



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO - MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL - UFMS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQI
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA ORGÂNICA

**SÍNTESE DE (Z)-ESTANHOBUTENOÍNOS
UTILIZANDO (E)-IODOVINILESTANANAS
COMO INTERMEDIÁRIOS SINTÉTICOS**

CARLOS EDUARDO DOMINGUES NAZARIO

Campo Grande – MS

2008



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO - MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL - UFMS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQI
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM QUÍMICA ORGÂNICA

SÍNTESE DE (Z)-ESTANHOBUTENOÍNOS UTILIZANDO (E)-IODOVINILESTANANAS COMO INTERMEDIÁRIOS SINTÉTICOS

Dissertação apresentada como um dos requisitos para a obtenção do grau de **Mestre em Química**, área de concentração em Química Orgânica, junto ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, sob orientação do **Prof. Dr. Luiz Henrique Viana** e co-orientação do **Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni**.

Campo Grande – MS

2008



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO – NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA

**TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
DE
CARLOS EDUARDO DOMINGUES NAZARIO
“SÍNTESE DE (Z)-ESTANHOBUTENOÍNOS UTILIZANDO (E)-
IODOVINILESTANANAS COMO INTERMEDIÁRIOS SINTÉTICOS”**

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (Resolução nº 03/2008) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Orgânica.

Aprovada Por:

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE VIANA
Orientador e Presidente da Comissão Examinadora
DQI/UFMS

Prof. Dr. ADRIANO CÉSAR DE MORAIS BARONI
Co-orientador
DFB/UFMS

Prof. Dr. GELSON PERIN
UFPe/RS

Prof. Dr. PALIMÉCIO GIMENES GUERRERO JUNIOR
UNESP/REGISTRO-SP

Campo Grande, 07 de março de 2008.

***“O segredo da vida não é ter tudo que você quer, mas querer
tudo que você tem!”***

(Trecho da carta “O paradoxo de nosso tempo” de George Carlin)

*Dedico esta dissertação aos meus pais, Francisco e Cleide Aparecida, e minha irmã Luciana, que sempre me apoiaram, deram forças e muitas vezes abriram mão de seus sonhos para que o meu realizasse. Vocês me presentearam com o mais valioso dos presentes que os pais podem dar aos seus filhos: o **Estudo**. Agradeço por estarem presentes em todos os momentos da minha vida. Pai, Mãe, Lu.....amo vocês!!!*

Agradecimentos

A DEUS por estar sempre presente.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Viana pela amizade e companheirismo nestes anos de convivência. Posso dizer que foi você que abriu as portas para que eu chegasse onde estou hoje. Sendo meu orientador, criou um ambiente para que eu colocasse em prática a criatividade para solucionar problemas, aprendendo assim a caminhar sozinho. Deixo aqui uma frase de Albert Einstein que acredito explicar em poucas palavras o que você proporciona para as pessoas que trabalham com você: *“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”*.

Ao Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni por também ter sido meu orientador e amigo, transmitindo todas as informações necessárias para que eu pudesse concluir este trabalho. Com você aprendi a ter uma visão mais crítica sobre química e ser mais detalhista. Fica aqui uma frase que marcou durante esses dois anos de convivência: *“Esse resultado está bom, mas dá para melhorar...”*

Aos colegas de laboratório Eva, Davi, Taís e Daiane. Em especial à Cristiane que sempre esteve disposta a me ajudar e à Amanda e Viviane pela amizade, descontração e principalmente pelo auxílio na parte experimental.

Aos colegas do Mestrado, Ana Carolina, Isabel, José Ricardo e Rute pela amizade e horas e horas de estudo no curso de Mestrado, resolvendo listas de exercícios, preparando seminários e realizando provas que ocupavam o dia todo.

Aos colegas do Labcom João Raimundo, Maxwell, Rodrigo, Renato, Leandro e Chicão pela amizade e momentos de descontração nos almoços, churrascos e durante a pausa para o café.

Aos meus amigos Dedy, Crislaine, Michelli e Jacqueline que sempre estiveram do meu lado, seja numa roda de tereré, num barzinho ou simplesmente um olá no intervalo de uma reação e outra. Agradeço em especial, ao João Bosco por ser um grande amigo, ou melhor, um irmão nestes seis anos de convivência, compartilhando bons e maus momentos.

À minha namorada Cristiane Maria Defalque, pelo carinho, companheirismo e compreensão nestes dois anos de caminhada, sempre me apoiando e ajudando para que eu conseguisse atingir meus objetivos. Agradeço também sua família pela amizade e confiança depositada em mim.

Aos meus amigos da república Blackout! Camilo, Pox e outros que já moraram como o Jatobá, Jatobinha, Sugske, Anderson, Thiago e China que são minha segunda família, e também a todos que por lá passaram seja para estudar ou se divertir.

Aos professores do departamento pelos ensinamentos.

À Lucinéia, Gláucia e Joaquim pelos vários espectros de RMN.

Ao Luiz Leonardo pelos espectros de Infravermelho.

A todos os funcionários da UFMS que de alguma forma contribuíram para esse trabalho.

A CNPq pela bolsa concedida e à FUNDECT pelo apoio financeiro no projeto.

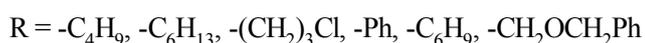
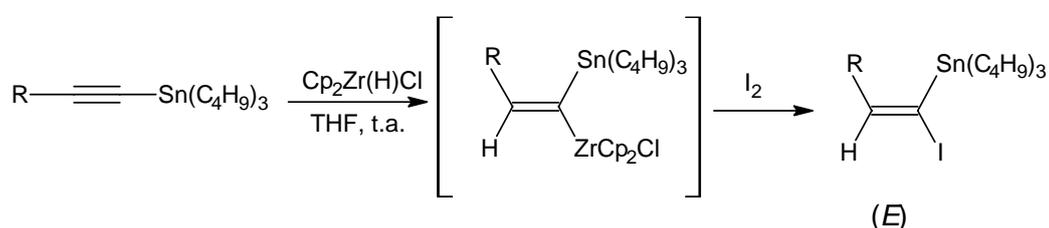
ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT	II
ABREVIATURAS UTILIZADAS	III
1 INTRODUÇÃO	1
1.1. COMPOSTOS ENOÍNICOS EM QUÍMICA ORGÂNICA	2
1.1.1. ESTEREOQUÍMICA E A ATIVIDADE BIOLÓGICA	5
1.2. ASPECTOS DE REAÇÕES COM ZIRCÔNIO.....	6
1.2.1. PREPARAÇÃO DO REAGENTE DE SCHWARTZ	6
1.2.2. HIDROZIRCONAÇÃO NA PRESENÇA DE GRUPOS FUNCIONAIS	9
1.2.3. HIDROZIRCONAÇÃO DE ALCINOS.....	9
1.3. QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ESTANHO	11
1.3.1. ESPÉCIES ELETROFÍLICAS DE ESTANHO	12
1.3.2. ESPÉCIES NUCLEOFÍLICAS DE ESTANHO	14
1.3.3. PREPARAÇÃO DE ESTANANAS VINÍLICAS	15
1.4. REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO.....	19
1.4.1. REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO TIPO SONOGASHIRA.....	21
1.4.2. REAÇÕES DE ACOPLAMENTO EM (E)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos	24
2 OBJETIVOS	28
3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	31
3.1. OBTENÇÃO DOS ESTANHOACETILENOS 67	32
3.2. HIDROZIRCONAÇÃO DE ESTANHOACETILENOS	36
3.3. APLICAÇÕES SINTÉTICAS DOS (E)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos 76	43
3.3.1. ESTUDO DA OBTENÇÃO DE (Z)-ESTANHOBUTENOÍNOS 91 ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO CRUZADO TIPO SONOGASHIRA.....	44
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	63

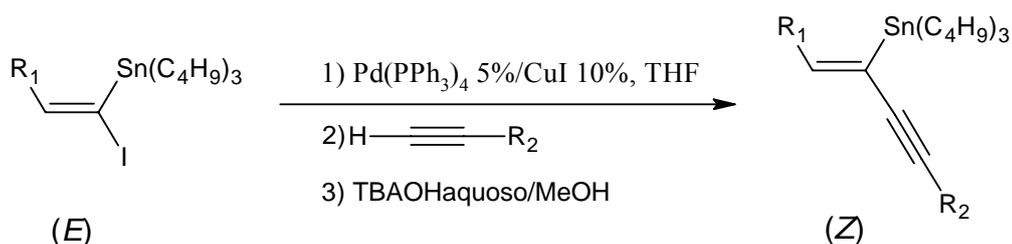
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS	66
5.1. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 3-BENZILOXI-1-PROPINO 22F	67
5.2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 2-METIL-4-(4-METOXIFENIL)- 3-BUTIN-2-OL 101	68
5.3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 1-ETINIL-4-METOXIBENZENO 22G	69
5.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ESPECTROS DE RMN ¹ H, ¹³ C E I.V. DE ORGANOILESTANHO	71
5.5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DO 1-TRIBUTILESTANHO-1- ALCINOS 67	73
5.6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS (E)-1-iodo-1- tributilestanho-1-alcenos 76	79
5.7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DOS (Z)-ESTANHOBUTENOÍNS 91	88
 6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	111
6.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	112
6.2. PREPARO DO CLORETO DE BIS-TRIFENILFOSFINA PALÁDIO (II) PdCl ₂ (PPh) ₂ 105	113
6.3. PREPARO DO CLORETO DE BIS(ACETONITRILA) PALÁDIO (II) PdCl ₂ (MECN) ₂ 106	113
6.4. PREPARO DO TETRAQUIS(TRIFENILFOSFINA) PALÁDIO (0) Pd(PPh ₃) ₄ 107	113
6.5. OBTENÇÃO DO 3-BENZILOXI-1-PROPINO 22F	114
6.6. OBTENÇÃO DO 2-METIL-4-(METOXIFENIL)-3-BUTIN-2-OL 101	114
6.7. OBTENÇÃO DO 1-ETINIL-4-METOXIBENZENO 22G	115
6.8. OBTENÇÃO DOS ESTANHOACETILENS 67	115
6.9. OBTENÇÃO DO (E)-1-iodo-tributilestanho-1-alceno 76	117
6.10. OBTENÇÃO DOS (Z)-ESTANHOBUTENOÍNS A PARTIR DO (E)-1-iodo- tributilestanho-1-alcenos 91	120
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
 8 ESPECTROS SELECIONADOS.....	133

Resumo

Apresentamos neste trabalho os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do nosso projeto de mestrado. Assim, descrevemos a síntese de espécies vinílicas 1,1-dissubstituídas contendo estanho e iodo, os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos. Tais compostos foram obtidos através da hidrozirconação de estanhoacetilenos, formando o intermediário vinilzirconado que seguida da captura com eletrófilo de iodo, forneceu os compostos de configuração (*E*) em bons rendimentos com total controle régio e estereoquímico.



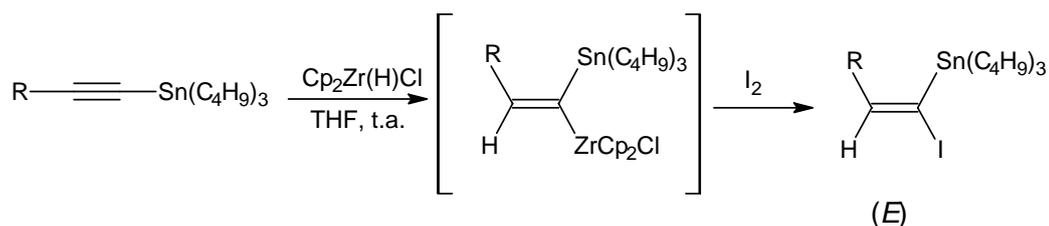
Após a preparação desses compostos bifuncionalizados iniciou-se um estudo sistemático de reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira para a retirada seletiva do átomo de iodo contido no carbono sp^2 , gerando novas ligações carbono-carbono (sp^2-sp) formando os (*Z*)-estanhobutenóinos. Foram testadas várias condições reacionais, tais como diferentes catalisadores, bases, temperatura, solvente e tempo reacional.



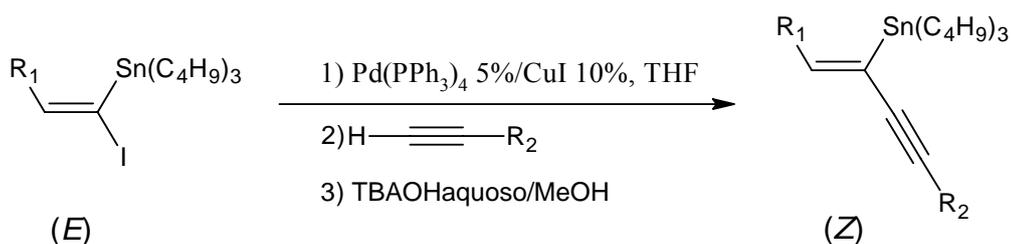
Os rendimentos e tempos reacionais para a obtenção dos (*Z*)-estanhobutenóinos variaram de acordo com as condições empregadas. O sistema de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 5% e CuI 10%, hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) como ativador da reação e solventes THF e MeOH apresentaram bons rendimentos (70 - 89%) com tempo reacional de 10 minutos.

Abstract

In this present work we describe the preparation of vinylic species 1,1-dissubstituted containing tin and iodine, (*E*)-1-iodo-1-tributyltin-1-alkenes. These compounds were obtained through hydrozirconation of stannylacetylenes forming the α -zirconated vinylstannane intermediate that followed the capture with iodine furnish the compounds of (*E*) configuration in good yields and with total retention of configuration.



After the preparation of these compounds started a systematic study Sonogashira cross coupling reactions for selective removal of iodine atom contained in the carbon sp^2 , generating new carbon-carbon bond (sp^2 - sp) resulting in formation of (*Z*)-tributyltinenyne. Several reaction conditions were tested, such as different catalysts, amines, temperature, solvent and reaction time.



The yields and reaction times to obtain the (*Z*)-tributyltinenyne varied in accordance with the conditions employed. The catalytic system of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 5% and CuI 10%, tetrabutylammonium hydroxide as activator and solvents THF and MeOH had results satisfactory (70 - 89%) with reaction time of 10 minutes.

Abreviaturas utilizadas

AIBN	azobisobutironitrila
aq.	aquoso
Bu	butila
CCD	cromatografia em camada delgada
CDCl_3	clorofórmio deuterado
d	dubleto
DEPT	Intensificação da distorção por transferência de polarização
DIBAL-H	hidreto de diisobutilalumínio
DMF	dimetilformamida
E^+	eletrófilo
equiv	equivalente
EtOH	álcool etílico
h	hora
<i>iso</i> -PrOH	álcool iso-propílico
I.V./F.T.	Infravermelho com Transformada de Fourier
<i>J</i>	constante de acoplamento
MeOH	álcool metílico
min	minuto
mmol	milimol
mL	mililitro
nm	nanômetro
MP	material de partida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil lítio
Ph	fenila
ppm	partes por milhão
q	quarteto
quint	quinteto
Red-Al	hidreto de bis(2-metoxietoxi)aluminato de sódio
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono
RMN ^{31}P	Ressonância Magnética Nuclear de fósforo

RMN ^{119}Sn	Ressonância Magnética Nuclear de estanho
s	singleto
sex	sexteto
t	triplete
t.a.	temperatura ambiente (20-25°C)
TBAF	fluoreto de tetrabutílamônio
TBAOH	hidróxido de tetrabutílamônio
<i>tert</i> -BuOH	álcool <i>tert</i> -butílico
THF	tetrahidrofurano
THP	tetrahidropirano
TMEDA	<i>n,n,n',n'</i> -tetrametiletlenodiamina
TMS	tetrametilsilano
v	estiramento de ligação
δ	deformação de ligação (técnica de I.V.)
δ	deslocamento químico (técnica de RMN)
γ	razão magnetogírica

1 INTRODUÇÃO

1. Introdução

Inicialmente faremos uma breve introdução teórica abordando alguns compostos com importantes atividades biológicas que contêm em sua estrutura a unidade enoínica e enodiínica, tais como alguns produtos naturais e fármacos. Citaremos alguns exemplos na qual a estereoquímica definida do composto é importante para a atividade biológica.

Faremos algumas considerações sobre os aspectos químicos da utilização de compostos de zircônio e sua aplicação em química orgânica. Serão discutidos, bem como a preparação de espécies vinílicas de estanho, a síntese de compostos 1,1-bifuncionalizados e por fim, as reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio, principalmente tipo Sonogashira, na formação de novas ligações carbono-carbono visando sintetizar estruturas mais complexas.

1.1. Compostos enoínicos em química orgânica

Os enoínos e enodiínos estão incorporados em muitos compostos de origem natural¹ sendo que muitos deles possuem importantes atividades biológicas e a síntese estereosseletiva desses compostos de considerável interesse em química orgânica. Podemos citar como exemplo o alcalóide **1** isolado de esponjas marinhas do gênero *Amphimedron* com atividade contra células leucêmicas,² os ácidos graxos com cadeia acetilênica **2** isolado da esponja marinha *Petrosia corticata*, que possuem atividade antifúngica³ e a Xerulina **3** isolada de culturas de *Xerula melanotricha* que é um inibidor da biossíntese do colesterol (Figura 1).⁴

¹ a) Fontana, A.; d'Ippolito, G.; D'Souza, L.; Mollo, E.; Parameswaram, P. S.; Cimino, G. *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 131. b) El-Jaber, N.; Estevez-Braun, A.; Ravelo, A. G.; Muñoz- Muñoz, O.; Rodriguez-Afonso, A.; Murguía, J. R. *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 722.

² Tsukamoto, S.; Takahashi, M.; Matsunaga, S.; Fusetani, N.; Soest, R. W. M. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 682.

³ Li, H.; Matsunaga, S.; Fusetani, N. *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1464.

⁴ Fiandanese, V.; Bottalico, D.; Marchese, G.; Punzi, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11421.

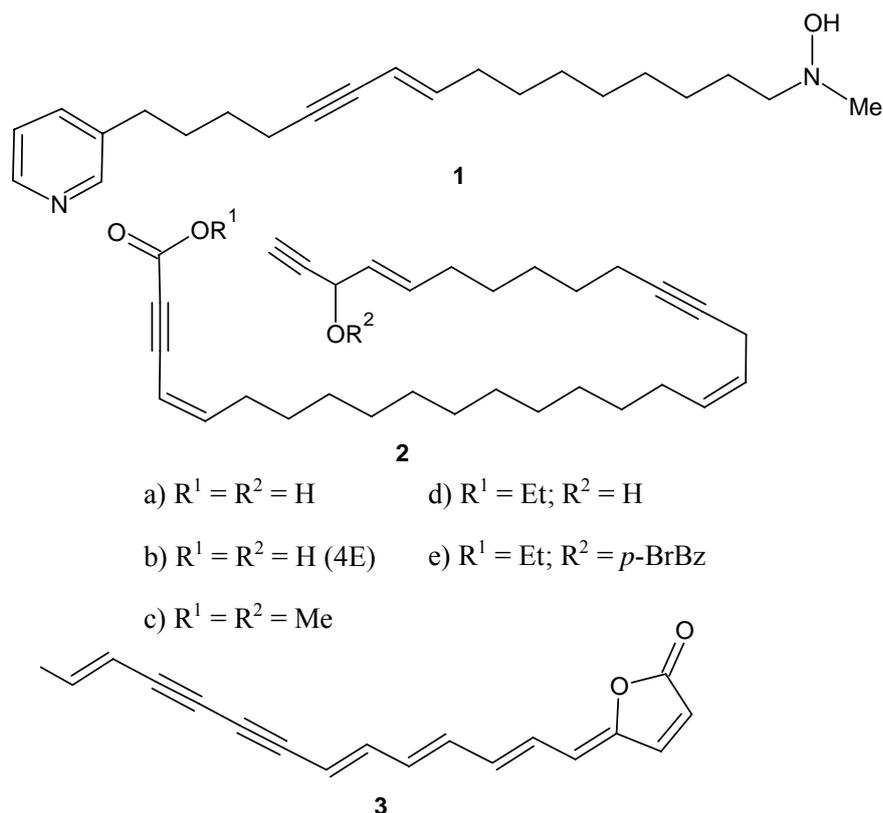


Figura 1 – Estrutura de alguns compostos enóicos de origem natural.

Terbinafina **4**, também conhecida comercialmente como Lamisil, contém 1,3-enóis em sua estrutura e é um composto farmacêutico importante no tratamento infecções superficiais causadas por fungos.⁵ Outros compostos naturais com potencial efeito antitumoral são as Esperamicinas, Dinemicinas, Cromóforo Kedarcidina, Cromóforo Neocarnizostatina e a Caliqueamicina **5** que possuem uma unidade estrutural enodíinica (Figura 2).⁶ Esses compostos reagem irreversivelmente com o DNA da célula provocando sua clivagem. É importante ressaltar que a configuração **Z** desses compostos é determinante para sua atividade biológica.

⁵ Bates, C. G.; Saejueng, P.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1441-1444.

⁶ Grissom, J., W.; Gunwardena, G., U.; Klingberg, D.; Hunag, D. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453.

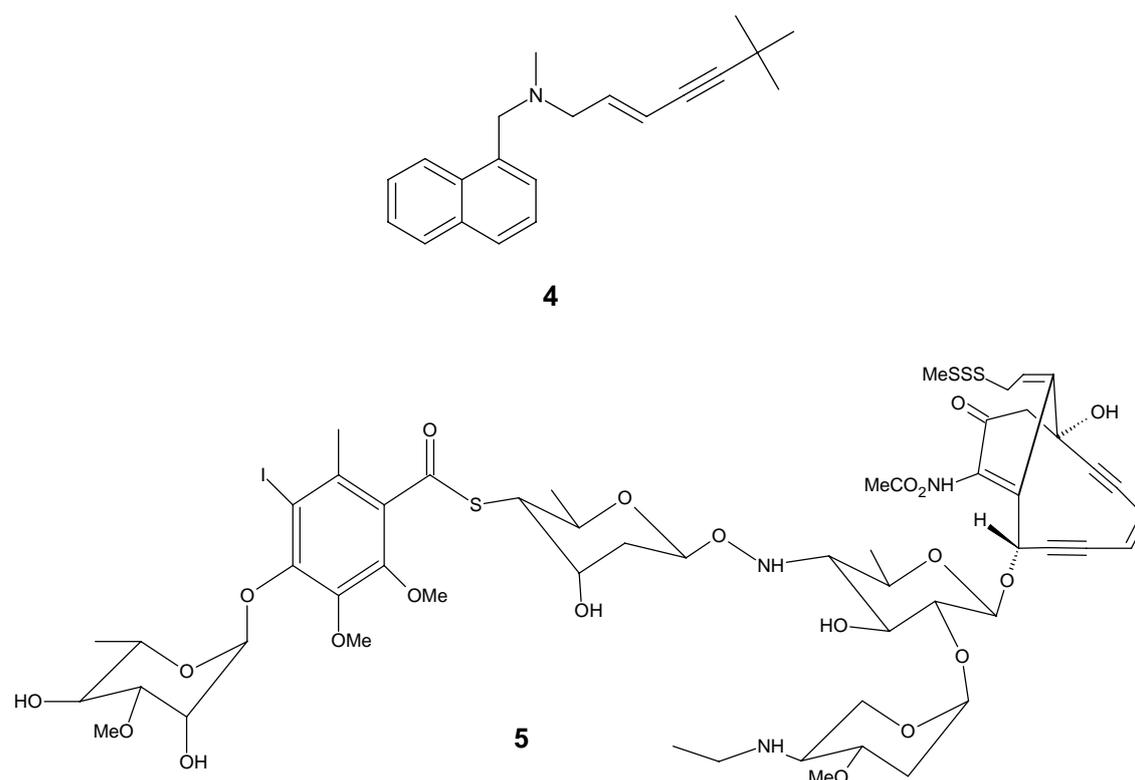


Figura 2 – Estrutura da Terbinafina 4 e Caliqueamicina- γ -1 (5).

Além desses compostos, existem na natureza, substâncias químicas de interessantes atividades biológicas como o alcalóide 283A **6** isolado de uma população de sapos venenosos da espécie *Dendrobates histrionicus*,⁷ e o alcalóide (-)-203A **7** isolado da espécie *Dendrobates auratus*,⁸ que possuem em sua estrutura um sistema enoínico de configuração **Z** (Figura 3). Esses alcalóides atuam como bloqueadores de receptores nicotínicos podendo ser utilizado como relaxantes musculares.

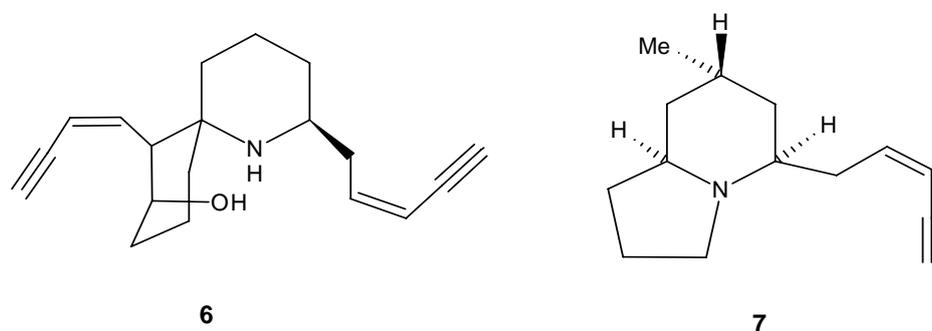


Figura 3 – Alcalóides isolados de sapos venenosos: 283A (6) e (-)-203A (7).

⁷ Daly, J. W. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 445-452.

⁸ Toyooka, N.; Dejum, Z.; Nemoto, H.; Garraffo, H. M.; Spande, T. F.; Daly, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 577.

1.1.1. Estereoquímica e a atividade biológica

Como citado anteriormente, a configuração *Z* enoílica da Caliqueamicina **5** é determinante na atividade antitumoral.⁶ Outro exemplo na qual a estereoquímica do enoíno está relacionada a sua atividade são os açúcares modificados ligados a unidade adenosina (Figura 4). O isômero de configuração (*E*) **8** possui atividade contra citomegalovírus enquanto o isômero de configuração (*Z*) **9** não possui atividade biológica.⁹

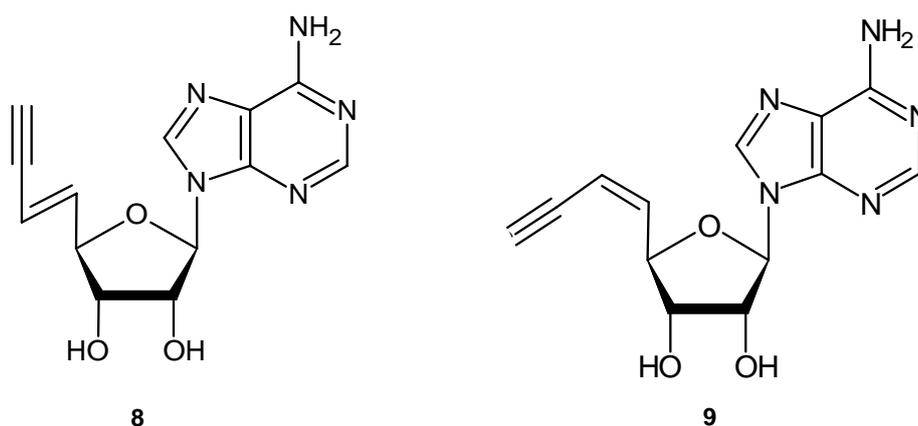


Figura 4 – Açúcares modificados ligados a adenosina de configuração (*E*) e (*Z*).

A busca por métodos que forneçam compostos vinílicos conjugados com estereoquímica definida é de grande interesse na área de síntese, visto que no caso dos feromônios a presença de 1% ou menos do isômero incorreto age como um inibidor da atividade biológica.¹⁰ Dentro desse contexto, os compostos enoínicos também são importantes intermediários sintéticos para a síntese de feromônios através de redução da tripla ligação.¹¹

⁹ Wnuk, S. F.; Lewandowska, E.; Sacasa, P. R.; Crain, L. N.; Zhang, J.; Borchardt, R. T.; Clercq, E. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5251.

¹⁰ Bergman, E. D.; Tahori, A. S. *Insecticides* **1972**, New York, v. 1, p. 1.

¹¹ Tatovelomanana, V.; Lisnrumelle, G. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 917.

1.2. Aspectos de reações com zircônio

1.2.1. Preparação do reagente de Schwartz

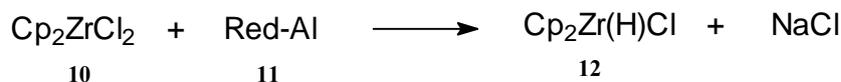
O zircônio está classificado entre os vinte elementos mais abundantes da crosta terrestre, facilmente disponível e seu custo de extração é relativamente barato comparado a outros metais de transição. Após a preparação do primeiro zirconoceno, Cp_2ZrBr_2 em 1953¹² o desenvolvimento na química de organozirconocenos foi lenta até a década de 70 quando começaram os estudos com o hidreto de bis(ciclopentadienil)cloro zircônio.

Hidrozirconação é uma das técnicas organometálicas mais versáteis em síntese orgânica. O reagente de Schwartz **12** é vendido comercialmente, porém, devido a seu alto custo, vários métodos para a preparação do mesmo foram desenvolvidos.

Por exemplo, Wailes¹³ recomenda a redução do dicloreto de bis(ciclopentadienil) zircônio **10** com $\text{LiAl}(\text{O}t\text{-Bu})_3\text{H}$, porém essa técnica possui algumas desvantagens como o alto custo do agente redutor, a dificuldade de se isolar o reagente de Schwartz e a redução excessiva formando o Cp_2ZrH_2 **13**.

Em outra metodologia Schwartz e colaboradores recomendam a utilização do Red-Al **11** como agente redutor,¹⁴ entretanto há a formação de até 30% de cloreto de sódio como agente contaminante (Equação 1).

Equação 1



Buchwald e colaboradores¹⁵ desenvolveram uma metodologia para preparar o reagente de Schwartz em grande escala através da redução do dicloreto de bis(ciclopentadienil) zircônio com excesso de LiAlH_4 que origina uma mistura de Cp_2ZrHCl e Cp_2ZrH_2 e que após o tratamento com diclorometano, fornece o reagente de

¹² Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011.

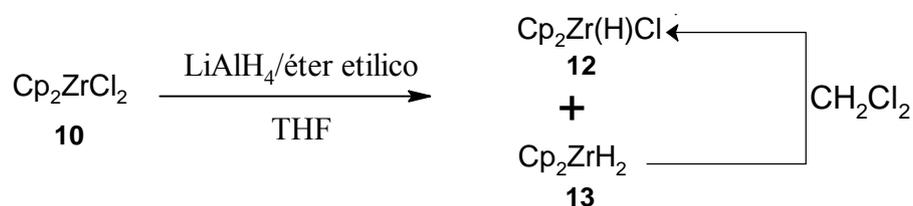
¹³ Wailes, P. C.; Wigold, H. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 223.

¹⁴ Carr, D. B.; Schwartz, J. *J. Am. Chem.* **1979**, *101*, 3521.

¹⁵ a) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3895. b) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Org. Synth.* **1993**, *71*, 77.

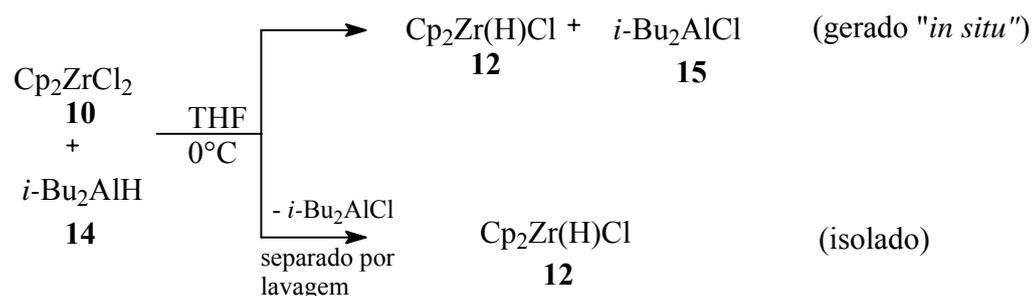
Schwartz com alto grau de pureza. Para prevenir as impurezas contidas no LiAlH_4 são utilizadas soluções filtradas de LiAlH_4 em éter etílico (Equação 2).

Equação 2



Recentemente, Negishi e Huang¹⁶ prepararam o reagente de Schwartz utilizando DIBAL-H **14**, podendo ser isolado ou utilizado “*in situ*” nas reações químicas (Equação 3).

Equação 3

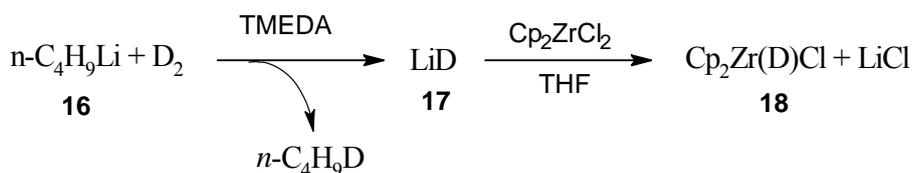


Zippi e colaboradores¹⁷ descreveram um método de preparar o reagente de Schwartz deuterado **18** ($\text{Cp}_2\text{Zr(D)Cl}$), através do borbulhamento de deutério em uma solução de TMEDA contendo *n*-butil lítio originando o deutereto de lítio **17** que posteriormente reage com o Cp_2ZrCl_2 fornecendo o $\text{Cp}_2\text{Zr(D)Cl}$ com alto grau de pureza e bom rendimento (Equação 4). A obtenção do reagente de Schwartz deuterado é importante para estudos mecanísticos em reações de hidrozirconação.

¹⁶ Negishi, E.; Huang, Z. *Organic Lett.* **2006**, 8, 3675.

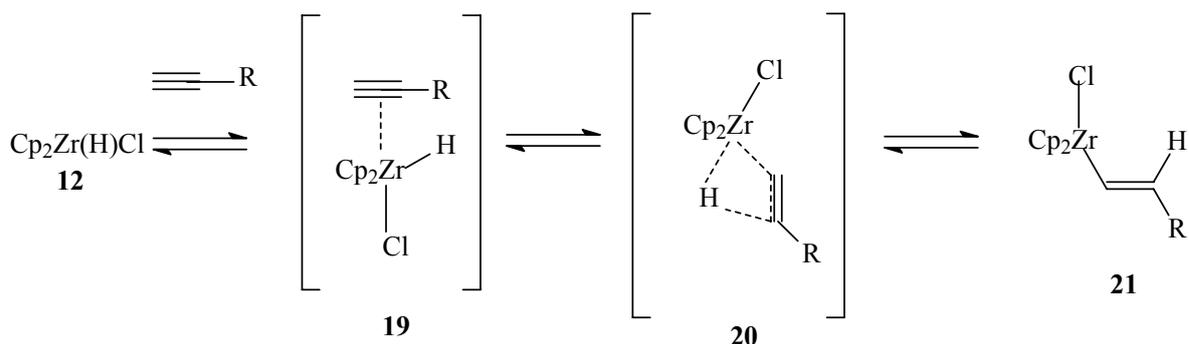
¹⁷ Zippi, E. M.; Andres, H.; Morimoto, H.; Williams, P. G. *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1037.

Equação 4



Morokuma e colaboradores¹⁸ publicaram um estudo mecanístico da reação de hidrozirconação na qual os autores concluem que o ataque do etileno ou acetileno no átomo de zircônio é mais favorável do que nos ligantes Cl e H. Após a complexação do átomo de zircônio com a dupla ou tripla ligação é formado um intermediário denominado complexo π **20**. O produto final é o resultado de uma adição *syn* do zircônio e hidreto na dupla ou tripla ligação envolvida (Equação 5).

Equação 5



Uma das características do reagente de Schwartz é sua baixa solubilidade em solventes orgânicos como o THF, benzeno e diclorometano. Estudos relatam a influência do solvente utilizado na cinética da reação,¹⁹ por exemplo, a reação de hidrozirconação em THF se processa mais rapidamente do que em benzeno, sendo que o oxetano foi o solvente mais eficiente.

¹⁸ Endo, J.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1993**, *12*, 2777.

¹⁹ Lucht, B. L.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2217.

1.2.2. Hidrozirconação na presença de grupos funcionais

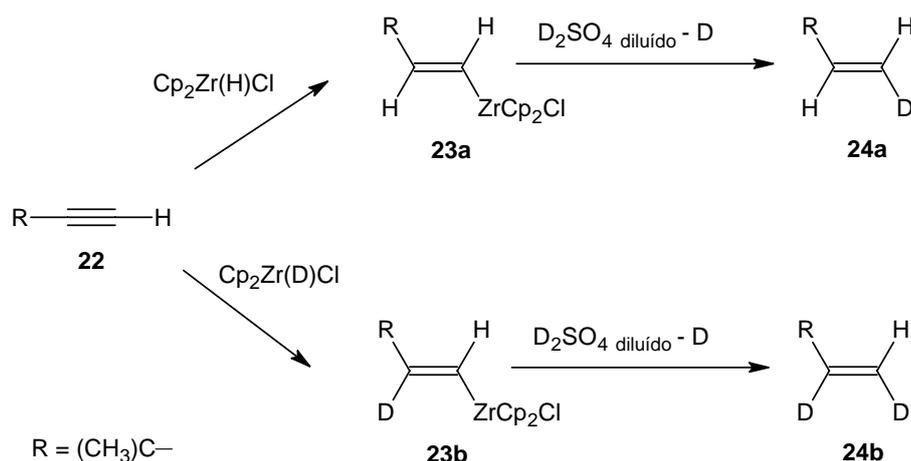
Organozirconocenos tem emergido como uma importante classe de intermediários devido principalmente as suas importantes aplicações em química orgânica sintética.²⁰

A quimiosseletividade do reagente de Schwartz em alcenos e alcinos contendo em sua estrutura um grupamento funcional é geralmente limitada, pois os epóxidos, isonitrilas, cetonas, nitrilas e ésteres são reduzidos competitivamente com a hidrozirconação de alcenos e alcinos.²¹ Os acetais, THP-éteres,²² amidas, imidas,²³ carbamatos,²³ sulfetos, haletos,^{22, 24} alquil e aril éteres são geralmente estáveis em reações de hidrozirconação, se estes grupamentos não estiverem ligados em posições vinílicas.

1.2.3. Hidrozirconação de alcinos

A adição *syn* do reagente de Schwartz em um alcino terminal **22** seguido por tratamento com eletrófilo fornece um alceno *trans*-funcionalizado com alta régio e estereosseletividade (Equação 6).²⁵

Equação 6



²⁰ Wipf, P.; Jahn, H. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12853.

²¹ a) Schwartz, J.; Labinger, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333. b) Etievant, P.; Gautheron, B.; Tainturier, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 292. c) Fromberg, W.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 355.

²² Vincent, P.; Baucourt, J.P.; Pichat, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 63.

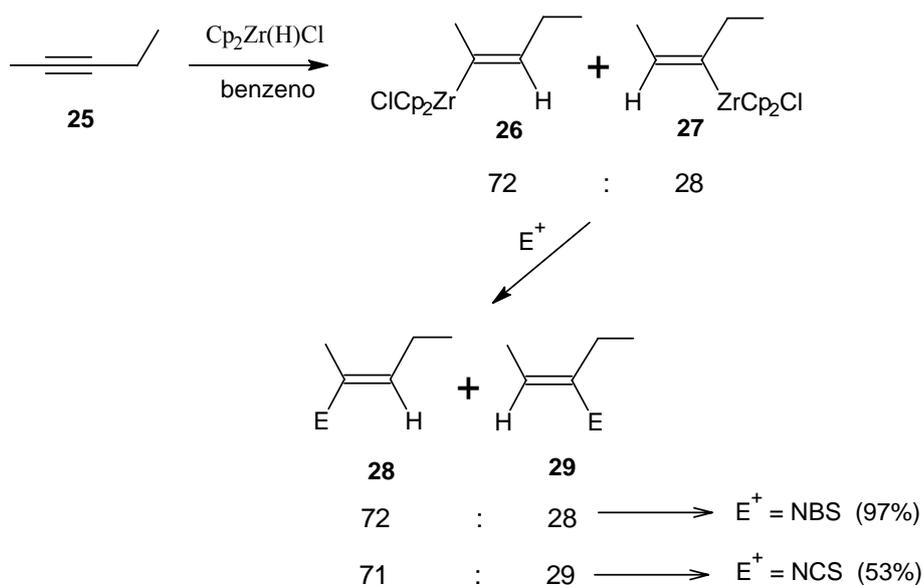
²³ Lipshutz, B. H.; Lindsley, C.; Bhandari, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4669.

²⁴ Wipt, P.; Xu, W. *Synlett* **1992**, 718.

²⁵ Labinger, J. A.; Hart, D. W.; Seibert, W. E.; Scharz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3851.

Entretanto, a hidrozirconação de alcinos substituídos não simétricos **25** origina uma mistura de intermediários (**26** e **27**) que após serem capturados com eletrófilos forneceram uma mistura de regioisômeros **28** e **29** numa proporção de 72 : 28 (Equação 7).²⁶

Equação 7

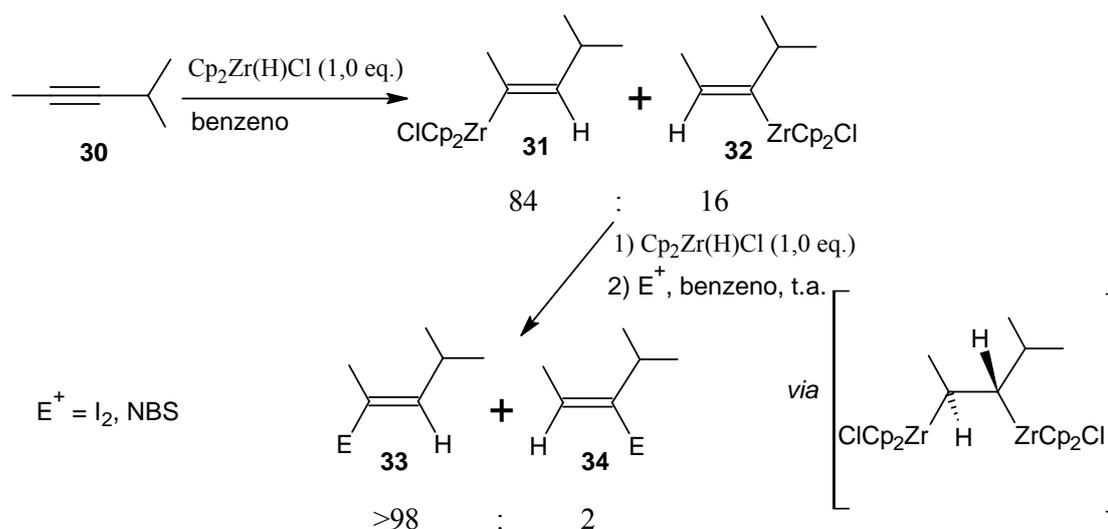


A hidrozirconação de alcinos não simétricos altamente substituídos **30** com 1,0 equivalente do reagente de Schwartz fornece uma mistura de isômeros **31** e **32** com maior regioseletividade comparados com acetilenos não simétricos com menores padrões de substituição, pois há uma preferência pela adição do zircônio no carbono *sp* estereoquimicamente menos impedido. A adição de excesso do reagente de Schwartz promoveu a formação de um intermediário com dois grupamentos de zircônio que após eliminação de um desse grupamento forneceu a olefina **33** com 98% de regioseletividade (Equação 8).^{26, 27}

²⁶ Hart, D. W.; Blackburn, T. F.; Schwatz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 679.

²⁷ Erker, G.; Kropp, K.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1983**, 2, 1555.

Equação 8



1.3. Química dos compostos orgânicos de estanho

O estanho pode ser encontrado na forma de estanho (II) ou estanho (IV) que por sua vez é sua forma usual. Compostos orgânicos de estanho tetravalentes possuem hibridização tetraédrica sp^3 , como por exemplo, é o caso do tetrametilestanho **35** (Figura 5).

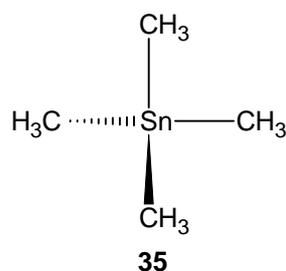


Figura 5 – Estrutura espacial do tetrametilestanho 35.

O raio covalente do estanho é 0,14 nm e, conseqüentemente, suas ligações são longas,²⁸ os valores estimados em nanômetros (nm) são: Sn-C 0,22, Sn-H 0,17, Sn-Cl 0,24, Sn-O 0,21, Sn-S 0,24, Sn-Sn 0,28. Apesar do estanho ser um metal, as ligações acima são de caráter covalente devido a hibridização sp^3 . Contudo, estas ligações são facilmente polarizáveis como o exemplo dos cloreto de triorganoil estanho. Ligações longas levam a

²⁸ Pereyre, M.; Quintard, J. P.; Rahan, A. in "Tin in Organic Synthesis", 1987, Butterwords, London.

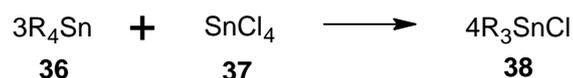
baixa energia de dissociação,²⁹ ou seja, dependendo da condição utilizada a ligação pode ser quebrada. O estanho possui um grande volume atômico que explicaria a alta reatividade cinética relacionado a fácil acessibilidade desse átomo. Muitos compostos de estanho são facilmente manipulados na presença de oxigênio e umidade e podem ser estocados por longos períodos sem sofrer alteração.

Assim como o átomo de telúrio, selênio ou enxofre, o estanho possui a capacidade de estabilizar tanto cargas negativas como positivas. Desta maneira o estanho pode ser incorporado a substratos orgânicos como eletrófilo ou nucleófilo, normalmente em condições brandas e altos rendimentos.²⁸

1.3.1. Espécies eletrofilicas de estanho

Os cloretos de triorganoil estanho são espécies eletrofilicas muito utilizados em química orgânica para gerar novas ligações químicas. Um dos métodos de preparação desses compostos envolve a redistribuição entre tetraorganoil **36** e tetracloroestanho **37** (Equação 9).³⁰

Equação 9

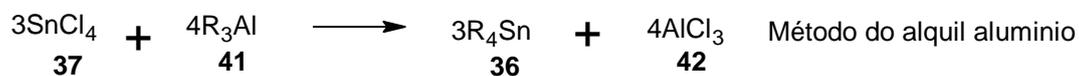
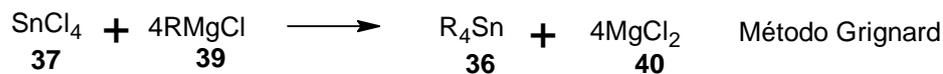


Para a preparação do tetraorganoil **36** podemos utilizar as metodologias³¹ com reagentes de Grignard ou com reagentes de alumínio (Equação 10), sendo o primeiro método mais utilizado por possuir menor custo de produção.

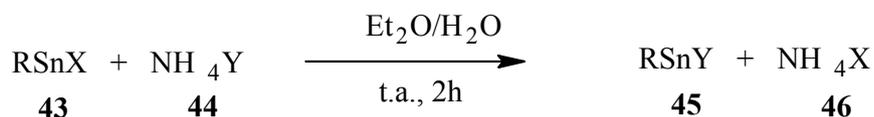
²⁹ Poller, R. C.; Jackson, R. A., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 17.

³⁰ Inghan, R. K.; Rosenberg, S. D.; Gilman, H. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 459.

³¹ a) Edgel, W. F.; Ward, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1169. b) Ramsden, H. E.; *Brit. Pat.* 701.714; *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 4011. c) Ramsden, H. E.; *Us. Pat.* 3.010.979; *Chem. Abstr.* **1962**, 56, 9715.

Equação 10

Zobel e colaboradores³² desenvolveram uma metodologia para a interconversão de haletos de triorganoilestanhos (Equação 11).

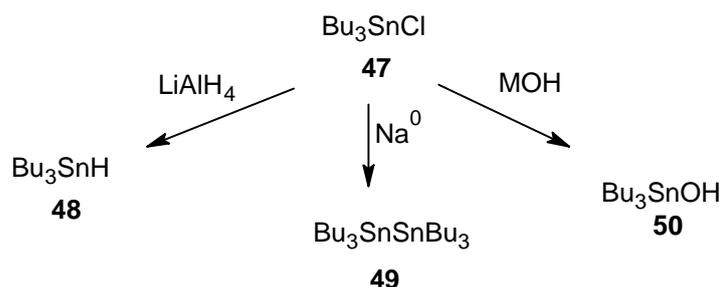
Equação 11

R	X	Y	Redimento (%)
Ph	Cl	Br	97
Ph	Cl	I	95
Ph	Br	Cl	98
Ph	Br	I	97
Ph	I	Cl	98
Ph	I	Br	95
<i>n</i> -Bu	Cl	Br	96
<i>n</i> -Bu	Cl	I	99
<i>n</i> -Bu	Br	Cl	95
<i>n</i> -Bu	Br	I	97
<i>n</i> -Bu	I	Cl	96
<i>n</i> -Bu	I	Br	97

O cloreto de tributilestanho é o eletrólifo de estanho mais utilizado e empregado atualmente e é o precursor de outros eletrófilos de estanho como demonstrado no Esquema 1.²⁹

³² Zobel, B.; Lim, A. E. K.; Dunn, K.; Dakternieks, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4889.

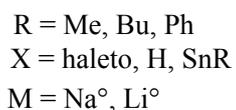
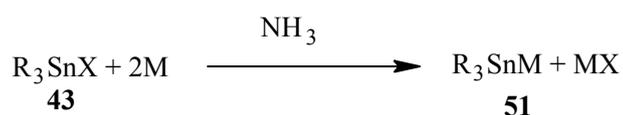
Esquema 1



1.3.2. Espécies nucleofílicas de estanho

As espécies nucleofílicas de estanho também são utilizadas na formação de novas ligações C-Sn pela estanilação de substratos eletrofílicos.³³ Os métodos mais empregados são as reações de espécies eletrofílicas de estanho como por exemplo, o cloreto de tributilestanho **47**, hidretos de triorganoilestanho **48** e as hexaorganoilestanho **49** reagindo com um metal alcalino ($M = \text{Na}^0, \text{Li}^0$) em um solvente como a amônia líquida formando as espécies nucleofílicas de estanho (Equação 12).³¹

Equação 12

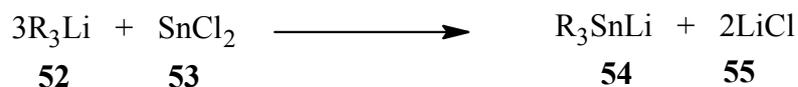


Gilman e Rosenberg³⁴ prepararam espécies nucleofílicas de estanho utilizando reagentes do tipo organolítio (Equação 13).

³³ Quintard, J. P.; Pereyre, M. *Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compds* **1980**, 4, 151.

³⁴ Gilman, H.; Rosenberg, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 531.

Equação 13



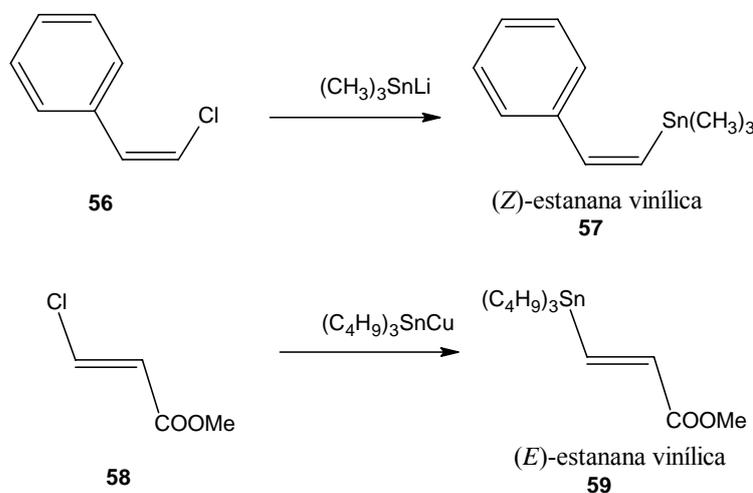
R = alquil e aril

1.3.3. Preparação de estananas vinílicas

Os métodos mais empregados na obtenção de estananas vinílicas são a partir de haletos vinílicos e acetilenos.

Quando espécies nucleofílicas de estanho reagem com haletos vinílicos ocorre a formação de estananas vinílicas com total retenção de configuração, ou seja, o produto formado possui a mesma configuração que o haleto vinílico (Equação 14).³⁵

Equação 14

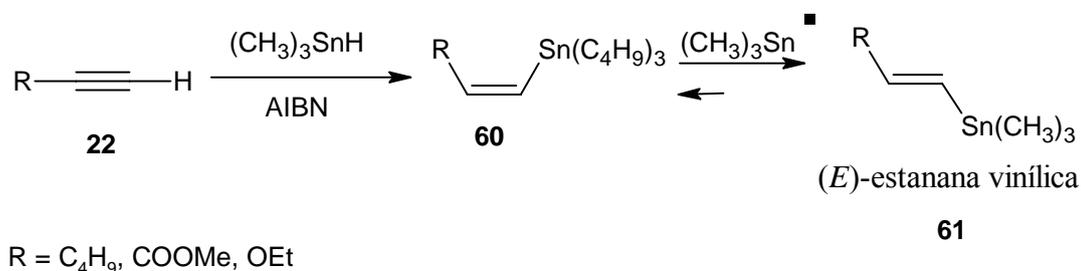


Na literatura existem várias metodologias para a síntese de estananas vinílicas a partir de acetilenos. Uma dessas metodologias é a reação do hidreto de tributilestanho com alcino (hidrometalação) catalisada pelo iniciador radicalar AIBN (azobisobutironitrila),

³⁵ a) Seitz, D. E.; Lee, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4909. b) Alvanipour, A.; Eaborn, C.; Walton, D. R. M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 233.

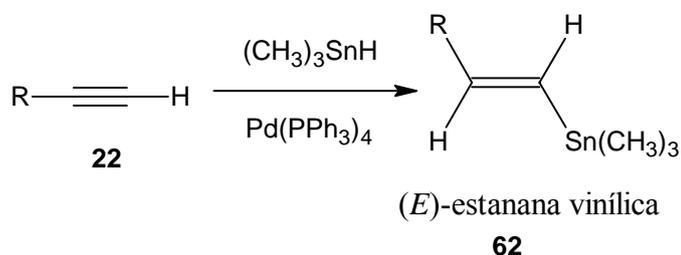
porém, a reação tende a isomerizar formando o produto de configuração mais estável **61** (Equação 15).³⁶

Equação 15



Reações do hidreto de trimetilestano com catalisadores de paládio, como o Pd(PPh₃)₄ foram desenvolvidos, no entanto, a regioseletividade da redução é baixa (Equação 16).³⁷

Equação 16



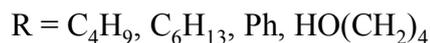
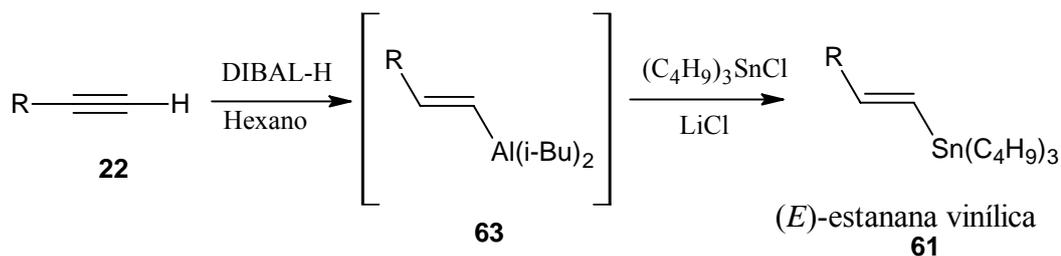
Um estudo realizado por Groh³⁸ demonstrou que a reação de hidroaluminação de alcinos terminais levam a formação de um intermediário vinilaluminato que após a captura com o eletrófilo cloreto de tributilestano (reação de transmetalção Al/Sn), formam as estananas vinílicas de configuração *E* (Equação 17).

³⁶ a) Leusink, A. J.; Budding, H. A.; Drenth, W. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 541. b) Rim, C.; Son, D. Y. *Organic Lett.* **2003**, *19*, 3443.

³⁷ a) Ichinose, Y.; Oda, H.; Oshima, K.; Utimoto, K. B.; *Bull Chem. Soc. Jpn* **1987**, *60*, 3468. b) Zhang, H. X.; Cochran, J. C.; Bronk, B. S.; Terence, K. M.; Phillips, H. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6621. c) Ferri, F.; Alami, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7971.

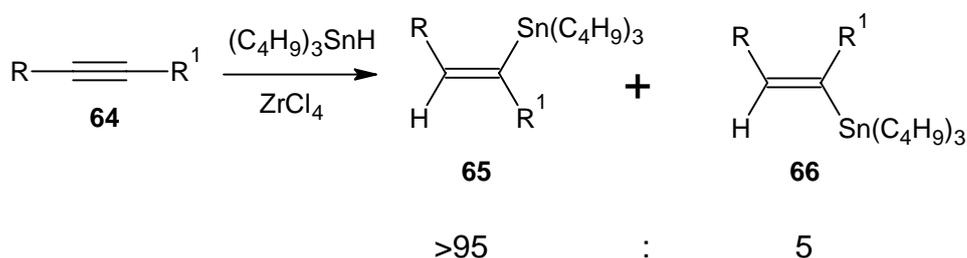
³⁸ Groh, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7647.

Equação 17



Na década de 90, Yamamoto e colaboradores³⁹ desenvolveram metodologia para a formação de (Z)-estanas vinílicas a partir da reação de acetilenos **64** com hidreto de tributilestanho utilizando o tetracloreto de zircônio como catalisador, todavia essa reação não é totalmente estereosseletiva (Equação 18).

Equação 18



- | | |
|--|---|
| a) R = CH ₃ (CH ₂) ₅ ; R ¹ = H; (89%) | e) R = CH ₃ (CH ₂) ₅ ; R ¹ = Cl; (47%) |
| b) R = Ph; R ¹ = H; (73%) | f) R = R ¹ = CH ₃ (CH ₂) ₄ ; (56%) |
| c) R = <i>p</i> -Me-Ph; R ¹ = H; (84%) | g) R = R ¹ = Ph; (37%) |
| d) R = BnO(CH ₂) ₃ ; R ¹ = H (0%) ^a | |

^a Houve a recuperação quantitativa do material de partida.

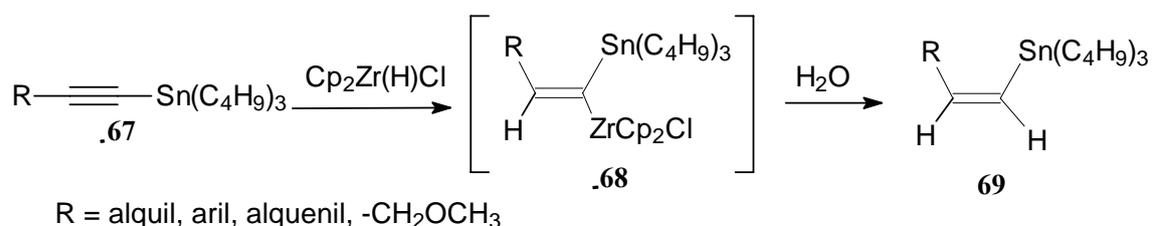
Lipshutz e colaboradores⁴⁰ desenvolveram uma metodologia extremamente importante para obtenção de (Z)-vinilestananas através da reação de hidrozirconação de

³⁹ a) Asao, N.; Liu, J. X.; Soudoh, T.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc. Commun.* **1995**, 2405. b) Asao, N.; Liu, J. X.; Soudoh, T.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4568.

⁴⁰ Lipshutz, B. H.; Keil, R.; Barton, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5861.

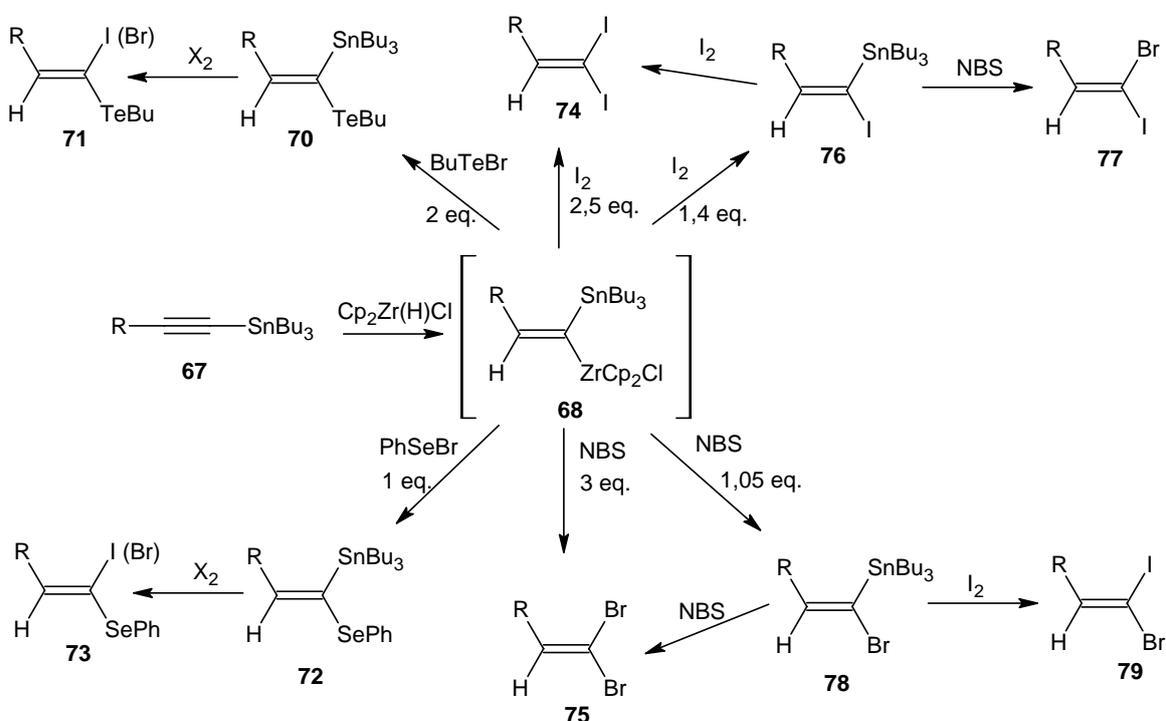
estanhoacetilenos. A adição *syn* do reagente de Schwartz ao estanhoacetileno **67** seguido de captura do intermediário estanhovinilzirconado com H₂O fornece a (*Z*)-estanana vinílica **69** em altos rendimentos (Equação 19).

Equação 19



Posteriormente, Dabdoub e Baroni⁴¹ aplicaram essa metodologia na preparação de olefinas 1,1-dissubstituídas contendo uma série de combinações de heteroátomos como: Sn/Te, Sn/Se, Sn/I, Sn/Br, Br/Br, I/I, I/Br com grande potencialidade sintética devido a possibilidade da retirada seletiva de um dos heteroátomos frente a reações de acoplamento cruzado e transmetalção (Esquema 2).

Esquema 2



⁴¹ a) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 54. b) Dabdoub M. J.; Dabdoub V. B.; Baroni A. C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9694.

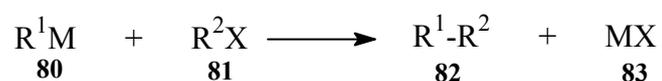
O total controle da regioquímica na reação de hidrozirconação dos estanhoacetilenos é devido à presença do átomo de estanho que interage com o cloro do grupamento bis(ciclopentadienil)zircônio formando um intermediário cíclico. Esta semelhança também é observada na hidrozirconação de teluretos acetilênicos.⁴²

1.4. Reações de acoplamento cruzado

Reações químicas que permitem gerar novas ligações carbono-carbono é o ponto central da síntese de moléculas complexas.⁴³ Assim, as reações de acoplamento surgem como uma poderosa ferramenta para esse fim. Uma das primeiras rotas para a obtenção de vinil acetilenos foi descrita por Stepheus-Catro⁴⁴ refluxando acetileto de cobre com haletos vinílicos em piridina.

Elementos como o níquel e o paládio são efetivos na catálise de reações de acoplamento entre reagentes organometálicos e haletos orgânicos (Equação 20).⁴⁵ Com a utilização desses catalisadores, varias reações ocorrem em condições suaves e com alta seletividade.

Equação 20



O ciclo catalítico geral das reações de acoplamento utilizando paládio está representado na figura 6 envolvendo três estágios. A primeira etapa, adição oxidativa (1), envolve a conversão de Pd(0) para Pd(II) através da reação com o haleto orgânico formando um complexo estável, em seguida ocorre o processo de transmetalção (2) e finalmente a eliminação redutiva (3) ocorrendo a regeneração do catalisador e a formação da ligação carbono-carbono.⁴⁶

⁴² Dabdoub, M. J.; Beghini, M. L.; Guerrero, Jr. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.

⁴³ Cui, X.; Zhou, Y. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 163.

⁴⁴ Stepheus, R. D.; Castro, C.E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.

⁴⁵ Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.

⁴⁶ Amatore, C.; Azzabi, M.; Jutand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.

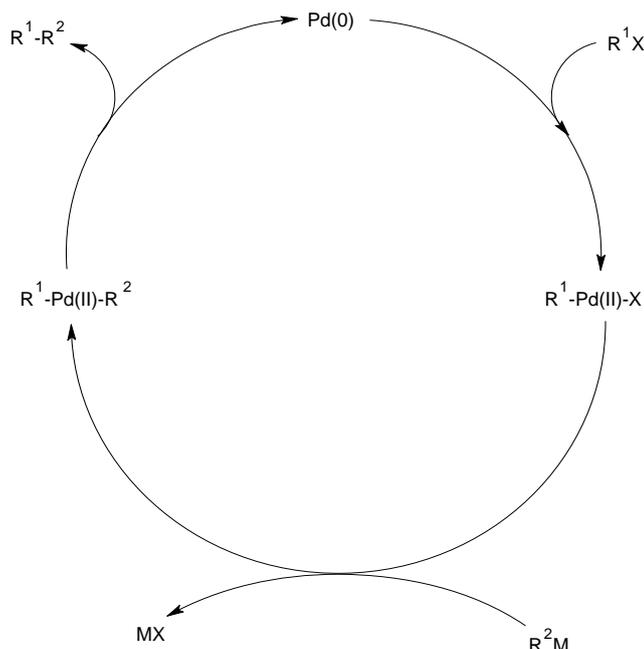


Figura 6 - Ciclo catalítico geral das reações de acoplamento utilizando paládio.

Para que as reações de acoplamento possam ser úteis em síntese, não devem ser difíceis de ser realizadas e devem requerer uma pequena quantidade de catalisador. Além disso, o reagente organometálico deve tolerar uma grande variedade de grupos funcionais. Reagentes de lítio e Grignard, por exemplo, não toleram funcionalidades e sua utilização é limitada em reações de acoplamento.⁴⁷

Na literatura existem diferentes métodos de acoplamento cruzado, sendo as reações do tipo Negishi, Stille, Suzuki-Miyahura, Reck e Sonogashira as metodologias mais empregadas atualmente⁴⁸. A reação de acoplamento do tipo Negishi⁴⁹ envolve a junção de compostos organozinco e haletos orgânicos, catalisada por paládio ou níquel. Já a reação de acoplamento do tipo Stille tem a característica de gerar ligações carbono-carbono reagindo estananas orgânicas com haletos orgânicos na presença de paládio.⁵⁰

Outro exemplo, são as reações do tipo Suzuki-Miyahura⁵¹ na qual o acoplamento ocorre entre compostos organoboratos e haletos orgânicos e a reação do tipo Reck⁵² promove o acoplamento entre haletos orgânicos com alcenos na presença de uma base e quantidades catalíticas de paládio.

⁴⁷ Hayashi, T.; Konishi, M.; Mise, T.; Kagotami, M.; Tajika, M. M.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180.

⁴⁸ Negishi, E.; Anastacia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979.

⁴⁹ Negishi, E.; Anastácia, L. *Organic Lett.* **2001**, *3*, 3111.

⁵⁰ Stille, J. K.; Simpson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138.

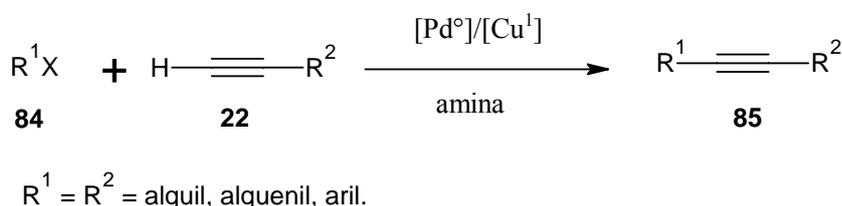
⁵¹ Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

⁵² Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771.

1.4.1. Reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira

Os acoplamentos do tipo Sonogashira são reações de acetilenos terminais, catalisadas por complexos de paládio e co-catalisada por sais de cobre na presença de uma amina (Equação 21).⁵³ No entanto, há reações descritas na literatura que não requerem o uso do sal de cobre (I) como co-catalisador da reação, entretanto seu tempo reacional é maior.⁵⁴ Tipicamente, a reação requer condições anidras e anaeróbicas, porém, é uma das reações mais utilizadas na síntese de enóinos.

Equação 21



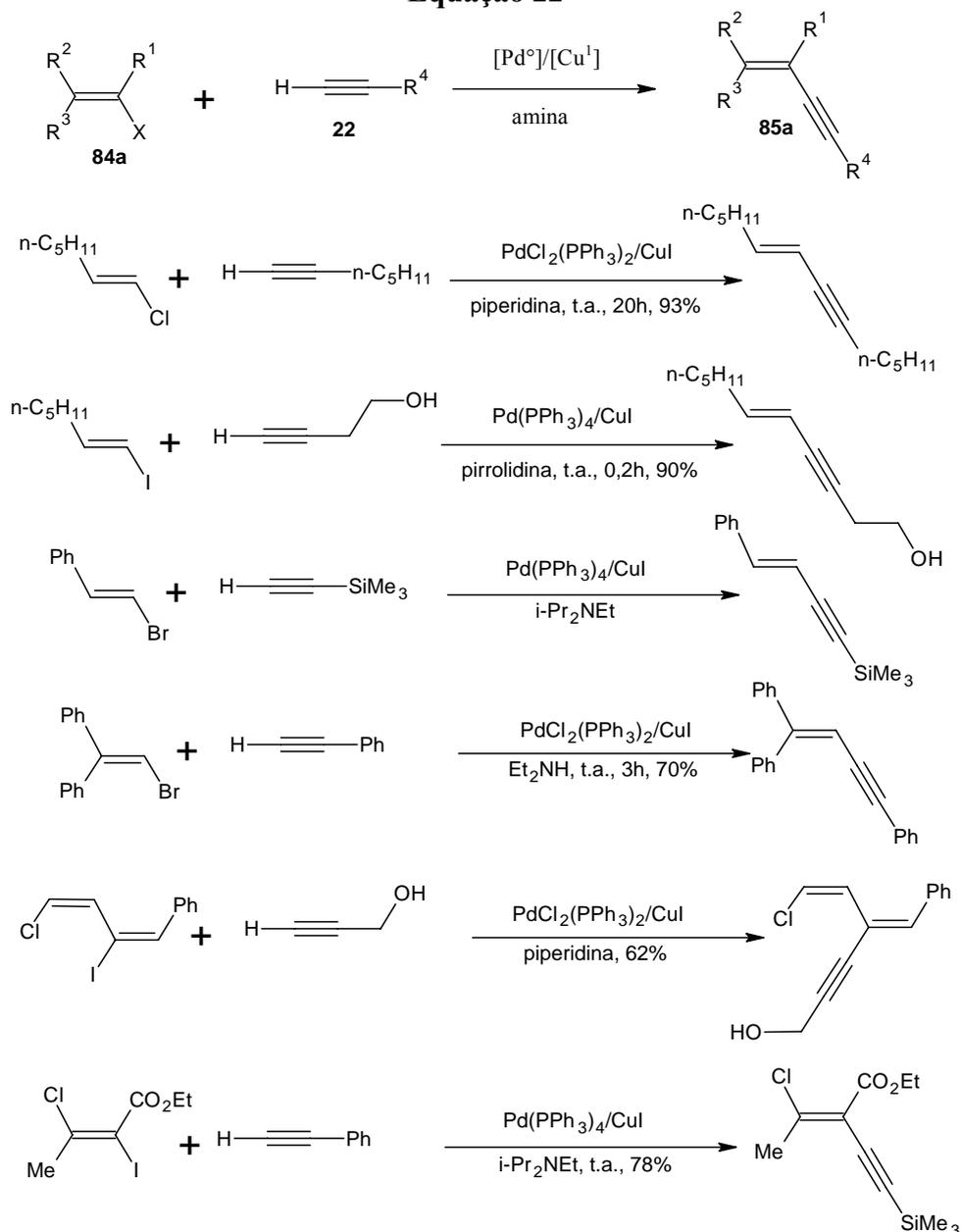
Na síntese de 1,3-enoíinos, a reação de Sonogashira é empregada reagindo haletos vinílicos com acetilenos terminais fornecendo os compostos enoínicos com total retenção de configuração da dupla ligação (Equação 22).^{48, 55}

⁵³ a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467. b) Ratovelomanana, V.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 315.

⁵⁴ Alami, M.; Ferri, F.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron* **1993**, *34*, 6003.

⁵⁵ Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.

Equação 22

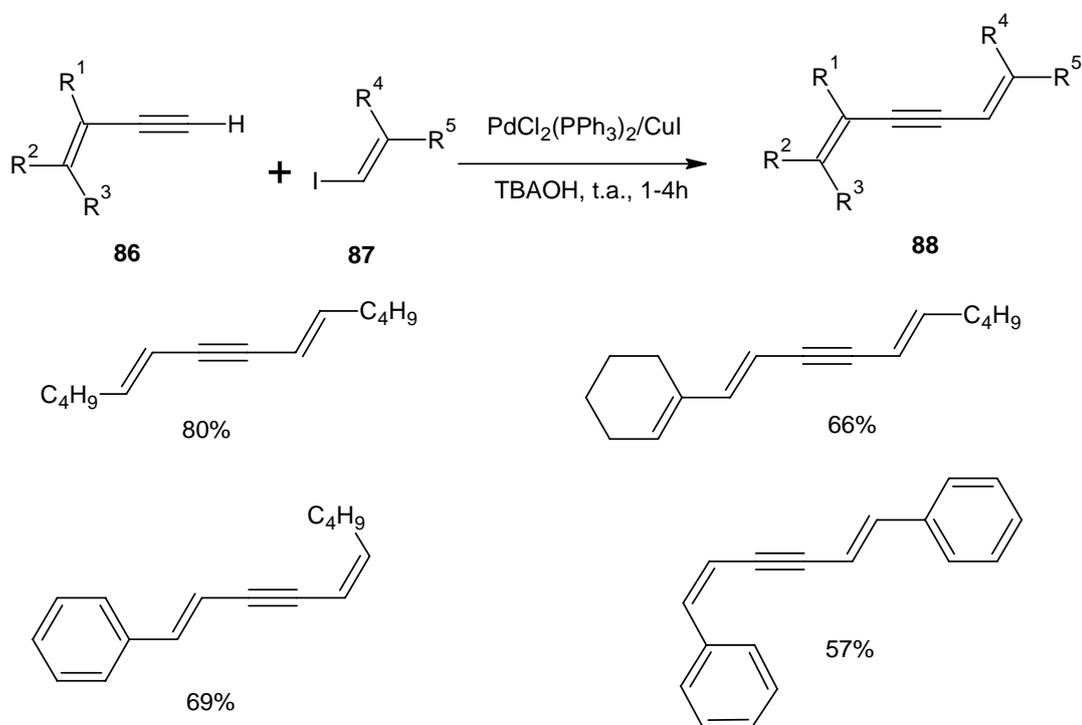


Os iodetos vinílicos são os haletos orgânicos mais reativos em reações de acoplamento do tipo Sonogashira, como podemos observar na equação 22. Na literatura há estudos sistemáticos buscando as melhores condições reacionais (catalisador, amina e solvente) para obter os enoínos em bons rendimentos.^{54, 56} Estes estudos relatam que dependendo das condições empregadas, os rendimentos das reações de acoplamento do tipo Sonogashira variam de 0 até 96%. Normalmente para se obter bons resultados, geralmente utiliza-se de excesso de amina que são compostos com considerável grau de toxicidade. No contexto de química verde, a qual tem como objetivo o desenvolvimento de

⁵⁶ Alami, M.; Crousse, B.; Ferri, F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 114.

metodologias com economia de átomos e a utilização de reagentes com baixa toxicidade na substituição desses compostos pode ser interessante e merece ser estudado.⁵⁷ Um grupo de compostos quaternários de amônio, não tóxicos, em substituição as aminas nas reações de acoplamento tem obtido destaque nos últimos anos devido sua alta eficiência na conversão dos reagentes em produtos, num baixo tempo reacional, utilizando somente dois equivalentes desses compostos. Estudos recentes mostram a utilização de amônia (NH₃),⁵⁸ fluoreto de tetrabutílamônio (TBAF)⁵⁹ e hidróxido de tetrabutílamônio (TBAOH)^{60, 61} como ativadores substituindo as aminas nas reações clássicas de acoplamento (Equação 23).

Equação 23



⁵⁷ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Química Nova* **2003**, *26*, 123-129.

⁵⁸ Ahmed, M. S. M.; Sekiguchi, A.; Masui K.; Mori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 160.

⁵⁹ Mori, A.; Kawashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935.

⁶⁰ Hoshi, M.; Nakayabu, H.; Shirakawa, K. *Synthesis* **2005**, *12*, 1991.

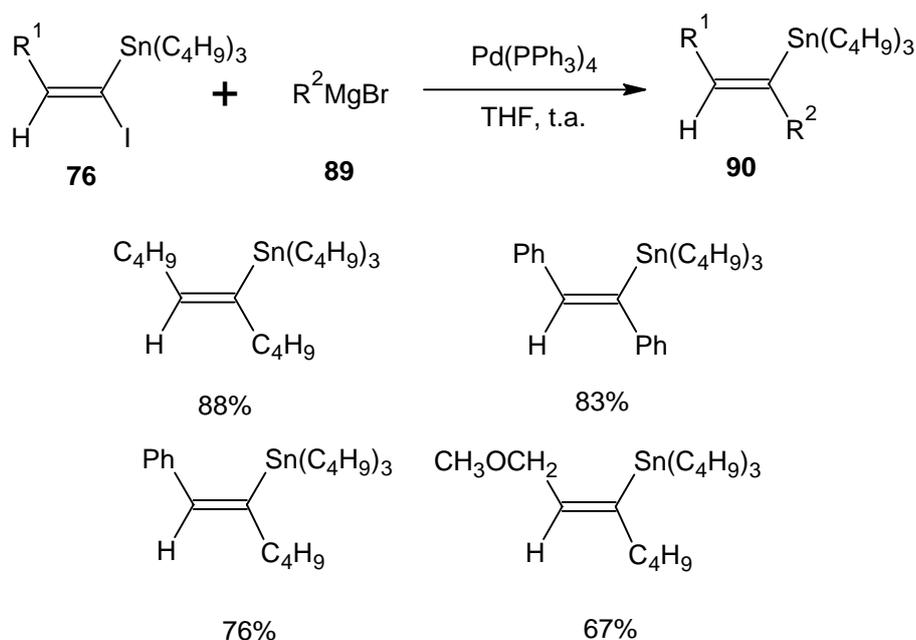
⁶¹ Mori, A.; Kondo, T.; Kato, T.; Nishihara, Y. *Chem. Lett.* **2001**, 286.

1.4.2. Reações de acoplamento em (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos

Iodetos vinílicos são facilmente preparados com alta estereosseletividade através da hidrozirconação de estanhoacetilenos e sucessiva reação com iodo elementar. Os compostos (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76** possuem dois grupos sinteticamente estratégicos localizados no mesmo carbono vinílico podendo ser retirado seletivamente devido a diferentes reatividade do átomo de iodo e do grupamento tributilestanho.⁴¹

Cai e colaboradores⁶² descrevem a reação de acoplamento cruzado de (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos com reagentes de Grignard na presença de Pd(PPh₃)₄ como catalisador fornecendo olefinas trissubstituídas como produto da reação (Equação 24).

Equação 24



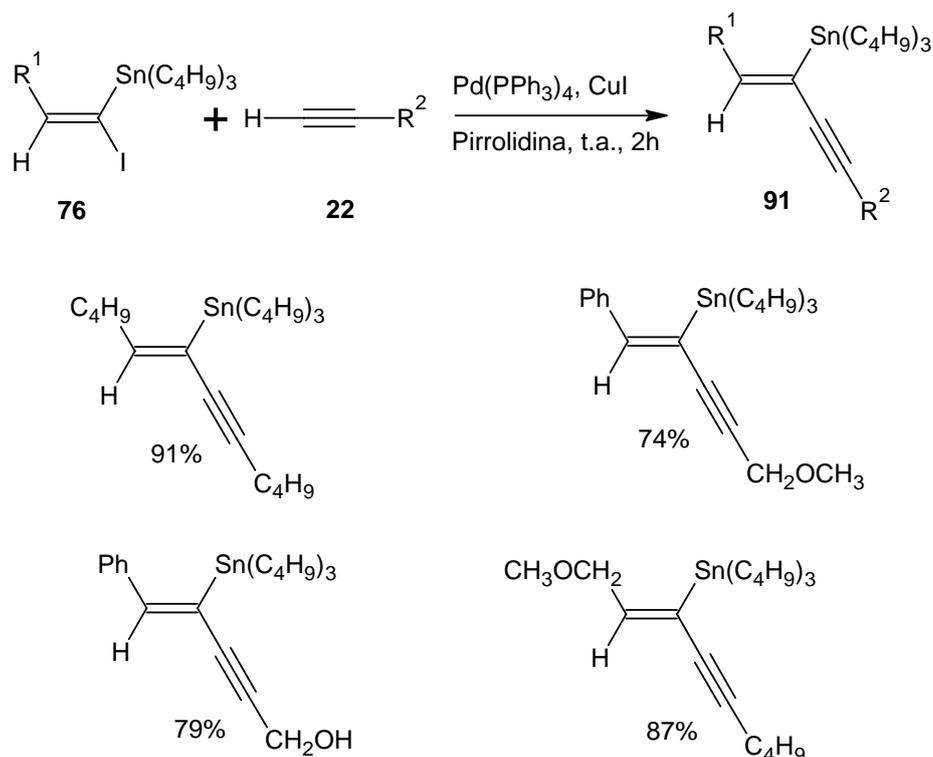
Na literatura, há poucos relatos da síntese de enóios contendo o grupamento organoilestanho ligado no carbono vinílico. Normalmente, a síntese desse composto ocorre através de reações de acoplamento catalisadas por paládio.

Um dos métodos descritos para a obtenção de (*Z*)-estanhobutenóios **91** é através da reação de acoplamento tipo Sonogashira entre (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** com alcinos terminais **22** catalisada por paládio e co-catalisada por iodeto de cobre em

⁶² Cai, M.; Zhao, H.; Ye, H.; Song, C. *J. Chem. Res.* **2003**, 465.

excesso de pirrolidina por duas horas (Equação 25).⁶³ Os autores empregaram somente pirrolidina como base sendo que nenhum estudo mais detalhado com outras condições reacionais tenha sido realizado.

Equação 25

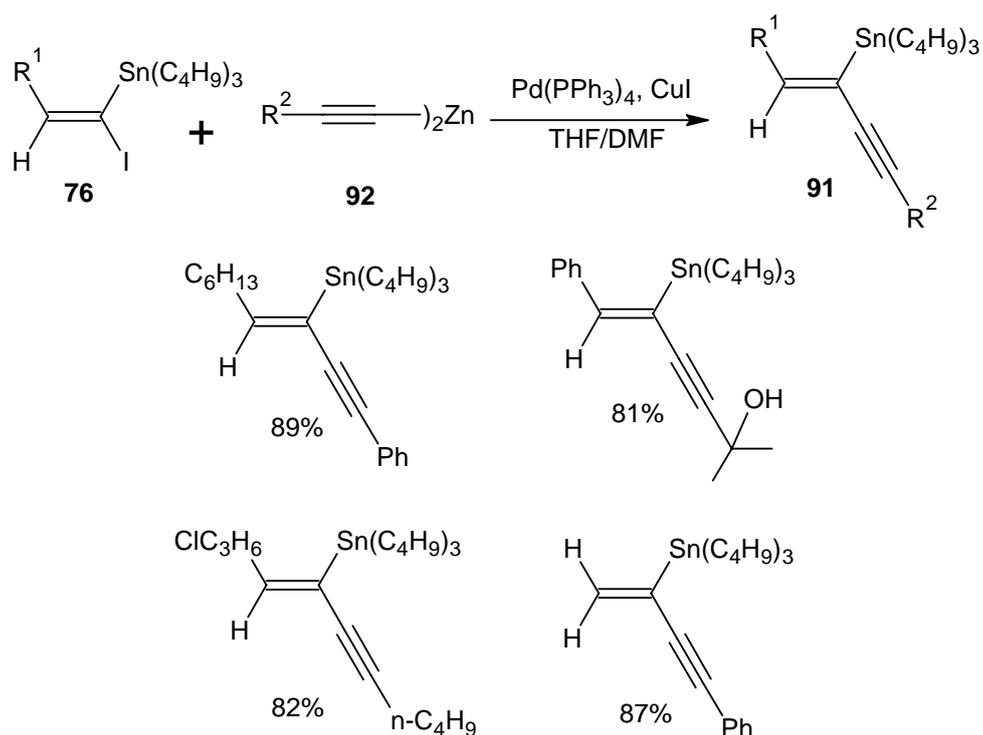


Outro trabalho, realizado por Dabdoub e Hurtado⁶⁴ utilizam reações de acoplamento tipo Negishi na síntese de (Z)-estanhobutenóios **91**, que foi utilizado como intermediário sintético na síntese total da targretina (Equação 26), porém obtiveram somente quatro exemplos sem realizar um estudo mais detalhado.

⁶³ Cai, M.; Zhao, H.; Ye, H.; Xia, J.; Song, C. *J. Chem. Res.* **2003**, 334.

⁶⁴ Dabdoub, M. J.; Hurtado, G. R.; Marino, J. P. *Resumo da RA SBQ* **2002**, QO-179.

Equação 26



Uma aplicação sintética importante do (Z)-estanhobutenóio foi realizada por Myers e colaboradores⁶⁵ sintetizaram o composto N1999A2 **93** que é um enodieno cíclico de nove membros com extraordinário efeito antiproliferativo em células humanas cancerígenas (Figura 7).

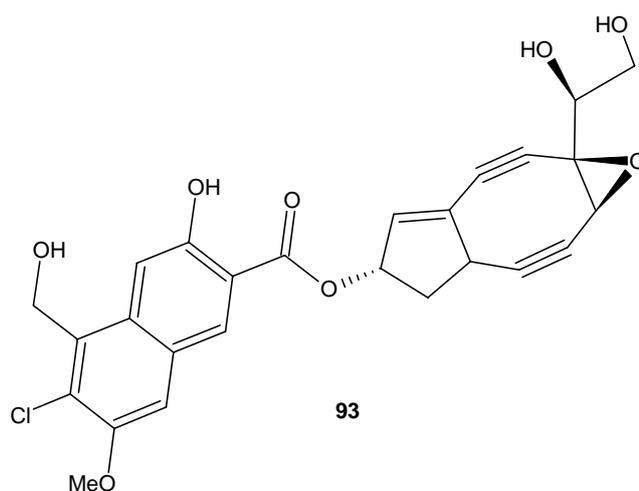
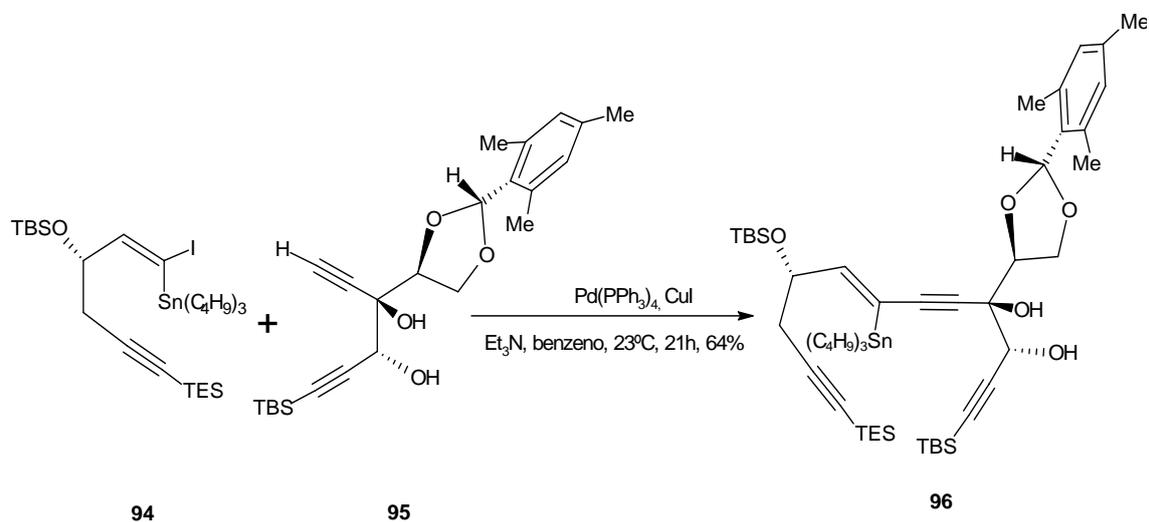


Figura 7 – Estrutura do composto N1999A2 (**93**).

⁶⁵ O'Dowd, N. J. H.; Rosen, B. M.; Myers, A.. *G. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14825.

Em uma das etapas da obtenção do composto **93**, os autores utilizaram a reação de acoplamento tipo Sonogashira entre (1-iodovinil)estana **94** e 1,5 hexadiino-3,4-diol **95** para a formação do intermediário sintético estanhobutenenoíno **96** (Equação 27).

Equação 27



2 OBJETIVOS

2. Objetivos

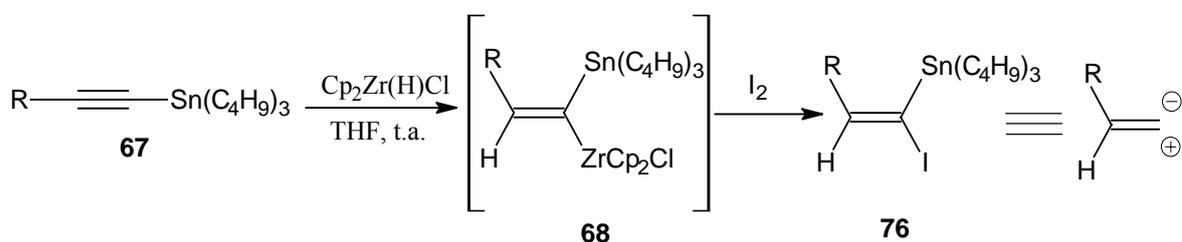
Como já comentado anteriormente, os enóinos estão incorporados a muitos compostos de origem natural e estão relacionados a importantes atividades biológicas, como atividade antitumoral, anti-fúngica e várias outras.²⁻⁸ Além da atividade biológica a unidade estrutural enóinica pode exibir propriedades eletrônicas possuindo aplicação na área de semicondutores orgânicos e cristais líquidos, por isso a preparação dessas espécies tem recebido atenção especial na última década.⁵⁵

Por outro lado, a síntese de intermediários bifuncionalizados contendo dois grupos diferentes ligado ao mesmo carbono sp^2 , podem apresentar uma rota conveniente na síntese estereosseletiva dos enóinos com diferentes padrões de substituição.

Neste sentido, Dabdoub e Baroni desenvolveram várias metodologias envolvendo reações de hidrozirconação, e várias espécies 1,1-bimetaladas de zircônio e outros elementos como estanho, telúrio, selênio foram utilizados na preparação de compostos vinílicos 1,1-dissubstituídos, após captura do intermediário vinílico com eletrófilos apropriados.⁴¹

Uma das combinações mais interessantes, são aquelas envolvendo os heteroátomos estanho e iodo, primeiramente devido a facilidade de preparação dessas espécies em bons rendimentos e em segundo lugar devido a reatividade diferenciada dos mesmos frente às reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira, sendo que o grupo organoestanho se comporta como um nucleófilo e o átomo de iodo como um eletrófilo (Equação 28).

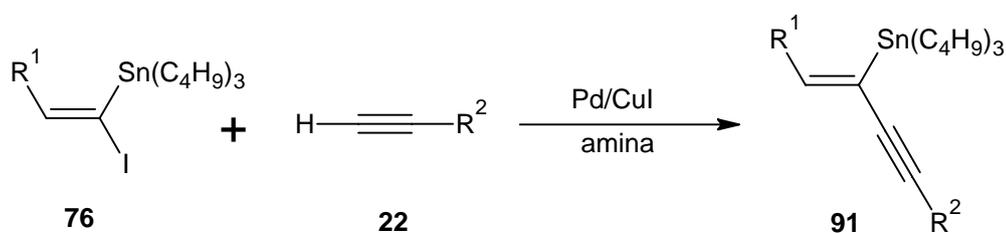
Equação 28



Desta forma, pode ser retirado um ou outro elemento dependendo das condições reacionais empregadas, sendo que essa linha de raciocínio é o ponto central de nossa dissertação de mestrado.

Na literatura, há poucas metodologias descritas para a obtenção de (*Z*)-estanhobutenóinos através de reações de acoplamento utilizando os (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76** como intermediários sintéticos. Dentre essas metodologias, Dabdoub e Hurtado descrevem a formação de (*Z*)-estanhobutenóinos **91** utilizando reações de acoplamento tipo Negishi, entretanto sintetizaram somente quatro estruturas de acoplamento sem realizar um estudo sistemático mais detalhado.⁶⁴ Outro procedimento foi realizado por Cai e colaboradores que descrevem a reação de acoplamento do tipo Sonogashira utilizando somente pirrolidina como base sendo que nenhum estudo mais detalhado com outras condições reacionais tenha sido realizado.⁶³ Este fato é importante, pois nas reações de acoplamento tipo Sonogashira, os rendimentos e os tempos reacionais são dependentes das condições empregadas. Portanto, diante da necessidade de mais informações sobre a reatividade dos (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76** frente a reações de acoplamento tipo Sonogashira, decidimos realizar um estudo sistemático visando demonstrar quais sistemas reacionais fornecem os intermediários (*Z*)-estanhobutenóinos **91** com bons rendimentos e com tempo reacional menor. Inicialmente propomos realizar algumas reações entre os (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76** e alcinos terminais **22** com diferentes catalisadores de paládio, aminas e solventes (Equação 29).

Equação 29



3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. Apresentação e discussão dos resultados

3.1. Obtenção dos estanhoacetilenos **67**

Os estanhoacetilenos tipo **67**, utilizados como materiais de partida das nossas reações foram preparados conforme metodologia encontrada na literatura.^{28, 40} Essa reação consiste basicamente em preparar o estanhoacetileno pela retirada do próton ácido do acetileno terminal e capturar o intermediário formado com o eletrófilo apropriado de estanho. Em todos os casos utilizamos cloreto de tributilestanho (Bu_3SnCl) como eletrófilo (Equação 30, Tabela 1).

Equação 30

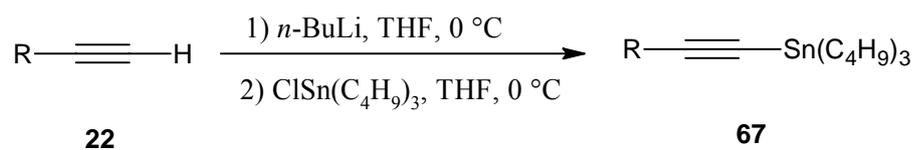
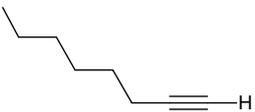
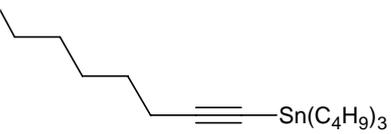
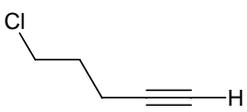
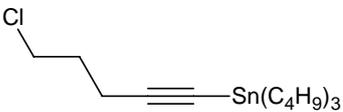
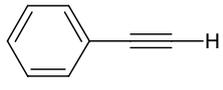
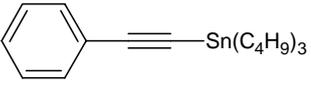
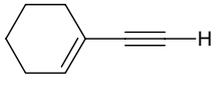
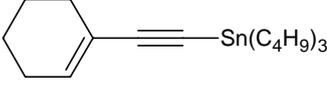
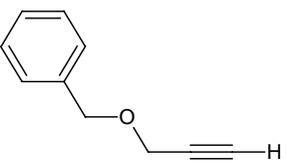
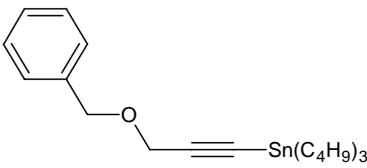


Tabela 1 - Obtenção dos Estanhoacetilenos

Linha	Acetileno terminal	Estanhoacetileno	Tempo	Rendimento (%) ^a
1	 22a	 67a	6h	93
2	 22b	 67b	6h	92
3	 22c	 67c	6h	90
4	 22d	 67d	6h	88
5	 22e	 67e	6h	78
6	 22f	 67f	6h	82

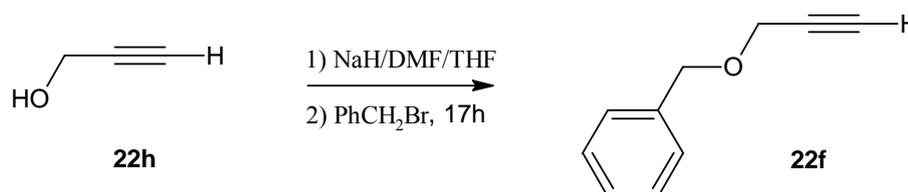
a - rendimento do produto isolado após purificação.

A purificação destes compostos foi realizada por destilação a vácuo, com exceção ao composto **67f** que foi purificado através de coluna cromatográfica de sílica frash (70-230 mesh) e todos foram estocados em freezer. Todos os estanhoacetilenos preparados foram caracterizados por técnicas de RMN ¹H (300MHz) e ¹³C (75MHz) (Capítulo 5, página 73).

Apesar das reações de preparação de estanhoacetilenos contidas na Tabela 01 serem consideradas de fácil execução, algumas regras precisam ser seguidas, pois há a possibilidade de contaminação do produto desejado com resíduos alquílicos de estanho, dificultando a purificação. Por exemplo, normalmente o *n*-BuLi utilizado nessas reações, vem em solução de hexano ou outro solvente não reativo. Porém, durante o tempo de estocagem, observa-se a formação de precipitado branco no fundo dos frascos referente ao hidróxido de lítio (LiOH). Sendo assim, é necessário fazer a medição do título do *n*-BuLi realizado com 1,10-fenantrolina e isopropanol.⁶⁶ Caso o título do *n*-BuLi esteja errado e um leve excesso deste reagente seja utilizado, há a formação do Sn(C₄H₉)₄ (tetrabutilestanho), um derivado orgânico de estanho de alto peso molecular e de baixa polaridade. Além disso, é conveniente utilizar também uma quantidade menor de Bu₃SnCl (0,9 equivalente) para não correr o risco de contaminação do material de partida.

A obtenção do 3-benziloxi-1-propino **22f** foi realizada de acordo com o procedimento descrito na literatura (Equação 31).⁶⁷ A síntese do acetileno terminal **22f** é importante para demonstrar a generalidade das reações subseqüentes na presença de diferentes funcionalidades.

Equação 31

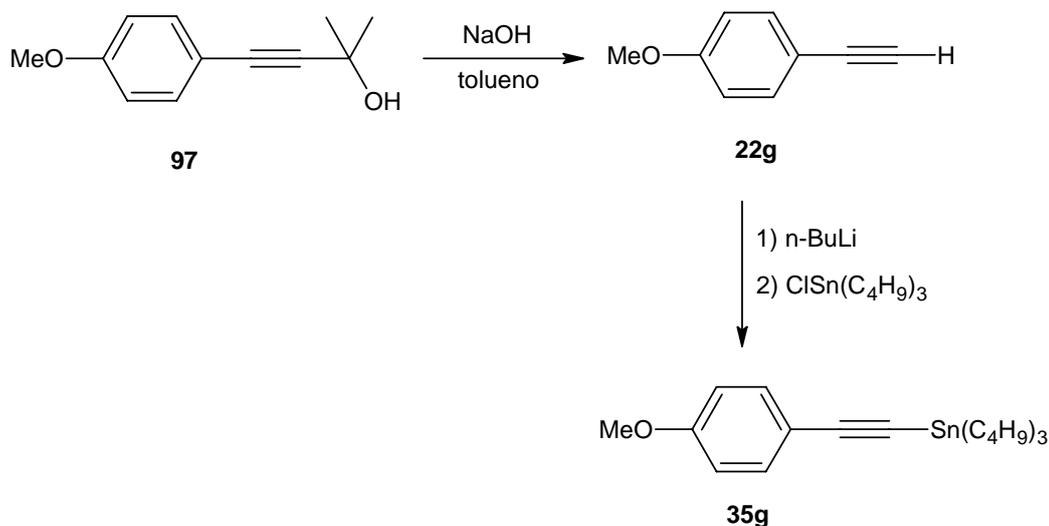


O objetivo de sintetizar o 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **97** é para transformá-lo no correspondente acetileno **22g** à partir de uma reação de desproteção e em seguida submetê-lo a reação de preparação do correspondente estanhoacetileno **35g** (Esquema 3). A obtenção do composto 1,1-bifuncionalizado a partir do estanhoacetileno **35g** e sua utilização como intermediário em reações de acoplamento cruzado é interessante, uma vez que, vários compostos de origem natural apresentam grupos metoxila em sua estrutura.

⁶⁶ Watson, S. C.; Easthan, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.

⁶⁷ Ishikawa, T.; Hagiwara, K.; Aikawa, T.; Kudo, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 370.

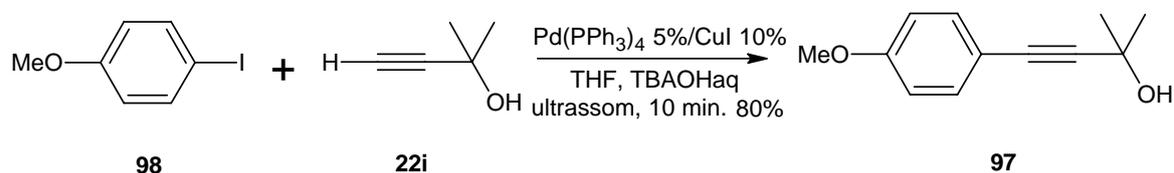
Esquema 3



O 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **97** foi preparado através de reação de acoplamento do tipo Sonogashira entre o 4-metoxi-1-iodobenzeno **98** e o 2-metil-3-butin-2-ol **22i** (Equação 32). Esta reação foi recentemente estudada visando encontrar as melhores condições reacionais para a síntese do intermediário **97**.⁶⁸ Neste caso, foram feitas tentativas com diferentes catalisadores ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), solventes (*n*-butilamina, THF e metanol) e aminas (*n*-butilamina, trietilamina e TBAOH). Outras variáveis como quantidade de catalisador, temperatura e ultrassom também foram testadas.

A melhor condição reacional encontrada foi utilizando o catalisador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, preparado “*in situ*” minutos antes da reação e CuI como co-catalisador. O solvente empregado foi o THF e a base utilizada foi o TBAOH (40% em solução aquosa).

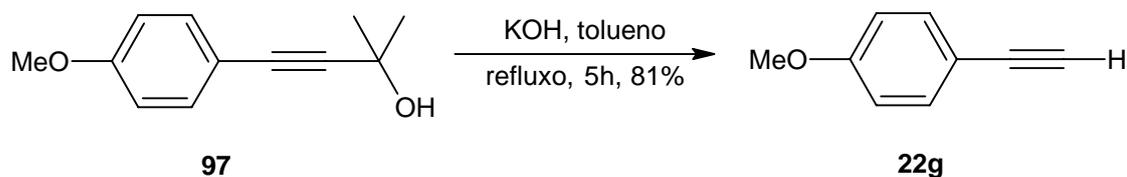
Equação 32



O 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **97** foi submetido a uma reação de desproteção resultando na eliminação do álcool na forma de cetona fornecendo assim o acetileno terminal **22g** (Equação 33).

⁶⁸ Dissertação de Mestrado da Cristiane Yuriko Kawasoko – DQI/CCET/UFMS, 2007.

Equação 33



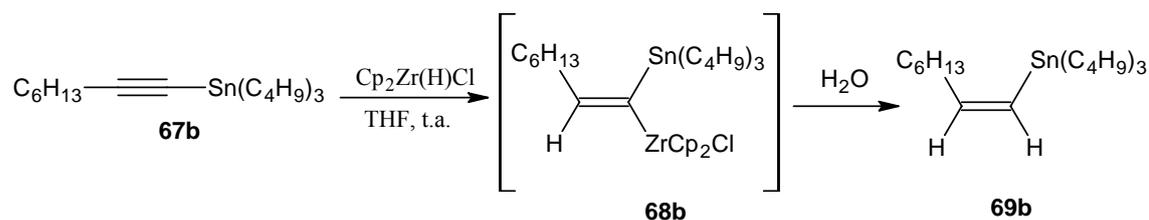
3.2. Hidrozirconação de estanhoacetilenos

Após a preparação dos estanhoacetilenos iniciou-se a preparação de estananas vinílicas 1,1-dissubstituídas contendo o átomo de iodo ligado ao mesmo carbono que o grupamento tributilestanho.

Inicialmente obtivemos algumas dificuldades para a síntese dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** através da reação de hidrozirconação, fato que atribuímos a preparação e qualidade do redutor $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$.

Primeiramente, realizamos a síntese do reagente de Schwartz ($\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$) utilizando a metodologia de Buchwald e colaboradores¹⁵ através da redução do dicloreto de bis(ciclopentadienil) zircônio (Cp_2ZrCl_2) com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4). Foi realizada a primeira reação de hidrozirconação com o exemplo na qual o grupamento ligado a tripla ligação era o hexila ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$). No tratamento do estanhoacetileno **67b** com 1,4 equivalente do reagente de Schwartz, o meio reacional não se tornou avermelhado como o esperado. O acompanhamento da reação através de cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando hexano como eluente, indicou que não houve consumo total do material de partida **67b**. Diante deste fato, baseado em experimentos anteriores optamos por adicionar água ao sistema reacional (hidrólise), ao invés de iodo (iodonólise) para analisarmos a eficiência do redutor preparado (Equação 34).

Equação 34



Através da análise do espectro de RMN ^1H (300MHz) foi possível observar a formação da (Z)-vinilestanana **69b** com os picos em 5,74ppm (dt, $J = 12,3\text{Hz}$ e $0,8\text{Hz}$, 1H) e 6,49 ppm (dt, $J = 12,3\text{Hz}$ e $6,8\text{Hz}$, 1H) atribuídos aos dois hidrogênios vinílicos (Ha e Hb), porém ainda havia a presença do material de partida estanhoacetileno **67b** que apresenta um tripleto em 2,22 ppm referente ao carbono metilênico ligado diretamente a tripla ligação (Figura 8).

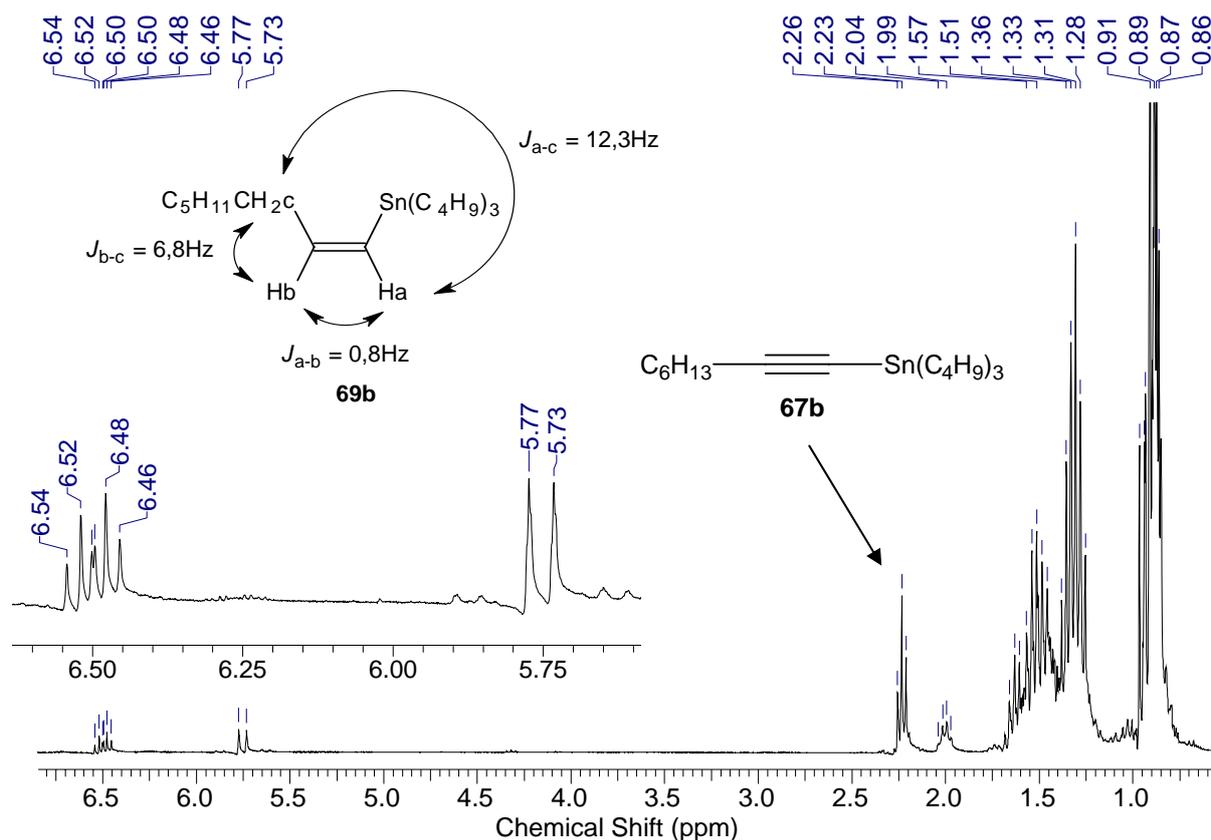


Figura 8 – Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300MHz) da reação de hidrozirconação do tributilestanho-1-octino **67b.**

Desta maneira acreditou-se que o problema estava na eficiência de redução do reagente de Schwartz sintetizado, fato que provavelmente está atribuído ao entupimento do funil de fundo sinterizado durante a filtração do redutor e a qualidade do hidreto de lítio e alumínio, pois o mesmo estava estocado a algum tempo no laboratório na forma de pó e este conjunto de fatores deve ter alterado a capacidade redutiva do $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ justificando o baixo rendimento da reação de hidrozirconação.

Diante dos problemas ocorridos, resolvemos testar a reação de hidrozirconação pela preparação “*in situ*” do reagente de Schwartz através da reação entre o Cp_2ZrCl_2 e Red-Al e adicionar posteriormente 1,0 milimol (mmol) de estanhoacetileno (Esquema 4, Tabela 2).

50% do material de partida (MP). Depois de decorrido uma hora de reação adicionou-se água como eletrófilo para a formação da (Z)-estananavinílica **69b**, e que foi comprovado através de análise de RMN ^1H a proporção de 1:1 entre material de partida e (Z)-vinilestanana.

Acreditando na possibilidade de que seria necessário uma maior quantidade de Red-Al para a formação do reagente de Schwartz, realizamos outra reação com 3 equivalente de Red-Al (Linha 2, Tabela 2). Após a hidrozirconação, a CCD confirmou o total consumo do estanhoacetileno e o intermediário vinilzirconado foi submetido a iodonólise com a adição de 1,1eq de I_2 gota a gota até o aparecimento da coloração marrom, pois qualquer excesso de iodo leva a substituição do átomo de estanho pelo iodo. A CCD do produto da reação revelou a formação de Bu_3SnI que tem como característica uma mancha amarela na placa cromatográfica. A análise do produto por RMN ^1H indicou a presença do (E)-iodovinilestanana **76b** e (Z)-estananavinílica **69b**, que foi formado devido a quantidade insuficiente de iodo adicionado ao meio reacional, provocando a troca Zircônio/Hidrogênio. Posteriormente, (Linha 3, Tabela 2) reagimos 1,0 mmol do estanhoacetileno **67b** com 2 mmol de Red-Al e detectamos a formação do composto Bu_3SnH **48** através da análise do RMN ^1H . Esse produto é formado porque o Red-Al promove a quebra da ligação carbono-estanho no estanhoacetileno, e por isso esse reagente não pode ser utilizado em excesso nessa reação.

Então, realizamos novas reações utilizando 2 mmol de Cp_2ZrCl_2 e 1,1mmol de Red-Al para a obtenção do $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (Linhas 4 e 5 da Tabela 2). Após a hidrozirconação e iodonólise o espectro de RMN ^1H confirmou a formação da (E)-1-iodo-1-tributilestanho-octeno **76b**, todavia essa reação não demonstrou ser muito eficiente, pois o produto é de difícil purificação e o rendimento reacional é baixo.

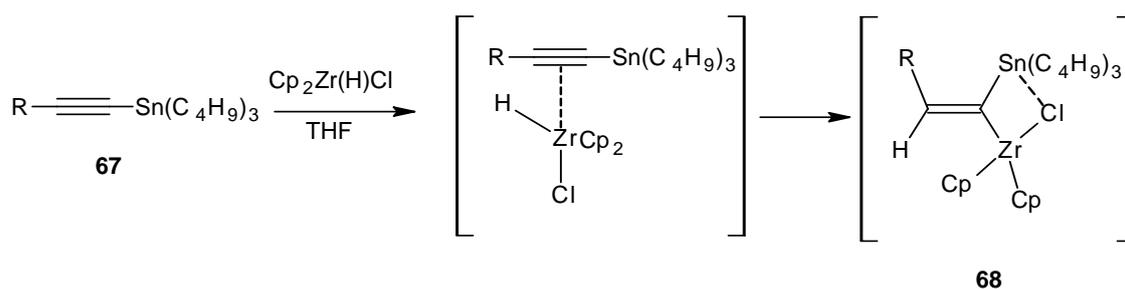
Desta maneira, para solucionar os problemas encontrados e dar continuidade ao trabalho de mestrado, foi adquirido comercialmente o reagente de Schwartz, fato que permitiu superar o obstáculo encontrado com o redutor sintetizado. Inicialmente foi necessário 1,4 equivalente do $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ para consumir os estanhoacetilenos **67**. Entretanto, este redutor é sensível a luz e a umidade, fato que levou a diminuição da capacidade redutora deste composto, sendo necessário o aumento gradativo da quantidade até 2,5 equivalente de $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ para que ocorresse a hidrozirconação. Após 5 meses da aquisição do redutor, o mesmo apresentava uma leve coloração rósea, diferente da sua forma pura (sólidos brancos), e já não apresentava bons rendimentos na hidrozirconação.

Neste sentido, resolvemos sintetizar no laboratório o reagente de Schwartz gerado “*in situ*” através da redução do Cp_2ZrCl_2 utilizando DIBAL-H,¹⁶ fato que permitiu superar as dificuldades com o reagente comercial.

A redução da tripla ligação através da reação de hidrozirconação empregando o reagente de Schwartz é um processo *syn*-estereosseletivo.¹⁸

A regioseletividade do reagente de Schwartz nos alcinos é dependente de fatores estéricos e eletrônicos do grupamento ligado ao acetileno. Esse controle total na regioquímica da reação de hidrozirconação é devido a presença do átomo de estanho que interage com o cloro do grupamento bis(ciclopentadienil)clorozircônio, formando um intermediário cíclico. Essa reação ocorre de maneira regioespecífica devido ao efeito indutor do grupamento tributilestanho que dirige a entrada do átomo de zircônio na posição α , formando assim, a espécie 1,1-bimetálica **68** (Equação 35).⁴¹

Equação 35



A obtenção dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** foi realizada através da reação de hidrozirconação dos estanhoacetilenos, seguida da captura do intermediário vinilzirconado com iodo em THF.

O consumo total dos estanhoacetilenos **67** foi obtido utilizando 1,3 equivalentes de Cp_2ZrHCl (reduzido que foi gerado “*in situ*” 30 minutos antes através da reação entre Cp_2ZrCl_2 e DIBAL-H a 0°C), gerando a espécie 1,1-bimetálica de estanho e zircônio **68** que em seguida sofreu uma reação de iodonólise (troca Zr/I) com 1,05 equivalentes de iodo adicionados ao meio reacional, resultando na formação dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanhoalcenos **76** (Equação 36). É importante ressaltar que para um melhor rendimento, a adição do iodo deve ser a 0°C , lentamente e, a quantidade de iodo adicionado ao sistema é essencial, pois uma vez que seu excesso resultará também na troca Sn/I, formando os 1,1-diiodoalcenos correspondentes.

O monitoramento da quantidade de iodo que é adicionado ao sistema, pode ser relacionado ao clareamento do meio reacional. No momento em que o intermediário vinilzirconado é formado, a coloração da reação é avermelhada, posteriormente, com a adição lenta da solução de iodo em THF é observado o consumo do iodo com o desaparecimento de sua coloração marrom e o meio reacional sofre um clareamento, tornando-se amarelo. Nesta etapa, qualquer adição da solução de iodo que torne o meio reacional levemente marrom, deve ser cessada, pois a quantidade suficiente foi adicionada. Em seguida, foi adicionada uma solução 0,5M de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para destruir o I_2 remanescente. Os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** sintetizados neste trabalho encontram-se na Tabela 3.

Equação 36

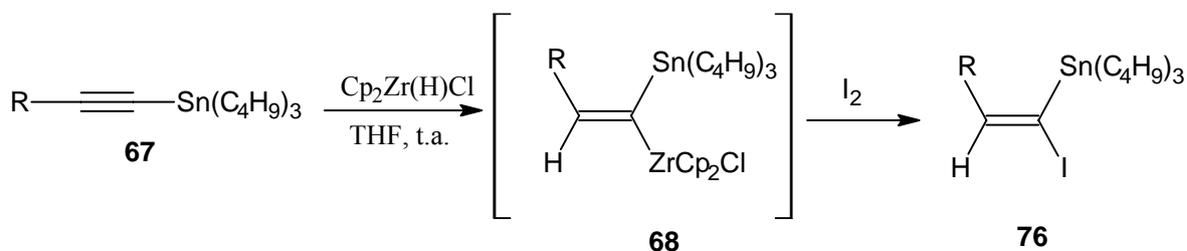
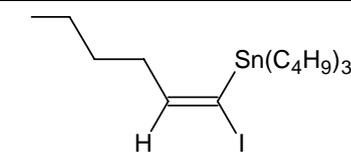
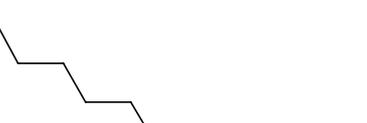
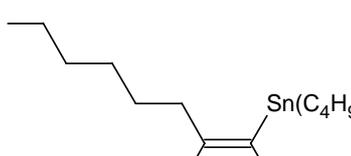
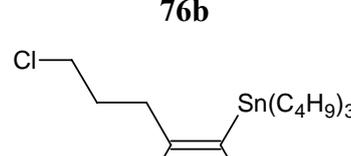
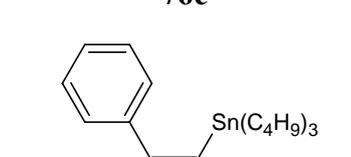
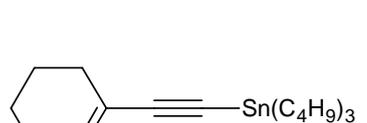
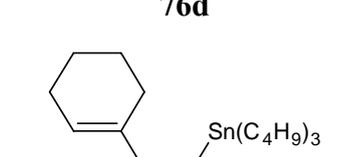
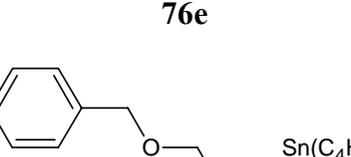


Tabela 3 - Hidrozirconação dos estanhoacetilenos 67 utilizando $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$.

Linha	Estanhoacetileno	(E)-iodovinilestanana	Tempo Reacional	Rendimento (%)
1	 67a	 76a	25 min.	92 ^a
2	 67b	 76b	25 min	90 ^a
3	 67c	 76c	25 min.	88 ^a
4	 67d	 76d	30 min.	87 ^a
5	 67e	 76e	30 min.	72 ^a
6	 67f	 76f	35 min.	75 ^b

a – rendimento do produto isolado após purificação em coluna cromatográfica utilizando sílica flash e eluente hexano. b - rendimento do produto isolado após purificação em coluna cromatográfica utilizando sílica flash e eluente hexano:acetato de etila (9:1).

O consumo do material de partida **67a-f** para a formação do intermediário vinilzirconizado **68a-f**, foi acompanhado por cromatografia em camada delgada. Posteriormente, a troca do zircônio com o eletrófilo iodo foi realizada a 0°C para todos os exemplos. Assim, o tempo reacional total para cada composto **76** sintetizado está relatado na Tabela 3. A purificação dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanhoalcenos **76a-f** foi realizada em coluna cromatográfica utilizando sílica flash e eluente hexano ou mistura hexano:acetato de etila conforme polaridade do produto sintetizado. Todos os exemplos obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas mostrando que a reação de hidrozirconação de estanhoacetilenos ocorre de maneira régio e estereoespecífica, pois nenhum outro régio ou esteroisômero foi detectado. Os dados espectrais dos 1-tributilestanho-1-alcinos **67a-f** serão discutidos no Capítulo 5, página 79.

3.3. Aplicações sintéticas dos (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76**

A obtenção dos (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos em bons rendimentos possibilitou testarmos esses compostos em reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira na retirada seletiva do átomo de iodo contido no carbono sp^2 , formando os (*Z*)-estanhobutenoínois, que podem ser utilizados como intermediários na síntese de produtos com atividade biológica.

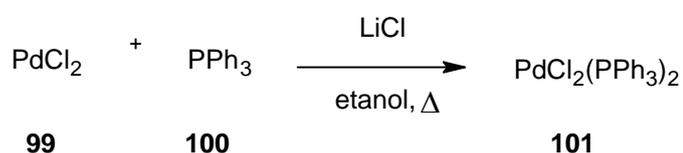
É de conhecimento que os rendimentos das reações de acoplamento tipo Sonogashira variam dependendo das condições reacionais empregadas.^{54, 56} Como discutido anteriormente há poucas metodologias na literatura da obtenção de (*Z*)-estanhobutenoínois através de reações de acoplamento utilizando os (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos como materiais de partida. Cai e colaboradores⁶³ descrevem a reação de acoplamento do tipo Sonogashira utilizando somente pirrolidina como base, sendo que um estudo sistemático mais elaborado não foi realizado. Já Dabdoub e Hurtado⁶⁴ utilizam da reação de acoplamento tipo Negishi, entretanto sintetizaram somente quatro produtos de acoplamento. Portanto, com base nesses fatos, decidimos que era necessário realizar um estudo sistemático mais amplo visando demonstrar quais sistemas reacionais fornecem os (*Z*)-estanhobutenoínois em bons rendimentos num tempo reacional menor.

3.3.1. Estudo da obtenção de (Z)-estanhobutenóinos 91 através da reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira

Antes de realizarmos as reações de acoplamento, obteve-se alguns dos catalisadores utilizados nestas reações. Por exemplo, o PdCl₂(PPh₃)₂ (cloreto de bis(trifenilfosfina) paládio (II)) foi sintetizado pois sua aquisição é custosa. Porém este composto é estável ao ar, de fácil obtenção e não requer cuidados especiais para o armazenamento.

O PdCl₂(PPh₃)₂ **101** foi obtido através da reação entre o PdCl₂ e PPh₃ (Equação 37).

Equação 37

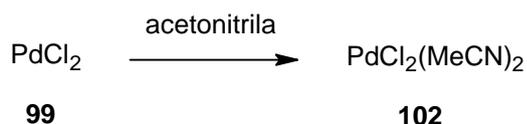


O procedimento da literatura⁶⁹ utilizava metanol como solvente para a síntese desse catalisador, no entanto, devido a toxicidade do mesmo, substituímos por etanol.

Após a adição de PPh₃, o refluxo foi mantido por uma hora e houve a formação de um precipitado amarelo que foi filtrado em funil de Buchner. O catalisador foi transferido para um balão e mantido sob pressão reduzida em bomba de vácuo para secagem.

Outro catalisador sintetizado foi o PdCl₂(MeCN)₂ **102** reagindo PdCl₂ **99** com acetonitrila anidra durante 12 horas sob atmosfera de nitrogênio. Houve a formação de um precipitado amarelo escuro que também foi filtrado em funil de Buchner, transferido para um balão e seco em bomba de vácuo (Equação 38).

Equação 38

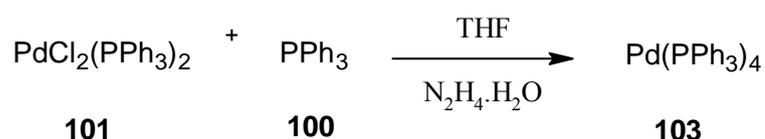


⁶⁹ Brauer, G. *Química Inorgânica Preparativa*. Barcelona. Editora Reverte, 1958.

O Pd(PPh₃)₄ (tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0)) **103** também foi sintetizado devido sua aquisição custosa e baixa estabilidade se exposto ao ar. Sendo assim, o Pd(PPh₃)₄ foi preparado “*in situ*” minutos antes da sua utilização nas reações de acoplamento.

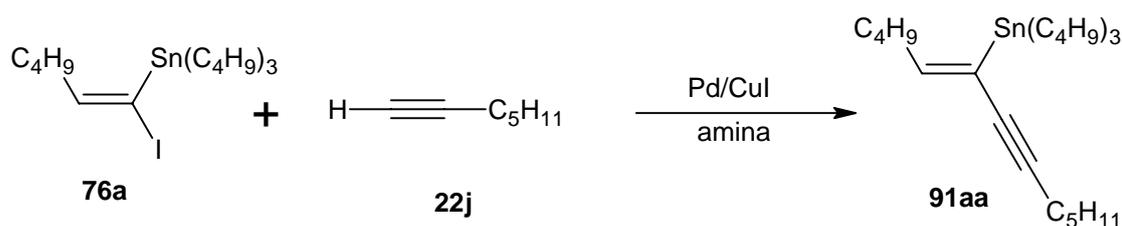
O Pd(PPh₃)₄ **103** foi preparado pela reação do PdCl₂(PPh₃)₂ **101** pela reação deste com 2 equivalentes de PPh₃ **100** em THF.⁷⁰ Esta mistura de coloração amarela foi aquecida até atingir o refluxo. Então, o aquecimento foi removido e em seguida foi adicionada hidrazina e o meio reacional adquiriu uma coloração esverdeada, indicativa da formação do complexo zero valente. A agitação é mantida por mais três minutos e transfere-se o catalisador para o balão reacional com o auxílio de seringas (Equação 39).

Equação 39



Várias reações testes foram realizadas visando estabelecer qual o melhor sistema catalítico para a reação de acoplamento dos (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **76**. (Equação 40, Tabela 4).

Equação 40



⁷⁰ Barbieri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R. *Química Nova* **1991**, *14*, 212.

Tabela 4 – Condições reacionais empregadas na obtenção do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestano-1-buten-3-ino 91aa derivado do (E)-1-iodo-tributilestano-1-octeno 76a.

Linha	Condição reacional	Tempo Reacional	Proporção MP:Produto ^b
1	PdCl ₂ 10%/CuI 20%, triethylamina 2 eq., metanol, t.a.	3h	Produto (3%)
2	PdCl ₂ 10%/CuI 20%, pirrolidina 2 eq., THF, 0°C	24h	1:1
3	PdCl ₂ 10%/ CuI 20%, pirrolidina, t.a.	5h	2:1
4	PdCl ₂ (MeCN) ₂ 5%/ CuI 10%, pirrolidina, t.a.	7h	10:1
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 5%/CuI 10%, triethylamina 2 eq., THF, t.a.	11h	Produto (7%)
6	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 5%/CuI 10%, morfolina 2 eq., THF, t.a.	30h	2,7:1
7	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 5%/CuI 10%, pirrolidina 2 eq., THF, t.a.	18h	Produto (5%)
8	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, Piperazina.6H ₂ O 2 eq., THF, t.a.	5h	Produto (5%)
9	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, <i>n</i> -butilamina 2 eq., THF, t.a	22h	Produto (3%)
10	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, <i>n</i> -etildiisopropilamina 2 eq., THF, t.a	17h	Produto (8%)
11	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, Triethylamina 2 eq., THF, t.a	6h	Produto (65%)
12	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, pirrolidina 2 eq., THF, t.a	10h	Produto (83%)
13	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, piperidina 2 eq., THF, t.a	8h	Produto (91%)
14	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, 4-metil-piperidina 2 eq., THF, t.a	5h	Produto (86%)
15	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, morfolina/THF (2:1), t.a.	18h	Produto (62%)
16	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, pirrolidina/THF (2:1), t.a.	2,5h	Produto (89%)
17	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, 4-metil-piperidina/THF, t.a	3h	-

a – ordem reacional: a um balão contendo catalisador de paládio, co-catalisador CuI e (E)-1-iodo-1-tributilestano-1-hexeno 76a em solvente, foi adicionado 1-heptino 22j (2 equivalente) e posteriormente a amina. Durante a adição das aminas foi mantido um banho de água à temperatura entre 20-25°C. b – Proporção MP (material de partida):Produto detectada por RMN ¹H (300MHz).

Inicialmente foi testado o sistema catalítico de PdCl_2 , como demonstrado nas Linhas 1-3 da Tabela 4. Nesses exemplos modificamos algumas variáveis tais como solvente e amina, sendo utilizado as combinações de metanol/trietilamina, THF/pirrolidina e pirrolidina em excesso atuando como base e solvente da reação. Entretanto os resultados não foram muito favoráveis. O espectro de RMN ^1H (300MHz) da reação representada pela Linha 2 da Tabela 4 apresentou um tripleto em 6,62 ppm (1H, $J = 7,5\text{Hz}$) referente ao produto **91aa**, mas ainda exibia os sinais correspondentes ao material de partida **77a**, um tripleto em 7,31 ppm (1H, $J = 7,5\text{Hz}$), indicando que a reação não foi completa (Figura 9).

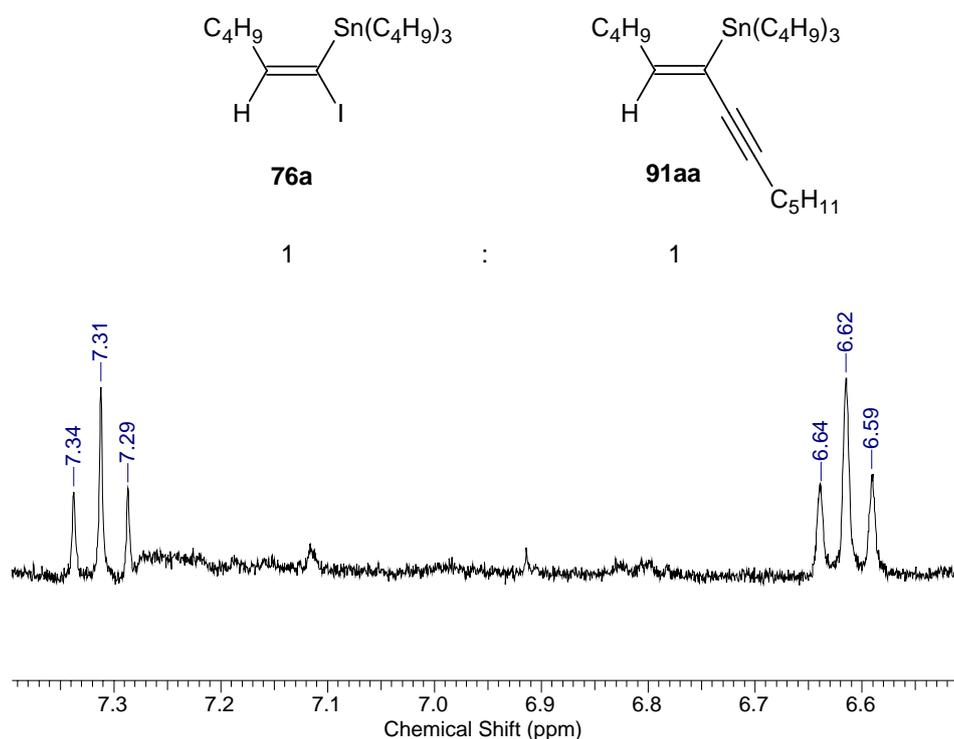


Figura 9 – Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300MHz) da reação de acoplamento tipo Sonogashira do (E)-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a com 1-heptino **22j**.**

Outro catalisador de paládio testado, o $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$, também não demonstrou ser eficiente na síntese de (Z)-estanhobutenoíno (Linha 4, Tabela 4).

Outras reações foram testes foram realizadas utilizando $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ que é amplamente utilizado em reações de acoplamento tipo Sonogashira. Diferentes aminas foram testadas a temperatura ambiente utilizando THF como solvente da reação (Linhas 5-7, Tabela 4), todavia, nenhum desses sistemas demonstrou ser uma alternativa de sistema catalítico nas reações de acoplamento do (E)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a**, pois o

produto de interesse foi obtido em baixo rendimento e a análise de RMN ^1H mostrou a formação de diacetilenos simétricos.

Quando testamos a reação de acoplamento com $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ foi observado uma melhora significativa na formação dos (*Z*)-estanhobutenoíno **91aa** (Linhas 8-16, Tabela 4). Empregando apenas dois equivalentes de amina os melhores resultados foram obtidos empregando trietilamina, pirrolidina, piperidina e 4-metil-piperidina (Linhas 11-14 da Tabela 4). Ao se utilizar excesso de pirrolidina o tempo reacional decaiu para 2,5h (Linha 16, Tabela 4). Analogamente, fizemos a reação com excesso de 4-metil-piperidina, entretanto houve a degradação do material de partida (Linha 17, Tabela 4).

Uma das principais desvantagens das reações de acoplamento clássicas de Sonogashira é que bons resultados geralmente são obtidos utilizando excesso de amina como solvente dificultando a purificação do produto de acoplamento. Além desse fator, temos ainda a relativa toxicidade de algumas aminas tais como a pirrolidina e piperidina. Assim, não é vantajosa a utilização de excesso de amina para a síntese de enoíno. Portanto entre as condições reacionais testadas na Tabela 4, a que apresentou melhor resultado na relação rendimento, tempo reacional e toxicidade está representada na Linha 14 na qual se emprega apenas dois equivalentes de 4-metil-piperidina.

Dentro do conceito de química verde, o desenvolvimento de metodologias com economia de átomos e com utilização de reagentes com baixa toxicidade, pode diminuir os problemas ambientais ocasionados pela síntese orgânica clássica.⁵⁷ Dessa forma, compostos como amônia (NH_3), hidróxido de amônio (NH_4OH), hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH), outros hidróxidos quaternários e fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) têm sido usados como substitutos a aminas. Em contraste com as reações convencionais de Sonogashira esses compostos promovem o acoplamento em bons rendimentos utilizando somente dois equivalentes desses ativadores.⁵⁸

Neste sentido, foi iniciado novos estudos da reação de acoplamento tipo Sonogashira entre (*E*)-1-iodo-1-tributilestano-1-hexeno **76a** e 1-heptino **22j** empregando o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH, solução 0,1N em metanol/isopropanol (1:1) como ativador nas reações de acoplamento (Equação 41, Tabela 5).

Equação 41

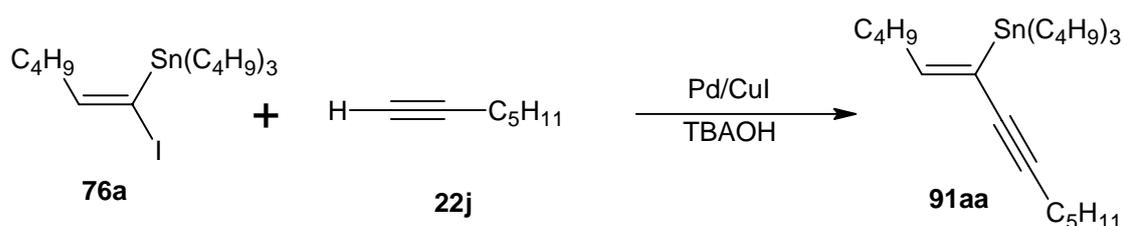


Tabela 5 - Condições reacionais empregadas na obtenção do (Z)-estanhobutenóio 92aa derivado do (E)-1-iodo-tributilestanho-1-octeno 76a, utilizando TBAOH.

Linha	Condição reacional	Tempo Reacional	Proporção 91aa:104a ^a
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 5%/CuI 10%, TBAOH 2 eq. 0,1N MeOH/isopropanol, THF, t.a.	2h	1:5
2	PdCl ₂ (MeCN) ₂ 5%/CuI 10%, TBAOH 2 eq. 0,1N MeOH/isopropanol, THF, t.a.	5h	1:4
3	Pd(PPh ₃) ₄ 5%/CuI 10%, TBAOH 2 eq. 0,1N MeOH/isopropanol, THF, t.a.	15 min	2:1

a – Proporção dos produtos **91aa:104a** detectada por RMN ¹H (300MHz).

Dos três catalisadores testados podemos destacar o sistema reacional representado pela linha 3 da tabela 5. O catalisador Pd(PPh₃)₄ juntamente com o ativador TBAOH, mostraram-se muito eficiente nas reações de acoplamento do tipo Sonogashira devido ao baixo tempo reacional, entretanto, o espectro de RMN ¹H (300MHz) apresentou na região vinílica um tripleto em 6,61 ppm (1H, *J* = 7,5Hz) referente ao hidrogênio vinílico do (Z)-1-butyl-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91aa** e também dois sinais (6,04ppm, dt, *J* = 15,8Hz, *J* = 7,1Hz; 5,44ppm, dt, *J* = 15,8Hz, *J* = 1,8Hz) atribuídos há formação de um subproduto enoínico que poderia ser de configuração *cis* ou *trans*. A comparação de seus valores de acoplamento com dados da literatura, confirmou que o subproduto **104a** possui configuração *trans* referente ao acoplamento do 1-heptino ao iodeto vinílico com respectiva saída do grupamento tributilestanho (Figura 10).

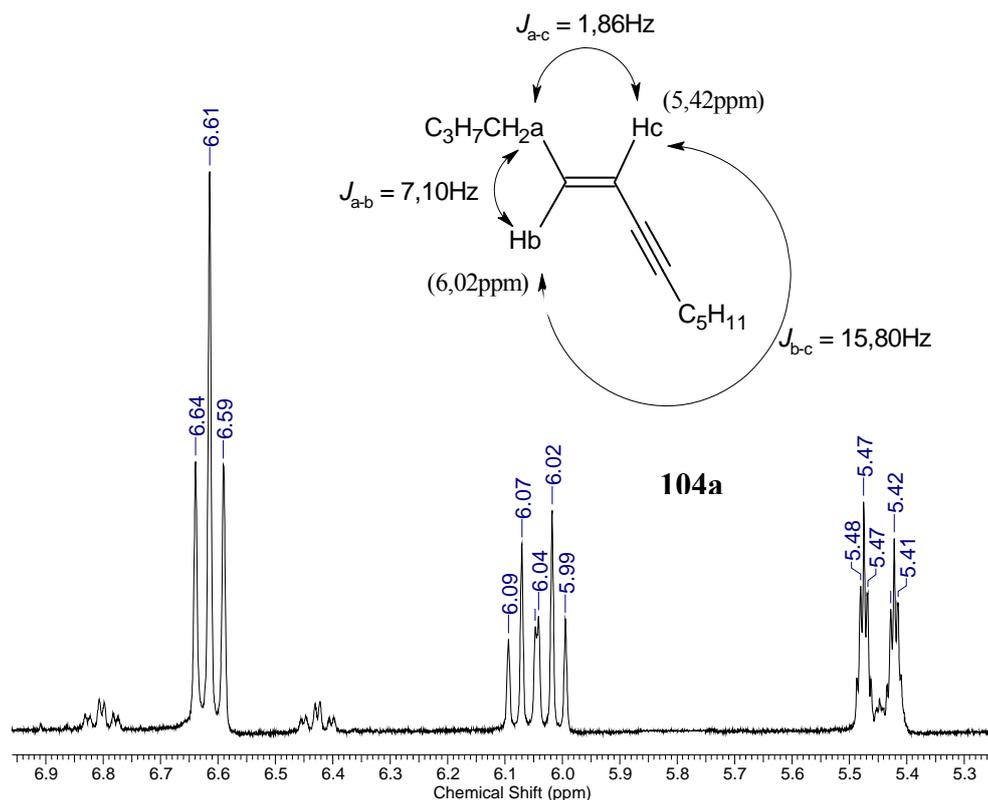


Figura 10 – Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300MHz) da reação de acoplamento tipo Sonogashira do (*E*)-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a** com 1-heptino utilizando TBAOH 0,1N MeOH/isopropanol.

Como descrito anteriormente, o TBAOH utilizado até o momento era uma solução 0,1N em metanol/isopropanol (1:1). Na literatura, estudos relatam que a utilização de água em reações de acoplamento utilizando amônia como ativador auxilia a formação do produto de acoplamento.⁵⁸ Neste contexto, buscando minimizar a formação do subproduto **104a** resolvemos utilizar uma nova solução do ativador TBAOH a 40% em água, porém a reação levou a formação somente do composto **104a**. Dessa forma, novos procedimentos com diferentes condições reacionais foram empregados na tentativa de preparar o composto **91aa** (Equação 42, Tabela 6).

Equação 42

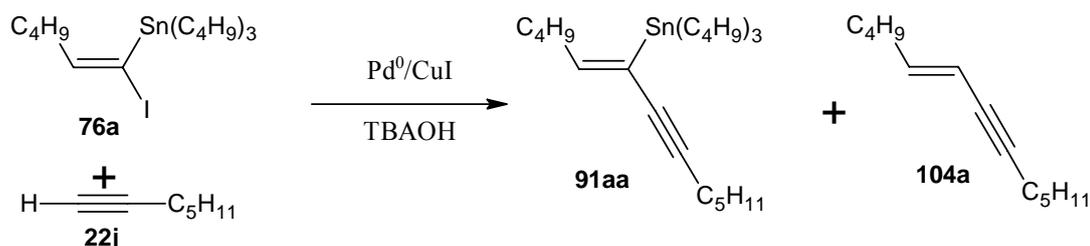


Tabela 6 – Condições reacionais empregadas na tentativa de síntese do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa derivado do (E)-1-iodo-tributilestanho-1-hexeno 76a, utilizando TBAOH.

Linha	Solvente	Catalisador	Ativador	Temp.	Tempo	Proporção 91aa:104a ^a
1	THF(4mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	4 h	0:1 (63%)
2	THF(4mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	5 h	0:1 (55%)
3	THF(4mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10% LiCl 2,0eq	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.→ refluxo	2 h	0:1 (57%)
4	THF(3mL)	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ 5% CuI 10% LiCl 2,0eq	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	2 h	0:1 (48%)
5	THF(4mL) <i>iso</i> -PrOH (1mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	2,5:1
6	THF(3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH (metanólico) 2,0 equiv	t.a.	10 min	0:1 (81%)
7	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	1:0 (85%)
8	THF(4mL) EtOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	1:0 (83%)
9	THF(4mL) <i>iso</i> -PrOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	1:0 (88%)
10	THF(4mL) <i>terc</i> -BuOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	30 min	7:1
11	DMF(4mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	30 min	0:1 (76%)

a – Proporção compostos 91aa:104a detectada por RMN ¹H (300MHz).

Inicialmente (Linha 1, Tabela 6) a reação foi realizada adicionando os catalisadores sobre o (E)-1-iodo-tributilestanho-1-hexeno 76a, seguida da adição de uma mistura do TBAOH_{aq}, 1-heptino 22j em THF, porém obtivemos exclusivamente o composto 104a. Na

tentativa de mudar esse resultado, a reação foi realizada sem a diluição do ativador em THF, sendo inserido posteriormente ao 1-heptino, contudo o resultado não foi satisfatório.

Algumas reações possuem melhores rendimentos com a adição de cloreto de lítio,⁷¹ no entanto nas tentativas mostradas nas Linhas 3 e 4 da Tabela 6 houve somente a formação do composto enoínico **104a**.

Visando tentar obter um sistema de solventes parecido com o que tínhamos utilizando o TBAOH 0,1N em metanol/isopropanol (1:1), resolvemos fazer a adição de 1mL de isopropanol na reação antes de adicionar o ativador (Linha 5, Tabela 6). Logo após o término da adição dos reagentes foi realizada cromatografia em camada delgada (CCD) que demonstrou o total consumo do material de partida **76a**. Análise de RMN ¹H (300MHz) confirmou a formação do produto **91aa** com um pouco do indesejável subproduto enoínico de configuração *trans* **104a**. Com esse resultado, acreditamos que possivelmente o problema estava na utilização de TBAOH aquoso, então decidimos por realizar uma reação utilizando uma outra solução de TBAOH a 25% em metanol (Linha 6, Tabela 6). Entretanto o resultado obtido nos surpreendeu, pois houve a formação somente do composto **104a**. Assim, constatamos que a presença de água no sistema reacional é fundamental para a obtenção dos (*Z*)-estanhobutenoínicos **91** e dando continuidade ao estudo sistemático, resolvemos adicionar um pouco mais de álcool na reação (3 mL) e realizar um estudo sobre que tipo de álcool forneceria um melhor resultado (Linhas 7-10, Tabela 6). Foram empregados o metanol, etanol, isopropanol e o *terc*-butanol na qual os três primeiros forneceram somente o produto desejado **91aa**, porém o *terc*-butanol apresentou um pouco do subproduto **104a**, devido provavelmente a sua diferença de polaridade referente ao aumento de grupamento alquila.

Na última reação (Linha 11, Tabela 6), foi utilizado DMF que é um solvente muito empregado em reações de acoplamento, porém não houve a formação do produto **91aa**.

Analisando a Tabela 6 percebe-se que a utilização de metanol, etanol ou isopropanol fornece o produto desejado com bons rendimentos. Devido a disponibilidade de metanol em nosso laboratório de pesquisa, esse foi empregado nas reações subsequentes.

Com o intuito de expandir o número de exemplos das reações de acoplamento, fizemos a reação trocando o grupamento alquila pelo fenila (Equação 43), entretanto o resultado obtido não foi semelhante, pois empregando as mesmas condições reacionais

⁷¹ Nielsen T., E.; Quement, S. L.; Juhl, M.; Tanner, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8013.

(Tabela 7, Linha 1) houve a formação dos mesmos tipos de compostos vinílicos (*trans*) do tipo **104** da reação anterior. O espectro de RMN ^1H (300MHz) apresentou um singlete em 7,69 ppm (1H) referente ao composto **91da**, mas exibia dois sinais correspondentes ao subproduto **104d** (6,85ppm (d, 1H, $J = 18\text{Hz}$); 6,14ppm (dt, 1H, $J = 15\text{Hz}$, $J = 1,5\text{Hz}$)) como demonstrado na figura 11.

Equação 43

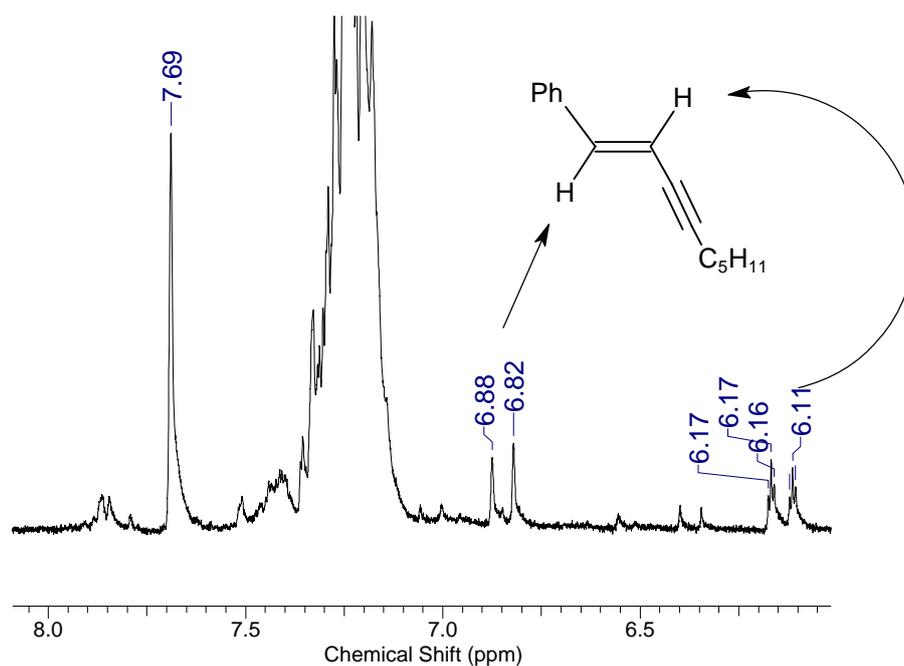
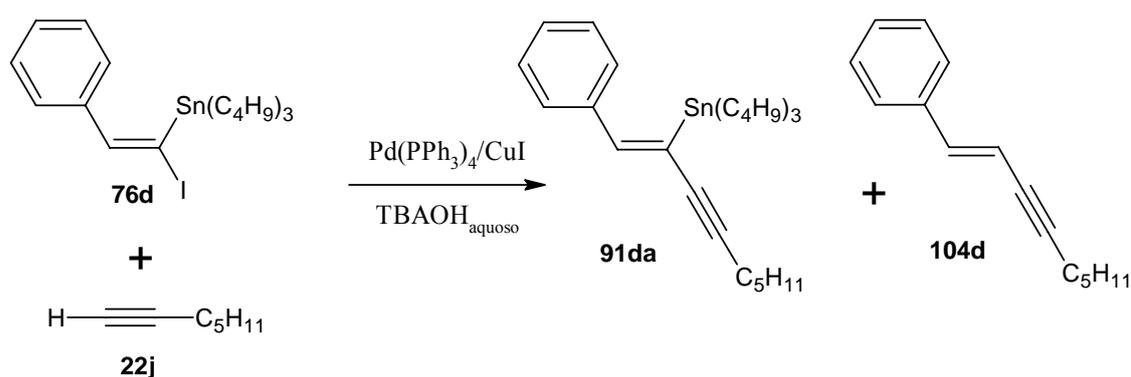


Figura 11 - Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^1H (300MHz) da reação de acoplamento tipo Sonogashira do (*E*)-iodo-1-tributilestanho-1-fenileteno **76d com 1-heptino **22j** utilizando TBAOH.**

Visando demonstrar a generalidade das reações de acoplamento do tipo Sonogashira frente aos exemplos propostos, novos procedimentos experimentais foram

utilizados visando à otimização das condições reacionais, quando se utiliza de grupamentos arila (Tabela 7).

Tabela 7 - Condições reacionais empregadas na obtenção do (Z)-estanhobutenóio 91da derivado do (E)-1-iodo-tributilestanho-1-fenileteno 76d, utilizando TBAOH.

Linha	Solvente	Catalisador	Amina	Temp.	Tempo	Proporção 91da:104d ^a
1	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	4:1
2	THF(4mL) MeOH (4mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	0°C	10 min	5:1
3	THF(4mL) isopropanol (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	2,5:1
4	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 1,5 equiv	t.a.	10 min	3,5:1
5	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv Lento	t.a.	10 min	15:1
6	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv Rápido	t.a.	10 min	1:4
7	THF(4mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 20% CuI 20%	TBAOH _{aq} 1,5 equiv Lento	t.a.	10 min	10:1
8	THF(3mL) THF ^b (3mL) MeOH (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	11:1
9	THF(3mL) MeOH ^b (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	15:1
10	THF(3mL) MeOH ^b (1,5mL) H ₂ O ^b (0,85mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	10:1
11	THF(2mL) MeOH ^b (3mL)	Pd(PPh ₃) ₄ 5% CuI 10%	TBAOH _{aq} 2,0 equiv	t.a.	10 min	22:1

a – Proporção dos compostos 91da:104d detectada por RMN ¹H (300MHz). b- usado para diluir o TBAOH_{aq}.

Sabe-se que diminuindo a temperatura do sistema a formação do produto termodinâmico é favorecido, essa condição foi aplicada na Linha 2 da Tabela 7, porém o resultado não foi satisfatório. Na tentativa de melhorar a condição reacional foi utilizado isopropanol no lugar de metanol, que também foi insatisfatório (Linha 3, Tabela 7). Com isso podemos perceber que o material de partida contendo o grupamento fenila possui uma maior sensibilidade frente ao álcool utilizado com solvente, portanto decidimos não fazer a reação com o *terc*-butanol. Durante a adição do TBAOH aquoso no meio reacional verificava-se a mudança de coloração da reação, tornando-se escura no final da adição. Então decidimos diminuir a quantidade de TBAOH utilizado para 1,5 equivalente (Linha 4, Tabela 7) e não houve alteração significativa na proporção dos produtos.

Baseando-se em reações químicas que são influenciadas pela velocidade de adição dos seus reagentes, resolvemos fazer a adição do TBAOH aquoso lentamente (1gota/20s) e rapidamente (sem pausa), Linhas 5 e 6 da tabela 7 respectivamente. Percebe-se que os resultados são totalmente contrários, sendo a adição lenta favorável para a formação do (Z)-estanhobutenoíno **91da**, enquanto que a adição rápida favorece a formação do composto **104d**.

Na tentativa de aprimorar os resultados obtidos, resolvemos elevar a quantidade de catalisador, todavia não houve melhora na proporção de produto (Linha 7, Tabela 7). Outro fator que poderia influenciar na reação é a adição diluída do ativador, já que foi verificado que a velocidade de adição do TBAOH reflete nos resultados. Então foram testados a diluição em THF, metanol, metanol/água e a diminuição de THF na reação (Linhas 8-11, Tabela 7). O sistema com diluição do TBAOH em metanol e utilização de menor quantidade de THF foi o que apresentou os melhores resultados para a formação do (Z)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91da** (Linha 11, Tabela 7).

O espectro de RMN ¹H (300MHz) da condição reacional representada na Linha 11, Tabela 7 apresenta sinais referente ao composto **104d**, porém em pequena proporção e após a purificação em coluna cromatográfica utilizando sílica flash e hexano como eluente, o composto **91da**, apresentou-se na forma pura e com rendimento considerável.

Então, em todas as nossas reações subseqüentes foi utilizado a seguinte ordem de adição dos reagentes: primeiramente foi adicionado os catalisadores Pd(PPh₃)₄ 5% e CuI 10% aos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** em THF sob banho de água, seguido da adição do alcino terminal **22**. Então, foi adicionado gota a gota uma solução aquosa de TBAOH a 40% diluída em metanol, fornecendo os (Z)-estanhobutenoínos **91** com bons rendimentos após purificação em coluna cromatográfica de sílica flash (Equação 44).

Com as condições reacionais otimizadas, decidimos realizar as reações de acoplamento com diferentes grupamentos. A tabela 8 descreve os compostos sintetizados neste trabalho e comprova que este método é aplicável a diferentes substratos e compatível com uma grande variedade de grupos funcionais.

Equação 44

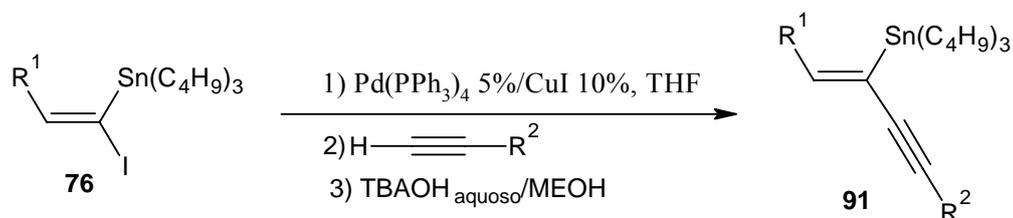
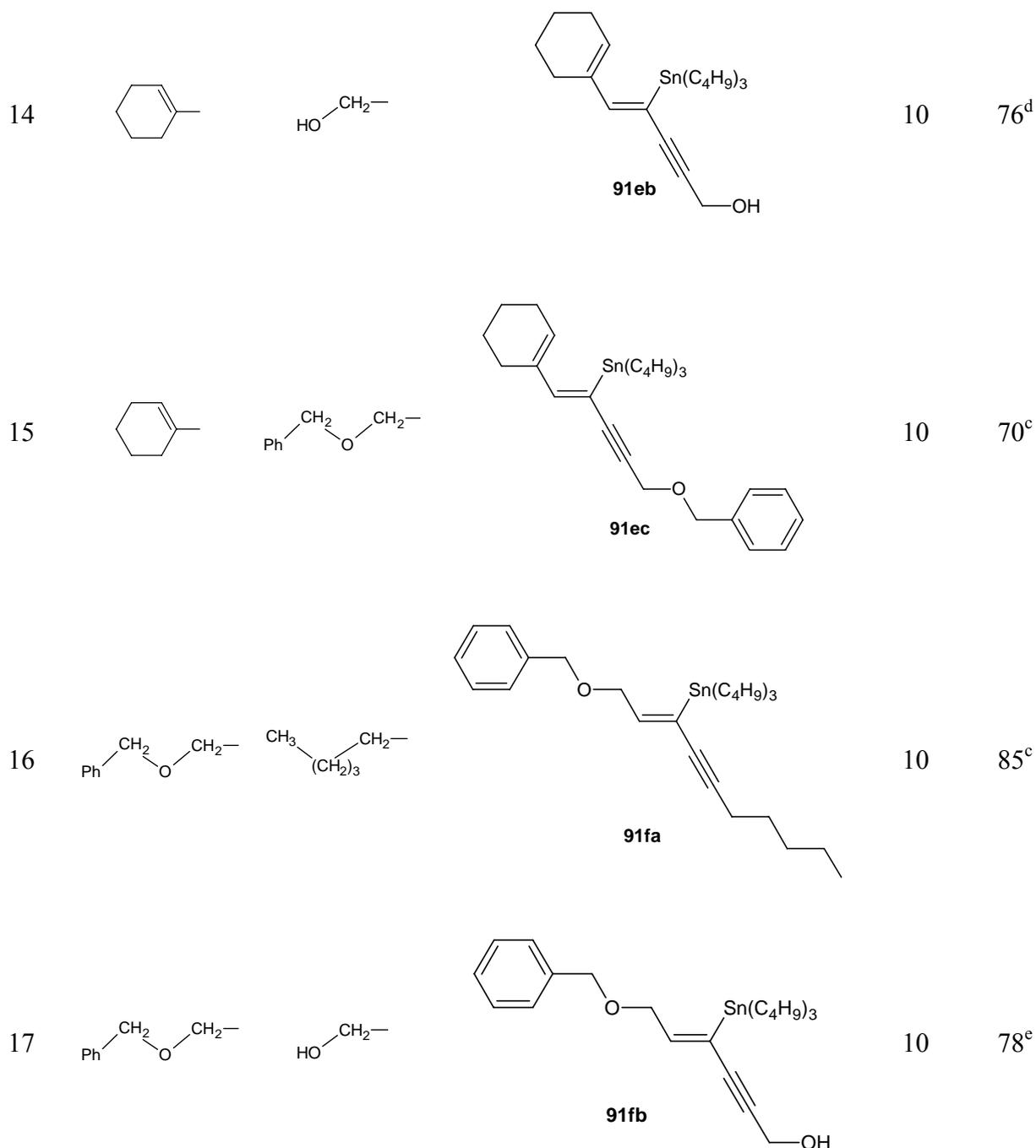


Tabela 8 - (Z)-estanhobutenóinos 91 sintetizados.

Linha	R ¹	R ²	Produto	Tempo (min.)	Rend. (%) ^a
1				10	87 ^b
2				10	72 ^c
3				10	84 ^b

4				10	82 ^b
5				10	89 ^b
6				10	71 ^c
7				10	85 ^b
8				10	79 ^c



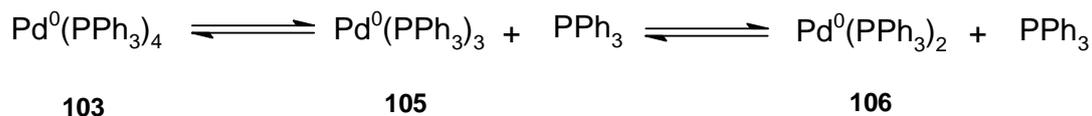
a – rendimento do produto isolado após purificação em coluna cromatográfica utilizando sílica flash.
 b – eluente hexano. c – eluente hexano:acetato de etila (9:1). d – eluente hexano :acetato de etila (8:2).
 e – eluente hexano:acetato de etila (7:3).

Todos os (Z)-estanhobutenóinos **91** foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e serão discutidos na página 88.

O mecanismo exato da reação de Sonogashira co-catalisada por cobre em meio homogêneo não está totalmente esclarecido. Apresentaremos aqui, o mecanismo geralmente aceito e adaptado ao nosso substrato.

Complexos de paládio zerovalente (Pd^0) são eficientes na catálise de reações de acoplamento. Entretanto, trabalhos relatam que o tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) **103** não está diretamente envolvido na adição oxidativa dos substratos nas reações de acoplamento. Estudos acompanhados por RMN ^{31}P revelam que primeiramente ocorre a eliminação de duas trifenilfosfina formando o composto **106** (Equação 45).⁷²

Equação 45



Entretanto, ainda é duvidosa a real natureza do catalisador. Ziessel e colaboradores⁷³ citam em seus trabalhos que o $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ não existe em uma solução quando o mesmo é gerado na presença de ânions haleto, pois acreditam que há a formação de espécies aniônicas do tipo $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^-$, que podem participar nas reações de acoplamento. Entretanto, outro trabalho cita que a presença de água no meio reacional leva a formação de espécies catiônicas de paládio.⁷⁴

Segundo Chinchilla e colaboradores⁵⁵ a reação de Sonogashira ocorre através de dois ciclos independentes, o ciclo do paládio e o ciclo do cobre (Figura 12). No ciclo do paládio, assumindo a formação do $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ **106**, esse catalisador reage com o (*E*)-1-iodo-1-tributilestano-1-alcenos **76** em uma adição oxidativa para formar o complexo **107**. Esse complexo reage com o acetileno de cobre **110** (formado no ciclo de cobre) formando o complexo **108**, na etapa determinante da reação, a transmetalização. Neste complexo, ambos os ligantes estão orientados de forma *trans* e convertem-se na forma *cis* formando o complexo **109**. Na etapa final, o produto **91** é liberado com a regeneração do catalisador **106**.

Já o ciclo de cobre é ainda mais desconhecido. Acreditava-se que a base (geralmente uma amina) retirava o hidrogênio acetilênico do alcino terminal, formando assim, o acetileno de cobre **110** na presença de sal de cobre (I). Entretanto, deve ser notado que essas bases normalmente empregadas não são suficientemente fortes para desprotonar o alcino e gerar o nucleófilo aniônico que resultará no acetileno de cobre **110**. Sugere-se

⁷² Amatore, C.; Azzabi, M.; Juntand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.

⁷³ Ziessel, R.; Grosshenny, V.; Romero, F. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491.

⁷⁴ Hagiwara, E.; Fujji, A.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474.

que um complexo π -alcino-cobre **111** esteja envolvido neste ciclo, tornando o hidrogênio acetilênico mais ácido para facilitar a desprotonação. Contudo, deve-se ter consciência de que a formação do intermediário **110** nunca foi comprovada, somente evidências foram encontradas. Assim, após a formação do complexo **111**, a base, no caso o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH), auxiliaria a desprotonação do alcino gerando o acetileno de cobre **110** e o sal de amônio quaternário **113**. Em seguida, o composto **110** reage com o complexo **107** e há a regeneração do iodeto de cobre.

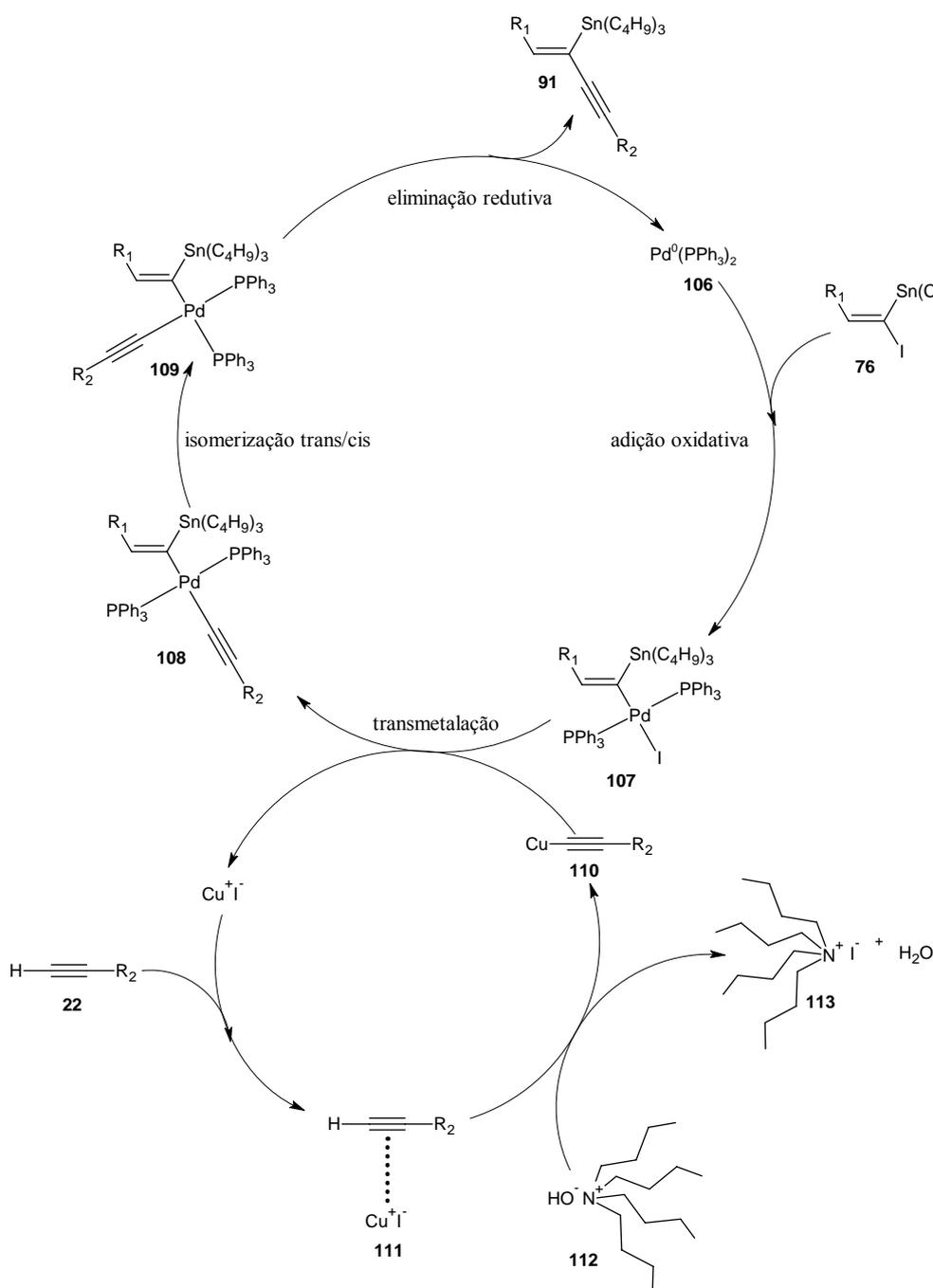
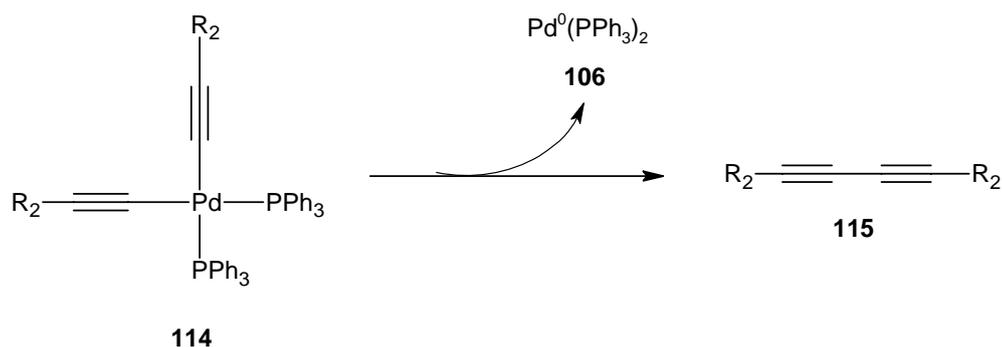


Figura 12 – Mecanismo de reação de acoplamento tipo Sonogashira.

Os acetiletos de cobre podem também estar envolvidos em outro processo paralelo reagindo primeiramente com o paládio formando o complexo **114** e após a eliminação redutiva fornece o catalisador **106** e o diacetileno **115** como subproduto da reação (Equação 46).

Equação 46



Esta reação de homoacoplamento é chamada de acoplamento de Glaser e constitui um dos problemas da reação de Sonogashira co-catalisadas por cobre. Contudo, no sistema catalítico foram encontradas quantidades muito pequenas desses diacetilênos simétricos **115**.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4. Conclusões e perspectivas

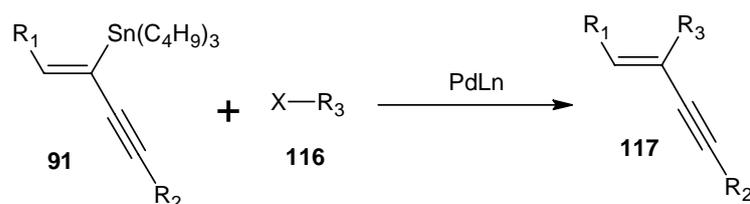
Durante o desenvolvimento do nosso projeto de mestrado, obtivemos seis compostos bifuncionalizados contendo estanho e iodo, os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos. Estes produtos foram obtidos em bons rendimentos, variando de 72 – 92% com total controle régio e estereoquímico.

Os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos foram substratos para estudo sistemático de reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira. Várias condições reacionais foram testadas utilizando diferentes catalisadores, bases e solventes, visando estabelecer o melhor sistema catalítico. O sistema catalítico Pd(PPh₃)₄ 5%/CuI 10% foi eficiente nas reações de acoplamento do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos. Nas reações clássicas de Sonogashira os melhores resultados foram obtidos utilizando dois equivalentes trietilamina, pirrolidina, piperidina e 4-metil-piperidina como bases em um tempo reacional que variou de 5 – 10 horas. A utilização de excesso de pirrolidina (20 equivalentes) promoveu o decaimento do tempo reacional em até 75%. Analogamente, fizemos a reação com excesso de 4-metil-piperidina, entretanto houve a degradação do material de partida. As desvantagens de utilizar excesso de amina é a dificuldade de purificação do produto de acoplamento, além do custo de aquisição em grande quantidade da amina e a relativa toxicidade desses compostos. Assim, não é vantajosa a utilização de excesso de amina para a síntese de enóinos.

O emprego de TBAOH aquoso como ativador nas reações de acoplamento promoveu uma otimização nos resultados. A utilização de apenas dois equivalentes desse ativador diminuiu o tempo reacional para 10 minutos apresentando bons rendimentos que variaram de 70 – 89% para os dezessete (*Z*)-estanhobutenoínos sintetizados. As vantagens desse novo sistema catalítico para a síntese de (*Z*)-estanhobutenoínos é o baixo tempo reacional empregando pequenas quantidades do ativador TBAOH (2 equivalentes) que não possui toxicidade comparada com outras bases (pirrolidina e piperidina por exemplo) empregadas em reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira nesse trabalho e outros trabalhos relatados na literatura.

A preparação dos (*Z*)-estanhobutenoínos **91** propostos nesse trabalho abre a possibilidade de testarmos a reatividade do grupamento tributilestanho, que poderia ser retirado através de reações de acoplamento tipo Stille inserindo novos grupamentos tais como arila ou alquenil nna unidade enoínica (Equação 47).

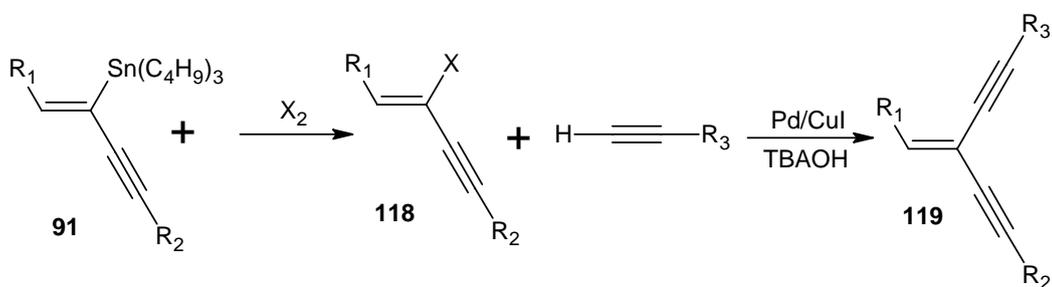
Equação 47



X = halogênio
 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{carbono}$

Poderíamos ainda realizar uma halodestanilação na qual ocorre a troca do átomo de estanho por átomos de halogênio, sintetizando haletos butenoínicos **118**. A síntese de compostos contendo flúor ou cloro, por exemplo, é interessante devido a aplicação desses novos compostos em química medicinal.⁷⁵ Outra possibilidade seria a síntese de iodetos ou brometos butenoínicos que poderiam ser submetidos a outras reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira formando os enodíinos geminais simétricos ou assimétricos **119** (Equação 48) que também são de interesse do nosso grupo de pesquisa devido suas propriedades eletrônicas.

Equação 48



X = halogênio
 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{carbono}$

Além desses estudos, o nosso grupo de pesquisa pretende sintetizar compostos de origem natural com atividade biológica e análogos de fármacos contendo unidade estrutural enoínica.

⁷⁵ a) Filler, R., Kobayashi, Y; Yagupolkii, L.M. Eds “*Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications*” Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1993**. b) Hudlický, M. Pavlath, A. E. “*Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A critical Review*”, Eds ACS monograph 187, American Chemical Society Ed., Washington DC, **1995**. c) Welch, J. T. *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 3123.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS

5. Apresentação e discussão dos dados espectrais

Apresentaremos e discutiremos neste capítulo os dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C , bem como os dados referentes aos espectros de absorção no infravermelho dos compostos obtidos ao longo do trabalho.

5.1. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 3-benziloxi-1-propino **22f**.

A identificação do 3-benziloxi-1-propino **22f** foi relativamente simples. O espectro de Infravermelho apresentou uma banda em 3290 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\equiv\text{C}-\text{H}$, além das bandas relativas à ligação $=\text{C}-\text{H}$ do anel aromático entre $3087-3031\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 1089 cm^{-1} característica de éter ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) (Espectro 1, Página 134).

No espectro de RMN ^1H (300MHz), o tripleto em 2,47 ppm é proveniente de um acoplamento alílico entre o H-1 acetilênico e o H-3, apresentando $^4J = 2,2\text{Hz}$ (Figura 13). O acoplamento alílico é um acoplamento a longa distância, e ocorre quando a ligação C-H é perpendicular ao plano da tripla ligação. O dubleto em 4,16 ppm ($J = 2,2\text{Hz}$) foi atribuído ao H-3.

Já no espectro de RMN ^{13}C podemos verificar a presença do alcino terminal com picos em 74,55 e 79,54 ppm referente aos carbonos C-1 e C-2 respectivamente, além dos sinais característicos de anel aromático entre 127,76 e 137,16 ppm (Espectro 3, Página 135).

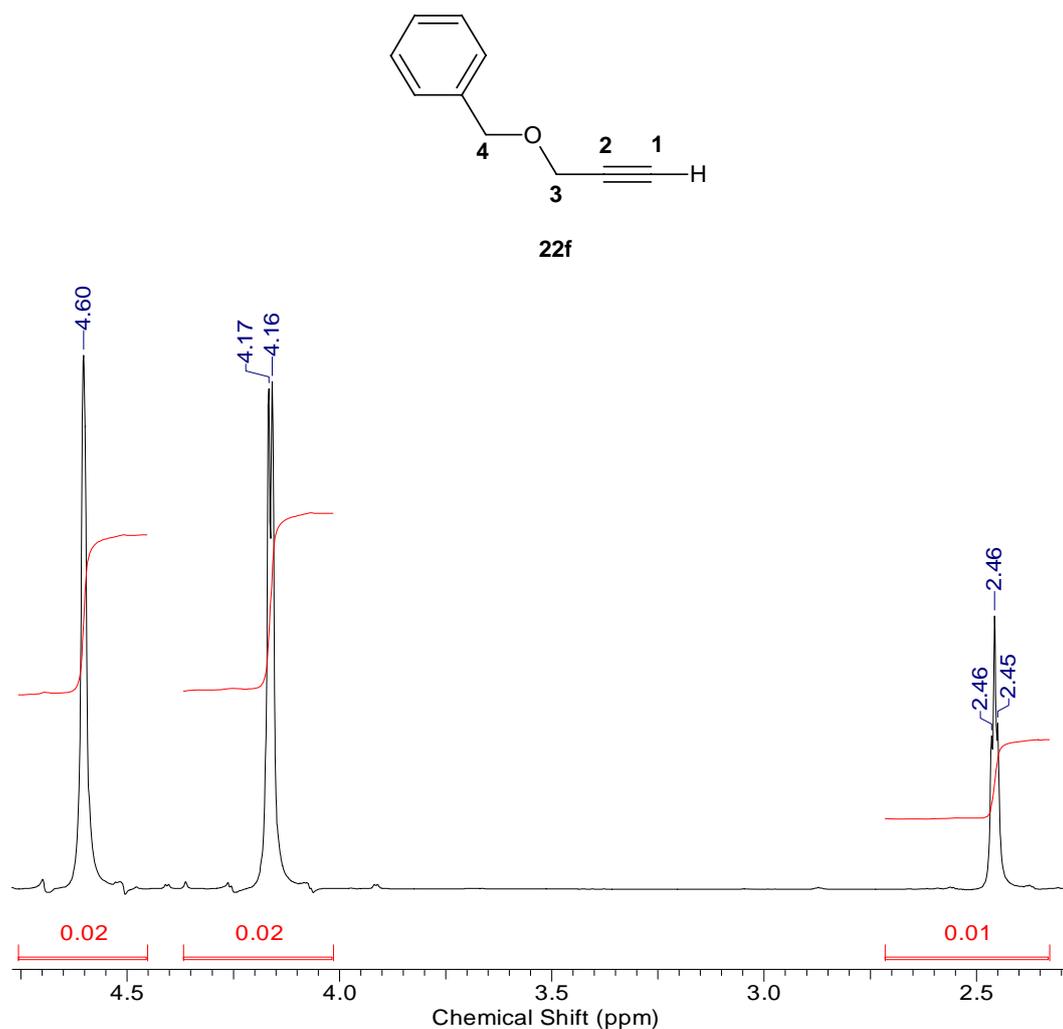


Figura 13 – Ampliação do espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-propino 22f.

5.2. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 101

O espectro de infravermelho do composto **101** apresenta uma banda larga característica do estiramento O–H em 3429 cm⁻¹, e também outras bandas relativas ao estiramento C≡C do alcino interno em 2223 cm⁻¹ e da deformação C–H aromático em 831 cm⁻¹ característico de compostos aromáticos *para*-substituídos (Espectro 5, Página 136).

O espectro de RMN ¹H do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **101** apresenta um singlete em 1,59 ppm atribuído ao hidrogênio da hidroxila (H-1). O espectro apresenta ainda mais dois singletos, o primeiro em 1,59 ppm referente as duas metilas ligadas no carbono quaternário (H-3) e o segundo em 3,79 ppm atribuída ao grupamento metoxila (H-10). A presença de dois dubletos (H-8 e H-9) na região aromática é característica de um

anel aromático *para*-substituído, devido a um plano de simetria exibido pela molécula (Figura 14).

Analisando o espectro DEPT 135 podemos confirmar a formação do composto **101** devido ao desaparecimento dos picos em 81,87 e 92,44 ppm atribuídos aos carbonos do alcino no RMN ^{13}C (Espectros 7 e 8, Página 137).

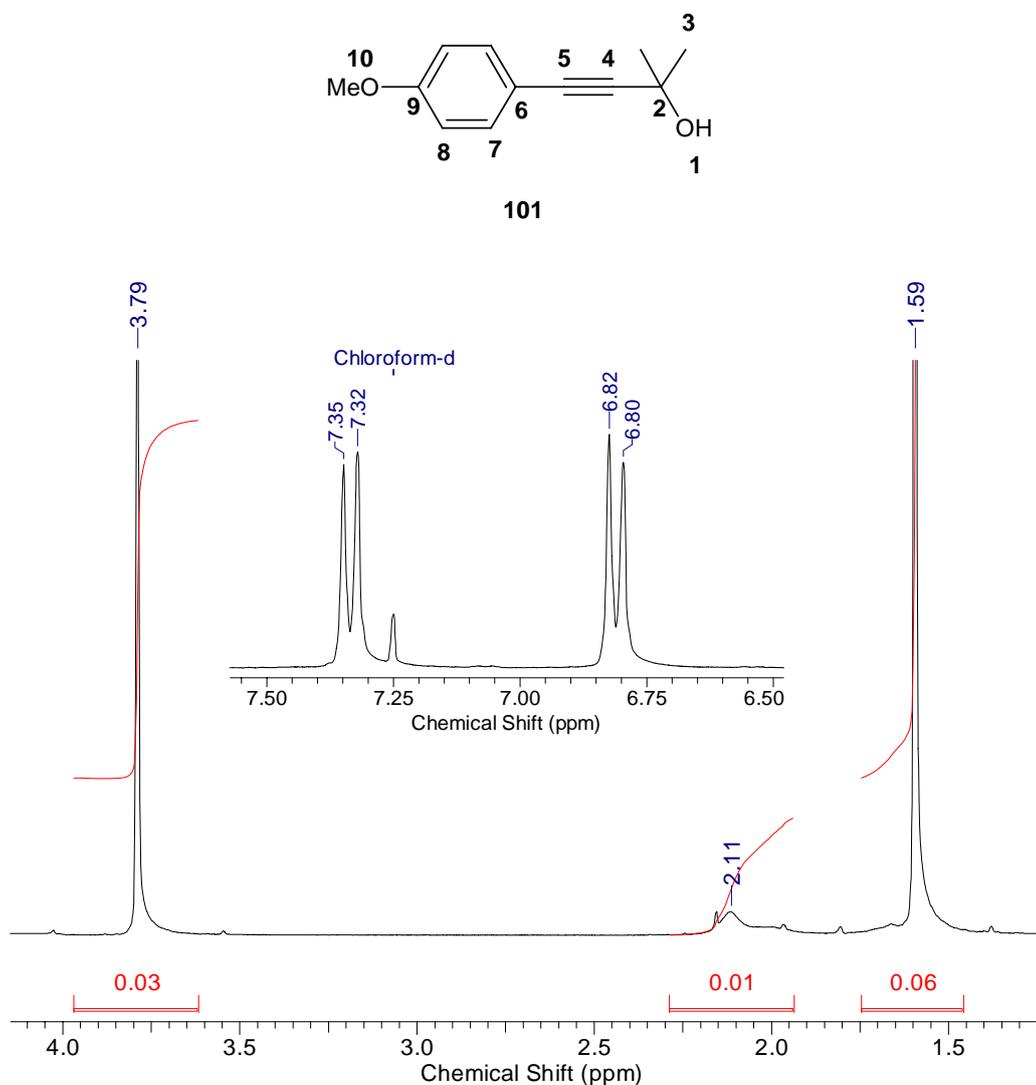


Figura 14 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol **101**. Em destaque, a região aromática.

5.3. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 1-etinil-4-metoxibenzeno **22g**

O alcino terminal **22g** derivado do composto **101** foi de fácil elucidação estrutural. O espectro de infravermelho (Espectro 9, Página 138) apresentou uma banda de intensidade média em 3284 cm^{-1} referente ao estiramento $\equiv\text{C-H}$, além das outras bandas

características tais como do anel aromático ($3027\text{-}3002\text{ cm}^{-1}$) e do grupo metoxila (1247 e 1029 cm^{-1}). No espectro de RMN ^1H (Espectro 10, Página 138), o singleto em $3,00\text{ ppm}$ foi atribuído ao H-1 do alcino terminal, e um pouco mais desprotegido temos outro singleto em $3,80\text{ ppm}$ referente a metoxila ligada ao anel aromático. Como discutido anteriormente, a presença de dois dubletos (H-4 e H-5) na região de aromáticos confirma a orientação *para*-substituído.

Já o espectro de RMN ^{13}C e DEPT 135 apresenta sinais em $75,75\text{ ppm}$ referente ao carbono C-1, além dos picos em $113,87\text{ ppm}$ (C-4) e $133,53\text{ ppm}$ (C-5) atribuídos aos quatro carbonos primários do anel aromático (Figura 15). O desaparecimento de três picos de carbono no espectro de DEPT era esperado, eles representam aos três carbonos quaternários presentes na molécula, sendo dois do anel aromático ($114,10\text{ ppm}$ (C-3) e $159,88\text{ ppm}$ (C-6)) e o terceiro relacionado ao alcino ($83,61\text{ ppm}$ (C-2)).

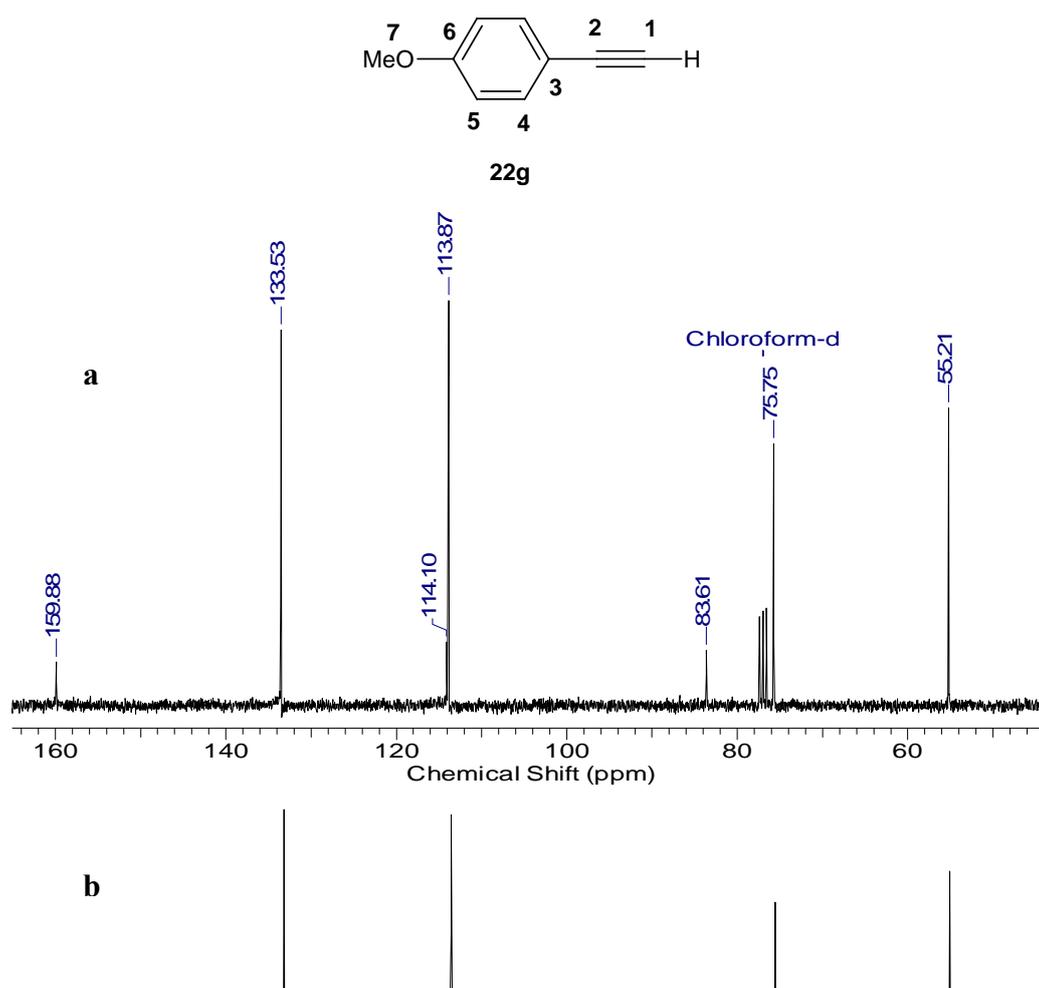


Figura 15 – (a) Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) e (b) espectro de DEPT 135 do 1-etinil-4-metoxibenzeno 22g.

5.4. Características gerais dos espectros de RMN ^1H , ^{13}C e I.V. de organoilestanho

Antes de discutir os espectros subseqüentes dos compostos sintetizados neste trabalho, é importante ressaltar os deslocamentos químicos do hidrogênio e carbono do grupamento *n*-butílico ligado ao estanho.

O estanho apresenta três isótopos estáveis com momento magnético e de spin diferentes de zero, todos com número quântico de spin igual a $-1/2$. O ^{115}Sn possui uma abundância muito baixa (0,35%) e é também o menos sensível entre os isótopos ativos frente à técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), possuindo razão magnetogírica de $\gamma = 2,20$. Os isótopos ^{117}Sn (7,67%) e ^{119}Sn (8,68%) possuem abundância similar. Porém, o isótopo mais pesado é mais sensível frente à RMN ($\gamma = 2,845$ para ^{117}Sn e $\gamma = 3,258$ para ^{119}Sn) e seu núcleo é o escolhido para gerar o espectro de ressonância de estanho (RMN ^{119}Sn).

Uma das características dos espectros de hidrogênio e carbono de organoilestanho é que podemos observar o acoplamento do átomo de estanho com o hidrogênio em técnicas de RMN ^1H e com o carbono em RMN ^{13}C (Figuras 16 e 17).

O átomo de estanho exerce um efeito de blindagem sobre os átomos de hidrogênio vizinhos. Esta blindagem poder estar relacionada a dois fatores: 1) o estanho é um átomo relativamente volumoso (efeito do átomo pesado) e 2) o estanho apresenta uma baixa eletronegatividade de Pauling, comparada com a do silício (1,8) e inferior a do carbono (2,5). Assim, é de se esperar que os hidrogênios metilênicos do grupamento *n*-butila apareçam em campo alto nas tributilestananas.

De fato, como podemos observar na ampliação da região dos hidrogênios dos três grupamentos *n*-butila ligados ao átomo de estanho (Figura 16), os hidrogênios metilênicos ligados diretamente ao estanho ($\text{H}\alpha$) aparecem como um tripleto em torno de 1,05 ppm. Os hidrogênios do carbono β , por sua vez, aparecem como um quinteto em aproximadamente 1,55 ppm, enquanto que os hidrogênios γ desdobram-se em um sexteto compreendido em 1,34 ppm. Por fim, os hidrogênios δ aparecem em 0,90 ppm na forma de um tripleto. Os acoplamentos $^1\text{H}-^{117}\text{Sn}$ e $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$ é difícil de ser observado para os hidrogênios metilênicos ($\text{H}\delta$), provavelmente devido a distância entre estes e o átomo de estanho. Contudo, os hidrogênios $\text{H}\alpha$ e $\text{H}\beta$ apresentam claramente os picos referentes ao acoplamento

heteronuclear. O acoplamento Sn-H está descrito na literatura e foi observado primeiramente por Burke e Lauterbur.⁷⁶

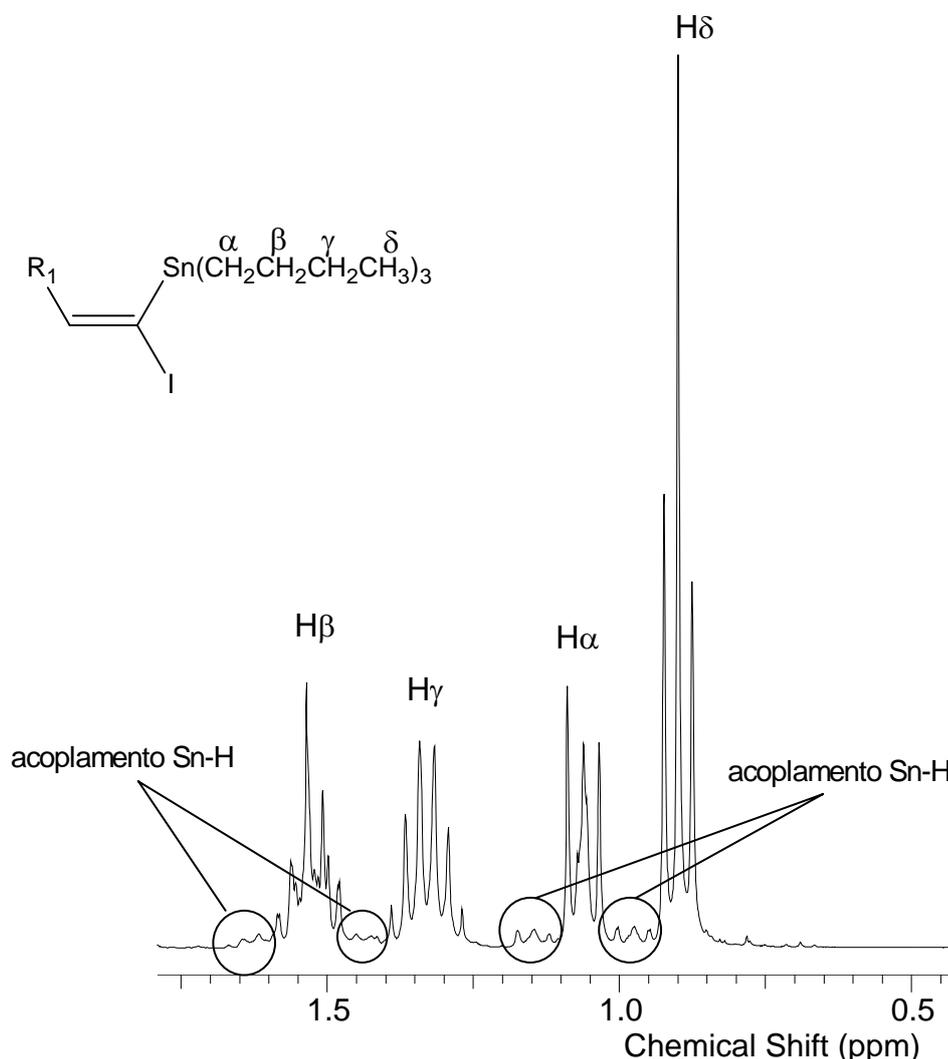


Figura 16 – Região de campo alto do espectro de RMN 1H (300MHz, δ em $CDCl_3$) mostrando os hidrogênios do grupamento *n*-butila ligado ao átomo de estanho ($R_1 = -(CH_2)_3Cl$).

Os carbonos do grupamento *n*-butila ligados ao estanho apresentam os sinais esperados no espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado, com destaque para a forte blindagem causada pelo estanho ao carbono α (Figura 17). Podemos ainda observar claramente os acoplamentos $^{13}C-^{117}Sn$ ($^1J = 332,20\text{Hz}$) e $^{13}C-^{119}Sn$ ($^1J = 348,30\text{Hz}$) para o carbono α . A medida que aumenta a distância entre o átomo de carbono e o estanho, a constante de acoplamento reduz bruscamente de tal modo que o carbono β apresenta $^2J =$

⁷⁶ a) Burke, J. J.; Lauterbur, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 326. b) Cochran, J. C.; Terrence, K. M.; Phillips, H. K. *Organometallics* **1991**, 10, 2411. c) Martins, J. C.; Kayser, F.; Verheyden, P.; Gielen, M.; Willen, R.; Biesemans, M. *J. Magn. Reson.* **1997**, 124, 218.

60,93Hz, o carbono γ um valor ainda menor com $^3J = 19,54\text{Hz}$ e o carbono δ não se observa acoplamento.

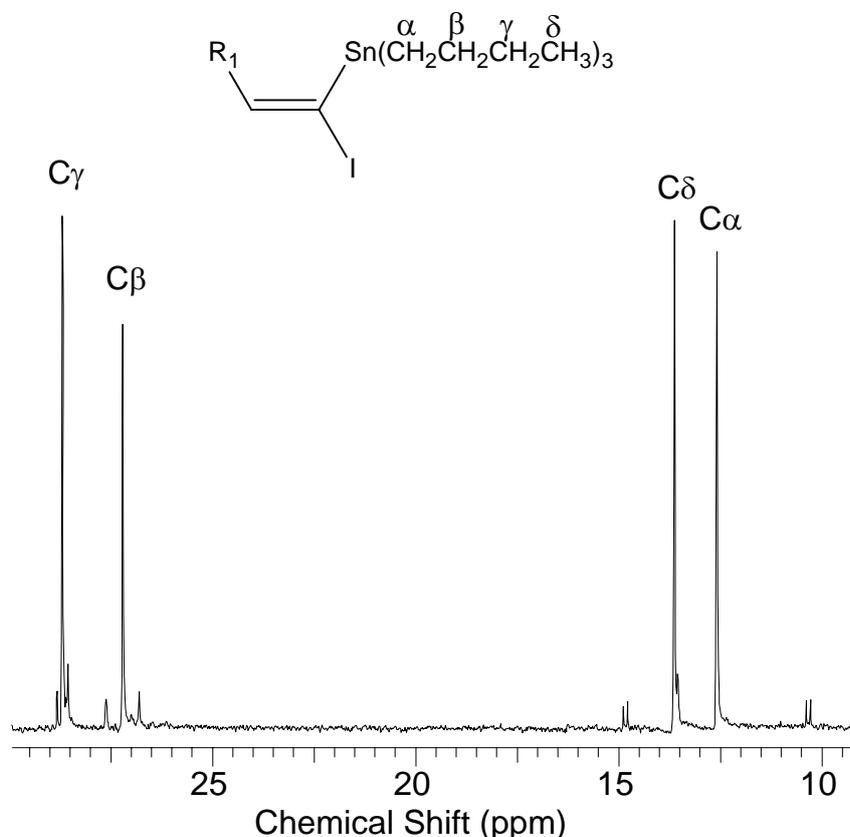


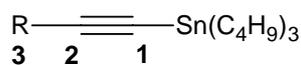
Figura 17 – Região de campo alto do espectro de RMN ^{13}C (75MHz, δ em CDCl_3) mostrando os carbonos do grupamento *n*-butila ligado ao átomo de estanho ($\text{R}_1 = \text{Ph}$).

Com relação aos espectros de infravermelho, a principal característica do grupamento tributilestanho consiste na presença de bandas intensas logo abaixo de 3000 cm^{-1} relacionadas ao estiramento carbono-hidrogênio ($\nu_{\text{CHalifático}}$) e bandas em torno de 1450 cm^{-1} atribuídas a deformação da ligação carbono-hidrogênio de compostos alquílicos ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

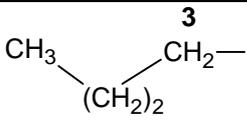
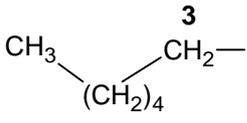
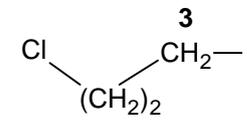
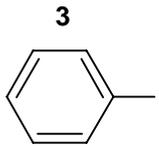
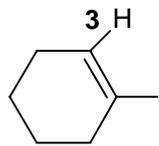
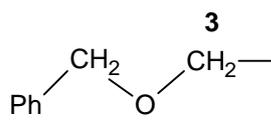
5.5. Apresentação e discussão dos dados espectrais do 1-tributilestanho-1-alcinos **67**

Os dados espectrais de RMN ^1H (300MHz), ^{13}C (75MHz) e I.V. apresentados na tabela 9 correspondem a todos os hidrogênios e carbonos presentes nos estanhoacetilenos sintetizados. As particularidades serão discutidas a seguir.

Tabela 9 – Dados parciais dos espectros de I.V., RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos 1-tributilestanho-1-alcinos 67.



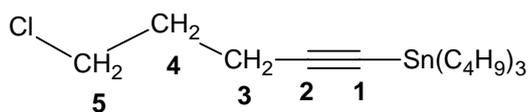
67

R	I.V. (cm^{-1})	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	
		H-3	C-1	C-2
 <p>67a</p>	2148 $\text{C}\equiv\text{C}$	2,25 (t, 2H, $J = 6,8\text{Hz}$)	81,13	111,85
 <p>67b</p>	2148 $\text{C}\equiv\text{C}$	2,24 (t, 2H, $J = 6,9\text{Hz}$)	81,26	112,04
 <p>67c</p>	2148 $\text{C}\equiv\text{C}$	2,43 (t, 2H, $J = 6,8\text{Hz}$)	82,92	109,24
 <p>67d</p>	3070-3047 $=\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$ 2133 $\text{C}\equiv\text{C}$	7,25-7,46 (m, 5H)	92,98	110,02
 <p>67e</p>	3024 $=\text{C}-\text{H}_{\text{alceno}}$ 2125 $\text{C}\equiv\text{C}$	6,12 (s, 1H)	89,23	112,32
 <p>67f</p>	3087-3029 $=\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$ 2356 $\text{C}\equiv\text{C}$ 1074 $\text{C}-\text{O}$	4,19 (s, 2H)	90,07	105,72

A elucidação estrutural dos 1-tributilestanho-1-alcinos **67** é relativamente simples, não apresentando dificuldades em sua interpretação. No espectro de absorção de infravermelho (I.V.) de todos os compostos foi observado bandas característica de compostos alifáticos referente a presença do grupamento tributilestanho, e não observamos uma banda em torno de 3300 cm^{-1} , característica de alcinos terminais, confirmando o total consumo dos acetilenos terminais **22**. Também foi observada uma banda característica do estiramento carbono-carbono da tripla ligação interna ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) entre $2100\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$. Nos compostos 1-tributilestanho-2-feniletino **67d** (Espectro 25, Página 146) e 3-benziloxi-1-tributilestanho-1-propino **67f** (Espectro 33, Página 150) observamos bandas em torno de 3050 cm^{-1} , indicativo da presença de anel aromático. Já o 1-tributilestanho-2-cicloexenoetino **67e** (Espectro 29, Página 149) apresenta uma banda em 3024 cm^{-1} atribuída ao estiramento carbono-hidrogênio do alceno ($\nu_{\text{C-H}}$).

O espectro de RMN ^1H (300MHz) dos 1-tributilestanho-1-alcinos **67** apresentam na região de campo alto os deslocamentos químicos referente aos hidrogênios do grupamento tributilestanho ($0,90\text{-}1,63\text{ ppm}$). Isto se deve a proteção provocada pelo átomo de estanho, fato que também é observado no espectro de RMN ^{13}C (75MHz). Essa proteção também é observada para o carbono acetilênico ligado diretamente ao estanho (C-1) na qual seu deslocamento químico ficou em campo mais alto em relação ao C-2 (Tabela 9).

No caso dos 1-tributilestanho-1-hexino **67a**, 1-tributilestanho-1-octino **67b** e 1-tributilestanho-5-cloro-pentino **67c**, os espectros de RMN ^1H são semelhantes apresentando um tripleto entre $2,24\text{-}2,43\text{ ppm}$ ($J = 6,8\text{Hz}$) atribuído aos hidrogênios metilênicos H-3. Nos compostos **67a** e **67b** os outros hidrogênios metilênicos da cadeia alquílica aparecem na mesma região que os hidrogênios do grupamento tributilestanho. Entretanto no composto **67c** há a presença do átomo de cloro ligado diretamente ao carbono metilênico C-5. Como o cloro é um átomo eletronegativo (3,0) ele desprotege os hidrogênios vizinhos provocando um deslocamento para a esquerda (região de campo mais baixo). Assim, os hidrogênios H-4 e H-5 apresentam picos respectivamente em $1,96\text{ ppm}$ (quint., 2H, $J = 6,5\text{Hz}$) e $3,67\text{ ppm}$ (t, 2H, $J = 6,8\text{Hz}$) (Figura 18). Essa desproteção também é observado no espectro de RMN ^{13}C (Espectro 23, Página 145).



67c

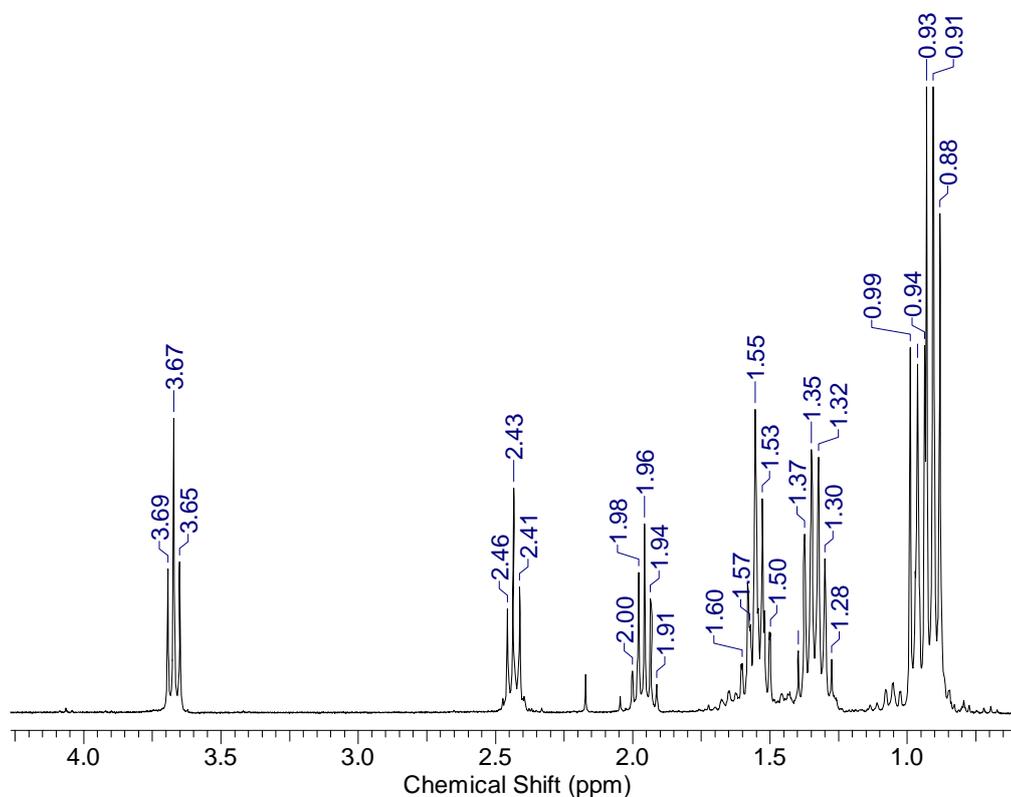


Figura 18 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do 1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c.

Já o espectro de RMN ^1H do 1-tributilestanho-2-feniletino **67d** apresenta picos entre 7,25-7,46 (m, 5H) referente aos hidrogênios do anel aromático monossustituído (Espectro 26, Página 146). Analisando seu espectro de RMN ^{13}C , podemos observar na região de campo alto os quatro picos referentes ao grupamento tributilestanho. Logo após, mais desprotegidos estão os picos C-1 e C-2 atribuídos ao alcino interno, e finalmente, em destaque, estão os picos dos carbonos aromáticos com destaque para o carbono quaternário (C-3) que encontra-se um pouco mais protegido devido ao efeito de anisotropia magnética causada pela tripla ligação (Figura 19).

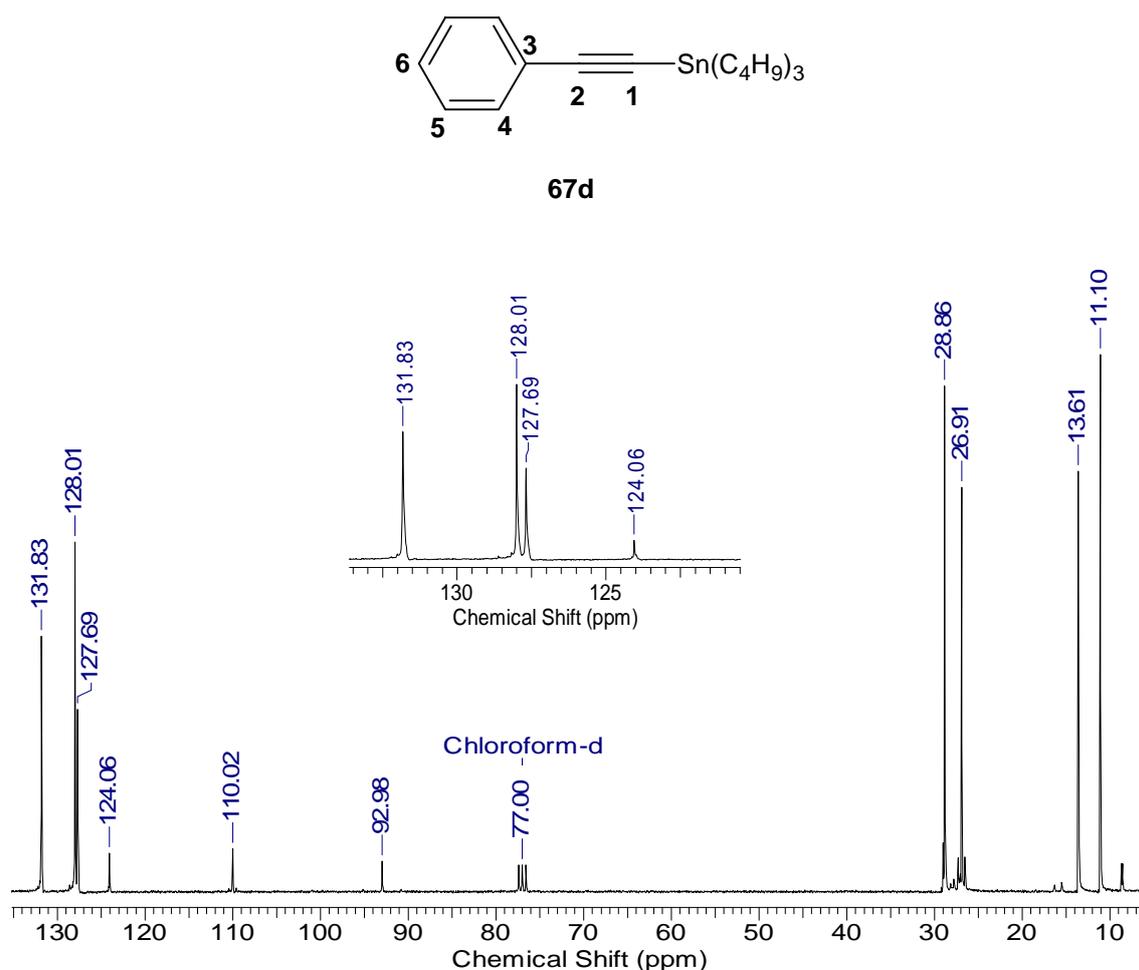


Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-2-feniletino 67d. Em destaque a região aromática do espectro.

No espectro de RMN ^1H do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino **67e** a multiplicidade esperada para o H-4 do grupo cicloexenila seria um triplete. Contudo, na prática o que se verificou foi a presença de um singleto largo em 6,12 ppm referente a pequena constante de acoplamento (J) (Figura 20). Esse tipo de comportamento já foi relatado em outros compostos com essa funcionalidade. Podemos observar que os hidrogênios H-5 e H-8 ligados ao carbono sp^2 (C-3) do cicloexeno apresentam-se como um multiplete entre 2,08-2,14 ppm. Entre 1,51-1,66 ppm, juntamente com os hidrogênios β do grupamento tributilestanho encontram-se os hidrogênios H-6 e H-7.

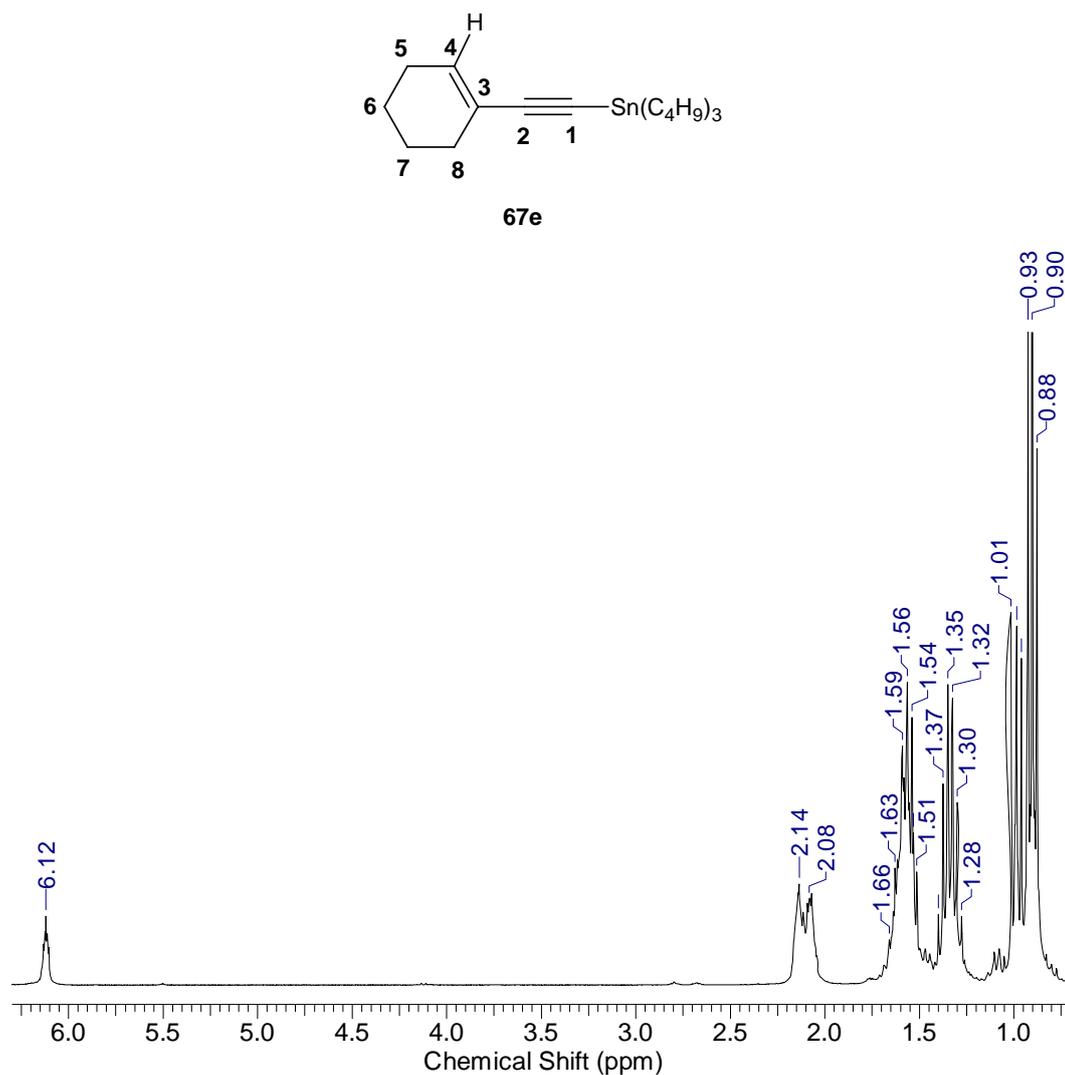


Figura 20 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino 67e.

Finalmente, no espectro de RMN ^1H do 3-benziloxi-1-tributilestanho-1-propino **67f** observamos a presença de dois singletos entre 4 e 5 ppm atribuídos aos hidrogênios H-3 e H-4 ligados diretamente ao oxigênio na função éter (Figura 21). É importante destacar o desaparecimento do pico em 2,46 ppm, sinal que era atribuído ao hidrogênio acetilênico do composto **22f**. Outros desdobramentos observados no espectro são os do grupamento tributilestanho em campo alto e o mulpleto na região de aromáticos para os H-5.

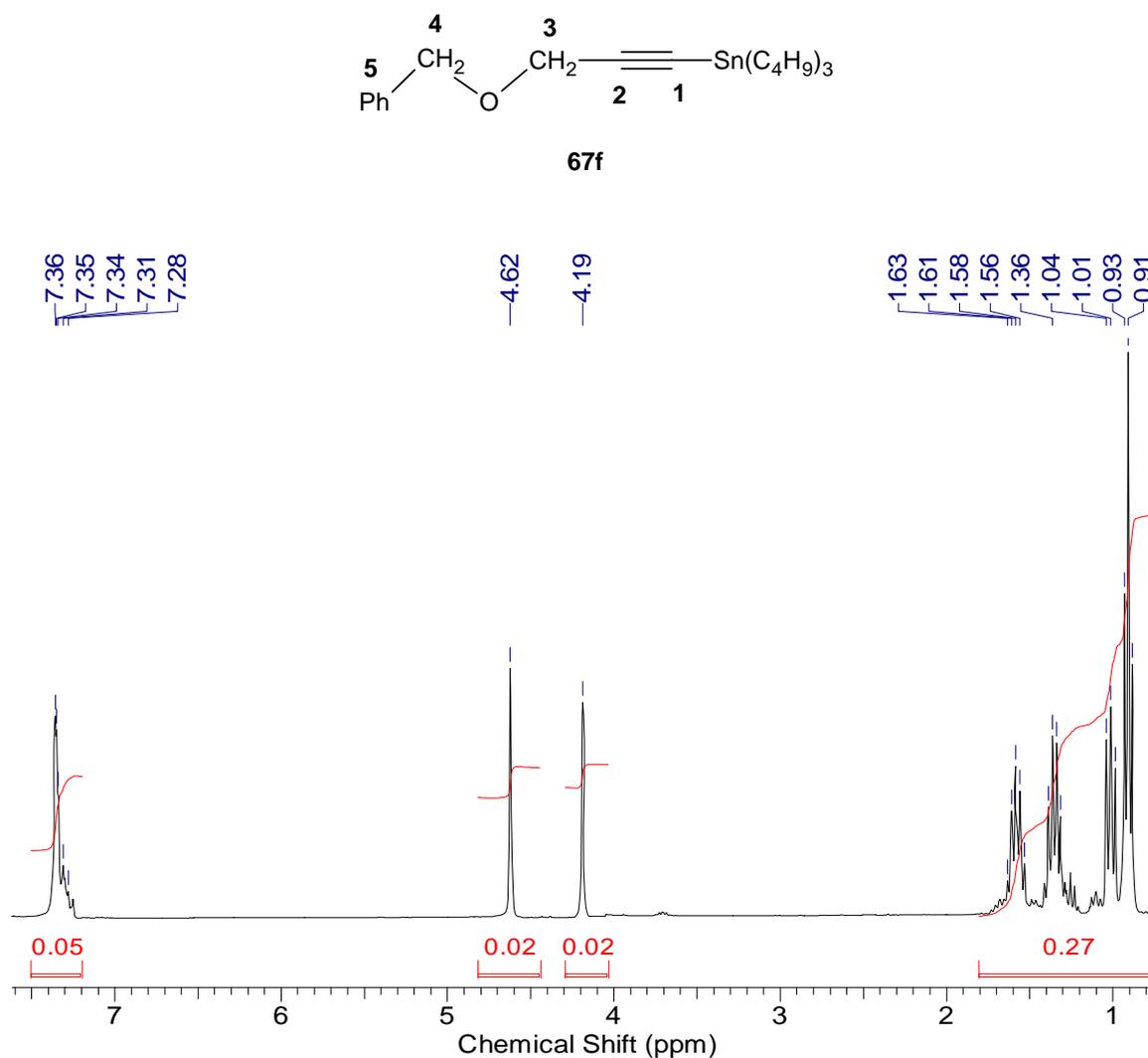
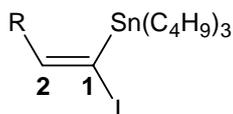


Figura 21 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 3-benziloxi-1-tributilestanho-1-propino **67f**.

5.6. Apresentação e discussão dos dados espectrais dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76**

Os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** foram caracterizados principalmente baseados na região vinílica de seus espectros de RMN ^1H (300MHz). A tabela 10 apresenta dados parciais de deslocamentos químicos de RMN ^1H e ^{13}C para o hidrogênio vinílico H-1 e os carbonos C-1 e C-2 dos compostos 1,1-bifuncionalizados contendo estanho e iodo sintetizados em nosso laboratório.

Tabela 10 – Dados parciais dos espectros de I.V., RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76.**

**76**

R	I.V. (cm^{-1})	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)	
		H-2		C-1	C-2
 76a	1577 C=C	7,31 (t, 1H, $J = 7,5\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 96,2\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 92,2\text{Hz}$)		100,10	156,41
 76b	1579 C=C	7,30 (t, 1H, $J = 7,5\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 96,0\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 91,8\text{Hz}$)		100,03	156,38
 76c	1581 C=C	7,27 (t, 1H, $J = 7,2\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 93,0\text{ Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 89,1\text{Hz}$)		102,45	154,00
 76d	3078-3020 =C-H _{arom.} 1486 C=C _{alceno}	8,53 (s, 1H, ds, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 91,6\text{Hz}$, ds, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 88,2\text{Hz}$)		107,61	155,69
 76e	3062 =C-H 1654 C=C	7,70 (s, 1H, ds, $^3J\text{Sn}-^1\text{H} = 92,2\text{Hz}$)		103,48	158,45
 76f	1739 C=C _{alceno} 1242 C-O	7,53 (t, 1H, $J = 6,6\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 91,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 88,2\text{Hz}$)		106,96	151,96

Analisando a tabela 10 podemos observar que os hidrogênios vinílicos H-1 dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76**, apresentam-se em campo baixo, ou seja, mais desprotegidos. O átomo de iodo é volumoso e exerce o “efeito do átomo pesado” que

influência nos deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos ao seu redor. Assim, as ligações α ao átomo de iodo sofrem um deslocamento para a direita (campo mais alto) como podemos observar os valores de C-1, que também é influenciado pela proteção do átomo de estanho. Já os hidrogênios e carbonos na posição β (H-2 e C-2) não são influenciados por esse efeito, sendo, portanto, desprotegidos pelo efeito da eletronegatividade do iodo que desblinda mais efetivamente na posição β em relação ao bromo e o cloro.

Outra característica observada nos compostos **76** é que na expansão da região vinílica do espectro de RMN ^1H de **76** pode-se notar nitidamente alguns sinais satélites referente ao acoplamento entre o átomo de estanho e o hidrogênio H-2 (Figura 22). Podemos observar um tripleto em 7,31 ppm ($J = 7,5\text{Hz}$) referente ao acoplamento do hidrogênio vinílico com os hidrogênios metilênicos ligados diretamente ao alceno. A figura exibe um duplo tripleto com $^3J = 96,2\text{Hz}$ atribuído ao acoplamento heteronuclear do $^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$ e, quase sobreposto a esses picos, encontramos outro duplo tripleto devido ao acoplamento com o outro núcleo de estanho ($^{117}\text{Sn}-^1\text{H}$) com um valor de acoplamento de $^3J = 92,2\text{Hz}$. Um fato interessante é que se aumentado várias vezes a região do desdobramento dos acoplamentos Sn-H podemos observar em menor intensidade o acoplamento $^{115}\text{Sn}-^1\text{H}$. Estes acoplamentos permitem a atribuição dos sinais e da configuração em estananas vinílicas e foram utilizados como ferramenta na caracterização das estananas vinílicas obtidas.⁷⁶

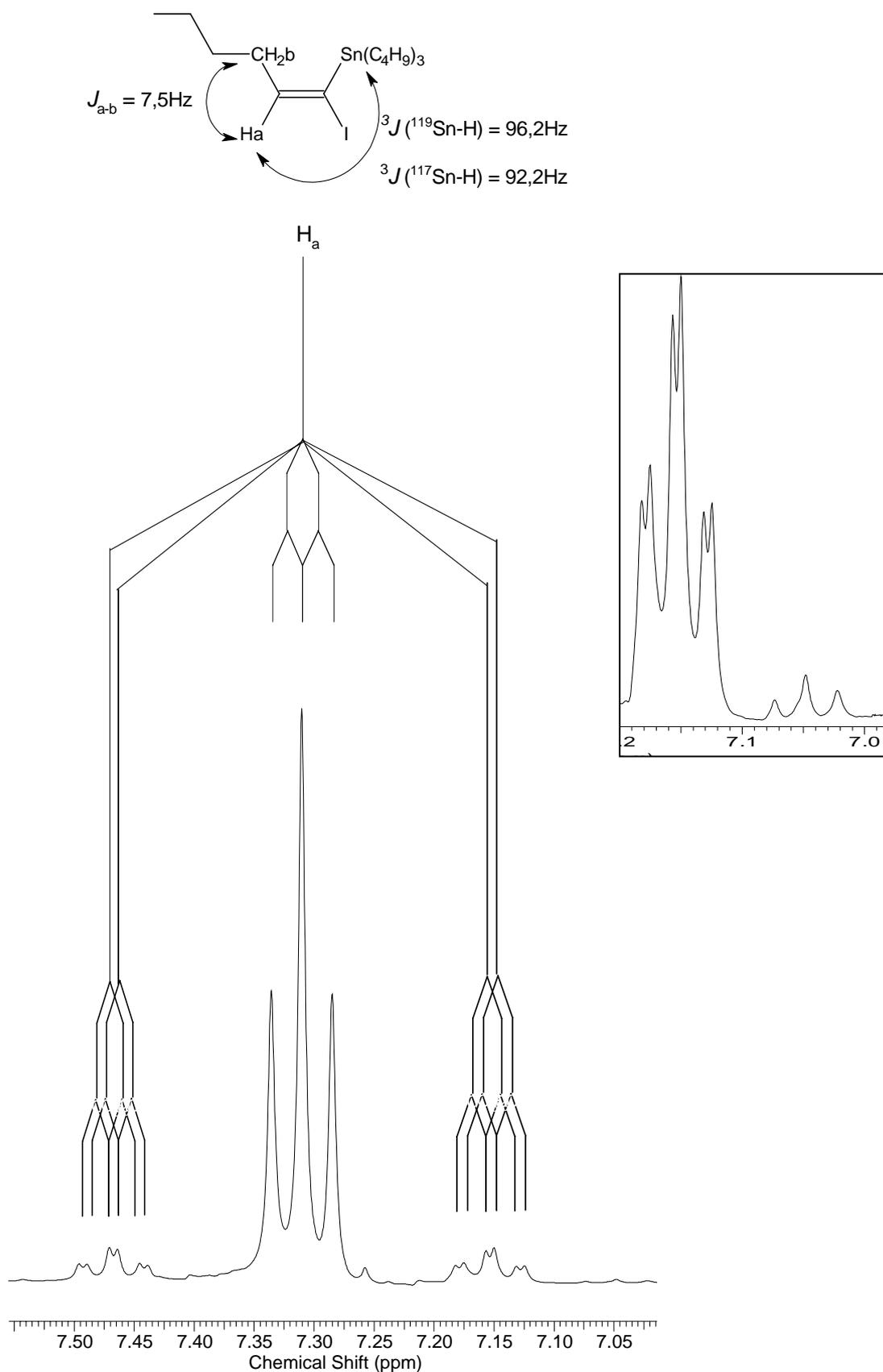


Figura 22 – Expansão vinílica do espectro de RMN ${}^1\text{H}$ (300MHz) do *(E)*-1-iodo-1-tributilestano-1-hexeno 76a. Em destaque, a região de desdobramento dos acoplamentos Sn-H.

O espectro de Infravermelho dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76** apresentam bandas em torno de 1600 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento carbono-carbono de alcenos (C=C). Deve-se perceber o desaparecimento de banda perto de 2200 cm^{-1} confirmando a ausência de alcino.

Os espectros de RMN ^1H dos (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a**, (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-octeno **76b**, (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-5-cloro-1-propeno **76c** possuem certa semelhança na região vinílica do espectro, pois para os três compostos foi observado um tripleto perto de 7,3 ppm atribuído ao hidrogênio H-2 (Tabela 10, Figura 23).

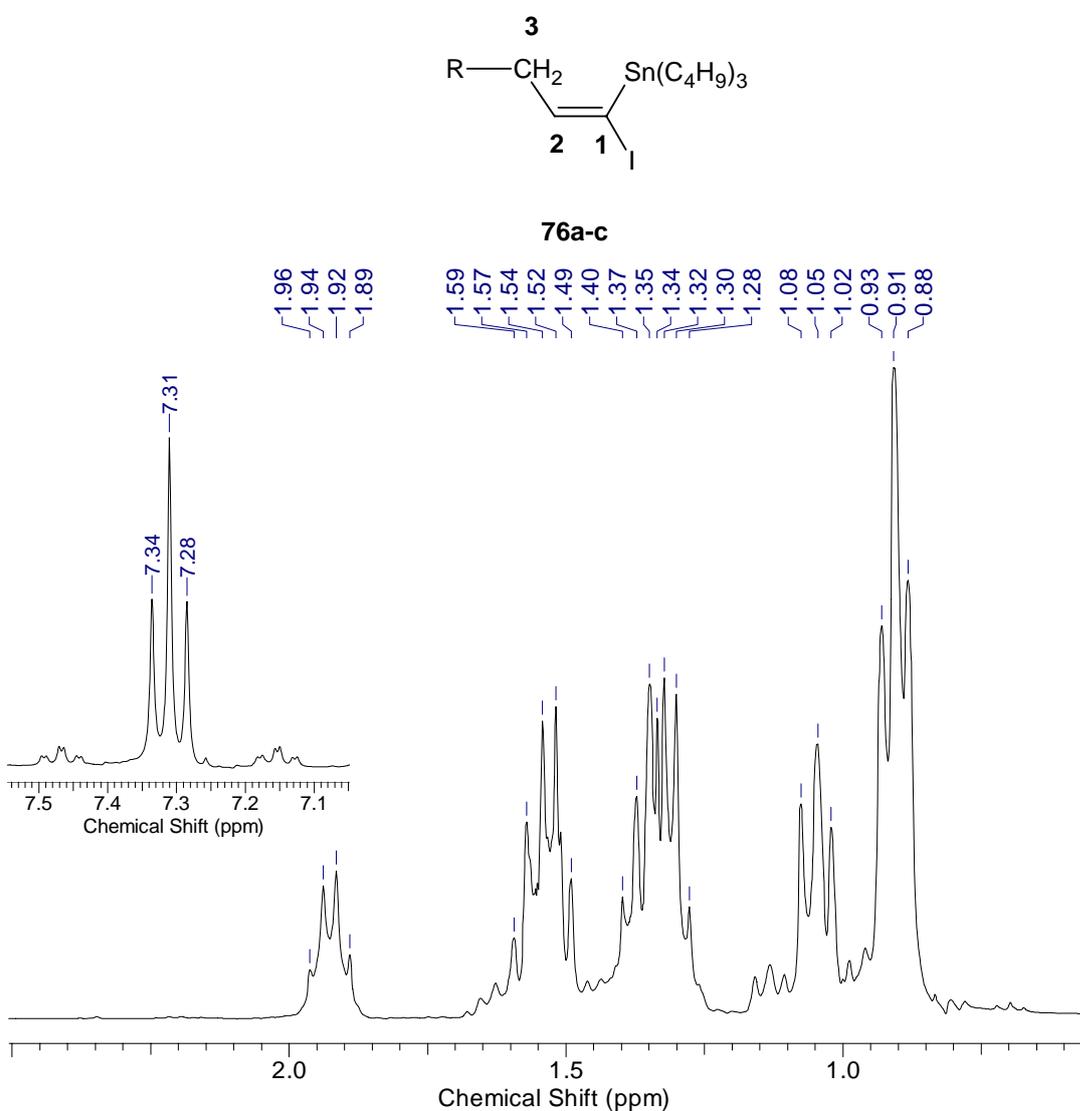


Figura 23 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a**. Em destaque, a região vinílica do espectro.

No espectro de RMN ^{13}C (Espectro 39, Página 153) do composto **76a**, o sinal em 100,10 ppm desaparece no experimento de DEPT 135, e foi atribuído ao carbono vinílico quaternário C-1. Na região de campo baixo, bem desprotegido temos um sinal em 156,4 ppm referente ao carbono C-2. Convém destacar o pico em 37,7 ppm relativo ao carbono metilênico C-3, que entre os carbonos alquílicos é o que mais se encontra desprotegido.

O hidrogênio vinílico (H-1) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-2-feniletano **76d**, apresenta-se como um singlete em 8,53 ppm ($^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 91,6\text{Hz}$, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 88,2\text{Hz}$) no espectro de RMN ^1H (Figura 24). Observa-se que este hidrogênio apresenta-se mais desprotegido do que os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos alquilsubstituídos **76a-c**, provavelmente devido a presença do anel aromático. No espectro de RMN ^{13}C podemos observar os sinais do alceno (106,7 ppm (C-1) e 155,69 ppm (C-2)) e em torno de 128 ppm os picos atribuídos aos três tipos de CH do grupo fenil. Podemos notar que o carbono quaternário que está ligado ao alceno apresenta-se mais desprotegido no espectro, apresentando sinal em 141,53 ppm.

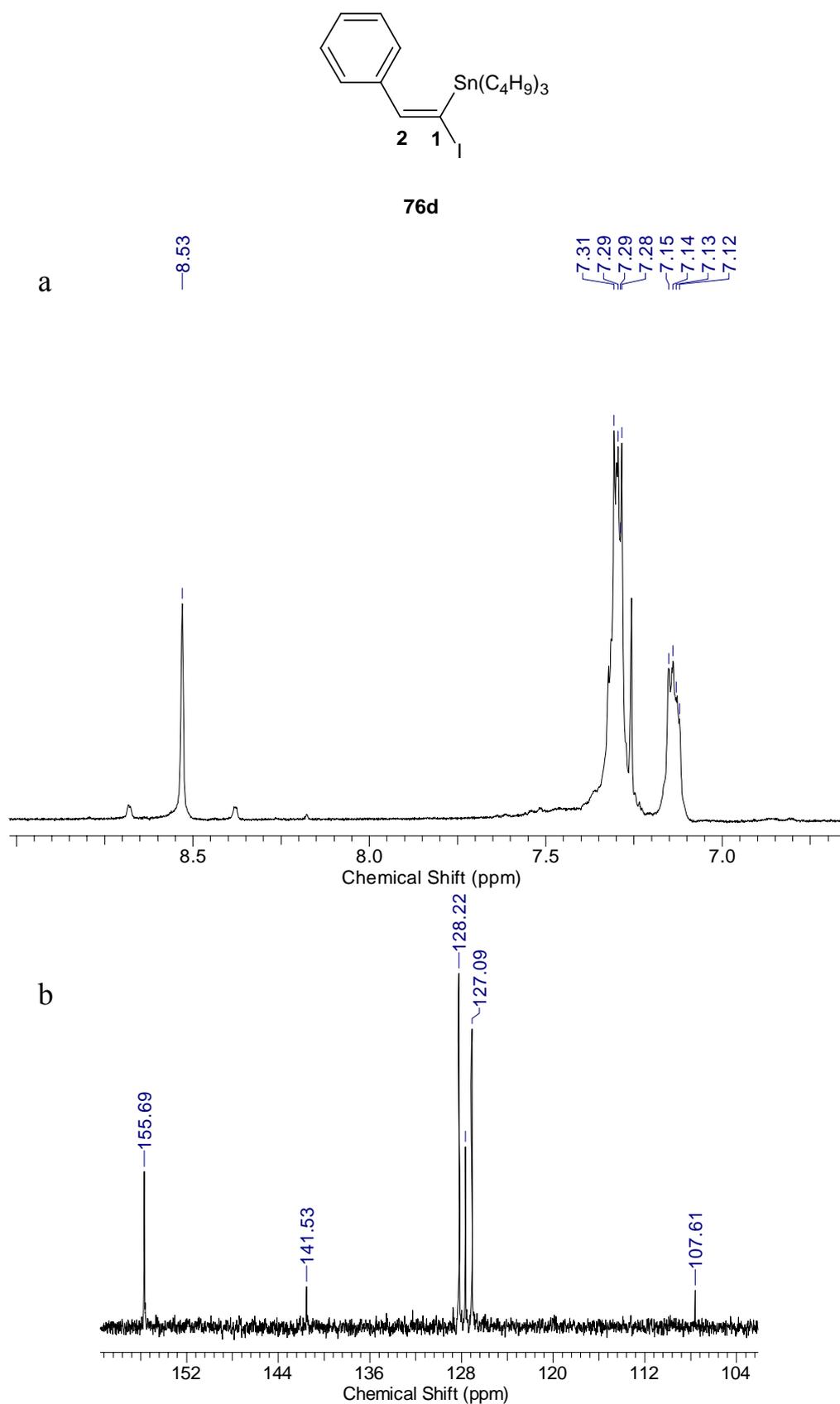


Figura 24 – a) Ampliação da região de campo baixo do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributylestano-2-feniletene 76d. b) Ampliação da região vinílica e aromática do espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do composto 76d.

No caso do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano **76e** observamos a presença de dois singletos na região vinílica. O mais desprotegido em 7,70 ppm foi atribuído ao hidrogênio H-2, na qual podemos observar o acoplamento Sn-H ($^3J = 92,2\text{Hz}$) (Figura 25). O sinal em 5,55 ppm é um singletto largo referente ao hidrogênio do cicloexeno (H-4) que não acopla com os hidrogênios vizinhos.

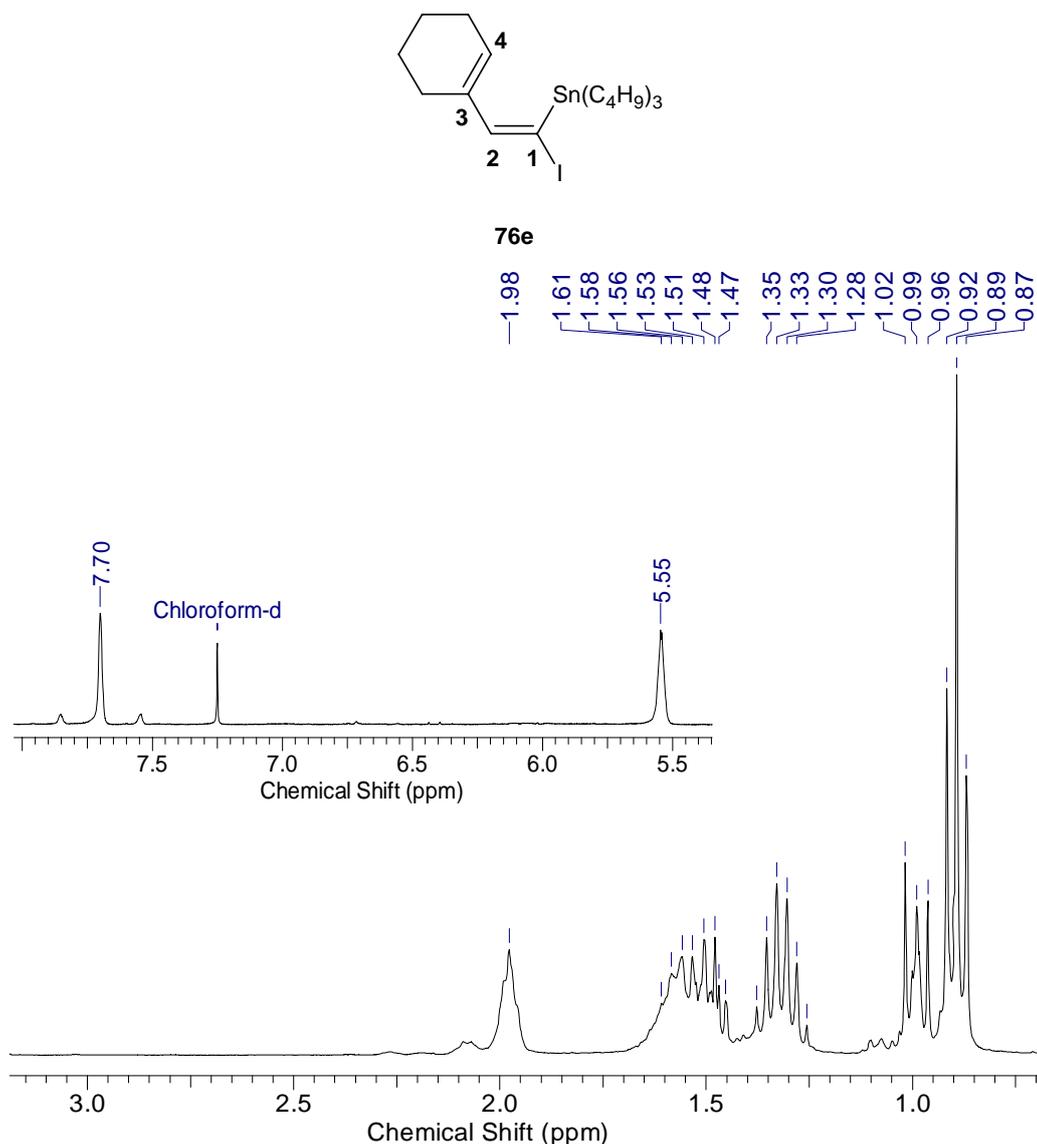


Figura 25 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano **76e**. Em destaque, a região vinílica.

No espectro de RMN ^{13}C temos quatro sinais na região de campo baixo atribuídos ao alceno conjugado (Espectro 55, Página 161). Os picos em 103,48 e 140,95 ppm desaparecem no experimento de DEPT 135, e foram atribuídos aos carbonos C-1 e C-3

respectivamente (Espectro 56). O pico em 125,13 ppm corresponde ao carbono C-4 e o sinal mais desprotegido no espectro é referente ao carbono C-2 (158,45 ppm).

No espectro de RMN ^1H do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propeno **76f**, podemos observar o aparecimento de um tripleto em 7,53 ppm atribuído ao hidrogênio H-2 que acopla com dois hidrogênios metilênicos (7,78 ppm, dubleto) de uma ligação éter (H-3) apresentando $J = 6,6\text{Hz}$ (Figura 26). O espectro de RMN ^{13}C apresenta os picos relacionados aos carbonos vinílicos, como demonstrado na tabela 10. Em torno de 72 ppm observa-se a presença de dois sinais referentes aos carbonos C-3 e C-4, sendo o sinal mais desprotegido atribuído ao carbono C-3 ligado ao carbono C-2 (Espectro 59, Página 163).

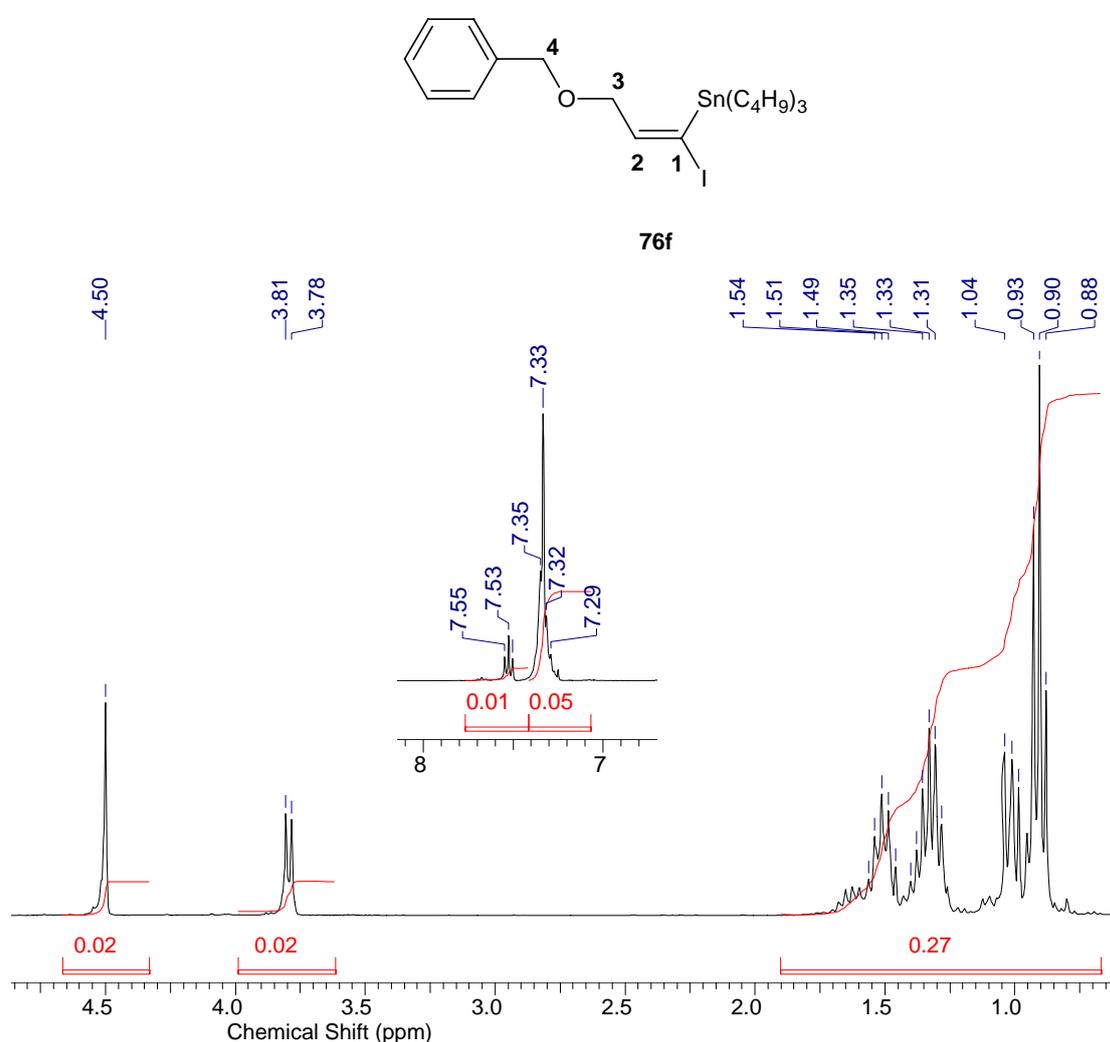


Figura 26 – Ampliação do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propeno **76f**. Em destaque, a região de campo baixo.

5.7. Apresentação e discussão dos dados espectrais dos (Z)-estanhobutenoíno **91**

Os produtos das reações de acoplamento cruzado tipo Sonogashira foram caracterizados por experimentos de Infravermelho, RMN ^1H , RMN ^{13}C e DEPT 135. Nos espectros de I.V. de todos os compostos **91**, é observado uma banda correspondente à tripla ligação e também bandas características da dupla ligação. Como discutido anteriormente, os sinais dos hidrogênios e carbonos do grupamento tributilestanho apresentam-se em campo alto nos espectros de RMN, e a presença desses sinais característicos, foi o primeiro indício que indicava o acoplamento do grupamento acetilênico exclusivamente através da remoção do átomo de iodo.

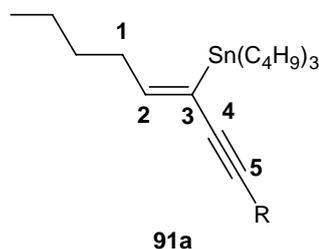
No espectro de RMN ^1H pode ser observado facilmente o sinal correspondente ao hidrogênio vinílico. Devemos destacar o deslocamento químico desses sinais para a direita do espectro (campo alto) em comparação com os (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alcenos **76**. Isto é explicado pela perda do átomo de iodo, que exercia um efeito de desproteção neste hidrogênio vinílico.

Os carbonos acetilênicos (sp) também são facilmente identificados no espectro de RMN ^{13}C , sendo que eles aparecem na região entre 80-100 ppm.

A seguir, discutiremos a particularidade de cada composto obtido através da reação de acoplamento cruzado tipo Sonogashira.

A tabela 11, apresenta dados parciais de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (Z)-estanhobutenoíno **91a** derivados do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a**.

Tabela 11 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (Z)-estanhobutenóinos **91a obtidos.**



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-2		C-2	C-3	C-4	C-5
<p>91aa</p>	6,62 (t, 1H, $J = 7,1\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 115,0\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 110,3\text{Hz}$)		151,38	124,01	91,3	84,51
<p>91ab</p>	6,66 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 111,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 106,3\text{Hz}$)		153,13	122,67	94,85	86,20
<p>91ac</p>	6,80 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 110,6\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 105,6\text{Hz}$)		153,13	124,75	93,91	90,72
<p>91ad</p>	6,65 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 112,8\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 108,0\text{Hz}$)		151,79	123,47	92,60	91,04

O (Z)-estanhobutenóino **91aa**, obtido da reação de acoplamento entre o (*E*)-1-iodo-1-tributilestano-1-hexeno **76a** e 1-heptino apresenta uma banda em 2233 cm^{-1} no espectro de infravermelho relativo ao estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$, além da banda característica de estiramento carbono-carbono de alcenos ($\text{C}=\text{C}$) em 1564 cm^{-1} (Espectro 61, Página 164).

O espectro de RMN ^1H desse composto possui um tripleto em 6,62 ppm atribuído ao hidrogênio vinílico H-2 que acopla com os hidrogênios metilênicos H-1 com $J = 7,1\text{Hz}$

(Figura 27). Esses hidrogênios metilênicos apresentam multiplicidade de um quarteto em 2,03 ppm, e o triplete em 2,32 ppm ($J = 6,9\text{Hz}$) são os hidrogênios metilênicos ligados ao alcino.

No espectro de RMN ^{13}C (Espectro 63, Página 165) observa-se que o carbono C-2 (151,38 ppm) tem seu deslocamento químico mas para a direita e o C-3 (124,01 ppm) mais para a esquerda comparados aos sinais apresentados pelo (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno **76a**.

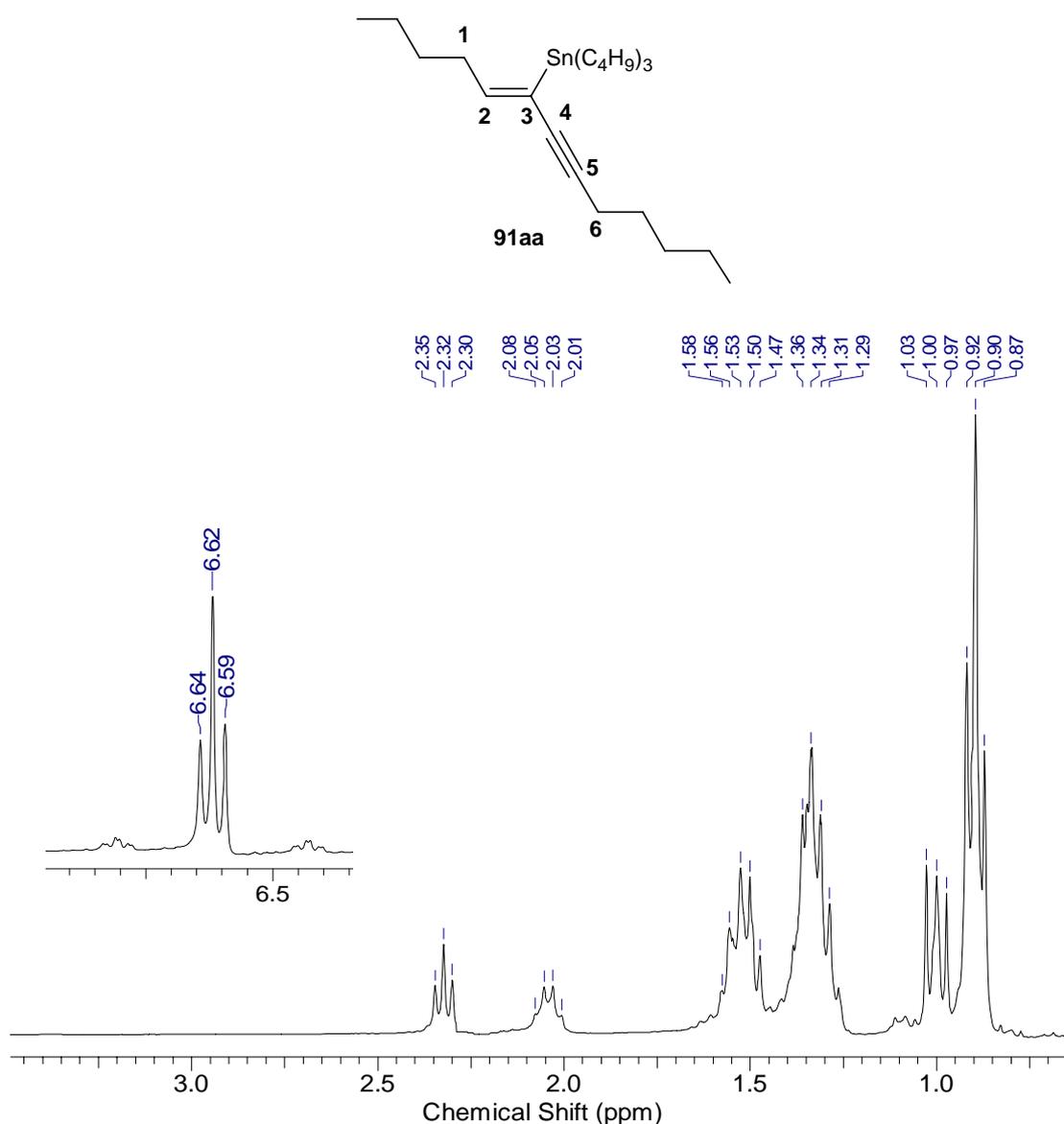


Figura 27 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (*Z*)-1-butyl-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91aa. Em destaque, a região vinílica.**

Já o (Z)-estanhobutenóio **91ab** observamos claramente no espectro de I.V. (Espectro 65, Página 166) uma banda larga em 3350 cm^{-1} característica de deformação O-H, além da banda em 1164 cm^{-1} da deformação da ligação carbono-oxigênio (C-O). Outras bandas presentes no espectro são as atribuídas à tripla ligação (2194 cm^{-1}), ao estiramento dos carbonos do alceno (1589 cm^{-1}) e a deformação da ligação da hidroxila (1242 cm^{-1}).

O espectro de RMN ^1H (Espectro 66, Página 166) apresenta um singlete em 1,59 ppm atribuído as duas metilas ligadas ao mesmo carbono quaternário. Outro singlete presente no espectro em 1,95 ppm é do hidrogênio da hidroxila. Já o quarteto em 2,02 ppm corresponde aos hidrogênios metilênicos H-1 que acoplam com o hidrogênio vinílico H-2 (6,66 ppm) apresentando $J = 7,4\text{Hz}$. No espectro de RMN ^{13}C (Figura 28) atribuímos o sinal em 65,75 ppm ao carbono C-6. Os picos em 122,67 e 153,13 foram relacionados aos carbonos C-3 e C-4 respectivamente. Pelo experimento de DEPT 135 verificamos que o sinal em 31,73 ppm é das duas metilas ligadas ao carbono C-6. Entre 85 e 95 ppm temos os carbonos do alcino, sendo o mais desprotegido atribuído ao C-4.

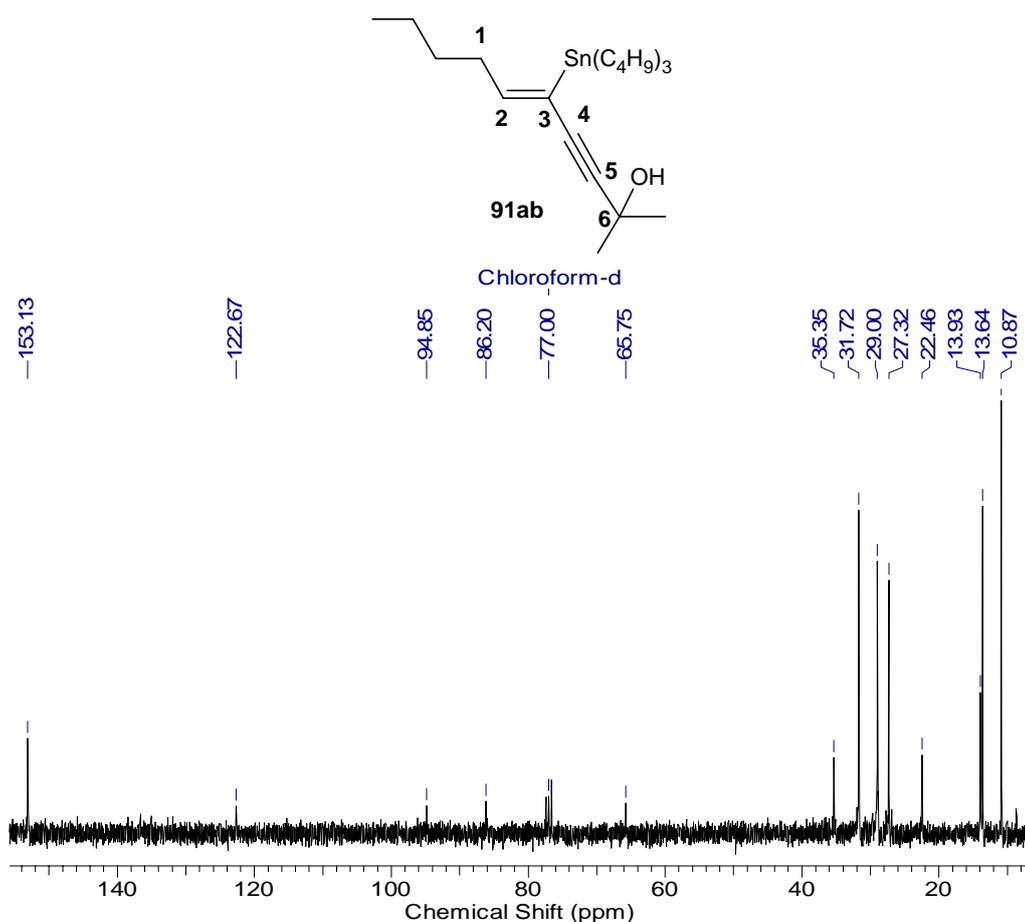


Figura 28 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestano-3-eno **91ab**.

Já o composto **91ac** é proveniente do acoplamento com fenilacetileno e seu espectro de I.V. apresenta, além das bandas relativas ao alcino (2175 cm^{-1}) e alceno (1650 cm^{-1}), bandas de compostos aromáticos ($3078\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$ para estiramento C-H e $1581\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento C=C) (Espectro 69, Página 168).

Seu espectro de RMN ^1H apresenta os sinais em 2,11 ppm (q, 2H, 7,2Hz) para os hidrogênios H-1, e em 6,68 ppm ao tripleto do hidrogênio vinílico H-2 (Figura 29). Na região de compostos aromáticos (7,22-7,40 ppm) podemos observar um multipletto para cinco hidrogênios atribuídos ao anel aromático monossustituído. Mais desprotegido no espectro de RMN ^{13}C (Espectro 71, Página 169) encontra-se o C-2 ($153,13\text{ ppm}$) e o outro carbono do alceno (C-3) apresenta sinal em $124,75\text{ ppm}$. Já os carbonos C-4 e C-5 atribuídos ao alcino foram relacionados ao sinais em $93,91$ e $90,72\text{ ppm}$ respectivamente. Os outros quatro sinais na região de campo baixo estão atribuídos aos carbonos do anel aromático.

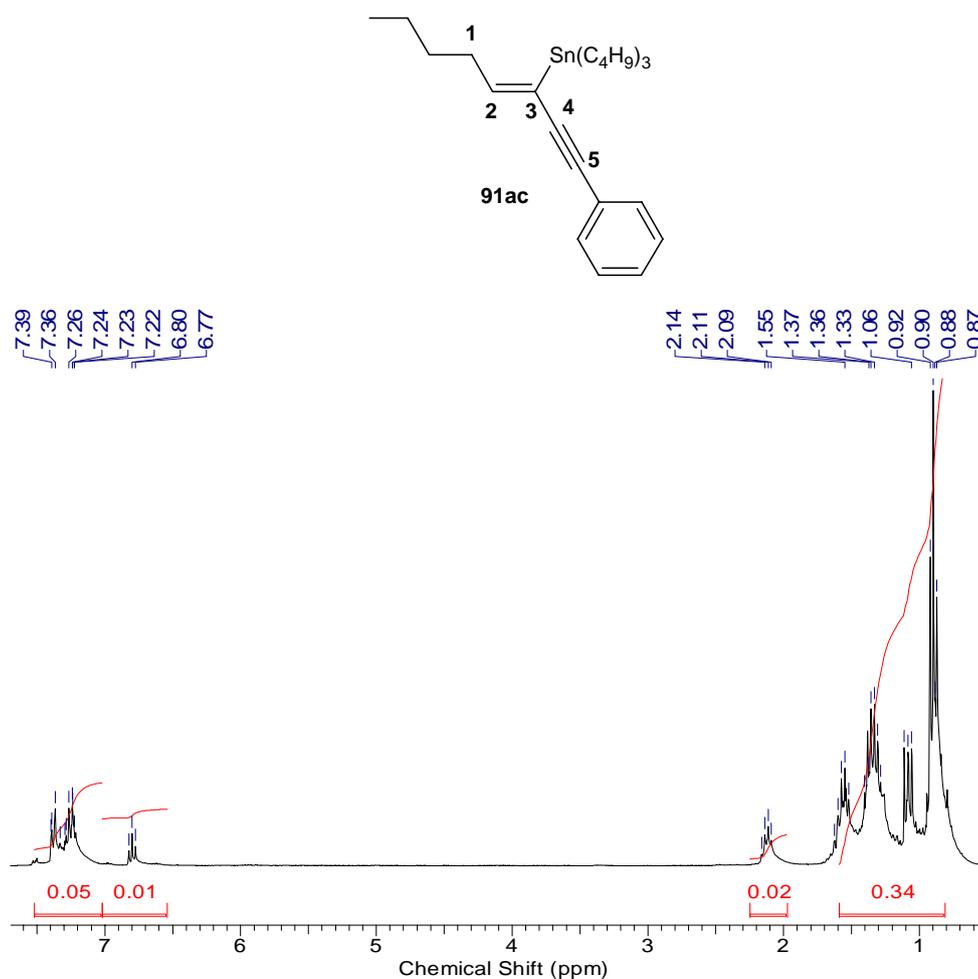


Figura 29 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-1-butyl-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91ac**.

O último composto sintetizado desse grupo foi o (Z)-estanhobutenoíno **91ad** que apresenta o estiramento carbono-hidrogênio do alceno ($=C-H$) em 3026 cm^{-1} no espectro de Infravermelho. Outros sinais importantes são aqueles relacionados ao alcino (2187 cm^{-1}) e a outros estiramentos do alceno como a ligação carbono-carbono ($C=C$) com banda em 1593 cm^{-1} (Espectro 73, Página 170).

Seu espectro de RMN 1H apresenta dois sinais na região vinílica, na qual o mais desprotegido (6,65 ppm, tripleto, $J = 7,4\text{ Hz}$) é referente ao hidrogênio H-2 e o outro sinal, um singlete em 6,00 ppm foi atribuído ao H-7 (Figura 30). Os outros hidrogênios do composto aparecem na região de campo baixo do espectro. Analisando a região vinílica do espectro de RMN ^{13}C (Espectro 75, Página 171) podemos observar a presença de quatro sinais relacionados ao alceno, sendo o C-2 e C-7 atribuídos aos picos em 151,79 e 132,89 ppm. Já os outros dois sinais desaparecem no espectro de DEPT 135 e representam os carbonos C-3 (132,47 ppm) e C-6 (121,55 ppm). Fácil interpretação também são os sinais situados entre 91 e 93 ppm, que representam os carbonos C-4 e C-5, sendo o último mais protegido.

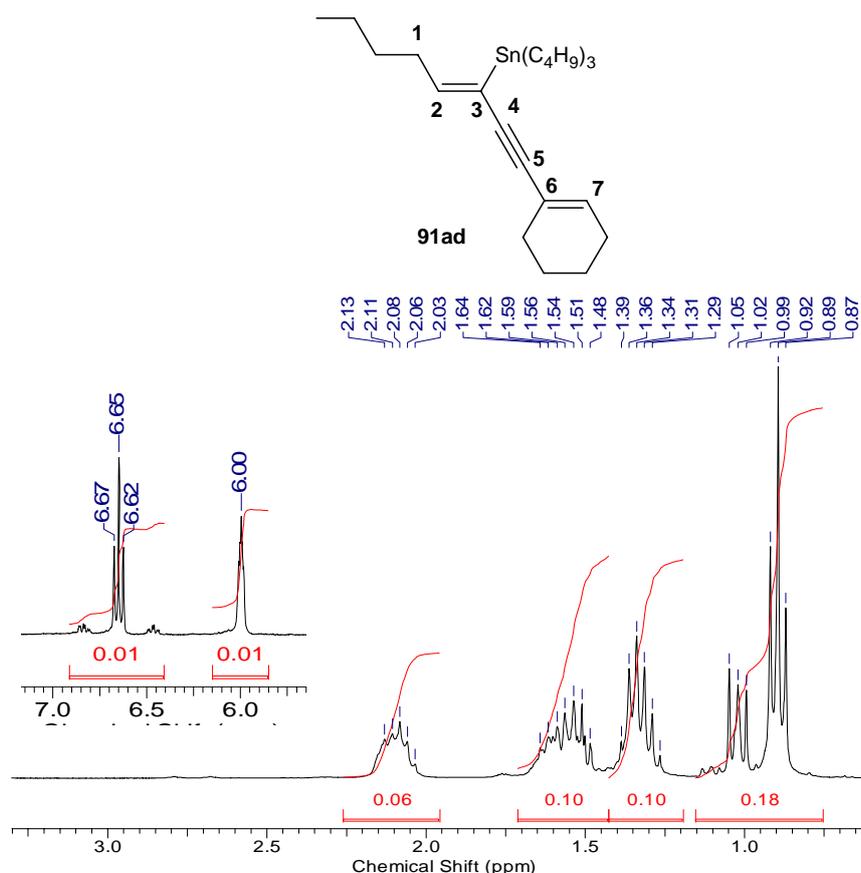
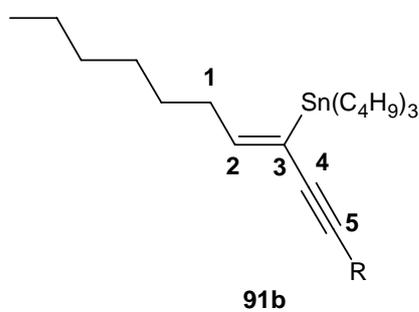


Figura 30 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN 1H (300 MHz) do (Z)-1-butil-4-cicloexenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91ad**. Em destaque, a região vinílica.

Na tabela 12, apresentamos os dados parciais de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (*Z*)-estanhobutenóinos **91b** derivados do (*E*)-1-iodo-1-tributilestano-1-octeno **76b**. Analisando os valores de deslocamentos químicos podemos observar a semelhança nos valores dos sinais dos compostos **91ba** e **91bb** com os (*Z*)-estanhobutenóinos **91aa** e **91ab**, já discutidos anteriormente, pois a única diferença estrutural é o comprimento da cadeia alquílica (**91a** ($-\text{C}_4\text{H}_9$) e **91b** ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$)).

Tabela 12 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (*Z*)-estanhobutenóinos **91b obtidos.**



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-2	C-2	C-3	C-4	C-5	
 91ba	6,60 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 114,8\text{Hz}$, dt $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 110,0\text{Hz}$)	151,41	124,01	91,33	84,52	
 91bb	6,66 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 111,4\text{Hz}$, dt $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 106,3\text{Hz}$)	153,21	122,70	94,86	86,24	

O espectro de RMN ^1H do (*Z*)-estanhobutenóinos **91ba** (Espectro 78) apresenta um tripleto em 6,60 ppm ($J = 7,4\text{Hz}$) atribuído ao hidrogênio H-2 que acopla com os hidrogênios metilênicos H-1 (2,01 ppm) desdobrando-se em um quarteto. Outro tripleto foi

observado no espectro (2,31 ppm, $J = 7,1\text{Hz}$) que foi atribuído ao hidrogênio H-6. Em seu espectro de RMN ^{13}C , na expansão da região de campo alto, podemos diferenciar os carbonos relacionados ao grupamento tributilestanho dos outros carbonos atribuídos ao grupamento *n*-hexil ligado ao carbono C-2 e o grupamento *n*-pentil ligado ao carbono C-5 (Figura 31). Na ampliação da região de campo baixo, observam-se os sinais relativos aos carbonos C-2 (151,41 ppm), C-3 (124,01 ppm), C-4 (91,33 ppm) e C-5 (84,52 ppm).

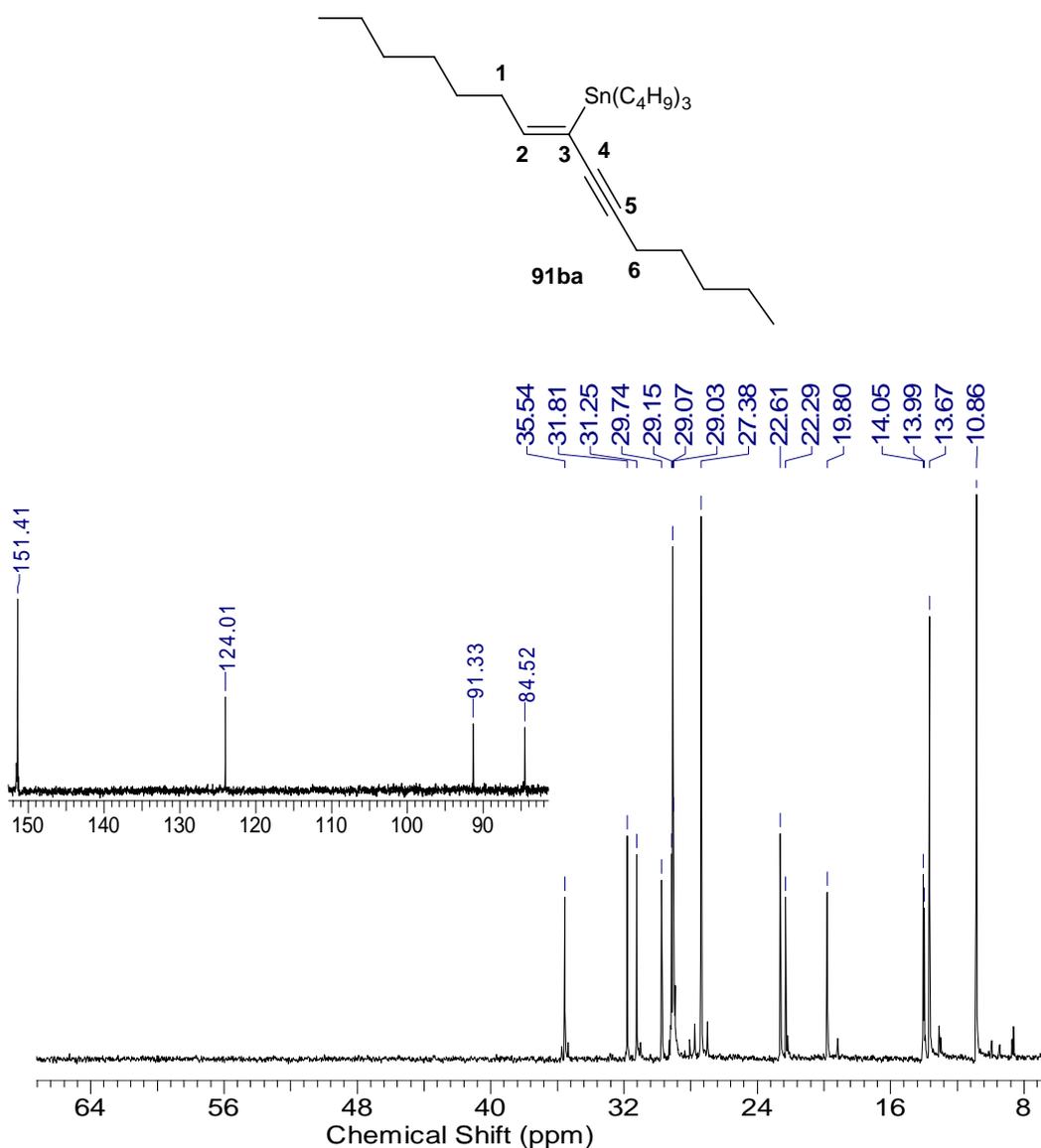


Figura 31 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do (Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba. Em destaque, a região de campo baixo.

O (Z)-estanhobutenoíno **91bb**, assim como o **91ab**, apresenta bandas largas em 3351 cm^{-1} no espectro de I.V. referente ao estiramento da ligação da hidroxila. O espectro

de RMN ^1H apresenta um singlete bem definido em 1,51 ppm atribuído aos seis hidrogênios das duas metilas ligadas ao carbono sp^3 quaternário C-6 (Figura 32). Outro singlete presente no espectro foi referente ao hidrogênio do álcool com sinal em 1,84 ppm. Observa-se a presença do tripleto em 6,66 ppm referente ao hidrogênio vinílico H-2 ($J = 7,4\text{Hz}$). No espectro de RMN ^{13}C (Espectro 83, Página 175) notamos na região de campo baixo os quatro sinais relativos aos carbonos do alceno (C-2 e C-3) e do alcino (C-4 e C-5). Em 65,78 ppm encontramos um pico de carbono quaternário que foi atribuído ao carbono C-6.

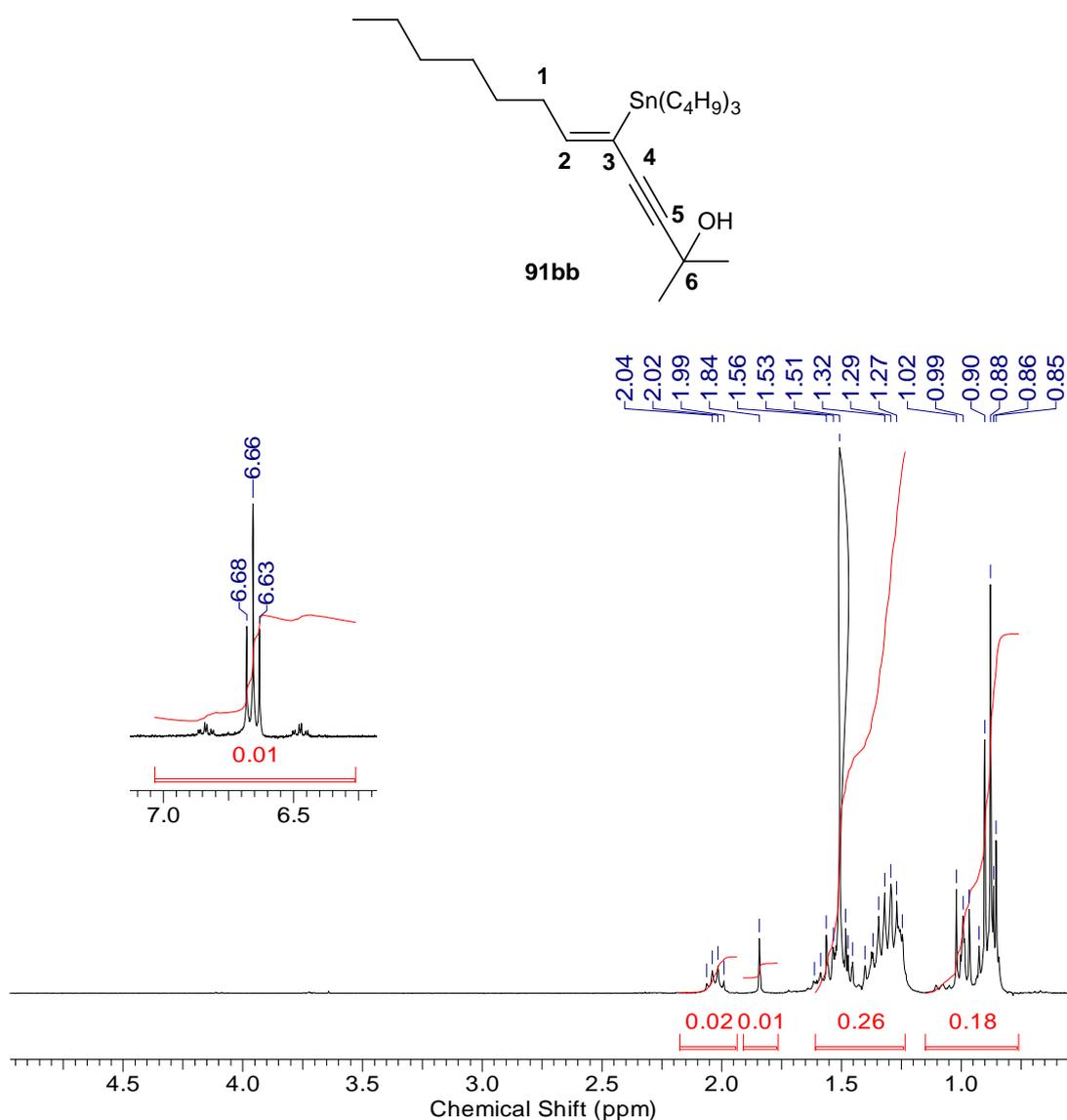
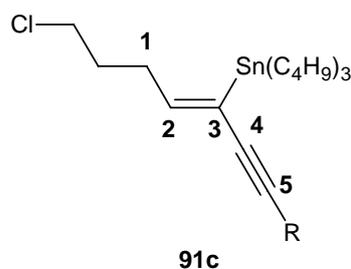


Figura 32 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-dodecen-3-ino 91bb. Em destaque, a região vinílica.

Encontra-se na tabela 13 os dados parciais de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (Z)-estanhobutenóios **91c** derivados do (E)-1-iodo-1-tributilestanho-5-cloro-1-penteno **76c**.

Tabela 13 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (Z)-estanhobutenóios **91c obtidos.**



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-2		C-2	C-3	C-4	C-5
 91ca	6,55 (t, 1H, $J = 7,3\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 111,6\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 106,5\text{Hz}$)		148,69	126,19	92,25	84,19
 91cb	6,60 (t, 1H, $J = 7,3\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 107,6\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 102,9\text{Hz}$)		150,44	124,91	95,75	85,86
 91cc	6,74 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 106,4\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 101,8\text{Hz}$)		150,48	125,49	93,48	91,51

No espectro de I.V. do (Z)-estanhobutenóio **91ca** (Espectro 85, Página 176), temos a presença de bandas característica de alcino (2214 cm^{-1}) e alcenos (1585 e 875 cm^{-1}), além da banda em 732 cm^{-1} atribuída ao estiramento carbono-cloro (C-Cl). O espectro de RMN ^1H apresenta três tripletos, sendo o mais desprotegido ($6,55\text{ ppm}$, $J = 7,3\text{Hz}$) relativo ao hidrogênio vinílico H-2. O segundo tripleto em $3,53\text{ ppm}$ ($J = 6,5\text{Hz}$) é referente aos hidrogênios geminais ao átomo de cloro, que promove uma desproteção. Já o terceiro e

último tripleto (2,32 ppm, $J = 6,9\text{Hz}$) é característico de hidrogênios metilênicos ligados ao carbono de alcino (H-6) (Figura 33). O espectro de RMN ^{13}C (Espectro 87, Página 177) é de fácil interpretação, pois podemos notar na região de campo baixo os sinais dos carbonos sp^2 (C-2 e C-3) e sp (C-4 e C-5). Entre os carbonos alquílicos (sp^3) destaca-se o carbono ligado diretamente ao cloro apresentando sinal em 44,35 ppm.

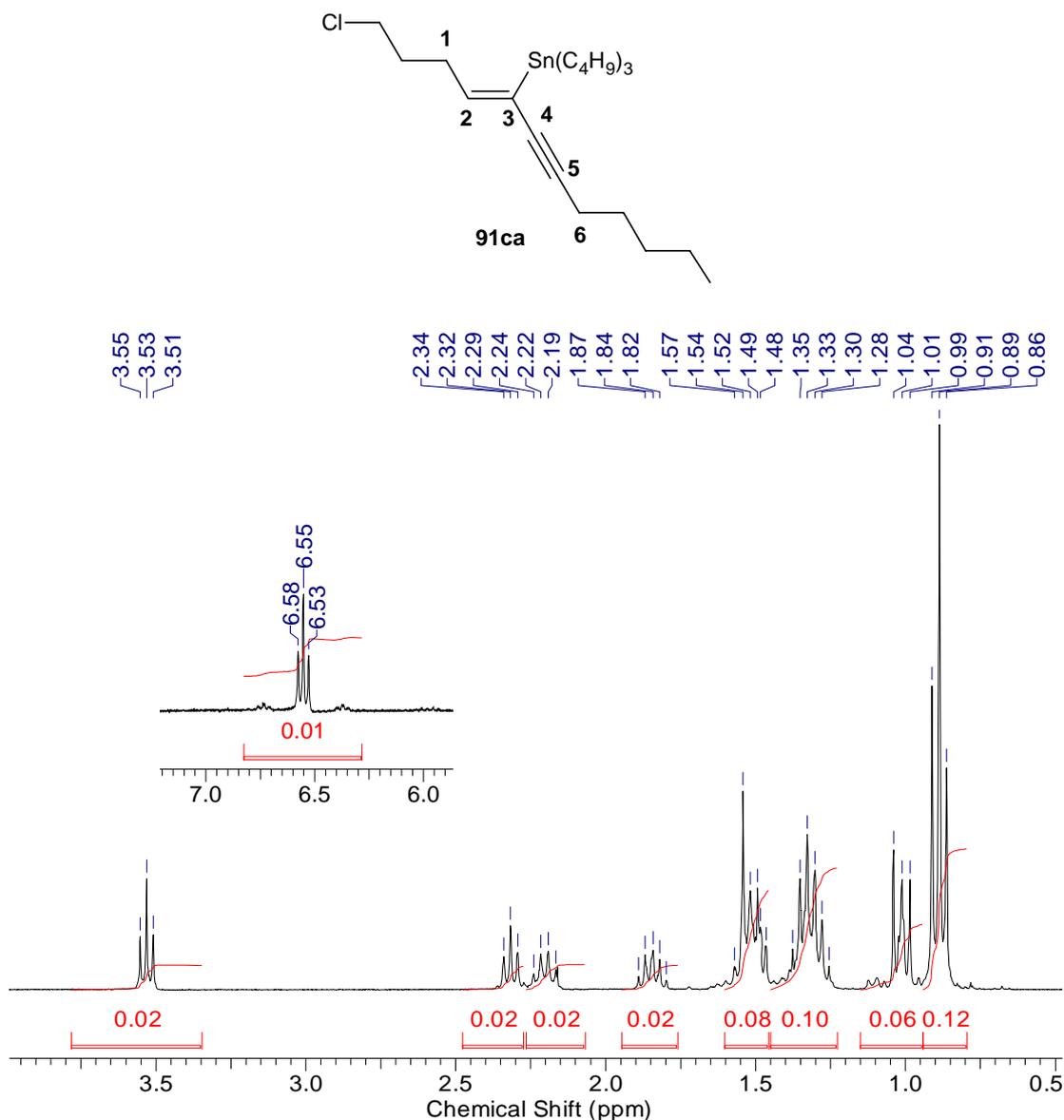


Figura 33 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-pentil-2-tributilestano-1-buten-3-ino **91ca**. Em destaque, a região vinílica.

Já o (Z)-estanhobutenoíno **91cb**, obtido através da reação de acoplamento com o alcino terminal 2-metil-3-buten-2-ol apresenta bandas em 3363 cm^{-1} para o estiramento da hidroxila (Espectro 89, Página 178). Seu espectro de RMN ^1H , além do tripleto

característico atribuído ao H-2 (6,60 ppm, $J = 7,3\text{Hz}$), temos o aparecimento do singlete em 1,50 ppm para os hidrogênios das duas metilas equivalentes. Nessa região podemos notar que há um multipeto na qual se encontra os hidrogênios β do grupamento tributilestanho e o sinal do hidrogênio do álcool terciário (Figura 34).

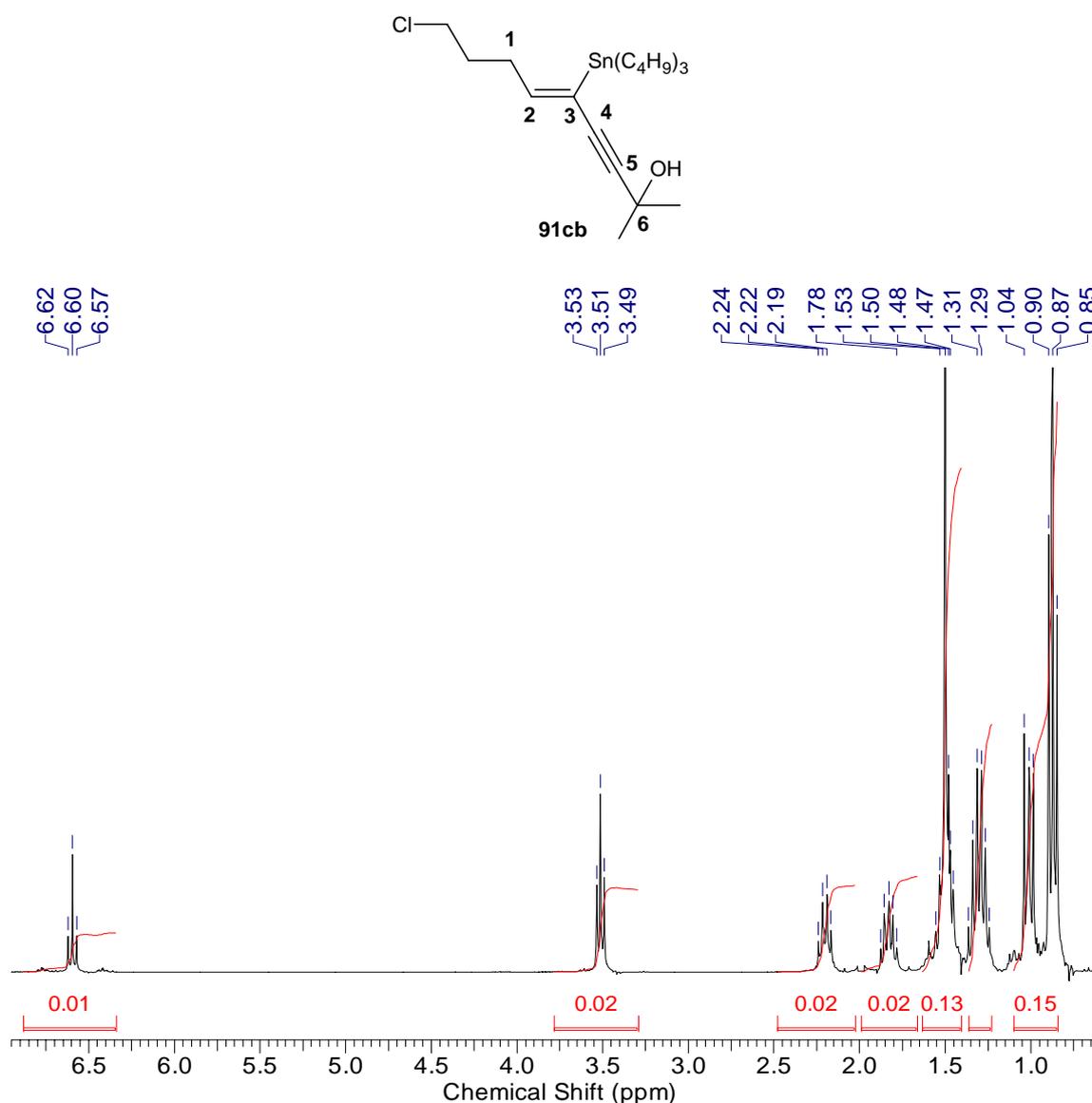


Figura 34 – Ampliação da região de campo alto do espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-9-cloro-5-nonen-3-ino 91cb. Em destaque, a região vinílica.

Para o (Z)-estanhobutenoíno **91cc**, temos bandas entre $3078\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$ no espectro de I.V. atribuídas ao anel aromático (Espectro 93, Página 180). Seu espectro de RMN ^1H (Espectro 94, Página 180) apresentou um tripleto em 6,74 ppm ($J = 7,4\text{Hz}$) para o hidrogênio H-2. A esquerda desse sinal temos um multipeto (7,25-7,40 ppm) para os cinco

hidrogênios aromáticos. Na análise por RMN ^{13}C podemos observar na região de campo baixo os sinais do grupamento tributilestanho em maior intensidade em relação aos três carbonos alquílicos do substituinte no carbono C-2 (Figura 35). Os picos na região de 90 ppm refere-se ao carbonos C-4 (93,48 ppm) e C-5 (91,51 ppm) do alcino. Na região mais desprotegida do espectro temos os sinais dos carbonos sp^2 do composto sintetizado, sendo quatro deles do anel aromático e os outros dois são do alceno (150,48 ppm (C-2) e 125,49 ppm (C-3)).

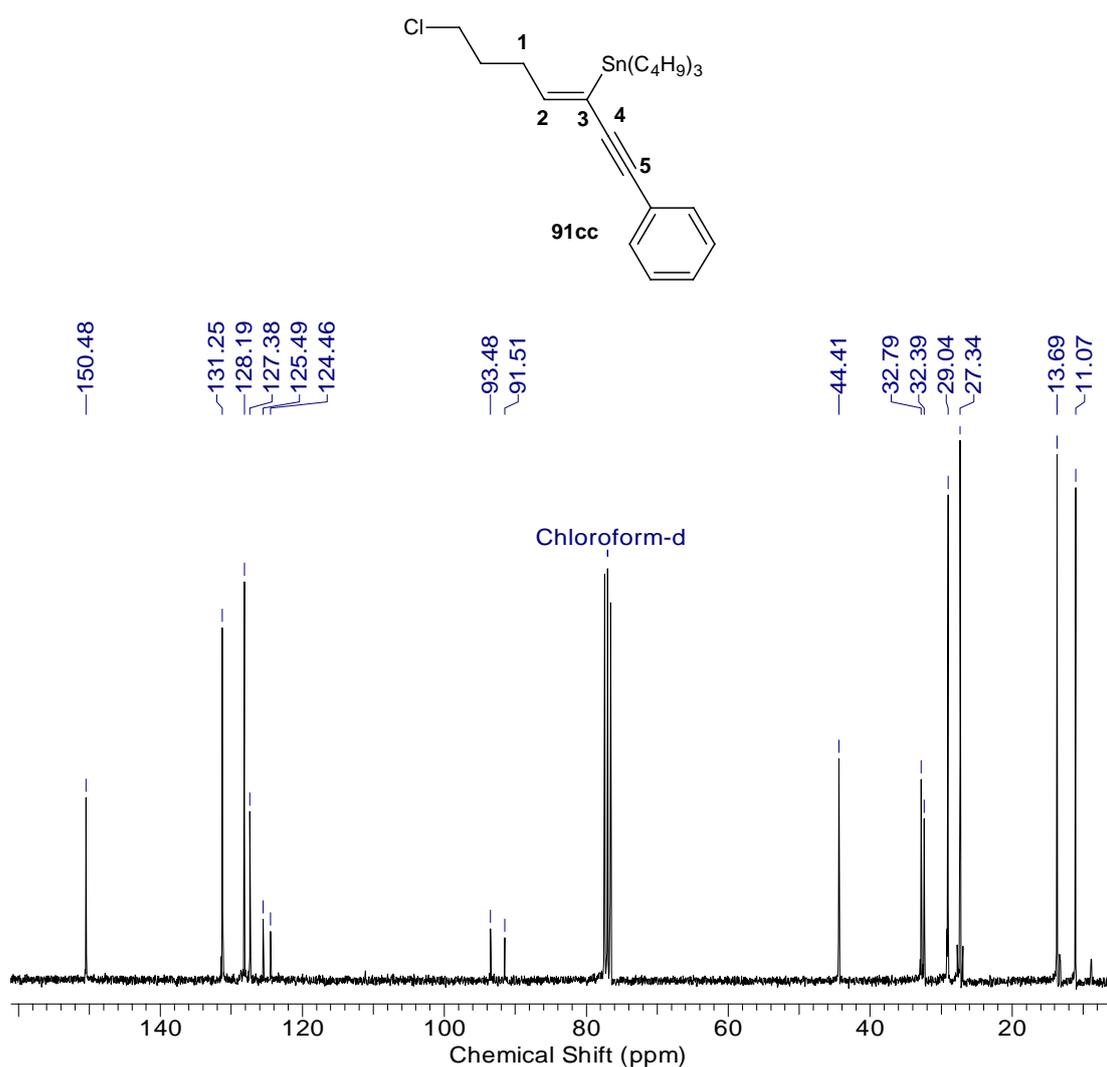
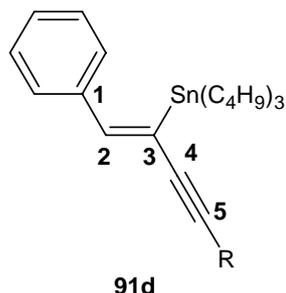


Figura 35 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91cc**.

Apresentamos a seguir, os dados parciais de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (Z)-estanhobutenóios **91d** derivados do (E)-1-iodo-1-tributilestanho-2-fenileteno **76d** (Tabela 14).

Tabela 14 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (Z)-estanhobutenóios **91d obtidos.**



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-2		C-2	C-3	C-4	C-5
<p>91da</p>	7,71 (s, 1H, ds, $^3J_{\text{Sn}-^1\text{H}} = 106,7\text{Hz}$)		149,25	129,06	95,28	85,51
<p>91db</p>	7,72 (s, 1H, ds, $^3J_{^{119}\text{Sn}-^1\text{H}} = 106,9\text{Hz}$, ds, $^3J_{^{117}\text{Sn}-^1\text{H}} = 102,5\text{Hz}$)		149,98	128,51	95,55	86,47
<p>91dc</p>	7,86 (s, 1H, ds, $^3J_{^{119}\text{Sn}-^1\text{H}} = 104,0\text{Hz}$, ds, $^3J_{^{117}\text{Sn}-^1\text{H}} = 99,2\text{Hz}$)		150,56	124,47	94,8	81,54

Para todos os (Z)-estanhobutenóios **91d**, na análise de I.V. foi observado bandas entre 2100 e 2360 cm^{-1} característica do estiramento carbono-carbono de alcino ($\text{C}\equiv\text{C}$), além de bandas acima de 3000 cm^{-1} para as ligações carbono-hidrogênio de compostos aromáticos ($=\text{C}-\text{H}$) e em torno de 1600 cm^{-1} para o estiramento carbono-carbono do alceno ($\text{C}=\text{C}$).

Devemos salientar, que o valor do hidrogênio vinílico dos compostos **91d** nos espectros de RMN ^1H são os que apresentam uma maior desproteção da série de compostos sintetizados neste trabalho, apresentando sinais acima de 7,7 ppm. Os (Z)-

estanhobutenóios **91da** e **91db** apresentam certa semelhança em suas estruturas, variando somente os valores dos hidrogênios e carbonos do grupamento acetilênico (Figura 36).

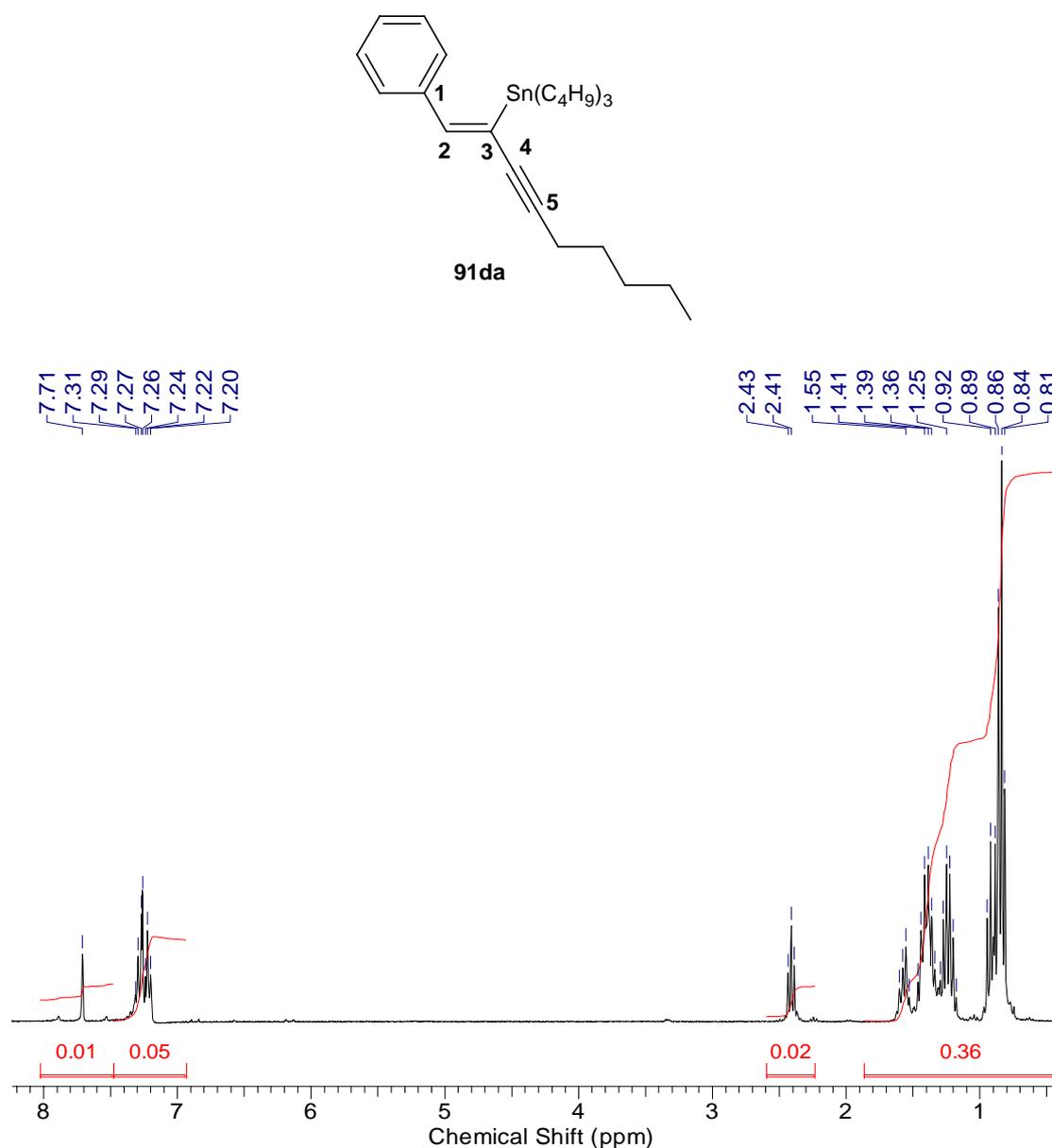


Figura 36 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91da**.

Olhando a estrutura do (Z)-estanhobutenóios **91dc** verificamos que é um sistema altamente conjugado. Seu espectro de RMN ^1H (Espectro 106, Página 186) apresenta sinais para o grupamento tributilestanho entre 0,80 e 1,60 ppm, e na região de campo baixo temos um conjunto de picos formando um multipletto para dez hidrogênios em torno de 7,3 ppm. Já o hidrogênio vinílico apresenta-se como um singletto em 7,86 ppm. No espectro de RMN ^{13}C , mais especificamente na região desprotegida do espectro, encontra-se os carbonos do

alceno (150,56 ppm (C-2) e 124,47 ppm (C-3)) e dos carbonos aromáticos (Figura 37). O sinal em 121,79 ppm é de um carbono quaternário e foi atribuído ao C-6 pois o mesmo sofre o efeito da anisotropia diamagnética exercida pelo alcino. Assim, o sinal em 140,05 ppm refere-se ao carbono C-1.

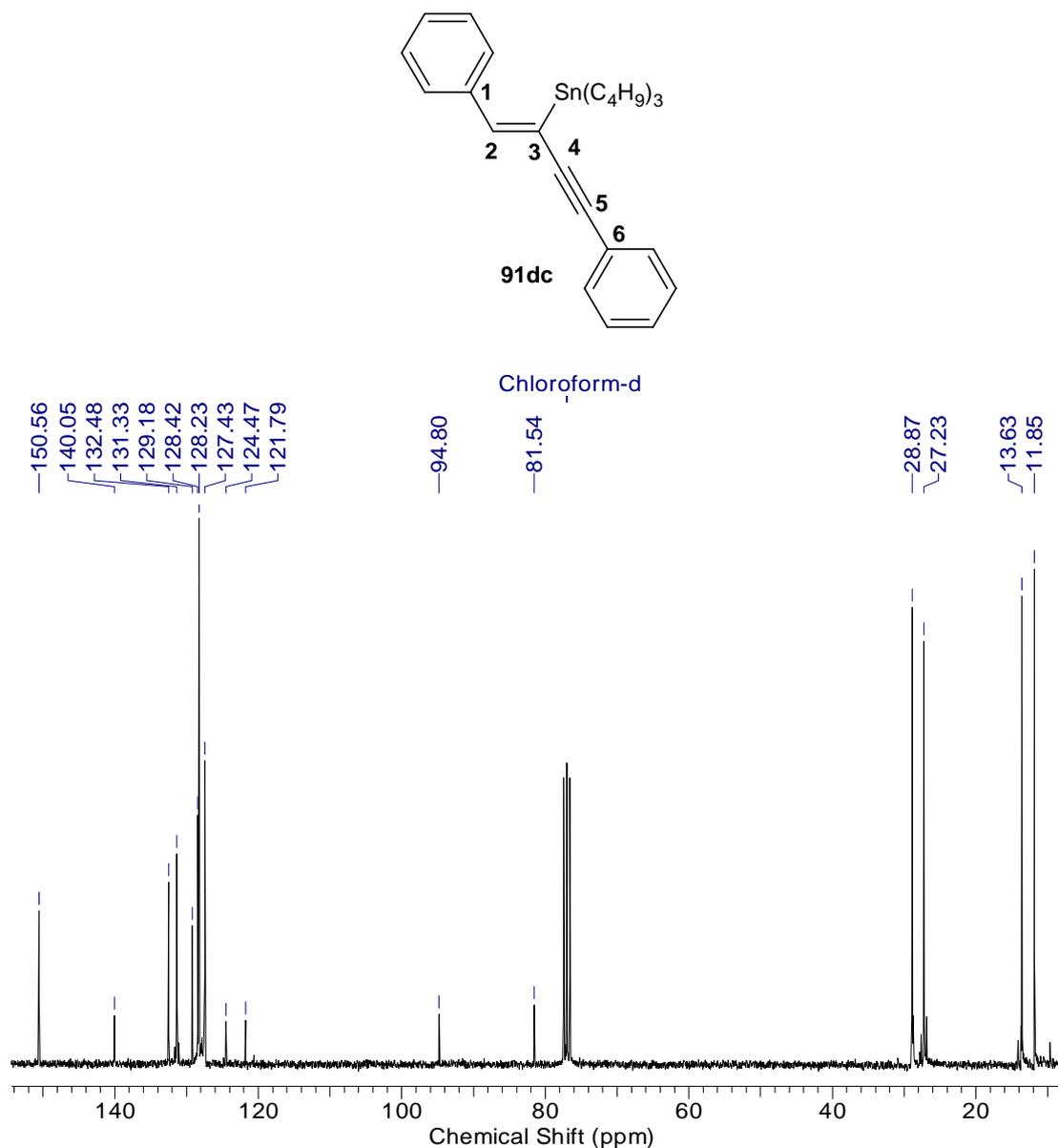
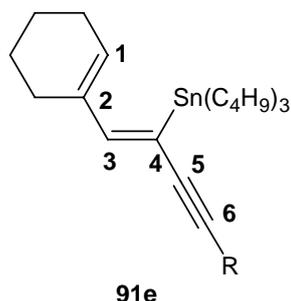


Figura 37 – Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do (Z)-1,4-difenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91dc.

Já a tabela 15 apresenta dados parciais de RMN ¹H (300MHz) e ¹³C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (Z)-estanhobutenóios **91e** derivados do (E)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano **76e**.

Tabela 15 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (Z)-estanhobutenóios **91e obtidos.**



R	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)			
	H-3	C-3	C-4	C-5	C-6
<p>91ea</p>	6,94 (s, 1H, ds, $^3J_{\text{Sn}-^1\text{H}} = 111,1\text{Hz}$)	152,03	123,42	93,19	85,56
<p>91eb</p>	7,03 (s, 1H, ds, $^3J_{\text{Sn}-^1\text{H}} = 106,0\text{Hz}$)	154,02	121,64	91,13	89,81
<p>91ec</p>	7,06 (s, 1H, ds, $^3J_{\text{Sn}-^1\text{H}} = 106,2\text{Hz}$)	154,15	121,82	91,97	87,48

Assim como os (Z)-estanhobutenóios **91d**, os (Z)-estanhobutenóios **91e** possuem um sistema conjugado que favorece a desproteção dos hidrogênios vinílicos H-3. No espectro de RMN ^1H do composto **91ea** esse hidrogênio apresenta-se em 6,94 ppm e o hidrogênio vinílico do grupamento cicloexenil (H-1) um pouco mais a direita do espectro (5,61 ppm) (Espectro 109, Página 188). Seu espectro de RMN ^{13}C possui quatro sinais na região de alcenos (Figura 38) sendo os picos em 124,88 ppm (C-1) e 152,03 ppm (C-3) aos carbonos contendo hidrogênios vinílicos, e os sinais em 139,11 e 123,42 ppm atribuídos aos carbonos quaternários C-2 e C-4 respectivamente.

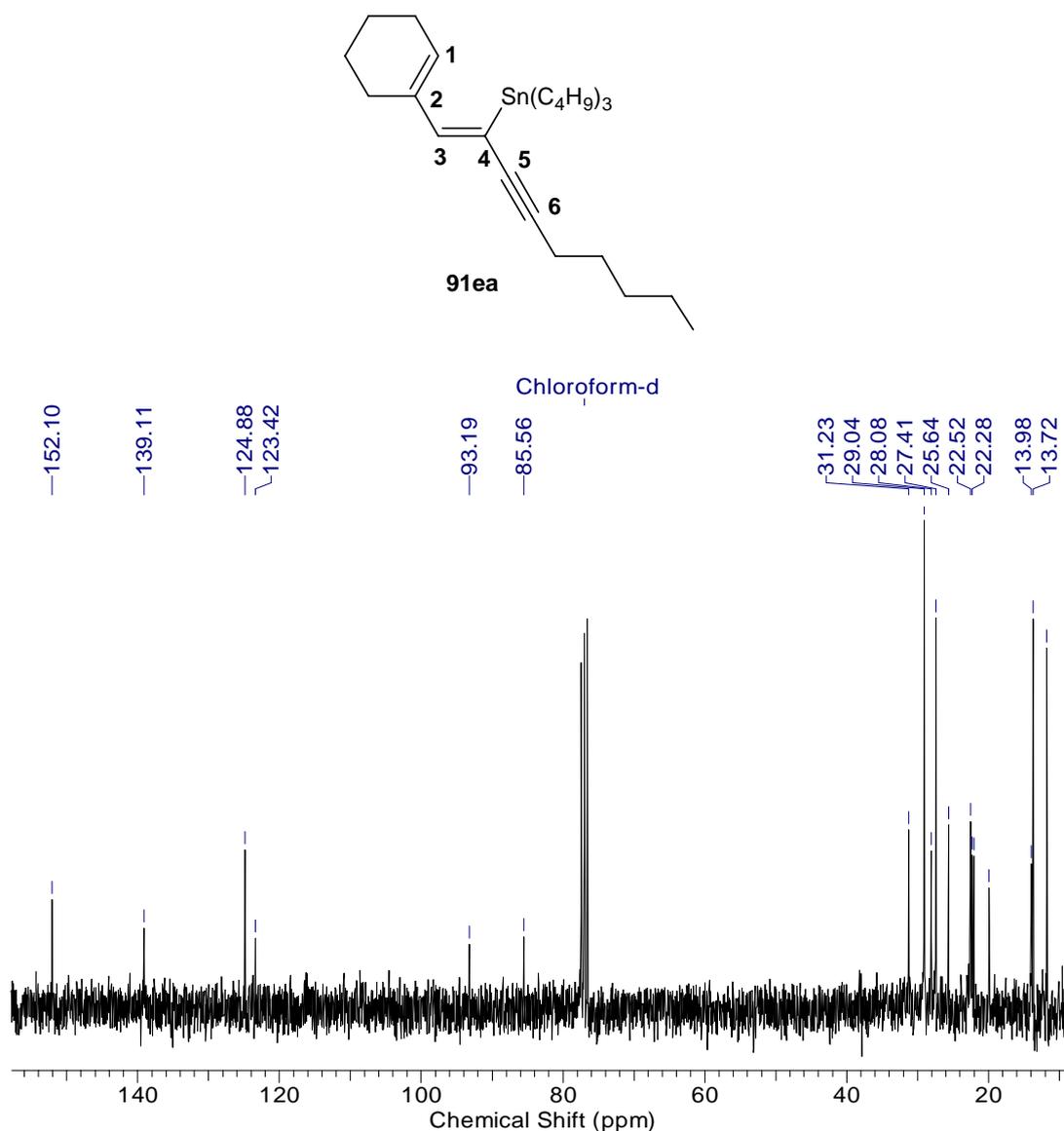


Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do (Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino **91ea**.

Já o (Z)-estanhobutenoíno **91eb** apresenta bandas em 3398 cm^{-1} no espectro de I.V. referente a hidroxila do álcool (Espectro 113, Página 190). O espectro de RMN ^1H , além dos singletos em 7,03 e 5,66 ppm referentes aos hidrogênios H-3 e H-1, temos um dubleto em 4,415 ppm ($J = 4,1\text{Hz}$) para dois hidrogênios metilênicos situados entre o alcino e a hidroxila (Figura 39). Seu espectro de RMN ^{13}C também exibe um sinal de carbono metilênico mais desprotegido (51,98 ppm) em relação a outros carbonos alquílicos (Espectro 115, Página 191).

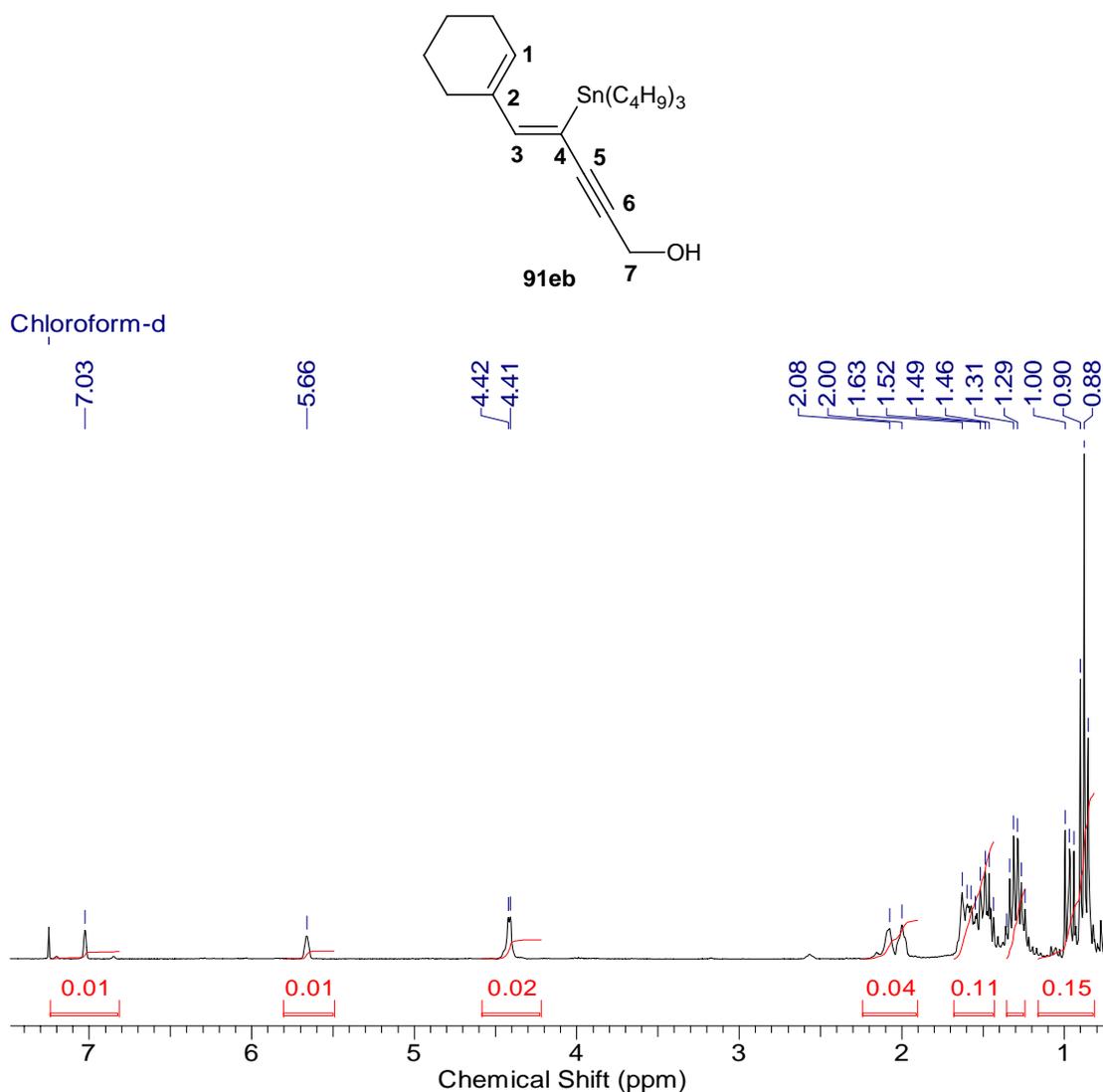


Figura 39 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-1-ol-4-tributilestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino **91eb**.

O (Z)-estanhobutenoíno **91ec**, resultante do acoplamento do 3-benziloxi-1-propino, apresenta bandas entre 3085 e 3029 cm^{-1} para o estiramento das ligações carbono-hidrogênio do anel aromático no espectro de I.V. (Espectro 117, Página 192). Outra banda em 1074 cm^{-1} foi atribuída a ligação C-O de éter. No espectro de RMN ^1H observamos a presença de dois singletos entre 4-5 ppm referente aos dois tipos de hidrogênios intercalados por uma ligação éter (Figura 40). Na região de alenos encontramos dois singletos atribuídos aos hidrogênios H-1 ($5,67\text{ ppm}$) e H-3 ($7,06\text{ ppm}$). A região de carbonos desprotegidos do espectro de RMN ^{13}C apresentou um grande número de sinais, sendo os picos situados entre 127 - 138 ppm os sinais do anel aromático (Espectro 119, Página 193). Os outros quatro picos são referentes a aos carbonos do alceno, como demonstrado na tabela 15.

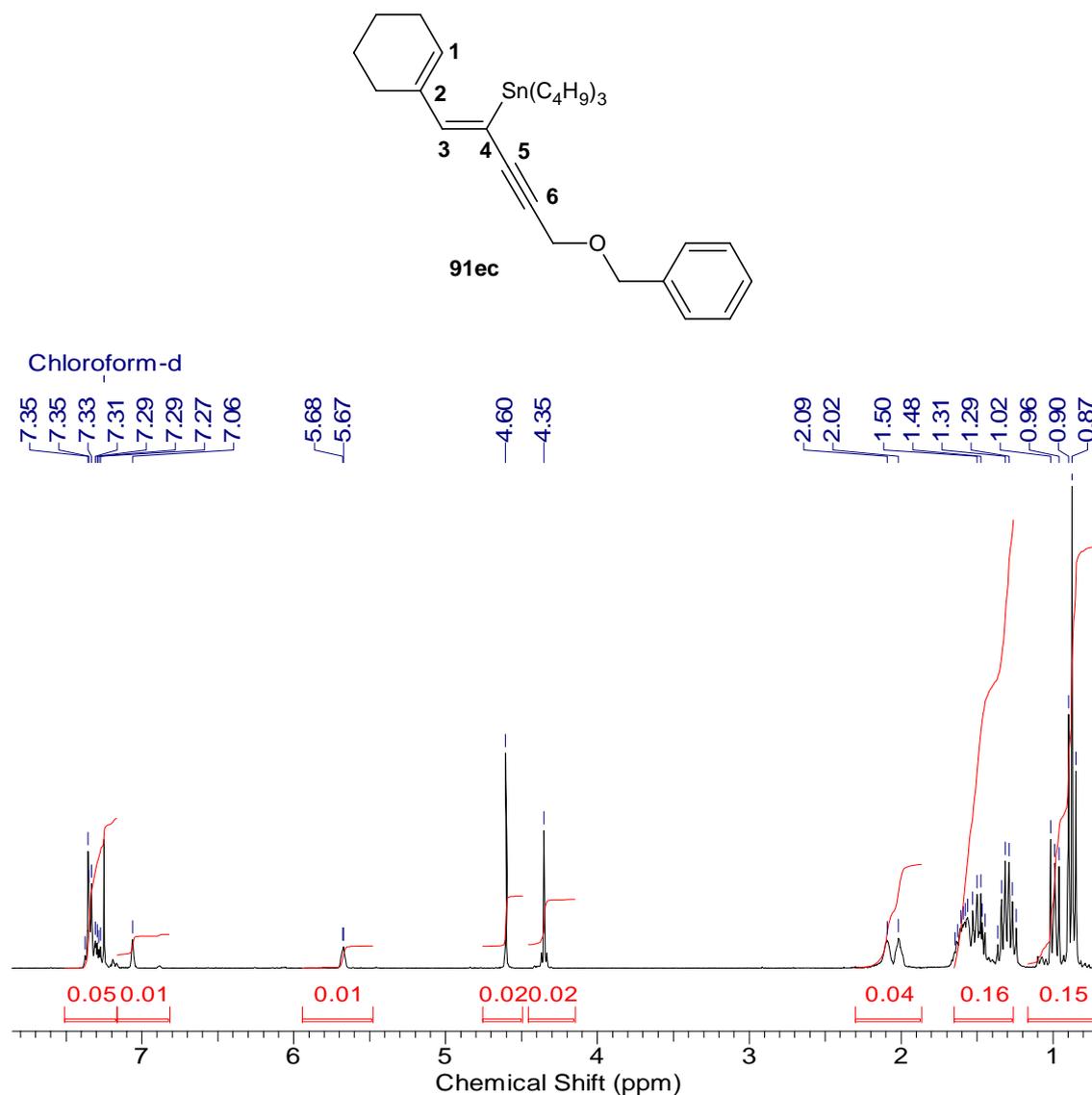
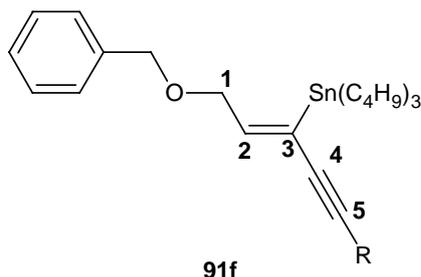


Figura 40 – Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do (Z)-1-cicloexenil-5-benxiloxi-2-tributilestanho-1-penten-3-ino **91ec**.

Finalmente, apresentamos os dados parciais de RMN ¹H (300MHz) e ¹³C (75MHz) de hidrogênios e carbonos presentes na estrutura de todos os (Z)-estanhobutenoídeos **91f** derivados do (E)-1-iodo-1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propino **71f** (Tabela 16).

Tabela 16 – Dados parciais dos espectros de RMN ^1H (300MHz) e ^{13}C (75MHz) dos (Z)-estanhobutenoíños 91f obtidos.



R	^1H (δ , ppm)		^{13}C (δ , ppm)			
	H-2		C-2	C-3	C-4	C-5
<p>91fa</p>	6,72 (t, 1H, $J = 6,3\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 108,6\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 103,5\text{Hz}$)		145,76	129,27	94,73	83,99
<p>91fb</p>	6,81 (t, 1H, $J = 6,0\text{Hz}$, dt, $^3J^{119}\text{Sn}-^1\text{H} = 103,5\text{Hz}$, dt, $^3J^{117}\text{Sn}-^1\text{H} = 99,0\text{Hz}$)		147,73	127,30	91,26	89,34

A interpretação dos espectros de infravermelho revelaram que todos os (Z)-estanhobutenoíños **91f** apresentam bandas acima de 3000 cm^{-1} atribuídas ao anel aromático. Outras bandas importantes são as da ligação carbono-carbono do alcino ($\text{C}\equiv\text{C}$) em aproximadamente 2200 cm^{-1} , as ligações do alceno (1590 cm^{-1}) e o estiramento da ligação éter (C-O) entre 1020 e 1070 cm^{-1} . Seus espectros de RMN ^1H são de fácil análise, na qual o (Z)-estanhobutenoíño **91fa** possui um tripleto em 6,72 ppm ($J = 6,3\text{Hz}$) para o hidrogênio vinílico H-2 que acopla com os hidrogênios H-1 apresentando-se como um dubleto em 3,69 ppm (Espectro 121, Página 194). Seu espectro de RMN ^{13}C apresenta os sinais em torno de 90 ppm referente aos carbonos C-4 e C-5 do alcino, e na região de campo baixo temos os picos em menor intensidade para os carbonos alquílicos do acetileno (Figura 41).

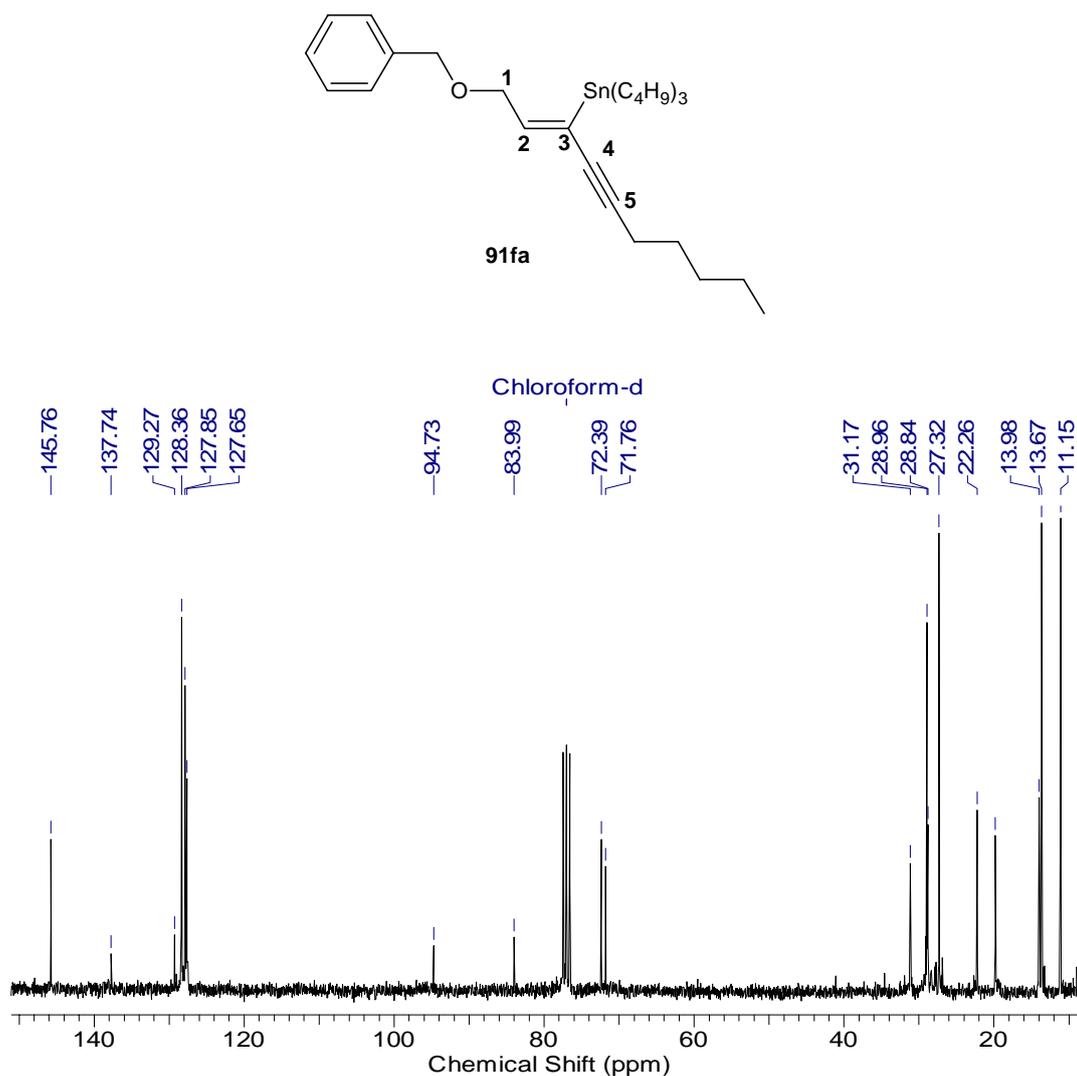


Figura 41 – Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do (2Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributilestanho-2-penten-4-ino **91fa**.

O espectro de I.V. do (Z)-estanhobutenóios **91fb** apresenta uma banda larga em 3415 cm⁻¹ característica de álcool (Espectro 125, Página 196). Seu espectro de RMN ¹H apresenta um tripleto em 6,81 ppm (H-2) que acopla com os dois hidrogênios H-1 (3,99 ppm) com $J = 6,1\text{Hz}$ (Figura 42). Normalmente o sinal da hidroxila é visto como um singlete, pois o hidrogênio não permanece ligado ao oxigênio por tempo suficientemente longo para ser afetado pelos hidrogênios do grupo metilênico vizinho. Podemos notar que há um dubleto em 4,41 ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos que acoplam com o hidrogênio da hidroxila apresentando-se como um tripleto em 1,68 ppm. Uma das possíveis explicações para esse fato seja a influência da concentração da amostra durante a análise, pois é de conhecimento que o uso de soluções diluídas diminui a velocidade de trocas dos hidrogênios de álcoois.

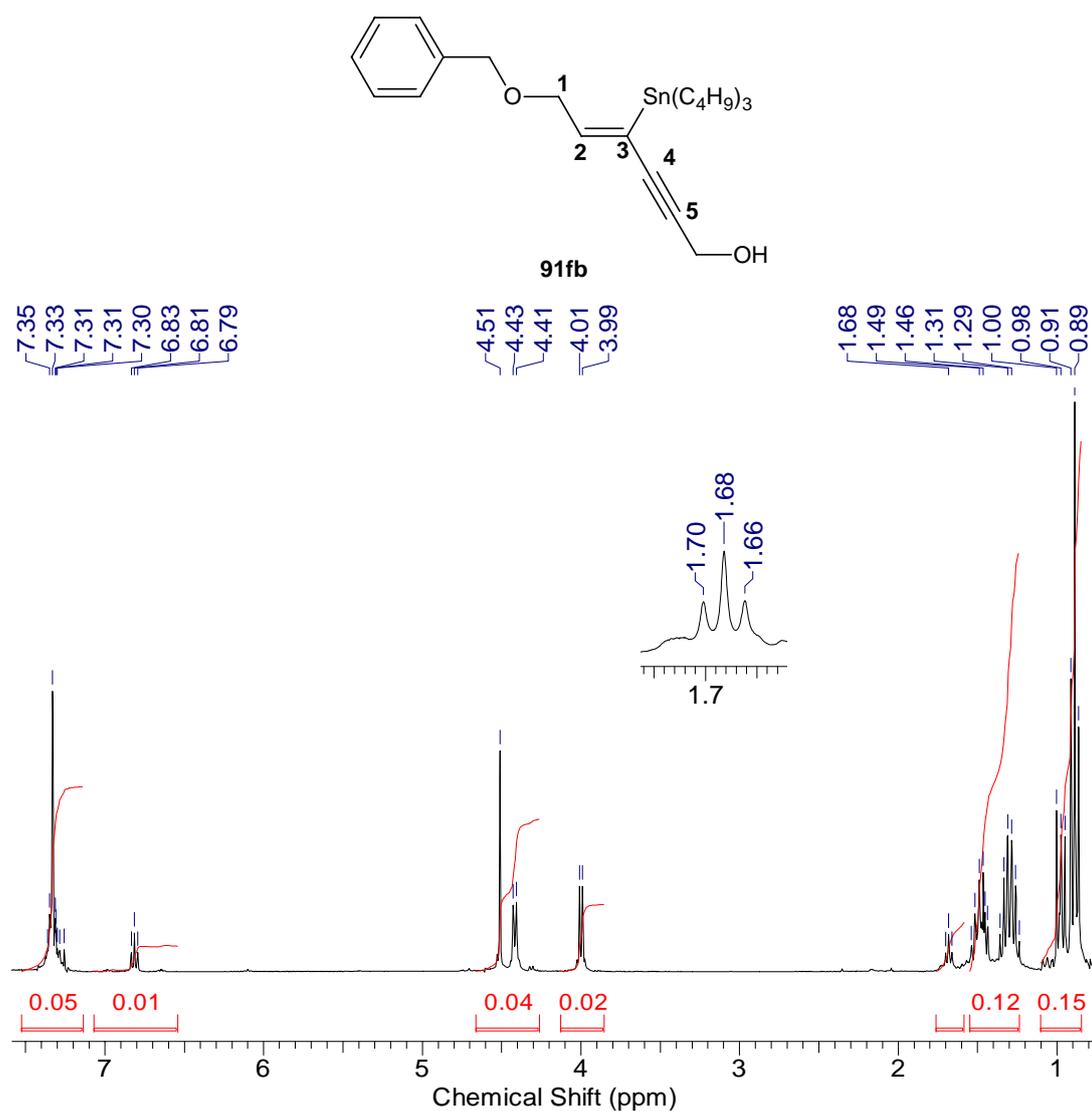


Figura 42 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-6-benziloxi-4-hexen-2-ino 91fb. Em destaque, o sinal da hidroxila.

6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6. Procedimentos experimentais

6.1. Materiais e métodos

- Os solventes utilizados foram tratados conforme metodologia proposta por Perrin & Armarego⁷⁷.
- O THF (tetraidrofurano) foi tratado utilizando um sistema de destilação de sódio metálico e benzofenona e recolhido momentos antes do uso.
- A concentração de *n*-butil lítio (em hexano) foi determinada através da reação com isopropanol seco em THF na presença de 1,10-fenantrolina como indicador⁷⁸.
- Para as cromatografias em camada delgada (CCD) foi utilizado cromatofolhas de alumínio sílica gel 60 F₂₅₀ – MERCK.
- Foi utilizado sílica Flash (70-230 mesh) como fase estacionária para o fracionamento em colunas.
- As revelações cromatográficas foram feitas utilizando como revelador lâmpada de ultravioleta, vapor de iodo e vanilina/ácido sulfúrico/etanol.
- Os espectros de infravermelho foram obtidos e registrados em espectrômetro Perkin Elmer modelo 783.
- Os espectros de RMN de ¹H (300MHz), RMN de ¹³C (75MHz), DEPT 135 foram registrados no espectrômetro Bruker DPX-300, no Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (DQI/UFMS).
- Todos os espectros de RMN de ¹H e RMN ¹³C, foram obtidos em CDCl₃, e como referência interna foram utilizados os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente e/ou tetrametilsilano(TMS).
- Os espectros apresentados foram gerados pelo programa ACD/LABS 6.0.

⁷⁷ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th, Ed. Pergamon Press, Oxford, **1988**.

⁷⁸ Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.

6.2. Preparo do cloreto de bis-trifenilfosfina paládio (II) $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_2$ **105**

Transferiu-se PdCl_2 (1,58 mmol, 0,280g) e LiCl (4,74 mmol, 0,201g, 3 equiv.) para um balão de 25 mL acoplado com um condensador de refluxo. Etanol (10 mL) foi adicionado e aqueceu-se até completa solubilização. Trifenilfosfina (3,32 mmol, 0,871g, 2,1 equiv.) foi adicionada em pequenas porções sob agitação e o refluxo foi retomado e mantido por uma hora. Após esse período, ocorre a formação de um precipitado amarelo pálido. O sólido foi filtrado sob funil de Buchner, lavado várias vezes com etanol, seco pela passagem de ar e na bomba à vácuo e transferido para um balão. O catalisador foi mantido sob dessecador.

Rendimento: 98%.

6.3. Preparo do cloreto de bis(acetonitrila) paládio (II) $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ **106**

Em um balão contendo PdCl_2 (0,3g), sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado acetonitrila anidra (7,5 mL) e a mistura marrom foi agitada durante 12 horas a temperatura ambiente produzindo um precipitado amarelo ouro. Filtrou-se a solução e o precipitado foi seco a vácuo durante 10 horas. Rendimento da reação: 70%

6.4. Preparo do tetraquis(trifenilfosfina) paládio (0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ **107**

A uma mistura de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,0125mmol; 1,0 equivalente) e PPh_3 (0,0275mmol; 2,2 equivalentes) em THF (1,5 mL), sob refluxo para solubilização dos sólidos e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado hidrazina hidratada (0,003mL; 4,0 equivalente), a mistura amarela tornou-se verde em 3 minutos indicando a formação do catalisador Paládio(0)tetrakis(trifenilfosfina).

6.5. Obtenção do 3-benziloxi-1-propino **22f**

A um balão contendo hidreto de sódio (1,1 equiv.), lavado previamente com hexano (3 X 30 mL), foi adicionado uma solução de álcool propargílico (2 mL, 33,9 mmol) em THF:DMF (1:1 por volume, 100 mL) à 0° C e a mistura foi agitada por 30 minutos a esta temperatura. A esta mistura foi adicionado brometo de benzila (4,4 mL, 1,1 equivalente) à 0° C durante 5 minutos e a mistura resultante foi agitada por 17 horas a temperatura ambiente. O meio reacional foi diluído com solução aquosa de NH₄Cl e extraído várias vezes com hexano. A fase orgânica foi secada sobre MgSO₄ e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A purificação foi feita através de coluna cromatográfica de sílica flash, utilizando como eluente hexano:acetato de etila (proporção de 9:1).

Rendimento: 80%.

IV/FT (cm⁻¹) 3290 (ν_{CHalcino}); 3087-3031 (ν_{CHaromático}); 2943-2956 (ν_{CHalifático}); 2115 (ν_{C=C}); 1915-1604 (δ_{CH}bandas de combinação aromática); 1585-1496 (ν_{C=C}); 1454 (δ_{CHalifático}); 1355-1205 (ν_{C-C}); 1080 (ν_{C-O}); 935-819 (δ_{CHalifático}); 742-698 (δ_{CHaromático}); 632 (δ_{CHalcino}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 2,46 (t, 1H, J = 2,2Hz); 4,16 (d, 2H, J = 2,2Hz); 4,60 (s, 2H); 7,29-7,36 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 56,90 (CH₂); 71,35 (CH₂); 74,55 (CH₂); 79,54 (C); 127,76 (CH); 127,96 (2xCH); 128,29 (2xCH); 137,16 (C).

6.6. Obtenção do 2-metil-4-(metoxifenil)-3-butin-2-ol **101**

Sob atmosfera inerte, a uma solução contendo 4-iodoanisol (5 mmol), catalisador Pd(PPh₃)₄ (5%mol) e co-catalisador CuI (10% mol) em THF (10mL) foi adicionado o 2-metil-3-butin-2-ol (10 mmol) . Posteriormente, com auxílio de uma seringa, adicionou-se gota a gota o TBAOH (10 mmol, solução 40% aquosa) e a solução foi mantida no ultrassom durante 10 minutos. O meio reacional foi diluído com água e extraído com hexano e acetato de etila. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e os solventes evaporados sob pressão reduzida. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica de sílica flash, utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila (8:2).

Rendimento: 92%

IV/FT (cm⁻¹) 3429 (ν_{OH}); 3072-3020 (ν_{CHaromático}); 2985-2933 (ν_{CHalifático}); 2838 (ν_{OMe}); 2223 (ν_{C=C}); 1895 (δ_{CHaromático}); 1606-1508 (ν_{C=C}); 1247 (δ_{OH}); 1170 (ν_{C-Oálcool}); 1286 e 1027 (ν_{C-Oéter}); 831 (δ_{CHaromático}); 622-532 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 1,59 (s, 6H); 2,11 (s, 1H), 3,79 (s, 3H); 6,80 (d, 2H, *J* = 8,2Hz); 7,32 (d, 2H, *J* = 8,2Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 31,51 (2xCH₃); 55,18 (CH₃); 65,50 (C); 81,87 (C); 92,44 (C); 113,81 (2xCH); 114,83 (C); 132,99 (2xCH); 159,45 (C).

6.7. Obtenção do 1-etinil-4-metoxibenzeno **22g**

À um balão equipado com condensador de refluxo, sob atmosfera de nitrogênio, contendo o 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol (5 mmol, 0,96g) em tolueno (15mL), foi adicionado KOH finamente pulverizado (6,25 mmol, 0,35g). A mistura foi refluxada durante 5 horas, então o aquecimento foi removido e a reação extraída com hexano e acetato de etila. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e os solventes removidos a pressão reduzida. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica flash, utilizando como eluente hexano:acetato de etila (9:1).

Rendimento: 81%

IV/FT (cm⁻¹) 3284 (ν_{CHalcino}); 3027-3002 (ν_{CHaromático}); 2958-2910 (ν_{CHalifático}); 2837 (ν_{OMe}); 2106 (ν_{C=C}); 1606-1506 (ν_{C=C}); 1247 e 1029 (ν_{C-O}); 831 (δ_{CHaromático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 3,00 (s, 1H), 3,80 (s, 3H); 6,82 (d, 2H, *J* = 8,9Hz); 7,42 (d, 2H, *J* = 8,9Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 55,21 (CH₃); 75,75 (CH); 83,61 (CH); 113,87 (2xCH); 114,10 (C); 133,53(2xCH); 159,88 (C).

6.8. Obtenção dos estanhoacetilenos **67**

O acetileno de interesse (20mmol) sob atmosfera de N₂ em THF (25mL) foi tratado com n-Butil lítio (19,5 mmol). Após 20 minutos de agitação magnética, sob banho de gelo (0°C) foi adicionado o cloreto de tributilestanho (18 mmol). A solução amarela resultante foi agitada por 6 horas para os estanhoacetilenos **24a-f**, todos a temperatura ambiente. A solução foi diluída com acetato de etila (20mL) e a reação foi encerrada com adição gota a gota de água (15mL). Foi adicionado NH₄Cl 10% (50mL) e o produto foi extraído com

hexano (2x50 mL) e acetato de etila (1x50mL), a fase orgânica foi lavada com NaCl 10% (2x50mL) e em seguida secada com MgSO₄ anidro. Os solventes foram evaporados em rotaevaporador de trompa de vácuo.

1-tributilestanho-1-hexino 67a. Rendimento: 93%

IV/FT (cm⁻¹) 2954-2854 (ν_{CHalifático}); 2148 (ν_{C≡C}); 1463 (δ_{CHalifático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 960-669 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 12H, *J* = 7,2Hz); 0,95 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,27-1,58 (m, 16H); 2,25 (t, 2H, *J* = 6,83Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 10,90 (3xCH₂); 13,54 (CH₃); 13,60 (3xCH₃); 19,78 (CH₂); 21,79 (CH₂); 26,94 (3xCH₂); 28,86 (3xCH₂); 31,22 (CH₂); 81,13 (C); 111,85 (C).

1-tributilestanho-1-octino 67b. Rendimento: 92%

IV/FT (cm⁻¹) 2954-2854 (ν_{CHalifático}); 2148 (ν_{C≡C}); 1461 (δ_{CHalifático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 910-667 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 12H, *J* = 7,3Hz); 0,95 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,30-1,59 (m, 20H); 2,24 (t, 2H, *J* = 6,9Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 10,95 (3xCH₂); 13,66 (3xCH₃); 14,04 (CH₃); 20,15 (CH₂); 22,57 (CH₂); 26,98 (3xCH₂); 28,43 (CH₂); 28,87 (3xCH₂); 29,02 (CH₂); 31,36 (CH₂).

1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c. Rendimento: 90%

IV/FT (cm⁻¹) 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 2148 (ν_{C≡C}); 1458 (δ_{CHalifático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 1026-925 (δ_{CHalifático}); 875 (ν_{C-Cl}); 694-663 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,91 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 0,96 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,32 (sex, 6H, *J* = 7,2Hz); 1,55 (m, 6H); 1,96 (quint., 2H, *J* = 6,55Hz); 2,43 (t, 2H, *J* = 6,8Hz); 3,67 (t, 2H, *J* = 6,5Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 10,90 (3xCH₂); 13,60 (3xCH₃); 17,54 (CH₂); 26,91 (3xCH₂); 28,84 (3xCH₂); 31,78 (CH₂); 43,54 (CH₂).

1-tributilestanho-2-feniletino 67d. Rendimento: 88%

IV/FT (cm⁻¹) 3070-3047 (ν_{CHaromático}); 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 2133 (ν_{C≡C}); 1598-1485 (ν_{C=C}); 1461 (δ_{CHalifático}); 1373-1045 (ν_{C-C}); 910-790 (δ_{CHalifático}); 756-732 (δ_{CHaromático}); 690 (δ_{CHalifático}).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,92 (t, 9H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,05 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,36 (sex, 6H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,62 (m, 6H, $J = 7,8\text{Hz}$); 7,25-7,46 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,10 (3x CH_2); 13,61 (3x CH_3); 26,91 (3x CH_2); 28,86 (3x CH_2); 92,98 (C); 110,02 (C); 124,06 (C); 127,69 (2xCH); 128,01 (CH); 131,83 (2xCH).

1-tributilestanho-2-cicloexenoetino 67e. Rendimento: 78%

IV/FT (cm^{-1}) 3024 (ν_{CHalceno}); 2954-2854 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2125 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1523 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1461 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1375-1072 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1027-916 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 858 (δ_{CHalceno}); 694-638 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,90 (t, 9H, $J = 7,2\text{Hz}$); 0,99 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,32 (sex, 6H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,51-1,66 (m, 10H); 2,08-2,14 (m, 4H); 6,12 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,07 (3x CH_2); 13,66 (3x CH_3); 21,52 (CH_2); 22,34 (CH_2); 25,58 (CH_2); 26,95 (3x CH_2); 28,84 (3x CH_2); 29,54 (CH_2); 89,23 (C); 112,30 (C); 121,30 (C); 134,66 (CH).

1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propino 67f. Rendimento: 82%

IV/FT (cm^{-1}) 3087-3029 ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 2954-2850 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2356 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1469-1463 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1454 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1375-1180 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1074 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 1027-734 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 696-667 ($\delta_{\text{CHaromático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,91 (t, 9H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,01 (t, 6H, $J = 8,0\text{Hz}$); 1,36 (sex, 6H, $J = 7,3\text{Hz}$); 1,58 (qui, 6H, $J = 7,6\text{Hz}$); 4,19 (s, 2H); 4,62 (s, 1H); 7,28-7,36 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,02 (3x CH_2); 13,70 (3x CH_3); 27,40 (3x CH_2); 28,82 (3x CH_2); 58,05 (CH_2); 71,03 (CH_2); 90,07 (C); 105,72 (C); 127,7 (CH); 128,16 (2xCH); 128,32 (2xCH) 137,68 (C).

6.9. Obtenção do (*E*)-1-iodo-tributilestanho-1-alceno 76

A um balão de duas bocas de 50mL, sob atmosfera de N_2 , contendo Cp_2ZrCl_2 (2,6 mmol, 1,3 equivalente) e THF (5mL) a temperatura de 0°C , foi adicionado e gota a gota DIBAL-H (2,4 mmol, 1,2equivalente, 1M em hexano), a solução tornou-se branca e foi agitada por 30 minutos a essa temperatura. Então adicionou-se a solução do estanhoacetileno (2,0mmol, 1,0 equivalente) em THF (2,0mL). A reação foi acompanhada por CCD e a completa transformação foi verificada em 20 minutos. Então, I_2 (2,04 mmol,

1,02 equivalente) dissolvido em THF (7mL) foi transferido para o balão que contém o estanho vinilzirconizado a 0°C através de seringas até o aparecimento da coloração marrom. Em seguida, foi adicionado Na₂S₂O₃ 0,5M (4mL) para destruir o I₂ remanescente. Posteriormente adicionou-se água (30mL) e o produto foi extraído com hexano (2x30mL) e acetato de etila (2x30mL). A fase orgânica foi lavada com água (3x50mL), em seguida seca com MgSO₄ anidro e o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o resíduo foi purificado em coluna cromatográfica de sílica flash, usando hexano ou mistura hexano:acetato de etila como fase móvel, fornecendo como os (E)-1-iodo-tributilestanho-1-alceno como líquidos incolores.

(E)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno 76a. Rendimento 92%.

IV/FT (cm⁻¹) 2956-2852 (ν_{CHalifático}); 1577 (ν_{C=C}); 1458 (δ_{CHalifático}); 1375-1072 (ν_{C-C}); 960 (δ_{CHalceno}); 875-692 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300MHz) (δ em CDCl₃) 0,91 (t, 12H, *J* = 7,2Hz); 1,05 (t, 6H, *J* = 7,2Hz); 1,28-1,40 (m, 10H); 1,52 (sex, 6H, *J* = 7,1Hz); 1,92 (q, 2H, *J* = 7,1Hz); 7,31 (t, 1H, *J* = 7,5Hz);

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 12,56 (3xCH₂); 13,61 (3xCH₃); 13,89 (CH₃); 22,26 (CH₂); 27,26 (3xCH₂); 28,72 (3xCH₂); 31,36 (CH₂); 37,74 (CH₂); 100,10 (C); 156,41 (CH).

(E)-1-iodo-1-tributilestanho-1-octeno 76b. Rendimento 90%.

IV/FT (cm⁻¹) 2954-2852 (ν_{CHalifático}); 1579 (ν_{C=C}); 1461 (δ_{CHalifático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 873 (δ_{CHalceno}); 692-669 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 12H, *J* = 7,2Hz); 1,03 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,27-1,39 (m, 14H); 1,53 (sex, 6H, *J* = 7,1Hz); 1,90 (q, 2H, *J* = 7,2Hz); 7,30 (t, 1H, *J* = 7,5Hz);

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 12,56 (3xCH₂); 13,61 (3xCH₃); 14,01 (CH₃); 22,54 (CH₂); 27,24 (3xCH₂); 28,72 (3xCH₂); 28,86 (CH₂); 29,18 (CH₂); 31,68 (CH₂); 38,04 (CH₂); 100,03 (C); 156,38 (CH).

(E)-1-iodo-1-tributilestanho-5-cloro-penteno 76c. Rendimento: 88%

IV/FT (cm⁻¹) 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 1581 (ν_{C=C}); 1458 (δ_{CHalifático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 960 (δ_{CHalceno}); 871 (ν_{C-Cl}); 732-659 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 1,06 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,32 (sex, 6H, *J* = 7,3Hz); 1,54 (m, 6H); 1,84 (quint., 2H, *J* = 6,9Hz); 2,08 (q, 2H, *J* = 7,4Hz); 3,53 (t, 2H, *J* = 6,4Hz); 7,27 (t, 1H, *J* = 7,2Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 10,90 (3xCH₂); 13,60 (3xCH₃); 17,54 (CH₂); 26,91 (3xCH₂); 28,84 (3xCH₂); 31,78 (CH₂); 43,54 (CH₂).

(E)-iodo-1-tributilestanho-1-feniletano 76d. Rendimento: 87%

IV/FT (cm⁻¹) 3078-3020 (ν_{CHaromático}); 2954-2852 (ν_{CHalifático}); 1486 (ν_{C=Calceno}); 1594-1461 (ν_{C=Caromático}); 1377-1072 (ν_{C-C}); 869 (δ_{CHalceno}); 756-690 (δ_{CHaromático}); 669 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,85 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 0,92 (t, 6H, *J* = 7,4Hz); 1,17-1,42 (m, 12H); 7,12-7,31 (m, 5H); 8,53 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 13,20 (3xCH₂); 13,60 (3xCH₃); 27,18 (3xCH₂); 28,57 (3xCH₂); 107,61 (C); 127,09 (2xCH); 127,65 (CH); 128,22 (2xCH); 141,53 (C); 155,69 (CH).

(E)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano 76e. Rendimento: 72%

IV/FT (cm⁻¹) 3062-3020 (ν_{CHalceno}); 2954-2852 (ν_{CHalifático}); 1654 (ν_{C=C}); 1461 (δ_{CHalifático}); 1375-1074 (ν_{C-C}); 1020-923 (δ_{CHalifático}); 875 (δ_{CHalceno}); 744-669 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,89 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 0,99 (t, 6H, *J* = 8,2Hz); 1,30 (sex, 6H, *J* = 7,2Hz); 1,45-1,61 (m, 10H); 1,98 (m, 4H); 5,55 (s, 1H); 7,70 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 13,26 (3xCH₂); 13,67 (3xCH₃); 21,79 (CH₂); 22,34 (CH₂); 25,58 (CH₂); 27,35 (3xCH₂); 27,84 (CH₂); 28,75 (3xCH₂); 103,48 (C); 125,13 (CH); 140,95 (C); 158,45 (CH).

(E)- 1-iodo-1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propeno 76f. Rendimento: 75%

IV/FT (cm⁻¹) 3085-3029 (ν_{CHaromático}); 2954-2852 (ν_{CHalifático}); 1739 (ν_{C=Calceno}); 1585-1494 (ν_{C=Caromático}); 1454 e 1027 (δ_{CHalifático}); 1375-1203 (ν_{C-C}); 1099-1074 (ν_{C-O}); 875 (δ_{CHalceno}); 734-696 (δ_{CHaromático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 1,01 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,33 (sex, 6H, *J* = 7,1Hz); 1,51 (quint, 6H, *J* = 7,5Hz); 3,78 (d, 2H, *J* = 6,7Hz); 4,50 (s, 2H); 7,29-7,35 (m, 5H); 7,53 (t, 1H, 6,6Hz, dt, *J*¹¹⁹Sn-¹H = 91,4Hz, dt, *J*¹¹⁷Sn-H = 88,2Hz).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 12,90 (3x CH_2); 13,63 (3x CH_2); 27,21 (3x CH_2); 28,64 (3x CH_2); 72,34 (CH_2); 72,86 (CH_2); 106,96 (C); 127,78 (CH); 127,84 (2xCH); 128,40 (2xCH); 137,65 (C); 151,96 (CH).

6.10. Obtenção dos (Z)-estanhobutenoínos a partir do (E)-1-iodo-tributilestanho-1-alcenos **91**

A uma solução de (E)-1-iodo-1-tributilestanho-1-alceno (1,00 mmol; 1 equivalente), catalisador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,0125mmol; 5%mol) e co-catalisador CuI (0,025mmol, 10%mol) em THF (2 mL), sob atmosfera de N_2 , foi adicionado sob banho de água o alcino terminal (2,00 mmol; 2,0 equivalente) e posteriormente, gota a gota, uma solução de hidróxido de tetrabutílamônio (2,00 mmol; 2,0 equivalente; 40% em solução aquosa) em metanol (3mL). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada utilizando hexano ou mistura hexano:acetato de etila como eluente, e revelada com radiação ultravioleta, vapor de iodo e vanilina. Após 10 minutos de reação o produto foi extraído com hexano (3x25mL) e lavado com H_2O (4x50mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e o solvente retirado a pressão reduzida e o resíduo foi purificado em coluna cromatográfica de sílica flash, usando hexano ou mistura hexano:acetato de etila como fase móvel, fornecendo os (Z)-estanhobutenoínos.

(Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa. Rendimento: 87%.

IV/FT (cm^{-1}) 2959-2856 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2233 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1564 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1463 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1076 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 873 (δ_{CHalceno}); 684 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,90 (t, 15H, $J = 7,1\text{Hz}$); 1,00 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,29-1,58 (m, 24H); 2,03 (q, 2H, $J = 7,1\text{Hz}$); 2,32 (t, 2H, $J = 6,9\text{Hz}$); 6,62 (t, 1H, $J = 7,1\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,86 (3x CH_2); 13,69 (3x CH_3); 13,99 (2x CH_3); 19,80 (CH_2); 22,31 (CH_2); 22,52 (CH_2); 27,38 (3x CH_2); 29,03 (CH_2); 29,07 (3x CH_2); 31,25 (CH_2); 31,90 (CH_2); 35,24 (CH_2); 84,51 (C); 91,35 (C); 124,01 (C); 151,38 (CH).

(Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-decen-3-ino 91ab. Rendimento: 72%.

IV/FT (cm^{-1}) 3350 (ν_{OH}); 2954-2854 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2194 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1589 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1461 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1242 (δ_{OH}); 1164 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 948 (δ_{CHalceno}); 864-667 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,88 (t, 12H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,00 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,25-1,37 (m, 10H); 1,46-1,56 (m, 6H); 1,51 (s, 6H); 1,95 (s, 1H); 2,02 (q, 2H, $J = 7,1\text{Hz}$); 6,66 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,87 (3x CH_2); 13,64 (3x CH_3); 13,93 (CH_3); 22,46(CH_2); 27,32 (3x CH_2); 29,00 (3x CH_2); 31,72 (CH_2); 31,72 (2x CH_3); 35,35 (CH_2); 65,75 (C); 86,20 (C), 94,85 (C); 122,67 (C); 153,13 (CH).

(Z)-1-butil-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ac. Rendimento: 84%

IV/FT (cm^{-1}) 3078-3027 ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 2954-2854 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2175 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1650 ($\nu_{\text{C}=\text{Calceno}}$); 1581-1488 ($\nu_{\text{C}=\text{Caromático}}$); 1461 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1117 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 960 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 864 (δ_{CHalceno}); 752-690 ($\delta_{\text{CHaromático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,90 (t, 12H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,08 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,28-1,41 (m, 10H, $J = 7,1\text{Hz}$); 1,55 (sex, 6H, $J = 7,4\text{Hz}$); 2,11 (q, 2H, $J = 7,2\text{Hz}$); 6,80 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$); 7,22-7,40 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,04 (3x CH_2); 13,67 (3x CH_3); 13,99 (CH_3); 22,55 (CH_2); 27,38 (3x CH_2); 29,07 (3x CH_2); 31,84 (CH_2); 35,57 (CH_2); 90,72 (C), 93,91 (C); 123,36 (C); 124,75 (C); 127,20 (2xCH); 128,13 (CH); 131,25 (2xCH); 153,13 (CH).

(Z)-1-butil-4-cicloexenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ad. Rendimento: 82%

IV/FT (cm^{-1}) 3026 (ν_{CHalceno}); 2954-2856 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2187 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1593 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1463 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1076 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 875 (δ_{CHalceno}); 732-669 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,89 (t, 12H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,02 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,27-1,39 (m, 10H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,48-1,64 (m, 10H); 2,03-2,13 (m, 6H); 6,00 (s, 1H); 6,65 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,89 (3x CH_2); 13,63 (3x CH_3); 13,95 (CH_3); 21,62 (CH_2); 22,48 (2x CH_2); 25,72 (CH_2); 27,34 (3x CH_2); 29,01 (3x CH_2); 29,63 (CH_2); 31,81 (CH_2); 35,41 (CH_2); 91,04 (C), 92,60 (C); 121,55 (C); 123,47 (C); 132,88 (CH); 151,78 (CH).

(Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba. Rendimento: 89%.

IV/FT (cm^{-1}) 2954-2858 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2244 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1714 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1465 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1261 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1074 (δ_{CHalceno}); 869-721 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,88 (t, 15H, $J = 7,2\text{Hz}$); 0,99 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,28-1,57 (m, 26H); 2,01 (q, 2H, $J = 7,1\text{Hz}$); 2,31 (t, 2H, $J = 7,1\text{Hz}$); 6,60 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,86 (3x CH_2); 13,67 (3x CH_3); 13,99 (CH_3); 14,05 (CH_2); 19,80 (CH_2); 22,29 (CH_2); 22,61 (CH_2); 27,38 (3x CH_2); 29,03 (CH_2); 29,07 (3x CH_2); 29,15 (CH_2); 29,74 (CH_2); 31,25 (CH_2); 31,81 (CH_2); 35,54 (CH_2); 84,52 (C), 91,33 (C); 124,01 (C); 151,41 (CH).

(Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-dodecen-3-ino 91bb. Rendimento: 71%.

IV/FT (cm^{-1}) 3351 (ν_{OH}); 3053 (ν_{CHalceno}); 2956-2852 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2194 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1587 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1463 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1375 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1240 (δ_{OH}); 1162 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 948 (δ_{CHalceno}); 865-665 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,88 (t, 12H, $J = 7,1\text{Hz}$); 0,99 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,25-1,61 (m, 20H); 1,51 (s, 6H); 1,84 (s, 1H); 2,02 (q, 2H, $J = 7,2\text{Hz}$); 6,66 (t, 1H, $J = 7,4\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,90 (3x CH_2); 13,66 (3x CH_3); 14,04 (CH_3); 22,58 (CH_2); 27,35 (3x CH_2); 29,01 (3x CH_2); 29,10 (CH_2); 29,56 (CH_2); 31,75 (CH_2); 31,75 (2x CH_3); 35,67 (CH_2); 65,78 (C); 86,24 (C); 94,86 (C); 122,70 (C); 153,21 (CH).

(Z)-1-(3-cloro-propil)-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ca. Rendimento: 85%

IV/FT (cm^{-1}) 2954-2854 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2214 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1585 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1458 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1272 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 875 (δ_{CHalceno}); 732 ($\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$); 690-655 ($\delta_{\text{CHalifático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,89 (t, 12H, $J = 7,2\text{Hz}$); 1,01 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,25-1,38 (m, 10H); 1,46-1,57 (m, 8H); 1,84 (quint, 2H, $J = 6,9\text{Hz}$); 2,19 (q, 2H, $J = 7,4\text{Hz}$); 2,32 (t, 2H, $J = 6,9\text{Hz}$); 3,53 (t, 2H, $J = 6,5\text{Hz}$); 6,65 (t, 1H, $J = 7,3\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 10,84 (3x CH_2); 13,64 (3x CH_3); 13,95 (CH_3); 19,72 (CH_2); 22,25 (CH_2); 27,30 (3x CH_2); 28,92 (CH_2); 29,01 (3x CH_2); 31,19 (CH_2); 32,47 (CH_2); 44,35 (CH_2); 84,19 (C); 92,25 (C); 126,19 (C); 148,69 (CH).

(Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-9-cloro-5-nonen-3-ino 91cb. Rendimento: 79%

IV/FT (cm^{-1}) 3363 (ν_{OH}); 2954-2850 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2194 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$); 1589 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1458 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1242 (δ_{OH}); 1161 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 948 (δ_{CHalceno}); 867 e 690-655 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 732 ($\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,87 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 1,01 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,29 (sex, 6H, *J* = 7,3Hz); 1,48 (m, 6H); 1,50 (s, 6H); 1,83 (quint, 2H, *J* = 6,9Hz); 2,19 (q, 2H, *J* = 7,4Hz); 3,51 (t, 2H, *J* = 6,5Hz); 6,60 (t, 1H, *J* = 7,3Hz).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 10,92 (3xCH₂); 13,61 (3xCH₃); 27,27 (3xCH₂); 28,96 (3xCH₂); 31,68 (2xCH₂); 32,30 (CH₂); 32,57 (CH₂); 44,26 (CH₂); 65,70 (C); 85,86 (C); 95,75 (C); 124,91 (C); 140,44 (CH).

(Z)-1-(3-cloro-propil)-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91cc. Rendimento: 75%

IV/FT (cm⁻¹) 3078-3027 (ν_{CHaromático}); 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 2175 (ν_{C=C}); 1581 (ν_{C=Calceno}); 1488 (ν_{C=Caromático}); 1458 (δ_{CHalifático}); 1377-1068 (ν_{C-C}); 875 (δ_{CHalceno}); 756 (ν_{C-Cl}); 756-690 (δ_{CHaromático}); 655 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,90 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 1,10 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,33 (sex, 6H, *J* = 7,3Hz); 1,55 (m, 6H); 1,90 (quint, 2H, *J* = 6,9Hz); 2,29 (q, 2H, *J* = 7,4Hz); 3,58 (t, 2H, *J* = 6,5Hz); 6,74 (t, 1H, *J* = 7,4Hz); 7,25-7,40 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,07 (3xCH₂); 13,69 (3xCH₃); 27,34 (3xCH₂); 29,04 (3xCH₂); 32,39 (CH₂); 32,79 (CH₂); 44,41 (CH₂); 91,51 (C); 93,48 (C); 124,46 (C); 125,49 (C); 127,38 (2xCH); 128,19 (CH); 131,25 (2xCH); 150,48 (CH).

(Z)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91da. Rendimento: 80%

IV/FT (cm⁻¹) 3078-3024 (ν_{CHaromático}); 2954-2854 (ν_{CHalifático}); 2235 (ν_{C=C}); 1643 (ν_{C=Calceno}); 1556-1488 (ν_{C=Caromático}); 1463 (δ_{CHalifático}); 1375-1072 (ν_{C-C}); 1026-974 (δ_{CHalifático}); 873 (δ_{CHalceno}); 748-696 (δ_{CHaromático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,84 (t, 12H, *J* = 7,2Hz); 0,92 (t, 6H, *J* = 8,4Hz); 1,18-1,60 (m, 18H); 2,41 (t, 2H, *J* = 7,0Hz); 7,20-7,31 (m, 5H); 7,71 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,62 (3xCH₂); 13,64 (3xCH₃); 14,01 (CH₃); 27,26 (3xCH₂); 28,80 (3xCH₂); 28,95 (CH₂); 31,28 (CH₂); 85,51 (C); 95,28 (C); 127,38 (2xCH); 127,46 (CH); 128,11 (2xCH); 129,06 (C); 140,33 (C); 149,25 (CH).

(Z)-1-fenil-4-(3-cloro-propil)-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91db. Rendimento: 83%

IV/FT (cm⁻¹) 3080-3022 (ν_{CHaromático}); 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 2360 (ν_{C=C}); 1596 (ν_{C=Calceno}); 1596-1488 (ν_{C=Caromático}); 1463 (δ_{CHalifático}); 1375-1068 (ν_{C-C}); 1025-960 (δ_{CHalifático}); 919 (δ_{CHalceno}); 873 (ν_{C-Cl}); 748-698 (δ_{CHaromático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,84 (m, 15H, *J* = 7,2Hz); 1,22 (sex, 6H, *J* = 7,2Hz); 2,38 (m, 6H, *J* = 8,2Hz); 2,01 (quint, 2H, *J* = 6,5Hz); 2,61 (t, 2H, *J* = 6,7Hz); 3,69 (t, 2H, *J* = 6,4Hz); 7,20-7,31 (m, 5H); 7,72 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,62 (3xCH₂); 13,64 (3xCH₃); 17,41 (CH₂); 27,23 (3xCH₂); 28,86 (3xCH₂); 31,90 (CH₂); 43,81 (CH₂); 86,47 (C), 92,55 (C); 127,33 (2xCH); 127,59 (CH); 128,14(2xCH); 128,51 (C); 140,11 (C); 149,98 (CH).

(Z)-1,4-difenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91dc. Rendimento: 74%

IV/FT (cm⁻¹) 3078-3020 (ν_{CHaromático}); 2954-2850 (ν_{CHalifático}); 2173 (ν_{C=C}); 1944-1668 (δ_{CH} bandas de combinação aromática); 1594 (ν_{C=Calceno}); 1486-1461 (ν_{C=Caromático}); 1440 (δ_{CHalifático}); 1375-1070 (ν_{C-C}); 1024 e 873 (δ_{CHalifático}); 916 (δ_{CHalceno}); 754-688 (δ_{CHaromático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,83 (t, 9H, *J* = 7,2Hz); 0,95 (t, 6H, *J* = 8,4Hz); 1,24 (sex, 6H, *J* = 7,3Hz); 1,43 (m, 6H); 7,26-7,86 (m, 5H); 7,86 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,85 (3xCH₂); 13,63 (3xCH₃); 27,23 (3xCH₂); 28,87 (3xCH₂); 81,54 (C), 94,80 (C); 121,79 (C); 124,47 (C); 127,43 (2xCH); 128,23 (2xCH); 128,42 (CH); 129,18 (CH); 131,33 (2xCH); 132,48 (2xCH); 140,05 (C); 150,56 (C).

(Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ea. Rendimento: 73%.

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,88 (t, 12H, 7,2Hz); 0,94 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,24-1,62 (m, 22H); 1,99-2,12 (m, 4H); 2,33 (t, 2H, *J* = 7,0Hz); 5,61 (s, 1H); 6,94 (s, 1H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,75 (3xCH₂); 13,72 (3xCH₃); 13,98 (CH₃); 19,90 (CH₂); 22,02 (CH₂); 22,28 (CH₂); 22,56 (CH₂); 25,64 (CH₂); 27,41 (3xCH₂); 27,08 (CH₂); 28,96 (CH₂); 29,04 (3xCH₂); 31,23 (CH₂); 85,56 (C); 93,13 (C); 123,42 (C); 124,88 (CH); 139,11 (C); 152,10 (CH).

(Z)-1-ol-4-tributilestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino 91eb. Rendimento: 76%.

IV/FT (cm⁻¹) 3398 (ν_{OH}); 3020 (ν_{CHalceno}); 2952-2854 (ν_{CHalifático}); 2183 (ν_{C=C}); 1618 (ν_{C=C}); 1456 (δ_{CHalifático}); 1375-1342 (ν_{C-C}); 1186 (δ_{OH}); 1016 (ν_{C-O}); 873 (δ_{CHalceno}); 690-667 (δ_{CHalifático}).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,88 (t, 9H, 7,2Hz); 0,97 (t, 6H, *J* = 8,2Hz); 1,29 (sex, 6H, *J* = 7,0Hz); 1,44-1,63 (m, 11H); 2,00-2,06 (m, 4H); 4,41 (d, 2H, *J* = 4,1Hz); 5,66 (s, 1H); 7,03 (s, 1H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,85 ($3\times\text{CH}_2$); 13,67 ($3\times\text{CH}_3$); 21,94 (CH_2); 22,43 (CH_2); 25,64 (CH_2); 27,35 ($3\times\text{CH}_2$); 27,84 (CH_2); 28,96 ($3\times\text{CH}_2$); 51,98 (CH_2); 89,81 (C); 91,13 (C); 121,64 (C); 126,04 (CH); 128,89 (C); 154,02 (CH).

(Z)-1-cicloexenil-5-benziloxi-2-tributilestanho-1-penten-3-ino 91ec. Rendimento: 70%.

IV/FT (cm^{-1}) 3085-3029 ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 2952-2858 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2216 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1652 ($\nu_{\text{C}=\text{Calceno}}$); 1608-1497 ($\nu_{\text{C}=\text{Caromático}}$); 1454 e 1027 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1159 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1074 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 873 (δ_{CHalceno}); 736-698 ($\delta_{\text{CHaromático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,87 (t, 9H, 7,2Hz); 0,99 (t, 6H, $J = 8,1\text{Hz}$); 1,29 (sex, 6H, $J = 7,3\text{Hz}$); 1,45-1,65 (m, 10H); 2,02-2,09 (m, 4H); 4,35 (s, 2H); 4,60 (s, 2H); 5,67 (s, 1H); 7,06 (s, 1H); 7,27-7,37 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,08 ($3\times\text{CH}_2$); 13,72 ($3\times\text{CH}_3$); 21,97 (CH_2); 22,48 (CH_2); 25,69 (CH_2); 27,38 ($3\times\text{CH}_2$); 27,90 (CH_2); 29,01 ($3\times\text{CH}_2$); 58,36 (CH_2); 71,21 (CH_2); 87,48 (C); 91,97 (C); 121,82 (C); 125,96 (CH); 127,65 (CH); 128,05 ($2\times\text{CH}$); 128,34 ($2\times\text{CH}$); 137,89 (C); 138,97 (C); 154,15 (CH).

(Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributilestanho-2-penten-4-ino 91fa. Rendimento: 85%.

IV/FT (cm^{-1}) 3085-3027 ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 2954-2854 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2214 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1587 ($\nu_{\text{C}=\text{Calceno}}$); 1496-1463 ($\nu_{\text{C}=\text{Caromático}}$); 1452 e 1027 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1377-1110 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1072 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$); 958 (δ_{CHalceno}); 734-696 ($\delta_{\text{CHaromático}}$).

RMN ^1H (300 MHz) (δ em CDCl_3) 0,85-0,98 (m, 18H); 2,33 (t, 2H, $J = 6,9\text{Hz}$); 3,96 (d, 2H, $J = 6,1\text{Hz}$); 4,49 (s, 2H); 6,72 (t, 1H, $J = 6,3\text{Hz}$); 7,27-7,37 (m, 5H).

RMN ^{13}C (75 MHz) (δ em CDCl_3) 11,25 ($3\times\text{CH}_2$); 13,67 ($3\times\text{CH}_3$); 13,98 (CH_2); 19,83 (CH_2); 22,26 (CH_2); 27,32 ($3\times\text{CH}_2$); 28,84 (CH_2); 28,96 ($3\times\text{CH}_2$); 31,17 (CH_2); 71,76 (CH_2); 72,39 (CH_2); 83,99 (C); 94,73 (C); 127,65 (CH); 127,85 ($2\times\text{CH}$); 128,32 ($2\times\text{CH}$); 129,27 (C); 137,74 (C); 145,76 (CH).

(Z)-1-ol-4-tributilestanho-6-benziloxi-4-hexen-2-ino 91fb. Rendimento: 78%

IV/FT (cm^{-1}) 3415 (ν_{OH}); 3087-3029 ($\nu_{\text{CHaromático}}$); 2954-2852 ($\nu_{\text{CHalifático}}$); 2190 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1593 ($\nu_{\text{C}=\text{Calceno}}$); 1494-1461 ($\nu_{\text{C}=\text{Caromático}}$); 1454 ($\delta_{\text{CHalifático}}$); 1375-1354 ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$); 1205 (δ_{OH}); 1072 ($\nu_{\text{C}-\text{Oálcool}}$); 1020 ($\nu_{\text{C}-\text{Oéter}}$); 873 (δ_{CHalceno}); 734-698 ($\delta_{\text{CHaromático}}$).

RMN ¹H (300 MHz) (δ em CDCl₃) 0,89 (t, 9H, 7,2Hz); 0,98 (t, 6H, *J* = 8,1Hz); 1,29 (sex, 6H, *J* = 7,2Hz); 1,44-1,54 (m, 6H); 1,68 (t, 1H, *J* = 6Hz); 3,99 (d, 2H, *J* = 6,1Hz); 4,41 (d, 2H, *J* = 5,7Hz); 4,51 (s, 1H); 6,81 (t, 1H, *J* = 6,0Hz); 7,26-7,36 (m, 5H).

RMN ¹³C (75 MHz) (δ em CDCl₃) 11,24 (3xCH₂); 13,64 (3xCH₃); 27,26 (3xCH₂); 28,89 (3xCH₂); 51,86 (CH₂); 71,49 (CH₂); 72,57 (CH₂); 89,34 (C); 91,26 (C); 127,30 (C); 127,75 (CH); 127,88 (2xCH); 128,37 (2xCH); 137,69 (C); 147,73 (CH).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas

1. a) Fontana, A.; d'Ippolito, G.; D'Souza, L.; Mollo, E.; Parameswaram, P. S.; Cimino, G. *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 131. b) El-Jaber, N.; Estevez-Braun, A.; Ravelo, A. G.; Muñoz- Muñoz, O.; Rodriguez-Afonso, A.; Murguia, J. R. *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 722.
2. Tsukamoto, S.; Takahashi, M.; Matsunaga, S.; Fusetani, N.; Soest, R. W. M. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 682.
3. Li, H.; Matsunaga, S.; Fusetani, N. *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1464.
4. Fiandanese, V.; Bottalico, D.; Marchese, G.; Punzi, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11421.
5. Bates, C. G.; Saejueng, P.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1441-1444.
6. Grissom, J. W.; Gunwardena, G. U.; Klingberg, D.; Hunag, D. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453.
7. Daly, J. W. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 445-452.
8. Toyooka, N.; Dejum, Z.; Nemoto, H.; Garraffo, H. M.; Spande, T. F.; Daly, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 577.
9. Wnuk, S. F.; Lewandowska, E.; Sacasa, P. R.; Crain, L. N.; Zhang, J.; Borchardt, R. T.; Clerqc, E. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5251.
10. Bergman, E. D.; Tahori, A. S. *Insecticides* **1972**, New York, v. 1, p. 1.
11. Tatovelomanana, V.; Lisntrumelle, G. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 917.
12. Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011.
13. Wailes, P. C.; Wigold, H. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 223.
14. Carr, D. B.; Schwartz, J. *J. Am. Chem.* **1979**, *101*, 3521.

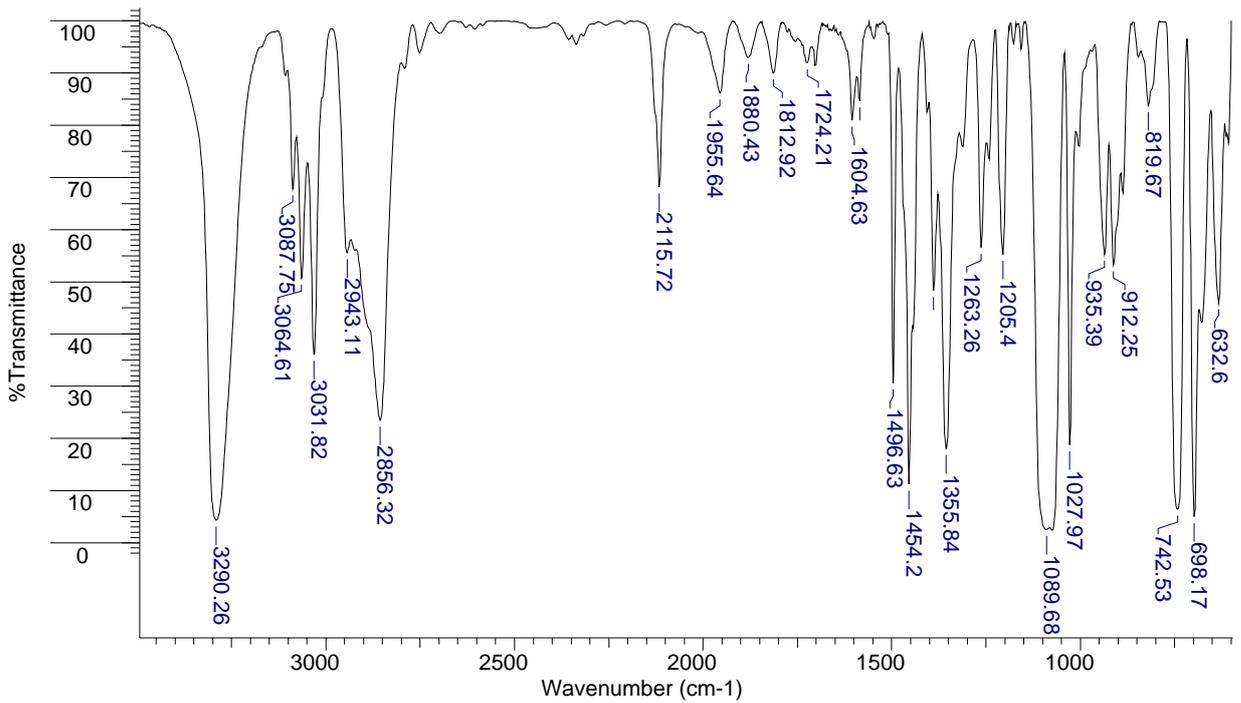
15. a) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3895. b) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. *Org. Synth.* **1993**, 71, 77.
16. Negishi, E.; Huang, Z. *Organic Lett.* **2006**, 8, 3675.
17. Zippi, E. M.; Andres, H.; Morimoto, H.; Williams, P. G. *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1037.
18. Endo, J.; Koga, N.; Mokoruma, K. *Organometallics* **1993**, 12, 2777.
19. Lucht, B. L.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2217.
20. Wipf, P.; Jahn, H. *Tetrahedron* **1996**, 52, 12853.
21. a) Schwartz, J.; Labinger, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333. b) Etievant, P.; Gautheron, B.; Tainturier, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 292. c) Fromberg, W.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 355.
22. Vincent, P.; Baucourt, J.P.; Pichat, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 63.
23. Lipshutz, B. H.; Lindsley, C.; Bhandari, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4669.
24. Wipt, P.; Xu, W. *Synlett* **1992**, 718.
25. Labinger, J. A.; Hart, D. W.; Seibert, W. E.; Schartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3851.
26. Hart, D. W.; Blackburn, T. F.; Schwatz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 679.
27. Erker, G.; Kropp, K.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1983**, 2, 1555.
28. Pereyre, M.; Quintard, J. P.; Rahan, A. in "Tin in Organic Synthesis", **1987**, Butterwords, London.
29. Poller, R. C.; Jackson, R. A., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 17.
30. Inghan, R. K.; Rosenberg, S. D.; Gilman, H. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 459.
31. a) Edgel, W. F.; Ward, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1169. b) Ramsden, H. E.; *Brit. Pat.* 701.714; *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 4011. c) Ramsden, H. E.; *Us. Pat.* 3.010.979; *Chem. Abstr.* **1962**, 56, 9715.

32. Zobel, B.; Lim, A. E. K.; Dunn, K.; Dakternieks, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4889.
33. Quintard, J. P.; Pereyre, M. *Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compds* **1980**, *4*, 151.
34. Gilman, H.; Rosenberg, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 531.
35. a) Seitz, D. E.; Lee, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4909. b) Alvanipour, A.; Eaborn, C.; Walton, D. R. M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 233.
36. a) Leusink, A. J.; Budding, H. A.; Drenth, W. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 541. b) Rim, C.; Son, D. Y. *Organic Lett.* **2003**, *19*, 3443.
37. a) Ichinose, Y.; Oda, H.; Oshima, K.; Utimoto, K. B.; *Bull Chem. Soc. Jpn* **1987**, *60*, 3468. b) Zhang, H. X.; Cochran, J. C.; Bronk, B. S.; Terence, K. M.; Phillips, H. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6621. c) Ferri, F.; Alami, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7971.
38. Groh, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7647.
39. a) Asao, N.; Liu, J. X.; Soudoh, T.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc. Commun.* **1995**, 2405. b) Asao, N.; Liu, J. X.; Soudoh, T.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4568.
40. Lipshutz, B. H.; Keil, R.; Barton, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5861.
41. a) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 54. b) Dabdoub M. J.; Dabdoub V. B.; Baroni A. C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9694.
42. Dabdoub, M. J.; Begnini, M. L.; Guerrero, Jr. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2371.
43. Cui, X.; Zhou, Y. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 163.
44. Stepheus, R. D.; Castro, C.E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
45. Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
46. Amatore, C.; Azzabi, M.; Jutand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.

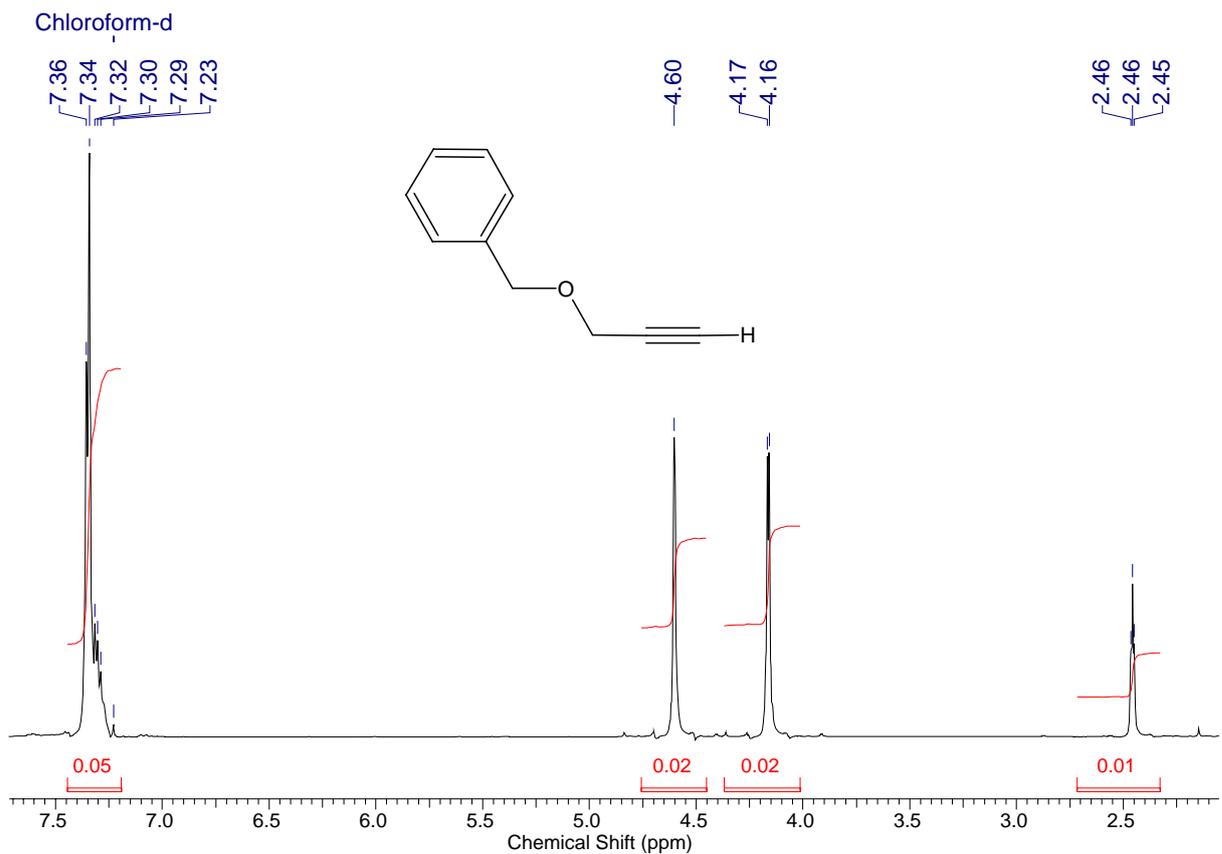
47. Hayashi, T.; Konishi, M.; Mise, T.; Kagotami, M.; Tajika, M. M.; Kumada, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180.
48. Negishi, E.; Anastacia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979.
49. Negishi, E.; Anastácia, L. *Organic Lett.* **2001**, *3*, 3111.
50. Stille, J. K.; Simpson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138.
51. Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
52. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771.
53. a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467. b) Ratovelomanana, V.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 315.
54. Alami, M.; Ferri, F.; Linstrumelle, G. *Tetrahedron* **1993**, *34*, 6003.
55. Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
56. Alami, M.; Crousse, B.; Ferri, F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 114.
57. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Química Nova* **2003**, *26*, 123-129.
58. Ahmed, M. S. M.; Sekiguchi, A.; Masui K.; Mori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 160.
59. Mori, A.; Kawashima, J.; Shimada, T.; Suguro, M.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935.
60. Hoshi, M.; Nakayabu, H.; Shirakawa, K. *Synthesis* **2005**, *12*, 1991.
61. Mori, A.; Kondo, T.; Kato, T.; Nishihara, Y. *Chem. Lett.* **2001**, 286.
62. Cai, M.; Zhao, H.; Ye, H.; Song, C. *J. Chem. Res.* **2003**, 465.
63. Cai, M.; Zhao, H.; Ye, H.; Xia, J.; Song, C. *J. Chem. Res.* **2003**, 334.
64. Dabdoub, M. J.; Hurtado, G. R.; Marino, J. P. *Resumo da RA SBQ* **2002**, QO-179.
65. O'Dowd, N. J. H.; Rosen, B. M.; Myers, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14825.

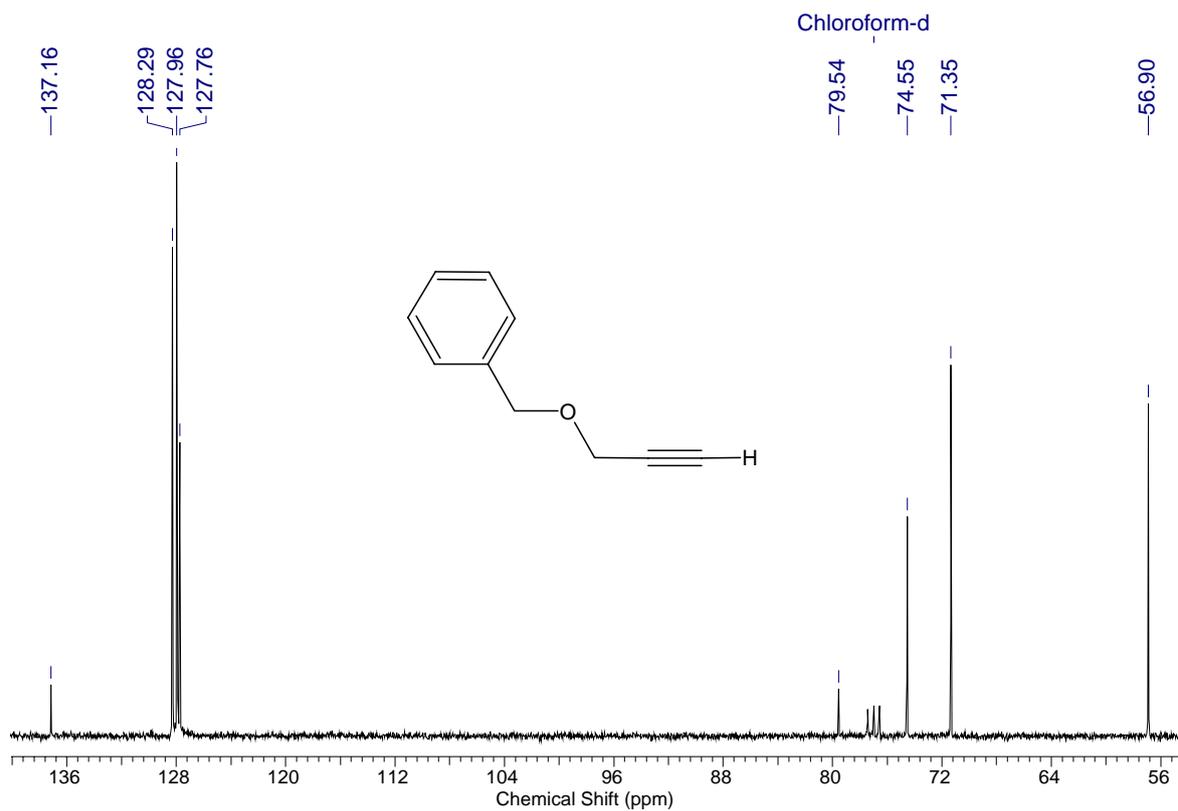
66. Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
67. Ishikawa, T.; Hagiwara, K.; Aikawa, T.; Kudo, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 370.
68. Dissertação de Mestrado da Cristiane Yuriko Kawasoko – DQI/CCET/UFMS, **2007**.
69. Brauer, G. *Química Inorgânica Preparativa*. Barcelona. Editora Reverte, **1958**.
70. Barbieri, R. S.; Massabni, A. C.; Bellato, C. R. *Química Nova* **1991**, *14*, 212.
71. Nielsen T., E.; Qument, S. L.; Juhl, M.; Tanner, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8013.
72. Amatore, C.; Azzabi, M.; Juntand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.
73. Ziesel, R.; Grosshenny, V.; Romero, F. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491.
74. Hagiwara, E.; Fujji, A.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474.
75. a) Filler, R., Kobayashi, Y; Yagupolkii, L.M. Eds “*Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications*” Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1993**. b) Hudlický, M. Pavlath, A. E. “*Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A critical Review*”, Eds ACS monograph 187, American Chemical Society Ed., Washington DC, **1995**. c) Welch, J. T. *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 3123.
76. a) Burke, J. J.; Lauterbur, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 326. b) Cochran, J. C.; Terrence, K. M.; Phillips, H. K. *Organometallics* **1991**, *10*, 2411. c) Martins, J. C.; Kayser, F.; Verheyden, P.; Gielen, M.; Willen, R.; Biesemans, M. *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 218.
77. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th, Ed. Pergamon Press, Oxford, **1988**.
78. Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.

8 ESPECTROS SELECCIONADOS

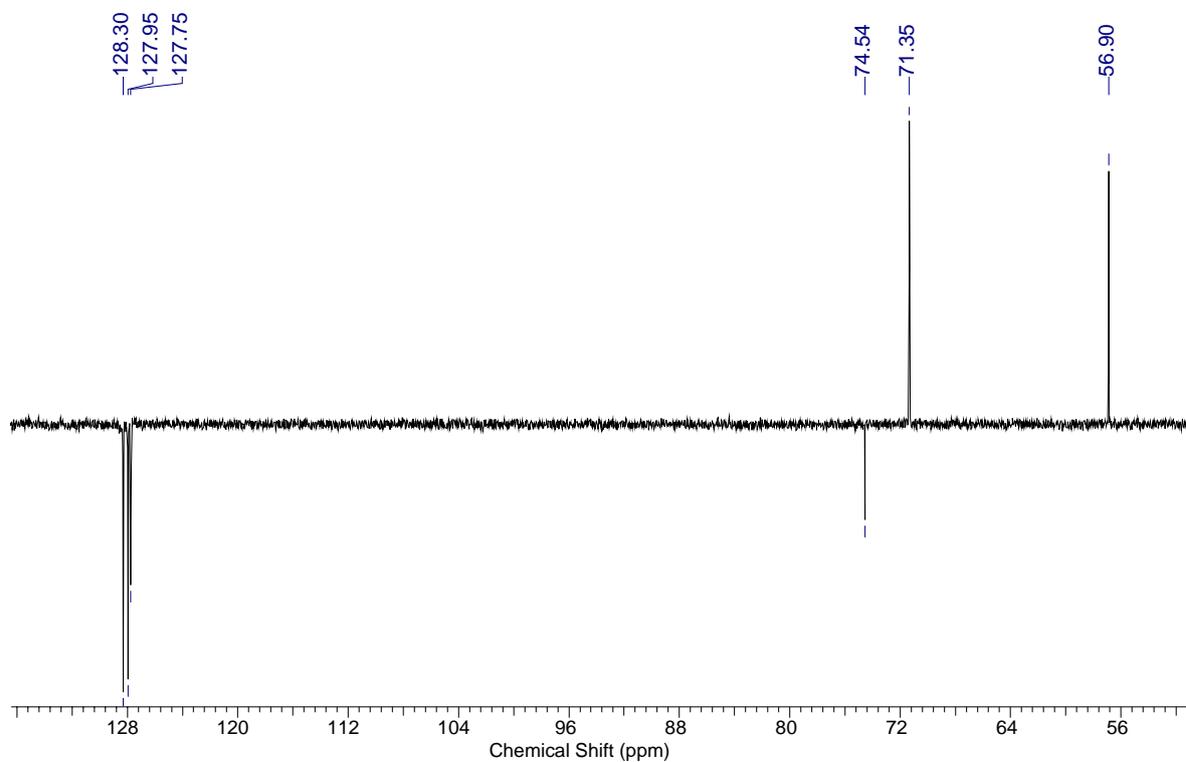


Espectro 1 – Espectro de Infravermelho do 3-benziloxi-1-propino 22f.

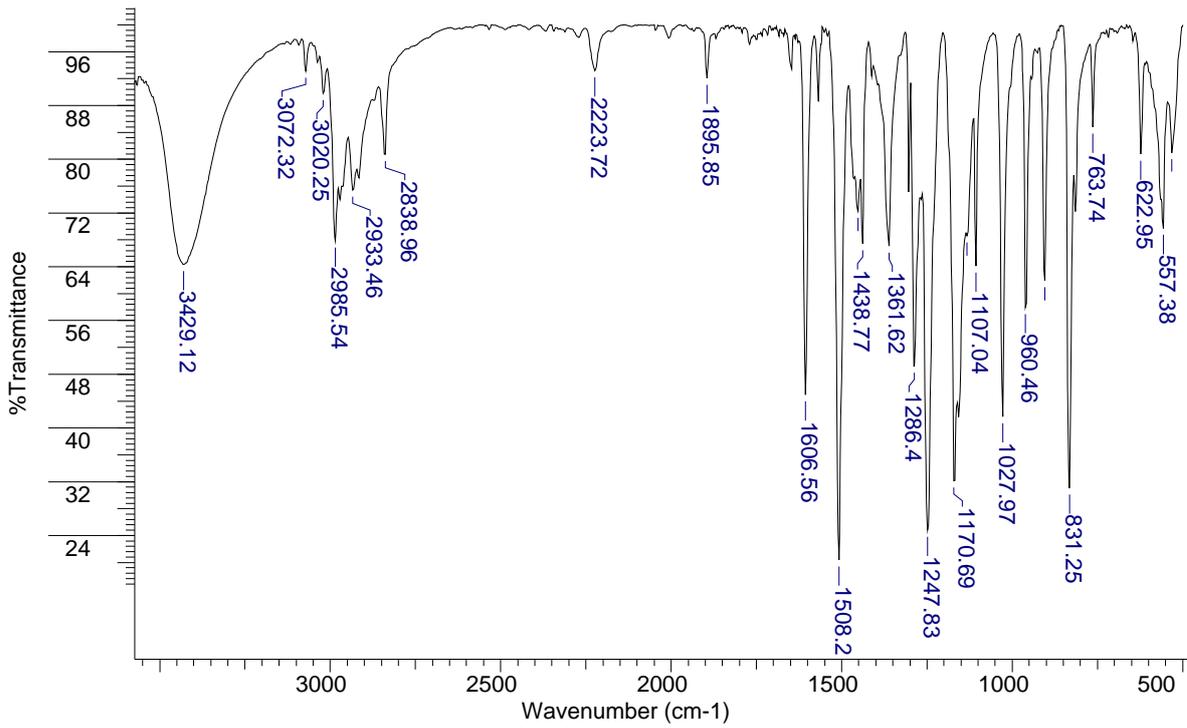
Espectro 2 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 3-benziloxi-1-propino 22f.



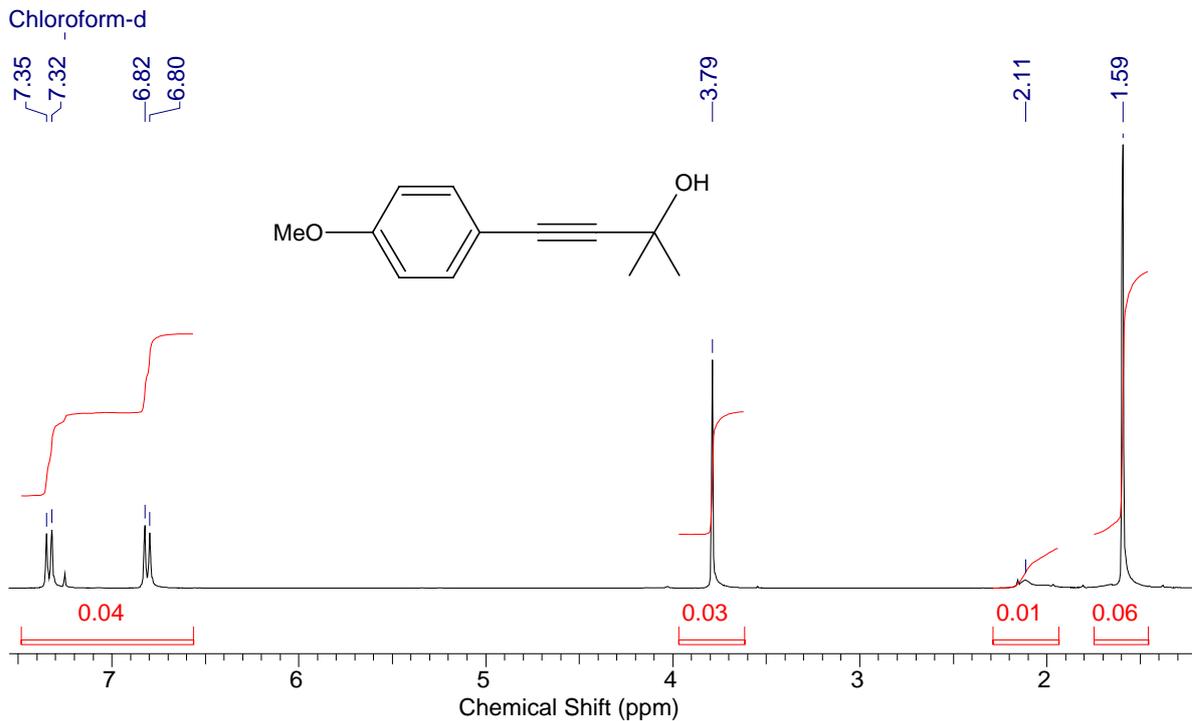
Espectro 3 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 3-benziloxi-1-propino 22f.



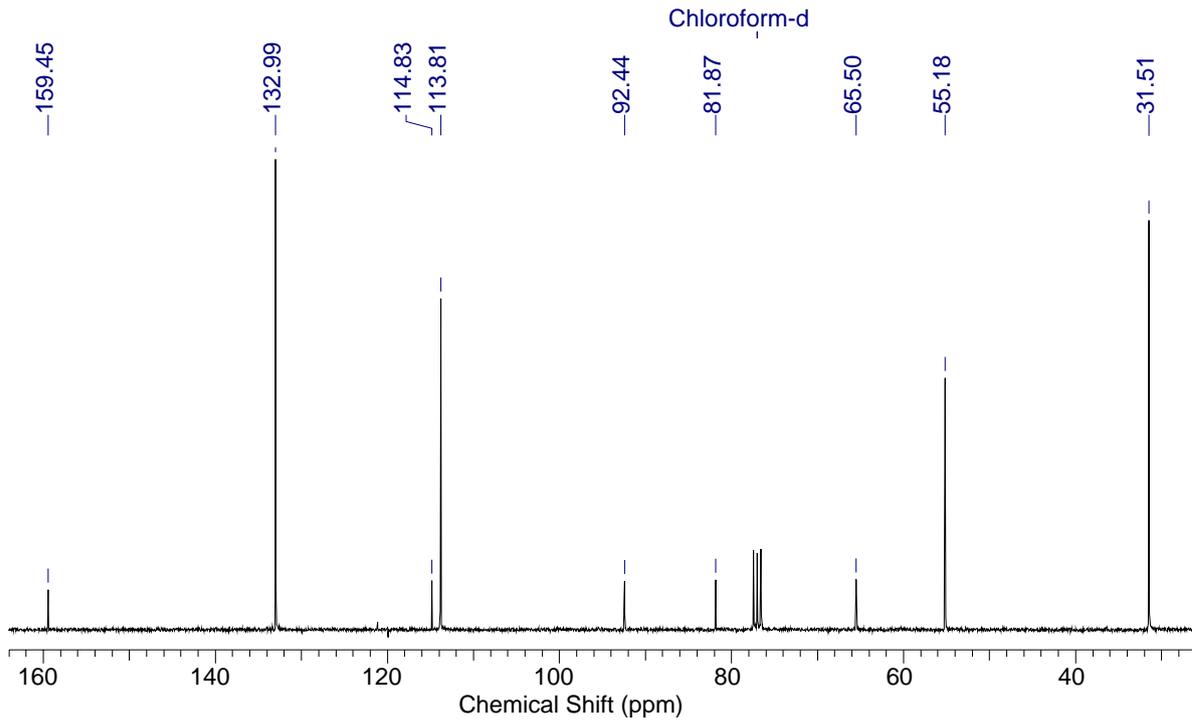
Espectro 4 – Espectro DEPT 135 do 3-benziloxi-1-propino 22f.



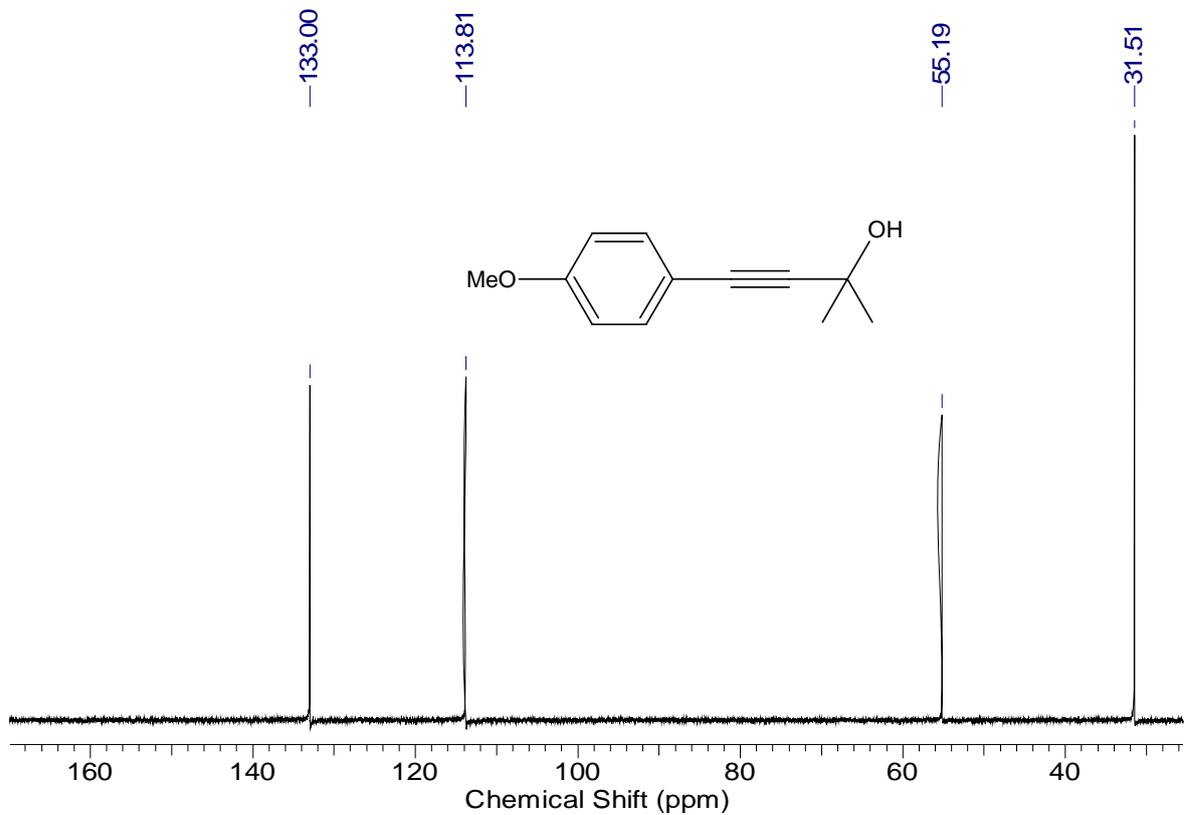
Espectro 5 – Espectro de Infravermelho do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 101.



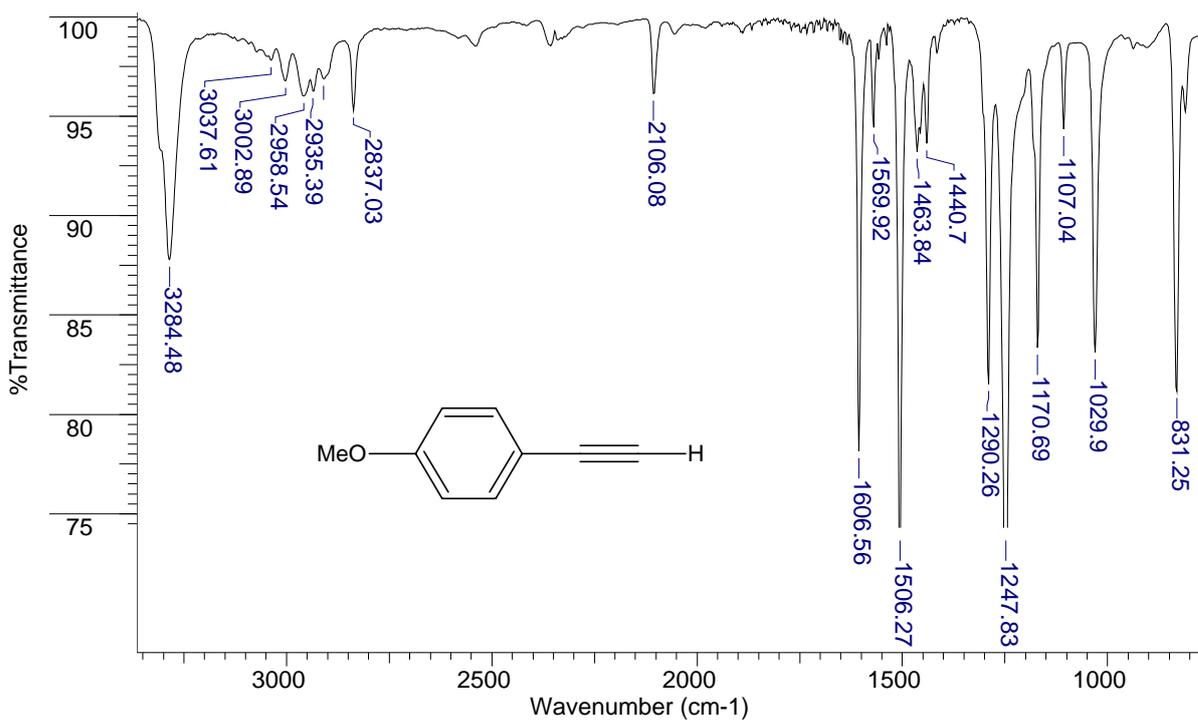
Espectro 6 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 101.



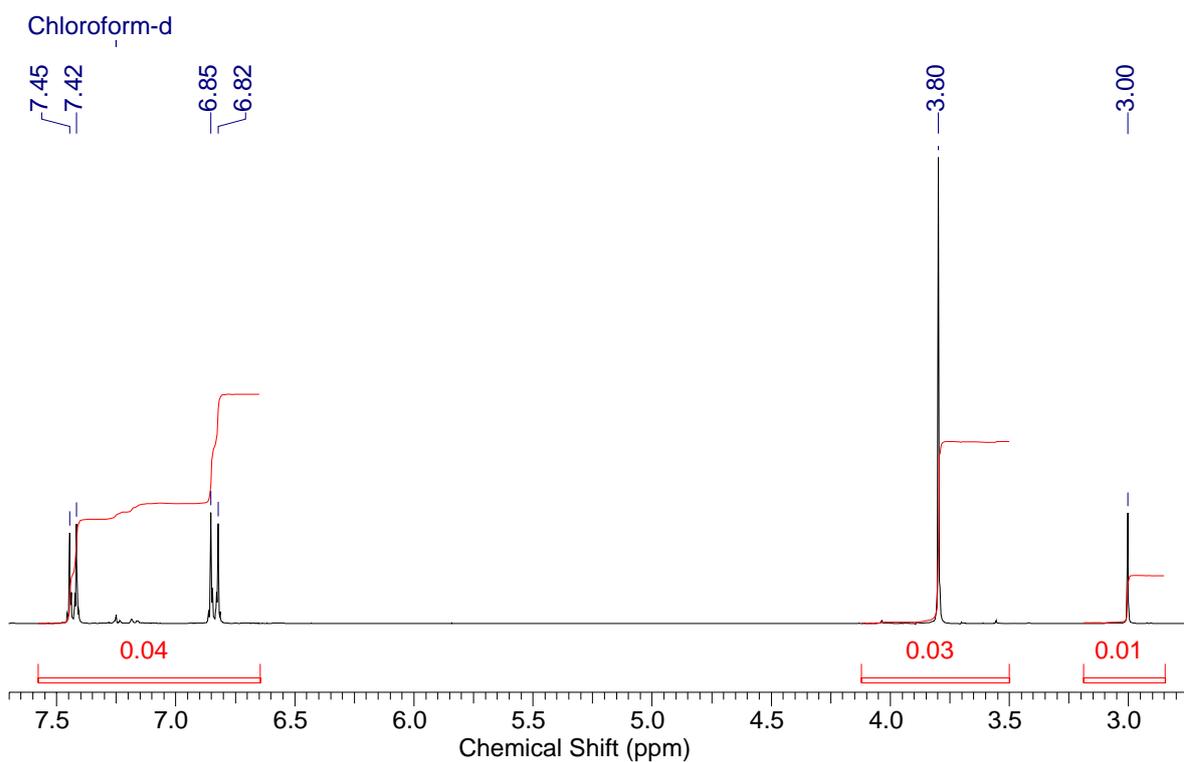
Espectro 7 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 101.



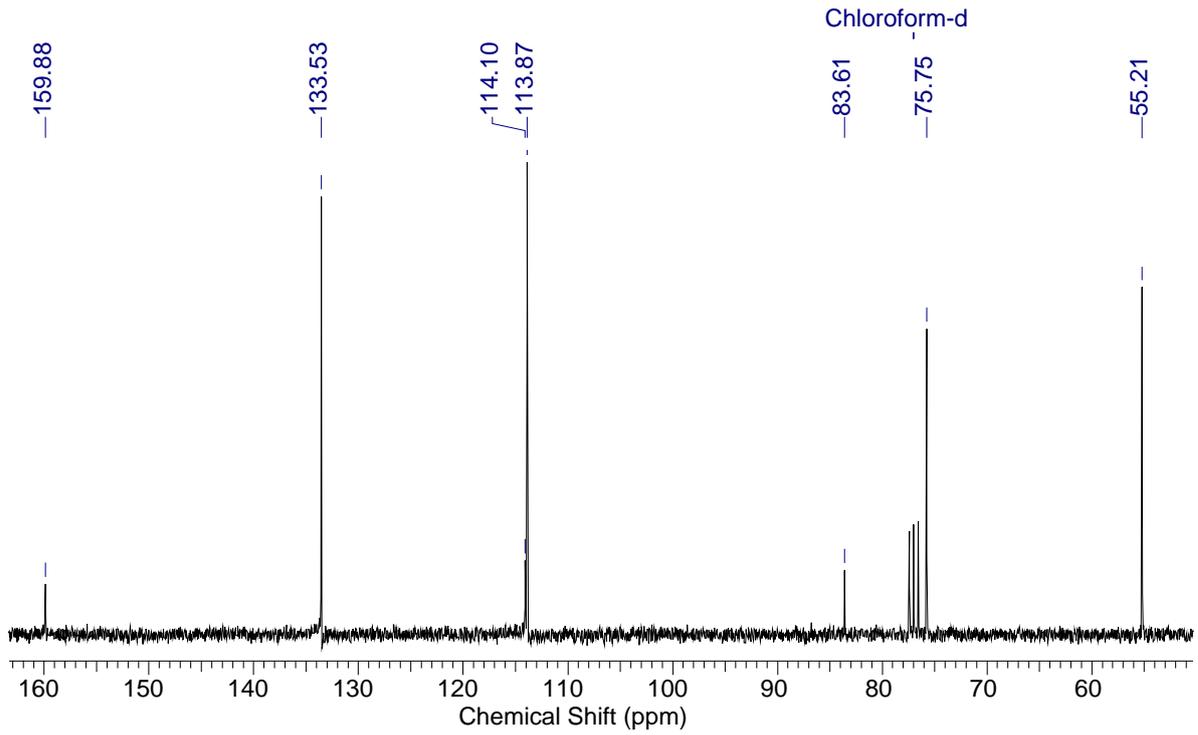
Espectro 8 – Espectro DEPT 135 do 2-metil-4-(4-metoxifenil)-3-butin-2-ol 101.



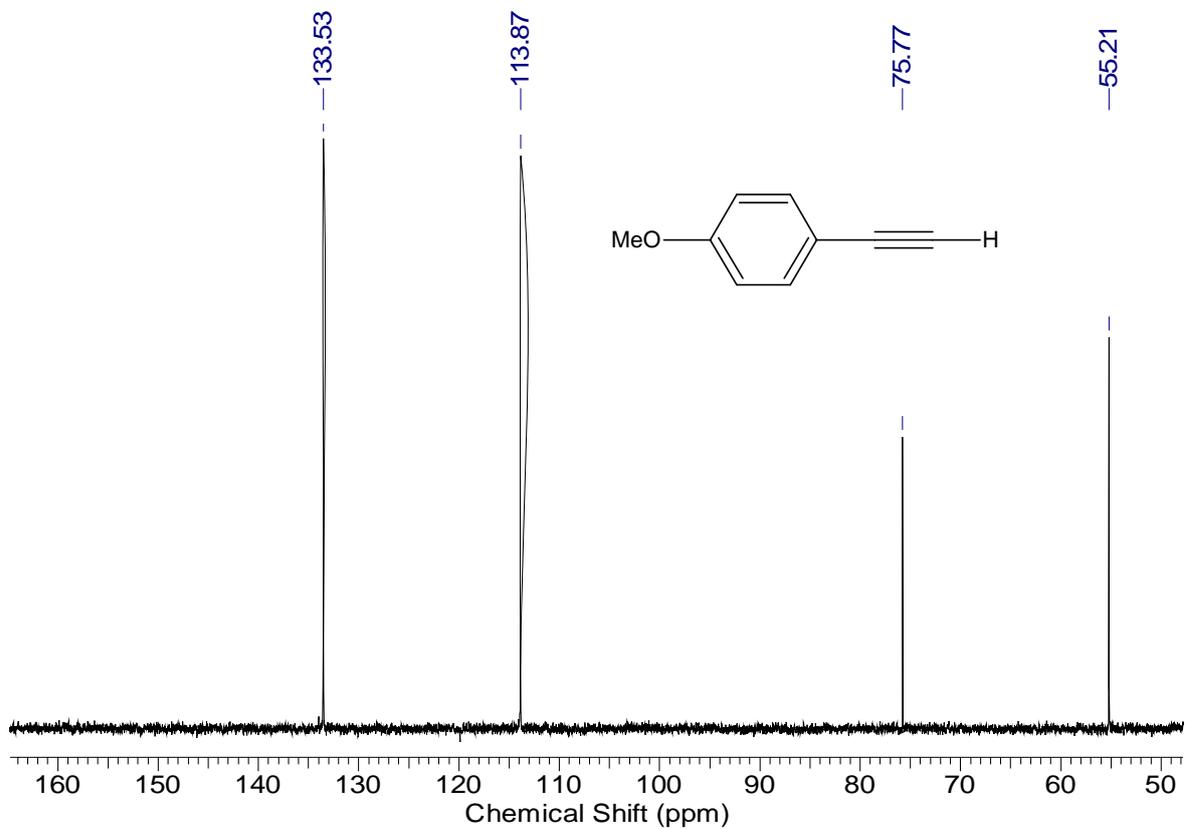
Espectro 9 – Espectro de Infravermelho do 1-etinil-4metoxibenzeno 22g.



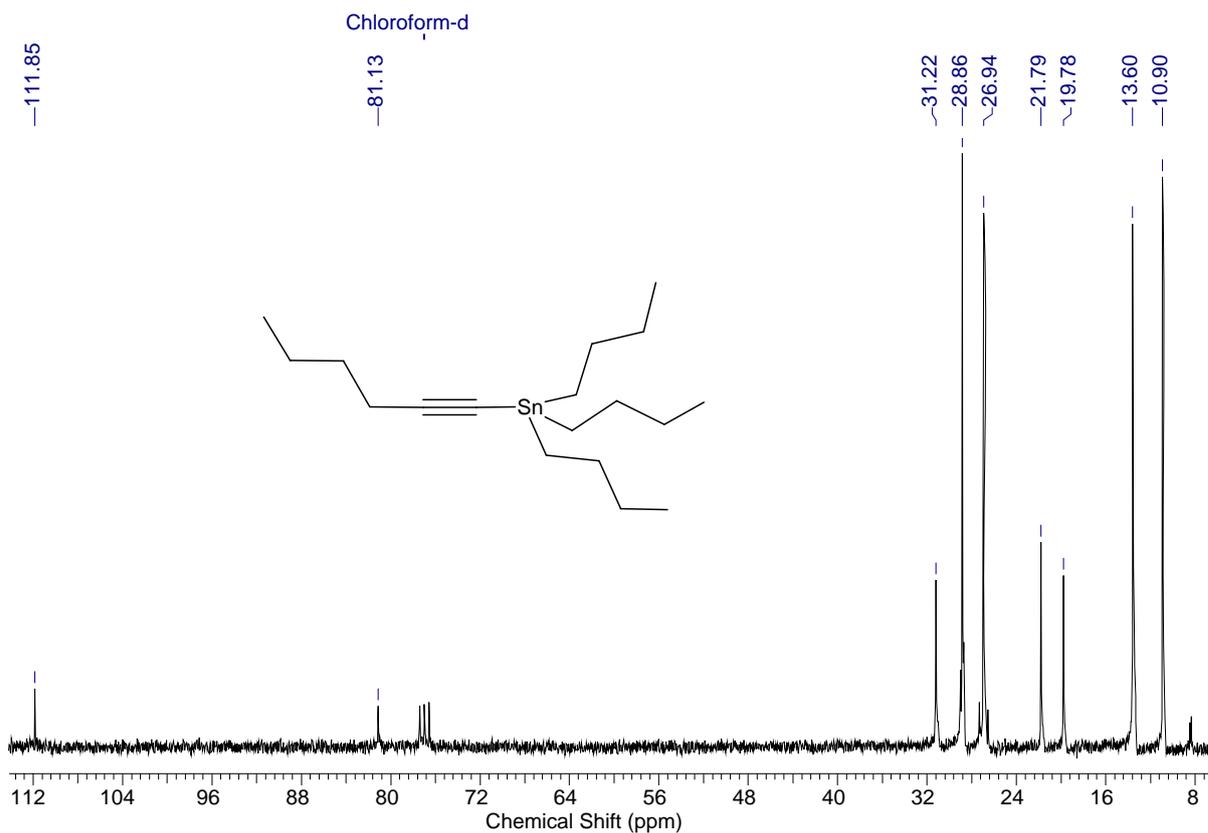
Espectro 10 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 1-etinil-4metoxibenzeno 22g.



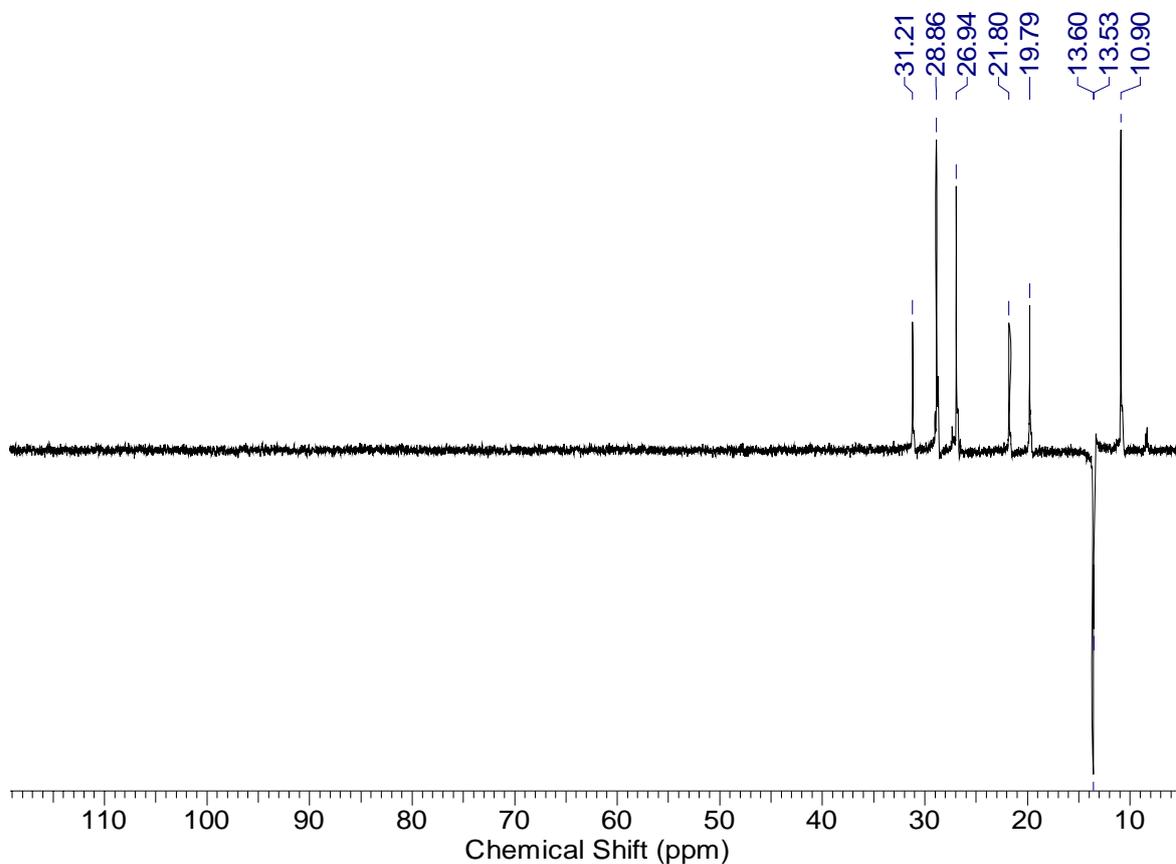
Espectro 11 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-etinil-4metoxibenzeno 22g.



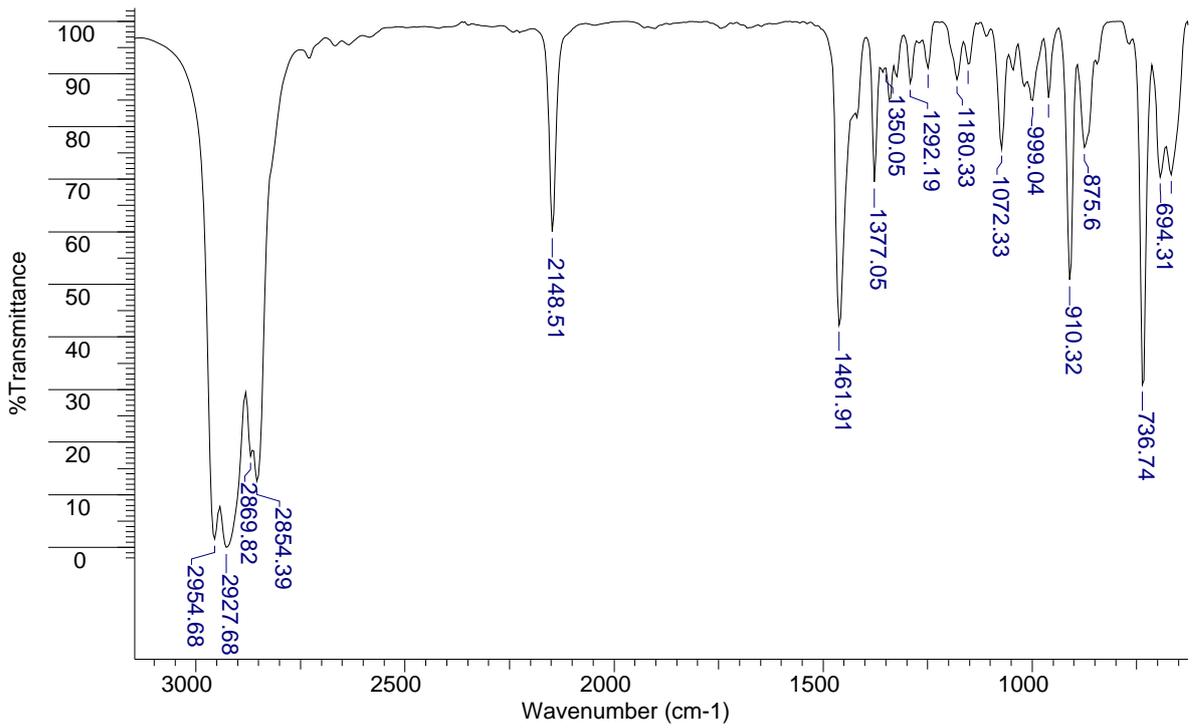
Espectro 12 – Espectro DEPT 135 do 1-etinil-4metoxibenzeno 22g.



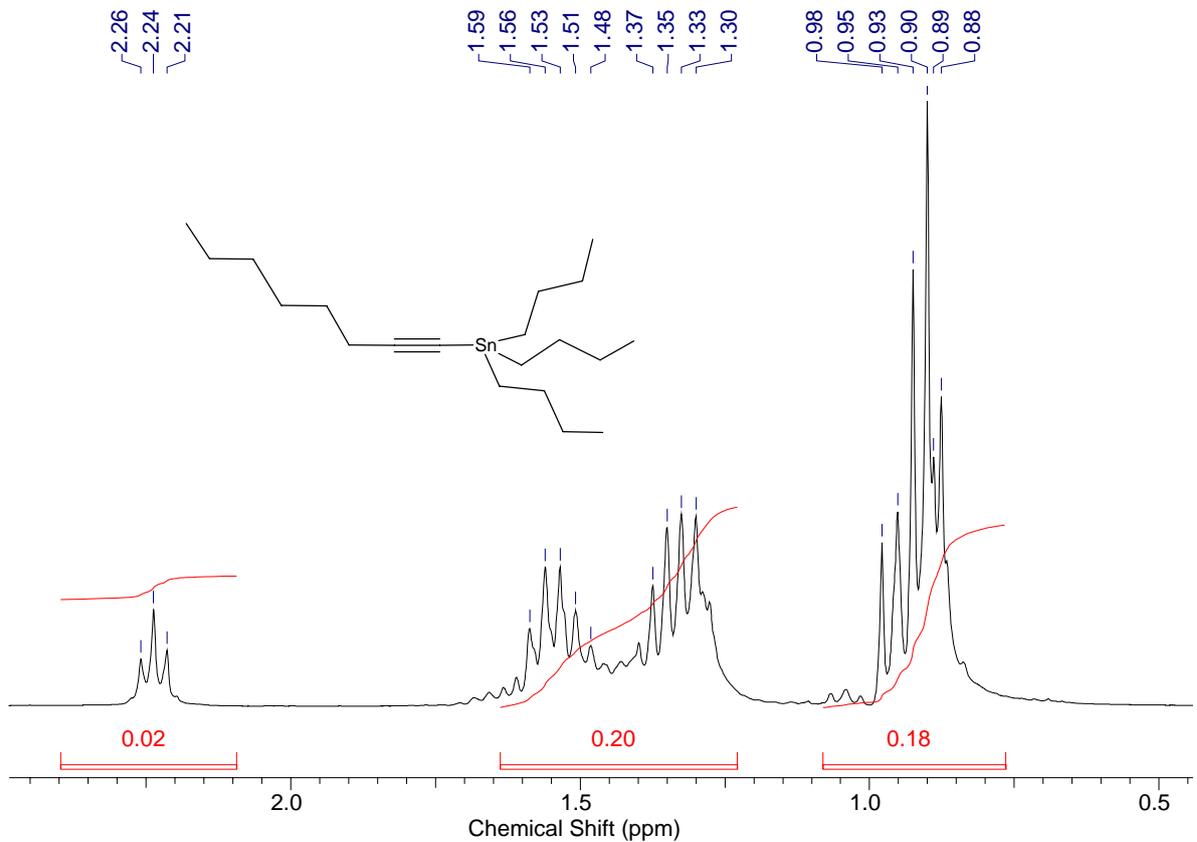
Espectro 15 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-1-hexino 67a.



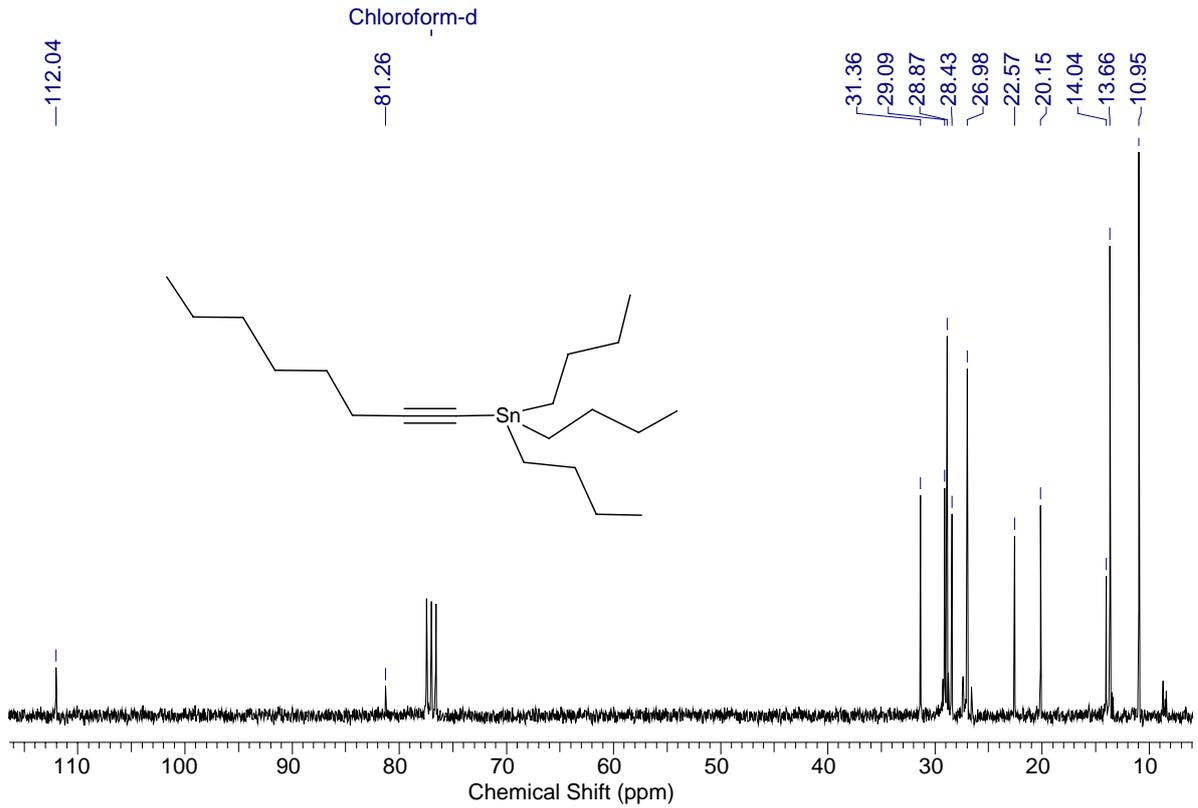
Espectro 16 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-1-hexino 67a.



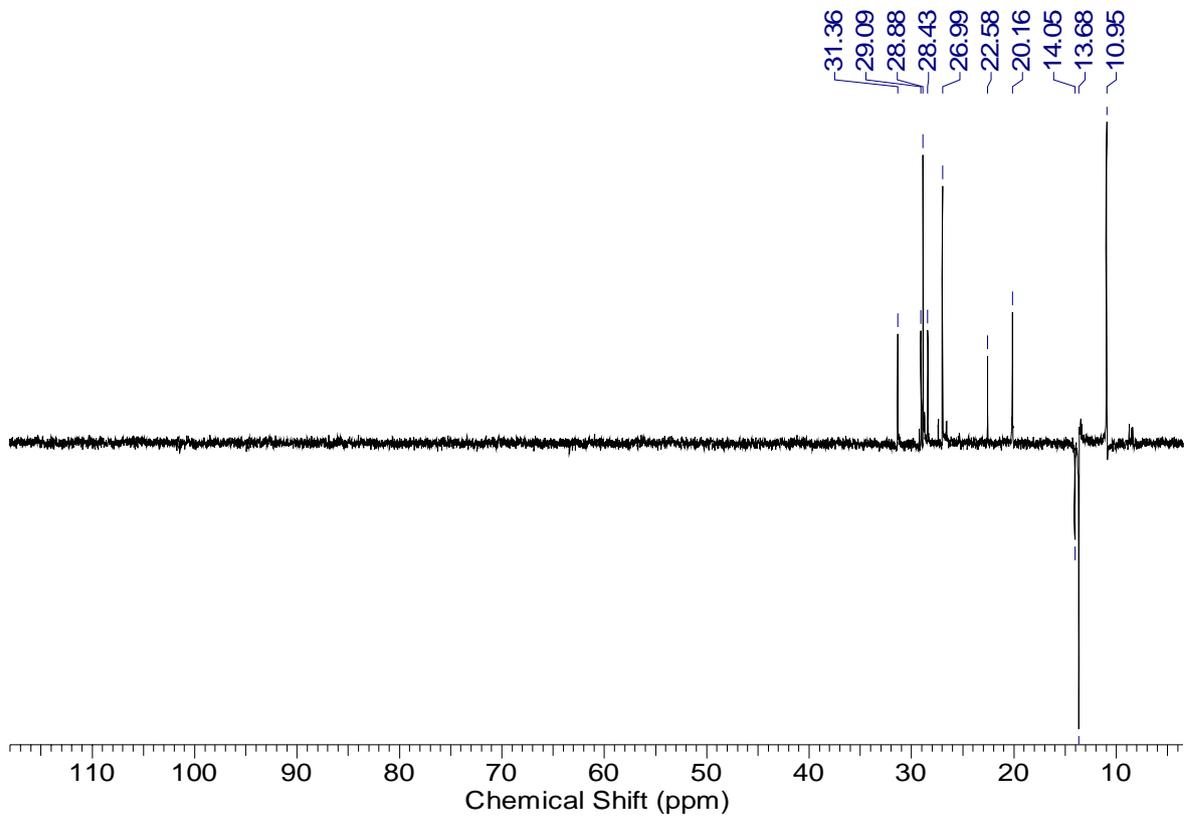
Espectro 17 – Espectro de Infravermelho do 1-tributilestano-1-octino 67b.



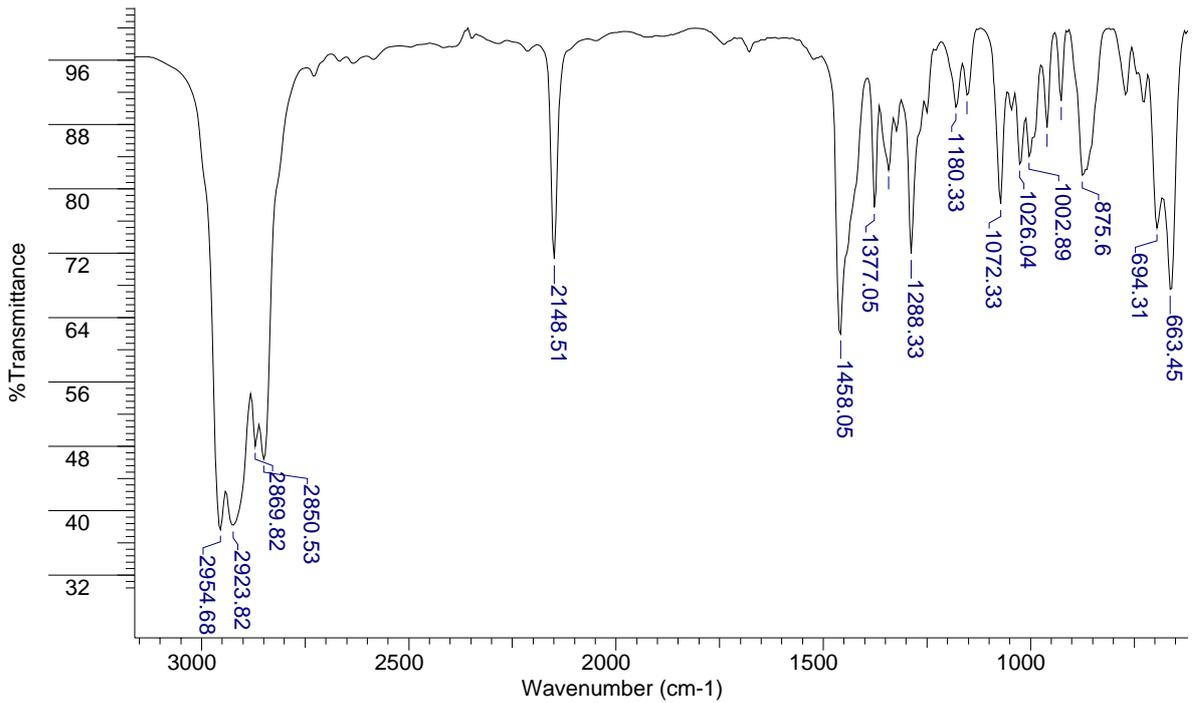
Espectro 18 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 1-tributilestano-1-octino 67b.



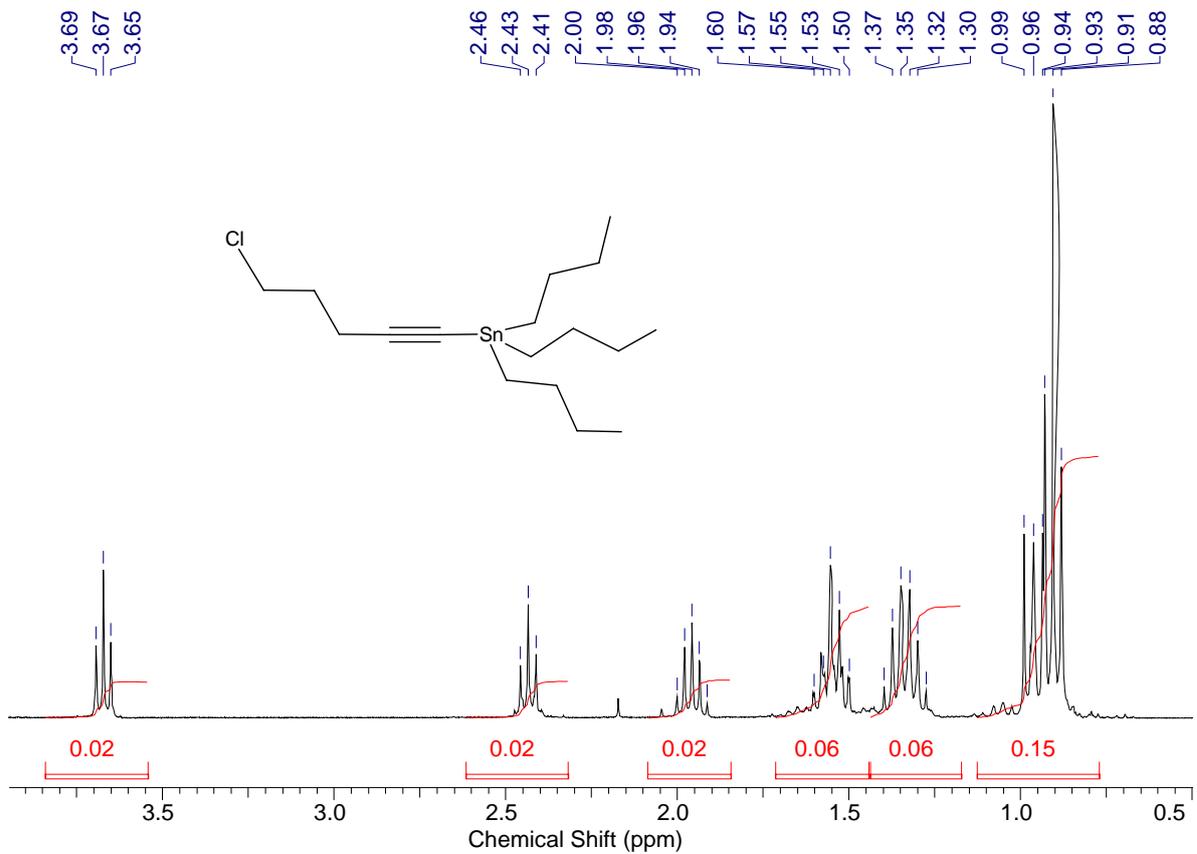
Espectro 19 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-1-octino 67b.



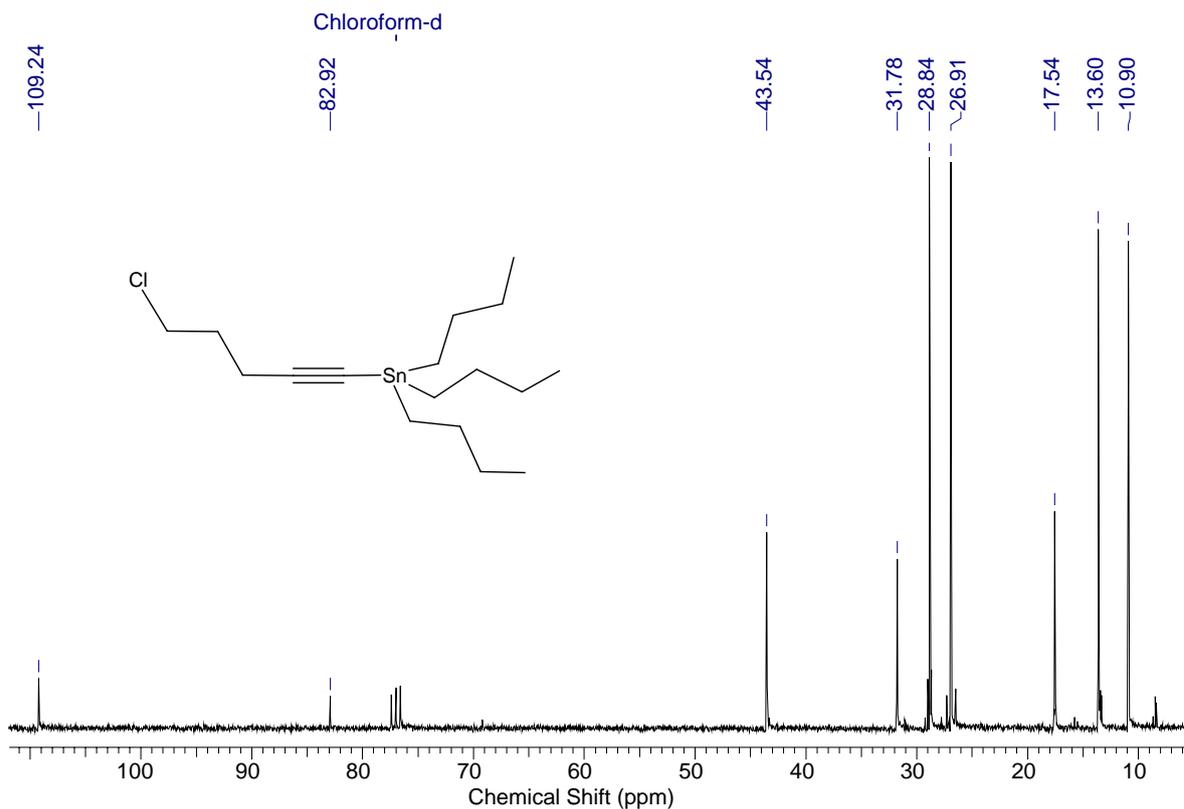
Espectro 20 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-1-octino 67b.



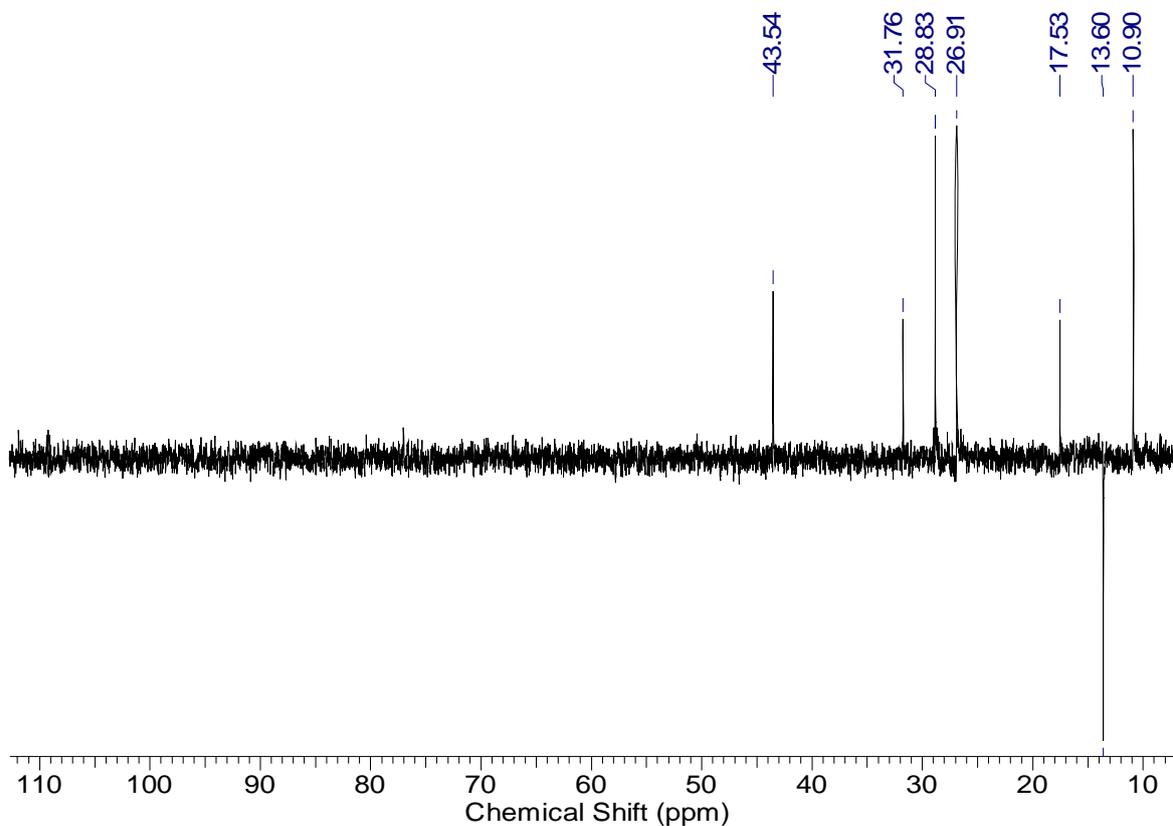
Espectro 21 – Espectro de Infravermelho do 1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c.



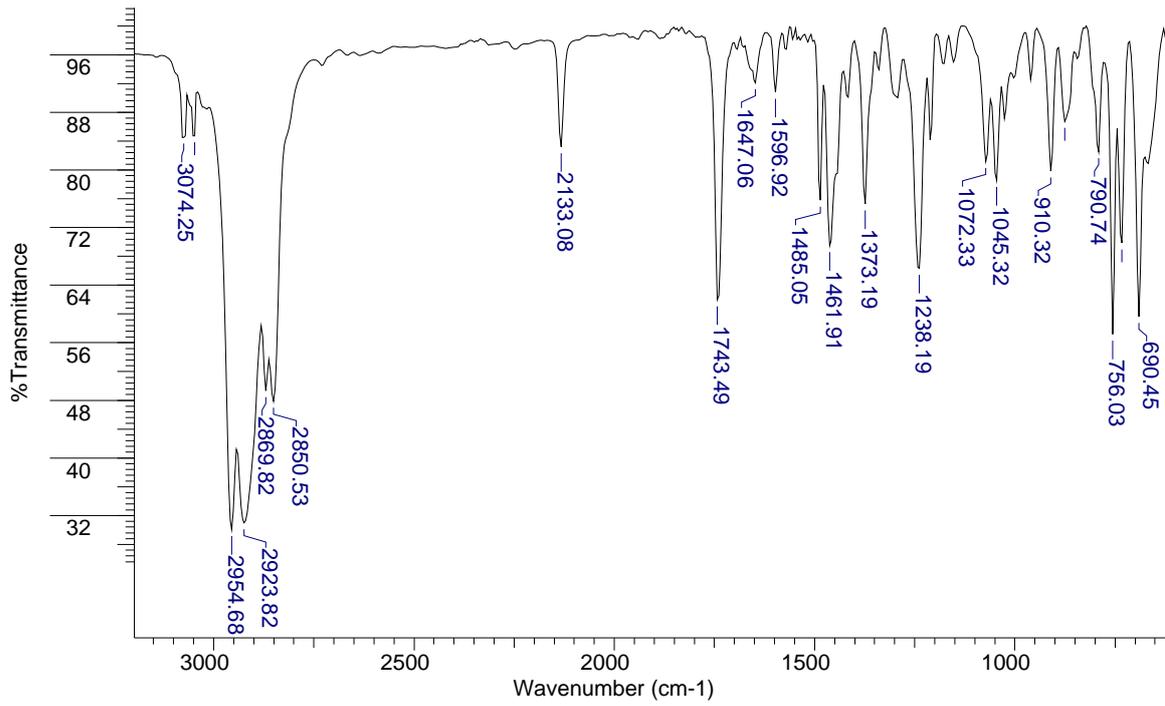
Espectro 22 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c.



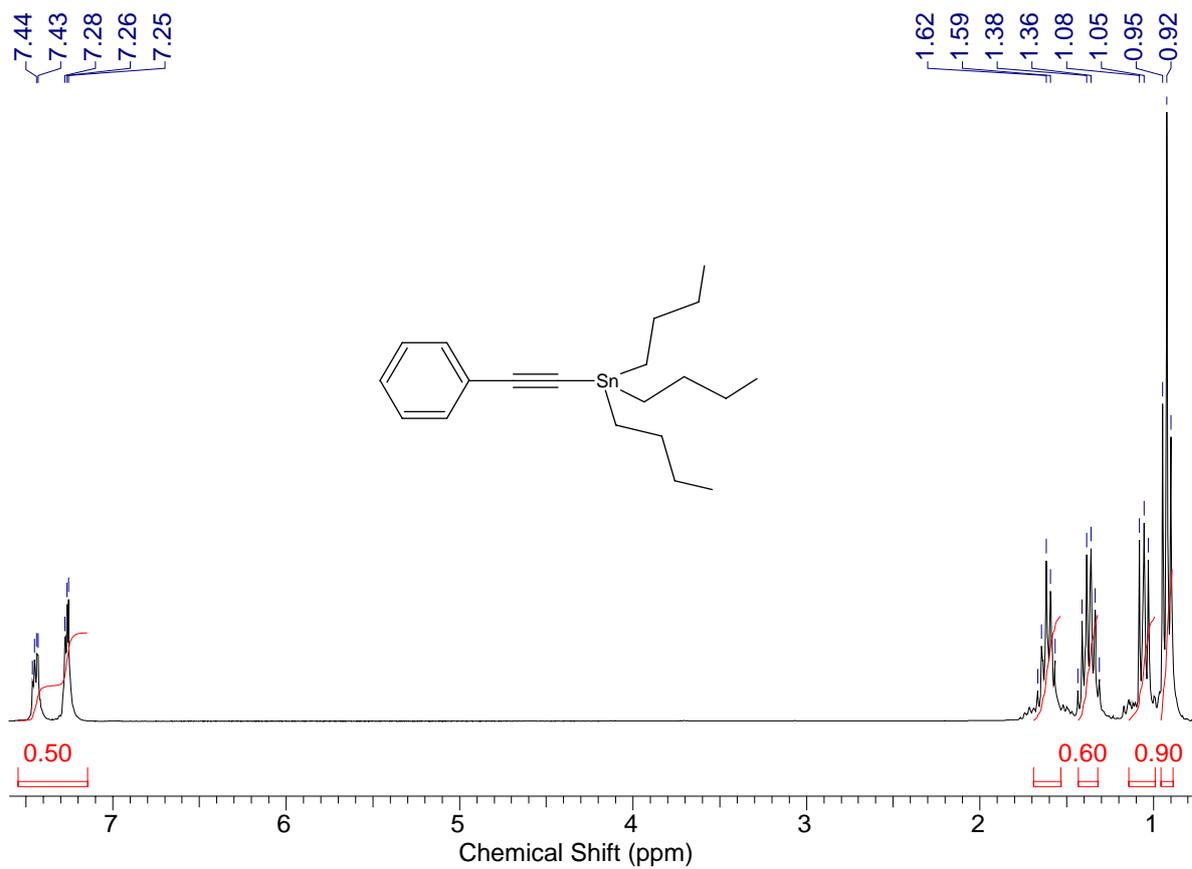
Espectro 23 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c.



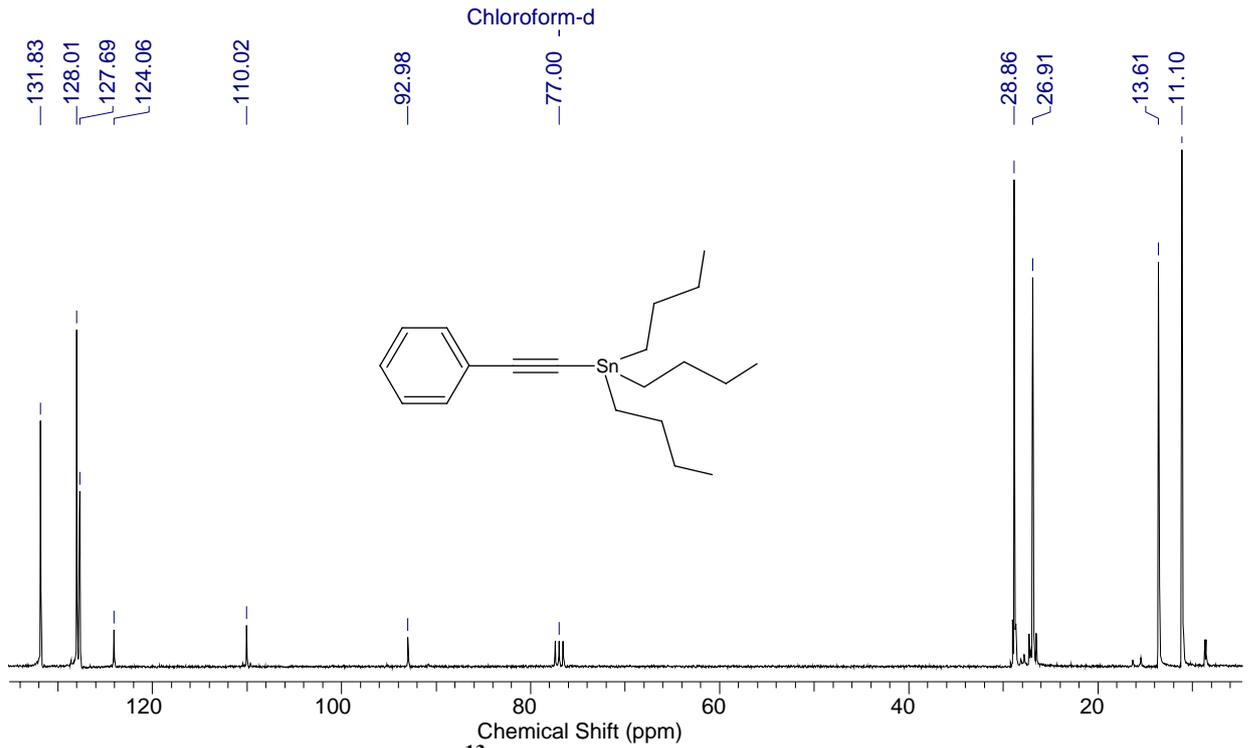
Espectro 24 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-5-cloro-pentino 67c.



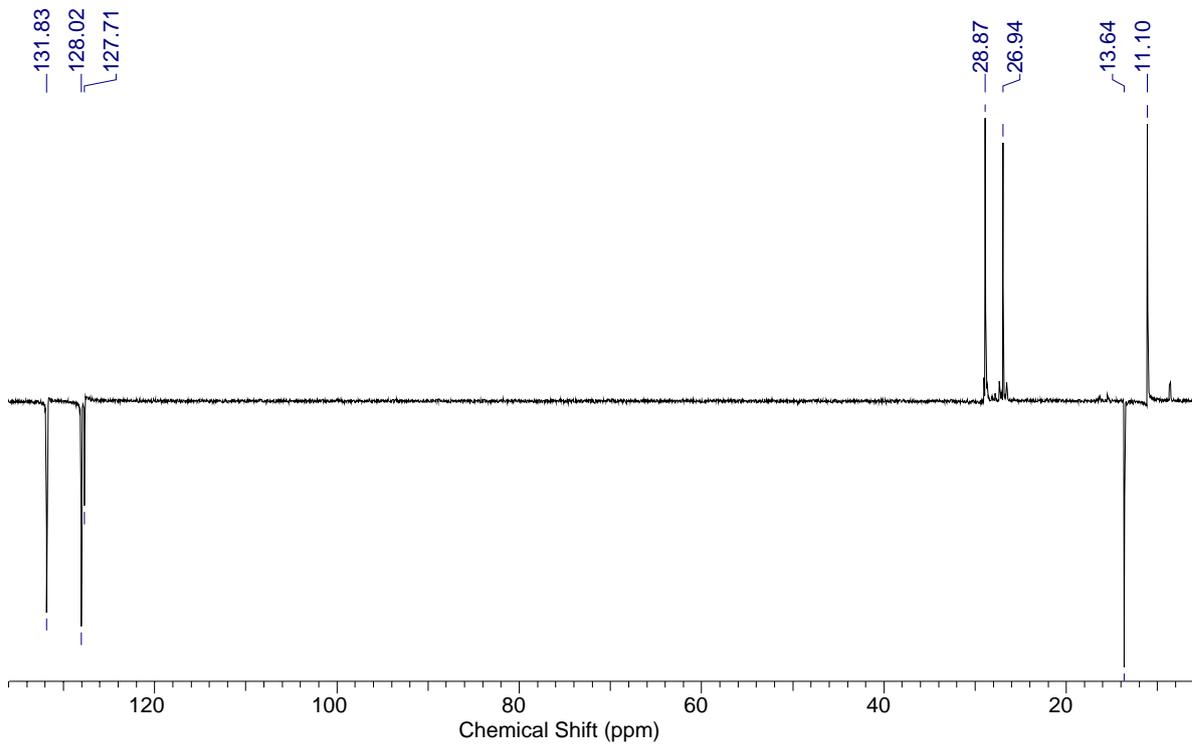
Espectro 25 – Espectro de Infravermelho do 1-tributilestanho-2-feniletino 67d.



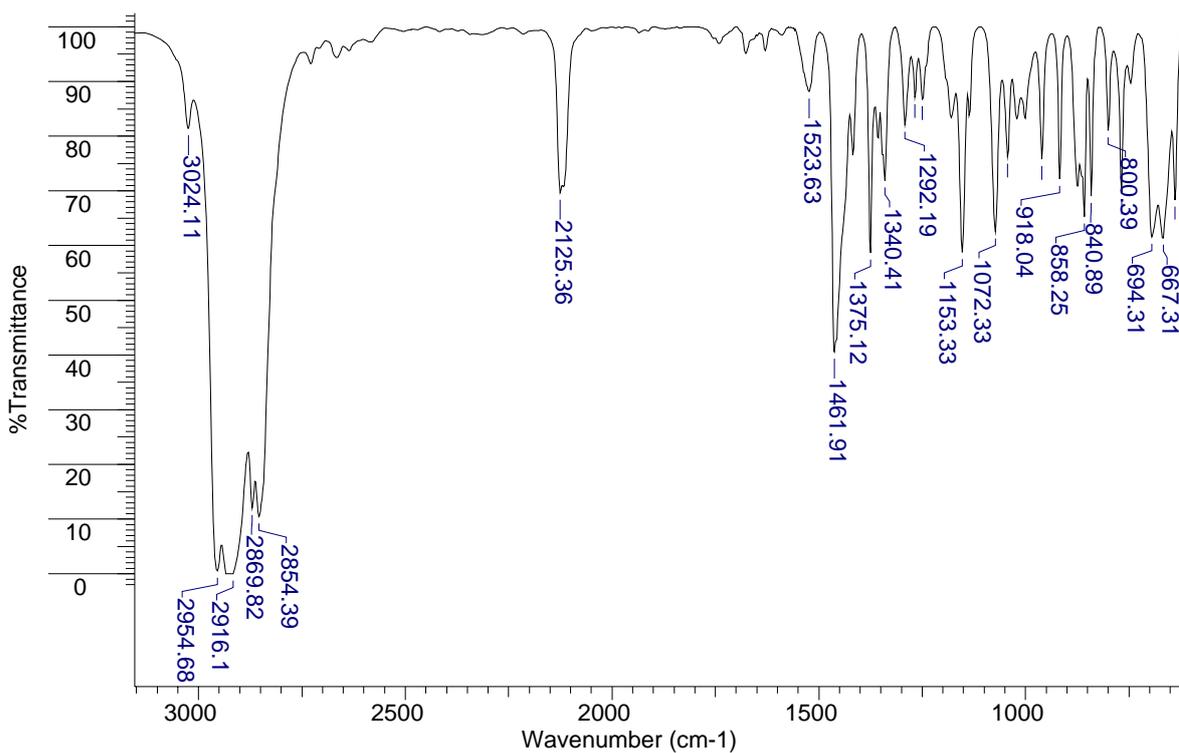
Espectro 26 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 1-tributilestanho-2-feniletino 67d.



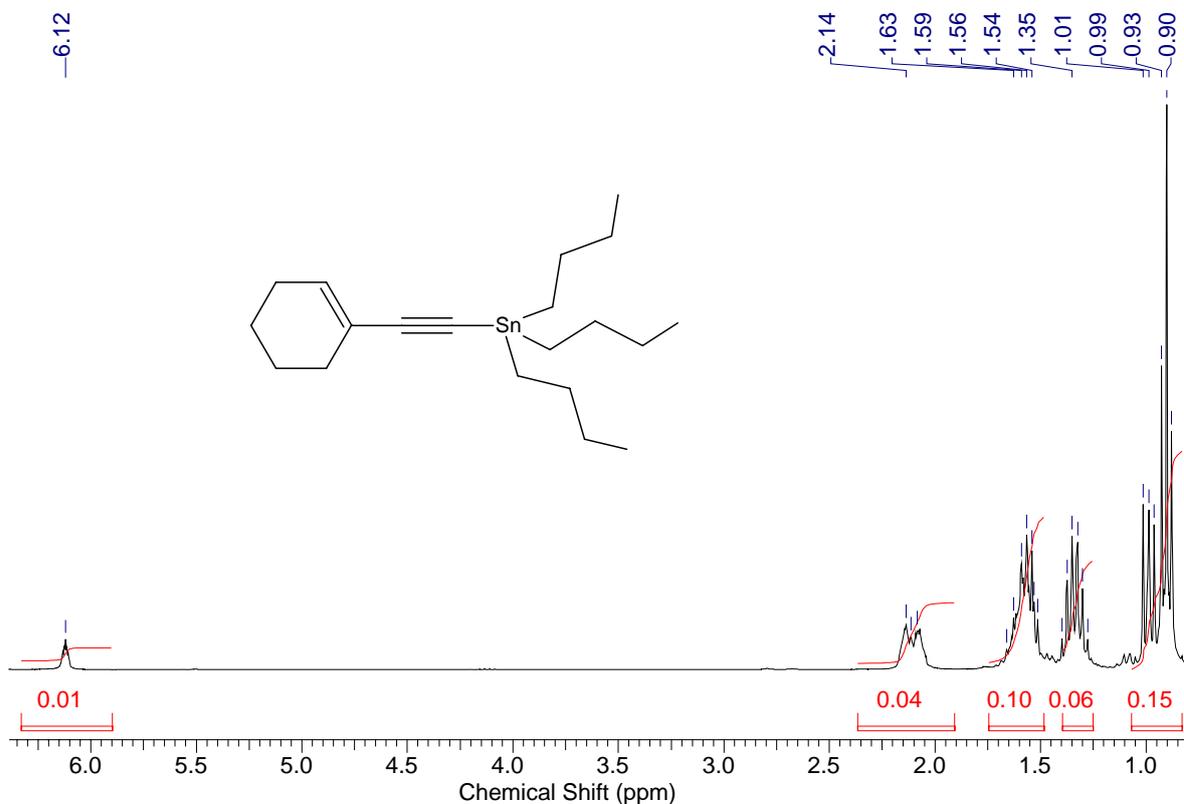
Espectro 27 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-2-feniletino 67d.



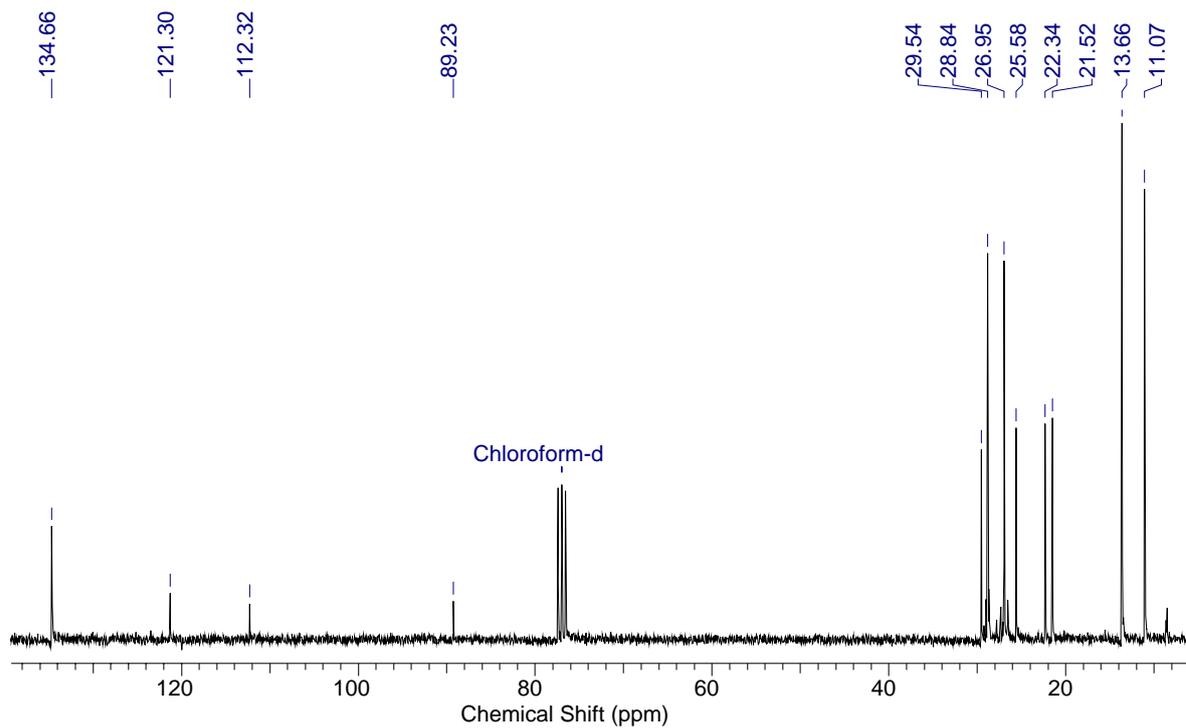
Espectro 28 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-2-feniletino 67d.



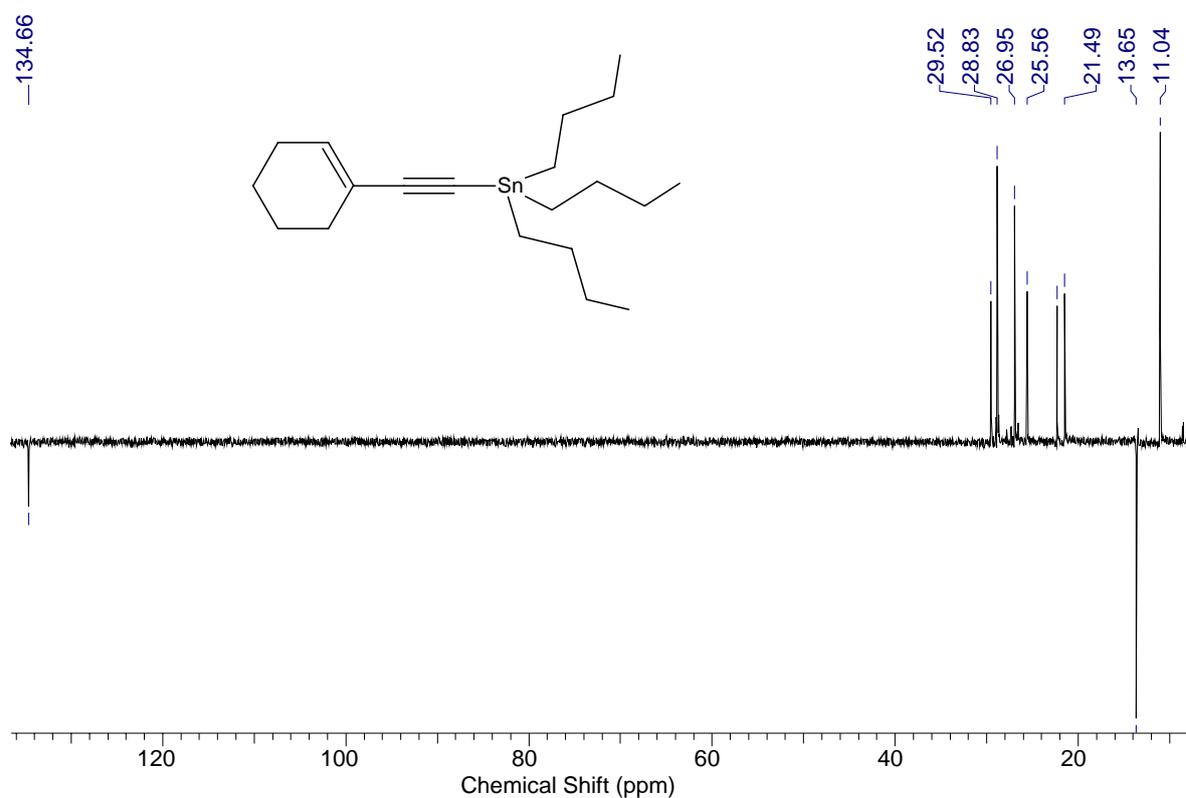
Espectro 29 – Espectro de Infravermelho do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino 67e.



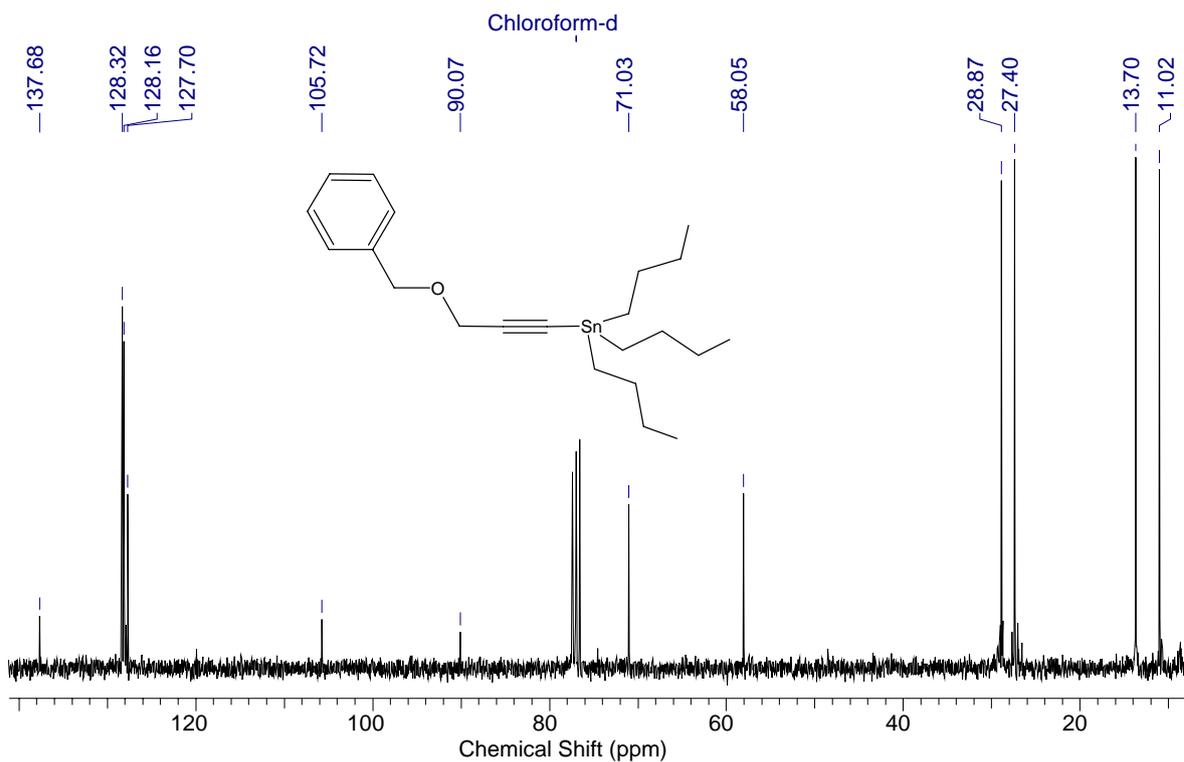
Espectro 30 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino 67e.



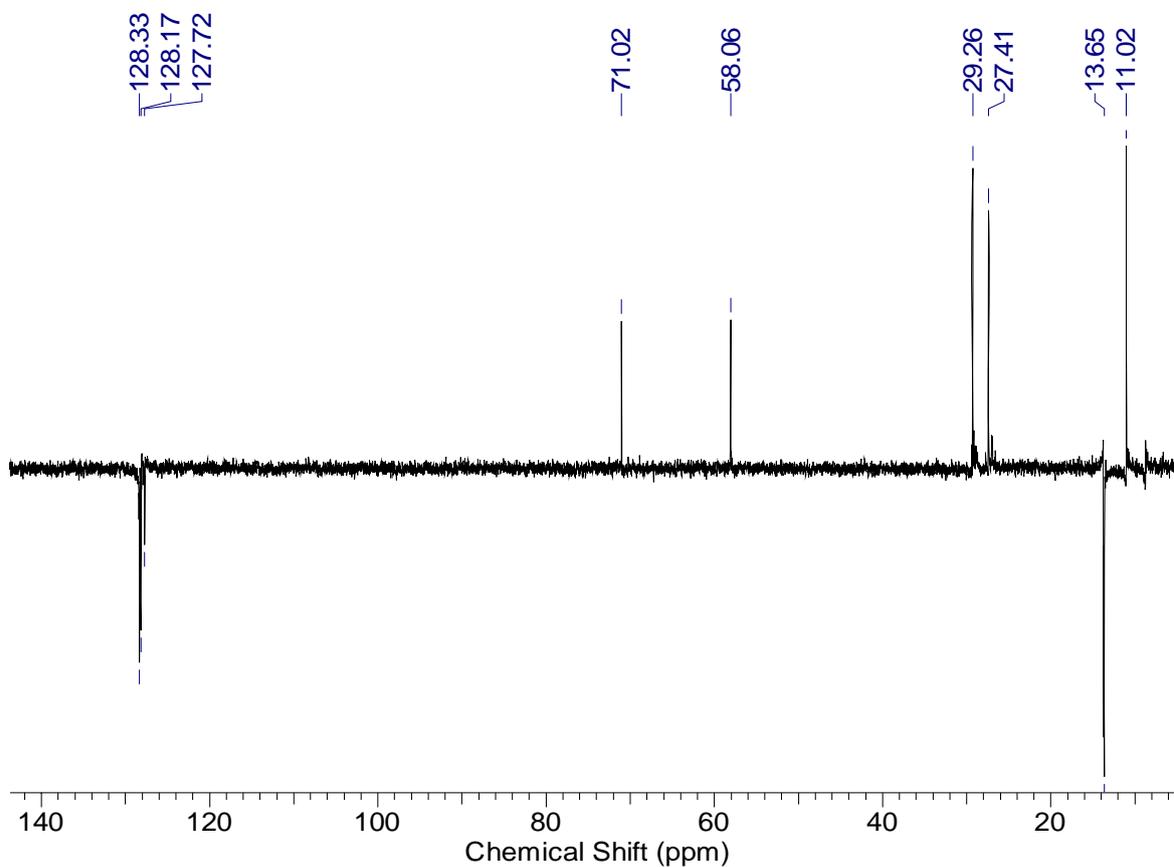
Espectro 31 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino 67e.



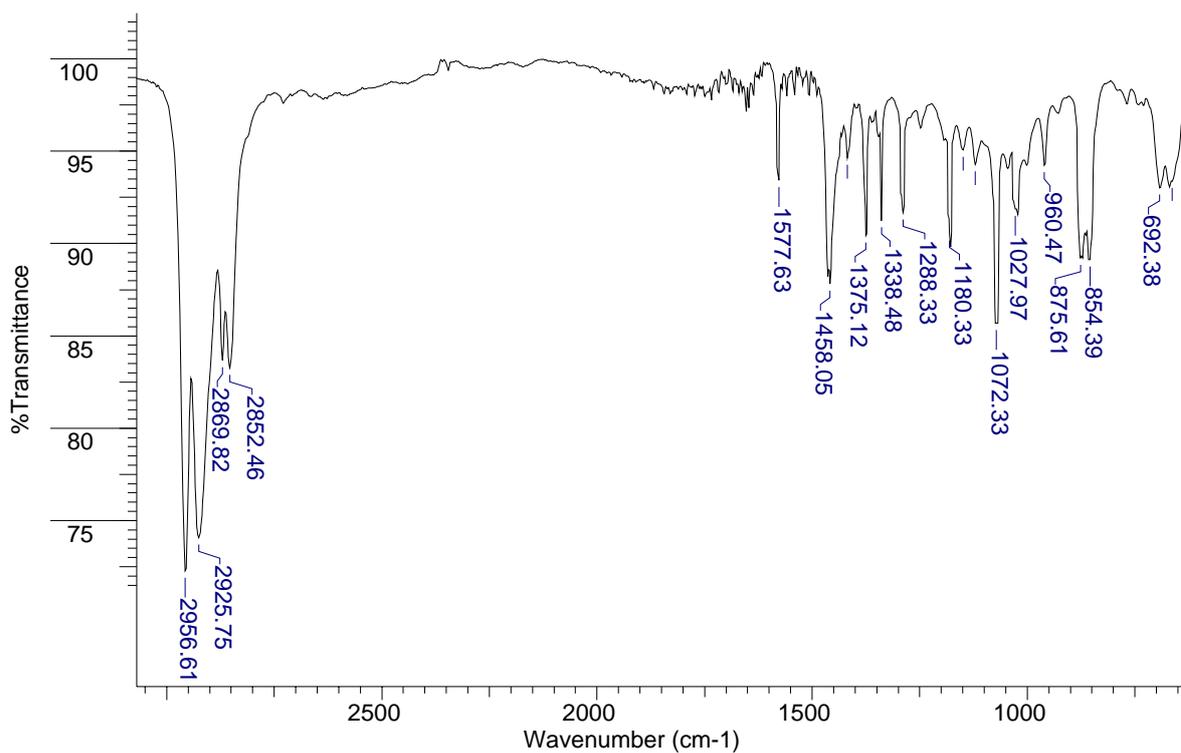
Espectro 32 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-2-cicloexeniletino 67e.



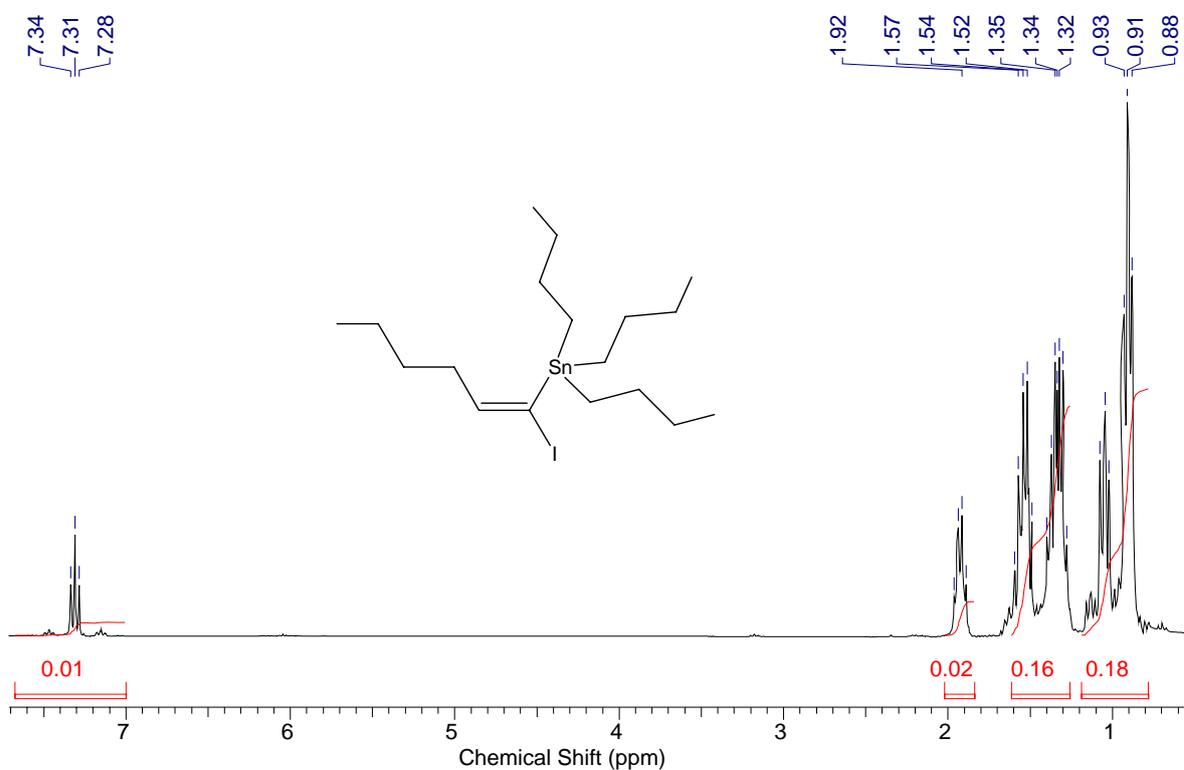
Espectro 35 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do 1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propino 67f.



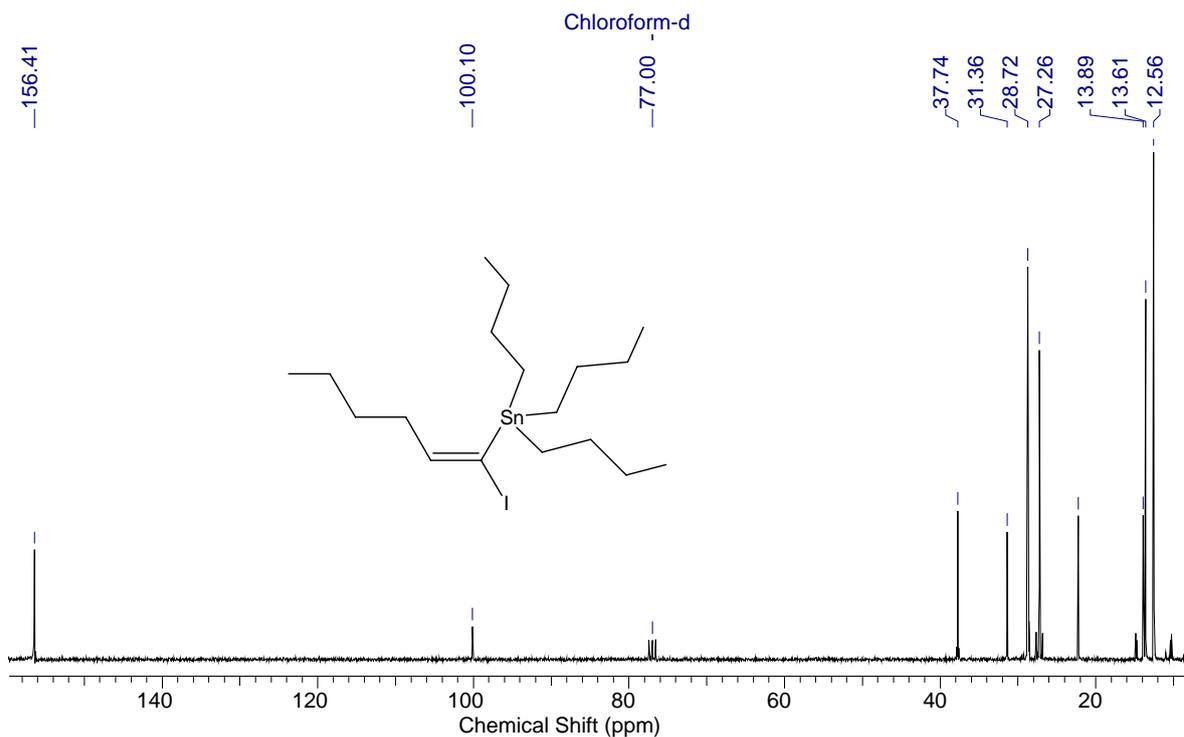
Espectro 36 – Espectro DEPT 135 do 1-tributilestanho-3-benziloxi-1-propino 67f.



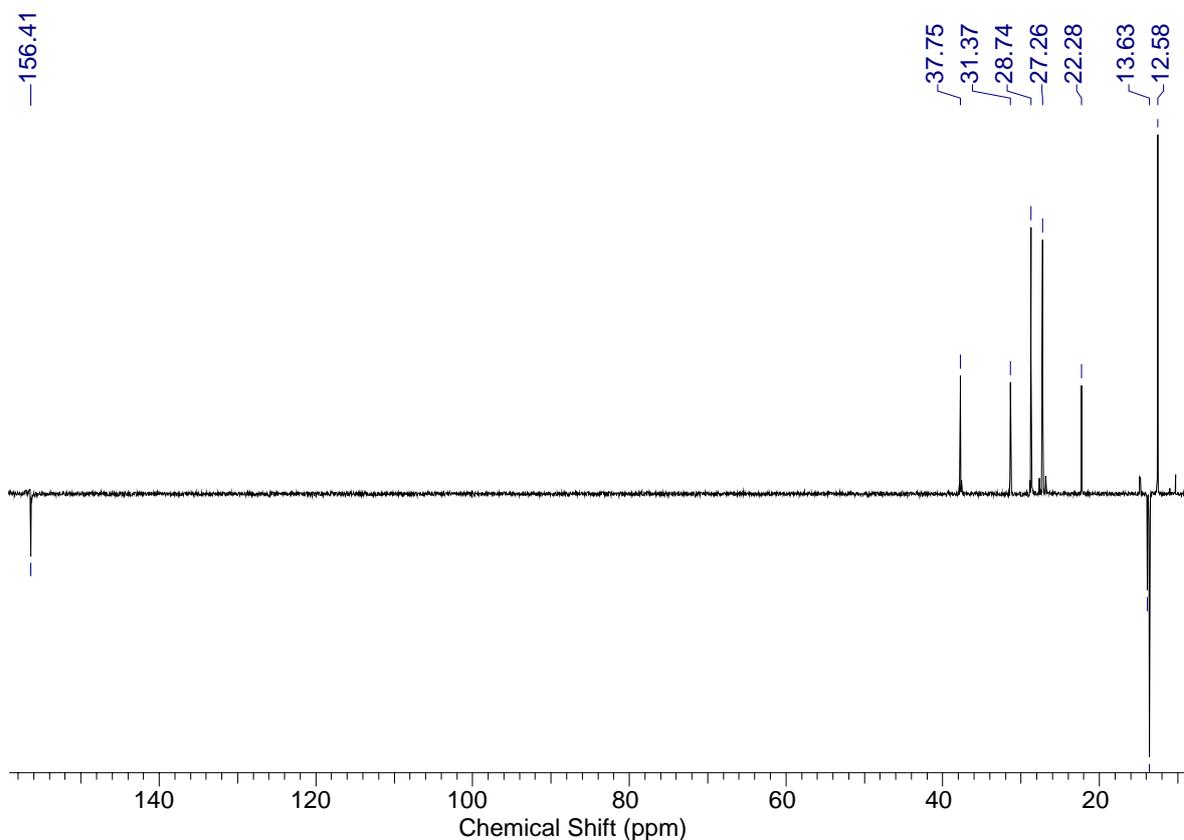
Espectro 37 – Espectro de Infravermelho do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno 76a.



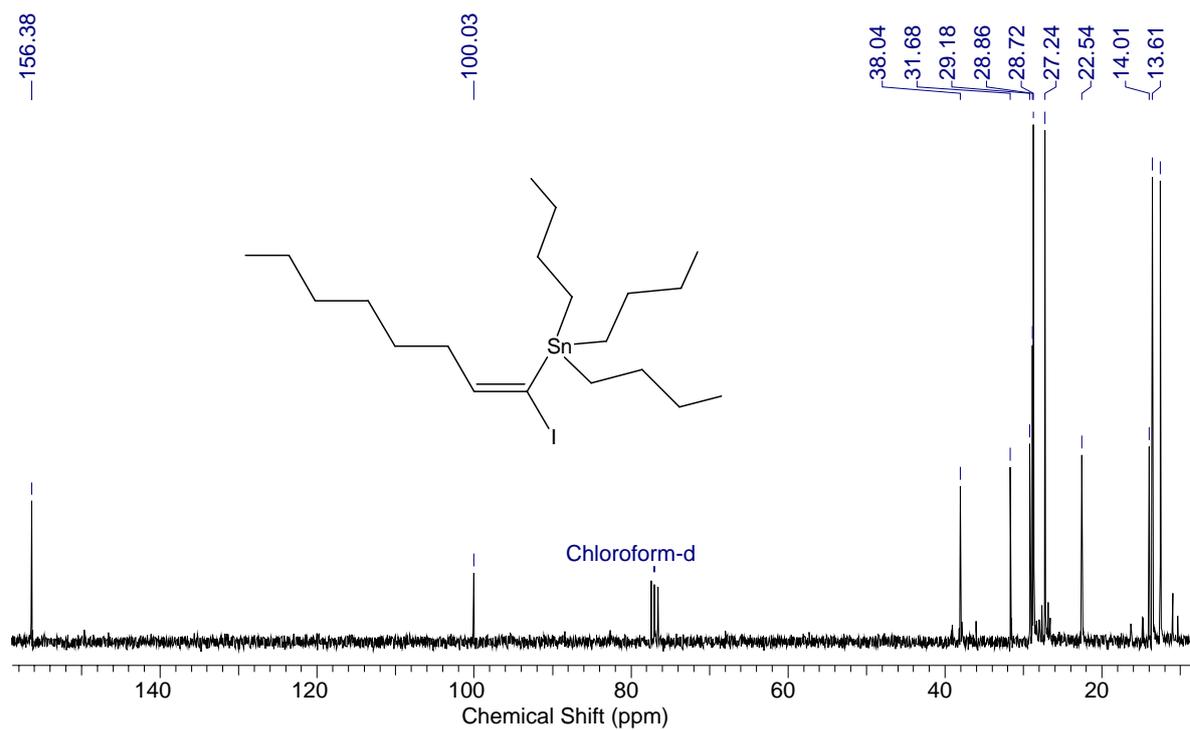
Espectro 38 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno 76a.



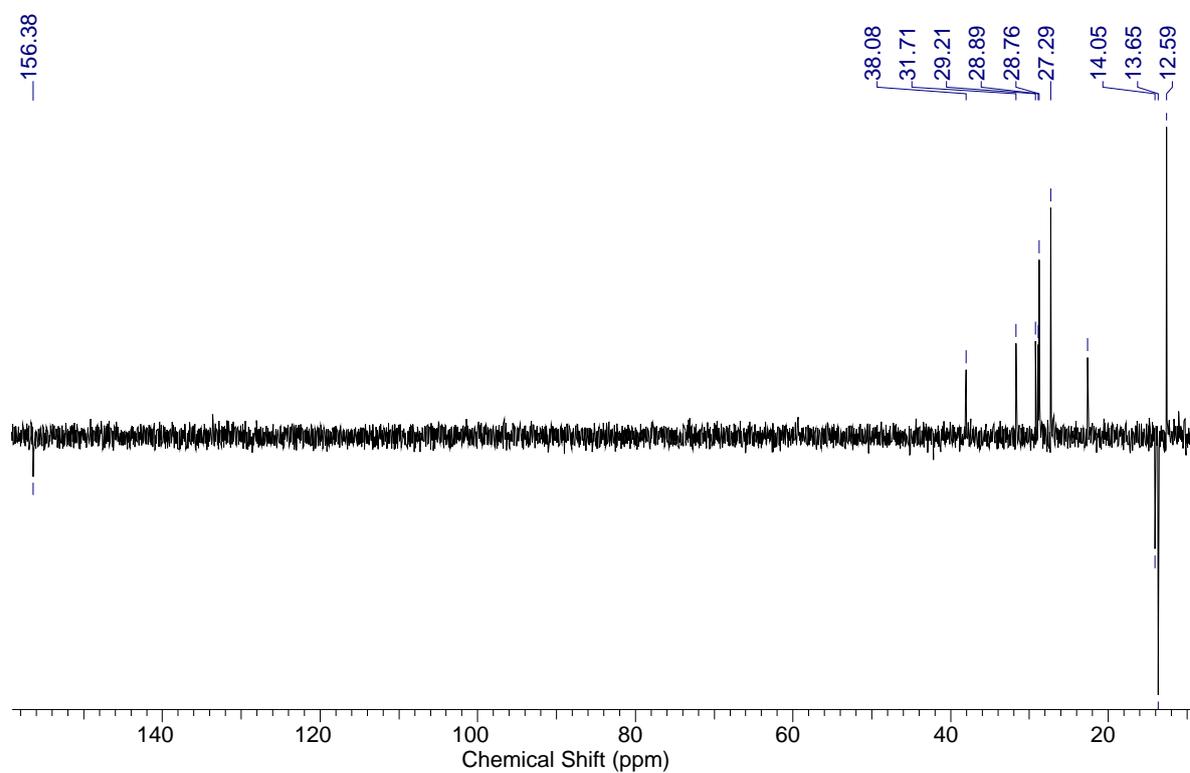
Espectro 39 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do *(E)*-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno 76a.



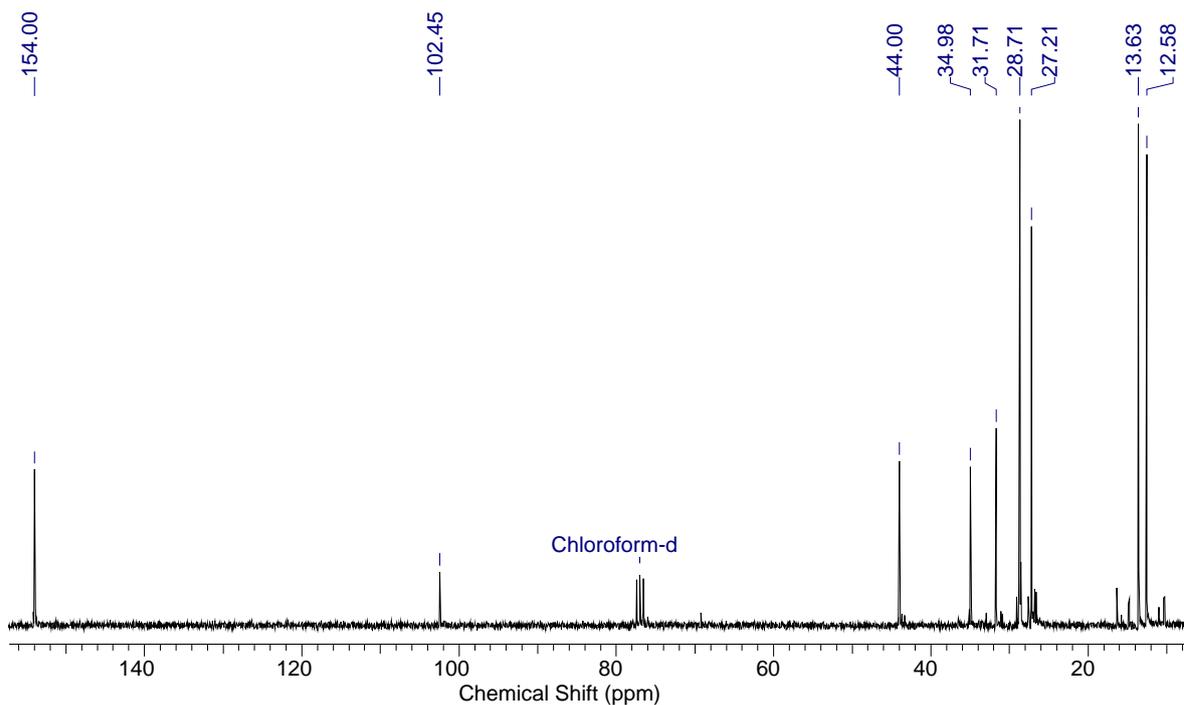
Espectro 40 – Espectro DEPT 135 do *(E)*-1-iodo-1-tributilestanho-1-hexeno 76a.



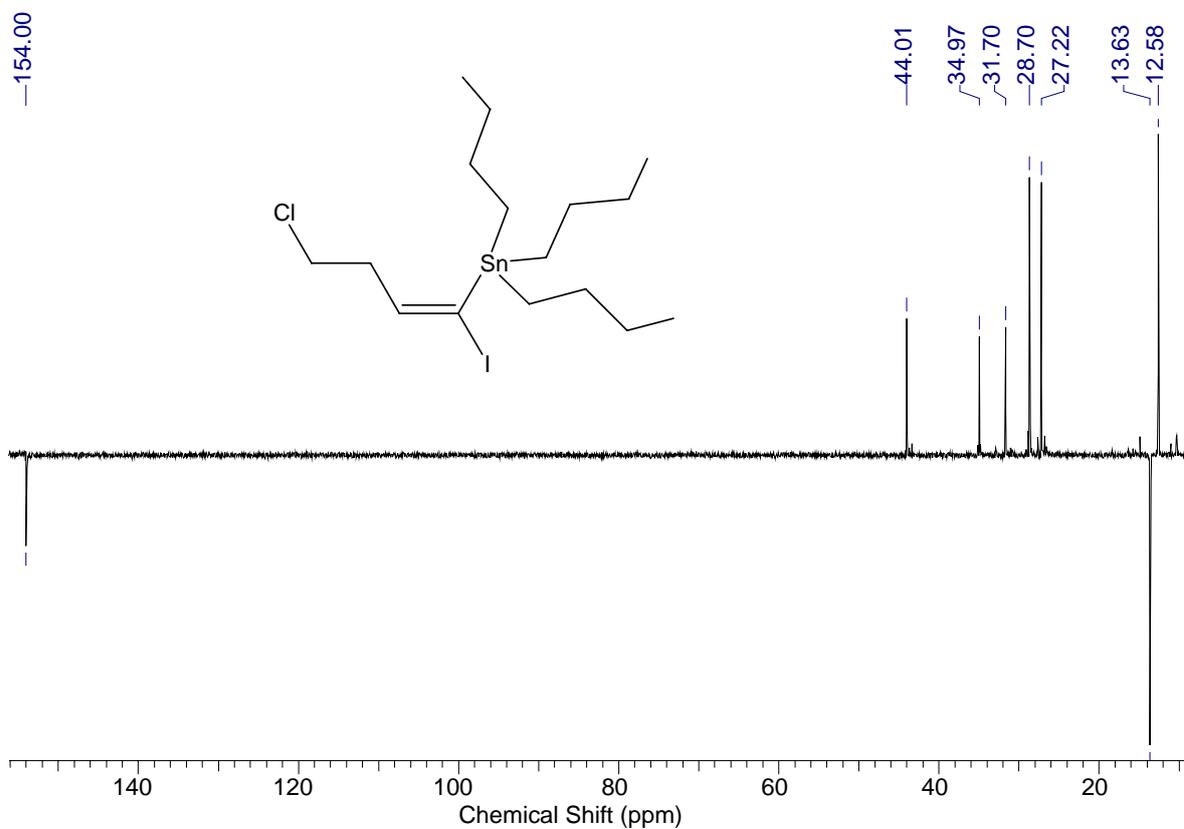
Espectro 43 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do *(E)*-1-iodo-1-tributilestanho-1-octeno 76b.



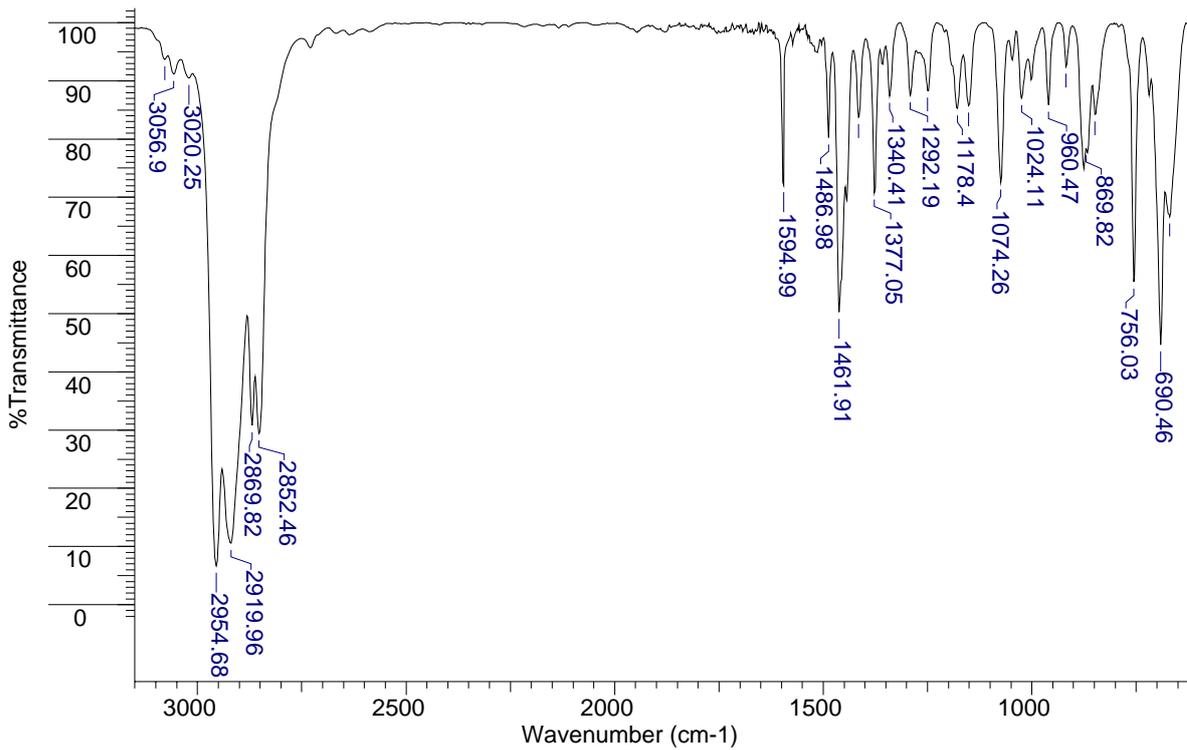
Espectro 44 – Espectro DEPT 135 do *(E)*-1-iodo-1-tributilestanho-1-octeno 76b.



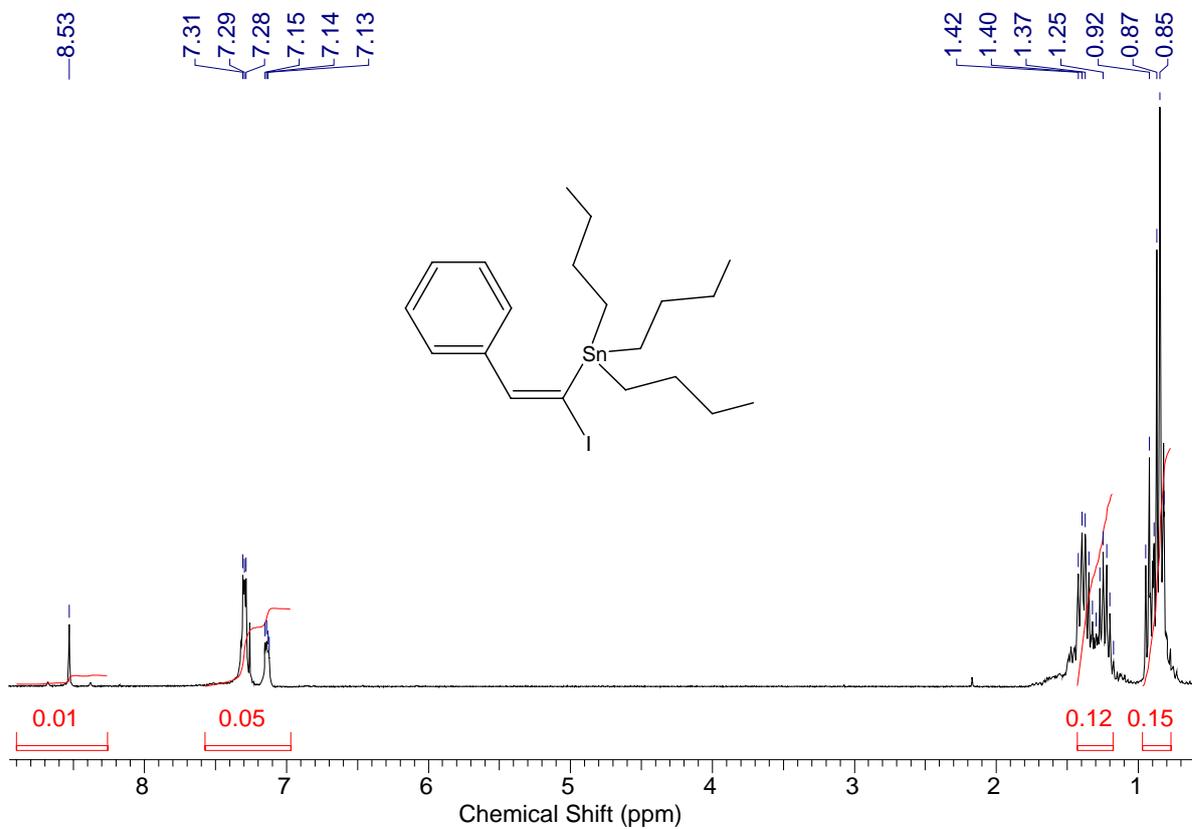
Espectro 47 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-5-cloropenteno 76c.



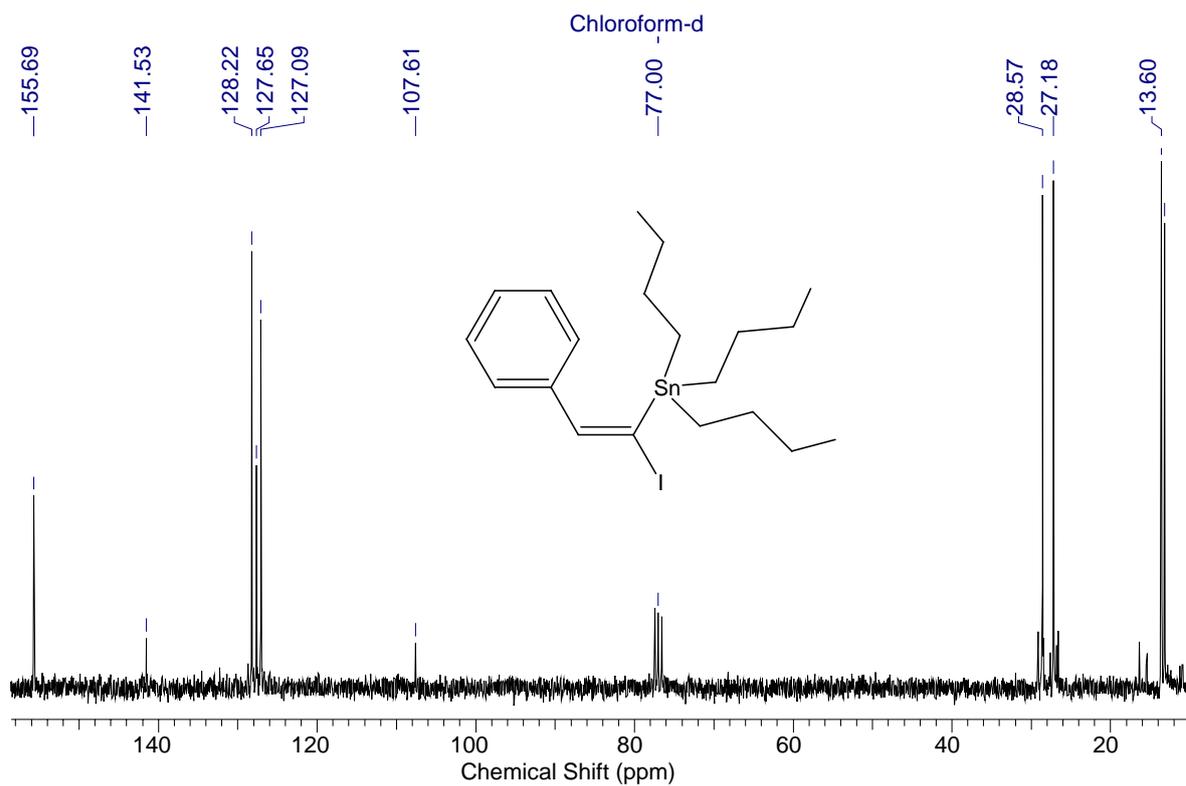
Espectro 48 – Espectro DEPT 135 do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-5-cloropenteno 76c.



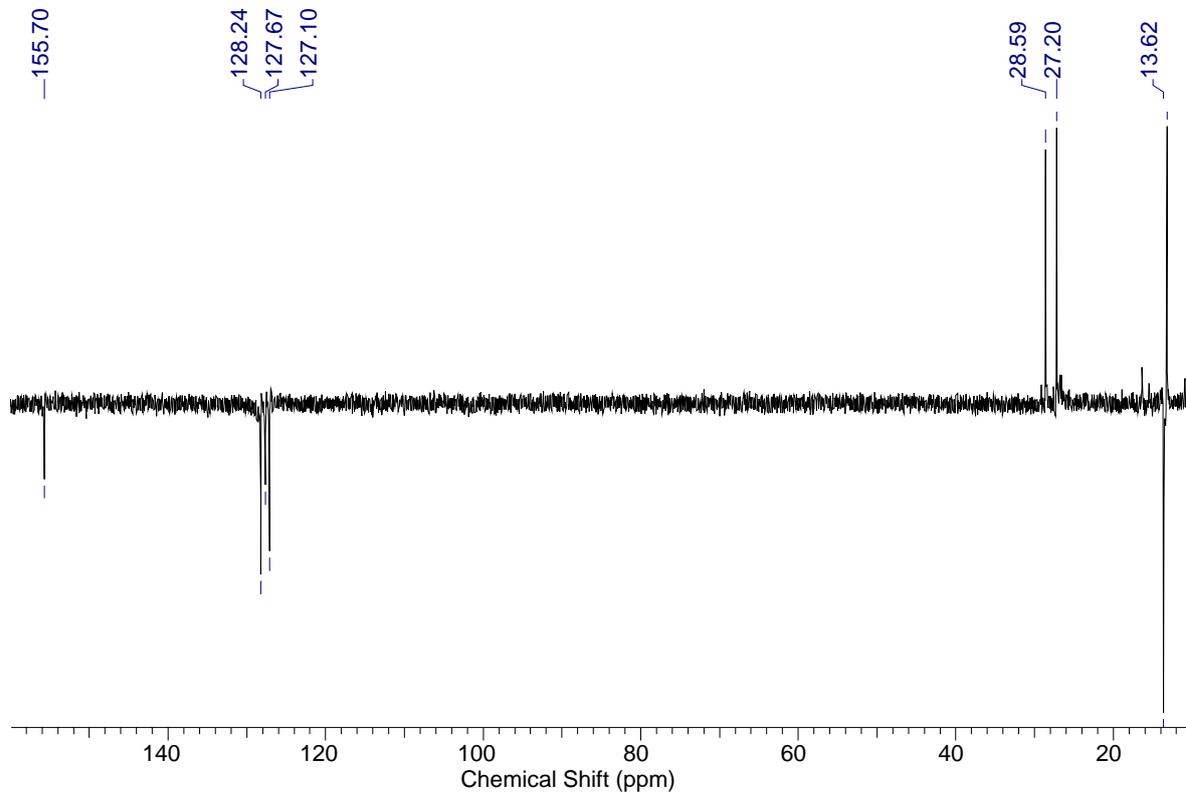
Espectro 49 – Espectro de Infravermelho do (*E*)-iodo-1-tributilestanho-1-feniletano 76d.



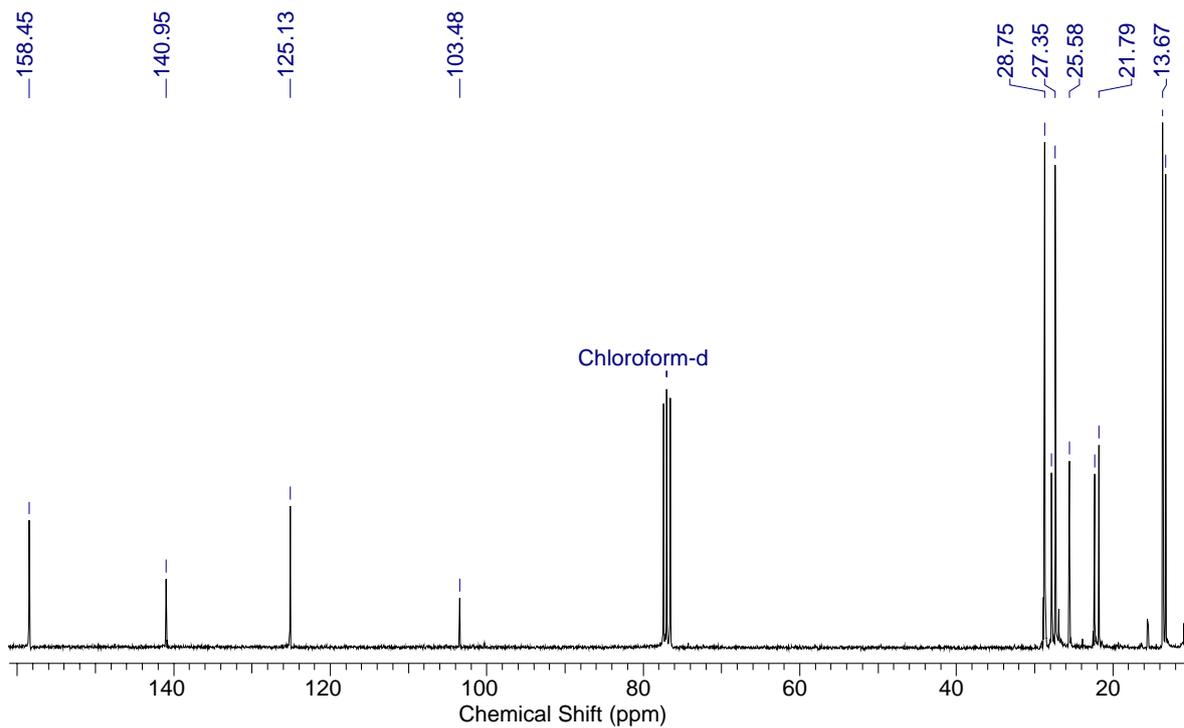
Espectro 50 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (*E*)-iodo-1-tributilestanho-1-feniletano 76d.



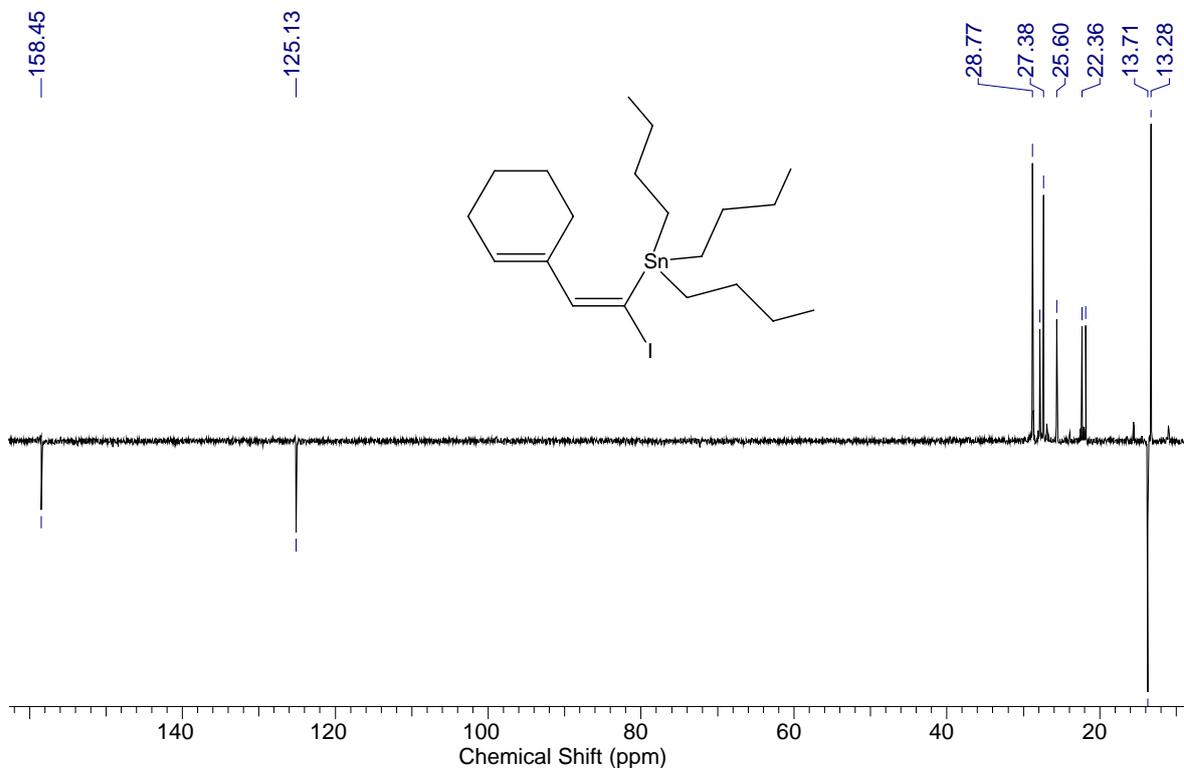
Espectro 51 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do *(E)*-iodo-1-tributilestano-1-fenileteno 76d.



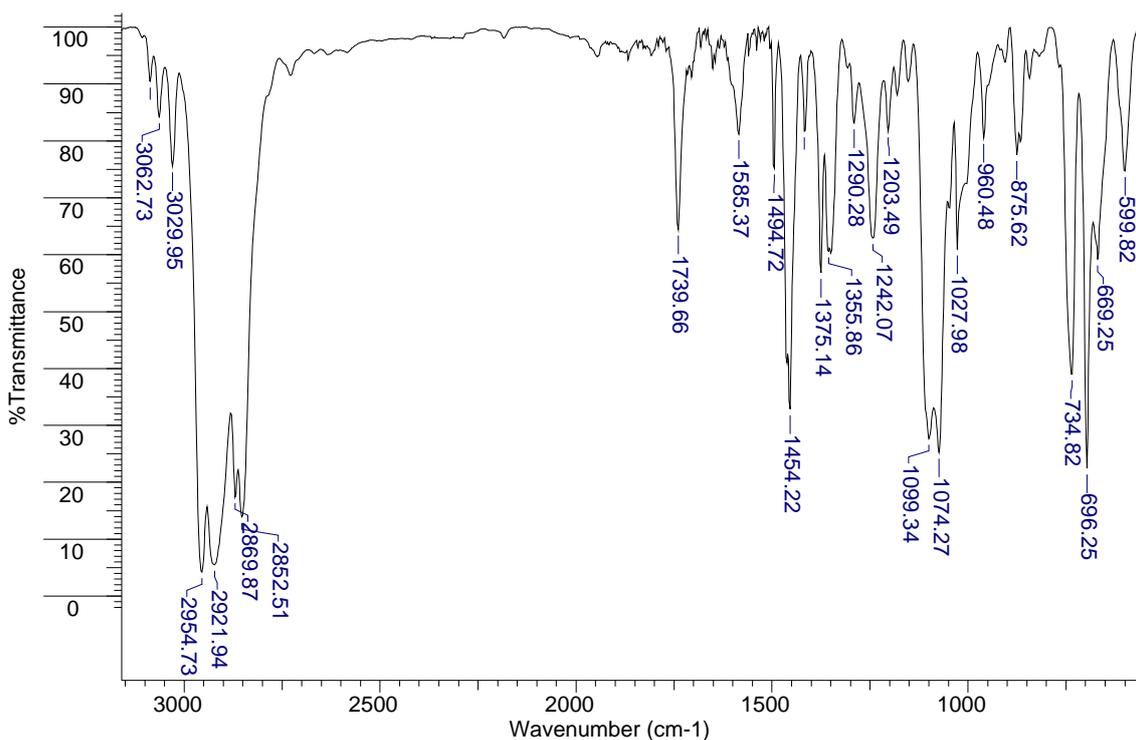
Espectro 52 – Espectro DEPT 135 do *(E)*-iodo-1-tributilestano-1-fenileteno 76d.



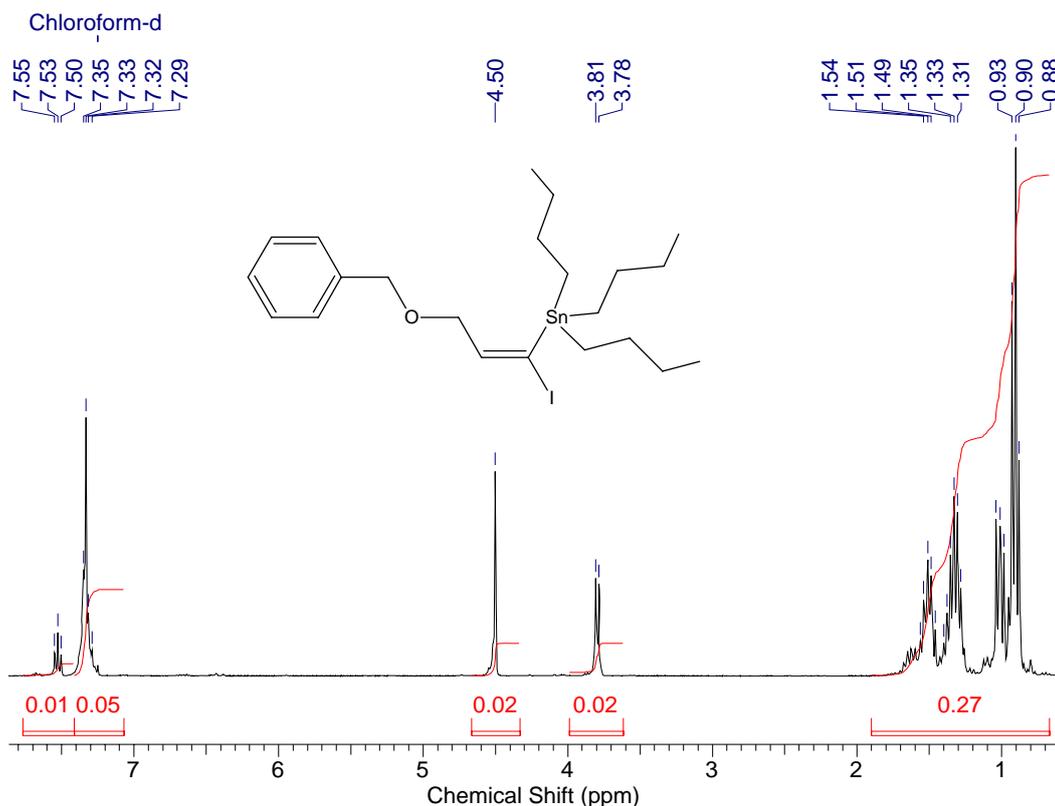
Espectro 55 – Espectro de RMN ¹³C (75MHz) do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano 76e.



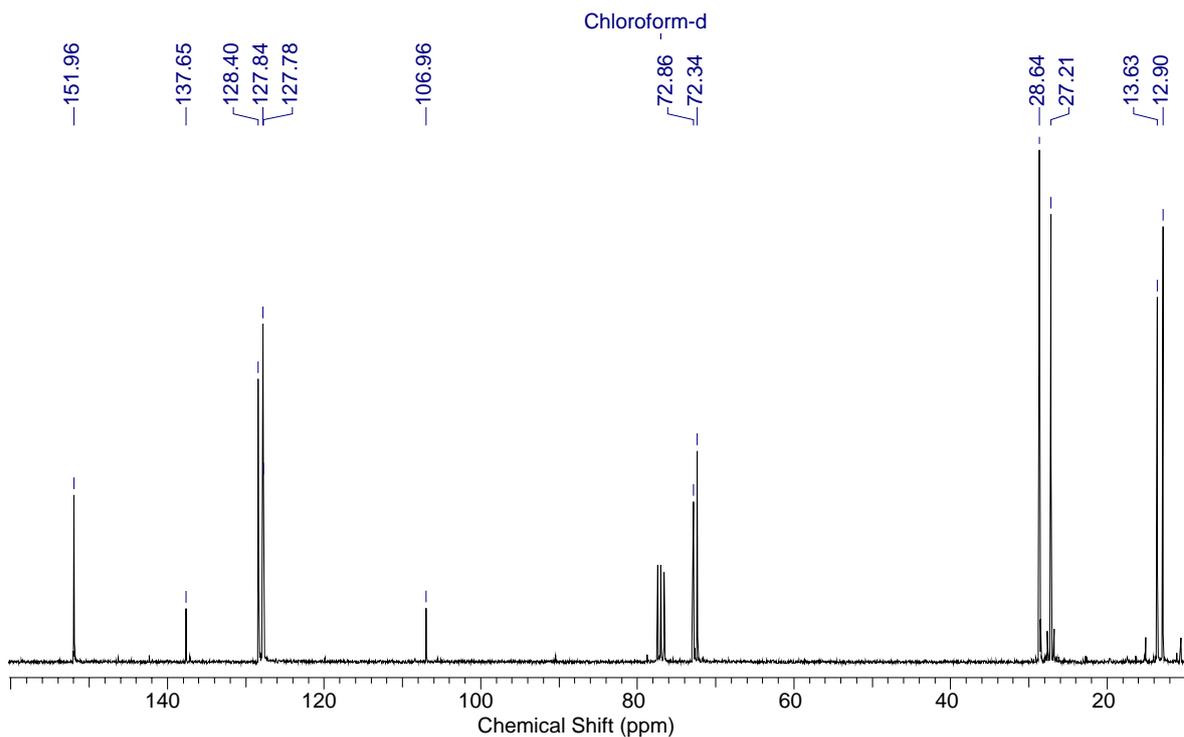
Espectro 56 – Espectro DEPT 135 do (*E*)-1-iodo-1-tributilestanho-2-cicloexeniletano 76e.



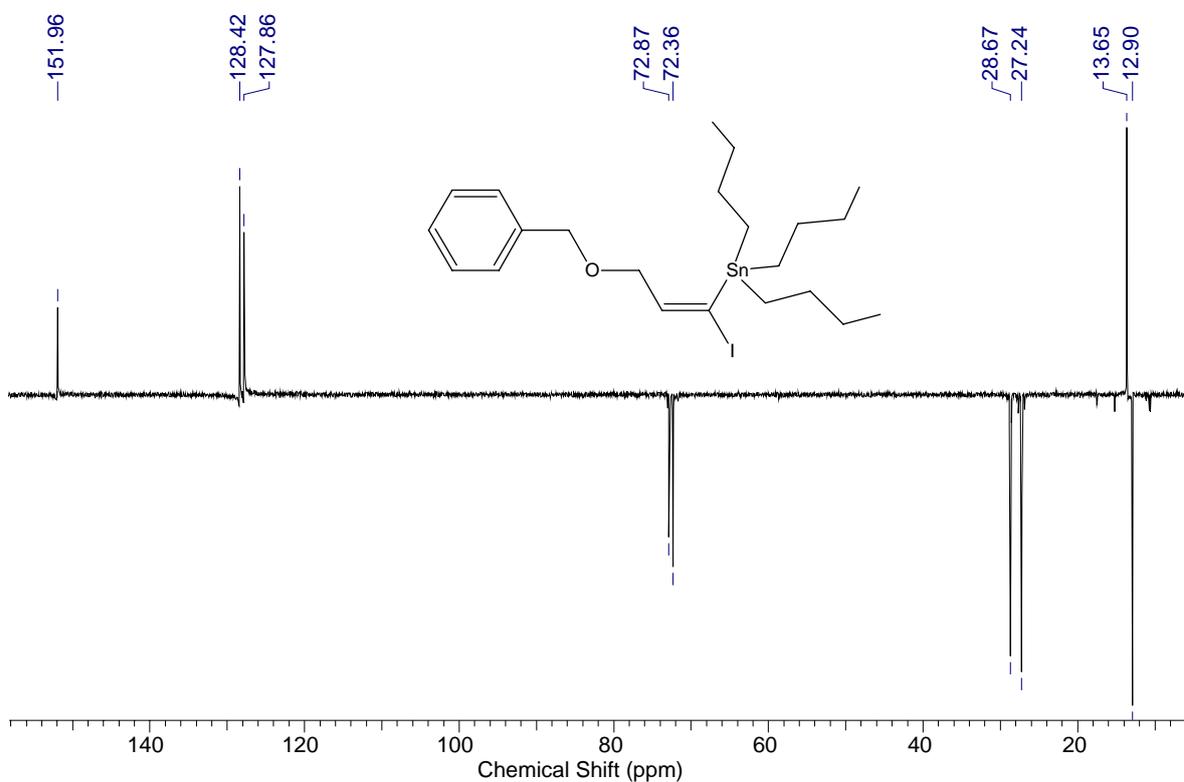
Espectro 57 – Espectro de Infravermelho do (*E*)- 1-iodo-1-tributilestano-3-benziloxi-1-propeno 76f.



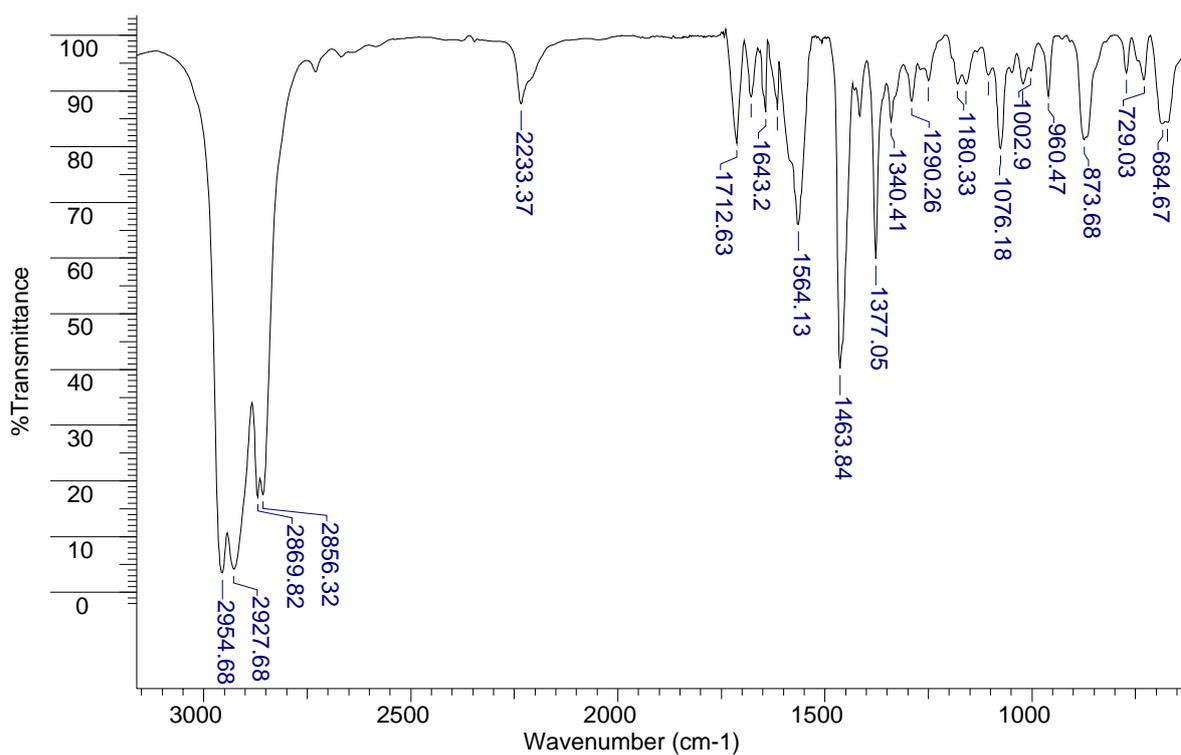
Espectro 58 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (*E*)- 1-iodo-1-tributilestano-3-benziloxi-1-propeno 76f.



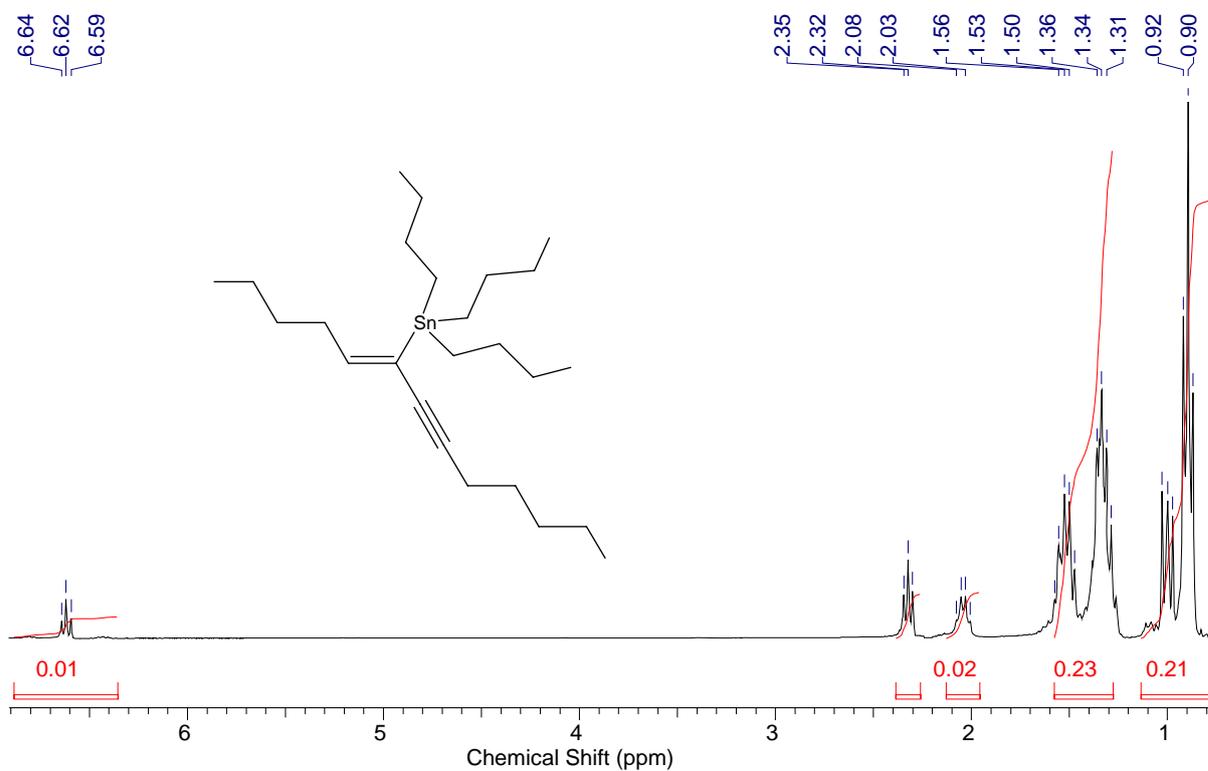
Espectro 59 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (*E*)- 1-iodo-1-tributilestano-3-benziloxi-1-propeno 76f.



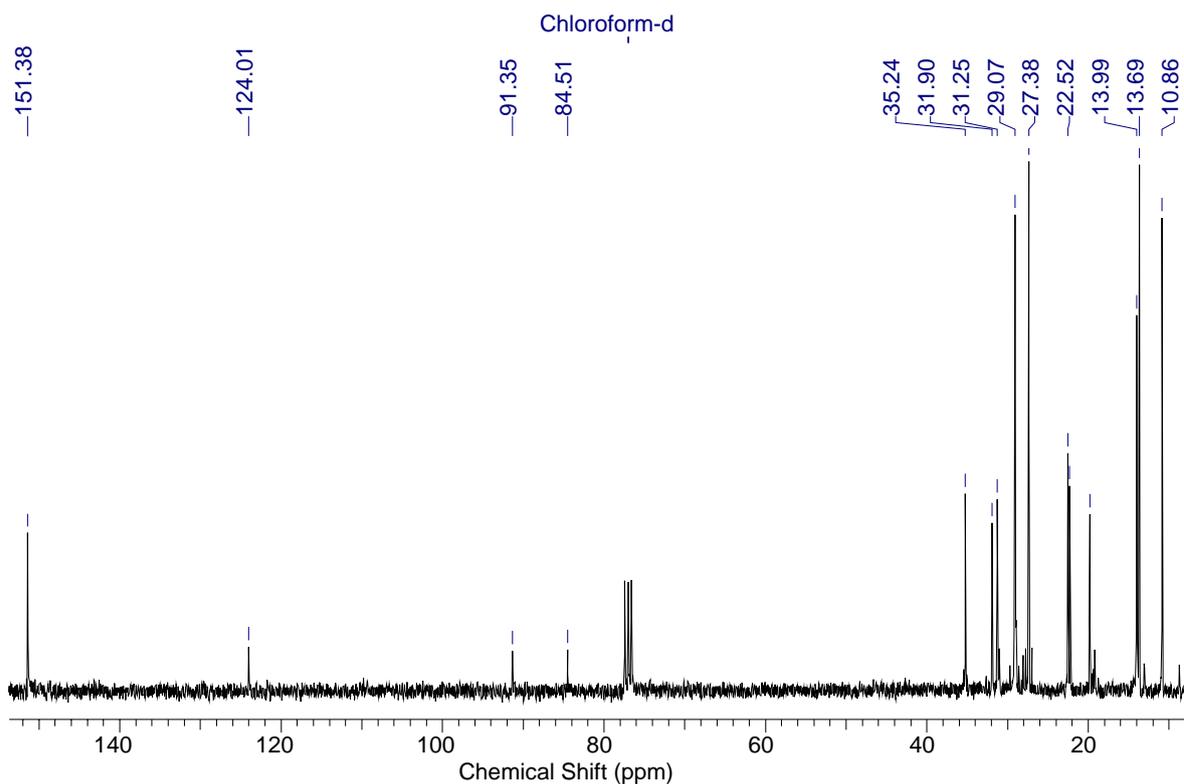
Espectro 60 – Espectro DEPT 135 do (*E*)- 1-iodo-1-tributilestano-3-benziloxi-1-propeno 76f.



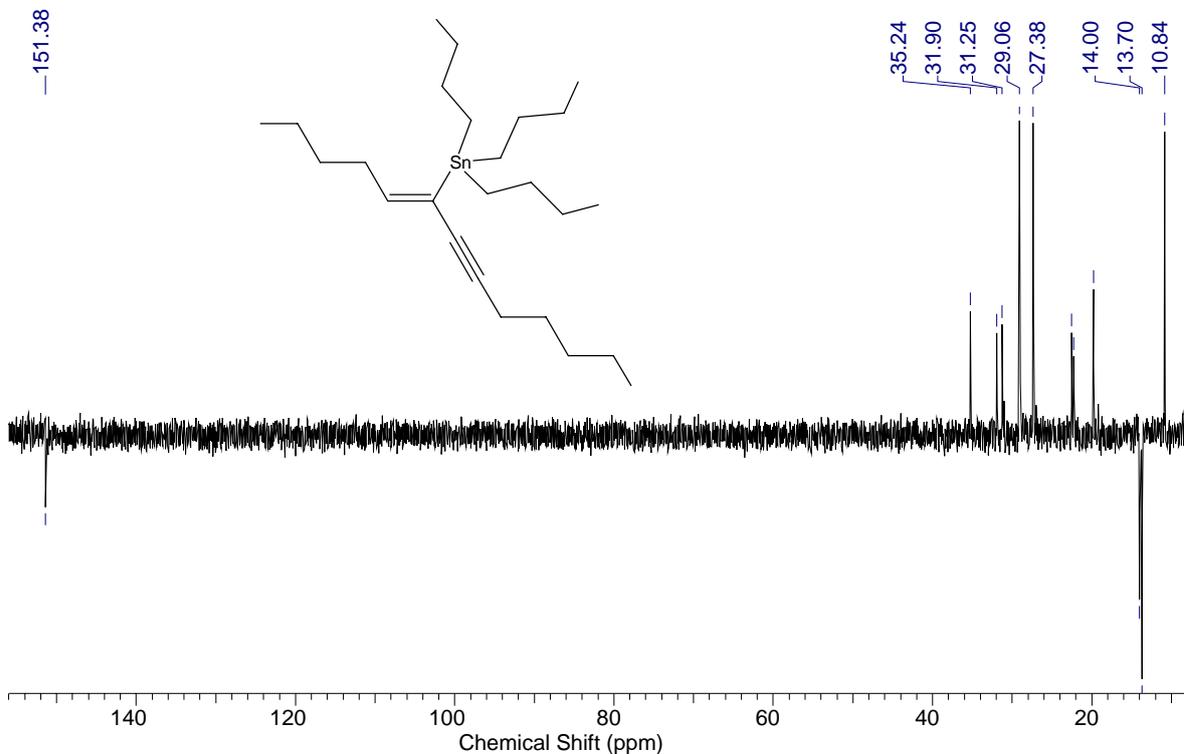
Espectro 61 – Espectro de Infravermelho do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa.



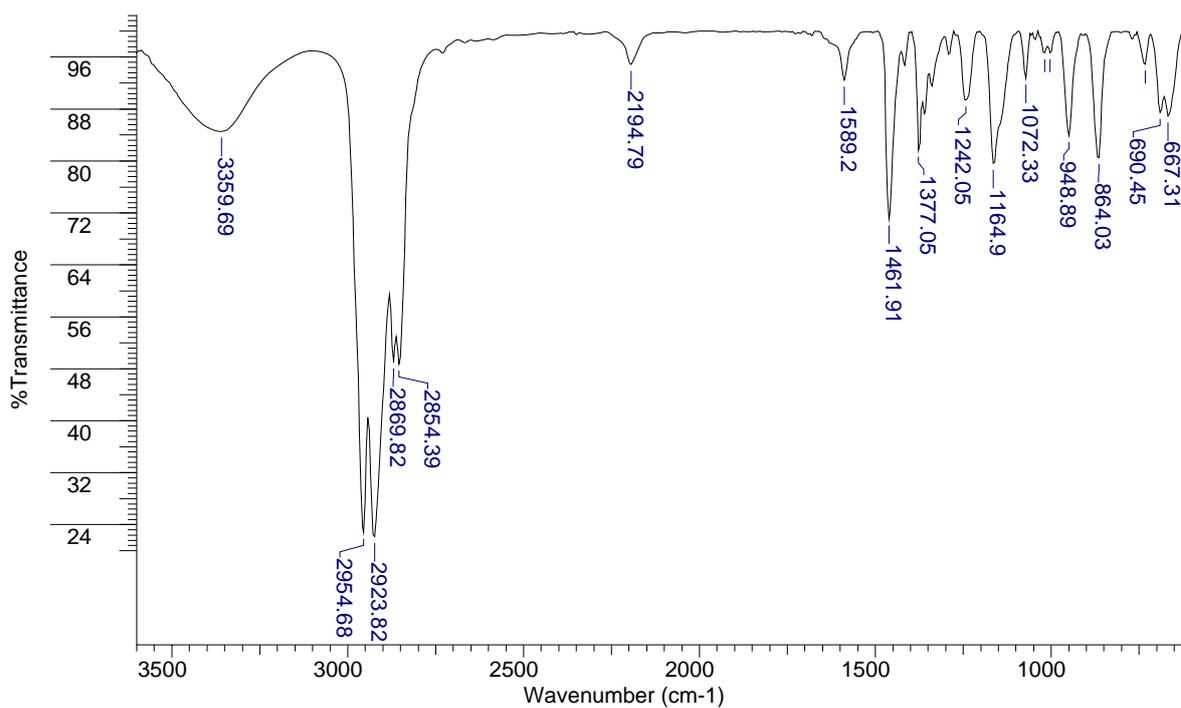
Espectro 62 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa.



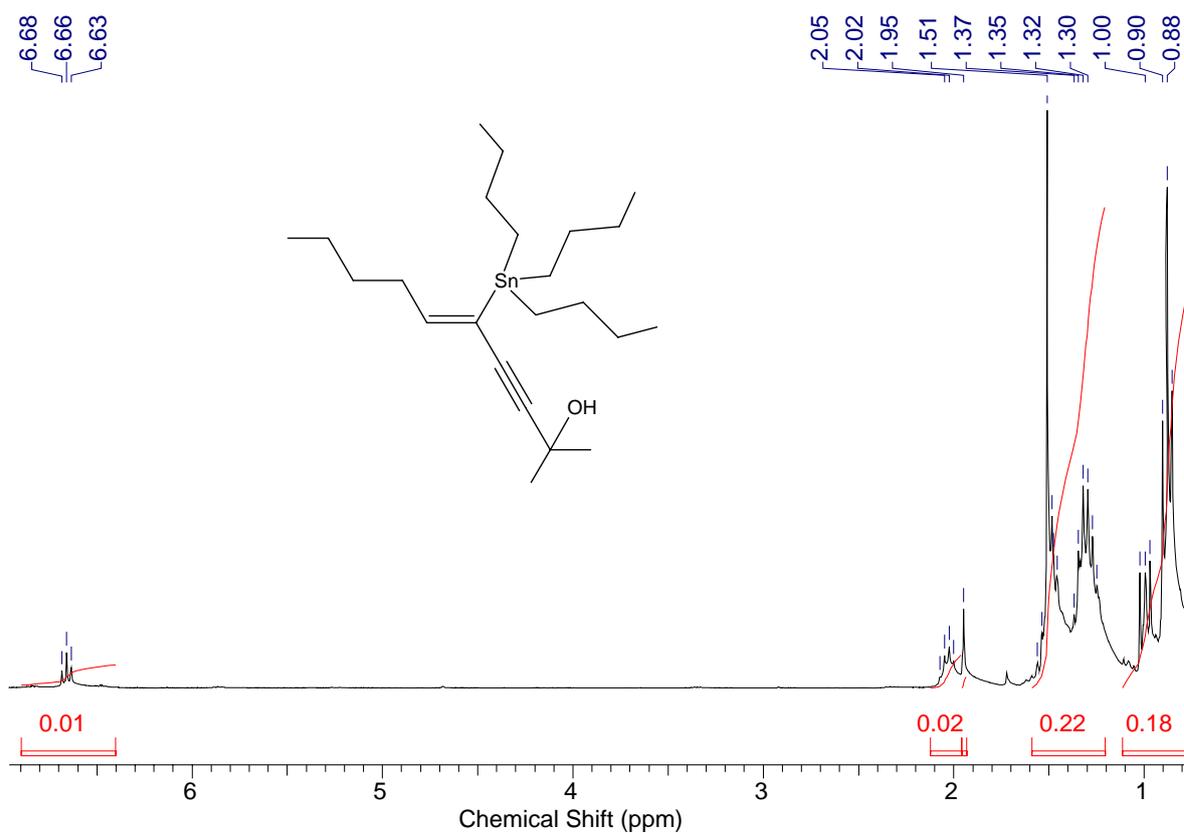
Espectro 63 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa.



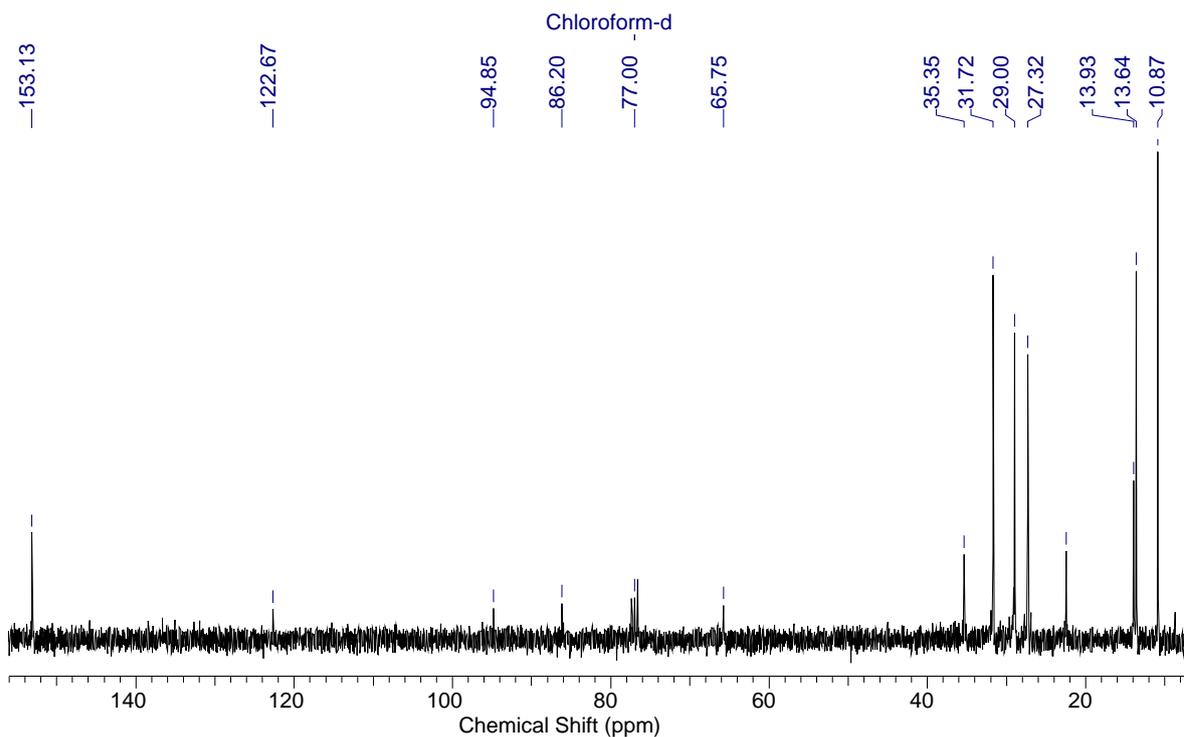
Espectro 64 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-butil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91aa.



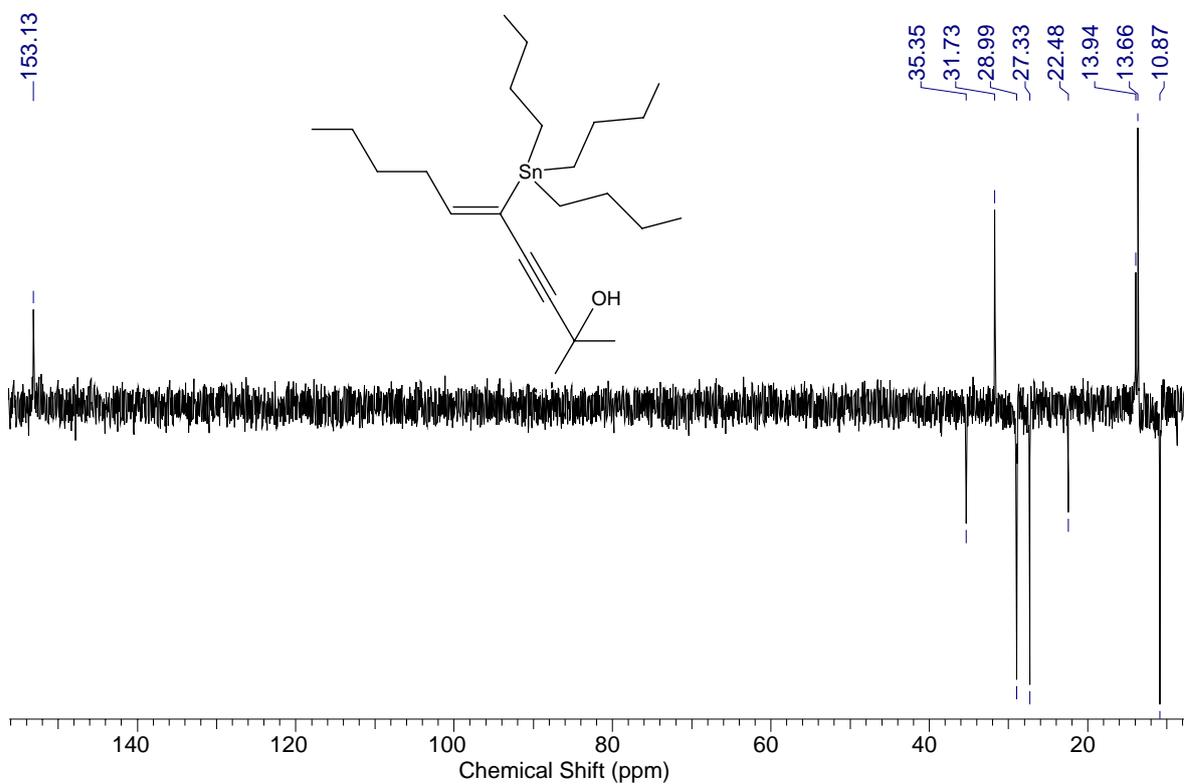
Espectro 65 – Espectro de Infravermelho do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-decen-3-ino 91ab.



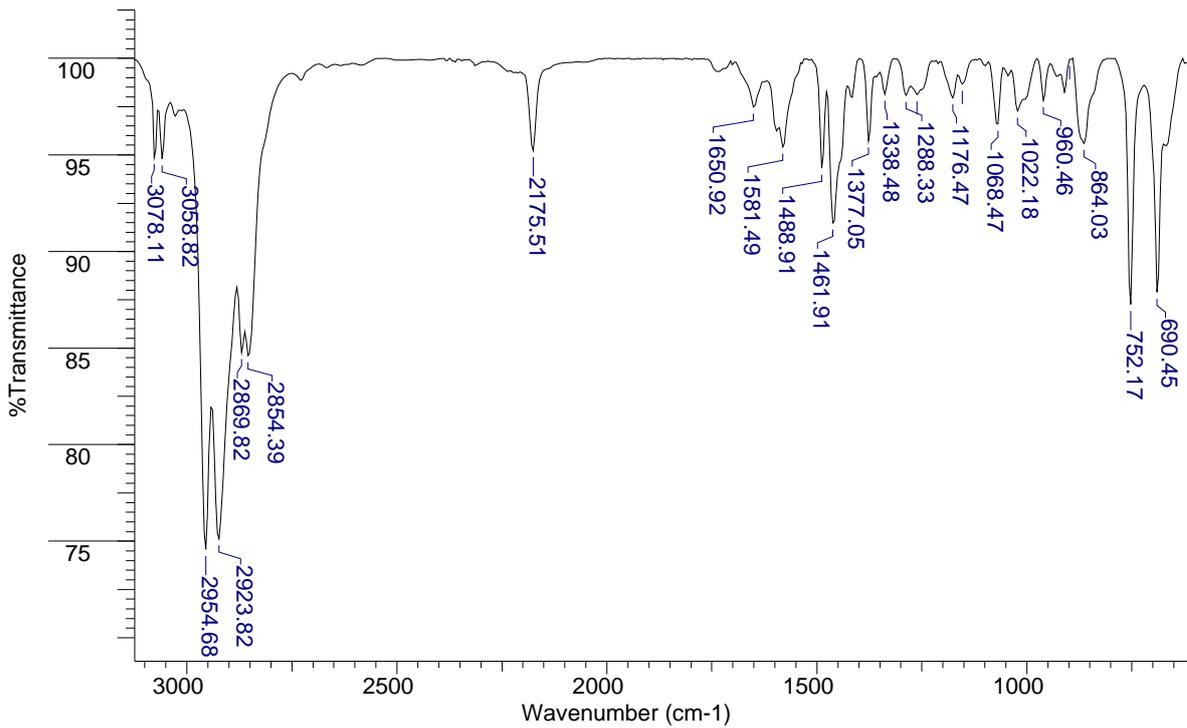
Espectro 66 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-decen-3-ino 91ab.



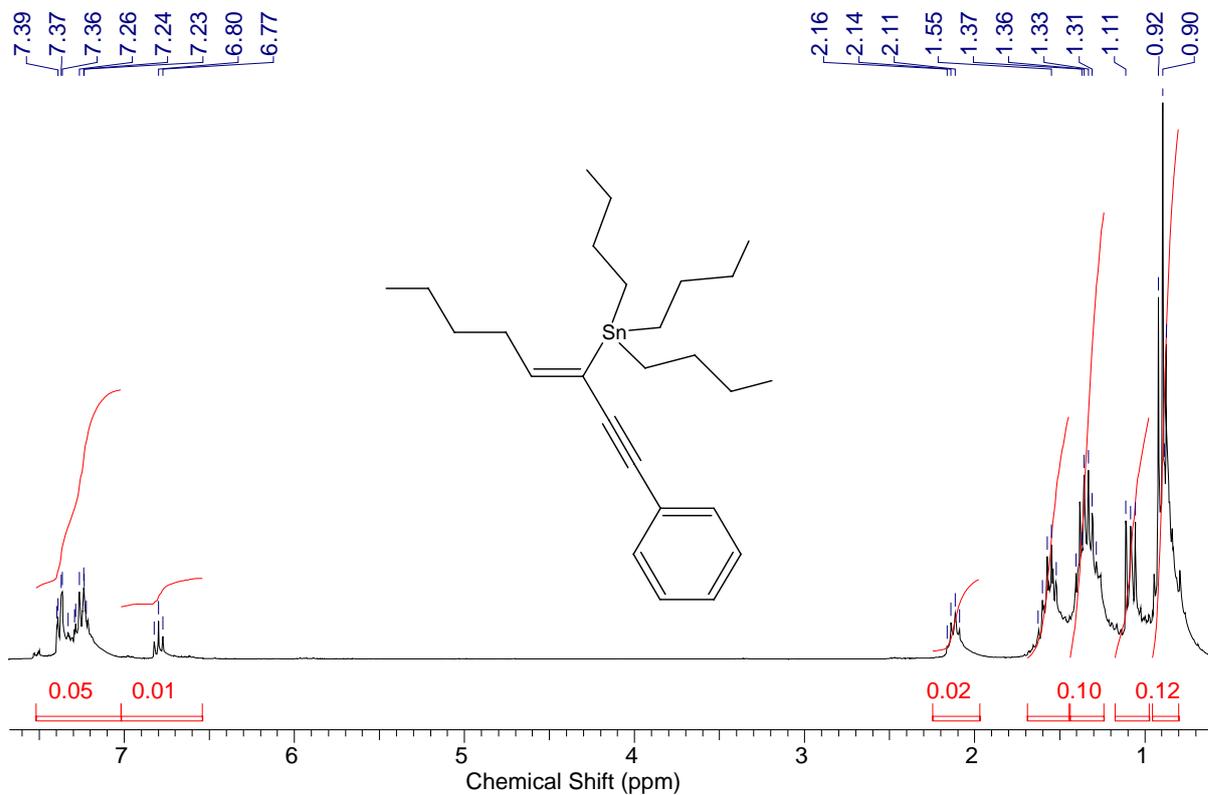
Espectro 67 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-decen-3-ino 91ab.



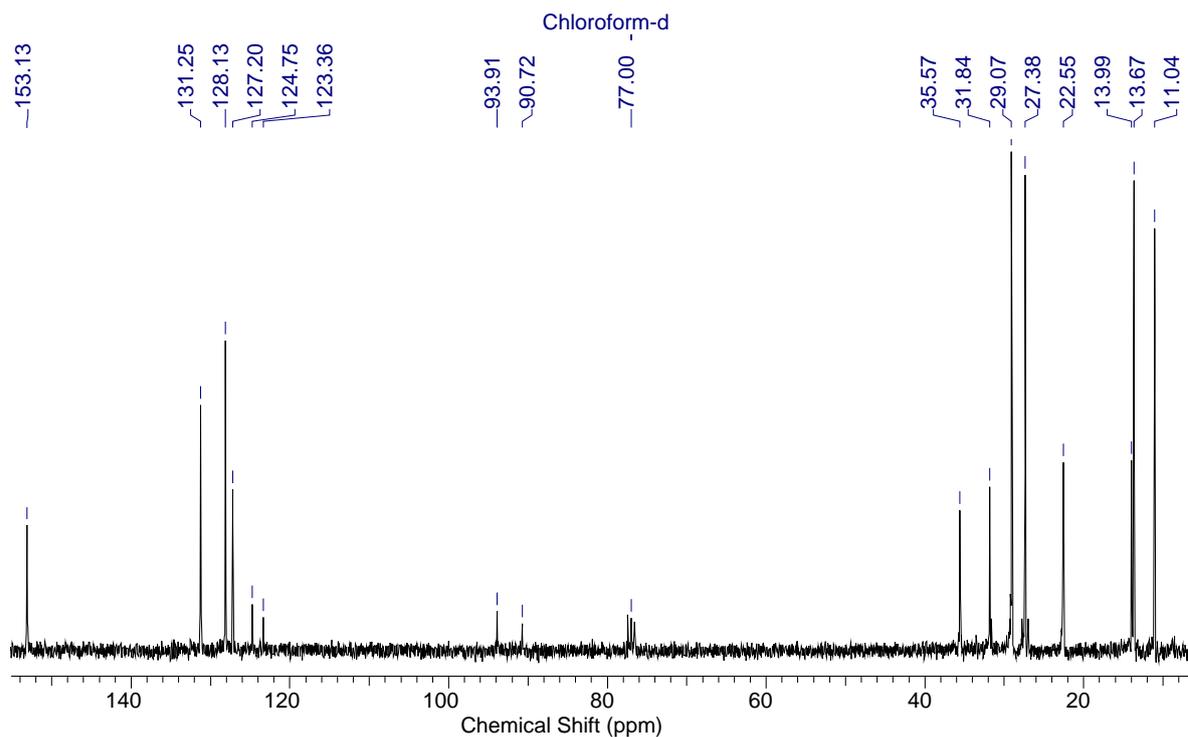
Espectro 68 – Espectro DEPT 135 do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-decen-3-ino 91ab.



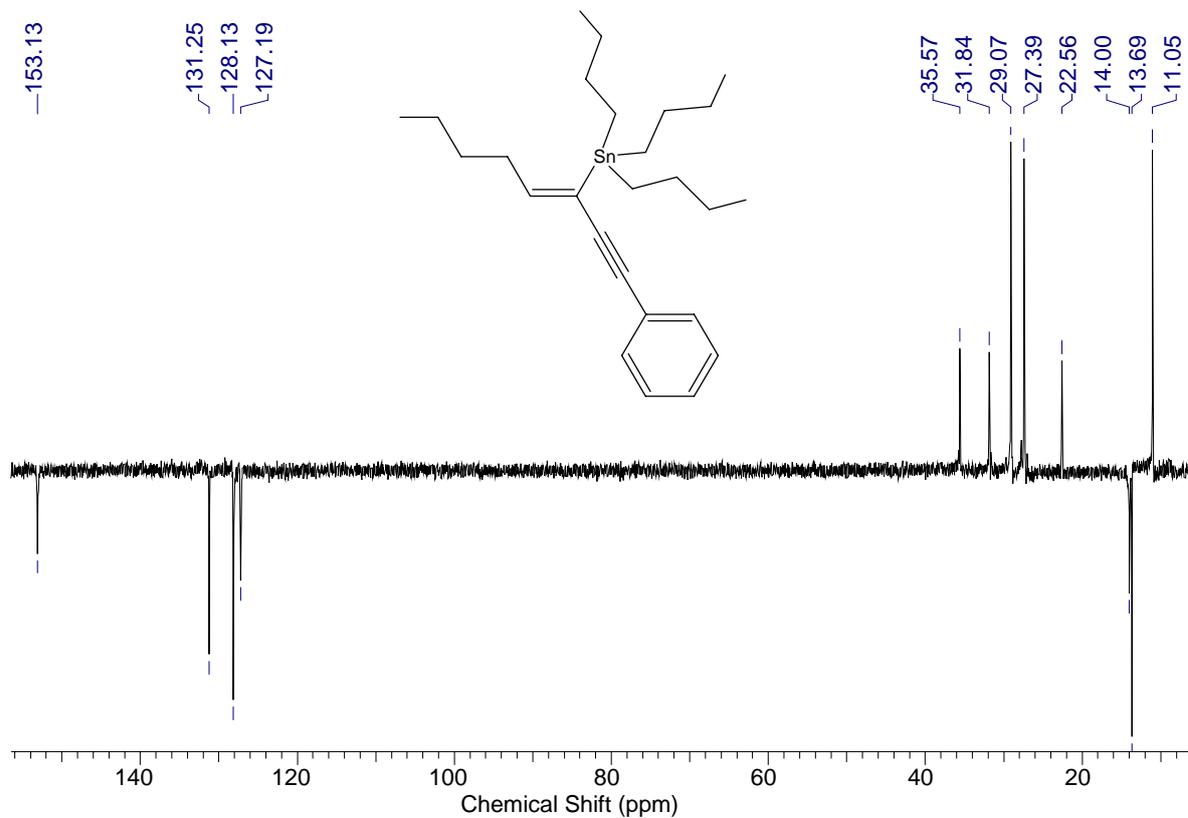
Espectro 69 – Espectro de Infravermelho do (Z)-1-butil-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ac.



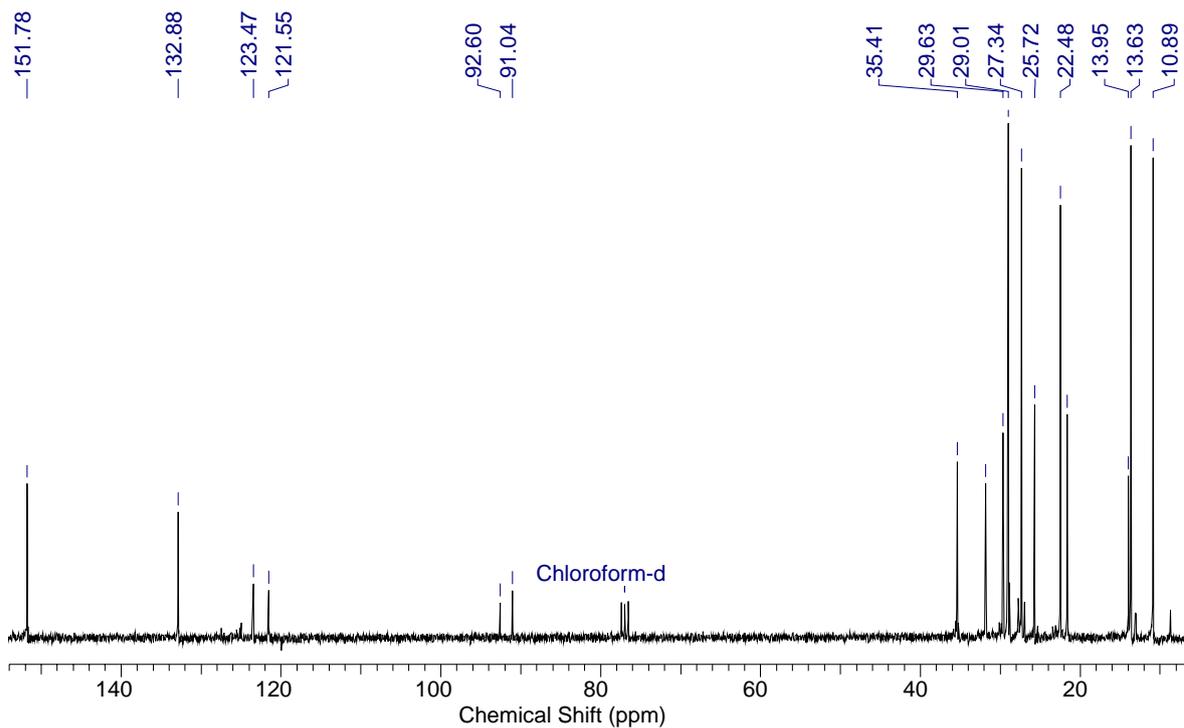
Espectro 70 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (Z)-1-butil-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ac.



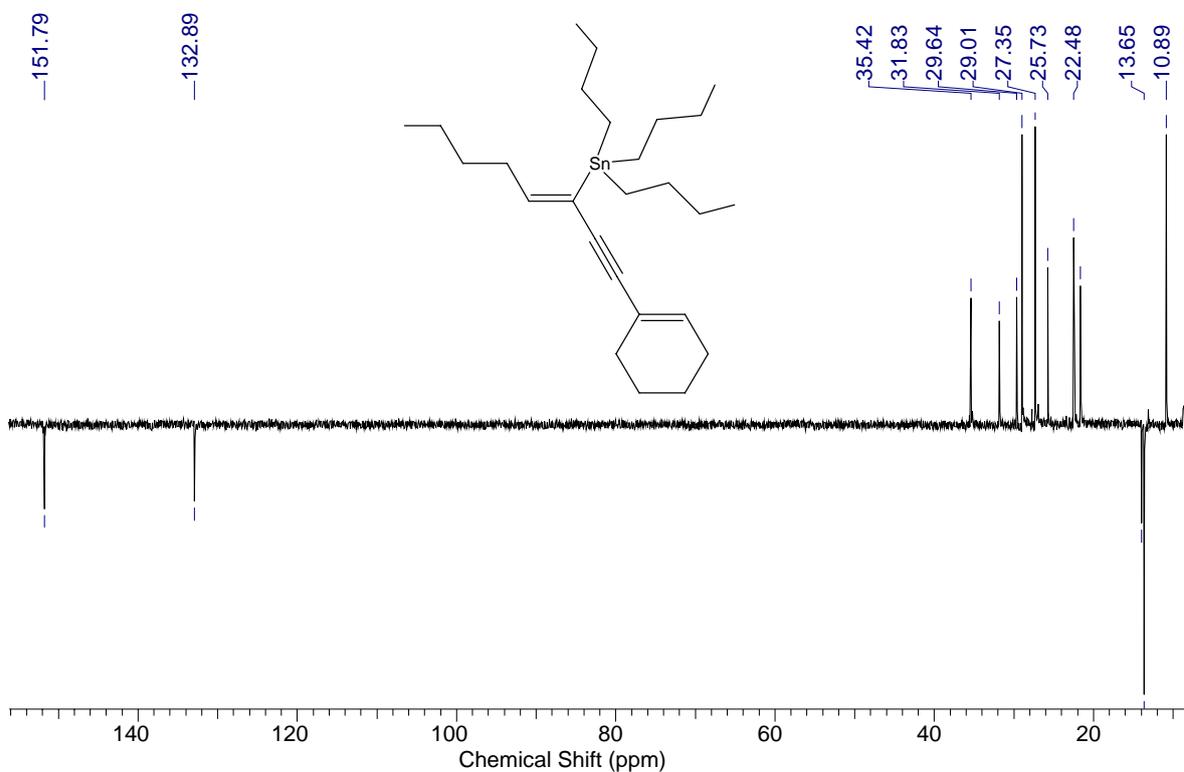
Espectro 71 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-butil-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ac.



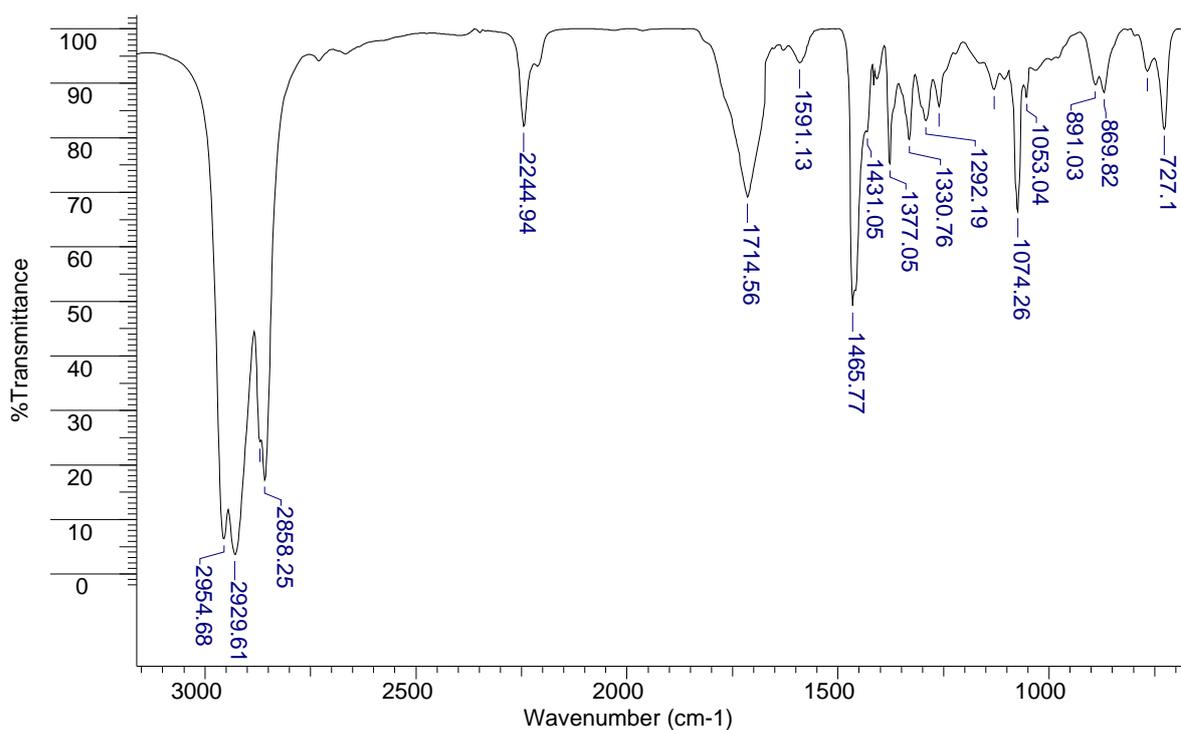
Espectro 72 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-butil-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ac.



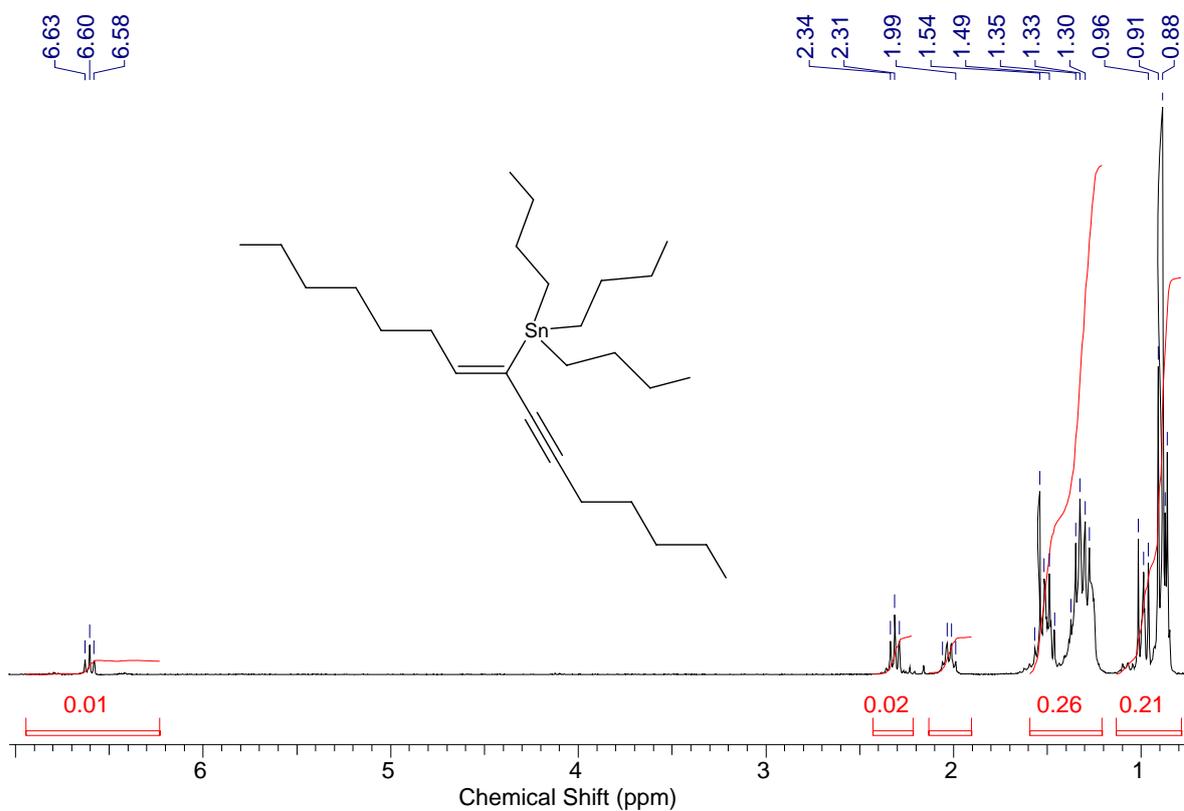
Espectro 75 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-butil-4-cicloexenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ad.



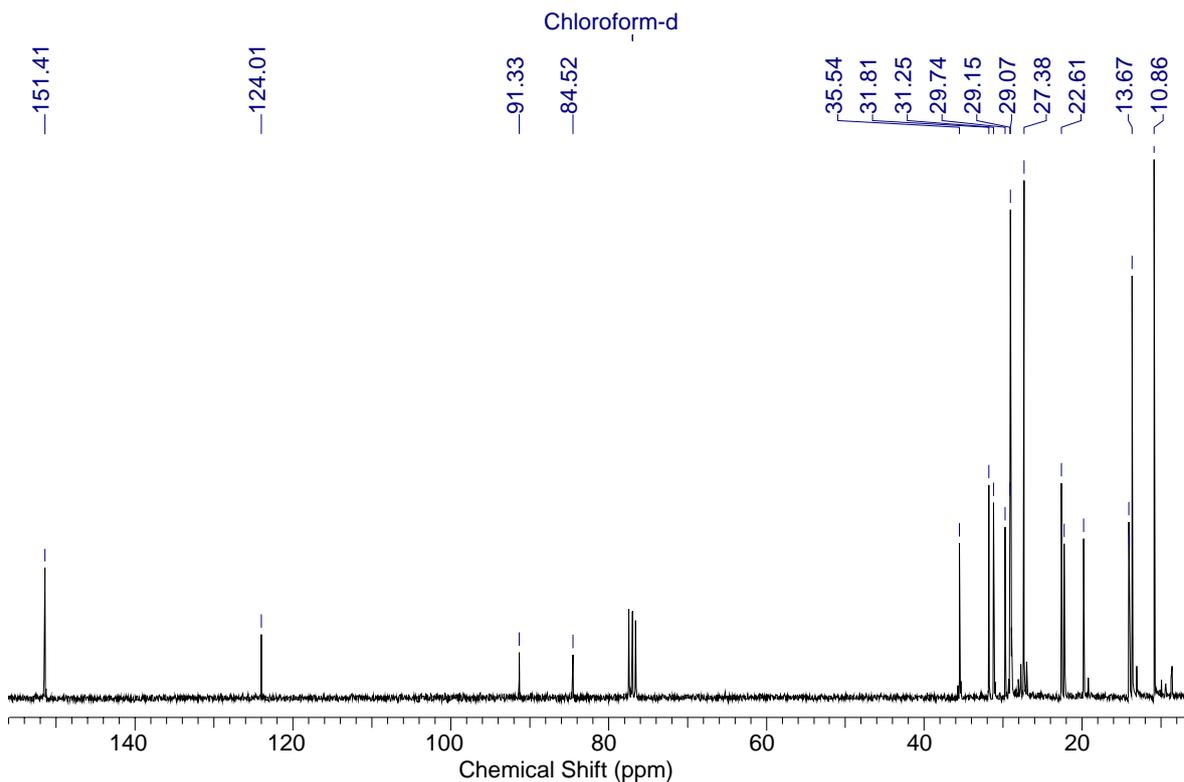
Espectro 76 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-butil-4-cicloexenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ad.



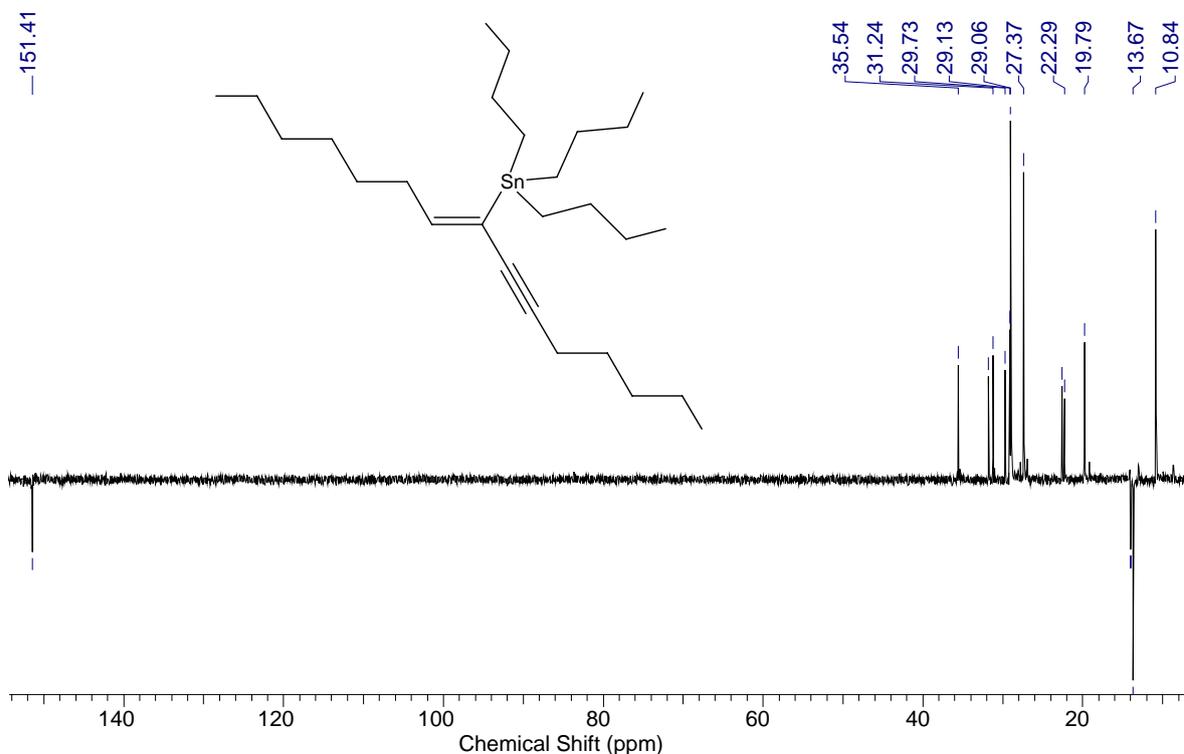
Espectro 77 – Espectro de Infravermelho do (Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba.



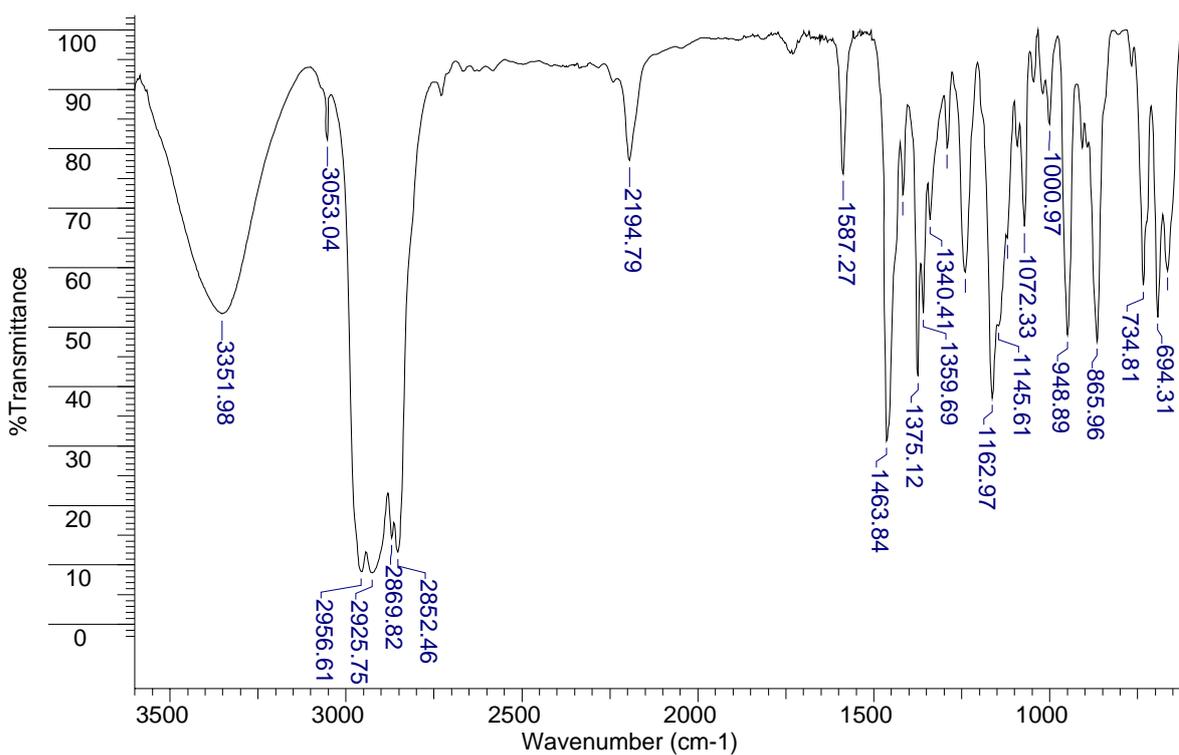
Espectro 78 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba.



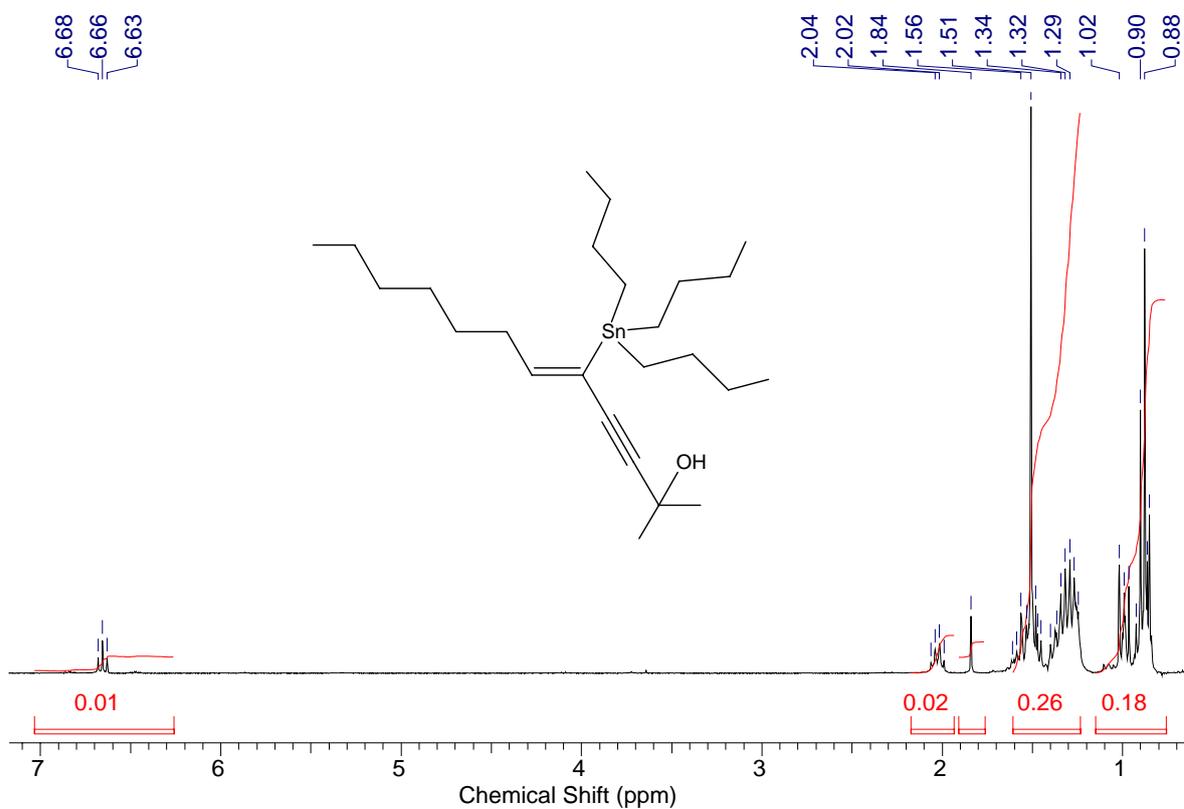
Espectro 79 – Espectro de RMN ¹³C (75MHz) do (Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba.



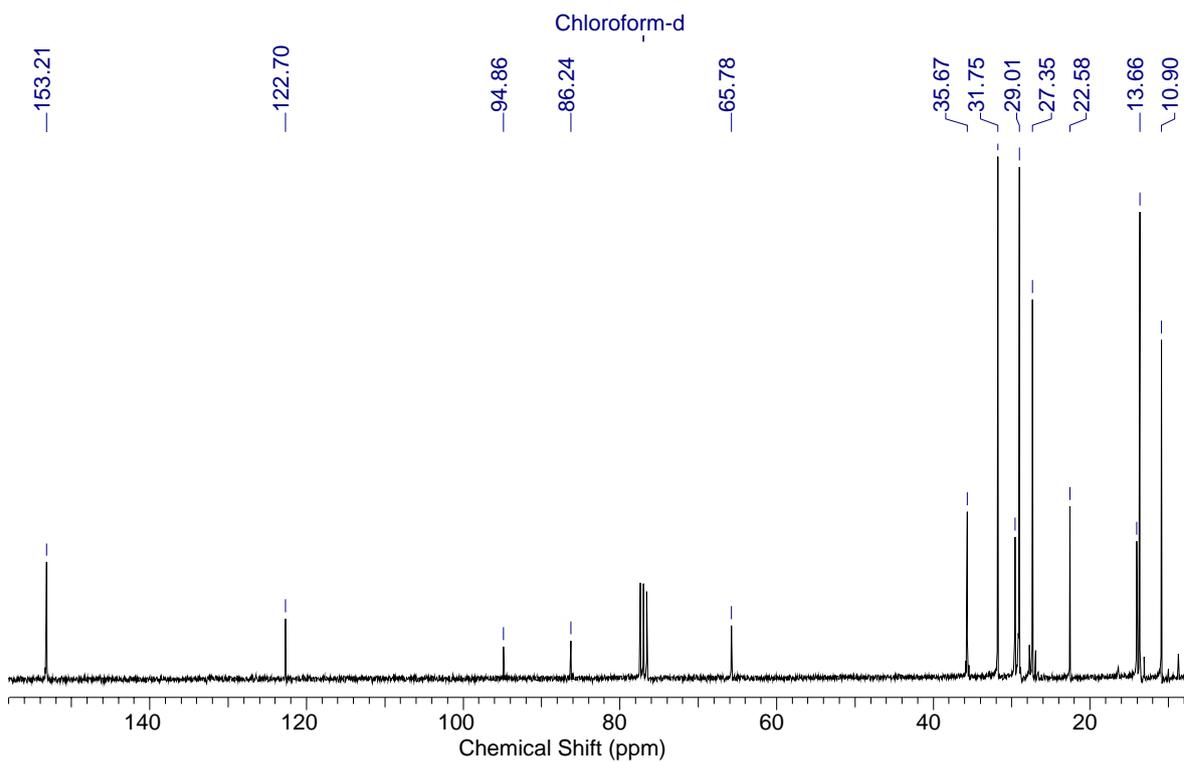
Espectro 80 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-hexil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ba.



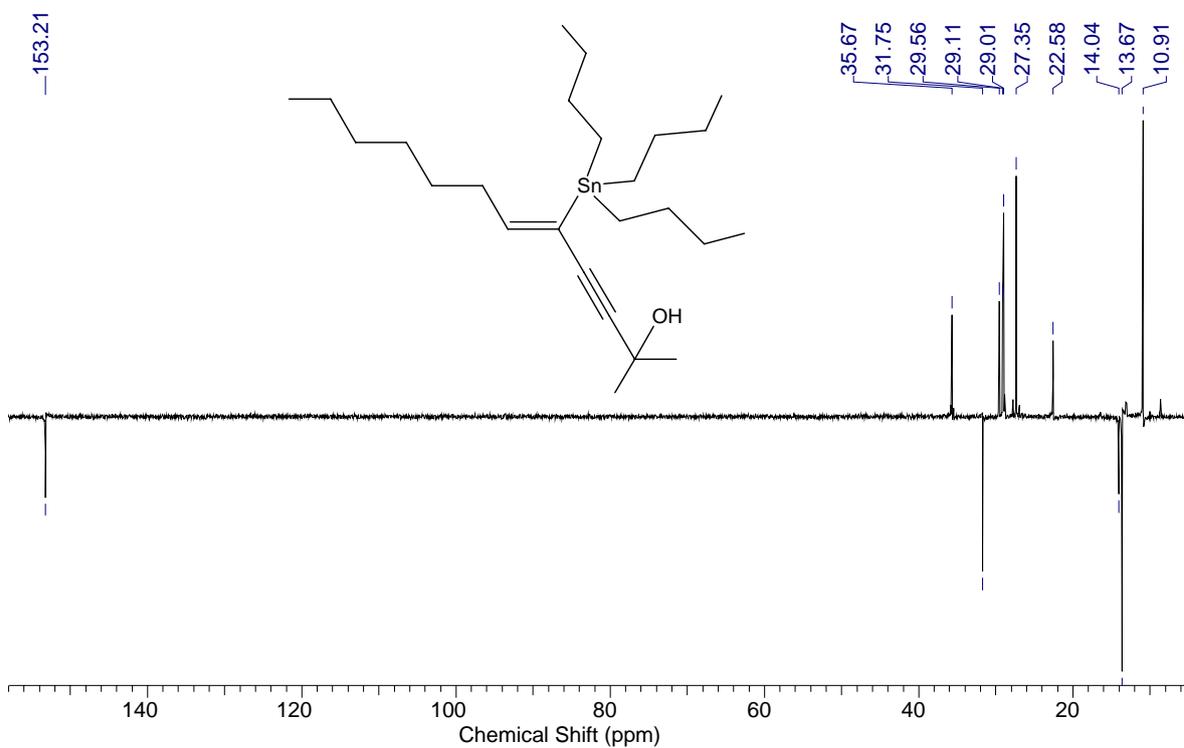
Espectro 81 – Espectro de Infravermelho do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestano-5-dodecen-3-ino 91bb.



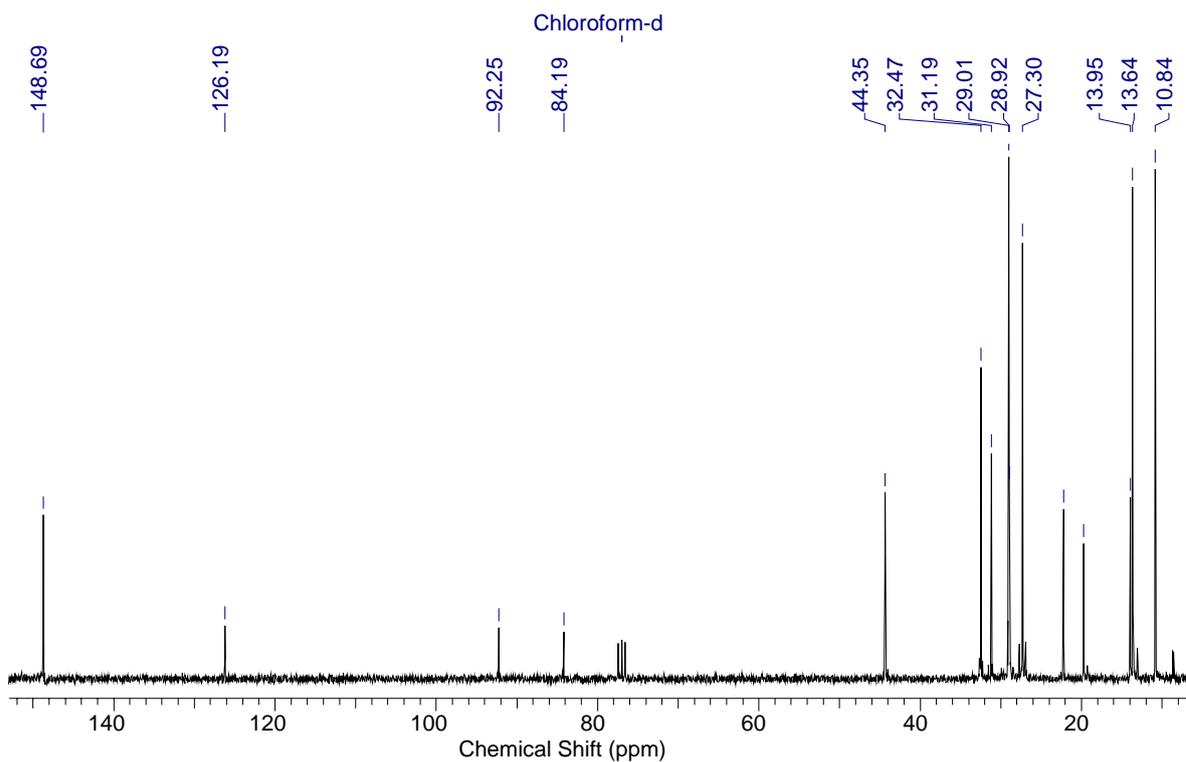
Espectro 82 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestano-5-dodecen-3-ino 91bb.



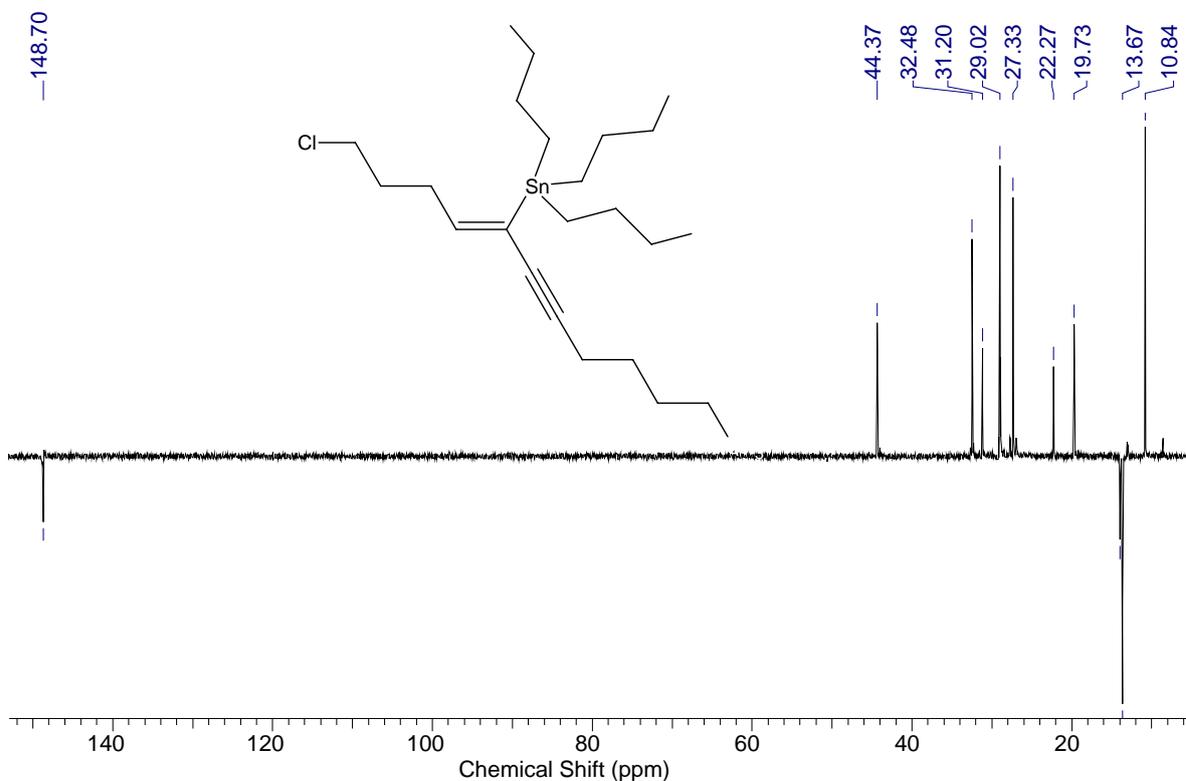
Espectro 83 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-dodecen-3-ino 91bb.



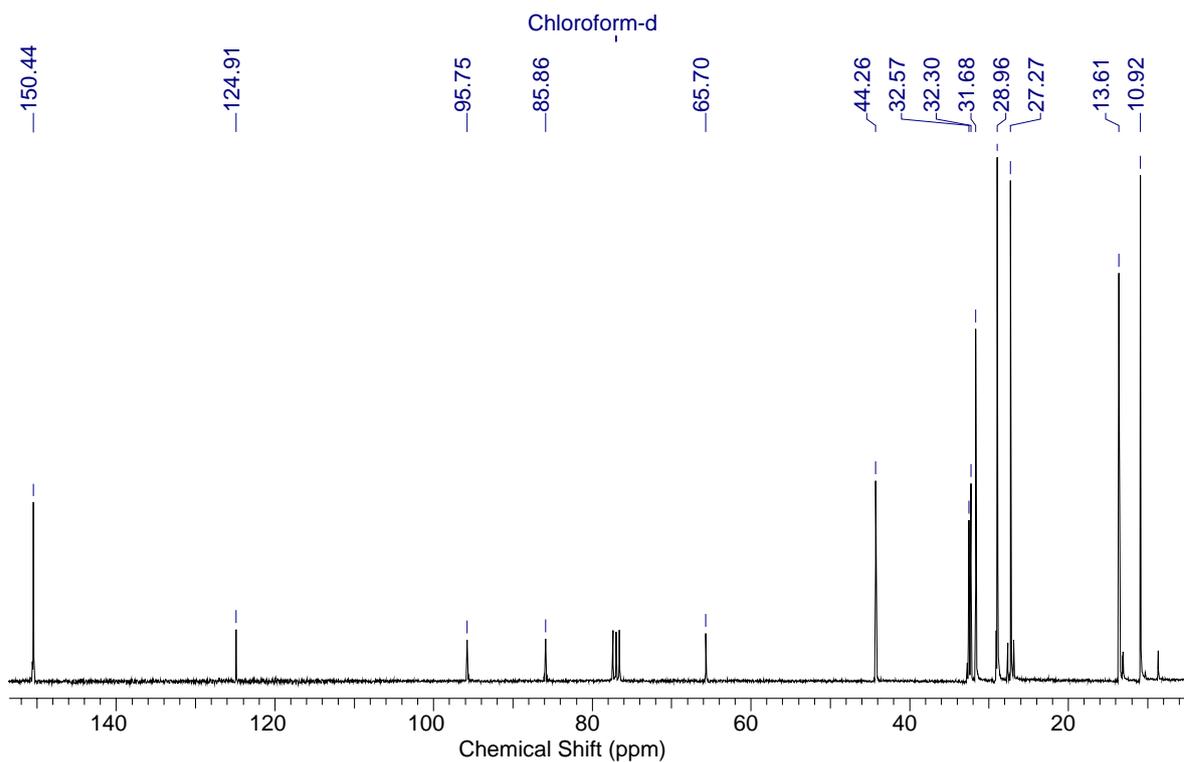
Espectro 84 – Espectro DEPT 135 do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-5-dodecen-3-ino 91bb.



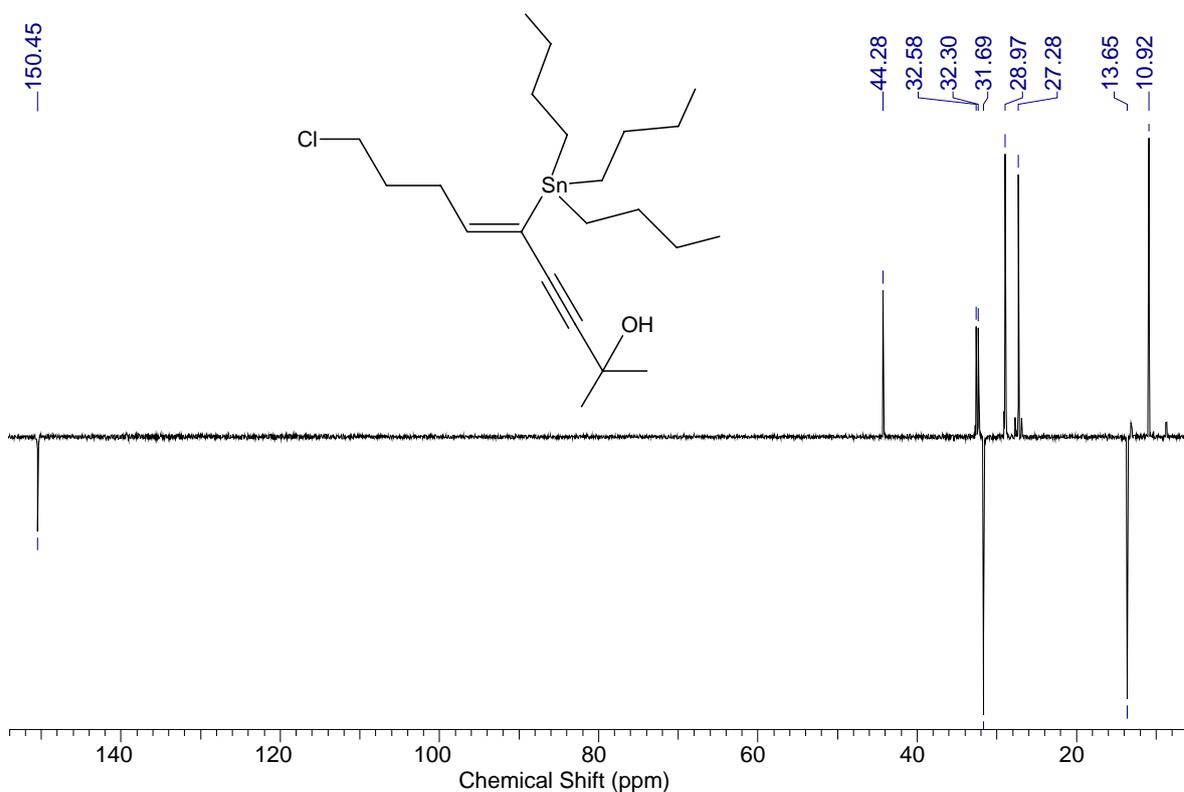
Espectro 87 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ca.



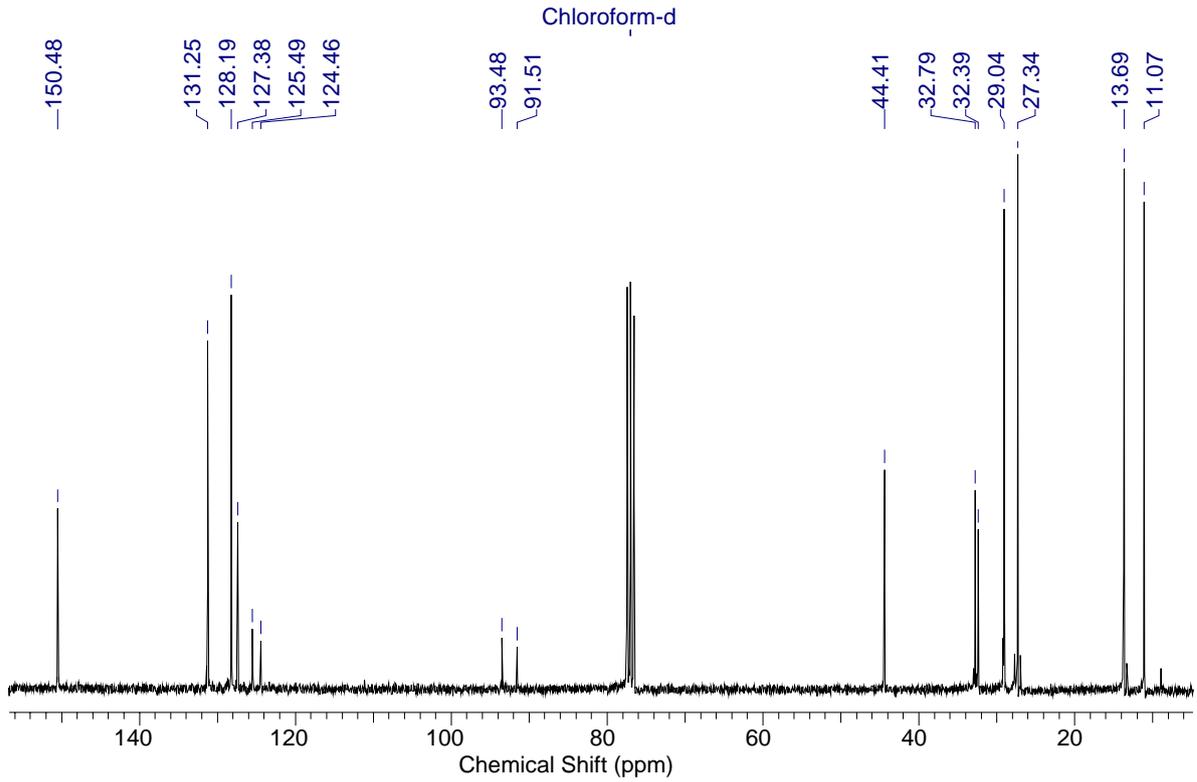
Espectro 88 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ca.



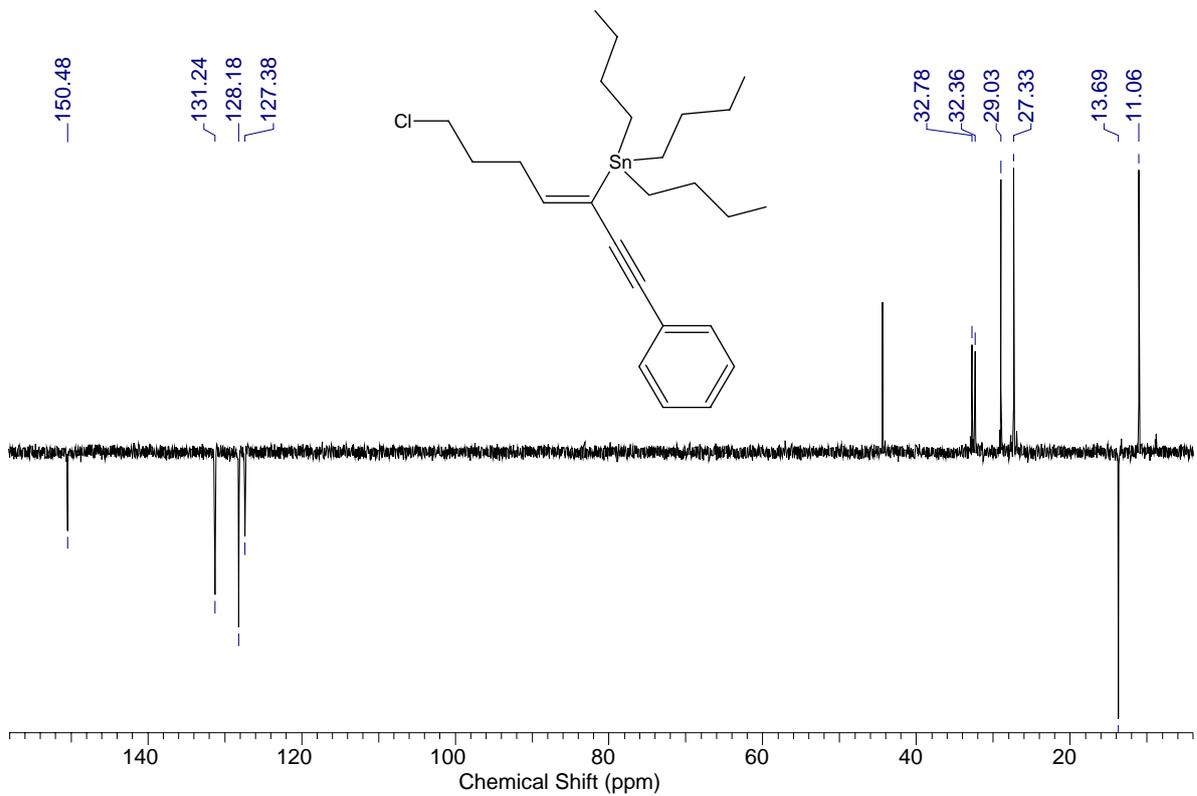
Espectro 91 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-9-cloro-5-nonen-3-ino 91cb.



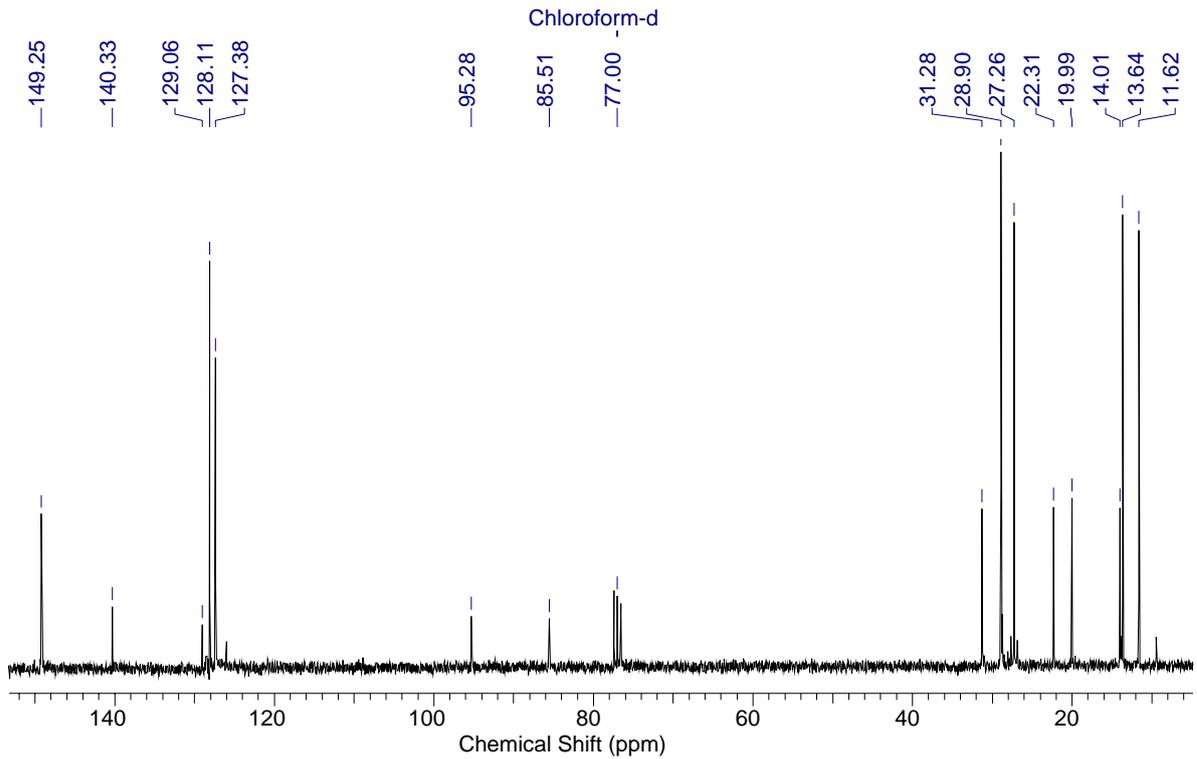
Espectro 92 – Espectro DEPT 135 do (Z)-2-metil-2-ol-5-tributilestanho-9-cloro-5-nonen-3-ino 91cb.



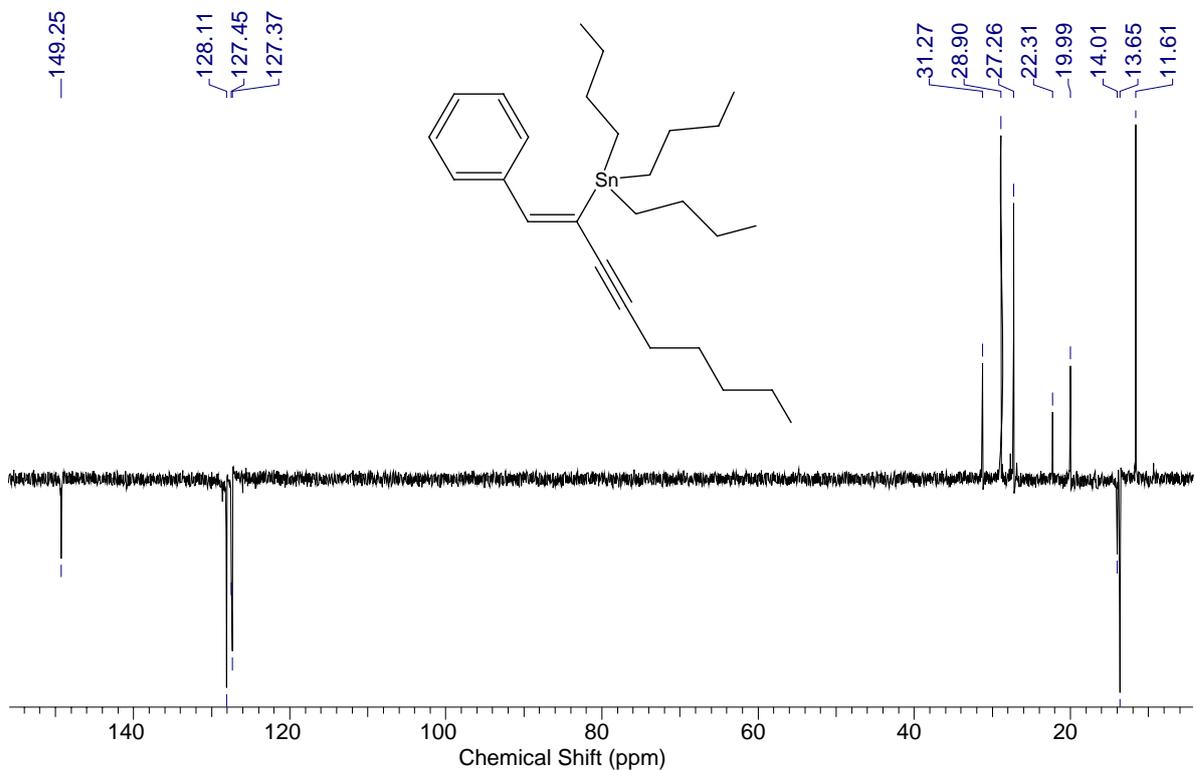
Espectro 95 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91cc.



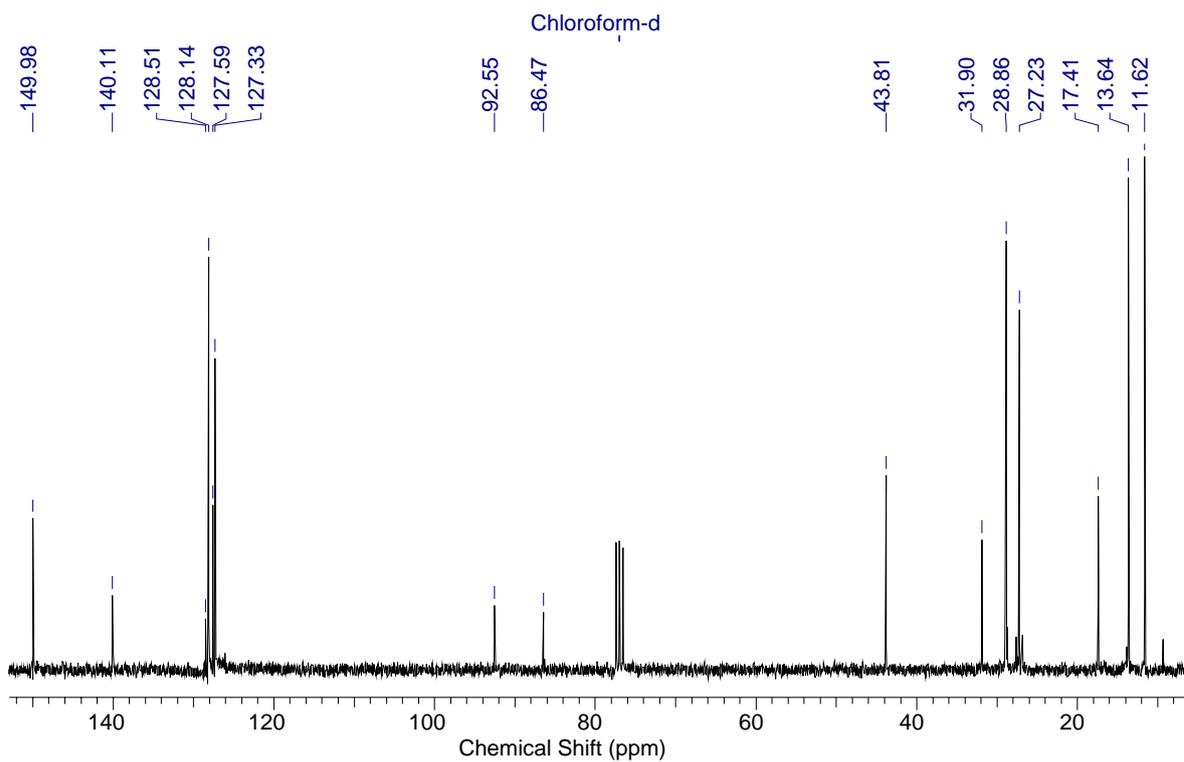
Espectro 96 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-(3-cloro-propil)-4-fenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91cc.



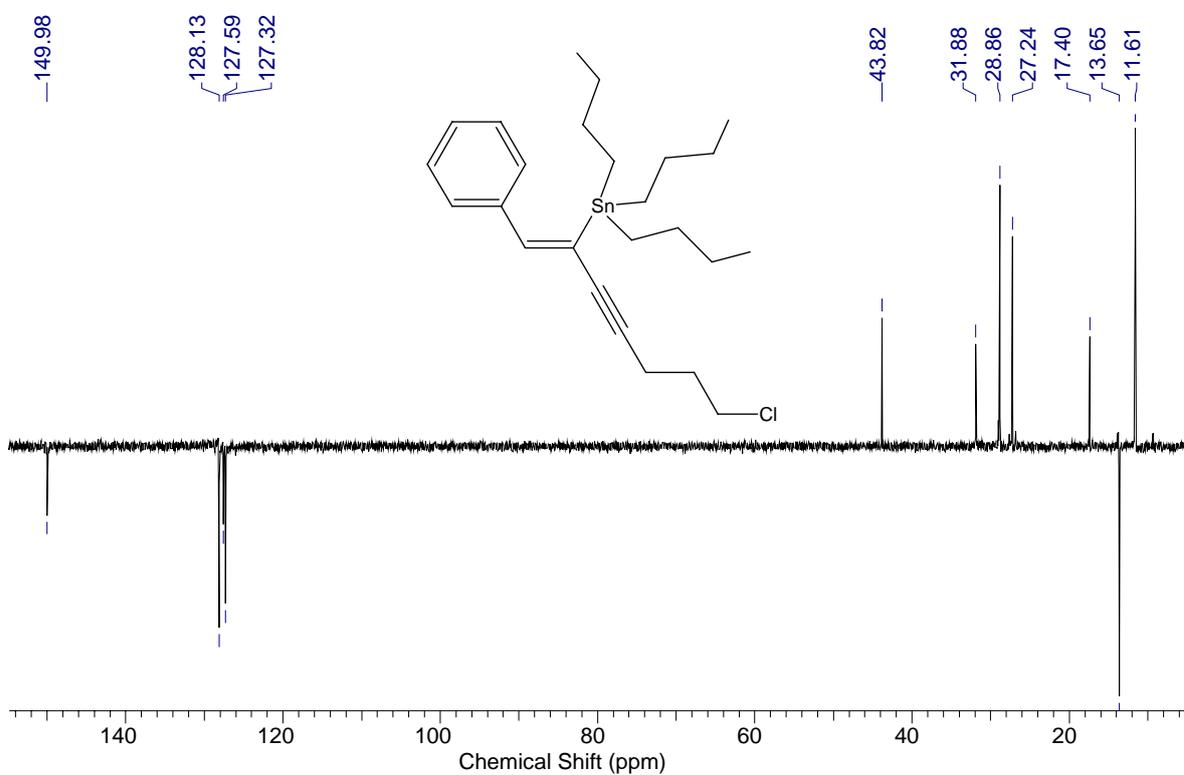
Espectro 99 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91da.



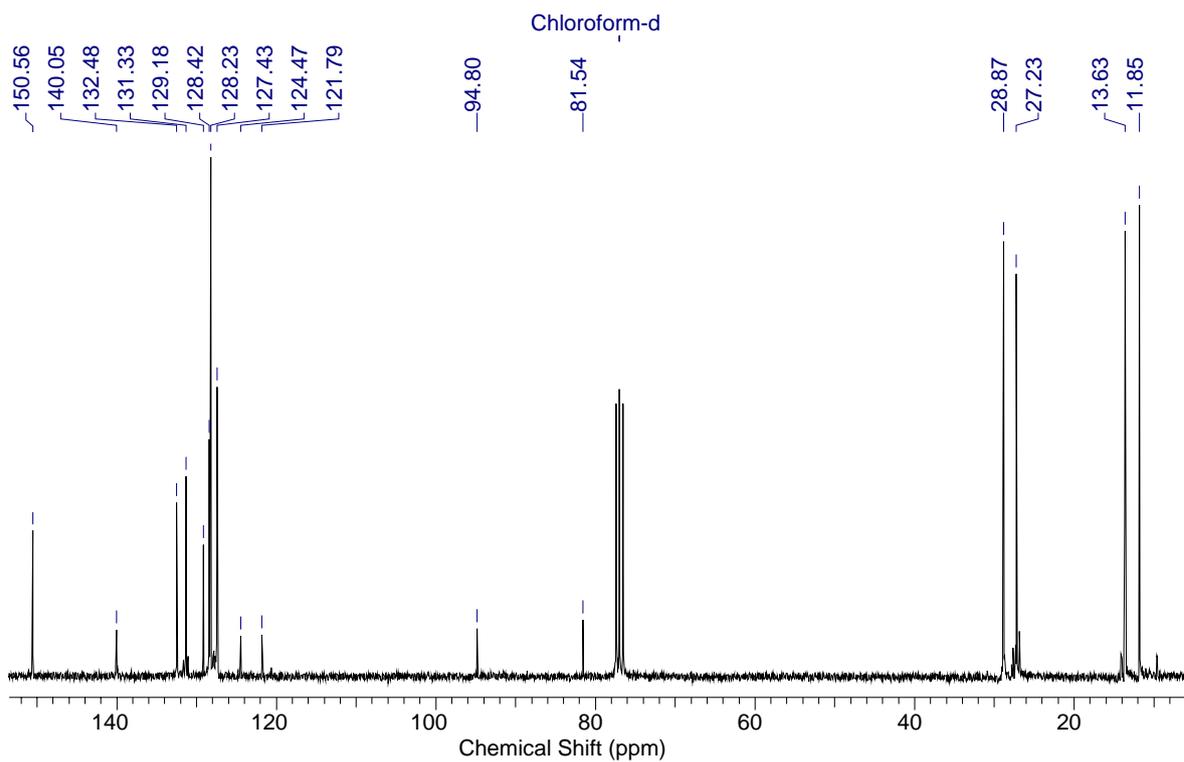
Espectro 100 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-fenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91da.



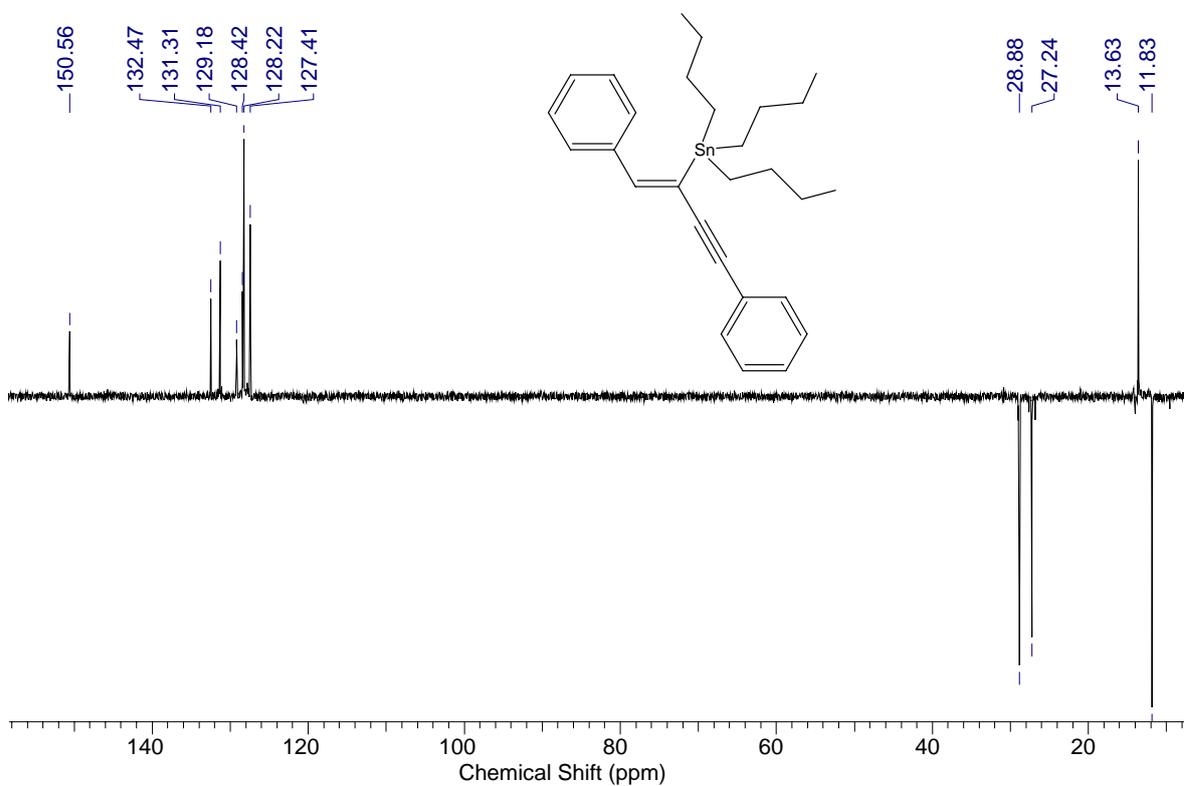
Espectro 103 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-fenil-4-(3-cloro-propil)-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91db.



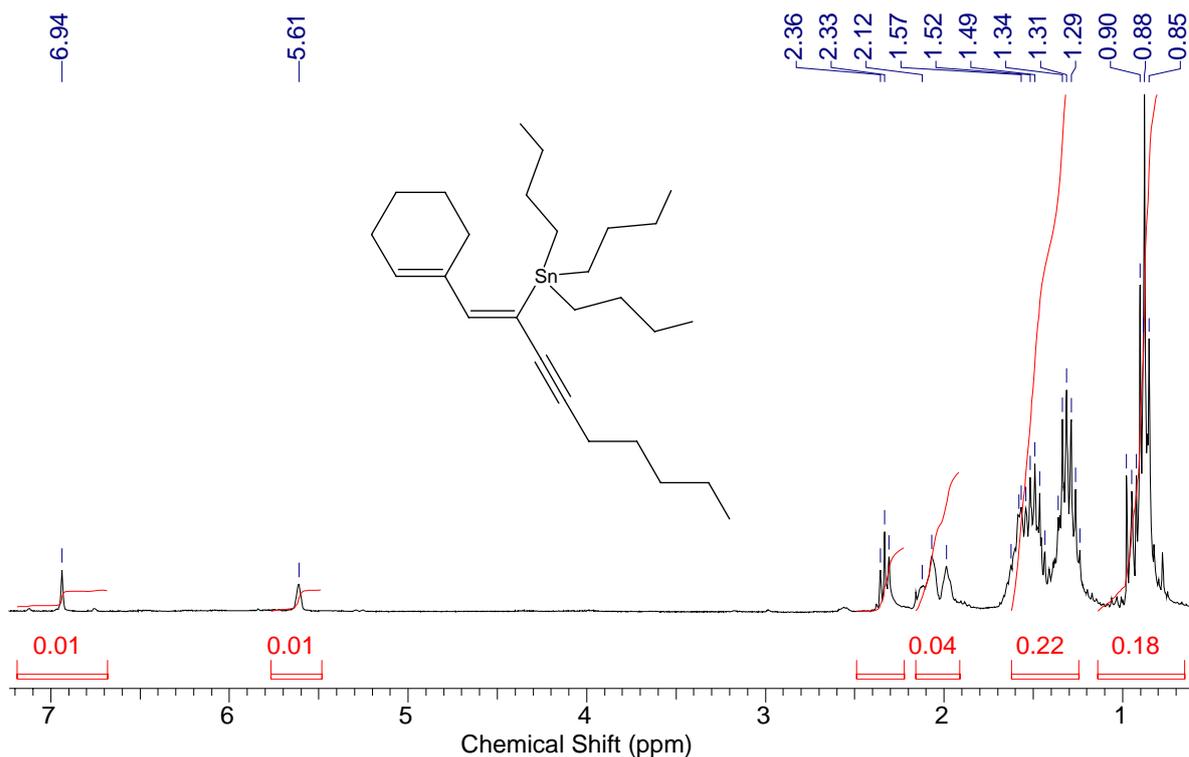
Espectro 104 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-fenil-4-(3-cloro-propil)-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91db.



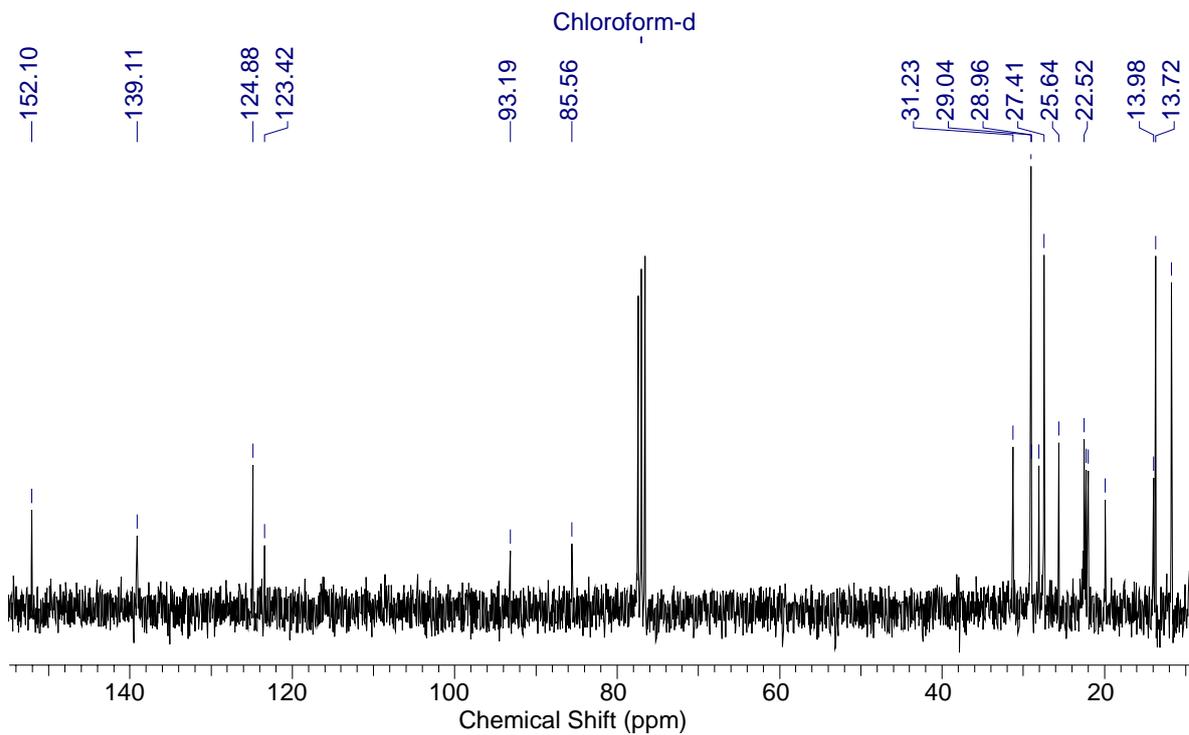
Espectro 107 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1,4-difenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91dc.



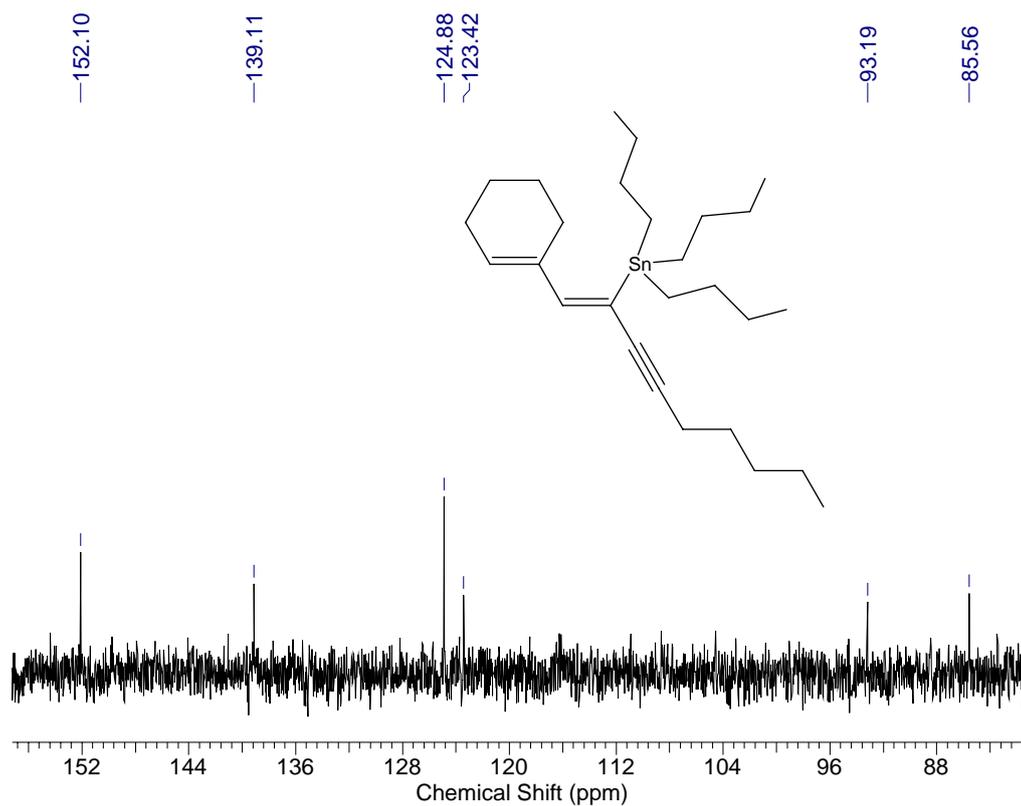
Espectro 108 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1,4-difenil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91dc.



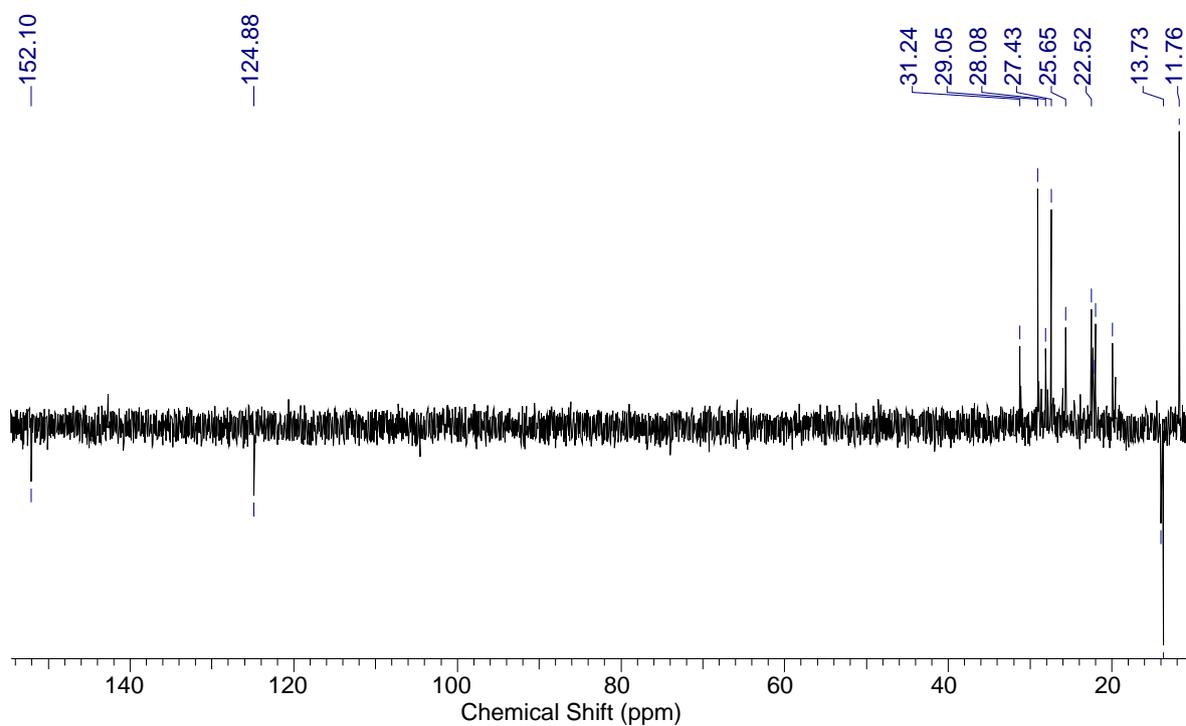
Espectro 109 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ea.



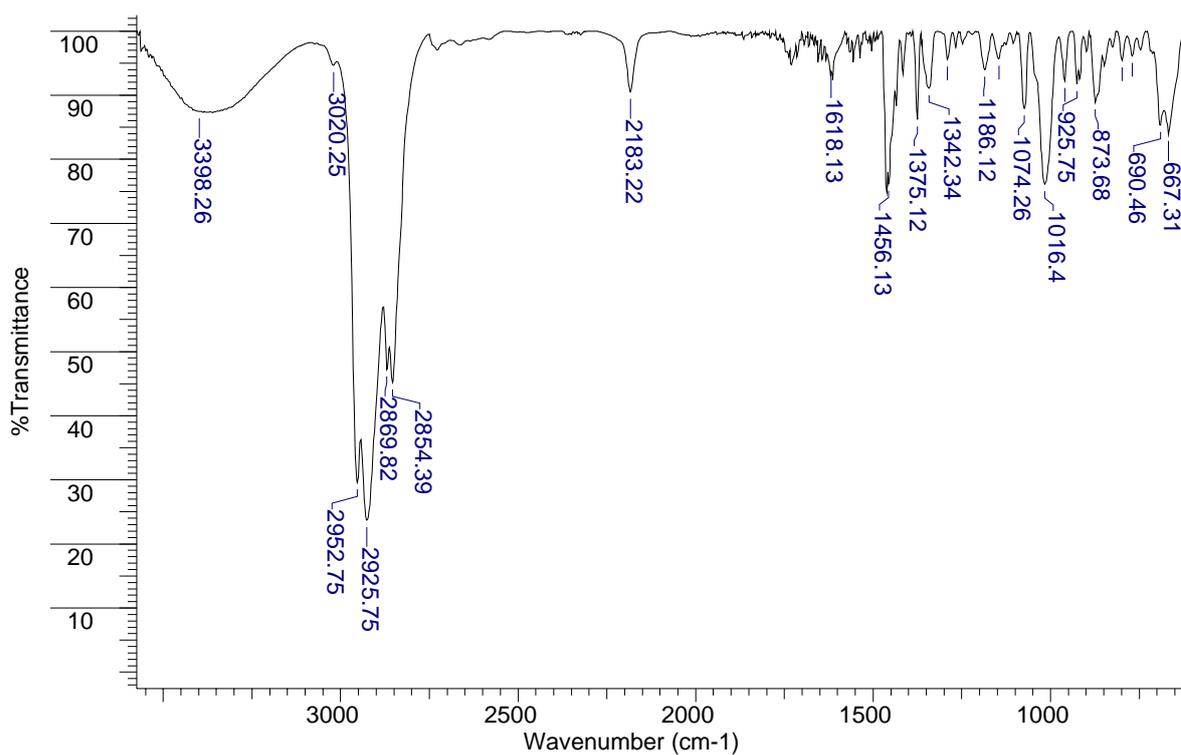
Espectro 110 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ea.



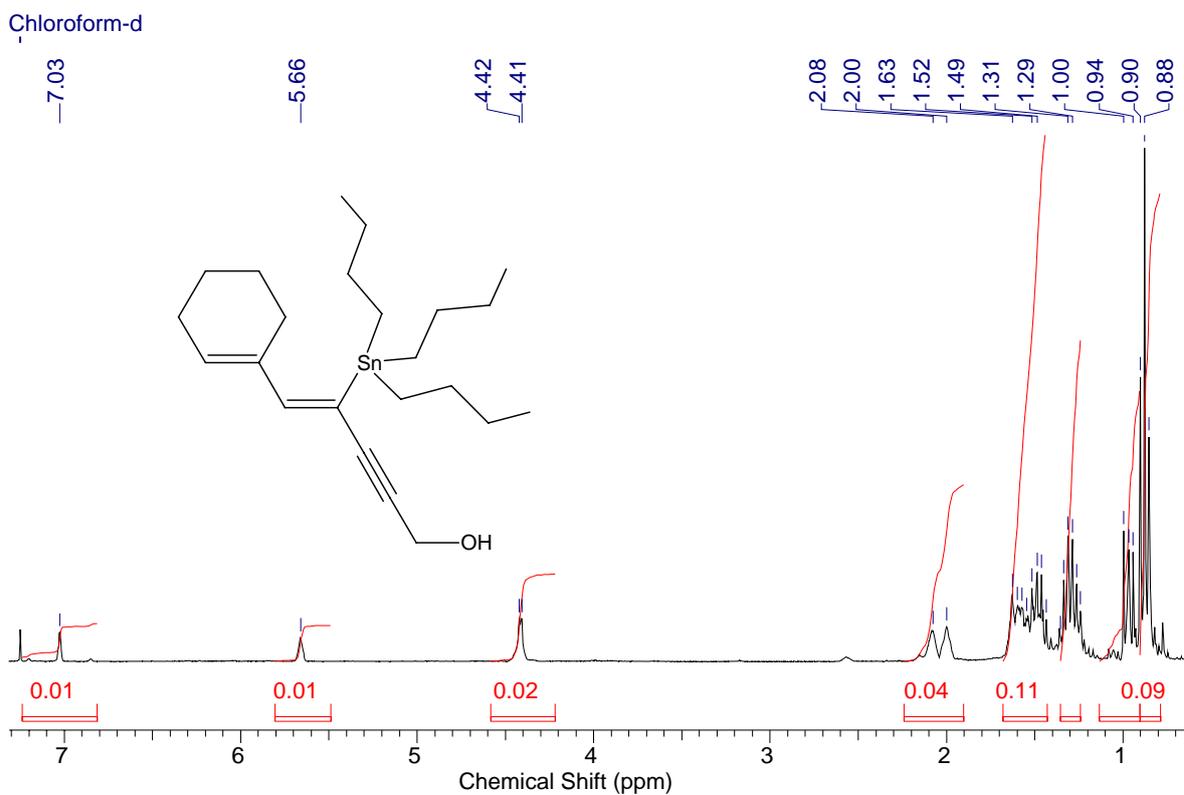
Espectro 111 – Ampliação da região vinílica do espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ea.



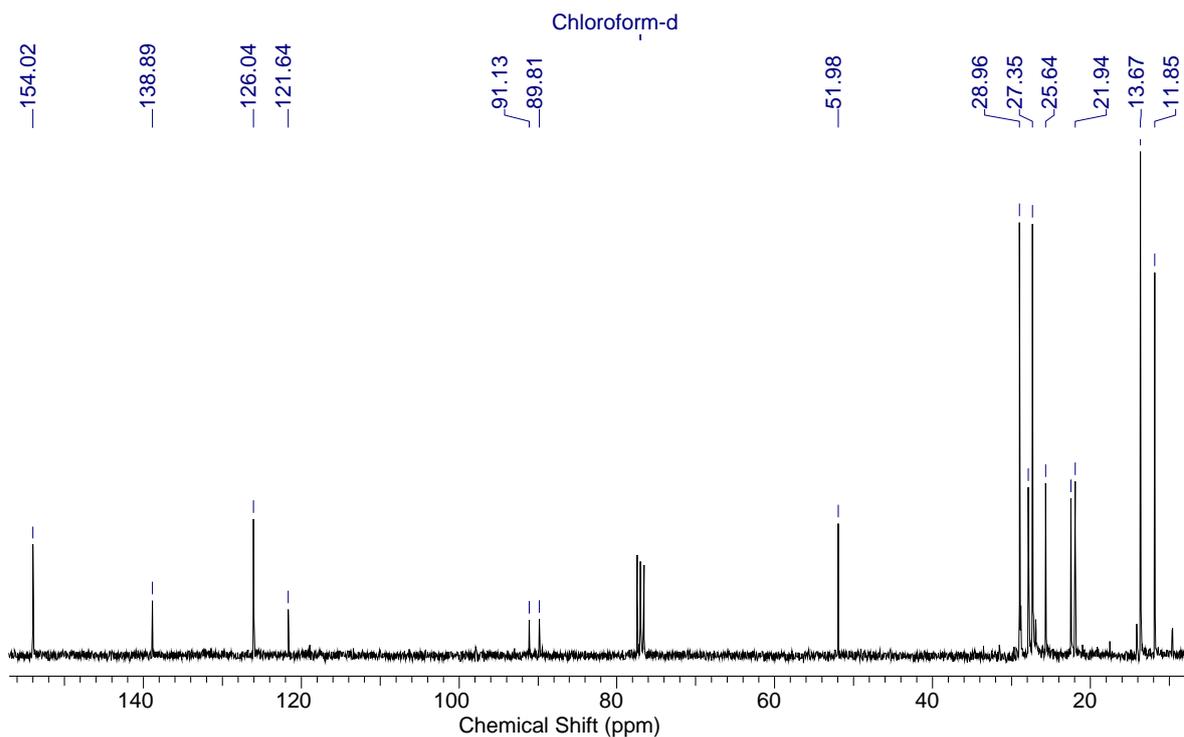
Espectro 112 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-cicloexenil-4-pentil-2-tributilestanho-1-buten-3-ino 91ea.



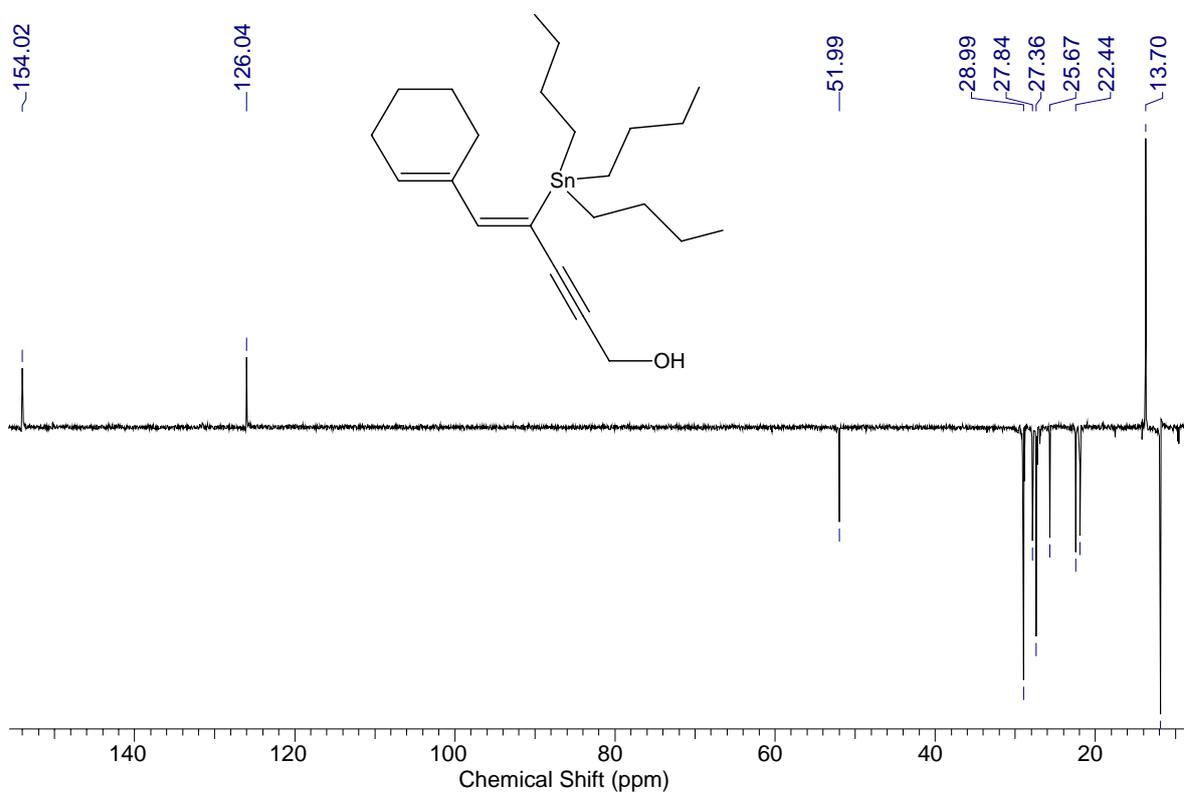
Espectro 113 – Espectro de Infravermelho do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino 91eb.



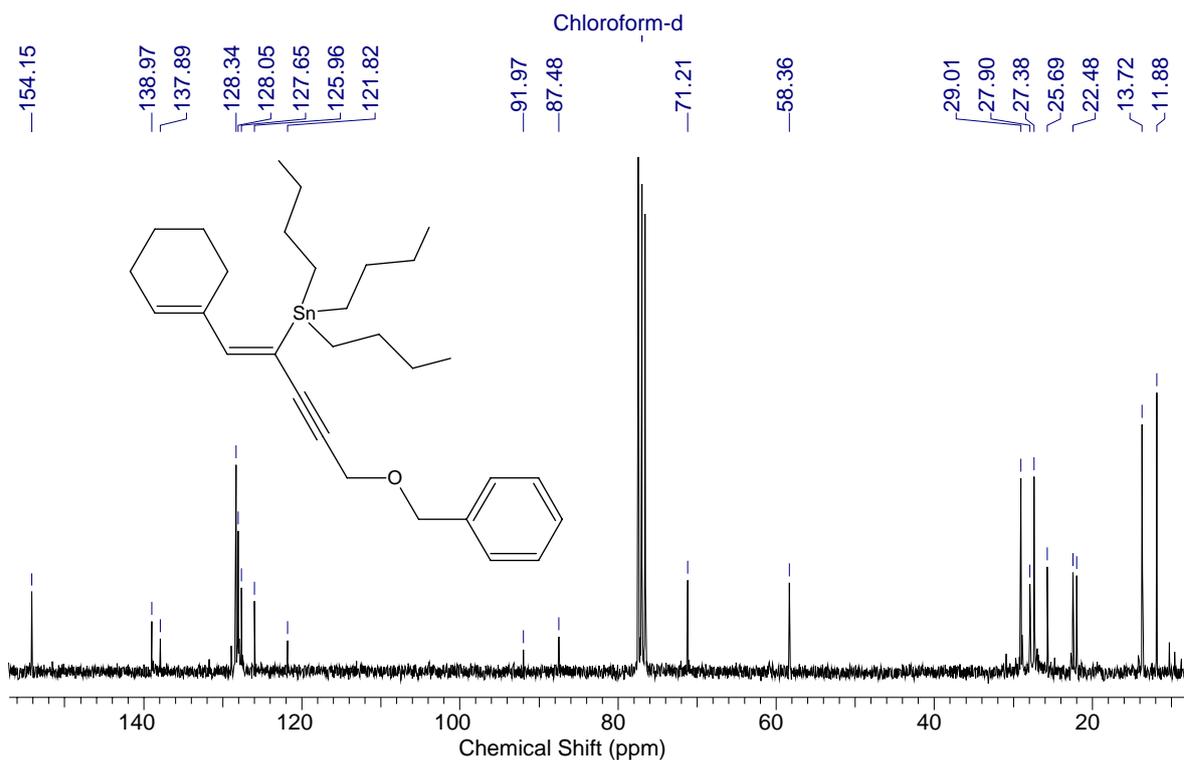
Espectro 114 – Espectro de RMN ¹H (300MHz) do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino 91eb.



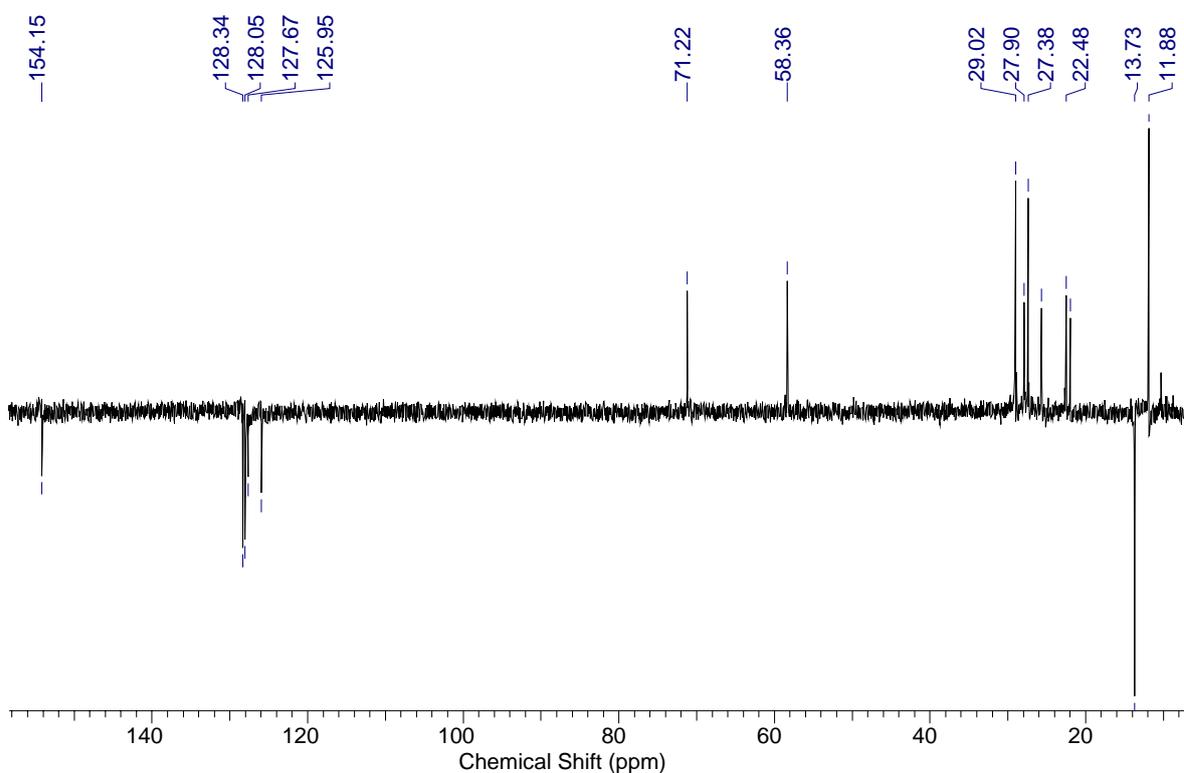
Espectro 115 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino 91eb.



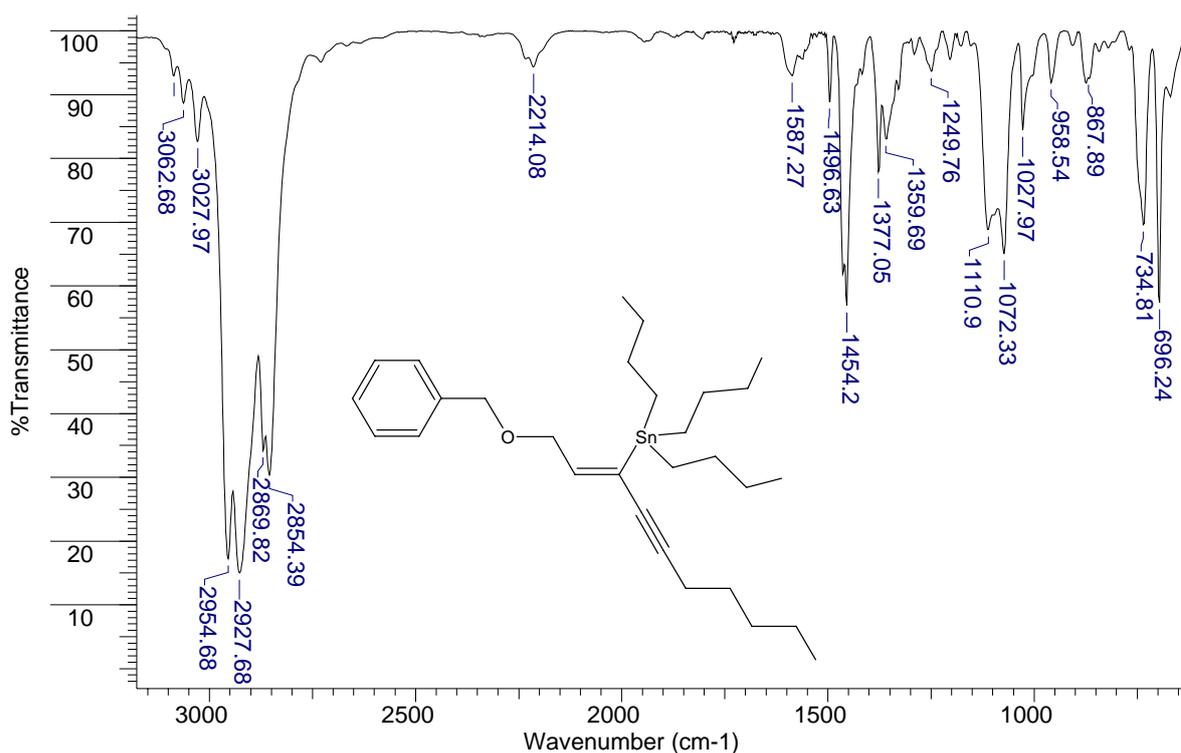
Espectro 116 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-5-cicloexenil-4-penten-2-ino 91eb.



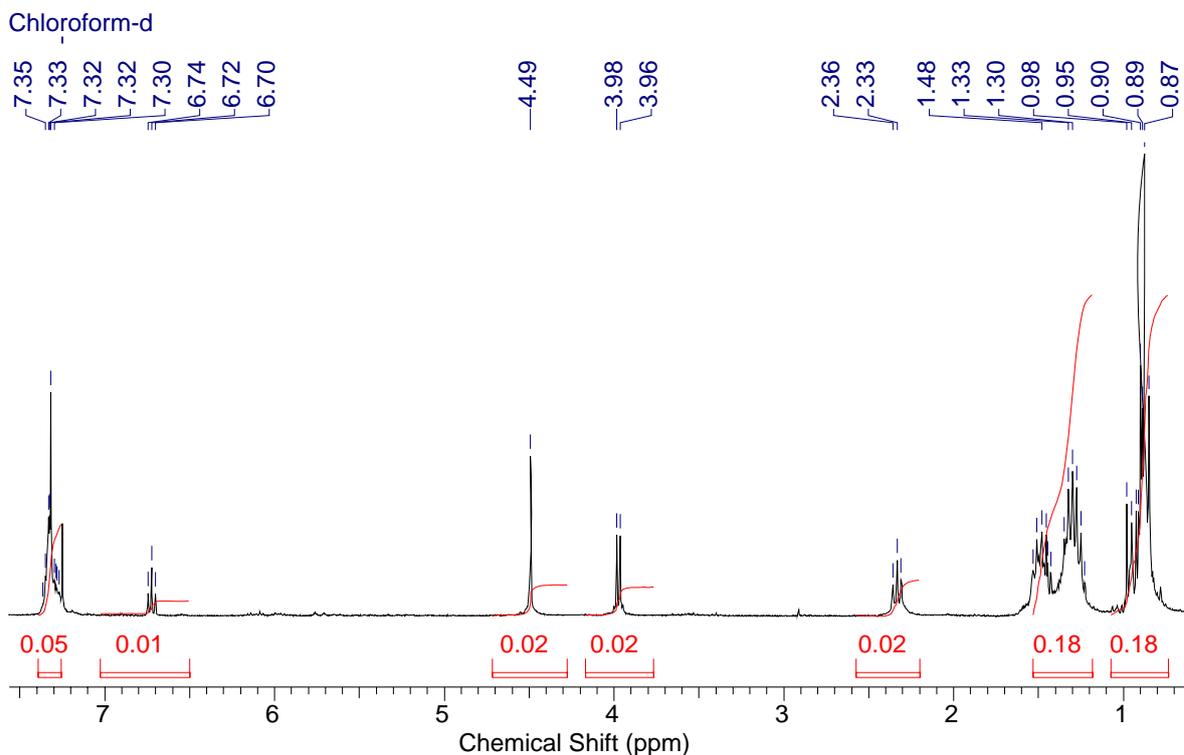
Espectro 119 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-cicloexenil-5-benxiloxi-2-tributilestanho-1-penten-3-ino 91ec.



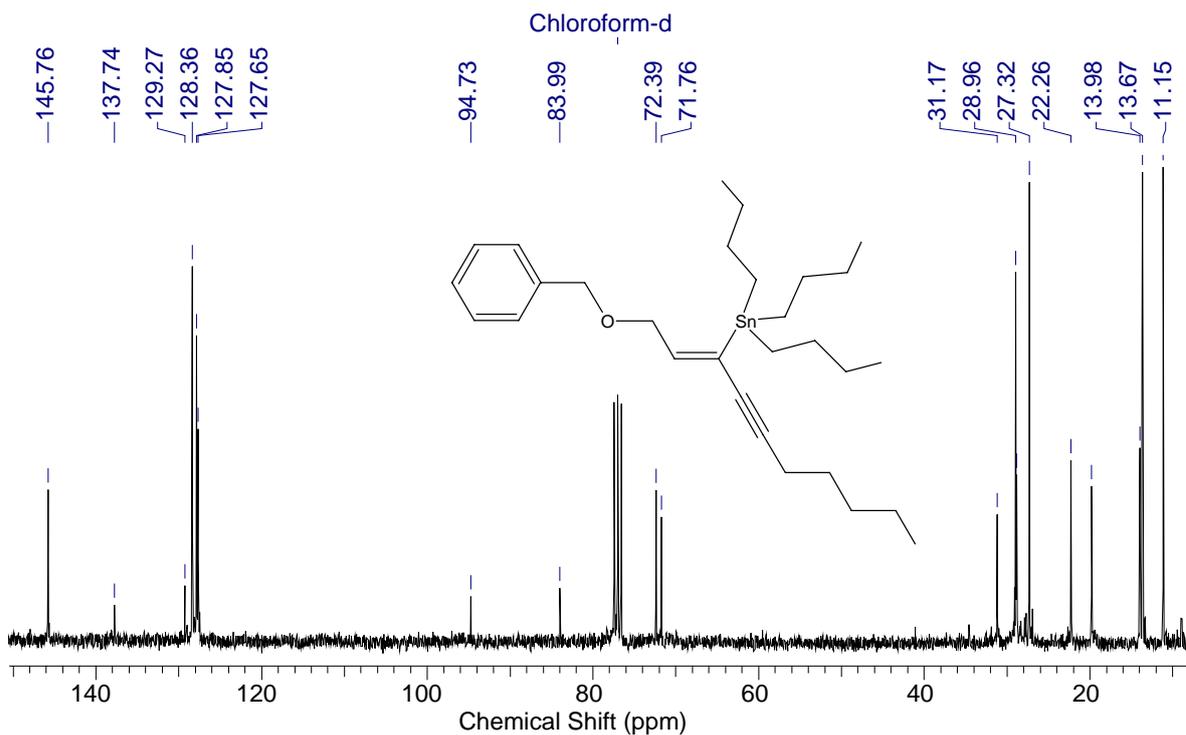
Espectro 120 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-cicloexenil-5-benxiloxi-2-tributilestanho-1-penten-3-ino 91ec.



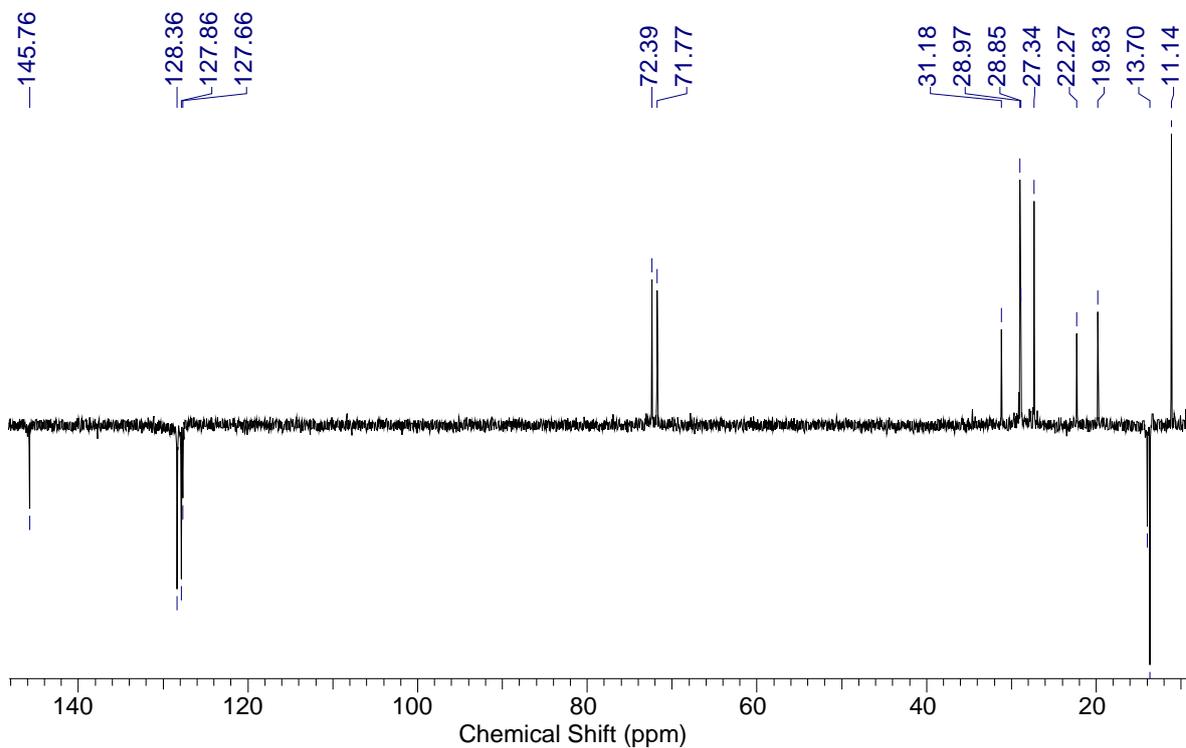
Espectro 121 – Espectro de Infravermelho do (2Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributilestanho-2-penten-4-ino 91fa.



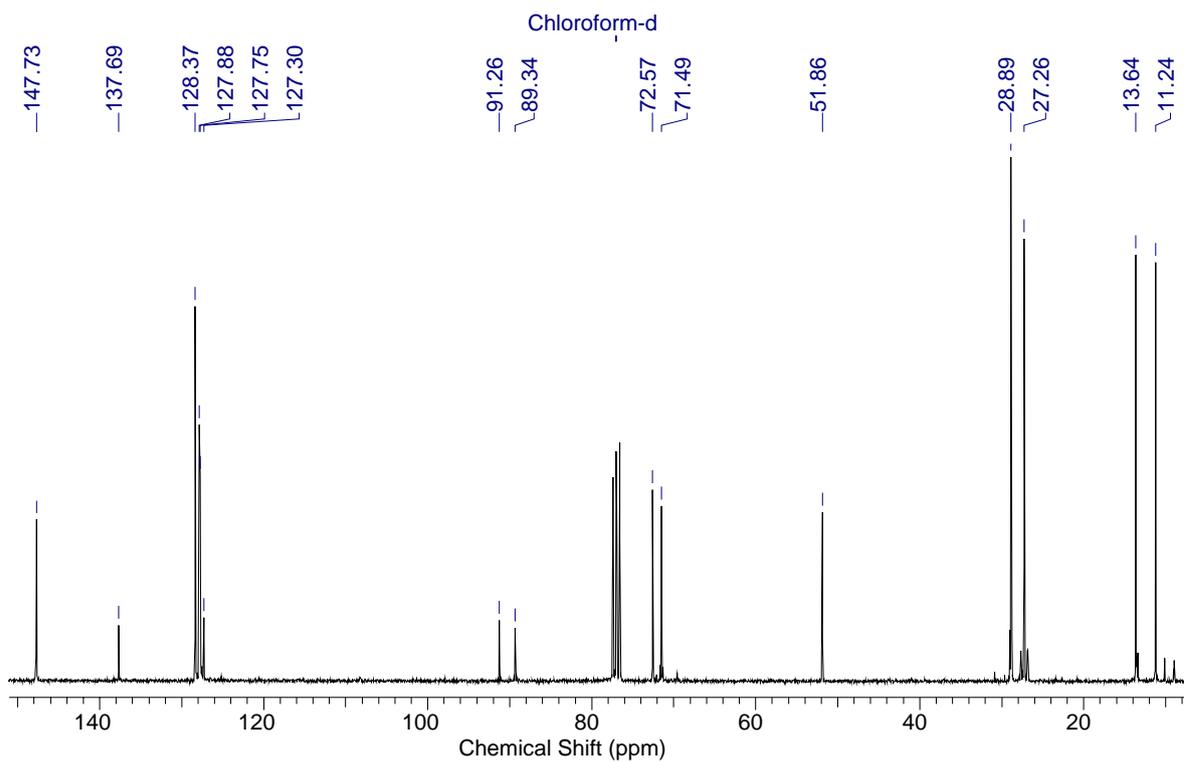
Espectro 122 – Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (2Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributilestanho-2-penten-4-ino 91fa.



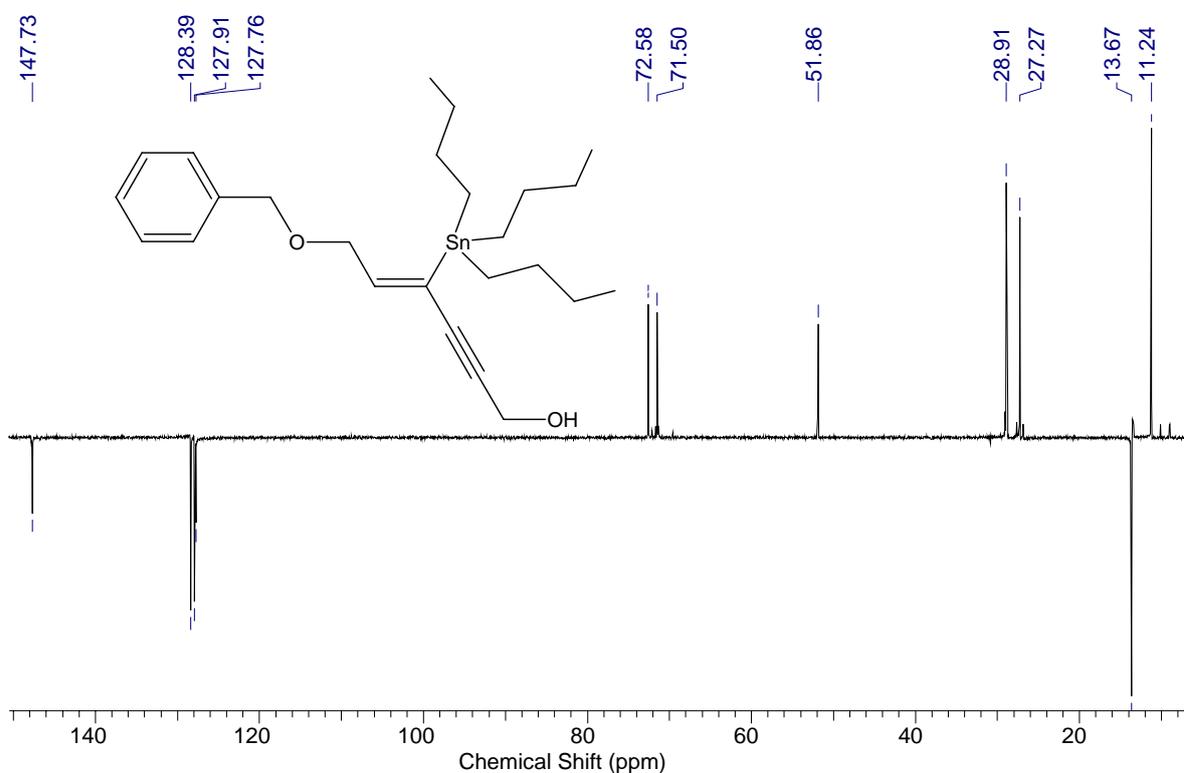
Espectro 123 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (2Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributylestanho-2-penten-4-ino 91fa.



Espectro 124 – Espectro DEPT 135 do (2Z)-1-benziloxil-5-pentil-3-tributylestanho-2-penten-4-ino 91fa.



Espectro 127 – Espectro de RMN ^{13}C (75MHz) do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-6-benziloxi-4-hexen-2-ino 91fb.



Espectro 128 – Espectro DEPT 135 do (Z)-1-ol-4-tributylestanho-6-benziloxi-4-hexen-2-ino 91fb.