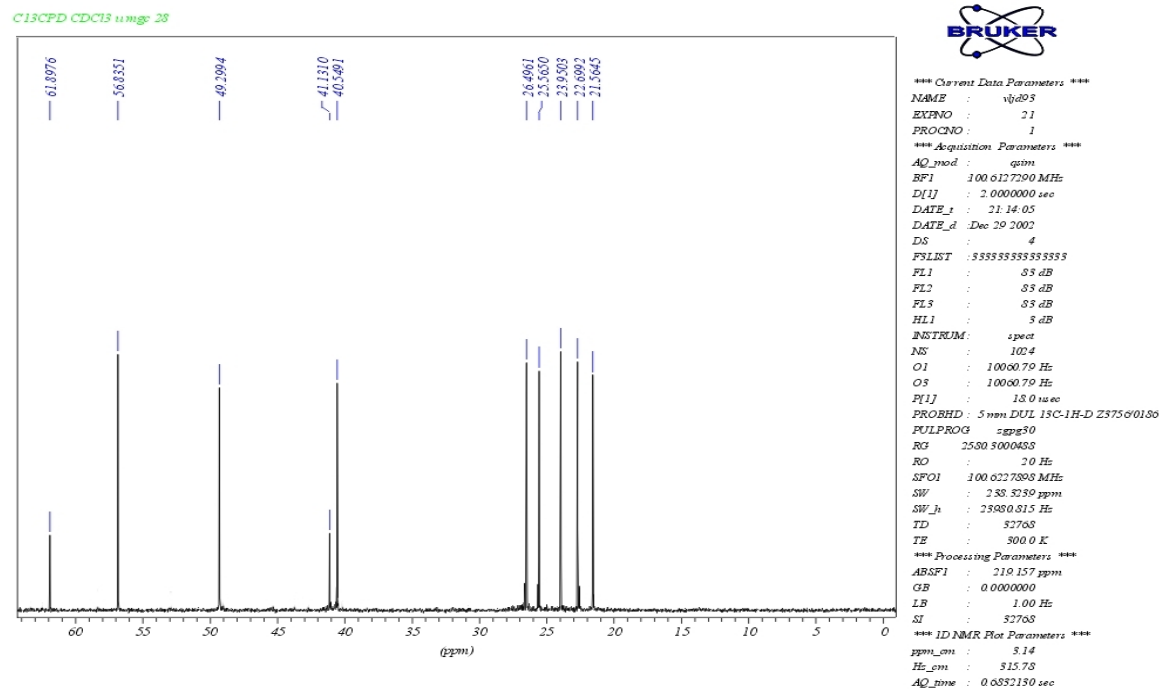
δ (ppm)- Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
3,17	H-2	H-9 (CH ₃) e H-10 (CH ₃)
1,51	H-10 (CH ₃)	H-2 e H-6
1,43	H-8 (CH ₃)	H-4 e H-6 e H-5 α
1,02	H-9 (CH ₃)	H-2 e H-4

➤ Composto (6)

Espectro de RMN ¹H do composto (6)Tabela 46 – Dados espectrais RMN ¹H do composto 6 (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,77	H-10	d	$J=4,8$
2,61	H-10'	d	$J=4,8$
2,28	H-5	dtd	$J_1=10,3; J_2=J_3=5,6$ e $J_4=1,5$
2,16	H-2	ddd	$J_1=15,0; J_2=10,3$ e $J_3=8,3$
1,99	H-4	tdd	$J_1=5,6$ e $J_2=4,3$ e $J_3=1,5$
1,74	H-3 e H-3'	m	
1,69	H-2'	ddd	$J_1=15,0; J_2=8,3$ e $J_3=1,5$
1,66	H-5'	d	$J=10,3$
1,52	H-6	t	$J=5,6$
1,25	H-8* (CH ₃)	s	
0,93	H-9 *(CH ₃)	s	

* Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto (6)Tabela 47 – Dados espectrais RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 6 (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
61,9	C ₁
56,8	C ₁₀
49,3	C ₆
41,1	C ₇
40,5	C ₄
26,5	C ₈
25,6	C ₅
23,9	C ₂
22,7	C ₃
21,6	C ₉

* Podem estar trocados

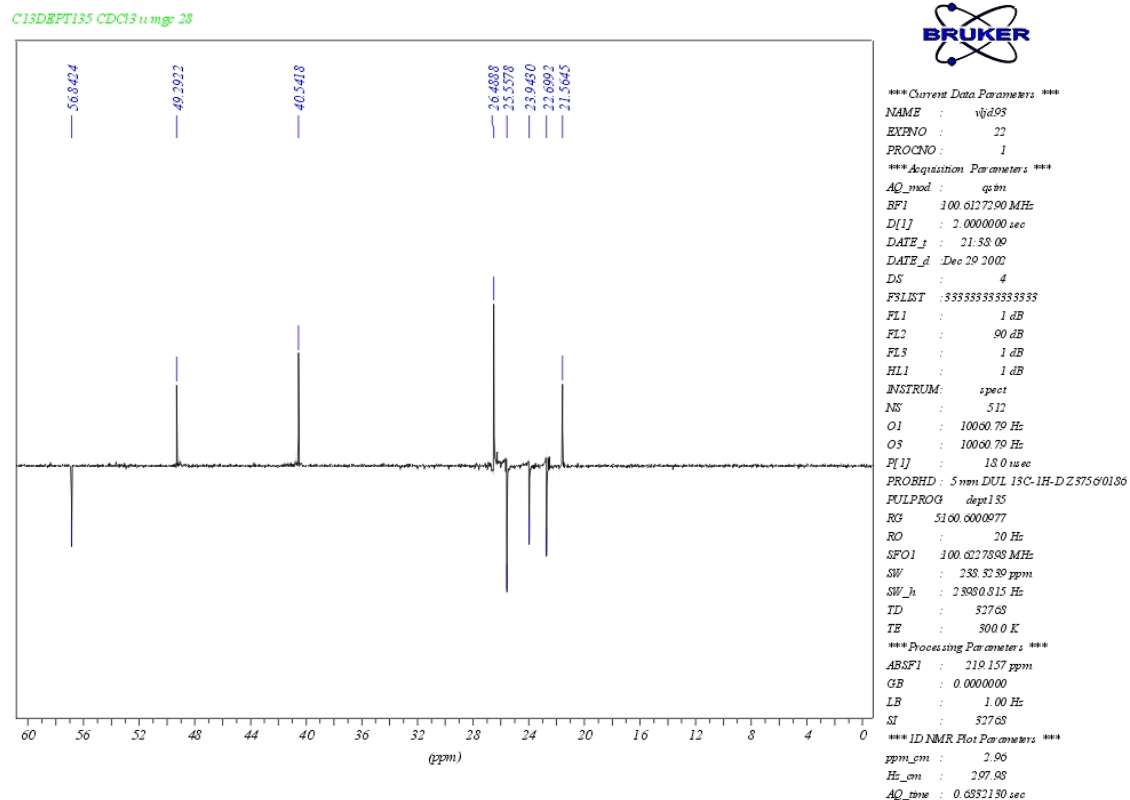
Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (6)

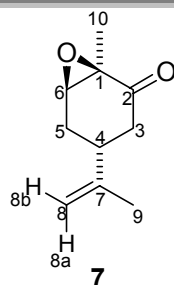
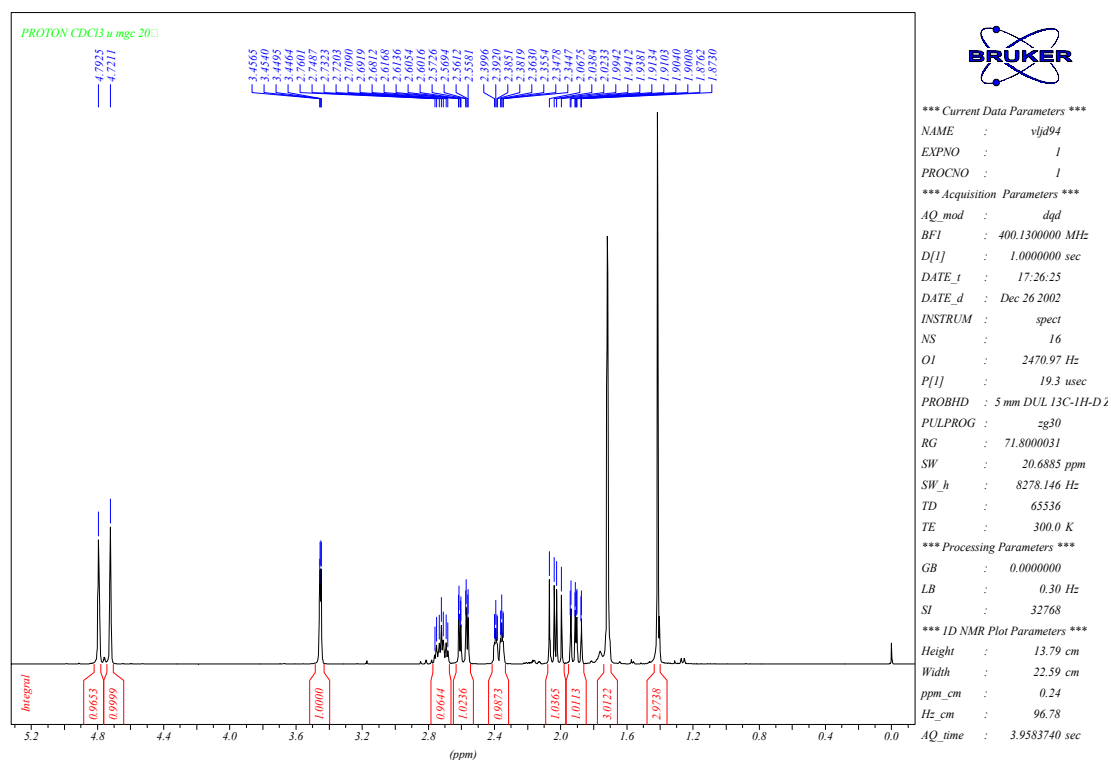
Tabela 48 – Dados espectrais RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **6** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
56,8	C ₁₀
49,3	C ₆
40,5	C ₄
26,5	C ₈
25,6	C ₅
23,9	C ₂
22,7	C ₃
21,6	C ₉

* Podem estar trocados

➤ **Composto (7)**

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (7)Tabela 49 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 7 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
4,79	H-8a	m	
4,72	H-8b	m	
3,45	H-6	dd	$J_1=3,0; J_2=1,3$
2,72	H-4	tt	$J_1=11,5$ e $J_2=4,6$
2,59	H-3 β	ddd	$J_1=17,6; J_2=4,6$ e $J_3=1,3$
2,37	H-5 β	dddd	$J_1=14,6; J_2=4,6; J_3=3,0; J_4=1,3$ e $J_5=0,8$
2,03	H-3 α	ddd	$J_1=17,6; J_2=11,5$ e $J_3=0,8$
1,91	H-5 α	ddd	$J_1=14,6; J_2=11,5$ e $J_3=1,3$
1,70	H-9 (CH ₃)	m	
1,39	H-10 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (7)

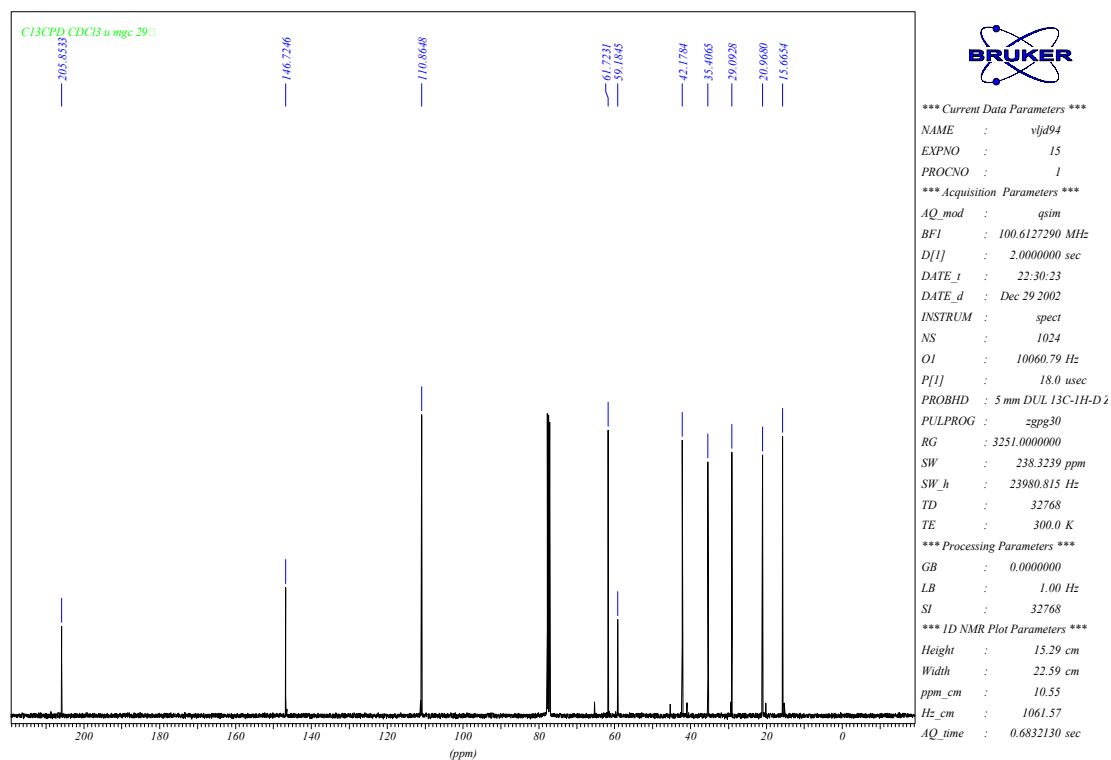


Tabela 50 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **7** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
205,8	C ₂
146,7	C ₇
110,9	C ₈
61,7	C ₆
59,2	C ₁
42,2	C ₃
35,4	C ₄
29,1	C ₅
20,1	C ₉
15,7	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (7)

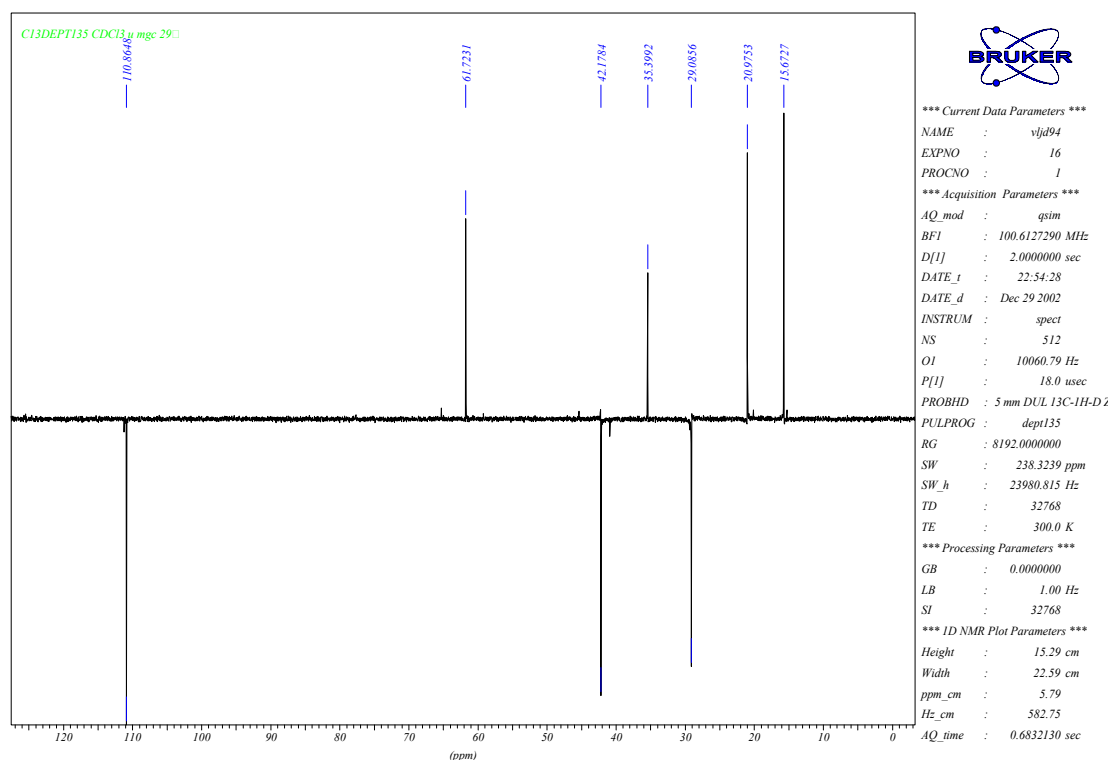


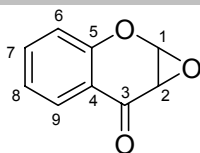
Tabela 51 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **7** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
110,9	C ₈
61,7	C ₆
42,2	C ₃
35,4	C ₄
29,1	C ₅
20,1	C ₉
15,7	C ₁₀

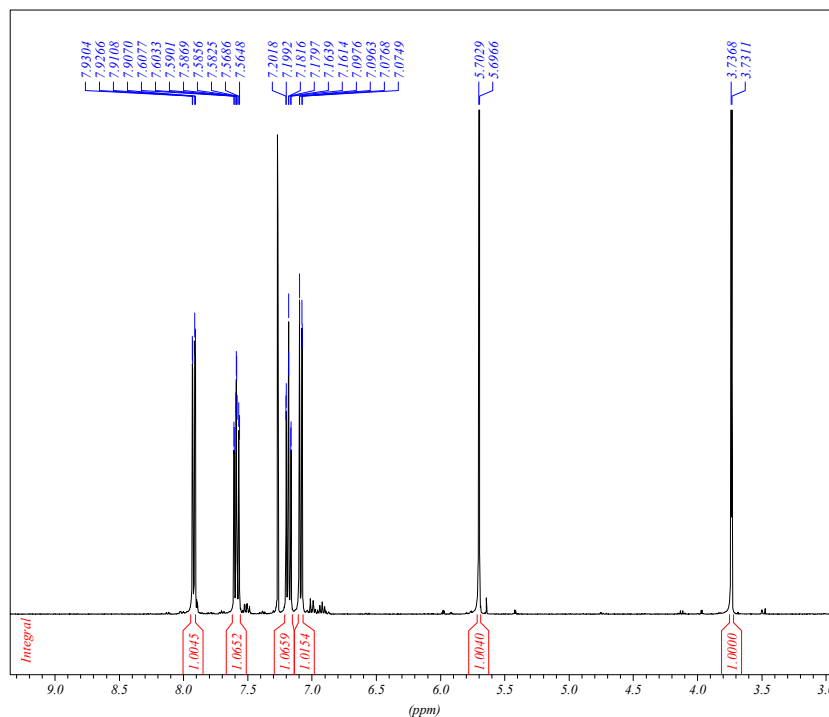
Tabela 52- Dados espectrais de NOEDIFF do composto **7** (CDCl_3)

δ (ppm)- Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
3,45	H-6	H-5 α > H-5 β ; H-10 (CH ₃)
2,72	H-4	H-3 β ; H-5 β e H-8b
2,59	H-3 β	H-3 α
2,37	H-5 β	H-5 α ; H-6 e H-4
2,03	H-3 α	H-3 β ; H-4; H-8b; H-9 (CH ₃) > H-10 (CH ₃)
1,91	H-5 α	H-5 β ; H-6 e H-8b
1,70	H-9 (CH ₃)	H-8a > H-8b e H-6
1,39	H-10 (CH ₃)	H-6 e H-5 α

➤ **Composto (8)**



8

Espectro de RMN ^1H do composto (8)PROTON CDCl₃ u mgc 35

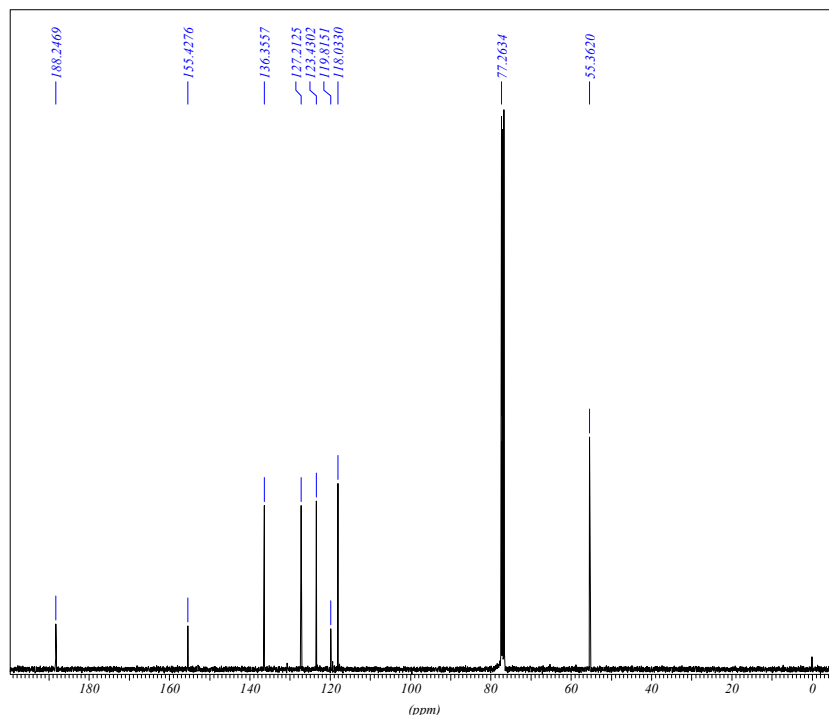
*** Current Data Parameters ***
 NAME : vjdpac
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 BF1 : 400.1300000 MHz
 D[1] : 1.0000000 sec
 DATE_1 : 01-02-20
 DS : 2
 INSTRUM : spect
 NS : 16
 NUC1 : ^1H
 O1 : 2470.97 Hz
 P[1] : 15.5 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 456.1000061
 RO : 20 Hz
 SFO1 : 400.1324710 MHz
 SOLVENT : CDCl₃
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 TE : 300.0 K
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 PC : 1.00
 SF : 400.1300074 MHz
 SI : 32768
 SSB : 0.0000000
 WDW : EM
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 ppm_cm : 0.31
 Hz_cm : 124.59
 AQ_time : 3.9583740 sec
 SOLVENT :

Tabela 53 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 8 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,92	H-9	dd	$J_1=8,0$ e $J_2=1,7$
7,59	H-7	ddd	$J_1=8,4$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,7$
7,18	H-8	ddd	$J_1=8,0$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,0$
7,08	H-6	dd	$J_1=8,4$ e $J_2=1,0$
5,69	H-1	d	$J=2,4$
3,73	H-2	d	$J=2,4$

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (8)

C13CPD CDC13 u mge 35



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjdpact
EXPNO     : 15
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       : 100.6127290 MHz
D[1]      : 2.0000000 sec
DATE_1    : 02:57:59
DS         : 4
INSTRUM   : spect
NS         : 2560
NUC1      : 13C
OI        : 10060.79 Hz
P[1]      : 12.5 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG   : zgpg30
RG         : 1448.1999512
RO         : 20 Hz
SFO1      : 100.6227898 MHz
SOLVENT   : CDCl3
SH         : 238.3239 ppm
SH_h      : 23980.815 Hz
TD         : 32768
TE         : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB         : 0.0000000
LB         : 1.00 Hz
PC         : 1.40
SF         : 100.6127696 MHz
SI         : 32768
SSB        : 0.0000000
WDW        : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm    : 9.96
Hz_cm     : 1002.09
AQ_time   : 0.6832130 sec
SOLVENT   : ?

```

Tabela 54 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **8** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
188,2	C ₃
155,4	C ₅
136,3	C ₇
127,2	C ₉
123,4	C ₈
119,8	C ₄
118,0	C ₆
77,3	C ₁
55,4	C ₂

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (**8**)

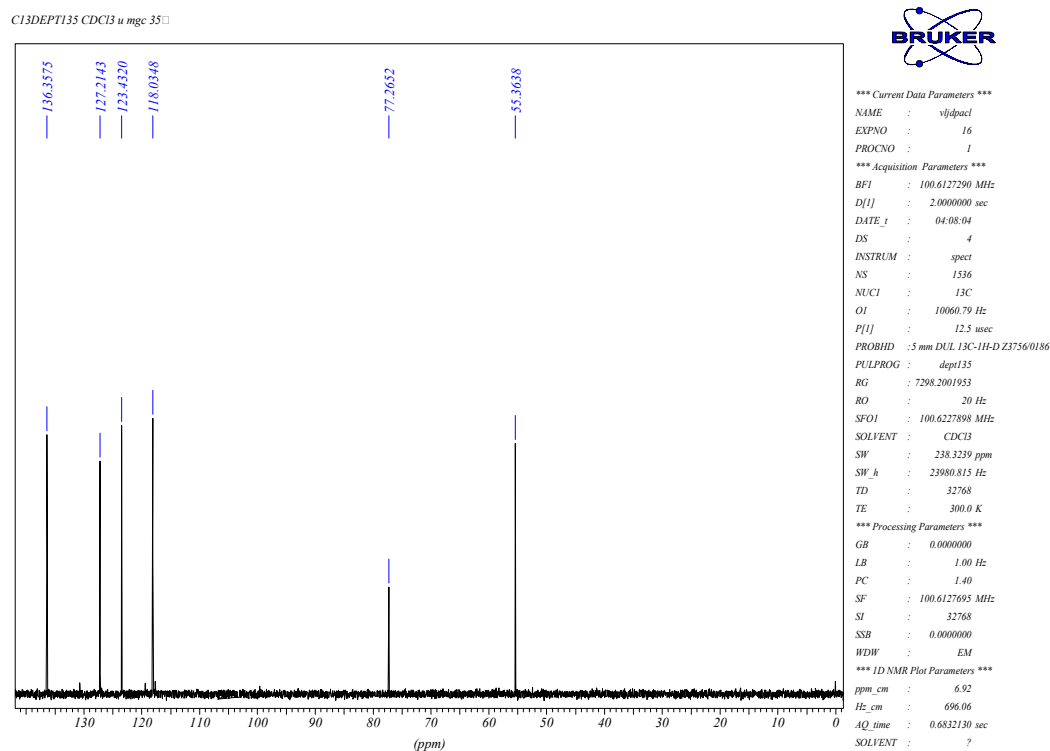
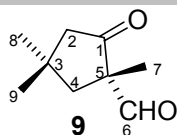
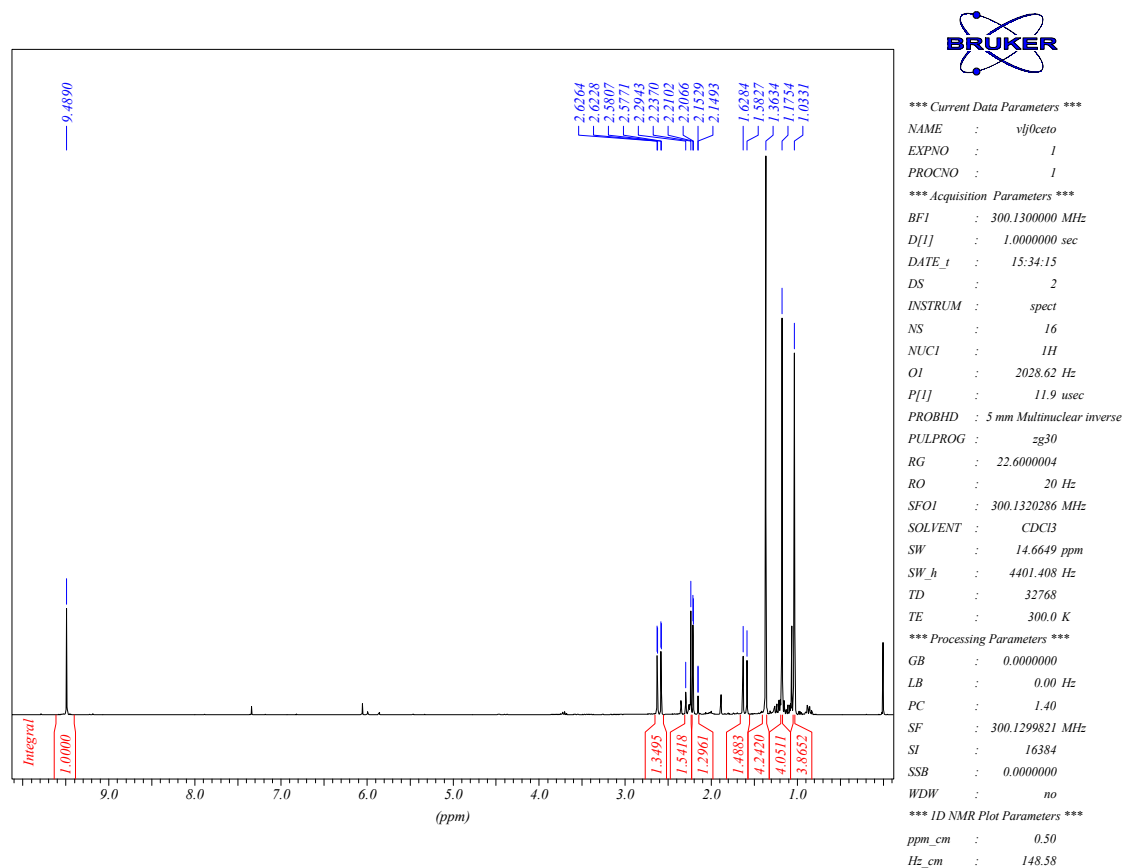


Tabela 55 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **8** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
136,3	C ₇
127,2	C ₉
123,4	C ₈
118,0	C ₆
77,4	C ₁
55,4	C ₂

➤ **Composto (9):**

Espectro de RMN ^1H do composto (9)Tabela 56–Dados Espectrais de RMN ^1H do composto 9 (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,48	H-6	s	
2,60	H-4 α	dd	$J_1=13,7$ e $J_2=1,1$
2,25	H-2 β	d	$J=17,2$
2,17	H-2 α	dd	$J_1=17,2$ e $J_2=1,1$
1,61	H-4 β	d	$J=13,7$
1,36	H-7 (CH_3)	s	
1,17	H-9(CH_3)	s	
1,03	H-8(CH_3)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (9)

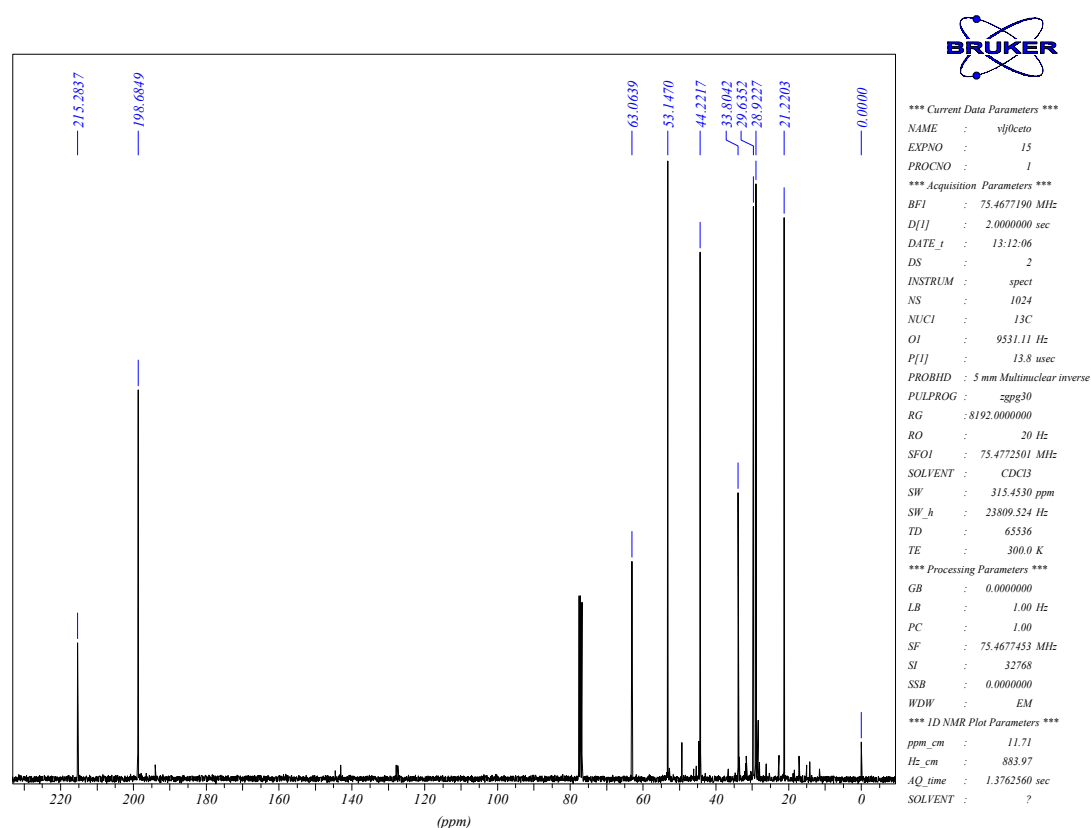


Tabela 57 – Dados Espectrais de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **9** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
215,3	C ₁
198,7	C ₆
63,1	C ₅
53,1	C ₂
44,2	C ₄
33,8	C ₃
29,6	C ₉
28,9	C ₈
21,2	C ₇

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (9)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

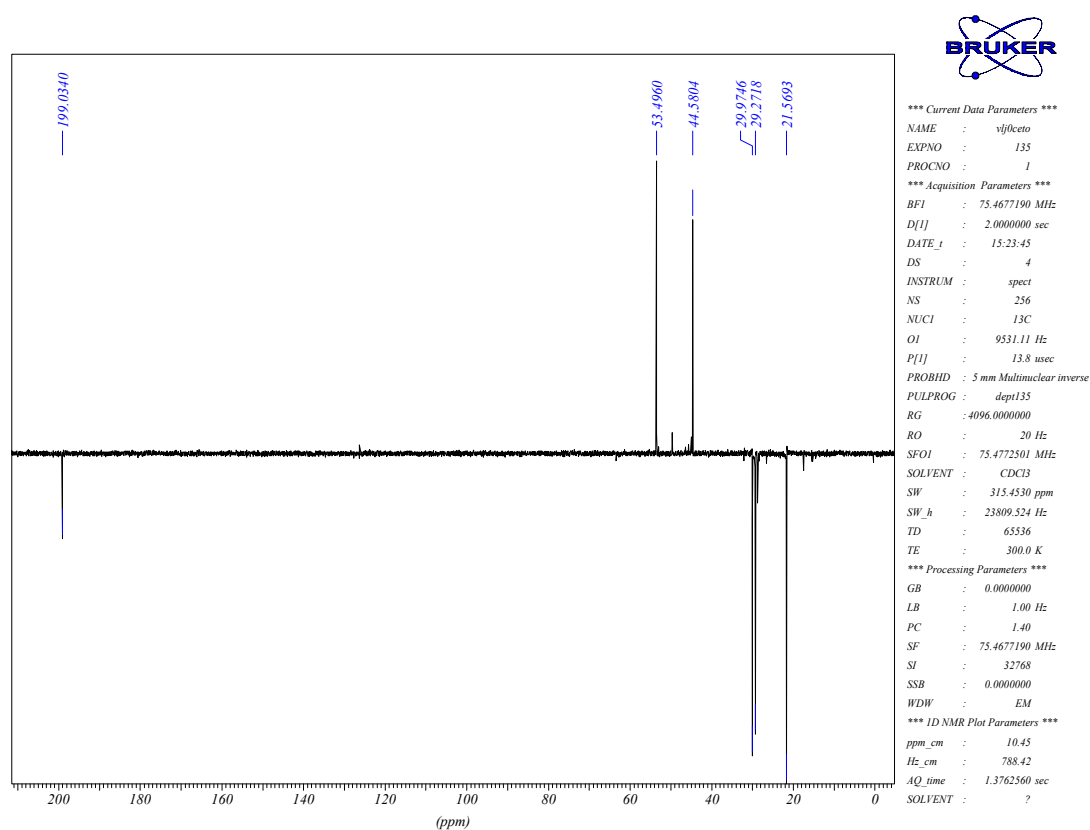
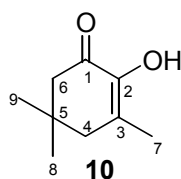
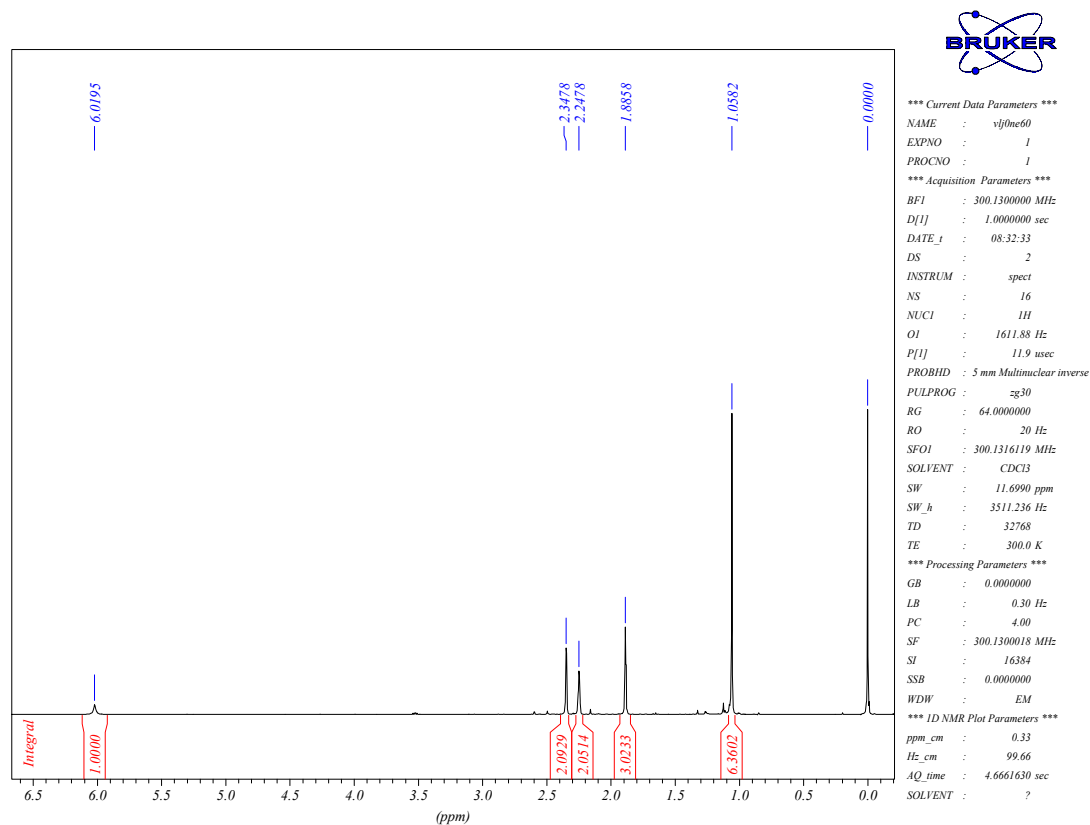


Tabela 58 – Dados Espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **9** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
198,7	C ₆
53,1	C ₂
44,2	C ₄
29,6	C ₉
28,9	C ₈
21,2	C ₇

➤ **Composto (10)**

Pentacloreto de Níobio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (10)**Tabela 59** – Dados Espectrais de RMN ^1H do composto **10** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,01	OH	sl	
2,34	H-6	s	
2,24	H-4	s	
1,88	H-7 (CH_3)	s	
1,05	H-8 (CH_3) e H-9 (CH_3)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (10)

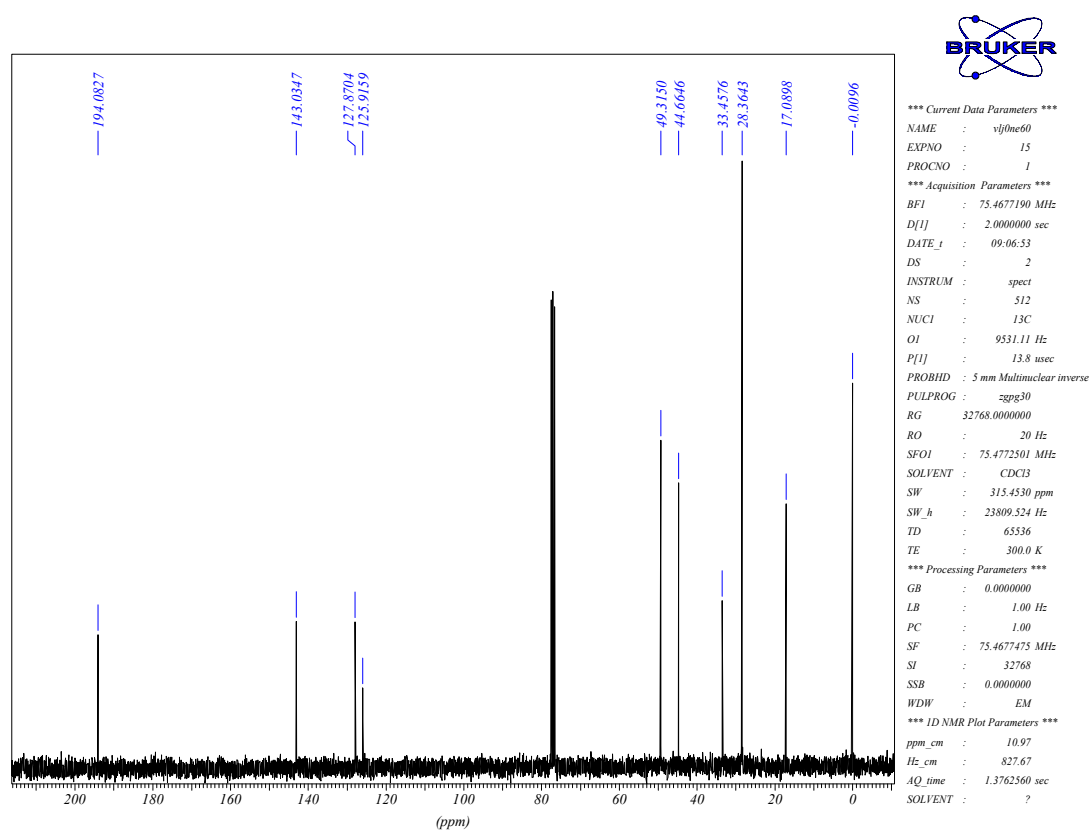


Tabela 60 – Dados Espectrais de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **10** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
194,1	C ₁
143,0	C ₂
127,9	C ₃
49,3	C ₆
44,7	C ₄
33,5	C ₅
28,4	C ₈ e C ₉
17,1	C ₇

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (10)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

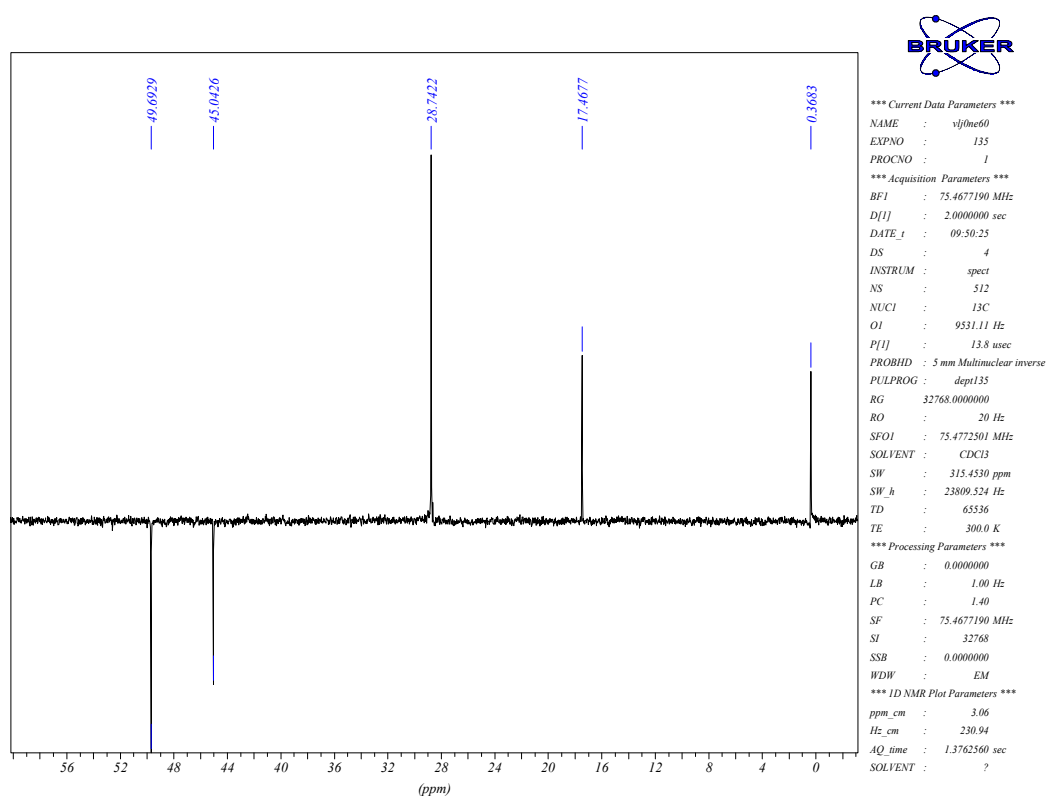
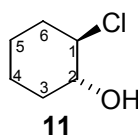
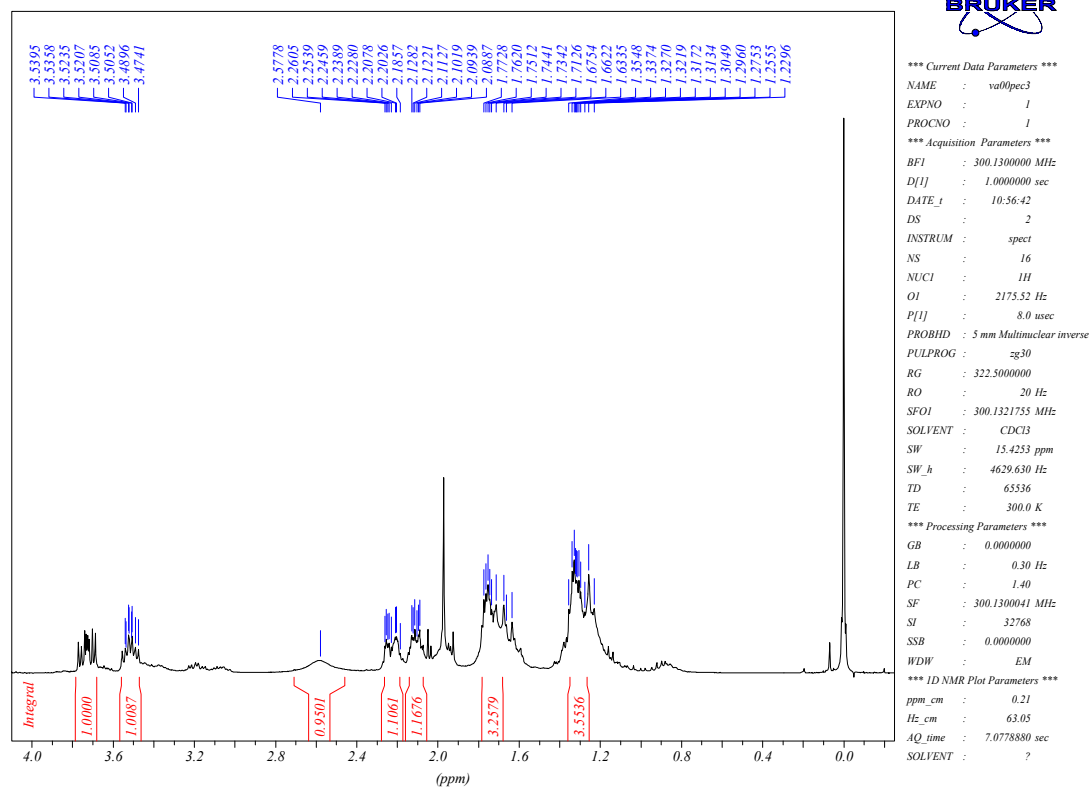


Tabela 61 – Dados Espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **10** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
49,3	C_6
44,7	C_4
28,4	C_8 e C_9
17,1	C_7

➤ **Composto (11)**

Espectro de RMN ¹H do composto (11)**Tabela 62** – Dados Espectrais de RMN ¹H do composto **11** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,73	H-2	ddd	$J_1=11,5$; $J_2=9,3$ e $J_3=4,5$
3,51	H-1	ddd	$J_1=10,2$; $J_2=9,3$ e $J_3=4,5$
2,58	OH	sl	
2,23	H-6*	m	
2,11	H-3*	m	
1,73	H-5**, H-6'*	m	
1,11	H-4**, H-3'*	m	

* Podem estar trocados.

** Podem estar trocados.

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (11)

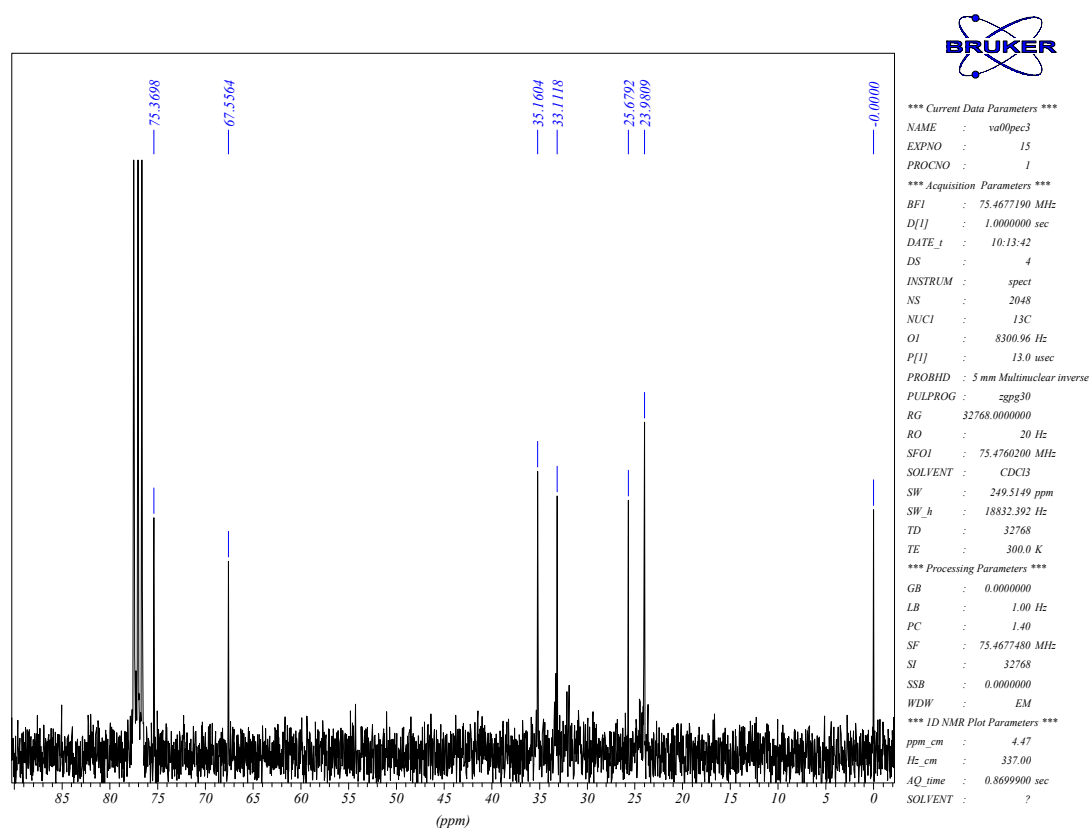


Tabela 63 – Dados Espectrais de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **11** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
75,4	C_2
67,6	C_1
35,2	C_6^*
33,1	C_3^*
25,7	C_5^{**}
24,0	C_4^{**}

* Podem estar trocados.

** Podem estar trocados.

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (11)

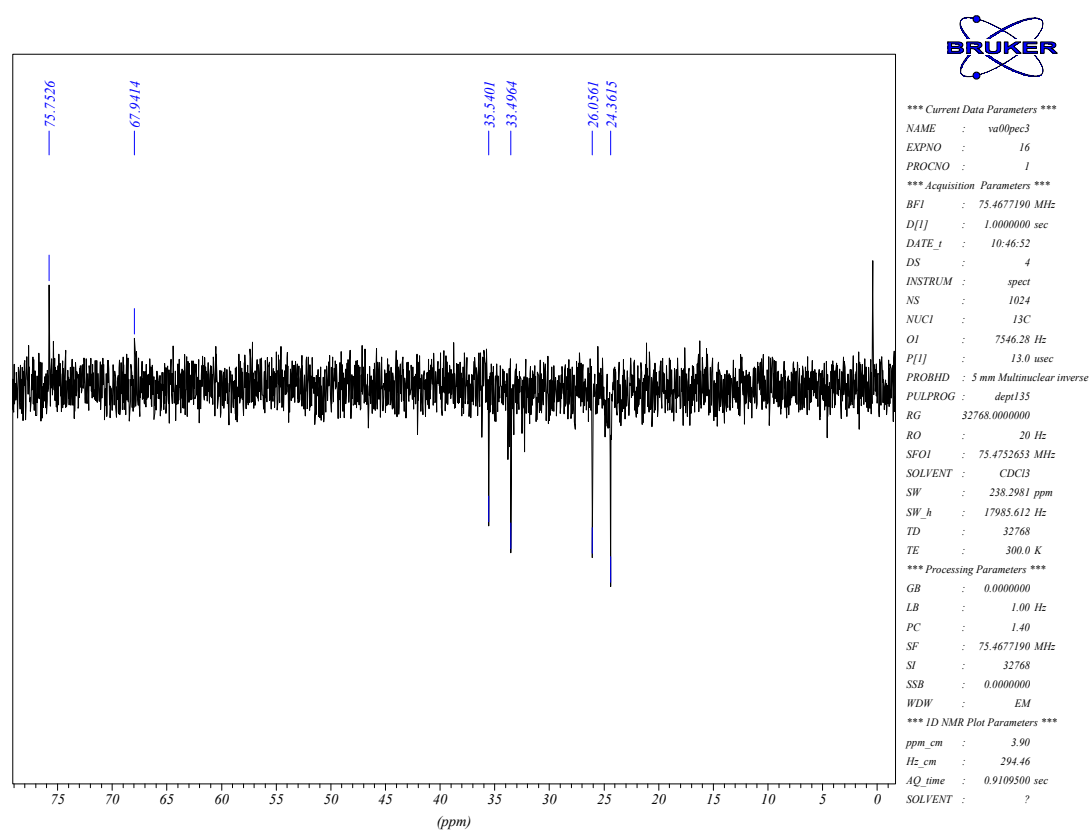


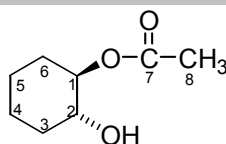
Tabela 64 – Dados Espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **11** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
75,7	C_2
67,9	C_1
35,5	C_6^*
33,5	C_3^*
26,1	C_5^{**}
24,4	C_4^{**}

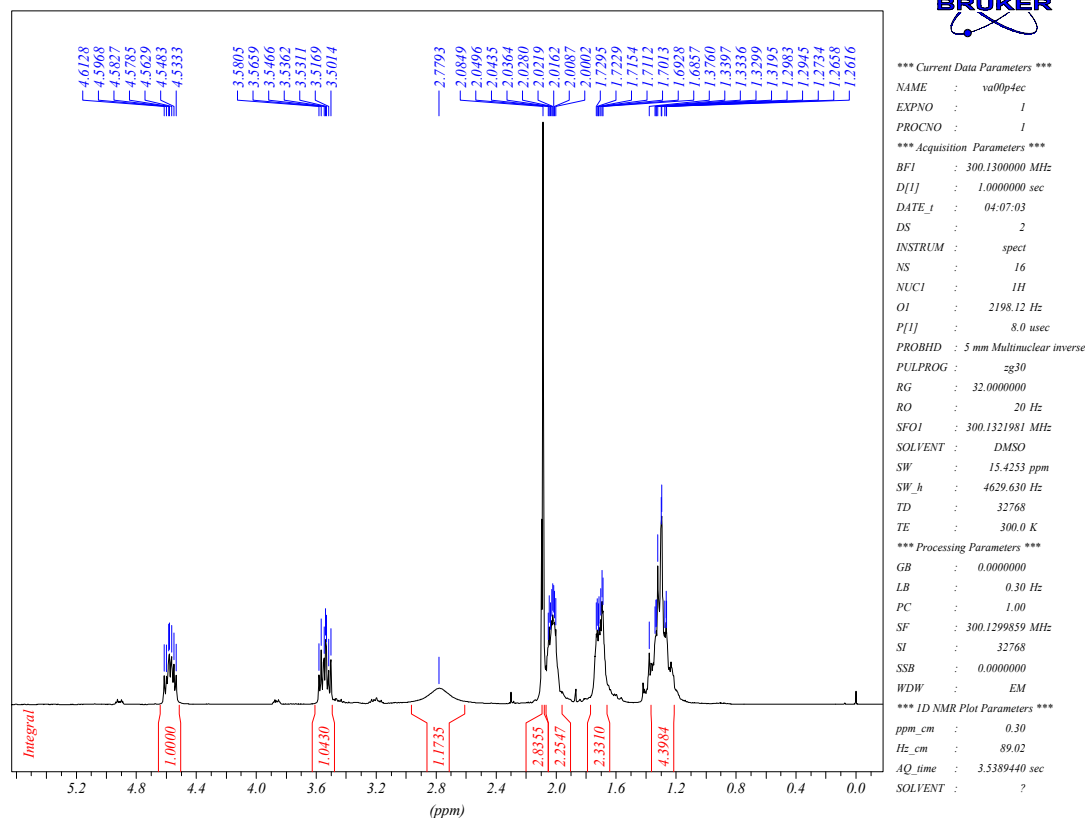
* Podem estar trocados.

** Podem estar trocados.

➤ Composto (12)



12

Espectro de RMN ^1H do composto (12)Tabela 65 – Dados Espectrais de RMN ^1H do composto **12** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
4,57	H-1	ddd	$J_1=10,3$ e $J_2=8,9$; $J_3=4,8$
3,54	H-2	ddd	$J_1=10,4$ e $J_2=8,9$; $J_3=4,8$
2,77	OH	sl	
2,08	H-8 (CH_3)	s	
2,01	H-6*	m	
1,71	H-3*	m	
1,31	H-4 e H-5	m	

* Podem estar trocados.

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (12)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

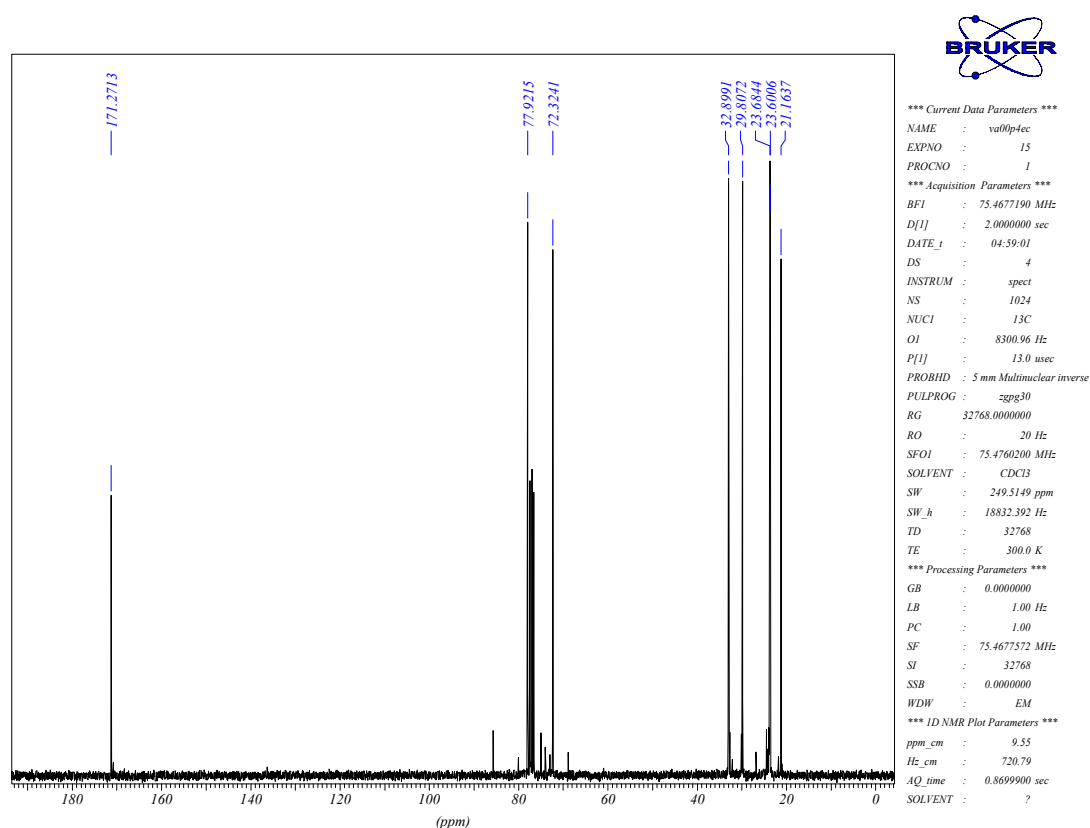


Tabela 66 – Dados Espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **12** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
171,3	C7
77,9	C1
72,3	C2
32,9	C3
29,8	C6
23,7	C5*
23,6	C4*
21,2	C8

*Podem estar trocados.

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (12)

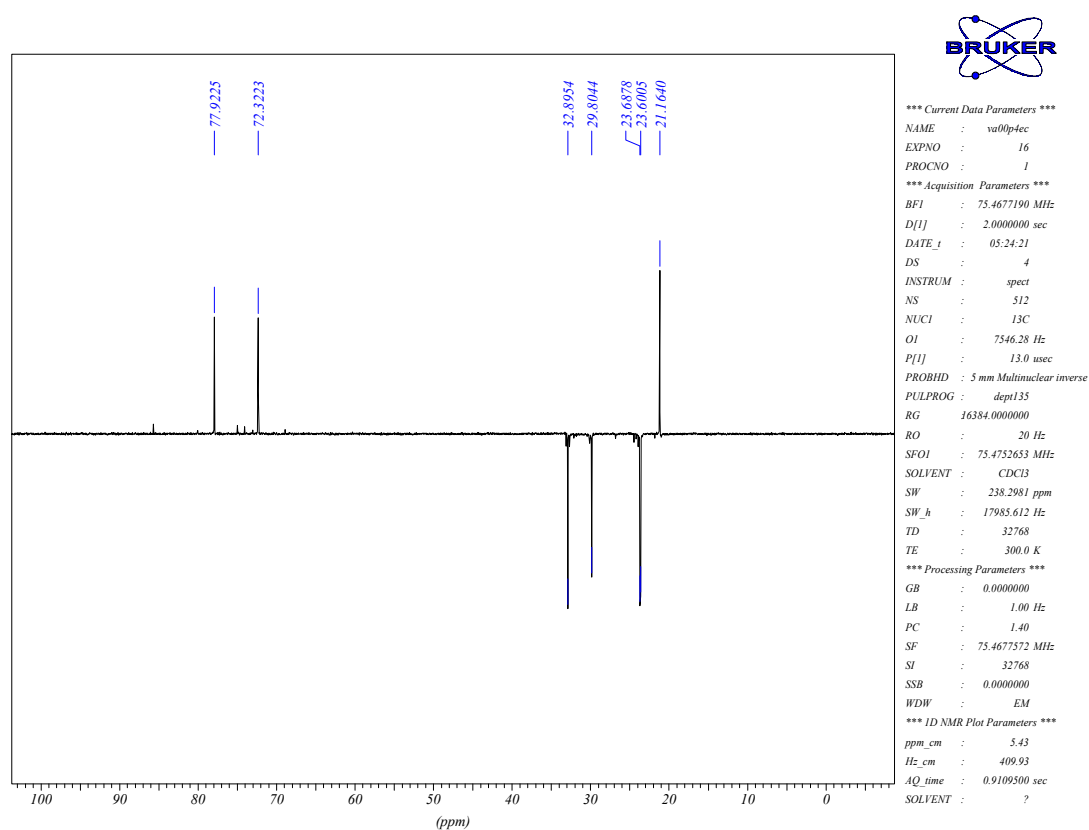
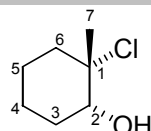


Tabela 67 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **12** (CDCl_3).

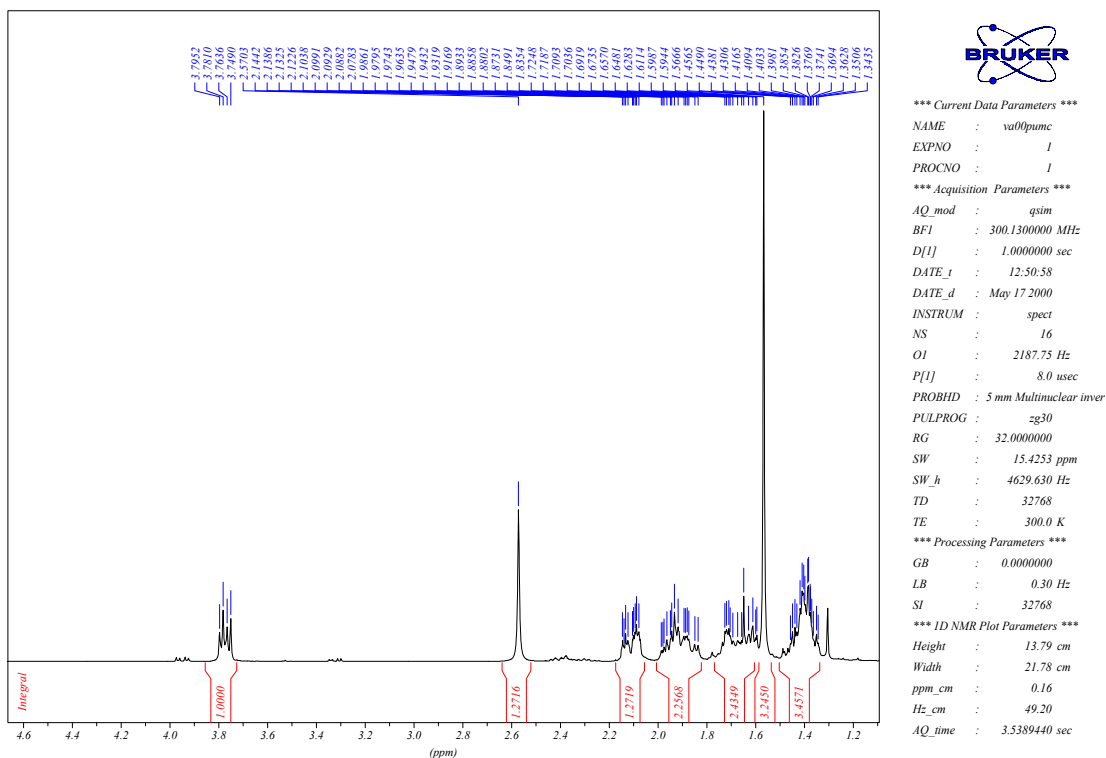
δ (ppm)	Atribuição
77,9	C ₁
72,3	C ₂
32,9	C ₃
29,8	C ₆
23,7	C ₅ *
23,6	C ₄ *
21,2	C ₈

*Podem estar trocados.

➤ Composto (13)



13

Espectro de RMN ¹H do composto (13)Tabela 68 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 13 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,77	H-2	dd	J ₁ =9,5 e J ₂ =4,3
2,57	OH	sl	
2,11	H-6*	m	
1,91	H-3* e H-6'	m	
1,67	H-3'* , H-4**	m	
1,57	H-7 (CH ₃)	s	
1,40	H-5** , H-4'***	m	

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (13)

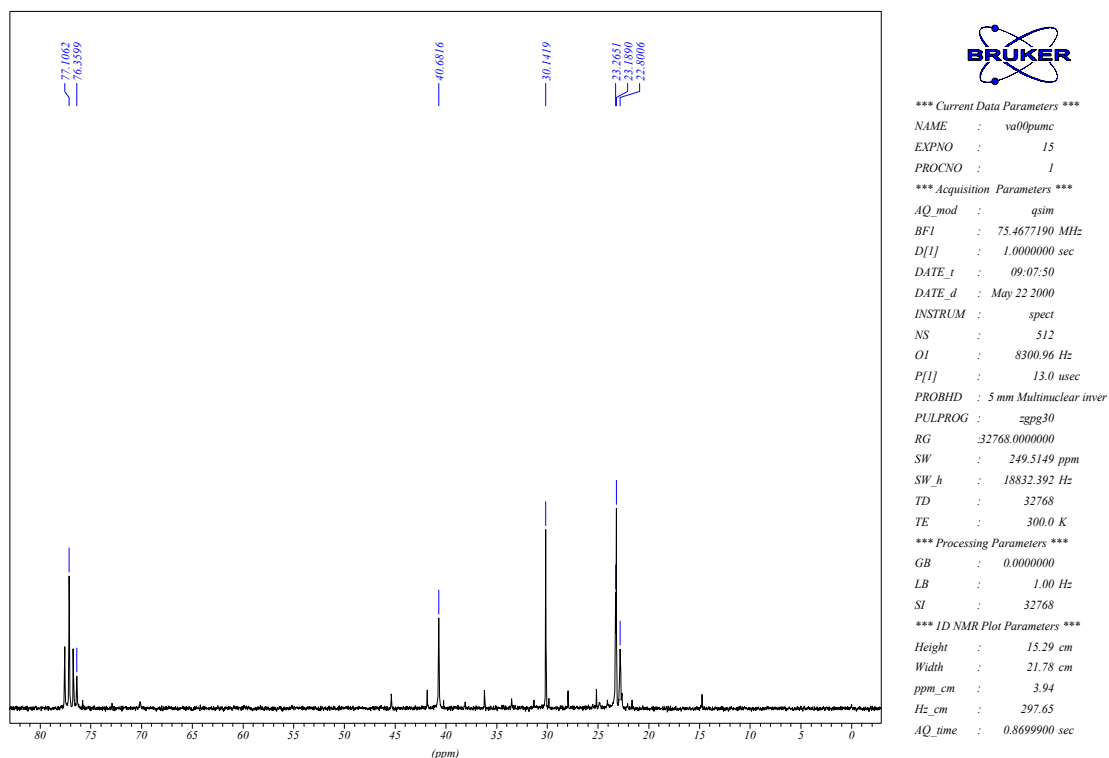


Tabela 69 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **13** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
77,1	C ₂
76,4	C ₁
40,7	C ₆
30,1	C ₃
23,3	C ₅ *
23,2	C ₄ *
22,8	C ₇

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (13)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

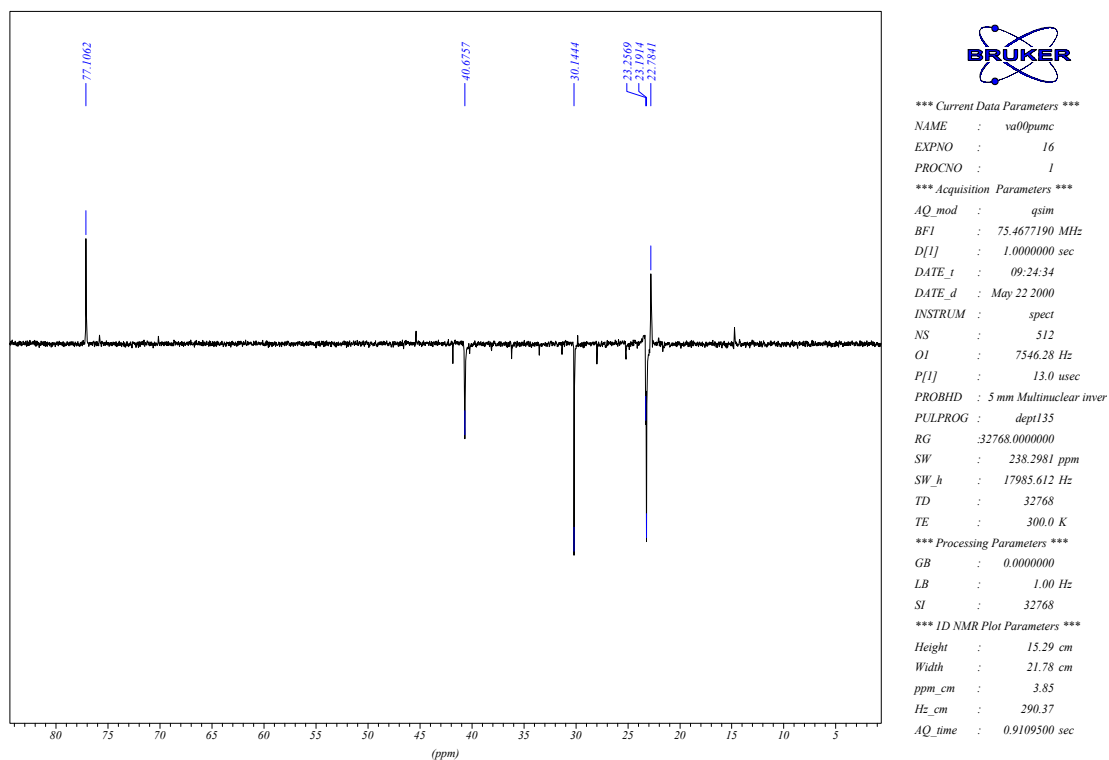


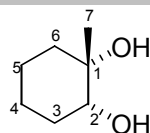
Tabela 70 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **13** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
77,1	C_2
40,7	C_6
30,1	C_3
23,3	C_5^*
23,2	C_4^*
22,8	C_7

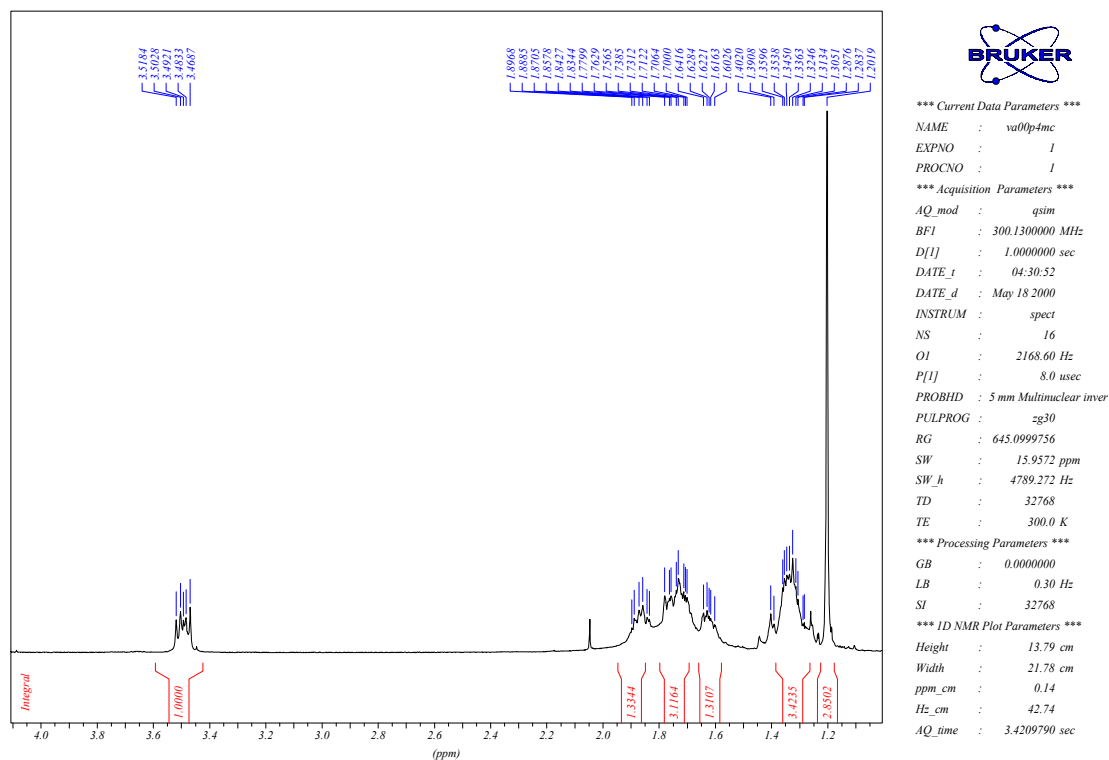
*Podem estar trocados

➤ Composto (14)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica



14

Espectro de RMN ^1H do composto (14)Tabela 71 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 14 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,48	H-2	m	
1,86	H-3*	m	
1,74	H-3'* e H-6*	m	
1,62	H-4**	m	
1,33	H-4'*** e H-5**	m	
1,20	H-7 (CH_3)	s	

*Podem estar trocados

**Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (14)

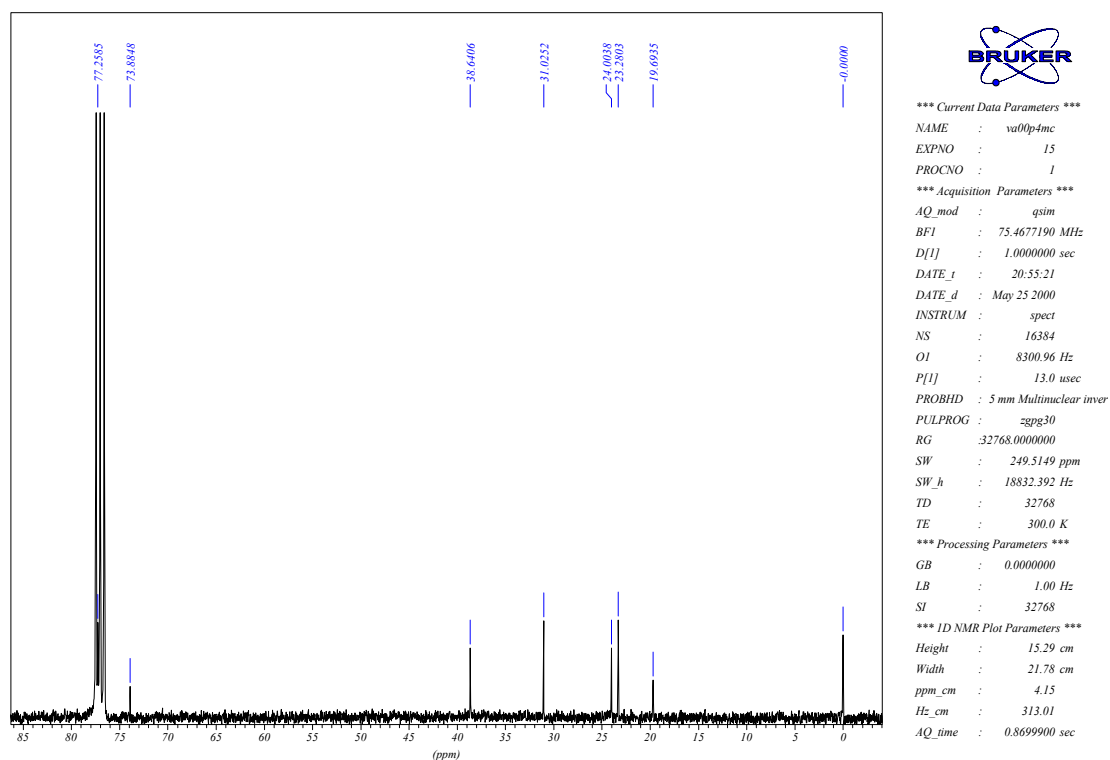


Tabela 72 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **14** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
77,3	C ₂
73,9	C ₁
38,6	C ₆
31,0	C ₃
24,0	C ₅
23,3	C ₄
19,7	C ₇

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (14)

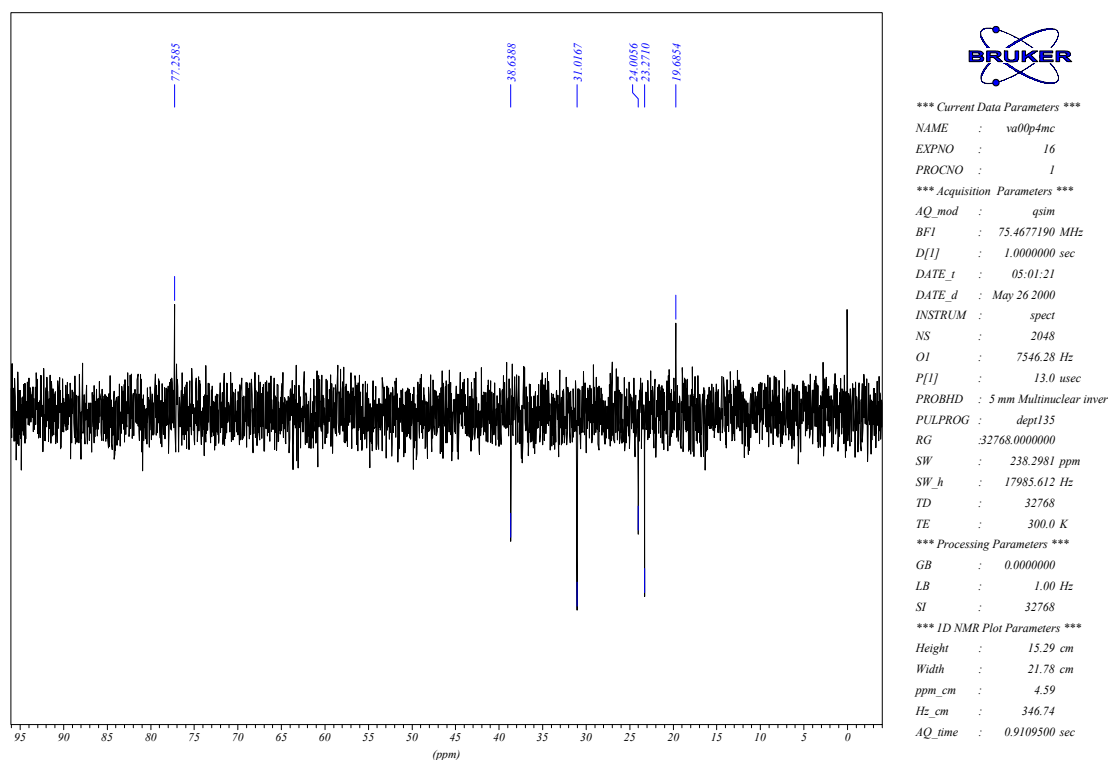
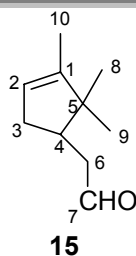
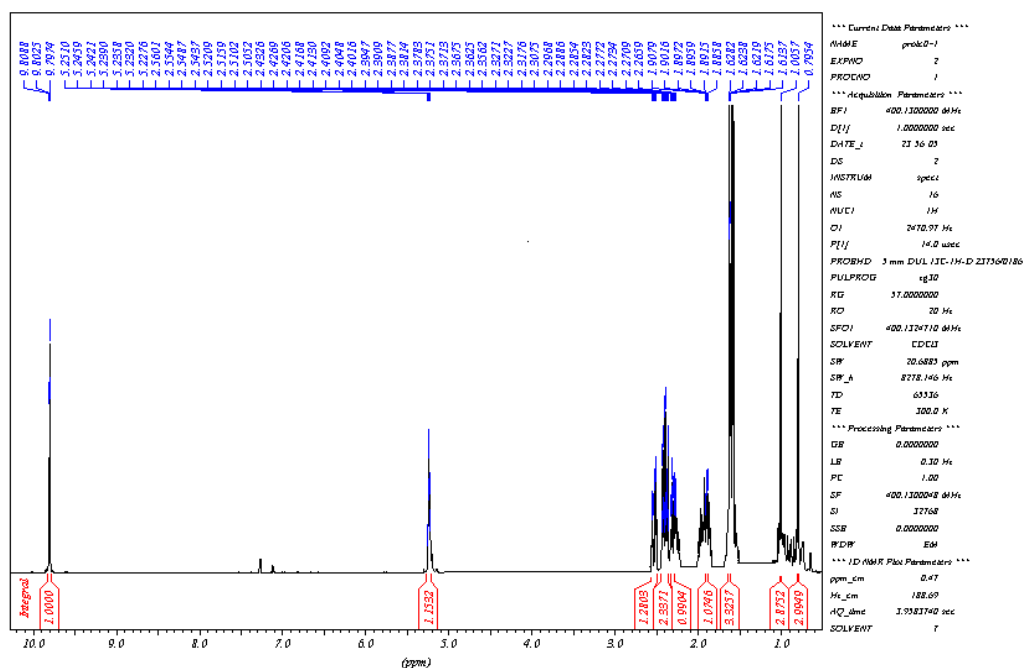


Tabela 73 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **14** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
77,3	C ₂
38,6	C ₆
31,0	C ₃
24,0	C ₅
23,3	C ₄
19,7	C ₇

➤ Composto (15)

Pentacloreto de Níobio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (15)Tabela 74 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 15 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,80	H-7	t	$J=2,5$
5,24	H-2	ddq	$J_1=2,4; J_2=2,0$ e $J_3=1,8$
2,53	H-6	ddd	$J_1=15,5; J_2=4,0$ e $J_3=2,5$
2,40	H-3 e H-6'	m	
2,31	H-3'	m	
1,89	H-4	dtd	$J_1=4,0; J_2=2,5$ e $J_3=1,8$
1,62	H-10 (CH_3)	m	
1,00	H-8* (CH_3)	s	
0,79	H-9* (CH_3)	s	

* Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (15)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

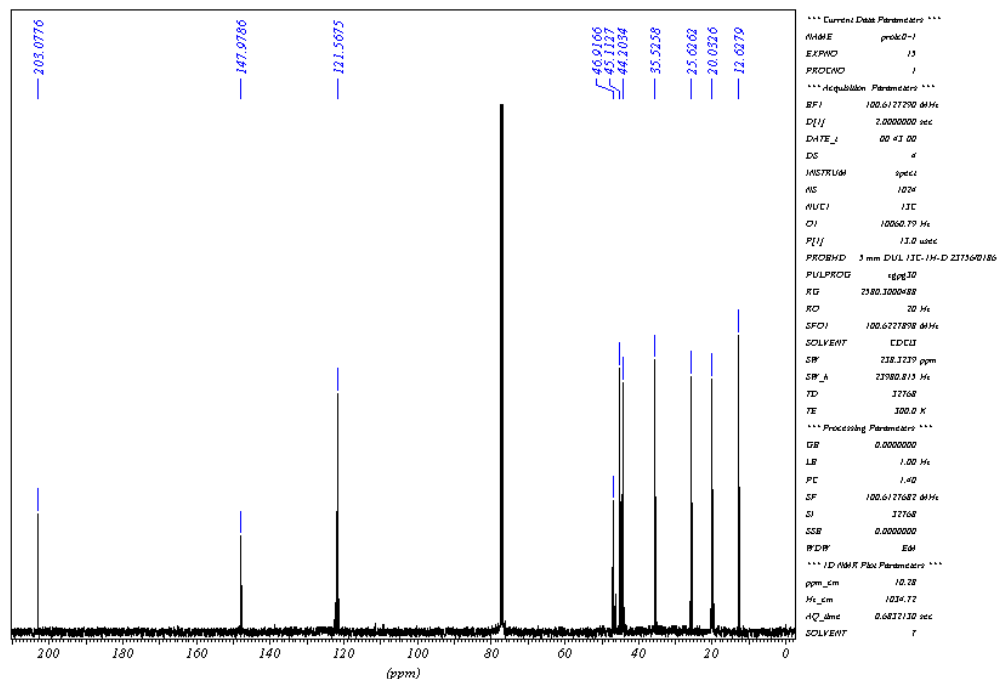


Tabela 75 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **15** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
203,1	C7
148,0	C1
121,6	C2
46,9	C5
45,1	C6
44,2	C4
35,5	C3
25,6	C8*
20,0	C9*
12,6	C10

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (15)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

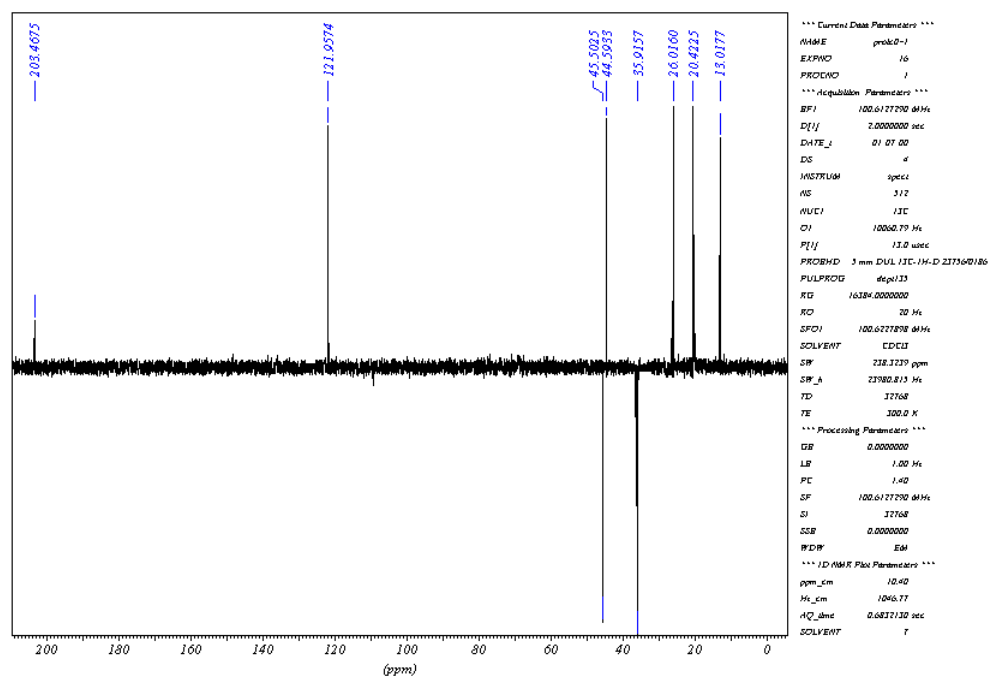
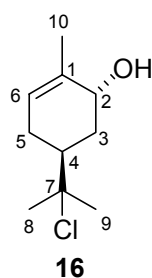
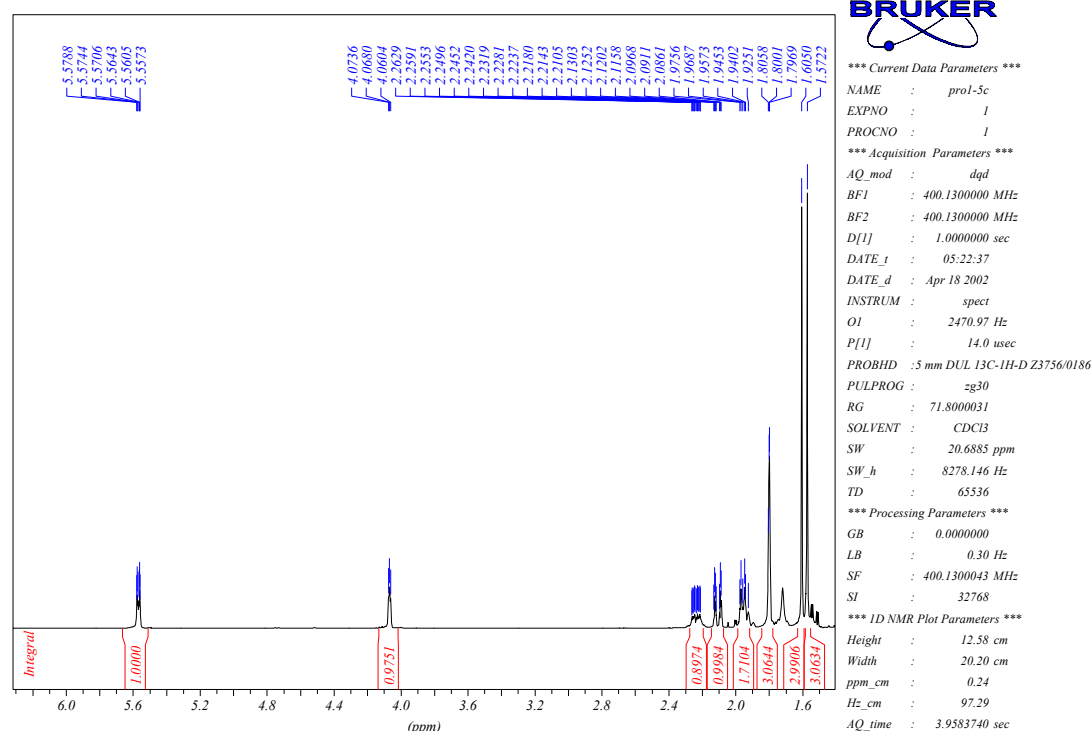


Tabela 76 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **15** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
203,1	C ₇
121,6	C ₂
45,1	C ₆
44,2	C ₄
35,5	C ₃
25,6	C ₈ *
20,0	C ₉ *
12,6	C ₁₀

*Podem estar trocados

➤ Composto (16)

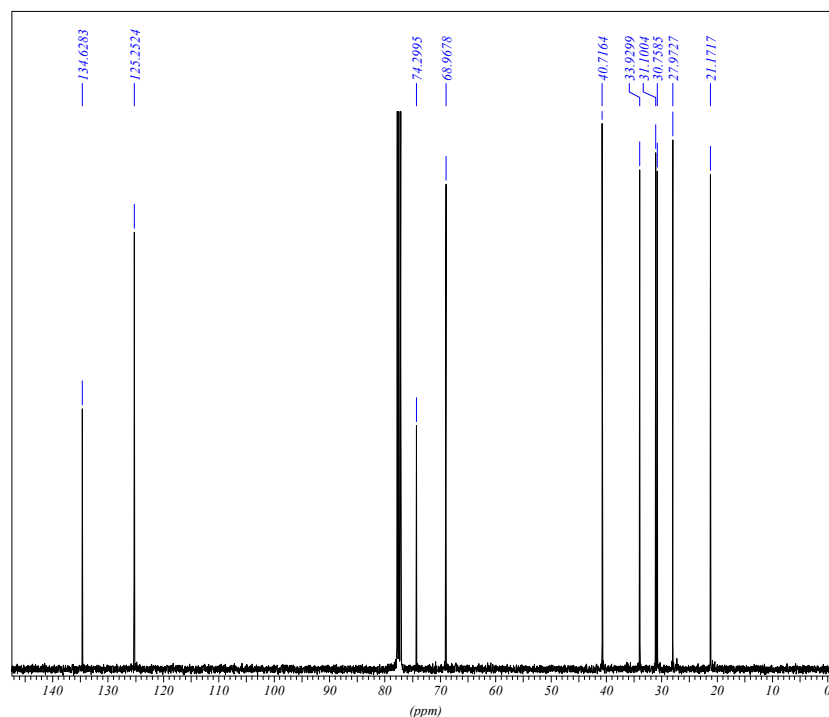
Espectro de RMN ^1H do composto (16)PROTON CDCl₃ u mgc 15**Tabela 77** – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **16** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,56	H-6	dquint	$J_1=4,5$ e $J_2=1,5$
4,06	H-2	t	$J=3,5$
2,23	H-3	dddd	$J_1=14,2$; $J_2=7,0$; $J_3=3,5$ e $J_4=1,5$
2,10	H-5	ddt	$J_1=13,4$; $J_2=4,5$ e $J_3=1,5$
1,90	H-4, H3' e H5'	m	
1,79	H-10 (CH ₃)	s	
1,60	H-8* (CH ₃)	s	
1,56	H-9* (CH ₃)	s	

* Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (16)

C13CPD CDC13 u mge 15



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : pro1-5c
EXPNO     : 15
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       : 100.6127290 MHz
D[1]      : 2.0000000 sec
DATE_1    : 00-41-38
DS        : 4
INSTRUM   : spect
NS        : 1024
NUC1      : 13C
OI        : 10060.79 Hz
PI1       : 13.0 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG   : zgpg30
RG        : 1448.1999512
RO        : 20 Hz
SF01      : 100.6227898 MHz
SOLVENT   : CDC13
SW        : 238.3239 ppm
SW_h      : 23980.815 Hz
TD        : 32768
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 1.00 Hz
PC        : 1.40
SF        : 100.6127290 MHz
SI        : 32768
SSB       : 0.0000000
WDW       : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm   : 7.23
Hz_cm    : 727.06
AQ_time  : 0.6832130 sec
SOLVENT   : ?

```

Tabela 78 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **16** (CDCl_3).

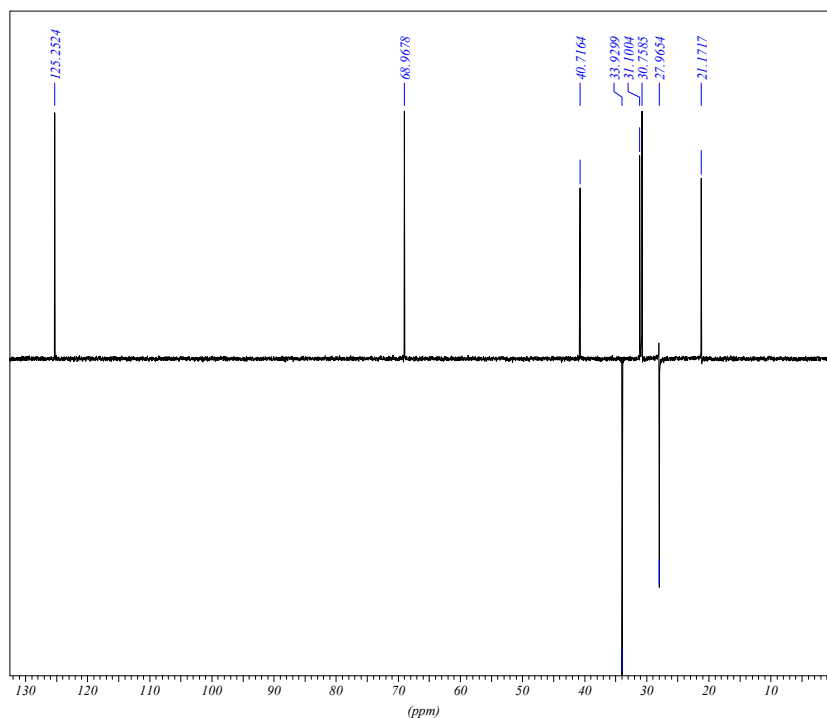
δ (ppm)	Atribuição
134,6	C ₁
125,2	C ₆
74,3	C ₇
68,9	C ₂
40,7	C ₄
33,9	C ₃
31,1	C ₈ *
30,7	C ₉ *
28,0	C ₅
21,2	C ₁₀

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (16)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

C13DEPT135 CDC13 u mge 15



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      :   pro1-5c
EXPNO     :   16
PROCNO    :   1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       :   100.6127290 MHz
D[1]      :   2.0000000 sec
DATE_1    :   01.05.19
DS        :   4
INSTRUM   :   spect
NS        :   512
NUC1      :   13C
O1        :   10060.79 Hz
P[1]      :   13.0 usec
PROBHD    :   5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG   :   dept135
RG         :   38390.4003906
RO        :   20 Hz
SFO1      :   100.6227898 MHz
SOLVENT   :   CDC13
SW        :   238.3239 ppm
SW_h      :   23980.815 Hz
TD        :   32768
TE        :   300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        :   0.0000000
LB        :   1.00 Hz
PC        :   1.40
SF        :   100.6127290 MHz
SI        :   32768
SSB       :   0.0000000
WDW       :   EM
*** ID NMR Plot Parameters ***
ppm_cm    :   6.44
Hz_cm     :   648.01
AQ_time   :   0.6832130 sec
SOLVENT   :   ?
  
```

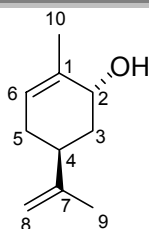
Tabela 79 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **16** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
125,2	C ₆
68,9	C ₂
40,7	C ₄
33,9	C ₃
31,1	C ₈ *
30,7	C ₉ *
28,0	C ₅
21,2	C ₁₀

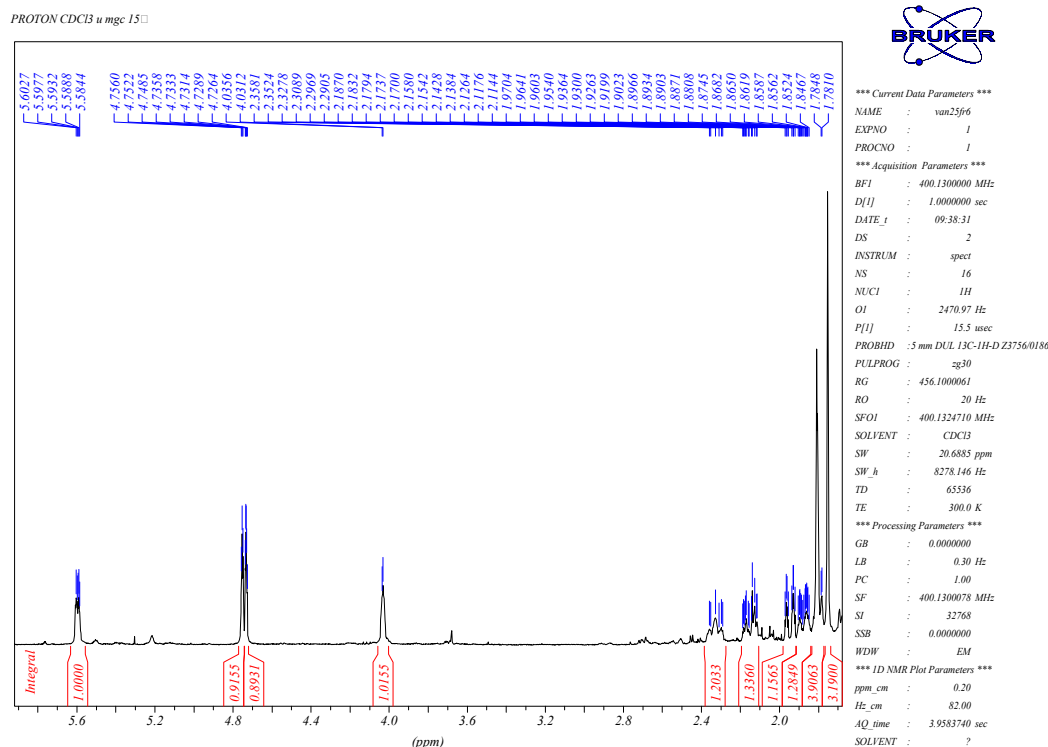
*Podem estar trocados

➤ Composto (17)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica



17

Espectro de RMN ^1H do composto (17)Tabela 80 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **17** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,59	H-6	ddq	$J_1=5,0$; $J_2=2,0$ e $J_3=1,5$
4,75	H-8	dq	$J_1=2,0$ e $J_2=1,5$
4,73	H-8'	dq	$J_1=2,0$ e $J_2=1,0$
4,03	H-2	dt	$J_1=4,0$ e $J_2=2,0$
2,33	H-4	tddd	$J_1=12,0$; $J_2=5,0$; $J_3=4,0$ e $J_4=2,0$
2,15	H-5	dt	$J_1=17,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=1,5$
1,94	H-3	dddd	$J_1=13,6$; $J_2=4,0$; $J_3=2,0$ e $J_4=1,5$
1,88	H-3'	m	
1,83	H-5'	m	
1,81	H-10* (CH_3)	m	
1,75	H-9* (CH_3)	s	

* Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (17)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

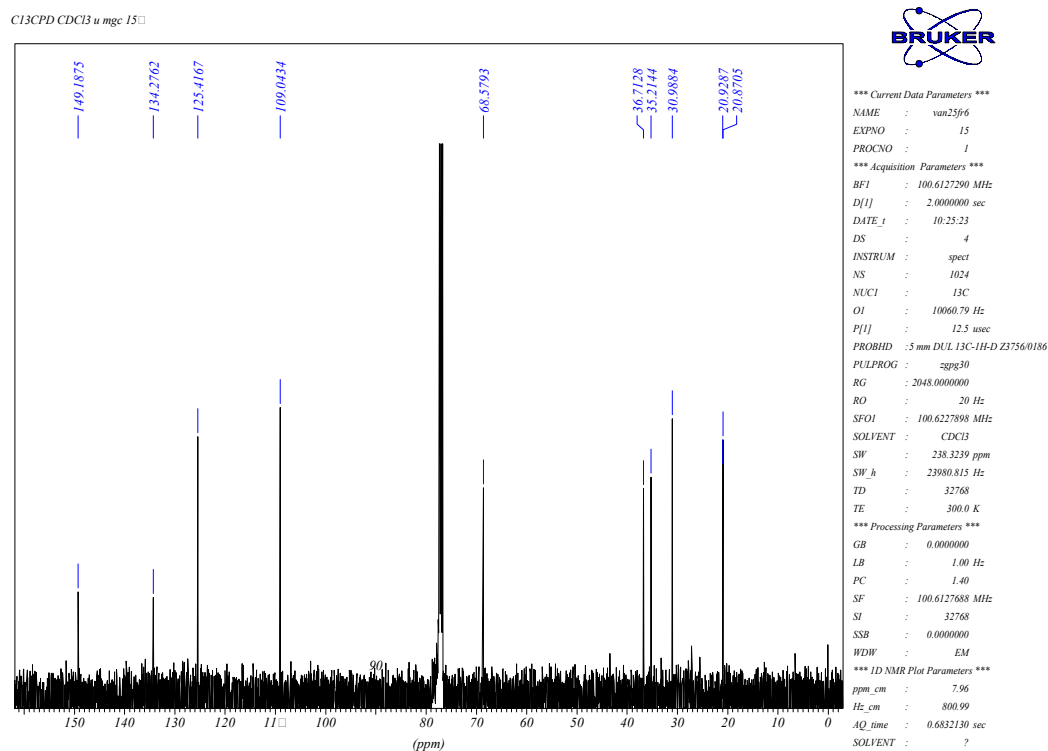


Tabela 81 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **17** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
149,2	C7
134,1	C1
125,4	C6
109,0	C8
68,6	C2
36,7	C3
35,2	C4
31,0	C5
20,9	C9 e C10

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (17)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 15

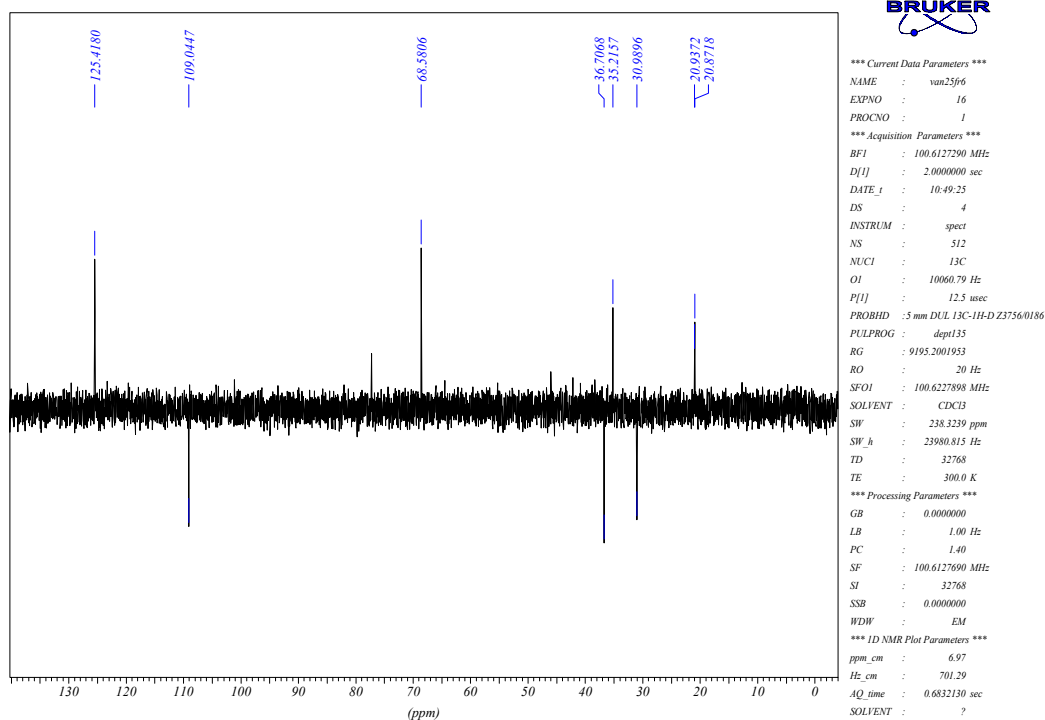
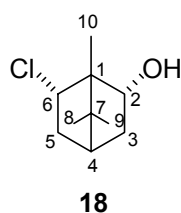
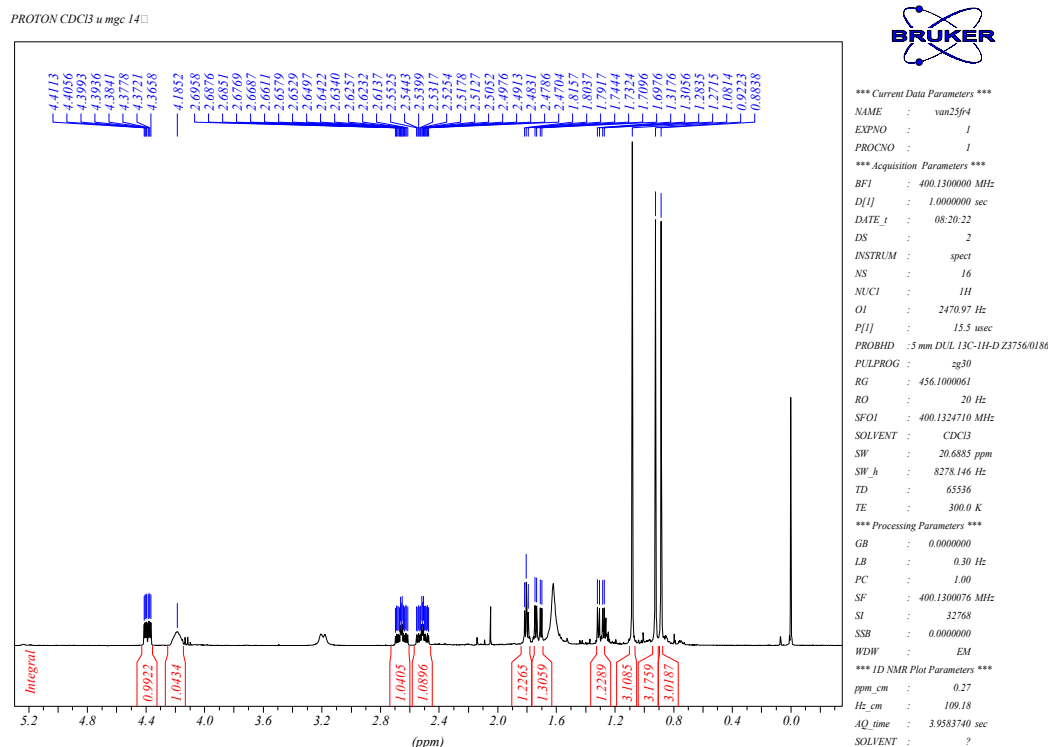


Tabela 82 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **17** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
125,4	C ₆
109,0	C ₈
68,6	C ₂
36,7	C ₃
35,2	C ₄
31,0	C ₅
20,9	C ₉ e C ₁₀

➤ **Composto (18)**

Espectro de RMN ^1H do composto (18)Tabela 83 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **18** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
4,39	H-2	ddd	$J_1=11,0$; $J_2=4,8$ e $J_3=2,3$
4,18	H-6	sl	
2,66	H-3	dddd	$J_1=13,6$; $J_2=11,0$; $J_3=4,8$ e $J_4=3,2$
2,51	H-5	dddd	$J_1=13,6$; $J_2=11,0$; $J_3=4,8$ e $J_4=3,2$
1,80	H-4	t	$J=4,8$
1,72	H-3'	dd	$J_1=13,6$ e $J_2=4,8$
1,30	H-5'	dd	$J_1=13,6$ e $J_2=4,8$
1,08	H-10 (CH_3)	s	
0,92	H-9* (CH_3)	s	
0,88	H-8* (CH_3)	s	

*Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (18)

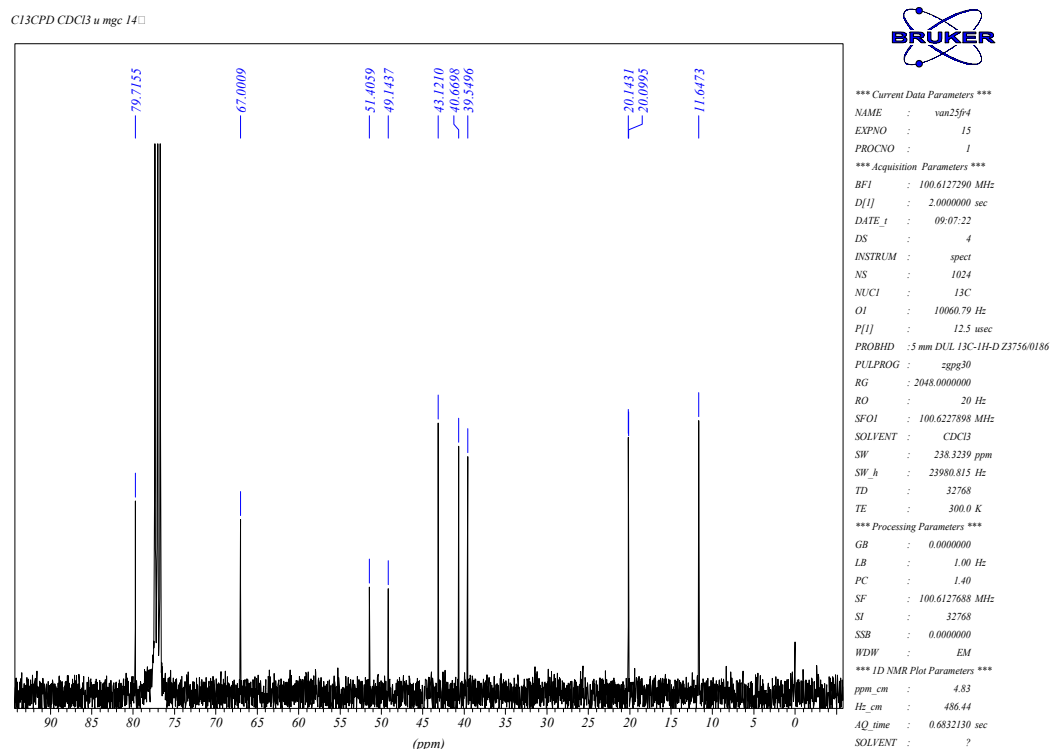
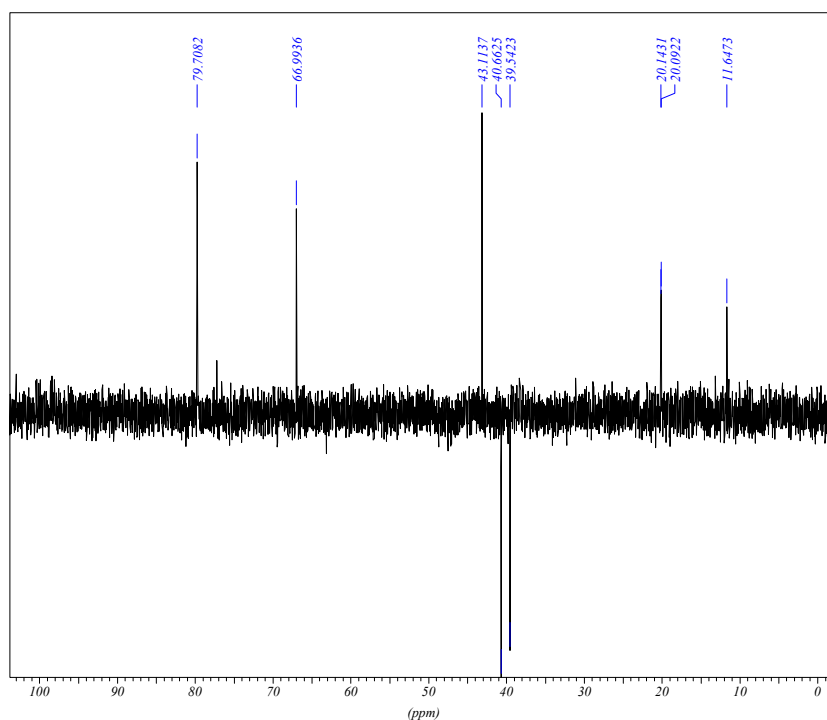


Tabela 84 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **18** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
79,7	C ₂
67,0	C ₆
51,4	C ₁
49,1	C ₇
43,1	C ₄
40,7	C ₃
39,5	C ₅
20,1	C ₈ e C ₉
11,6	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (18)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 14



```

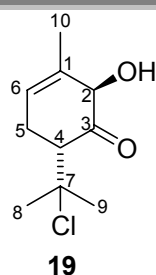
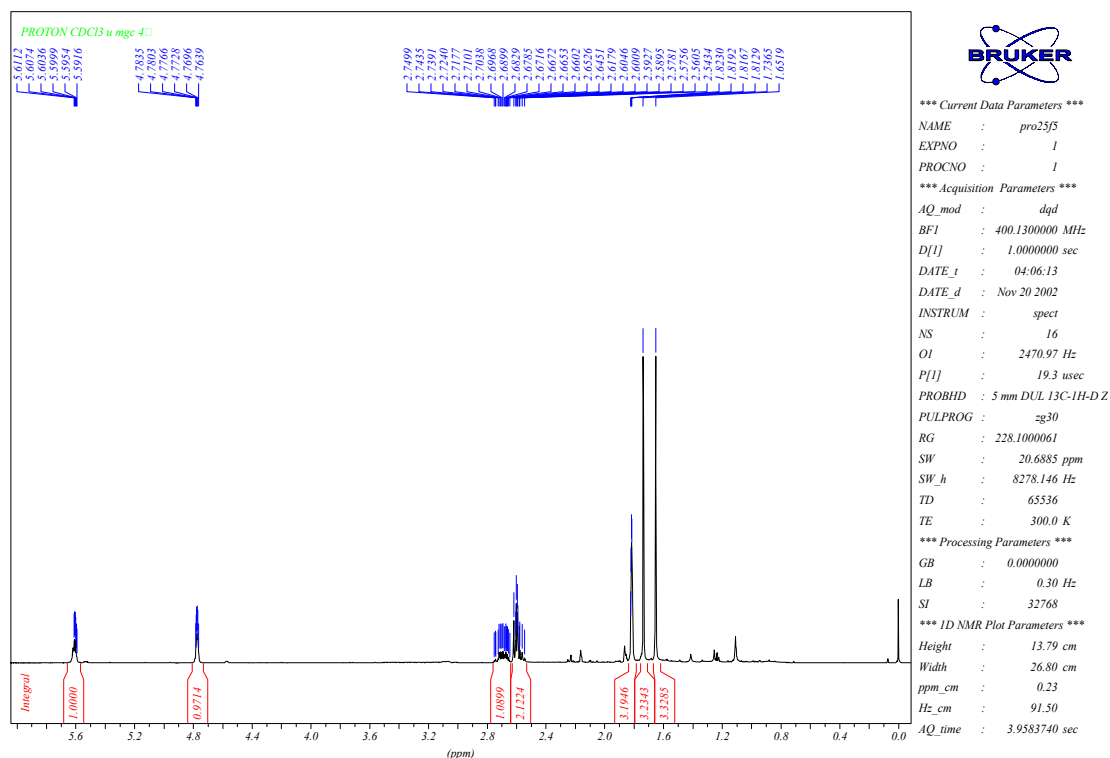
*** Current Data Parameters ***
NAME      : yun25f4
EXPNO     : 16
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       : 100.6127200 MHz
D[1]      : 2.0000000 sec
DATE_1    : 09:31:20
DS        : 4
INSTRUM   : spect
NS        : 512
NUC1      : 13C
O1        : 10060.79 Hz
P[1]      : 12.5 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG   : dept135
RG         : 5160.6000977
RO        : 20 Hz
SF01      : 100.6227898 MHz
SOLVENT   : CDCl3
SW        : 238.3239 ppm
SW_h      : 23980.815 Hz
TD        : 32768
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 1.00 Hz
PC        : 1.40
SF        : 100.6127700 MHz
SI        : 32768
SSB       : 0.0000000
WDW       : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm    : 5.14
Hz_cm     : 517.34
AQ_time   : 0.6832130 sec
SOLVENT   : ?
  
```

Tabela 85 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **18** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
79,7	C ₂
67,0	C ₆
43,1	C ₄
40,7	C ₃
39,6	C ₅
20,1	C ₈ e C ₉
11,6	C ₁₀

➤ Composto (19)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (19)Tabela 86 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **19** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,61	H-6	m	
4,78	H-2	m	
2,69	H-4	m	
2,58	H-5	m	
1,81	H-10 (CH ₃)	m	
1,73*	H-8 (CH ₃)	s	
1,65*	H-9 (CH ₃)	s	

*Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (19)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

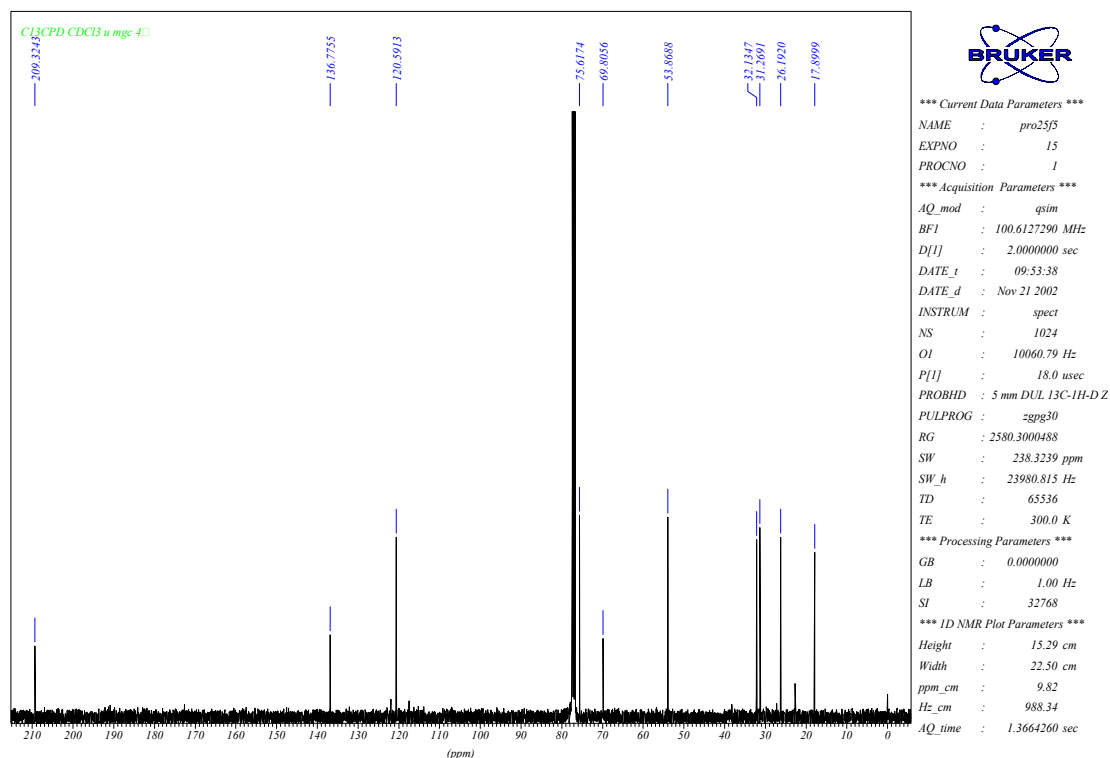


Tabela 87 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **19** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
209,3	C ₃
136,8	C ₁
120,6	C ₆
75,6	C ₂
69,8	C ₇
53,9	C ₄
32,1	C ₈ *
31,3	C ₉ *
26,2	C ₅
17,9	C ₁₀

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (19)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

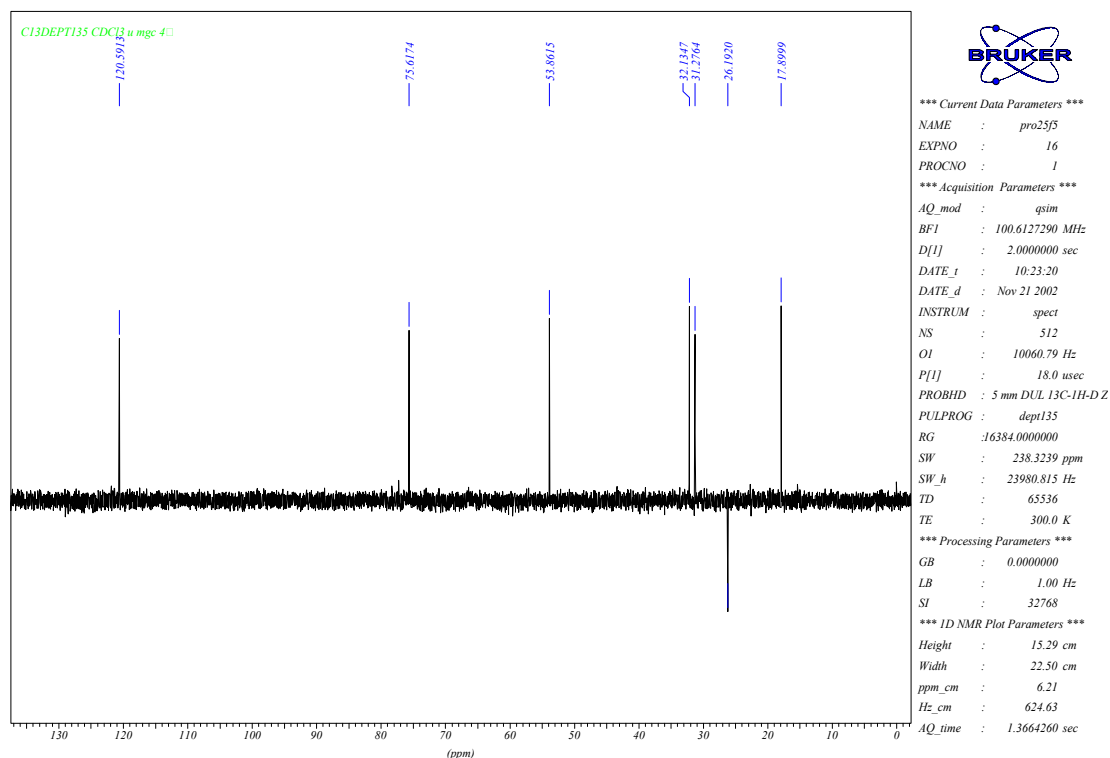
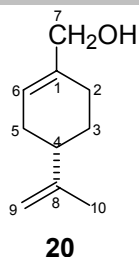
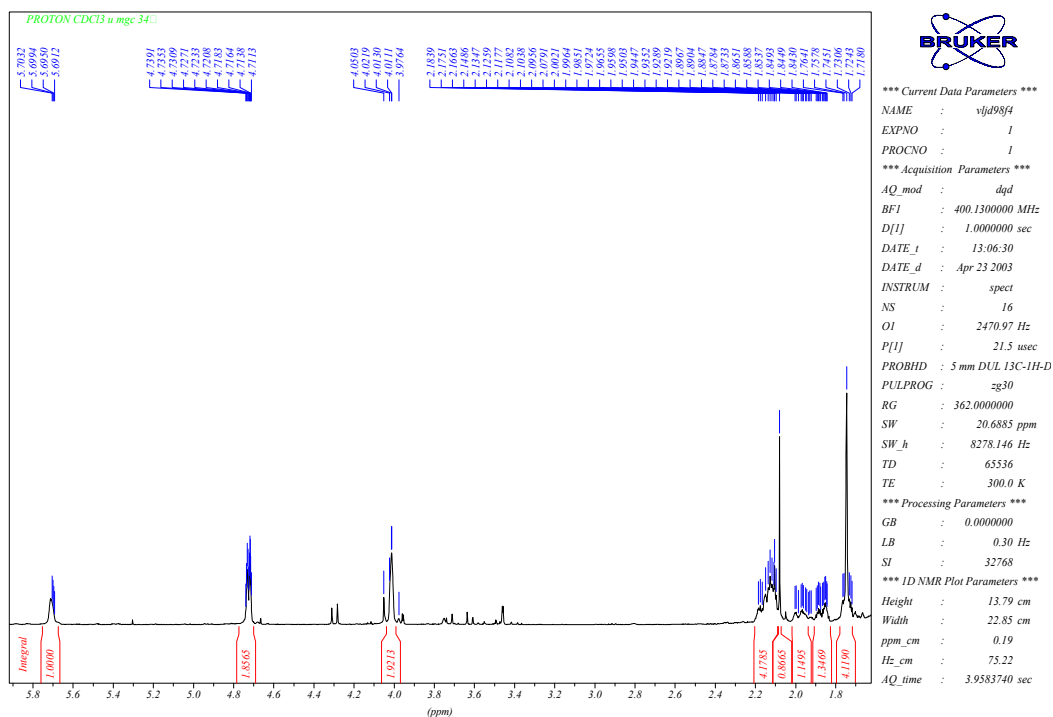


Tabela 88 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **19** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
120,6	C ₆
75,6	C ₂
53,9	C ₄
32,1	C ₈ *
31,3	C ₉ *
26,2	C ₅
17,9	C ₁₀

*Podem estar trocados

➤ Composto (20)

Espectro de RMN ¹H do composto (20)Tabela 89 – Dados espectrais RMN ¹H do composto **20** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,70	H-6	m	
4,73	H-9 e H-9'	m	
4,01	H-7 e H-7'	m	
2,15	H-5*, H-5'*, H-3*, H-4*	m	
2,10	OH	s	
1,97	H-3'*	m	
1,87	H-2'*	m	
1,73	H-2'*, H-10 (CH ₃)	m	

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C {¹H} do composto (20)

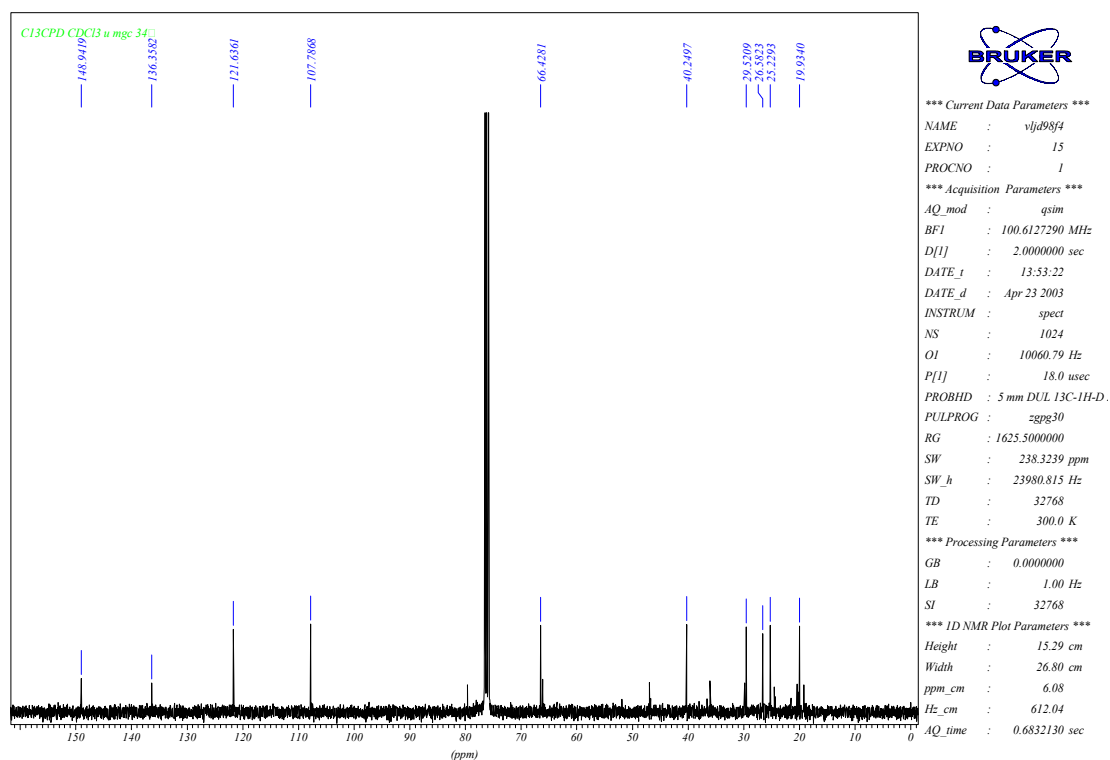


Tabela 90 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **20** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
148,9	C ₈
136,4	C ₁
121,6	C ₆
107,8	C ₉
66,4	C ₇
40,2	C ₄
29,5	C ₅
26,6	C ₂
25,2	C ₃
19,9	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (20)

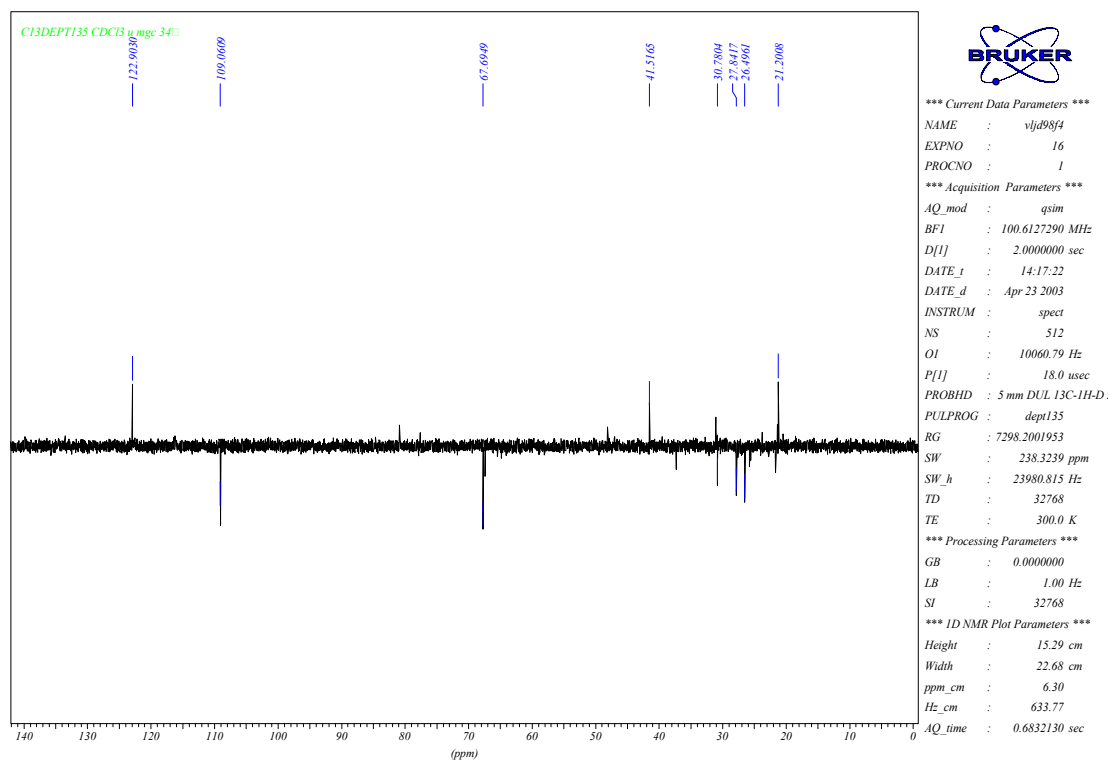
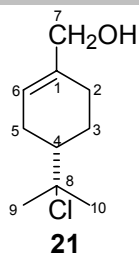
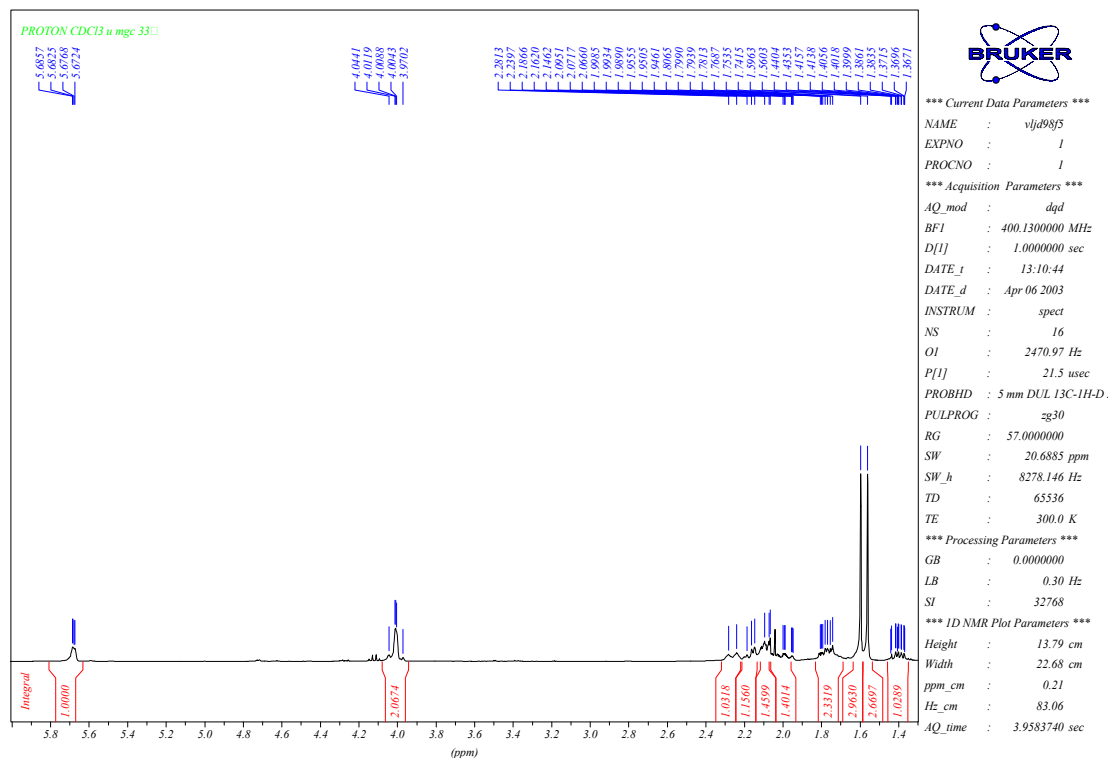


Tabela 91 – Dados espectrais RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **20** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
121,6	C ₆
107,8	C ₉
66,4	C ₇
40,2	C ₄
29,5	C ₅
26,6	C ₂
25,2	C ₃
19,9	C ₁₀

➤ **Composto (21)**

Espectro de RMN ¹H do composto (21)Tabela 92 – Dados espectrais RMN ¹H do composto **21** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,68	H-6	m	
4,01	H-7	d	$J=14,6$
3,99	H-7'	d	$J=14,6$
2,26	H-4	m	
2,17	H-2 *	m	
2,10	H-5 *	m	
1,98	H-2' *	m	
1,77	H-3 *	dddd	$J_1=12,0; J_2=11,0; J_3=4,0; J_4=2,0$
1,75	H-5'*	m	
1,60	H-9 (CH ₃)**	s	
1,56	H-10 (CH ₃)**	m	
1,39	H-3' *	ddd	$J_1=12,0; J_2=6,0; J_3=1,0$

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (21)

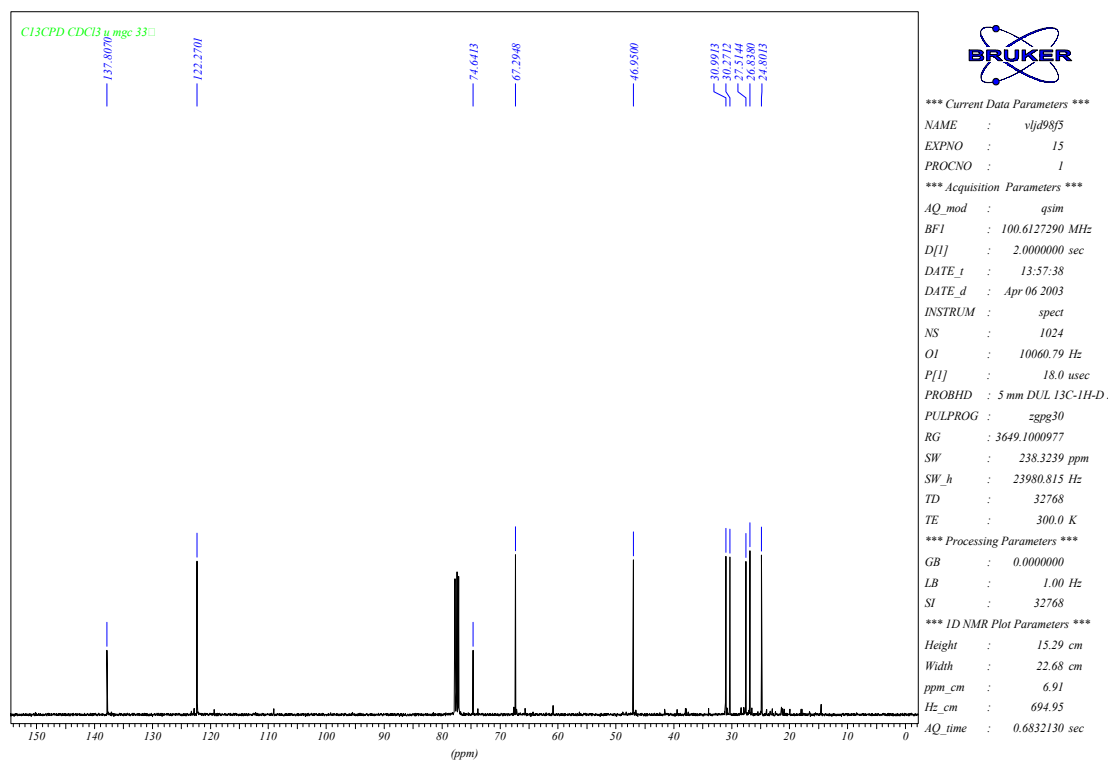


Tabela 93 – Dados espectrais RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto **21** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
137,8	C ₁
122,3	C ₆
74,6	C ₈
67,3	C ₇
46,9	C ₄
31,0	C ₉ *
30,3	C ₁₀ *
27,5	C ₅
26,8	C ₂
24,8	C ₃

* Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (21)

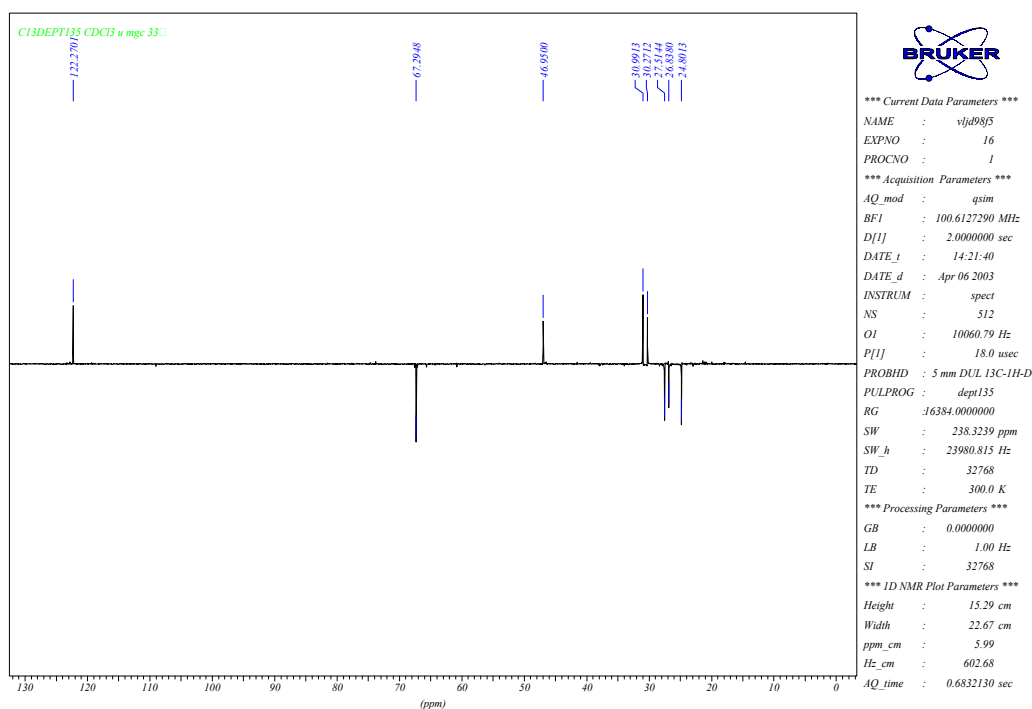


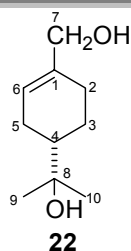
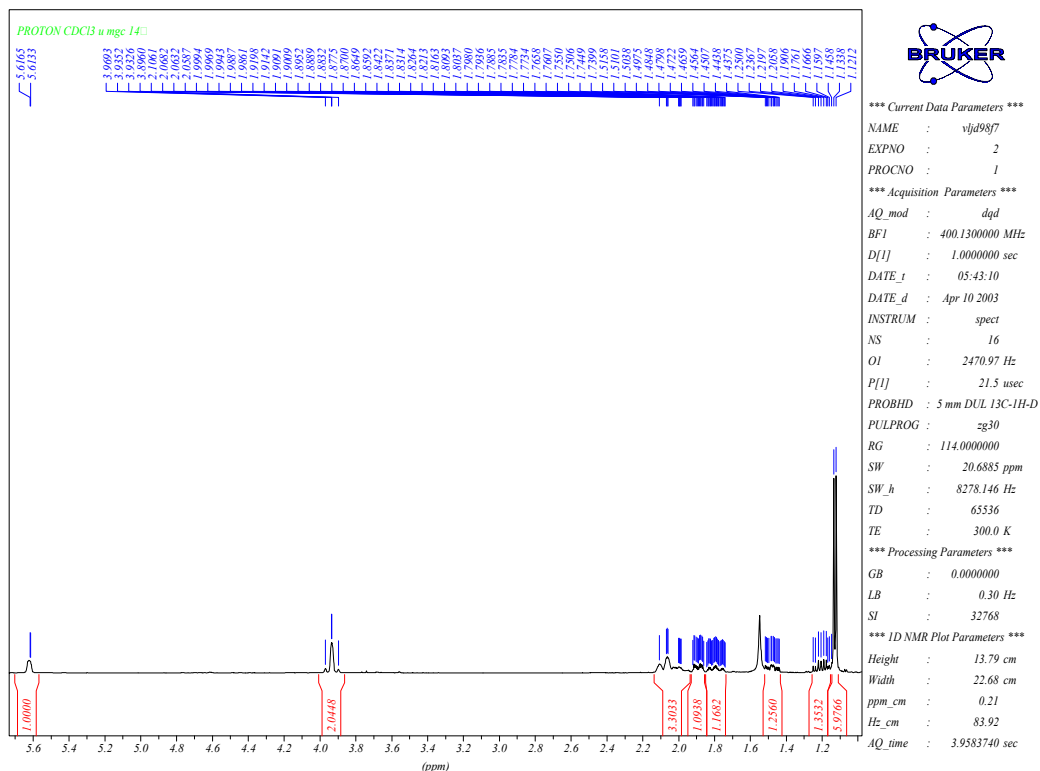
Tabela 94 – Dados espectrais RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **21** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
122,3	C ₆
67,3	C ₇
46,9	C ₄
31,0	C ₉ *
30,3	C ₁₀ *
27,5	C ₅
26,8	C ₂
24,8	C ₃

* Podem estar trocados

➤ Composto (22)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (22)Tabela 95 – Dados espectrais RMN ^1H do composto **22** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,62	H-6	m	
3,95	H-7	d	$J=14,0$
3,91	H-7'	d	$J=14,0$
2,05	H-2*, H-5* e H-5**	m	
1,89	H-4*	dddt	$J_1=11,0; J_2=5,0; J_3=2,5$ e $J_4=2,0$
1,79	H-3 *	m	
1,48	H-2' *	dddd	$J_1=13,0; J_2=12,0; J_3=5,0$ e $J_4=2,0$
1,20	H-3' *	tdd	$J_1=12,0; J_2=11,0$ e $J_3=5,0$
1,14	H-9 (CH_3)**	s	
1,12	H-10 (CH_3)**	s	

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (22)

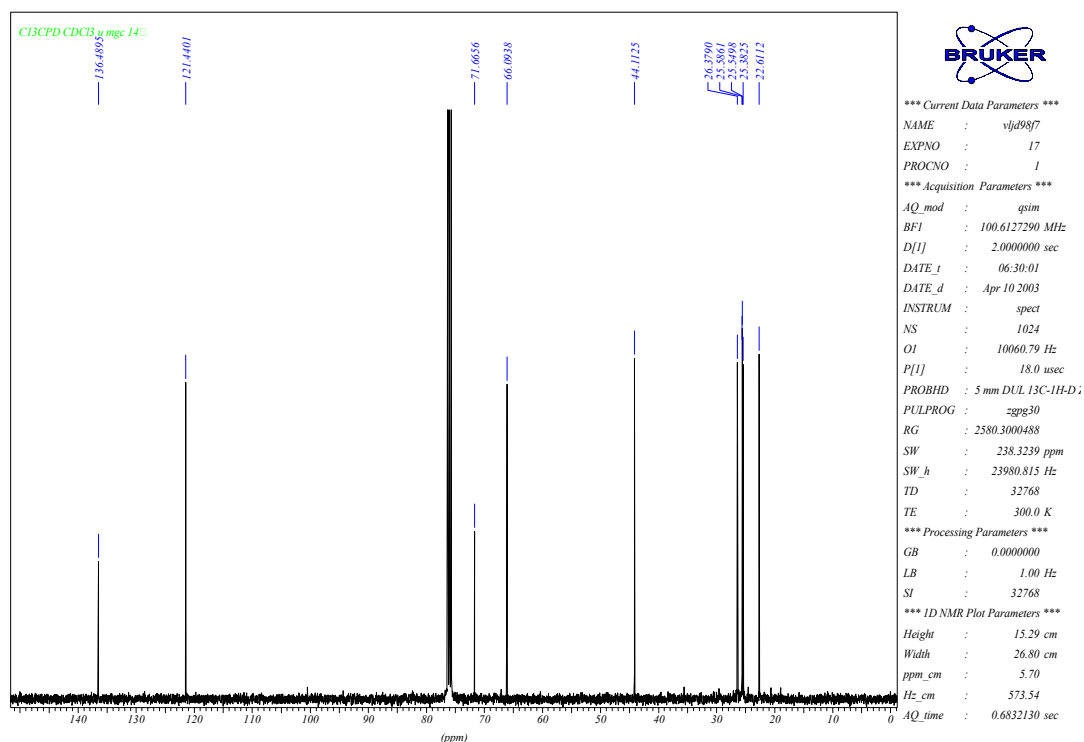


Tabela 96 – Dados espectrais RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **22** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
136,5	C ₁
121,4	C ₆
71,7	C ₈
66,1	C ₇
44,1	C ₄
26,4	C ₉ *
25,6	C ₅ **
25,5	C ₂ **
25,4	C ₁₀ *
22,6	C ₃

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (22)

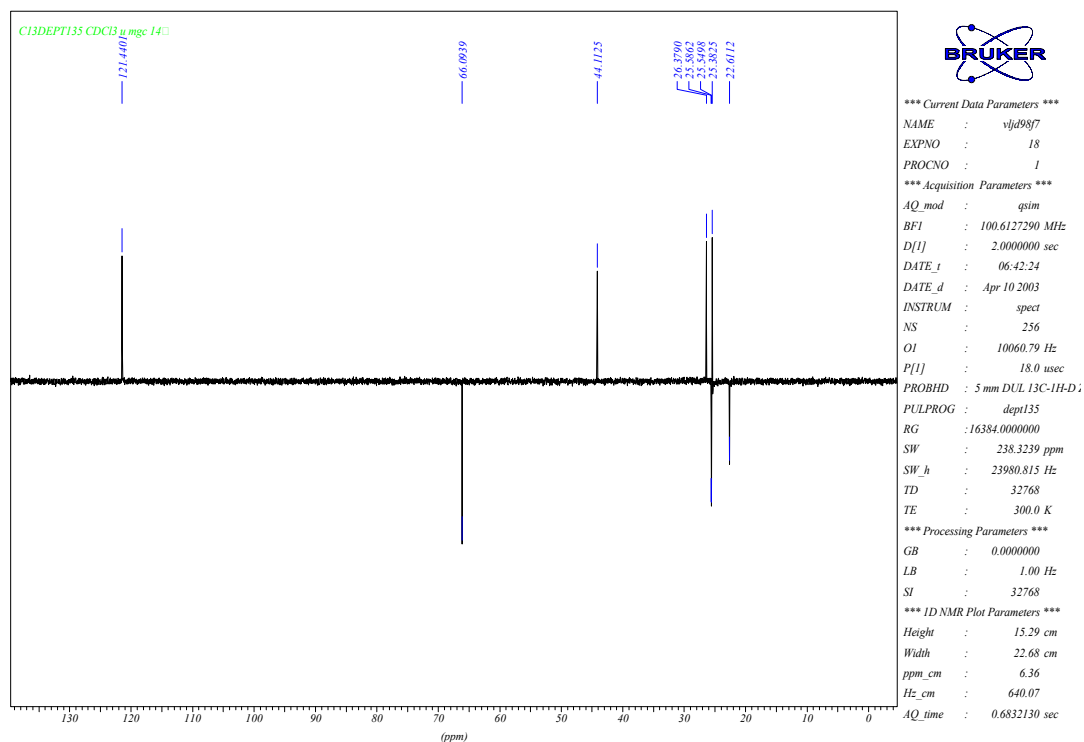


Tabela 97 – Dados espectrais RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **22** (CDCl_3)

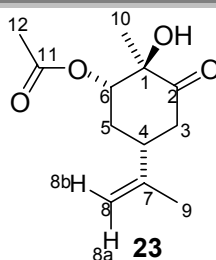
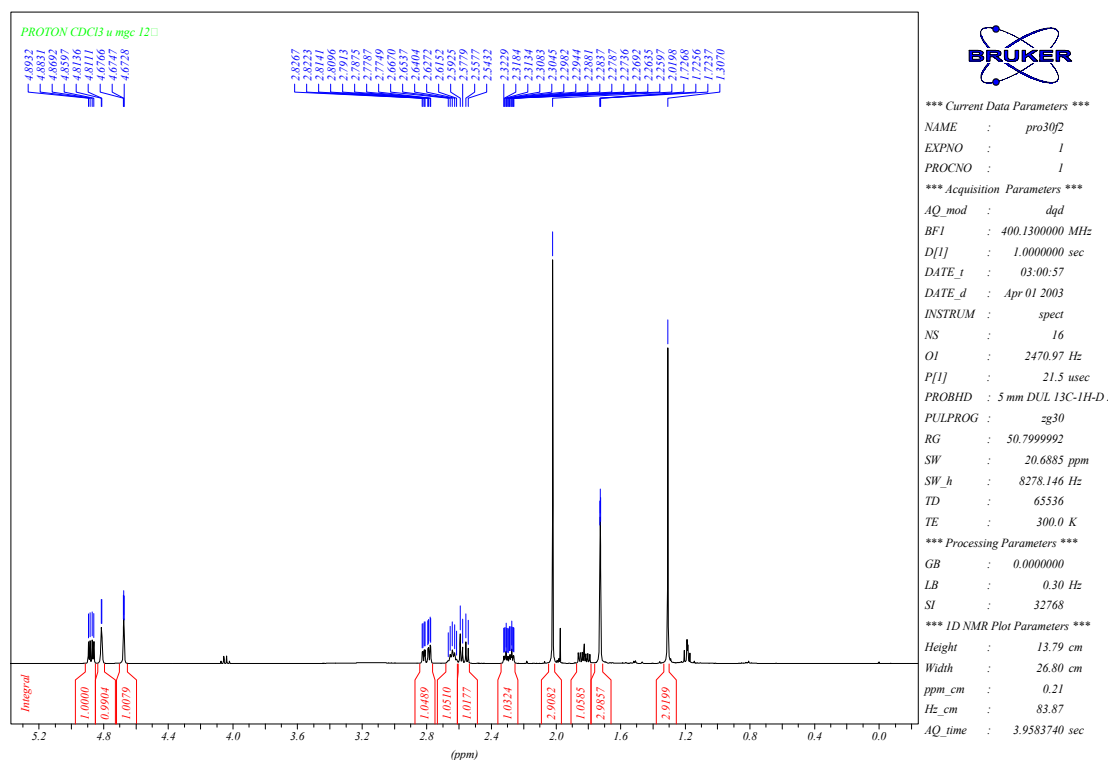
δ (ppm)	Atribuição
121,4	C ₆
66,1	C ₇
44,1	C ₄
26,4	C ₉ *
25,6	C ₅ **
25,5	C ₂ **
25,4	C ₁₀ *
22,6	C ₃

* Podem estar trocados

** Podem estar trocados

➤ Composto (23)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (23)Tabela 98 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **23** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
4,88	H-6	dd	$J_1=9,5$ e $J_2=3,8$
4,81	H-8a	m	
4,67	H-8b	m	
2,80	H-3 β	ddd	$J_1=13,9$; $J_2=5,0$ e $J_3=1,7$
2,64	H-4	quint	$J=5,0$
2,57	H-3 α	dd	$J_1=13,9$ e $J_2=5,0$
2,30	H-5 β	dddd	$J_1=13,8$; $J_2=5,0$; $J_3=3,8$ e $J_4=1,7$
2,02	H-12 (CH_3)	s	
1,83	H-5 α	ddd	$J_1=13,8$; $J_2=9,5$ e $J_3=5,0$
1,72	H-9 (CH_3)	m	
1,30	H-10 (CH_3)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (23)

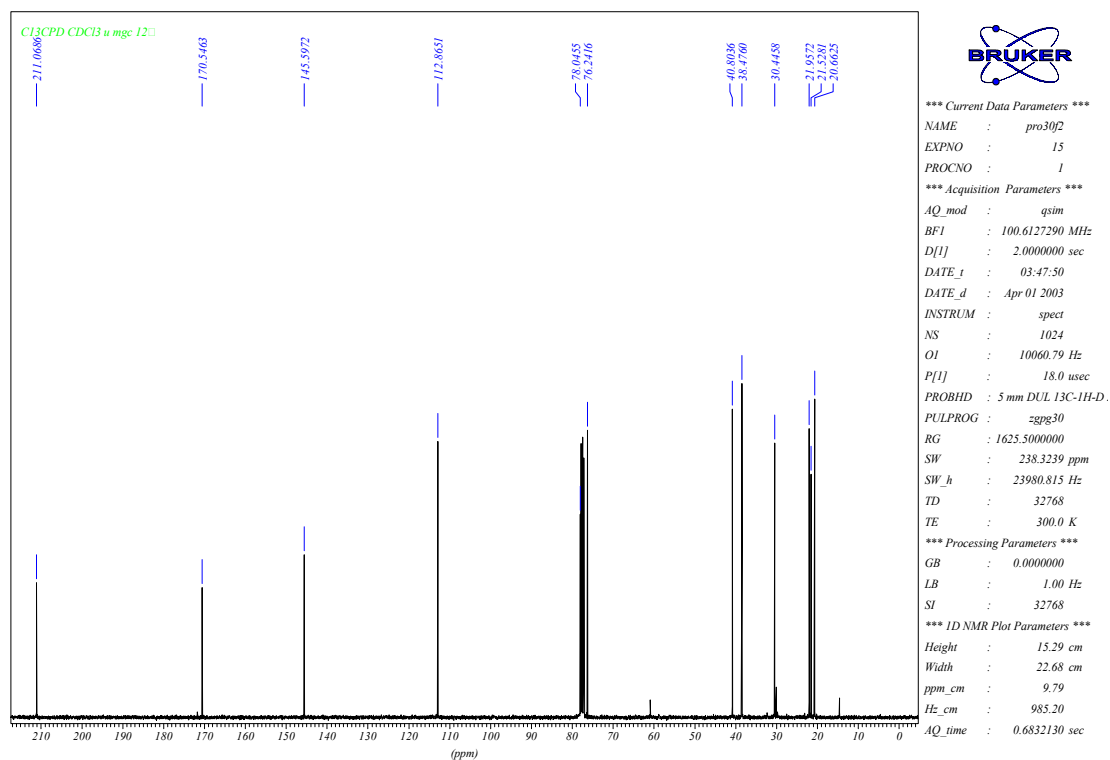


Tabela 99 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **23** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
211,1	C ₂
170,5	C ₁₁
145,6	C ₇
112,9	C ₈
78,0	C ₁
76,2	C ₆
40,8	C ₃
38,5	C ₄
30,4	C ₅
21,9	C ₁₀
21,5	C ₁₂
20,7	C ₉

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (23)

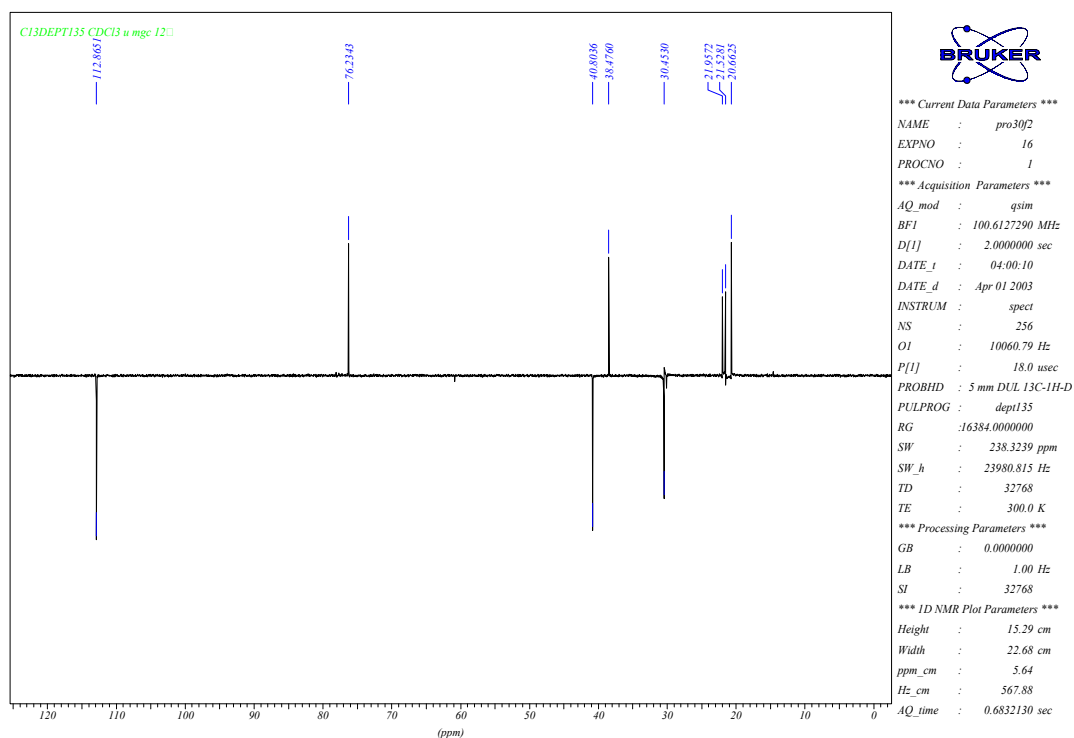


Tabela 100 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **23** (CDCl_3).

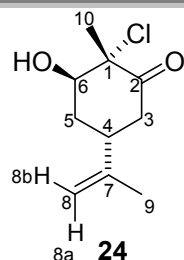
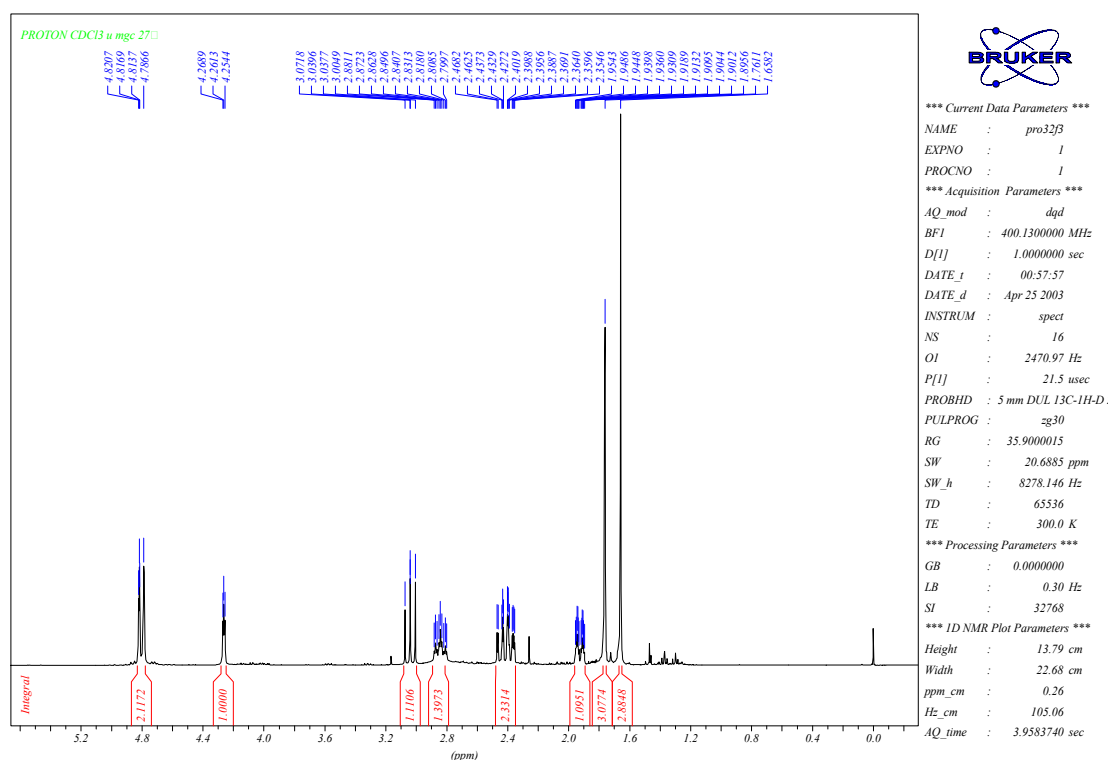
δ (ppm)	Atribuição
112,9	C ₈
76,2	C ₆
40,8	C ₃
38,5	C ₄
30,4	C ₅
21,9	C ₁₀
21,5	C ₁₂
20,7	C ₉

Tabela 101 - Dados espectrais de NOEDIFF do composto **23** (CDCl_3)

δ (ppm) Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
4,88	H-6	H-5 β e H-10 (CH ₃) pequeno
2,80	H-3 β	H-3 α e H-8b
2,64	H-4	H-8b, H-3 β , H-5 β , H-5 α e H-9 (CH ₃)
2,57	H-3 α	H-3 β e H-10 (CH ₃)
2,30	H-5 β	H-5 α , H-4 e H-6
1,83	H-5 α	H-5 β , H-4 e H-10 (CH ₃)
1,72	H-9 (CH ₃)	H-4 e H-8a
1,30	H-10 (CH ₃)	H-3 α , H-5 α e H-6 pequeno

➤ **Composto (24)**

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

Espectro de RMN ^1H do composto (24)Tabela 102 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **24** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
4,81	H-8a	m	
4,78	H-8b	m	
4,26	H-6	dd	$J_1=3,7$ e $J_2=2,6$
3,04	H-3 α	dd	$J_1=13,8$ e $J_2=12,6$
2,84	H-4	tt	$J_1=12,6$ e $J_2=3,7$
2,43	H-5 α	ddd	$J_1=14,1$; $J_2=12,6$ e $J_3=2,6$
2,38	H-3 β	ddd	$J_1=13,8$; $J_2=3,7$ e $J_3=2,2$
1,93	H-5 β	dtd	$J_1=14,1$; $J_2=3,7$ e $J_3=2,2$
1,76	H-9 (CH_3)	m	
1,65	H-10 (CH_3)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (24)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

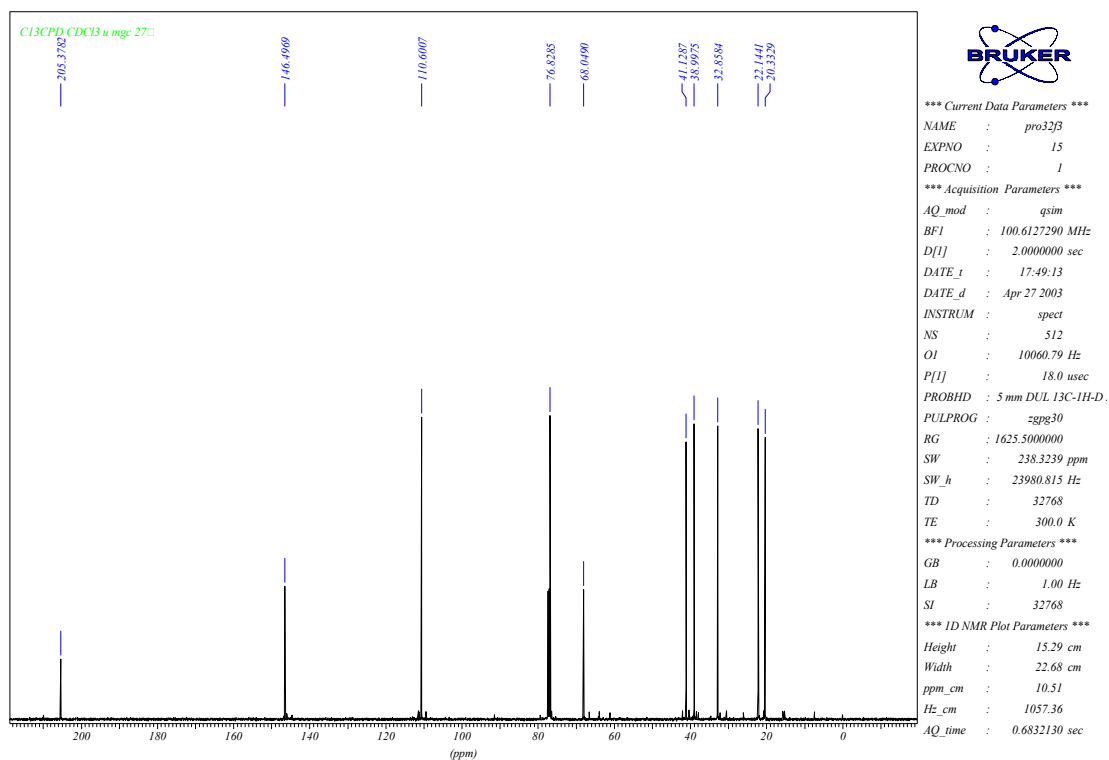


Tabela 103 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **24** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
205,4	C ₂
146,5	C ₇
110,6	C ₈
76,8	C ₆
68,0	C ₁
41,1	C ₃
39,0	C ₄
32,8	C ₅
22,1	C ₁₀
20,3	C ₉

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (24)

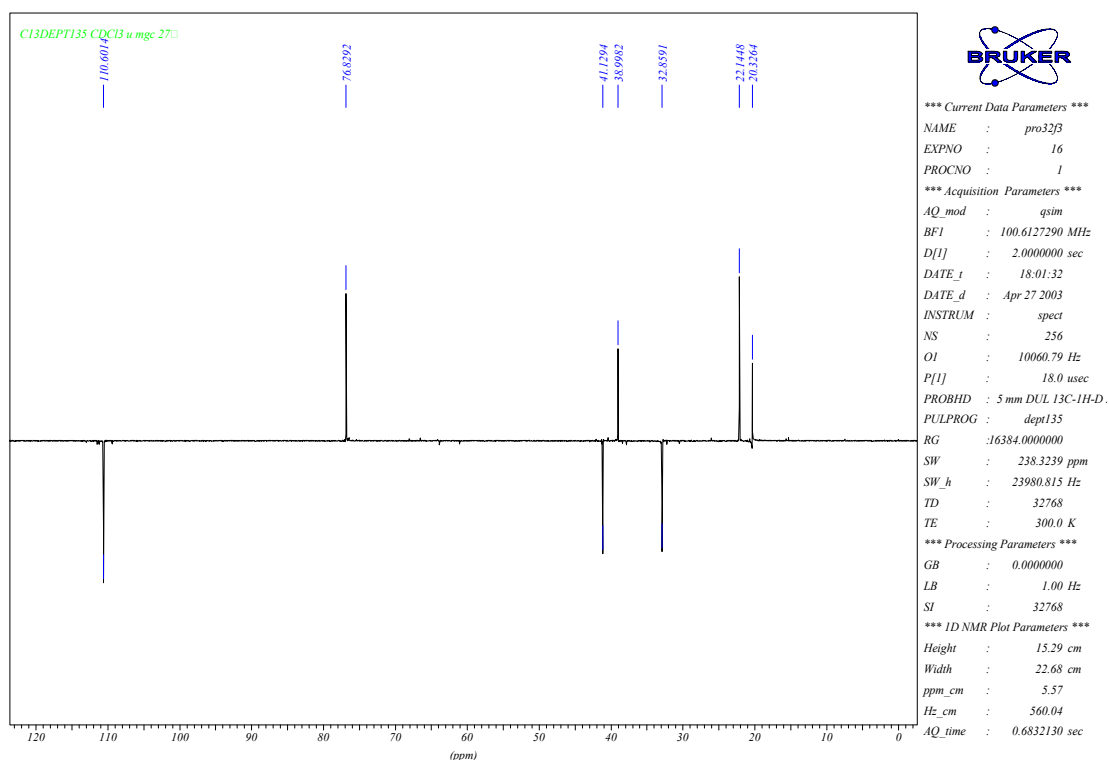


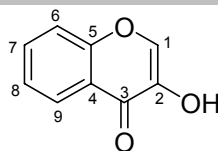
Tabela 104 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **24** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
110,6	C ₈
76,8	C ₆
41,1	C ₃
39,0	C ₄
32,8	C ₅
22,1	C ₁₀
20,3	C ₉

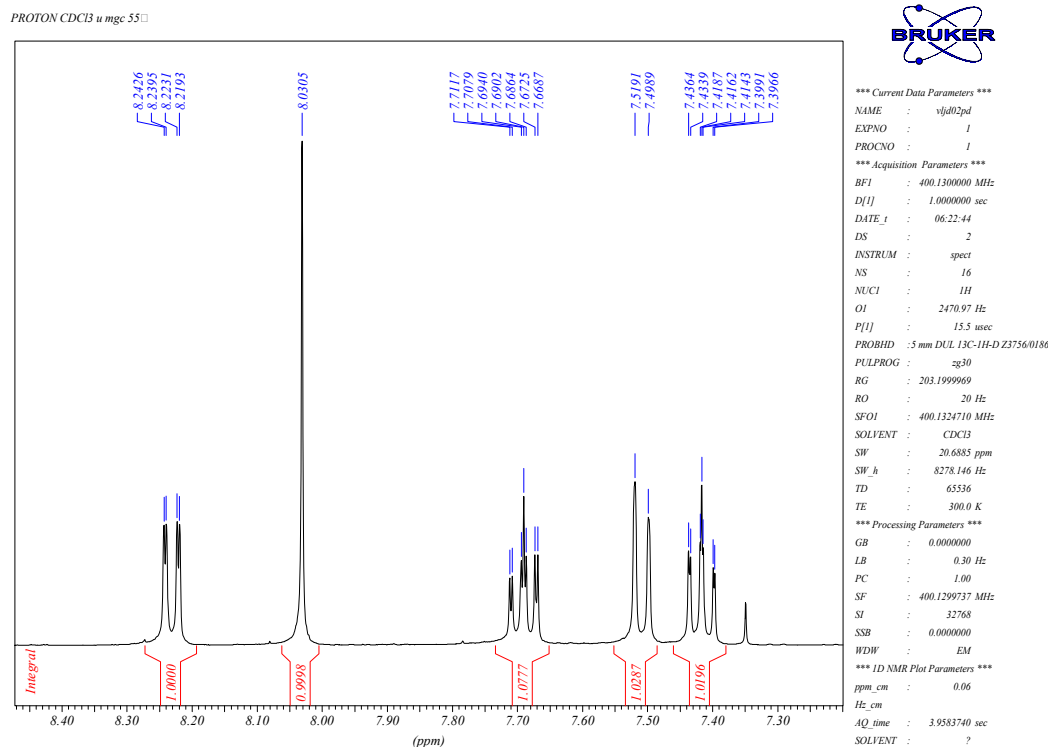
Tabela 105 - Dados espectrais de NOEDIFF do composto **24** (CDCl_3)

δ (ppm) Irradiado	Atribuição	Efeito NOE observado
4,26	H-6	H-5 α >H-5 β , H- 3 α e H-10 (CH ₃) pequeno
3,04	H-3 α	H-3 β , H-4, H-8b e H-9 (CH ₃)
2,84	H-4	H-8b, H-3 α , H-3 β , H-5 β , H-5 α e H-9 (CH ₃)
1,93	H-5 β	H-5 α , H-4, H-9 (CH ₃) e H-6
1,76	H-9 (CH ₃)	H-8a>H-8b, H-3 α , H-4 e H-5 α
1,65	H-10 (CH ₃)	H-3 β , H-5 β e H-4 pequeno

➤ **Composto (25)**



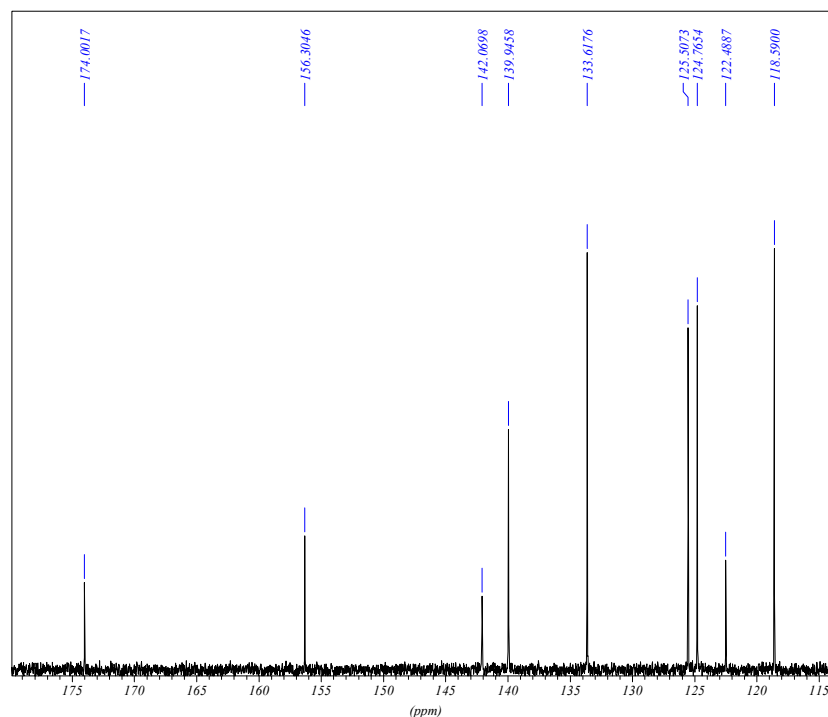
25

Espectro de RMN ^1H do composto (25)Tabela 106 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 25 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,23	H-9	dd	$J_1=8,0$ e $J_2=1,5$
8,03	H-1	s	
7,69	H-7	ddd	$J_1=8,6$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,5$
7,50	H-6	d	$J=8,6$
7,41	H-8	ddd	$J_1=8,0$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,5$

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (25)

C13CPD CDCl3 u mge 55



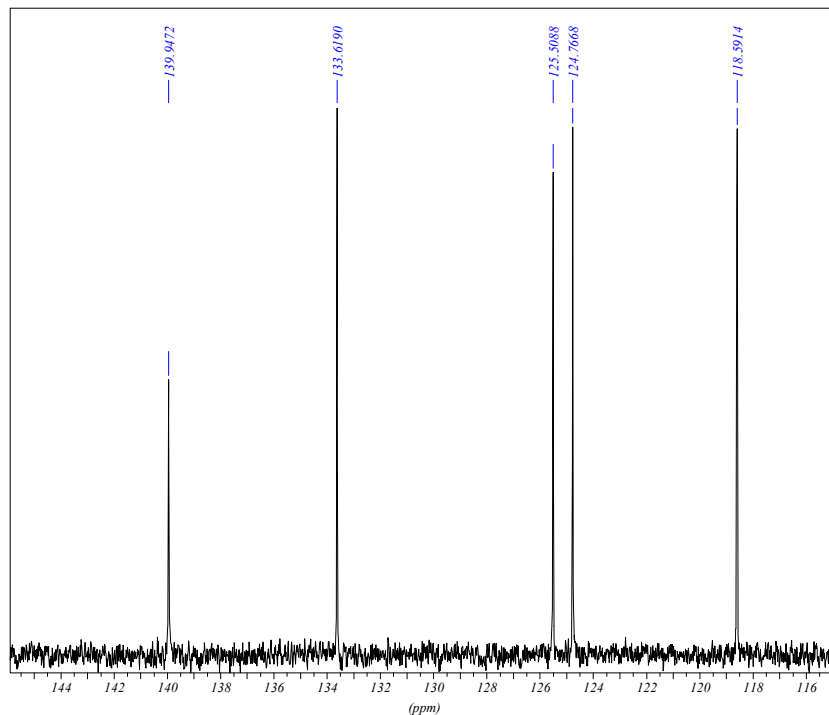
*** Current Data Parameters ***
 NAME : vj002pd
 EXPNO : 15
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_1 : 07:32:30
 DS : 4
 INSTRUM : spect
 NS : 1536
 NUC1 : 13C
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 12.5 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D 23756/0186
 PULPROG : zgpg30
 RG : 1290.1999512
 RO : 20 Hz
 SFO1 : 100.6227898 MHz
 SOLVENT : CDCl3
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 PC : 1.40
 SF : 100.6127473 MHz
 SI : 32768
 SSB : 0.0000000
 WDW : EM
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 ppm_cm : 3.21
 Hz_cm : 323.39
 AQ_time : 0.6832130 sec
 SOLVENT : ?

Tabela 107 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **25** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
174,0	C ₃
156,3	C ₅
142,1	C ₂
139,9	C ₁
133,6	C ₇
125,5	C ₈
124,8	C ₉
122,5	C ₄
118,6	C ₆

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (25)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 55



```

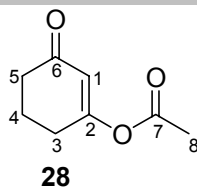
*** Current Data Parameters ***
NAME       : vj002pd
EXPNO     : 16
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       : 100.6127290 MHz
DQ1       : 2.0000000 sec
DATE_1    : 07-26-30
DS        : 4
INSTRUM   : spect
NS        : 512
NUC1      : 13C
OI        : 10060.79 Hz
P1        : 12.5 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG   : dept135
RG        : 5160.6000977
RO        : 20 Hz
SFO1      : 100.6227898 MHz
SOLVENT   : CDCl3
SH        : 238.3239 ppm
SH_h      : 23980.815 Hz
TD        : 32768
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 1.00 Hz
PC        : 1.40
SF        : 100.6127471 MHz
SI        : 32768
SSB      : 0.0000000
WDW      : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm   : 1.50
Hz_cm    : 151.25
AQ_time  : 0.6832130 sec
SOLVENT  : ?

```

Tabela 108 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **25** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
139,9	C ₁
133,6	C ₇
125,5	C ₈
124,8	C ₉
118,6	C ₆

➤ Composto (28)



Espectro de RMN ^1H do composto (28)

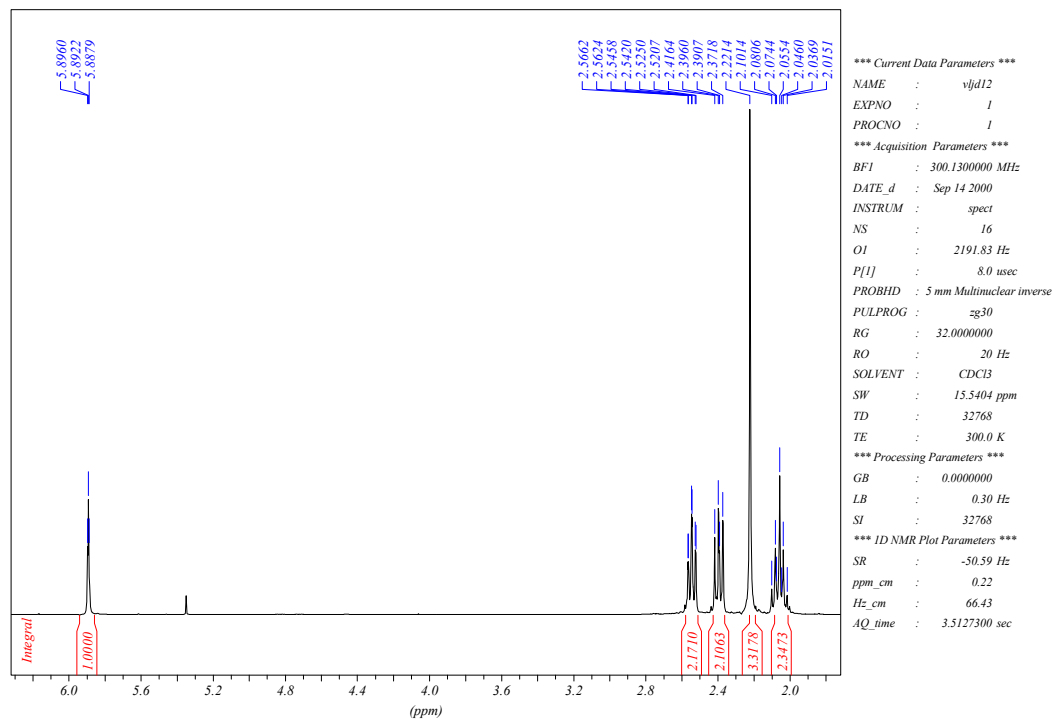


Tabela 109 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **28** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,89	H-1	t	$J=1,1$
2,54	H-3	td	$J_1=6,2$ e $J_2=1,1$
2,39	H-5	t	$J=6,2$
2,22	H-8 (CH_3)	s	
2,06	H-4	quint	$J=6,2$

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (28)

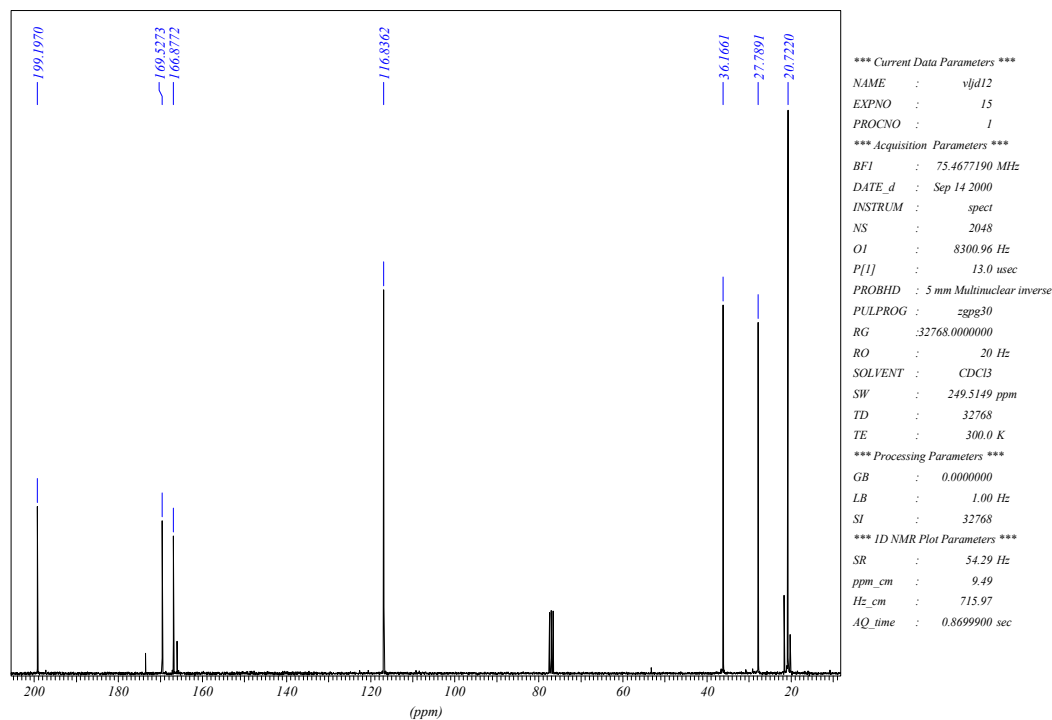


Tabela 110 –Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **28** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,2	C ₆
169,5	C ₂
166,9	C ₇
116,8	C ₁
36,2	C ₅
27,8	C ₃
20,7	C ₄ e C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (28)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

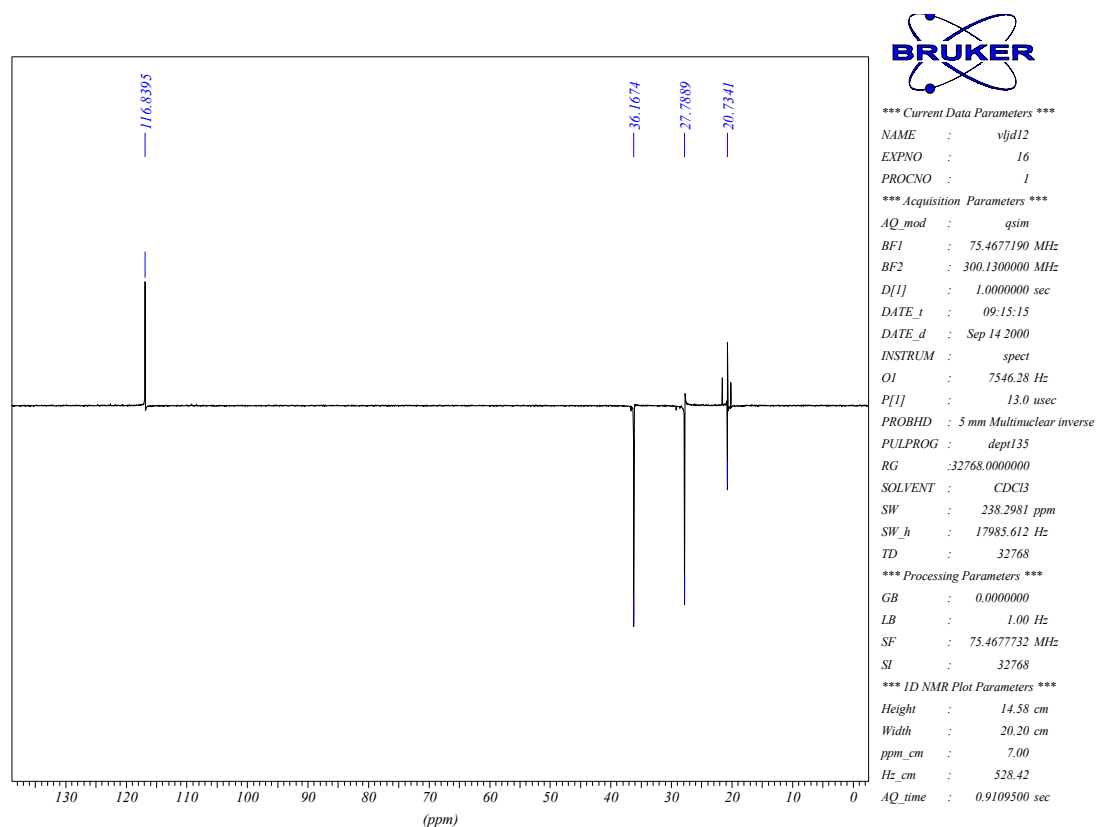
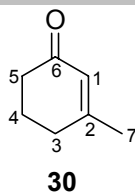
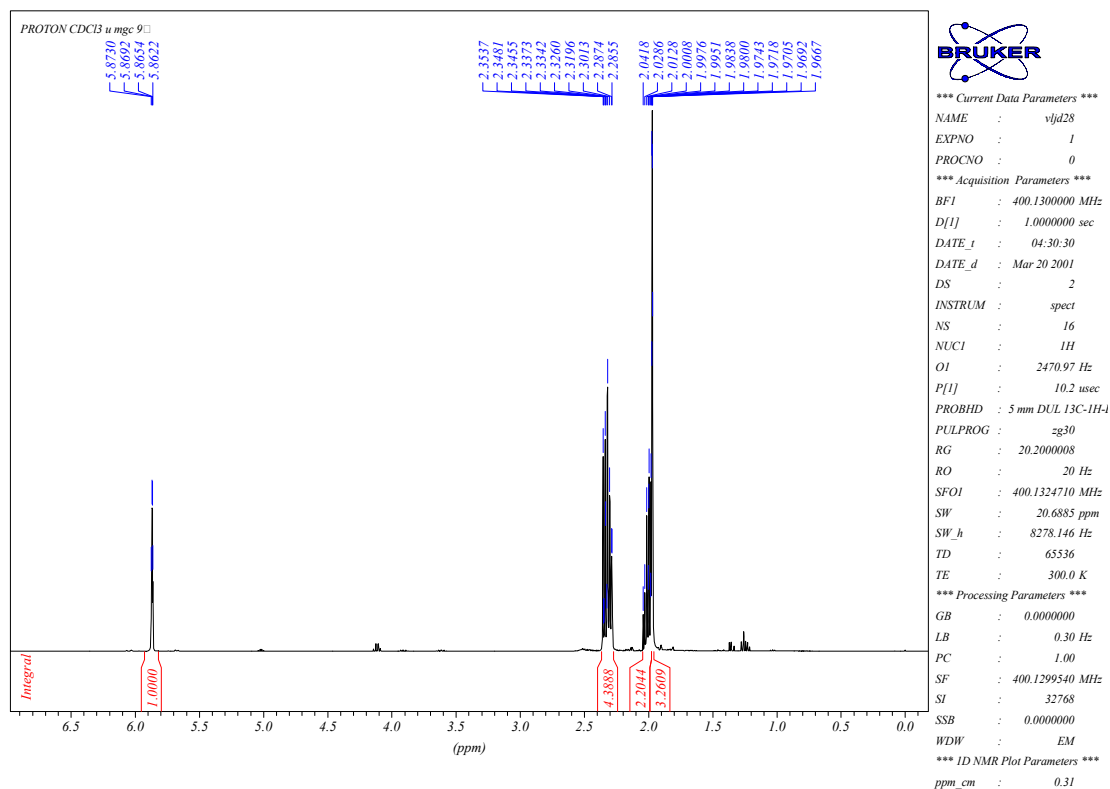


Tabela 111 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **28** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
116,8	C ₁
36,2	C ₃
27,8	C ₅
20,7	C ₄ e C ₈

➤ Composto (30)

Espectro de RMN ¹H do composto (30)**Tabela 112** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **30** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,86	H-1	s	
2,32	H-3 e H-5	m	
2,01	H-4	m	
1,97	H-7 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (30)

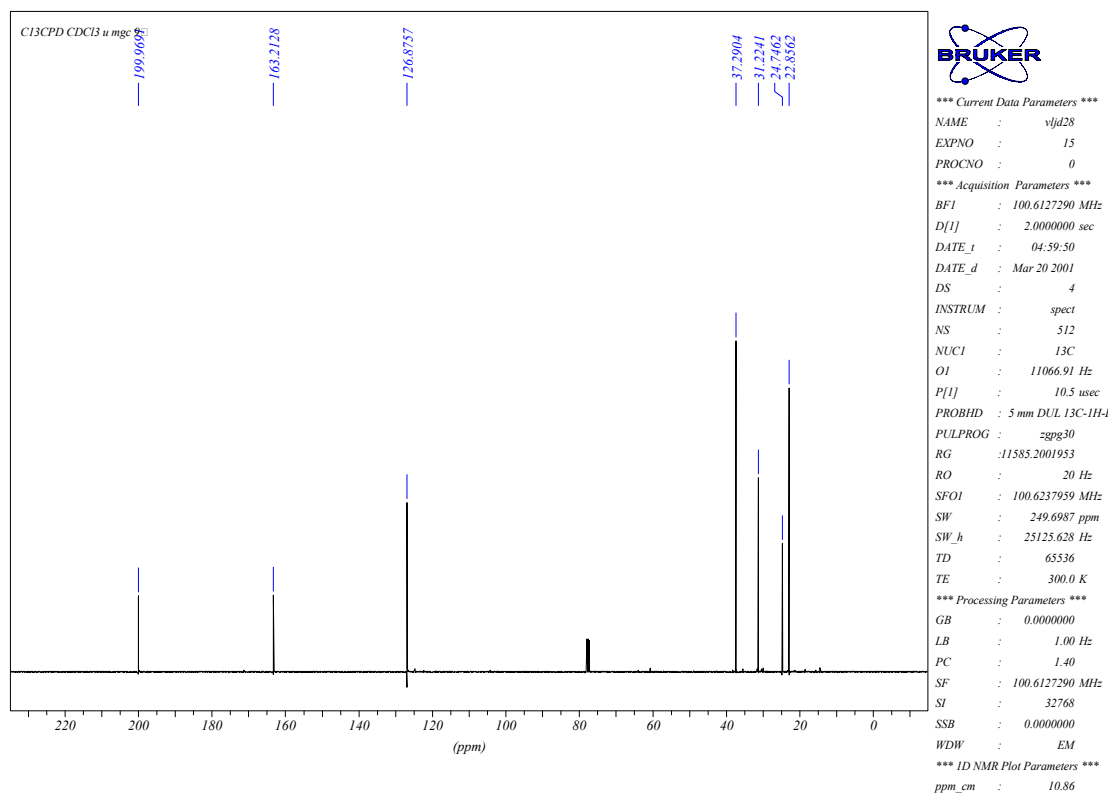


Tabela 113 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **30** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
200,0	C ₆
163,2	C ₂
126,9	C ₁
37,3	C ₅
31,2	C ₃
24,7	C ₇
22,8	C ₄

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (30)

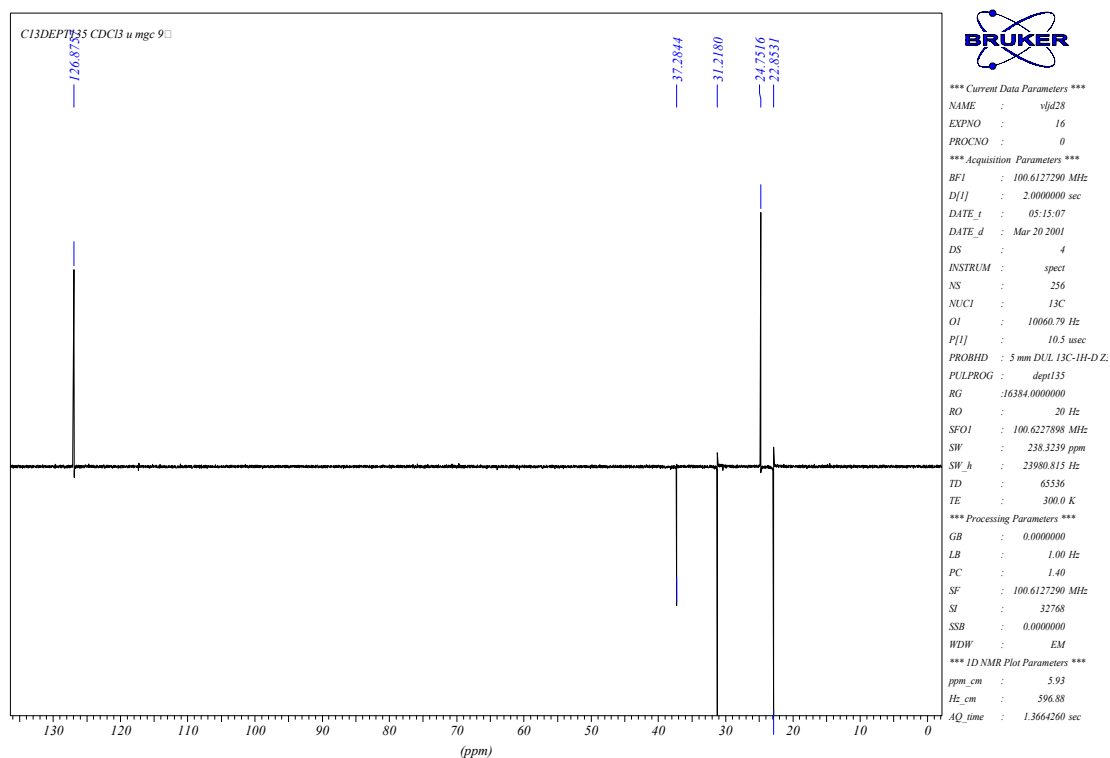
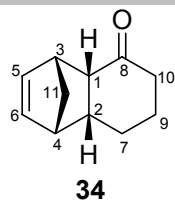
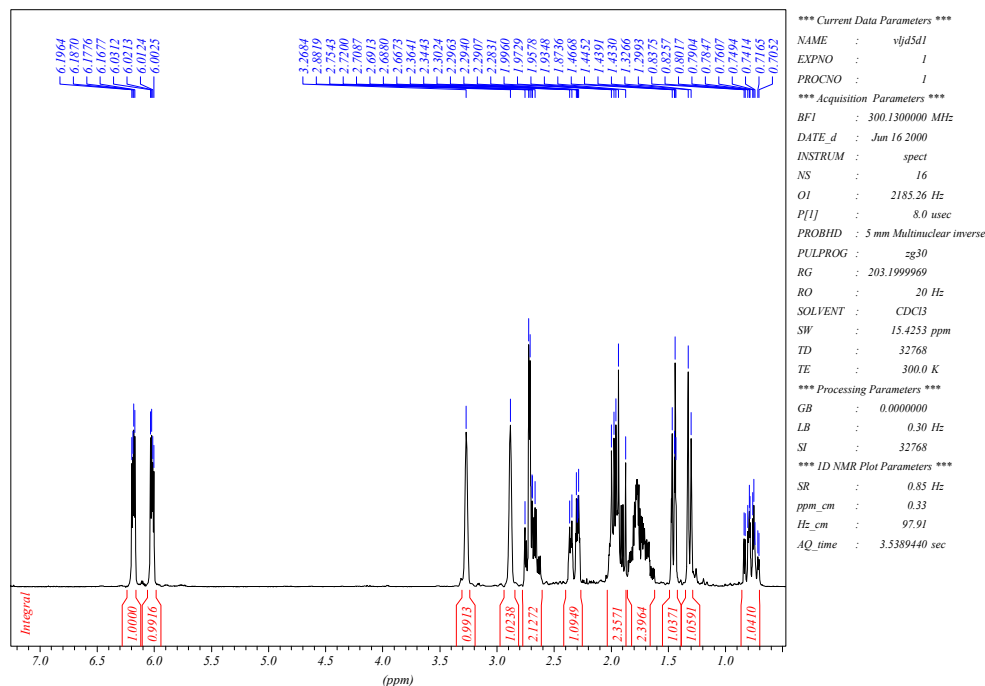


Tabela 114 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **30** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
126,9	C ₁
37,3	C ₅
31,2	C ₃
24,7	C ₇
22,8	C ₄

➤ **Composto (34)**

Espectro de RMN ¹H do composto (34)Tabela 115 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **34** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,19	H-5	dd	$J_1=5,7$ e $J_2=2,9$
6,01	H-6	dd	$J_1=5,7$ e $J_2=2,9$
3,26	H-3	sl	
2,88	H-4	sl	
2,73	H-1	dd	$J_1=10,2$ e $J_2=3,6$
2,67	H-2	m	
2,32	H-10	dddd	$J_1=18,4$; $J_2=6,0$; $J_3=2,5$; $J_4=1,9$
1,97	H-7	m	
1,93	H-10'	ddd	$J_1=18,4$; $J_2=12,0$ e $J_3=6,9$
1,62-1,85	H-9 e 9'	m	
1,45	H-11	dt	$J_1=8,3$ e $J_2=1,9$
1,31	H-11'	dt	$J_1=8,3$ e $J_2=1,5$
0,77	H-7'	tdd	$J_1=12,5$ $J_2=10,6$ e $J_3=3,5$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (34)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

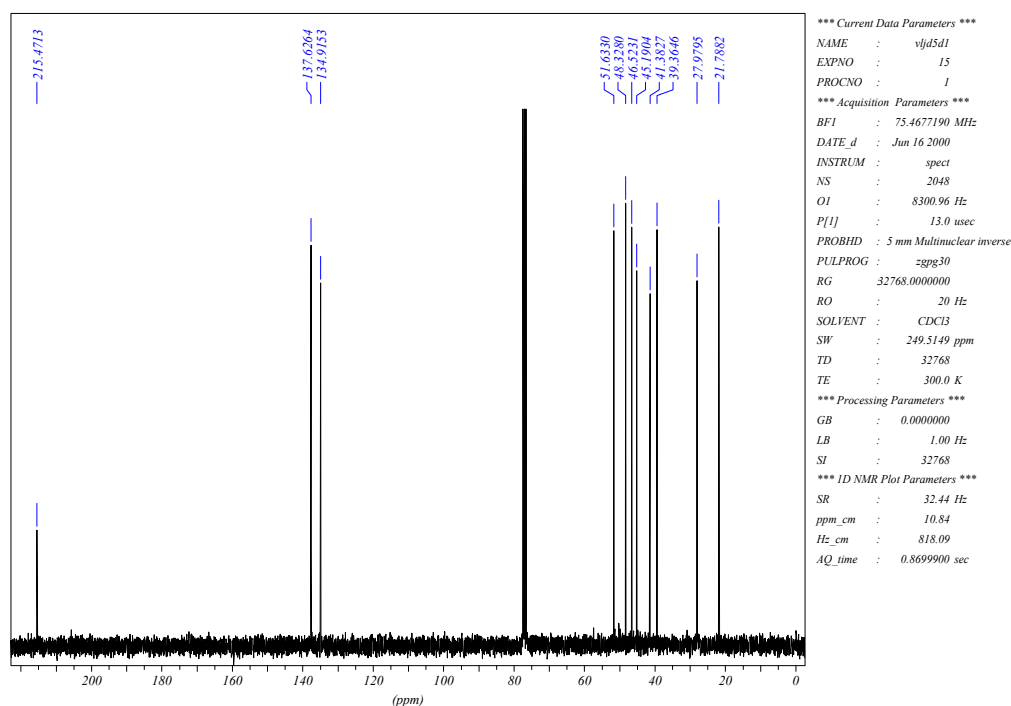


Tabela 116 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **34** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
215,5	C ₈
137,6	C ₅
134,9	C ₆
51,6	C ₁
48,3	C ₁₁
46,5	C ₄
45,2	C ₃
41,4	C ₂
39,4	C ₁₀
28,0	C ₇
21,8	C ₉

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (34)

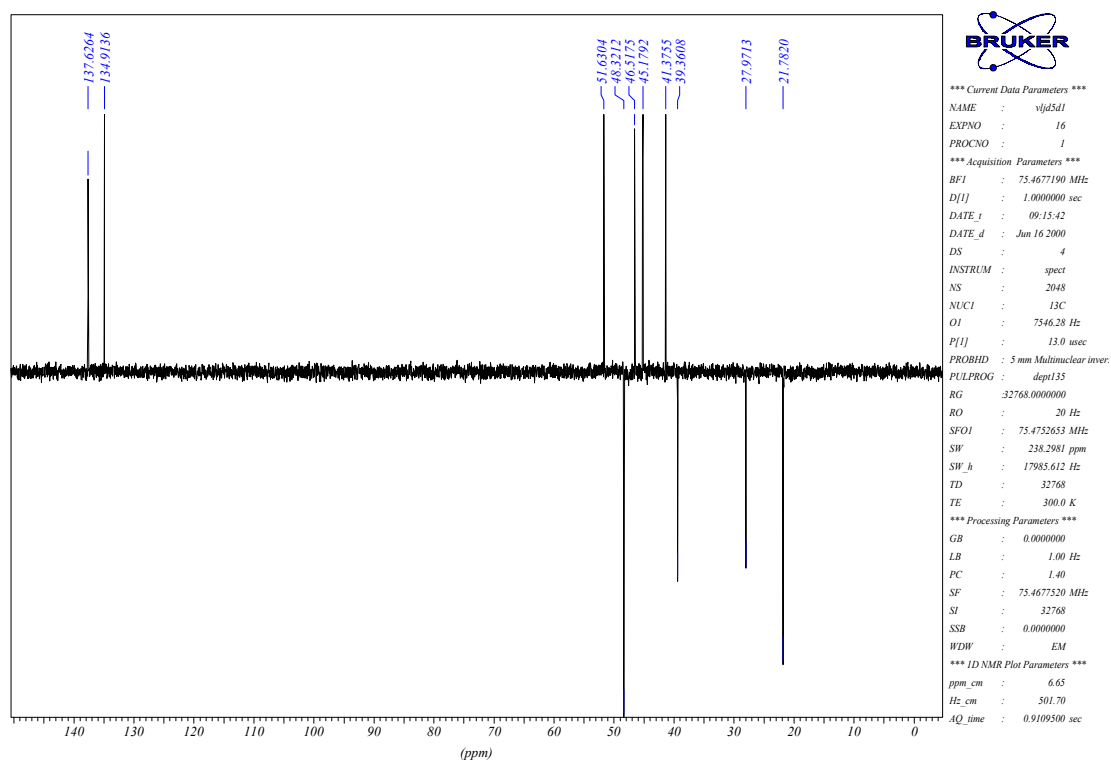
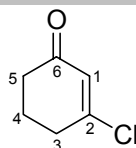


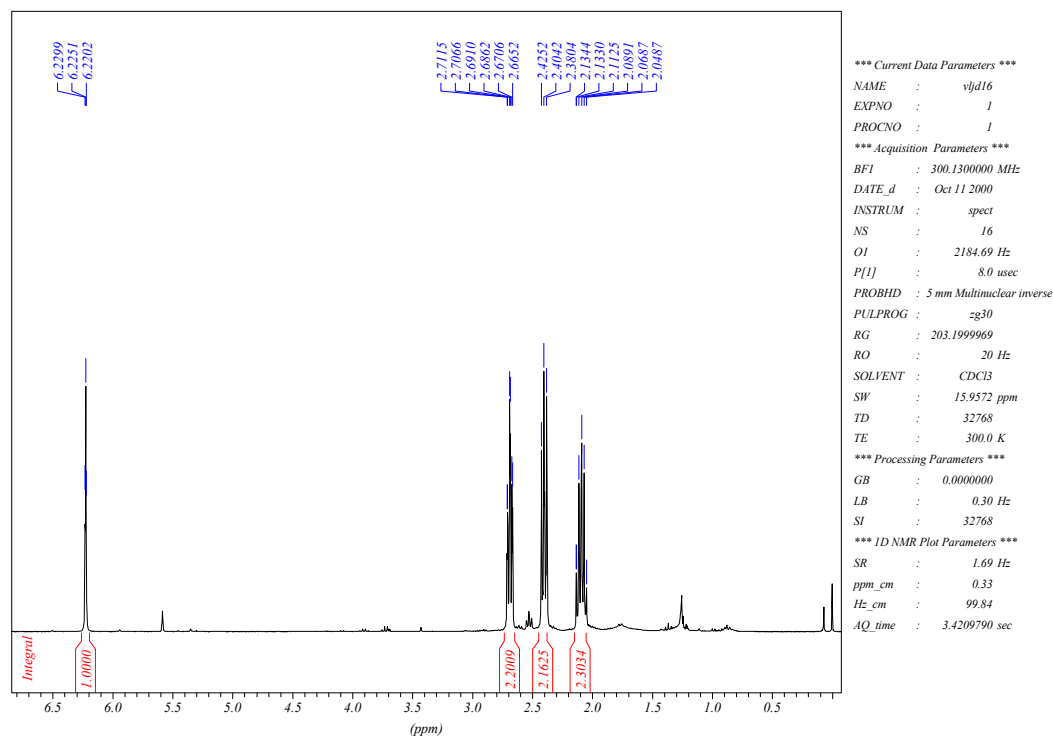
Tabela 117 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **34** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
137,6	C ₅
134,9	C ₆
51,6	C ₁
48,3	C ₁₁
46,5	C ₄
45,2	C ₃
41,4	C ₂
39,4	C ₁₀
28,0	C ₇
21,8	C ₉

➤ **Composto (35)**



35

Espectro de RMN ¹H do composto (35)Tabela 118 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 35 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,22	H-1	t	$J=1,5$
2,69	H-3	td	$J_1=6,5$ e $J_2=1,5$
2,40	H-5	t	$J=6,5$
2,09	H-4	quint	$J=6,5$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (35)

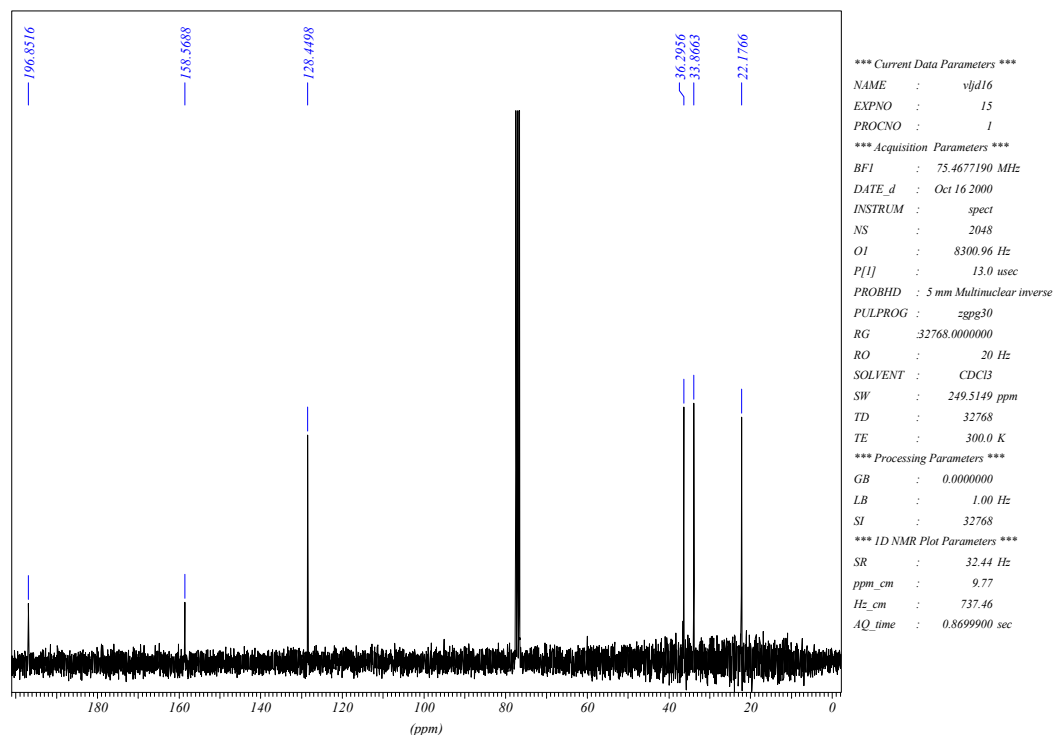


Tabela 119 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **35** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
196,8	C ₆
158,6	C ₂
128,4	C ₁
36,3	C ₅
33,9	C ₃
22,2	C ₄

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (35)

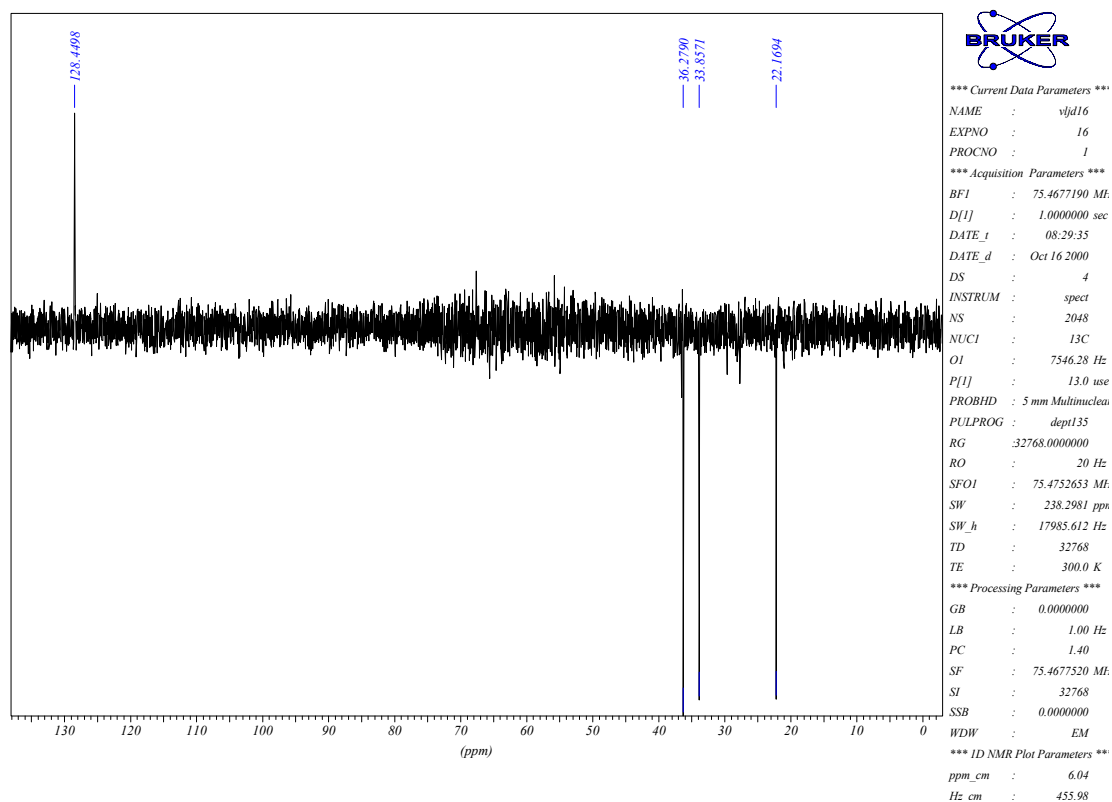
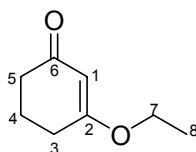
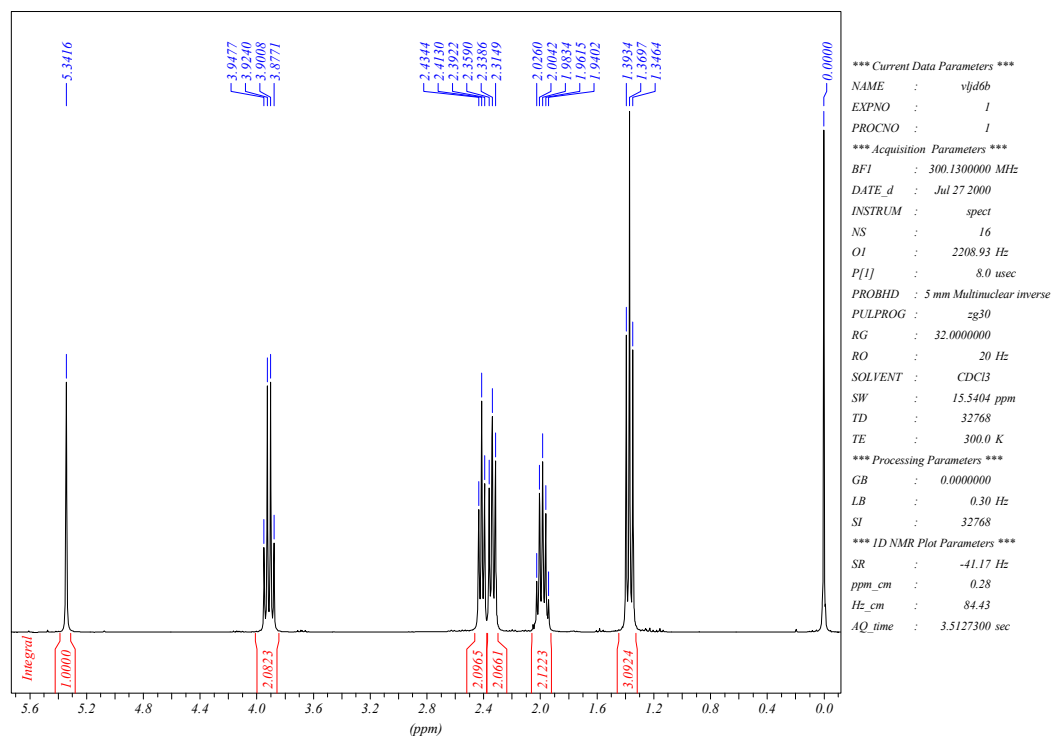


Tabela 120 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **35** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
128,4	C ₁
36,3	C ₅
33,9	C ₃
22,2	C ₄

➤ **Composto (36)****36****Espectro de RMN ¹H do composto (36)****Tabela 121** – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **36** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	sinal	J (Hz)
5,34	H-1	s	
3,91	H-7	q	$J=7,0$
2,41	H-3	t	$J=6,4$
2,33	H-5	t	$J=6,4$
1,98	H-4	quint	$J=6,4$
1,37	H-8 (CH ₃)	t	$J=7,0$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (36)

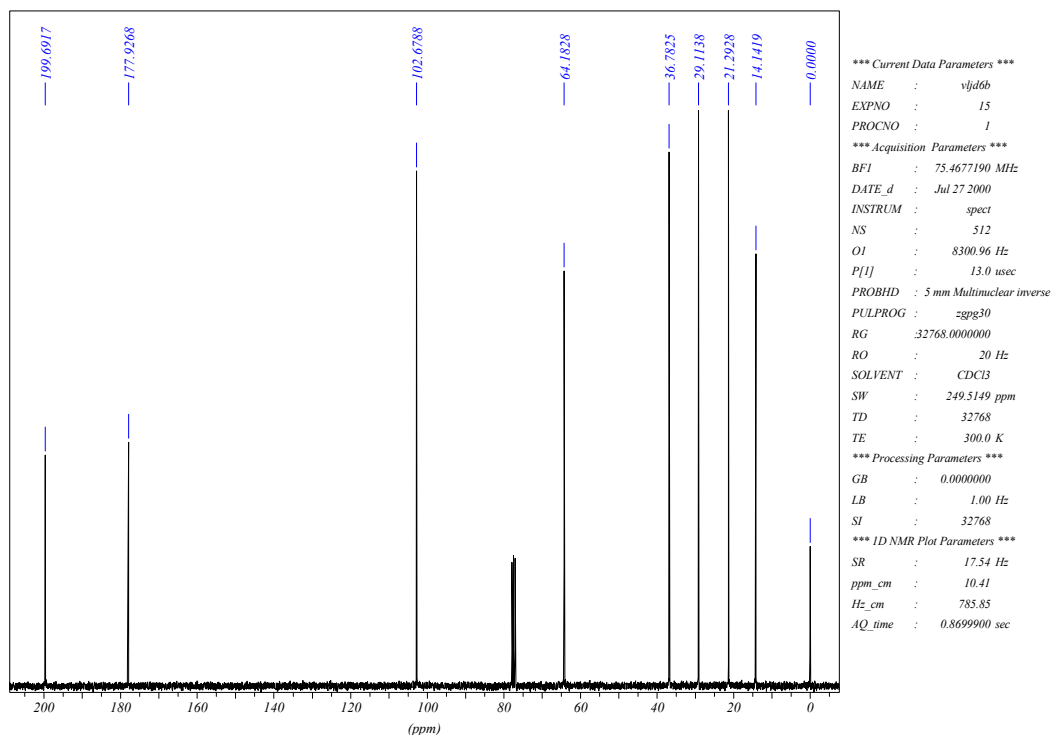


Tabela 122 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **36** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,7	C ₆
177,9	C ₂
102,7	C ₁
65,2	C ₇
36,8	C ₅
29,1	C ₃
21,3	C ₄
14,1	C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (36)

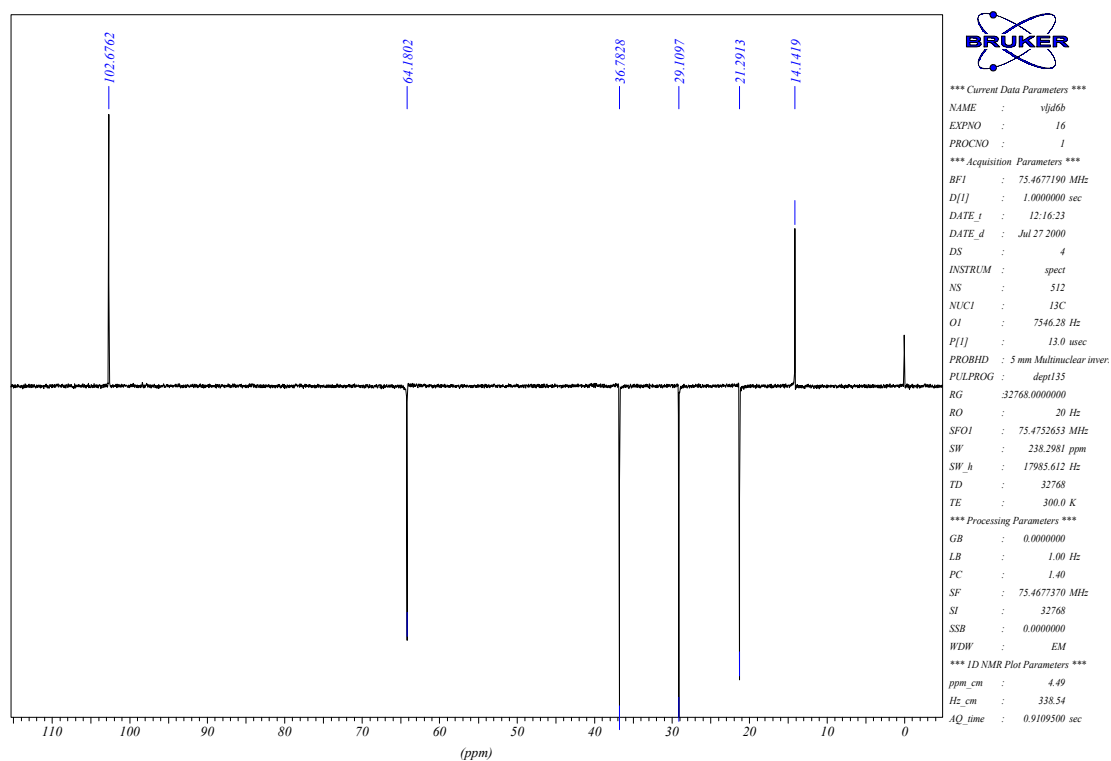
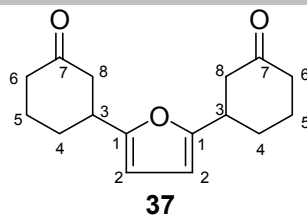
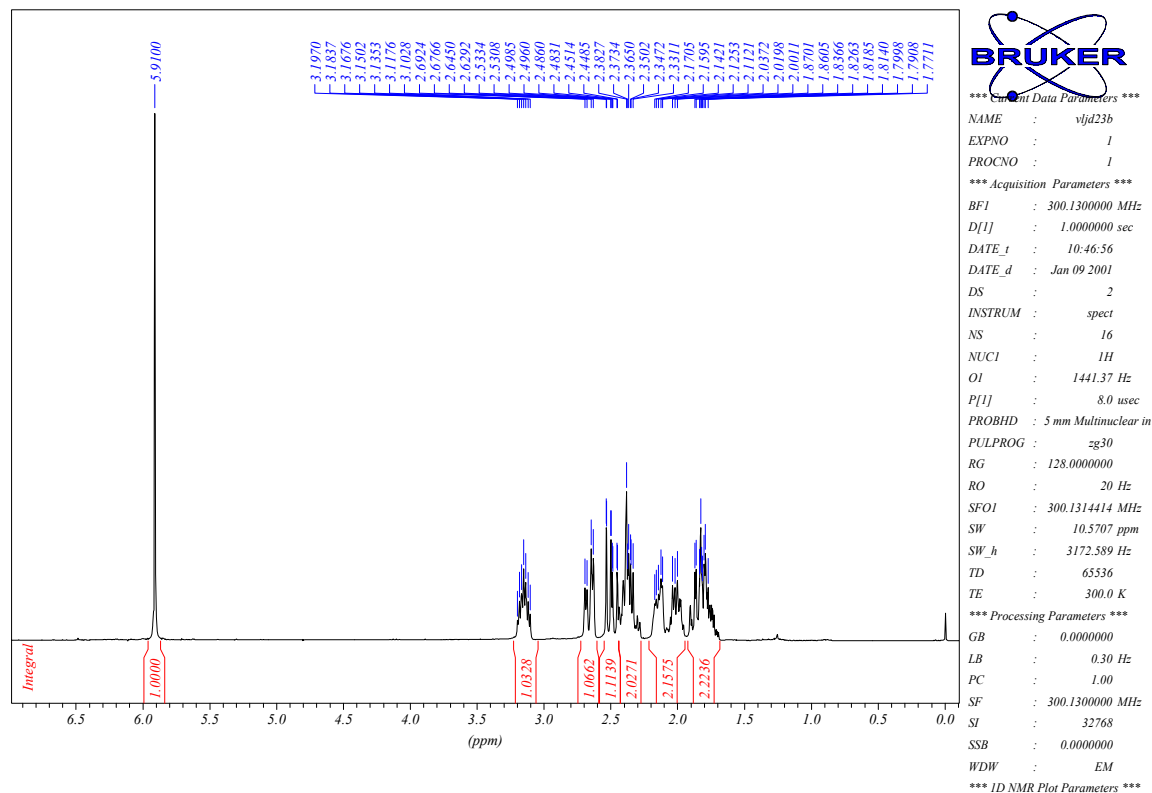


Tabela 123 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **36** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
102,7	C ₁
64,2	C ₇
36,8	C ₅
29,1	C ₃
21,3	C ₄
14,1	C ₈

➤ **Composto (37)**

Espectro de RMN ¹H do composto (37)Tabela 124 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **37** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,91	H-2	s	
3,15	H-3	ddt	$J_1=10,5$; $J_2=8,6$ e $J_3=4,8$
2,66	H-8	ddt	$J_1=14,2$; $J_2=4,8$ e $J_3=0,9$
2,49	H-8'	ddd	$J_1=14,2$; $J_2=10,5$ e $J_3=0,9$
2,35	H-6	m	
2,10	H-5	m	
1,82	H-4	m	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (37)

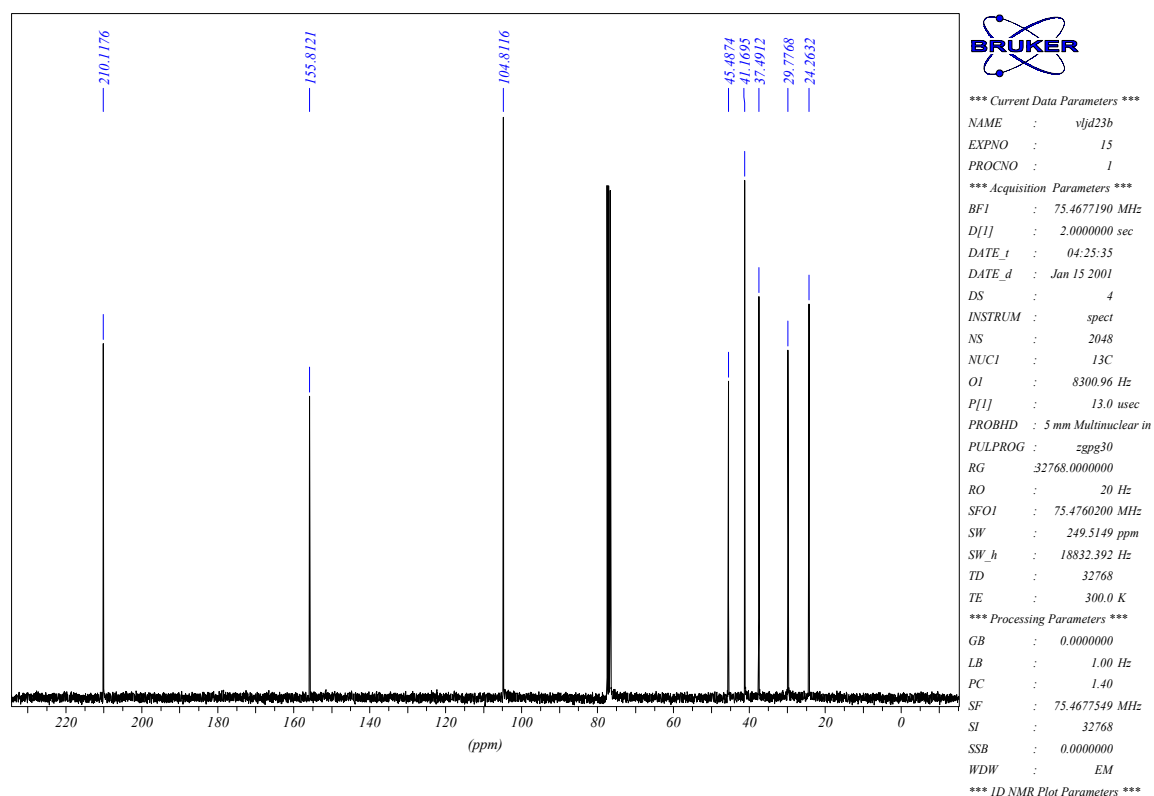


Tabela 125 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **37** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
210,1	C ₇
155,8	C ₁
104,8	C ₂
45,5	C ₈
41,2	C ₆
37,5	C ₃
29,8	C ₅
24,3	C ₄

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (37)

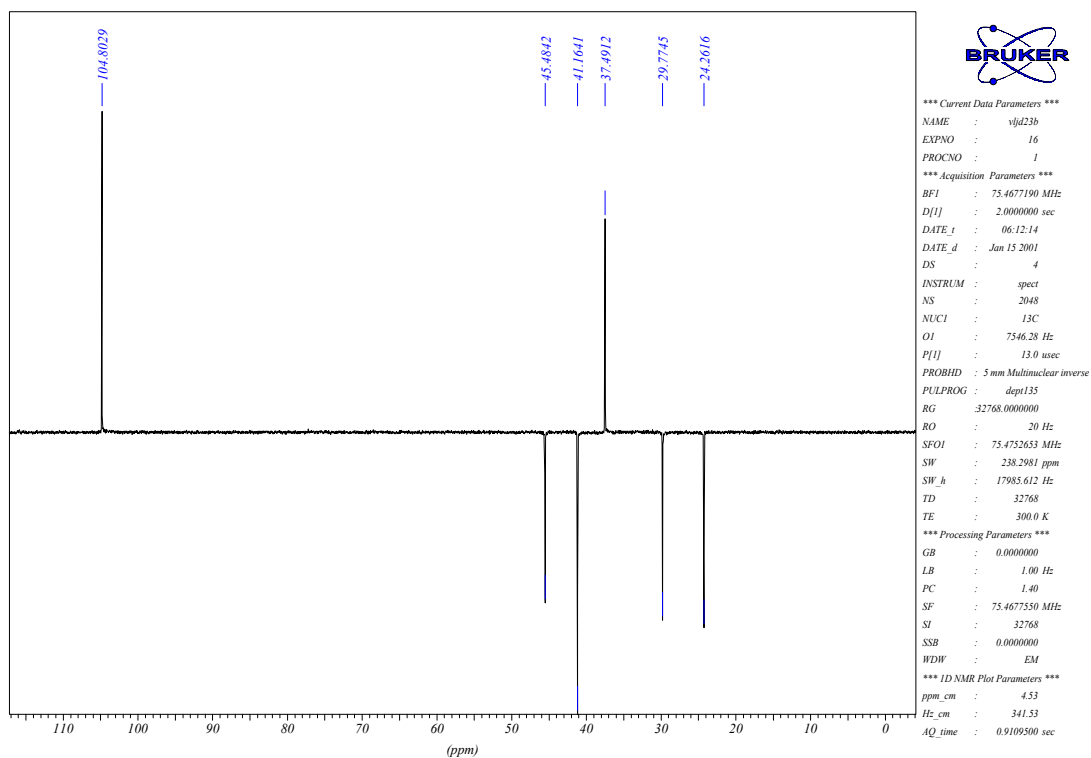
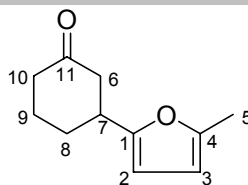


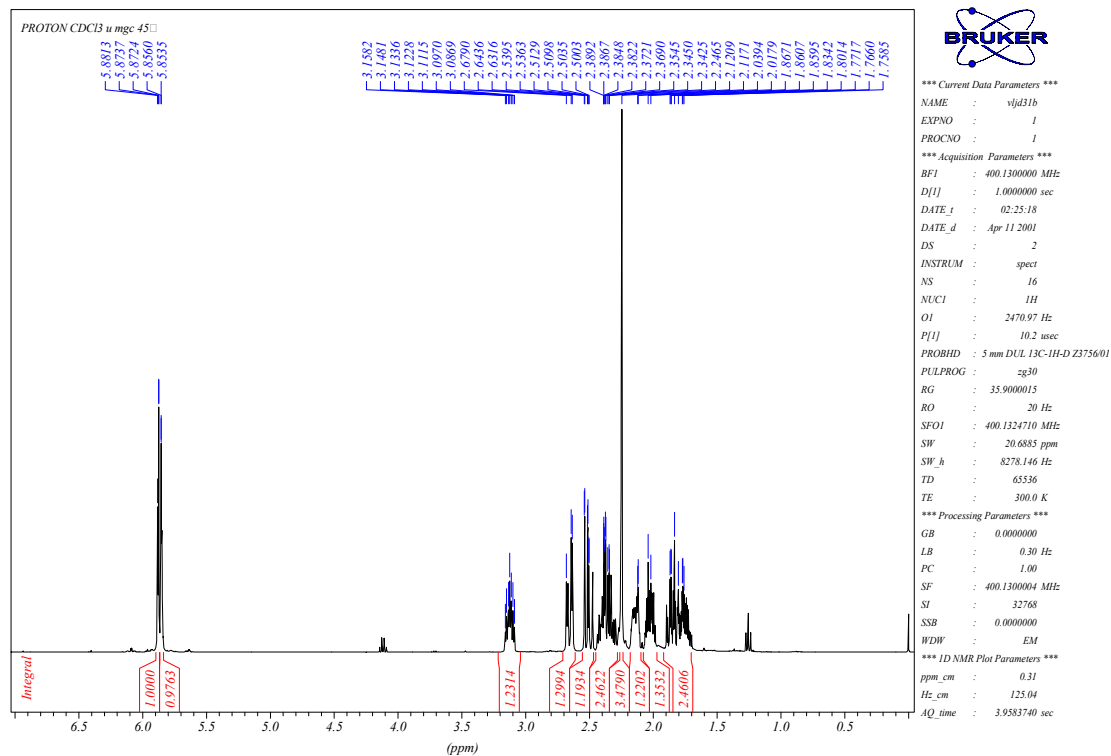
Tabela 126 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **37** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
104,8	C ₂
45,5	C ₈
41,2	C ₆
37,5	C ₃
29,8	C ₅
24,3	C ₄

➤ **Composto (38)**



38

Espectro de RMN ¹H do composto (38)Tabela 127 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 38 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,88	H-2	d	J=3,3
5,85	H-3	d	J=3,3
3,12	H-7	tt	J ₁ =10,0 e J ₂ =4,5
2,66	H-6	ddt	J ₁ =14,5; J ₂ =4,5 e J ₃ =1,5
2,51	H-6'	ddd	J ₁ =14,5; J ₂ =10,0; J ₃ =1,5
2,37	H-9	m	
2,25	H-5 (CH ₃)	s	
2,15	H-10	m	
2,01	H-10'	m	
1,82	H-8	m	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (38)

Pentacloro de Níobio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

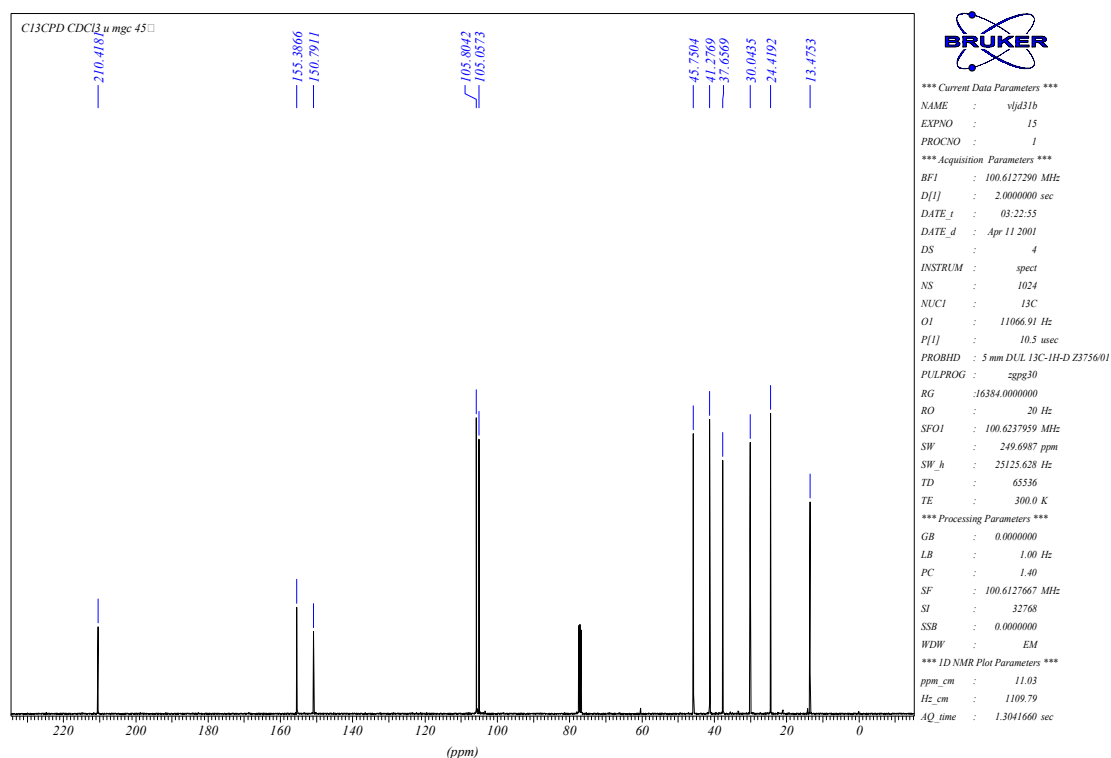


Tabela 128 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **38** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
210,4	C ₁₁
155,4	C ₁
150,8	C ₄
105,8	C ₃
105,0	C ₂
45,7	C ₆
41,3	C ₁₀
37,6	C ₇
30,0	C ₉
24,4	C ₈
13,5	C ₅

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (38)

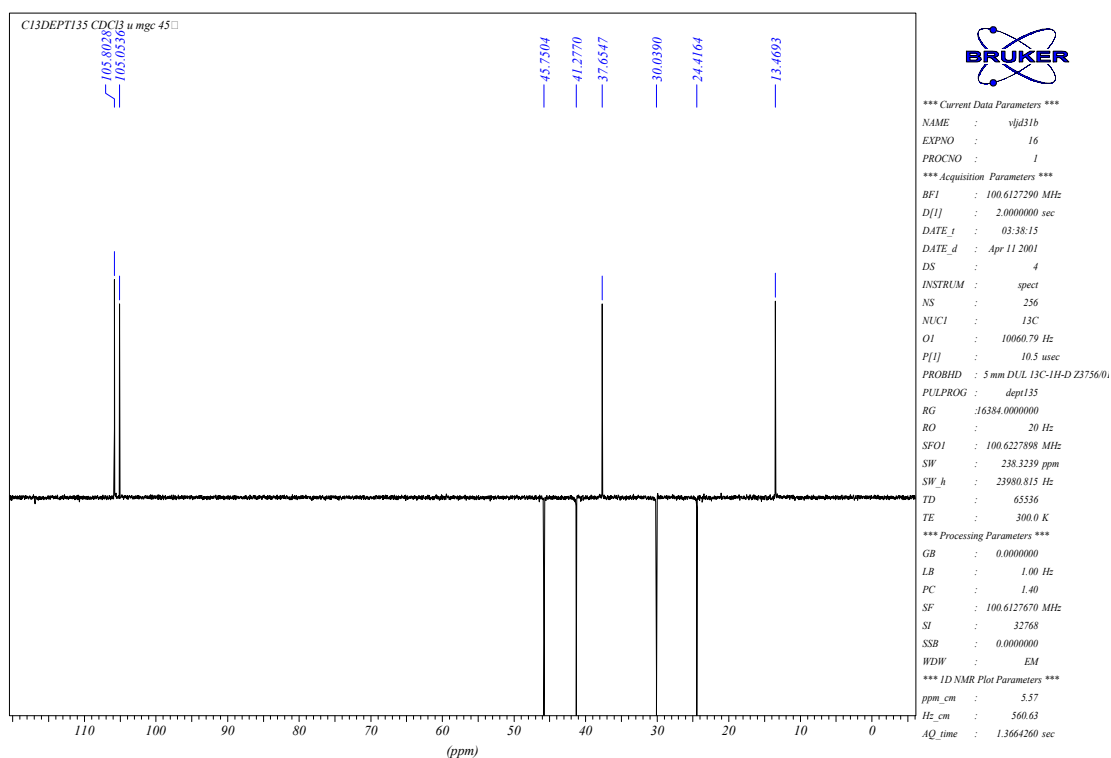
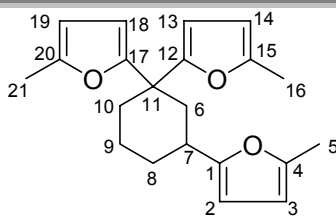


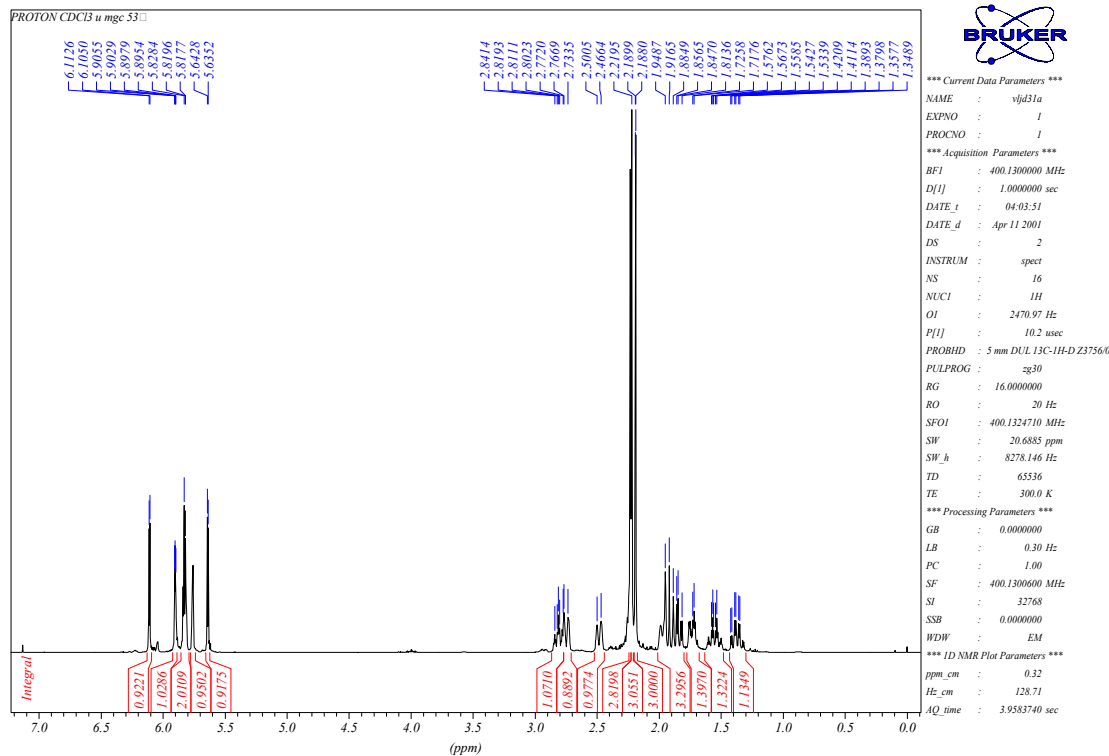
Tabela 129 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **38** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
105,8	C ₃
105,0	C ₂
45,7	C ₆
41,3	C ₁₀
37,6	C ₇
30,0	C ₉
24,4	C ₈
13,5	C ₅

➤ **Composto (39)**



39

Espectro de RMN ^1H do composto (39)Tabela 130 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **39** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,11	H-3	d	$J=3,0$
5,90	H-19	d	$J=3,0$
5,84	H-14	d	$J=3,0$
5,81	H-13	d	$J=3,0$
5,76	H-18	d	$J=3,0$
5,64	H-2	d	$J=3,0$
2,81	H-7	tt	$J_1=12,0$ e $J_2=3,5$
2,74	H-9	m	
2,48	H-9'	m	
2,23	H-21*(CH ₃)	s	
2,21	H-16*(CH ₃)	s	
2,18	H-5*(CH ₃)	s	
1,95	H-10	m	
1,92	H-6	t	$J=12,0$
1,84	H-6'	dd	$J_1=12,0$ e $J_2=3,5$
1,73	H-8	m	

1,55	H-8'	ddt	$J_1=25,0; J_2=14,0$ e $J_3=3,5$
1,37	H-10'	dd	$J_1=25,0; J_2=12,5$

*Podem estar trocados

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (39)

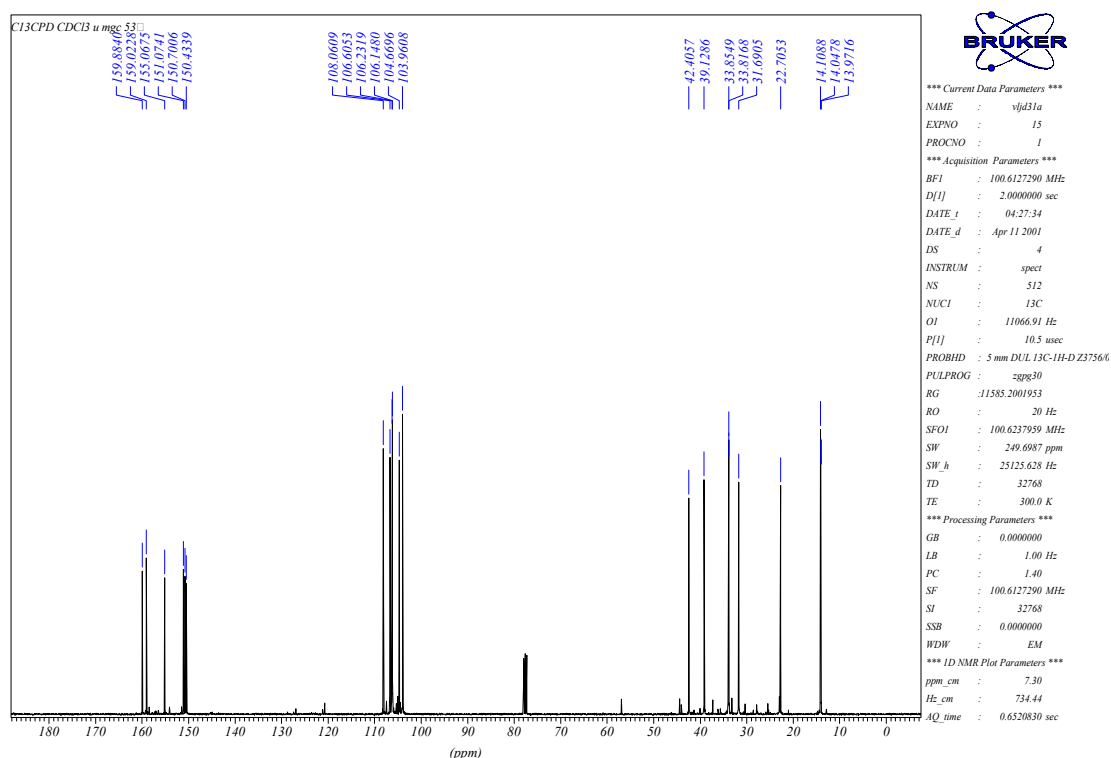


Tabela 131 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **39** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
159,9	C_{12}^*
159,0	C_{17}^*
155,1	C_1^*
151,1	C_{20}^{**}
150,7	C_{15}^{**}
150,4	C_4^{**}
108,1	C_{14}^{***}
106,6	C_{19}^{***}
106,2	C_3^{***}
106,1	C_{18}^{****}
104,7	C_{13}^{****}
104,0	C_2^{****}
42,4	C_{11}
39,1	C_6

33,8	C ₁₀
33,8	C ₇
31,7	C ₈
22,7	C ₉
14,1	C ₁₆ *****
14,0	C ₂₁ *****
14,0	C ₅ *****

*Podem estar trocados

**Podem estar trocados

***Podem estar trocados

****Podem estar trocados

*****Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C (DEPT-135) do composto (39)

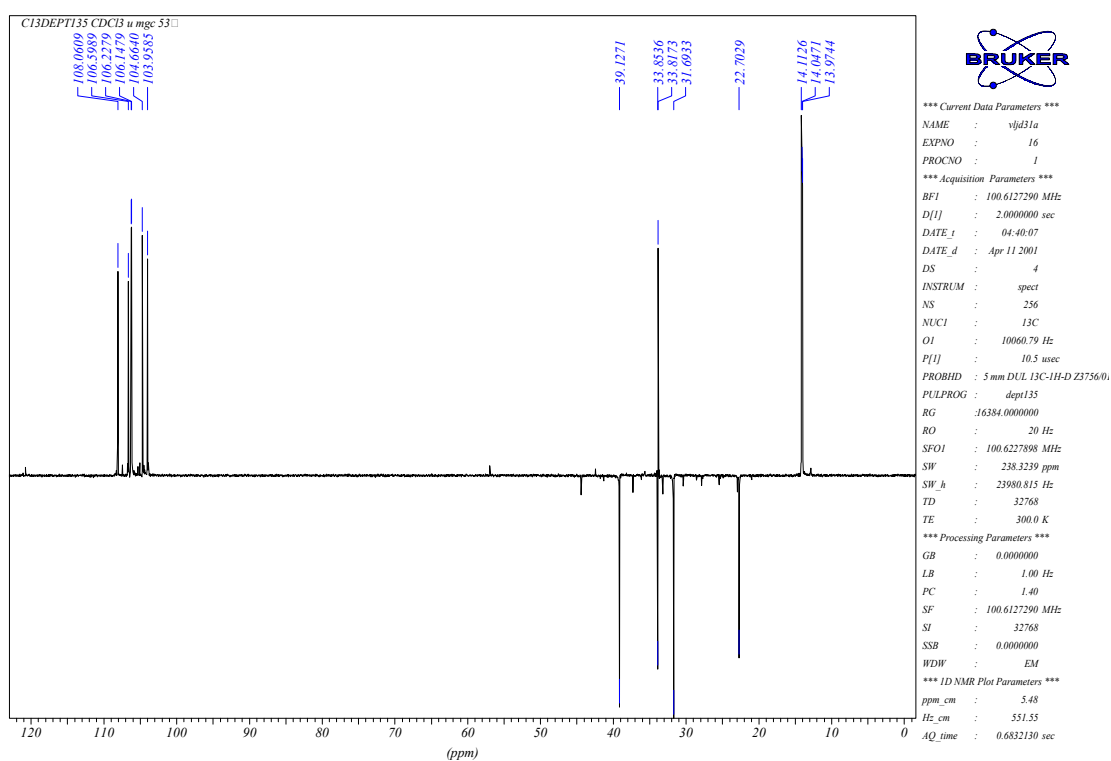


Tabela 132 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **39** (CDCl_3).

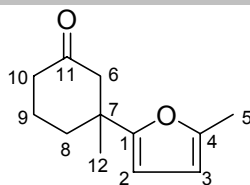
δ (ppm)	Atribuição
108,1	C_{14}^*
106,6	C_{19}^*
106,2	C_3^*
106,1	C_{18}^{**}
104,7	C_{13}^{**}
104,0	C_2^{**}
39,1	C_6
33,8	C_{10}
33,8	C_7
31,7	C_8
22,7	C_9
14,1	C_{16}^{***}
14,0	C_{21}^{***}
14,0	C_5^{***}

*Podem estar trocados

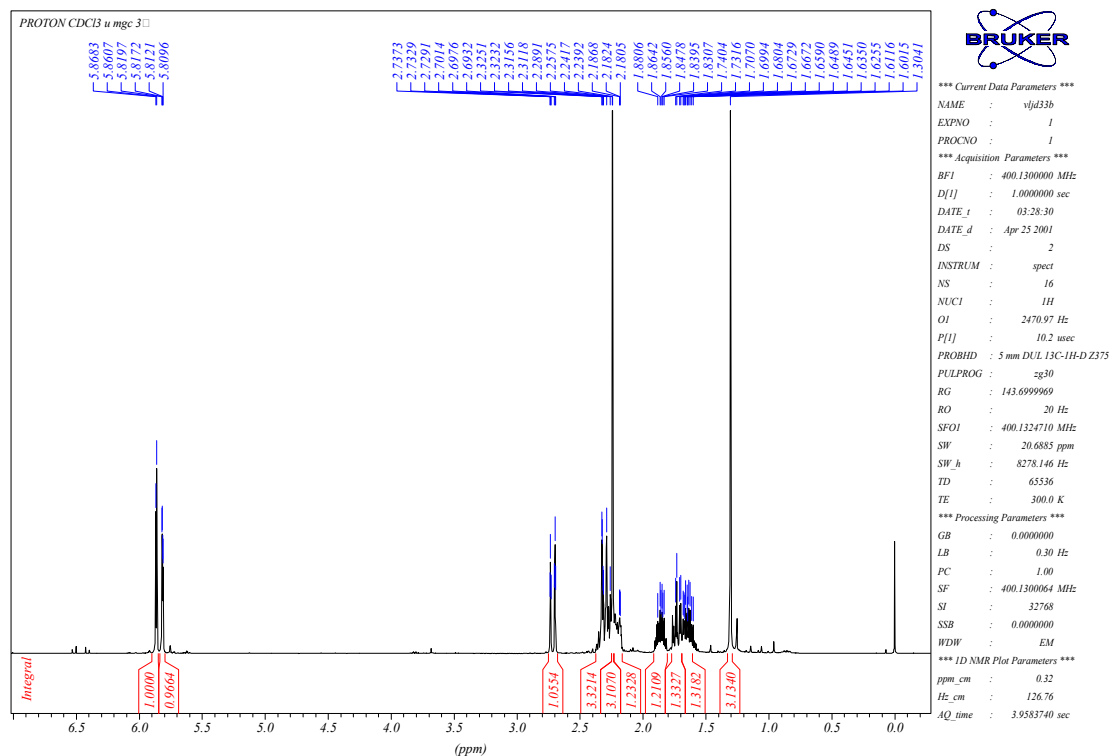
**Podem estar trocados

***Podem estar trocados

➤ Composto (40)



40

Espectro de RMN ^1H do composto (40)Tabela 133 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto 40 (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,86	H-2	d	$J=3,0$
5,81	H-3	d	$J=3,0$
2,71	H-6	dt	$J_1=14,0$ e $J_2=1,5$
2,31	H-6', H-10, H-8	m	
2,23	H-5 (CH_3)	s	
2,20	H-10'	m	
1,86	H-9	m	
1,73	H-8'	m	
1,64	H-9'	m	
1,30	H-12 (CH_3)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (40)

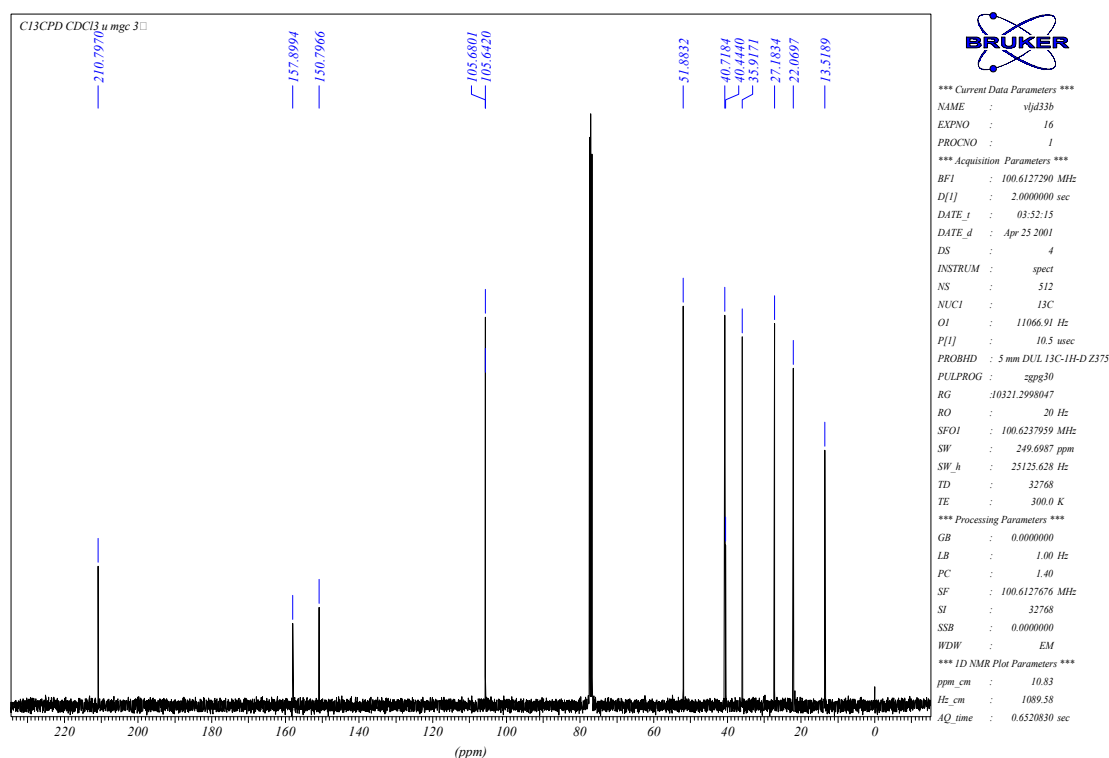


Tabela 134 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **40** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
210,8	C_{11}
157,9	C_1
150,8	C_4
105,7	C_3^*
105,6	C_2^*
51,9	C_6
40,7	C_{10}
40,4	C_7
35,9	C_8
27,2	C_{12}
22,1	C_9
13,5	C_5

* Podem estar trocados

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (40)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

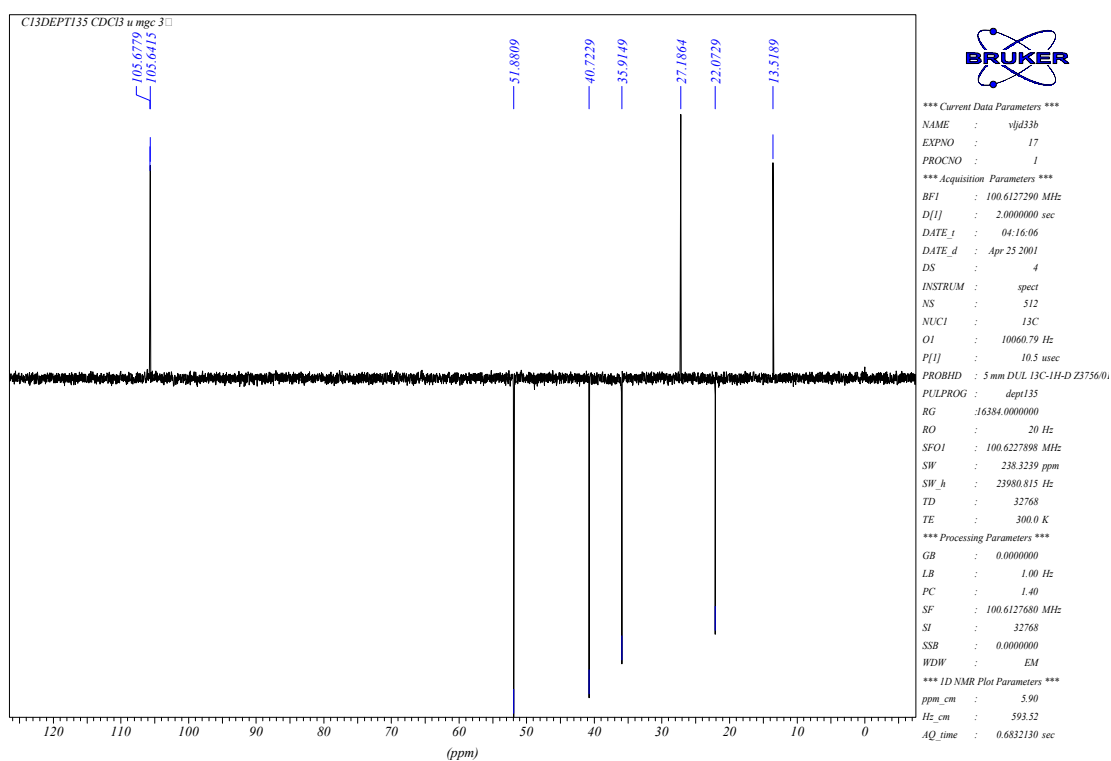


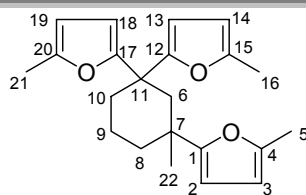
Tabela 135 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **40** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
105,7	C_3^*
105,6	C_2^*
51,9	C_6
40,7	C_5
35,9	C_8
27,2	C_{12}
22,1	C_9
13,5	C_5

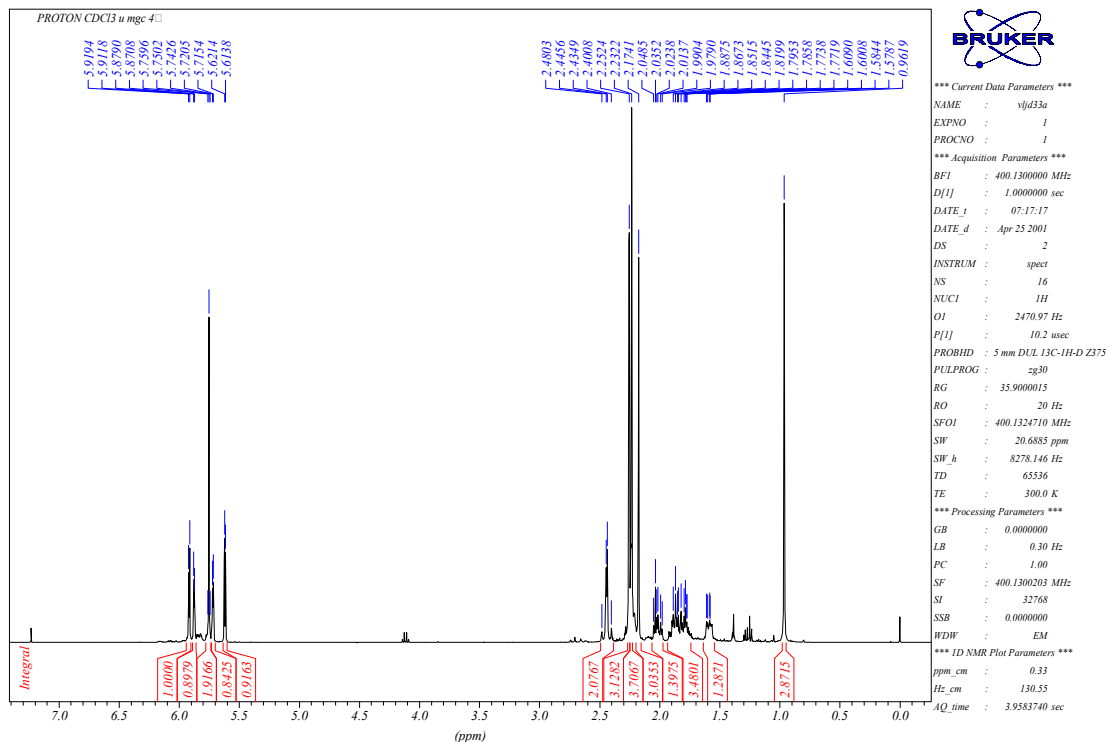
* Podem estar trocados

➤ Composto (41)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica



41

Espectro de RMN ¹H do composto (41)Tabela 136 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto 41 (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,92	H-3	d	J=3,0
5,87	H-19	d	J=3,0
5,75	H-14, H-13	m	
5,72	H-18	d	J=3,0
5,62	H-2	d	J=3,0
2,47	H-6	d	J=13,5
2,42	H-6'	d	J=13,5
2,25	H-21*(CH ₃)	s	
2,23	H-16*(CH ₃)	s	
2,23	H-10	m	
2,17	H-5*(CH ₃)	s	
2,02	H-10'	m	
1,83	H-8, H-9 e H-9'	m	
1,59	H-8'	m	
0,96	H-22 (CH ₃)	s	

*Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (41)

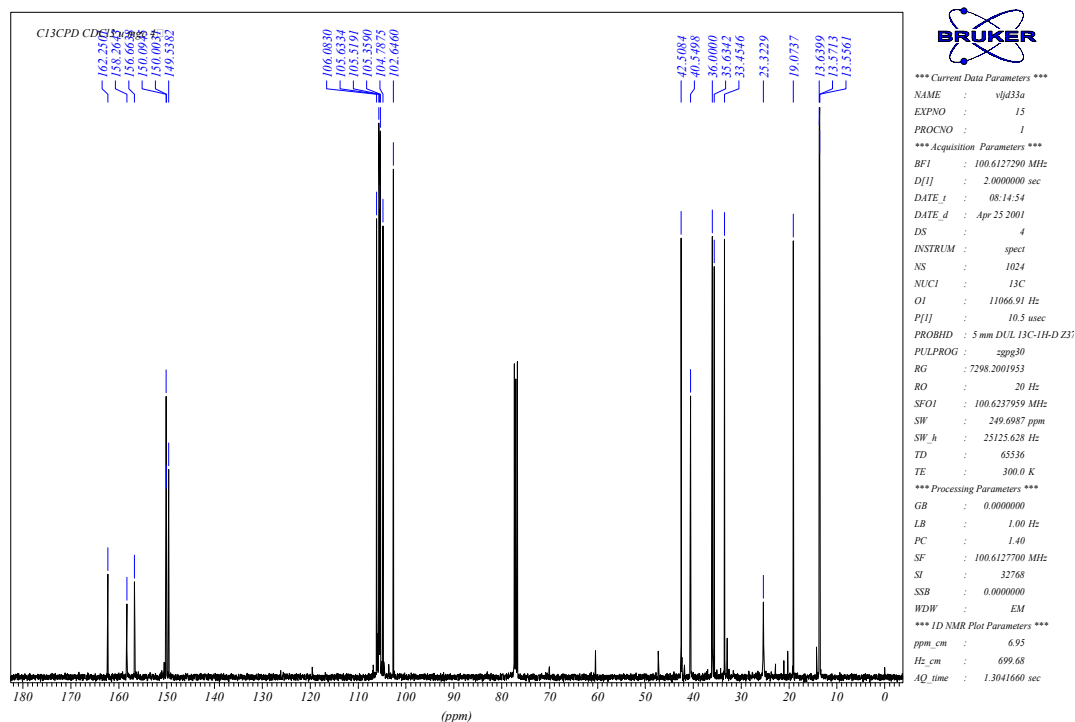


Tabela 137 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **41** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
162,2	C ₁ *
158,3	C ₁₂ *
156,7	C ₁₇ *
150,1	C ₂₀ **
150,0	C ₁₅ **
149,5	C ₄ **
106,1	C ₃ ***
105,6	C ₁₄ ***
105,5	C ₁₉ ***
105,3	C ₁₃ ****
104,8	C ₁₈ ****
102,6	C ₂ ****
42,5	C ₆
40,5	C ₁₁
36,0	C ₈
35,6	C ₇
33,4	C ₁₀
25,3	C ₂₂
19,1	C ₉
13,6	C ₂₁ *****
13,6	C ₁₆ *****

13,5

C₅*****

*Podem estar trocados **Podem estar trocados ***Podem estar trocados ****Podem estar trocados
 *****Podem estar trocados

Espectro de RMN ¹³C (DEPT-135) do composto (41)

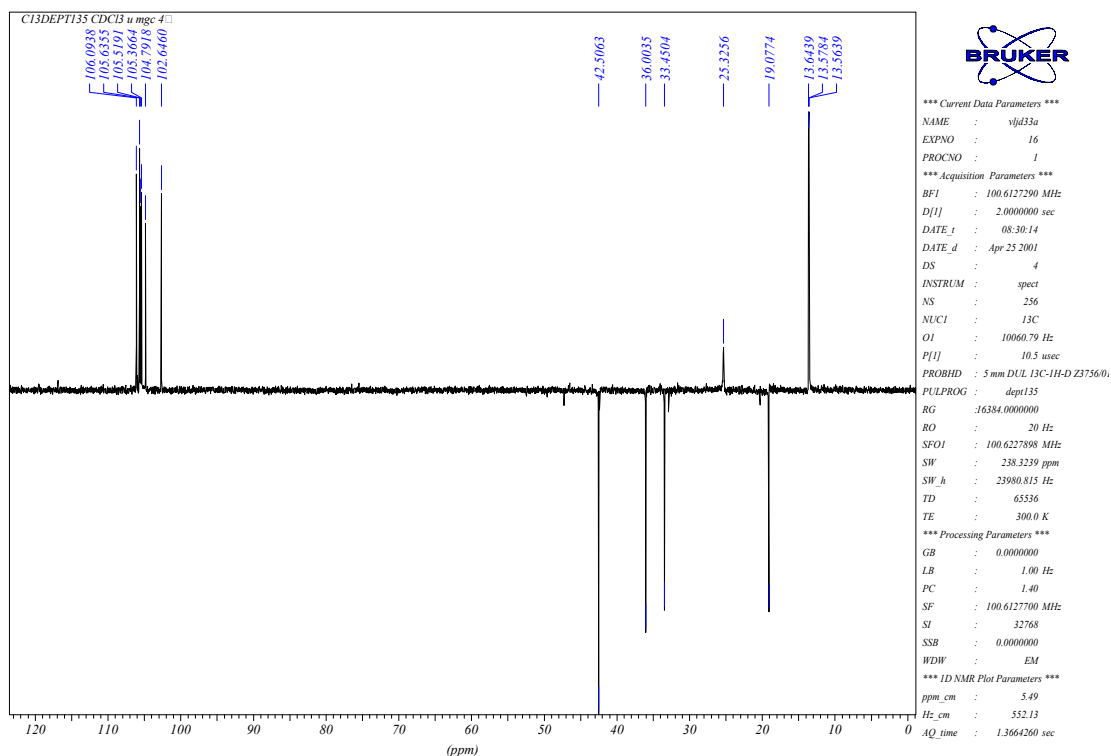
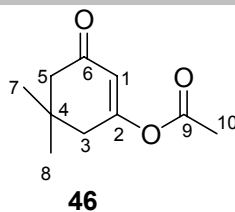


Tabela 138 – Dados espectrais de RMN ¹³C (DEPT-135) do composto **41** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição
106,1	C ₃ *
105,6	C ₁₄ *
105,5	C ₁₉ *
105,3	C ₁₃ **
104,8	C ₁₈ **
102,6	C ₂ **
42,5	C ₆
36,0	C ₈
33,4	C ₁₀
25,3	C ₂₂
19,1	C ₉
13,6	C ₂₁ ***
13,6	C ₁₆ ***
13,5	C ₅ ***

*Podem estar trocados **Podem estar trocados ***Podem estar trocados

➤ Composto (46)



Espectro de RMN ¹H do composto (46)

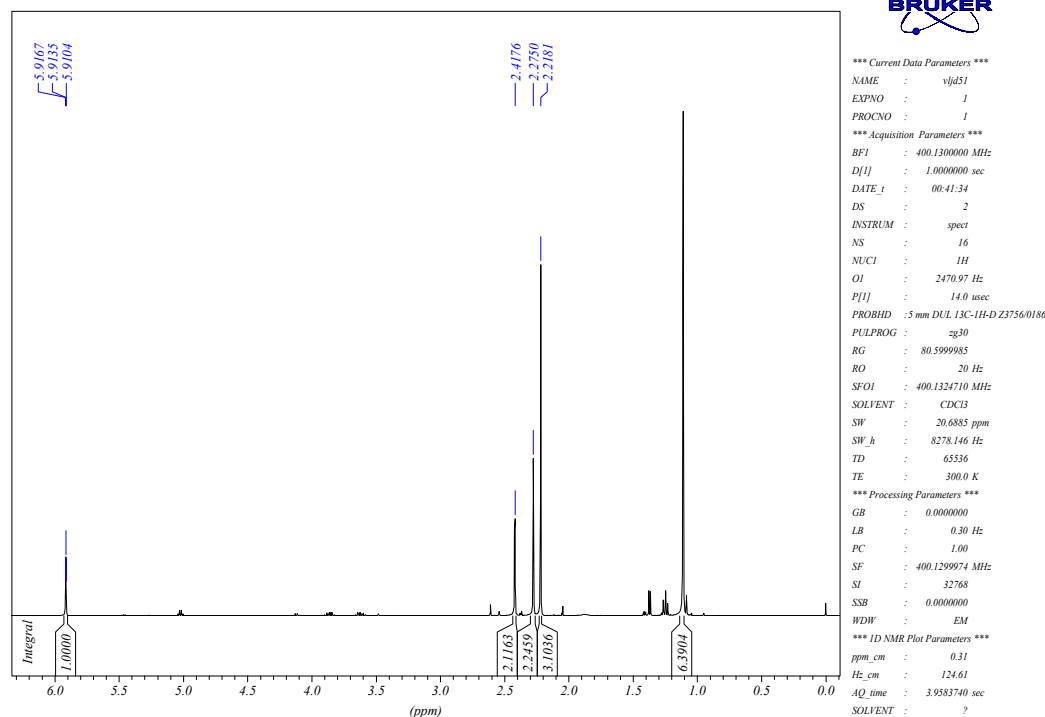
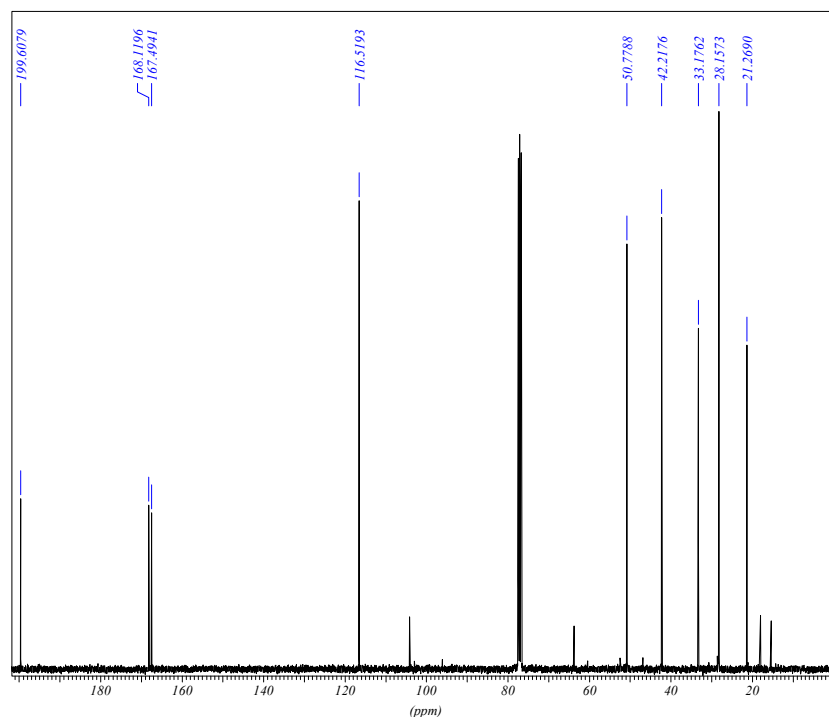
PROTON CDCl₃ u.mgc 52

Tabela 139 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **46** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,91	H-1	t	$J=1,3$
2,42	H-3	s	
2,27	H-5	s	
2,21	H-10 (CH ₃)	s	
1,10	H-7 (CH ₃) e H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (46)

C13CPD CDC13 u mge 52



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjd51
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      : 100.6127290 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_1   : 01:28:27
DS       : 4
INSTRUM  : spect
NS       : 1024
NUC1     : 13C
OI       : 10060.79 Hz
PI1      : 13.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zgpg30
RG       : 2048.000000
RO       : 20 Hz
SF01     : 100.6227898 MHz
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
TE       : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
PC       : 1.40
SF       : 100.6127668 MHz
SI       : 32768
SSB     : 0.0000000
WDW     : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm  : 9.82
Hz_cm   : 988.33
AQ_time : 0.6832130 sec
SOLVENT : ?
  
```

Tabela 140 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **46** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,6	C ₆
168,1	C ₂
167,5	C ₉
116,5	C ₁
50,8	C ₅
42,2	C ₃
33,2	C ₄
28,1	C ₇ e C ₈
21,3	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (46)

C13DEPT135 CDCl3 u mgc 52

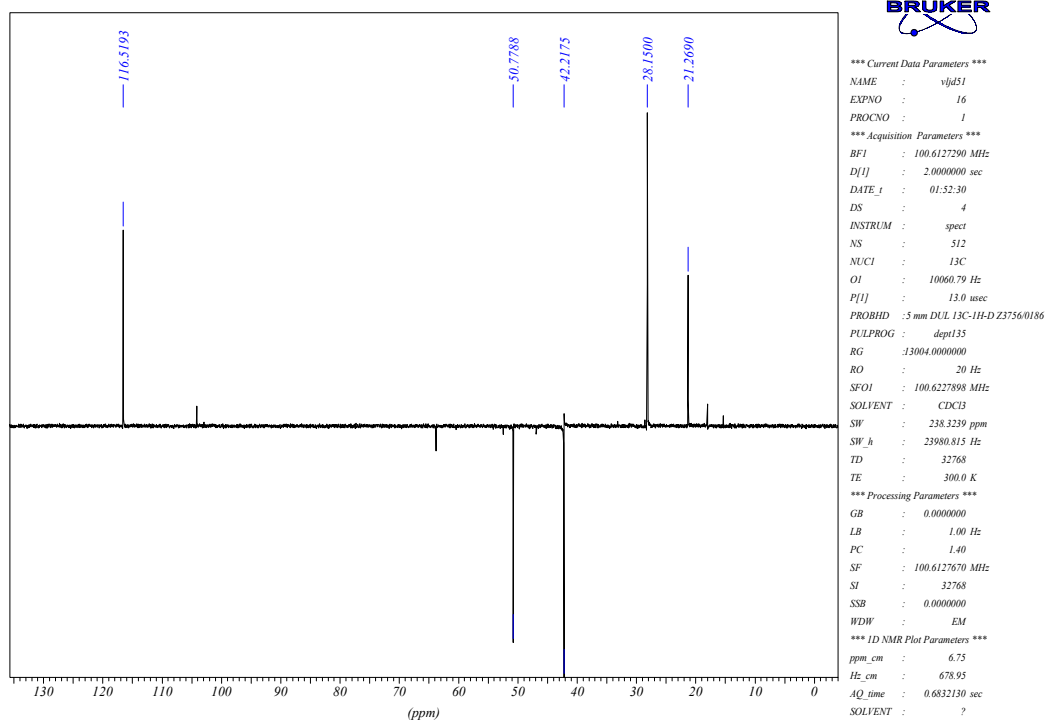
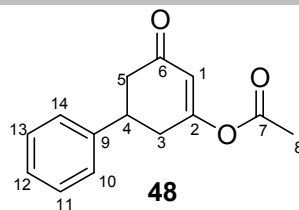
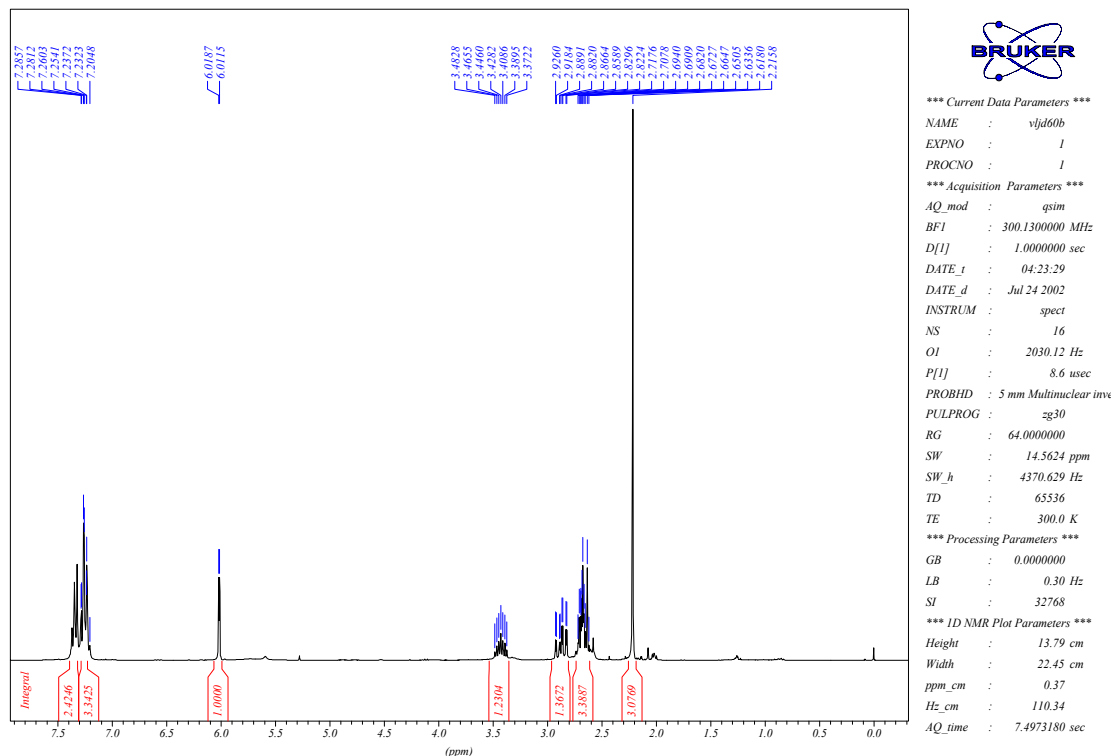


Tabela 141 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **46** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
116,5	C ₁
50,8	C ₅
42,2	C ₃
28,1	C ₇ e C ₈
21,3	C ₁₀

➤ **Composto (48)**

Espectro de RMN ¹H do composto (48)Tabela 142 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **48** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,35	H-11 e H-13	m	
7,26	H-12, H-10, H-14	m	
6,01	H-1	d	$J=2,1$
3,43	H-4	tt	$J_1=11,0$ e $J_2=5,0$
2,87	H-3	ddd	$J_1=17,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=2,1$
2,67	H-5	dd	$J_1=16,0$ e $J_2=5,0$
2,66	H-3'	dd	$J_1=17,0$ e $J_2=11,0$
2,63	H-5'	dd	$J_1=16,0$ e $J_2=11,0$
2,21	H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (48)

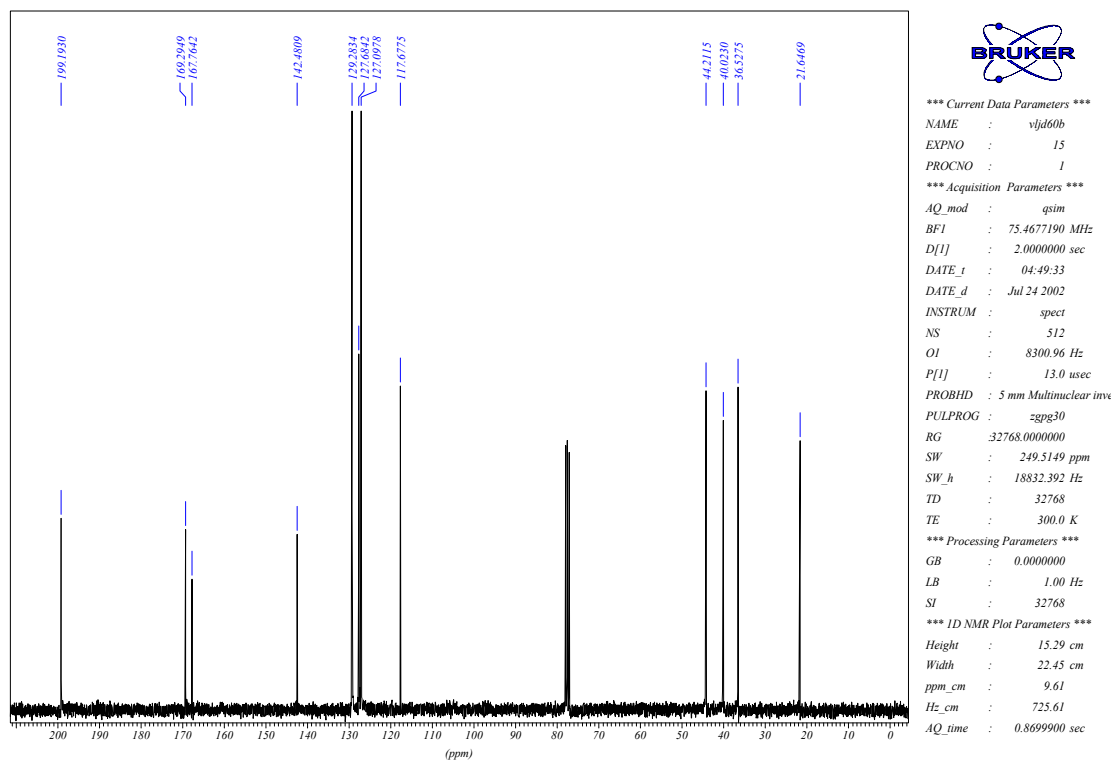


Tabela 143 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **48** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,2	C ₆
169,3	C ₂
167,8	C ₇
142,5	C ₉
129,3	C ₁₁ e C ₁₃
127,7	C ₁₂
127,1	C ₁₀ e C ₁₄
117,7	C ₁
44,2	C ₅
40,0	C ₄
36,5	C ₃
21,7	C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (48)

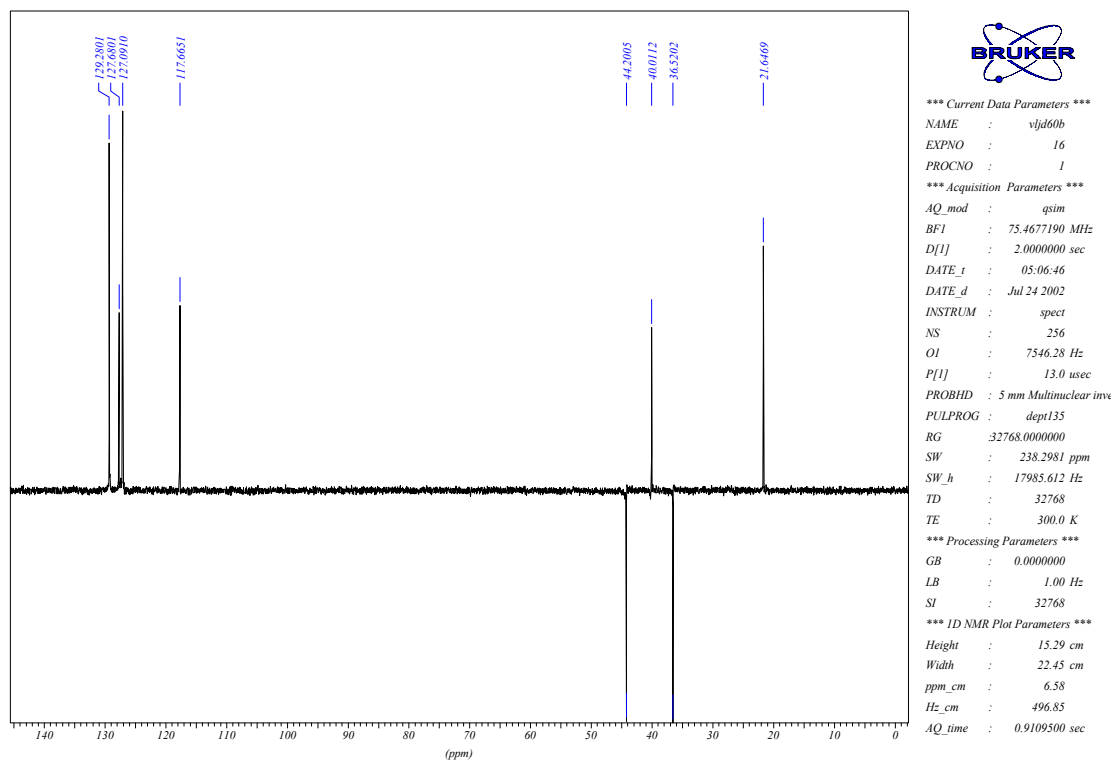
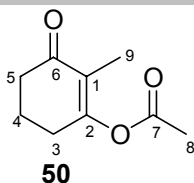
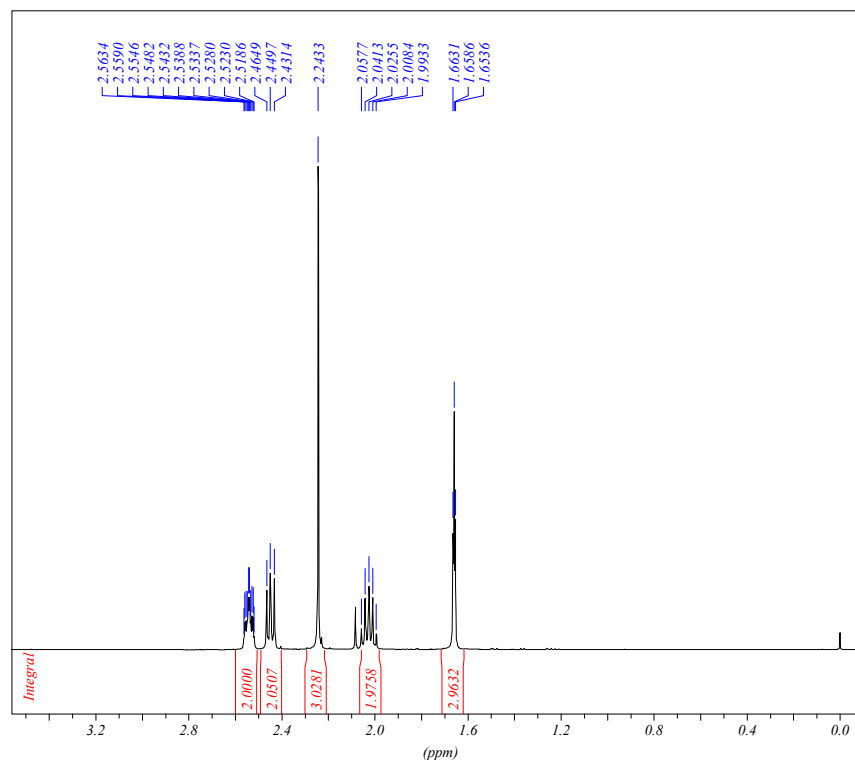


Tabela 144 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **48** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
129,3	C_{11} e C_{13}
127,7	C_{12}
127,1	C_{10} e C_{14}
117,7	C_1
44,2	C_5
40,0	C_4
36,5	C_3
21,7	C_8

➤ **Composto (50)**

Espectro de RMN ¹H do composto (50)PROTON CDCl₃ u mgc 39□

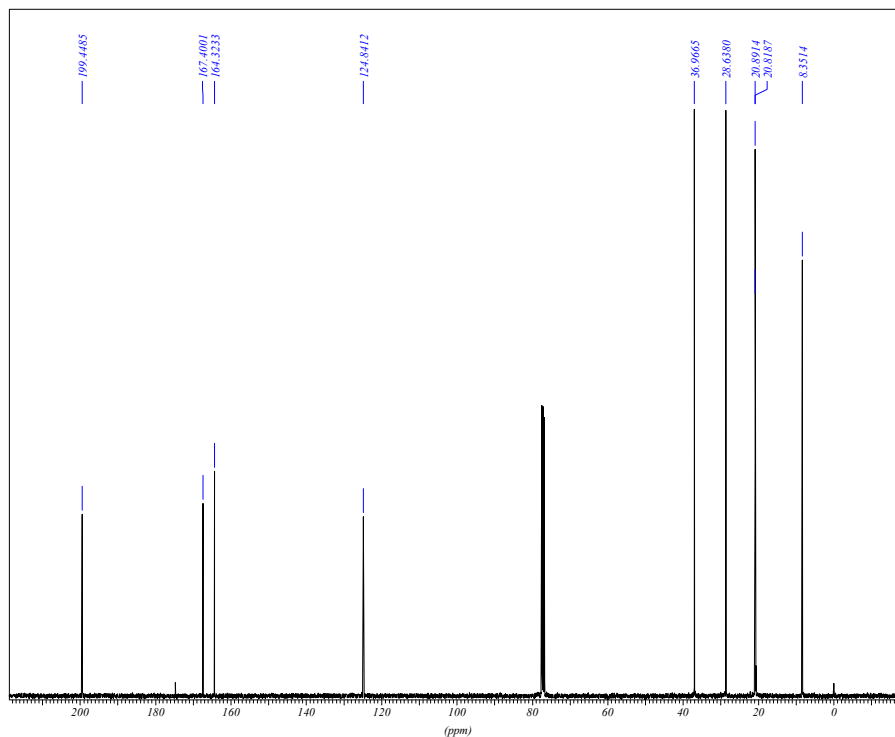
*** Current Data Parameters ***
 NAME : ps-gra-1
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 AQ_mod : dqd
 BF1 : 400.1300000 MHz
 BF2 : 400.1300000 MHz
 D[1] : 1.0000000 sec
 DATE_t : 03:48:29
 DATE_d : Oct 02 2002
 INSTRUM : spect
 O1 : 2470.97 Hz
 P[1] : 17.7 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 64.0000000
 SOLVENT : CDCl₃
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 SF : 400.1299899 MHz
 SI : 32768
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 Height : 12.58 cm
 Width : 20.20 cm
 ppm_cm : 0.18
 Hz_cm : 72.96
 AQ_time : 3.9583740 sec

Tabela 145 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **50** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,54	H-3	tq	$J_1=6,0$ e $J_2=2,0$
2,45	H-5	t	$J=6,0$
2,24	H-8 (CH ₃)	s	
2,02	H-4	quint	$J=6,0$
1,66	H-9 (CH ₃)	t	$J=2,0$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (50)

C13CPD CDC13 u mgc 39



*** Current Data Parameters ***

NAME : vjd83
 EXPNO : 15
 PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

AQ_mod : qsim
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_t : 04:35:24
 DATE_d : Oct 02 2002
 INSTRUM : spect
 NS : 1024
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 15.4 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D
 PULPROG : zgpg30
 RG : 1448.1999512
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K

*** Processing Parameters ***

GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 SI : 32768

*** 1D NMR Plot Parameters ***

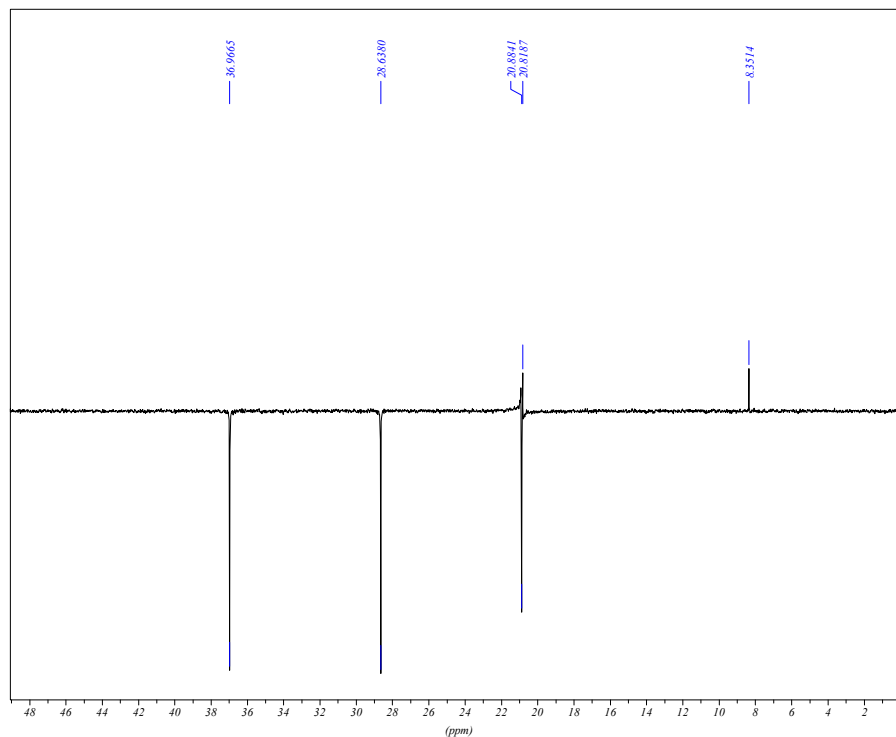
Height : 14.76 cm
 Width : 22.45 cm
 ppm_cm : 10.62
 Hz_cm : 1068.19
 AQ_time : 0.6832130 sec

Tabela 146 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **50** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,4	C ₆
167,4	C ₂
164,3	C ₇
124,8	C ₁
37,0	C ₅
28,6	C ₃
20,9	C ₄
20,8	C ₈
8,3	C ₉

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (50)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 39



*** Current Data Parameters ***

NAME : vjd83
 EXPNO : 16
 PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

AQ_mod : qsim
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_t : 04:59:18
 DATE_d : Oct 02 2002
 INSTRUM : spect
 NS : 512
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 15.4 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D;
 PULPROG : dept135
 RG : 16384.0000000
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K

*** Processing Parameters ***

GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 SI : 32768

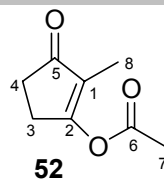
*** 1D NMR Plot Parameters ***

Height : 14.76 cm
 Width : 22.45 cm
 ppm_cm : 2.21
 Hz_cm : 221.90
 AQ_time : 0.6832130 sec

Tabela 147 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **50** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
37,0	C ₅
28,6	C ₃
20,9	C ₄
20,8	C ₈
8,3	C ₉

➤ Composto (52)



Espectro de RMN ^1H do composto (52)

PROTON CDCl₃ a mgc. 40

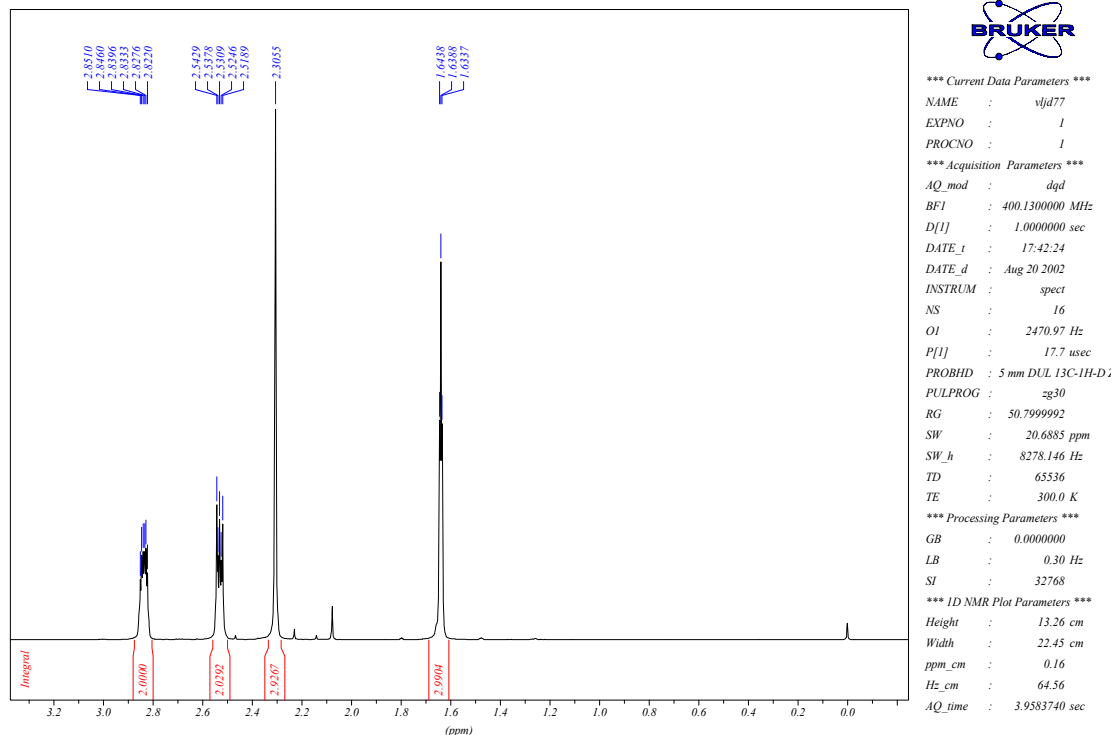


Tabela 148 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **52** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,84	H-3	m	
2,52	H-4	m	
2,30	H-7(CH ₃)	s	
1,63	H-8 (CH ₃)	t	J=2,0

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (52)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

C13CPD CDCl3 u.mgs 40

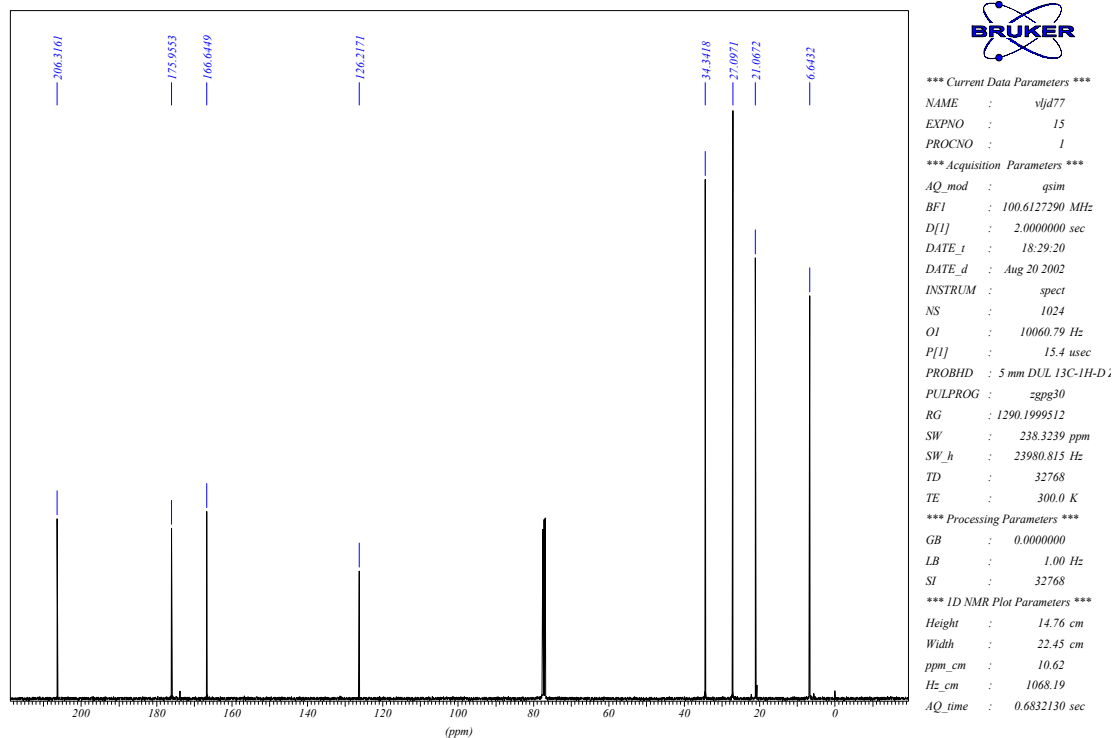


Tabela 149 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **52** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
206,2	C ₅
175,9	C ₆
166,6	C ₂
126,2	C ₁
34,3	C ₄
27,1	C ₃
21,1	C ₇
6,6	C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (52)

C13DEPT135 CDCl3 u mgc 40

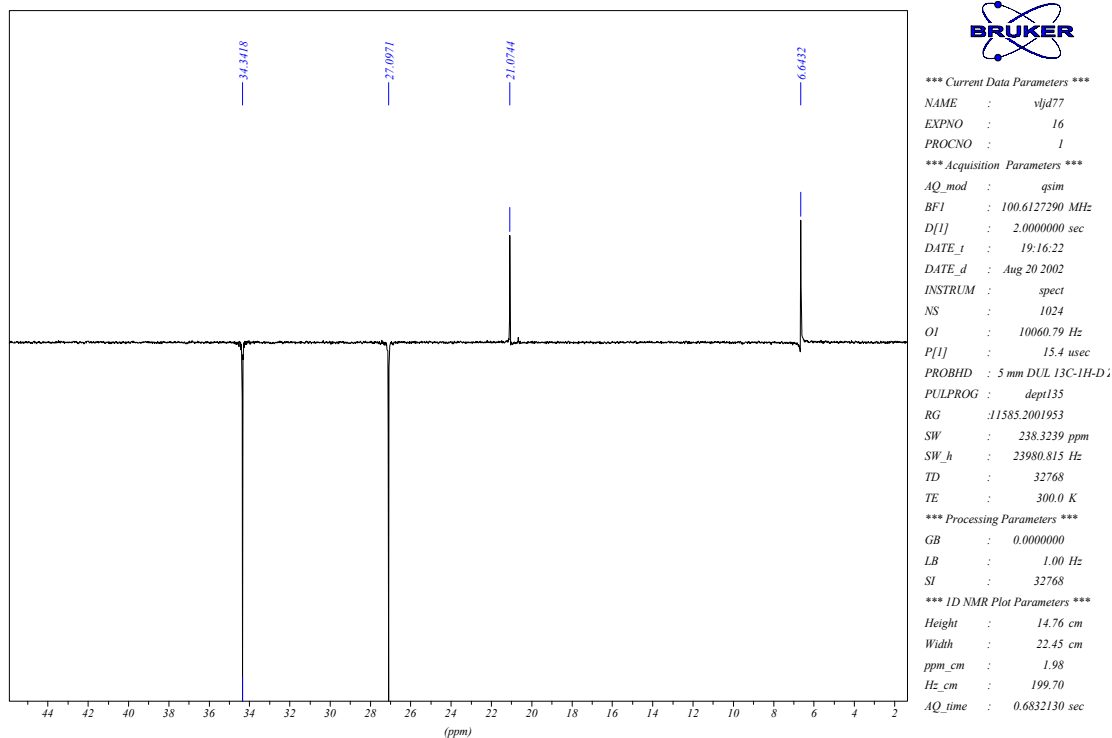
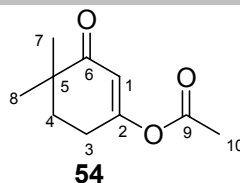
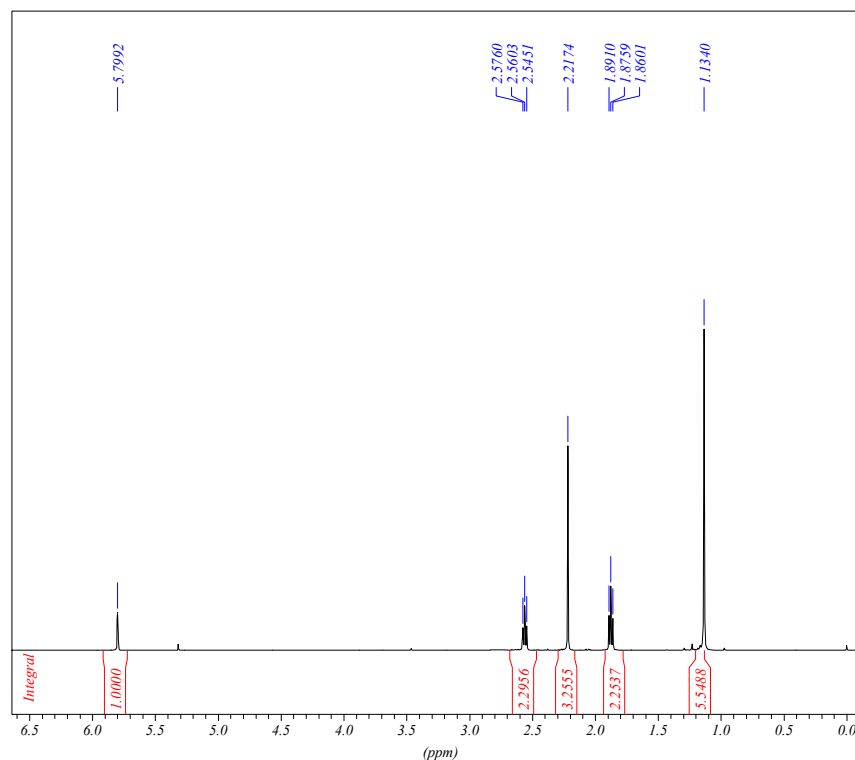


Tabela 150 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **52** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
34,3	C ₅
27,1	C ₄
21,1	C ₇
6,6	C ₈

➤ **Composto (54)**

Espectro de RMN ¹H do composto (54)PROTON CDCl₃ u msc 34

```

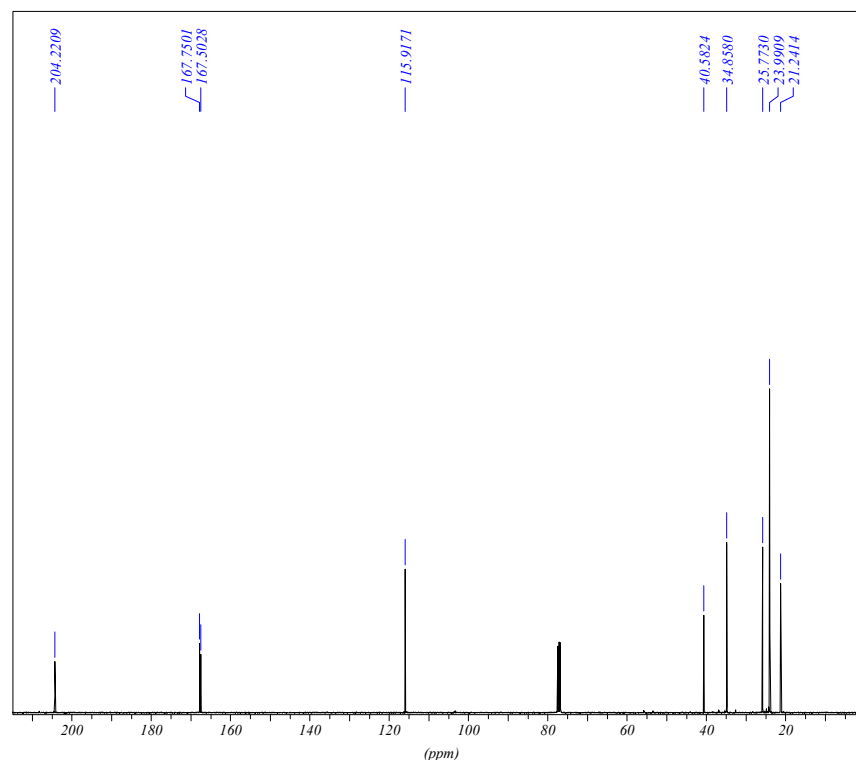
*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjdl14a
EXPNO    : 1
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : dqd
BF1      : 400.1300000 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 1.0000000 sec
DATE_1   : 23:56:59
DATE_d   : Nov 19 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 2470.97 Hz
P[1]     : 25.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zg30
RG       : 40.2999992
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 20.6885 ppm
SW_h     : 8278.146 Hz
TD       : 65536
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 0.30 Hz
SF       : 400.1299855 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 12.58 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 0.34
Hz_cm    : 134.98
AQ_time  : 3.9583740 sec
  
```

Tabela 151 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **54** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,79	H-1	s	
2,56	H-3	t	J=6,0
2,21	H-10 (CH ₃)	s	
1,87	H-4	t	J=6,0
1,13	H-7 (CH ₃) e H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (54)

C13CPD CDC13 u mgc 46



```

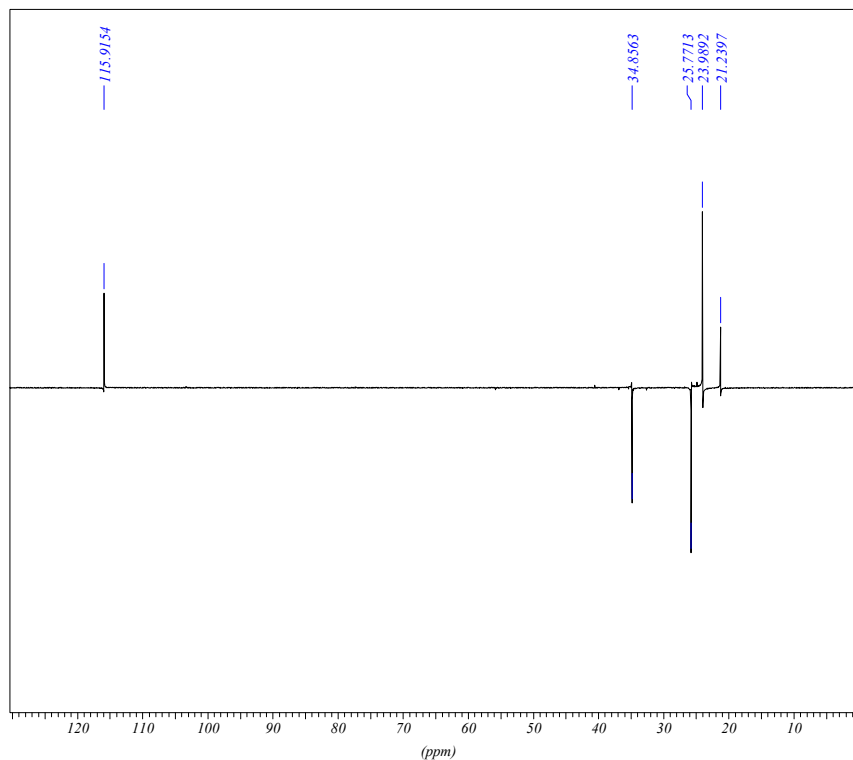
*** Current Data Parameters ***
NAME      : vld114a
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 23:43:27
DATE_d   : Nov 20 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 10060.79 Hz
P[1]     : 20.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zgpg30
RG       : 2048.0000000
SOLVENT  : CDC13
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SF       : 100.6127644 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.08 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 10.70
Hz_cm    : 1076.20
AQ_time  : 0.6832130 sec
  
```

Tabela 152 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **54** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
204,2	C ₆
167,8	C ₂
167,5	C ₉
115,9	C ₁
40,6	C ₅
34,8	C ₄
25,8	C ₃
24,0	C ₇ e C ₈
21,2	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (54)

C13DEPT135 CDCl3 u msc 46



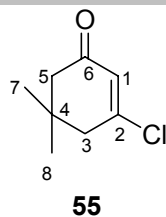
```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vld114a
EXPNO    : 16
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 00:07:29
DATE_d   : Nov 21 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 10060.79 Hz
P[1]     : 20.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : dept135
RG       : 9195.2001953
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SF       : 100.6127646 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.08 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 6.51
Hz_cm    : 655.25
AQ_time  : 0.6832130 sec
  
```

Tabela 153 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **54** (CDCl_3).

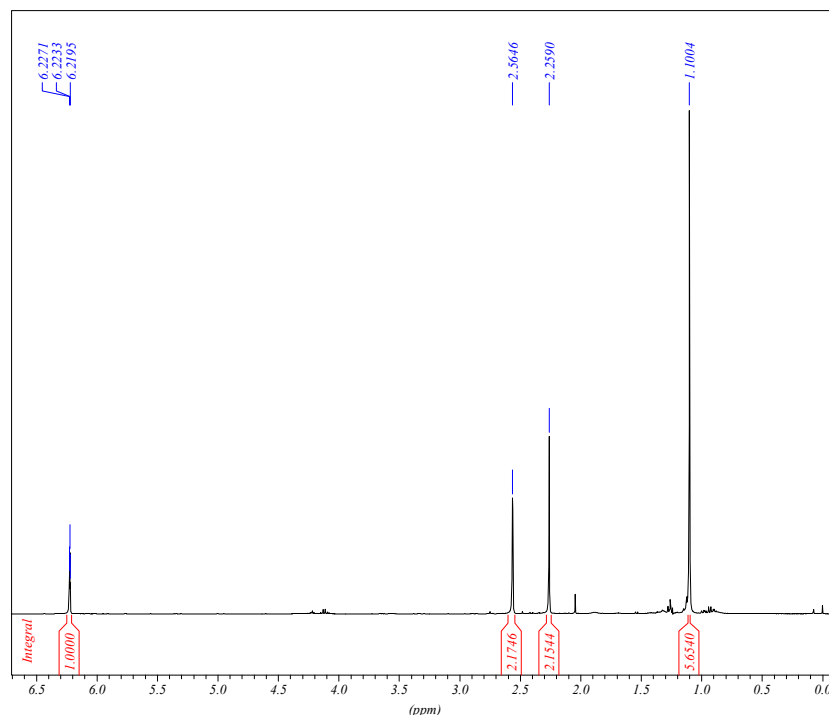
δ (ppm)	Atribuição
115,9	C ₁
34,8	C ₄
25,8	C ₃
24,0	C ₇ e C ₈
21,2	C ₁₀

➤ Composto (55)



Espectro de RMN ¹H do composto (55)

PROTON CDC13 u mgc 31 □



*** Current Data Parameters ***
 NAME : vjd53a
 EXPNO : 2
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 BF1 : 400.130000 MHz
 D[1] : 1.0000000 sec
 DATE_1 : 05:29:48
 DS : 2
 INSTRUM : spect
 NS : 16
 NUC1 : 1H
 O1 : 2470.97 Hz
 P[1] : 14.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 64.0000000
 RO : 20 Hz
 SFO1 : 400.1324710 MHz
 SOLVENT : CDC13
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 TE : 300.0 K
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 PC : 1.00
 SF : 400.1299960 MHz
 SI : 32768
 SSB : 0.0000000
 WDW : EM
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 ppm_cm : 0.33

Tabela 154 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **55** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,22	H-1	t	J=1,5
2,56	H-3	s	
2,01	H-5	s	
1,10	H-7 (CH ₃) e H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (55)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

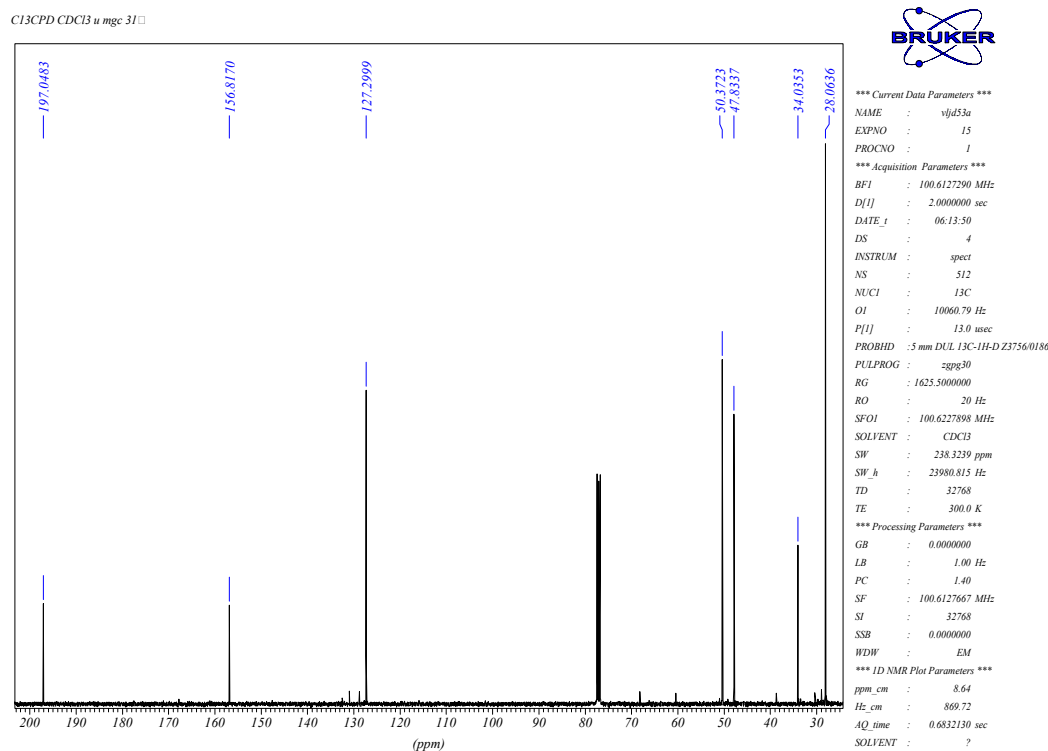


Tabela 155 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **55** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
197,0	C ₆
156,8	C ₂
127,3	C ₁
50,4	C ₅
47,8	C ₃
34,0	C ₄
28,1	C ₇ e C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (55)

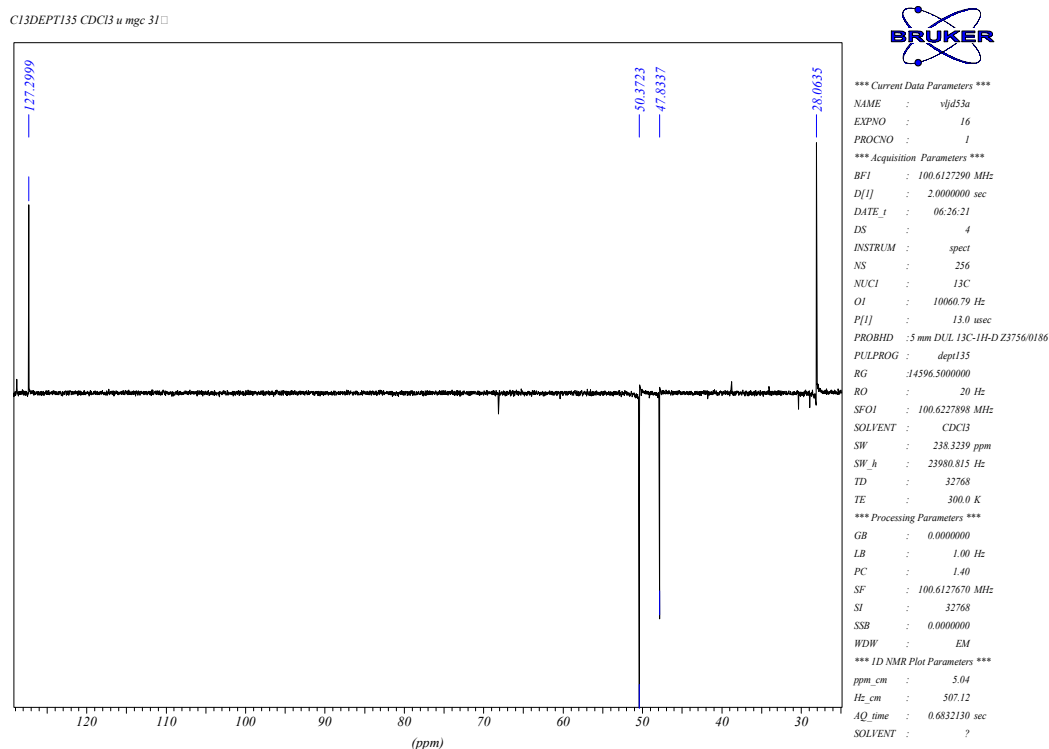
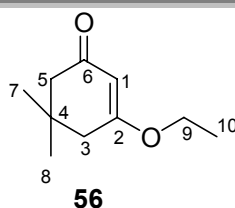
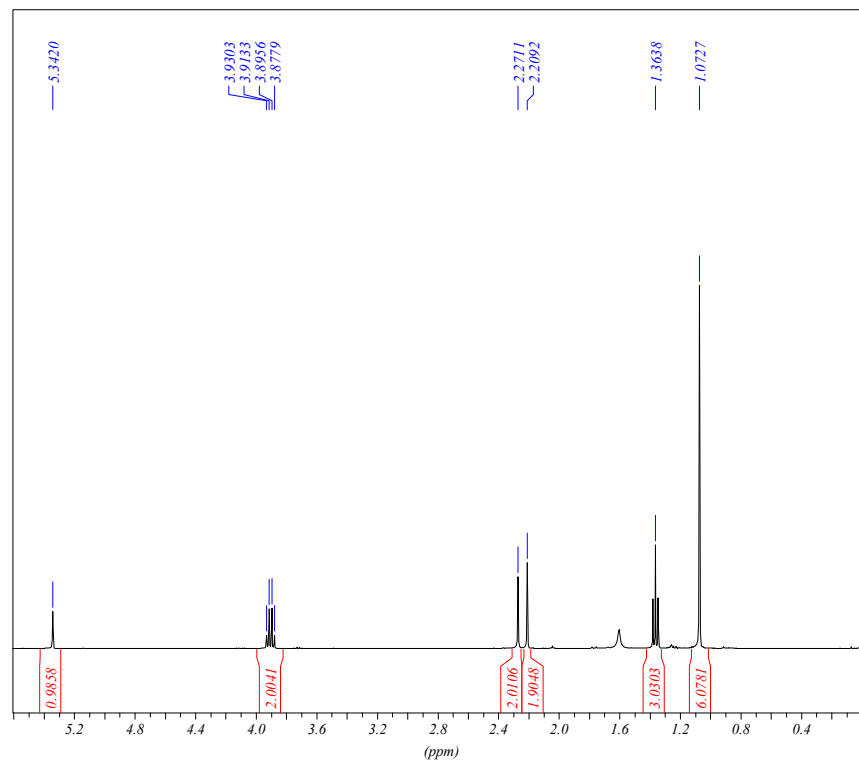


Tabela 156 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **55** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
127,3	C ₁
50,4	C ₅
47,8	C ₃
28,1	C ₇ e C ₈

➤ **Composto (56)**

Espectro de RMN ¹H do composto (56)PROTON CDCl₃ u msc 20

*** Current Data Parameters ***
 NAME : vlij48
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 AQ_mod : dgd
 BF1 : 400.130000 MHz
 BF2 : 400.130000 MHz
 D[1] : 1.000000 sec
 DATE_1 : 08:47:06
 DATE_d : Mar 11 2002
 DR : 18
 INSTRUM : spect
 OI : 2470.97 Hz
 P[1] : 14.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 574.7000122
 SOLVENT : CDCl₃
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 SF : 400.1300083 MHz
 SI : 32768
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 Height : 12.58 cm
 Width : 20.20 cm
 ppm_cm : 0.28
 Hz_cm : 112.03
 AQ_time : 3.9583740 sec

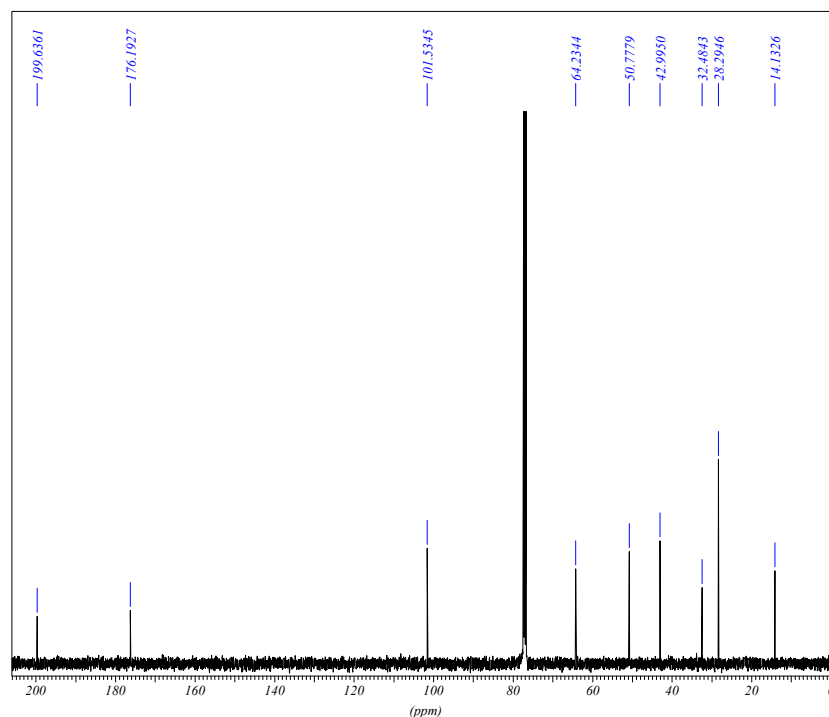
Tabela 157 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **56** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,34	H-1	s	
3,90	H-9	q	J=7,0
2,27	H-3	s	
2,20	H-5	s	
1,36	H-10 (CH ₃)	t	J=7,0
1,07	H-7 (CH ₃), H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (56)

Pentacloreto de Nióbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

C13CPD CDC13 u mgc 20



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjd48
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      : 100.6127290 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_1   : 10:19:52
DS       : 4
INSTRUM  : spect
NS       : 2048
NUC1     : 13C
OI       : 10060.79 Hz
PI1      : 13.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zgpg30
RG       : 2896.3000488
RO       : 20 Hz
SFO1     : 100.6227898 MHz
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
TE       : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
PC       : 1.40
SF       : 100.6127661 MHz
SI       : 32768
SSB     : 0.0000000
WDW     : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
ppm_cm  : 10.06
Hz_cm   : 1012.41
AQ_time : 0.6832130 sec
SOLVENT : ?

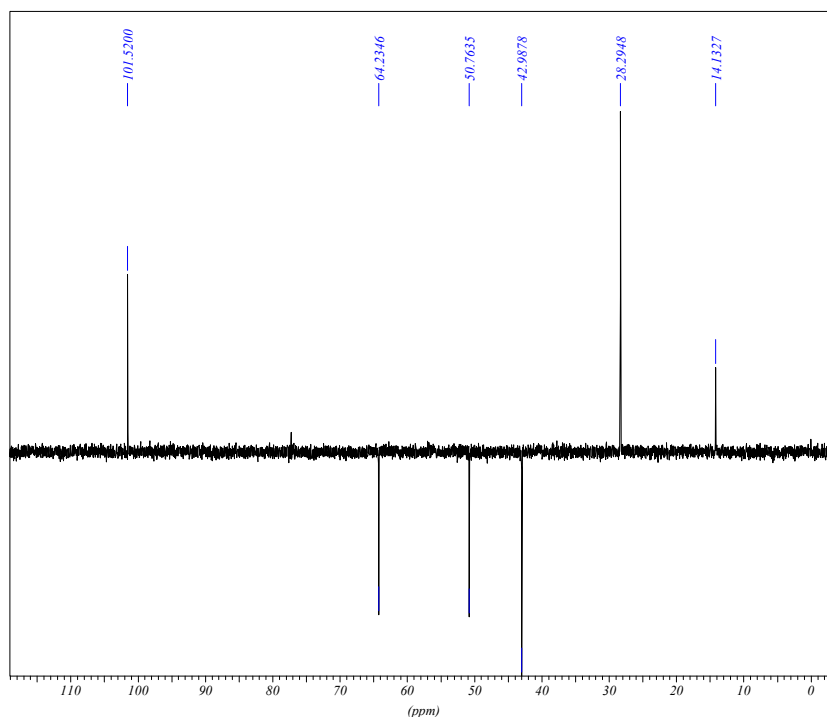
```

Tabela 158 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **56** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,6	C ₆
176,2	C ₂
101,5	C ₁
64,2	C ₉
50,8	C ₅
43,0	C ₃
32,5	C ₄
28,3	C ₇ e C ₈
14,1	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (56)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 20

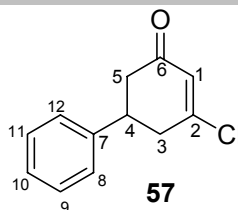
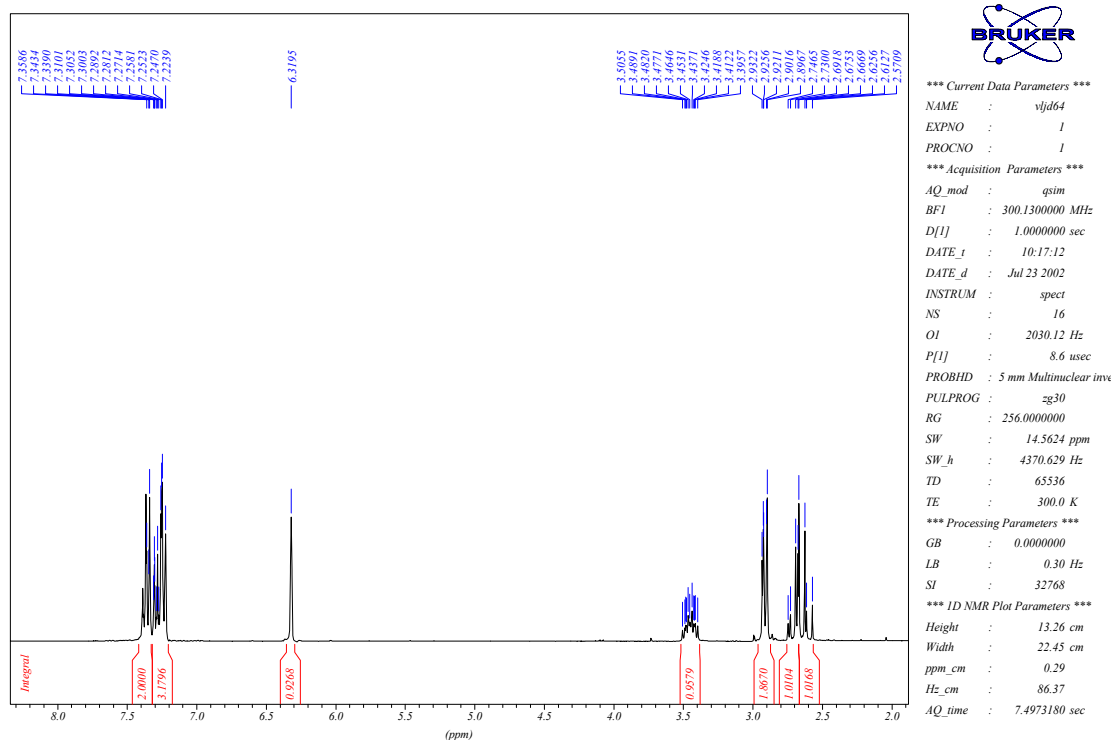


*** Current Data Parameters ***
 NAME : vjd48
 EXPNO : 16
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_1 : 11:52:53
 DS : 4
 INSTRUM : spect
 NS : 2048
 NUC1 : 13C
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 13.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : dept135
 RG : 33004.0000000
 RO : 20 Hz
 SF01 : 100.6227898 MHz
 SOLVENT : CDCl3
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 PC : 1.40
 SF : 100.6127670 MHz
 SI : 32768
 SSB : 0.0000000
 WDW : EM
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 ppm_cm : 5.95
 Hz_cm : 598.16
 AQ_time : 0.6832130 sec
 SOLVENT : ?

Tabela 159 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **56** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
101,5	C ₁
64,2	C ₉
50,8	C ₅
43,0	C ₃
28,3	C ₇ e C ₈
14,1	C ₁₀

➤ **Composto (57)**

Espectro de RMN ¹H do composto (57)Tabela 160 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **57** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,35	H-9 e H-11	m	
7,25	H-8; H-10 e H-12	m	
6,31	H-1	s	
3,45	H-4	dddd	$J_1=12,0$; $J_2=8,7$; $J_3=7,2$ e $J_4=5,0$
2,92	H-3	m	
2,71	H-5	dd	$J_1=16,4$ e $J_2=5,0$
2,62	H-5'	dd	$J_1=16,4$ e $J_2=12,0$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (57)

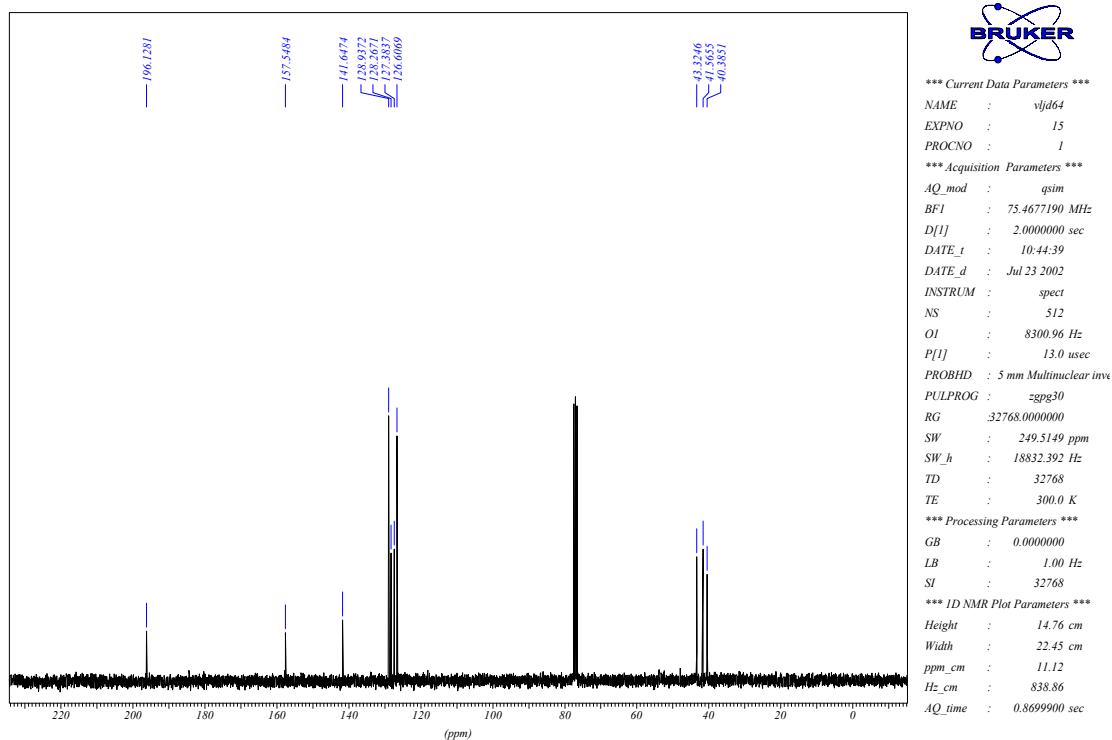


Tabela 161 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **57** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
196,1	C ₆
157,5	C ₂
141,6	C ₇
128,9	C ₉ e C ₁₁
128,3	C ₁
128,4	C ₁₀
126,6	C ₈ e C ₁₂
43,3	C ₅
41,6	C ₃
40,4	C ₄

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (57)

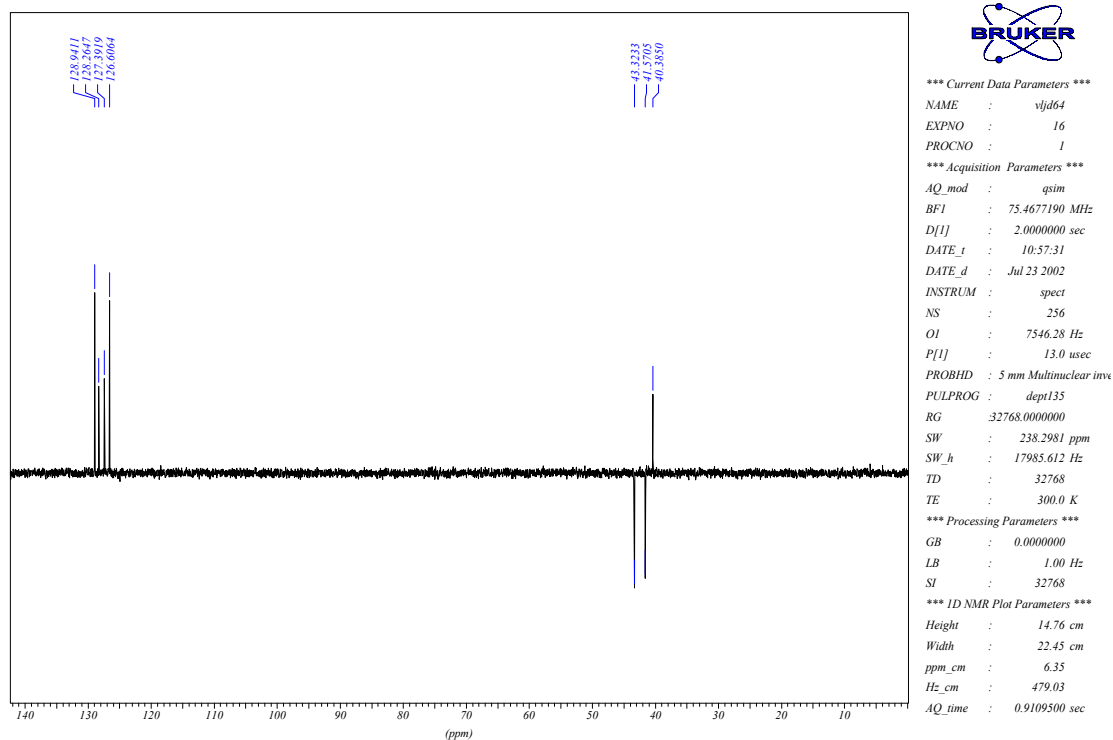
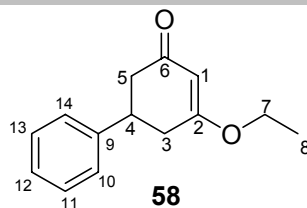


Tabela 162 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **57** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
128,9	C_9 e C_{11}
128,3	C_1
128,4	C_{10}
126,6	C_8 e C_{12}
43,3	C_5
41,6	C_3
40,4	C_4

➤ **Composto (58)**



Espectro de RMN ^1H do composto (58)

PROTON CDC13 u mge 24

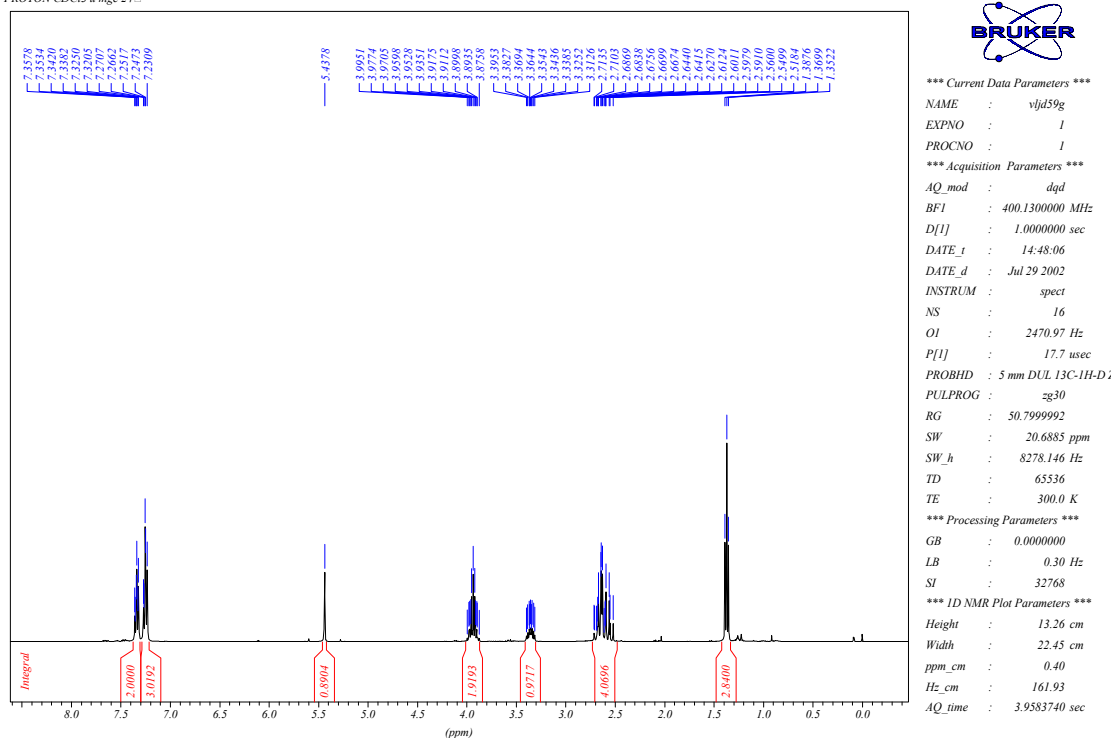


Tabela 163 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **58** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,34	H-11 e H-13	m	
7,25	H-10, H-12 e H-14	m	
5,43	H-1	d	$J=1,3$
3,95	H-7	dq	$J_1=10,0; J_2=7,0$
3,92	H-7'	dq	$J_1=10,0; J_2=7,0$
3,35	H-4	ddt	$J_1=12,6; J_2=10,6$ e $J_3=5,3$
2,67	H-3	ddd	$J_1=16,5; J_2=10,6$ e $J_3=1,3$
2,65	H-3'	ddd	$J_1=16,5; J_2=5,3$ e $J_3=1,3$
2,61	H-5	ddd	$J_1=16,5; J_2=5,3$ e $J_3=1,3$
2,55	H-5'	dd	$J_1=16,5$ e $J_2=12,6$
1,36	H-8 (CH_3)	t	$J=7,0$

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (58)

C13CPD CDCl3 u mge 24

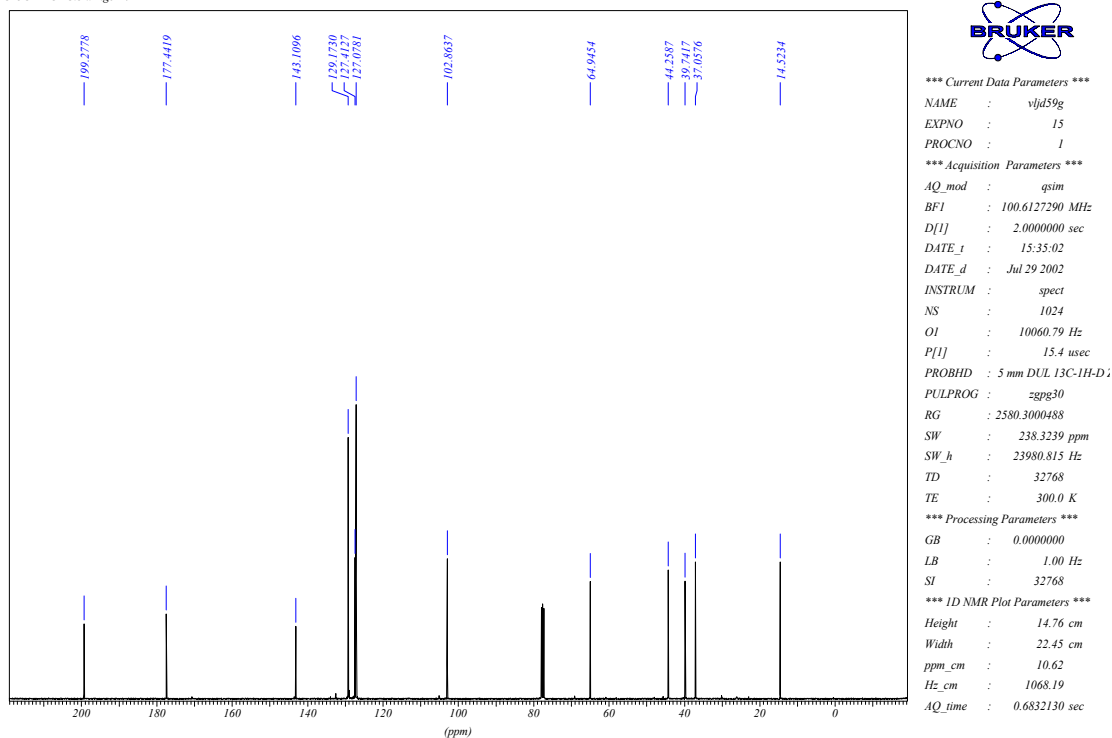
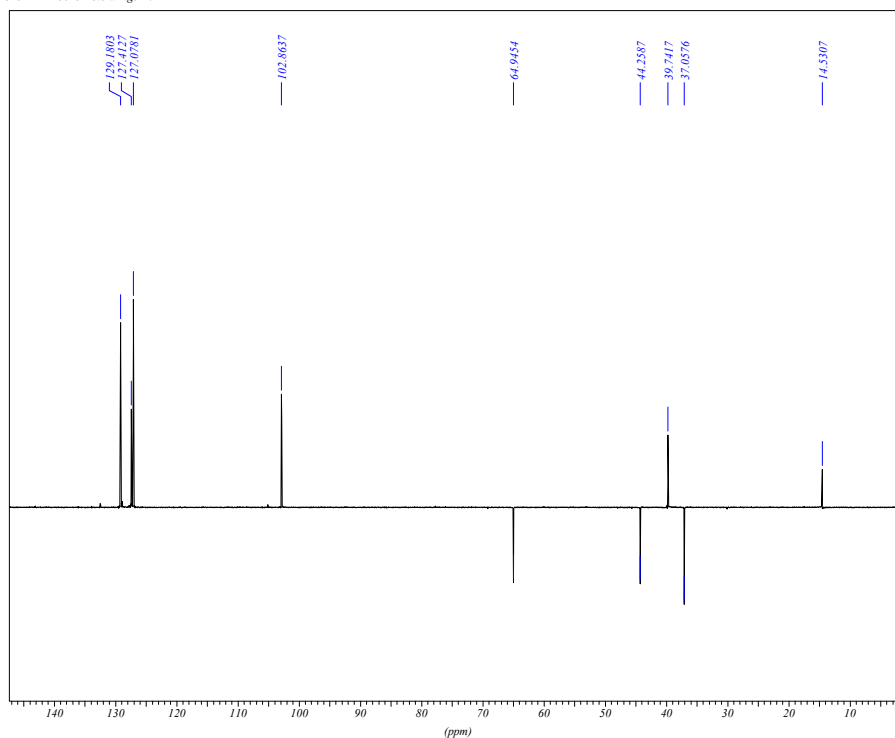


Tabela 164 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **58** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
199,3	C ₆
177,4	C ₂
143,1	C ₉
129,2	C ₁₁ e C ₁₃
127,4	C ₁₂
127,1	C ₁₀ e C ₁₄
102,9	C ₁
64,9	C ₇
44,2	C ₅
39,7	C ₄
37,1	C ₃
14,5	C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (58)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 24



*** Current Data Parameters ***

NAME : vjd59g
 EXPNO : 16
 PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

AQ_mod : qsim
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_t : 15:59:04
 DATE_d : Jul 29 2002
 INSTRUM : spect
 NS : 512
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 15.4 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D
 PULPROG : dept135
 RG : 5792.6000977
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K

*** Processing Parameters ***

GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 SI : 32768

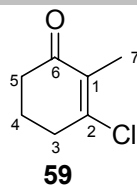
*** 1D NMR Plot Parameters ***

Height : 14.76 cm
 Width : 22.45 cm
 ppm_cm : 6.54
 Hz_cm : 657.71
 AQ_time : 0.6832130 sec

Tabela 165 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **58** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
129,2	C_{11} e C_{13}
127,4	C_{12}
127,1	C_{10} e C_{14}
102,9	C_1
64,9	C_7
44,2	C_5
39,7	C_4
37,1	C_3
14,5	C_8

➤ **Composto (59)**



Espectro de RMN ¹H do composto (59)

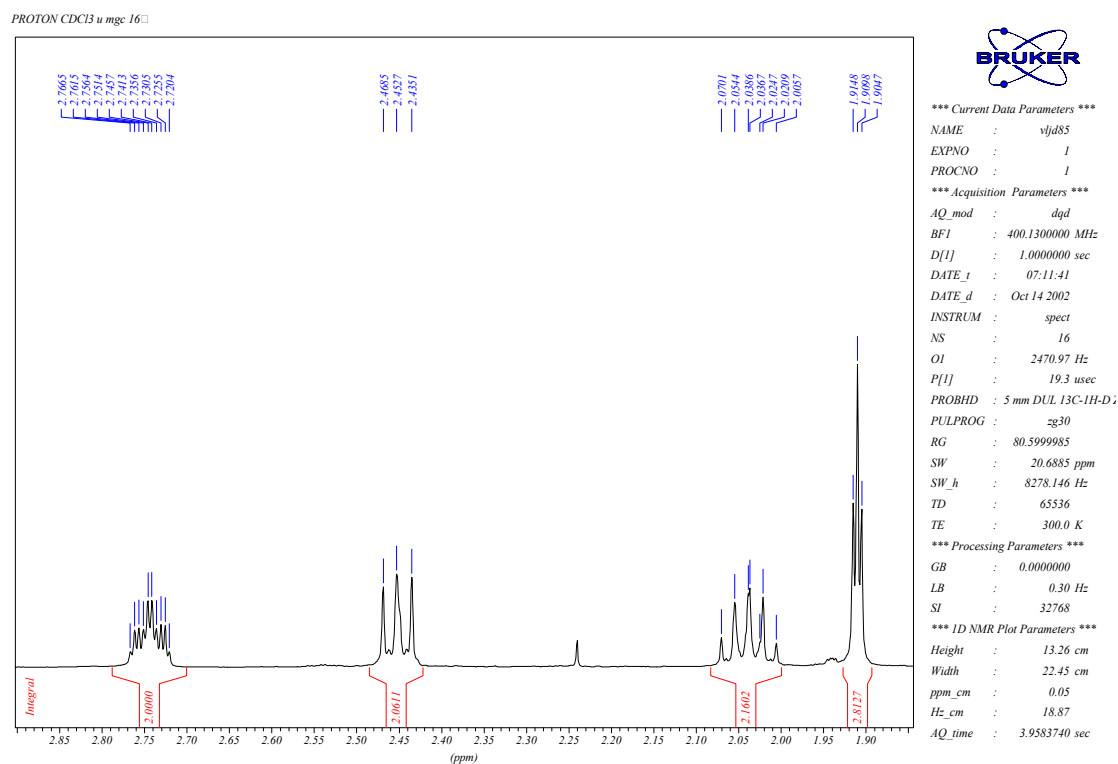


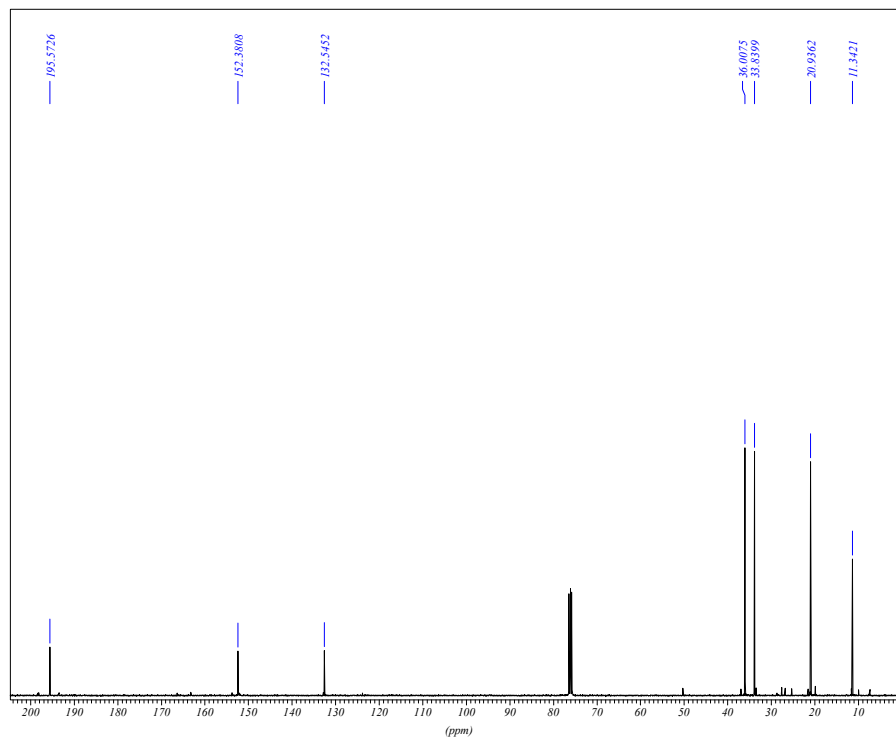
Tabela 166 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **59** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,74	H-3	tq	$J_1=6,0$ e $J_2=2,0$
2,45	H-5	t	$J=6,0$
2,04	H-4	quint	$J=6,0$
1,91	H-7	t	$J=2,0$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (59)

Pentacloreto de Níbio como Ácido de Lewis em Síntese Orgânica

C13CPD CDC13 u mge 16



```

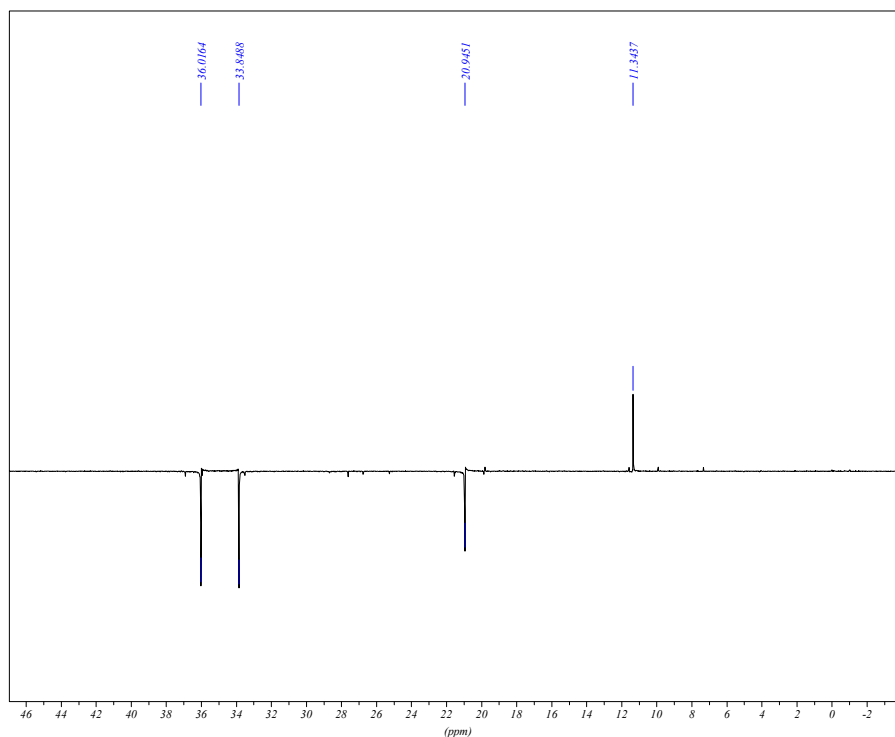
*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjd85
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 02:51:20
DATE_d   : Oct 15 2002
INSTRUM  : spect
NS       : 2048
OI       : 10060.79 Hz
P[1]     : 18.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D
PULPROG  : zgpg30
RG       : 2580.3000488
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
TE       : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.76 cm
Width    : 22.45 cm
ppm_cm   : 9.18
Hz_cm    : 923.97
AQ_time  : 0.6832130 sec
  
```

Tabela 167 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **59** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
195,6	C ₆
152,4	C ₂
132,5	C ₁
36,0	C ₅
33,8	C ₃
20,9	C ₄
11,3	C ₇

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (59)

C13DEPT135 CDCl3 u mgc 16



```

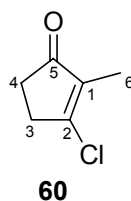
*** Current Data Parameters ***
NAME      : vj485
EXPNO     : 16
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod    : qsim
BF1       : 100.612790 MHz
D[1]      : 2.0000000 sec
DATE_t    : 03:38:11
DATE_d    : Oct 15 2002
INSTRUM   : spect
NS        : 1024
OI        : 10060.79 Hz
P[1]      : 18.0 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D
PULPROG   : dept135
RG        : 16384.0000000
SW        : 238.3239 ppm
SW_h      : 23980.815 Hz
TD        : 32768
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 1.00 Hz
SI        : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height    : 14.76 cm
Width     : 22.45 cm
ppm_cm    : 2.28
Hz_cm     : 229.82
AQ_time   : 0.6832130 sec

```

Tabela 168 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **59** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
36,0	C ₅
33,8	C ₃
20,9	C ₄
11,3	C ₇

➤ Composto (60)



Espectro de RMN ¹H do composto (60)

PROTON CDCl₃ u msc 4□

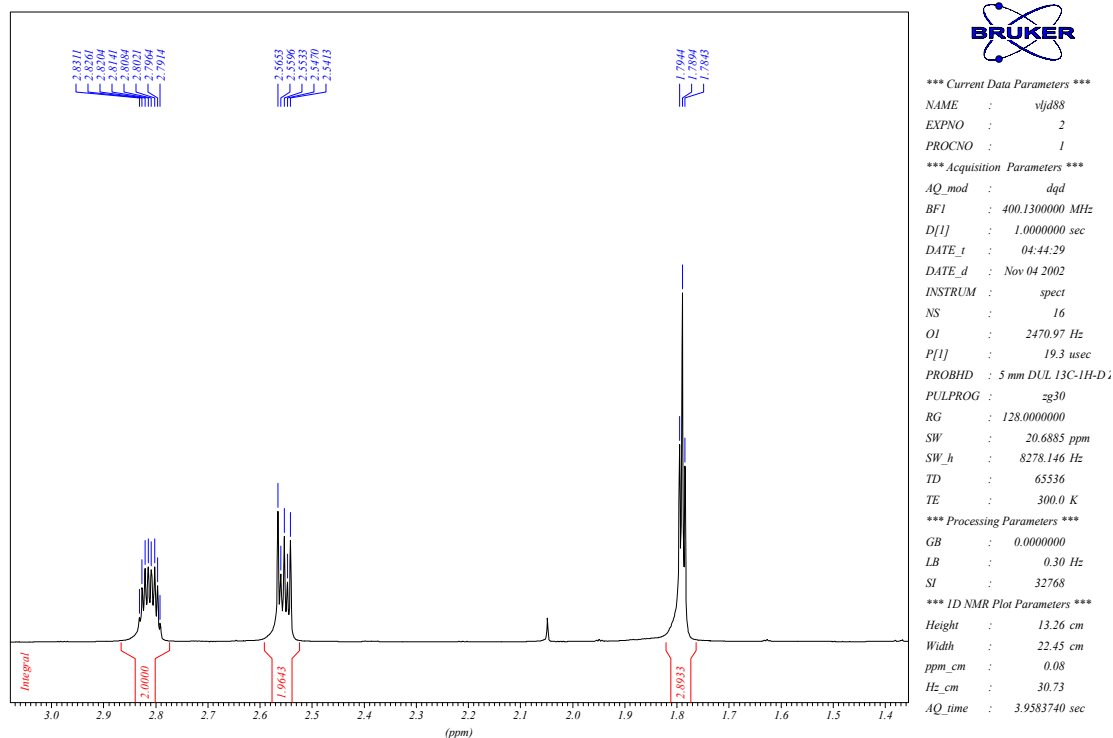
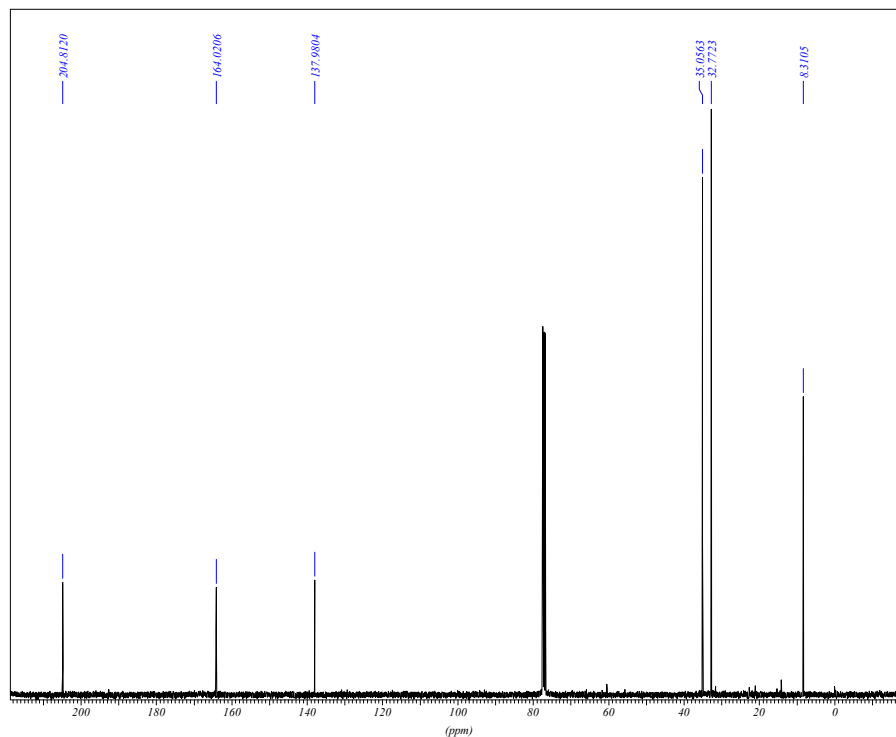


Tabela 169 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **60** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
2,81	H-3	m	
2,55	H-4	m	
1,78	H-6 (CH ₃)	t	$J=2,0$

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (60)

C13CPD CDC13 u mgc 4



*** Current Data Parameters ***

NAME : vjd88
 EXPNO : 15
 PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

AQ_mod : qsim
 BF1 : 100.6127290 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_t : 05:37:30
 DATE_d : Nov 04 2002
 INSTRUM : spect
 NS : 1024
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 18.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D;
 PULPROG : zgpg30
 RG : 7298.2001953
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 TE : 300.0 K

*** Processing Parameters ***

GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 SI : 32768

*** 1D NMR Plot Parameters ***

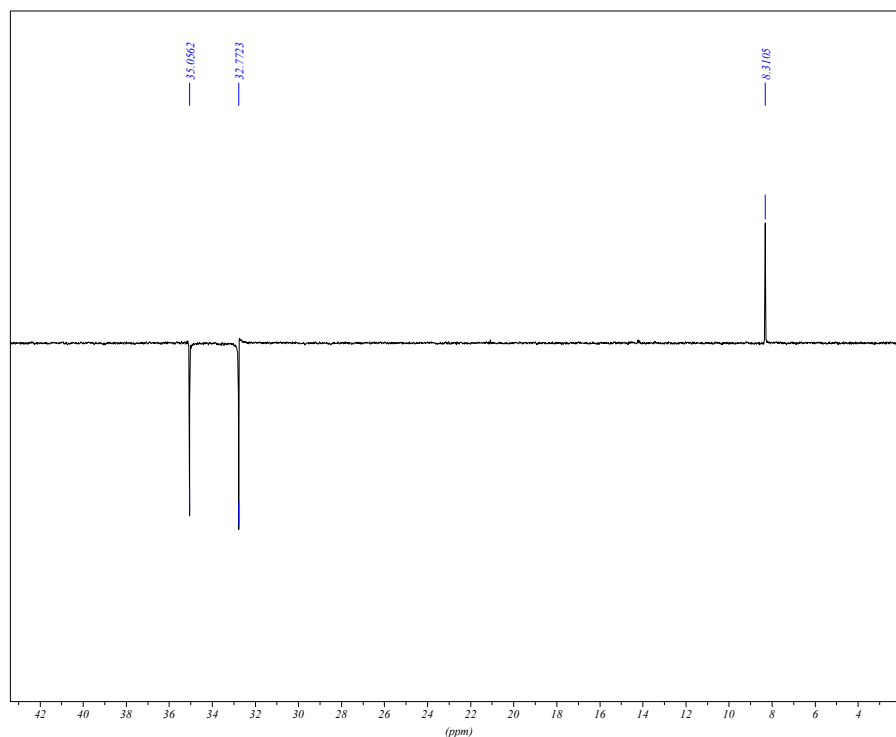
Height : 14.76 cm
 Width : 22.45 cm
 ppm_cm : 10.62
 Hz_cm : 1068.19
 AQ_time : 0.6832130 sec

Tabela 170 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **60** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
204,8	C ₅
164,0	C ₂
138,0	C ₁
35,0	C ₄
32,8	C ₃
8,3	C ₆

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (60)

C13DEPT135 CDCl3 u mgc 4



```

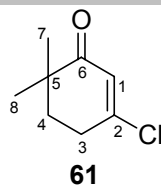
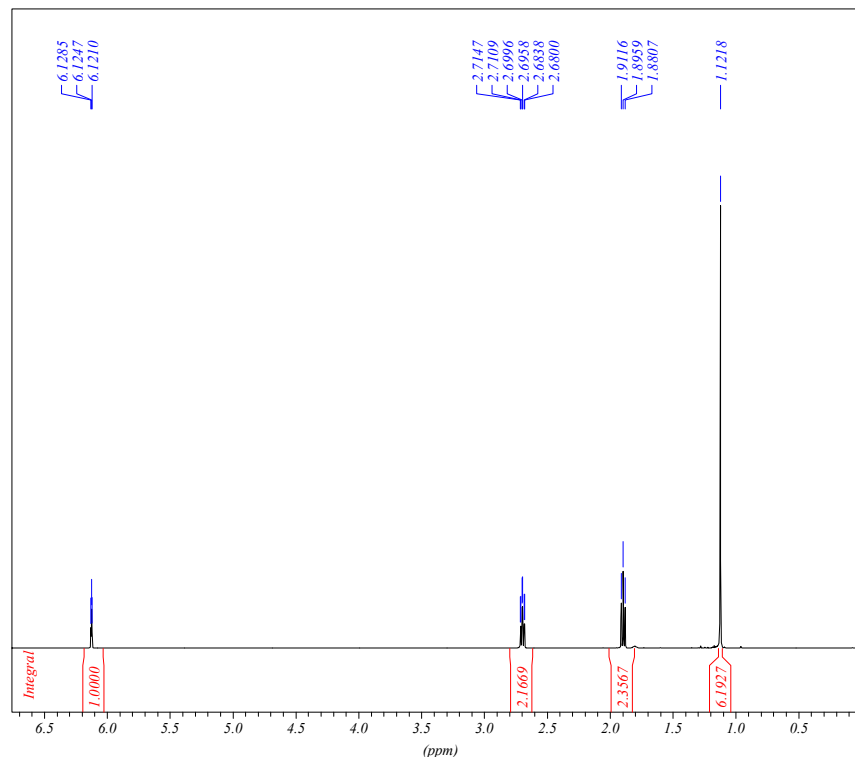
*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjd88
EXPNO     : 16
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod    : qsim
BF1       : 100.612790 MHz
D[1]      : 2.0000000 sec
DATE_t    : 06:01:28
DATE_d    : Nov 04 2002
INSTRUM   : spect
NS        : 512
OI        : 10060.79 Hz
P[1]      : 18.0 usec
PROBHD    : 5 mm DUL 13C-1H-D
PULPROG   : dept135
RG        : 16384.0000000
SW        : 238.3239 ppm
SW_h      : 23980.815 Hz
TD        : 32768
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 1.00 Hz
SI        : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height    : 14.76 cm
Width     : 22.45 cm
ppm_cm    : 1.86
Hz_cm     : 187.02
AQ time   : 0.6832130 sec

```

Tabela 171 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **60** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
35,0	C ₄
32,8	C ₃
8,3	C ₆

➤ Composto (61)

Espectro de RMN ¹H do composto (61)PROTON CDCl₃ u msc 54

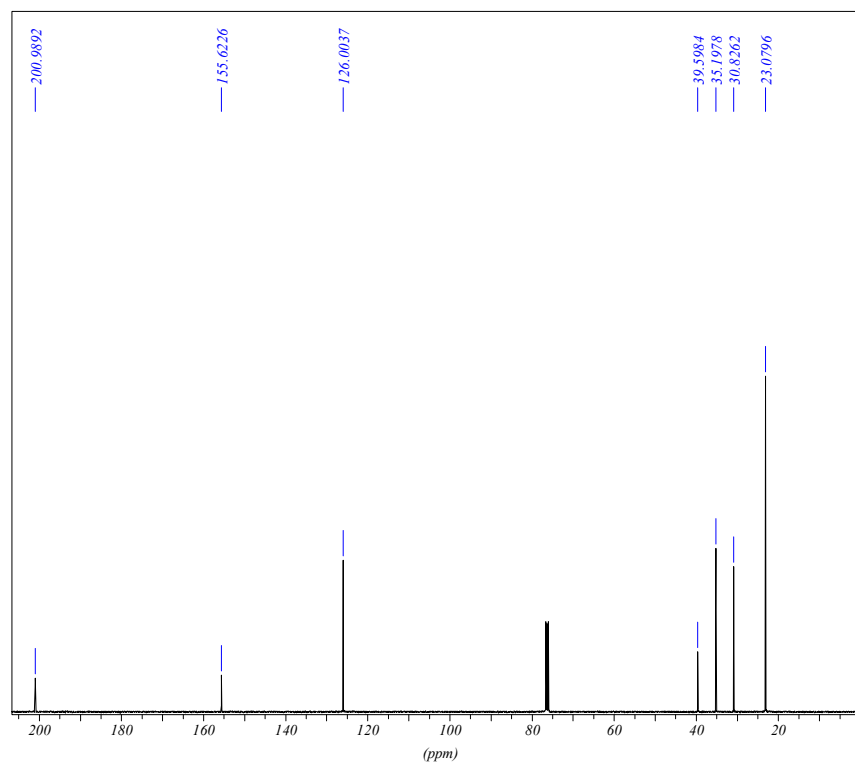
*** Current Data Parameters ***
 NAME : vjd117a
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 AQ_mod : dgd
 BF1 : 400.1300000 MHz
 BF2 : 400.1300000 MHz
 D[1] : 1.0000000 sec
 DATE_t : 04:36:38
 DATE_d : Dec 08 2003
 INSTRUM : spect
 O1 : 2470.97 Hz
 P[1] : 25.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 101.5999985
 SOLVENT : CDCl₃
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 SF : 400.1299998 MHz
 SI : 32768
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 Height : 12.58 cm
 Width : 20.20 cm
 ppm_cm : 0.34
 Hz_cm : 134.98
 AQ_time : 3.9583740 sec

Tabela 172 – Dados espectrais de RMN ¹H do composto **61** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,12	H-1	t	$J=1,5$
2,70	H-3	td	$J_1=6,0$ e $J_2=1,5$
1,90	H-4	t	$J=6,0$
1,12	H-7 (CH ₃) e H-8 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN ¹³C{¹H} do composto (61)

C13CPD CDC13 u mgc 8



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vjdl117a
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 00:23:55
DATE_d   : Dec 10 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 10060.79 Hz
P1[1]    : 20.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zgpg30
RG       : 5792.6000977
SOLVENT  : CDC13
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SF       : 100.6128451 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.08 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 10.33
Hz_cm    : 1039.21
AQ_time  : 0.6832130 sec

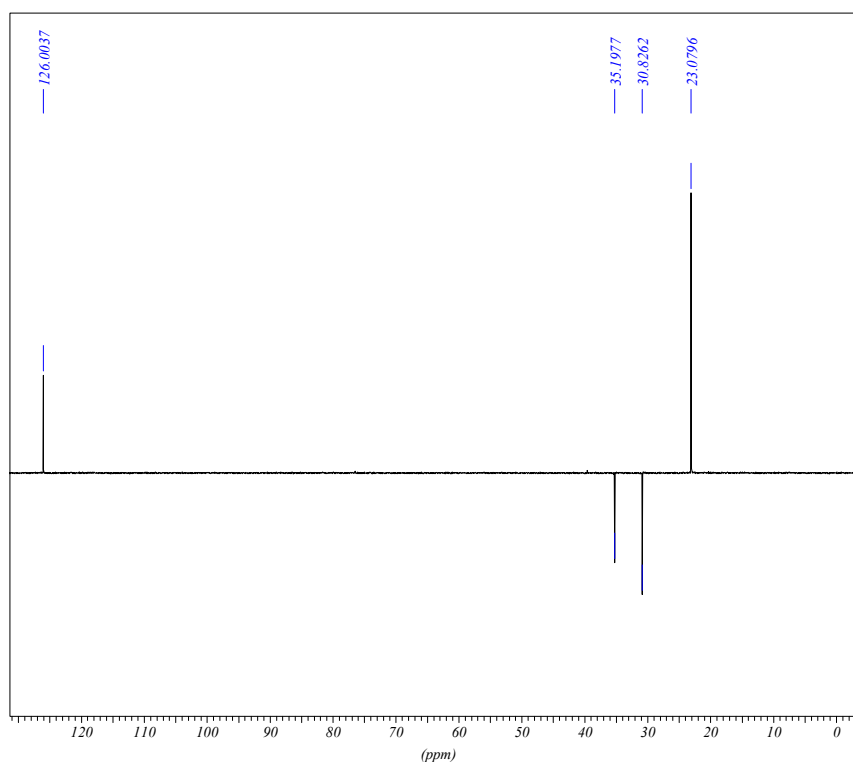
```

Tabela 173 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **61** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
200,1	C ₆
155,6	C ₂
126,0	C ₁
39,6	C ₅
35,2	C ₄
30,8	C ₃
23,1	C ₇ e C ₈

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (61)

C13DEPT135 CDCl3 u mgc 8

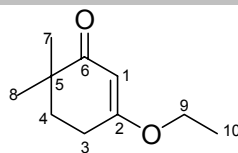


*** Current Data Parameters ***
 NAME : vjd117a
 EXPNO : 16
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 AQ_mod : qsim
 BF1 : 100.6127290 MHz
 BF2 : 400.1300000 MHz
 D[1] : 2.0000000 sec
 DATE_t : 00:47:54
 DATE_d : Dec 10 2003
 INSTRUM : spect
 O1 : 10060.79 Hz
 P[1] : 20.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : dept135
 RG : 14596.5000000
 SOLVENT : CDCl3
 SW : 238.3239 ppm
 SW_h : 23980.815 Hz
 TD : 32768
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 1.00 Hz
 SF : 100.6128450 MHz
 SI : 32768
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 Height : 14.08 cm
 Width : 20.20 cm
 ppm_cm : 6.74
 Hz_cm : 678.14
 AQ_time : 0.6832130 sec

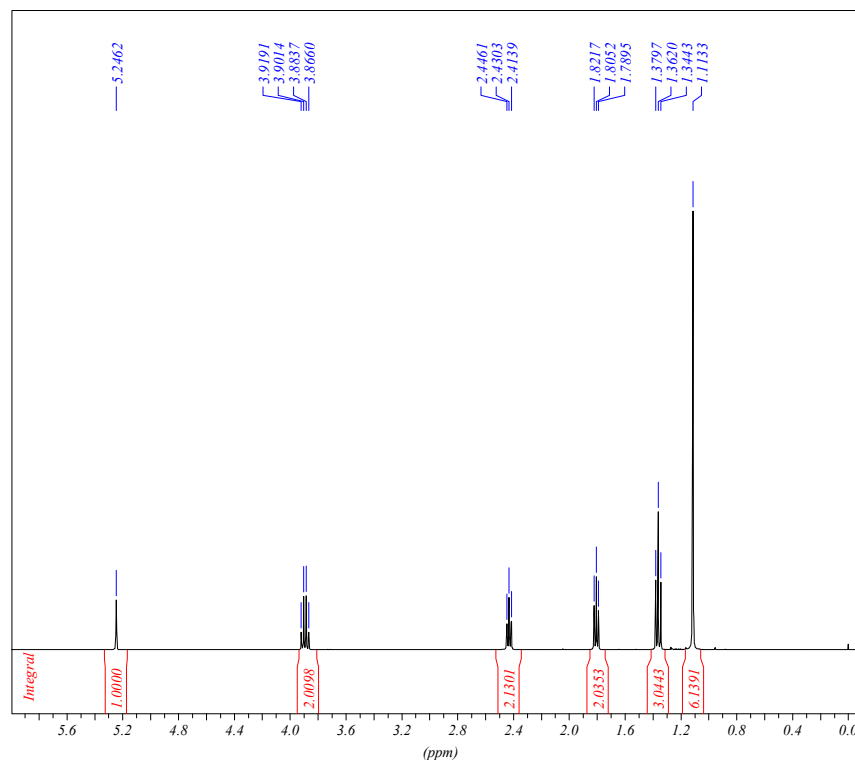
Tabela 174 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **61** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
126,0	C ₁
35,2	C ₄
30,8	C ₃
23,1	C ₇ e C ₈

➤ **Composto (62)**



62

Espectro de RMN ^1H do composto (62)PROTON CDCl₃ u mgc 20□

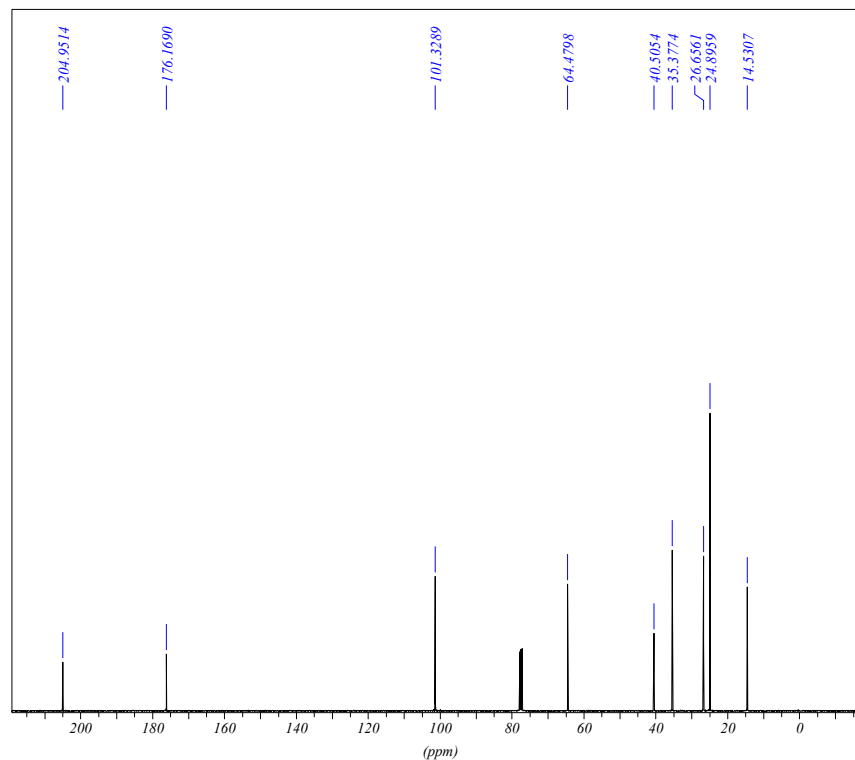
*** Current Data Parameters ***
 NAME : vj115ac
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1
 *** Acquisition Parameters ***
 AQ_mod : dgd
 BF1 : 400.1300000 MHz
 BF2 : 400.1300000 MHz
 D[1] : 1.0000000 sec
 DATE_t : 03:51:17
 DATE_d : Dec 10 2003
 INSTRUM : spect
 O1 : 2470.97 Hz
 P[1] : 25.0 usec
 PROBHD : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
 PULPROG : zg30
 RG : 50.7999992
 SOLVENT : CDCl₃
 SW : 20.6885 ppm
 SW_h : 8278.146 Hz
 TD : 65536
 *** Processing Parameters ***
 GB : 0.0000000
 LB : 0.30 Hz
 SF : 400.1299865 MHz
 SI : 32768
 *** 1D NMR Plot Parameters ***
 Height : 12.58 cm
 Width : 20.20 cm
 ppm_cm : 0.30
 Hz_cm : 121.61
 AQ_time : 3.9583740 sec

Tabela 175 – Dados espectrais de RMN ^1H do composto **62** (CDCl₃).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
5,24	H-1	s	
3,89	H-9	q	J=7,0
2,43	H-3	t	J=6,5
1,80	H-4	t	J=6,5
1,36	H-10	t	J=7,0
1,11	H-8 (CH ₃) e H-7 (CH ₃)	s	

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto (62)

C13CPD CDCI3 u mgc 34



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vj115ac
EXPNO    : 15
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 02:43:50
DATE_d   : Dec 11 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 10060.79 Hz
P[1]     : 20.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : zgpg30
RG       : 2048.0000000
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SF       : 100.6127290 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.08 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 11.80
Hz_cm    : 1187.17
AQ_time  : 0.6832130 sec

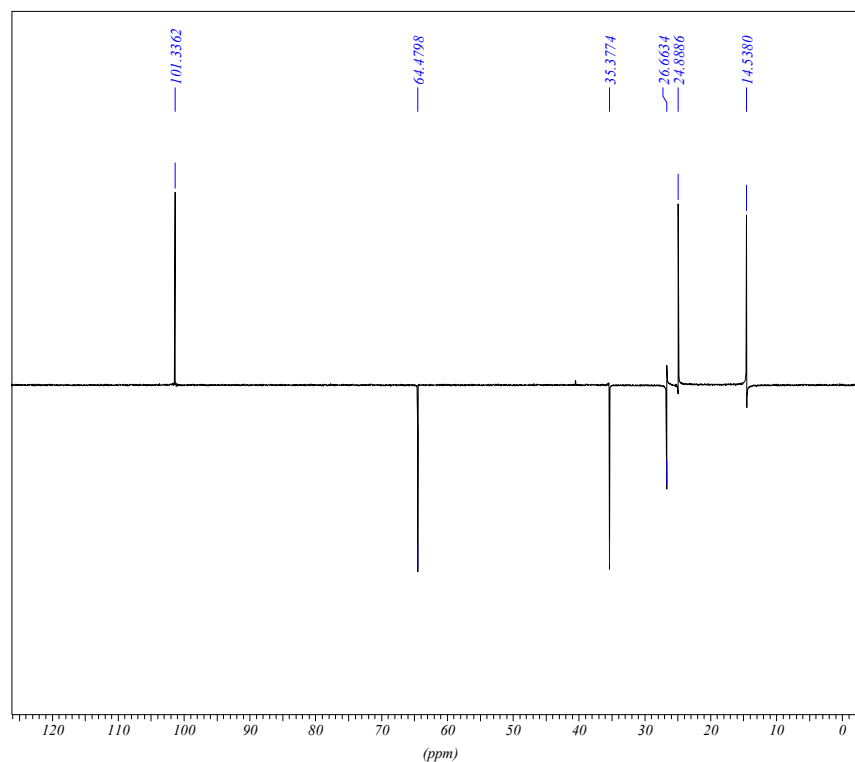
```

Tabela 176 – Dados espectrais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **62** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
204,9	C ₆
176,2	C ₂
101,3	C ₁
64,5	C ₉
40,5	C ₅
35,4	C ₄
26,6	C ₃
24,9	C ₇ e C ₈
14,5	C ₁₀

Espectro de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto (62)

C13DEPT135 CDCl3 u mge 34



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : vj115ac
EXPNO    : 16
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
AQ_mod   : qsim
BF1      : 100.6127290 MHz
BF2      : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_t   : 03:07:50
DATE_d   : Dec 11 2003
INSTRUM  : spect
OI       : 10060.79 Hz
P[1]     : 20.0 usec
PROBHD   : 5 mm DUL 13C-1H-D Z3756/0186
PULPROG  : dept135
RG       : :11585.2001953
SOLVENT  : CDCl3
SW       : 238.3239 ppm
SW_h     : 23980.815 Hz
TD       : 32768
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 1.00 Hz
SF       : 100.6127290 MHz
SI       : 32768
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Height   : 14.08 cm
Width    : 20.20 cm
ppm_cm   : 6.44
Hz_cm    : 648.18
AQ_time  : 0.6832130 sec

```

Tabela 177 – Dados espectrais de RMN ^{13}C (DEPT-135) do composto **62** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
101,3	C ₁
64,5	C ₉
35,4	C ₄
26,6	C ₃
24,9	C ₇ e C ₈
14,5	C ₁₀

7. Parte Experimental

7. PARTE EXPERIMENTAL

- Nesta seção, os compostos foram nomeados conforme recomendações oficiais da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para nomenclatura de compostos orgânicos.
- Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN ^1H** , 300 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-300, os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN ^1H** , 400 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-400 e os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN ^1H** , 500 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-500. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, s.l = singlete largo, d = dubleto, t = tripleto, q = quadrupeto, quint = quintupeto, d.d = duplo dubleto, d.d.d = duplo duplo dubleto, d.d.d.d = duplo duplo duplo dubleto, d.t = duplo tripleto, d.d.t = duplo duplo tripleto, d.q = duplo quadrupeto, d.d.q = duplo duplo quadrupeto, t.t = triplo tripleto, d.t.t = duplo triplo tripleto t.d.d = triplo duplo dubleto, m = multipeto), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa.
- Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (**RMN ^{13}C** , 75 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX-300 e os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (**RMN ^{13}C** , 100 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-400 e os espectros de

ressonância magnética nuclear de carbono-13 (**RMN ^{13}C** , 125 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-500 e foram traçados de acordo com a conveniência, utilizando-se as seguintes técnicas:

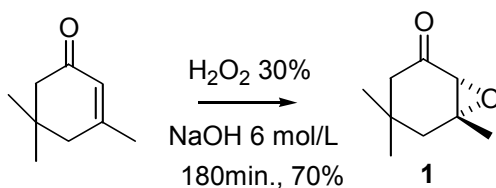
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – Carbono totalmente desacoplado de hidrogênio;

DEPT - Distortionless Enhancement by Polarization Transfer.

- Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1600-FT, em celas de KBr para líquidos (filme) ou em pastilhas de KBr para sólidos.
- Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em um aparelho HP-GC/MS SYSTEM 5988A por injeção de amostra através de um cromatógrafo gasoso (coluna capilar HP-5 de 25 m, 0,53 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,23 μm de diâmetro, ligeiramente apolar), utilizando-se energia de ionização de 70 eV. Os íons fragmentados foram descritos como relação entre massa e carga (m/z) e abundância relativa expressa em porcentagem (%).
- As cromatografias gás-líquido (C.G.L.) foram efetuadas em um cromatógrafo Varian GC 3400 com uma coluna capilar de sílica fundida (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro) contendo DB 1701 (fase sólida de espessura 0,25 μm) operando na faixa de temperaturas de 50-200°C.
- As cromatografias em camada delgada (CCD) foram realizadas utilizando-se placas de sílica gel 60 da Merck[®]. As purificações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando sílica gel 60 da Merck[®].

- Os pontos de fusão foram determinados em uma placa de aquecimento segundo Klofer com um termômetro não aferido, instalada em um microscópio modelo Bristoline.
- Para a destilação horizontal empregou-se um aparelho de destilação evaporativa horizontal Kugelrohrfen Büchi modelo GKR-50. As temperaturas registradas referem-se à temperatura do forno.
- Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotatórios do tipo Buchler e Büchi, operando à pressão de aproximadamente 30 mmHg.
- Os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados conforme métodos usuais.⁷⁹
- Todos os espectros foram realizados com material cuidadosamente purificado.

7.1. Epóxido de Isoforona (1):



Procedimento: Para uma solução de isoforona (1,05 g, 6,8 mmol) em metanol (7,0 mL) foi adicionada uma solução de H₂O₂ 30% (2 mL, 21 mmol). Em seguida adicionou-se lentamente uma solução aquosa de NaOH 6 mol/L (0,6 mL, 3,3 mmol). Durante a adição, a temperatura da reação foi mantida entre 15 e 20°C, resfriando-se com um banho de água gelada. Terminada a adição, a reação foi mantida sob agitação por 120 minutos com temperatura entre 20 e 25°C. Diluiu-se com 8 mL de água e a mistura resultante foi extraída com duas porções de 8 mL de éter etílico. A fase orgânica foi lavada com água, solução aquosa de NaCl e secada com sulfato de magnésio anidro, em seguida evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 0,733 g do epóxido, na forma de óleo incolor. Rendimento: 70 %.

Dados espectroscópicos

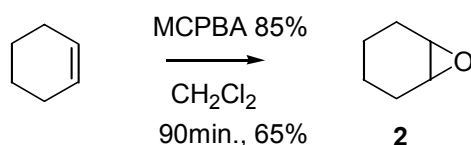
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,93 (dd, 1H, $J_1=1,1$ e $J_2=0,9$ Hz); 2,50 (dd, 1H, $J_1=13,4$ e $J_2=0,9$ Hz); 1,97 (dt, 1H, $J_1=15,0$ e $J_2=0,9$ Hz); 1,69 (ddd, 1H, $J_1=13,4$, $J_2=2,2$ e $J_3=1,1$ Hz); 1,59 (dd, 1H, $J_1=15,0$ e $J_2=2,2$ Hz); 1,31 (s, 3H); 0,91 (s, 3H); 0,80 (s, 3H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 207,7 (C=O); 64,0 (C); 61,2 (CH); 47,8 (CH₂); 42,5 (CH₂); 35,9 (C); 30,6 (CH₃); 27,6 (CH₃); 23,8 (CH₃).

IV (filme) ν_{max} : 2952; 2930; 2870; 1717; 1465; 1153 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 154 (4); 139 (24); 111 (10); 97 (24); 83 (100); 69 (60); 55 (48).

7.2. Epóxido de Ciclo-Hexeno (2)



Procedimento: Para uma solução de ciclo-hexeno (1,48 g, 18,1 mmol) em diclorometano (28 mL), foi adicionada uma solução de ácido meta-cloro-perbenzóico 85% (8,5 g, 49,3 mmol) em diclorometano (70 mL), vagarosamente (tempo de adição 50 min), mantendo-se a temperatura a ~5 °C (banho de gelo). Deixou-se agitando à temperatura ambiente por 1 hora e 30 minutos. Após este tempo o excesso de peróxido foi destruído deixando-se agitar durante 1 hora com solução aquosa 10% de sulfito de sódio (140 mL). A fase aquosa foi extraída com diclorometano e as fases orgânicas reunidas e lavadas com solução de bicarbonato de sódio 5%, solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de magnésio e o solvente evaporado. O resíduo foi destilado horizontalmente (25°C, 0,5 mmHg), obtendo-se 1,15 g (65%) de um óleo incolor

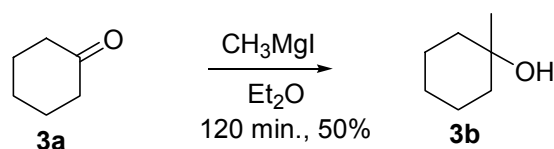
Dados espectroscópicos

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,11 (s, 2H); 1,94 (m, 2H); 1,81 (m, 2H); 1,43 (m, 2H); 1,23 (m, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 52,1 (CH); 24,5 (CH₂); 19,5 (CH₂).

IV (filme) ν_{\max} : 2977; 2932; 1439; 1261 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 97 [(M-1)⁺] (14); 83 (100); 70 (22); 69 (30); 57 (33); 54(44); 50 (3); 44 (14).

7.3. 1-Metil-Ciclo-Hexanol (3b):

Procedimento: Em um balão de três bocas equipado com condensador de refluxo foi introduzido magnésio (aparas, 3,46 g, 142 mmol) e cristais de iodo. Sobre o magnésio foi adicionado, com auxílio de uma seringa, solução de iodeto de metila (8,97 mL, 144mmol) em éter (80 ml). Após o início da reação foram adicionados mais 10,0 mL de éter. A mistura foi agitada e o restante de iodeto de metila foi adicionado lentamente ao meio reacional dissolvido em éter. A agitação e o refluxo foram mantidos por mais 30 minutos. Após a dissolução de todo o magnésio a mistura reacional foi resfriada e em seguida adicionou-se uma solução de ciclo-hexanona (**3a**) (4,50 mL, 43,0 mmol) em éter (20,0 ml). A agitação foi mantida por 2 horas à temperatura ambiente. A mistura reacional foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL contendo gelo picado. O extrato etéreo foi lavado com solução aquosa de ácido sulfúrico 30%, solução aquosa de tiosulfato de sódio 5% e seco com sulfato de magnésio, fornecendo 4,0 g (32,5 mmol) (rendimento bruto de 72%), o qual foi destilado à pressão reduzida (40°C, 1 mmHg), o que forneceu 2,76 g de produto puro. Rendimento: 50%.

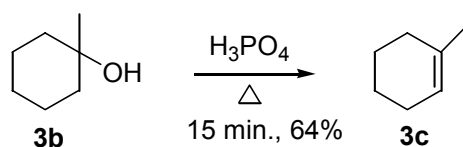
Dados espectroscópicos

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,52 (m, 10H); 1,20 (s, 3H)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 69,9 (C); 39,4 (2 x CH_2); 29,5 (CH_3); 25,6 (CH_2); 22,7 (2 x CH_2).

IV(filme) ν_{max} :3381; 2946; 2856; 1446; 1370; 1256; 1168; 1125 cm^{-1}

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 99 $[(\text{M}-15)^+]$ (13); 81 (16); 71 (100); 58 (34); 55 (12); 43 (62); 27 (22); 15 (15).

7.4. 1-Metil-Ciclo-Hexeno (3c):

Procedimento: Em um balão de duas bocas provido de funil de adição, short-path, agitação magnética e banho de óleo, adicionou-se ácido fosfórico 85% (0,53 g, 5,41 mmol). Em seguida o sistema foi aquecido até uma temperatura de 170°C e adicionou-se vagarosamente (10-15 min) o 1-metil-ciclo-hexanol (3,0 g, 26,30 mmol) (**3b**). Após o álcool ter sido introduzido, aumentou-se a temperatura do banho de óleo até 200°C e assim manteve-se por 15 minutos, destilando o produto à 90°C. Depois de terminada a destilação, separou-se as fases e secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro. O produto foi destilado em um aparelho de destilação horizontal, obtendo-se 1,61 g do produto puro. Rendimento: 64%.

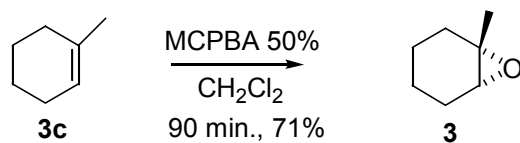
Dados espectroscópicos

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 5,38 (m, 1H); 1,96 (m, 2H); 1,89 (m, 2H); 1,63 (s, 3H); 1,61 (m, 2H); 1,54 (m, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 134,1 (C); 121,2 (CH); 30,1 (CH₂); 25,4 (CH₂); 24,0 (CH₃); 23,1 (CH₂); 22,5 (CH₂).

IV (filme) ν_{max} : 3007; 2947; 2842; 1628; 1451; 1379; 1147 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 96 [M⁺] (2); 84 (44); 67 (4); 49 (19); 47 (25); 35 (15); 28 (100).

7.5. Epóxido de 1-Metil-Ciclo-Hexeno (3):

Procedimento: Para uma solução de MCPBA 50% (9,2 g; 26,8 mmol) e bicarbonato de sódio (2,9 g; 34,4 mmol) em diclorometano (66,0 mL), foi adicionado gota a gota uma solução de 1-metil-ciclo-hexeno (**3c**) (2,5 g, 26,0 mmol) em de diclorometano (5,0 mL), mantendo-se a temperatura entre 5-10°C (banho de gelo). Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 90 minutos na mesma temperatura. Após este tempo, foi adicionada uma solução de sulfito de sódio (1,30 g) em água (13,0 mL), deixando-se a solução agitando por trinta minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se água (13,0 mL), a fase orgânica foi separada e lavada com solução aquosa 5% de carbonato de sódio (26,0 mL). As águas de lavagem foram reunidas e extraídas com diclorometano (13,0 mL). As fases orgânicas foram reunidas e secadas com sulfato de magnésio anidro, em seguida evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 2,07 g de epóxido. Rendimento: 71%.

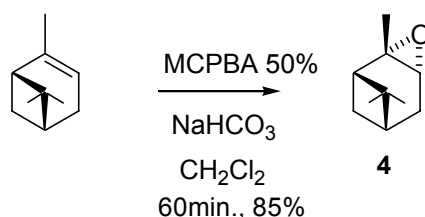
Dados espectroscópicos

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 2,96 (dt, 1H, $J_1=3,5$ e $J_2=1,3$ Hz); 1,88 (m, 3H); 1,67 (ddd, 1H, $J_1=14,6$; $J_2=8,1$ e $J_3=5,6$ Hz); 1,42 (m, 2H); 1,30 (s, 3H); 1,2 (m, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 59,6 (CH); 57,6 (C); 29,9 (CH₂); 24,8 (CH₂); 24,0 (CH₃); 20,0 (CH₂); 19,7 (CH₂).]

IV (filme) ν_{max} : 2947; 2857; 1455; 1434; 1379; 1219; 1181; 1117; 1029 cm⁻¹

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 112 [M⁺] (3); 111 95); 97 (88); 69 (29); 67 (22); 55 (49); 43 (100); 41 (46).

7.6. Epóxido de α -Pineno (4):

Procedimento²⁹ Para uma solução de MCPBA 50% (4,4 g, 12,7 mmol) e bicarbonato de sódio (1,4 g, 16,4 mmol) em diclorometano (62 mL), foi adicionado gota a gota uma solução de α -pineno (1,7 g, 12,3 mmol) em 5 mL de diclorometano, mantendo-se a temperatura entre 5-10°C (banho de gelo). Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 1 hora na mesma temperatura. Após este tempo, foi adicionado uma solução de 1,2 g de sulfito de sódio em 12 mL de água e deixou-se a solução agitando por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Adicionou-se 12 mL de água, a fase orgânica foi separada e lavada com 25 mL de solução aquosa 5% de carbonato de sódio. As águas de lavagem foram reunidas e extraídas com 12 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram reunidas e secadas com MgSO_4 anidro, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo foi destilado em um sistema de destilação horizontal (65°C, 2,5 mmHg) obtendo-se 1,6 g (85 %) do epóxido de α -pineno (4), na forma de um óleo incolor.

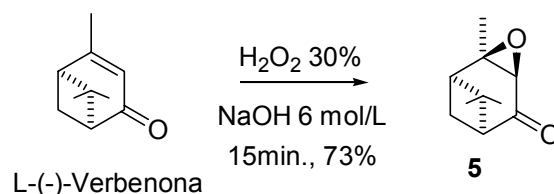
Dados Espectroscópicos:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 3,04 (dd, 1H, $J_1=4,0$ e $J_2=2,5\text{Hz}$); 2,04 (ddd, 1H, $J_1=10,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=2,0\text{Hz}$); 2,02 (ddd, 1H, $J_1=13,0$; $J_2=9,0$ e $J_3=2,0\text{Hz}$); 1,91 (t, 1H, $J=5,0\text{Hz}$); 1,79 (ddd, 1H, $J_1=13,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=4,0\text{Hz}$); 1,72 (m, 1H); 1,63 (d, 1H, $J=10,0\text{Hz}$); 1,32 (s, 3H); 1,29 (s, 3H); 0,94 (s, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 59,6 (C); 56,2 (CH); 44,7 (CH); 40,1 (C); 39,3 (CH); 27,2 (CH_2); 26,3 (CH_3); 25,4 (CH_2); 22,0 (CH_3); 19,7 (CH_3).

IV (filme) ν_{\max} : 2976; 2931; 2872; 1468; 1447; 1430; 1375; 1269; 1092 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 152 (M)⁺(7); 137 (12); 134 (7); 109 (100); 91 (34); 84 (58); 69 (28); 55 (39); 41 (38).

7.7. Epóxido de Verbenona (5):

Procedimento: Para uma solução de L-(-)-verbenona (1,02 g, 6,8 mmol) em metanol (7,0 mL) foi adicionada uma solução de H₂O₂ 30% (2 mL, 21 mmol). Em seguida adicionou-se lentamente uma solução aquosa de NaOH 6 mol/L (0,6 mL, 3,3 mmol). Durante a adição, a temperatura da reação foi mantida entre 15 e 20°C, resfriando-se com um banho de água gelada. Terminada a adição, a reação foi mantida sob agitação por 15 minutos com temperatura entre 20 e 25°C. Diluiu-se com 8 mL de água e a mistura resultante foi extraída com duas porções de 8 mL de éter etílico. A fase orgânica foi lavada com água, solução aquosa de NaCl e secada com sulfato de magnésio anidro, em seguida evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 0,824 g do epóxido, na forma de um óleo incolor. Rendimento: 73%.

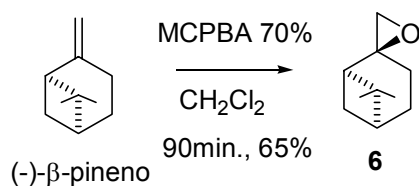
Dados espectroscópicos

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3,17 (d, 1H, *J*=1,8Hz); 2,44 (td, 1H, *J*₁=6,0 e *J*₂=1,8Hz); 2,33 (t, 1H, *J*=6,0Hz); 2,29 (dt, 1H, *J*₁=10,1; *J*₂=6,0Hz); 2,07 (d, 1H, *J*=10,1Hz); 1,51 (s, 3H); 1,43 (s, 3H); 1,02 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 206,2 (C); 59,9 (C); 58,9 (CH); 56,5 (CH); 49,8 (C); 45,7 (CH); 26,5 (CH₃); 21,7 (CH₂); 21,6 (CH₃); 20,9 (CH₃).

IV (filme) *v*_{max}: 2977; 2873; 1710; 1467; 1408; 1250 cm⁻¹.

EM *m/z* (Intensidade relativa)(%): 151 [(M-15)⁺] (6); 137 (13); 83 (48); 67 (7); 55 (87); 39 (100); 27 (89).

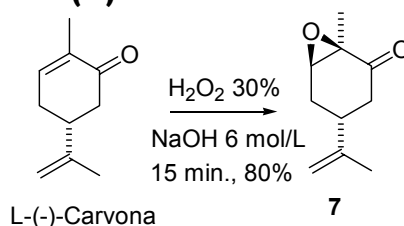
7.8. Epóxido de β -Pineno (6):

Procedimento: Para uma solução de MCPBA 70% (5,0 g, 14,5 mmol) e bicarbonato de sódio (1,56 g, 18,6 mmol) em diclorometano (36 mL), foi adicionado gota a gota uma solução de (-)- β -pineno (1,94 g, 14,2 mmol) em 3,0 mL de diclorometano, mantendo-se a temperatura entre 5-10°C (banho de gelo). Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 90 minutos na mesma temperatura. Após este tempo, foi adicionado uma solução de 0,70 g de sulfito de sódio em 7,0 mL de água e deixou-se a solução agitando por mais trinta minutos a temperatura ambiente. Adicionou-se 7,0 mL de água e a fase orgânica foi separada e lavada com 16 mL de solução aquosa 5% de carbonato de sódio. As duas águas de lavagem foram reunidas e extraídas com 7,0 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram reunidas e secadas com sulfato de magnésio anidro, e o solvente evaporado, obtendo-se 1,40 g do epóxido, na forma de um óleo incolor. Rendimento: 65 %.

Dados Espectroscópicos

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,77 (d, 1H, $J=4,8\text{Hz}$); 2,61 (d, 1H, $J=4,8\text{Hz}$); 2,28 (dtd, 1H, $J_1=10,3$; $J_2=5,6$; $J_3=1,5\text{Hz}$); 2,16 (ddd, 1H, $J_1=15,0$; $J_2=10,3$ e $J_3=8,3\text{Hz}$); 1,99 (tdd, 1H, $J_1=5,6$; $J_2=4,3$ e $J_3=1,5\text{Hz}$); 1,74 (m, 2H); 1,69 (ddd, 1H, $J_1=15,0$; $J_2=8,3$ e $J_3=1,5\text{Hz}$); 1,52 (t, 1H, $J=5,6\text{Hz}$); 1,66 (d, 1H, $J=10,4\text{Hz}$); 1,25 (s, 3H); 0,93 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 61,9 (C); 56,8 (CH); 49,3 (CH_2); 41,1 (C); 40,5 (CH_2); 26,5 (CH_2); 25,6 (CH); 23,9 (CH_3); 22,7 (CH_3); 21,6 (CH_2).

7.9. Epóxido de Carvona (7):

Procedimento: Para uma solução de L-(-)-carvona (1,02 g, 6,8 mmol) em metanol (7,0 mL) foi adicionada uma solução de H₂O₂ 30% (2 mL, 21 mmol). Em seguida adicionou-se lentamente uma solução aquosa de NaOH 6 mol/L (0,6 mL, 3,3 mmol). Durante a adição, a temperatura da reação foi mantida entre 15 e 20°C, resfriando-se com um banho de água gelada. Terminada a adição, a reação foi mantida sob agitação por 15 minutos com temperatura entre 20 e 25°C. Diluiu-se com 8 mL de água e a mistura resultante foi extraída com duas porções de 8 mL de éter etílico. A fase orgânica foi lavada com água, solução aquosa de NaCl e secada com sulfato de magnésio anidro, em seguida evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 0,903 g do epóxido, na forma de um óleo incolor. Rendimento: 80 %.

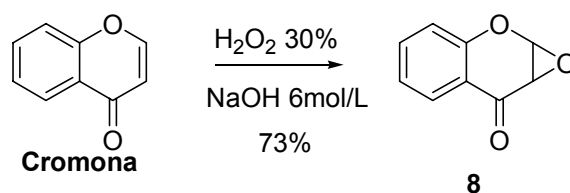
Dados espectroscópicos

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 4,79 (m, 1H); 4,72 (m, 1H); 3,45 (dd, 1H, *J*₁=3,0 e *J*₂=1,3Hz); 2,72 (tt, 1H, *J*₁=11,5 e *J*₂=4,6Hz); 2,59 (ddd, 1H, *J*₁=17,6, *J*₂=4,6 e *J*₃=1,3Hz); 2,37 (dddd, 1H, *J*₁=14,6; *J*₂=4,6; *J*₃=3,0; *J*₄=1,3 e *J*₅=0,8 Hz); 2,03 (ddd, 1H, *J*₁=17,6; *J*₂=11,5 e *J*₃=0,8Hz); 1,91 (ddd, 1H, *J*₁=14,6, *J*₂=11,5 e *J*₃=1,3Hz); 1,70 (m, 3H); 1,39 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 205,8 (C=O); 146,7 (C); 110,9 (CH₂); 61,7 (CH); 59,2 (C); 42,2 (CH₂); 35,4 (CH); 29,1 (CH₂); 20,1 (CH₃); 15,7 (CH₃).

IV (filme) *v*_{max}: 2977; 2873; 1710; 1467; 1408; 1250 cm⁻¹.

EM *m/z* (Intensidade relativa) (%): 137 [(M-29)⁺] (5); 123 (14); 109 (10); 85 (35); 81 (14); 67 (35); 43 (100); 42 (57).

7.10. Epóxido de Cromona (**8**):

Procedimento: Para uma solução de cromona (1 g, 6,8 mmol) em metanol (8 mL), foi adicionada uma solução de H₂O₂ 30% (2 mL, 21 mmol). Em seguida adicionou-se lentamente uma solução aquosa de NaOH 6 mol/L (0,6 mL, 3,3 mmol). Durante a adição, a temperatura da reação foi mantida entre 15 e 20 °C resfriando com um banho de água gelada. Terminada a adição, a reação foi mantida em agitação por 15 minutos com temperatura entre 20 e 25 °C. Diluiu-se com 8 mL de água e a mistura resultante foi extraída com duas porções de 8 mL de éter etílico. As frações orgânicas foram lavadas com água e secadas com MgSO₄ anidro. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi purificado por recristalização usando uma mistura de metanol e hexano como solvente, obtendo-se 0,805 (73%), na forma de um sólido branco, p.f. 63-64°C (lit.²⁸ p.f. 65-66°C).

Dados Espectroscópicos:

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,92 (dd, 1H, $J_1=8,0$ e $J_2=1,7$ Hz); 7,59 (ddd, 1H, $J_1=8,4$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,7$ Hz); 7,18 (ddd, 1H, $J_1=8,0$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,0$ Hz); 7,08 (dd, 1H, $J_1=8,4$ e $J_2=1,0$ Hz); 5,69 (d, 1H, $J=2,4$ Hz); 3,73 (d, 1H, $J=2,4$ Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 188,2 (C=O); 155,4 (C); 136,3 (CH); 127,2 (CH); 123,4 (CH); 119,8 (C); 118,0 (CH); 77,1 (CH); 55,4 (CH).

IV (filme) ν_{max} : 3054; 2933; 1607; 1578; 1472; 1383; 1221; 1137; 1005 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 162 (M)⁺ (65); 134 (99); 121 (26); 105 (100); 77 (72); 63 (36); 51 (37); 29 (76).

7.11. Procedimento Geral das Reações dos Epóxidos **1 - 8** com NbCl_5

Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (0,5; 0,25; 0,125 e 0,0625 mmol) em 1,0 mL de acetato de etila anidro foi adicionada uma solução de epóxido (1,0 mmol) em 1,0 mL de acetato de etila anidro. A adição foi feita à temperatura ambiente, 0 ou à -78°C e sob atmosfera de N_2 . O tempo de reação variou de 1 a 480 minutos. Em seguida adicionou-se solução aquosa de ácido cítrico 10% (2,0 mL) *. A mistura foi diluída com água (5 mL) e solvente (10 mL). As fases foram separadas e a fase orgânica foi lavada com solução aquosa de NaHCO_3 5% (3 x 10 mL) e com solução aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL), secou-se sob MgSO_4 anidro, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. A maneira de purificação de cada composto foi apresentada nas discussões dos resultados.

* Nas reações à -78°C foi utilizada solução de ácido cítrico 10% THF:H₂O, 1:1

Tabela 178 – Dados das reações dos epóxidos **1 - 8** com NbCl_5 em diferentes condições, com acetato de etila como solvente.

Epóxi do	Massa de NbCl_5 (mg)	NbCl_5 (eq.)	Conversão epóxido	T. ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min.)	Rend. Bruto*, (%)	Proporção dos produtos, %	
1	135	0,5	100	t.a.	1	81	9	10
1	33,8	0,125	100	t.a.	5	73	80	20
1	135	0,5	100	0	1	70	90	10
1	33,8	0,125	100	0	10	70	86	14
1	135	0,5	100	-78	20	86	94	6
							95	5
							11	12
2	135	0,5	100	t.a.	1	62	77	23
2	33,8	0,125	100	t.a.	1	69	85	15
2	135	0,5	100	0	1	65	85	15
2	33,8	0,125	100	0	1	70	90	10
2	135	0,5	100	-78	1	77	87	13
2	33,8	0,125	100	-78	1	75	91	9
							13	14
3	135	0,5	100	t.a.	1	74	43	57
3	16,8	0,0625	100	t.a.	1	69	50	50
3	135	0,5	100	0	1	69	52	48
3	16,8	0,0625	100	0	1	73	60	40
3	135	0,5	100	-78	1	72	70	30

Parte Experimental

244

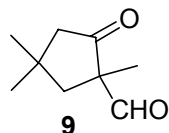
3	16,8	0,0625	100	-78	1	75	81	19		
							15	16	17	18
4	135	0,5	100	t.a.	1	-	Mistura complexa			
4	135	0,5	100	0	1	-	Mistura complexa			
4	16,8	0,0625	100	0	1	67	39	30	26	5
4	135	0,5	100	-78	1	69	43	43	5	9
4	33,8	0,125	100	-78	1	71	45	38	14	3
4	16,8	0,0625	100	-78	1	75	47	27	24	2
							Aldeído	19		
5	135	0,5	100	t.a.	1	70	Mistura complexa			
5	16,8	0,0625	34	t.a.	480	71**	65	35		
5	135	0,5	100	-78	60	69	50	50		
5	67,5	0,25	100	-78	200	65	57	43		
							20	21	22	
6	135	0,5	100	t.a.	1	65	41	42	17	
6	16,8	0,0625	100	t.a.	1	67	25	56	19	
6	135	0,5	100	0	1	69	31	49	20	
6	16,8	0,0625	100	0	1	70	21	65	14	
6	135	0,5	100	-78	1	73	20	52	28	
6	16,8	0,0625	100	-78	1	75	12	75	13	
							23	24		
7	135	0,5	100	t.a.	10	81	38	62		
7	33,8	0,125	100	t.a.	30	69	25	75		
7	135	0,5	100	0	30	78	30	70		
7	67,5	0,25	100	0	120	80	27	73		
7	33,8	0,125	100	0	180	86	11	89		
7	135	0,5	0	-78	480	—	—	—		
							25			
8	135	0,5	100	t.a.	1	84	100			

* Baseado no produto em maior proporção.

** Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

Dados Espectroscópicos:

- Composto(**9**): (±)-1,4,4-Trimetil-2-oxo-ciclopentanocarbaldeído



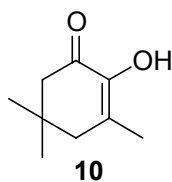
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 9,48 (s, 1H); 2,60 (dd, 1H, $J_1=13,7$ e $J_2=1,1$ Hz); 2,25 (d, 1H, $J=17,2$ Hz); 2,17 (dd, 1H, $J_1=17,2$ e $J_2=1,1$ Hz); 1,61 (d, 1H, $J=13,7$ Hz); 1,36 (s, 3H); 1,17 (s, 3H); 1,03 (s, 3H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 215,3 (C=O); 198,7 (CHO); 63,1 (C); 53,1 (CH₂); 44,2 (CH₂); 33,8 (C); 29,6 (CH₃); 28,9 (CH₃); 21,2 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 2956; 2868; 2712; 1730; 1714; 1453; 1370; 1149 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 139 [(M-15)⁺] (21); 126 (13); 111 (23); 97 (22); 83 (100); 69 (47); 55 (40); 41 (49).

- Composto (**10**): 2-Hidróxi-3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona



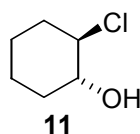
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 6,01 (sl, 1H); 2,34 (s, 2H); 2,24 (s, 2H); 1,88 (s, 3H); 1,06 (s, 6H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 194,1 (C=O); 143,0 (C); 127,9 (C); 49,3 (CH₂); 44,7 (CH₂); 33,5 (CH₃); 28,4 (2 x CH₃); 17,1 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3402; 2947; 2876; 1666; 1640; 1405; 1173 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 154 (M^+) (56); 126 (9); 111 (24); 98 (42); 70 (100); 55 (51); 41 (52); 27 (21).

➤ Composto (**11**): (\pm)-*trans*-2-Cloro-ciclo-hexanol



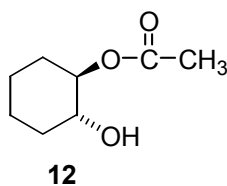
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 3,73 (ddd, 1H, $J_1=11,5$, $J_2=9,3$ e $J_3=4,5\text{Hz}$); 3,51 (ddd, 1H, $J_1=10,2$, $J_2=9,3$ e $J_3=4,5\text{Hz}$); 2,58 (sl, 1H, OH); 2,23 (m, 1H); 2,11 (m, 1H); 1,73 (m, 3H); 1,30 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 75,4 (CH); 67,6 (CH); 35,2 (CH_2); 33,1 (CH_2); 25,7 (CH_2); 24,0 (CH_2).

IV (filme) ν_{\max} : 3411; 2916; 1451; 1083; 961; 737 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 136 [$(M - 2)^+$] (12); 134 (M^+) (36); 99 (61); 98 (100); 81 (93); 79 (34); 70 (39); 57 (22); 41 (30).

➤ Composto (**12**): (\pm)-*trans*-2-Hidróxi-ciclo-hexil-acetato



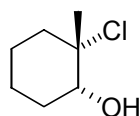
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 4,57 (ddd, 1H, $J_1=10,3$; $J_2=8,9$ e $J_3=4,8\text{Hz}$); 3,54 (ddd, 1H, $J_1=10,4$; $J_2=8,9$ e $J_3=4,8\text{Hz}$); 2,77 (sl, 1H, OH); 2,08 (s, 3H); 2,01 (m, 2H); 1,71 (m, 2H); 1,31 (m, 4H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 171,3 (C=O); 77,9 (CH); 72,3 (CH); 32,9 (CH_2); 29,8 (CH_2); 23,7 (CH_2); 23,6 (CH_2); 21,2 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3441; 2947; 2857; 1730; 1451; 1375; 1248 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 158 (M^+) (63); 83 (24); 79 (29); 70 (53); 57 (22); 43 (100); 41 (31); 28 (12).

➤ Composto (**13**): (\pm)-*cis*-2-Cloro-2-metil-ciclo-hexanol



13

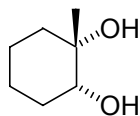
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 3,77 (dd, 1H, $J_1=9,5$ e $J_2=4,3\text{Hz}$); 2,57 (sl, 1H); 2,11 (m, 1H); 1,91 (m, 2H); 1,67 (m, 2H); 1,57 (s, 3H); 1,40 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 77,1 (CH); 76,4 (C); 40,7 (CH_2); 30,1 (CH_2); 23,3 (CH_2); 23,2 (CH_2); 22,8 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3456; 2932; 2872; 1451; 1375; 1248; 1084; 1041 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 112 [$(\text{M}-\text{Cl})^+$] (5); 84 (3); 68 (10); 56 (13); 55 (16); 41 (21); 32 (25); 28 (100).

- Composto (**14**): (±)-*cis*-1-Metil-ciclo-hexano-1,2-diol

**14**

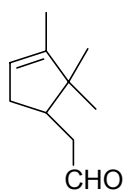
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,48 (m, 1H); 1,86 (m, 1H); 1,74 (m, 3H); 1,62 (m, 1H); 1,33 (m, 3H); 1,20 (s, 3H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 77,3 (CH); 73,9 (C); 38,6 (CH₂); 31,0 (CH₂); 24,0 (CH₂); 23,3 (CH₂); 19,7 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3381; 2947; 2857; 1451; 1079; 1050 cm⁻¹.

EM *m/z* (Intensidade relativa)(%): 84 [(M-46)⁺] (44); 51 (28); 49 (88); 47 (18); 37 (6); 35 (16); 32 (28); 28(100).

- Composto (**15**): (±)-2,2,3-Trimetil-ciclo-pent-3-ene-1-acetaldeído

**15**

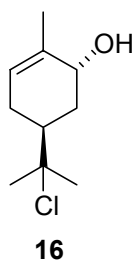
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,80 (t, 1H, $J=2,5$ Hz); 5,24 (ddq, 1H, $J_1=2,5$; $J_2=2,0$ e $J_3=1,8$ Hz); 2,53 (ddd, 1H, $J_1=15,5$; $J_2=4,0$ e $J_3=2,5$ Hz); 2,40 (m, 2H); 2,31 (m, 1H); 1,89 (dtd, 1H, $J_1=4,0$; $J_2=2,5$ e $J_3=1,8$ Hz); 1,62 (m, 3H); 1,00 (s, 3H); 0,79 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 203,1 (CHO); 148,0 (C); 121,6 (CH); 46,9 (C); 45,1 (CH_2); 44,2 (CH); 35,5 (CH_2); 25,6 (CH_3); 20,0 (CH_2); 12,6 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2963; 2920; 1726; 1633; 1446; 1366; 1120; 1073 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 152 (M^+) (2); 137 (3); 119 (5); 108 (100); 105 (10); 93 (62); 67 (27); 41 (20).

► Composto (**16**): (\pm)-*trans*-5-(1-Cloro-1-metil-etil)-2-metil-2-ciclohexen-1-ol



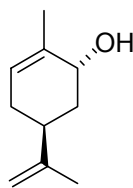
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,56 (dq, 1H, $J_1=4,5$ e $J_2=1,5\text{Hz}$); 4,06 (t, 1H, $J=3,5\text{Hz}$); 2,23 (dddd, 1H, $J_1=14,2$; $J_2=7,0$; $J_3=3,5$ e $J_4=1,5\text{Hz}$); 2,10 (ddt, 1H, $J_1=13,4$; $J_2=4,5$ e $J_3=1,5\text{Hz}$); 1,90 (m, 3H); 1,79 (s, 3H); 1,60 (s, 3H); 1,56 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 134,6 (C); 125,2 (CH); 74,3 (C); 68,9 (CH); 40,7 (CH); 33,9 (CH_2); 31,1 (CH_3); 30,7 (CH_3); 28,0 (CH_2); 21,2 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3327; 2993; 2933; 2872; 1455; 1438; 1370; 1158; 1124; 1056 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 137 [$\text{M}-51,5^+$] (46); 109 (63); 93 (31); 69 (34); 55 (38); 43 (78); 41 (100); 27 (46).

- Composto (**17**): (\pm)-*trans*-5-Isopropenil-2-metil-2-ciclo-hexen-1-ol

**17**

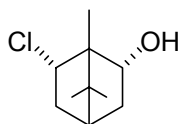
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,59 (ddq, 1H, $J_1=5,0$; $J_2=2,0$ e $J_3=1,5$ Hz); 4,75 (dq, 1H, $J_1=2,0$ e $J_2=1,5$ Hz); 4,73 (dq, 1H, $J_1=2,0$ e $J_2=1,0$ Hz); 4,03 (dt, 1H, $J_1=4,0$ e $J_2=2,0$ Hz); 2,33 (tddd, 1H, $J_1=12,0$; $J_2=5,0$; $J_3=4,0$ e $J_4=2,0$ Hz); 2,15 (dtt, 1H, $J_1=17,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=1,5$ Hz); 1,94 (dddd, 1H, $J_1=13,6$; $J_2=4,0$; $J_3=2,0$ e $J_4=1,5$); 1,88 (m, 1H); 1,83 (m, 1H); 1,81 (m, 3H); 1,75 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 149,2 (C); 134,1 (C); 125,4 (CH); 109,0 (CH₂); 68,6 (CH); 36,7 (CH₂); 35,2 (CH); 31,0 (CH₂); 20,9 (2 x CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3388; 2963; 1646; 1446; 1374; 1289; 1260; 1056 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 109 [(M-43)⁺] (6); 70 (6); 69 (9); 61 (9); 55 (6); 43 (100); 29 (40); 27 (27).

- Composto (**18**): (\pm)-*cis*-6-Cloro-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]-heptan-2-ol

**18**

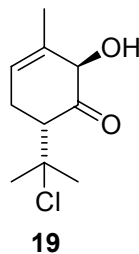
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 4,39 (ddd, 1H, $J_1=11,0$; $J_2=4,8$ e $J_3=2,3$ Hz); 4,18 (sl, 1H); 2,66 (dddd, 1H, $J_1=13,6$; $J_2=11,0$; $J_3=4,8$ e $J_4=3,2$ Hz); 2,51 (dddd, 1H, $J_1=13,6$; $J_2=11,0$; $J_3=4,8$ e $J_4=3,2$ Hz), 1,80 (t, 1H, $J=4,8$ Hz); 1,72 (dd, 1H, $J_1=13,6$ e $J_2=4,8$ Hz); 1,30 (dd, 1H, $J_1=13,6$ e $J_2=4,8$ Hz); 1,08 (s, 3H); 0,92 (s, 3H); 0,88 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 79,7 (CH); 67,0 (CH); 51,4 (C); 49,1 (C); 43,1 (CH); 40,7 (CH_2); 39,5 (CH_2); 20,1 (2 x CH_3); 11,6 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3327; 2993; 2933; 2872; 1455; 1438; 1370; 1158; 1124; 1056 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 137 [(M-51,5) $^+$] (24); 135 (40); 109 (51); 108 (100); 93 (66); 67 (21); 41 (57); 27 (39).

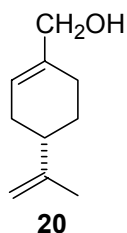
- Composto(**19**): *trans*-6-(1-Cloro-1-metil-etil)-2-hidróxi-3-metil-ciclo-hex-3-enona



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,61 (m, 1H); 4,78 (m, 1H); 2,69 (m, 1H); 2,58 (m, 2H); 1,81 (m, 3H); 1,73 (s, 3H); 1,65 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 209,3 (C); 136,8 (C); 120,6 (CH); 75,6 (CH); 69,8 (C); 53,9 (CH); 32,1 (CH_3); 31,3 (CH_3); 26,6 (CH_2); 17,9 (CH_3).

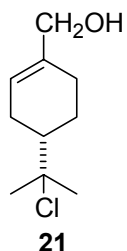
- Composto (**20**): (4-Isoproprenil-ciclo-hex-1-enil)-metanol



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,70 (m, 1H); 4,73 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 2,15 (m, 4H); 2,10 (sl, 1H, OH); 1,97 (m, 1H); 1,87 (m, 1H); 1,73 (m, 4H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 148,9 (C); 136,4 (C); 121,6 (CH); 107,8 (CH₂); 66,4 (CH₂); 40,2 (CH); 29,5 (CH₂); 26,6 (CH₂); 25,2 (CH₂); 19,9 (CH₃).

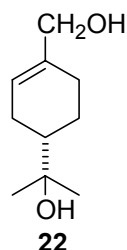
- Composto (**21**): [4-(1-Cloro-1-metil-etil)-ciclo-hex-1-enil] metanol



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,68 (m, 1H); 4,01 (d, 1H, $J=14,6\text{Hz}$); 3,99 (d, 1H, $J=14,6\text{Hz}$); 2,26 (m, 1H); 2,17 (m, 1H); 2,10 (m, 1H); 1,98 (m, 1H); 1,77 (dddd, 1H, $J_1=12,0$; $J_2=11,0$; $J_3=4,0$ e $J_4=2,0\text{Hz}$); 1,75 (m, 1H); 1,60 (s, 3H); 1,56 (m, 3H); 1,39 (ddd, 1H, $J_1=12,0$; $J_2=6,0$ e $J_3=1,0\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 137,8 (C); 122,3 (CH); 74,6 (C); 67,3 (CH₂); 46,9 (CH); 31,0 (CH₃); 30,3 (CH₃); 27,5 (CH₂); 26,8 (CH₂); 24,8 (CH₂).

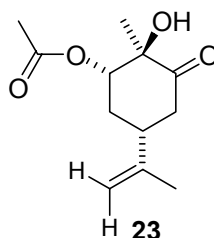
➤ Composto (**22**): 2-[4-(Hidróxi-metil) ciclo-hex-3-enil] propan-2-ol



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,62 (m, 1H); 3,95 (d, 1H, $J=14,0\text{Hz}$); 3,91 (d, 1H, $J=14,0\text{Hz}$); 2,05 (m, 3H); 1,89 (m, 1H, dddt, $J_1=11,0$; $J_2=5,0$; $J_3=2,5$ e $J_4=2,0\text{Hz}$) 1,79 (m, 1H); 1,48 (dddd, 1H, $J_1=13,0$; $J_2=12,0$; $J_3=5,0$ e $J_4=2,0\text{Hz}$); 1,20 (tdd, 1H, $J_1=12,0$; $J_2=11,0$ e $J_3=5,0$ Hz); 1,14 (s, 3H); 1,12 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 136,5 (C); 121,4 (CH); 71,7 (C); 66,1 (CH₂); 44,1 (CH); 26,4 (CH₃); 25,6 (CH₂); 25,5 (CH₂); 25,4 (CH₃); 22,6 (CH₂).

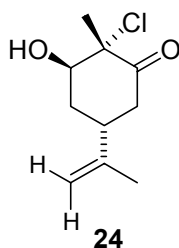
➤ Composto(**23**): *trans*-2-Hidróxi-5-isopropenil-2-metil-3-oxo-ciclo-hexil acetato



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 4,88 (dd, 1H $J_1=9,5$ e $J_2=3,8\text{Hz}$); 4,81 (m, 1H); 4,67 (m, 1H); 2,80 (ddd, 1H, $J_1=13,9$, $J_2=5,0$ e $J_3=1,7\text{Hz}$); 2,64 (quint, 1H, $J=5,0\text{Hz}$); 2,57 (dd, 1H, $J_1=13,9$ e $J_2=5,0\text{Hz}$); 2,30 (dddd, 1H, $J_1=13,8$; $J_2=5,0$; $J_3=3,8$ e $J_4=1,7\text{Hz}$); 2,02 (s, 3H); 1,83 (ddd, 1H, $J_1=13,8$; $J_2=9,5$ e $J_3=5,0\text{ Hz}$); 1,72 (m, 3H); 1,30 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 211,1 (C); 170,5 (C); 145,6 (C); 112,9 (CH_2); 78,0 (C); 76,2 (CH); 40,8 (CH_2); 38,5 (CH); 30,4 (CH_2); 21,9 (CH_3); 21,5 (CH_3); 20,7 (CH_3).

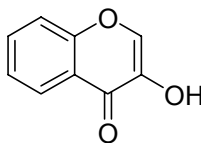
➤ Composto(**24**): *trans*-2-Cloro-3-hidróxi-5-isopropenil-2-metil-ciclohexanona



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 4,81 (m, 1H); 4,78 (m, 1H); 4,26 (dd, 1H, $J_1=3,7$ e $J_2=2,6\text{Hz}$); 3,04 (dd, 1H, $J_1=13,8$ e $J_2=12,6\text{Hz}$); 2,84 (tt, 1H, $J_1=12,6$ e $J_2=3,7\text{Hz}$); 2,43 (ddd, 1H, $J_1=14,1$; $J_2=12,6$ e $J_3=2,6\text{ Hz}$); 2,38 (ddd, 1H, $J_1=13,8$; $J_2=3,7$ e $J_3=2,2\text{Hz}$); 1,93 (dtd, 1H, $J_1=14,1$; $J_2=3,7$ e $J_3=2,2\text{ Hz}$); 1,76 (m, 3H); 1,65 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 205,4 (C); 146,5 (C); 110,6 (CH_2); 76,8 (CH); 68,0 (C); 41,1 (CH_2); 39,0 (CH); 32,8 (CH_2); 22,1 (CH_3); 20,3 (CH_3).

➤ Composto(25): 3-Hidróxi-cromona



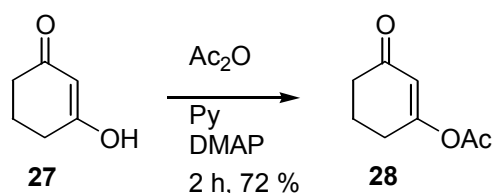
25

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,23 (dd, 1H, $J_1=8,0$ e $J_2=1,5$ Hz); 8,03 (s, 1H); 7,69 (ddd, 1H, $J_1=8,6$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,5$ Hz); 7,50 (d, 1H, $J=8,6$ Hz); 7,41 (ddd, 1H, $J_1=8,0$; $J_2=7,1$ e $J_3=1,5$ Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 174,0 (C=O); 156,3 (C); 142,1 (C); 139,9 (CH); 133,6 (CH); 125,5 (CH); 124,8 (CH); 122,5 (C); 118,6 (CH).

IV (filme) ν_{\max} : 3282; 3043; 1637; 1607; 1565; 1472; 1421; 1285; 1154 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 162 (M)⁺ (71); 134 (29); 120 (10); 105 (100); 77 (48); 51 (39); 50 (44); 29 (48).

7.12. 3-Oxo-ciclo-hex-1-enil-acetato (**28**)

Procedimento:⁸⁰ Para 1g (8,93 mmol) da β -dicetona **27** (representada na sua forma enólica) foram adicionados anidrido acético (2 mL), piridina (1,5 mL) e DMAP (10 mg) e a mistura resultante foi agitada, à temperatura ambiente e sob atmosfera de N₂, por 2 horas. Éter etílico (20 mL) foi adicionado, as fases foram separadas e a fase etérea foi lavada com solução aquosa de CuSO₄ 20% (3 x 10 mL), sol. aquosa saturada de NaHCO₃ (2 x 10 mL), e sol. aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL). Após a secagem da fase orgânica com MgSO₄ anidro o solvente foi evaporado com vácuo, obtendo-se 0,990 g do produto **28** na forma de um óleo amarelo. Rendimento: 72 %

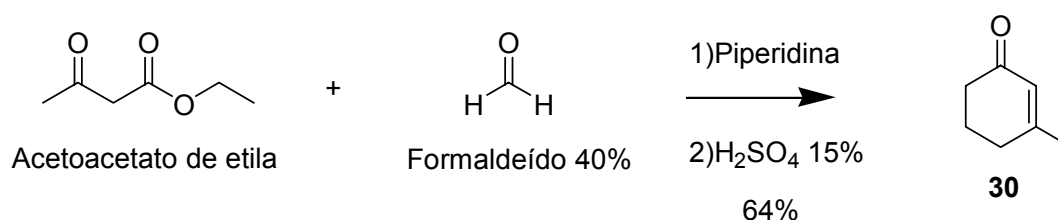
Dados Espectroscópicos:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 5,89 (t, 1H, $J=1,1$ Hz); 2,54 (td, 2H, $J_1 = 6,2$ e $J_2=1,1$ Hz); 2,39 (t, 2H, $J=6,2$ Hz); 2,22 (s, 3H); 2,05 (quint, 2H, $J=6,2$ Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 199,2 (C=O); 169,5 (C); 166,9 (C=O); 116,8 (CH); 36,2 (CH₂); 27,8 (CH₂); 20,7 (CH₃); 20,7 (CH₂).

IV (filme) ν_{\max} : 2963; 2887; 1773; 1675; 1641; 1429; 1361; 1196; 1124 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 112 [(M-42)⁺] (4); 84 (23); 69 (9); 55 (4); 43 (100); 42 (11); 39 (11); 27 (10).

7.13. **3-metil-ciclo-hex-2-enona (30):**

Procedimento:⁸¹ Para uma solução de acetoacetato de etila (12,6 g, 96,9 mmol) e formaldeído 40% (3,67 g, 48,9 mmol) foi adicionada, sob agitação e gota a gota uma solução de piperidina (0,3 mL) em etanol (1,2 mL), de forma a manter a temperatura da mistura reacional entre 20 e 30°C. Após agitação por 4 horas a mistura foi deixada em repouso por uma noite. A camada oleosa inferior foi então separada e lavada com água (3 x 15 mL). Adicionou-se 50 mL de solução aquosa de H₂SO₄ 15% e refluxou-se por 11 horas. A mistura foi resfriada e neutralizada com hidróxido de amônio. O produto bruto foi extraído com éter etílico (3 x 15 mL), e após secagem com MgSO₄ anidro o solvente foi removido com vácuo. O produto foi destilado com um sistema de destilação horizontal a 74°C (1,5 mmHg), obtendo-se 6,82 g da ciclo-enona **30** na forma de um óleo incolor. Rendimento: 64 %

Dados Espectroscópicos:

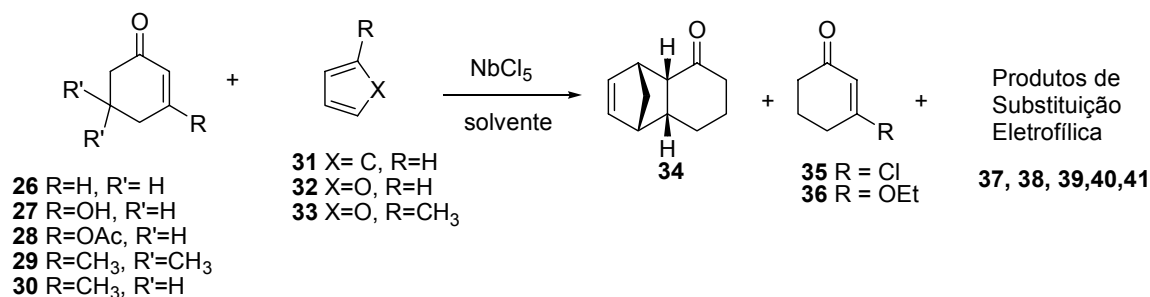
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,86 (s, 1H); 2,32 (m, 4H); 2,01 (m, 2H); 1,97 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 200,0 (C=O); 163,2 (C); 126,9 (CH); 37,3 (CH₂); 31,2 (CH₂); 24,7 (CH₃); 22,8 (CH₂).

IV (filme) ν_{max} : 3039; 2963; 2872; 1677; 1629; 1429; 1383; 1255; 1196; 1022 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 110 (M)⁺ (5); 82 (89); 67 (8); 54 (32); 41 (10); 39 (40); 32 (25); 28 (100).

7.14. Procedimento Geral para as Reações de Diels-Alder e Substituição Eletrofilica na presença NbCl_5 .



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (0,135 g, 0,5 mmol) em 1,0 mL de solvente anidro (éter etílico, diclorometano ou acetato de etila), mantida à temperatura ambiente ou -78°C e sob atmosfera de N_2 , foi adicionada uma solução da ciclo-enona (1,0 mmol) em 1,0 mL do solvente anidro; nos casos em que um dieno (ciclopentadieno ou furanos) foram adicionados, esta solução continha também 2,0 mmol do dieno. Em seguida adicionou-se solução aquosa de ácido cítrico* 10% (2,0 mL). A mistura foi diluída com água (5,0 mL) e solvente (10,0 mL), as fases foram separadas e a fase orgânica foi lavada com solução aquosa saturada de NaHCO_3 (3 x 10,0 mL) e com solução aquosa saturada de NaCl (2 x 10,0 mL), secou-se sob MgSO_4 anidro, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos foram purificados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:acetato de etila, 8 : 2.

* Nas reações à -78°C utilizou-se uma solução de ácido cítrico 10 %, 1:1, H_2O e THF.

Tabela 179 - Dados das reações entre os dienófilos (ciclo-enonas) **26**, **27**, **28**, **29**, **30** e dienos **31**, **32** e **33** na presença de NbCl₅.

Ciclo-Enona	Dieno	Solvente	T. °C	tempo(min.)	Rend. Bruto(%)	Produto (%)	
26	31	EtOAc	t. a.	180	42	34	
26	31	EtOAc	- 78	90	74	34	
27	31	Et ₂ O	t. a.	60	28	35	
27	31	CH ₂ Cl ₂	t. a.	90	36	35	
27	31	EtOAc	t. a.	120	40	36	
28	31	Et ₂ O	t. a.	60	30	35	
28	31	CH ₂ Cl ₂	t. a.	120	32	35	
28	31	EtOAc	t. a.	90	42	36	
29	31	EtOAc	*	—	—	—	
30	31	EtOAc	*	—	—	—	
						35	36
27	—	Et ₂ O	t. a.	20	57	100	0
27	—	CH ₂ Cl ₂	t. a.	30	68	100	0
27	—	EtOAc	t. a.	30	60**	5	95
28	—	Et ₂ O	t. a.	20	68	100	0
28	—	CH ₂ Cl ₂	t. a.	20	80	100	0
28	—	EtOAc	t. a.	20	83**	15	85
26	32	EtOAc	t. a.	15	66	37	
26	32	EtOAc	- 78	90	74	37	
						38	39
26	33	EtOAc	t. a.	5	65**	23	77
26	33	EtOAc	- 78	40	74**	95	5
						40	41
30	33	EtOAc	t. a.	300	68**	40	60
30	33	EtOAc	- 78	600***	—	100	0

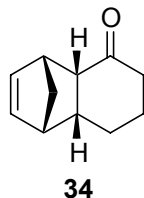
* Ambas reações foram realizadas à temperatura ambiente e em refluxo, mesmo após várias horas de reação não se verificou a formação de nenhum produto.

** Baseado no produto em maior proporção

*** Depois de 600 minutos de reação apenas 50% do material de partida havia sido transformado

Dados Espectroscópicos:

- Composto (**34**): 4,4a,6,7,8,8a-hexa-hidro-1,4-metano-naftalen-5(1*H*)-ona



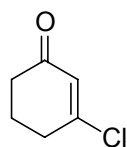
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 6,19 (dd, 1H, $J_1=5,7$ e $J_2=2,9$ Hz); 6,01 (dd, 1H, $J_1=5,7$ e $J_2=2,9$ Hz); 3,26 (sl, 1H); 2,88 (sl, 1H); 2,73 (dd, 1H, $J_1=10,2$ e $J_2=3,6$ Hz); 2,67 (m, 1H); 2,32 (dddd, 1H, $J_1=18,4$; $J_2=6,0$; $J_3=2,5$; $J_4=1,9$ Hz); 1,97 (m, 1H); 1,93 (ddd, 1H, $J_1=18,4$; $J_2=12,0$ e $J_3=6,9$ Hz); 1,85-1,62 (m, 2H); 1,45 (dt, 1H, $J_1=8,3$ e $J_2=1,5$ Hz); 1,31 (dt, 1H, $J_1=8,3$ e $J_2=1,5$ Hz); 0,77 (tdd, 1H, $J_1=12,5$ $J_2=10,6$ e $J_3=3,5$ Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 215,5 (C=O); 137,6 (CH); 134,9 (CH); 51,6 (CH); 48,3 (CH₂); 46,5 (CH); 45,2 (CH); 41,4 (CH); 39,4 (CH₂); 28,0 (CH₂); 21,8 (CH₂).

IV (filme) ν_{\max} : 3060; 2932; 2857; 1696; 1607; 1455; 1337; 1236; 1072 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 162 (M)⁺ (2); 121 (2); 97 (39); 91 (19); 79 (15); 66 (100); 43 (8); 41 (16)

- Composto (**35**): 3-Cloro-ciclo-hex-2-enona

**35**

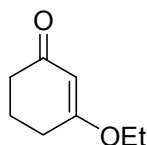
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 6,22 (t, 1H, $J=1,5\text{Hz}$); 2,69 (td, 2H, $J_1=6,5$ e $J_2=1,5\text{Hz}$); 2,40 (t, 2H, $J=6,5\text{Hz}$); 2,09 (quint, 2H, $J=6,5\text{Hz}$).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 196,8 (C=O); 158,6 (C); 128,4 (CH); 36,3 (CH₂); 33,9 (CH₂); 22,2 (CH₂).

IV (filme) ν_{max} : 3041; 2948; 2887; 1679; 1607; 1455; 1425; 1344; 1289; 1234; 1137; 1026 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 132 [(M + 2)⁺] (10); 130 (34); 104 (32); 102 (100); 67 (75); 65 (9); 39 (43); 28 (11).

➤ Composto (**36**): 3-Etóxi-ciclo-hex-2-enona

**36**

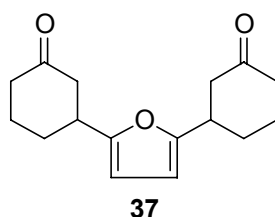
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 5,34 (s, 1H); 3,91 (q, 2H, $J=7,0\text{Hz}$); 2,41 (t, 2H, $J=6,4\text{Hz}$); 2,33 (t, 2H, $J=6,4\text{Hz}$); 1,98 (quint, 2H, $J=6,4\text{Hz}$); 1,37 (t, 3H; $J=7,0\text{Hz}$).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 199,7 (C=O); 177,9 (C); 102,7 (CH); 65,2 (CH₂); 36,8 (CH₂); 29,1 (CH₂); 21,3 (CH₂); 14,1 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3039; 2948; 2887; 1646; 1599; 1465; 1221; 1137; 1026 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 112 [(M-28)⁺] (28); 84 (81); 69 (23); 55 (35); 42 (100); 39 (37); 27 (37); 15 (9).

➤ Composto (**37**): 3,3'-furano-2,5-di-il-di-ciclo-hexanona



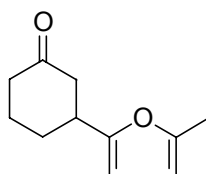
RMN ¹H (300 MHz, CDCl_3): δ 5,91 (s, 2H); 3,15 (ddt, 2H, $J_1=10,5$; $J_2=8,6$ e $J_3=4,8\text{Hz}$); 2,66 (ddt, 2H, $J_1=14,2$; $J_2=4,8$ e $J_3=0,9\text{Hz}$); 2,49 (ddd, 2H; $J_1=14,2$; $J_2=10,5$ e $J_3=0,9\text{Hz}$); 2,35 (m, 4H); 2,10 (m, 4H); 1,82 (m, 4H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl_3): δ 210,1 (C=O); 155,8 (C); 104,8 (CH); 45,5 (CH₂); 41,2 (CH₂); 37,5 (CH); 29,8 (CH₂); 24,3 (CH₂).

IV (filme) ν_{\max} : 3041; 3037; 2948; 2872; 1709; 1599; 1557; 1455; 1421; 1221; 1175; 1099; 1018 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 260 (M)⁺(2); 203 (3); 55 (3); 42 (4); 41 (3); 32 (20); 28 (100); 27 (2).

➤ Composto (**38**): (±)-3-(5-Metil-2-furil)-ciclo-hexanona



38

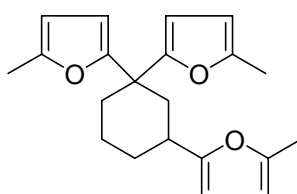
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,88 (d, 1H; *J*=3,3Hz); 5,85 (d, 1H, *J*=3,3Hz); 3,12 (tt, 1H, *J*₁=10,0 e *J*₂=4,5Hz); 2,66 (ddt, 1H, *J*₁=14,5; *J*₂=4,5 e *J*₃=1,5Hz); 2,51 (ddd, 1H; *J*₁=14,5; *J*₂=10,0 e *J*₃=1,5Hz); 2,37 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 2,15 (m, 1H); 2,01 (m, 1H); 1,82 (m, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 210,4 (C=O); 155,4 (C); 150,8 (C); 105,8 (CH); 105,0 (CH); 45,7 (CH₂); 41,3 (CH₂); 37,6 (CH); 30,0 (CH₂); 24,4 (CH₂); 13,5 (CH₃).

IV (filme) *v*_{max}: 3115; 2948; 2872; 1713; 1616; 1569; 1446; 1319; 1221; 1022 cm⁻¹.

EM *m/z* (Intensidade relativa)(%): 178 (M)⁺ (6); 121 (15); 108 (10); 77 (4); 55 (6); 42 (13); 32 (28); 28 (100).

➤ Composto (**39**): (±)-2,2',2''-ciclo-hexano-1,1,3-tri-il-tris-(5-metil-furano)



39

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,11 (d, 1H; *J*=3,0Hz); 5,90 (d, 1H, *J*=3,0Hz); 5,84 (d, 1H, *J*=3,0Hz); 5,81 (d, 1H, *J*=3,0Hz); 5,76 (d, 1H,

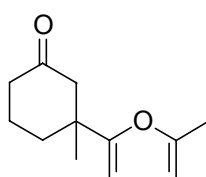
$J=3,0\text{Hz}$); 5,64 (d, 1H, $J=3,0\text{Hz}$); 2,81 (tt, 1H, $J_1=12,0$ e $J_2=3,5\text{Hz}$); 2,74 (m, 1H); 2,48 (m, 1H); 2,23 (s, 3H); 2,21 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 1,95 (m, 1H); 1,92 (t, 1H, $J=12,0\text{Hz}$); 1,84 (dd, 1H, $J_1=12,0$ e $J_2=3,5\text{Hz}$); 1,73 (m, 1H); 1,55 (ddt, 1H, $J_1=25,0$; $J_2=14,0$ e $J_3=3,5\text{Hz}$); 1,37 (dd, 1H, $J_1=25,0$; $J_2=12,5\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 159,9 (C); 159,0 (C); 155,1 (C); 151,07 (C); 150,7 (C); 150,4 (C); 108,1 (CH); 106,6 (CH); 106,2 (CH); 106,1 (CH); 104,7 (CH); 104,0 (CH); 42,4 (C); 39,1 (CH_2); 33,8 (CH_2); 33,8 (CH); 31,7 (CH_2); 22,7 (CH_2); 14,1 (CH_3); 14,0 (CH_3); 14,0 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3115; 2948; 2872; 1612; 1557; 1450; 1378; 1217; 1026 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 242 (M-82)⁺ (8); 199 (7); 188 (4); 108 (5); 95 (5); 61 (4); 43 (53); 28 (100).

➤ Composto (**40**): (\pm)-3-Metil-3-(5-metil-2-furil)-ciclo-hexanona



40

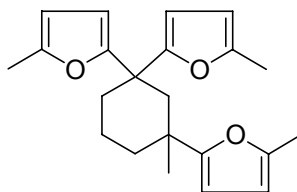
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,86 (d, 1H; $J=3,0\text{Hz}$); 5,81 (d, 1H, $J=3,0\text{Hz}$); 2,71 (dt, 1H, $J_1=14,0$ e $J_2=1,5\text{Hz}$); 2,31 (m, 3H); 2,23 (s, 3H); 2,20 (m, 1H); 1,86 (m, 1H); 1,73 (m, 1H); 1,64 (m, 1H); 1,30 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 210,8 (C=O); 157,9 (C); 150,8 (C); 105,7 (CH); 105,6 (CH); 51,9 (CH_2); 40,7 (CH_2); 40,4 (C); 35,9 (CH_2); 27,2 (CH_3); 22,1 (CH_2); 13,5 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 3115; 2948; 2857; 1709; 1607; 1557; 1455; 1349; 1221; 1115; 1022 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 192 (M)⁺ (4); 149 (4); 135 (10); 122 (8); 98 (3); 77 (4); 55 (35); 28 (100).

Composto (**41**): (\pm)-2,2',2''-3-metil-ciclo-hexano-1,1,3-tri-il-tris-(5-metil-furano)



41

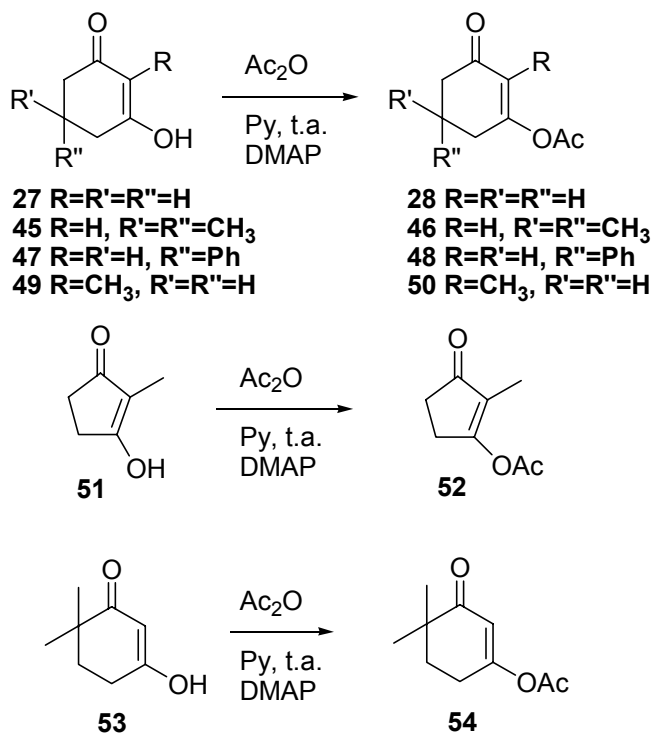
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,92 (d, 1H; $J=3,0\text{Hz}$); 5,87 (d, 1H, $J=3,0\text{Hz}$); 5,75 (m, 2H); 5,72 (d, 1H; $J=3,0\text{Hz}$); 5,62 (d, 1H; $J=3,0\text{Hz}$); 2,47 (d, 1H, $J_1=13,5\text{Hz}$); 2,42 (d, 1H; $J=13,5\text{Hz}$); 2,25 (s, 3H); 2,23 (s, 3H); 2,23 (m, 1H); 2,17 (s, 3H); 2,02 (m, 1H); 2,01 (m, 1H); 1,83 (m, 3H); 1,59 (m, 1H); 0,96 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 162,2 (C); 158,3 (C); 156,7 (C); 150,1 (C); 150,0 (C); 149,5 (C); 106,1 (CH); 105,6 (CH); 105,5 (CH); 105,3 (CH); 104,8 (CH); 102,6 (CH); 42,5 (CH_2); 40,5 (C); 36,0 (CH_2); 35,6 (C); 33,4 (CH_2); 25,3 (CH_3); 19,1 (CH_2); 13,6 (CH_3); 13,6 (CH_3); 13,5 (CH_3).

IV (filme) ν_{\max} : 3100; 2948; 2842; 1612; 1561; 1450; 1319; 1221; 1022 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 338 (M)⁺ (2); 188 (5); 175 (5); 135 (6); 122 (6); 95 (4); 91 (4); 28 (100).

7.15. Procedimento Geral de Preparação dos Acetatos Enólicos 28, 46, 48, 50, 52 e 54



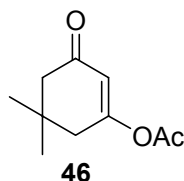
Procedimento:⁷⁷ Para (8,93 mmol) da respectiva diona (representadas na sua forma enólica) foram adicionados anidrido acético (2 mL), piridina (1,5 mL) e DMAP (10 mg) e a mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente e sob atmosfera de N₂. Éter etílico (20 mL) foi adicionado, as fases foram separadas e a fase etérea foi lavada com solução aquosa de CuSO₄ 20% (3 x 10 mL), sol. aquosa saturada de NaHCO₃ (2 x 10 mL), e sol. aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL). Após a secagem da fase orgânica com MgSO₄ anidro o solvente foi evaporado com vácuo.

Tabela 180 - Dados das reações de preparação dos acetatos enólicos **28, 46, 48, 50, 52 e 54**.

β -dicetona	Tempo (h)	Rend. (%)	Produto
27	2	72	28
45	6	65	46
47	6	60	48
49	3	70	50
51	3	68	52
53	2	72	54

Dados Espectroscópicos:

➤ Composto (**46**): 5,5-Dimetil-3-oxo-ciclo-hex-1-enil-acetato



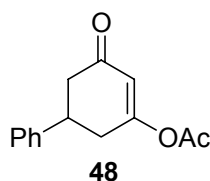
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,91 (t, 1H, $J=1,3\text{Hz}$); 2,42 (s, 2H); 2,27 (s, 2H); 2,21 (s, 3H); 1,10 (s, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 199,6 (C=O); 168,1 (C); 167,5 (C=O); 116,5 (CH); 50,8 (CH_2); 42,2 (CH_2); 33,2 (C); 28,1 (2 x CH_3); 21,3 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2963; 2857; 1773; 1671; 1624; 1430; 1361; 1200; 1120; 1009 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 182 (M)⁺(5); 140 (11); 126 (6); 98 (12); 84 (63); 69 (21); 55 (12); 43 (100); 41 (14); 27 (11).

➤ Composto (**48**): (±)-3-Oxo-5-fenil-ciclo-hex-1-enil-acetato



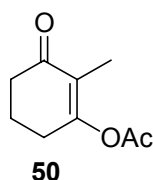
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7,35 (m, 2H); 7,26 (m, 3H); 6,01 (d, 1H, $J=2,1$ Hz); 3,43 (tt, 1H, $J_1=11,0$ e $J_2=5,0$ Hz); 2,87 (ddd, 1H, $J_1=17,0$; $J_2=5,0$ e $J_3=2,1$ Hz); 2,67 (dd, 1H, $J_1=16,0$ e $J_2=5,0$ Hz); 2,66 (dd, 1H, $J_1=17,0$ e $J_2=11,0$ Hz); 2,63 (dd, 1H, $J_1=16,0$ e $J_2=11,0$ Hz); 2,21 (s, 3H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 199,2 (C=O); 169,3 (C); 167,8 (C=O); 142,5 (C); 129,3 (2 x CH); 127,7 (CH); 127,1 (2 x CH); 117,7 (CH); 44,2 (CH₂); 40,0 (CH); 36,5 (CH₂); 21,7 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3060; 2963; 2897; 1750; 1645; 1604; 1498; 1346; 1189; 1126 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 230 (M)⁺ (7); 188 (25); 131 (4); 104 (17); 84 (43); 69 (15); 43 (100); 15 (8).

➤ Composto (**50**): 2-Metil-3-oxo-ciclo-hex-1-enil-acetato



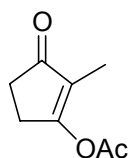
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,54 (tq, 2H, $J_1=6,0$ e $J_2=2,0$ Hz); 2,45 (t, 2H, $J=6,0$ Hz); 2,24 (s, 3H); 2,02 (quint, 2H, $J=6,0$ Hz); 1,66 (t, 3H, $J=2,0$ Hz).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 199,4 (C=O); 167,4 (C); 164,3 (C=O); 124,8 (C); 37,0 (CH_2); 28,6 (CH_2); 20,9 (CH_2); 20,8 (CH_3); 8,3 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2954; 2877; 1765; 1674; 1431; 1350; 1081; 1042 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 168 (M^+)(3); 126 (32); 98 (34); 84 (15); 70 (17); 55 (10); 43 (100); 27 (23).

➤ Composto (**52**): 3-Oxo-ciclo-pent-1-enil-acetato



52

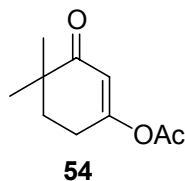
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,84 (m, 2H); 2,52 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 1,63 (t, 3H, $J=2,0\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 206,2 (C=O); 175,9 (C=O); 166,6 (C); 126,2 (C); 34,3 (CH_2); 27,1 (CH_2); 21,1 (CH_3); 6,6 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2927; 2864; 1777; 1667; 1443; 1327; 1200; 1179; 1103 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 113 [$(\text{M}-41)^+$] (7); 112 (100); 111 (12); 93 (55); 70 (12); 56 (37); 55 (56); 43 (50); 27 (36).

➤ Composto (**54**): 4,4-Dimetil-3-oxo-ciclo-hex-1-enil-acetato

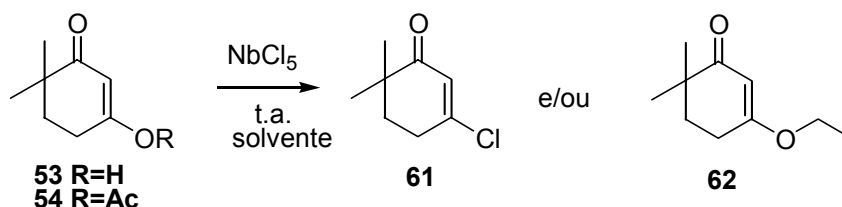
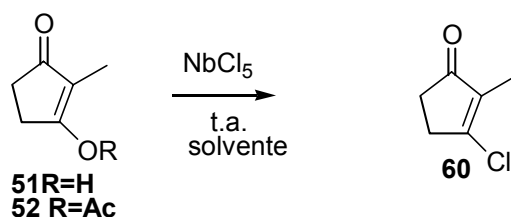
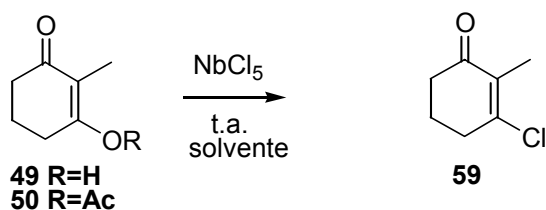
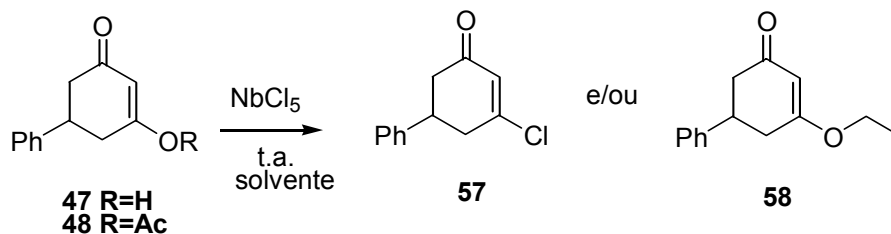
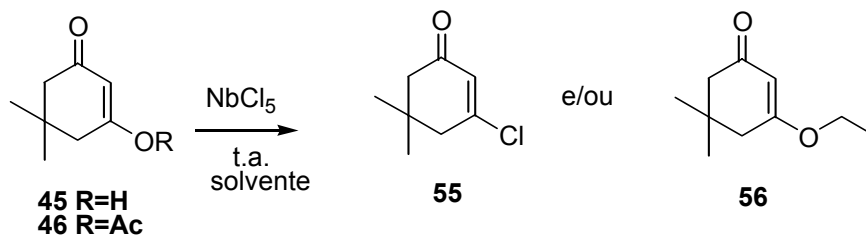
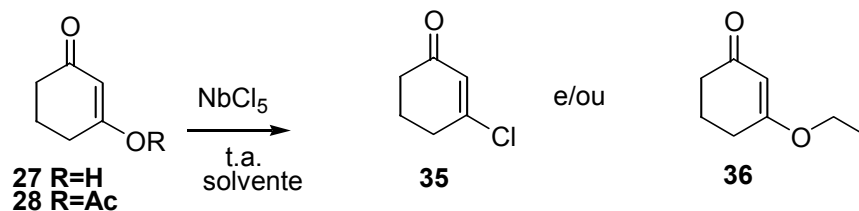


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,79 (s, 1H); 2,56 (t, 2H, *J*=6,0Hz); 2,21 (s, 3H); 1,87 (t, 2H, *J*=6,0Hz); 1,13 (s, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 204,2 (C=O); 167,8 (C); 167,5 (C=O); 115,9 (CH); 40,6 (C); 34,8 (CH₂); 25,8 (CH₂); 24,0 (2 x CH₃); 21,2 (CH₃).

7.16. Procedimento Geral para as Reações entre as Ciclo-Enonas

27, 28 e 45- 54 com NbCl₅.



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (0,5; 1,0* e 2,0* mmol) em 1,5 mL de solvente anidro foi adicionada uma solução de enona (1,0 mmol) em 4,0 mL de solvente anidro. O tempo de reação variou de 100 a 420 minutos. Em seguida adicionou-se solução aquosa de ácido cítrico 10% (2,0 mL). A mistura foi diluída com água (5 mL) e solvente (10 mL). As fases foram separadas e a fase orgânica foi lavada com solução aquosa de NaHCO_3 5% (3 x 10 mL) e com solução aquosa saturada de NaCl (2 x 10 mL), secou-se sob MgSO_4 anidro, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos foram purificados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo-se com hexano:acetato de etila, 7 : 3.

* Estas quantidades de NbCl_5 foram usadas apenas para as ciclo-enonas 45 e 47.

Tabela 181 - Resultados das reações das ciclo-enonas **27, 28, 45-54** com NbCl_5 à temperatura ambiente.

Ciclo-enona	NbCl_5 (eq.)	Conversão ciclo-enona, %	Solvente	Tempo (min.)	Rend. Bruto b %	Produtos, % ^c	
						35	36
27	0,5	100	Et_2O	20	57	100	0
27	0,5	100	CH_2Cl_2	30	68	100	0
27	0,5	100	EtOAc	30	60	5	95
28	0,5	100	Et_2O	20	68	100	0
28	0,5	100	CH_2Cl_2	20	80	100	0
28	0,5	100	EtOAc	30	83	20	80
						55	56
45	0,5 ^a	15	Et_2O	420	60	100	0
45	0,5 ^a	25	CH_2Cl_2	420	68	100	0
45	0,5 ^a	50	EtOAc	420	60	0	100
45	2,0	100	Et_2O	360	60	100	0
45	2,0	100	CH_2Cl_2	300	67	100	0
45	1,0	100	EtOAc	300	65	0	100
46	0,5	100	Et_2O	420	69	100	0
46	0,5	100	CH_2Cl_2	420	75	100	0
46	0,5	100	EtOAc	300	80	0	100
						57	58
47	0,5 ^a	10	Et_2O	420	57	100	0
47	0,5 ^a	20	CH_2Cl_2	420	65	100	0

47	0,5 ^a	50	EtOAc	420	65	0	100
47	2,0	100	Et ₂ O	360	60	100	0
47	2,0	100	CH ₂ Cl ₂	300	60	100	0
47	1,0	100	EtOAc	300	63	0	100
48	0,5	100	Et ₂ O	420	68	100	0
48	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	420	70	100	0
48	0,5	100	EtOAc	300	78	0	100
59							
49	0,5	100	Et ₂ O	200	60	100	
49	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	200	60	100	
49	0,5	100	EtOAc	240	65	100	
50	0,5	100	Et ₂ O	100	70	100	
50	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	100	75	100	
50	0,5	100	EtOAc	120	79	100	
60							
51	0,5	100	Et ₂ O	200	65	100	
51	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	200	73	100	
51	0,5	100	EtOAc	240	71	100	
52	0,5	100	Et ₂ O	100	73	100	
52	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	100	78	100	
52	0,5	100	EtOAc	120	80	100	
61 62							
53	0,5	100	Et ₂ O	40	65	100	0
53	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	40	68	100	0
53	0,5	100	EtOAc	50	70	20	80
54	0,5	100	Et ₂ O	30	68	100	0
54	0,5	100	CH ₂ Cl ₂	30	68	100	0
54	0,5	100	EtOAc	40	80	30	70

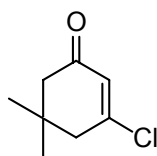
^a A reação foi interrompida neste ponto porque a conversão de material de partida em produtos estava já muito lenta.

^b Nos casos em que o material de partida foi parcialmente recuperado, o rendimento dos produtos foi calculado considerando apenas a massa de material de partida efetivamente transformado.

^c Proporção determinada pela integração dos sinais de RMN ¹H

Dados Espectroscópicos:

➤ Composto (**55**): 3-Cloro-5,5-dimetil-ciclo-hex-2-enona

**55**

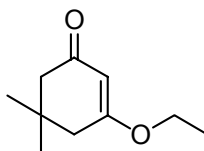
RMN¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,22 (t, 1H, *J*=1,5Hz); 2,56 (s, 2H); 2,01 (s, 2H); 1,10 (s, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 197,0 (C=O); 156,8 (C); 127,3 (CH); 50,4 (CH₂); 47,8 (CH₂); 34,0 (C); 28,1 (CH₃).

IV (filme) ν_{max} : 2963; 2872; 1679; 1612; 1463; 1374; 1340; 1272; 1238; 1145; 1014 cm⁻¹.

EM *m/z* (Intensidade relativa)(%): 160 [(M+2)⁺] (7); 158 (M)⁺ (21); 104 (28); 102 (100); 77 (14); 67 (43); 41 (15); 39 (37); 27 (10).

➤ Composto (**56**): 3-Etóxi-5,5-dimetil-ciclo-hex-2-enona

**56**

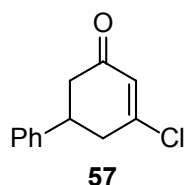
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,34 (s, 1H); 3,90 (q, 2H, *J*=7,0Hz); 2,27 (s, 2H); 2,20 (s, 3H); 1,36 (t, 3H, *J*=7,0Hz); 1,07 (s, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 199,6 (C=O); 176,2 (C); 101,5 (CH); 64,2 (CH_2); 50,8 (CH_2); 43,0 (CH_2); 32,5 (C); 28,3 (CH_3); 14,1 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2963; 2872; 1658; 1603; 1472; 1378; 1361; 1221; 1162; 1145; 1034 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 168 (M^+) (21); 112 (46); 84 (92); 69 (94); 68 (62); 55 (30); 43 (60); 29 (99); 27 (100).

➤ Composto (**57**): (\pm)-3-Cloro-5-fenil-ciclo-hex-2-enona



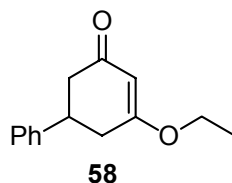
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,35 (m, 2H); 7,25 (m, 3H); 6,31 (s, 1H); 3,45 (dddd, 1H, $J_1=12,0$; $J_2=8,7$; $J_3=7,2$ e $J_4=5,0\text{Hz}$); 2,92 (m, 2H); 2,71 (dd, 1H, $J_1=16,4$ e $J_2=5,0\text{Hz}$); 2,62 (dd, 1H, $J_1=16,4$ e $J_2=12,0\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 196,1 (C=O); 157,5 (C); 141,6 (C); 128,9 (2 x CH); 128,4 (CH); 128,3 (CH); 126,6 (2 x CH); 43,3 (CH_2); 41,6 (CH_2); 40,4 (CH).

IV (filme) ν_{max} : 3078; 3041; 2959; 2898; 1684; 1612; 1496; 1336; 1234; 1038 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 208 [$\text{M}+2$]⁺ (4); 206 (M^+) (12); 164 (11); 128 (7); 104 (100); 70 (18); 51 (18); 39 (35).

➤ Composto (**58**): (±)-3-Etóxi-5-fenil-ciclo-hex-2-enona



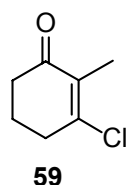
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,34 (m, 2H); 7,25 (m, 3H); 5,43 (d, 1H, $J=1,3$ Hz); 3,95 (dq, 1H, $J_1=10,0$; $J_2=7,0$ Hz); 3,92 (dq, 1H, $J_1=10,0$; $J_2=7,0$ Hz); 3,35 (ddt, 1H, $J_1=12,6$; $J_2=10,6$ e $J_3=5,3$ Hz); 2,67 (ddd, 1H, $J_1=16,5$; $J_2=10,6$ e $J_3=1,3$ Hz); 2,65 (ddd, 1H, $J_1=16,5$; $J_2=5,3$ e $J_3=1,3$ Hz); 2,61 (ddd, 1H, $J_1=16,5$; $J_2=5,3$ e $J_3=1,3$ Hz); 2,55 (dd, 1H, $J_1=16,5$ e $J_2=12,6$ Hz); 1,36 (t, 3H, $J=7,0$ Hz).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 199,3 (C=O); 177,4 (C); 143,1 (C); 129,2 (2 x CH); 127,4 (CH); 127,1 (2 x CH); 102,9 (CH); 64,9 (CH₂); 44,2 (CH₂); 39,7 (CH); 37,1 (CH₂); 14,5 (CH₃).

IV (filme) ν_{\max} : 3062; 3028; 2982; 2940; 2899; 1655; 1602; 1379; 1349; 1211; 1139; 1029 cm⁻¹.

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 216 (M)⁺ (7); 112 (16); 86 (59); 84 (100); 69 (16); 51 (13); 47 (43); 35 (62).

➤ Composto (**59**): 3-Cloro-2-metil-ciclo-hex-2-enona



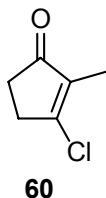
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,74 (tq, 2H, $J_1=6,0$ e $J_2=2,0$ Hz); 2,45 (t, 2H, $J=6,0$ Hz); 2,04 (quint, 2H, $J=6,0$ Hz); 1,91 (t, 3H, $J=2,0$ Hz).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 195,6 (C=O); 152,4 (C); 132,5 (C); 36,0 (CH_2); 33,8 (CH_2); 20,9 (CH_2); 11,3 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} : 2952; 2879; 2870; 1679; 1627; 1431; 1375; 1290; 1192; 1040 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 146 [(M + 2) $^+$] (16); 144 (M) $^+$ (48); 118 (39); 116 (100); 88 (19); 81 (64); 53 (57); 51 (22); 27 (24).

➤ Composto (**60**): 3-Cloro-2-metil-ciclo-hex-2-enona



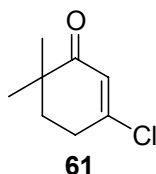
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,81 (m, 2H); 2,55 (m, 2H); 1,78 (t, 3H, $J=2,0\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 204,8 (C=O); 164,0 (C); 138,0 (C); 35,0 (CH_2); 32,8 (CH_2); 8,3 (CH_3).

IV (filme) ν_{max} :2925; 2859; 1643; 1441; 1378; 1295; 1071; 1007 cm^{-1} .

EM m/z (Intensidade relativa)(%): 132 [(M + 2) $^+$] (14); 130 (M) $^+$ (42); 104 (4); 95 (16); 67 (100); 43 (33); 39 (62); 27 (32).

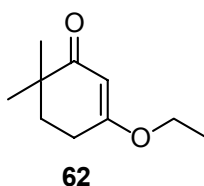
- Composto (**61**): 3-Cloro-6,6-dimetil-ciclo-hex-2-enona



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,12 (t, 1H, $J=1,5\text{Hz}$); 2,70 (td, 2H, $J_1=6,0$ e $J_2=1,5\text{Hz}$); 1,90 (t, 2H, $J=6,0\text{Hz}$); 1,12 (s, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 200,1 (C=O); 155,6 (C); 126,0 (CH); 39,6 (C); 35,2 (CH₂); 30,8 (CH₂); 23,8 (2 x CH₃).

- Composto (**62**): 3-Etóxi-6,6-dimetil-ciclo-hex-2-enona



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,24 (s, 1H); 3,89 (q, 2H, $J=7,0\text{Hz}$); 2,43 (t, 2H, $J=6,5\text{Hz}$); 1,80 (t, 2H, $J=6,5\text{Hz}$); 1,36 (t, 3H, $J=7,0\text{Hz}$); 1,11 (s, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 204,9 (C=O); 176,2 (C); 101,3 (CH); 64,5 (CH₂); 40,5 (C); 35,4 (CH₂); 26,6 (CH₂); 24,9 (2 x CH₃); 14,5 (CH₃).

8. Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Payton, P. H. in Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. **15** (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1981) pp 820-840; em especial, pg 827.
2. For a review on niobium compounds, veja: Nowak, I.; Ziolk, M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603-3624.
3. Hirao, T. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707-2724.
4. Veja, por exemplo: **a)** K. Tanabe e S. Okazaki, "Various Reactions Catalyzed by Niobium Compounds and Materials", *Applied Catalysis A: General* **133**, 191-218 (1995); **b)** C. L. T. da Silva, "Síntese e Caracterização de Óxido de Nióbio Ancorado Sobre Alumina e Avaliação de suas Propriedades como Suporte de Catalisadores de HDT", Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, **1997** (orientador: Prof. Dr. Arnaldo C. Faro Jr.).
5. Furstner, A.; Hupperts, A.; Ptock, A.; Janssen, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215-5229.
6. Szymoniak, J.; Besançon, J.; Moise, C. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3867-3876.
7. Szymoniak, J.; Besançon, J.; Moise, C. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2841-2848.
8. Sato, M.; Oshima, K. *Chem. Lett.* **1992**, *5*, 157-160.
9. Kauffmann, T.; Kallweit, H. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 149-151.
10. Roskamp, E. J.; Pedersen, S. F. *J. A. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6551-6553.
11. Roskamp, E. J.; Pedersen, S. F.; Dragovich, P. S.; Hartung, J. B. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4736-4737.
12. Hartung, J. B.; Pedersen, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5468-5469.
13. Kataoka, Y.; Takai, K.; Oshima, K.; Utimoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 365-368.

14. Kauffmann, T.; Abel, T.; Neiteler, G.; Schreer, M. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 503-506.
15. Hashimoto, T.; Maeta, H.; Matsumoto, T.; Morooka, M.; Ohba, S.; Suzuki, K. *Synlett.* **1992**, *4*, 340-342.
16. Maeta, H.; Nagasawa, T.; Handa, Y.; Takei, T. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 899-902.
17. Azevedo, N. R.; Andrade, C. K. Z. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6473-6476.
18. Andrade, C. K. Z.; Oliveira, G.; Azevedo, N. R. *Synthesis* **2002**, 928-936.
19. Andrade, C. K. Z.; Matos, R. A. F. *Synllet* **2003**, *8*, 1189-1191.
20. Yamamoto, M.; Nakazawa, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Chem. Comm.* **1996**, *20*, 2353-2354.
21. Constantino, M. G. *Química orgânica 1* (apostila), **2004**.
22. Smith, M. B. *Organic synthesis*, 2ed., McGrawHill, New York, **2002**.
23. Hartshorn, M. P.; Kirk, D. N.; Wallis, A. F. A. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5494.
24. Lewis, J. B.; Hedrick, G. W. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4271.
25. Kergomard, A.; Philibert-Bigou, S.; Geneix, M. T. French Patent N° 1,183,849 (July 15,1959); [*Chem. Abs.*, **55**, 27404 (1961)].
26. Constantino, M. G.; Losco, P.; Catellano, E. E. *J. Org. Chem.* **1989**, **54**, 681;
27. Constantino, M. G.; Donate, P. M.; Frederico, D.; Carvalho, T. V.; Cardoso, L. E. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 3327.
28. Lacerda Jr., V. *Tese de Mestrado*, FFCLRP-USP, **2000**.
29. *Organic Syntheses*, CV 6, 948.
30. Donnelly, J. A.; Keegan, J. R.; Quigley, K. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1671.

31. Lacerda Jr., V.; Invernize, P. R.; da Silva, G. V. J.; Constantino, M. G.; *10th BMOS-Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Abstracts*, PS 59, **2003**.
32. Invernize, P. R.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G. *11^o SIICUSP-Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, **2003**.
33. Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; da Silva, G. V. J.; Invernize, P. R. *26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-015, **2003**.
34. Braz, V. S.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G. *10^o Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP-SIICUSP*, Resumos, **2002**.
35. Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G. *XLII Congresso Brasileiro de Química-ABQ, Resumos*, pg. 410, **2002**.
36. Lacerda Jr., V.; Aragão, V.; Constantino, M. G.; Braz, V. S. *25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-60, **2002**.
37. Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Aragão, V. *Molecules* **2001**, 6, 770-776.
38. Aragão, V.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G. *9th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Abstracts*, PS 60, **2001**.
39. Aragão V.; Caramori, F. G.; Souza De, A. X.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; Donate, P. M. *23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-021, **2000**.
40. Caramori, F. G.; Aragão V.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; Donate, P. M. *XXXIX Congresso Brasileiro de Química-ABQ, Resumos*, QO-22, **1999**.
41. Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Da Silva, G. V. J. *Magn. Reson. Chem.* **2003**, 41, 641-643.

42. Garret, C. E.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4534-4535.
43. Sarangi, C; Das, N. B.; Nanda, B.; Nayak, A.; Sharma, R. P. *J. Chem. Research (S)* **1997**, 18.
44. PCMODEL, version 7.0, Serena Software, P. O. Box 3076, Bloomington, IN 474-23076.
45. Chapuis, C.; Brauchli, R. *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1527-1546.
46. Arndt, F.; Kallner, G. *Ber.* **57B**, 202 (1924); *C. A.* **18**, 2167 (1924).
47. Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Da Silva, G. V. J. *J. Heterocyclic Chem.* **2003**, 40, 369-371.
48. Howarth, J.; Gillespie, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6011-6012.
49. Howarth, J.; Gillespie, K. *Molecules* **2000**, 5, 993-997.
50. da Silva Filho, L. C.; Lacerda Jr., V.; Heleno, V. C. G.; Lopes, J. L. C.; Constantino, M. G.; da Silva, G. V. J. *7th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry, Abstracts*, Pg. 79, **2003**.
51. da Silva Filho, L. C.; Lacerda Jr., V.; da Silva, G. V. J.; Constantino, M. G. *10th BMOS-Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Abstracts*, PS 58, **2003**.
52. da Silva Filho, L. C.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; da Silva, G. V. J. *26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-013, **2003**.
53. Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; da Silva, G. V. J. *Molecules* **2002**, 7, 456-465.
54. Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G. *9th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Abstracts*, PS 59, **2001**.
55. Algell, E. C.; Fringuelli, F.; Guo, M.; Minuti, L.; Taticchi, A.; Wenkert, E. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4325.

56. Ferraz, H. M. C.; Payret-Arrúa, M. E. *Química Nova* **1998**, *21*, 597.
57. Alder, K; Stein, G. *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 510.
58. Bauld, N. L.; Yang, J. *Organic Letters* **1999**, *1*, 773-774.
59. Leach, A. G.; Goldstein, E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8331.
60. Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884-3890.
61. Galembeck, S. E.; Caromori, G. F. *Química Nova* **2003**, *26*, 957-959.
62. Bachrach, S. M.; Jiang, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8248-8255.
63. Clark, R. D.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 636-643.
64. Wender, P. A.; White, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2218-2223.
65. Lacerda Jr., V.; Oliveira, K. T.; Silva Filho, L. C.; Constantino, M. G.; Galembeck, S. E. *XII SBQT-Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Resumos*, 2003.
66. Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Da Silva, L. C. F.; Da Silva, G. V. J. "Niobium (V) chloride mediated preparation of β -chloro- α,β -unsaturated ketones", **2003**, em fase de preparação.
67. Lacerda Jr., V.; da Silva Filho, L. C.; da Silva, G. V. J.; Constantino, M. G. *10th BMOS-Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Abstracts*, PS 57, **2003**.
68. Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; da Silva, G. V. J. *26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-014, **2003**.
69. Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; Invernize, P. R. *25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-59, **2002**.

70. Braz, V. S.; Lacerda Jr., V.; Beatriz, A.; Constantino, M. G *24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, Resumos*, QO-29, **2001**.
71. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5ª edição, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, **1994**.
72. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. Jr. *Introduction to Spectroscopy*. 2nd edition. Saunders College publishing: Orlando, USA, **1996**.
73. Gottlieb, O. R. *Introdução a Espectroscopia de Ressonância Magnética Protônica*. UFRRJ: Rio de Janeiro, **1968**.
74. Kalinowski, H.; Berger, S.; Braun, S. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons: New York, **1991**.
75. Wehrli, F. W.; Marchand, A. P.; Wehrli, S. *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*. 2nd edition. John Wiley & Sons: New York, **1988**.
76. Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2nd edition. John Wiley & Sons: New York, **1980**.
77. MsAnalyser - Programa de computador para Windows-95/98, desenvolvido em nosso laboratório para auxiliar na análise de espectro de massas. Consultar: <http://artemis.ffclrp.usp.br>
78. FOMS - Programa de computador para Windows-95/98, desenvolvido em nosso laboratório para auxiliar na análise de espectros de RMN ¹H. Consultar: <http://artemis.ffclrp.usp.br>
79. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 2ª edição, Pergamon Press Ltd: Oxford, **1980**.
80. Beatriz, A. *Tese de Doutorado* **2001**, FFCLRP-USP.
81. Natelson, S.; Gottfried, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1001.