

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Josimar Vargas

**NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS DOPADOS
COM NITROGÊNIO E DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE CATÁLISE**

Santa Maria, RS

2016

Josimar Vargas

Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Dopados com Nitrogênio e Decorados com Nanopartículas de Paládio e Suas Aplicações em Reações de Catálise

Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, na Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Ciências**.

Orientador: Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues

Santa Maria, RS

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA E APROVA A TESE

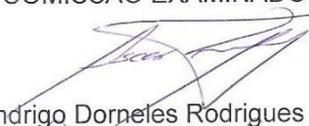
**NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS
DOPADOS COM NITROGÊNIO E DECORADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO E SUAS APLICAÇÕES EM
REAÇÕES DE CATÁLISE**

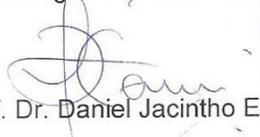
ELABORADA POR:

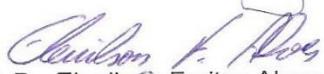
JOSIMAR VARGAS

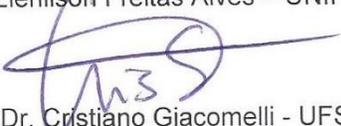
COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS

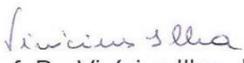
COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues – Orientador – UFSM


Prof. Dr. Daniel Jacintho Emmerich – URI


Prof. Dr. Elenilson Freitas Alves – UNIPAMPA


Prof. Dr. Cristiano Giacomelli - UFSM


Prof. Dr. Vinícius Ilha - UNIVATES

Santa Maria, 05 de fevereiro de 2016.

*A Deus, por me iluminar, guiar e estar sempre presente em minha vida.
Sem a sua intervenção nada conseguiria. Obrigado por mais esta conquista.*

A minha mãe Sonia e meu padrasto Altivo, por me mostrarem sempre o melhor caminho. Nos momentos de fraqueza estiveram sempre ao meu lado, confiaram em mim e não me deixaram desistir. Além de incentivo profissional foram exemplos de seres humanos me ajudando a ser quem hoje sou. Dedico a vocês este trabalho.

Aos meus irmãos Richer e Raíssa. Crescemos e nos tornamos pessoas diferentes, porém com mesmo amor e fraternidade que sempre tivemos. No decorrer deste trabalho não mediram esforços para me apoiarem tanto na vida profissional quanto na vida pessoal. Contem sempre comigo também.

Ao professor Oscar, por me acolher e orientar desde a iniciação científica. No decorrer desde trabalho esteve sempre pronto a ajudar, ensinar e ter paciência para que minha formação fosse completa. Desejo cada vez mais sucesso e realizações a este grande orientador e amigo. Meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Aos antigos. Enumerar as pessoas importantes que tive contato e que contribuíram direta ou indiretamente com meu trabalho e formação é bastante arriscado. Não o farei por medo de falhar e cometer a injustiça de esquecer algum nome. Dessa forma agradeço todos amigos e colegas que hoje não fazem mais parte de nosso grupo de pesquisa mas que tornaram-se deveras importante na minha caminhada.

Aos atuais: Vanessa, Greice, Raquel, Joelma, Patrícia Raquel, Andrielli, Alana, Rafael, Elisiane, Laura, André, João, Marieli e Silvia. Obrigado pela amizade e incentivo de vocês.

Aos amigos do laboratório do prof. Gilson e Cláudio pela amizade e por toda ajuda prestada durante este trabalho.

Ao professor Luciano, meu coorientador. Obrigado por dividir tantos momentos, estar presente para ajudar em qualquer situação e pela sua amizade.

Ao Prof. Braga, por me orientar como aluno de iniciação científica. Obrigado pela oportunidade, incentivo e amizade.

Ao Prof. Diogo Seibert Lüdtke, meu primeiro orientador dentro do laboratório quando eu ainda estava no ensino médio. Pela amizade, confiança, dedicação e companheirismo minha sincera gratidão.

Ao Prof. Eduardo Eliezer Alberto, um agradecimento especial, pela amizade, confiança e por todos valiosos ensinamentos. Obrigado por sempre acreditar e apostar em meu sucesso, devo muito a ti. Para mim você é um exemplo a ser seguido, te desejo muito sucesso.

Aos professores Diogo, Luciano, Diego Alves e Cristiano pelas correções, sugestões e revisão deste documento durante a qualificação.

A Andrielli, por desprender grande tempo de sua graduação e ajudar eficientemente durante o início e qualificação de meu doutorado. Além disso agradecer por toda amizade verdadeira, compreensão e comprometimento com tudo que faz. Obrigado por fazer parte deste trabalho. Não tenho dúvidas de seu futuro brilhante.

A Joelma, por toda dedicação e seriedade durante a ajuda na realização deste trabalho. A cada momento que novos desafios se colocaram em minha frente, do meu lado ela estava para encarar junto. Posso te dizer verdadeiramente, que estas tuas atitudes foram de extrema importância para mim, você traduziu para mim o que é amizade. Sucesso sempre pra ti.

A Bruna, a qual tenho profunda amizade e admiração. Você é uma pessoa especial que merece minha gratidão sempre. Obrigado por tudo, de coração.

Ao Letiére, meu irmão!! Devo muito do que sou a ti também. Sempre foi e será para mim um grande exemplo profissional e pessoal. Valeu por me apoiar e acreditar em mim sempre.

Ao Natham por toda amizade verdadeira. Um irmão mais novo que as vezes parece mais velho, por tudo que mostra com maturidade de vida. Obrigado por estar ao meu lado e me ajudar em importantes momentos de minha vida.

Ao prof. Gilson e a prof.^a Cristina pela amizade e incentivo durante este período.

Ao grupo de pesquisa do professor Humberto Terrones por ceder os CNxNCPM para a realização deste trabalho e pelas análises realizadas.

Ao prof. Antonio Gomes Souza Filho pela realização das análises de Raman.

Ao serviço de RMN pelas análises, competência e agilidade no desenvolvimento de seu trabalho.

A Angélica, por me oportunizar a trabalhar no Ressonância. Obrigado por todos ensinamentos e confiança.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.

Aos funcionários Ademir e Valéria pelo competente trabalho frente à Coordenação do PPGQ.

À minha família, em especial minha tia Tânia, Araújo, André, Osvaldo e Rafael pela confiança, incentivo, amizade em todos os aspectos de minha vida.

A todos os meus amigos que sempre me incentivaram e estiveram dividindo comigo bons e maus momentos. A amizade de vocês certamente será para a vida toda. Obrigado pela compreensão nos momentos em que se fez necessária minha ausência.

Aos colegas e amigos do IFRS – Campus Caxias do Sul por todo incentivo e amizade. Obrigado pelo acolhimento.

À agência financiadora CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS DOPADOS COM NITROGÊNIO E DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE CATÁLISE

AUTOR: Josimar Vargas
ORIENTADOR: Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues

O presente trabalho apresenta a síntese de um novo catalisador de nanopartículas de paládio suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas contendo nitrogênio (Pd@CN_xNCPM) **1** e sua utilização em reações de acoplamento carbono-carbono (Suzuki e Heck) bem como em reações de Hidrogenações catalíticas (reduções de duplas ligações C-C e redução de nitrocompostos). A estratégia sintética utilizada permitiu a obtenção do catalisador de maneira simples, em curto tempo reacional e de maneira eficiente e sem a presença de agentes estabilizantes externos. Para isso foi empregado como precursor de paládio o sal hexacloropaladato IV de potássio e como agente redutor, hidrazina monohidratada sem a necessidade de agentes estabilizantes para o controle da nucleação e tamanho de nanopartículas. O sistema catalítico foi caracterizado quanto sua morfologia: dispersão, tamanho e forma de nanopartículas através de microscopia eletrônica de varredura. Também foi realizada espectroscopia Raman do catalisador bem como determinação do teor de paládio. Após devidamente analisado o catalisador, o mesmo foi testado para reações de acoplamento carbono-carbono de Suzuki e Heck levando a formação dos respectivos produtos com rendimentos de 70-> 95% para os acoplamentos de Suzuki e 75-> 95% para Heck. Para as sínteses em questão foram usados 0,5 mol% de catalisador (baseados na massa de paládio) para Suzuki e 10 mol% para Heck. Cabe salientar que o catalisador se mostra estável nas condições reacionais testadas, sendo observada a possibilidade de reuso deste sistema por ciclos

reacionais adicionais, sem perdas de eficiência para o acoplamento de Suzuki. Ainda, o catalisador se mostrou eficiente para hidrogenações catalíticas quimiosseletivas de ligações de carbono-carbono insaturadas e nitrocompostos levando aos respectivos produtos em bons rendimentos. Dessa forma o catalisador sintetizado se mostrou versátil, sendo possível ser utilizado em reações de acoplamento carbono-carbono bem como em reduções catalíticas, também pode ser recuperado e reutilizado, o que confere ao mesmo uma característica ambientalmente correta.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Nanopartículas de paládio. Catálise.

ABSTRACT

MULTI WALLED CARBON NANOTUBES DOPED WITH NITROGEN AND DECORATED WITH PALADIUM NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATIONS IN CATALYSIS REACTIONS

AUTHOR: Josimar Vargas

ADVISOR: Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues

The present work describes the synthesis of a new catalyst of palladium nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes containing nitrogen (Pd@CN_xNC_{PM}) **1** and its use in carbon-carbon coupling reactions (Suzuki and Heck) as well as reactions catalytic hydrogenation (reduction of double C-C bonds and nitro compounds reduction). The synthetic strategy employed afforded the simple way to obtain the catalyst with reaction in a short time and efficiently. To this was employed as the palladium precursor, the salt potassium hexachloropalladate IV and hydrazine monohydrate as the reducing agent, without the need for stabilizing agents for the control of nucleation and size of nanoparticle. The catalyst system was characterized as its morphology: dispersion, size and shape of nanoparticles by scanning electron microscopy. Also the catalyst was performed Raman spectroscopy and determination of amount of palladium. After characterization the catalyst, it was tested for coupling reactions of carbon-carbon: Suzuki and Heck leading to the formation of their products with 70-> 95% for Suzuki coupling and 75-> 95% for Heck. For the synthesis in question were used 0.5 mol% of catalyst (based amount of palladium) for Suzuki and 10 mol% for Heck. It should be noted that the catalyst shown stable in the reaction conditions tested, and observed the possibility of reuse of this system for additional reaction cycles without loss of efficiency for the Suzuki coupling. Also, the catalyst was

efficient and chemoselective for catalytic hydrogenations of unsaturated carbon-carbon bonds and nitro compounds leading to their products in good yields. Thus, the synthesized catalyst proved versatile and can be used in reactions of carbon-carbon coupling well as in catalytic reduction may also be recovered and reused, which provides an environmentally friendly at the same characteristic.

Keywords: Multi walled carbon nanotubes doped with nitrogen. Palladium nanoparticles. Catalysis.

SUMÁRIO

<i>Agradecimentos</i>	vi
<i>Resumo</i>	ix
<i>Abstract</i>	xi
<i>Lista de Tabelas</i>	xv
<i>Lista de Figuras</i>	xvi
<i>Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos</i>	xviii
<i>Introdução e Objetivos</i>	1
Capítulo 1: Revisão da Literatura	5
1.1 Nanotubos de Carbono.....	6
1.2 Preparação de nanopartículas Metálicas.....	9
1.3 Utilização de nanotubos de carbono funcionalizados em reações de catálise.....	11
Capítulo 2: Apresentação e Discussão dos Resultados	18
2.1 Preparação e Caracterização do Catalisador de paládio suportado em nanotubos de carbono contendo nitrogênio Pd@CNxNCPM e sem nitrogênio Pd@NCPM sua caracterização.....	19
2.1.1 Análise Morfológica, tamanho de partícula e Dispersão dos Pd@CNxNCPM e Pd@NCPM.....	21
2.1.2 Teor de paládio depositado no catalisador.....	28
2.1.3 Microscopia Raman.....	29
2.2 Síntese de Nitrogênio nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas carboxilados dopados com Paládio, Pd@CNxNCPM-COOH.....	31
2.3 Testes de atividade dos catalisadores de paládio suportado em nanotubos de carbono contendo nitrogênio.....	32
2.3.1 Reações de Acoplamento de Suzuki.....	32
2.3.2 Utilização de Pd@CNxNCPM em Reações de Acoplamento de Suzuki.....	33
2.3.3 Nanopartículas de paládio estabilizadas com polietileno glicol Pd@PEG versus Pd@CNxNCPM.....	42
2.3.4 Reciclabilidade do catalisador nas reações de Suzuki.....	43
2.3.5 Análise Morfológica, tamanho de partícula e teor de paládio dos catalisadores reciclados.....	45
2.3.6 Teor de paládio depositado no catalisador recuperado.....	47
2.4 Reações de acoplamento de Heck.....	48
2.4.1 Utilização de Pd@CNxNCPM em Reações de Acoplamento de Heck.....	49
2.5 Reações de Reduções Catalíticas.....	54
2.5.1 Hidrogenação Catalítica de Olefinas e Nitrocompostos.....	54
Considerações Finais e Perspectivas	65
Capítulo 3: Parte Experimental	67
3.1 Materiais e Métodos.....	68
3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	68

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	68
3.1.3 Rota-evaporadores.....	68
3.1.4 Solventes e Reagentes.....	69
3.2 Procedimentos Experimentais.....	69
3.2.1 Procedimento para a síntese do catalisador Pd@CNxNCMP e Pd@NCPM.....	69
3.2.2 Procedimento para a síntese das Pd@PEG.....	70
3.2.3 Procedimento para as reações de acoplamento de Suzuki.....	70
3.2.4 Procedimento para recuperação do catalisador de paládio.....	72
3.2.5 Procedimento para as reações de acoplamento de Heck.....	72
3.2.6 Procedimento para as reações de Redução Catalítica.....	75
Referências Bibliográficas	77
Capítulo 4: Espectros Seleccionados.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 1	Resultados obtidos variando a temperatura, quantidade de catalisador na reação e reatividade dos haletos aromáticos.....	35
Tabela 2	Rendimentos obtidos na variação de exemplos da reação de Suzuki.....	37
Tabela 3	Dados espectroscópicos para os compostos 16a-g.....	39
Tabela 4	Resultados de catálise Pd@CNxNCPM x Pd@PEG.....	43
Tabela 5	Varição da quantidade de catalisador.....	49
Tabela 6	Resultados obtidos para as reações de acoplamento de Heck.....	50
Tabela 7	Dados espectroscópicos para os compostos 26a-e.....	51
Tabela 8	Resultados obtidos nas reações de acoplamento de Sonogashira.....	56
Tabela 9	Dados espectroscópicos para os compostos 28a-b.....	57
Tabela 10	Hidrogenação de Olefinas e Nitrocompostos.....	59
Tabela 11	Dados espectroscópicos para os compostos 28a-b.....	63

Lista de Figuras

Figura 1	Nanotubos de carbono a partir de grafeno.....	6
Figura 2	Nanotubos de carbono Armchair (a), Zigzag (b) e Quiral (c).....	7
Figura 3	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NCPS) e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPM).....	8
Figura 4	Síntese de nanopartícula metálica em solução.....	10
Figura 5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM.....	11
Figura 6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM.....	23
Figura 7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM zoom 200 nm.....	24
Figura 8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM 3 μm.....	25
Figura 9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM (25).....	26
Figura 10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@NCPM novos.....	27
Figura 11	Determinação de paládio em CN _x NCPM, Pd@CN _x NCPM e Pd@CN _x NCPMs (25).....	28
Figura 12	Determinação de paládio em NCPM puros e Pd@CN _x NCPM.....	29
Figura 13	Espectros Raman das amostras Pd@CN _x NCPM, Pd@CN _x @NCPM (25) e CN _x @NCPM: (a) destacados nas regiões das bandas D e G. (b) destacados na região da banda 2D.....	30
Figura 14	Comparativo da banda 2D para as amostras CN _x NCPM, Pd@CN _x NCPM (25) e Pd@CN _x NCPM.....	31
Figura 15	Ciclo catalítico para o acoplamento de Suzuki.....	33
Figura 16	Espectro de RMN 1H do composto 16d em CDCl ₃ a 400 MHz.....	41
Figura 17	Espectro de RMN 13C do composto 16d em CDCl ₃ a 100 MHz....	42
Figura 18	Teste de reciclabilidade para os catalisadores Pd@CN _x NCPM e Pd@NCPM.....	45
Figura 19	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN _x NCPM recuperados.....	46

Figura 20	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@NCPM recuperados.....47
Figura 21	Ciclo catalítico para o acoplamento de Heck.....48
Figura 22	Espectro de RMN 1H do composto 22a em CDCl ₃ a 400 MHz.....53
Figura 23	Espectro de RMN 13C do composto 22a em CDCl ₃ a 100 MHz....54
Figura 24	Ciclo catalítico para o acoplamento de Sonogashira.....55
Figura 25	Espectro de RMN 1H do acrilato de metila 21 em CDCl ₃ a 200 MHz.....61
Figura 26	Espectro de RMN 1H do propionato de metila 26b em CDCl ₃ a 200 MHz.....61
Figura 27	Cromatografia em camada delgada (CCD) em permanganato de potássio comparando acrilato de metila e o bruto da reação.....62

Lista de siglas, abreviaturas e símbolos.

Pd@CN_xNCPM	Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas metálicas de paládio
NCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
NCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NCPD	Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas
PLA	Ácido Polilático
DMF	Dimetilformamida
Pd@CN_xNCPM (25)	Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com 25 % de nanopartículas metálicas de paládio
Pd@NCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas metálicas de paládio
CN_xNCPM	Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
ICP OES	Espectrômetro de Emissão Óptica Acoplado à Plasma Indutivamente Acoplado
PEG 400	Polietilenoglicol 400
Pd@PEG	Nanopartículas de paládio estabilizadas com polietileno glicol 400
DMSO	Dimetilsulfóxido
CN_xNCPM-COOH	Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados
Pd@CN_xNCPM-COOH	Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados decorados com nanopartículas metálicas de paládio
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
t.a.	temperatura ambiente
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio-1
J	Constante de acoplamento
δ	Deslocamento químico
CDCl₃	Clorofórmio Deuterado

TMS

Tetrametilsilano

ppm

partes por milhão

Introdução e Objetivos

O estudo dos materiais nanoestruturados vem ganhando destaque nos últimos anos. Incorporados no conceito global de nanotecnologia estes apresentam algumas particularidades que atribuem a esta classe características peculiares, como uma grande área superficial e também exibem frequentemente propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas.¹

Dentro da nanotecnologia podemos destacar os compostos nanoestruturados de carbono, sendo eles: fulerenos, grafenos e nanotubos de carbono. Estes compostos por apresentarem uma grande área superficial e capacidade de suportar nanopartículas com atividade catalítica vem sendo empregados como suporte nanoestruturado em diversas reações químicas tais como N-alquilação de imidazóis, Acoplamentos de Suzuki, Heck e Sonogashira, hidrogenações catalíticas, reações de Ullmann entre outras.² A crescente utilização destas nanoestruturas de carbono como suporte para estes metais deve-se principalmente a capacidade de funcionalizações que estas nanoestruturas apresentam.

Dentre estas estruturas, os nanotubos de carbono vem sendo bastante empregados para a preparação destes sistemas catalíticos. Uma variedade de trabalhos relatando o uso de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas vem sendo descritos mostrando sua excelente aplicação em catálise do tipo carbono-carbono, hidrogenações catalíticas entre outras.³ Nestes, uma variedade grande de funcionalizações e dopagem com nanopartículas com interesse catalítico vem sendo feitas para subseqüentes reações sem alterar significativamente a estrutura dos nanotubos.

¹ (a) Quina, F. H. *Quim. Nova*, **2004**, *27*, 1028. (b) Maynard, A. D. *Nature*, **2006**, *444*, 267. (c) Ariga, K.; Ji, Q.; Hill, J. P.; Bando, Y.; Aono, M. *Nature*, **2012**, *4*, 1. (d) Cao, Q.; Han, S.; Tulevski, G. S.; Zhu, Y.; Lu, D. D.; Haensch, W.; *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 180.

² (a) Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782. (b) Calvino-Casilda, V.; Lopez-Peinado, A. J.; Duran-Valle, C. J.; Martin-Aranda, R. M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2010**, *52*, 325.

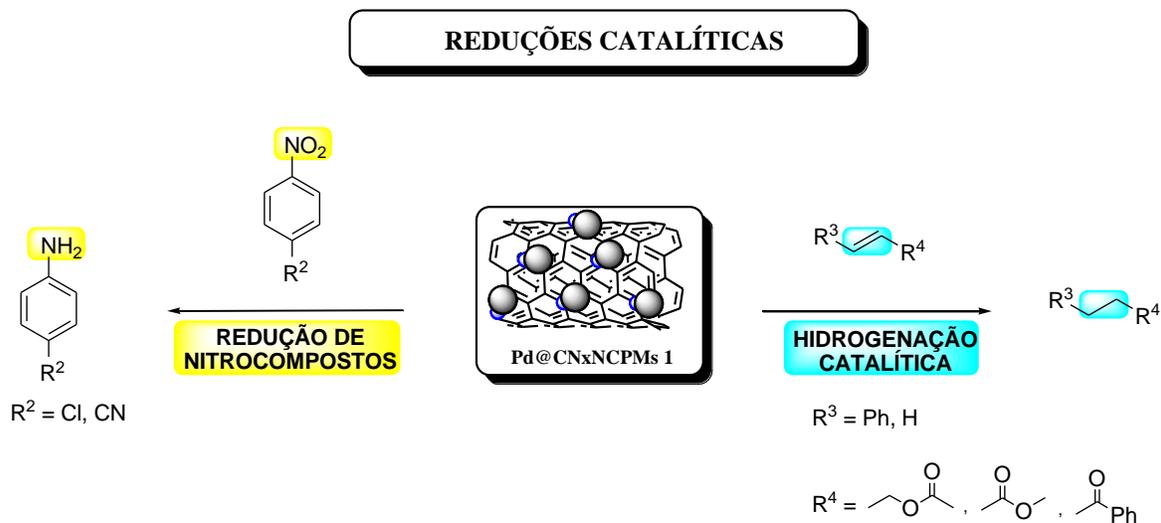
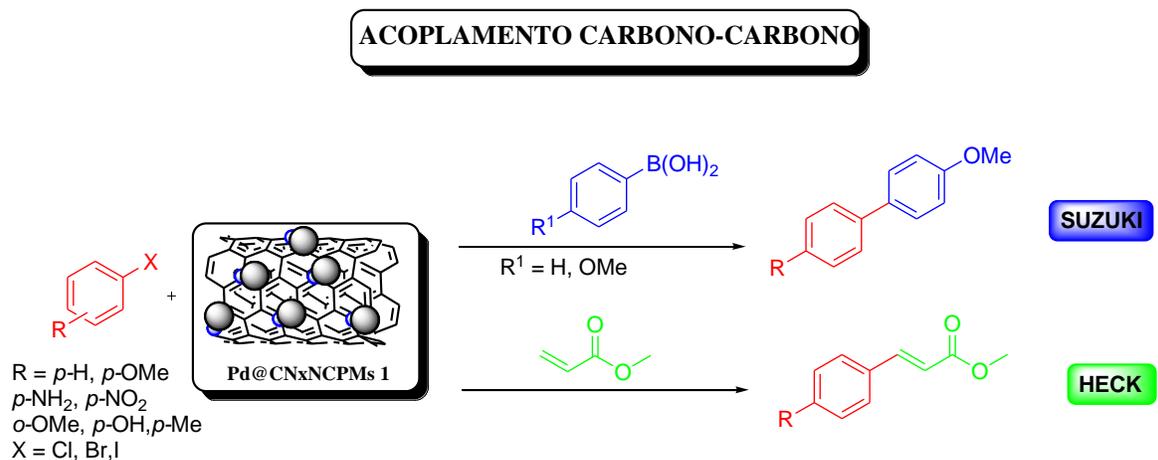
³ (a) Nie, G.; Zhang, L.; Cui, Y. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2013**, *108*, 193. (b) Movassagh, B.; Navidi, M.; Rezaei, N. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *743*, 16315. (c) Suna, W.; Liua, Z.; Jianga, C.; Xueb, Y.; Chua, W.; Zhaoc, X. *Catal. Today*, **2013**, *212*, 206. (d) Cornelio, B.; Rance, G. A., Laronze-Cochard, M. Fontana, A.; Sapib, J. Khlobystov, A. N. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 8737.

Já as reações de acoplamento e hidrogenação são bastante empregadas em química orgânica. Acoplamentos carbono-carbono, tais como Heck, Suzuki e hidrogenações catalíticas vem sendo muito estudadas e são na sua grande maioria dependentes de paládio em seus ciclos catalíticos.⁴

Tendo em vista a importância apresentada no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos nanoestruturados para reações de acoplamento carbono-carbono e reduções catalíticas, este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e caracterização de um novo catalisador baseado em Nitrogênio-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas metálicas de paládio (Pd@CN_xNCPM) **1** e utilização do mesmo para as reações mencionadas acima (Esquema 1).

⁴ (a) Balanta, A.; Godard, C. Claver, Carmen. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 4973. (b) Chinchilla, R. Na´jera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874. (c) Masuyama, Y. Sugioka, Y.; Chonan, S.; Suzuki, N.; Fujita, M.; Hara, K.; Fukuoka, A. *J. Molec. Catal. A Chemical*, **2012**, *352*, 81. (d) Bagherzadeh, M.; Amini, M.; Ellern, A.; Woo, L. K. *Inorg. Chi., Acta.* **2012**, *383*, 46.

Esquema 1: Utilização de Pd@CN_xNCPM em reações de acoplamento carbono-carbono e reduções catalíticas.



Capítulo 1

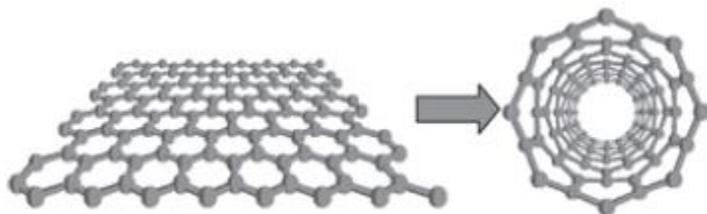
Revisão da Literatura

1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Sintetizados por Iijima⁵ em 1991, os nanotubos de carbono são estruturas nanométricas que apresentam morfologia na forma de um tubo apresentando uma grande razão comprimento/diâmetro, sendo a hibridização dos átomos de carbono constituintes do tipo sp^2 .⁶

O modelo para se explicar a obtenção dos nanotubos de carbono admite que eles poderiam ser obtidos a partir de uma folha de grafeno que consiste em uma única camada de grafite. Este último apresenta uma alta estabilidade termodinâmica, o que não ocorre para um número finito de átomos de carbono em escala nanométrica. Tais estruturas apresentam defeitos em seus arranjos, sendo mais instáveis termodinamicamente, sendo que esta é reduzida através do fechamento desta estrutura levando a formação de cilindros com diâmetros nanométricos e comprimentos na ordem de microns (Figura 1).^{6,7}

Figura 1: Nanotubos de carbono a partir de grafeno.⁷



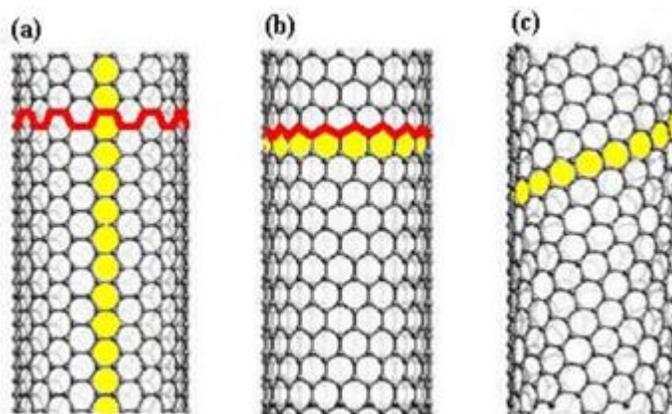
Dependendo da maneira como estes tubos são enrolados, eles podem apresentar três tipos de estruturas principais, sendo elas: Zigzag, Armchair ou quiral (Figura 2).

⁵ Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56.

⁶ Odair P. Ferreira, *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*, Monografia, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

⁷ Souza Filho, A. G.; Fagan, S. B. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1695.

Figura 2: Nanotubos de carbono Armchair (a), Zigzag (b) e Quiral (c).⁸

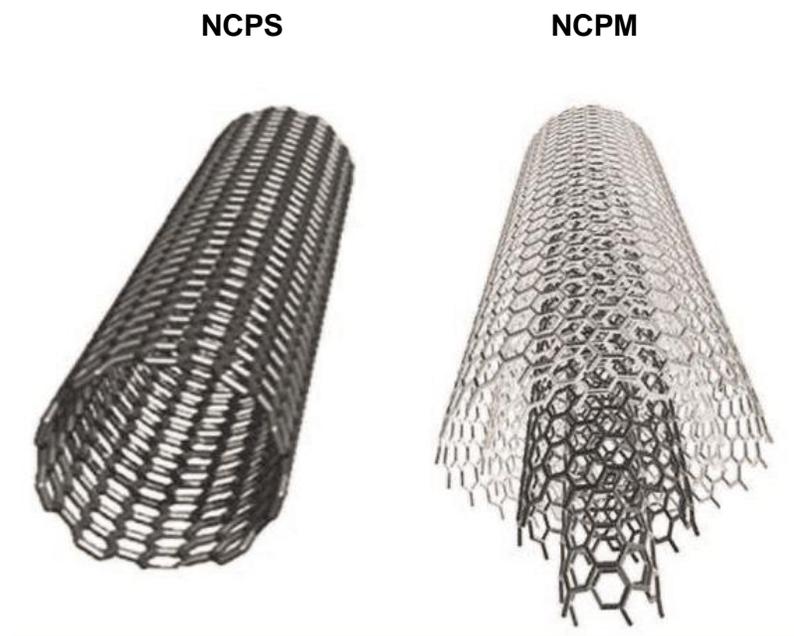


Além disso os nanotubos de carbono apresentam propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas bastante interessantes, que os tornam aplicáveis dentro da área da física, sendo classificados como metálicos e semicondutores dependendo de sua natureza eletrônica.⁶

Uma outra maneira de classificar um nanotubo de carbono é levar em conta o número de camadas que o formam. Assim sendo, podemos encontrar nanotubos de carbono de paredes simples (NCPS) quando possuem uma única parede e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) quando apresentarem mais de uma parede (Figura 3), além de um tipo especial de NCPM que são os nanotubos de carbono de paredes duplas (NCPD).

⁸ Hamada, N.; Sauada, S.; Oshiyama, A. *Phyc.Rev. Lett.* **1998**, 68, 1579.

Figura 3: Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NCPS) e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPM).



Desde a síntese dos nanotubos de carbono pela primeira vez em 1991 por lijima e a descoberta dos fulerenos por Kroto⁹ em 1985 ocorreu uma notável ascensão de estudos referentes a estas nanoestruturas, visando sua aplicabilidade nas mais diferentes áreas.

Em catálise, umas das aplicações de nanotubos de carbono é seu uso como catalisador em reações de catálise heterogênea. Uma vez que tais materiais exibem uma elevada área superficial e são passíveis de modificações covalentes e interações com nanopartículas metálicas (devido a interação dos elétrons pi dos nanotubos de carbono com orbitais vazios do metal e também a existência de regiões de defeitos dos nanotubos), eles são amplamente empregados como catalisadores em diversas reações orgânicas clássicas. As funcionalizações dos nanotubos de carbono, tanto de paredes simples quanto de paredes múltiplas é possível pois estes apresentam regiões de defeitos em suas estruturas que tornam essas posições mais reativas. Estes defeitos são recorrentes de processos

⁹ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, C. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.

de síntese e ainda permanecem sendo um dos desafios na fabricação de nanotubos de carbono de maneira uniforme e também na redução de impurezas remanescentes do processo sintético.^{2-a,10}

1.2 PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Entre as diferentes maneiras de obtenção de nanopartículas metálicas, a síntese química em fase líquida é uma ferramenta muito utilizada. Para esta, é importante que se considere quatro componentes, sendo eles: o meio, o precursor metálico, o agente redutor e o agente estabilizante. O meio refere-se à solução líquida onde ocorrerá o processo, o precursor geralmente é um sal contendo o metal desejado. Quando falamos em agente redutor temos que considerar a espécie que de alguma forma possa gerar elétrons em reação e os agentes estabilizantes, normalmente afastam as nanopartículas para que as mesmas mantenham-se isoladas e dispersas impedindo sua aglomeração.¹¹

No modelo clássico de síntese de nanopartículas metálicas, proposto por LaMer, num primeiro estágio realiza-se a decomposição de um precursor metálico termicamente ou por processo de oxi-redução, gerando espécies atômicas em solução.¹² Em uma concentração crítica, que é quando a concentração de monômeros em solução (espécies que formarão as nanopartículas) atinge um valor específico, essas espécies atômicas começam formar pequenos aglomerados denominados núcleos ou sementes. Após o evento de nucleação, a concentração de átomos isolados diminui, podendo atingir um valor abaixo da concentração crítica de nucleação, com isso as espécies geradas subsequentemente em solução, participam do processo de crescimento, onde átomos são individualmente adicionados ao núcleo ou os núcleos que haviam sido formados para dar origem à partícula (Figura 4). Esse mecanismo permite a formação de partículas monodispersas, uma vez que o evento da nucleação

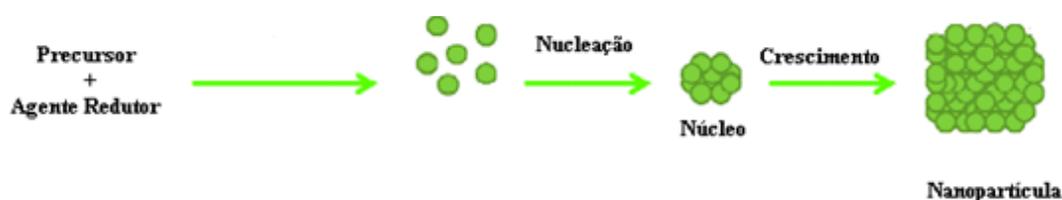
¹⁰ Compton, R. G.; Wildgoose, G. G.; banks, C. E. *Small*, **2006**, 182.

¹¹ Túlio C. R. Rocha, *Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas: Mecanismos de Formação e Aplicações Ópticas*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

¹² Lamer, V. K., Dinigar, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.

ocorre em um tempo distinto seguido pelo lento, contínuo e uniforme processo de crescimento.

Figura 4 : Síntese de nanopartícula metálica em solução.

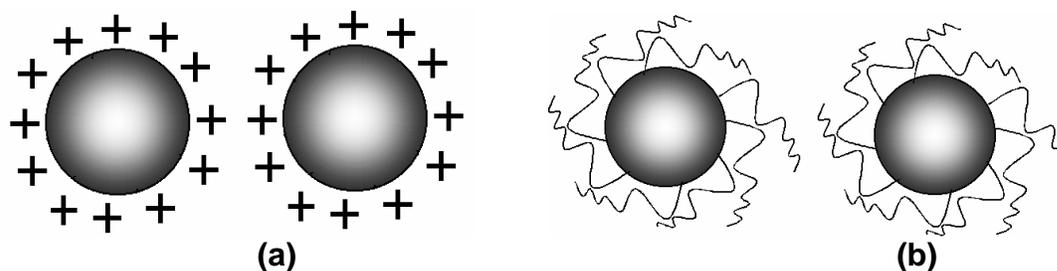


Existe também um valor crítico de crescimento, e em certos casos quando a concentração de átomos isolados torna-se menor que este valor pode ocorrer o processo de *Ostwald ripening*, que acaba acarretando na dissolução de partículas menores e aumento de partículas maiores, levando até mesmo a incorporação de outros núcleos que levam a origem de aglomerados de nanopartículas.¹¹

Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e impedir que as nanopartículas aglomerem, o que ocorre para que haja uma diminuição da energia do sistema, se utilizam de maneira geral dois mecanismos básicos de estabilização: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) adição de um material estabilizante ou passivante. No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada (Figura 5a) e no segundo caso as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante ou estabilizante (Figura 5b). O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico. Dentre os materiais usados como passivantes podemos citar surfactantes, moléculas orgânicas e polímeros.¹³

¹³ Zanchet, D., Hall, B. D., Ugarte, D. *J. Physics Chemistry B.* **2000**, *47*, 11013.

Figura 5: Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.



Nas reações de catálise muitas vezes estas nanopartículas são suportadas em materiais com áreas superficiais específicas elevadas e estáveis. Como suporte, são geralmente empregados alumina, sílica e carvão ativo também podendo ser utilizado para este fim óxidos metálicos, como o óxido de titânio.¹⁴

Para se inferir sobre a estrutura das nanopartículas, tamanho, dispersão e forma é muito utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesta técnica é possível enxergar em dimensões nanométricas as partículas, seus estabilizantes e estudar suas propriedades.

1.3 UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS EM REAÇÕES DE CATÁLISE

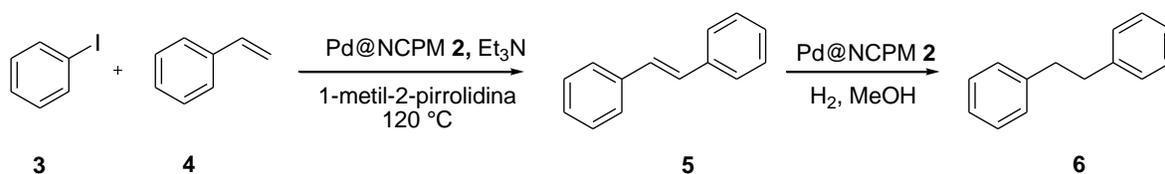
Como já mencionado anteriormente, a elevada área superficial, a possibilidade de interações com nanopartículas metálicas e a capacidade de funcionalizações dos nanotubos de carbono fazem destes materiais atrativos catalisadores para uma série de reações químicas. Para exemplificação desta aplicabilidade, serão discutidos nesta seção alguns trabalhos que mostram esta característica dos nanotubos de carbono.

¹⁴Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096.

Em 2005 Wai e Yoon ¹⁵ sintetizaram dois catalisadores com nanopartículas de paládio **2** e também de rutênio suportadas em nanotubos de carbono utilizando microemulsões para este fim e testando sua atividade em reações de acoplamento de Heck e reações de hidrogenação.

O método empregado para a síntese deste catalisador fez uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. As nanopartículas metálicas foram geradas a partir dos sais dos respectivos metais em uma microemulsão de água em hexano utilizando bis(2-hexil etil) sulfosuccinato de sódio como surfactante e gás hidrogênio como agente redutor. Após essas nanopartículas foram transferidas para a superfície dos NCPM, colocando-os em contato com emulsão e agitação por 30 minutos. A atividade catalítica deste sistema foi avaliada frente a reação de Heck e hidrogenação catalítica. Para este fim foi empregado iodobenzeno **3** e estireno **4**, como padrão para o acoplamento de Heck. Logo após foi utilizado gás hidrogênio para avaliar o desempenho da reação de hidrogenação (Esquema 2).

Esquema 2: Reação de acoplamento do tipo Heck e Reação de Hidrogenação.



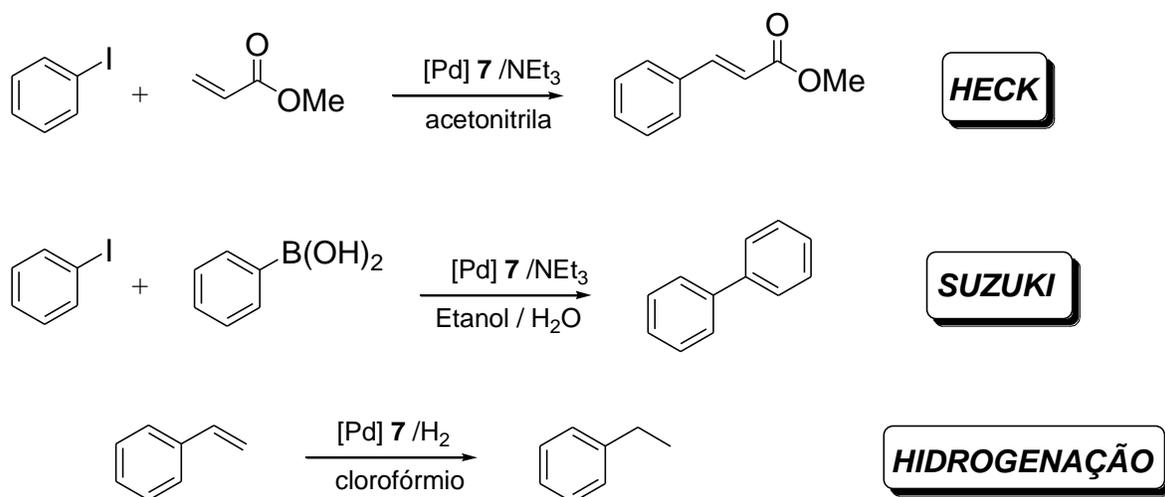
O produto de acoplamento trans-estilbeno **5**, foi obtido com rendimento de 94%, isolado após 3 horas de reação. Este, por sua vez, foi submetido à reação de hidrogenação por 10 minutos, usando 1 atm de H₂ a 25 °C, fornecendo o produto 1,2 difenil etano **6** com 99% de rendimento. Os autores realizaram também os testes de reciclabilidade do catalisador que mesmo após 10 ciclos de hidrogenação não demonstrou perda da atividade, porém não realizaram um estudo de outros substratos para este tipo de reação.

¹⁵ Wai, C. M.; Yoon, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17174.

Fazendo uso de radiação de micro-ondas, Benito¹⁶ e colaboradores sintetizaram em 2011 catalisadores com diferentes concentrações de paládio suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas **7**. Para a síntese os autores utilizam o complexo $[Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3]$, (dba = trans, trans-dibenzilidenoacetona) como fonte de paládio, NCPM, sob atmosfera de nitrogênio em uma temperatura de 110 °C e potência de 15-20 W por 2 minutos.

Os catalisadores obtidos foram empregados em Reações de Heck, Suzuki e Hidrogenação. Sendo observados para todos os catalisadores empregados, rendimentos quantitativos (Esquema 3).

Esquema 3: Reações de Heck, Suzuki e Hidrogenação.



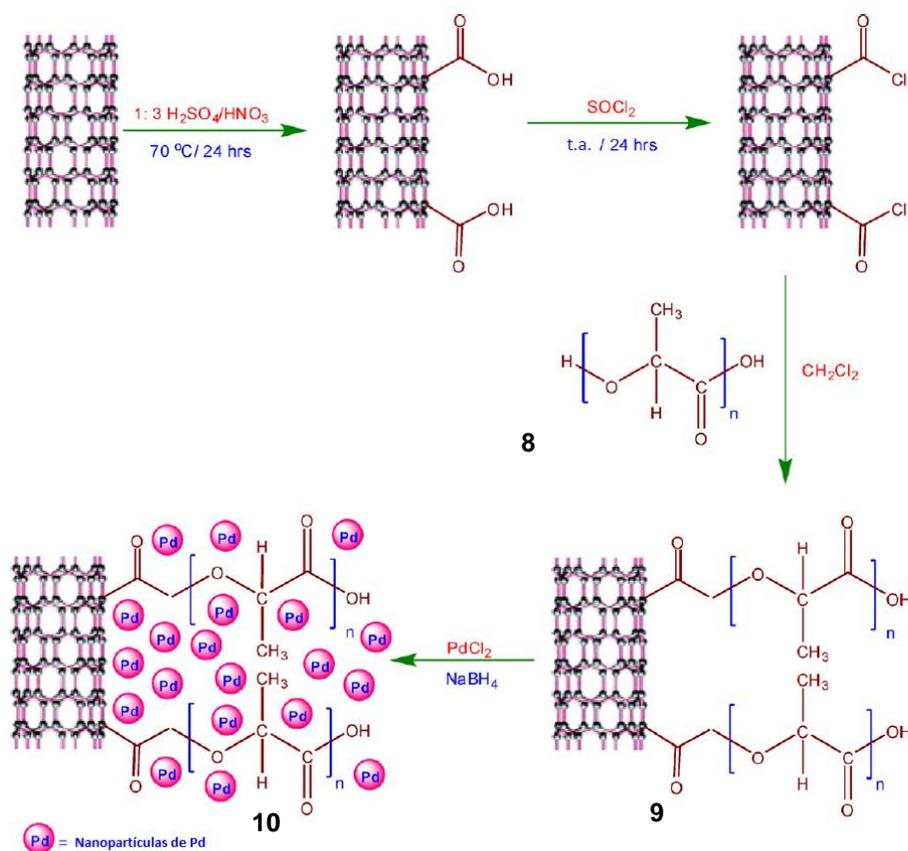
O catalisador de paládio foi recuperado e reutilizado nas reações de acoplamento de Suzuki, por quatro ciclos, com rendimentos quantitativos. Os autores não realizaram testes da influência de outros substratos para estes catalisadores.

¹⁶ Benito, A.; Cano, M.; Maser, W. K.; Urriolabeitia, E. P. *Carbon*. **2011**, *49*, 652.

Em uma outra abordagem, Oki e Neelgund¹⁷ realizaram a síntese de catalisadores contendo nanopartículas de paládio depositados em polímeros que foram ligados covalentemente a nanotubos de carbono.

Para isso os autores fizeram primeiramente a carboxilação de nanotubos, que após tratamento destes com cloreto de tionila (SOCl_2) e ácido polilático (PLA) **8** levaram a formação do respectivo sistema **9** (Esquema 4). A última etapa de síntese envolveu a redução de cloreto de paládio (PdCl_2) por borohidreto de sódio (NaBH_4) levando a formação das nanopartículas de paládio, que foram depositadas na estrutura do catalisador **10**.

Esquema 4: Síntese das nanopartículas de paládio suportadas em PLA incrustadas em nanotubos de carbono.¹⁶



¹⁷ Oki, A.; Neelgund, G. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 399, 154.

Com o catalisador preparado, os autores o empregaram em reações de acoplamento de Heck. Para isso utilizaram diferentes haletos aromáticos **11** e derivados acrilatos **12**, trietilamina (Et_3N) e dimetilformamida (DMF) como solvente para investigar a eficiência do catalisador frente a este tipo de reação (Esquema 5).

Esquema 5: Reações e resultados obtidos na reação de acoplamento de Heck.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{CH}_2=\text{CH-CO}_2\text{R} \xrightarrow[\text{DMF}]{\text{Et}_3\text{N} / \text{catalisador de Pd}} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO}_2\text{R}$

Halogênio	R	Produto	Tempo (h)	Rendimento (%)
I	CH ₃		7,5	64,2
Br	CH ₃		8	61,5
Cl	CH ₃		12	52,7
I	C ₂ H ₅		6	65,8

Os autores conseguiram obter bons rendimentos para os acoplamentos de Heck, avaliando a reatividade dos haletos arílicos. Testes de reciclabilidade foram

realizados e o catalisador teve perda da atividade catalítica em três ciclos de reação.

Um outro tipo de modificação estrutural é a dopagem de nanotubos de carbono com alguns heteroátomos como boro e nitrogênio.

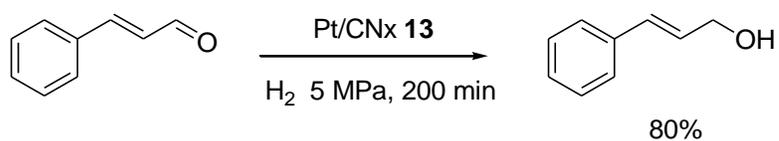
No ano de 2008, Terrones e colaboradores utilizaram nanotubos de carbono de múltiplas camadas contendo nitrogênio, decorados com platina para avaliação de sua atividade catalítica.¹⁸ Para a síntese do catalisador os autores dispersaram os nanotubos de carbono dopados em uma solução de ácido acético (2:1 v/v) sob radiação de ultrassom por uma hora. Após esse período o hexaplatinato (IV) de sódio hexahidratado foi adicionado lentamente a dispersão. Enfim o sistema permaneceu sob agitação, com fluxo contínuo de argônio e temperatura de 110 °C até total evaporação do solvente.

Nesta síntese os autores acreditam na possibilidade de que os átomos de nitrogênio dos tubos possam talvez atuar como centros de nucleação de nanopartículas de platina. Após serem expostos ao meio ácido, estes átomos seriam protonados (NTC-N⁺:H), com isso íons de [PtCl₆] poderiam ser direcionados a esta região favorecendo a formação de nanoclusters de platina perto dos átomos de nitrogênio direcionando desta forma o crescimento das partículas.

Após sintetizados e devidamente caracterizados os nanotubos com nitrogênio dopados com platina **13** foram empregados em reações de hidrogenação catalítica do cinamaldeído para obtenção do álcool cinâmico, importante na indústria de perfumaria (Esquema 6).

¹⁸ Terrones, M.; Lepró, X.; Terrés, E.; Vega-Cantú, Y.; Rodriguez-Macías, F. J.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayahsi, T.; Endo, M.; Torres, M. R. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 124.

Esquema 6: Reação de hidrogenação utilizando Pt/CNx



Os autores conseguiram obter o composto desejado com 80% de seletividade. Alterando a pressão de hidrogênio o produto de redução da dupla ligação C-C foi obtido sendo mantida preservada a ligação dupla C-O. O produto de hidrogenação sendo reduzidos as duplas ligações C-C e C-O não foi observado.

Capítulo 2

Apresentação e Discussão dos Resultados

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o curso de doutorado. Inicialmente, será discutida a síntese dos catalisadores de nanotubos de carbono contendo nitrogênio (1:1, relação mássica de Carbono e paládio), (1:0,25, relação mássica carbono e paládio) e sem nitrogênio suportados com paládio (Pd@CN_xNCPM, Pd@CN_xNCPM (25) e Pd@NCPM), demonstrando um comparativo entre os três catalisadores frente as reação de Suzuki. Em seguida, serão discutidos os resultados das reações de acoplamento de Suzuki, Heck e em reações de reduções catalíticas, utilizando o catalisador Pd@CN_xNCPM bem como os testes de reciclabilidade realizados para a reação de Suzuki e hidrogenação.

2.1 Preparação e Caracterização do Catalisador de paládio suportado em nanotubos de carbono contendo nitrogênio Pd@CN_xNCPM e sem nitrogênio Pd@NCPM sua caracterização.

Os nanotubos de carbono contendo nitrogênio e sem nitrogênio utilizados no trabalho foram cedidos pelo grupo de pesquisa do professor Humberto Terrones da Penn State University. Estes foram preparados a partir da técnica de Deposição Química de Vapor (CVD) à 800 °C usando uma solução de ferroceno em benzilamina e argônio como carreador.

Para preparação das nanopartículas de paládio, foi empregada uma metodologia já descrita na literatura para suportar estas nanopartículas em montmorillonita.¹⁹

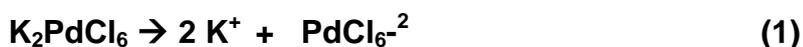
Para isto, empregou-se como fonte de paládio o hexacloropaldato (IV) de potássio e hidrazina monohidratada (NH₂NH₂.H₂O) como agente redutor. Os reagentes foram adicionados em um balão de duas bocas de 25 mL, sob argônio, 10 mL de etanol, 20 mg de CN_xNCPM e sob vigorosa agitação foram adicionados 71 mg de hexacloropaldato (IV) de potássio dissolvido ao sistema. A reação foi mantida sob agitação e, após homogeneização foram adicionados 5 mL de hidrazina monohidratada lentamente por 15 minutos para

¹⁹ Borah, B. J.; Dutta, D. K. *J. Molec. Chem.A. Chemical*, **2013**, 366, 202.

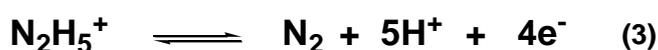
total redução de paládio. O produto foi então filtrado em membrana de teflon sob vácuo. Após, os nanotubos foram dispersos em água utilizando banho de ultrassom por 5 minutos e filtrados empregando membrana de celulose. Nesta etapa é necessária lavagem com bastante água para remoção de íons potássio e cloreto remanescentes. Por fim o catalisador foi seco na estufa com fluxo de ar por 24 horas. Para síntese dos Pd@NCPM foi utilizado o mesmo protocolo reacional.

Esta formação de nanopartículas de paládio pode ser entendida baseando-se em três etapas que são:

1º) decomposição do precursor metálico, equação (1).



2º) oxidação da hidrazina monohidratada²⁰, equações (2) e (3), e redução do paládio, equação (4).



3º) deposição das nanopartículas sobre os nanotubos de carbono.

Analisando as equações (2) e (3) podemos verificar que a oxidação tem como produto a liberação de quatro elétrons, podendo estes serem os responsáveis pela redução de Pd^{IV} a Pd⁰ levando a formação das nanopartículas, equação (4).

Baseando-se em uma abordagem feita pelo grupo do professor Terrones para seu modelo com nanoclusters de platina sob nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, pode-se adotar para o paládio uma explicação semelhante. Uma vez que há a geração de cátions H⁺ provindos da oxidação da hidrazina monohidratada, acredita-se que possivelmente estes possam protonar os átomos de nitrogênio que estão dopando os nanotubos de carbono. Com isto, tais átomos adquirem uma carga positiva que por atração eletrostática poderiam direcionar os ânions de paládio [PdCl₆] para esta região.

²⁰ Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.

Com isso as nanopartículas de paládio poderiam estar crescendo e sendo formadas preferencialmente nas proximidades dos átomos de nitrogênio. Adicionalmente algumas regiões de defeitos nas paredes dos nanotubos também podem servir como ponto de crescimento das nanopartículas. Obviamente estudos adicionais devem ser conduzidos para que esta hipótese seja de fato comprovada.

2.1.1 Análise Morfológica, tamanho de partícula e Dispersão dos Pd@CN_xNCPM e Pd@NCPM.

Para se determinar análise morfológica, tamanho de partícula e dispersão foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo. As microscopias eletrônicas foram obtidas em um microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (*Field emission scanning electron microscopy* - FESEM), as análises foram realizadas para se observar a microestrutura global das amostras trabalhadas. Foi utilizado um FEI Nova NanoSEM 630 FESEM, operando a 5 kV e também realizadas em Microscópio de Varredura FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD.

Com relação a análise morfológica das nanopartículas de paládio formadas nos Pd@CN_xNCPM, pode-se observar a formação de partículas esféricas. Este tipo de estrutura é obtida em muitos casos, devido a uma questão termodinâmica, pois esta forma apresenta a menor área de superfície. Em relação ao tamanho de partícula, pode-se observar uma variação com relação a esta característica. Como pode ser observado na Figura 6, o tamanho médio das nanopartículas é de 50 nm, sendo que em determinadas regiões apresentam partículas com tamanho em torno de 10 nm e em outras pequenos aglomerados na ordem de 300 nm. Este tipo de característica de tamanho de partícula apresenta uma particularidade em relação às nanopartículas obtidas em solução e na presença de agentes estabilizantes. Nestes casos, as nanopartículas obtidas são imediatamente estabilizadas pela presença de um agente, impedindo a sua aglomeração e desta maneira, geralmente apresentam um tamanho de partícula menor. No caso apresentado, não existe no meio um agente estabilizante e as nanopartículas no momento

em que são formadas, imediatamente depositam-se sobre a superfície dos nanotubos, que são os suportes sólidos do sistema. Uma outra peculiaridade deste modelo é que o solvente da reação é removido, levando a formação de um catalisador sólido, enquanto que geralmente as nanopartículas obtidas com agentes estabilizantes, permanecem em solução. Esta diferença com relação aos métodos de síntese, faz com que certas características relativas ao tamanho de partícula possam ser melhor entendidas. Com relação a dispersão, conforme pode ser observado na Figuras 6 e 7, as nanopartículas apresentaram uma maior deposição em determinadas regiões, que podem ser àquelas próximas aos átomos de nitrogênio dos nanotubos de carbono como mencionado anteriormente (destacadas em amarelo nas figuras). Adicionalmente, acredita-se que as regiões que apresentam este crescimento podem ser também regiões de defeitos nas estruturas destes nanotubos, sendo assim pontos reativos para a deposição destas nanopartículas de paládio. Além disso, um ponto interessante e que pode ser observado é que as nanopartículas em alguns pontos cercam a região onde estão sendo depositadas, formando uma espécie de coroa ao redor do tubo.

Figura 6: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN_xNCPM.

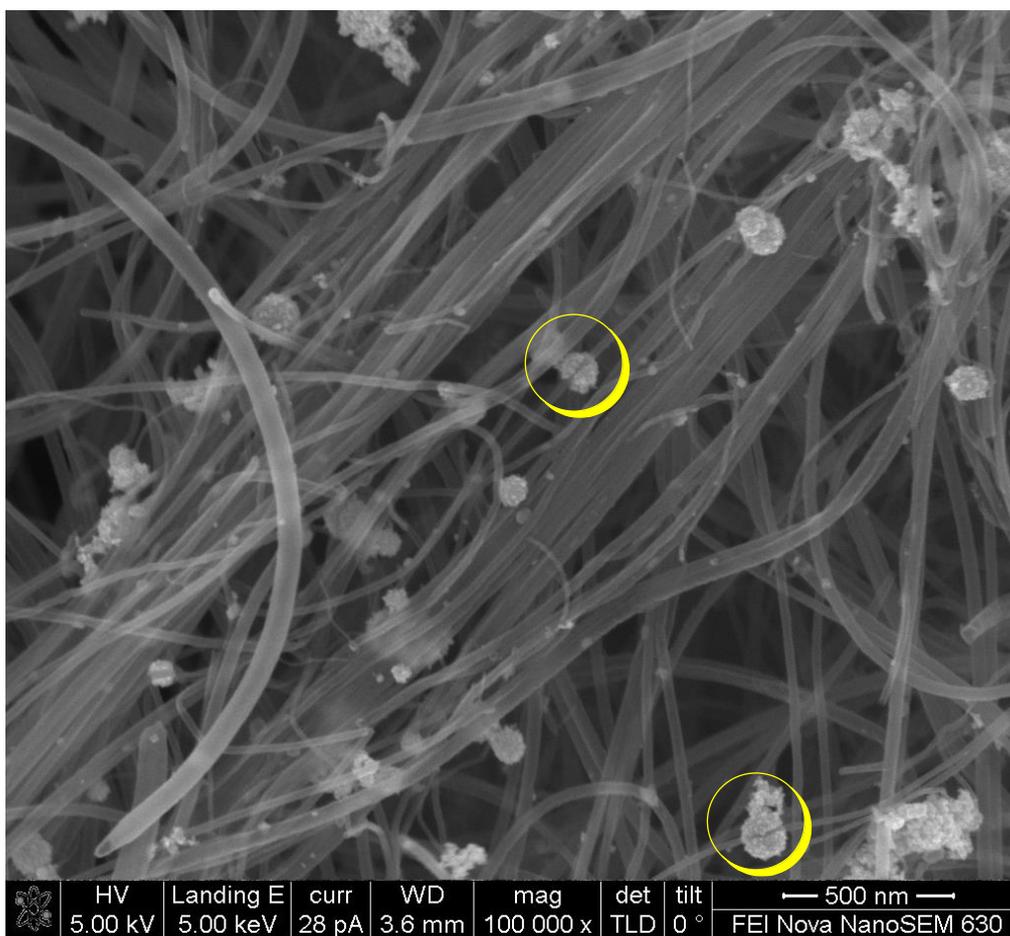
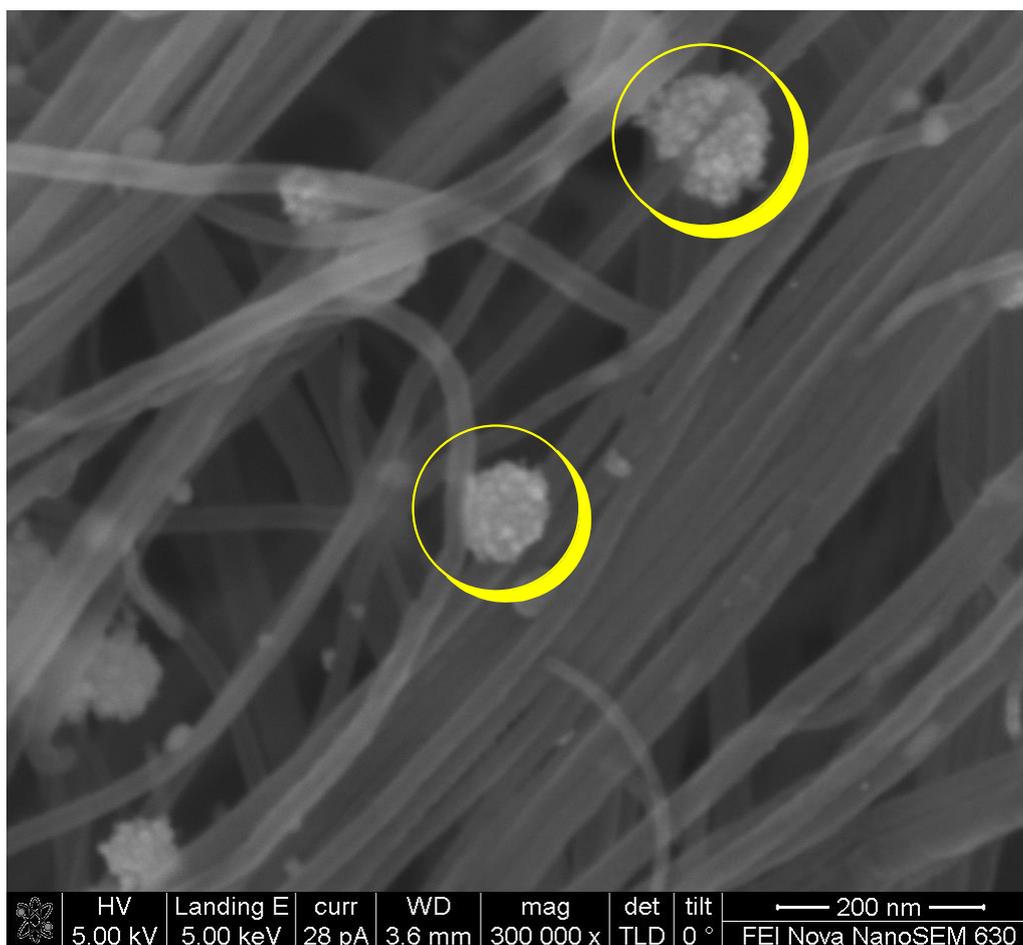
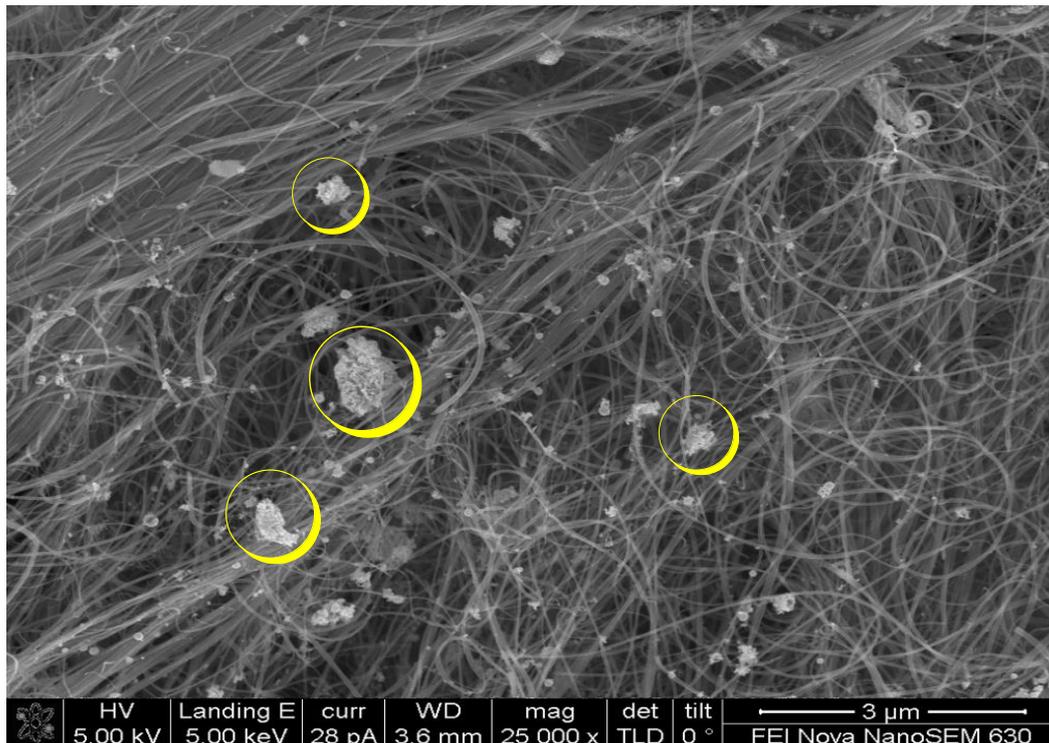


Figura 7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN_xNCPM zoom 200 nm.



Nesta imagem (Figura 8) pode-se constatar a formação de aglomerados a este sistema, que possivelmente pode ter se formado pela saturação de regiões de deposição do nanotubo favorecendo o aumento de partículas já formadas (destacados em amarelo na figura). Este fato também pode ser justificado pela ausência de estabilizantes de nanopartículas no processo de síntese aqui utilizado. Porém é importante ressaltar que a formação destes aglomerados não ocorreram em grandes extensões do sistema catalítico, o que dispensa o uso de agentes passivantes externos na síntese do catalisador.

Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN_xNCPM 3 μm

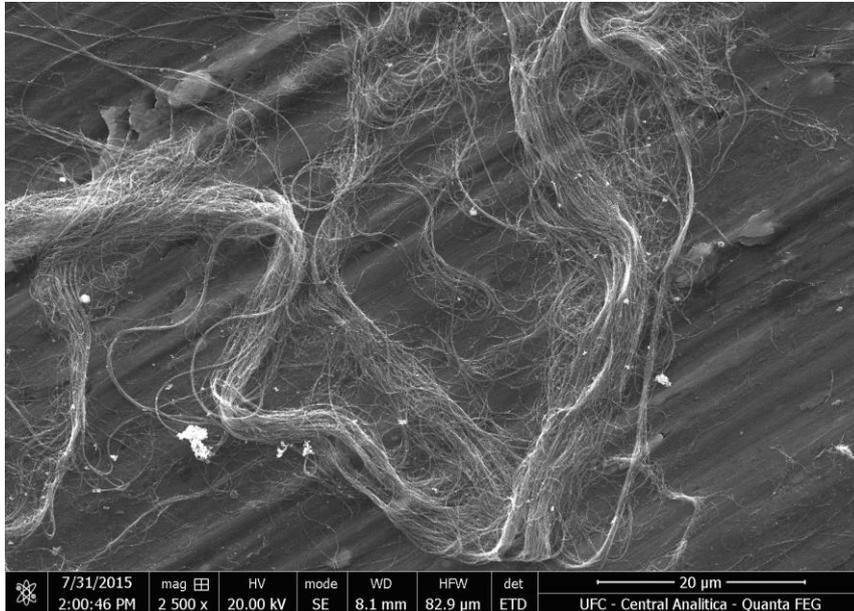


Como foi observado nas microscopias eletrônicas de varredura para os Pd@CN_xNCPM a formação de regiões de aglomerados de nanopartículas, optou-se por realizar a síntese de um novo catalisador que contivesse uma menor quantidade de paládio em relação aos átomos de carbono. Isso foi realizado pois acredita-se que uma vez que se usa a relação 1:1 em relação C/Pd na preparação do catalisador pode ocorrer a saturação de zonas de nucleação dos nanotubos (defeitos do nanotubo e átomos de nitrogênio) fazendo com que as nanopartículas comecem a se aglomerar durante a reação de síntese do sistema catalítico.

Para isso foi realizado procedimento similar ao descrito anteriormente, porém utilizando 17,75 mg de hexacloropaldato IV de potássio, ou seja, vinte e cinco por cento da quantidade utilizada para o primeiro catalisador obtendo-se o catalisador Pd@CN_xNCPM (25). Para este observou-se uma melhor dispersão das nanopartículas de paládio e menores tamanhos das mesmas. Observando a imagem de microscopia é possível verificar que uma menor

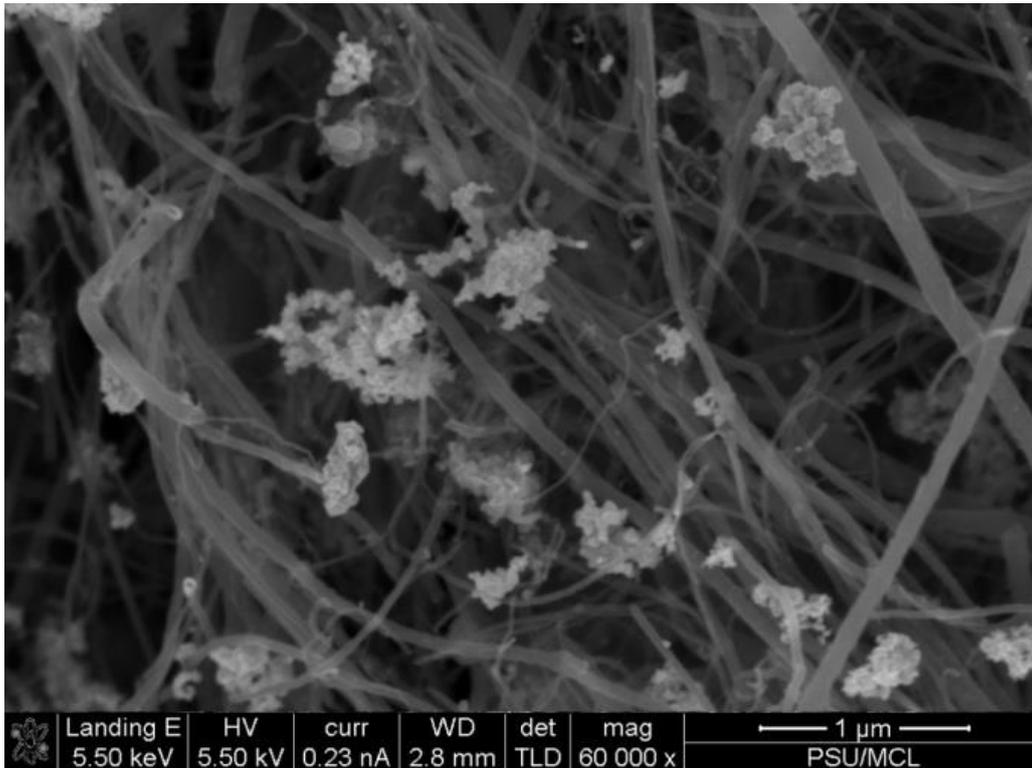
quantidade de paládio parece ter sido depositada em relação ao esperado neste sistema catalítico (Figura 9).

Figura 9: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN_xNCPM (25).



Já para os Pd@NCPM (nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem nitrogênio) podemos verificar que os tamanhos de partículas encontrados são maiores quando comparados aos nanotubos contendo nitrogênio. Os tamanhos médios de nanopartículas variam de 200 a 300 nm, sendo encontrados aglomerados de nanopartículas na ordem de um micrômetro. Nesta estrutura não são observados tamanhos muito pequenos de partículas, como ocorre no catalisador contendo nitrogênio. Quanto a deposição das mesmas pode-se verificar que encontram-se nas paredes dos nanotubos, possivelmente em regiões de defeitos (Figura 10). Neste sistema não se encontram nanopartículas circundando os nanotubos, como no catalisador acima descrito.

Figura 10: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@NCPM novos.



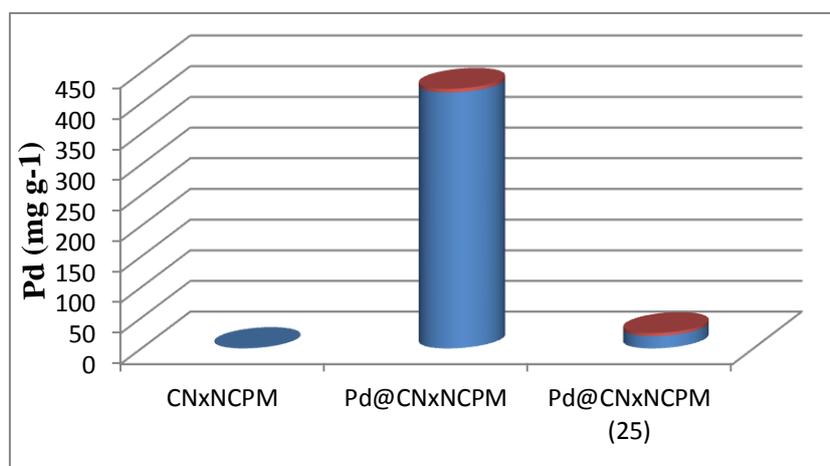
Assim, com base nos resultados de microscopia obtidos para os sistemas catalíticos, foi possível observar que os tamanhos de partículas para os catalisadores empregando como matriz sólida os nanotubos contendo nitrogênio (Pd@CNxNCPM e Pd@CNxNCPM 25) foram relativamente menores quando comparadas com os tamanhos exibidos pelos nanotubos sem nitrogênio (Pd@NCPM). Também observa-se que quando estes nanotubos de carbono sem nitrôgenio foram empregados, a formação de aglomerados foi mais observada. Com relação a dispersão das nanopartículas metálicas, foi verificado que uma melhor dispersão foi encontrada para os sistemas catalíticos Pd@CNxNCPM e Pd@CNxNCPM (25), o que reforça a ideia de que os átomos de nitrogênio possam estar ancorando e ajudando a direcionar estas nanopartículas por toda extensão dos nanotubos de carbono, o que não se observa de maneira tão significativa para os Pd@NCPM.

Para uma maior clareza com relação a eficiência na preparação e fixação das nanopartículas de paládio no sistema, foi utilizada um procedimento para a determinação do teor de paládio contido no catalisador.

2.1.2 Teor de paládio depositado no catalisador

Para se determinar o teor de paládio contidos no sistema utilizou-se espectrômetro de emissão óptica acoplado à plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e então realizada curva de calibração para determinar a concentração de paládio. O valor encontrado para o catalisador de nanotubos de carbono contendo nitrogênio, Pd@CNxNCPM, foi 417 mg de paládio por grama de nanotubo, para os Pd@CNxNCPM (25) foi de 20 mg.g⁻¹ e para os CNxNCPM o valor encontrado foi < 0,6 mg por grama de nanotubo. (Figura 11).

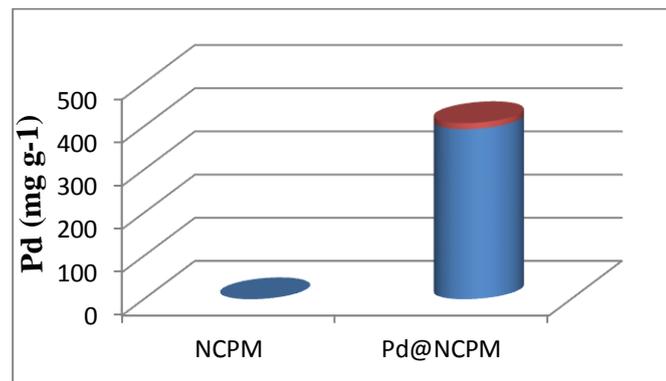
Figura 11: Detereminação de paládio em CNxNCPM, Pd@CNxNCPM e Pd@CNxNCPMs (25).



Para o processo de síntese do catalisador Pd@CNxNCPM seriam esperados a deposição de 19 mg de paládio, pois partiu-se de uma quantidade do precursor hexacloropaladato (IV) de potássio igual a 71 mg. Considerando os resultados obtidos experimentalmente, a fixação de nanopartículas de paládio ao sistema foi de 88 %, demonstrando a eficácia do método para a geração e inserção destas nanopartículas metálicas na matriz. Já para os Pd@NCPM (25) a dopagem com nanopartículas de paládio foi de apenas 10%.

Os NCPM e os Pd@NCPM também foram submetidos ao espectrômetro de emissão óptica acoplado à plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e então realizada curva de calibração para determinar a concentração de paládio. Para os NCPM não foi encontrado quantidades detectáveis de paládio, já para os Pd@NCPM a quantidade de paládio foi de 394 mg por grama de nanotubo de carbono (Figura 12).

Figura 12: Determinação de paládio em NCPM puros e Pd@NCPM.



Com base nos resultados demonstrados na Figura 12 podemos verificar que os nanotubos puros (a), não apresentam quantidades de paládio detectáveis. Já para os nanotubos dopados, encontra-se uma quantidade de 394 mg de paládio por grama de nanotubo. Com isso podemos verificar uma dopagem de nanopartículas na matriz de nanotubos de 83%.

Analisando os resultados obtidos na determinação do teor de paládio podemos verificar que a técnica empregada foi eficiente para a preparação e deposição das nanopartículas nas matrizes empregadas e assim sintetizar os sistemas catalíticos em questão.

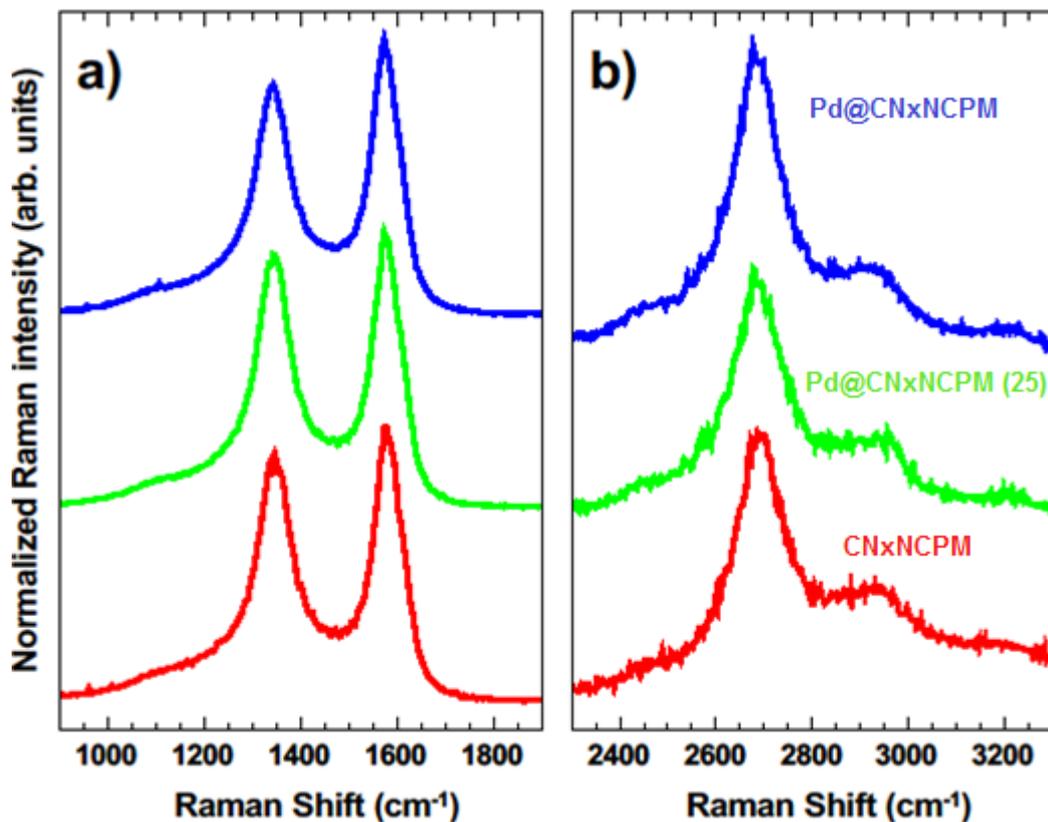
2.1.3 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que a partir da radiação espalhada pela matéria consegue explicar algumas características estruturais dos compostos. Para os nanotubos de carbono algumas bandas observadas neste tipo de espectro nos dão informações valiosas sobre sua

estrutura.²¹ Podemos destacar a banda G, geralmente em torno de 1500 cm^{-1} , que esta associada a tubos perfeitos, e a banda D, geralmente em torno de 1300 cm^{-1} , que refere-se a imperfeições dos tubos.

Os resultados para cada amostra são mostrados na Figura 13. As bandas D (centrada em $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) e G (centrada em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) são destacadas na Figura 13a. A banda 2D (também chamada G', mostrando duas componentes entre $2300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) é destacada na Figura 13b.

Figura 13. Espectros Raman das amostras Pd@CNxNCPM, Pd@CNx@NCPM (25) e CNx@NCPM: (a) destacados nas regiões das bandas D e G. (b) destacados na região da banda 2D.



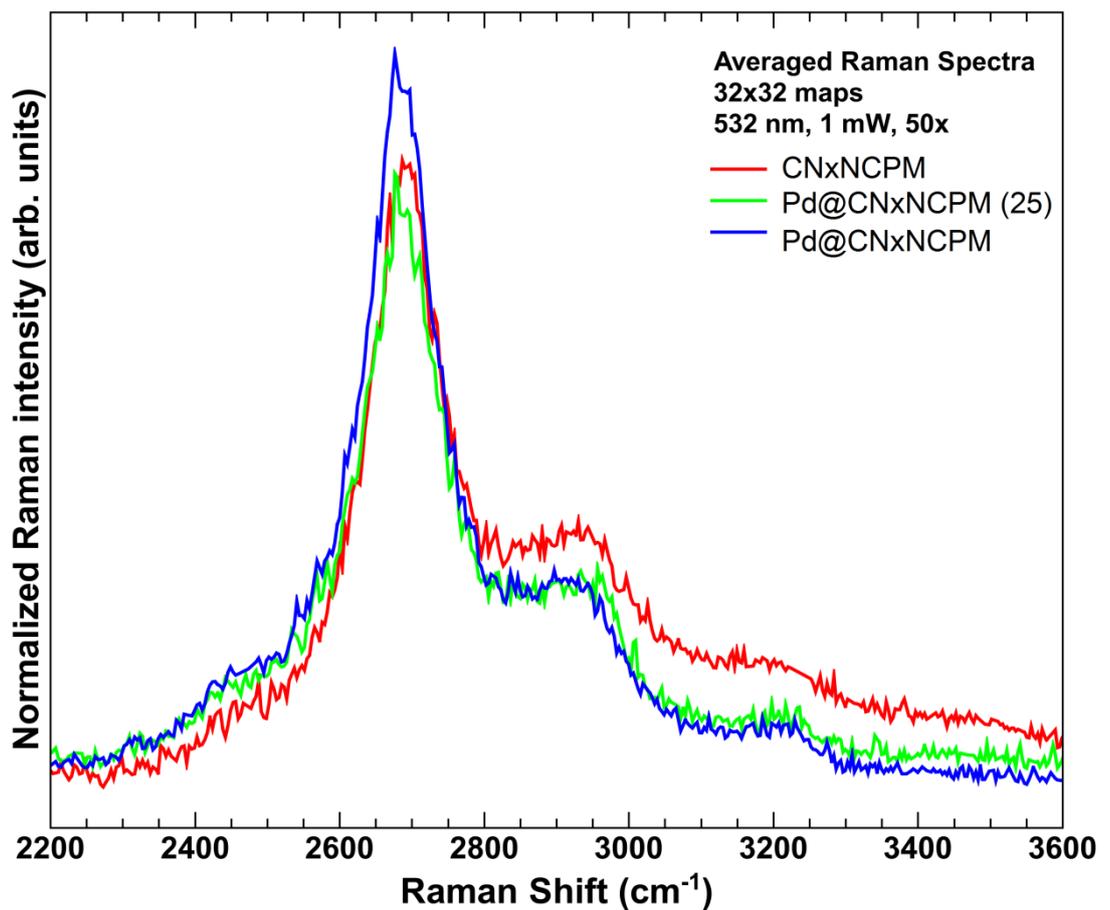
Com base nos resultados, podemos observar um perfil largo e aproximadamente simétrico da banda G, que é característico de nanotubos de múltiplas paredes (NCPM). A intensidade elevada da banda D em relação à banda G revela uma vasta distribuição de defeitos nos nanotubos, o que é

²¹ Filho, A. G. Z.; Fagan, S. B. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 1695.

explicado pela substituição de átomos de C por N nas paredes dos nanotubos. O perfil de intensidade relativa D/G é semelhante para as três amostras, permanecendo inalterado pela decoração com nanopartículas de Pd.

A banda 2D (que é bastante sensível a efeitos de dopagem e interações eletrônicas) apresenta perfil semelhante para as três amostras, como verificado na Figura 13b. Entretanto, há um incremento pequeno mas distinguível na intensidade (componente mais intensa, centrada em $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$) para a amostra Pd@CNxNCPM. Esta diferença pode significar uma maior transferência de carga entre os nanotubos e as partículas decorantes (Figura 14).

Figura 14. Comparativo da banda 2D para as amostras CNxNCPM, Pd@CNxNCPM (25) e Pd@CNxNCPM.



2.2 Síntese de Nitrogênio nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas carboxilados dopados com Paládio, Pd@CN_xNCPM-COOH

Com base na literatura já é descrito a utilização de nanotubos de carbono carboxilados dopados com paládio em reações de acoplamento de Heck¹⁷. Baseados nesses estudos testamos a síntese de um catalisador utilizando os nanotubos contendo nitrogênio. Com estes em mãos poderíamos testá-los em reações de acoplamento e fazer um comparativo com o catalisador não carboxilado. Desta maneira, poderíamos verificar se a presença de grupamento COOH ajudariam ou não no controle de tamanho de partícula e na dispersão das mesmas. Para este fim, foi realizada a carboxilação dos respectivos tubos através de metodologia convencional para nanotubos de carbono, onde em um balão de uma boca de 100 mL com sistema aberto foram adicionados 40 mg de CN_xNCPM e 50 mL de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico numa proporção de 3:1. A mistura reacional foi mantida sob agitação a 70 °C durante 24 horas. Na sequência, estes foram dispersos em 200 mL de água e em seguida, seriam filtrados e secados. Porém os CN_xNCPM-COOH foram muito solúveis na solução utilizada, não sendo possível neste primeiro momento a remoção deste sistema do solvente. Devido a este fato, neste momento os Pd@CN_xNCPM-COOH não puderam ser testados frente a reações de catálise.

2.3 Testes de atividade dos catalisadores de paládio suportado em nanotubos de carbono contendo nitrogênio.

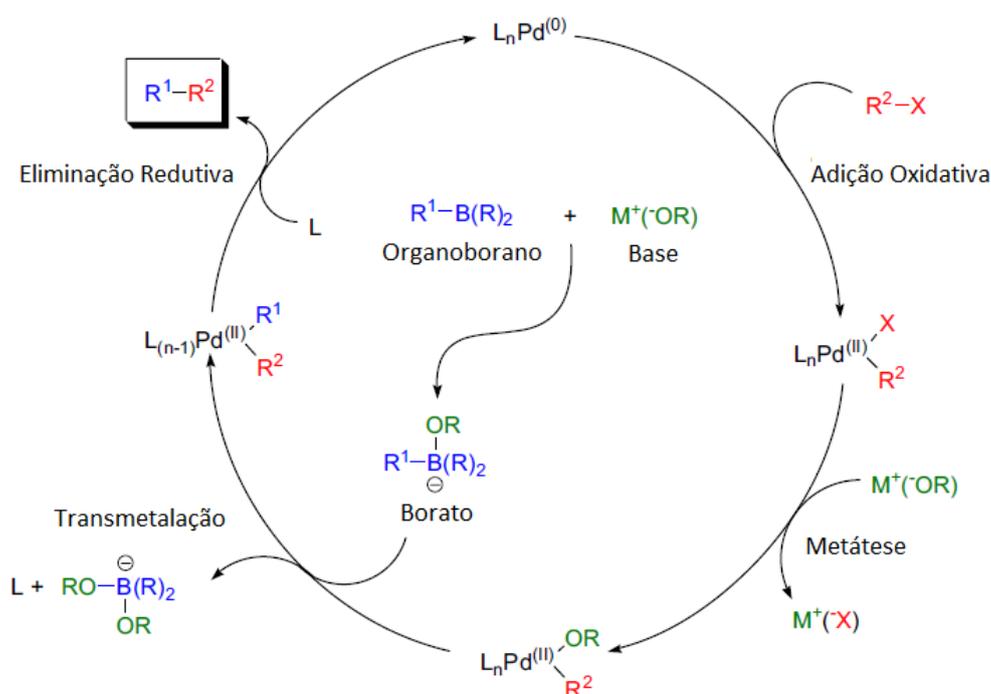
2.3.1 Reações de Acoplamento de Suzuki

A reação de acoplamento de Suzuki, foi originalmente proposta no ano de 1979.²² Nesta foi reportada a síntese de alcenos substituídos de configuração *E* com grupamentos arila a partir de reação entre alquênil boranos com haletos na presença de catalisadores de paládio.

²² Suzuki, A.; Miyaura, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.

O ciclo catalítico para este acoplamento carbono-carbono envolve primeiramente uma etapa de adição oxidativa de uma espécie de Pd⁰ na ligação C-X de um haleto de arila para a formação de uma espécie de Pd^(II). Após ocorre um processo denominado metátese onde há a troca do ânion ligado ao paládio por um proveniente de uma base, segue-se então a etapa de transmetalção entre a espécie de paládio (II) e o alquilborato. O último passo reacional consiste em uma eliminação redutiva gerando o desejado produto de acoplamento e regenerando a espécie de Pd⁰ (Figura 15).²³

Figura 15: Ciclo catalítico para o acoplamento de Suzuki.²⁴



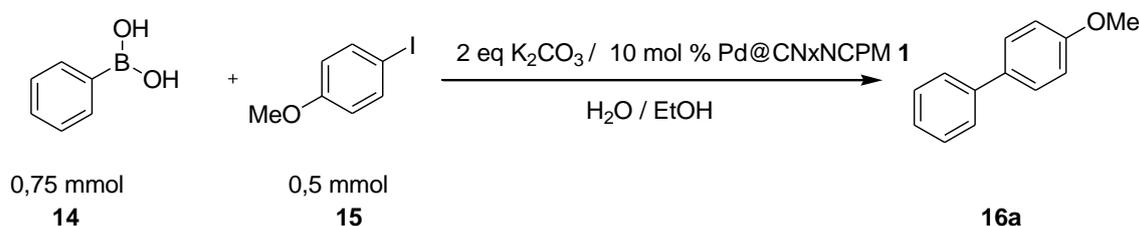
2.3.2 Utilização de Pd@CN_xNCPM em Reações de Acoplamento de Suzuki

Com as nanopartículas de paládio suportadas em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio sintetizados, procedeu-se primeiramente os testes de atividade catalítica para as reações de acoplamento carbono-carbono de Suzuki.

²³ Kurti, L.; Czacó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Oxford, Elsevier Academic Press, 2005.

A fim de encontrar a condição reacional ideal para este acoplamento, foi realizado um teste variando a temperatura para verificar a influência da mesma para este tipo de reação. Para isso, dois testes foram realizados, sendo um a temperatura ambiente e outro a 50 °C. Foram usados para isto, dois tubos de Schlenck de 10 mL, com sistema aberto, e a cada um foram adicionados 0,75 mL de etanol; 0,75 mL de água destilada e 10 mol% do catalisador. Os sistemas foram sonicados por 5 minutos para completa dispersão dos tubos no solvente. Após, o primeiro sistema foi mantido à temperatura ambiente e o segundo foi aquecido a 50 °C e em seguida foram adicionados 2 equivalentes de carbonato de potássio e 0,75 mmols de ácido fenil borônico **14** a cada um deles. A reação permaneceu sob agitação por 10 minutos e então foram adicionados 0,5 mmol de 4-iodoanisol **15** (Esquema 7) nos dois sistemas reacionais para obtenção do produto **16-a**.

Esquema 7: Acoplamento de Suzuki utilizando Pd@CN_xNCPM.



As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e após 4 horas, foi adicionado diclorometano aos sistemas reacionais e estes foram então filtrados a vácuo utilizando membrana de teflon seguido de lavagem com etanol. Os filtrados foram evaporados a pressão reduzida e os produtos purificados por coluna cromatográfica. Aliado a isso, utilizando o mesmo protocolo de reação, foi realizado também o estudo para verificar a quantidade necessária de catalisador para o acoplamento de Suzuki e a reatividade dos haletos frente a este tipo de reação. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados obtidos variando a temperatura, quantidade de catalisador na reação e reatividade dos haletos aromáticos.

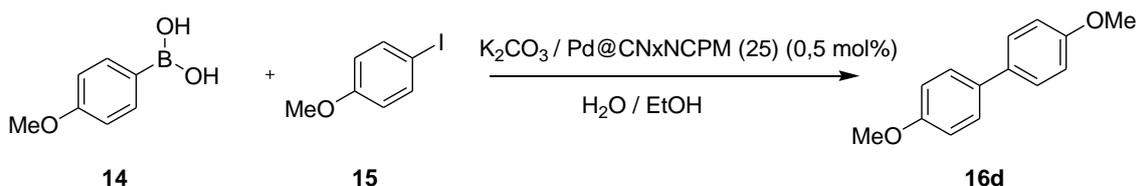
Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (mol %)	Rendimento (%)
1	t.a.	10	-
2	50	10	> 95
3	50	5	> 95
4	50	2,5	> 95
5	50	1	> 95
6	50	0,5	> 95
7	50	0,25	70
8 ^a	50	0,5	60
9 ^b	50	0,5	91
10 ^c	50	0,5	> 95

^a utilização do 4-cloro anilina e ácido fenil borônico, ^b utilização do 4-bromo anilina e ácido fenil borônico, ^c utilização do 4-iodo anilina e ácido fenil borônico.

Analisando a Tabela 1, verificamos que a melhor temperatura para esta síntese é a 50 °C, sendo o produto obtido com rendimento maior que 95% (reação 2). Para a temperatura ambiente não foi observada a formação do produto de acoplamento após 4 horas de reação (reação 1). Após a determinação da melhor temperatura, foi realizada a avaliação da quantidade de catalisadores para esta reação. Para isso, foram empregadas as condições anteriormente descritas e uma variação na quantidade de catalisador entre 10 e 0,25 mol% foi realizada. Com base nos resultados de quantidade de catalisador ficou evidenciado que a melhor foi de 0,5 mol%, uma vez que esta conserva o desempenho quantitativo da reação (reação 6). Para uma diminuição na quantidade de paládio a 0,25 mol% a reação tem queda no rendimento, mas ainda mantém um resultado satisfatório demonstrando a alta eficiência deste sistema frente a reação de Suzuki (reação 7). Com relação ao átomo de halogênio empregado para a reação de Suzuki, podemos verificar que os três haletos aromáticos estudados (4-cloro anilina, 4-bromo anilina e 4-iodo anilina)

apresentaram uma efetiva reatividade frente ao protocolo de reação estabelecido em nosso estudo, sendo que iodetos e brometos apresentaram formação dos produtos em rendimentos excelentes (reações 10 e 9) e cloretos demonstraram uma menor efetividade para este processo (reação 8).

A fim de se verificar a eficiência catalítica do sistema Pd@CN_xNCPM (25) foi utilizado o mesmo protocolo de reação anteriormente citado. Para isso foi empregado 0,5 mol % de catalisador, ácido 4-metóxi-fenil borônico **14** e 4-iodoanisol **15** para obtenção do composto **16d**. Após o tempo de reação, realizou-se a filtração sob vacuo do sistema reacional. O catalisador foi então retido na membrana de teflon, recolhido para um béquer e redispersado em água para sucessiva filtração em membrana de celulose para total remoção de carbonato de potássio remanescente. Em seguida foi recolhido para um béquer e seco em estufa por 24 horas.



Após isolado e purificado o produto de acoplamento, seu rendimento foi > 95%, o mesmo apresentado pelo catalisador Pd@CN_xNCPM. Como a eficiência catalítica foi a mesma para ambos, ficou estabelecido que o emprego do catalisador anteriormente preparado e com a maior quantidade de paládio (Pd@CN_xNCPM) seria o empregado nas reações a serem estudadas neste trabalho. Apesar deste ter apresentado uma quantidade de aglomerados maior que o Pd@CN_xNCPM (25), ele se torna mais viável, devido a maior eficiência na dopagem com paládio. Podemos destacar que, para a mesma reação, empregando o catalisador Pd@CN_xNCPM (25) foi utilizado uma massa de 13 mg de catalisador, enquanto que, para o sistema Pd@CN_xNCPM a quantidade de catalisador empregada foi de 0,5 mg, que corresponde a 0,5 mol% de paládio.

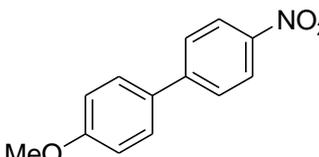
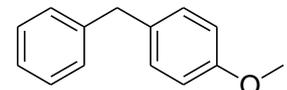
Com base nestes resultados uma variação de exemplos foi feita utilizando diferentes ácidos borônicos **18** e iodetos arílicos **19** para obtenção

dos respectivos produtos de acoplamento **16a-g**. Para isto foram utilizados 0,5 mmol de brometo de benzila e 0,75 mmol de ácido 4-metóxi fenil borônico para obtenção do produto **16g**. Os resultados são sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Rendimentos obtidos na variação de exemplos da reação de Suzuki

R (0,75 mmol) **18** + R^1 (0,5 mmol) **19** $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} / \text{t.a.} / 50\text{ }^\circ\text{C}]{\text{K}_2\text{CO}_3 (2 \text{ eq}) / \text{Pd}@\text{CNxNCPM} (0,5 \text{ mol } \%) \text{ 1}}$ **16a-g**

Reação	R	R ¹	Produto	Rendimento (%) ^a
1	H	OMe		> 95
2	H	NH ₂		> 95
3	H	OH		> 95
4	OMe	OMe		> 95
5	OMe	o-OMe		70

6	OMe	NO ₂	 <p>16f</p>	> 95
7	-	-	 <p>16g</p>	70 ^b

^a Rendimentos calculado após purificação por coluna cromatográfica, ^b acoplamento Csp²-sp³

De maneira geral os rendimentos observados foram excelentes, mostrando a eficiência satisfatória do novo catalisador de nanotubos de carbono sintetizado. Na reação 5, observamos uma diminuição no rendimento, que pode ser explicada possivelmente por um fator de impedimento estérico. Uma vez que a primeira etapa do ciclo catalítico envolve a inserção oxidativa do átomo de paládio entre a ligação C-I, a metoxila na posição *orto* poderia dificultar a aproximação entre o catalisador e o iodeto, tornando menos efetiva a reação. Cabe salientar que reações de acoplamento carbono (sp²) – carbono (sp³) são modelos mais restritos de reações catalíticas, devido a maior dificuldade deste processo. Assim, um teste envolvendo a formação de uma nova ligação carbono (sp²) – carbono (sp³) foi realizada e o produto de acoplamento foi obtido com 70% de rendimento (reação 7). Esta reação torna-se importante pois demonstra que o catalisador sintetizado não é somente eficiente frente a reações clássicas de acoplamento carbono sp² – carbono sp².

Todos os compostos sintetizados tiveram suas estruturas confirmadas por RMN de ¹³C e ¹H, os dados encontram-se listados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados espectroscópicos para os compostos 16a-g.

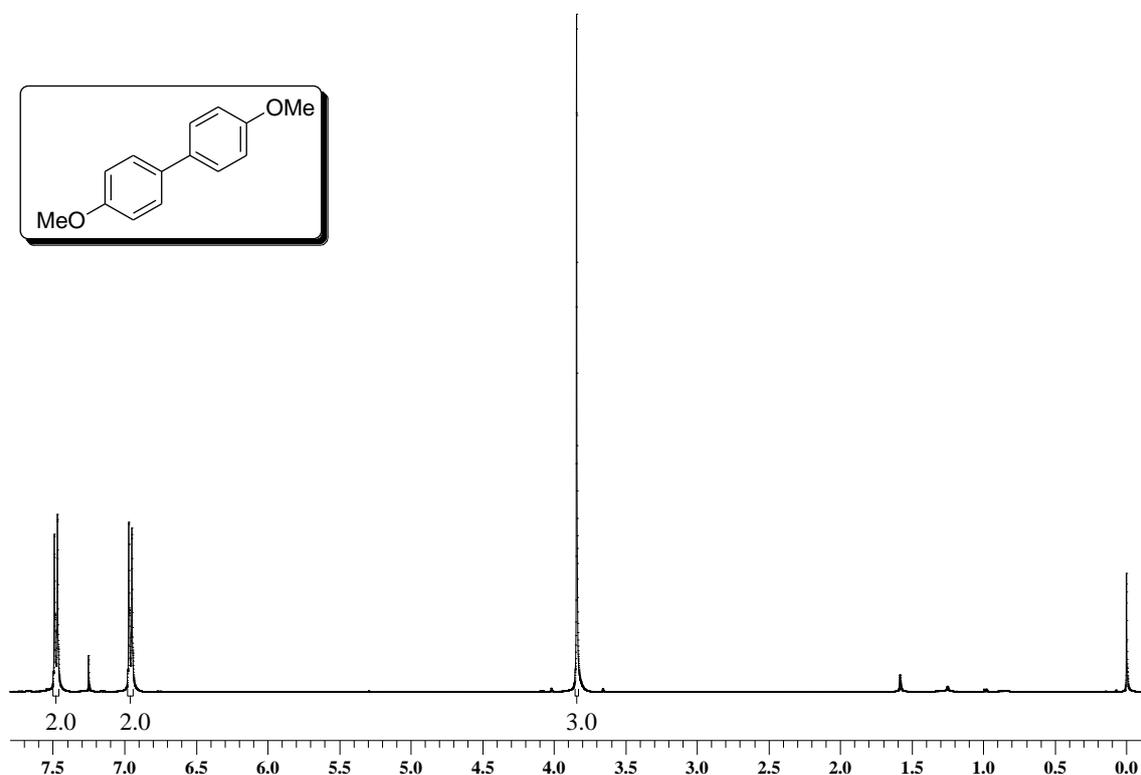
Composto	RMN ¹ H, CDCl ₃ , δ (ppm) J (Hz)	RMN ¹³ C, CDCl ₃ , δ (ppm)
16a	7,57-7,49 (m, 4H); 7,41- 7,37 (m, 2H); 7,30-7,26 (m, 1H); 6,95 (d, 2H, J = 8,77); 3,82 (s, 3H).	159,1; 140,8; 133,7; 128,6; 128,1; 126,7; 126,6; 144,2; 55,3.

16b	7,63-7,18 (m, 7H); 6,74 (d, 2H, $J = 8,67$); 3,36 (sl, 2H).	157,1; 150,8; 147,8; 147,1; 145,5; 145,4; 136,4; 134,5.
16c	7,59-7,60 (m, 6H); 6,91 (d, 2 H, $J = 8,82$).	160,0; 157,6; 153,3; 147,8; 147,5; 145,8; 137,0; 134,8.
16d	7,48 (d, 4H, $J = 8,55$); 6,96 (d, 4H, $J = 8,55$); 3,84 (s, 6H).	158,7; 133,5; 127,6; 114,1; 55,3.
16e	7,54-7,40 (m, 2H); 7,35- 7,20 (m, 2H); 7,07-6,88 (m, 4H); 3,82 (s, 3H); 3,79 (s, 3H).	158,6; 156,4; 130,9; 130,6; 130,5; 128,0; 127,6; 120,7; 114,1; 113,4; 111,2; 55,4; 55,1.
16f	8,20 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,66 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,56 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,00 (d, 2H, $J = 8,8$); 3,86 (s, 3H).	160,3; 147,1; 146,3; 130,9; 128,4; 126,9; 124,0; 114,0 ; 55,3.
16g	7,47-7,19 (m, 9H); 4,16 (s, 3H); 2,15 (s, 2H).	141,1; 128,9; 128,7; 128,3; 128,0; 126,8; 114,5; 114,2; 65,2; 55,6.

A seguir, a título de exemplificação, será discutida a atribuição dos sinais no espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto **16d**, ilustrada pela Figura 16.

No deslocamento químico de 7,48 ppm encontramos um duplete com integral para 4 hidrogênios e constante de acoplamento de 8,55 Hz e em 6,96 ppm um outro duplete referente a quatro hidrogênios e também com constante de acoplamento de 8,55 Hz. Estes são padrões característicos de anéis *para* substituídos e totalizam os hidrogênios aromáticos presentes no composto. Já no deslocamento de 3,84 ppm, encontramos um simpleto com integral referente a 6 hidrogênios que correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos metílicos. Os sinais do espectro de ^1H aparecem bastante intensos devido a simetria da molécula.

Figura 16: Espectro de RMN ^1H do composto **16d** em CDCl_3 a 400 MHz.

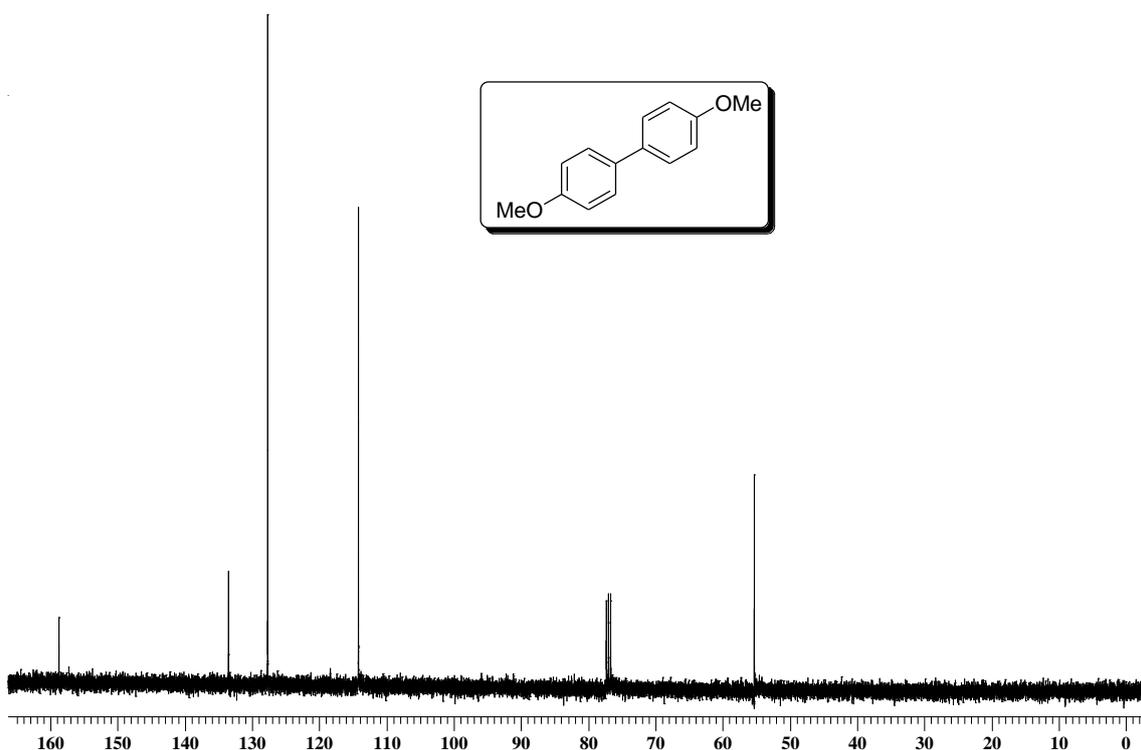


A seguir será discutida a atribuição dos sinais no espectro de ressonância magnética de carbono-13, representado na Figura 17.

Nos deslocamentos químicos de 158,7 e 133,5 ppm encontramos dois carbonos que podem ser atribuídos aos não hidrogenados presentes no sistema aromático, isto devido sua baixa intensidade. Já em 127,6 e 114,1 ppm encontram-se os carbonos ligados a hidrogênios presentes nos anéis

aromáticos, uma vez que são sinais bastante intensos. Na região onde aparecem carbonos alquílicos, é observado no deslocamento químico de 55,3 ppm os carbonos das metilas que se ligam diretamente aos átomos de hidrogênio. O composto apresenta no total dez carbonos, mas devido a sua simetria, o espectro nos revela cinco sinais, indicando que cada um é referente a dois carbonos da molécula equivalente.

Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C do composto **16d** em CDCl_3 a 100 MHz.

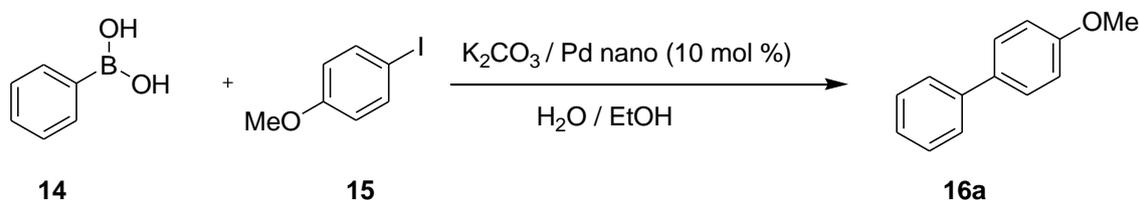


2.3.3 Nanopartículas de paládio estabilizadas com polietileno glicol Pd@PEG versus Pd@CN_xNCPM

Como o acoplamento nestes sistemas catalíticos é devido a presença de paládio nanoestruturado, uma comparação com relação ao paládio nano foi realizada, para verificar se a presença dos nanotubos de carbono poderia influenciar nesta atividade.

Assim sendo, um teste envolvendo nanopartículas de paládio estabilizadas com polietileno glicol 400 também foi realizado para podermos comparar com os resultados obtidos com o catalisador de nanotubos de

carbono. Para este fim, foram preparadas nanopartículas de paládio obtidas a partir de acetato de paládio e polietileno glicol 400 (PEG 400).²⁴ Após sintetizadas, as mesmas foram testadas em nosso protocolo de reação anteriormente estabelecido.



Os resultados são demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4: resultados de catálise Pd@CN_xNCPM x Pd@PEG.

Cat.	Rendimento (%)
Pd@CN _x NCPM	> 95
Pd@PEG	71

O comparativo das reações de acoplamentos exibidos na Tabela 4, mostra que quando se fez uso de nanopartículas Pd@PEG o rendimento da reação foi em torno de 30 % inferior àquele que utilizou Pd@CN_xNCPM. Este resultado foi interessante, pois demonstra que a combinação destas nanopartículas com estes N-nanotubos de carbono levou a formação de um novo sistema catalítico bastante efetivo para este tipo de reação, sendo inclusive mais eficiente que as próprias nanopartículas de paládio isoladas.

2.3.4 Reciclabilidade do catalisador nas reações de Suzuki

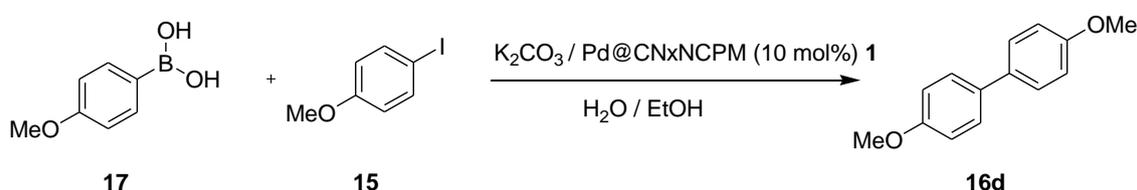
Quando abordamos a utilização de sistemas catalíticos, a reciclabilidade surge como um fator bastante importante tanto por questões econômicas como ambientais.

Após a realização destes experimentos, testes para determinação do caráter de reciclabilidade do catalisador foram realizados. Para isso utilizou-se

²⁴ Luo, C.; Zhang, Y.; Wang, Y. *J. Molec. Catal. A Chemical*. **2005**, 229, 7.

o mesmo protocolo de reação mencionado anteriormente (Esquema 8) empregando 10 mol % de catalisador, para facilitar a recuperação e reutilização do catalisador, ácido 4-metóxi-fenilborônico **17** e 4-iodoanisol **15** para obtenção do composto **16d**. Após o tempo de reação, realizou-se a filtração sob vácuo do sistema reacional. O catalisador foi então retido na membrana de teflon, recolhido para um béquer e foi redispersado em água para posterior filtração em membrana de celulose para total remoção de carbonato de potássio remanescente. Em seguida foi recolhido para um béquer e seco em estufa por 24 horas. Após, o mesmo pode ser reutilizado por mais ciclos reacionais.

Esquema 8: Protocolo de reação utilizado para reciclagem dos Pd@CN_xNCPM.



Após a primeira utilização do catalisador (Pd@CN_xNCPM) **1**, este foi recuperado e reutilizado por mais três vezes empregando a metodologia descrita anteriormente.

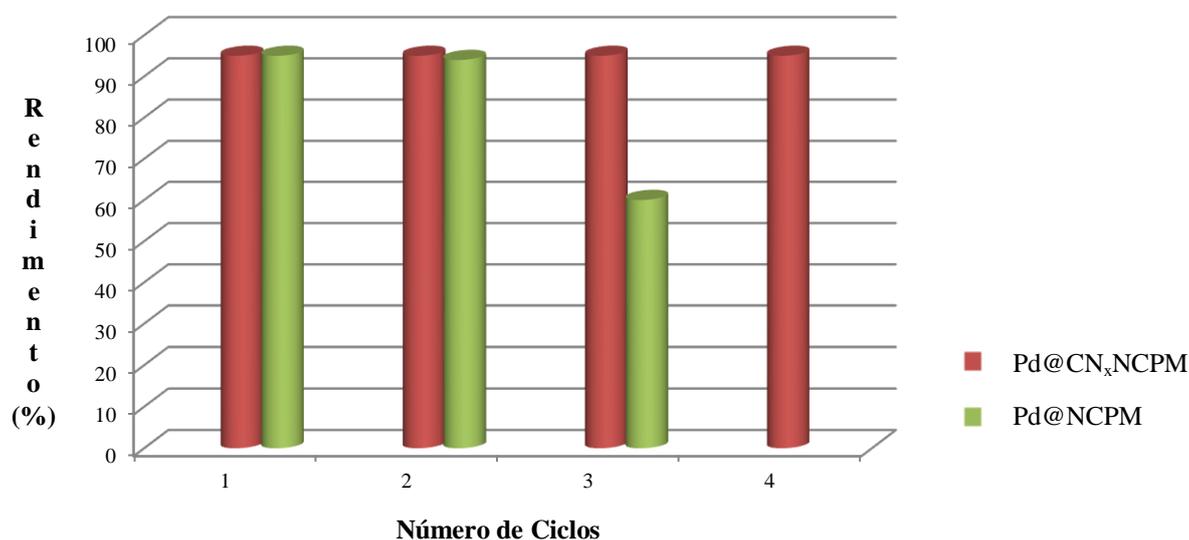
Quatro ciclos reacionais foram realizados e, a partir dos resultados mostrados na Figura 18, podemos comprovar que mesmo após estes ciclos o catalisador manteve a integridade da sua atividade catalítica, levando a formação do respectivo produto no mesmo nível de eficiência.

Esta alta estabilidade do catalisador frente a diversos ciclos reacionais possivelmente pode ser atribuído ao fato das nanopartículas estarem mais eficientemente ancoradas nestes tubos. Este tipo de interação é bastante efetivo, diminuindo a capacidade de lixiviação das mesmas nos diferentes ciclos reacionais. Este fato possivelmente poderia ser atribuído a presença de nitrogênio nos nanotubos de carbono, que pode estar contribuindo com uma maior estabilidade das nanopartículas metálicas.

A fim de se confirmar a importância dos átomos de nitrogênio nos nanotubos de carbono, que possivelmente ajudam a ancorar as nanopartículas

de paládio, como mencionado na seção 2.2.1 foi sintetizado um catalisador de paládio utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem nitrogênio. Este foi aplicado em reações de acoplamento do tipo Suzuki e teve sua reciclabilidade testada. Para verificar sua reciclabilidade foram utilizados os mesmos procedimentos para os tubos contendo nitrogênio. O catalisador foi testado em três ciclos catalíticos e foi comparado ao catalisador contendo nitrogênio.

Figura 18: Teste de reciclabilidade para os catalisadores Pd@CN_xNCPM e Pd@NCPM

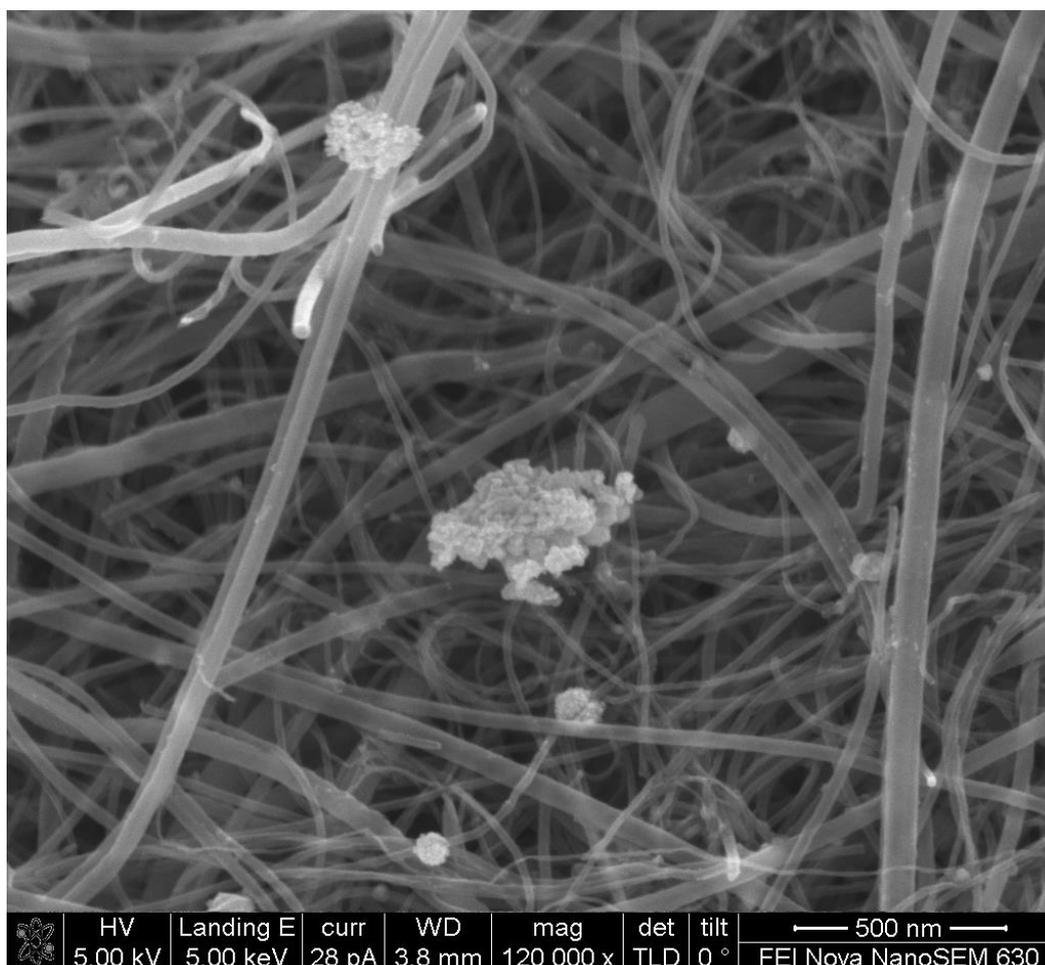


A partir da análise da Figura 18 podemos verificar que no primeiro e no segundo ciclo de reação o rendimento da reação foi satisfatório, mantendo o mesmo nível de eficiência do catalisador contendo nitrogênio (barra vermelha). Porém no terceiro ciclo, o rendimento cai para 55%, demonstrando que a partir deste, a atividade catalítica do catalisador Pd@NCPM não apresenta mais a mesma efetividade para esta reação. Como visto no comparativo, os Pd@CN_xNCPM mantiveram uma maior eficiência catalítica e possuem um caráter de síntese ambientalmente correta uma vez que possuem uma reciclabilidade possível.

2.3.5 Análise Morfológica, tamanho de partícula e teor de paládio dos catalisadores reciclados

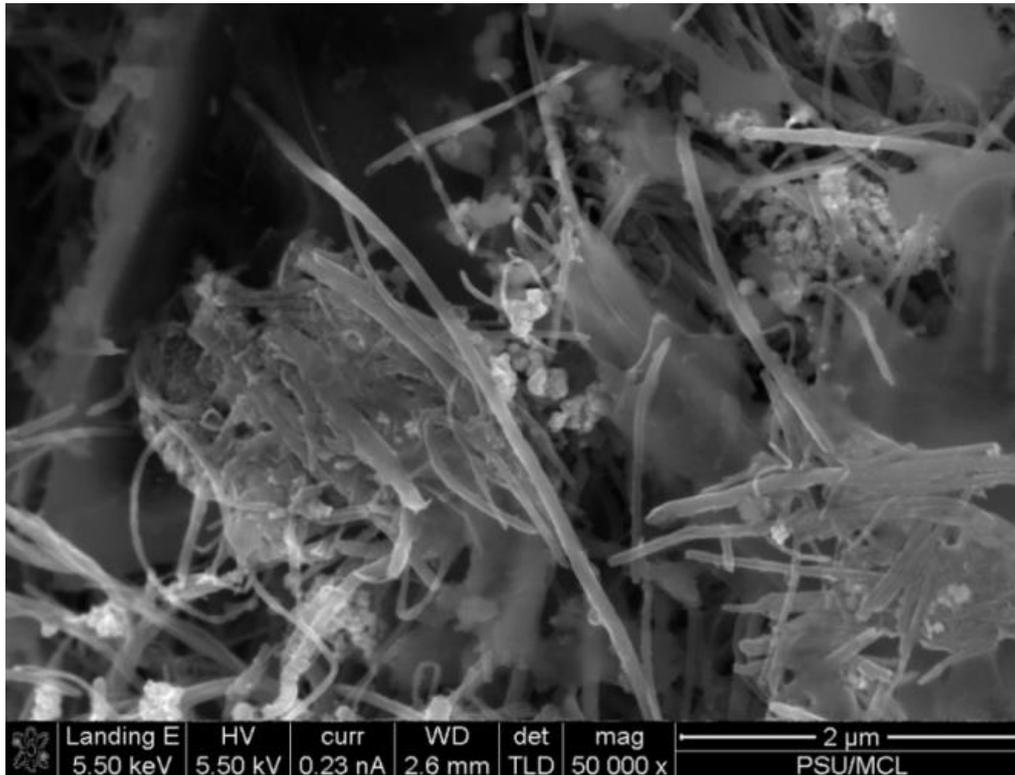
Para uma melhor compreensão dos resultados referentes aos testes de reciclabilidade na catálise na reação de Suzuki, os catalisadores Pd@CN_xNCPM e Pd@NCPM foram submetidos a métodos analíticos para verificar se ocorreram mudanças na sua estrutura. Na análise por MEV, podemos observar que o catalisador Pd@CN_xNCPM conserva as características muito similares ao catalisador novo (Figura 19). Na imagem podemos observar um aglomerado de aproximadamente 300 nm que também era aparente no sistema novo, porém nanopartículas de paládio com tamanho de partícula em torno de 50 nm ainda são observadas de maneira dispersa. Nesta também é possível notar o fato das nanopartículas ainda estarem circundando os nanotubos de carbono, seu suporte sólido, como nas amostras novas.

Figura 19: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@CN_xNCPM recuperados.



Para os Pd@NCPM recuperados (Figura 20) podemos observar que ocorre uma maior aglomeração das nanopartículas de paládio na superfície dos nanotubos, comparado com os Pd@CN_xNCPM novos. Com isso pode ocorrer a diminuição da reatividade do catalisador fazendo com que sua atividade catalítica seja diminuída como foi observado nos resultados experimentais. Esta aglomeração, que não foi observada nos nanotubos contendo nitrogênio recuperado, pode demonstrar a importância dos átomos de nitrogênio na estabilização destas nanopartículas de paládio, nas paredes destes nanotubos.

Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os Pd@NCPM recuperados.



2.3.6 Teor de paládio depositado no catalisador recuperado

Após utilização dos Pd@CN_xNCPM e Pd@NCPM em quatro e três ciclos de reações de acoplamento de Suzuki respectivamente, uma análise para se determinar o teor de paládio dos nanotubos recuperados foi realizada. Após análise de ICP OES para os catalisadores recuperados, pode-se observar que os Pd@CN_xNCPM não apresentaram perdas de massa das nanopartículas. O resultado para este foi de 400 mg de paládio por grama de catalisador evidenciando mais uma vez que a etapa de recuperação do catalisador não leva a diminuição de paládio que está suportado nos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Quando submetidos a análise de teor de paládio, os Pd@NCPM recuperados apresentaram um valor de 299 mg de paládio por grama de catalisador, representando uma perda de 24% de nanopartículas. Este fato demonstra que a cada ciclo reacional e lavagem, uma quantidade significativa de paládio é lixiviada o que justifica a queda de

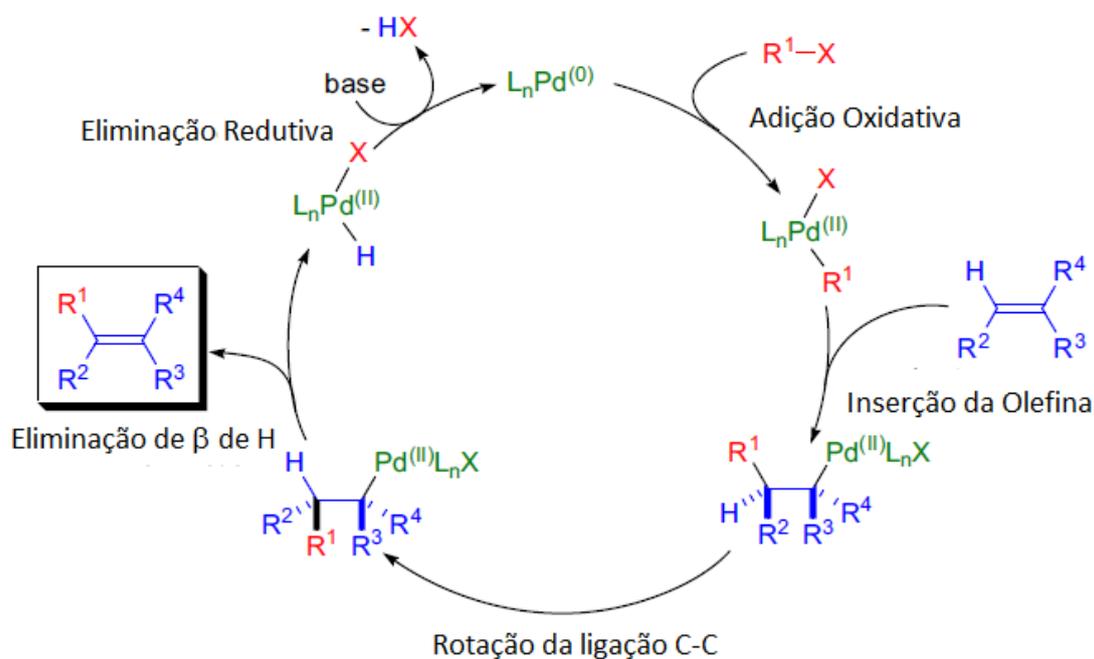
rendimento após o terceiro ciclo catalítico da reação de Suzuki (Figura 18) empregando este catalisador.

2.4 Reações de acoplamento de Heck.

No final da década de 1960, R.F. Heck²⁵, relatou a formação de olefinas estiril, benzil e aril substituídas. Esta síntese foi possível empregando como materiais de partida, olefinas com haletos de estiril, aril e benzil na presença de bases e temperaturas elevadas.

O mecanismo para esta reação também envolve primeiramente uma adição oxidativa da espécie de Pd⁰ entre a ligação C-X do haleto de arila. Após ocorre inserção da olefina seguido de rotação da ligação carbono-carbono para posterior eliminação de hidrogênio β. Finalmente ocorre a etapa de eliminação redutiva e o metal é regenerado no ciclo catalítico (Figura 21).

Figura 21: Ciclo catalítico para o acoplamento de Heck.²³

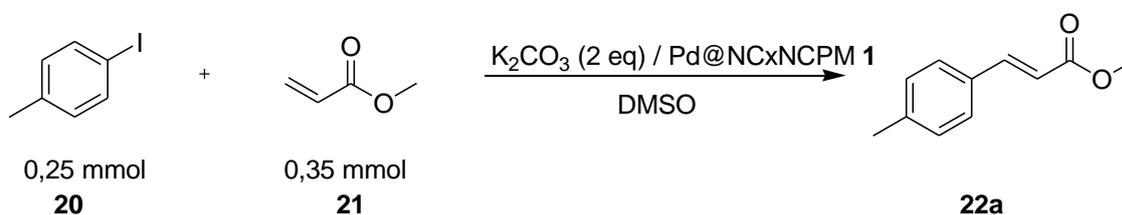


²⁵ Heck, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.

2.4.1 Utilização de Pd@CN_xNCPM em Reações de Acoplamento de Heck

Para as reações de acoplamento carbono-carbono de Heck foram realizados testes para verificar a quantidade de catalisador necessário. Para isso, utilizou-se um tubo de Schelenck de 10 mL sob atmosfera de argônio e a este foram adicionados primeiramente 1,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), o catalisador de paládio **1**, 0,25 mmol de 4-iodotolueno **20**, 0,35 mmol de acrilato de metila **21** e 2 equivalentes de carbonato de potássio para obtenção do produto **22a**. O sistema reacional foi aquecido a 80 °C e agitado por 8 horas (Esquema 9). Após adicionou-se diclorometano à reação e filtrou-se a vácuo utilizando membrana de teflon. Ao filtrado foi adicionado água e realizou-se extração da fase aquosa com diclorometano. O produto foi purificado por coluna cromatográfica e analisado por RMN.

Esquema 9: Acoplamento de Heck utilizando Pd@CN_xNCPM.



Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: variação da quantidade de catalisador.

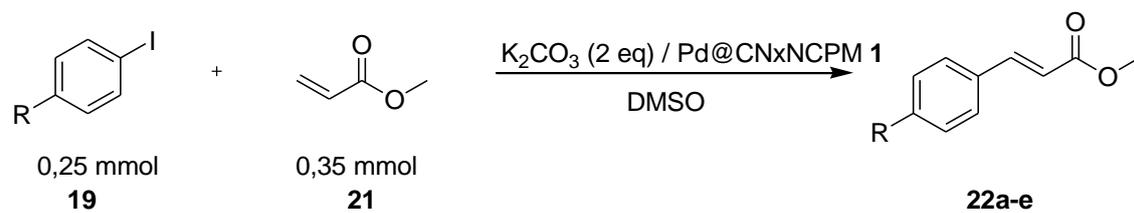
Reação	Quantidade de catalisador (mol %)	Rendimento (%)
1	10	> 95
2	5	45
3	2,5	16

Observando a Tabela 5 pode-se constatar que a quantidade ideal de catalisador para as reações de Heck foi 10 mol % (reação 1), a qual forneceu o

produto desejado com um rendimento quantitativo. Diminuindo a quantidade de paládio, foi observado uma perda bastante significativa de rendimento (reações 2 e 3).

Após isso, utilizando 10 mol % de catalisador, foi estudado então o escopo da reação para verificar a influência de outros substratos para este tipo de reação utilizando o protocolo já estabelecido levando aos produtos de acoplamento **22a-e**. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.

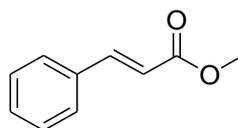
Tabela 6: Resultados obtidos para as reações de acoplamento de Heck.



Reação	R	Produto	Rendimento (%) ^a
1	CH ₃		> 95
2	OMe		83
3	NH ₂		75
4	NO ₂		> 95

5

H



82

22e

^a Rendimentos calculado após purificação por coluna cromatográfica.

Com base nos dados da Tabela 6 pode-se verificar que a presença de grupamentos fortemente doadores ligados ao anel aromático levaram a formação dos produtos desejados com rendimento mais baixos (reação 2 e 3). Já para aquele que apresenta grupo retirador como nitro (reação 4) o rendimento foi quantitativo, bem como para o exemplo feito com um grupamento ativante moderado, como metila (reação 1).

Todos os demais compostos sintetizados tiveram suas estruturas confirmadas por RMN de ¹³C e ¹H, os dados encontram-se listados na Tabela 7.

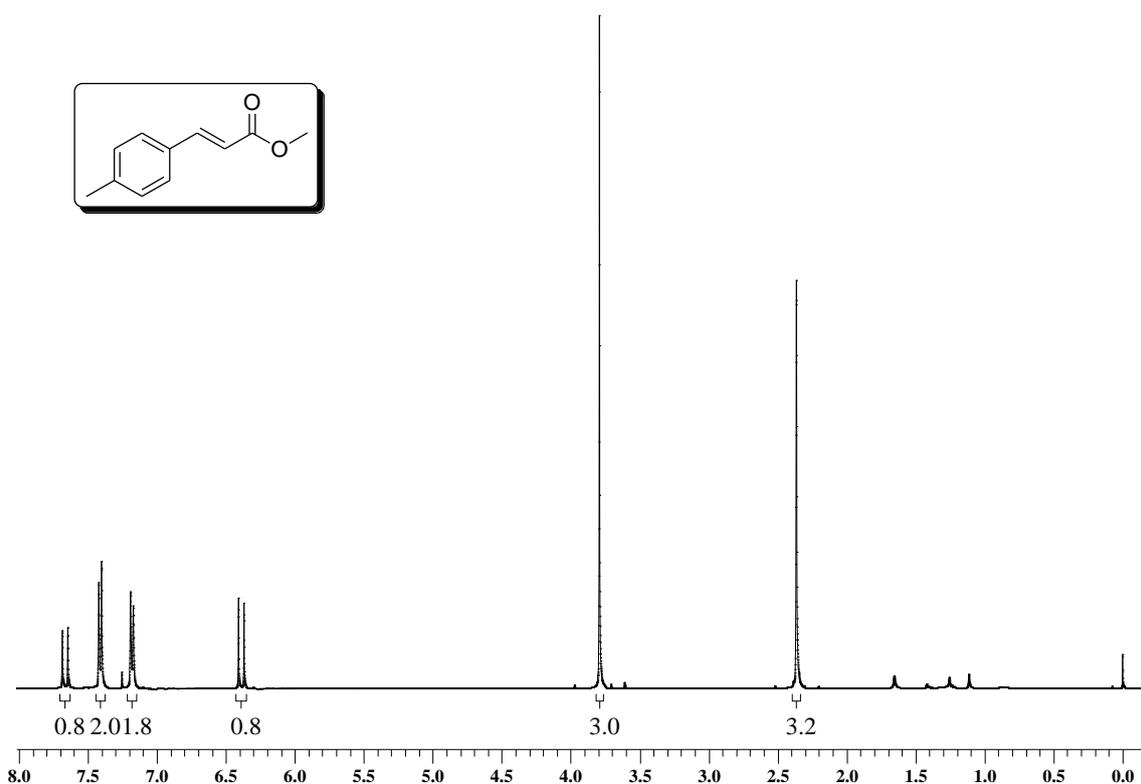
Tabela 7: Dados espectroscópicos para os compostos 22a-e.

Composto	RMN ¹ H, CDCl ₃ , δ (ppm) J (Hz)	RMN ¹³ C, CDCl ₃ , δ (ppm)
22a	7,66 (d, 1H, J = 16,07); 7,41 (d, 2H, J = 8,18); 7,18 (d, 2H, J = 8,18); 6,39 (d, 1H, J = 16,07); 3,79 (s, 3H); 2,36 (s, 3H).	167,5; 144,8; 140,6; 131,6; 129,5; 128,0; 116,6; 51,5; 21,3.
22b	7,64 (d, 1H, J = 15,89); 7,46 (d, 2H, J = 8,8); 6,88 (d, 2H, J = 8,8); 6,30 (d, 1H, J = 15,89); 3,82 (s, 3H); 3,78 (s, 3H).	167,6; 161,3; 144,4; 129, 6; 127,2; 115,2; 114,2; 55,2; 51,4.
22c	7,47 (d, 1H, J = 15,89);	167,1; 151,3; 145,2;

	7,35 (d, 2H, $J = 8,8$); 129,8; 121,1; 113,4; 6,56 (d, 2H, $J = 8,8$); 110,4; 50,6. 6,20 (d, 1H, $J = 15,89$); 5,66 (sl, 2H); 3,66 (s, 3H).
22d	7,69 (d, 1H, $J = 15,89$); 167,3; 144,7; 134,3; 7,54-7,48 (m, 2H); 7,39- 130,1; 128,8; 127,9; 7,34 (m, 2H); 6,44 (d, 117,7; 51,5. 1H, $J = 15,89$); 3,79 (s, 3H).
22e	7,71 (d, 1H, $J = 15,89$); 165,2; 143,6; 142,2; 7,52-7,40 (m, 2H); 7,40- 129,1; 126,7; 125,3; 7,30 (m, 3H); 6,40 (d, 115,7; 50,5. 1H, $J = 15,89$); 3,70 (s, 3H).

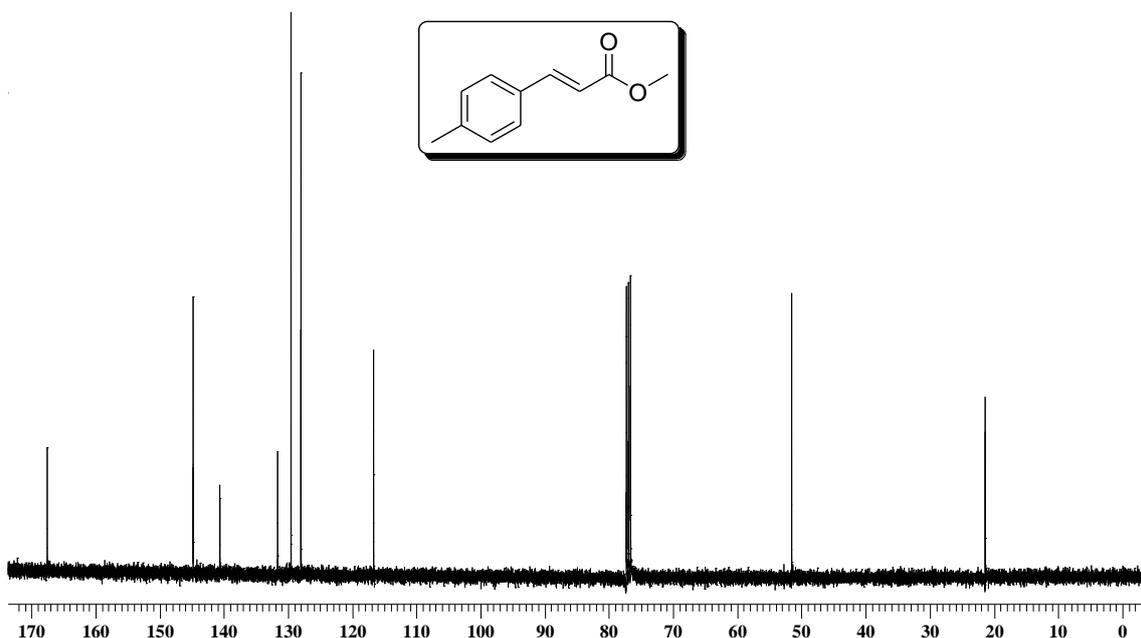
A título de exemplificação será discutido o espectro de RMN de ^1H para o composto **22a** (Figura 22). No deslocamento químico de 7,66 e 6,39 ppm encontramos dois dupletos ambos com integral referentes a 1 hidrogênio e constante de acoplamento de 16,07 Hz caracterizando hidrogênios de dupla ligação *trans* um relação ao outro. Em 7,41 e 7,19 ppm são observados mais dois dupletos, com constante de acoplamento de 8,18 Hz referentes a 2H cada um, totalizando os 4 hidrogênios aromáticos. No deslocamento químico de 3,79 ppm encontramos um simpleto, com integral para 3 hidrogênios, que podem ser atribuídos aos da metila do éster (mais desblindada). Por fim observamos mais um simpleto em 2,36 ppm que é referente a três hidrogênios da metila ligada diretamente ao anel aromático.

Figura 22: Espectro de RMN ^1H do composto **22a** em CDCl_3 a 400 MHz.



Analisando o espectro de carbono-13 (Figura 23) podemos observar no deslocamento químico de 167,5 ppm um sinal que é característico do carbono carbonílico do grupamento éster presente na molécula. Em 144,8 e 129,5 ppm são observados os carbonos da dupla ligação. O anel aromático tem seus carbonos elucidados nos deslocamentos de 140,6; 131,6; 128,0 e 116,6 ppm. Podemos atribuir o sinal em 51,5 ppm a metoxila e o de 21,3 ppm à metila diretamente ligada ao anel aromático.

Figura 23: Espectro de RMN ^{13}C do composto **22a** em CDCl_3 a 100 MHz.



2.5 Reações de Reduções Catalíticas.

As reações de hidrogenações catalíticas são muito utilizadas em síntese orgânica. Estas são amplamente empregadas em laboratórios e indústrias e possuem seus ciclos catalíticos geralmente promotores baseados em paládio e carbono.²⁶ Podemos citar como exemplo destas reações as reduções de olefinas e de nitrocompostos.²⁷ Como o catalisador sintetizado possui a característica Pd/C, empregamos o mesmo em reações de reduções catalíticas para verificar sua eficiência para este tipo de síntese .

2.5.1 Hidrogenação Catalítica de Olefinas e Nitrocompostos

Reações de hidrogenação catalítica são importantes do ponto de vista sintético. Elas levam a formação de novas ligações C-C saturadas e possuem uma aplicabilidade bastante significativa tanto do ponto de vista industrial como

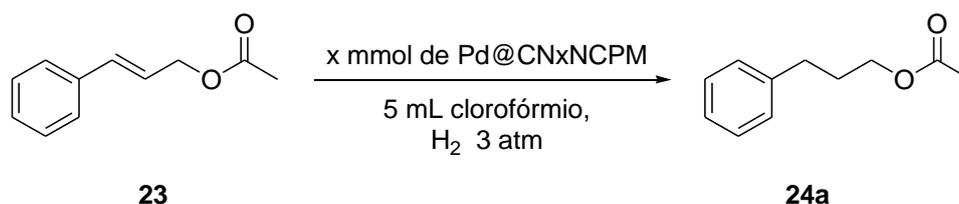
²⁶ (a) Jian-Hua, X.; Shou-Fei, Z.; Qi-Lin, Z. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713. (b) Duo-Sheng, W.; Qing-An, C.; Sheng-Mei, L.; Yong-Gui, Z.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557. (c) Christopher, H.; Samuel, T.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1673. (d) Dong, W.; Didier, A.; *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.

²⁷ (a) Hailin, D.; Heinz, B.; *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1803. (b) Stefano, P.; Riccardo, T.; Giorgio, L. S.; Oreste, P.; Franco, B.; Vikas, D. R.; *New Biotechnol.* **2015**, *32*, 313.

acadêmico.²⁸ Por sua vez, as aminas aromáticas são muito utilizadas em síntese orgânica. Estas são extensivamente utilizadas como intermediários em química fina e para obtenção de produtos agrícolas e farmacêuticos.²⁹

Para a avaliação da eficiência deste catalisador frente a reações de redução, foi realizado um estudo empregando a redução de olefinas. Inicialmente, testes para a determinação da quantidade de catalisador frente as reações de hidrogenação de olefinas foram avaliados. Para isso empregou-se 0,5 mmol de acetato de cinamilo **23**, Pd@CNxNCPM e 5 mL de clorofórmio, utilizado como solvente para obtenção do produto hidrogenado acetato de 3-fenil propeno **24a**. Este sistema foi levado a banho de ultrassom durante 5 minutos para uma melhor dispersão do catalisador no solvente empregado (Esquema 10). Antes de iniciar a reação foram feitos 10 ciclos de purga.

Esquema 10: Otimização da quantidade de catalisador para a redução de olefinas.

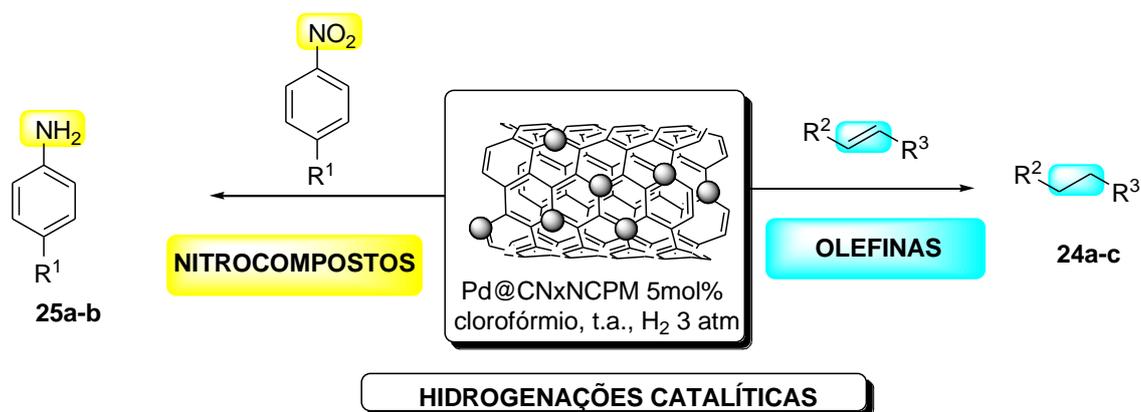


Foram conduzidos para a reação acima descrita dois testes variando a quantidade do catalisador, a temperatura ambiente. Quando empregados 5 mol% do catalisador de paládio, após seis horas de reação o produto hidrogenado foi obtido com 75% de rendimento, e quando a quantidade foi reduzida para 2,5 mol% o mesmo teve um decréscimo, sendo desta vez de 65%. Com a quantidade de catalisador estabelecida, foi realizado um estudo adicional para explorar o escopo da reação variando as olefinas para obtenção dos compostos **24a-c** e estendendo para os reduções de nitrocompostos para obtenção dos produtos **25a-b**, como apresentado na Tabela 8.

²⁸ Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.

²⁹ (a) Cárdenas-Lizana, F.; Lameya, D.; Gómez-Querob, S.; Perretc, N.; Kiwi-Minsker, L.; Keanec, M. A. *Catal Today*, **2011**, *173*, 53. (b) Campos, C. H.; Rosenberg, E.; Fierro, J. L. G.; Urbano, B. F.; Rivas, B. L.; Torres, C. C.; Reyes, P. *Appl Catal A Gen*, **2015**, *489*, 280.

Tabela 8: Hidrogenação de Olefinas e Nitrocompostos



Reação	Substrato	Produto	Rendimento (%)
1			75
		24a	
2 ^a			100
		24b	
3			70
		24c	
4 ^b			62
		25a	
5 ^b			72
		25b	

^a conversão, ^b 24 horas de reação

Analisando a Tabela 8 podemos verificar que os produtos de hidrogenação catalítica foram obtidos com bons rendimentos e com uma grande

quimiosseletividade. Em relação a redução de olefinas, quando utilizados substrato com funcionalidades do tipo éster, cetona, e anéis aromáticos, o catalisador Pd@CNxNCPM reduziu seletivamente a ligação dupla C-C sem afetar as outras funcionalidades (Tabela 8, exemplos 1-3). Para as reações com nitrocompostos, o catalisador foi quimiosseletivo para o grupamento nitro, mantendo as ligações duplas do sistema aromático e do grupamento ciano.

A reação de hidrogenação do composto **24b** apresentou conversão de 100% para o acrilato de metila conforme pode-se observar no espectro de ^1H . Nas figuras 24 e 25 são apresentados os espectros de RMN ^1H do acrilato de metila **21** e do produto hidrogenado **24b** respectivamente.

Figura 24: Espectro de RMN ^1H do acrilato de metila **21** em CDCl_3 a 200 MHz.

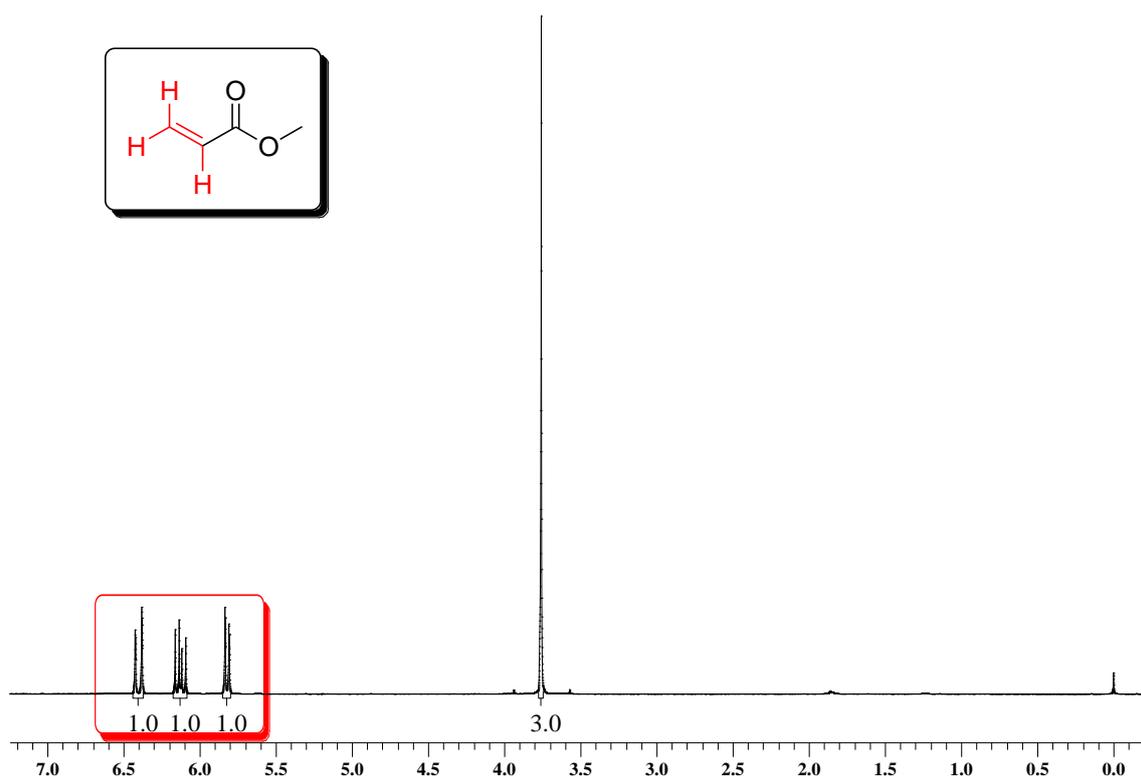
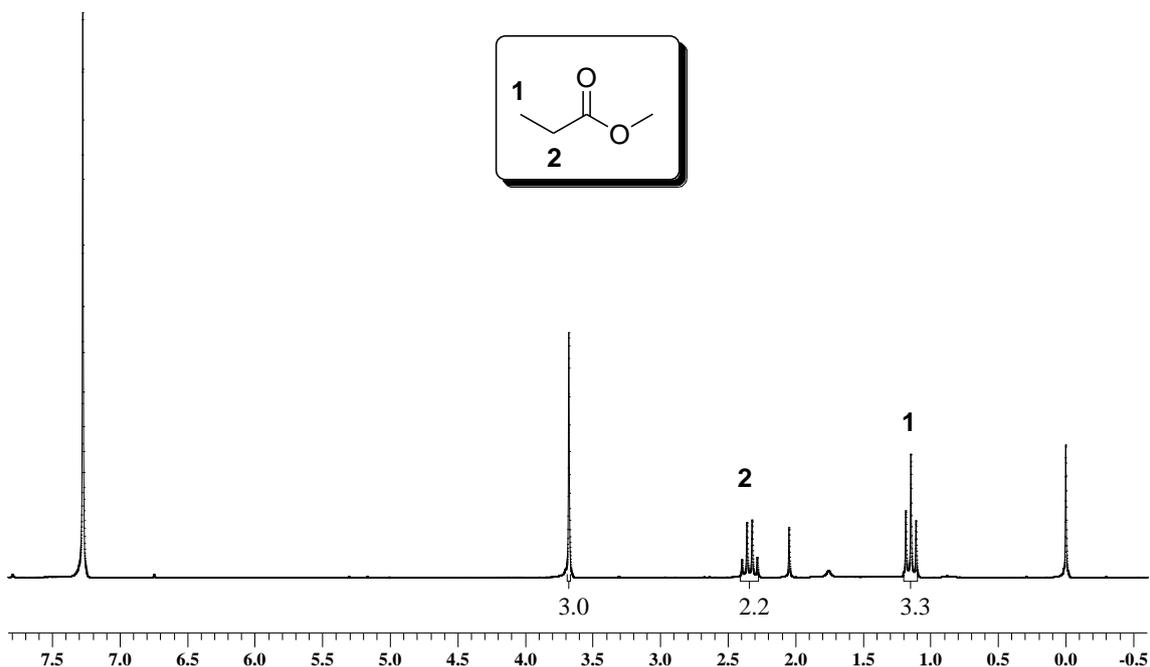
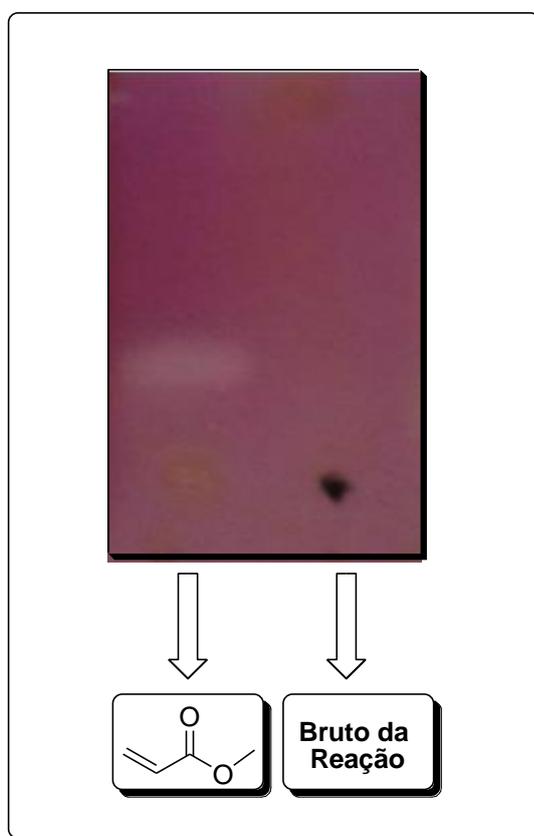


Figura 25: Espectro de RMN ^1H do propionato de metila **24b** em CDCl_3 a 200 MHz.



Podemos observar, analisando o espectro da Figura 24, na região compreendida entre 5,7 a 6,5 ppm os hidrogênios referentes a dupla ligação do acrilato de metila. Já no espectro do produto hidrogenado (Figura 25), é observado que os hidrogênios de dupla ligação desaparecem ao passo que um tripleto (1) e um quarteto (2) aparecem referenciando a formação do produto. Logo fica evidenciado que houve conversão total do acrilato para o respectivo produto desejado. Também foi realizado o teste de Bayer, que nada mais é do que um teste para revelar a presença de alcenos para reafirmar a formação do produto. Para isso foi feita uma cromatografia em camada delgada (CCD) para o material de partida acrilato e para o produto bruto da reação. Esta foi imersa em uma solução aquosa de permanganato de potássio e o resultado pode ser observado na Figura 26.

Figura 26: Cromatografia em camada delgada (CCD) em permanganato de potássio comparando acrilato de metila e o bruto da reação.



Ao entrar em contato com um alceno a frio o permanganato de potássio oxida a dupla ligação formando um diol (oxidação branda) o que foi revelado em branco na CCD. Já o mesmo não é observado quando se analisa o bruto da reação que não revelou a mesma cor, ficando evidenciado total consumo do material de partida após o fim da reação.

Os compostos sintetizados tiveram suas estruturas confirmadas por RMN de ^{13}C e ^1H , os dados encontram-se listados na Tabela 9.

Tabela 9: Dados espectroscópicos para os compostos 24a-c e 25a-b.

Composto	RMN ^1H , CDCl_3 , δ (ppm) J (Hz)	RMN ^{13}C , CDCl_3 , δ (ppm)
24a	7,31-7,15 (m, 5H); 4,08 (t, 2 H, $J = 6,6$ Hz); 2,68 (t, 2H, $J = 7,45$ Hz); 2,02	170,9; 141,15; 128,3; 125,9; 63,7; 32,1; 30,1; 20,8.

	(s, 3H); 2,0-1,91 (m, 2H).
24b	3,67 (s, 3H); 2,33 (q, 2H, $J = 16,31$ Hz); 1,14 (t, 3H, $J = 8,23$ Hz). 174,6; 51,4; 27,3; 9,0.
24c	7,94 (d, 2H, $J = 6,72$ Hz); 7,57-7,10 (m, 8H); 3,26 (t, 2H, $J = 6,72$ Hz); 3,04 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz). 199,0; 141,2; 136,9; 132,9; 128,5; 128,4; 128,3; 127,9; 126,0; 40,3; 30,1.
25^a	7,41 (d, 2H, $J = 8,80$ Hz), 6,65 (d, 2H, $J = 8,80$ Hz), 4,17 (sl, 2H) 152,9; 133,5; 133,4; 121,5
25b	7,41 (d, 2H, $J = 8,68$ Hz); 6,67 (d, 2H, $J = 8,68$ Hz); 4,23 (sl, 2H) 150,7; 132,7; 114,3; 111,9; 99,5

Com base nos resultados obtidos para as reações de reduções catalíticas, podemos verificar que os produtos foram obtidos com bons rendimentos utilizando uma quantidade relativamente pequena de catalisador. Também é importante ressaltar que as reações apresentaram quimiosseletividade para olefinas e nitrocompostos.

Considerações Finais, Conclusões e Perspectivas

CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Considerando os objetivos traçados para este trabalho e analisando os resultados obtidos com o mesmo, algumas considerações podem ser feitas frente os estudos realizados.

Durante a realização do curso de doutorado o objetivo principal esteve focalizado na síntese de um novo catalisador de paládio suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas contendo nitrogênio e suas aplicações em reações de acoplamento de Suzuki e Heck, bem como em reações de hidrogenação catalítica e redução de nitrocompostos. Além disso buscou-se caracterizar o catalisador e testar sua capacidade de reciclabilidade.

Com base na análise dos resultados podemos verificar que o catalisador de paládio apresentou efetiva atividade catalítica para as reações testadas, apresentando grande versatilidade, não sendo necessária a utilização de agentes passivantes externos para estabilizarem as nanopartículas. Este mostrou que pode ser um catalisador bastante versátil, uma vez que funcionou para dois tipos de acoplamento carbono-carbono envolvendo carbono sp^2 com carbono carbono sp^2 e sp^3 e também para hidrogenações catalíticas fornecendo os produtos desejados com rendimentos de bons a excelentes. Além da grande aplicabilidade deste catalisador nanoestruturado, o sistema catalítico preparado mostrou ser quimiosseletivo quando testado em reações de hidrogenação de duplas ligações e redução de nitrocompostos, uma vez que preservou outros grupamentos presentes nos substratos hidrogenados.

Com relação a análise, o catalisador pode ser caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e teor de paládio. A partir destas tivemos elucidação da estrutura do sistema catalítico, dispersão das nanopartículas, tamanho das mesmas e composição química.

Referente a reciclabilidade, um estudo foi realizado empregando uma das reações abordadas. Para isso foi escolhido o acoplamento de Suzuki, e com essa conseguimos comprovar que os Pd@CN_xNCPM mostraram-se eficientes quando submetidos a vários ciclos de reação. Quando comparados, os Pd@NCPM não apresentaram uma boa reciclabilidade, perdendo a atividade catalítica após o terceiro ciclo de reação. Com isso temos que o

catalisador de paládio, além de ser altamente versátil, podendo ser utilizado em quatro tipos de reação, também encaixam-se numa proposta mais limpa de síntese, uma vez que pode ser reutilizado em vários ciclos reacionais.

Devido ao fato da grande versatilidade apresentada pelo catalisador, o mesmo possivelmente poderá ser testado frente a outros ciclos catalíticos dependentes de paládio e também é importante que novos estudos ainda sejam realizados para melhor elucidação das características do sistema catalítico.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 200 MHz e 400 MHz para Hidrogênio e 50 MHz e 100 MHz para Carbono (Departamento de Química – UFSM) . Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS). Entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, d = duplete, dd = duplo duplete, dq = duplete de quartetos, t = tripleto, m = multiplete, sl = simpleto largo), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

As microscopias eletrônicas foram obtidas em um microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (*Field emission scanning electron microscopy* - FESEM), as análises foram realizadas para se observar a microestrutura global das amostras trabalhadas. Foi utilizado um FEI Nova NanoSEM 630 FESEM, operando a 5 kV.

3.1.3 Rota-evaporadores

Para remoção dos solventes das soluções orgânicas, foram utilizados:

- Rota-evaporador Heidolph VV 2000;
- Rota-evaporador - M Büchi HB -140;

3.1.4 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.³⁰ Os reagentes restantes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

As placas de cromatografia em camada delgada foram obtidas de fontes comerciais; Sílica G/UV₂₅₄ (0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

Para os produtos purificados utilizando cromatografia em coluna, o material usado foi uma coluna de vidro, gel de sílica 60 (230-400 mesh – MERCK) e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Procedimento para a síntese do catalisador Pd@CN_xNCPM e Pd@NCPM.

Em um balão de duas bocas, sob argônio, foram adicionados 10 mL de etanol seco, 71 mg de hexacloropáldato (IV) de potássio e 20 mg de CN_xNCPM ou NCPM, sendo em seguida o sistema mantido em banho de ultrassom em banho de ultrassom por cinco minutos. Após, foram adicionados 5 mL de hidrazina monohidratada lentamente por 15 minutos para total redução de paládio. Posteriormente a mistura reacional foi filtrada sob vácuo em membrana de teflon. Os nanotubos de carbono com paládio suportados foram recolhidos para um béquer de 10 mL e redispersados em 20 mL de água destilada. Seguiu-se nova filtração em membrana de celulose e sucessivas lavagens (30 mL), com esta para remoção de íons potássio e cloretos. O catalisador foi enfim recolhido para um béquer de 10 mL e seco por 24 horas na estufa com fluxo de ar.

³⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. Em *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed. Pergamon Press, New York, 1996.

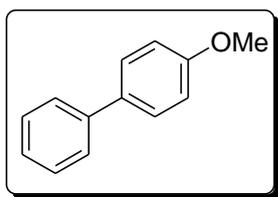
3.2.2 Procedimento para a síntese das Pd@PEG.²⁴

Em um balão de duas bocas de 25 ml, sob Ar°, foram adicionados 800 mg de polietileno glicol 400 (0,7 mL) e 20 mg de acetato de paládio e aqueceu-se o sistema a 80 °C. O sistema permanece sob agitação por 2 horas. Após este tempo, a reação foi resfriada e as nanopartículas Pd@PEG solidificaram a temperatura ambiente.

3.2.3 Procedimento para as reações de acoplamento de Suzuki.

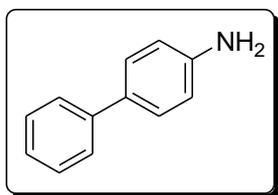
Em um tubo de Schelenk de 10 mL com sistema aberto foram adicionados 1,5 mL de água destilada, 1,5 mL de etanol e 0,5 mol % do catalisador de paládio (0,5 mg). O sistema foi levado ao banho de ultrassom por 5 minutos. Após o sistema foi aquecido a 50 °C e foi adicionado ácido borônico (0,75 mmol) e 2 equivalentes de carbonato de potássio (138 mg). Manteu-se o sistema em agitação por 10 minutos. Então adicionou-se 0,5 mmol do iodeto aromático. A reação foi mantida sob agitação e aquecimento por 4 horas. Enfim a mistura reacional foi filtrada em membrana de teflon e os nanotubos retidos na membrana foram lavados com 5 mL de etanol e 5 mL de diclorometano. O produto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e como eluente uma mistura de acetato de etila e hexano.

4-metoxi-1,1'-bifenil (16a)



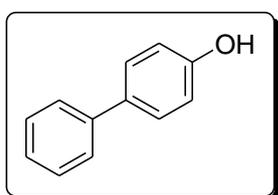
Rendimento: > 95 %; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm): 7,57-7,49 (m, 4H); 7,41-7,37 (m, 2H); 7,30-7,26 (m, 1H); 6,95 (d, 2H, J = 8,77); 3,82 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 159,1; 140,8; 133,7; 128,6; 128,12; 126,7; 126,6; 144,2; 55,3.

4-amino-1,1'-bifenil (16b)



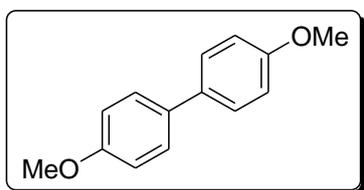
Rendimento: > 95%; RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7,63-7,18 (m, 7H); 6,74 (d, 2H, $J = 8,67$); 3,36 (sl, 2H).
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) δ (ppm): 157,1; 150,8; 147,8; 147,1; 145,5; 145,4; 136,4; 134,5.

1,1'-bifenil-4-ol (16c)



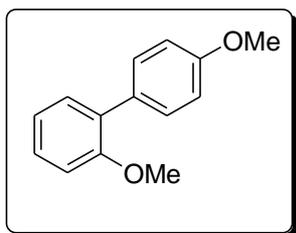
Rendimento: > 95%; RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7,59-7,60 (m, 6H); 6,91 (d, 2 H, $J = 8,82$). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 160,0; 157,6; 153,3; 147,8; 147,5; 145,8; 137,0; 134,8.

4,4'-dimetoxi-1,1'-bifenil (16d)

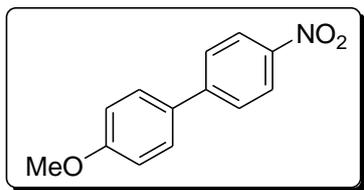


Rendimento: > 95%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,48 (d, 4H, $J = 8,55$); 6,96 (d, 4H, $J = 8,55$); 3,84 (s, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 158,7; 133,5; 127,6; 114,1; 55,3.

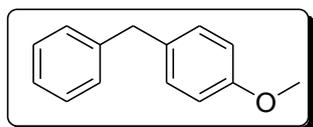
3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenil (16e)



Rendimento: 70%; RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz), δ (ppm): 7,54-7,40 (m, 2H); 7,35-7,20 (m, 2H); 7,07-6,88 (m, 4H); 3,82 (s, 3H); 3,79 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 158,6; 156,4; 130,9; 130,6; 130,5; 128,0; 127,6; 120,7; 114,1; 113,4; 111,2; 55,4; 55,1.

4-metoxi-4'-nitro-1,1'-bifenil (16f)

Rendimento: > 95%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 8,20 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,66 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,56 (d, 2H, $J = 8,8$); 7,00 (d, 2H, $J = 8,8$); 3,86 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 160,3; 147,11; 146,3; 130,9; 128,4; 126,9; 124,0; 114,5; 55,3.

1-benzil-4-metoxibenzeno (16g)

Rendimento: 70%; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,47-7,19 (m, 9H); 4,16 (s, 3H); 2,15 (s, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 141,1; 128,9; 128,7; 128,3; 128,0; 126,8; 114,5; 114,2; 65,2; 55,6.

3.2.4 Procedimento para recuperação do catalisador de paládio.

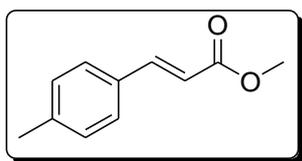
Após o primeiro uso do catalisador na reação de acoplamento de Suzuki o catalisador foi redispersado em 10 mL água destilada e filtrado sob vácuo e membrana de celulose para remoção do carbonato de potássio remanescente. Os nanotubos foram recolhidos em um béquer de 10 mL e secos na estufa por 24 horas. Após, estes puderam ser reutilizados em outros ciclos de reação.

3.2.5 Procedimento para as reações de acoplamento de Heck.

Em um tubo de Schelenck de 10 mL, sob argônio, foram adicionados 1,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), 10 mol% de $\text{Pd@CN}_x\text{NCMP}$ (5,4 mg), 0,35 mmol de acrilato de metila (0,031 ml), 2 equivalentes de carbonato de potássio (69 mg) e 0,25 mmol do iodeto aromático a temperatura de 80 °C e o sistema reacional foi mantido sob agitação e aquecimento por 8 horas. Após adicionou-se 5 mL de diclorometano e filtrou-se a mistura reacional em membrana de teflon. Ao filtrado foi adicionado 10 mL de água e procedeu-se a extração da fase aquosa com diclorometano (6 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e evaporada. O produto foi purificado em coluna

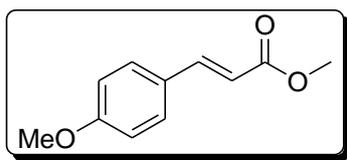
cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e como eluente uma mistura de acetato de etila e hexano.

(E)-metil 3-p-toluil acrilato (22a)



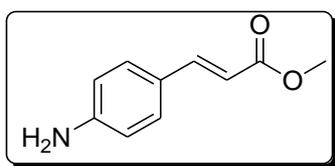
Rendimento: > 95% RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,66 (d, 1H, $J = 16,07$ Hz); 7,41 (d, 2H, $J = 8,18$ Hz); 7,18 (d, 2H, $J = 8,18$ Hz); 6,39 (d, 1H, $J = 16,07$ Hz); 3,79 (s, 3H); 2,36 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 167,5; 144,8; 140,6; 131,6; 129,5; 128,0; 116,6; 51,5; 21,3.

(E)-metil 3-(4-metoxifenil)acrilato (22b)



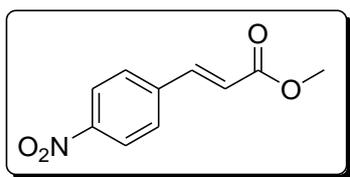
Rendimento: 83 %, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,64 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 7,46 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,88 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,30 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 3,82 (s, 3H); 3,78 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 167,6; 161,3; 144,4; 129, 6; 127,2; 115,2; 114,2; 55,2; 51,4.

(E)-metil 3-(4-aminofenil)acrilato (22c)



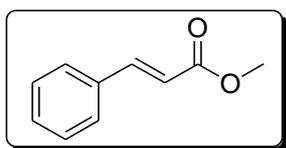
Rendimento: 75 % RMN ^1H (DMSO , 400 MHz), δ (ppm): 7,47 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 7,35 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,56 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,20 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 5,66 (sl, 2H); 3,66 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 167,1; 151,3; 145,2; 129,8; 121,1; 113,4; 110,4; 50,6.

(E)-metil 3-(4-nitrofenil)acrilato (22d)



Rendimento: > 95% RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,69 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 7,54-7,48 (m, 2H); 7,39-7,34 (m, 2H); 6,44 (d, 1H, $J = 15,89$ Hz); 3,79 (s, 3H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 167,3; 144,7; 134,3; 130,1; 128,8; 127,9; 117,7; 51,5.

(E)-cinamato de metila (22e)

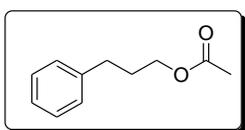


Rendimento: 82 % RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,71 (d, 1H, $J = 15,89$); 7,52-7,4 (m, 2H); 7,40-7,30 (m, 3H); 6,40 (d, 1H, $J = 15,89$); 3,70 (s, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 165,21; 143,6; 142,2; 129,1; 126,7; 125,3; 115,7; 50,5.

3.2.6 Procedimento para as reações de Redução Catalítica.

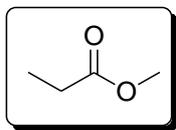
Em um béquer de 10 mL foram adicionados 5 mol% de Pd@CN_xNCMP (10,8 mg) e 5 mL de clorofórmio. O sistema foi mantido em banho de ultrassom por 5 minutos. Após o meio reacional foi transferido para um reator de hidrogenação e foi adicionado a este 1 mmol do substrato. O sistema foi levado ao hidrogenador e submetido a 10 purgas. Então foi mantido sob agitação com atmosfera de H₂ (3 atm) durante 6 horas (redução de dupla ligação) e 24 horas (redução de nitrocompostos) a temperatura ambiente. Após a mistura reacional foi filtrada sob vácuo em membrana de teflon e o filtrado foi evaporado e purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e como eluente hexano e acetato de etila.

3-fenilpropil acetato (24a)



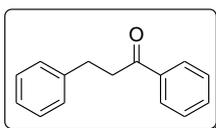
Rendimento: 75%, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,31-7,15 (m, 5H); 4,08 (t, 2 H, $J = 6,6$ Hz); 2,68 (t, 2H, $J = 7,45$ Hz); 2,02 (s, 3H); 2,0-1,91 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 170,9; 141,15; 128,3; 125,9; 63,7; 32,1; 30,1; 20,8.

Propanoato de metila (24b)



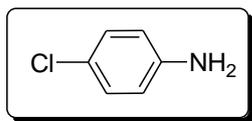
Conversão: 100 %, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 3,67 (s, 3H); 2,33 (q, 2H, $J = 7,64$ Hz); 1,14 (t, 3H, $J = 8,23$ Hz); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 174,6; 51,4; 27,3; 9,0.

1,3-difenilpropan-1-ona (24c)



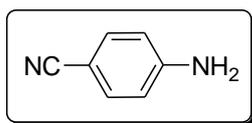
Rendimento: 70%, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,94 (d, 2H, $J = 6,72$ Hz); 7,57-7,10 (m, 8H); 3,26 (t, 2H, $J = 6,72$ Hz); 3,04 (t, 2H, $J = 6,72$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 199,0; 141,2; 136,9; 132,9; 128,5; 128,4; 128,3; 127,9; 126,0; 40,3; 30,1.

4-cloro anilina (25a)



Rendimento: 62%, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,41 (d, 2H, $J = 8,80$ Hz), 6,65 (d, 2H, $J = 8,80$ Hz), 4,17 (sl, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 152,9; 133,5; 133,4; 121,5.

4-ciano anilina (25b)



Rendimento: 72%, RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm): 7,41 (d, 2H, $J = 8,68$ Hz); 6,67 (d, 2H, $J = 8,68$ Hz); 4,23 (sl, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 150,7; 132,7; 114,3; 111,9; 99,5.

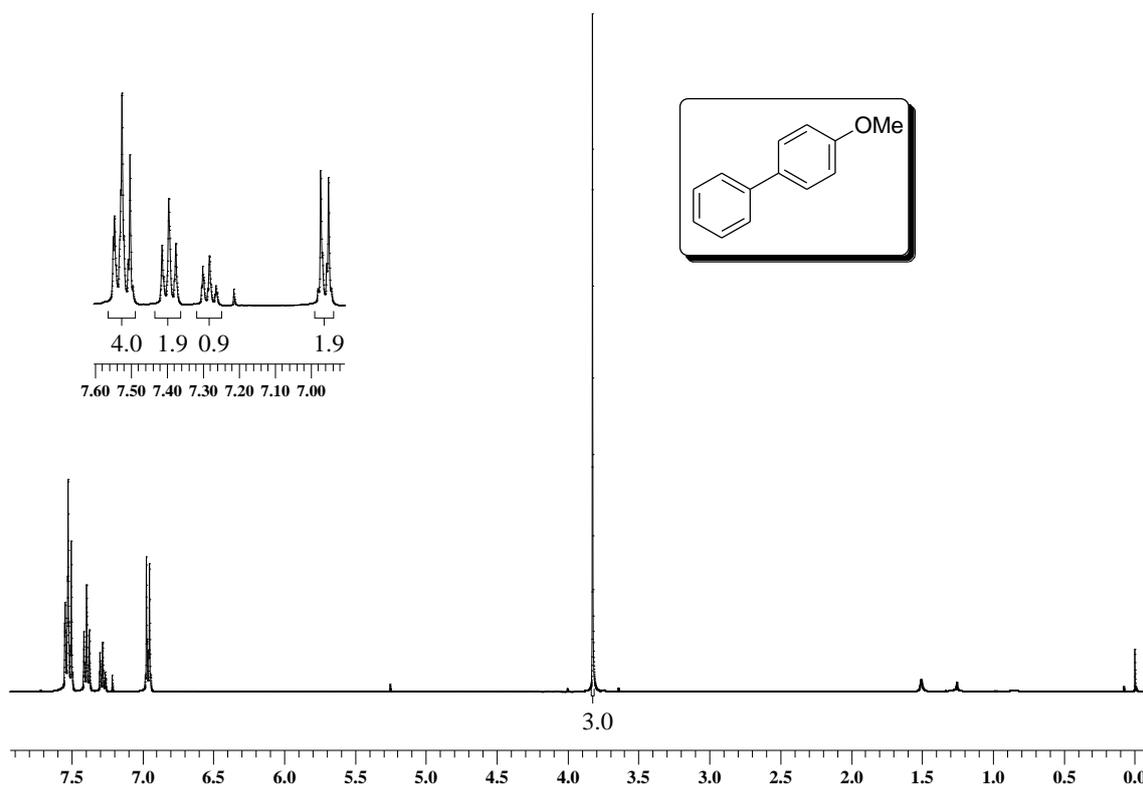
Referências Bibliográficas

1. Quina, F. H. *Quim. Nova*, **2004**, 27, 1028. (a) Quina, F. H. *Quim. Nova*, **2004**, 27, 1028. (b) Maynard, A. D. *Nature*, **2006**, 444, 267. (c) Ariga, K.; Ji, Q.; Hill, J. P.; Bando, Y.; Aono, M. *Nature*, **2012**, 4, 1. (d) Cao, Q.; Han, S.; Tulevski, G. S.; Zhu, Y.; Lu, D. D.; Haensch, W.; *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 180.
2. (a) Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5782. (b) Calvino-Casilda, V.; Lopez-Peinado, A. J.; Duran-Valle, C. J.; Martin-Aranda, R. M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2010**, 52, 325.
3. (a) Nie, G.; Zhang, L.; Cui, Y. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2013**, 108, 193. (b) Movassagh, B.; navidi, M.; Rezaei, N. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 743, 16315. (c) Suna, W.; Liua, Z.; Jianga, C.; Xueb, Y.; Chua, W.; Zhaoc, X. *Catal. Today*, **2013**, 212, 206. (d) Cornelio, B.; Rance, G. A., Laronze-Cochard, M. Fontana, A.; Sapib, J. Khlobystov, A. N. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 8737.
4. (a) Balanta, A.; Godard, C. Claver, Carmen. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4973. (b) Chinchilla, R. Na´jera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874. (c) Masuyama, Y. Sugioka, Y.; Chonan, S.; Suzuki, N.; Fujita, M.; Hara, K.; Fukuoka, A. *J. Molec. Catal. A Chemical*, **2012**, 352, 81. (d) Bagherzadeh, M.; Amini, M.; Ellern, A.; Woo, L. K. *Inorg. Chi., Acta.* **2012**, 383, 46.
5. Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56.
6. Odair P. Ferreira, *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*, Monografia, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
7. Souza Filho, A. G.; Fagan, S. B. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1695.
8. Hamada, N.; Sauada, S.; Oshiyama, A. *Phyc.Rev. Lett.* **1998**, 68, 1579.
9. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, C. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
10. Compton, R. G.; Wildgoose, G. G.; banks, C. E. *Small*, **2006**, 182.
11. Túlio C. R. Rocha, *Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas: Mecanismos de Formação e Aplicações Ópticas*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
12. Lamer, V. K., Dinagar, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
13. Zanchet, D., Hall, B. D., Ugarte, D. J. *Physics Chemistry B.* **2000**, 47, 11013.
14. Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096.
15. Wai, C. M.; Yoon, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17174.

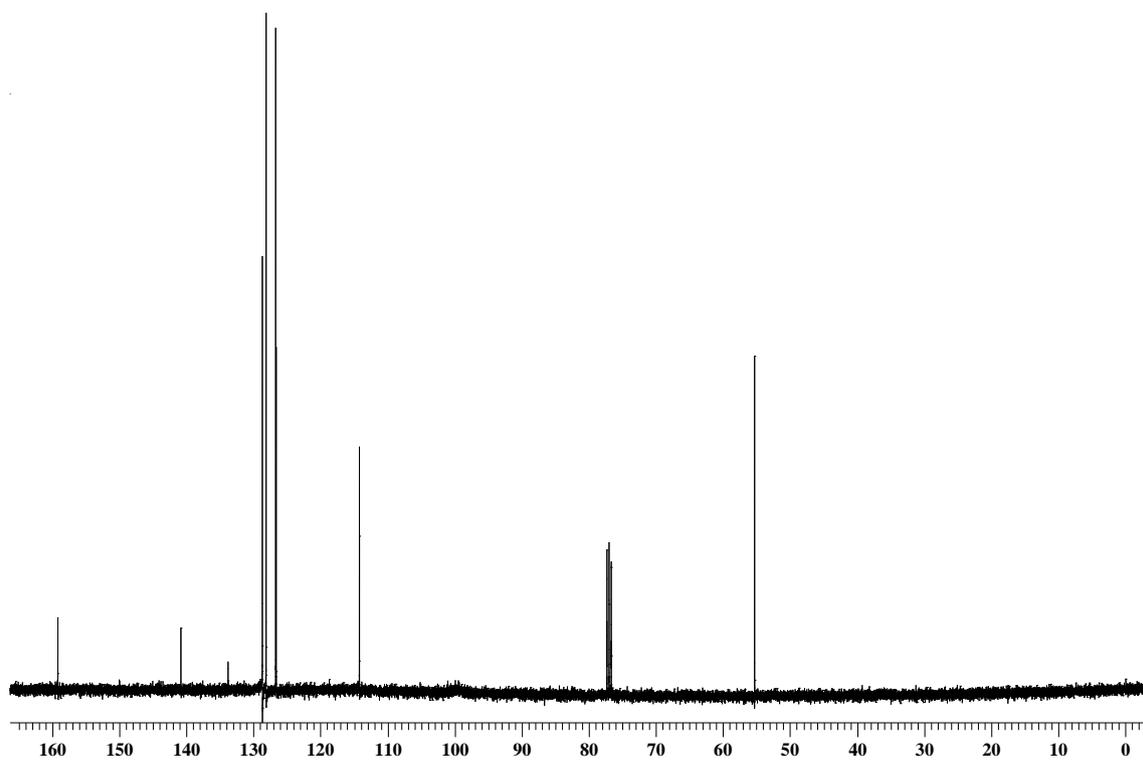
16. Benito, A.; Cano, M.; Maser, W. K.; Urriolabeitia, E. P. *Carbon*. **2011**, *49*, 652.
17. Oki, A.; Neelgund, G. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *399*, 154.
18. Terrones, M.; Lepró, X.; Terrés, E.; Vega-Cantú, Y.; Rodríguez-Macías, F. J.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayahsi, T.; Endo, M.; Torres, M. R. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 124.
19. Borah, B. J.; Dutta, D. K. *J. Molec. Chem. A. Chemical*, **2013**, *366*, 202.
20. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
21. Filho, A. G. Z.; Fagan, S. B. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 1695.
22. Suzuki, A.; Miyaura, N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
23. Kurti, L.; Czaco, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Oxford, Elsevier Academic Press, 2005.
24. Luo, C.; Zhang, Y.; Wang, Y. *J. Molec. Catal. A Chemical*. **2005**, *229*, 7.
25. Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.
26. (a) Jian-Hua, X.; Shou-Fei, Z.; Qi-Lin, Z. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713. (b) Duo-Sheng, W.; Qing-An, C.; Sheng-Mei, L.; Yong-Gui, Z.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557. (c) Christopher, H.; Samuel, T.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1673. (d) Dong, W.; Didier, A.; *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.
27. (a) Hailin, D.; Heinz, B.; *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1803. (b) Stefano, P.; Riccardo, T.; Giorgio, L. S.; Oreste, P.; Franco, B.; Vikas, D. R.; *New Biotechnol.* **2015**, *32*, 313.
28. Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.
29. (a) Cárdenas-Lizanaa, F.; Lameya, D.; Gómez-Querob, S.; Perretc, N.; Kiwi-Minskera, L.; Keanec, M. A. *Catal Today*, **2011**, *173*, 53. (b) Campos, C. H.; Rosenberg, E.; Fierro, J. L. G.; Urbano, B. F.; Rivas, B. L.; Torres, C. C.; Reyes, P. *Appl Catal A Gen*, **2015**, *489*, 280.
30. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Em Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed. Pergamon Press, New York, 1996.

Capítulo 4

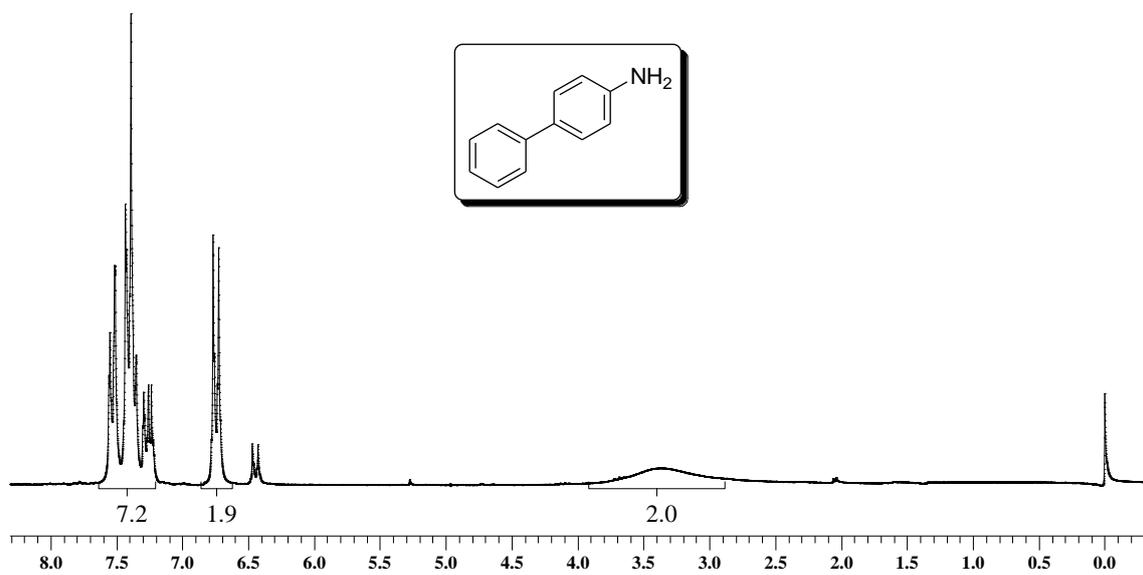
Espectros Seleccionados



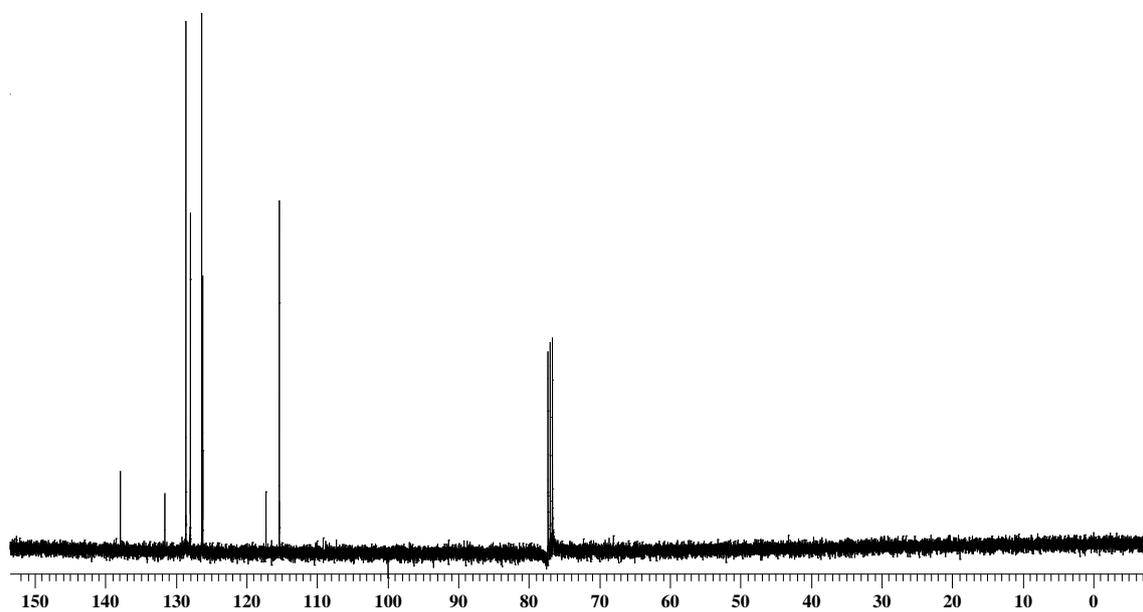
Espectro de RMN ^1H do composto **16a** em CDCl_3 a 400 MHz.



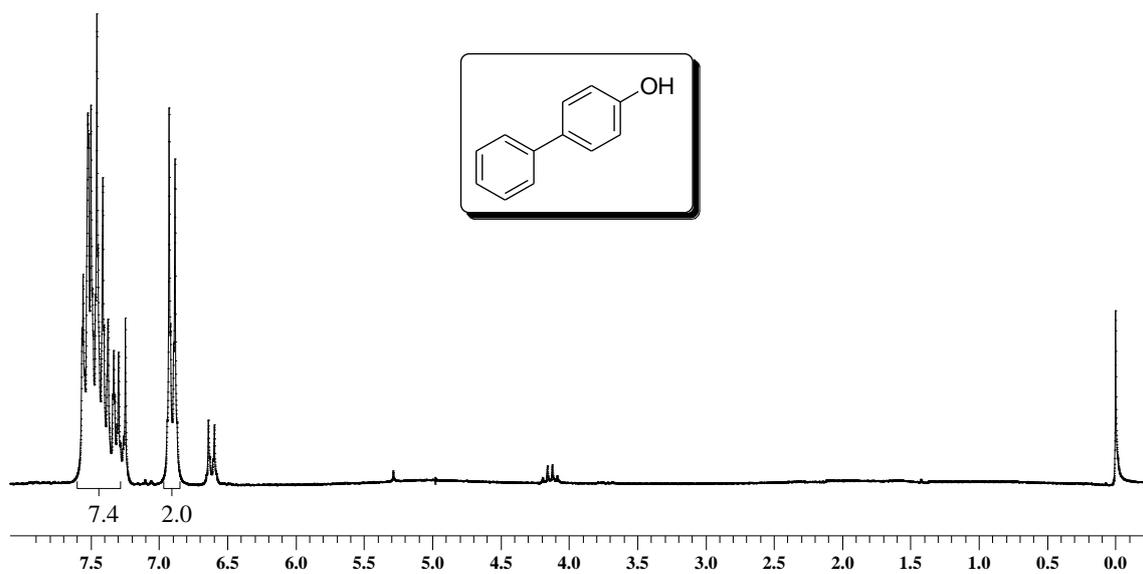
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16a** em CDCl_3 a 100 MHz.



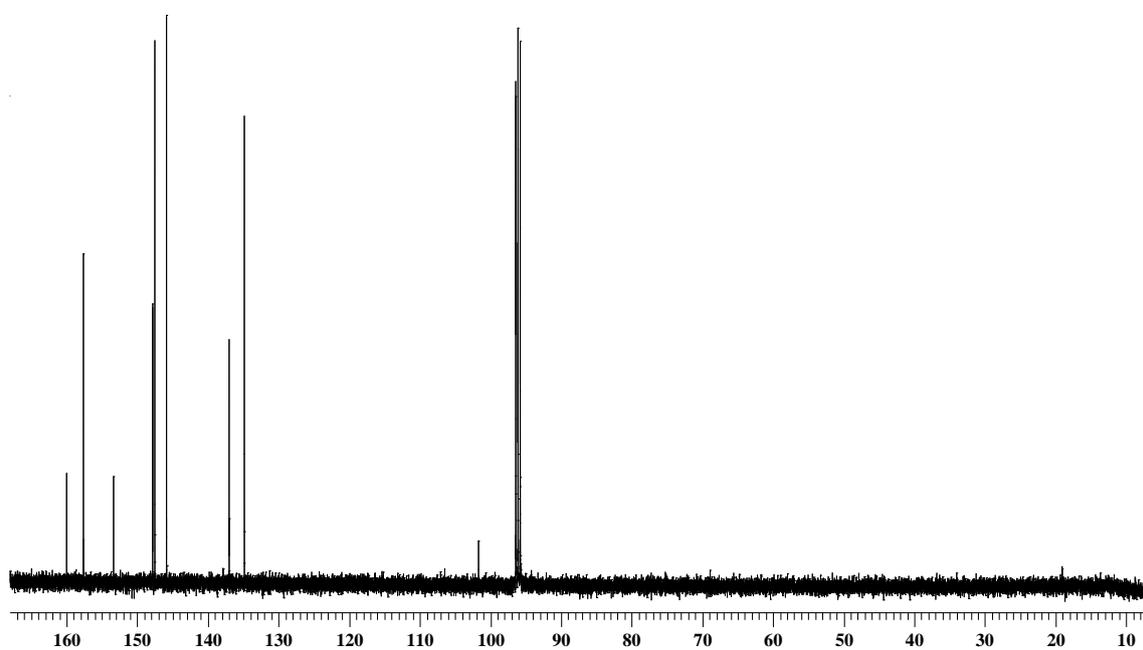
Espectro de RMN ^1H do composto **16b** em CDCl_3 a 200 MHz.



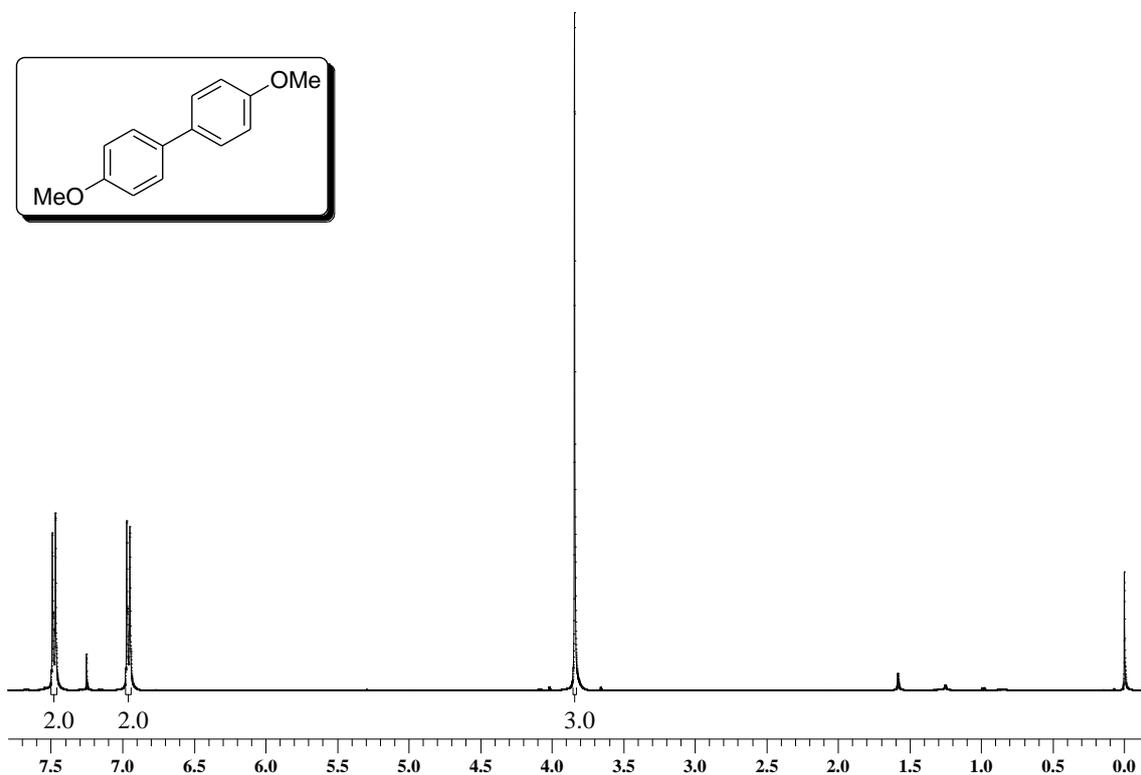
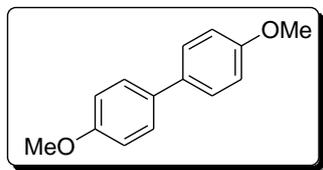
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16b** em CDCl_3 a 50 MHz.



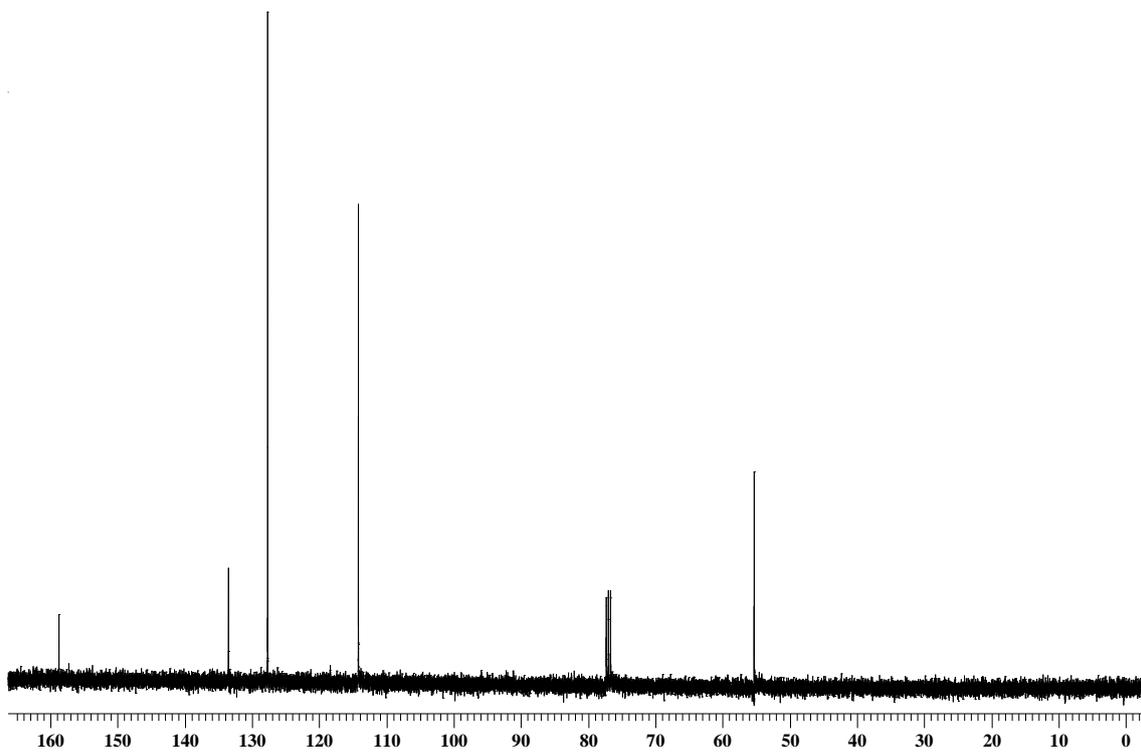
Espectro de RMN ^1H do composto **16c** em CDCl_3 a 200 MHz.



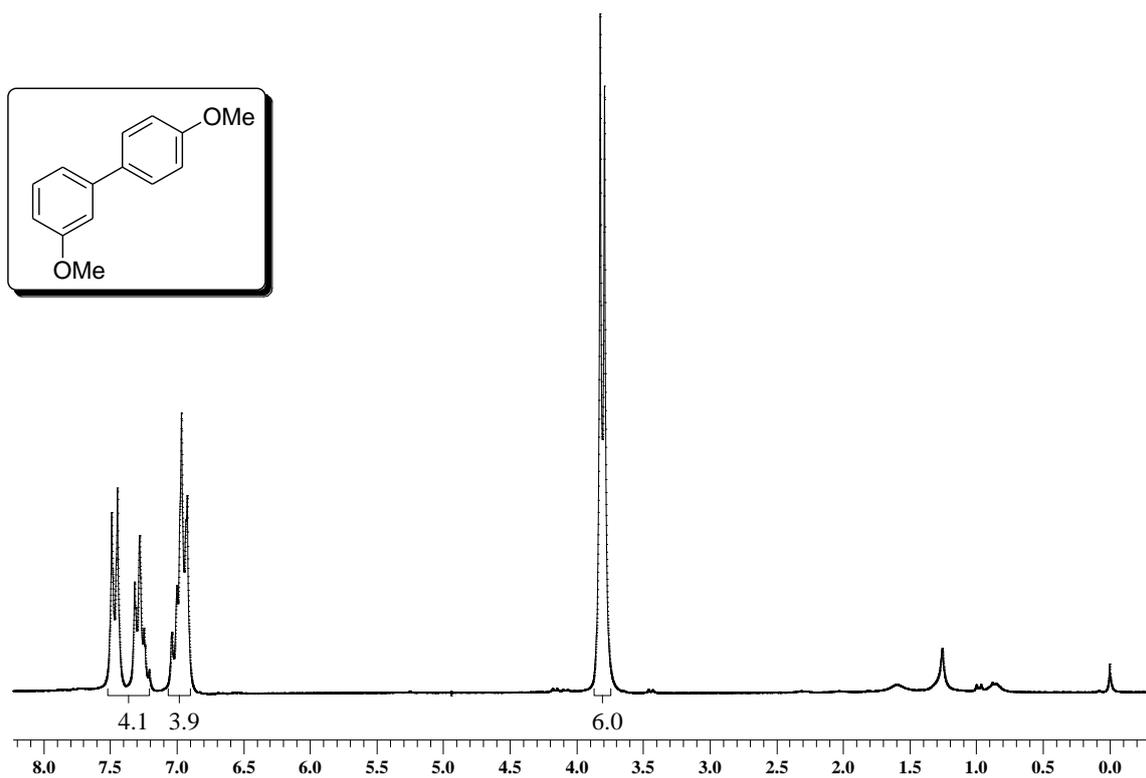
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16c** em CDCl_3 a 50 Hz.



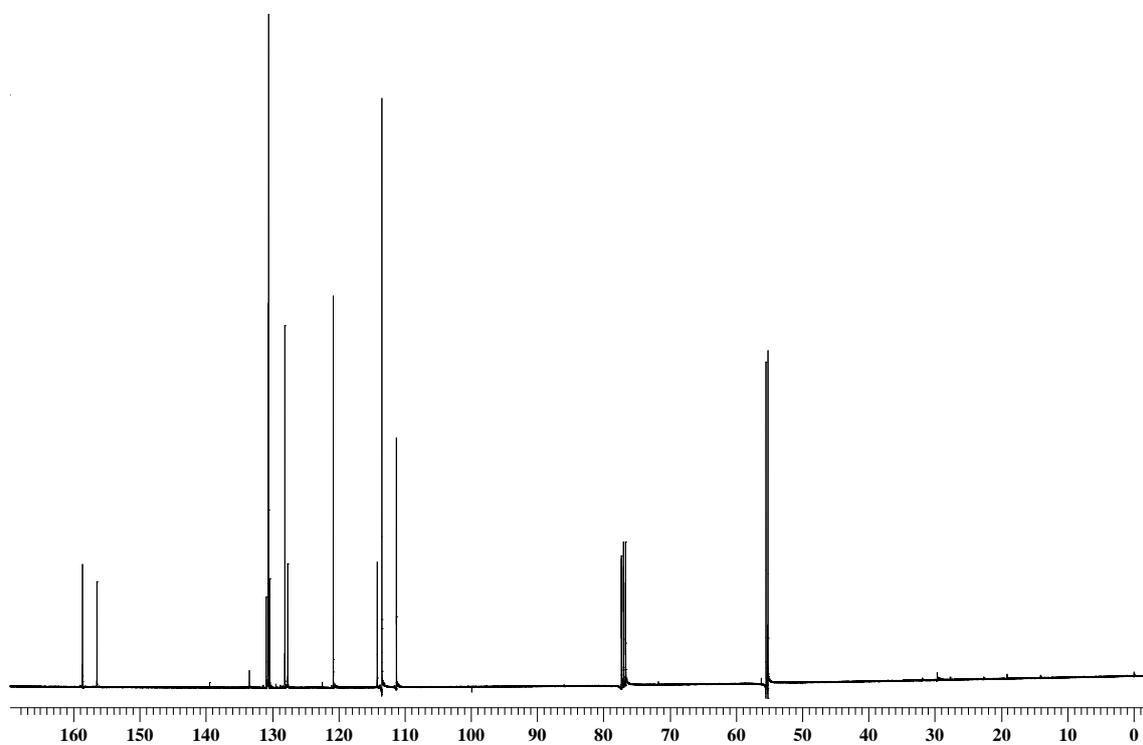
Espectro de RMN ^1H do composto **16d** em CDCl_3 a 400 MHz.



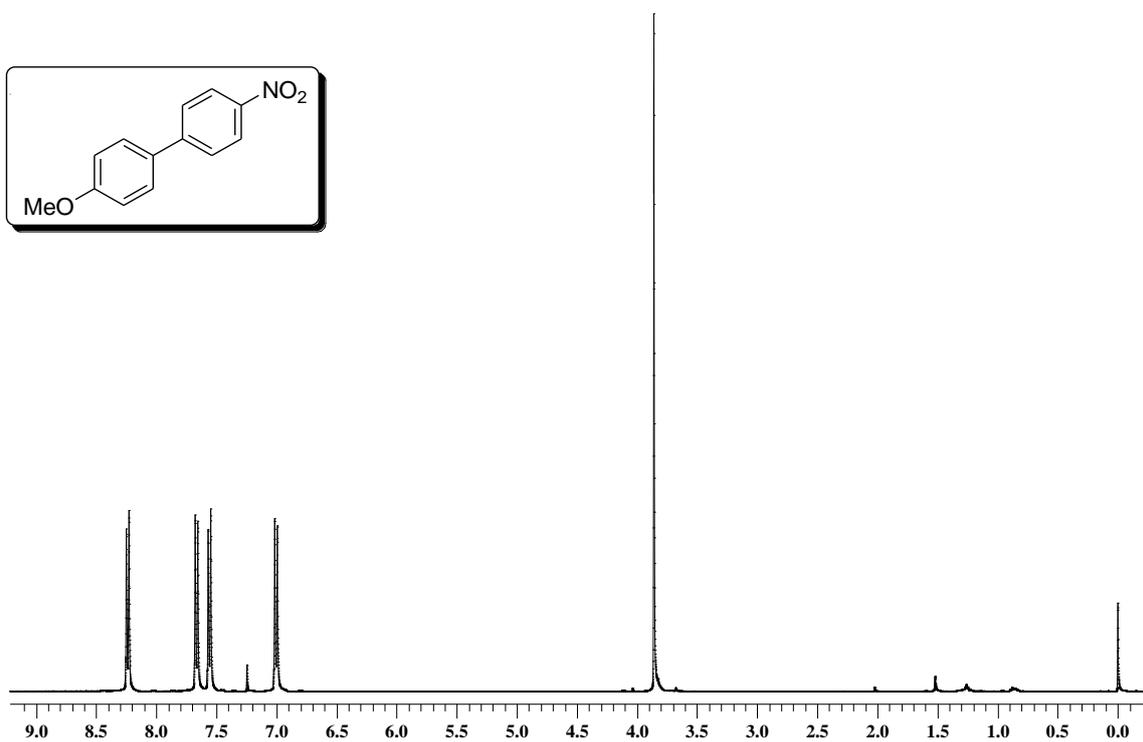
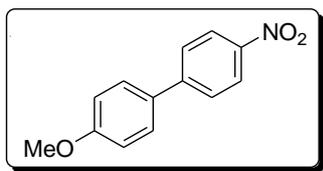
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16d** em CDCl_3 a 100 Mz.



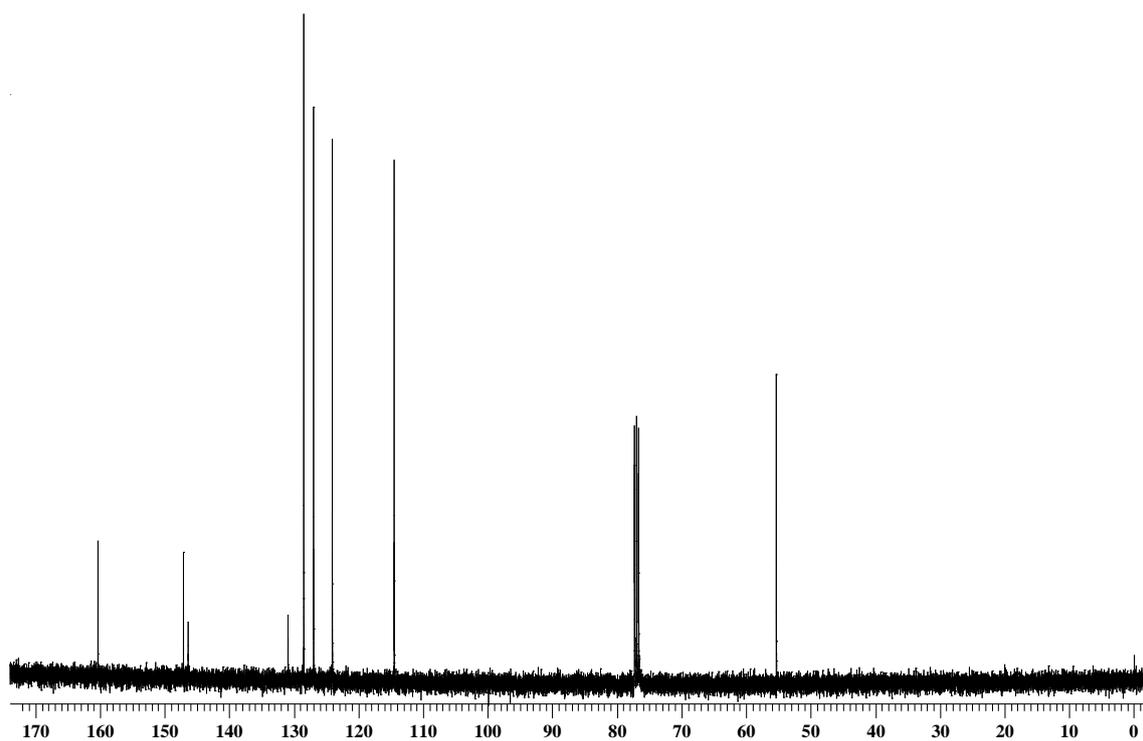
Espectro de RMN ^1H do composto **16e** em CDCl_3 a 200 MHz.



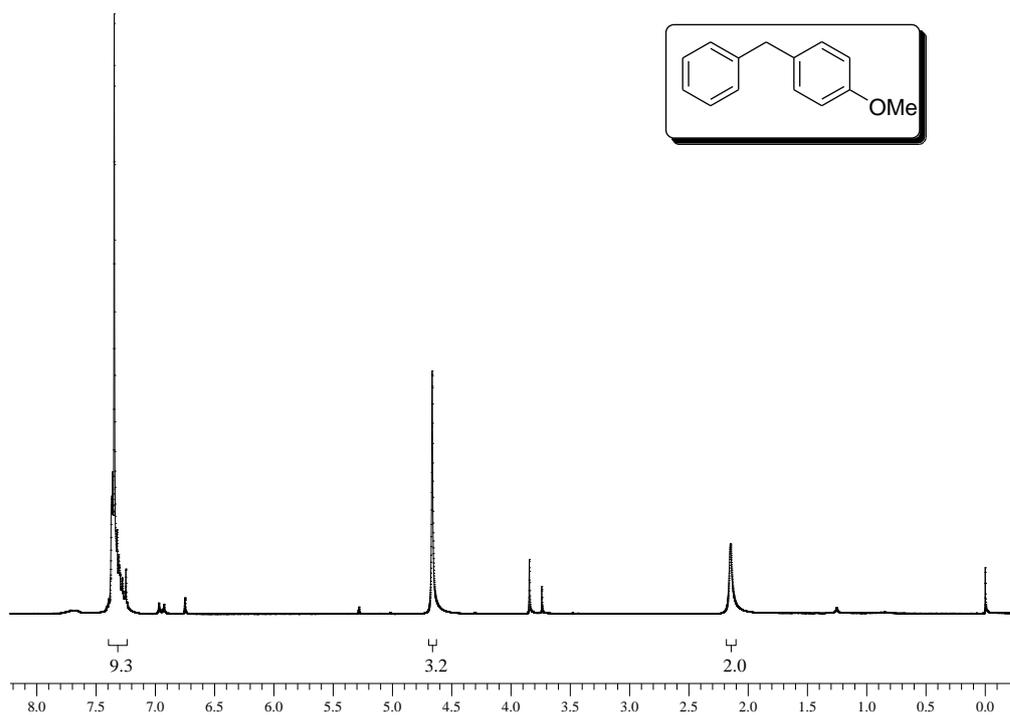
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16e** em CDCl_3 a 50 MHz



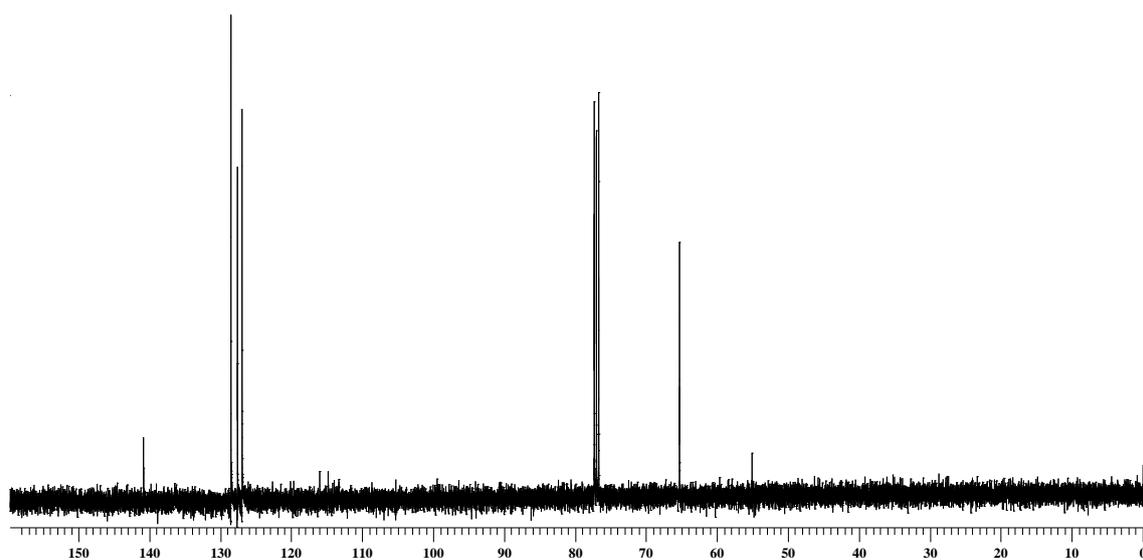
Espectro de RMN ¹H do composto **16f** em CDCl₃ a 400 MHz.



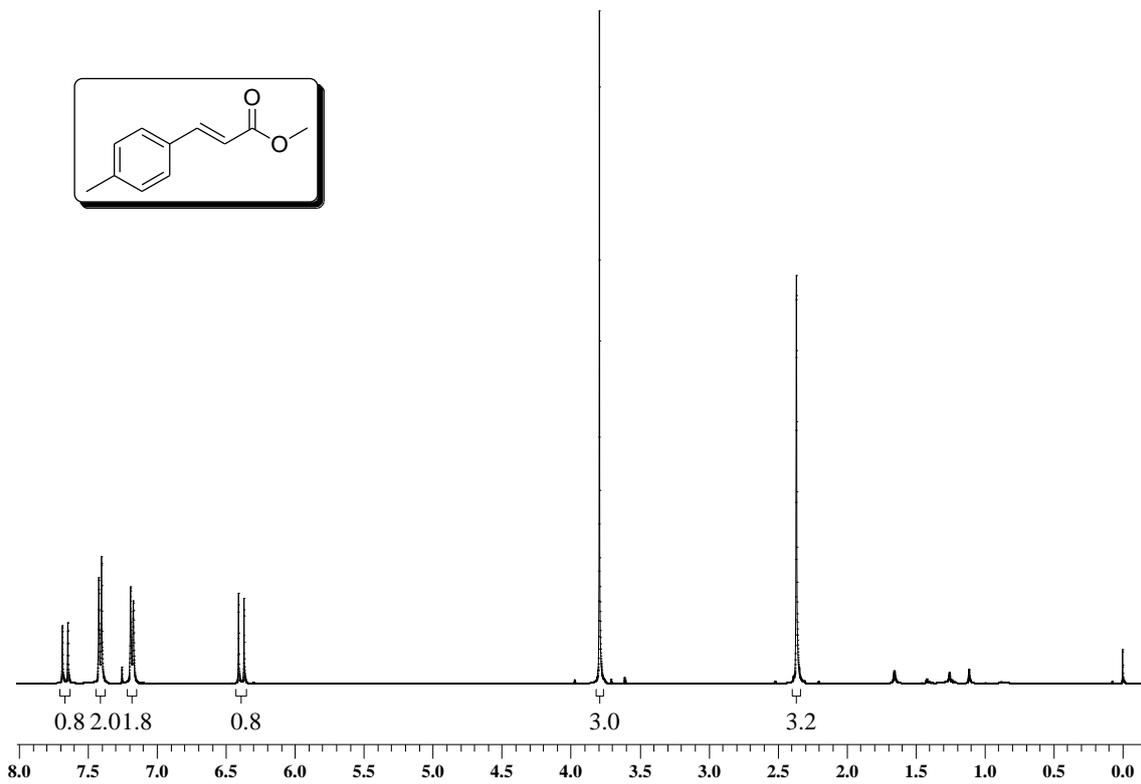
Espectro de RMN ¹³C do composto **16f** em CDCl₃ a 100 MHz.



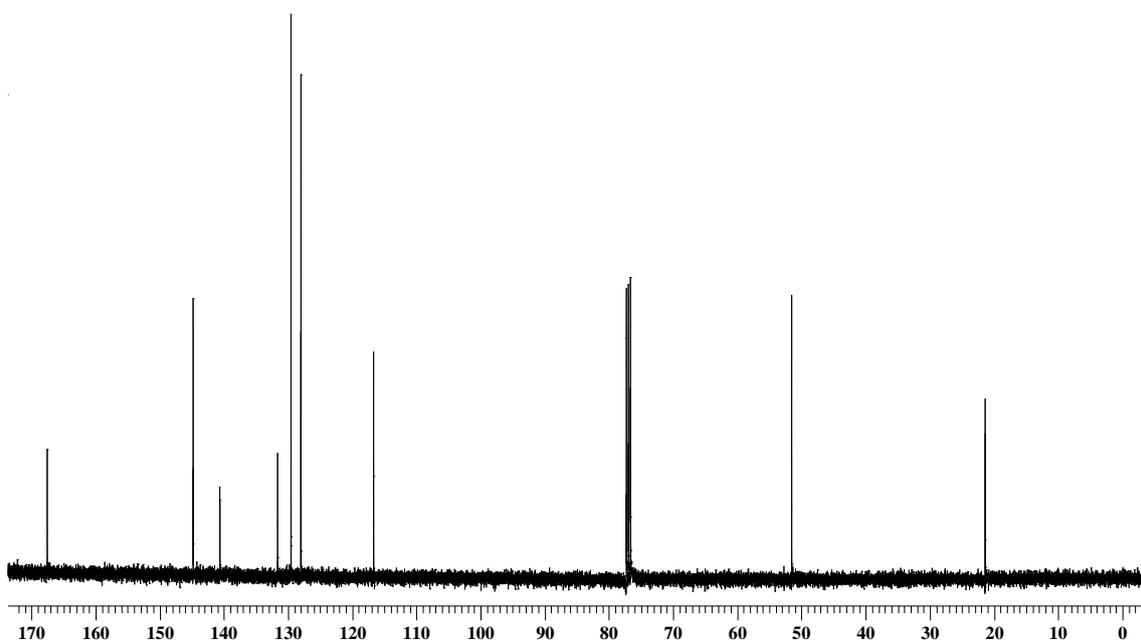
Espectro de RMN ^1H do composto **16g** em CDCl_3 a 400 MHz.



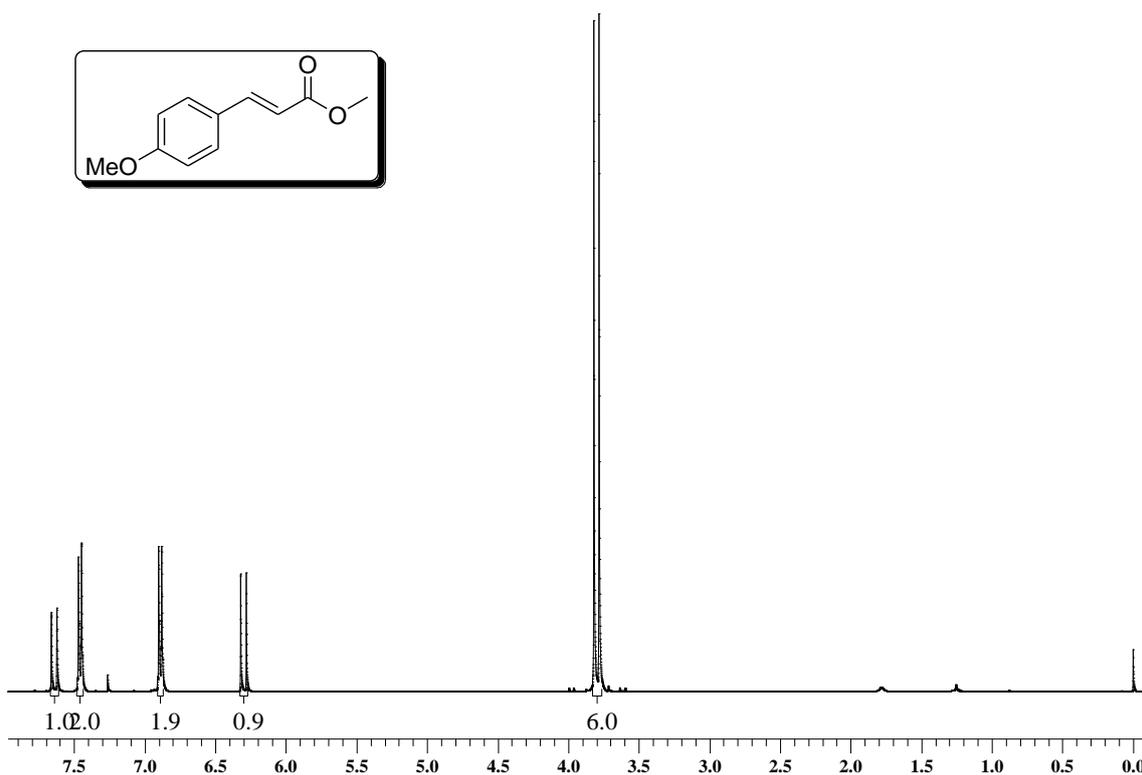
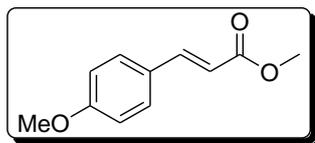
Espectro de RMN ^{13}C do composto **16g** em CDCl_3 a 50 MHz



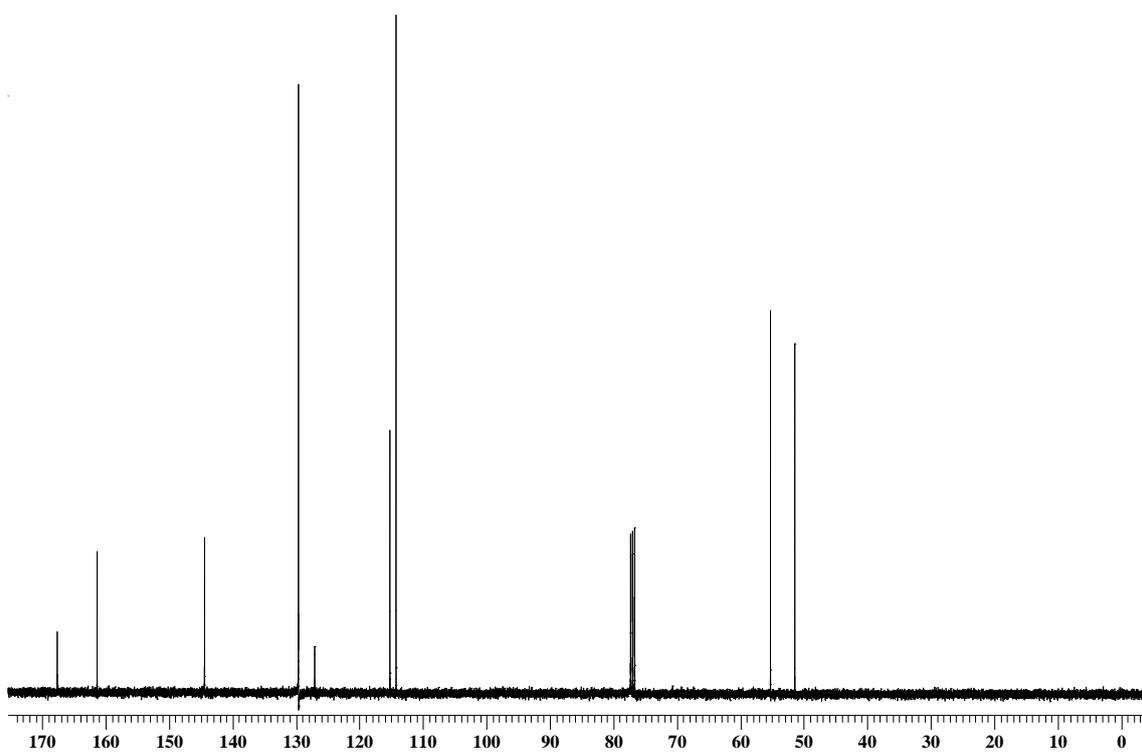
Espectro de RMN ^1H do composto **22a** em CDCl_3 a 400 MHz.



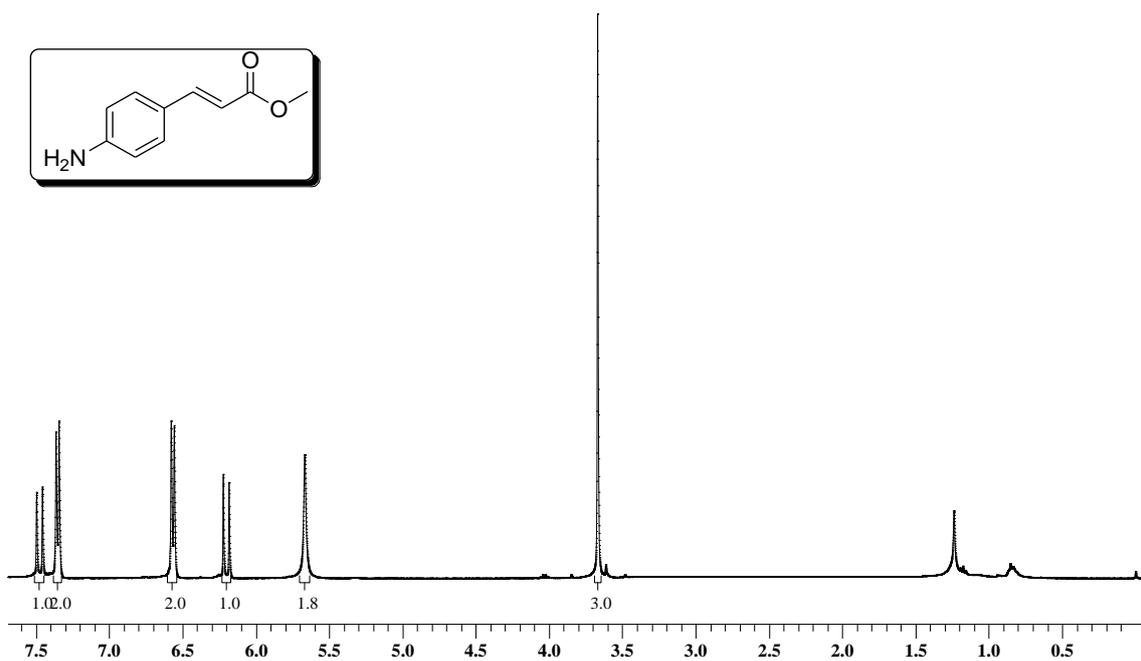
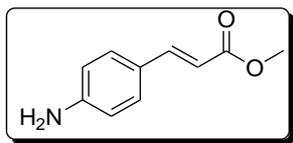
Espectro de RMN ^{13}C do composto **22a** em CDCl_3 a 100 MHz.



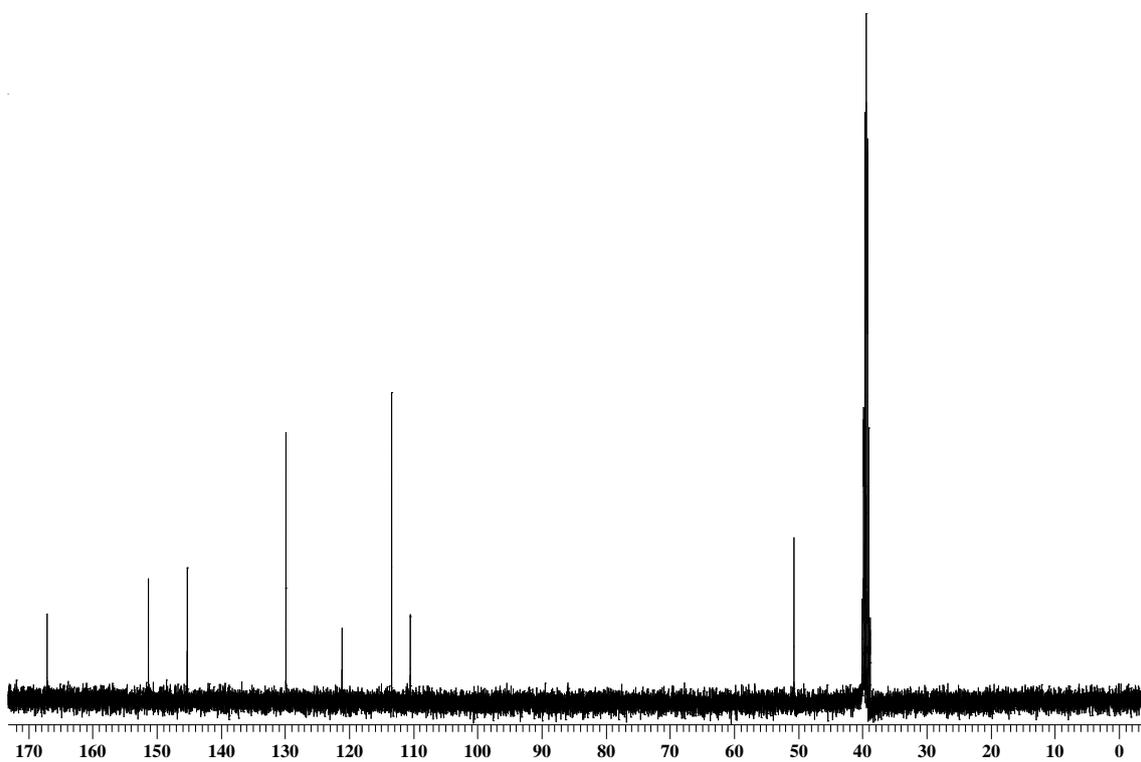
Espectro de RMN ^1H do composto **22b** em CDCl_3 a 400 MHz.



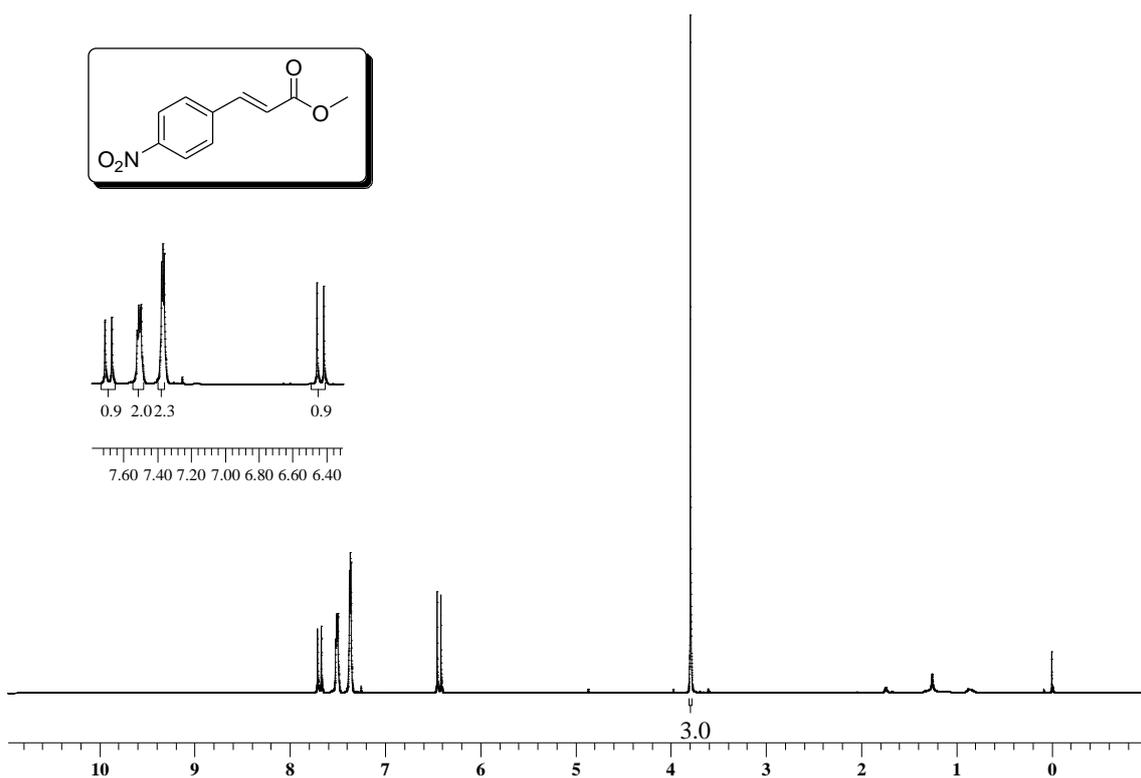
Espectro de RMN ^{13}C do composto **22b** em CDCl_3 a 100 MHz.



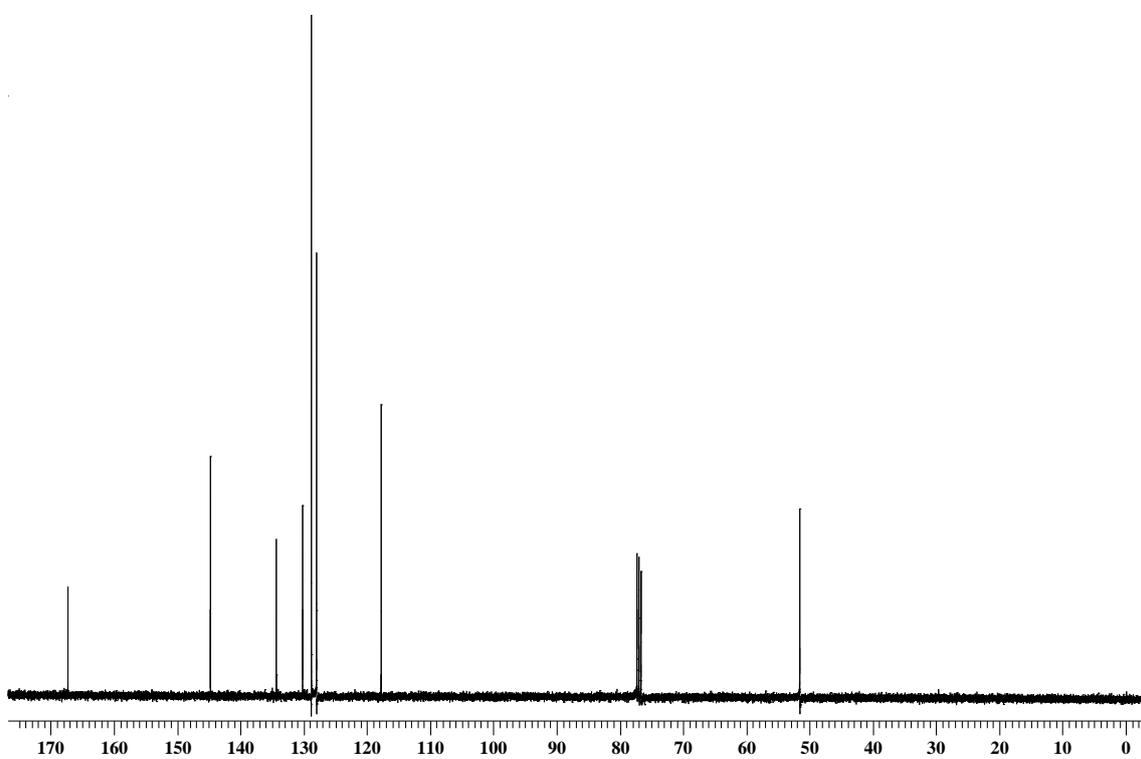
Espectro de RMN ^1H do composto **22c** em CDCl_3 a 400 MHz.



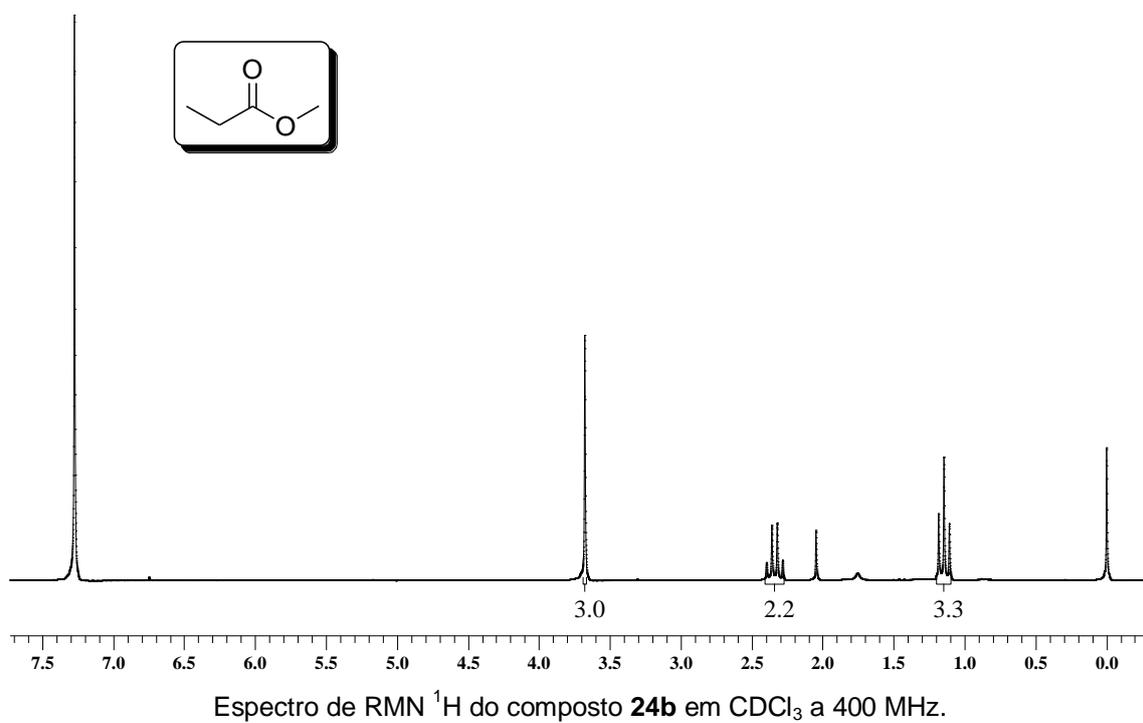
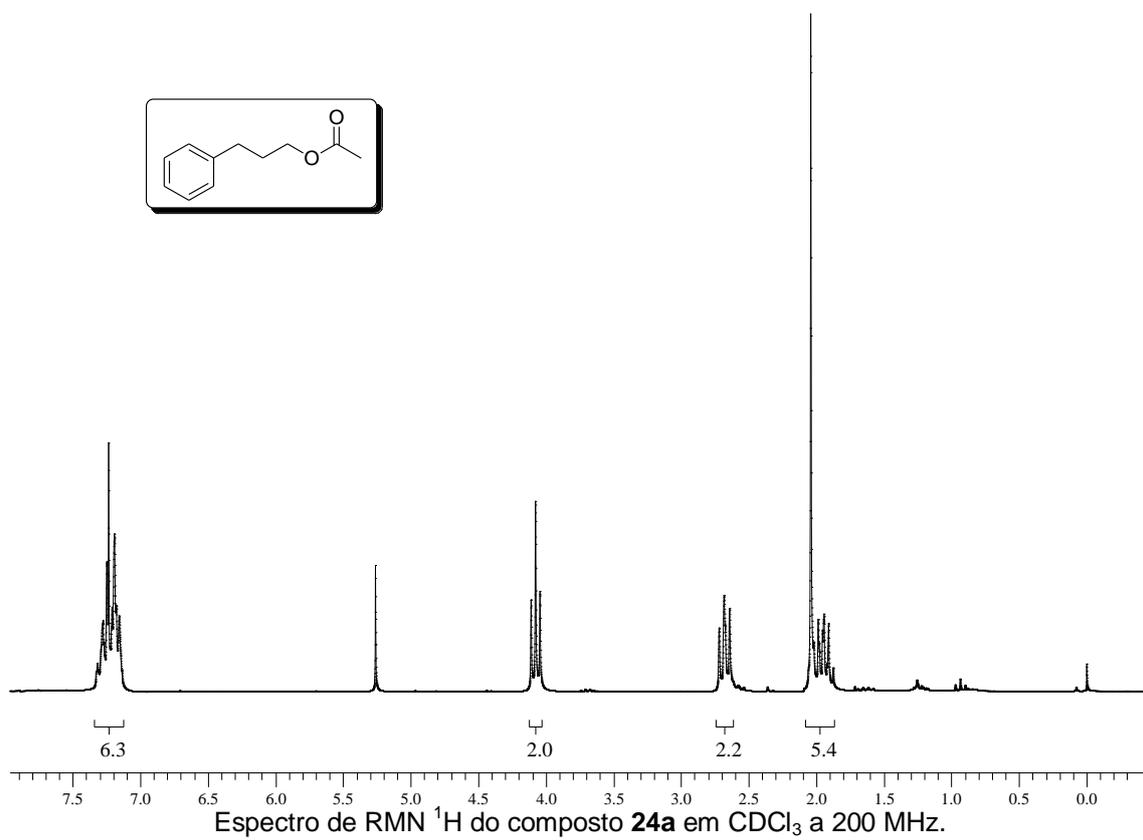
Espectro de RMN ^{13}C do composto **22c** em CDCl_3 a 100 MHz.

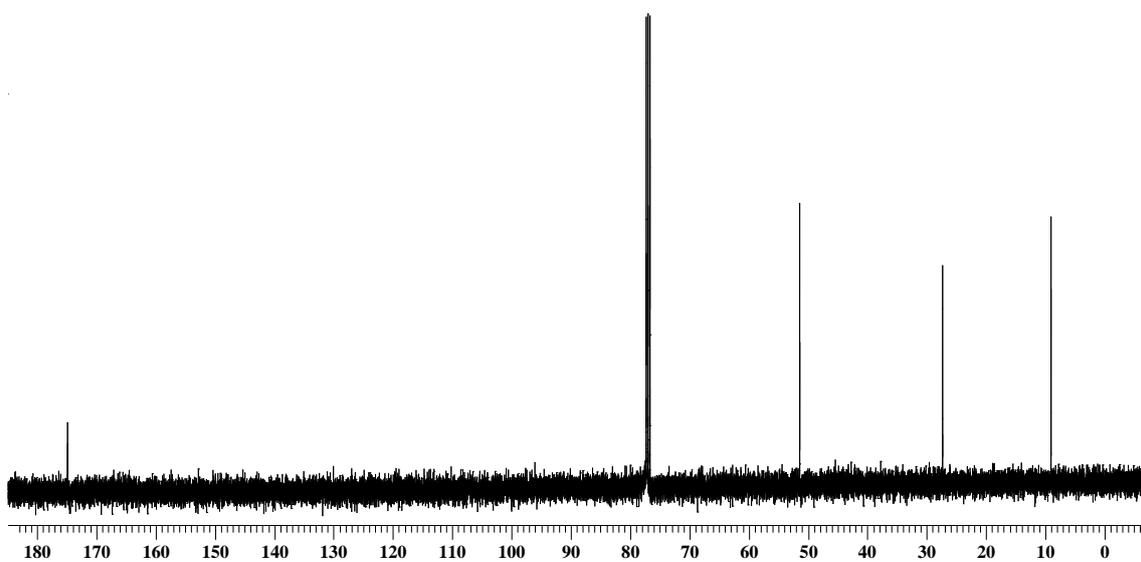


Espectro de RMN ^1H do composto **22d** em CDCl_3 a 400 MHz.

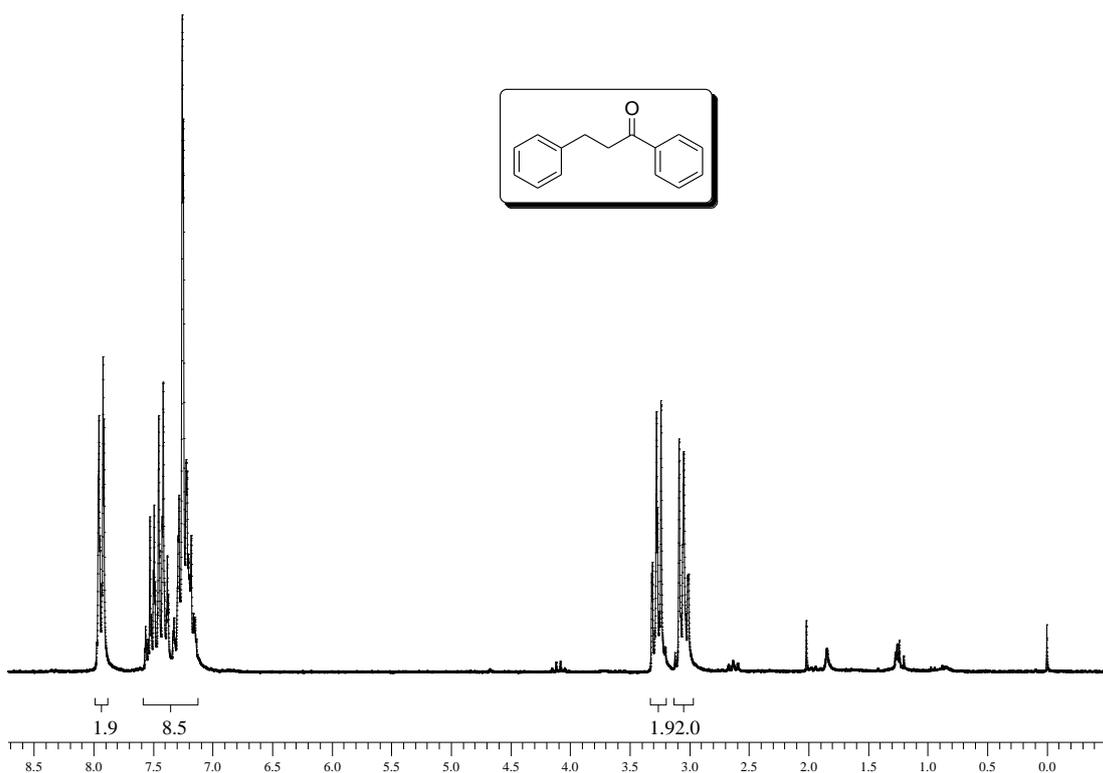


Espectro de RMN ^{13}C do composto **22d** em CDCl_3 a 100 MHz.

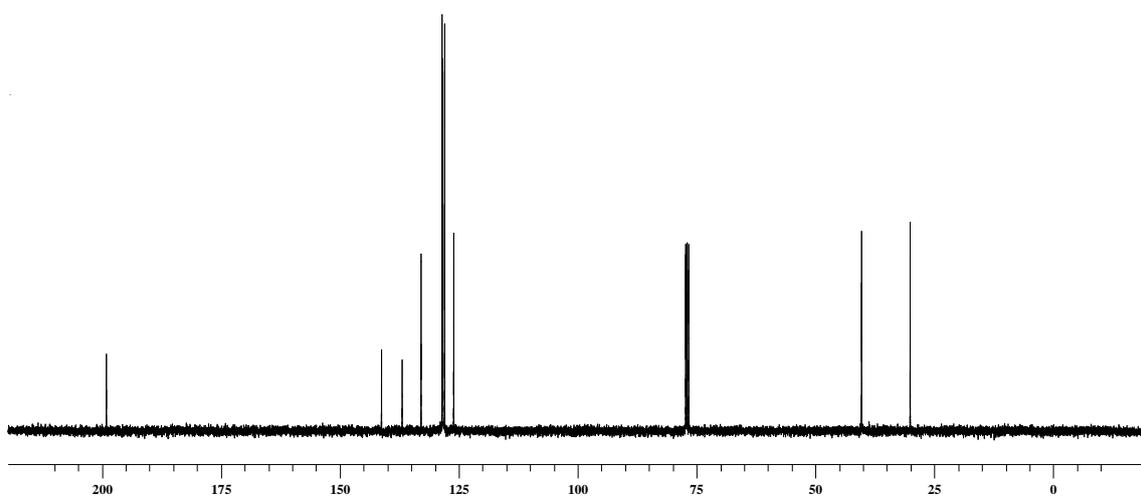




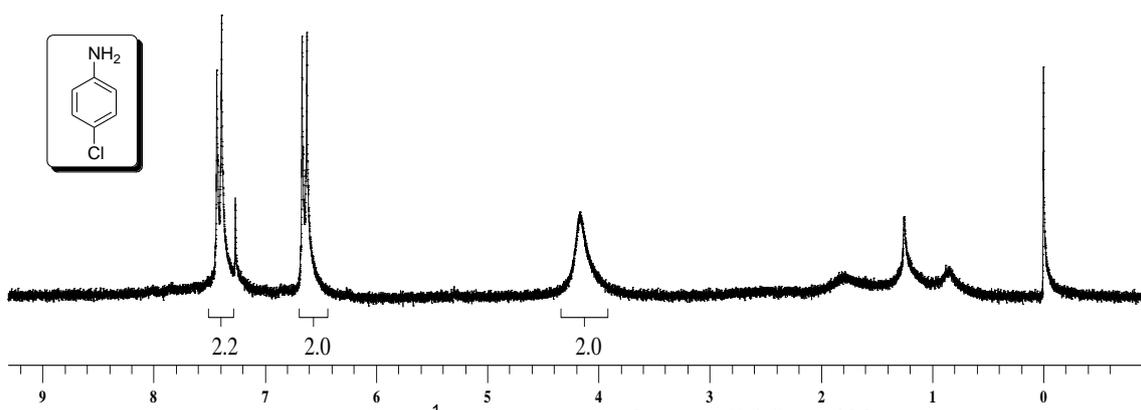
Espectro de RMN ^{13}C do composto **24b** em CDCl_3 a 100 MHz.



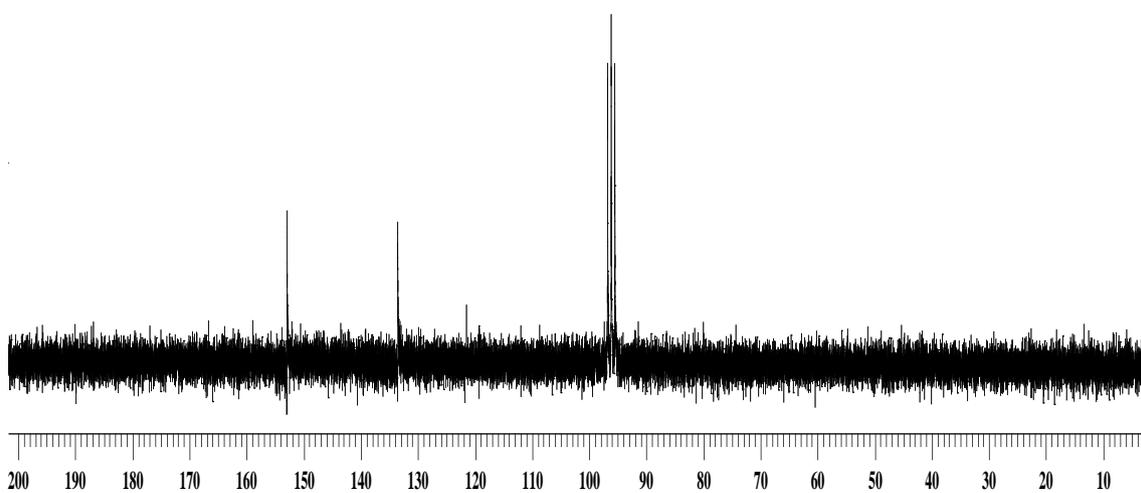
Espectro de RMN ^1H do composto **24c** em CDCl_3 a 400 MHz.



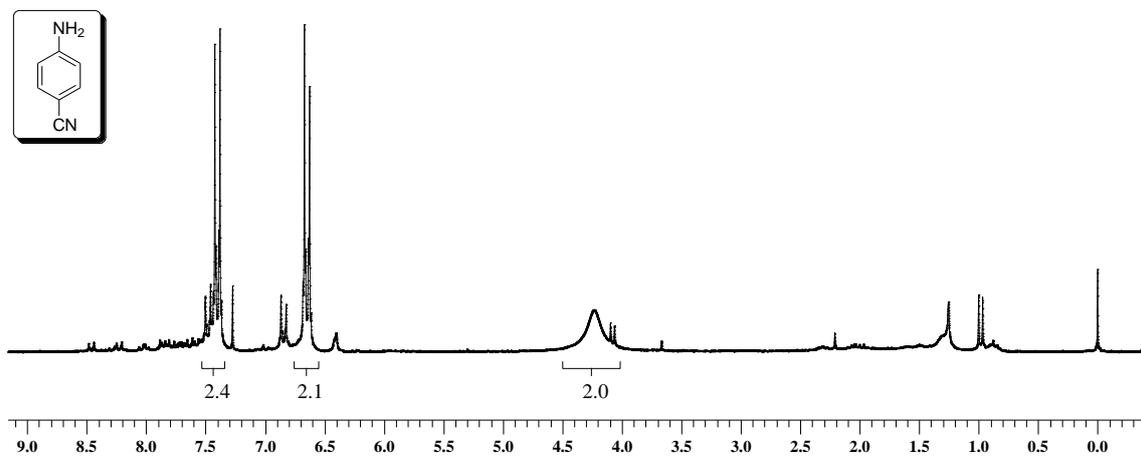
Espectro de RMN ^{13}C do composto **24c** em CDCl_3 a 100 MHz.



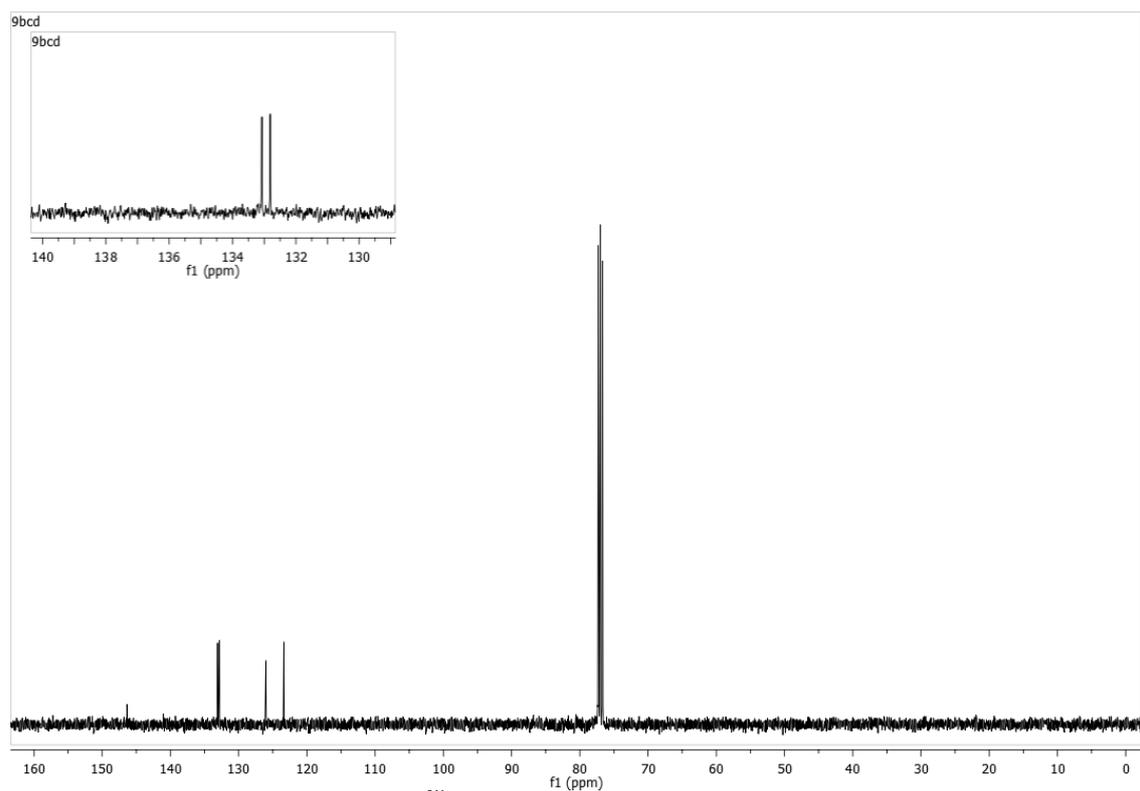
Espectro de RMN ^1H do composto **25a** em CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do composto **25a** em CDCl_3 a 100 MHz.



Espectro de RMN ^1H do composto **25b** em CDCl_3 a 400 MHz.



Espectro de RMN ^{13}C do composto **25b** em CDCl_3 a 100 MHz.