



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

ISIS TORRES SOUZA

**SÍNTESE DE FEROMÔNIOS DE LEPIDÓPTEROS USADOS NO
CONTROLE DE PRAGAS AGRÍCOLAS**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

ISIS TORRES SOUZA

**SÍNTESE DE FEROMÔNIOS DE LEPIDÓPTEROS USADOS NO
CONTROLE DE PRAGAS AGRÍCOLAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência, com área de concentração em Síntese Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Euzébio Goulart Santana

MACEIÓ

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

S729s Souza, Isis Torres.
Síntese de feromônios de lepidópteros usados no controle de pragas / Isis Torres Souza. – 2018.
209 f. : il. color.

Orientador: Antônio Euzébio Goulart Santana.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 185-187.
Anexos: f. 189-209.

1. Feromônios. 2. Lepidópteros. 3. Micro-ondas. 4. Controle de pragas.
I. Título.

CDU: 577.19



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **ISIS TORRES SOUZA** intitulada: “**Síntese de feromônios de lepidópteros usados no controle de pragas agrícolas**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 08 de outubro de 2018, às 9h, no Auditório do Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Antônio Euzébio Goulart Santana
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dra. Carla Fernanda Fávoro
(Universidade Estadual de Santa Cruz/ Ilhéus - BA)

Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Edson de Souza Bento
(IQB/UFAL)

Profa. Dra. Aracelis Jose Pamphile Adrian
(IQB/UFAL)

Dedico à minha mãe, Suely, quem nunca me deixou esquecer a importância do ensino e educação. Mulher guerreira, inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que guiou todos os meus passos nessa linda jornada.

À minha mãe, Suely Torres, por ser minha amiga de horas felizes e desesperadas.

À minha irmã, Thaysa Torres, que mesmo longe se faz presente.

Ao meu orientador Antônio Euzébio a quem admiro não apenas como profissional. Nos tornamos amigos, sempre acreditou e confiou em mim, mesmo quando eu mesma achava que não conseguiria.

A grande mãe de todos que mergulham no mundo da síntese no Laboratório de Pesquisas em Recursos Naturais, Maria Raquel, quem não permitia que as reações não ocorressem.

Aos grandes cientistas que dividiram as horas de reações e rabiscos na capela, Adeildo e Larissa.

Aos amigos de dentro e fora do laboratório Ariane Morgana, Abel Felipe, Vanderson Bernardo, a vocês minha eterna gratidão.

À grande amiga, Bruna Granja, por todas as horas dedicadas a conversas, confidências e evolução juntas.

Ao amigo, Jadiedson Ribeiro, por todos os momentos de descontração e companheirismo juntos.

À amiga Bruna Laine, pelas confidências e por mostrar um coração tão puro.

Aos amigos, Laís, Everton e Nádiva, pelos momentos regados a bolo de chocolate.

Aos companheiros de trabalho Jakeline, Keciane, Ellen, Antônio, Regina, Merybeth, Ana Paula, Janeilda, Paulo, Igor, Jussara, Lara, Renara, Jéssica, Thyago, Demétrios, Mariana, Alessandro, Raisal, Saskya, Viviane, Analice, Chryslane e Kelly.

A quem me iniciou no mundo da ciência quando eu ainda era IC, Érica Verena, muito obrigada pelos ensinamentos e pela amizade.

As grandes companheiras de jornada, longas risadas e desesperos, Carla Karine e Fátima Brito.

Ao faz tudo, Aldy dos Santos.

Aos meus amigos de corrida e trekking das equipes VivaMais e Jabuti Trekking por não me deixarem enlouquecer.

Aos grandes mestres Profa. Margarida Maria dos Santos Humberto e Walmilson de Oliveira Santana (*in memoriam*), fontes de inspiração de toda minha carreira acadêmica.

A minha família, pela compreensão da minha ausência e apoio incondicional.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram do meu crescimento pessoal e profissional ao longo desses anos.

RESUMO

Com uma perspectiva de crescimento prevista para a produção de grãos nos próximos anos e com pouca disponibilidade de ampliação de área plantada, o Brasil encontra-se investindo em desenvolvimento tecnológico para garantir a produtividade. Apesar disso, o número crescente de pragas ameaça as culturas, do pequeno ao grande produtor. Os danos ocasionados por insetos causam perdas anuais bilionárias e os agroquímicos ainda são a ferramenta mais utilizada para seu controle, apesar dos problemas de contaminação ambiental e intoxicação do homem, devido aos seus efeitos cumulativos. O Manejo Integrado de Pragas (MIP) prioriza o uso de moléculas menos agressivas e mais específicas, com menor impacto ambiental. Os feromônios surgem como alternativa segura e eficiente no monitoramento e controle desses insetos-praga. O presente trabalho descreve a síntese do (Z)-7-heptadeceno, para avaliar atividade atrativa frente à espécie *Opsiphanes invirae*, o (Z)-9-tetradecenal, feromônio minoritário da *Helicoverpa armigera*, o acetato de (Z)-9-tetradecenila e o acetato de (Z)-9-dodecenila, feromônios sexuais da lagarta do cartucho, *Spodoptera frugiperda*, além dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, composto principal do feromônio sexual das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*. Além disso, propor metodologia para bromação de α,ω -dióis a partir de reação via energia micro-ondas. Os resultados obtidos confirmam o (Z)-7-heptadeceno como feromônio sexual da praga *Opsiphanes invirae*. O (Z)-9-tetradecenal, quando adicionado ao feromônio da *Helicoverpa armigera*, nos primeiros testes, não apresentou aumento significativo na captura de machos. As moléculas da composição feromonal de *S. frugiperda* foram obtidas para posterior testes em campo, bem como os intermediários do feromônio de *P. gossypiella* e *S. cerealella*. Uma metodologia de rápida execução e altos rendimentos foi proposta para obtenção de bromo-álcoois a partir de α,ω -dióis através de reação via energia micro-ondas.

Palavras-chave: Síntese. Feromônio. Lepidóptera. Micro-ondas.

ABSTRACT

Grain production worldwide tends to keep growing in the next years, but arable is limited. In this context, Brazil invests in technological development to assure productivity meets the demand. Nevertheless, rising numbers of pests threaten crops, from family farms to large landowners. Damage caused by insects lead to losses of billions annually and chemical pesticides are yet the most common tool of control, despite the problems regarding environment contamination and human health issues, due to their cumulative effect. Integrated Pest Management (IPM) prioritizes using less aggressive and more specific molecules, causing less environment impact. Pheromones appear as safe and efficient alternatives to monitor and control these pest insects. Present work aims to synthesize (*Z*)-7-heptadecene, to evaluate its attractant activity towards *Opsiphanes invirae*, (*Z*)-9-tetradecenal, minor pheromone of *Helicoverpa armigera*, (*Z*)-9-tetradecenyl acetate and (*Z*)-9-dodecenyl, sex pheromones of fall armyworm, *Spodoptera frugiperda*, besides the intermediates of (*Z,E*)-7,11-hexadecadienyl acetate, major component of the sex pheromones of *Pectinophora gossypiella* and *Sitotroga cerealella*. Furthermore, we propose an α,ω -diol bromination method, using microwave energy. Data indicate that (*Z*)-7-heptadecene is the sex pheromone of *Opsiphanes invirae*. (*Z*)-9-tetradecenal, when added to *H. armigera* pheromone blend, did not significantly increase the number of males captured during the first trials. The components of the pheromone blend of *S. frugiperda* were prepared for posterior field trials, as well as the intermediates *P. gossypiella* and *S. cerealella* sex pheromone. A fast run and high yield method was proposed to obtain bromo alcohols from α,ω -diol, through reactions applying microwaves as energy source.

Key word: Synthesis. Pheromone. Lepidoptera. Microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – <i>Opsiphanes invirae</i> . Lagarta (A) e fase adulta (B).	25
Figura 2 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do octan-1-ol (2).....	35
Figura 3 – Espectro de massas para o octan-1-ol, por impacto eletrônico.....	36
Figura 4 – Espectro de RMN ¹ H de octan-1-ol, CDCl ₃ , 400 MHz.	36
Figura 5 – Espectro de RMN ¹³ C de octan-1-ol, CDCl ₃ , 100 MHz.....	37
Figura 6 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 1-bromo-octano (3). 38	
Figura 7 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 1-bromononano (8). 38	
Figura 8 – Espectro de massas para o pico referente ao 1-bromo-octano (TR = 13,24 min), por impacto eletrônico.	39
Figura 9 – Espectro de massas para o pico referente ao 1-bromononano (TR = 15,29 min), por impacto eletrônico.	39
Figura 10 – Espectro de RMN ¹ H de 1-bromo-octano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz. ...	40
Figura 11 – Espectro de RMN ¹ H de 1-bromononano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz. ...	41
Figura 12 – Espectro de RMN ¹³ C (jmod) de 1-bromo-octano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.....	41
Figura 13 – Espectro de RMN ¹³ C (jmod) de 1-bromononano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.....	42
Figura 14 – Espectro de massas, por IE, para o pico referente ao hexadec-7-ino....	43
Figura 15 – Espectro de massas, por IE, para o pico referente ao heptadec-7-ino...44	
Figura 16 – Espectro de RMN ¹ H de hexadec-7-ino, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	44
Figura 17 – Espectro de RMN ¹ H de heptadec-7-ino, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.....	44
Figura 18 – Espectro de RMN ¹³ C (jmod) de hexadec-7-ino, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	45
Figura 19 – Espectro de RMN ¹³ C (jmod) de heptadec-7-ino, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	45
Figura 20 – Espectro de massas para o pico referente ao (Z)-7-hexadeceno (TR = 17,05 min), por impacto eletrônico.	48
Figura 21 – Espectro de massas para o pico referente ao (Z)-7-heptadeceno (TR = 18,46 min), por impacto eletrônico.	48
Figura 22 – Espectro de RMN ¹ H de (Z)-7-hexadeceno, solvente CDCl ₃ , 400 MHz. 48	
Figura 23 – Espectro de RMN ¹ H de (Z)-7-heptadeceno, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	49
Figura 24 – Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-7-hexadeceno, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	50
Figura 25 – Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-7-heptadeceno, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	50
Figura 26 – Cromatograma de comparação do extrato de macho de <i>O. invirae</i> , (Z)-7-heptadeceno e co-eluição.	52
Figura 27 – Cromatograma obtido da reação de monobromação para obtenção do 8-bromo-octan-1-ol (12).....	79
Figura 28 – Espectro de massas para o pico referente ao 8-bromo-octan-1-ol, por impacto eletrônico.	79
Figura 29 – Espectro de RMN ¹ H de 8-bromo-octan-1-ol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	80

Figura 30 – Espectro de RMN ¹³ C de 8-bromo-octan-1-ol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	80
Figura 31 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (13), por impacto eletrônico.	82
Figura 32 – Espectro de RMN ¹ H de 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	83
Figura 33 – Espectro de RMN ¹³ C de 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	84
Figura 34 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (15), por impacto eletrônico.	86
Figura 35 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21), por impacto eletrônico.	86
Figura 36 – Espectro de RMN ¹ H de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	86
Figura 37 – Espectro de RMN ¹ H de 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	87
Figura 38 – Espectro de RMN ¹³ C de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	87
Figura 39 – Espectro de RMN ¹³ C de 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	88
Figura 40 – Espectro de RMN ¹³ C DEPT 135 de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (15), solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	89
Figura 41 – Espectro de RMN ¹³ C DEPT 135 de 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21), solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	89
Figura 42 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do dodec-9-in-1-ol (22).	91
Figura 43 – Espectro de massas para o pico referente ao tetradec-9-in-1-ol (16), por impacto eletrônico.	92
Figura 44 – Espectro de massas para o pico referente ao dodec-9-in-1-ol (22), por impacto eletrônico.	92
Figura 45 – Espectro de RMN ¹ H de tetradec-9-in-1-ol (16), solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	93
Figura 46 – Espectro de RMN ¹ H de dodec-9-in-1-ol (22), solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	93
Figura 47 – Espectro de RMN ¹³ C de tetradec-9-in-1-ol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	94
Figura 48 – Espectro de RMN ¹³ C de dodec-9-in-1-ol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	94
Figura 49 – Espectro de massas para o pico referente ao (Z)-9-tetradecen-1-ol (17), por impacto eletrônico.	96
Figura 50 – Espectro de massas para o pico referente ao (Z)-9-dodecen-1-ol (23), por impacto eletrônico.	96
Figura 51 – Espectro de RMN ¹ H de (Z)-9-tetradecen-1-ol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	97
Figura 52 – Espectro de RMN ¹ H de (Z)-9-dodecen-1-ol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	98
Figura 53 - Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-9-tetradecen-1-ol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	98

Figura 54 – Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-9-dodecen-1-ol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	99
Figura 55 – Espectro de massas para o pico referente ao (Z)-9-tetradecenal (18), por impacto eletrônico.	101
Figura 56 – Espectro de RMN ¹ H de (Z)-9-tetradecenal, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	101
Figura 57 – Espectro de RMN ¹³ C de (Z)-9-tetradecenal, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	102
Figura 58 – Espectro de massas para o pico referente ao acetato de (Z)-9-tetradecenila (19), por impacto eletrônico.	104
Figura 59 – Espectro de massas para o pico referente ao acetato de (Z)-9-dodecenila (25), por impacto eletrônico.	104
Figura 60 – Espectro de RMN ¹ H de acetato de (Z)-9-tetradecenila, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	105
Figura 61 – Espectro de RMN ¹ H de acetato de (Z)-9-dodecenila, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	105
Figura 62 – Espectro de RMN ¹³ C de acetato de (Z)-9-tetradecenila, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	106
Figura 63 – Espectro de RMN ¹³ C de acetato de (Z)-9-dodecenila, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	106
Figura 64 – Número médio de indivíduos de <i>Helicoverpa armigera</i> coletado por semana em armadilhas utilizando diferentes feromônios, entre os meses de outubro e dezembro de 2016 no povoado de Pé Leve Velho, Limoeiro de Anadia, AL. (Barras seguidas da mesma letra não apresentam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).	108
Figura 65 – Número médio de <i>Helicoverpa armigera</i> , <i>Spodoptera</i> spp. e <i>Heliothis virescens</i> coletado por semana em armadilhas utilizando diferentes feromônios entre os meses de outubro e dezembro de 2016 no povoado de Pé Leve Velho, Limoeiro de Anadia, AL. (Barras seguidas da mesma letra não apresentam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, dentro do mesmo tratamento).	109
Figura 66 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 6-bromo-1-hexanol...	134
Figura 67 – Espectro de RMN ¹ H de 6-bromo-1-hexanol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	135
Figura 68 – Espectro de RMN ¹³ C de 6-bromo-1-hexanol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	135
Figura 69 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (28) , por impacto eletrônico.	136
Figura 70 – Espectro de RMN ¹ H de 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	137
Figura 71 – Espectro DEPTQ de 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	138
Figura 72 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (29).	139
Figura 73 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (29) , por impacto eletrônico.	139

Figura 74 – Espectro de RMN ¹ H de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.....	140
Figura 75 – Espectro de RMN ¹³ C de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.....	140
Figura 76 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do (<i>E</i>)-3-octen-1-ol (31).	142
Figura 77 – Espectro de massas para o pico referente ao (<i>E</i>)-3-octen-1-ol (31) , por impacto eletrônico.	142
Figura 78 – Espectro de RMN ¹ H de (<i>E</i>)-3-octen-1-ol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz...	143
Figura 79 – Espectro de RMN ¹³ C de (<i>E</i>)-3-octen-1-ol, solvente CDCl ₃	144
Figura 80 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do (<i>E</i>)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (32).	145
Figura 81 – Espectro de massas para o pico referente ao (<i>E</i>)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (32), por impacto eletrônico.	145
Figura 82 – Espectro de RMN ¹ H de (<i>E</i>)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	146
Figura 83 – Espectro de RMN ¹³ C de (<i>E</i>)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	147
Figura 84 – Espectro de massas para o pico referente ao (<i>E</i>)-1-bromooct-3-eno (33), por impacto eletrônico.	149
Figura 85 – Cromatogramas dos produtos de monobromação de 1,8-octanodiol, em tolueno, com 2 equivalentes de HBr. A) 20 minutos; B) 30 minutos; C) 60 minutos. Os valores acima dos picos indicam: número atribuído ao pico/proporção na mistura analisada.	170
Figura 86 – Cromatogramas dos produtos de monobromação de 1,8-octanodiol, em 1,2-dicloroetano, com 2 equivalentes de HBr. A) 10 minutos; B) 20 minutos; e iso-octano, com 2 equivalentes de HBr. C) 10 minutos; D) 20 minutos. Os valores acima dos picos indicam: número atribuído ao pico/proporção na mistura analisada.	173
Figura 87 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 7-bromo-1-heptanol.	176
Figura 88 – Espectro de RMN ¹ H de 7-bromo-1-heptanol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz.	177
Figura 89 – Espectro de RMN ¹³ C de 7-bromo-1-heptanol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz.	178
Figura 90 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 10-bromo-1-decanol (2d).	178
Figura 91 – Espectro de RMN ¹ H de 10-bromo-1-decanol, solvente CDCl ₃ , 400 MHz	179
Figura 92 – Espectro de RMN ¹³ C de 10-bromo-1-decanol, solvente CDCl ₃ , 100 MHz	180
Figura 93 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,6-dibromohexano. .	181
Figura 94 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,7-dibromoheptano.	182
Figura 95 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,8-dibromo-octano. .	182
Figura 96 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,10-dibromodecano.	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para octan-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	37
Tabela 2 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 1-bromo-octano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	42
Tabela 3 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 8-bromononano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	43
Tabela 4 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para hexadec-7-ino (5), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	46
Tabela 5 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para heptadec-7-ino (9), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	47
Tabela 6 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (Z)-7-hexadeceno, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	51
Tabela 7 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (Z)-7-heptadeceno, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	51
Tabela 8 – Espécies da família Noctuidae que possuem em sua mistura feromonal descrita em dados da Pherobase alguma das moléculas entre: $Z9$ -14:OH, $Z9$ -14:AL, $Z9$ -14:OAc, $Z9$ -12:OH e $Z9$ -12:OAc.	58
Tabela 9 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 8-bromo-octan-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	81
Tabela 10 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	84
Tabela 11 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	90
Tabela 12 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	90
Tabela 13 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para tetradec-9-in-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	95
Tabela 14 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para dodec-9-in-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	95
Tabela 15 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para (Z)-9-tetradecen-1-ol (17), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	99
Tabela 16 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (Z)-9-dodecen-1-ol (23), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	100
Tabela 17 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (Z)-9-tetradecenal, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	103
Tabela 18 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para o acetato de (Z)-9-tetradecenila, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	107
Tabela 19 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para o acetato de (Z)-9-dodecenila, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	107
Tabela 20 – Dados de RMN ^1H e ^{13}C (δ - ppm; J - Hz) para 6-bromo-1-hexanol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).	136

Tabela 21 – Dados de RMN ^1H e DEPTQ (^{13}C) (δ - ppm; J - Hz) para 2-(6-bromoexiloxi)tetrahidropirano (28), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).....	138
Tabela 22 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(7-octiniloxi)-tetrahidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).....	141
Tabela 23 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ , deslocamento químico, ppm; J , Hz) para (<i>E</i>)-3-octen-1-ol.....	144
Tabela 24 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ , deslocamento químico, ppm; J , Hz) para (<i>E</i>)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato.	148
Tabela 25 – Valores, em reais, praticados na venda de dióis e bromo-álcoois em junho/2018. Os valores referem-se a cada 10 g de material, as porcentagens (%) são atribuídas à pureza.....	157
Tabela 26 – Constante dielétrica (ϵ'), fator de perda dielétrica (ϵ''), fator de dissipação ($\tan \delta$), momento de dipolo e temperatura de ebulição para alguns solventes. Os valores para ϵ'' , ϵ' e $\tan \delta$ foram medidos à temperatura de 25°C e frequência de 2,45 GHz.	159
Tabela 27 – Fator de dissipação ($\tan \delta$), momento de dipolo e massa molar de alguns dióis. Os valores para $\tan \delta$ foram medidos a temperatura de 25°C e 2,45 GHz. ...	160
Tabela 28 – Volumes de HBr e de solventes utilizados na monobromação de 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol e 1,10-decanodiol.	164
Tabela 29 – Condições testadas para os dióis 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,10-decanodiol, na formação de bromo-álcoois.....	165
Tabela 30 – Dados das monobromações realizadas com 1,8-octanodiol em tolueno via energia MO a 100°C.	168
Tabela 31 – Dados das monobromações realizadas com 1,8-octanodiol em 1,2-dicloroetano e iso-octano via energia MO a 100°C e 2,0 eq. HBr.	171
Tabela 32 – Dados das monobromações realizadas com 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol e 1,10-decanodiol em tolueno, 1,2-DCE e iso-octano, via energia MO a 100°C e 2,0 eq. HBr.	175

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Rota sintética proposta para obtenção do (Z)-7-hexadeceno (6).....	29
Esquema 2 – Rota sintética proposta para obtenção do (Z)-7-heptadeceno (10).....	29
Esquema 3 – Proposta de fragmentação de 1-bromononano.....	40
Esquema 4 – Rota sintética adotada por Sekul e Sparks (1967) para preparo do acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	63
Esquema 5 – Rota sintética adotada por Warthen (1968) para preparo do acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	63
Esquema 6 – Rota sintética adotada por Tumlinson et al. (1975), para preparo de (Z)-9-tetradecenal.....	64
Esquema 7 – Rota sintética adotada por El-Rabbat; Mangold (1980) para preparo do (Z)-9-tetradecenol, (Z)-9-tetradecenal e acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	64
Esquema 8 – Rota sintética sugerida por Henrick (1977), para o preparo de acetato de (Z)-9-dodecenila.....	65
Esquema 9 – Rota sintética sugerida por Leadbetter e Plimmer (1979), para o preparo de 9-tetradecenol e 9-tetradecenal.....	65
Esquema 10 – Rota sintética sugerida por Lo e Chao (1990), para o preparo de (Z)-9-tetradecenol e acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	66
Esquema 11 – Rota sintética sugerida por Mitra e Reddy (1989), para o preparo de acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	66
Esquema 12 – Rota sintética proposta para obtenção dos compostos (Z)-9-tetradecenal e acetato de (Z)-9-tetradecenila.....	69
Esquema 13 – Rota sintética proposta para obtenção do composto acetato de (Z)-9-dodecenila.....	69
Esquema 14 – Fragmentação de 8-bromo-1octanol (12).....	79
Esquema 15 – Formação do grupo tetraidropiranil (THP).....	82
Esquema 16 – Hidrólise ácida do grupo tetraidropiranil.....	91
Esquema 17 – Fragmentação do (Z)-9-dodecen-1-ol.....	97
Esquema 18 – Mecanismo de acetilação de álcoois na formação dos acetatos de (Z)-9-tetradecenila e (Z)-9-dodecenila.....	103
Esquema 19 – Rota sintética adotada por Su e Mahany (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.....	119
Esquema 20 – Rota sintética adotada por Odinokov et al. (1991) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.....	120
Esquema 21 – Rota sintética adotada por Bierl et al. (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.....	120
Esquema 22 – Rota sintética adotada por Mori, Tominaga e Matsui (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.....	121
Esquema 23 – Rota sintética adotada por Ishihara e Yamamoto (1984) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.....	121
Esquema 24 – Rota sintética adotada por Sonnet (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.....	122
Esquema 25 – Rota sintética adotada por Anderson e Henrick (1975) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.....	123
Esquema 26 – Rota sintética adotada por Muchowski e Venuti (1981) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.....	123

Esquema 27 – Rota sintética adotada por Joshi, Mamdapur e Chadha (1984) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.	124
Esquema 28 – Rota sintética adotada por Andelic, Myhren e Skattebøl (1985) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*	125
Esquema 29 – Rota sintética adotada por Odinokov et al. (1998) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.	125
Esquema 30 – Rota sintética proposta para obtenção do composto acetato de (7Z,11E)-hexadeca-7,11-dienila (37).	129
Esquema 31 – Mecanismo de reação S _N 2 de álcoois e dióis.....	157
Esquema 32 – Mecanismo de fragmentação de perda	179
Esquema 33 – Representação esquemática dos picos encontrados para o composto dibromado 1,6-dibromohexano (3b).	181
Esquema 34 – Fragmentações referentes a perda de halogênio e haleto de hidrogênio para 1,6-dibromohexano.	181

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

δ	Deslocamento Químico
1,2-DCE	1,2-Dicloroetano
AcOEt	Acetato de Etila
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
COSY	“Correlation Spectroscopy”
DCM	Diclorometano
dd	Duplo duplete
DEPT	“Distortionless enhancement by polarization transfer”
DEPTQ	“Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei”
DHP	Di-idropirano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dtc	Duplo triplo tripleto
HMBC	“Heteronuclear Multiple Bond Correlation”
HMPA	Hexametilfosforamida
HSQC	“Heteronuclear Single Quantun Coherence”
Hz	Hertz (unidade de frequência)
IE	Impacto Eletrônico
IMO	Irradiação por Micro-ondas
<i>J</i>	Constante de acoplamento
<i>m</i>	multipleto
<i>m</i>	Multipleto
MO	Micro-ondas
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil-lítioo
<i>p</i> -TsOH	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
py	piridina
<i>q</i>	Quarteto
<i>qd</i>	Quarteto de dupletos
<i>qo</i>	Quinteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono Treze
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<i>s</i>	Singleto
S _N 2	Substituição nucleofílica bimolecular
<i>t</i>	Tripleto
THF	Tetraidrofurano
THP	Tetraidropirano
TR	Tempo de Retenção

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	20
REFERÊNCIAS.....	22
1 SÍNTESE DO FEROMÔNIO SEXUAL DE <i>Opsiphanes invirae</i>	24
1.1 Referencial Teórico	25
1.2 Objetivos	27
1.2.1 Objetivo Geral.....	27
1.2.2 Objetivos Específicos.....	27
1.3 Material e Método	28
1.3.1 Considerações iniciais.....	28
1.3.2 Síntese do (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno.....	29
1.3.2.1 Preparação do octan-1-ol (2).....	29
1.3.2.2 Preparação do 1-bromo-octano (3) e 1-bromononano (8).....	30
1.3.2.3 Preparação do hexadec-7-ino (5) e heptadec-7-ino (9).....	31
1.3.2.4 Preparação do (Z)-7-hexadeceno (6) e (Z)-7-heptadeceno (10).....	32
1.3.3 Testes a campo.....	33
1.4 Resultados e Discussão	35
1.4.1 Preparo do (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno.....	35
1.4.1.1 Preparo do octan-1-ol (2).....	35
1.4.1.2 Preparo dos 1-bromoalcanos: 1-bromo-octano (3) e 1-bromononano (8).....	37
1.4.1.3 Preparo dos alcinos: hexadec-7-ino (5) e heptadec-7-ino (9).....	43
1.4.1.4 Preparo dos alcenos: (Z)-7-hexadeceno (6) e (Z)-7-heptadeceno (10).....	47
1.4.2 Testes em campo.....	52
CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55
2 SÍNTESE DE COMPOSTOS PRESENTES EM FEROMÔNIOS SEXUAIS DAS ESPÉCIES <i>Helicoverpa armigera</i> e <i>Spodoptera frugiperda</i>	57
2.1 Referencial Teórico	58
2.1.1 <i>Helicoverpa armigera</i> (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae).....	60
2.1.2 <i>Spodoptera frugiperda</i> (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae).....	61
2.1.3 Síntese de feromônios de lepidópteros.....	62
2.2 Objetivos	67
2.2.1 Objetivo Geral.....	67
2.2.2 Objetivos Específicos.....	67
2.3 Material e Método	68
2.3.1 Considerações iniciais.....	68
2.3.2 Síntese de (Z)-9-tetradecenal, acetato de (Z)-9-tetradecenila e acetato de (Z)-9-dodecenila.....	68
2.3.2.1 Preparação do 8-bromo-octan-1-ol (12).....	70
2.3.2.2 Preparação do 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (13).....	70
2.3.2.3 Preparação do 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (15) e 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21).....	71
2.3.2.4 Preparação do tetradec-9-in-1-ol (16) e do dodec-9-in-1-ol (22).....	73
2.3.2.5 Preparação do (Z)-9-tetradecen-1-ol (17) e (Z)-9-dodecen-1-ol (23).....	74
2.3.2.6 Preparação do (Z)-9-tetradecenal (18).....	75
2.3.2.7 Preparação do acetato de (Z)-9-tetradecenila (19) e acetato de (Z)-9-dodecenila (25).....	75

2.3.3 Testes em campo para <i>Helicoverpa armigera</i>	76
2.4 Resultados e Discussão	78
2.4.1 Preparo do (Z)-9-tetradecenal, acetato de (Z)-9-tetradecenila e acetato de (Z)-9-dodecenila	78
2.4.1.1 Preparo do 8-bromo-octan-1-ol (12)	78
2.4.1.2 Preparo do 2-(8-bromoetiloxi)tetraidropirano (13)	81
2.4.1.3 Preparo do 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (15) e 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21)	85
2.4.1.4 Preparo do tetradec-9-in-1-ol (16) e dodec-9-in-1-ol (22)	91
2.4.1.5 Preparo do (Z)-9-tetradecen-1-ol (17) e (Z)-9-dodecen-1-ol (23)	95
2.4.1.6 Preparo do (Z)-9-tetradecenal (18)	100
2.4.1.7 Preparo do acetato de (Z)-9-tetradecenila (19) e acetato de (Z)-9-dodecenila (25)	103
2.4.2 Testes em campo para <i>Helicoverpa armigera</i>	108
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	110
REFERÊNCIAS	111

3 SÍNTESE DOS INTERMEDIÁRIOS DO ACETATO DE (Z,E)-7,11-HEXADECADIENILA, PRINCIPAL COMPONENTE FEROMONAL DAS PRAGAS <i>Pectinophora gossypiella</i> e <i>Sitotroga cerealella</i>	116
3.1 Referencial Teórico	117
3.1.1 As pragas: <i>Pectinophora gossypiella</i> e <i>Sitotroga cerealella</i>	117
3.1.2 Rotas descritas para o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila	118
3.2 Objetivos	127
3.2.1 Objetivo Geral	127
3.2.2 Objetivos Específicos	127
3.3 Material e Método	128
3.3.1 Considerações Iniciais	128
3.3.2 Proposta de síntese para o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila	128
3.3.3 Obtenção do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano (29)	129
3.3.3.1 Preparação do 6-bromo-1-hexanol (27)	129
3.3.3.2 Preparação do 2-(6-bromoetiloxi)tetraidropirano (28)	130
3.3.3.3 Preparação do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano (29)	131
3.3.4 Obtenção do (E)-1-bromooct-3-eno (33)	131
3.3.4.1 Preparação do (E)-oct-3-en-1-ol (31)	131
3.3.4.2 Preparação do (E)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (32)	132
3.3.4.3 Preparação do (E)-1-bromooct-3-eno (33)	133
3.4 Resultados e Discussão	134
3.4.1 Proposta de síntese para o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila	134
3.4.2 Síntese do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano (29)	134
3.4.2.1 Preparo do 6-bromo-1-hexanol (27)	134
3.4.2.2 Preparo do 2-(6-bromoetiloxi)tetraidropirano (28)	136
3.4.2.3 Preparo do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (29)	139
3.4.3 Síntese do (E)-1-bromooct-3-eno (33)	141
3.4.3.1 Preparo do (E)-3-octen-1-ol (31)	141
3.4.3.2 Preparação do (E)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (32)	145
3.4.3.3 Preparação do (E)-1-bromooct-3-eno (33)	148
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	150
REFERÊNCIAS	151

4 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA REAÇÕES DE MONOBROMAÇÃO DE α, ω-DIÓIS VIA ENERGIA MICRO-ONDAS	156
4.1 Referencial Teórico	157
4.2 Objetivos	162
4.2.1 Objetivo Geral	162
4.2.2 Objetivos Específicos	162
4.3 Material e Método	163
4.3.1 Considerações Iniciais	163
4.3.2 Ensaio com 1,8-octanodiol para formação de 8-bromo-1-octanol	163
4.3.2.1 Avaliação em tolueno: proporção molar de diol-HBr e tempo reacional ...	163
4.3.2.2 Avaliação de 1,2-dicloroetano e Iso-octano: tempo reacional	164
4.3.3 Ensaio com outros α, ω -dióis na formação de bromo-álcoois	164
4.3.4 Dados espectroscópicos	165
4.4 Resultados e Discussão	168
4.4.1 Ensaio com 1,8-octanodiol para formação de 8-bromo-1-octanol	168
4.4.1.1 Avaliação em tolueno: proporção molar de diol-HBr e tempo reacional ...	168
4.4.1.2 Avaliação de 1,2-dicloroetano e Iso-octano: tempo reacional	171
4.4.2 Ensaio com outros α, ω -dióis na formação de bromo-álcoois	174
4.4.3 Análises espectroscópicas	176
4.4.3.1 6-bromo-1-hexanol (2b)	176
4.4.3.2 7-bromo-1-heptanol (2c)	176
4.4.3.3 8-bromo-1-octanol (2a)	178
4.4.3.4 10-bromo-1-decanol (2d)	178
4.4.3.5 1,6-dibromohexano (3b)	180
4.4.3.6 1,7-dibromoheptano (3c)	182
4.4.3.7 1,8-dibromo-octano (3a)	182
4.4.3.8 1,10-dibromodecano (3d)	183
CONCLUSÃO	184
PERSPECTIVAS	185
REFERÊNCIAS	186
CONSIDERAÇÕES FINAIS	189
ANEXO A – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 1	190
ANEXO B – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 2	197
ANEXO C – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 3	208

INTRODUÇÃO

O agronegócio é o principal pilar da economia brasileira (SILVA et al., 2015). A estimativa para a safra de grãos 2017/18 é de 232,6 milhões de toneladas, com uma área plantada de 61,5 milhões de hectares. Para 2027/28, estima-se um aumento de 29,8% na produção de grãos e 14,9% de área (BRASIL, 2018; CEPEA, 2018). Merecem destaque as culturas de soja, milho e algodão, as quais possuem a maior produção no país (CONAB, 2018).

Nesse cenário de expansão da agricultura, o Brasil encontra-se entre os países que mais exportam alimentos. O desenvolvimento tecnológico permitiu um aumento de produtividade (SILVA et al., 2015) e, com mais alimentos no campo, ocorre maior incidência de pragas. Cerca de 150 pragas, ainda ausentes no Brasil, porém presentes em países da América do Sul, são consideradas “ameaças fitossanitárias” (EMBRAPA, 2018).

Os insetos-praga chegam a causar perdas anuais de US\$ 12 bilhões na economia brasileira (RANGEL, 2015) através de danos diretos, ao atacar partes da planta comercializadas, danos indiretos, quando o ataque ocorre em estruturas que causam alterações no processo fisiológico, ou ainda, através de disseminação de patógenos (GALLO, 2002).

O controle de pragas é realizado, principalmente, com agroquímicos para reduzir a população ou na prevenção do ataque. O uso indiscriminado dessas substâncias levou a novas incidências com indivíduos resistentes e aparecimento de pragas secundárias. A cada novo ciclo da praga os agricultores precisam aumentar as doses ou utilizar novos produtos (LONDRES, 2011).

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos no mundo (PIGNATI et al., 2017) e um projeto de lei (PL nº 6299/2002) que flexibiliza o registro de agrotóxicos no país foi aprovado. A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) se posicionou contrária ao PL, justificando que o uso de agroquímicos não contribui com a oferta de alimentos seguros. Estudos para aproveitamento máximo na produção agrícola com preservação dos recursos naturais implicam na diminuição de uso de compostos nocivos ao agroecossistema (MAJEED, 2018).

O Manejo Integrado de pragas (MIP) é atualmente o modelo ideal seguido para minimizar os efeitos no processo de controle das pragas nas culturas agrícolas (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009). Integra métodos de controle de pragas com

base em parâmetros técnicos, econômicos, ecológicos e sociológicos para substituição do emprego exclusivo de inseticidas (PICANÇO, 2010), atuando na diminuição de custos e uso de tecnologias para melhorar a segurança alimentar (EMBRAPA, 2018).

As pesquisas estão relacionadas à descoberta de moléculas menos agressivas, mais específicas e que causem menor impacto econômico e ambiental. São utilizadas alternativas como: variedades resistentes, uso de feromônio, plantas geneticamente modificadas, uso de predadores ou parasitoides ou utilização de micro-organismos causadores de doenças nos insetos (SILVA, 2002; ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009).

Estão registrados no MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), 526 inseticidas e 45 feromônios. Os feromônios registrados são utilizados tanto para monitoramento quanto para captura massal de 22 espécies, das quais 14 são da ordem Lepidóptera, que são os insetos que mais causam perdas ao agronegócio, estimulando o desenvolvimento de alternativas de controle (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009; BRASIL, 2018).

Os feromônios são moléculas específicas utilizadas na comunicação das espécies, não deixam resíduos e não provocam efeitos danosos a outras espécies (PICANÇO, 2010). Os estudos na descoberta de feromônios visam o monitoramento e controle das pragas de maneira segura, através de manipulação comportamental (GOULART et al., 2015).

Para as espécies da ordem Lepidóptera, os feromônios sexuais são os mais estudados e são essenciais para o sucesso no acasalamento, já que mariposas possuem, em geral, vida curta. A maioria desses compostos possuem estruturas entre doze e dezoito átomos de carbono, com insaturação e grupo funcional contendo oxigênio (MARR, 2009).

O desenvolvimento de métodos de controle ambientalmente seguros tem impulsionado os estudos de feromônios. Entretanto, devido à baixa disponibilidade, a síntese desses compostos se faz necessária para confirmação estrutural e estudos biológicos (MORI, 2000; MORI, 2005; BERGMANN et al., 2009).

REFERÊNCIAS

BERGMANN, J. et al. Synthesis of Pheromones: Highlights from 2005-2007. **Current Organic Chemistry**, v. 13, n. 7, p.683-719, 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Agrotóxicos: Anvisa é contrária ao PL 6299/02**. 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/agrotoxicos-anvisa-e-contraria-ao-pl-6299-02-/219201>. Acesso em: 17 set. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/18 a 2027/28** projeções de longo prazo / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. – Brasília: MAPA/ACE, 2018. 112 p. disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio>>. Acesso em setembro 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agrofit Sistema de agrotóxicos fitossanitário**. 2018. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 17 set. 2018.

CEPEA. **PIB-AGRO/CEPEA: Agronegócio favorece crescimento do PIB nacional e ajuda no controle da inflação**. 2018. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/releases/pib-agro-cepea-agronegocio-favorece-crescimento-do-pib-nacional-e-ajuda-no-controle-da-inflacao.aspx>>. Acesso em: 17 set. 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. v. 12 Safra 2017/18 - Décimo segundo levantamento, Brasília, p. 1-148, setembro 2018.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Embrapa discute prevenção e controle de pragas na agricultura em audiência no Senado Federal**. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32452307/embrapa-discute-prevencao-e-controle-de-pragas-na-agricultura-em-audiencia-no-senado-federal>>. Acesso em: set. 2018.

GALLO, Domingos et al. **Entomologia agrícola**. 10. ed. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.

GOULART, Henrique F. et al. Pheromones: A Green Alternative for the Integrated Pest Management. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p.1205-1224, 2015.

LONDRES, Flavia. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa (AS-PTA), Rio de Janeiro, 2011.

MAJEED, Abdul. Application of agrochemicals: benefits, risks and responsibility of stakeholders. **Journal of food science and toxicology**, v. 2, n. 13, p.1-2, 2018.

MARR, Melanie. **Differences in pheromone composition between the two strains of the fall armyworm *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)**. 2009. 64 f. Thesis - Max Planck Institute (MPI) For Chemical Ecology, Department Of Entomology, Friedrich Schiller University Jena, Jena, 2009.

MORI, Kenji. Organic Synthesis and Chemical Ecology. **Accounts Of Chemical Research**, v. 33, n. 2, p.102-110, 2000.

MORI, Kenji. Organic Synthesis in Pheromone Science. **Molecules**, v. 10, n. 9, p.1023-1047, 2005

PICANÇO, Marcelo Coutinho. **Manejo integrado de pragas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2010. Disponível em: <https://halley.adm-serv.ufmg.br/ica/wp-content/uploads/2017/06/apostila_entomologia_2010.pdf>. Acesso em: 2 set. 2018.

PIGNATI, Wanderlei Antonio et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p.3281-3293, 2017.

RANGEL, Luís Eduardo Pacífico. Perdas e danos para o agronegócio. **Agroanalysis**. p.30-31, maio 2015.

SILVA, Carlos Alberto Domingues da. **Feromônios para o Controle de Pragas do Algodoeiro**. Campina Grande: Embrapa Algodão. Documentos, 91, 2002. 48 p.

SILVA, Marcelo Lopes da et al. Defesa Vegetal: Conceitos, Escopo e Importância Estratégica. In: SUGAYAMA, Regina Lúcia et al. **Defesa vegetal: fundamentos, ferramentas, políticas e perspectivas**. Belo Horizonte: SBDA - Sociedade Brasileira de Defesa Agropecuária, 2015. 544 p.

ZARBIN, Paulo H. G.; RODRIGUES, Mauro A. C. M.; LIMA, Eraldo R.. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.722-731, 2009.

1 SÍNTESE DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *Opsiphanes invirae*

1.1 Referencial Teórico

Conhecida como lagarta desfolhadora ou lagarta verde do coqueiro, a espécie *Opsiphanes invirae* Hübner (1808) (Lepidoptera: Nymphalidae) é um lepidóptero holometábolo, ou seja, passa pelas fases de ovo, lagarta, crisálida e adulta (FERREIRA et al., 2015).

Quando lagarta, tem coloração verde brilhante com duas listras longitudinais finas amarelo-ocre e cabeça com prolongamentos espinhosos e, ao fim do abdome, um formato de cauda bífida (Figura 1A). Durante a fase larval permanece imóvel durante o dia, enquanto que na fase adulta (Figura 1B) possui hábitos diurnos e comportamento de voos rápidos e altos. Além disso, deposita os ovos de maneira individualizada na face inferior dos folíolos, apresentando-se como uma borboleta marrom-avermelhada com uma faixa alaranjada nas asas (FONTES; FERREIRA; SIQUEIRA, 2002; FERREIRA; FONTES, 2006).

Figura 1 – *Opsiphanes invirae*. Lagarta (A) e adulto (B).

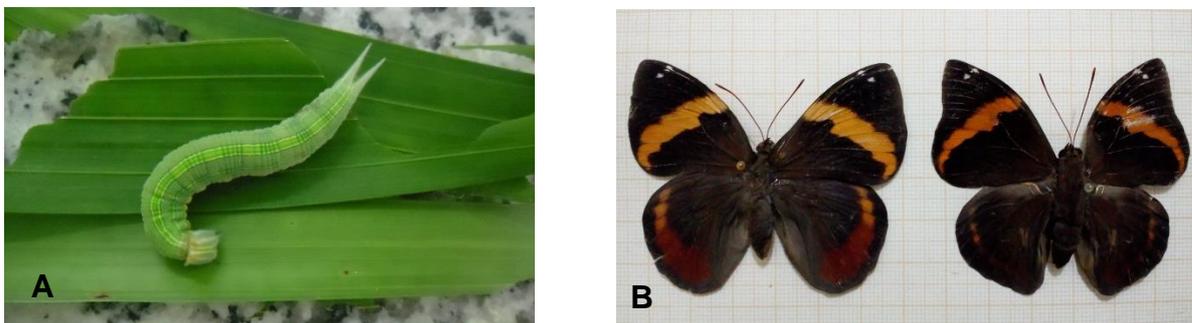


Foto: Jakeline Maria dos Santos.

O ataque de *O. invirae* causa grande prejuízo econômico devido ao desfolhamento das plantas, o que afeta a fotossíntese e o metabolismo, atrasando o desenvolvimento e reduzindo a produção (FONTES; FERREIRA; SIQUEIRA, 2002; FERREIRA et al., 2015). A espécie pode chegar a deixar apenas a nervura central da folha (FERREIRA, 2006).

É uma praga que ataca o coqueiro, a palma de óleo, o açaizeiro e a bananeira. O óleo de palma ou azeite de dendê é a principal fonte de óleo vegetal alimentícia no mundo. O Brasil, porém, é responsável por menos de 0,6 % dessa produção, sendo o estado do Pará o maior produtor brasileiro (FERREIRA; FONTES, 2006; ABRAPALMA, 2015; AGROFIT, 2018).

Tinôco (2016) ressalta a importância do monitoramento da praga, que chega a consumir quase 300 cm² de tecido foliar durante a fase larval, comprometendo severamente o plantio. Além disso, *O. invirae* possui um ciclo de dois meses no campo, totalizando 6 ciclos ao ano.

Ferreira e colaboradores (2015) descrevem que o monitoramento de *O. invirae* é realizado com armadilhas improvisadas de recipientes plásticos que possuam área aberta o suficiente para expor a isca atrativa, bem como permitam o pouso de grandes quantidades da borboleta. É utilizado melaço de cana-de-açúcar diluído em água ou concentrado, de maneira que as borboletas ficam presas e morrem.

A forma de controle para a praga, registrada junto ao Ministério da Agricultura, Planejamento e Abastecimento (MAPA) envolve produtos à base de *Bacillus thuringiensis* (AGROFIT, 2018), que, quando usados adequadamente, contribuem para a diminuição da praga. Entretanto, a ação do produto não é imediata e o controle é mais eficiente nos ínstares mais adiantados da lagarta. O uso de agrotóxicos pode ocasionar desequilíbrio na plantação e destruir também os inimigos naturais da espécie (FERREIRA et al., 2015).

Acredita-se que a existência de poucos estudos sobre a espécie, incluindo a ecologia, deve-se ao fato de, no passado, a praga ter sido considerada secundária, com ataques esporádicos (TINÔCO, 2016).

Em trabalho que estava sendo realizado no nosso laboratório, a Dra. Keciane Mesquita buscou a identificação do feromônio sexual de *Opsiphane invirae*, mas, devido à ausência de padrão sintético, foi necessária a síntese para comprovar a identidade da molécula e para realização de testes de comportamento do inseto. A Dra. Keciane Mesquita analisou os extratos dos compostos voláteis e de partes do inseto por Cromatografia Gasosa acoplada a detector por ionização de chama (CG-DIC) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-EM), e propôs a estrutura de um alceno com uma dúvida quanto ao número de átomos de carbono, dezesseis ou dezessete, e uma ligação dupla na posição sete. A síntese dos compostos era necessária para confirmação estrutural e teste de atividade atrativa, tanto no laboratório quanto em campo, para que a molécula possa ser utilizada no monitoramento e controle populacional de *O. invirae*.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar o feromônio sexual da praga desfolhadora, *Opsiphanes invirae*.

1.2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o (Z)-7-heptadeceno.

Sintetizar o (Z)-7-hexadeceno.

Confirmar a identidade estrutural do composto com atividade atrativa sexual para a espécie *Opsiphanes invirae*.

Realizar testes em campo a fim de utilizar a molécula para monitoramento e controle populacional de *Opsiphanes invirae*.

1.3 Material e Método

1.3.1 Considerações iniciais

As reações foram realizadas com solventes P.A. Para acompanhamento destas, foram utilizadas placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254), e como fase móvel hexano, acetato de etila ou mistura deles, utilizando vanilina sulfúrica ou sulfato cérico como reveladores, seguindo-se de aquecimento na estufa ou com soprador térmico. As purificações, quando necessárias, foram realizadas em colunas cromatográficas usando gel de sílica (Merck, 60-240 Mesh) e como eluentes hexano, acetato de etila e metanol ou mistura destes.

A reação via energia micro-ondas foi realizada em equipamento MARS - Microwave Reactor System (CEM Co. Ltd., NC, USA), sob agitação lenta e rampa de aquecimento de 8 min até atingir 100°C.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os seguintes equipamentos: Cromatógrafo Gasoso com detector por ionização de chama GC-2010 Plus (Shimadzu, Japão) e Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão).

As amostras analisadas com detector por ionização de chama foram realizadas no modo splitless, em colunas capilares RTx-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm Restek®). As condições de análise para a separação dos componentes foram de 50°C temperatura inicial, durante cinco minutos, e em seguida elevada a uma taxa de 10°C/min até 300°C, sendo mantida nessa temperatura por 10 min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com fluxo de 1,79 mL/min.

Para as análises por CG-EM o modo utilizado foi o Split em coluna NST 01 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura inicial de 50°C durante 5 minutos e com taxa de elevação de 8°C/min até 280°C por 5 minutos. A temperatura aplicada para injeção foi de 250°C.

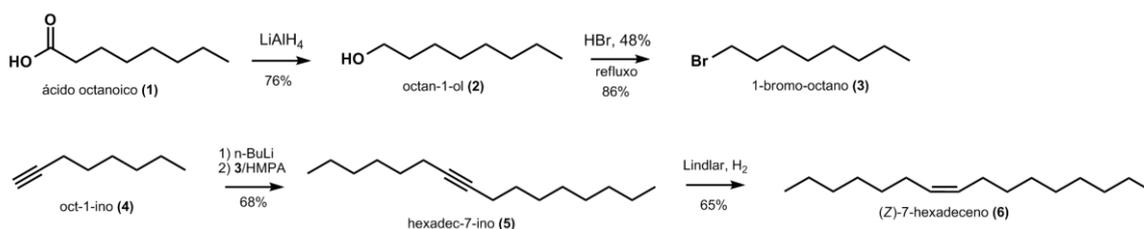
As análises por RMN foram realizadas em equipamento Avance 400 MHz (Bruker, Alemanha), (¹H: 400 MHz; ¹³C: 100 MHz), com as amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando o software TopSpin 3.5p17 (Bruker BioSpin, 2017) para o tratamento dos espectros gerados.

As análises cromatográficas bem como as sínteses foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – UFAL e os experimentos de RMN no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL.

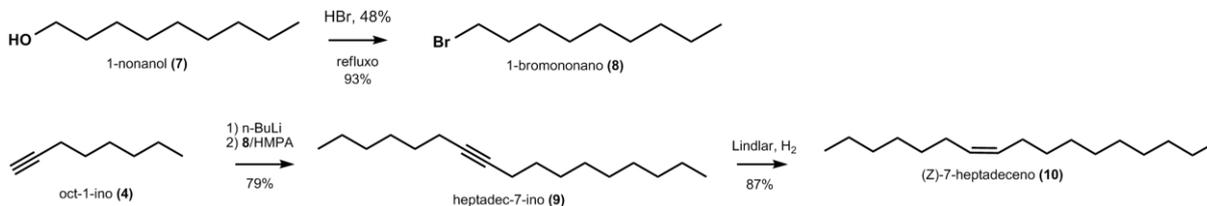
1.3.2 Síntese do (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno

As rotas apresentadas nos esquemas 1 e 2 descrevem as etapas utilizadas nas sínteses dos compostos (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno.

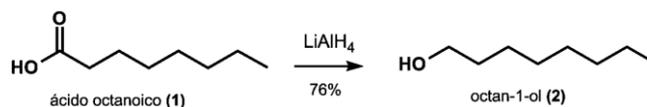
Esquema 1 – Rota sintética proposta para obtenção do (Z)-7-hexadeceno (6).



Esquema 2 – Rota sintética proposta para obtenção do (Z)-7-heptadeceno (10).



1.3.2.1 Preparação do octan-1-ol (2)



Tetraidrofurano (THF) seco (30 mL) foi adicionado em balão de duas bocas contendo LiAlH₄ (1,35 g; 3 eq.; 36,82 mmol) a 0°C. A essa mistura acrescentou-se o ácido octanoico (1,77 g; 1 eq.; 12,27 mmol) gota a gota. O sistema, acoplado a um condensador Allihn, mantido sob atmosfera de nitrogênio e agitação, permaneceu em banho de gelo por mais 10 min, seguido de 30 min a temperatura ambiente. Foi então mantido sob refluxo por 4h. A mistura foi resfriada a 0°C e a esta foi adicionada lentamente solução saturada de NH₄Cl e acetato de etila, que foi mantida sob agitação por 10 min, em sistema aberto. O produto filtrado foi extraído com acetato de etila e a

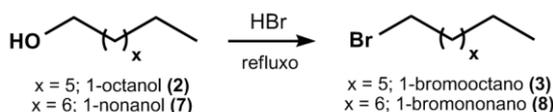
fração orgânica obtida foi seca em Na₂SO₄, filtrada e concentrada em evaporador rotatório. Obteve-se 1,21 g (9,29 mmol) do octan-1-ol, um rendimento de 76%. Não foi necessário procedimento de purificação.

EM *m/z* (%) (Figura 3): 112,05 (1; M⁺ - H₂O); 97,10 (3); 84,00 (38); 83,00 (29); 82,05 (7); 73,00 (2); 70,05 (67); 69,05 (69); 68,05 (20); 57,00 (36); 56,05 (100); 55,00 (90); 43,00 (66); 42,00 (52); 41,00 (83); 39,00 (20).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 4): 3,64 (t, *J* = 6,64 Hz; 2H); 1,57 (m, 2H); 1,22 – 1,39 (10H); 0,89 (t, *J* = 7,06 Hz; 3H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 5): 63,1; 32,8; 25,7; 29,4; 29,3; 31,8; 22,6; 14,1.

1.3.2.2 Preparação do 1-bromo-octano (**3**) e 1-bromononano (**8**)



Em um balão contendo o álcool (1-octanol: 1,2 g; 9,21 mmol; 1 eq. ou 1-nonanol: 2 g; 13,86 mmol; 1 eq.) adicionou-se HBr (48%; 4 eq.), sob agitação e refluxo a 120 °C por 11h. Adicionou-se água (30 mL) e a extração foi realizada com AcOEt (3 x 30 mL). A fração orgânica reunida foi lavada com solução de NaHCO₃ (3 x 30 mL) e NaCl saturada (30 mL). O produto obtido foi seco em Na₂SO₄, filtrado e concentrado sob vácuo. Obteve-se o 1-bromooctano com 86% de rendimento total (1,65 g; 8,59 mmol) e o 1-bromononano com 93% (2,57 g; 12,42 mmol).

Foi realizada a reação de bromação do 1-octanol via energia micro-ondas com as mesmas quantidades e proporções que em aquecimento convencional a 100 °C por 3h. O rendimento observado por CG foi de 92%.

1-bromo-octano:

EM *m/z* (%) (Figura 8): 194,00 (0,2; M⁺); 191,95 (0,2; M⁺); 150,90 (5); 148,90 (5); 136,90 (59); 134,90 (59); 122,85 (1); 120,90 (1); 108,85 (3); 106,85 (3); 84,00 (22); 82,95 (25); 71,05 (87); 69,00 (86); 57,00 (92); 55,00 (97); 43,00 (89); 41,00 (100).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 10): 0,89 (t, *J* = 7,10 Hz, 3H); 1,23-1,34 (m, 8H), 1,43 (qo, *J* = 7,22 Hz, 2H); 1,86 (qo, 2H); 3,41 (t, *J* = 6,90 Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 12): 14,1; 22,6; 28,2; 28,7; 29,1; 31,8; 32,8; 34,1.

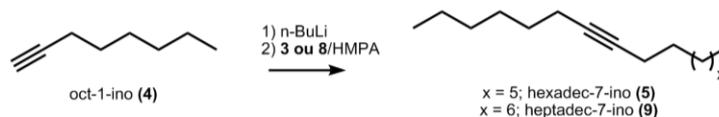
1-bromononano:

EM m/z (%) (Figura 9): 207,95 (0,1; M^+); 205,95 (0,1); 164,90 (0,3); 162,90 (0,3); 150,90 (5); 148,90 (5); 136,90 (41); 134,90 (41); 122,90 (1); 120,90 (1); 97,05 (6); 85,05 (22); 71,05 (42); 70,05 (20); 69,05 (38); 57,00 (48); 56,00 (28); 55,00 (63); 43,05 (100); 42,05 (22); 41,05 (77).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 11): 0,89 (t, $J = 7,13$ Hz, 3H); 1,20-1,37 (m, 10H); 1,43 (qo, $J = 7,06$ Hz, 2H); 1,87 (qo, $J = 7,02$ Hz, 2H); 3,41 (t, $J = 7,02$ Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 13): 14,1; 22,6; 28,2; 28,8; 29,2; 29,4; 31,8; 32,8; 34,0.

1.3.2.3 Preparação do hexadec-7-ino (5) e heptadec-7-ino (9)



Para hexadec-7-ino (5): Em balão contendo 5 mL de THF anidro sob atmosfera inerte (N_2) e a -50°C , adicionou-se 1-octino (1,54 mL; 10,41 mmol; 2 eq.), seguido do *n*-BuLi (4,88 mL; 1,6 M; 7,80 mmol; 1,5 eq.) gota a gota. Após 15 minutos, a mistura foi aquecida a 0°C e mantida por 1h. HMPA (0,90 mL; 5,20 mmol; 1 eq.) foi inserido e então o 1-bromo-octano (1 g; 5,20 mmol; 1 eq.) em THF anidro. Manteve-se a temperatura reacional a 0°C por mais 2h, em seguida temperatura ambiente por 12h. Adicionou-se AcOEt (30 mL) e lavou-se o material obtido com NaHCO_3 2,5% (3 x 30 mL), água destilada (3 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL). A fração orgânica foi seca em Na_2SO_4 e o solvente removido sob vácuo. Obtendo-se o hexadec-7-ino (5) com 68% de rendimento (1,03 g; 4,63 mmol).

Para heptadec-7-ino (9): Em balão contendo 10 mL de THF anidro sob atmosfera inerte (N_2) e a -50°C , adicionou-se 1-octino (2,22 mL; 14,56 mmol; 2 eq.), seguido do *n*-BuLi (6,82 mL; 10,91 mmol; 1,5 eq.) gota a gota. Após 15 minutos, a mistura foi aquecida a 0°C e mantida por 1h. HMPA (1,26 mL; 7,27 mmol; 1 eq.) foi inserido e então o 1-bromononano (1,5 g; 7,27 mmol, 1 eq.) em THF anidro. Manteve-

se a temperatura reacional a 0°C por mais 2h, em seguida temperatura ambiente por 12h Adicionou-se AcOEt (50 mL) e lavou-se o material obtido com NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL), água destilada (3 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL). A fração orgânica foi seca em Na₂SO₄ e o solvente removido sob vácuo. Obtendo-se o heptadec-7-ino (**9**) com 79% de rendimento (1,36 g; 5,7 mmol).

Os produtos foram submetidos a purificação através de coluna cromatográfica de gel de sílica.

hexadec-7-ino:

EM *m/z* (%) (Figura 14): 222,10 (0,1; M⁺); 207,05 (0,1); 193,15 (1); 179,10 (1); 165,10 (3); 151,05 (2); 137,05 (6); 123,05 (11); 109,00 (28); 95,00 (54); 81,00 (88); 67,00 (100); 55,00 (38); 54,00 (34); 43,00 (23); 41,00 (35).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 16): 0,89 (m, 6H); 1,22-1,42 (m, 16H); 1,48 (qo, *J* = 7,15 Hz, 4H); 2,14 (t, *J* = 7,15 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 18): 14,0; 14,1; 18,8; 18,8; 22,6; 22,6; 28,5; 28,9; 29,1; 29,2; 29,2; 29,2; 31,4; 31,8; 80,2; 80,2.

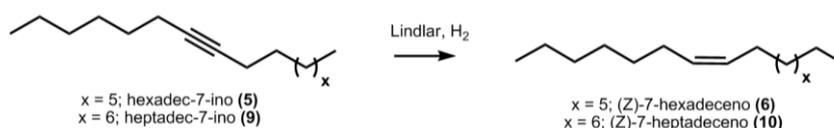
heptadec-7-ino:

EM *m/z* (%) (Figura 15): 236,10 (0,3; M⁺); 221,20 (0,1); 207,15 (1); 193,15 (0,3); 179,10 (1); 165,10 (3); 151,10 (4); 138,05 (4); 123,05 (10); 109,05 (39); 95,00 (74); 82,00 (48); 81,00 (100); 67,00 (92); 55,00 (47); 53,95 (46); 41,00 (53).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 17): 0,88 (m, 6H); 1,24-1,42 (m, 18H); 1,48 (qo, *J* = 7,12 Hz, 4H); 2,14 (t, *J* = 7,12 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 19): 14,0; 14,1; 18,7; 18,7; 22,6; 22,7; 28,5; 28,9; 29,1; 29,2; 29,2; 29,3; 29,5; 31,4; 31,9; 80,2; 80,2.

1.3.2.4 Preparação do (*Z*)-7-hexadeceno (**6**) e (*Z*)-7-heptadeceno (**10**)



A mistura contendo o alcino (hexadec-7-ino: 0,5 g; 2,24 mmol; 1 eq./heptadec-7-ino: 0,5 g; 2,11 mmol; 1 eq.), MeOH (10 mL) e o catalisador Lindlar (0,1 g), sob atmosfera de hidrogênio e à temperatura ambiente, foi mantida sob agitação constante

por 48 h. O material foi filtrado em celite/papel de filtro, seco em Na₂SO₄ e o solvente retirado sob vácuo, sendo posteriormente purificado em coluna cromatográfica com gel de sílica. Obteve-se o (*Z*)-7-hexadeceno (**6**) com 65% de rendimento (0,33 g; 1,45 mmol) e o (*Z*)-7-heptadeceno (**10**) com 87% (0,43 g; 1,83 mmol).

(*Z*)-7-hexadeceno:

EM *m/z* (%) (Figura 20): 224,15 (9; M⁺); 196,20 (1); 181,15 (1); 168,25 (1); 139,20 (2); 125,20 (7); 111,15 (21); 97,10 (53); 83,10 (66); 69,05 (83); 57,10 (67); 56,05 (61); 55,05 (100); 43,05 (79); 41,05 (85).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 22): 0,89 (m, 6H); 1,22-1,36 (m, 20H); 2,02 (m, 4H); 5,35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 24): 14,1; 14,1; 22,6; 22,7; 27,2; 27,2; 29,0; 29,3; 29,3; 29,5; 29,7; 29,8; 31,8; 31,9; 129,9; 129,9.

(*Z*)-7-heptadeceno:

EM: *m/z* (%) (Figura 21): 238,05 (9; M⁺); 210,10 (1); 195,10 (1); 182,05 (1); 168,05 (1); 153,05 (2); 139,05 (3); 125,05 (12); 111,00 (35); 97,00 (68); 83,05 (85); 69,05 (100); 57,05 (65); 56,00 (55); 55,00 (88); 43,00 (70); 41,00 (72).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 23): 0,88 (m, 6H); 1,25-1,36 (m, 22H); 2,02 (m, 4H); 5,35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 25): 14,0; 14,0; 22,6; 22,6; 27,2; 27,2; 29,0; 29,3; 29,3; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 31,8; 31,9; 129,9; 129,9.

Os produtos (*Z*)-7-hexadeceno e (*Z*)-7-heptadeceno foram obtidos com rendimentos totais de 29% e 64%, respectivamente.

1.3.3 Testes a campo

O experimento a campo foi realizado em cultura de dendê, na fazenda Agropalma S/A, no município de Tailândia, estado do Pará, entre os meses de setembro a outubro de 2017, sob responsabilidade da Profa. Dra. Keciane Mesquita Chagas.

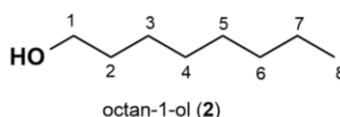
As armadilhas foram preparadas em sacos plásticos contendo atrativo alimentar (melaço) e o feromônio testado. Três formulações foram testadas, com três repetições cada. Os insetos capturados foram contabilizados e os dados coletados foram analisados por ANOVA, utilizando o teste de média LSD em nível de 5% de probabilidade.

1.4 Resultados e Discussão

1.4.1 Preparo do (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno

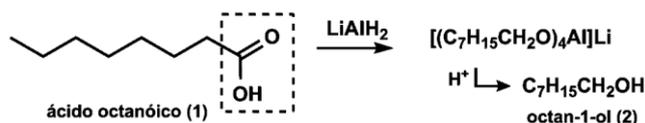
A rota adotada para o preparo dos alcenos envolve reações de bromação, alquilação entre alcino e brometo de alquila utilizando um organolítio e hidrogenação com catalisador Lindlar para formação do isômero *cis*.

1.4.1.1 Preparo do octan-1-ol (2)



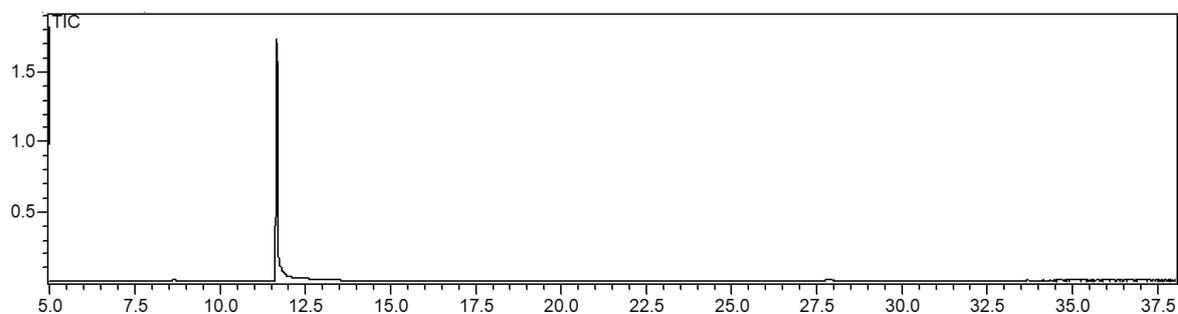
A reação para obtenção do octan-1-ol foi realizada a partir do ácido octanoico, utilizando o hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) como agente redutor (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

Nesse tipo de redução é necessária etapa de hidrólise para facilitar a liberação do álcool, conforme ilustrado abaixo.

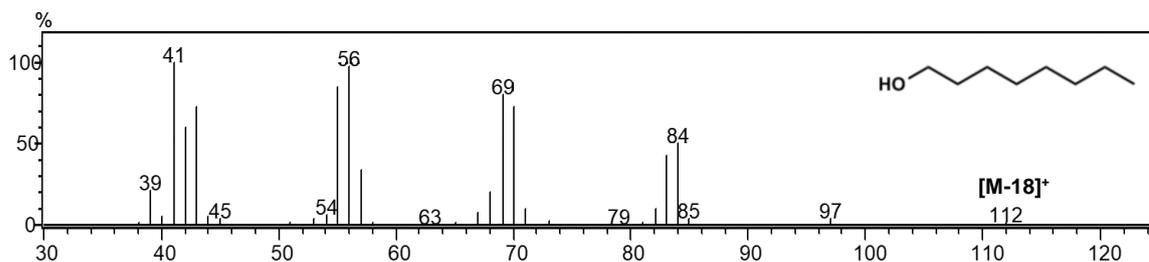


O octan-1-ol foi obtido como único produto, com 76% de rendimento, não sendo necessária etapa de purificação, como pode ser observado no cromatograma a seguir (Figura 2).

Figura 2 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do octan-1-ol (2).

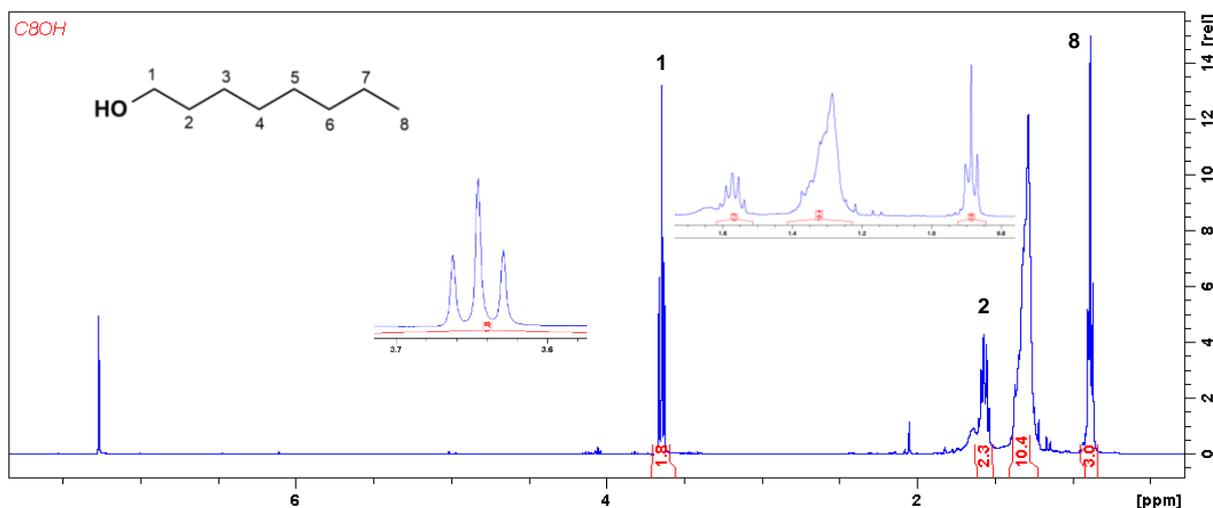


Na figura 3 encontra-se o espectro de massas do octan-1-ol.

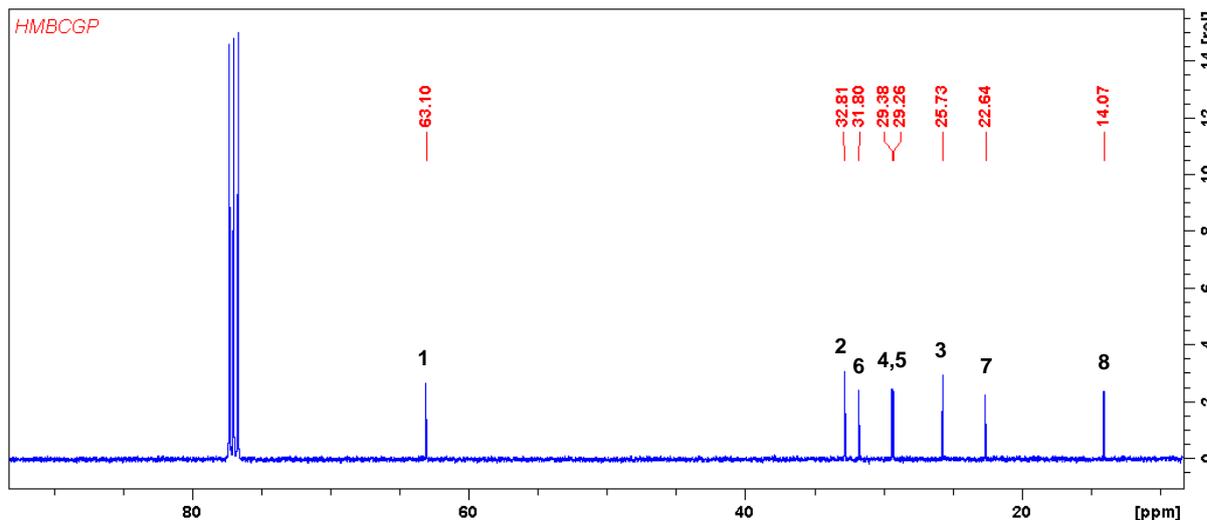
Figura 3 – Espectro de massas para o octan-1-ol, por impacto eletrônico.

Na figura 3 é observada a fragmentação característica de álcoois, a desidratação, em m/z 112 $[M-18]^+$ (PAVIA et al., 2015). Em seguida, são observados os íons fragmento em m/z 97 $[M-H_2O-CH_3]^+$, m/z 84 $[M-H_2O-CH_2-CH_2]^+$. As perdas de grupos metilênicos geram os fragmentos em m/z 70, m/z 56 e m/z 42.

O composto também foi analisado por RMN para confirmação estrutural. Os espectros foram obtidos em $CDCl_3$ e estão exibidos nas figuras 4 e 5 (1H e ^{13}C , respectivamente).

Figura 4 – Espectro de RMN 1H de octan-1-ol, $CDCl_3$, 400 MHz.

O espectro de 1H (Figura 4) apresenta os sinais referentes aos hidrogênios mais próximos da hidroxila, desprotegidos devido ao efeito retirador de elétrons do átomo de oxigênio, em 3,64 ppm (H-1), na forma de tripleto devido ao acoplamento com os hidrogênios em 1,57 ppm (H-2), que ainda sofrem, em menor intensidade, com o efeito citado (PAVIA et al., 2015). Os hidrogênios metilênicos geram os sinais sobrepostos entre 1,22 – 1,39 ppm. Com deslocamento em 0,89 ppm, por fim, é atribuído o sinal para os hidrogênios metílicos (H-8).

Figura 5 – Espectro de RMN ^{13}C de octan-1-ol, CDCl_3 , 100 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 5) são registrados os sinais referentes aos oito carbonos, conforme esperado, destacando a presença do sinal do carbono diretamente ligado ao oxigênio em 63,10 ppm, desblindado devido ao efeito causado pelo oxigênio eletronegativo.

Os dados de RMN obtidos dos espectros uni (^1H , ^{13}C) e bidimensionais (HSQC, HMBC e COSY) estão agrupados na tabela 1.

Tabela 1 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para octan-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	63,10	3,64 (t, $J = 6,64$; 2H)	25,73 (C-3); 32,81 (C-2)	1,57 (H-2)
2	32,81	1,57 (m, 2H)	63,10 (C-1); 29,38 (C-4); 25,73 (C-3)	3,64 (H-1); 1,33 (H3-7)
3	25,73	1,22 – 1,39 (2H)		
4	29,38	1,22 – 1,39 (2H)		
5	29,26	1,22 – 1,39 (2H)		
6	31,80	1,22 – 1,39 (2H)		
7	22,64	1,22 – 1,39 (2H)		
8	14,07	0,89 (t, $J = 7,06$; 3H)	22,64 (C-7); 31,80 (C-6)	1,28 (H3-7)

1.4.1.2 Preparo dos 1-bromoalcanos: 1-bromo-octano (**3**) e 1-bromononano (**8**)



As primeiras tentativas de bromação dos álcoois foram realizadas utilizando o 1,2-dicloroetano (DCE, p.e = 83°C) como solvente, já que solventes apróticos polares têm sido utilizados para reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, pois possuem a capacidade de solvatar

cátions, deixando o nucleófilo livre e altamente reativo (SOLOMONS; FRYHLE, 2013). Entretanto, após 16h, ainda havia material de partida. Desta forma, optou-se pela reação sem solvente, finalizada após 11h a 120 °C.

A bromação de álcoois primários é uma reação do tipo substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), ou seja, a velocidade é afetada pela concentração tanto do brometo quanto do álcool (SOLOMONS; FRYHLE, 2013), por conta disso foram utilizados 4 equivalentes do ácido bromídrico.

No intuito de diminuir o tempo reacional, foi realizada a bromação dos álcoois com HBr via energia micro-ondas. Empregando esse tipo de radiação as reações ocorrem em menores tempos (SANSEVERINO, 2002; ZHANG et al., 2014), já que a radiação aplicada interage diretamente com as moléculas, sendo por isso chamada de aquecimento molecular (LEADBEATER; MCGOWAN, 2006). A reação em micro-ondas para obtenção do 1-bromo-octano foi realizada em 3h com rendimento de 92%, superior ao obtido em ensaio utilizando aquecimento convencional (86%).

Os produtos da bromação foram obtidos em altos rendimentos e elevada pureza, como pode ser visto nos cromatogramas abaixo (Figuras 6 e 7).

Figura 6 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 1-bromo-octano (3).

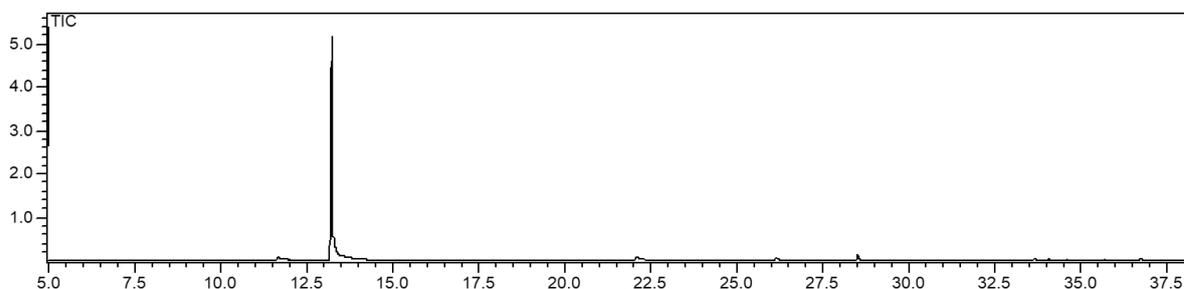
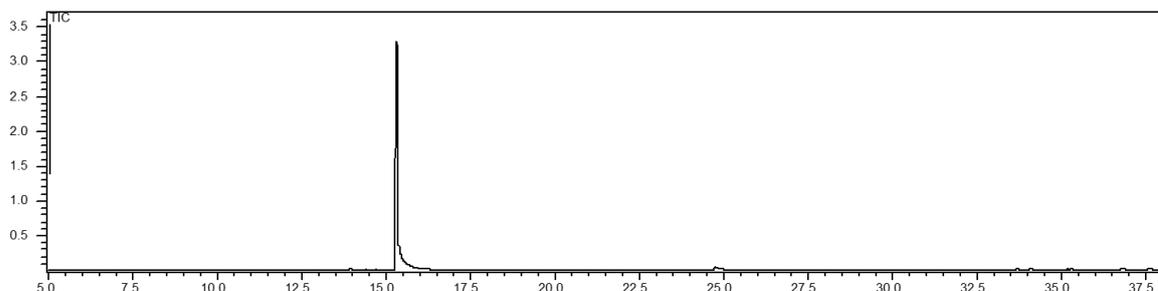


Figura 7 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 1-bromononano (8).



Os espectros de massas para os compostos 1-bromo-octano (**3**) e 1-bromononano (**8**) são exibidos nas figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8 – Espectro de massas para o pico referente ao 1-bromo-octano (TR = 13,24 min), por impacto eletrônico.

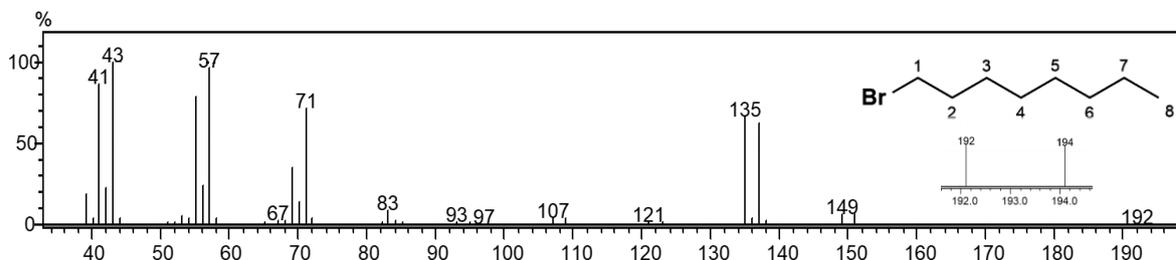
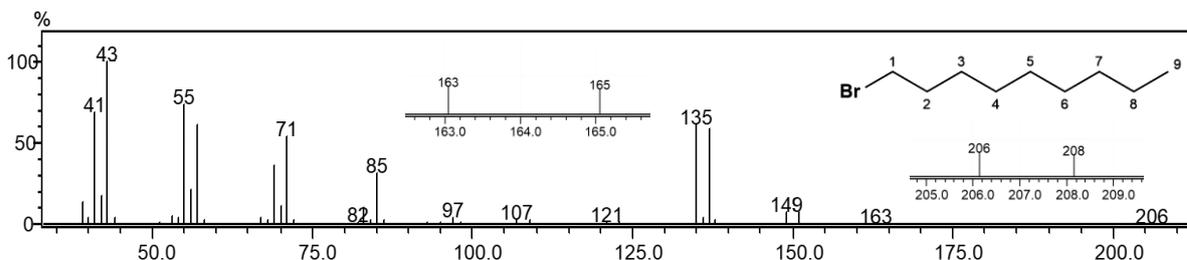


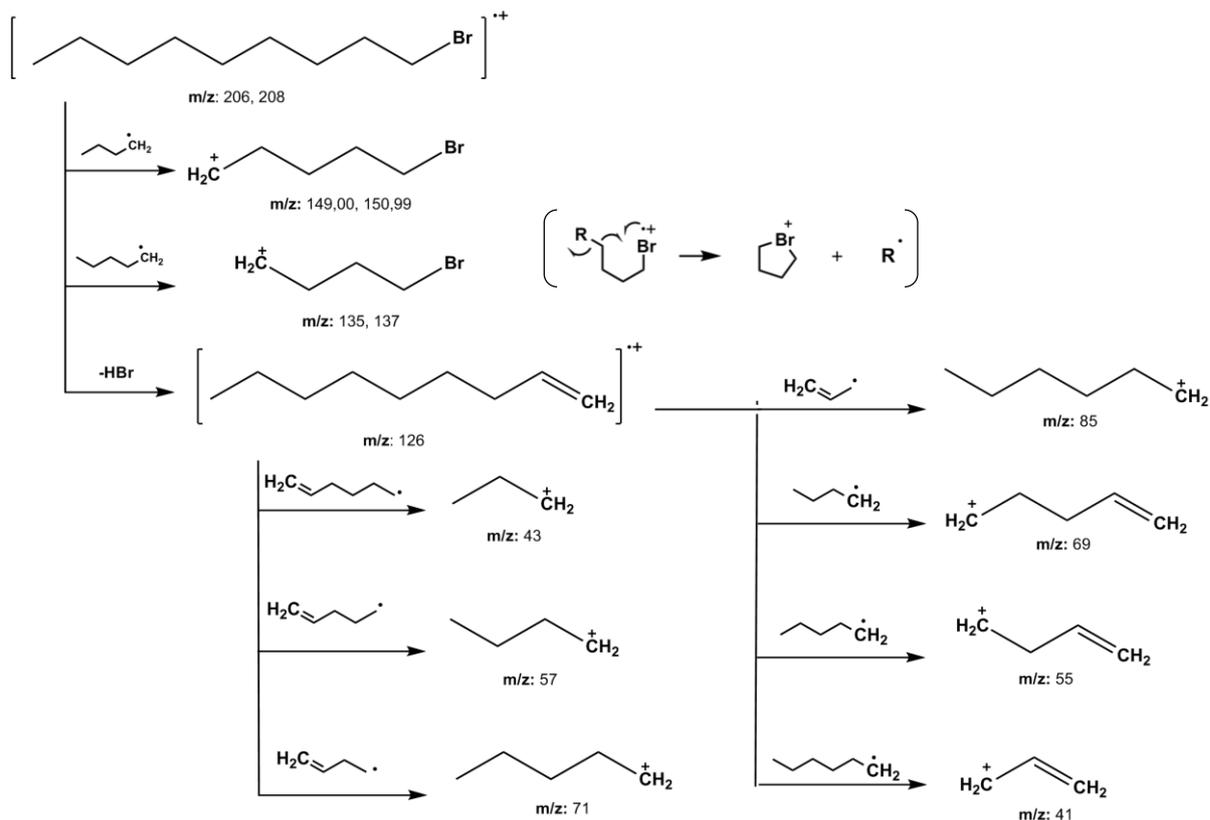
Figura 9 – Espectro de massas para o pico referente ao 1-bromononano (TR = 15,29 min), por impacto eletrônico.



Nos espectros de massas para os compostos (**3**) e (**8**) (Figuras 8 e 9) é possível visualizar o padrão característico para compostos bromados, os pares de picos de intensidade 1:1 ocorrem devido à abundância natural dos isótopos ^{81}Br e ^{79}Br (CAREY, 2011; PAVIA et al., 2015).

Os picos referentes ao íon molecular aparecem em destaque em m/z 192 - m/z 194 (**3**) e em m/z 206 - m/z 208 (**8**). Além deles é possível observar os pares m/z 149 - m/z 151 (**3**), m/z 163 - m/z 165 (**8**) referentes à perda de unidades hidrocarbônicas $[\text{M} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$, bem como em m/z 135 - m/z 137 (**3**) e m/z 149 - m/z 151 (**8**) para $[\text{M} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$. A fragmentação que gera o par m/z 135 - m/z 137 advém da formação do íon cíclico, conforme destaque no esquema 3, observada em brometos de cadeia longa (PAVIA et al., 2015).

O sinal referente à perda do haleto de hidrogênio não é observado, embora importante na formação de outros fragmentos (PAVIA et al., 2015), como é demonstrado para a molécula do 1-bromononano (Esquema 3).

Esquema 3 – Proposta de fragmentação de 1-bromononano.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C para os compostos (3) e (8) estão nas figuras 10 a 13.

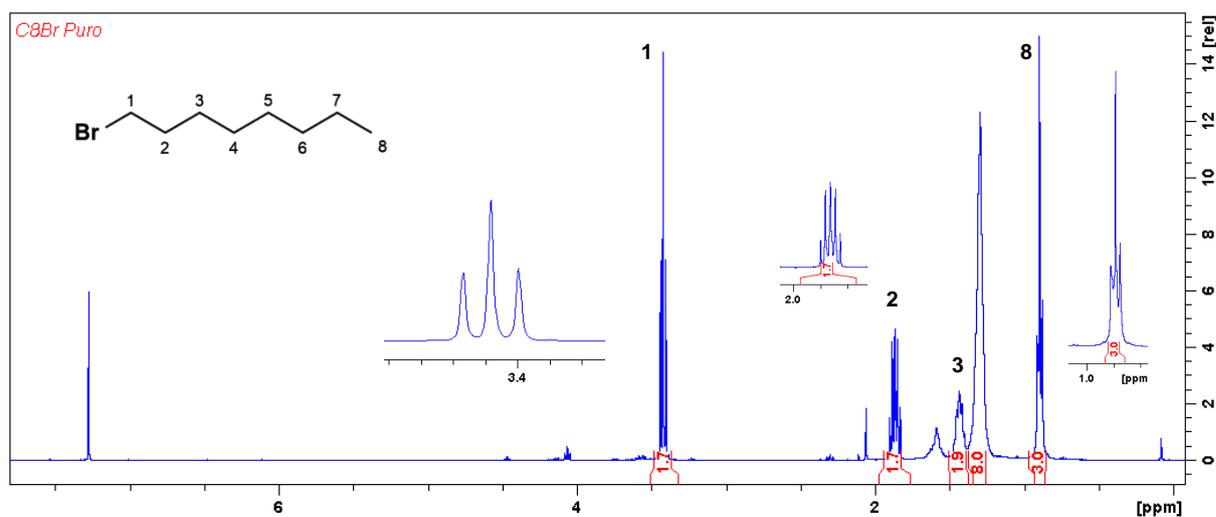
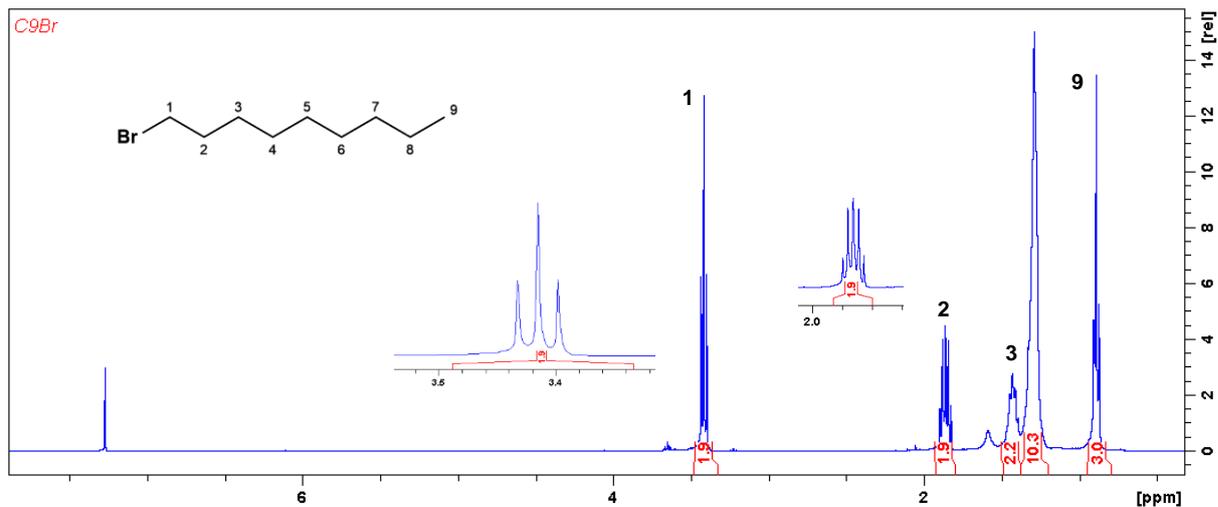
Figura 10 – Espectro de RMN ^1H de 1-bromo-octano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Figura 11 – Espectro de RMN ^1H de 1-bromononano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Os sinais referentes aos hidrogênios α (ligados a C-1) aparecem desprotegidos em 3,41 ppm (t, 2H) devido à alta eletronegatividade do halogênio. Para as duas moléculas ocorre o acoplamento de H-1 com H-2, gerando um sinal na forma de um tripeto muito nítido nos dois espectros (Figuras 10 e 11). Os espectros são quase idênticos, com aumento da quantidade de hidrogênios na região dos grupos metilênicos de 8H (**3**) para 10H (**8**), como esperado. Os carbonos metílicos geram sinais tripletos com deslocamentos em 0,89 ppm, devido à interação com os hidrogênios vizinhos, H-7 (**3**) ou H-8 (**8**). Nas figuras 12 e 13 estão os espectros de RMN ^{13}C para os bromoalcanos.

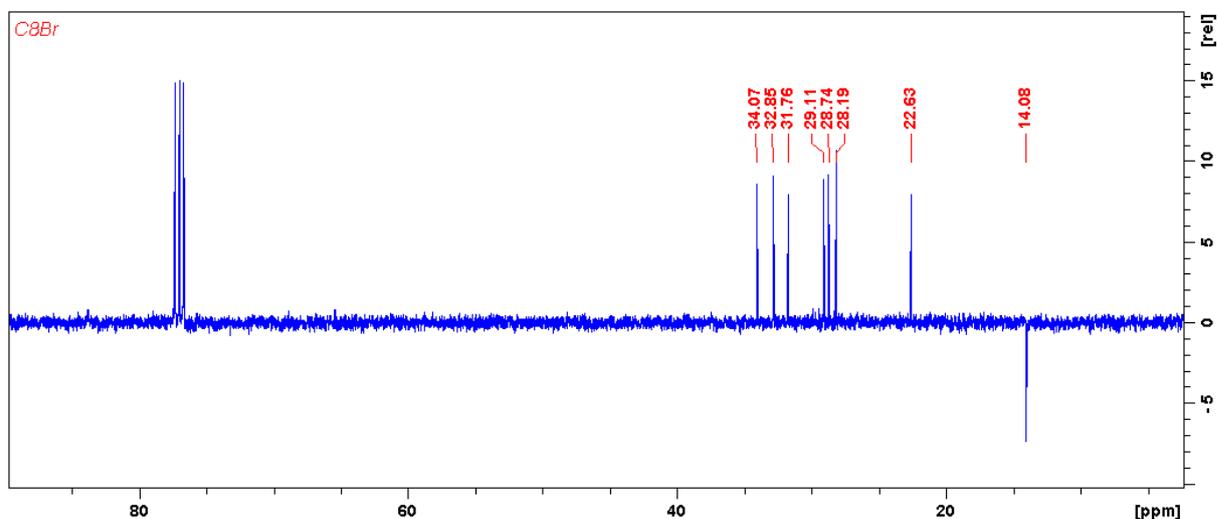
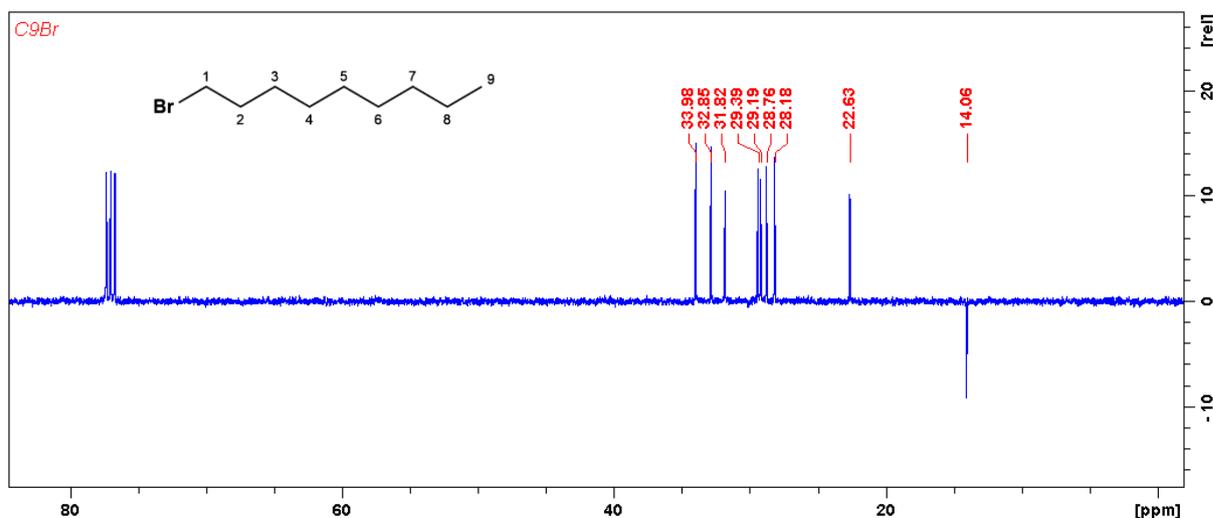
Figura 12 – Espectro de RMN ^{13}C (jmod) de 1-bromo-octano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Figura 13 – Espectro de RMN ^{13}C (jmod) de 1-bromononano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

São observados oito sinais para o 1-bromo-octano (Figura 12) e nove sinais para o 1-bromononano (Figura 13). O átomo de bromo causa menor efeito na desproteção ao carbono que aos hidrogênios ligados. O efeito do átomo eletronegativo desprotege os C-1, gerando os sinais em 34,07 ppm (**3**) e 33,98 ppm (**8**). Os sinais referentes aos carbonos metílicos são registrados em 14,08 ppm (**3**) e 14,06 ppm (**8**). Comparando os espectros de ^{13}C para 1-bromo-octano e 1-bromononano é possível observar o aparecimento de mais um sinal, referente a um carbono (CH_2) em 29,39 ppm para o 1-bromononano (**8**).

Os dados de RMN (^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY) para 1-bromo-octano e 1-bromononano estão agrupados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 1-bromo-octano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	34,07	3,41 (t, $J = 6,90$, 2H)	32,85 (C-2); 28,19 (C-3)	1,86 (H-2)
2	32,85	1,86 (qo, 2H)	34,07 (C-1); 28,19 (C-3)	3,41 (H-1); 1,43 (H-3)
3	28,19	1,43 (qo, $J = 7,22$, 2H)	28,74 (C-4)	1,86 (H-2)
4	28,74	1,23-1,34 (m, 2H)		
5	29,10	1,23-1,34 (m, 2H)		
6	31,76	1,23-1,34 (m, 2H)		
7	22,62	1,23-1,34 (m, 2H)		
8	14,08	0,89 (t, $J = 7,10$, 3H)	31,76 (C-6); 22,62 (C-7)	

Tabela 3 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 8-bromononano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	33,98	3,41 (t, $J = 7,02$, 2H)	32,85 (C- 2); 28,18 (C-3)	1,87 (H-2)
2	32,85	1,87 (qo, $J = 7,02$, 2H)	33,98 (C-1); 28,18 (C-3)	3,41 (H-1); 1,43 (H-3)
3	28,18	1,43 (qo, $J = 7,06$, 2H)	32,85 (C-2); 29,39 (C-4)	1,87 (H-2)
4	29,39	1,20 – 1,37 (m, 2H)		
5	29,19	1,20 – 1,37 (m, 2H)		
6	28,77	1,20 – 1,37 (m, 2H)		
7	31,83	1,20 – 1,37 (m, 2H)		
8	22,63	1,20 – 1,37 (m, 2H)		
9	14,06	0,89 (t, $J = 7,13$, 3H)	31,83 (C-7); 22,63 (C-8)	

1.4.1.3 Preparo dos alcinos: hexadec-7-ino (**5**) e heptadec-7-ino (**9**)



As reações para obtenção dos alcinos hexadec-7-ino (**5**) e heptadec-7-ino (**9**) foram realizadas através do acoplamento dos brometos obtidos na etapa anterior com o 1-octino. O uso de uma base forte, como o *n*-BuLi, é capaz de promover a desprotonação de alcinos terminais (SOLOMONS; FRYHLE, 2013).

Dessa forma, o *n*-BuLi consegue abstrair o hidrogênio ácido do 1-octino, formando o acetilídeo ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{C}^-$) (ISENMANN, 2013), que age como nucleófilo e ataca o 1-bromo-octano (**3**), alongando a cadeia carbônica, formando o hexadec-7-ino (**5**) em 68% de rendimento, ou atacando o 1-bromononano (**8**) para formar o heptadec-7-ino (**9**) com 79% de rendimento.

Os espectros de massa para os alcinos obtidos estão nas figuras 14 e 15, abaixo.

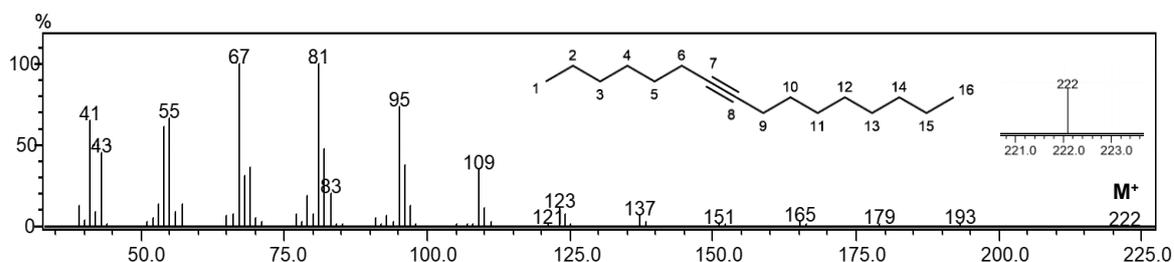
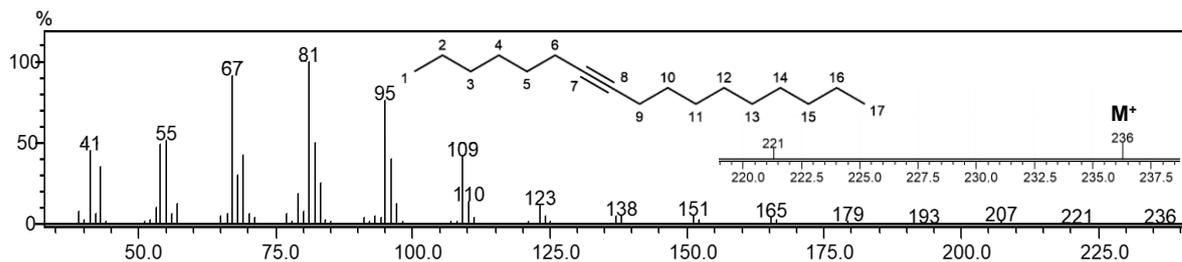
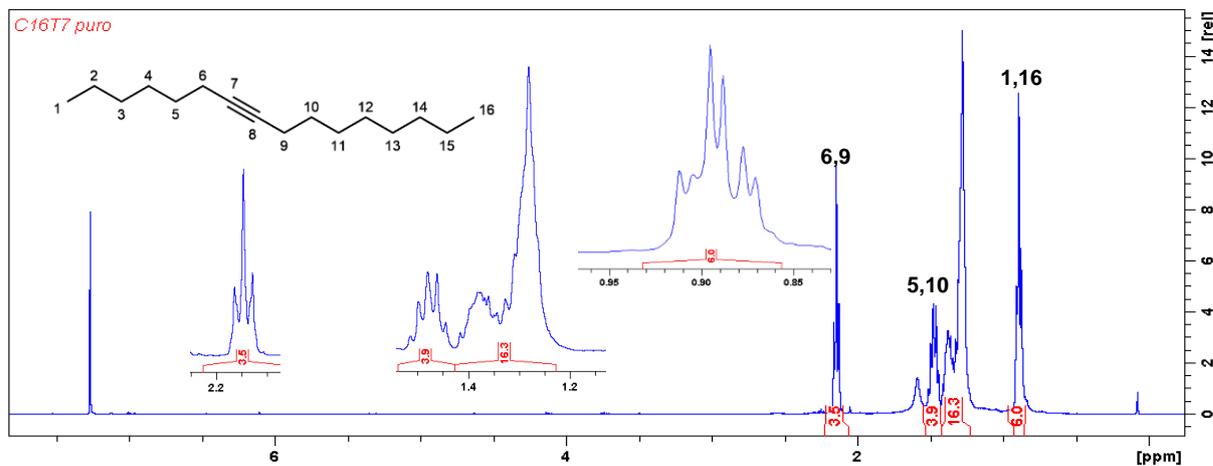
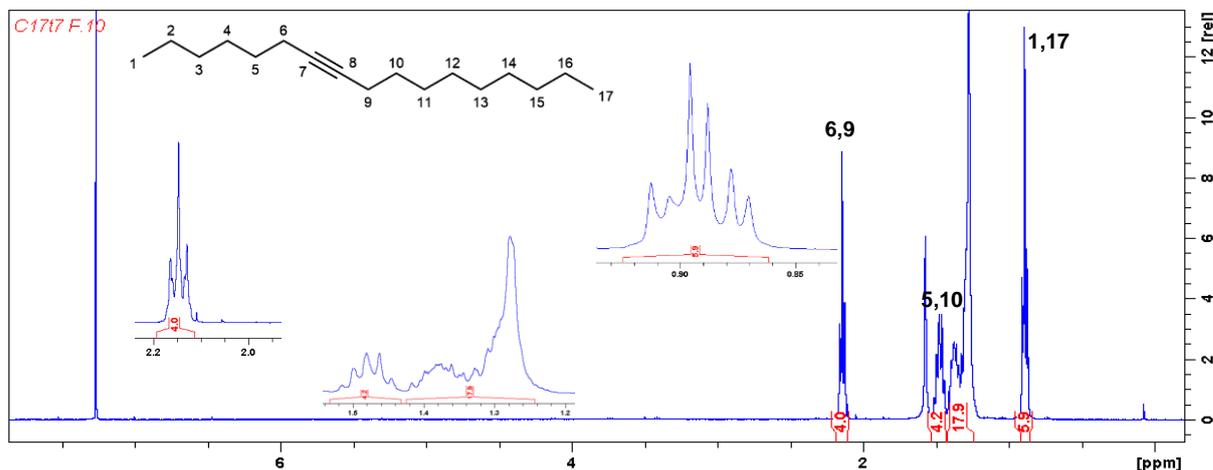
Figura 14 – Espectro de massas, por IE, para o pico referente ao hexadec-7-ino.

Figura 15 – Espectro de massas, por IE, para o pico referente ao heptadec-7-ino.

Os espectros de massas para **(5)** e **(9)** são apresentados nas figuras 14 e 15, respectivamente. Os sinais referentes ao pico do íon molecular aparecem fracos com m/z 222 para o hexadec-7-ino e m/z 236 para o heptadec-7-ino. A série de picos [M-15], [M-29], [M-43], [M-57] aparece para os dois compostos e é referente às perdas de radicais metila, etila e butila.

Os compostos também foram analisados por RMN, e os espectros ^1H e ^{13}C são apresentados nas figuras 16-19.

Figura 16 – Espectro de RMN ^1H de hexadec-7-ino, solvente CDCl_3 , 400 MHz.**Figura 17** – Espectro de RMN ^1H de heptadec-7-ino, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Nos espectros de ^1H (Figuras 16 e 17) os hidrogênios metílicos aparecem na forma de um multipeto em 0,89 ppm para o hexadec-7-ino e em 0,88 ppm para o heptadec-7-ino. Cada grupo de multipetos aparece possivelmente como dois tripletos sobrepostos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-1 e C-16/17 resultantes do acoplamento com o grupo CH_2 vizinho. Os tripletos em 2,14 ppm referem-se aos hidrogênios próximos à tripla ligação (H-6 e H-9), que são desblindados devido ao sistema π , acoplam com os hidrogênios H-5 e H-10, estes geram sinais com deslocamentos em torno de 1,47 ppm na forma de quintetos, devido às interações com os hidrogênios H-4 e H-6, bem como com H-9 e H-11. A região entre 1,22 – 1,42 ppm (Figura 16) e 1,24 – 1,42 ppm (Figura 17) revela, através da integração, o número de hidrogênio metilênicos. Os sinais aparecem sobrepostos, gerando o multipeto. Os espectros de ^{13}C para os compostos estão nas figuras 18 e 19.

Figura 18 – Espectro de RMN ^{13}C (jmod) de hexadec-7-ino, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

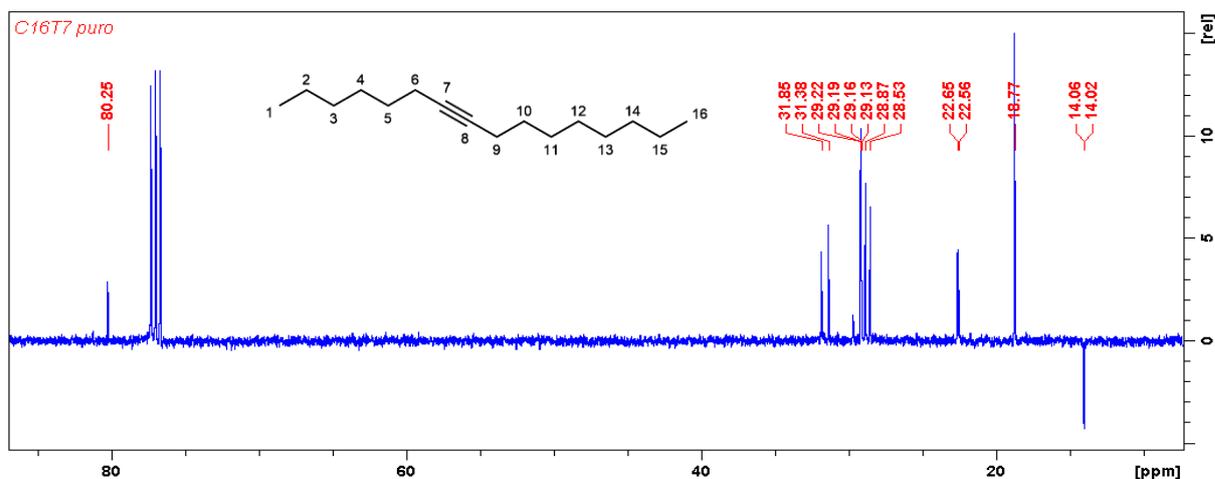
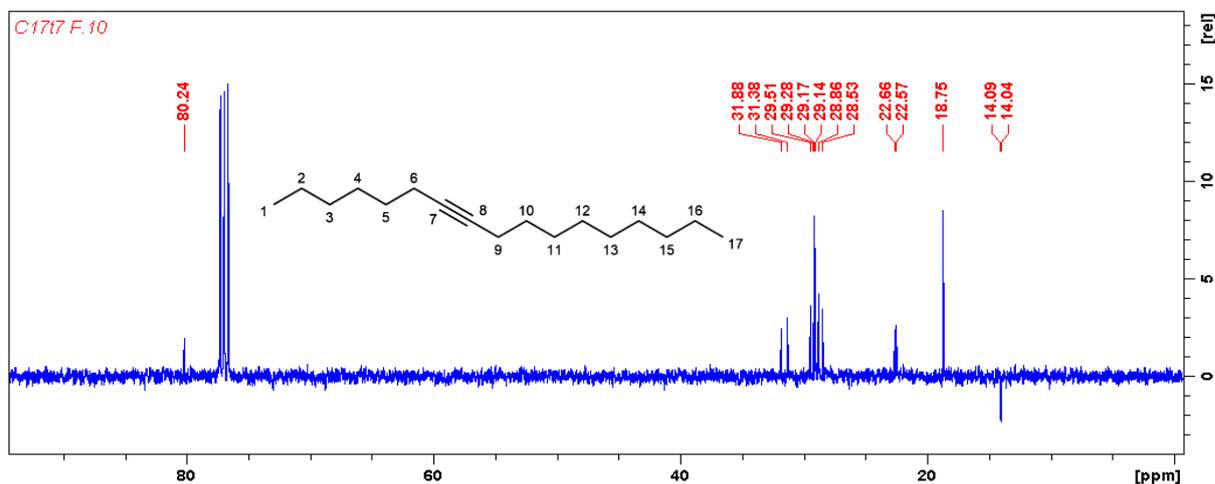


Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (jmod) de heptadec-7-ino, solvente CDCl_3 , 100 MHz.



Para o espectro de RMN de ^{13}C (jmod) de heptadec-7-ino (**9**) (Figura 19) os sinais com deslocamento em 29,17 ppm (C-5 e C-10) e 18,75 ppm (C-6 e C-9) aparecem, cada um, como um único sinal devido ao efeito causado pela proximidade à tripla ligação. Esse efeito também foi observado para os alcinos formados nas reações seguintes. Para o hexadec-7-ino (**5**) (Figura 18), os deslocamentos referentes são: 29,14 ppm (C-5), 29,16 ppm (C-10), 18,77 ppm (C-6 e C-9). Os sinais dos carbonos da tripla ligação (C-7 e C-8) são exibidos, também sobrepostos, com deslocamentos em 80,25 ppm (**5**) e 80,24 ppm (**9**).

Os dados de RMN uni e bidimensionais para hexadec-7-ino e heptadec-7-ino estão agrupados nas tabelas 4 e 5.

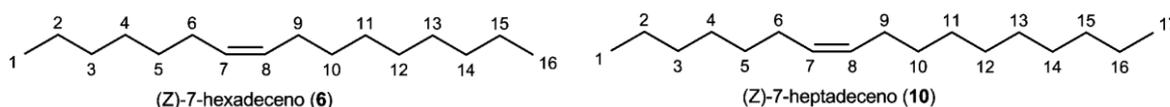
Tabela 4 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para hexadec-7-ino (**5**), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	14,02	0,89 (m, 3H)	22,57 (C-2)	
2	22,57	1,22 – 1,42 (m, 2H)	31,39 (C-3)	
3	31,39	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
4	28,54	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
5	29,14	1,48 (qo, $J = 7,15$ Hz, 2H)	80,25 (C-7)	2,14 (H-6)
6	18,77	2,14 (t, $J = 7,15$ Hz, 2H)	29,14 (C5); 80,25 (C-7)	1,48 (H-5)
7	80,25	-		
8	80,25	-		
9	18,77	2,14 (t, $J = 7,15$ Hz, 2H)	29,16 (C-10); 80,25 (C-8)	1,48 (H-10)
10	29,16	1,48 (qo, $J = 7,15$ Hz, 2H)	80,25 (C-8)	2,14 (H-9)
11	28,87	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
12	29,19	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
13	29,21	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
14	31,85	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
15	22,65	1,22 – 1,42 (m, 2H)		
16	14,06	0,89 (m, 3H)	22,65 (C-15); 31,85 (C-14)	

Tabela 5 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para heptadec-7-ino (**9**), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$
1	14,04	0,88 (m, 3H)	22,57 (C-2); 31,38 (C-3)
2	22,57	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
3	31,38	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
4	28,53	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
5	29,17	1,47 (qo, $J = 7,12$, 2H)	80,24 (C-7)
6	18,75	2,14 (t, $J = 7,12$ Hz, 2H)	29,17 (C-5); 80,24 (C-7)
7	80,24	-	
8	80,24	-	
9	18,75	2,14 (t, $J = 7,12$ Hz, 2H)	29,17 (C-10); 80,24 (C-8)
10	29,17	1,47 (qo, $J = 7,12$, 2H)	80,24 (C-8)
11	28,86	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
12	29,14	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
13	29,52	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
14	29,28	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
15	31,89	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
16	22,66	1,24 – 1,42 (m, 2H)	
17	14,09	0,88 (m, 3H)	22,66 (C-16); 31,89 (C-15)

1.4.1.4 Preparo dos alcenos: (*Z*)-7-hexadeceno (**6**) e (*Z*)-7-heptadeceno (**10**)



A síntese dos alcenos (*Z*)-7-hexadeceno e (*Z*)-7-heptadeceno a partir dos alcinos correspondentes foi realizada utilizando catalisador Lindlar, a mistura consiste de Paládio (Pd) depositado em carbonato de cálcio, acrescido de quinolina e acetato de chumbo, que “envenena” o catalisador, atenuando sua atividade e não permitindo a segunda hidrogenação (CAREY, 2000). Os dois átomos de carbono que formam a ligação tripla se fixam na superfície do catalisador, ambos da mesma face, e assim, os átomos de hidrogênios são ligados, levando ao alceno com estereoquímica *cis* (BRUICE, 2006; CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

Os produtos formados das reações com hexadec-7-ino e heptadec-7-ino foram filtrados em Celite e percebeu-se que material foi perdido na filtração. Após algumas tentativas, verificou-se que a filtração em papel de filtro, além de mais rápida, é mais simples e consegue reter o catalisador.

Os produtos foram analisados por espectrometria de massa e os espectros estão nas figuras 20 (**6**) e 21 (**10**).

Figura 20 – Espectro de massas para o pico referente ao (*Z*)-7-hexadeceno (TR = 17,05 min), por impacto eletrônico.

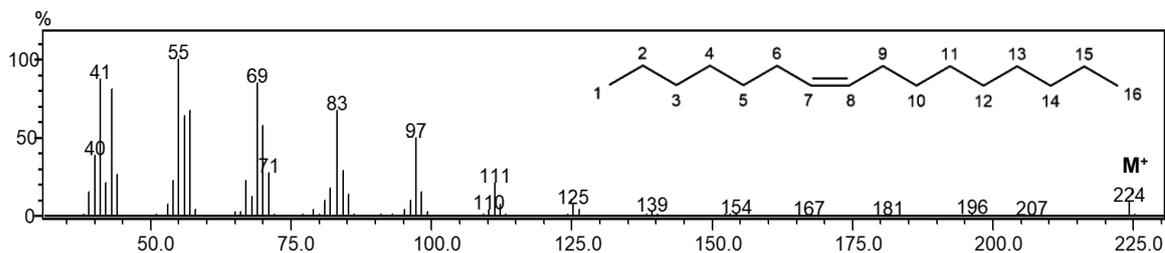
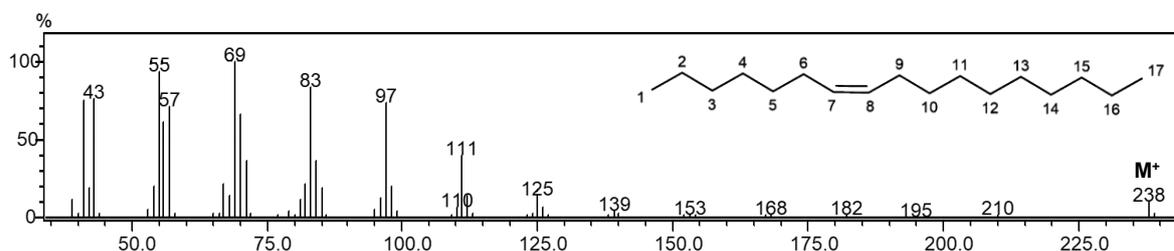


Figura 21 – Espectro de massas para o pico referente ao (*Z*)-7-heptadeceno (TR = 18,46 min), por impacto eletrônico.



Os espectros de massas indicam os picos do íon molecular de (*Z*)-7-hexadeceno em m/z 224 (Figura 20) e em m/z 238 (Figura 21) para o (*Z*)-7-heptadeceno. O fragmento [M-28] refere-se a saída de uma molécula de eteno (WATSON; SPARKMAN, 2007), gerando os picos com m/z 196 (Figura 20) e m/z 210 (Figura 21). As fragmentações restantes são os padrões de hidrocarbonetos, com decréscimo de 14 unidades de massa.

Os compostos **6** e **10** também foram analisados por RMN para confirmar suas estruturas. Os espectros de RMN ^1H estão nas figuras 22 e 23.

Figura 22 – Espectro de RMN ^1H de (*Z*)-7-hexadeceno, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

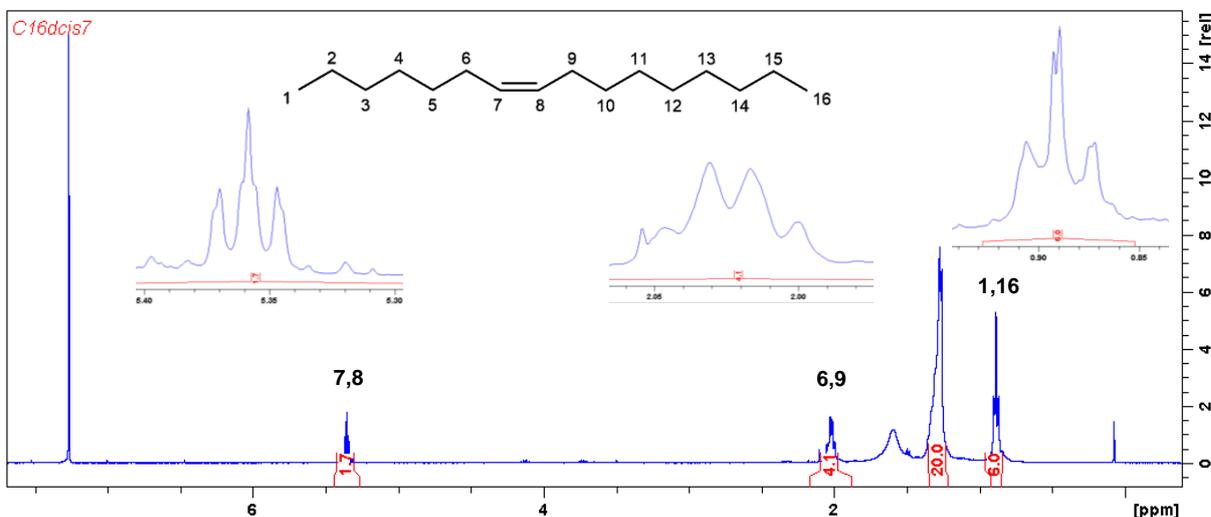
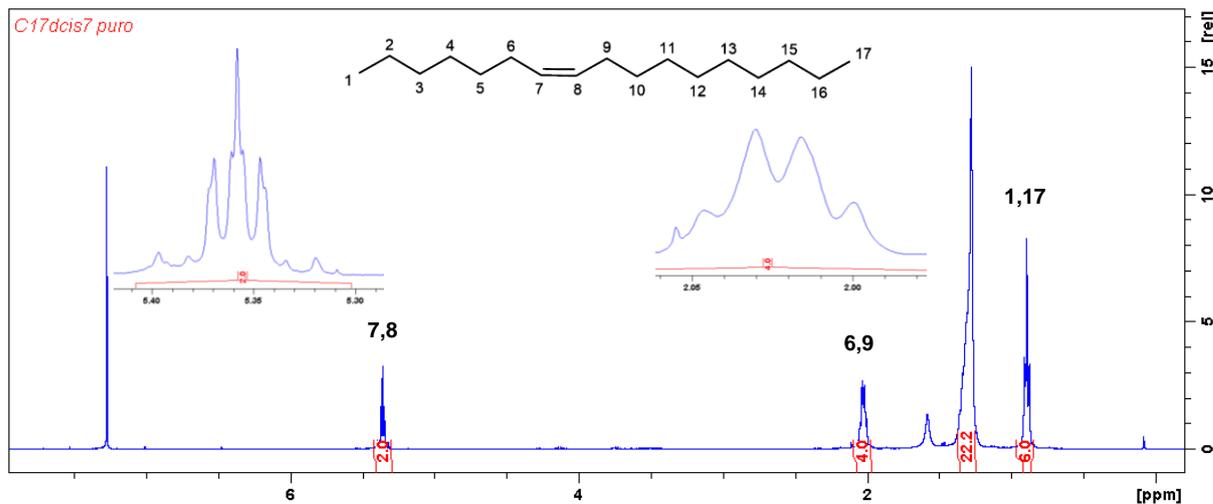
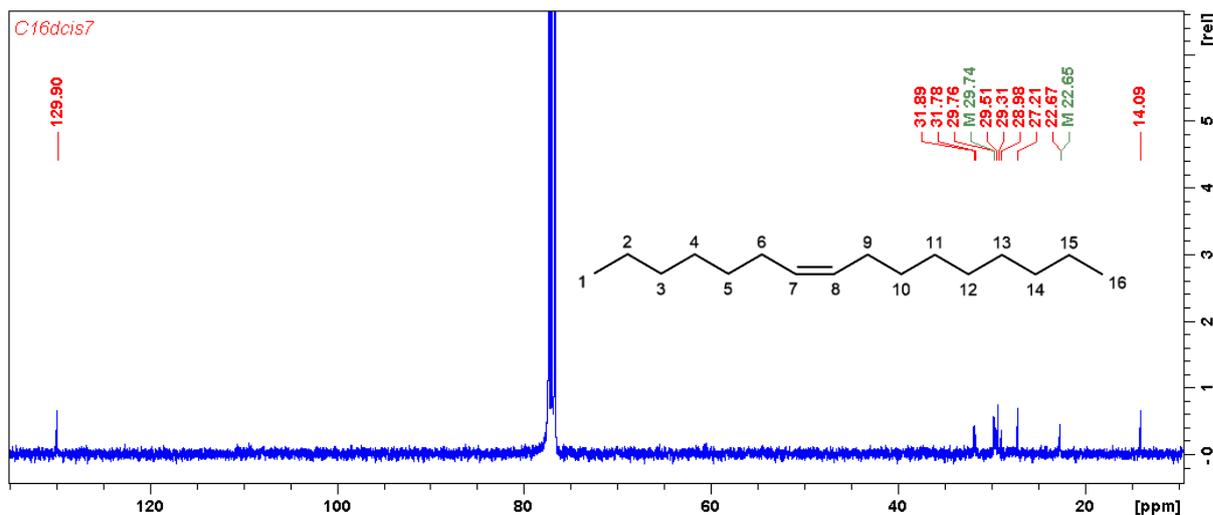
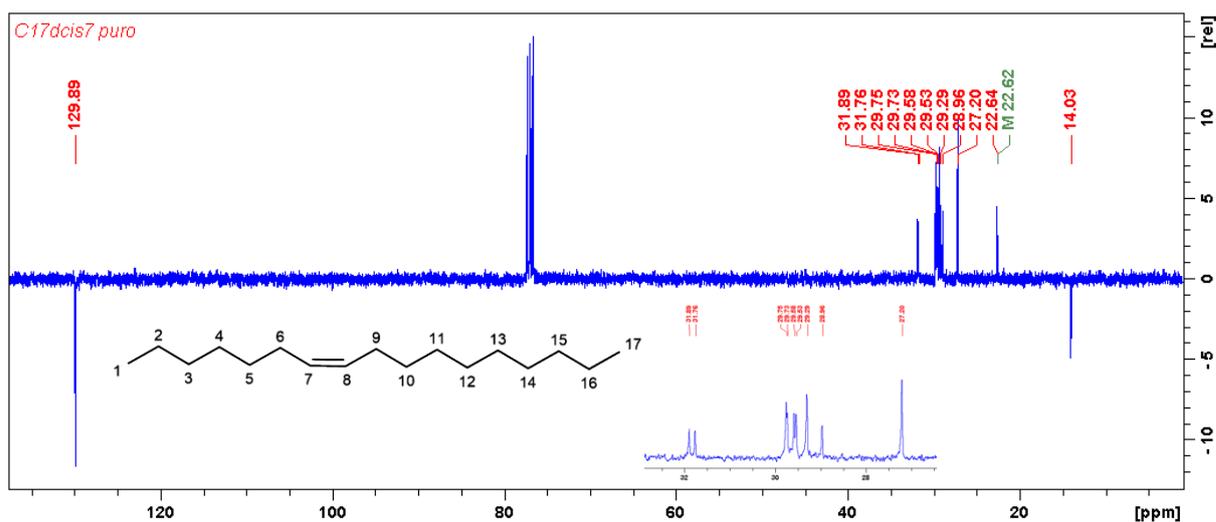


Figura 23 – Espectro de RMN ^1H de (*Z*)-7-heptadeceno, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Para a confirmação da estrutura dos alcenos (*Z*)-7-hexadeceno e (*Z*)-7-heptadeceno através dos espectros de ^1H são observados os hidrogênios vinílicos e alílicos. Com valor de deslocamento de 5,35 ppm (m, 2H) os hidrogênios da dupla ligação (H-7 e H-8) aparecem como multipletos sobrepostos devido ao acoplamento entre si e com os hidrogênios alílicos. A estereoquímica da ligação deveria ser confirmada pela constante de acoplamento entre os hidrogênios vinílicos ($^3J_{cis} = 6 - 15$ Hz) (PAVIA et al., 2015), entretanto, devido à sobreposição, não foi possível obter o valor para a constante “*J*”. Os hidrogênios alílicos possuem deslocamento de 2,02 ppm (m, 4H) (H-6 e H-9), aparecem na forma de quartetos devido ao acoplamento com os hidrogênios metilênicos nas posições H-5 e H-10 e aos hidrogênios vinílicos. Os sinais dos hidrogênios metílicos (H-1 e H-16 ou H-1 e H-17) possuem deslocamento de 0,89 ppm como dois tripletos sobrepostos. Nas figuras 24 e 25 estão os espectros de RMN ^{13}C para os alcenos preparados.

Figura 24 – Espectro de RMN ^{13}C de (*Z*)-7-hexadeceno, solvente CDCl_3 , 100 MHz.**Figura 25** – Espectro de RMN ^{13}C de (*Z*)-7-heptadeceno, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Nos espectros de ^{13}C (Figura 24 e 25) são observados os sinais correspondentes aos 16 ou 17 carbonos, com destaque para os sinais dos carbonos vinílicos, com deslocamento de 129,90 ppm (**6**) e 129,89 ppm (**10**), característicos de dupla ligação. Os carbonos metílicos são os mais blindados, conforme esperado (14,09 ppm – **6** e 14,03 ppm – **10**).

Os dados obtidos por RMN estão agrupados nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (*Z*)-7-hexadeceno, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	14,09	0,89 (m, 3H)	
2	22,67	1,22-1,36 (m, 2H)	
3	31,89	1,22-1,36 (m, 2H)	
4	29,51	1,22-1,36 (m, 2H)	
5	29,74	1,22-1,36 (m, 2H)	
6	27,21	2,02 (m, 2H)	5,35 (H-7)
7	129,90	5,35 (m, 1H)	2,02 (H-6)
8	129,90	5,35 (m, 1H)	2,02 (H-9)
9	27,21	2,02 (m, 2H)	5,35 (H-8)
10	29,76	1,22-1,36 (m, 2H)	
11	29,31	1,22-1,36 (m, 2H)	
12	29,31	1,22-1,36 (m, 2H)	
13	28,98	1,22-1,36 (m, 2H)	
14	31,77	1,22-1,36 (m, 2H)	
15	22,65	1,22-1,36 (m, 2H)	
16	14,09	0,89 (m, 3H)	

Tabela 7 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (*Z*)-7-heptadeceno, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

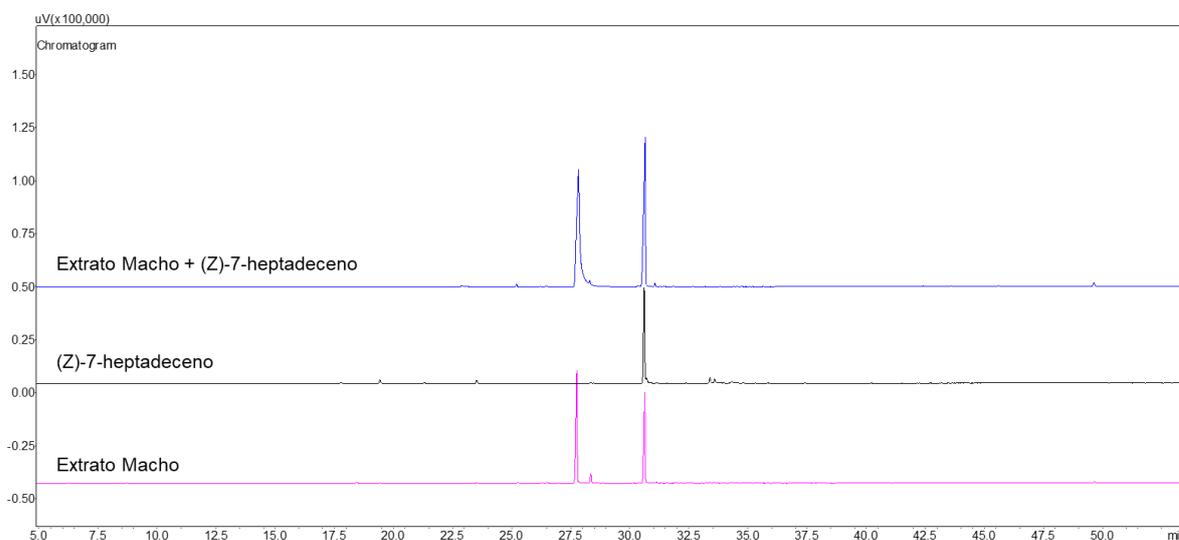
H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	14,03	0,89 (m, 3H)	22,61 (C-2); 31,76 (C-3)	
2	22,61	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
3	31,76	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
4	29,58	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
5	29,73	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
6	27,20	2,02 (m, 2H)	129,89 (C-7)	5,35 (H-7)
7	129,89	5,35 (m, 1H)	27,20 (C-6)	2,02 (H-6)
8	129,89	5,35 (m, 1H)	27,20 (C-9)	2,02 (H-9)
9	27,20	2,02 (m, 2H)	129,89 (C-8)	5,35 (H-8)
10	29,76	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
11	29,29	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
12	29,29	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
13	28,96	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
14	29,53	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
15	31,89	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
16	22,64	1,25 – 1,36 (m, 2H)		
17	14,03	0,89 (m, 3H)	22,64 (C-16); 31,89 (C-15)	

Foram realizadas tentativas com duas metodologias para a síntese dos alcenos *trans*, porém ambas sem sucesso. A primeira, muito usual para síntese de feromônios, emprega LiAlH_4 como agente redutor e diglima como solvente. No entanto, devido à ausência de um grupo ativador, como uma hidroxila, não foi possível a formação do isômero *trans* (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012; VASIAN; POP, 2016). A outra reação foi testada adicionando-se NaI , substituto ao LiI , este último composto sugerido por Vasian e Pop (2016). Segundo os autores o iodeto é adicionado para polarizar a ligação tripla e facilitar o ataque do hidreto.

1.4.2 Testes em campo

Após a síntese de (*Z*)-7-hexadeceno e (*Z*)-7-heptadeceno, os compostos foram comparados com os extratos obtidos dos voláteis de machos da espécie *Opsiphanes invirae*, em seguida co-injetados. Verificou-se que o composto presente nos extratos dos machos era o (*Z*)-7-heptadeceno, conforme pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 – Cromatograma de comparação do extrato de macho de *O. invirae*, (*Z*)-7-heptadeceno e co-eluição.



Os testes em campo foram realizados para avaliar a atratividade e captura de adultos da espécie *Opsiphanes invirae* na formulação do feromônio da espécie-praga.

As formulações contendo o (*Z*)-7-heptadeceno em três diferentes proporções foram testadas, em três repetições cada. As nove armadilhas, contendo a mistura feromonal, mostraram-se mais eficientes do que as que continham somente o atrativo alimentar (melaço), atualmente usado como única maneira de controle da espécie.

Os insetos adultos chegaram mais rapidamente às armadilhas adicionadas com a mistura feromonal e o número de indivíduos capturados foi bem maior (4739 indivíduos) que quando comparados às armadilhas testemunhas (2234 indivíduos).

A captura dos insetos-praga, através desse método, ocorre logo após a emergência, interrompendo não apenas a oviposição como também o acasalamento, reduzindo o número de indivíduos da geração seguinte. Somado a esses fatores, o uso do feromônio permite controle de forma menos agressiva ao homem e ao meio ambiente.

A identificação do feromônio sexual de *Opsiphanes invirae* com a comprovação do composto (Z)-7-heptadeceno como atrativo gerou depósito de patente sob número de processo: BR 10 2018 000784 0.

CONCLUSÃO

Foram realizadas as sínteses dos compostos (Z)-7-hexadeceno e (Z)-7-heptadeceno, sendo o último, constituinte do feromônio sexual da espécie *Opsiphanes invirae*.

Testes em campo comprovaram a eficácia da adição de (Z)-7-heptadeceno em armadilhas contendo o atrativo alimentar. A adição do composto permite o monitoramento ou captura massal da espécie-praga.

REFERÊNCIAS

ABRAPALMA (Pará) (Org.). **A palma no Brasil e no mundo**. 2015. Disponível em: <<http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>>. Acesso em: 05 fev. 2018.

AGROFIT. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2018. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 20 fev. 2018.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CAREY, Francis A.. **Organic Chemistry**. 4. ed. Mcgraw-hill Higher Education, 2000. 823 p.

CAREY, Francis A.. **Química Orgânica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011. V. 1.

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic Chemistry**. 2. ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2012. 1264 p.

FERREIRA, J. M. S. **Produção integrada de coco: Pragas de coqueiro no Brasil de A a Z**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, v.1, 2006.

FERREIRA, Joana Maria Santos et al. **Descrição, Bioecologia e Manejo das Lagartas-do-Coqueiro *Brassolis sophorae* L. e *Opsiphanes invirae* H. (Lepidoptera: Nymphalidae)**: Comunicado Técnico, 178. Aracaju: Embrapa, 2015.

FERREIRA, Joana Maria Santos; FONTES, Humberto Rollemberg (Ed.). **Produção Integrada de Coco: Identificação de Pragas, Doenças e Desordens Nutricionais e Fisiológicas**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2006.

FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S., SIQUEIRA, L. A. **Sistema de produção para a cultura do coqueiro**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2002.

ISENMANN, Armin Franz. **Princípios da síntese orgânica**. 2. ed. Timóteo: Edição do Autor, 2013. 962 p.

LEADBEATER, Nicholas; MCGOWAN, Cynthia. **Clean, Fast Organic Chemistry: microwave-assisted laboratory experiments**. Matthews, Nc: Cem Publishing, 2006. 61 p.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SANSEVERINO, Antonio Manzolillo. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p.660-667, 2002.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 1 v.

TINÔCO, Ricardo Salles. **Determinação do nível de dano econômico para *Opsiphanes invirae* Hübner, 1808 (Lepidoptera: Nymphalidae) em palma de óleo**. 2016. 52 f. Tese (Doutorado) - Curso de Entomologia Agrícola, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2016.

VASIAN, Iuliana; POP, Aurelia. A Facile trans-Reduction of Inactivated Alkynes with Lithium Aluminum Hydride and Lithium Iodide. **Rev.chim.(bucharest)**, v. 10, n. 67, p.1948-1951, 2016.

WATSON, J. Throck; SPARKMAN, O. David. **Introduction to Mass Spectrometry**: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation. 4. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 861 p.

ZHANG, Teng et al. Synthesis of Bromoalkanols under Microwave Irradiation. **Advanced Materials Research**, v. 1051, p.182-185, 2014.

2 SÍNTESE DE COMPOSTOS PRESENTES EM FEROMÔNIOS SEXUAIS DAS ESPÉCIES *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda*

2.1 Referencial Teórico

Compostos contendo quatorze ou doze átomos de carbonos em cadeia linear, contendo dupla ligação *cis* na posição nove são utilizados por muitos Lepidópteros da família Noctuidae para comunicação feromonal. Sendo dessa forma, importantes moléculas na comunicação química entre indivíduos da mesma espécie (EL-SAYED, 2018). Abaixo, tabela 8, a composição feromonal de indivíduos dessa família que possuem o (*Z*)-9-tetradecenal (**Z9-14:AL**), acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**Z9-14:OAc**) e acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**Z9-12:OAc**).

Tabela 8 – Espécies da família Noctuidae que possuem em sua mistura feromonal descrita em dados da Pherobase alguma das moléculas entre: **Z9-14:OH**, **Z9-14:AL**, **Z9-14:OAc**, **Z9-12:OH** e **Z9-12:OAc**.

Espécie	Mistura Feromonal		
<i>Acanthopplusia agnata</i>	Z7-12:OAc Z9-12:OAc	<i>Cucullia umbratica</i>	Z9-14:OAc
<i>Actebia fennica</i>	Z7-12:OAc Z7-12:OH 12O:Ac Z9-12:OAc Z9-12:OH	<i>Diarsia dahlii</i>	Z5-14:OAc Z7-14:OAc Z9-14:OAc
<i>Agrotis exclamationis</i>	Z5-14:OAc Z9-14:OAc	<i>Epiglaea apiata</i>	Z9-16:OAc Z9-14:OAc 14:OAc
<i>Agrotis ipsilon</i>	Z9-14:OAc Z11-16:OAc Z7-12:OAc	<i>Eurois occulta</i>	Z9-14:OAc Z11-16:OAc Z11-16:AL
<i>Agrotis segetum</i>	Z5-10:OAc Z7-12:OAc Z9-14:OAc	<i>Euxoa Acornis</i>	Z11-16:OAc Z9-14:OAc Z9-14:AL
<i>Amphipoea interoceanica</i>	Z9-14:OAc E11-14:OAc	<i>Euxoa auxiliaris</i>	Z5-14:OAc Z7-14:OAc Z9-14:OAc
<i>Busseola fusca</i>	Z11-14:OAc E11-14:OAc Z9-14:OAc Z11-16:OAc	<i>Euxoa flavicollis</i>	Z9-14:OAc Z7-12:OAc
<i>Busseola segeta</i>	Z11-14:OAc Z11-14:OH Z9-14:OAc E11-14:OAc Z11-16:OAc	<i>Euxoa ridingsiana</i>	Z9-14:OAc Z11-16:OAc Z7-12:OAc
<i>Ceramica picta</i>	Z11-14:OAc Z11-16:OAc Z9-14:OAc	<i>Graphania bromias</i>	Z9-14:OAc Z9-14:OH Z7-14:OAc
<i>Chrysodeixis eriosoma</i>	Z7-12:OAc Z9-12:OAc Z9-14:OAc 12:OAc 16:OAc	<i>Graphania mutans</i>	14:OAc Z7-14:OAc Z9-14:OAc 14:OH Z7-14:OH Z9-14:OH
<i>Copitarsia corruda</i>	Z11-16:OH Z9-14:AL Z9-14:OH Z9-14:OAc	<i>Graphania plena</i>	Z5-12:OAc Z7-12:OAc Z7-14:OAc Z9-14:OAc Z9-14:OH
<i>Copitarsia decolora</i>	Z9-14:OAc Z9-14:OH	<i>Hada nana</i>	Z9-14:OAc
<i>Cucullia lychnitis</i>	Z9-14:OH	<i>Helicoverpa armigera</i>	Z11-16:AL Z11-16:OH Z9-16:AL Z7-16:AL 16:AL Z9-14:AL

Síntese de compostos presentes em feromônios sexuais das espécies *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda*

<i>Helicoverpa punctigera</i>	Z11-16:AL Z11-16:OAc Z9-14:AL	<i>Spodoptera cosmioides</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc Z11-16:OAc 16:OAc
<i>Heliiothis peltigera</i>	Z11-16:AL Z11-16:OH Z11-16:OAc Z9-16:AL Z7-16:AL 16:AL Z9-14:AL Z9-14:OH Z9-14:OAc 14:AL	<i>Spodoptera depravata</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc
<i>Heliiothis virescens</i>	Z11-16:AL Z11-16:OH 16:AL Z9-14:AL 14:AL	<i>Spodoptera descoinsi</i>	Z9-14:AL Z9-14:OAc Z11-14:OAc Z9E12-14:OAc E9E12-14:OAc Z11-16:OAc
<i>Homohadena infix</i>	Z9-14:OAc Z7-14:OAc	<i>Spodoptera dolichos</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc
<i>Hydraecia micacea</i>	14:OAc Z9-14:OAc Z11-14:OAc	<i>Spodoptera eridania</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc Z9Z12-14:OAc Z9E11-14:OAc Z11-16:OAc Z9-14:OH
<i>Hyssia cavernosa</i>	Z9-14:OAc	<i>Spodoptera evanida</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc
<i>Lacinipolia renigera</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc	<i>Spodoptera exempta</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc Z9-14:AL Z9-14:OH Z11-16:OAc Z11-14:OAc
<i>Leucania anteoclara</i>	Z9-14:OAc 16:OAc Z9-16:OAc Z11-16:OAc 16:OH Z11-16:AL 18:OH	<i>Spodoptera exigua</i>	Z9E12-14:OAc Z9-14:OAc Z11-16:OAc Z9E12-14:OH Z9-14:OH Z11-16:OH
<i>Leucania commoides</i>	Z9-14:OAc Z11-16:OAc Z11-16:OH	<i>Spodoptera frugiperda</i>	Z7-12:OAc E7-12:OAc 12:OAc Z9-12:OAc Z9-14:OAc Z10-14:OAc 14:OAc Z11-16:OAc Z11-14:OAc
<i>Macronoctua onusta</i>	14:AL Z9-14:OH 14:OH Z11-16:AL Z9-16:AL 16:AL Z11-16:OH 16:OH Z9-14:AL	<i>Spodoptera latifascia</i>	Z9-14:OAc Z11-14:OAc Z9E12-14:OAc E9E12-14:OAc Z9E11-14:OAc Z11-16:OAc Z9-14:AL
<i>Mamestra biren</i>	Z7-14:OAc Z9-14:OAc 14:OAc Z9-14:OH	<i>Spodoptera littoralis</i>	Z9E11-14:OAc Z9-14:OAc E11-14:OAc Z11-14:OAc Z9Z11-14:OAc Z9E12-14:OAc
<i>Mythimna loreyi</i>	Z7-12:OAc Z9-14:OAc Z11-16:OAc	<i>Spodoptera litura</i>	Z9E11-14:OAc Z9E12-14:OAc Z9-14:OAc E11-14:OAc
<i>Panemeria tenebrata</i>	Z9-14:OAc Z11-14:OAc	<i>Spodoptera sunia</i>	Z9-14:AL Z9E12-14:OAc
<i>Polymixis polymita</i>	Z9-14:OAc Z11-14:OAc	<i>Spodoptera triturrata</i>	Z9-14:OAc E9-14:OAc
<i>Sesamia calamistis</i>	Z11-16:OAc Z11-16:OH Z9-14:OAc Z9-14:OH 14:OAc	<i>Trichoplusia ni</i>	Z7-12:OAc Z7-14:OAc
<i>Sesamia cretica</i>	Z9-14:OH Z9-14:OAc Z11-16:OH		
<i>Spodoptera androgea</i>	Z9-14:OAc Z9E12-14:OAc		

Síntese de compostos presentes em feromônios sexuais das espécies *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda*

	Z9-14:OAc		Z11-14:OH
<i>Trichoplusia oxygramma</i>	Z7-12:OAc	<i>Xestia baja</i>	Z9-14:OAc
	Z9-14:OAc		Z7-12:OAc
<i>Tyta luctuosa</i>	Z9-14:AL		Z5-12:OAc
	Z11-16:AL	<i>Xestia ditrapezium</i>	Z5-14:OAc
	Z9-14:OH		Z7-14:OAc
	Z11-14:OH		Z9-14:OAc
<i>Tyta luctuosa</i>	Z9-14:AL	<i>Xestia rhomboidea</i>	Z5-14:OAc
	Z11-16:AL		Z9-14:OAc
	Z9-14:OH		

Fonte: El-Sayed (2018).

Das espécies relatadas, merecem destaque a *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) e a *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae), pragas que já atacam culturas de grande importância econômica no Brasil (SARMENTO et al., 2002; ÁVILA; VIVAN; TOMQUELSKI, 2013).

2.1.1 *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae)

Czepak e colaboradores (2013) acreditam que o primeiro registro da praga no Brasil ocorreu em 2013, nos estados da Bahia, Goiás e Mato Grosso. Entretanto, após realizar análises em amostras depositadas em coleções da Embrapa e algumas universidades, a *Helicoverpa armigera* foi identificada em uma amostra coletada em Rolândia, Paraná, em 2008. A dificuldade da identificação ocorre por ser baseada na morfologia da genitália dos machos ou através de análise molecular (SOSA-GÓMEZ et al., 2016; SPECHT et al., 2013).

A espécie ataca diversas culturas de importância econômica, dentre elas: algodão, milho, soja, sorgo, amendoim, feijão, ervilha, tomate, batata, girassol; alimentando-se principalmente de estruturas reprodutivas, como botões florais, frutos, espigas e inflorescências (REED, 1965; ÁVILA; VIVAN; TOMQUELSKI, 2013). É considerada uma das espécies mais devastadoras e economicamente prejudiciais de lepidópteros agrícolas, representando alto risco para a América do Sul. (MITTER; POOLE; MATTHEWS, 1993; AZAMBUJA, 2016). Além disso, o cruzamento com *H. zea*, outra praga destruidora, pode produzir descendentes férteis (TAY et al., 2013).

A *H. armigera* é polífaga, adaptável, apresenta alta fecundidade e diapausa facultativa (CUNNINGHAM; ZALUCKI; WEST, 1999; SILVA, 2002; PINÓIA, 2012). Estudos recentes, realizados por Durigan et al. (2017), confirmam a resistência da

espécie frente a inseticidas piretroides em testes realizados com as larvas de *H. armigera* do Brasil.

O uso de feromônios em armadilhas, entretanto, além de ajudar na verificação da presença da praga nos ataques iniciais, quando a densidade populacional é baixa, pode atuar no controle populacional como alternativa aos defensivos agrícolas (SILVA, 2002; PINÓIA, 2012). Atualmente, as empresas Isca Tecnologia e Biocontrole dispõem de feromônios para monitoramento populacional de *H. armigera*. Os compostos presentes nessa mistura são: o (Z)-11-hexadecenal e (Z)-9-hexadecenal. Entretanto, Zhang et al. (2012) afirmam que o composto (Z)-9-tetradecenal faz parte da composição feromonal da praga, já que, em pequena proporção duplicou a captura de adultos quando comparado ao *blend* contendo apenas os compostos principais. Os autores sugerem que a formulação do feromônio contenha o (Z)-9-tetradecenal. Para isso, testes são necessários no intuito de confirmar o efeito atrativo da nova molécula.

2.1.2 *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae)

Conhecida como lagarta do cartucho ou lagarta militar, a *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith) possui origem tropical-subtropical no hemisfério ocidental. As fêmeas adultas usam feromônios para atrair os machos e podem acasalar diversas vezes (SPARKS, 1979). A espécie possui elevado poder de dispersão e alto potencial de reprodução (OMOTO et al., 2013).

A cultura do milho é a segunda em maior produção no país, de acordo com dados da Conab (2018) e a *S. frugiperda* é considerada a principal praga da cultura do milho no Brasil, pois ocorre em todo o ciclo, causando raspagem e perfurações nas folhas, flores e cartuchos (SARMENTO et al., 2002; MIRANDA; SUASSUNA, 2004; VALICENTE; TUELHER, 2009).

Além do milho, ataca culturas de algodão, arroz, milheto, sorgo, soja entre outras. Os cultivos sucessivos e a grande resistência a inseticidas promoveram a grande disseminação do inseto-praga dentre as culturas (OMOTO et al., 2013).

Uma das maneiras de realizar o controle de *S. frugiperda* é através do uso de plantas geneticamente modificadas com *Bacillus thuringiensis* (Bt), entretanto, casos de resistência já foram relatados (STORER et al., 2010; TABASHNIK; BRÉVAULT; CARRIÈRE, 2013), inclusive em culturas no Brasil (FARIAS et al., 2014; FLAGEL et

al., 2018), o que levou os produtores a utilizarem, em conjunto com as plantas geneticamente modificadas, produtos químicos para reduzir os danos (MONNERAT et al., 2015), aos quais a praga-alvo também já apresentou resistência (YU, 1991).

Comercialmente, a mistura feromonal utilizada para monitoramento populacional de *S. frugiperda* é composta por acetato de (*Z*)-11-hexadecenila, acetato de (*Z*)-7-dodecenila e acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (AGROFIT, 2018).

Marr (2009), na Flórida, considerou como o *blend* feromonal, dois atrativos de longa distância (acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-11-hexadecenila) e como atrativos de curta distância, influenciando os machos próximos a iniciar o acasalamento, os compostos minoritários acetato de (*Z*)-9-dodecenila e acetato de (*Z*)-7-dodecenila.

Na Costa Rica, foram considerados também os quatro compostos no desenvolvimento de iscas para captura de indivíduos machos, reformulando proporções utilizadas na América do Norte e Inglaterra. Na região caribenha, os acetatos de (*Z*)-7-dodecenila ou (*Z*)-9-dodecenila sozinhos possuem um significativo poder atrativo (ANDRADE; RODRIGUEZ; OEHLSCHLAGER, 2000).

O composto acetato de (*Z*)-9-dodecenila, apesar de ser encontrado nas glândulas das fêmeas virgens (JONES; SPARKS, 1979; BATISTA-PEREIRA et al., 2006) não tem sido testado para avaliar a atratividade dos machos, no Brasil.

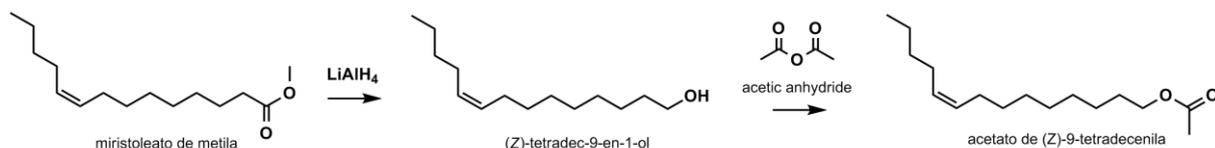
Dessa forma, a necessidade de testes com o acetato de (*Z*)-9-dodecenila se faz necessária, assim, é preciso acrescentar o novo composto à mistura feromonal já utilizada e avaliar a atratividade.

2.1.3 Síntese de feromônios de lepidópteros

Algumas rotas já foram descritas para obtenção dos compostos (*Z*)-9-tetradecenal, acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-9-dodecenila, das quais, algumas estão expostas a seguir.

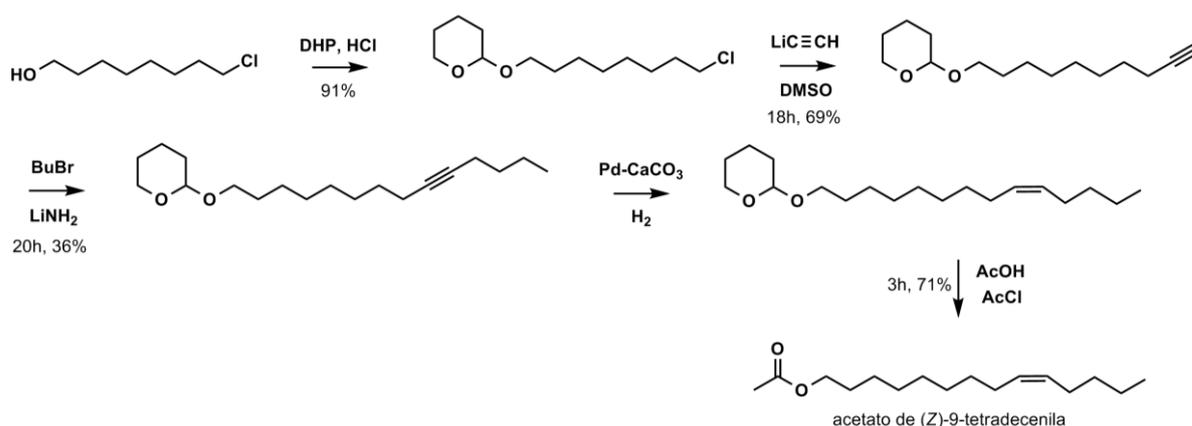
Em 1967, Sekul e Sparks descreveram o tratamento de (*Z*)-9-tetradecenoato de metila (Miristoleato de metila) com hidreto de lítio e alumínio, acidificado com ácido sulfúrico, em seguida, aquecido com anidrido acético para obtenção do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila em 95% de rendimento (Esquema 4).

Esquema 4 – Rota sintética adotada por Sekul e Sparks (1967) para preparo do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



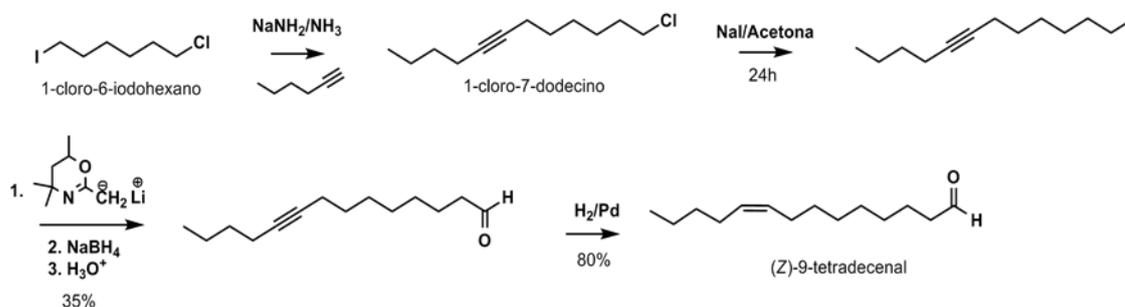
Warthen (1968) preparou o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila a partir do 8-cloro-1-octanol (Esquema 5), protegendo-o com DHP (di-idropirano), seguido pelas reações com acetileno de lítio, alquilação com brometo de butila, hidrogenação com Pd-CaCO₃ e quinolina, depois acetilação com ácido acético e cloreto de acetila.

Esquema 5 – Rota sintética adotada por Warthen (1968) para preparo do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



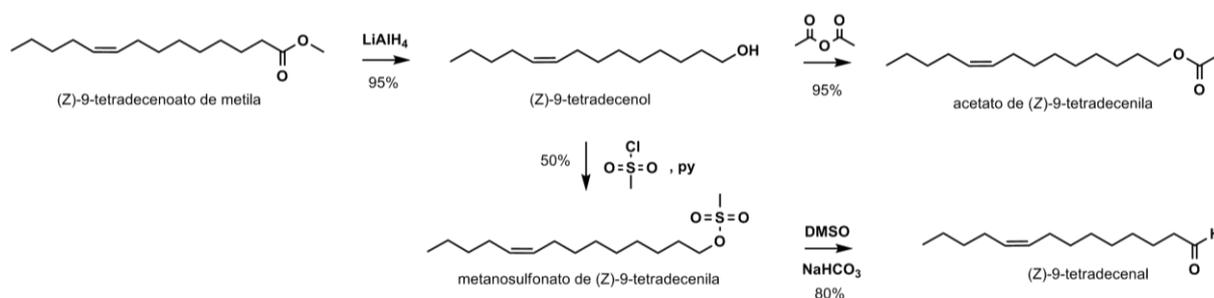
Já Tumlinson e colaboradores (1975) sintetizaram o (*Z*)-9-tetradecenal a partir 1-cloro-6-iodohexano através de reação com sal de sódio de 1-hexino em amônia, formando 1-cloro-7-dodecino (Esquema 6), convertido no iodeto através de refluxo com NaI e acetona. Procedeu-se com o tratamento do iodeto com sal de lítio de 5,6-diidro-2,4,4,6-tetrametil-1,3(4H)-oxazina, reduzido com borohidreto de sódio. A redução para formação do composto com estereoquímica *cis* ocorreu com catalisador Lindlar.

Esquema 6 – Rota sintética adotada por Tumlinson et al. (1975), para preparo de (*Z*)-9-tetradecenal.



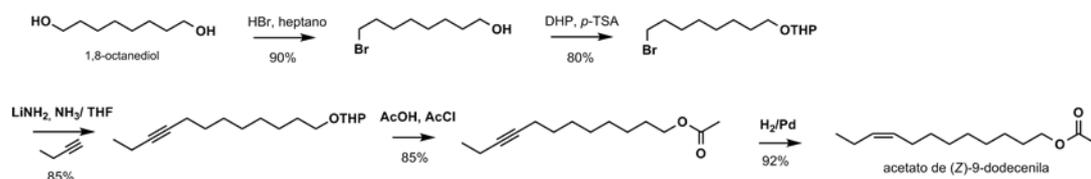
El-Rabbat e Mangold (1980) sugeriram o preparo de (*Z*)-9-tetradecenol, (*Z*)-9-tetradecenal e acetato de (*Z*)-9-tetradecenila através do (*Z*)-9-tetradecenoato de metila, (Esquema 7) obtido a partir de uma mistura de ácidos graxos de sebo bovino. O éster foi reduzido com hidreto de lítio e alumínio, para obtenção do (*Z*)-9-tetradecenol. A partir do álcool, obtiveram o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila em reação com anidrido acético. Para a obtenção do aldeído, (*Z*)-9-tetradecenal, os autores optaram pela reação do álcool com cloreto de metilsulfonila, seguida de oxidação com DMSO.

Esquema 7 – Rota sintética adotada por El-Rabbat; Mangold (1980) para preparo do (*Z*)-9-tetradecenol, (*Z*)-9-tetradecenal e acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



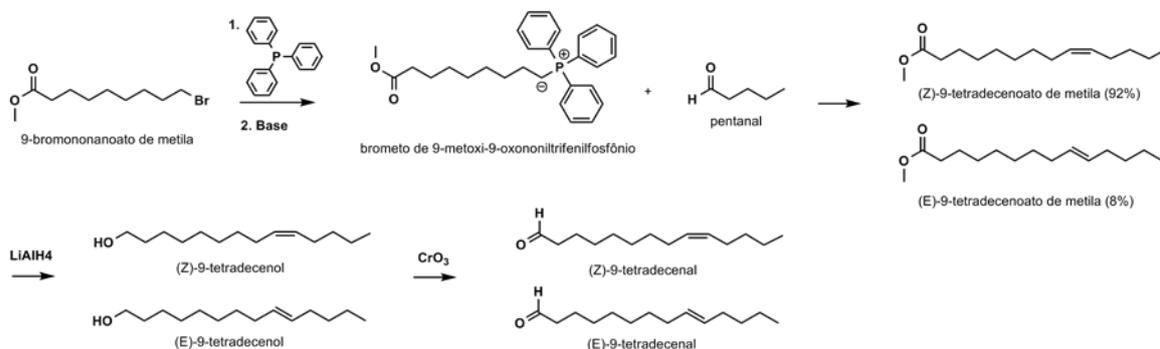
Para a síntese do acetato de (*Z*)-9-dodecenila, uma das rotas apresentadas na literatura, citada por Henrick (1977) (Esquema 8), é frequentemente utilizada para compostos com uma dupla ligação. A reação para preparo dessas estruturas, seja um álcool ou um acetato, ocorre inicialmente com um diol, que é bromado em uma das hidroxilas, e protegido na outra com um grupo piranil, seguido de uma alquilação com sal de lítio. A acetilação, nesse caso, ocorreu utilizando cloreto de acetila e ácido acético e a dupla ligação *cis* formada através de redução com catalisador de Lindlar.

Esquema 8 – Rota sintética sugerida por Henrick (1977), para o preparo de acetato de (Z)-9-dodecenila.



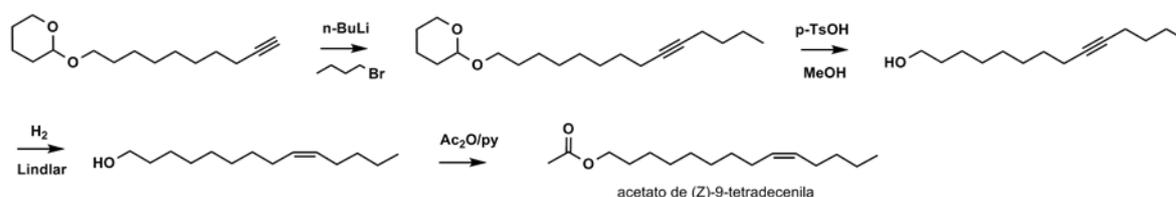
Leadbetter e Plimmer (1979) (Esquema 9) propuseram uma reação de Wittig para o preparo do (Z)-9-tetradecenal. Inicialmente, ocorre a formação do sal de fosfônio através de substituição nucleofílica do haleto pela trifenilfosfina. A ilida formada reage com o pentanal, formando a mistura de isômeros, com 92:8 (Z:E). O tetradecenoato de metila é reduzido com hidreto, formando o álcool, que pode ser oxidado com o trióxido de cromo para formação do aldeído.

Esquema 9 – Rota sintética sugerida por Leadbetter e Plimmer (1979), para o preparo de 9-tetradecenol e 9-tetradecenal.



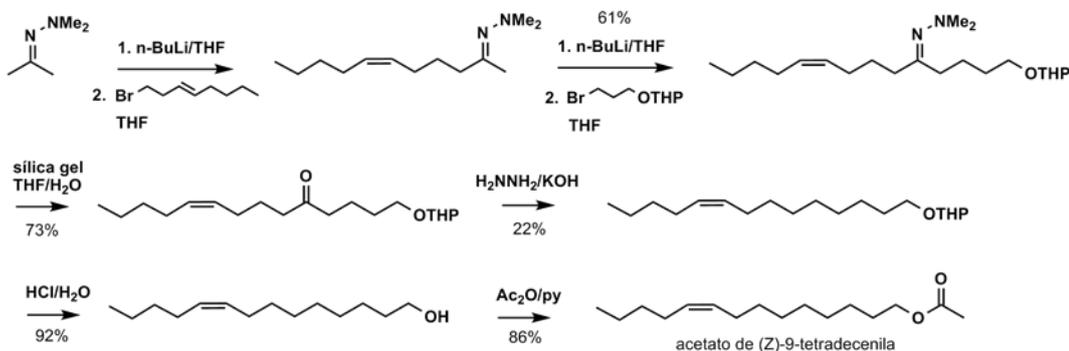
A metodologia proposta por Lo e Chao (1990) (Esquema 10) partiu de um alcino protegido e um brometo para reação de alquilação através de *n*-BuLi, onde, testando THF, HMPA e DMI como solventes e co-solventes, obtiveram resultados satisfatórios com DMI em substituição ao HMPA, devido ao seu potencial carcinogênico. As etapas seguintes constaram de desproteção, hidrogenação com catalisador de Lindlar, para formação do álcool (Z)-9-tetradecenol e, por fim, acetilação com anidrido acético e piridina.

Esquema 10 – Rota sintética sugerida por Lo e Chao (1990), para o preparo de (*Z*)-9-tetradecenol e acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



Mitra e Reddy (1989) (Esquema 11) sintetizaram o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila a partir de uma hidrazona, seguida de alquilação dupla com *n*-BuLi. Os autores realizaram a clivagem da hidrozona para um composto carbonílico utilizando gel de sílica, reduzindo a cetona e desprotegendo com ácido clorídrico e água como etapa seguinte, formando o álcool. Para a acetilação foram utilizados o anidrido acético e piridina.

Esquema 11 – Rota sintética sugerida por Mitra e Reddy (1989), para o preparo de acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



Após avaliar as metodologias empregadas para a síntese de feromônios com uma insaturação, levando em consideração que alguns autores sugerem mudanças na composição feromonal das pragas *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda* e ainda que diferentes resultados podem ser obtidos devido às diferentes linhagens ou diferenças geográficas dos insetos (UNBEHEND et al., 2014), faz-se necessário o estudo em campo dos compostos citados. Assim, por se tratar de compostos similares serão descritas juntas as sínteses de: (*Z*)-9-tetradecenol (para testes com *H. armigera*), acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-9-dodecenila (para testes com *Spodoptera frugiperda*).

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar os compostos minoritários dos feromônios das espécies *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda*.

2.2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o (Z)-9-tetradecenal.

Sintetizar o acetato de (Z)-9-tetradecenila.

Sintetizar o acetato de (Z)-9-dodecenila.

Realizar testes em campo com o (Z)-9-tetradecenal adicionado aos componentes principais do feromônio sexual de *Helicoverpa armigera*.

2.3 Material e Método

2.3.1 Considerações iniciais

As reações foram realizadas com solventes P.A. e para acompanhamento destas foram utilizadas placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254), e como fase móvel hexano, acetato de etila ou mistura deles, utilizando vanilina sulfúrica ou sulfato cérico como reveladores, seguindo-se de aquecimento na estufa ou com soprador térmico. As purificações, quando necessárias, foram realizadas em colunas cromatográficas usando gel de sílica (Merck, 60-240 Mesh) e como eluentes hexano, acetato de etila e metanol ou mistura destes.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os seguintes equipamentos: Cromatógrafo Gasoso com detector por ionização de chama GC-2010 Plus (Shimadzu, Japão) e Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão). Para as análises por CG-EM o modo utilizado foi o Split em coluna NST 01 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura inicial de 50°C durante 5 minutos e com taxa de elevação de 8°C/min até 280°C por 5 minutos. A temperatura aplicada para injeção foi de 250°C.

As análises por RMN foram realizadas em equipamento Avance 400 MHz (Bruker, Alemanha), (¹H: 400 MHz; ¹³C: 100 MHz), com as amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando o software TopSpin 3.5p17 (Bruker BioSpin, 2017) para o tratamento dos espectros gerados.

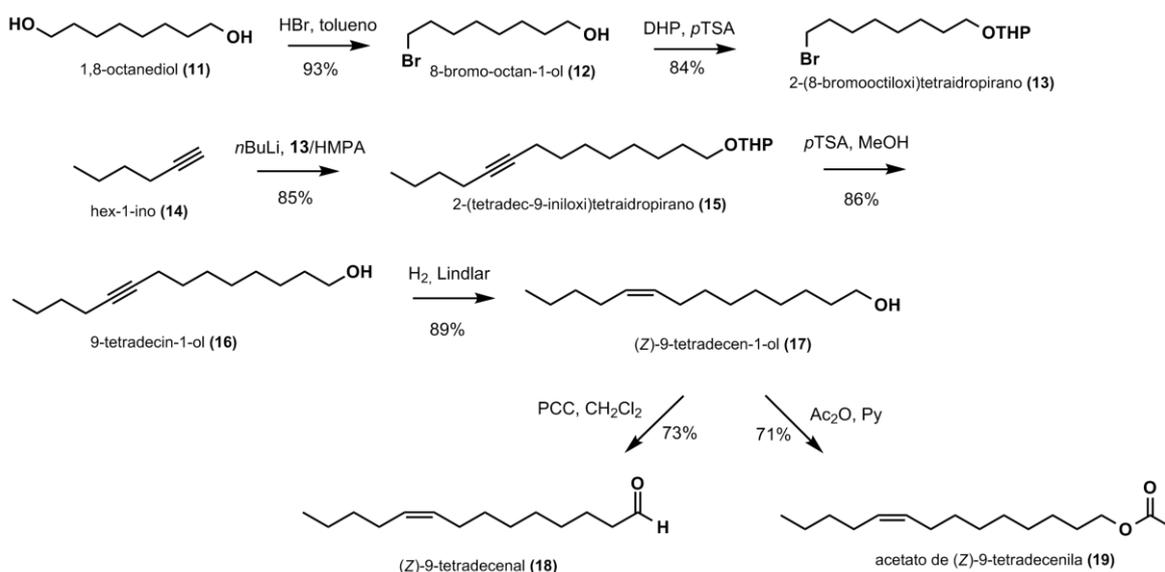
As análises cromatográficas bem como as sínteses foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – UFAL e os experimentos de RMN no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL.

2.3.2 Síntese de (*Z*)-9-tetradecenal, acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-9-dodecenila

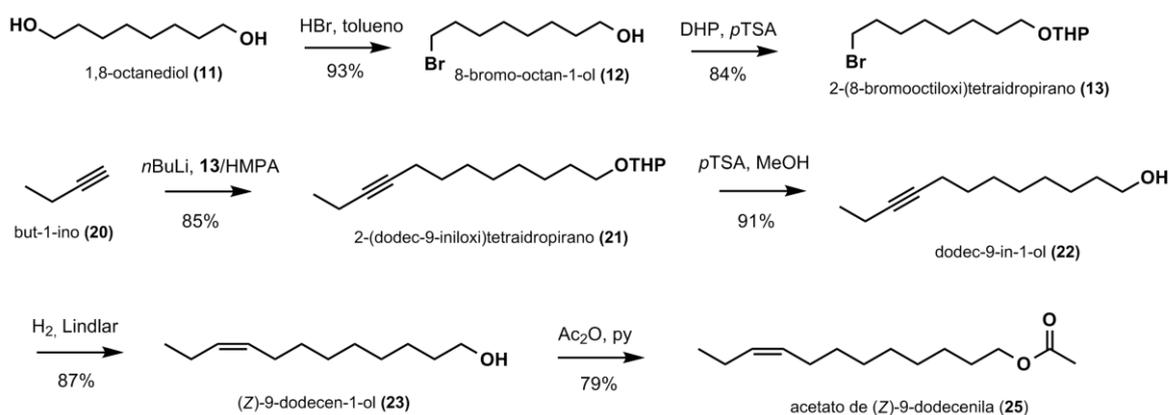
As rotas descritas nos esquemas 12 e 13 apresentam cinco etapas até a síntese do álcool correspondente para cada molécula, ambas utilizam como precursor o 1,8-octanediol e seus produtos bromado e protegido. Para o alongamento da cadeia

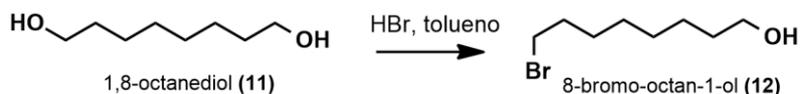
foram utilizados o hex-1-ino e o but-1-ino, na formação dos compostos com quatorze e doze átomos de carbono respectivamente, através da reação utilizando o *n*-BuLi como base forte para abstração do próton do alcino. A retirada do grupo protetor ocorreu com ácido *p*-toluenossulfônico e MeOH. Em seguida, foram realizadas as reações de redução para formação de dupla *cis*, obtendo os álcoois (*Z*)-9-tetradecenol (**17**) e (*Z*)-9-dodecenol (**23**). A partir dele foi possível sintetizar o aldeído (*Z*)-9-tetradecenal, através de reação de oxidação com uso de Clorocromato de Piridínio (PCC), ou formação do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-9-dodecenila através de reação com piridina e anidrido acético.

Esquema 12 – Rota sintética proposta para obtenção dos compostos (*Z*)-9-tetradecenal e acetato de (*Z*)-9-tetradecenila.



Esquema 13 – Rota sintética proposta para obtenção do composto acetato de (*Z*)-9-dodecenila.



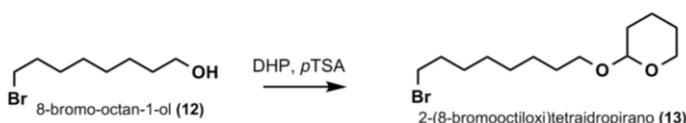
2.3.2.1 Preparação do 8-bromo-octan-1-ol (**12**)

Em balão contendo 1,8-octanediol (5,0 g, 1 eq., 34,19 mmol), adicionou-se 50 mL de tolueno e HBr (7,7 mL, 2 eq., 68,38 mmol). A mistura foi mantida sob refluxo e agitação por 4h. Ao produto obtido foi adicionado água destilada (50 mL) e extraído com AcOEt (3 x 50 mL). As frações orgânicas foram reunidas e lavadas com água destilada (50 mL), NaHCO₃ 2,5% (3 x 50 mL) e solução saturada de NaCl (50 mL). A fração orgânica foi separada, seca em Na₂SO₄, filtrada e concentrada em evaporador rotatório. Obteve-se 7,04 g de 8-bromo-octan-1-ol (**12**), com 93% de rendimento. O produto da reação foi usado para a próxima etapa sem purificação.

EM *m/z* (%) (Figura 28): 191,90 (0,2; M⁺ - H₂O); 189,90 (0,2); 163,85 (16); 161,85 (16); 149,85 (16); 147,85 (16); 136,85 (6); 134,85 (6); 94,95 (2); 83,00 (48); 82,00 (18); 69,05 (100); 55,00 (99); 43,05 (25); 42,05 (21); 41,05 (77).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 29): 1,30 – 1,38 (m, 6H); 1,43 (qo, *J* = 6,86 Hz, 2H); 1,56 (qo, *J* = 6,60 Hz, 2H); 1,85 (qo, *J* = 6,86 Hz, 2H); 3,40 (t, *J* = 6,86 Hz, 2H); 3,64 (t, *J* = 6,60 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 30): 25,5; 27,9; 28,5; 29,0; 32,4; 32,6; 33,8; 62,4.

2.3.2.2 Preparação do 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (**13**)

Em balão contendo 8-bromo-1-octanol (**12**) (6,60 g; 31,60 mmol, 1 eq.) adicionou-se 25 mL de diclorometano (DCM), 4,16 mL de di-idropirano (DHP) (44,22 mmol; 1,4 eq.) e alguns cristais de ácido *p*-toluenossulfônico (TsOH). O sistema foi mantido a temperatura ambiente (25°C – 28°C), sob agitação por 2h. Ao produto obtido foi adicionada solução 2,5% de NaHCO₃ (30 mL) e extraída com hexano (3 x 30 mL). A fração orgânica reunida foi lavada com solução saturada de NaCl (3 x 30 mL), seca em Na₂SO₄, filtrada e concentrada em evaporador rotatório. O rendimento da reação foi de 84,2% (8,99 g; 30,65 mmol).

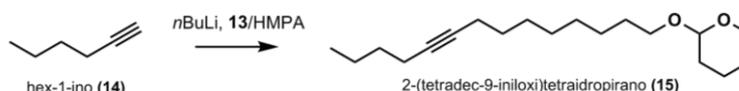
EM m/z (%) (Figura 31): 293,75 (0,3); 292,80 (2); 291,85 (0,3); 290,80 (2); 192,80 (1); 190,80 (1); 163,85 (1); 161,85 (1); 149,85 (2); 147,85 (2); 136,85 (2); 134,85 (2); 111,00 (7); 101,00 (10); 85,00 (100); 69,05 (39); 56,00 (40); 55,00 (38); 43,00 (21); 41,00 (43).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 32): 1,29 – 1,37 (m, 6H); 1,43 (qo, $J = 7,06$ Hz, 2H); 1,48 – 1,65 (m, 6H); 1,72 (dt, $J_1 = 12,60$ Hz, $J_2 = 3,21$ Hz, 1H); 1,85 (qo, $J = 7,06$ Hz, 3H); 3,37 (t, $J = 6,60$ Hz, 1H); 3,39 (t, $J = 6,65$ Hz, 1H); 3,4 (t, $J = 6,86$ Hz, 1H); 3,5 (m, 1H); 3,73 (dt, $J_1 = 9,57$ Hz, $J_2 = 6,86$ Hz, 1H); 3,87 (m, 1H); 4,57 (dd, $J_1 = 4,39$ Hz, $J_2 = 2,76$ Hz, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 33): 19,7; 25,5; 26,1; 28,1; 28,7; 29,2; 29,7; 30,7; 32,8; 34,0; 62,3; 67,6; 98,8.

2.3.2.3 Preparação do 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (**15**) e 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (**21**)

2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (**15**):



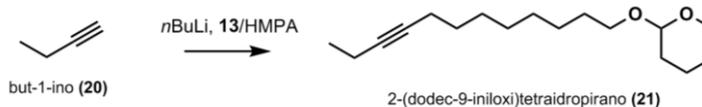
Em balão sob atmosfera inerte (N_2), sob agitação e a -50 °C, adicionou-se 10 mL de THF seco, 2,4 mL de hex-1-ino (20,46 mmol; 2 eq.) e, em seguida, 8,18 mL de *n*-BuLi (1,6 mol/L; 2 eq.) gota a gota. A mistura foi então aquecida a 0 °C, mantendo-se nessa temperatura por 1h. Adicionou-se uma mistura contendo o 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (**13**) (3,0 g; 10,23 mmol; 1 eq.) e HMPA (2 mL; 1 eq.), conservando-se a mesma temperatura por mais 2h, deixou-se então a temperatura ambiente ($25 - 28$ °C) por 12h. Adicionou-se água (50 mL) e realizou-se a extração em AcOEt (3 x 30 mL). A fração orgânica foi lavada com NaHCO_3 2,5% (3 x 50 mL) água destilada (3 x 50 mL) e NaCl saturada (50 mL). O produto obtido foi seco em Na_2SO_4 , filtrado e concentrado em rotaevaporador, obtendo-se 3,01 g de (**15**) em 84,56% de rendimento.

EM m/z (%) (Figura 34): 293,10 (0,3); 251,05 (1); 237,05 (2); 221,05 (2); 179,05 (1); 167,10 (1); 151,10 (1); 135,05 (3); 123,10 (5); 101,05 (31); 95,05 (29); 85,10 (100); 81,05 (50); 67,05 (56); 55,05 (62); 41,00 (49).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 36): 0,91 (t, $J = 7,07$ Hz, 3H); 1,23 – 1,66 (m, 20H); 1,71 (m, 1H); 1,83 (qd, $J_1 = 8,54$ Hz; $J_2 = 3,80$ Hz, 1H); 2,14 (m, 4H); 3,38 (dt, $J_1 = 9,45$ Hz; $J_2 = 6,62$ Hz, 1H); 3,51 (m, 1H); 3,73 (dt, $J_1 = 9,45$ Hz; $J_2 = 6,86$ Hz, 1H); 3,87 (m, 1H); 4,58 (m, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 38): 13,6; 18,4; 18,7; 19,7; 21,9; 25,5; 26,2; 28,8; 29,1; 29,1; 29,4; 29,7; 30,8; 31,3; 62,3; 67,7; 80,2; 80,2; 98,8.

2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21):

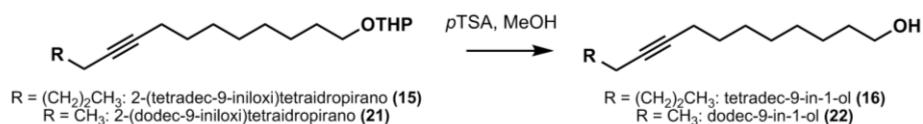


But-1-ino (0,47 g; 8,69 mmol; 2 eq.) foi condensado em balão previamente refrigerado a -50 °C sob atmosfera de N_2 . Adicionou-se 3 mL de THF seco e 5,43 mL de $n\text{-BuLi}$ (1,6 mol/L; 2 eq.) gota a gota. O sistema foi então aquecido a 0 °C por 1h. Uma mistura contendo (13) (1,27 g; 4,34 mmol; 1 eq.) e HMPA (1,13 mL, 1 eq.) foi adicionada. A temperatura da mistura foi mantida a 0 °C por mais 2h, em seguida em temperatura ambiente ($25 - 28$ °C). Adicionou-se água (30 mL) e realizou-se a extração em AcOEt (3 x 30 mL). A fração orgânica foi lavada com NaHCO_3 2,5% (3 x 30 mL) água destilada (3 x 30 mL) e NaCl saturada (30 mL). O produto obtido foi seco em Na_2SO_4 , filtrado e concentrado em rotaevaporador. O 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (21) foi obtido com 85,06% (0,98 g; 3,67 mmol).

EM m/z (%) (Figura 35): 265,15 (0,2); 135,10 (1); 123,10 (2); 109,10 (9); 101,05 (19); 85,05 (100); 67,05 (44); 55,05 (39); 41,05 (40).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 37): 1,11 (t, $J = 7,39$ Hz, 3H); 1,26 – 1,63 (m, 16H); 1,72 (m, 1H); 1,83 (m, 1H); 2,14 (m, 4H); 3,38 (dt, $J_1 = 9,55$ Hz, $J_2 = 6,70$ Hz, 1H); 3,50 (m, 1H); 3,73 (dt, $J_1 = 9,55$ Hz, $J_2 = 6,73$ Hz, 1H); 3,80 (m, 1H); 4,58 (m, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 39): 12,4; 14,4; 18,7; 19,7; 25,5; 26,2; 28,8; 29,1; 29,1; 29,3; 29,7; 30,8; 62,3; 67,6; 79,5; 81,6; 98,8.

2.3.2.4 Preparação do tetradec-9-in-1-ol (**16**) e do dodec-9-in-1-ol (**22**)

Em balão contendo MeOH (1 mL/mmol do alcino protegido) e o alcino protegido (**15**) (1,93 g; 6,56 mmol) ou (**21**) (0,44 g; 1,65 mmol), sob agitação constante, adicionou-se o *p*TSA (10% mmol do alcino protegido), deixando à temperatura ambiente (25°C – 28°C) por 3h. Adicionou-se NaHCO₃ 2,5% (30 mL) e extraiu-se o produto em AcOEt (3 x 30 mL). A fração orgânica foi lavada com NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL), em seguida seca em Na₂SO₄ e concentrada em evaporador rotatório, obtendo-se o tetradec-9-in-1-ol (**16**) em 1,18 g (5,61 mmol; 85,67%) ou dodec-9-in-1-ol (**22**) em 0,28 g (1,5 mmol; 91,73%).

O material foi purificado em coluna cromatográfica com gel de sílica, para ser utilizado na etapa reacional seguinte.

Tetradec-9-in-1-ol (**16**):

EM *m/z* (%) (Figura 43): 192,10 (0,2; M⁺ - H₂O); 135,10 (3); 121,05 (6); 110,10 (12); 96,10 (70); 95,05 (34); 93,05 (27); 81,05 (100); 79,00 (41); 67,05 (92); 55,05 (71); 54,05 (76); 43,95 (26); 43,00 (23); 41,00 (63).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 45): 0,91 (t, *J* = 7,17 Hz, 3H); 1,28 – 1,52 (m, 14H); 1,57 (qo, *J* = 6,79 Hz, 2H); 2,14 (m, 4H); 3,64 (t, *J* = 6,79 Hz; 2H).

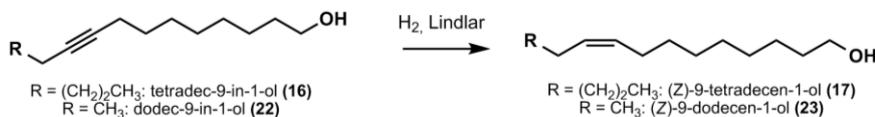
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 47): 13,6; 18,4; 18,7; 21,9; 25,7; 28,8; 29,1; 29,1; 29,3; 31,3; 32,8; 63,1; 80,1; 80,2.

Dodec-9-in-1-ol (**22**):

EM *m/z* (%) (Figura 44): 164,10 (0,2; M⁺ - H₂O); 35,10 (2); 121,05 (3); 109,10 (7); 107,05 (7); 95,05 (17); 93,05 (19); 91,00 (6); 82,05 (36); 81,05 (28); 79,05 (32); 68,05 (91); 67,05 (100); 55,05 (49); 41,00 (57).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 46): 1,11 (t, *J* = 7,38 Hz, 3H); 1,28 – 1,42 (m, 8H); 1,47 (qo, *J* = 7,22 Hz, 2H); 1,57 (qo, *J* = 6,71 Hz, 2H); 2,13 (m, 2H); 2,15 (m, 2H); 3,64 (t, *J* = 6,71 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 48): 12,4; 14,4; 18,7; 25,7; 28,8; 29,1; 29,1; 29,3; 32,8; 63,1; 79,5; 81,6.

2.3.2.5 Preparação do (Z)-9-tetradecen-1-ol (**17**) e (Z)-9-dodecen-1-ol (**23**)

Em um balão contendo o tetradec-9-in-1-ol (**16**) (0,5 g; 2,38 mmol) ou dodec-9-in-1-ol (**22**) (0,20; 1,097 mmol), MeOH (2 mL/1 mmol de MP) e catalisador de Lindlar (5%, em relação ao alcino) sob agitação e sob atmosfera de H₂ e após 17h de reação filtrou-se o produto em papel de filtro. Após evaporar o solvente sob vácuo, obteve-se o (Z)-9-tetradecen-1-ol (**17**) com 88,8% de rendimento (0,45 g; 2,12 mmol) ou o (Z)-9-dodecen-1-ol (**23**) com 86,6% de rendimento (0,18 g; 0,95 mmol), sem purificação.

(Z)-9-tetradecen-1-ol (**17**):

EM *m/z* (%) (Figura 49): 212,20 (0,1; M⁺); 194,20 (2); 166,20 (1); 138,20 (3); 124,15 (4); 123,15 (4); 111,15 (3); 110,15 (10); 109,15 (12); 96,10 (30); 95,10 (31); 82,10 (54); 81,10 (57); 68,05 (39); 67,05 (65); 55,10 (100); 41,05 (67).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 51): 0,90 (m, 3H); 1,25 – 1,39 (m, 14H); 1,57 (qo, *J* = 6,70 Hz, 2H); 2,02 (m, 4H); 3,64 (t, *J* = 6,70 Hz, 2H); 5,35 (m, 2H).

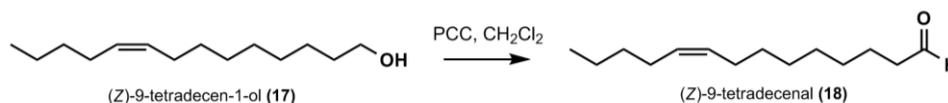
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 53): 14,0; 22,3; 25,7; 26,9; 27,2; 29,2; 29,4; 29,5; 29,7; 32,0; 32,8; 63,1; 129,8; 129,9.

(Z)-9-dodecen-1-ol (**23**):

EM *m/z* (%) (Figura 50): 184,10 (0,1; M⁺); 166,15 (2); 138,10 (2); 123,10 (4); 110,10 (8); 109,10 (9); 96,05 (21); 95,05 (26); 83,05 (13); 82,05 (56); 81,05 (53); 68,05 (62); 67,00 (77); 55,05 (98); 54,05 (36); 41,00 (100).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 52): 0,95 (t, *J* = 7,50 Hz, 3H); 1,26 – 1,38 (m, 10H); 1,56 (qo, *J* = 6,71 Hz, 2H); 2,03 (m, 4H); 3,64 (t, *J* = 6,71 Hz, 2H); 5,35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 54): 14,3; 20,5; 25,7; 27,0; 29,2; 29,4; 29,5; 29,7; 32,8; 63,0; 129,3; 131,5.

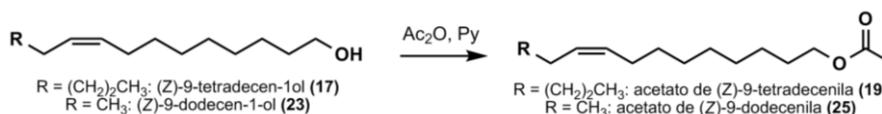
2.3.2.6 Preparação do (*Z*)-9-tetradecenal (**18**)

Em balão contendo o Clorocromato de Piridínio (PCC) (0,076 g; 0,35 mmol; 1,5 eq.) e diclorometano anidro (0,31 mL) sob atmosfera inerte (N_2), adicionou-se, gota a gota, o (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**) (0,05 g; 0,24 mmol; 1 eq.) em DCM (0,2 mL), mantendo-se sob agitação e temperatura ambiente por 1h. O material obtido foi filtrado sob vácuo e concentrado em rotaevaporador, obtendo (*Z*)-9-tetradecenal (**18**) com 73,29% (0,037 g; 0,18 mmol).

EM m/z (%) (Figura 55): 210,05 (0,2; M^+); 192,05 (2); 149,10 (1); 135,05 (4); 121,05 (9); 111,05 (9); 110,05 (8); 83,05 (23); 82,05 (23); 67,00 (45); 65,00 (3); 55,00 (100); 54,05 (25); 43,95 (38); 41,00 (76).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 56): 0,90 (m, 3H); 1,27 – 1,39 (m, 12H); 1,63 (m, 2H); 2,02 (m, 4H); 2,42 (td, $J_1 = 7,30$ Hz, $J_2 = 1,88$ Hz, 2H); 5,35 (m, 2H); 9,77 (t, $J = 1,88$ Hz, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 57): 14,0; 22,1; 22,3; 26,9; 27,1; 29,0; 29,1; 29,2; 29,6; 31,9; 43,9; 129,7; 130,0; 202,8.

2.3.2.7 Preparação do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**) e acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**)

Em balão de fundo redondo misturou-se o (*Z*)-9-tetradec-en-1-ol (**17**) (0,2 g; 0,943 mmol; 1 eq.) ou o (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**) (0,05 g; 0,272 mmol; 1 eq.), piridina (0,23 mL (**17**); 0,06 mL (**23**); 3 eq.), anidrido acético (0,27 mL (**17**); 0,077 mL (**23**); 3 eq.) e DCM (1 mL (**17**); 0,5 mL (**23**)), sob agitação, a 50 °C por 2h, em seguida adicionou-se água destilada (10 mL) e extraiu-se a fração orgânica com acetato de etila (3 x 10 mL). Após reunião, lavou-se o produto obtido com água (2 x 10 mL), solução de NaHCO_3 (3 x 10 mL), HCl 5% (20 mL) e solução saturada de NaCl (20 mL). A fração orgânica foi seca em Na_2SO_4 , filtrada e o solvente evaporado sob vácuo. Obtendo-se o produto acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**) com 70,83% de rendimento

(0,17 g; 0,668 mmol) ou acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**) com 79,24% (0,049 g; 0,216 mmol).

Acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**):

EM *m/z* (%) (Figura 58): 194,10 (11); 166,15 (2); 151,10 (2); 138,10 (7); 124,10 (11); 123,10 (10); 110,10 (24); 109,10 (22); 96,10 (63); 95,05 (51); 82,05 (91); 81,05 (89); 67,05 (84); 55,05 (98); 54,05 (49); 43,00 (100); 41,05 (61).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 60): 0,90 (t, *J* = 7,19, 3H); 1,24 – 1,38 (m, 14H); 1,61 (qo, *J* = 6,80, 2H); 2,02 (m, 4H); 2,04 (s, 3H); 4,05 (t, *J* = 6,80, 2H); 5,35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 62): 14,0; 21,0; 22,3; 25,9; 26,9; 27,1; 28,6; 29,2; 29,2; 29,4; 29,7; 31,9; 64,6; 129,8; 129,9; 171,2.

Acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**):

EM *m/z* (%) (Figura 59): 166,10 (8); 137,10 (4); 124,10 (7); 123,10 (7); 110,10 (16); 109,05 (14); 96,05 (34); 95,05 (36); 82,05 (83); 81,05 (62); 69,05 (37); 68,05 (94); 67,05 (86); 55,05 (76); 54,05 (32); 43,00 (100); 41,00 (77).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 61): 0,95 (t, *J* = 7,56 Hz, 3H); 1,24-1,39 (m, 10H); 1,62 (qo, *J* = 6,91 Hz, 2H); 2,02 (m, 4H); 2,05 (s, 3H); 4,05 (t, *J* = 6,91, 2H); 5,35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) (Figura 62): 14,4; 20,5; 21,0; 25,9; 27,0; 28,6; 29,1; 29,2; 29,4; 29,7; 64,6; 129,2; 131,5; 171,2.

Os rendimentos totais obtidos para os compostos foram: 37% para o (*Z*)-9-tetradecenal, 36% para o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e 41% para o acetato de (*Z*)-9-dodecenila.

2.3.3 Testes em campo para *Helicoverpa armigera*

Os testes em campo foram coordenados e observados pela entomóloga Dra. Jakeline Maria dos Santos. Desenvolvidos em plantações de quiabo, feijão, milho e hortaliças, localizadas no município de Limoeiro de Anadia, em Alagoas, para avaliar a captura de adultos de *H. armigera* com uma mistura dos compostos (*Z*)-9-

hexadecenal e (*Z*)-11-hecadecenal, presentes no feromônio sexual, em diferentes concentrações e, ainda a adição do componente minoritário, o (*Z*)-9-tetradecenal.

As armadilhas do tipo Delta foram instaladas em três áreas próximas a aproximadamente um metro do solo. Nelas foram colocados um piso adesivo, que garantia a aderência dos insetos adultos, e um septo de borracha contendo o feromônio, substituído a cada 30 dias.

De outubro a dezembro de 2016 foram avaliados cinco tratamentos, um com o feromônio comercial, dois com os compostos sintetizados em laboratório (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal, com proporção de 97:3, respectivamente, e outros dois tratamentos acrescentando o composto minoritário, também sintetizado em laboratório, o (*Z*)-9-tetradecenal, modificando as proporções para 97:2,7:0,3 de (*Z*)-11-hexadecenal, (*Z*)-9-hexadecenal e (*Z*)-9-tetradecenal, adicionando apenas 0,3% a mistura dos componentes principais, conforme testado por Zhang et al., (2012). Assim, os tratamentos testados foram:

Tratamento 1: Feromônio comercial IscaLure armigera (comercializado pela empresa Isca e Tecnologias) a base de (*Z*)-9-Hexadecenal e (*Z*)-11-Hexadecenal (2,85 g/Kg (0,28% m/m));

Tratamento 2: Bio Helicol 1 (sintetizado pelo grupo) (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal na quantidade de 1 mg/septo (6,00 g/Kg (0,6% m/m));

Tratamento 3: Bio Helicol 2 (sintetizado pelo grupo) (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal na quantidade de 6 mg/septo (6,00 g/Kg (0,6% m/m)).

Tratamento 4: Bio Helicol 3 (sintetizado pelo grupo) (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal + (*Z*)-9-tetradecenal na quantidade de 1 mg/septo (6,00 g/Kg (0,6% m/m));

Tratamento 5: Bio Helicol 4 (sintetizado pelo grupo) (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal + (*Z*)-9-tetradecenal na quantidade de 6 mg/septo (6,00 g/Kg (0,6% m/m)).

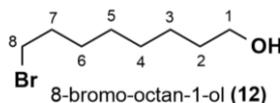
Foram instaladas 15 armadilhas em cada área, com três áreas para cada feromônio, totalizando 45 armadilhas. A avaliação, realizada semanalmente, procedeu com a contabilização dos insetos, verificando o tratamento de maior eficiência.

Os exemplares capturados foram identificados, também, pela Dra. Jakeline Maria dos Santos.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Preparo do (Z)-9-tetradecenal, acetato de (Z)-9-tetradecenila e acetato de (Z)-9-dodecenila

2.4.1.1 Preparo do 8-bromo-octan-1-ol (**12**)

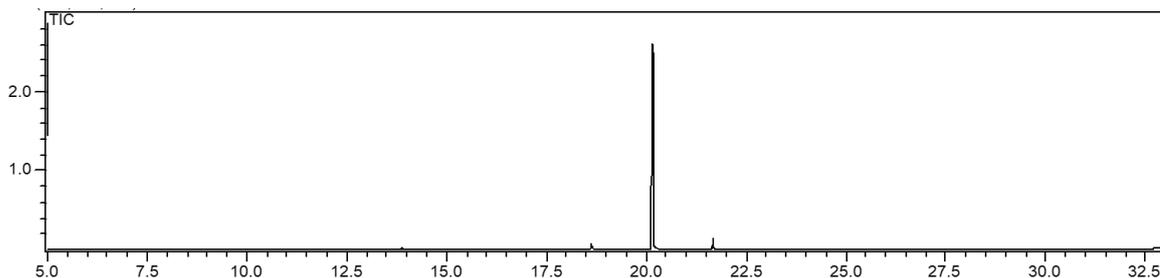
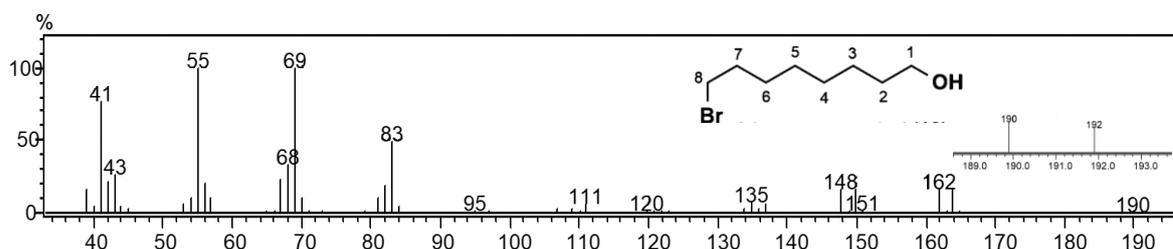


Reações de monobromação de dióis são comumente descritas em síntese de feromônios (CHONG; HEUFT; RABBAT, 2000; ZHANG et al., 2014). Entretanto, é comum também o uso do aparato Dean-Stark para deslocar o equilíbrio, com a retirada da água, responsável por solvatar o ânion brometo (Br^-), nucleófilo da reação $\text{S}_{\text{N}}2$ (ZARBIN et al., 2007). Estando nessa condição, o nucleófilo fica impedido de atacar o carbono ligado a hidroxila (SOLOMONS; FRYHLE, 2013).

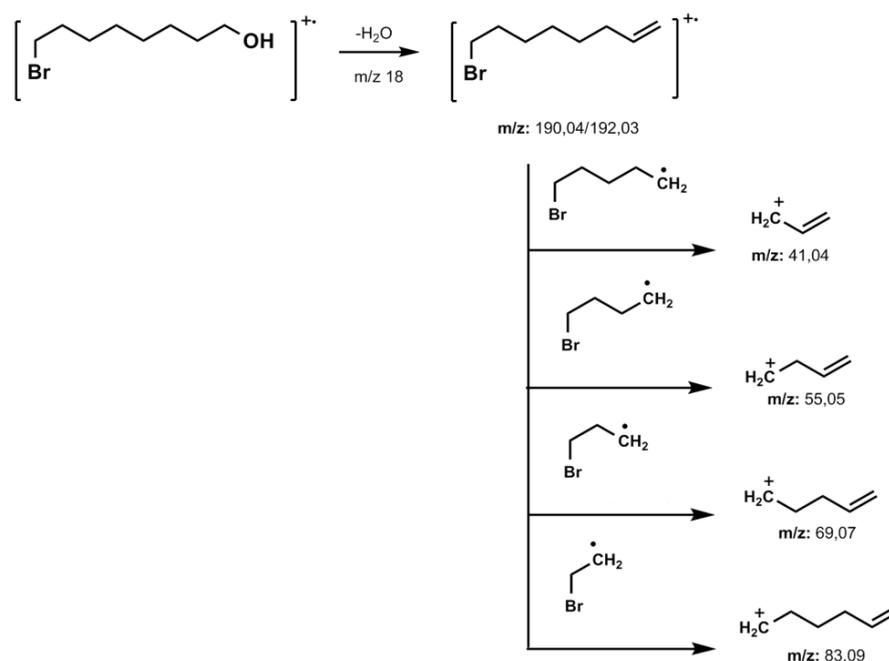
A monobromação de dióis é uma reação que deve ser controlada, já que existem duas possibilidades para o ataque nucleofílico. Dessa forma, a nova estratégia utilizada faz uso de um solvente apolar que é capaz de solubilizar e, dessa forma, proteger o produto monobromado. O meio reacional foi composto por duas fases. Inicialmente, na fração aquosa estavam diol e o HBr, e na outra fração havia apenas o solvente orgânico. O produto dessa primeira bromação passou então para a fração orgânica, devido à perda da hidroxila.

O 8-bromo-1-octanol foi obtido em 93% a partir da reação do 1,8-octanodiol na presença de HBr e tolueno como solvente, após 4h de reação. Kellersmann, Steinhart e Francke (2006) utilizando um extrator líquido-líquido, obtiveram o mesmo produto em uma reação de 40 h e 94% de rendimento. Ahn, Jung e Park (2006), por outro lado, obtiveram 72% de rendimento em 18h.

O produto monobromado formado foi analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas, conforme observado nas figuras 27 e 28, abaixo.

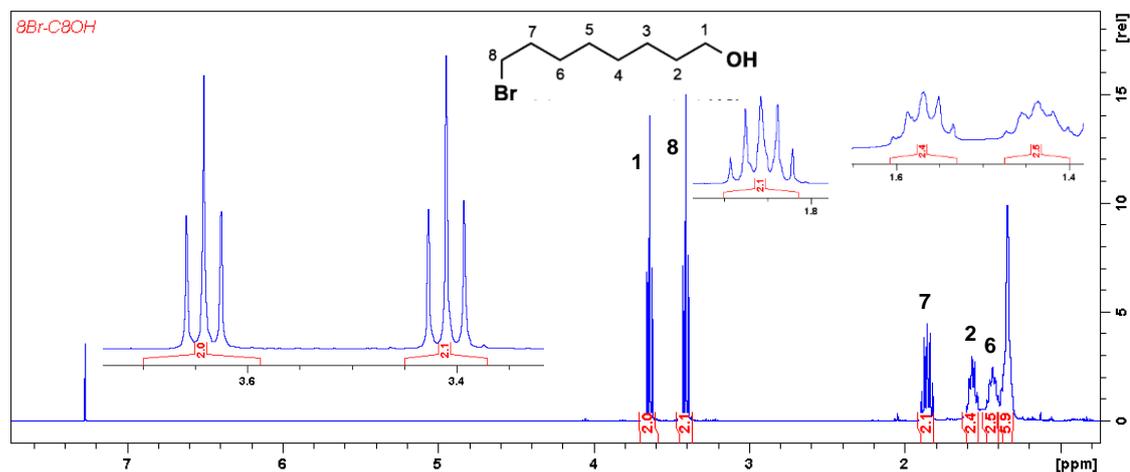
Figura 27 – Cromatograma obtido da reação de monobromação para obtenção do 8-bromo-octan-1-ol (**12**).**Figura 28** – Espectro de massas para o pico referente ao 8-bromo-octan-1-ol, por impacto eletrônico.

Através do espectro de massas (Figura 28), foi possível verificar os fragmentos em m/z 190 e m/z 192, referentes à desidratação, cuja fragmentação é característica de álcoois (PAVIA et al., 2015). Os pares de picos, com proporção 1:1 surgem em decorrência da abundância natural dos isótopos do bromo (^{79}Br e ^{81}Br). O pico com m/z 111 equivale à porção hidrocarbônica, após a perda de água e do halogênio. Algumas outras fragmentações do 8-bromo-1-octanol estão descritas no esquema 14.

Esquema 14 – Fragmentação de 8-bromo-1-octanol (**12**).

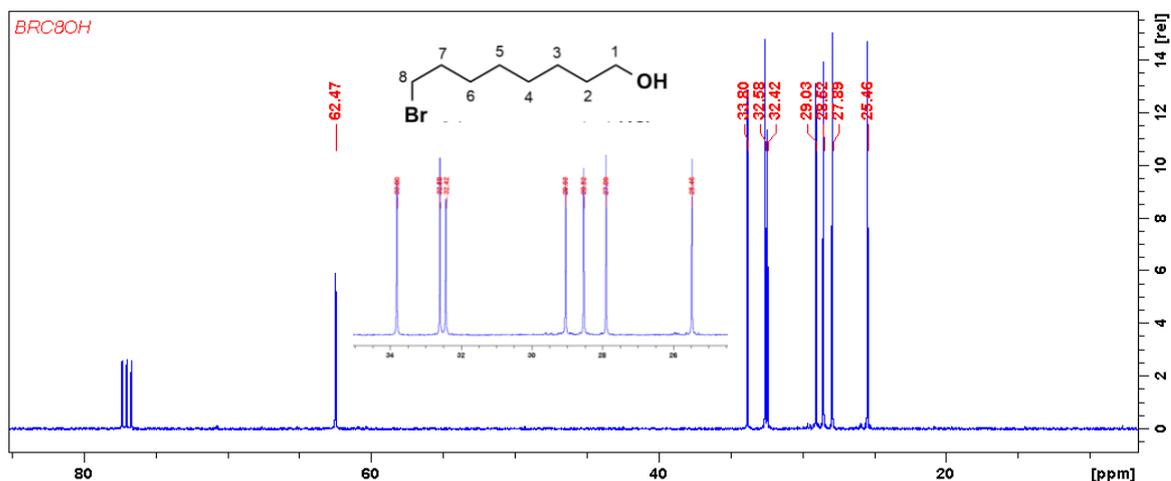
O 8-bromo-octan-1-ol foi analisado também por RMN para confirmação estrutural e os espectros obtidos para RMN ^1H e ^{13}C são apresentados nas figuras 29 e 30.

Figura 29 – Espectro de RMN ^1H de 8-bromo-octan-1-ol, solvente CDCl_3 , 400 MHz.



O espectro de RMN ^1H para o 8-bromo-octan-1-ol (Figura 29) indica sinais dos hidrogênios mais desblindados, devido à proximidade dos átomos eletronegativos (oxigênio e bromo) nas extremidades da molécula, em deslocamentos de 3,64 ppm (H-1) e 3,40 ppm (H-8), ambos desdobram em tripletos devido ao acoplamento com os hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos. Ao se afastar dos átomos eletronegativos o efeito retirador é diminuído e os sinais para H-2 (1,56 ppm) e H-7 (1,85 ppm) ainda surgem mais desblindados quando comparados os hidrogênios metilênicos mais internos da cadeia, com deslocamentos de 1,30 – 1,38 ppm (H-3, H-4 e H-5). O espectro de RMN ^{13}C para o composto monobromado está na figura 30.

Figura 30 – Espectro de RMN ^{13}C de 8-bromo-octan-1-ol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.



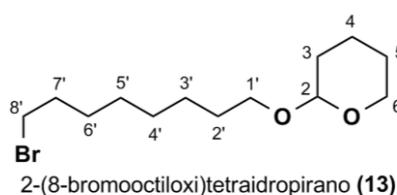
No espectro de RMN ^{13}C (Figura 30) são observados oito sinais, conforme esperado. O sinal em 62,47 ppm é referente ao carbono diretamente ligado a hidroxila (C-1), mais desblindado que o sinal correspondente ao carbono ligado ao bromo (C-8) com deslocamento em 33,80 ppm. Os sinais restantes são vistos na região entre 25 ppm – 33 ppm e as atribuições de todos foram possíveis devido aos espectros bidimensionais HSQC, HMBC e COSY, agrupados na tabela 9, a seguir.

Tabela 9 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 8-bromo-octan-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	62,47	3,64 (t, $J = 6,60$, 2H)	32,42 (C-2); 25,46 (C-3)	1,56 (H-2)
2	32,42	1,56 (qo, $J = 6,60$, 2H)	62,47 (C-1); 25,46 (C-3); 29,03 (C-4)	3,64 (H-1)
3	25,46	1,30 – 1,38 (m, 2H)		
4	29,03	1,30 – 1,38 (m, 2H)		
5	28,52	1,30 – 1,38 (m, 2H)		
6	27,89	1,43 (qo, $J = 6,86$, 2H)	28,52 (C-5); 32,58 (C-7)	1,85 (H-7)
7	32,58	1,85 (qo, $J = 6,86$, 2H)	27,89 (C-6); 33,80 (C-8)	3,40 (H-8); 1,43 (H-6)
8	33,80	3,40 (t, $J = 6,86$, 2H)	27,89 (C-6); 32,58 (C-7)	1,85 (H-7)

O bromo-álcool obtido seguiu, sem necessidade de purificação para a etapa de proteção com o di-idropirano.

2.4.1.2 Preparo do 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (**13**)

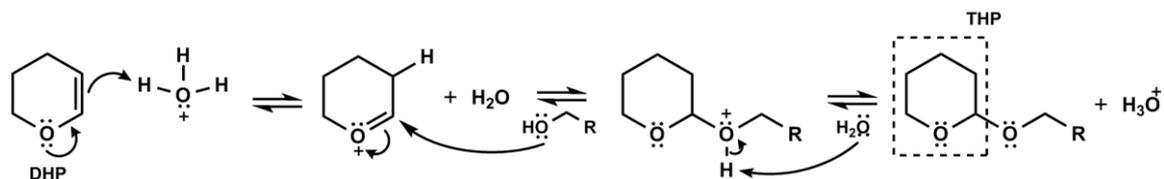


A proteção do 8-bromo-1-octanol (**12**) foi necessária, já que a reação seguinte planejada (alquilação para extensão da cadeia carbônica) utiliza como reagente o *n*-BuLi, uma base forte. Com a porção alcoólica desprotegida haveria concorrência das reações (WUTS; GREENE, 2007).

Para a escolha do grupo protetor, foi considerada sua estabilidade nas condições reacionais e a facilidade de sua posterior retirada sob condições brandas. O éter di-idropirano (DHP) atende aos requisitos, é bastante utilizado na proteção de álcoois em reações utilizando bases fortes, pois é estável e pode ser hidrolisado com ácidos diluídos. A reação, catalisada por ácido, ocorre entre o álcool e o DHP, levando

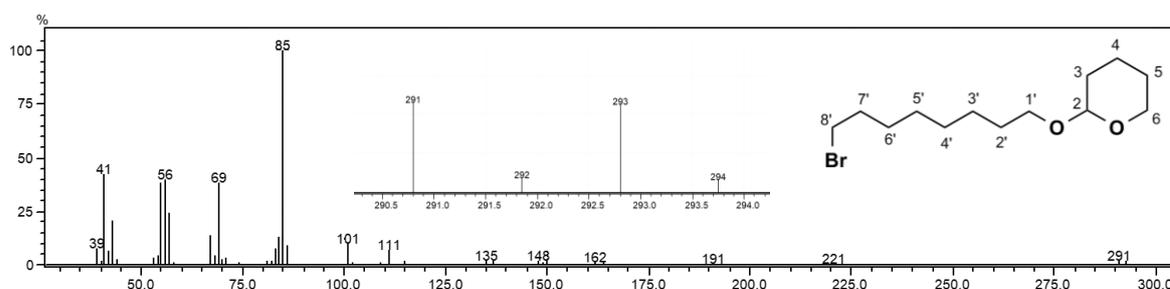
a formação do grupo tetraidropiranyl (THP), conforme figura abaixo (CLAYDEN, GREEVES, WARREN, 2012; ISENMANN, 2013).

Esquema 15 – Formação do grupo tetraidropiranyl (THP).



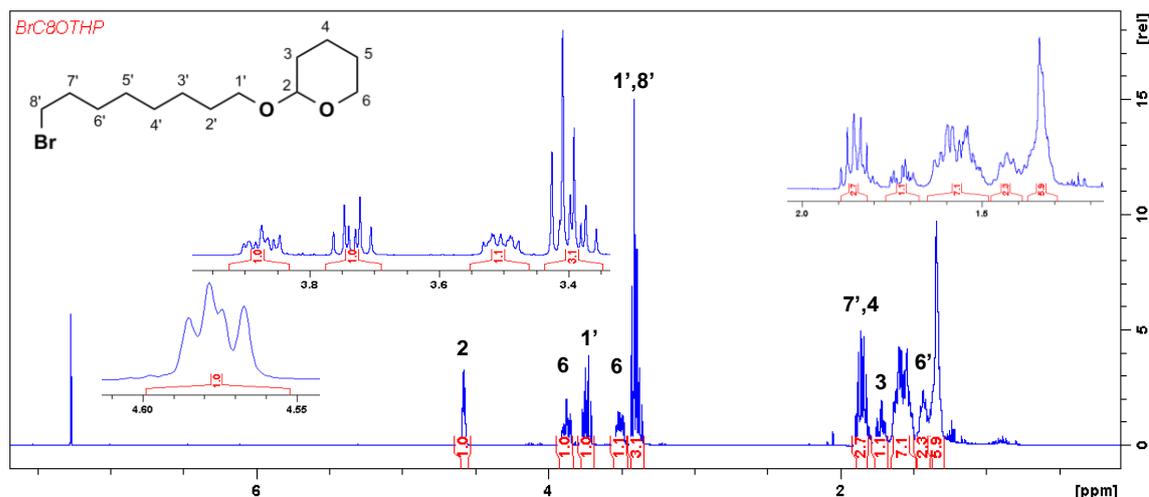
O composto 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano foi obtido com 84% de rendimento e o espectro de massas encontra-se na figura 31.

Figura 31 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (**13**), por impacto eletrônico.

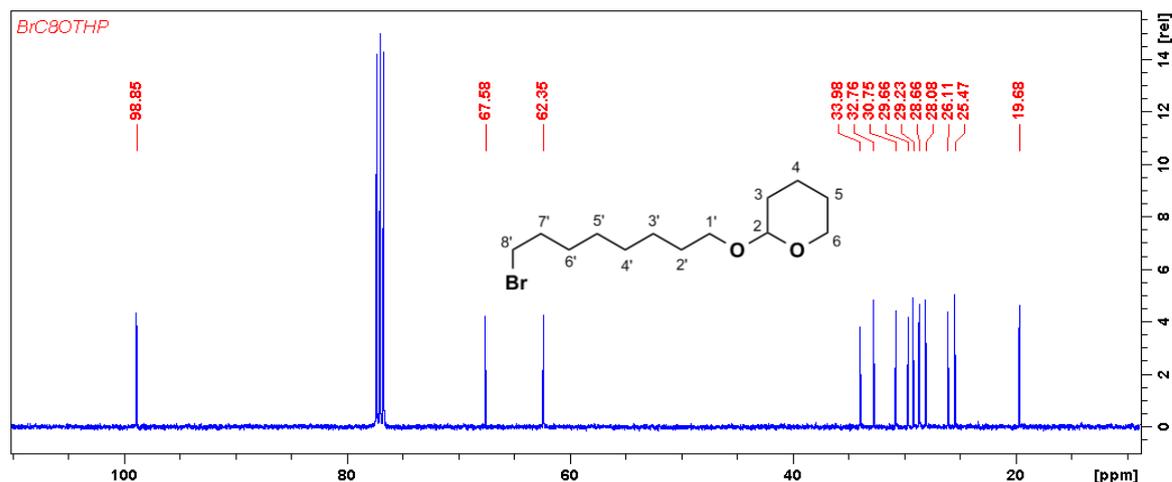


O espectro de massas do composto 2-(8-bromooctiloxi)tetraidropirano (**13**) (Figura 31) apresenta os pares de picos referentes ao íon molecular com os isótopos do bromo em m/z 292 e m/z 294, conforme expansão do espectro. O pico base com m/z 85 refere-se ao THP e o pico com m/z 101, ao OTHP, ambos característicos de compostos com o éter tetraidropiranyl.

Foram realizadas análises de RMN de ^1H e ^{13}C , para confirmação estrutural e os espectros estão nas figuras 32 e 33.

Figura 32 – Espectro de RMN ^1H de 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

É possível observar sinais no espectro de RMN ^1H (Figura 32) que são desblindados devido à proximidade com os átomos de oxigênio e bromo. O maior deslocamento ocorre para o hidrogênio acetálico (H-2) com um sinal em 4,57 ppm, aparecendo como um duplo duplete, já que os hidrogênios em H-3 são diferentes, o que permite diferentes constantes de acoplamento. Isso ocorre já que o C-2 é um estereocentro, então o grupo protetor apresenta-se em uma forma racêmica (WUTS; GREENE, 2007), tornando os hidrogênios diastereotópicos. O sinal com deslocamento em 3,39 ppm refere-se aos hidrogênios metilênicos próximos ao átomo de bromo. Os pares de hidrogênios que não são equivalentes devido a formação do centro quiral em C-2 são: 3,4 ppm e 3,73 ppm (H-1') e 3,5 ppm e 3,87 ppm (H-6) todos deslocados devido à presença do átomo de oxigênio. O restante dos sinais aparece com deslocamentos entre 1,29 ppm – 1,85 ppm, todos metilênicos. O espectro de RMN ^{13}C encontra-se na figura 33, abaixo.

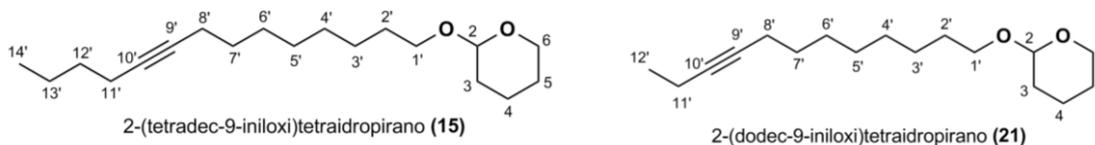
Figura 33 – Espectro de RMN ^{13}C de 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Através de RMN de ^{13}C (Figura 33) e dos espectros bidimensionais é possível fazer a atribuição dos sinais para o 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano (**13**): C-2 apresenta deslocamento de 98,85 ppm, mais desblindado devido à proximidade com os dois átomos de oxigênio, C-1' e C-6 são atribuídos aos sinais em 67,58 ppm e 62,35 ppm, respectivamente, C-8' ligado ao bromo em 33,98 ppm. Os demais sinais encontram-se na faixa de 19,68 ppm – 32,76 ppm.

A partir dos espectros (Figuras 32 e 33) e dos experimentos HSQC, HMBC e COSY obtidos para a molécula foi possível relacionar os sinais, os quais estão agrupados na tabela 10.

Tabela 10 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

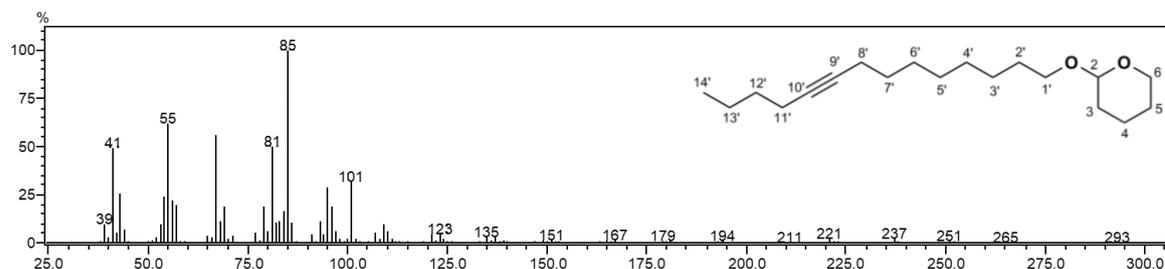
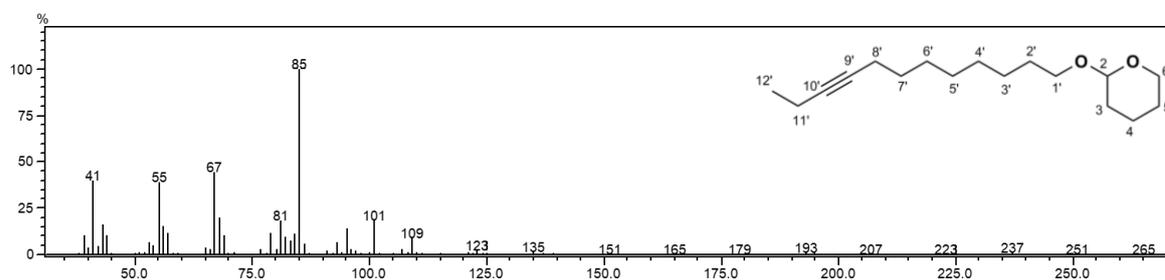
H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1'	67,58	3,40 (t, $J = 6,86$, 1H) 3,73 (dt, $J_1 = 9,57$; $J_2 = 6,86$, 1H)	29,66 (C-2'); 26,11 (C-3'); 29,23 (C-4')	3,73 (H-1')
2'	29,66	1,48 – 1,65 (m, 2H)		
3'	26,11	1,29 – 1,37 (m, 2H)		
4'	29,23	1,29 – 1,37 (m, 2H)		
5'	28,68	1,29 – 1,37 (m, 2H)		
6'	28,08	1,43 (qo, $J = 7,06$, 2H)	28,68 (C-5')	1,85 (H-7')
7'	32,76	1,85 (qo, $J = 7,06$, 2H)	28,08 (C-6'); 33,98 (C-8')	1,43 (H-6')
8'	33,98	3,39 (t, $J = 6,65$, 2H)	28,68 (C-5')	
2	98,85	4,57 (dd, $J_1 = 4,39$, $J_2 = 2,76$, 1H)	62,35 (C-1'); 29,66 (C-2'); 67,58 (C-6); 19,68 (C-4); 30,75 (C-3)	
3	30,75	1,48 – 1,65 (m, 1H) 1,72 (dt, $J_1 = 12,60$, $J_2 = 3,21$, 1H)	19,68 (C-4); 98,85 (C-2)	
4	19,68	1,48 – 1,65 (m, 1H) 1,85 (qo, $J = 7,06$, 1H)	62,35 (C-6); 25,47 (C-5); 30,75 (C-3); 98,85 (C-2)	3,87 (H-6)
5	25,47	1,48 – 1,65 (m, 2H)		
6	62,35	3,50 (m, 1H) 3,87 (m, 1H)	98,85 (C-2); 25,47 (C-5); 19,68 (C-4)	1,85 (H-4); 3,87 (H-6)

2.4.1.3 Preparo do 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (**15**) e 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (**21**)

Na reação de acoplamento carbono-carbono com o organolítio ocorre primeiro a formação do alcineto metálico. O alcineto é um ótimo nucleófilo e uma base forte (CONSTANTINO, 2008), podendo reagir facilmente com o haleto protegido. Os alcinetos metálicos formados a partir do hex-1-ino (**14**) ou but-1-ino (**20**) com o *n*-BuLi reagem rapidamente com (**13**) para aumentar a cadeia carbônica, formando os compostos (**15**) ou (**21**).

Hexametilfosforamida (HMPA), apesar de apresentar sérios riscos para o homem, por seu potencial carcinogênico, solvata o cátion, aumentando a reatividade do alcineto (SOLOMONS; FRYHLE, 2013). Considerando esses fatores Lo e Chao (1990) substituíram o HMPA por DMI (1,3-Dimetil-2-imidazolidinona) por apresentar menor risco toxicológico e Batista-pereira et al. (2006) realizaram a reação com o organolítio e como co-solvente o HMPA, testando o DMI também como alternativa, obtendo resultados igualmente bons para a alquilação.

Entretanto, em sínteses realizadas empregando o DMI como co-solvente, não foram obtidos dados compatíveis com os da literatura. Na síntese de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (**15**), para as concentrações obtidas usando HMPA obteve-se 92% de formação do produto, enquanto que, usando o DMI apenas 50% do material foi formado, em razão disto, e por realizar as sínteses em escala pequena, o HMPA foi mantido como co-solvente. Ainda assim, todo o material em contato foi deixado imerso em solução de hipoclorito de sódio antes da lavagem final. Os espectros de massas dos compostos formados **15** e **21** estão nas figuras 34 e 35, respectivamente.

Figura 34 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano (**15**), por impacto eletrônico.**Figura 35** – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano (**21**), por impacto eletrônico.

Os espectros de massas dos produtos obtidos (Figuras 34 e 35) mostram o pico base com m/z 85 referente ao THP, o m/z 101 do OTHP e padrões de fragmentação de hidrocarbonetos, referentes ao restante da cadeia. É possível observar a ausência dos pares de picos registrados para os dois compostos anteriores, os quais possuíam o átomo de bromo. Os compostos também foram analisados por RMN para confirmação estrutural. Os espectros de RMN ^1H obtidos após reação de alquilação estão nas figuras 36 e 37.

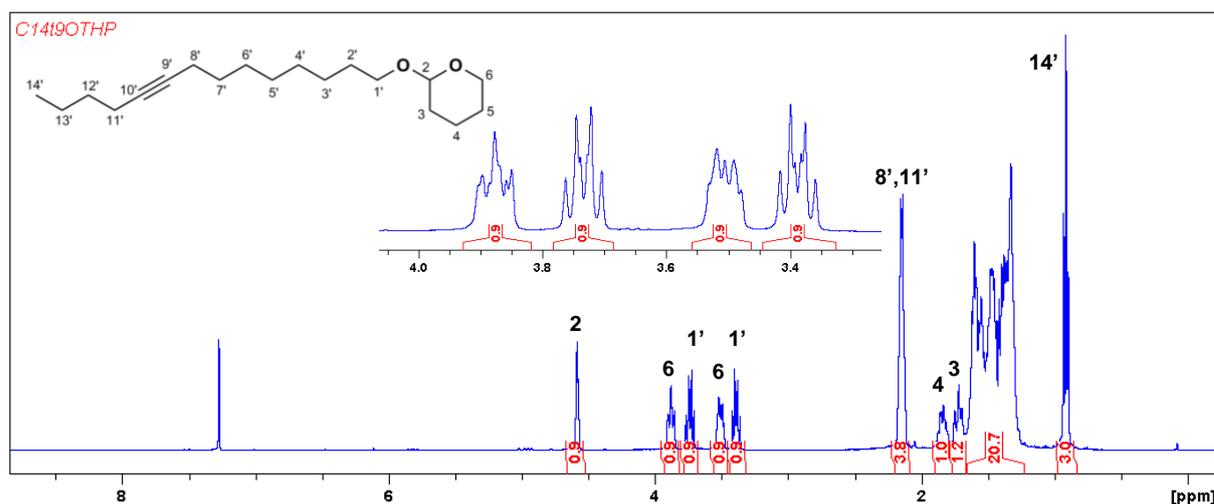
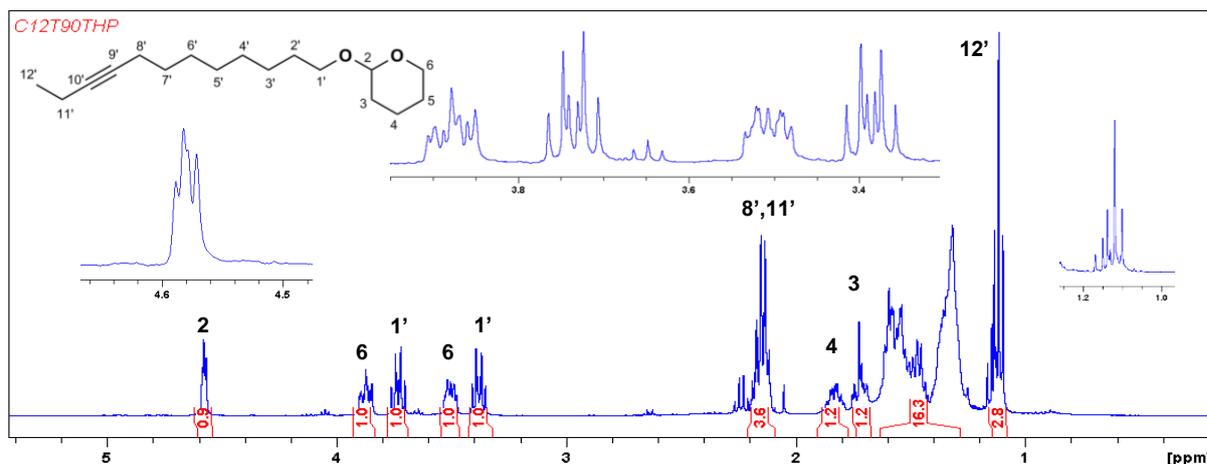
Figura 36 – Espectro de RMN ^1H de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Figura 37 – Espectro de RMN ^1H de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Os espectros para os compostos **15** e **21** são bem similares, com diferença na quantidade de hidrogênios na faixa 1,26 – 1,63 ppm, conforme integração registrada. Os sinais referentes aos hidrogênios metílicos das moléculas aparecem nos espectros em 0,91 ppm (**15**) (Figura 36) e 1,11 ppm (**21**) (Figura 37) como um tripleto devido ao acoplamento com os dois hidrogênios vizinhos, as constantes de acoplamento seguem o padrão para hidrogênios adjacentes ($^3J = 7 - 8$ Hz) (PAVIA et al., 2015). Os hidrogênios dos carbonos próximos a tripla ligação H-8' e H-11' são atribuídos ao sinal com deslocamento em 2,14 ppm. O estereocentro observado para os compostos obtidos na reação anterior permanece, gerando os sinais para H-1' (3,38 ppm e 3,73 ppm (**15**) e (**21**)) e H-6 (3,51 ppm e 3,87 ppm (**15**)/ 3,50 ppm e 3,80 ppm (**21**)). Os sinais dos hidrogênios acetálicos novamente destacam-se pelo alto valor de deslocamento químico, em 4,58 ppm, devido à proximidade com os dois átomos de oxigênio. Os espectros de RMN ^{13}C para os compostos estão nas figuras 38 e 39.

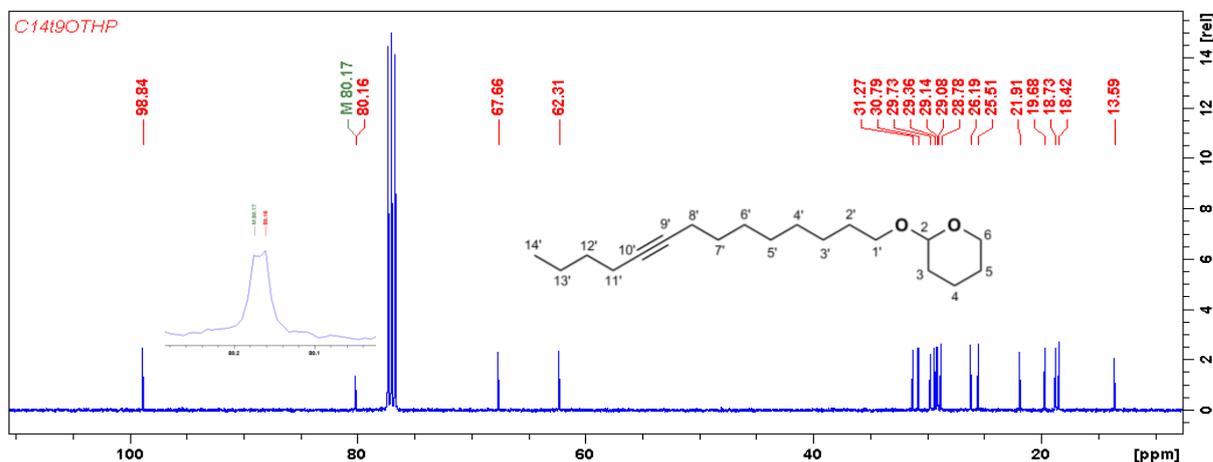
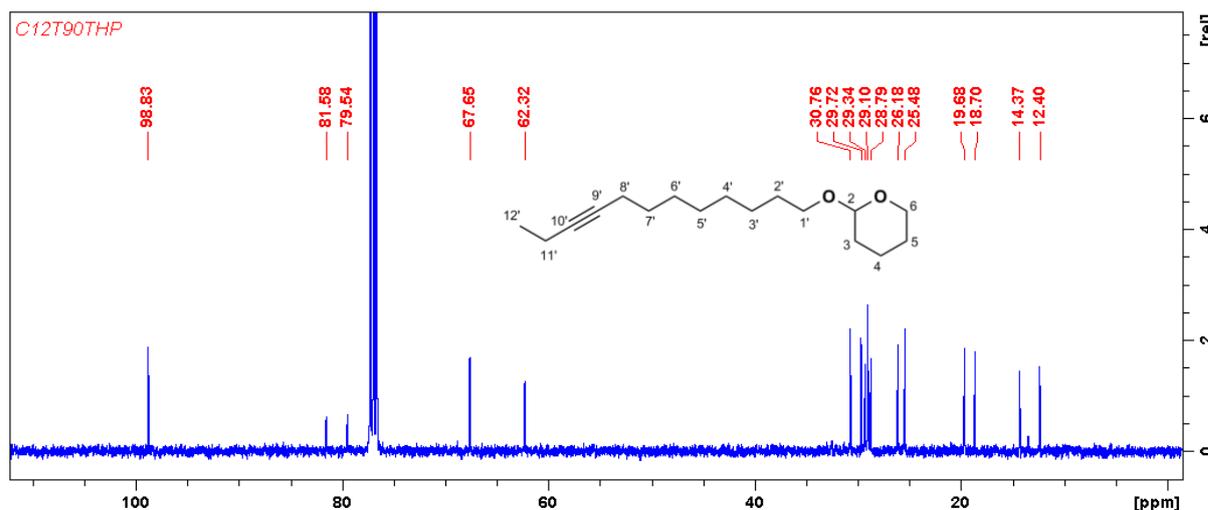
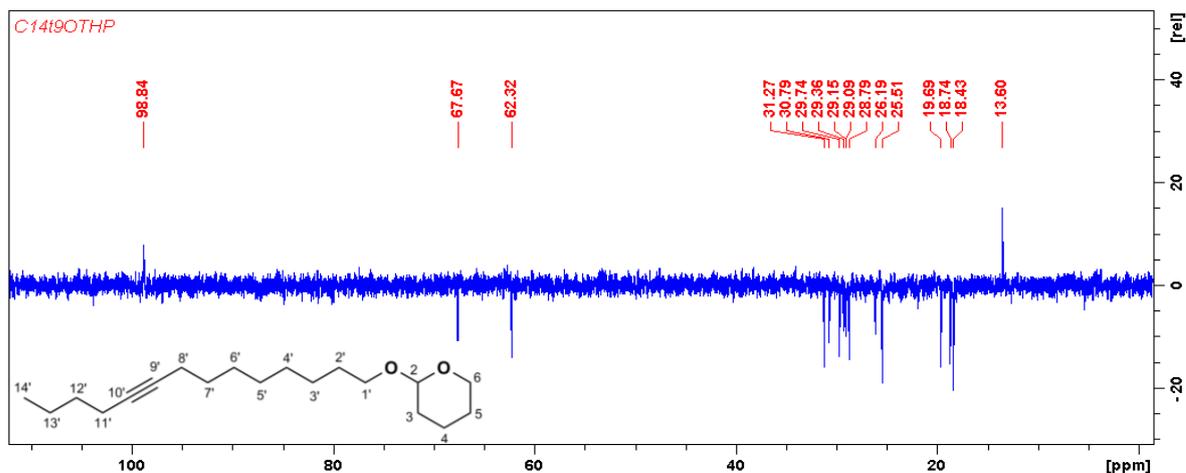
Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

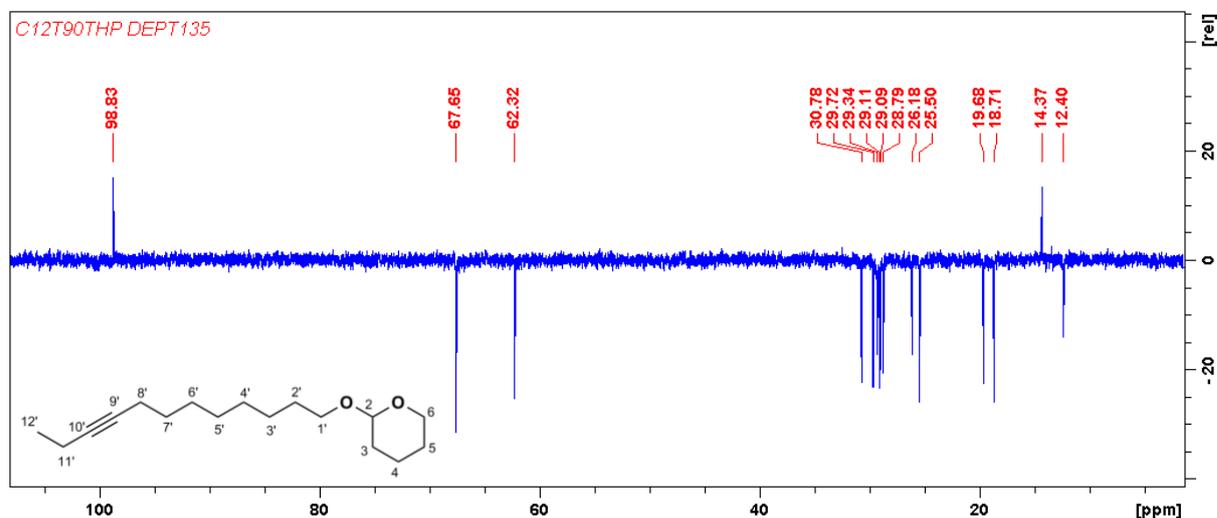
Figura 39 – Espectro de RMN ^{13}C de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahydro-2H-pirano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Os espectros de RMN ^{13}C para **15** (Figura 38) indicam a presença de dezenove carbonos, assim como **21** (Figura 39) indicam dezessete carbonos. As estruturas sintetizadas possuem o mesmo éter tetraidropirano, com o sinal do C-2 em 98,84 ppm (**15**) e 98,83 ppm (**21**). Os sinais observados para C-1' e C-6, ambos próximos ao átomo de oxigênio eletronegativo, possuem deslocamentos 67,66 ppm e 62,31 ppm (**15**) e 67,65 ppm e 62,32 ppm (**21**). Os sinais obtidos referentes aos carbonos da tripla ligação possuem deslocamentos de 80,17 ppm (C-9')/80,16 ppm (C-10') (**15**) e 79,54 ppm (C-9')/81,58 ppm (C-10') (**21**), devido aos efeitos da blindagem anisotrópica do sistema π . Para C-8' e C-11' os valores de deslocamento observados foram 18,73 ppm e 18,42 ppm para **15** e para **21** 18,70 ppm e 12,40 ppm. Os carbonos metílicos foram atribuídos aos sinais em 13,59 ppm (**15**)/ 14,37 ppm (**21**).

O espectro de ^{13}C DEPT 135 para o composto **15** (Figura 40) possui dois sinais positivos em 13,59 ppm (C-14') e 98,84 ppm (C-2), confirmando os carbonos metílico e metínico, respectivamente.

Figura 40 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**15**), solvente CDCl_3 , 100 MHz.

O mesmo acontece para o composto **21**. Os sinais do espectro de ^{13}C DEPT 135 (Figura 41) destacam o carbono metínico em 98,83 ppm (C-2) e o carbono metílico em 14,37 ppm (C-12').

Figura 41 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**21**), solvente CDCl_3 , 100 MHz.

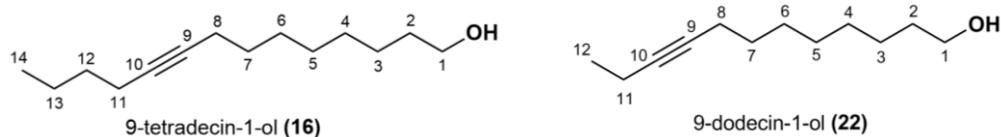
Os dados obtidos com os espectros uni e bidimensionais (^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY) de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**15**) foram agrupados e apresentam-se na tabela 11. Na tabela 12 estão os mesmos experimentos, obtidos para o composto 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**21**).

Tabela 11 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(tetradec-9-iniloxi)tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1'	67,66	3,38 (dt, $J_1 = 9,45$, $J_2 = 6,62$, 1H)	29,73 (C-2'); 98,84 (C-2)	3,73 (H-1')
		3,73 (dt, $J_1 = 9,45$, $J_2 = 6,75$, 1H)		
2'	29,73	1,23 – 1,66 (2H)		
3'	26,19	1,23 – 1,66 (2H)		
4'	29,36	1,23 – 1,66 (2H)		
5'	29,08	1,23 – 1,66 (2H)		
6'	28,78	1,23 – 1,66 (2H)		
7'	29,14	1,23 – 1,66 (2H)		
8'	18,73	2,14 (m, 2H)	29,14 (C-7'); 80,17 (C-9')	
9'	80,17	-		
10'	80,16	-		
11'	18,42	2,14 (m, 2H)	80,16 (C-10'); 31,27 (C-12'); 21,91 (C-13')	
12'	31,27	1,23 – 1,66 (m, 2H)		
13'	21,91	1,23 – 1,66 (m, 2H)		
14'	13,59	0,91 (t, $J = 7,07$, 3H)	31,27 (C-12'); 21,91 (C-13')	
2	98,84	4,58 (m, 1H)		
3	30,79	1,23 – 1,66 (m, 1H)		
		1,71 (m, 1H)		
4	19,68	1,23 – 1,66 (m, 1H)		
		1,83 (qd, $J_1 = 8,54$, $J_2 = 3,80$, 1H)		
5	25,51	1,23 – 1,66 (m, 2H)		
6	62,31	3,51 (m, 1H)		3,87 (H-6)
		3,87 (m, 1H)		3,51 (H-6)

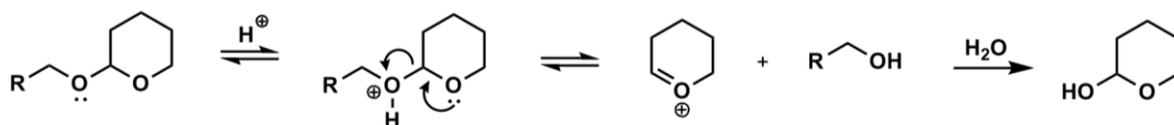
Tabela 12 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(dodec-9-iniloxi)tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1'	67,65	3,38 (dt, $J_1 = 9,55$, $J_2 = 6,70$, 1H)		3,73 (H-1')
		3,73 (dt, $J_1 = 9,55$, $J_2 = 6,73$, 1H)		3,38 (H-1')
2'	29,72	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
3'	26,17	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
4'	29,34	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
5'	29,10	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
6'	28,79	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
7'	29,10	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
8'	18,70	2,14 (m, 2H)	29,10 (C-7'); 79,54 (C-9')	
9'	79,54	-		
10'	81,58	-		
11'	12,40	2,14 (m, 2H)	14,37 (C-12'); 81,58 (C-10')	1,11 (H-12')
12'	14,37	1,11 (t, $J = 7,39$, 3H)	81,58 (C-10'); 12,40 (C-11')	2,14 (H-11')
2	98,83	4,58 (m, 1H)		1,72 (H-3)
3	30,76	1,26 – 1,63 (m, 1H)	62,32 (C-6)	4,58 (H-2)
		1,72 (m, 1H)		
4	19,68	1,83 (m, 1H)		
		1,26 – 1,63 (m, 1H)		
5	25,48	1,26 – 1,63 (m, 2H)		
6	62,32	3,50 (m, 1H)		3,80 (H-6)
		3,80 (m, 1H)		3,50 (H-6)

2.4.1.4 Preparo do tetradec-9-in-1-ol (**16**) e dodec-9-in-1-ol (**22**)

O uso do THP (tetraidropirano) como grupo protetor possibilita estabilidade da molécula sob as fortes condições básicas no uso do organolítio para reações de aumento da cadeia carbônica. Um dos fatores que deve ser levado em consideração na escolha do grupo protetor é a condição de eliminação desse grupo, dessa forma, a presença do segundo átomo de oxigênio deixa o THP susceptível a hidrólise sob condições ácidas (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), conforme esquema 16.

Esquema 16 – Hidrólise ácida do grupo tetraidropirânil.



Adaptado de: Clayden, Greeves, Warren (2012).

A reação de hidrólise do acetal é rápida. Os compostos tetradec-9-in-1-ol (**16**) e dodec-9-in-1-ol (**22**) foram obtidos após 3h. A purificação ocorreu em coluna de gel de sílica, conforme mostra o cromatograma abaixo (Figura 42), para o composto dodec-9-in-1-ol (**22**). Os espectros de massas para os dois álcoois: tetradec-9-in-1-ol (**16**) e dodec-9-in-1-ol (**22**) estão nas figuras 43 e 44.

Figura 42 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do dodec-9-in-1-ol (**22**).

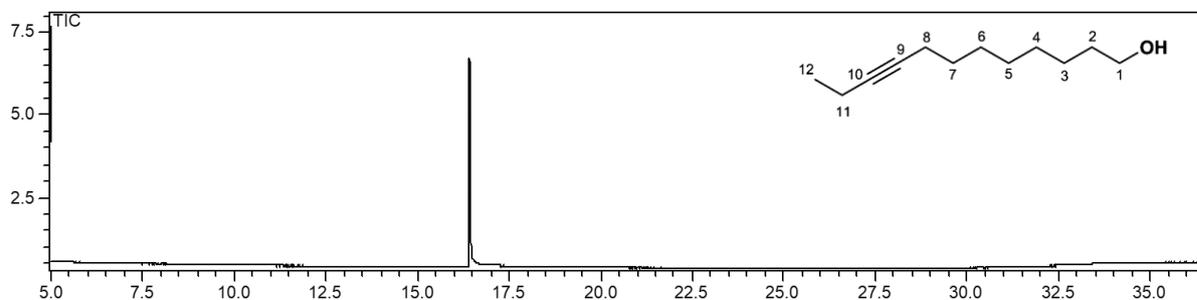


Figura 43 – Espectro de massas para o pico referente ao tetradec-9-in-1-ol (**16**), por impacto eletrônico.

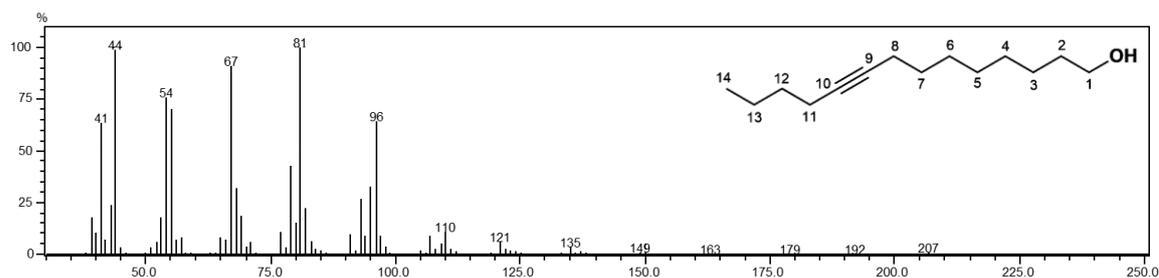
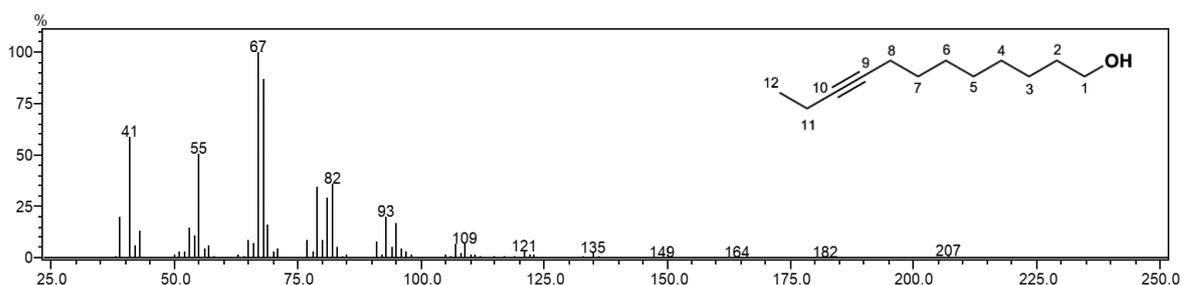


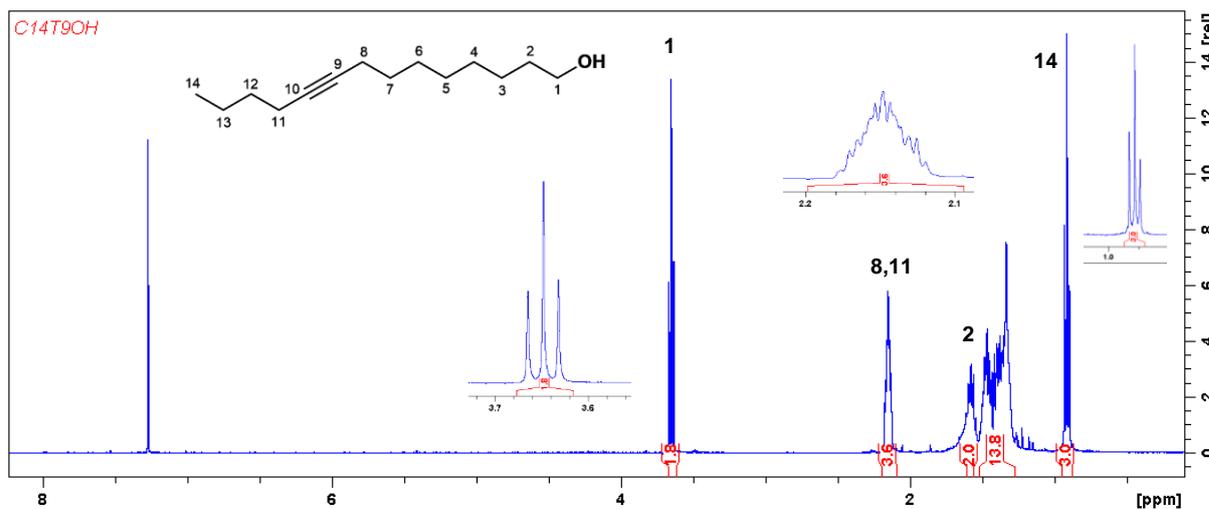
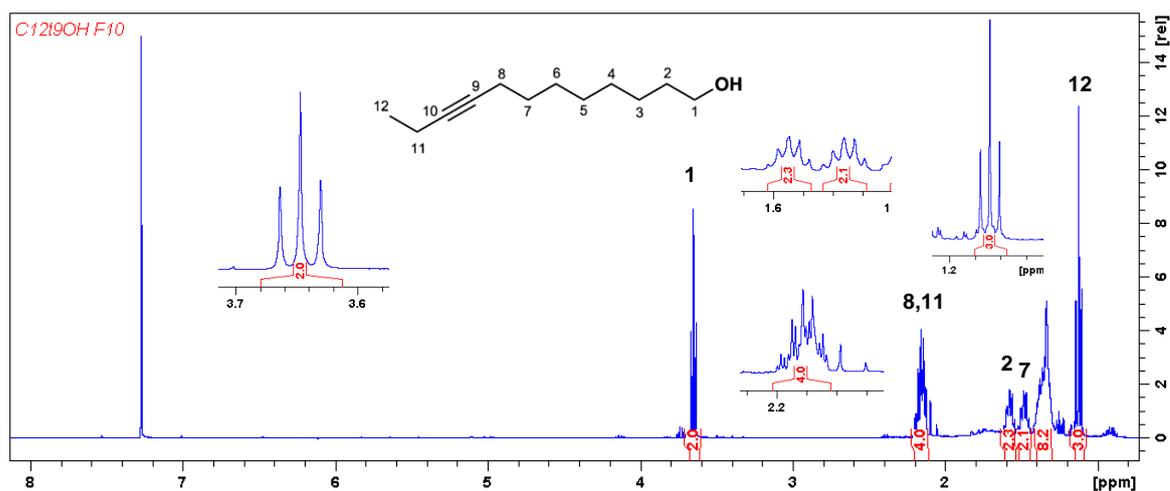
Figura 44 – Espectro de massas para o pico referente ao dodec-9-in-1-ol (**22**), por impacto eletrônico.



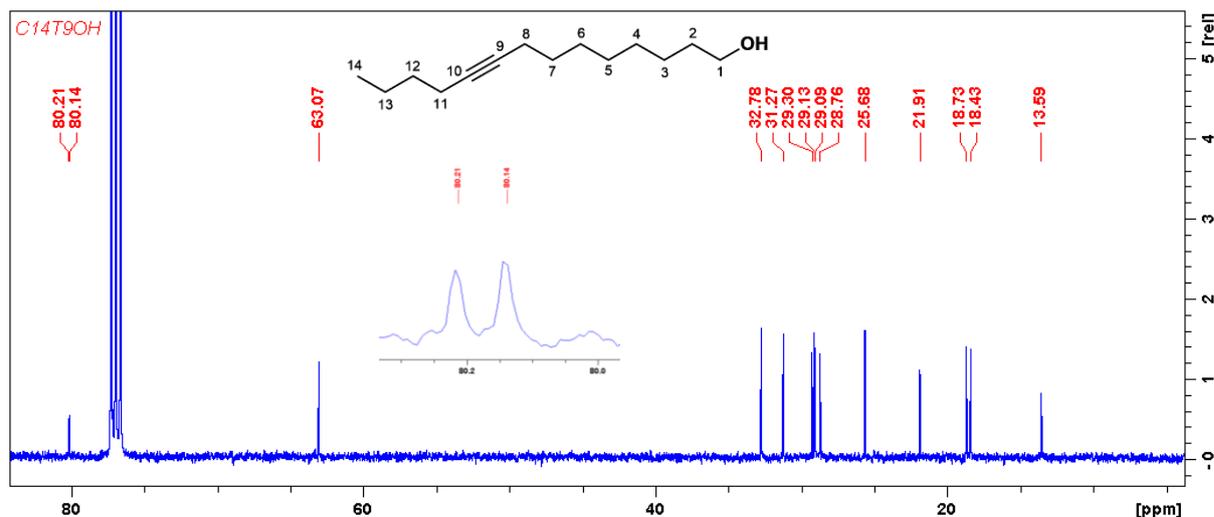
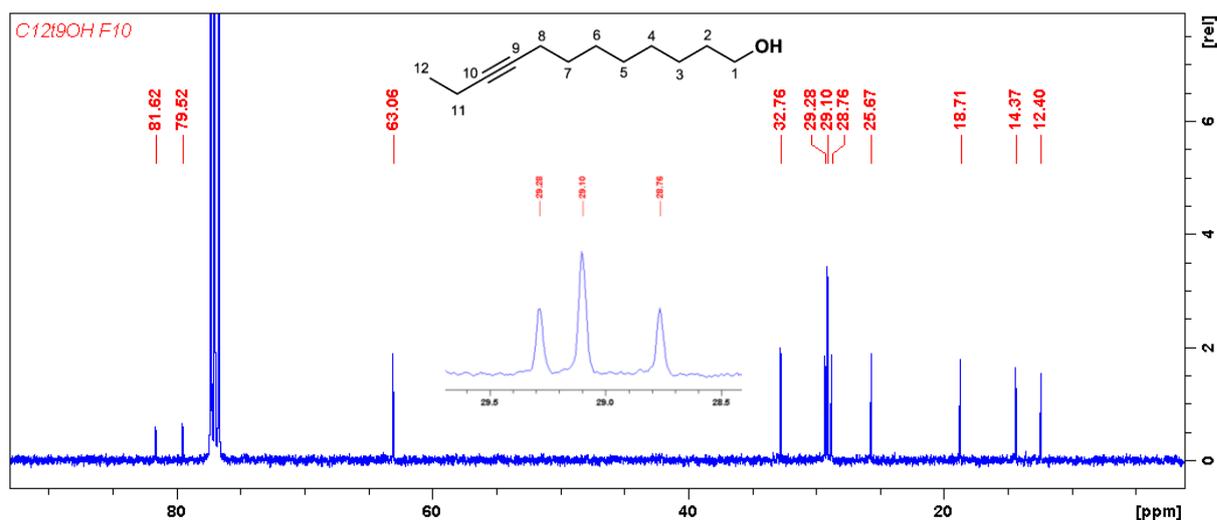
Para os álcoois formados a partir da hidrólise ácida do grupo tetraidropiraniil observa-se a ausência dos picos com m/z 85 e m/z 101 (Figuras 43 e 44), comprovando a saída do éter.

Para o tetradec-9-in-1-ol, a desidratação gera o pico com m/z 192 e para o dodec-9-in-1-ol o pico com m/z 164. O pico base observado na figura 44 com m/z 67 é formado devido à quebra da ligação α à tripla (C-7/C-8), formando o $[C_5H_7]^+$. O tetradec-9-in-1-ol devido à maior cadeia carbônica forma outros íons fragmentos mais estáveis.

Os compostos foram analisados por RMN para confirmação estrutural, e os espectros de RMN 1H para os álcoois estão nas figuras 45 e 46.

Figura 45 – Espectro de RMN ^1H de tetradec-9-in-1-ol (**16**), solvente CDCl_3 , 400 MHz.**Figura 46** – Espectro de RMN ^1H de dodec-9-in-1-ol (**22**), solvente CDCl_3 , 400 MHz.

É possível observar que os espectros de RMN ^1H (Figuras 45 e 46) voltaram a apresentar os sinais para H-1 com o mesmo deslocamento, devido a saída do estereocentro. Os hidrogênios H-1 são, agora, equivalentes e apresentam deslocamentos em 3,64 ppm (desprotegido devido à proximidade do átomo de oxigênio eletronegativo). O restante dos sinais permanece com deslocamentos próximos ao composto anterior protegido, como os hidrogênios metílicos, que são atribuídos aos sinais em 0,91 ppm (H-14) (**16**) e 1,11 ppm (H-12) (**22**). Os espectros de RMN ^{13}C estão nas figuras 47 e 48, abaixo.

Figura 47 – Espectro de RMN ^{13}C de tetradec-9-in-1-ol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.**Figura 48** – Espectro de RMN ^{13}C de dodec-9-in-1-ol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

De maneira similar, como o observado para o espectro de ^1H , a saída do grupo protetor interfere nos espectros de RMN ^{13}C para os compostos (Figuras 47 e 48). Inicialmente pela quantidade de sinais observados. Os valores de deslocamento para C-1 passaram a 63,07 ppm (**16**) e 63,06 ppm (**22**), na presença do THP esses valores estavam próximos a 67 ppm para os dois compostos. Os carbonos quaternários são facilmente identificados em 80,14 ppm (H-9) e 80,21 ppm (H-10) (**16**) e 79,52 ppm (H-9) e 81,62 ppm (H-10) (**22**).

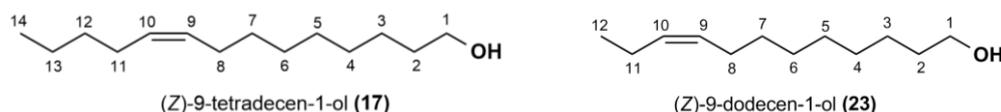
Os dados obtidos com os espectros uni e bidimensionais (^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC) de **16** e **22** foram relacionados e apresentam-se nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para tetradec-9-in-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$
1	63,07	3,64 (t, $J = 6,79$, 2H)	32,78 (C-2); 25,68 (C-3)
2	32,78	1,57 (qo, $J = 6,79$, 2H)	
3	25,68	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
4	29,30	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
5	29,09	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
6	28,76	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
7	29,13	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
8	18,43	2,14 (m, 2H)	29,13 (C-7); 80,14 (C-9)
9	80,14	-	
10	80,21	-	
11	18,73	2,14 (m; 2H)	80,21 (C-10); 31,27 (C-12)
12	31,27	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
13	21,91	1,28 – 1,52 (m, 2H)	
14	13,59	0,91 (t, $J = 7,17$, 3H)	31,27 (C-12); 21,91 (C-13)

Tabela 14 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para dodec-9-in-1-ol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$
1	63,06	3,64 (t, $J = 6,71$, 2H)	32,76 (C-2); 25,67 (C-3)
2	32,76	1,57 (qo, $J = 6,71$, 2H)	25,67 (C-3)
3	25,67	1,28 – 1,42 (m, 2H)	
4	29,28	1,28 – 1,42 (m, 2H)	
5	29,10	1,28 – 1,42 (m, 2H)	
6	29,10	1,28 – 1,42 (m, 2H)	
7	28,76	1,47 (qo, $J = 7,22$, 2H)	29,10 (C-6)
8	18,71	2,13 (m, 2H)	28,76 (C-7); 79,52 (C-9)
9	79,52	-	
10	81,62	-	
11	12,40	2,15 (m, 2H)	81,62 (C-10); 14,37 (C-12)
12	14,37	1,11 (t, $J = 7,38$, 3H)	12,40 (C-9); 81,62 (C-10)

2.4.1.5 Preparo do (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**) e (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**)

Hidrogenações catalíticas, como a utilizada na síntese dos compostos (*Z*)-9-tetradecen-1-ol e (*Z*)-9-dodecen-1-ol, são realizadas comumente com metais como níquel, ródio, rutênio e, mais frequentemente, com paládio ou platina (CLAYDEN, GREEVES, WARREN, 2012). O catalisador de Lindlar é composto por paládio, carbonato de cálcio e acetato de chumbo e é empregado para conversão de triplas em duplas ligações *cis*. Sua primeira descrição, em 1952, mostrou que as reações de hidrogenação de triplas podem ocorrer sem que haja o ataque às duplas iniciais ou

formadas (LINDLAR, 1952; LINDLAR; DUBUIS, 1966). O mecanismo reacional para garantir a formação de alcenos puramente *Z* advém do fato dos átomos de hidrogênio serem entregues, pelo catalisador, de maneira simultânea ao alcino (CLAYDEN, GREEVES, WARREN, 2012). Estudos empregando a teoria de densidade funcional para entender a interação do catalisador com modificadores mostraram que o “envenenamento” com chumbo (Pb) dificulta a formação de hidretos de paládio, reduzindo a disponibilidade de hidrogênios disponíveis no catalisador, já a presença da quinolina minimiza a possibilidade de formação de oligômeros, pois bloqueia sítios de adsorção do alcino, evitando a formação de ligações C-C (GARCÍA-MOTA et al., 2010).

Com rendimentos de 89% e 87%, os compostos obtidos por hidrogenação: (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**) e (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**) possuem seus espectros de massa mostrados nas figuras 49 e 50, respectivamente.

Figura 49 – Espectro de massas para o pico referente ao (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**), por impacto eletrônico.

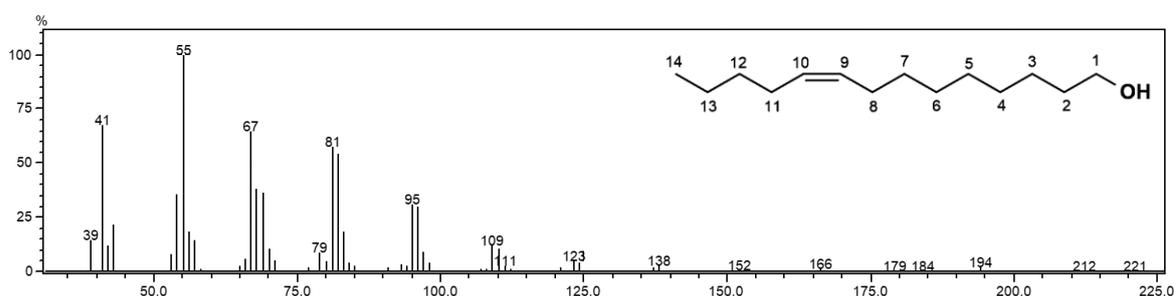
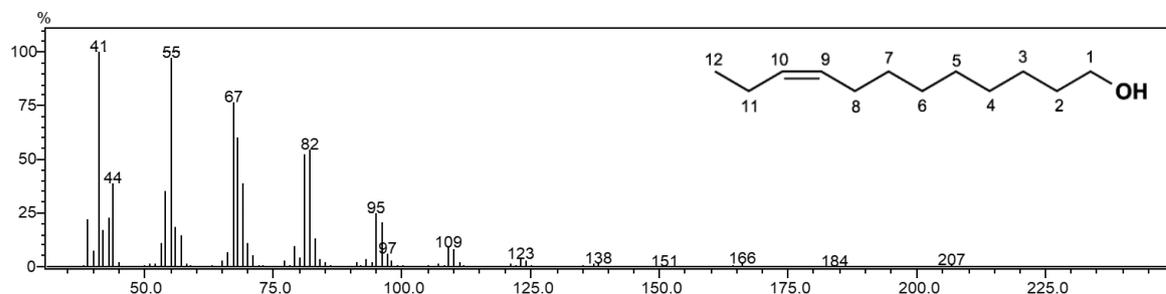


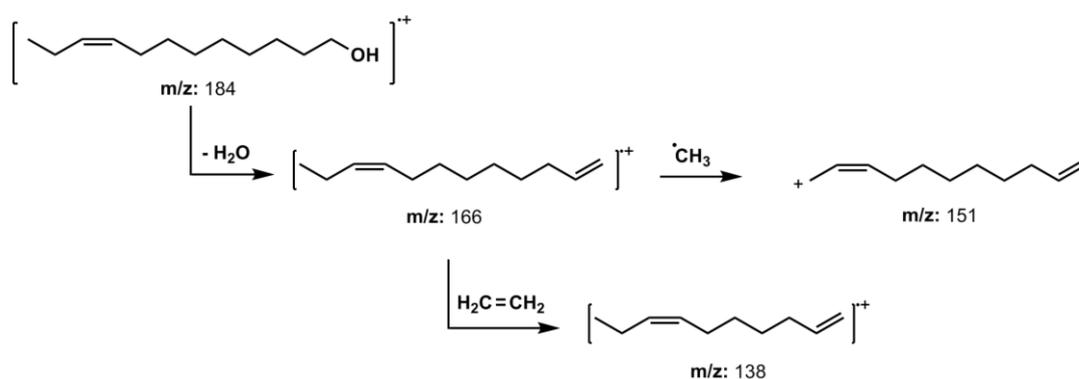
Figura 50 – Espectro de massas para o pico referente ao (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**), por impacto eletrônico.



Nas figuras 49 e 50 é possível observar o pico do íon molecular, de baixa intensidade, para os dois compostos: m/z 212 (**17**) e m/z 184 (**22**). O pico gerado pela desidratação, característica de álcoois (PAVIA et al., 2015), é visto com m/z 194 (**17**)

e m/z 166 (**22**). Álcoois podem ainda perder uma molécula de água, seguida por um etileno $[M^+-46]$, conforme é observado para o (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (m/z 166) e para o (*Z*)-9-dodecen-1-ol (m/z 138), ilustrado no esquema 17, abaixo. Os fragmentos relativos à parte hidrocarbônica mais intensos são: m/z 41 ($H_2C^+CH=CH_2$) e m/z 55 ($H_2C^+CH_2CH=CH_2$).

Esquema 17 – Fragmentação do (*Z*)-9-dodecen-1-ol.



Os espectros de RMN 1H e ^{13}C dos alcenos obtidos foram analisados, para confirmação estrutural, e apresentam-se nas figuras 51 a 54.

Figura 51 – Espectro de RMN 1H de (*Z*)-9-tetradecen-1-ol, solvente $CDCl_3$, 400 MHz.

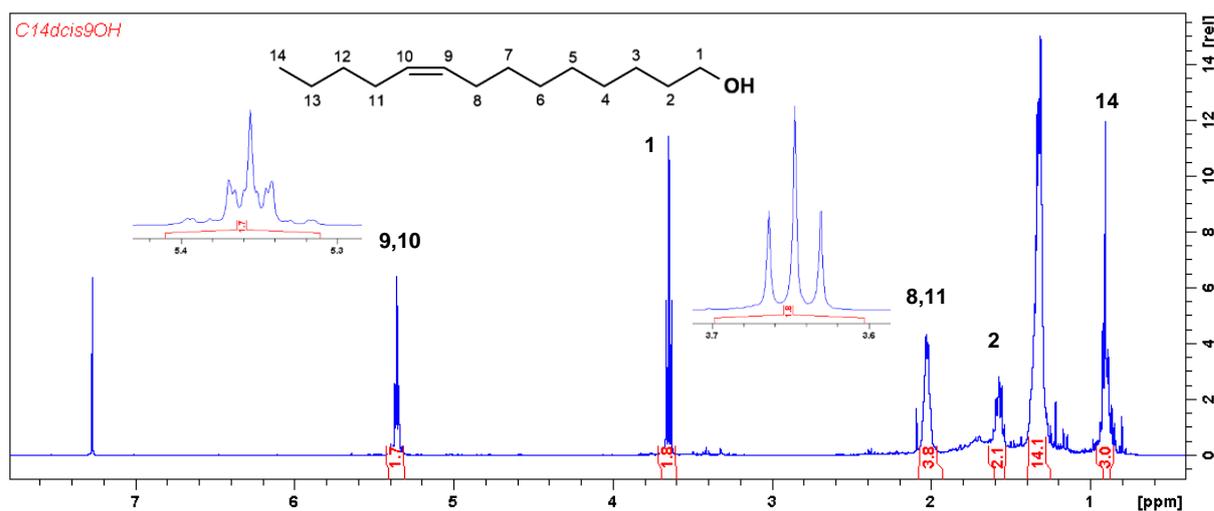
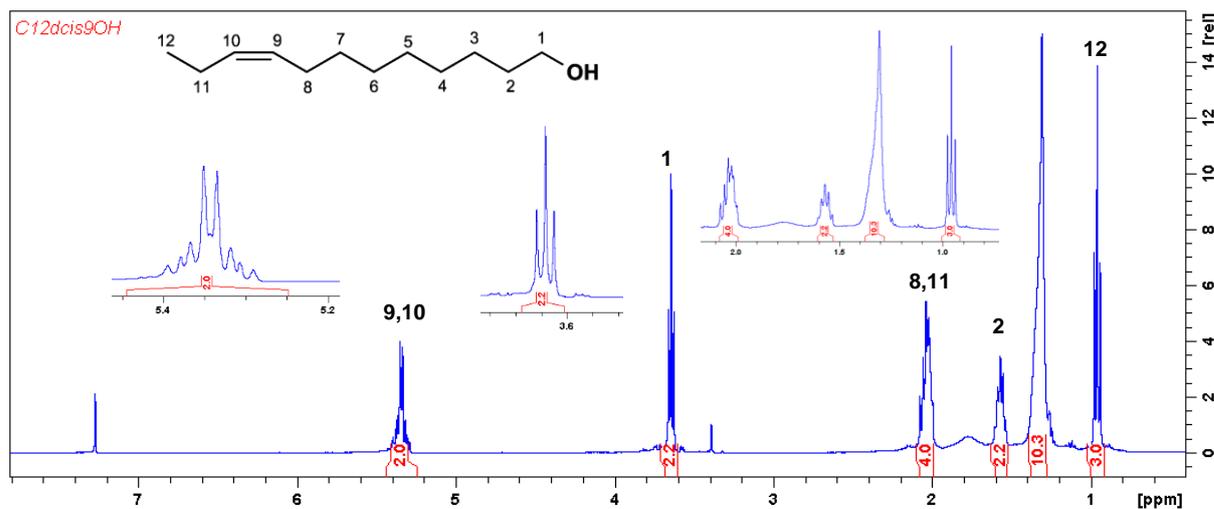


Figura 52 – Espectro de RMN ^1H de (*Z*)-9-dodecen-1-ol, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Dentre os sinais observados nos espectros de RMN ^1H (Figuras 51 e 52) para os compostos (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**) e (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**) é possível observar sinais desblindados, devido a anisotropia da dupla ligação (PAVIA et al., 2015), atribuídos aos hidrogênios vinílicos H-9 e H-10, com deslocamento de 5,35 ppm. Os hidrogênios H-8, e H-11, possuem deslocamentos em 2,02 ppm (**17**) e 2,03 ppm (**23**). Os espectros de RMN ^{13}C para os compostos estão exibidos nas figuras 53 e 54.

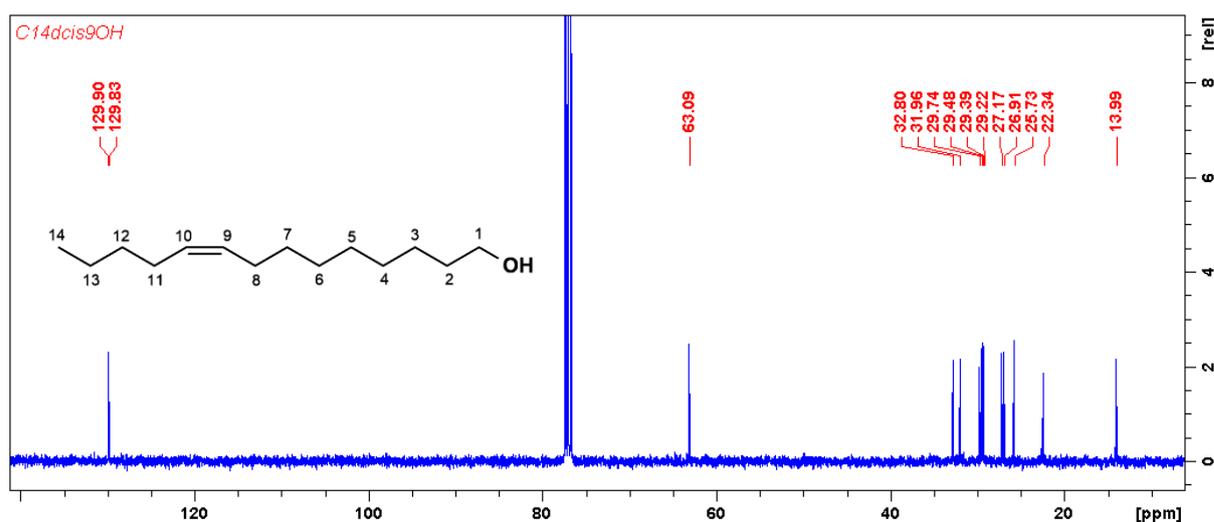
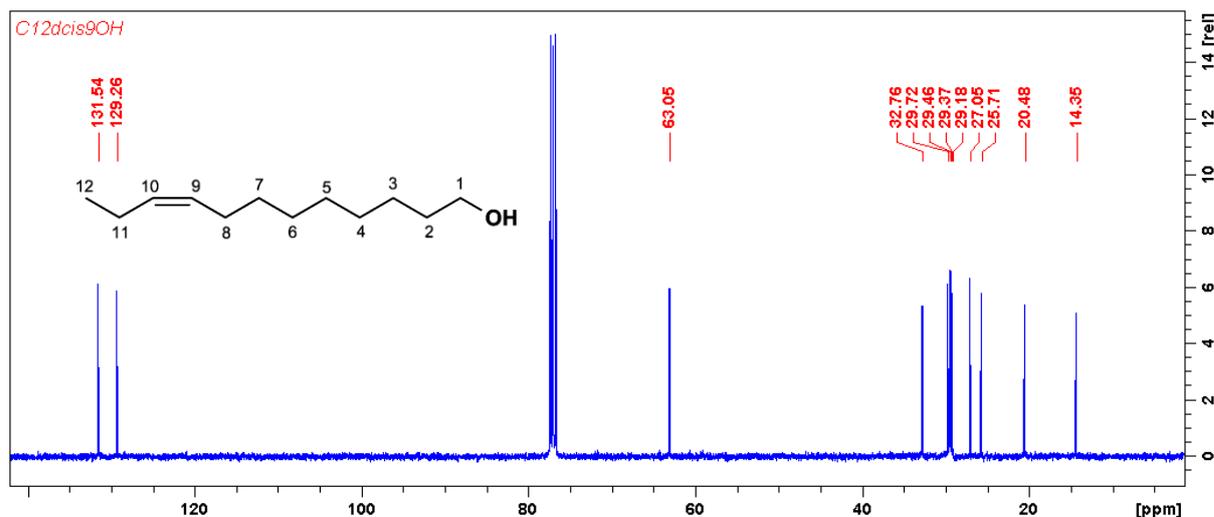
Figura 53 - Espectro de RMN ^{13}C de (*Z*)-9-tetradecen-1-ol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Figura 54 – Espectro de RMN ^{13}C de (*Z*)-9-dodecen-1-ol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Nos espectros de RMN ^{13}C (Figuras 53 e 54) é possível notar a presença dos sinais em 129,83 ppm e 129,90 ppm (**17**)/ 129,26 ppm e 131,54 ppm (**22**) atribuídos aos carbonos que sofreram a hidrogenação (H-9 e H-10, respectivamente). Os sinais referentes aos carbonos C-8 (27,17 ppm (**17**))/ 27,05 ppm (**23**) e C-11 (26,91 ppm (**17**))/ 20,48 ppm (**23**) também sofreram alteração nos deslocamentos. Novamente, os sinais desblindados em 63,09 ppm (**17**) e 63,05 ppm (**23**) referem-se aos C-1, diretamente ligados a hidroxila. Já 13,99 ppm (**17**) e 14,35 ppm (**23**) são sinais atribuídos aos carbonos metílicos.

Os dados obtidos com os espectros uni e bidimensionais (^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY) foram relacionados e apresentam-se nas tabelas: 15, para (*Z*)-9-tetradecen-1-ol e tabela 16, para (*Z*)-9-dodecen-1-ol.

Tabela 15 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC (δ - ppm; J - Hz) para (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (**17**), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

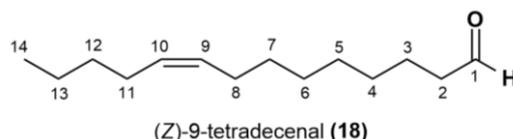
H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$
1	63,09	3,64 (t, $J = 6,70$, 2H)	31,96 (C-2); 25,73 (C-3)
2	31,96	1,57 (qo, $J = 6,70$, 2H)	
3	25,73	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
4	29,22	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
5	29,39	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
6	29,48	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
7	29,74	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
8	27,17	2,02 (m, 2H)	129,83 (C-9)
9	129,83	5,35 (m, 1H)	27,17 C-8)
10	129,90	5,35 (m, 1H)	26,91 (C-11)
11	26,91	2,02 (m, 2H)	129,90 (C-10)
12	32,80	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
13	22,34	1,25 – 1,39 (m, 2H)	
14	13,99	0,90 (m, 3H)	32,80 (C-12); 22,34 (C-13)

Tabela 16 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**), CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	63,05	3,64 (t, $J = 6,71$, 2H)	32,76 (C-2); 25,71 (C-3)	1,56 (H-2)
2	32,76	1,56 (qo, $J = 6,71$, 2H)		3,64 (H-1)
3	25,71	1,26 – 1,38 (m, 2H)		
4	29,18	1,26 – 1,38 (m, 2H)		
5	29,37	1,26 – 1,38 (m, 2H)		
6	29,46	1,26 – 1,38 (m, 2H)		
7	29,72	1,26 – 1,38 (m, 2H)		
8	27,05	2,03 (m, 2H)	29,72 (C-7); 129,26 (C-9)	5,35 (H-9)
9	129,26	5,35 (m, 1H)		2,03 (H-8)
10	131,54	5,35 (m, 1H)		2,03 (H-11)
11	20,48	2,03 (m, 2H)	131,54 (C-10); 14,35 (C-12)	5,35 (H-10); 0,95 (H-12)
12	14,35	0,95 (t, $J = 7,50$, 3H)	20,48 (C-11); 131,54 (C-10)	2,03 (H-11)

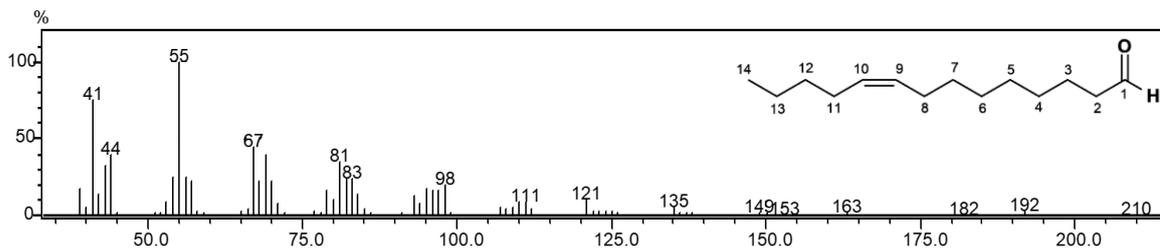
O álcool obtido seguiu para a síntese dos dois compostos seguintes, o aldeído (*Z*)-9-tetradecenal, através de reação de oxidação e o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila, após acetilação. O composto (*Z*)-9-tetradecen-1-ol, apesar de não ser um dos objetivos para síntese no trabalho, está sob estudos e teste em campo para outra praga investigada em nosso grupo.

2.4.1.6 Preparo do (*Z*)-9-tetradecenal (**18**)



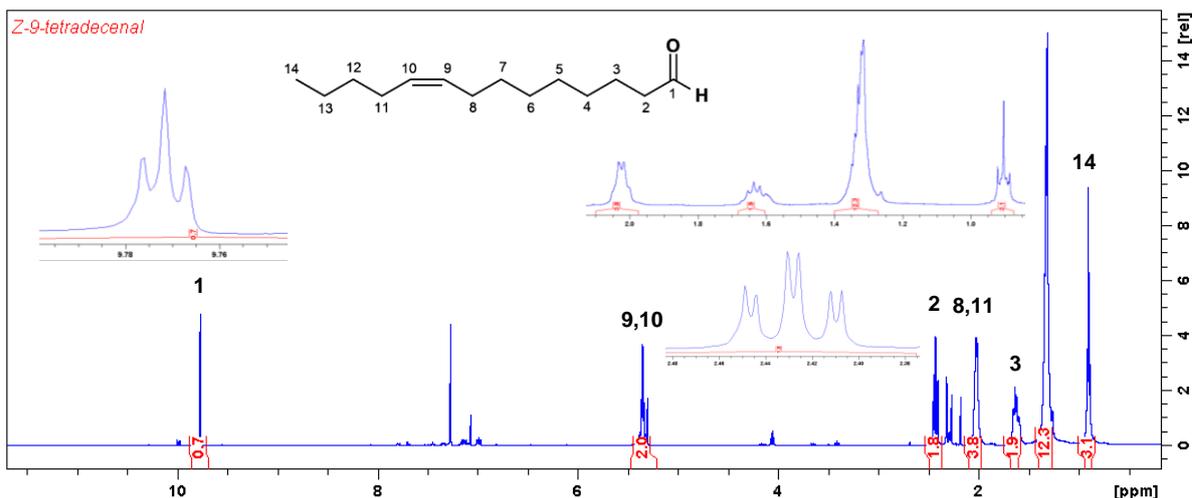
Considerado por Corey e Suggs (1975) como um eficiente oxidante para conversão de álcoois em compostos carbonílicos, o PCC (Clorocromato de piridínio) é facilmente preparado a partir de piridina e solução de trióxido de cromo em HCl. Devido aos fatores positivos atribuídos, muitos feromônios, ou intermediários, de lepidópteros e coleópteros são sintetizados através de reações de oxidação utilizando essa metodologia (LU et al., 2018; RODRÍGUEZ; NAZARENO, 2018; SUN et al., 2018).

A reação para formação de aldeídos e cetonas é descrita com o PCC e o álcool correspondente em DCM, ocorrendo à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} - 28^\circ\text{C}$), conforme realizado para obtenção do (*Z*)-9-tetradecenal, cujo espectro de massas encontra-se na figura 55.

Figura 55 – Espectro de massas para o pico referente ao (*Z*)-9-tetradecenal (**18**), por impacto eletrônico.

Dentre os sinais observados no espectro de massas de (*Z*)-9-tetradecenal (Figura 55), o pico do íon molecular com m/z 210 possui baixa intensidade. Por se tratar de um aldeído alifático com mais de quatro carbonos, Watson e Sparkman (2007), afirmam a possibilidade da perda de uma molécula de água $[M-18]^{+}$, o que gera o fragmento com m/z 192 (**18**), a perda de $H_2C=CH_2$ $[M-28]^{+}$ gera o pico com $m/z = 182$ (**18**). Novamente, os fragmentos com m/z 55 $[C_4H_7]^{+}$ e m/z 41 $[C_3H_5]^{+}$, correspondem as fragmentações hidrocarbônicas.

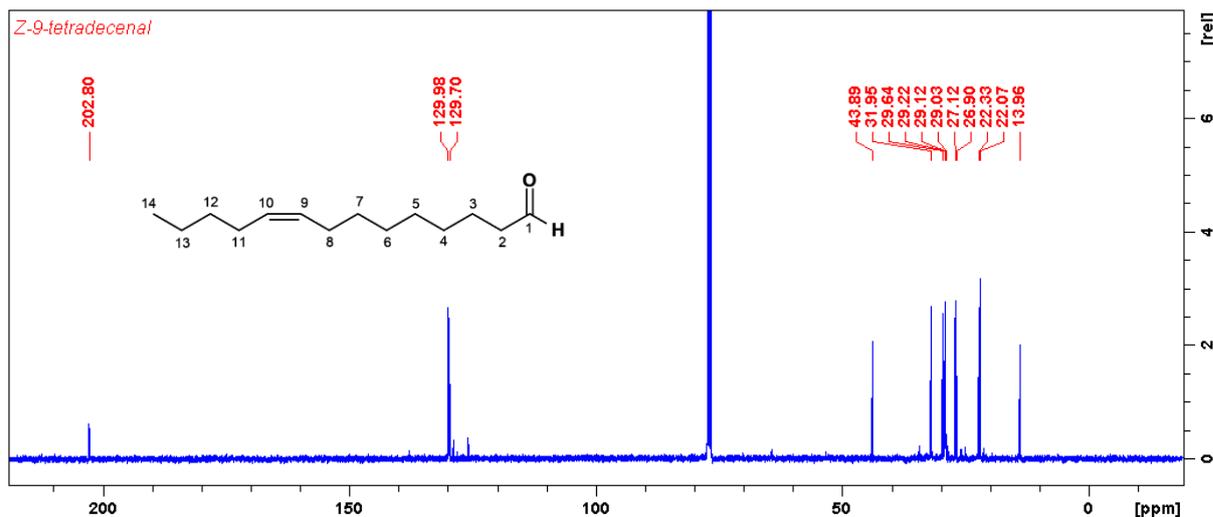
O (*Z*)-9-tetradecenal sintetizado também foi analisado por RMN para confirmação estrutural. Os espectros de RMN 1H e ^{13}C apresentam-se nas figuras 56 e 57.

Figura 56 – Espectro de RMN 1H de (*Z*)-9-tetradecenal, solvente $CDCl_3$, 400 MHz.

Para o espectro de RMN 1H de (*Z*)-9-tetradecenal (Figura 56) o sinal observado em 9,77 ppm (t, $J = 1,88$ Hz, 1H) com integração para um hidrogênio, confirma a presença do aldeído, já que para esse deslocamento não aparecem outros sinais de próton, a desblindagem ocorre devido à anisotropia do grupo carbonila (PAVIA et al., 2015). A constante de acoplamento observada foi de $J = 1,88$ Hz devido ao acoplamento com os hidrogênios de H-2 ($^3J \sim 1 - 3$ Hz). O sinal atribuído a H-2 possui

deslocamento de 2,42 ppm, com constantes de acoplamento: $J_1 = 7,30$ Hz, $J_2 = 1,88$ Hz, devido à interação entre os hidrogênio H-3 e H-1, justificando o triplo duplete gerado no espectro. Em 5,35 ppm estão os sinais dos hidrogênios das duplas ligações (H-9 e H-10). Os hidrogênios metílicos geram o sinal em 0,90 ppm.

Figura 57 – Espectro de RMN ^{13}C de (*Z*)-9-tetradecenal, solvente CDCl_3 , 100 MHz.



O produto da reação de oxidação também foi analisado por RMN ^{13}C (Figura 57), apresentando sinal característico da presença da carbonila do aldeído em 202,80 ppm (C-1). Os sinais referentes aos carbonos sp^2 da dupla possuem deslocamentos em 129,69 ppm (C-9) e 129,98 ppm (C-10) e o carbono metílico gera o sinal em 13,96 ppm.

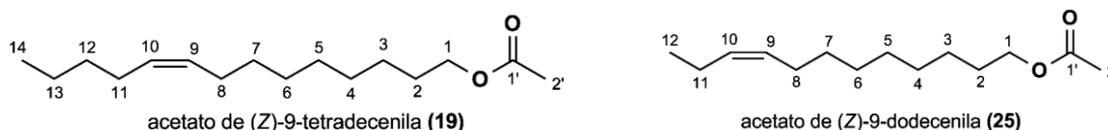
A partir dos espectros (Figuras 56 e 57) e dos experimentos HSQC, HMBC e COSY obtidos para a molécula, foi possível relacionar os dados, os quais estão agrupados na tabela 17.

O (*Z*)-9-tetradecenal obtido foi então acrescentado aos feromônios principais da praga *H. armigera*, para realização de teste em campo (Seção 2.4.2) e avaliação de seu potencial em aumentar a captura do inseto-praga, conforme sugerido por Zhang et al. (2012).

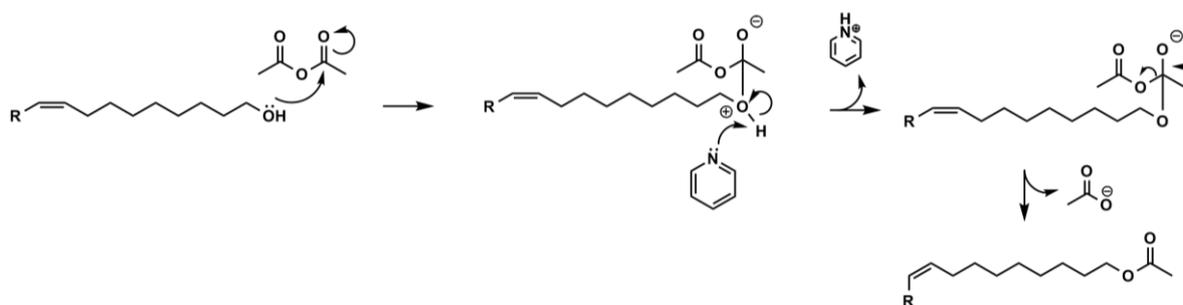
Tabela 17 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para (*Z*)-9-tetradecenal, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	202,80	9,77 (t, $J = 1,88$, 1H)	43,89 (C-2)	2,42 (H-2)
2	43,89	2,42 (td, $J_1 = 7,30$, $J_2 = 1,88$, 2H)	202,80 (C-1); 22,07 (C-3); 29,22 (C-4)	9,77 (H-1); 1,63 (H-3)
3	22,07	1,63 (m, 2H)	29,22 (C-4)	2,42 (H-2)
4	29,22	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
5	29,03	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
6	29,13	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
7	29,64	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
8	27,12	2,02 (m, 2H)	29,64 (C-7); 129,70 (C-9)	5,35 (H-9)
9	129,70	5,35 (m, 1H)	27,12 (C-8)	2,02 (H-8)
10	129,98	5,35 (m, 1H)	26,90 (C-11)	2,02 (H-11)
11	26,90	2,02 (m, 2H)	31,95 (C-12); 129,98 (C-10)	5,35 (H-10)
12	31,95	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
13	22,33	1,27 – 1,39 (m, 2H)		
14	13,96	0,90 (m, 3H)	31,95 (C-12); 22,33 (C-13)	

2.4.1.7 Preparo do acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**) e acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**)



A reação de acetilação dos álcoois realizada, utiliza o anidrido acético como fonte do grupo acetil e a piridina como base para a abstração do próton. Ocorre um ataque do álcool à carbonila do anidrido, em seguida, ocorre uma reação de eliminação com perda do ânion carboxilato, formando os acetatos (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), conforme esquema 18, abaixo.

Esquema 18 – Mecanismo de acetilação de álcoois na formação dos acetatos de (*Z*)-9-tetradecenila e (*Z*)-9-dodecenila.

Adaptado de: Clayden, Greeves e Warren (2012)

Os compostos acetato de (*Z*)-9-tetradecenila e acetato de (*Z*)-9-dodecenila foram obtidos com 71% e 79% de rendimento, respectivamente, em reação utilizando os álcoois (*Z*)-9-tetradecen-1-ol e (*Z*)-9-dodecen-1-ol, preparados anteriormente. Os espectros de massas dos acetatos estão nas figuras 58 e 59.

Figura 58 – Espectro de massas para o pico referente ao acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**), por impacto eletrônico.

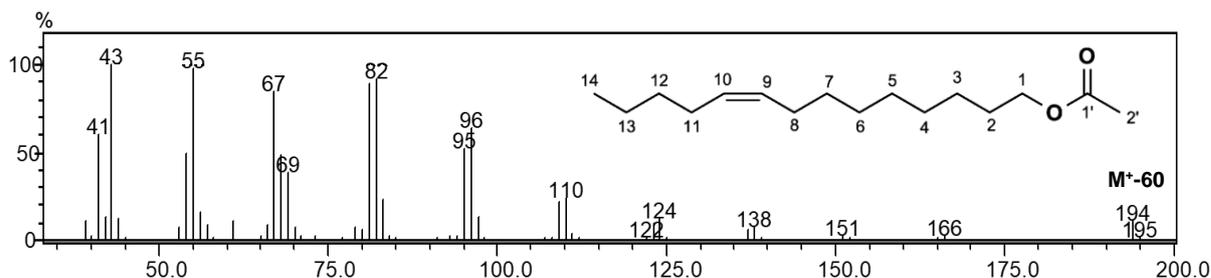
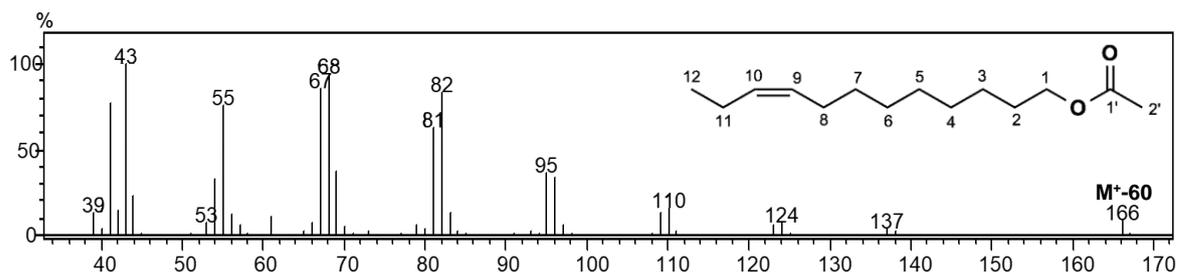
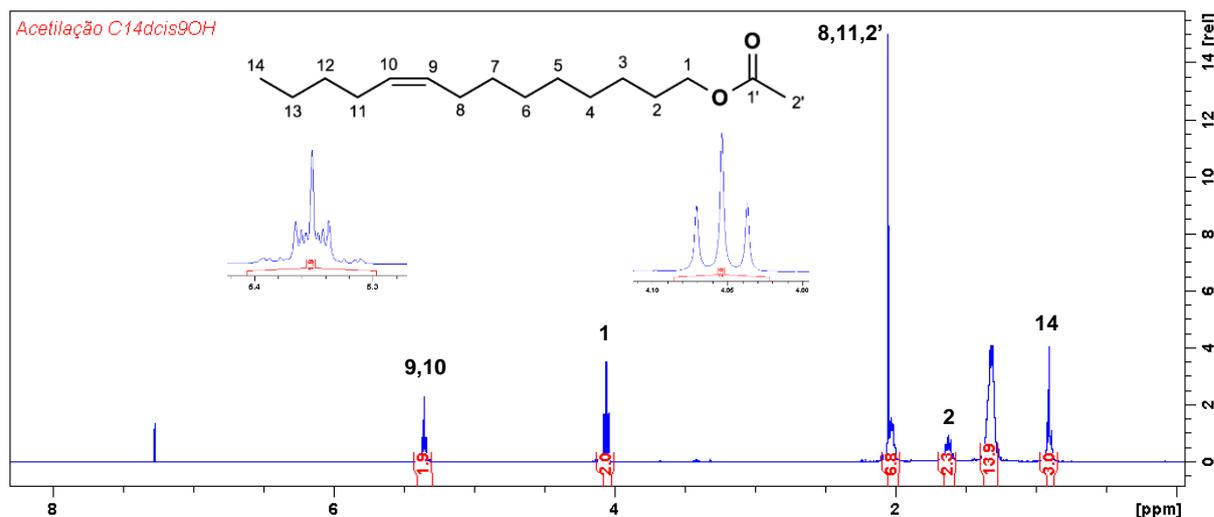
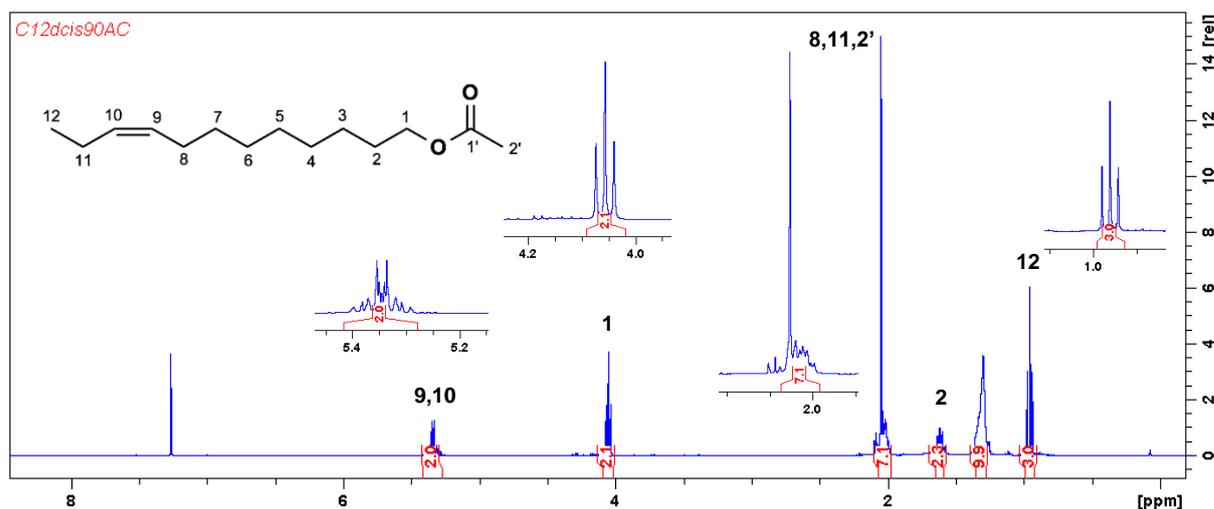


Figura 59 – Espectro de massas para o pico referente ao acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**), por impacto eletrônico.

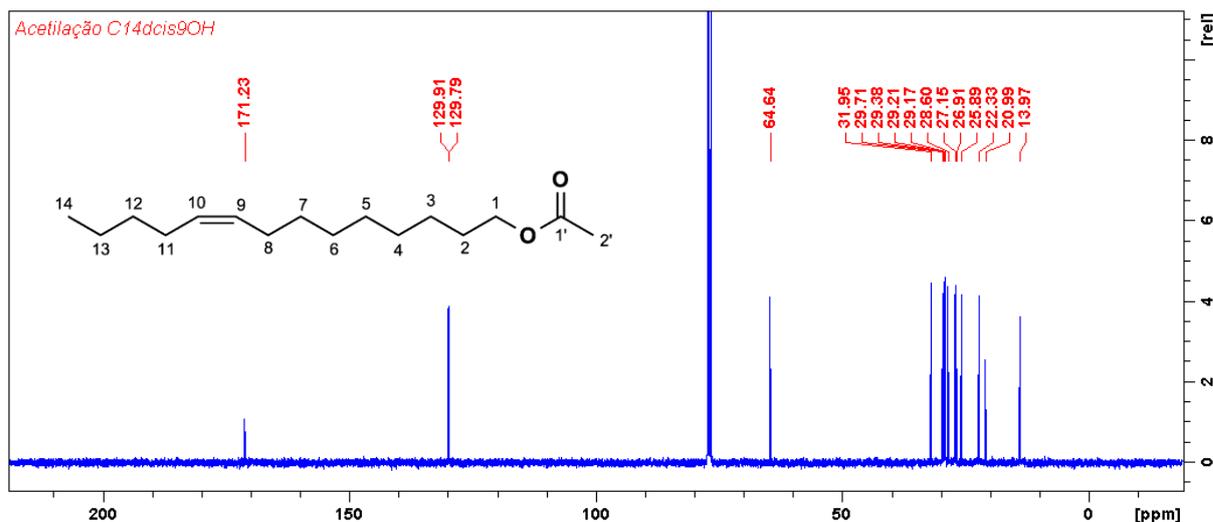
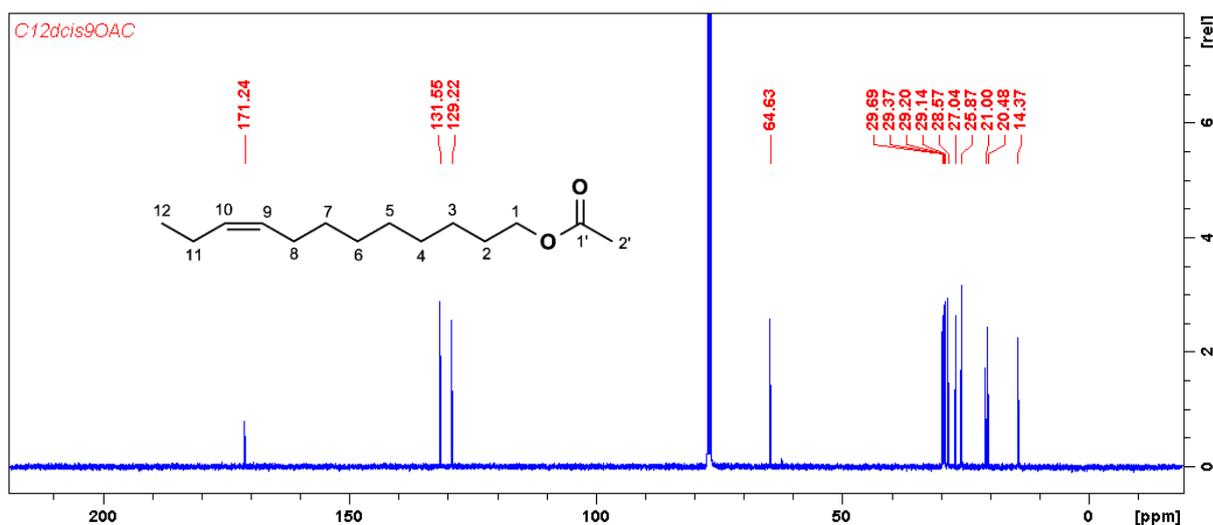


Os picos do íon molecular não são observados para os compostos acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**) (Figura 58) e acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**) (Figura 59). Os picos em m/z 194 (**19**) e m/z 166 (**25**) ocorrem devido a fragmentação com perda de CH_3COOH (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; WATSON E SPARKMAN, 2007). A segmentação α entre a carbonila e o átomo de oxigênio, gera o pico com m/z 43 para **19** e **25**.

Os espectros de RMN ^1H dos acetatos obtidos estão dispostos nas figuras 60 e 61.

Figura 60 – Espectro de RMN ^1H de acetato de (Z)-9-tetradecenila, solvente CDCl_3 , 400 MHz.**Figura 61** – Espectro de RMN ^1H de acetato de (Z)-9-dodecenila, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Nos espectros de RMN ^1H dos acetatos obtidos (Figuras 60 e 61) a maior diferença em relação aos espectros dos álcoois correspondentes pode ser observada para os hidrogênios metilênicos H-1, os quais estão mais desblindados devido ao maior efeito retirador de elétrons do grupo acetil (PAVIA et al., 2015), com deslocamentos de 4,05 ppm para os dois compostos. Os hidrogênios metílicos em H-2' geram os sinais em 2,04 ppm (**19**) e 2,05 ppm (**25**). Os espectros de RMN ^{13}C encontram-se nas figuras 62 e 63.

Figura 62 – Espectro de RMN ^{13}C de acetato de (*Z*)-9-tetradecenila, solvente CDCl_3 , 100 MHz.**Figura 63** – Espectro de RMN ^{13}C de acetato de (*Z*)-9-dodecenila, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

As análises de RMN ^{13}C para o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (Figura 62) e (*Z*)-9-dodecenila (Figura 63) indicam a presença do grupamento carbonila de éster, em 171,23 ppm (**19**) e 171,24 ppm (**25**), presença de carbonos metilênicos ligados ao oxigênio em 64,65 ppm, da porção alcóxi, confirmação também de carbonos sp^2 em 129,79 ppm (C-9) e 129,91 ppm (C-10) (**19**) e 129,22 ppm (C-9) e 131,55 ppm (C-10) (**25**).

Os dados obtidos através das análises por RMN para os compostos **19** e **25** estão dispostos nas tabelas 18 e 19. As atribuições de ^1H - ^{13}C foram possíveis devido aos experimentos bidimensionais.

Tabela 18 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para o acetato de (*Z*)-9-tetradecenila, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	64,64	4,05 (t, $J = 6,80$, 2H)	171,23 (C-1'); 28,60 (C-2)	2,04 (H-2'); 1,61 (H-2)
2	28,60	1,61 (qo, $J = 6,80$, 2H)	64,64 (C-1); 25,89 (C-3); 29,17 (C-4)	4,05 (H-1)
3	25,89	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
4	29,17	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
5	29,21	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
6	29,38	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
7	29,71	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
8	27,15	2,02 (m, 2H)	129,79 (C-9); 29,71 (C-7)	5,35 (H-9)
9	129,79	5,35 (m, 1H)	27,15 (C-8)	2,02 (H-8)
10	129,91	5,35 (m, 1H)		2,02 (H-11)
11	26,91	2,02 (m, 2H)	129,91 (C-10); 22,33 (C-13); 31,95 (C-12)	5,35 (H-10)
12	31,95	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
13	22,33	1,24 – 1,38 (m, 2H)		
14	13,97	0,90 (t, $J = 7,19$, 3H)	22,33 (C-13); 31,95 (C-12)	
1'	171,23	-		
2'	20,99	2,04 (s, 3H)	171,23 (C-1'); 64,64 (C-1)	4,05 (H-1)

Tabela 19 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para o acetato de (*Z*)-9-dodecenila, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	64,63	4,05 (t, $J = 6,91$, 2H)	28,57 (C-2); 171,24 (C-1')	1,62 (H-2)
2	28,57	1,62 (qo, $J = 6,91$, 2H)	64,63 (C-1); 25,87 (C-3)	4,05 (H-1)
3	25,87	1,24 – 1,39 (m, 2H)		
4	29,14	1,24 – 1,39 (m, 2H)		
5	29,20	1,24 – 1,39 (m, 2H)		
6	29,37	1,24 – 1,39 (m, 2H)		
7	29,69	1,24 – 1,39 (m, 2H)		
8	27,04	2,02 (m, 2H)	29,69 (C-7); 129,22 (C-9)	
9	129,22	5,35 (m, 1H)	27,04 (C-8)	2,02 (H-8)
10	131,55	5,35 (m, 1H)	20,48 (C-11)	2,02 (H-11)
11	20,48	2,02 (m, 2H)	131,55 (C-10); 14,37 (C-12)	0,95 (H-12)
12	14,37	0,95 (t, $J = 7,56$, 3H)	131,55 (C-10); 20,48 (C-11)	2,02 (H-11)
1'	171,24	-		
2'	21,00	2,05 (s, 3H)	171,24 (C-1')	

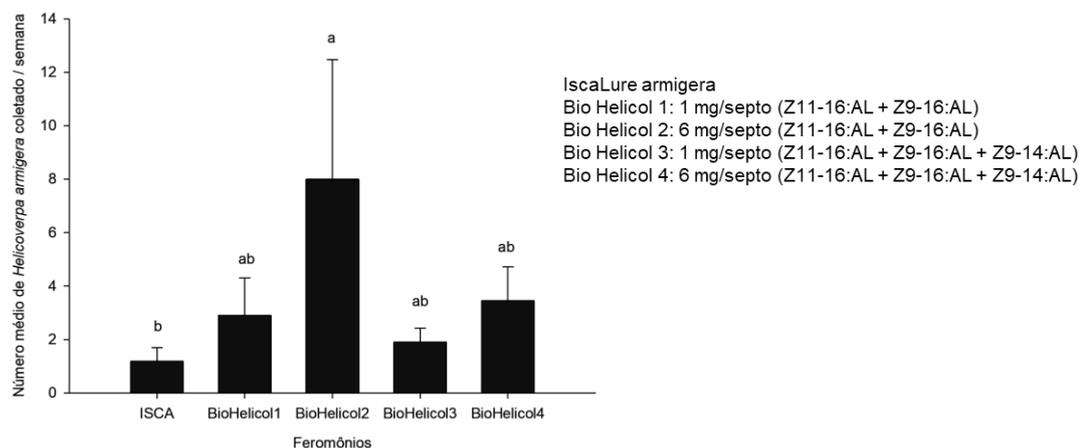
O acetato de (*Z*)-9-tetradecenila é um dos componentes do feromônio de *Spodoptera frugiperda* (BATISTA-PEREIRA et al., 2006; MARR, 2009) que, junto ao acetato de (*Z*)-9-dodecenila e às demais moléculas sintetizadas pelo grupo devem seguir para realização de testes em campo, posteriormente.

2.4.2 Testes em campo para *Helicoverpa armigera*

Zhang e colaboradores (2012) sugeriram a adição de (*Z*)-9-tetradecenal às formulações do feromônio de *H. armigera*, seja para uso em armadilhas ou para confusão sexual. O composto foi considerado um poderoso e essencial componente minoritário na mistura com (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-hexadecenal.

Através dos dados obtidos dos testes realizados no povoado de Pé Leve Velho, em Limoeiro de Anadia, Alagoas, obteve-se o gráfico descrito na figura 64.

Figura 64 – Número médio de indivíduos de *Helicoverpa armigera* coletado por semana em armadilhas utilizando diferentes feromônios, entre os meses de outubro e dezembro de 2016 no povoado de Pé Leve Velho, Limoeiro de Anadia, AL. (Barras seguidas da mesma letra não apresentam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Constatou-se que, o tratamento com Bio Helicol 2 (6 mg/septo (*Z*11-16:AL + *Z*9-16:AL)) capturou a maior quantidade de insetos adultos de *H. armigera* (Figura 64). Esse tratamento diferiu estatisticamente do Tratamento 1, utilizando o feromônio disponível no mercado, não diferindo, por outro lado, dos outros tratamentos.

A adição de (*Z*)-9-tetradecenal à composição feromonal de *H. armigera* (Bio Helicol 3 e Bio Helicol 4) não revelou diferença significativa na média de insetos capturados por semana, esperava-se um aumento no número de indivíduos coletados, conforme sugere Zhang et al. (2012), embora em testes realizados em Israel o (*Z*)-9-tetradecenal inibiu a atividade sexual dos machos de *H. armigera* (GOTHILF et al., 1978; KEHAT; DUNKELBLUM, 1990).

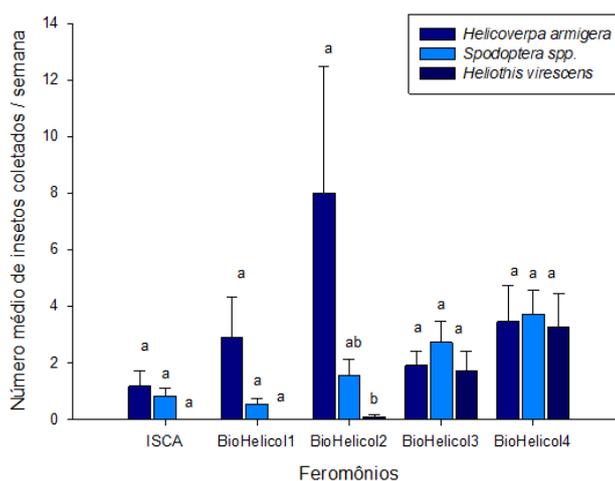
Estudos com *H. assulta* e *H. zea* mostraram que a adição de (*Z*)-9-tetradecenal à mistura feromonal pode reduzir a captura de machos da espécie, a depender da

concentração do composto (SHAVER; LOPEZ; HARTSTACK, 1982; BOO et al., 1995).

As diferentes respostas descritas em literatura em relação a composição do feromônio e a captura de machos da espécie ocorrem devido a fatores geográficos (ZHANG et al., 2012). Para os nossos testes, além do fator geográfico, outra possibilidade considerada foi a degradação dos aldeídos. El-Rabbat e Mangold (1980) citam a instabilidade do aldeído (*Z*)-9-tetradecenal, apesar de outros autores não observarem efeito dos compostos de degradação de (*Z*)-11-hexadecenal e (*Z*)-9-tetradecenal, na captura de *Heliothis virescens* (SHAVER; LOPEZ; HARTSTACK, 1982).

Nos testes realizados em Limoeiro de Anadia, observou-se a captura de outras espécies, da família Noctuidae, como *Spodoptera* spp. e *Heliothis virescens*, como observado na figura 65. A atração dessas espécies ocorreu pois a mistura feromonal descrita para cada praga contém o (*Z*)-9-tetradecenal como um dos compostos, conforme Tabela 8 (Seção 2.1).

Figura 65 – Número médio de *Helicoverpa armigera*, *Spodoptera* spp. e *Heliothis virescens* coletado por semana em armadilhas utilizando diferentes feromônios entre os meses de outubro e dezembro de 2016 no povoado de Pé Leve Velho, Limoeiro de Anadia, AL. (Barras seguidas da mesma letra não apresentam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, dentro do mesmo tratamento).



CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A rota adotada para a síntese do (Z)-9-tetradecenal foi realizada em etapas com elevados rendimentos, utilizando-a ainda para obtenção do acetato de (Z)-9-tetradecenila.

De maneira similar, foi obtido o acetato de (Z)-9-dodecenila, que seguirá para testes em campo e avaliação quanto a captura de machos da espécie *Spodoptera frugiperda*.

O composto (Z)-9-tetradecenal, descrito em literatura como componente minoritário no feromônio de *Helicoverpa armigera*, foi adicionado à mistura principal e testado em campo no município de Limoeiro de Anadia, Alagoas, não apresentando diferença estatística na captura dos adultos da espécie, quando comparado a apenas a mistura contendo os componentes principais do feromônio.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2018. Disponível em: <http://http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 01 set. 2018.
- AHN, Kwang–chan; JUNG, Jae–chul; PARK, Oee–sook. A simple and cost effective synthesis of 3,11-Dimethyl-nonacosan-2-one, a female sex pheromone of the german cockroach. **Molecules**, v. 11, n. 10, p.751-757, 2006.
- ANDRADE, Romano; RODRIGUEZ, Carlos; OEHLISCHLAGER, Allan C.. Optimization of a pheromone lure for *Spodoptera frugiperda* (Smith) in Central America. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 6, p.609-613, 2000.
- ÁVILA, Crébio José; VIVAN, Lúcia Madalena; TOMQUELSKI, Germison Vital. **Ocorrência, aspectos biológicos, danos e estratégias de manejo de *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) nos sistemas de produção agrícolas**: Circular técnica. 23. ed. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2013. 12 p.
- AZAMBUJA, Rosalia. **Bioecologia de *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) e seu controle microbiano e biotecnológico**. 2016. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Entomologia e Conservação da Biodiversidade, Faculdade de Ciências Biológicas e Ambientais, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados - MS, 2016.
- BATISTA-PEREIRA, Luciane G. et al. Isolation, Identification, Synthesis, and Field Evaluation of the Sex Pheromone of the Brazilian Population of *Spodoptera frugiperda*. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 32, n. 5, p.1085-1099, 2006.
- BOO, K.s. et al. (Z)-9-tetradecenal: a potent inhibitor of pheromone-mediated communication in the oriental tobacco budworm moth, *Helicoverpa assulta*. **Journal Of Comparative Physiology A**, v. 177, n. 6, p.695-699, 1995.
- CHONG, J. Michael; HEUFT, Matthew A.; RABBAT, Phil. Solvent Effects on the Monobromination of α,ω -Diols: A Convenient Preparation of ω -Bromoalkanols. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 65, n. 18, p.5837-5838, 2000.
- CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic Chemistry**. 2. ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2012. 1264 p.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**: v. 8 safra 2017/2018, maio 2018. Brasília: Conab, 2018. 145 p.
- CONSTANTINO, Mauricio Gomes. **Química Orgânica: Curso Básico universitário**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2008. 1583 p.

COREY, E. J.; SUGGS, W. Pyridinium chlorochromate: An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, v.16, n. 31, p. 2647-2650, 1975.

CUNNINGHAM, J.P.; ZALUCKI, M.P.; WEST, S. A.. Learning in *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae): a new look at the behaviour and control of a polyphagous pest. **Bulletin Of Entomological Research**, v. 89, p.201-207, 1999.

CZEPAK, Cecília et al. Primeiro registro de ocorrência de *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 1, p.110-113, 2013.

DURIGAN, Mariana Regina et al. High frequency of CYP337B3 gene associated with control failures of *Helicoverpa armigera* with pyrethroid insecticides in Brazil. **Pesticide Biochemistry And Physiology**, v. 143, p.73-80, 2017.

EL-RABBAT, Nawal A.; MANGOLD H. K. A Convenient Method for the Preparation of Pheromones from Inexpensive Starting Materials. **Zeitschrift für Naturforschung C**, 35.11-12, 1980

EL-SAYED, A.M. **The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals**. <http://www.pherobase.com>. Acesso em 27 de maio de 2018.

FARIAS, Juliano Ricardo et al. Field-evolved resistance to Cry1F maize by *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in Brazil. **Crop Protection**, v. 64, p.150-158, 2014.

FLAGEL, Lex et al. Mutational disruption of the ABCC2 gene in fall armyworm, *Spodoptera frugiperda*, confers resistance to the Cry1Fa and Cry1A.105 insecticidal proteins. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p.1-11, 2018.

GARCÍA-MOTA, M. et al. A density functional theory study of the 'mythic' Lindlar hydrogenation catalyst. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 128, n. 4-6, p.663-673, 2010.

GOTHILF, S. et al. Sex attractants for male *Heliothis armigera* (Hbn.). **Experientia**, v. 34, n. 7, p.853-854, 1978.

HENRICK, Clive A.. The synthesis of insect sex pheromones. **Tetrahedron**, v. 33, n. 15, p.1845-1889, 1977.

ISENMANN, Armin Franz. **Princípios da síntese orgânica**. 2. ed. Timóteo: Edição do Autor, 2013. 962 p.

JONES, Richard L.; SPARKS, Alton N.. (Z)-9-tetradecen-1-ol acetate, a secondary sex pheromone of the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith). **Journal Of Chemical Ecology**, v. 5, n. 5, p.721-725, 1979.

KEHAT, M.; DUNKELBLUM, E.. Behavioral responses of male *Heliothis armigera* (Lepidoptera: Noctuidae) moths in a flight tunnel to combinations of components

identified from female sex pheromone glands. **Journal Of Insect Behavior**, v. 3, n. 1, p.75-83, 1990.

KELLERSMANN, C.; STEINHART, H.; FRANCKE, W.. Syntheses of Conjugated Octadecadienoic Acids. **Lipids**. p. 777-788. ago. 2006.

LEADBETTER, Graham; PLIMMER, J. R.. An improved preparation of some insect sex attractants: Synthesis and separation of geometrical isomers by formation of urea complexes. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 5, n. 1, p.101-108, 1979.

LINDLAR, H.. Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen. **Helvetica Chimica Acta**, v. 35, n. 2, p.446-450, 1952.

LINDLAR, H.; DUBUIS, R.. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes. **Organic Syntheses**, v. 46, p.89-91, 1966.

LO, Chi -chu; CHAO, Pei -min. Replacement of carcinogenic solvent HMPA by DMI in insect sex pheromone synthesis. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 16, n. 12, p.3245-3253, 1990.

LU, Zhengchang et al. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of the Sex Pheromone of the Asian Corn Borer, *Ostrinia furnacalis* (Guenée). **Journal Of Chemistry**, v. 2018, p.1-7, 2018.

MARR, Melanie. **Differences in pheromone composition between the two strains of the fall armyworm *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)**. 2009. 64 f. Thesis - Max Planck Institute (MPI) For Chemical Ecology, Department Of Entomology, Friedrich Schiller University Jena, Jena, 2009.

MIRANDA, José Ednilson; SUASSUNA, Nelson Dias. **Guia de Identificação e Controle das Principais Pragas e Doenças do Algodoeiro**: Circular Técnica 76. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2004. 48 p.

MITRA, R. B.; REDDY, G. Bhaskar. Selective Cleavage of Dimethylhydrazones to the Carbonyl Compounds Using Silica Gel and its Application in the Synthesis of (Z)-9-Tetradecenyl Acetate. **Synthesis**, v. 1989, n. 09, p.694-698, 1989.

MITTER, C; POOLE, R W; MATTHEWS, M. Biosystematics of the Heliothinae (Lepidoptera: Noctuidae). **Annual Review Of Entomology**, v. 38, n. 1, p.207-225, 1993.

MONNERAT, Rose et al. Evidence of Field-Evolved Resistance of *Spodoptera frugiperda* to Bt Corn Expressing Cry1F in Brazil That Is Still Sensitive to Modified Bt Toxins. **Plos One**, v. 10, n. 4, p.1-12, 2015.

OMOTO, Celso et al. **Manejo da resistência de *Spodoptera frugiperda* a inseticidas e plantas Bt**. Piracicaba, SP: ESALQ/USP, 2013. 4 p.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

- PINÓIA, Sara Sofia Ferreira. **Eficácia de *Bacillus thuringiensis* (Berliner) e spinosade no combate a *Helicoverpa armigera* (Hbn) (Lepidoptera: Noctuidae) em tomateiro.** 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrônômica, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.
- REED, W.. *Heliothis armigera* (Hb.) (Noctuidae) in Western Tanganyika. II.—Ecology and natural and chemical control. **Bulletin Of Entomological Research**, v. 56, n. 01, p.127-140, 1965.
- RODRÍGUEZ, Sergio A.; NAZARENO, Mónica A.. Identification of the Sex Pheromone of Female *Eurata patagiata*. **Southwestern Entomologist**, v. 43, n. 1, p.81-90, 2018.
- SARMENTO, Renato de Almeida et al. Revisão da biologia, ocorrência e controle de *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera, Noctuidae) em milho no Brasil. **Bioscience Journal**, Uberlandia, v. 18, n. 2, p.41-48, 2002.
- SEKUL, A. A.; SPARKS, A. N.. Sex Pheromone of the Fall Armyworm Moth: Isolation, Identification, and Synthesis. **Journal Of Economic Entomology**, v. 60, n. 5, p.1270-1272, 1967.
- SHAVER, T. N.; LOPEZ, J. D.; HARTSTACK, A. W.. Effects of pheromone components and their degradation products on the response of *Heliothis* spp. to traps. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 8, n. 4, p.755-762, 1982.
- SILVA, Carlos Alberto Domingues da. **Feromônios para o Controle de Pragas do Algodoeiro.** Campina Grande: Embrapa, 2002. 48 p.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6^a ed. Ed. LTC, 2000.
- SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica.** 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 1 v.
- SOSA-GÓMEZ, Daniel R. et al. Timeline and geographical distribution of *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera, Noctuidae: Heliiothinae) in Brazil. **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 60, n. 1, p.101-104, 2016.
- SPARKS, Alton N.. A Review of the Biology of the Fall Armyworm. **The Florida Entomologist**, v. 62, n. 2, p.82-87, 1979.
- SPECHT, Alexandre et al. Identificação morfológica e molecular de *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae) e ampliação de seu registro de ocorrência no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 6, p.689-692, 2013.
- STORER, Nicholas P. et al. Discovery and Characterization of Field Resistance to Bt Maize: *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera). **Journal Of Economic Entomology**, v. 103, n. 4, p.1031-1038, 2010.

SUN, Zhi-feng et al. Asymmetric Total Synthesis of Four Stereoisomers of the Sex Pheromone of the Western Corn Rootworm. **Molecules**, v. 23, n. 3, p.667-677, 2018.

TABASHNIK, Bruce E; BRÉVAULT, Thierry; CARRIÈRE, Yves. Insect resistance to Bt crops: lessons from the first billion acres. **Nature Biotechnology**, v. 31, n. 6, p.510-521, 2013.

TAY, Wee Tek et al. A Brave New World for an Old World Pest: *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera). **Plos One**, v. 8, n. 11, p.1-7, 2013.

TUMLINSON, J. H. et al. Isolation, identification, and synthesis of the sex pheromone of the tobacco budworm. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 1, n. 2, p.203-214, 1975.

UNBEHEND, Melanie et al. Geographic Variation in Sexual Attraction of *Spodoptera frugiperda* Corn- and Rice-Strain Males to Pheromone Lures. **Plos One**, v. 9, n. 2, 2014.

VALICENTE, Fernando Hercos; TUELHER, Edmar de Souza. **Controle Biológico da Lagarta do Cartucho, *Spodoptera frugiperda*, com Baculovírus**: Circular Técnica 114. Sete Lagoas, MG: Embrapa Milho e Sorgo, 2009. 14 p.

WARTHEN, David. Synthesis of cis-9-tetradecen-1-ol acetate, the sex pheromone of the fall armyworm. **Journal Of Medicinal Chemistry**, v. 11, n. 2, p.371-373, 1968.

WATSON, J. Throck; SPARKMAN, O. David. **Introduction to Mass Spectrometry**: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation. 4. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 861 p.

WUTS, G. M. P.; GREENE, W. T. **Protective groups in organic synthesis**, 5 ed. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey, 2007.

YU, S.J.. Insecticide resistance in the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith). **Pesticide Biochemistry And Physiology**, v. 39, n. 1, p.84-91, 1991.

ZARBIN, Paulo H. G. et al. Sex Pheromone of *Lonomia obliqua*: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 33, n. 3, p.555-565, 2007.

ZHANG, Jin-ping et al. An overlooked component: (Z)-9-tetradecenal as a sex pheromone in *Helicoverpa armigera*. **Journal Of Insect Physiology**, v. 58, n. 9, p.1209-1216, 2012.

ZHANG, Teng et al. Synthesis of Bromoalkanols under Microwave Irradiation. **Advanced Materials Research**, v. 1051, p.182-185, 2014.

**3 SÍNTESE DOS INTERMEDIÁRIOS DO ACETATO DE (Z,E)-7,11-
HEXADECADIENILA, PRINCIPAL COMPONENTE FEROMONAL DAS PRAGAS
Pectinophora gossypiella e *Sitotroga cerealella***

3.1 Referencial Teórico

3.1.1 As pragas: *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

Conhecida como lagarta rosada, a espécie *Pectinophora gossypiella*, é um microlepidóptero considerado uma praga chave para o algodoeiro, de ocorrência mundial, que causa danos aos botões florais, sementes e fibras (GALLO, 2002).

A praga provoca diminuição de rendimento e de qualidade, através de manchas amareladas na fibra e redução de teor do óleo da semente, causando enorme prejuízo econômico ao produtor (SARWAR, 2017).

O controle químico vem sendo realizado com defensivos e, em geral, em quantidades crescentes, mas as larvas de *P. gossypiella* permanecem na parte interior do fruto, não ficando expostas a pulverizações (NOBLE, 1969; SABRY; HASSAN; RAHMAN, 2014; SARWAR, 2017).

Além do uso de defensivos químicos, plantas geneticamente modificadas também têm sido utilizadas (BELLETTINI et al., 2011). No entanto, muitos casos registrados relatam o aumento de resistência da praga ao algodão transgênico *Bt* (DHURUA; GUJAR, 2011; OJHA et al., 2014; NAIK et al., 2018).

Outras alternativas, muitas vezes em combinação com os agroquímicos, têm sido empregadas no controle da praga, como o uso de inseticidas contendo esporos fúngicos (RASHAD et al., 2015) ou feromônios, que são utilizados tanto para monitoramento quanto para confusão sexual, com resultados efetivos na redução do dano (LYKOURESSIS et al., 2004; SHAH; MEMON; BALOCH, 2011; LOBOS, 2011; ALI et al., 2016).

Hummel e colaboradores (1973) foram os primeiros a citar e testar em campo a mistura dos acetatos de (Z,Z) e (Z,E)-7,11-hexadecadienila como feromônios sexuais de *P. gossypiella*, que nomearam “gossiplure”, após diversos autores apresentarem outras moléculas como atrativos sexuais para a praga.

O composto acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila é o componente do feromônio da espécie *Sitotroga cerealella*, popularmente conhecida como traça dos cereais (KEYS; MILLS, 1968; VICK et al., 1974).

A *Sitotroga cerealella* é uma praga primária encontrada em grãos armazenados de milho, arroz, trigo e sorgo, sendo responsável por perdas no período pós-colheita (FARONI; SOUSA, 2010; PEREIRA FILHO; RODRIGUES, 2015; NISAR et al., 2018). Na fase larval, alimenta-se de grãos inteiros, normalmente com algum tipo de dano, diminuindo o peso e o valor nutritivo do produto (GALLO, 2002).

Yang, Zhu e Lei (2011) relatam que danos causados pelo inseto-praga ocorrem, em maior escala, desde a década de 1980. A *S. cerealella* chega a ser responsável por mais que 40% da perda total de grãos armazenados, estando na lista de pragas mais destrutivas (ABDULLAH et al., 2017).

Além da praga ficar protegida dentro do grão, o desenvolvimento de resistência dificulta o controle por agroquímicos (CHAMP; DYTE, 1977; BOSHRA, 2007). Assim, técnicas alternativas são estudadas na tentativa de conter os ataques. Mostraram eficiência: lâmpadas com radiação de comprimento de onda na região do UV (KIM; LEE, 2014), tratamento com radiação de comprimento de onda na região do infravermelho (ABDULLAH et al., 2017), interferência de vias olfativas, interrompendo a comunicação macho-fêmea (MA et al., 2016), além de uso de extratos botânicos como inseticidas (SOARES et al., 2018). Apesar disso, o uso de feromônio sexual, seja para monitoramento ou para uso no controle como na técnica de “atrai e mata”, tem sido citado como uma ótima técnica de manipulação comportamental (VICK; COFFELT; SULLIVAN, 1978; ROITBERG, 2007; AKTER; ALI, 2016).

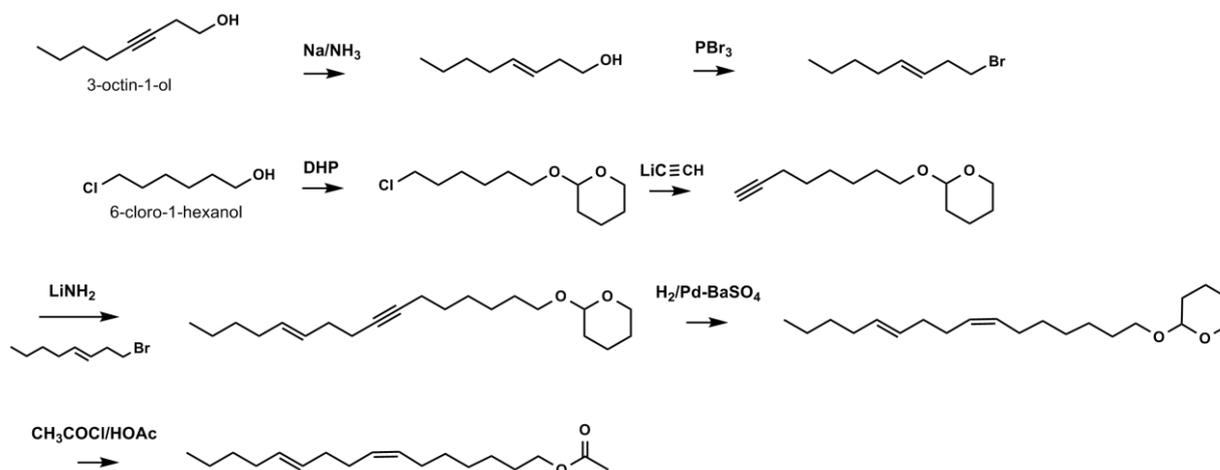
3.1.2 Rotas descritas para o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila

Grande atenção foi dada para a síntese do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila. Isso ocorreu devido ao uso do feromônio para o controle de pragas apresentar-se como uma alternativa aos agroquímicos. A seguir serão apresentadas algumas rotas descritas na literatura.

Su e Mahany (1974) sintetizaram o composto descrito e seus isômeros geométricos através do 3-octin-1-ol e 6-cloro-1-hexanol como materiais de partida. O 3-octin-1-ol foi inicialmente reduzido com amônia líquida e sódio metálico, gerando o composto com dupla ligação *trans*, que, em seguida, foi bromado através de tratamento com PBr₃. Paralelamente, o 6-cloro-1-hexanol foi protegido com DHP,

seguido de reação com acetileto de lítio complexado com etileno diamina, gerando a ligação tripla terminal. O produto então seguiu para novo acoplamento C-C com amideto de lítio (LiNH_2), após adição do (*E*)-1-bromo-3-octeno. O composto de 16 carbonos foi reduzido com paládio e, por fim, acetilado. O rendimento global foi de 7,1%. Posteriormente, Disselnkötter et al. (1976) aprimoraram a rota, obtendo rendimentos entre 31%-34%. A rota utilizada encontra-se no esquema 19.

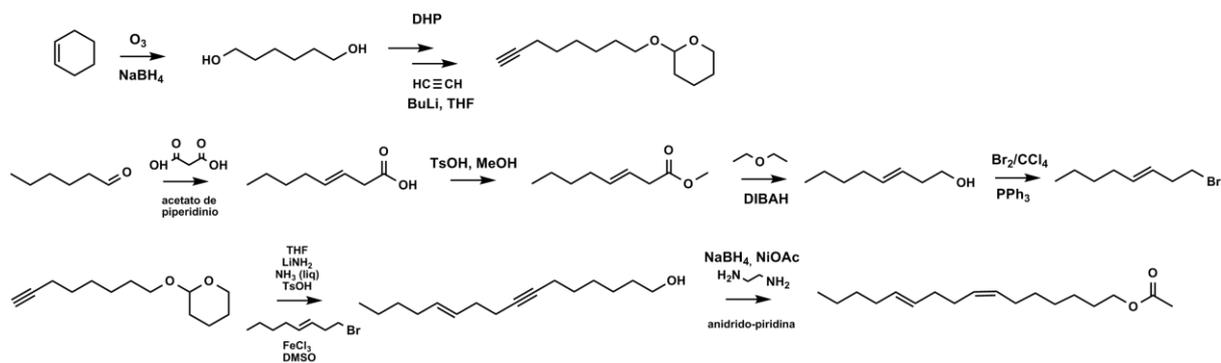
Esquema 19 – Rota sintética adotada por Su e Mahany (1974) para preparação do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila.



Odinokov et al. (1991) utilizaram o mesmo derivado de tetraidropirano, porém, para obtê-lo, realizaram ozonólise do ciclohexeno. Para a obtenção do (*E*)-1-bromo-3-octeno, a sequência executada foi ainda maior, o hexanal foi convertido no ácido carboxílico através de reação com ácido malônico e, após esterificação e redução com DIBAH (hidreto de di-isobutilalumínio), gerou o (*E*)-3-octen-1-ol, conforme esquema 20. O acoplamento das duas moléculas se deu através de reação com amideto de lítio, em meio contendo cloreto férrico, e o resíduo foi então tratado com ácido *p*-toluenossulfônico, para desproteção e retomada do grupo hidroxila. Por fim, os autores realizaram a hidrogenação, seguida da reação de acetilação.

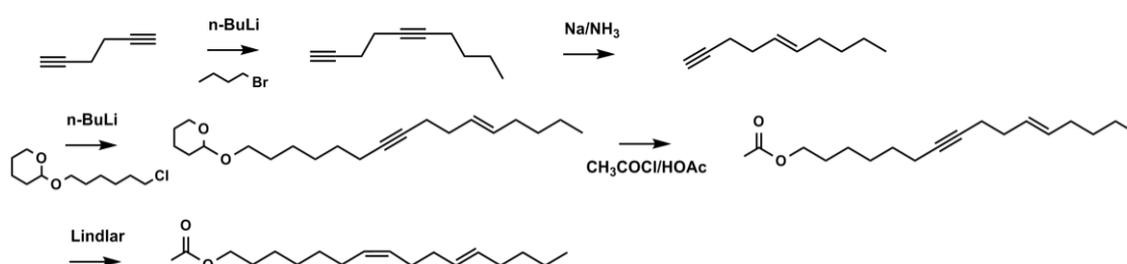
Síntese dos intermediários do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

Esquema 20 – Rota sintética adotada por Odínokov et al. (1991) para preparação do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila.



Bierl et al. (1974) sintetizaram os quatro isômeros geométricos dos acetatos de 7,11-hexadecadienila para testes de captura das mariposas de *P. gossypiella*. A reação para obtenção do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila foi realizada com o hexa-1,5-di-ino em *n*-BuLi e 1-bromobutano, fornecendo o deca-1,5-diino, o qual teve a tripla terminal protegida com sal de lítio, e foi em seguida tratado Na/NH₃, formando o produto de redução com estereoquímica *trans*. Sendo então, alquilado com o 6-cloro-1-hexanol protegido com DHP. Em seguida, o grupo tetraidropirânica foi substituído pelo acetila. A redução final foi realizada com catalisador Lindlar, gerando o acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila, conforme o esquema 21, o isômero de interesse foi obtido em 92% em relação aos demais.

Esquema 21 – Rota sintética adotada por Bierl et al. (1974) para preparação do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila.

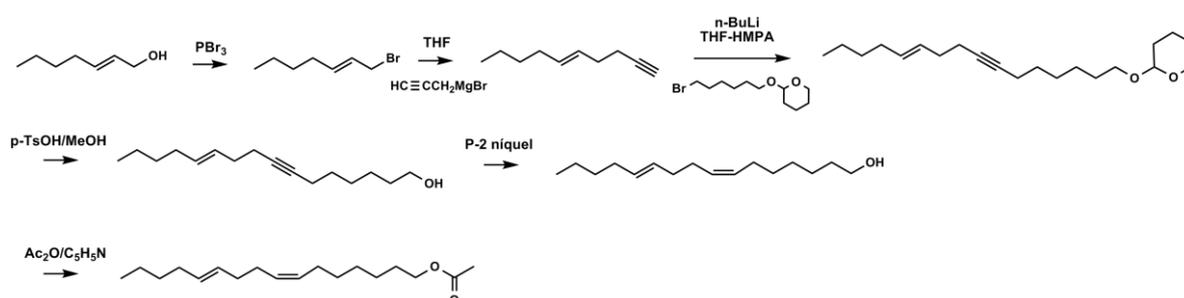


Mori, Tominaga e Matsui (1974; 1975) descrevem a síntese do mesmo composto partindo de um alcenino gerado a partir de acoplamento com reagente de Grignard, o brometo de propargil magnésio, e o (*E*)-1-bromo-hept-2-eno, que foi bromado a partir de (*E*)-2-hepten-1-ol. O 6-bromo-hexan-1-ol foi protegido com DHP e então, acoplado com o alcenino, gerando o composto de 16 átomos de carbono, que foi desprotegido com ácido *p*-toluenossulfônico. A hidrogenação ocorreu com um

Síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

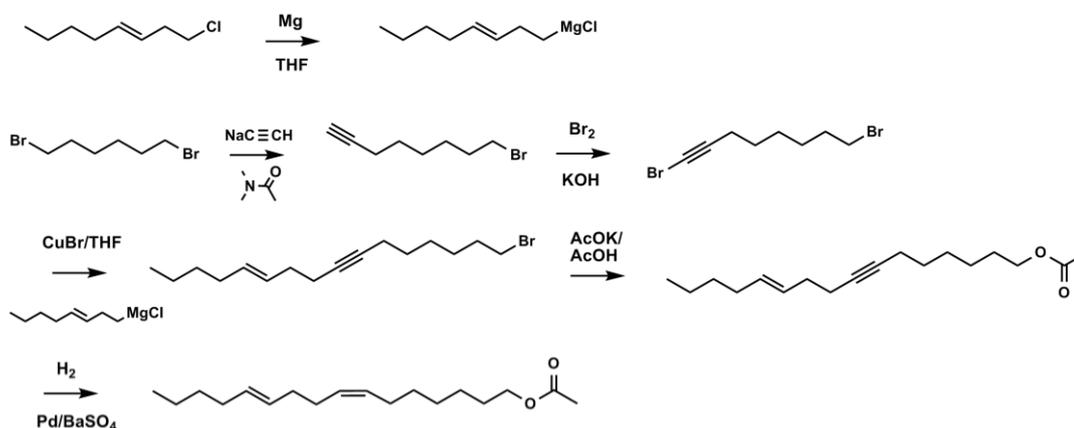
catalisador de níquel e, em seguida, a reação de acetilação com anidrido acético e piridina forneceu o isômero (Z,E), conforme esquema 22, em 47% de rendimento global, e com 96% de pureza em relação aos outros isômeros.

Esquema 22 – Rota sintética adotada por Mori, Tominaga e Matsui (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.



Ishihara e Yamamoto (1984) descreveram a síntese da mistura 1:1 dos isômeros (Z,Z) e (Z,E), empregando, na reação de acoplamento, reagente de Grignard com α,ω -dibromoalcino (Esquema 23). Este foi preparado através do 8-bromo-1-octino, após tratamento com hipobromito de potássio ($K^+ \cdot O-Br$), obtido através de reação do 1,6-dibromohexano com acetileto de sódio. Já o (E)-1-cloro-3-octeno foi preparado a partir do (E)-3-octen-1-ol. O acoplamento de Grignard com o cloreto de (E)-3-octenil magnésio e o alcino dibromado gerou o alcenino (bromo-hexadecenino), que foi acetilado e, em seguida hidrogenado com catalisador de paládio. A mistura dos isômeros foi obtida com 97%.

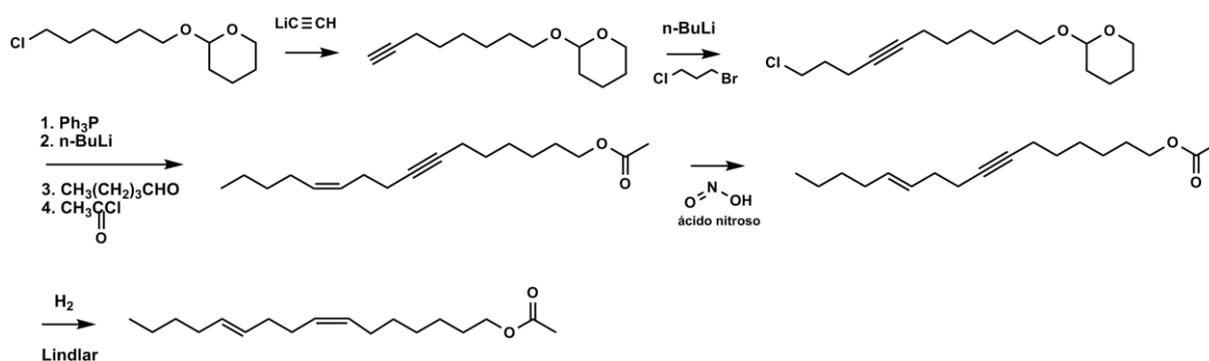
Esquema 23 – Rota sintética adotada por Ishihara e Yamamoto (1984) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.



*Os autores realizaram a síntese da mistura (Z,Z) e (Z,E).

Sonnet (1974), em sua terceira publicação no mesmo ano, na tentativa de realizar a síntese dos compostos presentes na mistura feromonal de *P. gossypiella*, buscou uma rota estereoespecífica, sem contaminação dos isômeros (E,Z), (E,E), devido à redução da atratividade do feromônio quando estes compostos estão presentes. As sínteses anteriores realizadas por ele não foram completamente bem-sucedidas, conforme relato do próprio autor. A nova rota proposta decorreu com o tratamento do derivado de tetraidropiranila com acetileto de lítio para formar uma tripla ligação terminal, na qual foi possível o acoplamento com 1-bromo-3-cloropropano na presença de *n*-BuLi. O produto foi convertido em um sal de trifenilfosfônio e no ílideo com *n*-BuLi, seguindo reação com o valeraldeído, gerando a dupla ligação *cis*. O composto foi então transformado no acetato correspondente. A dupla ligação *cis* foi isomerizada com ácido nitroso, em seguida, a hidrogenação com catalisador de Lindlar formou o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, conforme esquema 24.

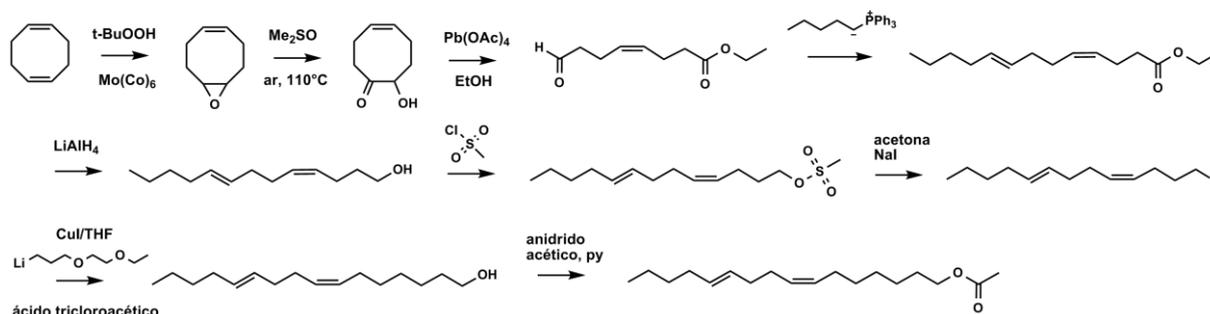
Esquema 24 – Rota sintética adotada por Sonnet (1974) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.



Anderson e Henrick (1975) optaram por uma reação de Wittig para a síntese da mistura feromonal de *P. gossypiella*. A rota descrita é realizada através do aldeído [(Z)-8-oxo-4-octenoato de etila], obtido a partir do (Z,Z)-1,5-ciclooctadieno, e o *n*-pentilidenotrifenilfosforano. Os autores destacam que, pelo fato do isômero 7E inibir a atração de machos da espécie, optaram por iniciar com uma molécula já com a dupla ligação *cis*, controlando as condições reacionais dos intermediários para formação da mistura contendo 1:1 de acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila e acetato de (Z,Z)-7,11-hexadecadienila. O esquema 25 descreve a rota seguida pelos autores.

Síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

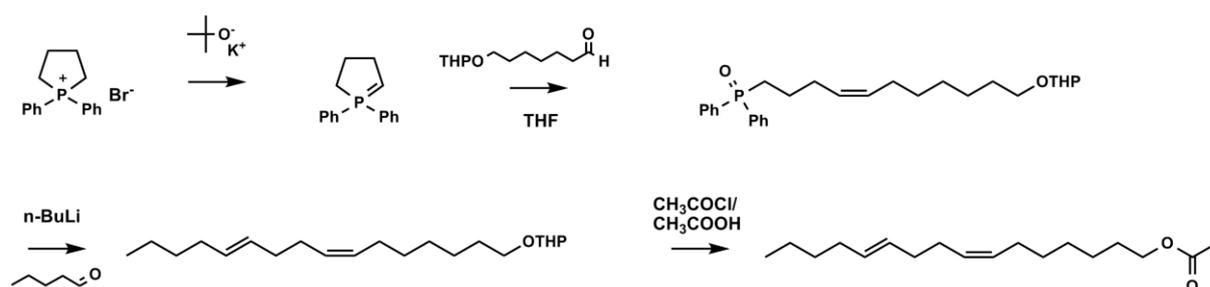
Esquema 25 – Rota sintética adotada por Anderson e Henrick (1975) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.



*Os autores realizaram a síntese da mistura (Z,Z) e (Z,E).

Muchowski e Venuti (1981) também optaram pela reação de Wittig para obtenção da mistura dos isômeros (Z,Z) e (Z,E). A reação chave ocorreu através de ílideo cíclico com cinco membros. O ílideo foi adicionado ao aldeído (derivado de 7-hidroxi-heptanal, protegido anteriormente com DHP). O composto obtido foi novamente acoplado, dessa vez, ao valeraldeído, com formação do ânion através do *n*-BuLi. O produto foi acetilado, gerando o feromônio “gossiplure”, os isômeros acetato de (Z,Z) e (Z,E)-7,11-hexadecadienila, na proporção 1:1. A reação descrita no Esquema 26 enfatiza apenas o isômero de interesse no presente estudo.

Esquema 26 – Rota sintética adotada por Muchowski e Venuti (1981) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila*.

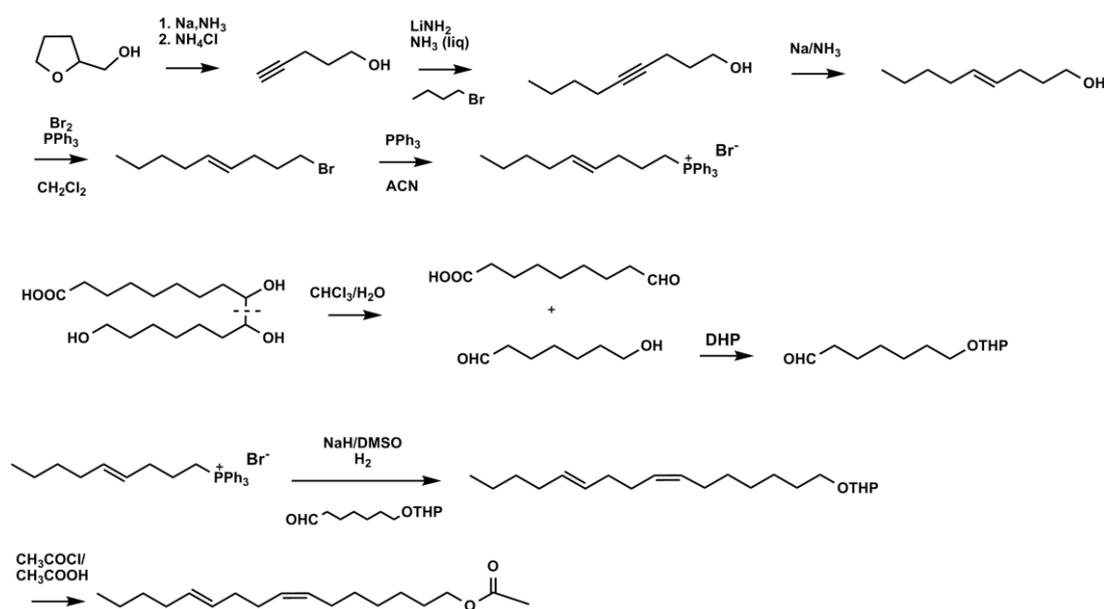


*Os autores realizaram a síntese da mistura (Z,Z) e (Z,E).

Joshi, Mamdapur e Chadha (1984) inicialmente realizaram a alquilação do 4-pentin-1-ol com 1-bromobutano, gerando o alcino com nove átomos de carbono, que foi hidrogenado, formando a ligação dupla *trans*. O alcenol foi tratado com dibrometo

de trifetilfosfônio, obtendo o brometo correspondente, e então, convertido no sal de fosfônio. O passo seguinte foi o acoplamento com um hidroxialdeído derivado do ácido aleurítico, que teve o grupo hidroxil protegido com DHP e, através de reação de Wittig, acoplado ao sal de fosfônio. O produto foi acetilado, gerando o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, conforme esquema 27.

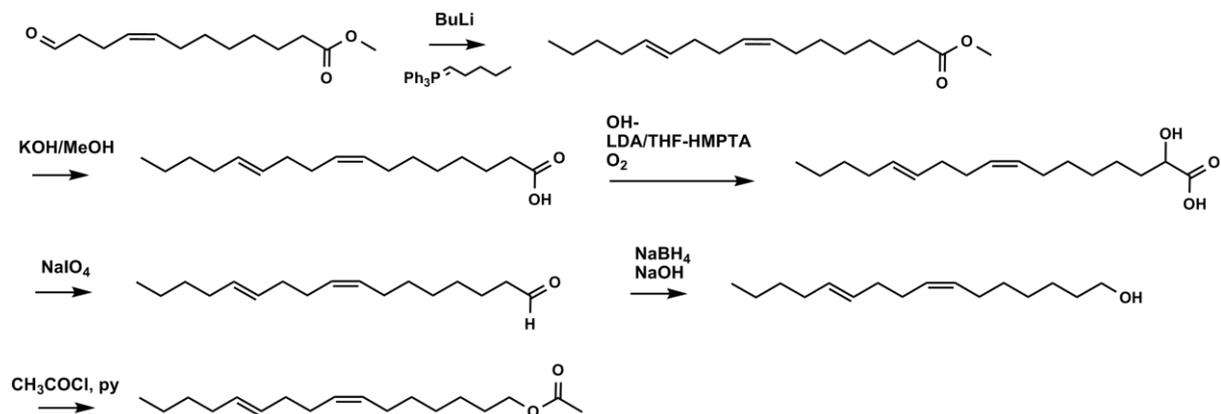
Esquema 27 – Rota sintética adotada por Joshi, Mamdapur e Chadha (1984) para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.



Andelic, Myhren e Skattebøl (1985) obtiveram a dupla ligação na posição 7 através do (Z,E,E)-1,5,9-ciclododecatrieno, a partir do qual, relatam a formação do (Z)-12-oxo-8-dodecenoato de metila. O composto seguiu para reação de Wittig, obtendo uma mistura dos isômeros (Z,Z) e (Z,E) do éster já acoplado, embora apenas a formação do (Z,E) esteja em destaque. Os ésteres foram convertidos em ácidos e, em seguida, em α -hidroxiácidos, que após oxidação geraram os aldeídos. A acetilação ocorreu em piridina e cloreto de acetila, conforme esquema 28.

Síntese dos intermediários do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

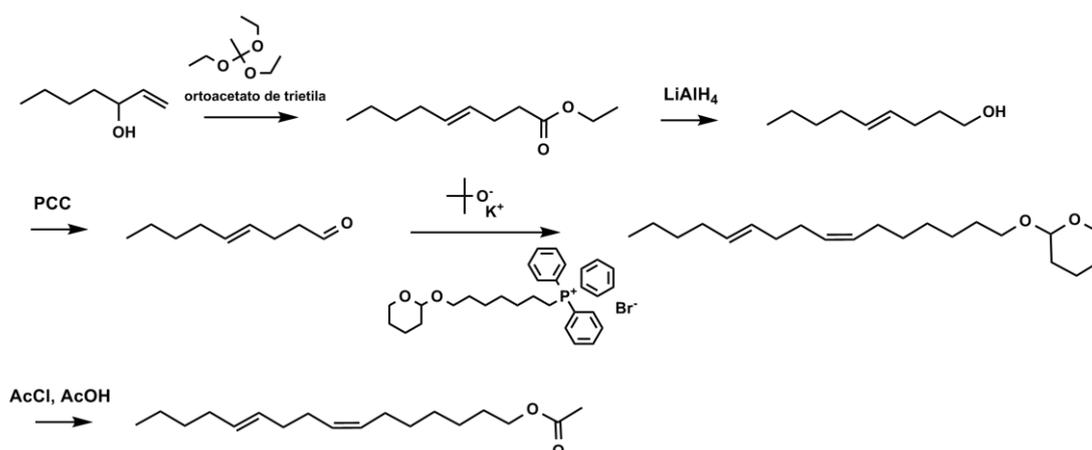
Esquema 28 – Rota sintética adotada por Andelic, Myhren e Skattebøl (1985) para preparação do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila*.



*Os autores realizaram a síntese da mistura (*Z,Z*) e (*Z,E*).

Odinokov et al. (1998) realizaram a síntese do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila baseada no rearranjo térmico de Claisen, esquema 29, através de um álcool alílico secundário, gerando a dupla ligação *trans*. O hept-1-en-3-ol reagiu com o ortoacetato de trietila para gerar o éster, que foi convertido no álcool, através de reação com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) e, em seguida, no aldeído. O éter do tetraidropiranyl de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila foi obtido através de reação de Wittig e finalmente acetilado.

Esquema 29 – Rota sintética adotada por Odinokov et al. (1998) para preparação do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila.



Muitas publicações descrevem a síntese dos compostos acetato de (*Z,Z*) e (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila nos anos 1974 e 1975, logo após a publicação da

composição do feromônio sexual de *Pectinophora gossypiella* por Hummel et al (1973), o que torna clara a corrida científica na síntese desses compostos e a importância do uso de feromônios na agricultura.

Sonnet (1974) publicou três artigos no mesmo ano com diferentes rotas para a síntese dos acetatos de (Z,Z) e (Z,E)-7,11-hexadecadienila (BIERL et al., 1974; SONNET; BIERL e BEROZA, 1974). O autor deixa claro que algumas reações apresentaram baixo rendimento. Utilizando acoplamento com a reação de Wittig, encontrou problemas para formação do (Z,E)-7,11-hexadecadienila, e ainda cita formação dos isômeros (E,Z) e (E,E), os quais diminuem a atratividade dos machos de *P. gossypiella*. Pela rota sugerida por Sonnet (1974) ocorreu a formação de 20% do acetato de (Z,Z)-7,11-hexadecadienila. Já com reagentes de Grignard, Bierl et al. (1974) descrevem a isomerização da dupla ligação.

Apesar de serem várias rotas descrevendo a síntese, a maioria obteve a mistura 1:1 dos compostos, descritos como o feromônios de *P. gossypiella*. Entretanto, os compostos separadamente possuem importância como feromônios sexuais de outras espécies, como enfatiza Sonnet (1976). A praga de grãos armazenados *S. cerealella* tem como componente principal do feromônio sexual o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, sendo, portanto, de grande relevância a preparação individual deste, garantindo empregabilidade mais ampla da rota. Além disso, os autores das rotas citadas relatam a formação dos isômeros indesejados, que diminuem o efeito da atração do feromônio, além de baixos rendimentos. Nesse caso, faz-se necessário o desenvolvimento de rota para obtenção do produto com eficiência.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo Geral

Realizar a síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente do feromônio das espécies *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*.

3.2.2 Objetivos Específicos

Elaborar rota sintética de fácil execução para preparação do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.

Realizar a síntese do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano.

Realizar a síntese do (E)-1-bromooct-3-eno.

3.3 Material e Método

3.3.1 Considerações Iniciais

As reações foram realizadas com solventes P.A. e para acompanhamento destas foram utilizadas placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254), e como fase móvel hexano, acetato de etila ou mistura deles, utilizando vanilina sulfúrica ou sulfato cérico como reveladores, seguindo-se de aquecimento na estufa ou com soprador térmico. As purificações, quando necessárias, foram realizadas em colunas cromatográficas usando gel de sílica (Merck, 60-240 Mesh) e como eluentes hexano, acetato de etila e metanol ou mistura destes.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os seguintes equipamentos: Cromatógrafo Gasoso com detector por ionização de chama GC-2010 Plus (Shimadzu, Japão) e Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão). Para as análises por CG-EM o modo utilizado foi o Split em coluna NST 01 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura inicial de 50°C durante 5 minutos e com taxa de elevação de 8°C/min até 280°C por 5 minutos. A temperatura aplicada para injeção foi de 250°C.

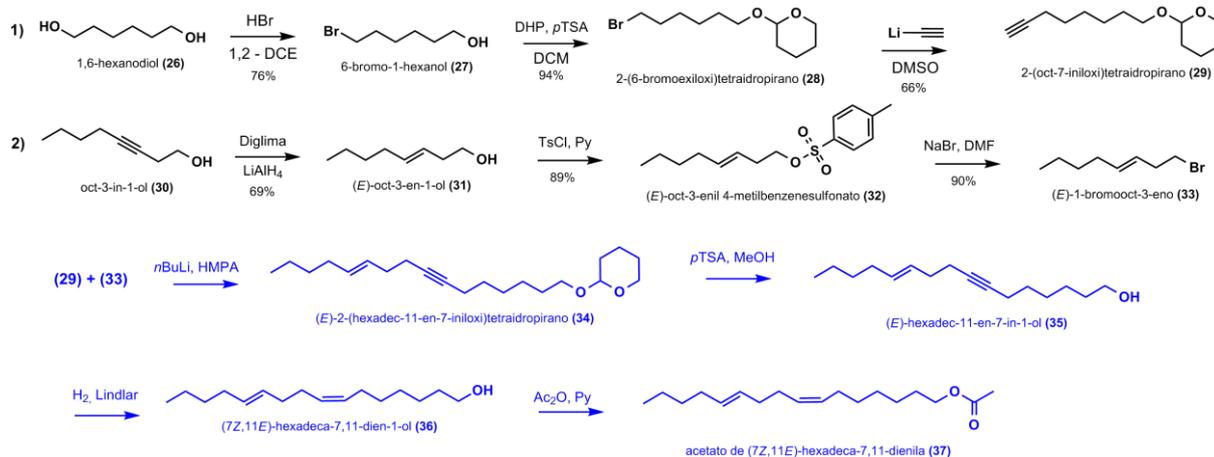
As análises por RMN foram realizadas em equipamento Avance 400 MHz (Bruker, Alemanha), (¹H: 400 MHz; ¹³C: 100 MHz), com as amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando o software TopSpin 3.5pl7 (Bruker BioSpin, 2017) para o tratamento dos espectros gerados.

As análises cromatográficas bem como as sínteses foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – UFAL e os experimentos de RMN no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL.

3.3.2 Proposta de síntese para o acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila

Abaixo, no esquema 30, está descrita a rota sugerida para obtenção do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila.

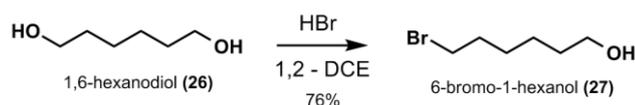
Esquema 30 – Rota sintética proposta para obtenção do composto acetato de (*7Z*, *11E*)-hexadecadienila (**37**).



A rota seguiu a linha de raciocínio similar à adotada por Su e Mahany (1974) (Esquema 19), com adaptações. Os autores realizaram a redução do 3-octin-1-ol com Na/NH₃(liq) em bons rendimentos, porém a presença da hidroxila próxima à tripla permite realizar a redução com LiAlH₄ (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012; VASIAN; POP, 2016), o que torna a metodologia de mais fácil execução.

3.3.3 Obtenção do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano (**29**)

3.3.3.1 Preparação do 6-bromo-1-hexanol (**27**)



Em balão de 25 mL contendo 0,5 g de 1,6-hexanodiol (**26**) (4,23 mmol, 1 eq.), adicionou-se 0,95 mL de HBr 48% (8,46 mmol, 2 eq.) e 12,70 mL de 1,2-DCE. A reação foi mantida sob refluxo e agitação a 110 °C por 2h. Ao produto obtido foi adicionada água destilada (20 mL) e extraído com acetato de etila (3 x 20 mL). A fração orgânica foi lavada com NaHCO₃ 2,5% (2 x 20 mL) e solução saturada de NaCl (20 mL). Em seguida, foi seca em Na₂SO₄, filtrada e o solvente, evaporado sob vácuo. O 6-bromo-1-hexanol foi obtido com 76% de rendimento (0,58 g; 3,2 mmol). O produto da reação foi usado para a próxima etapa sem purificação.

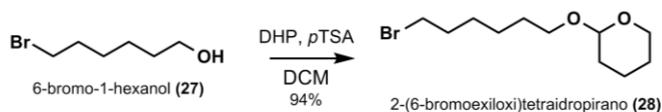
Síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

EM m/z (%) (Figura 66): 164,00 (1); 162,00 (1); 135,95 (11); 133,95 (11); 121,95 (1); 119,95 (1); 69,05 (20); 55,05 (100); 41,05 (70).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 67): 1,33 – 1,53 (m, 4H); 1,61 (qo, $J = 6,54$ Hz, 2H); 1,89 (qo, $J = 6,86$ Hz, 2H); 3,43 (t, $J = 6,86$ Hz, 2H); 3,67 (t, $J = 6,54$ Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 68): 24,9; 27,9; 32,5; 32,7; 33,8; 62,7.

3.3.3.2 Preparação do 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano (**28**)



A 0,58 g de 6-bromo-1-hexanol (**27**) (3,22 mmol) preparado na etapa anterior, adicionou-se o 3,4-di-idropirano (DHP) (0,35 mL; 3,85 mmol; 1,2 eq.), 2 cristais de *p*-TsOH e 11,6 mL de DCM. Procedeu-se a reação sob agitação constante à temperatura ambiente por 3 h. Após comprovado, através de CCD, o consumo de todo o material de partida, foi adicionada à mistura reacional solução de NaHCO_3 2,5% (30 mL) e extraída com acetato de etila (3 x 30 mL). Em seguida, a fração orgânica foi lavada com solução de NaHCO_3 2,5% (2 x 30 mL) e NaCl saturada (30 mL), seca em Na_2SO_4 , filtrada e o solvente removido em rotaevaporador a baixa pressão, obtendo o composto (**28**) (0,79 g; 3,01 mmol) com 94% de rendimento.

EM m/z (%) (Figura 69): 265,85 (0,4); 264,85 (3); 263,85 (0,4); 262,85 (3); 192,85 (1); 190,85 (1); 164,90 (3); 163,90 (2); 162,95 (3); 161,90 (2); 101,00 (8); 85,10 (100); 83,05 (59); 57,05 (22); 56,05 (53); 55,00 (74); 41,00 (62).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 70): 1,37 – 1,72 (m, 11H); 1,87 (qo, $J = 7,33$, 1H); 3,41 (m, 3H); 3,50 (m, 1H); 3,73 (dt, $J_1 = 9,52$ Hz, $J_2 = 6,79$ Hz; 1H); 3,86 (m, 1H); 4,57 (m, 1H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 71): 19,7; 25,5; 25,5; 28,0; 29,5; 30,8; 32,7; 33,8; 62,4; 67,4; 98,9.

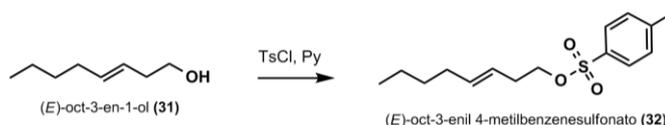
sistema foi aquecido e mantido sob refluxo a 170° C por 5h. O balão contendo o produto da reação foi colocado em banho de gelo e adicionado 0,5 mL de água, 0,5 mL de NaOH 15%, mais 1,5 mL de água e, em seguida deixado sob agitação por 30 min. A fração orgânica foi extraída com acetato de etila (3 x 30 mL), em seguida adicionado Na₂SO₄ para secagem. O material foi filtrado e concentrado em evaporador rotatório, obtendo-se o (E)-oct-3-en-1-ol (0,29 g; 2,10 mmol; 68,7%).

EM *m/z* (%) (Figura 77): 128,10 (0.32); 110,10 (7.94); 97,05 (1.91); 95,05 (7.89); 81,05 (31.48); 79,00 (4.50); 68,05 (34.70); 67,05 (29.26); 56,05 (22.07); 55,05 (100.00); 41,00 (49.59).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 78): 0,90 (t, *J* = 7,10 Hz, 3H); 1,23 – 1,40 (m, 4H); 2,03 (q, *J* = 6,73 Hz, 2H); 2,27 (qq, *J*₁ = 6,30 Hz, *J*₂ = 1,16 Hz, 2H); 3,63 (t, *J* = 6,30, 2H); 5,38 (dtt, *J*₁ = 15,26 Hz, *J*₂ = 6,94 Hz, *J*₃ = 1,16 Hz, 1H); 5,56 (dtt, *J*₁ = 15,26 Hz, *J*₂ = 6,73 Hz, *J*₃ = 1,16 Hz, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 79): 13,9; 22,2; 31,6; 32,3; 36,0; 62,0; 125,7; 134,3.

3.3.4.2 Preparação do (E)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**)



Em 0,67 g de cloreto de tosila (3,5 mmol; 1,25 eq.) foram adicionados, em banho de gelo, 1,56 mL de piridina e 0,36 g de (E)-3-octen-1-ol (**31**) (2,8 mmol; 1 eq.), preparado na etapa anterior (seção 3.3.4.1). Em seguida, a reação foi mantida à temperatura ambiente (26 – 27°C) por 3h. A extração do material foi realizada com acetato de etila (3 x 30 mL) e a fração orgânica lavada com água (3 x 30 mL) e solução saturada de cloreto de sódio (30 mL). Após as lavagens, a fração orgânica foi seca em Na₂SO₄ e o solvente removido em rotaevaporador. O (E)-oct-3-enil-4-metilbenzenosulfonato (**32**) foi obtido com 89% de rendimento (0,79 g; 2,79 mmol). Não foi necessária purificação.

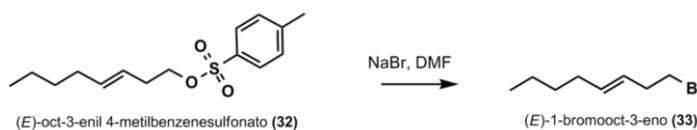
Síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

EM m/z (%) (Figura 81): 281,00 (0,2); 241,00 (0,2); 235,00 (0,2); 217,00 (0,2); 207,05 (0,4); 173,10 (2); 155,10 (19); 110,15 (66); 91,05 (48); 81,05 (100); 68,05 (84); 54,00 (73); 41,00 (61).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 82): 0,87 (m, 3H); 1,27 (m, 4H), 1,94 (q, $J = 6,90\text{Hz}$, 2H); 2,32 (qd, $J_1 = 6,85\text{ Hz}$, $J_2 = 1,04\text{ Hz}$, 2H); 2,45 (s, 3H); 4,01 (t, $J = 6,85\text{ Hz}$, 2H); 5,23 (dt, $J_1 = 15,28\text{ Hz}$, $J_2 = 6,84\text{ Hz}$, $J_3 = 1,44\text{ Hz}$, 1H); 5,46 (dt, $J_1 = 15,28\text{ Hz}$, $J_2 = 6,70\text{ Hz}$, $J_3 = 1,26\text{ Hz}$, 1H); 7,34 (d, $J = 8,24\text{ Hz}$, 2H); 3,78 (d, $J = 8,24$, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) (Figura 83): 13,9; 21,6; 22,1; 31,3; 32,1; 32,2; 70,1; 123,4; 127,9; 127,9; 129,8; 129,8; 133,2; 134,6; 144,6.

3.3.4.3 Preparação do (E)-1-bromooct-3-eno (**33**)



Em balão contendo o NaBr (0,195 g; 1,89 mmol), adicionou-se 2 mL de dimetilformamida (DMF) e o (E)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**) (0,5 g, 1,77 mmol). O material permaneceu sob agitação por 2h a 75 °C, depois à temperatura ambiente (26 – 27 °C) por 12h. Ao conteúdo obtido foi adicionado acetato de etila (30 mL) e a fração orgânica foi submetida a lavagens com água (4 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (3 x 30 mL). A fração orgânica foi seca em Na_2SO_4 , filtrada e o solvente retirado à pressão reduzida. O rendimento reacional foi 90,04% (0,31 g; 1,6 mmol).

EM m/z (%) (Figura 84): 192,05 (4.42); 190,05 (4.44); 150,05 (18.44); 148,10 (18.12); 137,05 (4.74); 135,05 (5.02); 111,15 (4.03); 119,00 (1.33); 95,10 (3.23); 81,10 (23.46); 69,10 (97.00); 67,05 (40.10); 55,10 (100.00); 41,05 (81.83); 44,00 (84.24).

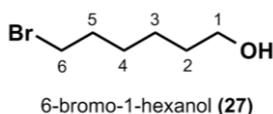
3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Proposta de síntese para o acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila (**37**)

A rota sintética proposta para obtenção do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila (**37**) envolve a preparação de dois intermediários e, após preparo destes, quatro etapas são necessárias até obtenção do produto final.

3.4.2 Síntese do 2-(7-octiniloxi)tetraidropirano (**29**)

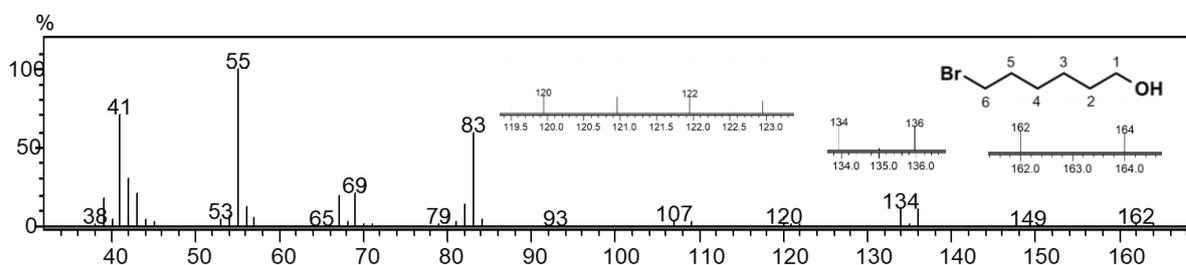
3.4.2.1 Preparo do 6-bromo-1-hexanol (**27**)



A primeira etapa reacional foi a monobromação do α,ω -diol contendo seis átomos de carbono, utilizando HBr e 1,2-dicloroetano.

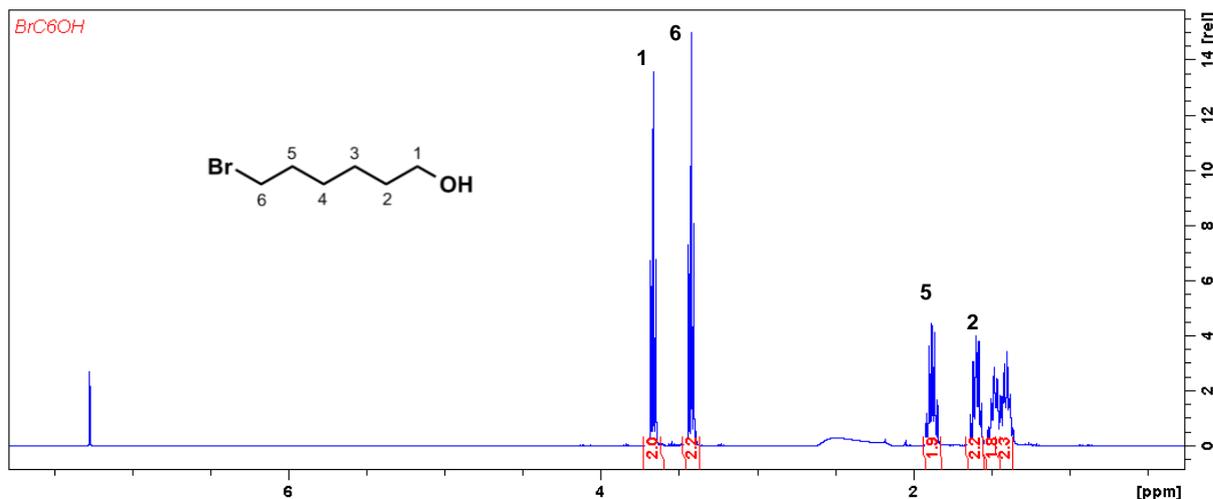
O espectro de massas para o composto obtido (**27**) encontra-se na figura 66.

Figura 66 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 6-bromo-1-hexanol.

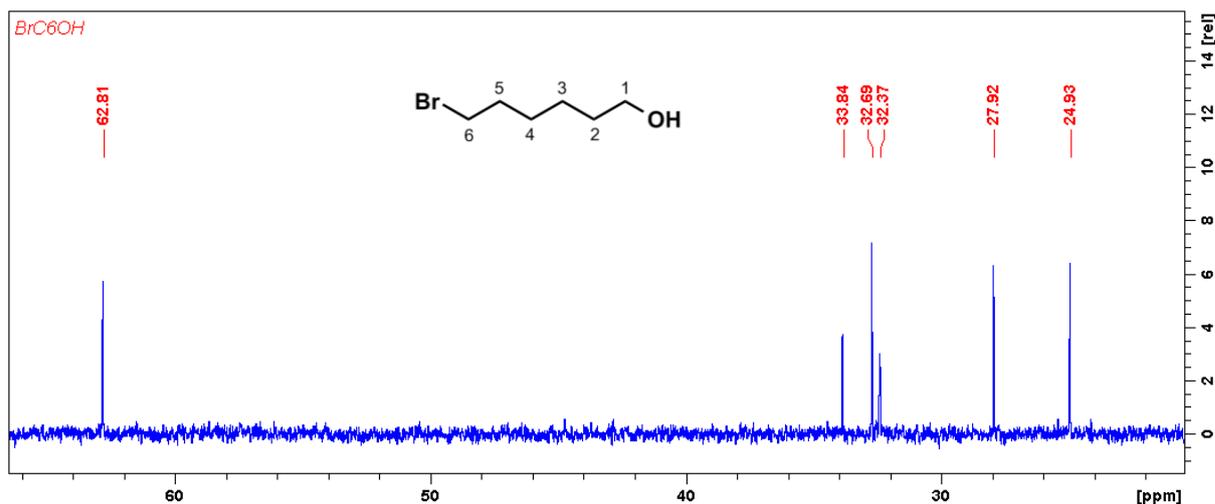


A presença do íon molecular não é observada para o composto, entretanto, a confirmação do bromo-álcool ocorre pela presença do par de picos referente a desidratação $[M-18]^+$, em m/z 162 e m/z 164, em destaque. Os outros íons relevantes aparecem: m/z 134 - 136 e m/z 120 - 122, referentes a perdas de unidades de CH_2 , no caso 28 e 42 unidades de massa. O pico m/z 83 equivale a porção hidrocarbônica, referente à perda de água e do halogênio $[M-18-79]^+$ ou $[M+2-18-81]^+$. Os fragmentos seguintes mais intensos são referentes a perdas de grupo metileno: m/z 55 e m/z 41.

Para confirmação estrutural de 6-bromo-1-hexanol também foram realizadas análises de RMN ^1H e ^{13}C . O espectro de RMN ^1H é apresentado na figura 67.

Figura 67 – Espectro de RMN ^1H de 6-bromo-1-hexanol, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 67), os sinais mais desprotegidos em 3,67 ppm e 3,43 ppm, são relativos aos prótons próximos aos elementos eletronegativos (oxigênio e bromo, respectivamente). Estes se apresentam como tripletos devido aos acoplamentos com os hidrogênios H-2 e H-5. Além disso, os sinais em 1,89 ppm e 1,61 ppm ainda sofrem um pouco do efeito retirador de elétrons. Por fim, entre 1,33 – 1,53 ppm estão os prótons mais internos da cadeia carbônica. Na figura 68 é exibido o espectro de ^{13}C para o 6-bromo-1-hexanol.

Figura 68 – Espectro de RMN ^{13}C de 6-bromo-1-hexanol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

O espectro de ^{13}C (Figura 68) indica a presença de seis átomos de carbono, no qual o mais desblindado, em 62,74 ppm pertence ao carbono diretamente ligado a hidroxila, igualmente devido ao efeito retirador de elétrons do átomo de oxigênio. O

bromo, apesar de também desproteger o átomo de carbono possui efeito bem menor, gerando um sinal em 33,84 ppm.

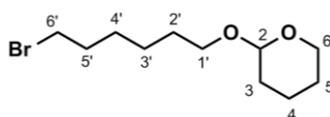
Os dados de RMN ^1H e ^{13}C estão dispostos na tabela 20. Os carbonos puderam ser atribuídos aos hidrogênios devido aos dados obtidos para 8-bromo-1-octanol (seção 2.4.1.1).

Tabela 20 – Dados de RMN ^1H e ^{13}C (δ - ppm; J - Hz) para 6-bromo-1-hexanol, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
1	62,74	3,67 (t, $J = 6,54$, 2H)
2	32,49	1,61 (qo, $J = 6,54$, 2H)
3	24,93	1,33 – 1,53 (m, 2H)
4	27,93	1,33 – 1,53 (m, 2H)
5	32,70	1,89 (qo, $J = 6,86$, 2H)
6	33,82	3,43 (t, $J = 6,86$, 2H)

O bromo-álcool, 6-bromo-1-octanol, obtido com 76% de rendimento seguiu para a reação de proteção da hidroxila, com DHP, sem necessidade de purificação.

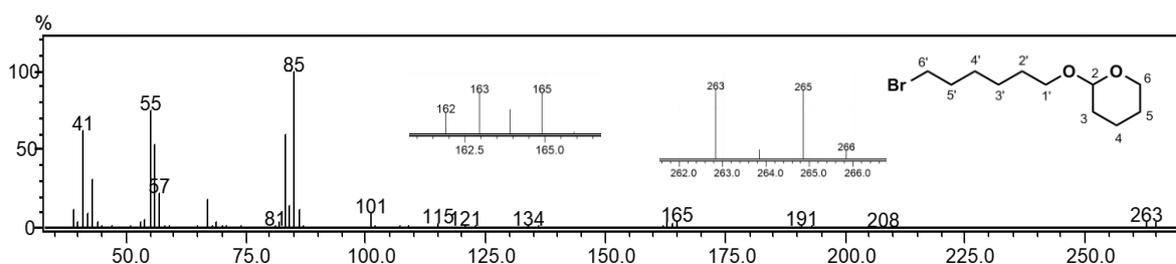
3.4.2.2 Preparo do 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano (**28**)



2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano (**28**)

A proteção da hidroxila foi realizada com DHP, gerando o éter contendo o grupo tetraidropiranil (**28**). O espectro de massas é exibido na figura 69.

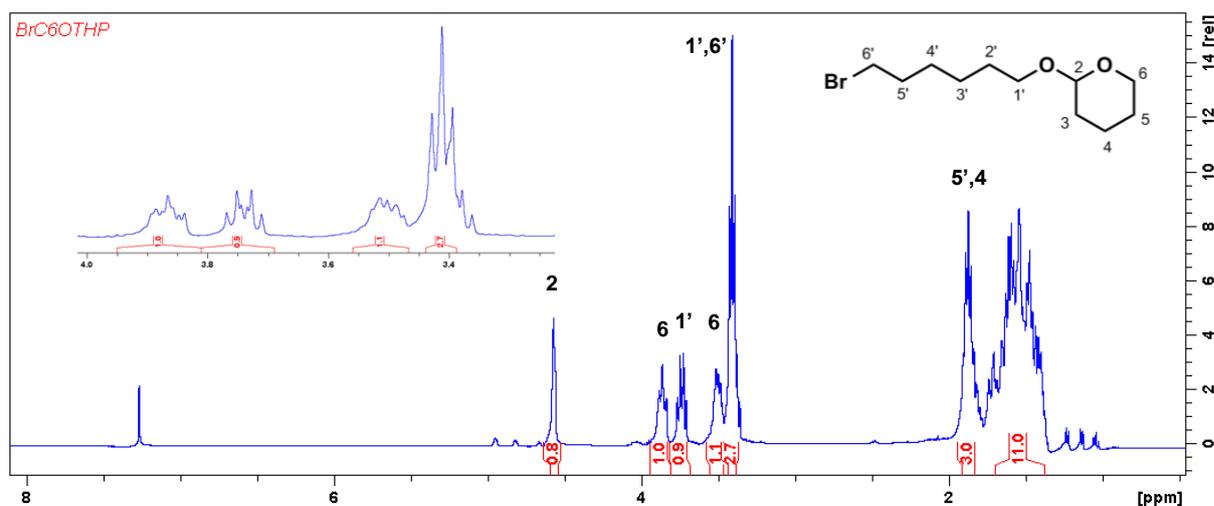
Figura 69 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(6-bromoexiloxi)-tetraidropirano (**28**), por impacto eletrônico.



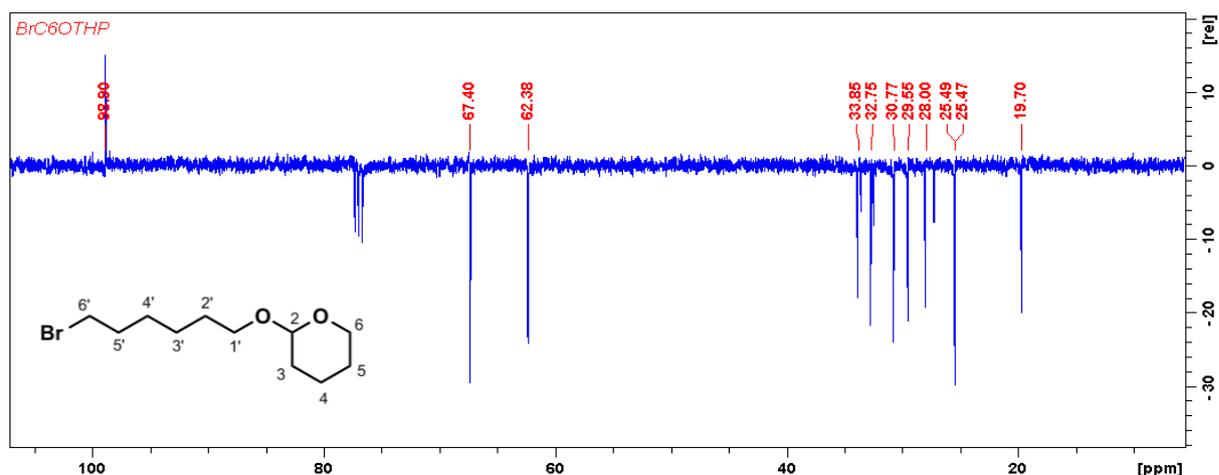
O espectro de massas para o composto **28** exibe os pares de picos referentes ao íon molecular em m/z 266 e m/z 264, devido ao padrão isotópico do bromo. Em m/z 165 e m/z 163 observa-se a perda do OTHP. O pico base em m/z 85 é atribuído ao THP, que, juntamente com o pico m/z 101 de OTHP, é característico de compostos contendo o grupo tetraidropirânica.

O espectro de RMN ^1H para o composto **28** é apresentado na figura 70.

Figura 70 – Espectro de RMN ^1H de 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.



O uso de DHP em reação de proteção de álcoois gera um composto contendo um estereocentro (WUTS; GREENE, 2007), nesse caso o C-2. Os hidrogênios próximos são diastereotópicos, o que resulta em sinais com diferentes deslocamentos, como é observado na figura 70. Para H-1' foram atribuídos os sinais em 3,41 ppm e 3,73 ppm e para H-6 tem-se 3,50 ppm e 3,86 ppm, com base nos dados obtidos na seção 2.4.1.2. O sinal mais desprotegido do espectro, em 4,57 ppm, é referente ao hidrogênio metínico H-2, pois este sofre o efeito retirador de dois átomos de oxigênio próximos. O H-6' possui deslocamento 3,41 ppm devido à proximidade do átomo de bromo. O espectro DEPTQ para o composto encontra-se na figura 71.

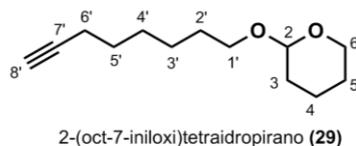
Figura 71 – Espectro DEPTQ de 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano, solvente CDCl₃, 100 MHz.

O experimento DEPTQ acrescenta, em relação à sequência de pulsos aplicada para o DEPT 135, os sinais dos carbonos quaternários (BURGER; BIGLER, 1998), como é possível observar na figura 71. Os sinais dos carbonos metilênicos (CH₂) aparecem com fase de sinal para baixo, enquanto o único carbono metínico (CH) é exibido com fase para cima, em 98,90 ppm. Os carbonos ligados aos átomos eletronegativos apresentam deslocamentos de 67,40 ppm (C-1') e 62,38 ppm (C-6).

Abaixo, tabela 21, encontram-se os dados obtidos a partir das análises de RMN de ¹H e DEPTQ (¹³C) do composto obtido após reação de proteção do álcool bromado com DHP. Os carbonos puderam ser atribuídos aos hidrogênios devido aos dados obtidos na seção 2.4.1.2.

Tabela 21 – Dados de RMN ¹H e DEPTQ (¹³C) (δ - ppm; J - Hz) para 2-(6-bromoexiloxi)tetraidropirano (**28**), CDCl₃, (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz).

H/C	δ ¹³ C	δ ¹ H
1'	67,40	3,41 (m, 1H); 3,73 (dt, J ₁ = 9,52, J ₂ = 6,79, 1H)
2'	29,55	1,37 – 1,72 (m, 2H)
3'	25,49	1,37 – 1,72 (m, 2H)
4'	28,00	1,37 – 1,72 (m, 2H)
5'	32,75	1,87 (qo, J = 7,33, 2H)
6'	33,85	3,41 (m, 2H)
2	98,90	4,57 (m, 1H)
3	30,77	1,37 – 1,72 (m, 2H)
4	19,70	1,37 – 1,72 (m, 1H); 1,87 (qo, J = 7,33, 1H)
5	25,47	1,37 – 1,72 (m, 2H)
6	62,38	3,50 (m, 1H) 3,86 (m, 1H)

3.4.2.3 Preparo do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**)

A reação de alquilação para formação do alcino terminal ocorreu com acetileto de lítio na forma de complexo com etilenodiamina, com um rendimento de 66% após 6h, utilizando o DMSO como solvente (SMITH; BEUMEL JUNIOR, 1974). Nessa etapa reacional o íon acetileto desloca o bromo do carbono (composto **28**), gerando a ligação carbono-carbono (CAREY, 2011). O cromatograma obtido após purificação em gel de sílica para **29** encontra-se na figura 72 e o espectro de massas na figura 73.

Figura 72 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**).

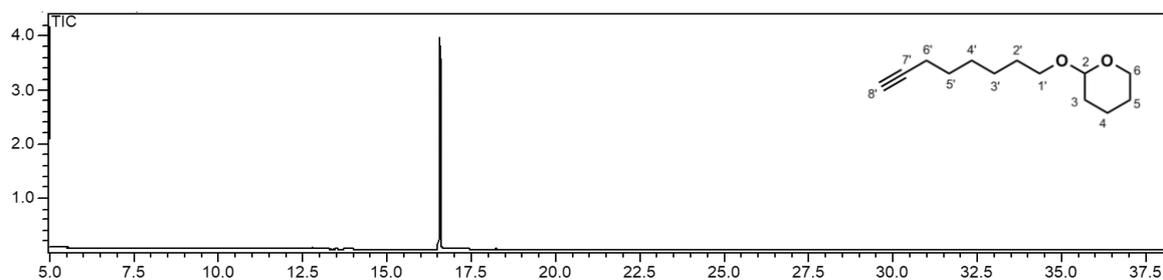
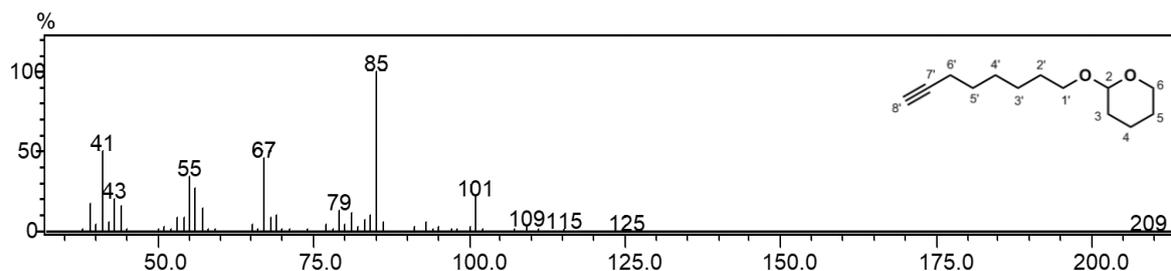
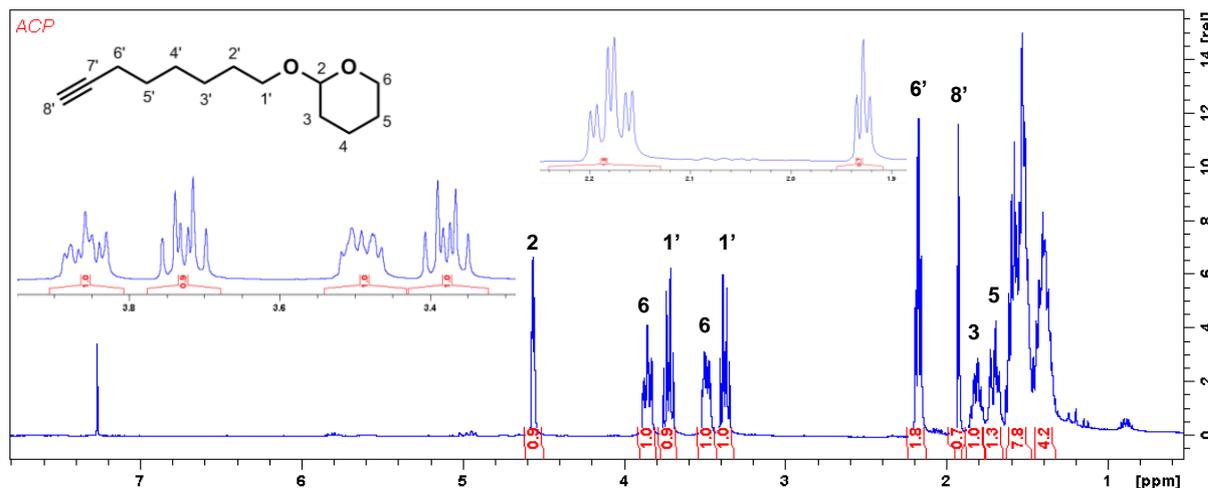


Figura 73 – Espectro de massas para o pico referente ao 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**), por impacto eletrônico.

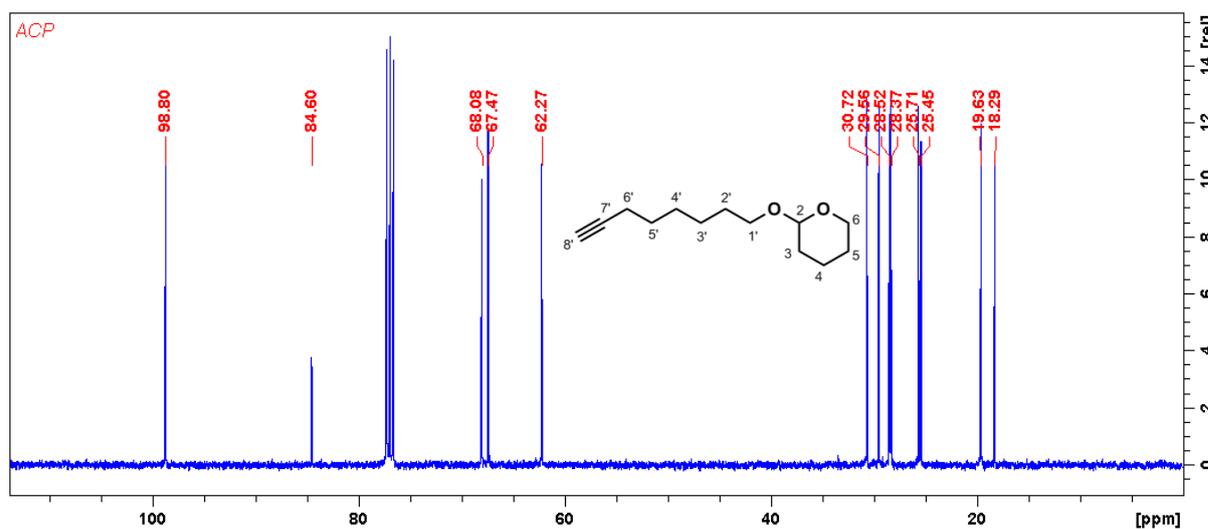


É possível observar (Figura 73) o pico base com m/z 85, referente ao THP e o pico m/z 101, por outro lado, relaciona-se ao OTHP. Os dois picos são característicos de compostos contendo o tetraidropiranil. Os picos em m/z 125 $[M-85]^{+}$ e m/z 109 $[M-101]^{+}$ são provenientes da perda dos radicais correspondentes mencionados. O alcino terminal é identificado através da perda do hidrogênio terminal, gerando o pico em m/z 209 $[M-1]$. O espectro de RMN 1H de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano é apresentado na figura 74.

Figura 74 – Espectro de RMN ^1H de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Os sinais apresentados no espectro de ^1H (Figura 74) para o alcino terminal são bastante semelhantes aos do composto **28**. Isto é esperado, já que a mudança estrutural ocorre devido à substituição do átomo de bromo pelo alcino terminal. Os sinais diferentes aparecem em 1,92 ppm e 2,17 ppm. O sinal em 1,92 ppm é atribuído ao hidrogênio sp da tripla ligação (H-8'), um tripleto ($J = 2,60$ Hz), devido ao acoplamento com os hidrogênios em H-6', com valor esperado de $^4J \sim 2 - 3$ Hz (PAVIA et al., 2015). O sinal com deslocamento 2,17 ppm pertence ao H-6', que acopla com o H-5' e com o hidrogênio metínico H-8'.

O espectro de RMN ^{13}C para o composto **29** é exibido na figura 75.

Figura 75 – Espectro de RMN ^{13}C de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

Para o espectro de ^{13}C do alcino terminal formado (Figura 75), a diferença para o composto bromado anterior é referente, mais uma vez, aos sinais dos carbonos sp e do C-6', que sofre o efeito anisotrópico causado pela tripla ligação, deslocando o carbono sp^3 para região mais blindada (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), o que gera sinal em 18,29 ppm. Para o carbono metínico C-8', o sinal atribuído possui deslocamento em 68,08 ppm e C-7' 84,60 ppm.

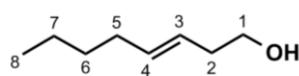
Na tabela 23 estão os dados agrupados para os experimentos realizados de RMN (^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY) do composto **29**.

Tabela 22 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ - ppm; J - Hz) para 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano, CDCl_3 , (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1'	67,47	3,37 (dt, $J_1 = 9,55$; $J_2 = 6,60$, 1H);	98,80 (C-2); 29,56 (C-2'); 25,71 (C-3')	3,72 (H-1'); 3,37 (H-1')
		3,72 (dt, $J_1 = 9,55$; $J_2 = 6,84$, 1H)		
2'	29,56	1,47 – 1,63 (m, 2H)		
3'	25,71	1,32 – 1,46 (m, 2H)		
4'	28,52	1,32 – 1,46 (m, 2H)		
5'	28,37	1,47 – 1,63 (m, 2H)		
6'	18,29	2,17 (td, $J_1 = 7,01$; $J_2 = 2,73$, 2H)	28,37 (C-5'); 84,60 (C-7'); 68,08 (C-8')	
7'	84,60	-		
8'	68,08	1,92 (t, $J = 2,60$, 1H)		
2	98,80	4,56 (m, 1H)		
3	30,72	1,47 – 1,63 (m, 1H)		
		1,66 – 1,75 (m, 1H)		
4	19,63	1,47 – 1,63 (m, 1H)		
		1,76 – 1,87 (m, 1H)		
5	25,45	1,47 – 1,63 (m, 2H)		
6	62,27	3,49 (m, 1H);	25,45 (C-5)	3,85 (H-6); 3,49 (H-6)
		3,85 (m, 1H)		

3.4.3 Síntese do (*E*)-1-bromooct-3-eno (**33**)

3.4.3.1 Preparo do (*E*)-3-octen-1-ol (**31**)



(*E*)-oct-3-en-1-ol (**31**)

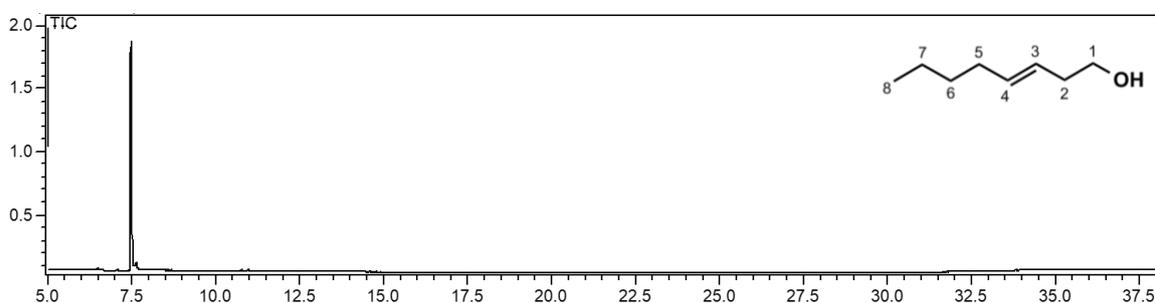
Para a hidrogenação *trans* a partir do alcino oct-3-in-1-ol (**30**) foi utilizado o agente redutor hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) com diglima, já que a tripla ligação

está próxima ao grupo hidróxi (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), formando o alceno **31** com 69% de rendimento.

Foi comprovada a presença do composto **31** junto ao solvente coletado em evaporador rotatório após realizada análise em Cromatografia Gasosa, sugerindo que uma metodologia mais branda para retirada do solvente deve ser realizada, como a destilação com o Kugelrohr.

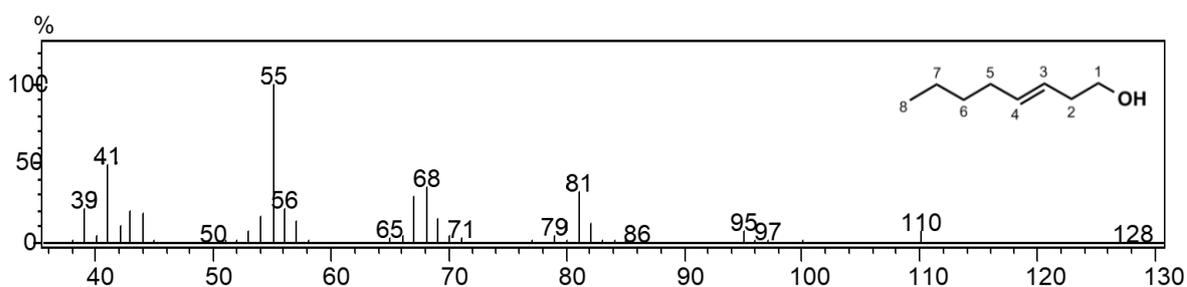
Abaixo, figura 76, é exibido o cromatograma do (E)-3-octen-1-ol, sem purificação.

Figura 76 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do (E)-3-octen-1-ol (**31**).



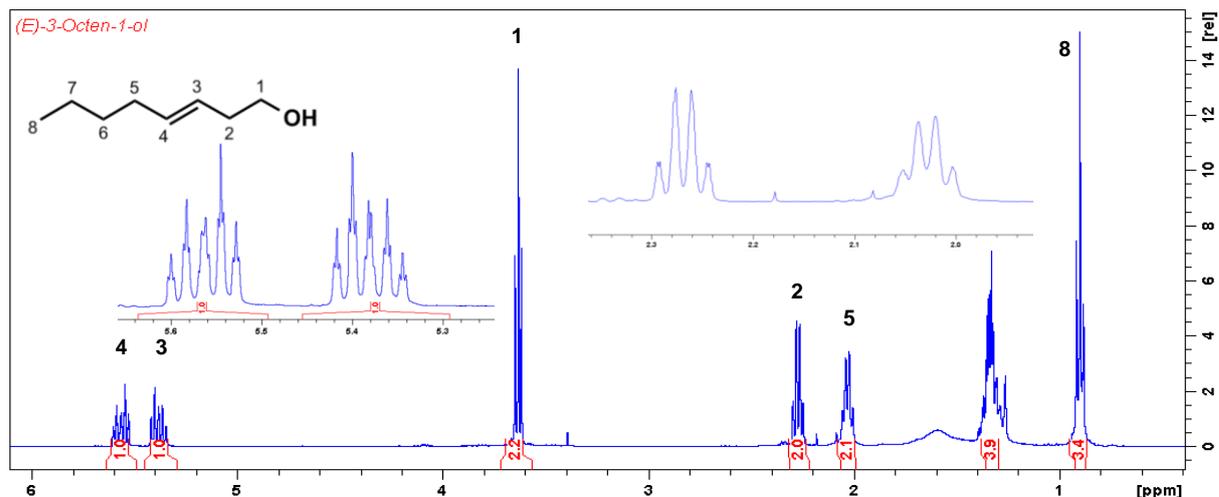
O espectro de massas para o (E)-3-octen-1-ol é mostrado na figura 77.

Figura 77 – Espectro de massas para o pico referente ao (E)-3-octen-1-ol (**31**), por impacto eletrônico.

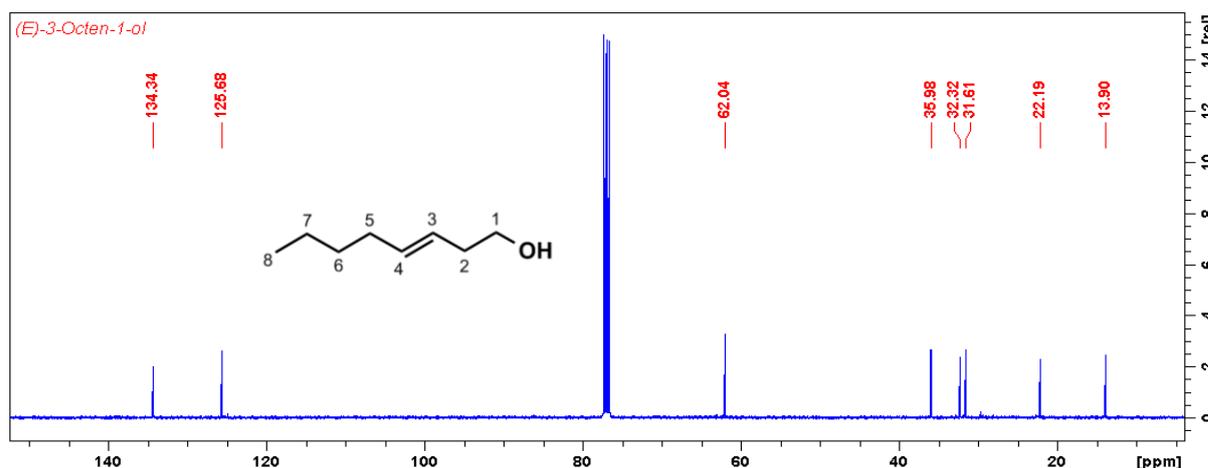


No espectro de massas (Figura 77) é possível constatar a presença do íon molecular em m/z 128, bem como a perda de uma molécula de água, gerando o pico com m/z 110 [M-18], característico da presença de grupamento hidroxila (PAVIA et al., 2015).

O espectro de RMN ^1H para o (E)-3-octen-1-ol é apresentado na figura 78.

Figura 78 – Espectro de RMN ^1H de (*E*)-3-octen-1-ol, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

Na região do espectro de RMN ^1H de (*E*)-3-octen-1-ol (Figura 78), entre 5,28 ppm - 5,65 ppm, é possível encontrar dois sinais que são dupletos de triplo triplos, referentes aos hidrogênios metínicos H-3 (5,38 ppm) e H-4 (5,56 ppm), desprotegidos devido ao efeito anisotrópico (PAVIA et al., 2015). Esses desdobramentos ocorrem devido às interações de H-3 com: H-4 (duplete, $^3J = 15,26$ Hz), H-2 (triplete, $^3J = 6,94$ Hz) e H-5 (triplete, $^4J = 1,36$ Hz) e de H-4 com: H-3 (duplete, $^3J = 15,26$ Hz), H-2 (triplete, $^3J = 6,73$ Hz) e H-5 (triplete, $^4J = 1,17$ Hz). Acoplamentos de longo alcance são possíveis de serem observados em alcenos quando existem hidrogênios alílicos, essas constantes podem variar de 0-3 Hz (PAVIA et al., 2015). Os hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes à dupla são: H-2 (2,27 ppm) e H-5 (2,03 ppm), que ainda sofrem efeito da anisotropia. Os hidrogênios sp^3 H-1 são exibidos como um triplo em 3,63 ppm, desprotegidos devido à presença do átomo eletronegativo. O espectro de ^{13}C para o (*E*)-3-octen-1-ol encontra-se na figura 79.

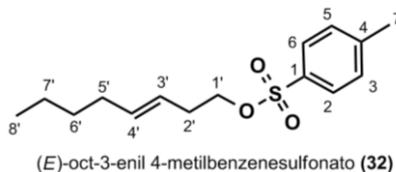
Figura 79 – Espectro de RMN ^{13}C de (*E*)-3-octen-1-ol, solvente CDCl_3 .

O espectro de ^{13}C para o (*E*)-3-octen-1-ol (Figura 79) revela os oito sinais esperados para a molécula, dos quais, os mais desprotegidos em 134,34 ppm e 125,68 ppm pertencem aos carbonos metínicos C-3 e C-4, respectivamente, conforme observado em outras ligações duplas (Capítulos 1 e 2). O sinal do carbono diretamente ligado ao átomo de oxigênio aparece em 62,04 ppm, devido ao efeito causado pelo átomo eletronegativo (PAVIA et al., 2015). O carbono metílico, C-8, gera o sinal em 13,90 ppm e os demais carbonos são os metilênicos C-2 (35,98 ppm), C-5 (32,32 ppm), C-6 (31,61 ppm) e C-7 (22,19 ppm).

Abaixo, na Tabela 24 estão os dados obtidos através de análise por RMN uni e bidimensionais para confirmação da estrutura do composto **31**.

Tabela 23 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ , deslocamento químico, ppm; J , Hz) para (*E*)-3-octen-1-ol.

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1	62,04	3,63 (t, $J = 6,30$, 2H)	35,98 (C-2); 125,68 (C-3)	2,27 (H-2)
2	35,98	2,27 (qq, $J_1 = 6,30$, $J_2 = 1,16$, 2H)	62,04 (C-1); 125,68 (C-3); 134,34 (C-4)	3,63 (H-1); 5,38 (H-3); 5,56 (H-4)
3	125,68	5,38 (dtt, $J_1 = 15,26$, $J_2 = 6,94$, $J_3 = 1,16$, 1H)	35,98 (C-2); 134,34 (C-4)	2,27 (H-2); 5,56 (H-4); 2,03 (H-5)
4	134,34	5,56 (dtt, $J_1 = 15,26$, $J_2 = 6,73$, $J_3 = 1,16$, 1H)	32,32 (C-5); 125,68 (C-3)	2,03 (H-5); 2,27 (H-2); 5,38 (H-3)
5	32,32	2,03 (q, $J = 6,73$, 2H)	31,61 (C-6); 134,34 (C-4)	5,56 (H-4); 5,38 (H-3); 1,33 (H-6)
6	31,61	1,23 – 1,40 (m, 2H)	22,19(C-7)	2,03 (H-5)
7	22,19	1,23 – 1,40 (m, 2H)	31,61 (C-6)	0,90 (H-8)
8	13,90	0,90 (t, $J = 7,10$, 3H)	22,19 (C-7); 31,61 (C-6)	1,33 (H-7)

3.4.3.2 Preparação do (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**)

O sulfonato **32** foi preparado a partir do cloreto de toсила na presença de piridina, para desprotonação (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), com 89% de rendimento. A mesma reação descrita por Moreira, Mcelfresh e Millar (2006) na preparação de (*Z*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato forneceu 83% do produto.

Na figura 80 é exibido o cromatograma do (*E*)-oct-3-enil-4-metilbenzenesulfonato (**32**), sem purificação. O espectro de massas encontra-se na figura 81.

Figura 80 – Cromatograma obtido da reação para obtenção do (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**).

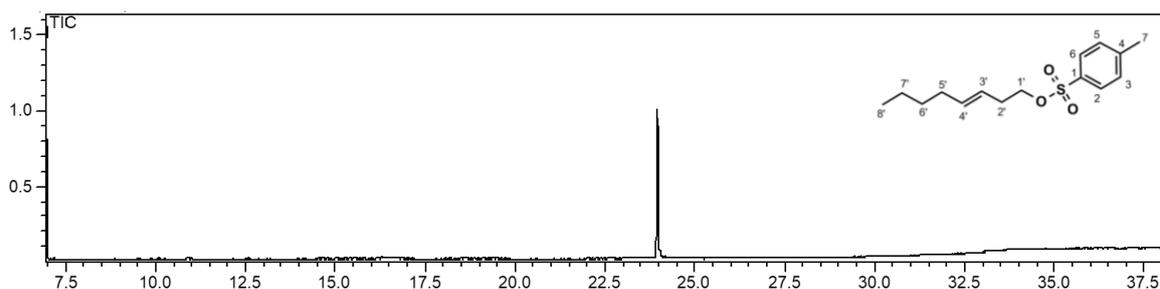
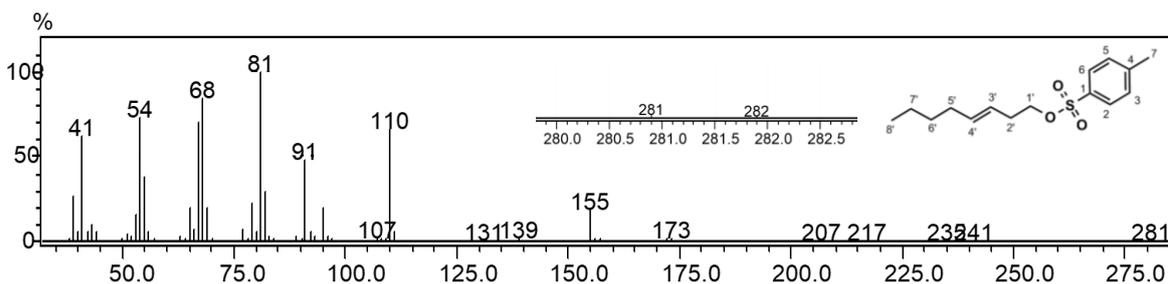


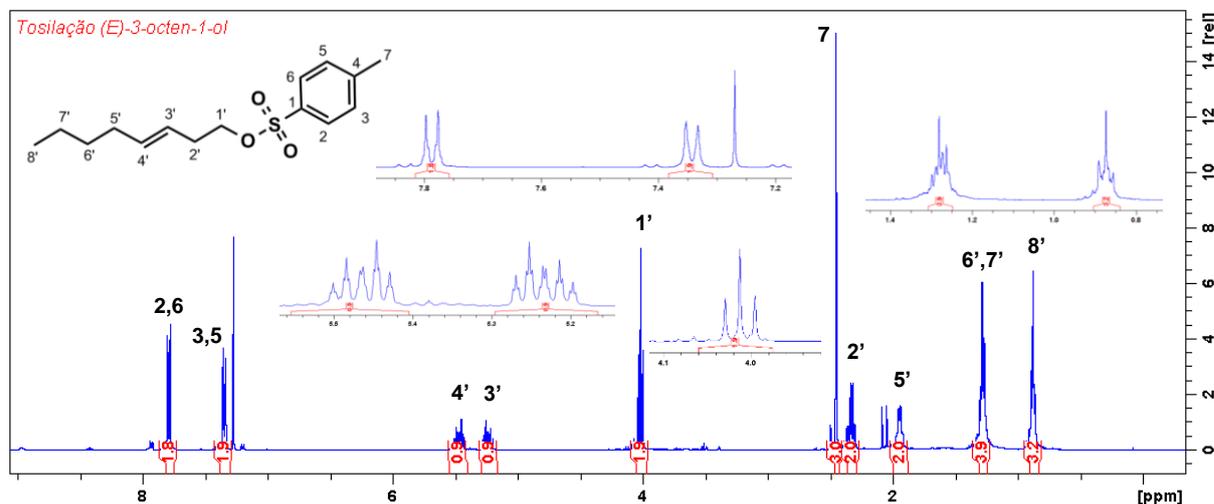
Figura 81 – Espectro de massas para o pico referente ao (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**), por impacto eletrônico.



O espectro de massas do produto tosilaado (Figura 81) exhibe, muito pequeno, o íon do pico molecular em m/z 282. Em m/z 155 é registrada a perda de radical alcóxido e geração do cátion $[\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^+$. A eliminação do tosil hidratado gera o pico em m/z 110, a perda seguinte de um radical metila, o pico base em m/z 81, caracterizando

o produto após sulfonação com cloreto de tosila. O espectro de RMN ^1H é apresentado na figura 82.

Figura 82 – Espectro de RMN ^1H de (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato, solvente CDCl_3 , 400 MHz.

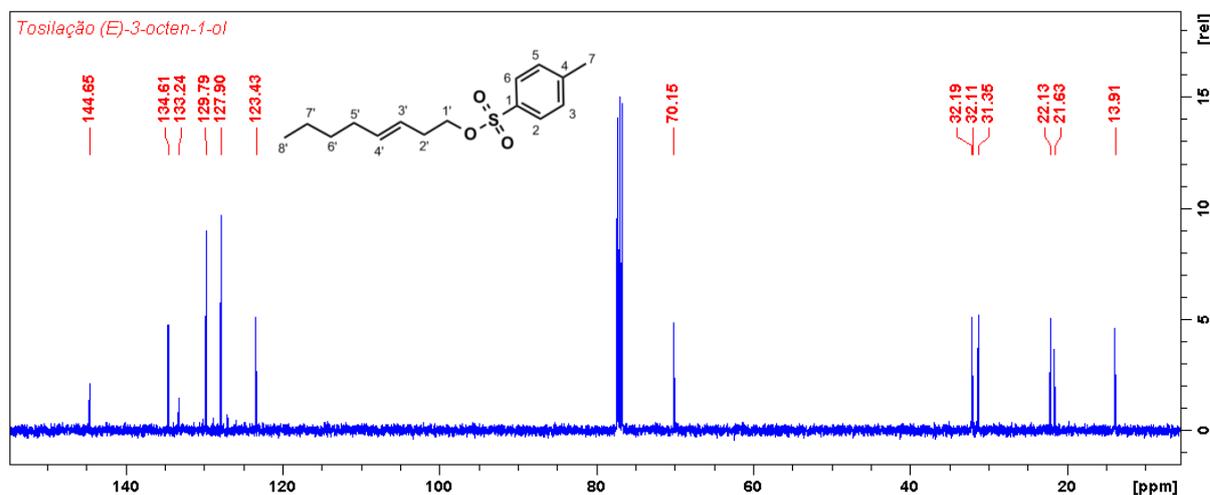


No espectro de RMN ^1H (Figura 82) encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios metílicos, em 0,87 ppm (H-8'), pertencentes aos hidrogênios ligados ao carbono terminal da cadeia do octeno, e em 2,45 ppm (H-7), da porção tosila, sendo o último mais desprotegido devido à proximidade com o anel aromático, apresentando-se na forma de singlete, já que o carbono próximo (C-4) não possui hidrogênio ligado. Os hidrogênios pertencentes ao anel aromático possuem deslocamentos característicos em 7,34 ppm e 7,78 ppm, desprotegidos devido ao efeito anisotrópico gerado pelos elétrons do anel. Apresentam-se na forma de dupletos, devido à interação com os hidrogênios vizinhos (H-5 e H-6; H-2 e H-3). Os hidrogênios vinílicos apresentam-se na forma de duplo triplo (dt), com deslocamentos 5,23 ppm (H-3') e 5,46 ppm (H-4'). Esse desdobramento observado ocorre devido ao acoplamento com os hidrogênios alílicos adjacentes ($^3J = 6,84$ Hz e $6,70$ Hz) ou não adjacentes ($^4J = 1,44$ Hz e $1,26$ Hz; esperado $^4J = 0 - 3$ Hz) e com o outro hidrogênio vinílico, que possui constante de acoplamento esperado para ligação dupla *trans* ($^3J_{trans} = 15,28$ Hz), cujo valor pode variar de 11 – 18 Hz (PAVIA et al., 2015). Moreira, Mcelfresh e Millar (2006), ao sintetizar o composto (*Z*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato, encontrou os seguintes valores de deslocamento para os hidrogênios da dupla: 5,21 ppm (dt, 1H, $J = 1,6; 7,2; 10,9$ Hz), 5,47 ppm (dt, 1H, $J = 1,6; 7,4; 10,9$ Hz), similares aos encontrados no presente trabalho, com a diferença

apenas na constante de acoplamento entre os hidrogênios vinílicos, já que, nesse caso, refere-se à dupla *cis*. Os sinais em 2,32 ppm (H-2') e 1,94 ppm (H-5') são atribuídos aos hidrogênios alílicos que são desblindados devido à anisotropia da ligação dupla. O tripleto em 4,01 ppm é atribuído ao H-1', desblindado devido à proximidade ao átomo de oxigênio eletronegativo.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 83) são observados trezes sinais, dos quais 127,90 ppm e 129,79 ppm são atribuídos a dois carbonos cada, pois são equivalentes e pertencem ao anel aromático, (C-2 e C-6; C-5 e C-3, respectivamente), a presença desses sinais confirma o padrão de substituição do grupo tosil. Os carbonos quaternários possuem deslocamentos de 133,24 ppm (C-4) e 144,65 ppm (C-1). Ainda na região de insaturação, os sinais em 123,43 ppm (C-3') e 134,61 ppm (C-4') referem-se aos carbonos metínicos da dupla ligação isolada. O carbono metilênico mais desprotegido, ocorre em 70,15 ppm (C-1') devido à presença do átomo de oxigênio. Os sinais com menores deslocamentos são designados aos carbonos metílicos em 13,91 ppm (C-8') e 21,63 ppm (C-7).

Figura 83 – Espectro de RMN ^{13}C de (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato, solvente CDCl_3 , 100 MHz.



Abaixo, na tabela 24, são agrupados os dados obtidos por RMN ^1H , ^{13}C (unidimensionais), HSQC, HMBC e COSY (bidimensionais) para o composto tosilado **32**.

Síntese dos intermediários do acetato de (*Z,E*)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

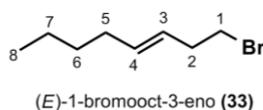
Tabela 24 – Dados de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC e COSY (δ , deslocamento químico, ppm; J , Hz) para (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato.

H/C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	HMBC $\delta^{13}\text{C}$	COSY $\delta^1\text{H}$
1'	70,15	4,01 (t, $J = 6,85$ Hz, 2H)	31,35 (C-2'); 123,43 (C-3')	2,32 (H-2')
2'	31,35	2,32 (qd, $J_1 = 6,85$ $J_2 = 1,04$, 2H)	70,15 (C-1'); 123,43 (C-3')	4,01 (H-1'); 5,23 (H-3')
3'	123,43	5,23 (dt, $J_1 = 15,28$, $J_2 = 6,84$, $J_3 = 1,44$, 1H)		2,32 (H-2'); 5,46 (H-4')
4'	134,61	5,46 (dt, $J_1 = 15,28$, $J_2 = 6,70$, $J_3 = 1,26$, 1H)		5,23 (H-3'); 1,94 (H-5')
5'	32,19	1,94 (q, $J = 6,90$, 2H)		5,46 (H-4'); 1,27 (H-6')
6'	32,11	1,27 (m, 2H)	134,61 (C-4')	1,94 (H-5')
7'	22,13	1,27 (m, 2H)		0,87 (H-8')
8'	13,91	0,87 (m, 3H)	22,13 (C-7')	1,27 (H-7')
1	144,65	-		
2	127,90	7,78 (d, $J = 8,24$, 1H)	144,65 (C-1); 129,79 (C-3)	7,34 (H-3)
3	129,79	7,34 (d, $J = 8,24$, 1H)	127,90 (C-2)	7,78 (H-2)
4	133,24	-		
5	129,79	7,34 (d, $J = 8,24$, 1H)	127,90 (C-6)	7,78 (H-6); 2,45 (H-7)
6	127,90	7,78 (d, $J = 8,24$, 1H)	129,79 (C-5)	7,34 (H-5); 2,45 (H-7)
7	21,63	2,45 (s, 3H)	129,79 (C-5); 129,79 (C-3)	7,34 (H-5); 7,34 (H-3)

A rota inicialmente proposta contemplava a reação de acoplamento C-C, utilizando *n*-BuLi, entre os compostos (**32**) e (**29**), um alceno tosilado e um alcino protegido com DHP, seguindo uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$, com o carbânion do alcino preparado com o *n*-butil-lítio como base forte (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), já que o *p*-toluenosulfonato (*p*-TsO⁻) é um bom grupo de saída, possuindo o mesmo mecanismo de substituição de haletos (CAREY, 2011). Entretanto, após algumas tentativas sem sucesso, optou-se pela bromação do sulfonato (**32**) para então realizar o acoplamento alquílico com aumento da cadeia carbônica.

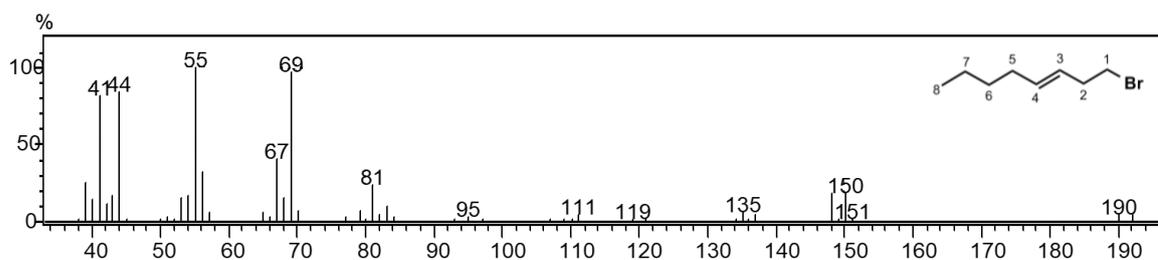
Moreira, Mcelfresh e Millar (2006) relatam a síntese do intermediário (*Z*)-undec-6-em-2-in-1-ol a partir do derivado prop-2-in-1-ol após proteção da hidroxila com DHP e um alceno (dupla ligação *cis*) tosilado, na rota para elaboração do acetato de (*Z,Z*)-7,11-hexadecadienila, o feromônio da praga *Phyllocnistis citrella*, a larva-minadora-dos-citros.

3.4.3.3 Preparação do (*E*)-1-bromooct-3-eno (**33**)



O produto obtido após reação de bromação a partir do composto tosilado foi analisado apenas por espectrometria de massas. A reação ocorre com o brometo agindo como um nucleófilo em mecanismo S_N2 (CAREY, 2011). O espectro encontra-se na Figura 84.

Figura 84 – Espectro de massas para o pico referente ao (E)-1-bromooct-3-eno (**33**), por impacto eletrônico.



A presença do átomo de bromo é confirmada através da análise por espectrometria de massas (Figura 84). A observação dos pares de picos em m/z 192 e 190 [M^{+}], m/z 150 e 148, bem como m/z 137 e 135, com proporção de altura dos picos 1:1, retrata o padrão esperado para compostos contendo bromo na molécula, devido à razão isotópica desse átomo (PAVIA et al., 2015).

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Uma rota foi sugerida para a síntese do acetato de (Z,E)-7,11-decadienila, com quatro etapas a partir da obtenção dos intermediários sintetizados, totalizando dez etapas reacionais.

Foi possível obter os intermediários: alcino terminal derivado do tetraidropirano (2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano) e o alceno bromado ((E)-1-bromooct-3-eno) para seguir com a etapa de acoplamento alquílico, utilizando *n*-BuLi. Os rendimentos obtidos foram satisfatórios e as etapas, de fácil execução.

Os intermediários são importantes na síntese do composto acetato de (Z,E)-7,11-decadienila, feromônio das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*. A síntese deverá ser concluída para que, assim, possa ser utilizado no controle dos insetos-praga.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Hussam Aldin et al. Effect of non-catalytic infrared ray on the grain moth *Sitotroga cerealella* (Lepidoptera: Gelechiidae). **Journal Of Experimental Biology And Agricultural Sciences**, v. 5, n. 2, p.264-270, 2017.
- AKTER, Tahmina; ALI, Mohammed. Efficacy of Pheromone on Capturing Angoumois Grain Moth (*Sitotroga Cerealella*) in Stored Rice (*Oryza Sativa L.*) Grain. **The Agriculturists**, v. 13, n. 2, p.74-80, 2016.
- ALI, Amjad et al. Influence of weather factors on the trapped population of pink bollworm (*Pectinophora gossypiella*) under Multan Agro-ecosystem. **Journal Of Entomology And Zoology Studies**. v. 4, n. 1, p. 2-6, 2016.
- ANDELIC, Ivan; MYHREN, Finn; SKATTEBØL, Lars. A Practical synthesis of Gossyplure, the sex pheromone of the pink bollworm moth (*Pectinophora gossypiella*). **Acta Chemica Scandinavica**, v. 39, p.231-234, 1985.
- ANDERSON, Richard J.; HENRICK, Clive A.. Stereochemical control in Wittig olefin synthesis. Preparation of the pink bollworm sex pheromone mixture, gossyplure. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 97, n. 15, p.4327-4334, 1975.
- BELLETTINI, S. et al. Controle da lagarta rosada *Pectinophora gossypiella* Saund, 1844 com inseticidas em pulverização na cultura do algodoeiro. In: congresso brasileiro de algodão, 3., 2011, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: Embrapa, 2011. p. 145 - 147.
- BIERL, B. A. et al. The pink bollworm sex attractant. **Journal Of Economic Entomology**, v. 67, n. 2, p.211-216, 1974.
- BOSHRA, S. A. Effect of high-temperature pre-irradiation on reproduction and mating competitiveness of male *Sitotroga cerealella* (Olivier) and their F1 progeny. **Journal Of Stored Products Research**, v. 43, n. 1, p.73-78, 2007.
- BURGER, R.; BIGLER, P.. DEPTQ: Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer Including the Detection of Quaternary Nuclei. **Journal Of Magnetic Resonance**, v. 135, n. 2, p.529-534, 1998.
- CAREY, Francis A.. **Química Orgânica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011. V. 1.
- CHAMP, B. R.; DYTE, C. E.. FAO Global Survey of Pesticide Susceptibility of Stored Grain Pests. **FAO Plant Protection Bulletin**, v. 25, n. 2, p.49-67, 1977.
- CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic Chemistry**. 2. ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2012. 1264 p.

DHURUA, Sanyasi; GUJAR, Govind T. Field-evolved resistance to *Bt* toxin Cry1Ac in the pink bollworm, *Pectinophora gossypiella* (Saunders) (Lepidoptera: Gelechiidae), from India. **Pest Management Science**, v. 67, n. 8, p.898-903, 2011.

DISSELNKÖTTER, H. et al. Trennung und analytische bestimmung synthetischer pheromone am beispiel der isomeren 7,11-hexadecadien-1-yl acetate (gossyplure). **Tetrahedron**, v. 32, n. 13, p.1591-1595, 1976.

FARONI, Lêda Rita D'antonino; SOUSA, Adalberto Hipólito. Os problemas com pragas de armazenamento e as tendências para seu controle na pós-colheita de grãos. In: 5ª Conferência Brasileira de pós-colheita, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu: Abrapos, 2010. p. 1 - 16. Disponível em: <http://eventos.abrapos.org.br/anais/paperfile/16_20160821_20-54-21_438.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2018.

GALLO, Domingos et al. **Entomologia agrícola**. 10. ed. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.

HUMMEL, H. E. et al. Clarification of the chemical status of the pink bollworm sex pheromone. **Science**, v. 181, n. 4102, p.873-875, 1973.

ISHIHARA, Toshinobu; YAMAMOTO, Akira. Novel Synthesis of alkynyl halides by a grignard coupling reaction with α,ω -dibromo-1-alkyne: Synthesis of (Z,Z) and (Z,E)-7,11-hexadecadienyl acetate. **Agricultural And Biological Chemistry**, v. 48, n. 1, p.211-213, 1984.

JOSHI, N.N.; MAMDAPUR, V.R.; CHADHA, M.S.. Stereoselective and versatile approach for the synthesis of gossyplure and its components. **Tetrahedron**, v. 40, n. 17, p.3285-3289, 1984.

KEYS, Ronald E.; MILLS, Robert B.. Demonstration and Extraction of a Sex Attractant from Female Angoumois Grain Moths. **Journal Of Economic Entomology**, v. 61, n. 1, p.46-49, 1968.

KIM, Min-gi; LEE, Hoi-seon. Phototactic behavior 5: Attractive effects of the angoumois grain moth, *Sitotroga cerealella*, to light-emitting diodes. **Journal Of The Korean Society For Applied Biological Chemistry**, v. 57, n. 2, p.259-262, 2014.

LOBOS, Enrique. Control de lagarta rosada del algodouero (*Pectinophora gossypiella* Saunders), por el método de confusión sexual con PB-L Rope, (Gossyplure: ZZ/ZE-7,11-hexadecadienil acetato). In: congresso brasileiro de algodão, 3., 2011, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: Embrapa, 2011. p. 476 - 478.

LYKOURESSIS, D. et al. Mating disruption of the pink bollworm *Pectinophora gossypiella* (Saund.) (Lepidoptera: Gelechiidae) using gossyplure PB-rope dispensers in cotton fields. **Journal Of Pest Science**, v. 77, n. 4, p.205-210, 2004.

MA, M. et al. A garlic substance disrupts odorant-binding protein recognition of insect pheromones released from adults of the angoumois grain moth, *Sitotroga cerealella* (Lepidoptera: Gelechiidae). **Insect Molecular Biology**, v. 25, n. 5, p.530-540, 2016.

MOREIRA, Jardel A.; MCELFRISH, J. Steven; MILLAR, Jocelyn G.. Identification, Synthesis, and field testing of the sex pheromone of the citrus leafminer, *Phyllocnistis citrella*. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 32, n. 1, p.169-194, 2006.

MORI, Kenji; TOMINAGA, M.; MATSUI, M.. Synthesis of the pink bollworm sex pheromone, 7-cis, 11-cis-Hexadecadienyl acetate and its 11-trans isomer. **Agricultural And Biological Chemistry**, v. 38, n. 8, p.1551-1552, 1974.

MORI, K.; TOMINAGA, M.; MATSUI, M.. Stereoselective synthesis of the pink bollworm sex pheromone, (Z, Z)-7,11-hexadecadienyl acetate and its (Z, E)-isomer. **Tetrahedron**, v. 31, n. 16, p.1846-1848, 1975.

MUCHOWSKI, Joseph M.; VENUTI, Michael C.. Cyclic phosphonium ylides. A short synthesis of gossyplure. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 46, n. 2, p.459-461, 1981.

NAIK, Vakudavath C B et al. Field-evolved resistance of pink bollworm, *Pectinophora gossypiella* (Saunders) (Lepidoptera: Gelechiidae), to transgenic *Bacillus thuringiensis* (Bt) cotton expressing crystal 1Ac (Cry1Ac) and Cry2Ab in India. **Pest Management Science**, p.1-22, 2018.

NISAR, Hina et al. Relative susceptibility of four wheat cultivars against angoumois grain moth *Sitotroga cerealella* (Olivier) (Lepidoptera: Gelechiidae). **Journal Of Entomology And Zoology Studies**, v. 6, n. 3, p.379-382, 2018.

NOBLE, Lloyd W.. **Fifty years of research on the pink bollworm in the United States**. Washington, D.C., USA: Agriculture Handbook n 357, 1969. 61 p.

ODINOKOV, V. N. et al. Pheromones of insects and their analogs. **Chemistry Of Natural Compounds**, v. 27, n. 5, p.621-623, 1991.

ODINOKOV, V. N. et al. Insect pheromones and their analogs. LVIII. Synthesis of hexadeca-7Z,11E-dien-1-yl acetate — a component of the sex pheromones of *Pectinophora gossypiella* and *Sitotroga cerealella*. **Chemistry Of Natural Compounds**, v. 34, n. 2, p.186-188, 1998.

OJHA, Abhishek et al. Analysis of resistance to Cry1Ac in field-collected pink bollworm, *Pectinophora gossypiella* (Lepidoptera: Gelechiidae), populations. **Gm Crops & Food**, v. 5, n. 4, p.280-286, 2014.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PEREIRA FILHO, Israel Alexandre; RODRIGUES, José Avelino Santos (Ed.). **SORGO: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília - DF: Embrapa, 2015. 16 p.

RASHAD, Amira M. et al. Biochemical Studies of Some Pesticidal Formulations against *Pectinophora gossypiella* (Saunders) (Lepidoptera: Gelechiidae). **American-eurasian J. Agric. & Environ. Sci.**, v. 15, n. 3, p.303-307, 2015.

ROITBERG, Bernard D.. Why pest management needs behavioral ecology and vice versa. **Entomological Research**, v. 37, n. 1, p.14-18, 2007.

SABRY, Al-kazafy Hassan; HASSAN, Karim Abou-zied; RAHMAN, Atef Abd-el. Relative toxicity of some modern insecticides against the pink bollworm, *Pectinophora gossypiella* (Saunders) and their residues effects on some natural enemies. **International Journal Of Science, Environment and Technology**, v. 3, n. 2, p.481-491, 2014.

SARWAR, Muhammad. Biological parameters of pink bollworm *Pectinophora gossypiella* (Saunders) (Lepidoptera: Gelechiidae): A looming Threat for Cotton and its eradication opportunity. **International Journal Of Research In Agriculture And Forestry**, Punjab, v. 4, n. 7, p.25-36, 2017.

SHAH, Mansoor Ali; MEMON, Nasreen; BALOCH, Ahmed Ali. Use of sex pheromones and light traps for monitoring the population of adult moths of cotton bollworms in hyderabad, sindh, Pakistan. **Sarhad J. Agric**, v. 27, n. 3, p.435-442, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6^a ed. Ed. LTC, 2000.

SMITH, W. Novis; BEUMEL JUNIOR, O. F.. Preparation of Alkynes and Dialkynes by Reaction of Monohalo- and Dihaloalkanes with Lithium Acetylenide-Ethylenediamine Complex. **Synthesis**, v. 1974, n. 06, p. 441-443, 1974.

SOARES, Thayanne Nicolly de Araújo et al. Insecticide Potential of Botanic Extracts Obtained from the Flora of the Brazilian North East Region. **European Scientific Journal**, v. 14, n. 18, p.1-13, 2018.

SONNET, P. E.; BIERL, B. A.; BEROZA, M.. Effects of hexamethylphosphoric triamide (hempa) upon allylic grignard reagents: Synthesis of long chain alkenol acetates. **Journal Of The American Oil Chemists Society**, v. 51, n. 8, p.371-372, 1974.

SONNET, P. E.. Geometrical isomerization of 1,5-dienes: Isomers of gossyplure, the pink bollworm sex attractant. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 1, p.36-38, 1976.

Síntese dos intermediários do acetato de (Z,E)-7,11-hexadecadienila, principal componente feromonal das pragas *Pectinophora gossypiella* e *Sitotroga cerealella*

SONNET, P. E.. Practical synthesis of the sex pheromone of the pink bollworm. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 39, n. 25, p.3793-3794, 1974.

SU, Helen C. F.; MAHANY, Patrick G.. Synthesis of the Sex Pheromone of the Female Angoumois Grain Moth and Its Geometric Isomers. **Journal Of Economic Entomology**, v. 67, n. 3, p.319-321, 1974.

VASIAN, Iuliana; POP, Aurelia. A Facile trans-Reduction of Inactivated Alkynes with Lithium Aluminum Hydride and Lithium Iodide. **Rev.chim.(bucharest)**, v. 10, n. 67, p.1948-1951, 2016.

VICK, K. W. et al. (Z-E)-7,11-hexadecadien-1-ol acetate: The sex pheromone of the angoumois grain moth, *Sitotroga cerealella*. **Experientia**, v. 30, n. 1, p.17-18, 1974.

VICK, K. W.; COFFELT, J. A.; SULLIVAN, M. A.. Disruption of Pheromone Communication in the Angoumois Grain Moth with Synthetic Female Sex Pheromone. **Environmental Entomology**, v. 7, n. 4, p.528-531, 1978.

WUTS, G. M. Peter; GREENE, W. Theodora. **Protective groups in organic synthesis**, 5 ed. John Wiley&Sons.Hoboken, New Jersey, 2007.

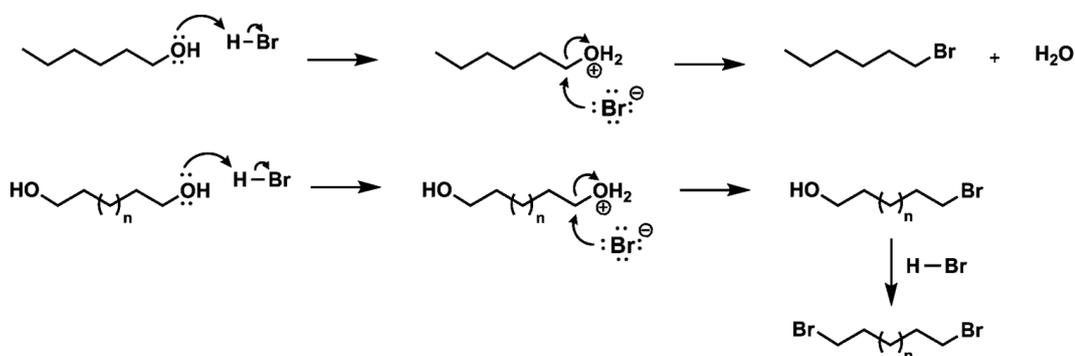
YANG, Feng-lian; ZHU, Fen; LEI, Chao-liang. Insecticidal activities of garlic substances against adults of grain moth, *Sitotroga cerealella* (Lepidoptera: Gelechiidae). **Insect Science**, v. 19, n. 2, p.205-212, 2011.

4 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA REAÇÕES DE MONOBROMAÇÃO DE α, ω -DIÓIS VIA ENERGIA MICRO-ONDAS

4.1 Referencial Teórico

A reação de bromação de álcoois primários com HBr envolve o mecanismo do tipo substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Entretanto, o grupo hidroxila é um péssimo grupo abandonador, a protonação inicial do grupo OH com um ácido forte torna o carbono susceptível ao ataque nucleofílico e permite que a reação de substituição ocorra, conforme o esquema abaixo (Esquema 31) (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012; CAREY, 2000), com a formação do haleto de alquila primário e água.

Esquema 31 – Mecanismo de reação S_N2 de álcoois e dióis.



Fonte: Adaptado de Clayden, Greeves e Warren (2012).

A monobromação de α, ω -dióis com ácido bromídrico, é uma reação que deve ser controlada, já que pode haver formação do produto dibromado. Nesse caso, é necessária purificação em coluna cromatográfica em gel de sílica (HENRICK, 1977).

Os bromo-álcoois são bastante utilizados como intermediários em síntese de feromônios (CHONG; HEUFT; RABBAT, 2000). Apesar de serem disponíveis no mercado, os valores cobrados são elevados. Abaixo, encontra-se uma tabela (Tabela 25) com os valores obtidos em junho/2018 de alguns dióis e seus respectivos bromo-álcoois.

Tabela 25 – Valores, em reais, praticados na venda de dióis e bromo-álcoois em junho/2018. Os valores referem-se a cada 10 g de material, as porcentagens (%) são atribuídas à pureza.

Produtos	n=6	n=7	n=8	n=10
$\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	65,00 (99%)	631,60 (95%)	96,50 (98%)	30,70 (98%)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	1670,00 (97%)	4514,00 (95%)	2996,00 (95%)	3482,00 (90%)

<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>.

Dessa forma, o emprego dos dióis citados aparece como alternativa para minimizar os custos com reagentes e tornar as sínteses de feromônios economicamente viáveis. A reação ocorre empregando o diol, ácido bromídrico (HBr) e solvente orgânico, mais comumente tolueno ou benzeno, fazendo uso ou não de aparato para retirada de água do sistema, como o Dean-Stark, que remove também o HBr do meio, diminuindo rendimento e aumentando o tempo reacional (CHONG; HEUFT; RABBAT, 2000; VIDAL, 2012).

A monobromação do diol é, normalmente, a etapa inicial da rota sintética. Estão descritas na literatura sínteses de feromônios de lepidópteros contendo uma ou duas duplas ligações em suas estruturas, com formação de bromo-álcoois a partir de dióis. Reações deste tipo têm sido descritas na literatura com duração de até 96 horas, sob refluxo. Estas, além de demoradas, tornam-se bastante dispendiosas (STRONG et al., 2007; ZHANG et al., 2014; VIDAL, 2012; ZARBIN et al., 2007).

Reações assistidas por micro-ondas têm sido citadas por fornecer melhores rendimentos, menor tempo e maior seletividade do que suas equivalentes com aquecimento convencional. Isto ocorre, pois, a energia utilizada durante esse processo é transferida diretamente para os compostos envolvidos na reação e é, por isso, também chamada de “aquecimento molecular”. Este tipo de método permite também controlar parâmetros como temperatura, pressão e rampa de aquecimento, com o uso de reatores específicos (HAYES, 2002; GAWANDE et al., 2014).

Estando na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz, a energia micro-ondas (MO) tem sido adaptada para uso em diversas áreas, além de muito utilizada na síntese de compostos orgânicos, devido, principalmente, à redução dos tempos de reação (HAYES, 2002; POLSHETTIWAR; NADAGOUDA; VARMA, 2009; SOUZA; MIRANDA, 2011). As micro-ondas (MO) são radiações eletromagnéticas e possuem um campo elétrico perpendicular a um campo magnético. Entretanto, apenas o campo elétrico é capaz de induzir o aquecimento (HAYES, 2002). Nesta técnica não clássica, o aquecimento ocorre por dois mecanismos principais: rotação do dipolo e condução iônica (KAPPE, 2006).

A rotação de dipolo está relacionada com o alinhamento adotado pelas moléculas polares (com dipolos permanentes ou induzidos) devido à aplicação do campo elétrico. A oscilação desse campo faz com que o dipolo tente realinhar e a contínua reorientação resulta em fricção, induzindo o aquecimento (LEADBEATER; MCGOWAN, 2006).

Já na condução iônica, o calor é gerado por fricção dos íons livres ou espécies iônicas presentes sob os efeitos do campo eletromagnético (SANSEVERINO, 2002; HAYES, 2002).

Durante a irradiação com micro-ondas as rotações moleculares são afetadas, mas não a estrutura, o que ocorre é que a energia é aplicada continuamente, deixando as moléculas em constante desequilíbrio e com energia capaz de exceder a energia de ativação (E_a) da reação, superando a barreira energética mais rapidamente (LEADBEATER; MCGOWAN, 2006).

A frequência de 2,45 GHz é a mais utilizada em escalas industrial, científica e médica, pois penetra até uma profundidade capaz de interagir com as amostras (HAYES, 2002; LEADBEATER; MCGOWAN, 2006).

A eficiência das reações está relacionada à capacidade de absorção de energia micro-ondas, que é específica para cada solvente e reagente utilizado. O fator de dissipação, ou fator de perda ($\tan \delta$) mede a capacidade de conversão de energia micro-ondas em calor, e, quanto maior o valor de $\tan \delta$, mais eficiente será o aquecimento (GAWANDE et al., 2014).

O fator de perda é expresso por $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, onde a perda dielétrica (ϵ'') refere-se a quantidade de energia perdida sendo dissipada como calor. Já a constante dielétrica (ϵ') descreve a habilidade de polarização das moléculas quando aplicado um campo elétrico (HAYES, 2002; KAPPE, 2006).

Abaixo, na Tabela 26, encontram-se os valores para o fator de perda dielétrica (ϵ''), a constante dielétrica (ϵ'), o fator de dissipação ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), a temperatura de ebulição e o momento de dipolo para alguns solventes.

Tabela 26 – Constante dielétrica (ϵ'), fator de perda dielétrica (ϵ''), fator de dissipação ($\tan \delta$), momento de dipolo e temperatura de ebulição para alguns solventes. Os valores para ϵ'' , ϵ' e $\tan \delta$ foram medidos à temperatura de 25°C e frequência de 2,45 GHz.

Solvente	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	Momento dipolo	Solubilidade em água (g/100 g)	P. E. (°C)
Tolueno	2,4 ^a	0,096 ^a	0,040 ^a	0,36 D ^c	0,05 ^d	111 ^a
Iso-octano	1,95 ^b			0 D ^c	Insolúvel ^e	99 ^e
1,2-Dicloroetano	10,4 ^a	1,321 ^a	0,127 ^a	1,439 D ^c	0,861 ^d	83 ^a
Água	80,4 ^a	9,889 ^a	0,123 ^a	1,85 D ^c	-	100 ^a
Hexano	1,9 ^a	0,038 ^a	0,020 ^a	0 D ^c	0,014 ^d	69 ^a

^a Hayes (2002); ^b Hahn, Svejda e Dallos (1993); ^c Yaws (2014); ^d American Chemical Society (2016); ^e Sigma-aldrich (2018).

Kappe (2006) classifica os solventes de acordo com os valores do fator de dissipação ($\tan \delta$), como: alta absorção ($\tan \delta > 0,5$), média ($0,1 < \tan \delta < 0,5$) ou baixa absorção de micro-ondas ($\tan \delta < 0,1$). Enquanto Hayes (2002) leva em consideração os valores da perda dielétrica (ϵ'') para classificação dos solventes – alta absorção $\epsilon'' > 14$, média absorção $1 < \epsilon'' < 13,99$ e baixa absorção $\epsilon'' < 1$. Dessa forma, água e 1,2-dicloroetano são solventes de média absorção de energia micro-ondas, enquanto tolueno e iso-octano (Momento dipolo = 0 D) são solventes com baixa absorção de energia micro-ondas.

Muito embora tolueno e outros solventes de baixa polaridade não sejam utilizados como solvente em reações via energia micro-ondas devido aos baixos valores para a constante dielétrica (ϵ'), a perda dielétrica (ϵ'') e fator de perda ($\tan \delta$) (Tabela 27), podem agir para baixos aquecimentos, ou ainda, como não interagem com a radiação, proteger do calor produzido pelos reagentes polares (HAYES, 2002).

Os álcoois possuem valores de fator de dissipação considerados entre médio e alto para absorção de energia de micro-ondas (GABRIEL et al., 1998). Na tabela 27 estão destacados alguns dióis com os valores do fator de dissipação ($\tan \delta$) e momento de dipolo.

Tabela 27 – Fator de dissipação ($\tan \delta$), momento de dipolo e massa molar de alguns dióis. Os valores para $\tan \delta$ foram medidos a temperatura de 25°C e 2,45 GHz.

Reagente	$\tan \delta$	Momento dipolo (D)	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
1,3-propanodiol	1,30 ^f		76,09
1,4-butanodiol	0,783 ^f	3,93 ^c ; 2,61 ^{g*}	90,12
1,5-pentanodiol	0,456 ^f		104,15
1,6-hexanodiol		2,50 ^{g*}	118,16
1,7-heptanodiol	0,206 ^f	2,40 ^{g*}	132,20
1,8-octanodiol		2,53 ^{g*}	146,23

^c Yaws (2014); ^f Gabriel et al. (1998); ^g Crossley (1978)

* Dados obtidos em 1,4-dioxano.

Apesar da vasta empregabilidade da energia micro-ondas em sínteses orgânicas, as publicações encontradas com uso dessa técnica na monobromação de dióis são descritas por Kad et al. (2003), que usa forno micro-ondas doméstico e Zhang et al. (2014) que realizaram a bromação de alguns dióis utilizando HBr para formação de: 8-bromo-1-octanol, 9-bromo-1-nonanol, 10-bromo-1-decanol, 11-bromo-1-undecanol, 12-bromo-1-dodecanol, 13-bromo-1-tridecanol e 14-bromo-1-

tetradecanol, com tempos de reação que variaram entre 1h – 2h tendo como solventes tolueno e ciclohexano.

Chong, Heuft e Rabbat (2000) descrevem metodologias de monobromação de α, ω -dióis com aquecimento convencional com uso ou não de aparato Dean-Stark, em tempo de reação de até 96 h. São descritas reações para obtenção do 6-bromo-1-hexanol em até 72h com rendimentos de 65% (BELMAR et al., 2000; CHANG et al., 2013). O 7-bromo-1-heptanol em 66% rendimento (VAN VANG et al., 2008) e o 10-bromo-1-decanol de 53% a 63% em reações com duração de 2h a 24h (ZARBIN et al., 2007; ZHANG et al., 2014).

Diante do exposto, fica evidenciada a importância da síntese de halo-álcoois a partir de α, ω dióis, principalmente devido aos altos preços de venda. A grande vantagem das reações utilizando energia via micro-ondas está na redução do tempo e, para isso, parâmetros como temperatura e solventes precisam ser otimizados. Dessa maneira, novas metodologias de monobromação de α, ω dióis devem ser estudadas a fim de obter maior seletividade e maiores rendimentos reacionais, utilizando energia via micro-ondas.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologia de baixo custo na síntese de bromo-álcoois a partir de α, ω -dióis sob irradiação por micro-ondas.

4.2.2 Objetivos Específicos

Desenvolver metodologia para obtenção do 8-bromo-1-octanol a partir do 1,8-octanodiol via energia micro-ondas, utilizando o tolueno como solvente.

Aplicar o método desenvolvido na monobromação de outros α, ω -dióis.

Avaliar a possibilidade de substituição do tolueno em reações de monobromação de α, ω -dióis de cadeia intermediária.

4.3 Material e Método

4.3.1 Considerações Iniciais

As reações foram realizadas em equipamento MARS - Microwave Reactor System (CEM Co. Ltd., NC, USA), sob agitação lenta e rampa de aquecimento de 5 min até atingir 100°C.

Para as análises cromatográficas foram utilizados os seguintes equipamentos: Cromatógrafo Gasoso com detector por ionização de chama (CG-DIC) e Cromatógrafo acoplado a Espectrômetro de Massas GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão). Para as análises por CG-EM o modo utilizado foi o Split em coluna NST 01 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) com temperatura inicial de 50°C durante 5 minutos e com taxa de elevação de 8°C/min até 280°C por 5 minutos. A temperatura aplicada para injeção foi de 250°C.

As análises por RMN foram realizadas em equipamento Bruker Avance 400 MHz (Alemanha), (^1H : 400 MHz; ^{13}C : 100 MHz), com as amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3), utilizando o software TopSpin 3.5pl7 (Bruker BioSpin, 2017) para o tratamento dos espectros gerados.

As análises cromatográficas bem como os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – UFAL e os experimentos de RMN no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL.

4.3.2 Ensaios com 1,8-octanodiol para formação de 8-bromo-1-octanol

4.3.2.1 Avaliação em tolueno: proporção molar de diol-HBr e tempo reacional

Em recipiente de vidro com tampa de teflon rosqueável, próprio para reator de micro-ondas, foi pesado o 1,8-octanodiol (98%) (0,5 g; 3,42 mmol), adicionado 5,2 mL de tolueno (1,5 mL/1 mmol de diol) e o HBr (48%), em volume variável, a depender da proporção molar diol-HBr. Foram avaliadas as proporções de HBr (48%) em 1 equivalente molar (0,39 mL), 2 equivalentes molares (0,77 mL) e 3 equivalentes molares (1,16 mL), com tempos de reação de 15 a 60 minutos. Após tempo de reação avaliado, ao material obtido foi adicionado água (30 mL) e extraído com AcOEt (3 x

30 mL). A fração orgânica foi reunida e lavada com água (2 x 30 mL), NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL). A fração orgânica foi seca em Na₂SO₄, filtrada e o solvente, removido em evaporador rotatório.

4.3.2.2 Avaliação de 1,2-dicloroetano e Iso-octano: tempo reacional

Os ensaios seguiram com a melhor proporção molar de diol-HBr obtida em 4.3.2.1. Dessa forma, o 1,8-octanodiol (0,5 g, 3,42 mmol) foi pesado e foram adicionados 5,2 mL de solvente (iso-octano ou 1,2-dicloroetano) e 0,77 mL de HBr (48%, 2 equivalentes). Os recipientes foram levados para o reator de micro-ondas. A reação procedeu sob agitação lenta, atingindo a temperatura de trabalho (100°C) após 5 minutos. Os tempos de reação variaram de 5 a 20 minutos, de acordo com o solvente utilizado. Ao material obtido foi adicionado água (30 mL) e extraído com AcOEt (3 x 30 mL). A fração orgânica foi reunida e lavada com água (2 x 30 mL), NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL). A mesma fração foi seca em Na₂SO₄, filtrada e concentrada sob vácuo.

4.3.3 Ensaios com outros α, ω -dióis na formação de bromo-álcoois

De maneira similar, para a síntese dos bromo-álcoois seguintes, o α, ω -diol foi pesado (0,5 g) em recipiente de vidro com tampo de teflon rosqueável, adicionado o solvente em estudo (tolueno, 1,2-dicloroetano ou iso-octano) (1,5 mL/1 mmol de diol), e, em seguida, adicionado o HBr (48%) em proporção molar de 2 equivalentes em relação ao diol. Foram testados os dióis: 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol e 1,10-decanodiol. Cada diol apresentou volumes variáveis de solvente e HBr, conforme tabela 28, abaixo:

Tabela 28 – Volumes de HBr e de solventes utilizados na monobromação de 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol e 1,10-decanodiol.

	α, ω -dióis		
	1,6-hexanodiol	1,7-heptanodiol	1,10-decanodiol
n (mmol)	4,23	3,7	2,8
Volume HBr (48%) (mL) (2 eq.)	0,96	0,86	0,65
Volume solvente (mL)	6,35	5,67	4,30

As reações aqui descritas seguiram as melhores condições encontradas para cada solvente de acordo com os dados obtidos a partir dos ensaios com 1,8-octanodiol

(seção 4.3.2), sempre com 2 equivalentes molares de HBr em relação ao α, ω -diol empregado. Dessa forma, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol e 1,10-decanodiol foram monobromados seguindo os requisitos descritos na Tabela 29.

Tabela 29 – Condições testadas para os dióis 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,10-decanodiol, na formação de bromo-álcoois.

Solvente	Tempo (min)	Temperatura (°C) em MO
Tolueno	20	100
1,2-Dicloroetano	20	100
Iso-octano	10	100

Ao produto obtido foi acrescido água (30 mL) e o material extraído com acetato de etila (3 x 30 mL), em seguida lavado com solução de bicarbonato de sódio a 2,5% (3 x 30 mL), em seguida solução saturada de NaCl (30 mL). A fração orgânica foi seca em Na₂SO₄, filtrada e concentrada sob vácuo.

Os resultados para todos os ensaios foram avaliados através do rendimento em massa e seletividade, obtida através de análises por Cromatografia Gasosa, levando em consideração a porcentagem de produto monobromado obtido.

4.3.4 Dados espectroscópicos

6-bromo-1-hexanol:

EM m/z (%) (Figura 66, seção 3.4.2.1): 164,00 (1); 162,00 (1); 135,95 (11); 133,95 (11); 121,95 (1); 119,95 (1); 69,05 (20); 55,05 (100); 41,05 (70).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 67, seção 3.4.2.1): 1,33 – 1,53 (m, 4H); 1,61 (qo, $J = 6,43$ Hz, 2H); 1,89 (qo, $J = 6,68$ Hz, 2H); 3,43 (t, $J = 6,68$ Hz, 2H); 3,67 (t, $J = 6,43$ Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 68, seção 3.4.2.1): 24,9; 27,9; 32,5; 32,7; 33,8; 62,7.

7-bromo-1-heptanol:

EM m/z (%) (Figura 87): 178,00 (0,1); 176,00 (0,1); 150,00 (22); 148,00 (22); 136,95 (2); 135,95 (2); 134,95 (2); 133,95 (2); 97,05 (23); 69,05 (94); 55,05 (100); 41,05 (73).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) (Figura 88): 1,36 – 1,41 (m, 4H); 1,43 – 1,50 (m, 2H); 1,58 (m, 2H); 1,87 (qo, $J = 6,82$ Hz, 2H); 3,42 (t, $J = 6,82$ Hz, 2H); 3,65 (t, $J = 6,58$ Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 89): 25,6; 28,1; 28,5; 32,6; 32,7; 34,0; 63,0.

8-bromo-1-octanol:

EM m/z (%) (Figura 28, seção 2.4.1.1): 191,90 (0,2); 189,90 (0,2); 163,85 (16); 161,85 (16); 149,85 (16); 147,85 (16); 136,85 (6); 134,85 (6); 94,95 (2); 83,00 (48); 82,00 (18); 69,05 (100); 55,00 (99); 43,05 (25); 42,05 (21); 41,05 (77).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 29, seção 2.4.1.1): 1,30 – 1,38 (m, 6H); 1,43 (qo, $J = 6,86$ Hz, 2H); 1,56 (qo, $J = 6,60$ Hz, 2H); 1,85 (qo, $J = 6,86$ Hz, 2H); 3,40 (t, $J = 6,86$ Hz, 2H); 3,64 (t, $J = 6,60$ Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 30, seção 2.4.1.1): 25,5; 27,9; 28,5; 29,0; 32,4; 32,6; 33,8; 62,5.

10-bromo-1-decanol:

EM m/z (%) (Figura 90): 220,10 (1); 218,10 (1); 192,10 (2); 190,10 (2); 178,10 (1); 176,10 (1); 164,10 (4); 162,10 (4); 150,10 (19); 148,10 (19); 137,05 (7); 135,05 (7); 123,05 (1); 121,05 (1); 97,15 (24); 83,10 (41); 69,10 (91); 55,05 (100); 41,05 (77).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 91): 1,31 – 1,37 (m, 10H); 1,43 (m, 2H); 1,57 (qo, $J = 6,60$ Hz, 2H); 1,86 (qo, $J = 6,92$ Hz, 2H); 3,42 (t, $J = 6,92$ Hz, 2H); 3,65 (t, $J = 6,60$ Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm) (Figura 92): 25,7; 28,1; 28,7; 29,3; 29,3; 29,5; 32,7; 32,8; 34,0; 63,0.

1,6-dibromohexano:

EM m/z (%) (Figura 93): 245,90 (0,2); 243,90 (0,6); 241,90 (0,2); 135,90 (1); 165,00 (2); 164,00 (2); 163,00 (2); 162,00 (2); 135,00 (1); 134,00 (1); 83,05 (100); 55,05 (77); 41,05 (60).

1,7-dibromoheptano:

EM m/z (%) (Figura 94): 176,90 (1); 179,00 (1); 150,05 (2); 148,05 (2); 136,95 (8); 135,00 (8); 108,95 (4); 106,90 (4); 97,10 (100); 55,05 (99); 41,05 (64).

1,8-dibromo-octano:

EM m/z (%) (Figura 95): 192,90 (1); 190,90 (1); 164,00 (1); 161,95 (1); 150,95 (2); 149,95 (1); 148,95 (2); 147,95 (1); 136,95 (10); 134,95 (10); 122,90 (1); 120,90 (1); 111,05 (28); 69,00 (66); 55,00 (55); 43,95 (100).

1,10-dibromodecano:

EM m/z (%) (Figura 96): 219,15 (1); 221,10 (1); 192,10 (0,1); 190,10 (0,1); 179,10 (3); 177,10 (3); 163,15 (5); 165,10 (5); 151,10 (4); 149,10 (4); 137,05 (19); 135,05 (19); 123,00 (2); 121,00 (2); 97,15 (23); 109,00 (4); 107,00 (4); 83,15 (52); 69,10 (60); 55,05 (100); 44,00 (89).

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Ensaio com 1,8-octanodiol para formação de 8-bromo-1-octanol

4.4.1.1 Avaliação em tolueno: proporção molar de diol-HBr e tempo reacional

Os primeiros ensaios foram realizados com 1,8-octanodiol em tolueno, pois, além de bastante utilizado como reagente de partida em sínteses de feromônios no grupo, possui cadeia intermediária em relação aos dióis utilizados nesse tipo de reação.

Para testar a melhor proporção diol-HBr, foram avaliadas: 1 equivalente (0,39 mL), 2 equivalentes (0,77 mL) e 3 equivalentes molares de HBr (1,16 mL) em relação ao diol.

Os dados fornecidos na literatura dispõem de reações de monobromação de α, ω -dióis em micro-ondas com 2h de duração (ZHANG et al., 2014), tempo equivalente às reações de mesmo tipo, com aquecimento convencional, executadas pelo grupo.

Tanto os estudos com as diferentes proporções diol-HBr, quanto a avaliação de tempo, buscaram os melhores rendimentos reacionais e seletividade. Abaixo, na tabela 30, constam os dados obtidos na reação via energia micro-ondas (MO) de 1,8-octanodiol com HBr, em tolueno.

Tabela 30 – Dados das monobromações realizadas com 1,8-octanodiol em tolueno via energia MO a 100°C.

HO(CH2)6OH + HBr -> Br(CH2)6OH + Br(CH2)6Br
 1,8-octanodiol (1a) 8-bromo-1-octanol (2a) 1,8-dibromooctano (3a)

Entrada	Tempo	Proporção HBr ¹	Seletividade (%) ²		Rendimento (%) ³
			2a	3a	
1	15 min	1 eq. HBr (0,39 mL)	97,0	3,0	36,6
2	30 min		96,8	3,2	56,8
3	60 min		95,6	4,4	77,6
4	15 min	2 eq. HBr (0,77 mL)	100,0	0,0	51,4
5	20 min		96,8	3,2	89,3
6	30 min		92,8	7,2	88,3
7	60 min		91,5	8,5	89,6
8	15 min	3 eq. HBr (1,16 mL)	96,1	3,9	75,2

¹ Proporção de HBr, levando em consideração 1 equivalente molar de diol.

² Seletividade obtida em Cromatógrafo Gasoso. Valores referentes aos produtos monobromado (2a) e dibromado (3a).

³ Rendimento obtido com base no produto monobromado formado.

As melhores condições foram obtidas utilizando 2,0 equivalentes de HBr (48%), cujos rendimentos variaram de 51% a 90% na formação de 8-bromo-1-octanol (Tabela 30). No tempo de 20 min (entrada 5), obteve-se quase 90% de rendimento e 97% de seletividade, sendo o melhor resultado dentre os oito avaliados. Dessa forma, a proporção de 2,0 eq. de HBr em relação ao diol foi mantida para os ensaios seguintes.

No caso dos ensaios realizados com 1,0 eq. HBr, os rendimentos do produto monobromado (2a) aumentaram mais que a formação do dibromado (3a), ainda assim, aos 60 minutos (entrada 3), apenas 77,6% de 8-bromo-1-octanol foi formado, numa reação com seletividade do mono e dibromado de 95,6:4,4.

Para 2,0 eq. HBr, percebe-se, pelas entradas 5, 6 e 7, rendimentos muito próximos, com aumento progressivo na formação de 3a. Estima-se que aos 20 minutos a condição reacional ótima foi atingida.

O único ensaio realizado com 3,0 eq. de HBr apresentou seletividade aceitável, embora com rendimento abaixo do esperado, dessa maneira, presume-se que em menores tempos para essa condição, a seletividade seria maior, porém os rendimentos devem ficar abaixo dos 75,2% obtidos. Enquanto em maiores tempos a proporção do produto dibromado também deve aumentar.

Comparando-se ainda as entradas para os equivalentes de HBr utilizados, é possível observar que as reações para formação do produto dibromado ocorrem, proporcionalmente, mais lentamente que o primeiro ataque à hidroxila, quando comparadas às entradas 4 e 5. Houve um aumento de 51% para 89,3%, em rendimento, e diminuição de seletividade de 100% para 96,8% em relação ao produto monobromado.

A proteção do bromo-álcool formado ocorre devido à diferença de polaridade do diol e do produto monobromado, já que o emprego do solvente apolar protege o produto após a primeira bromação, havendo a transferência para a fase orgânica. Chong, Heuft e Rabbat (2000), em seus ensaios na monobromação de α, ω dióis, denominam esse efeito de extração seletiva, preservando a reação adicional para formação do produto dibromado.

Os resultados de seletividade obtidos em 20 minutos, utilizando 2 eq. HBr (entrada 5) são comparáveis a 30 minutos de reação com 1 eq. de HBr (entrada 2) e a 15 minutos com 3 eq. HBr (entrada 8), porém com maior rendimento. O que deixa clara a importância da avaliação da proporção molar de diol-HBr a ser utilizada, pois,

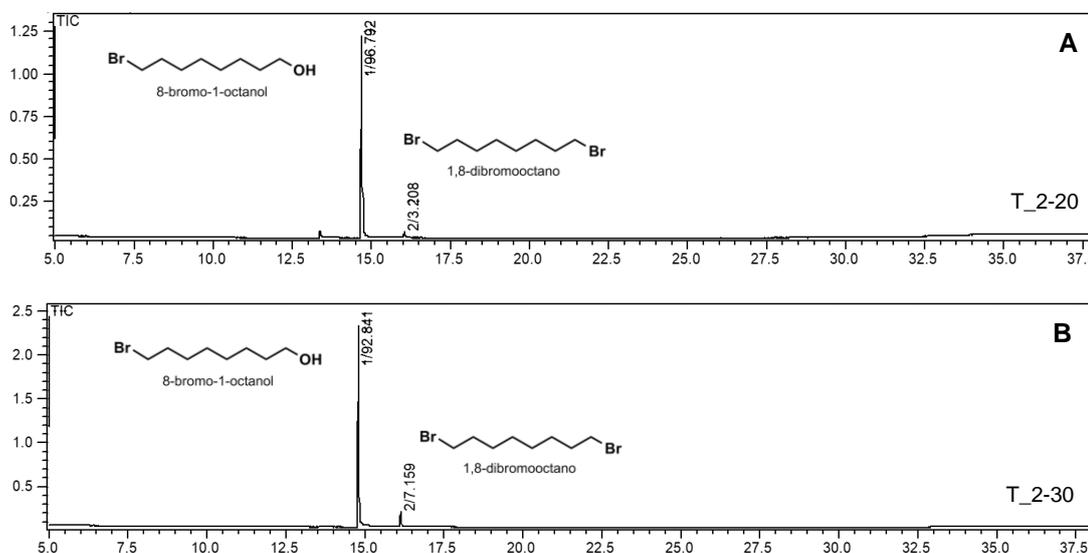
tanto o ácido quanto o diol estão envolvidos na cinética reacional (SOLOMONS; FRYHLE, 2013).

Em reação de monobromação de 1,8-octanodiol realizada no capítulo 2 (seção 2.3.2.1), com aquecimento convencional e proporção de 2,0 eq. de HBr, obteve-se rendimento de 93% de 8-bromo-1-octanol em 4h de duração, valor muito próximo aos 89% conseguidos em apenas 20 minutos em micro-ondas (MO). Ahn, Jung e Park (2006) obtiveram 72% de rendimento em 18h de reação utilizando o aparato Dean-Stark e benzeno como solvente. Chong, Heuft e Rabbat (2000), sem aparato para retirada de água e utilizando tolueno, conseguiram 87% de rendimento, com 97% de seletividade em 72h de reação. Já Zhang et al. (2014), em estudos com irradiação por micro-ondas (IMO) obtiveram 78,7% de rendimento e 96,6% de seletividade após 2h.

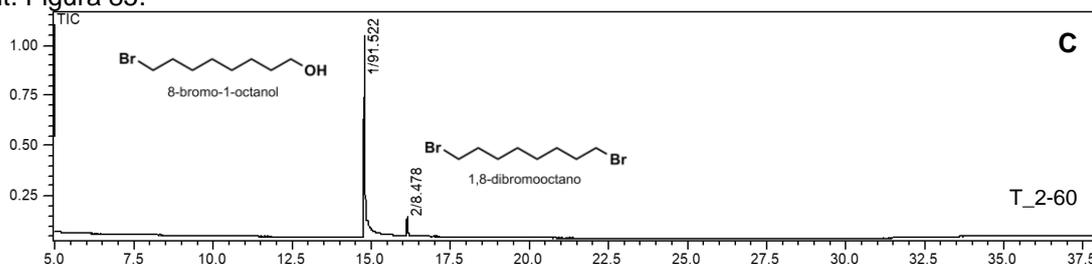
Dessa forma, a monobromação de 1,8-octanodiol, utilizando tolueno como solvente, via energia micro-ondas (IMO) apresentou-se como método rápido, seletivo e de rendimento satisfatório.

Abaixo, na Figura 85, estão os cromatogramas das reações de monobromação de 1,8-octanodiol com 2,0 eq. de HBr em 20 minutos, 30 minutos e 60 minutos, respectivamente, utilizando tolueno como solvente. Percebe-se um aumento na formação do segundo produto da reação, caracterizado como o 1,8-dibromo-octano (seção 4.4.3.7).

Figura 85 – Cromatogramas dos produtos de monobromação de 1,8-octanodiol, em tolueno, com 2 equivalentes de HBr. A) 20 minutos; B) 30 minutos; C) 60 minutos. Os valores acima dos picos indicam: número atribuído ao pico/proporção na mistura analisada.



Cont. Figura 85.



4.4.1.2 Avaliação de 1,2-dicloroetano e Iso-octano: tempo reacional

Definido um método capaz de sintetizar o 8-bromo-1-octanol a partir de 1,8-octanodiol em tolueno, via energia micro-ondas, com rendimento e seletividade satisfatórios, os parâmetros foram utilizados para os demais testes com o 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) e iso-octano.

Reações de monobromação de α, ω -dióis empregando tolueno como solvente apresentam bons resultados tanto de seletividade quanto de rendimento (CHONG; HEUFT; RABBAT, 2000; STRONG et al., 2007; ZHANG et al., 2014; VIDAL, 2012; ZARBIN et al., 2007). Apesar disso, em razão da remoção ser bastante laboriosa, os outros solventes foram avaliados.

A proporção molar de diol-HBr foi mantida (2 eq. de HBr 48%) e os tempos reacionais próximos de 20 minutos, condição considerada ótima, em tolueno.

Assim, os dados obtidos estão dispostos na Tabela 31, com os tempos, seletividades e rendimentos.

Tabela 31 – Dados das monobromações realizadas com 1,8-octanodiol em 1,2-dicloroetano e iso-octano via energia MO a 100°C e 2,0 eq. HBr.

Entrada	Tempo	Solvente	Seletividade (%) ¹		Rendimento (%) ²
			2a	3a	
1	10 min	1,2-DCE	98,0	2,0	55,8
2	15 min		97,9	2,1	64,4
3	18 min		90,6	9,4	84,9
4	20 min		84,3	15,7	86,4
5	5 min	Iso-octano	84,9	15,1	73,6
6	10 min		84,5	15,5	89,8
7	20 min		84,0	16,0	85,8

¹ Seletividade obtida em Cromatógrafo Gasoso. Valores referentes aos produtos monobromado (2a) e dibromado (3a).

² Rendimento obtido com base no produto monobromado formado.

Os melhores resultados, de acordo com a tabela 31, foram obtidos em 1,2-dicloroetano, comparando-se os dados de seletividade.

Com 5 minutos de reação em iso-octano (Tabela 31, entrada 5), obteve-se 15% de produto dibromado (3a), essa taxa, praticamente, manteve-se constante nos outros intervalos avaliados. Uma justificativa que pode ser considerada é o fato do iso-octano ser muito apolar (momento de dipolo = 0 D, Tabela 27) e não solubilizar completamente o bromo-álcool formado. Sem a proteção do solvente, o 8-bromo-1-octanol fica exposto ao segundo ataque da hidroxila. Em dados ainda não publicados pelo grupo, os ensaios realizados com aquecimento convencional em iso-octano apresentaram os mais altos valores na formação do produto dibromado, quando comparados à reação conduzida em tolueno e 1,2-dicloroetano, o que está de acordo com os dados do presente trabalho. Assim, o iso-octano não apresentou efeito satisfatório para os testes realizados na monobromação de 1,8-octanodiol.

Para as entradas 1 e 4 (Tabela 31), utilizando o 1,2-DCE como solvente, houve um aumento na formação de 3a, o que levou aos ensaios das entradas 2 (15 minutos) e 3 (18 minutos) (Tabela 31), com o argumento de investigar e acompanhar o tempo em que os maiores rendimento e seletividade seriam atingidos. O 1,2-dicloroetano apresenta fator de dissipação ($\tan \delta$) 0,127 e perda dielétrica (ϵ'') 1,321 (Tabela 26), o que classifica como de média absorção de micro-ondas, enquanto tolueno e iso-octano são classificados com baixa absorção, considerados transparentes à radiação nessa frequência. Esses valores indicam a maior capacidade de conversão de energia em calor do 1,2-DCE que os outros solventes utilizados, o que pode justificar o maior rendimento obtido na entrada 2 (Tabela 31) (64,4%), quando comparado à entrada 4 da tabela 30 (51,4%), em tolueno. Confrontando a entrada 4 (Tabela 31) (86,4% e 84,3% de seletividade) e a entrada 5 (Tabela 30) (89,3% e 96,8% de seletividade) os valores de rendimento são próximos, embora a seletividade seja maior na entrada 5 (Tabela 30). Os maiores valores de $\tan \delta$ e ϵ'' para o 1,2-dicloroetano sugerem uma reação mais ativa ao utilizar esse solvente, formando mais rapidamente o 8-bromo-1-octanol.

Ainda considerando os ensaios com 1,2-DCE, no intuito de averiguar o acelerado decaimento de seletividade, a temperatura deve ser considerada um fator importante. O ponto de ebulição do 1,2-DCE é 83°C e as reações foram realizadas a 100°C. A medida foi adotada já que muitas variáveis estavam sob análise, optando-se assim, por manter a mesma temperatura para todos os solventes. No entanto, ao

final dos ensaios, percebeu-se uma diminuição da quantidade de 1,2-dicloroetano. Dessa forma, a concentração na fração orgânica foi elevada ao passar do tempo. Chong, Heuft e Rabbat (2000), em análises utilizando tolueno, evidenciam que a seletividade dessa reação está diretamente ligada a quantidade de solvente utilizada. Zhang et al. (2014) constataram melhores rendimentos com o uso de maior quantidade de solvente. Assim, com menor proporção de solvente, ocorre mais formação de produto dibromado indesejado. Com o solvente saturado, aumenta-se a possibilidade de o bromo-álcool sofrer o segundo ataque nucleofílico por parte do brometo, presente na fração aquosa.

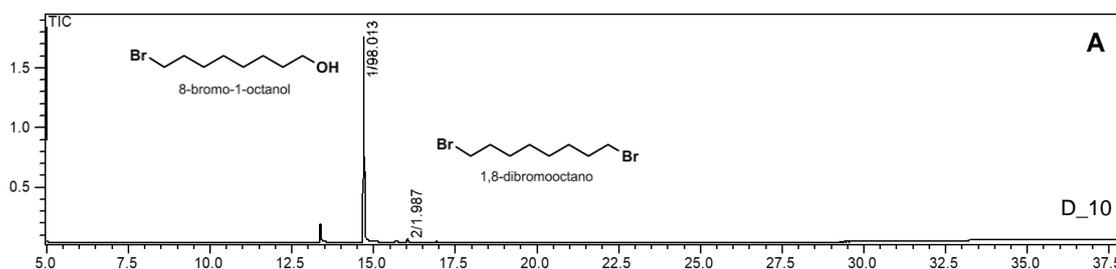
Nas reações realizadas via energia micro-ondas, Hayes (2002) considera tanto o volume de solvente utilizado quanto o aumento de temperatura como influenciadores nos tempos de relaxação dos compostos.

Os resultados obtidos sugerem que o iso-octano não é um potencial candidato como solvente substituto do tolueno em reações de monobromação de α, ω -dióis, quando realizadas via energia micro-ondas. Por outro lado, o 1,2-dicloroetano apresentou maiores possibilidades.

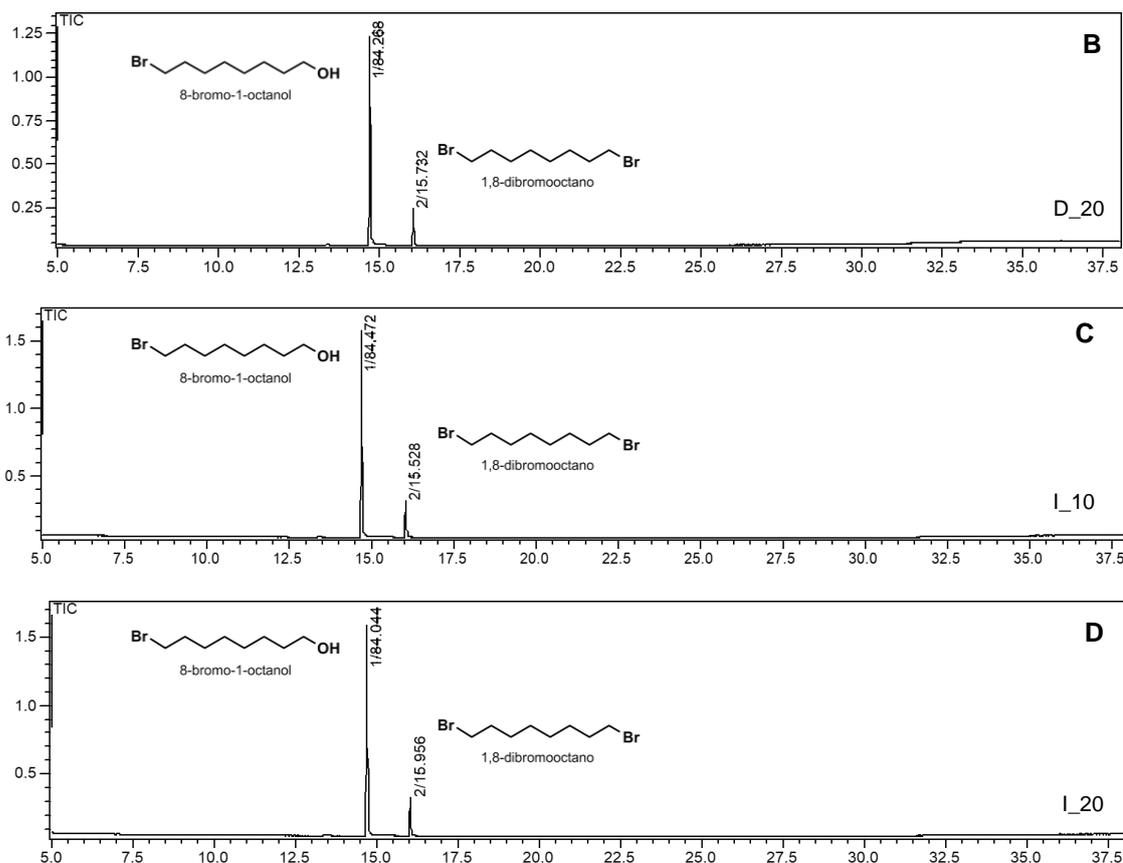
As melhores condições obtidas para a formação do 8-bromo-1-octanol com os três solventes avaliados foram aplicadas nos ensaios seguintes, no intuito de aplicação do método a outros dióis de cadeias maiores e menores que 1,8-octanodiol.

Os cromatogramas das reações de monobromação de 1,8-octanodiol com 1,2-dicloroetano e iso-octano em 10 e 20 minutos estão situados abaixo, Figura 86.

Figura 86 – Cromatogramas dos produtos de monobromação de 1,8-octanodiol, em 1,2-dicloroetano, com 2 equivalentes de HBr. A) 10 minutos; B) 20 minutos; e iso-octano, com 2 equivalentes de HBr. C) 10 minutos; D) 20 minutos. Os valores acima dos picos indicam: número atribuído ao pico/proporção na mistura analisada.



Cont. Figura 86.



4.4.2 Ensaios com outros α, ω -dióis na formação de bromo-álcoois

Nessa etapa, as análises foram realizadas com base nas condições ótimas obtidas para as reações de monobromação do 1,8-octanodiol. Conservou-se a proporção molar do ensaio em tolueno, de 2,0 equivalentes de HBr, avaliando os três solventes (tolueno, 1,2-dicloroetano e iso-octano).

Outros três bromo-álcoois foram sintetizados a partir dos α, ω -dióis: 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanol e 1,10-decanodiol.

Os ensaios foram realizados com 2 equivalentes de HBr em tolueno (20 minutos), 1,2-dicloroetano (20 minutos) e iso-octano (10 minutos).

Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 32, abaixo.

Os resultados obtidos não foram conclusivos quanto à escolha do melhor solvente para a síntese do 7-bromo-1-heptanol (**2c**). Embora, em reações realizadas por Santos (2017), a autora obteve 87,6% de rendimento em 2 h, com aquecimento em banho de óleo, utilizando o 1,2-DCE.

Na síntese de 6-bromo-1-hexanol o rendimento atingido foi maior quando a reação foi realizada em 1,2-DCE (Tabela 32, entrada 4), que quando tolueno foi utilizado (Tabela 32, entrada 1).

4.4.3 Análises espectroscópicas

A caracterização dos produtos monobromados foi realizada por Espectrometria de Massas e por RMN ^1H e ^{13}C . Os compostos dibromados tiveram sua estrutura confirmada apenas por espectrometria de massas.

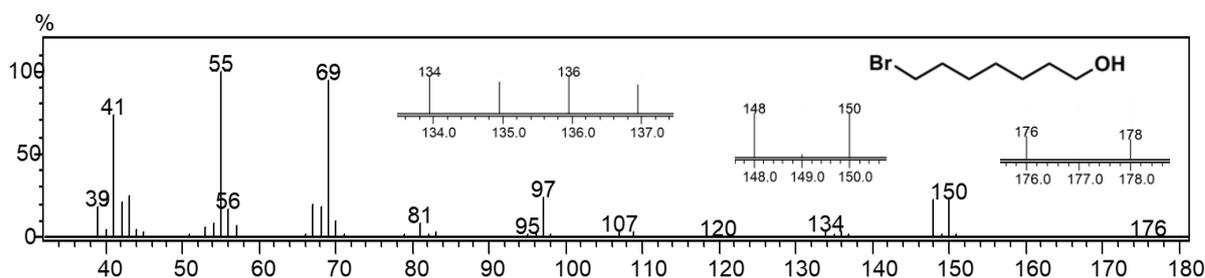
4.4.3.1 6-bromo-1-hexanol (**2b**)

Vide seção 3.4.2.1

4.4.3.2 7-bromo-1-heptanol (**2c**)

O espectro de massas de **2c** está na Figura 87.

Figura 87 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 7-bromo-1-heptanol.

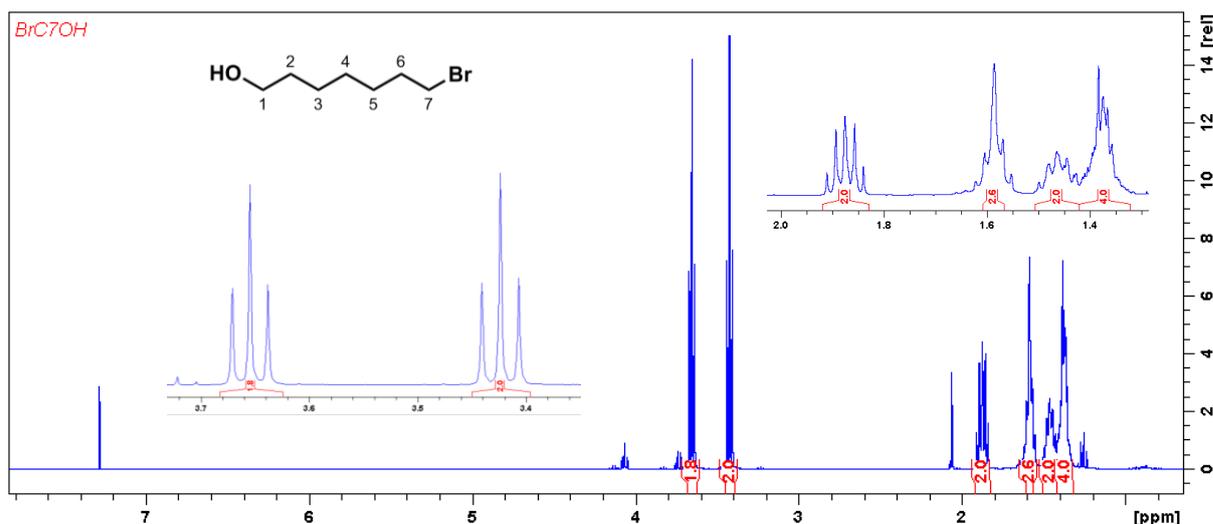


O pico referente a desidratação (característico de álcoois) é registrado em m/z 176 e m/z 178, o par de picos de intensidade 1:1 se dá devido à abundância natural dos isótopos ^{81}Br e ^{79}Br (CAREY, 2011; PAVIA et al., 2015). Os pares m/z 148 – 150 e m/z 134 – m/z 136 referem-se à perda de 28 e 42 unidades de massa,

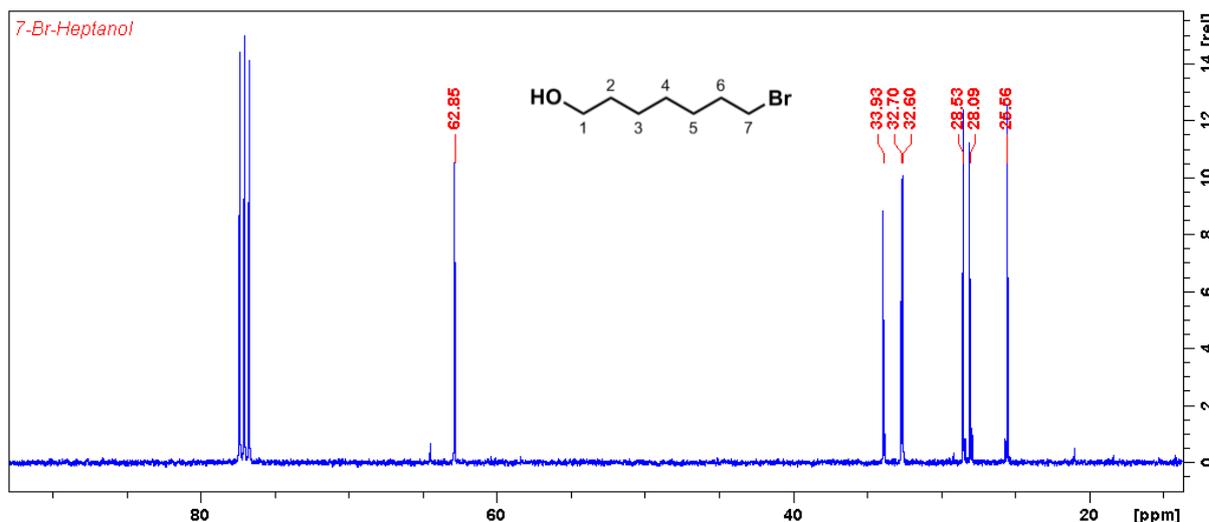
respectivamente, após a desidratação. Confirmando o número de carbonos presentes na molécula, tem-se o pico m/z 97 $[M-H_2O-Br]^+$. Os fragmentos relativos à parte hidrocarbônica são: m/z 41 ($H_2C^+CH=CH_2$), m/z 55 ($H_2C^+CH_2CH=CH_2$) e m/z 69 ($H_2C^+CH_2CH_2CH=CH_2$).

Os espectros de RMN 1H e ^{13}C estão nas figuras 88 e 89.

Figura 88 – Espectro de RMN 1H de 7-bromo-1-heptanol, solvente $CDCl_3$, 400 MHz.



O espectro de RMN 1H de 7-bromo-1-heptanol (Figura 88), conforme já descrito para outros bromo-álcoois no presente trabalho, geram sinais desprotegidos devido ao efeito eletronegativo dos átomos oxigênio e bromo (PAVIA et al., 2015). Nesse caso, os sinais aparecem em 3,65 ppm (H-1) (t, $J = 6,58$ Hz, 2H) e 3,42 ppm (H-7) (t, $J = 6,82$ Hz, 2H) na forma de tripletos devido a interação com os hidrogênios vizinhos H-2 e H-6. Ao se afastar dos átomos eletronegativos o efeito da desproteção diminui, gerando os sinais com deslocamentos em 1,87 ppm (H-6) (qo, $J = 6,82$ Hz, 2H) e 1,58 ppm (H-2) (m, 2H). Os sinais mais internos da cadeia são gerados em 1,43 – 1,50 ppm (m, 2H) e 1,36 – 1,41 (m, 4H). Na figura 89 está o espectro de RMN ^{13}C para o 7-bromo-1-heptanol.

Figura 89 – Espectro de RMN ^{13}C de 7-bromo-1-heptanol, solvente CDCl_3 , 100 MHz.

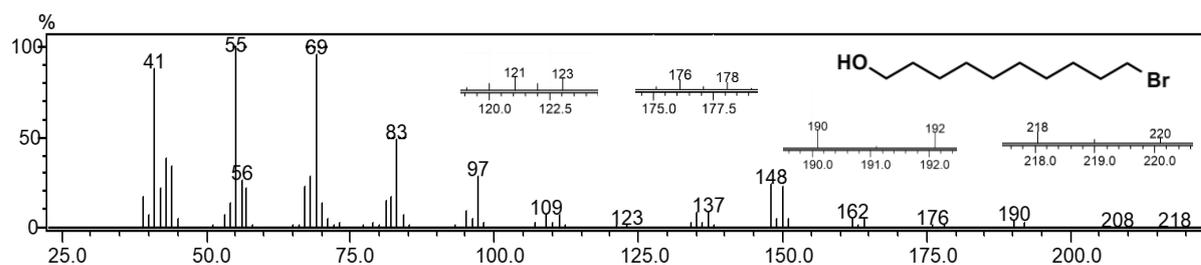
Na figura 89 estão descritos os sete sinais para os carbonos atribuídos à molécula, conforme esperado. O sinal mais desprotegido, em 62,85 ppm, é referente ao carbono diretamente ligado ao átomo de oxigênio (C-1). O efeito eletronegativo do átomo de bromo não desblinda tanto, quanto o oxigênio. Por conta disso, o sinal para C-7 é gerado em 33,92 ppm. Os sinais em 32,70 ppm e 32,61 ppm são atribuídos a C-2 e C-6, respectivamente.

4.4.3.3 8-bromo-1-octanol (**2a**)

Vide seção 2.4.1.1

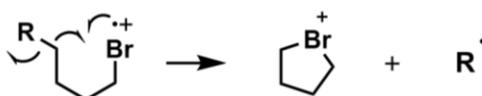
4.4.3.4 10-bromo-1-decanol (**2d**)

O espectro de massas para o 10-bromo-1-decanol está na figura 90, abaixo.

Figura 90 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, de 10-bromo-1-decanol (**2d**).

Através do espectro de massas de 10-bromo-1-decanol (Figura 90), a estrutura de 2d pode ser confirmada devido à presença dos pares de picos da desidratação em m/z 218 e m/z 220, caracterizando a porção alcoólica e a presença do bromo. Os pares em m/z 190 – m/z 192 $[M-18-28]^+$, m/z 176 – m/z 178 $[M-18-42]^+$, m/z 162 – m/z 164 $[M-18-56]^+$, m/z 148 – m/z 150 $[M-18-70]^+$, m/z 121 – m/z 123 $[\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^+]$ também confirmam a estrutura do composto. A fragmentação que gera o par m/z 135 – m/z 137 advém da formação do íon cíclico, conforme esquema 32 abaixo, observada em brometos de cadeia longa (PAVIA et al., 2015). Os demais sinais são m/z 97 $[\text{H}_2\text{C}^+(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2]$, m/z 83 $[\text{H}_2\text{C}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2]$, m/z 69 $[\text{H}_2\text{C}^+(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$, m/z 55 $[\text{H}_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ e m/z 41 $(\text{H}_2\text{C}^+\text{CH}=\text{CH}_2)$.

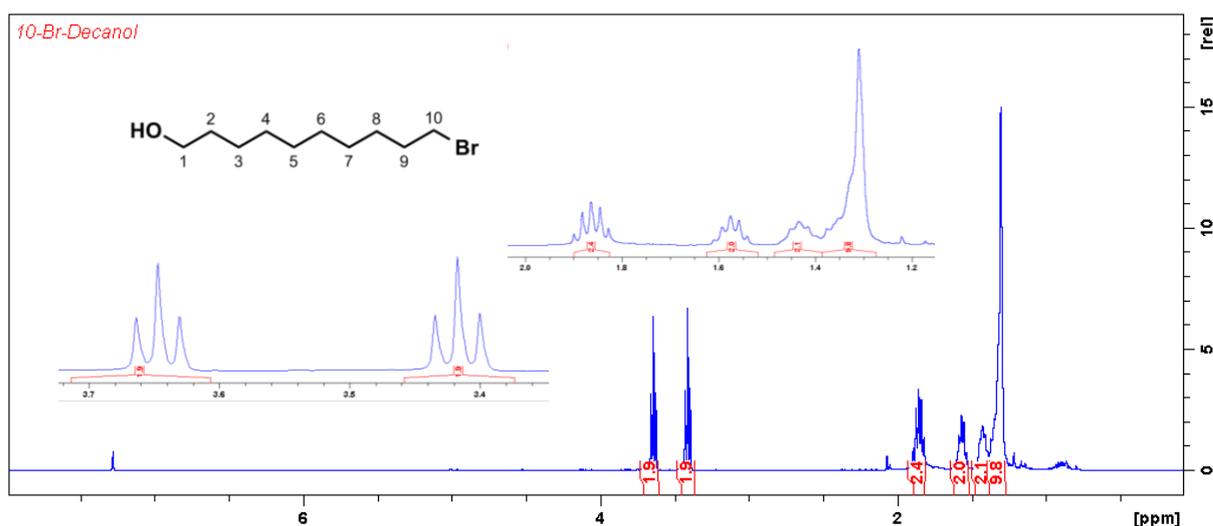
Esquema 32 – Mecanismo de fragmentação de perda



Fonte: Adaptado de Pavia et al. (2015).

A figura 91 mostra o espectro de RMN ^1H para o 10-bromo-1-decanol.

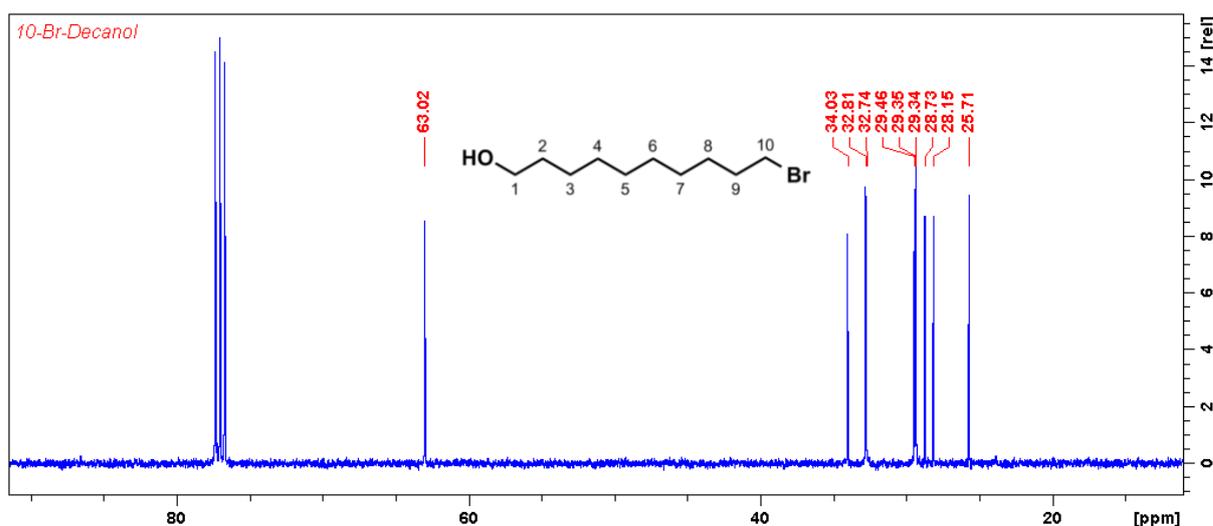
Figura 91 – Espectro de RMN ^1H de 10-bromo-1-decanol, solvente CDCl_3 , 400 MHz



Os sinais em 3,65 ppm (H-1) (t, $J = 6,60$ Hz, 2H) e 3,42 ppm (H-10) (t, $J = 6,92$ Hz, 2H) (Figura 91) se referem aos prótons ligados aos carbonos contendo átomos eletronegativos, mais desblindados devido ao efeito retirador de elétrons. São

desdobrados em tripletos, devido às interações com os hidrogênios metilênicos vizinhos em 1,57 ppm (H-2) (qo, $J = 6,60$ Hz, 2H) e 1,86 ppm (H-9) (qo, $J = 6,92$ Hz, 2H). Os sinais referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos mais internos da cadeia aparecem com os seguintes deslocamentos: 1,43 ppm (m, 2H) e 1,31 – 1,37 ppm (m, 10H). Na figura 92 está o espectro RMN ^{13}C para o 10-bromo-1-decanol.

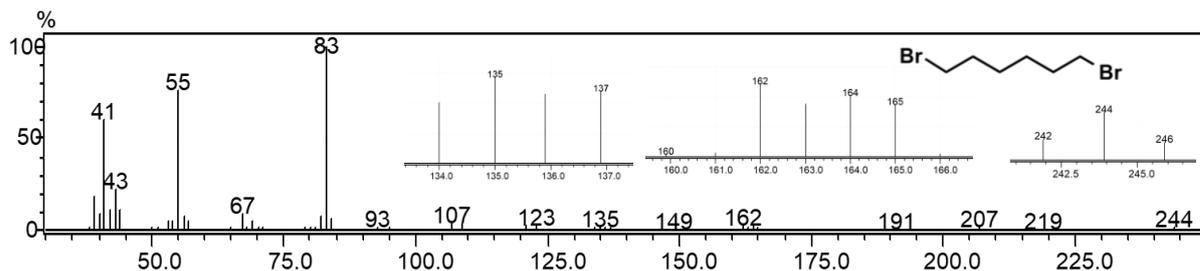
Figura 92 – Espectro de RMN ^{13}C de 10-bromo-1-decanol, solvente CDCl_3 , 100 MHz



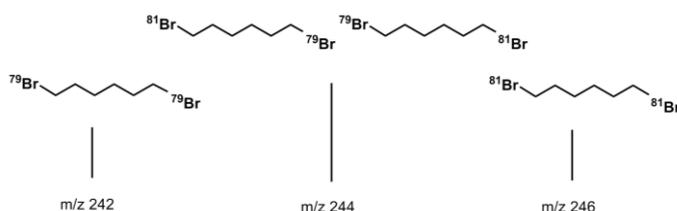
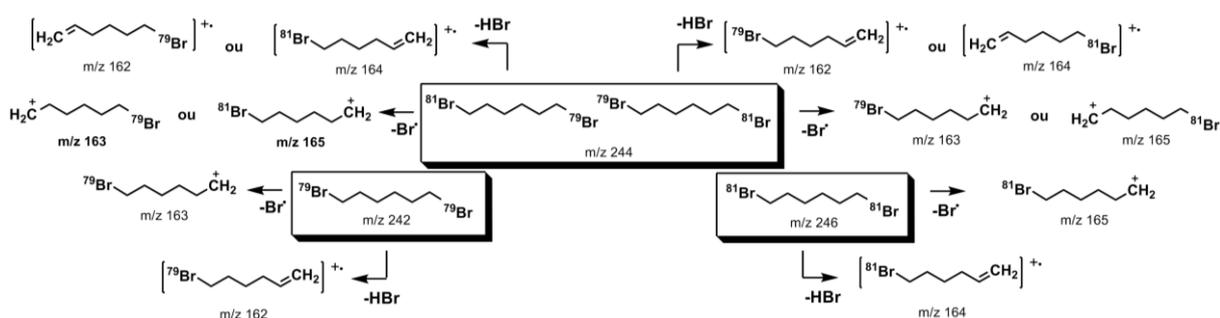
O espectro de RMN ^{13}C do bromo álcool de dez carbonos (Figura 92) mostra os dez sinais esperados referentes aos carbonos. Novamente, o sinal mais desblindado devido à proximidade com o átomo de oxigênio em 63,02 ppm (C-1) atribuído ao carbono diretamente ligado a hidroxila. Em 34,02 ppm é gerado o sinal que pode ser atribuído ao C-10. Em 32,81 ppm (C-2) e 32,74 ppm (C-9) são observados os sinais dos carbonos metilênicos que apesar de mais distantes ainda sofrem com o efeito dos átomos eletronegativos.

4.4.3.5 1,6-dibromohexano (**3b**)

Na figura 93 está o espectro de massa para o 1,6-dibromohexano.

Figura 93 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,6-dibromohexano.

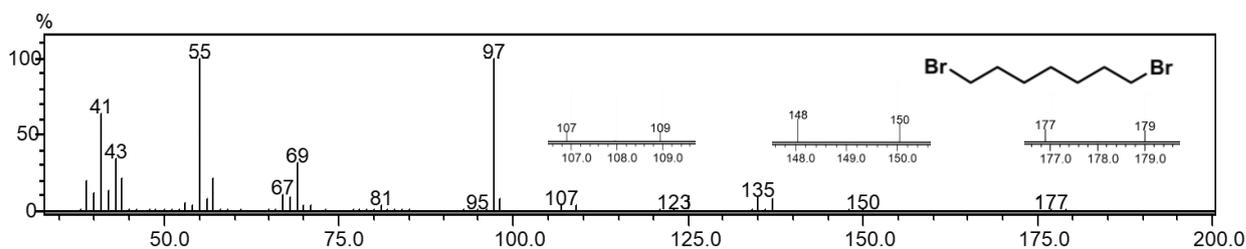
O espectro de massas do composto 3b (Figura 93) confirma a presença de dois átomos de bromo, pela presença do pico $[M+4]^+$ em m/z 246. O padrão observado em m/z 242, m/z 244 e m/z 246, com intensidades 1:2:1 é claramente marcado devido à presença do haleto em suas formas isotópicas, já que, cada molécula pode apresentar dois átomos de bromo ^{79}Br ($[M]^+$) ou dois ^{81}Br ($[M+4]^+$) ou de massas alternadas ($[M+2]^+$) (PAVIA et al., 2015) (Esquema 33). Conforme já exposto, as fragmentações características desse tipo de molécula são: perda de halogênio e do haleto de hidrogênio, que geram os picos m/z 162, m/z 163, m/z 164 e m/z 165, exibidas no Esquema 34 e destacado na Figura 93. A perda de 28 u (CH_2)₂ gera os picos em m/z 134, m/z 135, m/z 136 e m/z 137. O tamanho da cadeia carbônica é confirmado com o pico m/z 83 $[\text{M}-\text{HBr}-\text{Br}^*]$. O restante dos picos mais relevantes são: m/z 41 ($\text{H}_2\text{C}^+\text{CH}=\text{CH}_2$) e m/z 55 ($\text{H}_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

Esquema 33 – Representação esquemática dos picos encontrados para o composto dibromado 1,6-dibromohexano (3b).**Esquema 34** – Fragmentações referentes a perda de halogênio e haleto de hidrogênio para 1,6-dibromohexano.

4.4.3.6 1,7-dibromoheptano (**3c**)

O espectro de massas para 1,7-dibromoheptano (**3c**) encontra-se na Figura 94.

Figura 94 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,7-dibromoheptano.

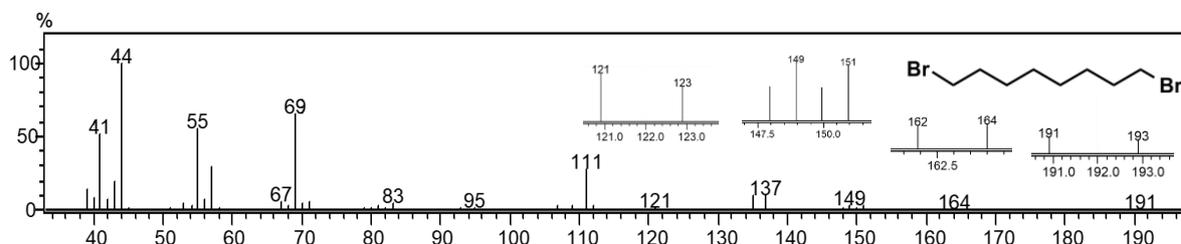


Os sinais observados no espectro de massas do 1,7-dibromoheptano (Figura 94) são os pares m/z 177 – m/z 179 referentes à quebra com saída de um dos átomos bromo [$M \cdot Br$]. Para o bromo-álcool (seção 4.4.3.2) os sinais gerados da desidratação são m/z 176 e m/z 178, garantindo que o pico observado não é referente a saída de água da estrutura. Os pares seguintes também são observados: m/z 148 – m/z 150 [$M-HBr-28$], m/z 135 – m/z 137 [$M \cdot CH_2(CH_2)_2Br$] e m/z 107 – m/z 109 [$M \cdot CH_2(CH_2)_4Br$]. Além disso, o pico em m/z 97 [$M-HBr \cdot Br$] confirma a estrutura do 1,7-dibromoheptano.

4.4.3.7 1,8-dibromo-octano (**3a**)

Abaixo, figura 95, é mostrado o espectro de massas do 1,8-dibromo-octano.

Figura 95 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,8-dibromo-octano.



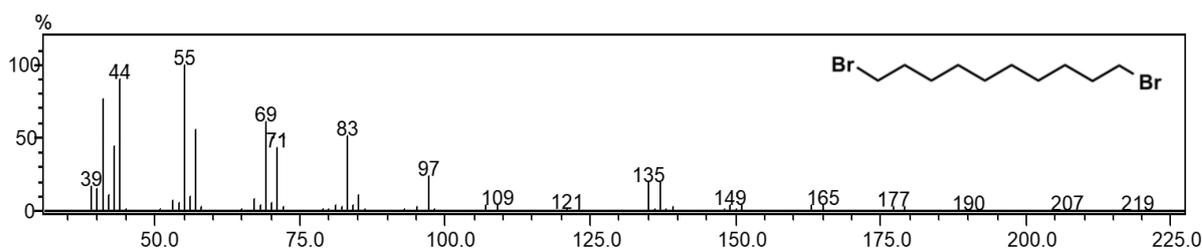
O espectro de massas para o produto dibromado 1,8-dibromo-octano obtido está na figura 95 e apresenta os pares de picos relacionado à perda de um dos átomos de bromo em m/z 191 – m/z 193. Novamente os picos em m/z 190 e m/z 192 não são

formados, como em 8-bromo-1-octanol (seção 4.4.3.3), garantindo não se tratar de perda por desidratação. A sequência: m/z 162 – m/z 164 [M-HBr-28], m/z 148 – m/z 150 [M-HBr-42], m/z 149 – m/z 151 [M \cdot CH₂(CH₂)₂Br], m/z 135 – m/z 137 [M \cdot CH₂(CH₂)₃Br], m/z 121 – m/z 123 [M \cdot CH₂(CH₂)₄Br] também é observada. A perda de [M-HBr-Br] gera o pico m/z 111 referente aos oito carbonos presentes. E, por fim, os fragmentos da parte hidrocarbônica em m/z 69, m/z 55 e 44, já discutidos.

4.4.3.8 1,10-dibromodecano (3d)

O espectro de massas de 1,10-dibromodecano está na figura 96, abaixo.

Figura 96 – Espectro de Massas, por impacto eletrônico, do 1,10-dibromodecano.



O espectro de massas do 1-10-dibromodecano (Figura 96) apresenta os pares de picos em m/z 219 – 221 [M-Br \cdot], m/z 218 – 220 [M-HBr], m/z 190 – 192 [M-HBr-28], m/z 177 – 179 [M \cdot CH₂(CH₂)₂Br], m/z 163 – 165 [M \cdot CH₂(CH₂)₃Br], m/z 149 – 151 [M \cdot CH₂(CH₂)₄Br], m/z 135 – 137 [M \cdot CH₂(CH₂)₅Br], m/z 121 – 123 [M \cdot CH₂(CH₂)₆Br]. Bem como m/z 97, m/z 83, m/z 69, m/z 55 e m/z 44 já descritos nas moléculas acima.

CONCLUSÃO

O método desenvolvido se mostrou eficiente para a síntese de bromo-álcoois a partir de α, ω -dióis, com reduzidos tempos reacionais.

As melhores condições foram obtidas com o uso de 2,0 equivalentes de HBr, em relação ao diol utilizado. Ótimos resultados foram obtidos para a síntese do 8-bromo-1-octanol em tolueno. Além disso, o 1,2-dicloroetano apresentou-se como potencial substituto.

Os outros dióis avaliados apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com os dados da literatura. Para a formação do 10-bromo-1-decanol, o melhor solvente utilizado foi o tolueno e para 6-bromo-1-hexanol, o 1,2-dicloroetano.

PERSPECTIVAS

Estender o método para emprego em dióis de cadeias ainda maiores, tornando-o ainda mais atraente. Dessa forma, são necessárias:

- Otimização com uso de outras temperaturas;
- Avaliação de outras proporções de HBr;
- Avaliação de novos solventes, já que, com o uso de Irradiação por micro-ondas os efeitos em reações desse tipo ainda são desconhecidos;
- Avaliação de diferentes proporções de solvente.

REFERÊNCIAS

- AHN, Kwang–chan; JUNG, Jae–chul; PARK, Oee–sook. A simple and cost effective synthesis of 3,11-Dimethyl-nonacosan-2-one, a female sex pheromone of the german cockroach. **Molecules**, v. 11, n. 10, p.751-757, 2006.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Common Organic Solvents: Table of Properties**. 2016. Disponível em: <https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html>. Acesso em: 11 ago. 2018.
- BELMAR, J. et al. Synthesis of E-9-Dodecen-1-yl Acetate Using Organomanganese Reagents. **Zeitschrift Für Naturforschung B**, v. 55, n. 7, p.583-586, 2000.
- CAREY, Francis A.. **Organic Chemistry**. 4. ed. Mcgraw-hill Higher Education, 2000. 823 p.
- CAREY, Francis A.. **Química Orgânica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011. V. 1.
- CHANG, Jun et al. Design, Synthesis, and Antibacterial Activity of Demethylvancomycin Analogues against Drug-Resistant Bacteria. **Chemmedchem**, v. 8, n. 6, p.976-984, 2013.
- CHONG, J. Michael; HEUFT, Matthew A.; RABBAT, Phil. Solvent Effects on the Monobromination of α,ω -Diols: A Convenient Preparation of ω -Bromoalkanols. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 65, n. 18, p.5837-5838, 2000.
- CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic Chemistry**. 2. ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2012. 1264 p.
- CROSSLEY, J.. The dielectric relaxation of some diols in p-dioxane solution. **Canadian Journal Of Chemistry**, v. 56, n. 3, p.352-354, 1978.
- GABRIEL, Camelia et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 3, p.213-223, 1998.
- GAWANDE, Manoj B. et al. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. **Accounts Of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p.1338-1348, 2014.
- HAHN, G.; SVEJDA, P.; DALLOS, A.. Volumetric and dielectric properties of the binary liquid systems: 1,2-dichloroethane + n-alkanes or + 2,2,4-trimethylpentane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 86, p.293-313, 1993.
- HAYES, B.L. **Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light**, CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.
- HENRICK, Clive A.. The synthesis of insect sex pheromones. **Tetrahedron**, v. 33, n. 15, p.1845-1889, 1977.

KAD, Goverdhan L. et al. Functional Group Transformations of Diols, Cyclic Ethers, and Lactones Using Aqueous Hydrobromic Acid and Phase Transfer Catalyst under Microwave Irradiation. **Organic Process Research & Development**, v. 7, n. 3, p.339-340, 2003.

KAPPE, C. Oliver. The Use of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. From Laboratory Curiosity to Standard Practice in Twenty Years. **Chimia International Journal For Chemistry**, v. 60, n. 6, p.308-312, 2006.

LEADBEATER, Nicholas; MCGOWAN, Cynthia. **Clean, Fast Organic Chemistry: microwave-assisted laboratory experiments**. Matthews, Nc: Cem Publishing, 2006. 61 p.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

POLSHETTIWAR, Vivek; NADAGOUDA, Mallikarjuna N.; VARMA, Rajender S.. Microwave-Assisted Chemistry: a Rapid and Sustainable Route to Synthesis of Organics and Nanomaterials. **Australian Journal Of Chemistry**, v. 62, n. 1, p.16-26, 2009.

SANSEVERINO, Antonio Manziolillo. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p.660-667, 2002.

SANTOS, Larissa Cavalcante dos. **Síntese dos feromônios de: *Lasioderma serricorne* e *Lobesia botrana***. 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

SIGMA-ALDRICH. **MSDS Isooctane**. 2018. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=PHR1915>> Acesso em: 11 ago. 2018.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 1 v.

SOUZA, Rodrigo Octavio M. A. de; MIRANDA, Leandro Soter de M. e. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p.497-506, 2011.

STRONG, Ward B. et al. Optimization of pheromone lure and trap design for monitoring the fir coneworm, *Dioryctria abietivorella*. **Entomologia Experimentalis Et Applicata**, p.67-77, 2007.

VAN VANG, Le et al. 7,11,13-Hexadecatrienal identified from female moths of the citrus leafminer as a new sex pheromone component: synthesis and field evaluation in Vietnam and Japan. **Journal Of Pesticide Science**, v. 33, n. 2, p.152-158, 2008.

VIDAL, Diogo Montes. **Identificação e síntese dos componentes do feromônio sexual de *Condylorrhiza vestigialis* (Lep.: Crambidae) e *Edessa meditabunda***

(Hem.: Pentatomidae). 2012. 207 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

YAWS, Carl L.. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. 2. ed. Waltham, Ma: Elsevier, 2014. 800 p.

ZARBIN, Paulo H. G. et al. Sex Pheromone of *Lonomia obliqua*: Daily Rhythm of Production, Identification, and Synthesis. **Journal Of Chemical Ecology**, v. 33, n. 3, p.555-565, 2007.

ZHANG, Teng et al. Synthesis of Bromoalkanols under Microwave Irradiation. **Advanced Materials Research**, v. 1051, p.182-185, 2014.

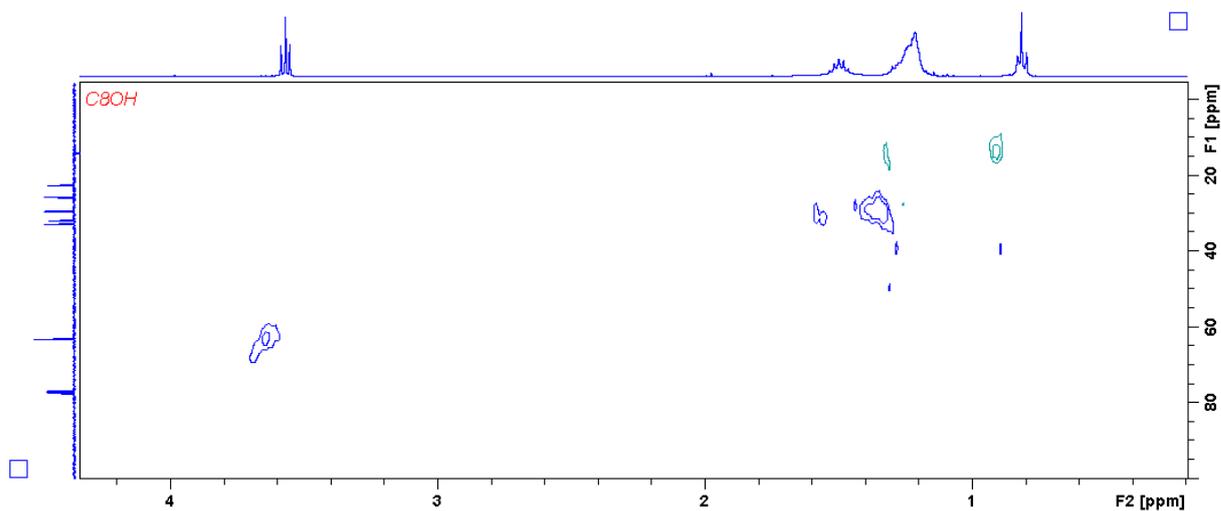
CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi realizada a síntese para identificação e comprovação da atividade atrativa do feromônio da espécie *Opsiphanes invirae*, além da síntese de moléculas presentes na composição feromonal de pragas de grande importância no Brasil, com testes no campo para serem executados. Foi desenvolvida metodologia, através de reação via energia micro-ondas, para bromação de α,ω -dióis.

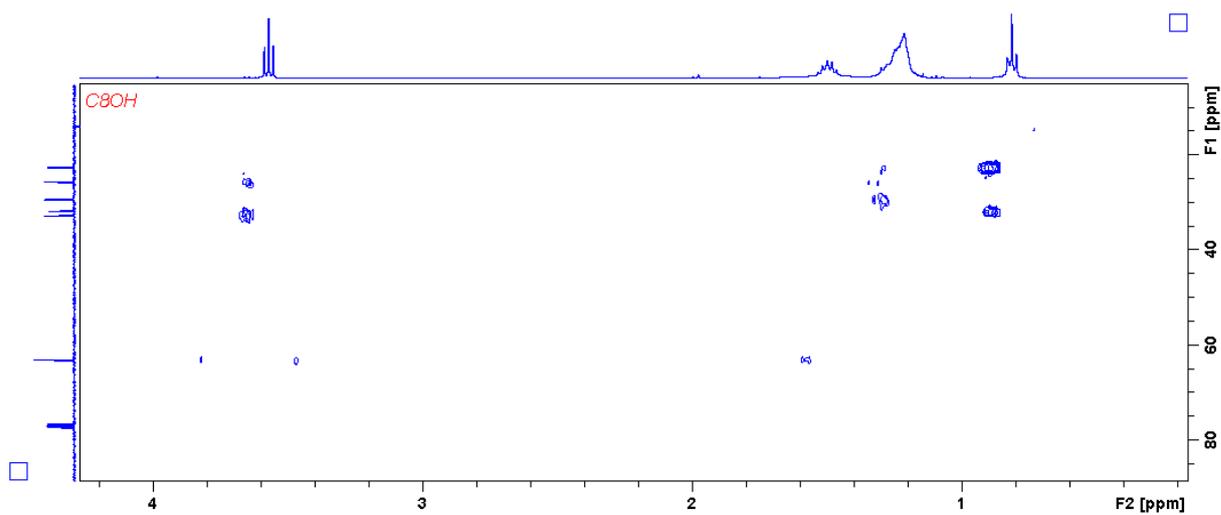
Através dos resultados obtidos foi gerado depósito de patente sob número de processo: BR 10 2018 000784 0, um artigo está em processo de submissão e mais dois em fase de elaboração.

ANEXO A – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 1

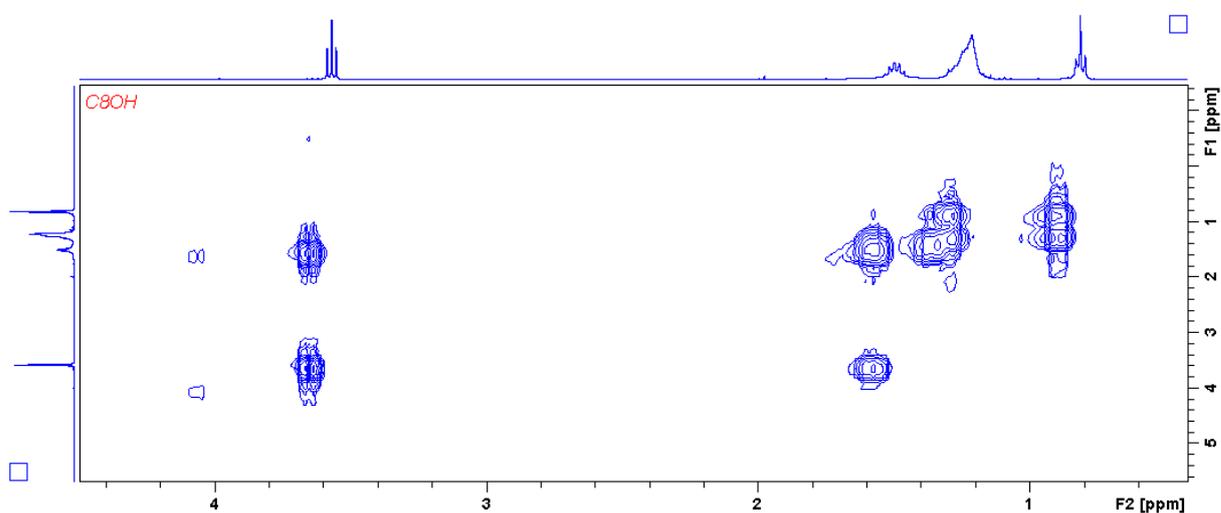
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de octan-1-ol (2)

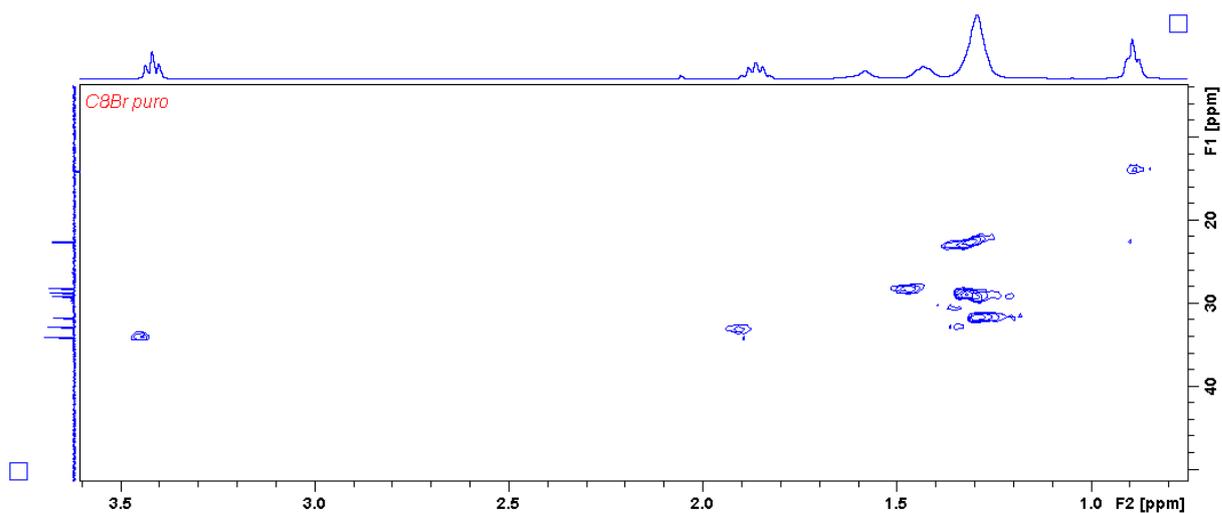
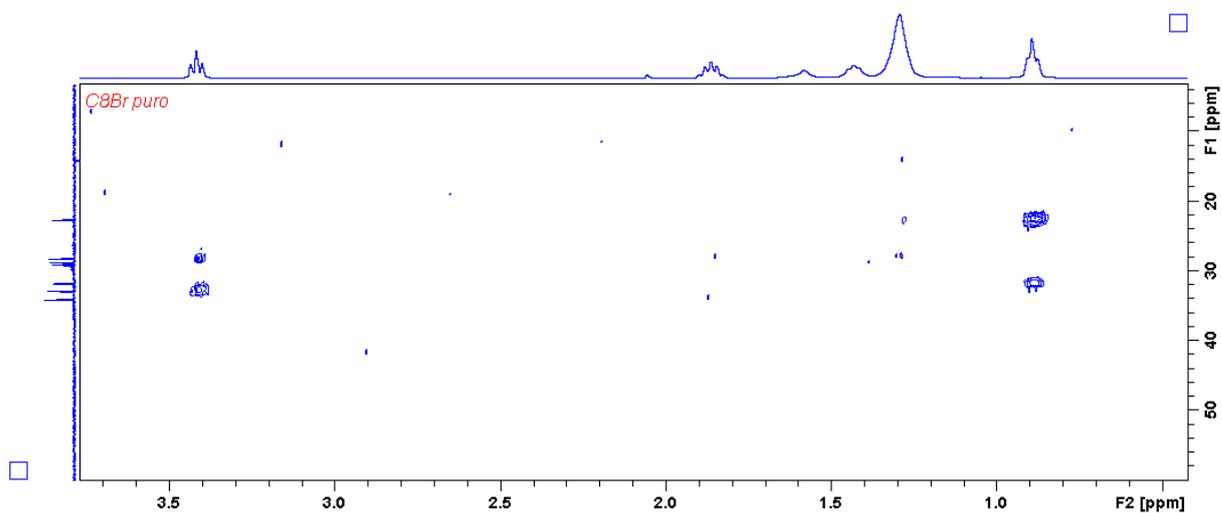
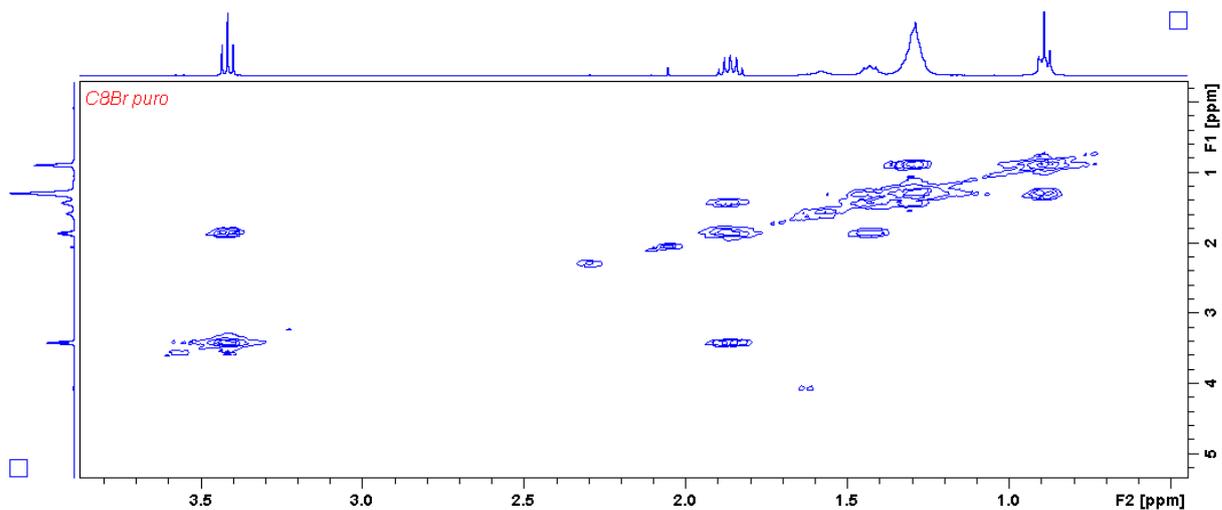


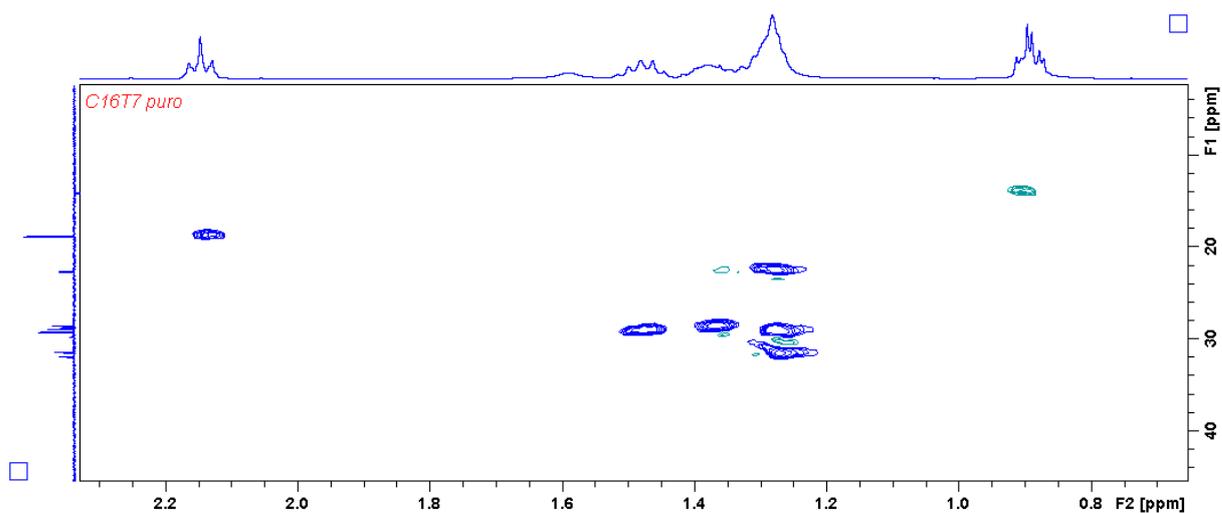
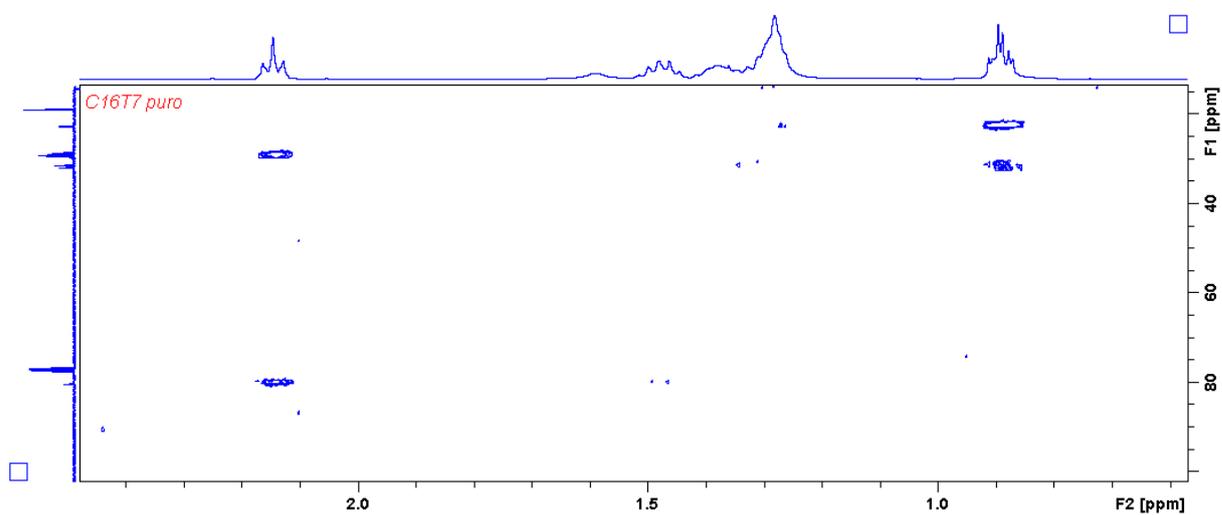
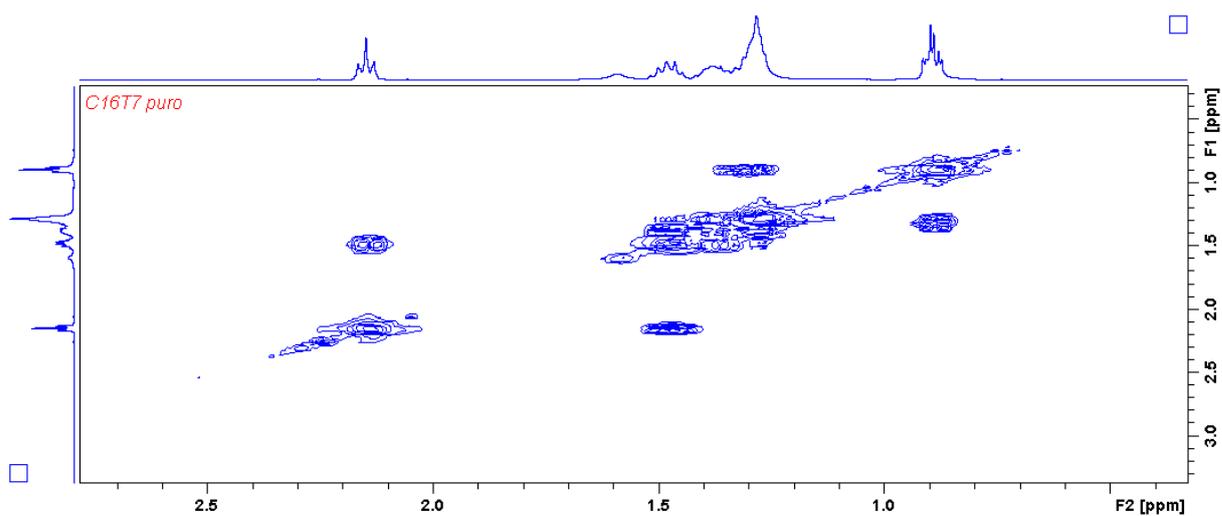
Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de octan-1-ol (2)

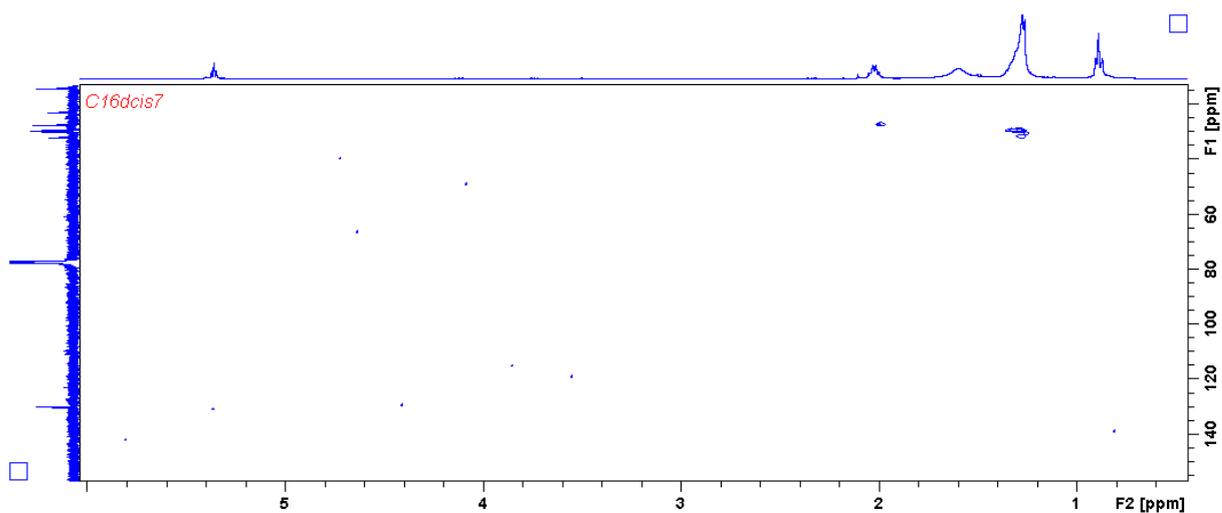
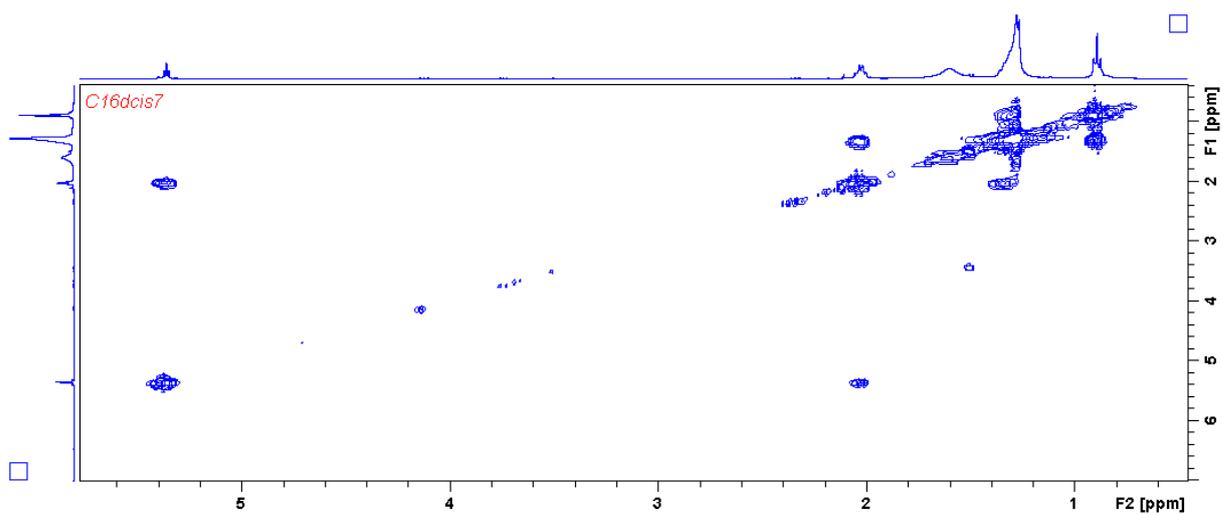


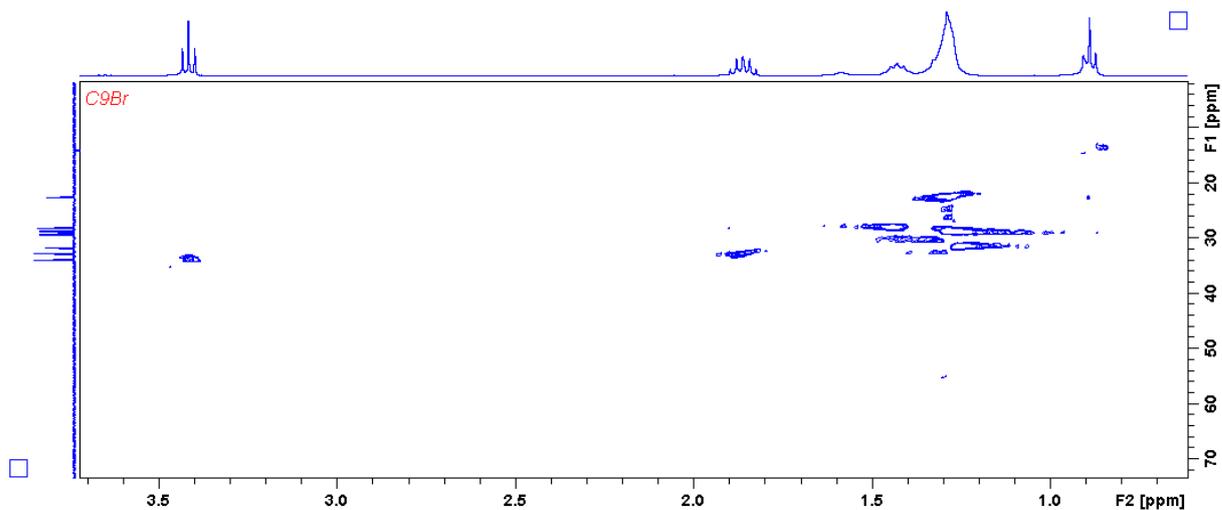
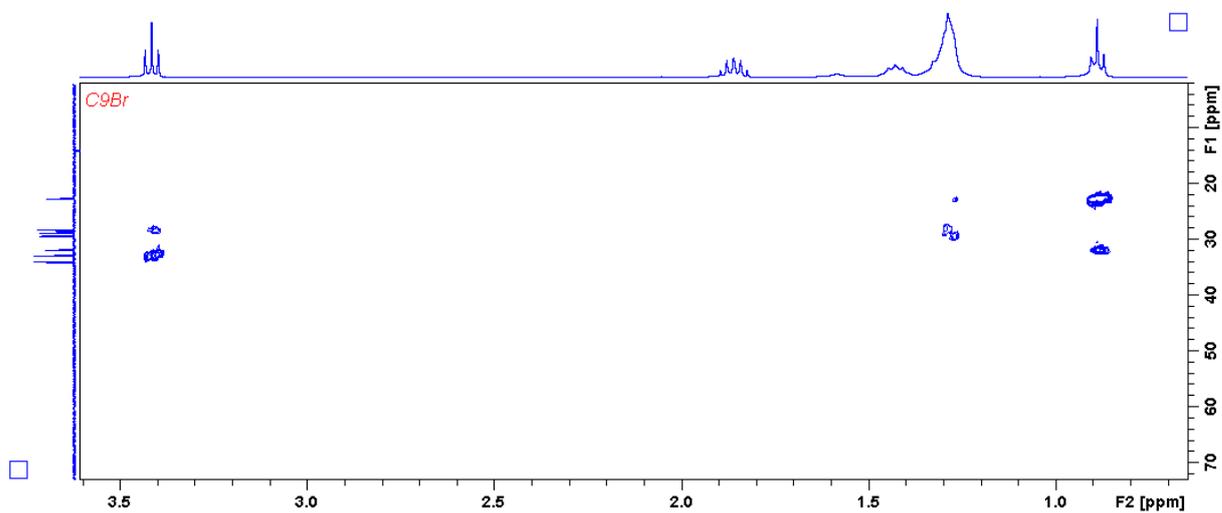
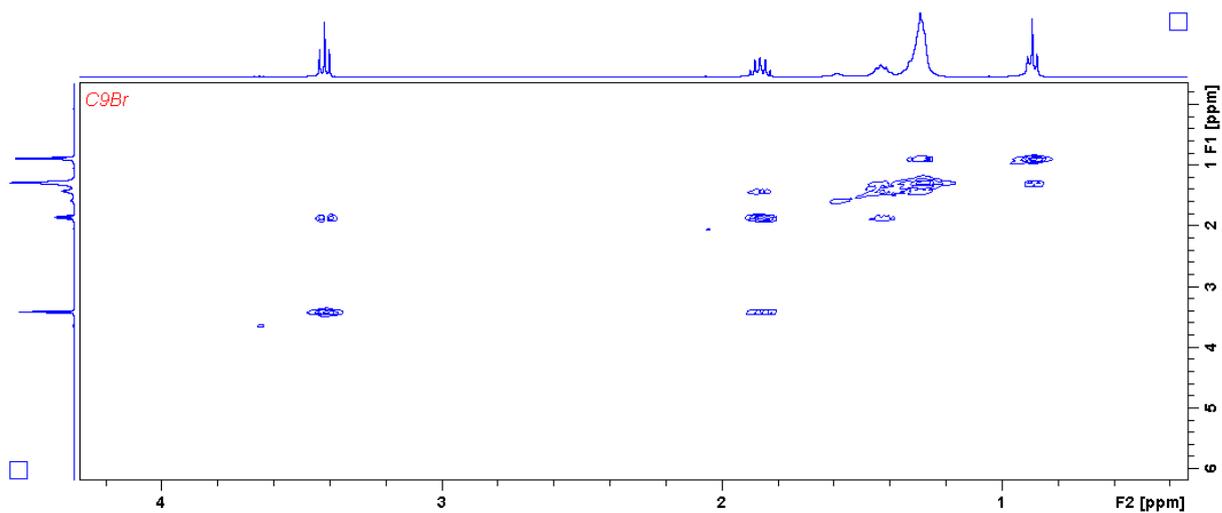
Espectro COSY (^1H - ^1H) de octan-1-ol (2)

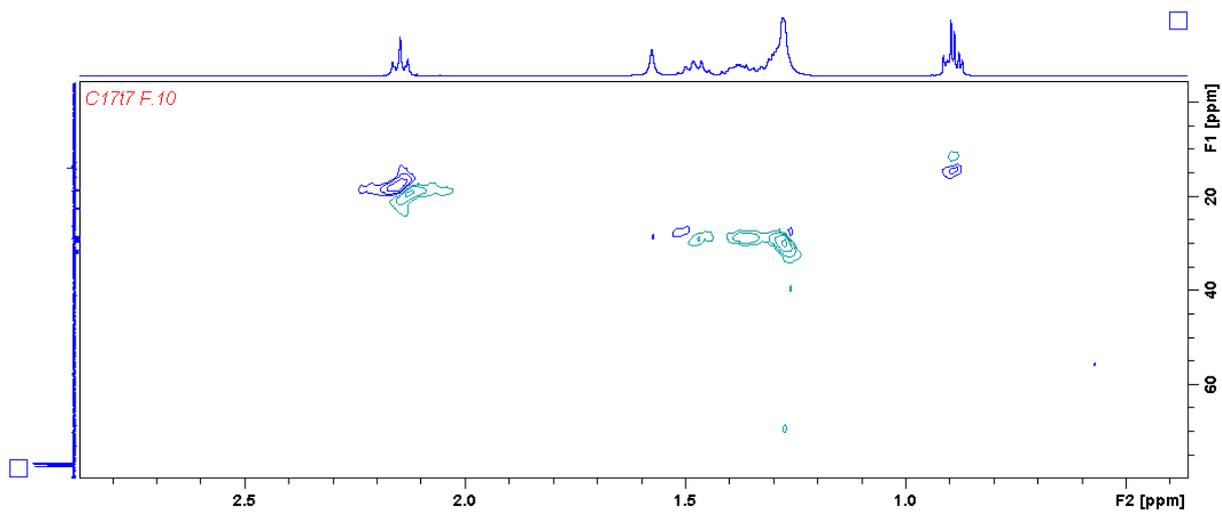
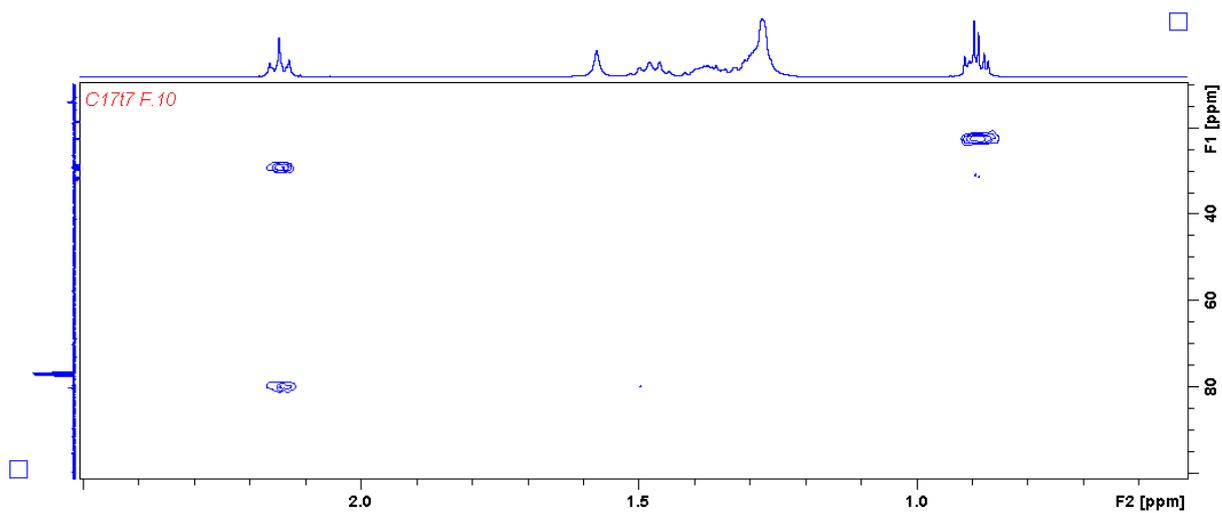


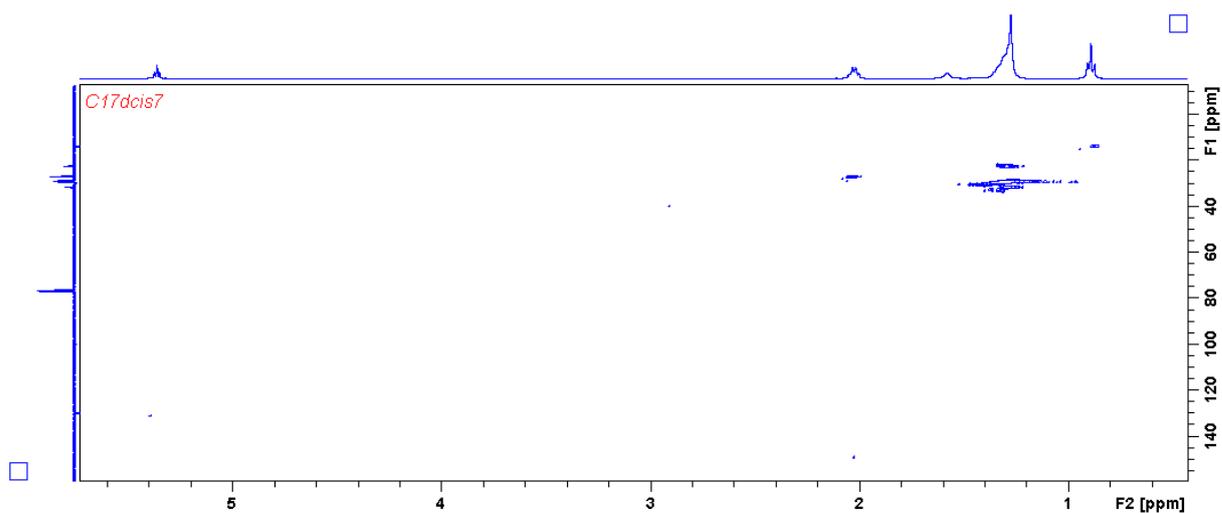
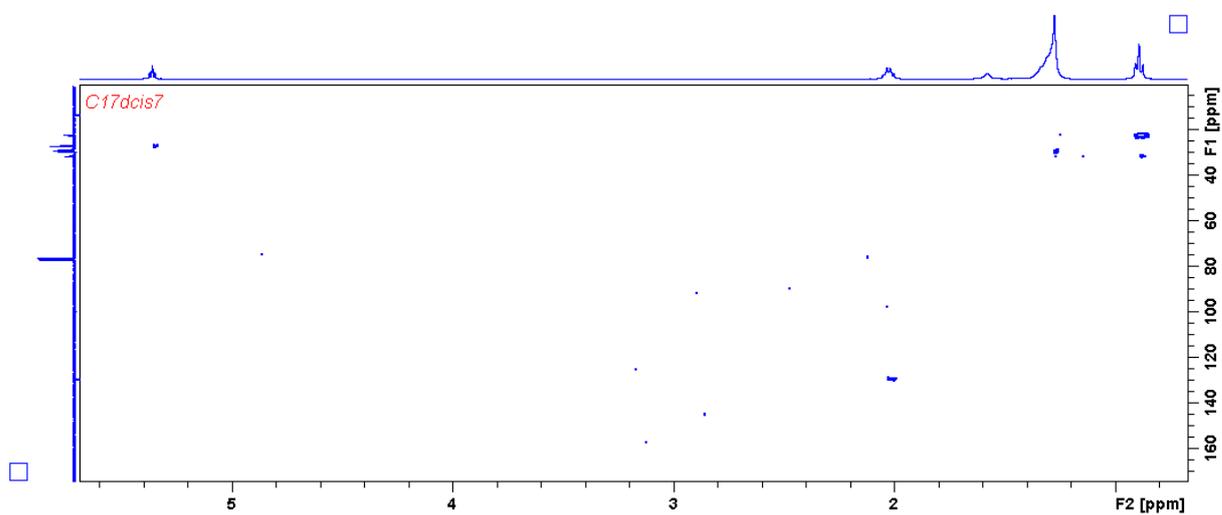
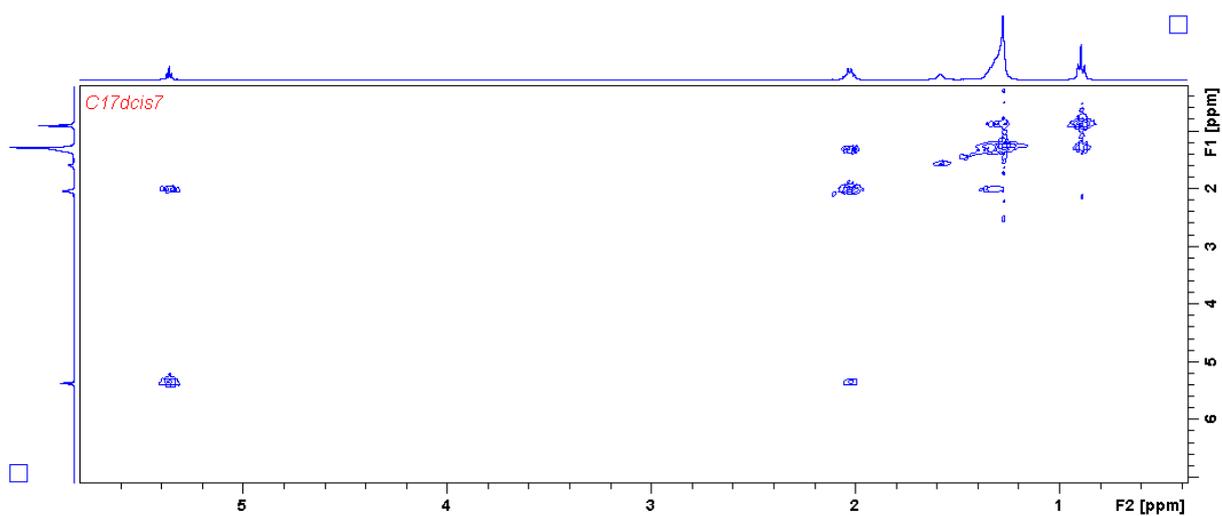
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 1-bromo-octano (**3**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 1-bromo-octano (**3**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de 1-bromo-octano (**3**)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de hexadec-7-ino (5)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de hexadec-7-ino (5)Espectro COSY (^1H - ^1H) de hexadec-7-ino (5)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-7-hexadeceno (6)Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*Z*)-7-hexadeceno (6)

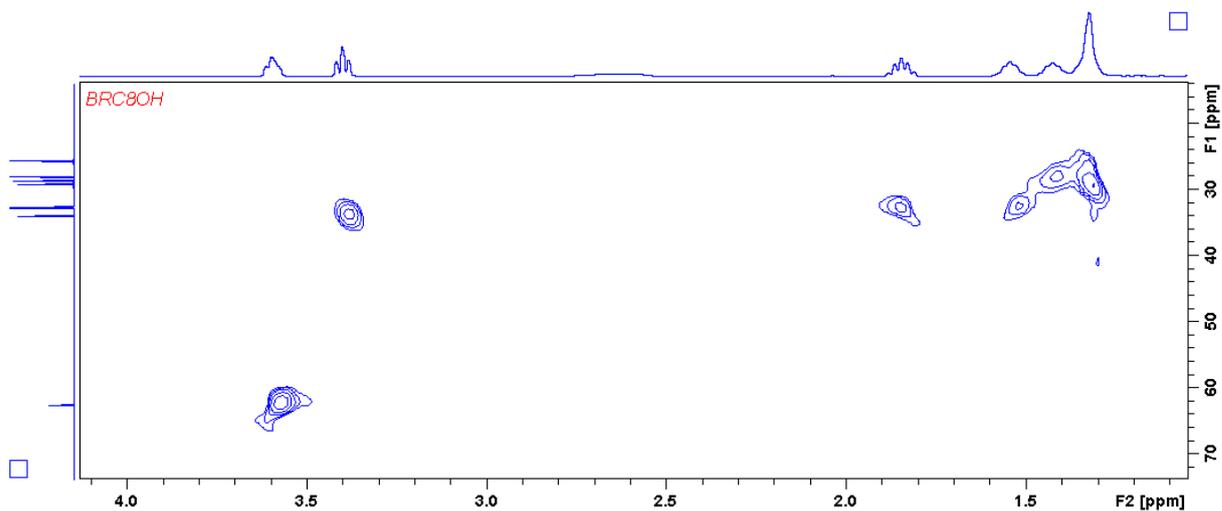
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 1-bromo-nonano (**8**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 1-bromo-nonano (**8**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de 1-bromo-nonano (**8**)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de heptadec-7-ino (**9**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de heptadec-7-ino (**9**)

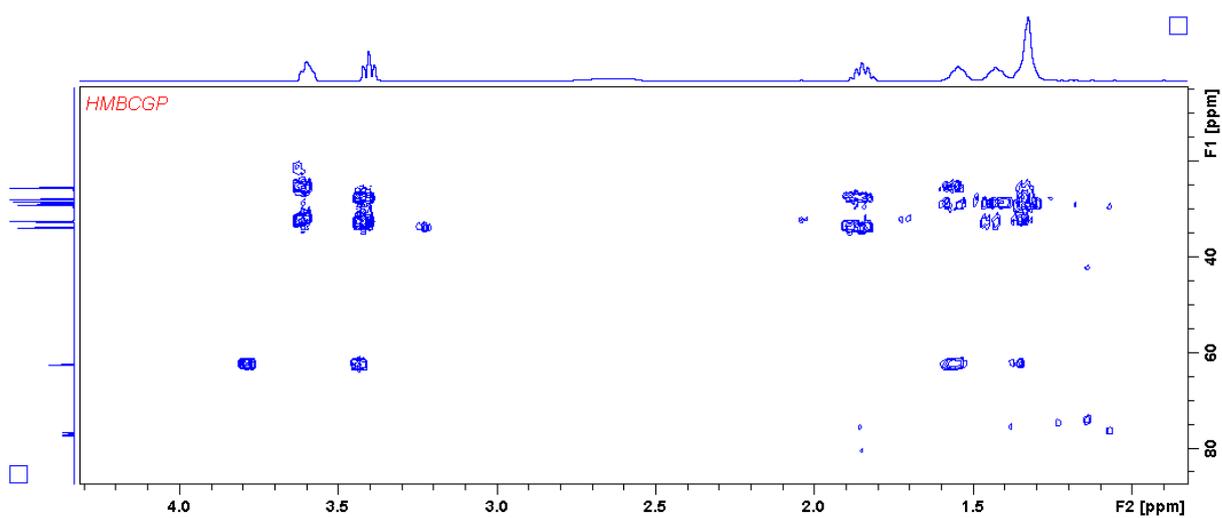
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-7-heptadeceno (**10**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-7-heptadeceno (**10**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*Z*)-7-heptadeceno (**10**)

ANEXO B – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 2

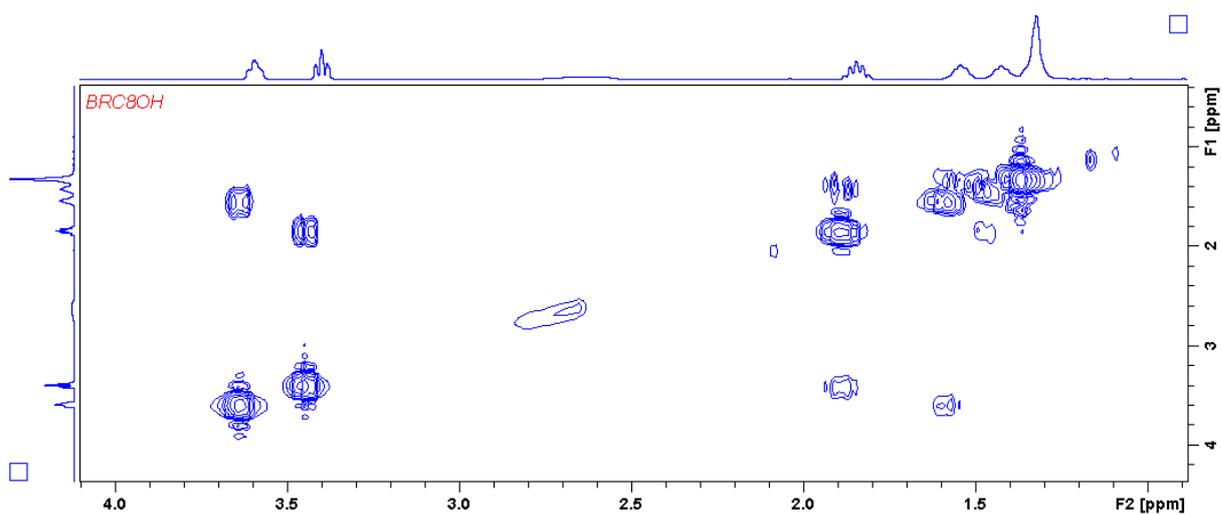
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 8-bromo-octan-1-ol (12)

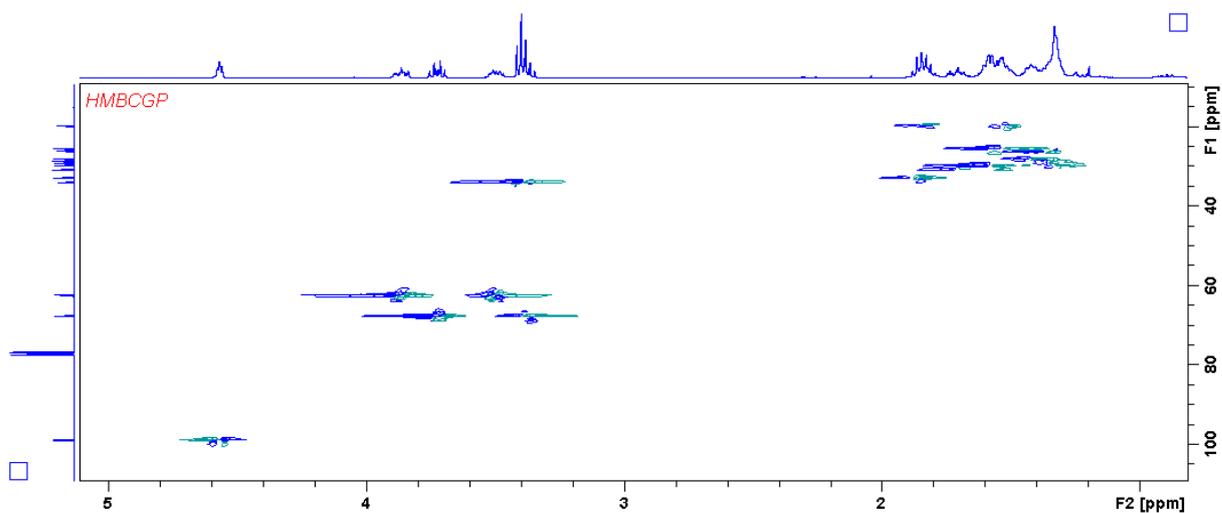
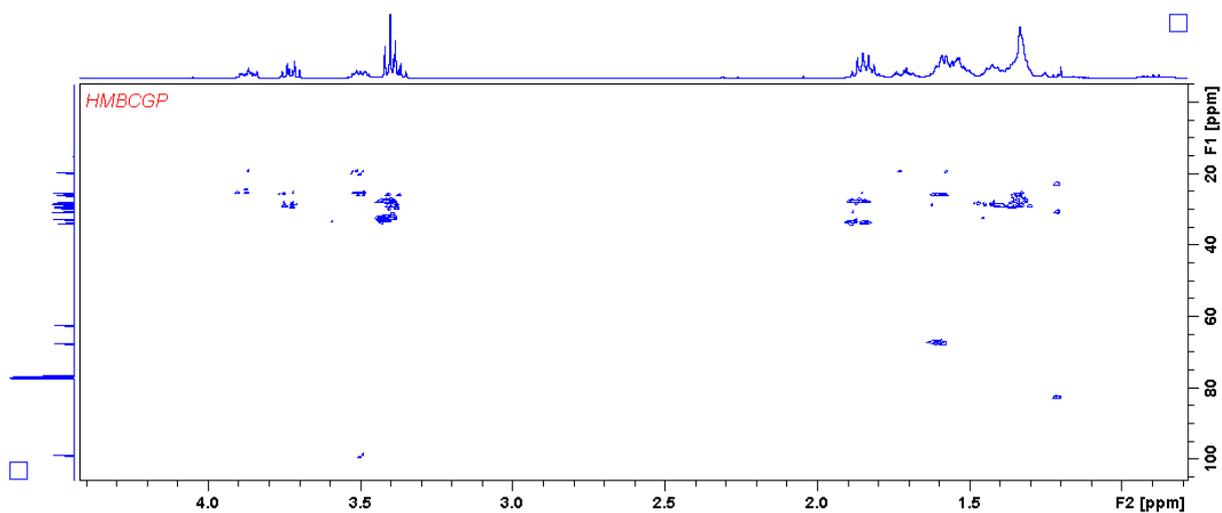
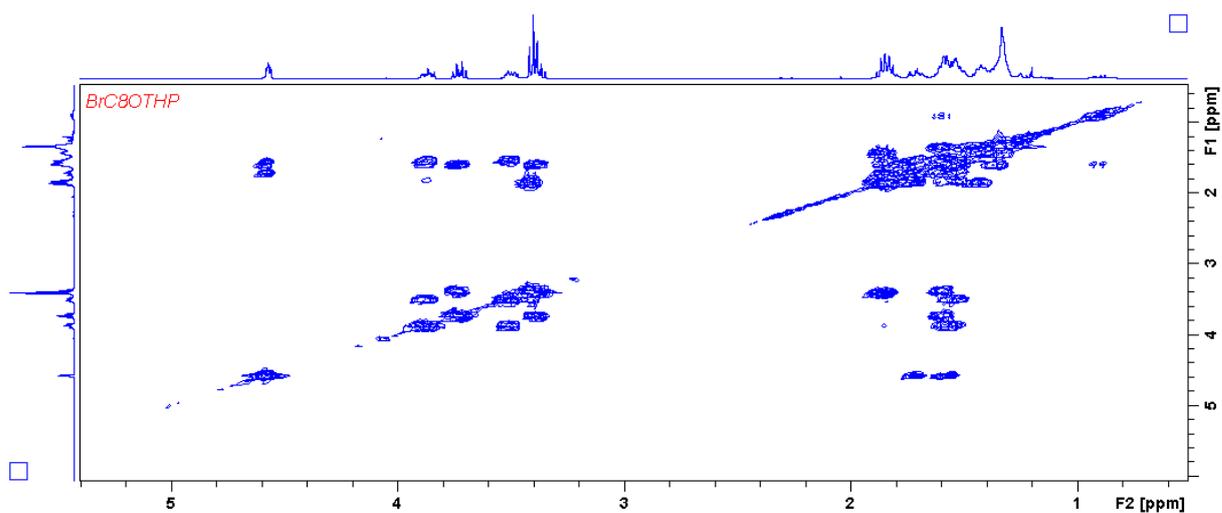


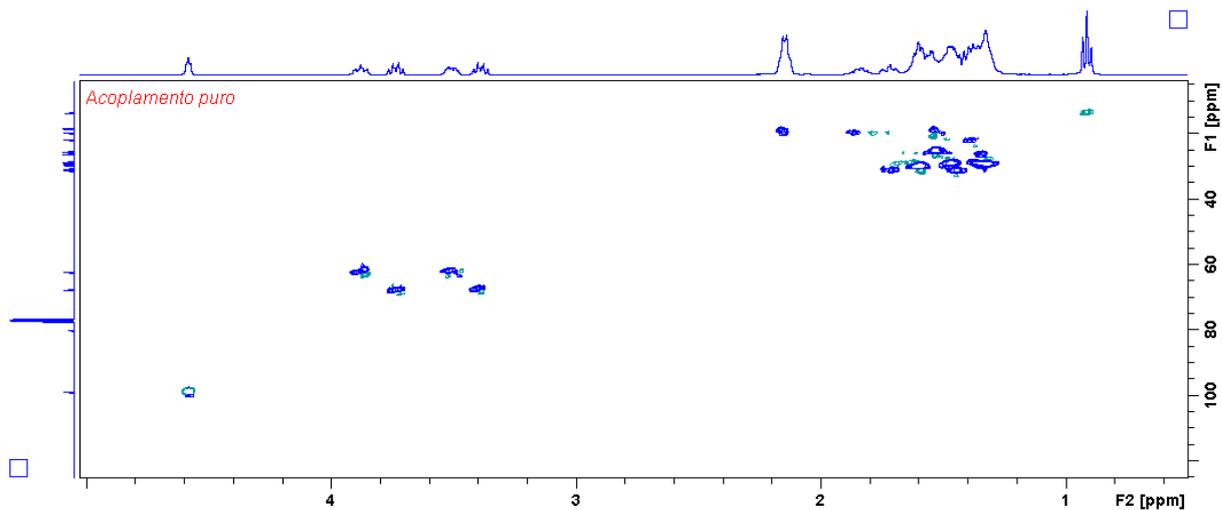
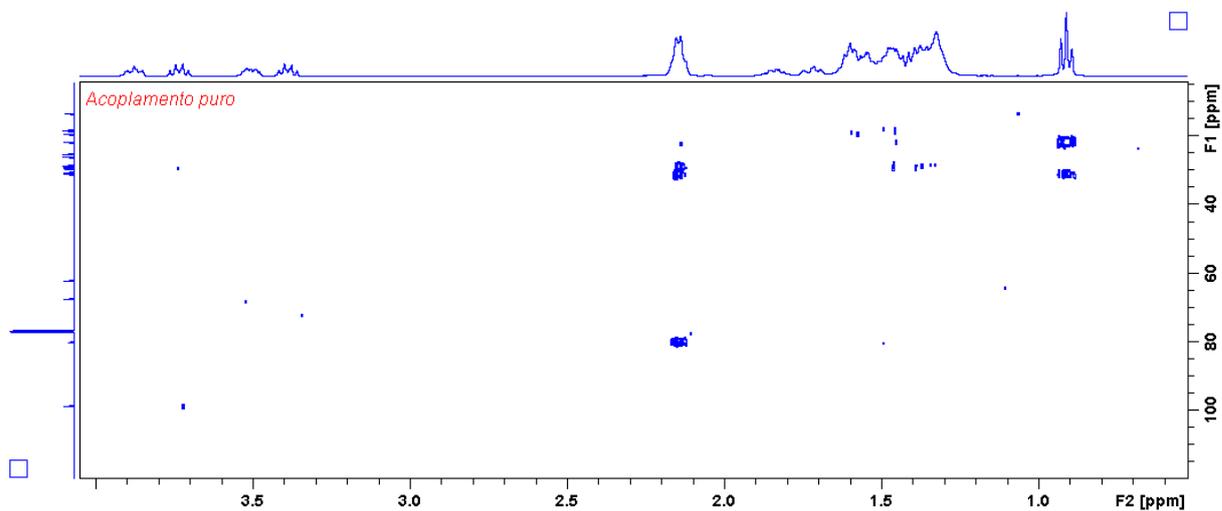
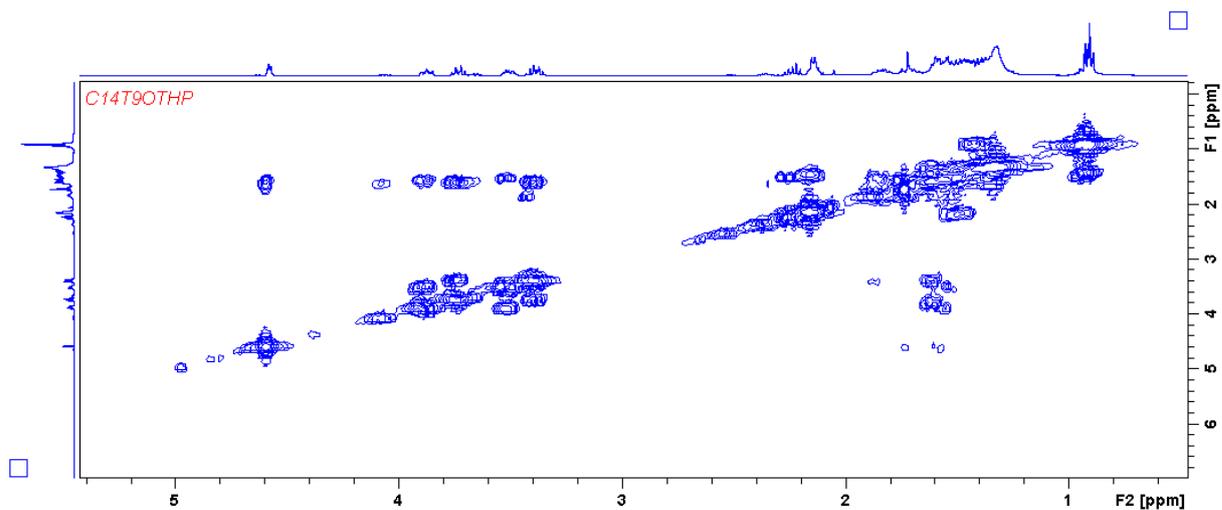
Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 8-bromo-octan-1-ol (12)

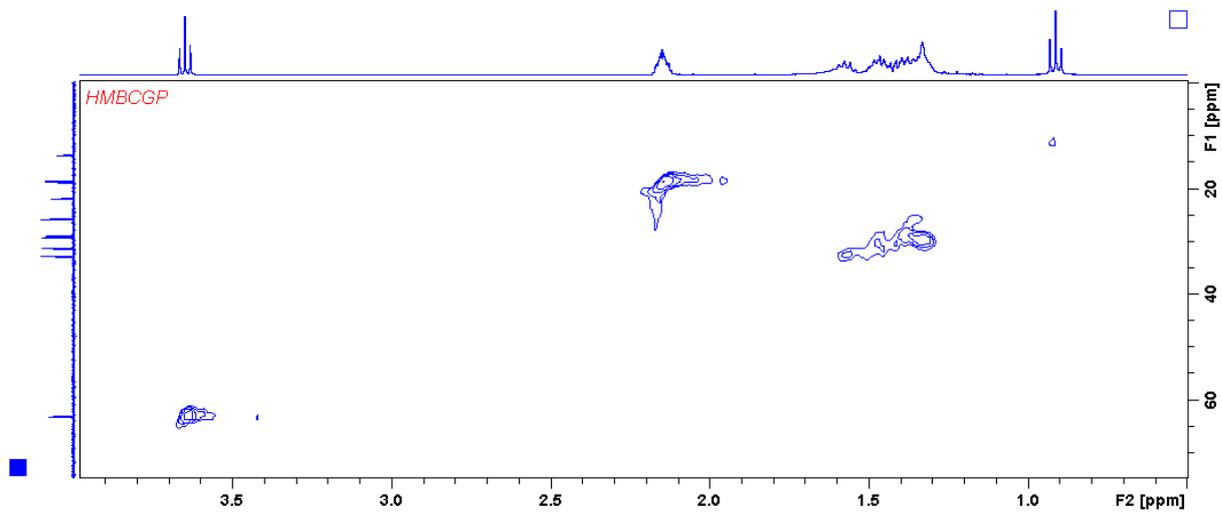
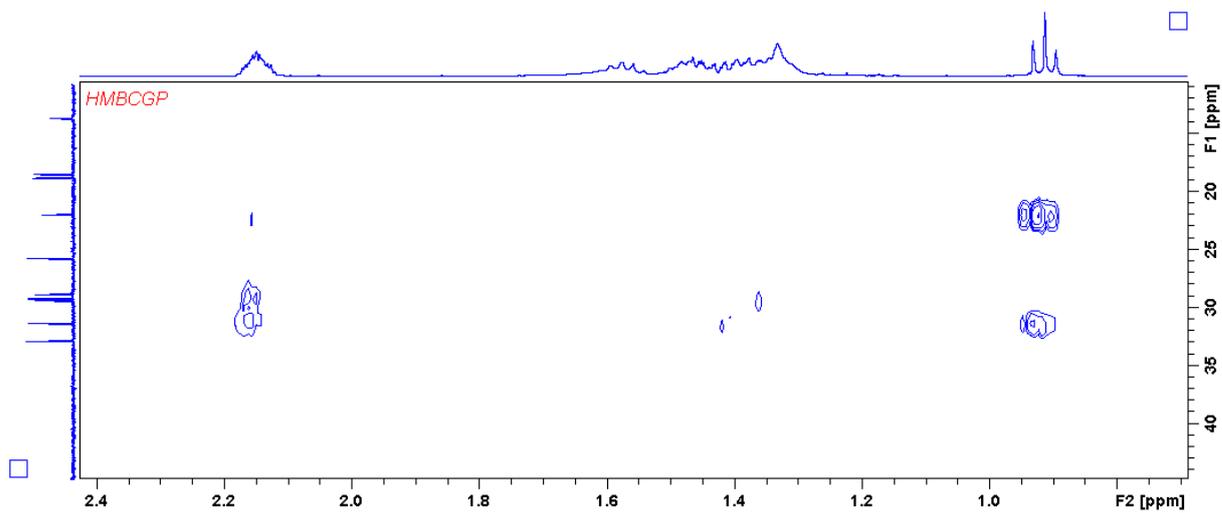


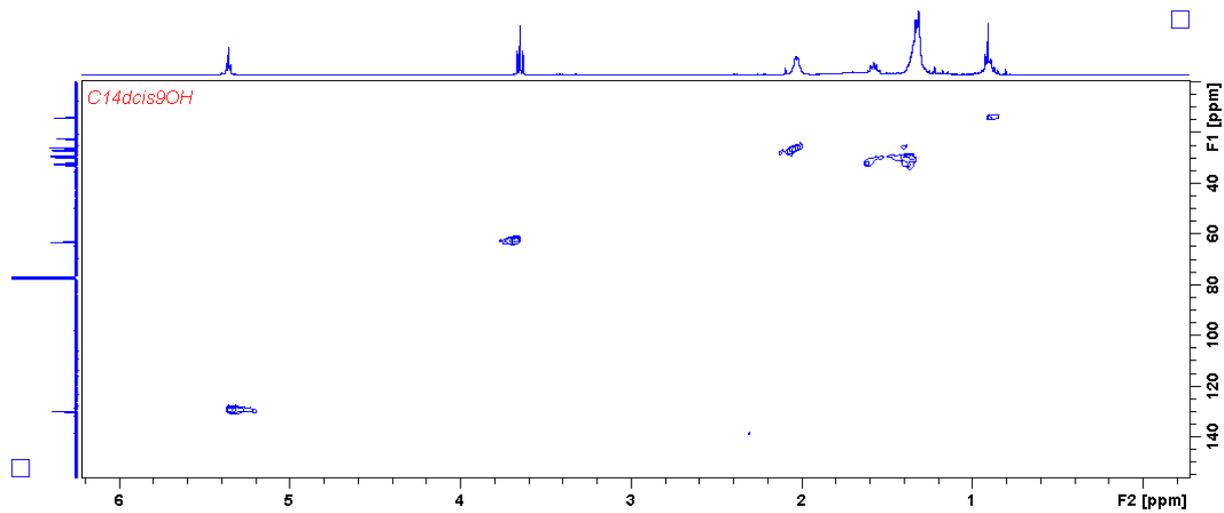
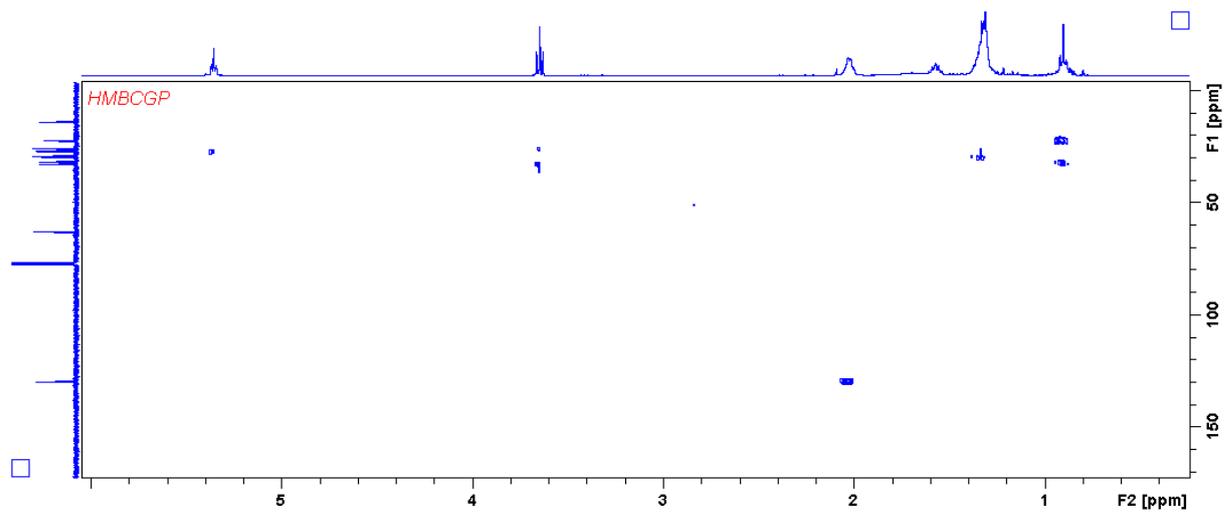
Espectro COSY (^1H - ^1H) de 8-bromo-octan-1-ol (12)

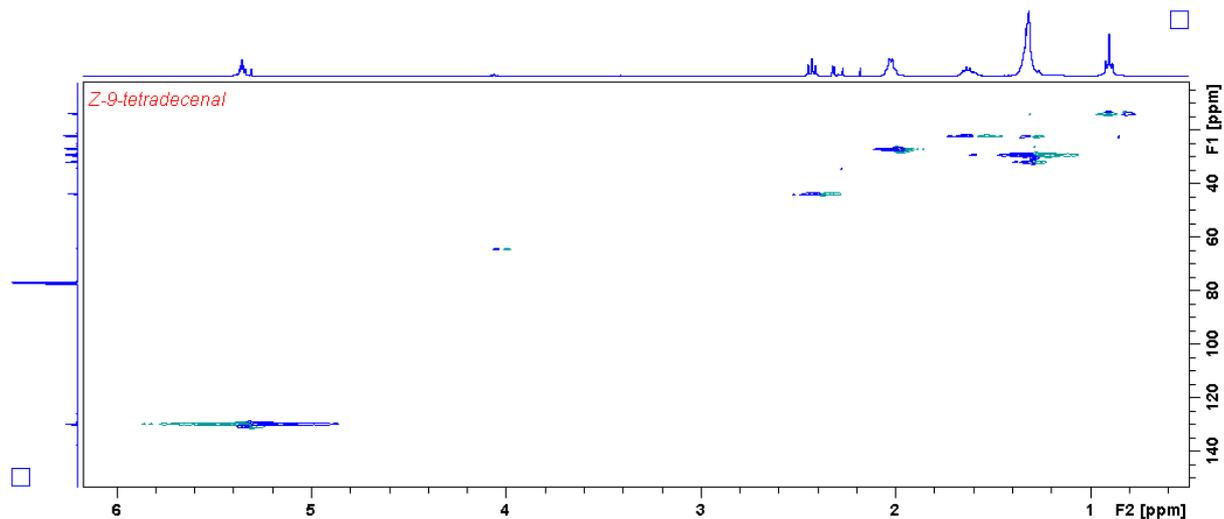
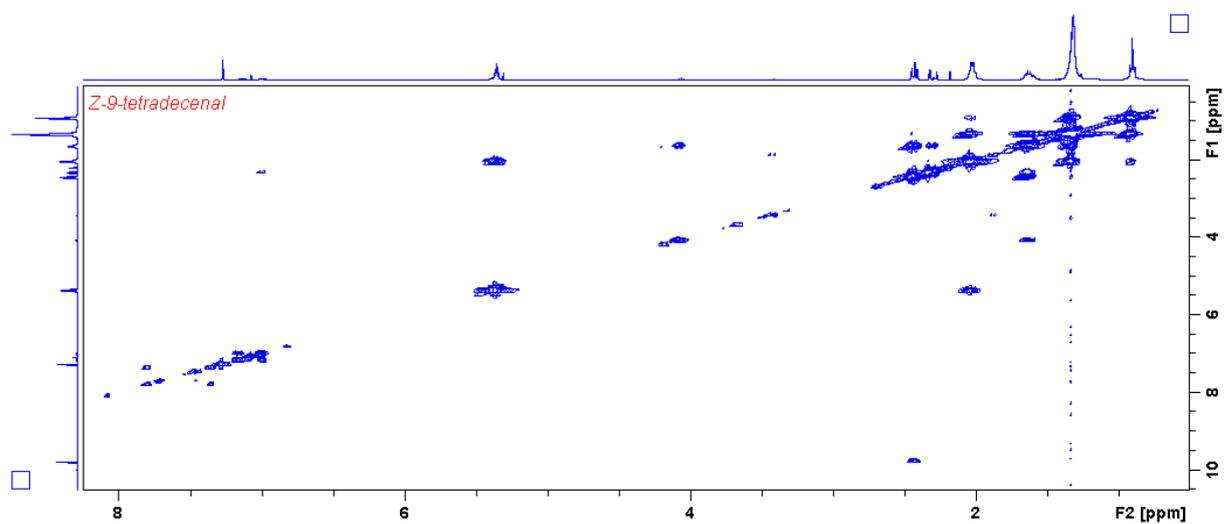


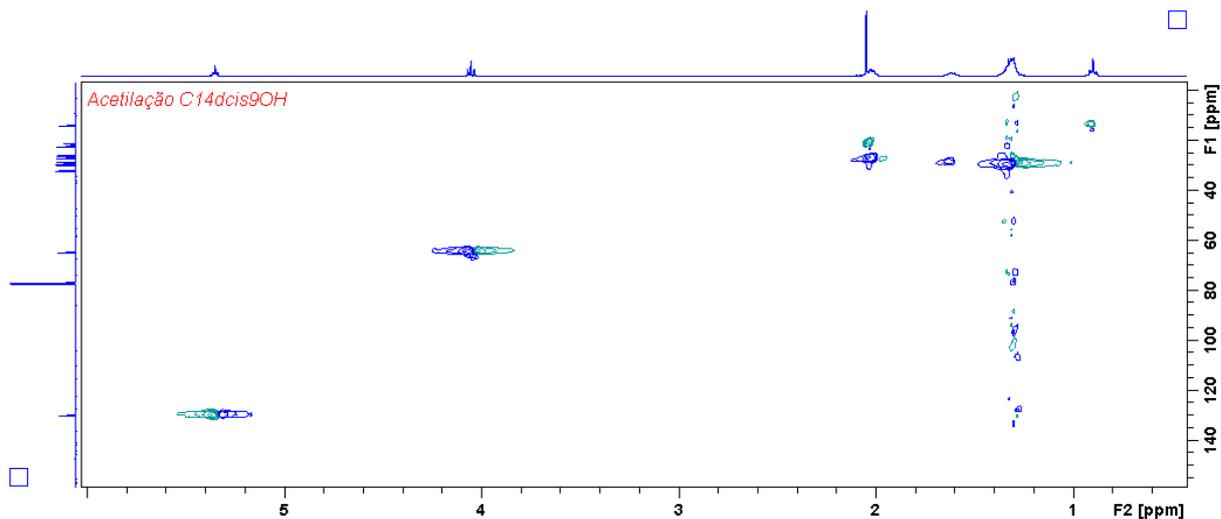
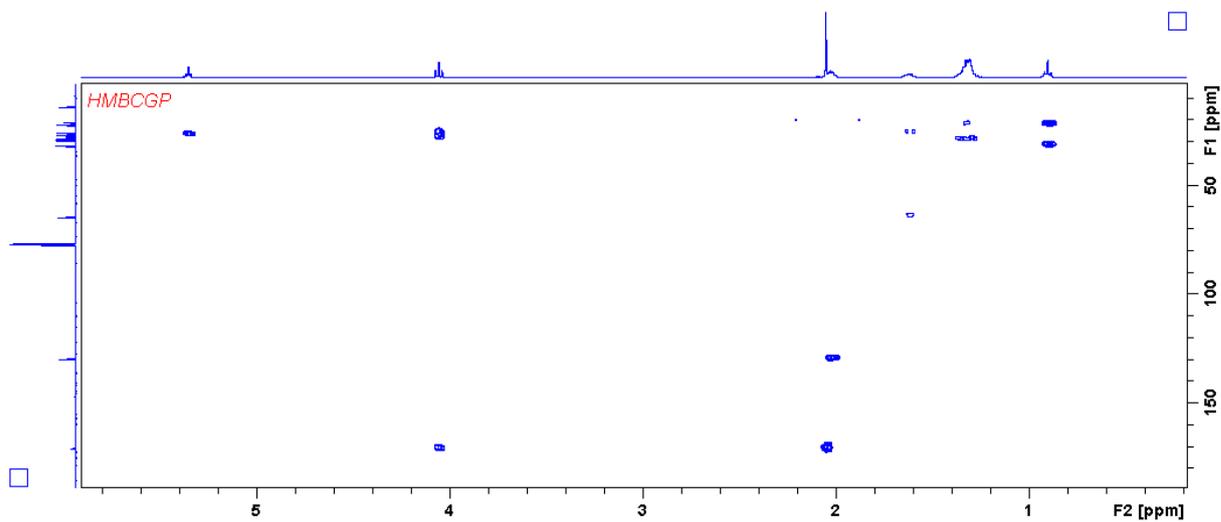
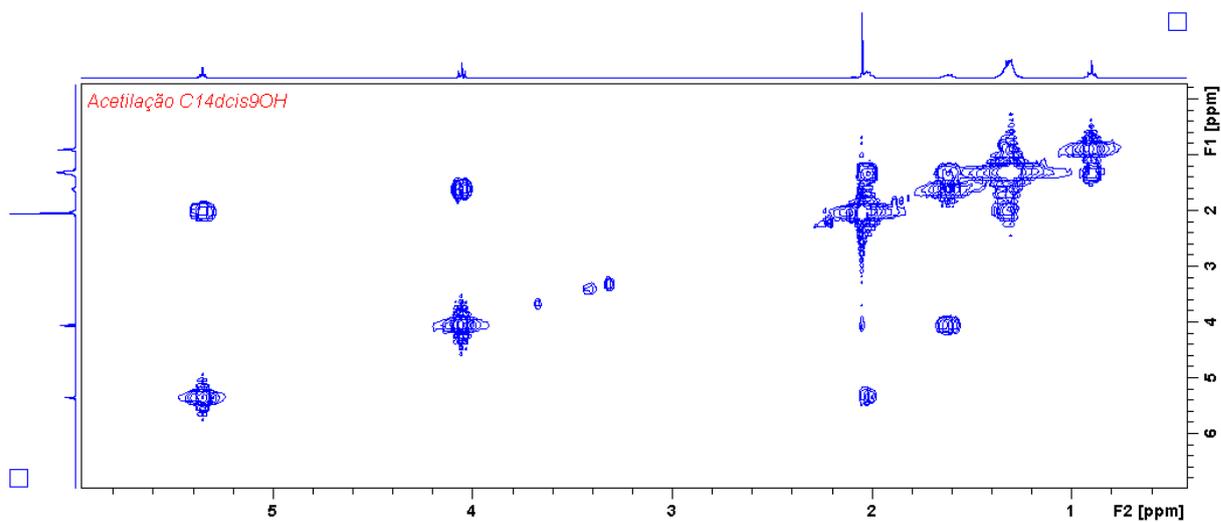
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano (**13**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano (**13**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de 2-(8-bromooctiloxi)tetrahidropirano (**13**)

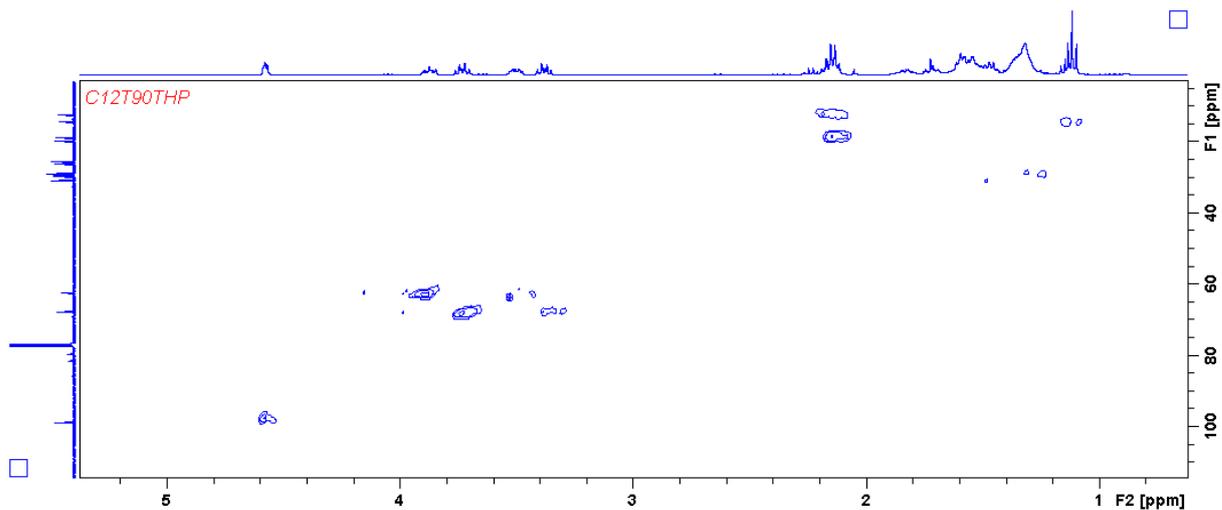
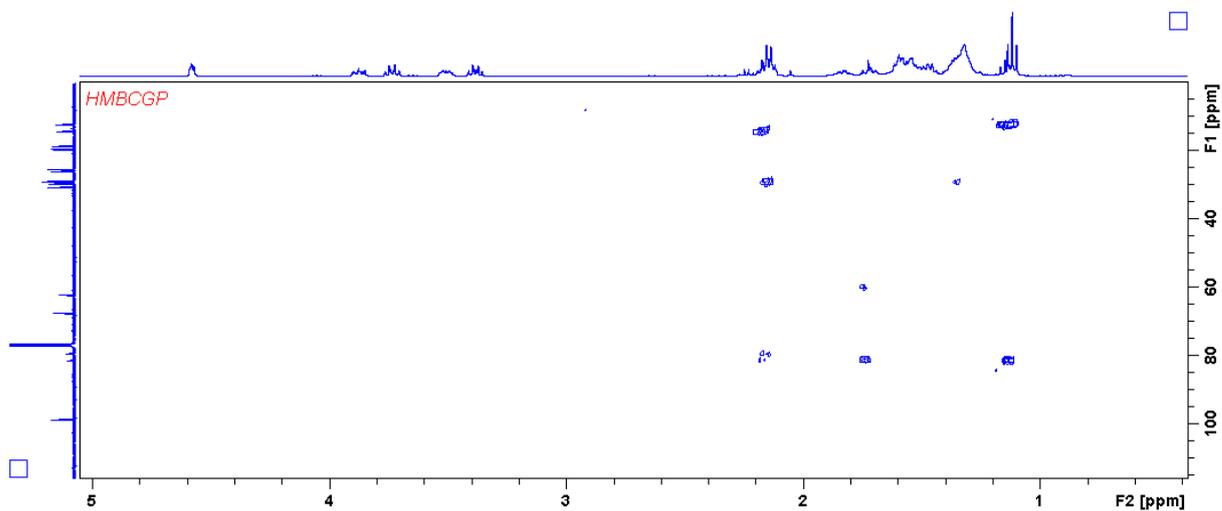
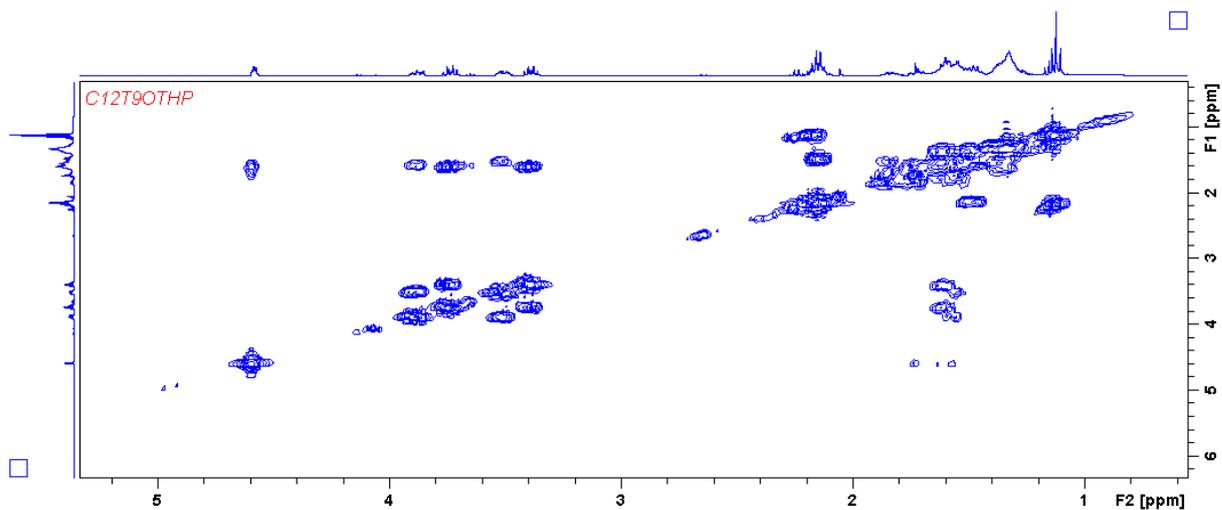
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**15**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**15**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de 2-(tetradec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**15**)

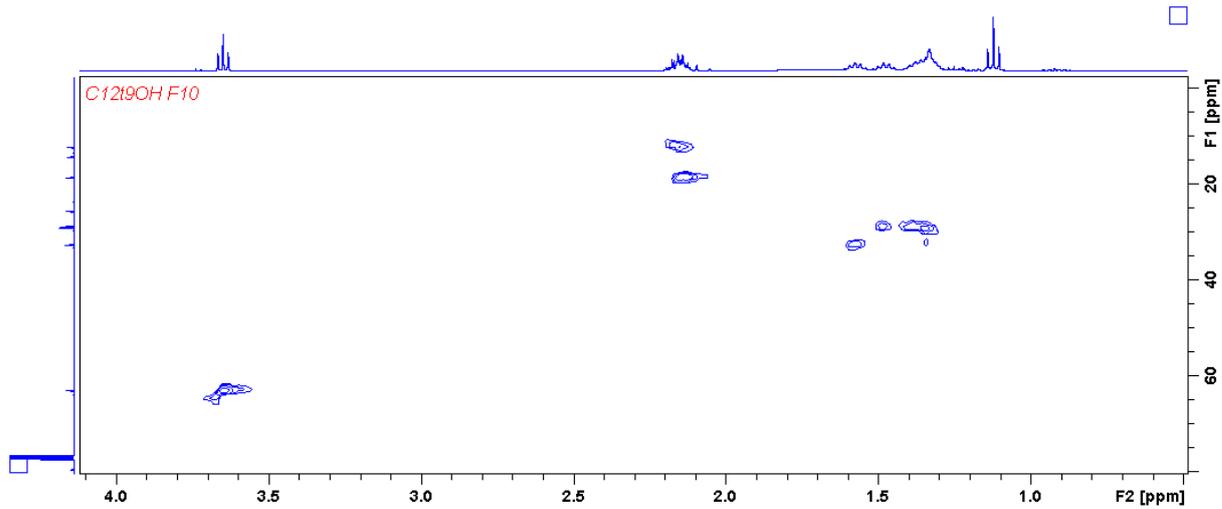
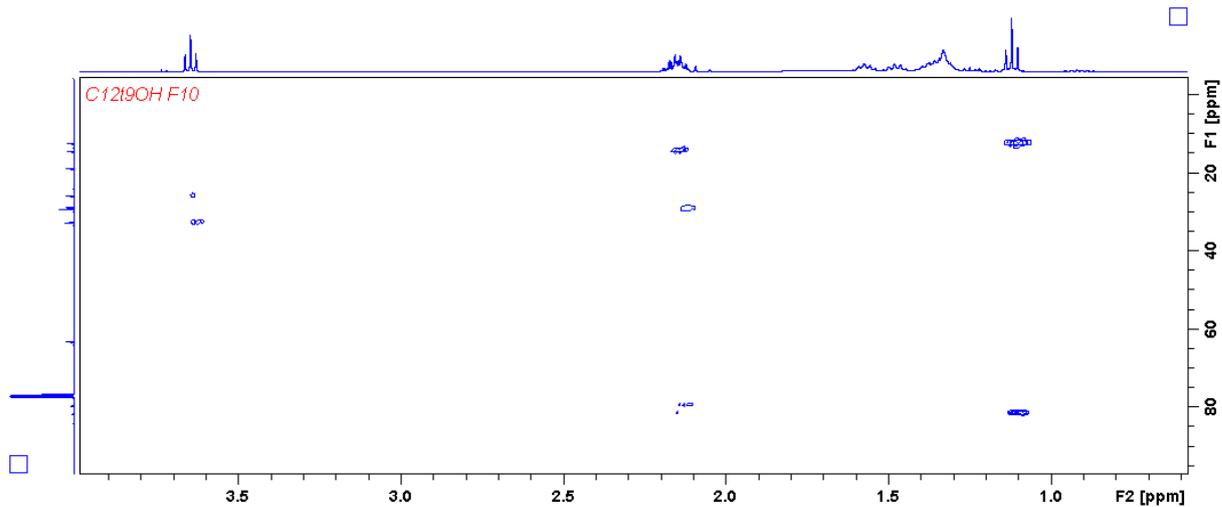
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 9-tetradecin-1-ol (**16**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 9-tetradecin-1-ol (**16**)

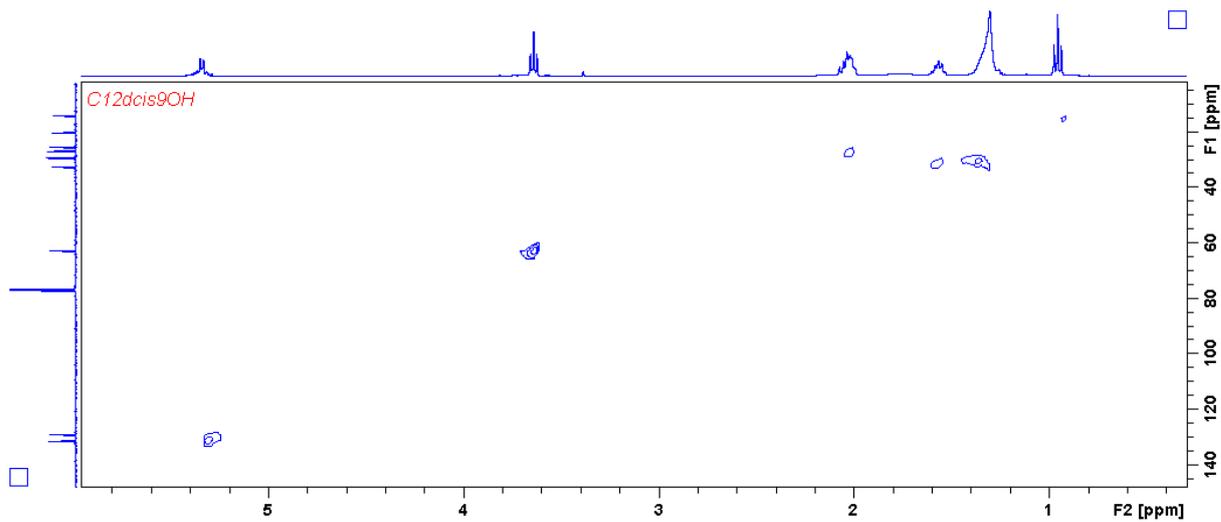
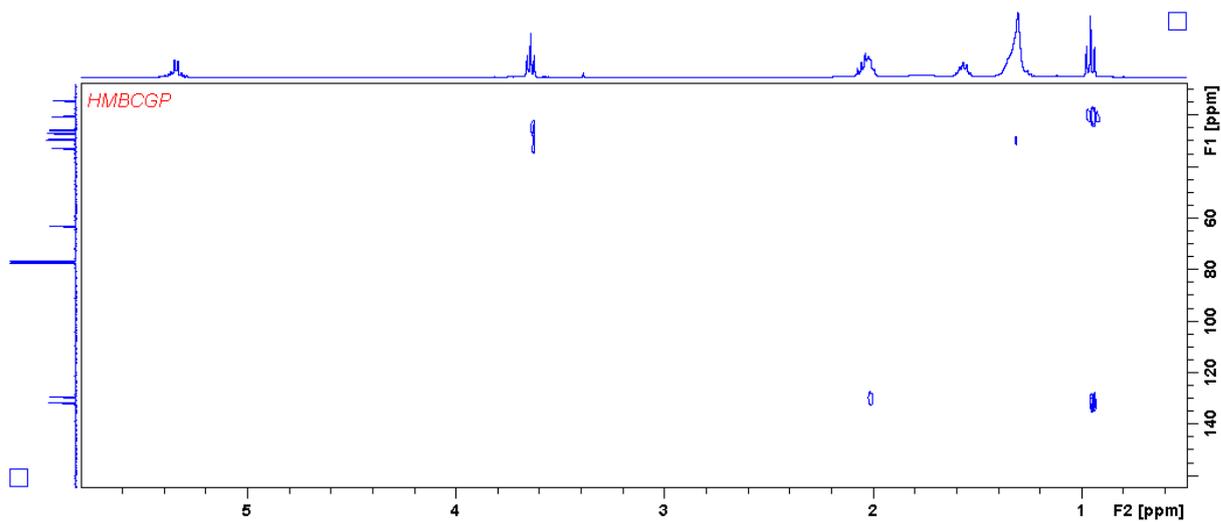
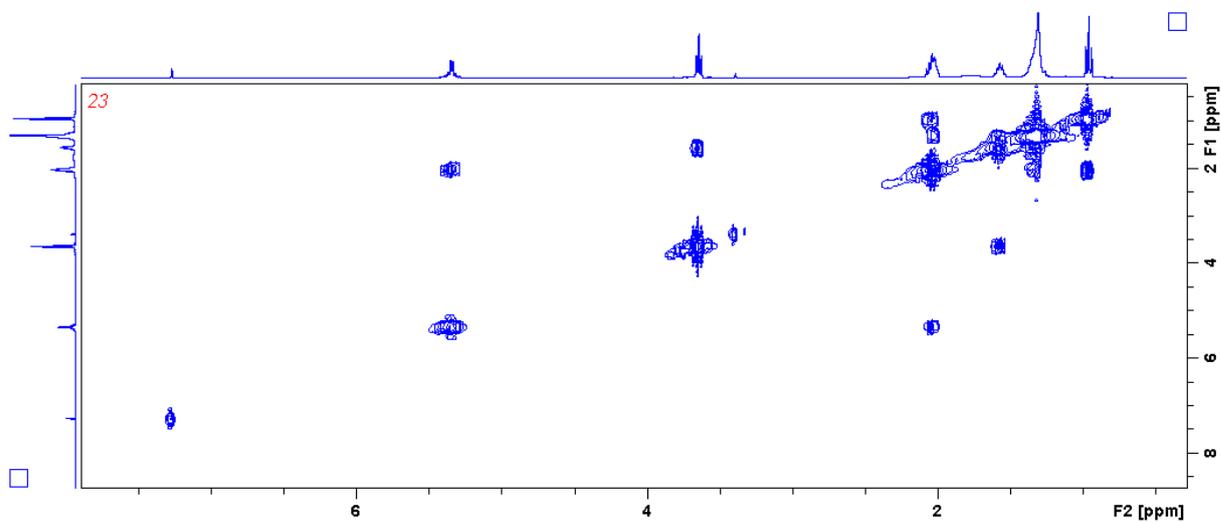
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (17)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-9-tetradecen-1-ol (17)

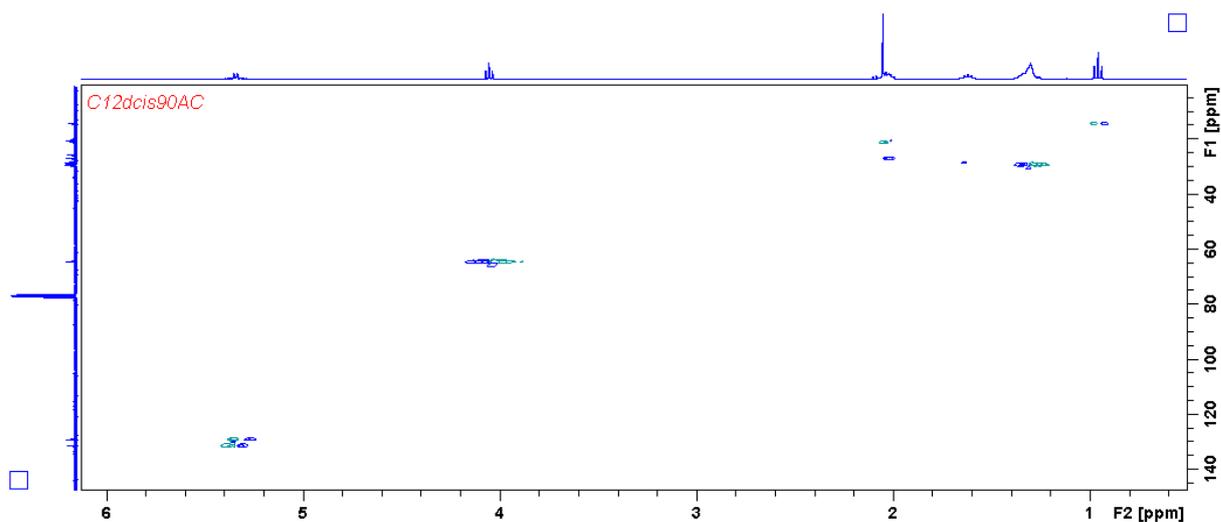
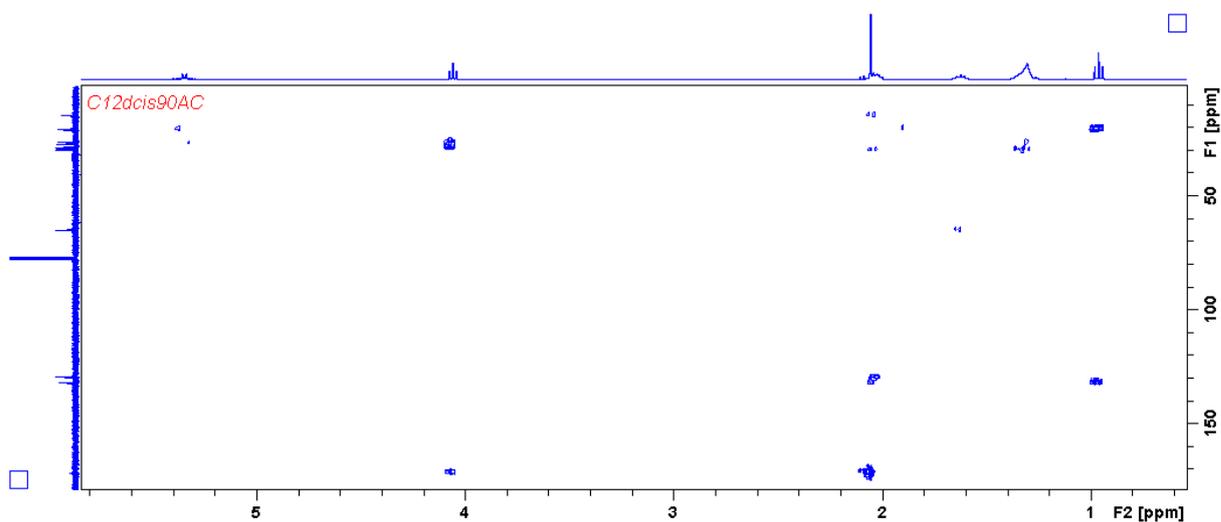
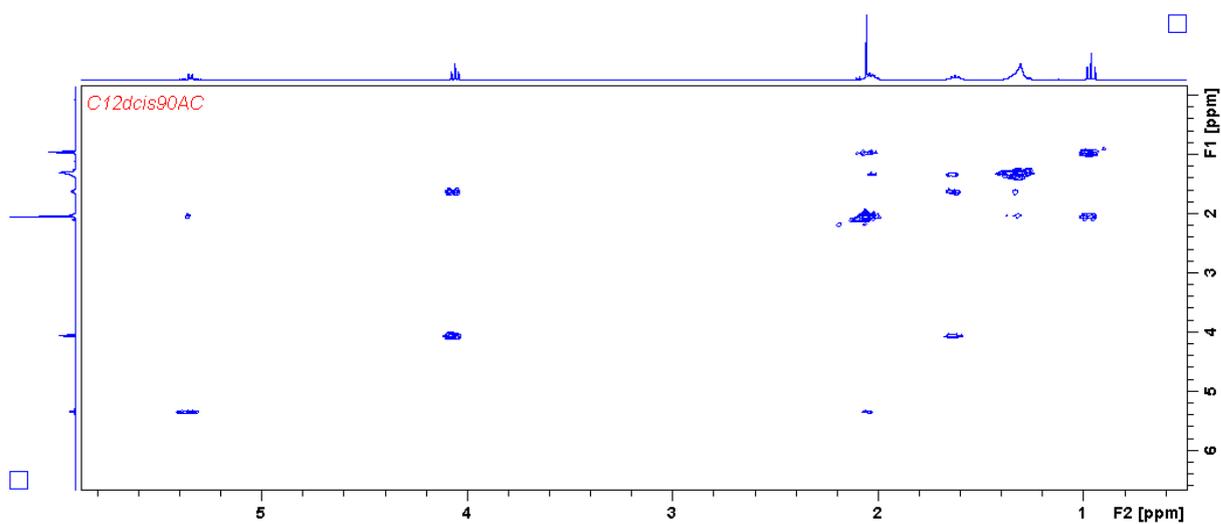
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-9-tetradecenal (**18**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*Z*)-9-tetradecenal (**18**)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de acetato de (*Z*)-9-tetradecenila (**19**)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**21**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**21**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de 2-(dodec-9-iniloxi)tetrahidropirano (**21**)

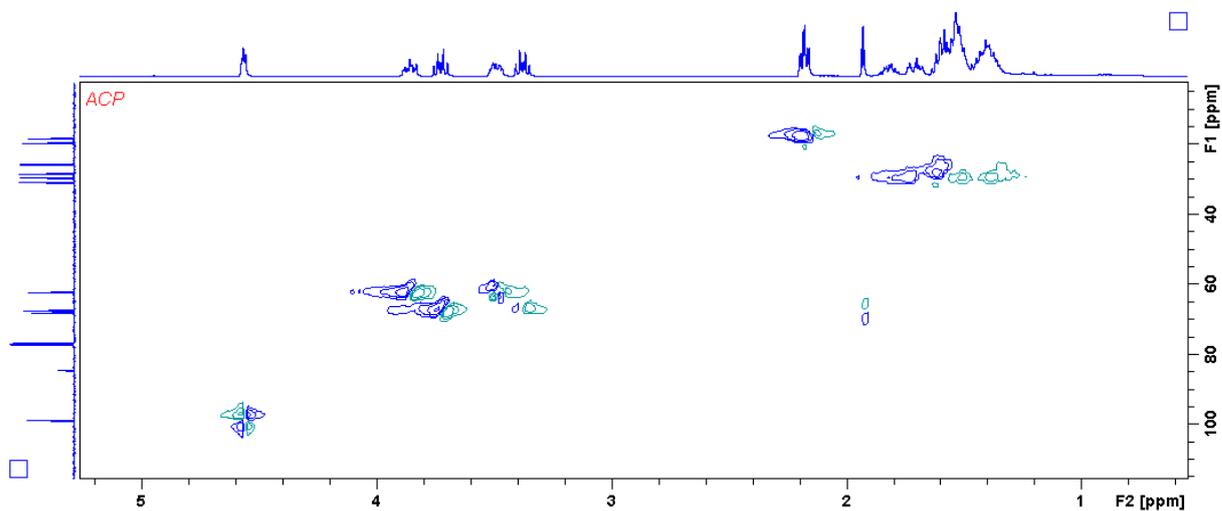
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 9-dodecin-1-ol (**22**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 9-dodecin-1-ol (**22**)

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*Z*)-9-dodecen-1-ol (**23**)

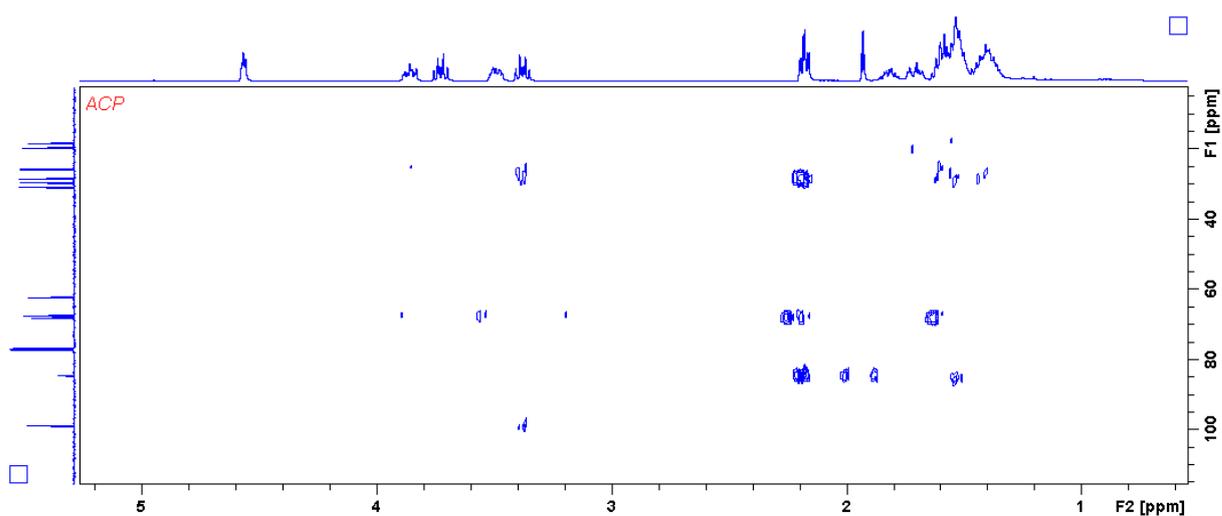
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**)Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**)Espectro COSY (^1H - ^1H) de acetato de (*Z*)-9-dodecenila (**25**)

ANEXO C – Espectros de RMN bidimensionais dos compostos descritos no Capítulo 3

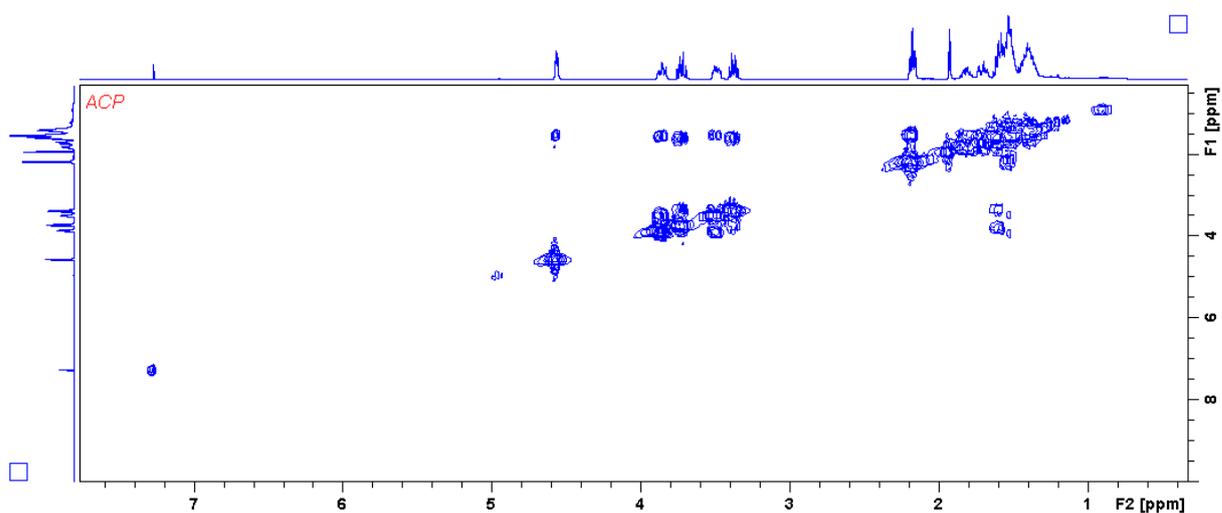
Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**).

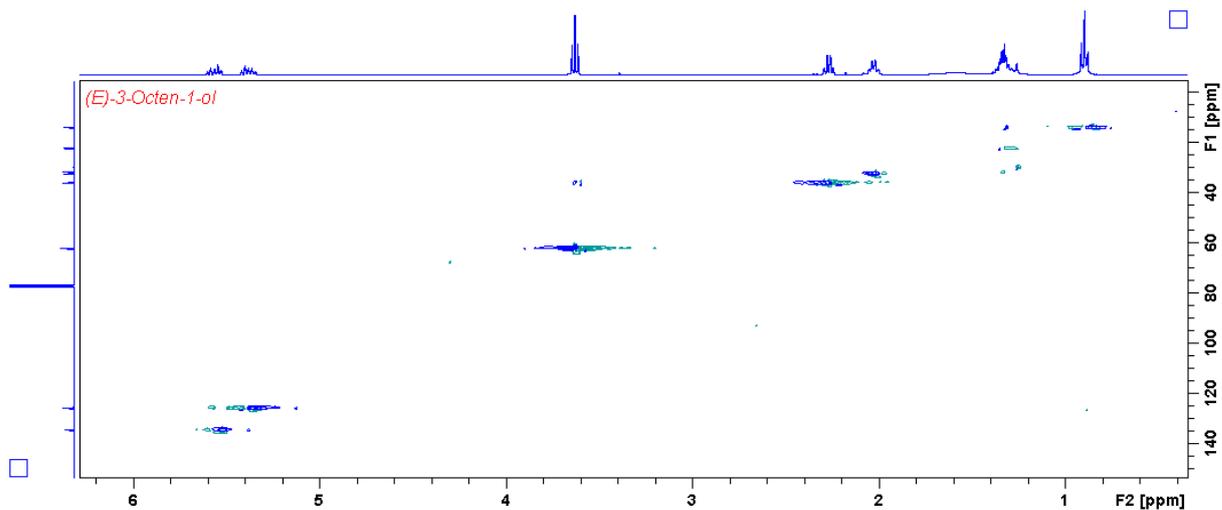
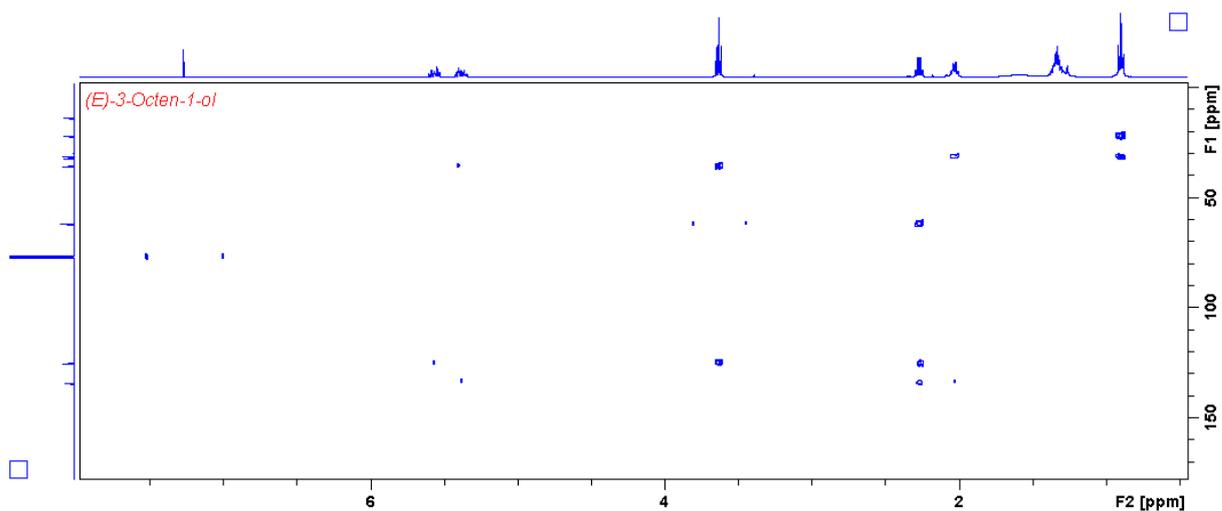
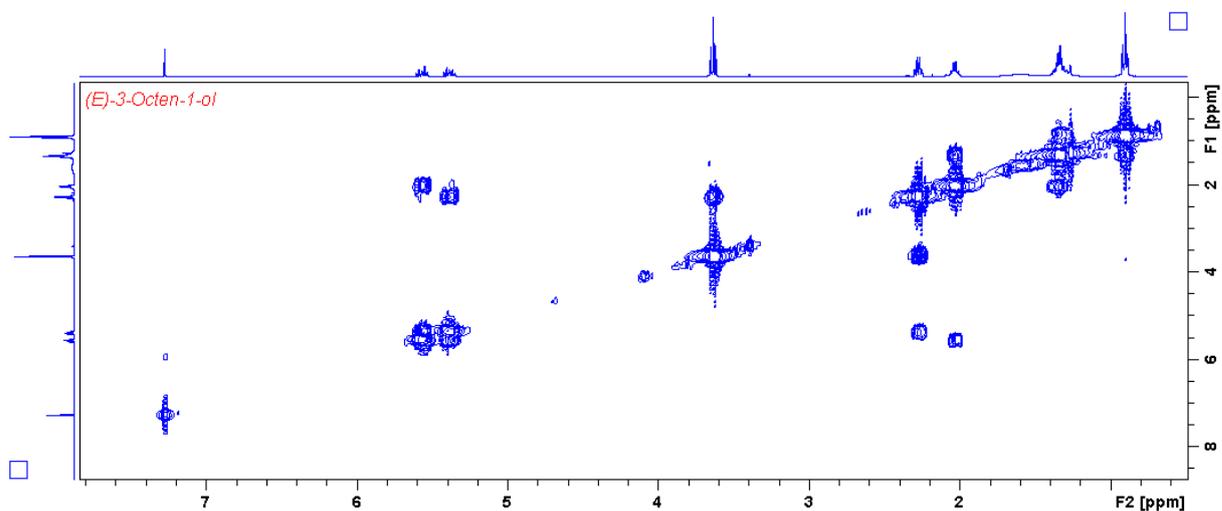


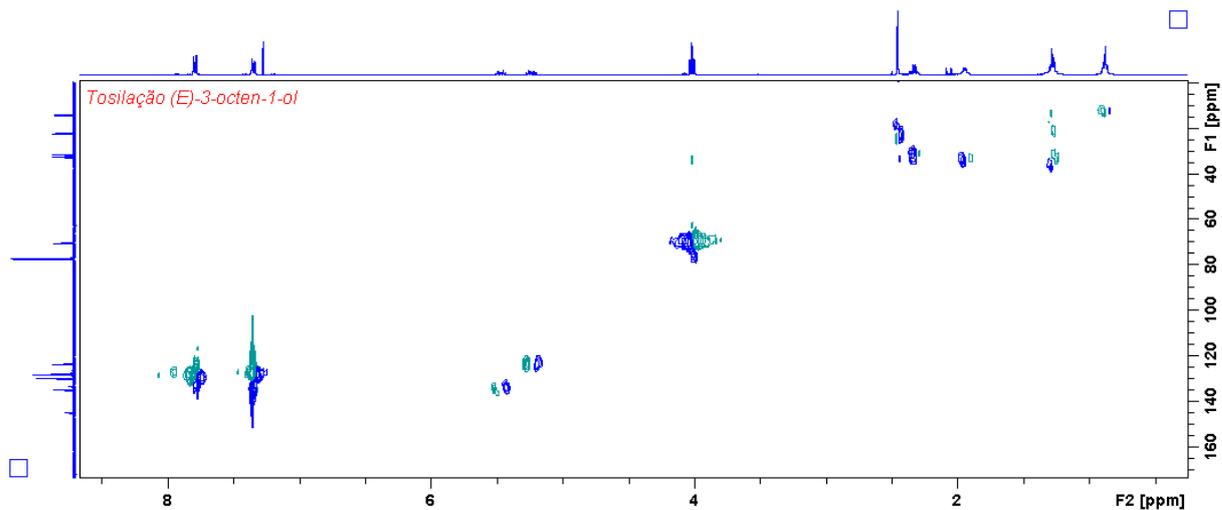
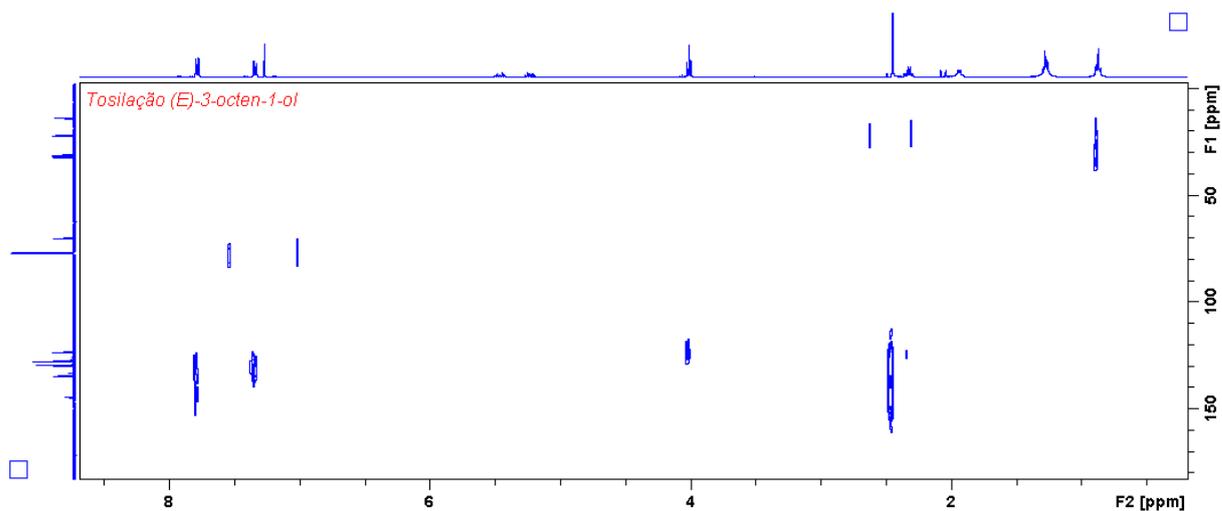
Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**).



Espectro COSY (^1H - ^1H) de 2-(7-octiniloxi)-tetraidropirano (**29**).



Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*E*)-3-octen-1-ol (**31**).Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de (*E*)-3-octen-1-ol (**31**).Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*E*)-3-octen-1-ol (**31**).

Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) de (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**).Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) de (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**).Espectro COSY (^1H - ^1H) de (*E*)-oct-3-enil 4-metilbenzenesulfonato (**32**).