



Síntese Regio e Estereosseletiva dos Prováveis Componentes Feromonais da Mariposa *Telchin licus licus* (Lepidoptera: Castniidae).

Carmen Silvia Tavares de Santana

Maceió – AL.
2010

 <p>UFAL</p>	<p>Universidade Federal de Alagoas Instituto de Química e Biotecnologia</p> <p><i>Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia</i> <i>PPGQB</i></p>	 <p>IQB</p>
---	--	---

**Síntese Regio e Estereosseletiva dos Prováveis Componentes
Feromonais da Mariposa *Telchin licus licus* (Lepidoptera:
Castniidae).**

Carmen Silvia Tavares de Santana

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de Doutor em Química e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Dennis de O. Imbroisi

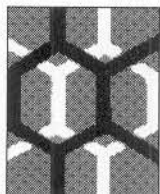
**Maceió – AL.
2010**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- S231s Santana, Carmen Silvia Tavares de.
Síntese régio e estereosseletiva dos prováveis componentes feromonais da mariposa *Telchin licus licus* (Lepidoptera: Castniidae) / Carmen Silvia Tavares de Santana, 2010.
xxii, 180 f. : il., grafs.
- Orientador: Dennis de Oliveira Imbroisi.
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2010.
- Bibliografia. f. 119-131.
Anexos f. 132-180.
1. Cana-de-açúcar. 2. *Telchin licus licus*. 3. Feromônio sexual. 4. Síntese Orgânica. 5. (3E,13Z)-octadecadien-1ol. 6. (3Z,13Z)-octadecadien-1ol. I. Título.

CDU: 595.78



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
Email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de **Carmen Sílvia Tavares de Santana**, intitulada: "**Síntese Régio e Estereosseletiva do Feromônio Sexual e Isômero Geométrico da Mariposa *Telchin licus licus* (Lepidóptera: Castniidae)**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 11 de Fevereiro de 2010, às 14h30min na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof.º Dr.º Dennis de Oliveira Imboisi
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Prof.º Dr.º Eudes da Silva Velozo
UFBA

Prof.º Dr.º Silvio do Desterro Cunha
UFBA

Prof.º Dr.º Ivanildo Soares de Lima
CECA/UFAL

Prof.º Dr.º João Xavier de Araújo Júnior
ESENFA/PPGQB/UFAL

Dedico esta tese a minha mãe, Marina, meu pai "*in memoriam*", Paulo e meus filhos, Dudu e Ina, que sempre me incentivaram para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes instituições:

Universidade Federal de Alagoas;
CAPES; CNPq; BNB E CRPAAA;

A todos, o meu muito obrigado.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Muitos foram os que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho, mas a algumas pessoas não poderia deixar de dizer “muito obrigada”:

- Ao Prof. Dennis de Oliveira Imbroisi pela orientação, paciência, dedicação, compreensão e seriedade que conduziu esse trabalho;
- A Universidade Federal de Alagoas, especialmente, ao Instituto de Química pela liberação das minhas atividades como Química desse Instituto;
- Ao Governo do estado de Alagoas, especialmente, a Secretaria de Educação pelo afastamento de sala de aula concedido para o trabalho de pesquisa;
- Ao CESMAC, especialmente, a Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde (FCBS) pelo apoio e incentivo recebidos;
- Aos meus pais Paulo (*in memoriam*) e Marina pelo estímulo e apoio com os quais sempre contei;
- Aos meus filhos Dudu e Ina que são a razão da minha vida;

- Aos colegas de laboratório de Síntese Orgânica: Cleylton, Cleônia Roberta, Wilson, Francisco, Nívia, Daniela, Ângledis e Rose pela agradável convivência;
- A equipe de Ressonância Magnética Nuclear pela obtenção dos espectros;
- A professora Dr^a. Simoni Meneghetti pelos espectros de infravermelho
- Aos professores da Pós-graduação que passaram seus conhecimentos com paciência e dedicação;
- Ao Banco do Nordeste do Brasil pelo financiamento do projeto;
- A todos que compõem o Instituto de Química da UFAL, seus funcionários e professores.
- A Deus, sem o qual nada disso seria possível.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	XII
Lista de Esquemas.....	XIV
Lista de Tabelas.....	XVII
Lista de Gráficos.....	XVIII
Lista de Abreviaturas.....	XIX
Resumo.....	XXI
Abstract.....	XXII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Cana-de-açúcar.....	3
1.2.1 A Cultura da Cana-de-açúcar e sua Importância Social, Econômica e ambiental.....	3
1.2.2 Pragas da Cana-de-açúcar.....	9
1.2.2.1 <i>Telchin licus licus</i>	10
1.3 Uso de Feromônios no Monitoramento e Controle de Pragas.....	15
1.4 Síntese de Feromônios.....	26
1.4.1 Considerações Gerais.....	26
1.4.2 Controle Régio- e Estereosseletivo de Ligações Duplas.....	28
1.4.2.1 Redução Estereosseletiva de Ligação Tripla.....	29
1.4.2.1.1 Aplicação.....	29
1.4.2.2 Reação de Wittig.....	31
1.4.2.2.1 Aplicação.....	35

1.4.2.3	Reações de Acoplamento.....	37
1.4.2.3.1	Aplicação.....	40
1.5	Síntese dos Estereoisômeros do 3,13-octadecadienol.....	42
1.5.1	VINCZER <i>et al.</i> , 1984.....	42
1.5.2	VINCZER <i>et al.</i> , 1985.....	43
1.5.3	TREHAN, 1991.....	44
1.5.4	SINGH <i>et al.</i> , 1992.....	46
1.5.5	BUDA <i>et al.</i> , 1993.....	48
2.	OBJETIVO.....	50
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
3.1.	Síntese do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol.....	51
3.1.1.	Preparação do 14-bromo-5-tetradecino.....	53
3.1.2.	Preparação do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno.....	55
3.1.3.	Tentativa de preparação do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol.....	59
3.1.4.	Preparação do 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino.....	60
3.1.5.	Preparação do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol.....	61
3.1.6.	Tentativa de preparação do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol.....	62
3.1.7.	Preparação do 1-clorooctano.....	63
3.1.8.	Tentativa de preparação do 3-dodecin-1-ol.....	64
3.1.9.	Preparação do 1-iodooctano.....	65
3.1.10.	Preparação do 3-dodecin-1-ol.....	66
3.1.11.	Preparação do <i>trans</i> -3-dodecen-1-ol.....	67
3.1.12.	Preparação do <i>cis</i> -3-dodecen-1-ol.....	68
3.1.13.	Preparação do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol.....	69

3.2. Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol.....	69
3.2.1. Preparação do Éter etilvinílico.....	71
3.2.2. Preparação do éter butilvinílico.....	72
3.2.3. Preparação 4-(1-butoxi)but-1-ino.....	73
3.2.4. Preparação do Éter propilvinílico.....	74
3.2.5. Preparação do 4-(1-propoxi)but-1-ino.....	75
3.2.6. Preparação do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol.....	76
3.3. Tentativa de síntese do (3Z,13E) e (3E,13E) -octadecadien-1-ol.....	88
3.3.1. Preparação do bromoacetilenoálcool protegido	90
3.3.2. Preparação da <i>cis</i> -bromoolefina.....	91
3.3.3. Preparação do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol.....	92
3.3.4. Tentativa de preparação do (3Z,13E)-octadecadien-1-ol.....	94
3.3.5. Preparação do 5-tetradecino.....	94
3.3.6. Preparação do <i>cis</i> -5-tetradeceno.....	95
3.3.7. Tentativa de preparação do <i>trans</i> -5-tetradeceno.....	96
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	98
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	100
5.1. Considerações Gerais.....	100
5.2. Procedimentos de Síntese.....	101
5.2.1. Síntese do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol.....	101
5.2.2. Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol.....	102
5.2.3. Síntese do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno	103
5.2.4. Síntese do (Z)-3-dodecen-1-ol	105

5.2.5. Síntese do 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino.....	106
5.2.6. Síntese do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol.....	107
5.2.7. Síntese do éter etilvinílico.....	108
5.2.8. Síntese do 1-iodooctano.....	109
5.2.9. Síntese do 1-clorooctano.....	110
5.2.10. Síntese do 3-dodecin-1-ol.....	111
5.2.11. Síntese do éter butilvinílico.....	112
5.2.12. Síntese do éter propilvinílico.....	113
5.2.13. Síntese do 4-(1-prooxietoxi)but-1-ino	114
5.2.14. Síntese do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol.....	115
5.2.15. Síntese do 5-tetradecino.....	117
5.2.16. Síntese do (Z)-5-tetradeceno.....	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
7. ANEXOS.....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principal componente do feromônio sexual da mariposa <i>T. licus licus</i> : (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) , e seus estereoisômeros (2) , (3) e (4)	3
Figura 2	Vista dorsal (a) e ventral do adulto da <i>Telchin licus licus</i> (b) e seus ovos em forma de semente (c)	10
Figura 3	Larva de <i>Telchin licus licus</i>	11
Figura 4	Ataque da larva de <i>Telchin licus licus</i> na cana-de-açúcar.....	11
Figura 5	Pupa de <i>Telchin licus licus</i>	12
Figura 6	Controle mecânico da <i>Telchin licus licus</i> : rede entomológica, espetinho, enxadeco (a) , catação manual (b) e queima das formas biológicas coletadas (c)	12
Figura 7	Lagarta de <i>Telchin licus licus</i> parasitada pelo fungo <i>Beauveria bassiana</i>	13
Figura 8	Classificação dos infoquímicos de acordo com o tipo de comportamento incitado.....	16
Figura 9	Componentes da mistura feromonal do bicudo do algodoeiro. Bicudo do algodoeiro (A) , armadilha tipo “accountrap” (B) e isca com a mistura feromonal (C)	18
Figura 10	Acetatos (7Z, 11Z) e (7Z, 11E)-hexadeca-7,11-dienila, lagarta-rosada e inseto adulto <i>Pectinophora gossypiella</i>	19
Figura 11	Principal componente do feromônio sexual do bicho-do-fumo, <i>Lasioderma serricorne</i> (A) , cigarros atacados pela praga (B) e armadilha “Bio serrico” (C) comercializada para controle.....	20
Figura 12	Broca-do-olho-do-coqueiro, <i>Rhynchophorus palmarum</i> (A) , o sintoma interno (B) e externo (C) do ataque da praga: anel-vermelho e estrutura do rincoforol.....	21
Figura 13	Feromônio sexual de <i>Tuta absoluta</i> , o acetato de (3E, 8Z, 11Z)-tetradecatrienila.....	21

Figura 14	Lagarta (a) , traça do tomateiro <i>Tuta absoluta</i> (b) e fruto danificado (c)	22
Figura 15	(9 <i>Z</i> ,11 <i>E</i>)-hexadecadienal (11) e (11 <i>Z</i>)-hexadecenal (11a) principais componente do feromônio sexual da broca da cana.....	23
Figura 16	Armadilha “delta” usada na captura da mariposa <i>Diatraea saccharalis</i>	23
Figura 17	Principal componente do feromônio sexual da broca do rizoma, <i>Migdolus fryanus</i> . Esquema de montagem de armadilhas com feromônio sexual sintético e insetos capturados <i>Migdolus fryanus</i>	24
Figura 18	Larva e gorgulho da cana, <i>Sphenophorus levis</i> . Estrutura química do feromônio de agregação do inseto.....	24
Figura 19	<i>Bombyx mori</i> e os componentes de seu feromônio sexual....	26
Figura 20	Estrutura química de alguns feromônios de lepidópteros.....	27
Figura 21	<i>Lonomia obliqua</i>	30
Figura 22	<i>Herpetogramma licarsisalis</i>	35
Figura 23	Adulto da mariposa <i>Diatraea saccharalis</i>	40
Figura 24	Placa de cromatografia em camada delgada eluida em hexano.....	54
Figura 25	Espectro de RMN ¹ H do 5,15-icosadieno, isolado na etapa de purificação do <i>Z</i> -14-bromo-5-tetradeceno.....	56
Figura 26	Sistema reacional para preparação de éteres vinílicos.....	70
Figura 27	Espectro de RMN ¹ H do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (1) e (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)- octadecadien-1-ol (2)	78
Figura 28	Espectro de RMN ¹³ C e RMN ¹ H do (3 <i>E</i>)-hexen-1-ol (90) e (3 <i>Z</i>)-hexen-1-ol (91)	86
Figura 29	Espectro de RMN ¹³ C do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (1) e (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)- octadecadien-1-ol (2)	87

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Esquema de preparação de ligações duplas.....	28
Esquema 2	Síntese do (<i>E</i>)-11-hexadecen-1-ol (22) e acetato de (<i>E</i>)-11-hexadecenila (24), componentes do feromônio sexual de <i>Lonomia obliqua</i>	31
Esquema 3	Formação de uma ilida de fósforo.....	32
Esquema 4	Reação de uma ilida de fósforo com um aldeído ou cetona.....	32
Esquema 5	Mecanismo de formação de <i>E</i> e <i>Z</i> olefinas (SMITH, 1994).....	33
Esquema 6	Desprotonação de betainas de lítio com butilítio: preferência na formação da <i>E</i> -olefina.....	34
Esquema 7	Reação de Horner-Wadsworth-Emmons: uma modificação da reação de Wittig.....	34
Esquema 8	Síntese do (11 <i>Z</i> , 13 <i>E</i>)-hexadecadien-1-ol (40) e acetato de (11 <i>Z</i> , 13 <i>E</i>)-hexadecadienila (41).....	36
Esquema 9	Síntese do (11 <i>E</i> , 13 <i>Z</i>)-hexadecadien-1-ol (47) e acetato de (11 <i>E</i> , 13 <i>Z</i>)-hexadecadienila (48).....	37
Esquema 10	Esquema geral de uma reação de acoplamento catalisada por metal de transição.....	38
Esquema 11a	Esquema das reações de acoplamento de Stille.....	39
Esquema 11b	Esquema das reações de acoplamento de Suzuki.....	39
Esquema 11c	Esquema das reações de acoplamento Sonogashira.....	40
Esquema 12	Síntese do (9 <i>E</i> , 11 <i>Z</i>)-hexadecadienal (2) (SVATOS <i>et al.</i> , 2001).....	41
Esquema 13	Síntese do acetato de (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadienila (72) (VINCZER <i>et al.</i> , 1984).....	43
Esquema 14	Síntese do acetato de (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadienila (72) (VINCZER <i>et al.</i> , 1985).....	44

Esquema 15a	Síntese do mesilato (72) e da bromoolefina (75) , precursores do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2) , (3E,13Z)- octadecadien-1-ol (1) , (TREHAN <i>et al.</i> , 1991).....	45
Esquema 15b	Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2) , (3E,13Z)- octadecadien-1-ol (1) e os acetatos (62) e (76) correspondentes (TREHAN <i>et al.</i> , 1991).....	46
Esquema 16	Síntese do (13Z)-octadecen-3-in-1-ol (70) , (SINGH <i>et al.</i> , 1992).....	47
Esquema 17	Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2) , (3E,13Z)- octadecadien-1-ol (1) e os acetatos (62) e (76) correspondentes, (SINGH <i>et al.</i> , 1992).....	48
Esquema 18	Síntese do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) (BUDA <i>et al.</i> , 1993).....	49
Esquema 19	Análise retrossintética do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) , e seus estereoisômeros (2) , (3) e (4)	51
Esquema 20	Rota proposta para preparação do (3E,13Z)- octadecadien-1-ol (1) e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2)	53
Esquema 21	Preparação do bromoacetileno (97)	54
Esquema 22	Preparação do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (87)	55
Esquema 23	Tentativa de preparação do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (102)	59
Esquema 24	Tentativa de preparação do 5-fenil-3-pentin-1-ol (94)	59
Esquema 25	Preparação do álcool protegido (99)	60
Esquema 26	Preparação do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (102)	62
Esquema 27	Tentativa de preparação do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1)	63
Esquema 28	Preparação do 1-clorooctano (107)	64
Esquema 29	Preparação do 3-dodecin-1-ol (112)	65
Esquema 30	Preparação do 1-iodooctano (106)	66
Esquema 31	Preparação do 3-dodecin-1-ol (112)	66
Esquema 32	Preparação do <i>trans</i> -3-dodecen-1-ol (113)	68
Esquema 33	Preparação do <i>cis</i> -3-dodecen-1-ol (88)	68

Esquema 34	Preparação do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (1)	69
Esquema 35	Preparação de éteres vinílicos a partir de álcoois primários.....	70
Esquema 36	Preparação do éter etilvinílico (104)	71
Esquema 37	Tentativa de preparação do éter etilvinílico (104)	71
Esquema 38	Preparação do éter etilvinílico (104)	72
Esquema 39	Preparação do éter butilvinílico (116)	73
Esquema 40	Preparação do álcool protegido (118)	73
Esquema 41	Hidrólise do álcool protegido (119)	74
Esquema 42	Preparação do éter <i>n</i> -propilvinílico (122)	75
Esquema 43	Preparação do álcool protegido (123)	75
Esquema 44	Preparação do (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (2)	77
Esquema 45	Redução estereosseletiva de acetilenos álcoois utilizando hidreto de lítio e alumínio.....	89
Esquema 46	Rota proposta para preparação do (3 <i>Z</i> ,13 <i>E</i>)-octadecadien-1-ol (4) e (3 <i>E</i> ,13 <i>E</i>)-octadecadien-1-ol (3)	90
Esquema 47	Formação do acetileno álcool protegido (127)	91
Esquema 48	Formação da <i>cis</i> -bromoolefina (129)	92
Esquema 49	Formação do (3 <i>Z</i>)-octadecen-13-ino-1-ol (131)	93
Esquema 50	Tentativa de preparação do (3 <i>Z</i> ,13 <i>E</i>)-octadecadien-1-ol (4)	94
Esquema 51	Redução estereosseletiva de acetilenos.....	94
Esquema 52	Preparação do 5-tetradecino (138)	95
Esquema 53	Preparação do <i>cis</i> - 5-tetradeceno (139)	96
Esquema 54	Tentativa de preparação do <i>trans</i> -5-tetradeceno (140)	96
Esquema 55	Rota sintética para preparação do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (1) e (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (2)	98
Esquema 56	Proposta de conclusão da síntese de (3 <i>E</i> , 13 <i>E</i>)-octadecadienol (3) e o (3 <i>Z</i> , 13 <i>E</i>)-octadecadienol (4)	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características da Cultura da cana-de-açúcar.....	4
Tabela 2- Principais Países produtores de Cana-de-açúcar.....	4
Tabela 3- Produção Brasileira de Cana-de-Açúcar (10 ⁶ toneladas).....	5
Tabela 4- Produção Brasileira de Açúcar (10 ⁶ t).....	7
Tabela 5- Produção Brasileira de Etanol (10 ⁹ L).....	7
Tabela 6- Ciclo biológico da <i>Telchin licus licus</i> . (MENDONÇA, 1996).....	14
Tabela 7- Feromônios de insetos-praga comercializados no Brasil.....	25
Tabela 8- Condições de alquilação testadas.....	57
Tabela 9- Excesso de 1,8-dibromooctano (95) versus relação do produto monoalquilado (97) e produto dialquilado (103) e rendimento da reação.....	58
Tabela 10- Dados de RMN ¹ H do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol sintetizado, comparados com os dados da literatura (VINCZER <i>et al.</i> , 1985).....	79
Tabela 11- Dados de RMN ¹³ C do (3 <i>Z</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (2) sintetizado comparados com os dados da literatura (VINCZER <i>et al.</i> , 1985).....	80
Tabela 12- Análise de dados obtidos com base nos espectros unidimensionais e bidimensionais do (3 <i>E</i> ,13 <i>Z</i>)-octadecadien-1-ol (1)	81

Tabela 13- Análise de dados obtidos com base nos espectros unidimensionais e bidimensionais do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2)	82
Tabela 14- Comparação dos deslocamentos de carbono 13 dos compostos sintetizados: (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2)	83
Tabela 15- Dados de RMN ¹³ C do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) sintetizado comparado com os dados da literatura (VINCZER <i>et al.</i> , 1985).....	84
Tabela 16- Dados de RMN ¹³ C do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2) sintetizado comparado com os dados da literatura (VINCZER <i>et al.</i> , 1985).....	85

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Produção brasileira de cana-de-açúcar na safra 2007/2008. Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.	5
Gráfico 2- Faturamento anual bruto do setor sucroalcooleiro na safra 2006/2007. Fonte: União da Indústria de Cana-de-açúcar - ÚNICA	6
Gráfico 3- Relação entre a área colhida em hectares e a quantidade de cana produzida em toneladas no período de 2000 a 2007. Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE	8

ABREVIATURAS

Ac – Acetila

BHA – Mistura de 3-*tert*-butil-4-hidroxianisol e 2-*tert*-butil-4-hidroxianisol

Bu – Butila

CCD – cromatografia em camada delgada

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira

CyHex – cicloexil

d – Dupleto

dd – Duplo dupleto

DHP – Diidropirano

DIBAL-H – Hidreto de diisobutilalumínio

DMF – Dimetilformamida

DMPU – dimetilpropiluréia

DMSO – Dimetilsulfóxido

EDA – Etilenodiamina

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Produção Agrícola

Eq – Equivalente grama

Et – Etila

HMBC - Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMPA – Hexametilfosforotriamida

HSQC - Heteronuclear Single Quantum Coherence

i - iso

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IV – Infravermelho

J – Constante de acoplamento em Hz

KHMDS – bis-[trimetilsili]amideto de potássio

LaSO – Laboratório de Síntese Orgânica

m – Multipleto

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Me – metila

MIP – Manejo Integrado de Pragas
MW – Megawatts
***n* - Normal**
NMMO – N-óxido-N-metilmorfolina monoidratado
-OEB – Butoxietil
-OEE – Etoxietil
-OEP – Propoxietil
P2-Ni – Boreto de níquel
PCC – Clorocromato de piridínio
PDC – Clorodicromato de piridínio
Ph – fenil
PPTS – *p*-toluenossulfonato de piridina
PROÁLCOOL - Programa Nacional do Álcool
Py – Piridina
q - Quarteto
RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
s - simpleto
sec - secundário
t - Tripleto
T. A. – Temperatura ambiente
THF – Tetraidrofurano
THP – Tetraidropirano
Ts- tosila
UNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar
δ - Deslocamento químico em ppm

RESUMO

Este trabalho apresenta numa primeira etapa a importância social, econômica e ambiental da cultura da cana-de-açúcar para o Brasil e para o mundo com dados estatísticos do crescimento desta cultura, expectativas de produções futuras e estratégias utilizadas para o aumento da produtividade. Também são apresentados os danos e prejuízos provocados pela broca gigante da cana-de-açúcar, *Telchin licus licus* nos canaviais nordestinos, os atuais métodos de controle dessa praga no campo e a importância do uso de feromônios no manejo integrado de pragas. Num segundo momento são apresentados os principais tipos de reações envolvidas nas sínteses de feromônios de lepidópteros, com ênfase na preparação régio-estereosseletiva de ligações duplas, além das primeiras sínteses dos estereoisômeros do 3,13-octadecadienol através de outras rotas sintéticas. Finalmente é apresentada a síntese régio e estereoespecífica do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(1)** e seu estereoisômero (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(2)**, prováveis componentes do feromônio sexual da mariposa *Telchin licus licus* Drury, 1773 (Lepidoptera: Castniidae), através de uma rota sintética curta, partindo das mesmas matérias-primas e um único caminho em quatro etapas e 26% e 56% de rendimento total, respectivamente. Desta forma, o trabalho apresenta uma alternativa para minimizar perdas e aumentar a produtividade agrícola do setor sucroalcooleiro com o uso de feromônios sintéticos no monitoramento e controle de pragas.

PALAVRAS-CHAVE: *Telchin licus*, síntese, feromônio sexual, cana-de-açúcar, (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol, (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol .

ABSTRACT

The importance of sugarcane culture in Brazil is analyzed in this work, aiming at its social, economic and environmental aspects. More specifically, the culture damages caused by the giant sugarcane borer, *Telchin licus licus*, are presented, along with the current methods of field control of this problem and the importance of pheromones use in the integrated pest management. It is also shown the main types of reactions involved in the synthesis of pheromones of Lepidoptera, with emphasis on preparing regio-stereoselective reactions with double bonds. The first synthesis of 3, 13-octadecadien-1-ol by other synthetic route is presented. Finally, is shown the regio-stereospecific synthesis of (3*E*, 13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) and its stereoisomer (3*Z*, 13*Z*)-octadecadien-1-ol (**2**), the likely constituents of the sex pheromone of the moth *Telchin licus licus* Drury, 1773 (Lepidoptera: Castniidae). The presented short synthetic routes starts with same raw materials. In four steps and a unique way, the reactions achieved 26% and 56% overall yield, respectively. Thus, the work concludes exhibiting an alternative to minimize losses and increase agricultural productivity of the sugar and alcohol industry with the use of synthetic pheromones on the monitoring and pest control.

Key Words: *Telchin licus licus*, Synthesis, Sexual pheromone, Sugarcane, (3*E*,13*Z*)-Octadeca-3,13-dien-1-ol, (3*Z*,13*Z*)-Octadeca-3,13-dien-1-ol.

INTRODUÇÃO

1

1.1 Considerações Gerais

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* L., é uma das culturas mais importantes do Brasil, sendo as regiões Sudeste e Nordeste as maiores produtoras. Na região Nordeste, os estados de Alagoas e Pernambuco são os maiores produtores atingindo quase 10% da produção nacional (CONAB, 2009). Por suas condições edafoclimáticas favoráveis ao cultivo da cana-de-açúcar, Alagoas tem uma produtividade superior a dos demais estados do nordeste destacando-se como o maior produtor de açúcar e álcool da região (LIMA, 1997; CONAB, 2009).

Apesar da facilidade de adaptação ao clima do Brasil, essa cultura enfrenta uma série de problemas fitossanitários, que diminuem a produção e a produtividade, acarretando prejuízo econômico para os produtores (BOIÇA Jr. *et al.*, 1997). A incidência de pragas que atacam os plantios durante os seus vários estágios de desenvolvimento é um dos principais problemas enfrentados pela cultura da cana-de-açúcar.

A broca gigante, *Telchin licus licus* (Lepidoptera: Castniidae), é a praga mais importante que ataca os canaviais da região Nordeste (MENDONÇA, 2005). A cana-de-açúcar sofre o ataque dessa praga durante todo o seu desenvolvimento. As larvas vivem no interior da cana e sobrevivem de uma safra para outra, causando danos significativos à produção. A localização da larva dentro do colmo e nas touceiras dificulta o seu controle pelos métodos convencionais, uso de inseticidas ou catação manual de larvas e pupas.

A busca de novas alternativas para o controle de pragas é de extrema relevância para o aumento da produção. Os feromônios, substâncias químicas usadas na comunicação entre indivíduos da mesma espécie, têm se destacado no controle destas infestações, sendo os mais utilizados os sexuais e de agregação (CAMPIOM, 1984). Geralmente eles podem ser usados através de quatro técnicas:

- 1- monitoramento;
- 2- captura em massa;
- 3- interrupção do acasalamento;
- 4- atração e posterior morte, conhecida como “*atrai-e-mata*”.

Vale a pena ressaltar que os insetos não desenvolvem resistência aos feromônios e estes não contaminam o meio ambiente, o que é comum quando são usados os inseticidas. Isto é um problema tão sério que muitos inseticidas que tiveram enorme impacto econômico e social no passado, hoje têm seu uso proibido.

O uso de feromônio no controle de insetos através da intervenção na comunicação sexual foi primeiramente demonstrado com mariposas (GASTON *et al*, 1977, GASTON *et al*, 1967). As mariposas, um dos mais importantes grupos de insetos-praga, são particularmente vulneráveis ao controle com feromônio porque os adultos desse grupo se baseiam fortemente na comunicação química para o encontro de parceiros sexuais. É exatamente por causa dessa extrema dependência na comunicação química que as mariposas são o alvo preferencial dos estudos na área de comunicação química de insetos.

Rebouças e colaboradores (2002) isolaram e identificaram o principal componente do feromônio sexual de *Telchin licus licus*, o (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (**1**) porém, até o momento, nenhum trabalho de pesquisa foi publicado mostrando sua eficiência em campo. A cultura da cana-de-açúcar vem sofrendo mudanças profundas, de âmbitos tecnológicos e sociais nesta década, procurando se adaptar às demandas de produção com alta produtividade, competitividade e respeito ao meio ambiente. Neste contexto, este trabalho tem como propósito sintetizar o feromônio sexual da mariposa *T. licus licus*, (3E, 13Z)-octadecadien-1-ol (**1**), e seus isômeros geométricos (**2**), (**3**) e (**4**), **figura 1**, para estudo de suas atividades em bioensaios, isolado ou em mistura, e para realização de testes de campo visando o controle da broca gigante da cana-de-açúcar.

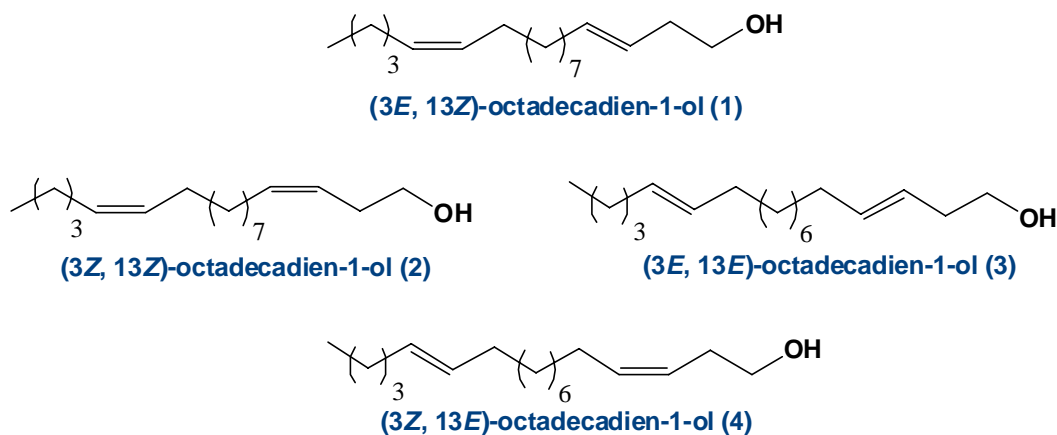


Figura 1- O principal componente do feromônio sexual da mariposa *T. licus licus*: (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1), e seus estereoisômeros (2), (3) e (4) .

1.2 Cana-de-açúcar

1.2.1 A Cultura da Cana-de-açúcar e sua Importância Social, Econômica e ambiental

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), originária da Nova Guiné, foi introduzida no Brasil pelos portugueses, por volta de 1532 e com a ajuda do clima tropical quente e úmido e da mão-de-obra escrava trazida da África, expandiu-se pelo país, enriqueceu Portugal e polvilhou o açúcar brasileiro por toda a Europa, tornando-se, desde aquela época, numa das principais fontes de geração de recursos financeiros. A cana-de-açúcar é matéria-prima de grande versatilidade, podendo ser consumida *“in natura”*, sob a forma de forragem para alimentação animal, ou como matéria-prima para fabricação de rapadura, melão e aguardente. No entanto, sua maior aplicação, é na fabricação de açúcar e álcool combustível para indústria automobilística, e mais recentemente, geração de bioeletricidade a partir do bagaço e das palhas, outrora subutilizados ou desperdiçados (UNICA, 2007). As principais características da cultura da cana-de-açúcar podem ser observadas na **tabela 1**.

Tabela 1- Características da Cultura da cana-de-açúcar

Ciclo	5 anos
Número de cortes	5
Produtividade de cana	85 t/ha
Rendimento de açúcar	138 Kg/t
Rendimento de álcool	82 L/t

Fonte: MAPA, 2007

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar seguido da Índia, China e Paquistão, **tabela 2** (MAPA, 2007). Quase todos os estados brasileiros produzem cana, mas é São Paulo que detém 60% da produção nacional. A cana-de-açúcar é plantada no Centro-Sul do Brasil, de outubro a março e colhida de maio a outubro, e plantada no Norte-Nordeste, de julho a novembro e colhida de setembro a março permitindo, portanto, dois períodos de safra no país. Dessa forma, o país desfruta não apenas de privilegiada diversificação geográfica, mas também de maior equilíbrio na safra. Foram mais de 9 milhões de hectares plantados em 2008 (CONAB, 2009), e esse valor deverá dobrar até 2020 elevando a produção anual para um bilhão de toneladas.

Tabela 2- Principais Países Produtores de Cana-de-Açúcar - 2005

PAÍS	PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR
	10 ⁶ toneladas
Brasil	422,9
Índia	232,3
China	87,8
Paquistão	47,2

Fonte: MAPA

O Brasil processou na safra 2008/09, 572 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, 15,5% a mais que na safra 2007/2008. Na região Norte/Nordeste, praticamente não houve variação nos níveis de produção. É a região Centro/Sul a

grande responsável pela elevação da produção de cana, necessária para atender a crescente demanda interna, ocasionada principalmente pelo sucesso dos veículos “Flex-Fuel” e também pela perspectiva de ampliação das exportações de etanol nos próximos anos, **tabela 3**.

Tabela 3- Produção Brasileira de Cana-de-Açúcar (10⁶ toneladas)

REGIÕES	SAFRAS				
	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09
Norte/Nordeste	57,4	48,3	54,4	64,6	64,1
Centro/Sul	324,0	334,1	373,9	431,2	508,6
Total	381,4	382,4	428,3	495,8	572,7
Incremento (%)		0,3	12,0	15,7	15,5

Fonte: MAPA

A região Norte-Nordeste que já foi o maior centro produtor do país, hoje, responde por pouco mais de 10% da produção de cana-de-açúcar, contra mais de 80% da produção da região Centro-Sul, **gráfico 1**.

PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CANA-DE-AÇÚCAR
SAFRA 2008/2009

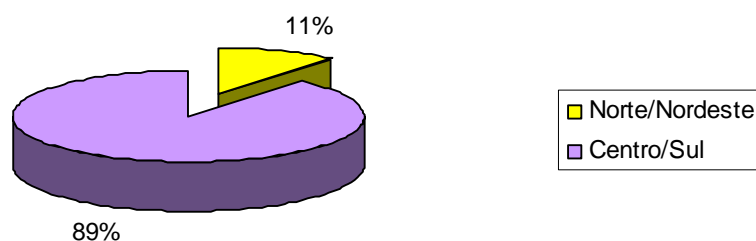


Gráfico 1- Produção brasileira de cana-de-açúcar na safra 2008/2009. Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.

Inicialmente, a cana-de-açúcar era utilizada quase exclusivamente para produção de açúcar. Com a implantação do PROÁLCOOL, o mais importante e bem sucedido programa de combustível comercial renovável já implantado no mundo, os interesses para produção de etanol foram despertados e hoje, 54% do faturamento anual bruto do setor sucroalcooleiro brasileiro é proveniente da comercialização do etanol, 44% do açúcar e 2% de comercialização de energia elétrica no mercado interno (UNICA, 2007), **gráfico 2**.

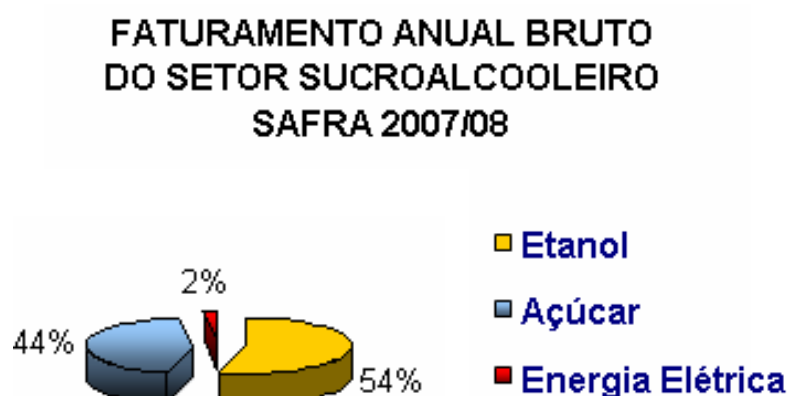


Gráfico 2- Faturamento anual bruto do setor sucroalcooleiro na safra 2006/2007.

Fonte: União da Indústria de Cana-de-açúcar - UNICA

Não existe subsídio governamental para produção de açúcar ou etanol em nosso país. Desde 1999 o setor sucroalcooleiro trabalha com os preços liberados sendo regidos única e exclusivamente pelas regras de mercado. Sobe o preço do açúcar no mercado internacional, aumenta-se a produção de açúcar. Caso contrário, a cana é processada para produzir o etanol que está em alta. A produção de açúcar teve um crescimento muito pequeno nas últimas safras quando comparado ao volume de cana processado, **tabela 4**.

Tabela 4- Produção Brasileira de Açúcar (10^6 t)

REGIÕES	SAFRAS				
	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09
Norte/Nordeste	4,5	3,8	4,1	4,8	4,3
Centro/Sul	22,1	22,4	26,6	26,5	27,2
Total	26,6	26,2	30,7	31,3	31,5

Fonte: MAPA

A crescente demanda de biocombustíveis, ocasionada principalmente pela necessidade urgente de energia limpa e renovável substituindo o domínio histórico dos combustíveis fósseis, mostra uma tendência crescente de safras predominantemente alcooleiras. A produção de etanol passou de 555 milhões de litros em 1975/76 para mais de 27 bilhões de litros na safra 2008/09 (MAPA, 2009), **tabela 5.**

Tabela 5- Produção Brasileira de Etanol (10^9 L)

REGIÕES	SAFRAS				
	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09
Norte/Nordeste	1,8	1,5	1,7	2	2,4
Centro/Sul	13,3	14,2	16,1	20,2	25,3
Total	15,2	15,8	17,9	22,2	27,7

Fonte: MAPA

O setor sucroalcooleiro é 100% auto-suficiente. Toda energia necessária para o processo de produção é gerada com a queima dos subprodutos da cana como o bagaço e a palha o que permite menores custos de produção. Hoje as usinas de açúcar e álcool no Brasil já têm potencial para gerar 1.800 MW em

excedentes de eletricidade e uma estimativa de atingir cerca de 15.000 MW até 2020. O balanço energético do etanol brasileiro é de aproximadamente 8,3 unidades, ou seja, para cada unidade de energia fóssil utilizada em sua geração são produzidas cerca de 8,3 unidades de energia limpa e renovável. Isto representa aproximadamente 4 vezes a mais que o índice do etanol produzido de beterraba ou trigo, e quase 5 vezes a mais que o etanol produzido de milho (UNICA, 2007).

Atualmente, 85% do etanol produzido em nossas destilarias atendem ao consumo interno, principalmente abastecendo os veículos “flex” que já atingiram 90% das vendas de carros novos no país. Quase 1 milhão de empregos diretos são gerados pelo setor sucroalcooleiro que já atingiu uma redução de mais de 80% de emissão de gases de efeito estufa.

Grandes investimentos estão sendo feitos no sentido de atender à demanda crescente de etanol, açúcar e bioeletricidade. Segundo dados do IBGE (2007), a produção de cana-de-açúcar vem aumentando bastante nos últimos anos em relação à área plantada, **gráfico 3**.

ÁREA COLHIDA E QUANTIDADE PRODUZIDA DE CANA-DE-AÇÚCAR - BRASIL 2000-2007

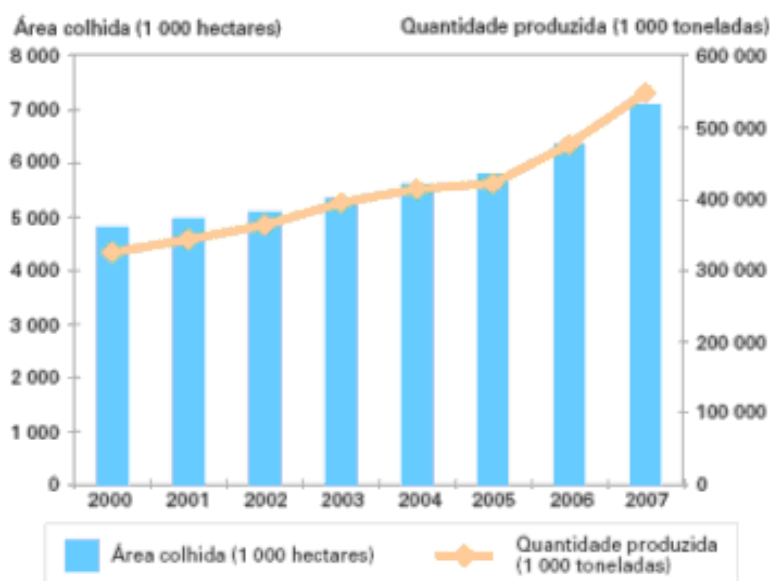


Gráfico 3- Relação entre a área colhida em hectares e a quantidade de cana produzida em toneladas no período de 2000 a 2007. Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE.

O aumento da área plantada aliado ao avanço da colheita mecanizada e consequente redução das queimadas deverão elevar a população de insetos-praga. A queimada da cana mata alguns insetos presentes na planta, enquanto na colheita da cana crua, a máquina joga as pragas para as plantações vizinhas, que normalmente são mais novas (MASSENSINI, 2007). Felizmente não é apenas com o aumento da área plantada que vão se atingir as metas de produção estabelecidas. O aumento da produtividade é sem dúvida a grande meta do setor. Em 1970, por exemplo, a produção de etanol era de apenas 3.000 L/ha, atualmente em algumas regiões produz-se cerca de 7.000 L/ha e esse número deve crescer nos próximos anos com investimentos maciços em pesquisas.

O incremento na produção de etanol deve acontecer na área agrícola com o desenvolvimento de novas variedades de cana, melhoradas geneticamente e mais resistentes às doenças e pragas. Um melhor manejo e eficiência na irrigação, também deverão contribuir para elevação da produção de etanol, além do incremento previsto com a produção do etanol de segunda geração, conhecido também como etanol celulósico, obtido a partir do bagaço e das palhas da cana que deverá ampliar a produção de etanol por hectare em aproximadamente 40% sem aumento da área plantada (NASCIMENTO, 2008). Nesse sentido, num setor econômico onde se gera tanto emprego direto, investimentos maciços e a possibilidade de geração de energia limpa e renovável, todo trabalho e esforço no sentido de minimizar perdas e aumentar a produtividade é de grande importância.

1.2.2 Pragas da Cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com mais de 30 milhões de toneladas de açúcar e 27 milhões de metros cúbicos de álcool produzidos na safra de 2008/2009 (CONAB, 2009). Essa produção poderia ser bem maior se não fossem os ataques dos insetos praga no plantio durante os seus vários estágios de desenvolvimento. No Nordeste, a broca gigante, *Telchin licus licus* (Drury 1773) (Lepidoptera: Castniidae) é responsável por grandes perdas agrícolas (MENDONÇA, 2005).

1.2.2.1 *Telchin licus licus*

A broca gigante da cana-de-açúcar, *Telchin licus licus* (Drury 1773), conhecida anteriormente como *Castnia licus* é a praga endêmica mais importante que ataca a cana-de-açúcar. Na região Nordeste do Brasil está disseminada desde 1927, ocupando uma área de, aproximadamente, 320 mil hectares, representando um prejuízo equivalente a R\$ 34,5 milhões a cada safra (CTC, 2008). Apesar dos danos causados por essa espécie, a broca gigante nunca despertou tanto interesse por parte dos grandes centros de pesquisa do setor sucroalcooleiro como nos últimos anos. A praga que era restrita ao Nordeste do Brasil, teve sua primeira ocorrência registrada no município de Limeira, no estado de São Paulo, em julho de 2007, causando uma grande preocupação aos grandes produtores da região Centro-Sul. Acredita-se que o início da infestação tenha ocorrido por meio de plantas ornamentais de uma área próxima ao canavial ou por meio de mudas de cana (ANSELMÍ, 2008).

A *Telchin licus licus* é uma mariposa de hábitos diurnos, com belíssimo colorido e tamanho avantajado, medindo 3,5 cm de comprimento e 10 cm de envergadura alar. Vive de 10 a 15 dias, e após acasalamento, as fêmeas fazem sua postura na base das touceiras, depositando de 50 a 100 ovos em média, **figura 2**.



Fig. 1: Adulto de *Telchin licus* (vista dorsal)

(a)



Fig. 2: Adulto de *Telchin licus* (vista ventral)

(b)



Fig. 3: Ovos de *Telchin licus*

(c)

Figura 2- Vista dorsal (a) e ventral do adulto da *Telchin licus licus* (b) e seus ovos em forma de semente de cominho (c).

A eclosão dos ovos ocorre cerca de 10 dias depois da postura, e as larvas branco-leitosas, medindo próximo de 0,5 cm, penetram pela base da touceira de

cana, atingindo após completo desenvolvimento até 9 cm de comprimento (MENDONÇA, 1996), **figura 3**.



Fonte: V Seminário Nacional – Insectshow, julho 2009

Figura 3- Larva de *Telchin licus licus*.

A praga inicia seu ataque na base do rizoma, abrindo galerias de baixo para cima chegando a destruir 2 a 3 entrenós basais e durante as operações de corte da cana, manual ou mecânica, protege-se na base dos entrenós. Com seu tamanho avantajado, a larva ataca a cana-de-açúcar durante todo seu desenvolvimento (cerca de 110 dias), causando a destruição completa do colmo, redução do poder germinativo, “coração morto” e podridões, sobrevivendo de uma safra para outra resultando em grandes prejuízos para os produtores, **figura 4**.



Fonte: Jornalcana – Abril 2008

Figura 4- Ataque da larva de *Telchin licus licus* na cana-de-açúcar.

No final do período larval, a praga desce para base da touceira, abaixo do nível do solo, prepara uma câmara, onde a pupa, de coloração marrom brilhante, permanece por aproximadamente 45 dias, originando o adulto que recomeçará o ciclo de infestação, **figura 5**.



Fonte: CTC – Centro de Tecnologia Canavieira

Figura 5- Pupa de *Telchin licus licus*.

São poucas as alternativas de controle dessa praga no campo. O controle químico não tem se mostrado satisfatório, apresentando baixa eficiência, pois a localização da larva dentro do colmo e nas touceiras dificulta a penetração dos inseticidas no interior da cana. A forma de combate mais utilizada no Nordeste é o controle mecânico: uso da rede entomológica para capturar o adulto e catação manual de larvas e pupas com auxílio de espetos e enxadeco, para posterior destruição das formas biológicas coletadas. É uma operação de alto custo, já que envolve uma numerosa mão-de-obra que é remunerada de acordo com o número de insetos capturados (MENDONÇA, 1996), **figura 6**.



Fonte: (MORAES, 2004)

Figura 6- Controle mecânico da *Telchin licus licus*: rede entomológica, espetinho, enxadeco **(a)**, catação manual **(b)** e queima das formas biológicas coletadas **(c)**.

Uma outra alternativa de controle de pragas é o controle biológico que consiste no uso de um organismo vivo (animal, inseto, fungo, bactéria, vírus, etc.) para a regulação populacional de outro organismo vivo que esteja causando dano numa cultura de interesse econômico (MOREIRA e MARUCCI, 2008). Os requisitos necessários de um inseticida microbiológico para produção comercial são patogenicidade aos insetos e não patogenicidade aos animais de sangue quente, além da possibilidade de ser produzido em grande quantidade para o controle de pragas no campo. Dunn e Mechalas (1963), concluíram que a *Beauveria bassiana* satisfazia esse pré-requisito. Marques *et al.* (1984), avaliaram a eficiência do fungo *B. bassiana* no controle às lagartas de *T. licus licus* conferindo até 36,05% de mortalidade destas, após 30 dias de aplicação, sugerindo o fungo como um importante controlador da broca gigante. Vilas Boas e colaboradores (1983) observaram uma taxa de mortalidade da ordem de 60% para a fase larval de *Telchin licus licus* com o uso do fungo entomopatogênico *B. bassiana*, enquanto o uso do fungo *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) SOROK por Figueiredo e colaboradores (2002), atingiu uma taxa de mortalidade que variou entre 53,5% e 83,5%, **figura 7**.



Fonte: Jornalcana, nov. 2007.

Figura 7- Lagarta de *Telchin licus licus* parasitada pelo fungo *Beauveria bassiana*.

Em julho de 2007, a Usina Jayoró, de Presidente Figueiredo, AM – localizada a 107 quilômetros de Manaus em parceria com a empresa Biocontrol de Sertãozinho, SP, testou a utilização de um bioinseticida, feito com o fungo *Beauveria bassiana* durante a operação de corte mecanizado em um talhão de 10 hectares, utilizando um pulverizador adaptado à máquina colhedora de cana-de-açúcar. Esta experiência proporcionou uma redução de 60% da população de lagartas por

hectare em relação à testemunha, trinta dias após a aplicação. Para o ano de 2008, a empresa programou testar o bioinseticida nos canaviais nordestinos dando continuidade aos estudos de sua eficiência (ANSELMÍ, 2007).

São poucos os estudos disponíveis sobre a broca gigante e não há, até o momento, um método de controle eficaz da praga. O ciclo biológico completo da *Telchin licus licus*, varia muito e depende de fatores como umidade, temperatura e alimentação podendo levar de 6 a 12 meses de duração (BOTELHO, 2007). Mendonça (1996) determinou em 1973, no estado de Alagoas, o período mínimo e máximo de desenvolvimento da broca gigante e concluiu que em condições de campo o inseto completa seu ciclo, geralmente em 177 dias, **tabela 6**.

Tabela 6- Ciclo biológico da *Telchin licus licus*. (MENDONÇA, 1996)

ESTÁGIOS	DURAÇÃO (DIAS)	
	MIN.	MÁX.
OVO	6	14
LARVA	101	128
PUPA	35	45
ADULTO	4	15
CICLO TOTAL	146	202

Um ciclo de vida longo dificulta bastante à criação do inseto no laboratório. O aparecimento desta “nova praga” no estado de São Paulo, maior produtor nacional de cana-de-açúcar, levou o CTC - Centro de Tecnologia Açucareira a desenvolver um trabalho de bioecologia e controle da broca gigante, e pela primeira vez, o ciclo biológico do inseto foi concluído em laboratório, totalizando 134 dias, o que irá possibilitar, desta forma, um conhecimento melhor da praga, possibilitando inovações para controle da *Telchin licus licus* no campo minimizando consequentemente seus prejuízos.

1.3 Uso de feromônios no monitoramento e controle de pragas

O uso de agrotóxicos no controle de pragas nas diversas culturas do país, em busca de resultados rápidos e conseqüente aumento na produtividade, provocou um crescimento expressivo na resistência das pragas a estes produtos químicos, danos à saúde humana e poluição do meio ambiente, comprometendo de uma maneira geral a qualidade de vida da população (PEREIRA, 2007). Esses resultados levaram os pesquisadores a buscar novas tecnologias que proporcionassem o aumento da produção de forma responsável, sem agressão ao homem e ao meio ambiente, mantendo a população das pragas em níveis abaixo daqueles que causam danos econômicos.

O uso de feromônios é uma opção ecologicamente correta de monitorar e controlar várias pragas, que traz benefícios sociais e econômicos a médio e longo prazo, possibilitando o uso racional de agrotóxicos. As substâncias químicas usadas na comunicação entre os indivíduos de uma maneira geral são denominadas infoquímicos. Os infoquímicos por sua vez são subdivididos em feromônios e aleloquímicos. Os feromônios são substâncias químicas usadas na comunicação entre indivíduos de uma mesma espécie, uma interação intra-específica; já os aleloquímicos são substâncias químicas utilizadas na comunicação entre indivíduos de espécies diferentes numa interação interespecífica podendo ser classificados como: alomônio, cairomônio, sinomônio e apneumônio, dependendo dos custos e benefícios de cada organismo. Os feromônios que provocam uma resposta lenta e prolongada em seus receptores são denominados preparadores; já os que originam uma resposta imediata no comportamento dos seus receptores são denominados desencadeadores e podem ser classificados como: sexual, agregação, trilha, alarme, oviposição e contato, dependendo da interação mediada (VILELA e DELLA LUCIA, 2001), **figura 8**.

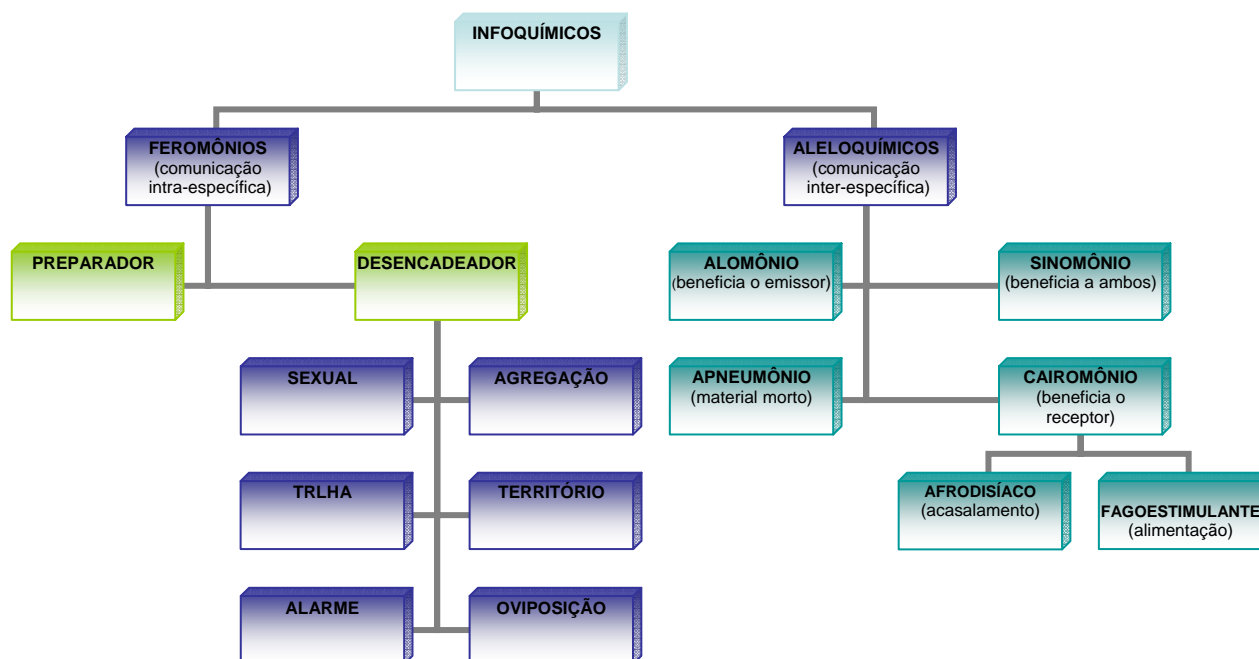


Figura 8- Classificação dos infoquímicos de acordo com o tipo de comportamento incitado.

A classificação dos infoquímicos nem sempre é uma tarefa fácil. Sua múltipla funcionalidade exige que as situações sejam previamente definidas. Dependendo do caso, a mesma substância pode servir a propósitos bem diferentes, e conseqüentemente, terem terminologias distintas.

Os feromônios regulam várias atividades dos insetos e podem ser classificados de acordo com suas funções biológicas, com sua estrutura química, ou ainda de acordo com sua origem bioquímica (ROELOFS, 1978). Segundo Champion (1984), os feromônios sexuais e de agregação são os mais empregados na agricultura como parte integrante de táticas de manejo integrado de pragas (MIP).

Os feromônios sexuais são utilizados pelos insetos para atrair o sexo oposto com o propósito de reprodução. Atuam em sistemas biológicos muito específicos, não matam os organismos alvo e sua toxicidade aguda em mamíferos é extremamente baixa. São substâncias extremamente ativas, pois causam respostas em concentrações muito baixas. Nem sempre os componentes químicos de um feromônio sexual são específicos para uma determinada espécie (GRIEPINK, 1996).

A especificidade está relacionada à proporção desses componentes na mistura feromonal e o grande problema é determinar a mistura exata desses componentes.

Os feromônios de agregação são utilizados com a finalidade de promover o agrupamento ao redor de uma fonte de alimento, de um lugar para abrigo e no recrutamento de parceiro sexual para manutenção das espécies de insetos. Os feromônios podem ser usados auxiliando outras técnicas de controle de pragas, controle químico ou biológico, ou como uma medida de controle propriamente dita. São empregadas basicamente quatro técnicas de controle de pragas usando feromônio: monitoramento, coleta massal, “atrai e mata” e confusão sexual.

O monitoramento consiste num acompanhamento regular da população de um inseto-praga, para que se possam adotar no momento certo as medidas de controle adequadas para evitar ou reduzir danos à cultura. Já na coleta massal utiliza-se feromônio sintético em um grande número de armadilhas por hectare, para que se possa capturar o maior número possível do inseto praga, podendo ser machos e fêmeas, interrompendo o crescimento populacional da praga, mantendo-a abaixo do nível de dano econômico. Na técnica “atrai e mata”, o inseto-praga é atraído e exterminado por um produto químico, podendo ser um inseticida, um regulador de crescimento, um esterilizador ou um organismo patogênico. Finalmente, na técnica de confusão sexual, interfere-se ou impede-se a transmissão de sinais entre os parceiros sexuais, reduzindo-se os acasalamentos e conseqüentemente as novas gerações.

O uso de feromônios no monitoramento e controle de pragas é uma prática recente no mundo, especialmente no Brasil. Só a partir da década de 90 o país obteve progressos na extração, identificação e síntese de feromônios de insetos não importados. Antes disso, os trabalhos se resumiam em estudos de comportamento ou utilização de feromônios identificados no exterior. A prática de monitoramento e controle de pragas com o uso de feromônios vem crescendo significativamente. No Brasil, muitas culturas já utilizam feromônios sintéticos no MIP e esse número só tende a crescer com o avanço das pesquisas na área associada à busca constante do equilíbrio do ecossistema.

O confundimento é a técnica de controle de pragas mais empregada, em todo mundo. O bicudo do algodoeiro, *Anthonomus grandis*, principal praga do algodão foi introduzido no Brasil em 1983. Seu ataque acontece principalmente nos

botões florais. O poder destrutivo dessa praga pode causar perdas de até 70% da produção em função da sua alta capacidade de reprodução e baixa eficiência dos inimigos naturais. O feromônio do bicudo do algodoeiro é emitido pelo macho para atrair a fêmea, sendo a mistura feromonal constituída por quatro substâncias **(5a)**, **(5b)**, **(5c)** e **(5d)** (TUMLINSON *et al.*, 1969; FERREIRA, 1993). O feromônio sexual do inseto, comercialmente conhecido como “Bio bicudo”, é usado em armadilhas tipo “accountrap” no manejo integrado de pragas, associado as outras medidas de controle, possibilitando o uso de inseticidas seletivos no momento adequado, **figura 9**.

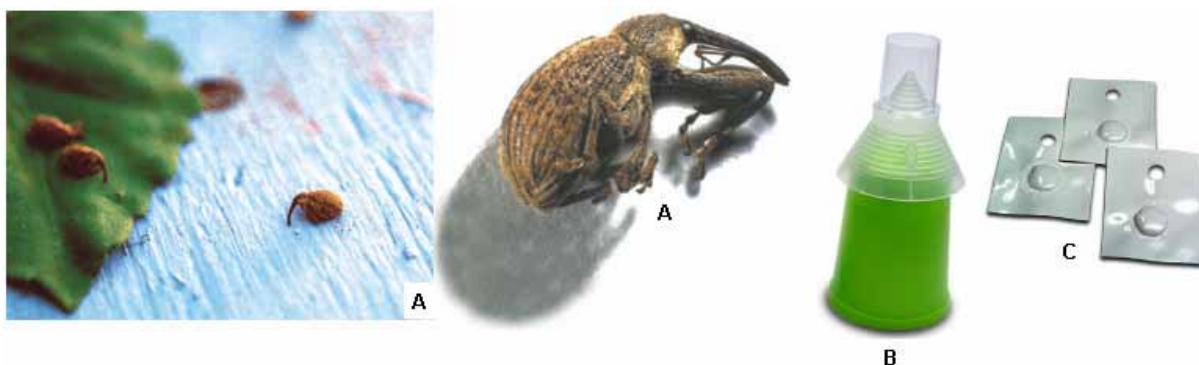
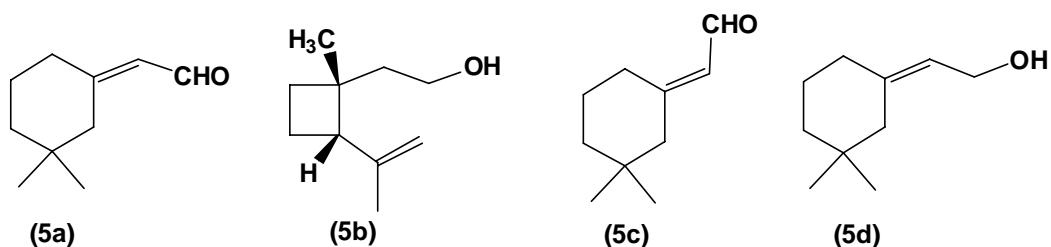
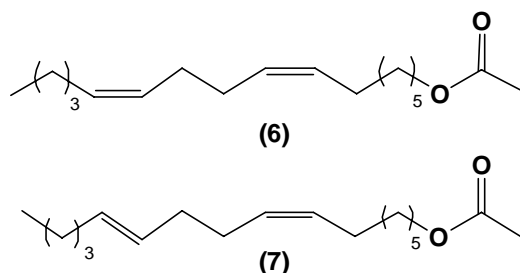


Figura 9- Componentes da mistura feromonal do bicudo do algodoeiro. Bicudo do algodoeiro **(A)**, armadilha tipo “accountrap” **(B)** e isca com a mistura feromonal **(C)**.

Nos EUA, o primeiro feromônio registrado para uso comercial foi o feromônio sexual da lagarta-rosada do algodoeiro, *Pectinophora gossypiella* em 1978. As lagartas atacam os botões florais impedindo a formação das maçãs, ou quando atacam as maçãs já formadas, podem destruir total ou parcialmente tanto as fibras quanto as sementes. O uso do feromônio sexual para controle dessa praga, é uma

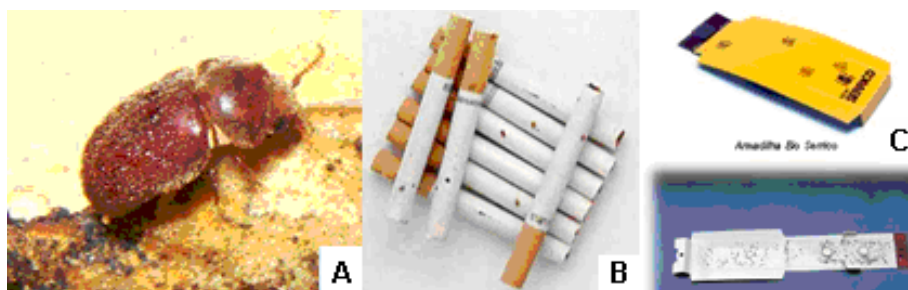
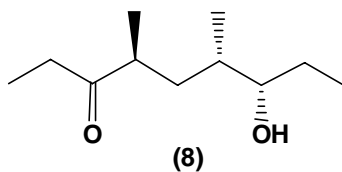
excelente estratégia, já que a localização das lagartas dentro das maçãs dificulta o alcance de predadores e agentes químicos. O “gossyplure”, como é chamado comumente o feromônio sintético da lagarta-rosada, é uma mistura 1:1 dos acetatos (7Z, 11Z) **(6)** e (7Z, 11E)-hexadeca-7,11-dienila **(7)** (SILVA, 2001), **figura 10**.



Fonte: EMBRAPA e INTA - Instituto nacional de tecnologia agropecuária.

Figura 10- Acetatos (7Z, 11Z) e (7Z, 11E)-hexadeca-7,11-dienila, lagarta-rosada e inseto adulto *Pectinophora gossypiella* .

O bicho-do-fumo, *Lasioderma serricorne*, representa um sério problema para a indústria fumageira. As larvas do inseto escavam galerias em fardos de fumo, mas não são capazes de atacar as plantas vivas. O “Bio serrico”, feromônio sexual do inseto tem sido amplamente utilizado no Brasil, juntamente com um atrativo alimentar que torna o produto mais eficiente, no monitoramento da praga em armazéns de fumo e navios de exportação do produto, nas principais regiões produtoras do país (BENTO, 2007). O principal componente feromonal foi identificado como sendo a (4S, 6S, 7S)-7-hidroxi-4,6-dimetil-3-nonanona **(8)** (MORI *et al.*, 1986), **figura 11**.

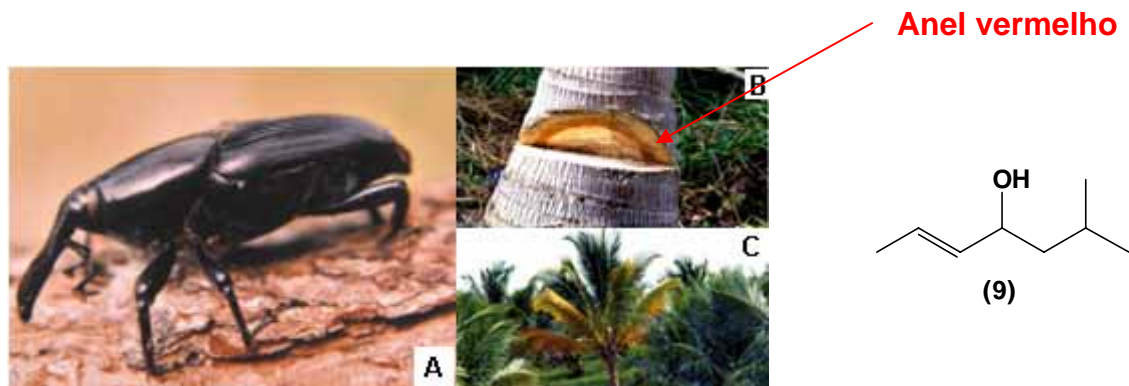


Fonte: <http://www.centreinar.org.br/pragas/anobiidae.html> e BIOCONTROLE .

Figura 11- Principal componente do feromônio sexual do bicho-do-fumo, *Lasioderma serricorne* (A), cigarros atacados pela praga (B) e armadilha “Bio serrico” (C) comercializada para controle .

O *Rhynchophorus palmarum*, constitui uma das principais pragas da cultura de coqueiro. As larvas se alimentam dos tecidos internos da coroa das plantas podendo causar a sua morte pelas lesões produzidas. O inseto adulto, broca-do-olho-do-coqueiro, é o transmissor do nematóide *Bursaphelenchus cocophilus* (Cobb), responsável pela doença conhecida como anel vermelho que ataca o tronco do coqueiro. A doença pode ser detectada pelo amarelecimento das folhas e, em estágios mais avançados, ocorre apodrecimento do meristema apical e secagem da flecha, com a conseqüente morte da planta (NAVARRO *et al.*, 2002). O rincoforol, feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro, foi isolado e identificado por Rochat e colaboradores (1981) e sua estereoquímica absoluta foi definida como sendo S(-) (2E)-6-metil-2-hepten-4-ol (BARALDI *et al.*, 2002; OEHLISCHLAGER *et al.*, 1992). O uso do feromônio de agregação sintético na forma de racemato, no monitoramento e coleta massal dos insetos, associado a um atrativo alimentar, pedaços de cana ou abacaxi, que tornam as armadilhas mais atrativas tem sido prática constante no combate a praga (NAVARRO *et al.*, 2002; DUARTE, 2003). A Interacta Química, empresa criada pela Incubal – Incubadora de Empresas de

Alagoas, situada no campus da Universidade Federal de Alagoas, comercializa o rincoforol, o 6-metil-2-hepten-4-ol (**9**), aos produtores de coco do estado de Alagoas e outros estados do país, juntamente com as instruções de uso, **figura 12**.



Fonte: NAVARRO *et al.*, 2002 e BIOCONTROLE

Figura 12- Broca-do-olho-do-coqueiro, *Rhynchophorus palmarum* (**A**), o sintoma interno (**B**) e externo (**C**) do ataque da praga: anel-vermelho e estrutura do rincoforol.

Uma outra praga que também que tem sua população monitorada pelo uso do feromônio sexual sintético é a traça-do-tomateiro, *Tuta absoluta*. A praga ataca toda a planta, podendo destruir completamente as folhas, danificar os frutos, depreciando-os para comercialização ou até mesmo tornando-os imprestáveis, e ainda facilita a contaminação por patógenos. O feromônio sexual sintético desse inseto, o acetato de (3E, 8Z, 11Z)-tetradecatrienila (**10**) (ATTYGALLE, 1995, 1996), é utilizado em armadilhas tipo “delta” acondicionados em septos de borracha, **figura 13 e 14**.

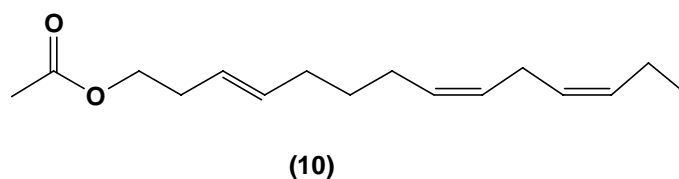


Figura 13- Feromônio sexual de *Tuta absoluta*, o acetato de (3E, 8Z, 11Z)-tetradecatrienila .



Fonte: EMBRAPA

Figura 14- Lagarta (a), traça do tomateiro *Tuta absoluta* (b) e fruto danificado (c).

A crescente demanda de etanol, açúcar e bioeletricidade implicará num incremento da área plantada no Brasil e conseqüentemente, num aumento dos problemas entomológicos. São áreas novas que serão utilizadas, com características diferentes e novos problemas fitossanitários que serão agregados aos já existentes. Neste sentido, a busca de alternativas que aumentem a produtividade da cana-de-açúcar de maneira responsável será intensificada e certamente serão feitos grandes investimentos em pesquisas que possibilitem disponibilizar no mercado os feromônios sintéticos dos insetos-praga que representem perigo. Das diversas pragas que incidem na cultura da cana-de-açúcar, a *Diatraea saccharalis*, o *Migdolus fryanus* e o *Sphenophorus levis* têm grande perspectiva de uso de feromônio sintético ou aprimoramento dessa técnica a curto prazo (BENTO, 2007).

A broca-da-cana, *Diatraea saccharalis*, é a praga da cana-de-açúcar mais importante do Brasil e de maior distribuição em toda América (MENDONÇA, 1996). Apesar de o feromônio sexual ter sido identificado como sendo o (9Z,11E)-hexadecadienal (11) (CARNEY *et al.*, 1982; SVATOS *et al.*, 2001; SANTANGELO *et al.*, 2002; BATISTA-PEREIRA *et al.*, 2002), em vários experimentos conduzidos no campo, o uso do feromônio sexual sintético se mostrou pouco atrativo, quando comparado as armadilhas com fêmeas virgens (HAMMOND e HENSLEY, 1971; PATRIC e HENSLEY, 1970; PEREZ e HENSLEY, 1973; BOTELHO *et al.*, 1976; BOTELHO *et al.*, 1978; ALMEIDA *et al.*, 1983). Kalinova *et al.* (2005), descobriu que um componente minoritário, o (11Z)-hexadecenal (11a), potencializa a atividade do

(9Z,11E)-hexadecadienal (**11**) em uma mistura de 1:10, sugerindo que o feromônio de *D. saccharalis* é uma mistura binária, **figura 15**.

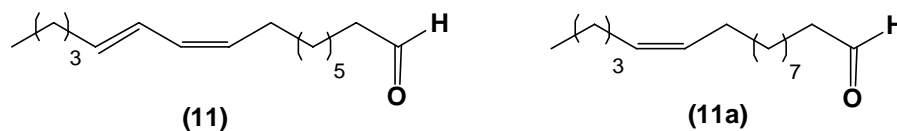


Figura 15- (9Z,11E)-hexadecadienal (**11**) e (11Z)-hexadecenal (**11a**), principais componentes do feromônio sexual da broca da cana.

Além do controle químico e biológico, o monitoramento da broca da cana *Diatraea saccharalis* é feito utilizando-se armadilhas tipo “delta” que têm a superfície interna com cola para capturar os insetos e contêm fêmeas virgens da mariposa, com até 48 horas de idade, dentro de gaiolas, **figura 16**. Apesar de ser uma prática muito cara, já que é necessário manter uma criação de fêmeas virgens em laboratório para substituir as fêmeas das armadilhas, com esse método, consegue-se diminuir a população de machos e conseqüentemente a possibilidade de cópula e fertilização de fêmeas em condições de campo (MENDONÇA, 1996).

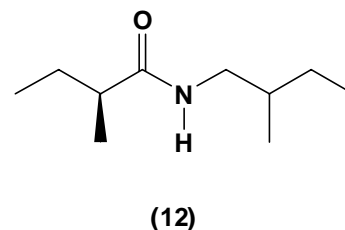


Fonte: VII Workshop Tecnológico sobre pragas da cana-de-açúcar

Figura 16- Armadilha “delta” usada na captura da mariposa *Diatraea saccharalis*

A broca do rizoma da cana, o *Migdolus fryanus*, destrói o sistema radicular da cana-de-açúcar, perfurando-os em todos os sentidos para se alimentar. O uso de inseticidas no combate dessa praga é muito intenso, mas a descoberta do feromônio sexual do inseto, cujo principal componente é o N-(2'S)-metilbutanoíla-2-metilbutilamina (**12**) (LEAL *et al.*, 1994), resultou na rápida comercialização do produto sintético em “pellets” utilizando armadilhas tipo “pitfall” instaladas ao nível do

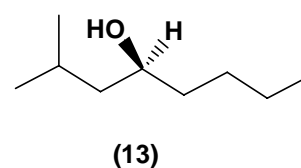
solo, no monitoramento e coleta massal do inseto, diminuindo conseqüentemente os prejuízos, **figura 17**.



Fonte: BIOCONTROLE e VII Workshop Tecnológico sobre pragas da cana-de-açúcar

Figura 17- Principal componente do feromônio sexual da broca do rizoma, *Migdolus fryanus*. Esquema de montagem de armadilhas com feromônio sexual sintético e insetos capturados de *Migdolus fryanus*.

O gorgulho da cana, *Sphenophorus levis*, teve seu feromônio de agregação identificado e sintetizado como sendo o (S)-2-metil-4-octanol **(13)** (BARALDI, 2002; ZARBIN, 2003). A maior incidência do besouro é na lavoura canavieira do estado de São Paulo e os prejuízos atribuídos a essa praga giram em torno de 14 t/ha/ano. Apesar de identificado e sintetizado, estudos complementares ainda são necessários para que o produto seja lançado no mercado para o controle da praga, **figura 18**.



Fonte: VII Workshop Tecnológico sobre pragas da cana-de-açúcar – 2ª sessão

Figura 18- Larva e gorgulho da cana, *Sphenophorus levis*. Estrutura química do feromônio de agregação do inseto.

O quadro seguinte disponibiliza as pragas de grande importância na agricultura brasileira que têm sua população monitorada ou controlada com o uso de feromônios sintéticos, **tabela 7**.

Tabela 7- Feromônios de insetos-praga comercializados no Brasil.

INSETO-PRAGA	NOME VULGAR	PRINCIPAIS CULTURAS
<i>Anthonomus grandis</i>	Bicudo do algodoeiro	Algodoeiro
<i>Ceratitis capitata</i>	Mosca das frutas	Citros, goiaba, manga e mamão
<i>Cydia pomonella</i>	Bicho da maçã	Maçã e pêra
<i>Diabrotica speciosa</i>	Vaquinha ou larva-alfinete	Milho, curcubitáceas, feijão, soja, amendoim e batata
<i>Grapholita molesta</i>	Mariposa oriental	Maçã e pêssego
<i>Phthorimaea operculella</i>	Traça-da-batatinha	Batata, tomate, fumo, berinjela e pimentão
<i>Neoleucinodes elegantalis</i>	Broca-pequena-do-tomateiro	Tomate, pimentão e berijela
<i>Pectinophora gossypiella</i>	Lagarta-rosada	Algodão
<i>Plutella xylostella</i>	Traça-das-crucíferas	Brócolis, couve e repolho
<i>Rhynchophorus palmarum</i>	Broca-do-olho-do-coqueiro	Côco e dendê
<i>Lasioderma serricorne</i>	Bicho-do-fumo	Fumo armazenado
<i>Spodoptera frugiperda</i>	Lagarta-do-cartucho	Algodão, amendoim, arroz, batata, cana-de-açúcar, milho, pastagens, soja sorgo, tomate, trigo
<i>Tribolium castaneum</i>	Besouro-castanho	Armazenados de grãos de cereais
<i>Tuta absoluta</i>	Traça-do-tomateiro	Tomate
<i>Cosmopolites sordidus</i>	Moleque-da-bananeira	Banana
<i>Migdolus fryanus</i>	Broca-do-rizoma-da-cana	Cana-de-açúcar
<i>Ecdytolopha aurantiana</i>	Bicho-furão	Laranja

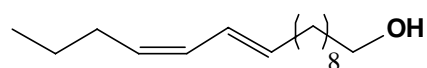
Fonte: BIOCONTROLE, ISCA TECNOLOGIAS E FUNDECITROS

1.4 Síntese de Feromônios

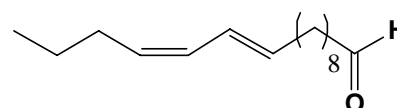
1.4.1 Considerações gerais

O uso de feromônios no monitoramento e controle de insetos-praga tem sido uma prática cada vez mais freqüente no manejo integrado de pragas. Apesar das dificuldades na extração e identificação dessas substâncias, produzidas em quantidades tão reduzidas, o emprego de técnicas analíticas sofisticadas e eficientes têm possibilitado o avanço nas pesquisas. Hoje, a síntese de feromônios é uma área em expansão da química orgânica que permite a identificação completa dos feromônios naturais isolados, possibilitando inclusive, estabelecer a configuração absoluta das moléculas isoladas, além de permitir a produção dessas substâncias em quantidades suficientes para efetuar testes biológicos de laboratório e campo (FERREIRA, 1993).

Butenandt *et al.* (1959), isolaram e identificaram o primeiro feromônio sexual de lepidópteros, a mariposa do bicho-da-seda, *Bombyx mori*. O composto foi identificado como (10*E*, 12*Z*)-hexadecadien-1-ol (**14**), o bombicol. Posteriormente foi comprovado que além do álcool existia também no extrato da glândula produtora do feromônio sexual da mariposa, o aldeído correspondente, o (10*E*, 12*Z*)-hexadecadienal (**15**), comprovando que freqüentemente mais de uma substância está envolvida na composição química dos feromônios (GRIEPINK, 1996), **figura 19**.



(10*E*, 12*Z*)-hexadecadien-1-ol (**14**)



(10*E*, 12*Z*)-hexadecadienal (**15**)

Figura 19- *Bombyx mori* e os componentes de seu feromônio sexual.

Dentre os feromônios identificados, os feromônios de lepidópteros formam um grupo mais ou menos homogêneo de compostos, caracterizados como misturas de aldeídos, álcoois e acetatos, com cadeia longa, variando entre 10 e 18 carbonos, podendo apresentar uma, duas ou mais ligações duplas (ARN. *et al.*, 1992), **figura 20**.

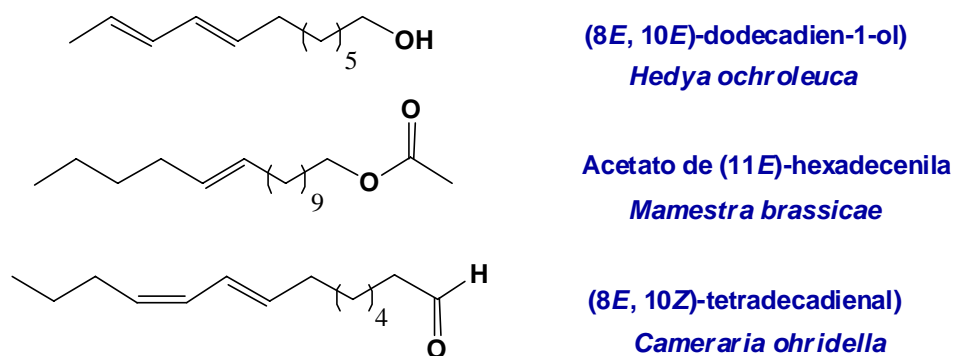
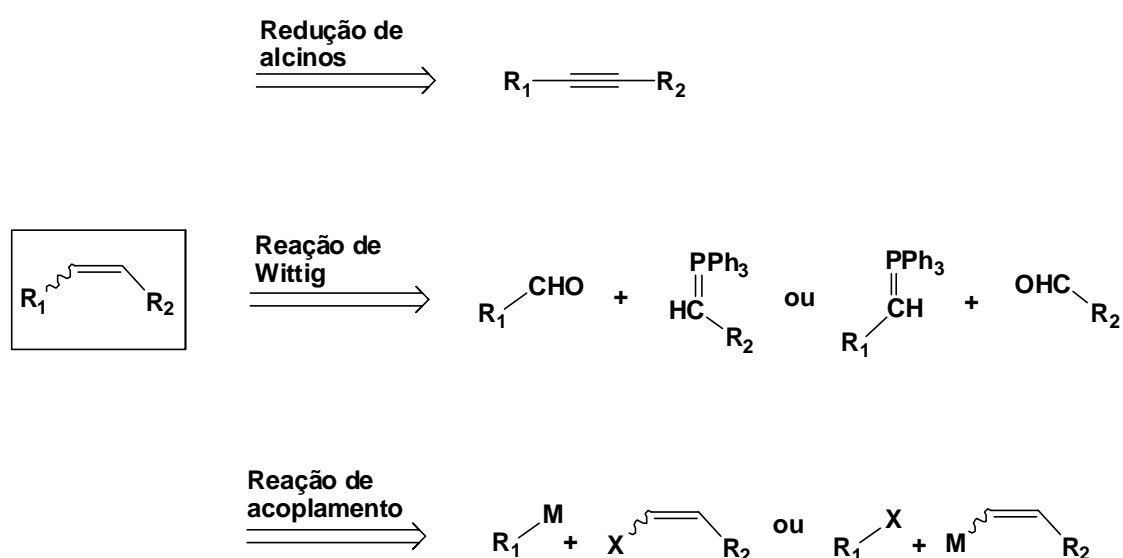


Figura 20- Estrutura química de alguns feromônios de lepidópteros.

Várias estratégias de síntese são utilizadas na preparação desses compostos. O objetivo maior é definir uma rota sintética simples e de baixo custo, que envolva poucas etapas de reação, reagentes comercialmente disponíveis e, principalmente que seja segura. Muitas reações estão envolvidas na preparação desses compostos. Na construção da cadeia carbônica assim como na preparação de duplas régio- e estereoespecífica, são freqüentes as reações de alquilação de acetiletos (ODINOKOV, 2000), ou as reações de Wittig e suas modificações (SMITH, 1994), ou ainda as reações de acoplamento com organometálico (HOSKOVEC *et al.*, 2000). O grupo funcional aldeído é em geral preparado através da oxidação de álcoois primários com cloro cromato de piridínio (PCC) ou cloro dicromato de piridínio (PDC), enquanto os acetatos são obtidos via reação de esterificação com anidrido acético. Em alguns casos, ω -bromo-1-álcool, importante *synthon* na síntese de feromônios de lepidópteros, são preparados a partir da substituição de uma das hidroxilas de dióis. A proteção do grupo funcional álcool na forma de acetal ou éter de silício também é muito freqüente, devido à alta reatividade do grupo hidroxila frente aos reagentes organometálicos, hidretos e acetiletos.

1.4.2 Controle Régio- e Estereosseletivo de Ligações Duplas

A preparação régio- e estereosseletiva de ligações duplas é muito importante na construção dos feromônios de lepidópteros, já que os feromônios desses insetos apresentam em geral uma, duas ou mais insaturações em suas estruturas. Este é na verdade o grande desafio sintético na construção dessas moléculas já que os insetos são atraídos por substâncias específicas e, em alguns casos, a presença de um estereoisômero, pode inibir a atividade do outro. Além disso, a obtenção de olefinas estereoespecíficas evita purificações posteriores, melhorando os rendimentos da reação e diminuindo conseqüentemente o custo total do processo. Dentre as metodologias disponíveis, as mais utilizadas para esse fim são: a redução estereosseletiva da ligação tripla, reação de Wittig e de suas variantes e as reações de acoplamento com organometálicos, **esquema 1**, as quais serão discutidas a seguir, juntamente com uma aplicação de seu uso na síntese de feromônios.



Esquema 1- Esquema de preparação de ligações duplas.

1.4.2.1 Redução estereosseletiva de ligação tripla

Numa ligação tripla carbono-carbono, é possível adicionar um ou dois equivalentes de hidrogênio dependendo das condições e do catalisador utilizado. A adição de dois equivalentes de hidrogênio a um alcino acontece na presença de catalisadores metálicos finamente divididos, geralmente, platina, níquel ou paládio, com conseqüente formação do alceno correspondente. A adição de um único equivalente de hidrogênio a um alcino é possível, com o uso de catalisadores modificados. Nesse caso, a preparação de alcenos (*Z*) é permitida a partir de alcinos dissustituídos, desde que se faça uso do catalisador adequado.

A redução *cis* de ligações triplas acontece em geral com o gás hidrogênio na presença de P2-Ni (boreto de níquel), preparado através da redução do acetato de níquel II pelo boridreto de sódio em etanol, ou usando o catalisador de Lindlar, paládio metálico finamente dividido, depositado sobre carbonato de cálcio e desativado por tratamento com acetato de chumbo II e quinolina. Em ambos os casos, a adição do hidrogênio acontece *sin* e o produto obtido é um alceno (*Z*) ou *cis*. A reação de hidroboração também é utilizada na redução *cis* de triplas ligações em eninos conjugados.

A obtenção de alcenos (*E*) é possível por meio de um mecanismo diferente. A reação mais comum e altamente seletiva para redução *trans* de ligações triplas isoladas é através da transferência de elétrons de um átomo de sódio ou lítio, seguida da transferência de prótons de uma amina ou amônia (TUMLINSON *et al.*, 1975). Uma outra opção, também muito freqüente de redução *trans* de alcinos é utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima (ROSSI e CARPITA, 1977).

1.4.2.1.1 Aplicação

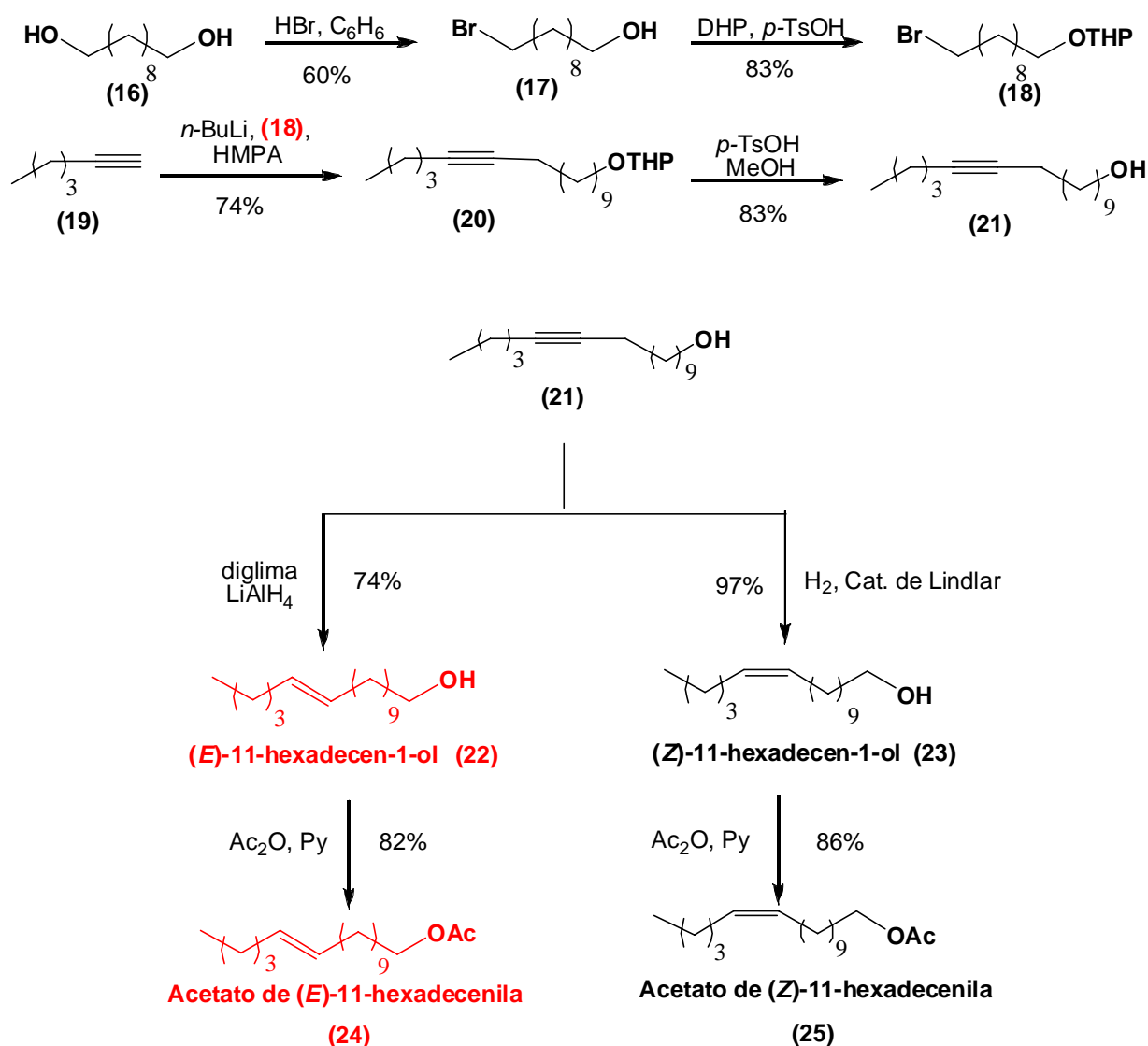
Zarbin *et al.* (2007), identificaram e sintetizaram o (*E*)-11-hexadecen-1-ol (**23**) e o acetato de (*E*)-11-hexadecenila (**25**), como sendo componentes do feromônio sexual de *Lonomia obliqua*, um dos insetos urbanos mais importantes da região Sul do Brasil. O contato das cerdas do inseto, no seu estágio larval com a pele de humanos, libera a toxina Lonomim V, responsável por queimaduras e sangramentos e, em casos mais graves, falência renal e hemorragias severas, podendo inclusive levar a morte do indivíduo, **figura 21**.



Figura 21- *Lonomia obliqua*

A preparação dos compostos (**22**) e (**24**) foi iniciada a partir da monobromação do diol (**16**) usando ácido bromídrico em benzeno, fornecendo o bromoálcool (**17**) em 60% de rendimento, que em seguida foi protegido com diidropirano, formando o éter (**18**) em 83% de rendimento. O acetileno álcool (**21**) foi obtido em 83% de rendimento através da alquilação do ânion do 1-hexino (**19**), preparado com *n*-BuLi, e o bromoéter (**18**), seguida de desproteção do álcool em meio ácido. A redução estereosseletiva da ligação tripla C-C foi promovida com hidreto de lítio e alumínio em diglima, fornecendo a olefina (*E*) (**23**) em 74% de rendimento, enquanto a preparação da olefina (*Z*) (**23**) foi conduzida com hidrogênio gasoso e o catalisador de Lindlar. Os acetatos (**24**) e (**25**) foram preparados através da reação de acetilação com o anidrido acético em piridina dos álcoois correspondentes. Apesar dos componentes do feromônio sexual de *L. obliqua* terem

estereoquímica (*E*), a preparação dos estereoisômeros (*Z*)-11-hexadecen-1-ol (**24**) e o acetato de (*Z*)-11-hexadecenila (**26**) foi importante na etapa de identificação e confirmação dos estereoisômeros biologicamente ativos, **esquema 2**.

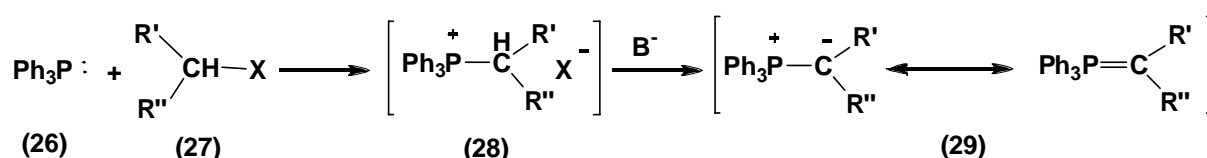


Esquema 2- Síntese do (*E*)-11-hexadecen-1-ol (**22**) e acetato de (*E*)-11-hexadecenila (**24**), componetes do feromônio sexual de *Lonomia obliqua*, (ZARBIN *et al.*, 2007).

1.4.2.2 Reação de Wittig.

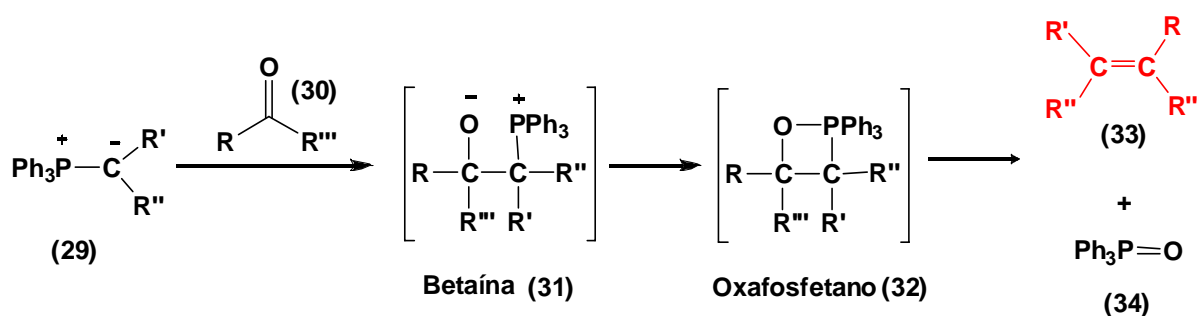
A reação entre aldeídos e cetonas com ilidas de fósforo para produzir alcenos e óxido de trifenilfosfina é conhecida como reação de Wittig. Essa reação é muito utilizada na construção de cadeias carbônicas, em síntese de feromônios, com a vantagem de permitir a formação de ligações duplas em posições definidas.

A primeira etapa da reação de Wittig é a formação da ilida de fósforo **(29)** a partir da reação da trifenilfosfina **(26)** com um haleto de alquila primário ou secundário **(27)**, seguida da remoção do próton do carbono que está ligado ao fósforo no sal de alquiltrifenilfosfônio **(28)** formado, utilizando uma base forte, como alcóxidos, hidreto de sódio ou butilítio, **esquema 3**.



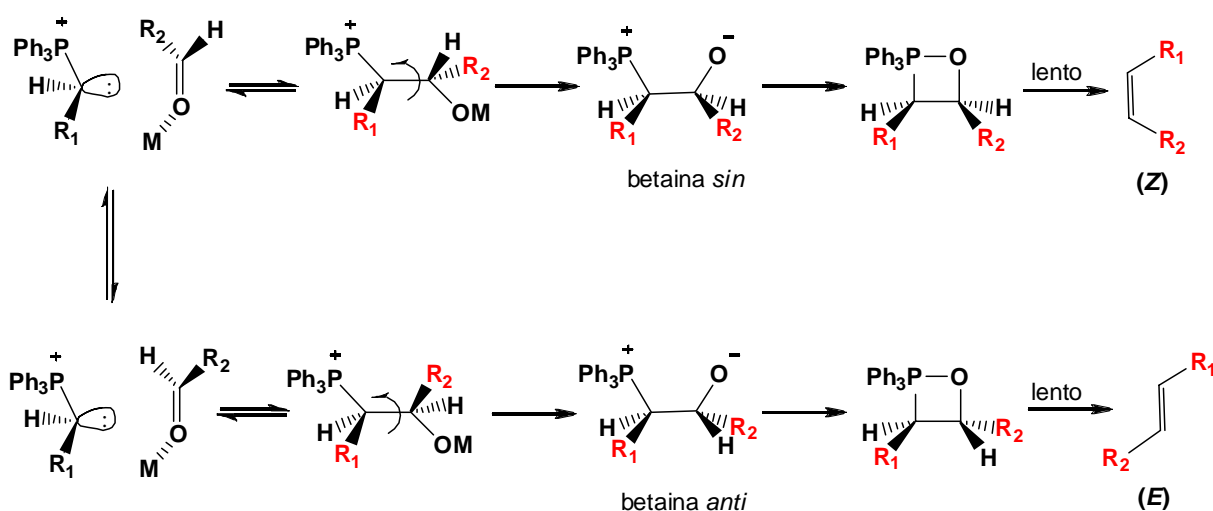
Esquema 3- Formação de uma ilida de fósforo.

A segunda etapa da reação de Wittig é o ataque nucleofílico da ilida de fósforo **(29)** à carbonila de um aldeído ou cetona **(30)** para formar o intermediário betaína **(31)**, seguido de formação do oxafosfetano **(32)** que se decompõe para formar o alceno **(33)** e o óxido de trifenilfosfina **(34)**, **esquema 4**.



Esquema 4- Reação de uma ilida de fósforo com um aldeído ou cetona.

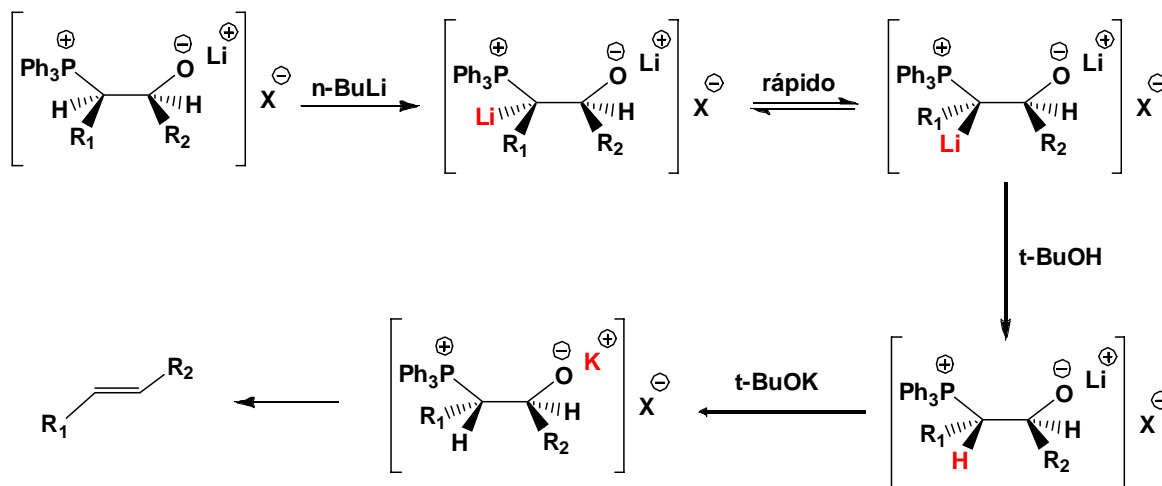
Apesar da reação de Wittig possibilitar a formação de ligações duplas regioseletivas, a estereoquímica dos produtos formados é uma limitação dessa reação. Iíidas simples fornecem em geral uma mistura dos isômeros *E* e *Z*. Alguns recursos podem ser usados para controlar a estereosseletividade das olefinas preparadas. Iíidas estabilizadas por ressonâncias dão preferencialmente (*E*)-olefinas ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ e $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHAr}$) enquanto as não estabilizadas como a $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ fornecem predominantemente (*Z*)-olefinas. Para iíidas estabilizadas por ressonância a reação de formação da betaína é reversível e o equilíbrio favorece a formação do isômero *anti*, termodinamicamente mais estável (SMITH, 1994), **esquema 5**.



Esquema 5- Mecanismo de formação de *E* e *Z* olefinas (SMITH, 1994).

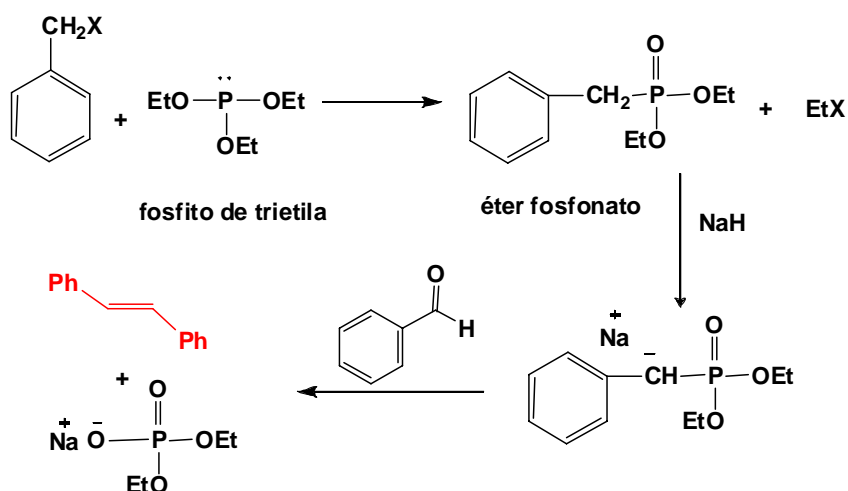
Adição de solvente prótico ou a adição de um ácido de Lewis para coordenar o átomo de oxigênio da betaína leva preferencialmente a formação do (*Z*)-isômero. Betaínas de lítio eliminam com mais dificuldade. Quando uma betaína de lítio é desprotonada usando *n*-butil lítio, o diânion formado inibe a formação do oxafosfetano e conseqüentemente a eliminação da betaína *sin* (cinética). Esta inibição dá tempo para que ocorra uma mudança da conformação *sin* para a *anti* que é mais estável. A reprotonação seguida de transmetalção lítio/potássio leva a

formação do oxafosfetano que rapidamente elimina para formar a *E*-olefina (SMITH, 1994), **esquema 6**.



Esquema 6- Desprotonação de betaínas de lítio com butilítio: preferência na formação da *E*-olefina.

Algumas modificações foram feitas na reação de Wittig na tentativa de melhorar ou modificar a reatividade da ilida. Uma variação muito usada nessa reação é a modificação de Horner-Wadsworth-Emmons que envolve a utilização de um éster fosfonato ao invés de um sal trifenílfosfônio (BOUTAGY e THOMAS, 1974). O produto principal dessa reação é o isômero (*E*) (WADSWORTH *et al.*, 1965), e as bases que normalmente são utilizadas para formar o carbânion do éster fosfonato são hidreto de sódio ou *tert*-butóxido de potássio e butilítio (WADSWORTH JR., 1977), **esquema 7**.



Esquema 7- Reação de Horner-Wadsworth-Emmons: uma modificação da reação de Wittig.

1.4.2.2.1 Aplicação

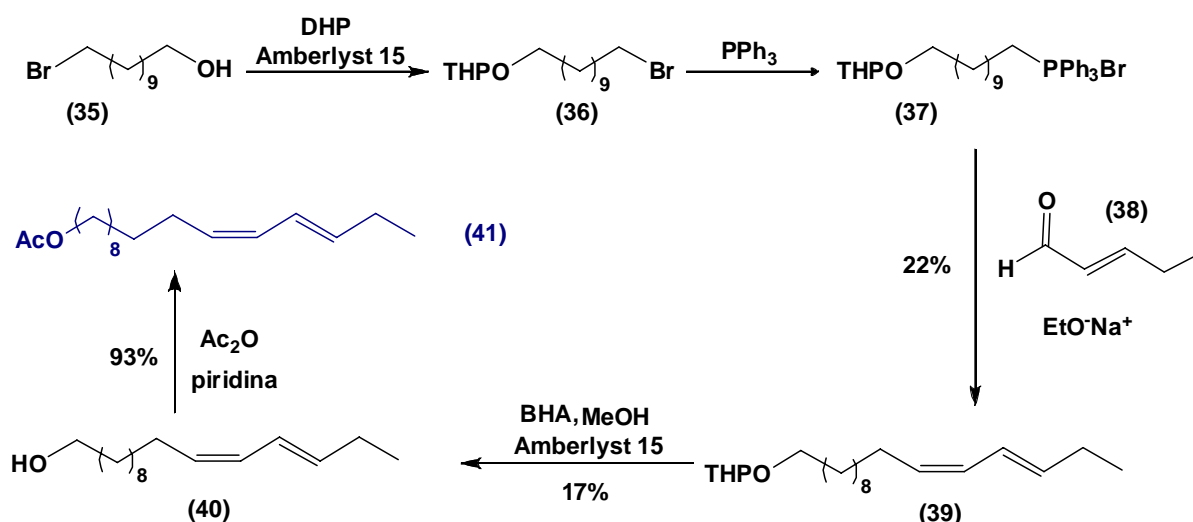
Gibb *et al.* (2007), identificaram e sintetizaram o acetato de (*Z*)-11-hexadecenila e o acetato de (11*Z*, 13*E*)-hexadecadienila (**41**), como sendo componentes do feromônio sexual de *Herpetogramma licarsisalis* (Lepidoptera: Crambidae), uma importante praga das gramíneas tropicais e subtropicais de Northland, Nova Zelândia, **figura 22**.



Figura 22- *Herpetogramma licarsisalis*

Os estereoisômeros acetato de (11*Z*, 13*E*)-hexadecadienila (**41**) e o acetato de (11*E*, 13*Z*)-hexadecadienila (**48**), foram preparados via reação estereosseletiva de Wittig para determinar qual dos dienos era responsável pela atração dos machos dessa espécie. As armadilhas contendo exclusivamente o acetato (**41**) mostraram-se suficientemente atrativas confirmando sua atividade. A presença do álcool correspondente o (11*Z*, 13*E*)-hexadecadien-1-ol (**40**), determinou uma forte inibição no poder de atração, enquanto a mistura dos acetatos (*Z*)-11-hexadecenila e o acetato de (11*Z*, 13*E*)-hexadecadienila (**41**), em diversas proporções não apresentou capacidade de atração de machos dessa espécie.

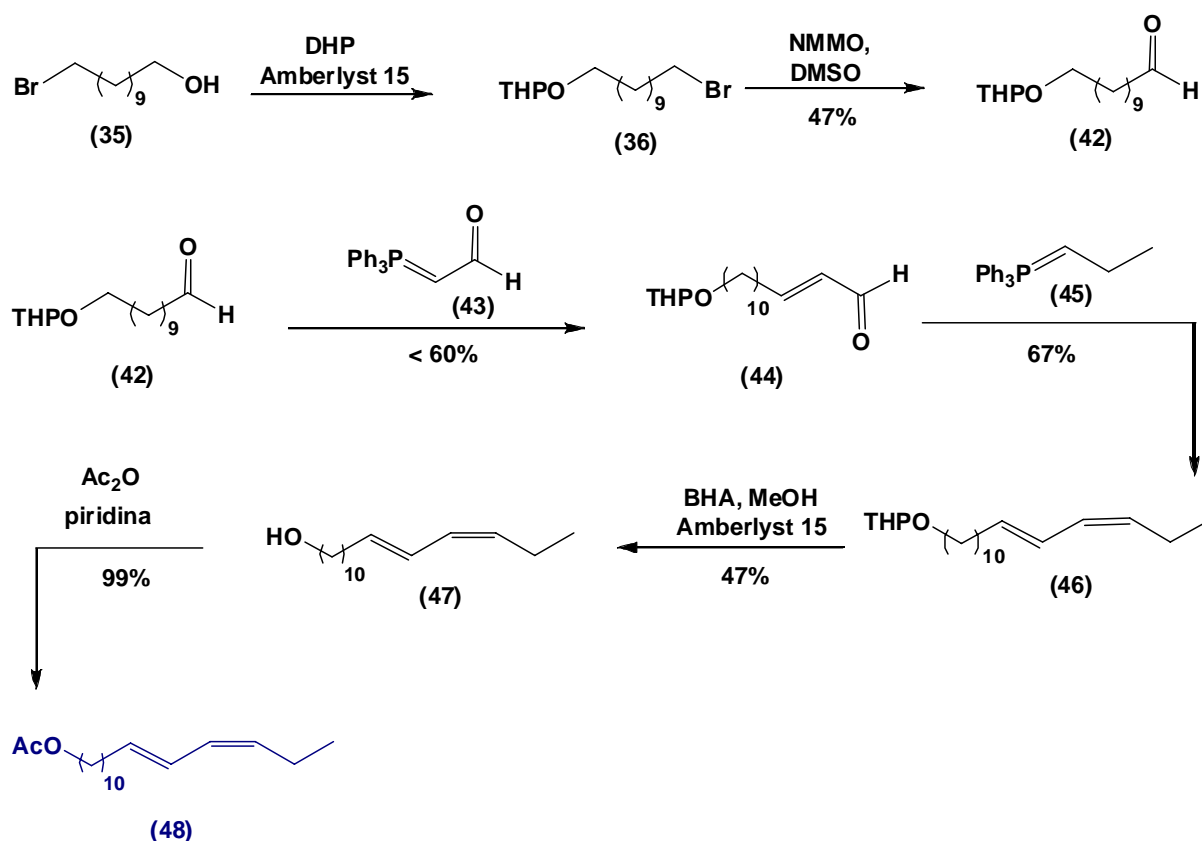
A síntese do álcool **(40)** e do acetato correspondente **(41)** foi iniciada a partir da proteção do bromoálcool **(35)** com diidropirano usando “amberlyst 15” como catalisador, seguida da preparação do sal de bromo **(36)** através da reação da trifetilfosfina com o brometo **(36)**. A preparação estereosseletiva do dieno **(39)** foi concluída através da reação da ilida de fósforo, preparado a partir do sal **(37)** com etóxido de sódio, e o (*E*)-2-pentenal **(38)**, em 22% de rendimento. O álcool (11*Z*, 13*E*)-hexadecadien-1-ol **(40)** foi obtido em 17% de rendimento, após desproteção de **(39)** e purificação em coluna cromatográfica, e o éster correspondente **(41)**, obtido em 93% de rendimento a partir da reação de acetilação do álcool **(40)** com anidrido acético em piridina, **esquema 8**.



Esquema 8- Síntese do (11*Z*, 13*E*)-hexadecadien-1-ol **(40)** e acetato de (11*Z*, 13*E*)-hexadecadienila **(41)**, (GIBB *et al.*, 2007).

A preparação do (11*E*, 13*Z*)-hexadecadien-1-ol **(47)** e do acetato de (11*E*, 13*Z*)-hexadecadienila **(48)** foi iniciada a partir da proteção do bromoálcool **(35)** com diidropirano usando “amberlyst 15” como catalisador, em 85% de rendimento, seguido da oxidação do brometo **(36)** com N-óxido-N-metilmorfolina monoidratado em DMSO fornecendo o aldeído **(42)** em 47% de rendimento. Em seguida, o alceno **(44)** foi obtido em rendimento inferior a 60%, através da reação de Wittig entre o aldeído **(42)** e a ilida de fósforo **(43)**. A preparação do dieno **(46)** foi viabilizada

através da reação de Wittig entre o aldeído **(44)** e a ilida de fósforo **(45)**. Finalmente, a preparação do (11*E*, 13*Z*)-hexadecadien-1-ol **(47)** foi concluída após desproteção do dieno **(46)** e purificação em coluna cromatográfica, em 47% de rendimento, e o éster correspondente **(48)**, obtido em 99% de rendimento a partir da reação de acetilação do álcool **(47)** com anidrido acético em piridina, **esquema 9**.



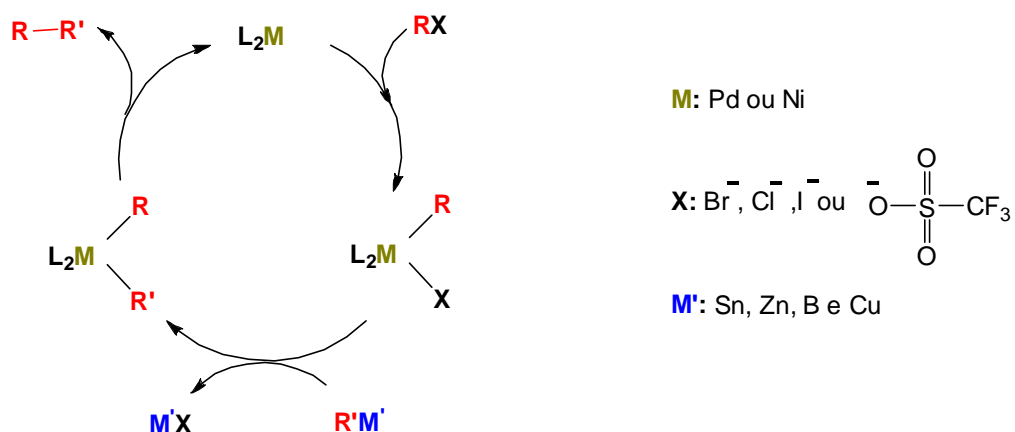
Esquema 9- Síntese do (11*E*, 13*Z*)-hexadecadien-1-ol **(47)** e acetato de (11*E*, 13*Z*)-hexadecadienila **(48)**, (GIBB *et al.*, 2007).

Apesar das variações e dos recursos existentes para aumentar a estereosseletividade na reação de Wittig, não se observa para esta reação, altos graus de pureza nos produtos formados, como os obtidos na química do acetileno. A formação de ligações duplas régio- e estereosseletivas, também é possível através das reações de acoplamento usando metais de transição. Essa estratégia vem se tornando cada vez mais freqüente na síntese de feromônios de lepidópteros.

1.4.2.3 Reações de acoplamento

As reações de acoplamento catalisadas por metais de transição, são utilizadas na construção das cadeias carbônicas dos feromônios de lepidópteros, e permitem a preparação de ligações duplas com alta estereosseletividade.

Os catalisadores metálicos utilizados nessas reações de acoplamento são na maioria das vezes, complexos de paládio ou níquel. Os grupos abandonadores normalmente empregados são os brometos, os iodetos, os triflatos, e cloretos. Os metais ou metalóides mais usados na etapa de transmetalção são: o estanho, o zinco, o boro, e no caso dos alcinos, o cobre. Outros metais, usados com menos frequência, são o lítio, o magnésio, o alumínio, o zircônio e o silício. O mecanismo geral da reação de acoplamento inicia com a adição oxidativa do haleto orgânico ao complexo de paládio, seguido da transmetalção de **R'** do organometálico para o paládio, e finalmente a eliminação redutiva, fornecendo o produto da reação de acoplamento e regenerando o paládio (BATES, 2000), **esquema 10**.

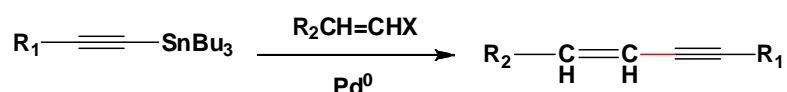


Esquema 10- Esquema geral de uma reação de acoplamento catalisada por metal de transição.

O ligante de paládio normalmente utilizado é a trifenilfosfina, sendo o complexo de paládio mais utilizado o $Pd(PPh_3)_4$. As reações de acoplamento catalisadas com metais de transição são, em geral, utilizadas na construção dos esqueletos de carbono dos feromônios de lepidópteros com ligações duplas

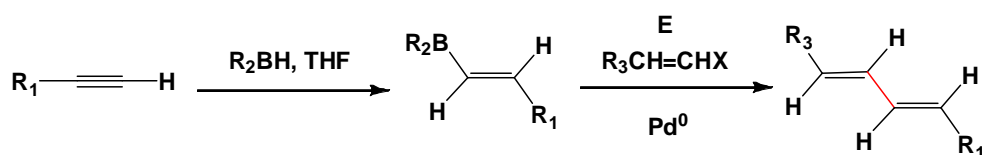
conjugadas. Neste caso, as reações de preparação de haletos de vinila com estereoquímica definida são muito importantes.

As reações de Stille (KOSUGI, 1977; MILSTEIN e STILLE, 1978), utilizam catalisadores de paládio, e compostos orgânicos de estanho, em geral, tributilalquilestano, que são acoplados a haletos de vinila. As reações de acoplamento com estanho já foram muito estudadas e a baixa reatividade do estanho possibilita a preparação de moléculas altamente funcionalizadas. Uma importante limitação da reação de Stille é a valência (IV) do estanho, já que apenas um dos grupos ligados ao estanho é transferido durante o acoplamento e os outros três são perdidos (BATES, 2000), **esquema 11a**.



Esquema 11a- Esquema das reações de acoplamento de Stille.

Nas reações de Suzuki (MIYAURA *et al.*, 1979; MIYAURA e SUZUKI, 1979), o acoplamento acontece na presença de catalisadores de paládio e compostos orgânicos de boro. Uma diferença entre o mecanismo da reação de Suzuki e o mecanismo da reação de Stille é que o ácido borônico pode ser ativado com uma base, **esquema 11b**.



Esquema 11b- Esquema das reações de acoplamento de Suzuki.

A reação de acoplamento com metais de transição mais comum, utilizada na construção de esqueletos de carbono dos feromônios de lepidópteros é a reação de Sonogashira (SONOGASHIRA *et al.*, 1975). Nesse caso, utilizam-se complexos de paládio na presença de Cu (I), e uma amina como solvente, geralmente a di- ou trimetilamina. As condições reacionais tais como temperatura e tempo de reação variam muito de substrato para substrato e o uso do THF ou DMF como solvente aumenta a velocidade do acoplamento, **esquema 11c**.



Esquema 11c- Esquema das reações de acoplamento de Sonogashira (c).

1.4.2.3.1 Aplicação

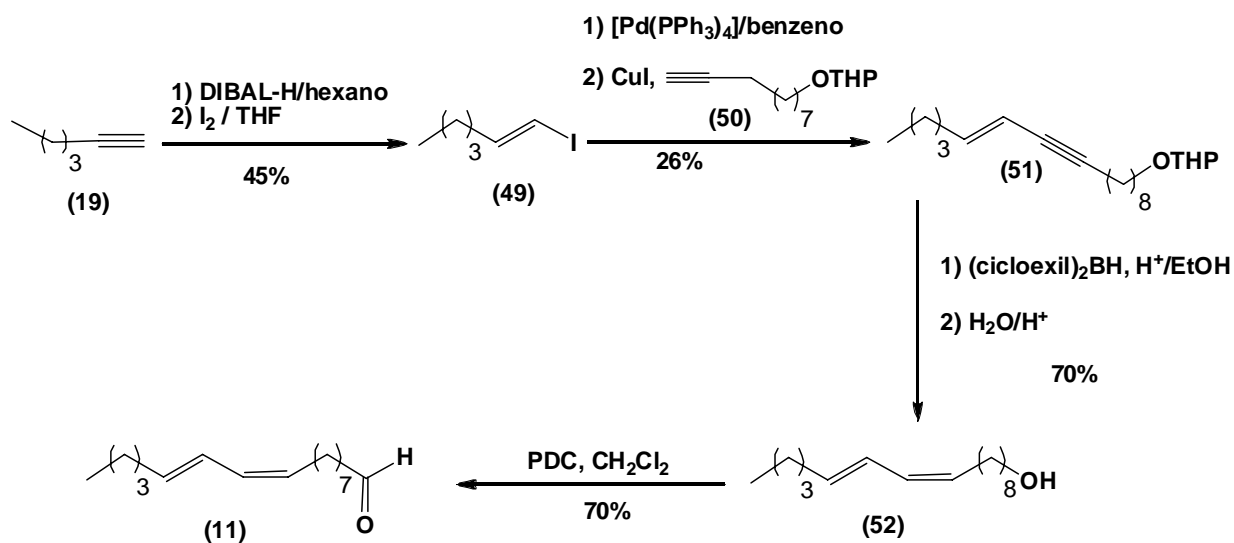
A broca-da-cana, *Diatraea saccharalis*, é a praga da cana-de-açúcar mais importante do Brasil e de maior distribuição em toda América (MENDONÇA, 1996), **figura 23**. Ocorre em todas as áreas onde se cultiva cana-de-açúcar (PLANALSUCAR, 1982). O feromônio sexual da mariposa *Diatraea saccharalis* foi isolado e identificado como sendo o (9*E*, 11*Z*)-hexadecadienal (**11**) (CARNEY e LIU, 1982; SVATOS *et al.*, 2001; SANTANGELO *et al.*, 2002; BATISTA-PEREIRA *et al.*, 2002).



Fonte: VII Workshop Tecnológico sobre pragas da cana-de-açúcar.

Figura 23- Adulto da mariposa *Diatraea saccharalis*

A síntese do (9*E*, 11*Z*)-hexadecadienal (**11**) desenvolvida por Svatos e colaboradores (2001) foi iniciada pela preparação do (*E*)-iodeto de vinila (**49**) a partir da reação do 1-hexino (**19**) com hidreto de diisobutilalumínio (DIBAL-H), seguido de iodação com 45% de rendimento. O enino conjugado (**51**) foi preparado através da reação de acoplamento de Sonogashira usando catalisador de paládio em 26% de rendimento. O (9*E*, 11*Z*)-hexadecadienol (**52**) foi obtido através da hidroboração e protonólise de (**51**) em 70% de rendimento, seguido de desproteção em meio ácido. Finalmente, a síntese do aldeído correspondente foi concluída através da oxidação de (**52**) com cloro dicromato de piridínio (PDC) em diclorometano em 70% de rendimento, **esquema 12**.



Esquema 12- Síntese do (9*E*, 11*Z*)-hexadecadienal (**11**) (SVATOS *et al.*, 2001).

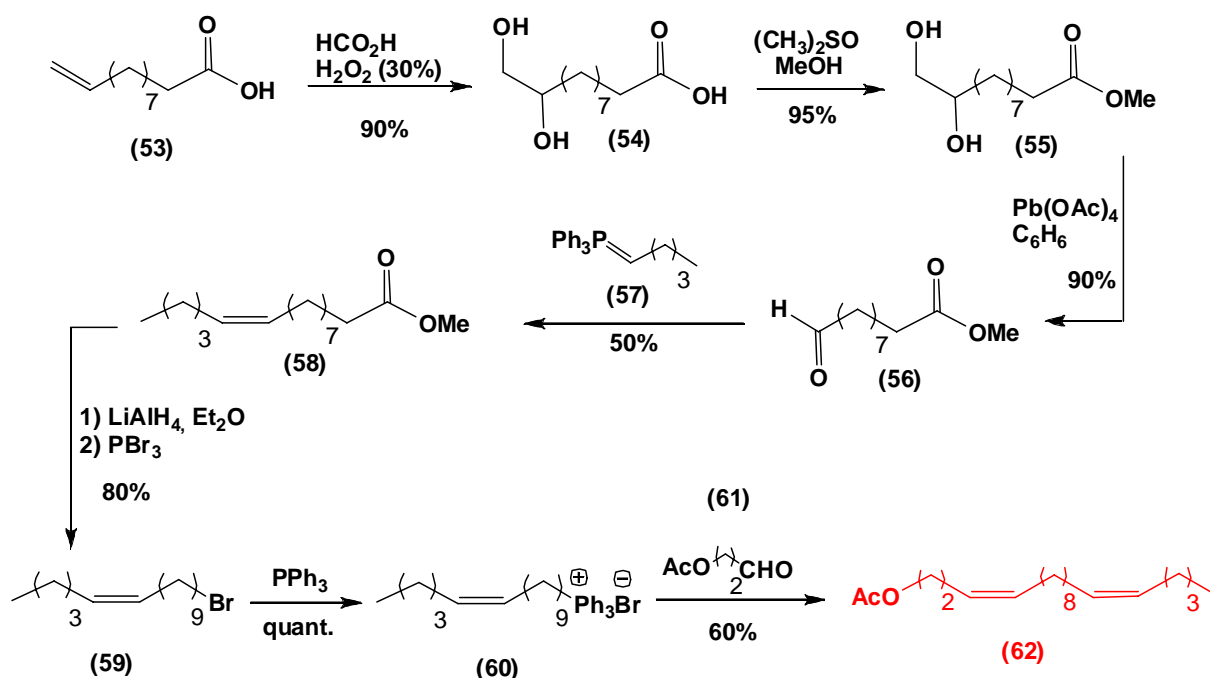
1.5 Síntese dos estereoisômeros do octadecadien-1-ol

1.5.1 VINCZER *et al.*, 1984

O (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol, seus estereoisômeros e os acetatos correspondentes, são descritos como sendo componentes do feromônio sexual de diversas espécies de lepidópteros.

Vinczer e colaboradores (1984) sintetizaram o acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**), maior componente do feromônio sexual de várias espécies de *Synanthedon*, praga muito comum nos pomares da Europa e Ásia.

A preparação do acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**) foi iniciada a partir do tratamento do ácido 10-undecenóico (**53**) com uma mistura ácido fórmico e peróxido de hidrogênio 30%, fornecendo o ácido 10,11-diidroxí-undecanóico (**54**) em 90% de rendimento, enquanto a preparação do éster correspondente (**55**) foi conduzida sob dimetilsulfato em metanol em 95% de rendimento. O aldeído (**56**) foi preparado em 90% de rendimento através da oxidação de (**55**) com acetato de chumbo IV em benzeno, e a *cis*-olefina (**58**) foi obtida em 50% de rendimento através da reação de Wittig entre o aldeído (**56**) e a ilida de fósforo (**57**). O éster insaturado preparado (**58**) foi reduzido à álcool com hidreto de lítio e alumínio em éter etílico, e imediatamente transformado em brometo (**59**) usando brometo de fósforo III, em 80% de rendimento. A próxima etapa foi a preparação do 3-acetoxi-propanal (**61**) através da reação do 3-bromopropanol com acetato de prata, seguido de oxidação do 3-acetoxi-1-propanol. Finalmente, o acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**) foi obtido em 60% de rendimento, após reação do sal de fósforo (**60**), obtido quantitativamente através da reação do brometo (**59**) com trifenilfosfina em acetonitrila, com o 3-acetoxi-propanal (**61**), previamente preparado, esquema 13.

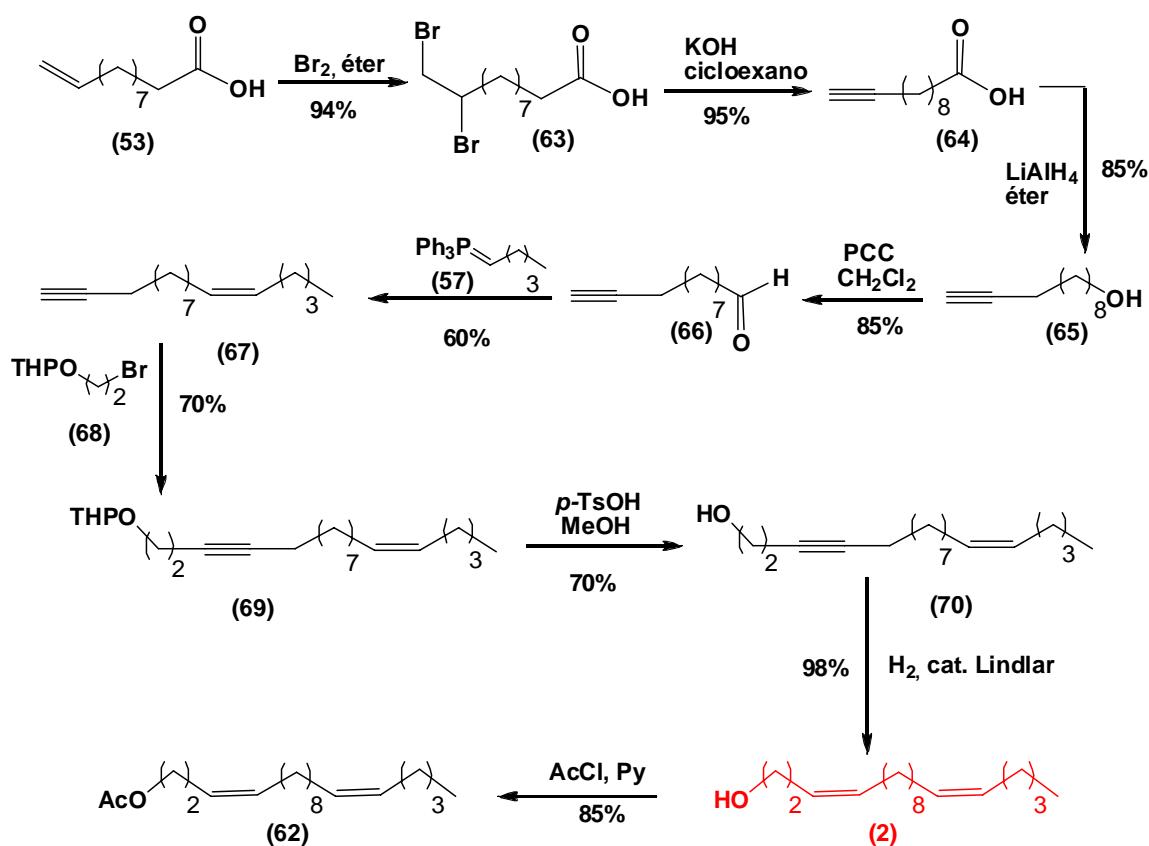


Esquema 13- Síntese do acetato de (3Z,13Z)-octadecadienila (**62**) (VINCZER *et al.*, 1984).

1.5.2 VINCZER *et al.*, 1985

Mais uma vez, Vinczer e colaboradores sintetizaram o acetato de (3Z,13Z)-octadecadienila (**62**), através de uma nova rota sintética, e partindo novamente do ácido 10-undecenóico (**53**). A primeira etapa do trabalho foi a bromação da olefina (**53**) com bromo em éter etílico em 94% de rendimento, seguido de eliminação com hidróxido de potássio em hexano em 75% de rendimento. O acetileno ácido resultante foi reduzido a álcool, usando hidreto de lítio e alumínio em éter etílico em 85% de rendimento, e o aldeído (**66**) correspondente foi preparado a partir da oxidação de (**65**) com PCC em dicloroetano em 85% de rendimento. A *cis*-olefina (**67**) foi preparada através da reação de Wittig entre o aldeído (**66**) e a ilida de fósforo (**57**) em 60% de rendimento e na razão de 98:2 do isômero *Z* em relação ao *E*. A formação da cadeia de 18 carbonos foi realizada através da reação de

alquilação do ânion de acetileno preparado com *n*-butilítio e o bromoálcool protegido (**68**) em THF e HMPA, em 70% de rendimento. A desproteção do álcool (**70**) foi conduzida em meio ácido em 95% de rendimento e a ligação tripla foi reduzida a *cis*-olefina usando hidrogênio e o catalisador de Lindlar em 98% de rendimento. Finalmente o acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**) foi preparado em 85% de rendimento através da reação de esterificação com cloreto de acetila em piridina, esquema 14.



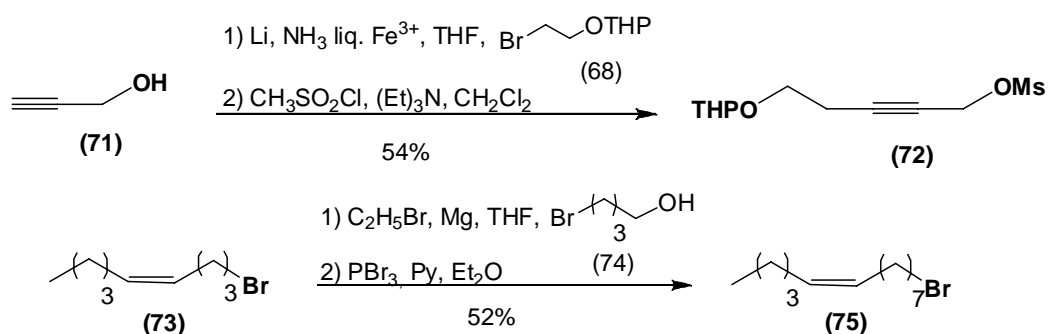
Esquema 14- Síntese do acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**) (VINCZER *et al.*, 1985).

1.5.3 TREHAN *et al.*, 1991

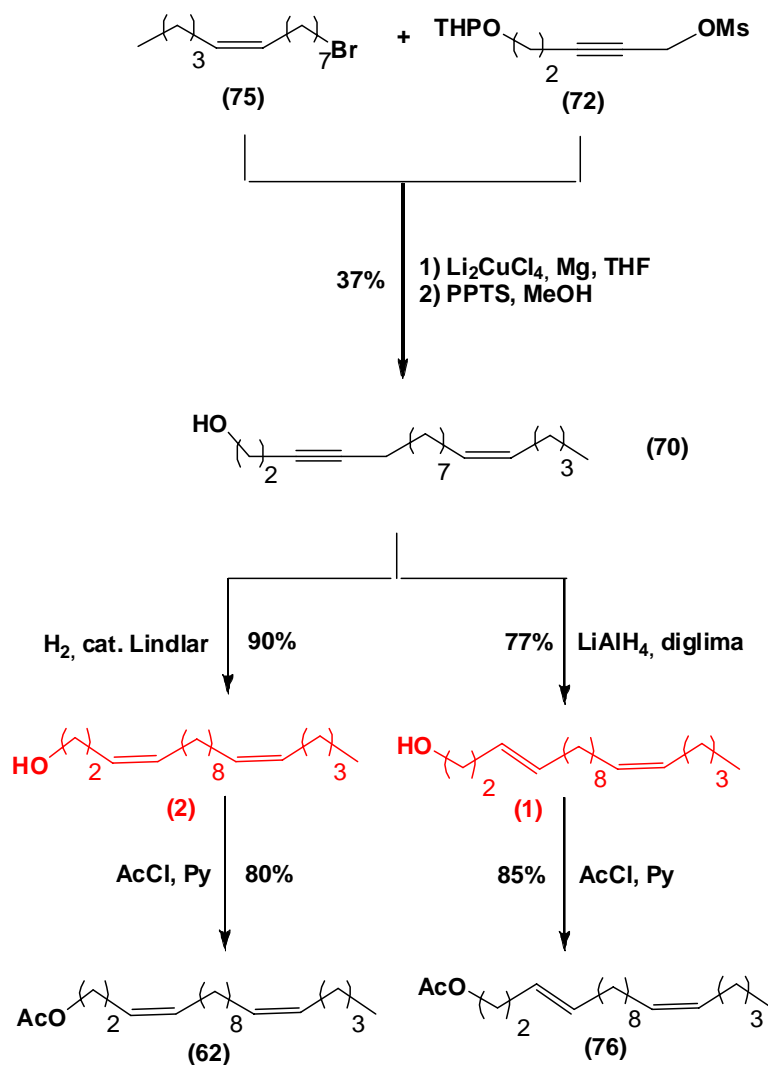
Trehan e colaboradores sintetizaram o (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**2**), o acetato de (3*Z*,13*Z*)-octadecadienila (**62**) e seus estereoisômeros (**1**) e (**76**),

identificados como componentes feromonais de *A. apiformis*, *P. tabaniformis* e *S. pictipes*.

A primeira etapa do trabalho foi a alquilação do bromoálcool protegido **(68)** com o diânion álcool propargílico **(71)** em amônia líquida usando amideto de lítio como base, seguido de tratamento do álcool resultante com cloreto de metanossulfonila em trietilamina e diclorometano, fornecendo o acetileno **(72)** em 54% de rendimento. Ao mesmo tempo, o reagente de Grignard preparado a partir do 4-bromo-1-butanol **(74)**, brometo de etil magnésio e magnésio ativado, acopla com o 1-bromo-4 (*Z*)-noneno **(73)**, passando por um intermediário álcool, que foi então tratado com brometo de fósforo III em piridina e éter etílico, para fornecer o bromocomposto **(75)** em 52% de rendimento. A formação da cadeia de dezoito carbonos foi concluída através da reação de acoplamento catalisada por Li_2CuCl_4 entre o reagente de Grignard, preparado com o bromocomposto **(75)**, magnésio ativado e THF, com o mesitato **(72)**, para fornecer após desproteção com *p*-toluenossulfonato de piridina em metanol, o álcool **(70)** em 37% de rendimento. A formação do (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(2)** e seu acetato correspondente **(62)** foi conduzida através da redução estereosseletiva da ligação tripla com hidrogênio e catalisador de Lindlar em hexano, seguido de esterificação do álcool resultante com anidrido acético em piridina e diclorometano em 72% de rendimento. A preparação do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(1)** e seu acetato correspondente **(76)** foi conduzida através da redução estereosseletiva da ligação tripla com hidreto de lítio e alumínio em diglima, seguido de esterificação do álcool resultante com anidrido acético em piridina e diclorometano em 65% de rendimento, **esquema 15a e 15b**.



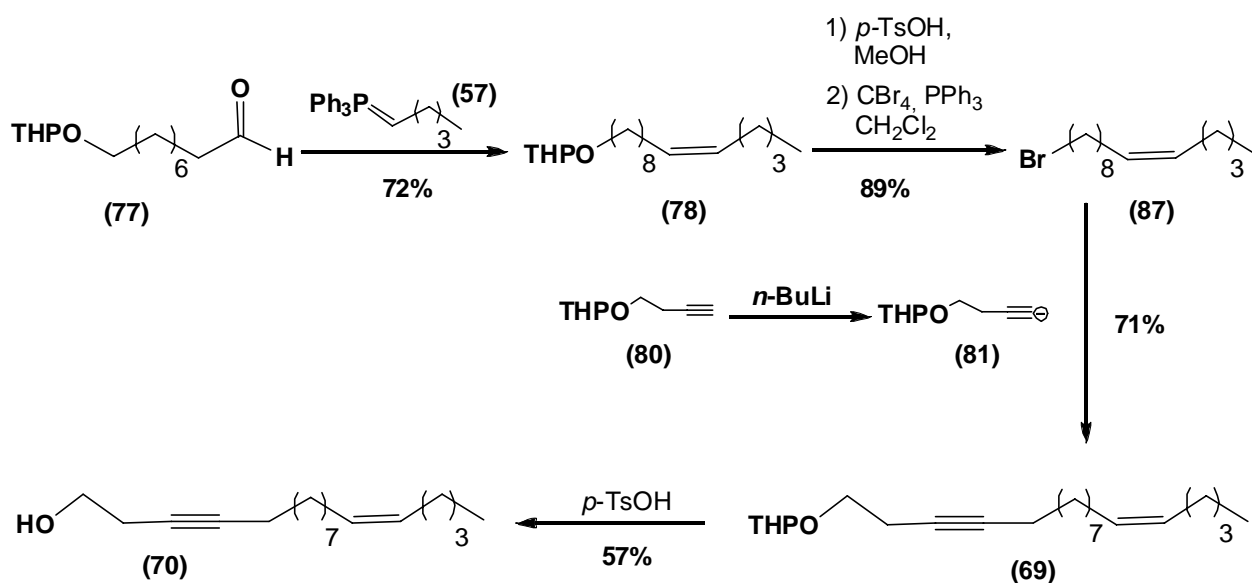
Esquema 15a- Síntese do mesilato **(72)** e da bromoolefina **(75)**, precursores do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol **(2)**, (3E,13Z)-octadecadien-1-ol **(1)**, (TREHAN *et al.*, 1991).



Esquema 15b- Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol **(2)**, (3E,13Z)-octadecadien-1-ol **(1)** e os acetatos **(62)** e **(76)** correspondentes (TREHAN *et al.*, 1991).

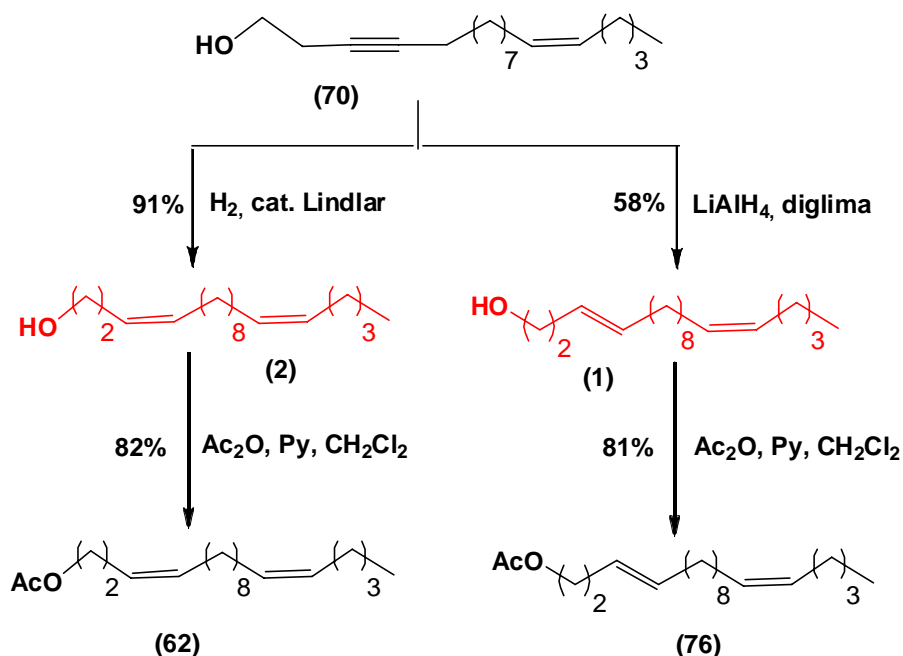
1.5.4 SINGH *et al.*, 1992

Singh e colaboradores sintetizaram o (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**), o acetato de (3Z,13Z)-octadecadienila (**62**) e seus estereoisômeros o (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (**1**), o acetato de (3E,13Z)-octadecadienila (**76**). Os quatro compostos foram preparados a partir da reação Wittig entre o aldeído protegido (**77**) e a ilida de fósforo (**57**), fornecendo a *cis*-olefina (**78**) em 72% de rendimento. Em seguida, o tratamento da hidroxiolefina com tetrabrometo de carbono e trifetilfosfina levou a formação da bromoolefina (**87**) em 89% de rendimento. A formação do esqueleto de 18 carbonos (**69**) foi realizada através da alquilação do ânion do álcool homopropargílico protegido (**81**), preparado usando *n*-BuLi, com a *cis*-bromoolefina (**87**) em 71% de rendimento e o álcool (13Z)-octadecen-3-in-1-ol (**70**), obtido em 57% de rendimento após hidrólise em meio ácido, **esquema 16**.



Esquema 16- Síntese do (13Z)-octadecen-3-in-1-ol (**70**) (SINGH *et al.*, 1992).

A preparação dos álcoois (**2**) e (**1**) foi concluída após redução estereosseletiva da ligação tripla usando o catalisador de Lindlar em quinolina e hidreto de lítio e alumínio em diglima, respectivamente. Os acetatos correspondentes (**62**) e (**76**) foram obtidos em 82% e 81% de rendimento respectivamente, através da reação de acetilação com anidrido acético e piridina em cloreto de metileno, **esquema 17**.

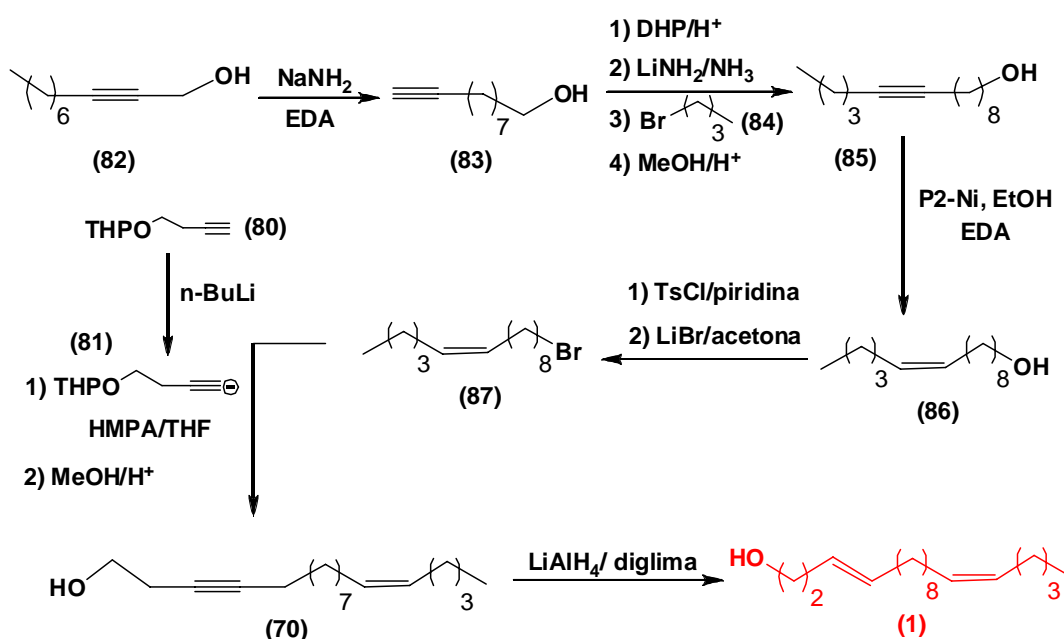


Esquema 17- Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2), (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) e os acetatos (62) e (76) correspondentes, (SINGH *et al.*, 1992).

1.5.5 BUDA *et al.*, 1993

Buda e colaboradores prepararam o (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1), feromônio sexual de *Synsphesia triannuliformis*, a partir da migração da ligação tripla do acetilenoálcool (82), utilizando amideto de sódio em etilenodiamina, fornecendo o acetileno terminal (83). O acetileno álcool (83) foi então protegido com diidropirano em meio ácido, desprotonado usando amideto de lítio em amônia e alquilado com bromo butano (84), para fornecer após desproteção da hidroxila, o álcool (85). A *cis*-olefina (86) foi obtida após redução estereosseletiva da ligação tripla com P2-Ni em etanol e EDA, e a bromoolefina (87), foi preparada após tratamento da hidroxiolefina (86) com cloreto de tosila, seguido da adição de

brometo de lítio. A formação do esqueleto de 18 carbonos (**70**) foi realizada através da alquilação do ânion do álcool homopropargílico protegido (**81**), preparado usando *n*-BuLi, com a *cis*-bromoolefina (**87**), seguido de desproteção em meio ácido, em rendimento inferior a 35%, e o (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**), foi obtido após redução estereosseletiva da ligação tripla com hidreto de lítio e alumínio em diglima, **esquema 18**. Os rendimentos de cada etapa, assim como o rendimento total da síntese do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) não foram citados pelos autores no trabalho.



Esquema 18- Síntese do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) (BUDA *et al.*, 1993).

OBJETIVO

2

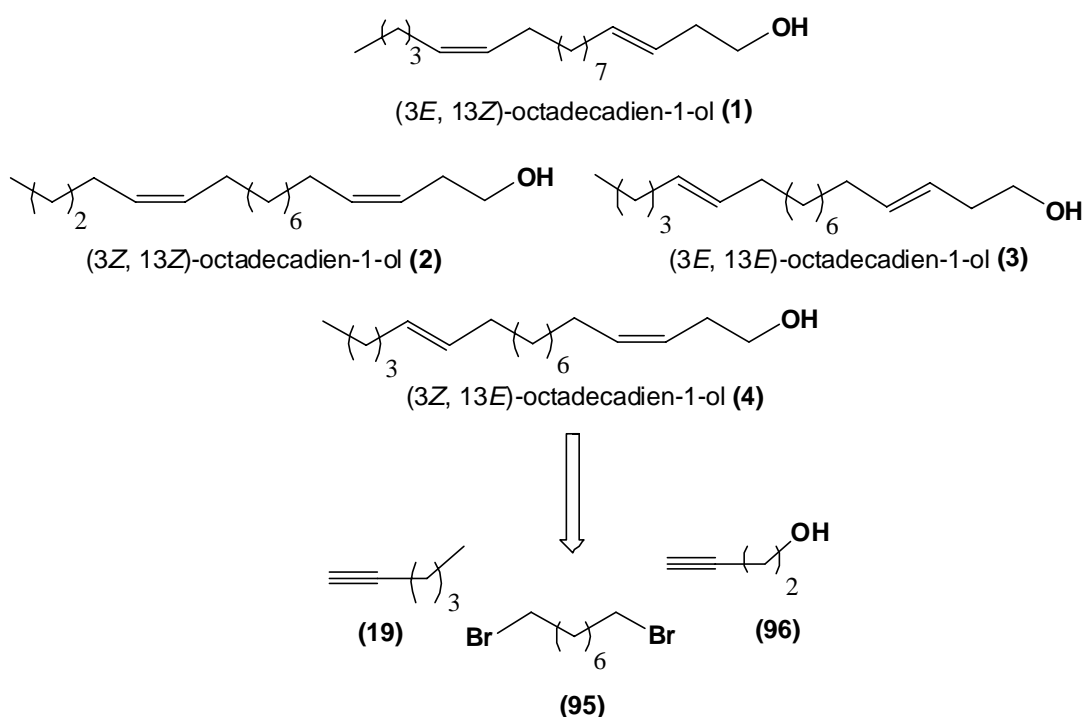
2.0 Objetivo

- Sintetizar o (3*E*, 13*Z*)-octadecadien-1-ol e seu estereoisômero o (3*Z*, 13*Z*)-octadecadien-1-ol, prováveis componentes do feromônio sexual da mariposa *Telchin licus licus* (Lepidoptera: Castniidae), através de uma rota racional segura e economicamente viável.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol

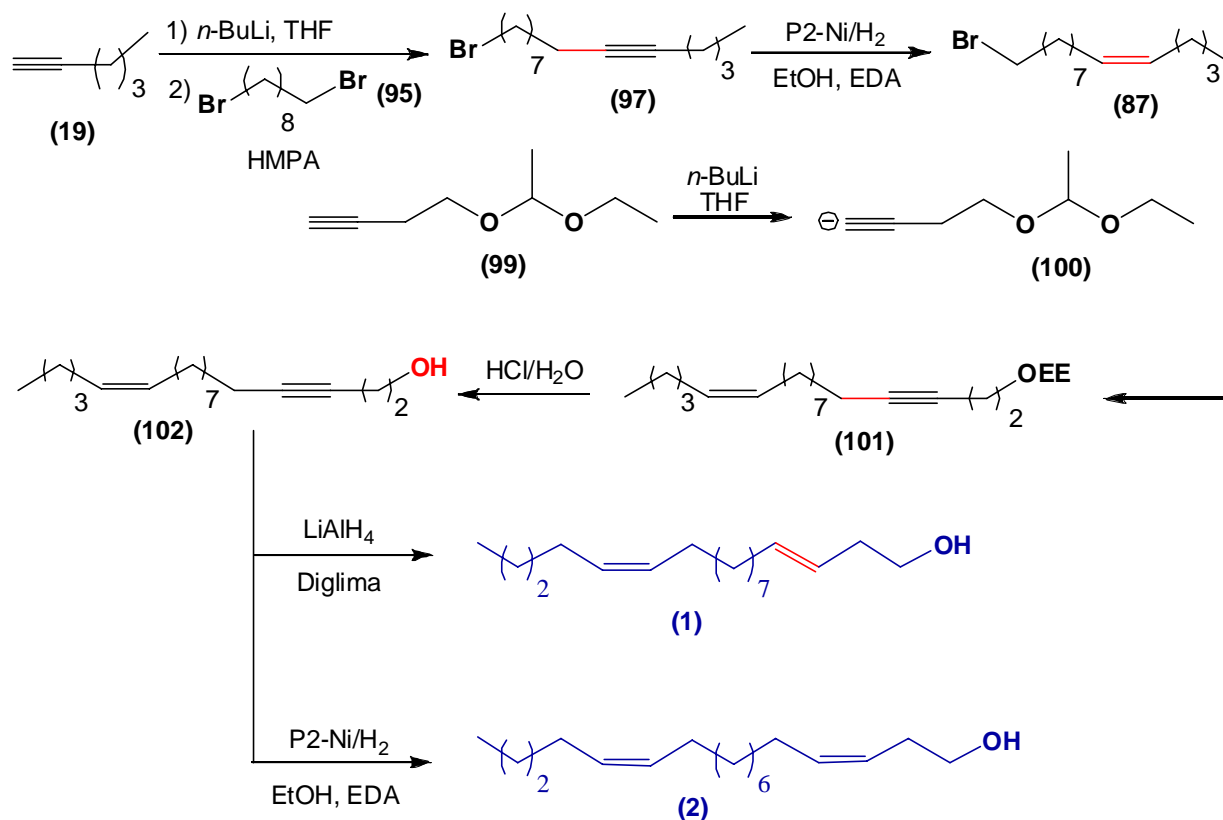
A proposta inicial desse trabalho foi a síntese régio e estereosseletiva do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) e seus isômeros geométricos (**2**), (**3**) e (**4**), prováveis constituintes do feromônio sexual da *Telchin licus licus* (REBOUÇAS *et al.*, 2002) com o objetivo de utilizá-lo em programas de controle desta praga na cultura da cana-de-açúcar. Através de uma cuidadosa análise retrossintética, pode-se observar que os quatro estereoisômeros (**1**), (**2**), (**3**) e (**4**) podem ser obtidos pela união de três fragmentos comercialmente disponíveis: 1-hexino (**19**), 1,8-dibromooctano (**95**) e o 3-butin-1-ol (**96**), esquema 19.



Esquema 19- Análise retrossintética do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**), e seus estereoisômeros (**2**), (**3**) e (**4**).

A metodologia escolhida para preparação dos quatro estereoisômeros foi baseada na química do acetileno que utiliza reações clássicas e simples quando comparada a outras metodologias, tem baixo custo operacional e possibilita a obtenção de duplas ligações régio- e estereosseletivas com altos graus de pureza. A rota sintética montada para preparação dos álcoois **(1)** e **(2)**, utiliza a mesma seqüência de reações, as mesmas matérias-prima, só diferindo na etapa final da redução estereosseletiva da ligação tripla na posição "3". Em relação a outras rotas sintéticas descritas na literatura, a rota proposta é mais curta, simples e acessível, o que possibilita a preparação dessas substâncias em grande quantidade para que possam ser utilizadas no campo no controle da broca gigante na cultura da cana-de-açúcar.

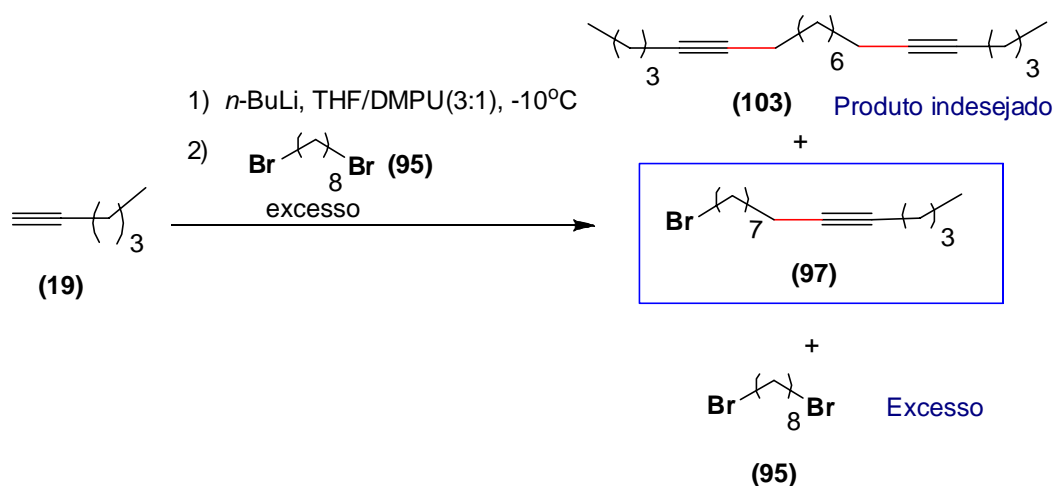
A união dos fragmentos **(19)**, **(95)** e **(96)**, na preparação do (3*E*, 13*Z*)-octadecadien-1ol **(1)** e seu estereoisômero o (3*Z*, 13*Z*)-octadecadien-1ol **(2)** envolve as seguintes etapas de reação: a formação do ânion do 1-hexino **(19)** usando *n*-BuLi seguido de alquilação com o 1,8-dibromooctano **(95)**, (BOURGAIN e NORMANT, 1980, YATAGAI *et al.*, 1980). A *cis*-bromoolefina **(87)** será obtida via redução estereoespecífica do bromoacetileno **(97)** usando P2-Níquel (BROWN, 1969). A preparação do esqueleto de dezoito carbonos se completará através da alquilação do ânion do álcool protegido **(99)** com a bromoolefina **(87)** recém preparada e finalmente o (3*E*, 13*Z*)-octadecadien-1ol **(1)** será obtido após a desproteção do produto **(101)**, através da *trans*-redução de **(102)** usando hidreto de lítio e alumínio em diglima (ROSSI e CARPITA, 1977), enquanto seu estereoisômero, o (3*Z*, 13*Z*)-octadecadien-1ol **(2)** será preparado através da *cis*-redução de **(102)** usando P2-Níquel, **esquema 20**.



Esquema 20- Rota proposta para preparação do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (1) e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2).

3.1.1. Preparação do 14-bromo-5-tetradecino

A primeira etapa do trabalho foi a preparação do bromoacetileno (97) através da monoalquilação do 1,8-dibromooctano (95) pelo ânion do 1-hexino (19), gerado *in situ* usando *n*-BuLi. Na primeira tentativa de preparar o bromocomposto (97), a desprotonação 1-hexino foi conduzida adicionando lentamente *n*-BuLi a uma mistura de 1-hexino diluído em THF e DMPU numa relação de 3:1 a -10°C. Após 30 minutos de agitação o 1,8-dibromooctano foi adicionado à mistura reacional em excesso de 1,5 equivalentes, e a reação de alquilação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada. A mistura reacional foi elaborada no dia seguinte, após aproximadamente 20 horas de agitação e a formação do 14-bromo-5-tetradecino foi confirmada por RMN ¹H, **esquema 21**.



Esquema 21- Preparação do bromoacetileno (97).

O produto reacional bruto foi então submetido a uma coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando como solvente eluente hexano. Infelizmente, o 14-bromo-5-tetradecino (97) não pôde ser purificado por cromatografia em coluna, porque seu R_f é praticamente igual ao do 1,8-dibromooctano (95) utilizado em excesso, **figura 24**.

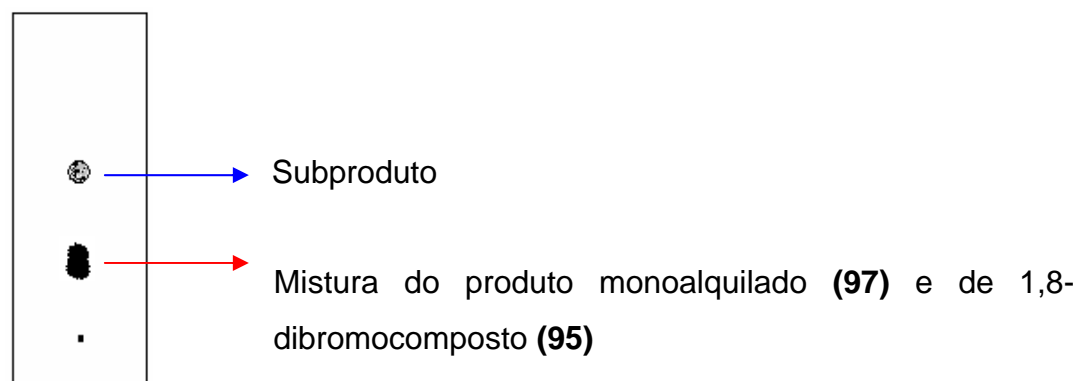


Figura 24- Placa de cromatografia em camada delgada eluida em hexano.

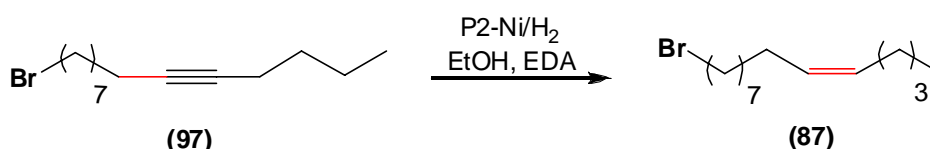
Tentamos também purificar o produto da reação por destilação à pressão reduzida, mas apesar da diferença razoável na temperatura de ebulição estimada¹ dos componentes do produto reacional, aproximadamente 245°C para o 1,8-dibromooctano e 314°C para o bromo acetileno, o destilado obtido apresentou-se como uma mistura dos dois produtos. Resolvemos, portanto, partir para a próxima

¹ Calculado usando Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 for solaris (© 1994-2009 ACD/Labs)

etapa da reação, e no final desse próximo estágio, avaliar a possibilidade de purificação do produto da reação.

3.1.2. Preparação do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno

O próximo passo então foi à preparação da bromoolefina (**87**), através da redução estereoespecífica do bromoacetileno (**97**). O *cis*-14-bromo-5-tetradeceno (**87**), foi preparado adicionando-se o 14-bromo-5-tetradecino (**97**) a uma mistura de acetato de níquel e boridreto de sódio, dissolvidos em etanol e etilenodiamina, a temperatura ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e a formação do produto desejado, o (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (**87**), foi confirmada por RMN ¹H com o aparecimento de um multiplete entre 5,31 e 5,42 ppm, referente aos prótons vinílicos 5 e 6. Já a estereoquímica *cis* da dupla ligação foi confirmada através do aparecimento dos sinais em 26,93 e 27,16 ppm no espectro de RMN ¹³C, referentes aos carbonos C4 e C7 respectivamente, mais protegidos quando comparados ao estereoisômero *trans*, esquema 22.



Esquema 22- Preparação do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (**87**).

A próxima etapa do trabalho foi a purificação do produto bruto obtido e paralelamente a recuperação de parte do excesso do 1,8-dibromooctano utilizado. Essa recuperação era sem dúvida importante, uma vez que nosso objetivo era também estabelecer uma rota sintética economicamente viável para possibilitar futuramente a comercialização da mistura feromonal. Felizmente, nessa etapa do processo, foi observada uma diferença razoável entre os R_f da bromoolefina (**87**), do 1,8-dibromooctano (**95**) e das demais impurezas, o que possibilitou a purificação do produto desejado por cromatografia em coluna. Inicialmente, a recuperação foi feita

eluidando a coluna apenas com hexano e gradativamente aumentando a polaridade do solvente adicionando acetato de etila ao hexano. Como a quantidade de sílica necessária nessa etapa de purificação é grande, resolvemos fixar uma coluna somente para esse processo de purificação, e usar exclusivamente hexano como solvente, para evitar interferências nas separações posteriores. A recuperação foi mais lenta, mas esse processo possibilitou o uso da mesma coluna, com a mesma sílica várias vezes, diminuindo desta forma o custo geral do processo. Em cada purificação, uma média de 55% do excesso de 1,8-dibromooctano (**95**) utilizado era recuperada, para posterior destilação e reutilização.

Nesta etapa de purificação também foi possível comprovar através do espectro de RMN ^1H a formação do diacetileno (**103**) na etapa anterior, agora reduzido (**103a**). Os hidrogênios H5, H6, H15 e H16, aparecem como um multipletto entre 5,33 e 5,43 ppm, enquanto os hidrogênios H4, H7, H14 e H17, aparecem como um multipletto entre 2,02 e 2,10 ppm. Entre 1,28 e 1,40 ppm o multipletto presente corresponde aos hidrogênios H2, H3, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H18 e H19. Já em 0,93 ppm observa-se um triploto referente aos hidrogênios H1 e H20, **figura 25**. Desta forma o (*Z*)-14-bromo-5-tetradeceno foi obtido em apenas 19% de rendimento nas duas etapas.

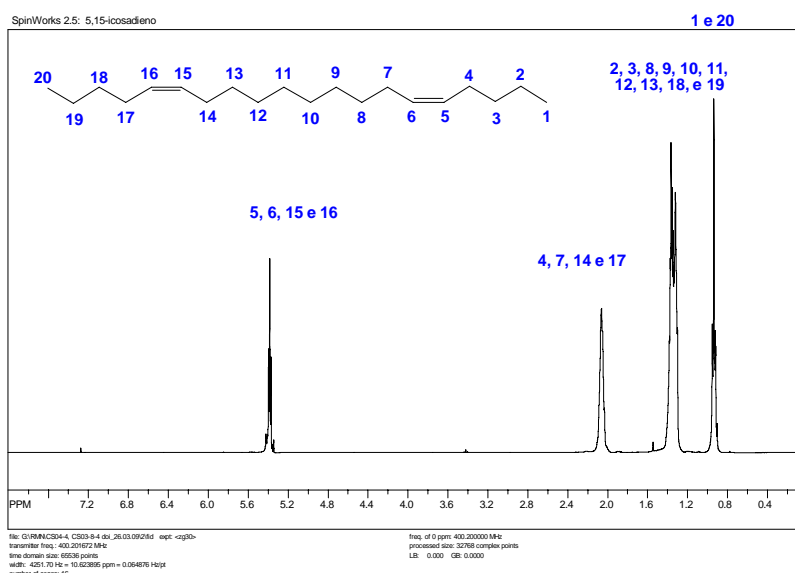


Figura 25 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 5,15-icosadieno, isolado na etapa de purificação do (*Z*)-14-bromo-5-tetradeceno.

Com o baixo rendimento alcançado na preparação da bromoolefina (**87**), a próxima etapa do trabalho foi modificar sistematicamente as condições reacionais com o objetivo de alcançar melhores resultados. As condições testadas estão resumidas na **tabela 8**.

Tabela 8- Condições de alquilação testadas

Condição reacional	Rendimento nas 2 etapas
1) <i>n</i> -BuLi, THF/DMPU (1:3), -10°C 2) Excesso de 1,5 eq. de 1,8-dibromooctano	19%
1) <i>n</i> -BuLi, THF/DMPU (1:3), -60°C 2) Excesso de 1,5 eq. de 1,8-dibromooctano	32%
1) <i>n</i> -BuLi, THF, -60°C 2) Excesso de 1,5 eq. de 1,8-dibromooctano, HMPA	58%
1) <i>n</i> -BuLi, THF, -60°C 2) Excesso de 2,0 eq. de 1,8-dibromooctano, HMPA	73%

Primeiramente a reação de monoalquilação do 1,8-dibromooctano (**95**) pelo ânion do 1-hexino (**19**) foi repetida, desta vez adicionando lentamente *n*-BuLi a uma mistura de 1-hexino diluído em THF e DMPU numa relação de 3:1 a -60°C e não mais a -10°C, e mantendo as demais condições reacionais. Desta forma o (*Z*)-14-bromo-5-tetradeceno foi obtido em 32% de rendimento.

Resolvemos então repetir a reação substituindo o co-solvente DMPU pelo HMPA, que só foi adicionado a mistura reacional junto com o 1,8-dibromooctano. As demais condições reacionais foram mantidas. Neste caso, o rendimento da reação subiu para 58%.

Decidimos então variar o excesso de 1,8-dibromooctano para minimizar a formação do produto dialquilado **(103)** e desta forma aumentar o rendimento da reação. O grande problema nessa etapa do processo foi estabelecer o excesso ideal de 1,8-dibromooctano **(95)**, necessário para evitar a formação do produto indesejado 1,8-dialquilado **(103)**, que compete com a formação do bromoacetileno **(97)** diminuindo o rendimento da reação. A dificuldade foi, portanto determinar a quantidade ideal de **(95)**, sem que houvesse desperdício de reagente e ao mesmo tempo, sem que houvesse comprometimento no rendimento da reação com a formação do diacetileno **(103)**. A reação foi repetida diversas vezes variando o excesso de 1,8-dibromooctano utilizado e acompanhando por cromatografia gasosa a relação entre o produto monoalquilado desejado **(97)** e o produto dialquilado indesejado **(103)**, **tabela 9**.

Tabela 9- Excesso de 1,8-dibromooctano **(95)** *versus* relação do produto monoalquilado **(97)** e produto dialquilado **(103)** e rendimento da reação.

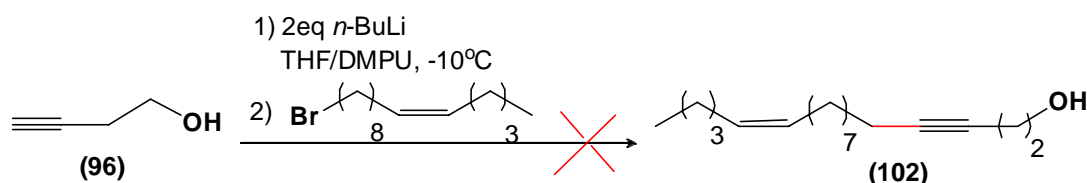
Reação	Excesso de (95)	Relação * (97)/(103)	Rendimento %
1	1,5 eq	4,16	58
2	2,0 eq	5,73	73
3	2,5 eq	5,93	73
4	3,0 eq	6,18	75
5	3,5 eq	6,36	77

* Obtida por cromatografia gasosa

Com os resultados obtidos, o excesso de 1,8-dibromooctano foi elevado para 2 equivalentes em relação ao 1-hexino **(19)** já que utilizando excessos superiores, o incremento no rendimento da reação não justificava o custo do processo. Desta forma o rendimento da reação nas duas etapas foi de 73%.

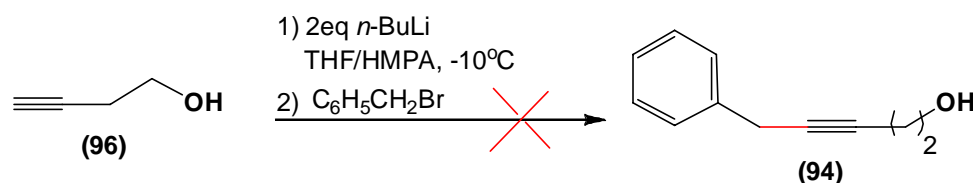
3.1.3. Tentativa de preparação do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol

Preparado o (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (**87**), a próxima etapa do trabalho foi a preparação do esqueleto de dezoito carbonos, o (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**), através da alquilação da bromoolefina (**87**) com o diânion do álcool homopropargílico (**96**), preparado *in situ*, adicionando-se 2 equivalentes de *n*-BuLi a uma mistura do álcool homopropargílico em THF e DMPU numa relação de 3:1 e a -10°C. Após 30 minutos de agitação, o (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (**87**) foi adicionado à mistura reacional e a reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada. A mistura reacional foi elaborada no dia seguinte, após aproximadamente 24 horas de agitação, mas infelizmente sob essas condições não foi possível observar a formação do produto desejado por RMN ¹H, **esquema 23**.



Esquema 23- Tentativa de preparação do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**).

Resolvemos então testar outras condições reacionais substituindo o (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (**87**) pelo brometo de benzila (**98**), preservando desta forma, nossa matéria-prima para que pudesse ser utilizada quando as condições ideais de reação estivessem estabelecidas. A reação foi testada substituindo o co-solvente DMPU pelo HMPA e mantendo as demais condições reacionais, mas mesmo assim, não foi possível detectar a formação do produto desejado, **esquema 24**.



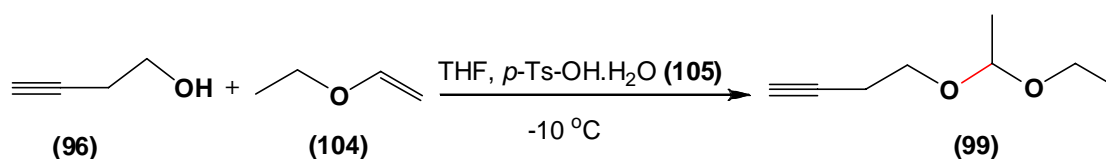
Esquema 24- Tentativa de preparação do 5-fenil-3-pentin-1-ol (**94**).

Repetimos então a reação, resfriando inicialmente o THF e o álcool **(96)** sem a presença do HMPA e adicionando o brometo de benzila com o HMPA somente 2 horas depois do término da adição do *n*-BuLi mas também não foi possível detectar a formação do produto desejado através do espectro de RMN ¹H do material bruto. Resolvemos então proteger a hidroxila do álcool homopropargílico na forma de acetal preparando o 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino para dar continuidade ao trabalho.

3.1.4. Preparação do 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino

A decisão de proteger a hidroxila do álcool homopropargílico na forma de acetal utilizando éteres vinílicos foi tomada em função do nosso grupo de trabalho ter desenvolvido uma metodologia de preparação desses éteres através da reação de Reppe adaptada (SILVA, *et al.*, 1998). Para proteger o álcool homopropargílico o éter vinílico deveria ser usado em excesso para garantir a proteção de todo álcool **(96)**, evitando dessa forma a formação de subprodutos na alquilação posterior, mais especificamente, produto de *o*-alquilação.

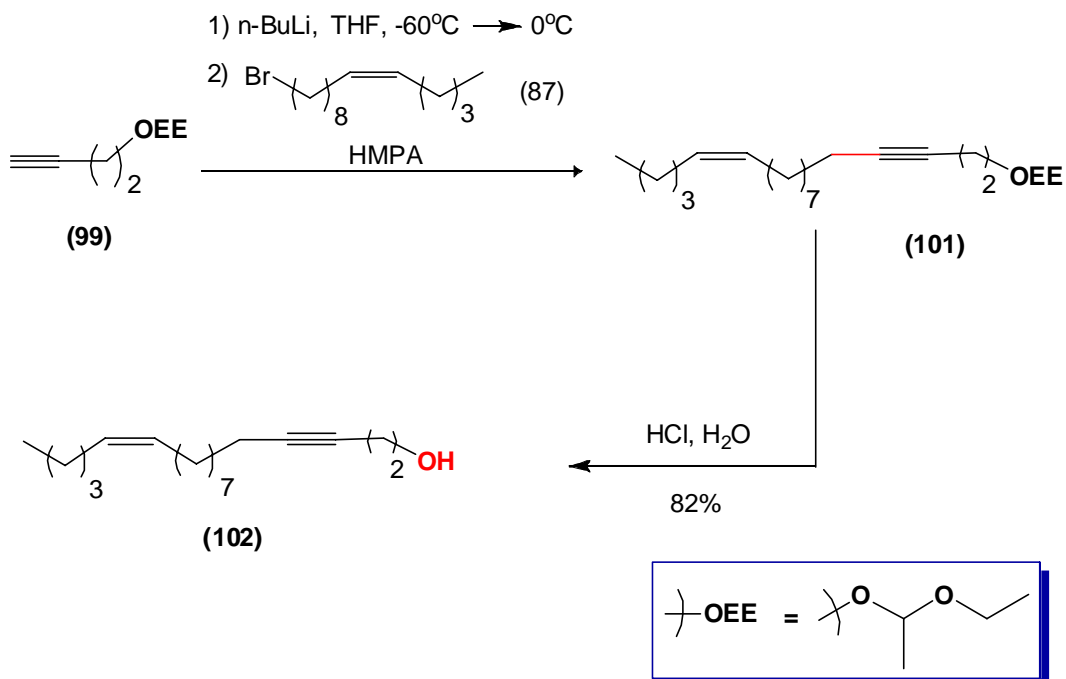
A proteção do álcool homopropargílico foi realizada inicialmente utilizando o éter etilvinílico **(104)** existente no laboratório. A proteção do álcool 3-butin-1-ol **(96)** foi conduzida, adicionando-se o ácido *p*-toluenossulfônico **(105)** em quantidade catalítica, a uma solução de álcool homopropargílico e éter etilvinílico em THF a -10°C. Inicialmente, tentamos acompanhar o desenvolvimento da reação por cromatografia de camada delgada, mas infelizmente, não conseguimos visualizar muito bem, nem a formação do produto desejado, nem a matéria-prima residual. A reação passou então a ser monitorada por cromatografia gasosa e finalizada a reação, a mistura reacional foi extraída com éter etílico, neutralizada com solução de bicarbonato de sódio e seca sob sulfato de sódio, para fornecer após destilação, o álcool protegido **(99)** em rendimento quantitativo, **esquema 25**.



Esquema 25- Preparação do álcool protegido **(99)**.

3.1.5. Preparação do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol

Protegido o álcool homopropargílico (**97**), partimos para preparação do esqueleto de dezoito átomos de carbono através da alquilação do ânion do álcool protegido (**100**) e a bromoolefina anteriormente preparada (**87**). Inicialmente o álcool protegido (**99**) foi desprotonado usando *n*-BuLi em THF a -10°C. Ao final da adição de todo *n*-BuLi, a mistura reacional ficava sob agitação por 1 hora para, em seguida, a bromoolefina (**87**), preparada anteriormente, ser adicionada à mistura reacional na presença de HMPA como co-solvente. Somente após 22 horas de agitação a reação foi finalizada e elaborada com éter etílico e água e para desproteção do acetal (**101**). O éter etílico utilizado na extração foi evaporado e o produto bruto diluído em THF e resfriado a -10°C, para adição lenta do ácido clorídrico. A reação de hidrólise foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e consumida toda matéria-prima, a mistura reacional foi elaborada, para se obter o produto alquilado (**102**). A formação do produto desejado foi observada através do espectro de RMN ¹H, mas como este foi obtido em pequena quantidade, não foi possível determinar o rendimento da reação. Resolvemos repetir a reação, fazendo a adição do *n*-BuLi a -60°C e mantendo a mistura reacional sob agitação por 2 horas a 0°C, para só então adicionar o bromocomposto (**87**). Novamente a mistura reacional só foi elaborada no dia seguinte, após 22 horas de agitação, mas ainda assim, após desproteção do acetal, o rendimento da reação foi inferior a 40%. Finalmente, decidimos repetir a reação mantendo todas as condições reacionais, modificando apenas a etapa final do processo: após a adição da bromoolefina (**87**), o sistema reacional foi colocado sob refluxo, totalizando seis horas para o consumo de todo material de partida. Desta forma, após a desproteção do acetal em meio ácido e purificação do produto bruto em coluna cromatográfica, o (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol (**102**) foi obtido em 82% de rendimento, **esquema 26**.

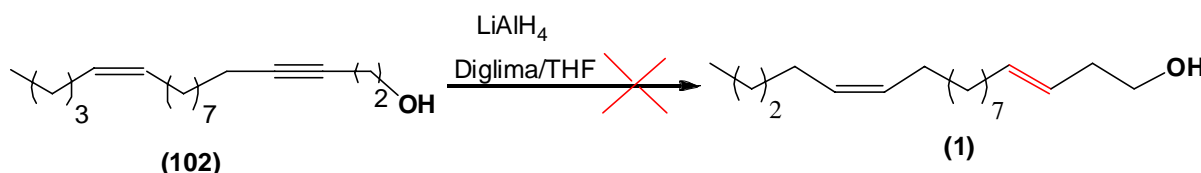


Esquema 26 - Preparação do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (102).

3.1.6. Tentativa de preparação do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol

Preparado o (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (102), a próxima etapa do trabalho foi à redução estereosseletiva da ligação tripla usando hidreto de lítio e alumínio em diglima. A mistura reacional foi colocada sob refluxo na presença de LiAlH₄, usando como solventes diglima e THF previamente secos sob sódio metálico, sendo a reação acompanhada por cromatografia gasosa, em intervalos, inicialmente curtos, mas que foram ampliados pela dificuldade de amostragem, já que o ponto de ebulição da diglima é muito alto, mais precisamente, 162°C à pressão atmosférica, aliada a não observação no cromatograma da formação de um novo produto e do consumo da matéria-prima. A redução foi testada inicialmente partindo-se de 2 mmols do acetileno álcool (102) e a cada alíquota retirada para análise, parte da matéria-prima era perdida. Também houve grande perda de solvente pelos septos durante todo o processo o que tornou necessário a reposição de diglima várias

vezes. Não observamos através da cromatografia gasosa o consumo da matéria-prima e a formação de um novo produto no meio reacional, mesmo após cerca de 20 horas de refluxo. Resolvemos elaborar a reação e confirmamos através do espectro de RMN ^1H a não formação do produto desejado, **esquema 27**.



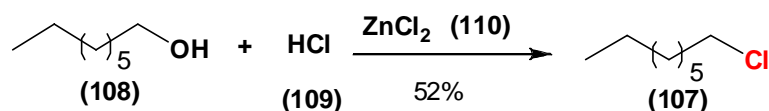
Esquema 27 – Tentativa de preparação do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**).

Com as dificuldades encontradas na *trans*-redução da ligação tripla, concluímos que era importante preparar um composto mais simples, porém com as mesmas características químicas do (*Z*)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**), para testarmos a redução estereosseletiva da ligação tripla com hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF, e determinarmos as condições ideais de reação. A substância escolhida para testar a *trans*-redução da ligação tripla foi o 3-dodecin-1-ol, um acetileno álcool com 12 carbonos. Para sua preparação foi necessário inicialmente a preparação do 1-clorooctano (**107**).

3.1.7. Preparação do 1-clorooctano

O 1-clorooctano foi preparado a partir da reação do 1-octanol (**108**) com ácido clorídrico (**109**), usando cloreto de zinco (**110**) como catalisador. Como o 1-clorooctano tem ponto de ebulição alto, 183°C a pressão atmosférica, a mistura reacional foi colocada em refluxo, e a reação foi acompanhada através da relação entre a matéria-prima e produto da reação por cromatografia gasosa, totalizando 30 horas de refluxo. Finalizada a reação o produto bruto foi destilado a pressão reduzida e a fração destilada foi colocada em refluxo com igual volume de ácido sulfúrico concentrado por meia hora. Finalizada essa etapa, o material bruto foi

destilado, lavado várias vezes com água até pH neutro, seco sob sulfato de sódio, e novamente destilado, sendo então o 1-clorooctano obtido em 52% de rendimento, **esquema 28**.



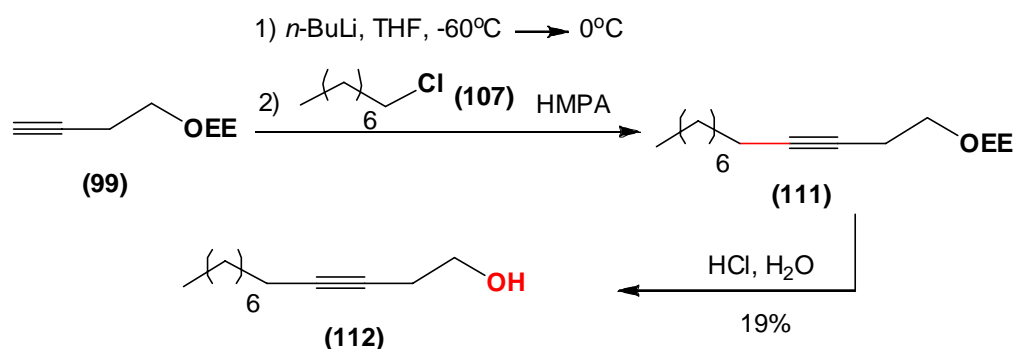
Esquema 28- Preparação do 1-clorooctano (107).

O cloreto de zinco (110) foi utilizado como catalisador na preparação do 1-clorooctano, numa relação de dois equivalentes em relação ao 1-octanol. Conseguimos reutiliza-lo várias vezes sem a perda de sua atividade. Para isso, após a destilação do cloreto de *n*-octila preparado, a mistura reacional era aquecida à pressão reduzida para remoção da fração volátil e o resíduo resultante, o cloreto de zinco, reservado para próxima reação. Após várias utilizações, quando o cloreto de zinco a ser recuperado começava a escurecer, a mistura era dissolvida em água, colocada sob agitação com carvão ativo para em seguida ser filtrada e novamente seca através da evaporação do solvente por aquecimento à pressão reduzida. Desta forma, a cada reação de preparação de 1-clorooctano, somente uma pequena quantidade de catalisador precisa ser repostada o que representa uma economia significativa na metodologia de preparação desse reagente.

3.1.8. Tentativa de preparação do 3-dodecin-1-ol

Preparado o 1-clorooctano, a próxima etapa do trabalho foi preparar o 3-dodecin-1-ol (112) para testar a reação de *trans* redução da ligação tripla utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF. Inicialmente o álcool homopropargílico protegido (99) foi desprotonado com *n*-BuLi a -60°C em THF. A mistura reacional ficou então sob agitação a 0°C por 2 horas, quando então o 1-

clorooctano (**107**) recém preparado foi adicionado ao meio reacional juntamente com o HMPA utilizado como co-solvente. A mistura reacional ficou sob refluxo por 6 horas e a reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada. Finalizada a reação, o acetal foi hidrolisado com HCl mas após purificação em coluna cromatográfica, o material resultante foi obtido em pequena quantidade, apenas 19% de rendimento, **esquema 29**.

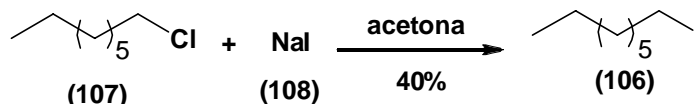


Esquema 29 - Preparação do 3-dodecin-1-ol (**112**).

3.1.9. Preparação do 1-iodooctano

Com o baixo rendimento alcançado na obtenção do 3-dodecin-1-ol, decidimos preparar o 1-iodooctano para utilizar na preparação do acetileno álcool (**112**). O 1-iodooctano (**106**) foi preparado a partir da reação do 1-clorooctano (**107**) com iodeto de sódio (**108**) usando acetona como solvente (FINKELTEIN, 1910; SMITH, 1981). A mistura reacional foi colocada em refluxo, mas com a quantidade de solvente prevista no processo não foi possível manter o sistema sob agitação magnética. O volume do meio reacional foi aumentado e a mistura reacional ficou sob refluxo por aproximadamente 20 horas. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por cromatografia gasosa, já que por cromatografia de camada delgada não foi possível monitorar a reação. Convertido todo 1-clorooctano em 1-iodooctano, a reação foi finalizada, a mistura reacional foi filtrada para remoção do iodeto de sódio em excesso e do cloreto de sódio formado e em seguida foi elaborada. O produto desejado (**106**) foi seco com P_2O_5 e destilado sob vácuo sendo

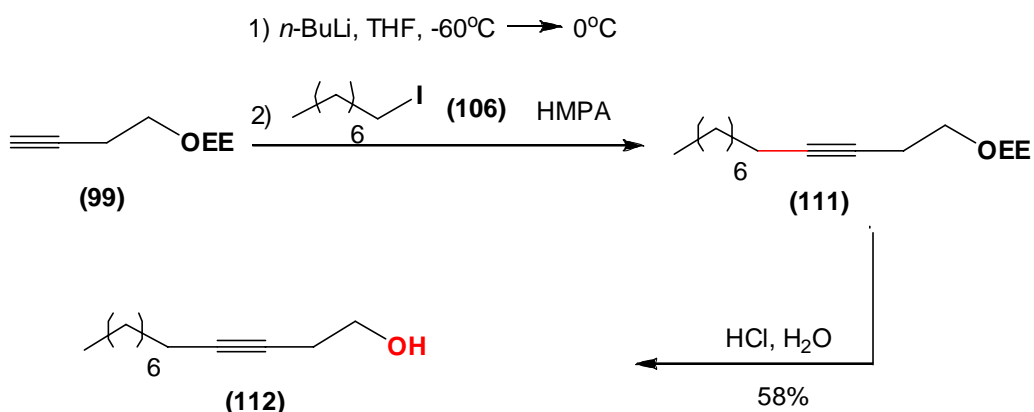
recebido num balão contendo pequenos pedaços de cobre metálico, em 40% de rendimento, **esquema 30**.



Esquema 30 - Preparação do 1-iodooctano (106).

3.1.10. Preparação do 3-dodecin-1-ol

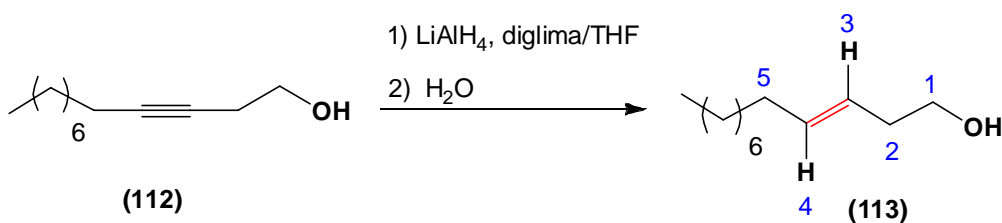
Com o 1-iodooctano seco e destilado, a próxima etapa do trabalho foi preparar o 3-dodecin-1-ol através da alquilação do 1-iodooctano (106) com o ânion do álcool homopropargílico protegido (99), obtido *in situ* com *n*-BuLi, em THF a -60°C e utilizando como co-solvente o HMPA. A mistura reacional foi colocada em refluxo por 6 horas, e seu desenvolvimento foi acompanhado por cromatografia gasosa. Ao término da reação o material bruto foi elaborado e o acetal resultante hidrolisado em meio ácido para fornecer o produto alquilado (112) em 58% de rendimento após purificação por cromatografia em coluna, **esquema 31**.



Esquema 31 - Preparação do 3-dodecin-1-ol (112).

3.1.11. Preparação do *trans*-3-dodecen-1-ol

Com o acetileno álcool de 12 carbonos pronto, começamos o estudo da *trans*-redução da ligação tripla utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima. O objetivo era encontrar as melhores condições reacionais de preparação da ligação dupla *trans* a partir da redução de acetileno álcool utilizando LiAlH_4 em diglima/THF. Numa primeira tentativa, cromatografia gasosa. Inicialmente foi retirada uma amostra a cada duas horas para injetar no cromatógrafo e observar a conversão do reagente no produto. O que se pôde concluir inicialmente foi que além da redução ser muito lenta, boa parte do solvente era pedido em cada amostragem, tornando necessária uma reposição freqüente de solvente. Resolvemos então a cada amostragem, esperar primeiramente o sistema reacional esfriar para só assim abri-lo rapidamente e retirar uma pequena amostra. Após aproximadamente 20 horas de refluxo, com a ausência de matéria-prima na amostra injetada no cromatógrafo gasoso, a reação foi encerrada, e o sistema reacional foi resfriado sob banho de gelo para adição lenta de água já que o excesso de hidreto de lítio e alumínio utilizado é grande, 3,5 equivalentes em relação ao acetileno álcool e a reação do hidreto residual com água é muito vigorosa. Após o consumo de todo LiAlH_4 , a mistura reacional foi neutralizada com HCl diluído, e durante a elaboração, lavada várias vezes com água para remoção da diglima. Ao final de todo processo, a redução da ligação tripla foi confirmada através do espectro de RMN ^1H , pelo aparecimento de um mutipletto de 5,31 a 5,39 ppm referente ao próton vinílico H4 e um mutipletto de 5,48 a 5,56 ppm referente ao próton vinílico H3. Já a estereoquímica da ligação dupla foi confirmada através do espectro de RMN ^{13}C , pelos sinais em 35,8 e 32,7 ppm, referentes aos carbonos C2 e C5 respectivamente, desprotegidos quando comparados aos carbonos equivalentes no estereoisômero *cis*. Apesar de confirmado a formação do produto desejado, não foi possível purificar o produto por cromatografia em coluna, de maneira que não foi determinado o rendimento da reação, **esquema 32**.

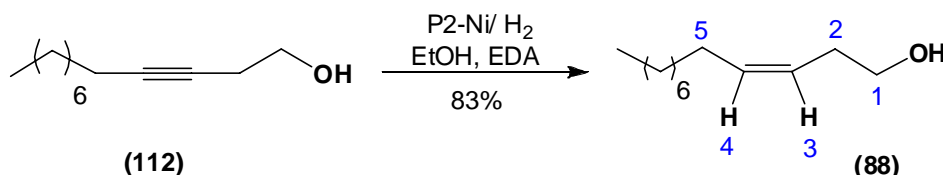


Esquema 32 - Preparação do *trans*-3-dodecen-1-ol (113).

3.1.12. Preparação do *cis*-3-dodecen-1-ol

Como dispúnhamos do acetileno álcool (112) em quantidade suficiente para preparar o *cis*-3-dodecen-1-ol, decidimos concluir o estudo da redução estereosseletiva da ligação tripla, preparando agora, o outro estereoisômero (88).

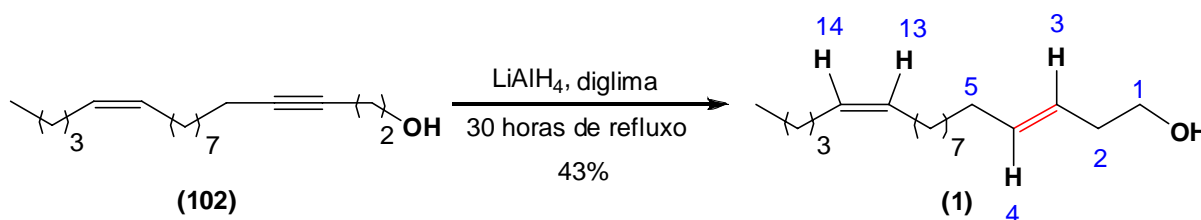
O *cis*-3-dodecen-1-ol (88), foi preparado adicionando-se o 3-dodecin-1-ol (112) a uma mistura de acetato de níquel e boridreto de sódio, dissolvidos em etanol e etilenodiamina, a temperatura ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. A reação foi acompanhada inicialmente por cromatografia de camada delgada, e o término da reação foi confirmado por cromatografia gasosa. A redução da ligação tripla foi confirmada através do espectro de RMN ^1H , pelo aparecimento de um multipeto entre 5,28 a 5,36 ppm referente ao próton vinílico H4 e um multipeto entre 5,43 a 5,52 ppm referente ao próton vinílico H3. A estereoquímica *cis* da ligação dupla foi confirmada através do espectro de RMN ^{13}C , pelos sinais em 30,7 e 27,3 ppm, referentes aos carbonos C2 e C5 respectivamente, mais protegidos quando comparados aos carbonos equivalentes no estereoisômero *trans*. Sob essas condições, o *cis*-3-dodecen-1-ol foi obtido em 83% de rendimento, **esquema 33**.



Esquema 33 - Preparação do *cis*-3-dodecen-1-ol (88).

3.1.13. Preparação do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol

Reduzido o acetileno álcool (**112**), partimos para preparação do “feromônio sexual” (**1**) da *Telchin licus licus*. O (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**) foi colocado em refluxo na presença de hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF, e o desenvolvimento da reação foi acompanhado por cromatografia gasosa. Ao final de 20 horas de refluxo, com a ausência de matéria-prima, a mistura reacional foi elaborada e novamente injetada no cromatógrafo gasoso. Para nossa surpresa o novo cromatograma confirmou que ainda restava material não reduzido numa proporção de 1:2. O material bruto foi seco novamente e mais uma vez colocado em refluxo em diglima/THF e hidreto de lítio e alumínio, totalizando 30 horas de reação e a formação do produto reduzido desejado foi confirmado através do espectro de RMN ¹H pelo aparecimento de um mutipeto entre 5,39 a 5,41 ppm referente aos prótons vinílicos H4, H13 e H14 e um mutipeto entre 5,49 a 5,59 ppm referente ao próton vinílico H3. A estereoquímica *trans* da ligação dupla na posição 3 foi confirmada através do espectro de RMN ¹³C, pelos sinais em 36,0 e 32,7 ppm, referentes aos carbonos C2 e C5 respectivamente, mais desprotegidos quando comparados aos carbonos equivalentes no estereoisômero *cis* na posição 2. O (3E,13Z)-octadecadien-1-ol foi obtido em 43% de rendimento, **esquema 34**.



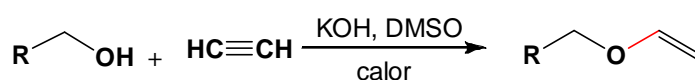
Esquema 34- Preparação do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (**1**)

3.2. Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol.

Preparado nosso primeiro estereoisômero, o (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (**1**), a próxima etapa do trabalho foi a preparação do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**). A

seqüência de reações prevista para preparação do segundo estereoisômero, só diferiu em relação à preparação do primeiro estereoisômero na etapa final de redução estereosseletiva da ligação tripla. Ao invés de hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF, o (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**) foi reduzido utilizando P2-Ni em atmosfera de hidrogênio dissolvido em etanol e na presença de EDA. Nessa etapa do trabalho, foi necessário preparar mais éter vinílico para utilizar na proteção do álcool homopropargílico como descrito no item “3.1.3.”.

A reação de Reppe adaptada consiste na preparação de éteres vinílicos em condições mais brandas e usando uma infra-estrutura mais simples. Ao invés de utilizar o gás acetileno à alta pressão, o acetileno comercial é borbulhado sem purificação prévia, a uma mistura de álcool primário e DMSO, e utilizando KOH como catalisador, (PEARSON, 1977, RUTLEDGE, 1969, SILVA *et. al*, 1998), **esquema 35** e **figura 26**.



Esquema 35 – Preparação de éteres vinílicos a partir de álcoois primários.

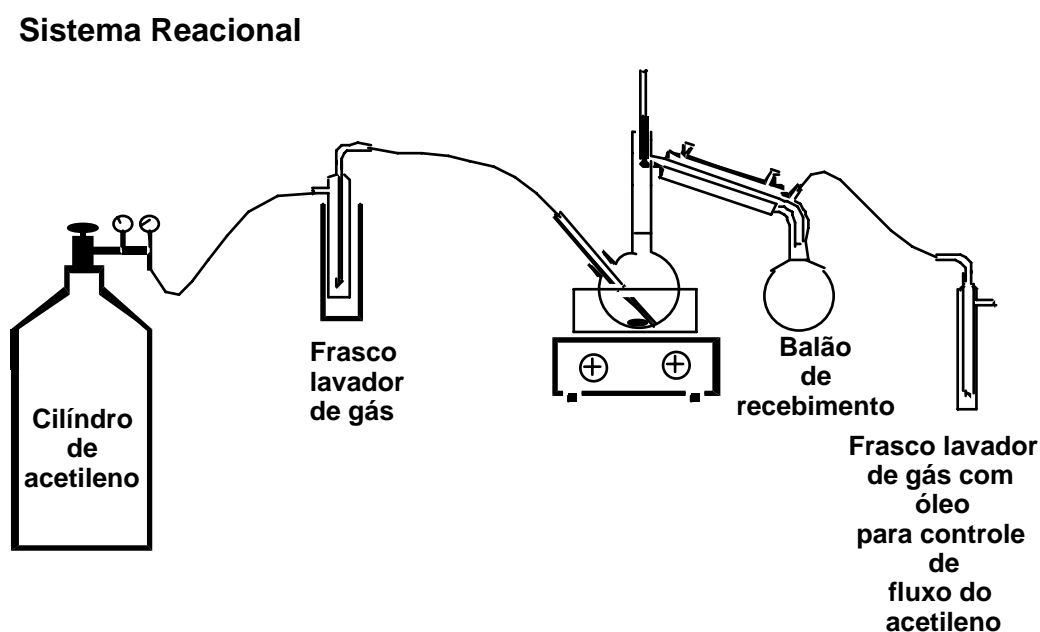
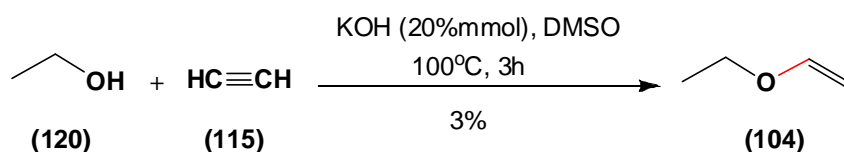


Figura 26 - Sistema reacional para preparação de éteres vinílicos.

3.2.1. Preparação do Éter etilvinílico

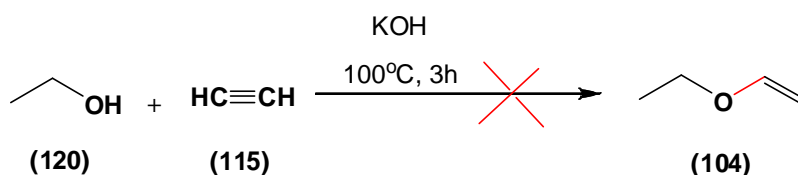
O éter vinílico escolhido para ser preparado para proteção do álcool homopropargílico foi o éter etilvinílico (**104**), que já que o mesmo já vinha sendo utilizado nas proteções anteriores.

A primeira tentativa de preparação do éter (**104**) foi aquecendo uma mistura de etanol (**120**) e KOH (20%mol) em DMSO sob borbulhamento de acetileno comercial (**115**) durante 3 horas. A reação foi realizada a 100°C e o produto bruto foi continuamente destilado do meio reacional, sendo o condensador resfriado com água gelada e o balão de recebimento resfriado com gelo e sal. Finalizada a reação, o produto bruto foi lavado com água para remoção do etanol e novamente destilado, mas o éter etilvinílico foi obtido em rendimento muito baixo, aproximadamente 3%, o que nos levou a buscar uma nova alternativa de prepará-lo, **esquema 36**.



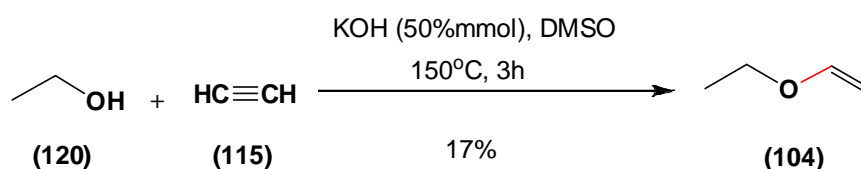
Esquema 36 - Preparação do éter etilvinílico (**104**).

Como o etanol é um álcool de baixo custo, resolvemos repetir a reação anterior sem usar DMSO como solvente, apenas borbulhando o acetileno comercial numa mistura de etanol e KOH por 3 horas. A temperatura do óleo foi mantida em 100°C e o produto bruto destilado foi analisado, mas infelizmente não foi observada a formação do produto desejado, **esquema 37**.



Esquema 37- Tentativa de preparação do éter etilvinílico (**104**).

Silva e colaboradores (1998) observaram que independente do éter vinílico a ser preparado, a reação de vinilação de álcoois só inicia quando a temperatura do meio reacional atinge cerca de 150°C. Portanto, uma outra estratégia utilizada para preparação do éter **(104)** foi adicionar o etanol gota a gota, diluído em 5 mL de DMSO, a uma mistura de KOH (50% mmol) em DMSO mantida à temperatura de 150°C. O diferencial dessa reação em relação as anteriores está na proporção do catalisador utilizado e na adição lenta do álcool ao meio reacional que minimiza as perdas por evaporação, uma vez que a temperatura alta do sistema reacional, em torno de 150°C é um requisito imprescindível. Desta forma, o éter etilvinílico foi obtido após purificação por destilação em 17% de rendimento, o que foi considerado ainda um rendimento muito baixo, **esquema 38**.

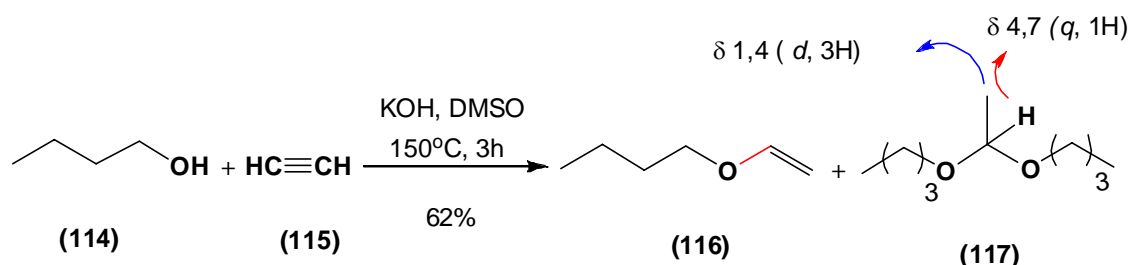


Esquema 38- Preparação do éter etilvinílico **(104)**.

3.2.2. Preparação do Éter butilvinílico

Com o baixo rendimento obtido na síntese do éter etilvinílico, ocasionado em parte por sua alta volatilidade, e ainda considerando que se trata de matéria-prima para reações posteriores, devendo ser utilizada em grande quantidade, resolvemos preparar o éter butilvinílico **(116)**, que tem ponto de ebulição superior ao éter etilvinílico. O éter butilvinílico **(116)** foi preparado aquecendo uma mistura de 1-butanol **(114)** e KOH (20% mol) em DMSO sob borbulhamento de acetileno comercial **(115)** durante 3 horas. Nesse período o material bruto foi continuamente destilado do meio reacional para em seguida ser lavado com água, seco sob sódio metálico e destilado. Injetando-se o produto formado no cromatógrafo a gás, foi observada a presença de uma pequena fração de impureza, que foi identificada por ressonância magnética nuclear protônica como sendo o acetal **(117)**. A reação foi

novamente repetida, purificando todas as matérias primas previamente, e controlando melhor a temperatura de reação, assim como o fluxo de acetileno. Desta forma, o éter butilvinílico foi obtido em 62% de rendimento, **esquema 39**.

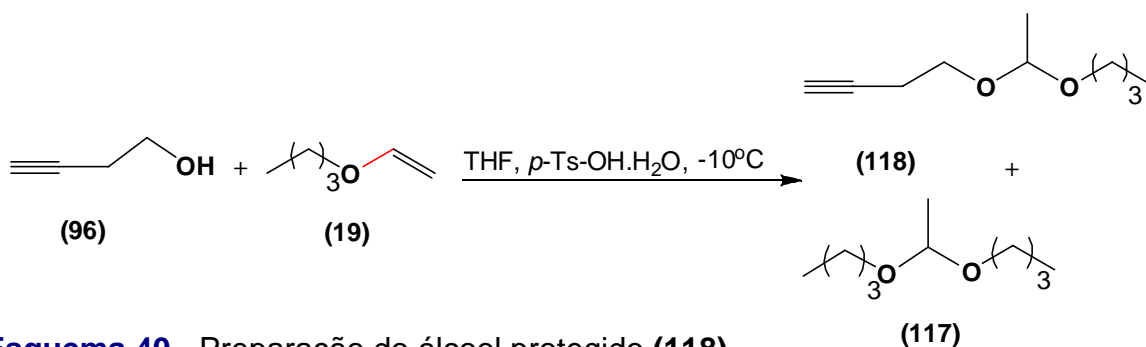


Esquema 39 - Preparação do éter butilvinílico (116).

3.2.3. Preparação do 4-(1-butoxi)but-1-ino

Preparado o éter butilvinílico (116) a próxima etapa do trabalho foi proteger o álcool homopropargílico (96) na forma de acetal. Novamente, o éter vinílico foi utilizado em excesso para garantir a proteção de todo álcool homopropargílico e evitar a formação do produto *o*-alquilado.

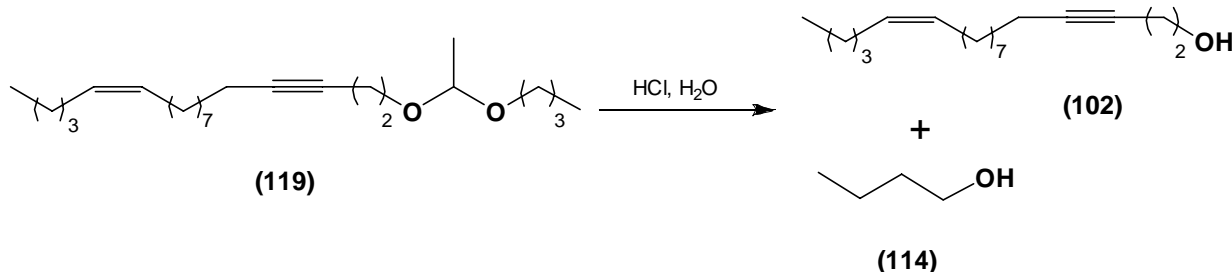
A proteção do álcool 3-butin-1-ol (96) foi conduzida, adicionando-se o ácido *p*-toluenossulfônico (105) em quantidade catalítica, a uma solução de álcool homopropargílico (96) e éterbutilvinílico (116) em THF a -10°C . A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, e finalizada a reação, o material bruto foi extraído com éter etílico e neutralizado com solução de bicarbonato de sódio e seco sob sulfato de sódio, fornecendo após destilação o álcool protegido (118) desejado, porém, contaminado com o acetal (117), **esquema 40**.



Esquema 40 - Preparação do álcool protegido (118).

A reação de proteção do álcool homopropargílico foi repetida mais algumas vezes acompanhando cuidadosamente seu desenvolvimento por cromatografia gasosa, mas ainda assim, observou-se a formação do produto indesejado (**117**). Como na etapa de desproteção do álcool (**119**) por hidrólise ácida, o acetal (**117**) também seria hidrolisado, resolvemos preparar o esqueleto de 18 átomos de carbono (**101**) utilizando o álcool protegido contaminado, deixando a purificação do produto final para etapa seguinte.

Um dos produtos da hidrólise ácida do acetal (**117**) e (**119**) é o 1-butanol. A idéia inicial era eliminar o 1-butanol na fase aquosa durante a elaboração, através de lavagens sucessivas com água da mistura reacional após desproteção. Infelizmente, devido à baixa solubilidade do 1-butanol (**114**) em água, cerca de 10%, não foi possível purificar o produto reacional. Era necessário um número grande de lavagem do produto bruto de hidrólise para removê-lo na fase aquosa, diminuindo desta forma o rendimento da reação, já que parte do álcool desejado (**102**) era perdido durante esse processo, **esquema 41**.

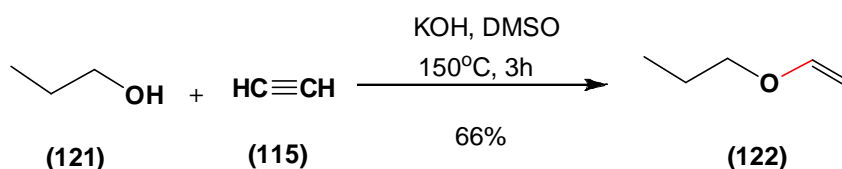


Esquema 41- Hidrólise do álcool protegido (**119**).

3.2.4. Preparação do Éter propilvinílico

Para contornar o problema de contaminação do produto desejado (**102**) com o 1-butanol (**114**), partimos para preparação do éter *n*-propilvinílico a partir do 1-propanol (**121**). O álcool propílico, assim como o álcool etílico também é solúvel em água, e o ponto de ebulição do éter *n*-propilvinílico (**122**) é mais alto do que o éter etilvinílico (**104**), 65°C, o que facilitaria sua preparação diminuindo as perdas por arraste do acetileno.

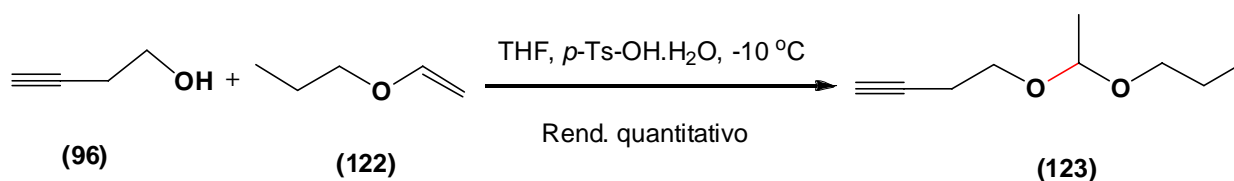
O éter *n*-propilvinílico (**122**) foi preparado aquecendo uma mistura de 1-propanol (**121**) e KOH (20%mol) em DMSO sob borbulhamento de acetileno comercial (**115**) durante 3 horas. O produto bruto foi continuamente destilado do meio reacional para em seguida ser seco sob sódio metálico e destilado, sendo obtido em 66%, **esquema 42**.



Esquema 42- Preparação do éter *n*-propilvinílico (**122**).

3.2.5. Preparação do 4-(1-propoxietoxi)but-1-ino

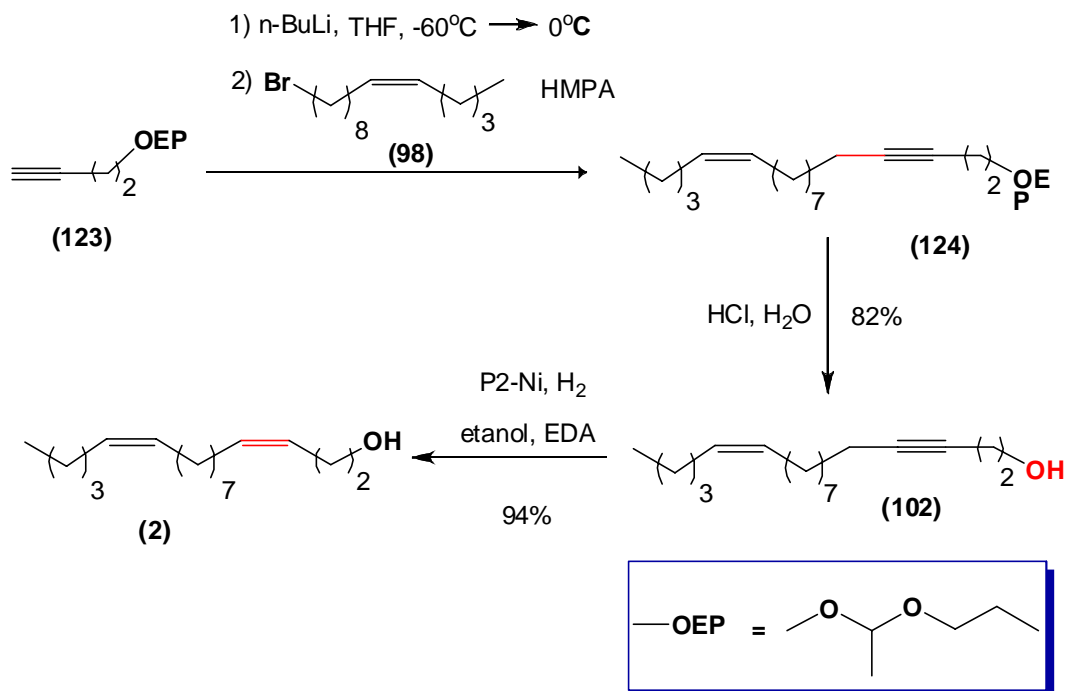
Preparado o éter propilvinílico (**122**), o próximo trabalho foi proteger o álcool homopropargílico para concluir a preparação do estereoisômero o (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**2**). A proteção do álcool 3-butin-1-ol (**96**) foi conduzida, adicionando-se o ácido *p*-toluenossulfônico (**105**) em quantidade catalítica, a uma solução de álcool homopropargílico (**96**) e éter propilvinílico (**122**) em THF a -10°C. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, e consumida toda matéria-prima, a reação foi finalizada, o material bruto extraído com éter etílico e neutralizado com solução de bicarbonato de sódio, seco sob sulfato de sódio, fornecendo após destilação o álcool protegido (**123**) em rendimento quantitativo, **esquema 43**.



Esquema 43 - Preparação do álcool protegido (**123**).

3.2.6. Preparação do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol

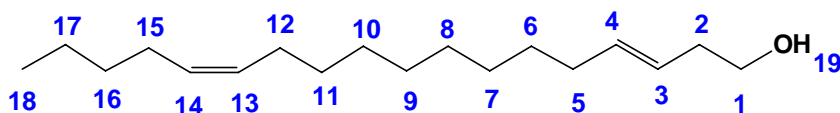
Com o álcool protegido (**123**) em mãos, o acetileno álcool (**102**) foi preparado, iniciando pela alquilação da bromoolefina (**87**) obtida no item “3.1.2.”. Inicialmente o álcool protegido (**123**) foi desprotonado usando *n*-BuLi em THF a -60°C. Ao final da adição de todo *n*-BuLi, a mistura reacional ficou sob agitação por 1 hora a 0°C para, em seguida, a bromoolefina (**87**), ser adicionada à mistura reacional na presença de HMPA como co-solvente. Após cerca de 20 horas de agitação a reação foi finalizada e elaborada com éter etílico e água e para desproteção do acetal (**124**). O éter etílico utilizado na extração foi evaporado e o produto bruto diluído em THF e resfriado a -10°C, para adição lenta do ácido clorídrico. A reação de hidrólise foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e consumida toda matéria-prima, a mistura reacional foi elaborada, para se obter o produto alquilado (**102**) em 78% de rendimento. Finalmente a redução estereoespecífica da ligação tripla na posição “13” foi conduzida, adicionando-se o (*Z*)-13-octadecen-3-in-1-ol (**102**) a uma mistura de acetato de níquel e boridreto de sódio, dissolvidos em etanol e etilenodiamina, a temperatura ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, e a formação do produto reduzido desejado foi confirmada através do espectro de RMN ¹H pelo aparecimento de um mutipeto entre 5,29 a 5,39 ppm referente aos prótons vinílicos H4, H13 e H14 e um mutipeto entre 5,50 a 5,58 ppm referente ao próton vinílico H3. A estereoquímica *cis* da ligação dupla na posição 3 foi confirmada através do espectro de RMN ¹³C, pelos sinais em 30,7 e 27,36 ppm, referentes aos carbonos C2 e C5 respectivamente, mais protegidos quando comparados aos carbonos equivalentes no estereoisômero *trans* na posição 2. O (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol foi obtido em 94% de rendimento, após purificação em coluna cromatográfica, **esquema 44**.



Esquema 44 - Preparação do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2)

A semelhança estrutural dos dois estereoisômeros do octadecadien-1-ol, o (3E,13Z) (1) e o (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2) também é observada nos espectros de ressonância magnética nuclear protônica. Os deslocamentos químicos dos prótons olefínicos *cis* e *trans* são muito próximos, e assim como nos trabalhos de sínteses dessas substâncias já publicados (VINCZER *et al.*, 1984; VINCZER *et al.*, 1985; TREHAN *et al.*, 1991; SINGH *et al.*, 1992; BUDA *et al.*, 1993; PAWAR e CHATTOPADHYAY, 1997), não foi possível distinguir os estereoisômeros (1) e (2) pelos valores da constante de acoplamento dos prótons vinílicos. Vinczer e colaboradores (1985) registraram para o estereoisômero (1) um triplo tripleto em 5,2 ppm, com J=6 Hz, referente a quatro prótons, H3, H4, H13 e H14. Para nosso produto sintetizado as atribuições dos prótons vinílicos foi de um multiplete entre 5,30-5,40 ppm, referente aos hidrogênios H4, H13 e H14, e um outro multiplete entre 5,50-5,58 ppm, referente ao hidrogênio H3, figura 27 e tabela 10.

Tabela 10- Dados de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) sintetizado, comparados com os dados da literatura (100 MHz, CDCl_3), (VINCZER *et al.*, 1985).



RMN H^1 δ ppm (1) sintetizado	RMN H^1 δ ppm (VINCZER <i>et al.</i> , 1985)
0,89 (3H, t, J= 7,0 Hz, H18)	0,9 (3H, t, J= 6,0 Hz, H18)
1,23-1,38 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17)	1,2 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17)
1,87 (1H, s, H19)	1,9-2,4 (9H, m, H2, H5, H12, H15 e H19)
1,96-2,05 (6H, m, H5, H12, e H15)	
2,21-2,28 (2H, m, H2)	
3,62 (2H, t, J=6,3 Hz, H1)	3,8 (2H, t, J= 7 Hz, H1)
5,30-5,40 (3H, m, H4, H13 e H14)	5,2 (4H, tt, J= 6 Hz, H3, H4, H13 e H14)
5,50-5,58 (1H, m, H3)	

Com relação ao estereoisômero (**2**), as atribuições feitas por Vinczer e colaboradores (1985) e por nós para os prótons vinílicos, foram praticamente as mesmas conforme mostra a **tabela 11**.

Tabela 11- Dados de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**) sintetizado, comparados com os dados da literatura (100MHz, CDCl_3), (VINCZER *et al.*, 1985).

RMN ^1H δ ppm (2) sintetizado	RMN ^1H δ ppm (VINCZER <i>et al.</i> , 1985)
0,89 (3H, t, J= 7,0 Hz, H18)	0,9 (3H, t, J= 6,0 Hz, H18)
1,22-1,40 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17)	1,2 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17)
1,92-2,09 (7H, m, H5, H12, H15 e H19) 2,28-2,35 (2H, m, H2)	1,9-2,4 (9H, m, H2, H5, H12, H15 e H19)
3,62 (2H, t, J= 6,5 Hz, H1)	3,8 (2H, t, J= 7 Hz, H1)
5,29-5,39 (3H, m, H4, H13 e H14) 5,50-5,59 (1H, m, H3)	5,2 (4H, tt, J= 6 Hz, H3, H4, H13 e H14)

A rota sintética escolhida para preparação dos estereoisômeros (**1**) e (**2**) possibilita a obtenção de duplas ligações régio- e estereosseletivas com altos graus de pureza. A estereoquímica dos produtos formados foi confirmada através dos espectros de RMN ^{13}C . As atribuições dos deslocamentos químicos dos carbonos dos estereoisômeros (3E,13Z) (**1**) e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**) foram facilitadas pelas contribuições dos experimentos HSQC e HMBC realizados, que esclareceu, inclusive algumas discordâncias de atribuições existentes na literatura (VINCZER, 1985), **tabela 12 e 13**.

Tabela 12- Análise de dados obtidos com base nos espectros unidimensionais e bidimensionais do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**).

POSIÇÃO	H ¹ δ ppm	C ¹³ δ ppm	HSQC δ ppm	HMBC δ ppm
1	3,60 (2H, t, J= 6,4 Hz)	62,01	H ¹ (3,6) C ¹³ (62,01)	2,25; 5,53; 5,35; 2,01-C5
2	2,25 (2H, m)	36,0	H¹ (2,25) C¹³ (36,0)	3,60; 5,53; 5,35
3	5,53 (1H, m)	125,69	H ¹ (5,53) C ¹³ (125,69)	5,53; 5,35; 2,01-C5; 2,25; 3,60
4	5,35 (1H, m)	134,2	H ¹ (5,35) C ¹³ (134,2)	2,01-C5; 2,25
5	2,01 (2H, m)	32,7	H ¹ (2,01) C ¹³ (32,07)	1,29-C6,C7 e C8; 2,25; 5,53; 5,35
12	2,01 (2H, m)	27,18	H ¹ (2,01) C ¹³ (27,18)	1,29-C11; 2,01-C12 e C15
13	5,35 (1H, m)	129,9	H ¹ (5,35) C ¹³ (129,9)	2,01-C12 e C15; 1,29-C11 e C16
14	5,35 (1H, m)	129,9	H ¹ (5,35) C ¹³ (129,9)	2,01-C12 e C15; 1,29-C11, C16 e C17 2,01-C12 e C15;
15	2,01 (2H, m)	26,91	H ¹ (2,01) C ¹³ (26,91)	1,29-C16 e C17; 0,89; 5,35-C13 e C14
16	1,29 (2H, m)	31,96	H ¹ (1,29) C ¹³ (31,96)	1,29-C16 e C17; 0,89; 2,01-C15; 5,35- C13 e C14
17	1,29 (2H, m)	22,34	H ¹ (1,29) C ¹³ (22,34)	1,29-C16 e C17; 0,89; 2,01-C15
18	0,89 (3H, m)	14,0	H ¹ (0,89) C ¹³ (14,0)	1,29-C16 e C17; 2,01-C15

Tabela 13- Análise de dados obtidos com base nos espectros unidimensionais e bidimensionais do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**).

POSIÇÃO	H ¹ δ ppm	C ¹³ δ ppm	HSQC δ ppm	HMBC δ ppm
1	3,62 (2H, t, J= 6,5 Hz)	62,26	H ¹ (3,62) C ¹³ (62,26)	2,31; 5,53; 5,34
2	2,31 (2H, m)	30,7	H¹ (2,31) C¹³ (30,7)	3,62; 2,01; 5,54; 5,34
3	5,54 (1H, m)	124,9	H ¹ (5,54) C ¹³ (124,9)	5,54; 5,34; 2,01-C5; 2,31; 3,62
4	5,34 (1H, m)	133,3	H ¹ (5,34) C ¹³ (133,3)	2,01-C5; 2,31
5	2,01 (2H, m)	27,36	H ¹ (2,01) C ¹³ (27,36)	1,31-C6,C7 e C8; 2,31; 5,54; 5,34
12	2,01 (2H, m)	27,18	H ¹ (2,01) C ¹³ (27,18)	1,29-C11; 2,01-C12 e C15
13	5,34 (1H, m)	129,9	H ¹ (5,35) C ¹³ (129,9)	2,01-C12 e C15; 1,31-C11 e C16
14	5,34 (1H, m)	129,9	H ¹ (5,34) C ¹³ (129,9)	2,01-C12 e C15; 1,31-C11, C16 e C17 2,01-C12 e C15;
15	2,01 (2H, m)	26,91	H ¹ (2,01) C ¹³ (26,91)	1,31-C16 e C17; 0,89; 5,34-C13 e C14
16	1,31 (2H, m)	31,9	H ¹ (1,31) C ¹³ (31,9)	1,31-C16 e C17; 0,89; 2,01-C15; 5,34- C13 e C14
17	1,31 (2H, m)	22,34	H ¹ (1,31) C ¹³ (22,34)	1,31-C16 e C17; 0,89; 2,01-C15
18	0,89 (3H, m)	13,99	H ¹ (0,89) C ¹³ (13,99)	1,31-C16 e C17; 2,01-C15

A grande semelhança estrutural entre os estereoisômeros **(1)** e **(2)** pode ser observada nos deslocamentos dos carbonos nos espectros de RMN ^{13}C . As diferenças esperadas entre os deslocamentos de carbono ^{13}C para os dois estereoisômeros **(1)** e **(2)** eram exatamente entre os carbonos alílicos 2 e 5, em decorrência das diferenças na estereoquímica da vizinhança (C3 e C4). Para o estereoisômero **(1)** foram atribuídos os deslocamentos 35,98 ppm e 32,68 ppm para os carbonos 2 e 5 respectivamente. Já para o estereoisômero **(2)** foram atribuídos os deslocamentos 30,77 ppm e 27,37 ppm respectivamente, mais protegidos quando comparados com os deslocamentos do estereoisômero *trans*, **tabela 14**.

Tabela 14- Comparação dos deslocamentos de carbono ^{13}C dos compostos sintetizados (100 MHz, CDCl_3): (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(1)** e (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(2)**.

(1)

CARBONO	RMN ^{13}C (1) δ ppm	RMN ^{13}C (2) δ ppm
1	62,01	62,26
2	35,98	30,77
3	125,69	124,9
4	134,23	133,3
5	32,68	27,36
12	27,18	27,18
13	129,9	129,9
14	129,9	129,9
15	26,91	26,91
16	31,96	31,9
17	22,34	22,34
18	14,0	13,99

(2)

Comparando os deslocamentos de carbono 13 do estereoisômero (1) sintetizado neste trabalho com os deslocamentos do mesmo composto sintetizado por Vinczer e colaboradores (1985), pode-se observar uma diferença de atribuição do carbono 2 de pouco mais de 3 ppm, **tabela 15**.

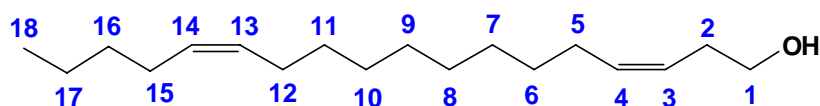
Tabela 15- Dados de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (1) sintetizado comparado com os dados da literatura (25 MHz, CDCl_3) (VINCZER *et al.*, 1985).

(3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (1)

CARBONO	RMN ^{13}C (1) δ ppm	RMN ^{13}C (VINCZER <i>et al.</i> , 1985) δ ppm
1	62,01	61,3
2	35,98	32,7
3	125,69	125,1
4	134,23	133,6
5	32,68	32,4
12	27,18	27,3
13	129,9	129,7
14	129,9	129,7
15	26,91	27,4
16	31,96	32,08
17	22,34	22,4
18	14,0	14,0

Já para o estereoisômero **(2)** não foi observado uma diferença significativa nos deslocamentos entre os carbonos alílicos 2 e 5 no composto sintetizado neste trabalho com os deslocamentos do mesmo composto sintetizado por Vinczer e colaboradores (1985) como no caso anterior, **tabela 16**.

Tabela 16- Dados de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**) sintetizado comparado com os dados da literatura (25 MHz, CDCl_3) (VINCZER *et al.*, 1985).



(3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**)

CARBONO	RMN ^{13}C (2) δ ppm	RMN ^{13}C (VINCZER <i>et al.</i> , 1985) δ ppm
1	62,26	62,26
2	30,77	30,77
3	124,9	124,97
4	133,3	133,33
5	27,36	27,18
12	27,18	27,36
13	129,9	129,8
14	129,9	129,8
15	26,91	26,91
16	31,9	31,96
17	22,34	22,34
18	13,99	13,99

Os deslocamentos químicos no espectro de RMN ^{13}C do carbono “2” dos compostos sintetizados foram comparados com os deslocamentos químicos de compostos comercialmente disponíveis e semelhantes estruturalmente. Comparando-se os deslocamentos químicos do carbono 2 do 3E-hexen-1-ol,

comercializado pela Aldrich, CAS [928-97-2], e do 3Z-hexen-1-ol, CAS [928-96-1], com os deslocamentos químicos atribuídos ao carbono 2 do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol (**1**) e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (**2**), sintetizados neste trabalho, e também com os deslocamentos do carbono 2 dos mesmos compostos sintetizados por Vinczer e colaboradores (1985), pode ter havido um equívoco na atribuição de Vinczer e as atribuições dos carbonos de (**1**) e (**2**) nos espectros de RMN ¹³C estão coerentes com os compostos estruturalmente semelhantes e comercialmente disponíveis. Apesar de não dispormos dos deslocamentos absolutos em ppm pode-se observar que o deslocamento do carbono 2 no estereoisômero *trans*, está próximo de 36 ppm como proposto, **figura 28** e **figura 29**.

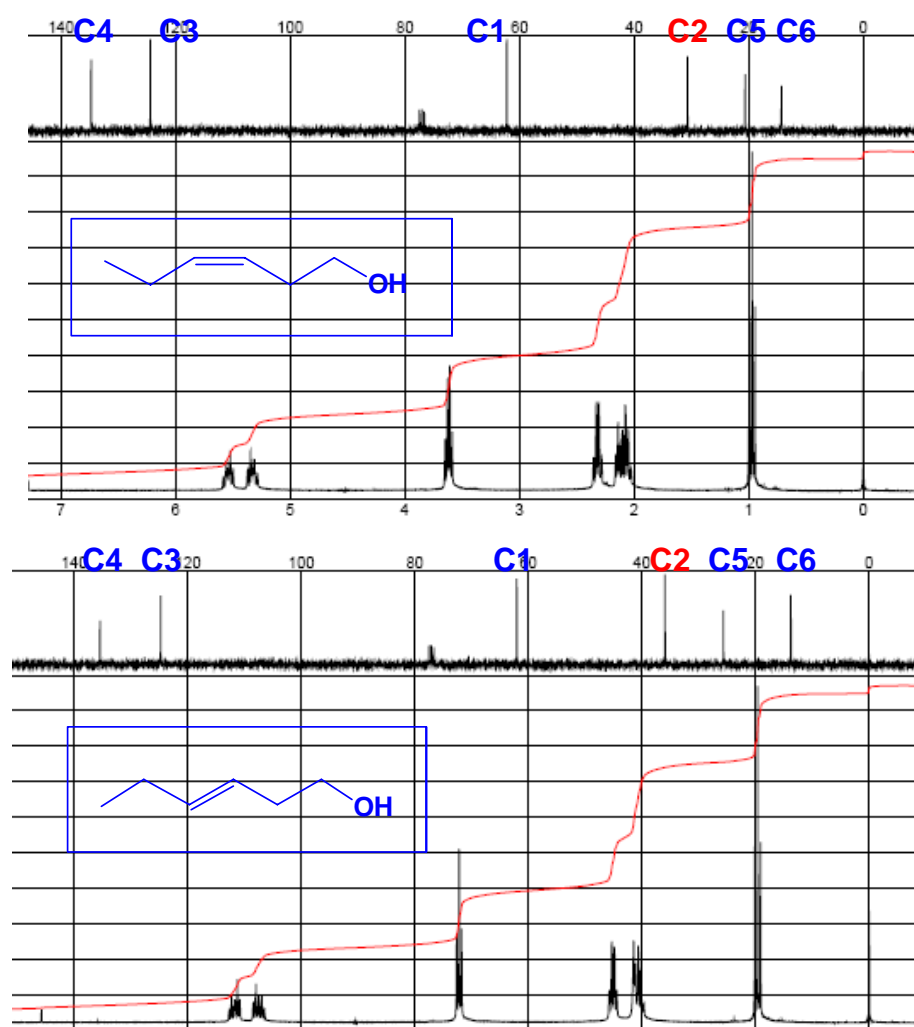


Figura 28 – Espectro de RMN ¹³C e RMN ¹H do 3E-hexen-1-ol (**90**) e 3Z-hexen-1-ol (**91**). Fonte: <http://www.sigmaldrich.com/brazil.html>.

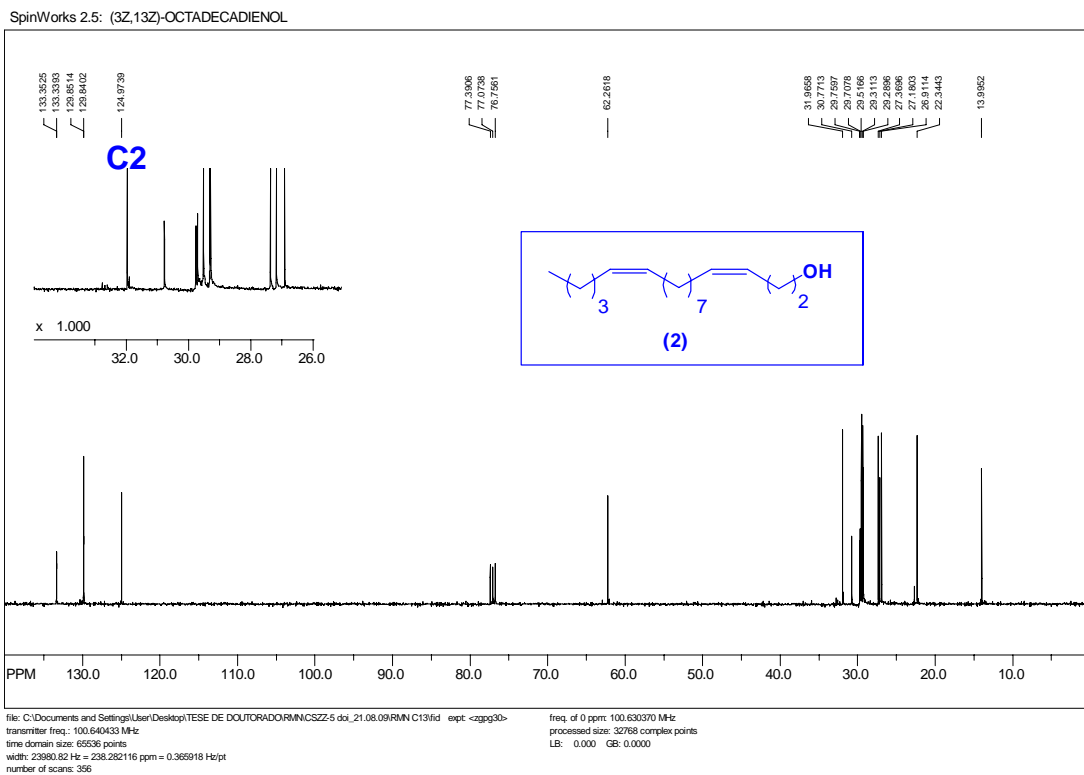
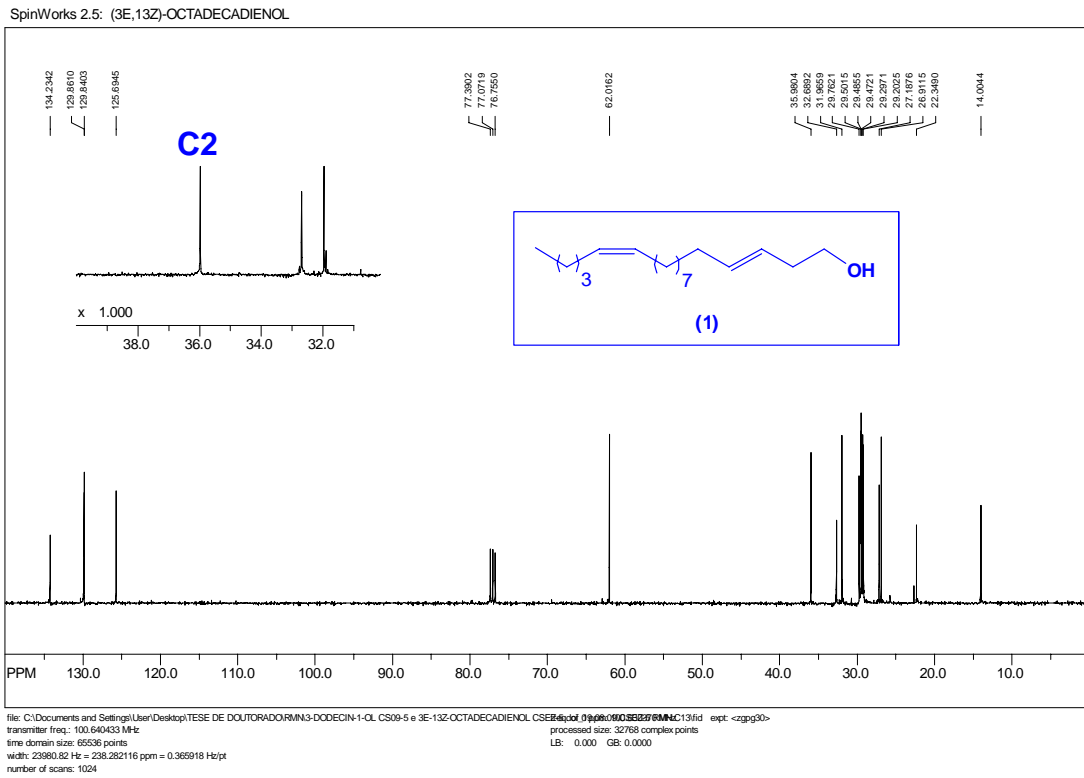
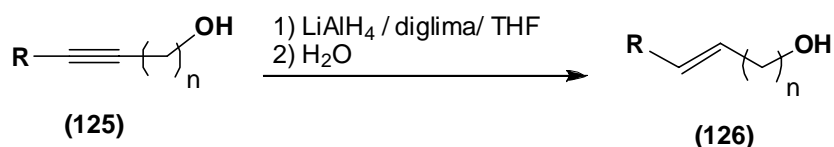


Figura 29 – Espectro de RMN ^{13}C do (3E,13Z)-octadecadien-1-ol **(1)** e (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol **(2)**.

A grande semelhança estrutural, entre os estereoisômeros **(1)** e **(2)** não permitiu a diferenciação dessas substâncias quando eluídas em placas de cromatografia delgada: os dois compostos apresentavam mesmos R_f . Para comprovar o fato de que as substâncias **(1)** e **(2)** eram realmente diferentes e que uma substância não estava contaminada com a outra, foi desenvolvido um programa para o cromatógrafo gasoso, o CG-17A (Shimadzu[®]), e as duas substâncias foram injetadas separadamente, e em seguida, na forma de mistura. Foi utilizada uma coluna DB-1 de 30 metros, 0,25 mm de diâmetro, e 0,25 μ m de espessura de filme. As temperaturas do injetor e do detector permaneceram respectivamente em 250°C e 280°C, durante toda a análise. A temperatura inicial da coluna foi de 100°C permanecendo durante 5 min, e em seguida ela foi elevada até 150°C numa proporção de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por mais 5 min. Mais uma vez a temperatura foi elevada 10°C/min até 220°C, permanecendo nesta temperatura por mais 5 minutos. Neste método o (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol **(1)** e (3*Z*,13*Z*)- octadecadien-1-ol **(2)** apresentaram tempos de retenção de 21,89 min e 22,05 min, respectivamente.

3.3. Tentativa de síntese do (3*Z*,13*E*) e (3*E*,13*E*) -octadecadien-1-ol.

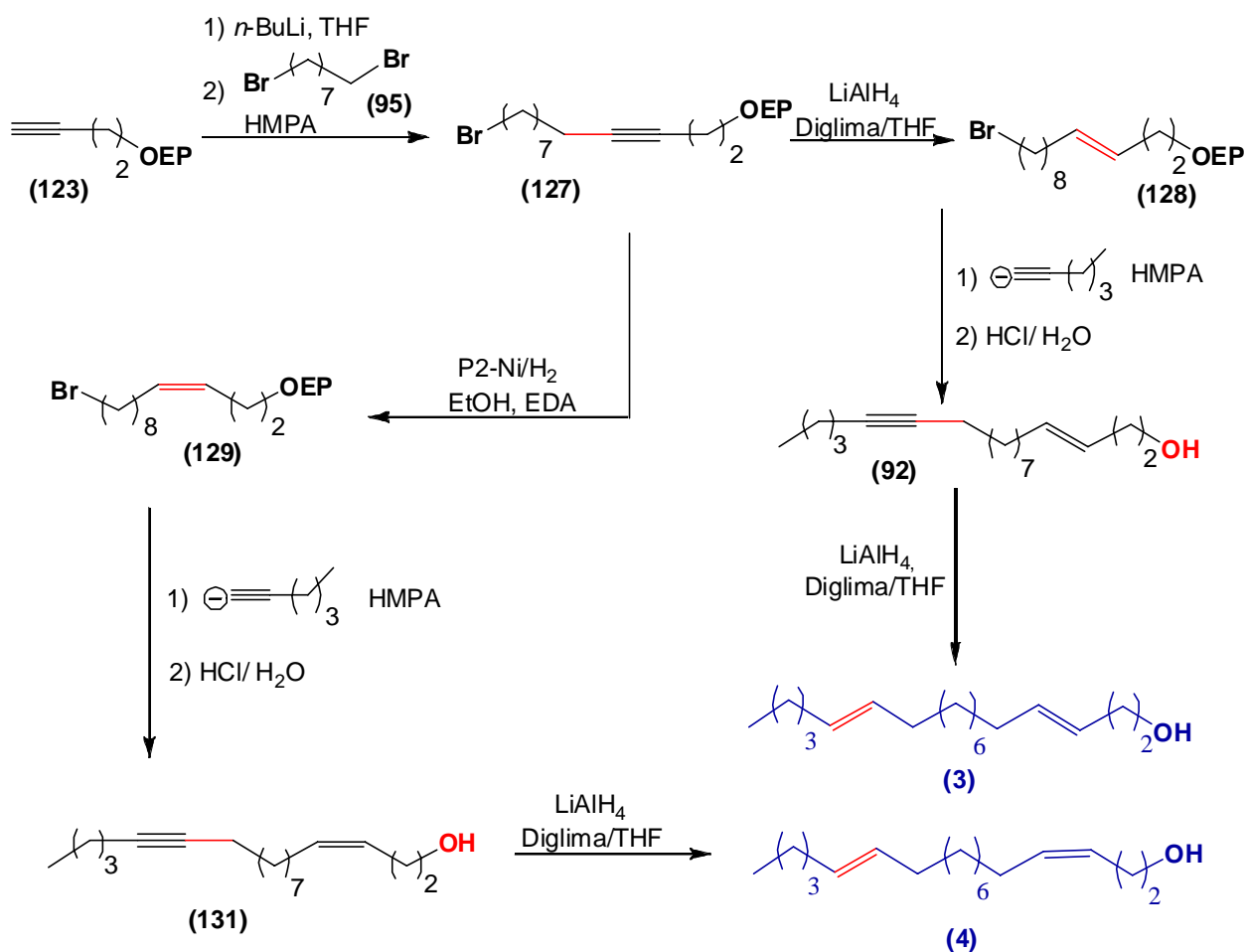
Preparados os dois estereoisômeros do octadecadien-1-ol, o (3*E*,13*Z*) **(1)** e o (3*Z*,13*Z*) **(2)**, a próxima etapa do trabalho foi preparar o (3*E*,13*E*) **(3)** e o (3*Z*,13*E*)-octadecadien-1-ol **(4)**. Na rota sintética proposta o grande desafio era fazer a *trans*-redução dos acetilenos álcoois na posição “13” usando hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF. Rossi e Carpita (1977) prepararam estereosseletivamente (*E*)- β - e (*E*)- ω -hidroxi-olefinas em bons rendimentos a partir dos acetilenos álcoois correspondentes, utilizando hidreto de lítio e alumínio em excesso, numa mistura de diglima e THF. Nesse trabalho *trans*-olefinas foram obtidas com “n” variando de n=2 a n=7 carbonos, **esquema 45**.



	R	n	Rend (%)
a	Sec-C ₄ H ₉ (CH ₂) ₄	7	85
b	n-C ₆ H ₁₃	2	89
c	n-C ₄ H ₉	6	93
d	n-C ₈ H ₁₇	6	94

Esquema 45 – Redução estereosseletiva de acetilenos álcoois utilizando hidreto de lítio e alumínio

A estratégia montada para preparação dos estereoisômeros **(3)** e **(4)** envolve as seguintes etapas de reação: formação do ânion álcool protegido **(123)** usando *n*-BuLi seguida de alquilação com o 1,8-dibromooctano **(95)** e desproteção do bromoacetileno **(127)** em meio ácido. A *cis*-bromoolefina **(129)** será obtida via redução estereoespecífica do bromoacetileno **(127)** usando P2-Níquel, enquanto a *trans*-bromoolefina **(128)** será obtida através de redução estereoespecífica usando hidreto de lítio e alumínio em diglima. A preparação do esqueleto de dezoito átomos de carbono se completará através da alquilação do ânion do 1-hexino **(19)** com a *cis*-bromoolefina recém preparada **(129)** ou, a alquilação do ânion do 1-hexino **(19)** com a *trans*-bromoolefina **(128)**. Finalmente o estereoisômero **(3)** será obtido através da redução de **(131)** usando P2-Níquel, enquanto o estereoisômero **(4)** será preparado através da redução de **(130)** usando hidreto de lítio e alumínio em diglima, **esquema 46**.

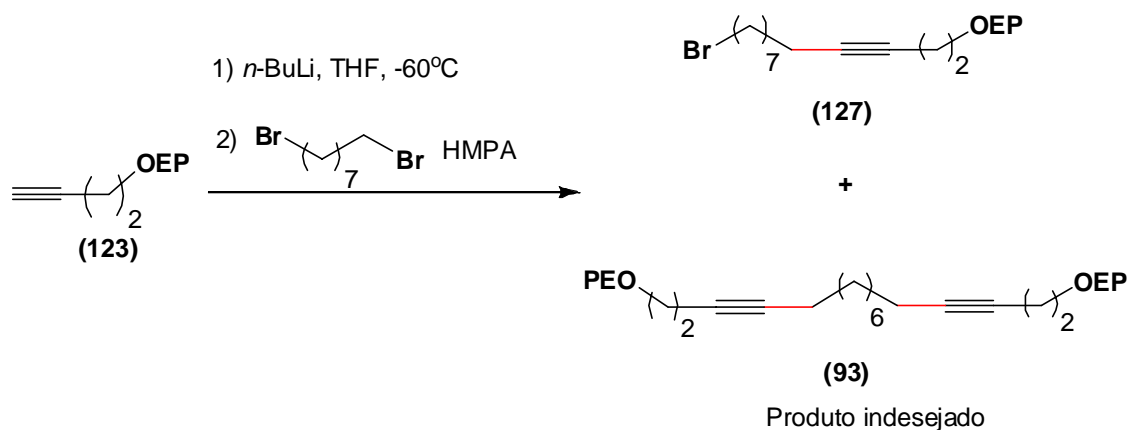


Esquema 46 - Rota proposta para preparação do (3Z,13E)-octadecadien-1-ol (**4**) e (3E,13E)-octadecadien-1-ol (**3**)

3.3.1. Preparação do bromoacetilenoálcool protegido

A primeira etapa da preparação dos estereoisômeros (**3**) e (**4**) foi a preparação do bromoacetilenoálcool (**127**) através da monoalquilação do 1,8-dibromooctano (**95**) pelo ânion do álcool homopropargílico, gerado *in situ* usando $n\text{-BuLi}$. A desprotonação foi conduzida adicionando lentamente $n\text{-BuLi}$ a uma mistura do álcool homopropargílico protegido diluído em THF. Finalizada a adição, a mistura reacional ficou sob agitação por 1 hora a 0°C quando então foi adicionado o

1,8-dibromooctano em 2 equivalentes de excesso, seguida da adição do co-solvente HMPA. O sistema foi colocado em refluxo por 6 horas e a reação de alquilação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada e elaborada no dia seguinte, após aproximadamente 20 horas de agitação, **esquema 47**.



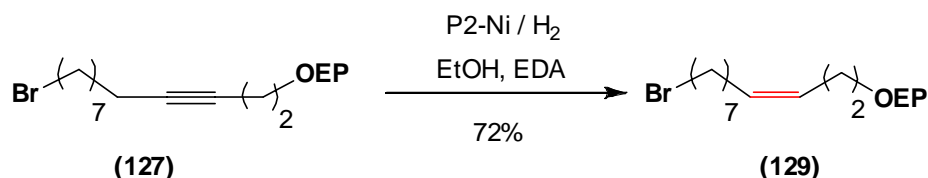
Esquema 47- Formação do acetileno álcool protegido (127).

Ao final da reação, o material bruto foi purificado por cromatografia em coluna, usando inicialmente como solvente eluente apenas o hexano e depois aumentando a polaridade do solvente com a adição de acetato de etila numa relação de 1:50. Aproximadamente 50% do excesso de 1,8-dibromooctano utilizado em excesso foi recuperado, mas como nessa recuperação, várias frações contendo 1,8-dibromooctano estavam contaminadas com o bromoacetileno (127) preparado, não foi possível determinar o rendimento nessa etapa da reação.

3.3.2. Preparação da *cis*-bromoolefina

O próximo passo então foi à preparação da *cis*-bromoolefina (129), através da redução estereoespecífica do bromoacetileno (127). A *cis*-bromoolefina (129), foi preparada adicionando-se o bromoacetileno (127) a uma mistura de acetato de níquel e boridreto de sódio, dissolvidos em etanol e etilenodiamina, a temperatura ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. A reação foi acompanhada por

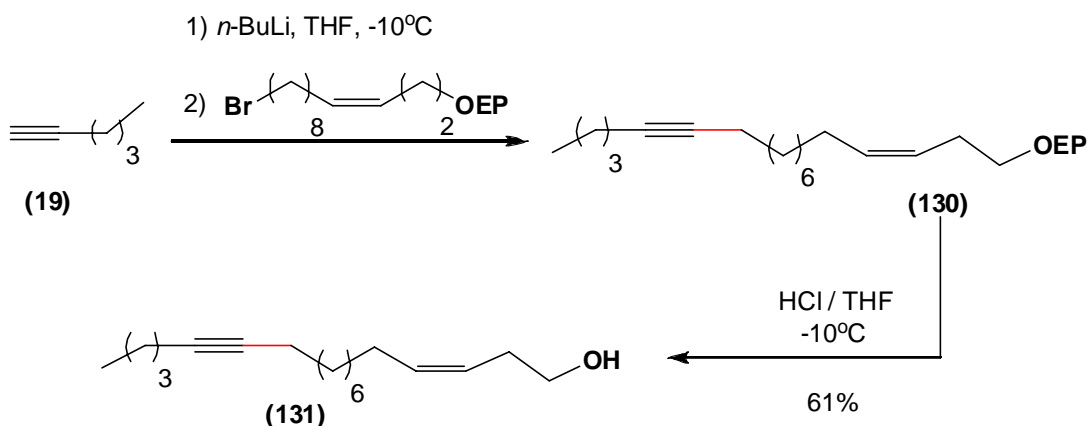
cromatografia gasosa, e a formação do produto desejado foi confirmada através do espectro de RMN ^1H com o aparecimento de um multiplete entre 5,3 e 5,4 ppm, referente aos 2 prótons vinílicos na posição 3 e 4. O produto desejado foi obtido em 72% de rendimento após purificação do material bruto por cromatografia de coluna, **esquema 48**.



Esquema 48 - Formação da *cis*-bromoolefina (129).

3.3.3. Preparação do (3*Z*)-octadecen-13-ino-1-ol

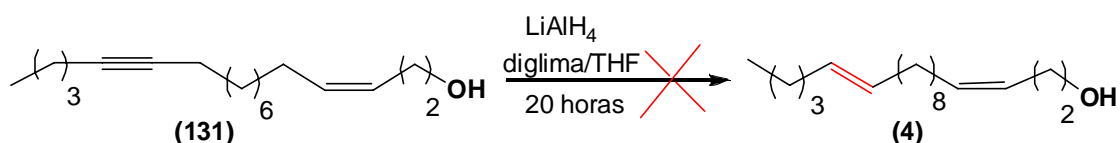
Com a preparação da *cis*-bromoolefina (129), a formação do esqueleto de dezoito átomos de carbono foi concluída através da alquilação da *cis*-bromoolefina (129) com o ânion do 1-hexino (19) preparado *in situ*, utilizando *n*-BuLi em THF e HMPA como co-solvente. A desprotonação 1-hexino foi conduzida adicionando-se lentamente *n*-BuLi a uma mistura de 1-hexino diluído em THF a -60°C . Após 1 hora de agitação a 0°C a *cis*-bromoolefina (129) já preparada foi adicionada à mistura reacional diluída em THF e HMPA numa relação de 3:1. O sistema foi colocado em refluxo por 4 horas e a reação foi acompanhada por cromatografia gasosa sendo finalizada após o desaparecimento da matéria-prima. Elaborada a reação, a próxima etapa do trabalho foi a hidrólise ácida do acetal (130) em THF e ácido clorídrico. Desta forma, o produto alquilado (131) foi obtido em 61% de rendimento após purificação por cromatografia de coluna, **esquema 49**.



Esquema 49 - Formação do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol (131).

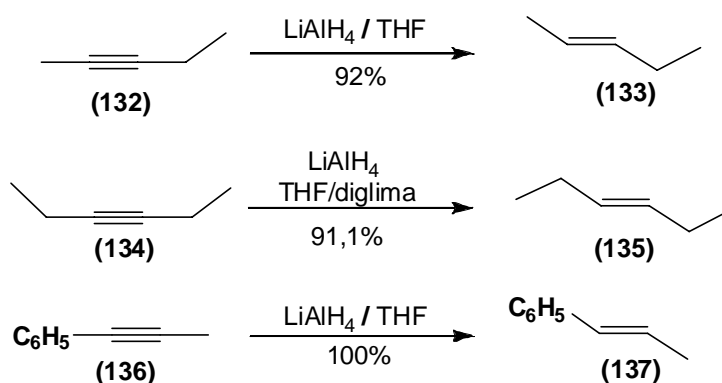
3.3.4. Tentativa de preparação do (3Z,13E)-octadecadien-1-ol.

Preparado o (3Z)-octadecen-13-ino (131), a próxima etapa para preparação do estereoisômero (3Z,13E)-octadecadien-1-ol (4) seria a redução estereoespecífica da ligação tripla do acetileno álcool (131) utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF. Para isso, a mistura reacional ficou sob refluxo por 20 horas, sendo acompanhada por cromatografia gasosa, mas infelizmente sob essas condições não foi observada a formação do produto desejado o que foi confirmado pelo espectro de RMN ¹H, esquema 50.



Esquema 50- Tentativa de preparação do (3Z,13E)-octadecadien-1-ol (4)

A redução de ligações triplas utilizando hidreto de lítio e alumínio na preparação de ligações duplas *trans*, na construção do esqueleto de feromônios de lepidópteros, é comum para acetilenos propargílicos e homopropargílicos. A presença da hidroxila parece fundamental. No entanto, Magoon e Slaugh (1967), prepararam *trans*-olefinas a partir da redução estereosseletiva de acetilenos utilizando hidreto de lítio e alumínio em bons rendimentos, **esquema 51**. Resolvemos, portanto preparar o 5-tetradecino para testar a redução estereosseletiva da tripla ligação sem a participação do grupo hidroxila, e avaliar as melhores condições para a reação.

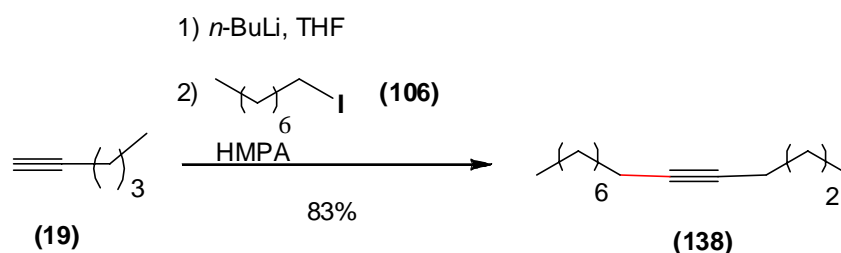


Esquema 51- Redução estereosseletiva de acetilenos

3.3.5. Preparação do 5-tetradecino

Inicialmente o 5-tetradecino (**138**) foi preparado através da alquilação do 1-clorooctano (**107**) pelo ânion do 1-hexino (**19**), gerado *in situ* usando *n*-BuLi. Na primeira tentativa de preparação de (**138**), a desprotonação foi conduzida em THF a -60°C e após 1 hora de agitação da mistura reacional a 0°C , o 1-clorooctano foi adicionado em 1,5 equivalentes de excesso juntamente com o co-solvente HMPA. A mistura reacional foi colocada em refluxo por 8 horas sendo a formação do produto desejado acompanhada por cromatografia gasosa. Finalizada a reação, o produto bruto foi extraído com éter etílico e lavado com água para remoção do HMPA.

Tentamos purificar o material bruto por destilação, para separar o 5-tetradecino do 1-clorooctano utilizado em excesso, mas infelizmente não conseguimos purificar o produto desejado por destilação. A reação foi então repetida mantendo-se as condições reacionais, porém utilizando não mais excesso de 1-clorooctano, e sim, excesso do 1-hexino e também substituindo o 1-clorooctano pelo 1-iodooctano. Sob essas condições o produto alquilado **(138)** foi obtido em 83% de rendimento após purificação por destilação, **esquema 52**.

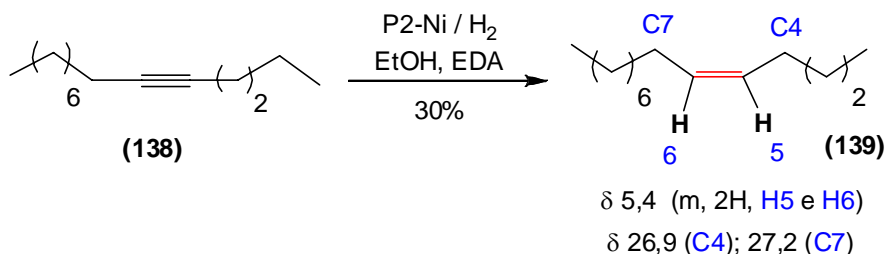


Esquema 52 - Preparação do 5-tetradecino **(138)**

3.3.6. Preparação do *cis*-5-tetradeceno

O próximo passo então foi a preparação da *cis*-olefina **(139)**, através da redução estereoespecífica do acetileno **(138)**. O *cis*-5-tetradeceno, foi preparado adicionando-se o acetileno **(138)** a uma mistura de acetato de níquel e boridreto de sódio, dissolvidos em etanol e etilenodiamina, a temperatura ambiente e sob atmosfera de hidrogênio. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa e a formação do produto desejado foi confirmada pelo espectro de RMN ^1H com o aparecimento de um multiplete entre 5,32-5,44 ppm referente aos prótons vinílicos H5 e H6. No espectro de RMN ^{13}C , também foi verificado os sinais em 26,94 ppm e 27,22 ppm, referentes aos carbonos alílicos C4 e C7 respectivamente, que são mais protegidos quando comparados aos prótons correspondentes no estereoisômero *trans*. Sob essas condições o produto desejado foi obtido em apenas 30% de rendimento após purificação por cromatografia de coluna, mas como o nosso

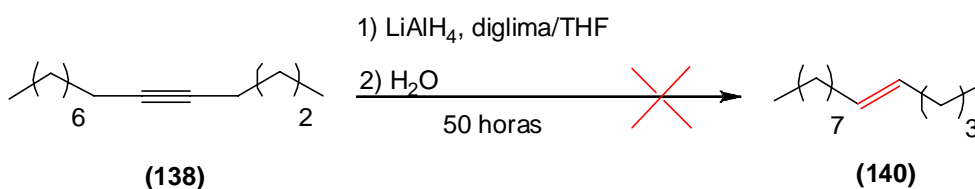
objetivo nesse momento era testar a redução *trans* do acetileno (**138**), partimos para preparação do *trans*-5-tetradeceno, **esquema 53**.



Esquema 53 - Preparação do *cis*-5-tetradeceno (**139**)

3.3.7. Tentativa de preparação do *trans*-5-tetradeceno

Concluída a síntese de (**139**), a próxima etapa era preparar a *trans*-olefina (**140**). A *trans*-redução foi testada colocando em refluxo uma mistura do acetileno (**138**) em diglima/THF e hidreto de lítio e alumínio. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, e mesmo após aproximadamente 50 horas de refluxo, o produto desejado (**140**) não foi identificado por RMN ^1H , **esquema 54**.



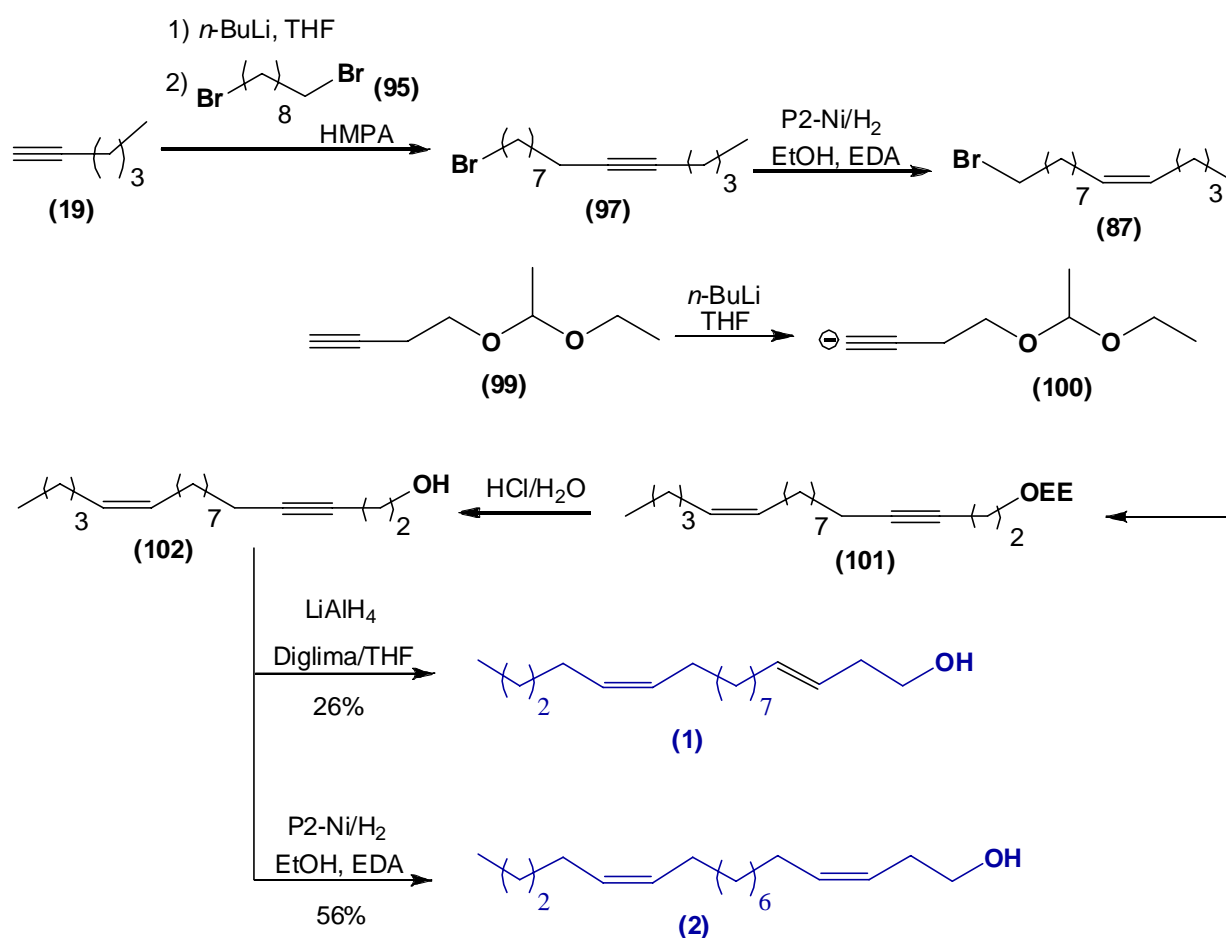
Esquema 54 - Tentativa de preparação do *trans*-5-tetradeceno (**140**)

A etapa chave para conclusão das sínteses de (**3**) e (**4**) é a *trans*-redução da tripla ligação em C13. Com os resultados negativos obtidos na preparação da dupla ligação com estereoquímica “*E*” na posição 13, utilizando hidreto de lítio e alumínio

em diglima/THF, a preparação do (3*E*,13*E*)-octadecadien-1-ol (**3**) e também do (3*Z*,13*E*)-octadecadien-1-ol (**4**), deverá ser concluída posteriormente. Outros agentes redutores deverão ser utilizados, por exemplo, sódio e amônia ou ainda sódio amina.

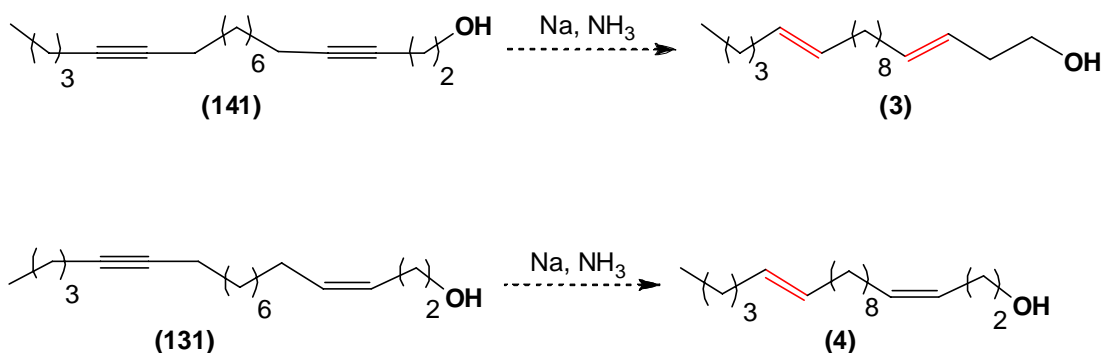
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizados o (3*E*, 13*Z*)-octadecadienol (**1**) e seu estereoisômero (3*Z*, 13*Z*)-octadecadienol (**2**), prováveis componentes feromonais da mariposa *Telchin licus licus* 1773 (Lepidoptera: Castniidae), através de uma rota sintética curta, partindo das mesmas matérias-primas e um único caminho, em quatro etapas, e com rendimento total de 26% e 56%, respectivamente. Estes compostos foram preparados em quantidade suficiente para realização de testes biológicos de laboratório e de campo, **esquema 55**.



Esquema 55- Rota sintética para preparação do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**1**) e (3*Z*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (**2**).

A *trans*-redução da ligação tripla em C13 do acetileno álcool **(131)** utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima/THF não funcionou, de forma que não foi possível concluir a síntese dos outros dois estereoisômeros, o (3*E*, 13*E*)-octadecadienol **(3)** e o (3*Z*, 13*E*)-octadecadienol **(4)**. A preparação destes compostos deverá ser concluída através da *trans*-redução da ligação tripla em C13 utilizando sódio e amônia, **esquema 56**.



Esquema 56- Proposta de conclusão da síntese de (3*E*, 13*E*)-octadecadienol **(3)** e o (3*Z*, 13*E*)-octadecadienol **(4)**.

A preparação de **(3)** e **(4)** é de grande importância para que se possa determinar qual ou quais os compostos responsáveis pela atração do macho de *Telchin licus licus*. Somente com a confirmação da atividade biológica dessas substâncias se poderá definir a formulação feromonal de maior atratividade em laboratório e se poderá adequar essa formulação para uso em campo, e finalmente, se poderá disponibilizar e difundir a utilização da mistura feromonal aos produtores de cana-de-açúcar.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5

5.1. Considerações Gerais

Todas as seringas e vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente lavadas com etanol comercial, secas na estufa a 150°C por no mínimo 1 hora, e resfriadas no dessecador.

O THF utilizado nas reações de desprotonação foi sempre recém destilado sob sódio metálico e benzofenona. Todos os outros solventes e reagentes empregados nos procedimentos de síntese, foram previamente purificados (AMAREGO e PERRIN, 1997).

O acetileno utilizado na preparação dos éteres vinílicos foi fornecido pela White Martins com 99,5% de pureza, dissolvido em acetona. As reações sensíveis à umidade foram conduzidas sob atmosfera inerte de nitrogênio.

A peneira molecular de 4 Å a 5 Å, utilizada na estocagem de alguns reagentes, previamente purificados, foi seca em estufa a 150°C por 48 horas, e em seguida na bomba de vácuo (0,1 mmHg) por mais 4 horas. As colunas cromatográficas foram preparadas utilizando como fase estacionária sílica gel, Merck Keisegel 60 (70-230 mesh) sob pressão atmosférica.

As análises cromatográficas foram realizadas no CG-17A (Shimadzu®), utilizando coluna DB-Wax, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de filme. Também se empregou cromatografia em camada delgada, utilizando folha de alumínio recoberta de sílica gel 60 F 254 (Aldrich), e como revelador, iodo ou solução etanólica de ácido fosfomolibdico.

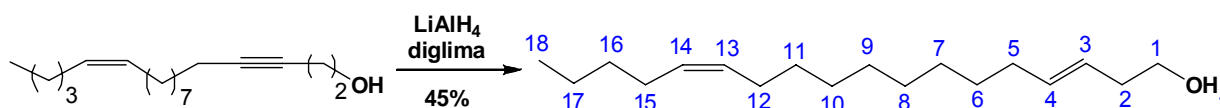
As reações foram realizadas sob agitação magnética em placa de agitação, sendo aquecidas, quando necessário, em banho de óleo mineral, ou resfriadas em banho de gelo/sal, ou ainda, em álcool resfriado em aparelho Criocool Neslab CC100. As soluções e produtos elaborados foram concentrados em aparelho evaporador rotatório e os resíduos voláteis removidos em sistema de alto vácuo.

Os espectros de RMN foram registrados nos espectrômetros Varian EM-360A e Bruker DRX-400, utilizando TMS e clorofórmio deuterado como padrão

interno, respectivamente. Os espectros na região do IV foram registrados no espectrofotômetro Perkin Elmer 1600 série FT IR e Bruker Equinox 55.

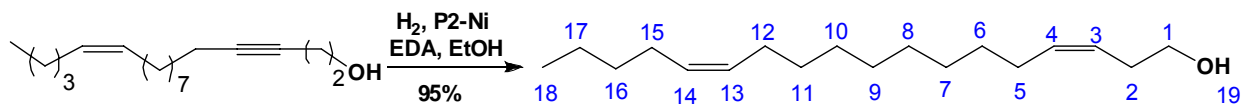
5.2. Procedimentos de Síntese

5.2.1. Síntese do (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (1)



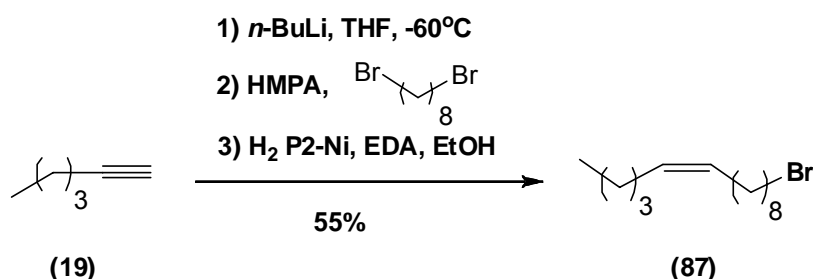
Preparou-se uma suspensão de hidreto de lítio e alumínio (0,25 g; 6,6 mmols) em diglima (8 mL) e THF (1 mL), sob atmosfera de nitrogênio, e em seguida, destilou-se uma fração de aproximadamente 0,7 mL. O sistema foi resfriado a 10°C para adição do (*Z*)-13-octadecen-3-ino-1-ol (0,5 g; 1,9 mmols) diluído em 1 mL de diglima. A mistura reacional ficou sob refluxo por aproximadamente 24 horas sendo acompanhada por cromatografia gasosa. Finalizada a reação, o sistema foi resfriado a 0°C para adição de (1mL) de água. Em seguida a mistura foi neutralizada com solução aquosa de HCl 1:1 e o produto bruto diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado fornecendo o (3*E*,13*Z*)-octadecadien-1-ol (0,23 g; 45%).
IV(filme): ν_{\max} cm⁻¹ 3345,87; 2923,54; 1463,7; 1049,08; 721,24; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (3H, t, J= 7 Hz, H18), 1,23-1,38 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17), 1,87 (1H, s, H19), 1,96-2,05 (6H, m, H5, H12, e H15), 2,21-2,28 (2H, m, H2), 3,62 (2H, t, J=6,3 Hz, H1), 5,30-5,40 (3H, m, H4, H13 e H14), 5,50-5,58 (1H, m, H3); **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 14,0 (C18), 22,34 (C17), 26,91 (C15), 27,18 (C12), 29,2-29,76 (C6, C7, C8, C9, C10 e C11), 31,96 (C16), 32,68 (C5), 35,98 (C2), 62,01 (C1), 125,69 (C3), 129,9 (C13 e C14), 134,23 (C4).

5.2.2. Síntese do (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (2)

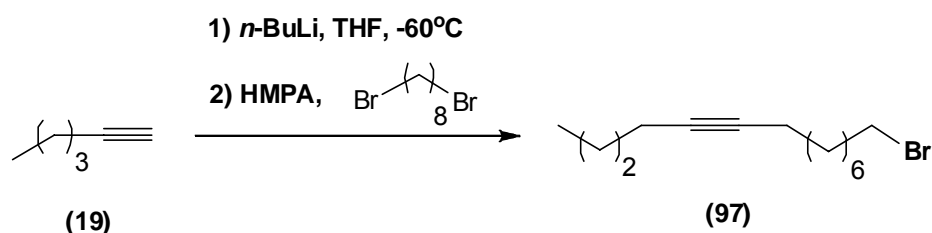


A uma suspensão de acetato de níquel II tetraidratado (2,1 g; 8,36 mmols) em etanol absoluto (15 mL), sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente adicionou-se lentamente uma solução de boridreto de sódio (0,32g; 8,36 mmols) em etanol (10 mL). Quando a evolução de gás na suspensão preta foi cessada, a mistura reacional foi purgada com hidrogênio, para em seguida, adicionar-se EDA (0,6 mL; 8,36 mmols) e o (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol 1,84 g; 6,96 mmols) diluído em aproximadamente 5 mL de etanol absoluto. A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa em atmosfera de hidrogênio por 2 horas. Finalizada a reação, adicionou-se carvão ativo à mistura, e em seguida a suspensão foi filtrada a pressão reduzida num funil contendo cerca de 0,5 cm de sílica gel. O filtrado foi diluído em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de sulfato de cobre (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL), secas sob sulfato de sódio e o solvente evaporado fornecendo e purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente hexano, para se obter o (3Z,13Z)-octadecadien-1-ol (1,75 g; 95%). **IV(filme):** ν_{\max} cm^{-1} 3355,52; 2925,47; 1714,4; 1463,7; 1049,08; 723,17; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (3H, t, $J=7,0$ Hz, H18), 1,22-1,40 (16H, m, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17), 1,92-2,09 (7H, m, H5, H12, H15 e H19), 2,28-2,35 (2H, m, H2), 3,62 (2H, t, $J=6,5$ Hz, H1), 5,29-5,39 (3H, m, H4, H13 e H14), 5,50-5,59 (1H, m, H3); **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 13,99 (C18), 22,34 (C17), 26,91 (C15), 27,18 (C12), 27,36 (C5), 29,28-29,75 (C6, C7, C8, C9, C10 e C11), 30,77 (C2), 31,9 (C16), 62,26 (C1), 124,9 (C3), 129,9 (C13 e C14), 133,3 (C4).

5.2.3. Síntese do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (87)

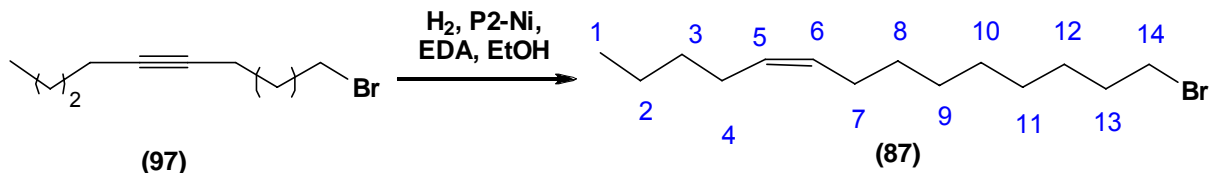


Etapas 1 e 2: Síntese do 14-bromo-5-tetradecino (97)



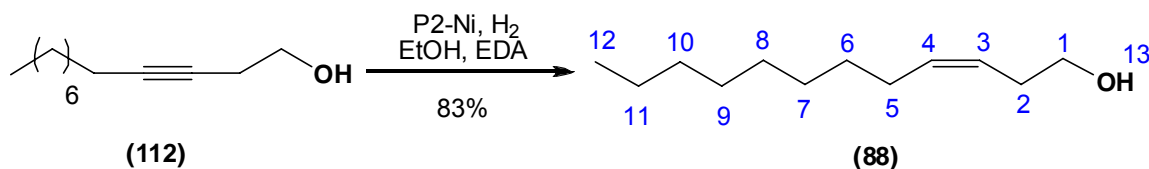
A uma solução de 1-hexino (3mL; 23,53 mmols) em THF (50mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente *n*-BuLi (14,1 mL; 35,3 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C, período de aproximadamente 1 hora, e novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (12 mL) e 1,8-dibromooctano (8,7 mL; 47,06 mmols). O sistema reacional ficou sob agitação, a temperatura ambiente, por 20 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL), secas sob sulfato de sódio e o solvente evaporado.

Etapa 3: Síntese do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno (87)



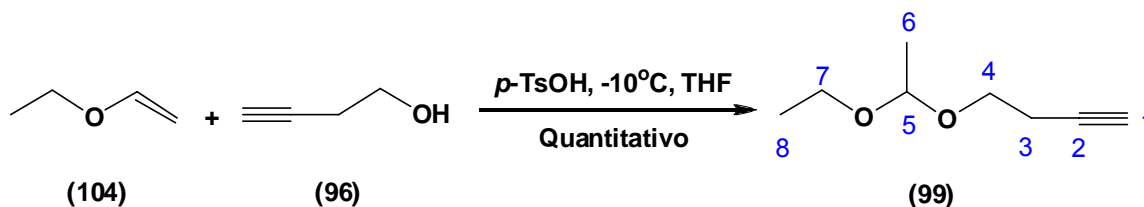
A uma suspensão de acetato de níquel II tetraidratado (1,35 g; 5,44 mmols) em etanol absoluto (5 mL), sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente adicionou-se lentamente uma solução de boridreto de sódio (0,21 g; 5,44 mmols) em etanol (5 mL) recém preparada. Quando a evolução de gás na suspensão preta foi cessada, a mistura reacional foi purgada com hidrogênio, para em seguida, adicionar-se EDA (0,327 g; 5,44 mmols) e o 14-bromo-5-tetradecino (1,056 g; 5,44 mmols) diluído em 3 mL de etanol absoluto. A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa em atmosfera de hidrogênio por 2 horas. Finalizada a reação, adicionou-se carvão ativo a mistura, e em seguida a suspensão foi filtrada a pressão reduzida num funil contendo cerca de 0,5 cm de sílica gel. O filtrado foi diluído em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de sulfato de cobre (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente hexano, para se obter o 14-bromo-5-tetradeceno (3,95 g, 55%). **IV(filme):** ν_{max} 3031, 2924, 2856, 1649, 1455, 1375, 1248, 1033, 723, 648, 565 cm^{-1} ; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,9 (3H, t, $J=6,9$ Hz, H1), 1,26-1,38 (12H, m, H3, H8, H9, H10, H11 e H12), 1,40-1,48 (2H, m, H2), 1,81-1,92 (2H, m, H13), 1,99-2,08 (4H, m, H4 e H7), 3,41 (2H, t, $J=6,9$ Hz, H14), 5,31-5,42 (2H, m, H5 e H6); **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 14,03 (C1), 22,36 (C2); 26,93 (C4); 27,16 (C7), 28,18 (C12), 28,75 (C11), 29,18 (C10), 29,34 (C9), 29,71 (C8), 31,97 (C3), 32,84 (C13), 34,06 (C14), 129,9 (C5 e C6).

5.2.4. Síntese do (Z)-3-dodecen-1-ol (88)



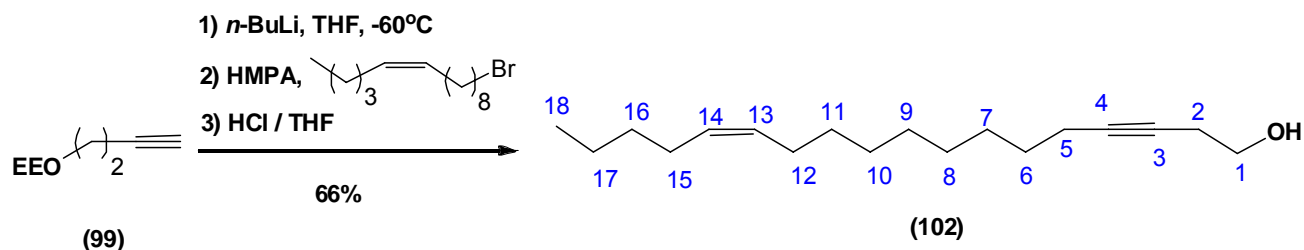
A uma suspensão de acetato de níquel II tetraidratado (0,611 g; 2,46 mmols) em etanol absoluto (8 mL), sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente adicionou-se lentamente uma solução de boridreto de sódio (0,092 g; 2,46 mmols) em etanol (5 mL) recém preparada. Quando a evolução de gás na suspensão preta foi cessada, a mistura reacional foi purgada com hidrogênio, para em seguida, adicionar-se EDA (0,148 g; 2,46 mmols) e o 5-tetradecino (0,30 g; 1,64 mmols) diluído em aproximadamente 5 mL de etanol absoluto. A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa em atmosfera de hidrogênio por 2 horas. Finalizada a reação, adicionou-se carvão ativo à mistura e em seguida a suspensão foi filtrada a pressão reduzida num funil contendo cerca de 0,5 cm de sílica gel, e o filtrado diluído em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de sulfato de cobre (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado para se obter como um óleo incolor o (Z)-3-dodecen-1-ol (0,25 g, 83%). **IV(filme):** ν_{max} cm⁻¹; 3332,37; 2923,54; 1465,63; 1049,08; 721,24; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,85 (3H, t, J=6,3 Hz, H12), 1,16-1,32 (12H, m, H6, H7, H8, H9, H10 e H11), 1,97-2,05 (2H, m, H5), 2,20-2,31 (2H, m, H2), 3,09 (1H, s, H13), 3,56 (2H, t, J=6,6 Hz, H1), 5,2-5,36 (1H, m, H4), 5,43-5,51 (1H, m, H3); **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 14,03 (C12), 22,64 (C11), 27,33 (C5), 29,29-29,68 (C6, C7, C8, e C9), 30,68 (C2), 31,87 (C10), 125,02 (C3), 132,88 (C4).

5.2.5. Síntese do 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino (99)



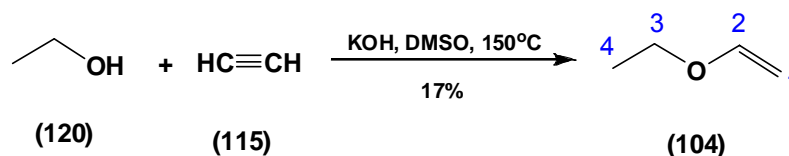
Uma mistura de álcool homopropargílico (5 mL; 66,14 mmols), éter etilvinílico (12,65 mL; 132,28 mmols) e aproximadamente 50 mL de THF seco, foi resfriada a -10°C para adição do ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado (0,31 g; 1,65 mmols) de forma que a temperatura do sistema não ultrapasse -5°C. A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por 2 horas. Concluída a reação, a mistura reacional foi diluída em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de bicarbonato de sódio (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e o material bruto destilado a pressão reduzida. (0,1 mmHg) para obter-se como um óleo amarelado o 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino em rendimento quantitativo. **IV(filme):** ν_{\max} cm⁻¹ 3297,66; 2927,40; 1380,78; 1135,86; 638,32; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 1,18 (3H, t, J=7 Hz, H8); 1,29 (3H, d, J=5,4 Hz, H6); 1,96 (1H, t, J=2,7 Hz, H1); 2,43 (2H, dt, J=6,9 Hz, H3); 3,43-3,51 (1H, m, H7); 3,53-3,59 (1H, m, H7); 3,62-3,70 (2H, m, H4); 4,73 (1H, q, J=5,3 Hz, H5); **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 15,21 (C8), 19,66 (C3), 20,03 (C6), 60,87 (C4), 62,75 (C7), 69,23 (C1), 81,41 (C2), 99,47 (C5).

5.2.6. Síntese do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol (102)



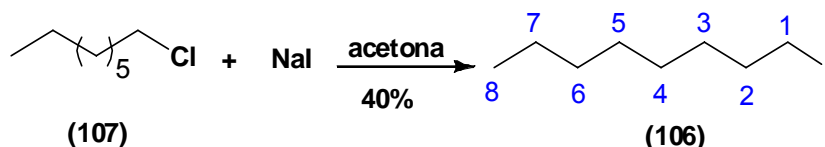
A uma solução de 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino (2,04 g; 12 mmols) em THF (50 mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente *n*-BuLi (5,76 mL; 14,4 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C, período de aproximadamente 1 hora, e novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (13 mL) e 14-bromo-5-tetradeceno (2,2 g; 8 mmols). O sistema reacional ficou sob refluxo por 6 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL). O solvente foi evaporado, o material bruto dissolvido em THF (30 mL) e resfriado a 0°C para adição de aproximadamente 10 gotas de HCl. A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por 1 hora. Concluída a reação, o material resultante foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e o material bruto purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente uma mistura de acetato de etila 5% em hexano, para se obter o como um óleo incolor (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol (1,4 g; 66%). **IV(filme):** $\sqrt{\nu_{\max}}$ cm⁻¹ 3355,52; 2925,47; 1714,4; 1463,7; 1045,2; 725,1; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, J=7 Hz, H18), 1,23-1,35 (14H, m, H7, H8, H9, H10, H11, H16 e H17), 1,43-1,51 (2H, m, H6), 1,96-2,04 (4H, m, H12 e H15), 2,11-2,17 (2H, m, H2), 2,38-2,45 (2H, m, H5), 3,66 (2H, t, J=6,4 Hz, H1), 5,29-5,37 (2H, m, H13 e H14). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 13,99 (C18), 18,71 (C5) 22,32 (C17), 23,05 (C2), 26,89 (C15), 27,15 (C12), 28,88-29,71 (C6, C7, C8, C9, C10 e C11), 31,94 (C16), 61,34 (C1), 76,28 (C3), 82,61 (C4), 129,8 (C13 e C14).

5.2.7. Síntese do Éter etilvinílico (104)



Uma mistura de KOH (4,91 g; 87,42 mmols) em DMSO seco e destilado (20 mL) sob fluxo de acetileno comercial (3 a 6 bolhas/s) foi aquecida à 150°C por 3 horas. Durante este período 10 mL de etanol (7,89 g; 171,26 mmols) diluído em em 5 mL de DMSO foi adicionado gota à gota ao meio reacional com o auxílio de um funil de adição, num intervalo de 2 horas. O produto bruto foi continuamente destilado do meio reacional, sendo recebido num balão resfriado com gelo e sal. Finalizada a reação, o material bruto foi lavado com água para remoção do DMSO e 1-etanol, seco sob sódio metálico e destilado para obter-se como um óleo incolor o éter etilvinílico (2,1 g; 17%). **IV(filme):** ν_{\max} 2920, 2850, 1730, 1380, 1034, 914 cm^{-1} ; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 1,25 (3H, t, J=6 Hz, H4), 3,2-3,5 (3H, m, H3 e H1), 4,05 (1H, dd, J=2 Hz e J=14 Hz, H1), 6,35 (1H, dd, J=6 Hz e J=14 Hz, H2).

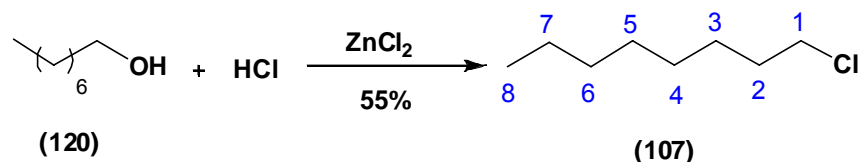
5.2.8. Síntese do 1-iodooctano (106)



Uma mistura de cloreto de *n*-octila (21,12 g; 142,25 mmols), iodeto de sódio (31,95 g; 213 mmols) e aproximadamente 200mL de acetona foi colocada em refluxo por 20 horas. Ao final deste período, a mistura reacional foi filtrada, e o filtrado diluído em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 10% de tiosulfato de sódio (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado, o iodooctano seco sob P₂O₅ e destilado a pressão reduzida (1mmHg) para obter-se como um óleo incolor o iodeto de *n*-octila (15,75g; 40%).

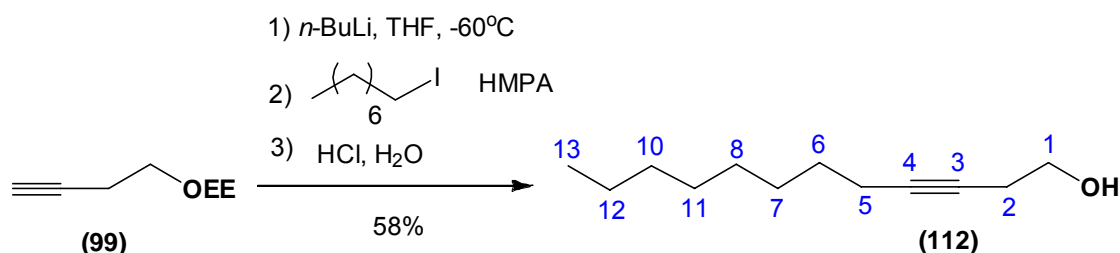
IV(filme): ν_{max} cm⁻¹ 2925,47; 1463,7; 1203,36; 721,24; **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, J = 7 Hz, H8), 1,21-1,43 (10H, m, H3, H4, H5, H6 e H7), 1,77-1,86 (2H, m, H2), 3,17 (3H, t, J = 7 Hz, H1); **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 7,23 (C1), 14,15 (C8), 22,68 (C7), 28,57 (C4), 29,15 (C5), 30,57 (C3), 31,81 (C6), 33,62 (C2).

5.2.9. Síntese do 1-clorooctano (107)



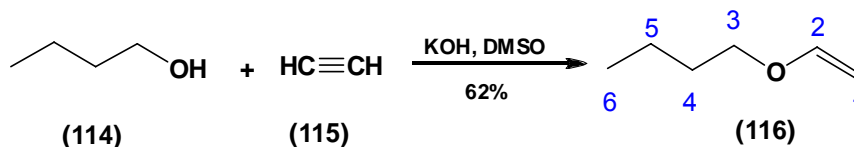
Uma mistura de *n*-octanol (81,15 g; 623,16 mmols), ácido clorídrico (99,7 mL; 623,16 mmols) e cloreto de zinco (170 g; 1246,33 mmols) foi refluxada por 4 dias acompanhando por cromatografia gasosa a relação entre matéria prima e produto da reação. Ao final desse período o produto foi destilado à pressão reduzida. O material destilado foi então diluído em igual volume de ácido sulfúrico concentrado e posto em refluxo por 30 minutos. Ao final deste período, foi feita uma nova destilação e o material destilado foi lavado com água até pH neutro, solução saturada de cloreto de sódio (3x50 mL), seco sob sulfato de sódio e destilado para obter-se como um óleo incolor o cloreto de *n*-octila (48,2 g; 55%). **IV(filme):** $\sqrt{\text{max}}$ cm; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,89 (3H, t, J=6,7 Hz, H8), 1,24-1,35 (8H, m, H4, H5, H6 e H7), 1,38-1,48 (2H, m, H3), 1,72-1,81 (2H, m, H2), 3,52 (2H, t, J=6,7 Hz, H1); **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 14,03 (C8), 22,64 (C7), 26,91 (C3), 28,88 (C4), 29,16 (C5), 31,78 (C2), 32,68 (C6), 45,05 (C1).

5.2.10. Síntese do 3-dodecin-1-ol (112)



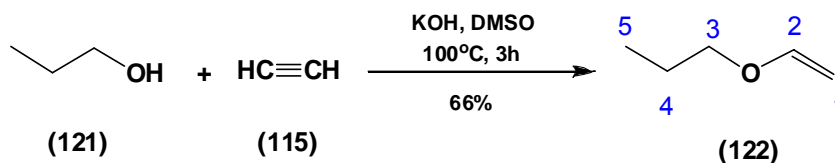
A uma solução de 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino (1,35 g; 8,65 mmols) em THF (30 mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente *n*-BuLi (6,9 mL; 10,38 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C, período de aproximadamente 1 hora, e novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (8 mL) e 1-iodooctano (1,38 g; 5,76 mmols). O sistema reacional ficou sob refluxo por 6 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL). O solvente foi evaporado, o material bruto dissolvido em THF (30 mL) e resfriado a 0°C para adição de aproximadamente 10 gotas de HCl. A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo e a formação do produto foi acompanhada por cromatografia gasosa. Concluída a reação, o material resultante foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e o material bruto purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente uma mistura de acetato de etila 15% em hexano, para se obter como um óleo incolor o 3-dodecin-1-ol (0,91 g; 58%). **IV(filme):** ν_{\max} cm⁻¹ 3345,87; 2925,47; 1465,63; 1047,15; 723,17; **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,88 (3H, t, J = 7 Hz, H12), 1,39-1,23 (10H, m, H7, H8, H9, H10 e H11), 1,44-1,52 (2H, m, H6), 2,01 (1H, s, H13), 2,12-2,18 (2H, m, H2), 2,40-2,45 (2H, m, H5), 3,67 (2H, t, J=6 Hz, H1) ; **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 14,11 (C12), 18,73 (C5), 22,66 (C11), 23,15 (C2), 28,91 (C7), 28,99 (C8), 29,11 (C6), 29,20 (C9), 31,84 (C10), 61,36 (C1), 76,25 (C3), 82,77 (C4).

5.2.11. Síntese do Éter butilvinílico (116)



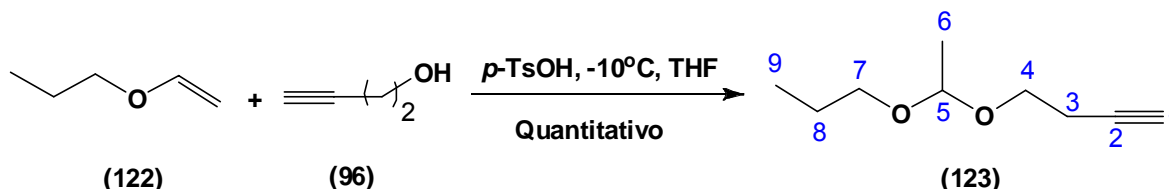
Uma mistura de 1-butanol previamente seco e destilado (51,84 g; 700,54 mmols) e KOH (7,84 g; 140,1 mmols) em DMSO seco (200 mL) foi aquecida a 140°C durante 3 horas sob borbulhamento de acetileno comercial (3 a 6 bolhas/s). Durante este período, o produto bruto foi continuamente destilado do meio reacional. O material bruto foi lavado com água para remoção de DMSO e 1-butanol, seco sob sódio metálico e destilado para obter-se como um óleo incolor o éter butilvinílico (43,43g; 62%). **IV(filme):** ν_{max} 3130,13; 2959,88; 2930,64; 2873,1; 1465,07; 1403,6; 1136,16; 1096,01; 1031,77; 919,39; 789,70 cm^{-1} ; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,90 (3H, t, $J=7,4$ Hz, **H6**), 1,33-1,43 (2H, m, **H5**), 1,56-1,64 (2H, m, **H4**), 3,6 (2H, t, $J=6,5$ Hz, **H3**), 3,89 (1H, dd, $J=1,9$ Hz e $J=6,8$ Hz, **H1**), 4,1 (1H, dd, $J=1,9$ Hz e $J=14,3$ Hz, **H1**), 6,4 (1H, dd, $J=6,9$ Hz e $J=14,4$ Hz, **H2**); **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 13,56 (**C6**), 19,10 (**C5**), 31,05 (**C4**), 67,37 (**C3**), 85,68 (**C1**), 151,83 (**C2**).

5.2.12. Síntese do Éter propilvinílico (122)



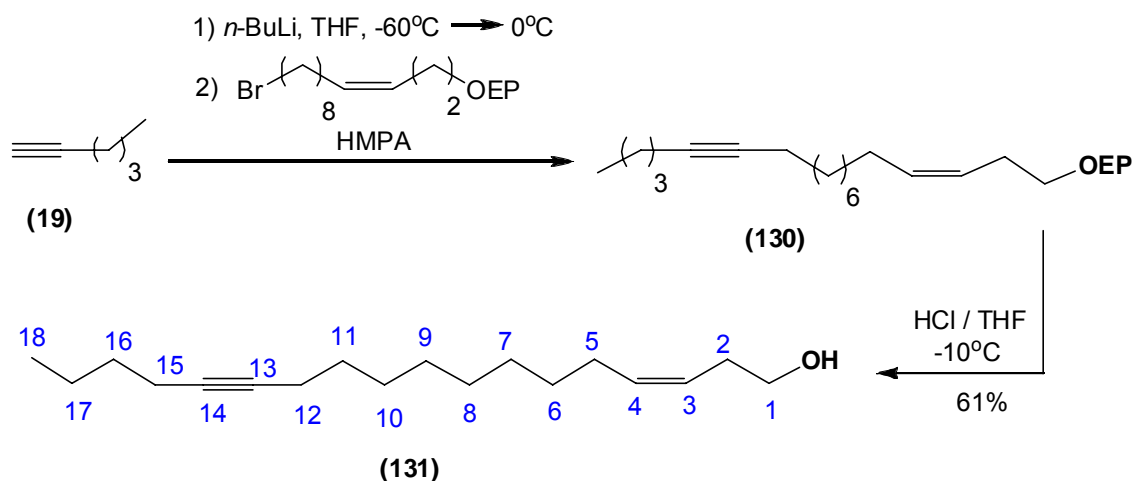
Uma mistura de 1-propanol (24,12 g; 402 mmols) e KOH (4,5 g; 80,4 mmols) em DMSO seco e destilado (100 mL) foi aquecida a 150°C durante 3 horas sob borbulhamento de acetileno comercial (3 a 6 bolhas/s). Durante este período, o produto bruto foi continuamente destilado do meio reacional, lavado com água para remoção de DMSO e 1-propanol, seco sob sódio metálico e destilado para obter-se como um óleo incolor o éter propilvinílico (22,78 g; 66%). **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ 0,96 (3H, t, J=7,4 Hz, H5), 1,63-1,73 (2H, m, H4), 3,63 (2H, t, J=6,6 Hz, H3), 3,96 (1H, dd, J=1,8 Hz e J=6,8 Hz, H1), 4,16 (1H, dd, J=1,9 Hz e J=14,3 Hz, H1), 6,47 (1H, dd, J=6,8 Hz e J=14,3 Hz, H2); **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ 10,40 (C5), 22,33 (C4), 69,53 (C3), 86,06 (C1), 151,93 (C2).

5.2.13. Síntese do 4-(1-propoxietoxi)but-1-ino (123)



Uma mistura de álcool homopropargílico (1 mL; 13,22 mmols), éter propilvinílico (3 mL; 26,45 mmols) e aproximadamente 10 mL de THF seco, foi resfriada a -10°C para adição do ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado (0,06 g; 0,33 mmols) de forma que a temperatura do sistema não ultrapasse -5°C . A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por 2 horas. Concluída a reação, a mistura reacional foi diluída em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de bicarbonato de sódio (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e o material bruto destilado a pressão reduzida (0,1 mmHg) para obter-se como um óleo amarelado o 4-(1-propoxietoxi)but-1-ino em rendimento quantitativo. **IV(filme):** ν_{max} cm^{-1} 3295,73; 2937,04; 2121,3; 1766,47; 1384,63; 1195,64; 640,25; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,87 (3H, t, $J=7,4$ Hz, H9); 1,25 (3H, d, $J=5,3$ Hz, H6); 1,48-1,56 (2H, m, H8); 1,93 (1H, t, $J=2,7$ Hz, H1); 2,39 (2H, dt, $J=6,9$ Hz, H3); 3,29-3,36 (1H, m, H7); 3,47-3,54 (2H, m, H4); 3,59-3,66 (1H, m, H7); 4,68 (1H, q, $J=5,4$ Hz, H5).

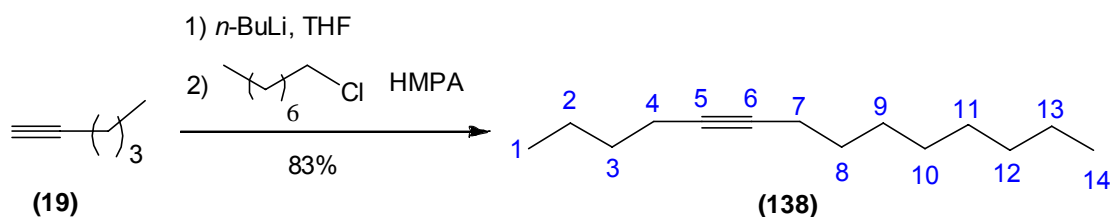
5.2.14. Síntese do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol (131)



A uma solução de 4-(1-propoxietoxi)but-1-ino (0,5 g; 3,20 mmols) em THF (10 mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente $n\text{-BuLi}$ (3 mL; 4,81 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C , período de aproximadamente 1 hora, e novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (2,5 mL) e 1,8-dibromooctano (1,74 g; 6,41 mmols). O sistema reacional ficou sob refluxo por 4 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio e o solvente evaporado e o bromoacetilenoálcool protegido reservado. A uma suspensão de acetato de níquel II tetraidratado (0,54 g; 2,2 mmols) em etanol absoluto (5 mL), sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente adicionou-se lentamente uma solução de boridreto de sódio (0,08 g; 2,2 mmols) em etanol (5 mL) recém preparada. Quando a evolução de gás na suspensão preta foi cessada, a mistura reacional foi purgada com hidrogênio, para em seguida, adicionar-se EDA (0,132 g; 2,2 mmols) e o bromoacetilenoálcool protegido (0,62 g; 1,82 mmols) diluído em 3 mL de etanol absoluto. A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa em atmosfera de hidrogênio por 2 horas. Finalizada a reação, adicionou-se carvão ativo a mistura, e em seguida a suspensão foi filtrada a pressão reduzida num funil contendo cerca de 0,5 cm de sílica gel. O

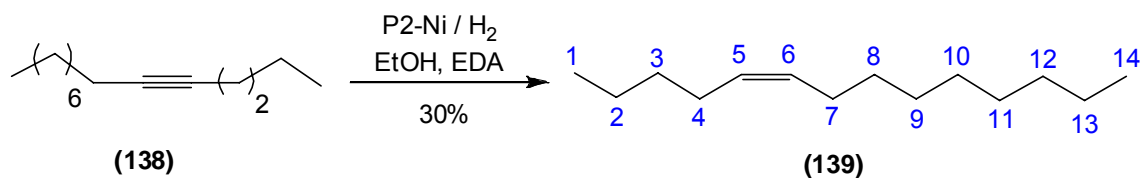
filtrado foi diluído em éter etílico (50 mL) e solução aquosa 5% de sulfato de cobre (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado e purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente hexano, para se obter a bromoolefina que foi reservada. A uma solução de 1-hexino (0,5 g; 3,20 mmols) em THF (10 mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente *n*-BuLi (3 mL; 4,81 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C , e agitada por um período de aproximadamente 1 hora, sendo então novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (2,5 mL) e a bromoolefina protegida (1,74 g; 6,41 mmols). O sistema reacional ficou sob refluxo por 4 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL). O solvente foi evaporado, o material bruto dissolvido em THF (30 mL) e resfriado a 0°C para adição de aproximadamente 10 gotas de HCl. A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo e a formação do produto foi acompanhada por cromatografia gasosa. Concluída a reação, o material resultante foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50 mL) e secas sob sulfato de sódio para fornecer como um óleo incolor o (3*Z*)-octadecen-13-ino-1-ol (g; 61%). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3): δ 0,9 (3H, t, **H18**), 1,1-1,8 (16H, m, **H6, H7, H8, H9, H10, H11, H16** e **H17**), 2,0-2,2 (8H, m, **H2, H5, H12** e **H15**), 3,6 (2H, t, **H1**), 5,3-5,44 (1H, m, **H4**), 5,5-5,62 (1H, m, **H3**); **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3): δ 13,81 (**C18**), 18,64 (**C15**), 18,95 (**C12**), 22,13 (**C17**), 27,57 (**C5**), 29,0-29,88 (**C6-C11**), 31,02 (**C16**), 62,57 (**C1**), 80,8 (**C13** e **C14**), 125,17 (**C3**), 133,7(**C4**).

5.2.15. Síntese do 5-tetradecino (138)



A uma solução de 1-hexino (1,60 g; 19,6 mmols) em THF (40 mL) sob atmosfera de nitrogênio a -60°C adicionou-se lentamente $n\text{-BuLi}$ (14,7 mL; 23,5 mmols). A mistura reacional foi lentamente aquecida até 0°C , período de aproximadamente 1 hora, e novamente resfriada a -60°C para adição de HMPA seco (4 mL) e 1-iodooctano (2,94 g; 12,25 mmols). O sistema reacional ficou sob refluxo por 6 horas quando então foi adicionado (1 mL) de água. O produto bruto foi diluído em éter etílico (50 mL) e água (50 mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (10x50 mL) e o solvente evaporado para fornecer como um óleo incolor o 5-tetradecino (1,97 g; 83%). **IV(filme):** ν_{max} cm^{-1} 2929,33; 1465,63; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,88 (6H, dt, $J=7,1$ Hz, H1 e H14), 1,19-1,51 (16H, m, H2, H3, H8, H9, H10, H11, H12 e H13), 2,09-2,16 (4H, m, H4 e H7); **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 13,56 (C1), 14,03 (C14), 18,40 (C4), 18,72 (C7), 21,90 (C2), 22,67 (C13), 28,86 (C9), 29,14 (C10), 29,17 (C8), 29,23 (C11), 31,27 (C3), 31,85 (C12), 80,0 (C5 e C6).

5.2.16. Síntese do (Z)-5-tetradeceno (139)



A uma suspensão de acetato de níquel II tetraidratado (3,84 g; 15,46 mmols) em etanol absoluto (10mL), sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente adicionou-se lentamente uma solução de boridreto de sódio (0,58 g; 15,46 mmols) em etanol (10mL) recém preparada. Quando a evolução de gás na suspensão preta foi cessada, a mistura reacional foi purgada com hidrogênio, para em seguida, adicionar-se EDA (0,93 g; 15,46 mmols) e o 5-tetradecino (2,0 g; 10,3 mmols) diluído em aproximadamente 5 mL de etanol absoluto. A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa em atmosfera de hidrogênio por 2 horas. Finalizada a reação, adicionou-se carvão ativo à mistura e em seguida a suspensão foi filtrada a pressão reduzida num funil contendo cerca de 0,5 cm de sílica gel, e o filtrado diluído em éter etílico (50mL) e solução aquosa 5% de sulfato de cobre (50mL), a fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x50mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (2x50mL), solução saturada de cloreto de sódio (2x50mL) e secas sob sulfato de sódio. O solvente foi evaporado para se obter como um óleo incolor o (Z)-5-tetradeceno (0,59g, 30%). **IV(filme):** ν_{max} cm^{-1} 2925,47; 1465,63; 72,24; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ 0,86-1,02 (6H, m, H1 e H14), 1,24-1,52 (16H, m, H2, H3, H8, H9, H10, H11, H12 e H13), 1,99-2,12 (4H, m, H4 e H7), 5,32-5,44 (2H, m, H5 e H6); **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ 13,96 (C14), 14,07 (C1), 22,38 (C13), 22,73 (C2), 26,94 (C4), 27,22 (C7), 29,37 (C11), 29,39 (C10), 29,59 (C9), 29,82 (C8), 31,97 (C12), 32,02 (C3), 129,8 (C5 e C6).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6

ALMEIDA, L.C.; MACEDO, N.; BOTELHO, P.S.M.; ARAÚJO, J.R.J.; DEGARPARI, N. Population fluctuations of the sugarcane borer *Diatraea saccharalis* by means of pheromone traps, utilizing synthetic pheromone and virgin females. In: Congress of the ISSCT 18, Cuba, 1983. p.607-625.

ALMEIDA, L.C.; A Broca Gigante, *Telchin licus licus*, nos Canaviais dos Estados de São Paulo e Goiás. Disponível em: http://www.ideaonline.com.br/idea/userfiles/eventos/ins/5_ins/palestra17.pdf.

Acesso em: 20 de janeiro de 2010.

AMAREGO, L.F.; PERRIN, D.D. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford. Pergamon Press Ltda, 1997. 568p.

ANSELMÍ, R. Fungo Controla a Broca Gigante. **Jornalcana**, Ribeirão Preto, novembro, 2007. p.44.

ANSELMÍ, R. Migração da Broca Gigante causa inquietação. **Jornalcana**, Ribeirão Preto, abril, 2008. p.87.

ARN. H.; TOTH, M.; PRIESNER, E. **List of sex pheromone of Lepidoptera and Related Attractants**, 2ª Ed. Montfavet, 1992, 179p.

ATTIGALLE, E.F.; JHAM, G.N.; SVATOS, A.; FRIGHETTO, R.T.S.; MEINWALD, J. Microscale, random reduction to the characterization of (3E,8Z,11Z)-3,8,11-tetradecatrienyl acetate, a new lepidopteran sex pheromone. **Tetrahedron Lett.** V.36. p.5471-5474. 1995.

ATTIGALLE, E.F.; JHAM, G.N.; SVATOS, A.; FRIGHETTO, R.T.S.; FERRARA, F.A.; VILELA, E.F.; UCHÔA-FERNANDES, M.A.; MEINWALD, J. (3E,8Z,11Z)-3,8,11-tetradecatrienyl acetate, major sex pheromone component of the tomato pest *Scrobipalpuloides absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae). **Bioorg. Med. Chem.** V.4. p.305-314. 1996.

BARALDI, P.T.; ZARBIN, P.H.G.; VIEIRA, P.C.; CORRÊA, A.G. Enantioselective synthesis of (*R*)- and (*S*)-2-methyl-4-octanol, the male-produced aggregation pheromone of Curculionidae species. **Tetrahedron: Asymmetry.** v.13, n.6. p.621-624. 2002.

BATES, R. **Organic Synthesis Using Transition Metals.** Wiley-Blackwell, 2000, 200p.

BATISTA-PEREIRA, L. G.; STEIN, K.; SANTANGELO, E. M. C.; UNELIUS, R.; EIRAS, A. E.; CORRÊA, A. G. Electrophysiological studies and identification of possible sex pheromone components of three different brazilian populations of the sugar-cane borer *Diatraea saccharalis*. **Zeitschrift für Naturforschung.** v. 57c: p.753-758, 2002.

BENEDINI, M.S.; ARRIGONI, E.B. Manejo integrado de pragas de solo na cana-de-açúcar. **Revista Coplana.** Guariba-SP. Maio, 2008. p.19.

BENTO, J.M.S. Feromônios. In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE "PRAGAS DA CANA-DE-AÇÚCAR. 7, Piracicaba-SP, 2007. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Bento.pdf. Acesso em 20 de dezembro de 2008.

BOIÇA JÚNIOR, A.M.; LARA, F.M.; BELLODI, M.P. Influência de variedades de cana-de-açúcar, incorporadas em dieta artificial, no desenvolvimento de *Diatraea saccharalis* (Fabr.) e no seu parasitismo por *Cortesia flavipes* (Cam). **An. Soc. Entomol. Bras.**, v.3. n.26, p.537-542, 1997.

BOTELHO, P.S.M. Controle biológico e químico de pragas na cana-de-açúcar. In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE “PRAGAS DA CANA-DE-AÇÚCAR. 7, Piracicaba-SP, 2007. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Workshop_Pragas_sessao2_Paulo.pdf . Acesso em 20 de dezembro de 2008.

BOTELHO, P.S.M.; MENDES, A. C.; MACEDO, N.; SILVEIRA-NETO, S. Testes comparativos de armadilhas para coleta de *Diatraea saccharalis*, (Fabr. 1974). **Brasil Açucareiro**. V.88, p.38-42. 1976.

BOTELHO, P.S.M.; MENDES, A. C.; MACEDO, N.; SILVEIRA-NETO, S. Cálculo da dispersão da broca da cana-de-açúcar. **Brasil Açucareiro**. V.92, p.9-14. 1978.

BOURGAIN, M.; NORMANT, J.F. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 177, 1973.

BOUTAGY, J.; THOMAS, R. Olefin synthesis with organic phosphonate carbanions. **Chem Rev.** V.74, n.1. p.87-99. 1974.

BROWN, H.C., P-2 nickel boride, a catalyst with a remarkable affinity for norbornene double bonds. A highly convenient method for the selective hydrogenation of strained bicyclic double bonds **J.Chem. Soc. D: Chem. Commun.**, V.17. 952, 1969.

BUDA, V.; MÄEORG, U.; KARALIUS, V.; ROTHSCHILD, G.H.L.; KOLONISTOVA, S.; IVINSKIS, P.; MOZÜRAITIS. C₁₈ Dienes as Attractants for Eighteen Clearwing (Sesiidae), Tineid (Tineidae), and Choreutid (Choreutidae) Moth Species. **Journal of Chemical Ecology**. v.19, n.4. p.799-813. 1993.

BUTENANDT, A.; BECKMANN, R.; STAMM, D.; HECKER, E. Über den Sexuallockstoff des seidenspinnes *bombyx mori*, Reindarstellung und Konstituution. **Z. Naturforsch.** v.14b. p.283-284. 1959.

CAMPION, D.G. **Techniques in Pheromone Research**. 1984, p.405-409.

CARNEY, R.L.; LUI, A.S.T. & ZOECON Co., Synthesis of the insect pheromone (9Z, 11E)-hexadecadienal of sugarcane borer, *Diatraea saccharalis* (F), and therefore. United States Patent. 4, 57, 474. 1982.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, **Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-Açúcar, primeiro levantamento, abril/2009**, Brasília, CONAB, 2009. 13p.

CTC- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. *Broca gigante de cana-de-açúcar*. Disponível em: <http://www.ctcanavieira.com.br/site/>. Acesso em 5 de janeiro de 2009.

DUARTE, A.G.; LIMA, I.S.; FERRAZ, D.M.A.; NAVARRO, D.M.A.F.; SANT'ANA, E.G. Captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) em armadilhas iscadas com o feromônio de agregação e compostos voláteis de frutos do abacaxi. **Rev. Bras. Frutic.** Jaboticabal-SP, abril 2003, p.81-84.

DUNN, P.H. e MECHALAS, B.J. The potential of *Beauveria bassiana* (balsamo) Vuillemin as a microbial insecticide. **Journal of invertebrate pathology**, v.29, 1963.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Pragas no colmo.** Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_131_272200817517.html. Acesso em: 28 de dezembro de 2008.

FERNANDES, A.C. Produção e Produtividade da Cana-de-açúcar no Brasil. In: 6º CONGRESSO NACIONAL DA STAB. Maceió-Al.,1996, 602-612.

FERREIRA, J.T.B. A contribuição fundamental da síntese orgânica no estudo de feromônios. **Química Nova**, V.16, n.5. p. 454-460, 1993.

FIGUEIREDO, M.F.S.; MARQUES, E.J.; LIMA, R.O.R.; OLIVEIRA, J.V. Seleção de Isolados de *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuill. e *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) Sorok. Contra a Broca Gigante da Cana-de-Açúcar *Castnia licus* (Drury) (Lepidoptera: Castniidae). **Neotropical Entomology**, v. 31, n. 3, p.397-403, jul-set 2002.

FINKELSTEIN, H. Darstellung Organischer Jodide aus den entsprechenden bromiden und chloriden. **Berichte**, V. 43, p-1528, 1910.

FNP CONSULTORIA & COMÉRCIO. Cana-de-açúcar. In: FNP CONSULTORIA & COMÉRCIO. São Paulo, 2005.

GASTON, L.K.; KAAE, R.S.; SHOREY, H.H; SELLERS, D. Controlling the pink bollworm by disrupting sex pheromone communication between adult moths. **Science**, 196, n. 4292. p.904-905, 1977.

GASTON, L.K.; SHOREY, H.H; SAARIO, C.A. Insect Population Control by the Use of Sex Pheromones to inhibit Orientation between the Sexes. **Nature**, V.213, p.1155, 1967.

GIBB, A.R.; SUCKLING, D.M.; EL-SAYED, A.M.; BOHMAN, B.; UNELIUS, C.R.; DYMOCK, J.J.; LARSEN, M.L.; WILLOUGHBY, B.E. (11Z,13E)-Hexadecadien-1-yl Acetate: Sex Pheromone of the Grass Webworm *Herpetogramma licarsisalis*—Identification, Synthesis, and Field Bioassays. **Journal of Chemical Ecology**. v.33, n.4. p.839-847. 2007.

GRIEPINK, F.C. **Analysis of the sex pheromone of *symmetrischema tangolias* and *Scrobipalpuloides absoluta***. The Netherlands, 1996. 131p. Tese (Doutorado) - Wageningen Agricultural University.

HOSKOVEC, M.; SAMAN, D.; SVATOS, A. Synthesis of (8*E*, 10*Z*)-tetradeca-8-10-dienal, Sex Pheromone of Horse Chestnut Leafminer (*Cameraria ohridella*), and all its Geometrical Isomers. **Collect. Czech. Chem. Commun.** V.65. p.511-523. 2000.

HAMMOND, A. M.; HENSLEY, S. D. The Sugarcane borer sex attractant. **Entomophaga.** V.16. p.159-164. 1971.

HUDLICKY, M. **Oxidations in Organic Chemistry**, Washington, American Chemical Society, 1990. 433p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Agrícola Municipal 2007.*

IKEDA, I.; UKAI, J.; IKEDA, N.; YAMAMOTO, H. Selective proton transfer of unsaturated esters: Syntheses of a trail-following pheromone for subterranean termites and megatomoic acid. **Tetrahedron.** v.43, n.4. p.743-753. 1987.

KALINOVA, B.; KINDL, J.; HOVORKA, O.; HOSKOVEC, M.; SVATOS, A. (11*Z*)-hexadec-11-enal enhances the attractiveness of *Diatraea saccharalis* main pheromone component in wind tunnel experiments. **Blackwell Verlag.** V. 129, n.2, p.70-74. 2005.

KOSUGI, M. *et al.* **Chem. Letters.** 301, 1977

LEAL, W.S.; BENTO, J.M.S.; VILELA, E.F.; DELLA LUCIA, T.M.C. Female sex pheromone of the longhorn beetle *Migdolus fryanus* Westwood: N-2'S)-methylbutanoyl 2-methylbutilamine. **Experientia.** N.50, p.853-856.1994.

LIMA, J.P.R., O setor sucro-alcooleiro do Nordeste: evolução recente e a reestruturação possível. In: WORKSHOP SOBRE AVALIAÇÃO E MANEJO DOS RECURSOS NATURAIS EM ÁREA DE EXPLORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR, Aracaju, 1997, p9-32.

MAGOON, E.F.; SLAUGH, L.H. Reduction of acetylenes and conjugated diolefins by lithium aluminum hydride. **Tetrahedron**. V. 23, p-4509-4515. 1967.

MASSENSINI, M. A volta da broca, **Revista Canavieiros**, ed. 10, Abril, 2007, p.34.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. *Balanço Nacional de Cana-de-açúcar e Agroenergia*. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia, 2007.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Anuário Estatístico da Agroenergia. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia, 2009. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/>. Acesso em 02 de dezembro de 2009.

MARQUES, E.J.; VILAS BOAS, A.M.; LIMA, R.O.R.; RIBEIRO, S.M.A. Efeito do fungo *Beauveria bassiana* (BALS) VUILL. E alguns inseticidas no controle de *Castnia licus*, broca gigante da cana-de-açúcar. **Brasil açucareiro**, V.102, n. 5 e 6, p.36-39, set/out-nov/dez. 1984.

MENDONÇA, A.F. **Cigarrinhas da Cana-de-açúcar**. Maceió, Insetos & Cia, 2005, 317p.

MENDONÇA, A.F. **Pragas da Cana-de-açúcar**. Maceió, Insetos & Cia, 1996. 239p.

MILSTEIN, D.; STILLE, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. **Journal of the American Chemical Society**. V.100, n.11. p.3636-3638. 1978.

MIYAURA, N. *et al.* A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**. V.20, n. 36. p.3437-3440.1979.

MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Stereoselective synthesis of arylated (*E*)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** p.866-867, 1979.

MORAES, Shirley Silva de, **Avanços na Síntese Régio- e Estereosseletiva do Feromônio Sexual da mariposa *Castnia licus* (Lepidóptera: Castniidae)**. Maceió, 2004. 92p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas.

MOREIRA, S.; MARUCCI, R. 2008. *Uso do controle biológico em cana-de-açúcar*. Disponível em: <http://www.rehagro.com.br/siterehagro/publicacao.do?cdnoticia=1619>. Acesso em 28 de dezembro de 2008.

MORI, M.; MOCHIZUKI, K.; KOHNO, M.; CHUMAN, T.; OHNISHI, A.; WATANABE, H., Inhibitory action of (4*S*,6*S*,7*R*)-isomer to pheromonal activity of serricornin, (4*S*,6*S*,7*S*)-7-Hydroxy-4,6-dimethyl-3-nonanone. **Journal of Chemical Ecology**. V.12, n.1. p.83-89. 1986.

NASCIMENTO, P.C. Mais Produtividade com Baixo Impacto. **Jornal da Unicamp**, Campinas, julho, 2008. p.6.

NAVARRO, D.M.A.F.; MURTA, M.M.; DUARTE, A.G.; LIMA, I.S.; NASCIMENTO, R.R.; SANT'ANA, E.G. Aspectos práticos relacionados ao uso do rincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L.(Coleóptera: Curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo. **Química Nova**, V.25, n.1. p.32-36, 2002.

ODINOKOV, V.N. Synthesis of Lepidóptera pheromones using acetylenes. **Chemistry of Natural Compounds**. V.36, n.1. p-11-39, 2000.

OEHLSCHLAGER, A. C.; PIERCE, H. D., Jr.; MORGAN, B.; WIMALARATNE, P. D. C.; SLESSOR, K. N.; KING, G. G. S.; GRIES, G.; GRIES, R.; BORDEN, J. H.; JIRON, L. F.; CHINCHILLA, C. M.; MEXZAN, R. G.; **Naturwissenschaften** n.79, p.134. 1992.

PARRA, J.R.P.; BOTELHO, P.S.M.; PINTO, A.S. Controle biológico de pragas como um componente chave para a produção sustentável da cana-de-açúcar. Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/coletanea/paper_Parra.doc. Acesso em: 12 de janeiro de 2009.

PATRICK, J. C.; HENSLEY, S. D. Recapture of males released at different distances from trap baited with virgin female sugarcane borer. **Journal Economic Entomology**. V.63. p.1341-1342. 1970.

PAWAR, A.S.; CHATTOPADHYAY, S. 10-Undecenoic Acid, an Inexpensive source for the Synthesis of the Pheromones of Cotton Pests, Peach Tree Borer and Cherry Tree Borer. **Molecules**. v.2. p.87-90. 1997.

PEARSON, B.; **Survey of Organic Syntheses**, New York, John Wiley & sons Inc., 1977, 2, 335p.

PEREIRA, L.G.B. Dossiê técnico – Cana-de-açúcar: principais insetos praga. 2007. Disponível em: <http://sbrtv1.ibict.br/upload/dossies/sbrt-dossie307.pdf?PHPSESSID=dcbbc3ec4ea40a54386a9cc41e8a1d9d>. Acesso em 05 de janeiro de 2009.

PEREZ, R.; HENSLEY, S. D. A comparison of pheromone and black-light traps for attracting sugarcane borer *Diatraea saccharalis* F. adults from a natural

population. **Journal de Agricultura de la Universidad de Puerto Rico**. V.57. p.320-329. 1973.

PLANALSUCAR. 1982. Guia das principais pragas da cana-de-açúcar no Brasil. Piracicaba-SP, Brasil. 28p.

RAGOUSSIS, N. Modified knoevenagel condensations. Synthesis of (E)-3-alkenoic acids. **Tetrahedron Letters**. v.28, n.1. p.93-96. 1987.

REBOUÇAS, L.M.C.; LIMA, V.T.; SANT'ANA, E.G. . Resposta na Antena de *Castnia licus* aos compostos (E,E)-; (E,Z)-; E (Z,Z)-3,13-octadecadienol e seus isômeros geométricos. In: II COBRADAN, Fortaleza, 2002. Resumos do II COBRADAN. Fortaleza: Academia Cearense de Ciências, 2002. v. 01. p. 49.

ROCHAT, D.; MALOSSE, C.; LETIERE, M.; DUCROT, P.; RENOU, M.; DESCOINS, C. Male-produced aggregation pheromone of the American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae): Collection, identification, electrophysiological activity, and laboratory bioassay. **Journal of Chemical Ecology**, V.17. p.2127-2140. 1991.

ROELOFS, W.L. Chemical control of insects by pheromones. In: ROCKSTEIN, M. **Biochemistry of insects**. p.419-464. 1978.

ROSSI, R.; CARPITA, A. Insect Pheromones. Stereoselective reduction of β - or ω -alkynols to the corresponding (E)-alkenols by lithium tetrahydroaluminate. **Synthesis**. V.8. p.561, 1977.

RUTLEDGE, T.F., **Acetylenes and Allenes**, New York, Reinhold, 1969, 248p.

SANTANGELO, E.M.; CORACINI, M.; WITZGALL, P.; CORREA, A.G.; UNELIUS, C.R. Identification, Syntheses, and Characterization of the Geometric Isomers of 9,11-Hexadecadienal from Female Pheromone Glands of the Sugar Cane Borer *Diatraea saccharalis*. **Journal of Natural Products**. V.65, n.6. p.909-915. 2002.

SILVA, Alexsandro Araújo da, **Identificação de acetatos monoinsaturados candidatos a feromônio sexual de *Elamospalpus lignosellus***. Viçosa, 2001. 97p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

SILVA, J.R., FREIRE, R.S., IMBROISI, D.O., Na efficient and Simple Method to Prepare Vinylether: Reppe Reaction, In: 8^o BMOS, 8, São Paulo, 1998.

SINGH, V.; TREHAN, I.R.; KAD, G.L. A New Stereocontrolled Synthesis of (Z,Z)-3,13-Octacadien-1-ol, (Z,Z)-3,13-Octacadien-1-yl Acetate and their (E,Z)-Isomers. **J. Indian Chem. Soc.** v.69. p.103-105. 1992.

SMITH, M. **Organic Synthesis**, Estados Unidos, McGraw-Hill, 1994. 1595p.

SMITH, W.B.; BRANUM, G.D. The abnormal Finkelstein reaction. A sequential ionic-free radical reaction mechanism. **Tetrahedron Letters**. V.22, n.22. p.2055-2058. 1981.

SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. **Tetrahedron Letters**. V.16, n.50. p.4467-4470. 1975.

STORK, G.; JUNG, M.E.; COLVIN, E.; Synthetic routes to halomethyl vinylsilanes. **Journal of the American Chemical Society**. V.96, n.11. p.3684-3686, 1974.

SVATOS, A.; KALINOVÁ, B.; KINDL, J.; KULDOVÁ, O.H.; DO NASCIMENTO, R.R.; OLDHAM, N.J. Chemical Characterization and Synthesis of the Sex Pheromone of the Sugarcane Borer *Diatraea saccharalis*. **Collect. Czech. Chem. Commun.** V.66, n.11. p.1682-1690. 2001.

TREHAN, I.R.; KAD, G.L.; SINGH, V.; VIG, R. Stereoselective synthesis of (Z,Z)-3,13-Octacadien-1-ol, (Z,Z)-3,13-Octacadien-1-yl Acetate and their (E,Z)-Isomers. **Indian Journal of Chemistry**. v.30B. p.563-566. 1991.

TUMLINSON, J.H.; HARDEE, D.D.; GUELDNER, R.C.; THOMPSON, A.C.; HEDIN, P.A.; MINYARD, J.P. Sex pheromones produced by male boll weevil: isolation, identification, and synthesis. **Science**, v.166, p.1010.1969.

TUMLINSON, J.H.; HENDRICKS, D.E.; MITCHELL, E.R.; DOOLITTLE, R.E.; BRENNAN, M.M. Isolation, identification, and synthesis of the pheromone of the tobacco. **Journal of Chemical Ecology**, V.1, n.2. p.203-214. 1975.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. *Produção e uso do etanol combustível no Brasil: respostas às questões mais freqüentes*. São Paulo: União da Indústria de Cana-de-Açúcar, 2007.

VILAS BOAS, A.M.; MARQUES, E.J. e RIBEIRO, S.M.A. Patogenicidade do fungo *Bauveria bassiana* (Bals) Vuill., sobre larvas de *Castnia licus* Drury (Lepidóptera, Castniidae) broca gigante da cana-de-açúcar. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**. 12(2), 295-298, 1983.

VILELA, E.F. Adoção de feromônios no manejo integrado de pragas. **Pesq. Agropec. Bras**. V.27, p.315-318, 1992.

VILELA, E.F.; DELLA LUCIA, T.M.C. Introdução aos semioquímicos e terminologia. In: VILELA, E.F.; DELLA LUCIA, T.M.C. **Feromônios de insetos, biologia, química e emprego no manejo de pragas**. Ribeirão Preto, Holos, 2001. p. 9-12.

VINCZER, P.; BAÁN, G.; NOVÁC, L.; SZÁNAY, C. A Novel Stereocontrolled Synthesis of V(Z,Z)-3,13-Octacadien-1-yl Acetate, the Sex Pheromone of *Synanthedon* Species. **Tetrahedron Letters**. v. 25, n.25. p. 2701-2704. 1984.

VINCZER, P.; BAÁN, G.; JUVANCZ, Z.; NOVÁC, L.; SZÁNAY, C. Simple and Stereocontrolled Synthesis of an Optimal Isomeric Mixture of 3,13-octadien-1-yl acetates. **Synthetic Communications**. V.15, n.14. p. 1257-1270. 1985.

WADSWORTH JR., W.S. **Org. React.** V.25. p.73. 1977.

WADSWORTH, D.H.; SCHUPP III, O.E.; SEUS, E.J.; FORD JR., J.A. **J. Org. Chem.** V.30. p.680. 1965.

YATAGAI, H.; YAMAMOTO, Y.; MARUYAMA, K., **Chem. Lett.**, 669, 1980.

ZARBIN, P. H. G.; FERREIRA, J. T. B.; LEAL, W. S. Metodologias gerais empregadas no isolamento e identificação estrutural de feromônios de insetos. **Química Nova**. V. 22, n.2, p.263-268.1999.

ZARBIN, P.H.G.; ARRIGONI, E. DE B.; RECKZIEGEL, A.; MOREIRA, J.A. BARALDI, P.T.; VIEIRA, P.C. Identification of male-specific chiral compound from the sugarcane weevil *Sphenophorus levis*. **Journal of Chemical Ecology**. v.29, n.2. p.377-386. 2003.

ZARBIN, P.H.G.; LORINI, L.M.; AMBROGI, B.G.; VIDAL, D.M.; LIMA, E.R. Sex Pheromone of *Lononia obliqua*: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis. **Journal of Chemical Ecology**, V.33, n.3. p.555-565. 2007.

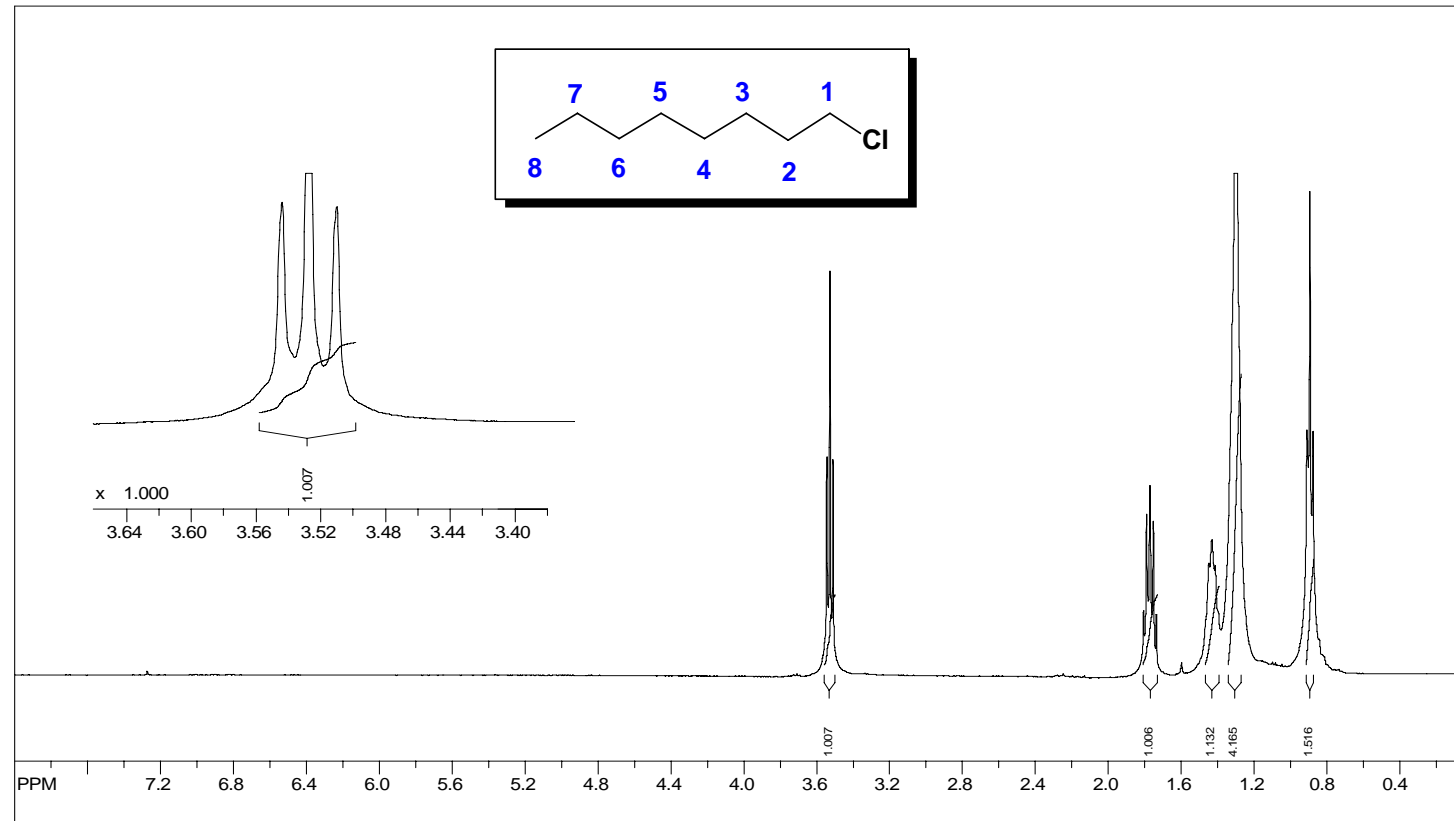
ANEXOS

7.1. ESPECTROS SELECCIONADOS

7.1.1- RMN

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do 1-clorooctano

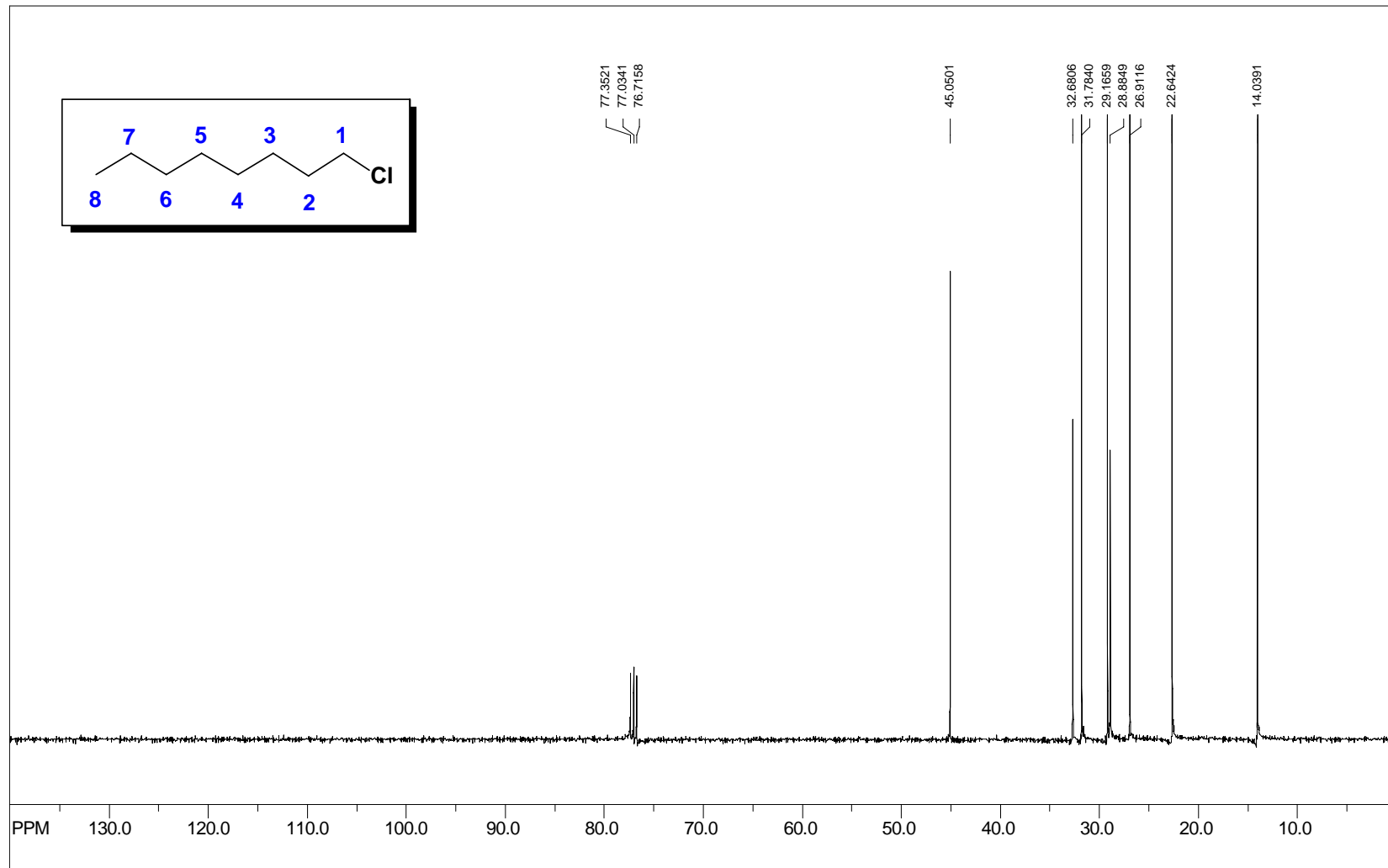
SpinWorks 2.5: 1-CLOROOCTANO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\1-CLOROOCTANO E CLOROOCTANO.doi_23.07.09\1-CLOROOCTANO_400_2006288-
transmitter freq.: 400.201896 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4194.63 Hz = 10.481287 ppm = 0.064005 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do 1-clorooctano

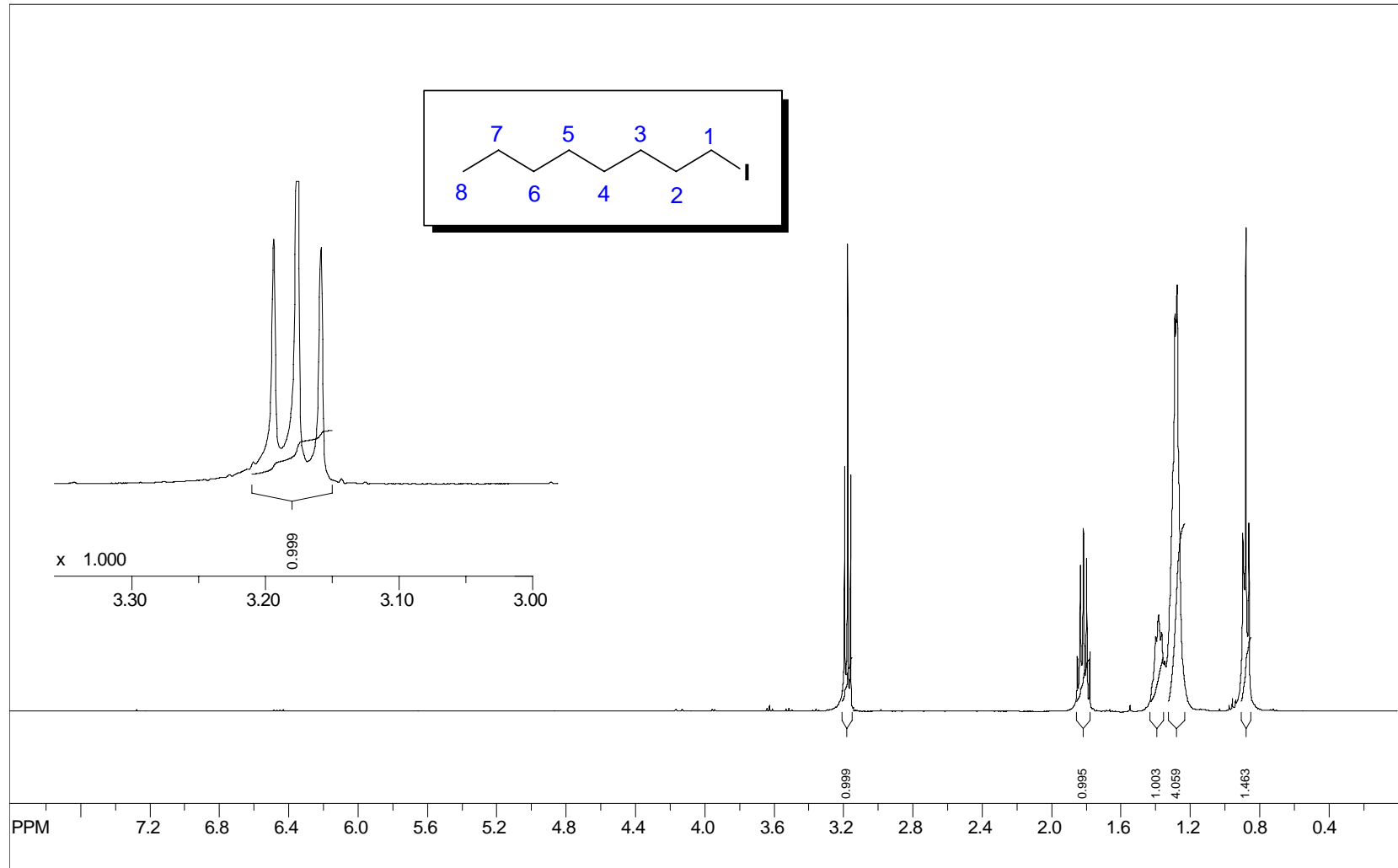
SpinWorks 2.5: 1-CLOROOCTANO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\1-CLOROOCTANO E CLOROOCTANO doi_23.07.09\1-CLOROOCTANO.ctb
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 842
processed size: 32768 complex points
LB: 3.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do 1-iodooctano

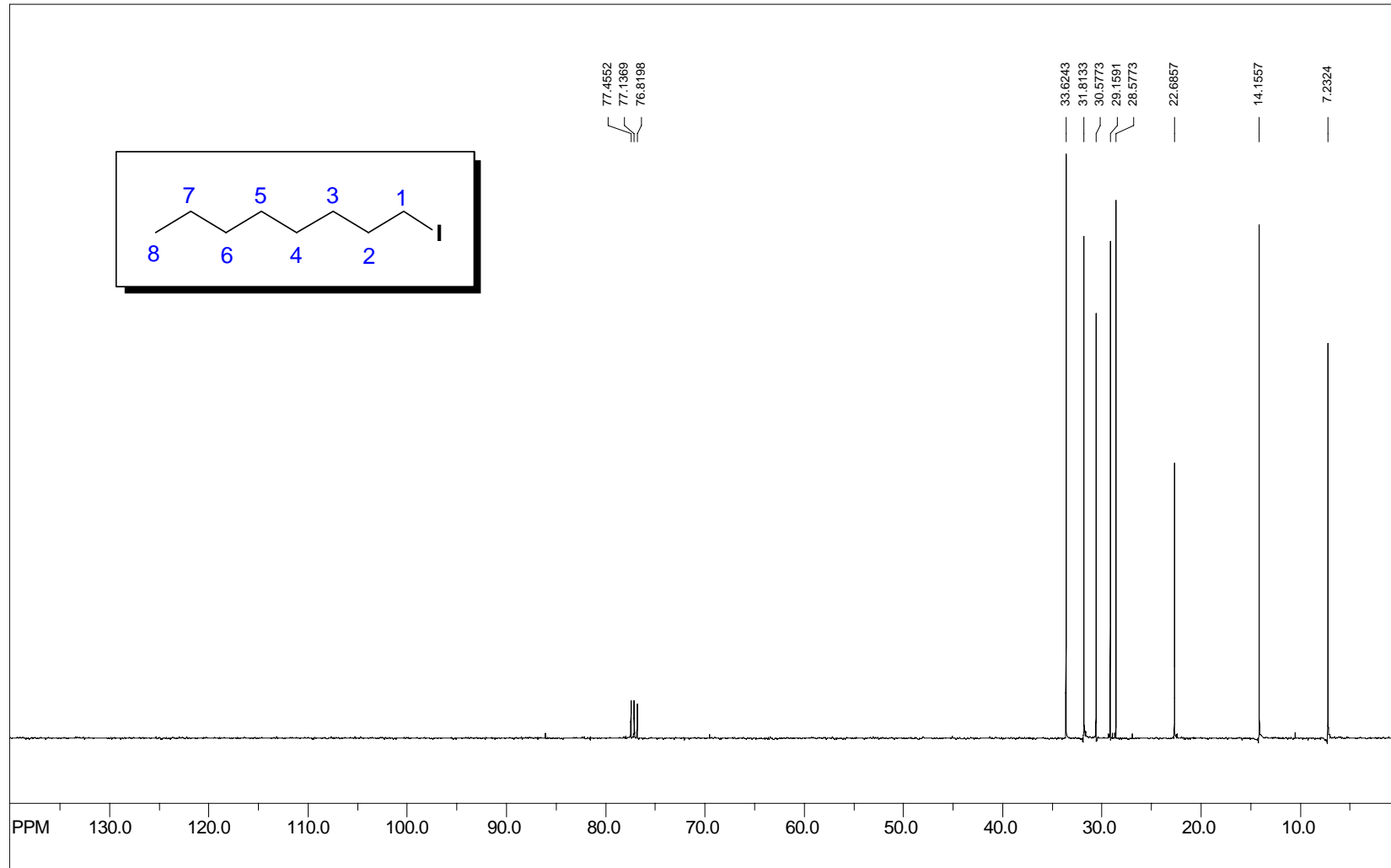
SpinWorks 2.5: 1-IOODOCTANO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\IOODOCTANO E CLOROCTANO_doi_23.07.09\IOODOCTANO\1002000030-
transmitter freq.: 400.201790 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4464.29 Hz = 11.155087 ppm = 0.068120 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do 1-iodooctano

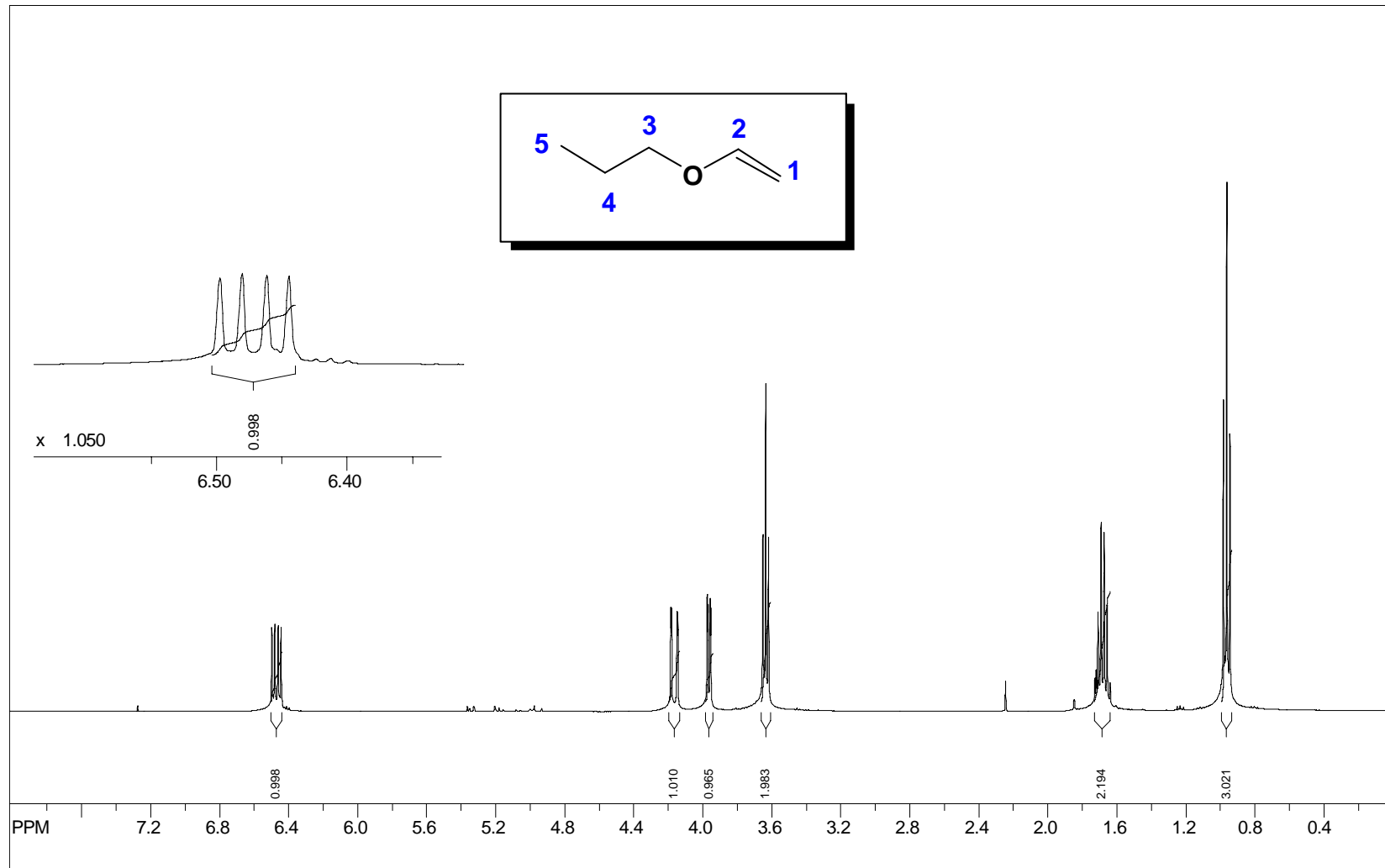
SpinWorks 2.5: 1-IODOOCTANO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\1-ODOOCTANO E CLOROCTANO doi_23.07.09\1-ODOOCTANO E CLOROCTANO 13C100 MHz
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 750
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do éter propilvinílico

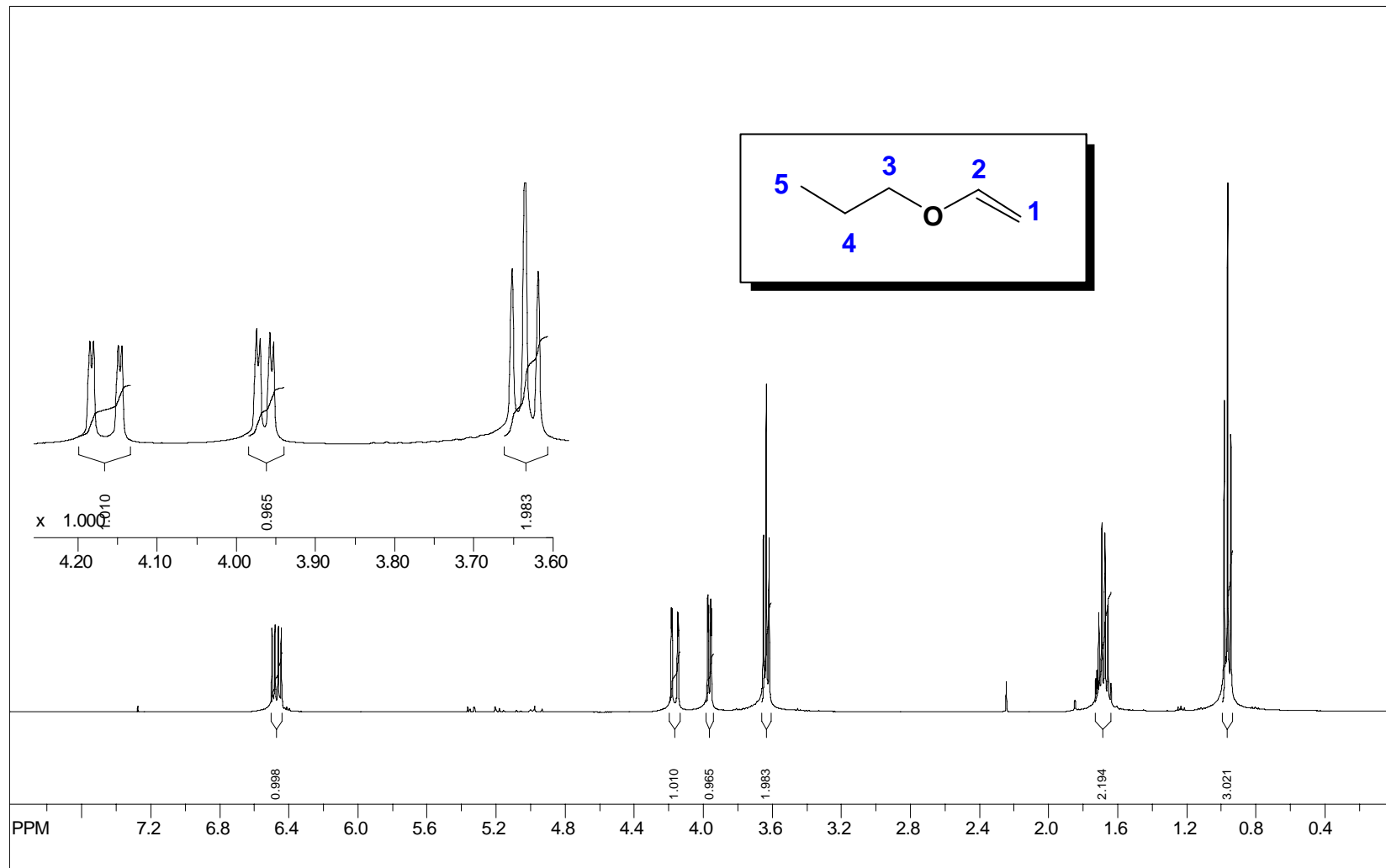
SpinWorks 2.5: ÉTER PROPILVINÍLICO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\ÉTER PROPILVINÍLICO CS12-5 RMN H1fid exp: $-\text{zgpg}$. of 0 ppm: 400.200000 MHz
transmitter freq.: 400.201567 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4708.10 Hz = 11.764317 ppm = 0.071840 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do éter propilvinílico

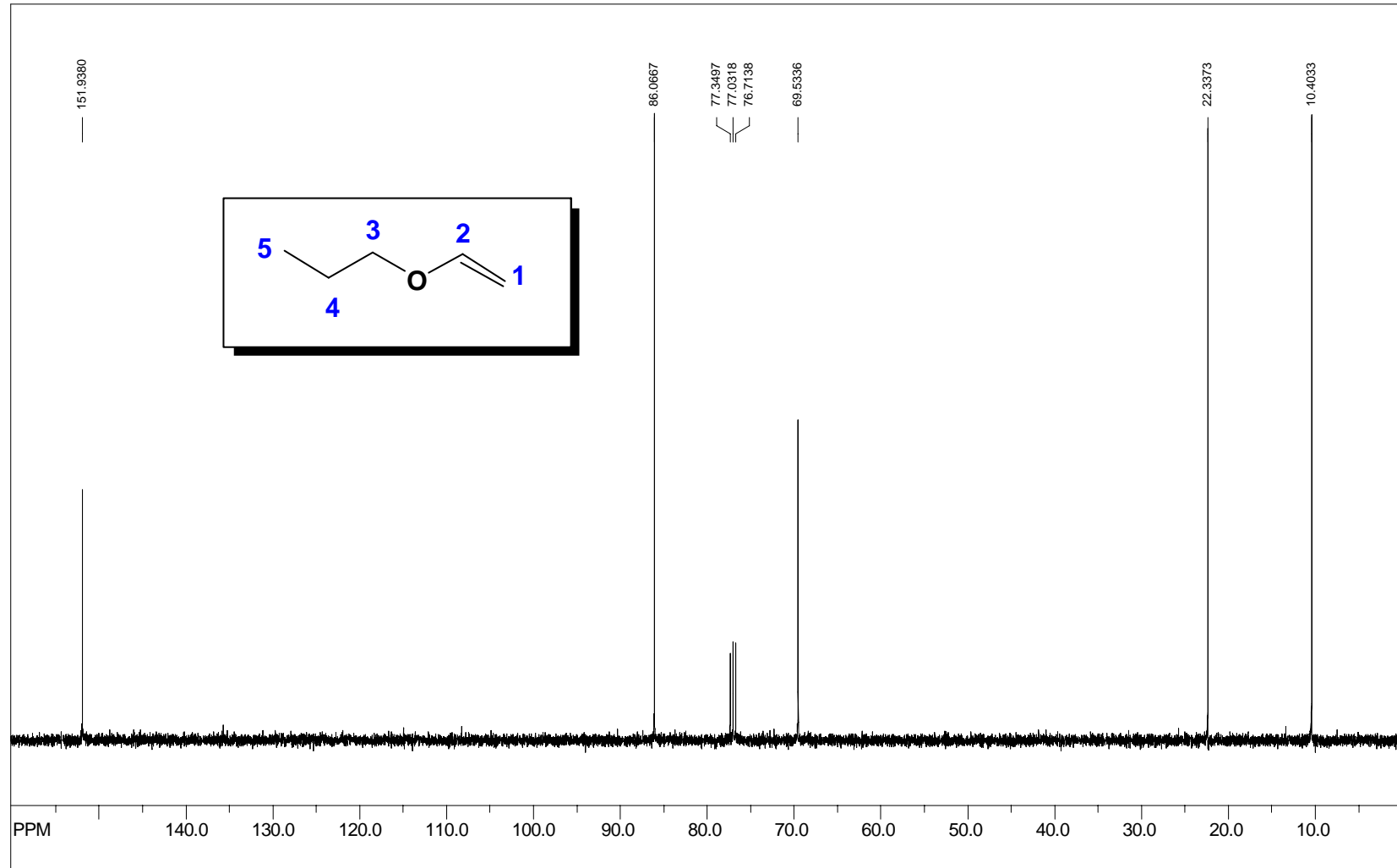
SpinWorks 2.5: ÉTER PROPILVINÍLICO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN ÉTER PROPILVINÍLICO CS12-5 RMN H.fid exp: zgpg of 0 ppm: 400.200000 MHz
transmitter freq.: 400.201567 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4708.10 Hz = 11.764317 ppm = 0.071840 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do éter propilvinílico

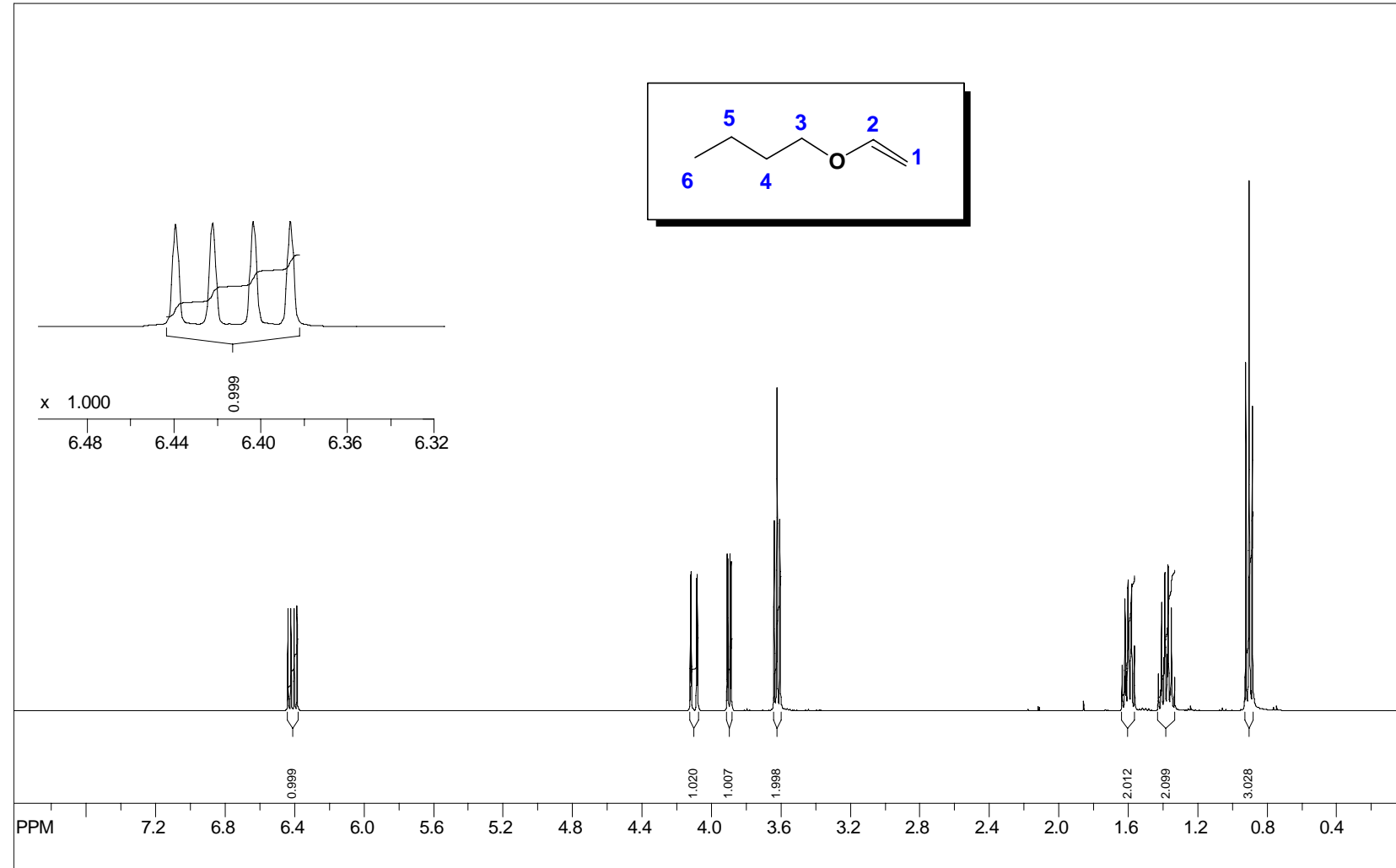
SpinWorks 2.5: ÉTER PROPILVINÍLICO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\ÉTER PROPILVINÍLICO CS12-5 RMN C13\fid exp: <zpgg30>-freq. of 0 ppm: 100.630370 MHz
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 271
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do éter butilvinílico

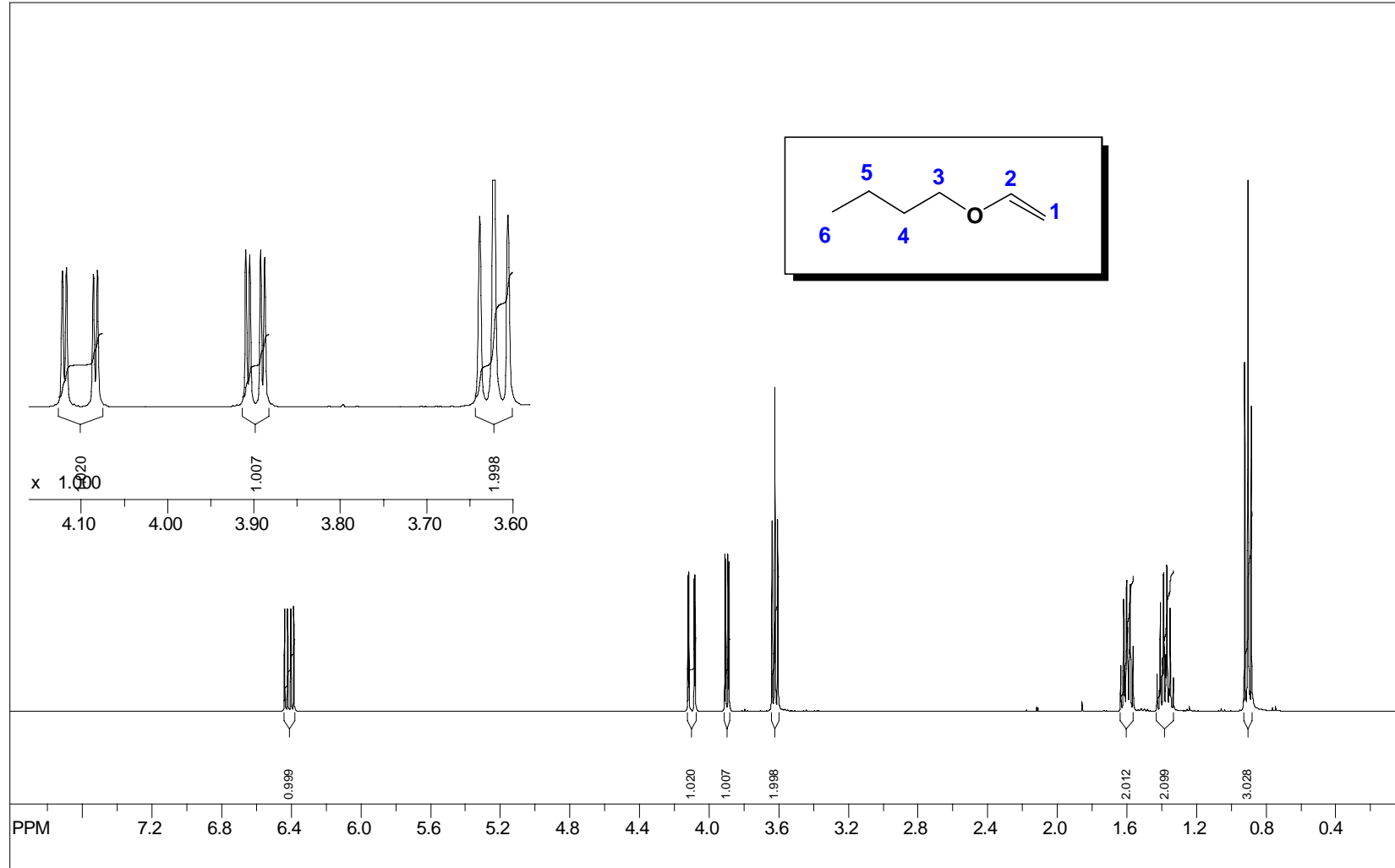
SpinWorks 2.5: ÉTER BUTILVINÍLICO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN ÉTER BUTIL VINÍLICO CS02-5 doi_20.08.09\ÉTER BUTIL VINÍLICO 400MHz 290000 Hz - <zg30>
transmitter freq.: 400.202002 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4816.96 Hz = 12.036311 ppm = 0.073501 Hz/pt
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000
number of scans: 16

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do éter butilvinílico

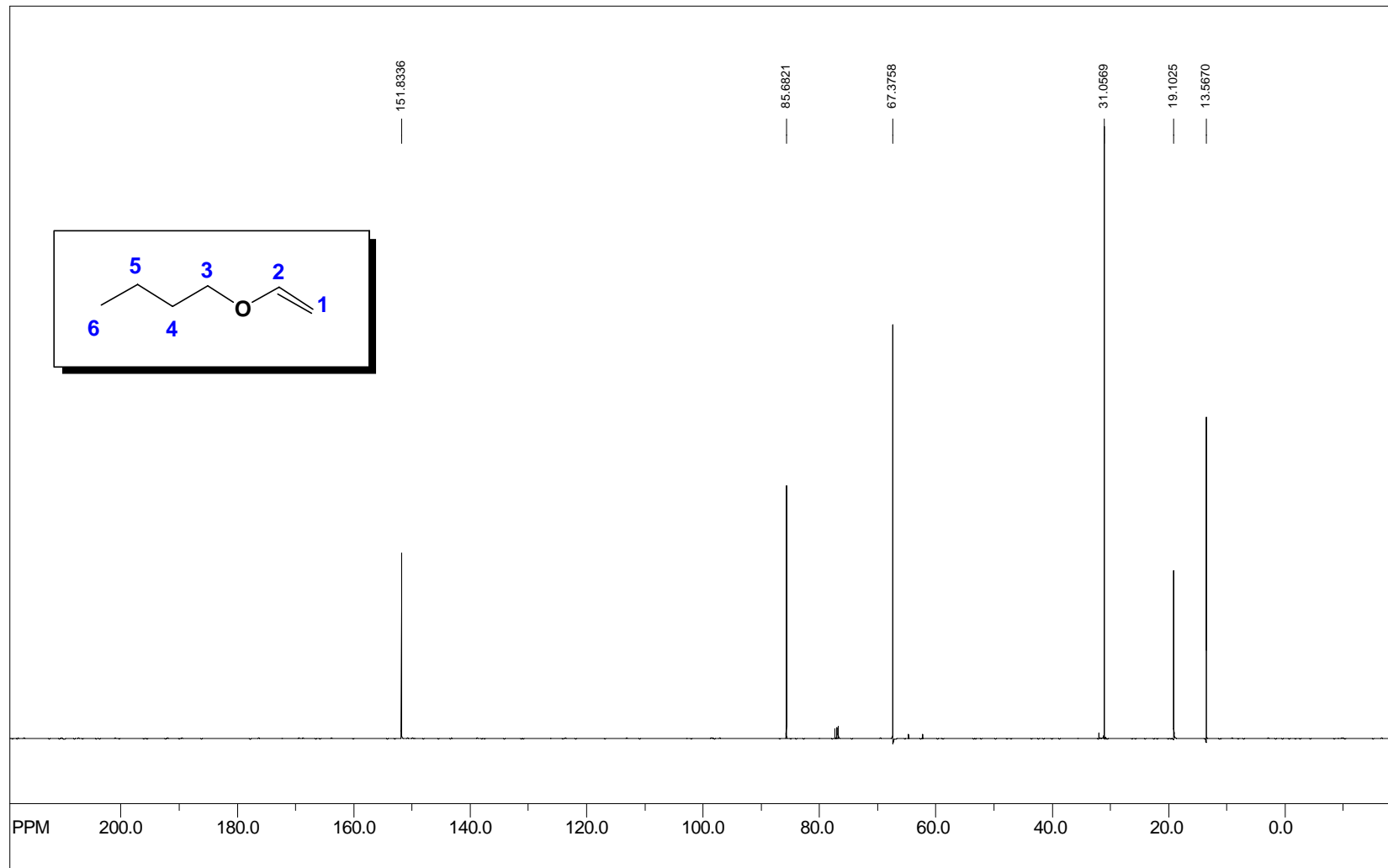
SpinWorks 2.5: ÉTER BUTILVINÍLICO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN ÉTER BUTIL VINÍLICO CS02-5 doi_20.08.09\ÉTER BUTIL VINÍLICO FID02300000.hz -<zg30>
transmitter freq.: 400.202002 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4816.96 Hz = 12.036311 ppm = 0.073501 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do éter butilvinílico

SpinWorks 2.5: ÉTER BUTILVINÍLICO

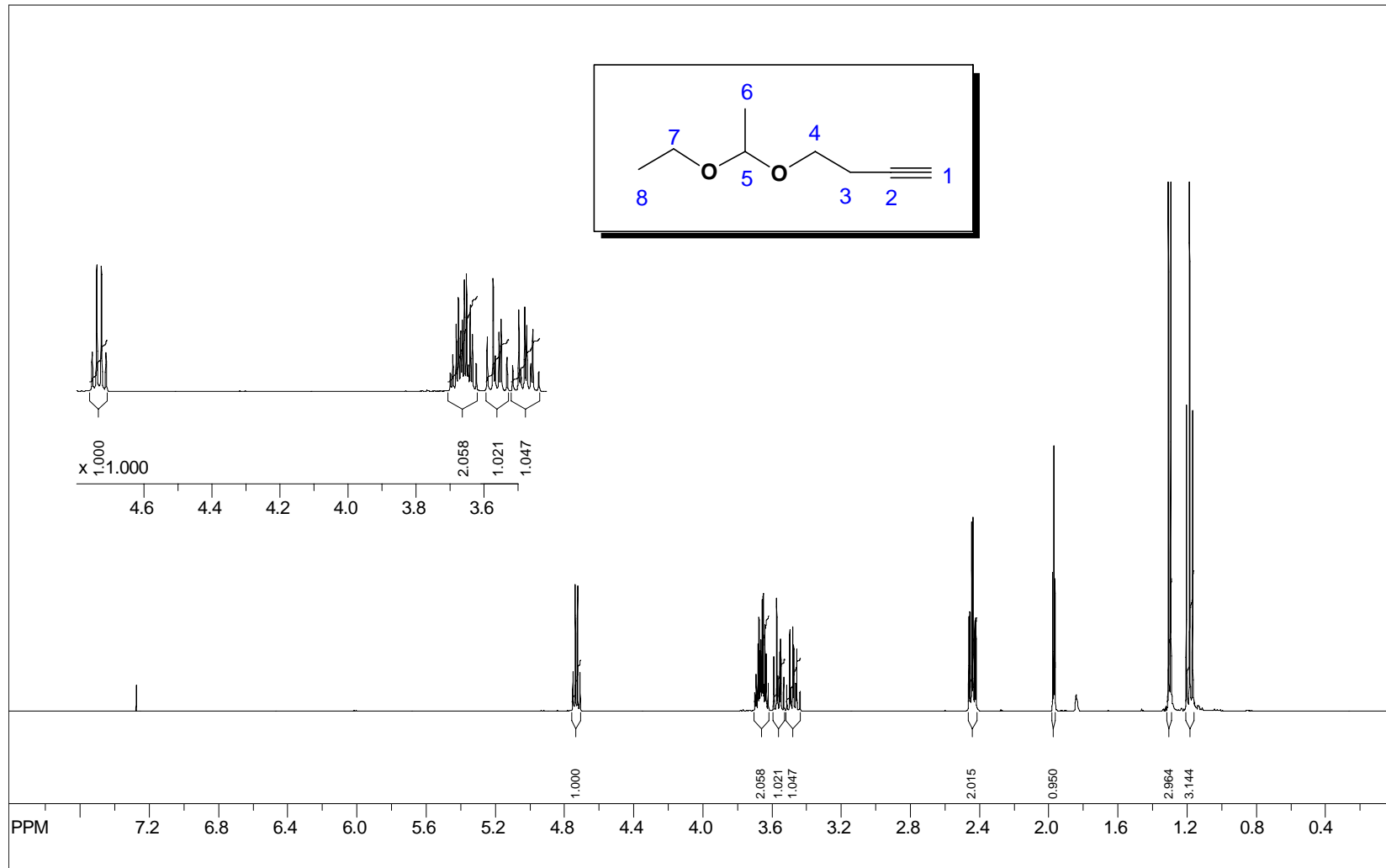


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\ÉTER BUTIL VINÍLICO CS02-5 doi_20.08.09\ÉTER BUTIL VINÍLICO RMN 100.63070 MHz 30-
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 223
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 60 MHz (TMS) do éter etilvinílico

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do 4(1-etoxietoxi)but-1-ino

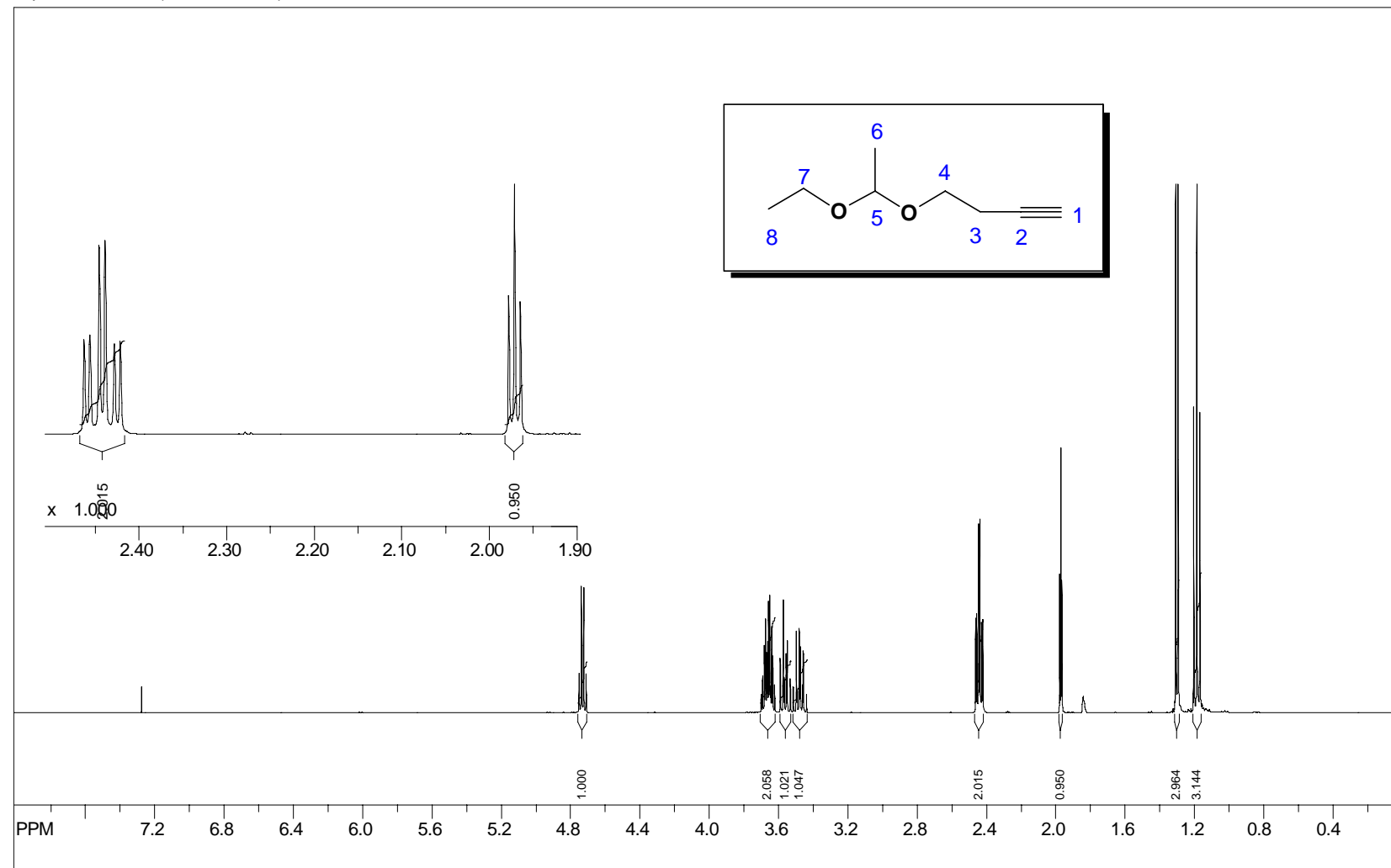
SpinWorks 2.5: 4(1-ETOXIETOXI)BUT-1-INO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN4(1 ETOXIETOXI)BUT 1 INO) CS08A-4 RMN H e RMN 13C do pro 05 2008 04 11 400 MHz (ETOXIETOXI)BUT 1 INO RMN H.fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 400.201479 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 4251.70 Hz = 10.623900 ppm = 0.064876 Hz/pt
 number of scans: 16
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do 4(1-etoxietoxi)but-1-ino

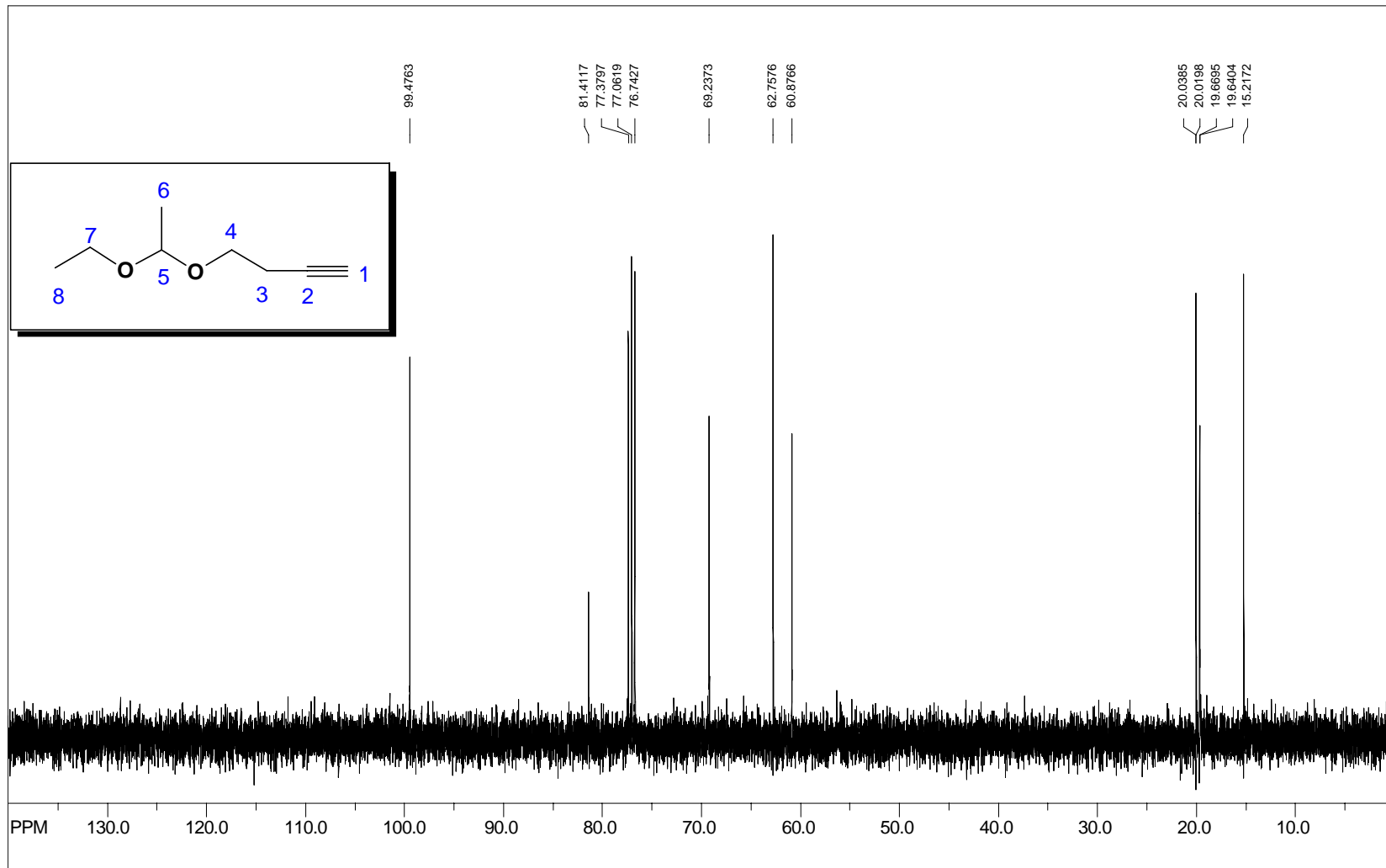
SpinWorks 2.5: 4(1-ETOXIETOXI)BUT-1-INO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN4(1 ETOXIETOXI)BUT 1 INO) CS08A-4 RMN H e RMN 13 C do 4(1-ETOXIETOXI)BUT 1 INO RMN H.fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 400.201479 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 4251.70 Hz = 10.623900 ppm = 0.064876 Hz/pt
 number of scans: 16
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹³C em 100 MHz (CDCl₃) do 4(1-etoxietoxi)but-1-ino

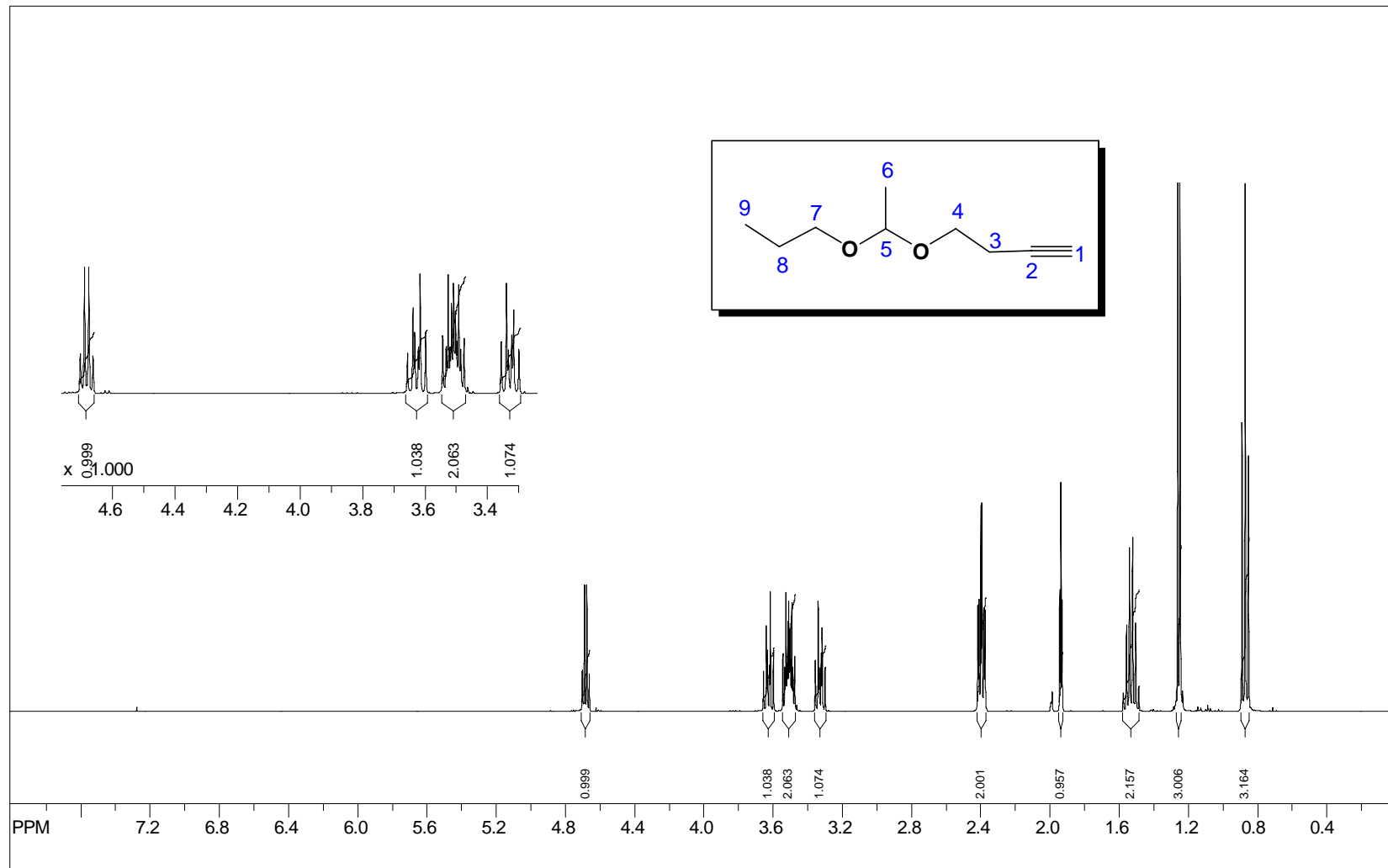
SpinWorks 2.5: 4(1-ETOXIETOXI)BUT-1-INO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN4(1 ETOXIETOXI)BUT 1 INO) CS08A-4 RMN H e RMN C13 do 4(1-ETOXIETOXI)BUT 1 INO RMN C13\fid exp: <zgg30>
 transmitter freq.: 100.640433 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
 number of scans: 1602
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do 4(1-propoxietoxi)but-1-ino

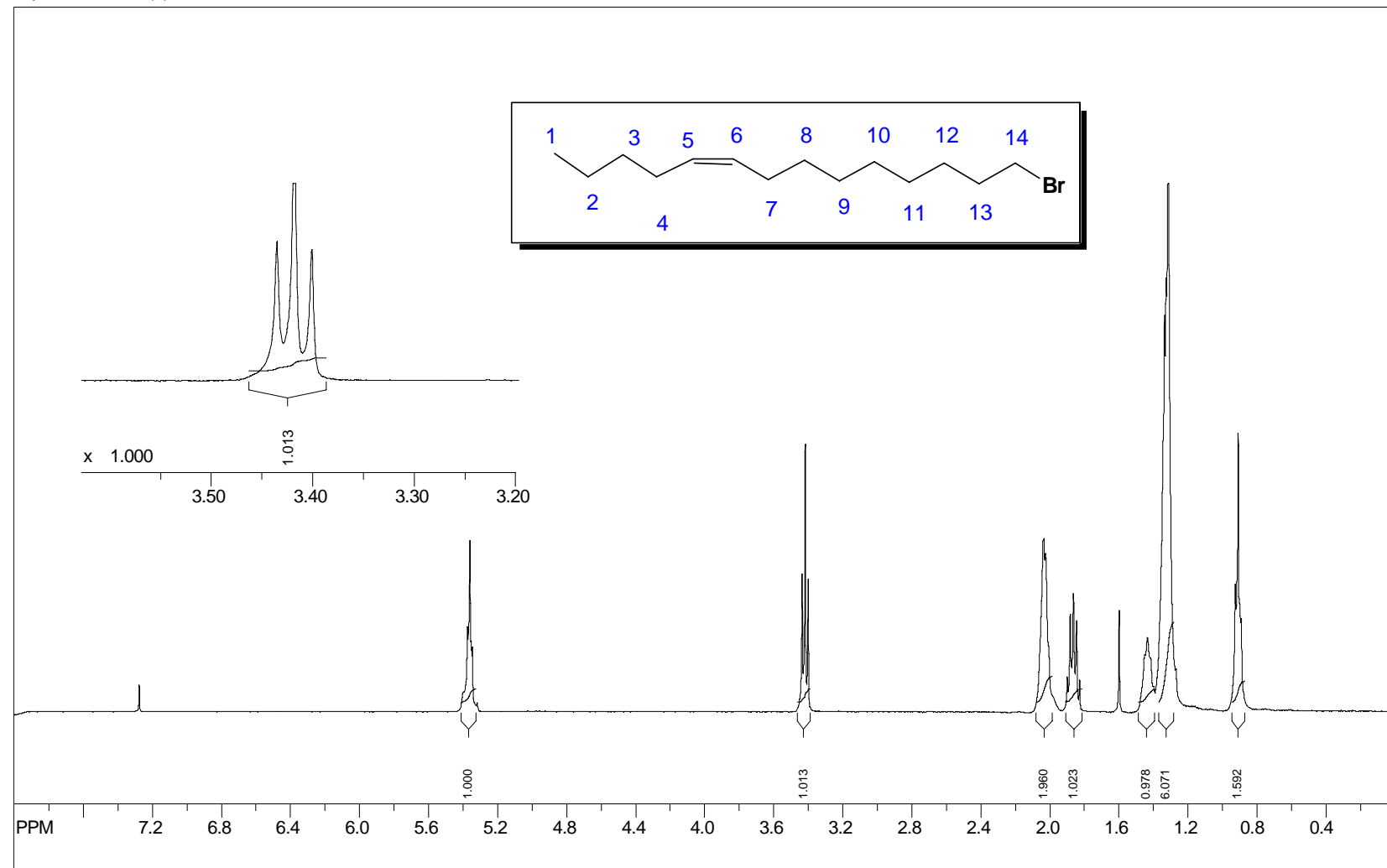
SpinWorks 2.5: 4(1-PROPOXIETOXI)BUT-1-INO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\4(1 PROPOXIETOXI)BUT 1 INO\CS04-4 RMN H, CS04-4-400 MHz-zg30>
 transmitter freq.: 400.201619 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 4629.63 Hz = 11.568243 ppm = 0.070643 Hz/pt
 number of scans: 32
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno

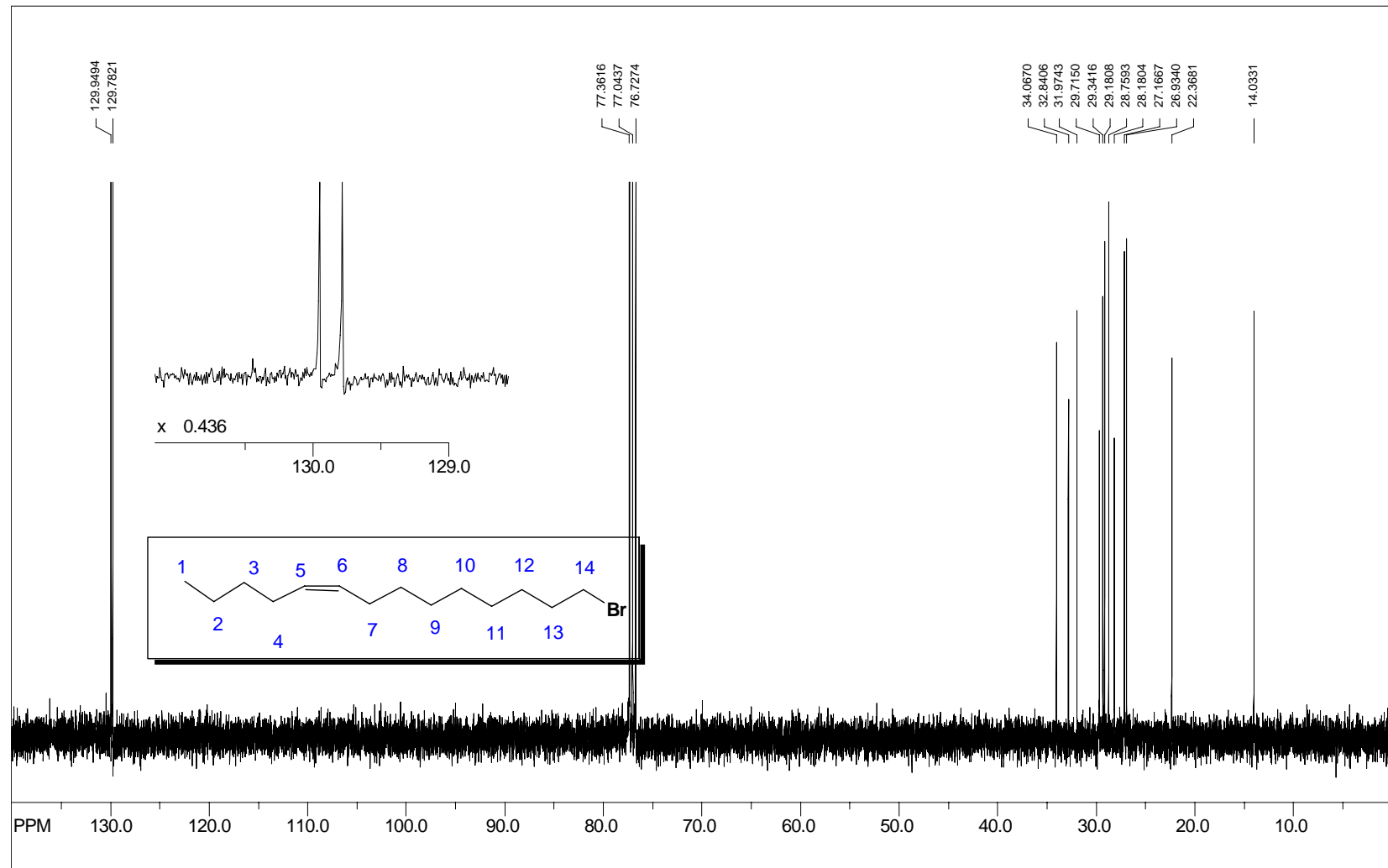
SpinWorks 2.5: (Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN(Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO CS06-14-04 doi_2410406(Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO CS06-14-4 RMN Hfid exp: <zg30>
transmitter freq.: 400.201601 MHz
time domain size: 65536 points
width: 3205.13 Hz = 8.008784 ppm = 0.048906 Hz/pt
number of scans: 32
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno

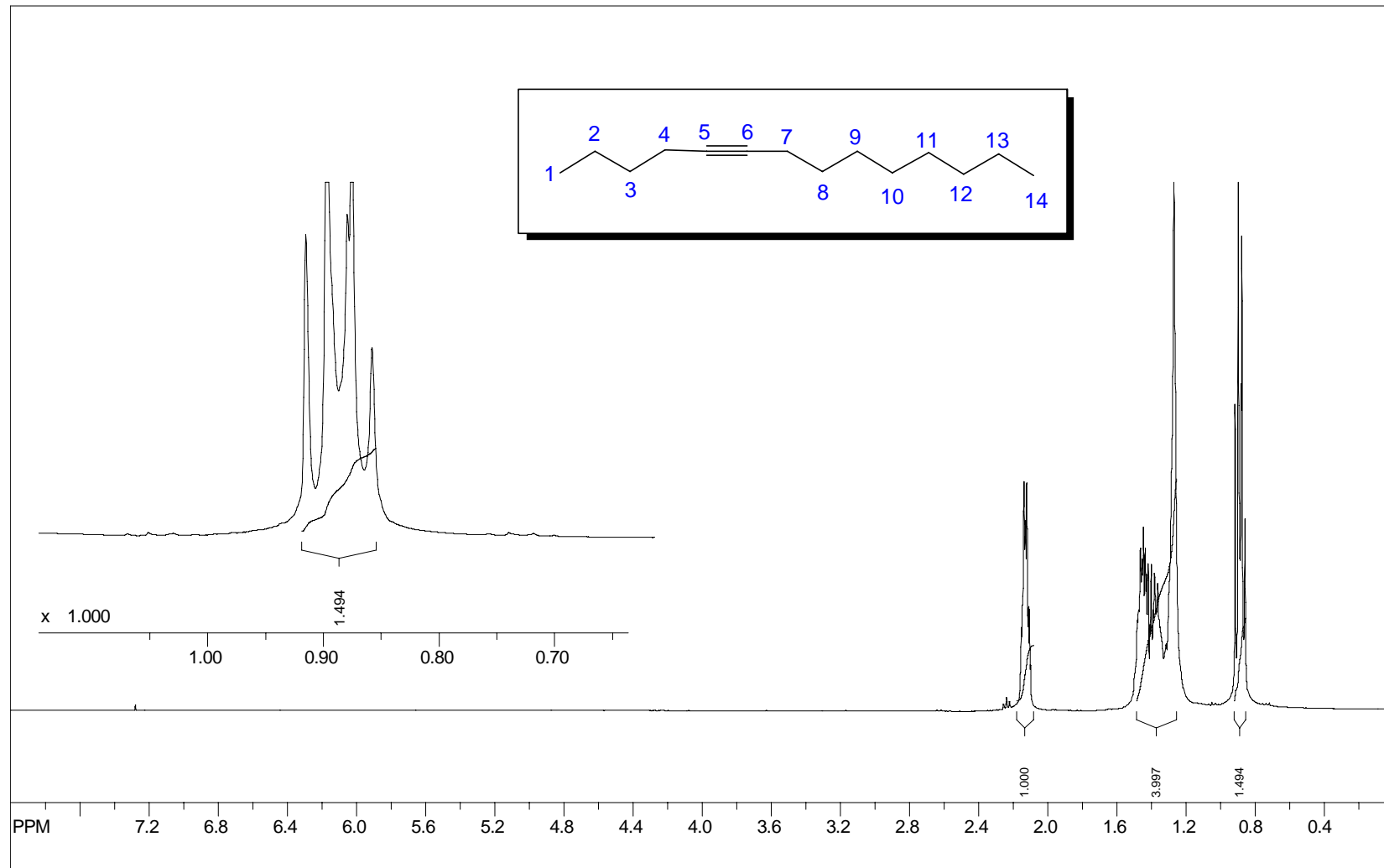
SpinWorks 2.5: (Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\ (Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO CS06-14-04 doi_24.04.09\ (Z)-14-BROMO-5-TETRADECENO CS06-14-4 C13\fid exp: <zpgp30>
 transmitter freq.: 100.640433 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
 number of scans: 7168
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do 5-tetradecino

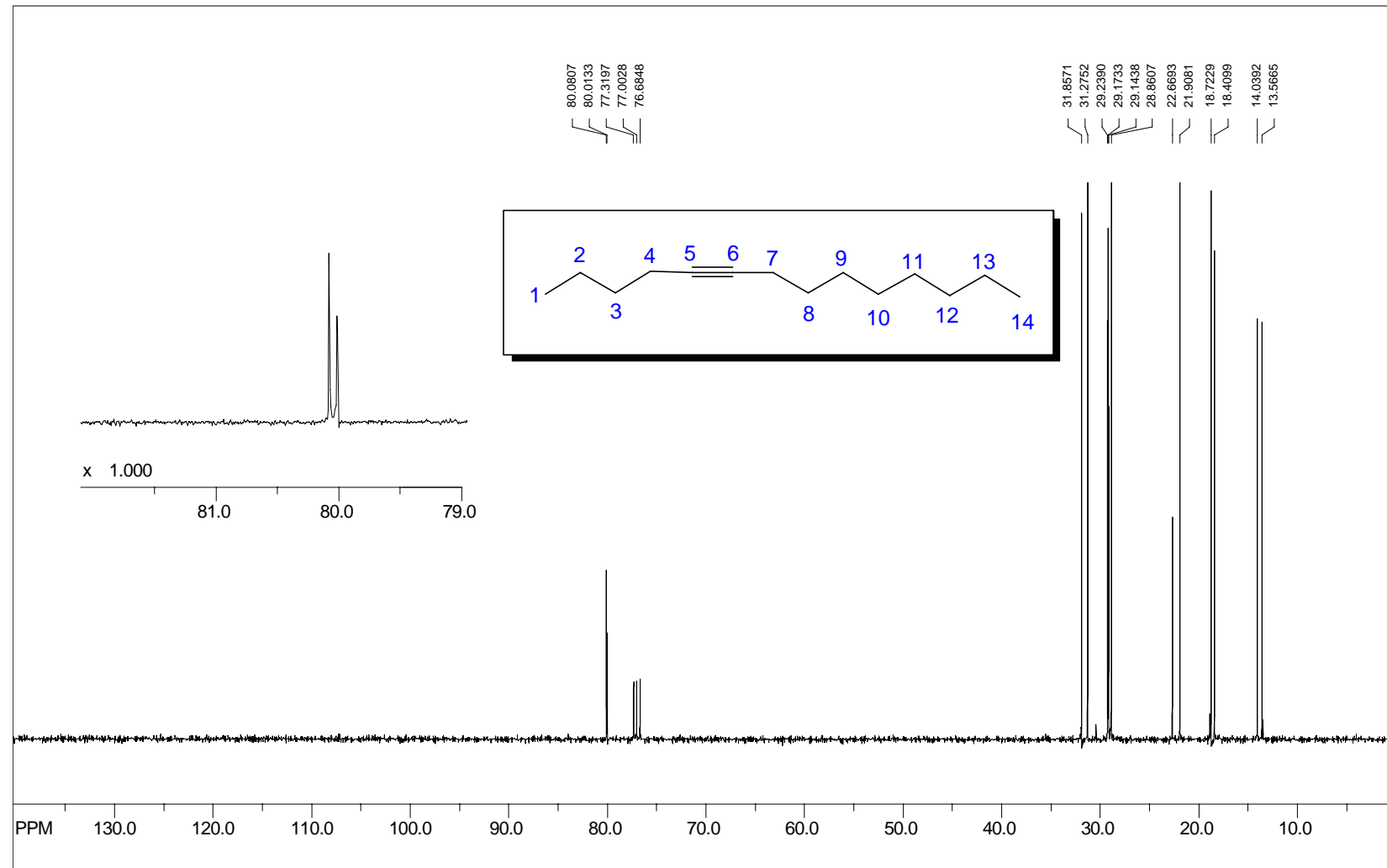
SpinWorks 2.5: 5-TETRADECINO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN5-TETRADECINO CS10-5 RMN H doi_28.08.09\fid exp-0600 ppm: 400.200000 MHz
transmitter freq.: 400.201542 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4844.96 Hz = 12.106303 ppm = 0.073928 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹³C em 100 MHz (CDCl₃) do 5-tetradecino

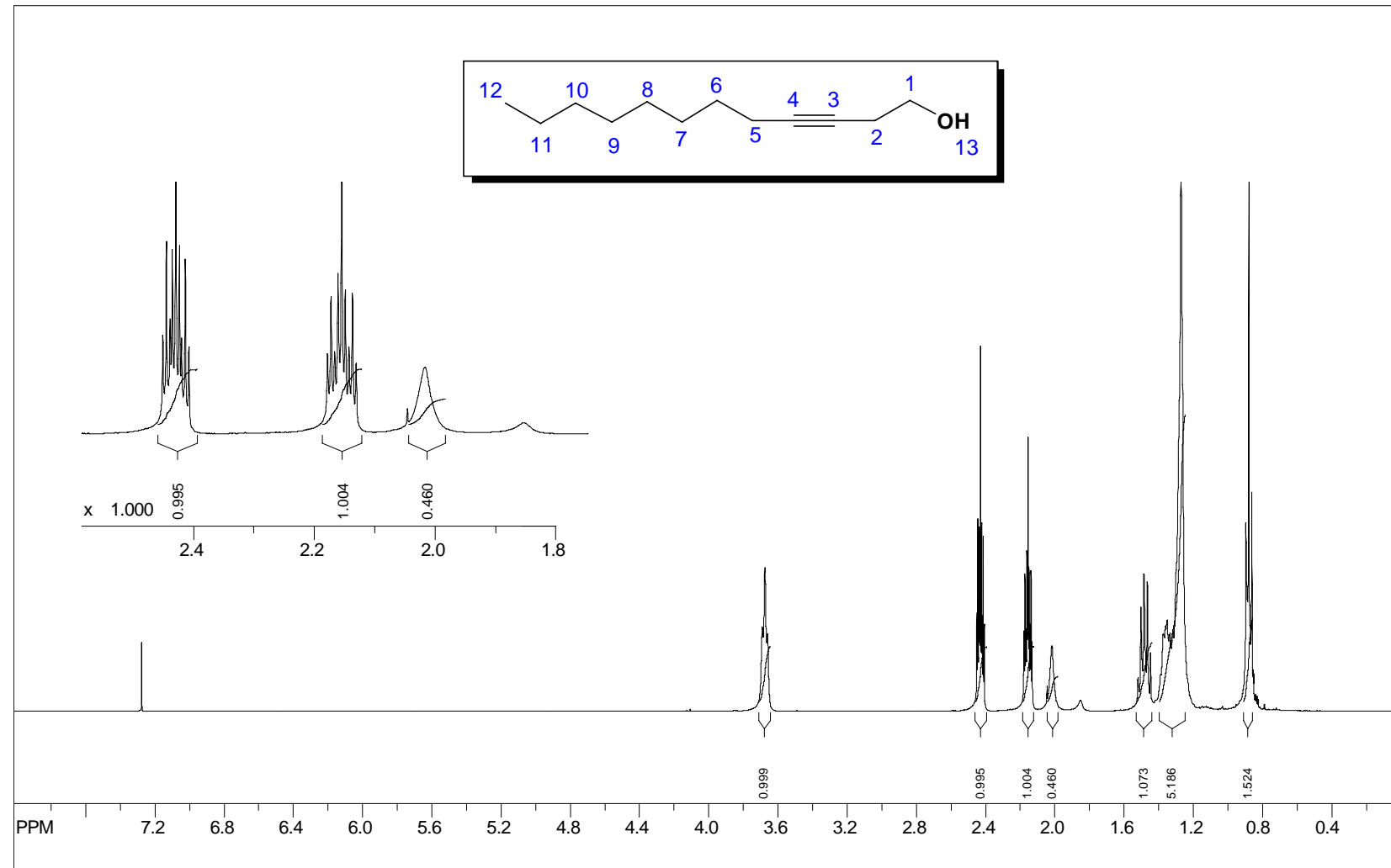
SpinWorks 2.5: 5-TETRADECINO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN5-TETRADECINO CS10-5 RMN C13 doi_28.08.09\fid exp: 28.08.09 0 ppm: 100.630370 MHz
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 250
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do 3-dodecin-1-ol

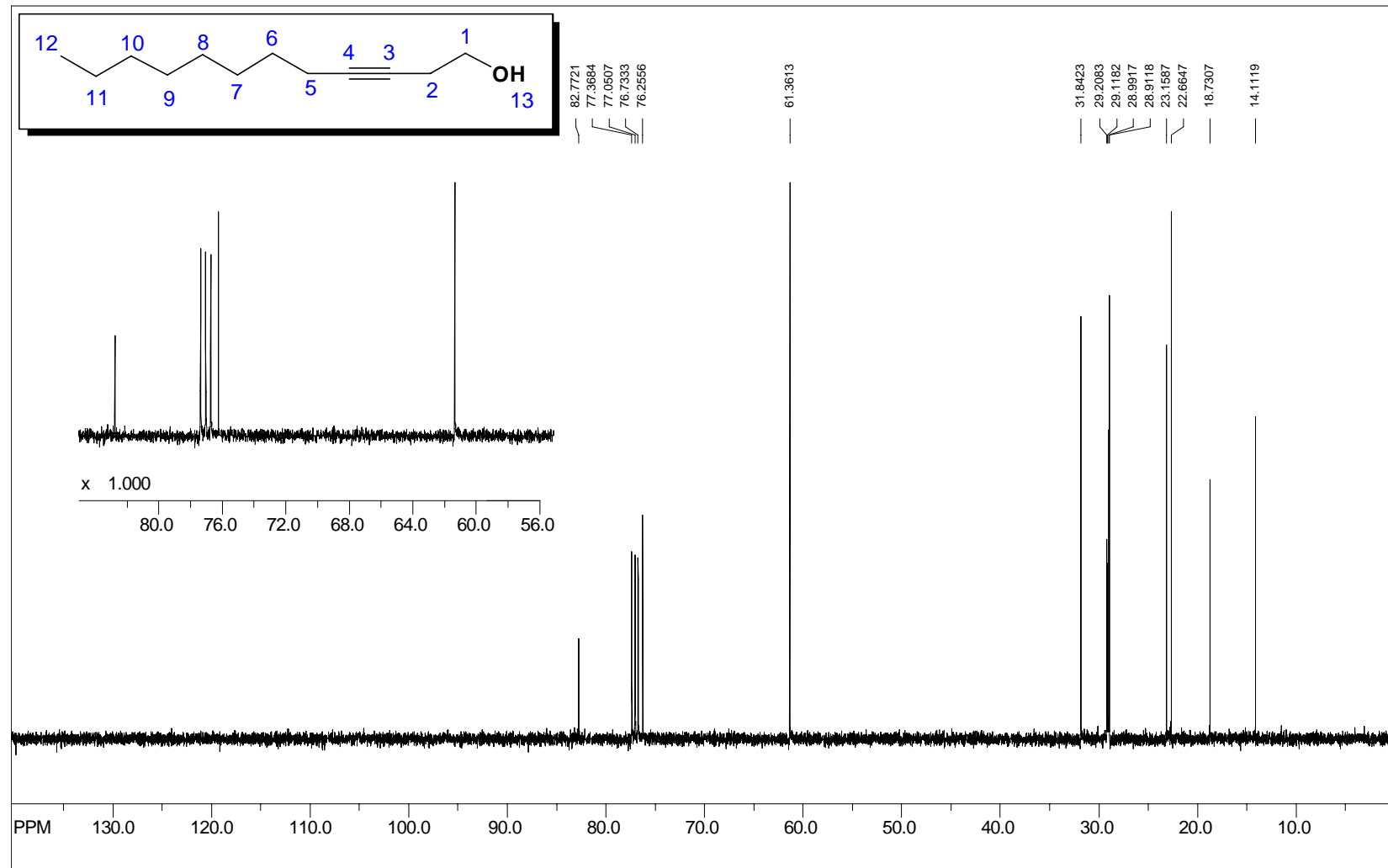
SpinWorks 2.5: 3-DODECIN-1-OL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\3-DODECIN-1-OL CS09-5 e 3E-13Z-OCTADECADIENOL CS09-5 RMN H\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 400.201919 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4166.67 Hz = 10.411411 ppm = 0.063578 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹³C em 100 MHz (CDCl₃) do 3-dodecin-1-ol

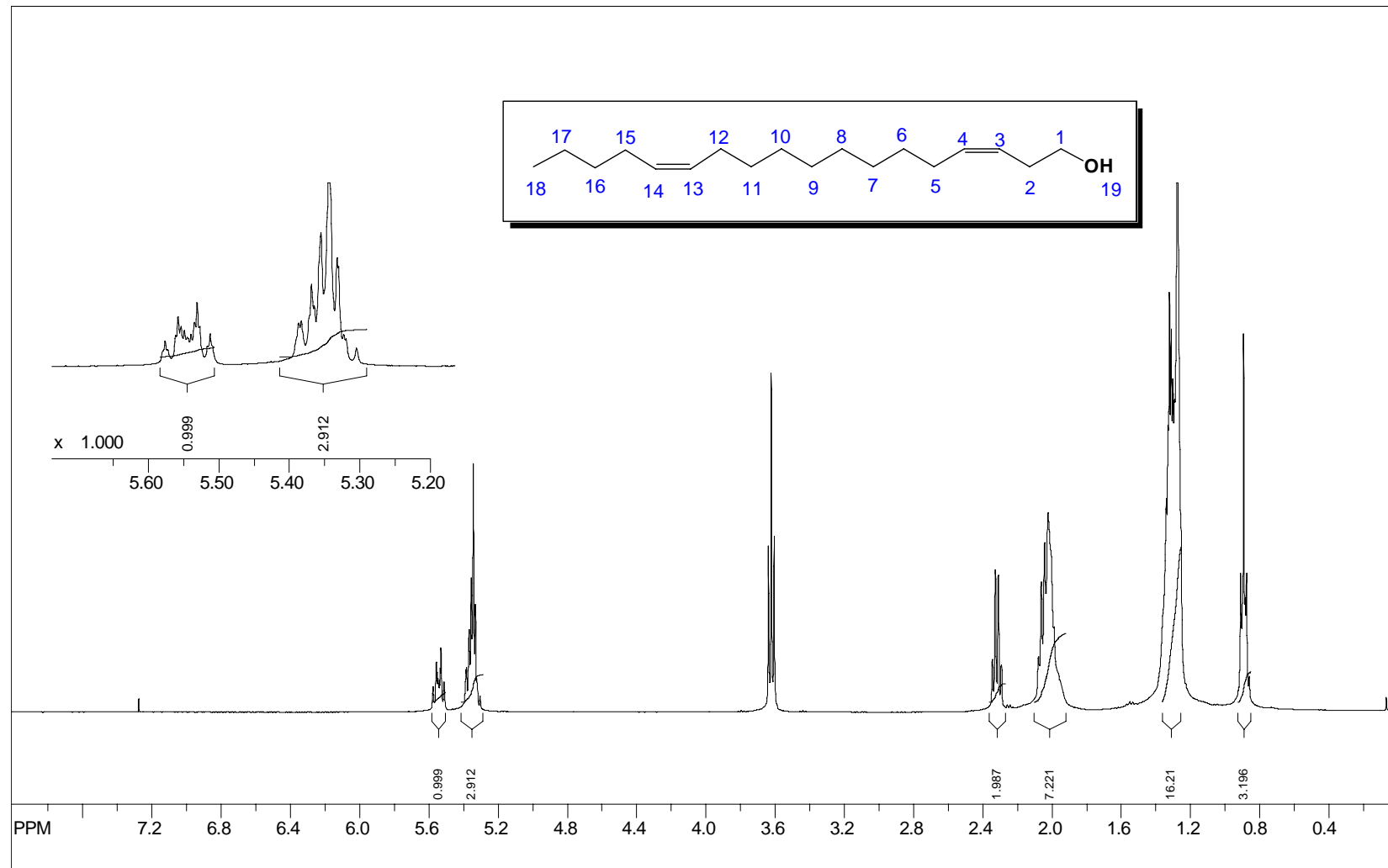
SpinWorks 2.5: 3-DODECIN-1-OL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\CS09-5 e CSEZ-5 doi_19.08.09\3-DODECIN-1-OL CS09-5 RMN 13C 100 MHz
 transmitter freq.: 100.640433 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
 number of scans: 442
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do (3Z,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3Z,13Z)-OCTADECADIENOL

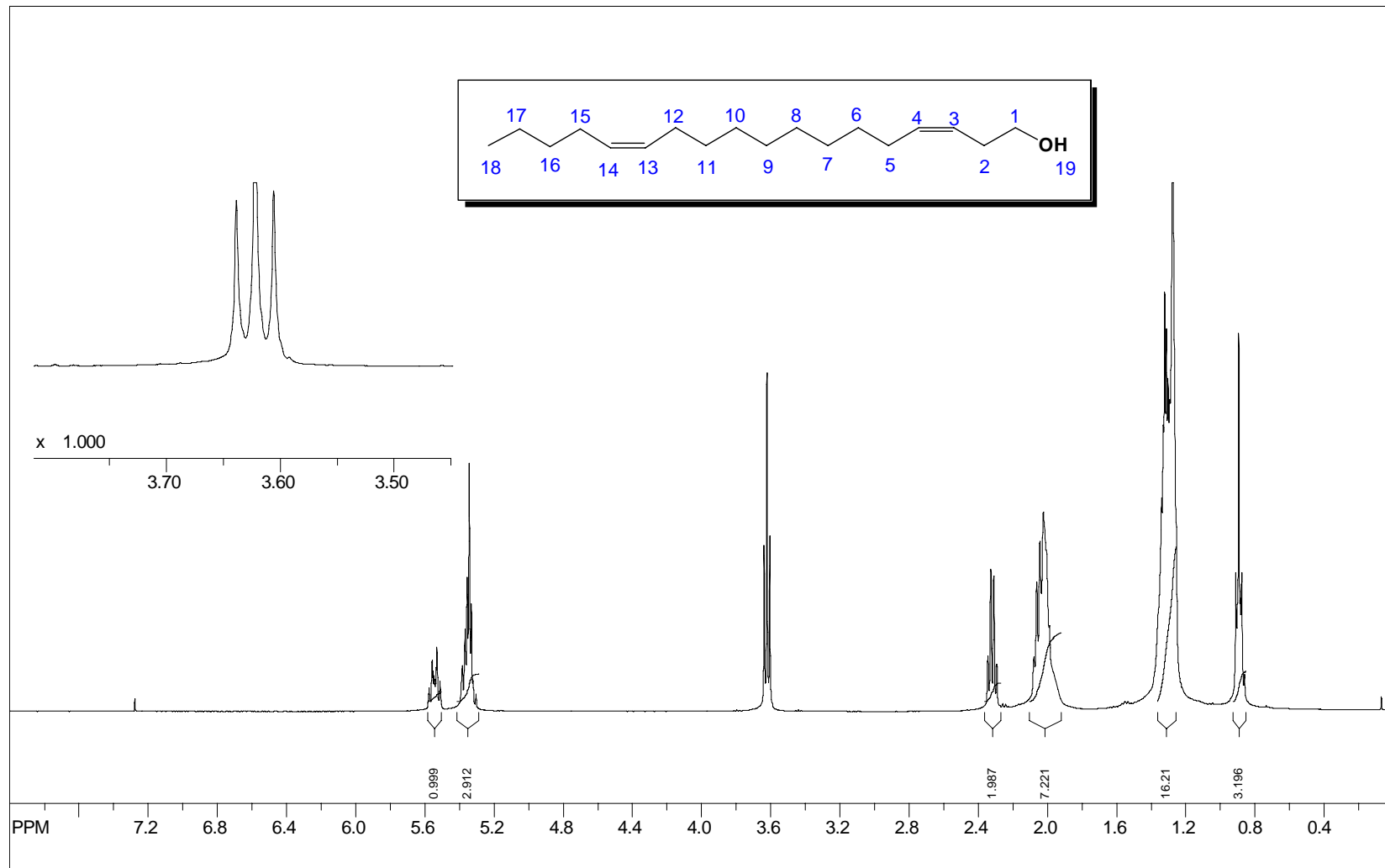


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMNCSZZ-5 doi_21.08.09\RMN H1\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 400.201572 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4664.18 Hz = 11.654575 ppm = 0.071170 Hz/pt
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 400.200000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3Z,13Z)-OCTADECADIENOL

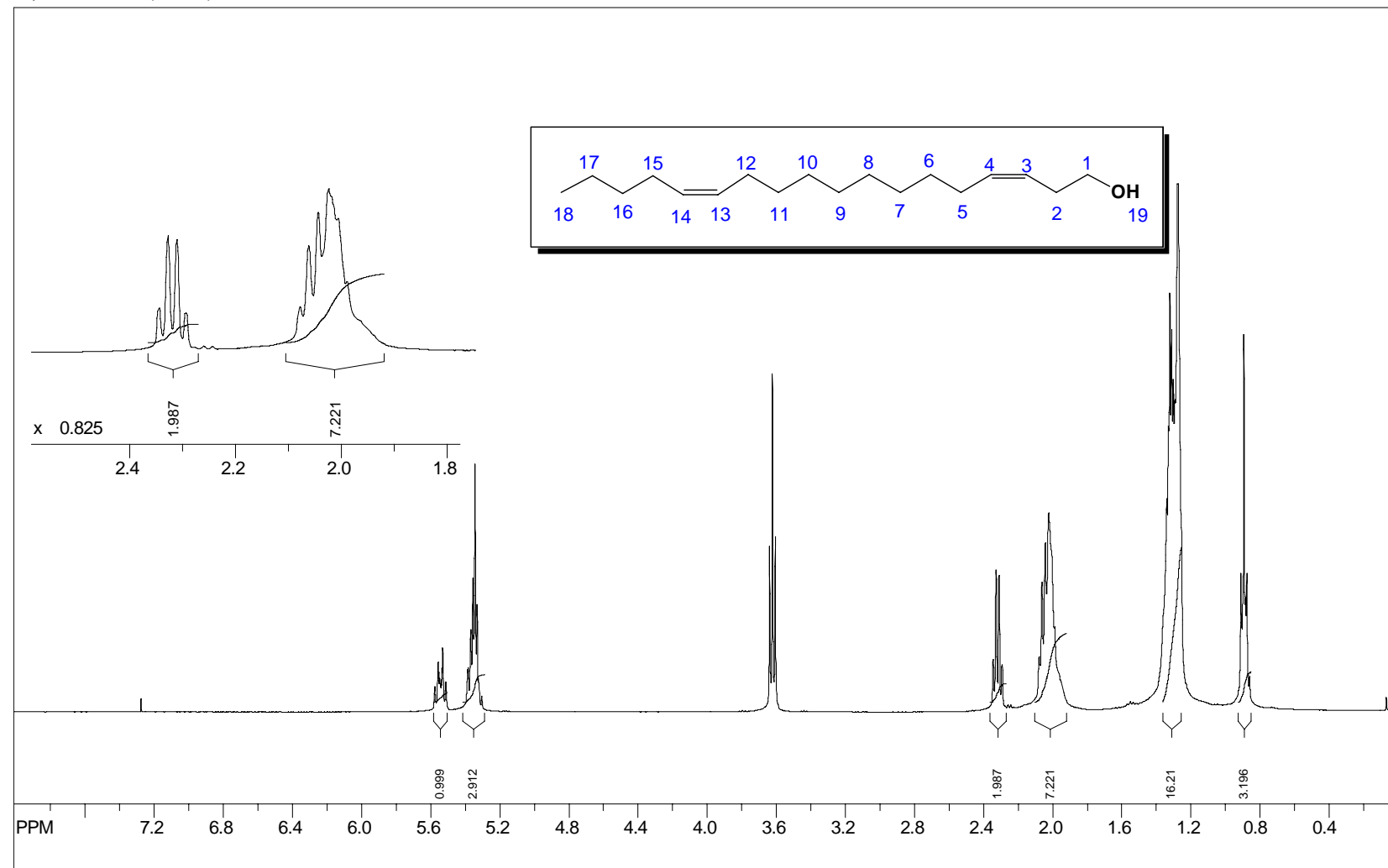


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\CSZZ-5 doi_21.08.09\RMN H1\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 400.201572 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4664.18 Hz = 11.654575 ppm = 0.071170 Hz/pt
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 400.200000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3Z,13Z)-OCTADECADIENOL

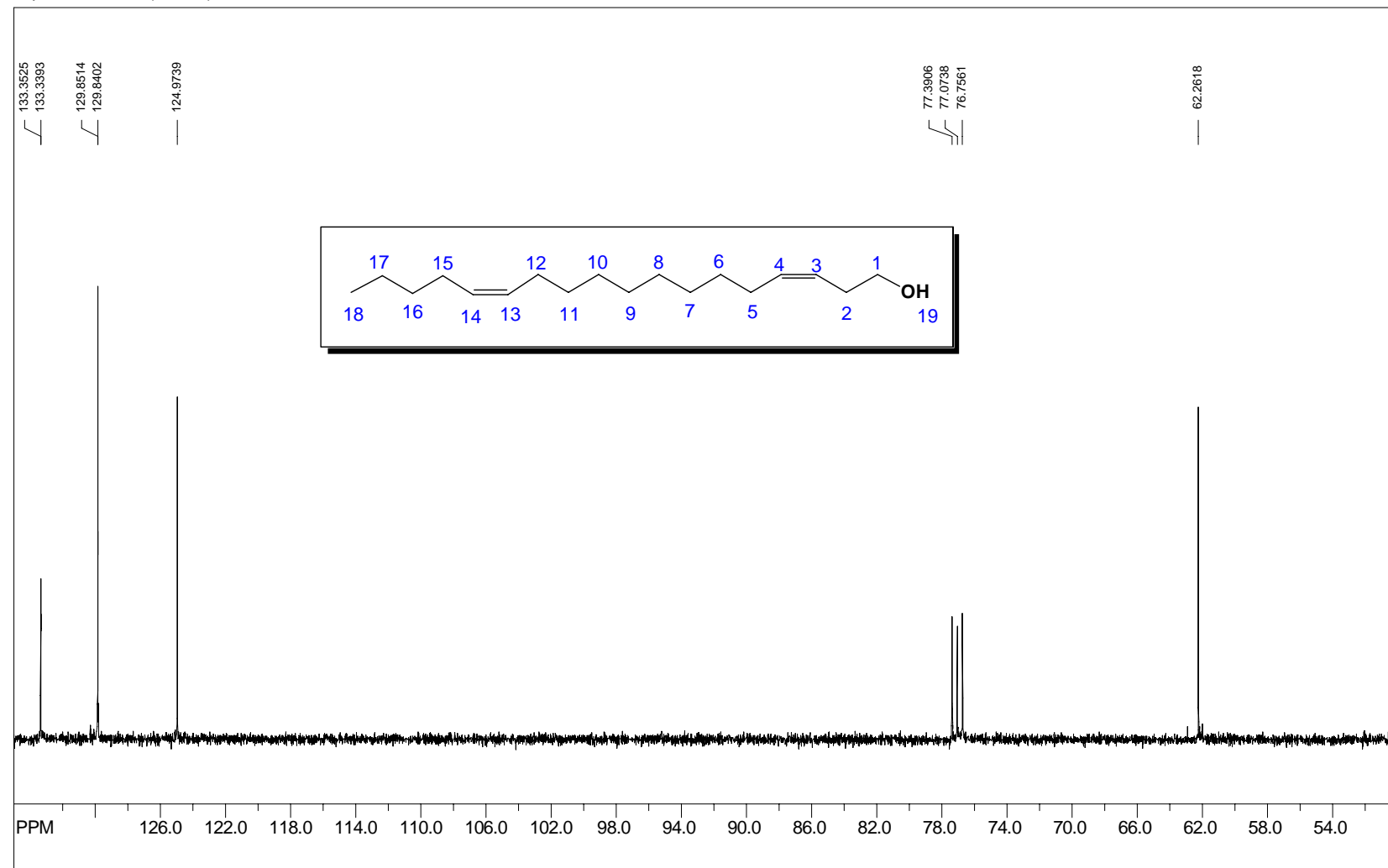


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\CSZZ-5 doi_21.08.09\RMN H1\fid expt: <zg30>
transmitter freq.: 400.201572 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4664.18 Hz = 11.654575 ppm = 0.071170 Hz/pt
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 400.200000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3Z,13Z)-OCTADECADIENOL

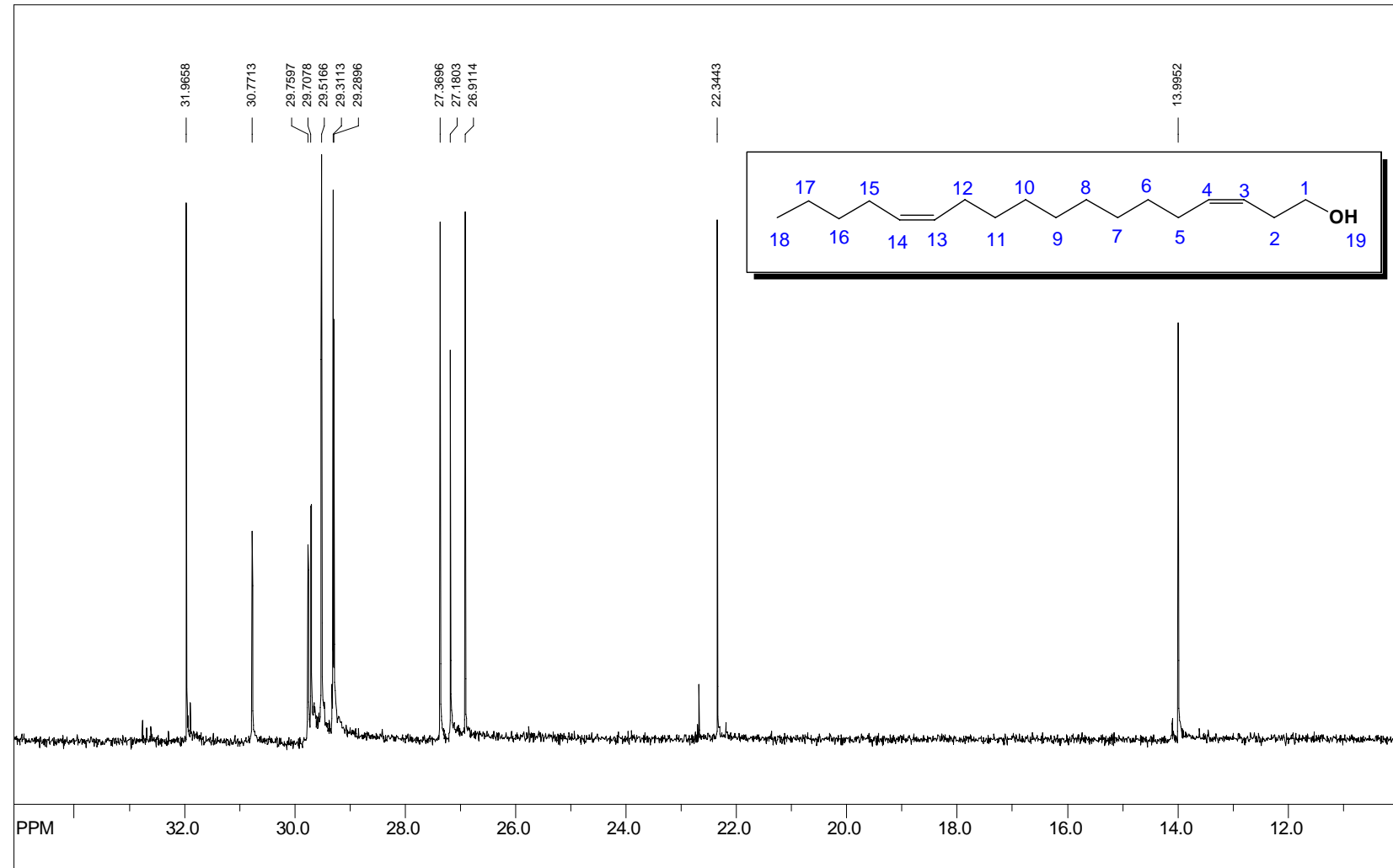


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADOR\MNCSZZ-5 doi_21.08.09\5\fid exp: <zpgg30>
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 356

freq. of 0 ppm: 100.630370 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (3Z,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3Z,13Z)-OCTADECADIENOL

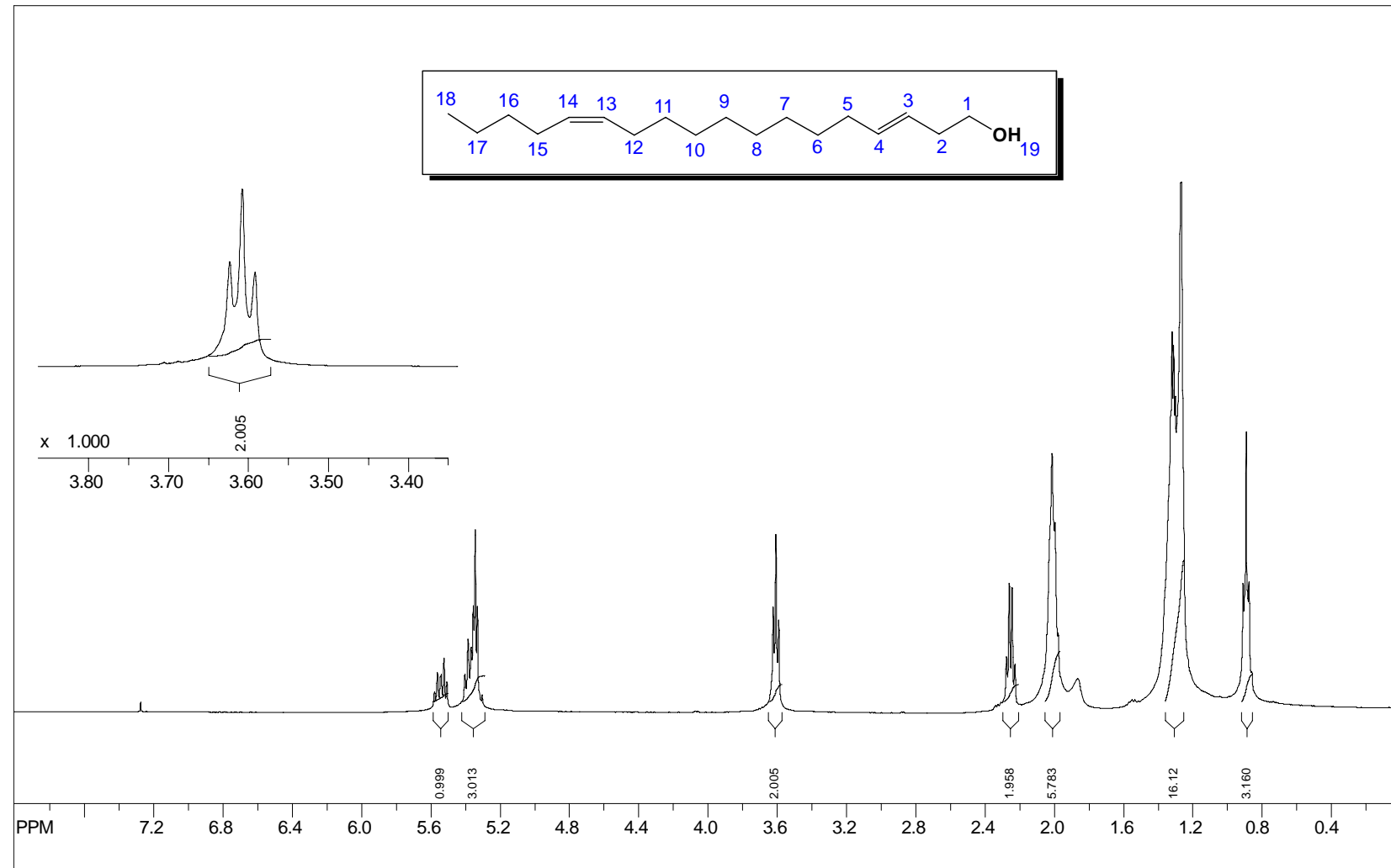


file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN\CSZZ-5 doi_21.08.09\5\fid exp: <zpgg30>
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 356

freq. of 0 ppm: 100.630370 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (3E,13Z)-octadecadienol

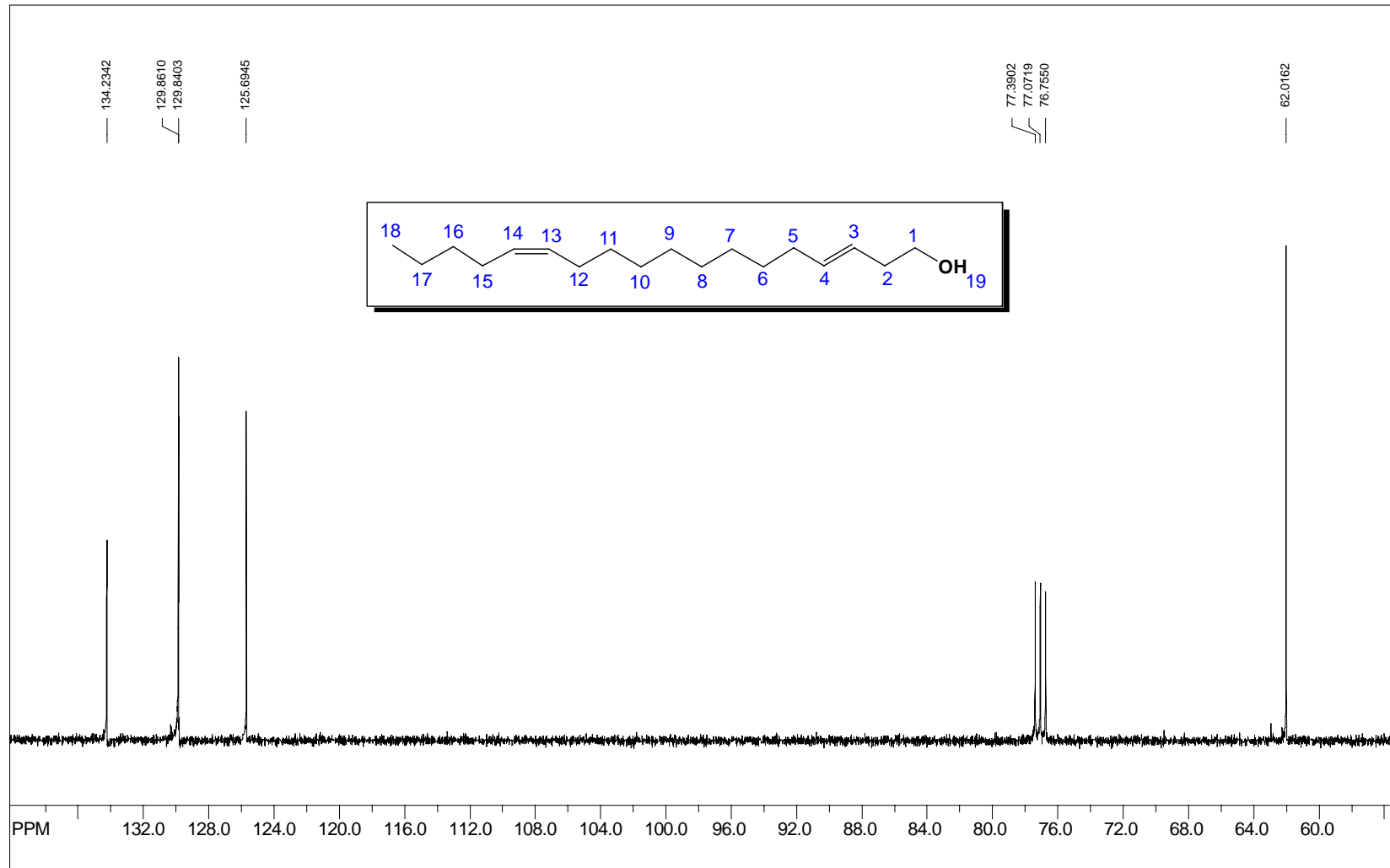
SpinWorks 2.5: (3E,13Z)OCTADECADIENOL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN 3-DODECIN-1-OL CS09-5 e CSEZ-5 doi_19.08.09\CS09-5 RMN 100 MHz 20090116
transmitter freq.: 400.201899 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4222.97 Hz = 10.552106 ppm = 0.064437 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (3E,13Z)-octadecadienol

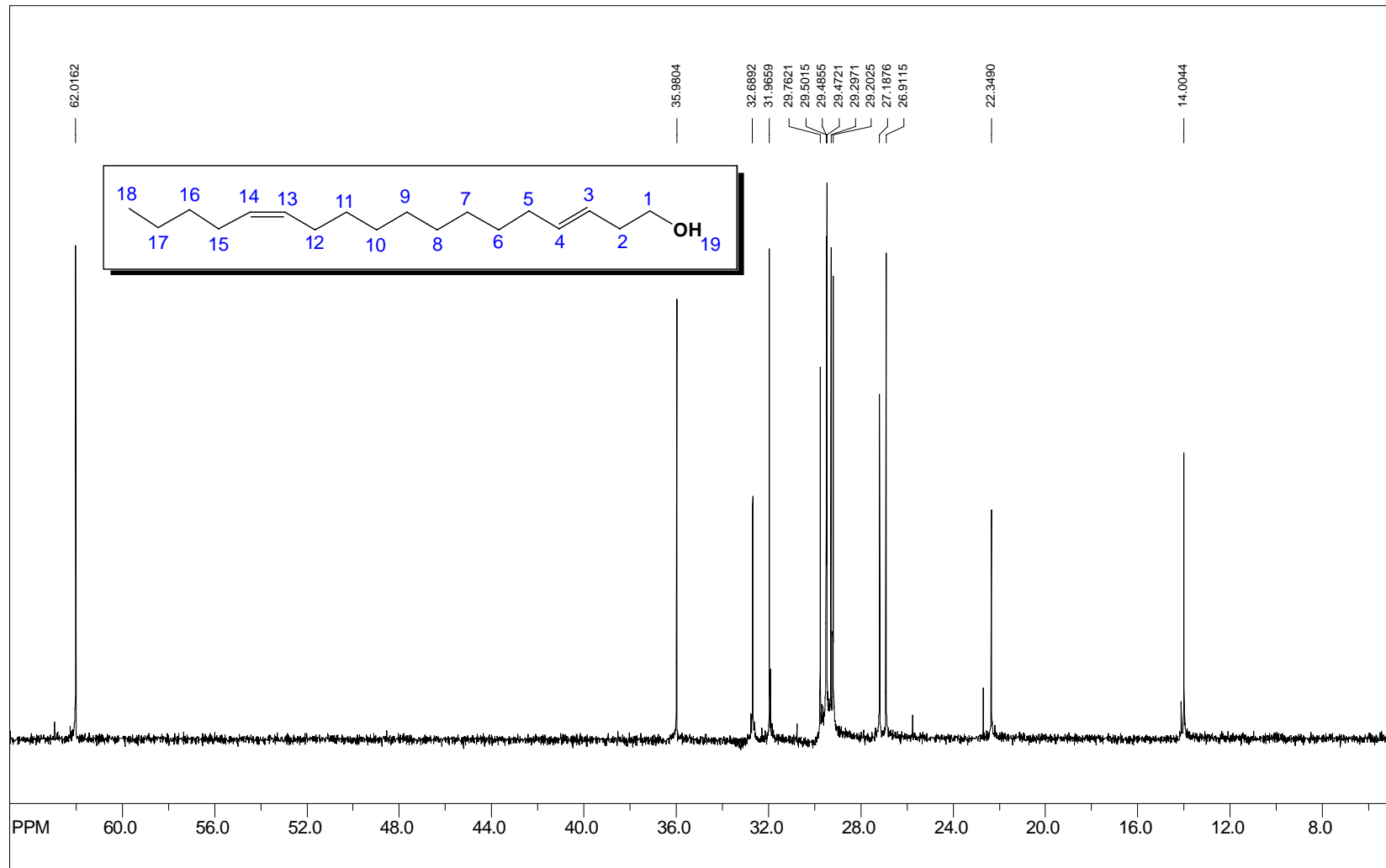
SpinWorks 2.5: (3E,13Z)-OCTADECADIENOL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN3-DODECIN-1-OL CS09-5 e 3E-13Z-OCTADECADIENOL CSE...
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 1024
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹³C em 100 MHz (CDCl₃) do (3E,13Z)-octadecadienol

SpinWorks 2.5: (3E,13Z)-OCTADECADIENOL



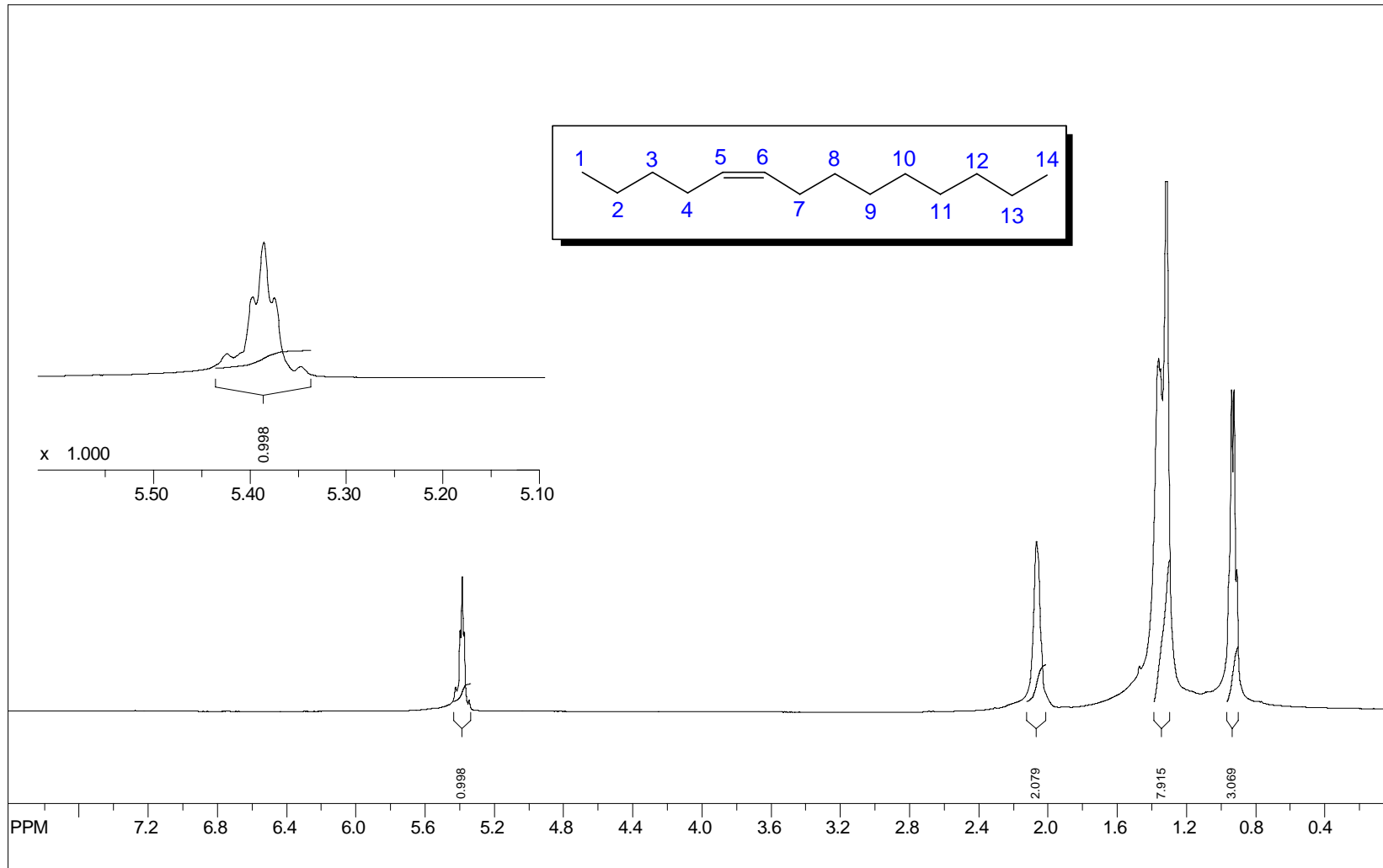
file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO\RMN3-DODECIN-1-OL CS09-5 e 3E-13Z-OCTADECADIENOL CSEZ...
 transmitter freq.: 100.640433 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
 number of scans: 1024
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 300 MHz (CDCl_3) do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol

RMN ^{13}C em 75 MHz (CDCl_3) do (3Z)-octadecen-13-ino-1-ol

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (Z)-5-tetradeceno

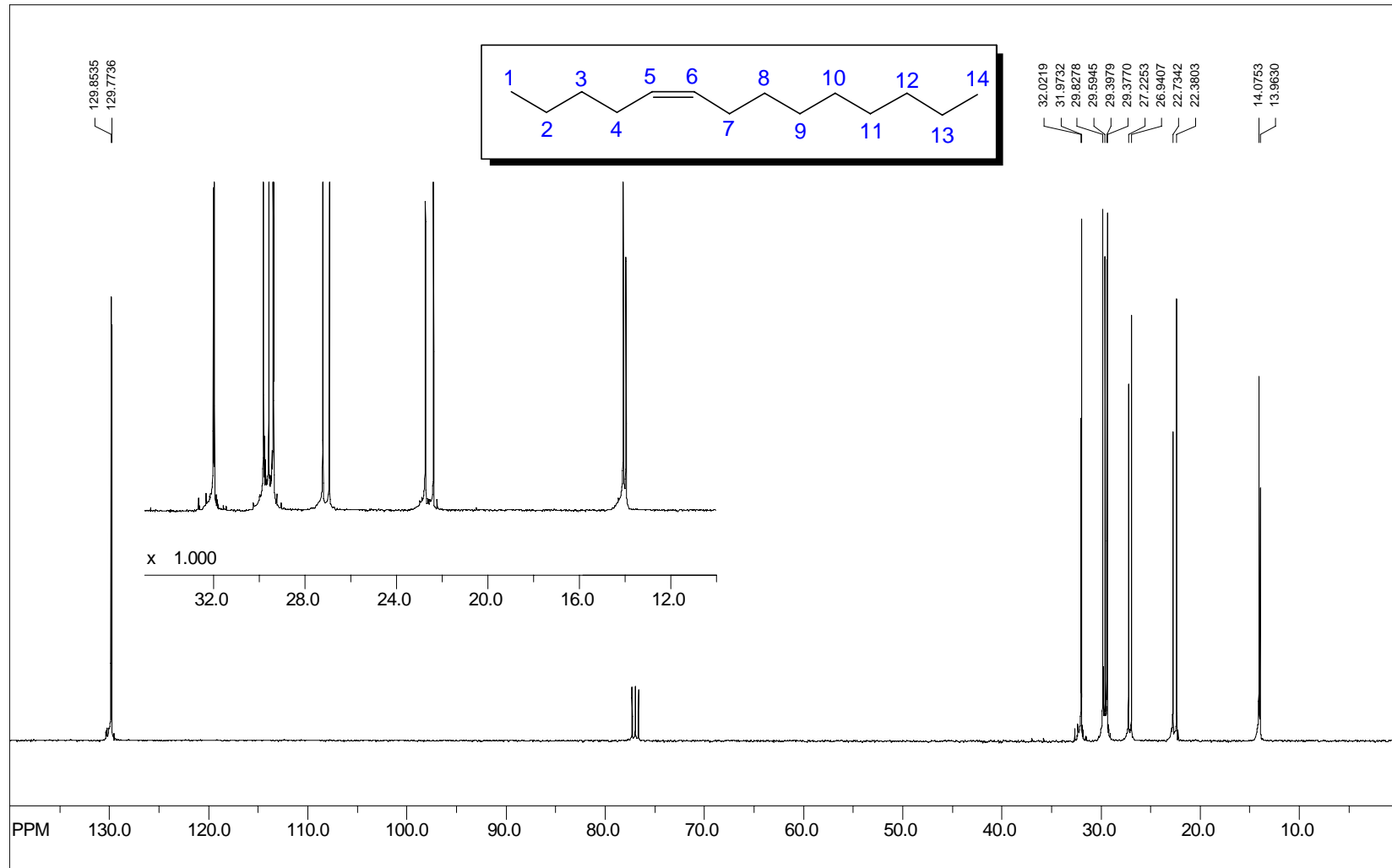
SpinWorks 2.5: (Z)-5-TETRADECENO



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN\Z)-5-TETRADECENO doi_10.09.09\Z)-5-TETRADECENO 600 MHz 400 MHz
transmitter freq.: 400.202471 MHz
time domain size: 65536 points
width: 8278.15 Hz = 20.684894 ppm = 0.126314 Hz/pt
number of scans: 32
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (Z)-5-tetradeceno

SpinWorks 2.5: (Z)-14-TETRADECENO

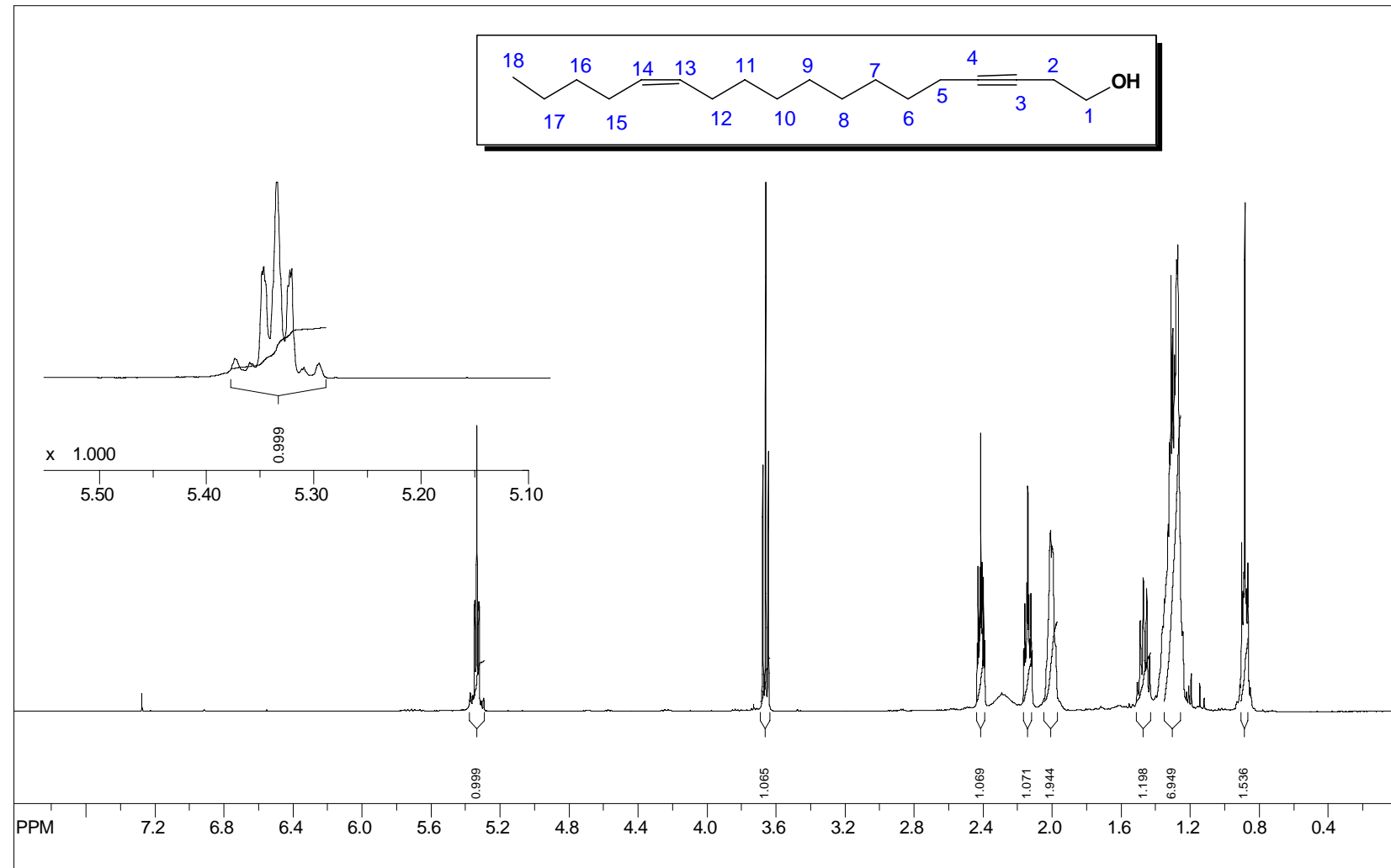


file: G:\RMN\doi_10.09.09\5\fid exp: <zpgg30>
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 5442

freq. of 0 ppm: 100.630370 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^1H em 400 MHz (CDCl_3) do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol

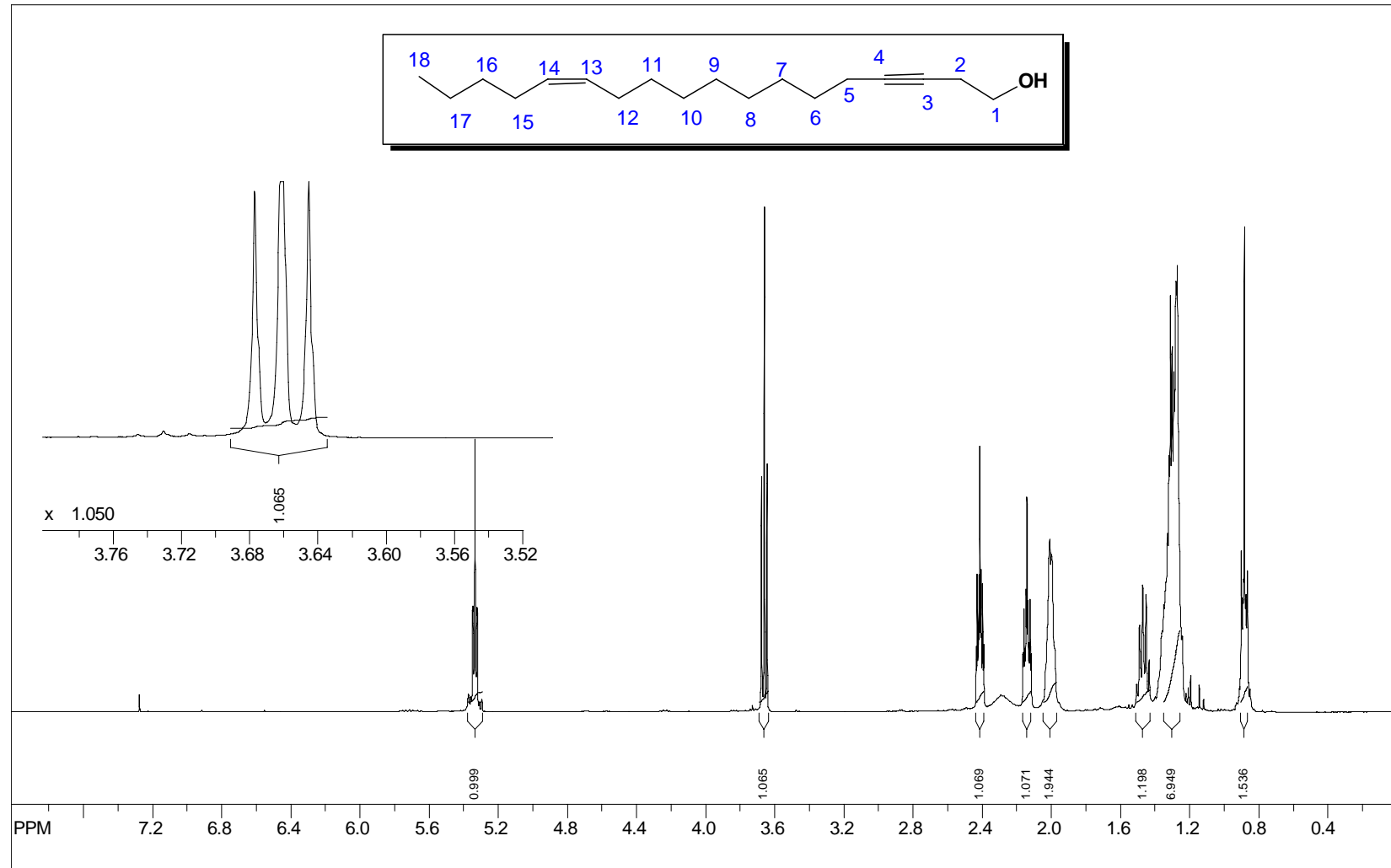
SpinWorks 2.5: (Z)-13-OCTADECEN-3-IN-1-OL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN(Z)-13-OCTADECEN-3-INO-1-OL RMN H CS05-19-4 dec 1 400 MHz 230000 Hz 04.09\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 400.201771 MHz
time domain size: 65536 points
width: 4734.85 Hz = 11.831153 ppm = 0.072248 Hz/pt
number of scans: 16
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ¹H em 400 MHz (CDCl₃) do (Z)-13-octadecen-3-ino-1-ol

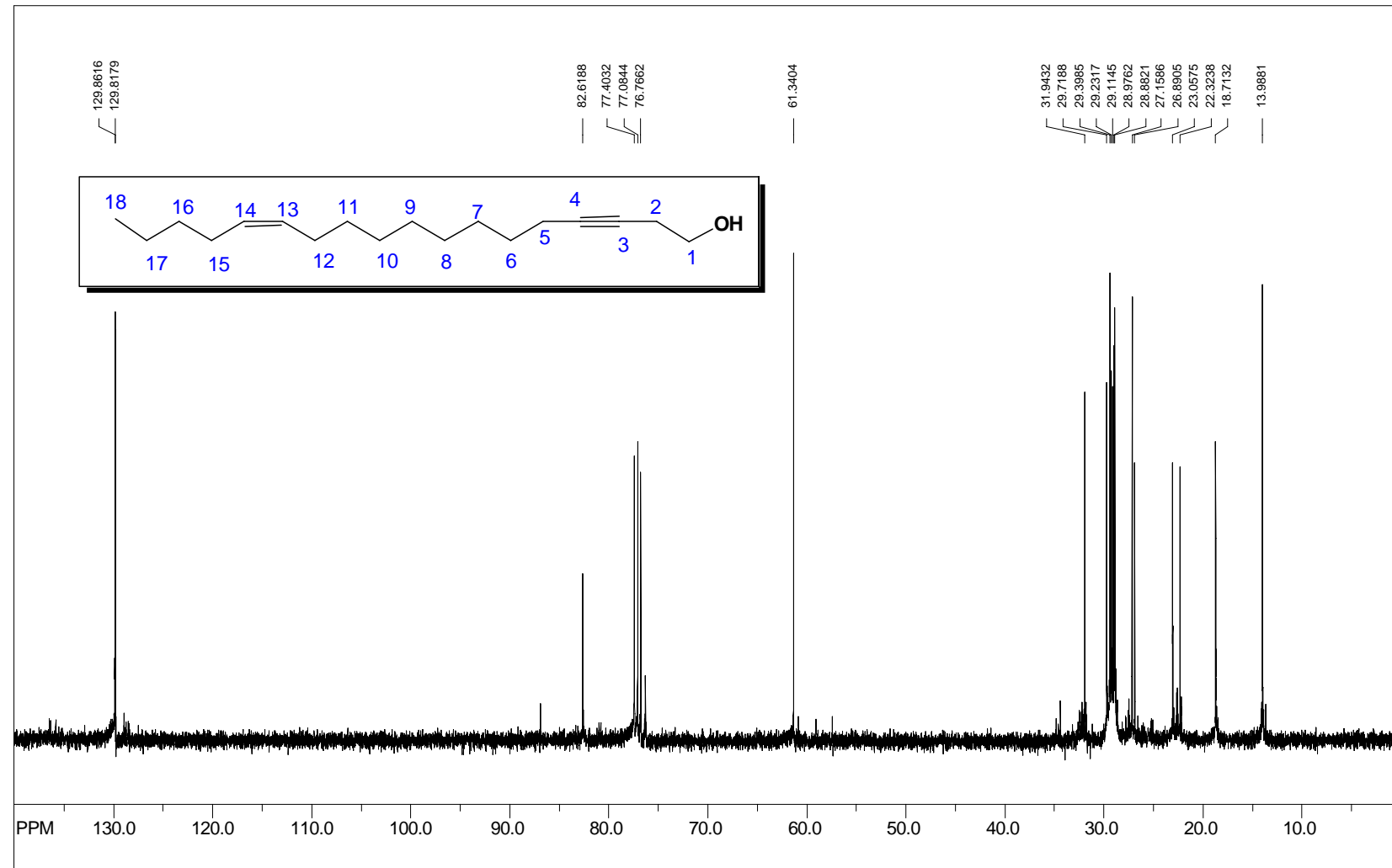
SpinWorks 2.5: (Z)-13-OCTADECEN-3-IN-1-OL



file: C:\Documents and Settings\User\Desktop\TESE DE DOUTORADO FINAL 2\RMN(Z)-13-OCTADECEN-3-INO-1-OL RMN H CS05-19-4 doq 400.ppt 2004.09.mfid expt <zg30>
 transmitter freq.: 400.201771 MHz
 time domain size: 65536 points
 width: 4734.85 Hz = 11.831153 ppm = 0.072248 Hz/pt
 number of scans: 16
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.000 GB: 0.0000

RMN ^{13}C em 100 MHz (CDCl_3) do (Z)-13-octadecen-3-in-1-ol

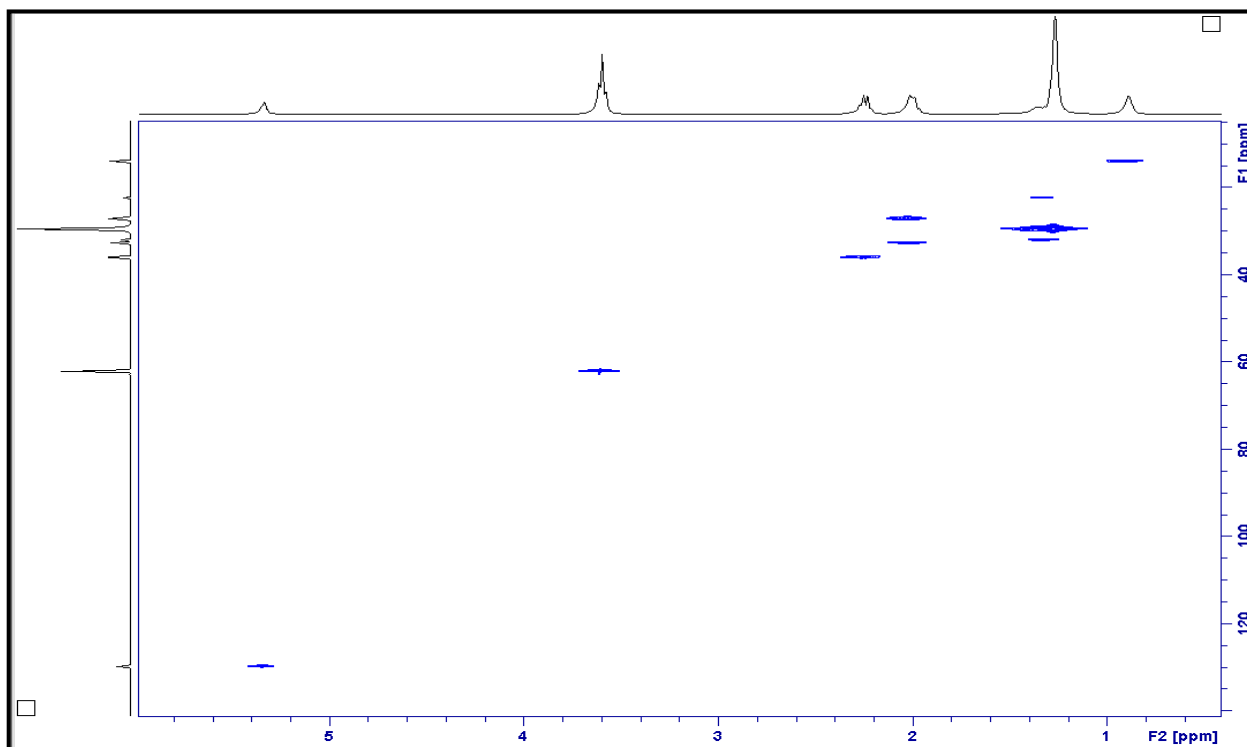
SpinWorks 2.5: (Z)-13-OCTADECEN-3-IN-1-OL



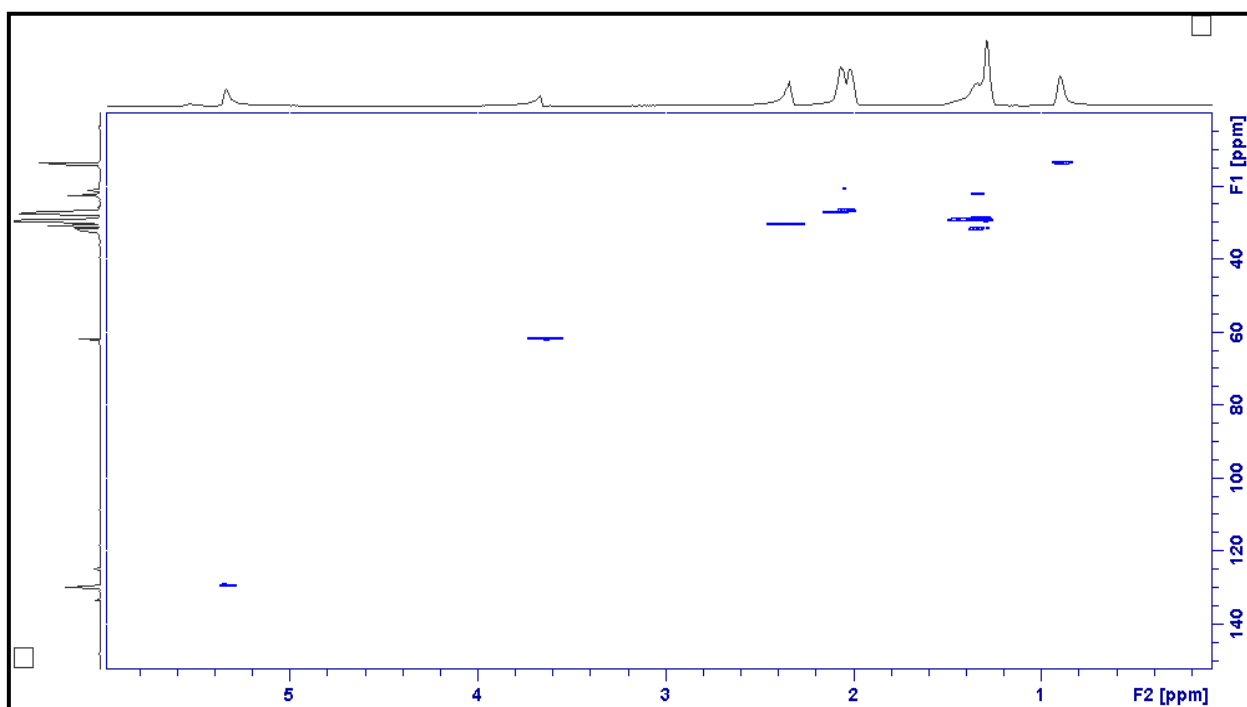
file: G:\RMN\doi_17.09.09\3\fid exp: <zpgg30>
transmitter freq.: 100.640433 MHz
time domain size: 65536 points
width: 23980.82 Hz = 238.282116 ppm = 0.365918 Hz/pt
number of scans: 1605

freq. of 0 ppm: 100.630370 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.000 GB: 0.0000

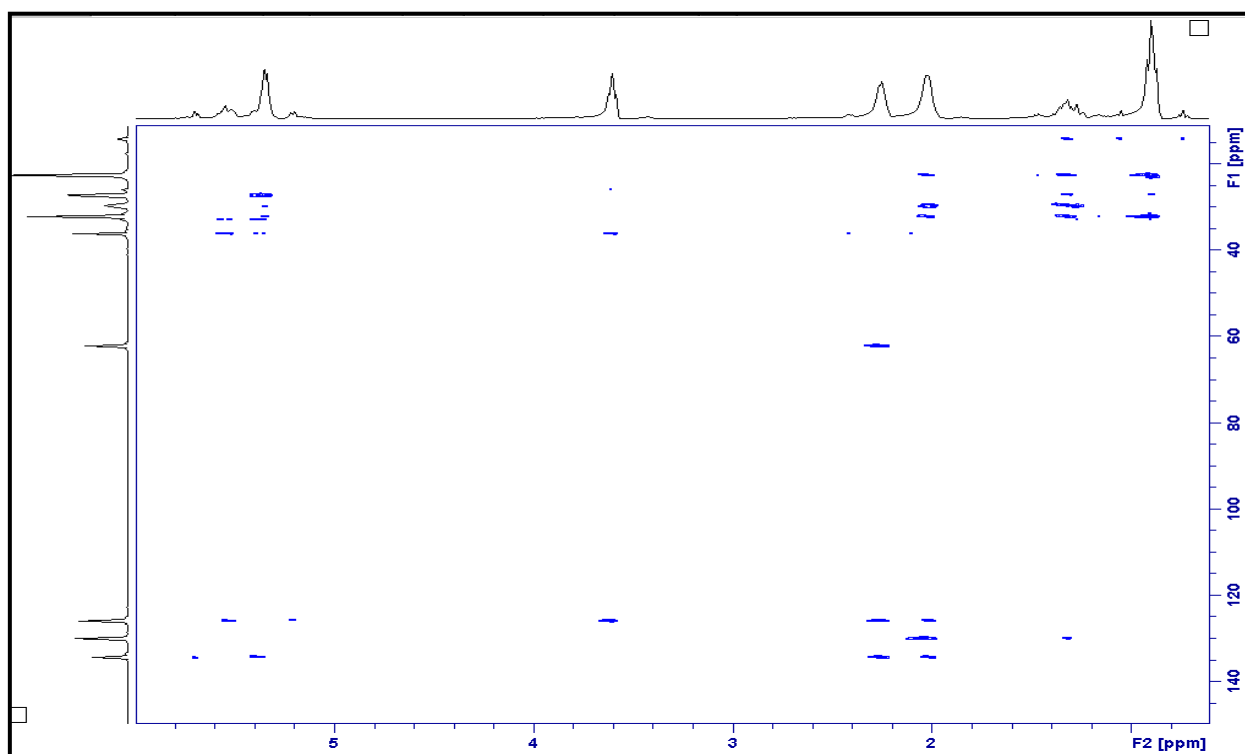
RMN HSQC em 100 MHz (CDCl₃) do (3E,13Z)-octadecadienol



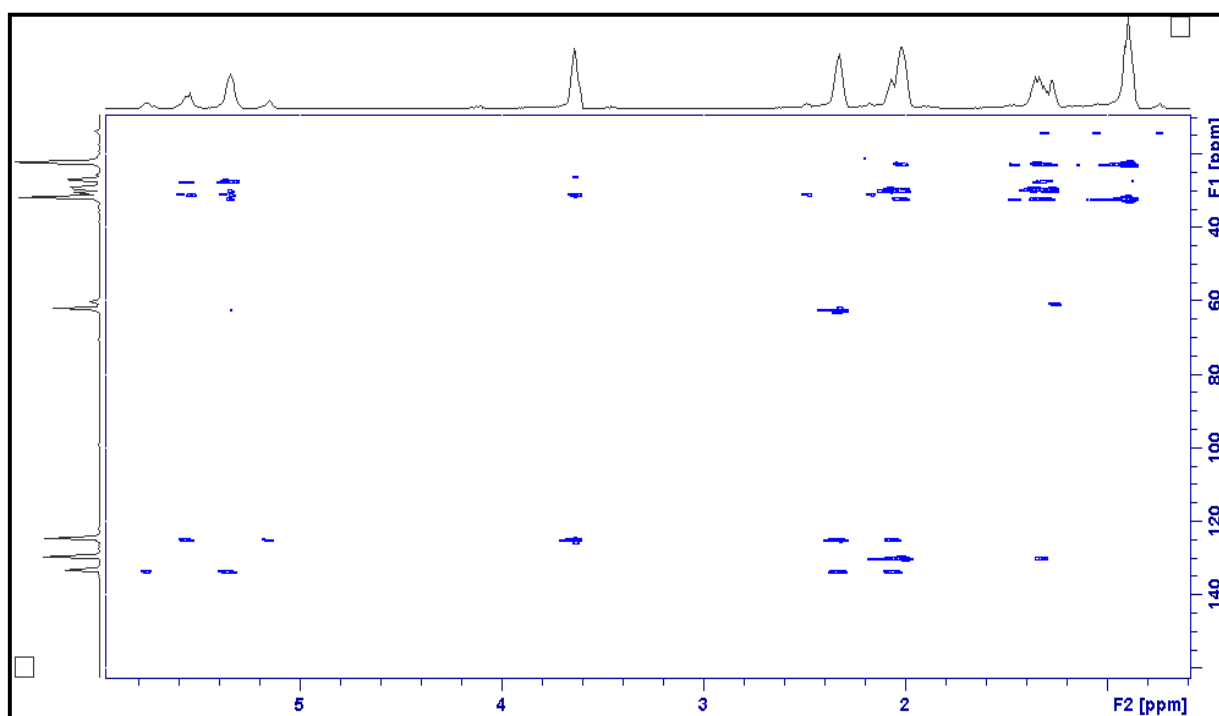
RMN HSQC em 100 MHz (CDCl₃) do (3Z,13Z)-octadecadienol



RMN HMBC em 100 MHz (CDCl₃) do (3E,13Z)-octadecadienol

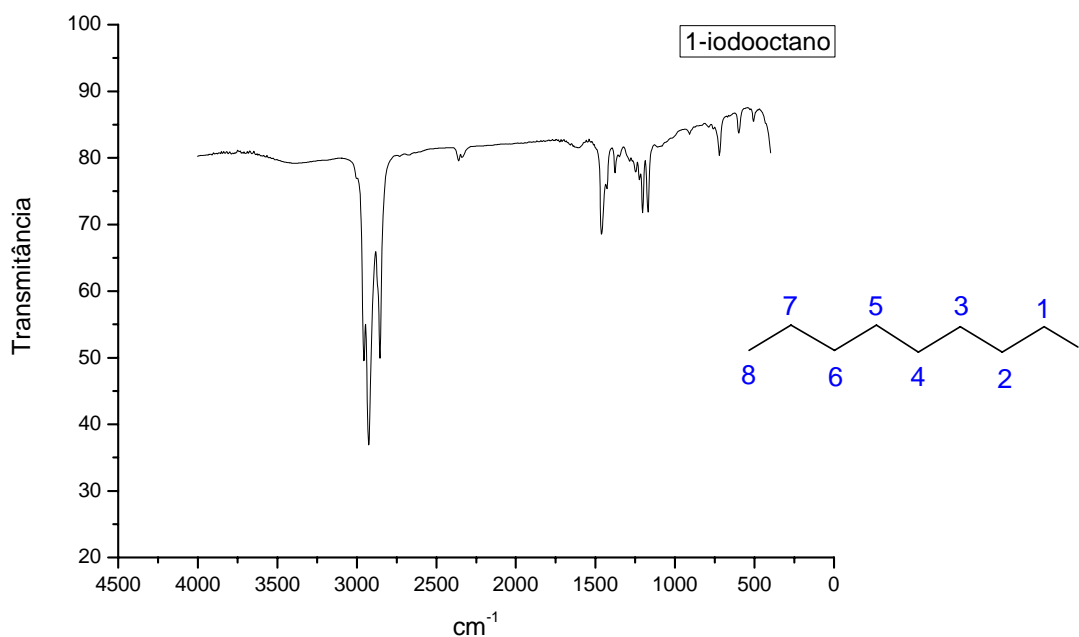


RMN HMBC em 100 MHz (CDCl₃) do (3Z,13Z)-octadecadienol

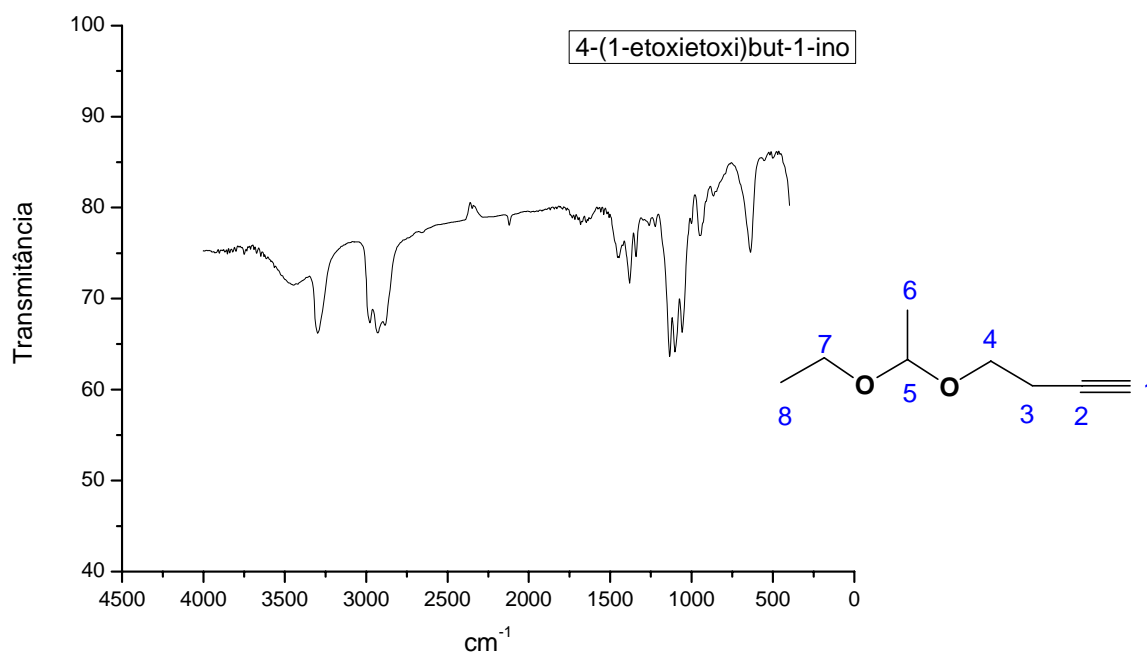


7.1.2- INFRAVERMELHO

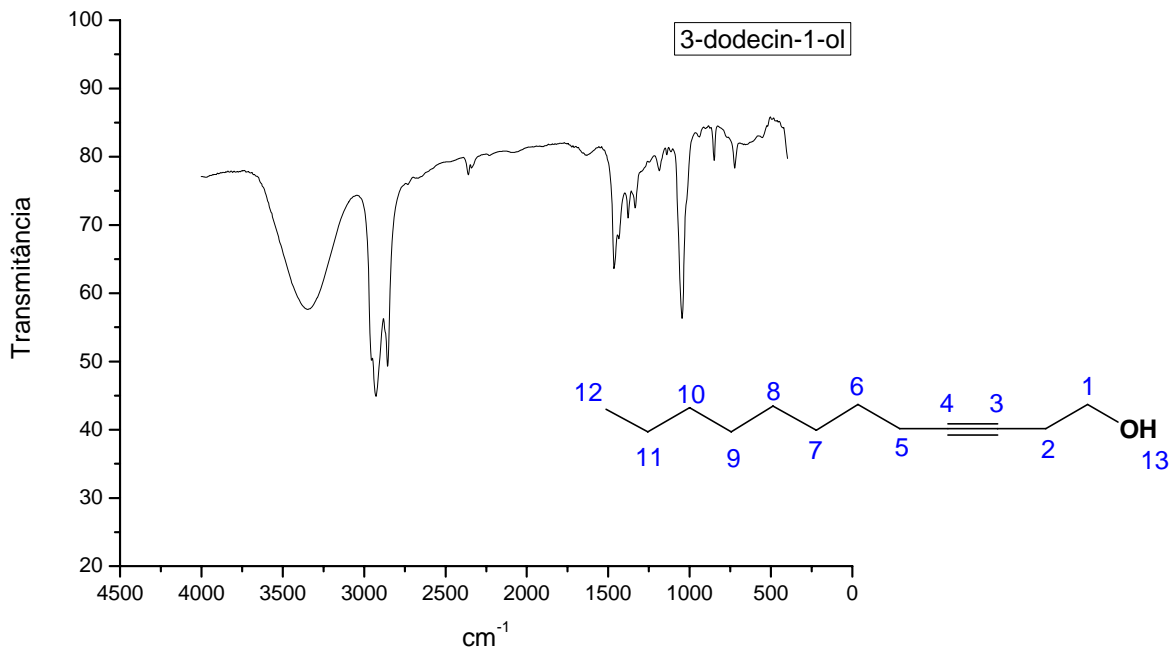
IV (KBr) do 1-iodooctano



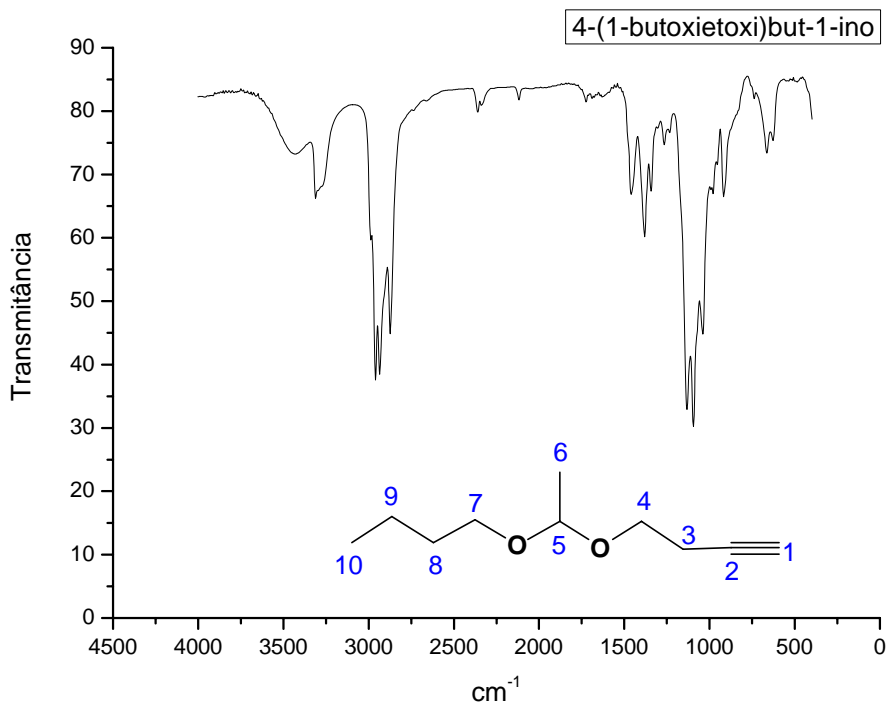
IV (KBr) do 4-(1-etoxietoxi)but-1-ino



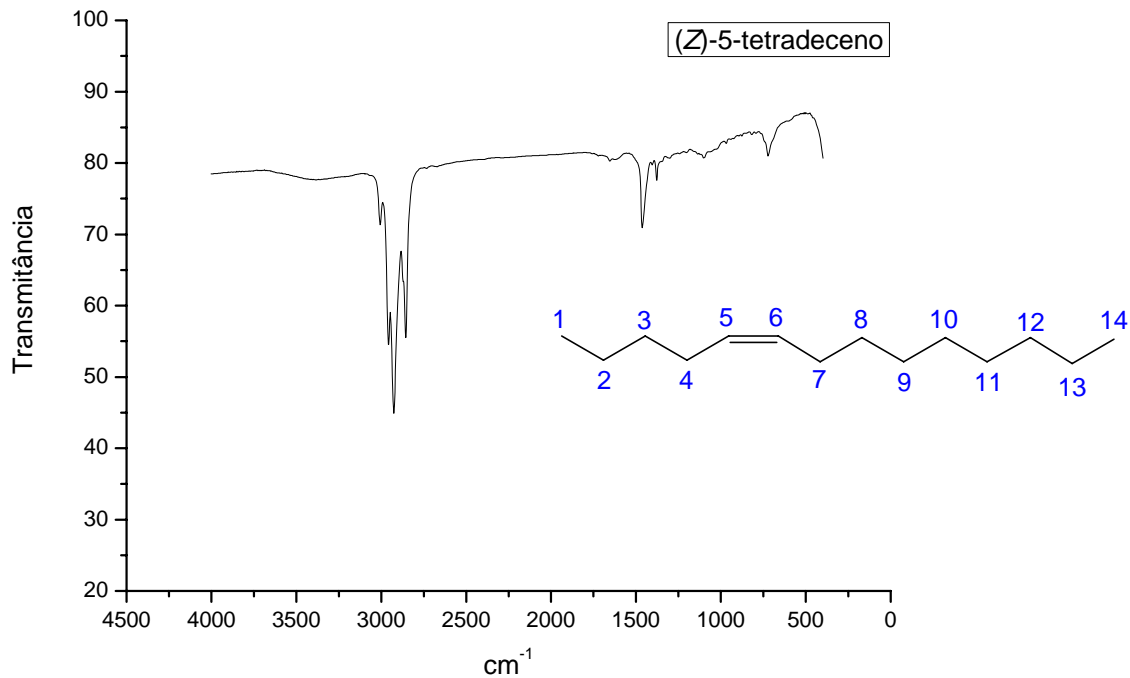
IV (KBr) do 3-dodecin-1-ol



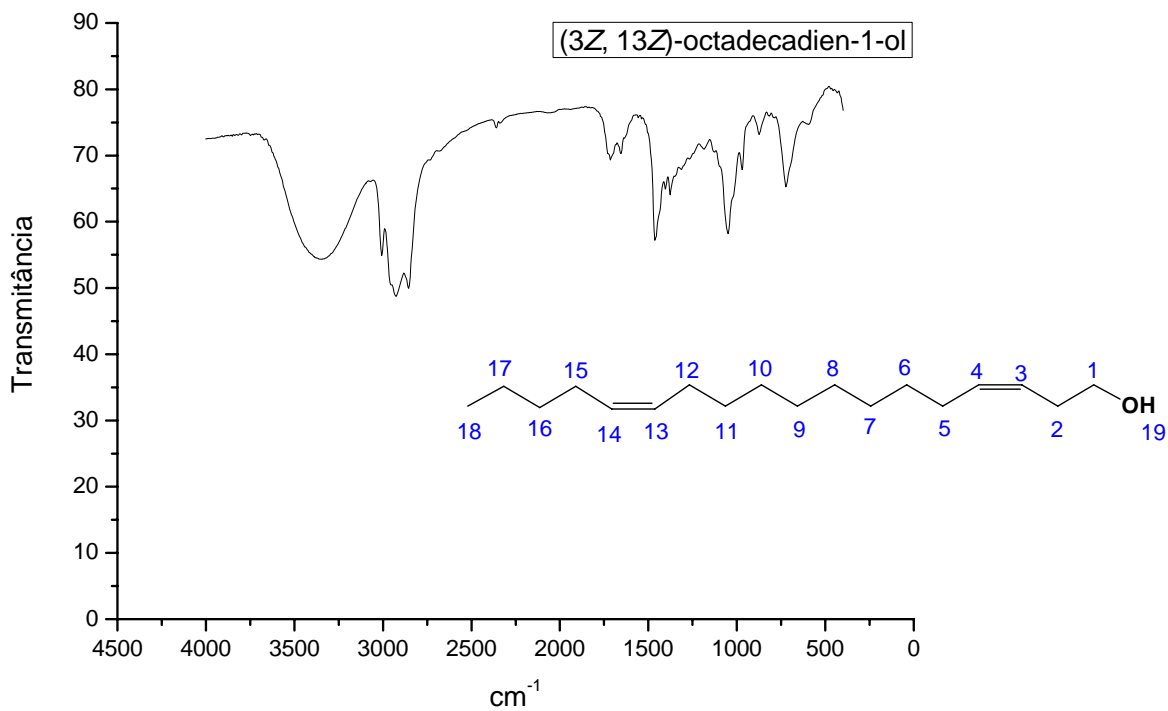
IV (KBr) do 4-(1-butoxietoxi)but-1-ino



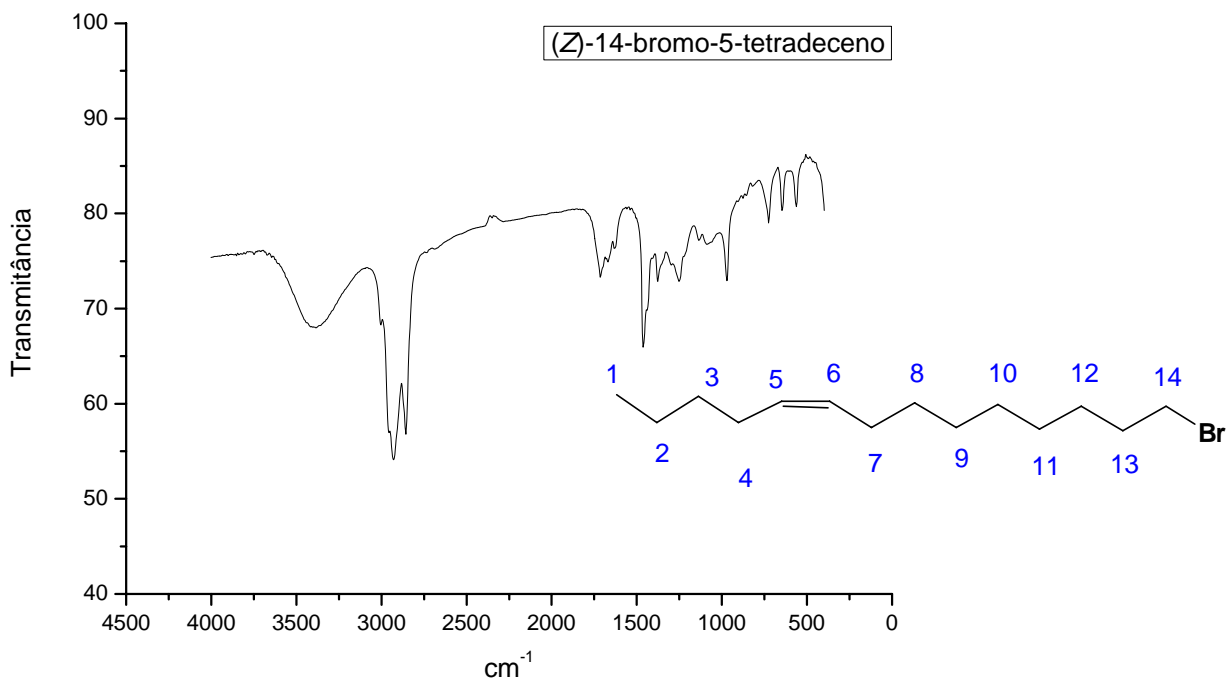
IV (KBr) do (Z)-5-tetradeceno



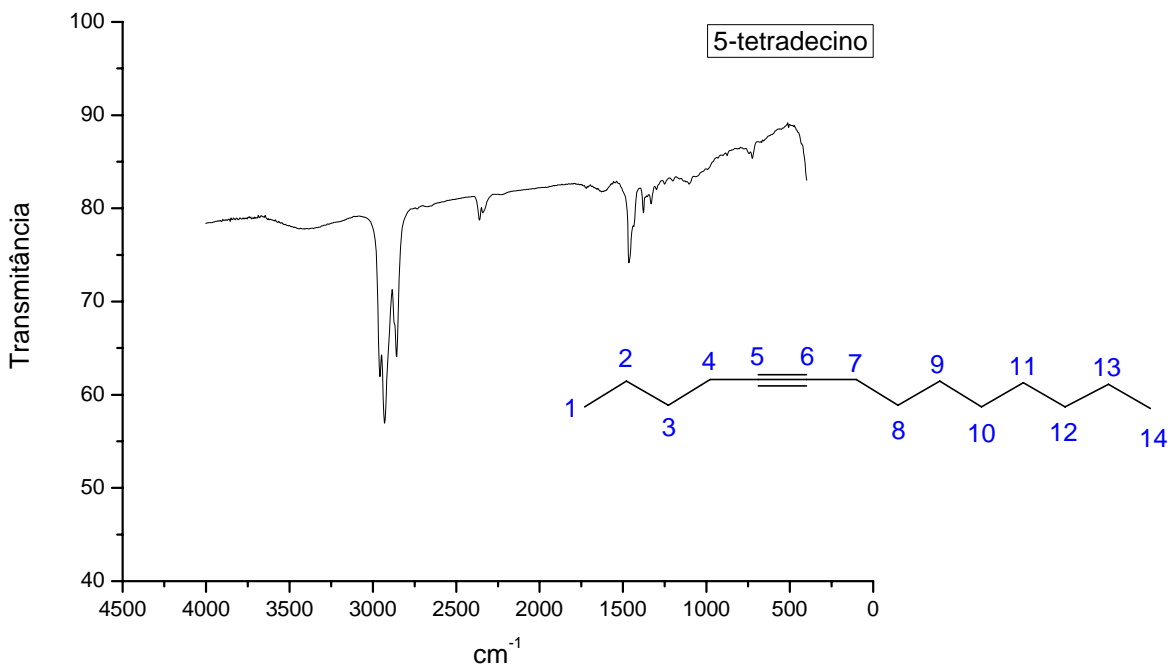
IV (KBr) do (3Z, 13Z)-octadecadien-1-ol



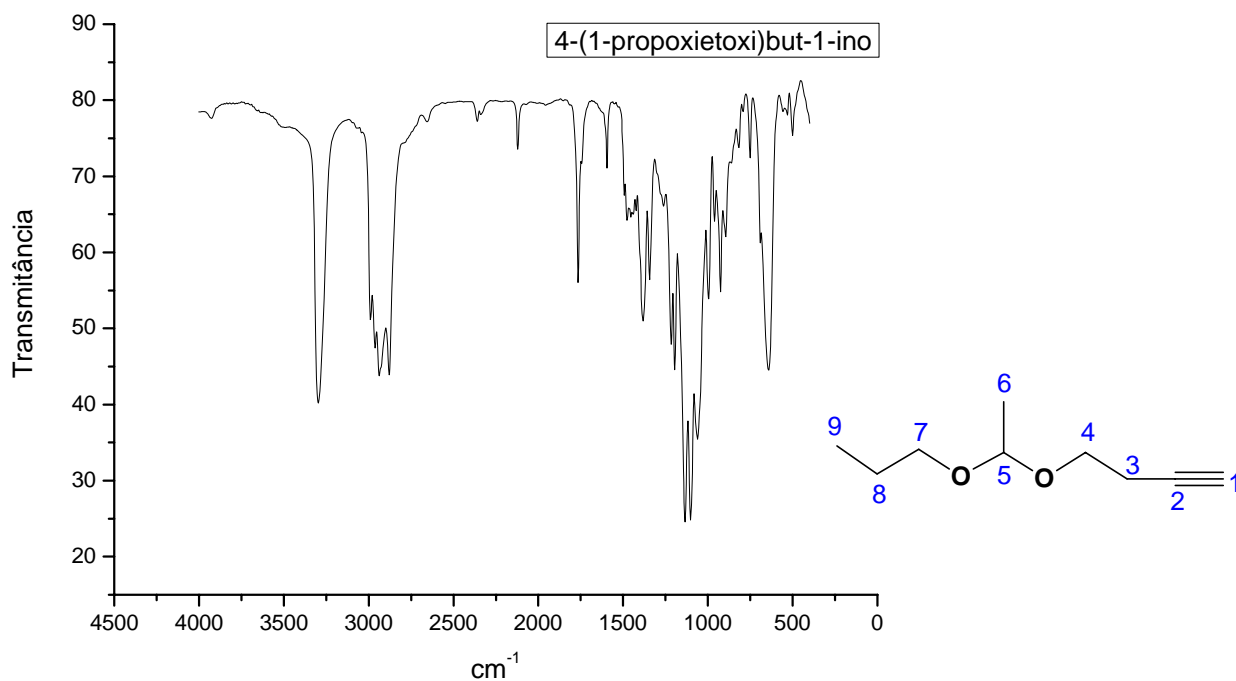
IV (KBr) do (Z)-14-bromo-5-tetradeceno



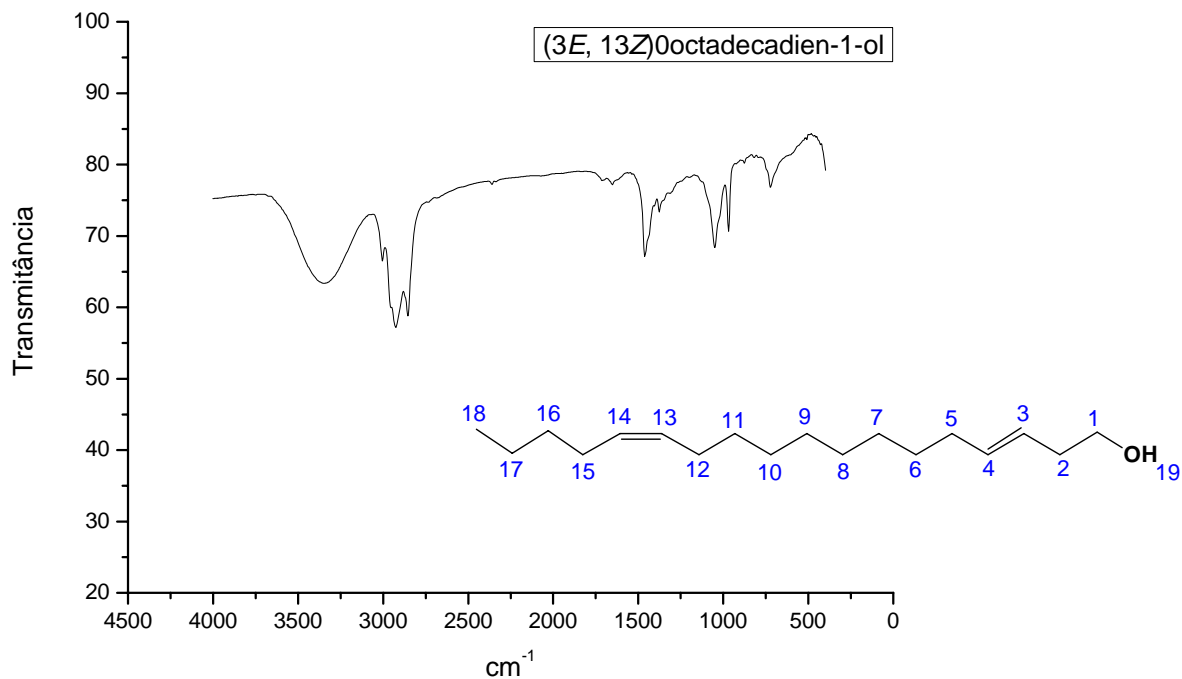
IV (KBr) do 5-tetradecino



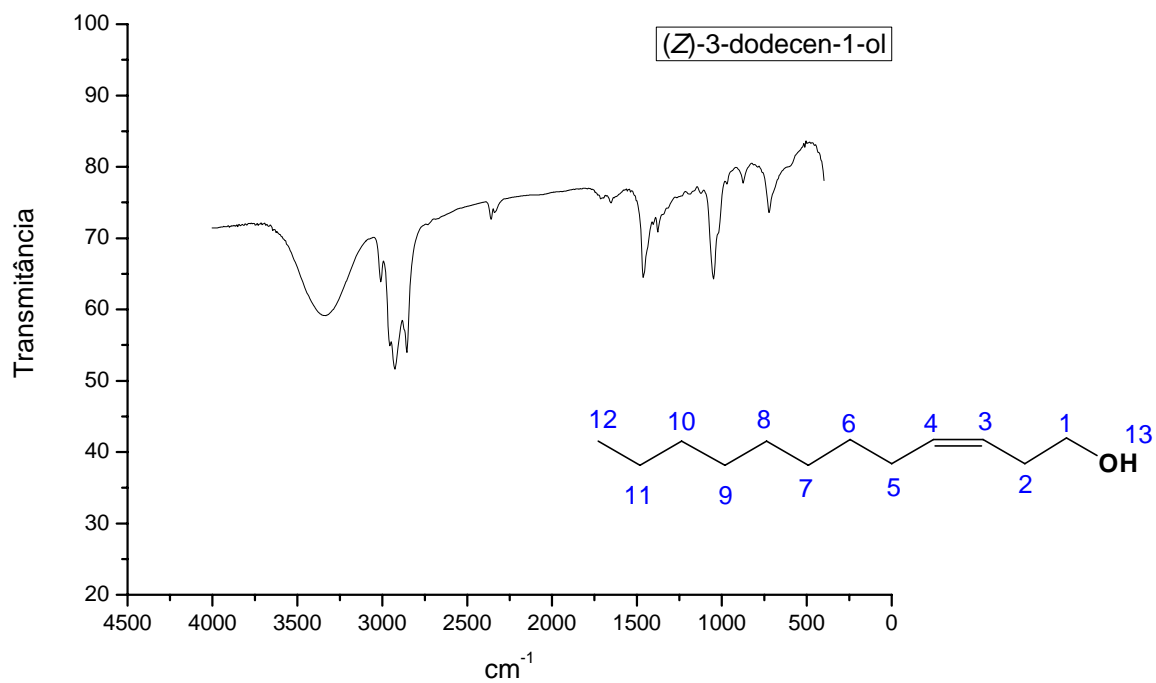
IV (KBr) do 4-(1-propoxietoxi)but-1-ino



IV (KBr) do (3E, 13Z)-octadecadienol



IV (KBr) do (Z)-3-dodecen-1-ol



IV (KBr) do éter etilvinílico

IV (KBr) do éter butilvinílico

