

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MAURÍCIO BERNARDES CLOSS

**SÍNTESE DE 1,3-DIINOS CATALISADA POR OURO SUPORTADO EM SÍLICA
MESOPOROSA MODIFICADA**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MAURÍCIO BERNARDES CLOSS

SÍNTESE DE 1,3-DIINOS CATALISADA POR OURO SUPORTADO EM SÍLICA
MESOPOROSA MODIFICADA

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de
Curso - QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Orientador

Porto Alegre

2018

AGRADECIMENTOS

A Paulo Henrique Schneider, pela orientação, dicas, correções e paciência em me ajudar a desenvolver este trabalho.

A minha família, especialmente minha mãe Jacira, meu pai Ubayar e minha irmã Marília, por todo o apoio e suporte ao longo de todos esses anos e por sempre me darem todo o carinho e segurança de que precisei.

A Alice, Bruno, Cláudia, Daniele, Eduam, Ana Clara, Vitor, Rayan, Arthur, Murilo, Luiz, e tantos outros amigos, por todo o suporte emocional, psicológico (e às vezes financeiro), por sempre estarem dispostos a me ajudar no que for, por acompanharem todo o meu caminho que me levou até aqui, me animarem nos piores momentos e me aguentarem nos meus momentos mais insuportáveis.

Ao Felipe, por me ensinar tanto sobre teoria e prática na química e no laboratório, por me ajudar durante todo o meu trabalho e dispor de tantas horas para resolver os mais diversos problemas durante o desenvolvimento dele. A todos os meus outros colegas do laboratório 302 do LAMOCA, pelo companheirismo, amizade, ajudas, piadas e festas ao longo destes dois anos.

A Cezar Augusto Didó e ao professor Edilson Valmir Benvenuti, por ceder os materiais necessários para que este trabalho pudesse ter sido realizado.

À FAPERGS, pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

A Alexandra Elbakyan, fundadora e desenvolvedora do repositório Sci-Hub, por sua imensa contribuição para a democratização e acessibilidade da ciência, na luta contra a elitização do conhecimento.

*“Azar!
A esperança equilibrista
Sabe que o show de todo artista
Tem que continuar”*

(Aldir Blanc/João Bosco)

RESUMO

Neste trabalho, um material, contendo ouro suportado em um xerogel de sílica modificado com um silsesquioxano contendo o grupo iônico 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano, foi utilizado como catalisador heterogêneo na síntese de diinos conjugados, via acoplamento oxidativo de alcinos terminais. Através de diversos testes do homoacoplamento do fenilacetileno a diferentes condições de temperatura, solvente, quantidades de ligante, quantidades de oxidante e tempo reacional, obteve-se as condições reacionais para síntese do diino 1,4-difenilbutadiino de modo que se obtivesse o maior rendimento possível com o máximo de economia de reagentes possível. Então, nestas condições, o catalisador foi testado em reações de homoacoplamento de alcinos terminais com diversos substituintes, obtendo-se rendimentos de bons a excelentes na maioria das reações, mostrando aplicabilidade do catalisador frente a diversos substratos. O catalisador também foi aplicado em reações de acoplamento cruzado, onde se acoplam dois alcinos terminais com substituintes diferentes, e foram formados diinos não simétricos com rendimentos acima de 60%, que são excelentes considerando que o método de acoplamento oxidativo não é comum para reações de acoplamento cruzado. Por fim, utilizou-se uma mesma quantidade do catalisador ao longo de diversas reações consecutivas do homoacoplamento do fenilacetileno; todos os rendimentos foram ótimos ao longo das reações, com apenas uma pequena queda, indicando que o material testado também tem alta capacidade de reutilização e de manter-se ativo ao longo de diversas reações sem perda significativa de atividade catalítica, mostrando assim grande vantagem econômica e ambiental, além de aplicabilidade industrial.

Palavras-chave: diinos, ouro, catálise heterogênea, homoacoplamento, acoplamento cruzado.

ABSTRACT

In this work, a material containing gold supported on a silica xerogel modified with a silsesquioxane containing the ionic group 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octane, was used as a heterogeneous catalyst on the synthesis of conjugated diynes, *via* oxidative coupling of terminal alkynes. Through several tests for the homocoupling reaction of phenylacetylene under different conditions of temperature, solvent, ligand and oxidizer quantities, as well as reaction time, the 1,4-diphenylbutadiyne were obtained in high yields with maximum reagents savings. Thus, under the optimized conditions, the catalyst was applied on the homocoupling reaction of terminal alkynes with different substituents, and the products were obtained in good to excellent reaction yields, showing that the heterogeneous catalyst has good applicability to various substrates. The catalyst was also applied on two cross-coupling reactions, where two terminal alkynes with different substituents were submitted to a coupling reaction, and unsymmetrical diynes were formed in yields over 60%; excellent yields, considering that oxidative coupling is not a common method for cross-coupling reactions. Finally, a study on the recyclability of the catalyst was made, where the same amount of the material was used over several consecutive reactions of homocoupling of phenylacetylene; all yields obtained were great, with only a slight decrease throughout the reactions, indicating that the precursor has also high reusability and is capable of remaining active over several reactions without meaningful loss of catalytic activity, showing great economic and environmental advantage, besides industrial applicability.

Keywords: diynes, gold, heterogeneous catalysis, homocoupling, cross-coupling.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ataques nucleofílicos a 1,3-diinos para formação de heterociclos.	14
Esquema 2. Formação do corante anil a partir de diinos.	15
Esquema 3. Primeiro acoplamento do acetilênico observado por Glaser.	15
Esquema 4. Dimerização acetilênica observada por Baeyer.	15
Esquema 5. Acoplamento acetilênico de Eglinson e Galbraith.	16
Esquema 6. Condições do acoplamento acetilênico de Hay.	16
Esquema 7. Condições da reação de acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz.	17
Esquema 8. Mecanismo do acoplamento de Glaser-Hay.	18
Esquema 9. Mecanismo do acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz.	18
Esquema 10. Reação do fenilacetileno reportada por Norman et al.	20
Esquema 11. Reação reportada por Gasparrini et al.	20
Esquema 12. Reações catalisadas por ouro que tiveram diinos como subprodutos.	21
Esquema 13. Sistema reacional reportado por Leyva-Pérez et al.	21
Esquema 14. Ciclo catalítico proposto para o mecanismo do homoacoplamento oxidativo de alcinos catalisado por ouro.	22
Esquema 15. Etapas do processo sol-gel.	23
Esquema 16. Reação de homoacoplamento do fenilacetileno.	28
Esquema 17. Reação genérica de homoacoplamento de alcinos.	29
Esquema 18. Reação de acoplamento cruzado entre o fenilacetileno e o 1-etinil-4-fluorobenzeno.	30
Esquema 19. Reação de acoplamento cruzado entre o fenilacetileno e o 4-etinilanisol.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura genérica de um diino conjugado.	11
Figura 2 – Espécies contendo diinos conjugados encontradas na natureza.	11
Figura 3 – Número de publicações sobre “catálise de ouro” de 1900 a maio de 2003.	19
Figura 4 – Subgrupos da classe II de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.	25
Figura 5 – Diferentes configurações de silsesquioxanos.	25
Figura 6 – Estrutura do silsesquioxano iônico SiDbCl ₂	26
Figura 7 – Estrutura simplificada do sólido XDb.	27
Figura 8 – Estrutura simplificada do material XDbAuCl ₄	28
Figura 9 – Espectro de ¹ H RMN do 1,4-difenilbutadiino em CDCl ₃	33
Figura 10 – Espectro de ¹ H RMN do fenilacetileno em CDCl ₃	34
Figura 11 – Espectro de RMN ¹³ C do 1,4-difenilbutadiino (11) em CDCl ₃	35
Figura 12 – Gráfico dos rendimentos dos testes de reciclabilidade.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxissilano
DABCO	1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano
Db	Grupo catiônico 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano
DCM	Diclorometano
py	Piridina
Rf	Fator de Retenção
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SiDbCl ₂	Silsesquioxano Cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazabicyclo[2,2,2]-octano
TEOS	Tetraetilortossilicato
THF	Tetraidrofurano
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilenodiamina
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
XDbAuCl ₄	Catalisador de ouro suportado em xerogel modificado com silsesquioxano iônico
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

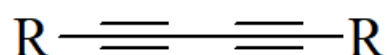
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1 DIINOS	14
3.2 CATÁLISE DE OURO	18
3.2.1 Catálise de ouro na síntese de diinos	19
3.3 SÍLICAS POROSAS	22
3.3.1 Processo sol-gel.....	22
3.3.2 Materiais híbridos à base de sílica e organossilanos.....	24
4 METODOLOGIA	26
4.1 O CATALISADOR	26
4.1.1 Síntese do silsesquioxano com o grupo iônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano	26
4.1.2 Síntese do xerogel de sílica mesoporoso	26
4.1.3 Reação de Grafting do xerogel com o silsesquioxano iônico SiDbCl₂	27
4.1.4 Imobilização do Au(III) na superfície do XDb	27
4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA O ACOPLAMENTO DE ALCINOS	28
4.3 REAÇÕES DE HOMOACOPLAMENTO OXIDATIVO DE DIFERENTES SUBSTRATOS ACETILÊNICOS	29
4.4 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO DE ALCINOS TERMINAIS	29
4.5 TESTES DE RECICLABILIDADE DO PRECURSOR CATALÍTICO	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS	31
5.2 HOMOACOPLAMENTO DE DIFERENTES SUBSTRATOS	35
5.3 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO	37
5.4 TESTES DE RECICLABILIDADE	38

6 CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICES	46
APÊNDICE A – Espectro de RMN ¹ H do 1,4-di- <i>p</i> -toluilbutadiino em CDCl ₃	46
APÊNDICE B – Espectro de RMN ¹ H do 1,4-di(4-metóxfenil)butadiino em CDCl ₃	46
APÊNDICE C – Espectro de RMN ¹ H do 1,4-di(4-fluorofenil)butadiino em CDCl ₃	47
APÊNDICE D – Espectro de RMN ¹ H do 1,4-di(3,5-di(trifluorometil)fenil)butadiino em CDCl ₃	47
APÊNDICE E – Espectro de RMN ¹ H do 2,7-dimetil-2,7-diol-3,5-octadiino em CDCl ₃	48
APÊNDICE F – Espectro de RMN ¹ H do 1,4-di(<i>p</i> -anilina)butadiino em CDCl ₃	48

1 INTRODUÇÃO

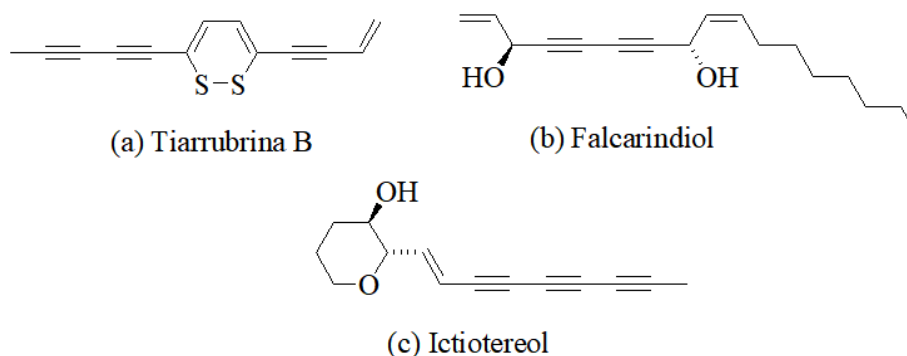
Diinos conjugados – ou 1,3-diinos – são compostos que possuem como base de sua estrutura duas ligações triplas conjugadas (Figura 1). São compostos de alta rigidez, linearidade e conjugação. São encontrados amplamente na natureza, desde organismos vivos até o espaço sideral.¹

Figura 1 – Estrutura genérica de um diino conjugado.



Diinos das mais diversas espécies são sintetizados por seres vivos, sobretudo plantas e microrganismos,² e suas estruturas estão muito associadas às mais diversas atividades biológicas, desde pigmentação até toxinas. Alguns exemplos de compostos contendo diinos em sua estrutura estão representados na Figura 2. A tiarrubrina B (Figura 2a) é responsável pela pigmentação da erva-de-Santiago (*Ambrosia trifida*), além de apresentar atividade fungicida, citotóxica, antiviral e antibiótica;³ o falcarindiol (Figura 2b) é o responsável pelo sabor amargo das cenouras, além de apresentar atividade antimicrobial e antibacteriana;^{4,5} ictiotereol (Figura 2c) é o constituinte ativo de plantas do gênero *Ichthyothere*, conferindo a estas plantas alta toxicidade a peixes e mamíferos, e foi tradicionalmente muito usado por povos indígenas da bacia do rio Amazonas como veneno em iscas para pesca.⁶

Figura 2 – Espécies contendo diinos conjugados encontradas na natureza.



Devido a suas estruturas rígidas e lineares, diinos também vêm sendo amplamente estudados na indústria de materiais como células solares, semicondutores, dispositivos emissores de luz etc.¹ Devido a suas características ópticas, elétricas e estruturais, compostos altamente insaturados, contendo diinos na base de sua estrutura, vêm sendo considerados

ideais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e fotoelétricos.⁷ Além disso, diinos também têm uma ampla gama de aplicações como blocos de construção na síntese orgânica, devido a sua cadeia carbônica altamente insaturada, que pode exibir fascinantes propriedades reacionais.⁸

Os principais métodos para a síntese de diinos envolvem acoplamento de alcinos terminais, sendo o mais clássico com catálise de cobre.^{1,8} Entretanto, reações de acoplamento catalisadas por cobre necessitam muitas vezes de quantidades quase estequiométricas – não catalíticas – de sais do metal, muitas vezes associadas ainda à utilização de aminas como ligantes em tais reações. Estes fatores desfavorecem o uso do cobre na catálise destas reações, de um ponto de vista econômico e ambiental.⁹ Neste contexto, surge o ouro como possibilidade para contorno deste problema. O ouro, tradicionalmente considerado um metal praticamente inerte em catálise, vem emergindo nos últimos anos como um poderoso catalisador em síntese orgânica,¹⁰ sendo inclusive relatados alguns trabalhos utilizando catalisadores de ouro para a síntese de diinos.⁹

Catálise heterogênea de ouro já se mostrou muito eficaz para diversas reações industrialmente importantes, e nanopartículas de ouro vêm demonstrando eficácia nas mais diversas aplicações, incluindo catálise, onde as partículas são adsorvidas em algum suporte.^{11,12} Em um catalisador heterogeneizado de nanopartículas metálicas, as moléculas do metal estão em clusters muito pequenos, bastante divididos, aumentando a superfície de contato. Além disso, comparado com catálise homogênea, a catálise heterogênea apresenta vantagens devido a facilidade de preparo, manejo, separação da mistura reacional, recuperação e reutilização.¹³

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Testar um catalisador de ouro suportado em xerogel mesoporoso de sílica modificado com silsesquioxano iônico, sintetizado por outro grupo de pesquisa, em reações de acoplamento oxidativo de alcinos terminais, visando a obtenção de 1,3-diinos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as condições reacionais para as reações de acoplamento de alcinos, utilizando o catalisador heterogêneo, variando solvente, quantidades dos reagentes, temperatura reacional e tempo reacional.
- Testar o catalisador em reações de homoacoplamento de diversos alcinos terminais visando a síntese dos mais diversos diinos conjugados simétricos e avaliação da capacidade do precursor no homoacoplamento de alcinos com diferentes propriedades estéricas e eletrônicas. Caracterizar os diinos formados via ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H).
- Testar o catalisador heterogêneo em reações de acoplamento cruzado de alcinos terminais e avaliar o método de acoplamento oxidativo como forma de síntese de diinos não simétricos.
- Testar uma mesma quantidade do catalisador em reações consecutivas de homoacoplamento do fenilacetileno, para avaliar sua capacidade de manter-se ativo ao longo de diversas reações (reciclabilidade).

3 REVISÃO DE LITERATURA

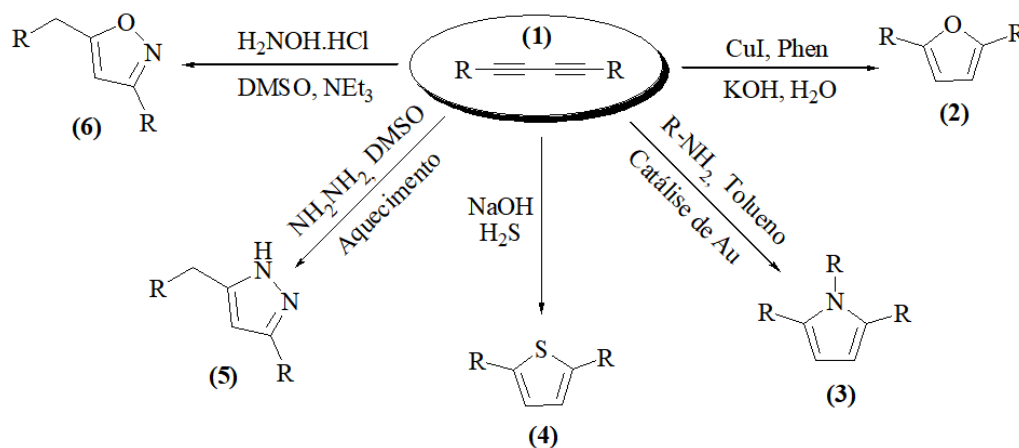
3.1 DIINOS

1,3-diinos – abreviados como diinos conjugados ou simplesmente diinos – são uma classe de compostos que contêm a estrutura buta-1,3-diino. Trata-se de uma estrutura conjugada, rígida e linear, com átomos de carbono de geometria sp , altamente insaturados. Devido a estas propriedades, diinos apresentam tanto boa estabilidade, a condições normais, quanto boa reatividade frente às condições adequadas,¹ o que torna-os compostos de grande importância na indústria química, farmacêutica e de materiais.

Segundo Shi e Lei, devido a sua estrutura rígida, diinos são facilmente “empilháveis” em células cristalinas e, portanto, formam mais facilmente sólidos cristalinos. Isto significa que diinos podem ser facilmente recristalizados e purificados separadamente de outros subprodutos. Diinos também são estáveis termicamente e frente a umidade: apesar da alta insaturação, a conjugação dos átomos de carbono fornece maior estabilidade. Ainda segundo Shi e Lei, diinos podem ser armazenados sob condições normais e permanecerem estáveis por anos; esta vantagem torna-os uma das estruturas orgânicas mais facilmente manejáveis.⁸

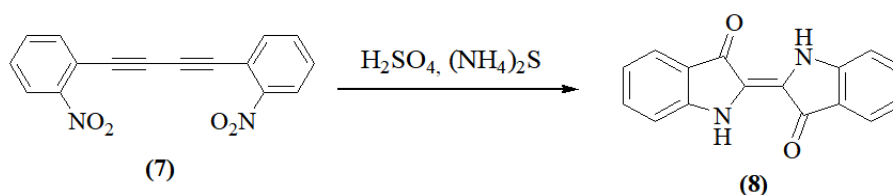
Por outro lado, sua cadeia carbônica altamente insaturada pode exibir propriedades reacionais fascinantes, sob as condições adequadas. Segundo Shi e Lei,⁸ 1,3-diinos podem sofrer polimerização quando irradiados por luz ultravioleta. Uma das principais aplicações de diinos em síntese orgânica também envolve o ataque de nucleófilos, levando à formação dos mais diversos compostos heterocíclicos. O Esquema 1 mostra alguns exemplos reportados, representando 1,3-diinos frente a diversos nucleófilos para formação de furanos (2),^{14,15} pirróis (3),¹⁵ tiofenos (4),¹⁶ pirazóis (5)¹⁷ e isoxazóis (6).¹⁸

Esquema 1. Ataques nucleofílicos a 1,3-diinos para formação de heterociclos.



Também já foi reportada a oxidação de diinos para a formação de moléculas mais complexas, tendo como exemplo a síntese do corante anil,¹⁹ representada no Esquema 2. A oxidação de diinos de Baeyer,²⁰ datada de 1882, é um dos exemplos reportados mais antigos de aplicações de diinos.

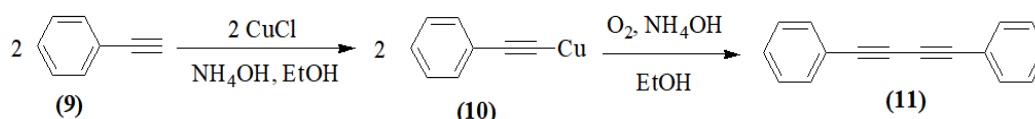
Esquema 2. Formação do corante anil a partir de diinos.



Diinos também têm importantes aplicações na síntese de produtos naturais² e farmacêuticos,²¹ polímeros acetilênicos conjugados,^{22,23} além de materiais eletrônicos e óticos.⁷

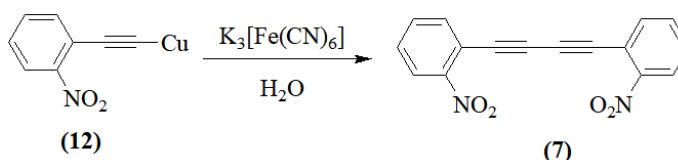
A história da síntese de 1,3-diinos iniciou em 1869, quando Carl Glaser observou que o fenilacetileno de cobre(I) (**10**) exposto ao ar sofre dimerização para difenildiacetileno (**11**) (Esquema 3). Posteriormente, este método de acoplamento estendeu-se a diversos compostos contendo grupo etinil terminal.

Esquema 3. Primeiro acoplamento do acetilênico observado por Glaser.



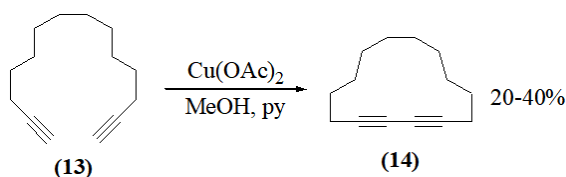
Em 1882, Baeyer utilizou ferricianeto de potássio, em vez do oxigênio do ar, como agente oxidante para a síntese do diino (**7**), como mostrado no Esquema 4. Trabalhos posteriores utilizaram outros agentes oxidantes nas reações de acoplamento, tais como sais de cobre(II), permanganato de potássio e peróxidos.¹⁹

Esquema 4. Dimerização acetilênica observada por Baeyer.



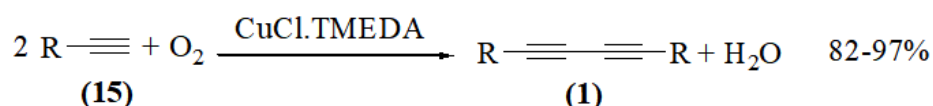
Um marco na evolução do acoplamento de acetilenos foi o método introduzido por Eglinton e Galbraith em 1956, utilizando excesso de acetato de cobre(II) em piridina (py) (Esquema 5). Este método permitiu, posteriormente, a preparação de uma variedade de novos compostos macrocíclicos.⁸

Esquema 5. Acoplamento acetilênico de Eglinton e Galbraith.



Em 1962, houve outro marco importante quando Hay realizou acoplamento oxidativo de acetilenos com O_2 na presença de quantidades catalíticas do ligante bidentado *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e cloreto de cobre(I)²⁴ (Esquema 6). Uma das grandes vantagens deste método é a solubilidade maior: onde antes havia acetileno de cobre, que precipita em soluções de cobre(I), a grande solubilidade do complexo cobre(I)-TMEDA permite que a reação ocorra satisfatoriamente, aumentando consideravelmente seu rendimento.¹⁹

Esquema 6. Condições do acoplamento acetilênico de Hay.



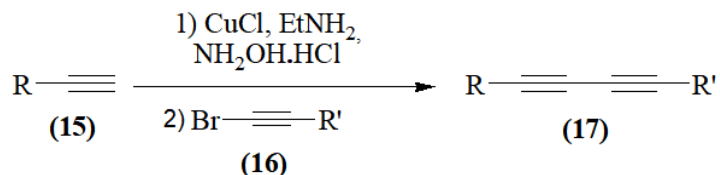
Chama-se genericamente reação de acoplamento de Glaser – ou acoplamento de Glaser-Hay – a reação de acoplamento acetilênico oxidativo baseada em sais de cobre.

As reações de Glaser-Hay fornecem, na grande maioria das vezes, somente diinos simétricos através de homoacoplamento de alcinos terminais, obtendo-se rendimentos muito baixos quando misturam-se alcinos terminais com diferentes substituintes, assim como baixa seletividade era observada. Apesar de alguns diinos não-simétricos obtidos por este método terem sido reportados, era sempre necessário um grande excesso de um alcino terminal em relação ao outro.¹

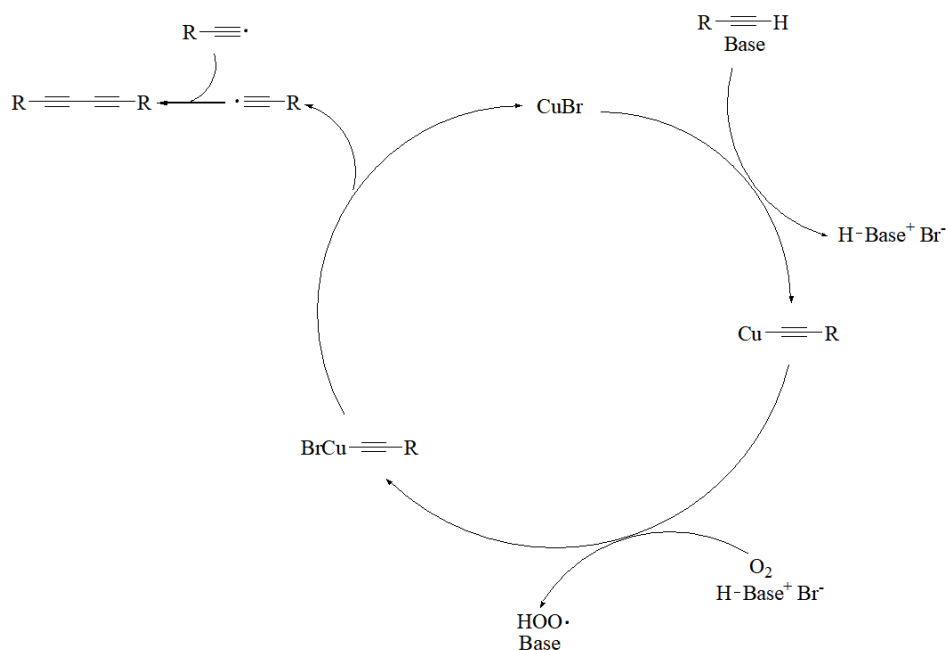
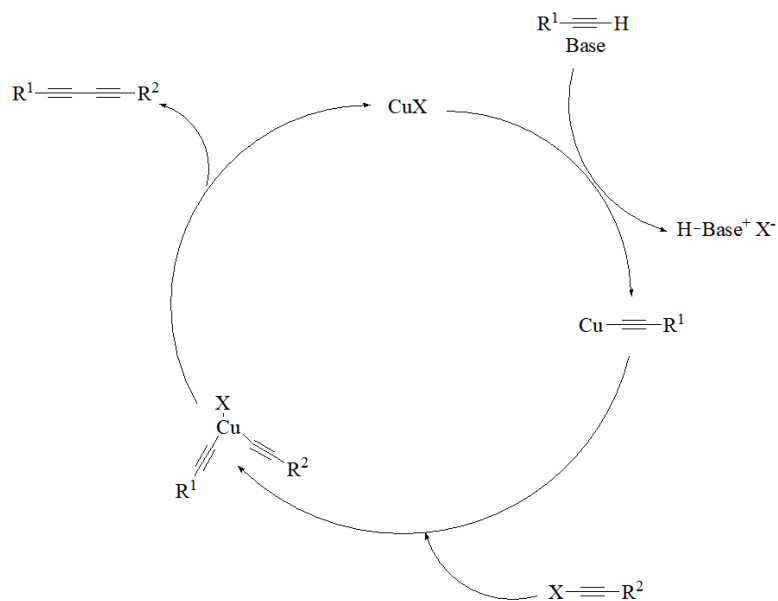
Paralelamente à evolução das reações de acoplamento oxidativo, Chodkiewicz e Cadiot reportaram em 1957 um método de acoplamento cruzado envolvendo um alcino

terminal e um 1-bromoacetileno, em presença de uma amina e quantidades catalíticas de um sal de cobre(I).¹⁹ A reação, que ficou conhecida como reação de acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz, forma ao final um diino não-simétrico, ou seja, com um fragmento de cada alcino terminal inicial, e está representada no Esquema 7.

Esquema 7. Condições da reação de acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz.



Atualmente, apesar do surgimento de novos métodos, permanecem sendo utilizados em larga escala as variantes do método de Glaser-Hay para homoacoplamento de alcinos terminais e as variantes do método de Cadiot-Chodkiewicz para acoplamento cruzado de alcinos terminais. O mecanismo do método de Glaser-Hay está representado no Esquema 8, e consiste em: 1) coordenação do alcino ao cobre, com ajuda de uma base; 2) oxidação do complexo, levando o cobre de Cu(I) para Cu(II); e 3) eliminação redutiva, recuperando a espécie de Cu(I) e liberando espécie radicalar do alcino, que prontamente reage com outra espécie radicalar para formar o diino. O mecanismo do método de Cadiot-Chodkiewicz está representado no Esquema 9, e consiste em 1) coordenação do primeiro alcino ao cobre, com ajuda de uma base; 2) adição oxidativa do segundo alcino ao complexo, formando espécie de Cu(III); e 3) eliminação redutiva, liberando o diino e recuperando a espécie de Cu(I).¹⁹

Esquema 8. Mecanismo do acoplamento de Glaser-Hay.**Esquema 9.** Mecanismo do acoplamento de Cadiot-Chodkiewicz.

3.2 CATÁLISE DE OURO

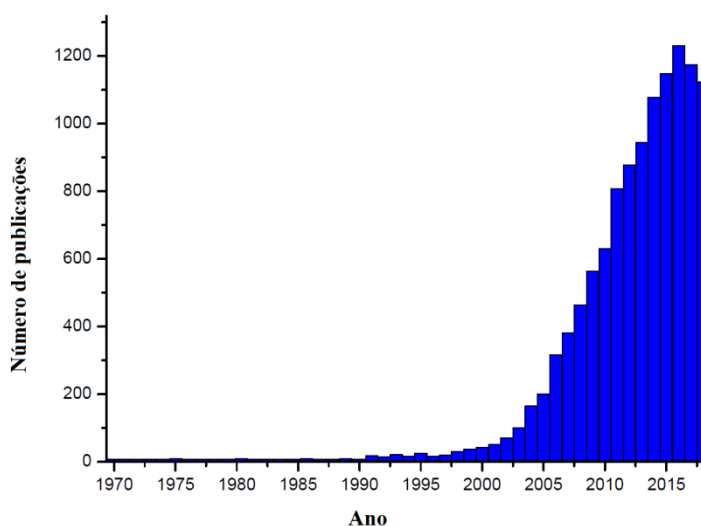
Por muito tempo, o ouro foi considerado um metal cataliticamente inativo, devido ao alto potencial redox do par Au(I)/Au(III). Existiam alguns trabalhos aplicando seu uso, como reportado por Bond,²⁵ mas nenhum destes havia demonstrado superioridade do ouro em relação a outros catalisadores.¹⁰ Em 1973, este quadro mudou quando Bond e colaboradores reportaram a hidrogenação de olefinas catalisada por ouro em diferentes suportes.²⁶ No início

da década de 1980, Haruta²⁷ e Hutchings²⁸ prognosticaram, independentemente, o ouro como um extraordinário catalisador, e posteriormente o demonstraram experimentalmente em reações em fase heterogênea,^{29,30} mostrando pela primeira vez que o ouro era o melhor catalisador para estas reações.

Por volta da mesma época, Ito e colaboradores³¹ reportaram o primeiro exemplo de reação aldólica com catálise assimétrica, aplicando um catalisador de Au(I) e um ligante de ferroceno enantiomericamente puro, configurando um marco para a catálise homogênea. Um passo seguinte muito importante foi a adição de nucleófilos a alcinos, primeiramente investigada por Fukuda e Utimoto em 1991,³² e depois estendida a olefinas por Hashmi em 2000.³³ Outro marco no avanço do desenvolvimento da catálise de ouro foi a oxidação seletiva de diferentes dióis utilizando oxigênio molecular, desenvolvida por Prati e Rossi.³⁴

Paradoxalmente, parte do crescimento recente do ouro em catálise atualmente deve-se justamente ao alto potencial redox do par Au(I)/Au(III), que previne mudanças indesejadas no estado de oxidação do metal ao longo do caminho reacional. É possível, entretanto, superar este potencial através do uso de agentes oxidantes potentes, como Selectfluor e perácidos.⁹ A Figura 3 mostra o impacto, desde 1970, que as inovações citadas anteriormente exerceram, mostrando o enorme crescimento no número de publicações sobre o tema “catálise de ouro”.

Figura 3 – Número de publicações sobre “gold catalysis” de 1970 a 2017.



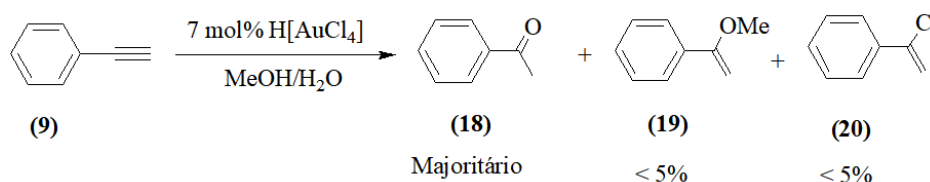
Fonte: base de dados Web of Science, consultado em 13/12/2018.

3.2.1 Catálise de ouro na síntese de diinos

Os primeiros experimentos de reações de alcinos catalisadas por ouro datam de 1976, quando Norman e colaboradores reportaram as reações de diferentes alcinos com ácido

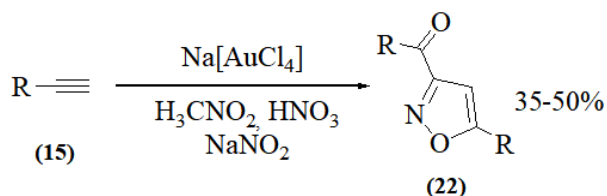
tetracloroáurico, resultando nas cetonas correspondentes como produto majoritário, junto com pequenas quantidades dos correspondentes metilviniléteres e cloretos de vinila.³⁵ A reação com fenilacetileno, representada no Esquema 10, chegou a alcançar quase seis *turnovers* (“rendimento” de 570%), deixando claro que tratava-se de um catalisador, e não de um simples oxidante estequiométrico.

Esquema 10. Reação do fenilacetileno reportada por Norman et al.



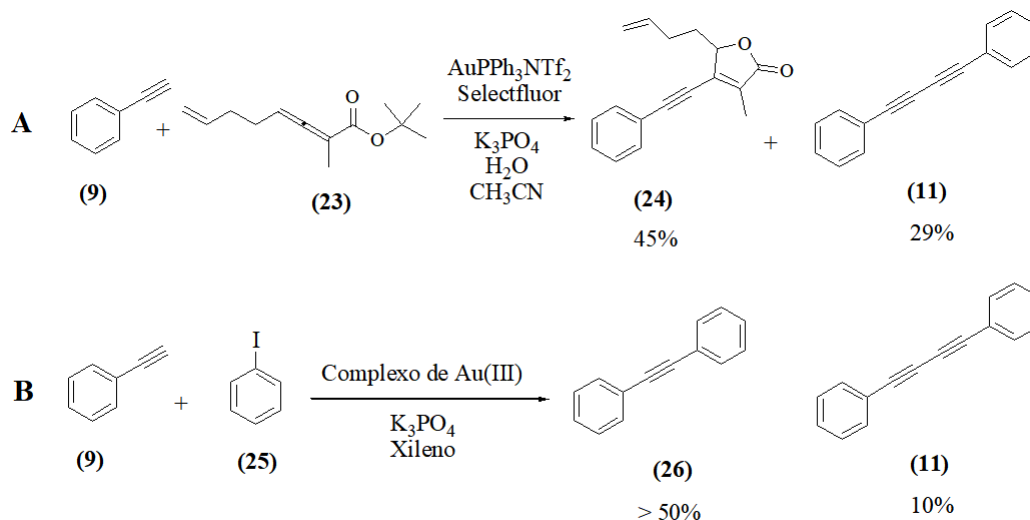
O primeiro exemplo de formação de ligação carbono-carbono foi reportado por Gasparriani, que, a partir de diversos alcinos, obteve os correspondentes oxazóis³⁶ (Esquema 11).

Esquema 11. Reação reportada por Gasparriani et al.



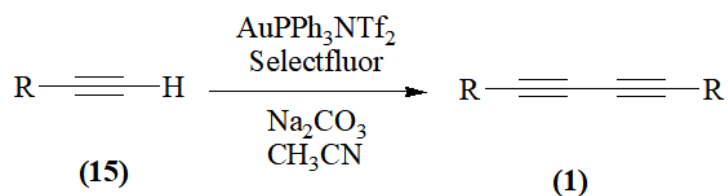
Foi observado que a formação de ligações C-C em alcinos, em sistemas catalisados por ouro, é favorecida pela oxidação *in situ* de Au(I) para Au(III) em sistemas homogêneos: Hopkinson e colaboradores observaram, em 2010, a formação de 1,4-difenilbutadiino (**11**) como subproduto da reação de alquinição oxidativa de alenoatos catalisada por ouro (Esquema 12, A).³⁷ O composto **11** também foi identificado e obtido como subproduto de reações de Sonogashira envolvendo o fenilacetileno (**9**) com iodobenzeno (**25**), quando a catálise destas reações era feita utilizando complexos de Au(III) ou nanopartículas de ouro (Esquema 12, B).³⁸⁻⁴⁰

Esquema 12. Reações catalisadas por ouro que tiveram diinos como subprodutos.

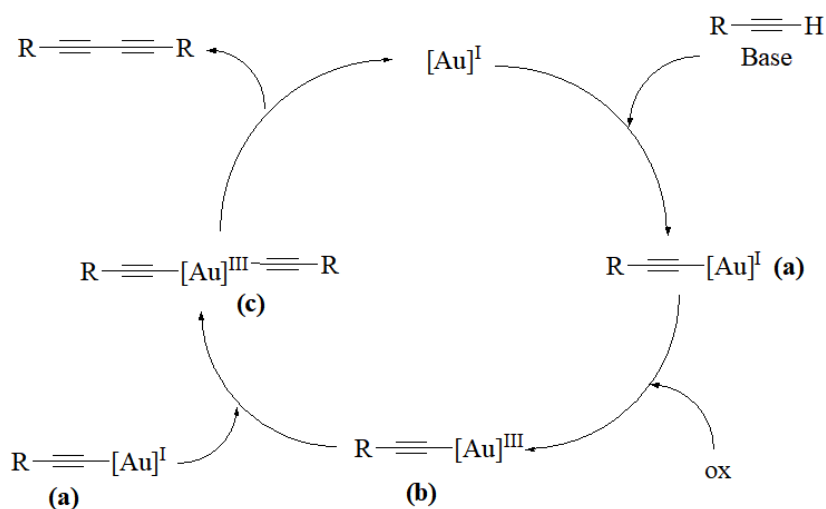


Entretanto, o primeiro exemplo de um sistema catalítico homogêneo à base de ouro para homoacoplamento de alcinos foi reportado somente em 2012, por Leyva-Pérez e colaboradores.⁹ A reação ocorreu em presença de base e oxidante, e está representada no Esquema 13. O Esquema 14 mostra simplificada o mecanismo proposto por Leyva-Pérez⁹ e por Zhu⁴¹ para esta reação de homoacoplamento oxidativo utilizando um catalisador de ouro genérico. Este mecanismo consiste em 1) coordenação do alcino ao complexo de ouro(I), geralmente com auxílio de uma base, formando o acetileno de ouro(I) identificado como **a**; 2) oxidação deste complexo a partir de algum oxidante (**ox**) para formação do complexo de ouro(III) identificado como **b**; 3) transmetalção dos ligantes de um segundo complexo **a** para o complexo **b**, formando o complexo **c**; e 4) eliminação redutiva do complexo **c**, liberando o produto final de homoacoplamento e restituindo o complexo de Au(I) original.

Esquema 13. Sistema reacional reportado por Leyva-Pérez et al.



Esquema 14. Ciclo catalítico proposto para o mecanismo do homoacoplamento oxidativo de alcinos catalisado por ouro.



O sistema utilizado por Leyva-Pérez é muito similar ao método de Glaser-Hay, sendo também um método de homoacoplamento oxidativo de alcinos terminais. O método, posteriormente, também foi expandido para acoplamento cruzado de alcinos,^{42,43} e inclusive para reações intramoleculares de acoplamento para formação de diinos cíclicos.⁴⁴

3.3 SÍLICAS MESOPOROSAS

Desde sua descoberta, sílicas mesoporosas vêm atraindo muita atenção devido a suas propriedades únicas como estruturas de poros ordenadas, grandes áreas específicas, ampla gama de possíveis morfologias, entre outros. Um dos principais métodos de preparação de sílicas mesoporosas é a síntese através do processo sol-gel, utilizando, sobretudo, tetraetil ortossilicato (TEOS). Sílicas mesoporosas obtidas através do processo sol-gel são materiais funcionais com uma impressionante quantidade de aplicações, como adsorção, cromatografia, catálise, biotecnologia, entre diversas outras.⁴⁵

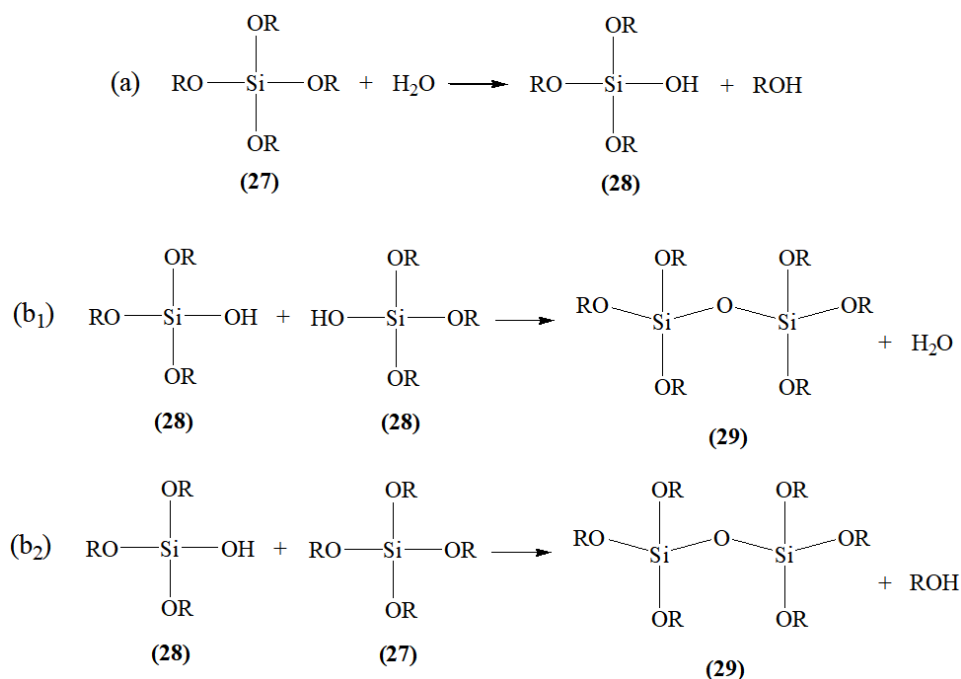
3.3.1 Processo sol-gel

O processo de sol-gel é um método *one-pot* muito utilizado na síntese de materiais à base de sílica, e envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação, a baixas temperaturas. O método é baseado na hidrólise e condensação, geralmente de um alcóxido de silício ou metais como alumínio, titânio e zircônio, e estas reações resultam na transição de um líquido para um sólido, onde os reagentes iniciais

encontram-se dissolvidos neste líquido.⁴⁶ Como o próprio nome indica, o processo de sol-gel envolve qualquer rota de síntese onde, em algum determinado momento, ocorra uma transição de um sistema *sol* para um sistema *gel*. Utiliza-se o termo *sol* para definir uma dispersão de partículas coloidais (1-100 nm de dimensão) estáveis em um sistema fluido, enquanto o termo *gel* se refere a um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios.⁴⁷

Um típico processo sol-gel ocorre em duas etapas consecutivas e frequentemente sobrepostas: 1) hidrólise dos grupos alcóxidos do precursor inorgânico, formando grupos reativos do tipo silanol (Esquema 15a) e 2) condensação dos grupos silanol, levando à formação do sol e, posteriormente, do gel (Esquemas 15b₁ e 15b₂).⁴⁸

Esquema 15. Etapas do processo sol-gel.



Na hidrólise, um dos grupos alcóxido do alcóxissilano (27) é substituído por uma hidroxila, em uma reação com água, formando grupos silanóis (Si-OH) e álcool. Na condensação, grupos silanóis reagem com outros grupos silanóis (b₁) ou com outros alcóxidos (b₂) para formar siloxanos (Si-O-Si) e água (b₁) ou alcoóis (b₂). Na etapa de condensação ocorre a formação de oligômeros siloxanos – denominado o processo sol propriamente dito –, e posteriormente estes se interconectam formando uma rede tridimensional, caracterizando a etapa gel. O produto condensado de sílica formado é um xerogel poroso, cujos poros surgem dos espaços intersticiais entre as partículas primárias que são condensadas.⁴⁷

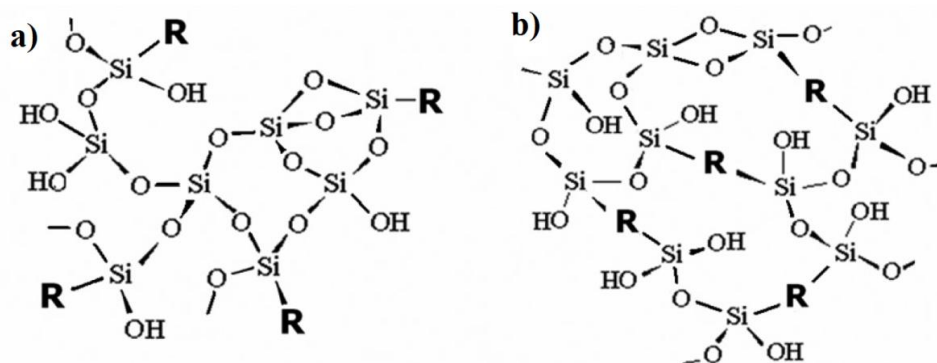
Como as reações de gelificação dos alcóxidos são lentas, é comum o uso de catalisadores, que podem ser ácidos ou básicos e, dependendo destes, formarão materiais com diferentes propriedades.^{49,50} Diversas características dos materiais formados, tais como textura, morfologia, composição e reatividade, também são influenciadas – e podem ser controladas – pela variação dos parâmetros do processo, como temperatura, tipo de precursor, solventes, quantidades de reagentes, pH do meio, entre outros.^{51,52} Materiais à base de sílica obtidos via método sol-gel também têm despertado grande interesse devido às propriedades ópticas de transparência na região do visível, resistência mecânica e estabilidade térmica.^{45,51}

3.3.2 Materiais híbridos à base de sílica e organossilanos

Materiais híbridos são compostos formados por dois constituintes de distintas características, em escala microscópica, e que acabam por adquirir características intermediárias entre ambos os compostos de origem, ou inclusive novas características. Os compostos mais comumente encontrados são os híbridos orgânico-inorgânicos; estes podem ser classificados como nanocompósitos em escala molecular, onde pelo menos um dos componentes – seja o orgânico ou o inorgânico – com uma escala de tamanho da ordem de nanômetros.⁵³ Devido à mistura dos componentes em escala molecular, estes materiais são homogêneos. Entretanto, suas propriedades refletem a natureza química dos compostos de origem.⁵⁴

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser separados em duas diferentes classes, de acordo com a natureza da interface que combina ambos os componentes. Nos híbridos de Classe I, os componentes orgânicos e a rede inorgânica interagem fracamente, através de ligações do tipo de hidrogênio, de Van der Waals e eletrostáticas. Já nos híbridos de Classe II, os componentes estão ligados através de ligações covalentes ou iônico-covalentes.⁵⁵ Os híbridos de classe II ainda podem ser divididos em dois tipos: 1) os que apresentam o componente orgânico preso de forma pendente à matriz inorgânica (Figura 4a); e 2) os que apresentam o componente orgânico preso em ponte à matriz inorgânica (Figura 4b).⁴⁶

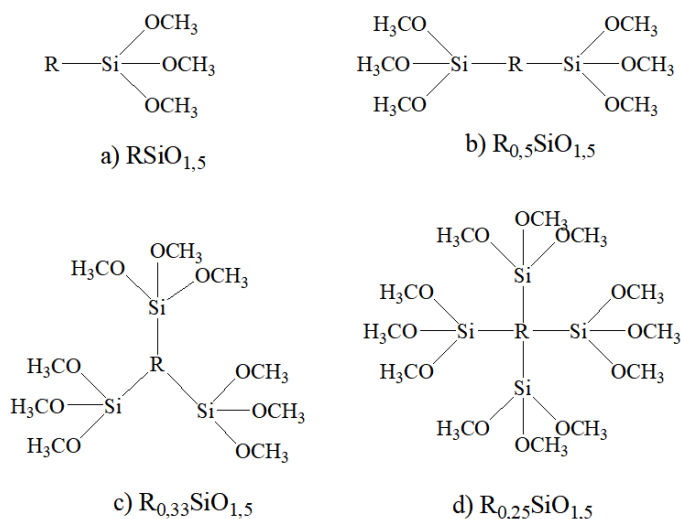
Figura 4 – Subgrupos da classe II de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.



Fonte: adaptado de Benvenutti, 2009.⁴⁶

Se, durante o processo de gelificação do processo sol-gel, não for adicionado um precursor do componente inorgânico (ortossilicatos de tetraalquila), mas somente organossilanos como precursores do componente orgânico, tendo estes três grupos alcóxidos ligados ao silício, o resultado será um material híbrido com alto conteúdo orgânico. Estes materiais são chamados silsesquioxanos,⁴⁶ onde a proporção oxigênio/silício é de 1,5 (sesqui). O grupo orgânico do organossilano pode estar ligado tanto na forma pendente (Figura 5a) ou na forma ponte (Figuras 5b, 5c e 5d), e as fórmulas moleculares mínimas do híbrido mudam de acordo com cada configuração (considerando reticulação completa).

Figura 5 – Diferentes configurações de silsesquioxanos.



Silsesquioxanos iônicos têm sido aplicados como estabilizadores de nanopartículas metálicas, filmes finos com propriedades adsorventes, veículos para inserção de nanotubos magnéticos em matrizes inorgânicas e na confecção de dispositivos eletrônicos.⁵⁶

4 METODOLOGIA

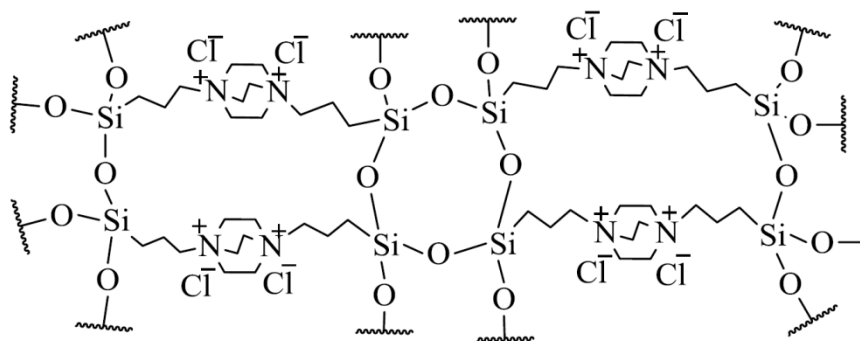
4.1 O CATALISADOR

O catalisador utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo então aluno de mestrado Cezar Augusto Didó, orientado pelo professor Edilson Valmir Benvenuti, para sua dissertação de mestrado. O processo detalhado da síntese do material está descrito na dissertação⁵⁶ e será mostrado resumidamente aqui.

4.1.1 Síntese do silsesquioxano com o grupo iônico 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano

Dissolveu-se 2,24 g (0,02 mol) de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano (DABCO) em 27 mL de *N,N*-dimetilformamida, e adicionou-se 7,35 mL (0,04 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). Reagiu-se por 72 h, a 75 °C. O precipitado formado foi lavado com *N,N*-dimetilformamida e metanol e seco a 70 °C. Em seguida, 5,8 g do precipitado formado foram dissolvidos em 39 mL de *N,N*-dimetilformamida, e adicionou-se 1,16 mL de água e 0,1 mL de HF para catálise da etapa de condensação, a 70 °C. Depois, o sistema manteve-se em repouso a 40 °C. O sólido formado é o silsesquioxano iônico cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabicyclo[2,2,2]-octano, identificado simplificada-mente como SiDbCl₂, e representado na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura do silsesquioxano iônico SiDbCl₂.



Fonte: Didó, 2018.⁵⁶

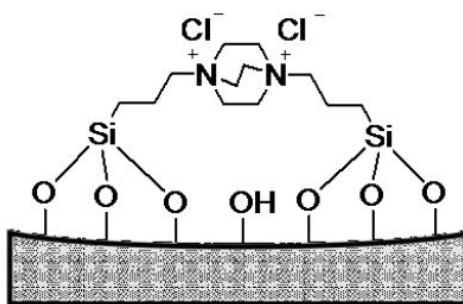
4.1.2 Síntese do xerogel de sílica mesoporoso

A 5 mL de etanol, adicionou-se 5 mL (0,022 mol) do precursor inorgânico tetraetilortossilicato (TEOS), 2 mL de água e 2 gotas de HF, sob agitação magnética. Manteve-se a reação em condições ambiente por duas semanas para gelificação, e ao final o sólido obtido foi triturado, lavado e seco sob vácuo.

4.1.3 Reação de *Grafting* do xerogel com o silsesquioxano iônico SiDbCl₂

Primeiramente, o xerogel foi ativado por dois dias sob vácuo a 140 °C. Então, 2,40 g deste material foi adicionado a 30 mL de uma solução aquosa contendo 0,96 g do silsesquioxano iônico SiDbCl₂, e manteve-se sob agitação magnética por 24 h a temperatura ambiente. O sólido obtido foi seco a temperatura ambiente, lavado com água destilada e etanol e por fim seco a 80 °C. O material obtido foi nomeado XDb, e trata-se do xerogel funcionalizado com o silsesquioxano iônico em sua superfície. A estrutura de XDb está representada simplificada na Figura 7.

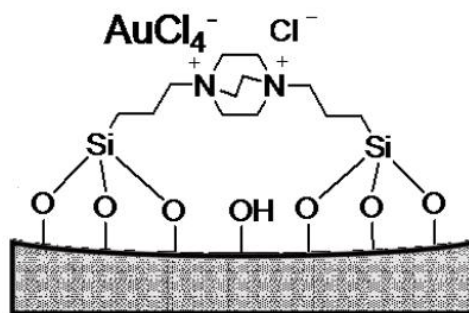
Figura 7 – Estrutura simplificada do sólido XDb.



Fonte: adaptado de Didó, 2018.⁵⁶

4.1.4 Imobilização do Au(III) na superfície do XDb

A 2,41 g de XDb, foram adicionados 20 mL de uma solução de H₂AuCl₄ 4.10⁻³ mol L⁻¹. Manteve-se a mistura em agitação mecânica por 2 horas, a temperatura ambiente. O sobrenadante foi removido, e o sólido foi lavado diversas vezes com água destilada e seco sob vácuo a temperatura ambiente. O material resultante, representado simplificada na Figura 8, foi nomeado XDbAuCl₄.

Figura 8 – Estrutura simplificada do material XDbAuCl₄.

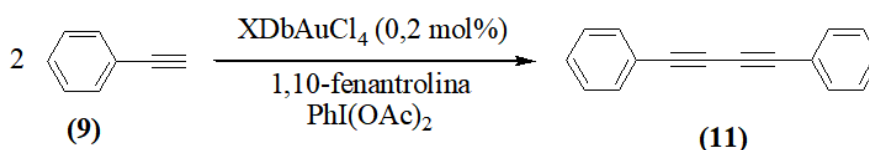
Fonte: adaptado de Didó, 2018.⁵⁶

Todo o processo de síntese do material foi acompanhado por caracterizações de análise termogravimétrica, análise textural, isothermas de adsorção e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). O material XDbAuCl₄ foi então o material testado como catalisador heterogêneo nas posteriores reações de acoplamento. A quantidade de ouro no material foi estimada a partir da quantidade oferecida, considerando 100% de adsorção do Au(III) na superfície: 0,03 mmol de Au(III) por grama de material.

4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA O ACOPLAMENTO DE ALCINOS

A reação escolhida para ter seus parâmetros otimizados foi a do homoacoplamento do fenilacetileno em fase heterogênea (Esquema 16). Todas as reações foram realizadas em um tubo Schlenk, em atmosfera de argônio e sob agitação magnética. No tubo, previamente flambado e selado sob argônio, 30 μ L (0,27 mmol) de fenilacetileno (9) foram dissolvidos em 3 mL do solvente determinado; adicionou-se 18 mg do catalisador XDbAuCl₄ (aproximadamente 0,54 μ mol de Au(III)) e as quantidades determinadas do ligante 1,10-fenantrolina e do oxidante diacetato de iodobenzeno. A temperatura então foi ajustada e o sistema foi mantido sob agitação magnética pelo tempo determinado. A proporção do precursor catalítico nas reações foi de 0,2 mol% em relação ao substrato.

Esquema 16. Reação de homoacoplamento do fenilacetileno.

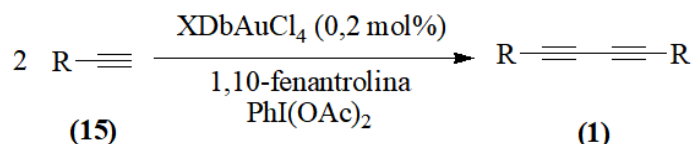


Ao final das reações, o sistema era aberto e resfriado (se em temperatura acima da ambiente), a mistura homogênea era removida e cada produto era purificado via cromatografia em coluna. Após, o produto era seco sob vácuo e pesado, para cálculo de rendimento. Os parâmetros variados ao longo das reações foram a quantidade de ligante, a quantidade de oxidante, o solvente reacional, a temperatura do sistema e o tempo de reação.

4.3 REAÇÕES DE HOMOACOPLAMENTO OXIDATIVO DE DIFERENTES SUBSTRATOS ACETILÊNICOS

Todas as reações foram realizadas em um tubo Schlenk, sob atmosfera de argônio, com proporção de 0,2 mol% do catalisador XDbAuCl₄ em relação ao substrato escolhido. As condições reacionais de todos os testes foram as otimizadas previamente. Ao final das reações, cada produto foi purificado por cromatografia em coluna, seco sob vácuo e pesado para cálculo de rendimento. Os produtos foram caracterizados por cromatografia em camada delgada (CCD) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). O Esquema 17 mostra genericamente a equação representando as reações testadas, onde R representa os diversos grupos substituintes dos alcinos terminais.

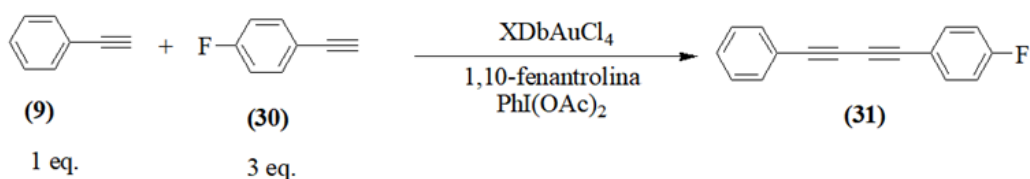
Esquema 17. Reação genérica de homoacoplamento de alcinos.



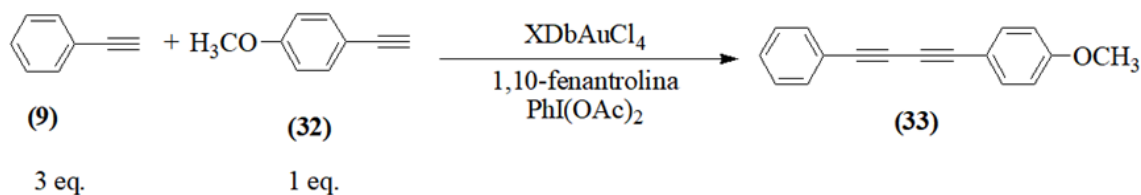
4.4 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO DE ALCINOS TERMINAIS

Foram realizadas duas reações de acoplamento cruzado, ambas sob as condições reacionais otimizadas anteriormente. Na primeira, reagiu-se 1 equivalente do fenilacetileno (9) com 3 equivalentes do 1-etinil-4-fluorobenzeno (30) (Esquema 18). Na segunda, reagiu-se 3 equivalentes do fenilacetileno (9) com 1 equivalente de 4-etinilanisol (32) (Esquema 19). Em ambas as reações, a proporção de catalisador utilizada foi de 0,4 mol% em relação aos reagentes limitantes (estruturas **9** no Esquema 18 e **32** no Esquema 19).

Esquema 18. Reação de acoplamento cruzado entre o fenilacetileno e o 1-etinil-4-fluorobenzeno.



Esquema 19. Reação de acoplamento cruzado entre o fenilacetileno e o 4-etinilanisol.



Os produtos de ambas as reações foram purificados por cromatografia em coluna e caracterizados por CCD e RMN ^1H .

4.5 TESTES DE RECICLABILIDADE DO PRECURSOR CATALÍTICO

O fato das reações ocorrerem em fase heterogênea dá a vantagem de que o catalisador pode ser recuperado e reutilizado em reações posteriores. Então, decidiu-se testar o catalisador XDBuAuCl₄ em reações consecutivas de homoacoplamento, para avaliar sua possibilidade de reutilização e atividade ao longo de diversas reações.

A reação de base foi a de homoacoplamento do fenilacetileno (Esquema 16), sob as condições reacionais otimizadas, com proporção de 0,2 mol% do catalisador XDBuAuCl₄. Ao final de cada reação, a fase líquida do sistema reacional foi diluída e removida, enquanto o precursor foi decantado, permanecendo no tubo Schlenk, onde a reação seguinte seria realizada. Os produtos de cada reação foram purificados por cromatografia em coluna.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

A reação testada foi a do homoacoplamento do fenilacetileno. Os parâmetros escolhidos para ser otimizados foram a quantidade de oxidante (diacetato de iodobenzeno), a quantidade de ligante (1,10-fenantrolina), o solvente utilizado, a temperatura da reação e o tempo reacional. A escolha do diacetato de iodobenzeno como oxidante e da 1,10-fenantrolina como ligante foi baseada no artigo reportado por Peng et al.⁴², utilizando estes mesmos compostos em reações de acoplamento cruzado de alcinos.

Os rendimentos obtidos para a reação de homoacoplamento do fenilacetileno em diferentes parâmetros reacionais estão representados na Tabela 1. Como condições iniciais, escolheu-se realizar a reação utilizando 0,4 equivalentes do ligante 1,10-fenantrolina; 1,5 equivalentes do oxidante diacetato de iodobenzeno; diclorometano (DCM) como solvente; temperatura de 25 °C; e tempo reacional de 6 horas (Entrada 1). Não houve formação do diino (11). Partindo disto, então, primeiro testou-se o efeito da temperatura da reação (Entradas 1 e 2): aumento de 25 para 70 °C resultou em formação do produto com rendimento de 37%.

Depois disso, testou-se o efeito do tempo reacional (Entradas 2 e 3). Mostrou-se que o tempo de 18 horas é suficiente para ocorrer acoplamento praticamente quantitativo nestas condições; portanto, manteve-se este parâmetro.

Depois, avaliou-se as quantidades necessárias do ligante e do oxidante. Os rendimentos nulos ou baixíssimos dos testes 4 e 5 mostraram que a presença de ambos é necessária para que a reação ocorra. Experimentou-se então diminuir as quantidades de ambos em relação ao teste 3. A Entrada 6 mostra que pode-se diminuir a quantidade de oxidante de 1,5 equivalentes para 1,0 equivalente sem haver queda no rendimento. Entretanto, o rendimento cai significativamente quando muda-se a quantidade de oxidante para 0,5 equivalentes, portanto, a quantidade otimizada foi de 1,0 equivalente de oxidante. A diminuição da quantidade de ligante de 0,4 equivalentes para 0,2 equivalentes também resultou em queda do rendimento, portanto, manteve-se em 0,4.

Por fim, testou-se diferentes solventes para a reação: clorofórmio (Entrada 9), tetraidrofurano (Entrada 10) e etanol (Entrada 11). Todas as três reações levaram à formação do produto desejado em rendimentos mais baixos, mostrando que então o diclorometano é o solvente mais adequado. O diclorometano tem a desvantagem de ter ponto de ebulição de 39,6 °C; portanto, estando em um sistema a 70 °C, é crucial que o sistema esteja fechado para evitar perdas. E, sendo sistema fechado com temperaturas altas e solvente volátil, a pressão no

sistema é maior. Entretanto, por ter o maior rendimento, escolheu-se o diclorometano como solvente para as reações.

Tabela 1 – Dados da otimização das reações de homoacoplamento do fenilacetileno.

2 $\xrightarrow[\text{PhI(OAc)}_2]{\text{XDbAuCl}_4 (0,2 \text{ mol}\%), \text{1,10-fenantrolina}}$

Teste ^a	Oxidante (equiv.)	Ligante (equiv.)	Solvente	T (°C)	Tempo (h)	Rendimento ^b (%)
1	1,5	0,4	DCM	25	6	-
2	1,5	0,4	DCM	70	6	37
3	1,5	0,4	DCM	70	18	>99
5	-	0,4	DCM	70	18	-
4	1,5	-	DCM	70	18	4
6	1,0	0,4	DCM	70	18	>99
7	0,5	0,4	DCM	70	18	54
8	1,0	0,2	DCM	70	18	84
9	1,0	0,4	CHCl ₃	70	18	53
10	1,0	0,4	THF	70	18	9
11	1,0	0,4	EtOH	70	18	78

(a) Reações realizadas em atmosfera de argônio, sob agitação magnética, com 3 mL do solvente para cada 0,25 mmol do substrato; (b) produto purificado por cromatografia em coluna.

Com base nos dados, a melhor condição, considerando maior rendimento e menor gasto, é a contida na Entrada 6: diclorometano como solvente; 1,0 equivalente de oxidante diacetato de iodobenzeno; 0,4 equivalentes de ligante 1,10-fenantrolina; temperatura de 70 °C; e 18 horas de tempo reacional.

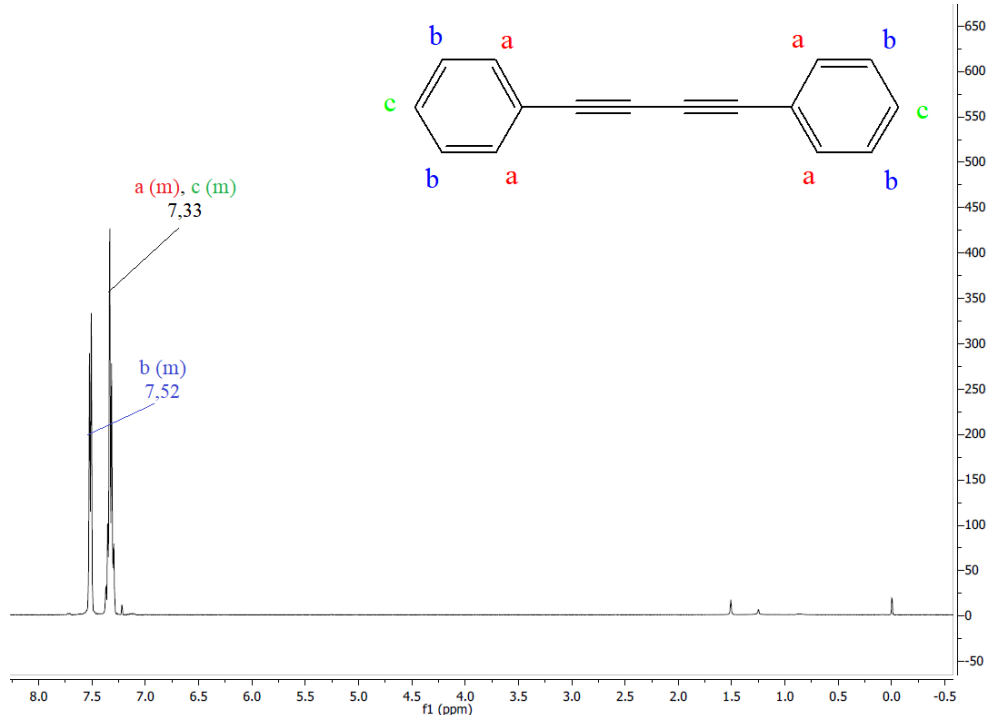
Foram também realizadas reações utilizando outras duas espécies de iodo hipervalente como oxidante: triflato de difeniliodo ((Ph)₂IOTf) e bis(trifluoroacetoxi)iodobenzeno (PhI(OCOCF₃)₂). Ambas as reações apresentaram conversão completa (>99%), mostrando então que outras espécies de iodo hipervalente são eficientes na reação, não apenas o diacetato de iodobenzeno.

É importante também ressaltar que a quantidade de catalisador utilizada foi de apenas 0,2 mol%; esta quantidade é muito pequena, principalmente em comparação a reações

análogas utilizando catálise de cobre, onde, apesar dos avanços no método de Glaser-Hay e derivados, continua sendo necessário uso de 10 mol% ou mais de catalisador.⁵⁷⁻⁵⁹ Portanto, o catalisador XDbAuCl₄ mostrou grande eficiência nas reações de acoplamento, além de grande vantagem em relação a catalisadores de cobre.

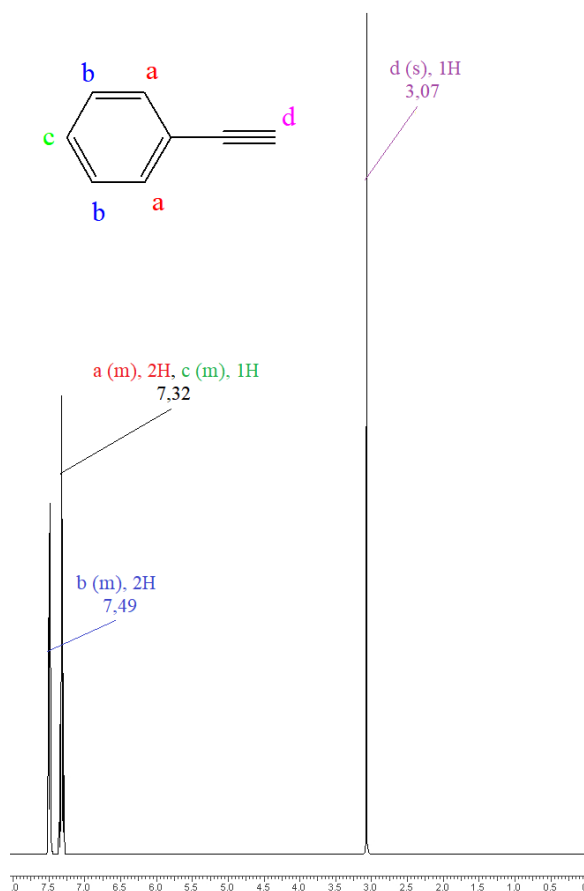
O produto das reações foi caracterizado por RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), e o espectro obtido está apresentado na Figura 9, com os sinais devidamente identificados.

Figura 9 – Espectro de RMN ¹H do 1,4-difenilbutadiino (**11**) em CDCl₃.



Em deslocamento químico (δ) de 7,52 ppm, identifica-se um multipeto com integral equivalente a 4 H, atribuído aos quatro hidrogênios das posições **b**; em $\delta = 7,33$ ppm, tem-se um multipeto com integral equivalente a 6, atribuído aos seis hidrogênios nas posições **a** e **c**. Pôde-se atribuir o espectro ao 1,4-difenilbutadiino observando a ausência do sinal referente ao hidrogênio do carbono terminal da ligação tripla do fenilacetileno (**9**), com δ em torno de 3,0 ppm, como pode-se observar no espectro do fenilacetileno, retirado da literatura,⁶⁰ apresentado na Figura 10. A ausência deste sinal – enquanto os outros sinais, entre 7,0 ppm e 7,5 ppm, permanecem presentes – mostra que o hidrogênio terminal da ligação tripla não está mais presente na estrutura, indicando que houve a formação do diino.

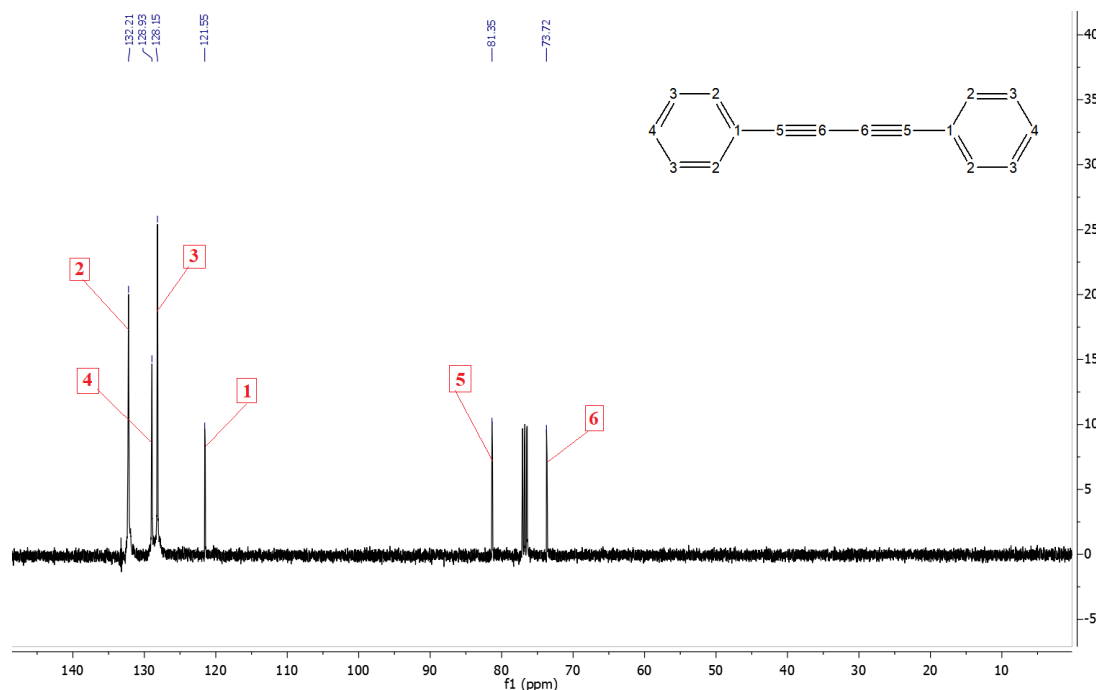
Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do fenilacetileno (**9**) em CDCl_3 .



Fonte: Adaptado de Abraham e Reid, 2001.⁶⁰

O 1,4-difenilbutadiino também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C), a 126 Hz e em CDCl_3 , e o espectro obtido está apresentado na Figura 11, com os sinais já atribuídos a cada respectivo átomo de carbono da estrutura. Observa-se claramente a diferença de δ entre os sinais referentes aos carbonos aromáticos (posições 1-4) e aos carbonos acetilênicos (posições 5 e 6), e pode-se diferenciar facilmente os carbonos referentes a cada posição pela sua desblindagem.

Figura 11 – Espectro de RMN ^{13}C do 1,4-difenilbutadiino (**11**) em CDCl_3 .



5.2 HOMOACOPLAMENTO DE DIFERENTES SUBSTRATOS

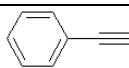
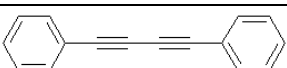
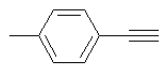
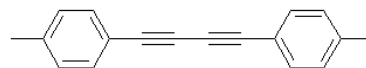
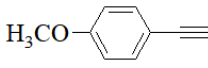
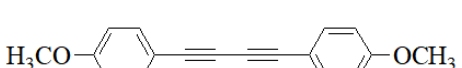
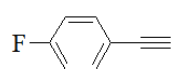
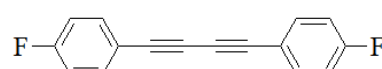
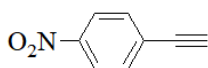
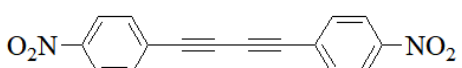
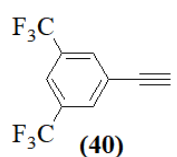
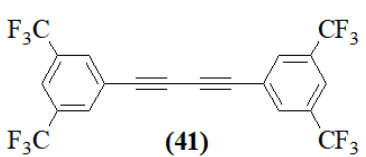
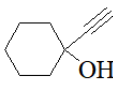
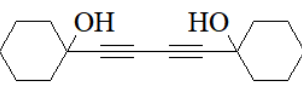
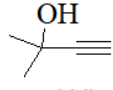
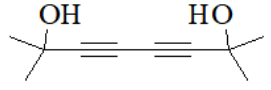
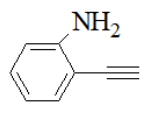
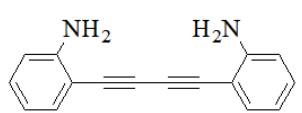
Os rendimentos para as reações de homoacoplamento de diferentes alcinos, nas condições reacionais otimizadas, estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que a maioria das reações levou à formação dos produtos de interesse em rendimentos de bons a excelentes. O teste com alcino alifático (Entrada 8) resultou em conversão completa do alcino para diino; e todos os testes com alcinos aromáticos apresentaram rendimentos maiores que 60%. Destes, os maiores rendimentos – todos maiores ou iguais a 90% – foram dos testes de alcinos aromáticos com substituintes doadores de densidade eletrônica (Entradas 2, 3 e 9), enquanto alcinos com substituintes retiradores de densidade eletrônica (Entradas 4, 5 e 6) exibiram rendimentos mais moderados – entre 60 e 80%.

O rendimento mais baixo dos testes realizados foi o do homoacoplamento do 1-etinil-1-ciclohexanol (**42**) (Entrada 7), de apenas 30%. Este rendimento baixo provavelmente deve-se ao fato do grupo OH estar na mesma posição que a ligação tripla, aumentando o impedimento estérico e assim dificultando a coordenação do metal, causando menor conversão do alcino ao diino.

É importante também notar a Entrada 9 – homoacoplamento da 2-etinilanilina. Um catalisador análogo de cobre não seria capaz de realizar este acoplamento, pois a coordenação do cobre ao nitrogênio da anilina é muito forte, impedindo sua coordenação à ligação tripla e,

assim, impossibilitando que a reação prossiga. Já o teste utilizando o catalisador XDbAuCl₄ apresentou rendimento de 91%, exibindo então outra vantagem frente ao uso de cobre.

Tabela 2 – Resultados das reações de homoacoplamento de alcinos variados.

$2 \text{ R}-\text{C}\equiv\text{C} \xrightarrow[\text{1,10-fenantrolina, PhI(OAc)}_2]{\text{XDbAuCl}_4 (0,2 \text{ mol}\%)} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$			
(15)		(1)	
Teste ^a	Alcino de partida	Diino formado	Rendimento ^b (%)
1	 (9)	 (11)	>99
2	 (34)	 (35)	90
3	 (32)	 (36)	92
4	 (30)	 (37)	63
5	 (38)	 (39)	74
6	 (40)	 (41)	70
7	 (42)	 (43)	30
8	 (44)	 (45)	>99
9	 (46)	 (47)	91

(a) Testes realizados em atmosfera de argônio, sob agitação magnética, utilizando 0,4 equivalentes de 1,10-fenantrolina; 1,0 equivalente de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$; 3 mL de diclorometano para cada 0,25 mmol de substrato; temperatura de 70 °C; e tempo reacional de 18 h. (b) Produtos purificados por cromatografia em coluna.

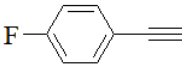
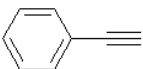
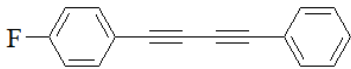
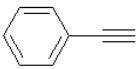
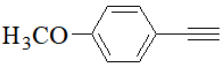
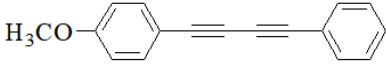
Os espectros de RMN ^1H dos diinos formados estão apresentados na Figura 9 e nos Apêndices deste trabalho. Os produtos foram caracterizados da mesma maneira que o 1,4-difenilbutadiino (**11**) no item 5.2: observando a ausência do sinal referente ao hidrogênio no carbono terminal do alcino de partida no espectro de RMN do produto.

Os resultados, portanto, mostraram que o catalisador mostrou boa aplicabilidade para diversos substratos frente a reações de homoacoplamento, além de vantagens frente a outros catalisadores mais convencionais.

5.3 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO

Ambas as reações foram feitas sob as condições otimizadas anteriormente – diclorometano como solvente; 0,4 equivalentes da 1,10-fenantrolina; 1,0 equivalente do diacetato de iodobenzeno; temperatura de 70 °C; e tempo reacional de 18 horas. Escolheu-se utilizar 1 equivalente do acetileno mais reativo para 3 equivalentes do acetileno menos reativo, para desta maneira evitar que o acetileno mais reativo faça homoacoplamento mais rapidamente. O rendimento do produto de acoplamento cruzado entre o fenilacetileno e o 1-etinil-4-fluorobenzeno (Estrutura **31**) foi de 61%. Já a reação de acoplamento entre o fenilacetileno e o 4-etinilanisol (Estrutura **33**) teve rendimento de 77%. Estes dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das reações de acoplamento cruzado de alcinos terminais.

$\text{R}^1\text{—}\equiv + \text{R}^2\text{—}\equiv \xrightarrow[\text{PhI}(\text{OAc})_2]{\text{XDbAuCl}_4, \text{1,10-fenantrolina}} \text{R}^1\text{—}\equiv\text{—}\equiv\text{—}\text{R}^2$				
			3 eq.	1 eq.
Teste ^a	Alcino com R ¹	Alcino com R ²	Diino formado	Rendimento ^b (%)
1	 (30)	 (9)	 (31)	61
2	 (9)	 (32)	 (33)	77

(a) Testes realizados em atmosfera de argônio, sob agitação magnética, utilizano 0,4 equivalentes de 1,10-fenantrolina; 1,0 equivalente de $\text{PhI}(\text{OAc})_2$; 3 mL de diclorometano para cada 0,25 mmol de cada substrato; temperatura de 70 °C; e tempo reacional de 18 h. A quantidade de XDbAuCl_4 utilizada foi de 0,4 mol% em relação ao reagente limitante. (b) Produtos purificados por cromatografia em coluna.

Os produtos de acoplamento cruzado foram identificados e diferenciados dos subprodutos de homoacoplamento de cada alcino por CCD, comparando seus fatores de retenção (Rf) com os dos diinos simétricos sintetizados anteriormente.

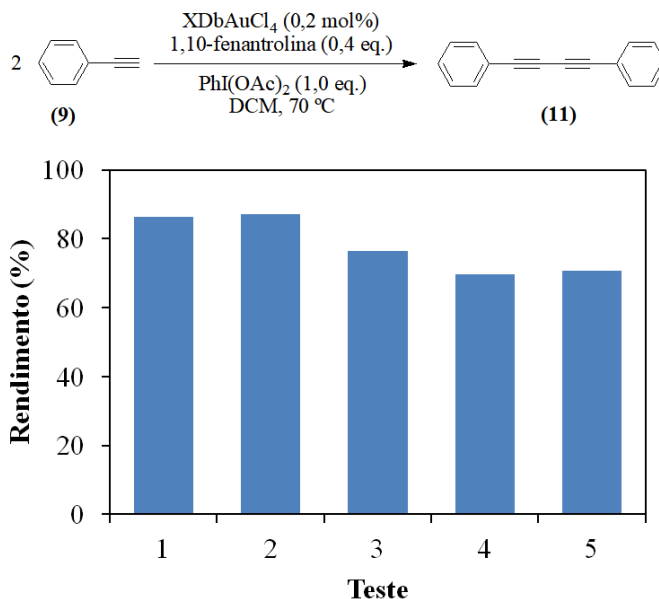
Ambos os diinos não simétricos foram sintetizados com rendimentos consideráveis, acima de 60%. Novamente, o rendimento do produto obtido do alcino com grupo doador de elétrons (Entrada 2) foi maior que o do obtido do com grupo retirador de elétrons (Entrada 1).

Considerando que não é comum ocorrer acoplamento cruzado em reações de acoplamento oxidativo, os rendimentos obtidos foram excelentes. Portanto, o catalisador XDbAuCl_4 tem também a vantagem de poder sintetizar diinos não simétricos com alta eficiência em comparação ao método clássico de acoplamento oxidativo.

5.4 TESTES DE RECICLABILIDADE

As reações consecutivas dos testes de reciclabilidade foram realizadas sob as condições reacionais otimizadas anteriormente, e todos os produtos foram purificados por cromatografia em coluna. O Teste 1 teve rendimento de 86,3%; o Teste 2 teve rendimento de 87,1%; o Teste 3, de 76,3%; o Teste 4, de 69,8%; e o Teste, de 70,8%. Os rendimentos dos produtos dos experimentos de reciclabilidade do catalisador XDbAuCl_4 ao longo das reações consecutivas estão representados na Figura 12.

Figura 12 – Gráfico dos rendimentos dos testes de reciclabilidade.



Como se pode observar na Figura 12, houve uma pequena queda no rendimento do Teste 3 em diante. Pode-se atribuir parte desta queda ao fato de que, durante a reação, devido à agitação magnética, ocorre maceração do catalisador, e este, em partículas menores, acaba por permanecer em suspensão no solvente, se não é deixado para decantar por tempo suficiente. Então, quando o sistema reacional é removido, parte do catalisador que estava em suspensão é removida também, o que pode influenciar na diminuição do rendimento nas reações posteriores. Esta perda pode ser atribuída a outros fatores do próprio mecanismo reacional; entretanto, ainda são necessários mais estudos do ciclo catalítico desta reação de acoplamento para definir possíveis causas de perda inerentes à reação.

Apesar das perdas, os rendimentos se mantiveram altos ao longo das cinco reações, sempre acima de 65%. Isto mostra que o catalisador pode ser reutilizado com alta eficiência em várias reações consecutivamente, sem perdas significativas do rendimento.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi utilizado um catalisador de Au(III) suportado em xerogel de sílica mesoporoso modificado com o silsesquioxano iônico cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabicyclo[2,2,2]-octano, realizando testes na síntese de diinos conjugados – simétricos e não simétricos. Otimização das condições reacionais mostrou que não mais do que 0,2 mol% do catalisador é necessário para que ocorra o acoplamento em rendimentos excelentes, mostrando grande vantagem econômica frente a outros precursores mais comuns.

Testes realizados com o catalisador para homoacoplamento oxidativo de diferentes alcinos terminais, com os mais variados tipos de substituintes, resultaram também em ótimos rendimentos, mostrando aplicabilidade do catalisador, frente a uma ampla gama de substratos, na formação de diversos diinos conjugados, que são facilmente identificáveis por CCD e facilmente caracterizáveis por RMN ^1H . Além disso, o catalisador mostrou capacidade de acoplar alcinos que não seriam possíveis de serem acoplados por outros catalisadores mais comuns. Também foi possível realizar reações de acoplamento cruzado com o catalisador, em rendimentos ótimos, considerando o quão incomum é o método de acoplamento oxidativo para síntese de diinos não simétricos.

Sendo um catalisador heterogêneo, ele também mostrou capacidade de reutilização e aplicação em várias reações consecutivas de acoplamento, mantendo alto rendimento ao longo destas reações, sem diminuição significativa de sua atividade catalítica. Isto confere também grande vantagem econômica, além de aplicabilidade industrial, pois industrialmente é desejável que um catalisador, além de possuir alta atividade catalítica, também seja facilmente separável do sistema reacional e aplicável em reações posteriores.

REFERÊNCIAS

1. SHI, Wei. Conjugated Diyne Chemistry: Synthesis, Natural Existence and Applications. **Current Organocatalysis**, v. 2, n. 1, p.2-13, 2015.
2. SHUN, Annabelle L. K. Shi; TYKWINSKI, Rik R. Synthesis of Naturally Occurring Polyynes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 7, p.1034-1057, 2006.
3. BLOCK, Eric et al. Total Synthesis of Thiarubrine B [3-(3-Buten-1-ynyl)-6-(1,3-pentadiynyl)-1,2-dithiin], the Antibiotic Principle of Giant Ragweed (*Ambrosia trifida*). **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 20, p.9403-9404, 1994.
4. DEMBITSKY, Valery M. Anticancer activity of natural and synthetic acetylenic lipids. **Lipids**, v. 41, n. 10, p.883-924, 2006.
5. HEINRICH, Michael et al. ETHNOPHARMACOLOGY OF MEXICAN ASTERACEAE (COMPOSITAE). **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 38, n. 1, p.539-565, 1998.
6. CASCON, Seiva C. et al. Ichthyothereol and Its Acetate, the Active Polyacetylene Constituents of *Ichthyothere terminalis* (Spreng.) Malme, a Fish Poison from the Lower Amazon. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 22, p.5237-5241, 1965.
7. MARSDEN, Jeremiah A.; HALEY, Michael M. Carbon Networks Based on Dehydrobenzoannulenes. 5. Extension of Two-Dimensional Conjugation in Graphdiyne Nanoarchitectures. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 25, p.10213-10226, 2005.
8. SHI, Wei; LEI, Aiwon. 1,3-Diyne chemistry: synthesis and derivations. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 17, p.2763-2772, 2014.
9. LEYVA-PÉREZ, Antonio et al. Gold Redox Catalytic Cycles for the Oxidative Coupling of Alkynes. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 1, p.121-126, 2011.
10. HASHMI, A. Stephen K.; HUTCHINGS, Graham J.. Gold Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 47, p.7896-7936, 2006.
11. HUTCHINGS, Graham J. Heterogeneous Gold Catalysis. **ACS Central Science**, v. 4, n. 9, p.1095-1101, 2018.
12. BOND, Geoffrey C.; THOMPSON, David T. Catalysis by Gold. **Catalysis Reviews**, v. 41, n. 3-4, p.319-388, 1999.
13. MA, Zhen; ZAERA, Francisco. Heterogeneous Catalysis by Metals. In: KING, R. Bruce et al. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
14. JIANG, Huanfeng et al. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 2,5-Disubstituted Furans and Thiophenes from Haloalkynes or 1,3-Diynes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 11, p.5179-5183, 2012.

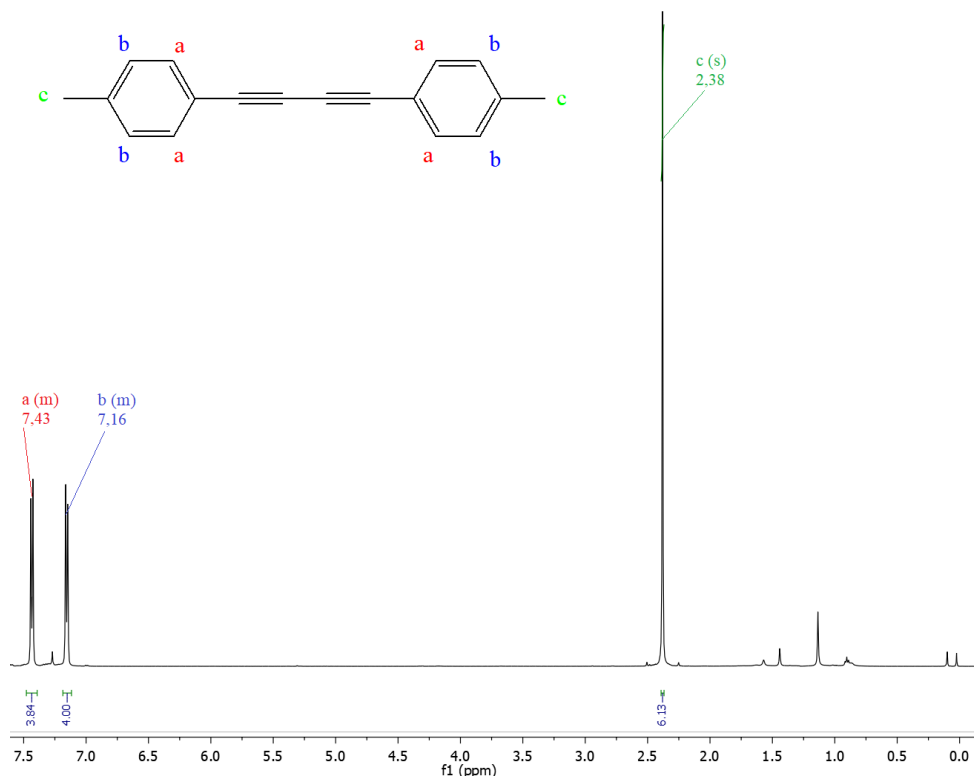
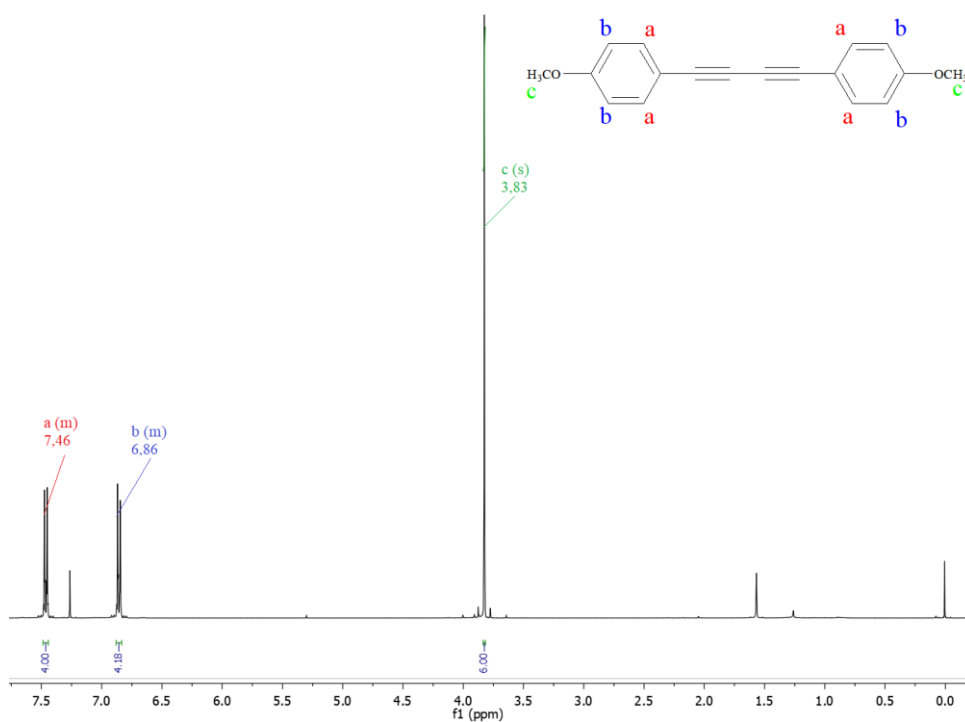
15. KRAMER, Søren et al. Access to 2,5-Diamidopyrroles and 2,5-Diamidofurans by Au(I)-Catalyzed Double Hydroamination or Hydration of 1,3-Diynes. **Organic Letters**, v. 12, n. 12, p.2758-2761, 2010.
16. POTTS, Kevin T.; NYE, Susan A.; SMITH, Kenneth A.. (Pyridinylmethylidene)dithioles: synthesis, structure, and reactivity. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 57, n. 14, p.3895-3901, 1992.
17. WANG, Lianguang et al. Synthesis of 3,5-Disubstituted Pyrazoles via Cope-Type Hydroamination of 1,3-Dialkynes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 4, p.1693-1698, 2013.
18. WANG, Lianguang et al. Synthesis of 3,5-Disubstituted Isoxazoles via Cope-Type Hydroamination of 1,3-Dialkynes. **Organic Letters**, v. 14, n. 9, p.2418-2421, 2012.
19. SIEMSEN, Peter; LIVINGSTON, Robert C.; DIEDERICH, François. Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 15, p.2632-2657, 2000.
20. BAEYER, Adolf. Ueber die Verbindungen der Indigogruppe. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 15, n. 1, p.50-56, 1882.
21. NICOLAOU, K.C.; BULGER, Paul G.; SARLAH, David. Metathesis Reactions in Total Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 29, p.4490-4527, 2005.
22. MORGAN, Barbara J. et al. Enantioselective Synthesis of Binaphthyl Polymers Using Chiral Asymmetric Phenolic Coupling Catalysts: Oxidative Coupling and Tandem Glaser/Oxidative Coupling. **Journal of Organic Chemistry**, v. 16, n. 72, p.6171-6182, 2007.
23. BABUDRI, Francesco et al. Synthesis of poly(aryleneethynylene)s bearing glucose units as substituents. Electronic supplementary information (ESI) available: experimental procedures and related references, and IR and NMR spectra of all the compounds. See [http](http://). **Chemical Communications**, n. 1, p.130-131, 2002.
24. HAY, Allan S. Oxidative Coupling of Acetylenes. III. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 27, n. 9, p.3320-3321, 1962.
25. BOND, G.C. The catalytic properties of gold. **Gold Bulletin**, v. 1, n. 5, p.11-13, 1972.
26. BOND, Geoffrey C. et al. Hydrogenation over supported gold catalysts. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p.444-445, 1973.
27. HARUTA, Masatake. Gold rush. **Nature**, v. 437, n. 7062, p.1098-1099, 2005.
28. HUTCHINGS, Graham J. Catalysis by gold. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1-2, p.55-61, 2005.
29. HARUTA, Masatake et al. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p.405-408, 1987.

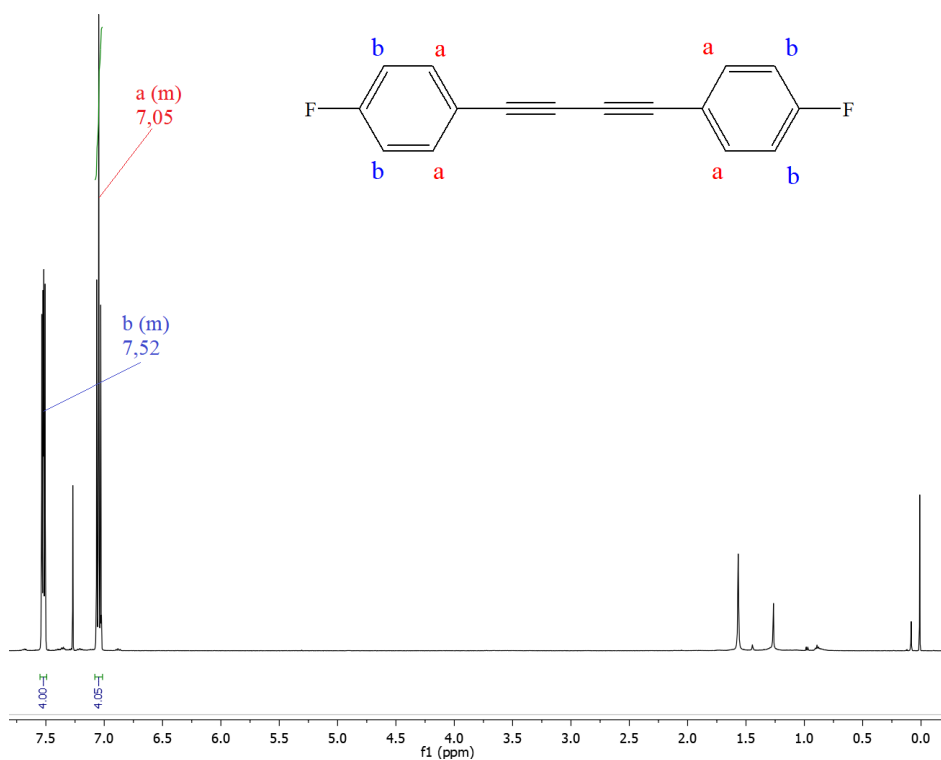
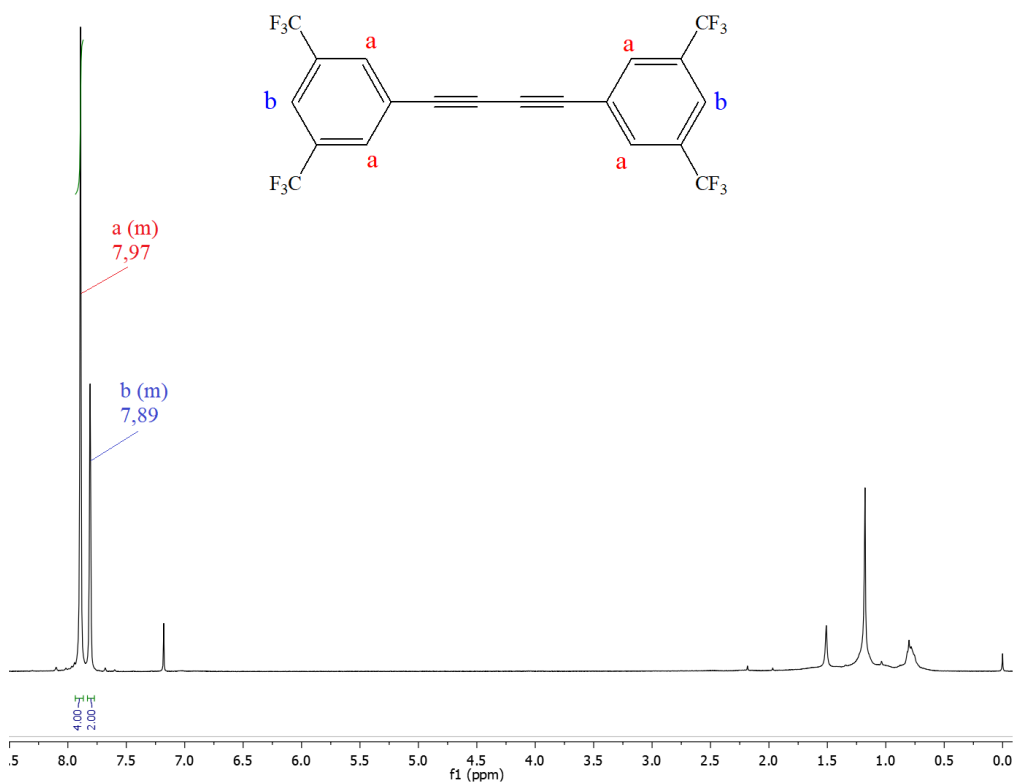
30. HUTCHINGS, G. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p.292-295, 1985.
31. ITO, Yoshihiko.; SAWAMURA, Masaya.; HAYASHI, Tamio. Catalytic asymmetric aldol reaction: reaction of aldehydes with isocyanoacetate catalyzed by a chiral ferrocenylphosphine-gold(I) complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 20, p.6405-6406, 1986.
32. FUKUDA, Yukitoshi; UTIMOTO, Kiitiro. Effective transformation of unactivated alkynes into ketones or acetals with a gold(III) catalyst. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 56, n. 11, p.3729-3731, 1991.
33. HASHMI, A. Stephen K. et al. A New Gold-Catalyzed C–C Bond Formation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 13, p.2285-2288, 2000.
34. PRATI, Laura; ROSSI, Michele. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p.552-560, 1998.
35. NORMAN, Richard O. C.; PARR, William J. E.; THOMAS, C. Barry. The reactions of alkynes, cyclopropanes, and benzene derivatives with gold(III). **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 18, p.1983-1987, 1976.
36. GASPARRINI, Francesco et al. Gold(III)-catalyzed one-pot synthesis of isoxazoles from terminal alkynes and nitric acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p.4401-4402, 1993.
37. HOPKINSON, Matthew N. et al. Gold-Catalyzed Cascade Cyclization–Oxidative Alkynylation of Allenolates. **Organic Letters**, v. 12, n. 21, p.4904-4907, 2010.
38. GONZÁLEZ-ARELLANO, Camino et al. Catalysis by Gold(I) and Gold(III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 9, p.1536-1538, 2007.
39. KANURU, Vijay K. et al. Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 23, p.8081-8086, 2010.
40. BEAUMONT, Simon K.; KYRIAKOU, Georgios; LAMBERT, Richard M. Identity of the Active Site in Gold Nanoparticle-Catalyzed Sonogashira Coupling of Phenylacetylene and Iodobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 35, p.12246-12248, 2010.
41. ZHU, Mei et al. Gold-Catalyzed Homocoupling Reaction of Terminal Alkynes to 1,3-Diynes. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 4, p.1325-1328, 2012.
42. PENG, Haihui et al. Gold-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of Terminal Alkynes: Selective Synthesis of Unsymmetrical 1,3-Diynes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 38, p.13174-13177, 2014.

43. BANERJEE, Somsuvra; PATIL, Nitin T. Exploiting the dual role of ethynylbenziodoxolones in gold-catalyzed C(sp)-C(sp) cross-coupling reactions. **Chemical Communications**, v. 53, n. 56, p.7937-7940, 2017.
44. YE, Xiaohan et al. Gold-Catalyzed Oxidative Coupling of Alkynes toward the Synthesis of Cyclic Conjugated Dienes. **Chem**, v. 4, n. 8, p.1983-1993, 2018.
45. CIRIMINNA, Rosaria et al. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p.6592-6620, 2013.
46. BENVENUTTI, Edilson V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 3, n. 7, p.1926-1933, 2009.
47. ALFAYA, Antonio A. S.; KUBOTA, Lauro T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p.835-841, 2001.
48. WALCARIUS, Alain; COLLINSON, Maryanne M. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, n. 1, p.121-143, 2009.
49. NASSAR, Eduardo José. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.27-31, 2002.
50. SILVA, Cesar R.; AIROLDI, Claudio. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, n. 2, p.381-387, 1997.
51. BARCZAK, Mariusz; MCDONAGH, Colette; WENCEL, Dorota. Micro- and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005-2015). **Microchimica Acta**, v. 183, n. 7, p.2085-2109, 2016.
52. ZHU, Tao; ROW, Kyung Ho. Preparation and applications of hybrid organic-inorganic monoliths: A review. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 10-11, p.1294-1302, 2012.
53. NICOLE, Lionel; ROZES, Laurence; SANCHEZ, Clément. Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies. **Advanced Materials**, v. 22, n. 29, p.3208-3214, 2010.
54. JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antônio Sanchez de Almeida. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p.281-288, 2005.
55. JUDEINSTEIN, Patrick; SANCHEZ, Clément. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p.511-525, 1996.
56. DIDÓ, Cezar Augusto. **Sílica Mesoporosa Modificada com Silsesquioxano Iônico como Suporte para Au(III) e AuNP**. 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

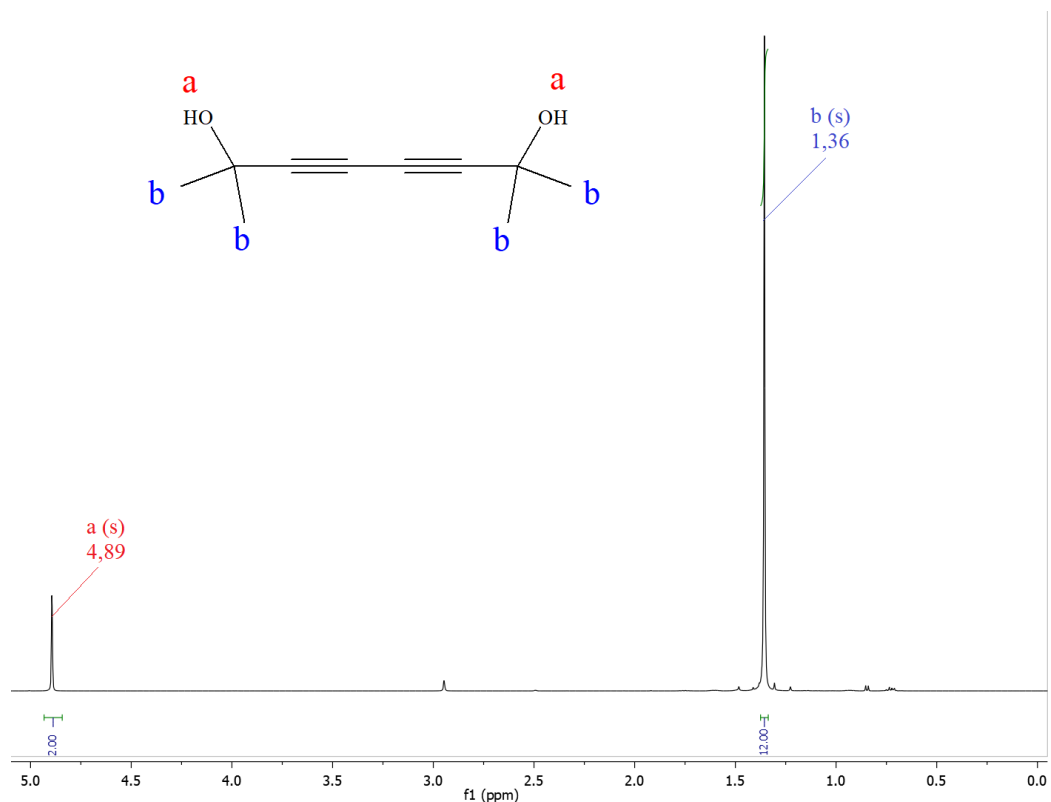
57. KESAVAN, Venkitasamy; BALARAMAN, Kaluvu. Efficient Copper(II) Acetate Catalyzed Homo- and Heterocoupling of Terminal Alkynes at Ambient Conditions. **Synthesis**, v. 2010, n. 20, p.3461-3466, 2010.
58. BÉDARD, Anne-catherine; COLLINS, Shawn K. Phase Separation As a Strategy Toward Controlling Dilution Effects in Macrocyclic Glaser-Hay Couplings. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 49, p.19976-19981, 2011.
59. UOZUMI, Yasuhiro et al. Recyclable Polystyrene-Supported Copper Catalysts for the Aerobic Oxidative Homocoupling of Terminal Alkynes. **Synlett**, v. 27, n. 08, p.1232-1236, 2016.
60. ABRAHAM, Raymond J.; REID, Matthew. Proton chemical shifts in NMR. Part 16.1 Proton chemical shifts in acetylenes and the anisotropic and steric effects of the acetylene group. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 7, p.1195-1204, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Espectro de RMN ^1H do 1,4-di-*p*-toluilbutadiino (**35**) em CDCl_3 .APÊNDICE B – Espectro de RMN ^1H do 1,4-di(4-metóxilfenil)butadiino (**36**) em CDCl_3 .

APÊNDICE C – Espectro de RMN ^1H do 1,4-di(4-fluorofenil)butadiino (**37**) em CDCl_3 .APÊNDICE D – Espectro de RMN ^1H do 1,4-di(3,5-di(trifluorometil)fenil)butadiino (**41**) em CDCl_3 .

APÊNDICE E – Espectro de RMN ^1H do 2,7-dimetil-2,7-diol-3,5-octadiino (**45**) em CDCl_3 .



APÊNDICE F – Espectro de RMN ^1H do 1,4-di(*o*-anilina)butadiino (**47**) em CDCl_3 .

