

Resumo

Esta tese de doutorado está dividida em três partes.

Na primeira parte é tratada a expansão de anéis de 1-alquênil-cicloalcanóis promovida por hidróxi(tosilóxi)iodobenzeno (HTIB), com ênfase na síntese de anéis de sete membros. A metodologia se mostrou versátil, possibilitando que diferentes compostos de anéis expandidos pudessem ser obtidos a partir de alcoóis alílicos livres e protegidos. Além disso, foi possível sintetizar uma ceto-lactona de 11 membros a partir da clivagem oxidativa de um dos compostos de anel expandido obtido anteriormente, em bom rendimento num total de quatro etapas.

Na segunda parte, está discutida a ciclização de alcoóis homoalílicos promovida por HTIB e iodobenzeno diacetato (DIB) e catalisadas por iodo para obtenção de derivados tetra-hidrofurânicos desfavorecidos pelas regras de Baldwin. Foi proposto um mecanismo reacional baseado em intermediários isolados da reação e em precedentes da literatura.

Finalmente, na última parte é descrito um estudo do mecanismo de desproporção de DIB e HTIB em acetonitrila por espectrometria de massas de alta resolução por electrospray. Foi mostrado que para o DIB a formação de compostos de I(II) e I(V) passa por intermediários diméricos como $[\text{PhI}(\text{OH})\text{OIPh}]^+$, $[\text{PhI}(\text{OAc})\text{OIPh}]^+$, $[\text{PhI}(\text{OAc})\text{OI}(\text{O})\text{Ph}]^+$ e $[\text{PhI}(\text{O})\text{OAc}]^+$, enquanto que para o HTIB os dímeros $[\text{PhI}(\text{OH})\text{OIPh}]^+$, $[\text{PhIO}(\text{OTs})\text{IPh}]^+$ e $[\text{PhI}(\text{OTs})\text{OI}(\text{O})\text{Ph}]^+$, são as principais espécies envolvidas na desproporção.

Palavras-chave: iodo hipervalente, expansão de anel, ciclização, desproporção, espectrometria de massas.