

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

JULIANA YURIE KADOOCA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPLEXOS IÔNICOS DE  
PALÁDIO(II) DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF E APLICAÇÃO  
NA REAÇÃO DE HECK EM ÁGUA**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.491

T. 678

JULIANA YURIE KADOOCA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPLEXOS IÔNICOS DE  
PALÁDIO(II) DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF E APLICAÇÃO  
NA REAÇÃO DE HECK EM ÁGUA**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Cleiton Moreira da Silva

Coorientador: Adão Aparecido Sabino

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

K116d Kadooca, Juliana Yurie  
2022 Desenvolvimento de novos complexos iônicos de  
T paládio(II) derivados de bases de Schiff e aplicação  
na reação de Heck em água [manuscrito] / Juliana Yurie  
Kadooca. 2022.

231 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Cleiton Moreira da Silva.

Coorientador: Adão Aparecido Sabino.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 162-169.

Anexos: f. 170-231.

1. Química orgânica - Teses. 2. Schiff, Bases de -  
Teses. 3. Catálise - Teses. 4. Catalisadores de  
paládio - Teses. 5. Solventes orgânicos - Teses. 6.  
Síntese orgânica - Teses. 7. Água - Teses. 8. Aldeídos  
- Teses. 9. Iminas - Teses. 10. Catalisadores - Teses.  
I. Silva, Cleiton Moreira da, Orientador. II. Sabino,  
Adão Aparecido, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Desenvolvimento de Novos Complexos Iônicos de Paládio (II) Derivados de Bases de Schiff e Aplicação Na Reação de Heck Em Água"**

**Juliana Yurie Kadooca**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Cleiton Moreira da Silva - Orientador  
UFMG

Prof. Adão Aparecido Sabino - Coorientador  
UFMG

Profa. Rosemeire Brondi Alves  
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Prof. Francisco José Torres de Aquino  
UFU

Prof. Róbson Ricardo Teixeira  
UFV





Documento assinado eletronicamente por **Rosemeire Brondi Alves, Professora do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Jose Torres de Aquino, Usuário Externo**, em 30/03/2022, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adão Aparecido Sabino, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2022, às 18:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cleiton Moreira da Silva, Presidente de comissão**, em 30/03/2022, às 18:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Robson Ricardo Teixeira, Usuário Externo**, em 04/04/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro**, em 08/04/2022, às 18:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1338251** e o código CRC **77A51564**.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Osvaldo e Mary, pelo apoio e amor incondicional.

Às minhas irmãs, Luciana e Karen, pela companhia.

Ao professores Antônio Flávio, Adão Sabino e Cleiton Moreira pela orientação deste trabalho e ensinamentos sobre a pesquisa.

A todos os professores que fizeram parte do meu percurso acadêmico, principalmente à professora Dayse, que sempre esteve à disposição para conversas e apoio emocional.

À Aretha, Tálita, Yuri, João Victor e Wellington pela ajuda durante todo o percurso.

Aos membros do GEQOB pelos momentos de discussão e descontração.

Aos meus amigos pelo apoio.

## RESUMO

Reações de acoplamento Carbono-Carbono (C-C), catalisadas por paládio, estão entre as metodologias sintéticas mais importantes e usadas para a construção de estruturas moleculares orgânicas. A importância e relevância dessas metodologias foi reconhecida pela atribuição do prêmio Nobel de Química de 2010, aos pesquisadores, Heck, Negishi e Suzuki, que muito contribuíram nessa área. Estas reações normalmente são realizadas em solventes orgânicos anidros, alguns tóxicos, inflamáveis e caros. Na contramão dessas condições, tem surgido muitas alternativas, ambientalmente corretas, utilizando meios atóxicos e baratos como a água, dentro dos preceitos da Química Verde. O uso da água como solvente em reações catalisadas por paládio, para o acoplamento C-C, talvez seja umas das mais bem-vindas metodologias catalíticas em síntese orgânica, aliando eficiência, consciência ambiental e custo reduzido. Neste trabalho foram sintetizados catorze aldeídos iônicos, sendo dois com grupos de caráter aniônico (sulfonato e ácido carboxílico) e doze com grupos catiônicos, sendo seis com sítio imidazólio e seis com o sítio trifenilfosfônio, com rendimentos entre 65% e 99%. Obtido os aldeídos, estes foram submetidos a reação de condensação com a *o*-fenilenodiamina, obtendo-se catorze iminas com rendimentos entre 65 e 95%. Essas iminas foram utilizadas como ligantes para a obtenção de complexos iônicos de paládio(II), utilizando acetato de paládio(II) como fonte de paládio, com rendimentos que variaram entre 67% e 92%. Feita a síntese desses complexos, a próxima etapa foi a avaliação dos mesmos como catalisadores do acoplamento de Heck utilizando água como solvente. Inicialmente parâmetros como natureza da base, tipo de surfactante, temperatura e tempo de reação foram avaliados com o intuito de estabelecer a melhor condição reacional para a reação de Heck em água utilizando o bromobenzeno e estireno como substratos. Feito isso, os complexos sintetizados foram aplicados como catalisadores na reação de acoplamento e todos os complexos apresentaram uma atividade catalítica satisfatória com rendimentos variando de 54 a 100% na obtenção do produto de acoplamento. Quatro complexos de paládio(II) das *bis*-aminas iônicas, análogos reduzidos das *bis*-iminas iônicas foram obtidos com rendimentos entre 73 e 85%. Os testes de catálise do acoplamento de Heck com esses complexos como catalisadores forneceram rendimentos entre 48 e 85%, resultados próximos aos obtidos utilizando os análogos das *bis*-iminas.

**Palavras-chave:** Bases de Schiff, Complexos iônicos de paládio(II), Reação de Heck em água, catálise.

## ABSTRACT

Carbon-Carbon coupling reactions catalyzed by palladium are among the most important and used synthetic methodologies for the construction of organic molecular structures. The importance and relevance of these methodologies was recognized by the award of the 2010 Nobel Prize in Chemistry to the researchers, Heck, Negishi and Suzuki, who contributed greatly in this area. These reactions are usually carried out in anhydrous organic solvents, some of which are toxic, flammable and expensive. Contrary to these conditions, many alternatives have emerged, environmentally correct, using non-toxic and cheap means such as water, within the precepts of Green Chemistry. The use of water as a solvent in palladium-catalyzed reactions for C-C coupling is perhaps one of the most welcome catalytic methodologies in organic synthesis, combining efficiency, environmental awareness and reduced cost. In this work, fourteen ionic aldehydes were synthesized, two of them with anionic groups (sulfonate and carboxylic acid) and twelve with cationic groups, six with imidazolium site and six with triphenylphosphonium site, with yields between 65 and 99%. Once the aldehydes were obtained, they were subjected to a condensation reaction with *o*-phenylenediamine, obtaining fourteen imines with yields between 65 and 95%. These imines, in turn, were used as binders to obtain ionic palladium(II) complexes, using palladium(II) acetate as palladium source, with yields ranging between 67 and 92%. The obtained palladium(II) complexes were used as catalysts in Heck coupling, using water as solvent. Initially parameters such as base, surfactant, temperature and time were evaluated in order to establish the best reaction condition for the Heck reaction in water using bromobenzene and styrene as substrate. After that, the synthesized complexes were applied as catalysts in the coupling reaction and all the complexes showed a satisfactory catalytic activity of 54 to 100% of yield in obtaining the coupling product. Four palladium(II) complexes of ionic *bis*-amines, reduced analogues of ionic *bis*-imines were obtained with yield between 73 and 85%. Heck coupling catalysis tests with these complexes as catalysts provided yields between 48 and 85%, results close to those obtained using the *bis*-imine analogues.

**Key-words:** Schiff base, Palladium(II) ionic complex, Heck reaction in water, catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas de duas bases de Schiff comuns. ....	27
Figura 2. Complexo de paládio(II) derivado de uma base de Schiff suportado em um polímero. ....	28
Figura 3. Complexos derivados de base de Schiff com grupos de adamantina. ....	28
Figura 4. Complexos de paládio utilizados na reação de Heck. ....	29
Figura 5. Estrutura dos complexos sintetizados no grupo. ....	32
Figura 6. Complexos de paládio(II) derivados de bases de Schiff. ....	33
Figura 7. Aldeídos <b>1a</b> – <b>14a</b> sintetizados. ....	37
Figura 8. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3a</b> (pastilha de KBr). ....	45
Figura 9. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) do composto <b>3a</b> . ....	48
Figura 10. Expansão do RMN de <sup>1</sup> H do composto <b>1a</b> na região entre 6,60 e 8,30 ppm. ....	49
Figura 11. Expansão do RMN de <sup>1</sup> H do composto <b>13a</b> na região entre 6,40 e 7,70 ppm. ....	50
Figura 12. Bis-íminas <b>1i</b> – <b>14i</b> sintetizadas. ....	56
Figura 13. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3i</b> (pastilha de KBr). ....	58
Figura 14. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) do composto <b>3i</b> . ....	60
Figura 15. Complexos de paládio(II) das <i>bis</i> -íminas <b>1Pd</b> – <b>14Pd</b> sintetizadas. ....	66
Figura 16. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3Pd</b> . ....	67
Figura 17. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) do composto <b>3Pd</b> . ....	69
Figura 18. Comparação dos espectros de RMN de <sup>1</sup> H para os compostos <b>1i</b> (a) e <b>1Pd</b> (b). ....	70
Figura 19. Sistema de utilizado para a realização dos testes de catálise da reação de Heck. ....	75
Figura 20. Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck enfatizando o papel da base. ....	77
Figura 21. Estrutura do dodecil sulfato de sódio. ....	81
Figura 22. Estruturas do Tween 20 e Tween 80. ....	82
Figura 23. Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck enfatizando a etapa de clivagem da ligação C-X na adição oxidativa. ....	85
Figura 24. Complexos de paládio(II) <b>1Pd</b> – <b>14Pd</b> sintetizados neste trabalho. ....	87
Figura 25. Rendimentos obtidos em reações de acoplamento de Heck entre iodobenzeno e acrilato de metila (a) catalisadas por complexos de Pd(II) derivados das <i>bis</i> -íminas e <i>bis</i> -aminas (b). ....	92
Figura 26. Estruturas dos complexos de paládio(II) das <i>bis</i> -aminas iônicas. ....	93
Figura 27. Estrutura das <i>bis</i> -íminas halogenadas. ....	96
Figura 28. Espectro na região do infravermelho do composto <b>2</b> (pastilha de KBr). ....	97

Figura 29. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto <b>2</b> . .....	98
Figura 30. Estrutura das <i>bis</i> -aminas halogenadas. ....	98
Figura 31. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3</b> (pastilha de KBr). ....	99
Figura 32. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto <b>3</b> . ....	100
Figura 33. <i>Bis</i> -aminas iônicas. ....	101
Figura 34. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3r</b> (pastilha de KBr). ....	102
Figura 35. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto <b>3r</b> . ....	103
Figura 36. Complexos de paládio das <i>bis</i> -aminas iônicas sintetizadas. ....	104
Figura 37. Espectro na região do infravermelho do composto <b>3rPd</b> (pastilha de KBr). ....	104
Figura 38. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto <b>3rPd</b> . ....	105
Figura 39. Estrutura dos complexos das <i>bis</i> -aminas iônicas e <i>bis</i> -iminas iônicas. ....	107
Figura 40. Aldeídos precursores. ....	108
Figura 41. <i>Bis</i> -iminas sintetizadas. ....	108
Figura 42. Complexos de paládio(II) sintetizadas. ....	109
Figura 43. Complexos de paládio das <i>bis</i> -aminas iônicas. ....	110
Figura 44. Aldeídos sintetizados. ....	113
Figura 45. Aldeídos neutro e aniônico derivados do salicilaldeído. ....	113
Figura 46. Aldeídos derivados do salicilaldeído. ....	116
Figura 47. Aldeídos derivados do 2,4-dihidroxibenzaldeído. ....	123
Figura 48. <i>Bis</i> -iminas derivadas do salofen. ....	133
Figura 49. Complexos de paládio(II). ....	144

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Rendimentos obtidos no acoplamento de Heck, com as bases selecionadas. ....	77
Gráfico 2. Comparação do rendimento da reação modelo variando a quantidade de base de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	78
Gráfico 3. Comparação do rendimento da reação modelo variando o volume de água utilizando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> como bases.....	79
Gráfico 4. Testes de acoplamento de Heck com os surfactantes Tween 20 e 80 utilizando a reação modelo utilizando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> como base. ....	82
Gráfico 5. Monitoramento da reação ao longo de 24 horas (140 °C) para a reação modelo utilizando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> como base.....	83
Gráfico 6. Monitoramento da reação de Heck em quatro temperaturas diferentes para a reação modelo utilizando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> como base.....	84
Gráfico 7. Aplicação dos complexos de paládio(II) sintetizados utilizando a reação otimizada. ....	88
Gráfico 8. Testes de reuso do catalisador <b>1Pd</b> . ....	91
Gráfico 9. Resultados dos testes de catálise da reação de Heck em água utilizando os complexos de paládio(II) derivados das <i>bis</i> -aminas iônicas (barras sólidas/ <b>3rPd</b> , <b>6rPd</b> , <b>9rPd</b> e <b>12rPd</b> ) e <i>bis</i> -iminas iônicas (barras hachuradas/ <b>3Pd</b> , <b>6Pd</b> , <b>9Pd</b> e <b>12Pd</b> ). ....	107
Gráfico 10. Resultados dos testes de catálise da reação de Heck em água utilizando os complexos de paládio(II) das <i>bis</i> -iminas (barras sólidas) e <i>bis</i> -aminas (barras hachuradas/ <b>3rPd</b> , <b>6rPd</b> , <b>9rPd</b> e <b>12rPd</b> ).....	111

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Alguns exemplos de acoplamentos C-C catalisados por paládio. ....	19
Esquema 2. Reação-modelo empregada por Heck em seu trabalho. ....	20
Esquema 3. Ciclo catalítico da reação de Heck. ....	21
Esquema 4. Etapa chave da síntese total do taxol ®. ....	22
Esquema 5. Síntese do composto I por uma reação de Heck intramolecular cascata. ....	23
Esquema 6. Reação de Heck em água descrita por Beletskaya e colaboradores. ....	24
Esquema 7. Acoplamento de Heck em água publicado por Jeffery em 1994. ....	24
Esquema 8. Acoplamento de Heck utilizando um complexo iônico em água. ....	25
Esquema 9. Acoplamento de Heck em água utilizando paládio suportado em polímeros com partículas magnéticas. ....	26
Esquema 10. Mecanismo geral para a formação de iminas. ....	27
Esquema 11. Retrossíntese dos complexos de paládio(II). ....	31
Esquema 12. Retrossíntese dos complexos das <i>bis</i> -aminas. ....	31
Esquema 13. Síntese dos complexos de paládio(II) aniônico ( <b>1Pd</b> ) e neutro ( <b>2Pd</b> ). ....	34
Esquema 14. Síntese dos complexos de paládio(II) catiônicos derivados do salicilaldeído. ....	35
Esquema 15. Síntese dos complexos de paládio(II) catiônicos derivados do 2,4- diidroxibenzaldeído. ....	36
Esquema 16. Síntese do composto <b>1a</b> . ....	38
Esquema 17. Síntese do composto <b>2a</b> . ....	39
Esquema 18. Síntese do 5-(clorometil)-2-hidroxibenzaldeído (i). ....	40
Esquema 19. Síntese do 2,4-diidroxibenzaldeído (ii). ....	41
Esquema 20. Síntese do 4-(bromopropoxi)-2-hidroxibenzaldeído (iii). ....	41
Esquema 21. Síntese do composto <b>3a</b> . ....	42
Esquema 22. Síntese do composto <b>6a</b> . ....	42
Esquema 23. Síntese do composto <b>9a</b> . ....	42
Esquema 24. Síntese do composto <b>12a</b> . ....	43
Esquema 25. Resumo dos processos da obtenção dos aldeídos iônicos via troca dos contra-íons. ....	44
Esquema 26. Síntese das bis-iminas <b>1i</b> – <b>14i</b> . ....	56
Esquema 27. Reação de Heck modelo entre bromobenzeno e estireno utilizada neste trabalho. ....	76
Esquema 28. Fluxograma do procedimento dos testes de reuso do catalisador para a reação de Heck. ....	90
Esquema 29. Sequência de transformações químicas para a síntese dos complexos de paládio(II) das <i>bis</i> -aminas iônicas. ....	95



Esquema 30. Síntese do composto <b>2</b> . .....	96
Esquema 31. Síntese do composto <b>3</b> . .....	99
Esquema 32. Síntese do composto <b>3r</b> . .....	101
Esquema 33. Reação otimizada da reação de Heck em água para a obtenção do (E)-estilbeno.....	106
Esquema 34. Reação de Heck com as condições otimizadas. ....	109
Esquema 35. Síntese dos aldeídos do sal de imidazólio.....	116
Esquema 36. Síntese dos sais de fosfônio. ....	120
Esquema 37. Síntese dos sais de alquilimidazólio. ....	124
Esquema 38. Síntese dos sais de alquifosfônio. ....	129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de número de onda dos espectros no infravermelho para os aldeídos iônicos e suas atribuições.....	47
Tabela 2. Comparação dos sinais do RMN de $^1\text{H}$ (DMSO- $d_6$ ) do composto ( <b>3a</b> ). .....	48
Tabela 3. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os aldeídos <b>1a</b> (Figura A1 do Anexo, página 170) e <b>2a</b> (Figura A4 do Anexo, página 171) e suas atribuições.....	51
Tabela 4. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os aldeídos <b>3a</b> (Figura A10 do Anexo, página 174), <b>4a</b> (Figura A14 do Anexo, página 176), <b>5a</b> (Figura A18 do Anexo, página 178) e suas atribuições .....	52
Tabela 5. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os aldeídos <b>6a</b> (Figura A22 do Anexo, página 180), <b>7a</b> (Figura A24 do Anexo, página 181) e <b>8a</b> (Figura A26 do Anexo, página 182) e suas atribuições .....	53
Tabela 6. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os aldeídos <b>9a</b> (Figura 32 do Anexo, página 185), <b>10a</b> (Figura A35 do Anexo, página 187) e <b>11a</b> (Figura A38 do Anexo, página 188) e suas atribuições .....	54
Tabela 7. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os aldeídos <b>12a</b> (Figura A41 do Anexo, página 190) <b>13a</b> (Figura A44 do Anexo, página 191) e <b>14a</b> (Figura A48 do Anexo, página 193) e suas atribuições .....	55
Tabela 8. Valores de número de onda dos espectros no infravermelho para as <i>bis</i> -iminas iônicas e suas atribuições .....	59
Tabela 9. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para as <i>bis</i> -iminas <b>1i</b> (Figura A52 do Anexo, página 195) e <b>2i</b> (Figura A54 do Anexo, página 197) e suas atribuições.....	61
Tabela 10. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para as <i>bis</i> -iminas iônicas <b>3i</b> (Figura A56 do Anexo, página 198), <b>4i</b> (Figura A59 do Anexo, página 199) e <b>5i</b> (Figura A62 do Anexo, página 201) e suas atribuições .....	62
Tabela 11. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para as <i>bis</i> -iminas iônicas <b>6i</b> (Figura A64 do Anexo, página 202), <b>7i</b> (Figura A67 do Anexo, página 203) e <b>8i</b> (Figura A69 do Anexo, página 204) e suas atribuições .....	63
Tabela 12. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para as <i>bis</i> -iminas iônicas <b>9i</b> (Figura A71 do Anexo, página 205), <b>10i</b> (Figura A73 do Anexo, página 206) e <b>11i</b> (Figura A75 do Anexo, página 207) e suas atribuições .....	64
Tabela 13. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para as <i>bis</i> -iminas iônicas <b>12i</b> (Figura A77 do Anexo, página 208), <b>13i</b> (Figura A80 do Anexo, página 210) e <b>14i</b> (Figura A82 do Anexo, página 211) e suas atribuições .....	65

Tabela 14. Comparação dos valores de número de onda dos espectros no infravermelho para os complexos iônicos de paládio(II) e das <i>bis-iminas</i> .....	68
Tabela 15. Comparação dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto <b>3i</b> e complexo <b>3Pd</b> .....	69
Tabela 16. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os complexos neutro e iônico de paládio(II) <b>1Pd</b> (Figura A83 do Anexo, página 211) e <b>2Pd</b> (Figura A85 do Anexo, página 212) e suas atribuições .....	70
Tabela 17. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os complexos iônicos de paládio(II) <b>3Pd</b> (Figura A86 do Anexo, página 213), <b>4Pd</b> (Figura A87 do Anexo, página 213) e <b>5Pd</b> (Figura A89 do Anexo, página 214) e suas atribuições.....	71
Tabela 18. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os complexos iônicos de paládio(II) <b>6Pd</b> (Figura A91 do Anexo, página 215), <b>7Pd</b> (Figura A93 do Anexo, página 216) e <b>8Pd</b> (Figura A95 do Anexo, página 217) e suas atribuições.....	72
Tabela 19. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os complexos iônicos de paládio(II) <b>9Pd</b> (Figura A97 do Anexo, página 218), <b>10Pd</b> (Figura A99 do Anexo, página 219) e <b>11Pd</b> (Figura A101 do Anexo, página 220) e suas atribuições.....	73
Tabela 20. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ para os complexos iônicos de paládio(II) <b>12Pd</b> (Figura A103 do Anexo, página 221), <b>13Pd</b> (Figura A105 do Anexo, página 222) e <b>14Pd</b> (Figura A107 do Anexo, página 223) e suas atribuições .....	74
Tabela 21. Teste de catálise do acoplamento de Heck variando a quantidade de $1\text{Pd}$ utilizado .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS

CCD – cromatografia em camada delgada

$\delta$  – deslocamento químico

DCM - diclorometano

DMA – *N,N*-dimetil-acetamida

DIPEA – *N,N*-diisopropiletilamina

*d* – duplete

*dd* – duplete duplo

HTMA - hexametilenotetramina

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

*m* – multiplete

*o* – *orto*

*p* – *para*

RMN – Ressonância magnética nuclear

*s* – simpleto

*s/* – simpleto largo

*t* – tripleto

t.a. – temperatura ambiente

TBAH – hidróxido de tetrabutilamônio

TFA – ácido trifluoroacético

THF – tetraidrofurano

TMS - tetrametilsilano

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
1.1	REAÇÃO DE HECK .....	19
1.2	REAÇÃO DE HECK EM ÁGUA.....	23
1.3	BASES DE SCHIFF .....	26
1.4	OBJETIVOS .....	30
1.	<i>Objetivo geral</i> .....	30
2.	<i>Objetivos específicos</i> .....	30
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DOS COMPLEXOS IÔNICOS DE PALÁDIO(II) .....	32
2.1	SÍNTESE DOS ALDEÍDOS <b>1a</b> – <b>14a</b> .....	37
2.1.2	Obtenção do composto <b>1a</b> .....	38
2.1.3	Obtenção do composto <b>2a</b> .....	39
2.2	OBTENÇÃO DOS ALDEÍDOS CATIONICOS .....	39
2.2.1	Obtenção dos compostos alquil halogenados.....	40
2.2.1.1	Obtenção dos sais halogenados .....	41
2.2.1.2	Troca de contra-íon dos aldeídos iônicos.....	43
2.3	ESPECTROSCOPIA TÍPICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS ALDEÍDOS IÔNICOS .....	44
2.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup> H TÍPICA PARA OS ALDEÍDOS IÔNICOS.....	47
2.5	SÍNTESE DAS <i>BIS</i> -IMINAS <b>1i</b> – <b>14i</b> .....	56
2.5.1	Espectroscopia típica na região do infravermelho das <i>bis</i> - iminas iônicas.....	57
2.5.2	Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H típica para as <i>bis</i> - iminas iônicas.....	59
2.6	SÍNTESE DOS COMPLEXOS IÔNICOS DE PALÁDIO .....	66
2.6.1	Espectroscopia típica na região do infravermelho dos complexos iônicos de paládio(II) .....	67
3.	Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H dos complexos iônicos de paládio(II) .....	68
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO: REAÇÃO DE HECK .....	75
3.1	REAÇÃO MODELO .....	76
3.1.1	A natureza da base .....	76

3.1.2	A INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE BASE.....	78
3.1.3	A INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO REACIONAL .....	79
3.1.4	Natureza do surfactante .....	80
3.1.5	A influência da temperatura e do tempo .....	83
3.1.6	Uso de aditivos.....	85
3.2	A INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	86
3.3	AVALIAÇÃO DOS DEMAIS COMPLEXOS ( <b>2Pd</b> – <b>14Pd</b> ) .....	87
3.3.1	A influência dos grupos catiônicos .....	89
3.3.2	Efeito do contra-íon.....	89
3.4	TESTES DE REUSO DOS COMPLEXOS .....	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) A PARTIR DAS <i>BIS</i> -AMINAS IÔNICAS.....	<b>92</b>
4.1	SÍNTESE DAS <i>BIS</i> -AMINAS IÔNICAS .....	93
4.1.1	Síntese das <i>bis</i> -iminas halogenadas.....	96
4.1.2	Redução das <i>bis</i> -iminas halogenadas .....	98
4.1.3	Adição dos grupos iônicos .....	100
4.1.4	Síntese dos complexos de paládio(II) .....	103
4.2	TESTES DE CATÁLISE DOS COMPLEXOS.....	106
5	CONCLUSÃO .....	<b>108</b>
6	MATERIAIS E MÉTODOS .....	<b>112</b>
6.1	MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO .....	112
6.2	SÍNTESE DOS ALDEÍDOS IÔNICOS.....	112
6.2.1	Aldeídos aniônicos.....	113
6.2.1.1	Síntese do 3-formil-4-hidroxibenzenossulfonato de sódio ( <b>1a</b> ).....	114
6.2.1.2	Síntese do ácido 3-formil-4-hidroxibenzóico ( <b>2a</b> ) .....	115
6.2.2	Aldeídos catiônicos.....	116
6.2.2.1	Síntese dos aldeídos do sal de metilimidazólio .....	116
6.2.2.1.1	Síntese do 5-(clorometil)-2-hidroxibenzaldeído ( <b>i</b> ).....	117
6.2.2.1.2	Síntese dos sais de fosfônio.....	120
6.2.2.2	Aldeídos derivados do 2,4-diidroxibenzaldeído .....	123
6.2.2.2.1	Síntese dos sais de alquilimidazólio .....	124
6.2.2.2.2	Síntese dos sais de alquifosfônio .....	129
6.2.2	Síntese das <i>bis</i> -iminas ( <b>1i</b> – <b>14i</b> ).....	132
6.2.2.1	Síntese do composto <b>1i</b> .....	134
6.2.2.2	Síntese do composto <b>2i</b> .....	134
6.2.2.3	Síntese do composto <b>3i</b> .....	135
6.2.2.4	Síntese do composto <b>4i</b> .....	136

6.2.2.5	Síntese do composto <b>5i</b> .....	136
6.2.2.6	Síntese do composto <b>6i</b> .....	137
6.2.2.7	Síntese do composto <b>7i</b> .....	138
6.2.2.8	Síntese do composto <b>8i</b> .....	138
6.2.2.9	Síntese do composto <b>9i</b> .....	139
6.2.2.10	Síntese do composto <b>10i</b> .....	140
6.2.2.11	Síntese do composto <b>11i</b> .....	140
6.2.2.12	Síntese do composto <b>12i</b> .....	141
6.2.2.13	Síntese do composto <b>13i</b> .....	142
6.2.2.14	Síntese do composto <b>14i</b> .....	143
6.2.3	Síntese dos complexos de paládio(II) ( <b>1Pd – 14Pd</b> ).....	143
6.2.3.1	Síntese do composto <b>1Pd</b> .....	145
6.2.3.2	Síntese do composto <b>2Pd</b> .....	145
6.2.3.3	Síntese do composto <b>3Pd</b> .....	146
6.2.3.4	Síntese do composto <b>4Pd</b> .....	146
6.2.3.5	Síntese do composto <b>5Pd</b> .....	147
6.2.3.6	Síntese do composto <b>6Pd</b> .....	148
6.2.3.7	Síntese do composto <b>7Pd</b> .....	148
6.2.3.8	Síntese do composto <b>8Pd</b> .....	149
6.2.3.9	Síntese do composto <b>9Pd</b> .....	150
6.2.3.10	Síntese do composto <b>10Pd</b> .....	150
6.2.3.11	Síntese do composto <b>11Pd</b> .....	151
6.2.3.12	Síntese do composto <b>12Pd</b> .....	152
6.2.3.13	Síntese do composto <b>13Pd</b> .....	152
6.2.3.14	Síntese do composto <b>14Pd</b> .....	153
6.3	TESTES DA REAÇÃO DE HECK.....	153
6.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS IÔNICOS DE PALÁDIO(II) DERIVADOS DAS <i>BIS</i> -AMINAS IÔNICAS ( <b>3rPd, 6rPd, 9rPd e 12rPd</b> ).....	155
6.4.1	Síntese das bis-iminas halogenadas.....	155
6.4.1.1	Síntese do composto <b>2</b> .....	155
6.4.1.2	Síntese do composto <b>4</b> .....	155
6.4.2	Síntese das bis-aminas halogenadas.....	156
6.4.2.1	Síntese do composto <b>3</b> .....	156
6.4.2.2	Síntese do composto <b>5</b> .....	157
6.4.3	Adição dos grupos iônicos.....	157
6.4.3.1	Síntese do composto <b>3r</b> .....	157
6.4.3.2	Síntese do composto <b>6r</b> .....	158
6.4.3.3	Síntese do composto <b>9r</b> .....	158
6.4.3.4	Síntese do composto <b>12r</b> .....	159
6.4.4	Síntese dos complexos de paládio(II) das <i>bis</i> -aminas iônicas.....	160
6.4.4.1	Síntese do composto <b>3rPd</b> .....	160
6.4.4.2	Síntese do composto <b>6rPd</b> .....	160
6.4.4.3	Síntese do composto <b>9rPd</b> .....	161

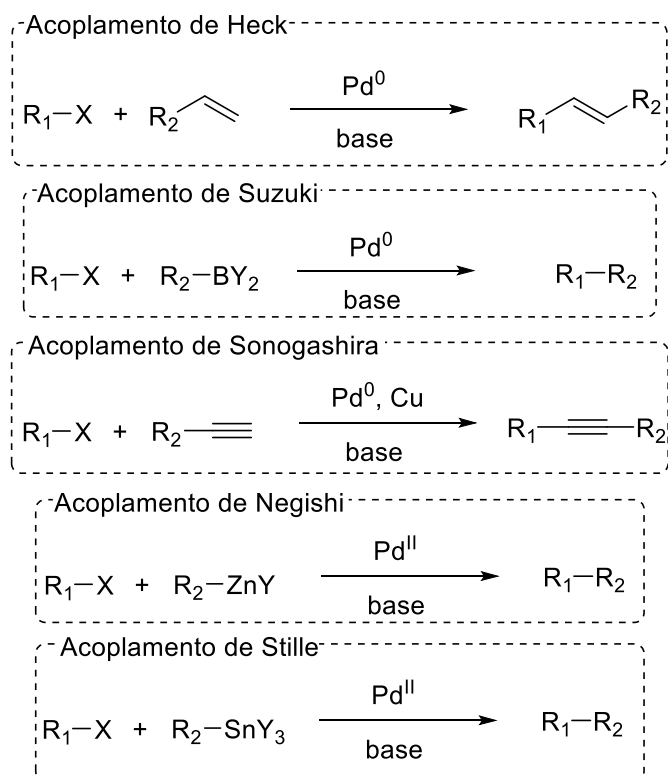


6.4.4.4	Síntese do composto <b>12rPd</b> .....	161
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
8	ANEXOS.....	170

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Reação de Heck

O desenvolvimento de novas metodologias que facilitem a construção de moléculas é de extrema importância na área da Síntese Orgânica. As reações de acoplamento cruzado, em especial as reações catalisadas por paládio (Esquema 1), como o acoplamento de Heck,<sup>1</sup> Suzuki,<sup>2</sup> Sonogashira,<sup>3</sup> Negishi<sup>4</sup> e Stille,<sup>5</sup> são exemplos de metodologias desenvolvidas para a formação da ligação C-C.

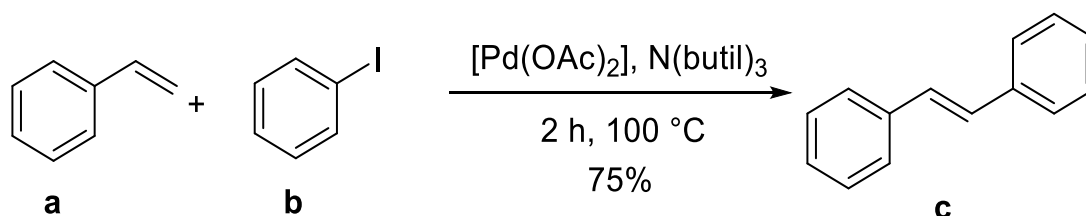


**Esquema 1. Alguns exemplos de acoplamentos C-C catalisados por paládio.**

Essas reações têm desempenhado papel importante na Síntese Orgânica como uma ferramenta para a obtenção de produtos naturais e farmacêuticos e têm sido amplamente utilizadas em sínteses totais,<sup>6,7, 8, 9</sup> pois possibilitam a

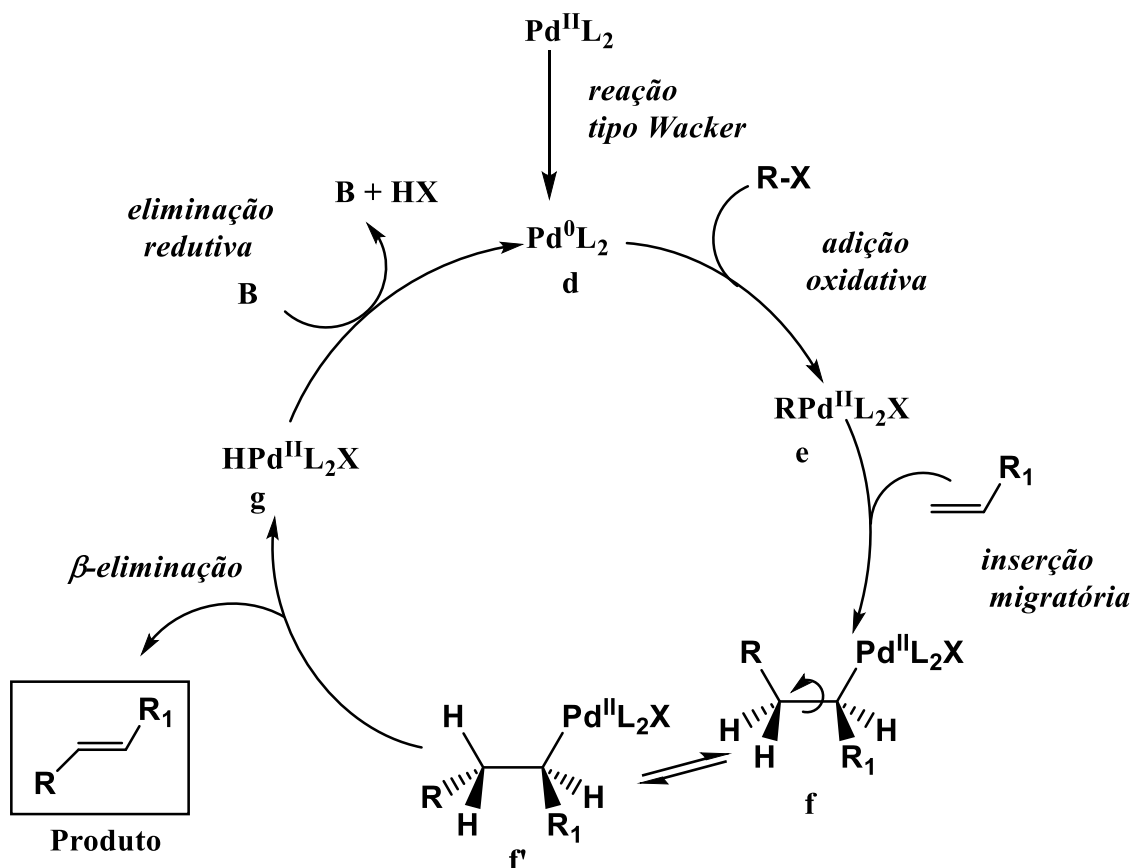
diminuição de etapas de síntese em uma rota sintética, uma elaboração mais simplificada e uma grande quimiosseletividade.

Dentre essas reações de acoplamento, destaca-se a reação de Heck (ou acoplamento de Heck), desenvolvida por Richard F. Heck,<sup>10</sup> em 1972, que descreveu uma metodologia eficiente de acoplamento (Esquema 2), entre um alceno (**a**) e um haleto de arila ou vinila (**b**), mediado por paládio, formando uma ligação C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>). Heck, juntamente com Ei-chi Negishi e Akira Suzuki, foi laureado com o prêmio Nobel de Química de 2010, o que mostra a grande importância e contribuição dessa metodologia para a Síntese Orgânica.<sup>11</sup>



**Esquema 2. Reação-modelo empregada por Heck em seu trabalho.<sup>10</sup>**

Existem diversas propostas de mecanismo para a reação de Heck, porém, uma das primeiras e mais aceitas na literatura foi relatada por Dieck e Heck em 1974 (Esquema 3, página 21).<sup>12</sup> De acordo com essa proposta é necessária a presença de uma fonte de paládio(0) para o início do ciclo catalítico. Nos casos em que se utiliza Pd(II) como catalisador, ocorre uma etapa de pré-ativação do paládio, com a redução dessa espécie para Pd(0) (**d**) por meio da reação de Wacker, e há a oxidação da olefina do meio.<sup>13</sup>



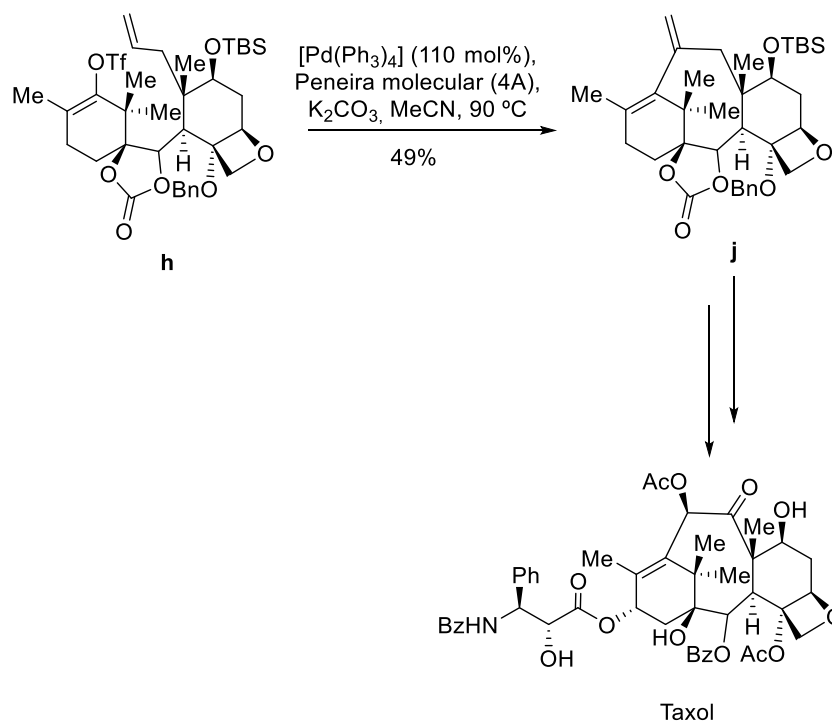
Esquema 3. Ciclo catalítico da reação de Heck.

Inicialmente ocorre uma inserção oxidativa do Pd(0) ao haleto, gerando o intermediário de paládio **e**, que é a etapa determinante do acoplamento de Heck.<sup>14</sup> Em geral, a presença de grupos doadores de elétrons nos ligantes do complexo de paládio e a natureza eletrônica do grupo abandonador determinam a facilidade de quebra da ligação R-X.

Posteriormente, em uma etapa de tipicamente chamada de inserção migratória, a espécie **e** se coordena à molécula de alceno em inserção *sin*, resultando no intermediário **f**. Nesta etapa, a posição em que há a inserção da espécie de paládio é crucial para a determinação da regioseletividade do acoplamento. Normalmente, essa seletividade é regida por efeitos estéricos, e a inserção do grupamento R na espécie de paládio ocorre na posição menos impedida do alceno.

Após uma rotação interna ao redor da ligação C-C, o intermediário **f'** sofre uma  $\beta$ -eliminação *sin* de hidreto de paládio(II), gerando o produto de Heck e o intermediário **g**. Uma base captura o hidreto de paládio e restaura a espécie de Pd(0) ativa, dando continuidade ao ciclo catalítico (Esquema 3, página 21).<sup>10</sup>

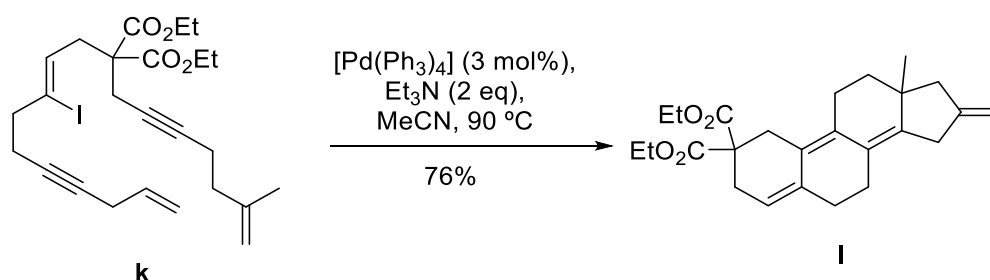
A vantagem dessa metodologia de formação de ligação C-C frente a metodologias desenvolvidas até esse momento é a grande compatibilidade das condições dessa reação com diversos grupos funcionais.<sup>15</sup> Um dos exemplos disso é o trabalho de síntese total do taxol® desenvolvido por Danishefsky e colaboradores.<sup>16</sup> Em uma das etapas o composto polifuncionalizado **h** foi submetido a uma reação de Heck intramolecular, fornecendo o composto ciclizado **j** com 49% de rendimento (Esquema 4), sem comprometer os outros grupos funcionais.



**Esquema 4. Etapa chave da síntese total do taxol®.**

Outra publicação<sup>17</sup> descreve a síntese de um composto com a estrutura de um anel estereoidal em uma única etapa a partir de um precursor iodeto acíclico poliinsaturado **k**. Nessa etapa foi utilizada uma sequência de várias

reações de Heck intramolecular, fornecendo ao final o composto tetracíclico I em uma única etapa com 76% de rendimento (Esquema 5, página 23).



**Esquema 5. Síntese do composto I por uma reação de Heck intramolecular cascata.**

Devido a relevância desse tipo de acoplamento, muitos trabalhos foram surgindo ao longo dos anos, trazendo várias melhorias para a reação de Heck.<sup>18</sup> Parâmetros como a fonte de paládio, temperatura e solventes foram amplamente explorados, no entanto, a maioria das reações de Heck são conduzidas em solventes orgânicos, muitos deles tóxicos e de elevados custos. A busca por condições mais brandas ou menos agressivas ao meio ambiente, estimularam o desenvolvimento de metodologias para a reação de Heck em água.

## 1.2 Reação de Heck em água

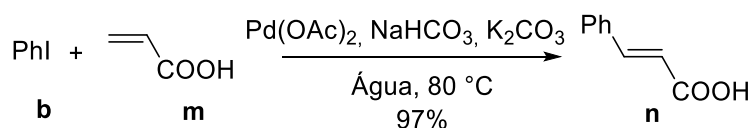
Atualmente há algumas publicações sobre a reação de Heck utilizando água como solvente.<sup>19,20,21</sup> Do ponto de vista da Química Verde, a água é conhecida por ser um substituto com grande potencial para os solventes orgânicos.<sup>22</sup> Além disso, preocupações ambientais e considerações econômicas também tornam essencial o desenvolvimento de sistemas catalíticos que possam ser recuperados e reciclados, diminuindo o descarte de metal para o meio ambiente.

As vantagens associadas a utilização de água como solvente para reações orgânicas são seu baixo custo, não inflamabilidade e baixa toxicidade.<sup>23</sup> Combinando o uso de água como solvente com catalisadores metálicos

hidrofílicos, tem-se uma chance maior de separação do catalisador, solúvel, e o produto, insolúvel, permitindo a reciclagem do catalisador.<sup>24</sup>

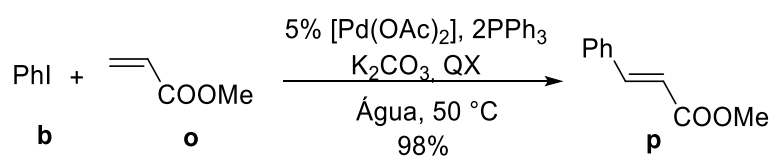
No caso da utilização de água como solvente para a reação de Heck, o avanço dessa área deveu-se ao desenvolvimento de novas metodologias e, principalmente, à síntese de diferentes complexos de paládio.

A primeira publicação em que há relatos do uso de água como solvente na reação de Heck foi em 1989, quando Beletskaya e colaboradores empregaram acetato de paládio(II) como catalisador, para o acoplamento entre o iodobenzeno (**b**) e o ácido acrílico (**m**), Esquema 6.<sup>25</sup>



**Esquema 6. Reação de Heck em água descrita por Beletskaya e colaboradores.<sup>25</sup>**

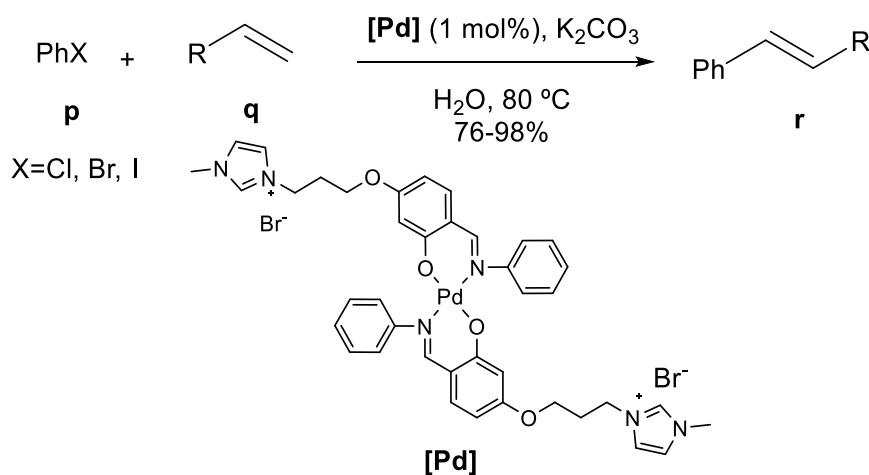
Em 1994, Jeffery publicou uma metodologia de acoplamento entre o iodobenzeno (**b**) e o acrilato de metila (**o**), em água, usando acetato de paládio/trifenilfosfina, como catalisador e um sal de tetraalquilamônio (QX) como agente de transferência de fase (Esquema 7).<sup>26</sup> Com essa metodologia, obteve-se a formação do produto de acoplamento com rendimentos quantitativos e isso foi devido à utilização do sal de amônio quaternário como aditivo na reação.



**Esquema 7. Acoplamento de Heck em água publicado por Jeffery em 1994.<sup>26</sup>**

Um dos destaques desse trabalho, além da utilização de água como solvente, é a temperatura reacional de 50 °C (e em alguns exemplos, a reação é feita à temperatura ambiente). E isso se deve à presença do aditivo que facilita a solubilização dos substratos em meio aquoso, pois quando o autor fez o teste sem a presença do aditivo, o rendimento obtido foi de 5%.

Nehra e colaboradores sintetizaram líquidos iônicos, derivados de bases de Schiff, que foram utilizados na complexação do Pd, para a formação de um complexo solúvel em água (Esquema 8, página 25). Além de aumentar a solubilidade em água, estes ligantes possibilitaram uma maior recuperação do catalisador devido a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, sem o uso de aditivos para a solubilização dos substratos.<sup>27</sup>



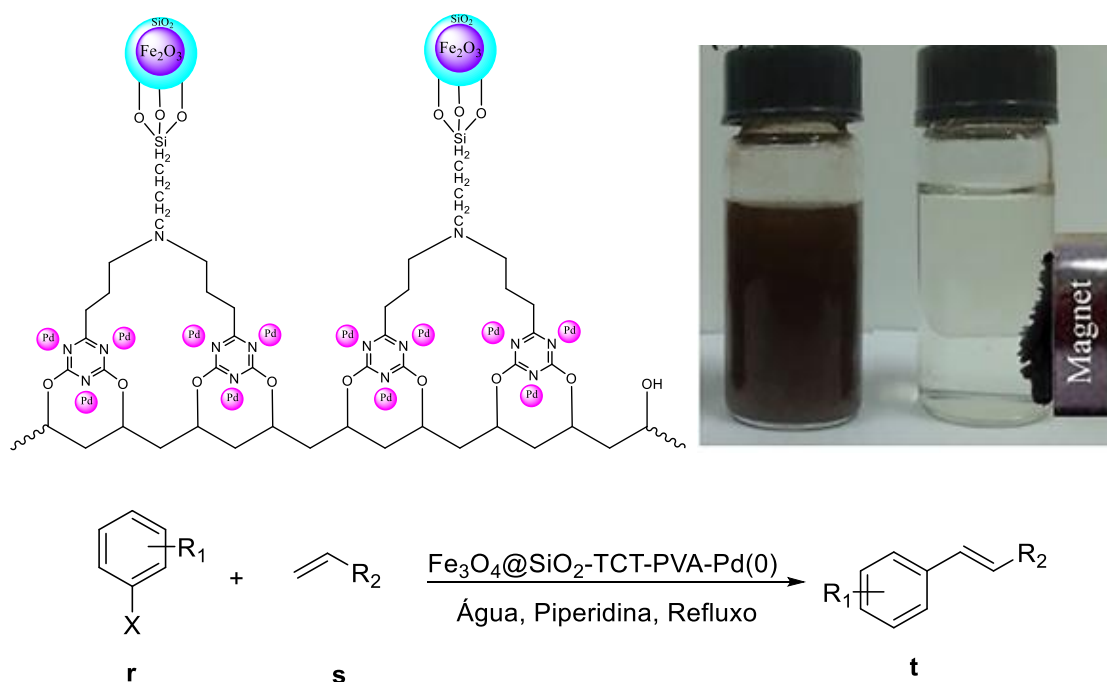
**Esquema 8. Acoplamento de Heck utilizando um complexo iônico em água.<sup>27</sup>**

Nos exemplos anteriores foram descritas metodologias de reações homogêneas, em que o catalisador de paládio é solúvel em água. Entretanto, o uso de catalisadores insolúveis no meio reacional também foi estudado, pois esses tipos de compostos são aplicados em processos catalíticos heterogêneas em Síntese Orgânica.<sup>28</sup>

Uma das formas de obtenção dessa classe de compostos é a complexação do metal de interesse em polímeros. Lei e colaboradores,<sup>29</sup> descreveram a obtenção de um complexo de paládio de um biopolímero após tratamento químico do algodão em água. Nesse trabalho, esse material foi utilizado na catálise heterogênea de Heck em meio aquoso, levando a rendimentos entre 20 e 99%. Um dos pontos positivos da utilização desse catalisador é a facilidade de separação do complexo metálico do meio reacional e a possibilidade da reutilização deste em outros ciclos reacionais.



Sardarian e colaboradores<sup>30</sup> utilizaram um catalisador de paládio(0) suportado em sílica e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conferindo ao material a propriedade magnética, e facilitando o processo de recuperação e reutilização do catalisador (Esquema 9, página 26).



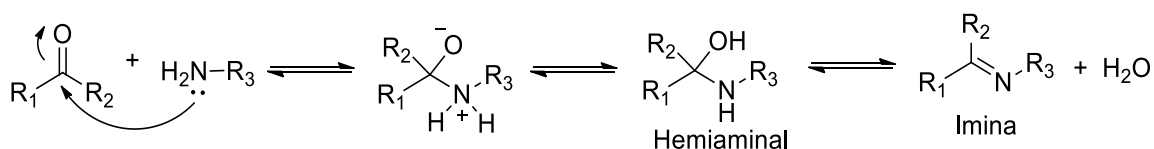
**Esquema 9. Acoplamento de Heck em água utilizando paládio suportado em polímeros com partículas magnéticas.**<sup>30</sup>

Mesmo com vários trabalhos publicados sobre reações de Heck em água, há ainda uma porcentagem pequena, quando comparada às publicações de acoplamento de Heck em solventes orgânicos.<sup>19</sup> Portanto, ainda é relevante e desejado o estudo da reação de Heck em meio aquoso, assim como o desenvolvimento de novos complexos de paládio.

### 1.3 Bases de Schiff

As bases de Schiff, descritas por Hugo Schiff<sup>31</sup> em 1864, são compostos contendo o grupamento imino (Esquema 10), onde um dos substituintes é um anel aromático. Esses compostos normalmente são formados pela condensação

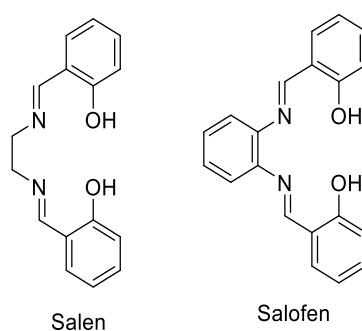
entre uma amina primária e um aldeído ou cetona. Do ponto de vista mecanístico, primeiramente, o carbono carbonílico sofre um ataque nucleofílico do par de elétrons do grupo amina, formando um intermediário hemiaminal. Este, por sua vez, sofre uma desidratação levando à formação da ligação C=N (Esquema 10, página 27).



**Esquema 10. Mecanismo geral para a formação de iminas.**

Essa classe de compostos apresenta diferentes atividades biológicas, incluindo as atividades antimicrobiana,<sup>32</sup> antidepressiva,<sup>33</sup> antitumoral,<sup>34</sup> anti-inflamatória<sup>35</sup> e antioxidante,<sup>36</sup> dentre outras.<sup>37</sup>

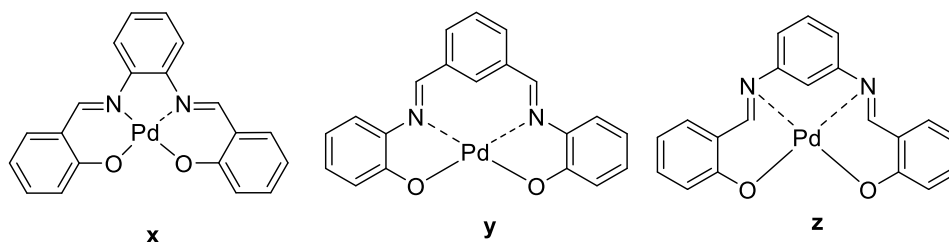
Porém, destaca-se o uso das bases de Schiff como ligantes para a síntese de complexos metálicos. Especialmente o salen e o salofen (Figura 1) são *bis*-iminas formadas pela condensação entre o salicilaldeído e uma diamina (etilenodiamina e *o*-fenilenodiamina, respectivamente) e apresentam um núcleo tetradentado (N, N, O, O) que se assemelha a uma porfirina.<sup>38</sup> Por isso são amplamente usados como ligantes para a síntese de complexos metálicos e aplicados em diversas áreas.<sup>39,40,41</sup>



**Figura 1. Estruturas de duas bases de Schiff comuns.**

Cai e colaboradores<sup>42</sup> sintetizaram um complexo de paládio(II) de uma base de Schiff suportado em polímero (Figura 2, página 28) para a aplicação desse composto na reação de Heck, com o intuito de facilitar o processo de





**Figura 4. Complexos de paládio utilizados na reação de Heck.<sup>44</sup>**

No trabalho citado anteriormente, o rendimento obtido para o acoplamento de Heck entre o iodobrometo e o acrilato de metila foi de 90% quando o complexo **y** é utilizado como catalisador, evidenciando a utilidade desses ligantes, no entanto, todo o estudo foi desenvolvido em solventes orgânicos. Portanto, existe a possibilidade de modificação estrutural desses ligantes, para torná-los solúveis em água e conseqüentemente seus complexos de paládio, permitindo o estudo dessas novas fontes de paládio na reação de Heck em água.

Como foi citado anteriormente, na literatura, há vários trabalhos publicados para a reação de Heck em água. A maioria utiliza fontes de paládio mais simples, no entanto, empregando quantidades maiores desses catalisadores na reação. Em trabalhos preliminares em nosso grupo de pesquisa<sup>45, 46</sup> o complexo de paládio derivado do salofen sulfonado foi empregado como catalisador na reação de Heck em água e foram obtidos resultados interessantes na conversão de bromobenzeno e estireno em estilbeno, viabilizando a ideia de utilizar esses tipos de complexos de paládio para a catálise de Heck em água.

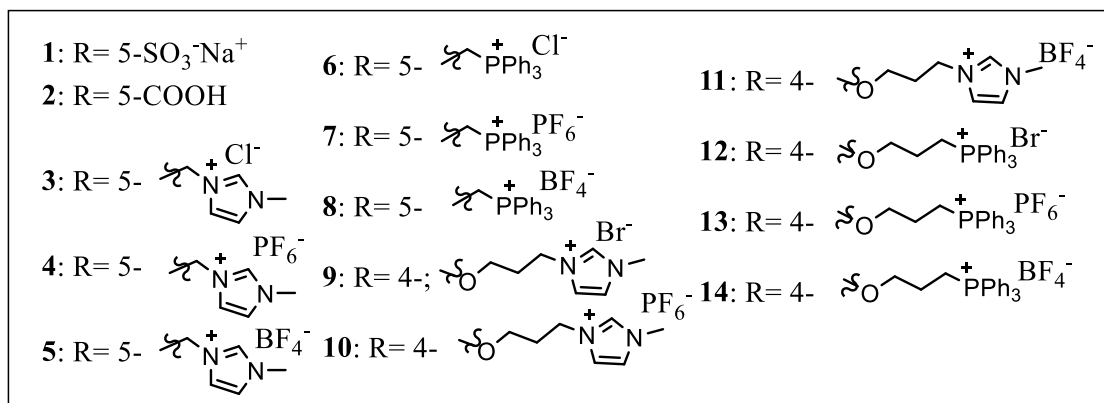
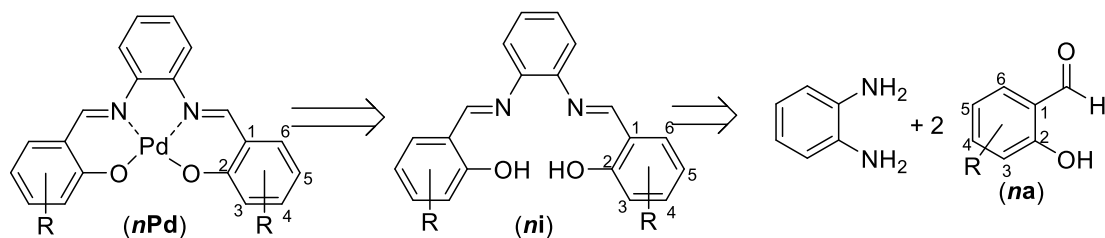
## 1.4 Objetivos

### 1. *Objetivo geral*

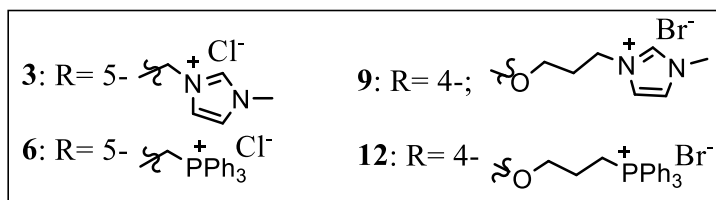
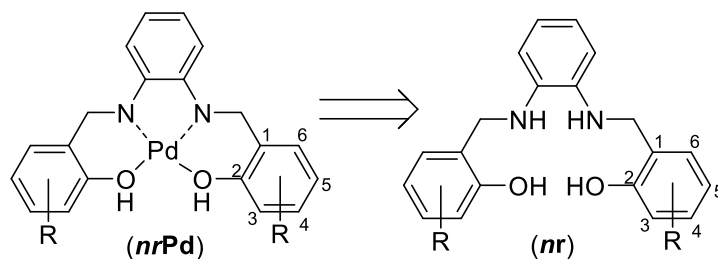
- ❖ Síntese de complexos de paládio(II) derivados do salofen e de seus isômeros com sítios aniônicos e catiônicos para a aplicação destes como catalisadores da reação de Heck em água.

### 2. *Objetivos específicos*

- ❖ Síntese dos aldeídos aniônicos (sulfonato (**1a**) e carboxilato (**2a**) e catiônicos (metilimidazólio (**3a – 5a**), trifenilfosfônio (**6a – 8a**), alquilmetilimidazólio (**9a – 11a**) e alquil-trifenilfosfônio (**12a – 14a**), Esquema 11, página 31.
- ❖ Síntese das correspondentes bis-iminas desses aldeídos (**1i – 14i**), Esquema 11, página 31.
- ❖ Síntese dos complexos de paládio(II) das bis-iminas aniônicas e catiônicas derivadas do salofen (**1Pd – 14Pd**), Esquema 11, página 31.
- ❖ Avaliação do potencial dos complexos de paládio(II) sintetizados como catalisadores da reação de Heck, utilizando água como solvente.
- ❖ Síntese dos complexos de paládio(II) das bis-aminas iônicas análogas (Esquema 12, página 31) e aplicação destes como catalisadores na reação de Heck.



**Esquema 11. Retrossíntese dos complexos de paládio(II).**



**Esquema 12. Retrossíntese dos complexos das bis-aminas.**

## 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DOS COMPLEXOS IÔNICOS DE PALÁDIO(II)

Em trabalhos prévios do grupo, foram sintetizados três complexos de paládio derivados de bases de Schiff para a aplicação como catalisadores em reações de acoplamento de Heck (Figura 5). Particularmente o salofen, ligante do complexo **x**, é usualmente utilizado na química da complexação com diversos metais, sendo aplicado principalmente como catalisadores em Síntese Orgânica.

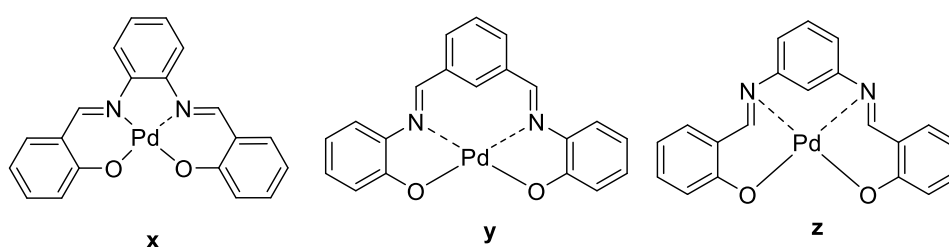


Figura 5. Estrutura dos complexos sintetizados no grupo.

Diante disso e pensando na importância de se desenvolver metodologias mais sustentáveis ao meio ambiente, foi planejada a síntese de alguns complexos de paládio semelhantes aos sintetizados anteriormente com a adição de grupos aniônicos e catiônicos aos anéis periféricos das bases de Schiff com o intuito de melhorar a solubilidade desses compostos em água.

Por não haver muitos trabalhos sobre a aplicação de catalisadores iônicos no acoplamento de Heck em água, não há um estudo sobre se grupos iônicos interferem de alguma forma na catálise desta reação. Por isso, no caso dos complexos de paládio(II) catiônicos, teve-se a ideia de sintetizar ligantes com espaçadores para afastar mais esses grupos catiônicos da esfera de coordenação do paládio e comparar a atividade catalítica desses dois grupos (de cadeia curta e cadeia longa) para entender melhor se existiria uma interferência desses grupos iônicos no processo de catálise da reação de Heck. Além disso, foram sintetizados também ligantes com a troca do contra-íon halogeneto para  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$ , com o intuito de entender a interferência dessas espécies em meio reacional.

Nesse contexto, foram planejados os complexos **1Pd** – **14Pd** (Figura 6), obtidos a partir de reações entre acetato de paládio e diferentes bases de Schiff contendo grupos iônicos. Os complexos foram divididos em cinco grupos, de acordo com o tipo de grupo iônico e o comprimento do espaçador. O primeiro grupo contém os complexos **1Pd** e **2Pd**, que são os complexos com grupo aniônico e neutro, respectivamente. Nos segundo e terceiro grupos estão os complexos com o espaçador de cadeia curta com grupos catiônicos metilimidazólio (**3Pd** – **5Pd**) e trifenilfosfônio (**6Pd** – **8Pd**), respectivamente. Nos quarto e quinto grupos estão os complexos com o espaçador de cadeia longa com grupos catiônicos metilimidazólio (**9Pd** – **11Pd**) e trifenilfosfônio (**12Pd** – **14Pd**), respectivamente.

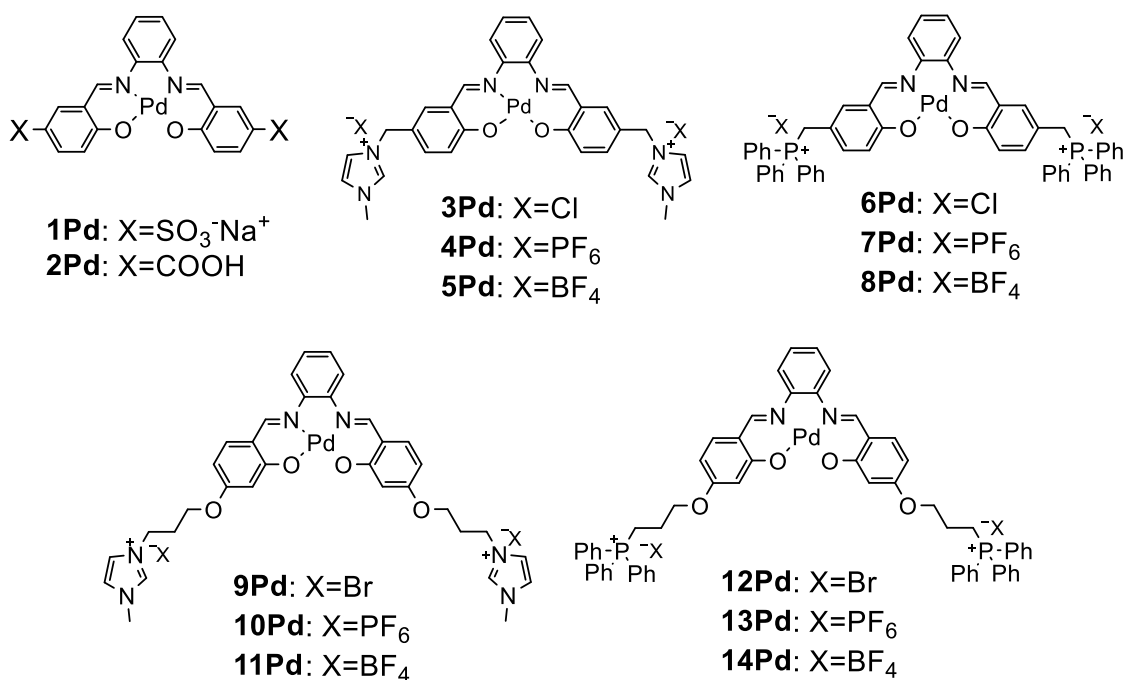
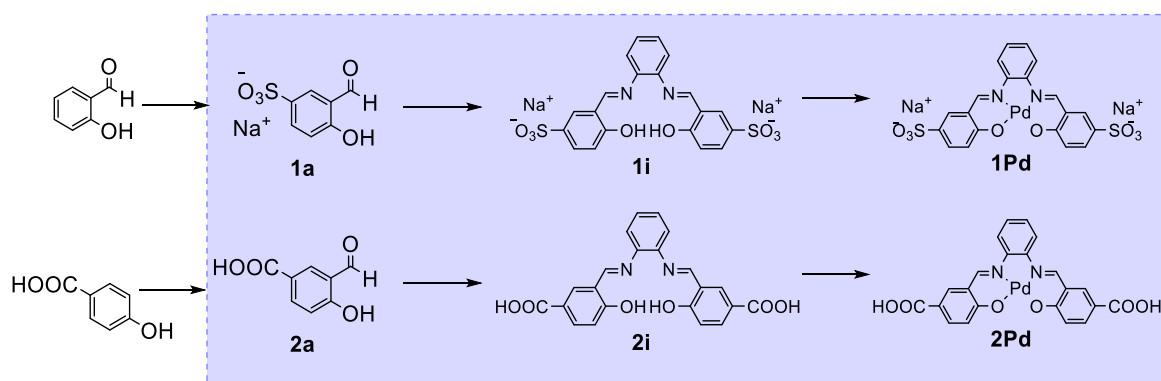


Figura 6. Complexos de paládio(II) derivados de bases de Schiff.

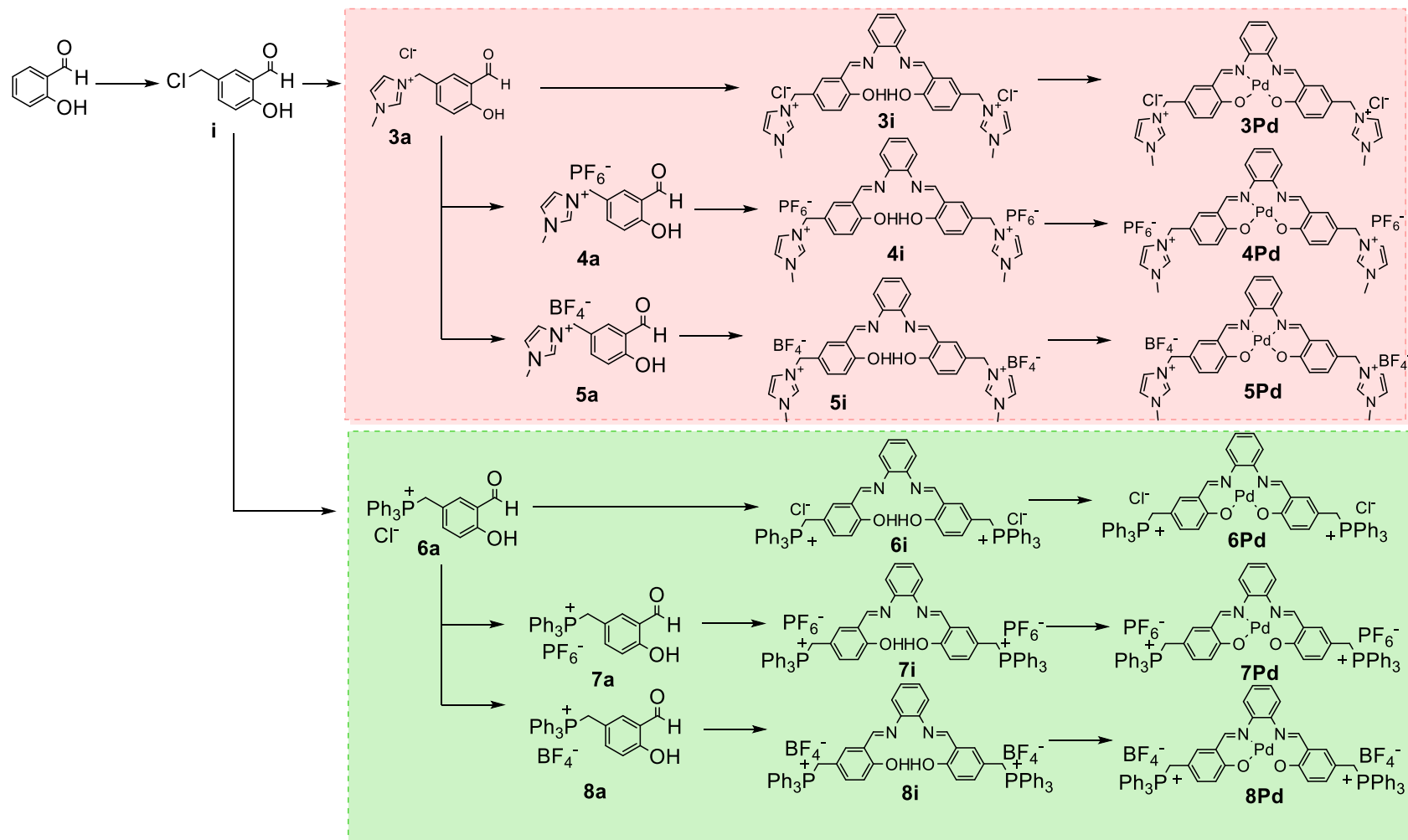
Para a obtenção dos complexos de paládio(II) a primeira etapa consistiu na obtenção dos aldeídos iônicos (**1a** – **14a**). A partir destes aldeídos, foram obtidos os ligantes iônicos mediante a formação das *bis*-iminas (**1i** – **14i**) com a *o*-fenilenodiamina, e utilizando essas *bis*-iminas, obtiveram-se os complexos iônicos de paládio (**1Pd** – **14Pd**) utilizando acetato de paládio II como fonte de paládio.



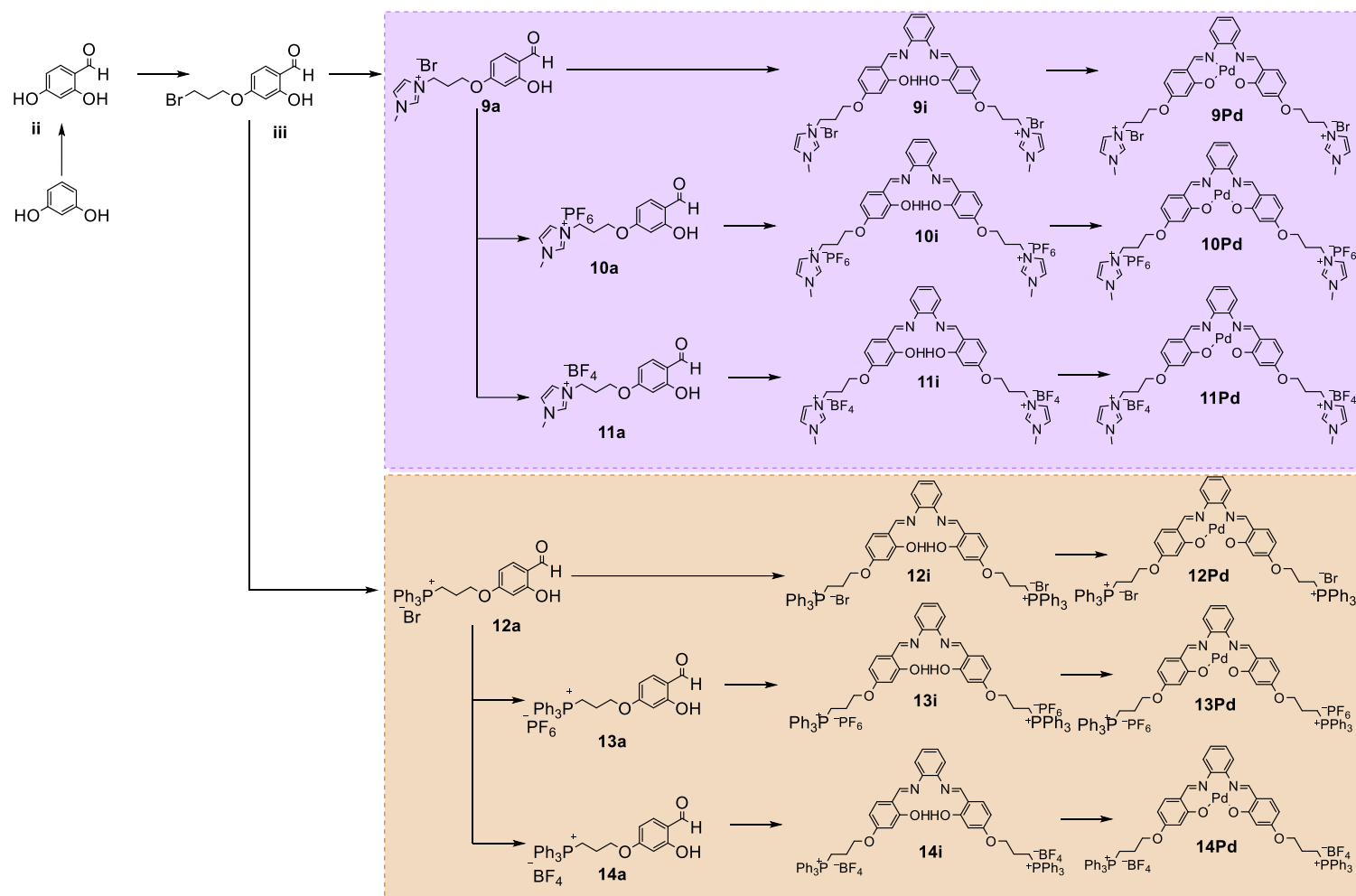
Abaixo estão as sequências de síntese para a obtenção dos compostos desejados, separados entre os complexos aniônico e neutro, **1Pd** e **2Pd** (Esquema 13), complexos catiônicos derivados do salicilaldeído, **3Pd** – **8Pd** (Esquema 14, página 35) e complexos catiônicos derivados do 2,4-diidroxibenzaldeído, **9Pd** – **14Pd** (Esquema 15, página 36).



Esquema 13. Síntese dos complexos de paládio(II) aniônico (1Pd) e neutro (2Pd).



Esquema 14. Síntese dos complexos de paládio(II) catiônicos derivados do salicilaldeído.



Esquema 15. Síntese dos complexos de paládio(II) catiônicos derivados do 2,4-diidroxibenzaldeído.

Nesta seção serão descritos os procedimentos utilizados para a síntese desses compostos e a caracterização dos mesmos. Por terem estruturas semelhantes, serão discutidos os dados espectroscópicos obtidos para os compostos **3a**, **3i** e **3Pd**. Os demais compostos foram caracterizados de maneira análoga e os dados se encontram na parte experimental e nos anexos.

## 2.1 Síntese dos aldeídos 1a – 14a

Neste trabalho foram sintetizados catorze aldeídos (**1a – 14a**), Figura 7, além dos aldeídos precursores (**i – iii**). Os procedimentos de síntese desses compostos estão descritos na seção Materiais e Métodos (página 112).

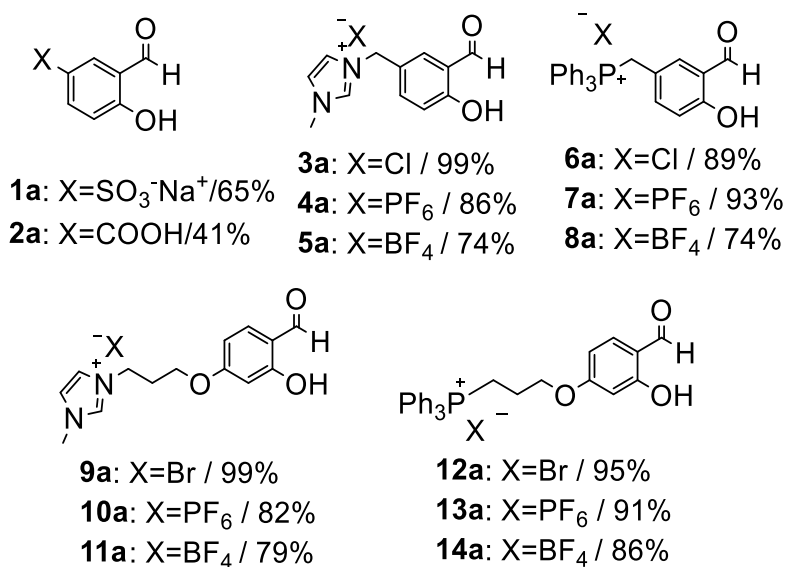
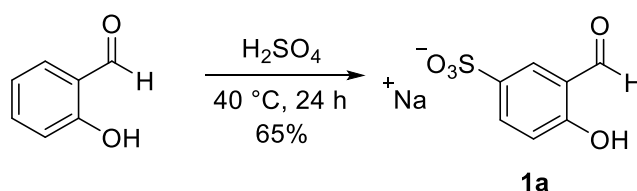


Figura 7. Aldeídos 1a – 14a sintetizados.

### 2.1.2 Obtenção do composto 1a

Para a síntese do composto **1a**, foi feita uma sulfonação do salicilaldeído por uma substituição eletrofílica aromática. A regioseletividade desse tipo de reação se deve ao grupo hidroxila presente na estrutura do salicilaldeído, ocorrendo a substituição na posição *para* em relação a hidroxila da molécula.

Foi utilizada uma metodologia adaptada do artigo de Yue e colaboradores<sup>47</sup> para a síntese desse aldeído (Esquema 16), em que foi utilizado ácido sulfúrico concentrado como agente de sulfonação.



**Esquema 16. Síntese do composto 1a.**

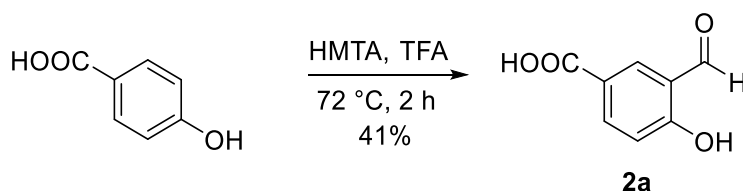
Apesar da síntese deste composto estar descrita na literatura e a reprodução da metodologia parecer um procedimento simples, sua obtenção não foi tão trivial como esperávamos, necessitando de adaptações.

Por ser uma reação de sulfonação, a qualidade e a concentração do ácido sulfúrico utilizado são de extrema importância neste processo. O grande desafio para a obtenção desse composto foi a forma de tratamento da reação pois, com a neutralização da mistura reacional com carbonato de sódio, há uma grande possibilidade de precipitação ou co-precipitação do aldeído desejado, e também de sais inorgânicos, como o sulfato de sódio. O sólido branco obtido neste processo foi recristalizado em metanol para garantir uma maior pureza do aldeído.

### 2.1.3 Obtenção do composto 2a

A síntese do composto **2a** foi realizada por meio de uma reação de Duff,<sup>48</sup> em que há a formilação do ácido *p*-hidroxibenzoico pela hexametilenotetramina. A regioseletividade desse tipo de reação se deve à presença da hidroxila, um grupo doador de elétrons, favorecendo a substituição da posição *orto* em relação a ele.

Foi utilizada a metodologia de Kataura e colaboradores<sup>49</sup> para a obtenção do composto **2a**, que foi obtido a partir de uma reação de formilação do ácido *p*-hidroxibenzoico, utilizando hexametilenotetramina (HTMA) e ácido trifluoroacético (TFA), seguido da adição de uma solução ácida (Esquema 17).



Esquema 17. Síntese do composto 2a.

Durante o curso da reação notou-se que a partir de duas horas de reação havia a formação de outros compostos por CCD, provavelmente, resultantes da formilação em outra posição do anel aromático. Por causa desse ocorrido observado, optou-se por interromper o curso da reação antes do consumo total do material de partida, impactando assim no rendimento da obtenção do aldeído.

## 2.2 Obtenção dos aldeídos catiônicos

A estratégia utilizada para a obtenção desses compostos catiônicos é bem semelhante para todos os aldeídos dessa classe. Inicialmente foram obtidos compostos alquil halogenados (no caso dos compostos **3a – 8a**, o 5-(clorometil)-2-hidroxibenzaldeído e para os compostos **9a – 14a**, o 4-(3-bromopropoxi)-2-hidroxibenzaldeído). Posteriormente, foi feita uma reação de substituição

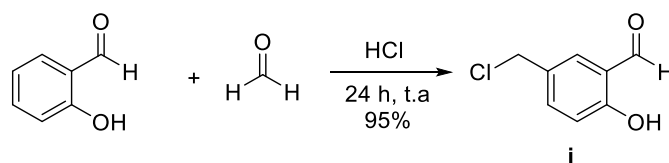
nucleofílica bimolecular utilizando o 1-metilimidazol ou a trifetilfosfina para a obtenção dos sais halogenados desses aldeídos iônicos. Por fim, foi feito um procedimento de troca de contra-íon, para a obtenção desses doze aldeídos.

### 2.2.1 Obtenção do compostos alquil halogenados

Para a obtenção do composto **3a**, foi utilizada a clorometilação de Blanc,<sup>50</sup> em que há a formação de um derivado do álcool benzílico, seguido por uma cloração.

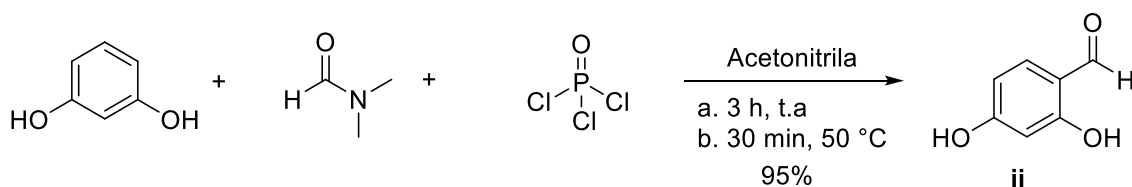
Inicialmente, seguiu-se a metodologia publicada por Sonar e colaboradores,<sup>51</sup> que descrevem a síntese dos compostos (**3a** – **5a**). Nesse procedimento, os autores utilizaram uma solução de formaldeído 37% v/v e o rendimento obtido foi de 50%. Ao seguir essa metodologia, o rendimento foi reproduzido.

Em uma busca na literatura, encontrou-se a metodologia de Razi e colaboradores,<sup>52</sup> em que se utilizava paraformaldeído. Ao reproduzir esse procedimento e adaptá-lo, obteve-se o composto **i** com 95% de rendimento, Esquema 18.



**Esquema 18. Síntese do 5-(clorometil)-2-hidroxi-benzaldeído (i).**

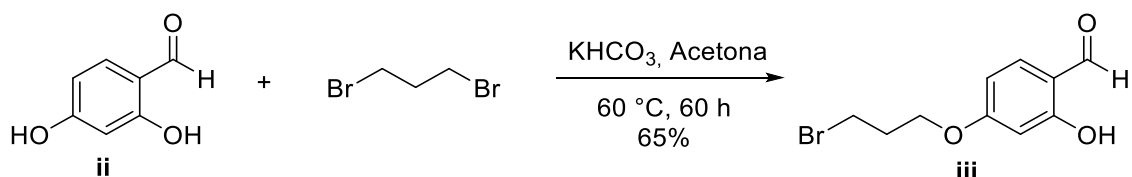
Para a obtenção do composto (**iii**), inicialmente foi necessária a síntese do 2,4-dihidroxi-benzaldeído, que foi obtido a partir do emprego da metodologia de Gudipudi e colaboradores.<sup>53</sup> (Esquema 19).



Esquema 19. Síntese do 2,4-diidroxibenzaldeído (ii).

Uma vez obtido o 2,4-diidroxibenzaldeído, o próximo passo foi a alquilação da hidroxila na posição 4 com o 1,3-dibromopropano. Para esta reação seguiu-se a metodologia de Nehra e colaboradores,<sup>27</sup> Esquema 20.

Ao reproduzir a reação descrita no artigo, tentou-se fazer algumas modificações, como o volume de solvente e o tempo de reação, porém sem sucesso. Quando tentou-se diminuir a quantidade de solvente utilizada, obteve-se o produto **iii** em menor quantidade e uma maior quantidade do produto dialquilado nas duas hidroxilas do anel aromático. Quando se tentou diminuir o tempo de reação, não houve o consumo máximo do material de partida.



Esquema 20. Síntese do 4-(bromopropoxi)-2-hidroxibenzaldeído (iii).

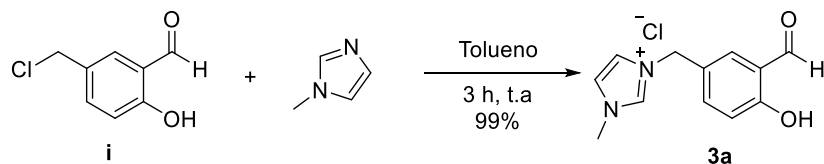
### 2.2.1.1 Obtenção dos sais halogenados

De posse dos compostos alquil halogenados obtidos na etapa anterior, a próxima etapa consistiu na substituição desse halogênio pelos grupos 1-metilimidazólio ou trifenilfosfônio.

Para a síntese do composto **3a** (Esquema 21, página 42) seguiu-se a metodologia publicada por Sonar e colaboradores.<sup>51</sup> Neste procedimento, o composto **i** foi solubilizado em tolueno e, aos poucos, o 1-metilimidazol foi adicionado no balão reacional. Inicialmente, todos os componentes estavam solúveis em tolueno. Após duas horas de reação, notou-se a formação de um

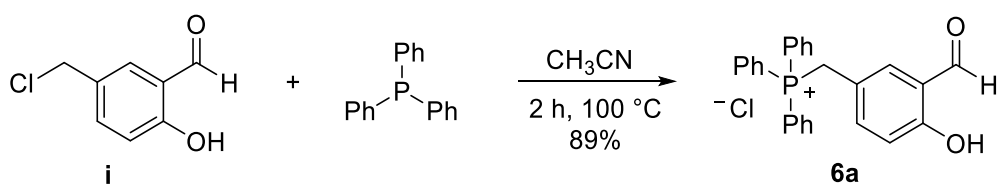


óleo amarelo no fundo do balão. Com as lavagens sucessivas desse óleo com éter dietílico, provavelmente retirando o excesso de 1-metilimidazol que não foi consumido na reação, foi obtido um sólido amarelo.



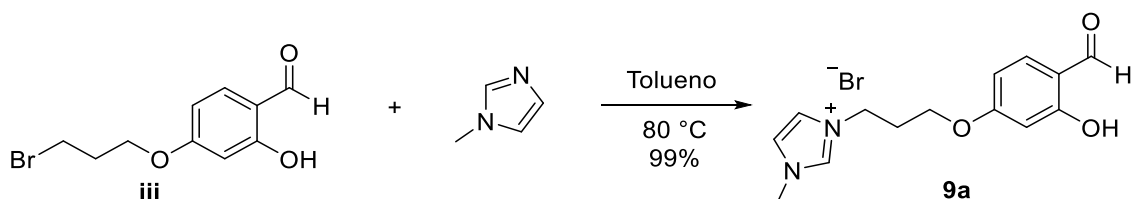
**Esquema 21. Síntese do composto 3a.**

Para a obtenção do composto **6a** (Esquema 22), o composto **i** foi solubilizado em acetonitrila e, aos poucos, a trifenilfosfina foi adicionada ao balão contendo a mistura reacional. Inicialmente, todos os componentes estavam solúveis em acetonitrila. Após 2 horas de reação, houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado, resultando na obtenção de **6a** com 89% de rendimento.



**Esquema 22. Síntese do composto 6a.**

Para a síntese do composto **9a** (Esquema 23), seguiu-se a metodologia de Nehra e colaboradores.<sup>27</sup> Neste procedimento, o composto **iii** e o 1-metilimidazol foram adicionados ao balão reacional e o sistema foi aquecido a 100 °C. Após 48 horas, observou-se a formação de um óleo viscoso aderido ao fundo do balão onde a reação foi realizada.

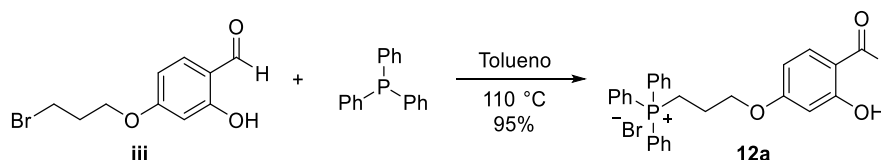


**Esquema 23. Síntese do composto 9a.**

Para a elaboração desta reação, esse óleo viscoso foi separado do solvente e lavado com uma solução de acetato de etila/éter dietílico (1:1) para a

retirada do solvente residual e do excesso de 1-metilimidazol até a obtenção de **9a** como um sólido com 99% de rendimento.

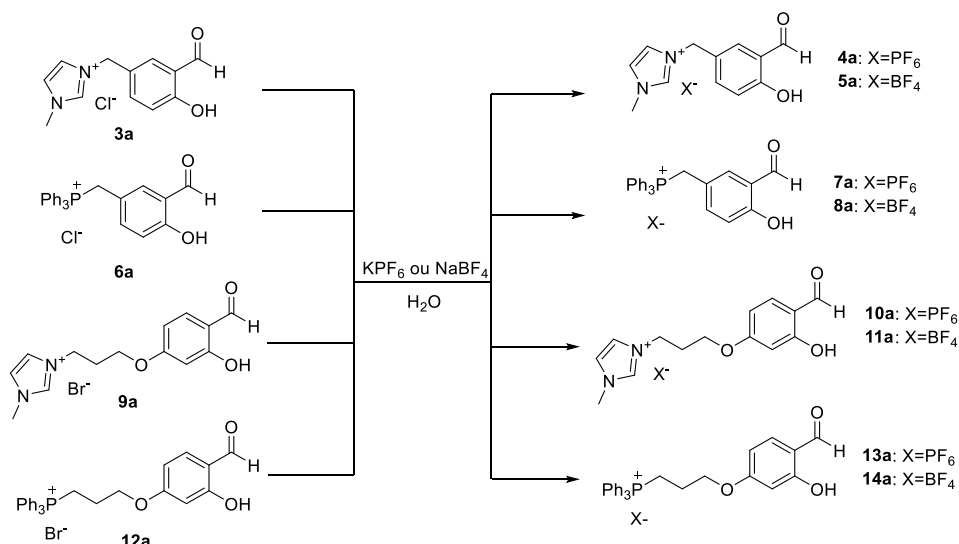
O composto **12a** foi obtido a partir da reação entre o aldeído precursor **iii** e trifenilfosfina (Esquema 24, página 43). Como não há relatos de síntese deste composto, utilizou-se a metodologia adaptada de Mandegani e colaboradores.<sup>54</sup> Neste procedimento, o composto **iii** foi solubilizado em tolueno e a reação foi mantida em temperatura de refluxo e a trifenilfosfina foi adicionada à mistura da reação. Inicialmente, todos os componentes estavam solúveis em tolueno. Após 2 horas de reação, houve a formação de um óleo roxo escuro. O solvente foi separado deste óleo e foram feitas lavagens com éter dietílico até a formação de um sólido roxo claro, com 95% de rendimento.



Esquema 24. Síntese do composto **12a**.

#### 2.2.1.2 Troca de contra-íon dos aldeídos iônicos

Por fim, foi feita a troca de contra-íon dos compostos obtidos anteriormente seguindo a metodologia de Sonar e colaboradores,<sup>51</sup> Esquema 25.



**Esquema 25. Resumo dos processos da obtenção dos aldeídos iônicos via troca dos contra-íons.**

Esse procedimento consistiu em solubilizar o aldeído iônico (**3a**, **6a**, **9a** ou **12a**) em água e adicionar uma solução de hexafluorofosfato de potássio ou tetrafluoroborato de sódio aos poucos na solução anterior.

### 2.3 Espectroscopia típica na região do infravermelho dos aldeídos iônicos

Os espectros na região do infravermelho dos aldeídos iônicos (**1a** – **14a**) apresentam algumas bandas em comum, como o estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$ , atribuído à banda entre  $1638$  e  $1675\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a carbonila do aldeído permaneceu intacta ou que o grupo foi incorporado no caso do composto **2a**. Além dessa banda característica presente em todos os espectros dos compostos sintetizados, notou-se uma banda entre  $3324$  e  $3444\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento da ligação  $\text{O}-\text{H}$ .

No espectro na região do infravermelho obtido para o compostos **3a**, Figura 8 (página 45), destacam-se as bandas em  $1674\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao

estiramento da ligação C=O, e a banda em  $3424\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H presente na molécula. Não se observa a banda em  $691\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao estiramento C-Cl do composto **i**, indicando a formação do produto

**3a**.

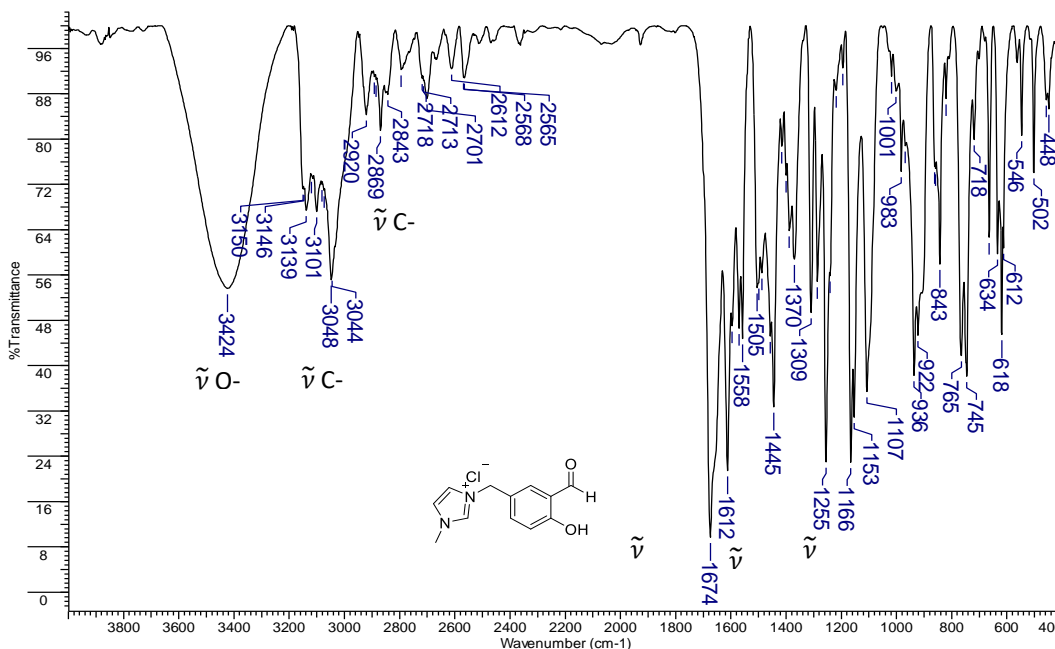


Figura 8. Espectro na região do infravermelho do composto **3a** (pastilha de KBr).

Comparando-se os espectros dos compostos **1a** e **2a** (Figuras A3 e A6 do Anexo, páginas 171 e 172), destaca-se a banda em  $1222\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao estiramento da ligação S-O, presente no grupamento sulfonato do composto **1a** e uma banda alargada na região de  $2500$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao estiramento da ligação O-H do grupamento COOH, presente no composto **2a**. A banda larga nessa região do infravermelho, nesse espectro, é bem característica para os compostos contendo o grupo carboxílico devido à ligação de hidrogênio intermolecular entre estes grupos.

Nos espectros dos compostos com o grupo imidazólio: **3a** (Figura A13 do Anexo, página 176), **4a** (Figura A17 do Anexo, página 178), **5a** (Figura A21 do Anexo, página 180), **9a** (Figura A34 do Anexo, página 186), **10a** (Figura A37 do Anexo, página 188) e **11a** (Figura A40 do Anexo, página 189), as bandas entre

1600 e 1663  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento da ligação C=N, indicando a presença do grupo metilimidazólico, apesar de que, em alguns casos, essa banda se encontra encoberta pela banda atribuída ao estiramento do grupo C=O.

Notou-se que as bandas entre 1431 e 1440  $\text{cm}^{-1}$  eram recorrentes nos espectros dos compostos **6a** (Figura A23 do Anexo, página 181), **7a** (Figura A25 do Anexo, página 182), **8a** (Figura A27 do Anexo, página 183), **12a** (Figura A46 do Anexo, página 193), **13a** (Figura A47 do Anexo, página 193) e **14a** (Figura A51 do Anexo, página 195), sendo então atribuídas a deformação da ligação C-P, indicando a presença do grupo trifenilfosfônio.

Neste trabalho foram sintetizados sais com diferentes contra-íons e a ferramenta que foi utilizada para a distinção e confirmação dos diferentes sais obtidos foi a espectroscopia no infravermelho. No caso dos espectros para os compostos **4a** (Figura A17 do Anexo, página 178), **7a** (Figura A25 do Anexo, página 182), **10a** (Figura A37 do Anexo, página 188) e **13a** (Figura A47 do Anexo, página 193), as bandas em 836 e 839  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento da ligação P-F, indicando a presença do contra-íon hexafluorofosfato. No caso dos espectros para os compostos **5a** (Figura A21 do Anexo, página 180), **8a** (Figura A27 do Anexo, página 183), **11a** (Figura A40 do Anexo, página 189) e **14a** (Figura A51 do Anexo, página 195), as bandas em 1083 e 1111  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento da ligação B-F, indicando a presença do contra-íon tetrafluoroborato.

Na Tabela 1 (página 45) encontram-se, resumidamente, os valores de número de onda para as bandas mais relevantes dos espectros no infravermelho dos compostos (**1a – 14a**).

Tabela 1. Valores de número de onda dos espectros no infravermelho para os aldeídos iônicos e suas atribuições

Compostos	Bandas (cm <sup>-1</sup> )						
	$\nu$ O-H	$\nu$ C=O	$\nu$ C=N	$\nu$ S-O	$\delta$ P-CH <sub>2</sub>	$\nu$ P-F	$\nu$ B-F
(1a)	3428	1685	-	1192	-	-	-
(2a)	3559	1668	-	-	-	-	-
(3a)	3424	1674	1612	-	-	-	-
(4a)	3400	1663	1663	-	-	839	-
(5a)	3422	1675	1658	-	-	-	1085
(6a)	3433	1675	-	-	1437	-	-
(7a)	3429	1655	-	-	1437	836	-
(8a)	3450	1655	-	-	1440	-	1111
(9a)	3314	1671	1600	-	-	-	-
(10a)	3444	1638	1638	-	-	836	-
(11a)	3324	1671	1609	-	-	-	1053
(12a)	3429	1663	-	-	1431	-	-
(13a)	3431	1660	-	-	1431	836	-
(14a)	3428	1665	-	-	1431	-	1053

## 2.4 Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H típica para os aldeídos iônicos

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o composto **3a** (Figura 9) destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 11,42 ppm, integrado para um átomo de hidrogênio, que foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila. Nesse espectro também observam-se dois simpletos em  $\delta$  10,28 e 9,46 ppm que foram atribuídos aos átomos de hidrogênio do aldeído e do grupamento imidazólico, respectivamente, confirmando a obtenção do produto desejado. Os sinais entre 7,26 e 7,87 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromáticos.

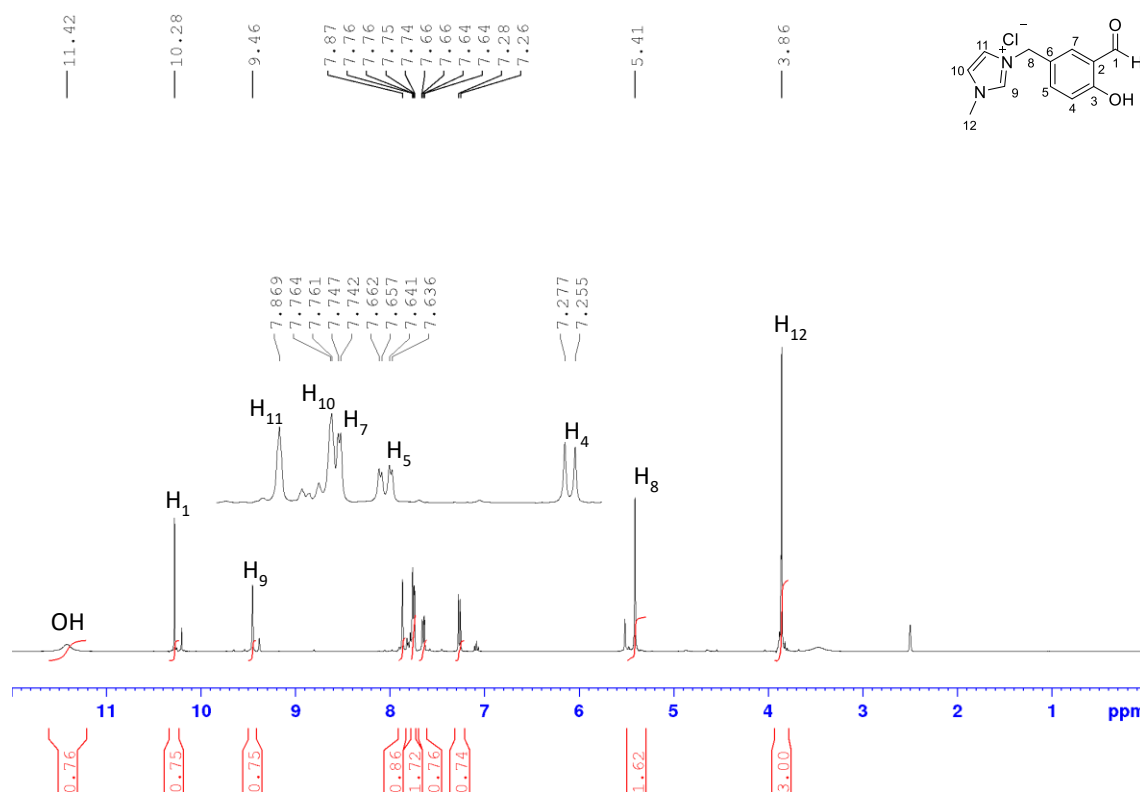


Figura 9. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **3a**.

Comparando os sinais do RMN de  $^1\text{H}$  obtido com os dados descritos na literatura,<sup>51</sup> pode-se concluir que obteve-se sucesso na síntese do composto **3a**, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação dos sinais do RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto (**3a**).

Grupo	Encontrado (ppm)	Sonar e colaboradores <sup>51</sup> (ppm)
OH	11,42 (s, 1H)	11,31 (s, 1H)
CHO	10,28 (s, 1H)	10,31 (s, 1H)
N=CH	9,46 (s, 1H)	9,33 (s, 1H)
Aromáticos	7,89-7,84 (s, 1H); 7,77-7,75 (m, 1H); 7,74 (d, 1H, $^4J = 2,2$ Hz); 7,65 (dd, 1H, $^4J = 2,1$ Hz, $^3J = 8,6$ Hz); 7,26 (d, 1H, $^3J = 8,6$ Hz);	7,83 (t, 1H, $J = 1,5$ Hz); 7,76 (d, 1H, $J = 2,5$ Hz); 7,73 (t, 1H, $J = 1,5, 2,0$ Hz); 7,63 (dd, 1H, $J = 2,5, 6,0$ Hz); 7,21 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz);
Alifáticos	5,41 (s, 2H, $\text{CH}_2$ ); 3,86 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ).	5,39 (s, 2H, $\text{CH}_2$ ); 3,86 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ).

De uma forma geral, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para os adeídos de **1a** – **14a** apresentou um simpleto entre  $\delta$  10,90 – 11,42 que foi atribuído ao hidrogênio do

grupo hidroxila e um simpleto entre  $\delta$  10,16 – 11,28 que foi atribuído ao hidrogênio do aldeído, H<sub>1</sub>.

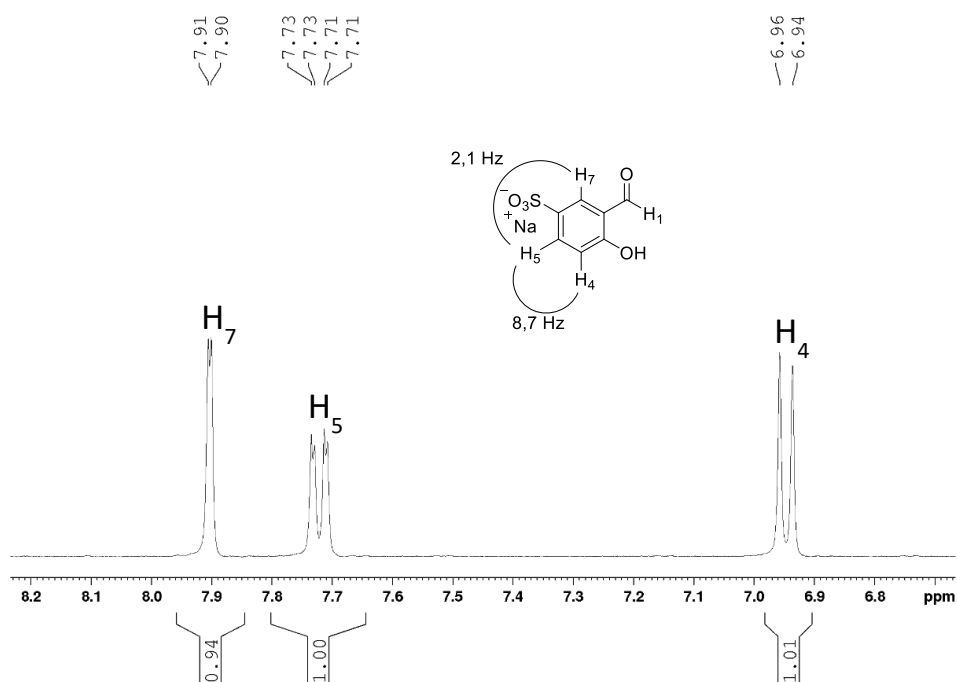


Figura 10. Expansão do RMN de <sup>1</sup>H do composto 1a na região entre 6,60 e 8,30 ppm.

O padrão de substituição do anel é igual para os compostos (1a – 8a), portanto, os sinais de RMN de <sup>1</sup>H esperados na região de aromáticos são semelhantes em questão de multiplicidade e integração (Figura 10, página 49). O H<sub>4</sub> acopla com H<sub>5</sub>, correspondente ao duplete duplo na faixa entre  $\delta$  7,07 – 7,72, com uma contante <sup>3</sup>J de 8,7 Hz. Este por sua vez, acopla ao H<sub>7</sub> gerando um duplete na faixa entre  $\delta$  7,25 – 7,91 com uma constante de <sup>4</sup>J de 2,1 Hz.

Para os compostos (9a – 14a), o padrão de substituição do anel é igual, portanto, os sinais de RMN de <sup>1</sup>H esperados na região de aromáticos são semelhantes em questão de multiplicidade e integração (Figura 11). O H<sub>4</sub> acopla com H<sub>6</sub>, correspondente ao duplete duplo na faixa entre  $\delta$  6,28 – 6,50, com uma contante <sup>3</sup>J de 2,1 Hz. Este por sua vez, acopla ao H<sub>7</sub> gerando um duplete na faixa entre  $\delta$  7,43 – 7,62 com uma constante de <sup>4</sup>J de 8,7 Hz.



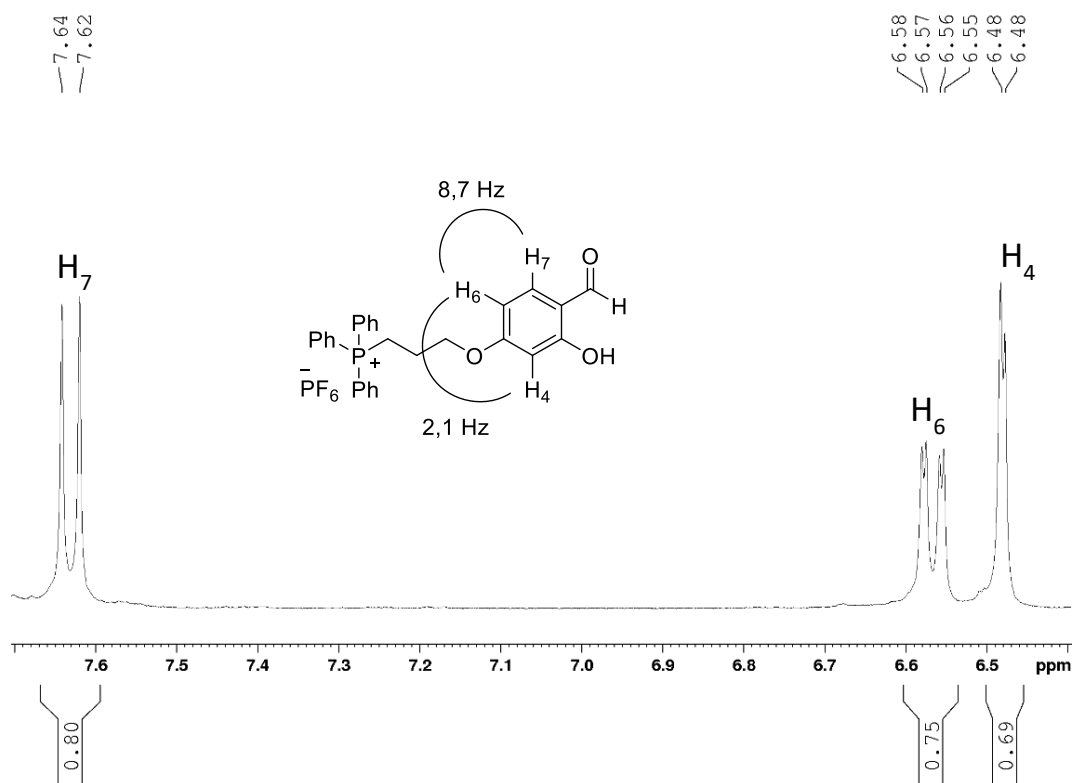
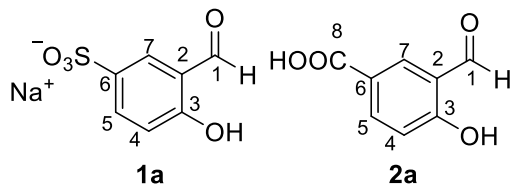


Figura 11. Expansão do RMN de  $^1\text{H}$  do composto 13a na região entre 6,40 e 7,70 ppm.

Para os compostos com o grupo metilimidazólico, compostos (**3a – 5a**) e (**9a – 11a**), nota-se o simpleto entre  $\delta$  8,77 - 9,43, atribuído ao hidrogênio do grupo imidazol, H<sub>9</sub> ou H<sub>11</sub>. Além disso, os sinais entre  $\delta$  7,66 – 7,85 foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos do grupo imidazólico H<sub>10</sub> e H<sub>11</sub> (para os compostos **3a – 5a**) ou H<sub>12</sub> e H<sub>13</sub> (para os compostos **9a – 11a**). O simpleto entre  $\delta$  3,84 – 3,88 foi atribuído aos hidrogênios do grupamento metila.

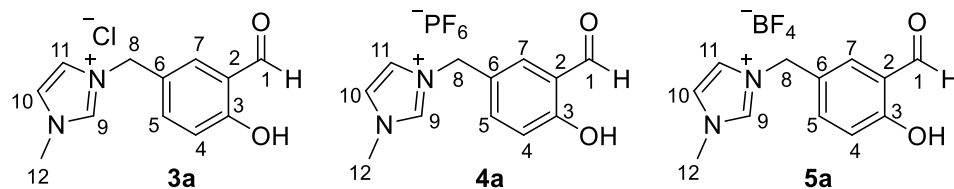
Nas Tabela 3 (página 50), Tabela 4 (página 52), Tabela 5 (página 53), Tabela 6 (página 54) e Tabela 7 (página 55) encontram-se os deslocamentos químicos para os sinais no RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos **1a** e **2a**, **3a – 5a**, **6a – 8a**, **9a – 11a** e **12a – 14a**, respectivamente.

Tabela 3. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os aldeídos 1a (Figura A1 do Anexo, página 170) e 2a (Figura A4 do Anexo, página 171) e suas atribuições



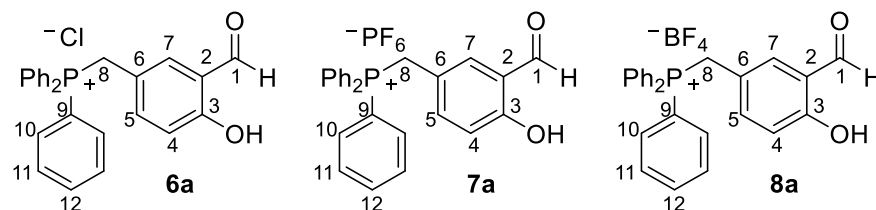
Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	COOH	H <sub>7</sub>
<b>1a</b>	10,26 (s, 1H)	10,90 (s, 1H)	6,95 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,72 (dd, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz, <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	-	7,91 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)
<b>2a</b>	10,29 (s, 1H)	11,48 (s, 1H)	7,08 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	8,04 (dd, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,2 Hz, <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	12,84 (s, 2H)	8,23 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)

Tabela 4. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os aldeídos 3a (Figura A10 do Anexo, página 174), 4a (Figura A14 do Anexo, página 176), 5a (Figura A18 do Anexo, página 178) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>
3a	10,28 (s, 1H)	11,42 (s, 1H)	7,26 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,65 (dd, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz, <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	7,74 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	5,41 (s, 2H)	9,46 (s, 1H)	7,75-7,77 (m, 1H)	7,84-7,89 (m, 1H)	3,86 (s, 3H)
4a	10,28 (s, 1H)	11,42 (s, 1H)	7,05 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,61 (dd, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz, <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	7,67 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	5,35 (s, 2H)	9,14 (s, 1H)	7,73-7,78 (m, 2H)		3,84 (s, 3H)
5a	10,27 (s, 1H)	10,95 (s, 1H)	7,04 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,60 (dd, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz, <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	7,77 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,2 Hz)	5,35 (s, 2H)	9,13 (s, 1H)	7,66-7,68 (m, 1H)	7,74- 7,78 (m, 1H)	3,84 (s, 3H)

Tabela 5. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os aldeídos 6a (Figura A22 do Anexo, página 180), 7a (Figura A24 do Anexo, página 181) e 8a (Figura A26 do Anexo, página 182) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>
<b>6a</b>	10,16 (s, 1H)	11,20 (s, 1H)	6,99 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,07 (td, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz, <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,22 (t, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	5,14 (d, 2H) ( <sup>2</sup> J = 15,0 Hz)	7,65-7,77 (m, 12H)		7,86-7,93 (m, 3H)
<b>7a</b>	10,16 (s, 1H)	10,93 (s, 1H)	6,88 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,08 (td, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz, <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,25 (t, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	5,10 (d, 2H) ( <sup>2</sup> J = 15,0 Hz)	7,66-7,78 (m, 12H)		7,87-7,93 (m, 3H)
<b>8a</b>	10,16 (s, 1H)	10,97 (s, 1H)	6,90 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,09 (td, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz, <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,25 (t, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	5,10 (d, 2H) ( <sup>2</sup> J = 15,0 Hz)	7,66-7,78 (m, 12H)		7,86-7,93 (m, 3H)

Tabela 6. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os aldeídos 9a (Figura 32 do Anexo, página 185), 10a (Figura A35 do Anexo, página 187) e 11a (Figura A38 do Anexo, página 188) e suas atribuições

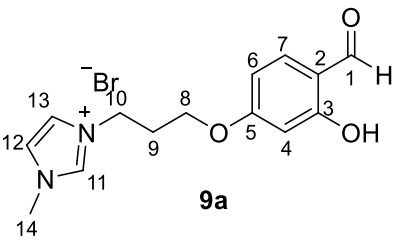
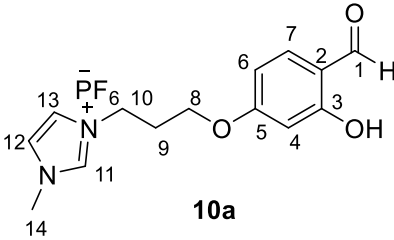
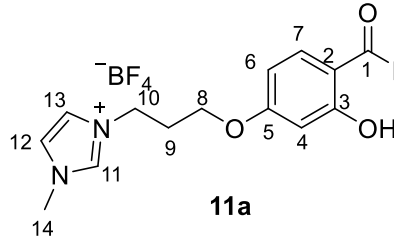
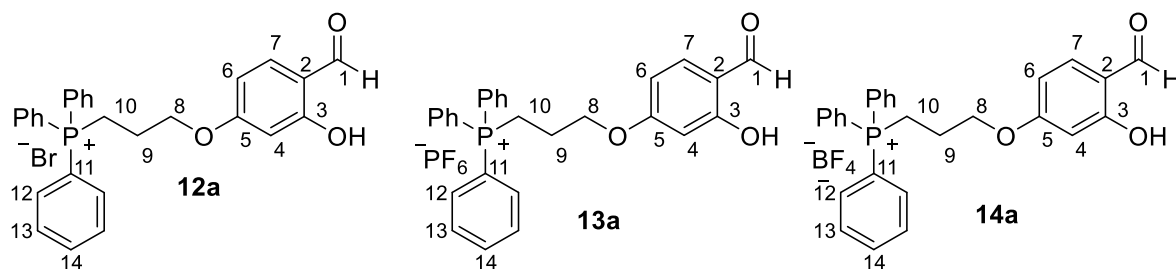
Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>14</sub>
 9a	9,60 (s, 1H)	-	6,28 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 1,9 Hz)	6,48 (dd, 1H) ( <sup>4</sup> J = 1,9 Hz, <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	7,45 - 7,52 (m, 1H)	4,10 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	2,36 (qu, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	4,42 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	8,77 (s, 1H)	7,45 - 7,52 (m, 2H)		3,88 (s, 3H)
 10a	10,00 (s, 1H)	11,04 (s, 1H)	6,44 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	6,54 (dd, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	7,43 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	4,10 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	2,29 (qu, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	4,34 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	9,12 (s, 1H)	7,78 (s, 1H)	7,68 (s, 1H)	3,84 (s, 3H)
 11a	10,00 (s, 1H)	11,03 (s, 1H)	6,44 (s, 1H)	6,51 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	7,62 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz)	4,10 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	2,29 (qu, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	4,34 (t, 2H) ( <sup>3</sup> J = 6,0 Hz)	9,12 (s, 1H)	7,78 (s, 1H)	7,68 (s, 1H)	3,84 (s, 3H)

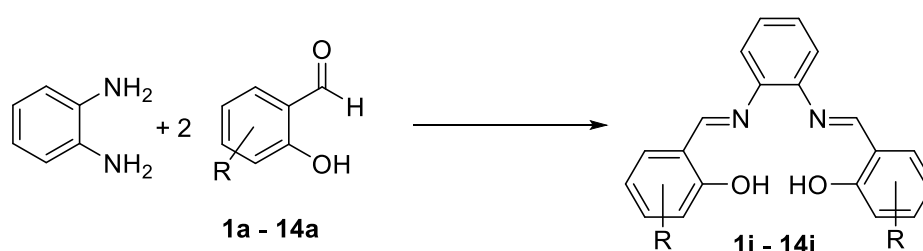
Tabela 7. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os aldeídos 12a (Figura A41 do Anexo, página 190) 13a (Figura A44 do Anexo, página 191) e 14a (Figura A48 do Anexo, página 193) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>14</sub>
12a	10,03 (s, 1H)	11,00 (s, 1H)	6,50 - 6,56 (m, 2H)		7,62 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,3 Hz)	3,70 – 3,82 (m, 2H)	2,00 – 2,21 (m, 2H)	4,15 – 4,24 (m, 2H)		7,78-7,90 (m, 15H)	
13a	10,01 (s, 1H)	11,02 (s, 1H)	6,48 (d, 1H) ( <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	6,58 (dd, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz, <sup>4</sup> J = 2,1 Hz)	7,63 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	3,70 – 3,82 (m, 2H)	2,00 – 2,21 (m, 2H)	4,15 – 4,24 (m, 2H)		7,61-7,75 (m, 15H)	
14a	10,00 (s, 1H)	11,00 (s, 1H)	6,49 (s, 1H)	6,56 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	7,62 (d, 1H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	3,70 – 3,82 (m, 2H)	2,00 – 2,21 (m, 2H)	4,15 – 4,24 (m, 2H)		7,77-7,91 (m, 15H)	

## 2.5 Síntese das *bis*-iminas 1i – 14i

Neste trabalho foram sintetizadas catorze *bis*-iminas **1i** – **14i** (Figura 12), formadas pela condensação entre os aldeídos **1a** – **14a** e a *o*-fenilenodiamina (Esquema 26). Existem várias metodologias para a síntese de iminas, como o uso de ácidos de Lewis ou Bronsted para a ativação da carbonila, ou de agentes secantes como peneira molecular, para retirar a água formada durante a reação.



Esquema 26. Síntese das *bis*-iminas **1i** – **14i**.

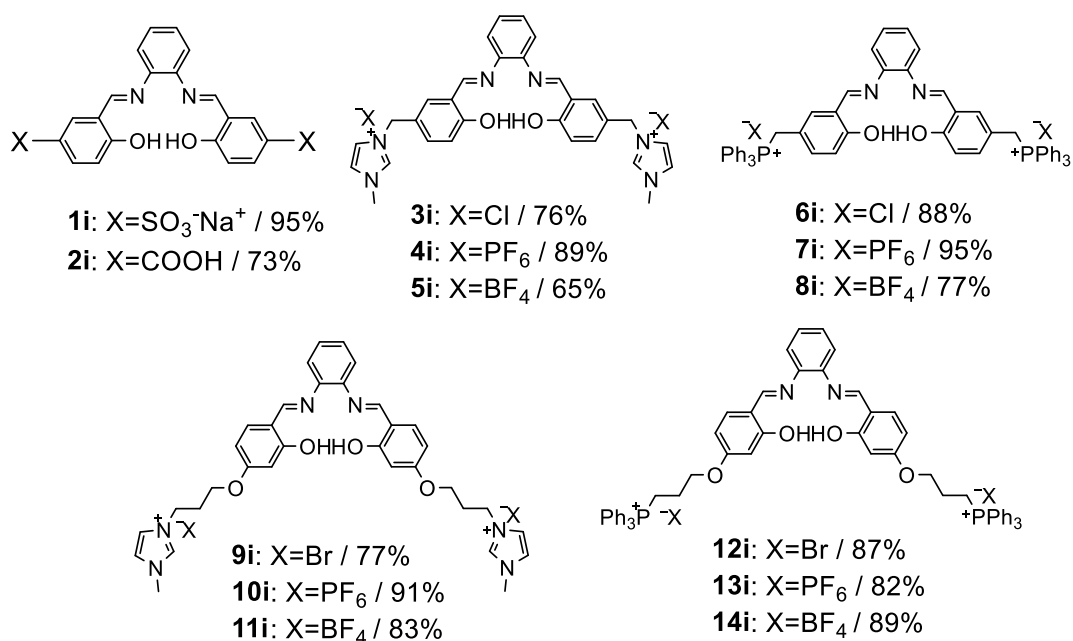


Figura 12. *Bis*-iminas **1i** – **14i** sintetizadas.

A síntese foi realizada empregando-se uma metodologia adaptada da literatura<sup>55</sup> e publicada pelo nosso grupo de pesquisa,<sup>44</sup> com o uso do etanol como solvente e o sistema em temperatura de refluxo. Os procedimentos de síntese desses compostos estão descritos na seção de Materiais e Métodos (página 132).

Notou-se que para a obtenção do composto **1i**, o etanol utilizado na reação deve ser previamente tratado para a retirada de água no solvente pois este atrapalha na formação e precipitação da *bis*-imina. Sendo assim, o etanol utilizado foi tratado com magnésio e iodo.<sup>56</sup>

Para a síntese dos demais compostos, o uso do metanol como solvente apresentou melhores rendimentos devido à melhor solubilidade dos aldeídos precursores em metanol, possibilitando o uso de menores quantidades do solvente e conseqüentemente, facilitando a precipitação do produto de interesse na mistura reacional.

Como o exemplo da caracterização destas *bis*-iminas, será apresentada a atribuição do composto **3i**.

### **2.5.1 Espectroscopia típica na região do infravermelho das *bis*-iminas iônicas**

No espectro na região do infravermelho obtido para o composto **3i** (Figura 13, página 58), destacam-se as bandas em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento da ligação C=N, além da banda em  $3402\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H presente na molécula, confirmando a formação do produto de interesse.



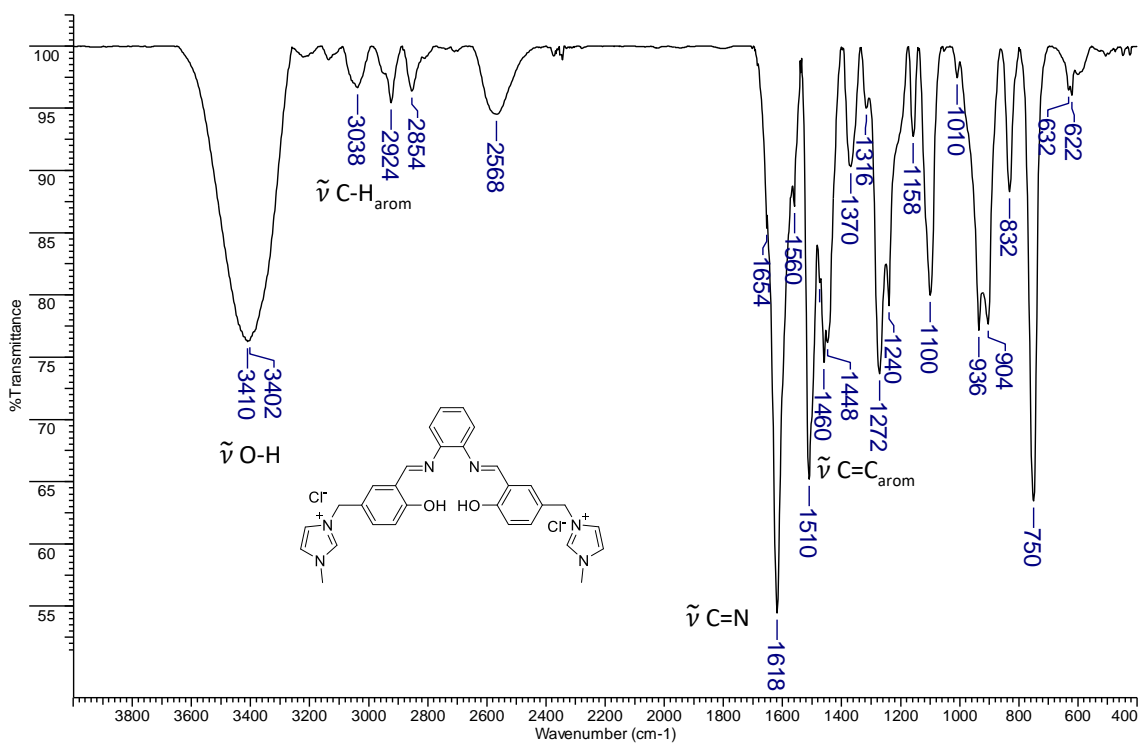


Figura 13. Espectro na região do infravermelho do composto 3i (pastilha de KBr).

Nos espectros na região do infravermelho das *bis*-iminas iônicas têm como destaque o estiramento da ligação C=N, indicando que houve a formação do grupamento imino e, portanto, a formação dos compostos de interesse. Além disso, as bandas já relatadas na parte de caracterização desses aldeídos estão presentes, indicando que os grupos iônicos estão intactos depois da reação de condensação.

Na Tabela 8, página 59, encontram-se os valores de número de onda para as bandas mais relevantes dos espectros no infravermelho dos compostos (1i – 14i).

**Tabela 8. Valores de número de onda dos espectros no infravermelho para as *bis*-iminas iônicas e suas atribuições**

Compostos	Bandas (cm <sup>-1</sup> )						
	$\nu$ O-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O	$\nu$ S-O	$\delta$ P-CH <sub>2</sub>	$\nu$ P-F	$\nu$ B-F
(1i)	3448	1620	1292	1042	-	-	-
(2i)							
(3i)	3410	1618	1272	-	-	-	-
(4i)	3438	1618	1280	-	-	843	-
(5i)	3428	1620	1284	-	-	-	1100
(6i)	3433	1612	1274	-	1438	-	-
(7i)	3432	1620	1290	-	1440	838	-
(8i)	3420	1622	1290	-	1438	-	1060
(9i)	3380	1610	1292	-	-	-	-
(10i)	3424	1638	1228	-	-	836	-
(11i)	3450	1624	1282	-	-	-	1084
(12i)	3421	1610	1296	-	1438	-	-
(13i)	3430	1614	1266	-	1431	836	-
(14i)	3428	1621	1263	-	1431	-	1053

### 2.5.2 Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H típica para as *bis*-iminas iônicas

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **3i** (Figura 14, página 60) destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 13,07 ppm, integrado para um átomo de hidrogênio, que foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila, que sofreu uma desproteção comparado ao espectro do aldeído de partida, pois o par de elétrons do oxigênio está menos disponível devido a extensão da ressonância do sistema. Nesse espectro também observam-se dois simpletos em  $\delta$  9,16 e 8,92 ppm que foram atribuídos aos hidrogênios da imina e do grupamento imidazólico. Observa-se que os sinais na região de aromáticos do espectro sofreu o efeito de proteção, comparado com o aldeído de partida. Os sinais entre 7,02 e 7,78 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromáticos.

Em todas as *bis*-iminas iônicas, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  tem o simpleto entre  $\delta$  12,95 – 13,05 que foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila e o simpleto entre  $\delta$  8,66 – 9,68 que foi atribuído ao hidrogênio da imina  $\text{H}_1$ , comprovando a formação do grupamento imino.

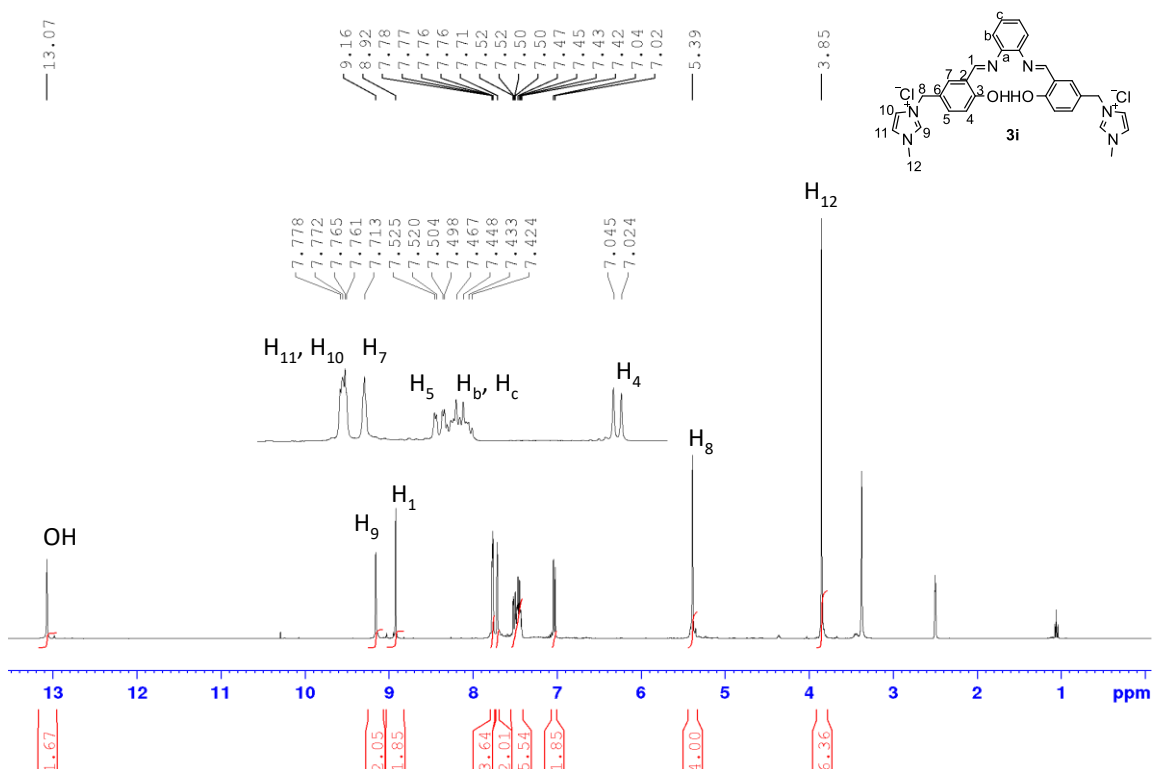
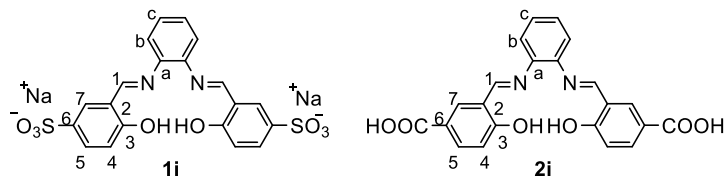


Figura 14. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **3i**.

Destacam-se também os sinais entre  $\delta$  7,40 – 7,50 que foram atribuídos aos hidrogênios  $\text{H}_b$  e  $\text{H}_c$  do anel central da estrutura, indicando a formação da estrutura desejada. Os demais sinais nos espectros estão de acordo com o descrito na parte dos aldeídos (página 112).

As demais *bis*-iminas foram caracterizadas de forma análoga e os dados de RMN de  $^1\text{H}$  estão nas Tabela 9 (página 61), Tabela 10 (página 62), Tabela 11 (página 63), Tabela 12 (página 64) e Tabela 13 (página 65), encontram-se os deslocamentos químicos para os sinais no RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos (**1i** – **14i**) e as suas atribuições.

Tabela 9. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as bis-iminas **1i** (Figura A52 do Anexo, página 195) e **2i** (Figura A54 do Anexo, página 197) e suas atribuições

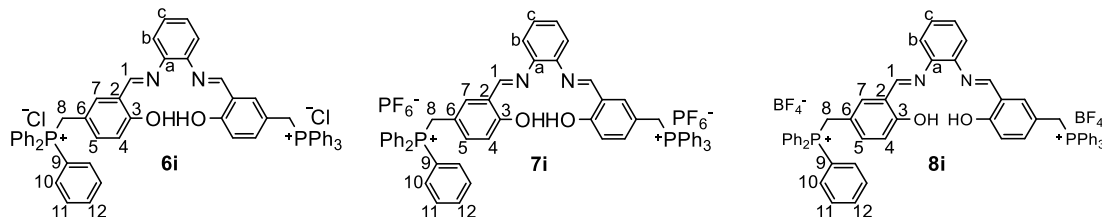


Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
<b>1i</b>	9,00 (s, 2H)	13,22 (s, 2H)	6,92 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,65 (dd, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz, <sup>4</sup> J = 1,9 Hz)	7,97 (d, 2H) ( <sup>4</sup> J = 1,9 Hz)	7,54- 7,46 (m, 2H)	7,45- 7,35 (m, 2H)
<b>2i</b>	9,07 (s, 2H)	13,61 (s, 2H)	7,04 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz).	7,97 (dd, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,6 Hz, <sup>4</sup> J = 1,6 Hz)	8,35 (d, 2H) ( <sup>4</sup> J = 1,6 Hz)	7,57- 7,48 (m, 2H)	7,48- 7,40 (m, 2H)

Tabela 10. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as *bis*-iminas iônicas 3i (Figura A56 do Anexo, página 198), 4i (Figura A59 do Anexo, página 199) e 5i (Figura A62 do Anexo, página 201) e suas atribuições

Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
3i	8,92 (s, 2H)	13,07 (s, 2H)	7,05 (d, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz)	7,51	7,71 (s, 2H)	5,39 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,80-7,74 (m, 4H)	3,85 (s, 6H)	7,48-7,40 (m, 4H)		
				(dd, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz)								
4i	8,92 (s, 2H)	13,09 (s, 2H)	7,03 (d, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz)	7,51	7,70 (s, 2H)	5,39 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,82-7,72 (m, 4H)	3,85 (s, 6H)	7,46-7,40 (m, 4H)		
				(dd, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz)								
5i	8,92 (s, 2H)	13,05 (s, 2H)	7,03 (d, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz)	7,54	7,71 (s, 2H)	5,39 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,78-7,74 (m, 4H)	3,85 (s, 6H)	7,50-7,42 (m, 4H)		
				(dd, 2H) ( $^3J = 8,5$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz)								

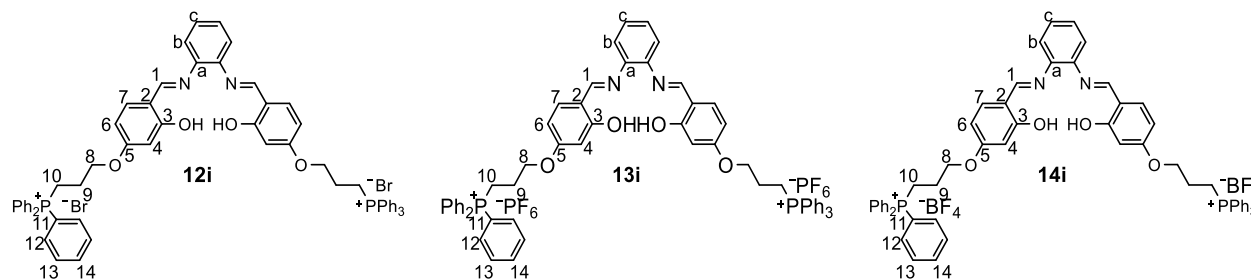
Tabela 11. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as *bis*-iminas iônicas 6i (Figura A64 do Anexo, página 202), 7i (Figura A67 do Anexo, página 203) e 8i (Figura A69 do Anexo, página 204) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
6i	8,66 (s, 2H)	12,95 (s, 2H)	6,81 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	6,93 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	7,28 (s, 2H)	5,13 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J= 14,9 Hz)	7,78-7,60 (m, 24H)	7,94- 7,84 (m, 6H)	7,42-7,36 (m, 4H)		
7i	8,66 (s, 2H)	12,96 (s, 2H)	6,81 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	6,93 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	7,29 (s, 2H)	5,14 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J= 14,9 Hz)	7,76-7,60 (m, 24H)	7,92- 7,85 (m, 6H)	7,44-7,38 (m, 4H)		
8i	8,66 (s, 2H)	12,95 (s, 2H)	6,80 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	6,92 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J= 8,5 Hz)	7,28 (s, 2H)	5,13 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J= 14,9 Hz)	7,80-7,60 (m, 24H)	7,92- 7,86 (m, 6H)	7,45-7,39 (m, 4H)		



Tabela 13. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as bis-iminas iônicas 12i (Figura A77 do Anexo, página 208), 13i (Figura A80 do Anexo, página 210) e 14i (Figura A82 do Anexo, página 211) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	OH	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>14</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
12i	8,87 (s, 2H)	13,50 (s, 2H)	6,47 (s, 2H)	6,55 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,55 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	3,86-3,70 (m, 4H)	2,08- 1,91 (m, 4H)	4,27- 4,11 (m, 4H)		7,78-7,93 (m, 30H)		7,49-7,30 (m, 4H)	
13i	8,89 (s, 2H)	13,52 (s, 2H)	6,49 (s, 2H)	6,57 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,60 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	3,86-3,74 (m, 4H)	2,05- 2,01 (m, 4H)	4,24- 4,18 (m, 4H)		7,96-7,78 (m, 30H)		7,50-7,35 (m, 4H)	
14i	8,85 (s, 2H)	13,48 (s, 2H)	6,45 (s, 2H)	6,53 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,58 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	3,84-3,72 (m, 4H, H <sub>g</sub> )	2,00- 1,95 (m, 4H)	4,20- 4,14 (m, 4H)		7,93-7,80 (m, 30H)		7,46-7,30 (m, 4H)	



## 2.6 Síntese dos complexos iônicos de paládio

A etapa seguinte consistiu na obtenção dos complexos iônicos de paládio **1Pd** – **14Pd** (Figura 15) por meio da complexação entre as bis-iminas iônicas **1i** – **14i** e acetato de paládio.

Os procedimentos de síntese desses compostos estão descritos no capítulo de Materiais e Métodos (página 143).

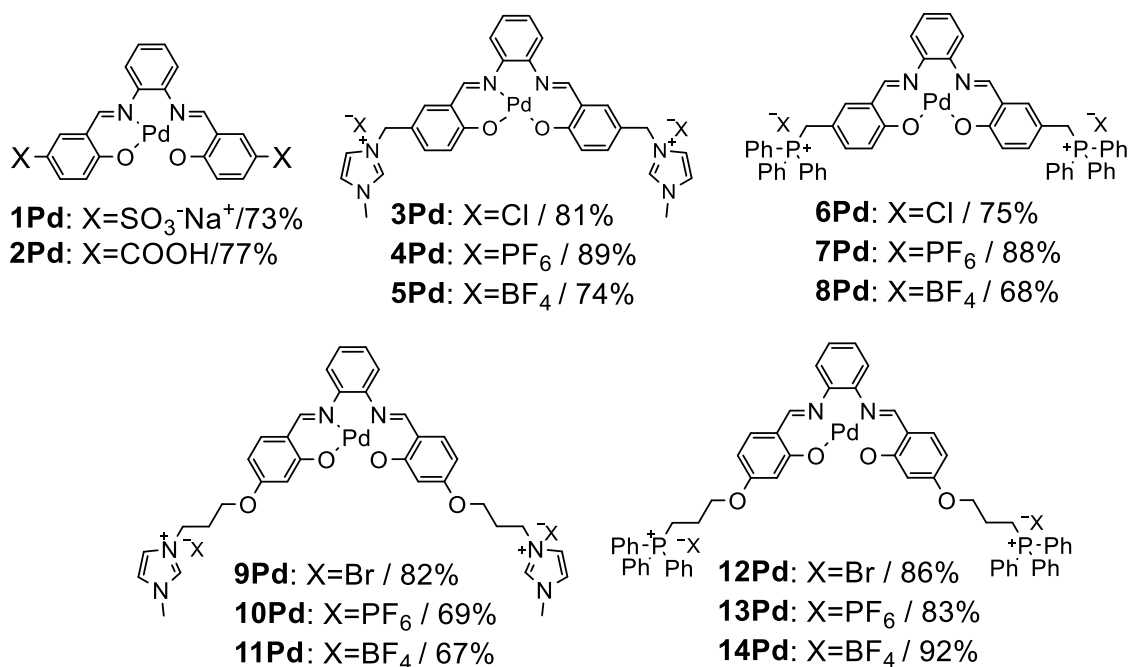


Figura 15. Complexos de paládio(II) das *bis*-iminas **1Pd** – **14Pd** sintetizadas.

Como exemplo da caracterização destes compostos, será discutida a atribuição dos espectros do complexo **3Pd**.

### 2.6.1 Espectroscopia típica na região do infravermelho dos complexos iônicos de paládio(II)

No espectro na região do infravermelho obtido para o composto **3Pd**, (Figura 16, página 67) destacam-se as bandas em  $1606\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento da ligação C=N, além da banda em  $1265\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-O presente na molécula. Comparando as bandas respectivas do espectro no infravermelho do composto **3i**, houve um pequeno deslocamento para regiões de mais baixa energia. Isto se deve ao efeito retirador do paládio que foi complexado nos grupamentos imino e hidroxila da molécula, confirmando a formação do produto **3Pd**.

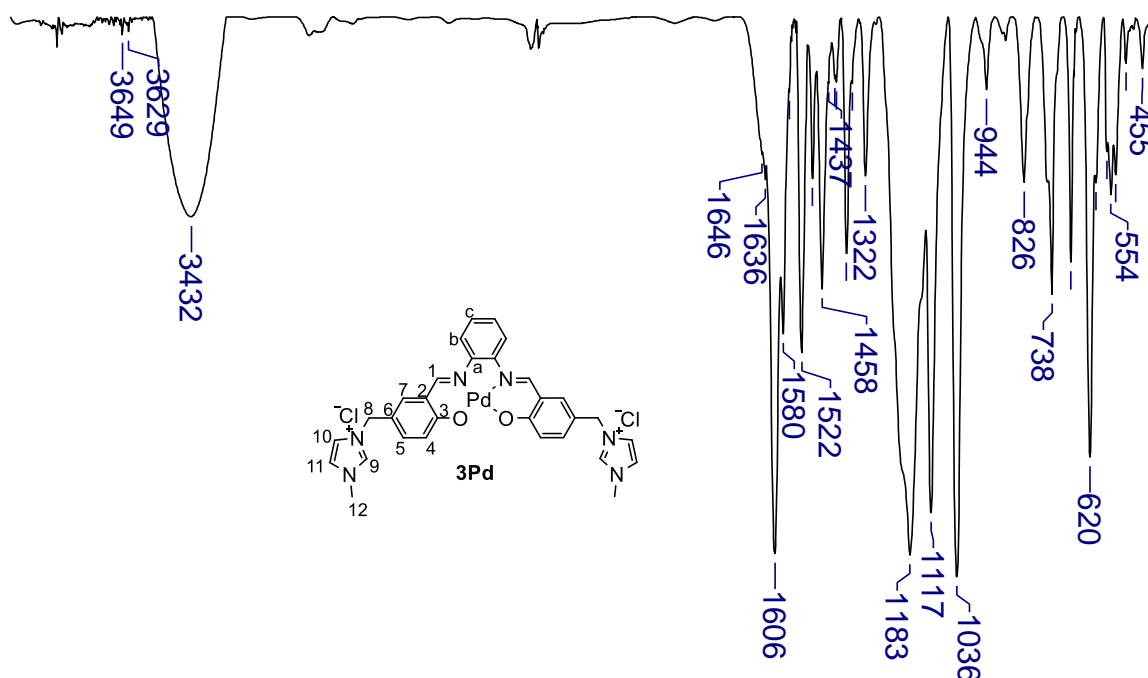


Figura 16. Espectro na região do infravermelho do composto **3Pd**.

Nos espectros na região do infravermelho dos complexos iônicos de paládio(II), comparados aos espectros das *bis*-iminas correspondentes, não é observada a banda atribuída anteriormente ao estiramento O-H, confirmando que houve a complexação do paládio(II) no grupo hidroxila. Outra evidência observada foi o deslocamento das bandas atribuídas aos estiramentos C=N e C-O devido ao efeito retirador de densidade eletrônica do paládio após a complexação desse metal nos átomos de N e O da estrutura do ligante.

Na Tabela 14, encontra-se a comparação dos valores de número de onda para as bandas mais relevantes dos espectros no infravermelho dos compostos (**1Pd – 14Pd**) e dos compostos (**1i – 14i**).

Tabela 14. Comparação dos valores de número de onda dos espectros no infravermelho para os complexos iônicos de paládio(II) e das *bis*-iminas

Complexos	Bandas (cm <sup>-1</sup> )			<i>bis</i> -iminas	Bandas (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu$ O-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O		$\nu$ O-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O
<b>1Pd</b>	-	1606	1183	<b>1i</b>	3448	1620	1292
<b>2Pd</b>	3428	1605	1301	<b>2i</b>	3375	1611	1232
<b>3Pd</b>	-	1606	1265	<b>3i</b>	3410	1618	1183
<b>4Pd</b>	-	1612	1163	<b>4i</b>	3438	1618	1280
<b>5Pd</b>	-	1610	1239	<b>5i</b>	3428	1620	1284
<b>6Pd</b>	-	1607	1268	<b>6i</b>	3433	1612	1274
<b>7Pd</b>	-	1607	1271	<b>7i</b>	3432	1620	1290
<b>8Pd</b>	-	1607	1282	<b>8i</b>	3420	1622	1290
<b>9Pd</b>	-	1599	1250	<b>9i</b>	3380	1610	1292
<b>10Pd</b>	-	1617	1223	<b>10i</b>	3424	1638	1228
<b>11Pd</b>	-	1601	1271	<b>11i</b>	3450	1624	1282
<b>12Pd</b>	-	1599	1263	<b>12i</b>	3421	1610	1296
<b>13Pd</b>	-	1601	1212	<b>13i</b>	3430	1614	1266
<b>14Pd</b>	-	1602	1213	<b>14i</b>	3428	1621	1263

### 3. Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H dos complexos iônicos de paládio(II)

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o composto **3Pd** (Figura 17, página 69) não é observado o sinal em 13,07 ppm, atribuído aos átomos de hidrogênio da hidroxila no composto **3i**, confirmando que houve a complexação do paládio no oxigênio. Outro fator a ser destacado é a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 9,16 ppm, integrado para dois átomos de hidrogênio, que foi atribuído ao grupo imino. Comparando com o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **3i**, a maioria dos sinais sofreram deslocamento devido à desproteção dos núcleos por causa do efeito de complexação com o Pd, como pode ser visualizado na Tabela 15, página 69.

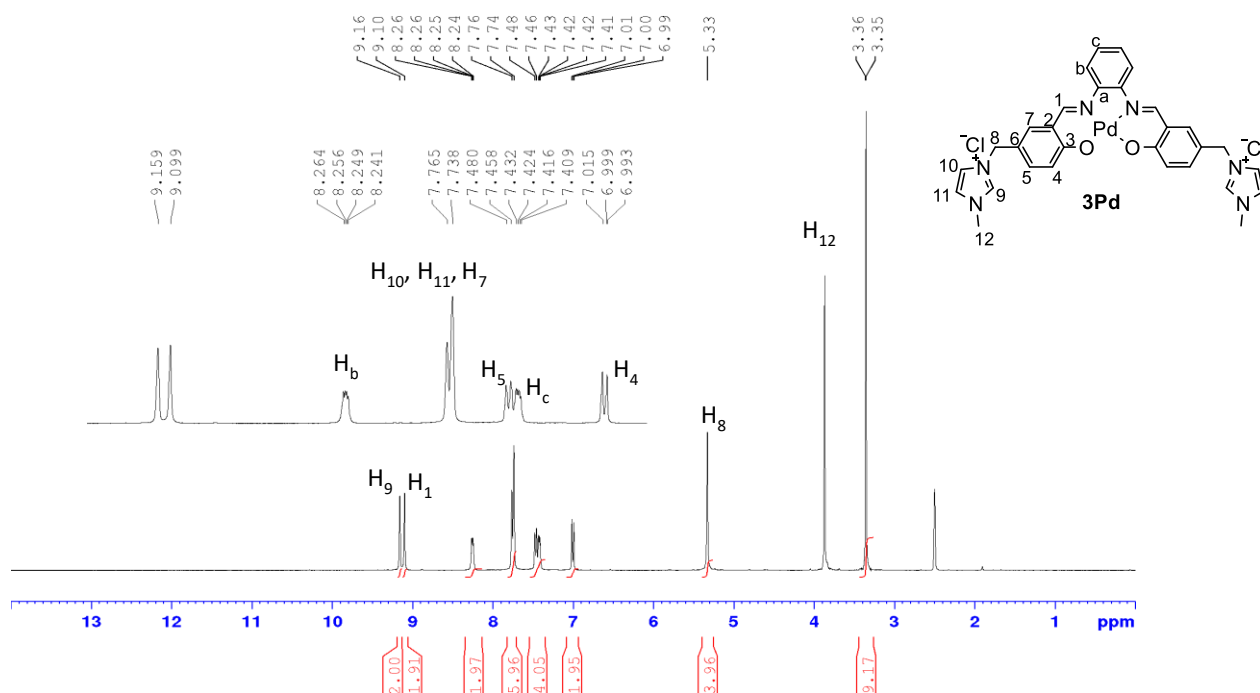


Figura 17. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3Pd.

Tabela 15. Comparação dos sinais de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3i e complexo 3Pd.

Grupo	Composto 3i (ppm)	Complexo 3Pd (ppm)
OH	13,07 (s, 2H, OH);	-
N=CH	9,16 (s, 2H, H <sub>9</sub> ); 8,92 (s, 2H, H <sub>1</sub> );	9,16 (s, 2H, H <sub>9</sub> ); 9,10 (s, 2H, H <sub>1</sub> );
Aromáticos	7,76-7,78 (m, 4H, H <sub>10</sub> , H <sub>11</sub> ); 7,71 (s, 2H, H <sub>7</sub> ); 7,51 (dd, 2H, H <sub>5</sub> , <sup>4</sup> J <sub>5,7</sub> = 1,9 Hz, <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 8,5 Hz); 7,43-7,46 (m, 4H, H <sub>b</sub> , H <sub>c</sub> ); 7,05 (d, 2H, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 8,5 Hz);	8,24-8,26 (m, 2H, H <sub>b</sub> ); 7,73-7,77 (m, 6H, H <sub>7</sub> , H <sub>10</sub> , H <sub>11</sub> ); 7,46 (d, 2H, H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 8,4 Hz); 7,40-7,42 (m, 2H, H <sub>c</sub> ); 7,00 (d, 2H, H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 8,4 Hz);
Alifáticos	5,39 (s, 4H, H <sub>12</sub> ); 3,85 (s, 6H, H <sub>8</sub> ).	5,33 (s, 4H, H <sub>12</sub> ); 3,36 (s, 6H, H <sub>8</sub> ).

Em todos os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos complexos iônicos de paládio, não são observados os sinais entre entre  $\delta$  12,95 – 13,05 que foram atribuídos aos hidrogênios dos grupos hidroxila nos espectros das *bis*-iminas iônicas, comprovando a complexação do paládio no grupo hidroxila da molécula. Além disso, a maioria dos hidrogênios dos anéis aromáticos sofreram um efeito de desproteção devido ao efeito eletrônico do paládio (Figura 18, página 70).

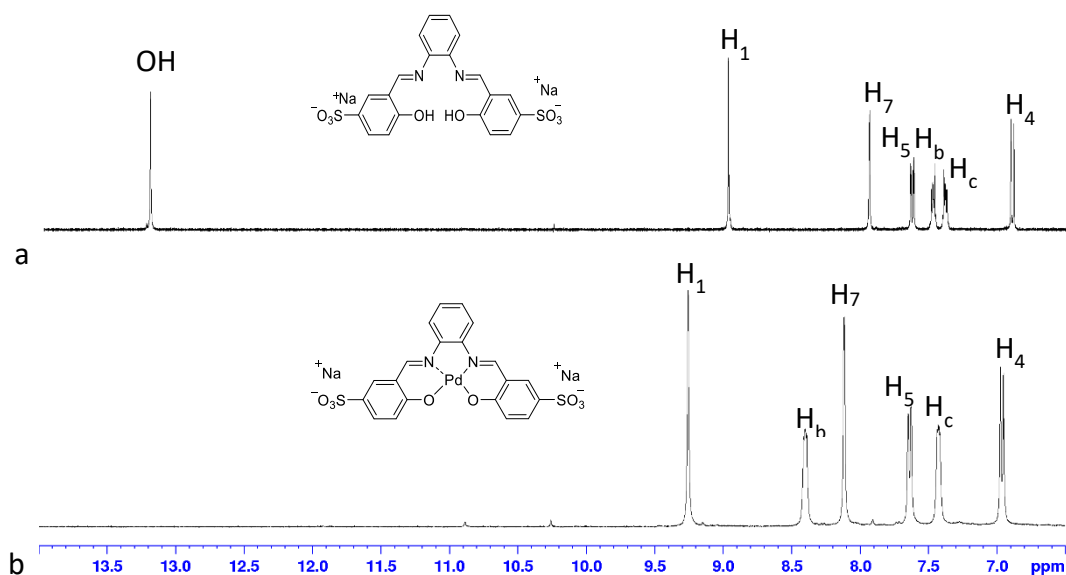
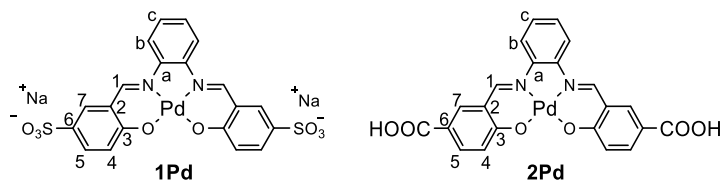


Figura 18. Comparação dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os compostos 1i (a) e 1Pd (b).

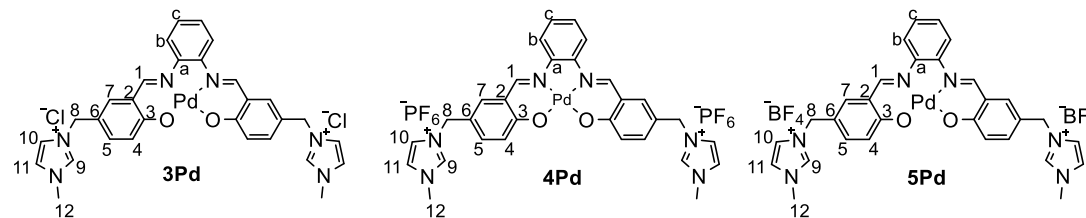
A atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  dos demais compostos foram resumidas nas Tabela 16, Tabela 17 (página 70), Tabela 18 (página 71), Tabela 19 (página 72), Tabela 20 (página 73).

Tabela 16. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos neutro e iônico de paládio(II) 1Pd (Figura A83 do Anexo, página 211) e 2Pd (Figura A85 do Anexo, página 212) e suas atribuições



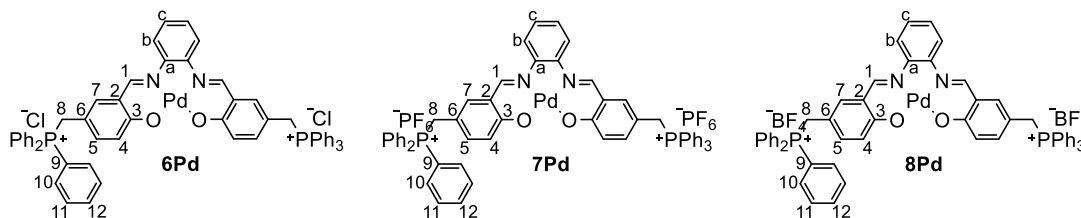
Composto	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
1Pd	9,26 (s, 2H)	6,92 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,64 (dd, 2H) ( <sup>4</sup> J = 1,8 Hz, <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	8,11 (d, 2H) ( <sup>4</sup> J = 1,8 Hz)	8,33-8,43 (m, 2H)	7,35-7,50 (m, 2H)
2Pd	9,17 (s, 2H)	6,93 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,8 Hz)	7,84 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,8 Hz)	8,42 (s, 2H)	8,19-8,32 (m, 2H)	7,25-7,32 (m, 2H)

Tabela 17. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos iônicos de paládio(II) 3Pd (Figura A86 do Anexo, página 213), 4Pd (Figura A87 do Anexo, página 213) e 5Pd (Figura A89 do Anexo, página 214) e suas atribuições



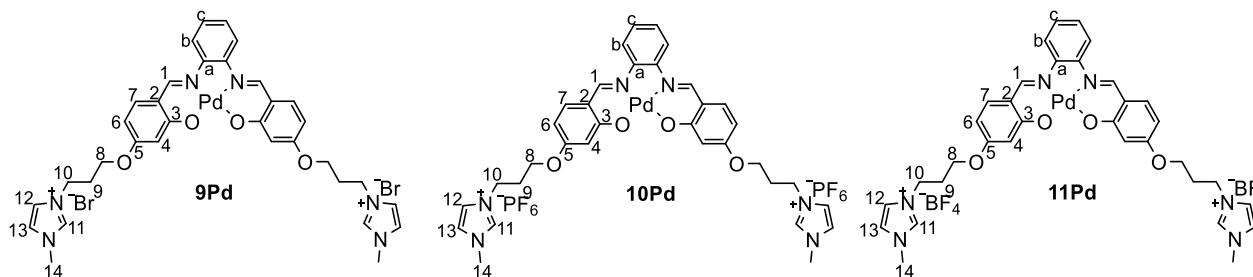
Composto	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
3Pd	9,10 (s, 2H)	7,00 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,46 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,77-7,70 (m, 2H)	5,33 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,77-7,70 (m, 4H)	3,36 (s, 6H)	8,33- 8,22 (m, 2H)	7,40-7,26 (m, 2H)	
4Pd	9,10 (s, 2H)	7,01 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,46 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,78-7,72 (m, 2H)	5,33 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,78-7,72 (m, 4H)	3,36 (s, 6H)	8,26- 8,20 (m, 2H)	7,50-7,40 (m, 2H)	
5Pd	9,10 (s, 2H)	6,99 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,46 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,5 Hz)	7,80-7,70 (m, 2H)	5,33 (s, 4H)	9,16 (s, 2H)	7,80-7,70 (m, 4H)	3,36 (s, 6H)	8,27- 8,21 (m, 2H)	7,40-7,42 (m, 2H)	

Tabela 18. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos iônicos de paládio(II) 6Pd (Figura A91 do Anexo, página 215), 7Pd (Figura A93 do Anexo, página 216) e 8Pd (Figura A95 do Anexo, página 217) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
6Pd	8,90 (s, 2H)	6,84-6,72 (m, 4H)	7,46-7,40 (m, 2H)	7,46-7,40 (m, 2H)	5,09 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J = 14,9 Hz)	7,78-7,66 (m, 24H)	7,92-7,89 (m, 6H)	8,28-8,23 (m, 2H)	7,46-7,40 (m, 2H)	
7Pd	8,90 (s, 2H)	6,86-6,72 (m, 4H)	7,46-7,40 (m, 2H)	7,46-7,40 (m, 2H)	5,08 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J = 14,9 Hz)	7,80-7,68 (m, 24H)	7,96-7,90 (m, 6H)	8,28-8,22 (m, 2H)	7,46-7,40 (m, 2H)	
8Pd	8,90 (s, 2H)	6,84-6,70 (m, 4H)	7,45-7,41 (m, 2H)	7,45-7,41 (m, 2H)	5,08 (d, 4H) ( <sup>2</sup> J = 14,9 Hz)	7,80-7,65 (m, 24H)	7,94-7,87 (m, 6H)	8,30-8,23 (m, 2H)	7,45-7,41 (m, 2H)	

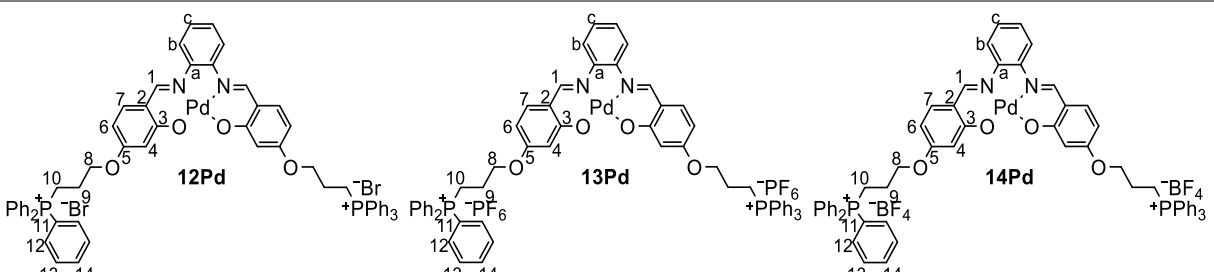
Tabela 19. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos iônicos de paládio(II) 9Pd (Figura A97 do Anexo, página 218), 10Pd (Figura A99 do Anexo, página 219) e 11Pd (Figura A101 do Anexo, página 220) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>14</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
<b>9Pd</b>	8,74 (s, 2H)	6,60-6,50 (m, 4H)		7,60 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	4,18- 4,08 (m, 4H)	2,36- 2,30 (m, 4H)	4,44- 4,36 (m, 4H)	9,18 (s, 2H)	7,89-7,74 (m, 4H)		3,90 (s, 6H)	8,30- 8,20 (m, 2H)	7,17- 7,00 (m, 2H)
<b>10Pd</b>	8,73 (s, 2H)	6,56-6,48 (m, 4H)		7,59 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	4,16- 4,10 (m, 4H)	2,37- 2,30 (m, 4H)	4,45- 4,35 (m, 4H)	9,18 (s, 2H)	7,87-7,75 (m, 4H)		3,89 (s, 6H)	8,29- 8,22 (m, 2H)	7,20- 7,00 (m, 2H)
<b>11Pd</b>	8,74 (s, 2H)	6,60-6,48 (m, 4H)		7,60 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	4,16- 4,10 (m, 4H)	2,37- 2,31 (m, 4H)	4,43- 4,36 (m, 4H)	9,18 (s, 2H)	7,85-7,74 (m, 4H)		3,90 (s, 6H)	8,32- 8,25 (m, 2H)	7,15- 7,00 (m, 2H)



Tabela 20. Deslocamento químico observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos iônicos de paládio(II) 12Pd (Figura A103 do Anexo, página 221), 13Pd (Figura A105 do Anexo, página 222) e 14Pd (Figura A107 do Anexo, página 223) e suas atribuições



Composto	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>14</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
12Pd	8,98 (s, 2H)	6,45-6,25 (m, 4H)		7,57 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	3,76- 3,55 (m, 4H)	2,02- 1,84 (m, 4H)	4,22- 3,97 (m, 4H)	8,85 (s, 2H)		7,95-7,61 (m, 30H)		8,26- 8,10 (m, 2H)	7,34- 7,21 (m, 2H)
13Pd	8,94 (s, 2H)	6,38-6,26 (m, 4H)		7,56 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	3,72- 3,66 (m, 4H)	1,98- 1,92 (m, 4H)	4,18- 4,08 (m, 4H)	8,85 (s, 2H)		7,82-7,65 (m, 30H)		8,20- 8,15 (m, 2H)	7,30- 7,25 (m, 2H)
14Pd	8,94 (s, 2H)	6,40-6,27 (m, 4H)		7,57 (d, 2H) ( <sup>3</sup> J = 8,7 Hz)	3,70- 3,63 (m, 4H)	2,00- 1,90 (m, 4H)	4,14- 4,06 (m, 4H)	8,85 (s, 2H)		7,86-7,66 (m, 30H)		8,21- 8,10(m, 2H)	7,31- 7,25 (m, 2H)

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO: REAÇÃO DE HECK

Após a síntese e caracterização dos complexos de paládio iônicos (**1Pd – 14Pd**), a etapa seguinte consistiu em avaliá-los como catalisadores para a reação de Heck em água.

Para o início do estudo da reação de Heck, foi necessário escolher uma reação modelo como ponto de partida e, posteriormente, avaliar algumas modificações nas condições experimentais como: natureza da base, temperatura, natureza do surfactante e tempo de reação, visando encontrar as melhores condições para a reação de Heck em água.

As quantificações dos reagentes e produtos seriam feitas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM), utilizando curvas analíticas do reagente e do produto. Porém, durante a etapa de síntese dos complexos, o equipamento, no qual seriam feitas as análises, apresentou um mau funcionamento, e por isso, a quantificação teve que ser feita de maneira tradicional, ou seja, com o isolamento do produto de cada reação, como descrito na parte experimental.

O sistema utilizado para a realização de todos os testes de reação de Heck deste trabalho foi um bloco reacional com sete orifícios e tubos de ensaio de vidro com tampa e septo de teflon (Figura 19).

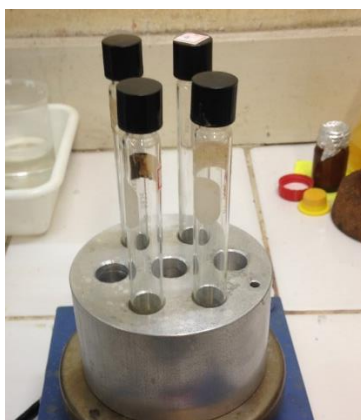


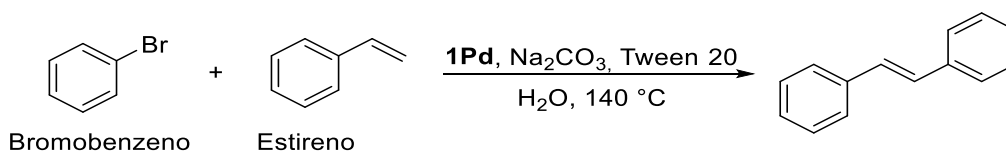
Figura 19. Sistema de utilizado para a realização dos testes de catálise da reação de Heck.

### 3.1 Reação modelo

No trabalho de Andrade e colaboradores<sup>44</sup> foram feitos testes de alguns parâmetros e encontrou-se que a melhor base para o sistema utilizado é o carbonato de sódio, em uma temperatura de 140 °C. Apesar de ser um trabalho que não teve o objetivo de utilizar água como solvente, levou-se em consideração esses parâmetros como ponto de partida por serem utilizados complexos de paládio(II) com estruturas bem semelhantes aos sintetizados neste presente trabalho.

Foram feitos estudos preliminares<sup>45,46</sup> em nosso grupo de pesquisa onde realizou-se a síntese dos complexos **1Pd** e **2Pd**, com o intuito de testar esses compostos como catalisadores na reação de Heck em água, otimizando as condições descritas anteriormente utilizando o meio aquoso como solvente.

Nesse contexto, na reação modelo deste trabalho foram utilizados 0,36 mmol de bromobenzeno, 0,54 mmol de estireno,  $10^{-4}$  mmol de **1Pd**, 20 µL de Tween 20, 0,72 mmol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,3 mL de água em um sistema fechado, à 140 °C, por 20 h (Esquema 27).



**Esquema 27. Reação de Heck modelo entre bromobenzeno e estireno utilizada neste trabalho.**

#### 3.1.1 A natureza da base

A primeira etapa de otimização dos parâmetros reacionais foi a avaliação do rendimento da reação de Heck utilizando-se diferentes bases. Como se pode observar na Figura 20 (página 77), a base tem um papel fundamental na etapa de regeneração do Pd(0), possibilitando a continuação do ciclo catalítico.<sup>57</sup>

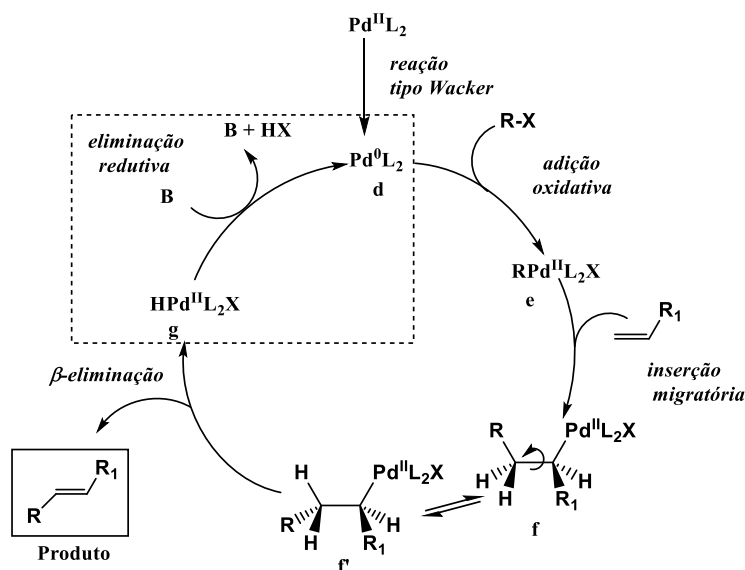


Figura 20. Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck enfatizando o papel da base.

As bases escolhidas foram: carbonatos (sódio, potássio, lítio e césio), bicarbonatos (sódio e potássio), acetatos (sódio e potássio), fosfatos (sódio e potássio), hidróxidos (sódio e potássio) e algumas bases orgânicas (triethylamina, TBAH, DIPEA), além de ser feito um teste sem a utilização de base. Essas bases foram selecionadas baseando-se nos melhores resultados descritos na literatura.<sup>58</sup> Os resultados obtidos para a reação modelo, representada no Esquema 27 (página 76), com as bases escolhidas, foram organizados no Gráfico 1.

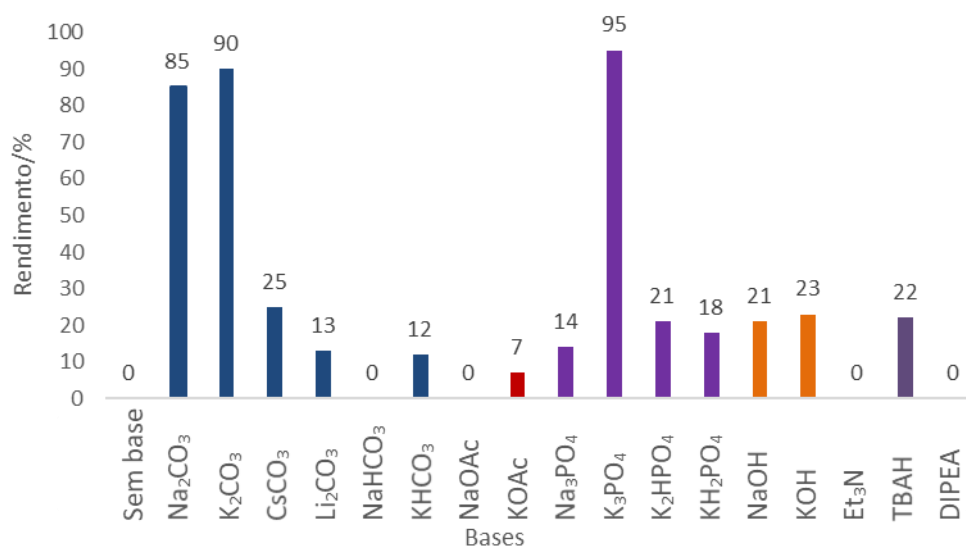


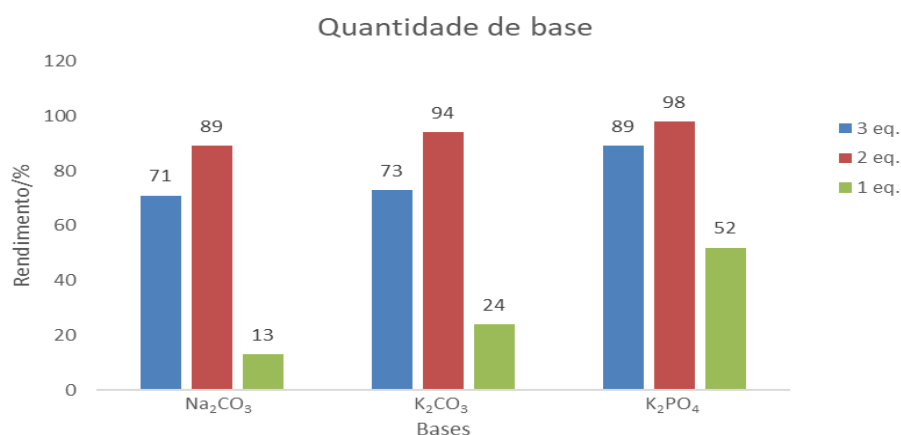
Gráfico 1. Rendimentos obtidos no acoplamento de Heck, com as bases selecionadas.

Numa análise desses resultados é possível observar que os melhores resultados foram obtidos com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , com rendimentos da ordem de 85, 90 e 95%, respectivamente. Portanto, essas bases foram escolhidas para as próximas etapas de reação.

Um resultado que chama a atenção, além da discrepância destas três bases citadas acima, comparadas ao restante, é a grande diferença de rendimento quando se compara o  $\text{K}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Não encontrou-se uma explicação na literatura para esse resultado, mas acredita-se que possa estar relacionada a diferença de solubilidade desses fosfatos em água (fosfato de sódio não é utilizado na reação de Heck).

### 3.1.2 A influência da quantidade de base

Outro parâmetro avaliado com relação as bases foi a quantidade molar utilizada na reação. Em estudos anteriores,<sup>44</sup> utilizaram-se dois equivalentes de base em relação ao bromobenzeno (reagente limitante). A diminuição da quantidade de base, para um equivalente, resultou na diminuição significativa do rendimento da reação. O aumento na quantidade de base, para três equivalentes, também resultou em uma diminuição do rendimento, porém, mais discreta, Gráfico 2.



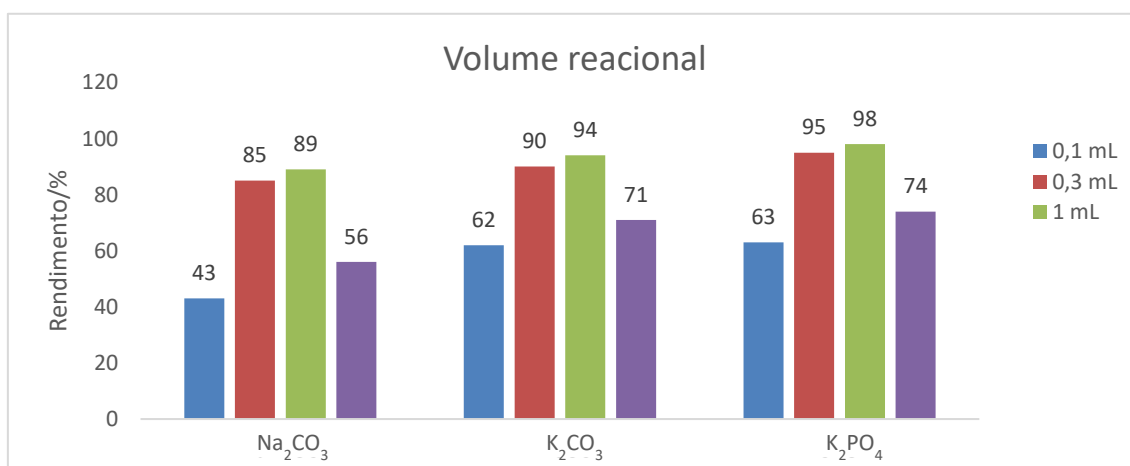
**Gráfico 2. Comparação do rendimento da reação modelo variando a quantidade de base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .**

Aparentemente esses resultados sugerem que a reação precisa de dois equivalentes de base para se completar, no entanto, um aumento superior a dois equivalentes parece comprometer o rendimento da reação. Isso provavelmente pode ser explicado pela diminuição da solubilidade dos outros reagentes, causada pelo aumento da concentração da base.

### 3.1.3 A influência da concentração reacional

Como a solubilidade em água aparentemente pode impactar na catálise, resolveu-se variar a quantidade de água utilizada na reação. Isso poderia afetar não apenas a solubilidade da base, mas também do catalisador e, principalmente, dos reagentes.

Na reação modelo utilizou-se 0,3 mL de água, o que corresponde a uma concentração de  $1,2 \text{ mmol mL}^{-1}$  de bromobenzeno,  $1,8 \text{ mmol mL}^{-1}$  de estireno e  $10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1}$  de catalisador. Para avaliar o efeito da concentração dos reagentes no meio reacional, foram testados outros três volumes de água: 0,1 mL, 1,0 mL e 2,0 mL. Esses resultados foram comparados com a reação modelo (0,3 mL) e estão apresentados no Gráfico 3.



**Gráfico 3. Comparação do rendimento da reação modelo variando o volume de água utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$  como bases.**

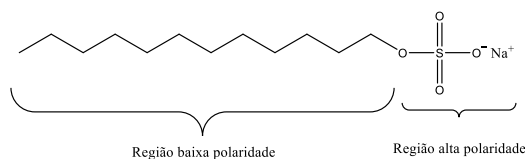
Para as três bases avaliadas,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , o melhor resultado foi alcançado com a utilização de 1,0 mL de água, ou seja, uma reação três vezes mais diluída, porém, com uma margem de diferença pequena em relação ao teste realizado com 0,3 mL de água. Esse resultado pode ser explicado pela melhor solubilização da base empregada, o que explica também o motivo do rendimento inferior quando utilizado 0,1 mL de água apenas. Porém, quando aumentou-se ainda mais o volume reacional, esse rendimento foi reduzido. Este fato provavelmente é devido a diluição da concentração dos componentes da mistura da reação, ocasionando menos choques efetivos entre os reagentes.

#### **3.1.4 Natureza do surfactante**

Outro parâmetro importante que foi avaliado para a reação de Heck em água foi a utilização de um surfactante com o objetivo de melhorar a solubilidade dos reagentes pois, apesar do catalisador ser solúvel em água, os haletos orgânicos e os alcenos são insolúveis ou pouco solúveis em meio aquoso. O trabalho de Shinde e colaboradores<sup>59</sup> faz o uso de alguns surfactantes SDS (lauriléter sulfato de sódio) e LABS (dodecilbenzenossulfonato de sódio), além de alguns sais de transferência de fase como BKC (cloreto de benzalcônio), CPC (cloreto de cetilpiridínio) e CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio).

A estrutura de um surfactante normalmente é composta por uma porção de baixa polaridade, geralmente cadeias carbônicas extensas e uma parte de alta polaridade, normalmente iônica, como fosfatos, sulfonatos, carboxilatos.<sup>59</sup> A presença de grupo iônico na parte polar é desejável, mas não é uma regra, existindo muitos surfactantes que possuem grupos polares mas não iônicos. Na

Figura 21 encontra-se representada a estrutura de um surfactante, o dodecil sulfato de sódio.



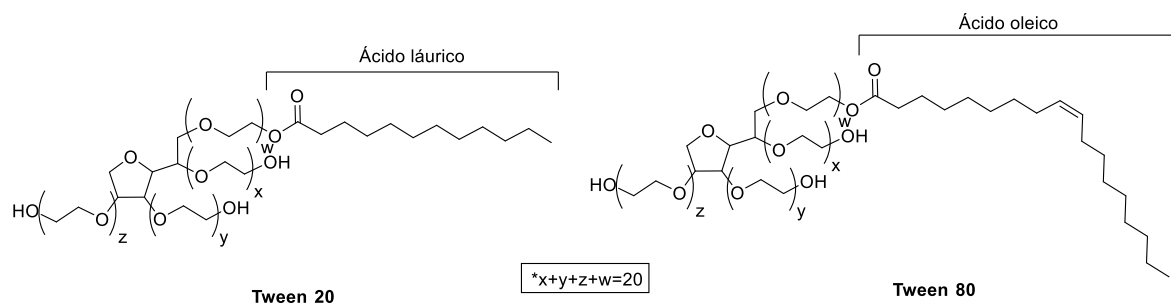
**Figura 21. Estrutura do dodecil sulfato de sódio.**

A estrutura do surfactante atua como uma ponte, permitindo a interação de compostos de baixa polaridade com a porção menos polar do surfactante, mediante interações de dispersão ou dipolo induzido, formando um tipo de micela. E a parte externa dessa micela, parte polar do surfactante seria envolvida pelo solvente polar, mediante interações do tipo dipolo-dipolo ou dipolo-ion, aumentando a solubilização de todos os componentes da reação.<sup>59</sup>

Antes de avaliar o uso dos surfactantes, cabe mencionar que foram feitos alguns testes de acoplamento de Heck sem o uso de surfactante e os resultados foram insatisfatórios, com rendimentos inferiores a 10%, mesmo existindo na literatura alguns exemplos de reações de Heck em água sem surfactante.<sup>27</sup> Uma explicação plausível para esse fato seria a quantidade de catalisador empregada proposta em nosso trabalho. No trabalho de Nehra e colaboradores,<sup>27</sup> eles utilizaram 1 mol% de catalisador, quantidade 1000 vezes maior do que o empregado no nosso trabalho.

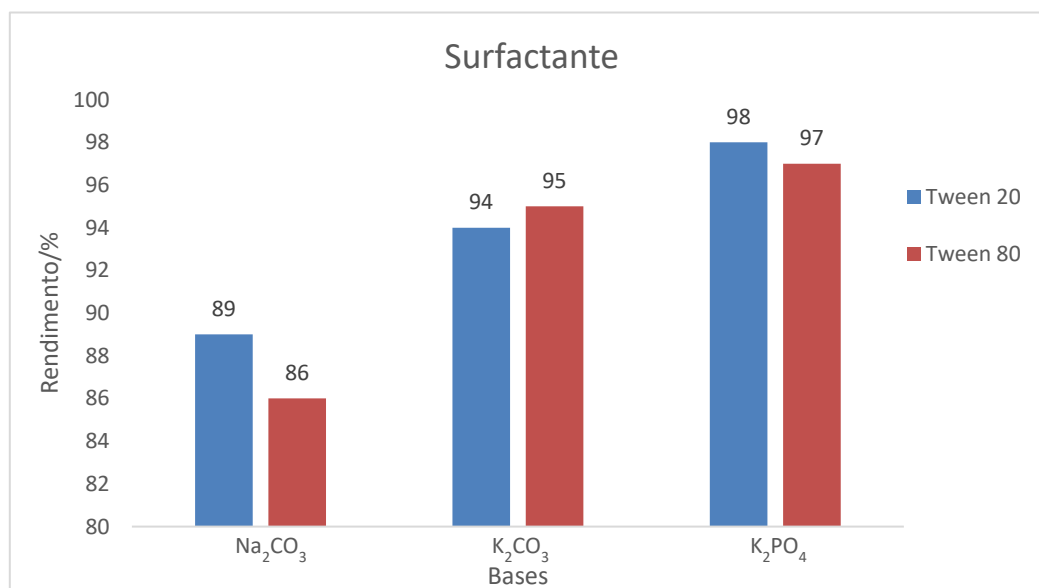
Os surfactantes escolhidos para serem utilizados nesse trabalho foram dois polisorbatos disponíveis no laboratório: o Tween 20 e o Tween 80, e a concentração utilizada foi de 0,2 %v/v. Comparando se as estruturas do Tween 20 (derivado do ácido láurico) e do Tween 80 (derivado do ácido oleico), Figura 22, é possível observar que o Tween 80 possui uma cadeia apolar mais longa, sugerindo que talvez ele possa ser mais eficiente em auxiliar na solubilização dos reagentes em água.





**Figura 22. Estruturas do Tween 20 e Tween 80.**

No entanto, os resultados obtidos para o acoplamento de Heck, Gráfico 4, utilizando esses dois surfactantes, não revelou diferenças significativas, contrariando nossas expectativas iniciais. Dessa forma, como o Tween 20 é menos viscoso que o Tween 80 e, portanto, mais fácil de manipular, ele foi escolhido como o surfactante a ser utilizado nas próximas etapas de otimização do acoplamento de Heck em água.



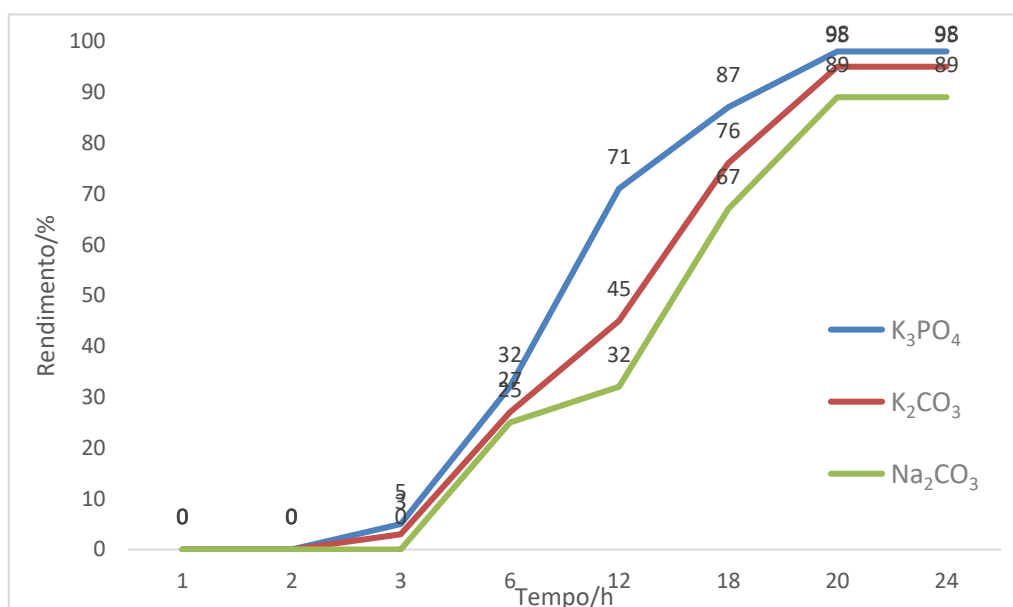
**Gráfico 4. Testes de acoplamento de Heck com os surfactantes Tween 20 e 80 utilizando a reação modelo utilizando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como base.**

### 3.1.5 A influência da temperatura e do tempo

Dois parâmetros também avaliados foram a temperatura e o tempo de reação. Como ponto de partida, escolheu-se a temperatura de 140 °C e o tempo total de 24 horas, para o monitoramento da reação.

Para o monitoramento, as reações foram colocadas ao mesmo tempo e, a cada hora, um dos tubos foi retirado para a avaliação da quantidade de produto formado nesse período. Para o monitoramento da reação em 24 h, esse processo foi feito sucessivas vezes.

Esse estudo foi realizado com as três melhores bases e os resultados estão apresentados no Gráfico 5, página 83.

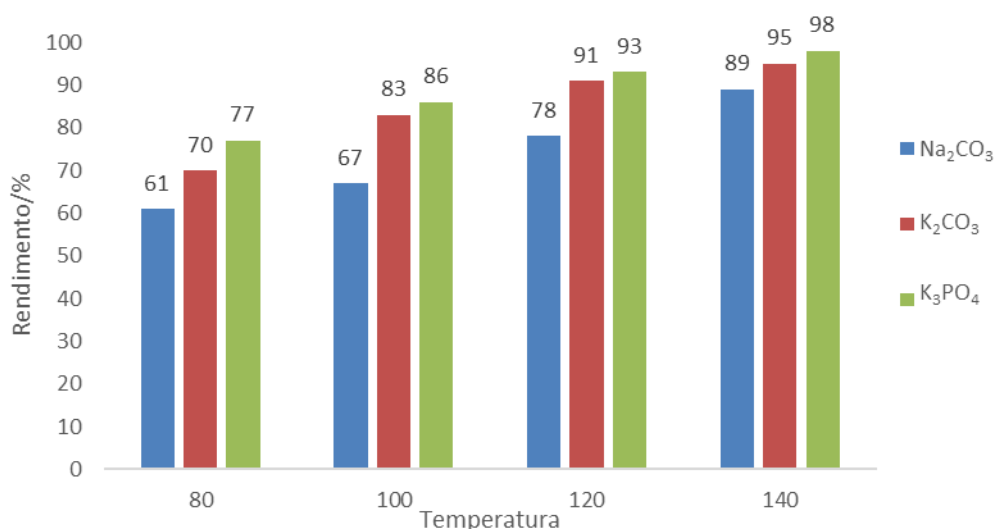


**Gráfico 5. Monitoramento da reação ao longo de 24 horas (140 °C) para a reação modelo utilizando  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  e  $K_3PO_4$  como base.**

Uma análise desses dados mostra que, após 20 h de reação, o sistema atinge a melhor conversão, não variando nas 4 horas seguintes, até o término do monitoramento. Esse resultado vai ao encontro dos dados obtidos em um estudo prévio da reação realizado no grupo, no qual empregou-se sistema não aquoso.<sup>44</sup> Outro detalhe importante é que a reação não acontece imediatamente, e o produto só é detectado a partir de 3 h de reação. Talvez isso esteja relacionado com alguma etapa de pré-catálise, ou pré-ativação do catalisador.

Após observar-se que 20 h era o tempo ideal para esse acoplamento, a etapa seguinte foi avaliar a temperatura ideal de reação. Até este ponto todos os testes foram realizados a 140 °C, uma temperatura bem alta para o sistema empregado, ainda mais considerando-se um sistema aquoso, pois essa temperatura só é alcançada em sistema pressurizado. Por isso foram feitas diversas tentativas para diminuir essa temperatura.

Esse acoplamento foi conduzido sob as temperaturas de 120, 100 e 80 °C, e os resultados foram avaliados após 20 h de reação. Em seguida, os resultados foram comparados com a reação a 140 °C. Os dados obtidos são apresentados no Gráfico 6, página 84.



**Gráfico 6. Monitoramento da reação de Heck em quatro temperaturas diferentes para a reação modelo utilizando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como base.**

Uma análise desses resultados torna evidente que apesar da pequena diferença entre os resultados obtidos nas temperaturas de 120 e 140 °C, esta última ainda se manteve como a melhor temperatura para esse acoplamento.

Nessa etapa de otimização da temperatura, não foi feito o monitoramento do rendimento ao longo do tempo e, portanto, não há como prever o momento em que a reação inicia-se de fato. Mas baseado no estudo feito a 140 °C, sabe-se que é necessário pelo menos 3 h para o começo da formação do produto (Gráfico 5, página 83). Baseado nesse fato observado anteriormente, foi feito

um teste no qual a temperatura inicial foi de 140 °C e manteve-se a essa temperatura por 3 h e, posteriormente, diminuiu-se para as respectivas temperaturas de 120, 100 e 80 °C. Porém, não houve diferença nos rendimentos obtidos quando comparados com os testes anteriores feitos sob isoterma e, portanto, conclui-se que a isoterma de 140 °C é a temperatura ideal essencial para o melhor curso da catálise nesse sistema.

### 3.1.6 Uso de aditivos

Na literatura, há uma ampla discussão sobre o mecanismo da reação de Heck e uma das etapas importantes no ciclo catalítico proposto é a etapa de adição oxidativa, onde ocorre a clivagem da ligação C-X (Figura 23), sendo X um bom grupo abandonador, como halogênios e triflatos.<sup>60</sup>

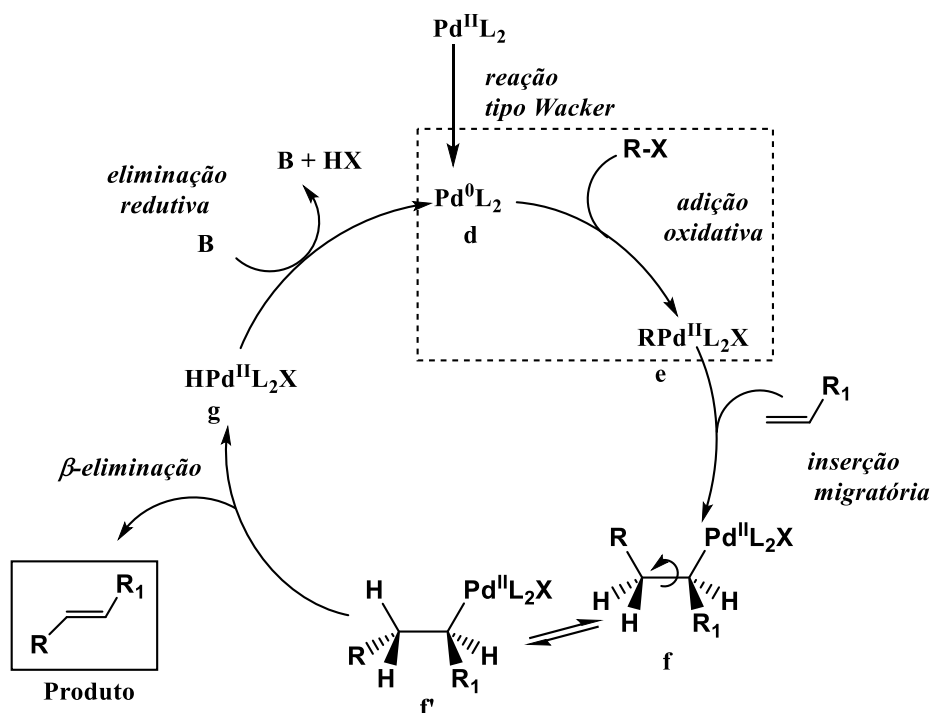


Figura 23. Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck enfatizando a etapa de clivagem da ligação C-X na adição oxidativa.

Com o objetivo de diminuir a energia do estado de transição dessa etapa e, conseqüentemente, afetar a cinética da reação e a temperatura empregada,

cogitou-se na utilização de algum aditivo que favorecesse o processo de clivagem da ligação R-X.

Foram feitos testes adicionando-se fontes de prata (nitrato e acetato) no meio reacional, pois como a reação modelo utiliza bromobenzeno, a complexação com a prata facilitaria a clivagem da ligação R-Br. No entanto, esse experimento não demonstrou melhoras no rendimento da obtenção do produto final.

### 3.2 A influência da quantidade de catalisador

Um outro parâmetro avaliado foi a quantidade de catalisador utilizada na reação. A quantidade utilizada na reação modelo,  $7,9 \cdot 10^{-3}$  mol%, foi determinada inicialmente pelo melhor resultado em trabalhos prévios do grupo,<sup>44</sup> com ligantes semelhantes, porém em um sistema não-aquoso. Foram feitos testes diminuindo a quantidade ( $1 \cdot 10^{-4}$  e  $1 \cdot 10^{-5}$  mol%) e também em maiores quantidades ( $1 \cdot 10^{-2}$ , 1, 5 e 10 mol%). Notou-se que o aumento da quantidade de catalisador quanto a diminuição do catalisador em 10 vezes,  $10^{-4}$  mol %, não provocou um grande impacto no rendimento obtido e, por isso, essa condição foi utilizada para os demais testes realizados (Tabela 21).

**Tabela 21. Teste de catálise do acoplamento de Heck variando a quantidade de 1Pd utilizado**

Quantidade de catalisador (mol%)	Rendimento (%)
$1 \cdot 10^{-5}$	85
$1 \cdot 10^{-4}$	98
$7,9 \cdot 10^{-3}$	98
$1 \cdot 10^{-2}$	99
1	97
5	99
10	98

### 3.3 Avaliação dos demais complexos (2Pd – 14Pd)

Após a otimização dos parâmetros considerados relevantes para essa reação, foram testados os demais complexos de paládio(II) obtidos na primeira parte do trabalho (Figura 24, página 87). É importante destacar que todos os complexos avaliados foram utilizados numa proporção de  $10^{-4}$  mol%, quantidade extremamente baixa e suficiente para esse tipo de acoplamento.

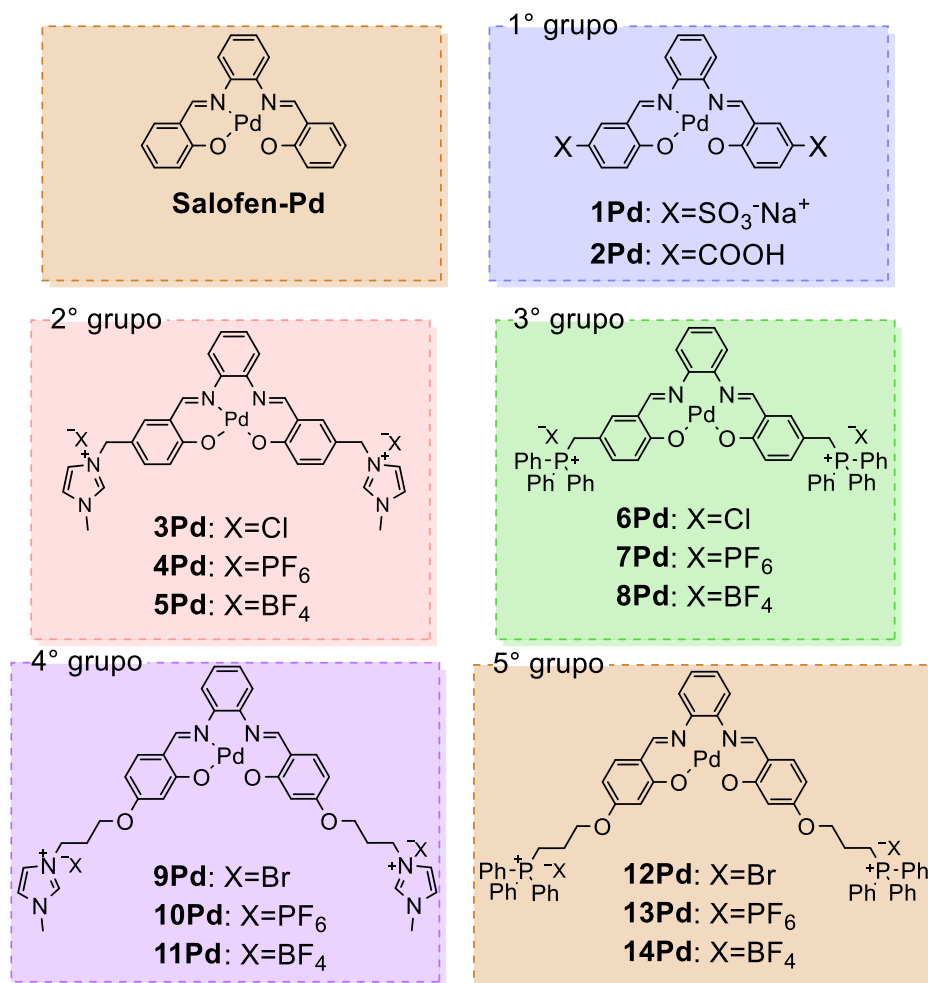


Figura 24. Complexos de paládio(II) 1Pd – 14Pd sintetizados neste trabalho.

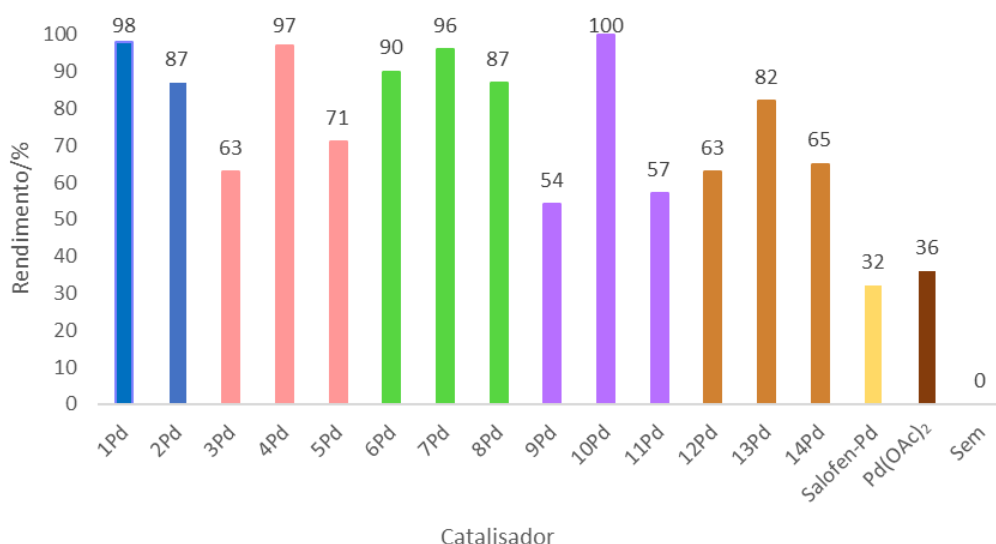
O primeiro grupo são os complexos aniônicos, **1Pd** e **2Pd**, correspondendo às barras azuis do Gráfico 7, página 88. O segundo e terceiro grupos correspondem aos complexos catiônicos de cadeia curta; **3Pd**, **4Pd** e **5Pd** são os complexos de paládio com o núcleo metilimidazólio e **6Pd**, **7Pd** e **8Pd** são os complexos de paládio com o núcleo trifenilfosfônio, respectivamente.

O quarto e quinto grupos correspondem aos complexos catiônicos de cadeia longa; **9Pd**, **10Pd** e **11Pd** são os complexos de paládio com o núcleo metilimidazólio e **12Pd**, **13Pd** e **14Pd** são os complexos de paládio com o núcleo trifenilfosfônio, respectivamente. Para cada grupo dos complexos catiônicos, avaliou-se também os contra-íons haleto, hexafluorofosfato e tetrafluoroborato.

Para uma avaliação comparativa, também foram feitos testes com um complexo de paládio neutro, derivado do salofen, com acetato de paládio sem ligante e um teste sem uma fonte de paládio e os resultados foram organizados na Gráfico 7.

A reação sem a presença de catalisador, como esperado, não forneceu o produto de acoplamento, indicando que a presença de uma espécie de paládio é necessária para que a reação ocorra.

Os testes com o complexo de paládio derivado do salofen (complexo neutro) e com o acetato de paládio(II) forneceram 32 e 36% de rendimento, respectivamente. Esses dois resultados são inferiores aos obtidos com todos os complexos de paládio iônicos testados e, provavelmente, estão relacionado a baixa solubilidade desses dois catalisadores em meio aquoso e alta temperatura, mesmo com a utilização de surfactante.



**Gráfico 7. Aplicação dos complexos de paládio(II) sintetizados utilizando a reação otimizada.**

### 3.3.1 A influência dos grupos catiônicos

Nesse trabalho foram sintetizados e avaliados dois complexos com sítio de carga negativo (sulfonato e carboxilato) e vários complexos com sítio de carga positivos (imidazólio e fosfônio), para avaliar se a carga positiva ou negativa no complexo poderia afetar o resultado do processo de acoplamento de Heck. Também foi avaliada a distância, em relação ao paládio dos sítios de carga positiva. A análise dos resultados mostrados no Gráfico 7, permite concluir que a distância do sítio de carga não afeta significativamente o resultado desse acoplamento, com exceção dos complexos com fosfônio e distantes do paládio (**12Pd** – **14Pd**), que apresentaram resultados inferiores aos demais. Mas talvez esse resultado esteja associado a menor solubilidade desses complexos em água. A carga positiva ou negativa no complexo também aparentemente não influencia no resultado da reação de Heck.

### 3.3.2 Efeito do contra-íon

Outro fator avaliado foi a influência do contra-íon dos complexos sintetizados no acoplamento de Heck. Os resultados obtidos nestes testes com os complexos de paládio catiônicos estão no Gráfico 7, página 88. Uma análise desses resultados revela que dentro de cada série, todos os complexos que possuem o hexafluorofosfato como contra-íon (**4Pd**, **7Pd**, **10Pd** e **13Pd**), apresentaram um desempenho maior que os demais (contra-íon haleto e tetrafluoroborato). Isso pode ser explicado pela maior solubilidade dos complexos com hexafluorofostato no meio reacional.

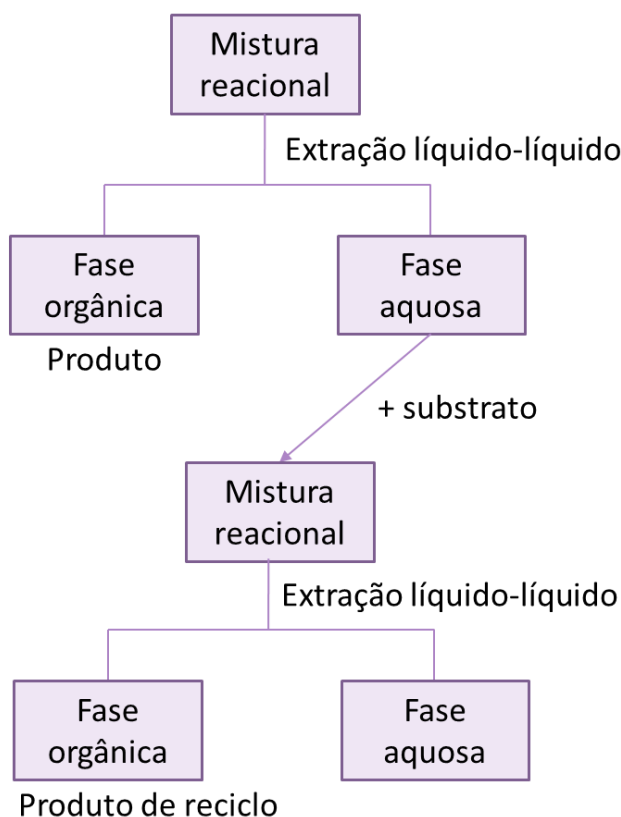
## 3.4 Testes de reuso dos complexos

Em alguns trabalhos da literatura sobre reações de Heck com o emprego da água como solvente, além de propor uma alternativa menos prejudicial para o meio ambiente, propõe-se a reutilização do catalisador no acoplamento de Heck. Na maioria dos trabalhos com essa vertente, os catalisadores sintetizados

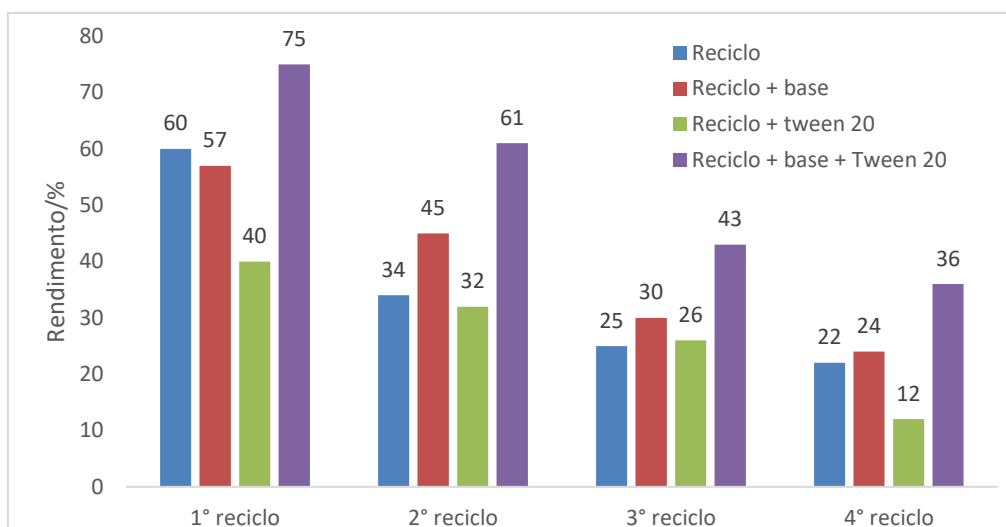


são suportados em polímeros e utilizados em reações heterogêneas, sendo bem simples a separação do catalisador da mistura reacional. Mesmo sendo utilizados catalisadores solúveis em água, neste trabalho foram realizados testes de reuso para o complexo **1Pd**.

Para esse teste, foi feita uma extração líquido-líquido da mistura reacional aquosa com diclorometano por cinco vezes para que os materiais de partida residuais e o produto fossem separados da fase aquosa. Essa fase aquosa então foi reutilizada para realização de uma nova reação, ou seja, foram adicionados novamente os materiais de partida e então, avaliado a quantidade de produto formado. Foram realizados testes também adicionando  $K_3PO_4$  e Tween 20 no sistema reacional a cada teste, Esquema 28.



**Esquema 28. Fluxograma do procedimento dos testes de reuso do catalisador para a reação de Heck.**



**Gráfico 8. Testes de reuso do catalisador 1Pd.**

Pelos resultados obtidos nos testes (Gráfico 8), nota-se que o rendimento da reação diminui cada vez que é feito um novo teste de reutilização do catalisador entre 60 e 22%

Também notou-se que a adição de mais base e Tween 20 em cada etapa dos testes de reciclo é importante para a catálise pois a base é consumida na reação. A necessidade de adição de mais Tween 20 pode ser devido ao arraste desse composto na etapa de extração líquido-líquido.

Um dos prováveis motivos para que a atividade catalítica diminua a cada ciclo realizado seria a sensibilidade dos ligantes utilizados para a complexação do paládio(II), pois o grupamento imino é sensível à água, levando a hidrólise desse grupo e ao retorno dos materiais de partida originais. Um fato que comprova essa teoria seria que o rendimento observado no 4º reciclo e o rendimento obtido com a catálise, utilizando o acetato de paládio como catalisador, são bem próximos.

Apesar de todos os complexos iônicos sintetizados no trabalho fornecerem excelentes resultados em termos de efeito catalítico em meio aquoso, quando estes são reutilizados, o rendimento do produto esperado no acoplamento cai drasticamente com o passar dos testes de reuso.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) A PARTIR DAS *BIS*-AMINAS IÔNICAS

Devido aos resultados encontrados anteriormente, observou-se que os complexos de paládio das *bis*-iminas iônicas (**1Pd** – **14Pd**), após serem feitas várias adaptações na metodologia, apresentaram ótimos resultados de efeito catalítico na reação de Heck em água. Apesar disso, nos testes de reciclo, em que a mesma solução de catalisador em água é utilizada diversas vezes, observou-se resultados que apontam que o catalisador, a cada teste realizado, tem seu desempenho diminuído.

Uma das hipóteses levantadas para isso seria a instabilidade do ligante, pois o grupamento imino é sensível à água. Para contornar esse problema, uma das soluções seria a redução dessas *bis*-iminas para uma amina secundária.

Em trabalhos prévios em nosso grupo de pesquisa,<sup>44</sup> algumas *bis*-iminas foram reduzidas a *bis*-aminas para serem utilizadas na reação de Heck em DMA. Os resultados obtidos nos testes (Figura 25) desse trabalho mostraram que não houve uma grande diferença na atividade catalítica entre os complexos de paládio com as *bis*-iminas e as *bis*-aminas.

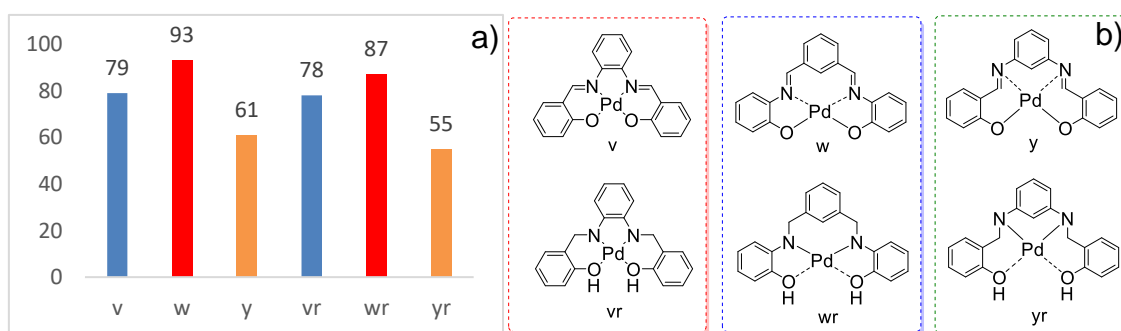


Figura 25. Rendimentos obtidos em reações de acoplamento de Heck entre iodobenzeno e acrilato de metila (a) catalisadas por complexos de Pd(II) derivados das *bis*-iminas e *bis*-aminas (b).<sup>44</sup>

Inicialmente pensou-se em fazer a redução dos ligantes dos complexos que demonstraram melhores resultados de catálise (**1Pd**, **4Pd**, **7Pd**, **10Pd** e **13Pd**) com boroidreto de sódio e, posteriormente, realizar a complexação com acetato de paládio para a obtenção dos complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas (Figura 26).

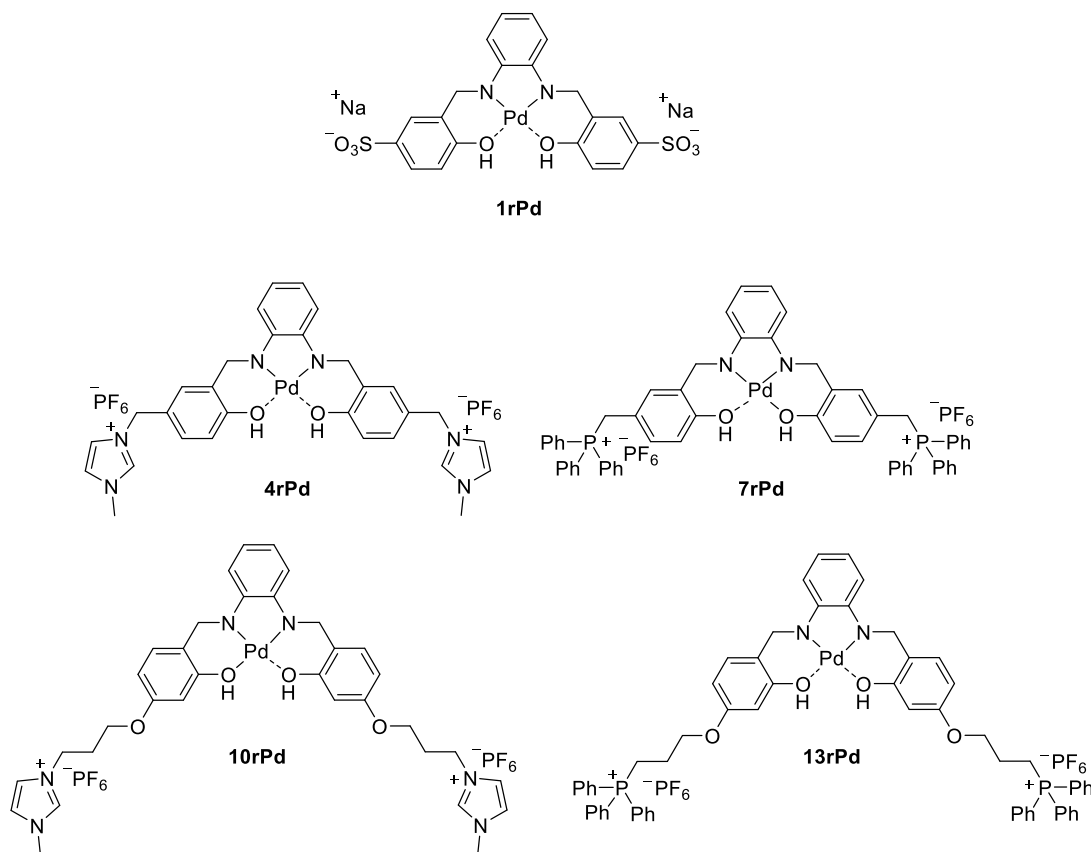


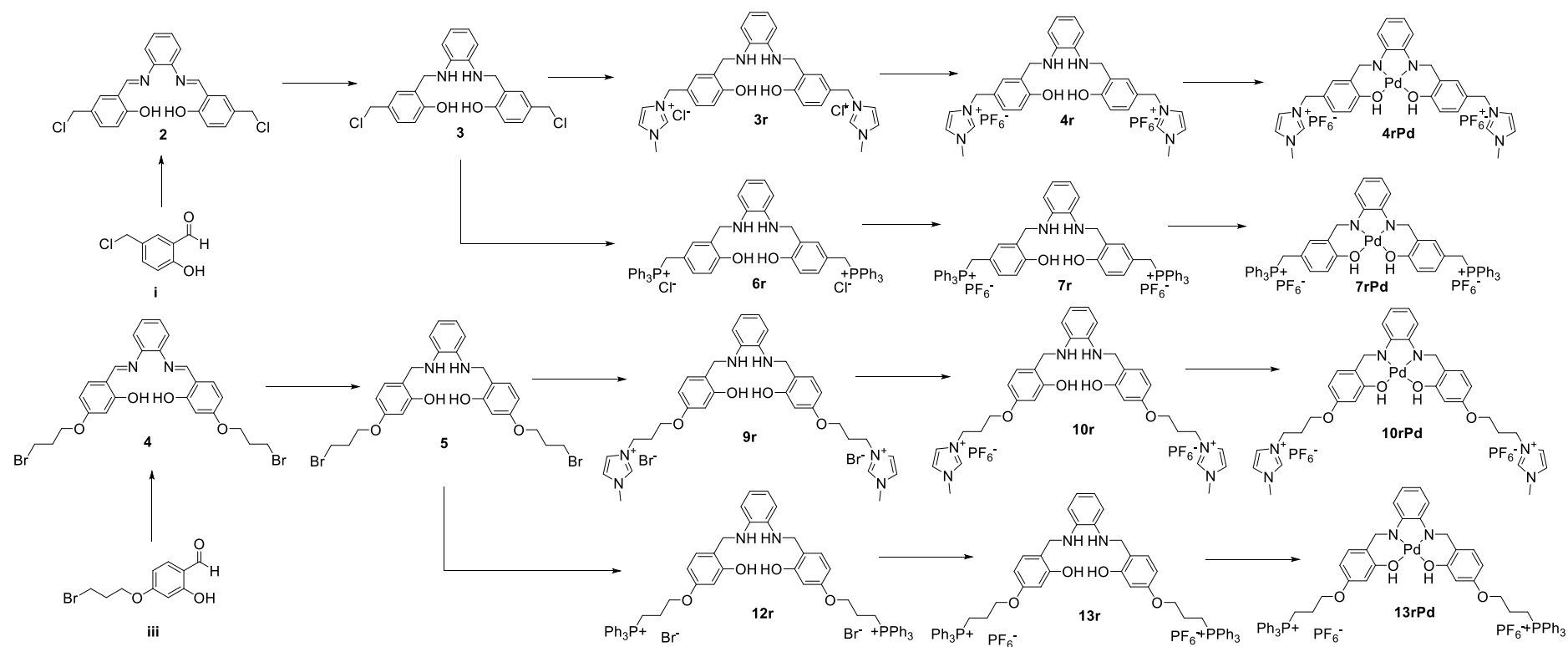
Figura 26. Estruturas dos complexos de paládio(II) das *bis*-aminas iônicas.

#### 4.1 Síntese das *bis*-aminas iônicas

A primeira etapa proposta para essa parte do trabalho então seria a redução do grupamento imino das *bis*-iminas iônicas. Para isso, inicialmente testou-se a condição clássica, utilizando o boroidreto de sódio como agente redutor com o composto **1i**.

Por CCD notou-se que houve o consumo total do material de partida, formando apenas um composto com maior polaridade, o que está de acordo com o previsto para as *bis*-aminas. Porém, não foi possível a extração da solução aquosa e a separação dos sais formados na reação. O mesmo problema foi observado nos demais compostos testados (**4i**, **7i**, **10i** e **13i**).

Para contornar esse problema, uma solução encontrada para a obtenção dessas *bis*-aminas foi a obtenção de *bis*-iminas halogenadas, utilizando os aldeídos precursores **i** e **iii**, a redução dessas *bis*-iminas e a adição dos grupos iônicos de imidazólio e de trifenilfosfônio (Esquema 29, página 95).



Esquema 29. Sequência de transformações químicas para a síntese dos complexos de paládio(II) das bis-aminas iônicas.

#### 4.1.1 Síntese das *bis*-iminas halogenadas

A primeira etapa para a rota proposta foi então a síntese das *bis*-iminas halogenadas (Figura 27), obtidas por meio da condensação entre os aldeídos **i** ou **iii** e a *o*-fenilenodiamina utilizando a metodologia de Groysman e colaboradores,<sup>61</sup> com o uso de diclorometano como solvente e temperatura de refluxo do sistema reacional, Esquema 30.

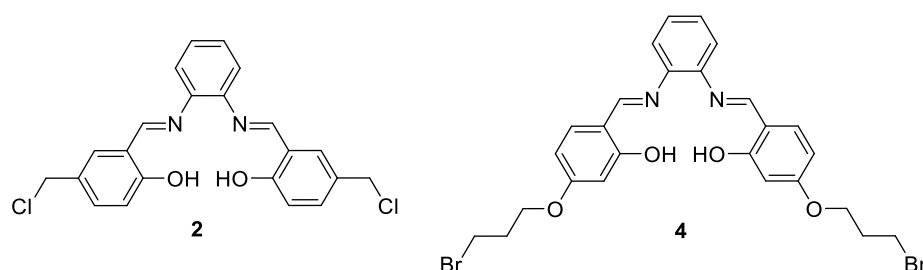
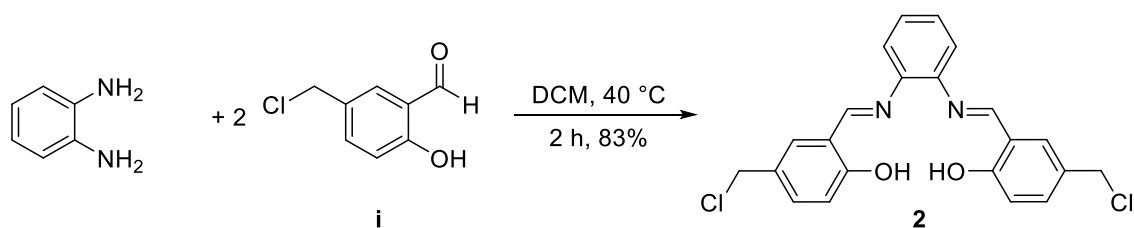


Figura 27. Estrutura das *bis*-iminas halogenadas.

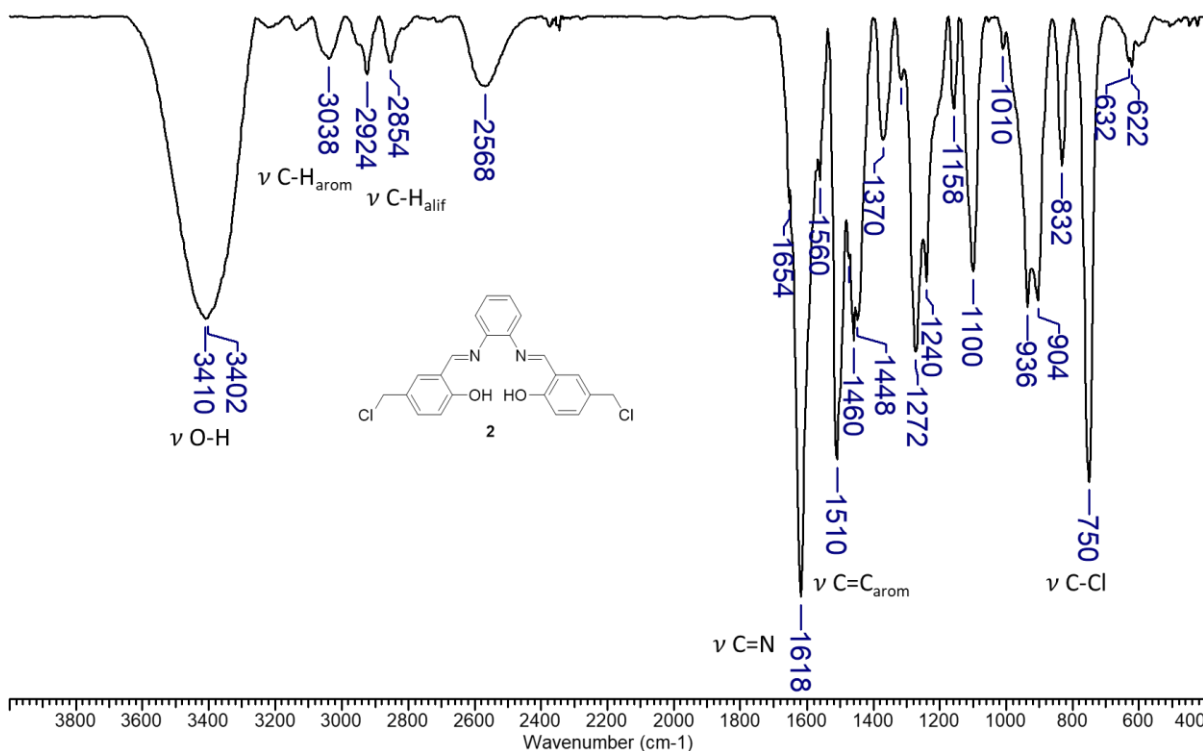


Esquema 30. Síntese do composto **2**.

Como essas moléculas tem estruturas semelhantes aos compostos discutidos na seção anterior, para título de exemplificação, serão discutidos os dados espectroscópicos e a caracterização dos compostos **2**, **3**, **3r** e **4rPd**. A caracterização dos demais compostos foi feita de forma similar e os dados espectroscópicos estão descritos na seção de Materiais e Métodos deste trabalho.

No espectro na região do infravermelho do composto **2**, Figura 28 (página 97), destacam-se a banda em  $3410\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H presente

na molécula, e a banda forte em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento da ligação C=N, indicando que houve a formação do grupamento imino do composto **2**.



**Figura 28. Espectro na região do infravermelho do composto 2 (pastilha de KBr).**

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **2**, Figura 29 (página 98), destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 11,40 ppm, integrado para dois hidrogênios, que foi atribuído ao grupo hidroxila. Nesse espectro também observa-se um simpleto em  $\delta$  8,30 que foi atribuído ao hidrogênio da imina. Nota-se um simpleto integrado para quatro unidades que foi atribuído a  $\text{H}_8$ . Os sinais entre 6,10 e 7,78 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromáticos. A multiplicidade e integração desses sinais estão de acordo com os encontrados nas *bis*-iminas iônicas na seção anterior.



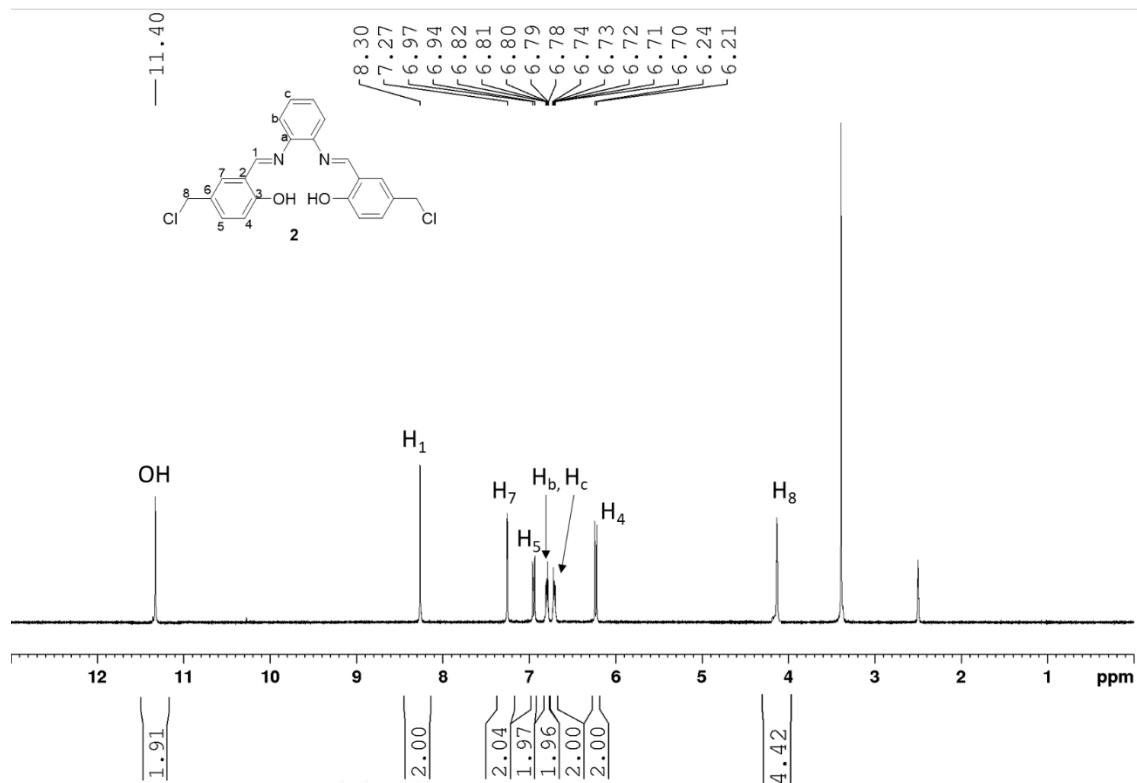


Figura 29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2.

#### 4.1.2 Redução das *bis*-iminas halogenadas

A redução das *bis*-iminas halogenadas para a obtenção das *bis*-aminas 3 e 5 (Figura 30) foi feita a partir da redução do grupamento imino. Existem diversos meios de realizar esse procedimento, como o uso de hidretos metálicos ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ )<sup>62</sup>, alguns mais específicos como cianoboroidretos.<sup>63</sup>

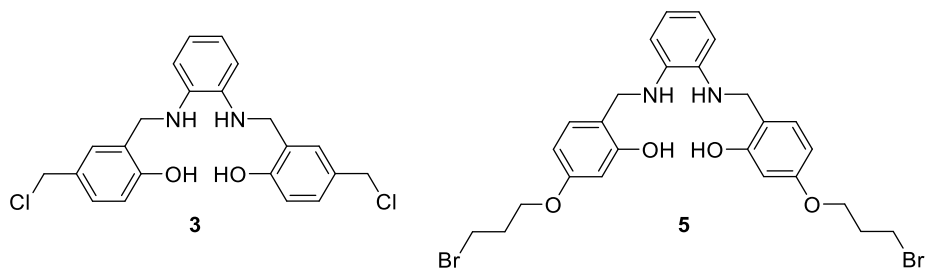
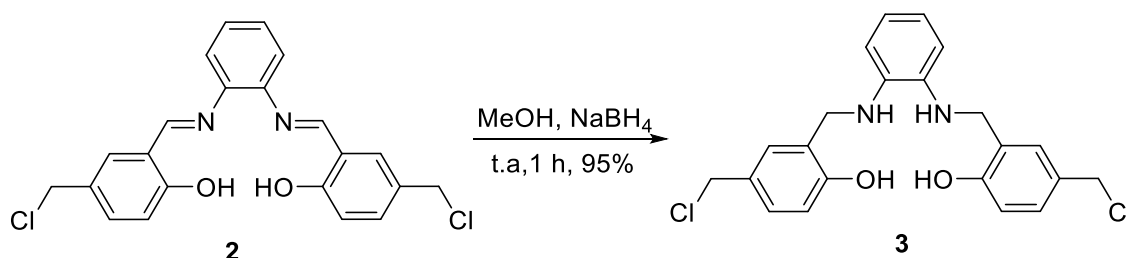


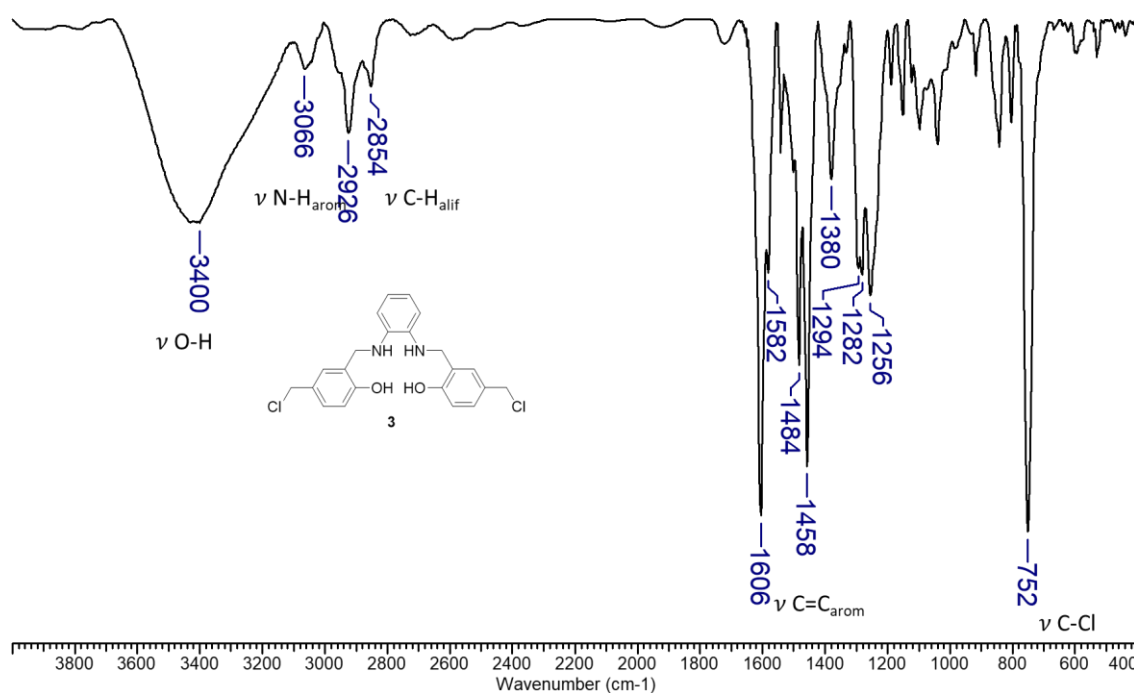
Figura 30. Estrutura das *bis*-aminas halogenadas.

Para essa reação, optou-se por utilizar boridreto de sódio como agente redutor e metanol como solvente reacional (Esquema 31).



**Esquema 31. Síntese do composto 3.**

No espectro na região do infravermelho do composto **3**, Figura 31, destacam-se as bandas em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H presente na molécula; em  $3066\text{ cm}^{-1}$ , banda atribuída ao estiramento da ligação N-H; e em  $752\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída ao estiramento da ligação C-Cl. Não foi observada a banda em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , atribuída anteriormente ao estiramento da ligação C=N no composto **2**, o que comprova a redução do grupamento imino.



**Figura 31. Espectro na região do infravermelho do composto 3 (pastilha de KBr).**

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **3**, Figura 32, destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 10,06 ppm, integrado para dois hidrogênios, que foi atribuído ao grupo hidroxila. Os sinais entre 6,10 e 7,78 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromáticos e a multiplicidade e integração desses sinais estão de acordo com os encontrados anteriormente. Tanto a não observação do simpleto em 8,30 ppm, atribuído ao hidrogênio da imina, como a presença do tripleto em 5,59 ppm atribuído ao hidrogênio do grupamento N-H da amina comprovam a redução da ligação C=N e a formação do composto **3**.

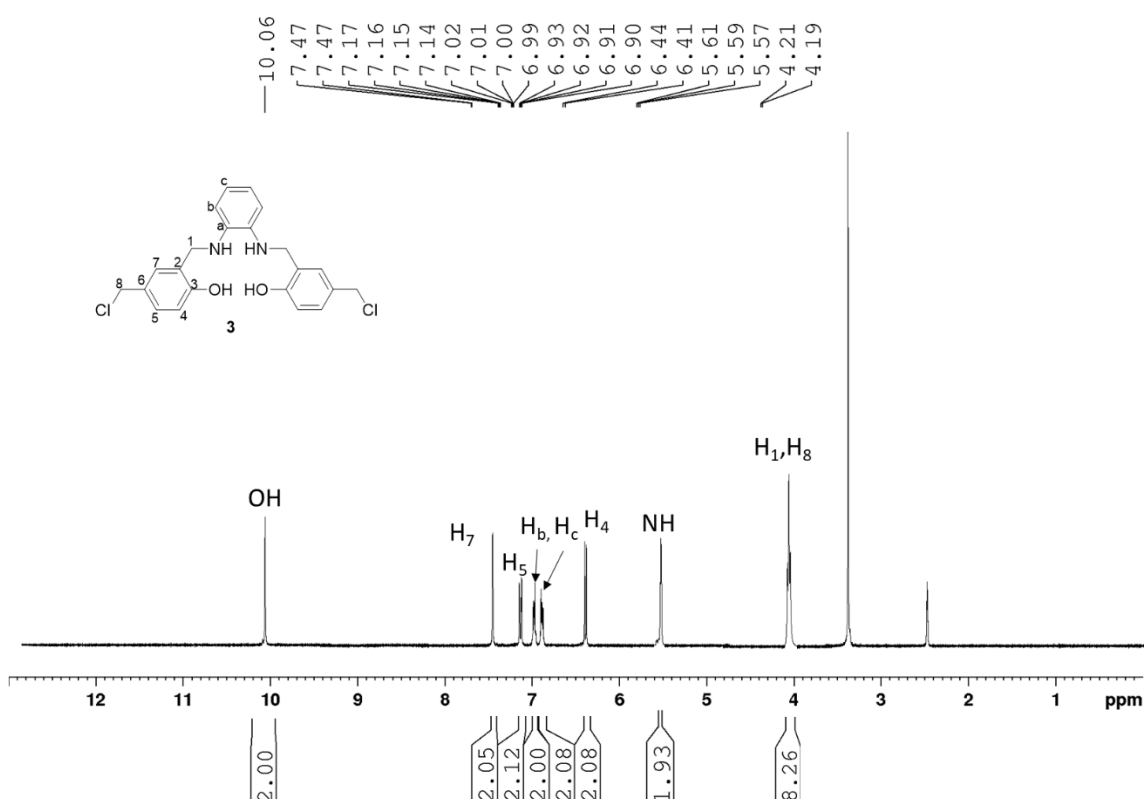


Figura 32. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **3**.

#### 4.1.3 Adição dos grupos iônicos

A próxima etapa consistiu na obtenção das *bis*-aminas iônicas (Figura 33, página 101) por meio da troca dos grupos Cl ou Br por um grupo imidazólio ou trifetilfosfônio, por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular.

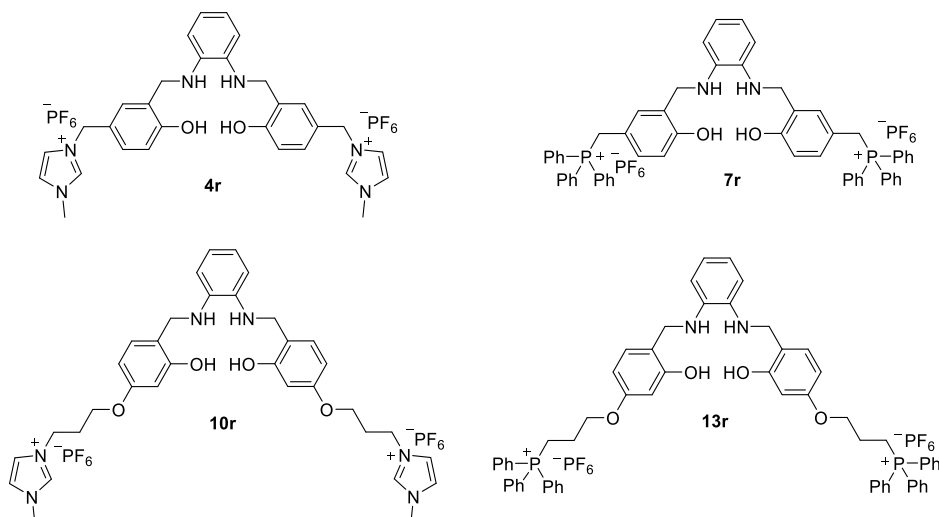
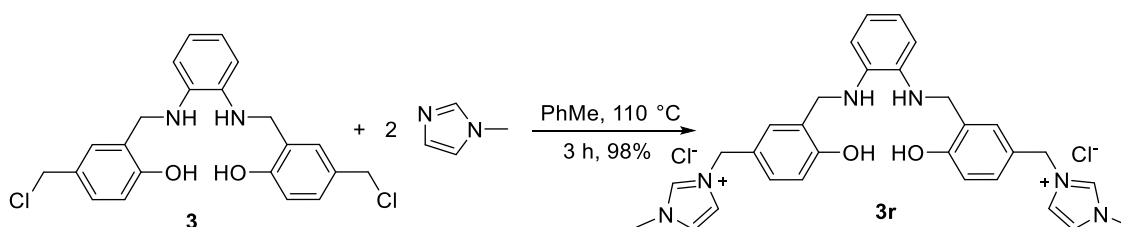


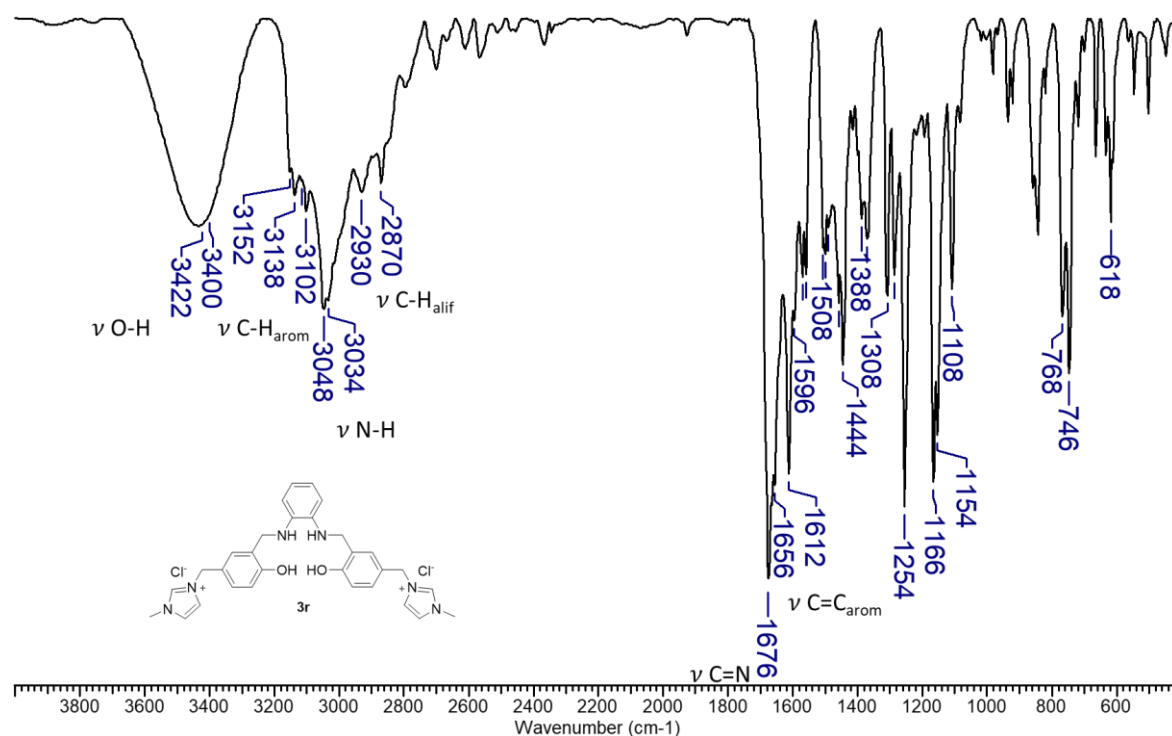
Figura 33. *Bis-aminas iônicas.*

Por não haver nenhum procedimento descrito na literatura no qual sejam sintetizados esses tipos de compostos, utilizou-se a mesma metodologia de síntese do composto **3a**, em que os compostos halogenados são solubilizados em tolueno e, posteriormente, é adicionado 1-metilimidazol ou trifetilfosfina para a formação dos compostos desejados (Esquema 32).



Esquema 32. Síntese do composto **3r**.

No espectro na região do infravermelho do composto **3r**, Figura 34 (página 102), destacam-se as bandas em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H presente na molécula e em  $3048\text{ cm}^{-1}$ , banda atribuída ao estiramento da ligação N-H.



**Figura 34.** Espectro na região do infravermelho do composto **3r** (pastilha de KBr).

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **3r**, Figura 35 (página 103), destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 10,70 ppm, integrado para dois hidrogênios, que foi atribuído ao grupo hidroxila. Os sinais entre 6,90 e 7,78 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromáticos e a multiplicidade e integração desses sinais estão de acordo com os encontrados anteriormente. O simpleto em 8,83 ppm, atribuído ao hidrogênio do grupo imidazólico, pode comprovar que houve a troca do cloro por 1-metilimidazol.

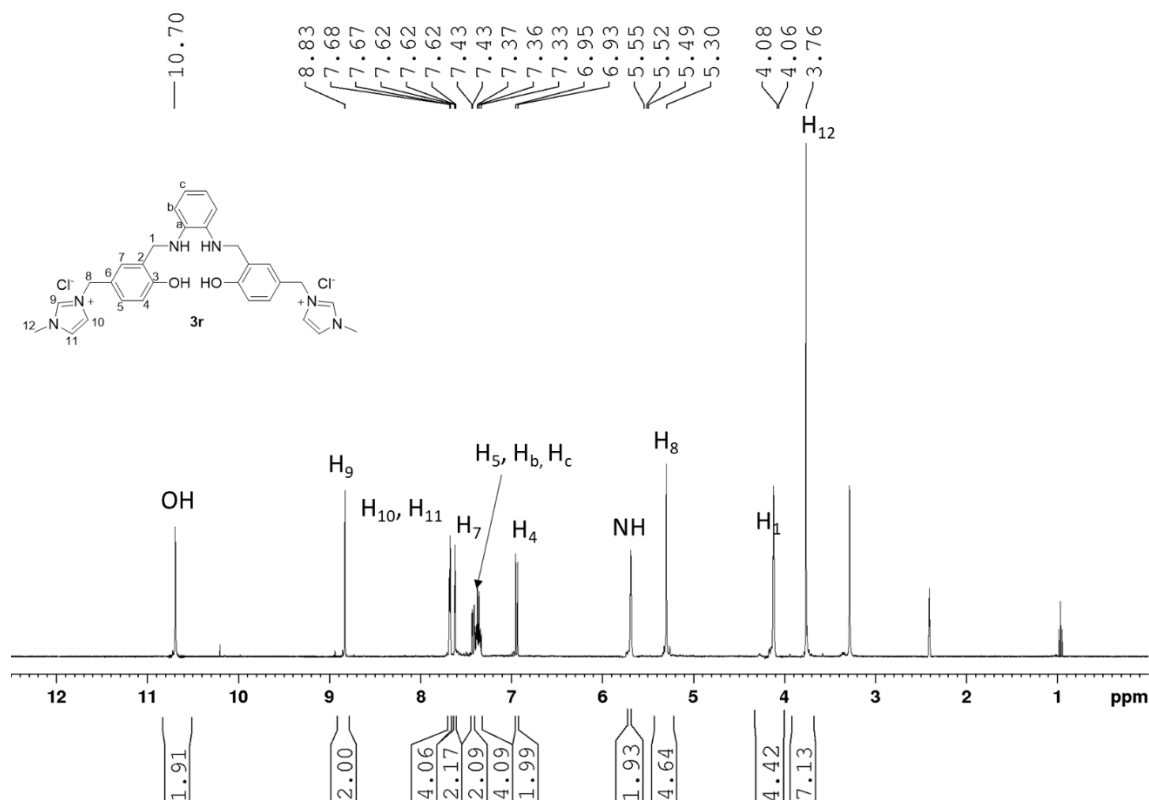


Figura 35. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **3r**.

Obtidos os compostos **3r**, **6r**, **9r** e **12r**, a próxima etapa seria a troca do contra-íon  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  por  $\text{PF}_6^-$  utilizando o hexafluorofosfato de potássio. Porém houve uma grande dificuldade de solubilização desses compostos em água para que a troca de contra-íon fosse realizada. Portanto, seguiu-se a rota utilizando os compostos com o contra-íon halogenado para que fossem feitos os testes de catálise.

#### 4.1.4 Síntese dos complexos de paládio(II)

A última etapa dessa rota sintética foi a complexação dos ligantes obtidos anteriormente para a obtenção dos complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas (Figura 36, página 104).

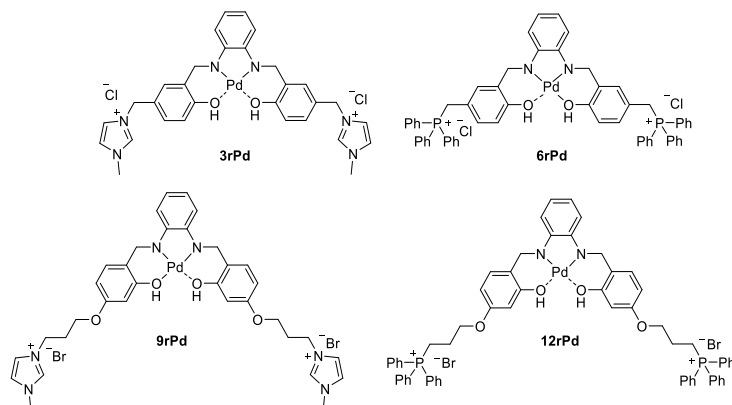


Figura 36. Complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas sintetizadas.

A metodologia utilizada para a síntese desses compostos foi idêntica à utilizada para os complexos de paládio das *bis*-iminas iônicas: acetato de paládio(II) como fonte de paládio e metanol como solvente sob temperatura de refluxo.

No espectro na região do infravermelho do composto **3rPd**, Figura 37, destacam-se as bandas em  $3404\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H, além das bandas em  $3164\text{ cm}^{-1}$  e  $1664\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos das ligações C-H<sub>arom</sub> e C=N, respectivamente.

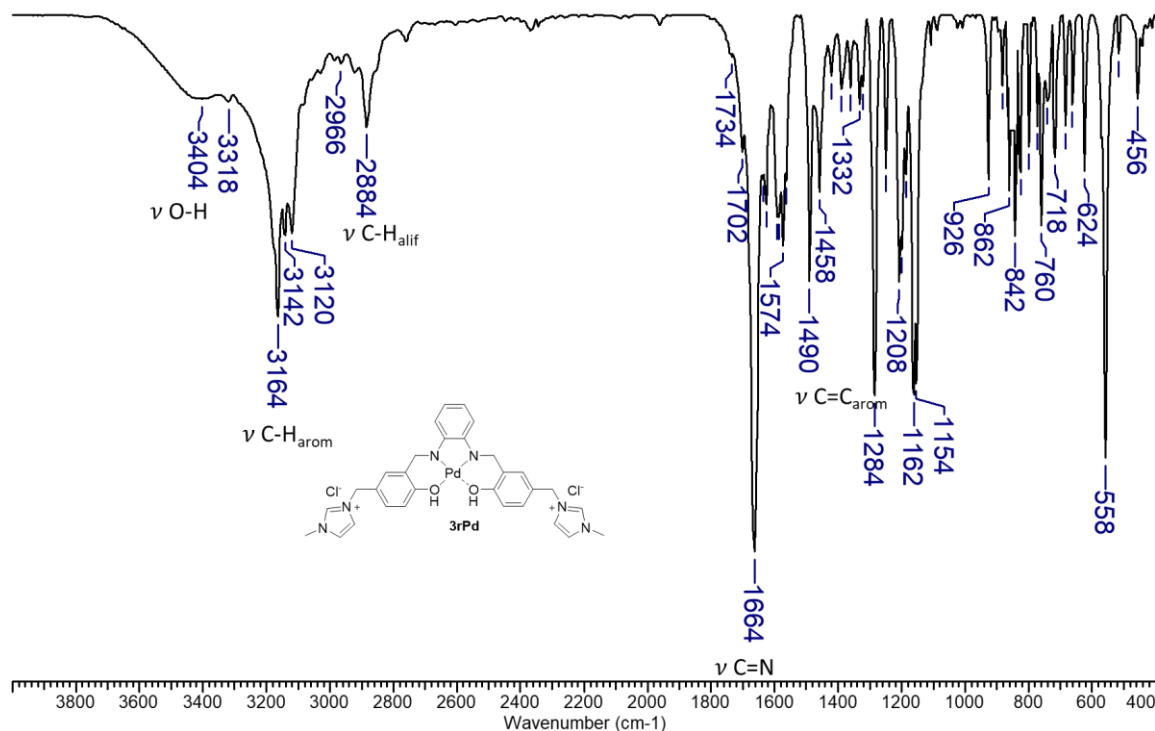


Figura 37. Espectro na região do infravermelho do composto **3rPd** (pastilha de KBr).

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **3rPd**, Figura 38, destaca-se a presença de um simpleto com o deslocamento químico de 13,70 ppm, integrado para dois hidrogênios, que foi atribuído ao grupo hidroxila. Os sinais entre 6,10 e 7,78 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio aromático.

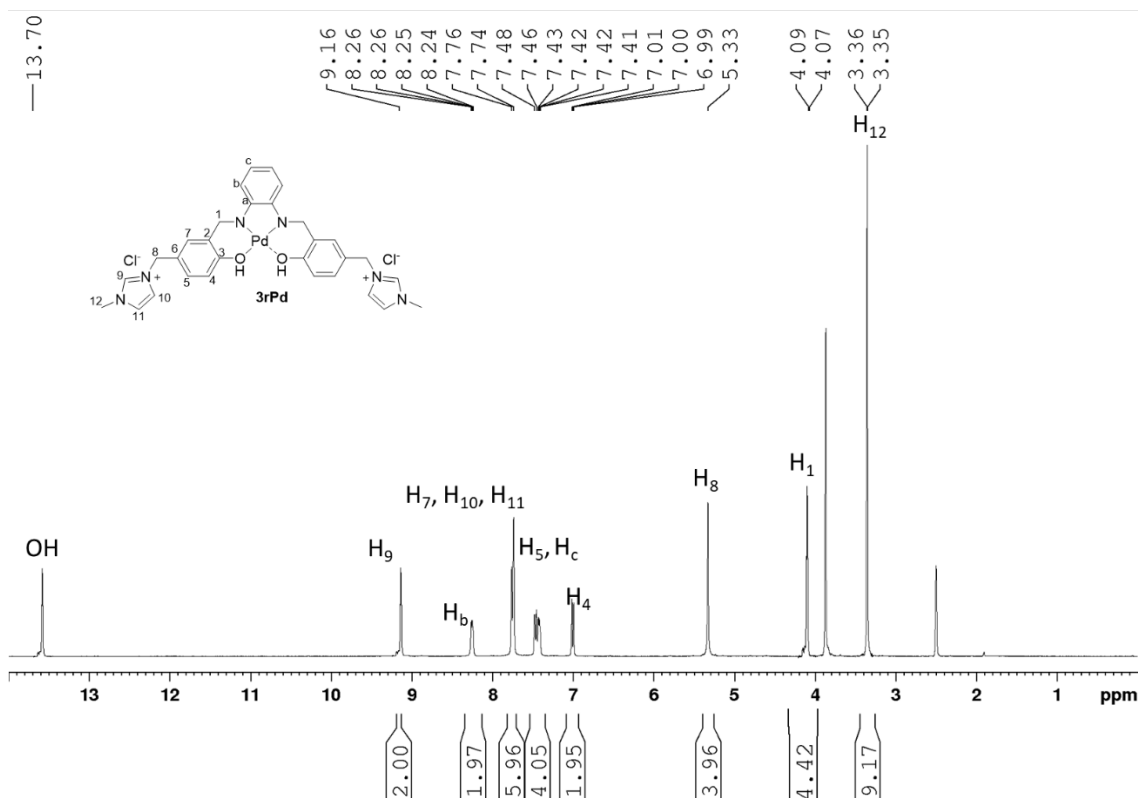


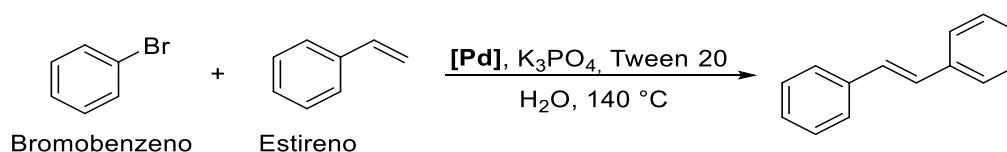
Figura 38. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **3rPd**.

O objetivo dessa seção foi a obtenção dos análogos reduzidos dos complexos de paládio(II) das *bis*-iminas iônicas que tiveram melhor atividade catalítica (**4Pd**, **7Pd**, **10Pd** e **13Pd**). Porém, por problemas na etapa de troca do contra-íon, foram sintetizados os complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas com o contra-íon halogenado.



## 4.2 Testes de catálise dos complexos

Obtidos os complexos das *bis*-aminas iônicas, estes foram testados na catálise de Heck em água com as condições otimizadas na seção anterior: 2 eq. de  $K_3PO_4$  como base, 1 mL de água, Tween 20 como surfactante, 140 °C, 20 horas de reação e  $10^{-4}$  mol% de catalisador (Esquema 33).



**Esquema 33. Reação otimizada da reação de Heck em água para a obtenção do (E)-estilbeno.**

Os rendimentos obtidos para as reações de Heck utilizando os complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas (Figura 39, página 107) ficaram entre 48 e 63% para a obtenção do (*E*)-estilbeno.

Comparando esses resultados (Gráfico 9, página 107) com os valores obtidos utilizando os complexos das *bis*-iminas iônicas, notou-se uma pequena diminuição no rendimento. Esses resultados estão dentro do esperado, levando em conta os resultados publicados por Andrade e colaboradores,<sup>44</sup> que não notou uma grande diferença de rendimento entre os complexos das *bis*-iminas e dos seus análogos reduzidos.

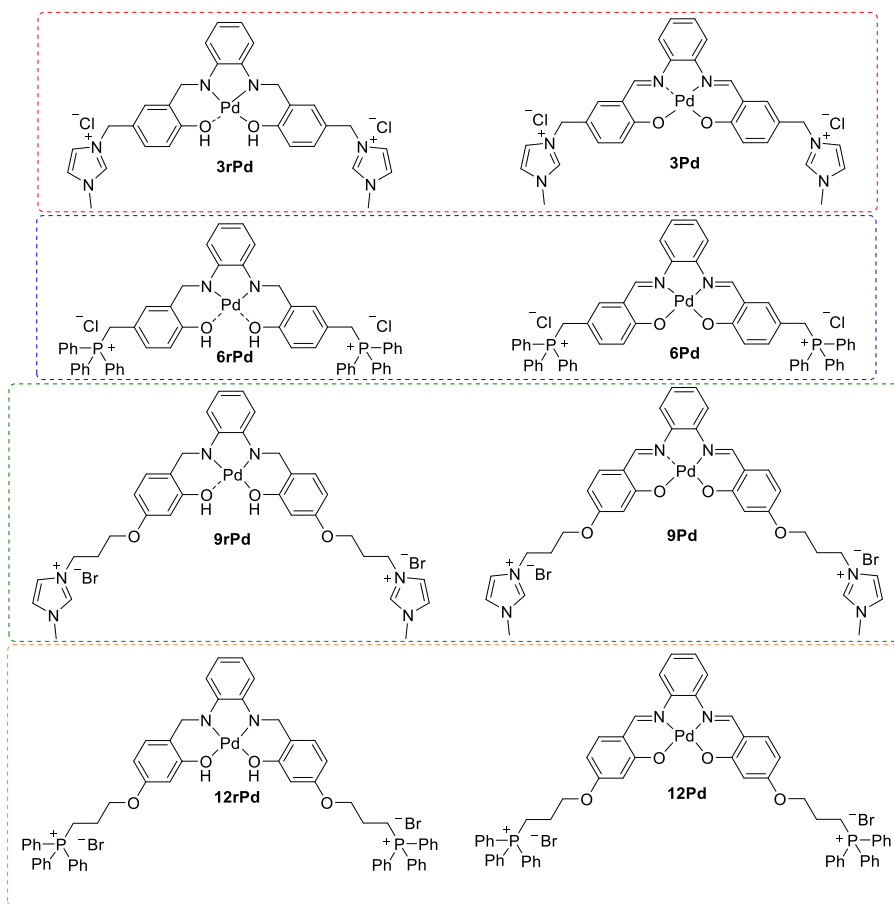


Figura 39. Estrutura dos complexos das *bis-aminas* iônicas e *bis-iminas* iônicas.

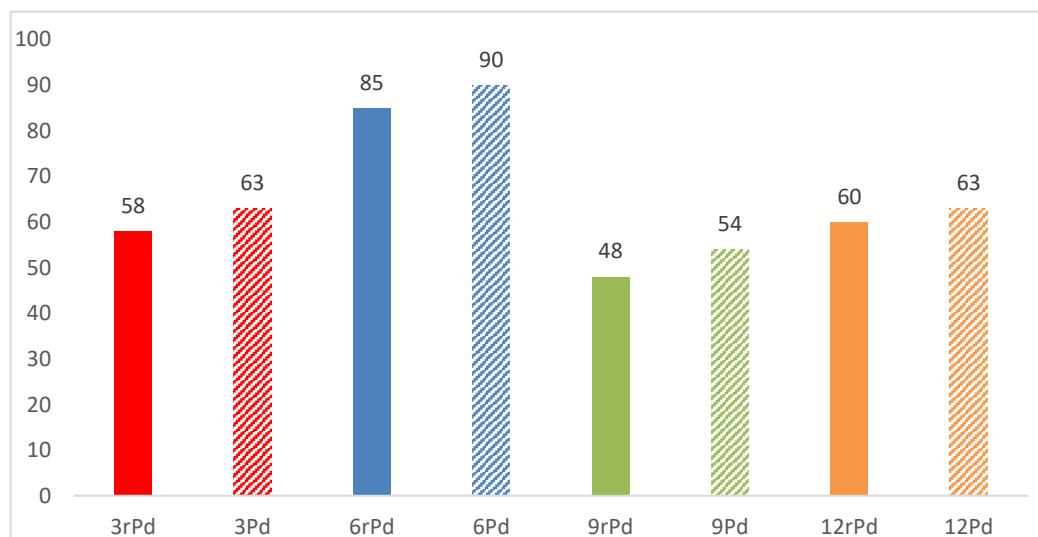


Gráfico 9. Resultados dos testes de catálise da reação de Heck em água utilizando os complexos de paládio(II) derivados das *bis-aminas* iônicas (barras sólidas/3rPd, 6rPd, 9rPd e 12rPd) e *bis-iminas* iônicas (barras hachuradas/3Pd, 6Pd, 9Pd e 12Pd).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados os aldeídos precursores **1a** – **14a**, Figura 40, com bons rendimentos que variaram entre 65 e 99%. Dentre os compostos sintetizados, **10a**, **11a**, **12a**, **13a** e **14a** são inéditos, destacados em azul na Figura 40.

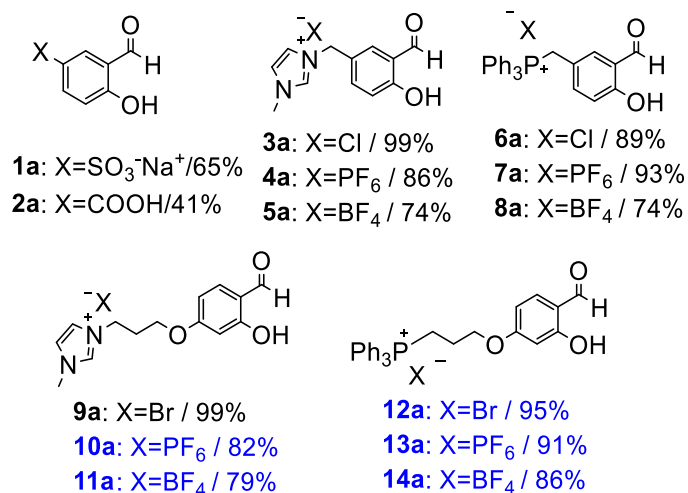


Figura 40. Aldeídos precursores.

As *bis*-iminas iônicas **1i** – **14i**, Figura 41, foram sintetizadas com bons rendimentos que variaram entre 65% e 95%. Dentre os compostos sintetizados, **3i** – **5i** e **7i** – **14i**, são inéditos, destacados em azul na Figura 41.

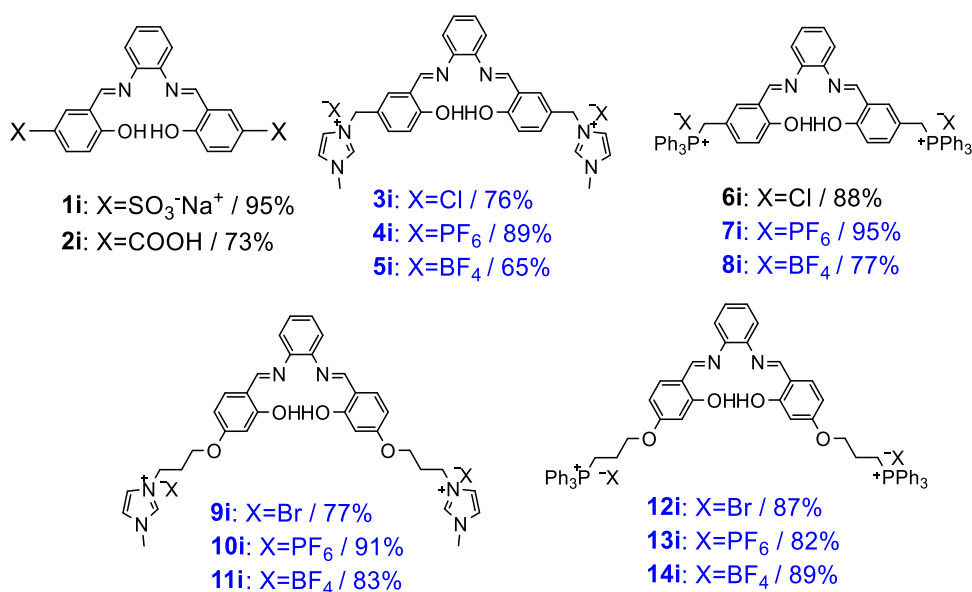


Figura 41. *Bis*-iminas sintetizadas.

Os complexos de paládio(II) iônicos **1Pd** – **14Pd**, Figura 42, foram sintetizados com bons rendimentos que variaram entre 67 e 92%. Dentre os compostos sintetizados, os complexos **3Pd** – **14Pd** são inéditos, destacados em azul na Figura 42.

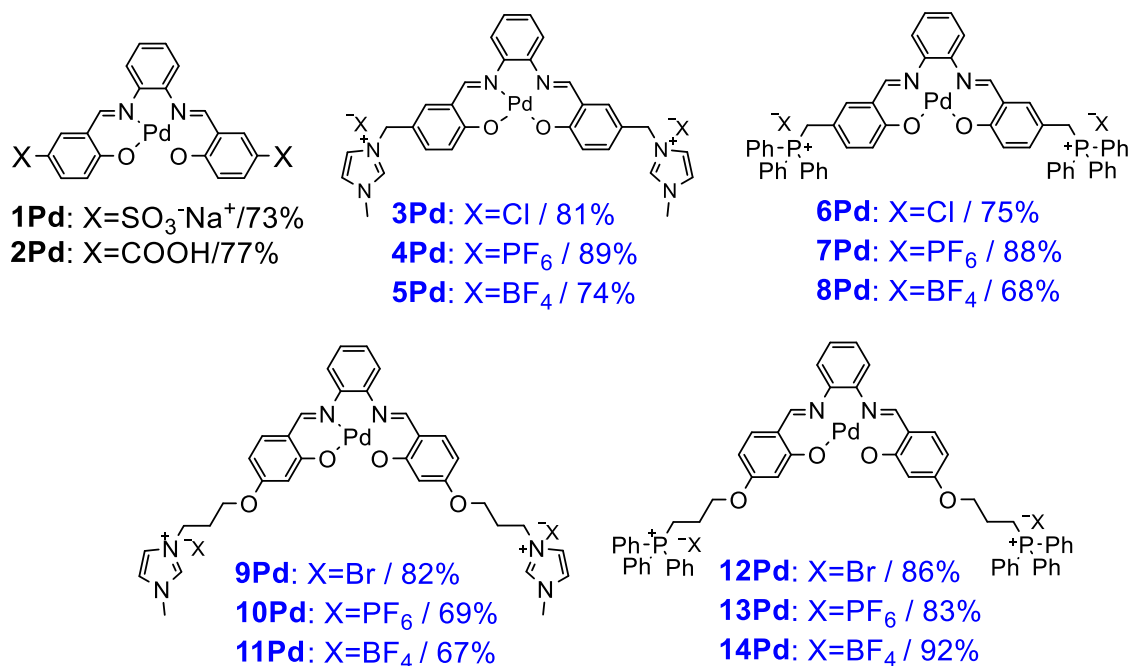
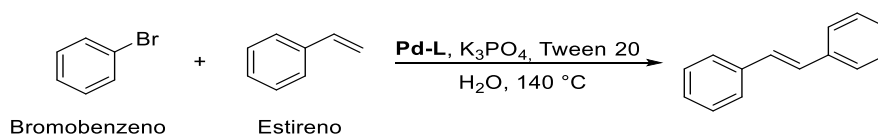


Figura 42. Complexos de paládio(II) sintetizadas.

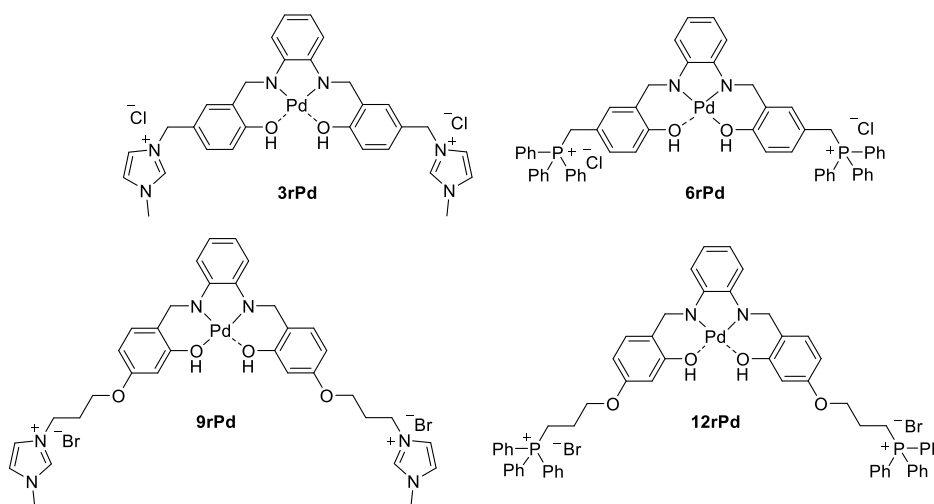
Esses complexos sintetizados foram aplicados na catálise da reação de Heck. Inicialmente otimizaram-se alguns parâmetros como a natureza da base utilizada, a natureza do surfactante, temperatura e tempo de reação, utilizando o acoplamento entre o bromobenzeno e estireno como reação modelo, e o complexo **1Pd** como catalisador. A melhor condição encontrada foi utilizando o fosfato de potássio tribásico como base, Tween 20 como surfactante, temperatura de 140 °C, durante 20 h de reação, Esquema 34.



Esquema 34. Reação de Heck com as condições otimizadas.

Após a otimização desses parâmetros, os complexos de paládio sintetizados neste trabalho foram avaliados como catalisador. Após a obtenção dos resultados, alguns pontos foram observados: (i) todos os complexos de paládio iônicos foram melhores que o complexo neutro de salofen em água; (ii) os complexos com o contra-íon hexafluorofosfato tiveram um desempenho melhor do que os complexos com outros contra-íons; (iii) os sítios de carga de imidazólio não interferem na reação de acoplamento, mas o sítio de carga trifenilfosfônio interfere de certa forma na reação.

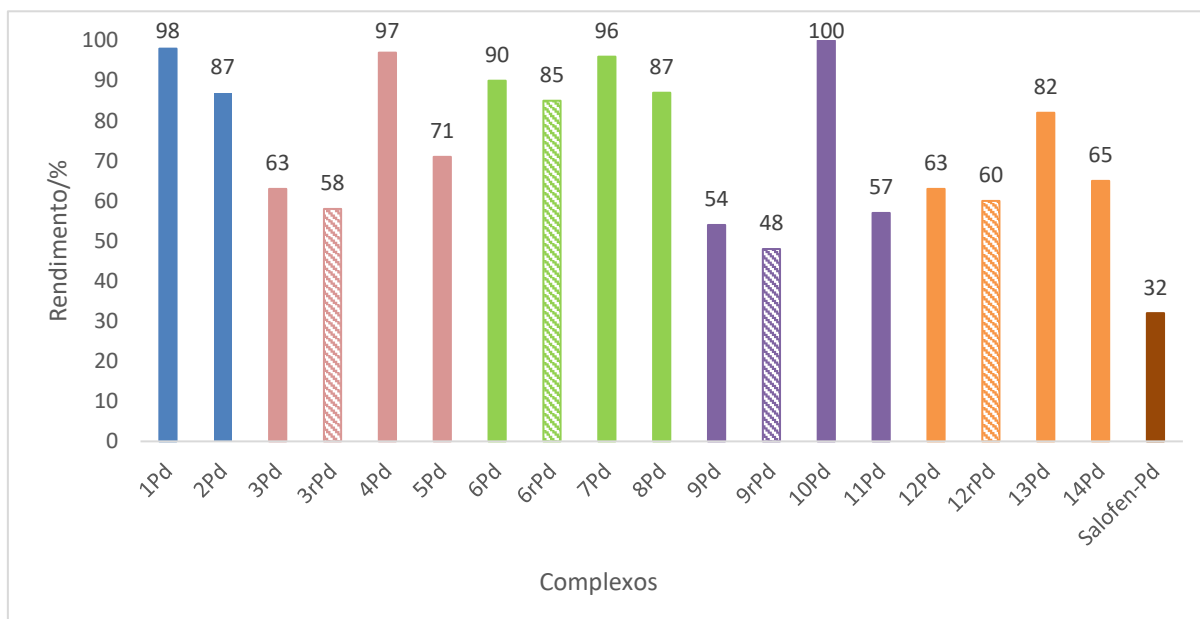
Os resultados do teste de reuso dos catalisadores indicaram que provavelmente os complexos de paládio(II) das *bis*-iminas iônicas não são estáveis em meio aquoso quando estes são utilizados várias vezes. Para tentar contornar esse problema, foram sintetizados quatro complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas (Figura 43).



**Figura 43. Complexos de paládio das *bis*-aminas iônicas.**

Os resultados dos testes catalíticos com a aplicação dos complexos de paládio(II) das *bis*-aminas iônicas demonstraram que, apesar de não haver uma grande diferença de rendimento obtido entre os complexos de paládio das *bis*-iminas iônicas e do seus análogos reduzidos (Gráfico 10, página 111), estes últimos possuem a vantagem de serem mais estáveis à degradação por hidrólise em meio aquoso,

ainda sendo necessários testes de reuso destes complexos a fim de se avaliar suas atividades catalíticas após novos ciclos.



**Gráfico 10. Resultados dos testes de catálise da reação de Heck em água utilizando os complexos de paládio(II) das bis-iminas (barras sólidas) e bis-aminas (barras hachuradas/3rPd, 6rPd, 9rPd e 12rPd).**

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Materiais e instrumentação

Os experimentos de ressonância magnética nuclear foram realizados no equipamento Bruker Avance NANOBAY, operando a 400 MHz para o RMN de  $^1\text{H}$  e 100 MHz para o RMN de  $^{13}\text{C}$ , utilizando DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{D}_2\text{O}$  como solventes. As temperaturas de fusão não corrigidos foram determinados no aparelho Gehaka PF1500. Os espectros na região do infravermelho foram registrados em aparelho Spectrum RXI da Perkin Elmer a partir de pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos na faixa de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com a resolução de  $2,0\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2 Síntese dos aldeídos iônicos

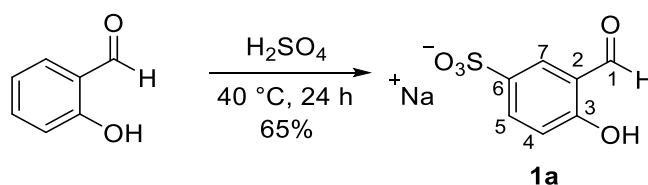
Neste trabalho foram sintetizados catorze aldeídos iônicos, que foram divididos em três grupos, de acordo com suas características estruturais. O primeiro grupo é formado pelos aldeídos de caráter aniônicos (**1a** e **2a**); o segundo e terceiro grupos, formados pelos aldeídos catiônicos com o grupo metilimidazólio (**3a** – **5a**) e com o grupo trifenilfosfônio (**6a** – **8a**), respectivamente; e os quarto e quinto grupos, formados pelos aldeídos catiônicos com o grupo alquilmetilimidazólio (**9a** – **11a**) e com o grupo alquiltrifenilfosfônio (**12a** – **14a**), respectivamente (Figura 44, página 113).





### 6.2.1.1 Síntese do 3-formil-4-hidroxibenzenossulfonato de sódio (1a)

Para a síntese desse composto foi utilizada uma metodologia adaptada do artigo de Yue e colaboradores.<sup>47</sup> Foram adicionados 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (>95% m/m) a um balão de fundo redondo de 50,0 mL. Gotejou-se lentamente, durante 20 min, 3,05 g de salicilaldeído (25,0 mmol) sobre o ácido, em banho de gelo e agitação constante. Após a adição do reagente, aqueceu-se o sistema a 40 °C. O desenvolvimento da reação foi monitorado por CCD e, após 24 horas, retirou-se o sistema do aquecimento e esfriou-se até a temperatura ambiente. A mistura reacional foi gotejada lentamente sobre um béquer com 100 g de gelo moído e sob agitação constante. Posteriormente foram adicionados cerca de 45,0 g de carbonato de sódio lentamente para a neutralização da mistura, em um banho de gelo. Após essa etapa, notou-se a formação de uma suspensão clara e opaca, que foi filtrada à pressão reduzida, obtendo um sólido branco. Esse sólido foi recristalizado em metanol, obtendo um sólido cristalino branco, com rendimento de 65%.



**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,90 (s, 1H, OH); 10,26 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,91 (*d*, 1H, H<sub>7</sub>, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 2,1 Hz); 7,72 (*dd*, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8,5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 2,1 Hz); 6,95 (*d*, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8,5 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A1, página 170)

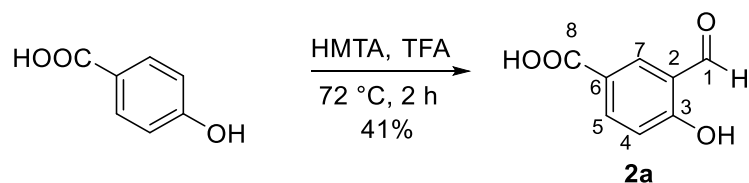
**RMN de <sup>13</sup>C** (100 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm: 191,3 (C<sub>1</sub>); 160,8 (C<sub>3</sub>); 139,9 (C<sub>6</sub>); 133,7 (C<sub>7</sub>); 126,2 (C<sub>5</sub>); 121,1 (C<sub>2</sub>) e 116,6 (C<sub>4</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A2, página 170)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3526, 3428 ( $\nu$  O-H), 3074 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1660 ( $\nu$  C=O), 1474 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1222, 1192 ( $\nu$  S-O). (Espectro nos Anexos: Figura A3, página 171)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 65%, sólido branco.

### 6.2.1.2 Síntese do ácido 3-formil-4-hidroxibenzoico (2a)



Adicionaram-se em um balão de 50,0 mL, 7,00 mL de TFA e 2,62 g de ácido *para*-hidroxibenzoico (19,0 mmol). O sistema foi colocado sob agitação magnética e purgado com argônio. Posteriormente adicionou-se uma solução de 2,67 g de HMTA (19,0 mmol) em 8,00 mL de TFA. A suspensão de ácido *para*-hidroxibenzoico em TFA foi se tornando uma solução amarelada após a adição da HMTA. A reação foi mantida em agitação e refluxo. Após 2 h, a reação foi resfriada à temperatura ambiente e adicionaram-se 50,0 mL de uma solução de HCl (4,00 mol/L). A solução foi mantida em agitação durante 3 h. O sólido amarelo claro foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco empregando uma bomba de alto vácuo.<sup>23</sup>

**RMN de <sup>1</sup>H:** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ ppm, (multiplicidade, integração, constante de acoplamento): 12,84 (s, 1H, COOH); 11,48 (s, 1H, OH); 10,29 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 8,23 (*d*, 1H, H<sub>7</sub>, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 2,2 Hz); 8,04 (*dd*, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8,7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 2,2 Hz); 7,08 (*d*, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8,7 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A4, página 171)

**RMN de <sup>13</sup>C:** (100 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ ppm: 191,2 (C<sub>1</sub>); 167,1 (C<sub>8</sub>); 164,7 (C<sub>3</sub>); 137,5 (C<sub>7</sub>); 131,4 (C<sub>5</sub>); 122,7 (C<sub>2</sub>); 122,6 (C<sub>6</sub>); 118,2 (C<sub>4</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A5, página 172)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3559 ( $\nu$  O-H), 2859 ( $\nu$  C-H<sub>aldeído</sub>), 3065 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1668 ( $\nu$  C=O), 1450 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A6, página 172)

**PF:** 242 °C – 244 °C (Piscopo e colaboradores:<sup>64</sup> 242 °C – 244 °C)

**Rendimento:** 41%, sólido branco

## 6.2.2 Aldeídos catiônicos

Neste grupo, foram sintetizados seis aldeídos, Figura 46, três sais de metilimidazólio (**3a – 5a**) e três sais de trifenilfosfônio (**6a – 8a**).

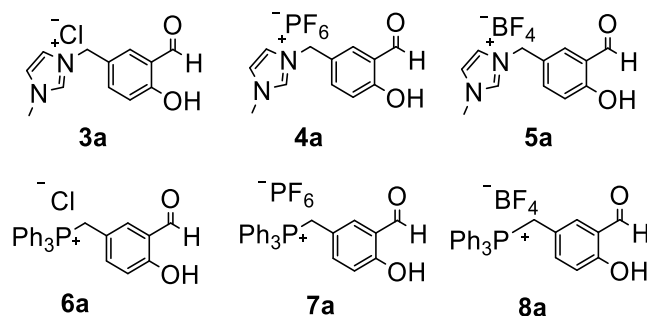
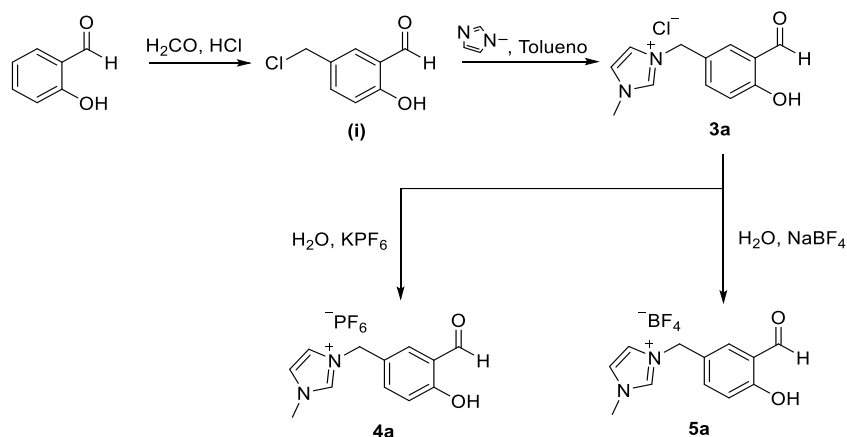


Figura 46. Aldeídos derivados do salicilaldeído.

### 6.2.2.1 Síntese dos aldeídos do sal de metilimidazólio

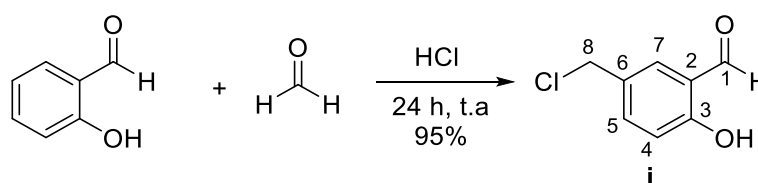
Nesta seção descreve-se a síntese dos aldeídos do sal de imidazólio partindo do salicilaldeído, Esquema 35. Inicialmente, para a obtenção do intermediário **i** foi feita uma clorometilação de Blanc no salicilaldeído utilizando a metodologia de Razi e colaboradores.<sup>52</sup> Posteriormente seguindo o procedimento de Sonar e colaboradores,<sup>51</sup> foi feita uma substituição nucleofílica do cloreto do composto **i** com o 1-metilimidazol e, por fim, a troca do contra-íon cloreto por hexafluorofosfato e tetrafluoroborato para a síntese dos compostos (**3a – 5a**)



Esquema 35. Síntese dos aldeídos do sal de imidazólio.

### 6.2.2.1.1 Síntese do 5-(clorometil)-2-hidroxibenzaldeído (i)

A um balão de 25 mL adicionaram-se 1,00 g de paraformaldeído e 4,00 mL de ácido clorídrico concentrado. Posteriormente foi adicionado 1,22 g de salicilaldeído (10,0 mmol) lentamente durante 30 min sob agitação constante. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por CCD e, após 24 h de reação, o sólido formado foi filtrado sob pressão reduzida e lavado com água destilada gelada. Esse sólido foi submetido a uma recristalização em hexano, obtendo-se um sólido cristalino com 95% de rendimento.



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,08 (s, 1H, OH); 9,89 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,58 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{7,5} = 2,0$  Hz); 7,55 (dd, 1H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,6$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2,0$  Hz); 6,99 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,6$  Hz); 4,59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A7, página 173)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: 196,3 (C<sub>1</sub>); 161,8 (C<sub>3</sub>); 137,5 (C<sub>7</sub>); 133,8 (C<sub>5</sub>); 129,4 (C<sub>2</sub>); 120,5 (C<sub>6</sub>); 118,5 (C<sub>4</sub>); 45,4 (C<sub>8</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A8, página 173)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3224 (v O-H), 2875 (v C-H<sub>alif</sub>), 1659 (v C=O), 1485 (v C=C<sub>arom</sub>), 1283 (v C-O), 691 (v C-Cl). (Espectro nos Anexos: Figura A9, página 174)

**Faixa de fusão:** 84-87 °C (Sonar e colaboradores:<sup>51</sup> 84-86 °C)

**Rendimento:** 95%, sólido branco.

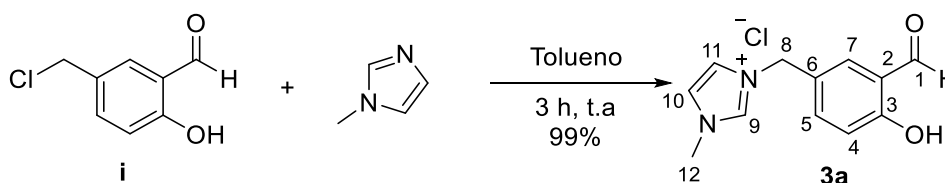
#### 6.2.2.1.1.1 Síntese dos sais de cloreto (3a), hexafluorofosfato (4a) e tetrafluoroborato (5a) de metilimidazólio

Em um balão de 25,0 mL foram adicionados 721 mg do 1-metilimidazol (0,70 mL, 7,00 mmol) e 2,00 mL de tolueno. Posteriormente foi adicionado 1,00 g do

composto 5-(clorometil)-2-hidroxibenzaldeído (**i**) (6 mmol) e esse sistema foi mantido sob agitação constante. A reação foi monitorada por CCD e, após 3 h, notou-se o consumo completo do aldeído de partida e a formação de um óleo amarelo viscoso no fundo do balão. Lavou-se essa mistura com éter dietílico gelado, obtendo-se assim o composto **3a** como um sólido amarelo com 99% de rendimento.

Para a síntese dos compostos **4a** e **5a**, a um balão de 25,0 mL foi preparada uma solução de 1,0 g do composto **3a** (3,97 mmol) em 10,0 mL de água destilada e foram adicionados a essa solução 878 mg de hexafluorofosfato de potássio (4,77 mmol) para a formação do composto **4a** ou 521 mg de tetraborato de sódio (4,77 mmol) para a formação do composto **5a**, em um banho de gelo e agitação constante. Após 3 h, a mistura foi filtrada e lavada com água gelada e éter dietílico gelado.

#### 6.2.2.1.1.2 Síntese do cloreto de 1-(3-formil-4-hidroxibenzil)-3-metilimidazólio (**3a**)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,42 (s, 1H, OH); 10,28 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 9,46 (s, 1H, H<sub>9</sub>); 7,89-7,84 (m, 1H, H<sub>11</sub>); 7,77-7,75 (m, 1H, H<sub>10</sub>); 7,74 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{7,5} = 2,2$  Hz); 7,65 (dd, 1H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,6$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2,2$  Hz); 7,26 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,6$  Hz); 5,41 (s, 2H, H<sub>8</sub>); 3,86 (s, 3H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A10, página 174)

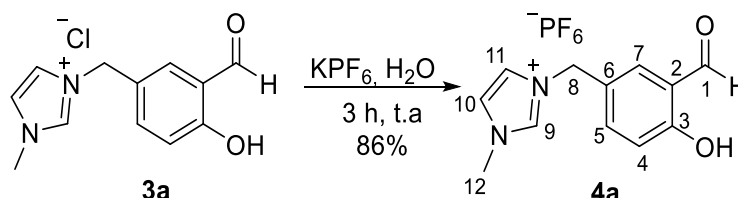
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  ppm: 190,8 (C<sub>1</sub>); 162,1 (C<sub>3</sub>); 137,2 (C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>); 129,2 (C<sub>7</sub>); 126,3 (C<sub>2</sub>); 124,6 (C<sub>5</sub>); 123,2 (C<sub>6</sub>); 122,8 (C<sub>11</sub>); 118,9 (C<sub>4</sub>); 51,7 (C<sub>8</sub>); 36,5 (C<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A11, página 175)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3424 (v O-H), 3139 (v C-H<sub>arom</sub>), 3048 (v C-H<sub>arom</sub>), 2920 (v C-H<sub>alif</sub>), 1674 (v C=O), 1612 (v C=N), 1445 (v C=C<sub>arom</sub>), 1309 (v C=C<sub>arom</sub>), 1255 (v C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A13, página 176)

**Faixa de fusão:** 184-186 °C (Sonar e colaboradores:<sup>51</sup> 185-187 °C)

**Rendimento:** 99%, sólido amarelo.

#### 6.2.2.1.1.3 Síntese do hexafluorofosfato de 1-(3-formil-4-hidroxibenzil)-3-metilimidazólio (4a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,42 (s, 1H, OH); 10,28 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 9,14 (s, 1H, H<sub>9</sub>); 7,78 - 7,73 (m, 2H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,67 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{7,5} = 2,2$  Hz); 7,61 (dd, 1H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,6$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2,2$  Hz); 7,05 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,6$  Hz); 5,35 (s, 2H, H<sub>8</sub>); 3,84 (s, 3H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A14, página 176)

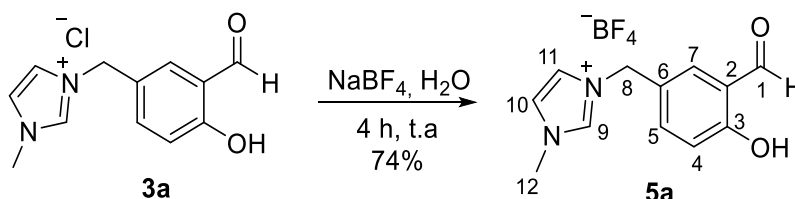
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 190,5 (C<sub>1</sub>); 161,1 (C<sub>3</sub>); 136,5 (C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>); 129,0 (C<sub>7</sub>); 125,7 (C<sub>2</sub>); 124,0 (C<sub>5</sub>); 122,5 (C<sub>6</sub>, C<sub>11</sub>); 118,1 (C<sub>4</sub>); 51,1 (C<sub>8</sub>); 35,9 (C<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A15, página 177)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3400 ( $\nu$  OH), 3163 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 2883 ( $\nu$  C-H<sub>alif</sub>), 1663 ( $\nu$  C=O, C=N), 1573 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1489 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1284 ( $\nu$  C-O), 839 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A17, página 178)

**Faixa de fusão:** 134-136 °C (Sonar e colaboradores:<sup>51</sup> 132-134 °C)

**Rendimento:** 81%, sólido branco.

#### 6.2.2.1.1.4 Síntese do tetrafluoroborato de 1-(3-formil-4-hidroxibenzil)-3-metilimidazólio (5a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,95 (s, 1H, OH); 10,27 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 9,13 (s, 1H, H<sub>9</sub>); 7,77 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{5,7} = 2,0$  Hz); 7,78 - 7,74 (m, 1H, H<sub>11</sub>); 7,68 - 7,66 (m, 1H, H<sub>10</sub>); 7,60 (dd, 1H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,6$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2,0$  Hz); 7,04 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,6$  Hz); 5,35 (s, 2H, H<sub>8</sub>); 3,84 (s, 3H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A18, página 178)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 190,7 (C<sub>1</sub>); 161,1 (C<sub>3</sub>); 136,5 (C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>); 129,2 (C<sub>7</sub>); 125,8 (C<sub>2</sub>); 124,0 (C<sub>5</sub>); 122,5 (C<sub>6</sub>); 122,2 (C<sub>11</sub>). 118,1 (C<sub>4</sub>); 51,2 (C<sub>8</sub>); 35,9 (C<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A19, página 179)

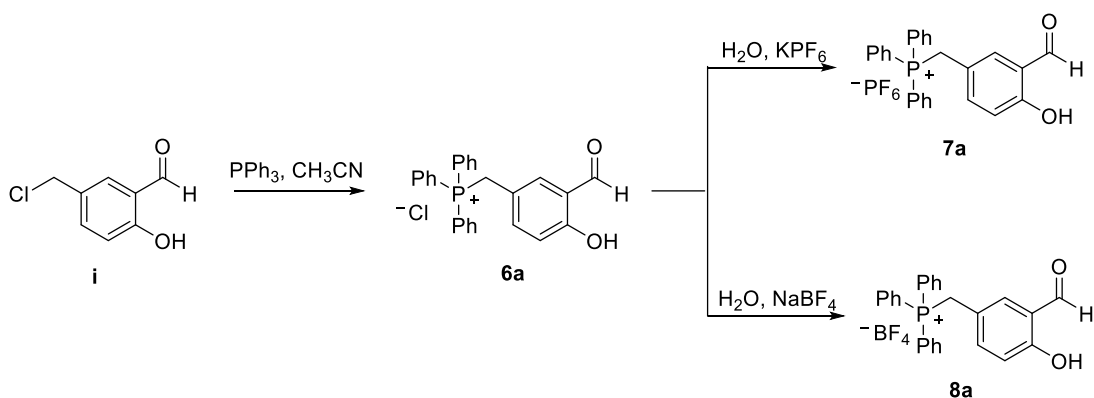
**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3422 ( $\nu$  O-H), 3084 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1675 ( $\nu$  C=O), 1658 ( $\nu$  C=N), 1616 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1560 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1283 ( $\nu$  C-O), 1085 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A21, página 180)

**Faixa de fusão:** 101-104 °C (Sonar e colaboradores:<sup>51</sup> 102-104 °C)

**Rendimento:** 74%, sólido rosa claro.

### 6.2.2.1.2 Síntese dos sais de fosfônio

Para a síntese dessa série de aldeídos, Esquema 36, utilizou-se como material de partida o composto **i**, usando a metodologia de Mandegani e colaboradores,<sup>54</sup> formando o cloreto de fosfônio, composto **6a**. Os compostos **7a** e **8a** foram obtidos pela troca do cloreto pelo hexafluorofosfato e tetrafluoroborato, respectivamente. Para isso, utilizou-se o procedimento descrito para a síntese dos compostos **4a** e **5a**.



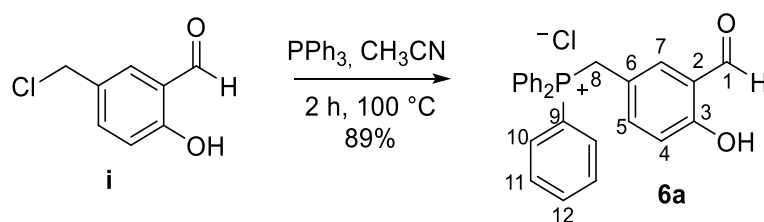
Esquema 36. Síntese dos sais de fosfônio.

### Síntese dos sais de cloreto (**6a**), hexafluorofosfato (**7a**) e tetrafluoroborato (**8a**) de trifenilfosfônio

Em um balão de 50,0 mL foi preparada uma solução de 1,00 g do composto **i** (6,00 mmol) e 20,0 mL de acetonitrila. Essa mistura foi aquecida até a temperatura de refluxo do solvente (85 °C) e, após isso, adicionou-se 1,57 g de trifenilfosfina (6,00 mmol). O monitoramento da reação foi feito por CCD e, após 3 h, notou-se o consumo total do aldeído de partida. Deixou-se o balão atingir a temperatura ambiente e a mistura foi filtrada sob pressão reduzida e lavada com acetonitrila, obtendo-se o composto **6a** com 89% de rendimento.

Para a síntese dos compostos **7a** e **8a**, em um balão de 25,0 mL foi preparada uma solução de 866 mg do composto **6a** (2,00 mmol) em 10,0 mL de água destilada e foram adicionados a essa solução 441 mg de hexafluorofosfato de potássio (2,40 mmol) para a formação do composto **7a** ou 262 mg de tetraborato de sódio (2,40 mmol) para a formação do composto **8a**, em um banho de gelo e agitação constante. Após 3 h, a mistura foi filtrada e lavada com água gelada e éter dietílico gelado.

#### 6.2.2.1.2.1 Síntese do cloreto de (3-formil-4-hidroxibenzil)trifenilfosfônio (**6a**)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,20 (s, 1H, OH); 10,16 (s, 1H,  $\text{H}_1$ ); 7,93 - 7,86 (*m* 3H,  $\text{H}_{12}$ ); 7,77-7,65 (*m*, 12H,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ); 7,25-7,20 (*m*, 1H,  $\text{H}_7$ ); 7,10-7,7,03 (*m*, 1H,  $\text{H}_5$ ); 6,90-6,80 (*m*, 1H,  $\text{H}_4$ ); 5,14 (*d*, 2H,  $\text{H}_8$ ,  $^2J_{\text{P},8} = 15,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A22, página 180)

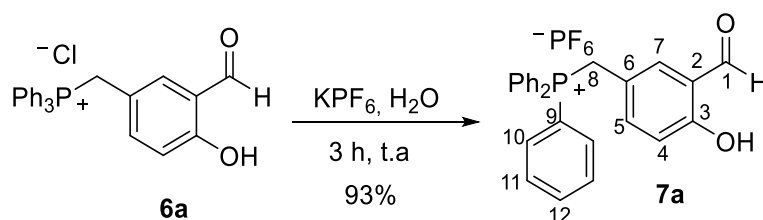


**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3433 ( $\nu$  O-H), 2893 ( $\nu$  C-H<sub>alif</sub>), 2794 ( $\nu$  C-H<sub>alif</sub>), 1675 ( $\nu$  C=O), 1610 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1241 ( $\nu$  C-O), 1111 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A23, página 181)

**Faixa de fusão:** 200 °C (decomposição)

**Rendimento:** 89%, sólido branco.

#### 6.2.2.1.2.2 Síntese do hexafluorofosfato de (3-formil-4-hidroxibenzil)trifenilfosfônio (7a)



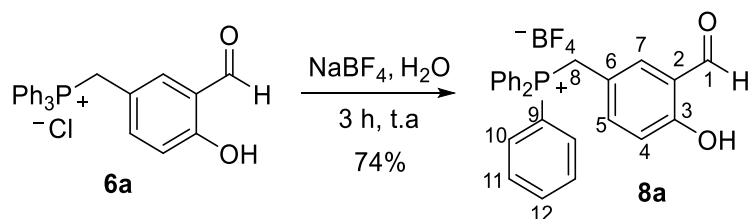
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,93 (s, 1H, OH); 10,16 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,93-7,87 (m, 3H, H<sub>12</sub>); 7,78-7,66 (m, 12H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,28-7,22 (m, 1H, H<sub>7</sub>); 7,10-7,05 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 6,90-6,85 (m, 1H, H<sub>4</sub>); 5,10 (d, 2H, H<sub>8</sub>,  $^2J_{8,P} = 15,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A24, página 181)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 ( $\nu$  O-H), 3073 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1655 ( $\nu$  C=O), 1486 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1288 ( $\nu$  C-O), 1059 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>), 836 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A25, página 182)

**Faixa de fusão:** 175-178 °C

**Rendimento:** 93%, sólido branco.

### 6.2.2.1.2.3 Síntese do tetrafluoroborato de (3-formil-4-hidroxibenzil)trifenilfosfônio (8a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,97 (s, 1H, OH); 10,16 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,93-7,86 (m, 3H, H<sub>12</sub>); 7,78-7,66 (m, 12H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,30-7,22 (m, 1H, H<sub>7</sub>); 7,15-7,05 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 6,95-6,85 (m, 1H, H<sub>4</sub>); 5,11 (d, 2H,  $^2J_{P,\delta} = 15,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A26, página 182)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3450 (v O-H), 3061 (v C-H<sub>arom</sub>), 2990 (v C-H<sub>alif</sub>), 1655 (v C=O), 1486 (v C=C<sub>arom</sub>), 1440 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1288 (v C-O), 1111 (v B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A27, página 183)

**Faixa de fusão:** 171-174 °C

**Rendimento:** 74%, sólido branco.

### 6.2.2.2 Aldeídos derivados do 2,4-diidroxibenzaldeído

Neste grupo, foram sintetizados seis aldeídos, Figura 47, três sais de alquilimidazólio (**9a – 11a**) e três sais de alquilfosfônio (**12a – 14a**).

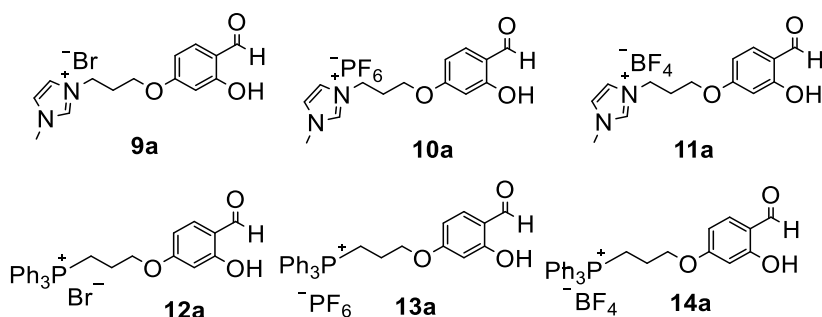
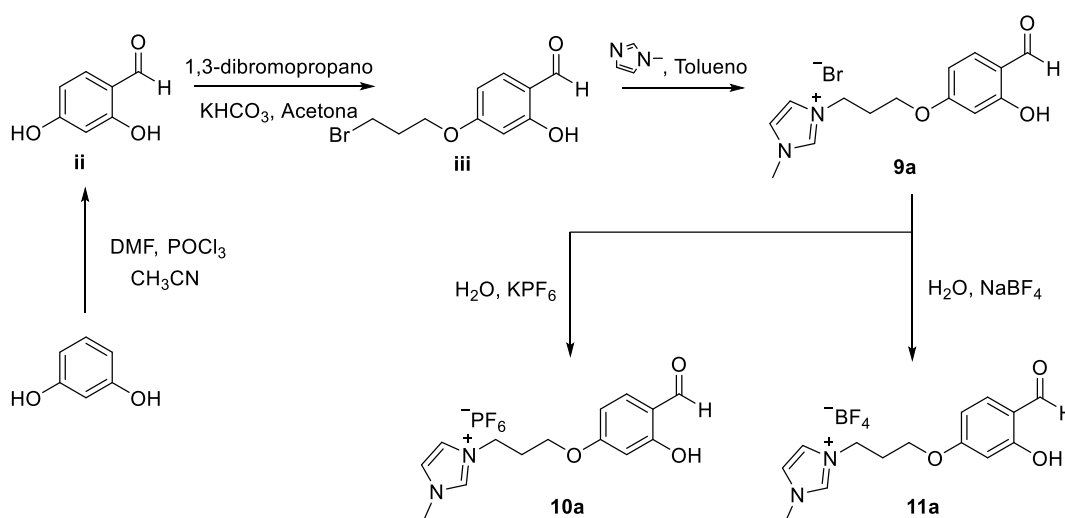


Figura 47. Aldeídos derivados do 2,4-dihidroxibenzaldeído.

### 6.2.2.2.1 Síntese dos sais de alquilimidazólio

Para a síntese dessa série de aldeídos, Esquema 37, iniciou-se com o resorcinol para a obtenção do 2,4-diidróxibenzaldeído (**ii**), seguindo a metodologia de Gudipudi e colaboradores.<sup>53</sup> Posteriormente foi feita uma alquilação para a adição do grupo 1-bromopropil, formando assim o precursor **iii**. Em seguida foi feita uma substituição do brometo pelo grupo imidazólico, formando o composto **9a**. Para a síntese dos compostos **10a** e **11a**, foi utilizada a mesma metodologia de metátese do contra-íon utilizada na síntese dos compostos **4a** e **5a**.

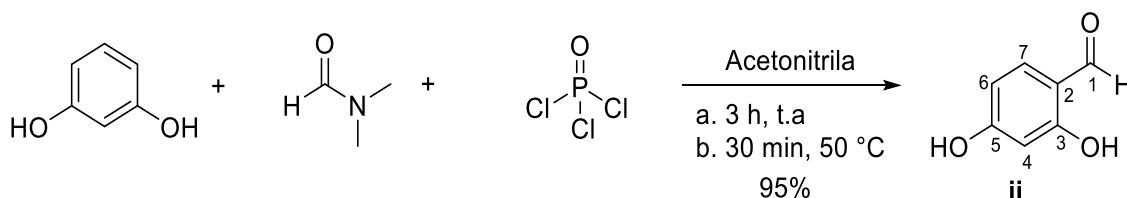


Esquema 37. Síntese dos sais de alquilimidazólio.

#### 6.2.2.2.1.1 Síntese do 2,4-diidroxibenzaldeído (ii)

Em um balão de 50,0 mL foi feita uma solução de 2,00 g de resorcinol (18,0 mmol) em 20 mL de acetonitrila seca, em um banho de gelo (0 °C). Em um funil de adição, foram adicionados 2,60 mL de cloreto de fosforila (27,0 mmol) e 2,20 mL de DMF seco (27 mmol). Esta solução foi adicionada à primeira lentamente (cerca de 30 min de adição), mantendo-se a temperatura da reação a 0 °C. Monitorou-se a reação por CCD e após 1 h, notou-se o consumo completo do aldeído de partida. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e o sal separado por filtração foi adicionado a um balão de 50,0 mL, juntamente com 20,0 mL de água. Essa mistura foi aquecida a

50 °C por 30 min e, então, resfriada à temperatura ambiente. O sólido branco formado foi filtrado sob pressão reduzida e lavado com água gelada, obtendo o composto de interesse com 95% de rendimento.



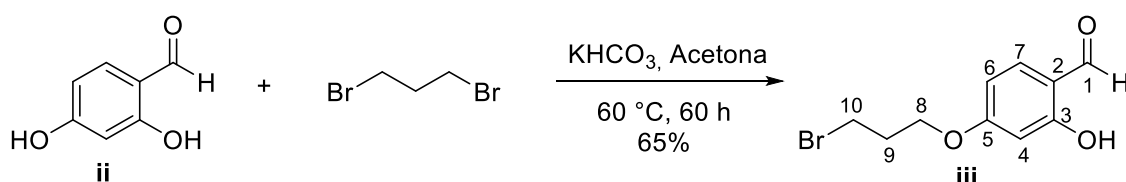
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,72 (s, 2H, OH); 9,91 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,53 (*d*, 1H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8,6 Hz); 6,40 (*dd*, 1H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8,6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 2,0 Hz); 6,32 (*d*, 1H, H<sub>4</sub>, <sup>4</sup>*J*<sub>4,6</sub> = 2,0 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A28, página 183)

**Faixa de fusão:** 134-136 °C (Berlin e colaboradores:<sup>65</sup> 134-136 °C)

**Rendimento:** 95%, sólido branco.

#### 6.2.2.2.1.2 Síntese do 4-(3-bromopropoxi)-2-hidroxi-benzaldeído (iii)

A síntese desse aldeído foi realizada seguindo a metodologia de Nehra e colaboradores.<sup>27</sup> Em um balão de 250 mL foi preparada uma solução de 3,23 g de 1,3-dibromopropano (16,0 mmol) e 100 mL de acetona seca. Adicionaram-se a essa solução 1,65 g de 2,4-diidroxibenzaldeído (**ii**) (12,0 mmol) e 1,20 g de bicarbonato de potássio (12,0 mmol). Esse sistema foi aquecido a 60 °C e mantido sob agitação constante por 60 h. Após isso, o solvente foi retirado por evaporação sob pressão reduzida. Adicionou-se água e foi feita uma extração líquido-líquido com clorofórmio. A fase orgânica foi separada e evaporada. Posteriormente o composto **iii** foi purificado em coluna de sílica gel eluída com hexano/acetato de etila (4:1 v/v), obtendo-se um sólido branco com 65% de rendimento.



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,47 (s, 1H, OH); 9,72 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,43 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,6$  Hz); 6,54 (dd, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,6$  Hz,  $^4J_{4,6} = 2,1$  Hz); 6,43 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^4J_{4,6} = 2,1$  Hz); 4,16 (t, 2H, H<sub>8</sub>,  $^3J_{8,9} = 6,0$  Hz); 3,59 (t, 2H, H<sub>10</sub>,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 2,34 (qu, 2H, H<sub>9</sub>,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A29, página 184)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  ppm: 194,5 (C<sub>1</sub>); 166,0 (C<sub>5</sub>); 164,6 (C<sub>3</sub>); 135,5 (C<sub>4</sub>); 115,4 (C<sub>2</sub>); 108,7 (C<sub>7</sub>); 101,4 (C<sub>6</sub>); 65,9 (C<sub>10</sub>); 32,0 (C<sub>8</sub>); 29,7 (C<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A30, página 184)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3444 (v O-H), 2972 (v C-H<sub>alif</sub>), 1628 (v C=O), 1506 (v C=C<sub>arom</sub>), 1464 (v C=C<sub>arom</sub>), 1226 (v C-O), 628 (v C-Br). (Espectro nos Anexos: Figura A31, página 185)

**Faixa de fusão:** 74-76 °C (Nehra e colaboradores:<sup>27</sup> 74-76 °C)

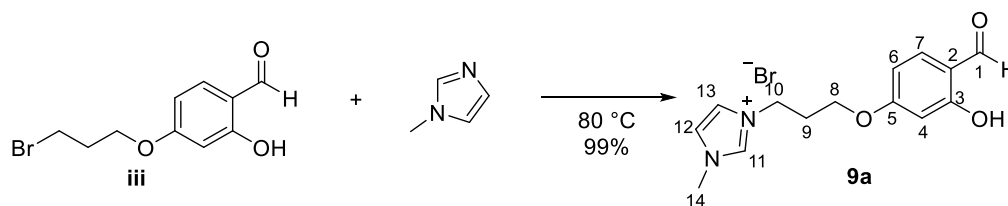
**Rendimento:** 65%, sólido branco.

### **Síntese dos sais de brometo (9a), hexafluorofosfato (10a) e tetrafluoroborato de alquilmetilimidazólio (11a)**

A um balão de 25,0 mL adicionaram-se 2,59 g do composto **iii** (10,0 mmol) e 821 mg do 1-metilimidazol (10,0 mmol). O sistema foi mantido a 80 °C sob agitação constante por 48 h. A mistura reacional foi lavada com uma solução de 1:1 v/v de éter dietílico e acetato de etila, formando assim o composto **9a** com 99% de rendimento.

Para a síntese do composto **10a** e **11a**, em um balão de 25,0 mL, foi preparada uma solução de 682 mg do composto **9a** (2,00 mmol) em 4 mL de água destilada e foram adicionados a essa solução 441 mg de hexafluorofosfato de potássio (2,40 mmol) para a formação do composto **10a** ou 261 mg de tetraborato de sódio (2,40 mmol) para a formação do composto **11a**, em um banho de gelo e agitação constante. Após 1 h, a mistura foi filtrada e lavada com água gelada e éter dietílico gelado.

### 6.2.2.2.1.3 Síntese do brometo de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-metil-1H-imidazólio (9a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,60 (s, 1H,  $\text{H}_1$ ); 8,77 (s, 1H,  $\text{H}_{11}$ ); 7,52 - 7,45 (m, 3H,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{13}$ ); 6,48 (dd, 1H,  $\text{H}_6$ ,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz,  $^4J_{4,6} = 1,9$  Hz); 6,28 (d, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{4,6} = 1,9$  Hz); 4,42 (t, 2H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 4,10 (t, 2H,  $\text{H}_8$ ,  $^3J_{8,9} = 6,0$  Hz); 3,88 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ); 2,36 (qu, 2H,  $\text{H}_9$ ,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A32, página 185)

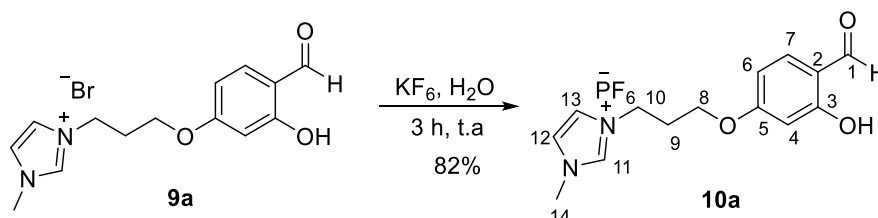
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$  ppm: 195,8 ( $\text{C}_1$ ); 165,6 ( $\text{C}_5$ ); 162,6 ( $\text{C}_3$ ); 136,3; 136,1 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{11}$ ); 123,9; 122,7 ( $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{13}$ ); 115,6 ( $\text{C}_2$ ); 108,5 ( $\text{C}_7$ ); 101,3 ( $\text{C}_6$ ); 65,6 ( $\text{C}_{10}$ ); 47,0 ( $\text{C}_8$ ); 35,9 ( $\text{C}_{14}$ ); 28,9 ( $\text{C}_9$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A33, página 186)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3314 (v O-H), 3093 (v C- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2882 (v C- $\text{H}_{\text{alif}}$ ), 1671 (v C=O), 1600 (v C=N), 1443 (v C=C $_{\text{arom}}$ ), 1257 (v C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A34, página 186)

**Faixa de fusão:** 64-67 °C (Nehra e colaboradores:<sup>27</sup> 63-65 °C)

**Rendimento:** 99%, sólido branco.

### 6.2.2.2.1.4 Síntese do hexafluorofosfato de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-metil-1H-imidazólio (10a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,04 (s, 1H, OH); 10,0 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 9,12 (s, 1H, H<sub>11</sub>); 7,80-7,84 (m, 1H, H<sub>12</sub> ou H<sub>13</sub>); 7,70-7,66 (m, 1H, H<sub>12</sub> ou H<sub>13</sub>); 7,62 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,0$  Hz); 6,51 (d, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,0$  Hz); 6,44 (s, 1H, H<sub>4</sub>); 4,34 (t, 2H, H<sub>10</sub>,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 4,10 (t, 2H, H<sub>8</sub>,  $^3J_{8,9} = 6,0$  Hz); 3,84 (s, 1H, CH<sub>3</sub>); 2,29 (qu, 2H, H<sub>9</sub>,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A35, página 187)

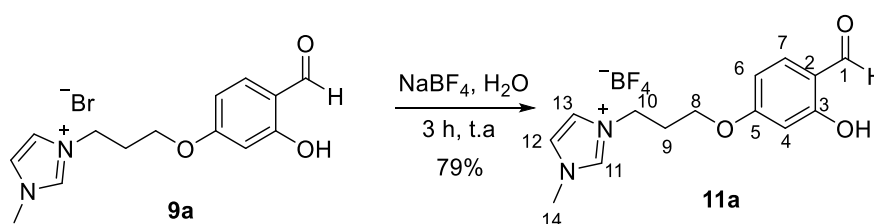
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 191,4 (C<sub>1</sub>); 164,9 (C<sub>5</sub>); 163,0 (C<sub>3</sub>); 136,8 (C<sub>11</sub>); 132,5 (C<sub>4</sub>); 123,6; 122,5 (C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>); 116,4 (C<sub>2</sub>); 107,6 (C<sub>7</sub>); 101,3 (C<sub>6</sub>); 65,2 (C<sub>10</sub>); 46,4 (C<sub>8</sub>); 35,8 (C<sub>14</sub>); 28,9 (C<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A36, página 187)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3444 (v O-H), 3174 (v C-H<sub>arom</sub>), 2978 (v C-H<sub>alif</sub>), 1638 (v C=O, C=N), 1510 (v C=C<sub>arom</sub>), 1480 (v C=C<sub>arom</sub>), 1228 (v C-O), 836 (v P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A37, página 188)

**Faixa de fusão:** 104-107 °C

**Rendimento:** 82%, sólido branco.

#### 6.2.2.2.1.5 Síntese do tetrafluoroborato de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-metil-1H-imidazólio (11a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,03 (s, 1H, OH); 10,00 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 9,11 (s, 1H, H<sub>11</sub>); 7,81-7,75 (m, 1H, H<sub>12</sub> ou H<sub>13</sub>); 7,72-6,65 (m, 1H, H<sub>12</sub> ou H<sub>13</sub>); 7,62 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,0$  Hz); 6,51 (d, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,0$  Hz); 6,44 (s, 1H, H<sub>4</sub>); 4,34 (t, 2H, H<sub>10</sub>,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 4,10 (t, 2H, H<sub>8</sub>,  $^3J_{8,9} = 6,0$  Hz); 3,84 (s, 1H, CH<sub>3</sub>); 2,29 (quint, 2H, H<sub>9</sub>,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A38, página 188)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm: 191,4 ( $\text{C}_1$ ); 164,9 ( $\text{C}_5$ ); 163,0 ( $\text{C}_3$ ); 136,8 ( $\text{C}_{11}$ ); 132,4 ( $\text{C}_4$ ); 123,6; 122,5 ( $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{13}$ ); 116,4 ( $\text{C}_2$ ); 107,6 ( $\text{C}_7$ ); 101,3 ( $\text{C}_6$ ); 65,2 ( $\text{C}_{10}$ ); 46,4 ( $\text{C}_8$ ); 35,8 ( $\text{C}_{14}$ ); 28,9 ( $\text{C}_9$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A38, página 189)

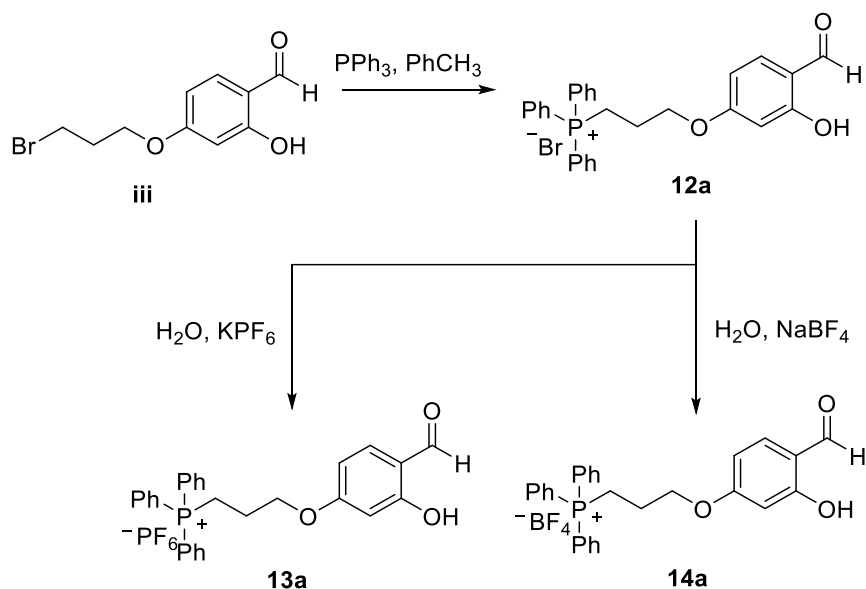
**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3324 ( $\nu$  O-H), 3094 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 2884 ( $\nu$  C-H<sub>alif</sub>), 1671 ( $\nu$  C=O), 1609 ( $\nu$  C=N), 1443 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1251 ( $\nu$  C-O), 1053 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A40, página 189)

**Faixa de fusão:** 86-89 °C

**Rendimento:** 79%, sólido branco.

#### 6.2.2.2 Síntese dos sais de alquilfosfônio

Para a síntese dessa série de aldeídos, Esquema 38, iniciou-se com a síntese do composto **12a**, que foi formado utilizando a metodologia adaptada de Mandegani.<sup>54</sup> Posteriormente, para a síntese dos compostos **13a** e **14a**, foi utilizada a mesma metodologia de metátese empregada na obtenção dos compostos **4a** e **5a**.



**Esquema 38. Síntese dos sais de alquilfosfônio.**

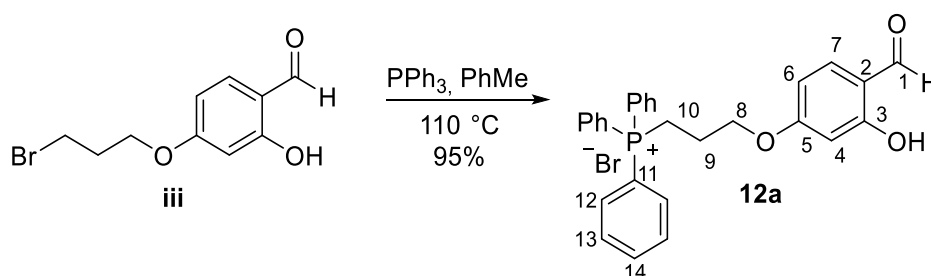


### Síntese dos sais de brometo (**12a**), hexafluorofosfato (**13a**) e tetrafluoroborato (**14a**) de alquiltrifenilfosfônio

Em um balão de 50,0 mL foi preparada uma solução de 1,55 g do composto **iii** (6 mmol) e 20,0 mL de tolueno. Essa mistura foi aquecida até a temperatura de refluxo do solvente (110 °C) e após isso, adicionou-se 1,57 g de trifetilfosfina (6,00 mmol). O monitoramento da reação foi feito por CCD e após 3 h notou-se o consumo total do aldeído de partida e a formação de um óleo viscoso de coloração roxa. Deixou-se o balão atingir a temperatura ambiente, separou-se o solvente do óleo e lavou-se este composto com éter dietílico, formando um sólido que foi filtrado a pressão reduzida e lavado com tolueno e éter dietílico.

Para a síntese do composto **13a** e **14a**, em um balão de 25,0 mL foi feita uma solução de 1,04 g do composto **12a** (2,00 mmol) em 4,00 mL de água destilada e a essa solução foram adicionados 441 mg de hexafluorofosfato de potássio (2,40 mmol) para a formação do composto **13a** ou 261 mg de tetraborato de sódio (2,40 mmol) para a formação do composto **14a**, em um banho de gelo e agitação constante. Após 1 h, a mistura foi filtrada e lavada com água gelada e éter dietílico gelado.

#### 6.2.2.2.1 Síntese do brometo de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-trifenilfosfônio (**12a**)



**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,00 (s, 1H, OH); 10,03 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,90-7,78 (*m*, 15H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,62 (*d*, 1H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 8,3 Hz); 6,56 - 6,50 (*m*, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,24 - 4,15 (*m*, 2H, H<sub>10</sub>); 3,87 (*m*, 2H, H<sub>8</sub>); 2,02 (*m*, 2H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A41, página 190)

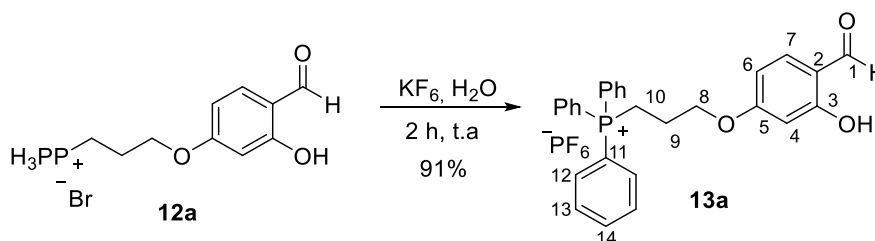
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm: 190,8 ( $\text{C}_1$ ); 164,7 ( $\text{C}_5$ ); 162,9 ( $\text{C}_3$ ); 135,0 ( $\text{C}_{14}$ ); 133,6 ( $\text{C}_{13}$ ,  $^3J_{13,P} = 10,3$  Hz); 132,0 ( $\text{C}_4$ ); 130,3 ( $\text{C}_{12}$ ,  $^2J_{12,P} = 12,6$  Hz); 118,7; 117,8 ( $\text{C}_{11}$ ); 116,4 ( $\text{C}_2$ ); 107,6 ( $\text{C}_7$ ); 101,5 ( $\text{C}_6$ ); 67,1 ( $\text{C}_8$ ,  $^3J_{8,P} = 18,2$  Hz); 22,0 ( $\text{C}_9$ ); 17,6 ( $\text{C}_{10}$ ,  $^1J_{10,P} = 50,4$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A42, página 190)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3429 ( $\nu$  O-H), 1663 ( $\nu$  C=O), 1609 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1431 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1243 ( $\nu$  C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A43, página 191)

**Faixa de fusão:** 133-136 °C

**Rendimento:** 95%, sólido roxo.

#### 6.2.2.2.2 Síntese do hexafluorofosfato de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-trifenilfosfônio (13a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,02 (s, 1H, OH); 10,01 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,75-7,61 (m, 15H, H<sub>Ph</sub>); 7,63 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 6,58 (dd, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz,  $^4J_{4,6} = 2,1$  Hz); 6,48 (d, 1H, H<sub>4</sub>,  $^4J_{4,6} = 2,1$  Hz); 4,17 (t, 2H, H<sub>8</sub>,  $^3J_{8,9} = 5,1$  Hz); 3,80-3,70 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 2,05-2,00 (m, 2H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A44, página 191)

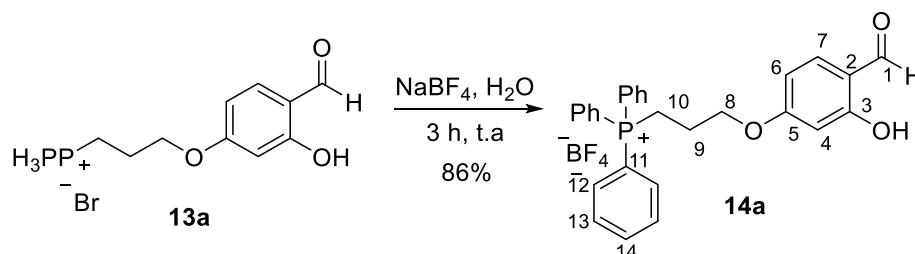
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm: 191,2 ( $\text{C}_1$ ); 164,7 ( $\text{C}_5$ ); 163,0 ( $\text{C}_3$ ); 135,0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ); 133,6 ( $\text{C}_{13}$ ,  $^3J_{13,P} = 10,3$  Hz); 132,3 ( $\text{C}_4$ ); 130,2 ( $\text{C}_{12}$ ,  $^2J_{12,P} = 12,6$  Hz); 117,8 ( $\text{C}_{11}$ ); 116,4 ( $\text{C}_2$ ); 107,6 ( $\text{C}_7$ ); 101,5 ( $\text{C}_6$ ); 67,1 ( $\text{C}_8$ ,  $^3J_{8,P} = 18,2$  Hz); 21,9 ( $\text{C}_9$ ); 17,6 ( $\text{C}_{10}$ ,  $^1J_{10,P} = 50,4$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A45, página 192)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3431 ( $\nu$  O-H), 1660 ( $\nu$  C=O), 1600 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1431 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1240 ( $\nu$  C-O), 836 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A47, página 193)

**Faixa de fusão:** 200 °C (decomposição)

**Rendimento:** 91%, sólido amarelo.

### 6.2.2.2.3 Síntese do tetrafluoroborato de 3-[3-(4-formil-3-hidroxifenoxi)propil]-1-trifenilfosfônio (14a)



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,00 (s, 1H, OH); 10,00 (s, 1H, H<sub>1</sub>); 7,77-7,91 (m, 15H, H<sub>Ph</sub>); 7,62 (d, 1H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 6,56 (d, 1H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,49 (s, 1H, H<sub>4</sub>); 4,22-4,16 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 3,80-3,70 (m, 2H, H<sub>8</sub>); 2,05-2,00 (m, 2H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A48, página 193)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 191,4 (C<sub>1</sub>); 164,8 (C<sub>5</sub>); 163,0 (C<sub>3</sub>); 135,1 (C<sub>Ph</sub>); 133,6 (C<sub>13</sub>,  $^3J_{13,P} = 10,3$  Hz); 132,4 (C<sub>4</sub>); 130,4 (C<sub>12</sub>,  $^2J_{12,P} = 12,6$  Hz); 117,9 (C<sub>11</sub>); 116,4 (C<sub>2</sub>); 107,8 (C<sub>7</sub>); 101,5 (C<sub>6</sub>); 67,2 (C<sub>8</sub>,  $^3J_{8,P} = 18,2$  Hz); 22,0 (C<sub>9</sub>); 17,7 (C<sub>10</sub>,  $^1J_{10,P} = 50,4$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A49, página 194)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm $^{-1}$ ):** 3428 (v O-H), 1665 (v C=O), 1603 (v C=C<sub>arom</sub>), 1431 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1239 (v C-O), 1053 (v B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A51, página 195)

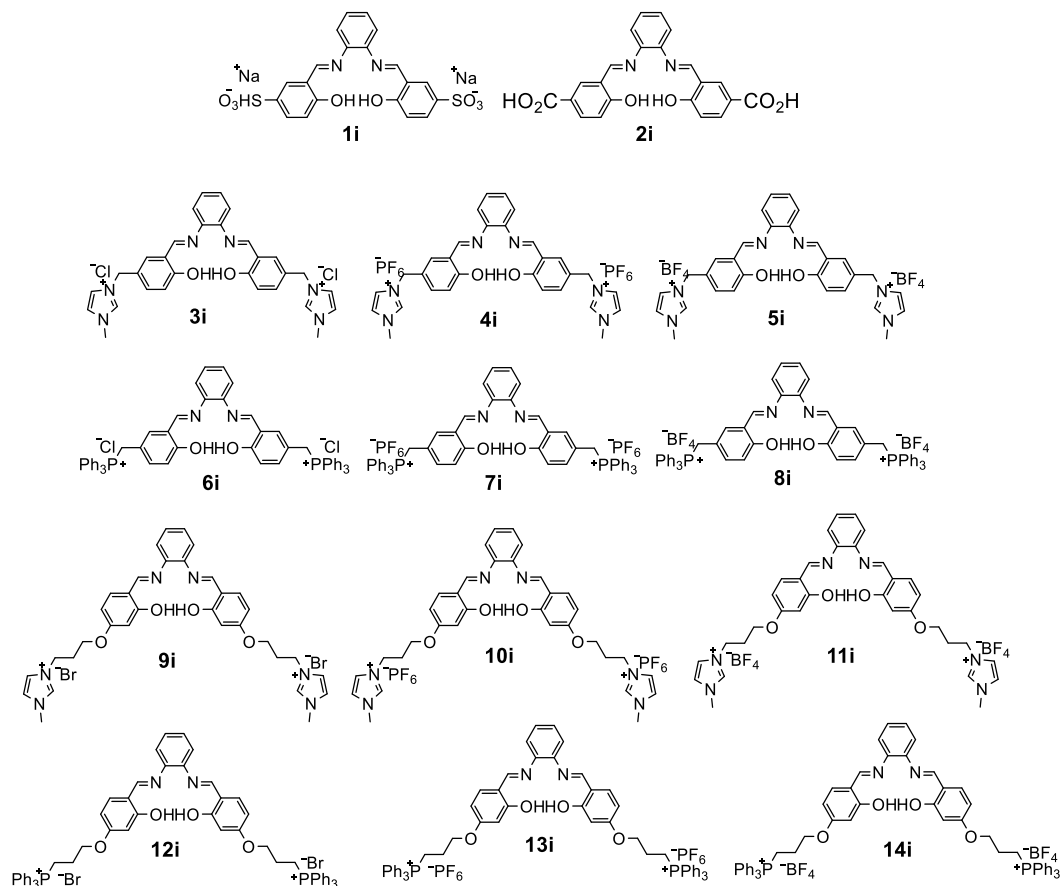
**Faixa de fusão:** 200 °C (decomposição)

**Rendimento:** 86%, sólido rosa.

## 6.2.2 Síntese das bis-iminas (1I – 14I)

Existem várias metodologias para a síntese de iminas, como o uso de ácidos de Lewis ou Bronsted para a ativação da carbonila, ou de agentes secantes como

peneira molecular, para retirar a água formada durante a reação. Nesse trabalho foram sintetizadas catorze iminas, **Figura 48**, empregando a metodologia adaptada da literatura<sup>66</sup> e publicada pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>44</sup>

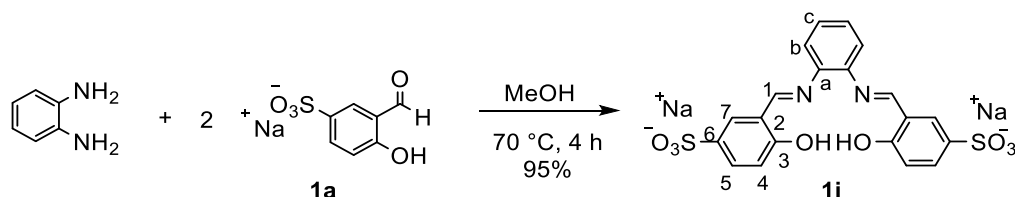


**Figura 48. Bis-iminas derivadas do salofen.**

### ***Procedimento geral de síntese das bis-iminas***

Em um balão de 50,0 mL foram solubilizados 2,00 mmol do aldeído iônico correspondente em 10,0 mL de etanol ou metanol e o sistema foi mantido sob refluxo e agitação constante. Após a solubilização do aldeído foram adicionados 108 mg de *orto*-fenilenodiamina (1,00 mmol). A reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD) e após 2-5 h, o sólido formado foi filtrado sob pressão reduzida e lavado com etanol/metanol gelado.

### 6.2.2.1 Síntese do composto 1i



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,22 (s, 2H, OH); 9,00 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,97 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{5,7} = 1,8$  Hz); 7,65 (dd, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,5$  Hz,  $^4J_{5,7} = 1,8$  Hz); 7,54-7,46 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 7,45-7,35 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,92 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,5$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A52, página 195)

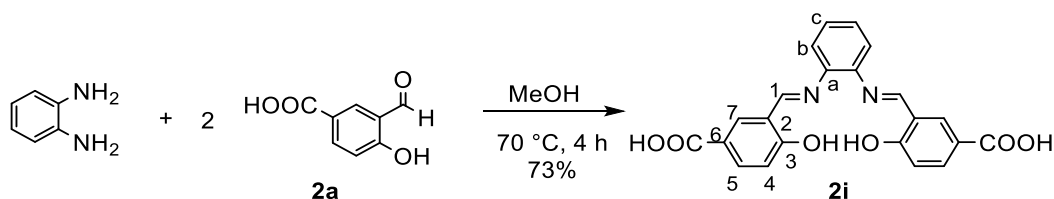
**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 155,2 (C<sub>1</sub>); 166,0 (C<sub>3</sub>); 143,1 (C<sub>6</sub>); 134,0 (C<sub>b</sub>); 133,3 (C<sub>7</sub>); 128,3 (C<sub>c</sub>); 119,9 (C<sub>5</sub>); 119,3 (C<sub>a</sub>, C<sub>2</sub>); 117,4 (C<sub>4</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A53, página 196)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3448 (v O-H), 1620 (v C=N), 1487 (v C=C<sub>arom</sub>), 1292 (v C-O), 1180, 1114, 1042 (v S-O). (Espectro nos Anexos: Figura A54, página 196)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 95%, sólido amarelo.

### 6.2.2.2 Síntese do composto 2i



**RMN de  $^1\text{H}$ :** (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, constante de acoplamento): 13,61 (sl, 2H, OH); 9,07 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,35 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{7,5} = 1,6$  Hz); 7,97 (dd, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,7$  Hz,  $^4J_{5,7} = 1,6$  Hz); 7,57-7,48 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 7,48-7,40 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 7,04 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,7$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A55, página 197)

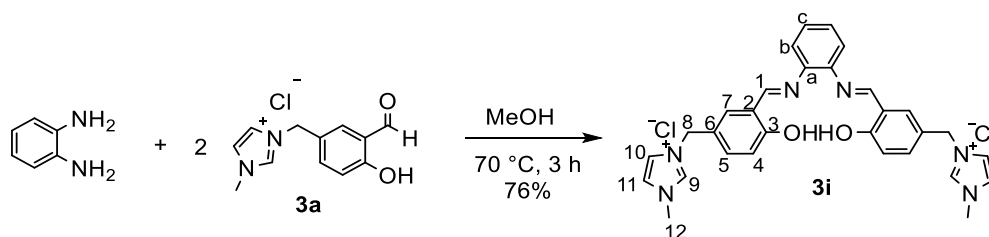
**RMN de  $^{13}\text{C}$ :** (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 167,1 (C<sub>8</sub>); 164,8 (C<sub>3</sub>); 164,3 (C<sub>1</sub>); 142,2 (C<sub>6</sub>); 135,0 (C<sub>b</sub>); 134,8 (C<sub>7</sub>); 128,6 (C<sub>c</sub>); 120,4 (C<sub>5</sub>); 119,5 (C<sub>2</sub>, C<sub>a</sub>); 117,6 (C<sub>4</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A56, página 197)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm $^{-1}$ ):** 3375 (v O-H), 3057 (v C-H<sub>arom</sub>), 1697 (v C=O), 1611 (v C=N), 1512 (v C=C<sub>arom</sub>).

**PF:** maior que 250 °C (limite do fusômetro) (Mandegani e colaboradores:<sup>54</sup> 250-251 °C)

**Rendimento:** 73%, sólido amarelo.

### 6.2.2.3 Síntese do composto 3i



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,07 (s, 2H, OH); 9,16 (s, 2H, H<sub>9</sub>); 8,92 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,80-7,74 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,71 (s, 2H, H<sub>7</sub>); 7,51 (*dd*, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,5$  Hz,  $^4J_{5,7} = 1,9$  Hz); 7,48-7,40 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 7,05 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,5$  Hz); 5,39 (s, 4H, H<sub>8</sub>); 3,85 (s, 6H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A57, página 198)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 162,8 (C<sub>1</sub>); 160,8 (C<sub>3</sub>); 142,1 (C<sub>6</sub>); 136,5 (C<sub>b</sub>); 133,8 (C<sub>7</sub>); 132,4 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>); 128,1 (C<sub>c</sub>); 125,2 (C<sub>2</sub>); 124,0 (C<sub>9</sub> ou C<sub>10</sub>); 122,2 (C<sub>11</sub>); 119,6 (C<sub>a</sub>), 117,5 (C<sub>4</sub>); 51,4 (C<sub>8</sub>); 35,8 (C<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A58, página 198)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm $^{-1}$ ):** 3410 (v O-H), 3038 (v C-H<sub>arom</sub>), 1618 (v C=N), 1510 (v C=C<sub>arom</sub>), 1272 (v C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A59, página 199)

**Faixa de fusão:** 161-164 °C

**Rendimento:** 76%, sólido amarelo.



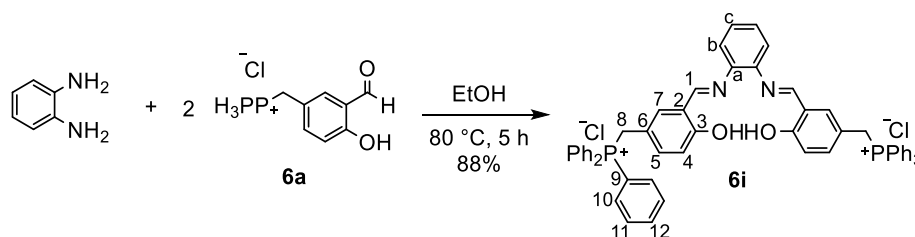
7,74 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,71 (*s*, 2H, H<sub>7</sub>); 7,54 (*dd*, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = 1,9 Hz); 7,50-7,42 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>; 7,03 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8,5 Hz); 5,39 (*s*, 4H, H<sub>8</sub>); 3,85 (*s*, 6H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A63, página 201)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3428 ( $\nu$  O-H), 3090 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1620 ( $\nu$  C=N), 1572 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1284 ( $\nu$  C-O), 1100, 904 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A64, página 201)

**Faixa de fusão:** 147-149 °C

**Rendimento:** 65%, sólido amarelo.

### 6.2.2.6 Síntese do composto 6i



**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 12,95 (*s*, 2H, OH); 8,66 (*s*, 2H, H<sub>1</sub>); 7,94-7,84 (*m*, 6H, H<sub>12</sub>); 7,78-7,60 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,42-7,36 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 7,28 (*s*, 2H, H<sub>7</sub>); 6,93 (*d*, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8,4 Hz); 6,81 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8,4 Hz); 5,13 (*d*, 4H, H<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>8,P</sub> = 14,9 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A65, página 202)

**RMN de <sup>13</sup>C** (100 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm: 163,2 (C<sub>1</sub>); 161,0 (C<sub>3</sub>); 142,6 (C<sub>6</sub>); 136,3 (C<sub>9</sub>, <sup>4</sup>J<sub>9,P</sub> = 2,2 Hz); 135,8 (C<sub>7</sub>); 134,8 (C<sub>11</sub>, <sup>3</sup>J<sub>11,P</sub> = 8,9 Hz); 130,8 (C<sub>10</sub>, <sup>2</sup>J<sub>10,P</sub> = 11,8 Hz); 128,7 (C<sub>12</sub>); 120,3 (C<sub>c</sub>); 118,9 (C<sub>5</sub>); 118,1 (C<sub>4</sub>); 28,6 (C<sub>8</sub>, <sup>1</sup>J<sub>8,P</sub> = 48 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A66, página 202)

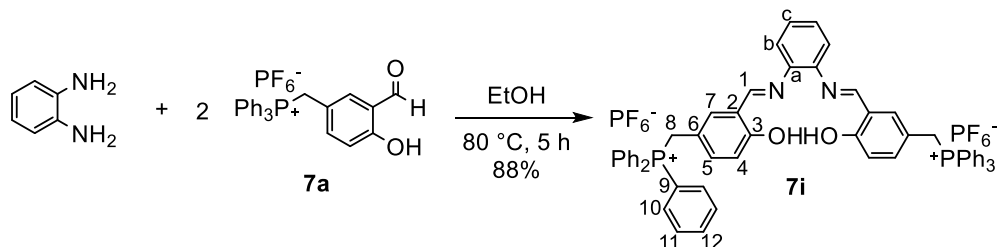
**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3404 ( $\nu$  O-H), 3054 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1612 ( $\nu$  C=N), 1508 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1438 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1274 ( $\nu$  C-O), 1110 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A67, página 203)

**Faixa de fusão:** 195-197 °C



**Rendimento:** 88%, sólido amarelo.

### 6.2.2.7 Síntese do composto 7i



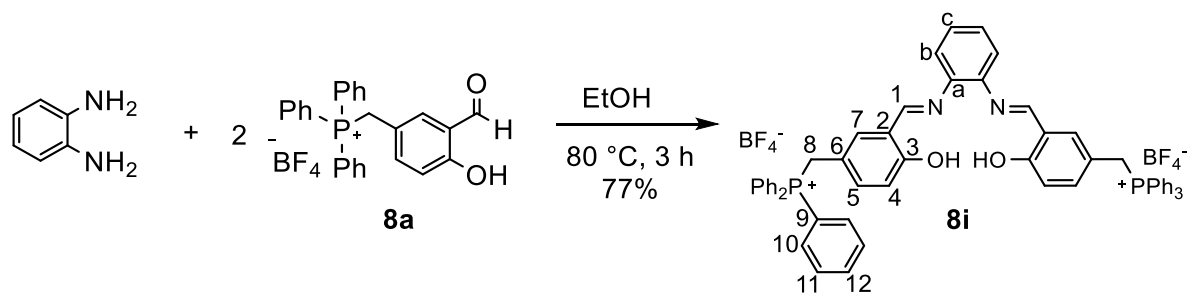
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 12,96 (s, 2H, OH); 8,66 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,92-7,85 (m, 6H, H<sub>12</sub>); 7,76-7,60 (m, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,44-7,38 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 7,29 (s, 2H, H<sub>7</sub>); 6,93 (d, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,4$  Hz); 6,81 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,4$  Hz); 5,13 (d, 4H, H<sub>8</sub>,  $^2J_{8,P} = 14,9$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A68, página 203)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3432 (v O-H), 3064 (v C-H<sub>arom</sub>), 1620 (v C=N), 1588 (v C=C<sub>arom</sub>), 1440 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1290 (v C-O), 1110 (v P-C<sub>arom</sub>), 838 (v P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A69, página 204)

**Faixa de fusão:** 171-173 °C

**Rendimento:** 95%, sólido amarelo.

### 6.2.2.8 Síntese do composto 8i



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 12,95 (s, 2H, OH); 8,66 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,92-7,86 (m, 6H, H<sub>12</sub>);

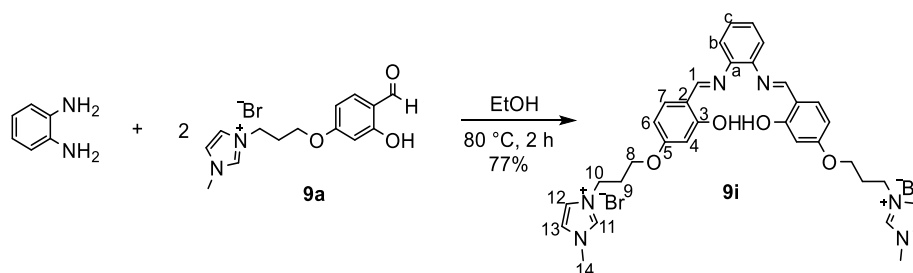
7,80-7,60 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,45-7,39 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 7,28 (*s*, 2H, H<sub>7</sub>); 6,92 (*d*, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8,4 Hz); 6,80 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8,4 Hz); 5,13 (*d*, 4H, H<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>8,P</sub> = 14,9 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A70, página 204)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3420 ( $\nu$  O-H), 3060 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1622 ( $\nu$  C=N), 1588 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1438 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1290 ( $\nu$  C-O), 1110 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>), 1060 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A71, página 205)

**Faixa de fusão:** 164-167 °C

**Rendimento:** 77%, sólido amarelo.

### 6.2.2.9 Síntese do composto 9i



**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,51 (*s*, 2H, OH); 9,16 (*s*, 2H, H<sub>11</sub>); 8,85 (*s*, 2H, H<sub>1</sub>); 7,84-7,78 (*m*, 2H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>); 7,56 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 8,7 Hz); 7,48-7,39 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6,90-6,44 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,40-4,30 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 4,14-4,08 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 3,85 (*s*, 6H, H<sub>14</sub>); 2,32-2,26 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A72, página 205)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3380 ( $\nu$  O-H), 3052 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1610 ( $\nu$  C=N), 1584 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1292 ( $\nu$  C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A73, página 206)

**Faixa de fusão:** 141-143 °C

**Rendimento:** 73%, sólido amarelo.

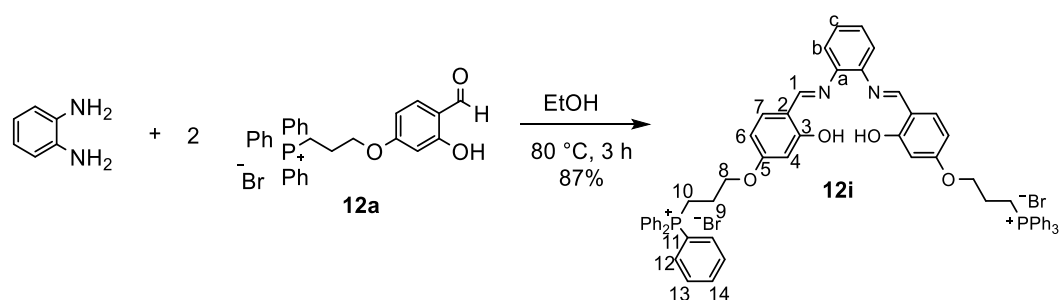


**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3450 ( $\nu$  O-H), 3368 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1624 ( $\nu$  C=N), 1578 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1282 ( $\nu$  C-O), 1084 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A77, página 208)

**Faixa de fusão:** 134-136 °C

**Rendimento:** 83%, sólido amarelo.

### 6.2.2.12 Síntese do composto 12i



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,50 (s, 2H, OH); 8,87 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,93-7,78 (m, 30H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,58 (d, 2H, H<sub>6</sub>); 7,49-7,30 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6,55 (d, 2H, H<sub>7</sub>); 6,47 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,27-4,11 (m, 4H, H<sub>10</sub>); 3,86-3,70 (m, 4H, H<sub>8</sub>); 2,08-1,91 (m, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A78, página 208)

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm: 163,4 (C<sub>3</sub>); 162,8 (C<sub>5</sub>); 162,5 (C<sub>1</sub>); 141,6 (C<sub>2</sub>); 135,0 (C<sub>b</sub>); 134,1 (C<sub>14</sub>,  $^4J_{14,P} = 3,4$  Hz); 133,6 (C<sub>13</sub>,  $^3J_{13,P} = 9,6$  Hz); 130,1 (C<sub>12</sub>,  $^2J_{12,P} = 13,3$  Hz); 127,3 (C<sub>c</sub>); 118,7 (C<sub>6</sub>); 117,8 (C<sub>11</sub>); 113,4 (C<sub>a</sub>); 107,0 (C<sub>4</sub>); 101,5 (C<sub>7</sub>); 67,0 (C<sub>8</sub>,  $^3J_{8,P} = 20,1$  Hz); 21,9 (C<sub>9</sub>); 17,6 (C<sub>10</sub>,  $^1J_{10,P} = 51,4$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A79, página 209)

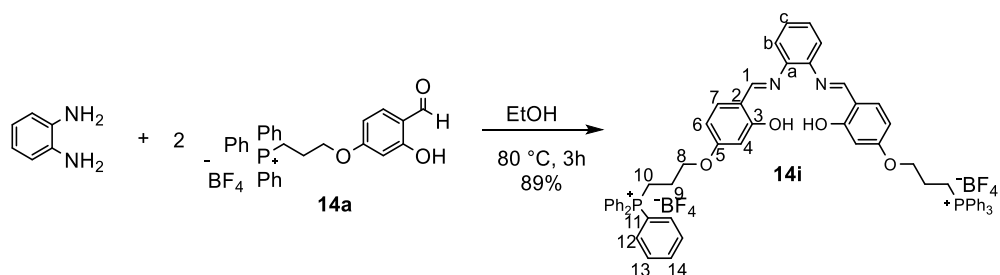
**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3421 ( $\nu$  O-H), 3054 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1610 ( $\nu$  C=N), 1510 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1438 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1296 ( $\nu$  C-O), 1114 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A80, página 209)

**Faixa de fusão:** 173-175 °C

**Rendimento:** 87%, sólido amarelo.



### 6.2.2.14 Síntese do composto 14i



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,48 (s, 2H, OH); 8,85 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,93-7,80 (m, 30H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,58 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,2$  Hz); 7,46-7,30 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6,53 (d, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,2$  Hz); 6,45 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,20-4,14 (m, 4H, H<sub>10</sub>); 3,84-3,72 (m, 4H, H<sub>8</sub>); 2,00-1,95 (m, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A83, página 211)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3430 ( $\nu$  O – H); 3054 ( $\nu$  C-H de aromático), 1614 ( $\nu$  C=N), 1562-1482 ( $\nu$  C=C de aromático), 1266 ( $\nu$  C – O).

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 89%, sólido amarelo.

### 6.2.3 Síntese dos complexos de paládio(II) (1Pd – 14Pd)

Após a obtenção das *bis*-iminas, o próximo passo foi a obtenção dos complexos de paládio(II), Figura 49, utilizando o acetato de paládio(II) como fonte do metal. Neste trabalho foram sintetizadas catorze complexos de paládio(II) seguindo a metodologia adaptada publicada pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>44</sup>

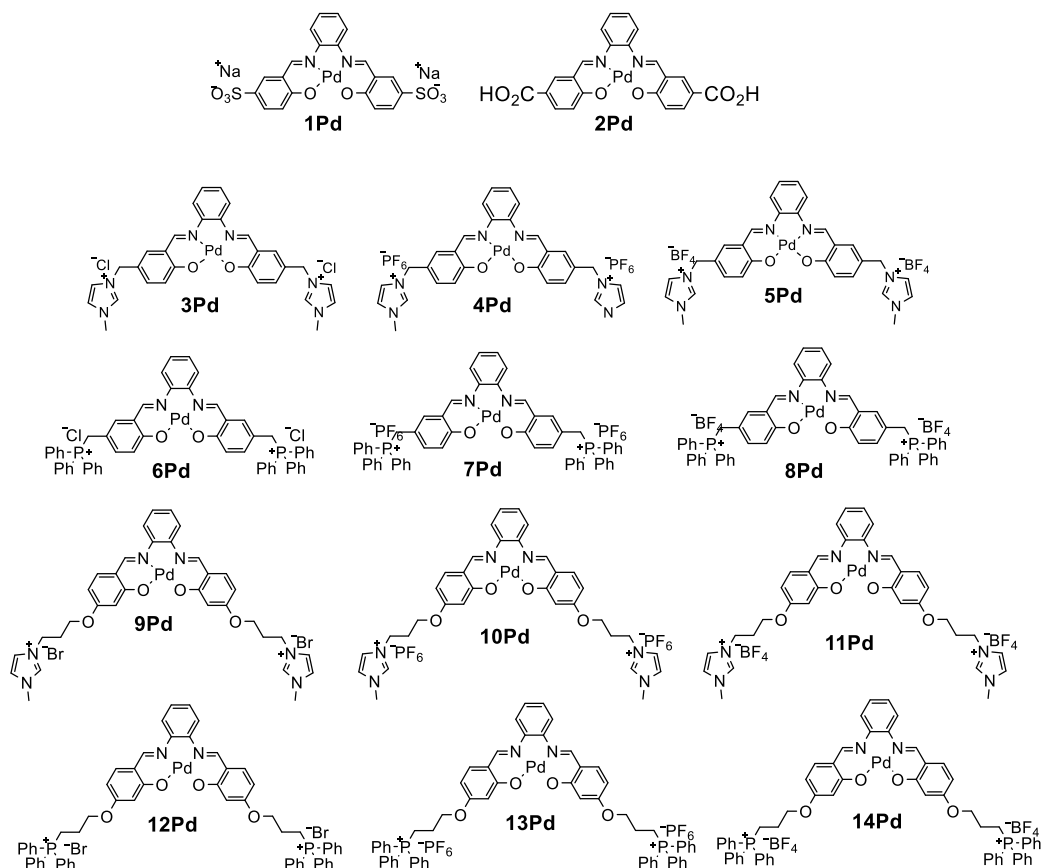
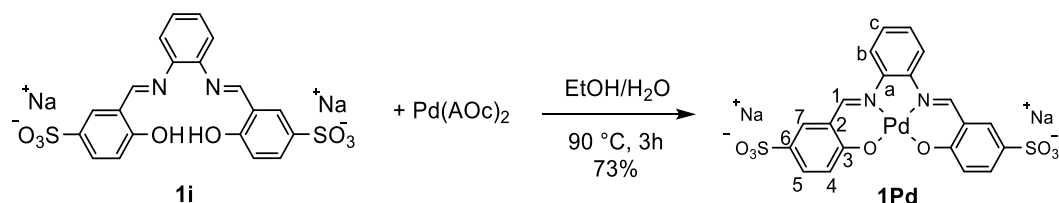


Figura 49. Complexos de paládio(II).

### ***Procedimento geral de síntese dos complexos de paládio(II)***

Em um balão de 10,0 mL solubilizou-se 0,25 mmol da *bis*-imina correspondente em 2,00 mL de etanol e o sistema foi mantido a temperatura de refluxo e agitação constante. Após a solubilização do material, adicionaram-se 56,0 mg de acetato de paládio(II) (0,25 mmol) à solução. A reação foi monitorada por CCD e após 2-4 h de reação, o precipitado foi filtrado à pressão reduzida e o sólido foi lavado com etanol gelado.

### 6.2.3.1 Síntese do composto 1Pd



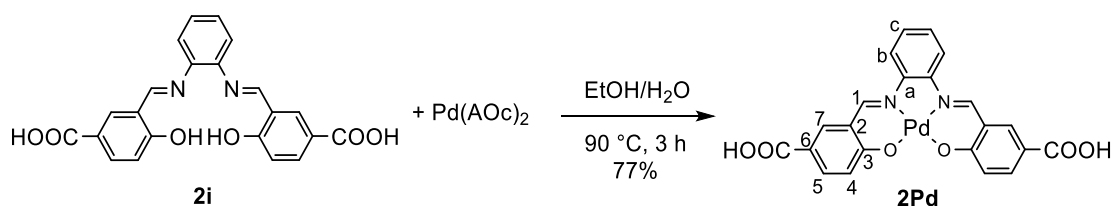
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,26 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,47-8,33 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 8,11 (s, 2H, H<sub>7</sub>); 7,64 (*d*, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,5$  Hz); 7,50-7,35 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,92 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,5$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A84, página 211)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1606 ( $\nu$  C=N), 1183 ( $\nu$  C-O), 1038 ( $\nu$  S-O). (Espectro nos Anexos: Figura A85, página 212)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 73%, sólido verde escuro.

### 6.2.3.2 Síntese do composto 2Pd



**RMN de  $^1\text{H}$ :** (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, constante de acoplamento): 12,43 (s, 2H, COOH); 9,17 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,42 (s, 2H, H<sub>7</sub>); 8,32-8,19 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,84 (*d*, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,8$  Hz); 7,32 -7,25 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,93 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,8$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A86, página 212)

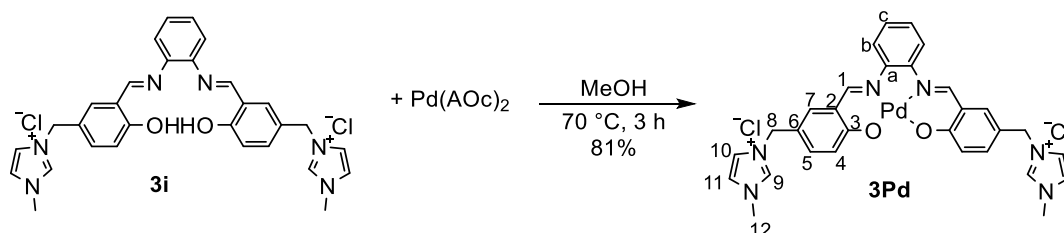
**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3428 ( $\nu$  O-H), 3047 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1676 ( $\nu$  C=O), 1605 ( $\nu$  C=N), 1522 ( $\nu$  C=C<sub>arom</sub>), 1301 ( $\nu$  C-O<sub>ácido</sub>).



**PF:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 77%, sólido marrom

### 6.2.3.3 Síntese do composto 3Pd



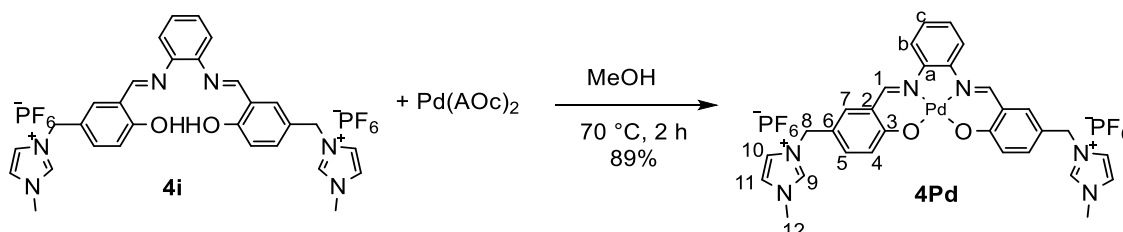
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,16 (s, 2H, H<sub>9</sub>); 9,10 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,33-8,22 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,77-7,70 (*m*, 6H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>7</sub>); 7,46 (*d*, 2H, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8,3 Hz); 7,40-7,26 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 7,00 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8,5 Hz); 5,33 (s, 4H, H<sub>8</sub>); 3,36 (s, 6H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A87, página 213)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3036 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1609 ( $\nu$  C=N), 1265 ( $\nu$  C-O).

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 81%, sólido marrom castanho.

### 6.2.3.4 Síntese do composto 4Pd



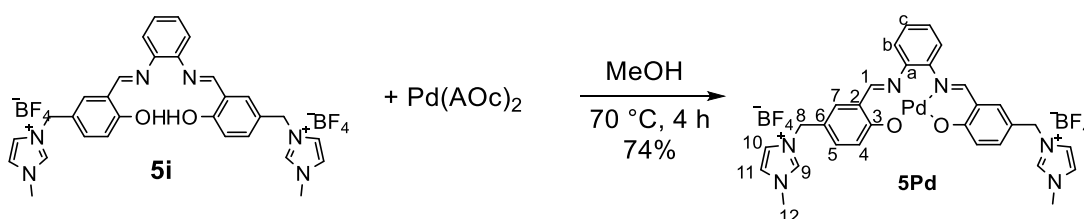
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,16 (s, 2H,  $\text{H}_9$ ); 9,10 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ); 8,26-8,20 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ); 7,78-7,72 (m, 6H,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_7$ ); 7,50-7,40 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_c$ ); 7,01 (d, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{4,5} = 8,5$  Hz); 5,33 (s, 4H,  $\text{H}_8$ ); 3,36 (s, 6H,  $\text{H}_{12}$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A88, página 213)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3161 ( $\nu$  C- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 1612 ( $\nu$  C=N), 1163 ( $\nu$  C-O), 843 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A89, página 214)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 89%, sólido marrom castanho.

### 6.2.3.5 Síntese do composto 5Pd



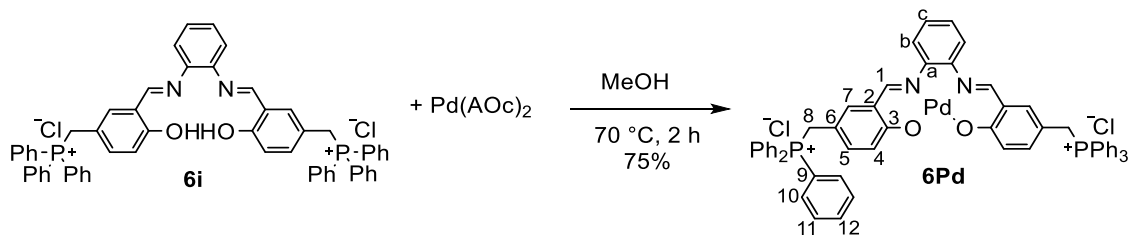
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,16 (s, 2H,  $\text{H}_9$ ); 9,10 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ); 8,27-8,21 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ); 7,80-7,70 (m, 6H,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_7$ ); 7,46 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_c$ ); 6,99 (d, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{4,5} = 8,5$  Hz); 5,33 (s, 4H,  $\text{H}_8$ ); 3,36 (s, 6H,  $\text{H}_{12}$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A90, página 214)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3086 ( $\nu$  C- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 1610 ( $\nu$  C=N), 1239 ( $\nu$  C-O), 1098 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A91, página 215)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 74%, sólido marrom escuro.

### 6.2.3.6 Síntese do composto 6Pd



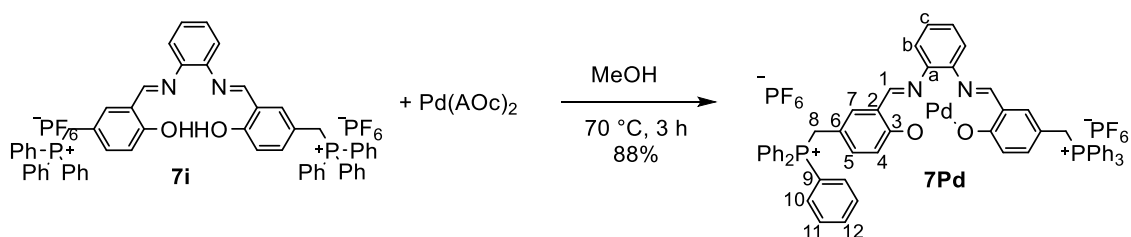
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,90 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,28-8,23 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,92-7,89 (*m*, 6H, H<sub>12</sub>); 7,78-7,66 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,46-7,40 (*m*, 4H, H<sub>c</sub>, H<sub>7</sub>); 6,84-6,72 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>); 5,09 (*d*, 4H, H<sub>11</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>8,P</sub> = 14,9 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A92, página 215)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3053 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1607 ( $\nu$  C=N), 1437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1268 ( $\nu$  C-O), 1110 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A93, página 216)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 75%, sólido marrom escuro.

### 6.2.3.7 Síntese do composto 7Pd



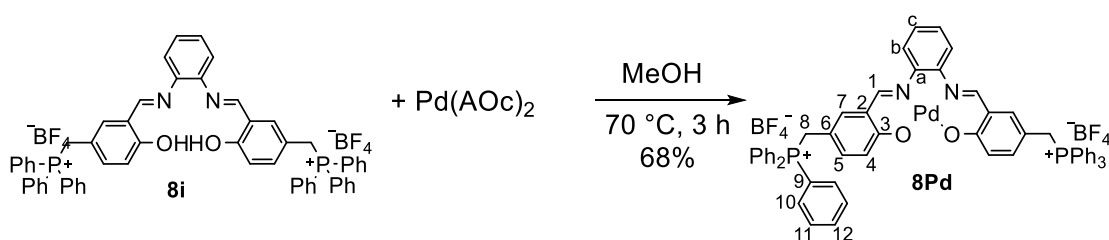
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,90 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,28-8,22 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,96-7,90 (*m*, 6H, H<sub>12</sub>); 7,80-7,68 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,46-7,40 (*m*, 4H, H<sub>c</sub>, H<sub>7</sub>); 6,86-6,72 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>); 5,08 (*d*, 4H, H<sub>11</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>8,P</sub> = 14,9 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A94, página 216)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3056 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1607 ( $\nu$  C=N), 14437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1271 ( $\nu$  C-O), 1111 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>), 842 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A95, página 217)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 88%, sólido marrom escuro.

### 6.2.3.8 Síntese do composto 8Pd



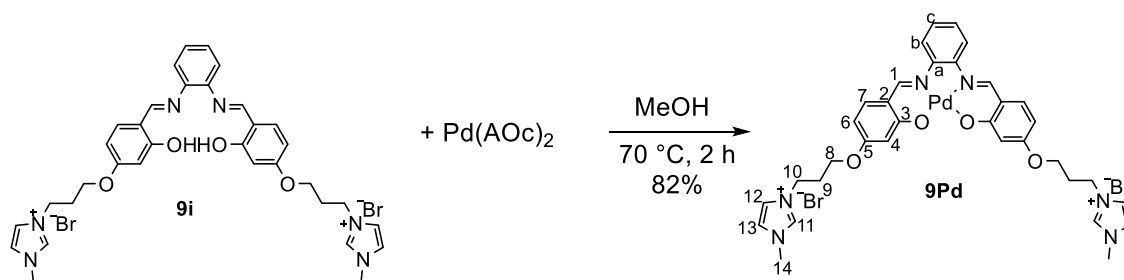
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,90 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,30-8,23 (s, 2H, H<sub>b</sub>); 7,94-7,87 (*m*, 6H, H<sub>12</sub>); 7,80-7,65 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,45-7,41 (*m*, 4H, H<sub>c</sub>, H<sub>7</sub>); 6,84-6,70 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>); 5,08 (*d*, 4H, H<sub>11</sub>, <sup>2</sup>J<sub>8,P</sub> = 14,9 Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A96, página 217)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1607 ( $\nu$  C=N), 1437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1282 ( $\nu$  C-O), 1110 ( $\nu$  P-C<sub>arom</sub>), 1084 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A97, página 218)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 68%, sólido marrom escuro.

### 6.2.3.9 Síntese do composto 9Pd



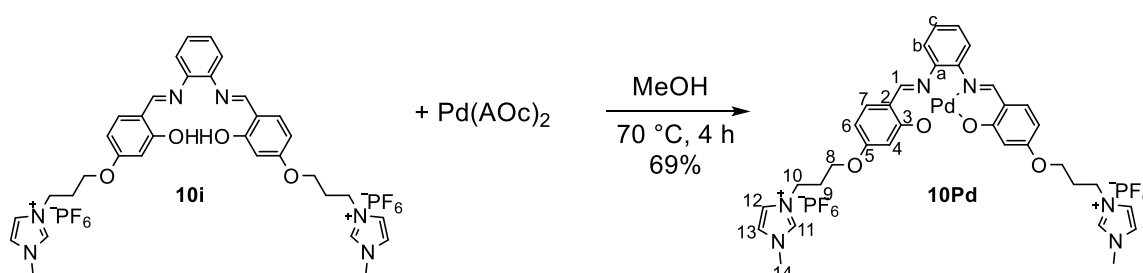
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,18 (s, 2H,  $\text{H}_{11}$ ); 8,74 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ); 8,30-8,20 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ); 7,89-7,74 (m, 2H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{13}$ ); 7,60 (d, 2H,  $\text{H}_7$ ,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,17-7,00 (m, 2H,  $\text{H}_c$ ); 6,60-6,50 (m, 4H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_6$ ); 4,44-4,36 (m, 4H,  $\text{H}_{10}$ ); 4,18-4,08 (m, 4H,  $\text{H}_8$ ); 3,90 (s, 6H,  $\text{H}_{14}$ ); 2,36-2,30 (m, 4H,  $\text{H}_9$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A98, página 218)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3053 ( $\nu$  C- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 1599 ( $\nu$  C=N), 1250 ( $\nu$  C-O). (Espectro nos Anexos: Figura A99, página 219)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 82%, sólido verde escuro.

### 6.2.3.10 Síntese do composto 10Pd



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,18 (s, 2H,  $\text{H}_{11}$ ); 8,73 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ); 8,29-8,22 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ); 7,87-7,75 (m, 2H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{13}$ ); 7,59 (d, 2H,  $\text{H}_7$ ,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,20-7,00 (m, 2H,  $\text{H}_c$ ); 6,56-

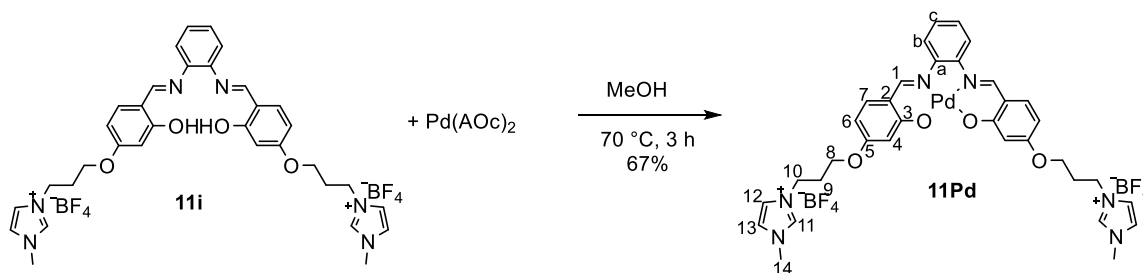
48 (*m*, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,45-4,35 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 4,16-4,10 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 3,89 (*s*, 6H, H<sub>14</sub>); 2,37-2,30 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A100, página 219)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3171 ( $\nu$  C-H<sub>arom</sub>), 1617 ( $\nu$  C=N), 1223 ( $\nu$  C-O), 838 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A101, página 220)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 69%, sólido marrom escuro.

### 6.2.3.11 Síntese do composto 11Pd



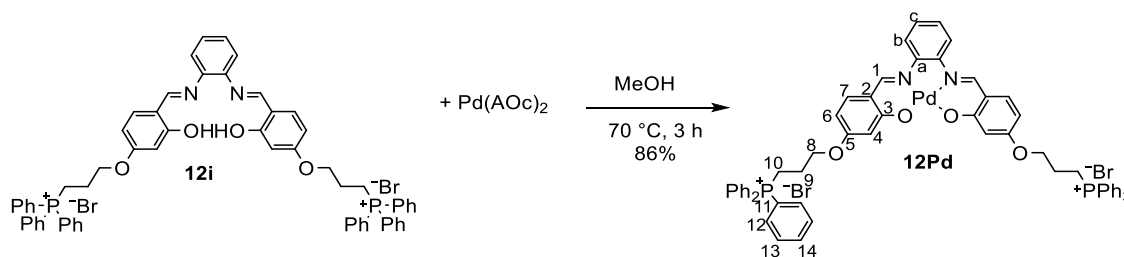
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 9,18 (*s*, 2H, H<sub>11</sub>); 8,74 (*s*, 2H, H<sub>11</sub>); 8,32-8,25 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,85-7,74 (*m*, 2H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>); 7,60 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 8,7 Hz); 7,15-7,00 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,60-6,48 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,43-4,36 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 4,16-4,10 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 3,90 (*s*, 6H, H<sub>14</sub>); 2,37-2,31 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A102, página 220)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 1601 ( $\nu$  C=N), 1271 ( $\nu$  C-O), 1084 ( $\nu$  B-F). (Espectro nos Anexos: Figura A103, página 221)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 67%, sólido castanho escuro.

### 6.2.3.12 Síntese do composto 12Pd



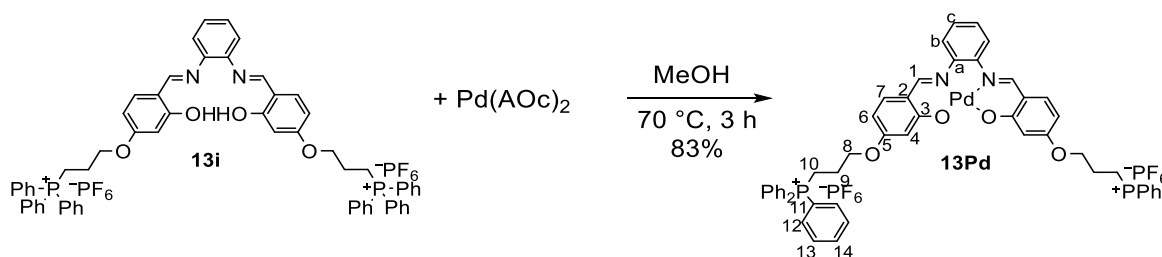
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,98 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,26-8,10 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,95-7,61 (*m*, 30H, H<sub>Ph</sub>); 7,57 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8,7 Hz); 7,34-7,21 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,38 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 6,31 (*d*, 2H, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8,7 Hz); 4,22-3,97 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 3,76-3,55 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 2,02-1,84 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A104, página 221)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>):** 3053 (v C-H<sub>arom</sub>), 1599 (v C=N), 1437 ( $\delta$  P-CH<sub>2</sub>), 1263 (v C-O), 1112 (v P-C<sub>arom</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A105, página 222)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 86%, sólido verde escuro.

### 6.2.3.13 Síntese do composto 13Pd



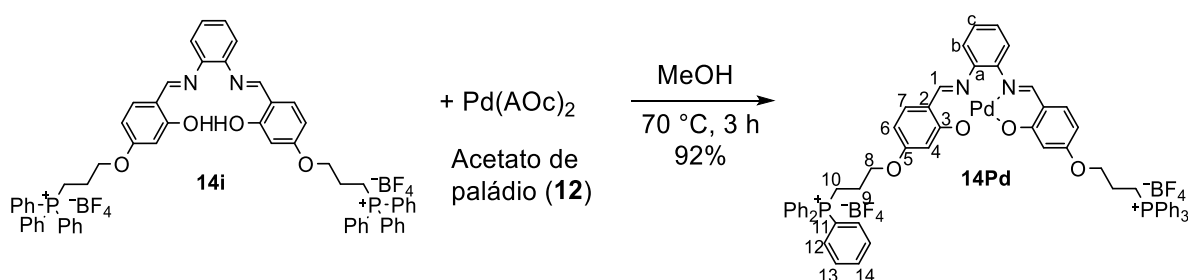
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,94 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,20-8,15 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,82-7,65 (*m*, 30H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,56 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8,7 Hz); 7,30-7,25 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,38-6,6,26 (*m*, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,18-4,08 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 3,72-3,66 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 1,98-1,92 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A106, página 222)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3062 ( $\nu$  C-H de aromático), 1601 ( $\nu$  C=N), 1212 ( $\nu$  C – O), 839 ( $\nu$  P-F). (Espectro nos Anexos: Figura A107, página 223)

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 83%, sólido castanho avermelhado.

### 6.2.3.14 Síntese do composto 14Pd



**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 8,94 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 8,21-8,10 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,86-7,66 (*m*, 30H, H<sub>Ph</sub>); 7,57 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>7,6</sub> = 8,7 Hz); 7,31-7,25 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,40-6,27 (*m*, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>); 4,14-4,06 (*m*, 4H, H<sub>10</sub>); 3,70-3,63 (*m*, 4H, H<sub>8</sub>); 2,00-1,90 (*m*, 4H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A108, página 223)

**IV (KBr)  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3054 ( $\nu$  C-H de aromático), 1602 ( $\nu$  C=N), 1213 ( $\nu$  C – O), 1084 ( $\nu$  B-F).

**Faixa de fusão:** maior que 250 °C (limite do fusômetro)

**Rendimento:** 92%, sólido preto.

## 6.3 Testes da reação de Heck

### Metodologia geral para a reação de Heck



Em um tubo reacional, foram adicionados 83,9 mg de fosfato de potássio (0,72 mmol, 2 equivalentes), 56,0 mg do bromobenzeno (0,36 mmol, 38  $\mu\text{L}$ , 1 equivalente), 56 mg de estireno (0,54 mmol, 62,0  $\mu\text{L}$ , 1,50 equivalente), 20,4  $\mu\text{L}$  de Tween 20 e 1000  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Após a homogeneização desta mistura, foram adicionados 10,0  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque em água dos complexos na concentração de  $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $10^{-3} \%$  mol). Esse sistema foi fechado com uma tampa com um septo de teflon e o tubo foi colocado em um bloco de aquecimento a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 h. Após esse período, o tubo foi retirado do aquecimento e esperou-se atingir a temperatura ambiente. Foram adicionados 5,00 mL de água, seguido de uma extração líquido-líquido com  $5 \times 5,00 \text{ mL}$  de clorofórmio. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo obtido foi transferido para um balão de 5,00 mL, improvisou-se um sistema de microdestilação para a retirada de resquícios do estireno e bromobenzeno que não reagiram e o sólido foi separado para caracterização em ponto de fusão e RMN de  $^1\text{H}$  para a confirmação de pureza.

### ***Metodologia geral para o teste de reciclo***

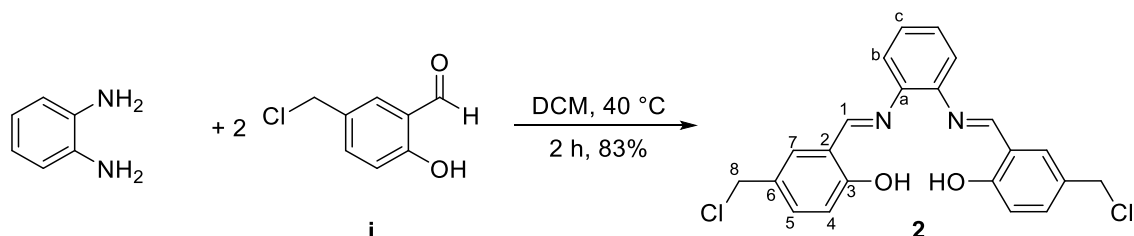
Em um tubo reacional, foram adicionados 83,9 mg de fosfato de potássio (0,72 mmol, 2 equivalentes), 56,0 mg do bromobenzeno (0,36 mmol, 38  $\mu\text{L}$ , 1 equivalente), 56 mg de estireno (0,54 mmol, 62,0  $\mu\text{L}$ , 1,50 equivalente), 20,4  $\mu\text{L}$  de Tween 20 e 1000  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Após a homogeneização desta mistura, foram adicionados 10,0  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque em água dos complexos na concentração de  $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $10^{-3} \%$  mol). Esse sistema foi fechado com uma tampa com um septo de teflon e o tubo foi colocado em um bloco de aquecimento a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 h. Após esse período, o tubo foi retirado do aquecimento e esperou-se atingir a temperatura ambiente. Foi feita uma extração líquido-líquido com  $5 \times 5,00 \text{ mL}$  de clorofórmio. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida e reservada. A fase aquosa foi reaproveitada para realizar o 1º teste de reciclo, adicionando-se novamente os reagentes (bromobenzeno, estireno, fosfato de potássio e Tween 20), repetindo-se o mesmo procedimento reacional e de extração

líquido-líquido, obtendo-se assim, na fase orgânica, o produto do 1º reciclo. Esse processo foi repetido mais três vezes.

## 6.4 Síntese dos complexos iônicos de paládio(II) derivados das bis-aminas iônicas (3rPd, 6rPd, 9rPd e 12rPd)

### 6.4.1 Síntese das bis-iminas halogenadas

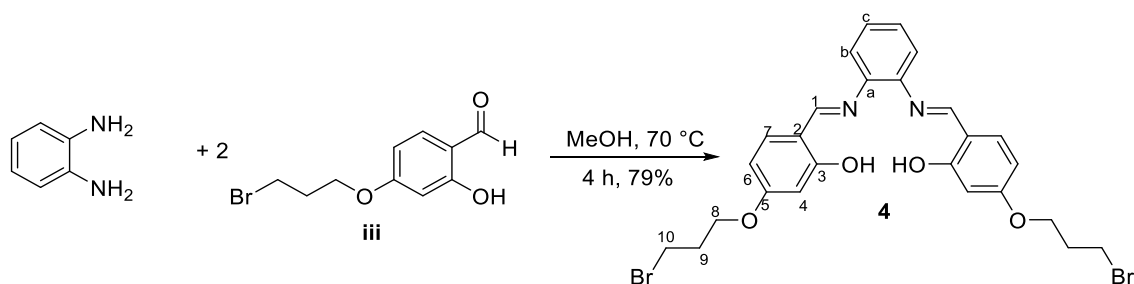
#### 6.4.1.1 Síntese do composto 2



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,40 (s, 2H, OH); 8,30 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,27 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^4J_{7,5} = 2,1$  Hz); 6,96 (d, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,7$  Hz); 6,84-6,76 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 6,75-6,68 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,22 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,7$  Hz); 6,38 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,17 (s, 4H, H<sub>8</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A109, página 224)

**Rendimento:** 83%, sólido laranja.

#### 6.4.1.2 Síntese do composto 4

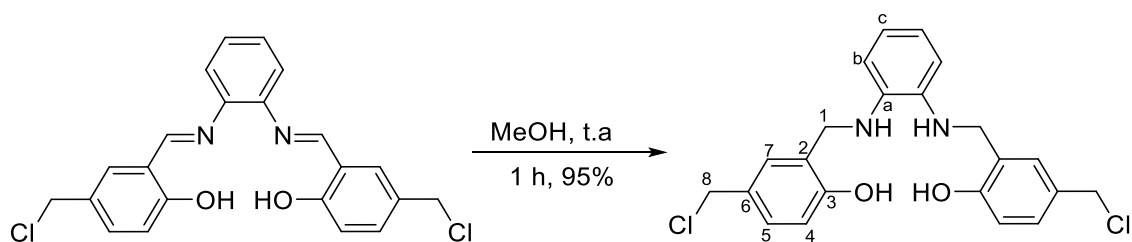


**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,06 (s, 2H, OH); 10,01 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 7,76 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,62-7,55 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 7,54-7,48 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,66 (d, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,59 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,22-3,97 (m, 4H, H<sub>10</sub>); 4,16 (t, 2H, H<sub>8</sub>,  $^3J_{8,9} = 6,0$  Hz); 3,59 (t, 2H, H<sub>10</sub>,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 2,34 (qu, 2H, H<sub>9</sub>,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A111, página 225)

**Rendimento:** 79%, sólido amarelo.

## 6.4.2 Síntese das bis-aminas halogenadas

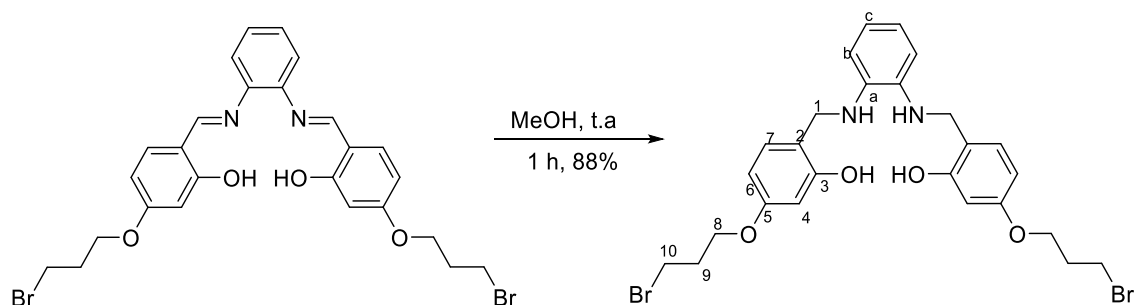
### 6.4.2.1 Síntese do composto 3



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,06 (s, 2H, OH); 7,47 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,5} = 2,1$  Hz); 7,15 (dd, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,7$  Hz,  $^4J_{5,7} = 2,1$  Hz); 7,04-6,97 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 6,95-6,88 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,42 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,7$  Hz); 5,58 (t, 2H, NH,  $^3J_{NH,1} = 2,3$  Hz); 4,23-4,15 (m, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A113, página 226)

**Rendimento:** 95%, sólido amarelo.

### 6.4.2.2 Síntese do composto 5

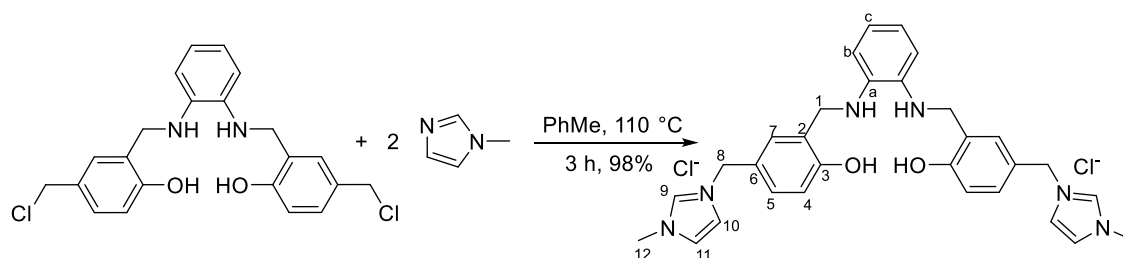


**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,01 (s, 2H, OH); 7,69 (d, 2H,  $\text{H}_7$ ,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,53-7,47 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ); 7,45-7,40 (m, 2H,  $\text{H}_c$ ); 6,56 (d, 2H,  $\text{H}_6$ ,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,50 (s, 2H,  $\text{H}_4$ ); 4,22-3,97 (m, 4H,  $\text{H}_{10}$ ); 5,61 (t, 2H, NH,  $^3J_{\text{NH},1} = 2,3$  Hz); 4,43-4,38 (m, 8H,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_8$ ); 3,59 (t, 2H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J_{10,9} = 6,0$  Hz); 2,34 (qu, 2H,  $\text{H}_9$ ,  $^3J_{9,8} = ^3J_{9,10} = 6,0$  Hz). (Espectro nos Anexos: Figura A115, página 227)

**Rendimento:** 88%, sólido amarelo.

### 6.4.3 Adição dos grupos iônicos

#### 6.4.3.1 Síntese do composto 3r

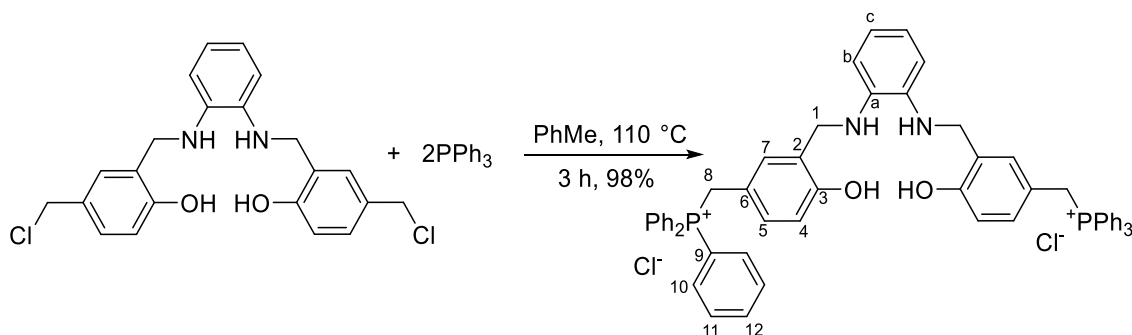


**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,70 (s, 2H, OH); 8,83 (s, 2H,  $\text{H}_9$ ); 7,70-7,68 (m, 4H,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{11}$ ); 7,67 (s, 2H,  $\text{H}_7$ ); 7,62 (d, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $^3J_{5,4} = 8,7$  Hz); 7,50-7,30 (m, 4H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ); 6,94 (d, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J_{4,5} = 8,7$  Hz); 5,52 (t, 2H, NH,  $^3J_{\text{NH},1} = 2,3$  Hz); 5,30 (s, 4H,  $\text{H}_8$ ); 4,07 (d,

4H, H<sub>1</sub>;  $^3J_{1, \text{NH}} = 2,3 \text{ Hz}$ ); 3,72 (s, 6H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A117, página 228)

**Rendimento:** 98%, sólido amarelo.

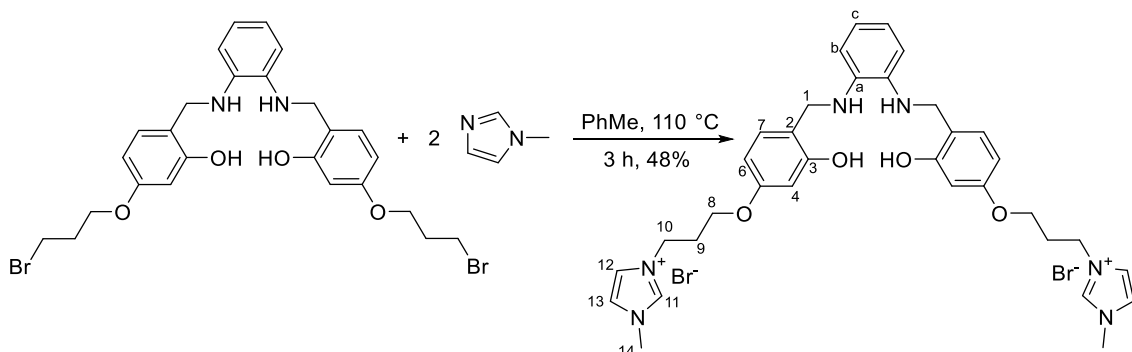
### 6.4.3.2 Síntese do composto 6r



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 10,38 (s, 2H, OH); 7,93-7,87 (*m*, 6H, H<sub>12</sub>); 7,80-7,66 (*m*, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,43-7,38 (*m*, 4H, H<sub>7</sub>, H<sub>5</sub>); 7,50-7,30 (*m*, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6,81 (*d*, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,7 \text{ Hz}$ ); 5,71 (*t*, 2H, NH,  $^3J_{\text{NH}, 1} = 2,3 \text{ Hz}$ ); 5,13 (s, 4H, H<sub>8</sub>); 4,11 (*d*, 4H, H<sub>1</sub>;  $^3J_{1, \text{NH}} = 2,3 \text{ Hz}$ ). (Espectro nos Anexos: Figura A119, página 229)

**Rendimento:** 98%, sólido amarelo.

### 6.4.3.3 Síntese do composto 9r

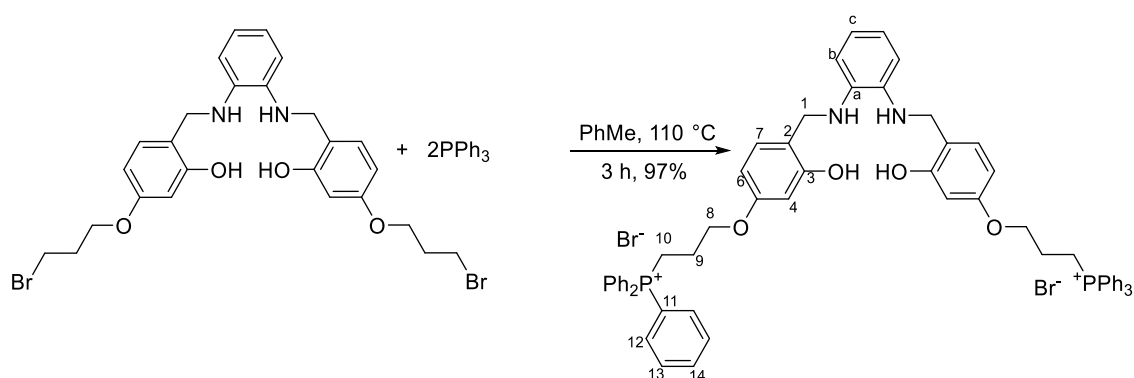


**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição,

constante de acoplamento): 10,43 (s, 2H, OH); 8,75 (s, 2H, H<sub>11</sub>); 7,80-7,76 (m, 2H, H<sub>12</sub>); 7,72-7,64 (m, 2H, H<sub>13</sub>); 7,55 (d, 2H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,12-7,06 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 7,00-6,92 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,51 (d, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,47 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,22-3,97 (m, 4H, H<sub>1</sub>); 5,62 (t, 2H, NH,  $^3J_{NH,1} = 2,3$  Hz); 4,40-4,30 (m, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>); 4,12-4,04 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 2,35-2,25 (m, 2H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A120, página 229)

**Rendimento:** 48%, sólido amarelo.

#### 6.4.3.4 Síntese do composto 12r

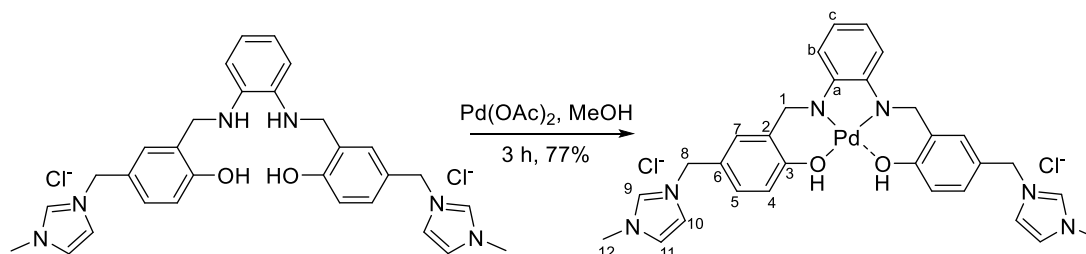


**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz; DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 11,30 (s, 2H, OH); 7,95-7,50 (m, 30H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,10 (d, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 7,12-7,06 (m, 2H, H<sub>b</sub>); 7,00-6,92 (m, 2H, H<sub>c</sub>); 6,51 (d, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,47 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,22-3,97 (m, 4H, H<sub>1</sub>); 5,62 (t, 2H, NH,  $^3J_{NH,1} = 2,3$  Hz); 4,40-4,30 (m, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>); 4,12-4,04 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 2,35-2,25 (m, 2H, H<sub>9</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A121, página 230)

**Rendimento:** 97%, sólido amarelo.

## 6.4.4 Síntese dos complexos de paládio(II) das *bis*-aminas iônicas

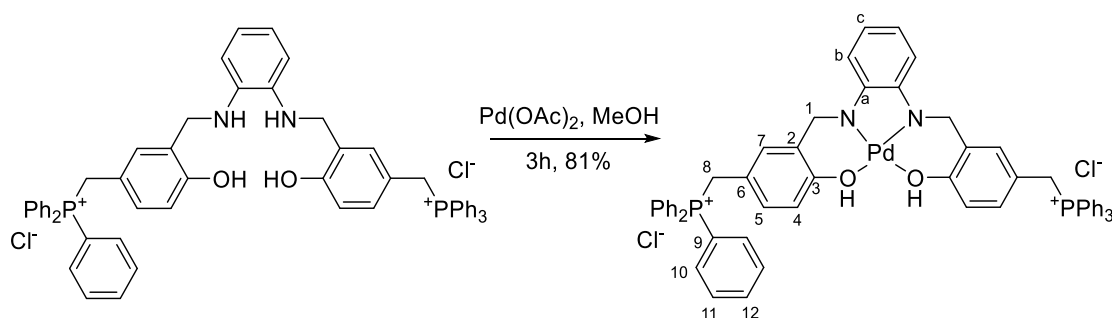
### 6.4.4.1 Síntese do composto 3rPd



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,70 (s, 2H, OH); 9,16 (s, 2H, H<sub>9</sub>); 8,28-8,22 (m, 4H, H<sub>b</sub>); 7,80-7,70 (m, 6H, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,50-7,40 (m, 4H, H<sub>c</sub>, H<sub>5</sub>); 7,00 (d, 2H, H<sub>5</sub>,  $^3J_{5,4} = 8,7$  Hz); 5,33 (s, 4H, H<sub>8</sub>); 4,08 (s, 4H, H<sub>1</sub>); 3,36 (s, 6H, H<sub>12</sub>). (Espectro nos Anexos: Figura A122, página 230)

**Rendimento:** 77%, sólido marrom.

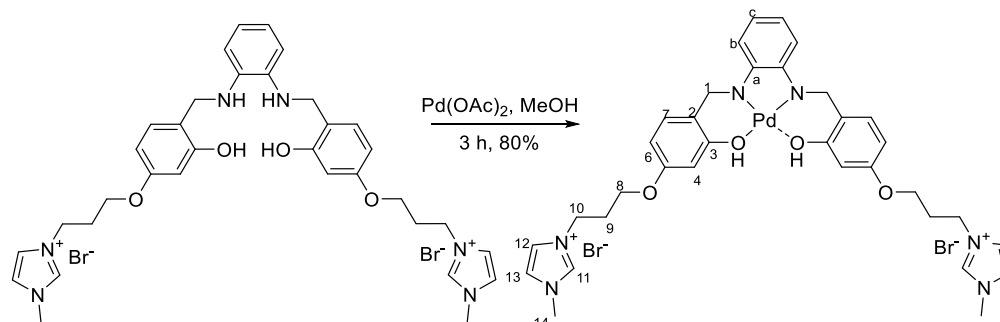
### 6.4.4.2 Síntese do composto 6rPd



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 12,58 (s, 2H, OH); 7,93-7,87 (m, 6H, H<sub>12</sub>); 7,80-7,66 (m, 24H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>); 7,43-7,38 (m, 4H, H<sub>7</sub>, H<sub>5</sub>); 7,50-7,30 (m, 4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6,81 (d, 2H, H<sub>4</sub>,  $^3J_{4,5} = 8,7$  Hz); 5,13 (s, 4H, H<sub>8</sub>); 4,11 (d, 4H, H<sub>1</sub>;  $^3J_{1, \text{NH}} = 2,3$  Hz).

**Rendimento:** 81%, sólido marrom.

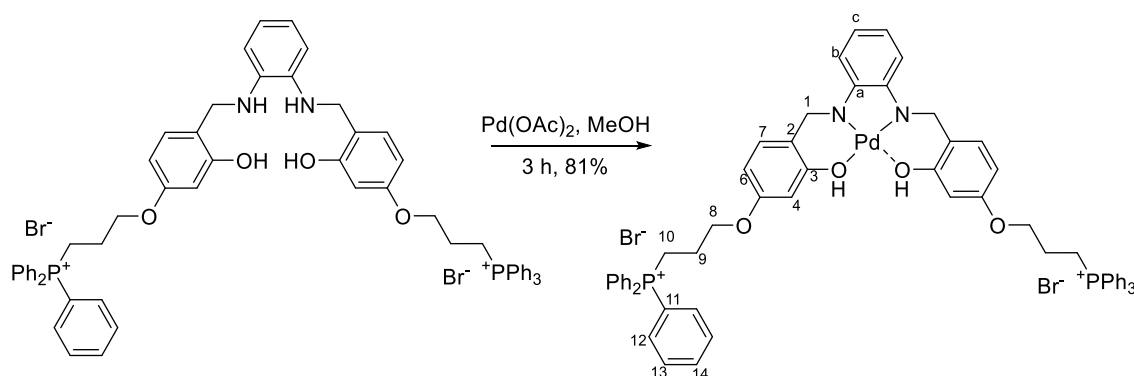
#### 6.4.4.3 Síntese do composto 9rPd



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 12,38 (s, 2H, OH); 8,75 (s, 2H, H<sub>9</sub>); 7,80-7,76 (*m*, 2H, H<sub>12</sub>); 7,72-7,64 (*m*, 2H, H<sub>13</sub>); 7,55 (*d*, 2H, H<sub>7</sub>,  $^3J_{7,6} = 8,7$  Hz); 7,12-7,06 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,00-6,92 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,51 (*d*, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,47 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,22-3,97 (*m*, 4H, H<sub>1</sub>); 4,40-4,30 (*m*, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>); 4,12-4,04 (*m*, 2H, H<sub>10</sub>); 2,35-2,25 (*m*, 2H, H<sub>9</sub>).

**Rendimento:** 80%, sólido marrom.

#### 6.4.4.4 Síntese do composto 12rPd



**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  ppm, (multiplicidade, integração, atribuição, constante de acoplamento): 13,30 (s, 2H, OH); 7,95-7,50 (*m*, 30H, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>); 7,10 (*d*, 2H, H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 7,12-7,06 (*m*, 2H, H<sub>b</sub>); 7,00-6,92 (*m*, 2H, H<sub>c</sub>); 6,51 (*d*, 2H,



H<sub>6</sub>,  $^3J_{6,7} = 8,7$  Hz); 6,47 (s, 2H, H<sub>4</sub>); 4,22-3,97 (m, 4H, H<sub>1</sub>); 4,40-4,30 (m, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>); 4,12-4,04 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 2,35-2,25 (m, 2H, H<sub>9</sub>).

**Rendimento:** 81%, sólido marrom.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

<sup>1</sup> Heck, R.F. Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by group VIII metal derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5518–5526.

<sup>2</sup> Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* 1979, 20, 3437–3440.

<sup>3</sup> Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: Catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 4467–4470.

<sup>4</sup> King, Anthony O., Nobuhisa Okukado, and Ei-ichi Negishi. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* 1997, 19, 683-684.

<sup>5</sup> Milstein, D.; Stille, J.K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3636–3638.

<sup>6</sup> Dounay, Amy B., and Larry E. Overman. The asymmetric intramolecular Heck reaction in natural product total synthesis. *Chemical reviews.* 2003, 103, 2945-2964.

<sup>7</sup>Nicolaou, Kyriacus C., Paul G. Bulger, and David Sarlah. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angewandte Chemie International Edition.* 2005, 44, 4442-4489.

<sup>8</sup> Heravi, Majid M., and Leyla Mohammadkhani. Recent applications of Stille reaction in total synthesis of natural products: An update. *Journal of Organometallic Chemistry.* 2018, 869, 106-200.

---

<sup>9</sup> Haider, Maximilian, et al. Total Synthesis of the Cephalotaxus Norditerpenoids (±)-Cephanolides A–D. *Journal of the American Chemical Society*. 2021, 143, 2710-2715.

<sup>10</sup> Heck, Richard F., and J. P. Nolley Jr. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of organic chemistry*. 1972, 37, 2320-2322.

<sup>11</sup> NOBELPRIZE.ORG. The Nobel Prize in Chemistry 2010. Disponível em: <[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/)>. Acessado em 15 de julho de 2018.

<sup>12</sup> Dieck, H. A., and R-F\_ Heck. Organophosphinepalladium complexes as catalysts for vinylic hydrogen substitution reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 1974, 96, 1133-1136.

<sup>13</sup> Butler, E., Doran, R., Wilson, C. M., & Guiry, P. G. Vinyl substitutions with organopalladium intermediates. *Comprehensive Organic Synthesis II*. 2014, 4, 810-890.

<sup>14</sup> Jutand, Anny. Mechanisms of the Mizoroki–Heck reaction. *The Mizoroki–Heck Reaction*. 2009, 1, 1-50.

<sup>15</sup> Overman, Larry E., Daniel J. Ricca, and Vinh D. Tran. First total synthesis of scopadulcic acid B. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, 115, 2042-2044.

<sup>16</sup> Danishefsky, S. J., Masters, J. J., Young, W. B., Link, J. T., Snyder, L. B., Magee, T. V., ... & Di Grandi, M. J. Total synthesis of baccatin III and taxol. *Journal of the American Chemical society*. 1996, 118, 2843-2859.

<sup>17</sup> Zhang, Y., Wu, G. Z., Agnel, G., & Negishi, E. I. One-step construction of fused tricyclic and tetracyclic structures from acyclic precursors via cyclic carbopalladation. *Journal of the American Chemical Society*. 1990, 112, 8590-8592.

---

<sup>18</sup> Balinge, K. R., & Bhagat, P. R. Palladium–N-heterocyclic carbene complexes for the Mizoroki–Heck reaction: An appraisal. *Comptes Rendus Chimie*. 2017, 20, 773-804.

<sup>19</sup> Christoffel, F., & Ward, T. R. Palladium-catalyzed Heck cross-coupling reactions in water: A comprehensive review. *Catalysis Letters*. 2018, 148, 489-511.

<sup>20</sup> Heravi, Majid M., and Vahideh Zadsirjan. *Recent Applications of Selected Name Reactions in the Total Synthesis of Alkaloids*. Elsevier, 2021.

<sup>21</sup> Suzuki, Noriyuki, Taiga Takabe, Yoshiko Yamauchi, Shun Koyama, Rina Koike, Masahiro Rikukawa, Wei-Ting Liao, Wen-Sheng Peng, and Fu-Yu Tsai. "Palladium-catalyzed Mizoroki-Heck reactions in water using thermoresponsive polymer micelles." *Tetrahedron*. 2019, 75, 1351-1358.

<sup>22</sup> Li, C. J., & Chen, L. Organic chemistry in water. *Chemical Society Reviews*. 2006, 35, 68-82.

<sup>23</sup> Simon, M. O., & Li, C. J. Green chemistry oriented organic synthesis in water. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41, 1415-1427.

<sup>24</sup> Li, C. J., & Trost, B. M. Green chemistry for chemical synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008, 105, 13197-13202.

<sup>25</sup> Bumagin, N. A., P. G. More, and I. P. Beletskaya. Synthesis of substituted cinnamic acids and cinnamionitriles via palladium catalyzed coupling reactions of aryl halides with acrylic acid and acrylonitrile in aqueous media. *Journal of organometallic chemistry*, 1989, 371, 397-401.

<sup>26</sup> Jeffery, T. Heck-type reactions in water. *Tetrahedron letters*. 1994, 35, 3051-3054.

---

<sup>27</sup> Nehra, P., Khungar, B., Pericherla, K., Sivasubramanian, S. C., & Kumar, A. Imidazolium ionic liquid-tagged palladium complex: an efficient catalyst for the Heck and Suzuki reactions in aqueous media. *Green Chemistry*, 2014, 16, 4266-4271.

<sup>28</sup> Augustine, R. L., & Techasauvapak, P. Heterogeneous catalysis in organic synthesis. Part 9. Specific site solvent effects in catalytic hydrogenations. *Journal of molecular catalysis*. 1994, 87, 95-105.

<sup>29</sup> Wu, S., Ma, H., Jia, X., Zhong, Y., & Lei, Z. Biopolymer-metal complex wool-Pd as a highly active heterogeneous catalyst for Heck reaction in aqueous media. *Tetrahedron*. 2011, 67, 250-256.

<sup>30</sup> Hajipour, A. R., Kalantari Tarrari, M., & Jajarmi, S. Synthesis and characterization of 4-AMTT-Pd(II) complex over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> as supported nanocatalyst for Suzuki-Miyaura and Mizoroki-heck cross-coupling reactions in water. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018, 32, e4171.

<sup>31</sup> Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Untersuchungen ü das Chinolin. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1864, 131, 112-117.

<sup>32</sup> Prakash, C. R., & Raja, S. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity of some novel 5-substituted Schiff and Mannich base of isatin derivatives. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2013, 17, 337-344.

<sup>33</sup> Thomas, A. B., Nanda, R. K., Kothapalli, L. P., & Hamane, S. C. Synthesis and biological evaluation of Schiff's bases and 2-azetidinones of isonocotinyldiazone as potential antidepressant and nootropic agents. *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016): S79-S90.

<sup>34</sup> Creaven, B. S., Duff, B., Egan, D. A., Kavanagh, K., Rosair, G., Thangella, V. R., & Walsh, M. Anticancer and antifungal activity of copper (II) complexes of quinolin-2 (1H)-one-derived Schiff bases. *Inorganica Chimica Acta*. 2010, 363, 4048-4058.

---

<sup>35</sup> Kalluraya, B., S. Aamir, and A. R. Shabaraya. Regioselective reaction: synthesis, characterization and pharmacological activity of some new Mannich and Schiff bases containing sydnone. *European journal of medicinal chemistry*. 2012, 54, 597-604.

<sup>36</sup> Bala, S., Uppal, G., Kamboj, S., Saini, V., & Prasad, D. N. Design, characterization, computational studies, and pharmacological evaluation of substituted-N'-[(1E) substituted-phenylmethylidene] benzohydrazide analogs. *Medicinal Chemistry Research*. 2013, 22, 2755-2767.

<sup>37</sup> Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V., & de Fátima, Â. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced research*. 2011, 2, 1-8.

<sup>38</sup> Cozzi, P. G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, 410-421.

<sup>39</sup> Amini, M. K., Khorasani, J. H., Khaloo, S. S., & Tangestaninejad, S. Cobalt (II) salophen-modified carbon-paste electrode for potentiometric and voltammetric determination of cysteine. *Analytical biochemistry*. 2003, 320, 32-38.

<sup>40</sup>Salavati-Niasari, M., Shakouri-Arani, M., & Davar, F. Flexible ligand synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane with host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of tetrahydro-salophen) nanocomposite materials. *Microporous and mesoporous materials*. 2008, 116, 77-85.

<sup>41</sup> Yoon, I., Narita, M., Shimizu, T., & Asakawa, M. Threading-followed-by-shrinking protocol for the synthesis of a [2] rotaxane incorporating a Pd(II)– salophen moiety. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126, 16740-16741.

<sup>42</sup> He, Ying, and Chun Cai. Polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex as an efficient catalyst for the Heck reaction. *Applied Organometallic Chemistry*. 2011, 25, 799-803.

---

<sup>43</sup> Matsheku, A. C., Maumela, M. C., & Makhubela, B. C. Synthesis of new adamantyl-imine palladium (II) complexes and their application in Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura CC cross-coupling reactions. *Polyhedron*. 2021, 205, 115280.

<sup>44</sup> Andrade, A. P., Arantes, L. M., Kadooca, J. Y., Carvalho, R. L., de Fatima, A., & Sabino, A. A. Palladium complexes with tetradentate Schiff bases or their corresponding amines: synthesis and application in Heck reactions. *ChemistrySelect*. 2016, 1, 886-890.

<sup>45</sup> Carvalho, R. L., Estudo do perfil catalítico da Reação de Heck em meio aquoso usando catalisadores iônicos e solúveis em água. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017 (Trabalho de conclusão de curso).

<sup>46</sup> Pimenta, J. V. C., Síntese e Caracterização de Complexos Iônicos de Paládio Aplicados à Reação de Heck. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018 (Trabalho de conclusão de curso).

<sup>47</sup> Yue, Y. K., Yin, C. X., & Huo, F. J. Highly sensitive and selective fluorescent probe for determination of Cu (II) in aqueous solution. *Journal of Coordination Chemistry* 2014, 67, 2039-2047.

<sup>48</sup> Duff, J. C., and E. J. Bills. 273. Reactions between hexamethylenetetramine and phenolic compounds. Part I. A new method for the preparation of 3-and 5-aldehydosalicylic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1932, 1987-1988.

<sup>49</sup> Kitaura, R., Onoyama, G., Sakamoto, H., Matsuda, R., Noro, S. I., & Kitagawa, S. Immobilization of a metallo schiff base into a microporous coordination polymer. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, 43, 2684-2687.

<sup>50</sup> Blanc, Gustave Louis. „Preparation of aromatic chloromethylenic derivatives . *Bull. soc. chim. France* 1923, 33, 313.

---

<sup>51</sup> Sonar, S., Ambrose, K., Hendsbee, A. D., Masuda, J. D., & Singer, R. D. Synthesis and application of Co (salen) complexes containing proximal imidazolium ionic liquid cores. *Canadian journal of chemistry*. 2012, 90, 60-70.

<sup>52</sup> Razi, S. S., Ali, R., Srivastava, P., & Misra, A. A selective quinoline-derived fluorescent chemodosimeter to detect cyanide in aqueous medium. *Tetrahedron Letters*. 2014, 55, 1052-1056.

<sup>53</sup> Gudipudi, G., Sagurthi, S. R., Perugu, S., Achaiiah, G., & Krupadanam, G. D. Rational design and synthesis of novel 2-(substituted-2 H-chromen-3-yl)-5-aryl-1 H-imidazole derivatives as an anti-angiogenesis and anti-cancer agent. *RSC Advances*. 2014, 4, 56489-56501.

<sup>54</sup> Mandegani, Z., Asadi, Z., Asadi, M., Karbalaeei-Heidari, H. R., & Rastegari, B. Synthesis, characterization, DNA binding, cleavage activity, cytotoxicity and molecular docking of new nano water-soluble [M (5-CH<sub>2</sub> PPh<sub>3</sub>-3, 4-salpyr)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M= Ni, Zn) complexes. *Dalton Transactions* 2016, 45, 6592-6611.

<sup>55</sup> Abdallah, S. M., Mohamed, G. G., Zayed, M. A., & Abou El-Ela, M. S. Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009, 73, 833-840.

<sup>56</sup> Perrin, D. D., Armarego, W. I. F., & Perrin, D. R. *Purification of laboratory chemicals*, by DD Perrin. WLF Armarego and Dawn R. Perrin. Pergamon Press, 1966.

<sup>57</sup> Orgel, L. E. Unnatural selection in chemical systems. *Accounts of chemical research*. 1995, 28, 109-118.

<sup>58</sup> Balinge, Kamlesh Rudreshwar, and Pundlik Rambhau Bhagat. Palladium–N-heterocyclic carbene complexes for the Mizoroki–Heck reaction: An appraisal. *Comptes Rendus Chimie*. 2017, 20, 773-804.



---

<sup>59</sup> Shinde, M. M., & Bhagwat, S. S. Surfactant-Assisted Aqueous-Phase Heck Reaction. *Journal of dispersion science and technology*. 2012, 33, 117-122.

<sup>60</sup> Tambar, U. K. The Heck Reaction: Mechanistic Insight into a Synthetically Useful Reaction. *Stoltz Group Literature Series* (2003).

<sup>61</sup> Groysman, S., Sergeeva, E., Goldberg, I., & Kol, M. Salophan complexes of group IV metals. 2005, 2480-2485.

<sup>62</sup> Cho, B. T., & Kang, S. K. Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. *Tetrahedron*. 2005, 61, 5725-5734.

<sup>63</sup> Clinton, F. Sodium cyanoborohydride—a highly selective reducing agent for organic functional groups. *Synthesis*. 1975, 3, 135-146.

<sup>64</sup> Piscopo E, Diurno MV, Andreotti A. Experimental observations on the iodination of phenols in the preparation of intermediates of pharmaceutical interest. *Boll Soc Ital Biol Sper*. 1983, 59, 44-50.

<sup>65</sup> Berlin, A. Ya.; Sycheva, T. P. Synthesis of some analogs of zingerone. V. Derivatives of resorcinol. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 1952, 22, 1998-2003.

<sup>66</sup> Abdallah, S. M., Mohamed, G. G., Zayed, M. A., El-Ela, M. S. A. Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthalaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009, 73, 833-840.

## 8 ANEXOS

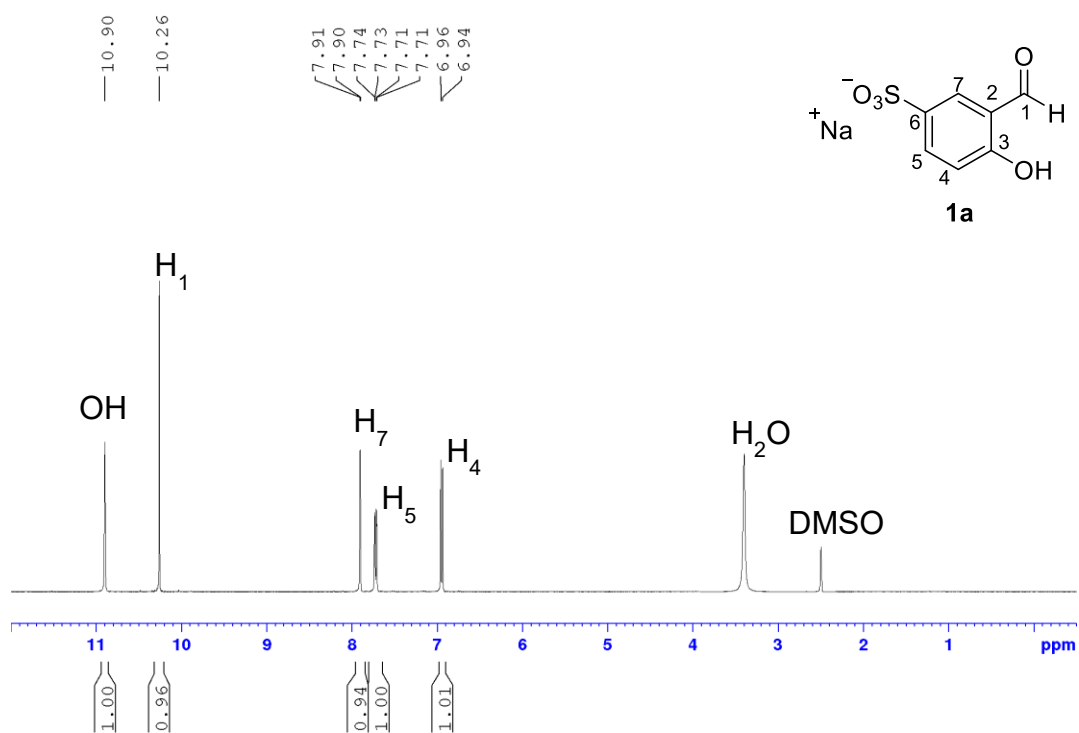


Figura A1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **1a**.

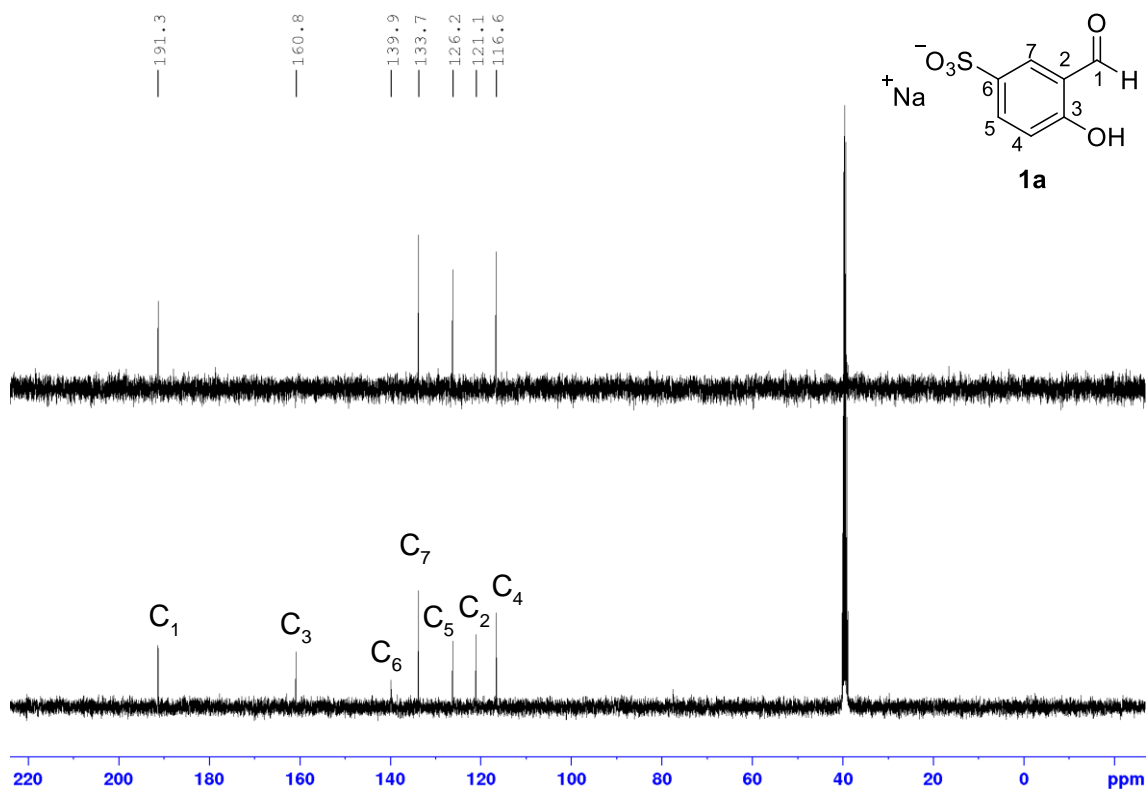


Figura A2. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto **1a**.

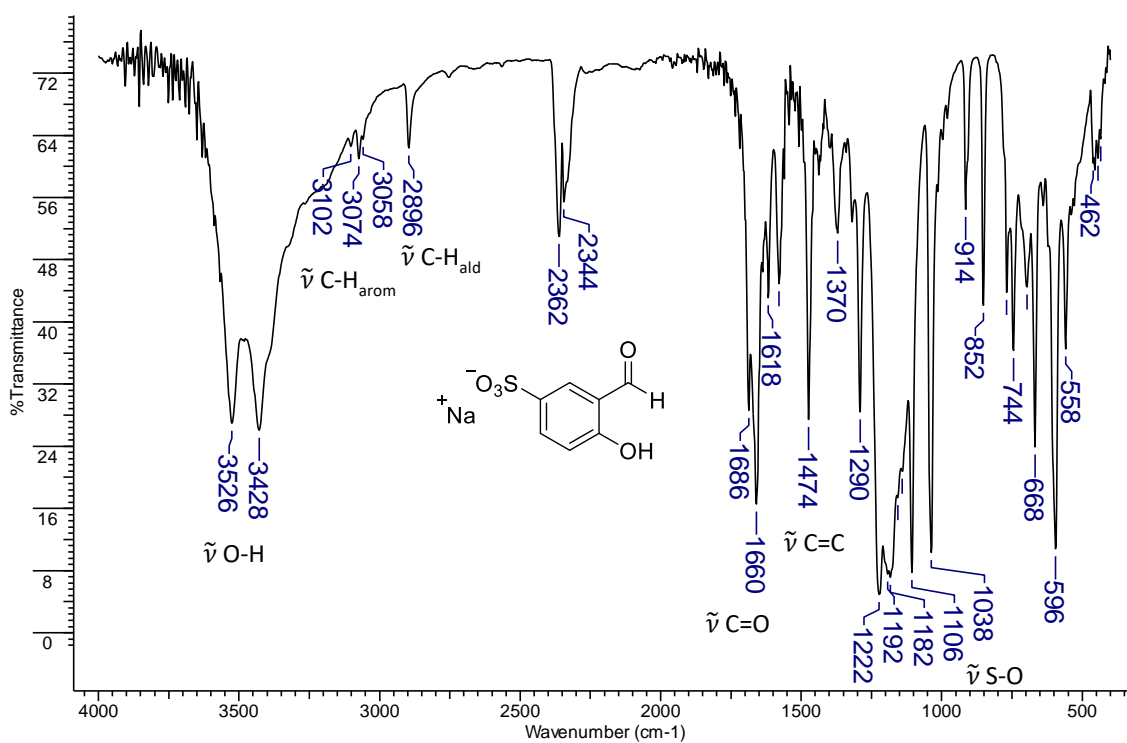


Figura A3. Espectro na região do infravermelho do composto 1a (pastilha de KBr).

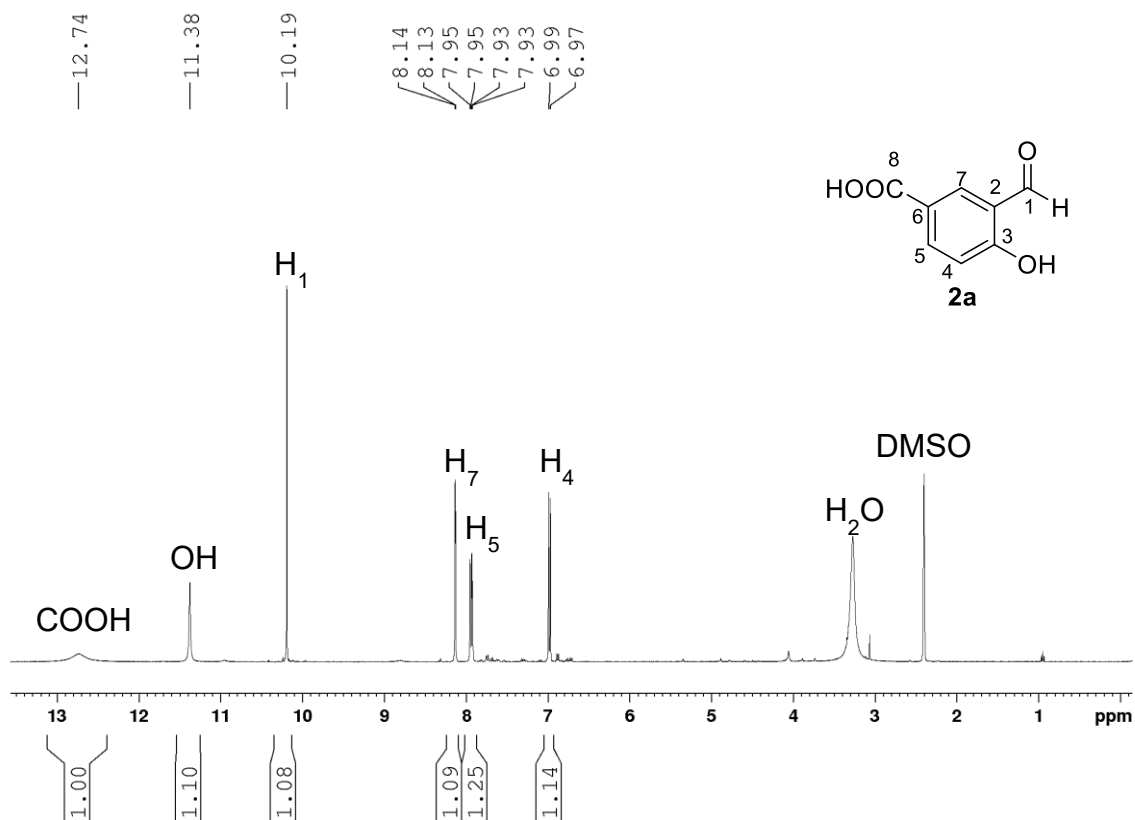


Figura A4. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 2a.

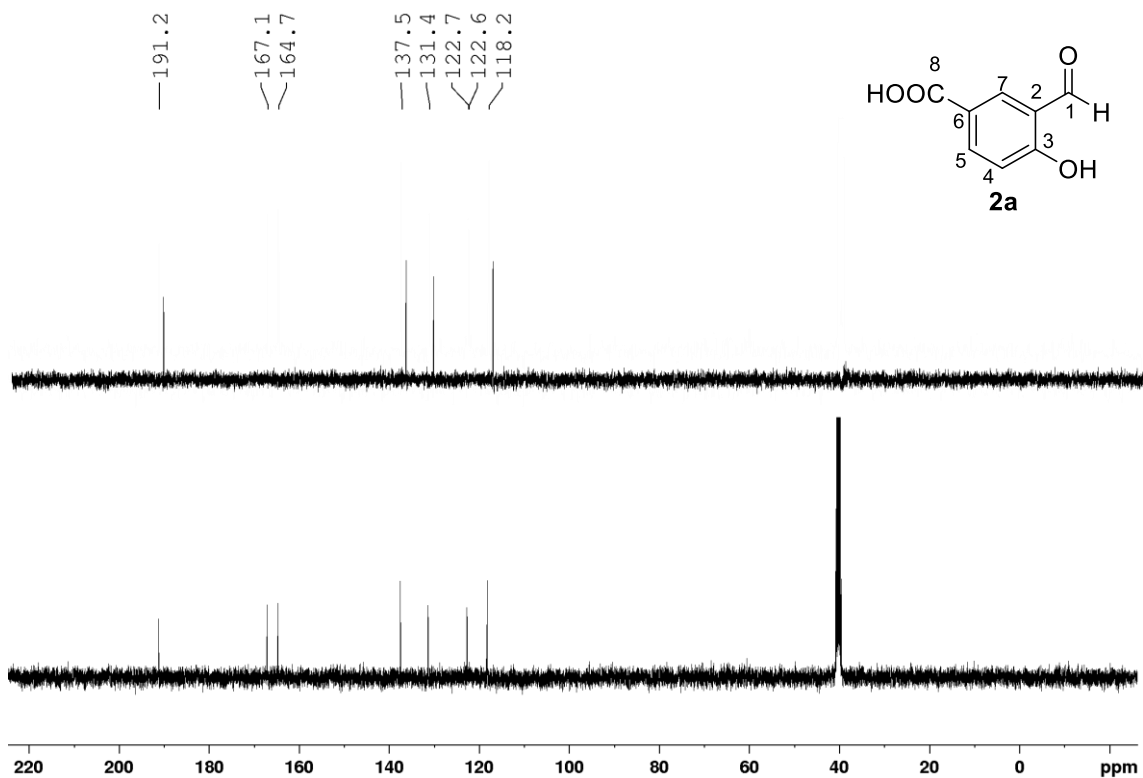


Figura A5. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2a.

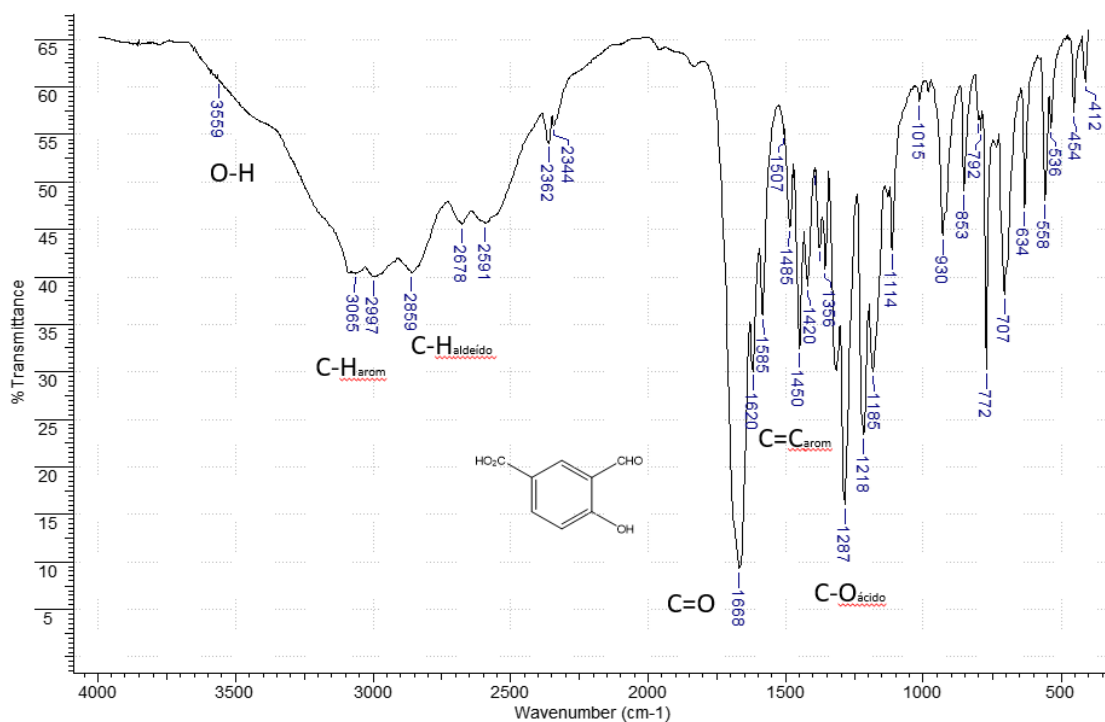


Figura A6. Espectro na região do infravermelho do composto 2a (pastilha de KBr).

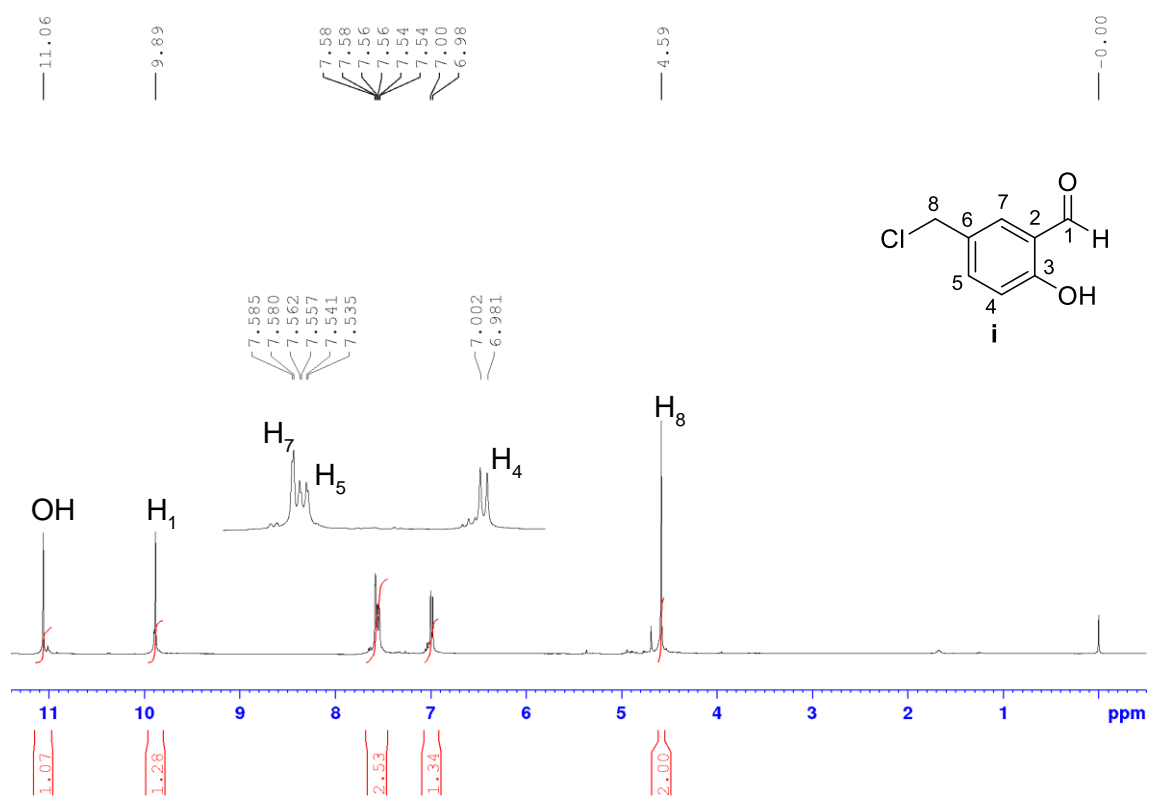


Figura A7. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **i**.

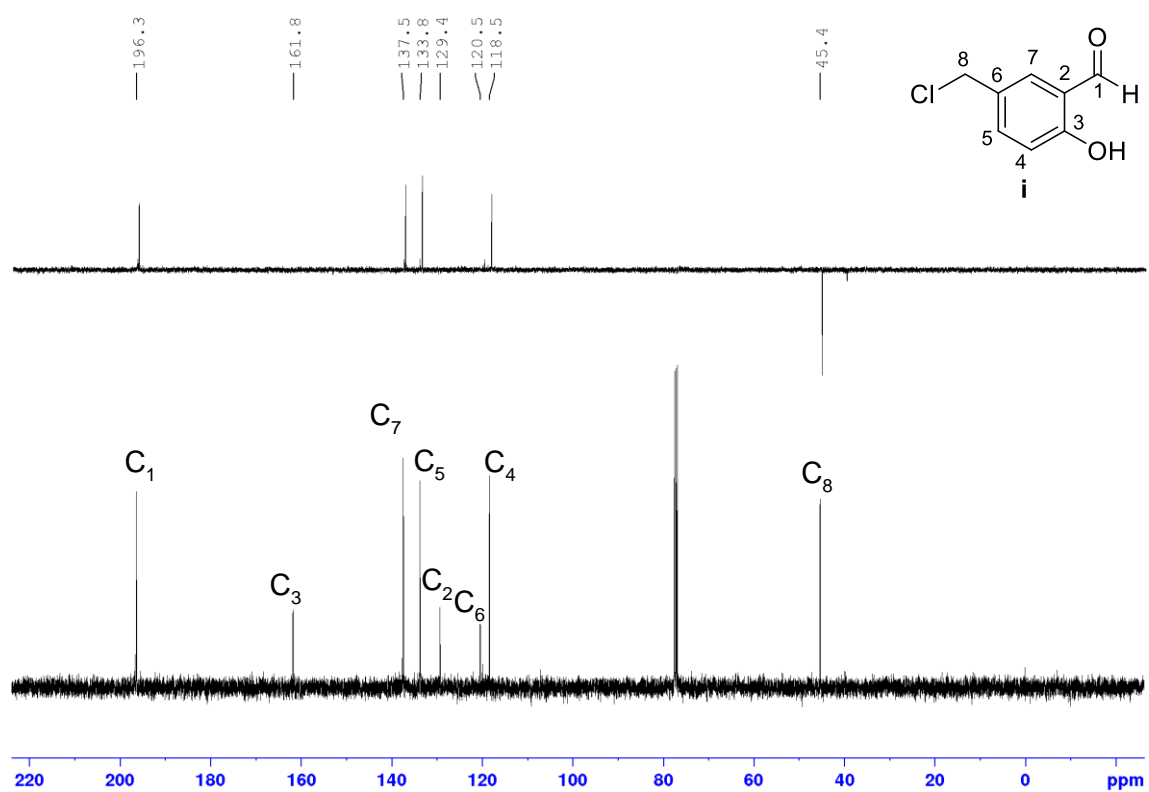


Figura A8. Espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto **i**.

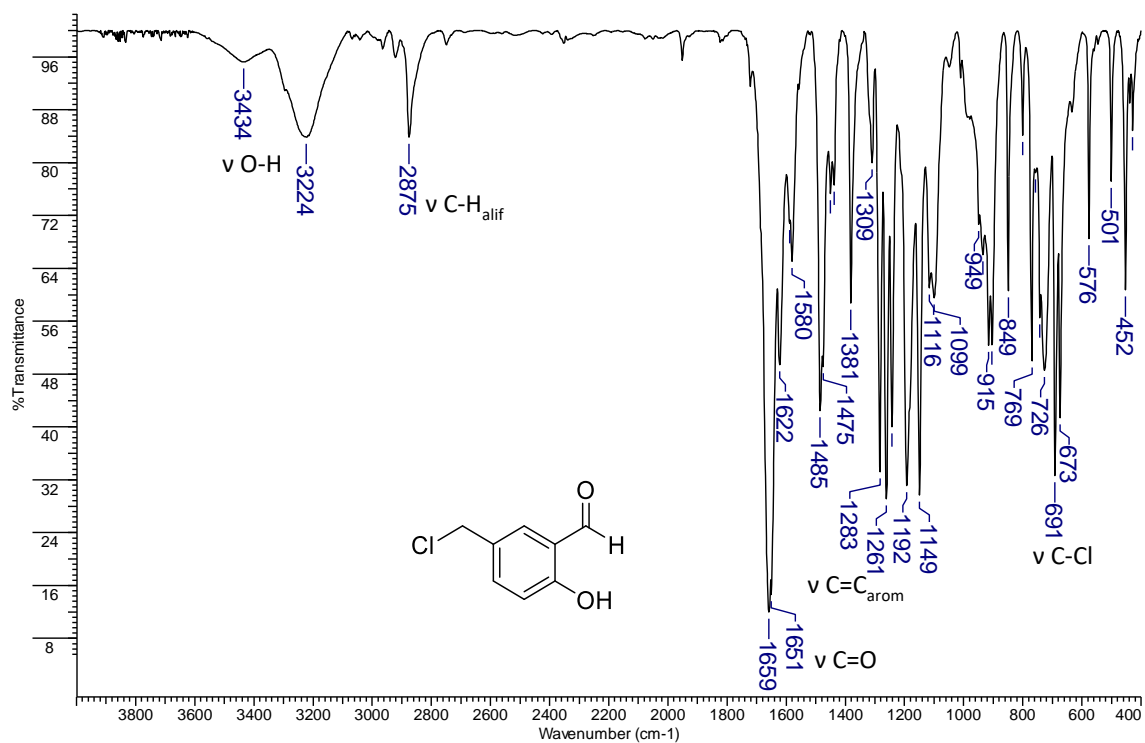


Figura A9. Espectro na região do infravermelho do composto i (pastilha de KBr).

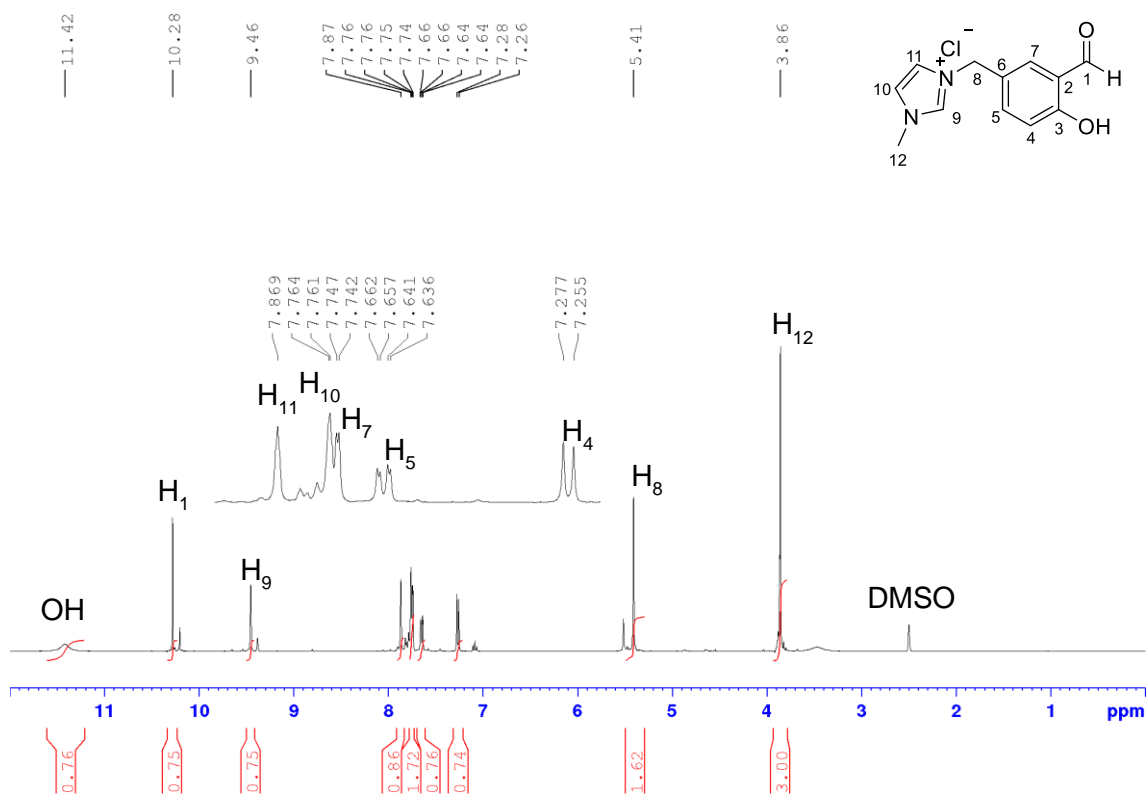


Figura A10. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 3a.



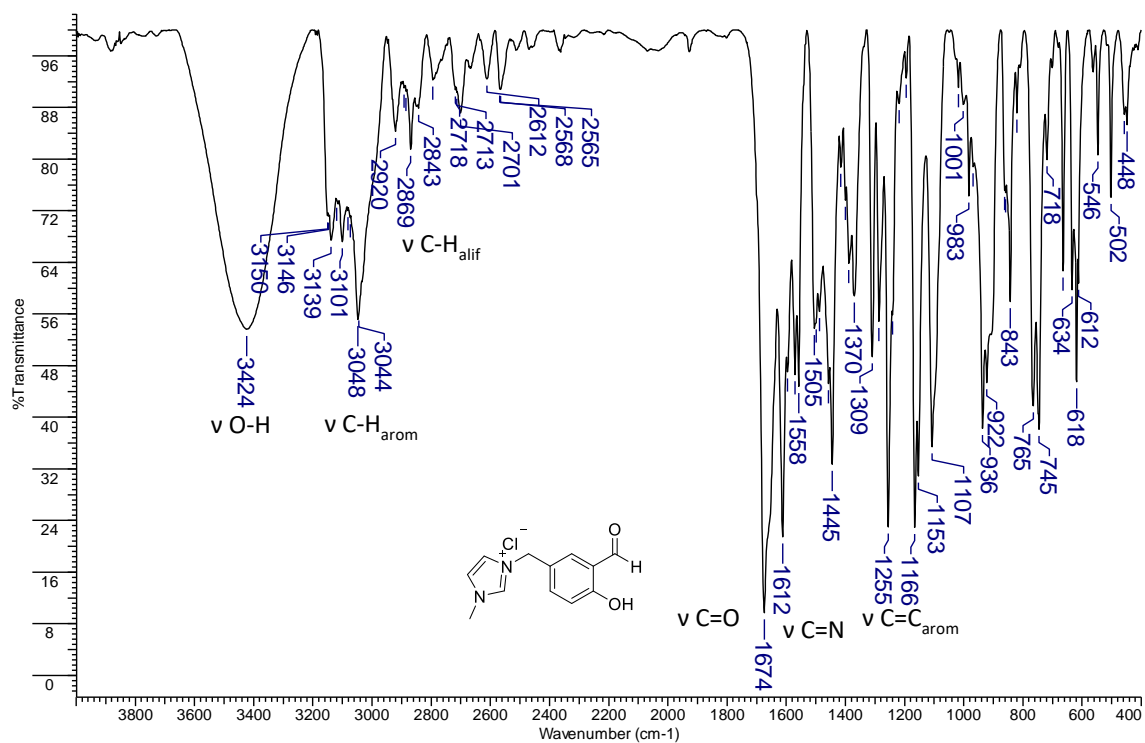


Figura A13. Espectro na região do infravermelho do composto 3a (pastilha de KBr).

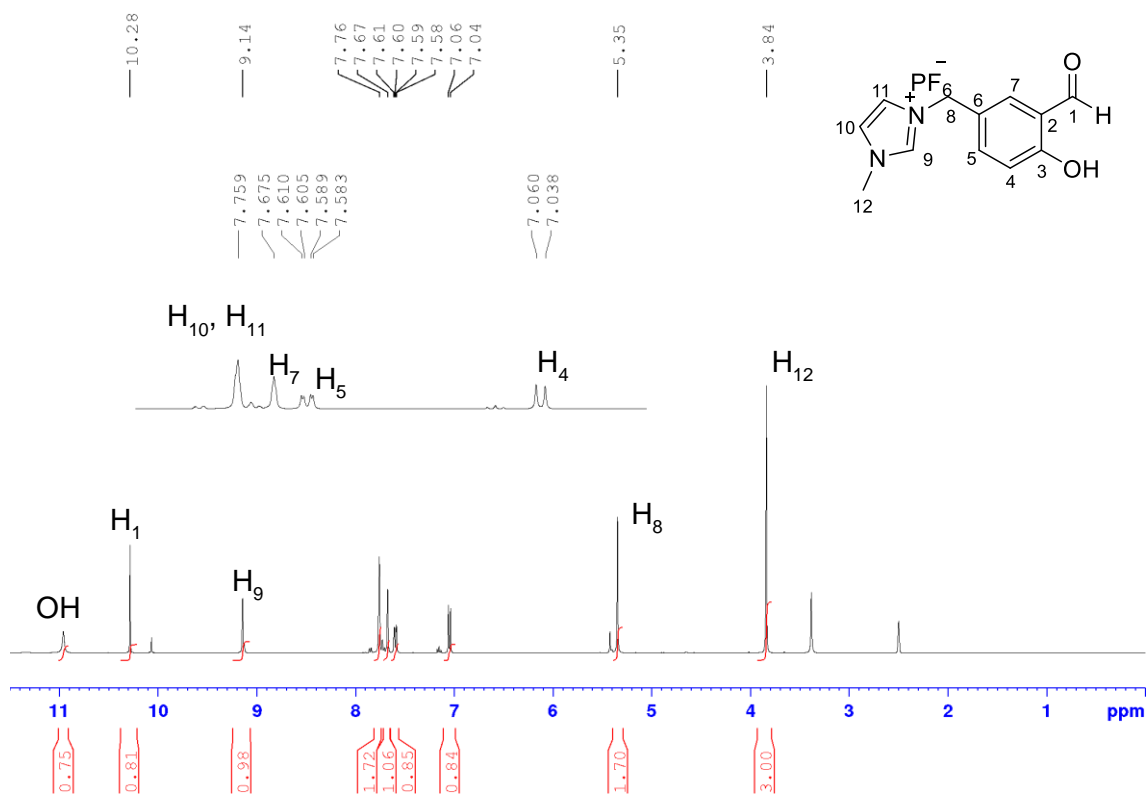


Figura A14. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 4a.



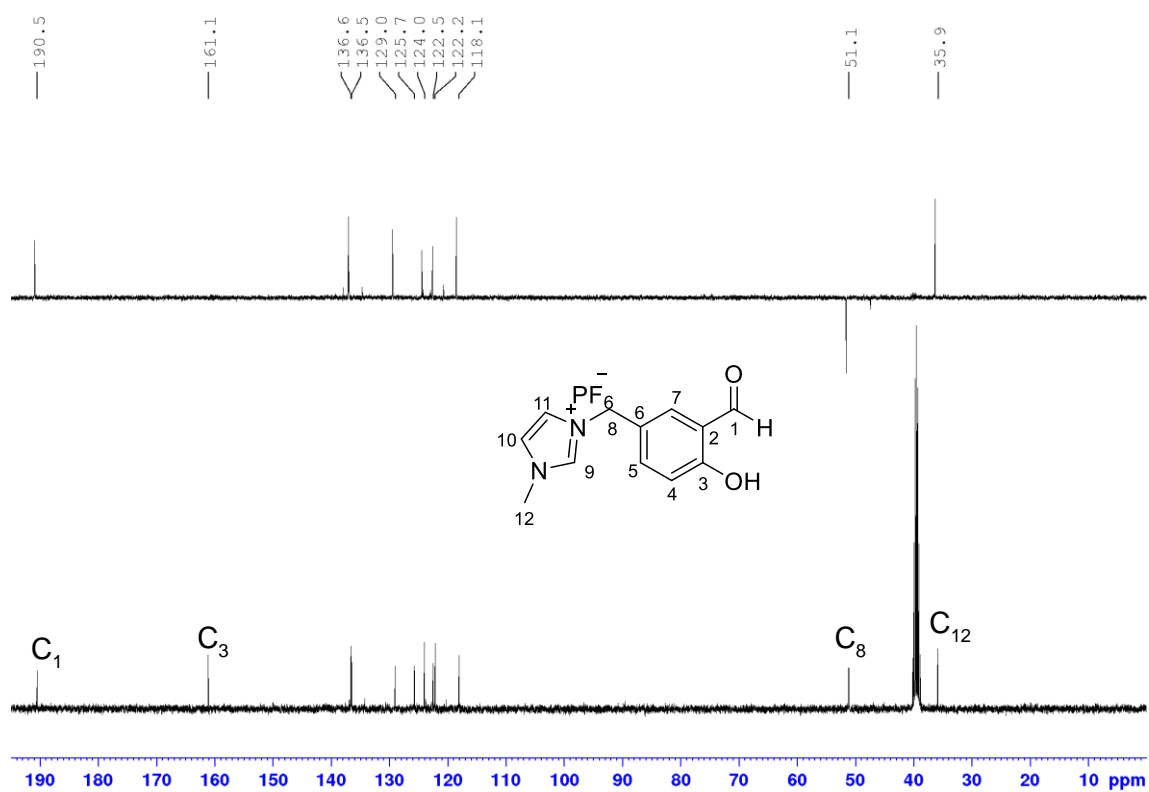


Figura A15. Espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 4a.

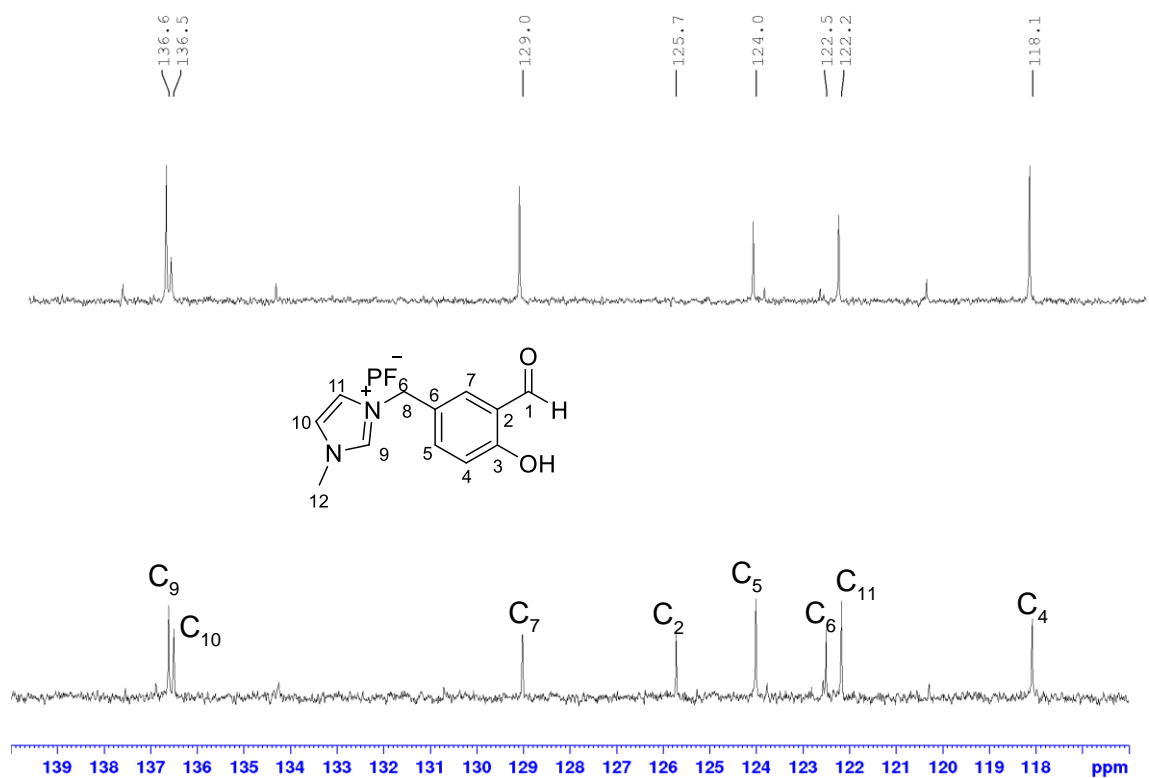


Figura A16. Expansão dos espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3a.

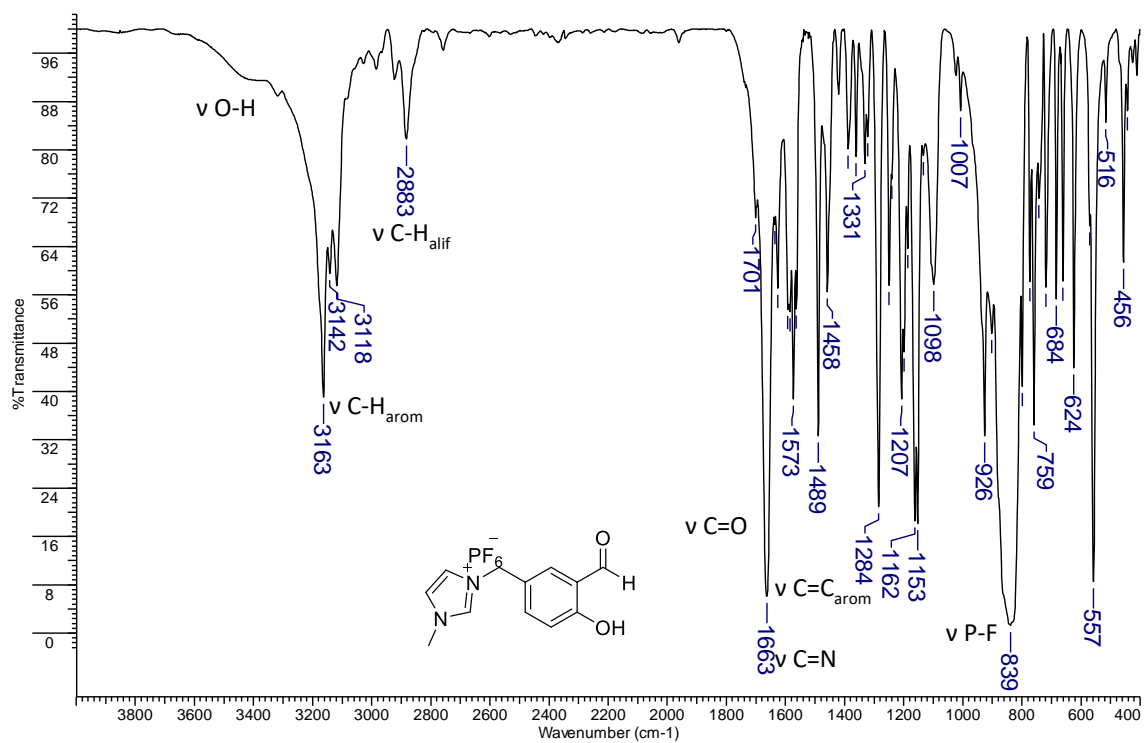


Figura A17. Espectro na região do infravermelho do composto 4a (pastilha de KBr).

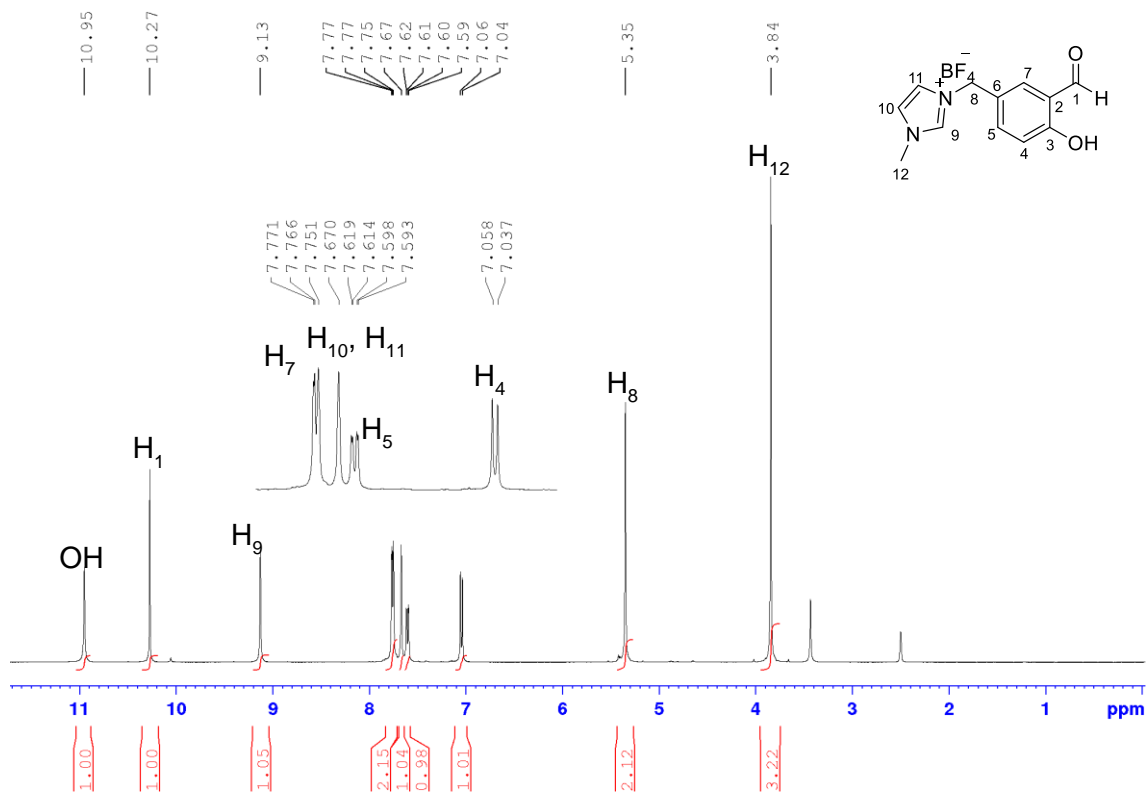


Figura A18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 5a.

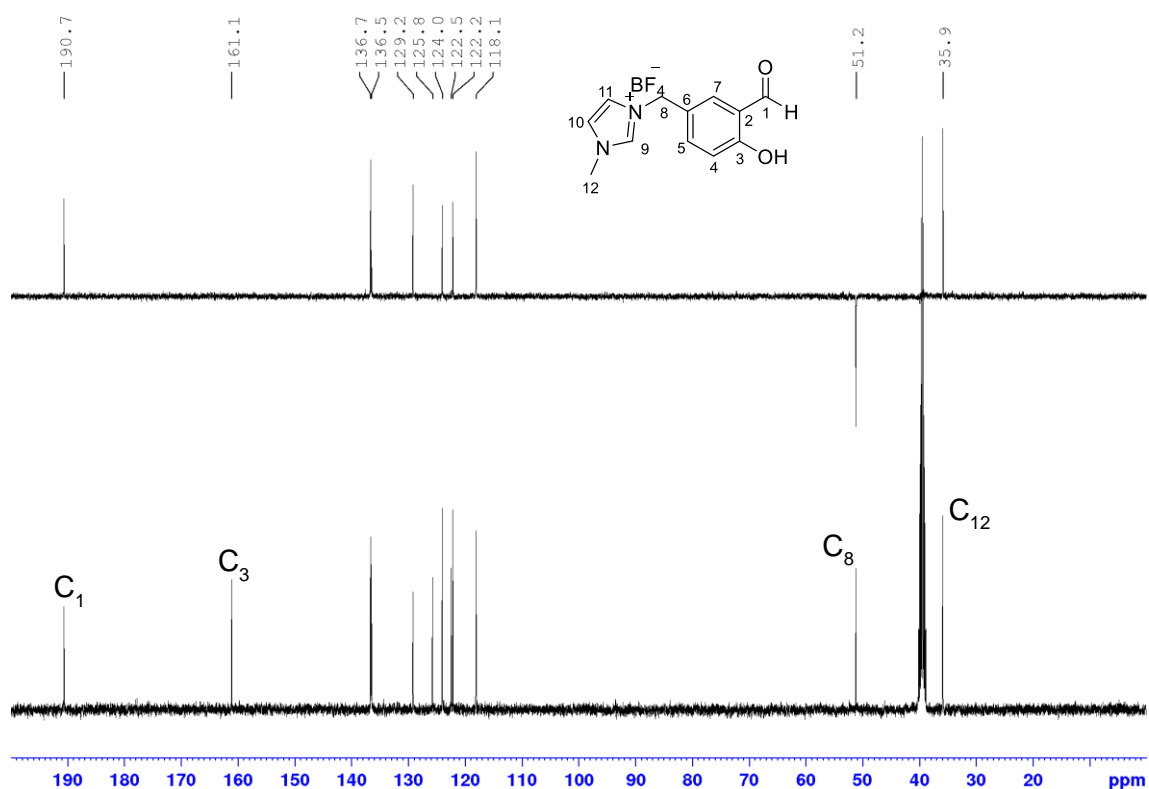


Figura A19. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 5a.

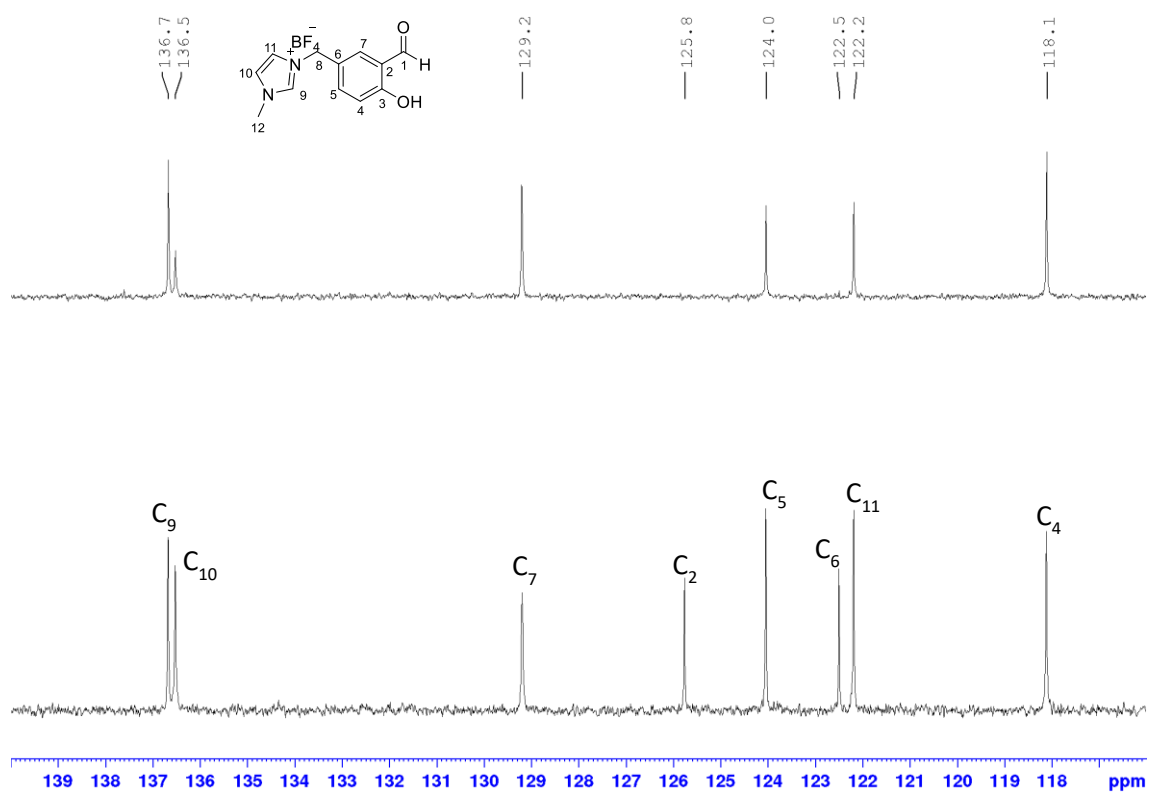


Figura A20. Expansão dos espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 5a.

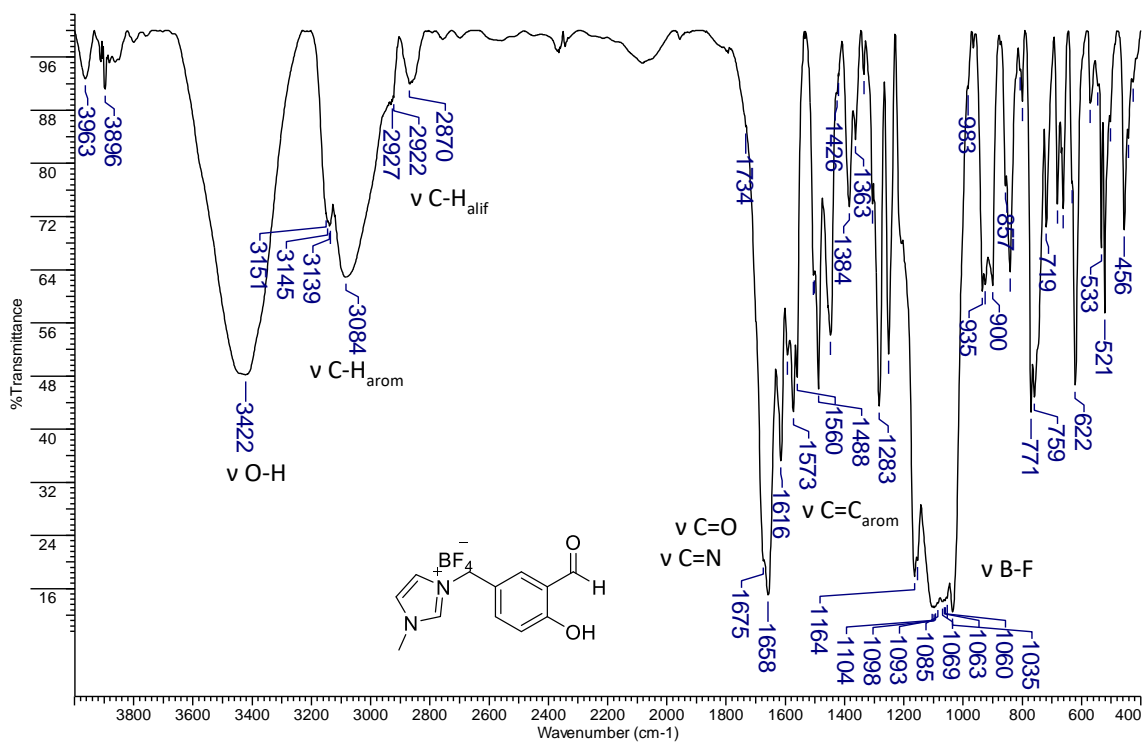


Figura A21. Espectro na região do infravermelho do composto 5a (pastilha de KBr).

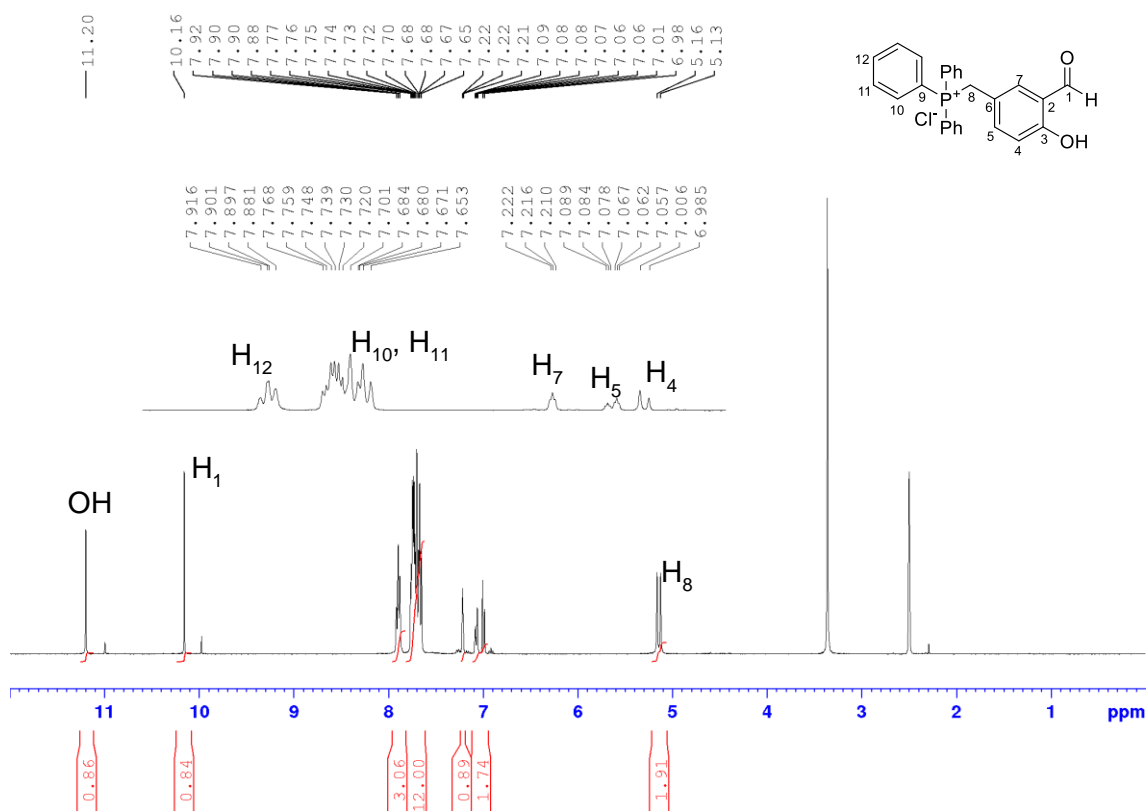


Figura A22. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 6a.

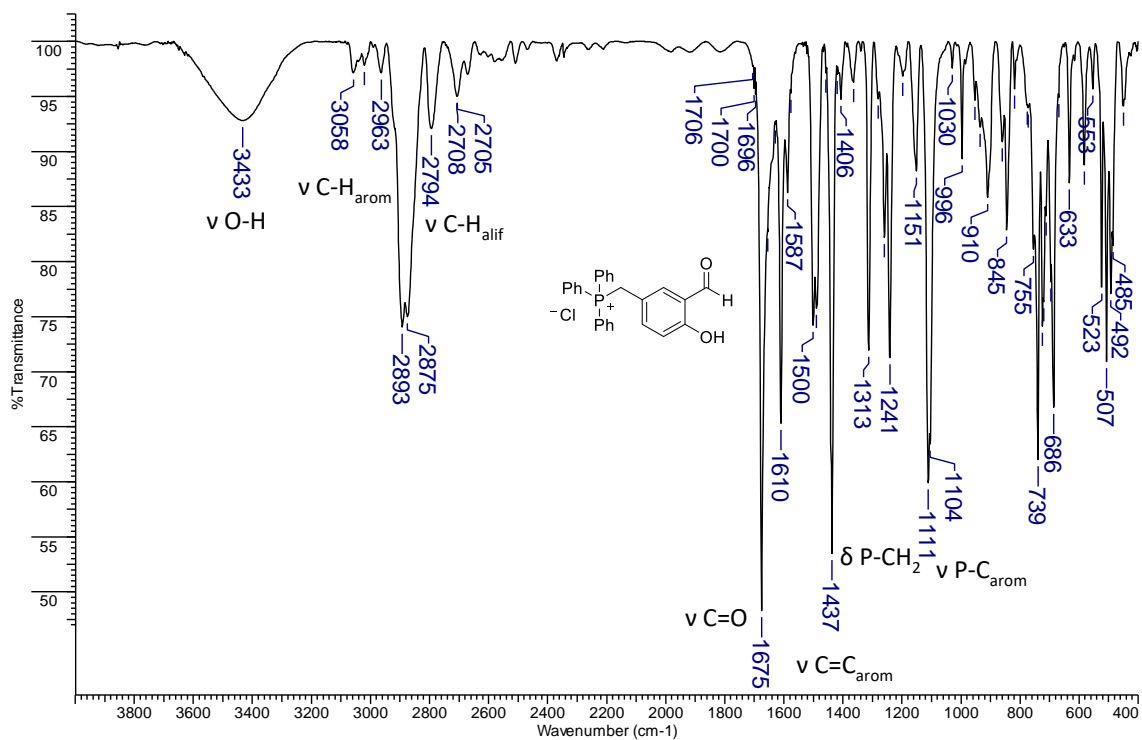


Figura A23. Espectro na região do infravermelho do composto 6a (pastilha de KBr).

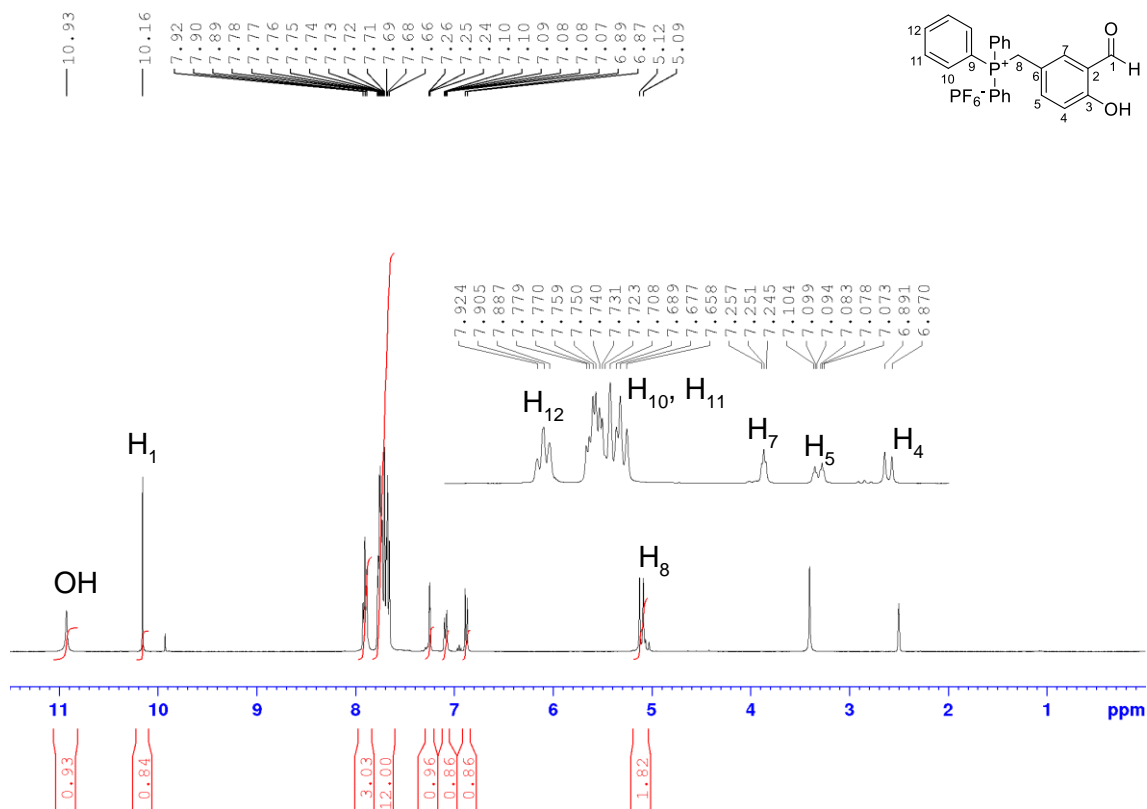


Figura A24. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 7a.

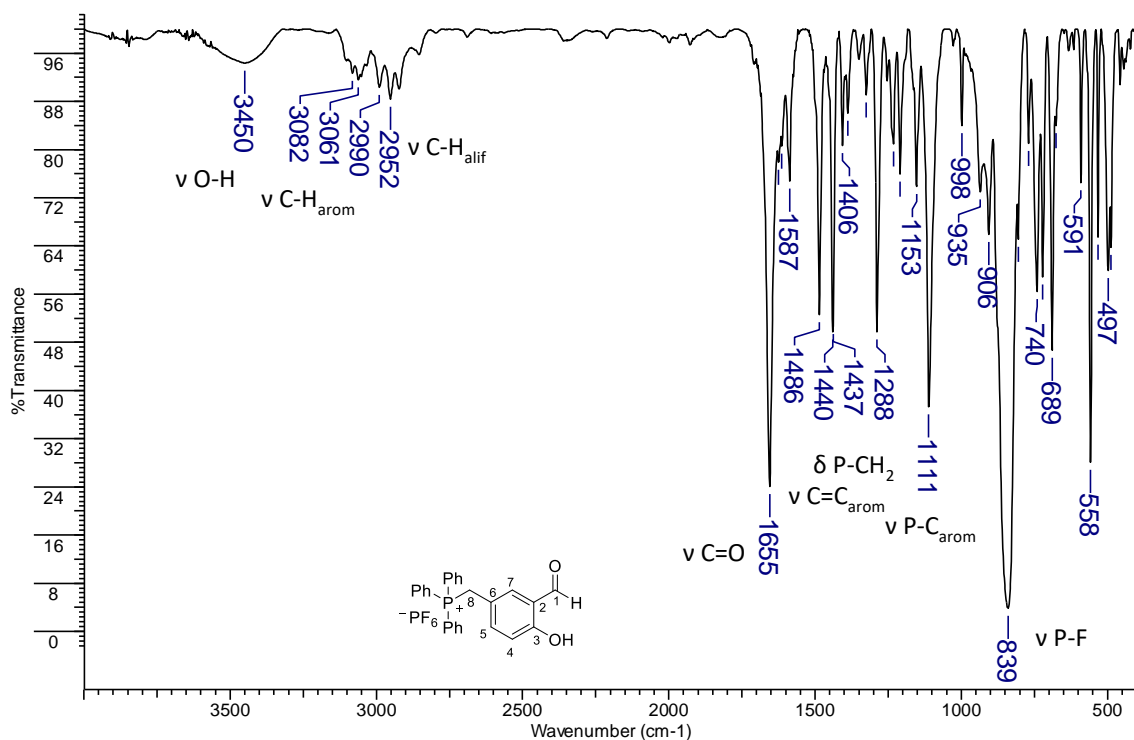


Figura A25. Espectro na região do infravermelho do composto 7a (pastilha de KBr).

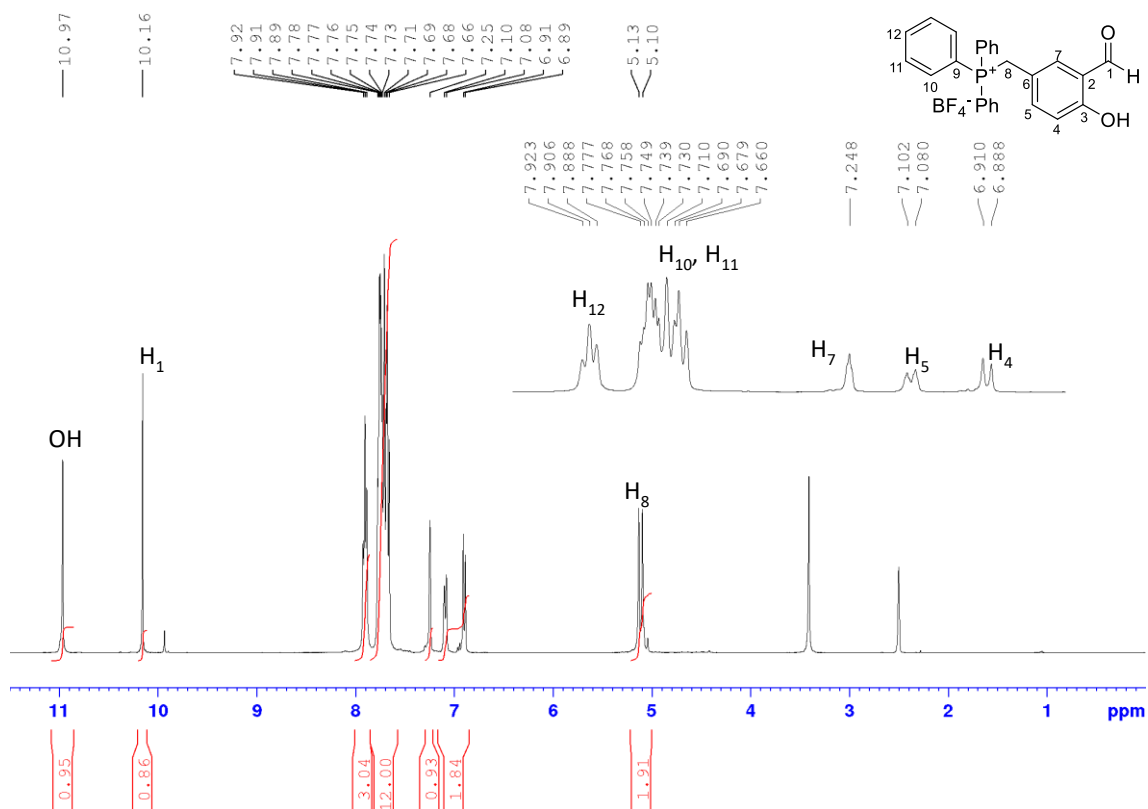


Figura A26. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 8a.

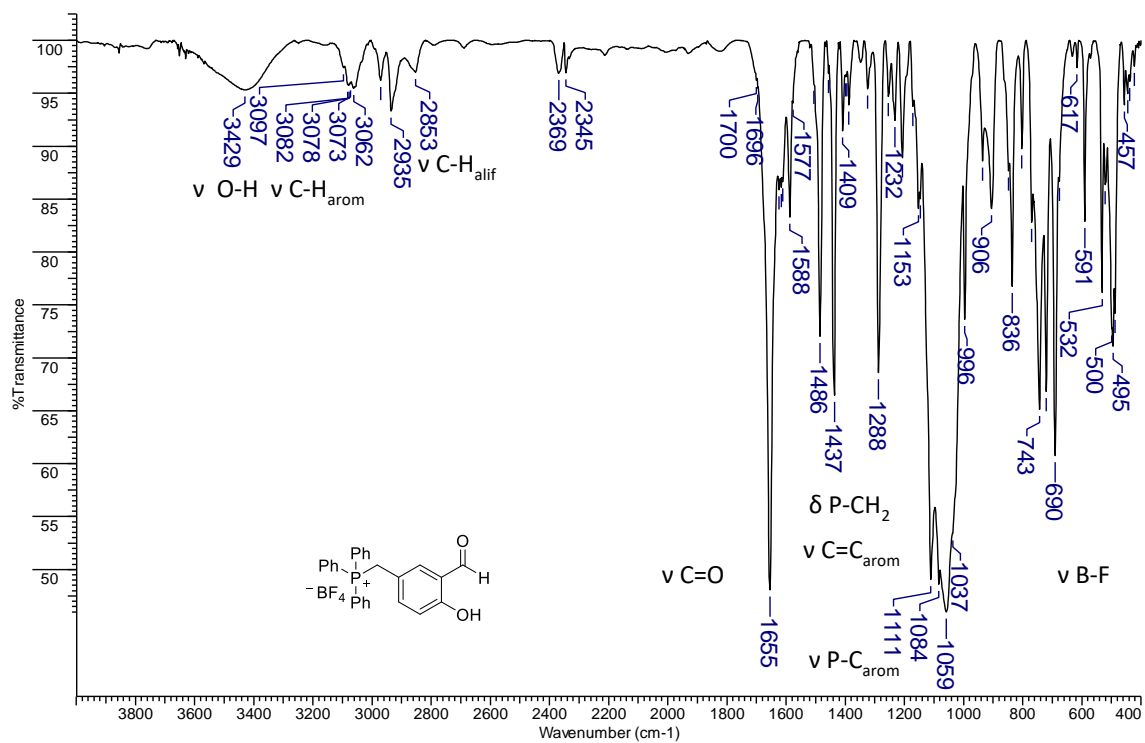


Figura A27. Espectro na região do infravermelho do composto 8a (pastilha de KBr).

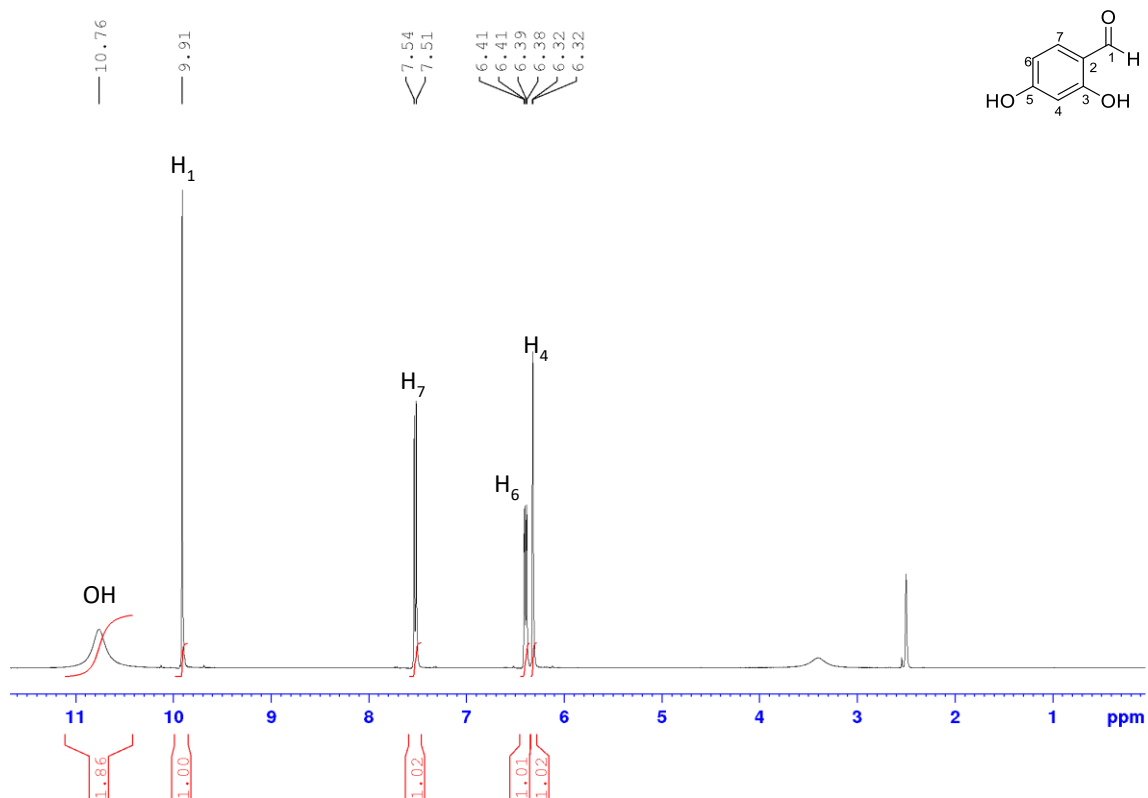


Figura A28. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto ii.

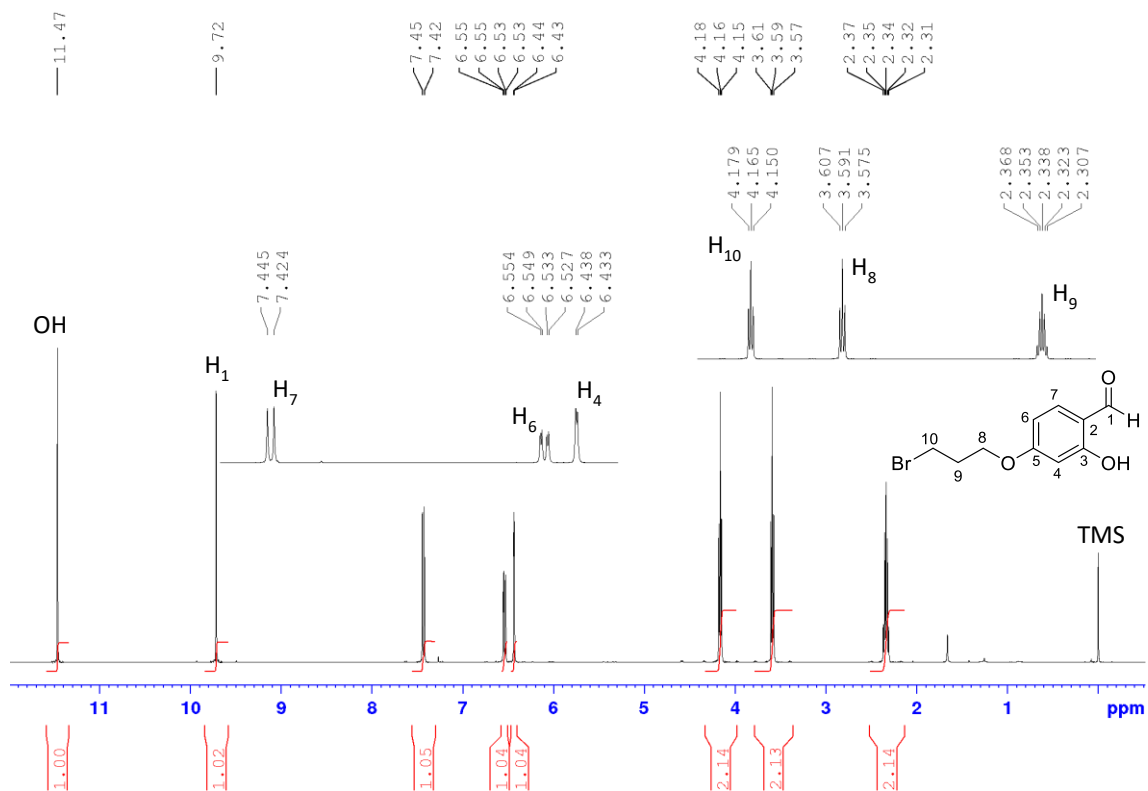


Figura A29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto iii.

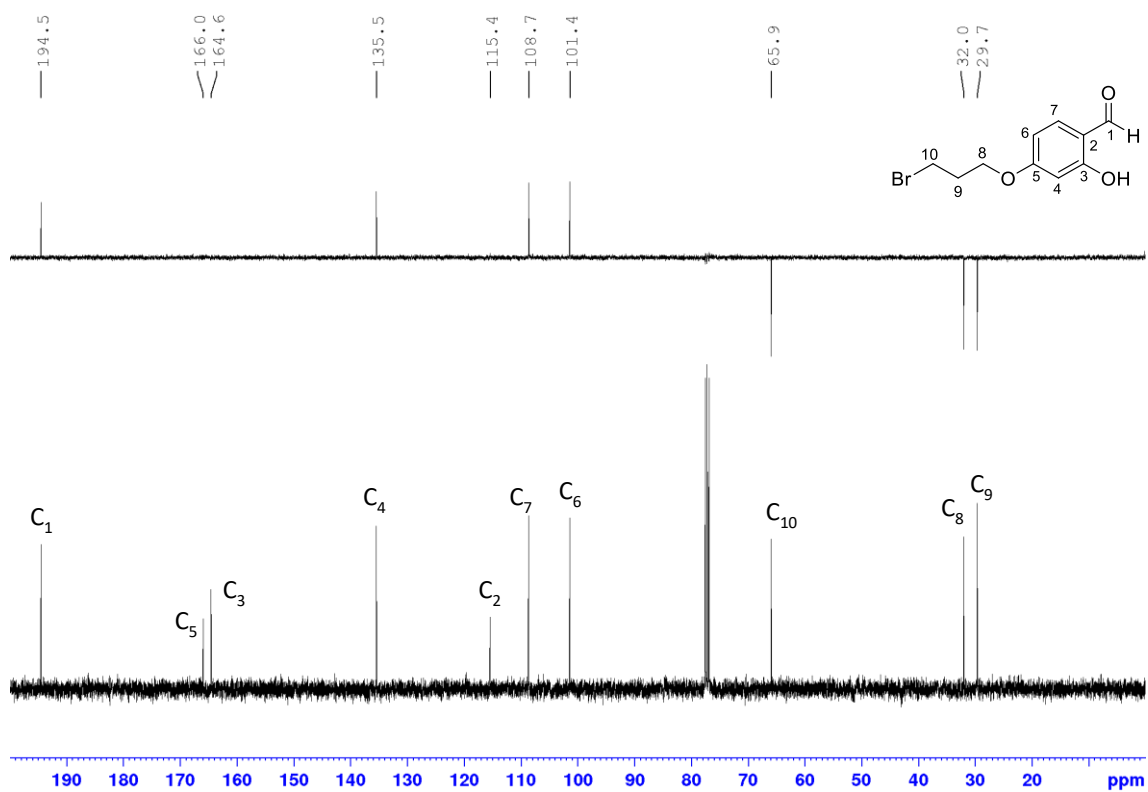


Figura A30. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto iii.



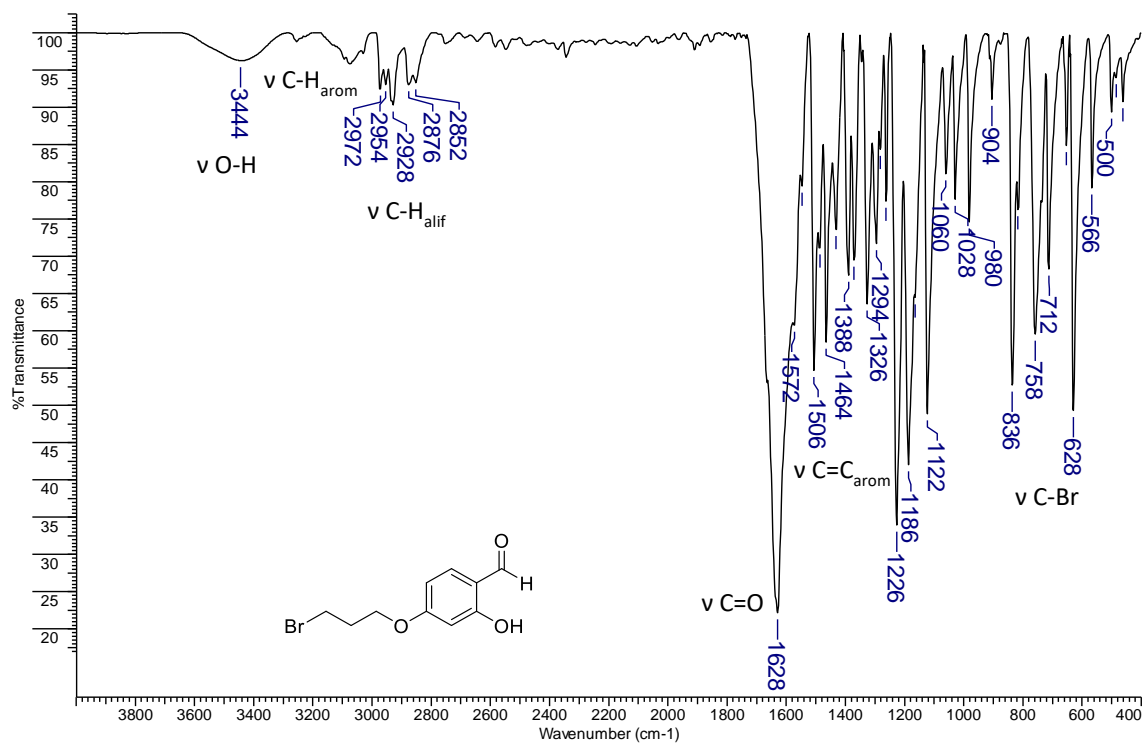


Figura A31. Espectro na região do infravermelho do composto iii (pastilha de KBr).

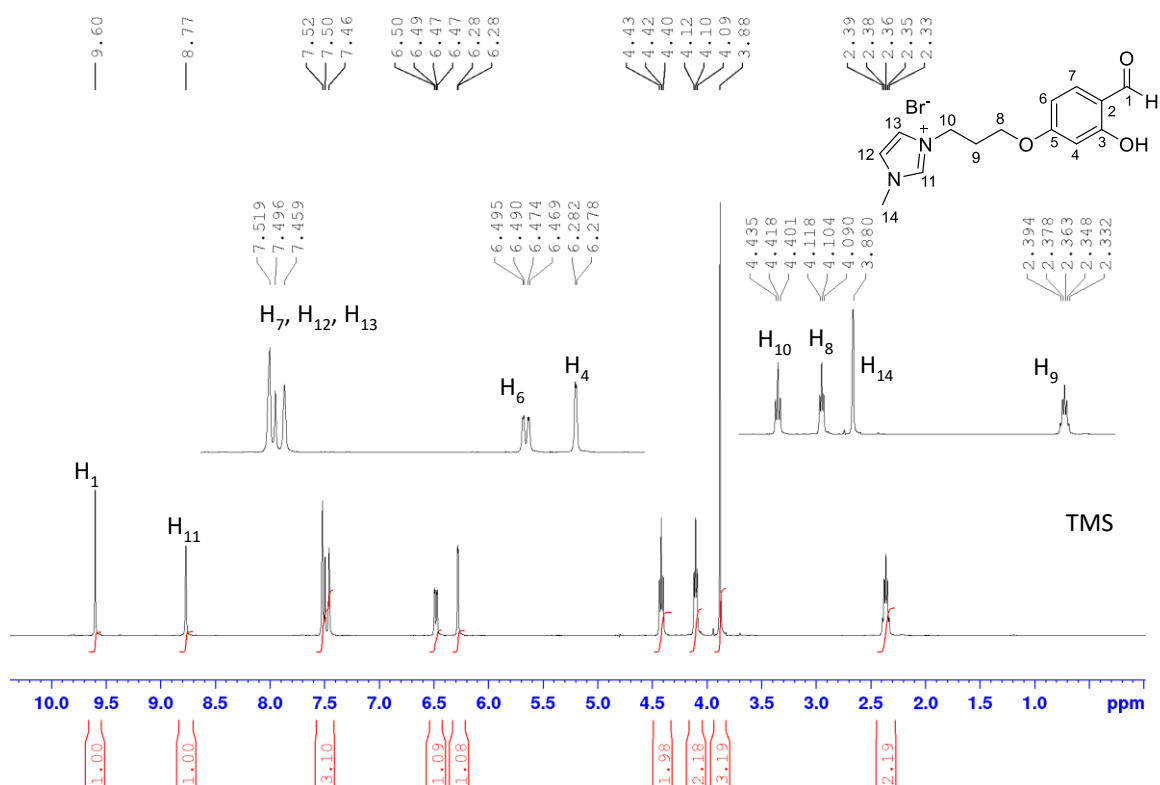


Figura A32. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do composto 9a.

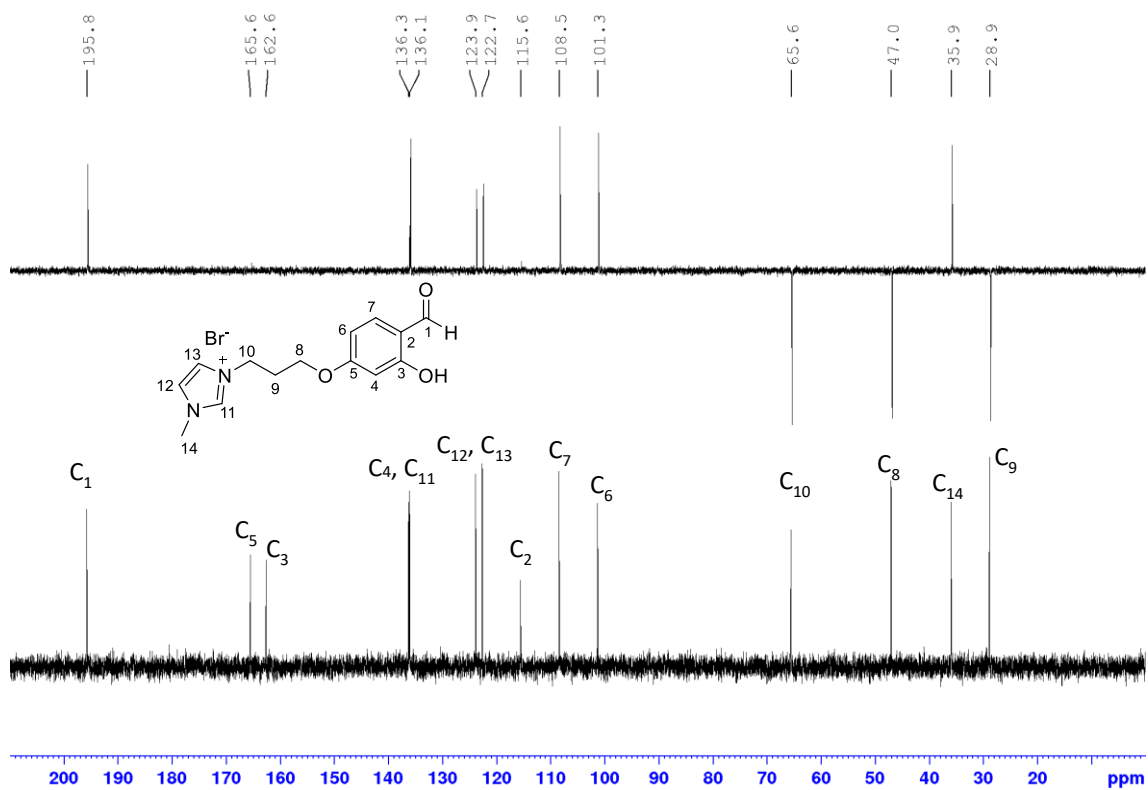


Figura A33. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do composto 9a.

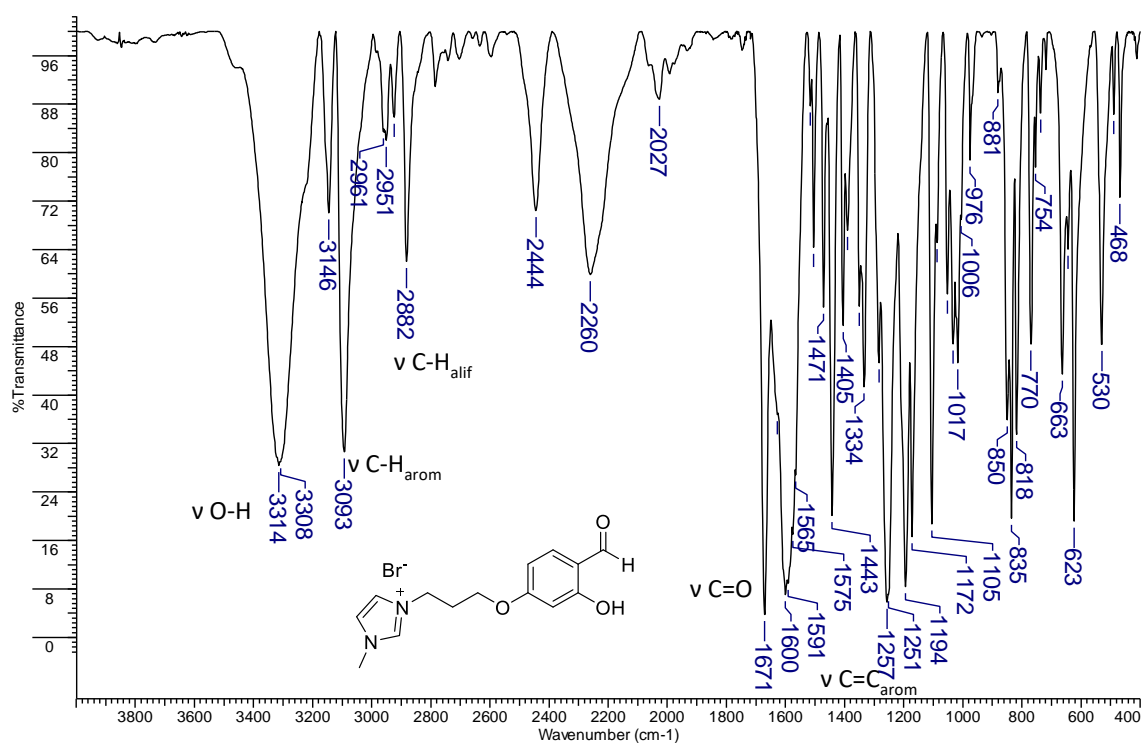


Figura A34. Espectro na região do infravermelho do composto 9a (pastilha de KBr).

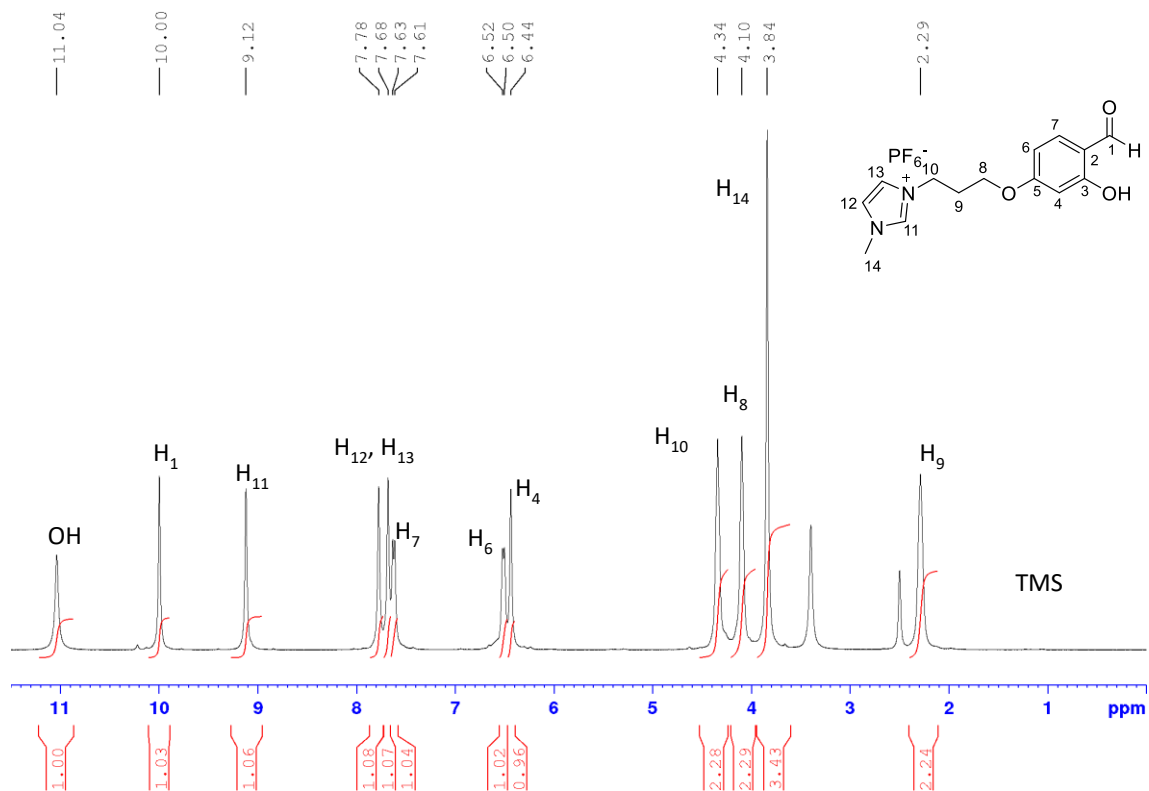


Figura A35. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 10a.

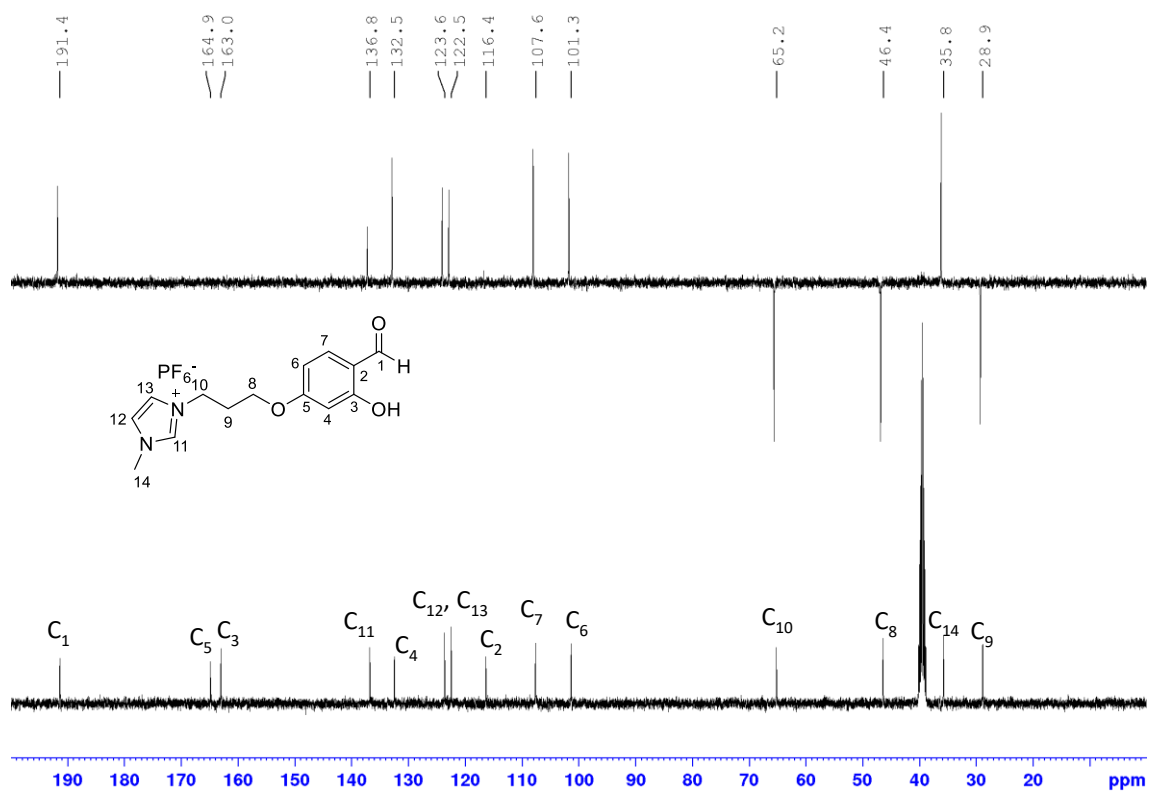


Figura A36. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 10a.

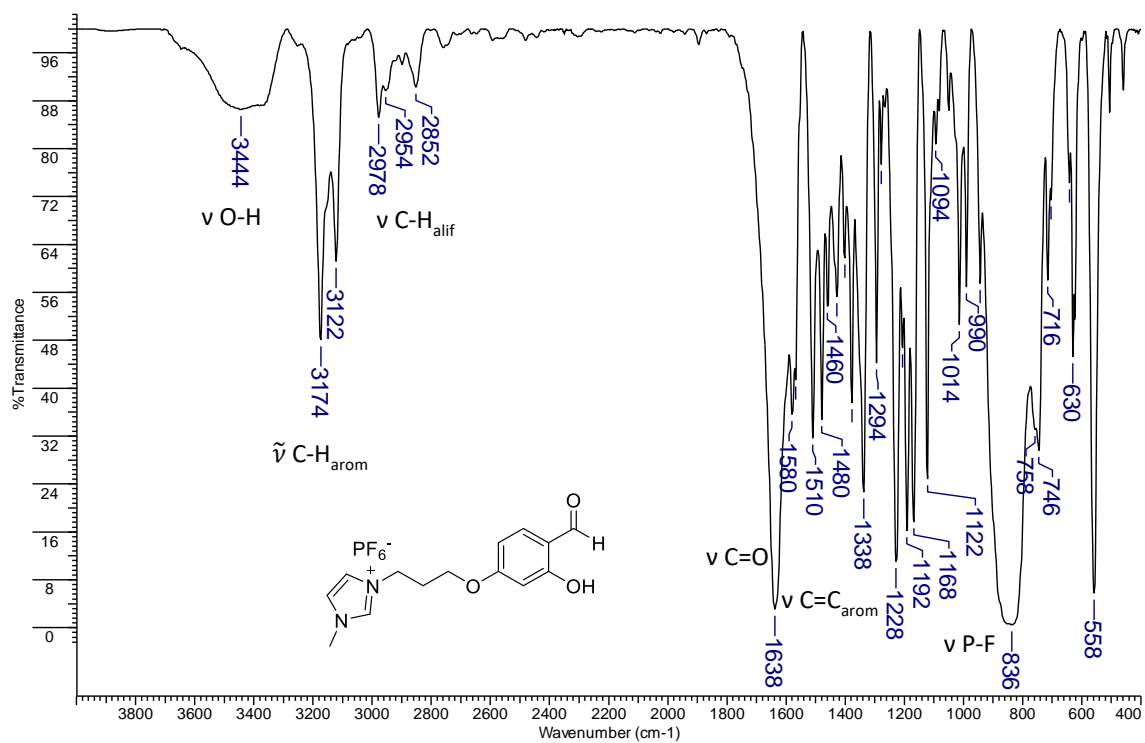


Figura A37. Espectro na região do infravermelho do composto 10a (pastilha de KBr).

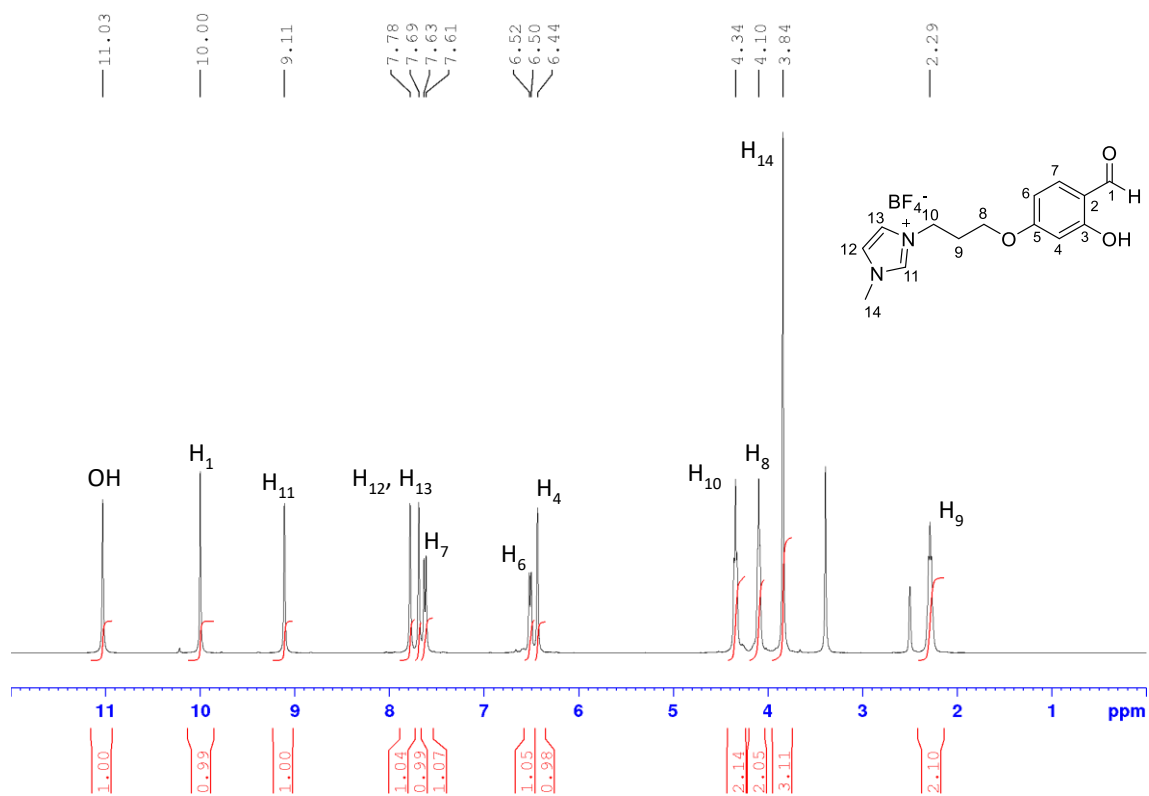


Figura A38. Espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 11a.

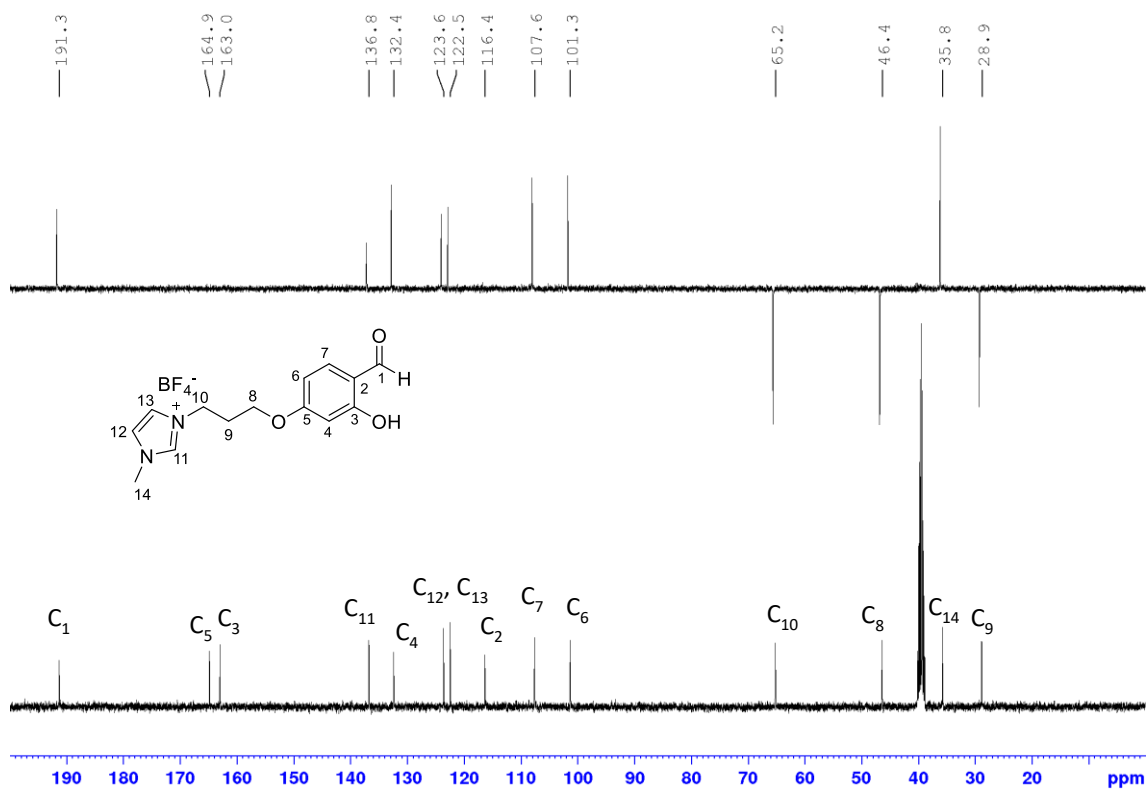


Figura A39. Espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 11a.

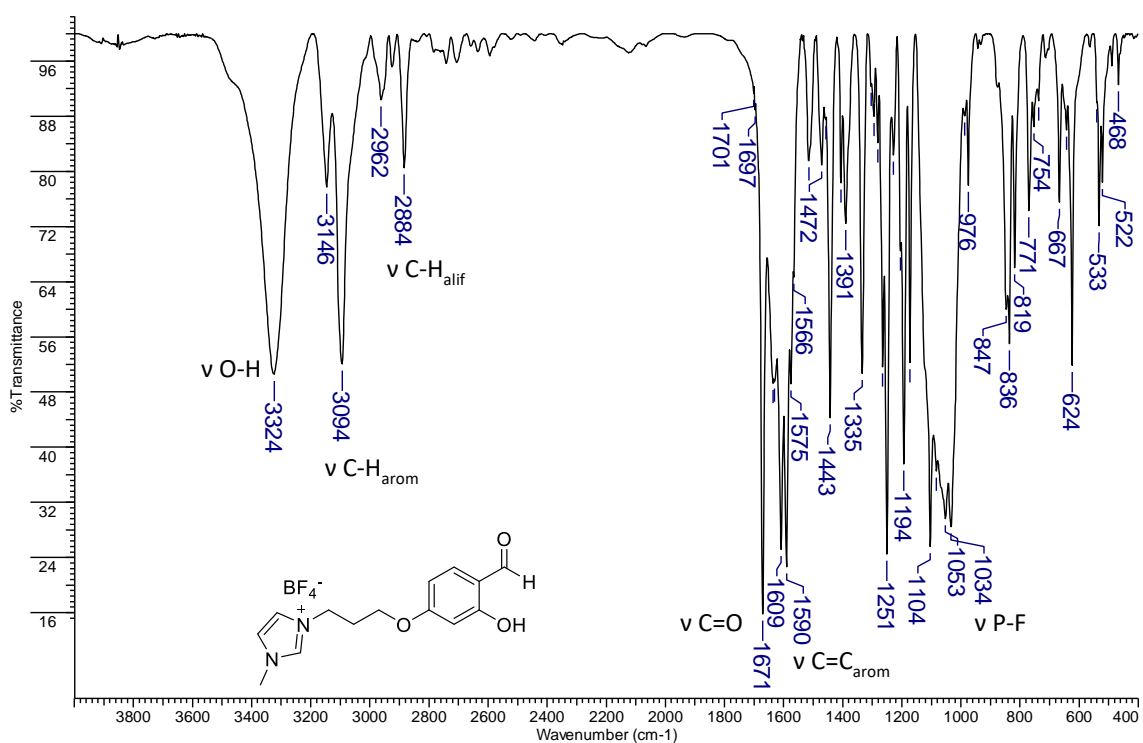


Figura A40. Espectro na região do infravermelho do composto 11a (pastilha de KBr).

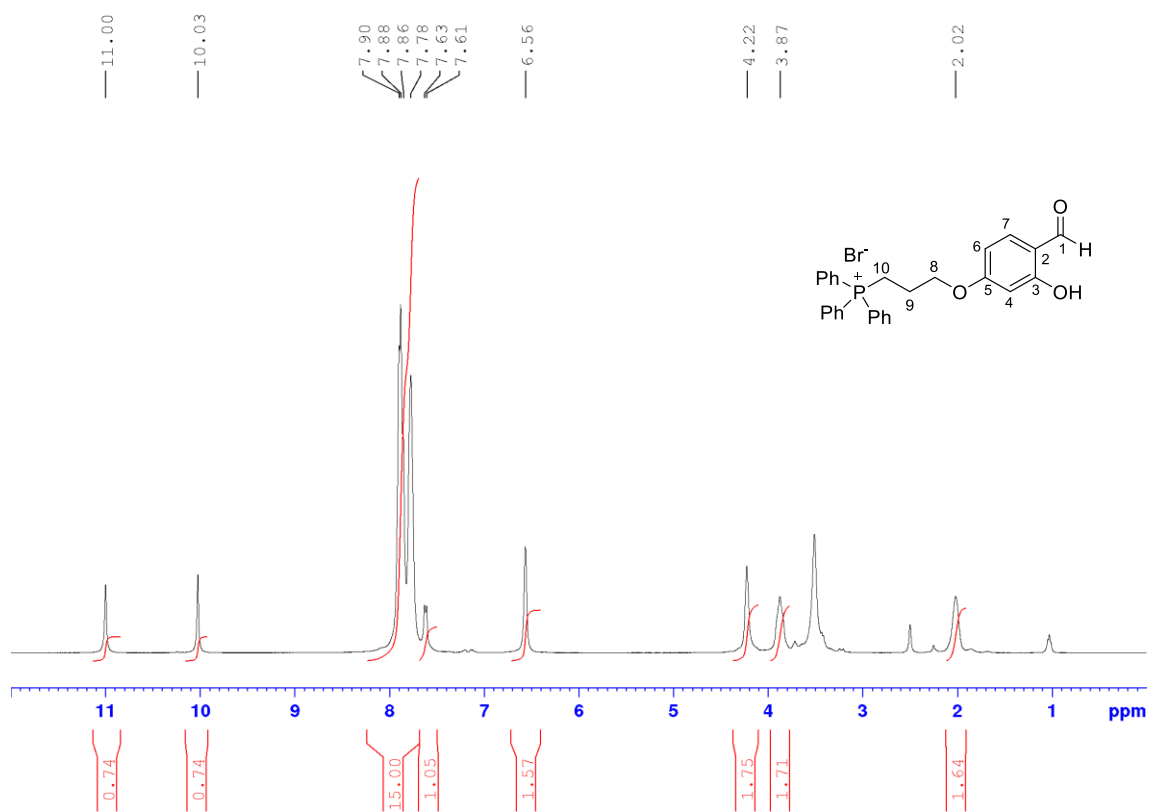


Figura A41. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 12a.

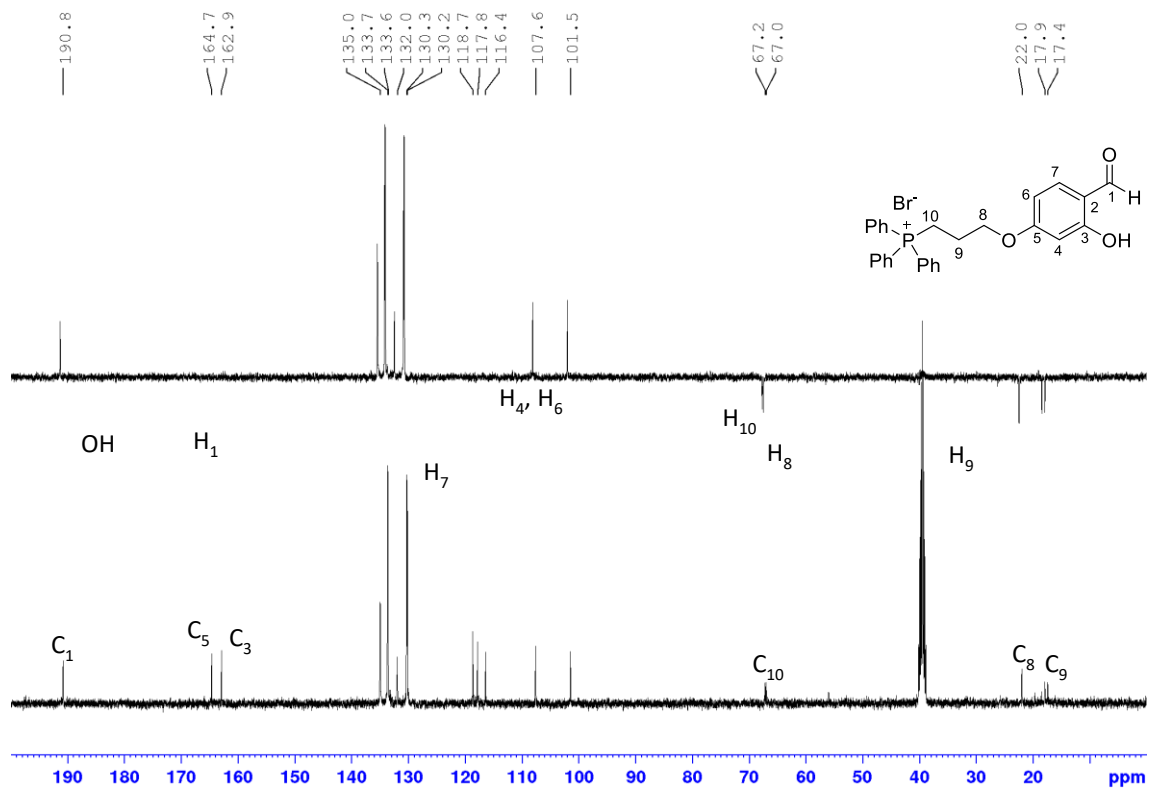
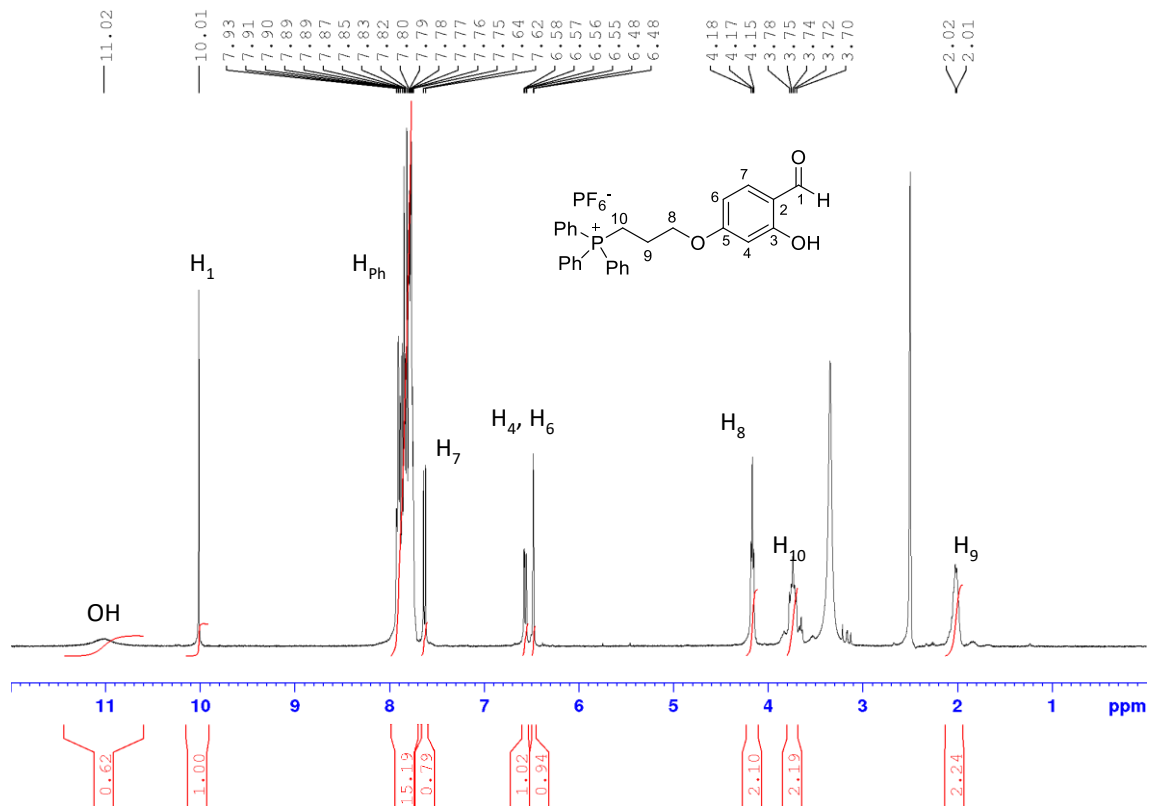
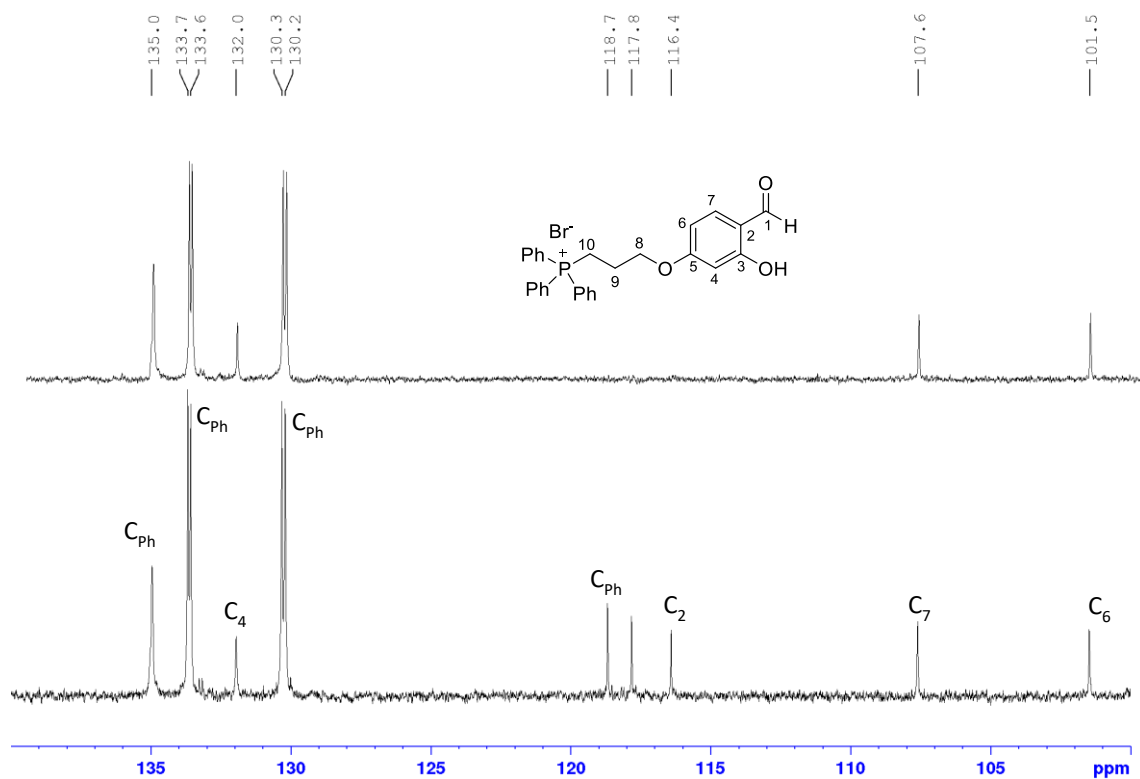


Figura A42. Espectros de RMN de DEPT-135 e <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 12a.



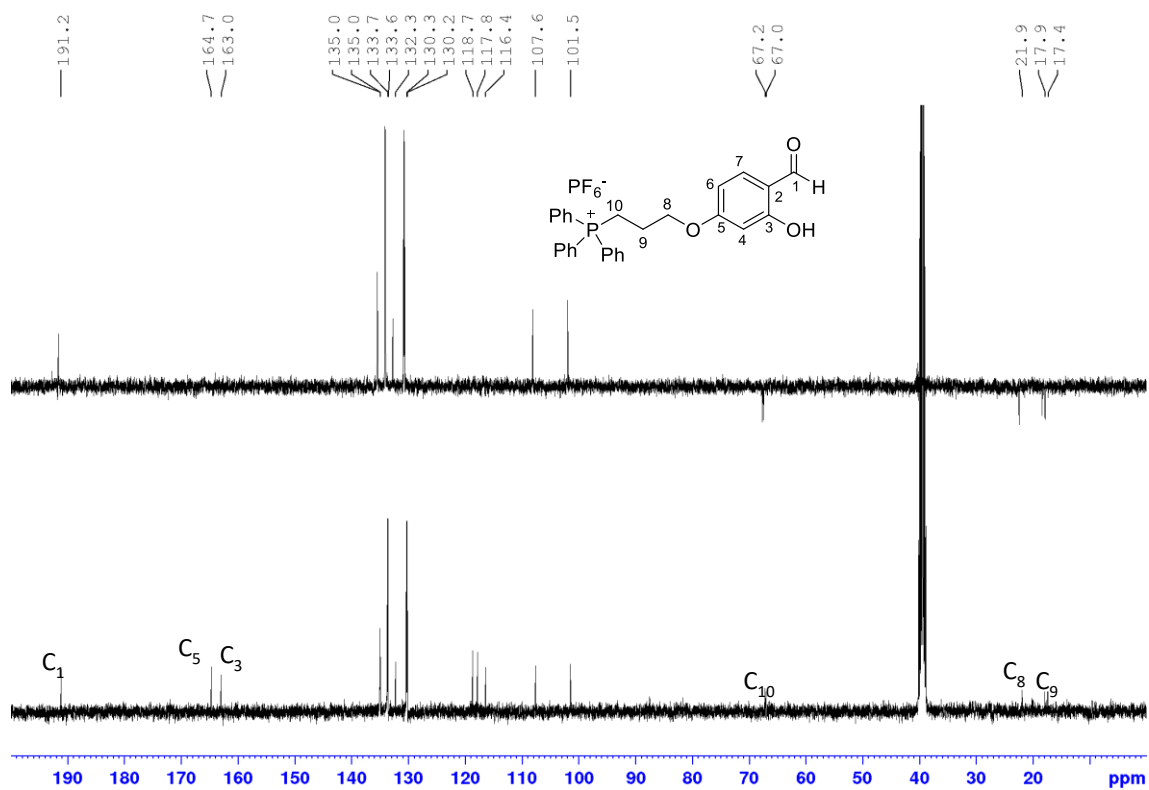


Figura A45. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 13a.

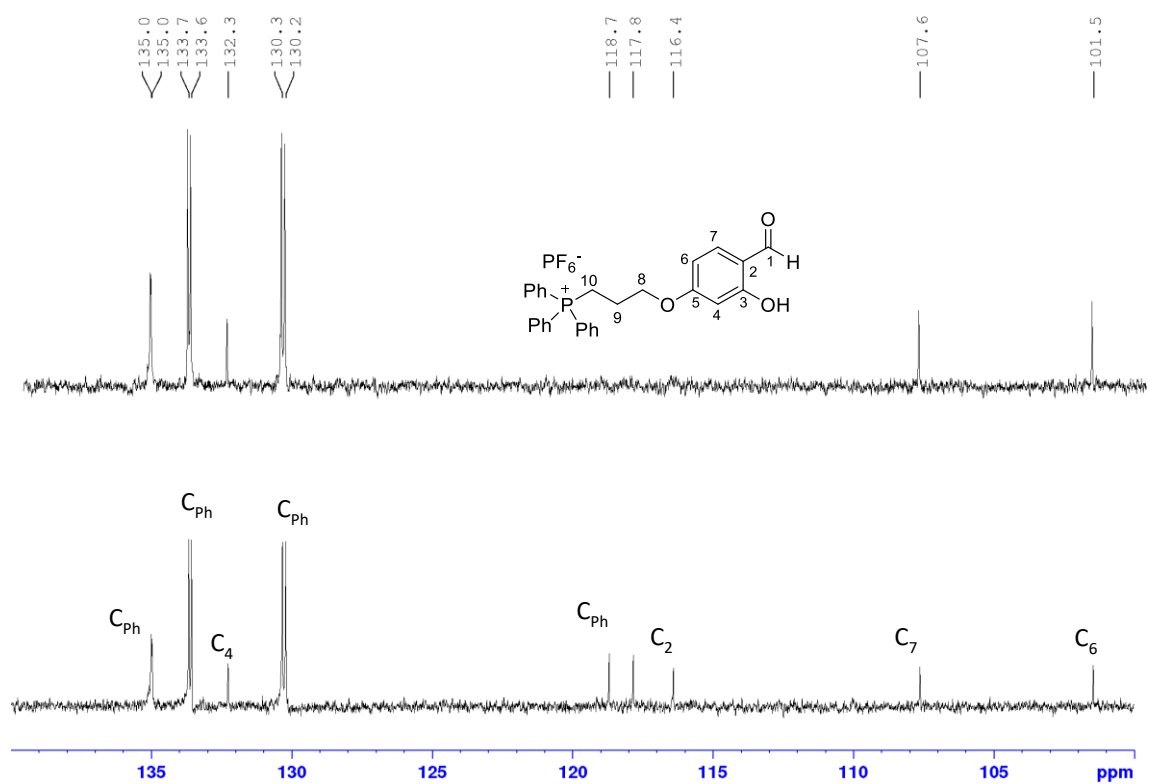


Figura A46. Expansão dos espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 13a.



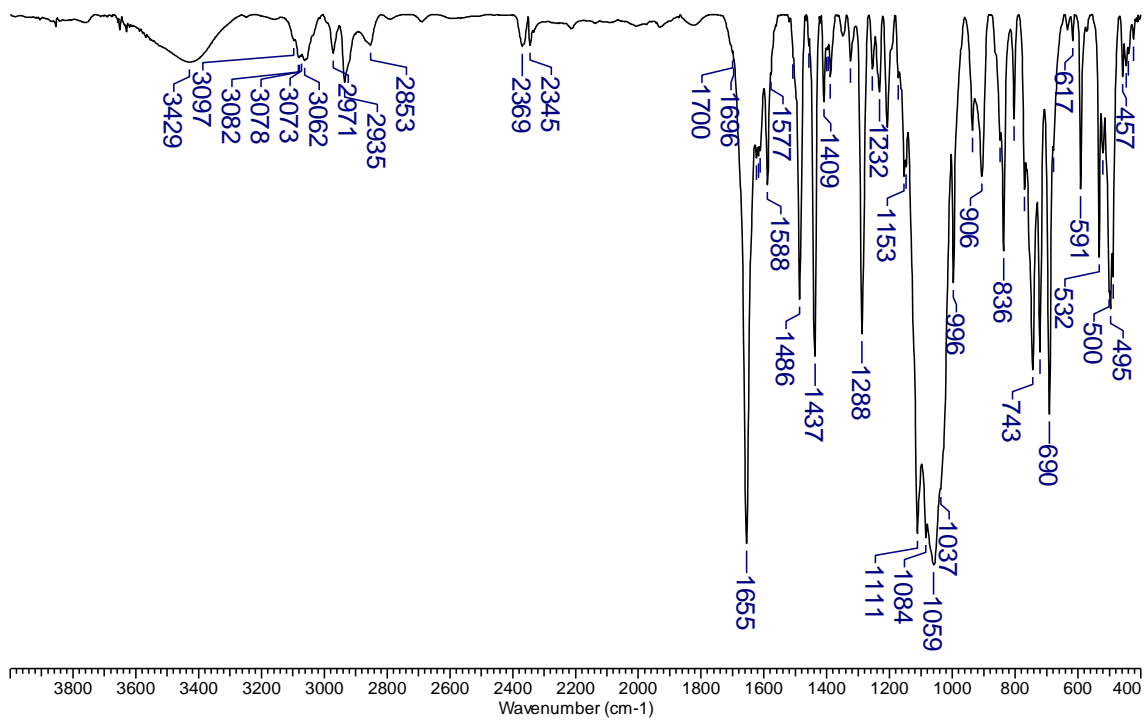


Figura A47. Espectro na região do infravermelho do composto 13a (pastilha de KBr).

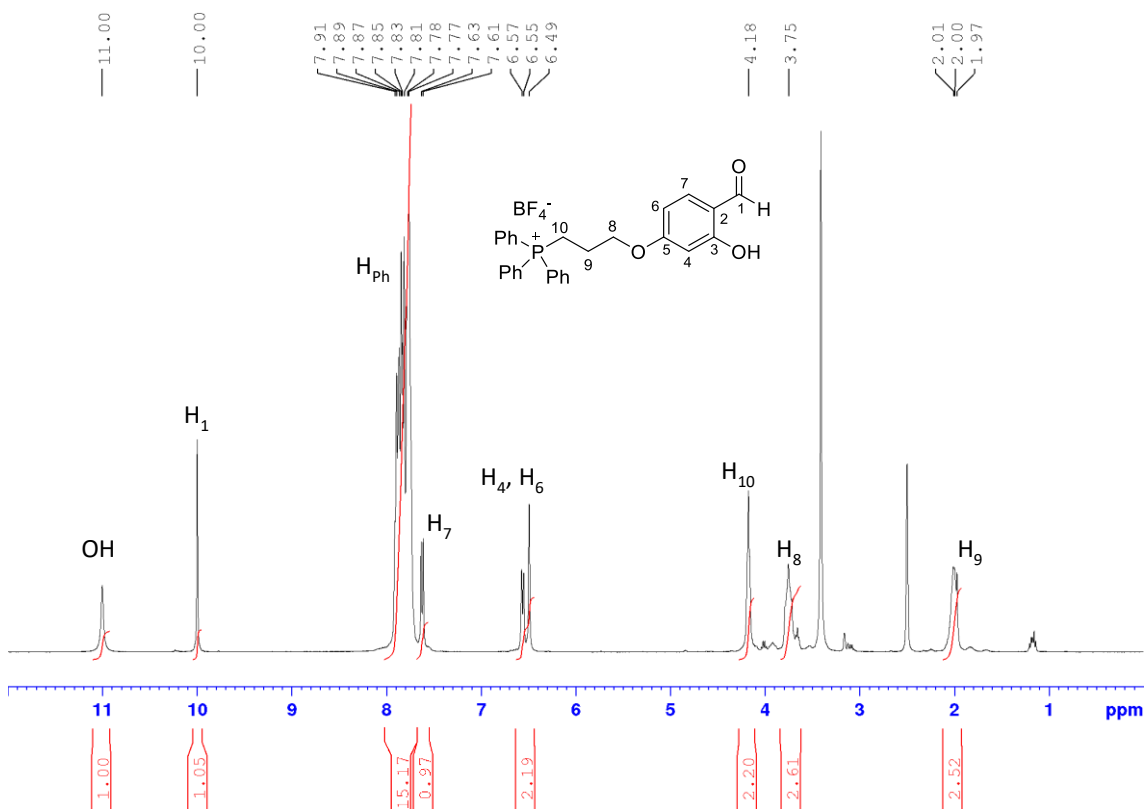


Figura A48. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 14a.

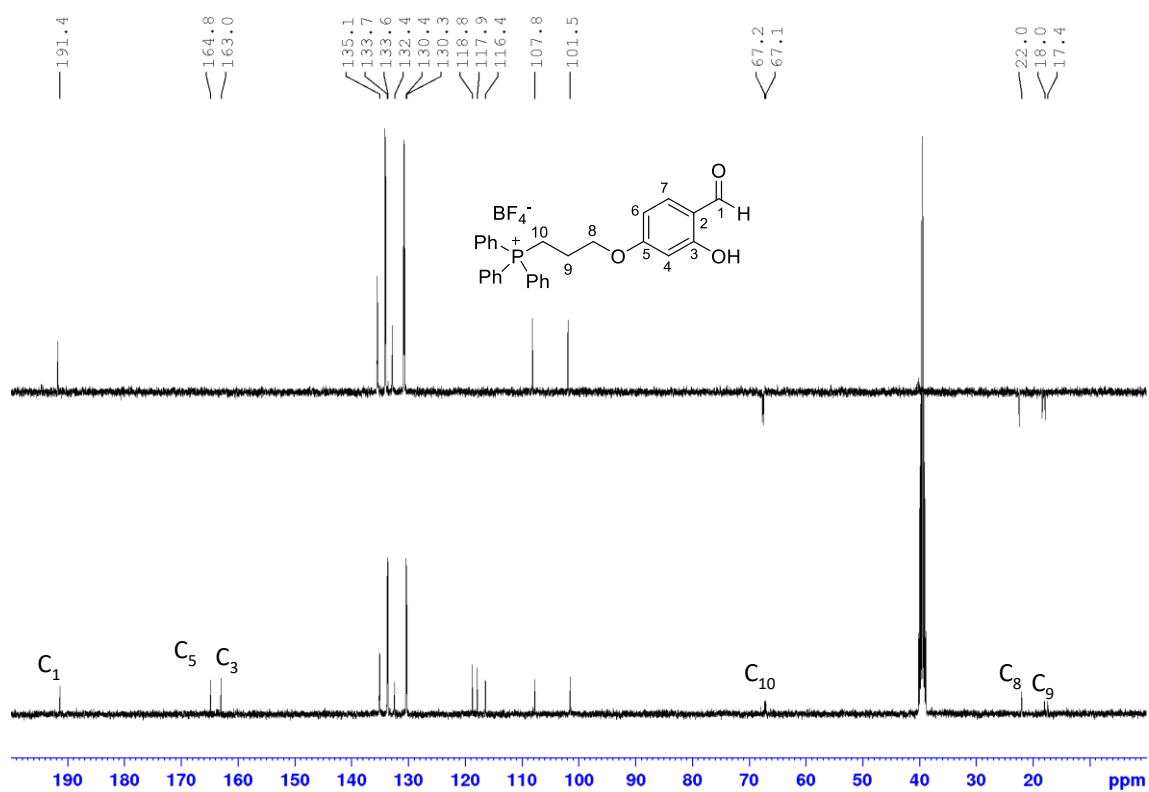


Figura A49. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 14a.

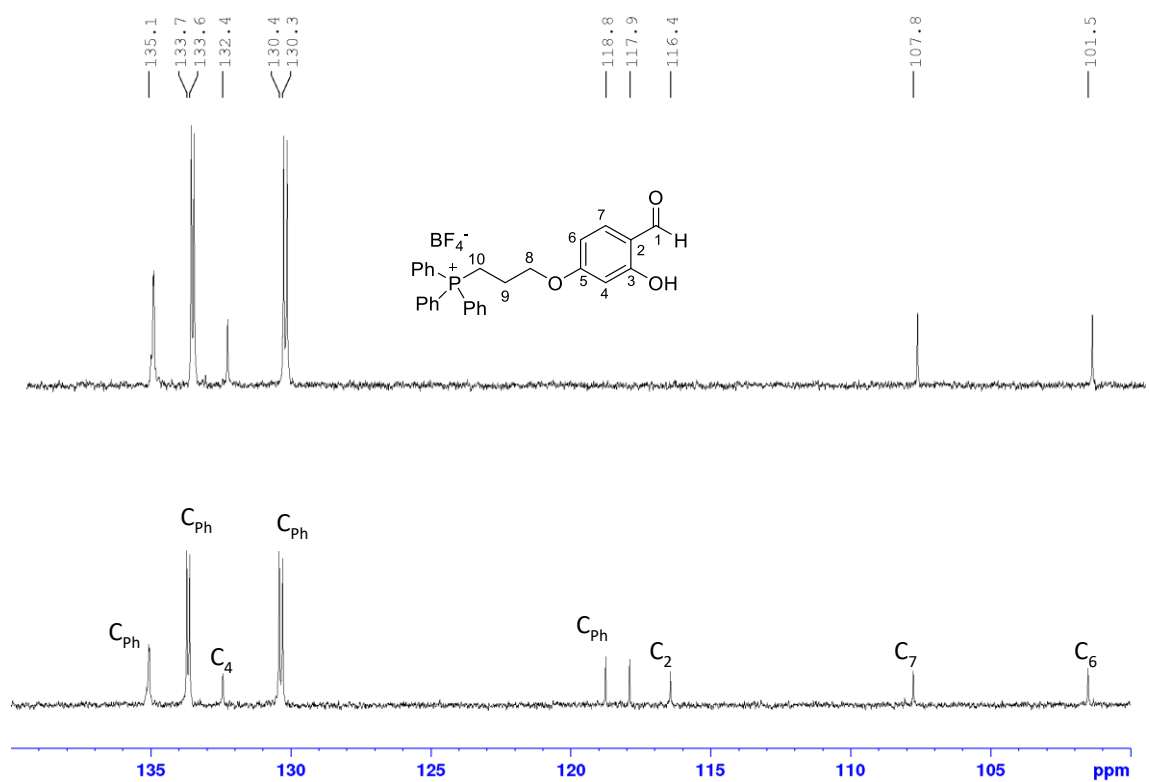


Figura A50. Expansão dos espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 14a.

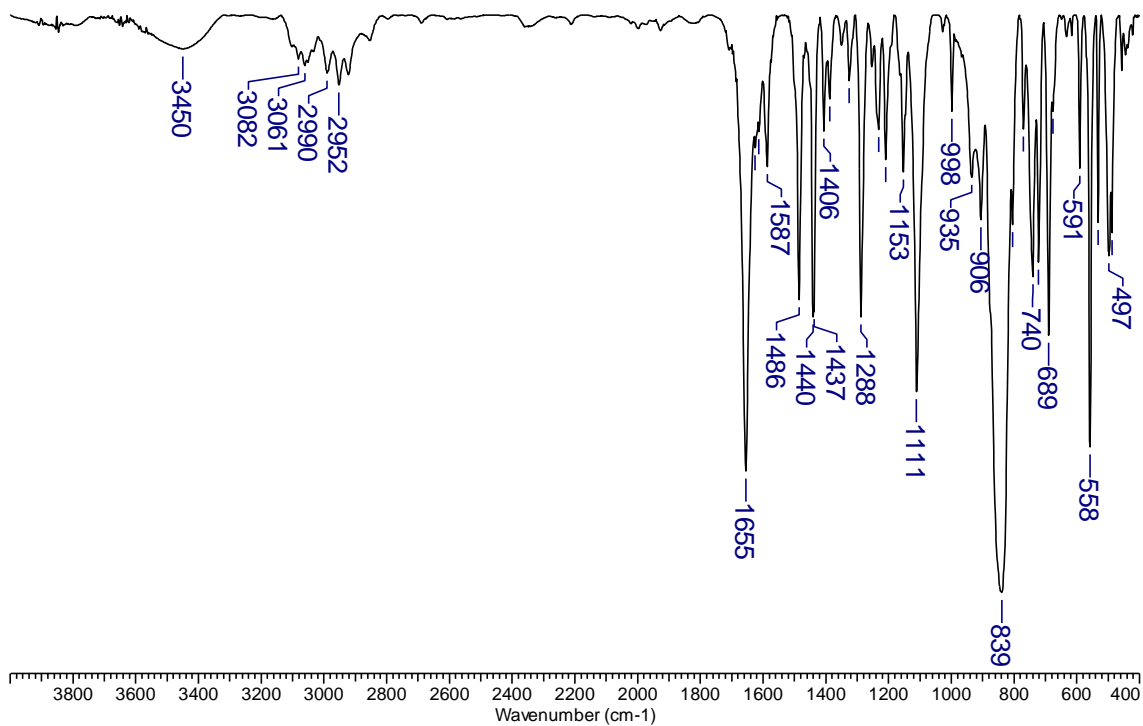


Figura A51. Espectro na região do infravermelho do composto 14a (pastilha de KBr).

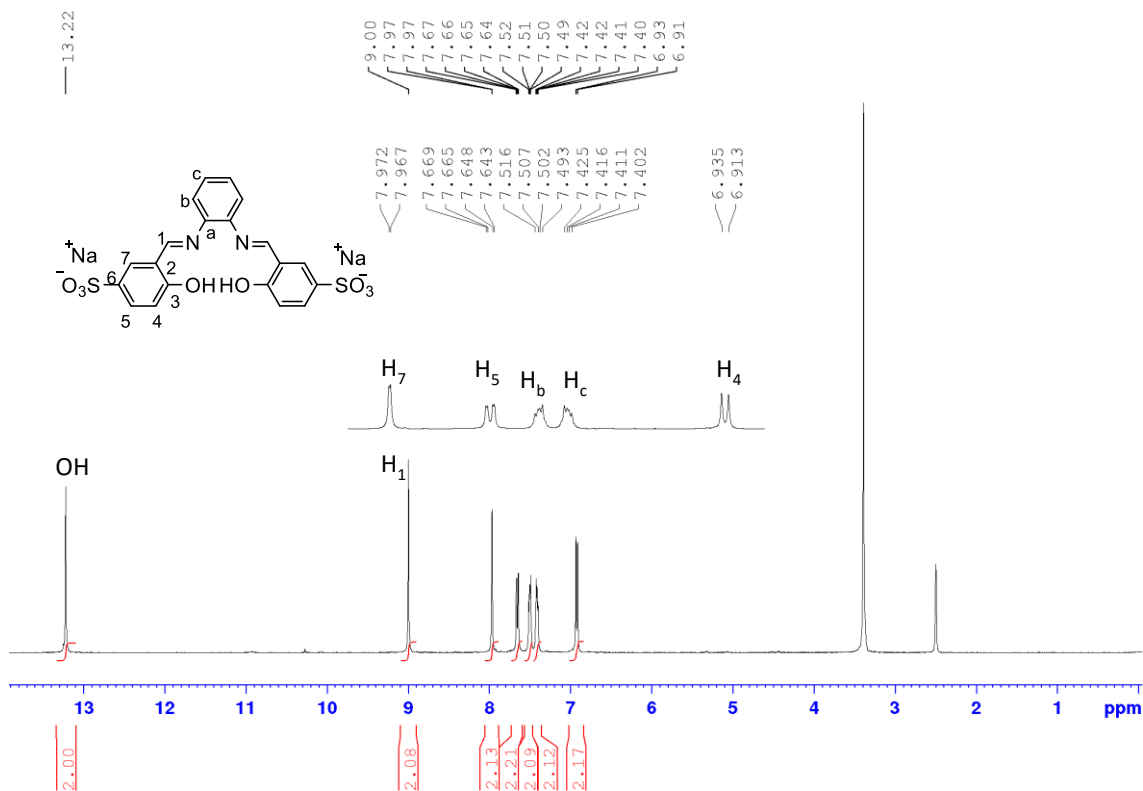


Figura A52. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 1i

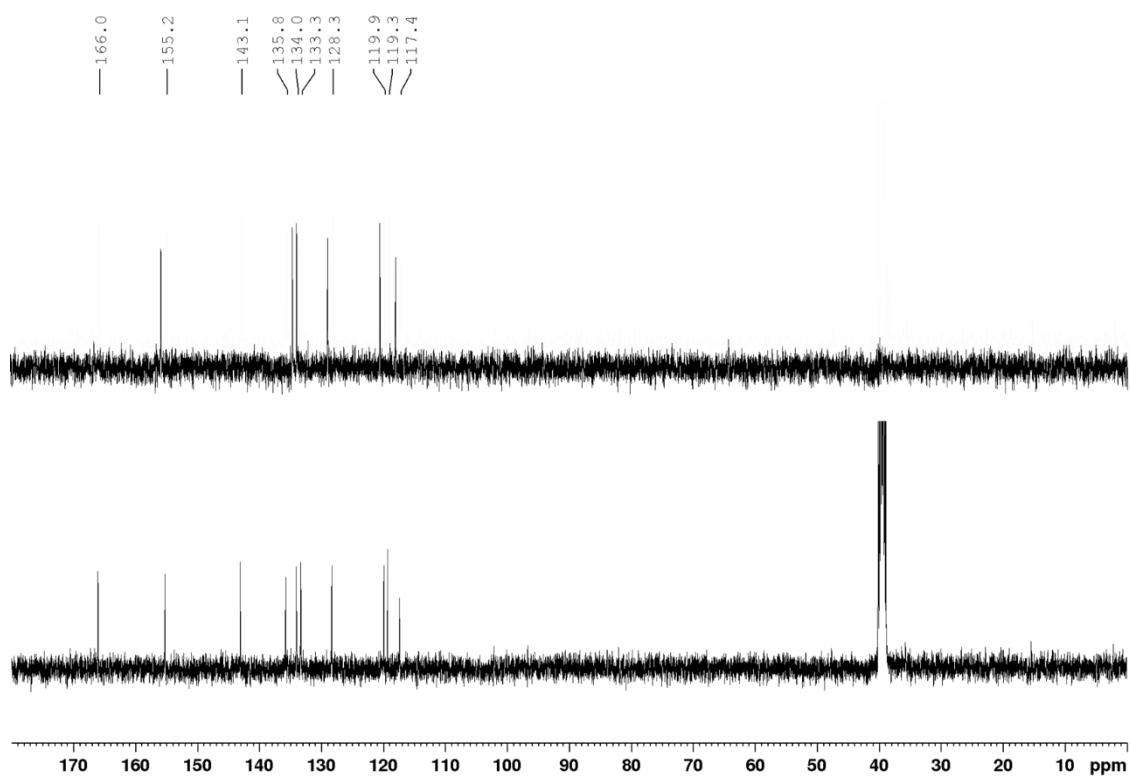


Figura A53. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 1i.

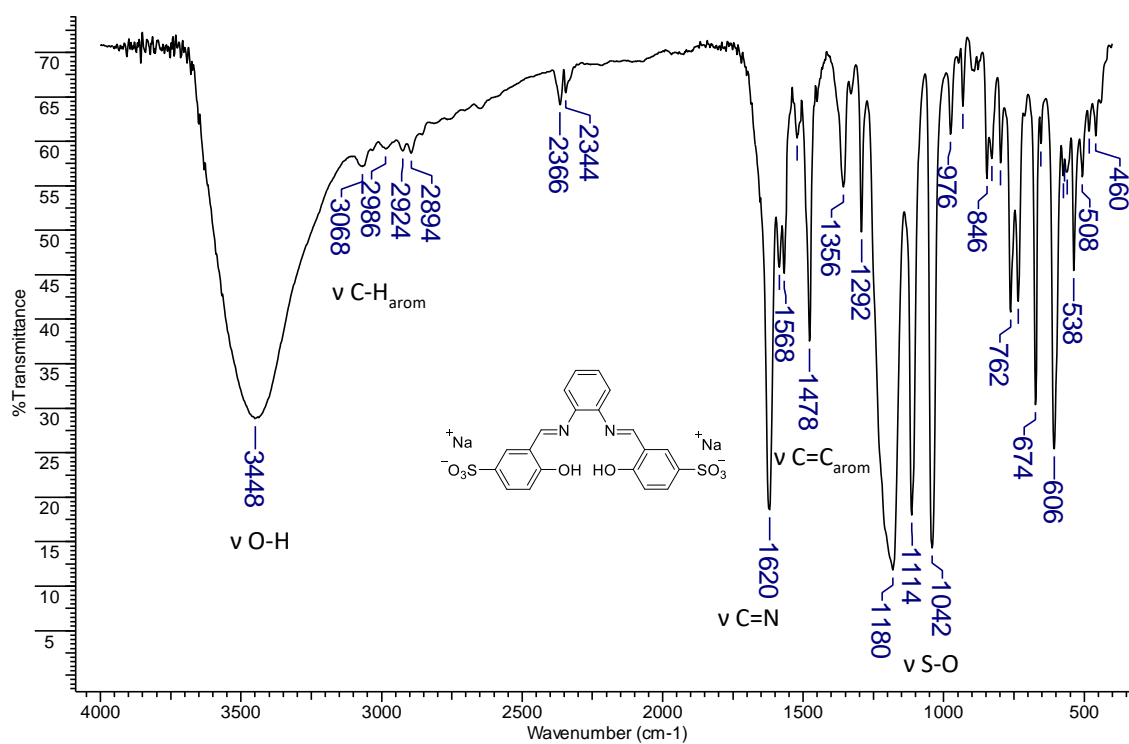


Figura A54. Espectro na região do infravermelho do composto 1i (pastilha de KBr).

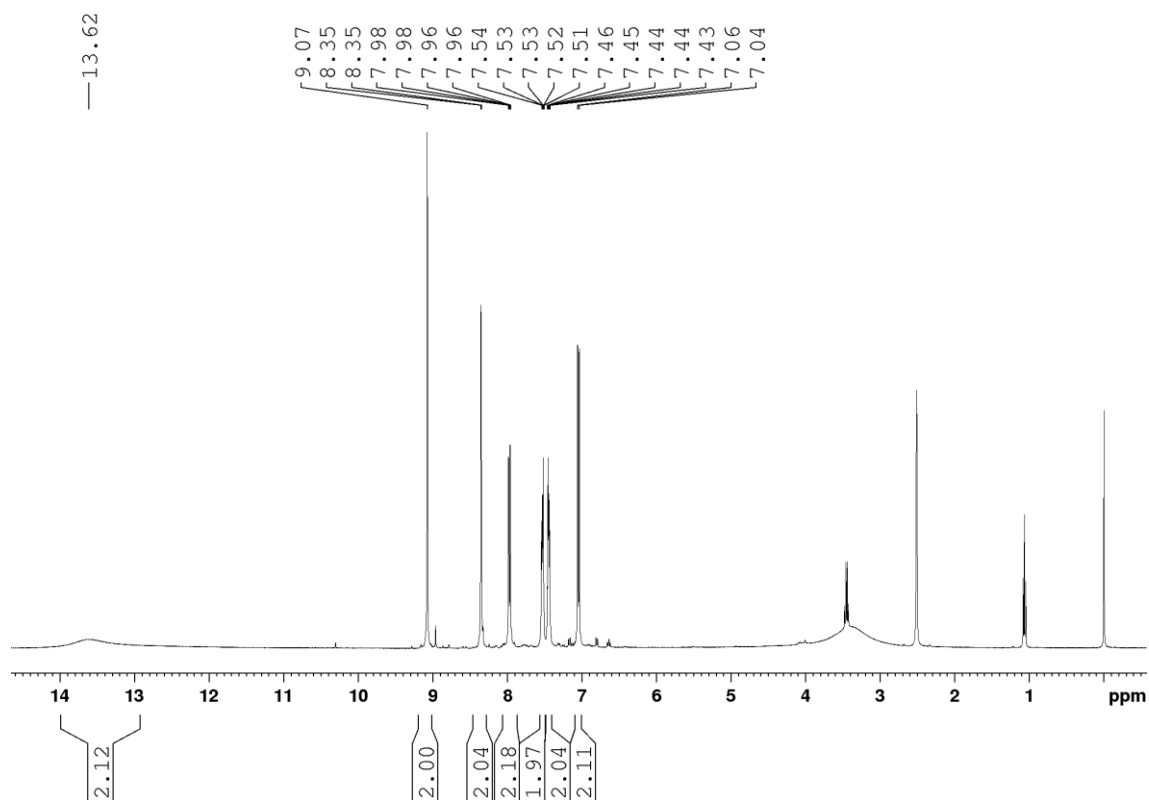


Figura A55. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2i.

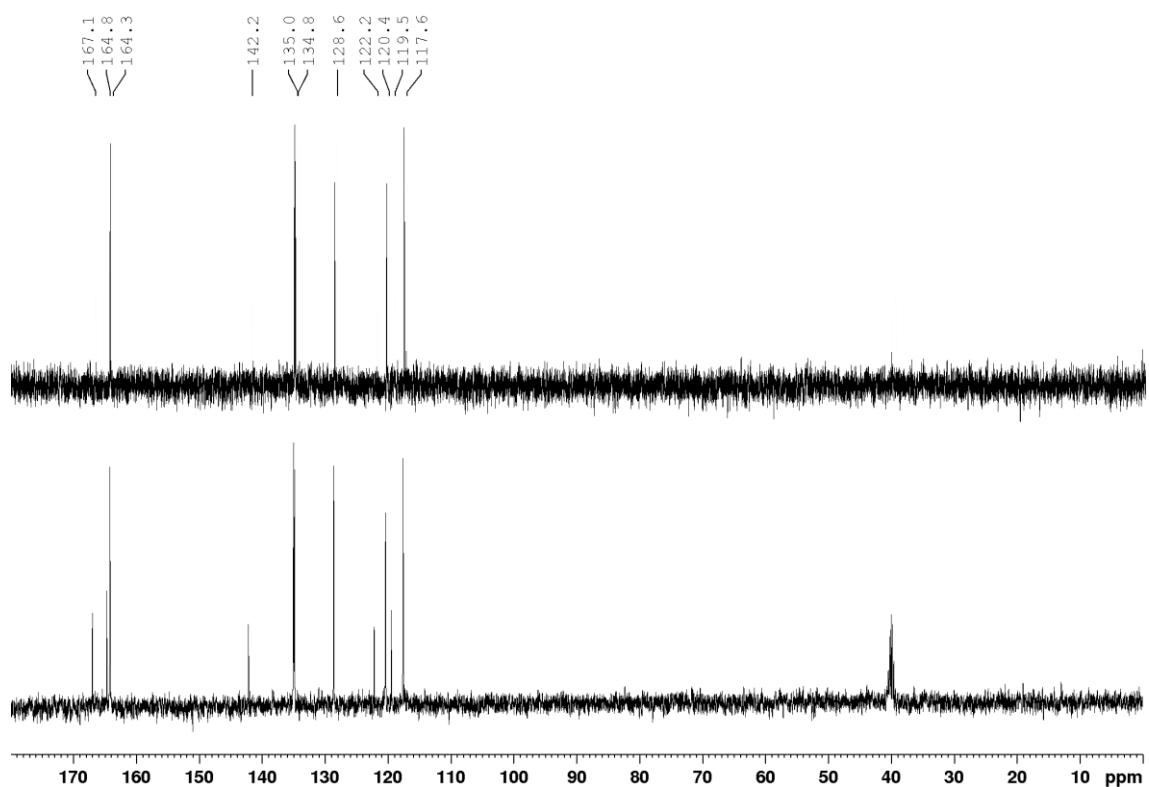


Figura A56. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2i.

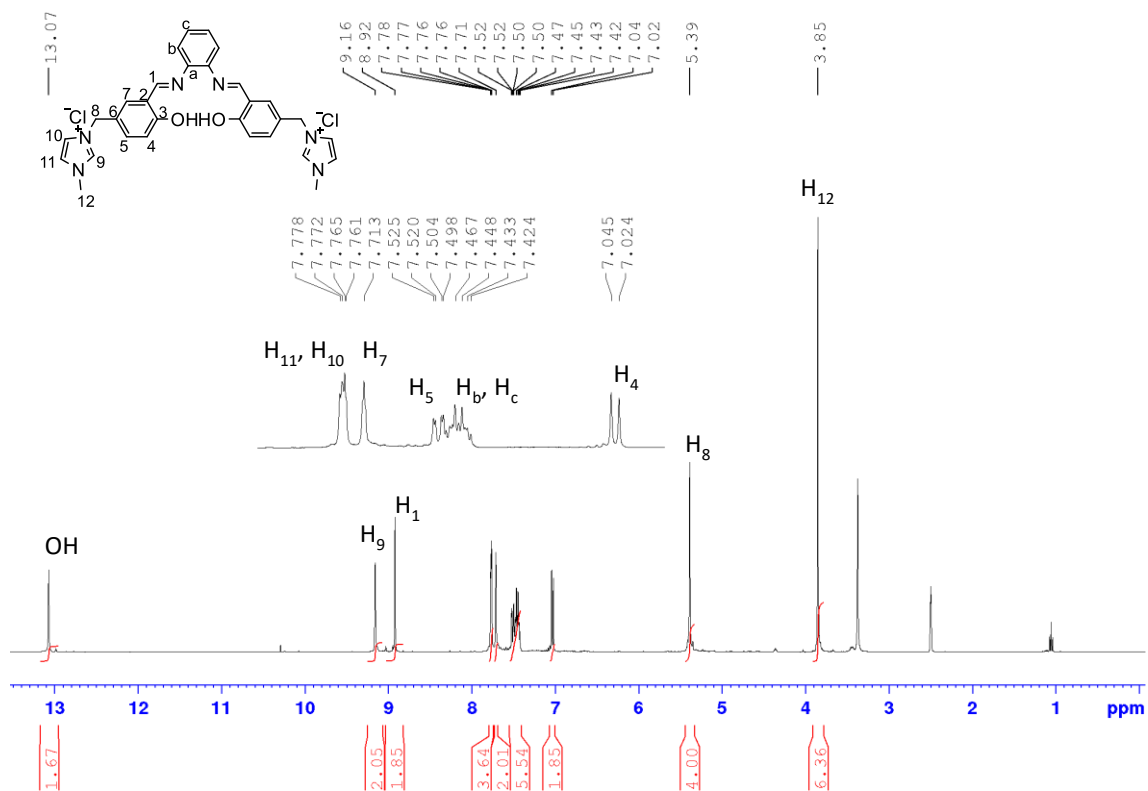


Figura A57. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 3i.

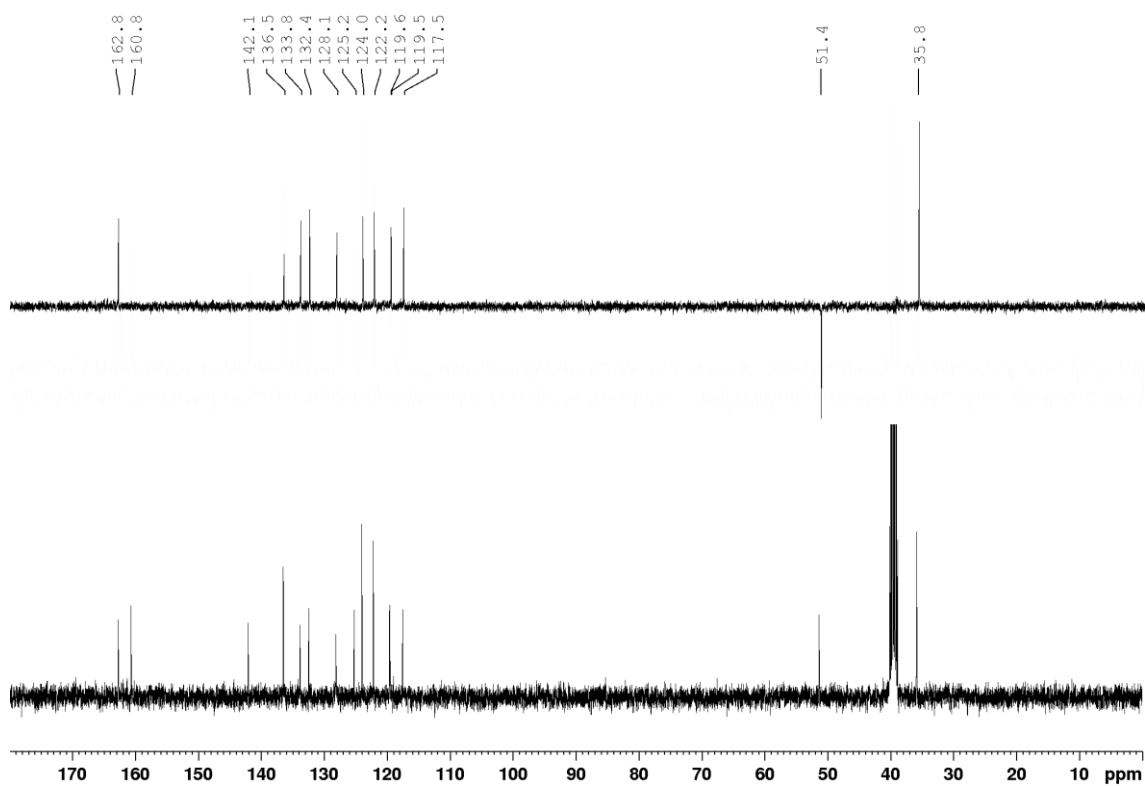


Figura A58. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 3i.

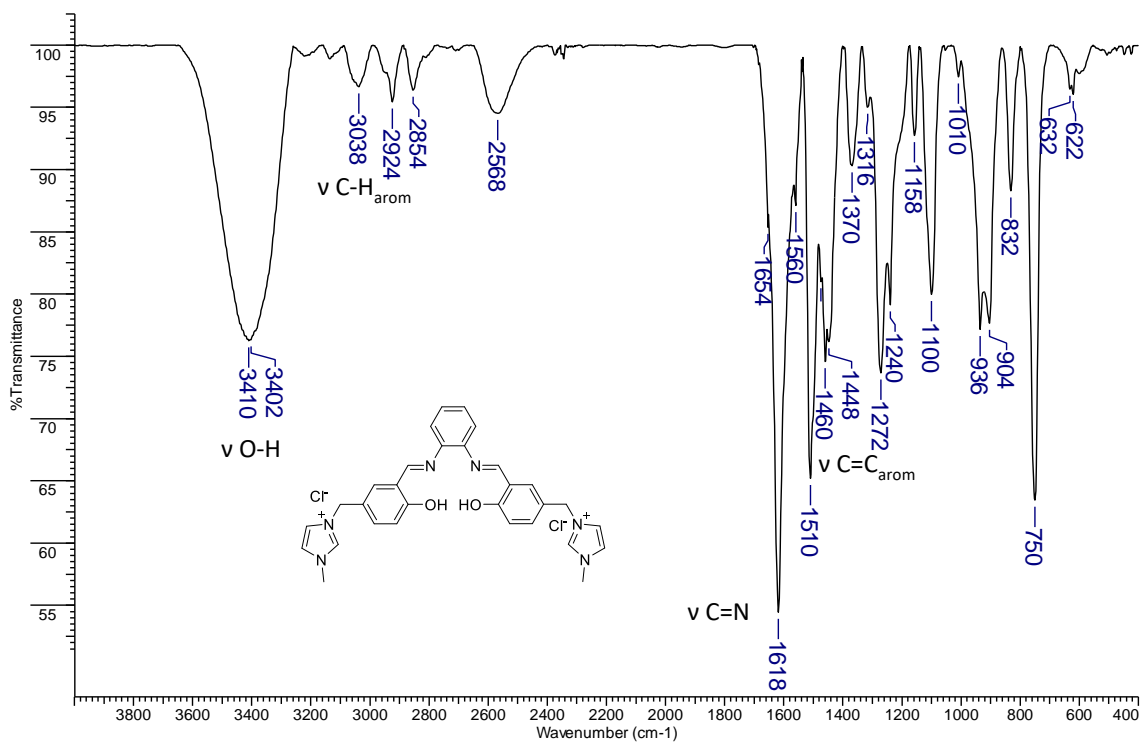


Figura A59. Espectro na região do infravermelho do composto 3i (pastilha de KBr).

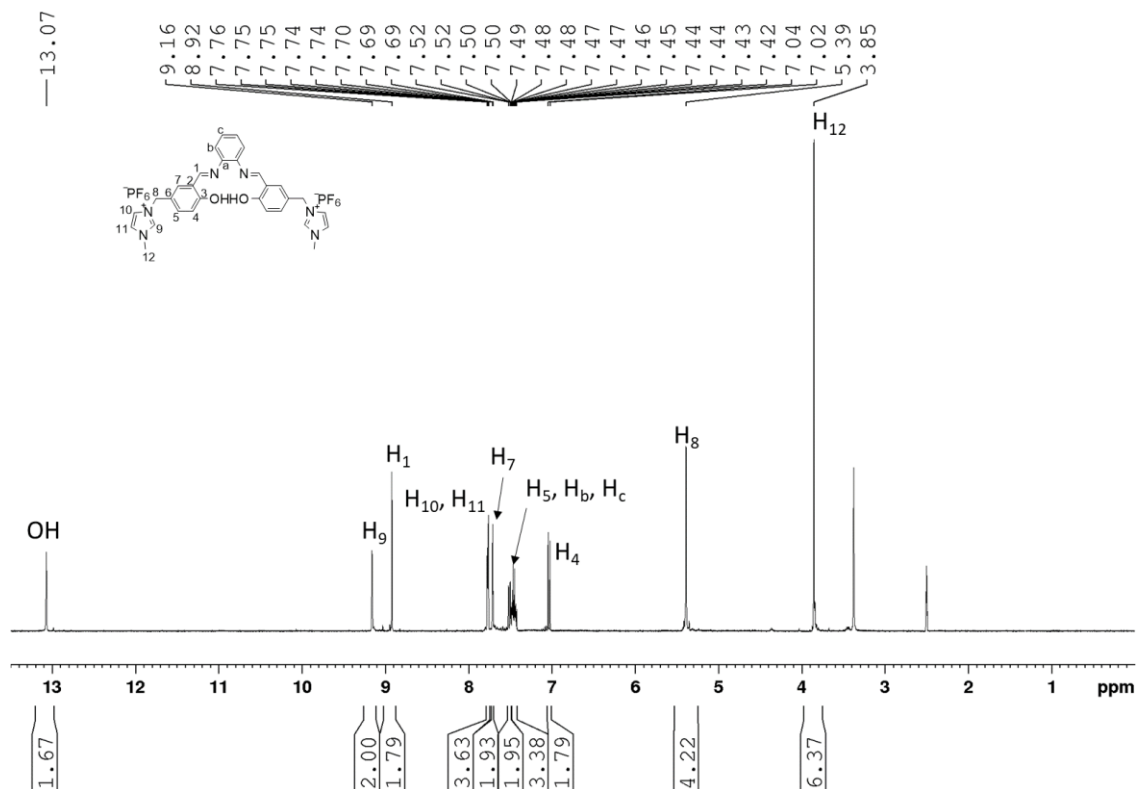


Figura A60. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 4i.

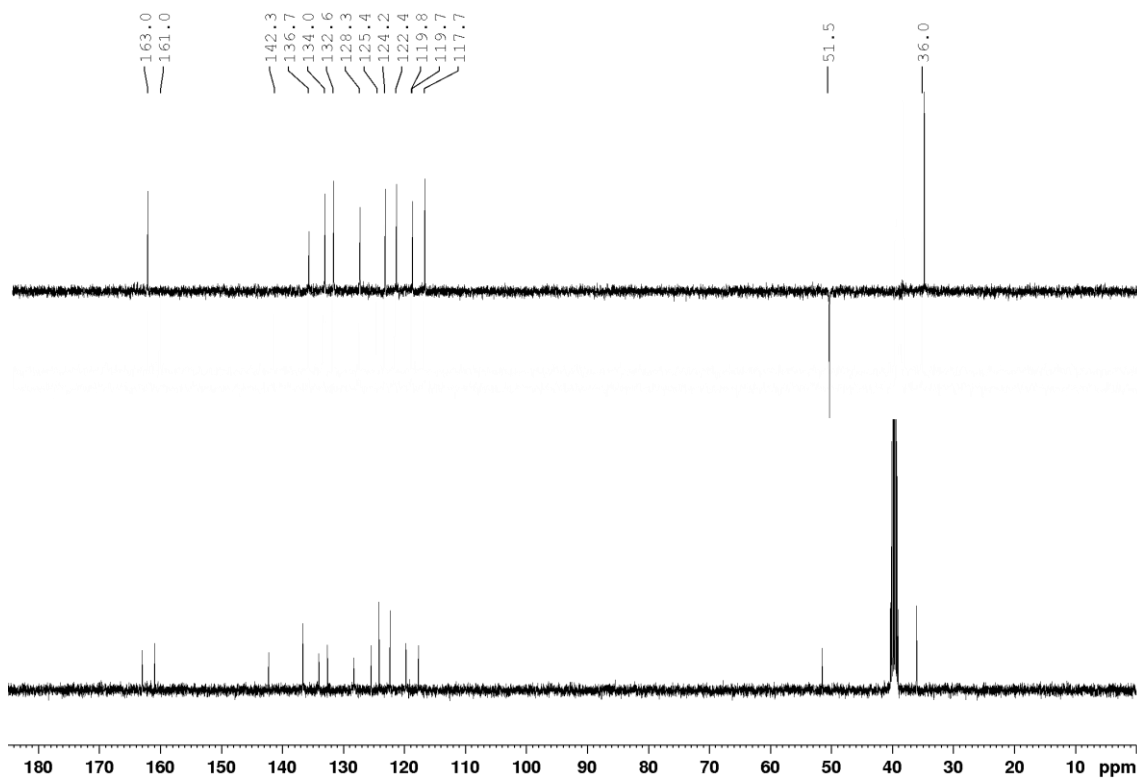


Figura A61. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 4i.

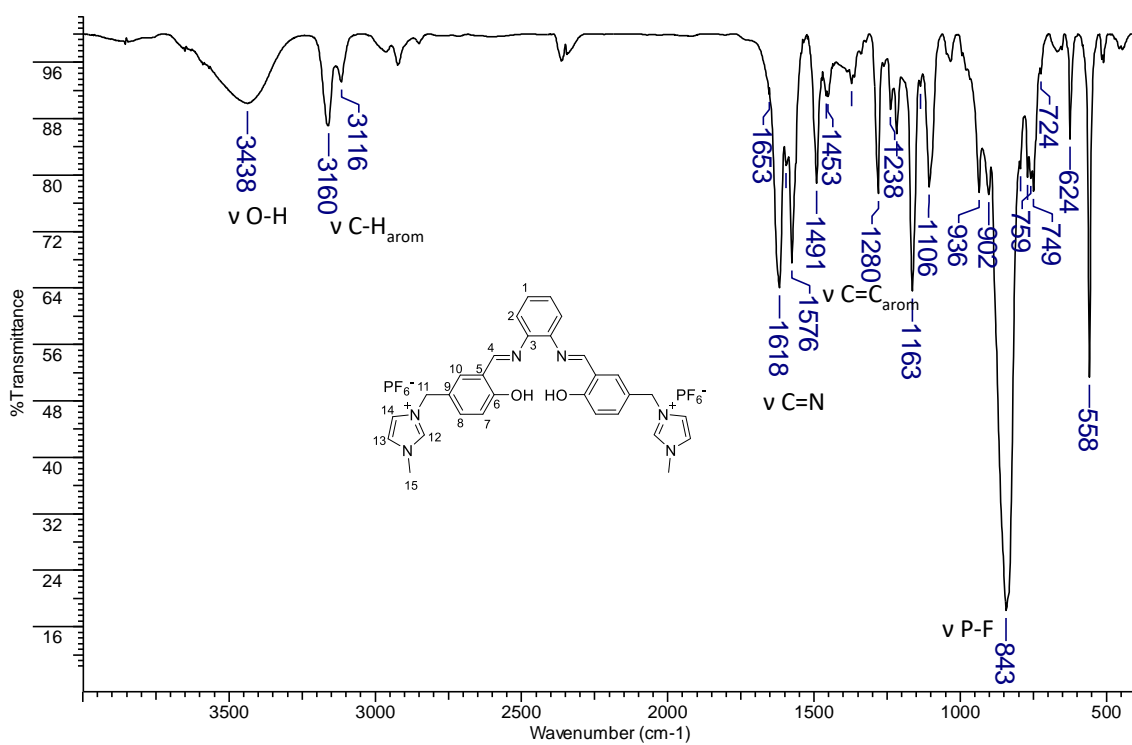


Figura A62. Espectro na região do infravermelho do composto 4i (pastilha de KBr).



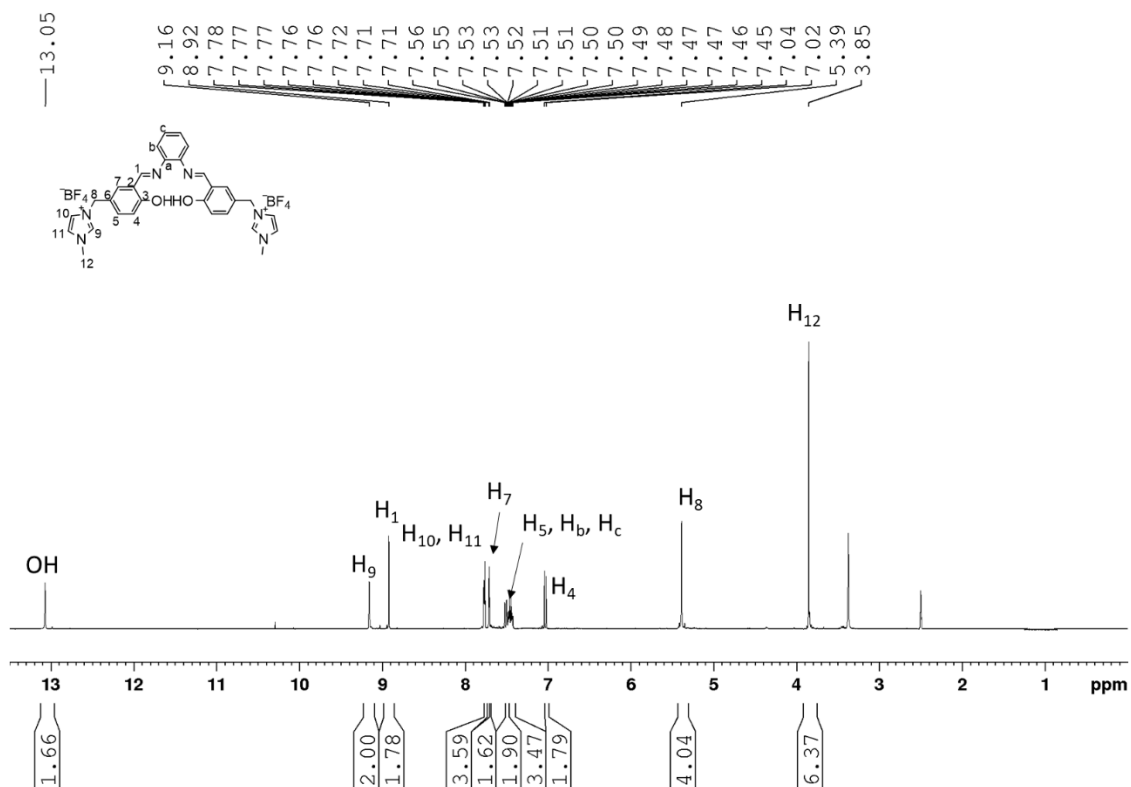


Figura A63. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 5i.

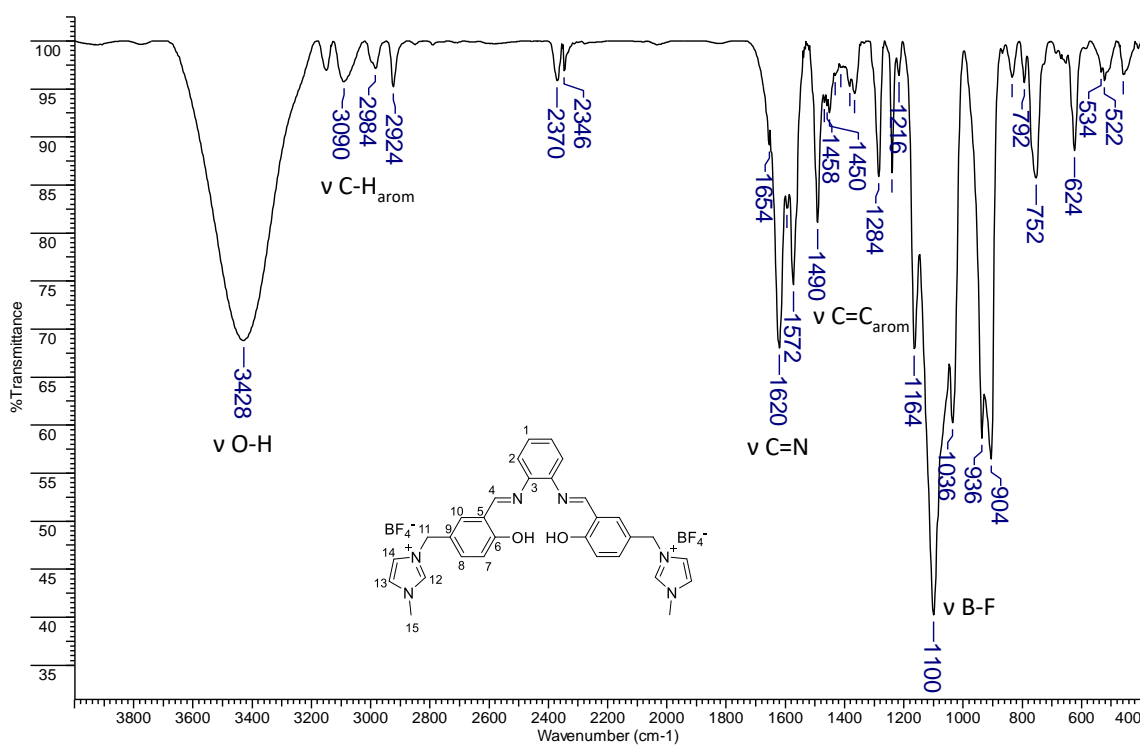


Figura A64. Espectro na região do infravermelho do composto 5i (pastilha de KBr).

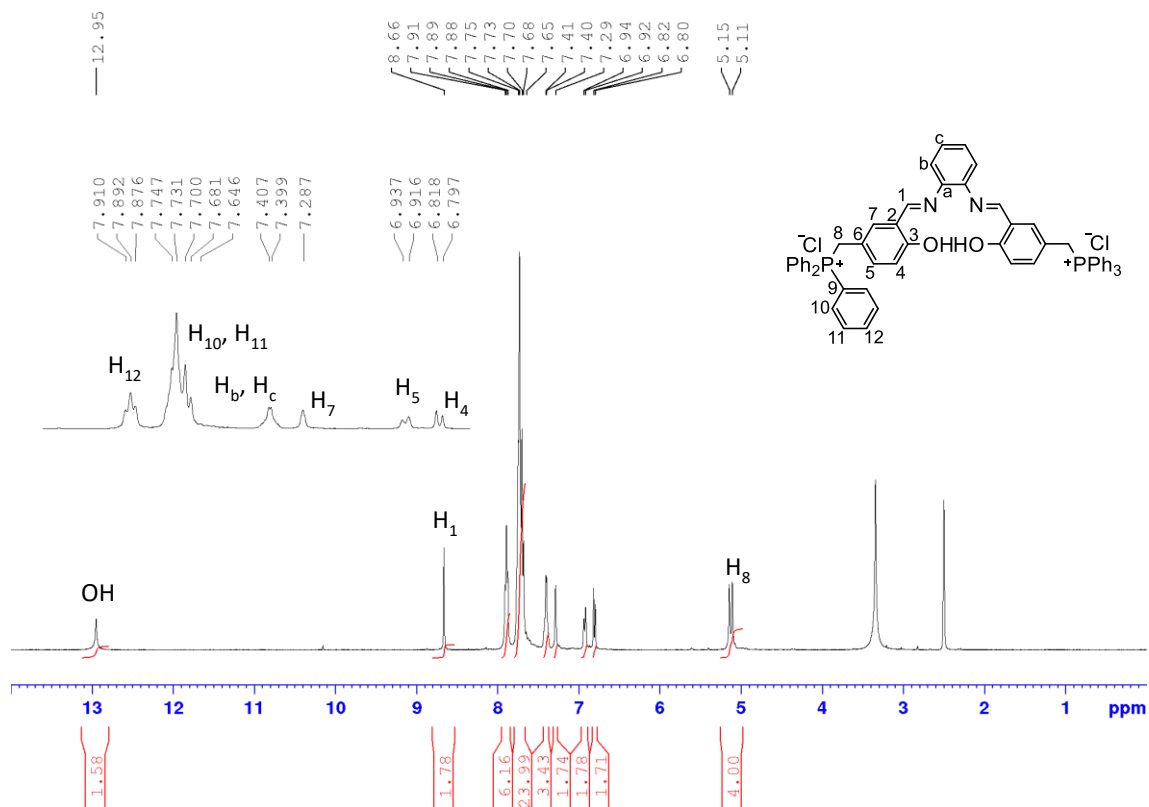


Figura A65. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 6i.

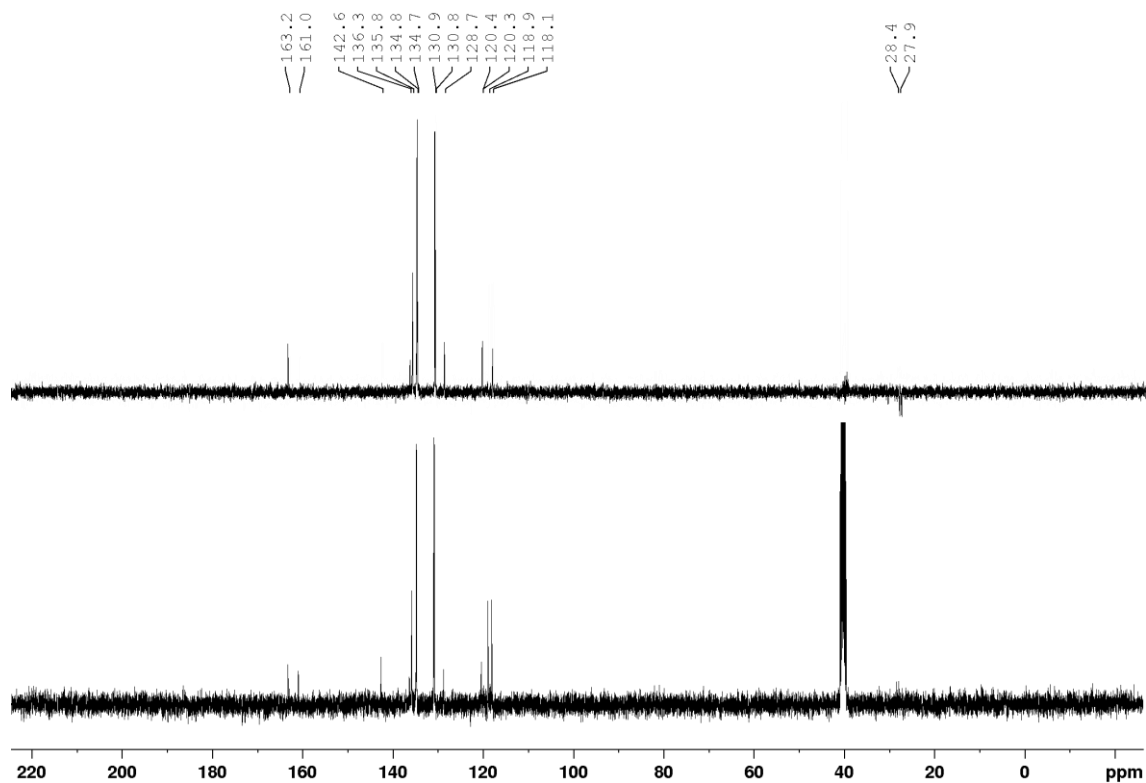


Figura A66. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 6i.

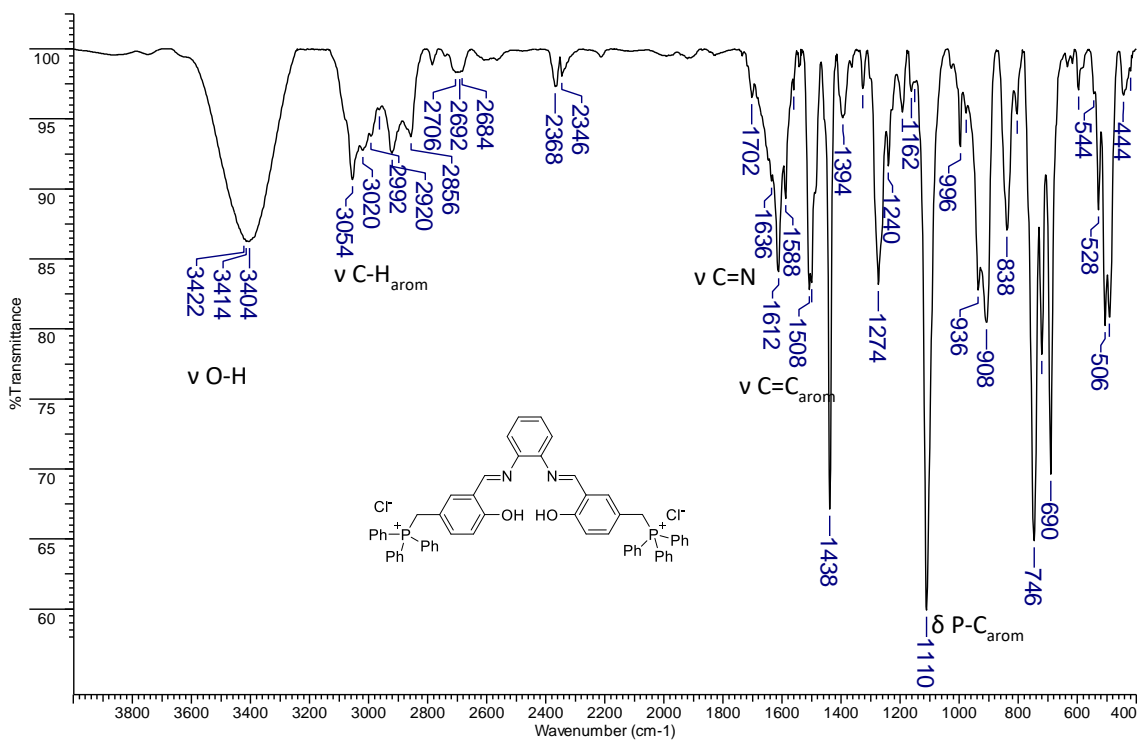


Figura A67. Espectro na região do infravermelho do composto 6i (pastilha de KBr).

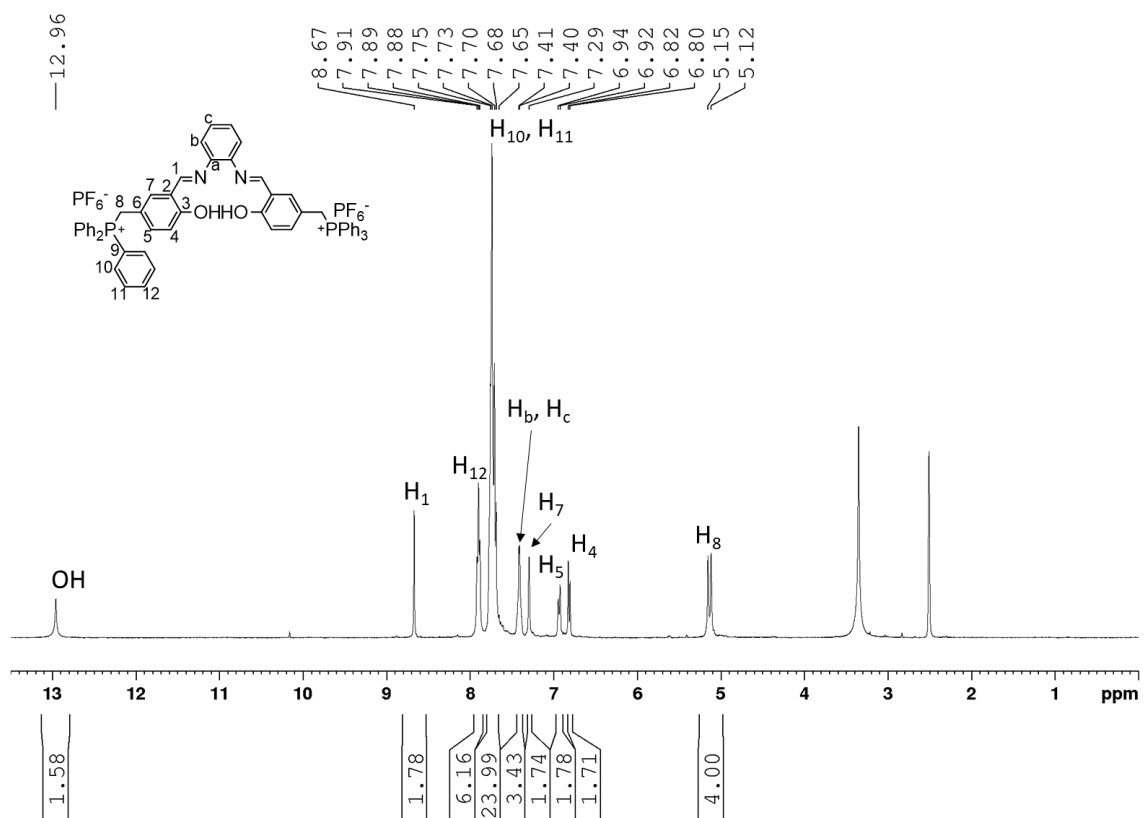


Figura A68. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 7i.

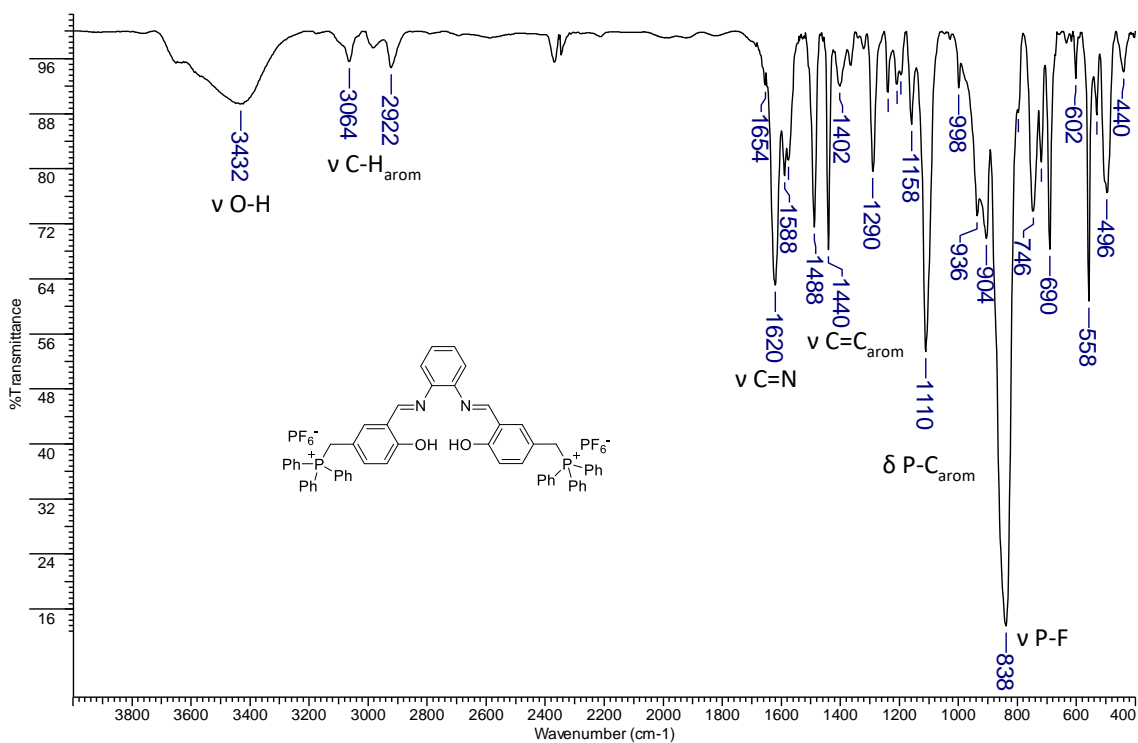


Figura A69. Espectro na região do infravermelho do composto 7i (pastilha de KBr).

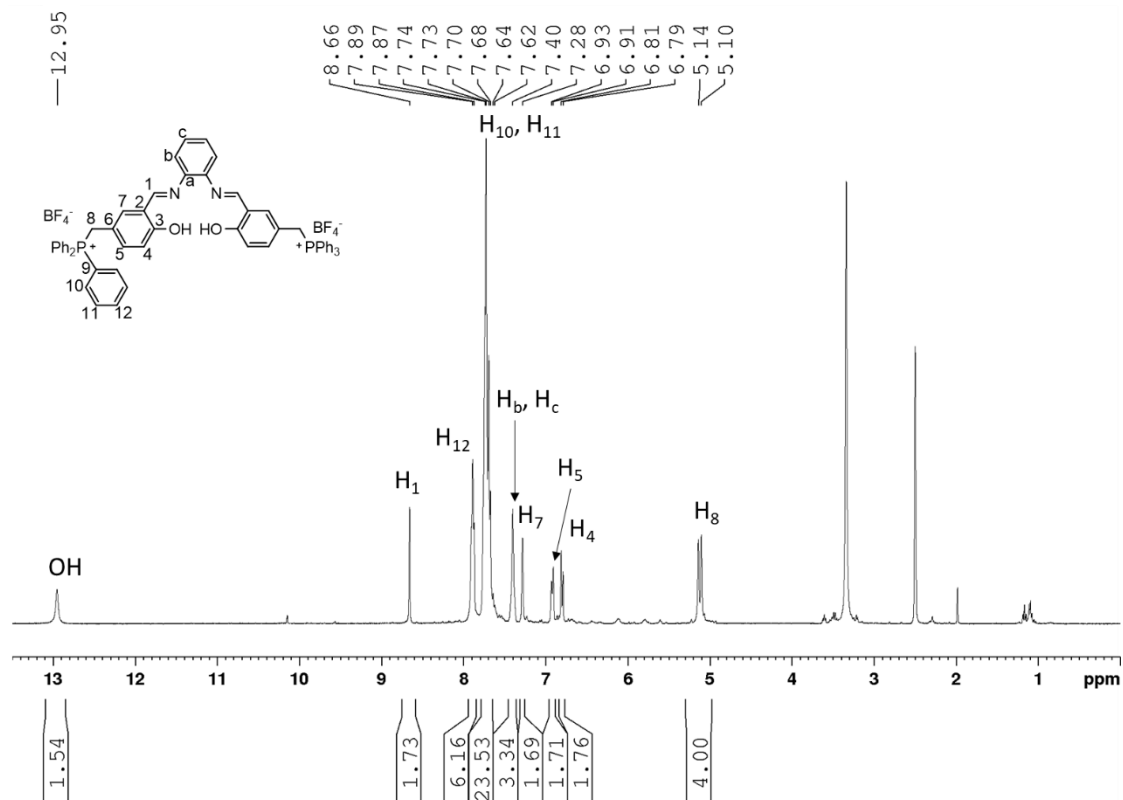


Figura A70. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 8i.

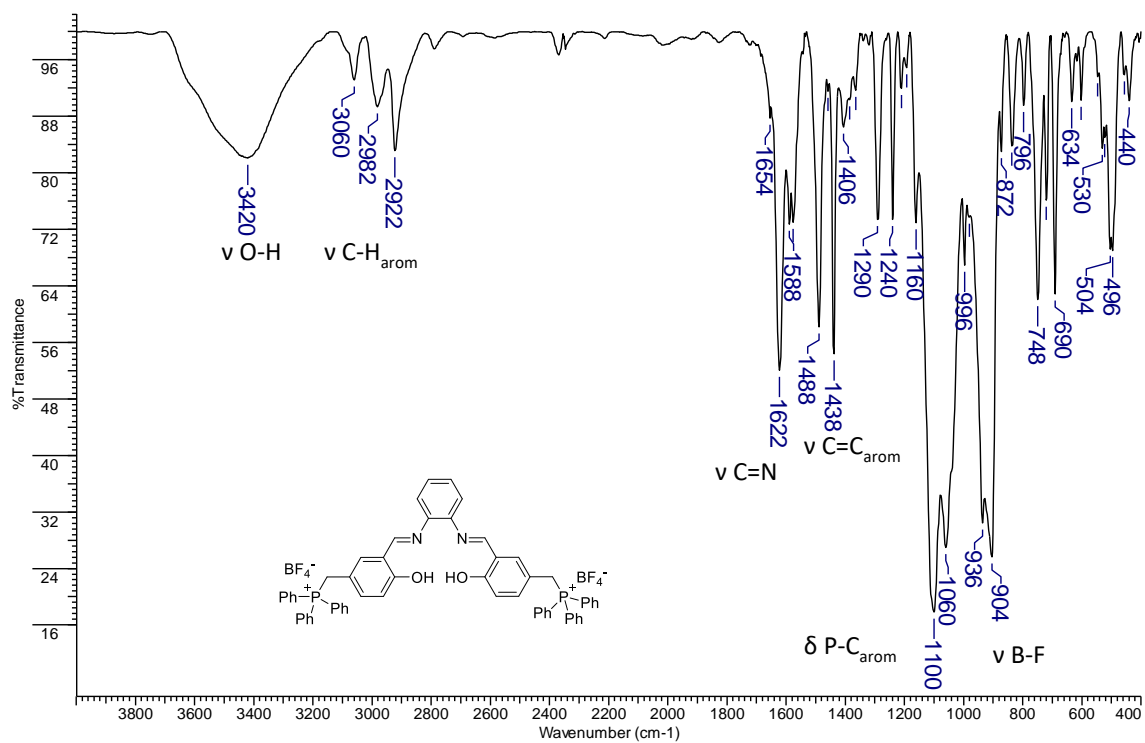


Figura A71. Espectro na região do infravermelho do composto 8i (pastilha de KBr).

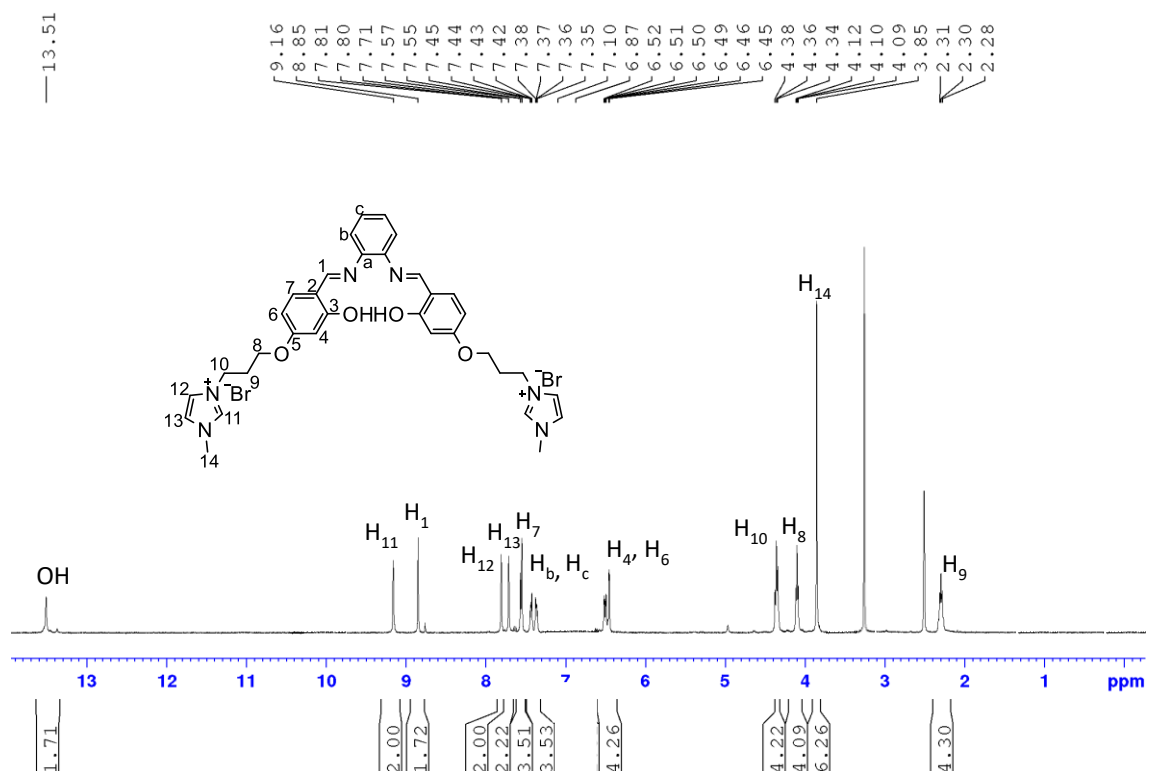


Figura A72. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 9i.

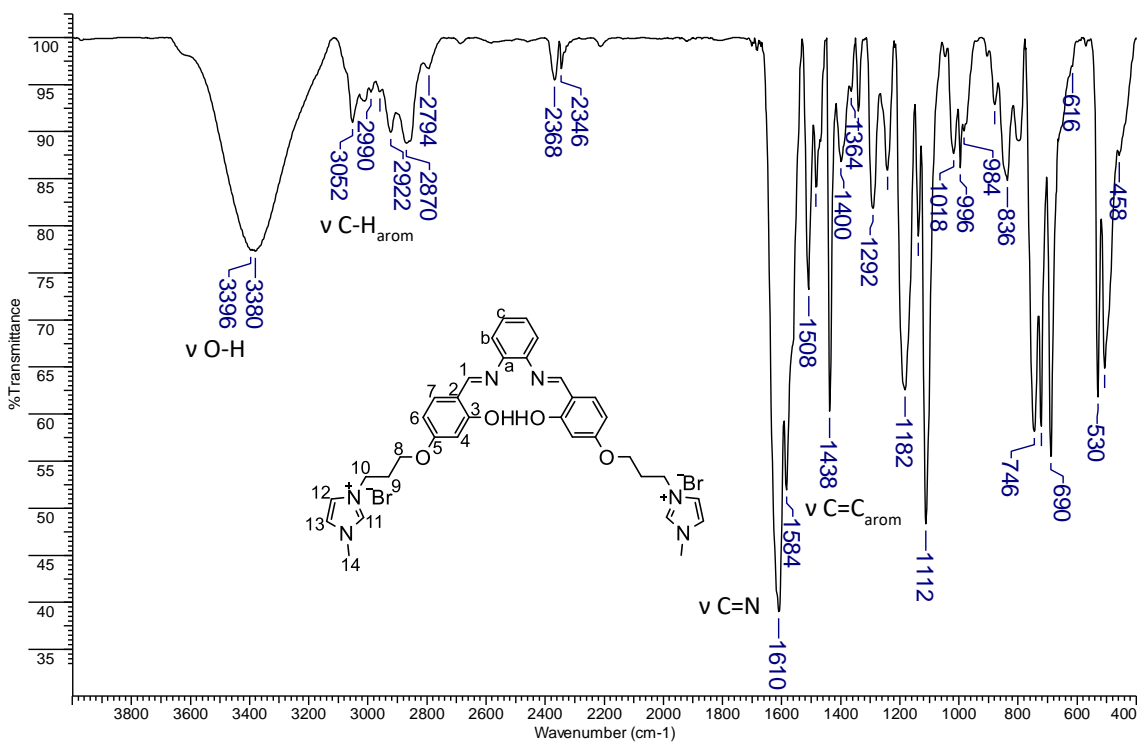


Figura A73. Espectro na região do infravermelho do composto 9i (pastilha de KBr).

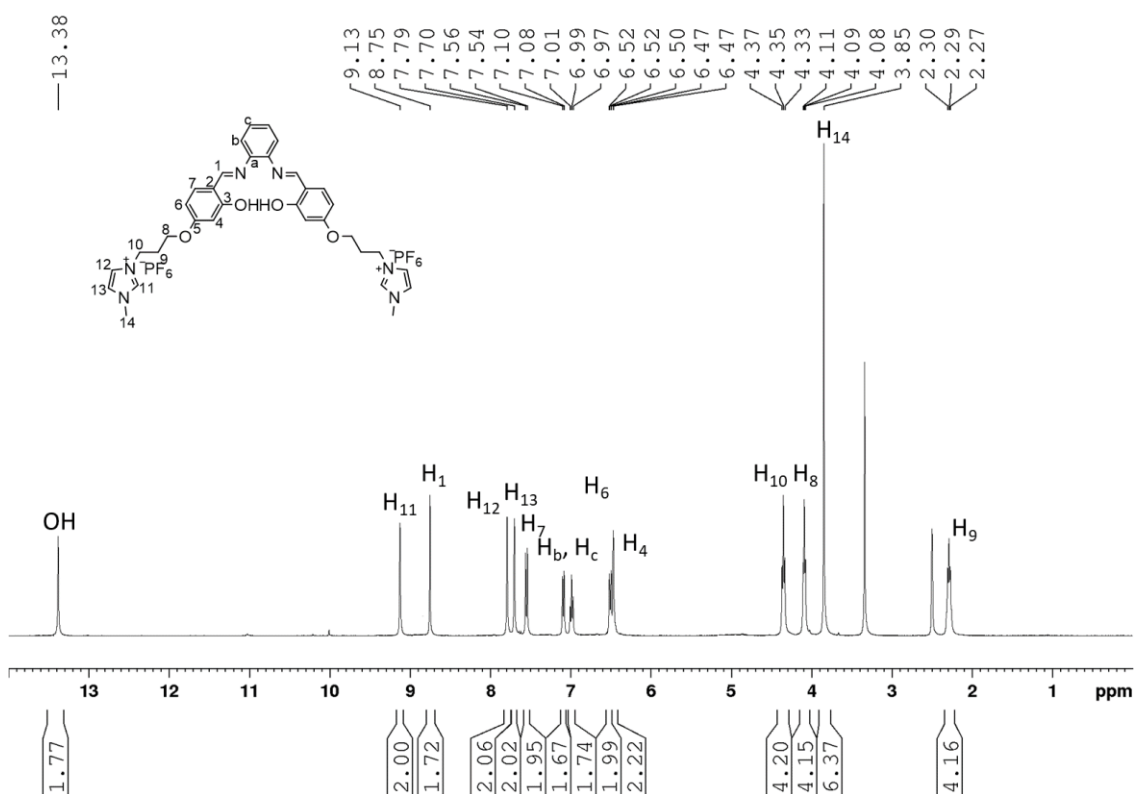


Figura A74. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 10i.

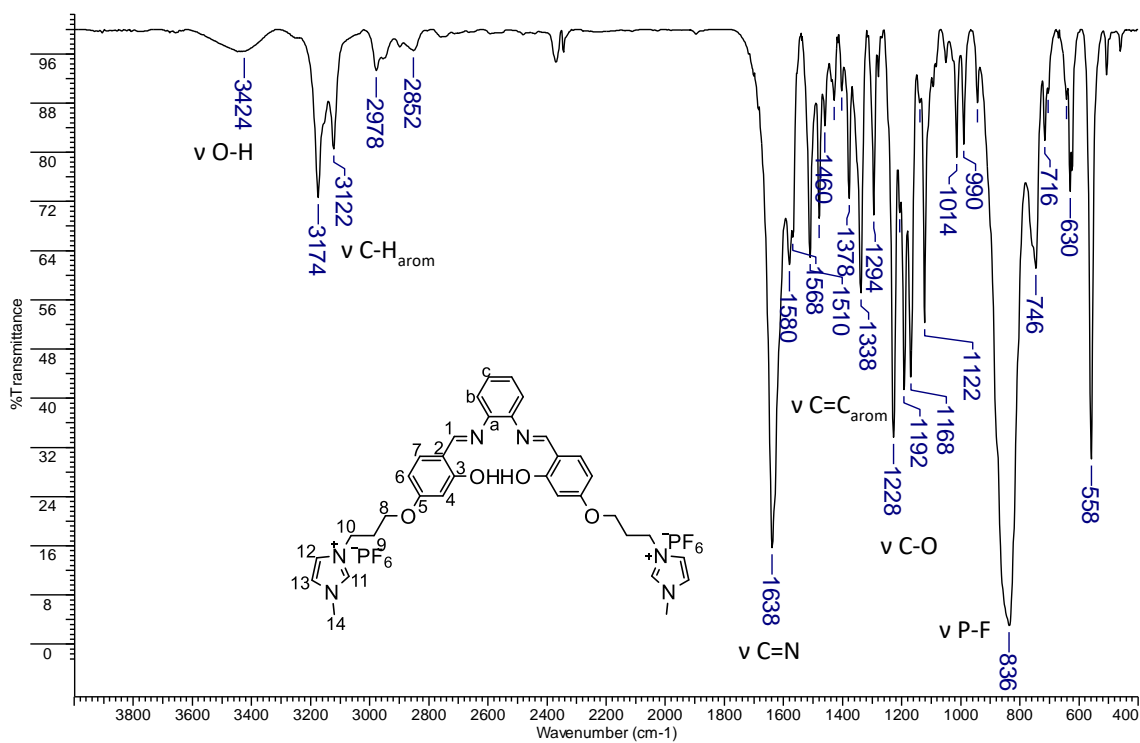


Figura A75. Espectro na região do infravermelho do composto 10i (pastilha de KBr).

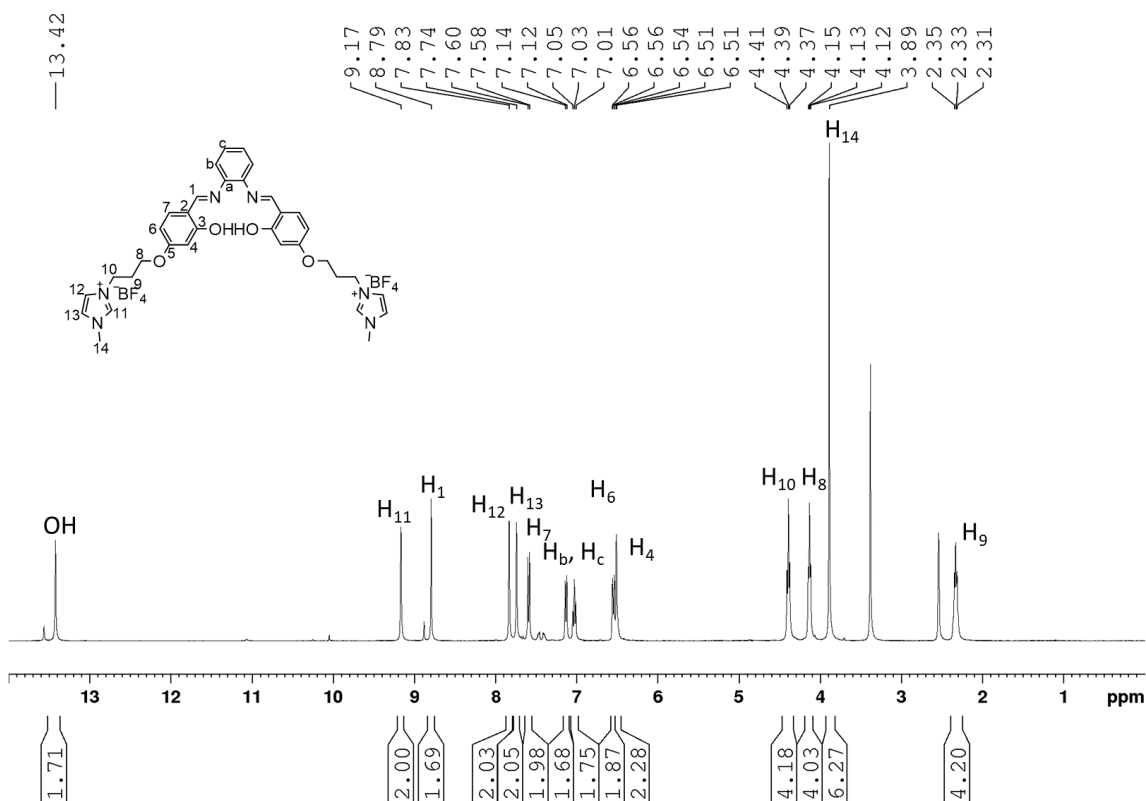


Figura A76. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 11i.

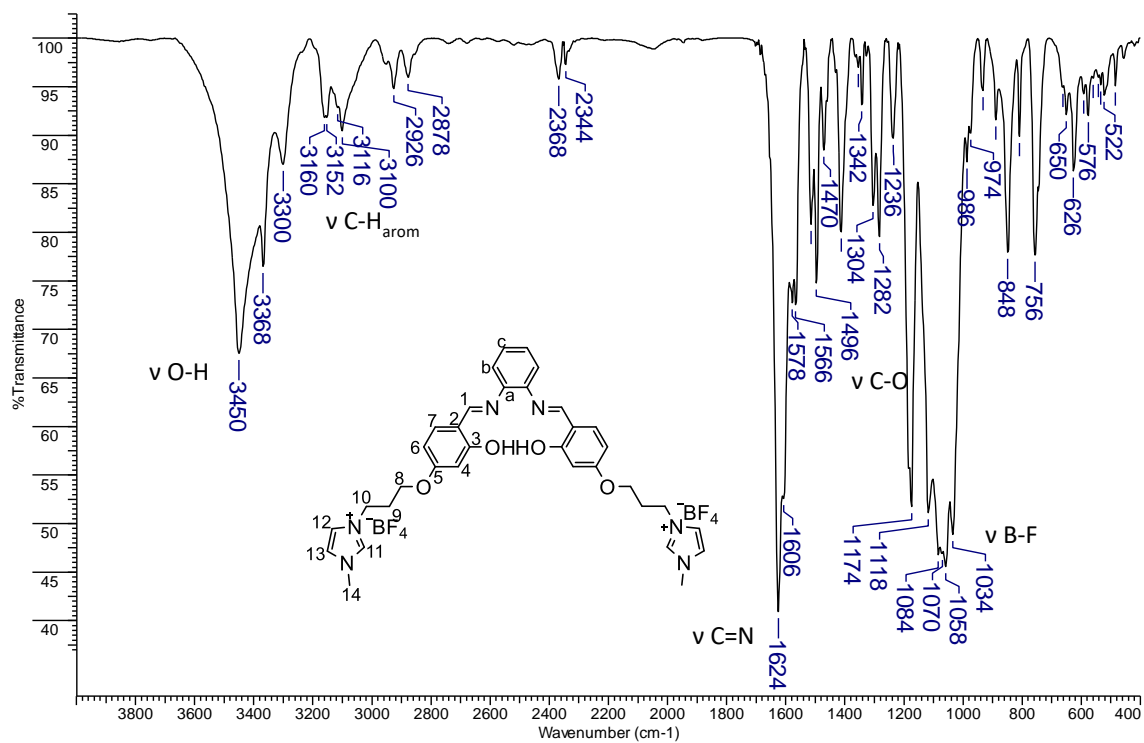


Figura A77. Espectro na região do infravermelho do composto 11i (pastilha de KBr).

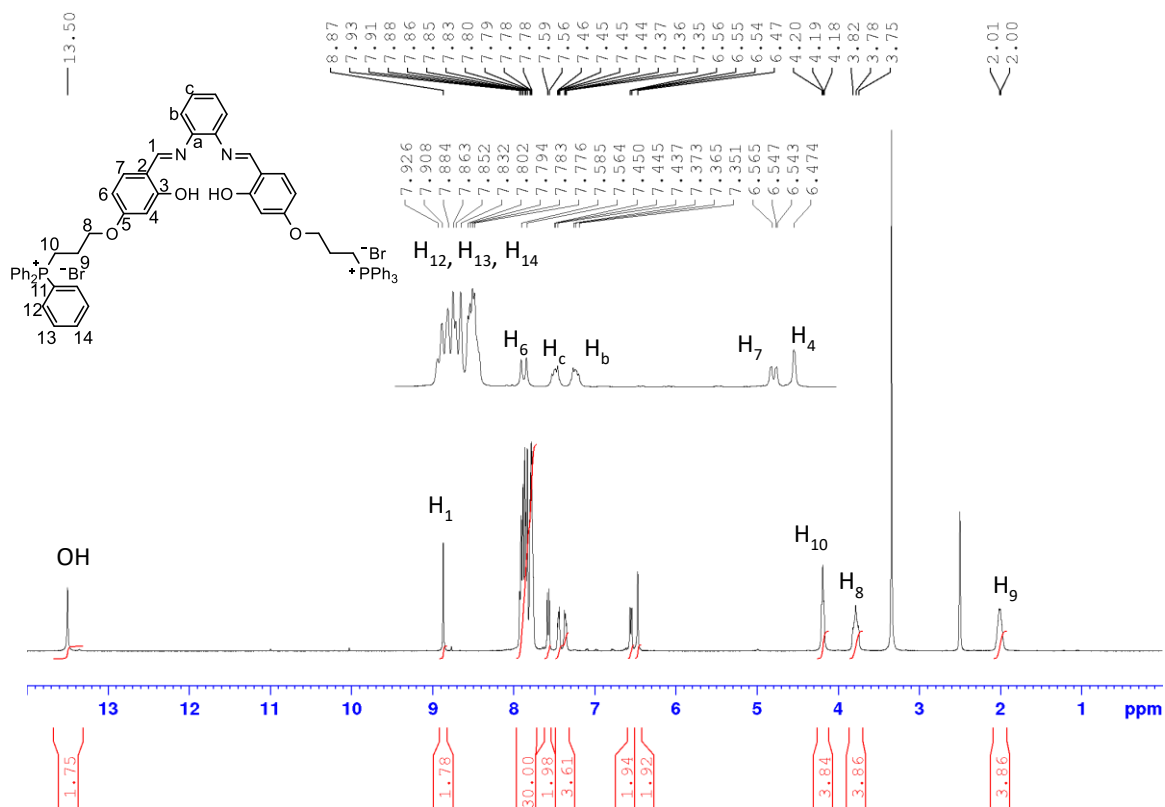


Figura A78. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 12i.



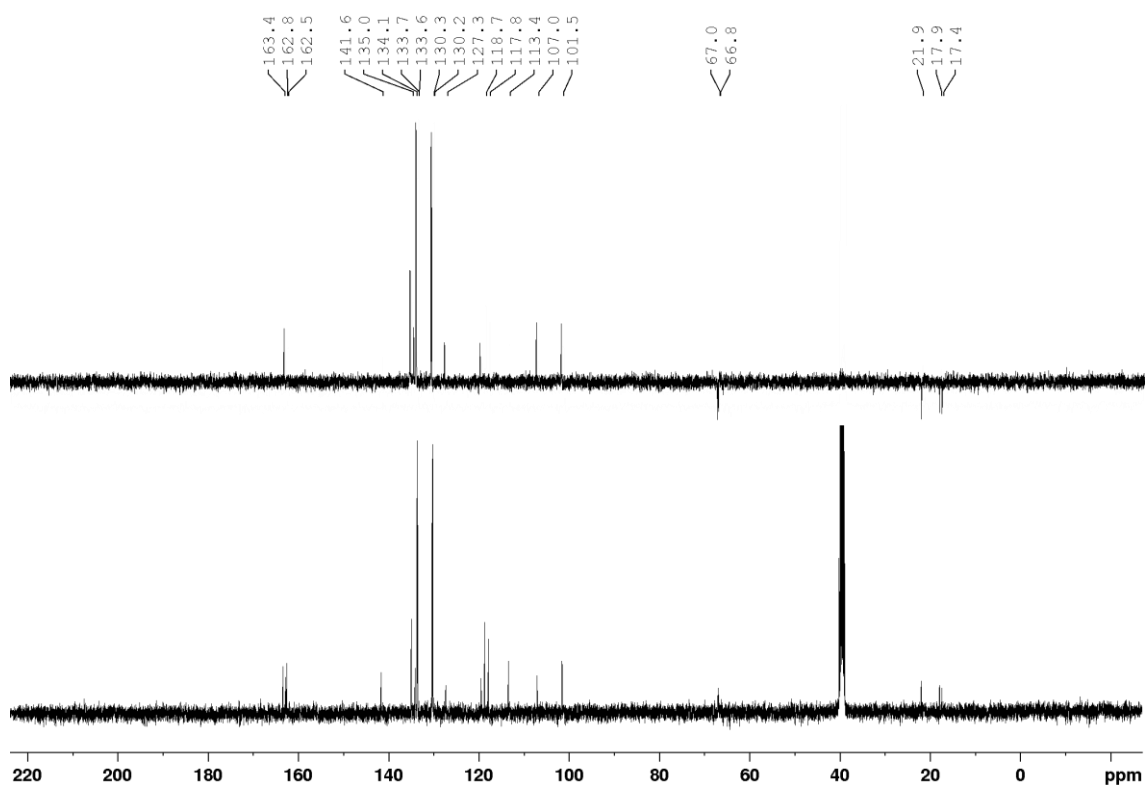


Figura A79. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 12i.

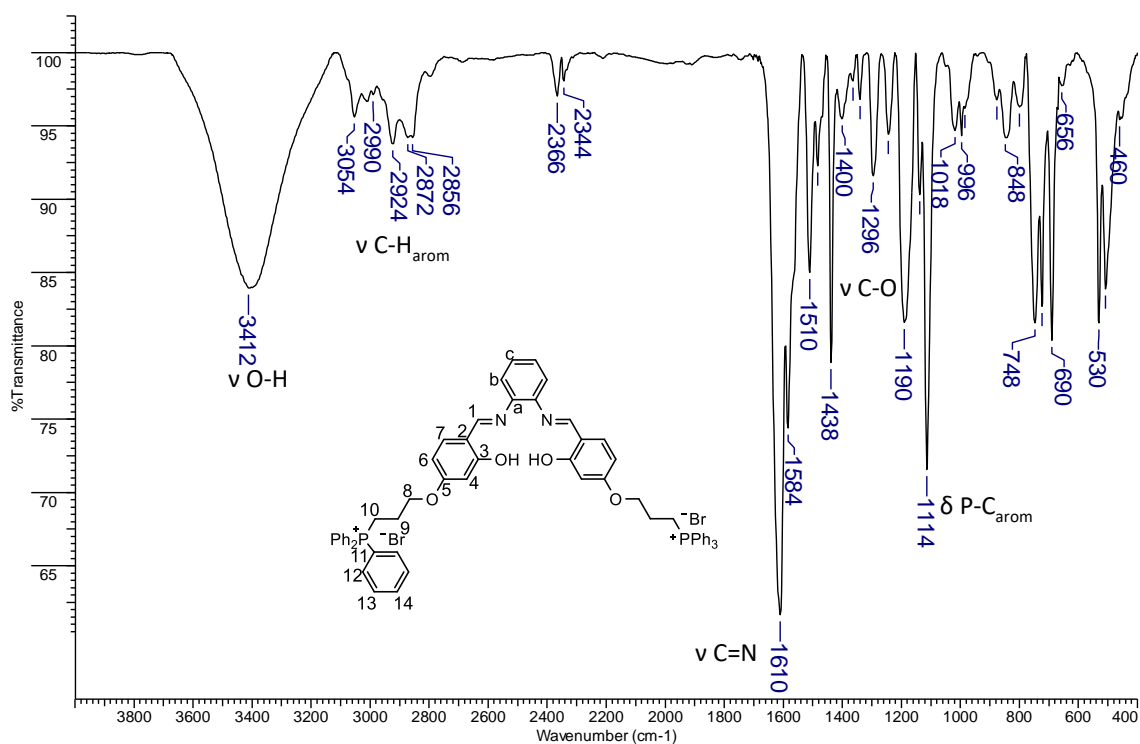


Figura A80. Espectro na região do infravermelho do composto 12i (pastilha de KBr).

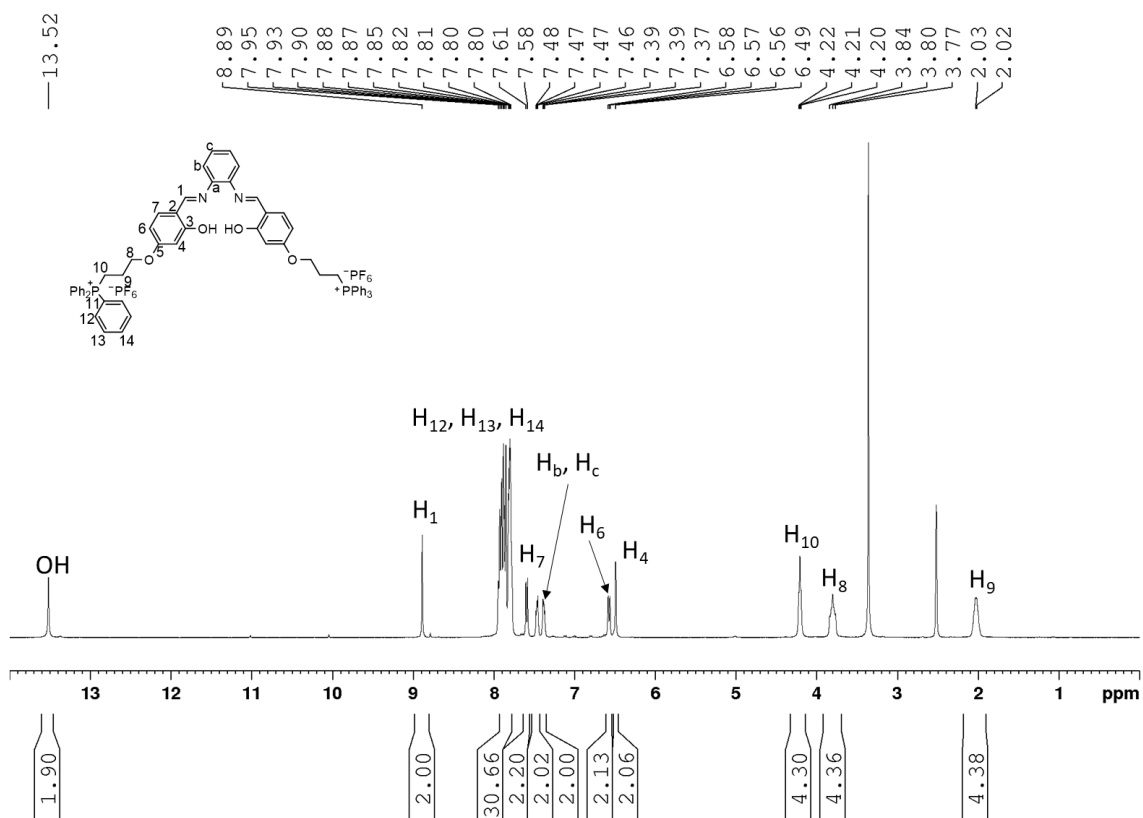


Figura A81. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 13i.

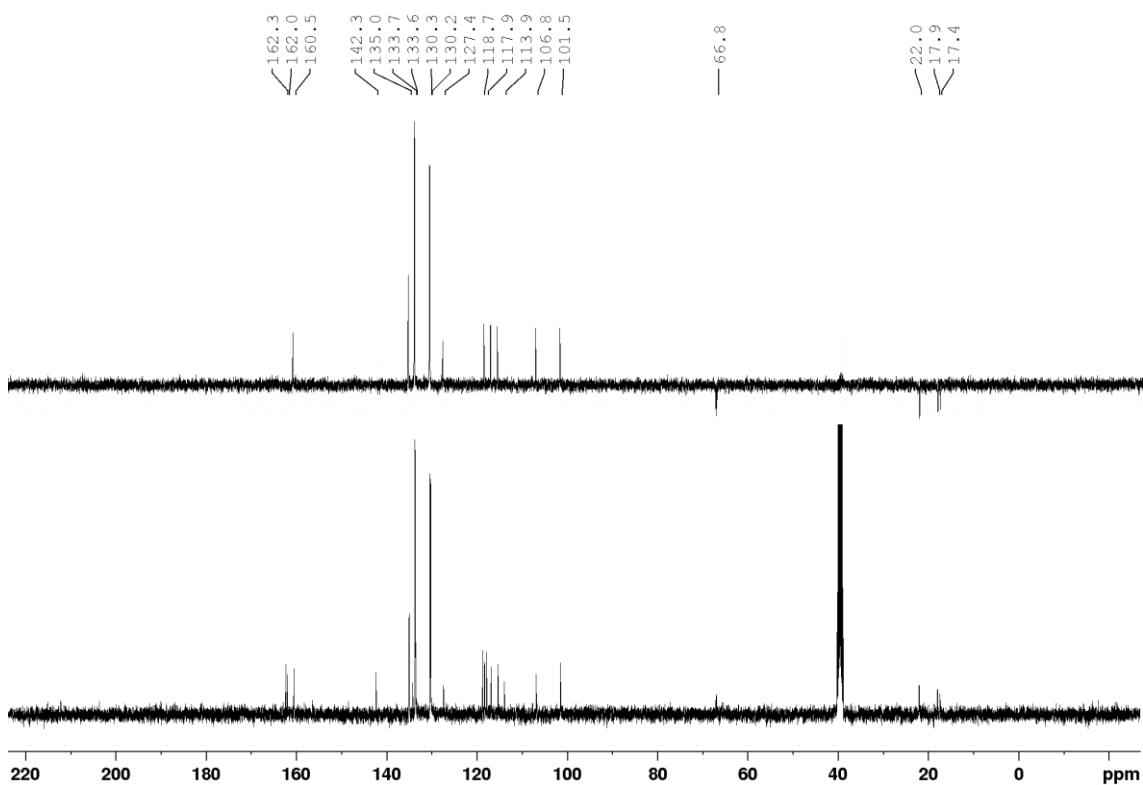


Figura A82. Espectros de RMN de DEPT-135 e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 13i.

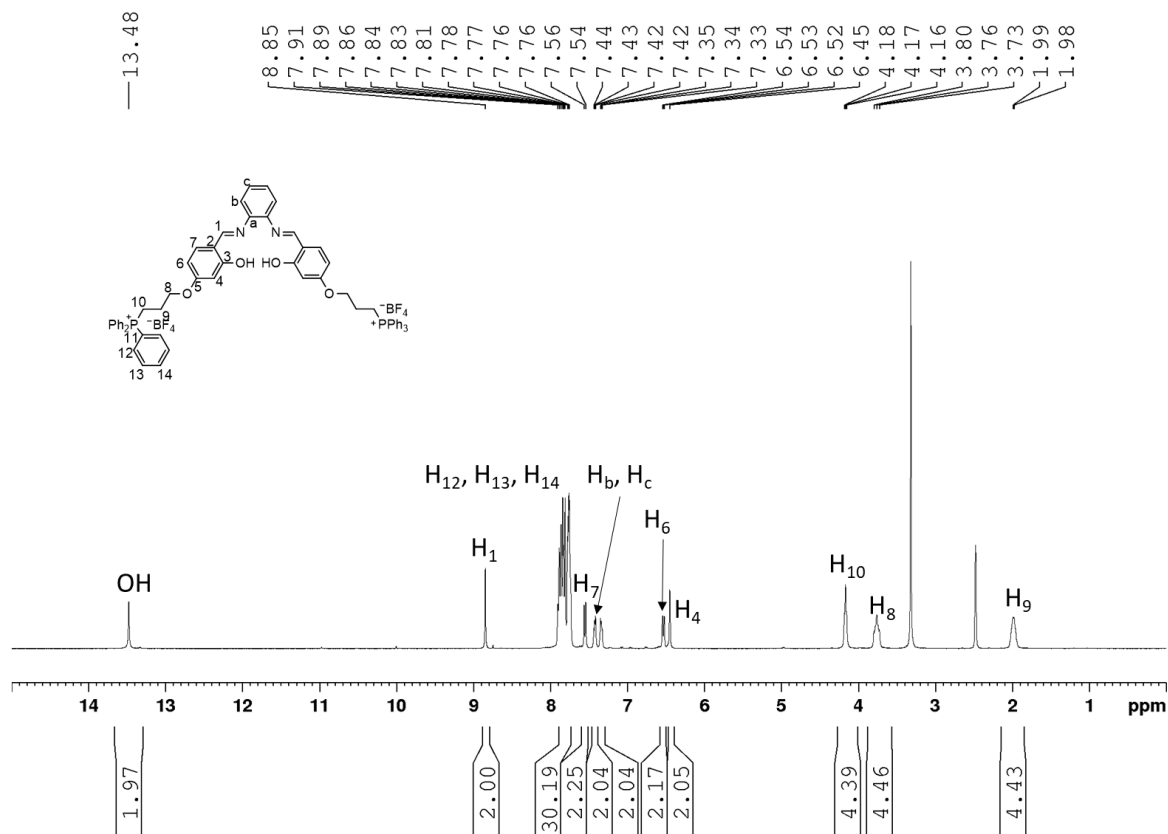


Figura A83. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 14i.

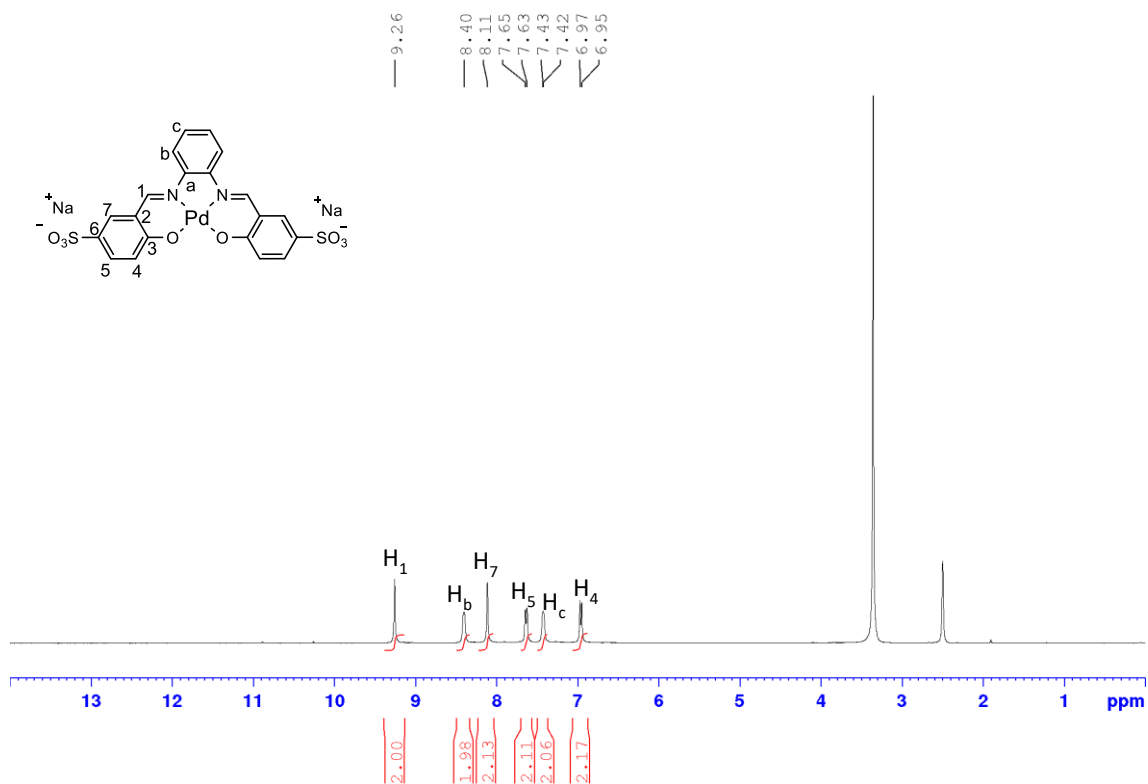


Figura A84. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) do composto 1Pd.

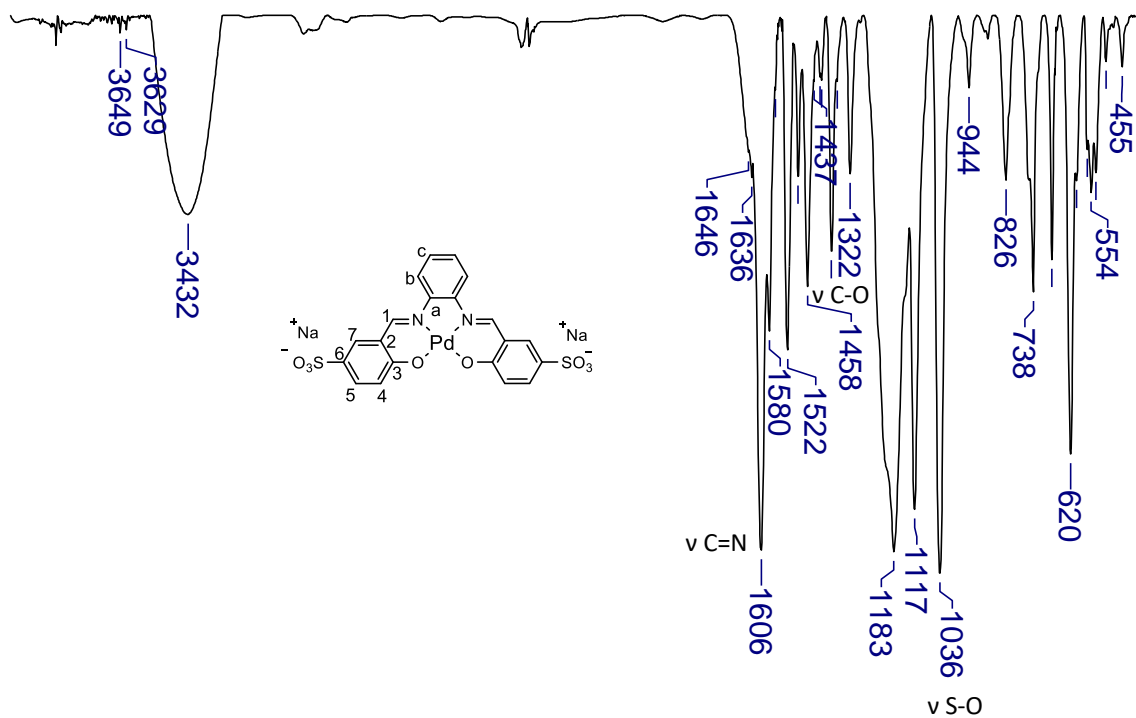


Figura A85. Espectro na região do infravermelho do composto 1Pd (pastilha de KBr).

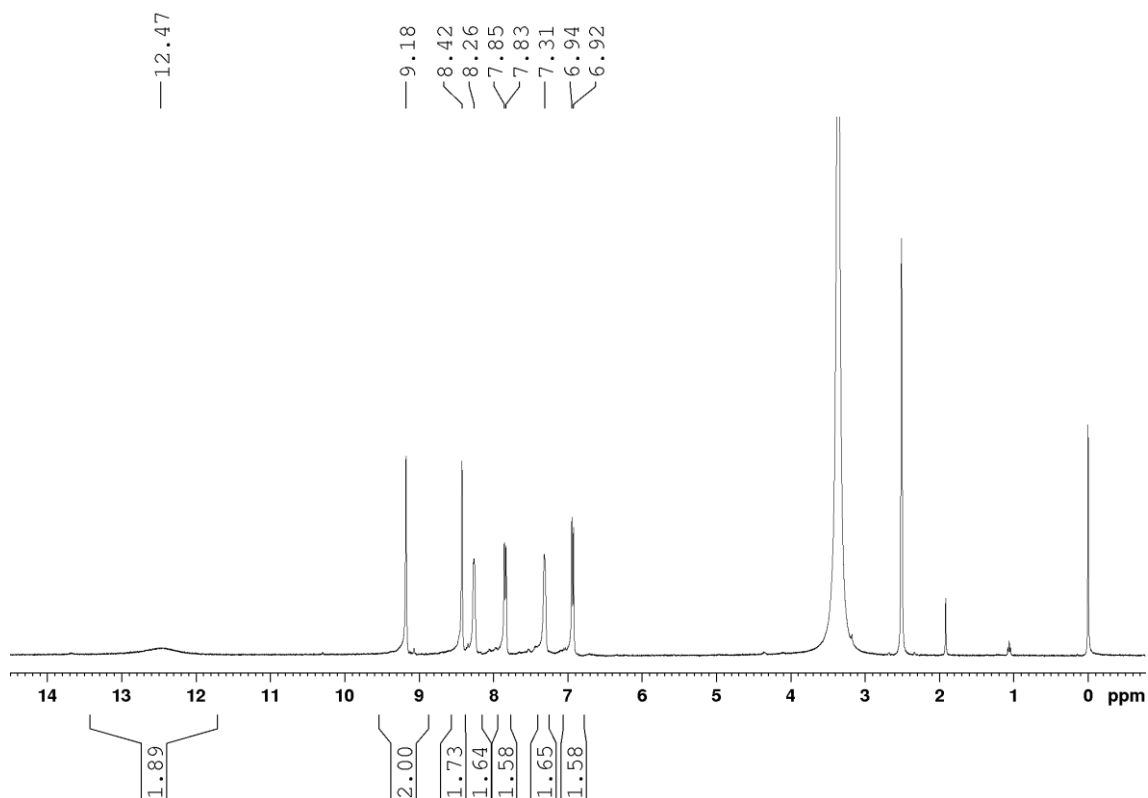


Figura A86. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2Pd.

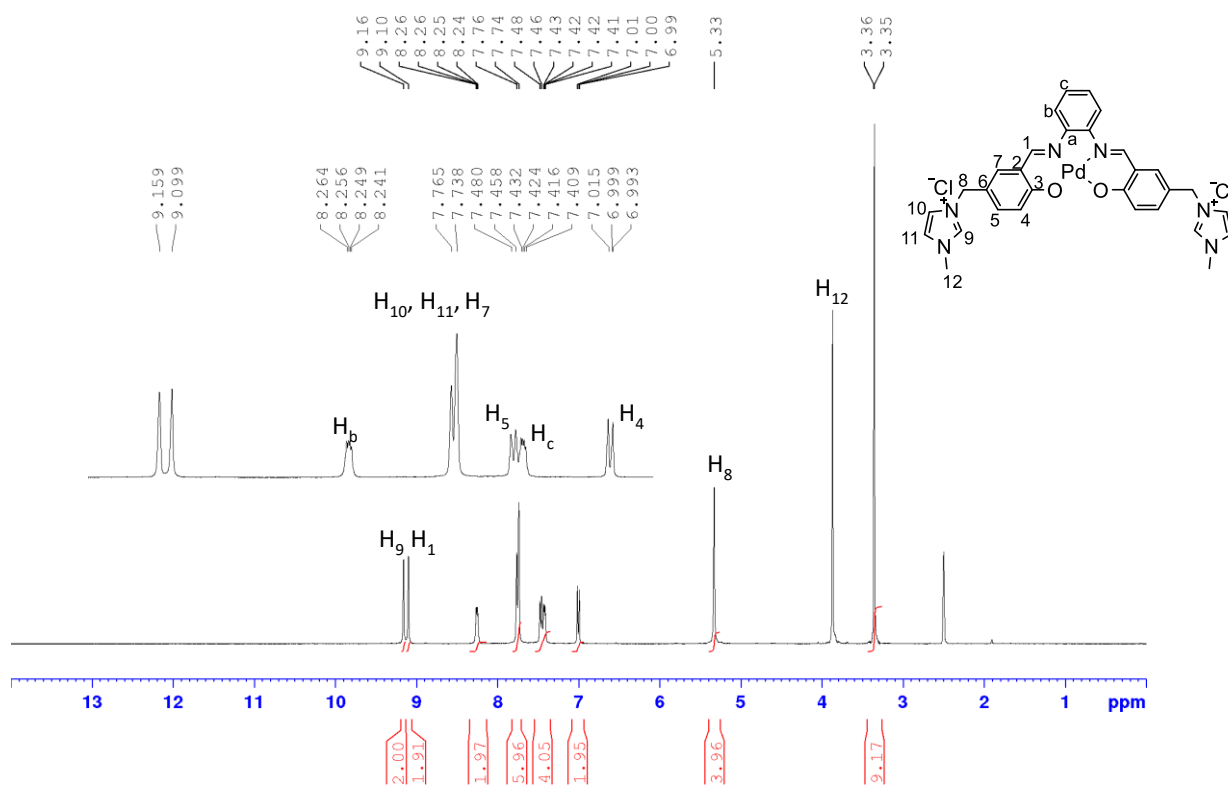


Figura A87. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3Pd.

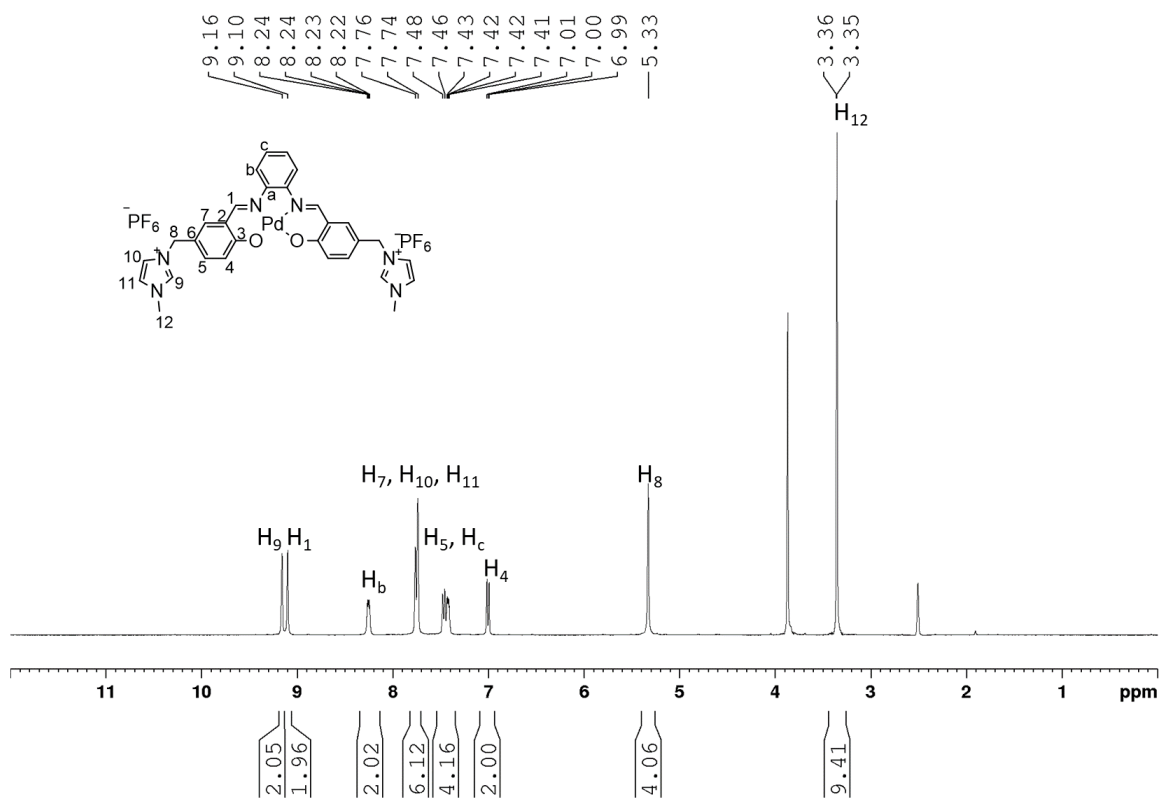


Figura A88. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 4Pd.

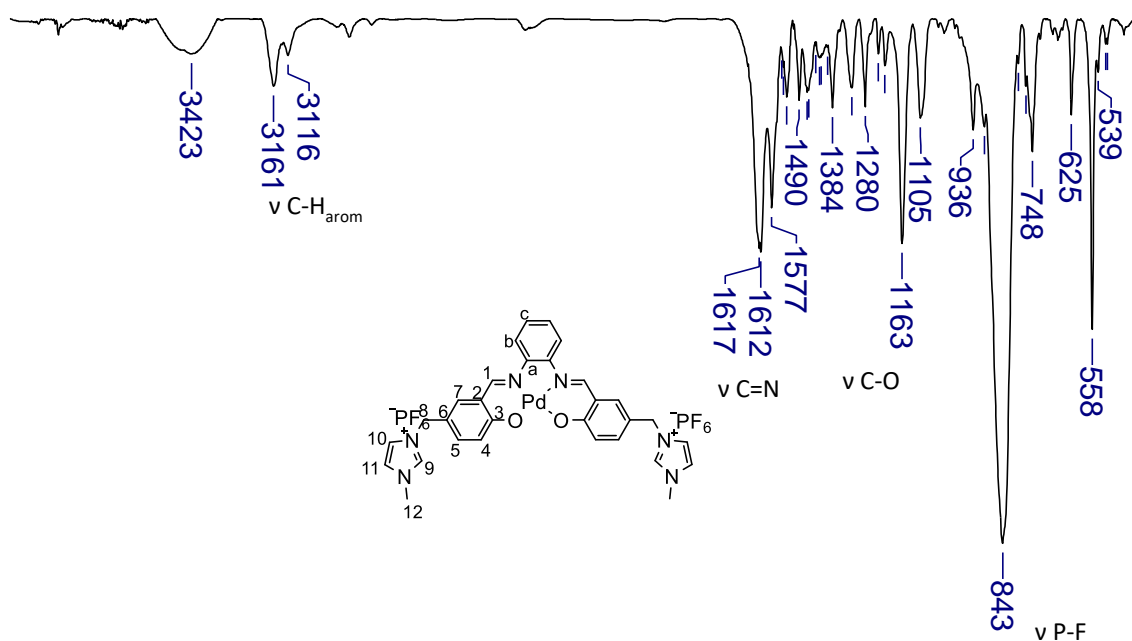


Figura A89. Espectro na região do infravermelho do composto 4Pd (pastilha de KBr).

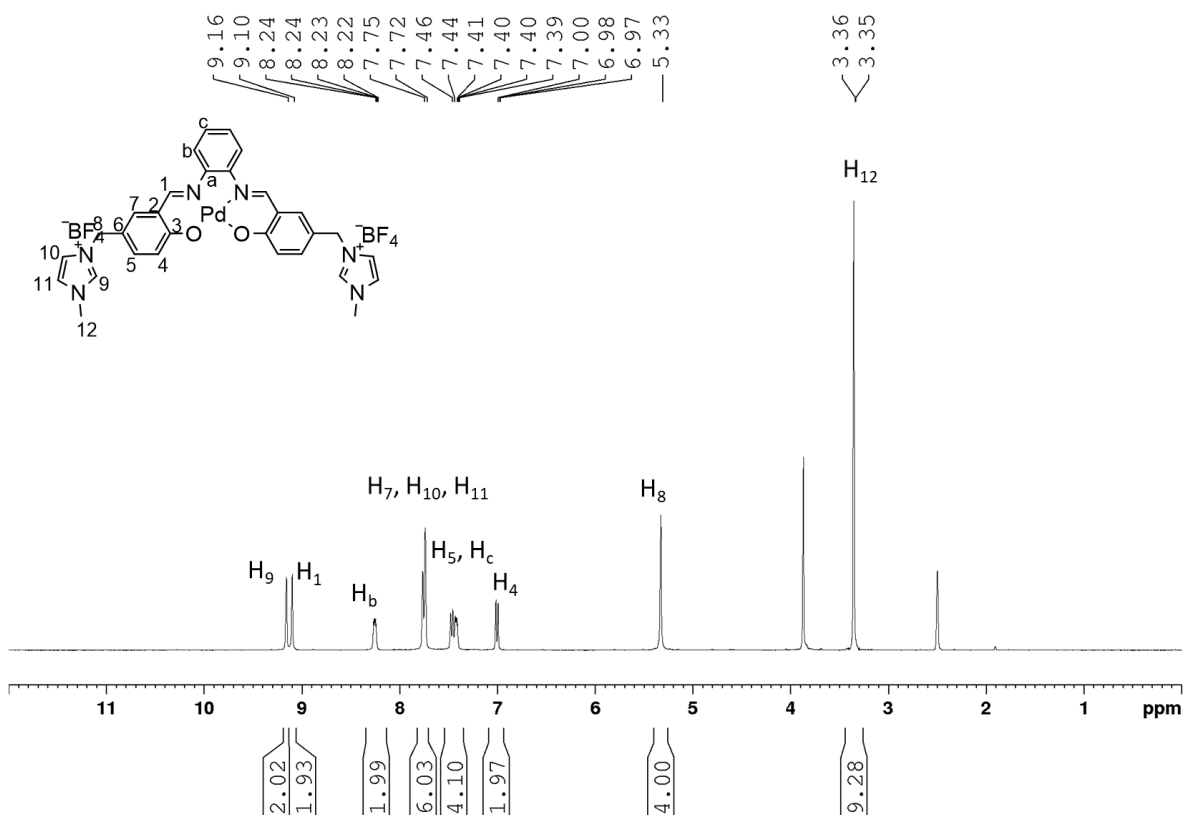


Figura A90. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 5Pd.

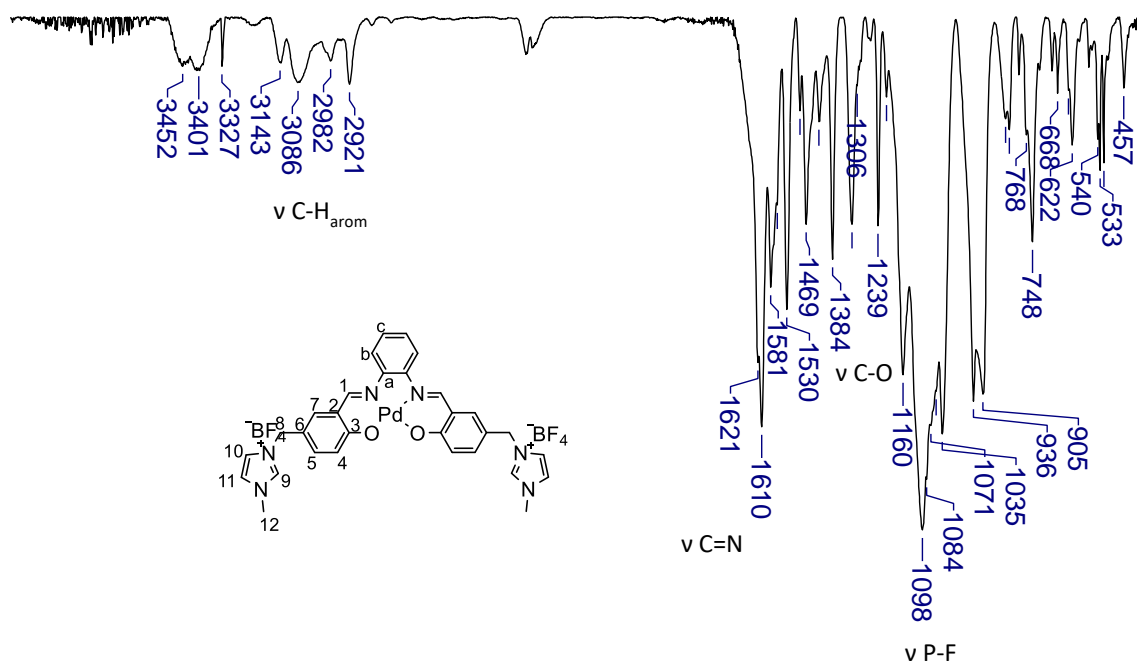


Figura A 91. Espectro na região do infravermelho do composto 5Pd (pastilha de KBr).

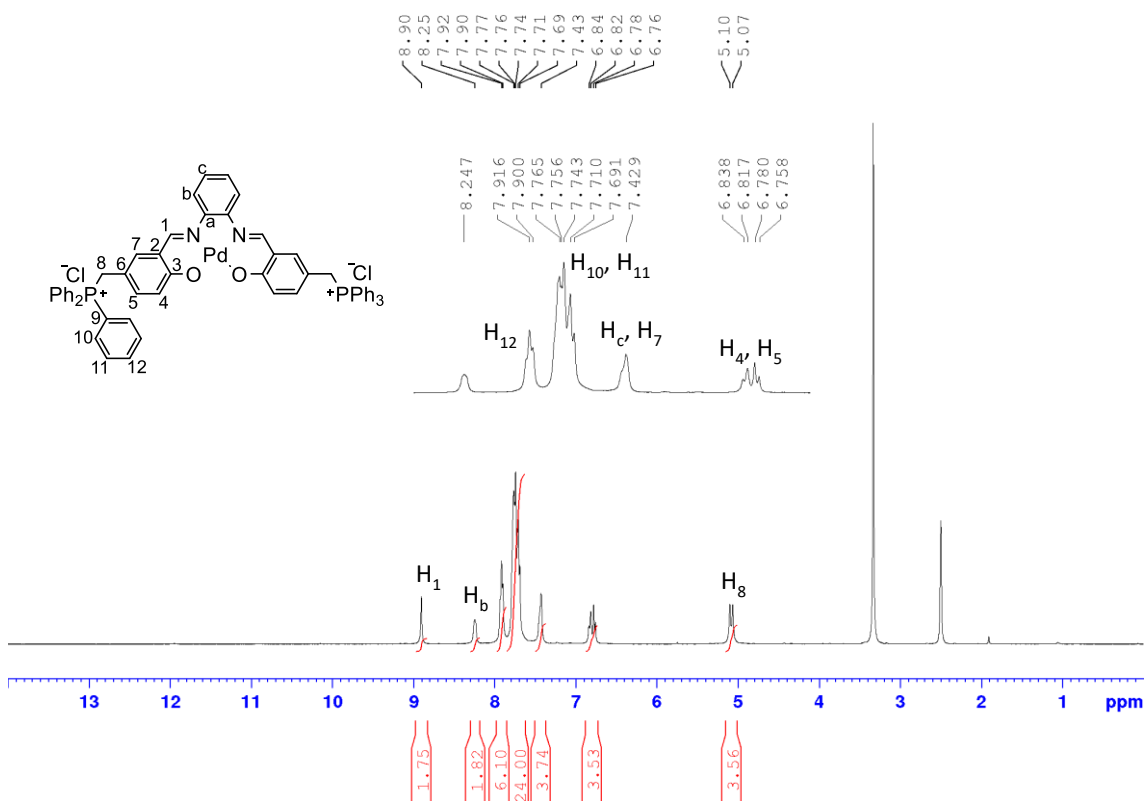


Figura A92. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 6Pd.

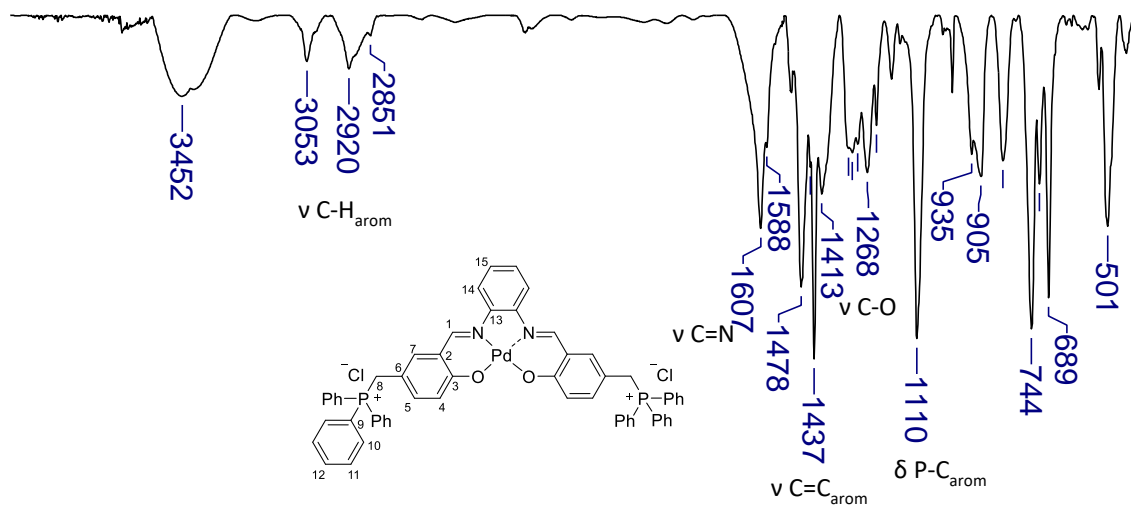


Figura A93. Espectro na região do infravermelho do composto 6Pd (pastilha de KBr).

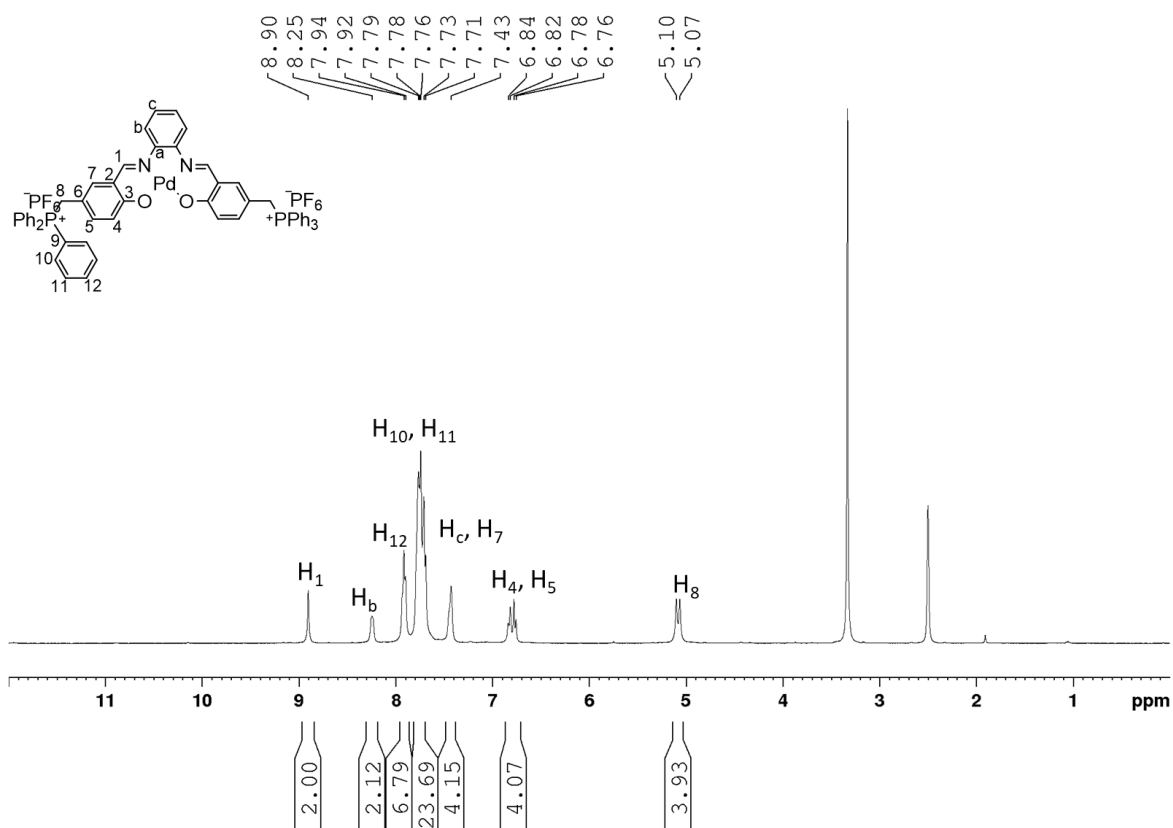


Figura A94. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 7Pd.



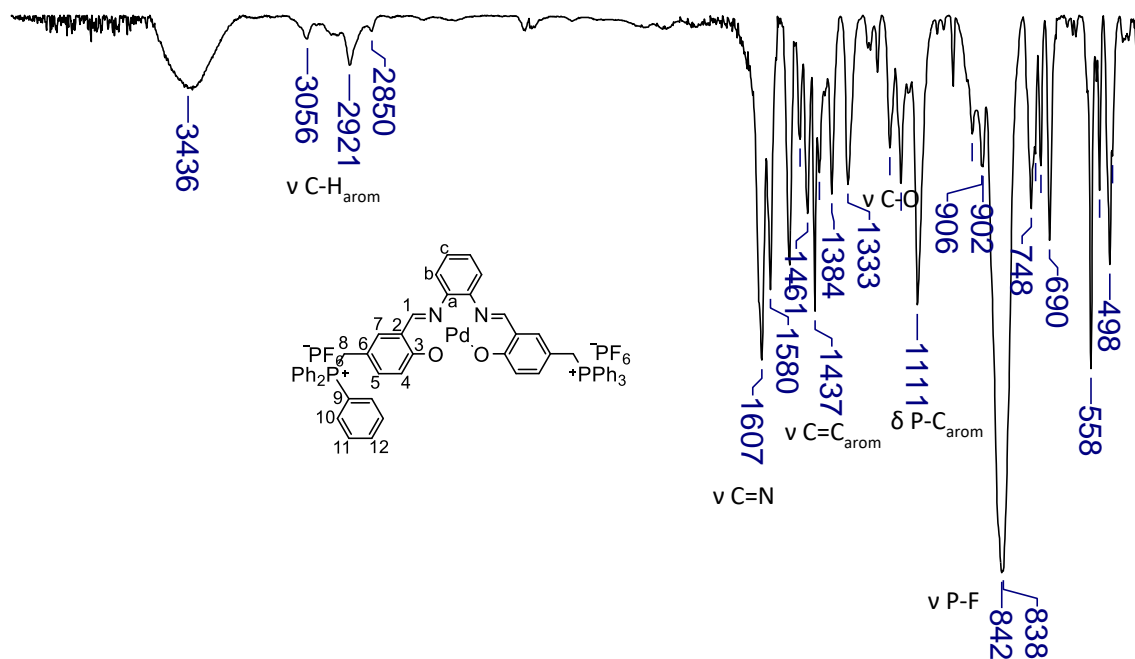


Figura A95. Espectro na região do infravermelho do composto 7Pd (pastilha de KBr).

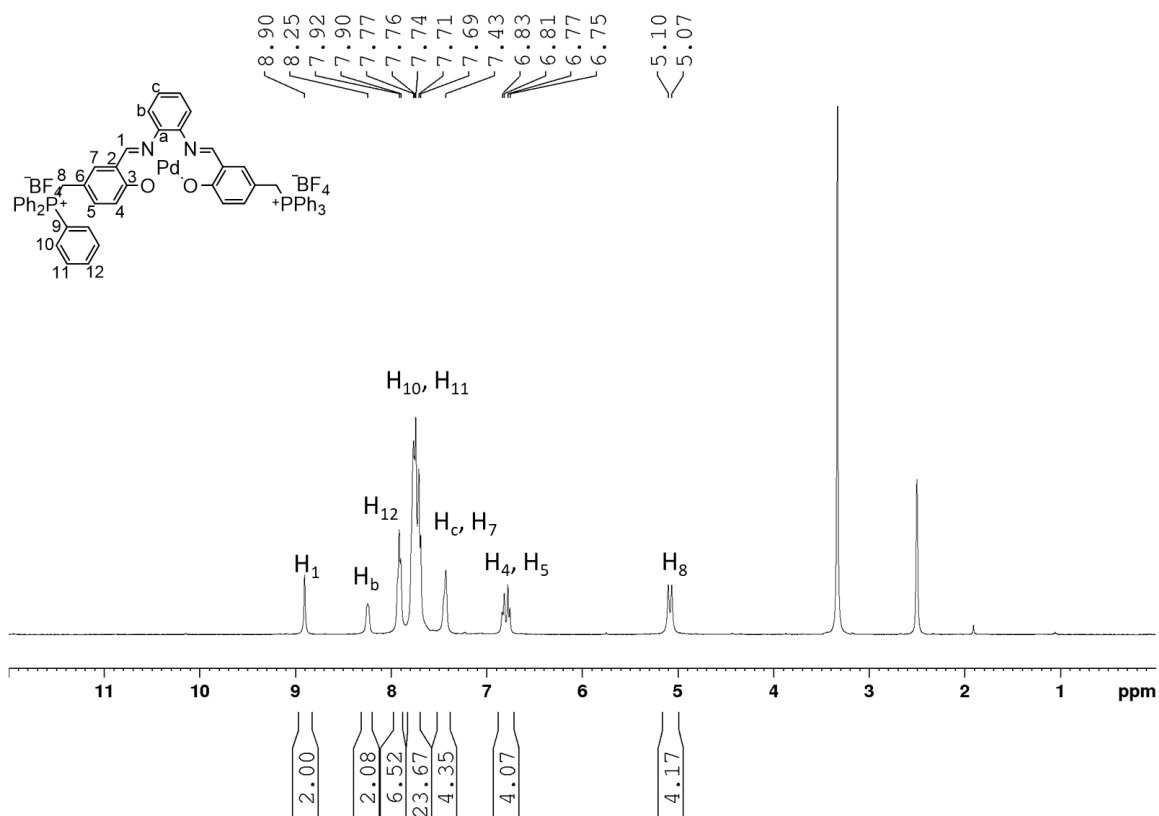


Figura A96. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 8Pd.

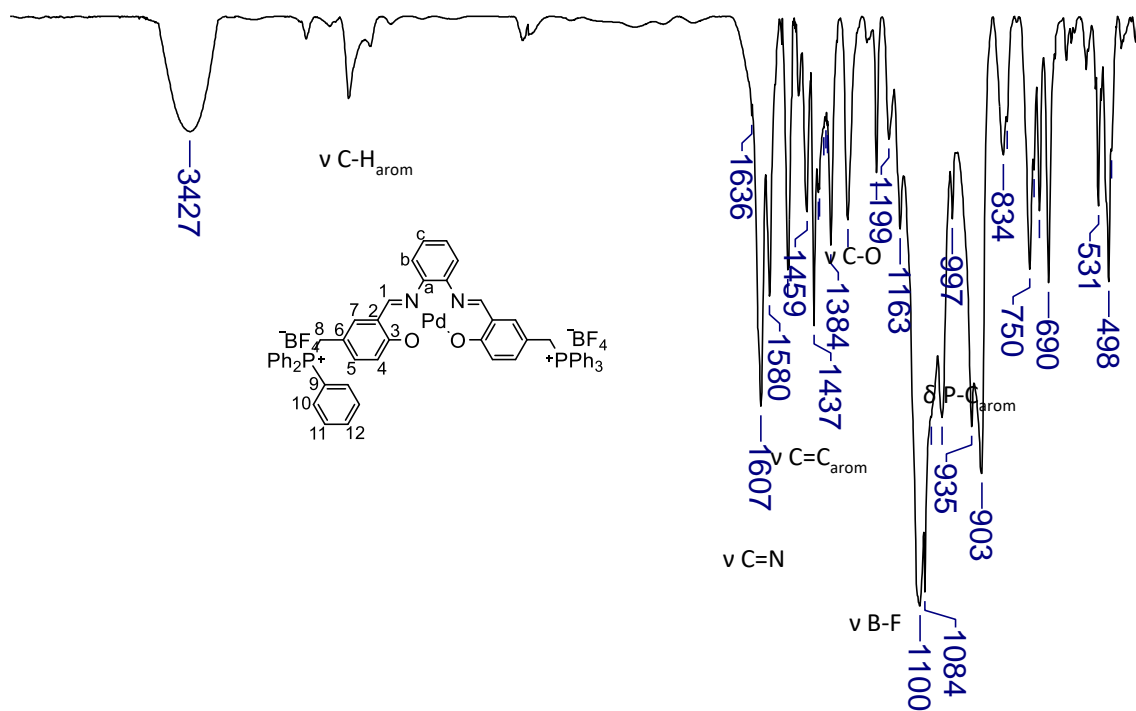


Figura A97. Espectro na região do infravermelho do composto 8Pd (pastilha de KBr).

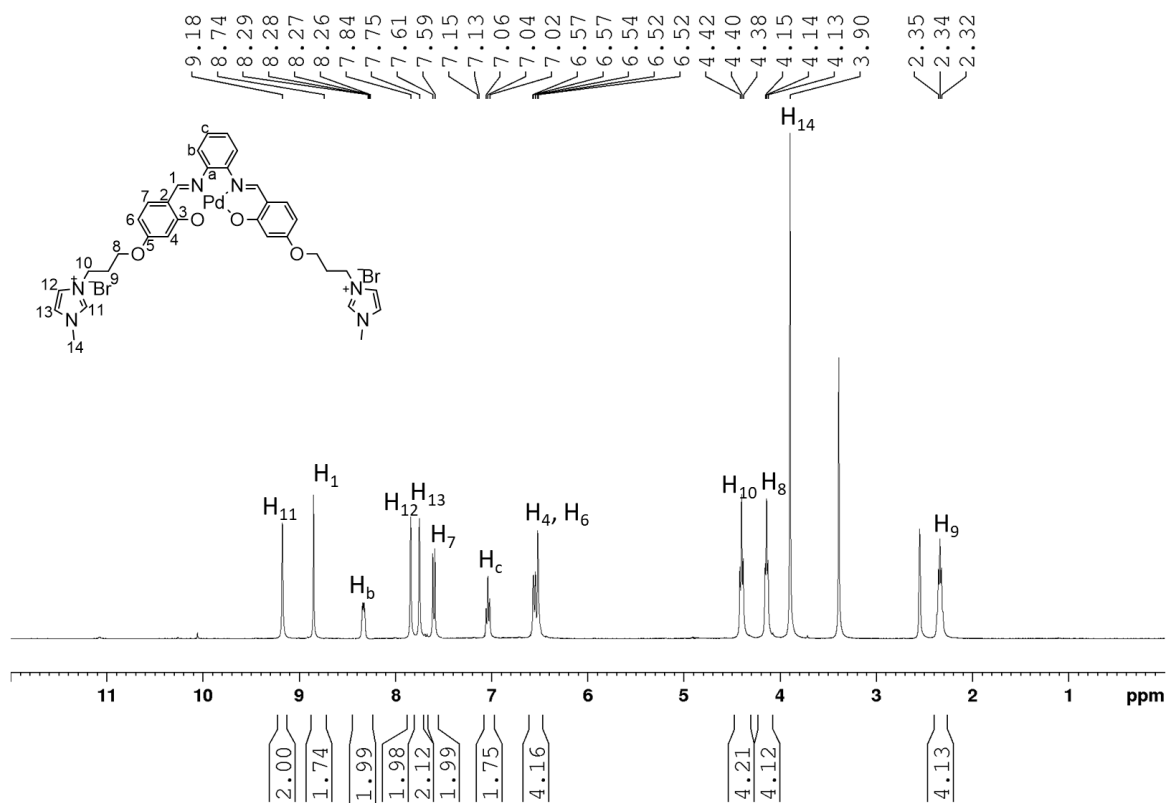


Figura A98. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 9Pd.

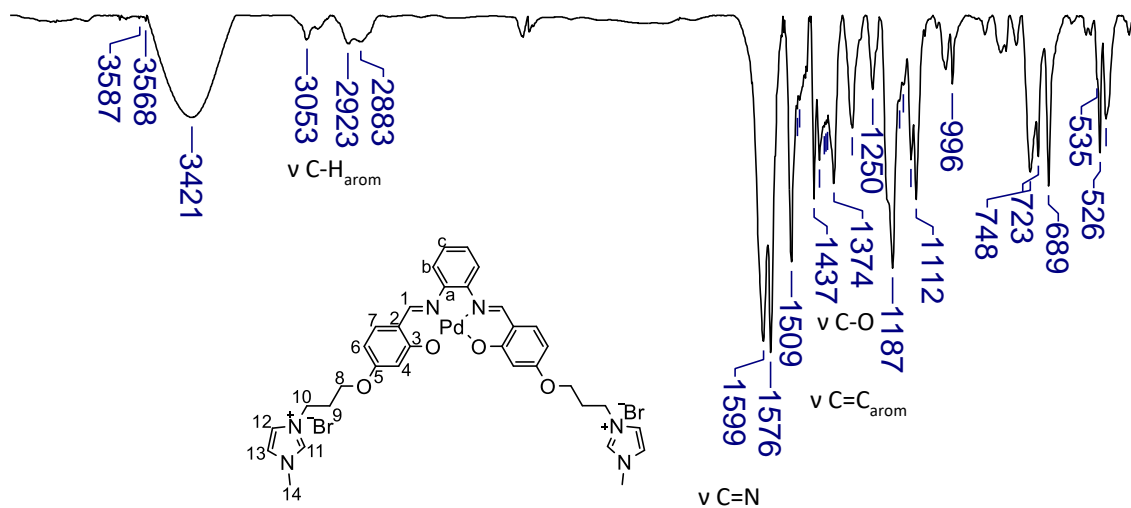


Figura A99. Espectro na região do infravermelho do composto 9Pd (pastilha de KBr).

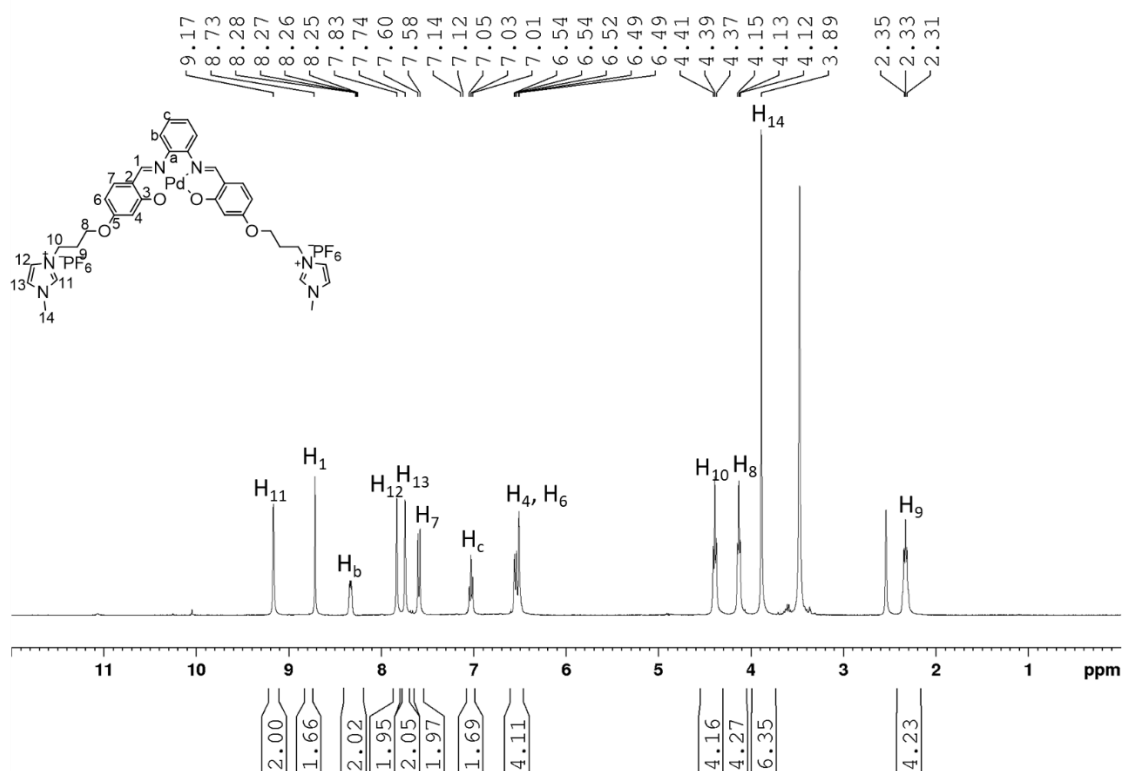


Figura A100. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 10Pd.

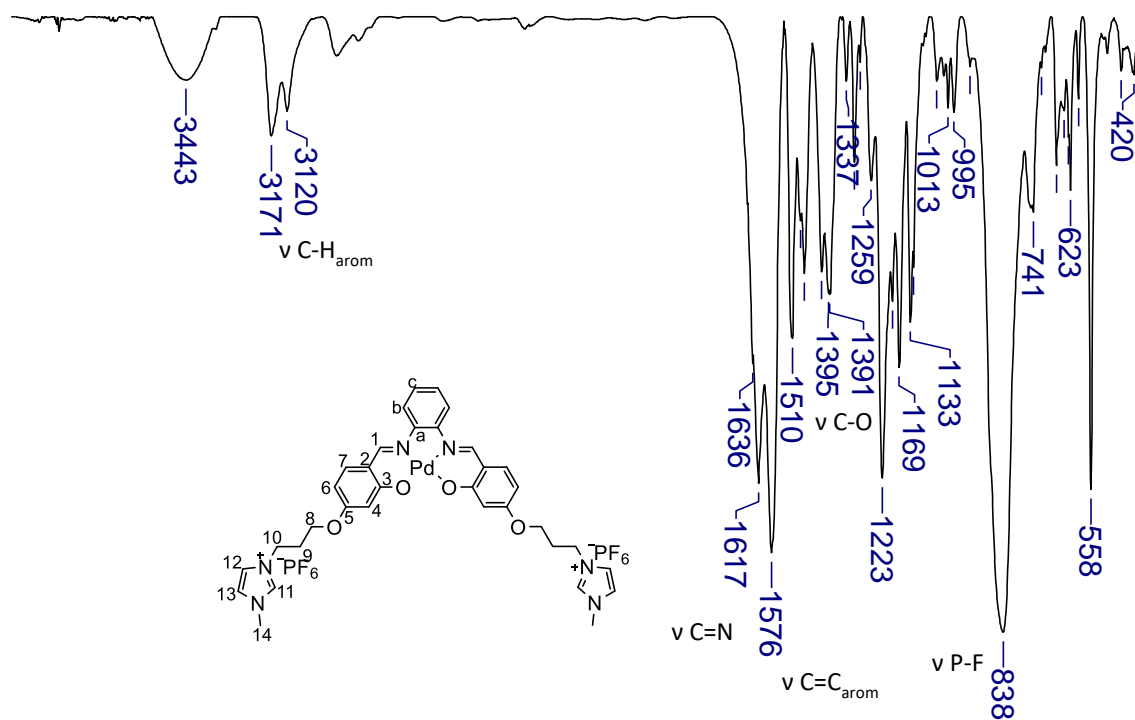


Figura A101. Espectro na região do infravermelho do composto 10Pd (pastilha de KBr).

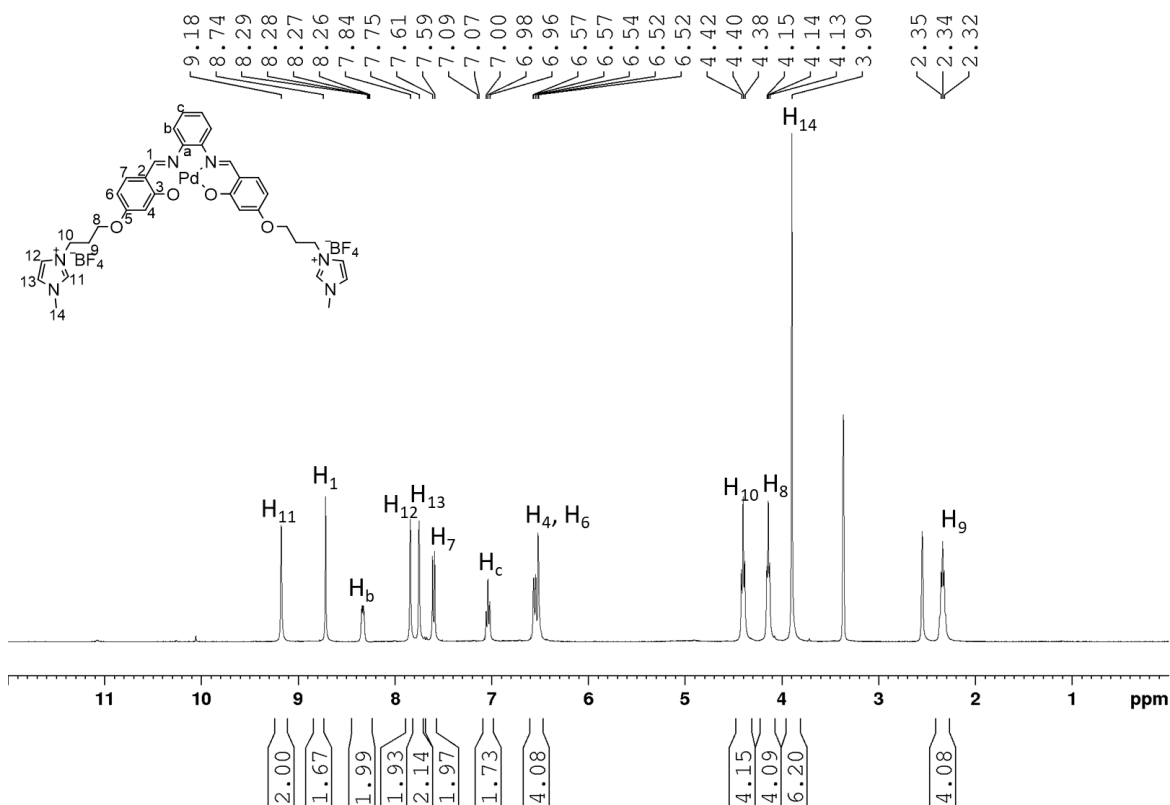


Figura A102. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) do composto 11Pd.

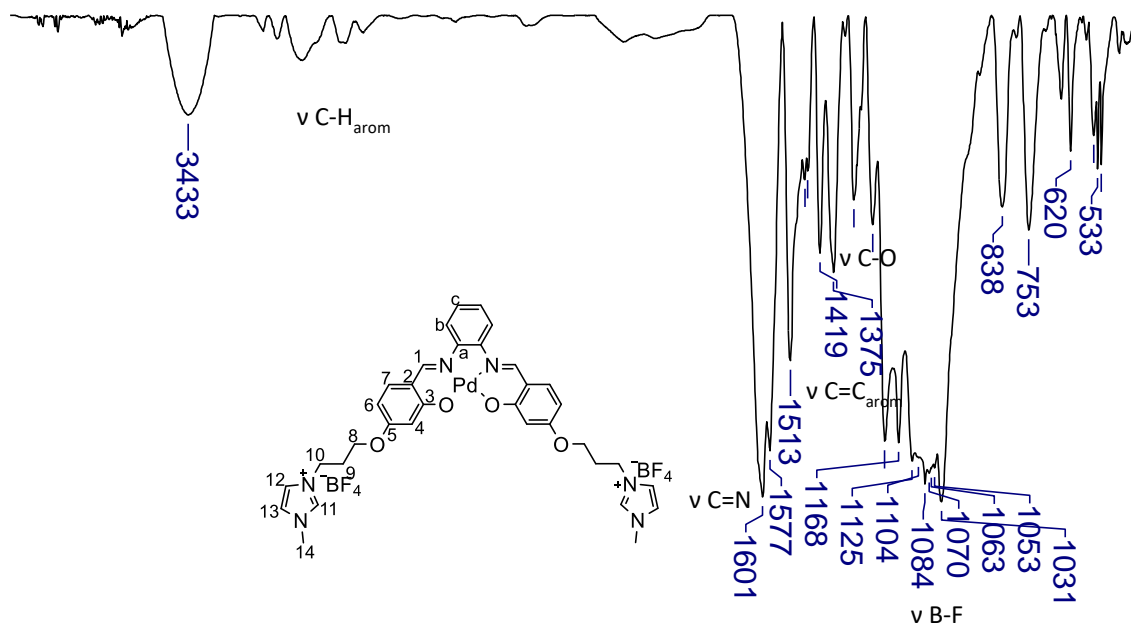


Figura A103. Espectro na região do infravermelho do composto 11Pd (pastilha de KBr).

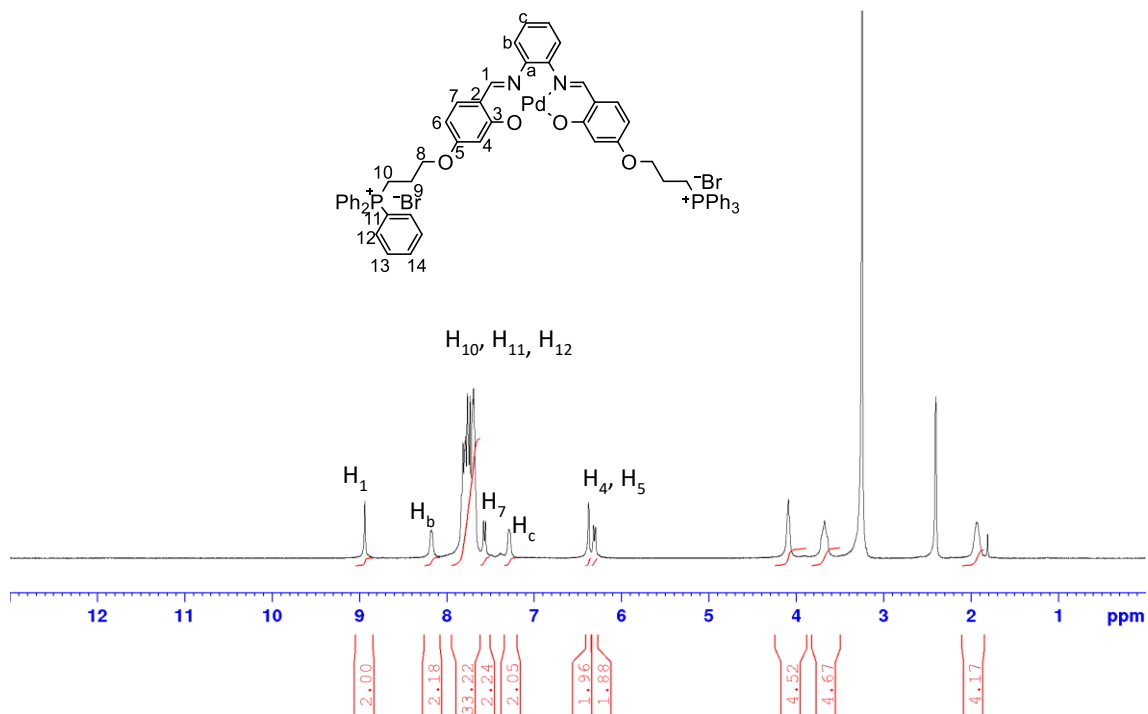


Figura A104. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 12Pd.

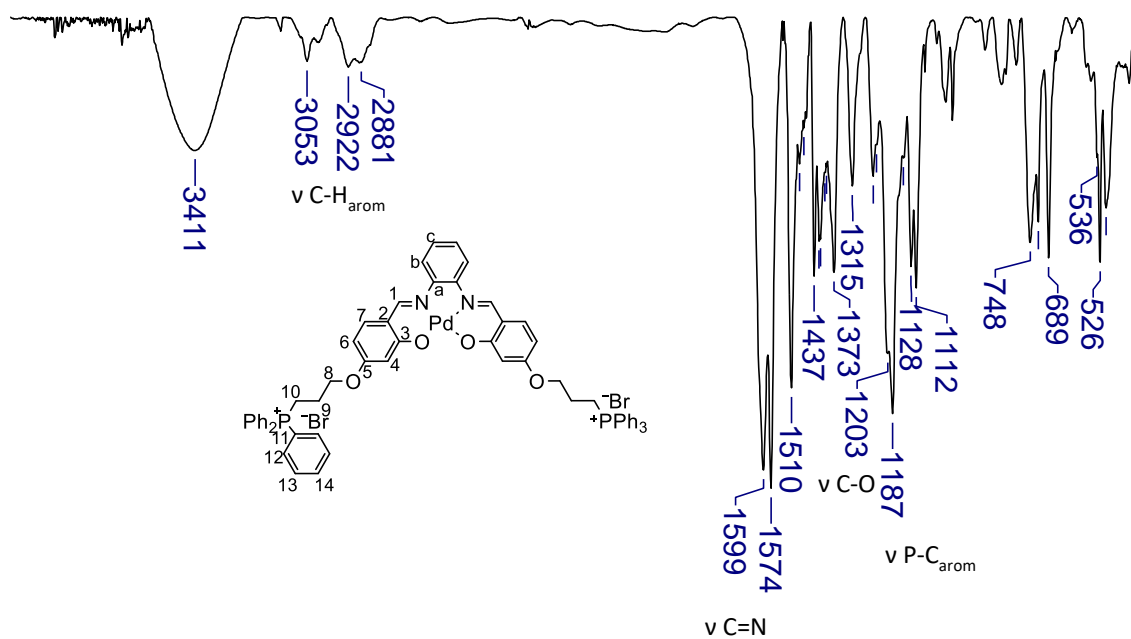


Figura A105. Espectro na região do infravermelho do composto 12Pd (pastilha de KBr).

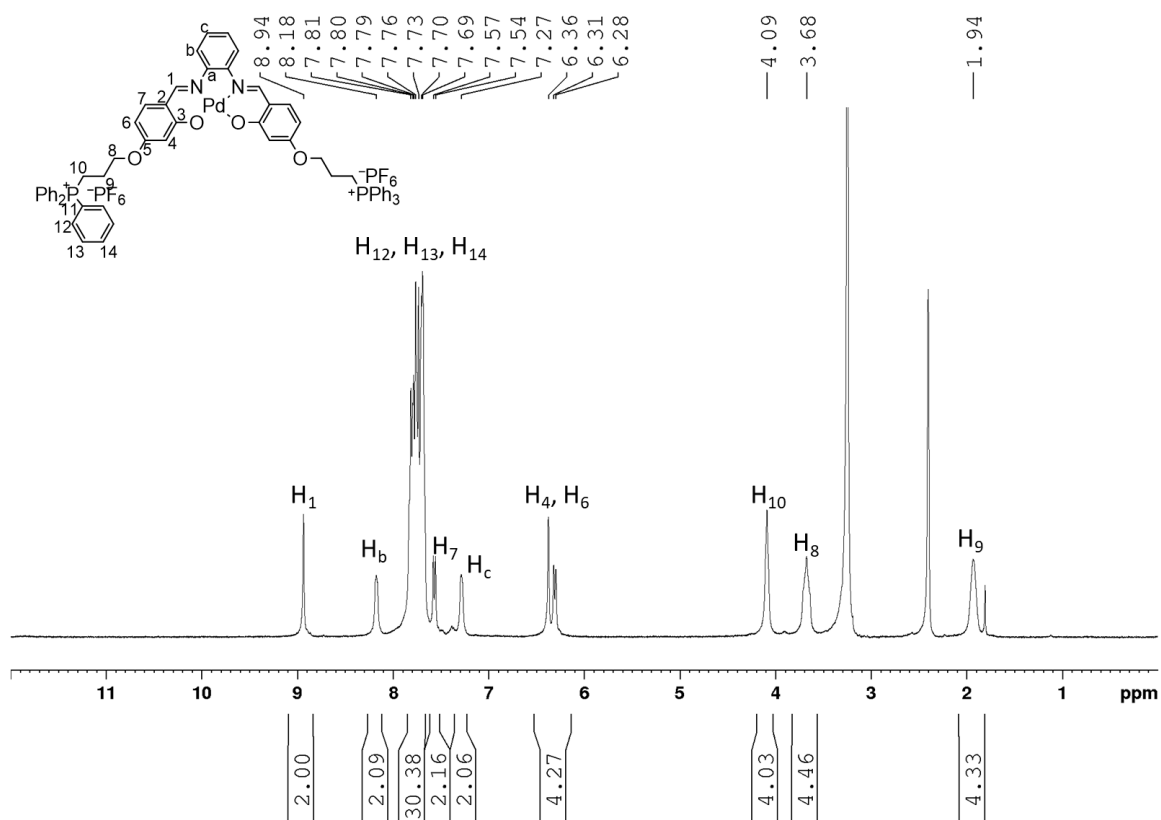


Figura A106. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 13Pd.

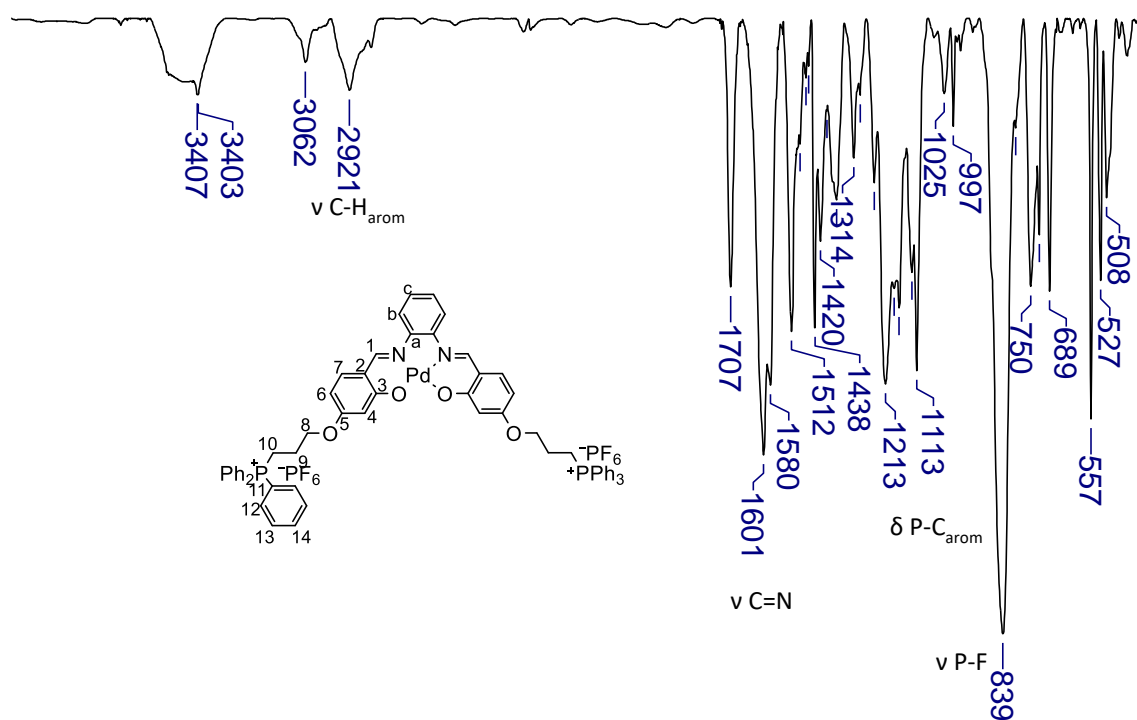


Figura A107. Espectro na região do infravermelho do composto 13Pd (pastilha de KBr).

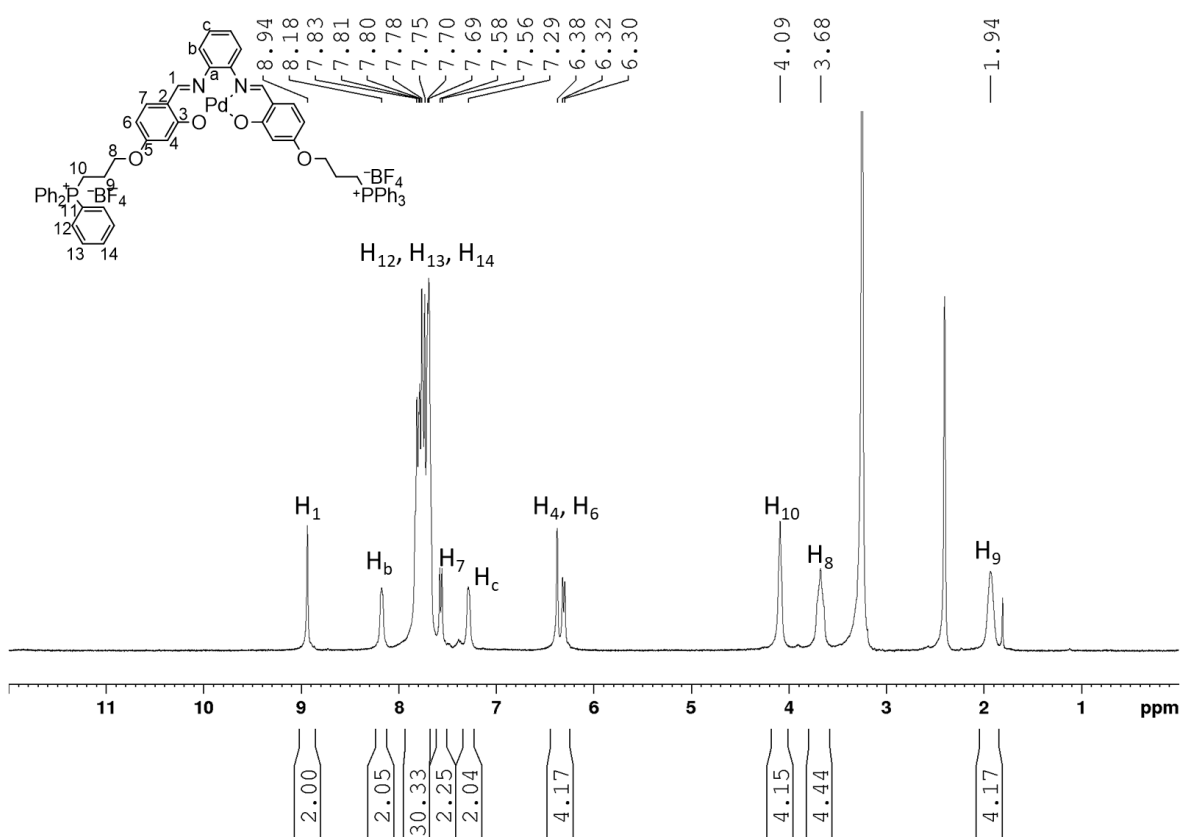


Figura A108. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 14Pd.

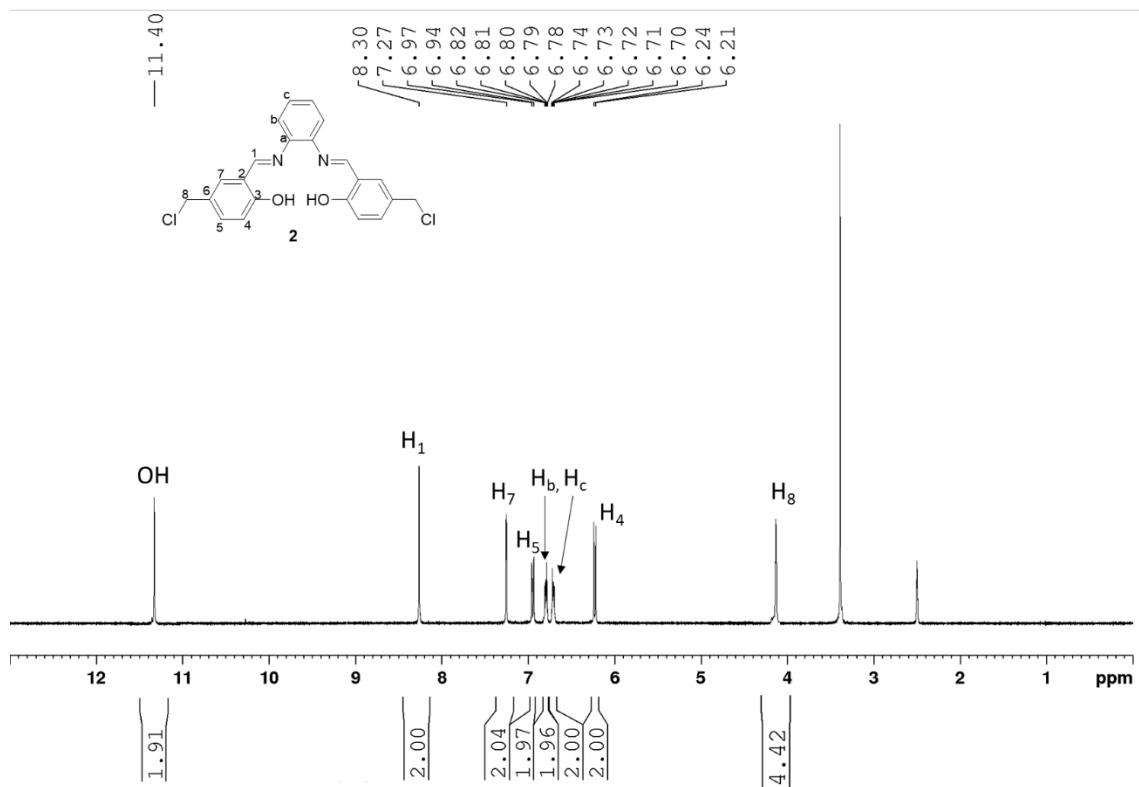


Figura A109. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 2.

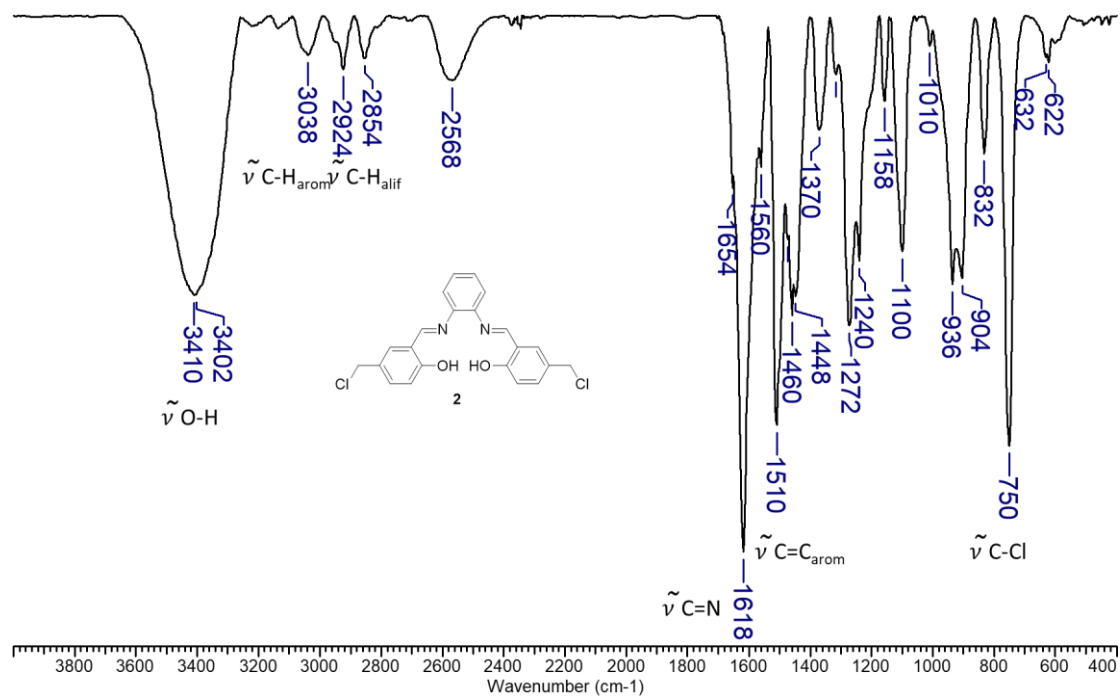


Figura A110. Espectro na região do infravermelho do composto 2 (pastilha de KBr).



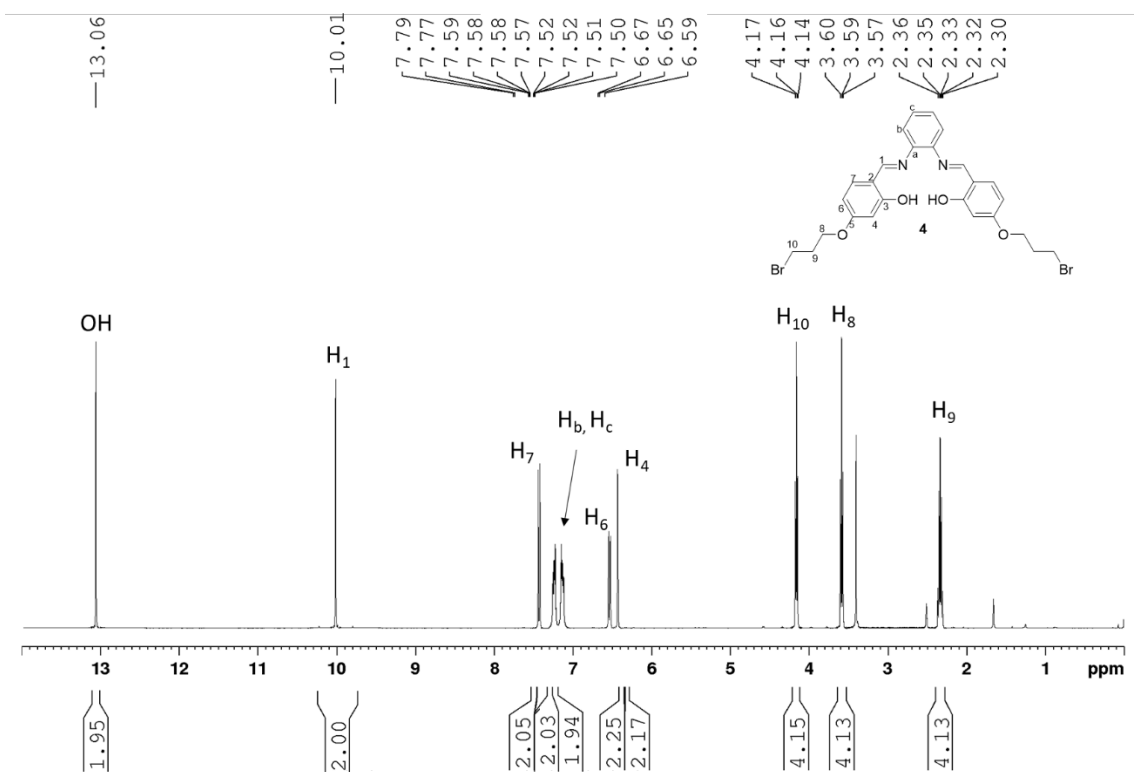


Figura A111. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 4.

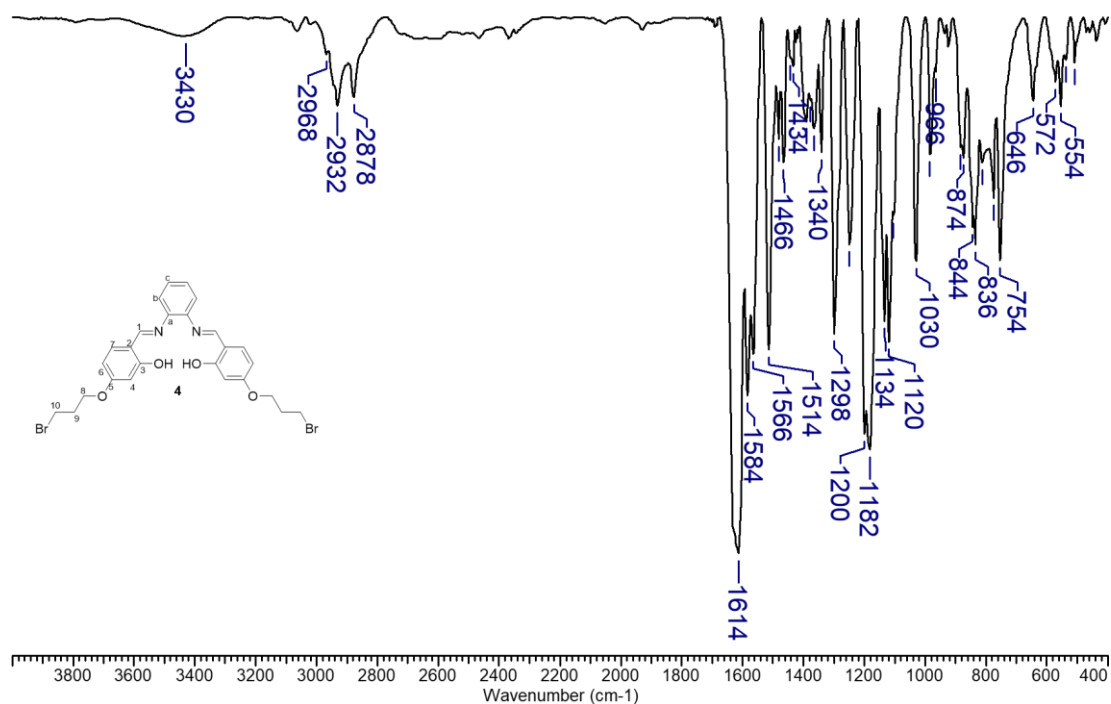


Figura A112. Espectro na região do infravermelho do composto 4 (pastilha de KBr).

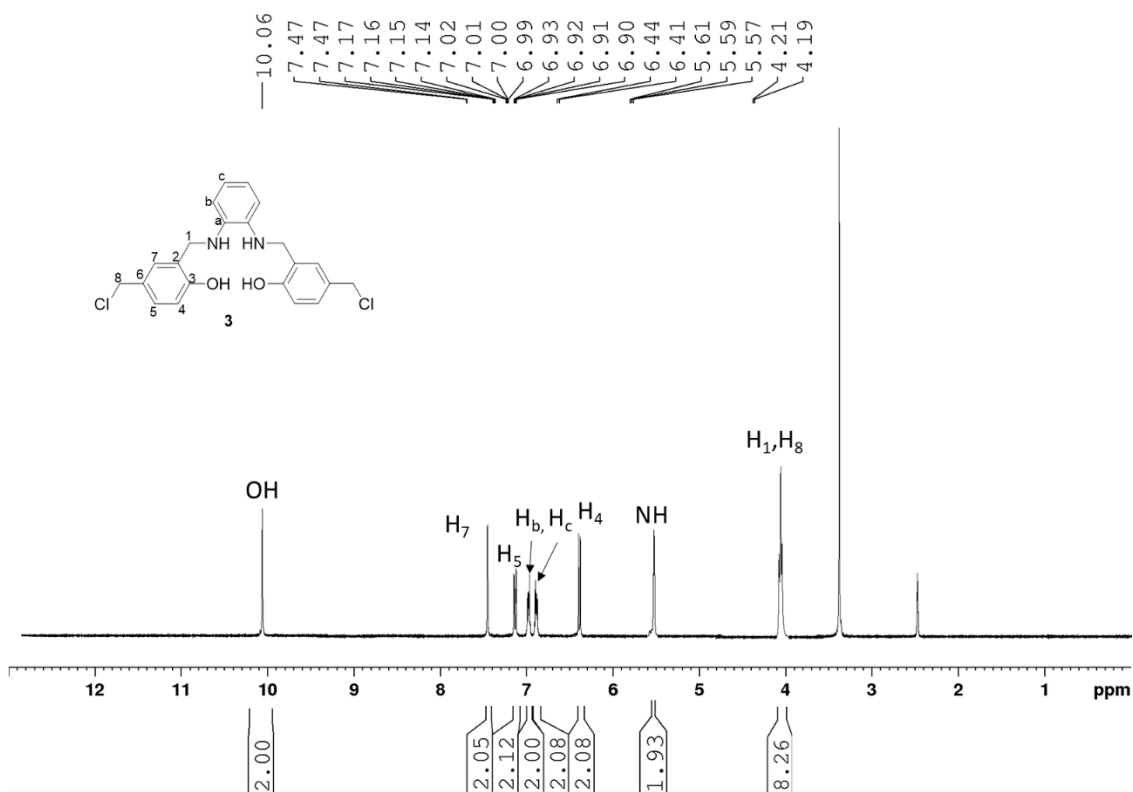


Figura A113. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 3.

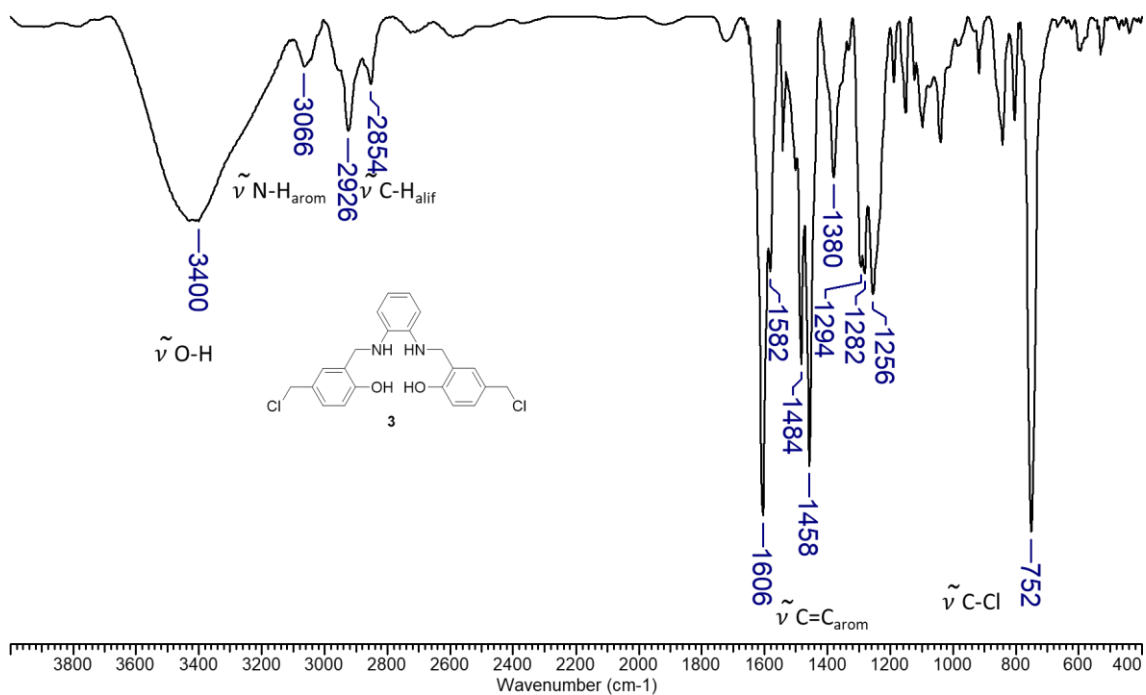


Figura A114. Espectro na região do infravermelho do composto 3 (pastilha de KBr).

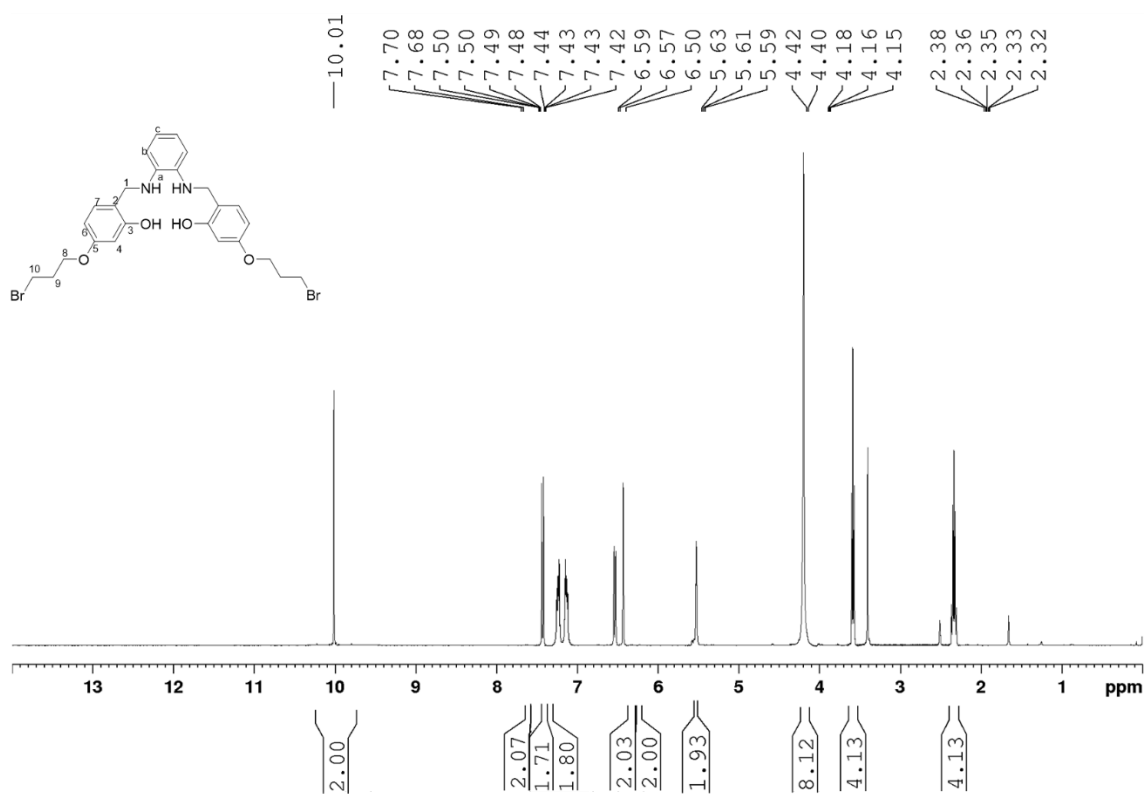


Figura A115. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) do composto 5.

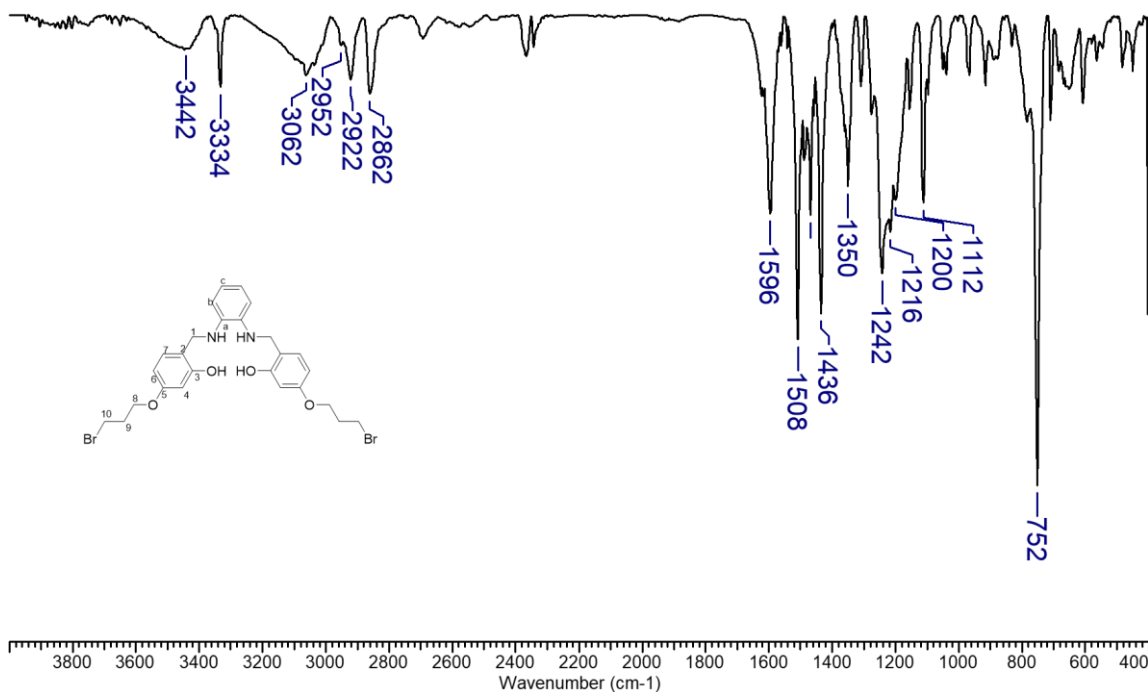


Figura A116. Espectro na região do infravermelho do composto 5 (pastilha de KBr).

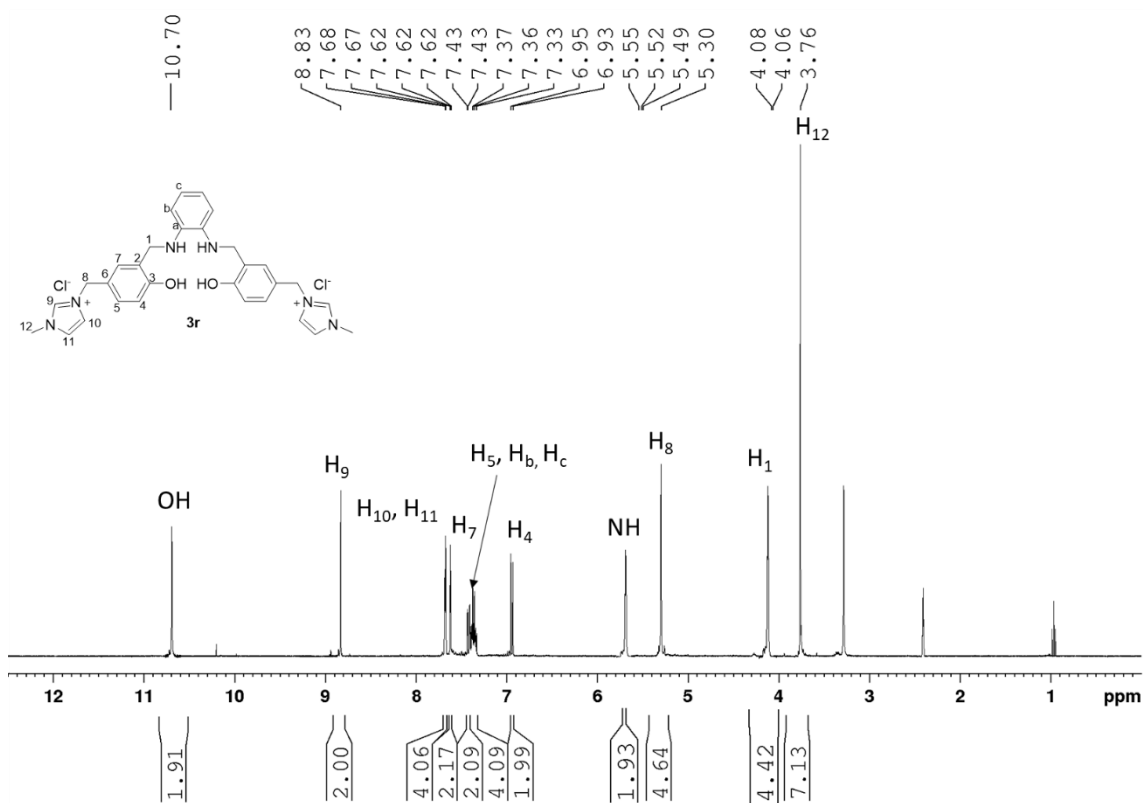


Figura A117. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3r.

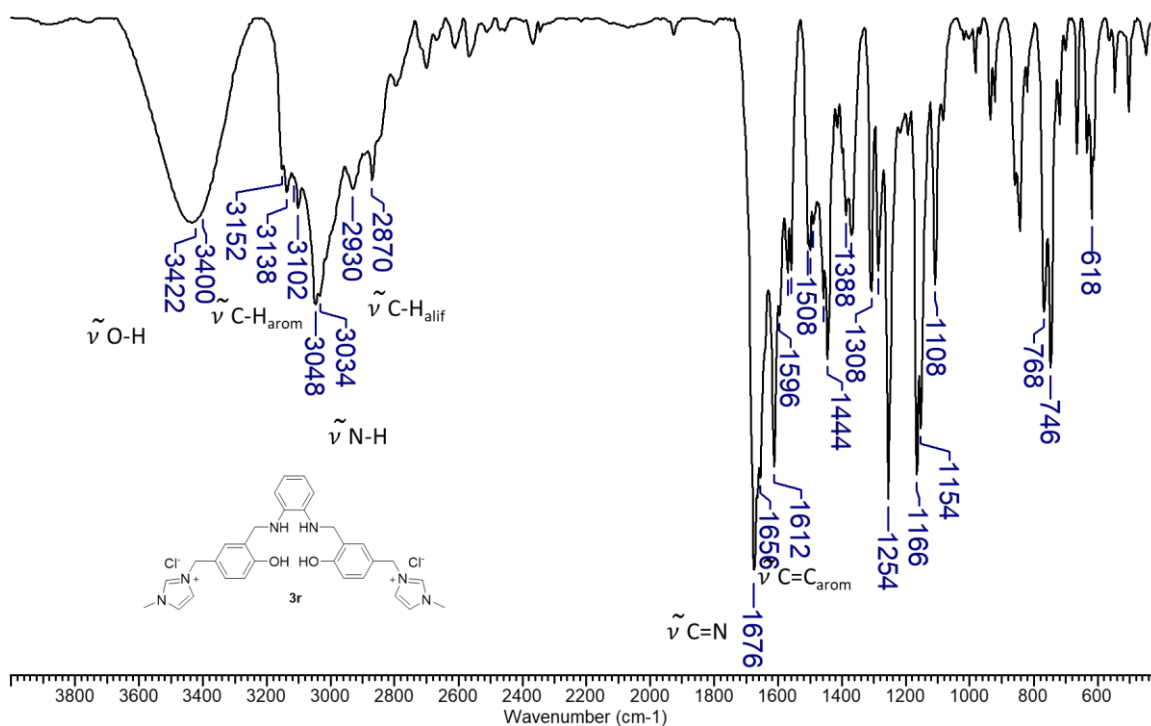


Figura A118. Espectro na região do infravermelho do composto 3r (pastilha de KBr).

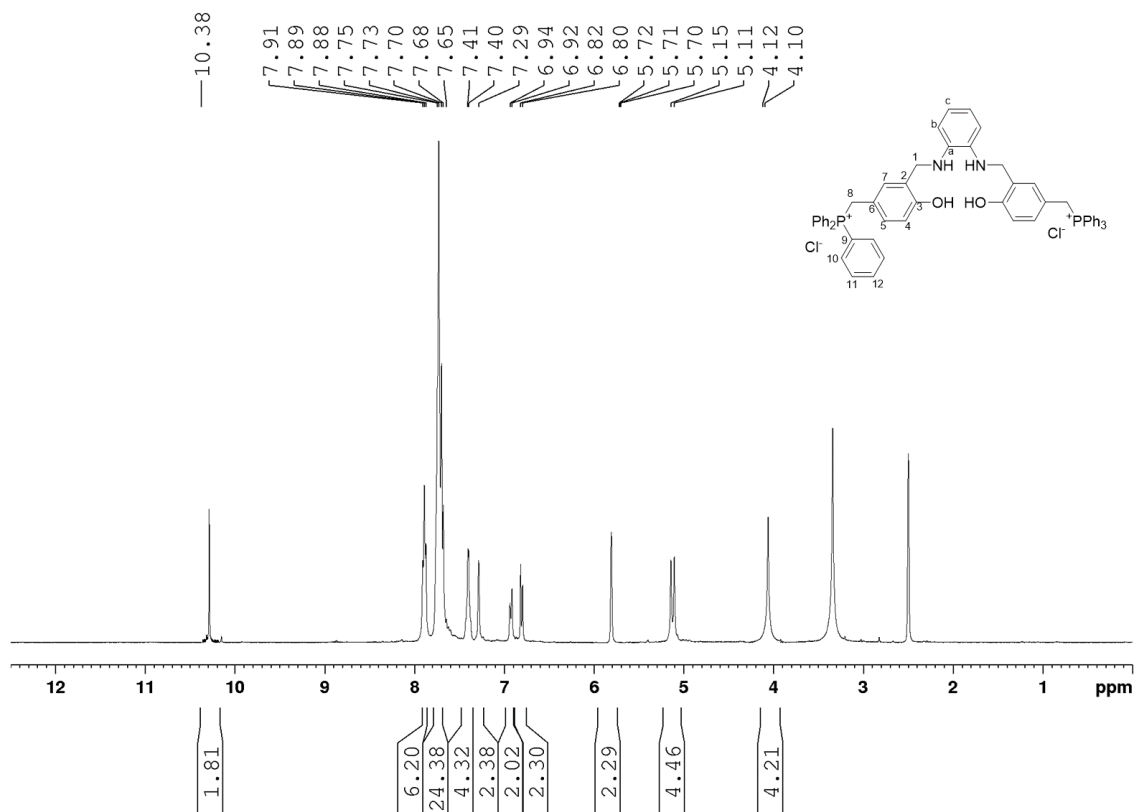


Figura A119. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 6r.

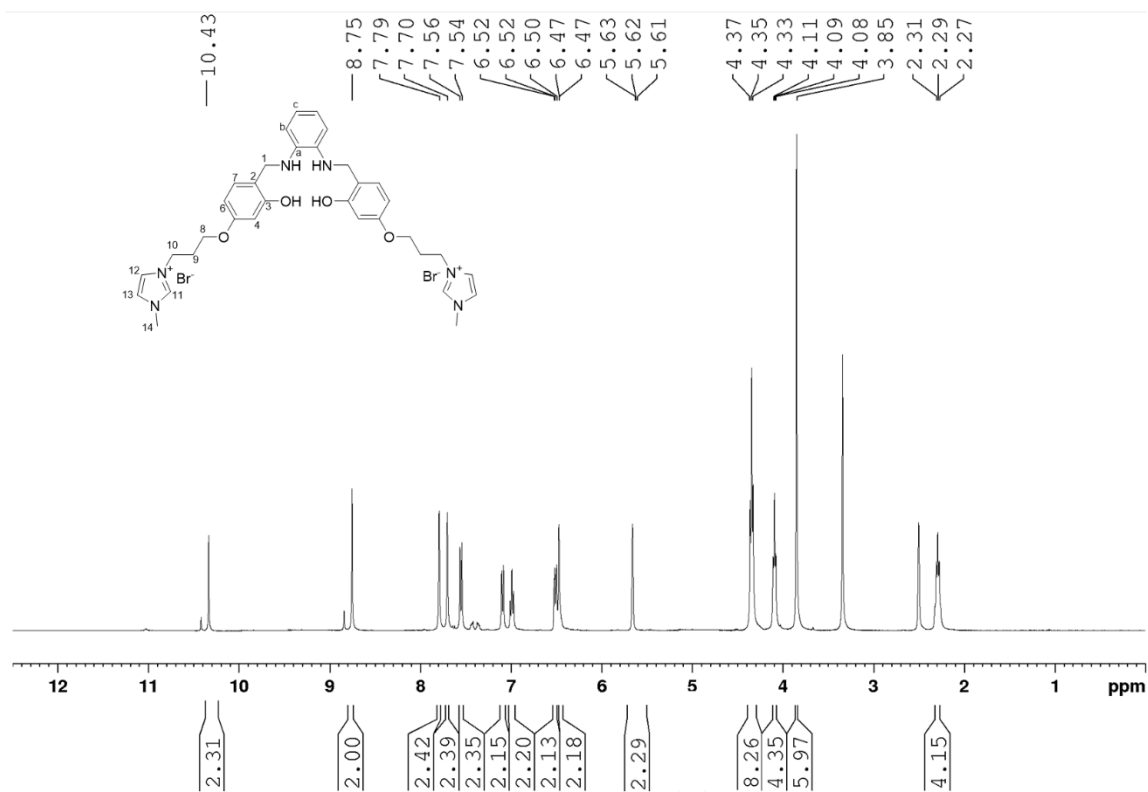


Figura A120. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) do composto 9r.

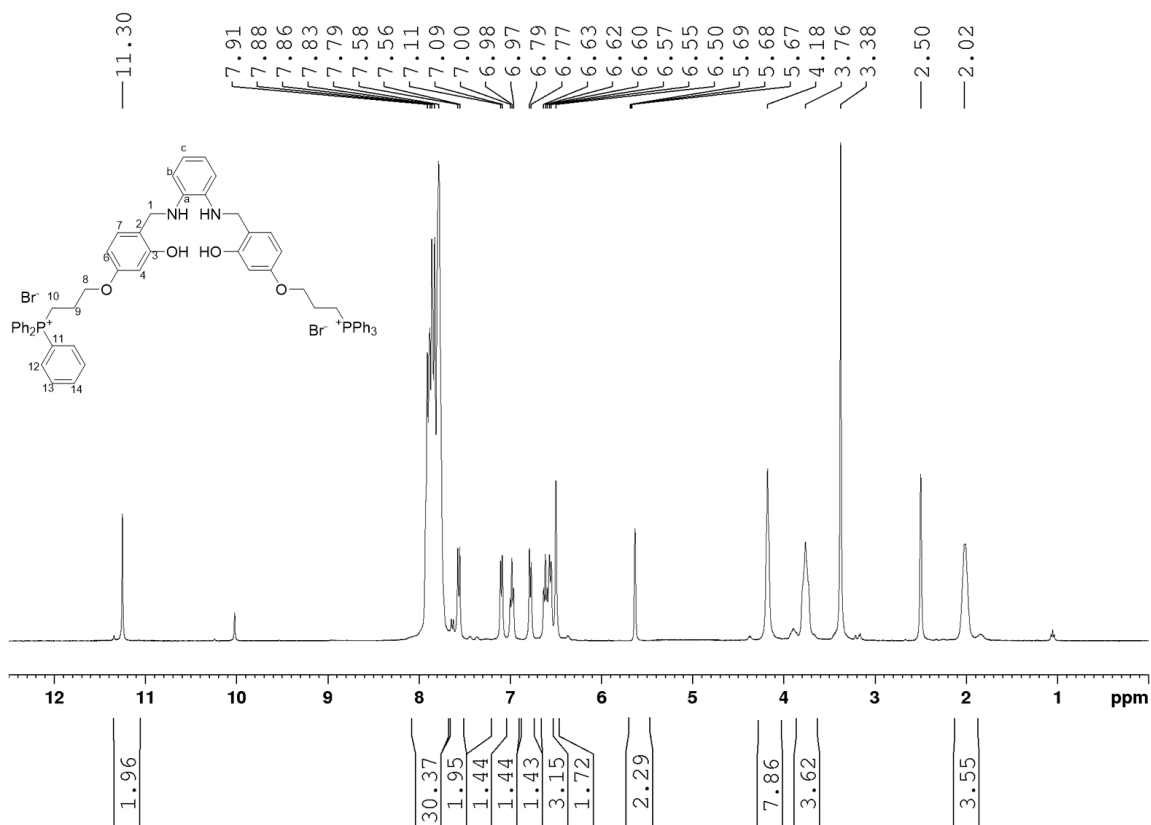


Figura A121. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 12r.

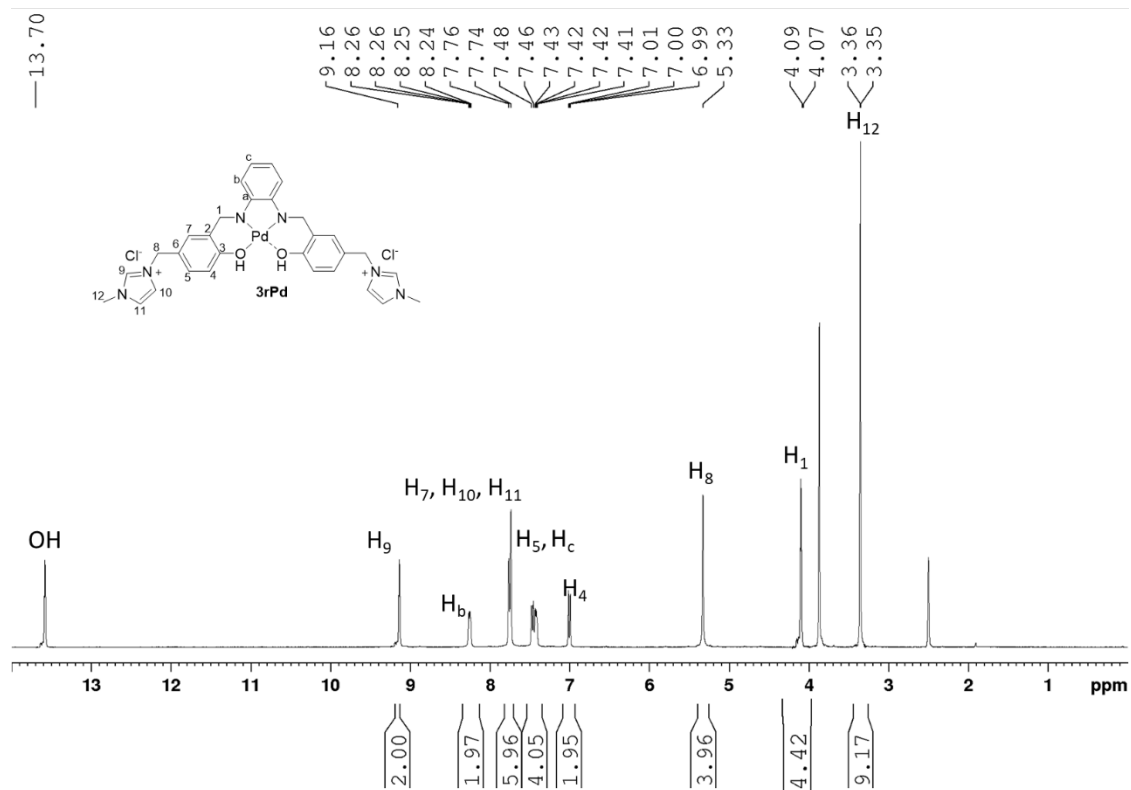


Figura A122. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) do composto 3rPd.

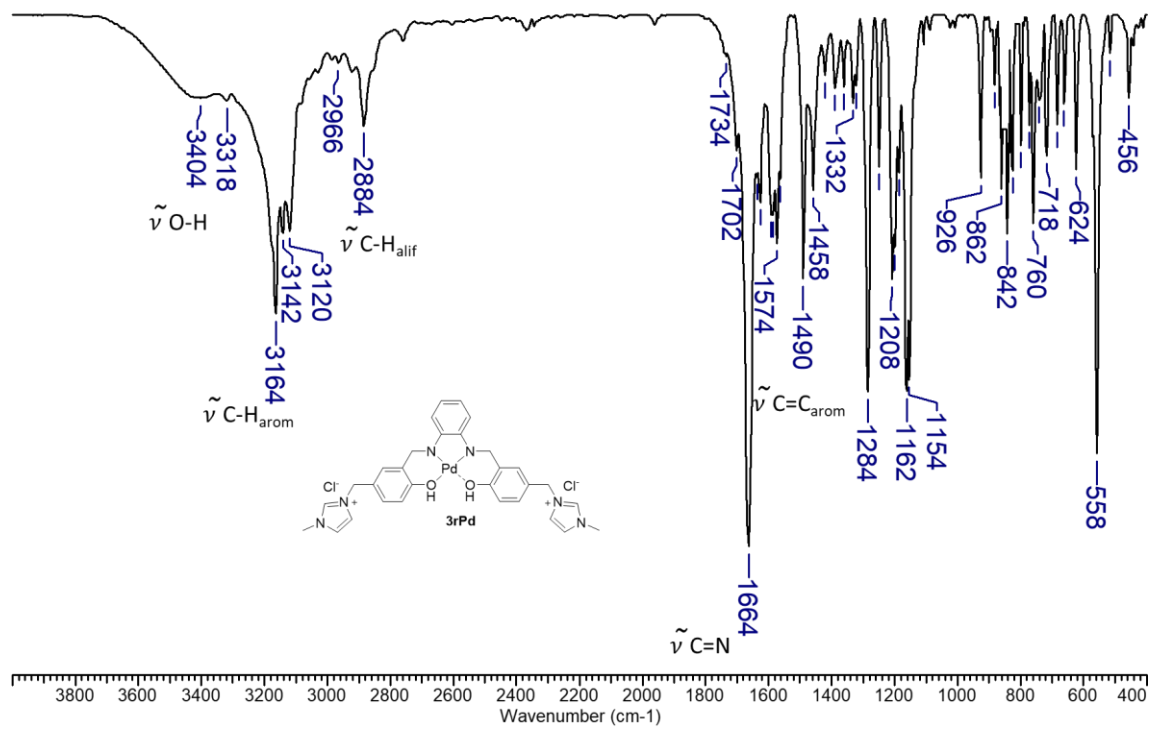


Figura A123. Espectro na região do infravermelho do composto 3rPd (pastilha de KBr).