

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MAURÍCIO BERNARDES CLOSS**

**REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE ALCINOS CATALISADAS POR ZEÓLITAS  
CONTENDO PRATA**

**PORTO ALEGRE**

**2022**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAURÍCIO BERNARDES CLOSS

**REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE ALCINOS CATALISADAS POR ZEÓLITAS  
CONTENDO PRATA**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2022

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2019 e junho de 2022, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Paulo Henrique Schneider. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão examinadora:**

---

Profa. Dra. Juliana Christina Thomas

---

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

---

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

---

Maurício Bernardes Closs

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Paulo, pela orientação, por me ensinar tanto sobre química e sobre a academia, pelas dicas, conselhos e paciência comigo na elaboração deste trabalho e pelos momentos de descontração e churrascos das mais diversas comemorações. Obrigado por estes mais de cinco anos de apoio e sabedoria.

A minha família, especialmente minha mãe Jacira, meu pai Ubayar e minha irmã Marília, por estes mais de vinte e seis anos de apoio, carinho e compreensão com minhas escolhas acadêmicas, de carreira e de vida, e por sempre me darem toda a ajuda necessária para superar adversidades.

Ao Igor, por ser um porto seguro na minha vida, por sempre estar lá por mim, por me aguentar nos meus piores momentos e compartilhar minha felicidade nos melhores. Por sempre deixar meu dia mais feliz a cada conversa, e fazer esses tempos tão difíceis mais leves. Obrigado por sempre me fazer sentir que não estou sozinho, e poder contar com seu amor.

A Alice, Bruno, Cláudia, Daniele, Eduam, Flávia, Sheila, Ana Clara, Débora, Juliana, Vitor, Júlia, Arthur, Murilo, Rayan, Luiz, e outros amigos, por tantos momentos incríveis, por serem pessoas que sempre me ajudam em qualquer ocasião. Obrigado por estarem em minha vida e por compartilhar estes momentos comigo.

A todos os meus colegas do laboratório 306, por tantas ajudas com reações e procedimentos, por conselhos e ensinamentos sobre teoria e prática de química. Cada um de vocês contribuiu enormemente para a realização desse trabalho e na minha formação como químico e como pessoa. Obrigado pelo companheirismo e pelas festas.

A Christian Wittee Lopes e à Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão, por fornecerem os materiais necessários para a realização deste trabalho, e em especial ao Christian pelas dúvidas tiradas, materiais didáticos e toda a ajuda dada para o entendimento sobre materiais zeolíticos.

Ao CNPq, pela ajuda financeira, sem a qual este trabalho não poderia ter sido realizado. Neste momento tão crítico para a ciência brasileira, é essencial defender as instituições públicas e lutar contra a precarização da ciência e da educação que vem ocorrendo no Brasil. Devemos lutar pela valorização da profissão do cientista no país.

A Alexandra Elbakyan, fundadora e desenvolvedora do repositório Sci-Hub, por sua imensa contribuição na democratização e acessibilidade na ciência.

## RESUMO

Zeólitas contendo cátions metálicos têm vantagens únicas quando utilizadas como catalisadores na síntese orgânica, apresentando facilidade de manuseio e alta estabilidade. Quando aplicadas na catálise de reações de hidratação de alcinos, são de especial interesse, por dispensarem aditivos ácidos e evitarem o uso de sais de metais tóxicos e danosos ao meio ambiente, seguindo assim os preceitos da química verde. No presente trabalho, foram testadas diferentes zeólitas contendo prata vinda de troca iônica como catalisadores na hidratação de diferentes alcinos. As condições reacionais da hidratação do fenilacetileno catalisada por uma zeólita do tipo Y contendo prata foram otimizadas, de modo que se obtivesse a maior conversão possível nas condições mais brandas e econômicas possíveis. De posse destas condições, foi testada esta mesma zeólita na hidratação de diferentes alcinos, terminais e internos, com altos rendimentos obtidos para diversos exemplos; foi possível também elaborar uma hipótese na tentativa de indicar o mecanismo reacional. Também foi testada a capacidade de se reutilizar esta zeólita em reações consecutivas de hidratação, sem trocar o catalisador. Por fim, foram testadas quatro diferentes zeólitas como catalisadores na hidratação de um alcino terminal e um alcino interno, para comparar suas eficiências. Para cada material, foi necessária uma quantidade diferente de prata e de água para se obter conversões totais no produto desejado, indicando que as diferenças nas estruturas contribuem diferentemente no rendimento de cada zeólita. Mostrou-se que o tamanho do poro limita o acesso de grupos volumosos ao interior da zeólita, diminuindo assim o rendimento da reação ou até impedindo-a de acontecer. Outros fatores que mostraram ter influência na eficiência da reação são a razão silício/alumínio e a razão prata/alumínio.

**Palavras-chave:** Hidratação de alcinos; zeólitas; troca iônica; prata; catálise heterogênea.

## ABSTRACT

Ion exchange zeolites present unique advantages when used as catalysts in organic synthesis, such as easy maneuverability and high stability. When applied in catalysis on alkyne hydration, they are of special interest, for they avoid the use of acid additives and metal salts, which could be potentially toxic and harmful to the environment; therefore, they follow green chemistry standards. In the present work, different silver ion exchange zeolites were tested as catalysts in the hydration of different alkynes. Reactional conditions of phenylacetylene hydration, catalyzed by a silver Y-zeolite, were optimized, in order to achieve the highest possible conversion within the mildest and most economical conditions possible. After that, in possession of such conditions, this same zeolite was tested in the hydration of multiple alkynes, both terminal and internal, and high yields were obtained for many examples; it was also possible to elaborate a hypothesis trying to demystify the mechanism of this reaction. The reusability of this zeolite was also tested in consecutive hydration reactions, performed without changing the catalyst. Finally, four different zeolites were tested as catalysts on the hydration of one terminal alkyne and one internal alkyne, in order to compare their efficiencies. Each material required a different amount of silver and water in order to obtain full conversions into the desired product, indicating that differences in the zeolites' structures contribute differently to their efficiency. It was shown that pore size limits the access of bulky groups into the interior of the zeolite, reducing the yield of the reaction or even preventing it from happening. Other factors that have shown to influence on the efficiency of the reaction are the silicon/aluminum ratio and silver/aluminum ratio.

**Keywords:** Alkyne hydration; zeolites; ion exchange; silver; heterogeneous catalysis.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1 HIDRATAÇÃO DE ALCINOS .....	3
2.1.1 Catálise ácida e irradiação de micro-ondas .....	4
2.1.2 Catálise de mercúrio .....	5
2.1.3 Catálise por outros metais .....	7
2.1.4 Catálise de prata .....	12
2.1.5 O uso de zeólitas após troca iônica .....	15
2.2 MATERIAIS ZEOLÍTICOS .....	16
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
4.1 OS CATALISADORES ZEOLÍTICOS .....	21
4.1.1 Síntese dos catalisadores zeolíticos .....	23
4.1.2 Caracterização dos catalisadores zeolíticos .....	24
4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO .....	25
4.3 HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES SUBSTRATOS .....	31
4.4 TESTES DE RECICLABILIDADE DO CATALISADOR ZEOLÍTICO .....	38
4.5 TESTES COM DIFERENTES MATERIAIS CATALÍTICOS .....	40
<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>51</b>

<b>6 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
6.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
6.2 PREPARAÇÃO DO 4-ETINILANISOL .....	54
6.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO .....	56
<b>6.3.1 Testes de conversão para a hidratação do fenilacetileno .....</b>	<b>56</b>
<b>6.3.2 Reação para identificação e caracterização do produto da hidratação do fenilacetileno .....</b>	<b>56</b>
<b>6.3.3 Obtenção do rendimento da hidratação do fenilacetileno .....</b>	<b>57</b>
6.4 PROCEDIMENTO PARA HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES ALCINOS .....	58
6.5 PROCEDIMENTO DAS REAÇÕES DOS TESTES DE RECICLABILIDADE .....	63
6.6 PROCEDIMENTO DOS TESTES COM DIFERENTES ZEÓLITAS .....	64
<b>6.6.1 Testes para a hidratação do 4-etinilanol .....</b>	<b>64</b>
<b>6.6.2 Testes para a hidratação do difenilacetileno .....</b>	<b>66</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>
<b>8 ANEXOS .....</b>	<b>83</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exemplos de (a) unidades secundárias de construção, (b) cavidades e (c) estruturas de diferentes zeólitas. ....	17
<b>Figura 2.</b> Estrutura dos átomos de silício e alumínio tetravalentes numa estrutura zeolítica, com a presença de um cátion de compensação. ....	18
<b>Figura 3.</b> (a) Estrutura de zeólitas do tipo FAU, representando os materiais AgFAU e AgUSY, e (b) poro de acesso ao interior da zeólita FAU. ....	21
<b>Figura 4.</b> (a) Estrutura de zeólitas do tipo *BEA, representando o material Ag $\beta$ , e (b) poros de acesso ao interior da zeólita *BEA. ....	22
<b>Figura 5.</b> (a) Estrutura de zeólitas do tipo MFI, representando o material AgZSM-5, e (b) poros de acesso ao interior da zeólita MFI. ....	23

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reação genérica de hidratação de alcinos. ....	3
<b>Esquema 2.</b> Produtos da hidratação de alcinos (a) terminais e (b) internos. ....	3
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo da reação de hidratação de alcinos terminais sob catálise ácida. ....	4
<b>Esquema 4.</b> Exemplos de hidratação de alcinos por (a) catálise por ácido sulfúrico concentrado e (b) irradiação de micro-ondas (MW). ....	5
<b>Esquema 5.</b> Reação genérica de hidratação de alcinos de Kutscheroff. ....	5
<b>Esquema 6.</b> Mecanismo da reação de Kutscheroff. ....	6
<b>Esquema 7.</b> Compostos derivados da hidratação do acetileno. ....	7
<b>Esquema 8.</b> Exemplo da hidratação de alcinos catalisada por Ru(III). ....	8
<b>Esquema 9.</b> Exemplo da hidratação anti-Markovnikov catalisada por Ru(III). ....	9
<b>Esquema 10.</b> Mecanismo da hidratação anti-Markovnikov catalisada por Ru(II). ....	9
<b>Esquema 11.</b> Exemplos de hidratação de alcinos catalisada por Au(III). ....	11
<b>Esquema 12.</b> Exemplo de hidratação de alcinos catalisada por Au(I). ....	11
<b>Esquema 13.</b> Mecanismo da hidratação de alcinos catalisada por Au(I). ....	12
<b>Esquema 14.</b> Exemplos da catálise de prata na hidratação de (a) alcinos terminais, (b) alcinos internos, (c) haloalcinos e (d) alquinilfosfonatos. ....	14
<b>Esquema 15.</b> Mecanismo da hidratação de alcinos terminais catalisada por Ag(I). ....	15
<b>Esquema 16.</b> Metodologia proposta para este trabalho. ....	20
<b>Esquema 17.</b> Preparo das zeólitas contendo prata (a) AgFAU, (b) AgUSY, (c) Ag $\beta$ e (d) AgZSM-5. ....	24
<b>Esquema 18.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pela zeólita NaYCBV100. ....	41
<b>Esquema 19.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pelo nitrato de prata. ....	41
<b>Esquema 20.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pela zeólita Ag $\beta$ , a 30 mol% de prata com relação ao substrato. ....	42
<b>Esquema 21.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pela zeólita Ag $\beta$ , a (a) 2,5 mol% e (b) 3,2 mol% de prata com relação ao substrato. ....	43
<b>Esquema 22.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pela zeólita AgZSM-5, a (a) 3,0 mol% e (b) 4,4 mol% de prata com relação ao substrato. ....	44
<b>Esquema 23.</b> Hidratação do 4-etinilanol catalisada pela zeólita AgUSY, a (a) 2,5 mol% e (b) 5,6 mol% de prata com relação ao substrato. ....	45
<b>Esquema 24.</b> Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita AgUSY. ....	48

<b>Esquema 25.</b> Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita Ag $\beta$ . .....	49
<b>Esquema 26.</b> Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita AgZSM-5. ....	49
<b>Esquema 27.</b> Reação de acoplamento de Sonogashira do 4-bromoanisol (21) com o 2-metil-3-butin-2-ol (1s). ....	55
<b>Esquema 28.</b> Reação de desproteção da ligação tripla do 4-(4-metóxfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (22). ....	55
<b>Esquema 29.</b> Reação genérica de hidratação do fenilacetileno para otimização das condições. ....	56
<b>Esquema 30.</b> Reação de hidratação do fenilacetileno (1c) para caracterização do produto (2c) e cálculo de rendimento por RMN. ....	57
<b>Esquema 31.</b> Reação de hidratação de diferentes alcinos terminais. ....	58
<b>Esquema 32.</b> Reação de hidratação de diferentes alcinos não-terminais. ....	58
<b>Esquema 33.</b> Reação de hidratação do 4-etinilanisol para os testes de reciclabilidade da zeólita AgFAU. ....	64
<b>Esquema 34.</b> Reação de hidratação do 4-etinilanisol com diferentes catalisadores. ....	65
<b>Esquema 35.</b> Reação de hidratação do difenilacetileno com diferentes catalisadores. ....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dados da análise elementar dos materiais zeolíticos. ....	24
<b>Tabela 2</b> – Dados da análise de TGA dos materiais zeolíticos. ....	25
<b>Tabela 3</b> – Dados da otimização da quantidade de água para a hidratação do fenilacetileno (1c). .....	27
<b>Tabela 4</b> – Dados da otimização da quantidade de catalisador para a hidratação do fenilacetileno (1c). ....	28
<b>Tabela 5</b> – Dados da otimização da temperatura e do tempo reacional para a hidratação do fenilacetileno (1c). ....	29
<b>Tabela 6</b> – Dados da otimização do solvente para a hidratação do fenilacetileno (1c). ....	30
<b>Tabela 7</b> – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais aromáticos com substituintes alquílicos. ....	32
<b>Tabela 8</b> – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais aromáticos com substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica. ....	34
<b>Tabela 9</b> – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais alifáticos e cíclicos não- aromáticos. ....	35
<b>Tabela 10</b> – Resultados das reações de hidratação de alcinos não-terminais. ....	36
<b>Tabela 11</b> – Resultados dos testes de reciclabilidade da zeólita AgFAU. ....	39
<b>Tabela 12</b> – Resultados das reações de hidratação do 4-etinilanol (1d) catalisadas por diferentes materiais. ....	46
<b>Tabela 13</b> – Resultados das reações de hidratação do difenilacetileno (4b) catalisadas por diferentes materiais. ....	50

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>AgFAU</b>	Zeólita faujasita após troca iônica com prata
<b>AgUSY</b>	Zeólita USY após troca iônica com prata
<b>AgZSM-5</b>	Zeólita ZSM-5 após troca iônica com prata
<b>Ag<math>\beta</math></b>	Zeólita Beta após troca iônica com prata
<b>Ag/Al</b>	Razão molar prata/alumínio
<b>CCD</b>	Cromatografia em Camada Delgada
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Clorofórmio deuterado
<b>CLI</b>	Clinoptiolita
<b>conc.</b>	Concentrado
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EDX</b>	Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia
<b>eq.</b>	Equivalentes molares
<b>FAU</b>	Faujasita
<b>CG-EM</b>	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas
<b>Hz</b>	Hertz
<b>H<math>\beta</math></b>	Zeólita Beta na forma protonada
<b>IZA</b>	Associação Internacional de Zeólitas ( <i>International Zeolyte Association</i> )
<b>J</b>	Constante de acoplamento
<b>MFI</b>	Família de zeólitas nº 5 do tipo Mobil ( <i>Mobil-type Five</i> )
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>mol%</b>	Proporção molar, em porcentagem
<b>MW</b>	Irradiação de micro-ondas ( <i>Microwave</i> )
<b>m/m</b>	Razão massa/massa
<b>m/z</b>	Razão massa/carga
<b>NaY</b>	Zeólita Y na forma sódica
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>OTf</b>	Grupo triflato
<b>PA</b>	Para análise
<b>PEG-400</b>	Polietilenoglicol 400

<b>PFOS</b>	Ácido perfluorooctano sulfônico ( <i>Perfluorooctanesulfonic acid</i> )
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RPM</b>	Rotações Por Minuto
<b>Si/Al</b>	Razão molar silício/alumínio
<b>TFA</b>	Ácido trifluoroacético
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>t.a.</b>	Temperatura ambiente
<b>USC</b>	Unidade Secundária de Construção
<b>USY</b>	Zeólita Y Ultra-estável ( <i>Ultra-Stable Y Zeolite</i> )
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>ZSM-5</b>	Zeólita <i>Socony Mobil</i> nº 5
<b>*BEA</b>	Família de zeólitas do tipo Beta polimorfo A ( <i>Beta polymorph A</i> )
<b>Å</b>	Angstrom
<b>δ</b>	Deslocamento químico
<b>μm</b>	Micrômetro

## 1 INTRODUÇÃO

A reação de adição de água a alcinos – mais conhecida como hidratação de alcinos –, levando à formação de compostos carbonílicos, é um processo de enorme interesse na área de síntese orgânica. A ampla disponibilidade de substratos contendo ligações triplas e sua versatilidade na capacidade de funcionalização através de reações químicas fazem com que alcinos sejam blocos de construção muito úteis sinteticamente.<sup>1-3</sup> Ao mesmo tempo, cetonas e aldeídos, produtos da reação de hidratação, são de fundamental importância como intermediários na síntese de compostos mais complexos.<sup>4</sup>

A hidratação de alcinos é uma transformação muito conhecida, extensamente documentada e estudada ao longo do século passado.<sup>4</sup> Entretanto, nas últimas duas décadas, a importância desta reação vem crescendo significativamente, devido ao seu apelo ambiental. Esta reação permite alcançar facilmente compostos carbonílicos a partir de alcinos sem uso de química redox de metais, além de ser uma reação com 100% de economia atômica, onde todos os átomos reagentes se encontram na molécula do produto,<sup>5</sup> o que reduz expressivamente a geração de resíduos indesejados e contribui para evitar desperdícios. Aliado a isso, o uso da água como reagente em reações orgânicas também é desejável de um ponto de vista ambiental,<sup>6</sup> uma vez que reduz o uso de reagentes e solventes orgânicos, de potencial toxicidade e maléficos ao meio ambiente quando descartados.

Apesar das grandes vantagens deste processo, permanece o desafio da busca por catalisadores para esta reação que sejam benéficos tanto econômica quanto ambientalmente em escala industrial. Por um longo tempo, o método mais utilizado na catálise desta reação envolveu o uso de sais de mercúrio em solução aquosa de ácido sulfúrico.<sup>7,8</sup> A alta toxicidade deste catalisador e o uso de ácidos fortes fez com que pesquisas fossem motivadas na busca de condições mais brandas, mais viáveis e menos tóxicas para a reação. Diversos avanços no uso de outros metais na catálise desta reação foram conquistados, sendo um dos mais proeminentes o uso de sais e complexos de Au(I) e Au(III).<sup>9</sup>

Um outro metal com grande potencial catalítico, cujo interesse na aplicação em reações de hidratação de alcinos vem crescendo nos últimos anos, é a prata. A reatividade de sais e complexos deste metal na hidratação de alcinos vem sendo demonstrada e estudada com sucesso, pois compostos de Ag(I) apresentam eficiências comparáveis à do ouro;<sup>10-12</sup> e o comportamento da Ag(I) neste processo, em termos de mecanismo, é muito similar ao do ouro.<sup>13,14</sup> Isto, aliado ao fato de que a prata é um metal mais barato e mais acessível que o ouro, torna a prata altamente promissora no futuro das pesquisas para a hidratação de alcinos.

Uma desvantagem persistente na realização de reações de hidratação catalisada por sais e complexos de metais de transição é a presença de aditivos ácidos junto ao catalisador: frequentemente é necessária a adição de quantidades estequiométricas de ácidos, muitas vezes fortes, para a realização destas reações,<sup>4</sup> incluindo as catalisadas por Au(I)<sup>15</sup> e Ag(I).<sup>10,11</sup> Como alternativa a esta situação, surge o uso de zeólitas como catalisadores. Materiais zeolíticos apresentam em sua estrutura alta acidez de Brønsted e de Lewis, distribuída em sítios ácidos ao longo de sua superfície,<sup>16</sup> além da capacidade de realizar troca iônica para receber outros metais em sua estrutura.<sup>17</sup> Desta forma, são inúmeras as vantagens da aplicação de zeólitas nas mais diversas reações em síntese orgânica, pois seus sítios ácidos acabam por dispensar a adição de cocatalisadores ácidos em reações, e a possibilidade de troca iônica faz com que os mais diversos metais adsorvidos em sua superfície possam funcionar na catálise de reações orgânicas, com a hidratação de alcinos não sendo exceção: estudos já reportaram também a eficiência de zeólitas após troca iônica com diversos metais – e hidrogênio – na catálise desta reação.<sup>18-20</sup>

Outras características positivas de zeólitas frente a outros catalisadores tradicionais incluem alta estabilidade térmica, fácil manuseio, baixo custo comercial e seletividade de moléculas pelo seu tamanho, no acesso a sua cavidade interior via controle do diâmetro do poro. Contudo, uma vantagem de especial interesse econômico e ambiental é o fato de que reações catalisadas por zeólitas ocorrem em sistema heterogêneo, ou seja, o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes. Sistemas heterogêneos apresentam vantagem frente a homogêneos principalmente porque pode-se recuperar o catalisador após o final da reação, o que permite reutilização e reciclabilidade do material. A reutilização de um mesmo material em múltiplas reações contribui na redução de custos com materiais e descartes desnecessários, evitando desperdícios, estando assim de acordo com os preceitos da química verde.

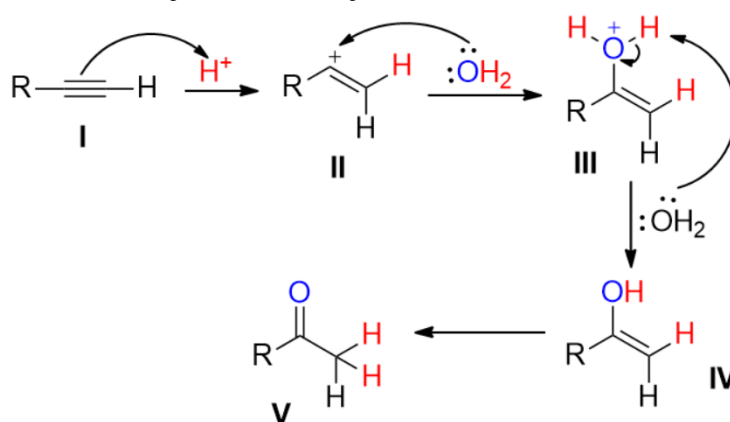
Zeólitas contendo prata vinda de troca iônica vêm sendo extensivamente estudadas por sua aplicabilidade em diversos campos, como, entre outros, na fotoquímica,<sup>21,22</sup> na química de bactericidas e fungicidas<sup>23</sup> e na catálise.<sup>24-26</sup> Entretanto, a literatura sobre o uso destes materiais como catalisadores na hidratação de alcinos é extremamente limitada, com pouquíssimos trabalhos reportando esta aplicação nos últimos 50 anos.<sup>19,27</sup> Portanto, apesar do grande potencial da prata na hidratação de alcinos e das zeólitas como catalisadores, permanecem escassos os estudos sobre zeólitas contendo prata nesta reação.





O Esquema 3 mostra resumidamente o mecanismo da hidratação de alcinos terminais, sob catálise ácida, para o produto Markovnikov: inicialmente, os elétrons  $\pi$  da ligação tripla do alcino (**I**) atacam o próton ácido, formando o carbocátion vinílico (**II**); segundo a regra de Markovnikov, o carbocátion mais substituído é formado, portanto o hidrogênio liga-se ao carbono terminal. Após, a água ataca nucleofilicamente o carbocátion, formando um composto enólico protonado (**III**), que logo é desprotonado por outra molécula de água, formando o composto **IV**. Por fim, este tautomeriza da forma *enol* para *ceto*, formando o produto (**V**).

**Esquema 3.** Mecanismo da reação de hidratação de alcinos terminais sob catálise ácida.



A reação de hidratação de alcinos, sem presença de catalisador, é muito lenta: estima-se um tempo de meia-vida maior que 20.000 anos para hidratações de alquil alcinos em acetona a 70 °C para o produto Markovnikov (para o anti-Markovnikov, pode chegar a mais de 60.000 anos).<sup>29</sup> Portanto, a reação requer o uso de um catalisador, cuja função será polarizar a ligação tripla para facilitar o ataque da água.<sup>4</sup>

Por muito tempo, a hidratação de alcinos foi uma reação de grande interesse industrial. Até o advento do processo Wacker, praticamente toda a produção de acetaldeído era baseada nesta reação. Esta transformação, assim como a evolução deste processo, já foi extensivamente estudada, e há uma variedade de métodos disponíveis, assim como revisões desta reação.<sup>3,4</sup>

Nesta seção, será mostrado um breve resumo da evolução dos métodos de hidratação de alcinos e alguns dos mais importantes exemplos de métodos reportados, assim como métodos e trabalhos relevantes para o entendimento deste trabalho.

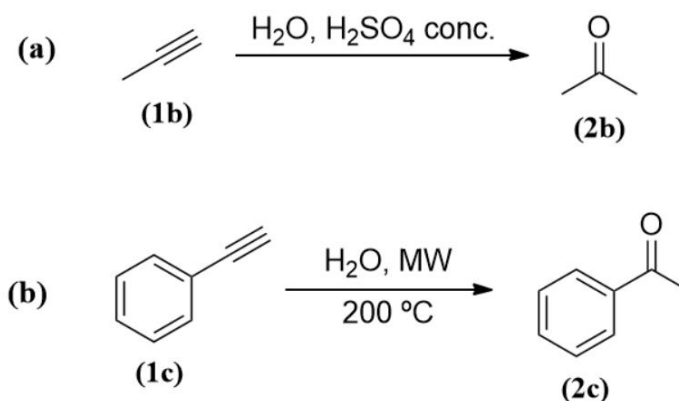
### 2.1.1 Catálise ácida e irradiação de micro-ondas

Em 1860, o acetileno foi descoberto por Berthelot, e em 1863 foi descrita a sua hidratação em ácido sulfúrico concentrado, resultando num produto que inicialmente se

pensava ser álcool vinílico,<sup>30</sup> mas posteriormente foi identificado como uma mistura de acetaldeído e crotonaldeído.<sup>31</sup> Próximo a isto, em 1875 Fittig hidratou o propino (**1b**) a acetona (**2b**) também através de ácido sulfúrico concentrado e água (Esquema 4a).<sup>32</sup> Também utilizando este método, ao longo do final do século XIX e início do século XX, foram hidratados posteriormente alcinos maiores, como 1-pentino,<sup>33</sup> 2-hexino,<sup>34,35</sup> 1-heptino,<sup>36</sup> 3-heptino,<sup>37</sup> 1-octino<sup>36,38</sup> e 2-octino<sup>37</sup>. Entretanto, todos os rendimentos obtidos eram baixos, ocorrendo polimerização e combustão dos substratos durante as reações.<sup>39</sup>

Em 1894, Desgrez obteve cetonas a partir de diversos alquilacetilenos aquecendo-os em água a altas temperaturas. Contudo, os rendimentos também foram baixos.<sup>40</sup> Atualmente, este método foi complementado com o uso de irradiação de micro-ondas (Esquema 4b).<sup>41,42</sup>

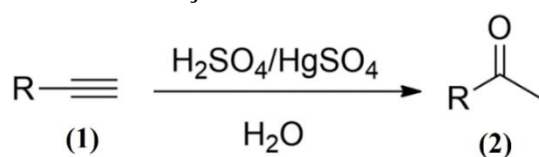
**Esquema 4.** Exemplos de hidratação de alcinos por (a) catálise por ácido sulfúrico concentrado<sup>32</sup> e (b) irradiação de micro-ondas (MW).<sup>42</sup>



### 2.1.2 Catálise de mercúrio

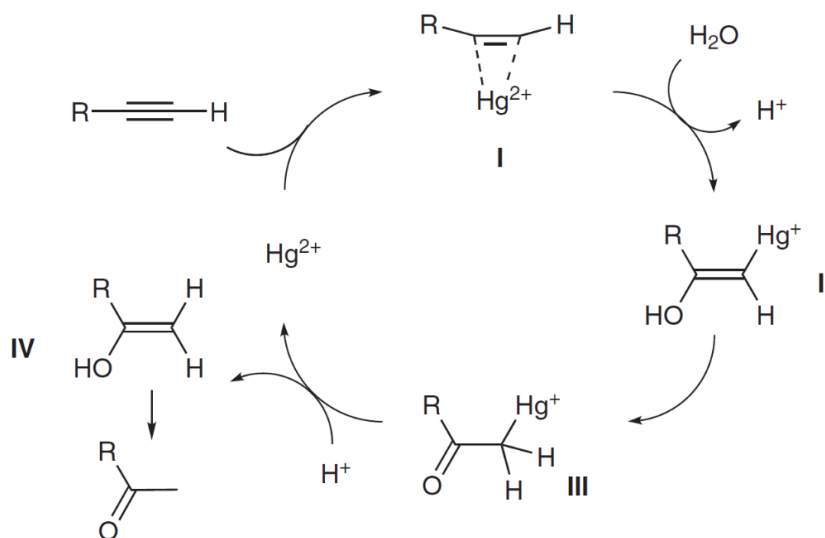
Em 1881 e posteriormente em 1884, Kutscheroff expandiu os métodos anteriores utilizando ácido sulfúrico diluído e sais de mercúrio como catalisador para hidratar o acetileno a aldeído e o propino a acetona sob condições brandas (Esquema 5).<sup>43-45</sup> Posteriormente, também foi aplicado este método para alcinos de maior tamanho, hidratando-os às respectivas cetonas.<sup>46</sup>

**Esquema 5.** Reação genérica de hidratação de alcinos de Kutscheroff.



O mecanismo desta transformação<sup>4,7</sup> é simples, e está representado no Esquema 6, consistindo em: formação do complexo do substrato com a espécie de mercúrio (**I**); ataque da água, formando uma espécie de β-hidróxietinil mercúrio (**II**); eliminação da espécie de mercúrio mediada por ácido, passando pela espécie **III**, formando o produto na forma enol (**IV**), que então rapidamente tautomeriza para a forma ceto.

**Esquema 6.** Mecanismo da reação de Kutscheroff.<sup>7</sup>

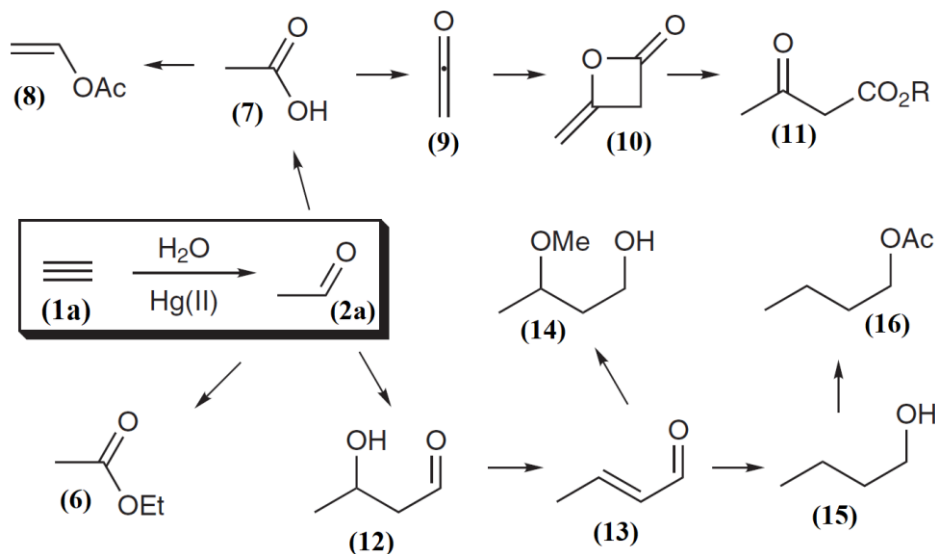


Para hidratação de alcinos de cadeia pequena, a aplicação do método de Kutscheroff em solvente aquoso era suficiente, pois o produto era solúvel em água e os substratos eram gasosos. Entretanto, para alcinos maiores os rendimentos se mantinham baixos, pois nem o substrato nem o produto eram solúveis em água. Em 1938, Thomas reportou pela primeira vez os resultados da hidratação de alcinos terminais catalisada por mercúrio em solventes orgânicos.<sup>39</sup> Deste ponto em diante, foi possível a hidratação de alcinos de maiores tamanhos de cadeia nas respectivas cetonas com rendimentos mais altos, e até a década de 60 o método de Kutscheroff se expandiu consideravelmente na produção industrial, e foi consolidado como método reacional clássico, sendo utilizado até hoje devido a sua confiabilidade.<sup>4</sup> Tanto em solventes aquosos como orgânicos, diversos sais de mercúrio foram reportados no uso deste processo, tais como, entre outros: brometo de mercúrio (II),<sup>44</sup> cloreto de mercúrio (II), sulfato de mercúrio (II),<sup>39,45</sup> e acetato de mercúrio (II),<sup>46</sup> sendo o catalisador mais popular uma solução ácida de sulfato de mercúrio, solúvel em diversos solventes orgânicos.

A hidratação de Kutscheroff é um dos exemplos mais antigos de catálise homogênea envolvendo complexos metálicos<sup>47</sup> e foi amplamente usada na produção comercial de acetaldeído a partir do acetileno.<sup>39,48</sup> Ao longo dos anos, diversos compostos industriais foram

produzidos em larga escala baseados na reação de Kutscheroff.<sup>49</sup> Como mostra o Esquema 7, o acetaldeído (**2a**) era obtido a partir do acetileno (**1a**), e partindo desta reação é possível produzir acetato de etila (**6**), ácido acético (**7**), acetato de vinila (**8**), cetenona (**9**), diceteno (**10**), éster acetoacético (**11**), 3-hidróxi-butanal (**12**), crotonaldeído (**13**), 3-metóxi-butanol (**14**), butanol (**15**), acetato de butila (**16**), entre outros.

**Esquema 7.** Compostos derivados da hidratação do acetileno.<sup>49</sup>



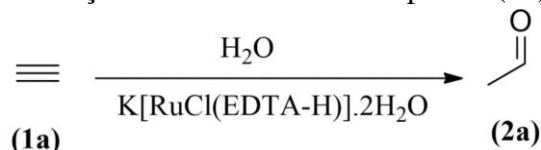
Com o advento do processo Wacker para produção de acetaldeído, assim como da carbonilação do metanol para síntese de ácido acético, a hidratação industrial de alcinos se tornou obsoleta.<sup>4</sup> Aliado a isto, a poluição pelo descarte de resíduos tóxicos de mercúrio sempre foi um problema inerente à reação de Kutscheroff. A toxicidade de compostos de mercúrio e os problemas associados ao seu manuseio e descarte tornam a reação de Kutscheroff incompatível com os conceitos da sustentabilidade na química orgânica moderna ou qualquer aplicação em produção em larga escala – um trágico exemplo sendo o do desastre na baía de Minamata, no Japão, em que inúmeras pessoas foram intoxicadas pelo mercúrio contido nos peixes da baía, onde eram despejados os resíduos de uma fábrica produtora de acetaldeído.<sup>4</sup> Por esses fatores, nos anos seguintes passou-se a buscar novos métodos para catálise da hidratação de alcinos, baseados em metais menos tóxicos e mais ativos do que o mercúrio.

### 2.1.3 Catálise por outros metais

O rutênio é um metal que se destaca no desenvolvimento da pesquisa sobre hidratação de alcinos. Em 1961, Halpern mostrou a efetividade do cloreto de rutênio (III) na catálise da

hidratação do acetileno e de alcinos mono e dissustituídos sob condições relativamente brandas, em ácido clorídrico.<sup>50</sup> Posteriormente, foi demonstrado que, neste processo, eventualmente o rutênio era reduzido e ocorria formação do complexo  $[\text{RuCl}_4(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , significativamente menos ativo cataliticamente, e do complexo  $[\text{RuCl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ , inativo, ocorrendo então inativação do catalisador e da reação.<sup>51</sup> Em 1990, foi reportado um estudo sobre a hidratação do acetileno (**1a**) a acetaldeído (**2a**) catalisada pelo sal complexo  $\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA-H})].2\text{H}_2\text{O}$  (Esquema 8),<sup>52</sup> e em 1993 foi demonstrado que resinas de Nafion carregadas com íons de Ru(III) catalisam a hidratação do 3-metilbut-1-ino-3-ol à respectiva cetona.<sup>53</sup> A hidratação de alcinos também pode ser realizada em meio anidro utilizando ácido fórmico como fonte de água, havendo liberação de CO durante a reação. Em 1993, Menashe demonstrou que para hidratação de alcinos não funcionalizados com ácido fórmico, não é necessária catálise, porém, para alcinos funcionalizados, o uso de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  é necessário para ativar a reação, levando às respectivas cetonas.<sup>54</sup>

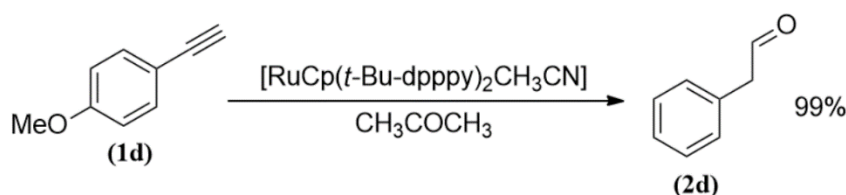
**Esquema 8.** Exemplo da hidratação de alcinos catalisada por Ru(III).<sup>52</sup>



Em 2001, foi reportada a hidratação de diversos alcinos terminais alifáticos além do fenilacetileno às respectivas cetonas (produto Markovnikov), com altos rendimentos e seletividades, catalisada pelo complexo de indenil rutênio  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}(\text{COD})]^{55}$ , sendo o primeiro catalisador de Ru(II) reportado para esta reação de hidratação, seguido por outros complexos similares reportados em 2004 por Cadierno et al, como o  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]$ , que também se mostrou eficiente, levando aos produtos com altos rendimentos e seletividades.<sup>56</sup>

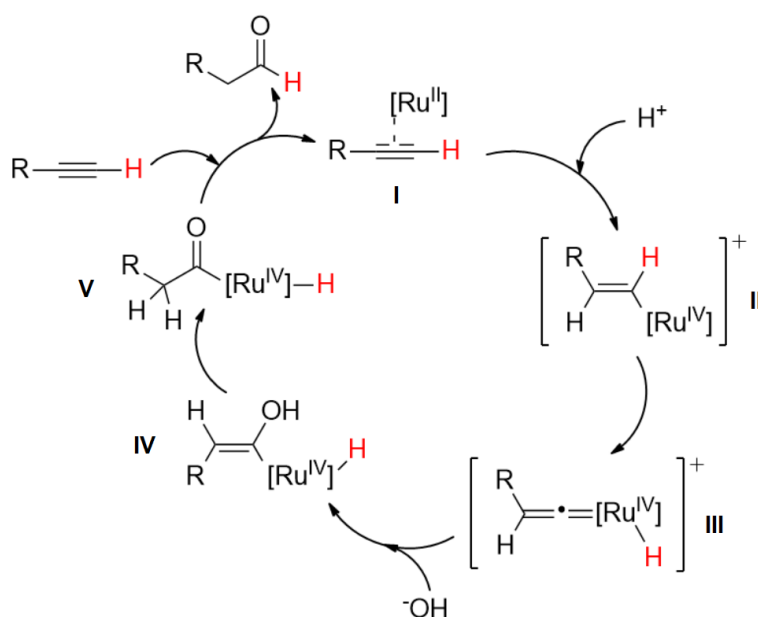
Em 1998, utilizando complexos de Ru(II) com fosfinas como ligantes auxiliares, Tokunaga e Wakatsuki sintetizaram pela primeira vez produtos anti-Markovnikov (aldeídos) para a reação de hidratação de alcinos terminais, com rendimentos relativamente altos e seletividades altas em relação ao produto Markovnikov.<sup>57</sup> Este método se desenvolveu rapidamente ao longo das últimas duas décadas, com avanços no uso de diferentes complexos de Ru(II), ligantes, ligantes auxiliares e condições reacionais, resultando cada vez mais em melhoras na seletividade e rendimentos,<sup>29,58-66</sup> como mostrado no Esquema 9.

**Esquema 9.** Exemplo da hidratação anti-Markovnikov catalisada por Ru(II).<sup>29</sup>



Diversos estudos também foram realizados para determinar o mecanismo deste processo, que ainda possui detalhes não esclarecidos.<sup>57,58,60,62,67</sup> A proposta de caminho reacional mais aceita atualmente,<sup>62</sup> representada no Esquema 10, consiste em, inicialmente, coordenação  $\eta^2$  do Ru(II) ao alcino (**I**), seguida de ataque ao próton da água, formando uma espécie de vinil-Ru(IV) (**II**); rearranjo 1,2 do hidrogênio  $\alpha$  (advindo do próprio alcino) para o metal, gerando um intermediário hidreto-vinilideno-Ru(IV) (**III**); ataque da hidroxila da água ao carbono  $\alpha$ , gerando intermediário enólico (**IV**) e subsequente tautomerização à espécie carbonílica **V**; e por fim, eliminação redutiva regenerando o catalisador e formando o aldeído.

**Esquema 10.** Mecanismo da hidratação anti-Markovnikov de alcinos catalisada por Ru(II).



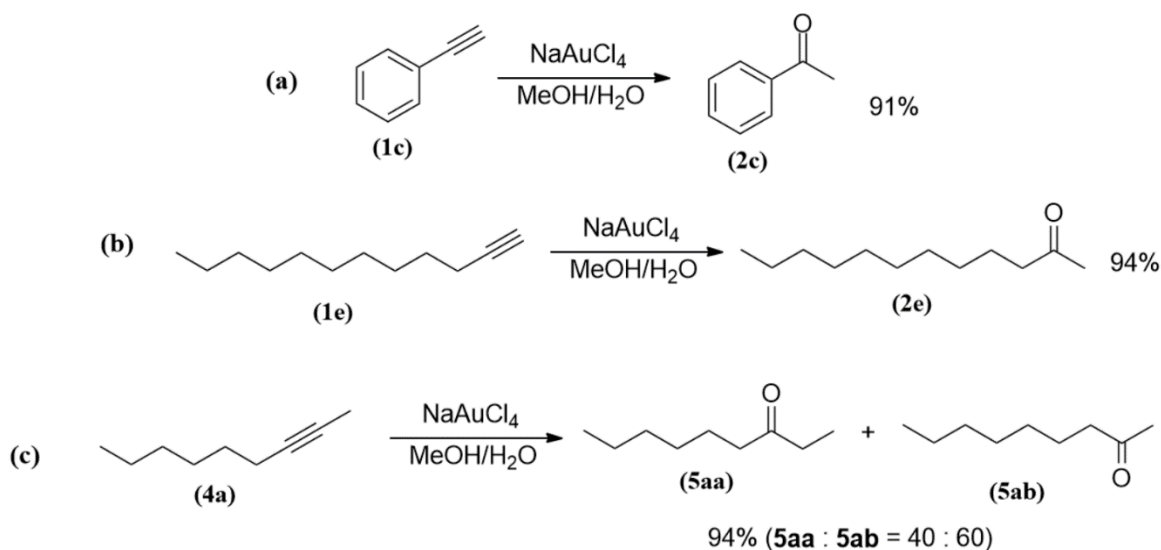
Outro metal de grande destaque na hidratação de alcinos é o ouro. O primeiro relato de sua aplicação nesta reação data de 1898,<sup>68</sup> apenas 17 anos após o advento dos catalisadores de mercúrio de Kutscheroff.<sup>43</sup> Erdmann e Köthner, num trabalho descrevendo o uso de sulfato de mercúrio na hidratação do acetileno a acetaldeído, também reportaram a reação do acetileno frente a soluções de outros sais metálicos, dentre estes o cloreto de ouro. Ao reagir, foi descrito pelos autores haver formação de um precipitado preto que, ao ser aquecido, torna-se dourado e

libera um “odor forte de aldeído”.<sup>68</sup> Apesar disto, esta observação passou despercebida, e quase um século se passou até que se publicasse o próximo relato de aplicação de catalisadores de ouro na adição de água a alcinos, em 1976, quando Thomas et al reportaram a reação de diversos alcinos alifáticos e aromáticos com ácido tetracloroáurico, formando as respectivas cetonas como produto majoritário.<sup>69</sup> As reações apresentaram comportamentos similares às equivalentes realizadas com catalisadores de mercúrio, com rendimentos superiores. Entretanto, mesmo apesar de o ouro ter apresentado rendimentos maiores que 100% na reação – utilizando-se excesso de alcino –, indicando reutilização do metal, os autores interpretaram a reação como uma oxidação de alcinos, onde o ácido tetracloroáurico era reduzido a Au(0), portanto o ouro como catalisador passou despercebido.

Somente em 1987, Utimoto et al reportaram propriamente o uso de ouro como catalisador na hidratação de alcinos, em um trabalho que originalmente descrevia o uso do paládio para hidratação de alcinos contendo cetonas em sua estrutura.<sup>70</sup> No trabalho, foi utilizado tetracloroaurato de sódio para a adição de água à ligação tripla. No exemplo descrito, o catalisador de ouro mostrou rendimentos e seletividades maiores que o catalisador de paládio. Posteriormente, Utimoto e Fukuda descreveram o uso do NaAuCl<sub>4</sub> como catalisador na hidratação de alcinos mais simples, terminais e internos (Esquema 11).<sup>71</sup> As reações foram realizadas utilizando metanol aquoso. Alcinos terminais resultavam em produtos Markovnikov (cetonas) como únicos produtos (Esquemas 11a e 11b), enquanto alcinos internos resultaram em misturas das duas cetonas possíveis (Esquema 11c). Ao utilizar metanol anidro como solvente, a reação resulta na formação dos respectivos dimetilacetais a partir do metanol reagindo com os alcinos.

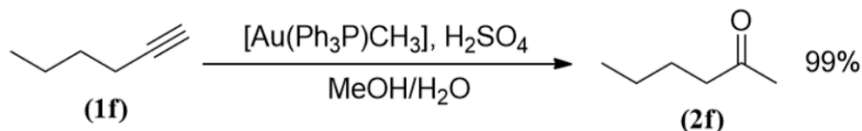


**Esquema 11.** Exemplos de hidratação de alcinos catalisada por Au(III).<sup>71</sup>



Utimoto e Fukuda haviam também testado um catalisador de Au(I),  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , na reação, sendo este sem sucesso,<sup>71</sup> o que os levou a crer que espécies de Au(I) eram inativas para este tipo de reação. Entretanto, sete anos depois, Teles et al descobriram que complexos catiônicos de Au(I) do tipo  $[\text{L-Au}^+]$  (onde L é uma fosfina, fosfita ou arsina), gerados *in situ*, são excelentes catalisadores para a adição de álcoois a alcinos, na presença de um ácido como cocatalisador, sob condições brandas.<sup>72</sup> Expansão do uso deste sistema catalítico para a hidratação de alcinos foi realizada simplesmente utilizando metanol aquoso, ou misturas de metanol com água, como solvente para as reações (Esquema 12).<sup>15</sup> Alcinos terminais alifáticos e aromáticos formaram seletivamente os produtos Markovnikov com excelentes rendimentos, para quantidades muito pequenas de precursor catalítico.

**Esquema 12.** Exemplo de hidratação de alcinos catalisada por Au(I).<sup>15</sup>

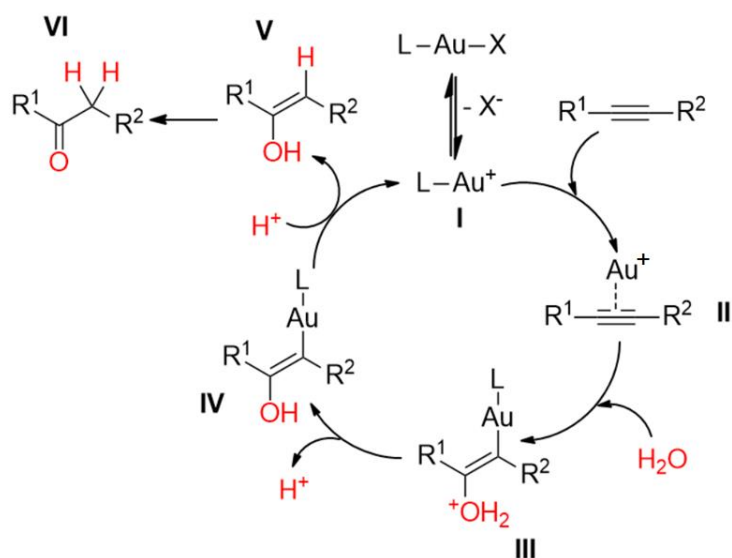


Ao longo das duas últimas décadas, foram desenvolvidos diversos estudos sobre a catálise do ouro na hidratação de alcinos, assim como diferentes precursores catalíticos envolvendo espécies de Au(III)<sup>73–77</sup> e Au(I),<sup>78–86</sup> buscando otimização nas características dos ligantes, dos contra-íons do precursor catalítico e dos cocatalisadores. Estudos sobre o uso de ouro na hidratação de alcinos permanecem relevantes até hoje, com destaque muito maior para

espécies de Au(I), devido a suas performances catalíticas reportadas serem muito mais satisfatórias do que as de espécies de Au(III).<sup>9</sup>

O mecanismo da hidratação de alcinos catalisada por ouro é muito similar ao de uma reação genérica de hidrofuncionalização de alcinos. A proposta de caminho reacional mais aceita<sup>9</sup> para a catálise com Au(I) está representada no Esquema 13, que envolve um complexo genérico L-Au-X, onde L é o ligante e X é o contra-íon do complexo. Inicialmente, a partir do catalisador inicial (I) e do alcino, é formado um complexo coordenado entre o metal e a ligação tripla (II). Depois, ocorre ataque nucleofílico da água, gerando o intermediário vinil ouro (III). Após esta etapa, ocorre transferência protônica, formando o intermediário (IV), seguida de protonólise da ligação ouro-carbono, regenerando o catalisador e liberando o produto, na forma enol (V). Por fim, o produto enol tautomeriza para a forma ceto, formando o produto final (VI).

**Esquema 13.** Mecanismo da hidratação de alcinos catalisada por Au(I).<sup>9</sup>



Outros metais de grande relevância ao longo da história da hidratação de alcinos e que alcançaram significativo avanço são – além da prata, cujo avanço será mostrado na seção seguinte – o paládio,<sup>53,70,87-91</sup> a platina<sup>92-100</sup> e o ródio.<sup>101-103</sup> Entretanto, há uma grande variedade de metais já reportados que catalisam esta reação, como irídio,<sup>104</sup> ferro,<sup>105</sup> ósmio,<sup>106</sup> titânio,<sup>107</sup> cobre,<sup>108</sup> zinco,<sup>109</sup> entre muitos outros.

### 2.1.4 Catálise de prata

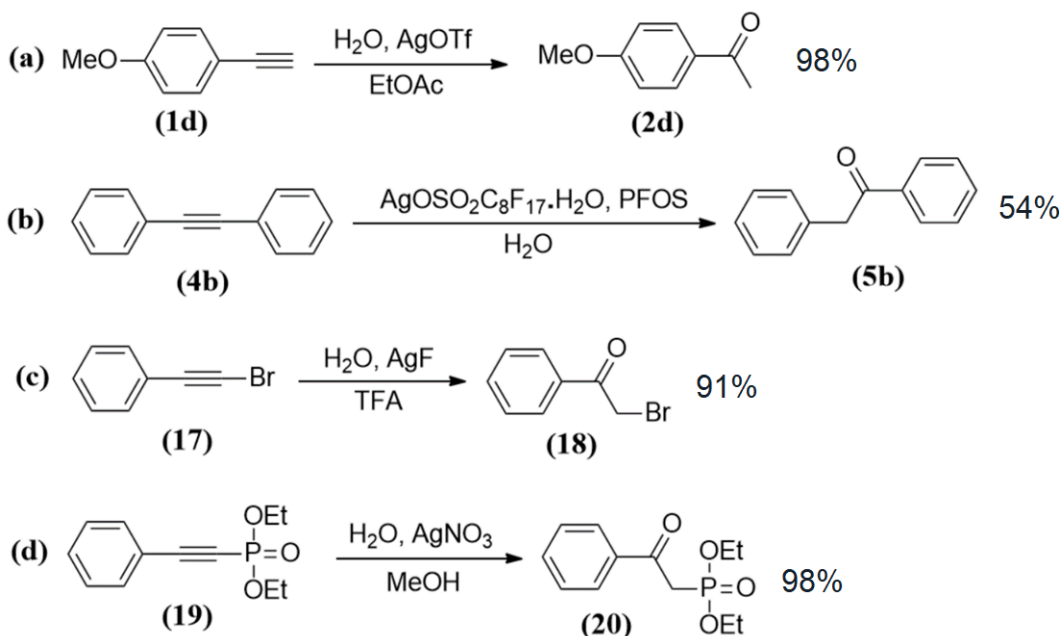
Para o caso da prata, o primeiro trabalho reportando o uso deste metal em hidratação de alcinos foi publicado em 1965, com a hidratação de *N*-propargil amidas catalisada por, entre

outros, nitrato de prata.<sup>110</sup> Os rendimentos não foram calculados, mas conversões, determinadas por cromatografia gasosa, foram superiores a 90%. Entretanto, somente em 1993 houve o próximo relato, quando Meier et al hidrataram o 2-metil-3-butin-2-ol com triflato de prata como catalisador, no qual ainda assim o rendimento foi de apenas 44%, e após 70 horas de reação.<sup>53</sup>

Já foi demonstrado que a prata tem alta afinidade com alcinos, e íons de Ag(I) podem ativar ligações triplas para facilitar o ataque de nucleófilos com oxigênio.<sup>4,111,112</sup> Além disso, a prata já se mostrou ser um ótimo catalisador para reações de adição de álcoois a alcinos com altos rendimentos.<sup>113</sup> Entretanto, como mostrado anteriormente, por um longo tempo o número de publicações reportando o uso da prata como catalisador na hidratação de alcinos foi muito escasso. Apesar de ser comum a aplicação de sais de Ag(I) como cocatalisadores para o ouro nesta reação,<sup>84,86,114–116</sup> por muito tempo a prata não teve destaque como o principal catalisador.

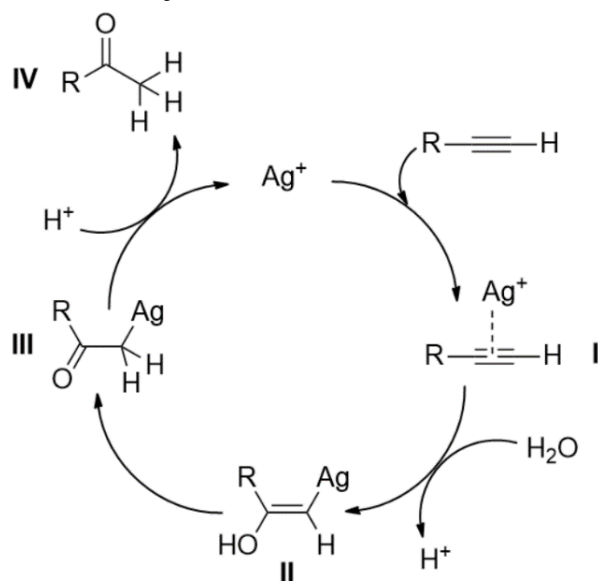
Durante a última década, este quadro começou a mudar, com um maior número de publicações relatando hidratações de alcinos com o uso de diferentes sais de Ag(I) como catalisadores. Em 2012, Thuong et al hidrataram diversos alcinos, com rendimentos altos e sob condições brandas, com catálise de hexafluoroantimonato de prata.<sup>117</sup> No mesmo ano, também foi reportado o uso de triflato de prata para a reação (Esquema 14a),<sup>13</sup> assim como o de ácido silicotúngstico de troca iônica de Ag(I) a partir do nitrato de prata.<sup>14</sup> Nos anos seguintes, foi reportado o uso de outros sais de prata como catalisadores com alta eficiência, tendo como ânions tetrafluoroborato,<sup>118</sup> carbonato, acetato, fluoreto,<sup>10</sup> cloreto, sulfato, nitrato,<sup>119</sup> perfluorooctano sulfonato – base conjugada do ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS)<sup>11</sup> –, entre outros. A maioria das reações reportadas são hidratações de alcinos terminais, sempre resultando nos produtos Markovnikov, mas já foi possível utilizar sais de prata para hidratar alguns alcinos internos (Esquema 14b),<sup>11,12</sup> haloalcinos (tendo como produtos  $\alpha$ -halocetonas) (Esquema 14c)<sup>10</sup> e alquínifosfonatos (tendo como produtos  $\beta$ -cetofosfonatos) (Esquema 14d),<sup>119</sup> com altos rendimentos.

**Esquema 14.** Exemplos da catálise de prata na hidratação de (a) alcinos terminais,<sup>13</sup> (b) alcinos internos,<sup>11</sup> (c) haloalcinos<sup>10</sup> e (d) alquilfosfonatos.<sup>119</sup>



Apesar do uso de diferentes sais de prata, com os mais variados ânions, o mecanismo da reação depende essencialmente do íon  $\text{Ag}^+$ , tendo pouca ou nenhuma influência do contra-íon no caminho reacional. Para a hidratação de alcinos terminais e internos, os mecanismos propostos<sup>13,14</sup> são muito similares ao mecanismo das reações catalisadas por sais ou complexos de  $\text{Au(III)}$ <sup>74</sup> e  $\text{Au(I)}$ ,<sup>9</sup> e seu caminho geral está representado no Esquema 15, consistindo na formação do complexo coordenado da  $\text{Ag(I)}$  à ligação tripla (**I**), seguida do ataque nucleofílico da água e subsequente eliminação de um próton, formando o intermediário vinil prata (**II**), que logo em seguida tautomeriza da forma *ceto* para a *enol* (**III**), e então libera o produto final (**IV**) através de protonólise da ligação carbono-prata.

**Esquema 15.** Mecanismo da hidratação de alcinos terminais catalisada por Ag(I).<sup>13,14</sup>



O uso de sais e complexos de metais de transição em sistemas homogêneos na catálise da hidratação de alcinos tem sua principal desvantagem na dificuldade de separação do catalisador do sistema, e conseqüentemente a recuperação deste para aplicação em novas reações; ou seja, a reciclabilidade destes sistemas é baixa, ou quase nula. Além disso, muitos destes requerem o uso de reagentes ácidos como cocatalisador,<sup>72,82,118</sup> incluindo ácidos fortes.<sup>10,11,15,81</sup> Mesmo em alguns casos de sistemas heterogêneos,<sup>14</sup> a necessidade destes ácidos acaba tornando a reação inadequada para aplicação industrial. Somado a isso, em casos do uso de sais de diversos metais de transição insolúveis em solventes orgânicos, observou-se que somente uma pequena fração solúvel do sal era cataliticamente ativa, com a maior parte não solubilizada sendo inativa e acabando por ser desperdiçada.<sup>120</sup>

### 2.1.5 O uso de zeólitas após troca iônica

Uma alternativa que surge no sentido de evitar os problemas mencionados na seção anterior é a aplicação de zeólitas para a catálise destas reações. A presença de sítios de elevada acidez de Brønsted e de Lewis destes materiais acaba por dispensar o uso de cocatalisadores ácidos, e sua boa estabilidade térmica, fácil manuseio, baixo custo, possibilidade de troca iônica, grande área específica e o fato delas tornarem o sistema heterogêneo fazem das zeólitas, contendo íons de metais de transição obtidos por troca iônica, excelentes alternativas para catalisadores.

O primeiro registro do uso de zeólitas na catálise da hidratação de alcinos data de 1974, quando Gut e Aufderreggen hidrataram o acetileno a acetaldeído utilizando zeólitas do tipo X

contendo cádmio (II) (Cd-X), zinco (II) (Zn-X), cobre (II) (Cu-X) e prata (I) (Ag-X) advindos de troca iônica.<sup>27</sup> Houve uma porcentagem relativamente alta de crotonaldeído nos produtos, além de formação de polímeros no catalisador, o que conferiu baixa estabilidade a esses materiais. Esforços posteriores foram dirigidos no sentido de melhorar a estabilidade dos catalisadores nesta reação, assim como tornar as condições mais brandas e mais seletivas para os respectivos aldeídos.<sup>18,19,121-124</sup> Também foram aplicados os metais mencionados acima, e outros, a diferentes zeólitas para os testes na catálise: foi realizada troca iônica de cádmio em diversas zeólitas com estruturas variadas,<sup>18,122</sup> assim como troca iônica de cobre, prata, zinco, mercúrio e chumbo na zeólita clinoptiolita (CLI)<sup>18</sup> e cério e mercúrio na zeólita Y.<sup>123</sup>

Neste método, além de metais de transição, também tem destaque o hidrogênio como íon de compensação de carga. Desde a década de 1990, vêm sendo publicados trabalhos demonstrando alta atividade catalítica para diversos tipos de zeólitas contendo hidrogênio como cátion de compensação de carga.<sup>20,125-128</sup> Dois trabalhos sobre o uso de zeólitas do tipo  $\beta$  com hidrogênio (H $\beta$ ) reportaram altos rendimentos também para alcinos internos.<sup>20,127</sup>

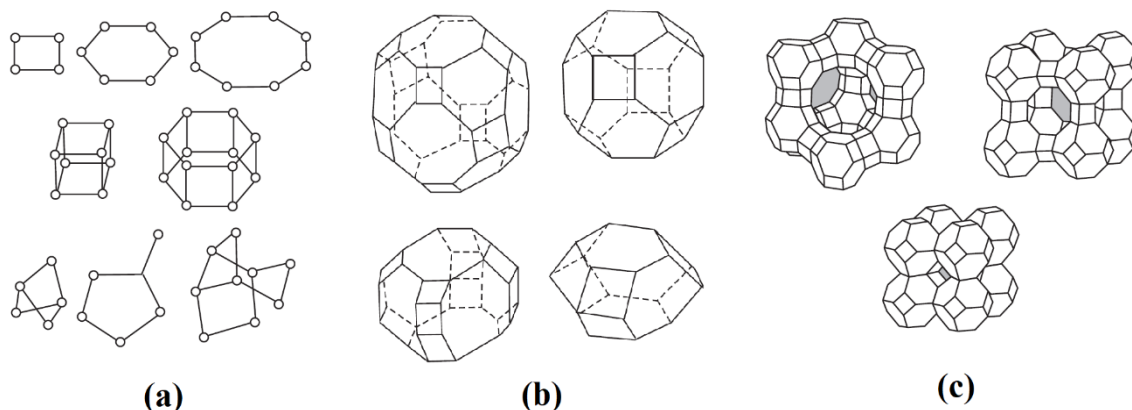
Desta forma, observa-se que o uso de zeólitas como catalisadores para reações de hidratação de alcinos é um campo bastante recente e ainda escasso de trabalhos, com diversos metais possíveis para troca iônica pouco estudados. Os mais estudados foram o cádmio<sup>18,19,27,121-124</sup> e o zinco,<sup>18,19,27</sup> além dos materiais contendo hidrogênio já mencionados. A prata, apesar de seu potencial na catálise da hidratação de alcinos, descrito na seção anterior, permanece ainda um metal com pouquíssimos estudos nesta área: até o presente momento, o uso de zeólitas contendo prata na hidratação de alcinos foi reportado em apenas dois trabalhos,<sup>19,27</sup> além de um único relato da aplicação de zirconossilicatos contendo prata, análogos a zeólitas, nesta reação.<sup>129</sup>

## 2.2 MATERIAIS ZEOLÍTICOS

Materiais zeolíticos, ou zeólitas, são aluminossilicatos cristalinos de composição variável, cuja estrutura tem como sua unidade mais básica átomos de silício ou alumínio de geometria tetraédrica (da forma SiO<sub>4</sub> ou AlO<sub>4</sub>), conectados uns aos outros através de átomos de oxigênio, localizados no ponto médio das “arestas” da estrutura do material, enquanto cada “vértice” é constituído de um átomo de alumínio ou silício, como mostrado na Figura 1. O encadeamento destas unidades básicas forma unidades secundárias de construção (USC) (Figura 1a), que se encaixam entre si montando estruturas terciárias poliédricas, também

chamadas cavidades (Figura 1b), e estas por sua vez se encaixam das mais diversas formas, constituindo a estrutura da zeólita (Figura 1c).<sup>16</sup>

**Figura 1.** Exemplos de (a) unidades secundárias de construção, (b) cavidades e (c) estruturas de diferentes zeólitas.



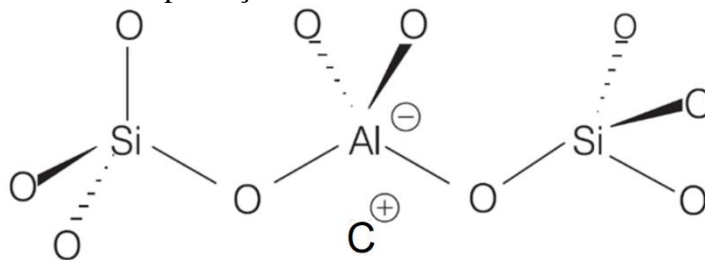
Fonte: adaptado de Mascarenhas, 2001.<sup>16</sup>

Como se pode observar na Figura 1c, a conexão entre as estruturas poliédricas que formam a estrutura da zeólita permite o aparecimento de uma janela de acesso ao interior da estrutura. Esta janela de acesso é chamada de poro da zeólita, e por essa característica as zeólitas são consideradas um material poroso. O tamanho e formato do poro são controlados pela geometria da estrutura do próprio material, e são intrínsecos a cada tipo de material poroso. Zeólitas apresentam poros estreita e regularmente distribuídos, com diâmetro de até 20 Å, o que as caracteriza como materiais microporosos.

Como consequência da formação de poros na estrutura zeolítica, há uma limitação de acesso: qualquer molécula deve ter uma dimensão menor do que este poro para acessar o interior da zeólita, ocorrendo assim discriminação de moléculas baseada nas dimensões. Este efeito é chamado de peneiramento molecular, e devido a esta característica as zeólitas fazem parte do grupo de materiais chamados peneiras moleculares, podendo ser utilizadas, por exemplo, em separações de misturas ou na retenção seletiva de moléculas.<sup>130</sup>

A Figura 2 mostra a disposição dos átomos de alumínio e silício dentro da rede cristalina de uma zeólita. A presença de átomos de alumínio tetravalentes de geometria tetraédrica gera a presença de cargas negativas na estrutura, que devem ser compensadas com a presença de cátions (representados por  $C^+$  na Figura 2).

**Figura 2.** Estrutura dos átomos de silício e alumínio tetravalentes numa estrutura zeolítica, com a presença de um cátion de compensação.



Fonte: adaptado de Mascarenhas, 2001.<sup>16</sup>

O fato de as zeólitas possuírem cátions de compensação permite que estes materiais sejam utilizados como trocadores iônicos, ou seja, a espécie catiônica de compensação pode ser trocada por cátions metálicos, complexos catiônicos ou o próprio cátion  $H^+$ , exibindo assim acidez de Lewis e de Brønsted, cuja força e quantidade de centros ácidos podem ser ajustados na sua síntese ou na própria troca iônica.<sup>17</sup>

Uma característica importante nestes materiais é a proporção de átomos de silício em relação a átomos de alumínio na estrutura zeolítica – conhecida como razão molar Si/Al. Esta razão influencia na quantidade e na distribuição de cargas negativas ao longo da estrutura, na capacidade de troca iônica, na porosidade e na seletividade em relação a determinadas espécies iônicas, mas um dos principais efeitos é sobre a acidez dos centros ácidos: estudos mostram que quanto maior a razão Si/Al, menor a acidez destes sítios.<sup>131</sup>

A porosidade e a presença de sítios ácidos, além da grande área específica, resistência térmica e mecânica, alta estabilidade e fácil manipulação de suas características, conferem grandes vantagens às zeólitas em processos industriais e como catalisadores na síntese orgânica. As zeólitas, como citado na seção 2.1.5, acabam por dispensar o uso de cocatalisadores ácidos – por já conterem sítios de acidez – e também tornam o sistema catalítico heterogêneo, seja com o uso da própria zeólita como catalisador, seja através da zeólita como suporte para um precursor catalítico que anteriormente era homogêneo. Sistemas catalíticos heterogêneos apresentam vantagens inerentes em comparação a sistemas homogêneos, devido ao seu fácil manuseio, estabilidade dos catalisadores e sobretudo pela fácil separação do catalisador do restante do sistema para sua subsequente recuperação e reutilização, trazendo o fator da reciclabilidade destes sistemas, essencial do ponto de vista econômico e ambiental.<sup>132</sup>

Atualmente, a grande gama de aplicações de zeólitas como catalisadores inclui diversos processos industriais relativos ao refino do petróleo – como craqueamento e hidrocrackeamento catalítico, reforma catalítica, desparafinagem, entre outros –, além de reações de isomerização,



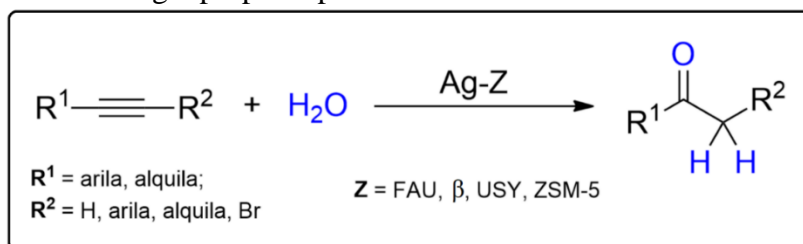
oligomerização, alquilação, hidrogenação, oxirredução, adição e eliminação, condensação, cicloadição, entre inúmeras outras.<sup>17,133-135</sup> Na maioria destas aplicações, é aproveitada a alta acidez de Lewis ou de Brønsted destes materiais, que são largamente utilizados como ácidos no estado sólido em catálise heterogênea. Os dados com relação à aplicação de zeólitas como catalisadores na hidratação de alcinos – referentes a este trabalho – já estão apresentados e discutidos na seção 2.1.5.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo testar a eficiência de compostos zeolíticos contendo prata (Ag-Z no Esquema 16) como catalisadores na reação de hidratação de alcinos, formando as respectivas cetonas, segundo o Esquema 16.

**Esquema 16.** Metodologia proposta para este trabalho.



#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as condições reacionais para a reação de hidratação catalisada por zeólitas contendo prata;
- Testar a aplicabilidade de zeólitas contendo prata na hidratação de diferentes alcinos, terminais ou internos;
- Avaliar a capacidade de reutilização de catalisadores zeolíticos contendo prata em reações consecutivas de hidratação de alcinos;
- Aplicar zeólitas com prata, de diferentes estruturas e diâmetros de poro, na hidratação de alcinos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

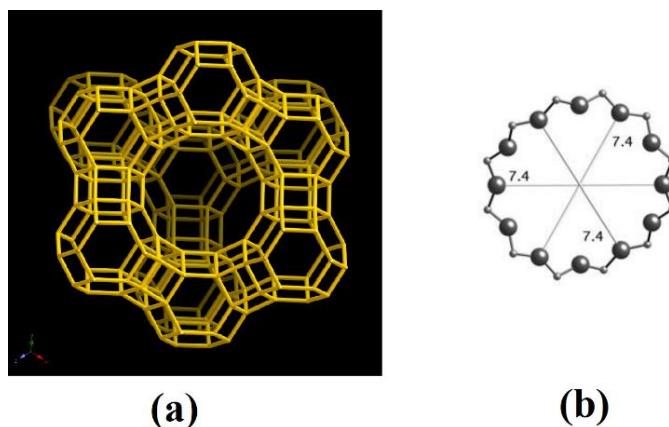
Inicialmente, serão apresentados todos os materiais zeolíticos utilizados nas reações de hidratação, e serão descritas suas sínteses e caracterizações. Em seguida, serão expostos os resultados da otimização da hidratação de um alcino terminal, utilizando uma zeólita de referência como catalisador. Após, serão apresentados e discutidos os resultados da aplicação da zeólita anterior em reações de hidratação de diversos substratos, para análise de versatilidade deste material. Depois, serão discutidos os resultados da capacidade de reciclabilidade do material zeolítico para aplicabilidade em reações consecutivas. Por fim, serão avaliados os resultados da aplicação de diferentes zeólitas contendo prata numa mesma reação.

### 4.1 OS CATALISADORES ZEOLÍTICOS

Neste trabalho, foram utilizadas quatro diferentes zeólitas contendo prata, obtidas por troca iônica a partir de zeólitas nas formas sódica e protônica. Suas estruturas, assim como representações dos respectivos poros e seus diâmetros, estão apresentadas na Figura 3.

Um dos materiais, identificado neste trabalho como AgFAU, foi obtido a partir da zeólita Y, pertencente à classe identificada pelo código FAU (referente a faujasita) segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA).<sup>136</sup> Sua célula unitária é composta pela fórmula química  $[Al_{54,7}Si_{137,3}O_{384}]$ -FAU,<sup>137</sup> e sua estrutura está representada na Figura 3a; a Figura 3b mostra o poro de acesso ao seu canal, formado por um anel de 12 membros, e indica o diâmetro deste poro, que é de 7,4 Å.

**Figura 3.** (a) Estrutura de zeólitas do tipo FAU, representando os materiais AgFAU e AgUSY, e (b) poro de acesso ao interior da zeólita FAU.

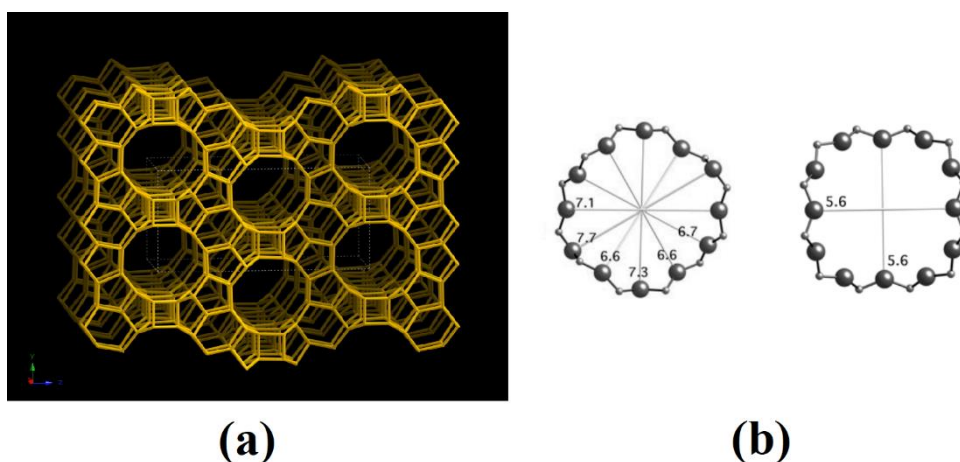


Fonte: adaptado de IZA.<sup>136</sup>

A segunda zeólita deste trabalho foi identificada como AgUSY, e foi obtida a partir da zeólita USY (*Ultra-Stable Y Zeolite*), também pertencendo à classe FAU. Entretanto, este material é obtido a partir da zeólita Y, após passar por um processo de remoção de alumínio por ação de vapor d'água.<sup>138</sup> Por consequência desta dealuminação, há formação de diferentes mesoporos (maiores que 20 Å) na estrutura do material, aumentando significativamente a acessibilidade ao interior da zeólita. Sua célula unitária tem fórmula química de  $[\text{Si}_{173,1}\text{Al}_{18,9}\text{O}_{384}]$ -FAU, e sua estrutura também pode ser representada pela Figura 3a; entretanto, este material agora apresenta também mesoporos em sua estrutura.

A zeólita seguinte foi identificada como Ag $\beta$ , obtida a partir da zeólita Beta, pertencente à classe \*BEA (referente a *Beta polymorph A*) pela IZA.<sup>136</sup> A fórmula química de sua célula unitária é  $[\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$ -\*BEA,<sup>139</sup> a Figura 4a representa sua estrutura, e a Figura 4b mostra as janelas de acesso ao seu canal, constituídas por anéis de 12 membros e mostrando diâmetros de 5,6 Å para um anel e entre 6,6 e 7,7 Å para o outro.

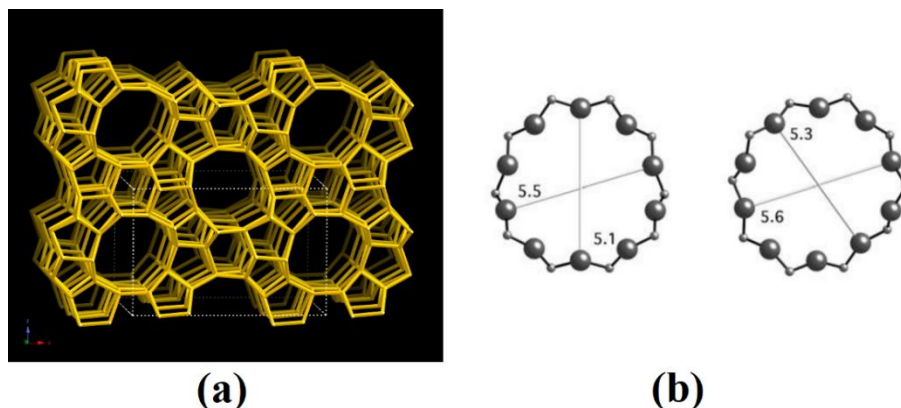
**Figura 4.** (a) Estrutura de zeólitas do tipo \*BEA, representando o material Ag $\beta$ , e (b) poros de acesso ao interior da zeólita \*BEA.



Fonte: adaptado de IZA.<sup>136</sup>

Por fim, a última zeólita utilizada neste trabalho, identificada como AgZSM-5, foi obtida por troca iônica da zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*), pertencente à classe MFI (referente a *Mobil-type five*) segundo a IZA. Sua célula unitária tem fórmula  $[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]$ -MFI – onde x é menor que 27 –,<sup>140</sup> sua estrutura está apresentada na Figura 5a, e a Figura 5b mostra as janelas de acesso ao seu canal, constituídas por anéis de 10 membros e mostrando diâmetros entre 5,1 e 5,6 Å.

**Figura 5.** (a) Estrutura de zeólitas do tipo MFI, representando o material AgZSM-5, e (b) poros de acesso ao interior da zeólita MFI.



Fonte: adaptado de IZA.<sup>136</sup>

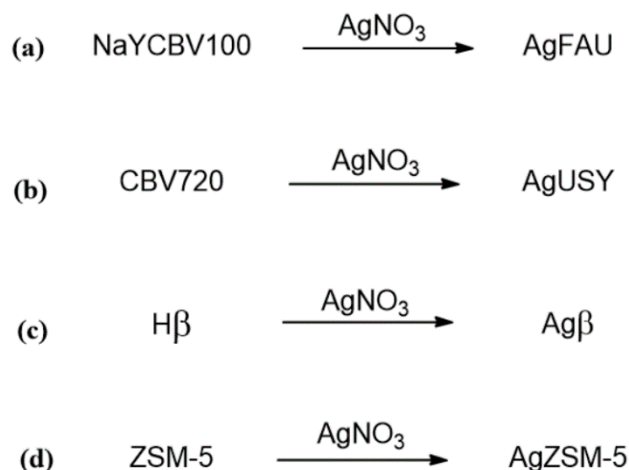
#### 4.1.1 Síntese dos catalisadores zeolíticos

Todos os materiais zeolíticos utilizados neste trabalho foram previamente sintetizados pelo doutor Christian Wittee Lopes, do grupo Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, coordenado pela professora doutora Katia Bernardo Gusmão. O método do processo de síntese destes materiais foi descrito detalhadamente por Martinez-Ortigosa et al,<sup>141</sup> e será mostrado resumidamente nesta seção.

Segundo o método reportado, as zeólitas contendo prata foram preparadas por troca iônica das respectivas zeólitas originais, reagindo com nitrato de prata, substituindo assim cátions de sódio ou de hidrogênio por cátions de prata. A cada zeólita original foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de prata, com a quantidade de íons  $\text{Ag}^+$  ajustada para uma proporção  $\text{Ag}:\text{C}$  (C = o cátion contido na zeólita original, sendo  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) de 1:1, e com a concentração ajustada para que se tenha uma razão líquido/sólido (m/m) de 100. Esta mistura foi agitada mecanicamente a temperatura ambiente por 24 horas, na ausência de luz. Após a reação, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada e secas a 100 °C.

Este processo está resumido no Esquema 17, com as respectivas zeólitas identificadas: para o preparo do material AgFAU, a zeólita de origem foi a identificada neste trabalho como NaYCBV100 (CBV100, de acordo com a Zeolyst),<sup>142</sup> havendo troca iônica de sódio por prata; para o preparo do material AgUSY, a zeólita de origem foi a identificada aqui como CBV720, de acordo com a Zeolyst, havendo troca iônica de hidrogênio por prata; para o material  $\text{Ag}\beta$ , a zeólita de origem foi a  $\text{H}\beta$ , havendo troca de hidrogênio por prata; e para o material AgZSM-5, a zeólita de origem foi a ZSM-5, havendo como cátions originários tanto sódio como hidrogênio, que foram trocados por prata.

**Esquema 17.** Preparo das zeólitas contendo prata (a) AgFAU, (b) AgUSY, (c) Ag $\beta$  e (d) AgZSM-5.



#### 4.1.2 Caracterização dos catalisadores zeolíticos

Foi realizada análise elementar dos materiais sintetizados, por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), para determinação das porcentagens em massa dos principais elementos componentes das zeólitas: silício, alumínio, prata e sódio. Estes dados, junto aos dados das razões molares silício/alumínio (Si/Al) e prata/alumínio (Ag/Al) referentes a cada material, estão contidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados da análise elementar dos materiais zeolíticos.

Zeólita	Si (% em m) <sup>a</sup>	Al (% em m) <sup>a</sup>	Ag (% em m) <sup>a</sup>	Na (% em m) <sup>a</sup>	Si/Al	Ag/Al
AgFAU	22,46	8,10	27,44	0,85	2,67	0,85
AgUSY	40,32	2,67	2,43	0	14,56	0,23
Ag $\beta$	36,71	1,58	1,76	0	22,40	0,28
AgZSM-5	37,31	1,63	0,98	0	22,07	0,15

(a) Dados obtidos por análise de EDX dos materiais.

Como pode ser observado, a zeólita AgFAU apresenta teor de prata significativamente maior do que os outros materiais, o que pode ser explicado de que o sódio é um cátion que pode ser trocado mais facilmente em comparação ao hidrogênio, que é o caso para os outros materiais. Além disso, as outras zeólitas apresentam uma menor proporção de alumínio em sua

estrutura em comparação à AgFAU, o que acaba por diminuir a quantidade de sítios contendo cátions possíveis de serem trocados.

Também foi realizada análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis*, TGA) dos materiais zeolíticos sintetizados, para determinação do teor de água contido nas amostras, em porcentagem em massa. Os dados desta análise estão contidos na Tabela 2, e as curvas de perda de massa para os respectivos materiais estão contidos nos Anexos 1 a 4 deste trabalho.

Tabela 2 – Dados da análise de TGA dos materiais zeolíticos.

<b>Material</b>	<b>Teor de água (% em m)</b>
AgFAU	19,66
Ag $\beta$	15,02
AgUSY	20,06
AgZSM-5	6,91

(a) Dados obtidos por integração das áreas sob a curva das derivadas das perdas de massa para os respectivos materiais, nos intervalos de temperatura referentes à vaporização da água.

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO

Inicialmente, este trabalho buscou encontrar as condições mais adequadas para as reações de otimização – maior rendimento possível, economizando o máximo possível de materiais, nas condições de temperatura mais brandas e tempos mais curtos possível. Para tal, foram realizados diversos testes utilizando o material AgFAU como catalisador na reação de hidratação do fenilacetileno (**1c**), variando diversos parâmetros reacionais. Os parâmetros escolhidos para serem otimizados foram: a quantidade de água utilizada (em equivalentes molares com relação ao substrato), a quantidade de catalisador utilizada (em porcentagem molar da prata do material com relação ao substrato), a temperatura da reação (T, em °C), o tempo reacional (em horas) e o solvente utilizado, além da realização ou não da reação sob atmosfera inerte.

Devido à volatilidade tanto do fenilacetileno quanto do seu produto de hidratação, a acetofenona (**2c**), além da baixa quantidade de substrato utilizada nas reações (0,25 mmol), em vez de purificar o produto, se escolheu, ao final de cada reação, analisar o bruto reacional através de análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM). Dessa forma, a partir da integração das áreas dos sinais, referentes ao substrato e ao produto,

foi possível calcular as taxas de conversão das reações, em porcentagem do produto com relação ao total (substrato + produto). Assim, em vez dos rendimentos, foram analisadas as taxas de conversão para otimizar a reação. Foi realizada também análise de CG-EM dos compostos **1c** e **2c**, para fins de comparação com os cromatogramas das reações.

Como parâmetros iniciais para a reação, buscou-se replicar condições similares a trabalhos anteriores já realizados pelo grupo de pesquisa do autor deste trabalho, também envolvendo catálise heterogênea em reações com alcinos.<sup>143</sup> A primeira reação foi realizada sem adição de água, à temperatura de 100 °C, com tempo de 24 horas e com diclorometano (DCM) anidro como solvente (Tabela 3, Entrada 1). A reação foi realizada em tubo vedado e sob agitação magnética, mas não foi aplicada atmosfera de argônio (inerte). A quantidade de prata catalítica escolhida foi de 30 mol% com relação ao substrato – dessa forma, a massa de material zeolítico a ser utilizada foi calculada a partir do teor de prata do material obtido por análise de EDX, (conforme consta na seção 4.1.2). A conversão resultante foi de 33%, mesmo sem adição de água, indicando que a água presente no catalisador, conforme observado na análise de TGA, foi capaz de realizar a hidratação.

A partir deste resultado preliminar, onde se observou que o material zeolítico contendo prata foi capaz de catalisar a hidratação do alcino, somente com a água presente no material, estendeu-se o estudo para determinar se um aumento na concentração de água levaria a um aumento no rendimento reacional (dados contidos na Tabela 3). Mantendo os demais parâmetros da Entrada 1, primeiro se utilizou 2 equivalentes de água em relação ao substrato (Entrada 2), resultando num aumento da conversão para 63%, o que mostra que, mesmo com a água presente no material, é possível um aumento da conversão do substrato no produto. Buscando aumentar a conversão os equivalentes de água na reação foram gradativamente aumentados: com 3 equivalentes (Entrada 3), chegou-se a uma conversão de 76%; e com 4 equivalentes (Entrada 4), a conversão foi de 84%. Após, foi testada a reação a 5 equivalentes de água, e o cromatograma para tal reação não mostrou a presença do fenilacetileno, indicando que houve conversão completa do substrato no produto. Desta forma, conversão para esta condição foi considerada acima de 99%, como indicado na Entrada 5 da Tabela 3.

Mesmo com uma conversão completa, experimentou-se aumentar as proporções de água na reação. Ao aumentar a proporção para 10 equivalentes (Entrada 6), houve queda na conversão para 84%. Para explicar tal fato, é proposto que há competição entre o fenilacetileno e a água para coordenar-se ao centro metálico, como outros trabalhos indicam.<sup>4</sup> Tal hipótese foi reforçada com o aumento da quantidade de água para 20 equivalentes (Entrada 7), que não



resultou em formação do produto. Desta forma, a quantidade de água mais adequada para a reação é a de 5 equivalentes, de acordo com a Entrada 5.

Para investigar uma possível interferência tanto do oxigênio atmosférico quando da umidade do ar na reação, se escolheu testar uma reação sob atmosfera de argônio (inerte). Como a influência destes fatores poderia afetar a conversão tanto para valores acima quanto para valores abaixo, não se escolheu o teste que resultasse na conversão total. Desta forma, a Entrada 8 da Tabela 3 representa um teste realizado utilizando 10 equivalentes de água, de forma similar à Entrada 6, mas, diferentemente dos testes anteriores, feito sob atmosfera de argônio. A conversão obtida foi de 84% – muito similar à do teste 6 –, mostrando que não há necessidade da reação ser realizada sob atmosfera inerte. Portanto, todas as reações seguintes permaneceram sendo realizadas sem o uso de atmosfera de argônio.

Tabela 3 – Dados da otimização da quantidade de água para a hidratação do fenilacetileno (1c).

(1c) + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{Diclorometano, 100 °C, 24 h}]{\text{AgFAU (30 mol\%)}}$  (2c)

Teste <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O (equiv.)	Conversão <sup>b</sup> (%)
1	0	33
2	2	63
3	3	76
4	4	84
5	5	> 99
6	10	84
7	20	0
8 <sup>c</sup>	10	83

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano anidro para cada 0,25 mmol de substrato, 30 mol% da zeólita AgFAU, temperatura de 100 °C e tempo reacional de 24 horas; reações realizadas sem uso de atmosfera inerte; (b) conversões determinadas por integração das áreas dos sinais no cromatograma referente a cada reação; (c) reação realizada nas mesmas condições que da Entrada 6, mas sob atmosfera de argônio.

Dispondo agora da proporção mais adequada de água para a reação – 5 equivalentes – e do fato de que a reação não necessita de atmosfera inerte, estas condições foram aplicadas às

reações posteriores. Buscou-se em seguida otimizar a quantidade de catalisador AgFAU (dados contidos na Tabela 4). Primeiramente, foi testada a reação sem a presença deste material (Tabela 4, Entrada 2), apenas para chegar a uma conversão nula, mostrando que de fato é necessária a presença da zeólita na reação. Utilizou-se então uma proporção de 15 mol% com relação ao fenilacetileno (Entrada 3), ou seja, metade do que se utilizou nos testes anteriores, e a conversão obtida foi de 55%. Aumentando essa proporção para 23% (Entrada 4), a conversão foi de 73%. Como a conversão continuou mais baixa, manteve-se a proporção de 30 mol% como a otimizada, já que resulta na conversão completa (Entrada 1).

Tabela 4 – Dados da otimização da quantidade de catalisador para a hidratação do fenilacetileno (**1c**).

c1ccccc1C#C + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[100\text{ }^\circ\text{C, 24 h}]{\text{AgFAU, DCM}}$  c1ccccc1C(=O)C

(**1c**) (5 eq.) (**2c**)

Teste <sup>a</sup>	AgFAU (mol%)	Conversão <sup>b</sup> (%)
1	30	> 99
2	0	0
3	15	55
4	23	73

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano anidro para cada 0,25 mmol de substrato, 5 equivalentes de água, temperatura de 100 °C e tempo reacional de 24 horas; (b) conversões determinadas por integração das áreas dos sinais no cromatograma referente a cada reação.

Partindo destas condições, foi analisado se a variação da temperatura reacional teria alguma influência sobre a reação. Testou-se primeiro a reação a temperatura ambiente (t.a.) (Tabela 5, Entrada 2), onde não foi observada formação do produto. A realização da reação a 50 °C (Entrada 3) resultou numa conversão de 20%; a 70 °C (Entrada 4), conversão de 82%; e a 90 °C (Entrada 5), conversão de 87%. Portanto, foi mantida a temperatura de 100 °C como a otimizada, por ter resultado na maior conversão.

Em seguida, foi testado o efeito do tempo reacional. Após 7 horas de reação (Entrada 6), obteve-se uma conversão de 68%. Aumentando-se o tempo para 12 horas (Entrada 7), houve significativo aumento na conversão, chegando a 89%. Após, testando a reação a 18 horas (Entrada 8), já não foi detectada a presença do substrato no cromatograma; logo, a 18 horas, a

conversão já estava completa. Portanto, foi escolhido o tempo de 18 horas como o otimizado para a reação, aplicando-o nos testes seguintes. Os dados para o efeito da temperatura e do tempo reacional estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados da otimização da temperatura e do tempo reacional para a hidratação do fenilacetileno (**1c**).

c1ccc(cc1)C#C + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{Dichlorometano, T, t}]{\text{AgFAU (30 mol\%)}}$  c1ccc(cc1)C(=O)C  
**(1c)** (5 eq.)

Teste <sup>a</sup>	T (°C)	Tempo (h)	Conversão <sup>b</sup> (%)
1	100	24	> 99
2	t.a.	24	0
3	50	24	20
4	70	24	82
5	90	24	87
6	100	7	68
7	100	12	89
8	100	18	> 99

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano anidro para cada 0,25 mmol de substrato, 5 equivalentes de água e 30 mol% de AgFAU; (b) conversões determinadas por integração das áreas dos sinais no cromatograma referente a cada reação.

Por fim, foi testado o efeito de diferentes solventes sobre a reação modelo (Tabela 6). Testou-se a reação com hexano (Tabela 6, Entrada 2) e tolueno (Entrada 3) – solventes apolares –, não sendo observada formação de produto no primeiro e sendo formados apenas traços do produto no segundo. Após, foram testados os solventes dimetilformamida (DMF) (Entrada 4), dimetilsulfóxido (DMSO) (Entrada 5) e tetrahydrofurano (THF) (Entrada 6) – solventes polares apróticos –, havendo formação de produto apenas com o último, e mesmo este apresentou conversão baixa, de 30%.

Utilizou-se também na reação o solvente polietilenoglicol 400 (PEG-400) (Entrada 7), solvente polimérico com grande importância levando em conta os aspectos da química verde.<sup>144</sup> Entretanto, também não se observou a formação do produto. Por fim, foi utilizada a própria

água como solvente e como reagente da reação (Entrada 8). Não houve formação do produto, como esperado de acordo com a hipótese da competitividade entre o substrato e as moléculas de água para coordenação. Portanto, o diclorometano foi mantido como o melhor solvente para a reação, sendo, dos solventes testados, o único capaz de levar à formação dos produtos com alta conversão.

Por último, a reação foi realizada com o solvente diclorometano com grau de pureza para análise (PA) (Entrada 9), em vez de anidro, para determinar se era necessário uso de solvente com pureza mais elevada. A conversão encontrada foi de 79, ou seja, menor que a conversão quando o solvente é seco. Dessa forma, manteve-se o uso do diclorometano anidro para as futuras reações.

Tabela 6 – Dados da otimização do solvente para a hidratação do fenilacetileno (**1c**).

C#Cc1ccccc1 (1c) + H<sub>2</sub>O (5 eq.)  $\xrightarrow[\text{Solvente, 100 °C, 18 h}]{\text{AgFAU (30 mol\%)}}$  CC(=O)c1ccccc1 (2c)

Teste <sup>a</sup>	Solvente	Conversão <sup>b</sup> (%)
1	DCM	> 99
2	Hexano	0
3	Tolueno	< 3
4	DMF	0
5	DMSO	0
6	THF	30
7	PEG-400	0
8	H <sub>2</sub> O	0
9	DCM <sup>c</sup>	79

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de solvente para cada 0,25 mmol de substrato, 5 equivalentes de água, 30 mol% de AgFAU, temperatura de 100 °C e tempo de 18 horas; (b) conversões determinadas por integração das áreas dos sinais no cromatograma referente a cada reação; (c) utilizou-se diclorometano PA em vez do solvente anidro.

A partir da análise dos dados contidos nas Tabelas de 3 a 6, foi definido que as condições reacionais mais adequadas para a reação são: 5 equivalentes molares de água em relação ao substrato; 30 mol% do material AgFAU com relação ao substrato; temperatura reacional de 100

°C; tempo reacional de 18 horas; diclorometano seco como solvente reacional; e reação realizada sob atmosfera não inerte, apesar do uso de tubo vedado para evitar evaporação do solvente. O cromatograma referente à reação nestas condições está contido no Anexo 5.

Após a otimização, foi feito um teste da hidratação do fenilacetileno com o dobro da escala (0,5 mmol) com o objetivo de obter o produto puro, para caracterizá-lo por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ). Para tanto, ao final desta reação, o bruto reacional foi diluído em diclorometano, filtrou-se o líquido para separação do material zeolítico, o solvente foi evaporado, e o produto purificado por meio de cromatografia em coluna. O rendimento da reação foi desconsiderado neste teste, visando apenas obter o produto puro sem medir a quantidade formada. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  da acetofenona (**2c**), produto obtido, estão contidos respectivamente nos Anexos 9 e 10 deste trabalho.

Por fim, foi feito um último teste, nas mesmas condições e escala que o anterior, para determinar o rendimento da reação de hidratação otimizada. Devido à volatilidade do produto, escolheu-se calcular o rendimento via RMN, para evitar o uso de bomba de vácuo, que poderia volatilizar o produto e mascarar o rendimento. Para tal, após o final da reação, o bruto reacional foi filtrado para remoção da zeólita, o solvente foi removido via rotaevaporação, toda a mistura foi solubilizada no solvente para RMN (clorofórmio deuterado,  $\text{CDCl}_3$ ), foi adicionada uma quantidade conhecida de mesitileno e realizou-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura. Por comparação das integrais dos sinais do mesitileno (padrão) e da acetofenona, foi determinada a quantidade de acetofenona presente na mistura do bruto reacional, e a partir disso, pôde-se calcular o rendimento da reação, que foi de 92%. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para este teste está contido no Anexo 11 deste trabalho.

#### 4.3 HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES SUBSTRATOS

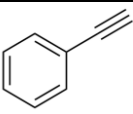
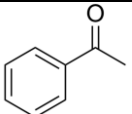
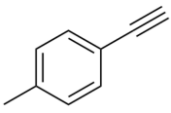
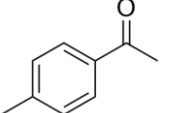
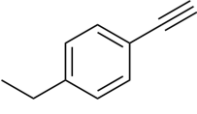
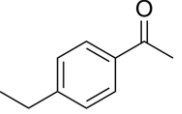
De posse das condições reacionais otimizadas, passou-se a testar a aplicabilidade do material zeolítico como catalisador na hidratação de diversos alcinos – terminais e internos. Foram testados alcinos alifáticos e aromáticos, com diferentes substituintes – doadores e retiradores de densidade eletrônica.

As reações foram realizadas em tubo vedado, sob as condições reacionais previamente otimizadas, de acordo com a seção 4.2. Ao final das reações, o bruto reacional era diluído em diclorometano e filtrado para remoção do material zeolítico, concentrado via rotaevaporação e analisado por cromatografia em camada delgada (CCD), em comparação com o respectivo

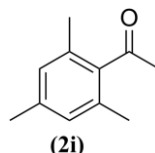
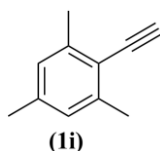
material de partida. Por fim, o produto era purificado via cromatografia em coluna, seco por bomba de vácuo e pesado, para calcular seu rendimento – salvo exceções, quando o produto fosse volátil. Para estes casos, como secagem do sistema por bomba de vácuo resultaria em perda de grande parte do produto, os rendimentos foram calculados por RMN de  $^1\text{H}$ , após adição de uma quantidade conhecida de mesitileno. Os rendimentos obtidos das reações estão apresentados nas Tabelas de 7 a 10.

Inicialmente, foram testados alcinos terminais aromáticos, com diferentes substituintes alquílicos no anel benzênico (Tabela 7) A reação de hidratação do fenilacetileno (**1c**), ou seja, alcino aromático sem substituintes, foi a reação modelo para a otimização, e seu rendimento já foi previamente reportado na seção anterior, sendo de 92% (Tabela 7, Entrada 1). A seguir, foi testada a hidratação de alcinos aromáticos com substituintes alquílicos: a hidratação do 1-etinil-4-metiltolueno (**1g**) resultou num rendimento de 83% (Entrada 2), enquanto a do 1-etinil-4-etiltolueno (**1h**) levou a um rendimento de 93% (Entrada 3). Entretanto, o rendimento para a hidratação do 2-etinil-1,3,5-trimetilbenzeno (**1i**) foi somente de 51% (Entrada 4), o que provavelmente foi consequência do efeito estérico dos substituintes metila em *orto* em relação à ligação tripla, dificultando a reação. O

Tabela 7 – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais aromáticos com substituintes alquílicos.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AgFAU}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$			
Teste <sup>a</sup>	Alcino de partida	Produto formado	Rendimento <sup>b</sup> (%)
1	 (1c)	 (2c)	92 <sup>c</sup>
2	 (1g)	 (2g)	83 <sup>c</sup>
3	 (1h)	 (2h)	93

4



51

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano seco para cada 0,25 mmol de substrato, com 5 equivalentes molares de água com relação ao substrato, 30 mol% de AgFAU com relação ao substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna; (c) rendimento determinado por integração dos sinais em RMN de  $^1\text{H}$  com adição de um padrão de mesitileno.

Após, testou-se a aplicabilidade da reação em diferentes alcinos aromáticos com substituintes não alquílicos, tanto doadores como retiradores de densidade eletrônica (Tabela 8). O primeiro testado foi o 4-etinilanisol (**1d**), com um substituinte do tipo éter (doador), cuja hidratação levou a um rendimento de 95% (Tabela 8, Entrada 1), e cuja análise de CG-EM não mostrou presença do substrato inicial após a reação, indicando conversão completa no produto. Depois, foi testada a hidratação do 1-etinil-4-metóxi-2-metilbenzeno (**1j**), que teve um rendimento de 89% (Entrada 2); uma queda de rendimento era esperada, já que um substituinte em *orto* ao alcino foi adicionado, mas ainda assim o rendimento foi muito alto. Estes dois resultados, junto aos dados das Entradas 2 e 3 da Tabela 7, mostram que alcinos aromáticos com substituintes doadores de densidade eletrônica são ótimos substratos para a reação de hidratação.

Os substratos seguintes foram alcinos aromáticos com substituintes retiradores de densidade eletrônica. O primeiro testado foi um alcino com grupo retirador via indução: 1-etinil-4-fluorobenzeno (**1k**). O rendimento de sua hidratação foi de 82% (Entrada 3). Já para os substratos seguintes, com grupos fortemente retiradores e retiradores por ressonância, obteve-se rendimentos muito menores, ou simplesmente não houve formação de produto: para a hidratação do metil 4-etinilbenzoato (**1l**), o rendimento obtido foi de 11% (Entrada 4); para o 1-etinil-3,5-bis(trifluorometil)benzeno (**1m**), foram encontrados somente traços do produto, sendo o rendimento menor que 1% (Entrada 5); e para a 2-etinilpiridina (**1n**), não se observou formação do produto (Entrada 6). Estes dados indicam que a hidratação de alcinos com substituintes retiradores de densidade eletrônica são altamente desfavorecidos. Entretanto, não foi o caso da hidratação do substrato **1k**; possivelmente, isto se deve ao fato de que o substituinte flúor seja um grupo fracamente retirador, sendo somente por indução, enquanto que os outros retiram densidade eletrônica por ressonância, desta forma justificando o alto rendimento do Teste 7, mas ainda assim menor em comparação ao fenilacetileno.

Tabela 8 – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais aromáticos com substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AgFAU}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$			
Teste <sup>a</sup>	Alcino de partida	Produto formado	Rendimento <sup>b</sup> (%)
1	 (1d)	 (2d)	95
2	 (1j)	 (2j)	89
3	 (1k)	 (2k)	82
4	 (1l)	 (2l)	11
5	 (1m)	 (2m)	< 1
6	 (1n)	 (2n)	0

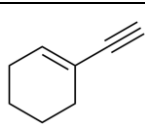
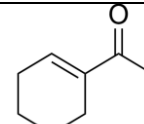
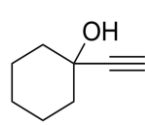
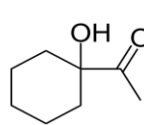
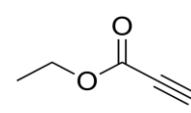
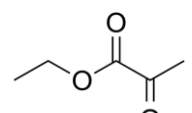
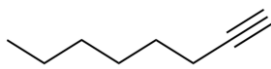
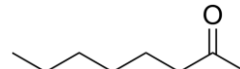
(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano seco para cada 0,25 mmol de substrato, com 5 equivalentes molares de água com relação ao substrato, 30 mol% de AgFAU com relação ao substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna.



Em seguida, foi testada a reação para alcinos de cadeia cíclica, não aromática. A hidratação do 1-etinil-1-ciclohexeno (**1o**) resultou num rendimento de 39% (Tabela 9, Entrada 1), enquanto a do 1-etinilciclohexanol (**1p**) resultou em 28% (Entrada 2). A queda de rendimento é esperada quando o substrato não é mais aromático e sim alicíclico, e o impedimento estérico é pronunciado no substrato **1p**, o que justifica o rendimento ainda menor em comparação com o substrato **1o**.

Por fim, testou-se a reação com alcinos alifáticos. A hidratação do etil propiolato (**1q**) teve um rendimento de apenas 22% (Entrada 3), e para a hidratação do 1-octino (**1r**) não houve formação de produto (Entrada 4). Os rendimentos baixos para estas reações indicam que é difícil a hidratação de alcinos terminais alifáticos, em comparação a alcinos de cadeia cíclica e sobretudo alcinos aromáticos.

Tabela 9 – Resultados das reações de hidratação de alcinos terminais alifáticos e cíclicos não-aromáticos.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AgFAU}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$			
Teste <sup>a</sup>	Alcino de partida	Produto formado	Rendimento <sup>b</sup> (%)
1	 <b>(1o)</b>	 <b>(2o)</b>	39 <sup>c</sup>
2	 <b>(1p)</b>	 <b>(2p)</b>	28 <sup>c</sup>
3	 <b>(1q)</b>	 <b>(2q)</b>	22 <sup>c</sup>
4	 <b>(1r)</b>	 <b>(2r)</b>	0

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2 mL de diclorometano seco para cada 0,25 mmol de substrato, com 5 equivalentes molares de água com relação ao substrato, 30 mol% de AgFAU com relação ao substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) rendimentos determinados

por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna; (c) rendimento determinado por integração dos sinais em RMN de  $^1\text{H}$  com adição de um padrão de mesitileno.

Foi testada também a hidratação de alcinos não-terminais: alcinos que possuem substituintes diferentes do hidrogênio em ambos os lados da ligação tripla. As condições reacionais aplicadas foram as mesmas que para as reações anteriores, e os produtos foram purificados da mesma forma, para cálculo dos rendimentos. Os dados dos rendimentos obtidos para a hidratação destes compostos estão apresentados na Tabela 10.

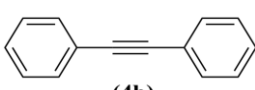
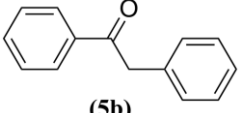

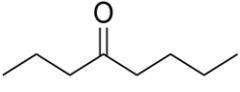
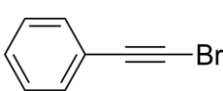
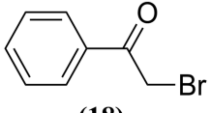
Os substratos escolhidos foram dois alcinos internos e um haloalcino. O primeiro testado foi o difenilacetileno (**4b**), um alcino interno simétrico, para assim evitar a formação de mais de um produto de hidratação. O único produto possível, a 1,2-difeniletanona (**5b**), foi formado com um rendimento de 35% (Tabela 10, Entrada 1). Este rendimento mais baixo é esperado, devido aos grupos muito volumosos de ambos os lados da ligação tripla, que conferem um alto impedimento estérico.

Em seguida, testou-se a hidratação do 4-octino (**4c**), também um alcino interno simétrico, mas alifático; porém, não foi observada formação de seu produto, a 4-octanona (**5c**) (Entrada 2). Este resultado não é surpreendente, tendo em consideração que a hidratação de seu isômero terminal, o 1-octino (**1r**), também não foi possível de ocorrer nestas condições. Novamente, isto pode ser explicado pelo impedimento estérico de ambos os lados da ligação tripla – apesar de o grupo *n*-propila ser menos volumoso que o grupo fenila –, aliado ao fato de que, de acordo com os dados da Tabela 9, o rendimento para a hidratação de alcinos alifáticos tende a ser menor do que para a de aromáticos.

Por fim, foi testado o (bromoetil)benzeno (**17**), que apesar de ser um bromoalcino, não-simétrico, resultou em um único produto, sendo este o produto Markovnikov: a 2-bromoacetofenona (**18**). O rendimento para esta reação foi de 36% (Entrada 3), também de acordo com o esperado para um haloalcino.

Tabela 10 – Resultados das reações de hidratação de alcinos não-terminais.

Teste <sup>a</sup>	Alcino de partida	Produto formado	Rendimento <sup>b</sup> (%)
	$\text{R}^1\text{—}\equiv\text{—R}^2$ <p style="text-align: center;">(4)</p>	$\xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AgFAU}} \text{R}^1\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—CH—R}^2$ <p style="text-align: center;">(5)</p>	

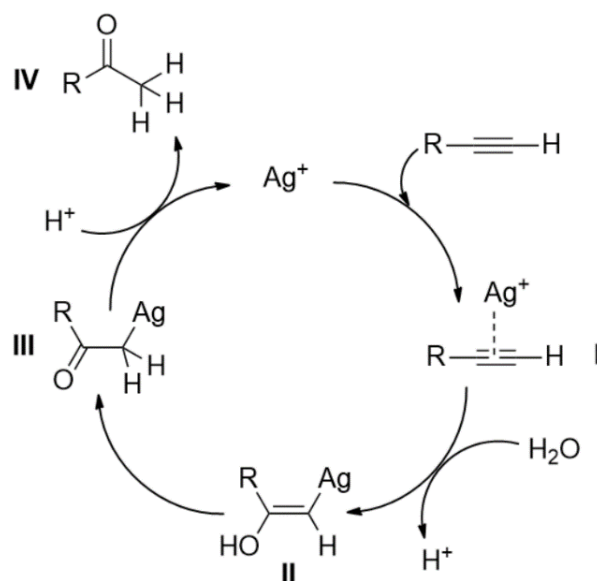
1	 (4b)	 (5b)	35
2	 (4c)	 (5c)	0
3	 (17)	 (18)	36

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 2mL de diclorometano seco para cada 0,25 mmol de substrato, com 5 equivalentes molares de água com relação ao substrato, 30 mol% de AgFAU com relação ao substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna.

Baseado em todos os dados apresentados, observa-se que a hidratação mais eficiente ocorre quando o substrato é um alcino terminal aromático com substituintes doadores de densidade eletrônica. Substituintes retiradores de densidade eletrônica resultam numa queda brusca de rendimento, ou simplesmente fazem com que não haja formação de produto. Quando há substituintes próximos à ligação tripla, ocorre impedimento estérico que reduz o rendimento, e para alcinos terminais alicíclicos e alifáticos o rendimento cai consideravelmente. Por fim, a hidratação de alcinos internos e haloalcinos tem rendimentos menores, o que também pode ser explicado pelo impedimento estérico.

Tomando como base o Esquema 15 – já apresentado na seção 2.1.4 e rerepresentado logo abaixo –, que representa o ciclo catalítico da hidratação de alcinos terminais catalisada por Ag(I), e tendo em vista que alcinos terminais com substituintes doadores de densidade eletrônica favorecem a formação do produto, é proposta a hipótese de que a etapa de coordenação do metal à ligação tripla, formando o intermediário (**I**), seja a etapa determinante da reação, já que envolve a capacidade nucleofílica dos carbonos que compõem a ligação tripla. Já a etapa de ataque nucleofílico da água à estrutura, formando o intermediário (**II**), depende do quão eletrofílico seriam os carbonos na estrutura, portanto esta etapa não poderia ser a determinante.

**Esquema 15.** Mecanismo da hidratação de alcinos terminais catalisada por Ag(I).<sup>13,14</sup>



Sobre os substratos que são impedidos estericamente, propõe-se que os grupos volumosos dificultam o acesso do substrato ao interior da zeólita, devido ao fato de que estas têm poros de tamanho pequeno. A AgFAU tem um poro de 7,4 Å de diâmetro; desta forma, zeólitas contendo prata com poros maiores poderiam catalisar a hidratação de alcinos internos com maior eficiência.

#### 4.4 TESTES DE RECICLABILIDADE DO CATALISADOR ZEOLÍTICO

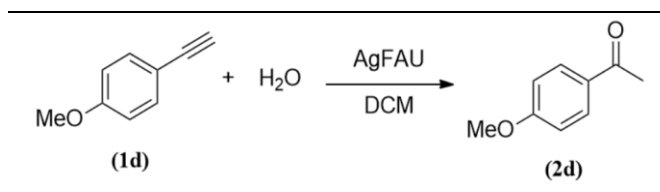
Catalisadores que agem em fase heterogênea apresentam a vantagem da possibilidade de recuperação do material catalítico para aplicação em reações posteriores. Desta forma, decidiu-se testar a capacidade de reutilização da zeólita AgFAU, através de reações consecutivas de hidratação de alcinos terminais, utilizando de uma mesma porção específica do material em todas as reações.

As condições reacionais aplicadas foram as otimizadas de acordo com a seção 4.2, e o substrato escolhido para as reações foi o 4-etinilanol (**1d**), devido ao fato deste ter sido o substrato que resultou em um maior rendimento nos testes da seção 4.3 (Tabela 8, Entrada 1), aliado à baixa volatilidade de seu produto de hidratação, o que permite uma mais fácil manipulação do bruto reacional e secagem por rotaevaporação e bomba de vácuo.

Foram realizadas cinco reações consecutivas da hidratação do 4-etinilanol. Ao final de cada reação, o bruto reacional inteiro foi centrifugado para decantação do material zeolítico, que foi reservado para a reação seguinte. Os produtos resultantes foram purificados por

cromatografia em coluna, e seus rendimentos foram calculados. Os rendimentos obtidos estão contidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados dos testes de reciclabilidade da zeólita AgFAU.



(1d) + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AgFAU}}$  (2d)

Teste <sup>a</sup>	Rendimento <sup>b</sup> (%)
1	94
2 <sup>c</sup>	7
3	33
4	18
5	4
6	0

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, sem uso de atmosfera inerte, com 4 mL de diclorometano seco, 0,5 mmol de substrato, com 5 equivalentes molares de água com relação ao substrato e 30 mol% de AgFAU com relação ao substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna; (c) reação realizada sem adição de água.

A primeira reação realizada (Tabela 11, Entrada 1) teve um rendimento de 94%, um rendimento alto já esperado para estas condições. Para o segundo teste (Entrada 2), inicialmente tentou-se realizar a reação sem nova adição de água, para determinar se o excesso de água já adicionada na primeira reação seria suficiente para hidratar a seguinte, além de analisar se a água em excesso é aderida à estrutura da zeólita. Entretanto, o rendimento obtido para esta reação foi de somente 7%. Portanto, foi decidido prosseguir com os testes de reciclabilidade sempre se adicionando novos 5 equivalentes de água a cada nova reação.

O rendimento do terceiro teste (Entrada 3) foi de 33%, consideravelmente maior que em relação ao segundo teste, mostrando que ainda há a necessidade de adição de água para a reutilização do catalisador. Contudo, ainda assim o rendimento obtido foi muito menor em comparação ao primeiro teste.

O rendimento permaneceu diminuindo com as reações seguintes: o quarto teste (Entrada 4) teve um rendimento de 18%, e o quinto teste (Entrada 5) teve um rendimento de 4%. Por

fim, ao final do sexto e último teste (Entrada 6), não foi detectada a presença de produto, por CG-EM ou por CCD. Assim, foi declarado rendimento zero, e não foi realizado outro teste após este.

Dessa forma, observa-se claramente que à medida que o catalisador é reutilizado, sua eficiência cai. A causa desta queda ainda é incerta, havendo diferentes hipóteses em potencial para explicá-la. Uma possibilidade é uma eventual mudança na estrutura da zeólita após a reação, que pode afetar o mecanismo e assim a sua atividade: a agitação magnética pode acabar destruindo a estrutura zeolítica. Outra hipótese é a possível aderência das moléculas de água à estrutura zeolítica e consequente competição com o substrato pela coordenação ao catalisador, como mencionado na seção 4.2. Ainda, existe a possibilidade de que a agitação magnética utilizada nas reações acabe por macerar o material catalítico, e partículas microscópicas deste se mantenham em suspensão, mesmo após centrifugação do sistema; assim, parte do material catalítico é perdida, também possivelmente contribuindo para perdas no rendimento.

Portanto, não se pode dizer com total certeza que é impossível reutilizar o catalisador zeolítico com eficiência. Estudos posteriores ainda são necessários, com reações com controle mais fino da quantidade de água adicionada, assim como da quantidade de água contida nos catalisadores. Existe também a possibilidade de testes reacionais sem o uso de agitação magnética, para evitar perdas e quebras da estrutura da zeólita.

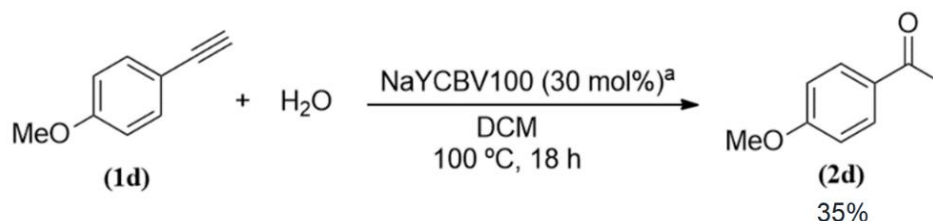
#### 4.5 TESTES COM DIFERENTES MATERIAIS CATALÍTICOS

A fim de melhor investigar o funcionamento da reação de hidratação catalisada por zeólitas, assim como a possibilidade do uso de outros materiais como catalisadores, foram realizados testes da reação catalisada por zeólitas variadas, com diferentes características e propriedades, e por um sal de prata. Os testes foram feitos nas condições reacionais otimizadas de acordo com a seção 4.2 – com exceção do catalisador e da quantidade de catalisador utilizada, que serão especificados em cada caso –, e o substrato escolhido foi novamente o 4-etinilanol (**1d**).

Inicialmente, com o objetivo de avaliar a necessidade da prata na zeólita para a eficiência da reação, foi testado como catalisador a zeólita Y original – a partir da qual havia sido realizada a troca iônica para prata –, identificada como NaYCBV100. Considerando que na troca iônica, houve troca de sódio por prata para se obter o material AgFAU, e a partir dos dados das quantidades de prata e de sódio na zeólita AgFAU (Tabela 1), foi possível calcular a quantidade de sódio por grama de zeólita NaYCBV100. Assim, com base neste número,

utilizou-se uma quantidade deste material de modo que a proporção de sódio com relação ao substrato fosse de 30 mol%, equivalente aos testes com a zeólita AgFAU. A reação está representada no Esquema 18 e na Entrada 2 da Tabela 12, e o rendimento obtido foi de 35%.

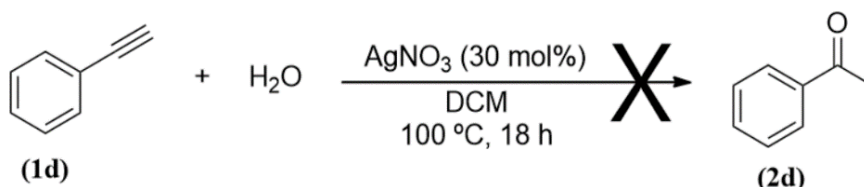
**Esquema 18.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pela zeólita NaYCBV100.



(a) 25,7 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

Em seguida, a reação foi testada com uma zeólita, mas com nitrato de prata. O nitrato de prata foi o sal utilizado na troca iônica para a preparação da zeólita AgFAU, portanto, testou-se este sal na reação para analisar se íons Ag<sup>+</sup> catalisariam a reação de forma eficiente sem a necessidade de estarem numa estrutura zeolítica. A proporção utilizada com relação ao substrato foi de 30 mol%. Não foi observada formação de produto. A reação está representada no Esquema 19 e na Entrada 3 da Tabela 12.

**Esquema 19.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pelo nitrato de prata.



O rendimento baixo da reação do Esquema 18 – muito menor em comparação ao uso da AgFAU – demonstra a necessidade da prata na estrutura zeolítica para que a reação ocorra de forma eficiente. Da mesma forma, a ausência de produto na reação do Esquema 19 mostra que é essencial que a prata esteja contida na estrutura da zeólita para que seja possível que a reação ocorra. Assim, é observado que a estrutura zeolítica e os íons Ag<sup>+</sup> são complementares e cruciais para esta reação de hidratação.

Após, foram testadas as diferentes zeólitas contendo prata, já caracterizadas na seção 4.1.2. A primeira a ser testada foi a denominada Agβ. Inicialmente, a proporção utilizada de prata também foi de 30 mol% com relação ao substrato. Entretanto, como o teor de prata deste material é muito menor do que o teor de prata da AgFAU – cerca de 16 vezes menor –, foi

necessário usar uma quantidade muito maior do material para manter a mesma proporção. Dessa forma, se utilizou 460 mg de material para 0,25 mmol do substrato. De acordo com o teor de água do material, determinado pela análise TGA – 15,02% em massa –, a quantidade de zeólita escolhida resulta numa proporção de água acima de 15 equivalentes com relação ao substrato – muito superior a 5 equivalentes, como determinado pela otimização. Assim, escolheu-se não adicionar água à reação, contando apenas com a água presente na zeólita. A reação está representada no Esquema 20 e na Entrada 4 da Tabela 12.

Surpreendentemente, após menos de 5 minutos do início da reação, análises por CCD e CG-EM do bruto reacional já não mostraram presença do substrato de partida, indicando conversão total no produto. A reação então foi interrompida, e após purificação do produto, o rendimento obtido foi de 94%. Portanto, foi determinado que para este material não é necessária a proporção de 30 mol% de prata, e outra quantidade de zeólita Ag $\beta$  passou a ser buscada para catalisar a reação.

**Esquema 20.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pela zeólita Ag $\beta$ , a 30 mol% de prata com relação ao substrato.



(a) 460 mg de material zeolítico para 0,25 mmol do substrato.

Buscando outro parâmetro para determinar uma quantidade de catalisador análoga à utilizada na hidratação com a AgFAU, passou-se a observar o teor de água do material (Tabela 2): 19,66% em massa. Considerando as condições otimizadas da reação – 29,5 mg de AgFAU para 0,25 mmol de substrato –, foi calculado que, além dos 5 equivalentes de água, ainda há mais aproximadamente 1,3 equivalentes de água advinda da zeólita, totalizando 6,3 equivalentes de água na reação. Além disso, como observado no teste da hidratação do fenilacetileno sem a adição de água (Tabela 3, Entrada 1), somente a umidade contida no material zeolítico já é capaz de realizar a reação com certa eficiência. Logo, um maior controle da quantidade de água total da reação é necessário para encontrar as condições mais adequadas para os outros catalisadores. Portanto, buscou-se replicar a quantidade total de água na reação catalisada por Ag $\beta$ : 1,3 equivalentes vindos do material e 5 equivalentes adicionados.

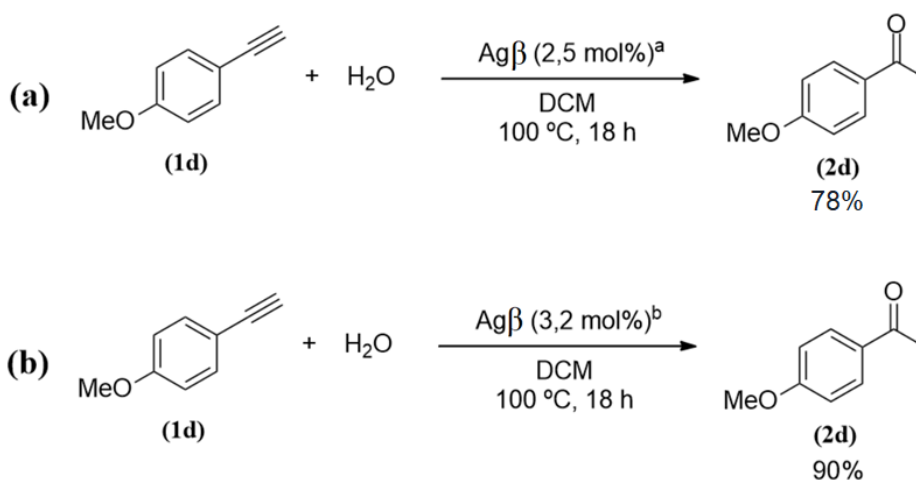


Calculando a partir do teor de água da zeólita Ag $\beta$  – 15,02% em massa –, foi determinado que para alcançar 1,3 equivalentes molares, são necessários 39 mg do catalisador para 0,25 mmol de substrato. Como a Ag $\beta$  tem 0,0176 g de prata por grama de material, esta quantidade resulta em somente 2,5 mol% com relação ao substrato. Realizado o teste, felizmente foi obtido um rendimento de 78%, um rendimento consideravelmente alto para uma quantidade tão baixa de prata, comparada aos testes anteriores. Este resultado indica que há outros fatores que influenciam na eficiência do catalisador zeolítico além da quantidade de prata distribuída na estrutura do material. A reação está representada no Esquema 21a e na Entrada 5 da Tabela 12.

Após, buscando encontrar uma quantidade otimizada do mesmo catalisador, a reação foi realizada novamente, mas com a quantidade de Ag $\beta$  extrapolada proporcionalmente para que se obtivesse um rendimento teórico de 100% da reação anterior. Assim, considerando que 2,5 mol% de prata resultaram num rendimento de 78%, teoricamente para 100% de rendimento seriam necessários 3,2 mol% de prata. Dessa forma, a quantidade de zeólita calculada para a reação foi de 49,6 mg para 0,25 mmol de substrato – o que também resulta em 1,7 equivalentes molares de água vinda do material, com relação ao substrato. A quantidade de água adicionada à reação foi ajustada para que a proporção total fosse de 6,3 equivalentes.

Esta reação está representada no Esquema 21b e na Entrada 6 da Tabela 12. Análise do bruto reacional por CG-EM não mostrou presença do substrato de partida, indicando conversão total no produto, e após purificação do produto, o rendimento obtido foi de 90%.

**Esquema 21.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pela zeólita Ag $\beta$ , a (a) 2,5 mol% e (b) 3,2 mol% de prata com relação ao substrato.



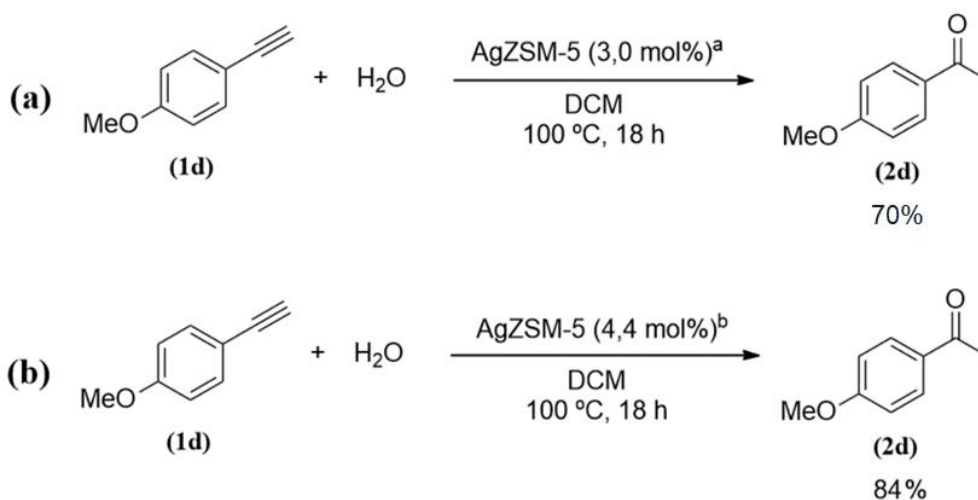
(a) 39 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato; (b) 50 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

Com o sucesso destes experimentos, passou-se a testar os outros catalisadores nestes mesmos moldes: visando alcançar a proporção de 1,3 equivalentes molares de água, ajustar as quantidades dos outros materiais de acordo. Se a conversão não for total, extrapolar proporcionalmente a quantidade do material para um rendimento teórico de 100%.

O material seguinte foi a zeólita AgZSM-5. Seu teor de água é de 6,91% em massa; logo, foi calculado que para obter 1,3 equivalentes de água, são necessários 84 mg de material para 0,25 mmol de substrato. Desta forma, a proporção de prata para a reação acabou sendo de 3,0 mol%. A reação está representada no Esquema 22a e na Entrada 7 da Tabela 12, e seu rendimento foi de 70%.

Após, assim como com a Ag $\beta$ , buscou-se otimizar o rendimento ajustando a quantidade de AgZSM-5 para um rendimento teórico de 100% da reação anterior. Dessa forma, considerando que 3,0 mol% resultaram num rendimento de 70%, foi calculado que teoricamente para 100% são necessários 4,4 mol% de prata. Assim, a quantidade de AgZSM-5 necessária calculada foi de 121 mg para 0,25 mmol de substrato – resultando assim também numa proporção de 1,9 equivalentes de água vinda do material. A quantidade de água adicionada foi ajustada para que se tenha um total de 6,3 equivalentes. A reação está representada pelo Esquema 22b e na Entrada 8 da Tabela 12. A conversão, analisada por CG-EM, foi total, e o rendimento da reação foi de 84%.

**Esquema 22.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pela zeólita AgZSM-5, a (a) 3,0 mol% e (b) 4,4 mol% de prata com relação ao substrato.

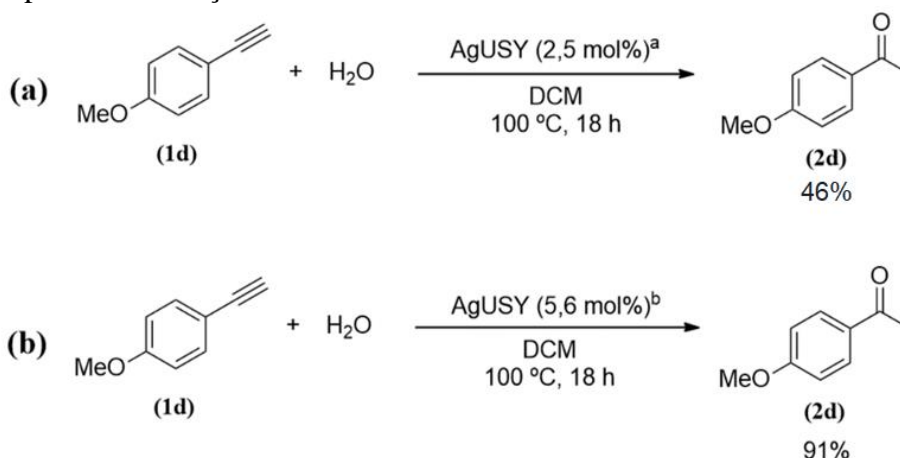


(a) 84 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato; (b) 121 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

Por fim, a última zeólita testada foi a AgUSY, cuja quantidade na reação foi determinada pelos mesmos cálculos: com um teor de água de 20,06% em massa, para alcançar a proporção de 1,3 equivalentes de água são necessários 28 mg de AgUSY para 0,25 mmol de substrato, o que resulta numa quantidade de prata de 2,5 mol%. A reação está representada no Esquema 23a e na Entrada 9 da Tabela 12, e teve um rendimento de 46%.

Novamente, visando otimizar a quantidade de catalisador, ajustou-se a quantidade para um rendimento teórico de 100%: se 2,5 mol% resultaram em rendimento de 46%, então teoricamente para 100% são necessários 5,6 mol% de prata. Foi calculado então que são necessários 62 mg de AgUSY para 0,25 mmol de substrato, o que também resulta em 2,8 equivalentes de água vindos do material. Assim, a quantidade de água foi ajustada para que se tivesse um total de 6,3 equivalentes. A reação está representada no Esquema 23b e na Entrada 10 da Tabela 12. Análise de CG-EM mostrou ausência do substrato de partida, indicando conversão total no produto, e o rendimento obtido foi de 91%.

**Esquema 23.** Hidratação do 4-etinilanisol catalisada pela zeólita AgUSY a (a) 2,5 mol% e (b) 5,6 mol% de prata com relação ao substrato.



(a) 28 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato; (b) 62 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

Portanto, observa-se que o uso de zeólitas diferentes leva a rendimentos diferentes. A quantidade de prata não é um fator fixo para todos os materiais, logo, há outras influências – tudo indica que a estrutura da zeólita interfere de forma relevante na eficiência do catalisador, além do tamanho do poro da zeólita. Os dados dos testes da hidratação do 4-etinilanisol com os diferentes materiais estão resumidos na Tabela 12. Foram incluídos também na Entrada 1, para fins de comparação, os dados do rendimento da reação catalisada pelo material AgFAU – tais dados também podem ser encontrados na Entrada 1 da Tabela 8.

Tabela 12 – Resultados das reações de hidratação do 4-etinilanisol (**1d**) catalisadas por diferentes materiais.

COc1ccc(C#C)cc1 + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{DCM, 100 }^\circ\text{C, 18 h}]{\text{Catalisador}}$  COc1ccc(C(=O)C)cc1

(1d)  (2d)

Teste <sup>a</sup>	Catalisador	Ag (mol%)	H <sub>2</sub> O do catalisador (eq.)	H <sub>2</sub> O adicionada (eq.) <sup>b</sup>	Rendimento <sup>c</sup> (%)
1	AgFAU	30,0	1,3	5	95
2	NaYCBV100	- <sup>d</sup>	-	5	35
3	AgNO <sub>3</sub>	30,0	-	5	0
4 <sup>e</sup>	Agβ	30,0	15,3	0	94
5	Agβ	2,5	1,3	5	78
6	Agβ	3,2	1,7	4,6	90
7	AgZSM-5	3,0	1,3	5	70
8	AgZSM-5	4,4	1,9	4,4	84
9	AgUSY	2,5	1,3	5	46
10	AgUSY	5,6	2,8	3,5	91

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, sem uso de atmosfera inerte, com 2mL de diclorometano seco e 0,25 mmol de substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h; (b) do Teste 5 em diante, quantidades de água adicionada ajustadas para que a quantidade total de água seja de 6,3 equivalentes molares; (c) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna; (d) quantidade de catalisador ajustada para resultar em 30 mol% de sódio; (e) tempo reacional de apenas 5 minutos.

Analisando algumas entradas da Tabela 12 e levando em conta os dados das razões molares Si/Al e Ag/Al das zeólitas, contidos na Tabela 1, é possível especular algumas hipóteses. Comparando a zeólita AgFAU com as outras três zeólitas com prata, é observado que a primeira tem uma razão Si/Al de 2,67, enquanto para todas as outras esta razão está entre 14 e 23, portanto podendo ser até 8 vezes maior. Ao mesmo tempo, a razão Ag/Al para a AgFAU é de 0,85, cerca de quatro vezes em comparação com estas razões para os outros materiais (que variam entre 0,15 e 0,28). Por fim, observa-se que é necessária uma proporção de prata de 30 mol% para conversão completa para este material, enquanto os outros conseguem

alcançar esta conversão com proporções de prata até cerca de 10 vezes mais baixas. Dessa forma, estas razões indicam uma provável influência na eficiência dos sítios de prata contidos nos materiais zeolíticos. Uma possível explicação na eficiência mais baixa da AgFAU, apesar da quantidade muito maior de prata em sua estrutura, é a grande proximidade dos centros ativos de prata. Esta proximidade pode resultar em maior bloqueio na acessibilidade dos centros ativos. Já em materiais como a AgUSY, que, por ter sua estrutura dealuminada, apresentam menor quantidade de centros ativos, estes centros são mais facilmente acessíveis, o que resulta em maior eficiência.

Analisando mais especificamente o efeito da razão Si/Al, pode-se comparar as reações com as zeólitas Ag $\beta$  (Entrada 5) e AgUSY (Entrada 9): ambas têm razões Si/Al com significativa diferença, mas razões Ag/Al próximas, e suas reações foram realizadas com as mesmas proporções molares de prata. A reação com a zeólita AgUSY, que tem razão Si/Al menor, também apresentou rendimento menor, em comparação com a reação com a zeólita Ag $\beta$ . Assim, este pode ser um segundo indicativo de que uma razão Si/Al maior pode resultar numa maior eficiência catalítica do material.

Também é possível intuir uma influência da razão Ag/Al, comparando a reação catalisada pela zeólita Ag $\beta$  (Entrada 5) e a catalisada pela zeólita AgZSM-5 (Entrada 7). Ambas têm razões Si/Al muito próximas e suas reações foram realizadas com proporções molares de prata similares, mas a AgZSM-5 tem uma razão Ag/Al menor, e seu rendimento para a reação foi menor em comparação à reação com Ag $\beta$ . Assim, também há algum indicativo de haver influência da razão Ag/Al sobre a eficiência do catalisador, apesar desta se mostrar com menor intensidade.

Contudo, ainda existem outras variáveis e características das zeólitas que podem alterar o rendimento das reações: todas as reações da Tabela 12 foram realizadas com quantidades totais de material zeolítico muito diferentes entre si, e este fator pode ser importante na reação, considerando a Entrada 4, onde uma grande quantidade de zeólita resultou em conversão total em um tempo muito baixo. Pode ainda haver contribuição do diâmetro do poro na facilitação da reação, já que todos os materiais têm diâmetros de poros diferentes entre si.

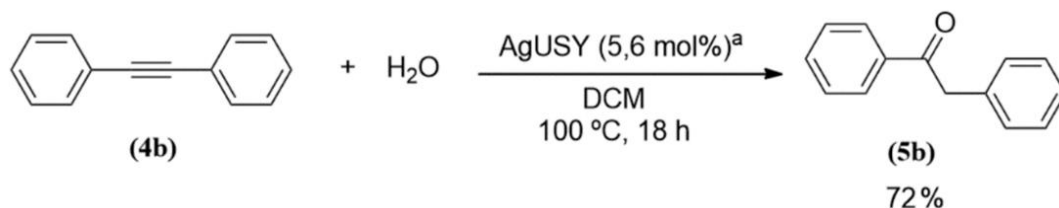
A fim de analisar melhor o efeito do tamanho do poro da zeólita na reação, todos os materiais catalíticos foram testados na reação de hidratação do alcino interno difenilacetileno (**4b**). Este alcino apresenta grupos volumosos em ambos os lados da ligação tripla, que afetaram consideravelmente o rendimento no caso da reação catalisada pela zeólita AgFAU devido ao impedimento estérico (Tabela 10, Entrada 1). O diâmetro de poro do material AgFAU é de 7,4

Å (Figura 3b); portanto, foram testados os materiais, com tamanhos de poros diversos, para analisar se zeólitas com poros maiores facilitariam o acesso do substrato ao interior da estrutura, resultando em rendimentos maiores, assim como se zeólitas com poros menores dificultariam o andamento da reação ou mesmo a impediriam de acontecer.

O primeiro material testado foi a zeólita AgUSY, pois esta apresenta estrutura similar à da AgFAU, mas com a presença de mesoporos (diâmetros maiores que 20 Å). As condições reacionais foram as mesmas que para a reação otimizada com 4-etinilanisol (Tabela 12, Entrada 10): a 5,6 mol% de prata (sendo assim 62 mg de catalisador) e proporção total de água de 6,3 equivalentes.

A reação (Tabela 13, Entrada 2) está representada no Esquema 24, e teve um rendimento de 72%. Este aumento no rendimento – em comparação à reação com AgFAU – mostra que um aumento no diâmetro dos poros leva a uma menor limitação do acesso do substrato ao interior da zeólita, resultando assim numa maior eficiência para a reação.

**Esquema 24.** Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita AgUSY.

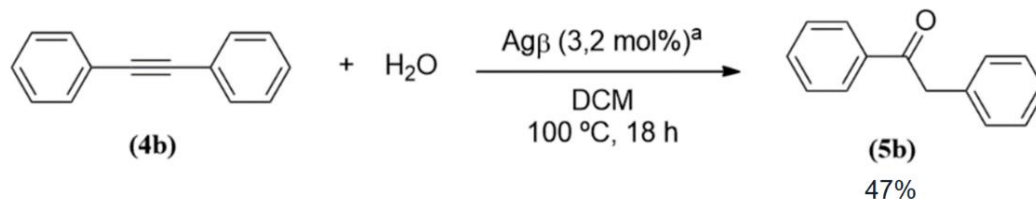


(a) 62 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

O material seguinte a ser testado nesta reação foi a zeólita Agβ, que apresenta dois poros diferentes, um com diâmetro de 5,6 Å e outro com diâmetros entre 6,6 e 7,7 Å (Figura 4b). A quantidade deste material também foi a mesma que para sua reação otimizada com 4-etinilanisol (Tabela 12, Entrada 6): 50 mg de material, sendo então uma proporção de 3,2 mol% de prata, e total de 6,3 equivalentes de água.

A reação está representada no Esquema 25 e na Entrada 3 da Tabela 13, e teve um rendimento de 47%. Considerando que parte dos poros da zeólita β têm diâmetros ligeiramente maiores do que os 7,4 Å da AgFAU, este rendimento maior em relação à reação com a AgFAU está de acordo com a ideia de limitação do acesso do substrato pelo tamanho do poro: com um espaço pouco maior, há um acesso maior da molécula, e assim a eficiência do catalisador aumenta. Entretanto, como estes poros são definitivamente menores que os mesoporos contidos na estrutura da AgUSY, é justificável também que sua eficiência seja menor em comparação.

**Esquema 25.** Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita Ag $\beta$ .

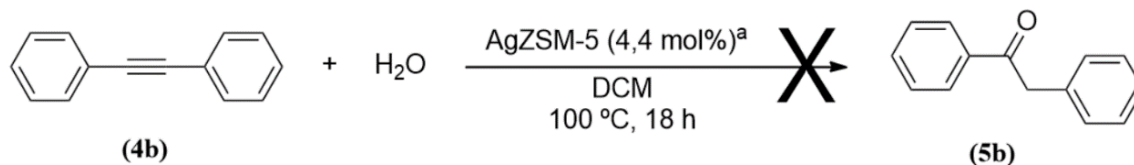


(a) 50 mg de material zeolítico para 0,25 mmol do substrato.

Por fim, a reação foi testada com a zeólita AgZSM-5, que possui um poro de diâmetro significativamente menor – entre 5,1 e 5,6 Å (Figura 5). Foi aplicada a quantidade de material otimizada de acordo com a reação com 4-etinilanisol (Tabela 12, Entrada 8): 121 mg de catalisador, resultando em 4,4 mol% de prata, e total de 6,3 equivalentes de água.

A reação está representada no Esquema 26 e na Entrada 4 da Tabela 13, e não houve detecção do produto, por CCD ou por CG-EM; dessa forma, o rendimento foi considerado zero. Este rendimento corrobora a hipótese de que o tamanho do poro limita o acesso do substrato ao interior da zeólita, já que o tamanho do poro da AgZSM-5 é consideravelmente menor do que os das demais estruturas.

**Esquema 26.** Hidratação do difenilacetileno catalisada pela zeólita AgZSM-5.



(a) 121 mg de material zeolítico para 0,25 mmol de substrato.

Os dados dos testes da hidratação do difenilacetileno com diferentes catalisadores, incluindo a zeólita AgFAU (que estão disponíveis na Entrada 1 da Tabela 10), estão resumidos na Tabela 13. Pode-se observar claramente a influência do efeito do tamanho do poro no rendimento da reação: para condições que resultaram em conversão de 100% do substrato mais reativo, os rendimentos são diferentes para um substrato volumoso, e estes rendimentos diminuem à medida que o tamanho do poro da zeólita é reduzido.

Tabela 13 – Resultados das reações de hidratação do difenilacetileno (**4b**) catalisadas por diferentes materiais.

c1ccc(cc1)C#Cc2ccccc2 + H2O >> c1ccc(cc1)C(=O)Cc2ccccc2

(4b) + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{DCM, 100 °C, 18 h}]{\text{Catalisador}}$  (5b)

Teste <sup>a</sup>	Catalisador	Ag (mol%)	H <sub>2</sub> O do catalisador (eq.)	H <sub>2</sub> O adicionada (eq.)	Rendimento <sup>b</sup> (%)
1	AgFAU	30	1,3	5	35
2	AgUSY	5,6	2,8	3,5	72
3	Agβ	3,2	1,7	4,6	47
4	AgZSM-5	4,4	1,9	4,4	0

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, sem uso de atmosfera inerte, com 2mL de diclorometano seco e 0,25 mmol de substrato, à temperatura de 100 °C e com tempo reacional de 18 h. As quantidades de água foram ajustadas de modo que sempre a proporção final fique de 6,3 equivalentes com relação ao substrato. Quantidades do catalisador foram calculadas de acordo com as quantidades otimizadas na Tabela 7; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação via cromatografia em coluna.

Portanto, analisando as Tabelas 12 e 13, nota-se que há diversas variáveis que podem influenciar na eficiência de uma zeólita na catálise das reações de hidratação: as razões Si/Al e Ag/Al, fortemente relacionadas com a acidez dos sítios ácidos das zeólitas, indicam ter papel importante na ativação dos sítios de prata contidos nos materiais; as proporções de prata e de água contidas no material zeolítico apresentam grande impacto no rendimento total; e o diâmetro do poro mostra ser um fator limitante ou mesmo impeditivo no acesso da molécula ao interior da zeólita, dificultando a reação.



## 5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram testados diferentes materiais zeolíticos, todos contendo prata vinda de troca iônica, como catalisadores na hidratação de alcinos. Apesar de cada material apresentar uma quantidade diferente de prata necessária para otimizar a reação, foi possível realizar reações com proporções de prata tão baixas quanto 3,2 mol% e ainda obter rendimentos altos. Foi determinado que os materiais contêm certa quantidade de água, e esta umidade nos materiais influencia nas reações de hidratação.

Foi possível otimizar as condições de quantidade de água, quantidade de catalisador, solvente, temperatura e tempo reacional. Não há necessidade de realizar as reações sob atmosfera inerte. Apesar da reação utilizar quantidades estequiométricas de água, parte desta quantidade vem do próprio material catalítico, e mesmo reações sem adição de água já apresentam certo rendimento. A reação de hidratação de alcinos tem teoricamente 100% de economia atômica, sendo assim uma reação limpa e de fácil purificação – sendo necessária somente filtração simples ao final da reação para separação do catalisador do restante do sistema. Não é necessária extração, economizando solvente, e, em casos de conversão total, nem purificação por cromatografia em coluna é necessária.

Testes de aplicabilidade do material AgFAU mostraram que a reação é muito eficiente em alcinos terminais com substituintes doadores de densidade eletrônica; já para substituintes retiradores, o rendimento cai consideravelmente. Alcinos terminais aromáticos também apresentam rendimento muito maior em comparação a alcinos cíclicos não-aromáticos, e a hidratação de alcinos alifáticos teve rendimentos muito baixos ou simplesmente não resultou na formação de produto. Já para alcinos não-terminais, os rendimentos são de forma geral mais baixos, mas a eficiência mais alta para a hidratação de alcinos aromáticos se mantém em comparação com alcinos alifáticos.

Testes para a possibilidade de reciclabilidade do material catalítico não tiveram resultados satisfatórios, pois o rendimento cai a cada nova reação reutilizando o catalisador. Estudos ainda são necessários para avaliar se há alguma grande mudança na estrutura da zeólita após a reação que acabe por interferir no rendimento. É possível realizar as reações com maior controle da quantidade de água contida na reação, para sempre manter as mesmas proporções de água vindas da zeólita e da água adicionada; portanto, existe a possibilidade de otimizar os rendimentos em reações consecutivas, para evitar competição entre a água e o substrato por coordenação ao centro metálico da zeólita.

Conclui-se também que diferentes estruturas zeolíticas contendo prata também foram eficientes na hidratação de alcinos. Cada zeólita apresentou uma proporção diferente de prata para se obter um rendimento otimizado, portanto, estudos posteriores ainda são necessários para análise das estruturas e seus efeitos na eficiência da reação, considerando que a quantidade de prata não é o único fator determinante. Entretanto, é possível observar claramente o efeito do tamanho do poro da zeólita no rendimento das reações de hidratação, quando se aplica esses testes para alcinos internos: zeólitas com poros maiores catalisam mais facilmente a reação, enquanto poros menores diminuem consideravelmente o rendimento ou simplesmente impedem a reação de ocorrer. Outras influências observáveis são a da razão molar silício/alumínio e da razão molar prata/alumínio, que afetam na eficiência do centro metálico para a reação.

Dos materiais testados, apenas a zeólita AgFAU necessitou de uma alta proporção molar de prata com relação ao substrato para ocorrer conversão total no produto; todas as outras zeólitas alcançaram conversão de 100% com proporções mais baixas do que 6 mol%, sendo a mais baixa a da zeólita Ag $\beta$ , de 3,2 mol%. Entretanto, devido ao teor mais baixo de prata destas zeólitas, foi necessária uma maior quantidade de zeólita, em comparação com a AgFAU, para se alcançar estas proporções; ou seja, apesar da quantidade de prata necessária ser menor, a quantidade de zeólita a ser utilizada é maior. Assim, a zeólita AgFAU tem a vantagem de ser necessária uma menor quantidade de zeólita para se alcançar conversão completa no produto.

Dessa forma, foi possível aplicar diversos compostos zeolíticos contendo prata como catalisadores na reação de hidratação de alcinos. Os rendimentos foram altos para todos os materiais, mostrando grande eficiência destas estruturas na reação.

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação, com exceção do 4-etinilanisol (**1d**), cuja preparação está descrita na seção 6.2. Todos os materiais zeolíticos utilizados como catalisador foram previamente sintetizados e fornecidos pelo grupo de pesquisa do doutor Christian Wittee Lopes, orientado pela professora doutora Katia Bernardo Gusmão. Os solventes das reações foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>145</sup>

Análises por cromatografia em camada delgada (CCD) foram executadas em folhas de alumínio cobertas com 0,2 mm de sílica gel 60 F<sub>254</sub> com revelador para UV. A visualização dos compostos foi feita por revelação em lâmpada de UV, cuba de iodo, solução ácida de vanilina, solução de permanganato de potássio e solução de ácido fosfomolibdico.

Purificações por cromatografia em coluna foram executadas utilizando fase estacionária de sílica gel 60 Å, 230 – 400 Mesh 40 – 63 µm, e fase móvel de uma mistura de acetato de etila e hexano industriais, em misturas com diferentes proporções, exceto nas purificações dos compostos indicados.

Análises por cromatografia a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) foram realizadas em um aparelho Shimadzu GCMS-QP2010. A coluna utilizada nas análises foi do tipo HP-5MS, com comprimento de 30 metros, espessura de 0,25 µm e diâmetro de 0,25 mm. Todas as análises foram realizadas utilizando o modo Split, com razão de 80, com rampa de aquecimento de 13 °C/min, de 50 °C até 250 °C, seguido de 15 minutos a 250 °C. Cálculos de conversões foram realizados a partir da integração dos sinais referentes ao substrato de partida e do produto e análise das proporções entre ambos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H) e carbono-13 (RMN de <sup>13</sup>C) foram obtidos em um espectrômetro Varian VNMRS 400, operando na frequência de 400 MHz (para <sup>1</sup>H) e 100 MHz (para <sup>13</sup>C). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm), com o tetrametilsilano (TMS) usado como referência (δ = 0,00 ppm) para os espectros de <sup>1</sup>H e com o sinal central do tripleto do clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como referência (δ = 77,00 ppm) para os espectros de <sup>13</sup>C. Colocou-se entre parênteses: a multiplicidade dos sinais (s = simpleto; d = dupleto; dd = duplo dupleto; t = tripleto; dt = duplo tripleto; q = quarteto; dq = duplo quarteto; tt = triplo tripleto; m = multipleto); o número

de hidrogênios deduzidos da integral relativa; e a constante de acoplamento ( $J$ ), expressa em Hertz (Hz). As amostras foram analisadas em tubos de vidro borossilicato de 5 mm de diâmetro.

Os rendimentos obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  foram realizados a partir da adição de uma quantidade conhecida de mesitileno ao sistema. Após obtenção dos espectros, são integradas as áreas dos sinais dos hidrogênios do mesitileno e dos hidrogênios ligados ao carbono terminal da cetona formada, e por comparação das áreas é calculada a quantidade de produto presente, determinando assim o rendimento.

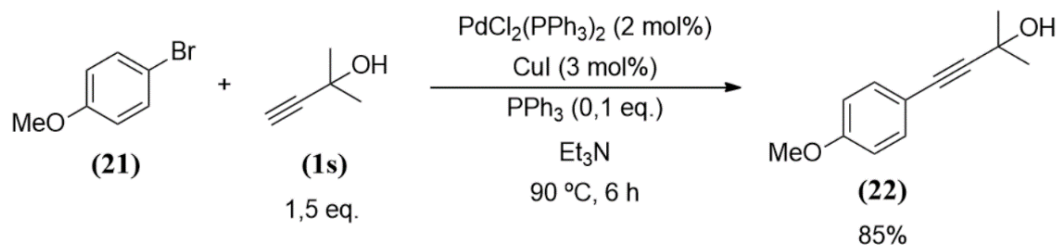
Análises termogravimétricas (TGA) dos materiais zeolíticos foram realizadas em um aparelho SDT Q6000, produzido pela TA Instruments, em cadinhos de alumínio. O gás utilizado foi nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) 5.0, com uma vazão de 100 mL/min. A rampa de aquecimento foi de 25 °C a 600 °C, numa taxa de 20 °C/min. As curvas das perdas de massa e derivadas das perdas de massa para cada material foram montadas pelo programa Origin. O teor de água de cada material, em porcentagem em massa, foi obtido por integração da área sob a curva da derivada da perda de massa, no intervalo de temperatura referente à vaporização da água, indicado pelos dois pontos de inflexão marcados no respectivo gráfico. Os gráficos para as curvas de gravimetria dos materiais zeolíticos estão contidos nos Anexos 1 a 4.

## 6.2 PREPARAÇÃO DO 4-ETINILANISOL

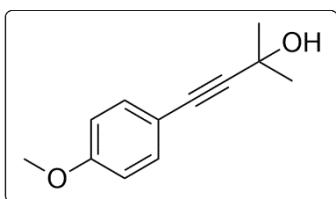
A obtenção do 4-etinilanol (**1d**) ocorreu em duas etapas. A primeira consistiu num acoplamento de Sonogashira<sup>146</sup> do 2-metil-3-butin-2-ol (**1s**) ao 4-bromoanol (**21**), formando o intermediário 4-(4-metóxilfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**22**).

Em um tubo vedado de 100 mL, flambado e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 10 mmol de 4-bromoanol, 0,3 mmol de iodeto de cobre, 0,2 mmol de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 1 mmol de trifenilfosfina e 17 mL de trietilamina. Deixou-se borbulhando argônio sobre o sistema por 10 minutos. Após, foram adicionados 15 mmol de 2-metil-3-butin-2-ol, o tubo foi vedado e deixado sob agitação magnética a 90 °C por 6 horas. Ao final, ao bruto reacional foi adicionado acetato de etila, e a solução foi extraída 3 vezes com solução saturada de cloreto de amônio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e concentrada por rotaevaporação. Por fim, o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano/acetato de etila em proporção de 85:15, e então seco por bomba de vácuo. O rendimento obtido foi de 85%.

**Esquema 27.** Reação de acoplamento de Sonogashira do 4-bromoanisol (**21**) com o 2-metil-3-butin-2-ol (**1s**).



4-(4-metóxfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**22**):

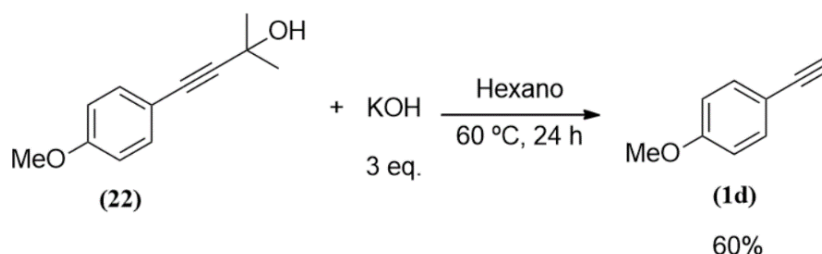


**Rendimento:** 85%.

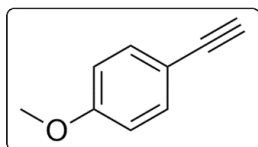
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,35 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 6,83 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 3,80 (s, 3H); 2,04 (s, 1H); 1,61 (s, 6H).

A segunda etapa consistiu na desproteção da ligação tripla, por adição de hidróxido de potássio ao intermediário (**22**), em um método adaptado da literatura.<sup>147</sup> Em um tubo vedado de 100 mL, flambado e sob atmosfera de argônio, foi adicionado todo o intermediário (**22**) obtido da reação anterior (~8,5 mmol). A isso, adicionou-se hidróxido de potássio (3 equivalentes) e hexano (70 mL). O sistema permaneceu sob agitação magnética a 60 °C por 24 horas. Ao final, a reação foi extraída 3 vezes com solução saturada de cloreto de amônio, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e concentrada por rotaevaporação. O produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano/acetato de etila em proporção 90:10, e então seco por bomba de vácuo. Foi obtido um rendimento de em torno de 60%.

**Esquema 28.** Reação de desproteção da ligação tripla do 4-(4-metóxfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**22**).



4-etinilanisol (**1d**):



**Rendimento:** 60%.

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,43 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 6,84 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 3,81 (s, 3H); 3,00 (s, 1H).

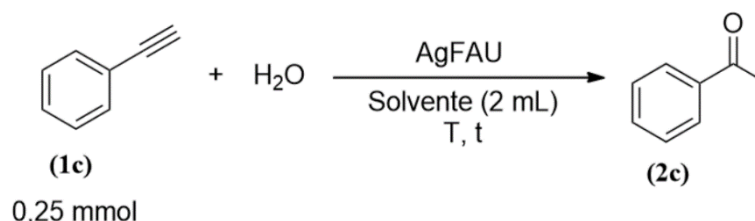
**RMN de <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159,9; 135,6; 114,1; 113,9; 83,6; 75,8; 55,2. O

### 6.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO

#### 6.3.1 Testes de conversão para a hidratação do fenilacetileno

Em um tubo vedado de 10 mL flambado, foi adicionada a quantidade determinada de AgFAU de acordo com a proporção molar de prata de cada reação. Adicionou-se 2 mL do respectivo solvente, e em seguida o fenilacetileno (**1c**) (0,25 mmol) e a quantidade respectiva de água. A reação foi mantida sob agitação magnética pela temperatura (*T*) e pelo tempo (*t*) determinados de acordo com cada reação. Ao final de cada reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, aberto e então uma alíquota foi removida para análise de CG-EM, para fins de cálculo de sua conversão.

**Esquema 29.** Reação genérica de hidratação do fenilacetileno para otimização das condições.

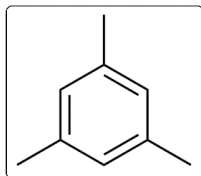


#### 6.3.2 Reação para identificação e caracterização do produto da hidratação do fenilacetileno

Em um tubo vedado de 10 mL, flambado mas sem aplicação de atmosfera inerte, adicionou-se 59 mg da zeólita AgFAU (0,15 mmol de prata). Foram adicionados 4 mL de diclorometano seco, 0,5 mmol de fenilacetileno (**1c**) e 2,5 mmol de água. A reação foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 18 horas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano e filtrado para remoção do sólido. O sistema foi concentrado por rotaevaporação, e não houve purificação adicional do produto. Foi aplicado vácuo ao sistema por alguns minutos para remoção do diclorometano, e toda a



Mesitileno (23):

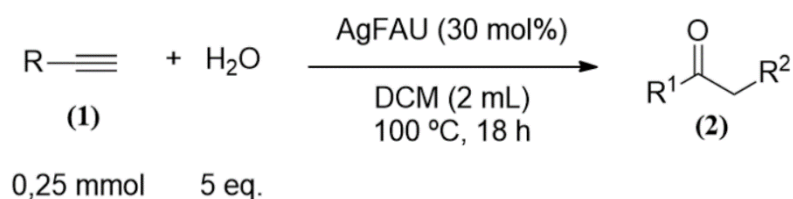


RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,72 (s, 3H); 2,19 (s, 9H).

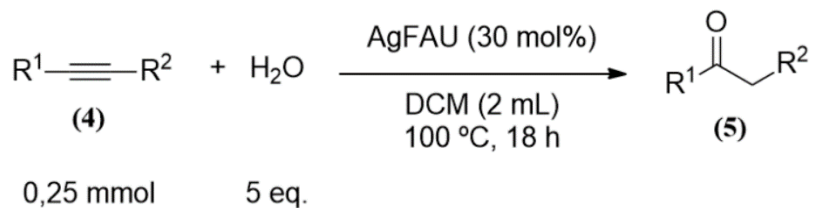
#### 6.4 PROCEDIMENTO PARA HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES ALCINOS

*Procedimento geral:* Em um tubo vedado de 10 mL, flambado mas sem aplicação de atmosfera inerte, foram adicionados 29,5 mg da zeólita AgFAU (0,075 mmol de prata, 0,322 mmol de água contida no material). Adicionou-se 2 mL de diclorometano seco, e em seguida 0,25 mmol do respectivo alcino, terminal ou interno e 1,25 mmol de água – reações realizadas em escalas diferentes foram indicadas nos dados referentes aos compostos formados. A reação foi mantida sob agitação magnética por 18 horas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano, filtrado para remoção do catalisador e concentrado por rotaevaporação. O bruto reacional foi analisado por CCD, e o produto purificado por cromatografia em coluna – com as respectivas proporções dos eluentes indicadas em cada composto – para cálculo de seu rendimento – com exceção dos compostos que forem indicados que passaram por outro processo para análise do rendimento. O produto purificado então foi diluído em clorofórmio deuterado para análise de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

**Esquema 31.** Reação de hidratação de diferentes alcinos terminais.

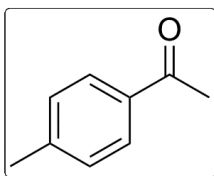


**Esquema 32.** Reação de hidratação de diferentes alcinos não-terminais.





*4'-metilacetofenona (2g):*



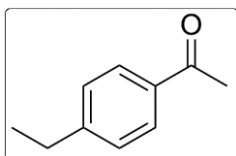
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinil-4-metiltolueno (**1g**), com a escala da reação sendo o dobro da descrita no procedimento geral. O rendimento foi calculado via RMN de  $^1\text{H}$ , após adição de uma quantidade conhecida de mesitileno (**23**) (0,101 mmol) ao bruto reacional.

**Rendimento:** 83%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,86 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H); 7,26 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H); 2,58 (s, 3H); 2,41 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197,9; 143,9; 134,7; 129,2; 128,4; 26,5; 21,6.

*4'-etilacetofenona (2h):*



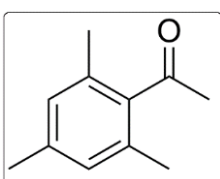
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinil-4-etiltolueno (**1h**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como fase móvel.

**Rendimento:** 93%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,89 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H); 7,28 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H); 2,70 (q,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 2,58 (s, 3H); 1,26 (t,  $J = 7,6$  Hz, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197,9; 150,0; 134,9; 128,5; 128,0; 28,9; 26,5; 15,2.

*1-mesitiletanona (2i):*



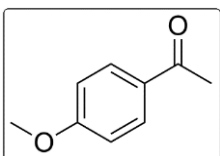
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 2-etinil-1,3,5-trimetilbenzeno (**1i**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como fase móvel.

**Rendimento:** 51%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,84 (s, 2H); 2,46 (s, 3H); 2,27 (s, 3H); 2,22 (s, 6H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208,6; 139,8; 138,3; 132,3; 128,5; 32,2; 21,0; 19,1.

*4'-metoxiacetofenona (2d):*



Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 4-etinilanisol (**1d**), cuja preparação está descrita na seção 6.2. O produto foi

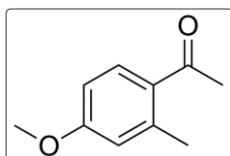
purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila em gradiente até 90:10 como fase móvel.

**Rendimento:** 95%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,94 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 6,93 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 3,87 (s, 3H); 2,55 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  196,7; 163,4; 130,5; 130,3; 113,6; 55,4; 26,3.

*1-(4-metóxi-2-metilfenil)etanona (2j):*



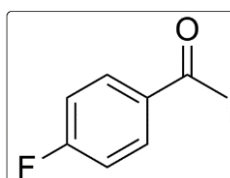
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinil-4-metóxi-2-metilbenzeno (**1j**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila em gradiente até 90:10 como fase móvel.

**Rendimento:** 89%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,76 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 6,77-6,75 (m, 2H); 3,85 (s, 3H); 2,57 (s, 3H); 2,55 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  199,5; 162,0; 142,2; 132,5; 129,9; 117,5; 110,6; 55,3; 29,1; 22,6.

*1-(4-fluorofenil)etanona (2k):*



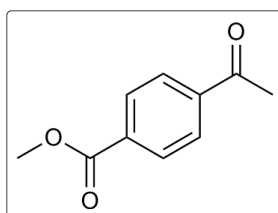
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinil-4-fluorobenzeno (**1k**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como fase móvel.

**Rendimento:** 82%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,99 (m, 2H); 7,13 (m, 2H); 2,59 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  196,5; 165,7 (d,  $^{\text{C-F}}J = 253$  Hz, 1C); 133,6 (d,  $^{\text{C-F}}J = 3$  Hz, 1C); 130,9 (d,  $^{\text{C-F}}J = 9$  Hz, 2C); 115,6 (d,  $^{\text{C-F}}J = 22$  Hz, 2C); 26,5.

*Metil 4-acetilbenzoato (2l):*



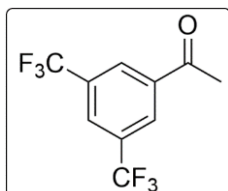
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato metil 4-etinilbenzoato (**1l**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila em gradiente até 90:10 como fase móvel.

**Rendimento:** 11%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,14 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 8,01 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 3,96 (s, 3H); 2,65 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197,5; 166,2; 140,2; 133,8; 129,8; 128,2; 52,5; 26,9.

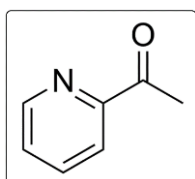
*1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)etanona (2m):*



Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinil-3,5-bis(trifluorometil)benzeno (**1m**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como eluente. Devido ao baixo rendimento, não foi possível coletar quantidade suficiente do produto para realizar análise de RMN.

**Rendimento:** < 1%.

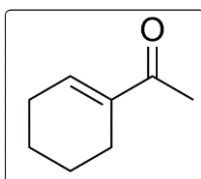
*2-acetilpiridina (2n):*



Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato 2-etinilpiridina (**1n**). Não houve detecção do produto por CCD nem por CG-EM, portanto, não foi feito processo de purificação, nem análise do produto.

**Rendimento:** Não houve formação de produto.

*1-acetil-1-ciclohexeno (2o):*



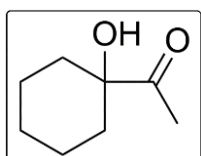
A reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinilciclohexeno (**1o**). A escala da reação foi o dobro da descrita no procedimento geral, e o rendimento foi calculado via RMN de  $^1\text{H}$ , após adição de uma quantidade conhecida de mesitileno (**23**) (0,105 mmol) ao bruto reacional.

**Rendimento:** 39%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,91 (m, 1H); 2,28 (s, 3H); 2,25 (m, 2H); 2,22 (m, 2H); 1,62 (m, 4H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  199,3; 140,9; 139,6; 26,0; 25,1; 22,9; 21,8; 21,5.

*1-acetil-1-ciclohexanol (2p):*



A reação foi realizada utilizando o substrato 1-etinilciclohexanol (**1p**). A escala da reação foi o dobro da descrita no procedimento geral, e o rendimento

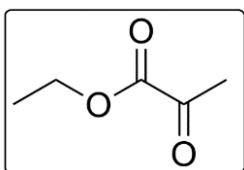
foi calculado via RMN de  $^1\text{H}$  após adição de uma quantidade conhecida de mesitileno (**23**) (0,097 mmol) ao bruto reacional.

**Rendimento:** 28%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,84 (m, 1H); 2,21 (s, 3H); 2,19 (m, 2H); 2,16 (m, 2H); 1,55 (m, 4H); 1,18 (m, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  199,4; 140,9; 29,7; 26,1; 25,2; 22,9; 21,9; 21,5.

*Etil piruvato (2q):*



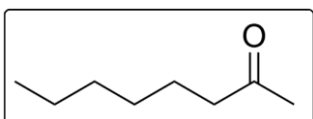
A reação foi realizada utilizando o substrato etil propiolato (**1q**). A escala da reação foi o dobro da descrita no procedimento geral, e o rendimento foi calculado via  $^1\text{H}$  RMN, após adição de uma quantidade conhecida de mesitileno (**23**) (0,121 mmol) ao bruto reacional.

**Rendimento:** 22%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,12 (q,  $J = 7,2$  Hz, 2H); 2,05 (s, 3H); 1,26 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$ :** Devido à baixa quantidade de produto obtida, não foi possível obter um espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  observável para este composto.

*2-octanona (2r):*

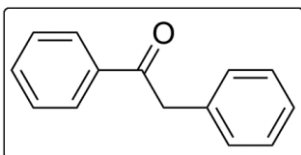


A reação foi realizada utilizando o substrato 1-octino (**1r**). A escala da reação foi o dobro da descrita no procedimento geral. Não houve detecção do produto por CCD nem por CG-EM, portanto, não foi

feito processo de purificação nem análise do produto.

**Rendimento:** Não houve formação de produto.

*2-fenilacetofenona (5b):*



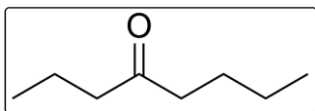
Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato difenilacetileno (**4b**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com hexano como fase móvel, em gradiente até uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05.

**Rendimento:** 35%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,01 (m, 2H); 7,55 (m, 1H); 7,46 (m, 2H); 7,30 (m, 5H); 4,29 (s, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  197,6; 136,6; 134,5; 133,1; 129,4; 128,7; 128,6; 128,6; 126,9; 45,5.

*4-octanona (5c):*

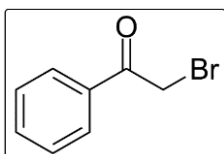


A reação foi realizada utilizando o substrato 4-octino (**4c**). A escala da reação foi o dobro da descrita no procedimento geral. Não houve detecção do produto por CCD nem CG-EM, portanto, não foi feito

processo de purificação nem análise do produto.

**Rendimento:** Não houve formação de produto.

*2-bromoacetofenona (18):*



Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando o substrato (bromoetil)benzeno (**17**). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila em gradiente até 95:05

como fase móvel.

**Rendimento:** 36%.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,99 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 7,62 (t,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 7,50 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 4,47 (s, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  191,2; 133,9; 128,9; 128,3; 128,5; 30,9.

## 6.5 PROCEDIMENTO DAS REAÇÕES DOS TESTES DE RECICLABILIDADE

*Procedimento da Reação 1:* Em um tubo vedado de 10 mL, flambado mas sem aplicação de atmosfera inerte, adicionou-se 59 mg da zeólita AgFAU (0,15 mmol de prata, 0,644 mmol de água contida no material). Foram adicionados 4 mL de diclorometano anidro, 0,5 mmol de 4-etinilanisol (**1d**) e 2,5 mmol de água. Manteve-se a reação sob agitação magnética por 18 horas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano e transferido para um tubo de centrifuga. O sistema foi centrifugado a 2500 rotações por minuto (RPM) durante 5 minutos para decantação do material zeolítico, e então o líquido contendo o bruto reacional foi removido. Este processo foi repetido 3 vezes. O produto – contido no líquido – foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como fase móvel, e o material zeolítico foi reservado para a reação seguinte.

*Procedimento das Reações de 2 a 6:* Ao tubo de centrífuga contendo a zeólita AgFAU utilizada na reação anterior, adicionou-se 4 mL de diclorometano anidro, formando uma suspensão do sólido. Esta suspensão foi transferida a um tubo vedado de 10 mL, flambado mas sem aplicação de atmosfera inerte. Adicionou-se 0,5 mmol de 4-etinilanisol (**1d**) e 2,5 mmol de água – com exceção da Reação 2, onde foi adicionado somente o alcino, não a água –, e a reação foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 18 horas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano e transferido para um tubo de centrífuga. O sistema foi centrifugado a 2500 RPM durante 5 minutos para decantação do material zeolítico, e então o líquido contendo o bruto reacional foi removido. Este processo foi repetido 3 vezes. O produto – contido no líquido – foi purificado por cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila a 95:05 como fase móvel, e o material zeolítico foi reservado para a reação seguinte – com exceção da reação 5, ao qual não houve reação seguinte.

**Rendimento da Reação 1:** 94%.

**Rendimento da Reação 2:** 7%.

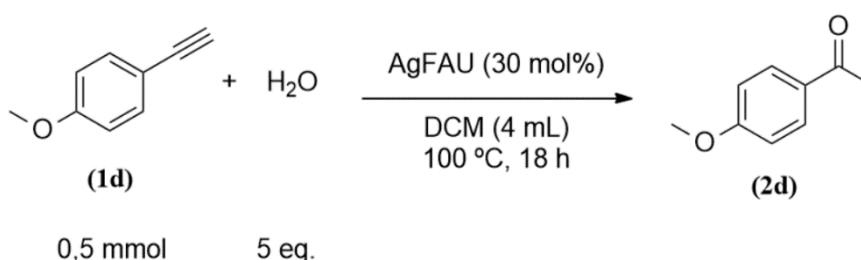
**Rendimento da Reação 3:** 33%.

**Rendimento da Reação 4:** 18%.

**Rendimento da Reação 5:** 4%.

**Rendimento da Reação 6:** Não houve formação de produto.

**Esquema 33.** Reação de hidratação do 4-etinilanisol para os testes de reciclabilidade da zeólita AgFAU.



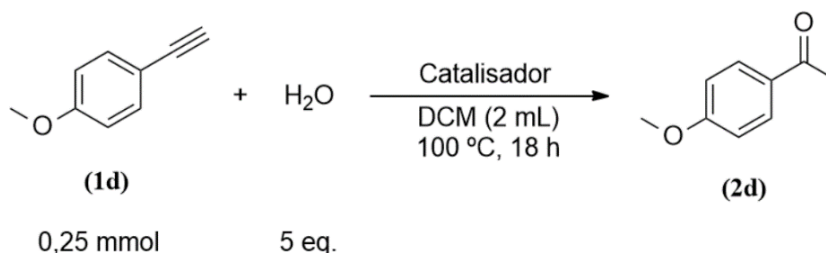
## 6.6 PROCEDIMENTO DOS TESTES COM DIFERENTES ZEÓLITAS

### 6.6.1 Testes para a hidratação do 4-etinilanisol

*Procedimento geral:* Em um tubo vedado de 10 mL, foi adicionada a quantidade determinada do respectivo material catalítico – especificada em cada reação. Adicionou-se em seguida 2 mL de diclorometano, 0,25 mmol de 4-etinilanisol (**1d**) e 1,25 mmol de água – exceto

quando indicado. A reação foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 18 horas – reações realizadas a tempos diferentes foram especificadas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano, filtrado para remoção do catalisador e concentrado por rotaevaporação. O produto foi purificado via cromatografia em coluna, com uma mistura de hexano/acetato de etila em gradiente até 90:10 como fase móvel.

**Esquema 34.** Reação de hidratação do 4-etinilanisol com diferentes catalisadores.



*Teste com NaYCBV100:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 25,7 mg da zeólita NaYCBV100, resultando numa proporção de 30 mol% de sódio.

**Rendimento:** 35%.

*Teste com AgNO<sub>3</sub>:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 12,7 mg de nitrato de prata, resultando numa proporção de 30 mol% de prata.

**Rendimento:** Não houve formação de produto.

*Teste com Agβ a 30 mol%:*

A reação seguiu o procedimento geral, com exceção da quantidade de água – não foi adicionada água à reação – e do tempo reacional – a reação durou somente 5 minutos. Utilizou-se 459,7 mg da zeólita Agβ, resultando numa proporção de 30 mol% de prata e 15,3 equivalentes de água contida no material.

**Rendimento:** 94%.

*Teste com Agβ a 2,5 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 38,6 mg da zeólita Agβ, resultando numa proporção de 2,5 mol% de prata e 1,3 equivalentes de água contida no material.

**Rendimento:** 78%.

*Teste com Ag $\beta$  a 3,2 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 49,6 mg da zeólita Ag $\beta$ , resultando numa proporção de 3,2 mol% de prata e 1,7 equivalentes de água contida no material. Adicionou-se 4,6 equivalentes de água à reação.

**Rendimento:** 90%.

*Teste com AgZSM-5 a 3,0 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 83,8 mg da zeólita AgZSM-5, resultando em 3,0 mol% de prata e 1,3 equivalentes de água do material.

**Rendimento:** 70%.

*Teste com AgZSM-5 a 4,4 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 120,6 mg da zeólita AgZSM-5, resultando em proporção de 4,4 mol% de prata e 1,9 equivalentes de água do material. Adicionou-se 4,4 equivalentes de água à reação.

**Rendimento:** 84%.

*Teste com AgUSY a 2,5 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 28,2 mg da zeólita AgUSY, resultando em proporção de 2,5 mol% de prata e 1,3 equivalentes de água do material.

**Rendimento:** 46%.

*Teste com AgUSY a 5,6 mol%:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 61,9 mg da zeólita AgUSY, resultando em proporção de 5,6 mol% de prata e 2,8 equivalentes de água do material. Adicionou-se 3,5 equivalentes de água à reação.

**Rendimento:** 91%.

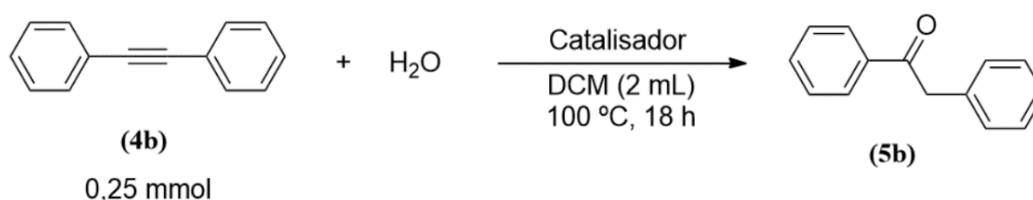
## 6.6.2 Testes para a hidratação do difenilacetileno

*Procedimento geral:* Em um tubo vedado de 10 mL, flambado mas sem aplicação de atmosfera inerte, foi adicionada a quantidade determinada do respectivo material catalítico –



otimizada a partir das reações da seção anterior, para resultar num rendimento teórico de 100%. Adicionou-se em seguida 2 mL de diclorometano e 0,25 mmol de difenilacetileno (**4b**). Por fim, foi adicionada uma quantidade de água ajustada para que a quantidade de água total fosse de 6,3 equivalentes. Manteve-se a reação sob agitação magnética a 100 °C por 18 horas. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o bruto reacional foi diluído em diclorometano, filtrado para remoção do catalisador e concentrado por rotaevaporação. O produto foi purificado via cromatografia em coluna, com uma mistura hexano/acetato de etila em gradiente até 95:05. O produto foi pesado e seu rendimento foi calculado.

**Esquema 35.** Reação de hidratação do difenilacetileno com diferentes catalisadores.



*Teste com AgUSY:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi feita utilizando 61,9 mg da zeólita AgUSY, resultando numa proporção de 5,6 mol% de prata e 2,8 equivalentes de água contida no material. Adicionou-se 3,5 equivalentes (0,875 mmol) de água à reação, totalizando 6,3 equivalentes.

**Rendimento:** 72%.

*Teste com Agβ:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi realizada utilizando 49,6 mg da zeólita Agβ, resultando numa proporção de 3,2 mol% de prata e 1,7 equivalentes de água contida no material. Adicionou-se 4,6 equivalentes (1,15 mmol) de água à reação, totalizando 6,3 equivalentes.

**Rendimento:** 47%.

*Teste com AgZSM-5:*

Segundo o procedimento geral, a reação foi feita utilizando 120,6 mg da zeólita AgZSM-5, resultando em proporção de 4,4 mol% e 1,9 equivalentes de água vinda do material. Adicionou-se 4,4 equivalentes (1,1 mmol) de água à reação, totalizando 6,3 equivalentes.

**Rendimento:** Não houve formação de produto.

## 7 REFERÊNCIAS

1. Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H. Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov Functionalization of Alkenes and Alkynes: recent developments and trends. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 26, 3368-3398.
2. Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Functionalization of Unstrained Carbon–Carbon Bonds. *Chemical Reviews*, **2014**, *114*, 17, 8613-8661.
3. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Transition-Metal-Catalyzed Addition of Heteroatom–Hydrogen Bonds to Alkynes. *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, 6, 3079-3160.
4. Hintermann, L.; Labonne, A. Catalytic Hydration of Alkynes and Its Application in Synthesis. *Synthesis*, **2007**, *2007*, 8, 1121-1150.
5. Trost, B. M. Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: homogeneous catalysis leads the way. *Angewandte Chemie International Edition*, **1995**, *34*, 3, 259-281.
6. Chen, Z.; Ren, H. The Applications of Water as Reagents in Organic Synthesis. *Solvents As Reagents In Organic Synthesis*, **2017**, 1-48.
7. Wang, Z. Kutscheroff Acetylene Hydration. In: WANG, Zerong. **Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2010. Cap. 383. p. 1710-1712.
8. Ponomarev, D. A.; Shevchenko, S. M. Hydration of Acetylene: a 125th anniversary. *Journal Of Chemical Education*, **2007**, *84*, 10, 1725-1726.
9. Leung, C. H.; Baron, M.; Biffis, A. Gold-Catalyzed Intermolecular Alkyne Hydrofunctionalizations—Mechanistic Insights. *Catalysts*, **2020**, *10*, 10, 1210-1244.
10. Chen, Z.-W.; Ye, D.-N.; Ye, M.; Zhou, Z.-G.; Li, S.-H.; Liu, L.-X. AgF/TFA-promoted highly efficient synthesis of  $\alpha$ -haloketones from haloalkynes. *Tetrahedron Letters*, **2014**, *55*, 7, 1373-1375.

11. Dong, Q.; Li, N.; Qiu, R.; Wang, J.; Guo, C.; Xu, X. Silver-containing microemulsion as a high-efficient and recyclable catalytic system for hydration of alkynes. *Journal Of Organometallic Chemistry*, **2015**, 799-800, 122-127.
12. Santhi, J.; Baire, B. Carbonyl Directed Regioselective Hydration of Alkynes under Ag-Catalysis. *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 16, 4338-4342.
13. Das, R.; Chakraborty, D. AgOTf catalyzed hydration of terminal alkynes. *Applied Organometallic Chemistry*, **2012**, 26, 12, 722-726.
14. Rao, K. T. V.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. Solvent-free hydration of alkynes over a heterogeneous silver exchanged silicotungstic acid catalyst. *Green Chemistry*, **2012**, 14, 5, 1507-1514.
15. Mizushima, E.; Sato, K.; Hayashi, T.; Tanaka, M. Highly Efficient Au<sup>I</sup>-Catalyzed Hydration of Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 23, 4563-4565.
16. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, **2001**, 2, 1-10.
17. Hölderich, W.; Hesse, M.; Näumann, F. Zeolites: catalysts for organic syntheses. *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, 27, 2, 226-246.
18. Kallo, D.; Onyestyak, G. Deactivation and Stabilization of Late Transition Metal Zeolite Catalysts for Acetylene Hydration. *Studies In Surface Science And Catalysis*, **1987**, 605-612.
19. Kalló, D.; Onyestyák, G. Catalytic activity of transition metal zeolites. *Journal Of Molecular Catalysis*, **1990**, 62, 3, 307-320.
20. Poly, S. S.; Siddiki, S.M.A. H.; Touchy, A. S.; Yasumura, S.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Shimizu, K.-I. High-silica H $\beta$  zeolites for catalytic hydration of hydrophobic epoxides and alkynes in water. *Journal Of Catalysis*, **2018**, 368, 145-154.

21. Coutiño-Gonzalez, E.; Baekelant, W.; Steele, J. A.; Kim, C. W.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J. Silver Clusters in Zeolites: from self-assembly to ground-breaking luminescent properties. *Accounts Of Chemical Research*, **2017**, *50*, 9, 2353-2361.
22. Altantzis, T.; Coutino-Gonzalez, E.; Baekelant, W.; Martinez, G. T.; Abakumov, A. M.; Van Tendeloo, G.; Roeffaers, M. B. J.; Bals, S.; Hofkens, J. Direct Observation of Luminescent Silver Clusters Confined in Faujasite Zeolites. *ACS Nano*, **2016**, *10*, 8, 7604-7611.
23. Cerrillo, J. L.; Palomares, A. E.; Rey, F.; Valencia, S.; Pérez-Gago, M. B.; Villamón, D.; Palou, L. Functional Ag-Exchanged Zeolites as Biocide Agents. *ChemistrySelect*, **2018**, *3*, 17, 4676-4682.
24. Ono, Y.; Baba, T. Unique properties of silver cations in solid-acid catalysis by zeolites and heteropolyacids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 24, 15637-15654.
25. Zhang, L.; Xie, Y.; Jiang, Y.; Li, Y.; Wang, C.; Han, S.; Luan, H.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Mn-promoted Ag supported on pure siliceous Beta zeolite (Ag/Beta-Si) for catalytic combustion of formaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, *268*, 118461.
26. Yang, H.; Ma, C.; Zhang, X.; Li, Y.; Cheng, J.; Hao, Z. Understanding the Active Sites of Ag/Zeolites and Deactivation Mechanism of Ethylene Catalytic Oxidation at Room Temperature. *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, 2, 1248-1258.
27. Gut, G.; Aufderreggen, K. Reaktionskinetische Untersuchungen der Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd an Molekularsieben, die mit katalytisch wirksamen Metall-Ionen beladen sind. *Helvetica Chimica Acta*, **1974**, *57*, 2, 441-452.
28. Classificação de acordo com: Jones, R. A. Y.; Bunnett, J. F. Nomenclature for Organic Chemical Transformations. *Pure and Applied Chemistry*, **1989**, *61*, 725-768.
29. Grotjahn, D. B.; Lev, D. A. A General Bifunctional Catalyst for the Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes to Aldehydes Gives Enzyme-Like Rate and Selectivity Enhancements. *Journal Of The American Chemical Society*, **2004**, *126*, 39, 12232-12233.

30. Berthelot, M. Recherches sur L'Acétylène. *Annales de Chimie et de Physique*, **1863**, 67, 52-77.
31. Lagermarck, H.; Eltekoff, A.. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1877**, 10, 1, 637-641.
32. Fittig, R. Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1875**, 8, 1, 357-369.
33. Faworsky, A. Isomerisationserscheinungen der Kohlen-wasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ . *Journal für Praktische Chemie*, **1888**, 37, 1, 382-395.
34. Faworsky, A. Isomerisationserscheinungen der Kohlen-wasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ . (Zweite Abhandlung). *Journal Für Praktische Chemie*, **1888**, 37, 1, 417-431.
35. Michael, A. Ueber den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-2. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1906**, 39, 2, 2143-2148.
36. Béhal, A. Recherches sur les Carbures Acétyléniques et sur leur Hydratation. *Annales de Chimie et de Physique*, **1888**, 6, 15, 267-288.
37. Béhal, A. Recherches sur les Carbures Acétyléniques Substitués  $R-C\equiv C-R'$ . *Annales de Chimie et de Physique*, **1888**, 6, 15, 408-432.
38. Béhal, A. Caprylidène, carbure, acétylénique; son hydratation. Constitution de l'aldéhyde caprylique. *Bulletin de la Société Chimique de Paris*. **1887**, 2, 47, 33-39.
39. Thomas, R. J.; Campbell, K. N.; Hennion, G. F. Catalytic Hydration of Alkylacetylenes<sup>1</sup>. *Journal Of The American Chemical Society*, **1938**, 60, 3, 718-720.
40. Desgrez, A. Contribution a L'Étude des Carbures Saturés. *Annales de Chimie et de Physique*, **1894**, 7, 3, 209-246.
41. Kremsner, J. M.; Kappe, C. O. Microwave-Assisted Organic Synthesis in Near-Critical Water at 300 °C – A Proof-of-Concept Study. *European Journal Of Organic Chemistry*, **2005**, 2005, 17, 3672-3679.

42. Vasudevan, A.; Verzal, M. K. Neutral, Metal-free Hydration of Alkynes Using Microwave Irradiation in Superheated Water. *Synlett*, **2004**, *4*, 631-634.
43. Kutscheroff, M. Beobachtungen über Bromvinyl. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1881**, *14*, *1*, 1532-1539.
44. Kutscheroff, M. Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1881**, *14*, *1*, 1540-1542.
45. Kutscheroff, M. Ueber die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1884**, *17*, *1*, 13-29.
46. Kutscheroff, M. G. Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe durch Cadmium-, Zink- und Magnesiumsalze. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1909**, *42*, *2*, 2759-2762.
47. Moiseev, I. I. Catalysis: 2000 AD1. *Kinetics And Catalysis*, **2001**, *42*, *1*, 1-22.
48. Neumann, B.; Schneider, H. Die Überführung von Acetylen in Acetaldehyd und Essigsäure. *Zeitschrift Für Angewandte Chemie*, **1920**, *33*, *62*, 189-192.
49. Hester, A. S.; Himmler, K. STAFF-INDUSTRY COLLABORATIVE REPORT Chemicals from Acetaldehyde. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1959**, *51*, *12*, 1424-1430.
50. Halpern, J.; James, B. R.; Kemp, A. L. W. Catalysis Of The Hydration Of Acetylenic Compounds By Ruthenium(III) Chloride. *Journal Of The American Chemical Society*, **1961**, *83*, *19*, 4097-4098.
51. Halpern, J.; James, B. R.; Kemp, A. L. W. Formation and Properties of Some Chlorocarbonyl Complexes of Ruthenium(II) and Ruthenium(III). *Journal Of The American Chemical Society*, **1966**, *88*, *22*, 5142-5147.
52. Khan, M.M.T.; Halligudi, S.B.; Shukla, S. Hydration of acetylene to acetaldehyde using  $K[Ru^{III}(EDTA-H)Cl] \cdot 2H_2O$ . *Journal Of Molecular Catalysis*, **1990**, *58*, *3*, 299-305.

53. Meier, I. K.; Marsella, J. A. Hydration of acetylenic compounds without using mercury. *Journal Of Molecular Catalysis*, **1993**, *78*, *1*, 31-42.
54. Menashe, N.; Shvo, Y. Hydration of alkynes in anhydrous medium with formic acid as water donor. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1993**, *58*, *26*, 7434-7439.
55. Alvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; García-Granda, S.; Maelen, J. F. V. D.; Bassetti, M. Synthesis and Reactivity of Indenyl Ruthenium(II) Complexes Containing the Labile Ligand 1,5-Cyclooctadiene (COD): catalytic activity of  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}(\text{COD})]$ . *Organometallics*, **2001**, *20*, *17*, 3762-3771.
56. Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. Water-soluble ruthenium(ii) catalysts  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-arene})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]$  for isomerization of allylic alcohols and alkyne hydration. *Dalton Transactions*, **2004**, *21*, 3635-3641.
57. Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. The First Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes: formation of aldehydes catalyzed by a ruthenium(ii)/phosphane mixture. *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, *37*, *20*, 2867-2869.
58. Bianchini, C.; Casares, J. A.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. The Mechanism of the Ru-Assisted C–C Bond Cleavage of Terminal Alkynes by Water. *Journal Of The American Chemical Society*, **1996**, *118*, *19*, 4585-4594.
59. Alvarez, P.; Bassetti, M.; Gimeno, J.; Mancini, G. Hydration of terminal alkynes to aldehydes in aqueous micellar solutions by ruthenium(II) catalysis; first anti-Markovnikov addition of water to propargylic alcohols. *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, *48*, 8467-8470.
60. Grotjahn, D. B.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. Combined Effects of Metal and Ligand Capable of Accepting a Proton or Hydrogen Bond Catalyze Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, *20*, 3884-3887.
61. Suzuki, T.; Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. Ruthenium Complex-Catalyzed anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes. *Organic Letters*, **2001**, *3*, *5*, 735-737.

62. Tokunaga, M.; Suzuki, T.; Koga, N.; Fukushima, T.; Horiuchi, A.; Wakatsuki, Y. Ruthenium-Catalyzed Hydration of 1-Alkynes to Give Aldehydes: insight into anti-Markovnikov regiochemistry. *Journal Of The American Chemical Society*, **2001**, *123*, *48*, 11917-11924.
63. Suzuki, T.; Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. Efficient transformation of propargylic alcohols to  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by ruthenium/water under neutral conditions. *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, *42*, 7531-7533.
64. D'alessandro, N.; Deo, M. D.; Bonetti, M.; Tonucci, L.; Morvillo, A.; Bressan, M. Hydration of Propargylic Alcohols by Ruthenium Catalysts, with Dominant Anti-Markovnikov Regioselectivity, Formation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Products and Catalytic Decarbonylation to 1-Alkenes. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, **2004**, *2004*, *4*, 810-817.
65. Chevallier, F.; Breit, B. Self-Assembled Bidentate Ligands for Ru-Catalyzed anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, *10*, 1599-1602.
66. Labonne, A.; Kribber, T.; Hintermann, L. Highly Active in Situ Catalysts for Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes. *Organic Letters*, **2006**, *8*, *25*, 5853-5856.
67. Grotjahn, D. B. Bifunctional Organometallic Catalysts Involving Proton Transfer or Hydrogen Bonding. *Chemistry - A European Journal*, **2005**, *11*, *24*, 7146-7153.
68. Erdmann, H.; Köthner, P. Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, **1898**, *18*, *1*, 48-58.
69. Norman, R. O. C.; Parr, W. J. E.; Thomas, C. B. The reactions of alkynes, cyclopropanes, and benzene derivatives with gold(III). *Journal Of The Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1976**, *18*, 1983-1987.
70. Imi, K.; Imai, K.; Utimoto, K. Regioselective hydration of alkynones by palladium catalysis. *Tetrahedron Letters*, **1987**, *28*, *27*, 3127-3130.



71. Fukuda, Y.; Utimoto, K. Effective transformation of unactivated alkynes into ketones or acetals with a gold(III) catalyst. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1991**, *56*, *11*, 3729-3731.
72. Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. Cationic Gold(I) Complexes: highly efficient catalysts for the addition of alcohols to alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, *37*, *10*, 1415-1418.
73. Deetlefs, M.; Raubenheimer, H.G.; Esterhuysen, M.W. Stoichiometric and catalytic reactions of gold utilizing ionic liquids. *Catalysis Today*, **2002**, *72*, *1-2*, 29-41.
74. Casado, R.; Contel, M.; Laguna, M.; Romero, P.; Sanz, S. Organometallic Gold(III) Compounds as Catalysts for the Addition of Water and Methanol to Terminal Alkynes. *Journal Of The American Chemical Society*, **2003**, *125*, *39*, 11925-11935.
75. Zhou, C.-Y.; Chan, P. W. H.; Che, C.-M. Gold(III) Porphyrin-Catalyzed Cycloisomerization of Allenones. *Organic Letters*, **2006**, *8*, *2*, 325-328.
76. Frémont, P. D.; Singh, R.; Stevens, E. D.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. Synthesis, Characterization and Reactivity of N-Heterocyclic Carbene Gold(III) Complexes. *Organometallics*, **2007**, *26*, *6*, 1376-1385.
77. Nguyen, T.; Seon-Meniél, B.; Jullian, J.-C.; Figadere, B. Gold-Catalyzed Regioselective Hydration of Homopropargyl Alcohols Followed by Diastereoselective Reduction: an easy access to cis 2,5-disubstituted tetrahydrofurans. *Letters In Organic Chemistry*, **2009**, *6*, *8*, 630-636.
78. Schneider, S. K.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E. Synthesis of the First Gold(I) Carbene Complex with a Gold-Oxygen Bond— First Catalytic Application of Gold(I) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **2003**, *629*, *1213*, 2363-2370.
79. Roembke, P.; Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. Application of (phosphine)gold(I) carboxylates, sulfonates and related compounds as highly efficient catalysts for the hydration of alkynes. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, *212*, *1-2*, 35-42.

80. Roithová, J.; Hrušák, J.; Schröder, D.; Schwarz, H. A gas-phase study of the gold-catalyzed coupling of alkynes and alcohols. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, *358*, *14*, 4287-4292.
81. Sanz, S.; Jones, L. A.; Mohr, F.; Laguna, M. Homogenous Catalysis with Gold: efficient hydration of phenylacetylene in aqueous media. *Organometallics*, **2007**, *26*, *4*, 952-957.
82. Fujita, K.-I.; Kujime, M.; Muraki, T. Synthesis of Water-Soluble Dendritic Phosphine Ligands and Their Application to Hydration of Alkynes in Aqueous Media. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **2009**, *82*, *2*, 261-266.
83. Leyva, A.; Corma, A. Isolable Gold(I) Complexes Having One Low-Coordinating Ligand as Catalysts for the Selective Hydration of Substituted Alkynes at Room Temperature without Acidic Promoters. *The Journal Of Organic Chemistry*, **2009**, *74*, *5*, 2067-2074.
84. Marion, N.; Ramón, R. S.; Nolan, S. P. [(NHC)Au<sup>I</sup>]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings. *Journal Of The American Chemical Society*, **2008**, *131*, *2*, 448-449.
85. Khin, C.; Hashmi, A. S. K.; Rominger, F. Gold(I) Complexes of P,N Ligands and Their Catalytic Activity. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, **2010**, *2010*, *7*, 1063-1069.
86. Hashmi, A. S. K.; Hengst, T.; Lothschütz, C.; Rominger, F. New and Easily Accessible Nitrogen Acyclic Gold(I) Carbenes: structure and application in the gold-catalyzed phenol synthesis as well as the hydration of alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2010**, *352*, *8*, 1315-1337.
87. Avshu, A.; O'sullivan, R. D.; Parkins, A. W.; Alcock, N. W.; Countryman, R. M.. Reaction of silver ion with [ML<sub>2</sub>X<sub>2</sub>](L = amine or phosphine; M = Pd or Pt; X = I, Cl, or SCN) leading to orthometallation and catalytic activity. X-ray structure of ab-(2-aminomethyl)phenyl-c-carbonyl-d-iodoplatinum(II). *Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions*, **1983**, *8*, 1619-1624.

88. Utimoto, K. Palladium catalyzed synthesis of heterocycles. *Pure And Applied Chemistry*, **1983**, *55*, *11*, 1845-1852.
89. Fukuda, Y.; Shiragami, H.; Utimoto, K.; Nozaki, H. Synthesis of substituted furans by palladium-catalyzed cyclization of acetylenic ketones. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1991**, *56*, *20*, 5816-5819.
90. Compain, P.; Goré, J.; Vatele, J.-M. Palladium(II)-catalyzed formation of  $\gamma$ -butyrolactones from 4-trimethylsilyl-3-alkyn-1-ols: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, **1996**, *52*, *31*, 10405-10416.
91. Zeni, G.; Larock, R. C. Synthesis of Heterocycles via Palladium  $\pi$ -Olefin and  $\pi$ -Alkyne Chemistry. *Chemical Reviews*, **2004**, *104*, *5*, 2285-2310.
92. Francisco, L. W.; Moreno, D. A.; Atwood, J. D. Synthesis, Characterization, and Reaction Chemistry of  $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_2$ , an Alkyne Hydration Catalyst. *Organometallics*, **2001**, *20*, *20*, 4237-4245.
93. Chatt, J.; Guy, R. G.; Duncanson, L. A. 176. Complexes of acetylenes with platinum(II). Part I. Alkynes. *Journal Of The Chemical Society*, **1961**, 827-834.
94. Hiscox, W.; Jennings, P. W. Catalytic hydration of alkynes with Zeise's dimer. *Organometallics*, **1990**, *9*, *7*, 1997-1999.
95. Hartman, J. W.; Hiscox, W. C.; Jennings, P. W. Catalytic hydration of alkynes with platinum(II) complexes. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1993**, *58*, *26*, 7613-7614.
96. Jennings, P.W.; Hartman, J.W.; Hiscox, W.C. Alkyne hydration using Pt(II) catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, *222*, *1-2*, 317-322.
97. Badrieh, Y.; Kayyal, A.; Blum, J. Rearrangement, hydrochlorination and hydration of conjugated alkynones by platinum(IV) compounds under homogeneous and under biphasic conditions. *Journal Of Molecular Catalysis*, **1992**, *75*, *2*, 161-167.
98. Baidossi, W.; Lahav, M.; Blum, J. Hydration of Alkynes by a  $\text{PtCl}_4\text{-CO}$  Catalyst. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1997**, *62*, *3*, 669-672.

99. Israelsohn, O.; Vollhardt, K. P. C.; Blum, J. Further studies on hydration of alkynes by the PtCl<sub>4</sub>-CO catalyst. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *184*, 1-2, 1-10.
100. Lucey, D. W.; Atwood, J. D. Insight into the Selective Room-Temperature Platinum(II) Catalytic Hydration of Alkynes in Water. *Organometallics*, **2002**, *21*, 12, 2481-2490.
101. James, B. R.; Rempel, G. L. Hydration of acetylenes catalyzed by rhodium(III) chloride complexes. *Journal Of The American Chemical Society*, **1969**, *91*, 4, 863-865.
102. Blum, J.; Huminer, H.; Alper, H. Alkyne hydration promoted by RhCl<sub>3</sub> and quaternary ammonium salts. *Journal Of Molecular Catalysis*, **1992**, *75*, 2, 153-160.
103. Setty-Fichman, M.; Sasson, Y.; Blum, J. Double bond migration, cyclohexadiene disproportionation and alkyne hydration by Dowex® 1-RhCl<sub>3</sub> ion pair catalysts. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**, *126*, 1, 27-36.
104. Hirabayashi, T.; Okimoto, Y.; Saito, A.; Morita, M.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. Iridium complex-catalyzed addition of water and alcohols to non-activated terminal alkynes. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 10, 2231-2234.
105. Park, J.; Yeon, J.; Lee, P. H.; Lee, K. Iron-catalyzed indirect hydration of alkynes in presence of methanesulfonic acid. *Tetrahedron Letters*, **2013**, *54*, 33, 4414-4417.
106. Harman, W. D.; Dobson, J. C.; Taube, H. Alkyne addition reactions on pentaammineosmium(II): the formation of  $\pi$ -enol and  $\pi$ -vinyl ether complexes. *Journal Of The American Chemical Society*, **1989**, *111*, 8, 3061-3062.
107. Ackermann, L.; Kaspar, L. T. TiCl<sub>4</sub>-Catalyzed Indirect Anti-Markovnikov Hydration of Alkynes: application to the synthesis of benzo[b]furans. *The Journal Of Organic Chemistry*, **2007**, *72*, 16, 6149-6153.
108. Tokita, Y.; Okamoto, A.; Nishiwaki, K.; Kobayashi, M.; Nakamura, E. Kinetics of Copper(I)-Catalyzed Dimerization and Hydration of Acetylene in Water. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **2004**, *77*, 7, 1395-1399.

109. Jadhav, A. M.; Gawade, S. A.; Vasu, D.; Dateer, R. B.; LIU, R.-S. Zn<sup>II</sup>- and Au<sup>I</sup>-Catalyzed Regioselective Hydrative Oxidations of 3-En-1-yne with Selectfluor: realization of 1,4-dioxo and 1,4-oxohydroxy functionalizations. *Chemistry - A European Journal*, **2014**, *20*, 7, 1813-1817.
110. Easton, N. R.; Cassady, D. R.; Dillard, R. D. Acetylenic Amines. XII. Some New Reactions of Acylaminoacetylenes. *The Journal Of Organic Chemistry*, **1965**, *30*, 9, 3084-3088.
111. Pale, P.; Chuche, J. Silver-Catalyzed Cyclization of Acetylenic Alcohols: synthesis of functionalized 2-methylene-oxolanes. *European Journal Of Organic Chemistry*, **2000**, *2000*, 6, 1019-1025.
112. Chen, Z.; Li, J.; Jiang, H.; Zhu, S.; Li, Y.; Qi, C. Silver-Catalyzed Difunctionalization of Terminal Alkynes: highly regio- and stereoselective synthesis of (z)- $\beta$ -haloenol acetates. *Organic Letters*, **2010**, *12*, 14, 3262-3265.
113. Kataoka, Y.; Matsumoto, O.; Tani, K. Stereoselective Addition of Alcohol to Acetylenecarboxylate Catalyzed by Silver(I) Salt. *Chemistry Letters*, **1996**, *25*, 9, 727-728.
114. Almásy, A.; Nagy, C. E.; Bényei, A. C.; Joó, F. Novel Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes: homogeneous gold catalysis for the hydration of terminal alkynes in aqueous media. *Organometallics*, **2010**, *29*, 11, 2484-2490.
115. Ghosh, N.; Nayak, S.; Prabagar, B.; Sahoo, A. K. Regioselective Hydration of Terminal Halo-Substituted Propargyl Carboxylates by Gold Catalyst: synthesis of  $\alpha$ -acyloxy  $\alpha'$ -halo ketones. *The Journal Of Organic Chemistry*, **2014**, *79*, 6, 2453-2462.
116. Xing, Y.; Zhang, M.; Ciccarelli, S.; Lee, J.; Catano, B. Au<sup>III</sup>-Catalyzed Formation of  $\alpha$ -Halomethyl Ketones from Terminal Alkynes. *European Journal Of Organic Chemistry*, **2017**, *2017*, 4, 781-785.
117. Thuong, M. B. T.; Mann, A.; Wagner, A. Mild chemo-selective hydration of terminal alkynes catalysed by AgSbF<sub>6</sub>. *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 3, 434-436.

118. Chen, Z.-W.; Ye, D.-N.; Qian, Y.-P.; Ye, M.; Liu, L.-X. Highly efficient  $\text{AgBF}_4$ -catalyzed synthesis of methyl ketones from terminal alkynes. *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 30, 6116-6120.
119. Xiang, J.; Yi, N.; Wang, R.; Lu, L.; Zou, H.; Pan, Y.; He, W. Synthesis of  $\beta$ -ketophosphonates via  $\text{AgNO}_3$ -catalyzed hydration of alkynylphosphonates: a rate-enhancement effect of methanol. *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 4, 694-699.
120. Rubio-Marqués, P.; Rivero-Crespo, M. A.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. Well-Defined Noble Metal Single Sites in Zeolites as an Alternative to Catalysis by Insoluble Metal Salts. *Journal Of The American Chemical Society*, **2015**, *137*, 36, 11832-11837.
121. Detreköy, E.; Onyestyák, Gy.; Kalló, D. Hydration of acetylene on  $\text{Cd}^{2+}$  exchanged zeolites. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, **1981**, *15*, 4, 443-450.
122. Kalló, D.; Onyestyák, Gy. Structural and compositional effects on the catalytic activity of Cd-zeolites in the hydration of acetylene. *Studies In Surface Science And Catalysis*, **1995**, 435-440.
123. Finiels, A.; Geneste, P.; Marichez, F.; Moreau, P. Hydration reaction of alkynes catalyzed by zeolites. *Catalysis Letters*, **1989**, 2, 3, 181-184.
124. Onyestyák, G.; Kalló, D. Interactions of reactants in hydration of acetylene on Cd-zeolite catalysts. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, *106*, 1-2, 103-108.
125. Finiels, A.; Geneste, P.; Lasperas, M.; Marichez, F.; Moreau, P. Triple Bond Hydration Using Zeolites as Catalysts. *Studies In Surface Science And Catalysis*, **1991**, 565-571.
126. Finiels, A.; Geneste, P.; Lecomte, J.; Marichez, F.; Moreau, C.; Moreau, P. Role of hydrophobic effects in organic reactions catalysed by zeolites. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, *148*, 1-2, 165-172.
127. Mamedá, N.; Peraka, S.; Marri, M. R.; Kodumuri, S.; Chevella, D.; Gutta, N.; Nama, N. Solvent-free hydration of alkynes over H $\beta$  zeolite. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *505*, 213-216.

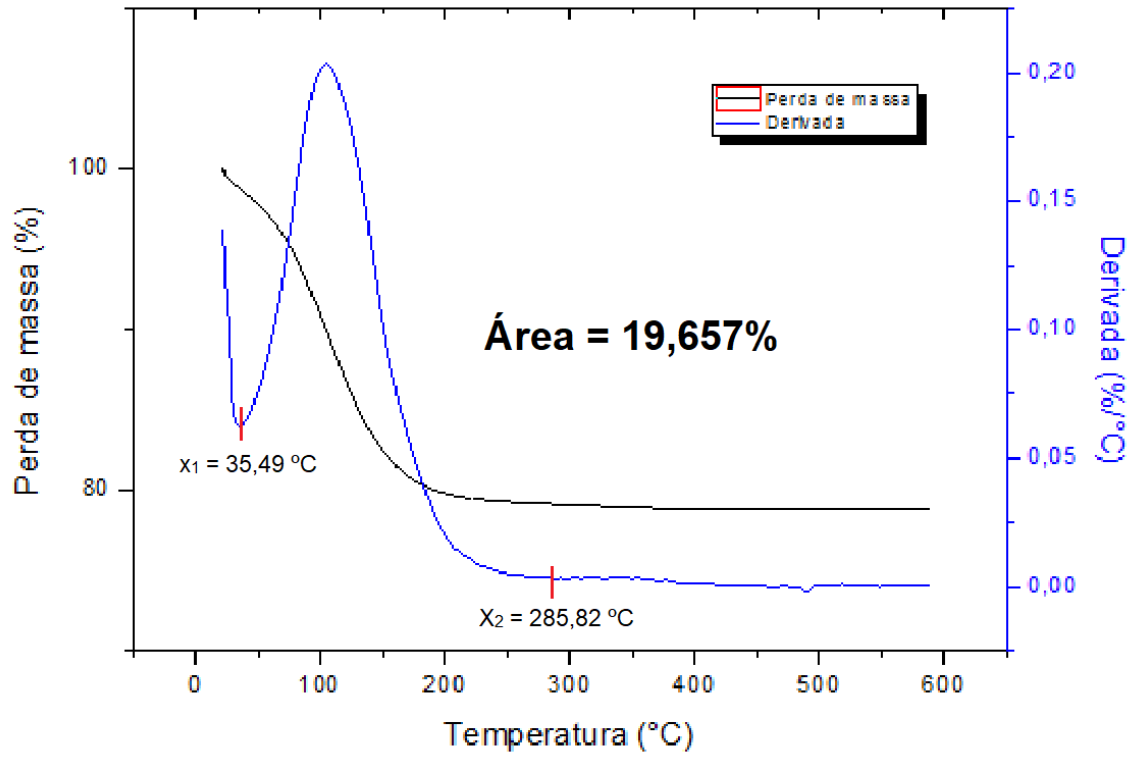
128. Xu, S.; Yun, Z.; Feng, Y.; Tang, T.; Fang, Z.; Tang, T. Zeolite Y nanoparticle assemblies with high activity in the direct hydration of terminal alkynes. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 74, 69822-69827.
129. Sarmah, B.; Srivastava, R.; Satpati, B. Highly Efficient Silver Nanoparticles Supported Nanocrystalline Zirconosilicate Catalyst for the Epoxidation and Hydration Reactions. *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 5, 1047-1056.
130. Jafar, J. J.; Budd, P. M. Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes. *Microporous Materials*, **1997**, *12*, 4-6, 305-311.
131. Munthali, M. W.; Elsheikh, M. A.; Johan, E.; Matsue, N. Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites. *Molecules*, **2014**, *12*, 19, 20468-20481.
132. Ma, Z.; Zaera, F. Heterogeneous Catalysis by Metals. In: KING, R. Bruce et al. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
133. Flanigen, E. M. Molecular sieve zeolite technology - the first twenty-five years. *Pure And Applied Chemistry*, **1980**, *9*, 52, 2191-2211.
134. Bhatia, S. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. Boca Raton, Florida: Crc Press, 1989. 304 p.
135. Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S. **Zeolites and Catalysis: synthesis, reactions and applications**. Weinheim: Wiley-Vch, 2010. 918 p.
136. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, STRUCTURE COMMISSION. **Database of Zeolite Structures**. 2017. Disponível em: <[https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)>. Acesso em: 31/05/2022.
137. Costenoble, M. L.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. Location of cations in synthetic zeolites X and Y. Part 4.—Exchange limiting factors for Ca<sup>2+</sup> in zeolite Y. *Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1976**, *72*, 1877-1883.
138. Parise, J. B.; Corbin, D. R.; Abrams, L.; Cox, D. E. Structure of dealuminated Linde Y-zeolite; Si<sub>139.7</sub>Al<sub>52.3</sub>O<sub>384</sub> and Si<sub>173.1</sub>Al<sub>18.9</sub>O<sub>384</sub>: presence of non-framework al

- species. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1984**, 40, 9, 1493-1497.
139. Higgins, J. B.; Lapierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. The framework topology of zeolite beta. *Zeolites*, **1988**, 8, 6, 446-452.
140. Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, **1978**, 272, 5652, 437-438.
141. Martinez-Ortigosa, J.; Lopes, C. W.; Agostini, G.; Palomares, A. E.; Blasco, T.; Rey, F. AgY zeolite as catalyst for the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub>. *Microporous And Mesoporous Materials*, **2021**, 323, 111230.
142. ZEOLYST INTERNATIONAL. Disponível em <<https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.html>>. Acesso em: 31/05/2022.
143. Didó, C. A.; Coelho, F. L.; Closs, M. B.; Deon, M.; Horowitz, F.; Bernardi, F.; Schneider, P. H.; Benvenuti, E. V. Strategy to isolate ionic gold sites on silica surface: increasing their efficiency as catalyst for the formation of 1,3-diynes. *Applied Catalysis A: General*, **2020**, 594, 117444.
144. Vafaezadeh, M.; Hashemi, M. M. Polyethylene glycol (PEG) as a green solvent for carbon-carbon bond formation reactions. *Journal Of Molecular Liquids*, **2015**, 207, 73-79.
145. Perrin, D.; Armarengo, W. L. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, New York, 1996.
146. Kuhn, M.; Falk, F. C.; Paradies, J. Palladium-Catalyzed C-S Coupling: access to thioethers, benzo[b]thiophenes, and thieno[3,2-b]thiophenes. *Organic Letters*, **2011**, 13, 15, 4100-4103.
147. Lopes, E. F.; Dalberto, B. T.; Perin, G.; Alves, D.; Barcellos, T.; Lenardão, E. J. Synthesis of Terminal Ethynyl Aryl Selenides and Sulfides Based on the Retro-Favorskii Reaction of Hydroxypropargyl Precursors. *Chemistry - A European Journal*, **2017**, 23, 55, 13760-13765.

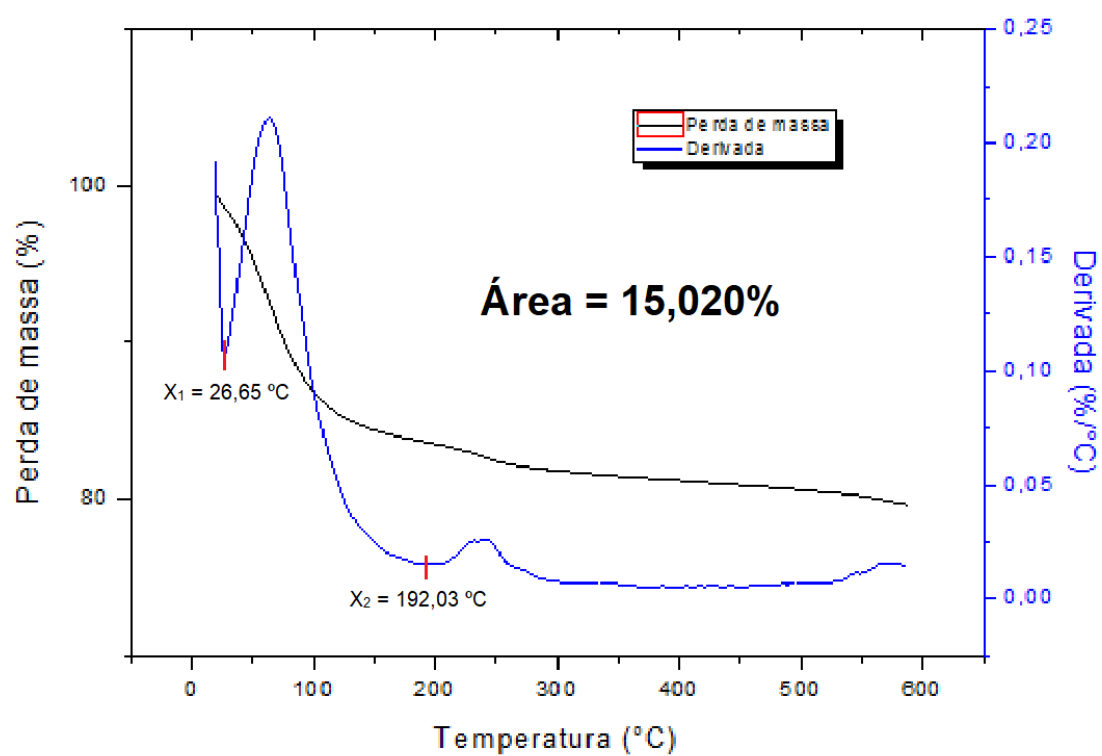


## 8 ANEXOS

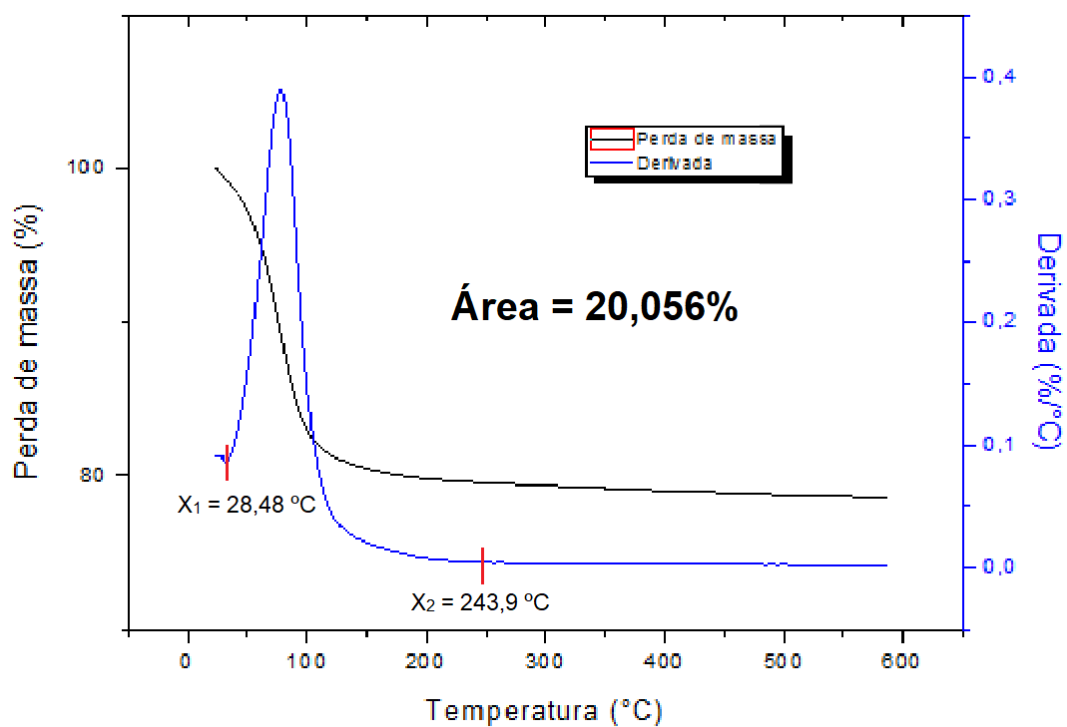
ANEXO 1 – Gráfico das curvas de TGA de perda de massa, derivada da perda da massa e área sob a curva para o material zeolítico AgFAU



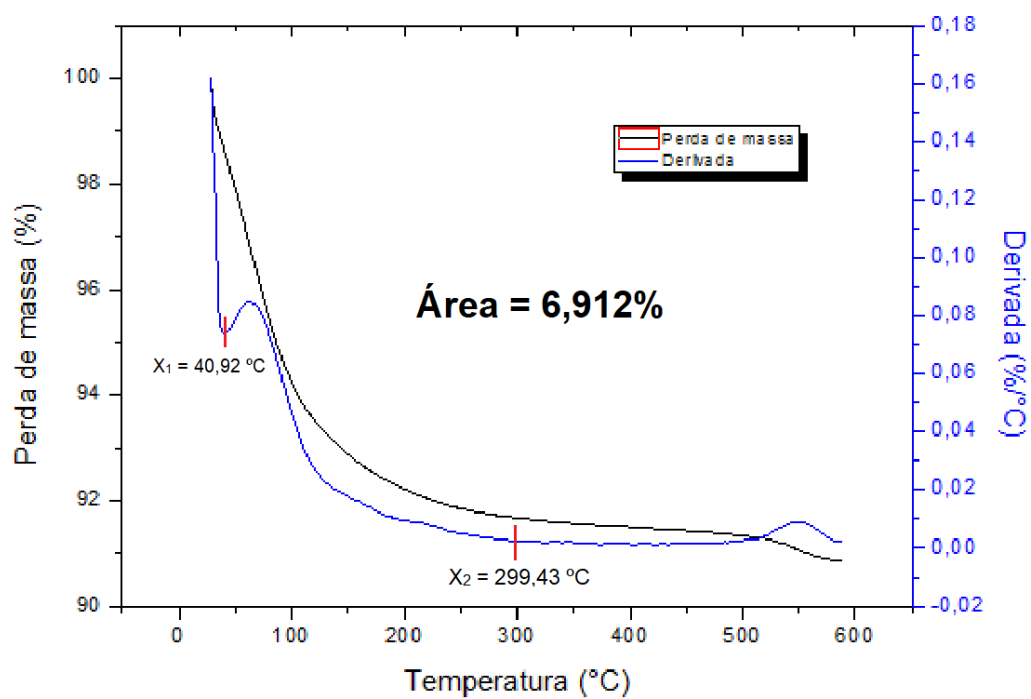
ANEXO 2 – Gráfico das curvas de TGA de perda de massa, derivada da perda da massa e área sob a curva para o material zeolítico Ag $\beta$



ANEXO 3 – Gráfico das curvas de TGA de perda de massa, derivada da perda da massa e área sob a curva para o material zeolítico AgUSY

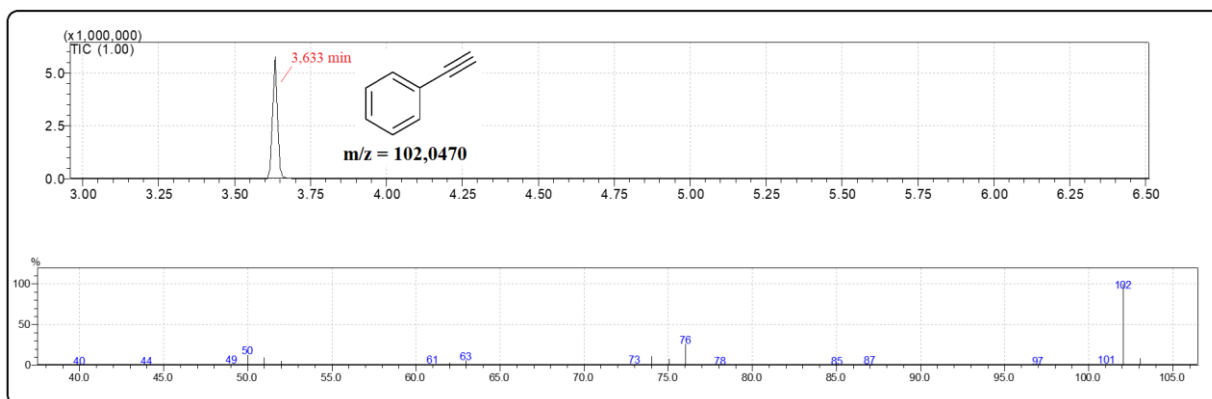


ANEXO 4 – Gráfico das curvas de TGA de perda de massa, derivada da perda da massa e área sob a curva para o material zeolítico AgZSM-5

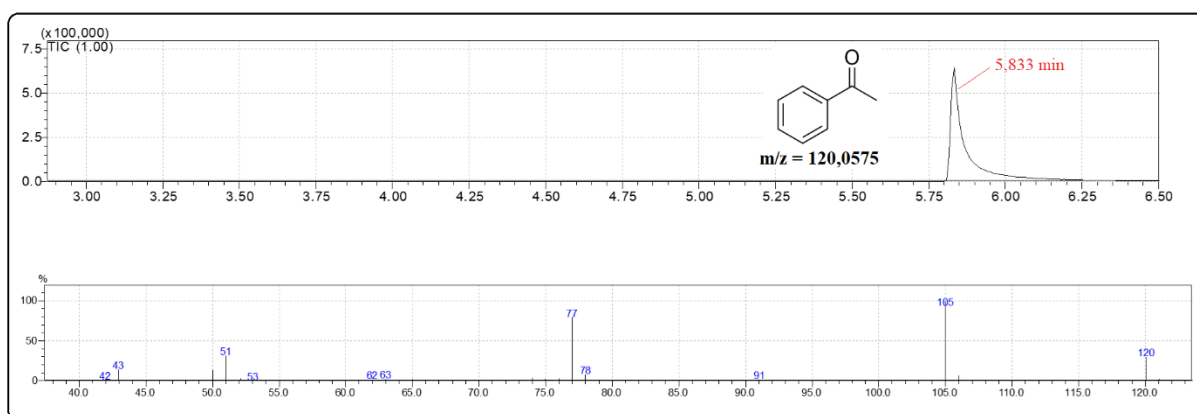


ANEXO 5 – Cromatogramas e espectros de massas para o fenilacetileno (**1c**), para a acetofenona (**2c**) e para a reação de hidratação do composto **1c** nas condições reacionais otimizadas.

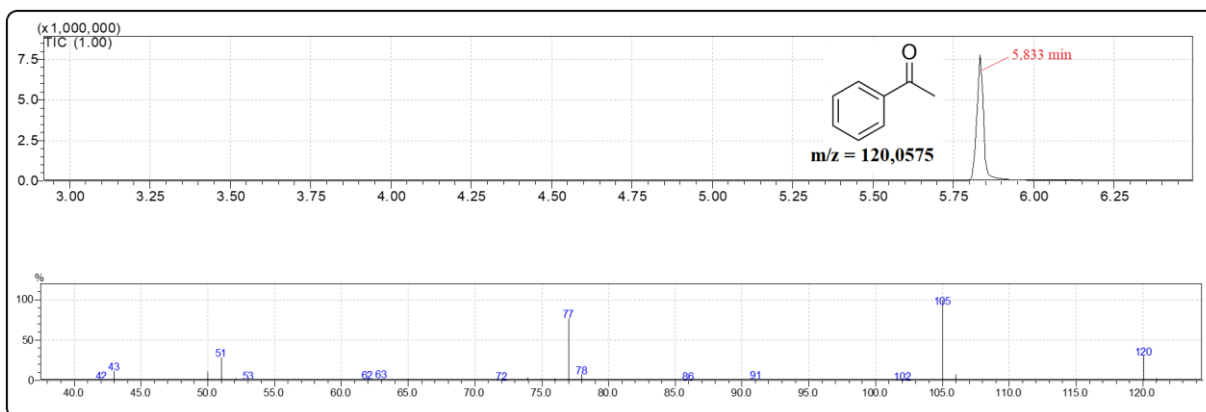
Cromatograma 1 – Dados para o composto **1c**



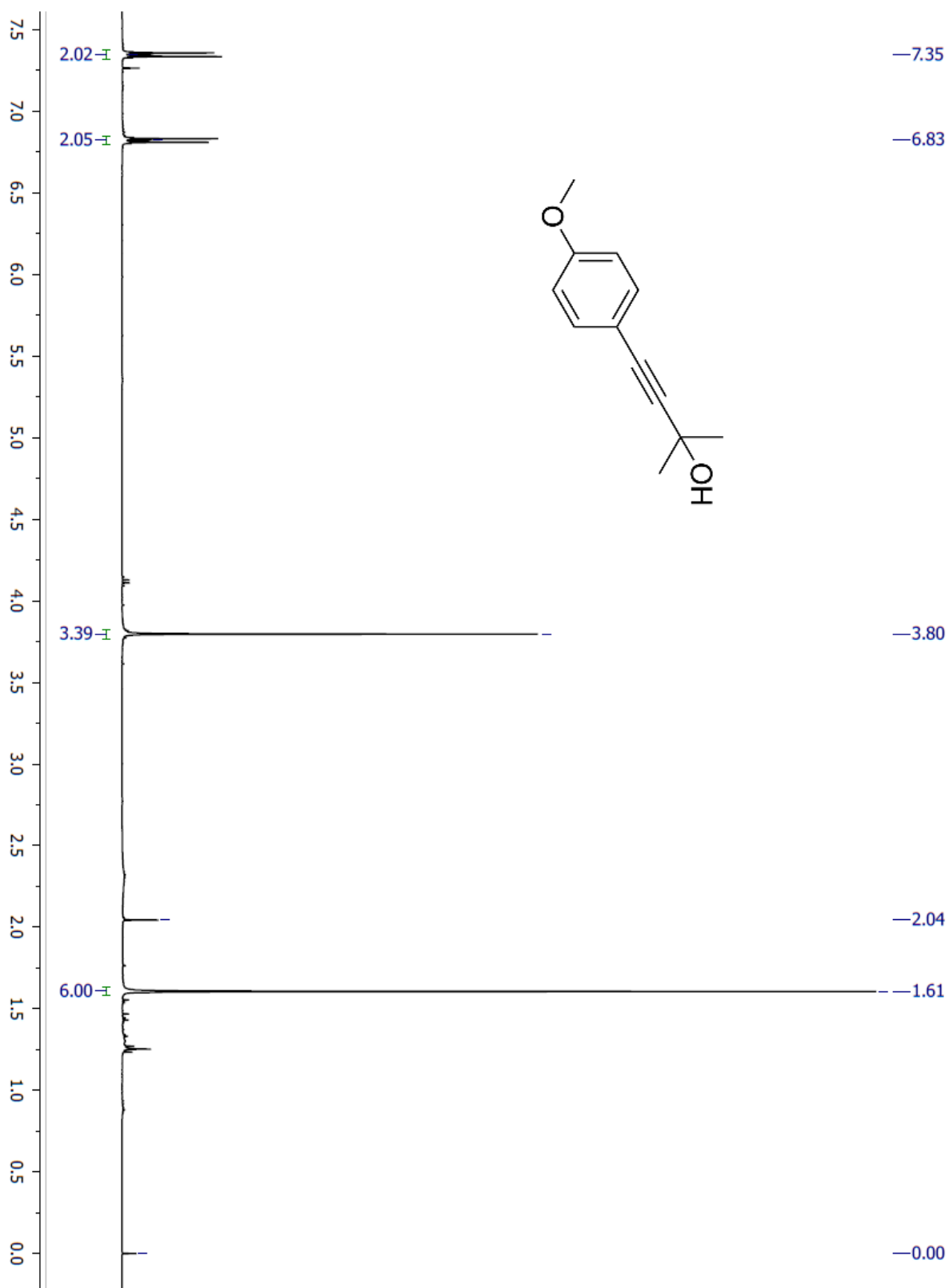
Cromatograma 2 – Dados para o composto **2c**



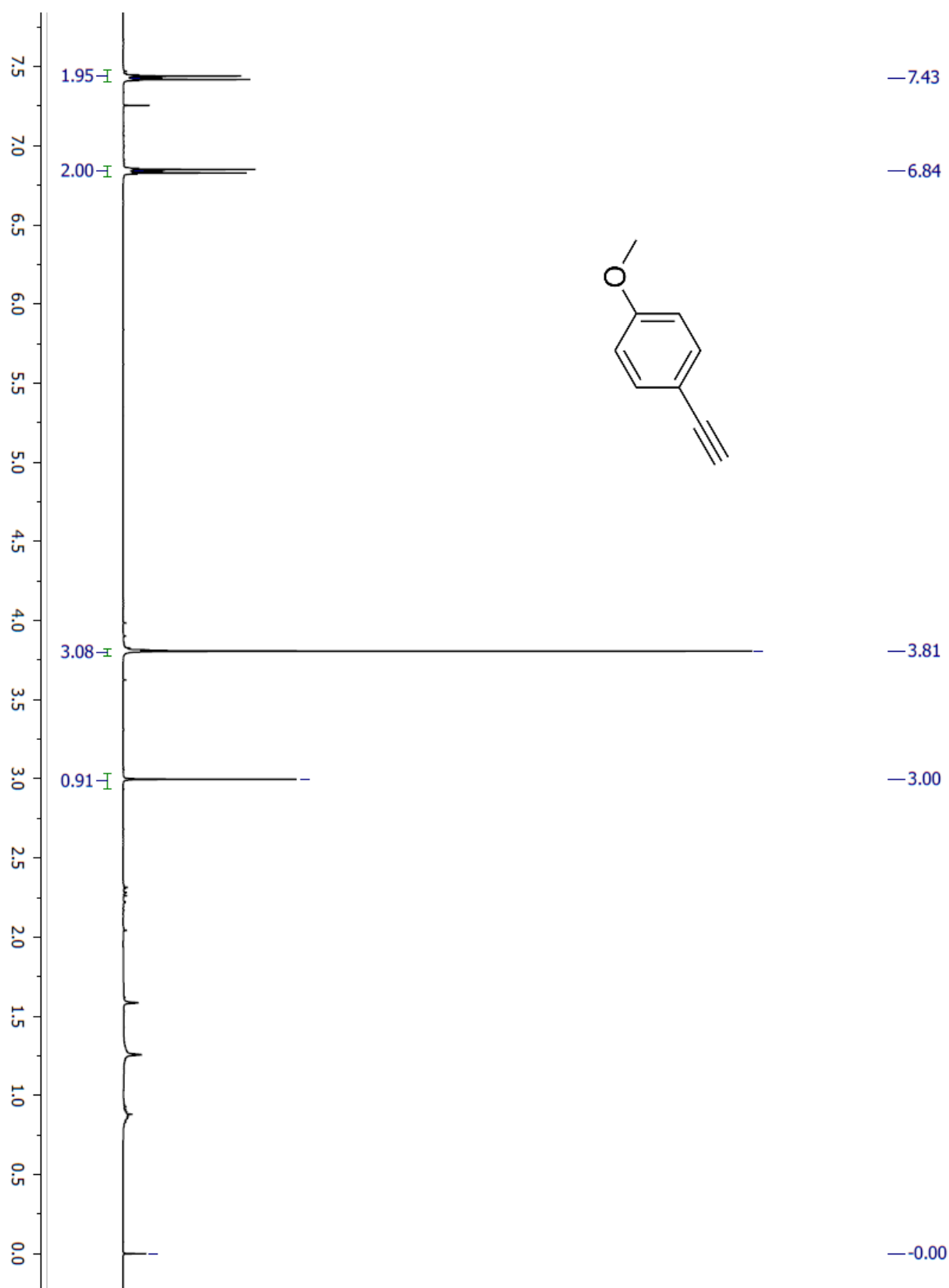
Cromatograma 3 – Dados para a reação de hidratação do fenilacetileno (**1c**) à acetofenona (**2c**) nas condições reacionais otimizadas



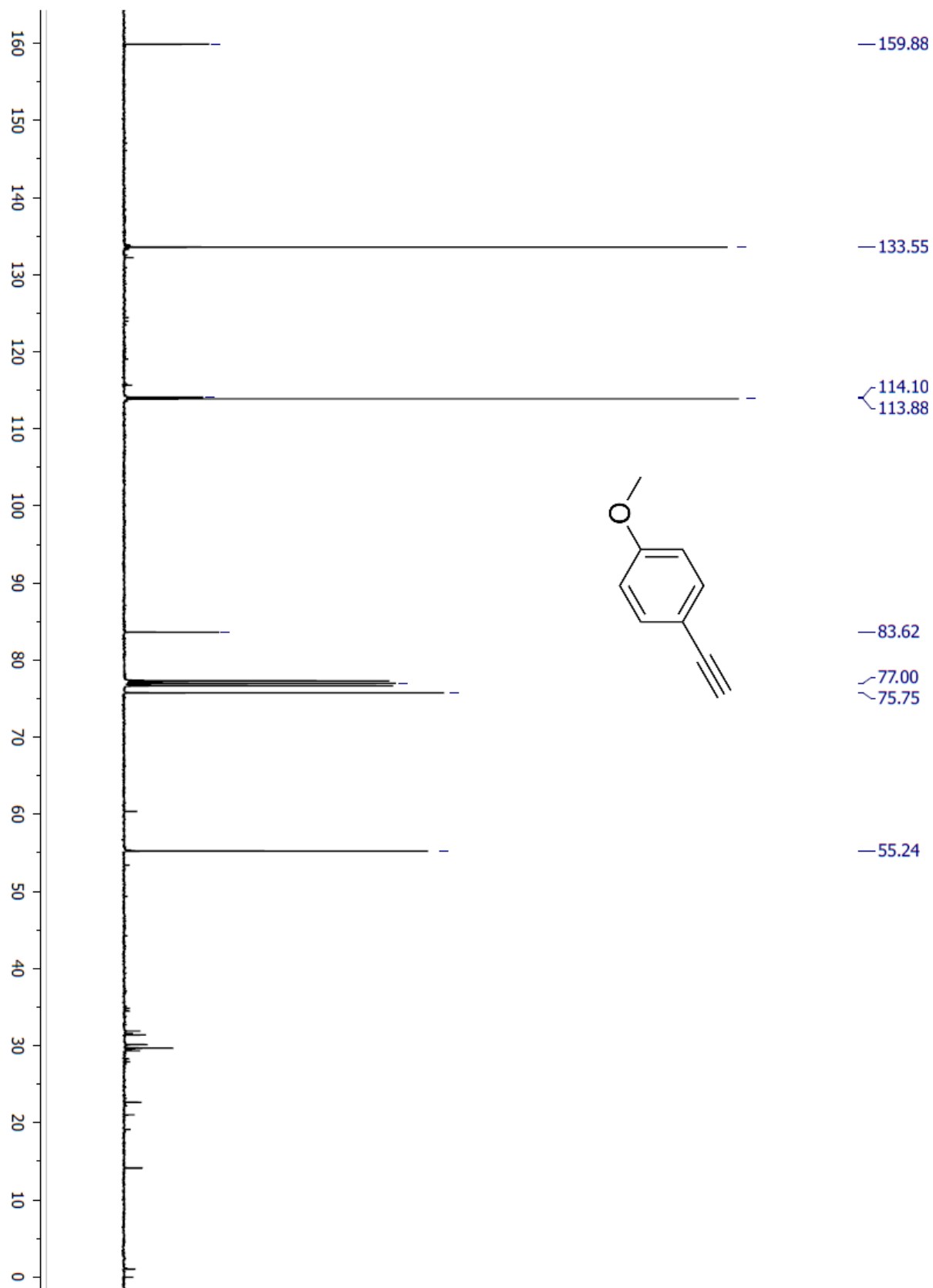
ANEXO 6 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 4-(4-metóxfenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**22**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



ANEXO 7 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 4-etinilanisol (**1d**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

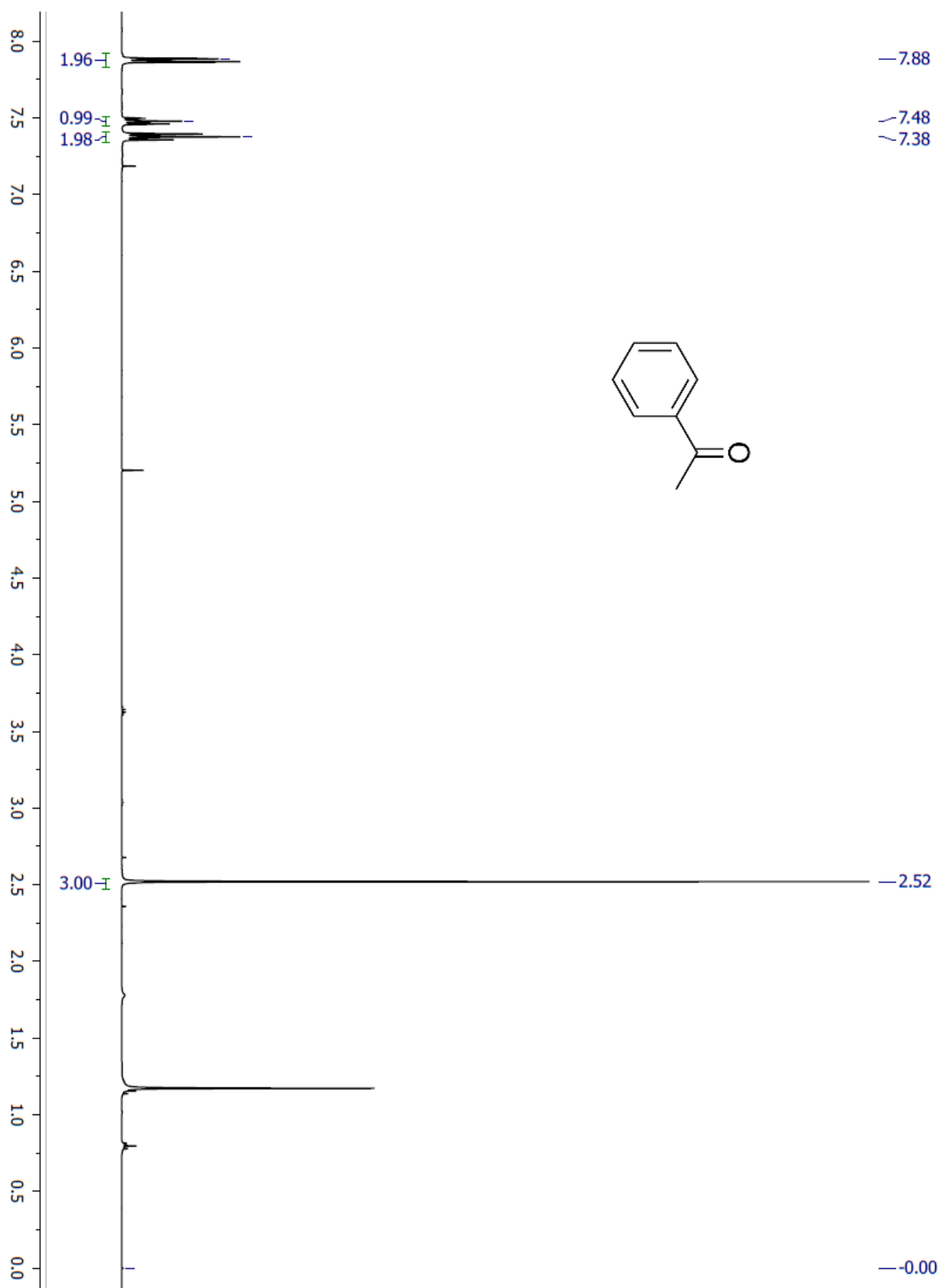


ANEXO 8 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o 4-etinilanisol (**1d**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

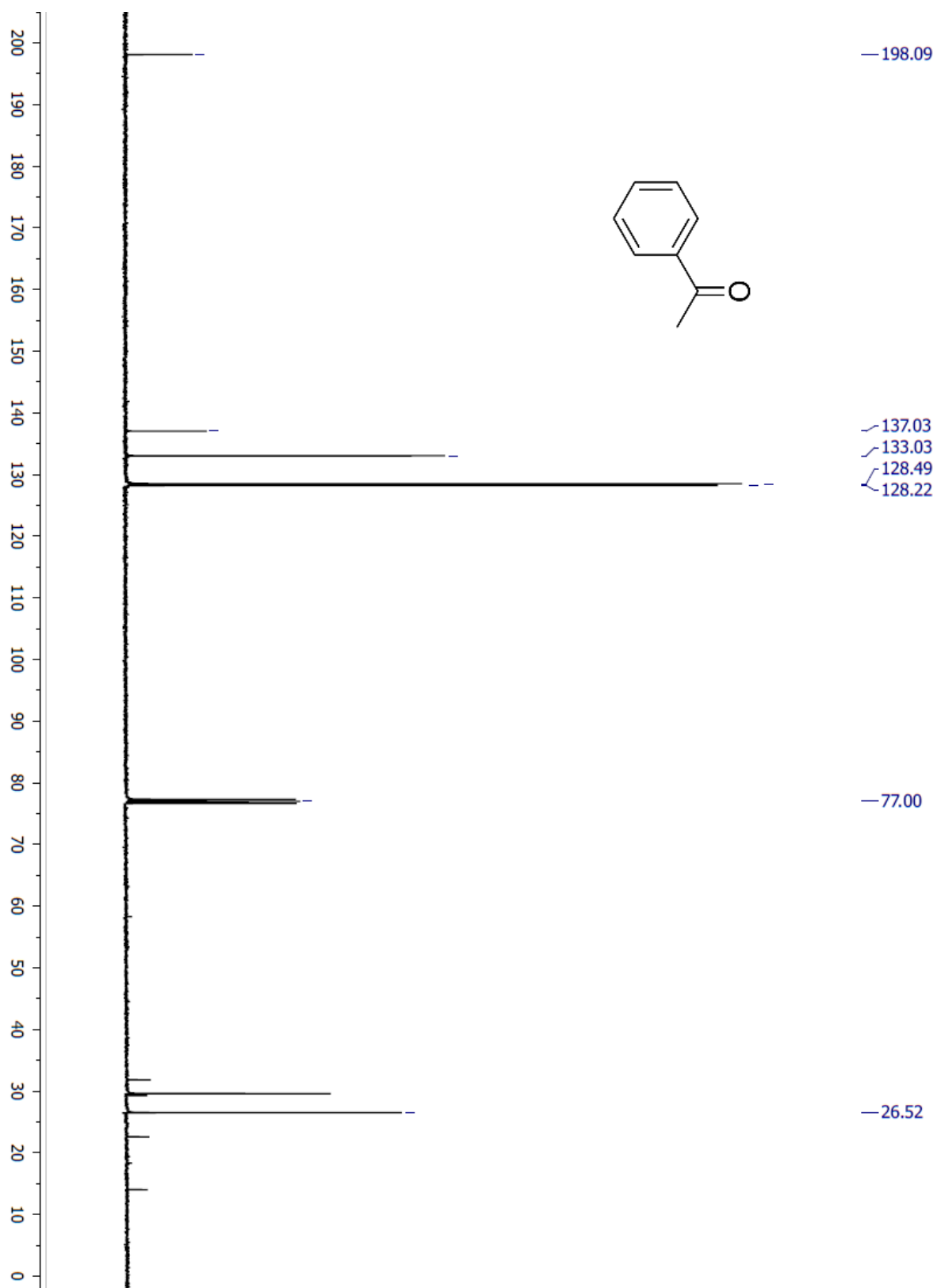




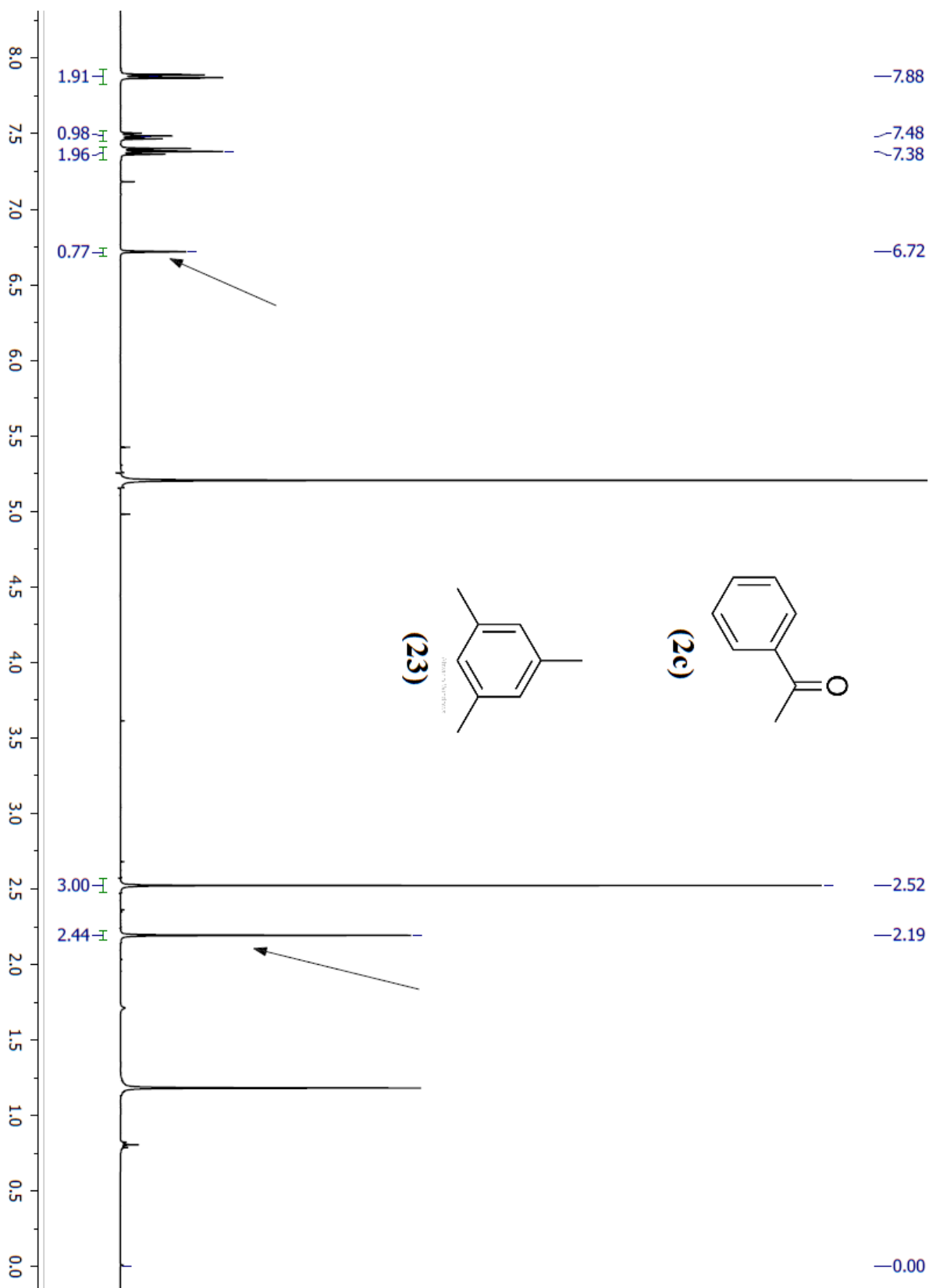
ANEXO 9 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a acetofenona (**2c**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



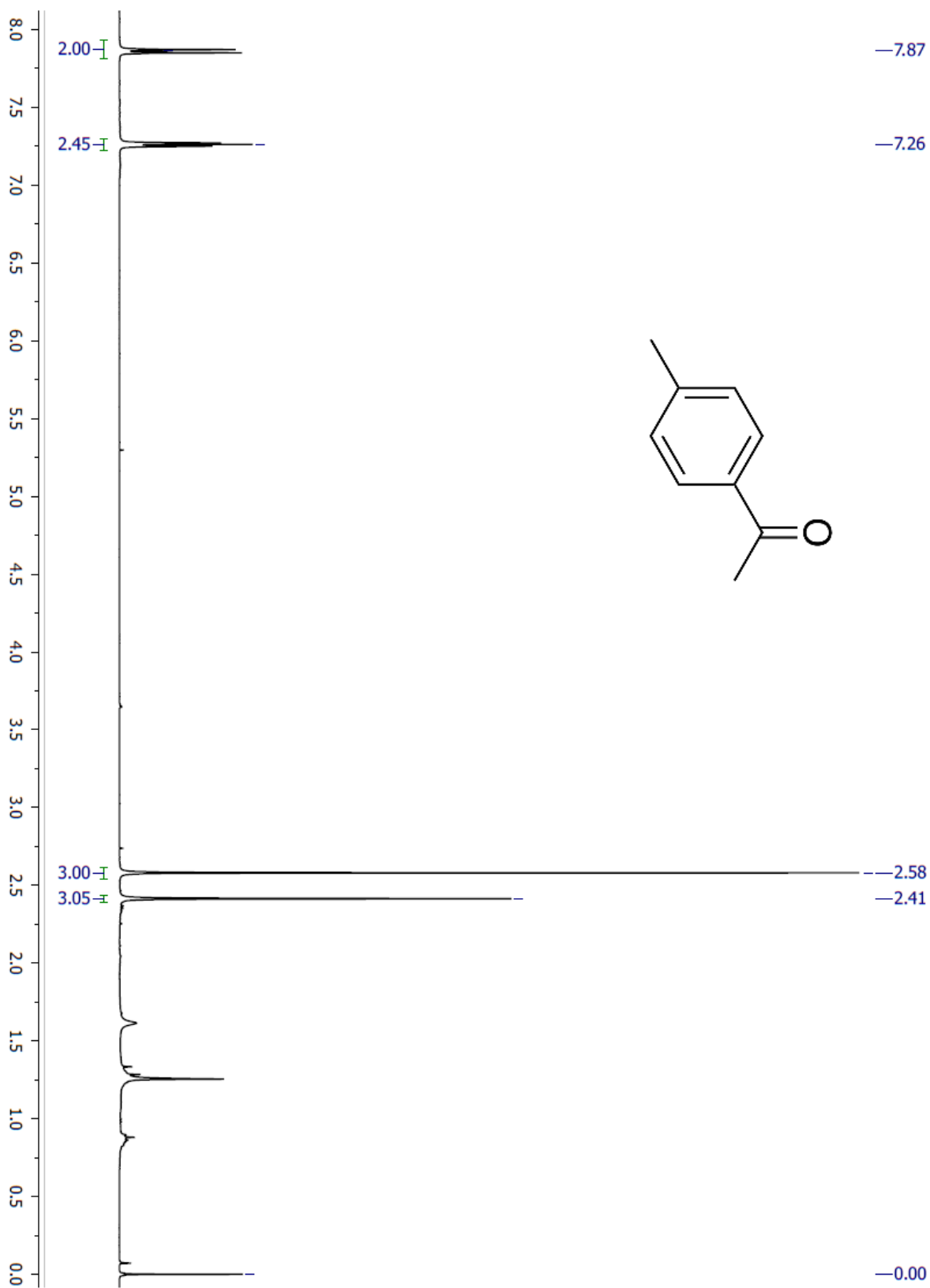
ANEXO 10 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a acetofenona (**2c**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



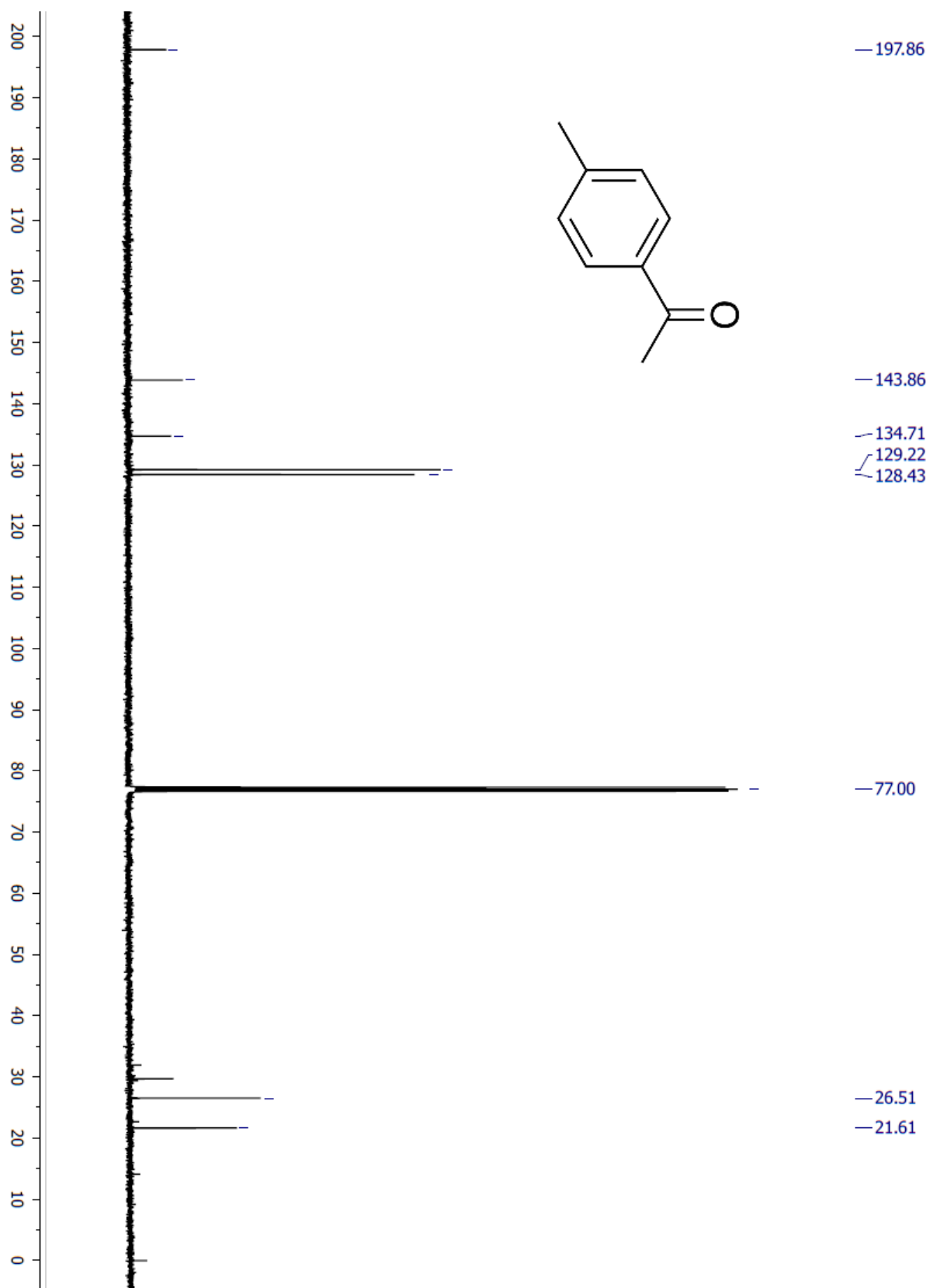
ANEXO 11 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a acetofenona (**2c**) após adição de mesitileno (**23**), em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz (sinais para o composto **23** indicados com setas)



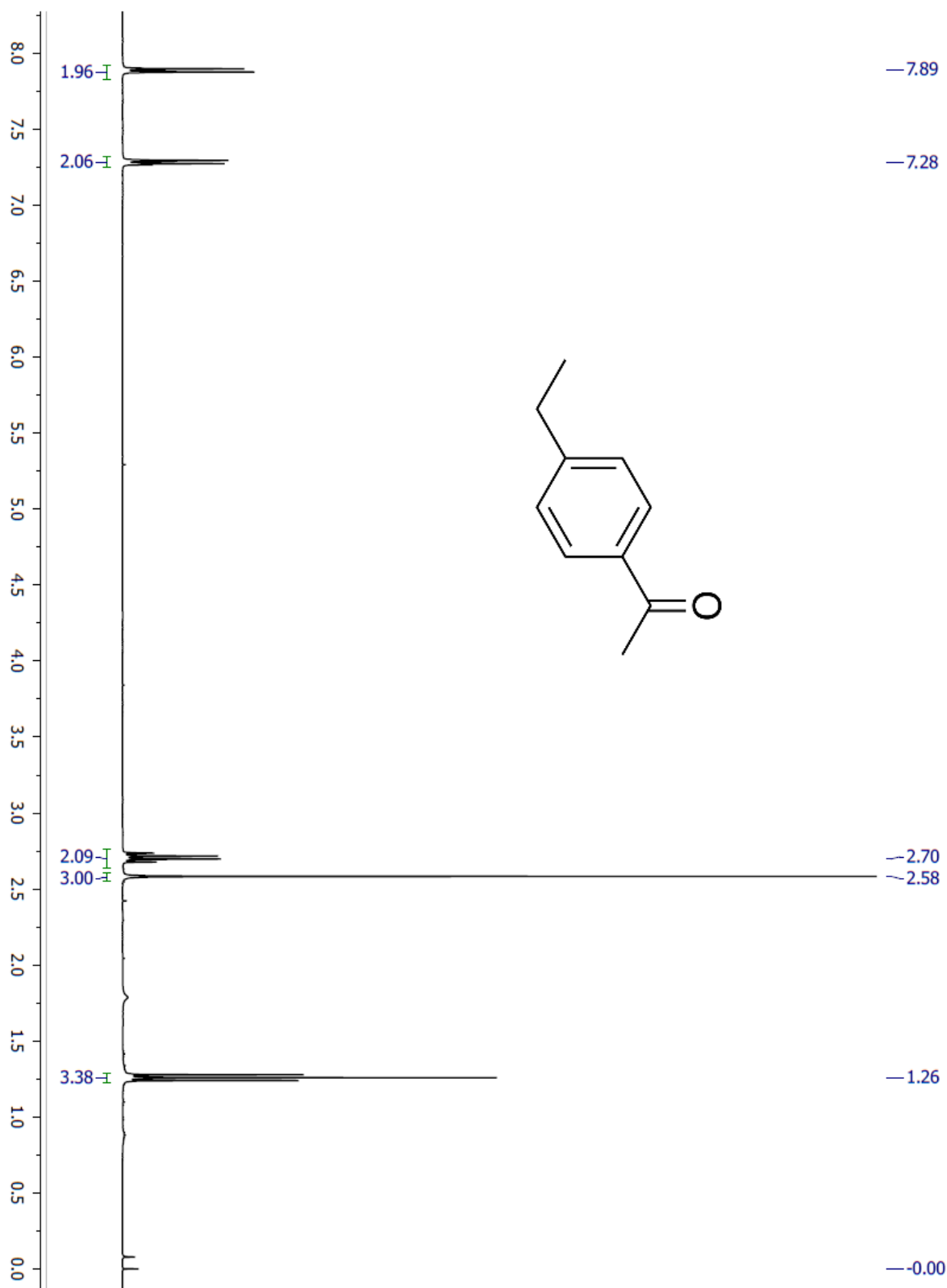
ANEXO 12 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 4'-metilacetofenona (**2g**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



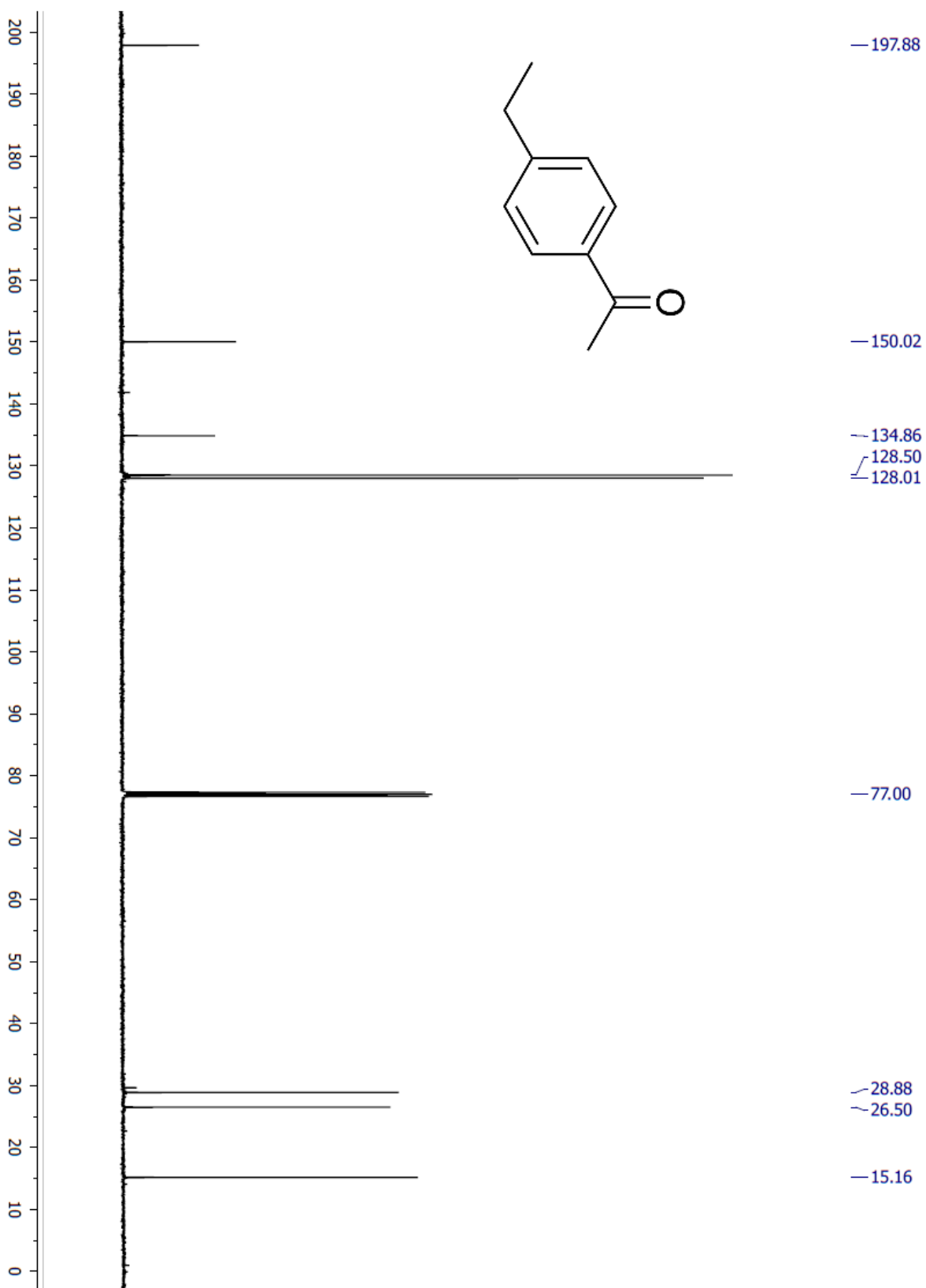
ANEXO 13 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 4'-metilacetofenona (**2g**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



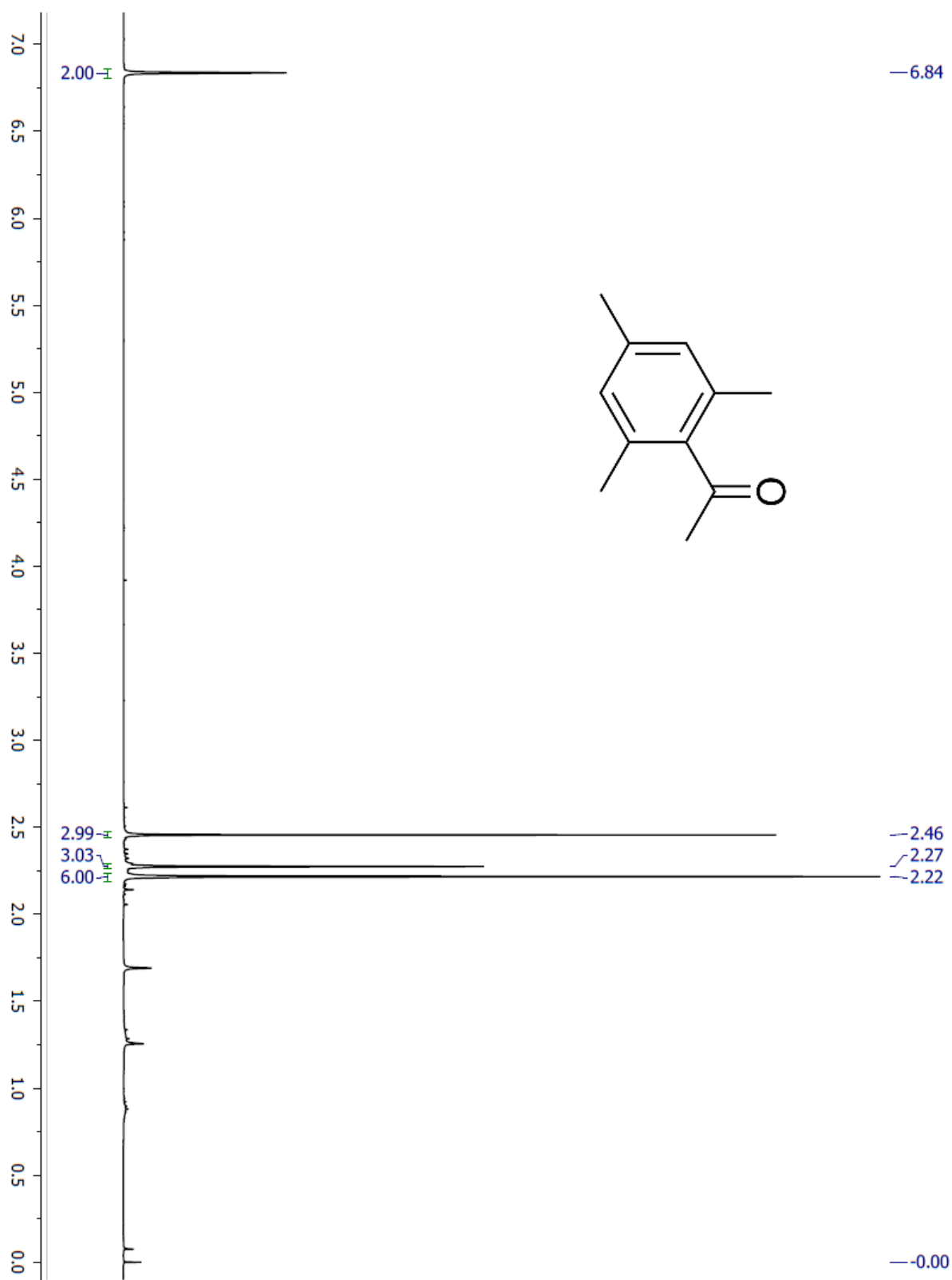
ANEXO 14 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 4'-etilacetofenona (**2h**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



ANEXO 15 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 4'-etilacetofenona (**2h**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

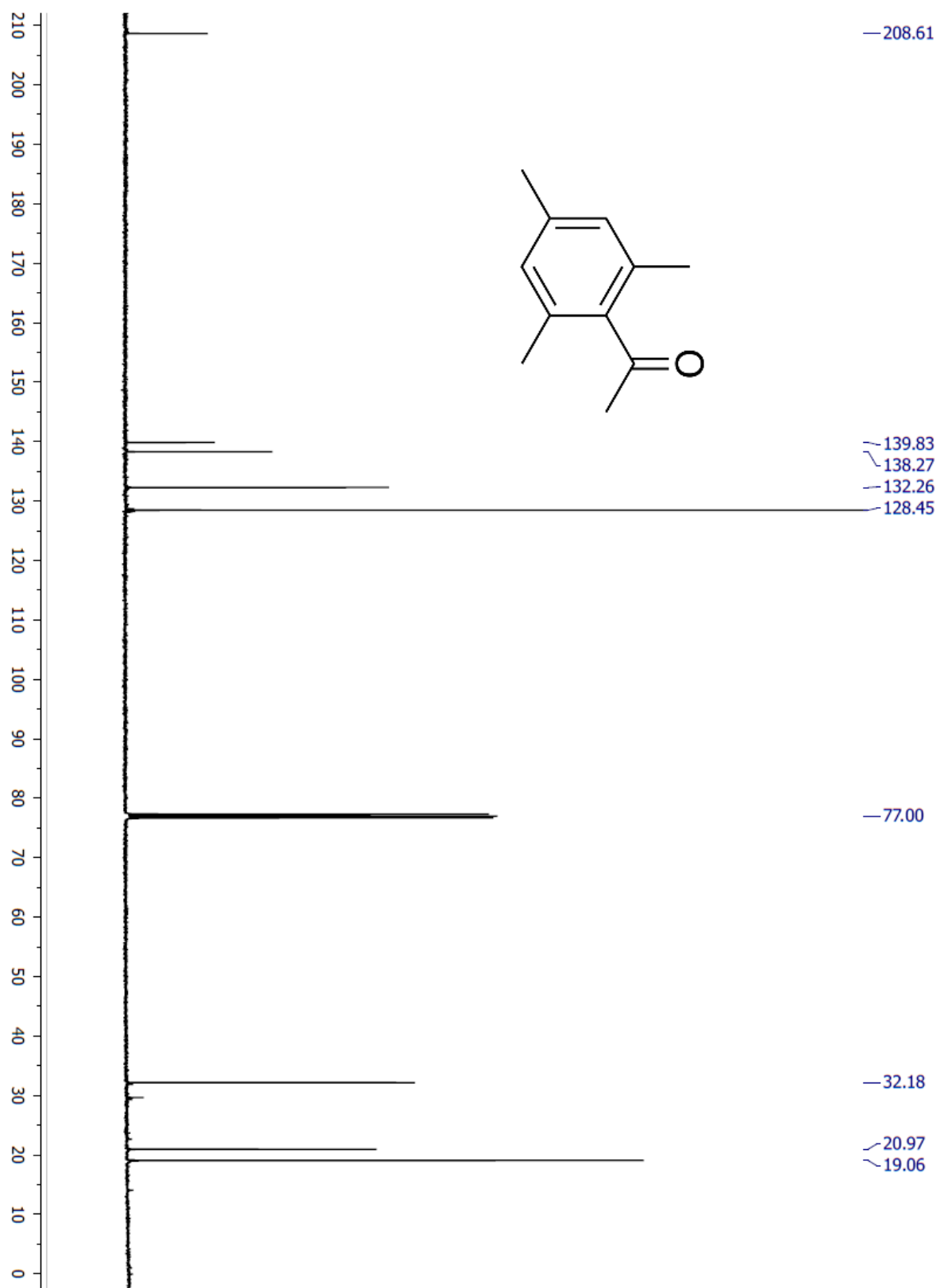


ANEXO 16 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 1-mesitiletanona (**2i**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

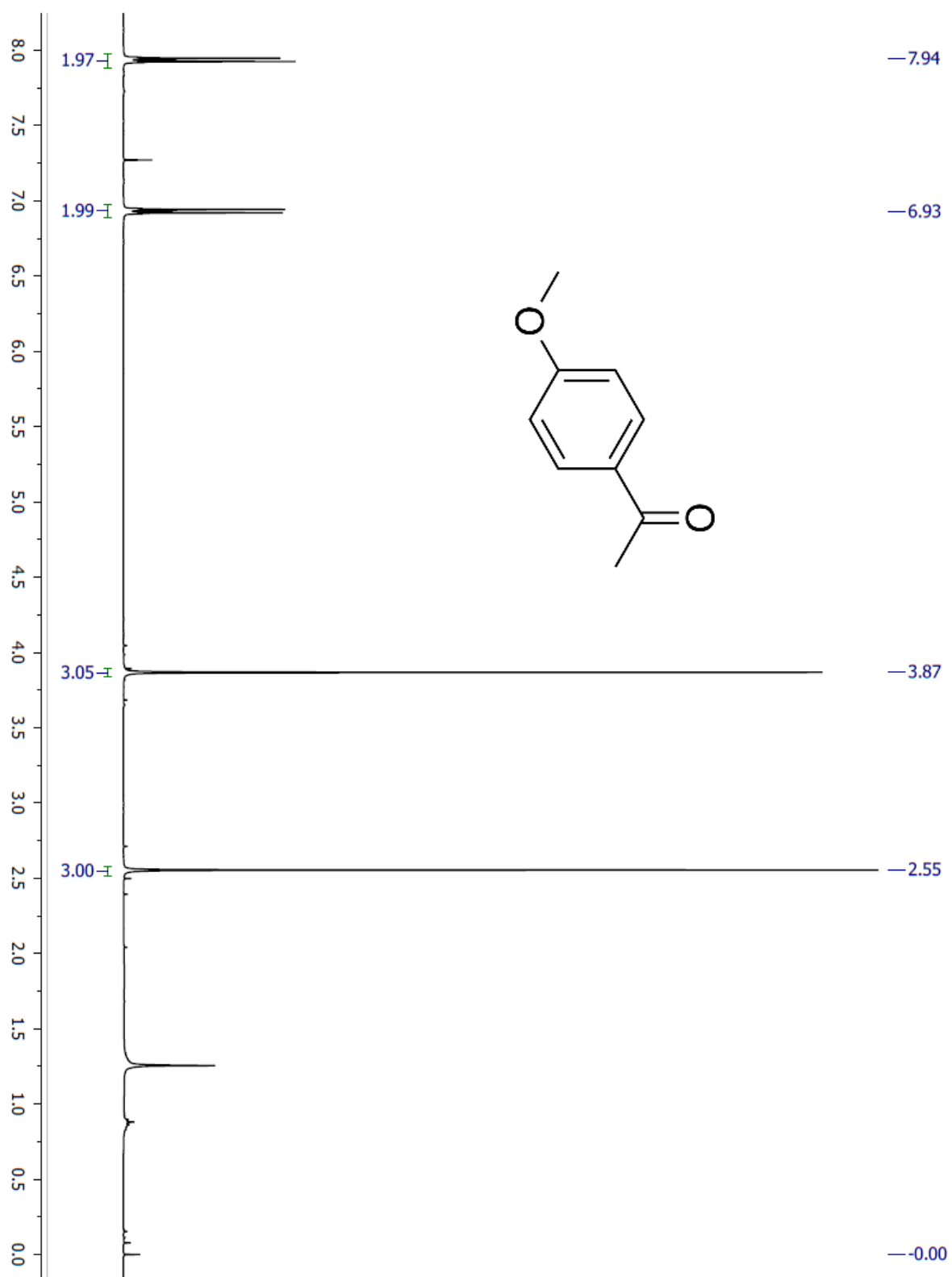




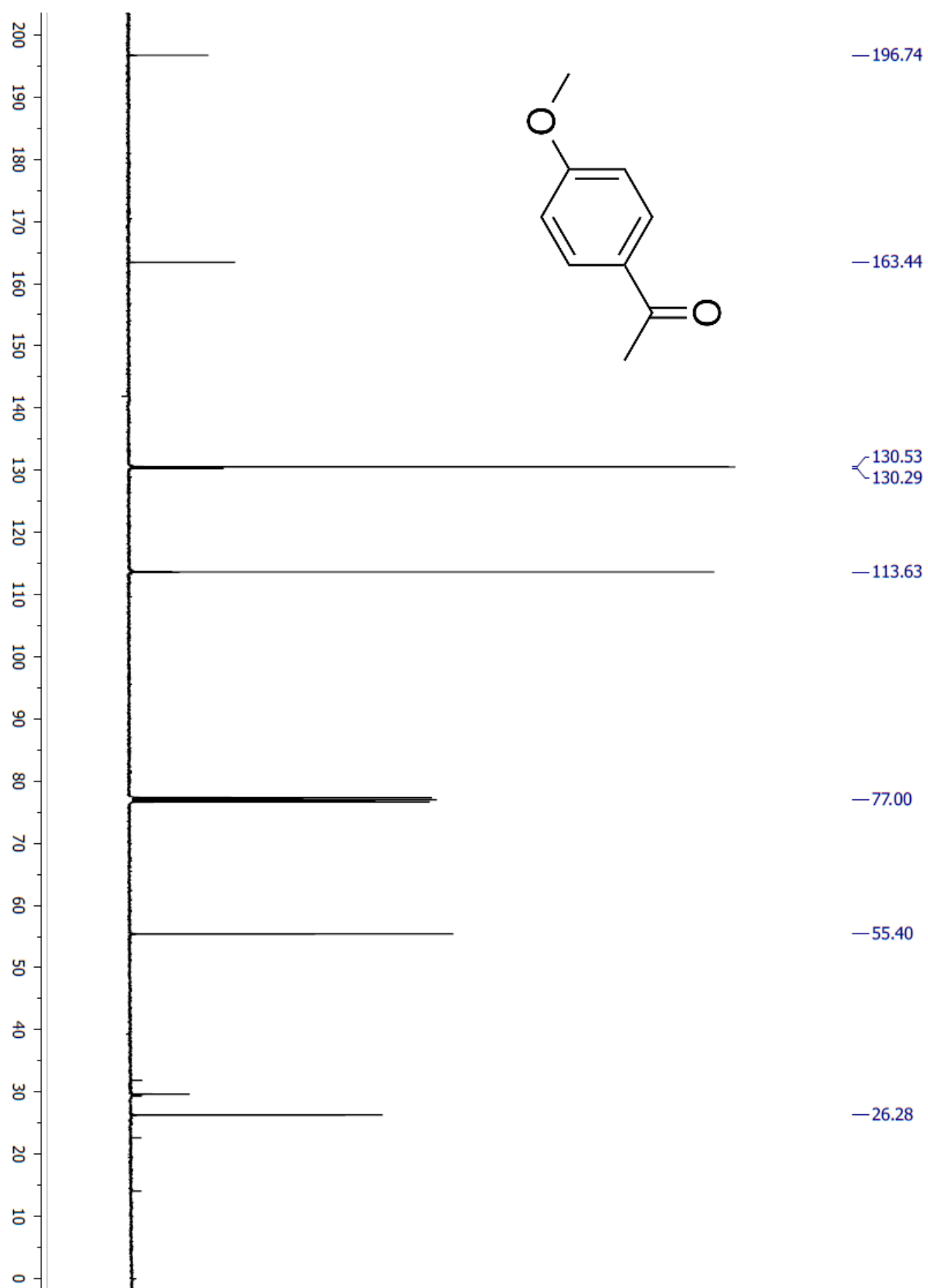
ANEXO 17 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 1-mesitiletanona (**2i**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



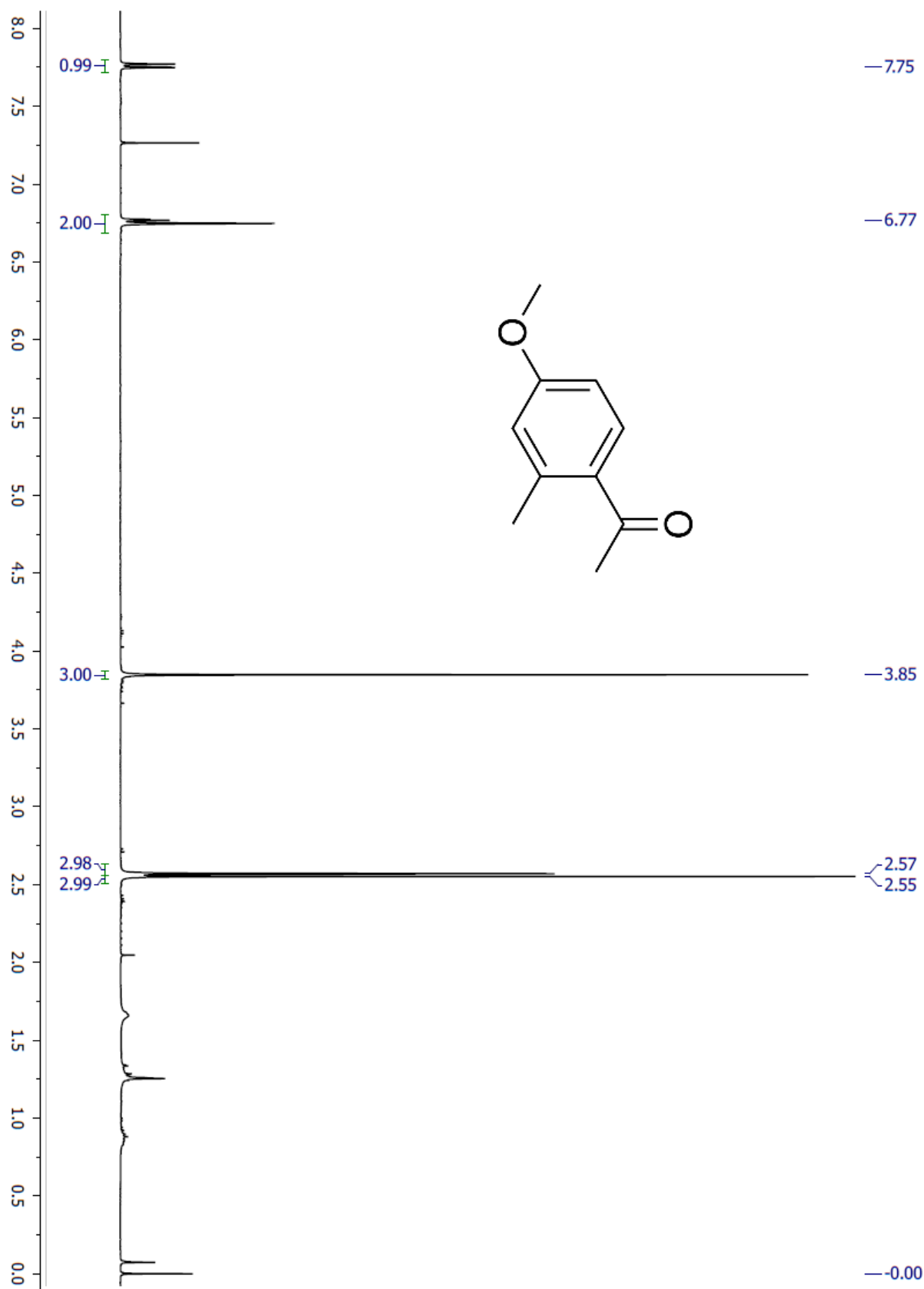
ANEXO 18 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 4'-metoxiacetofenona (**2d**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



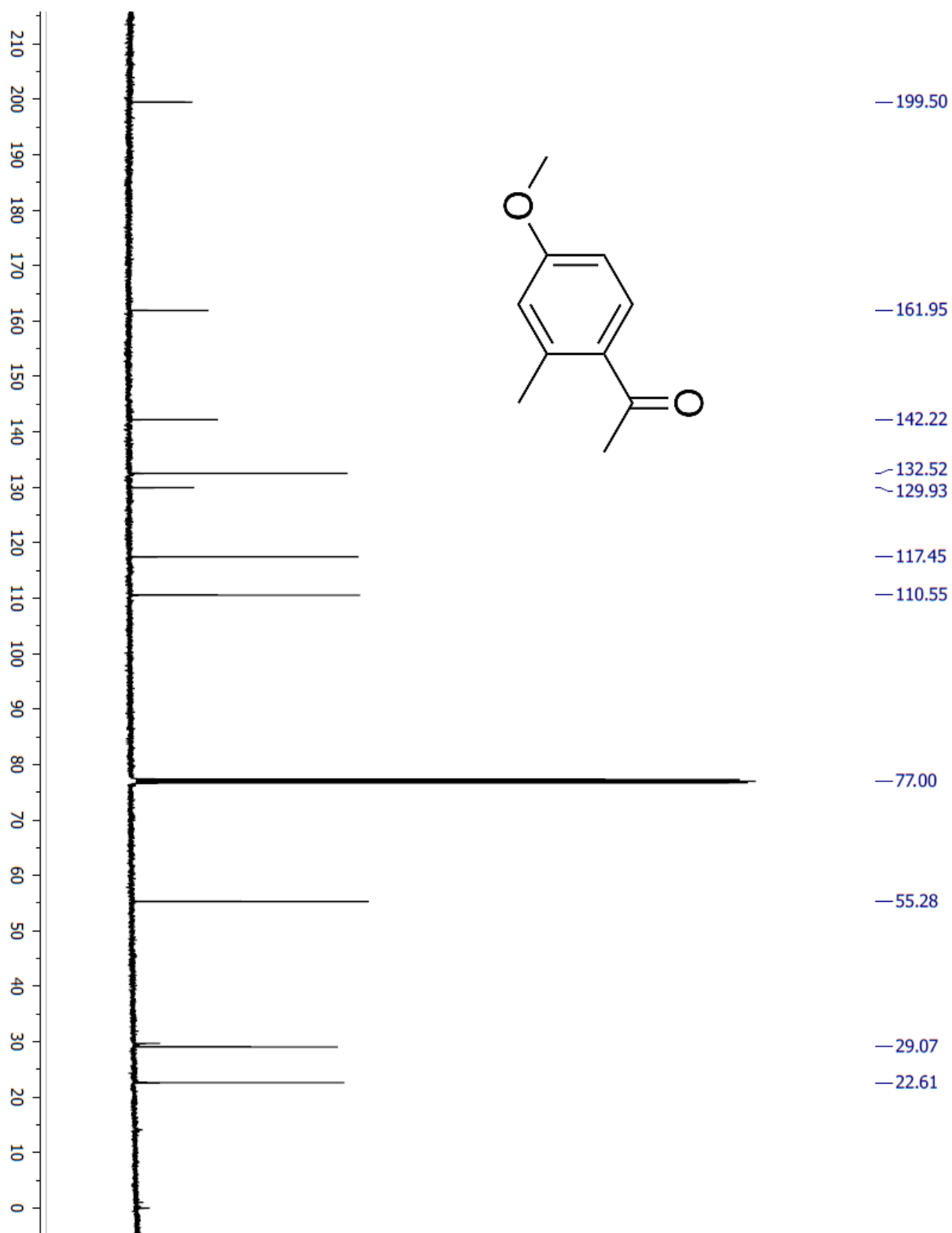
ANEXO 19 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 4'-metoxiacetofenona (**2d**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



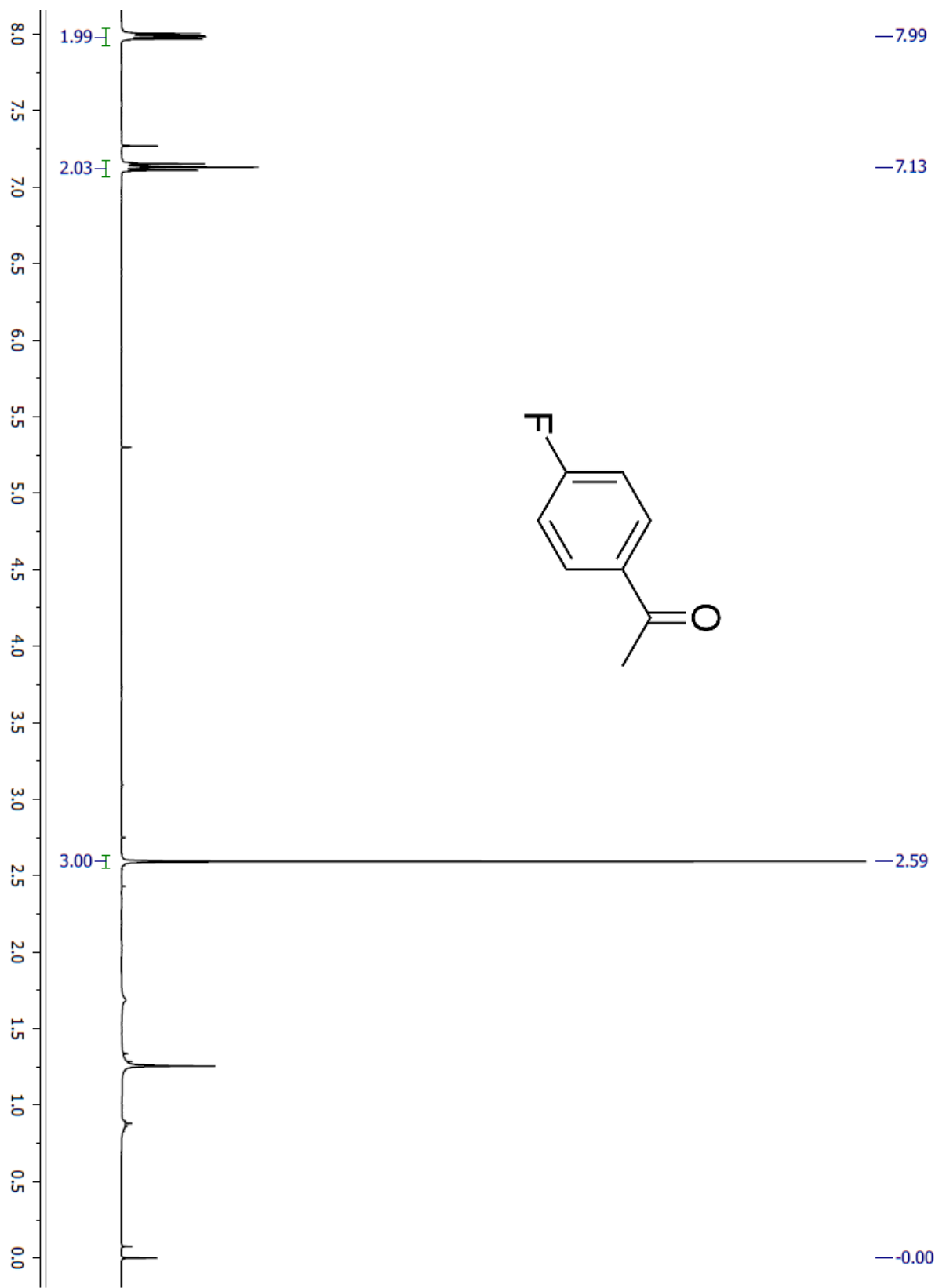
ANEXO 20 – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para a 1-(4-metóxi-2-metilfenil)etanona (**2j**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



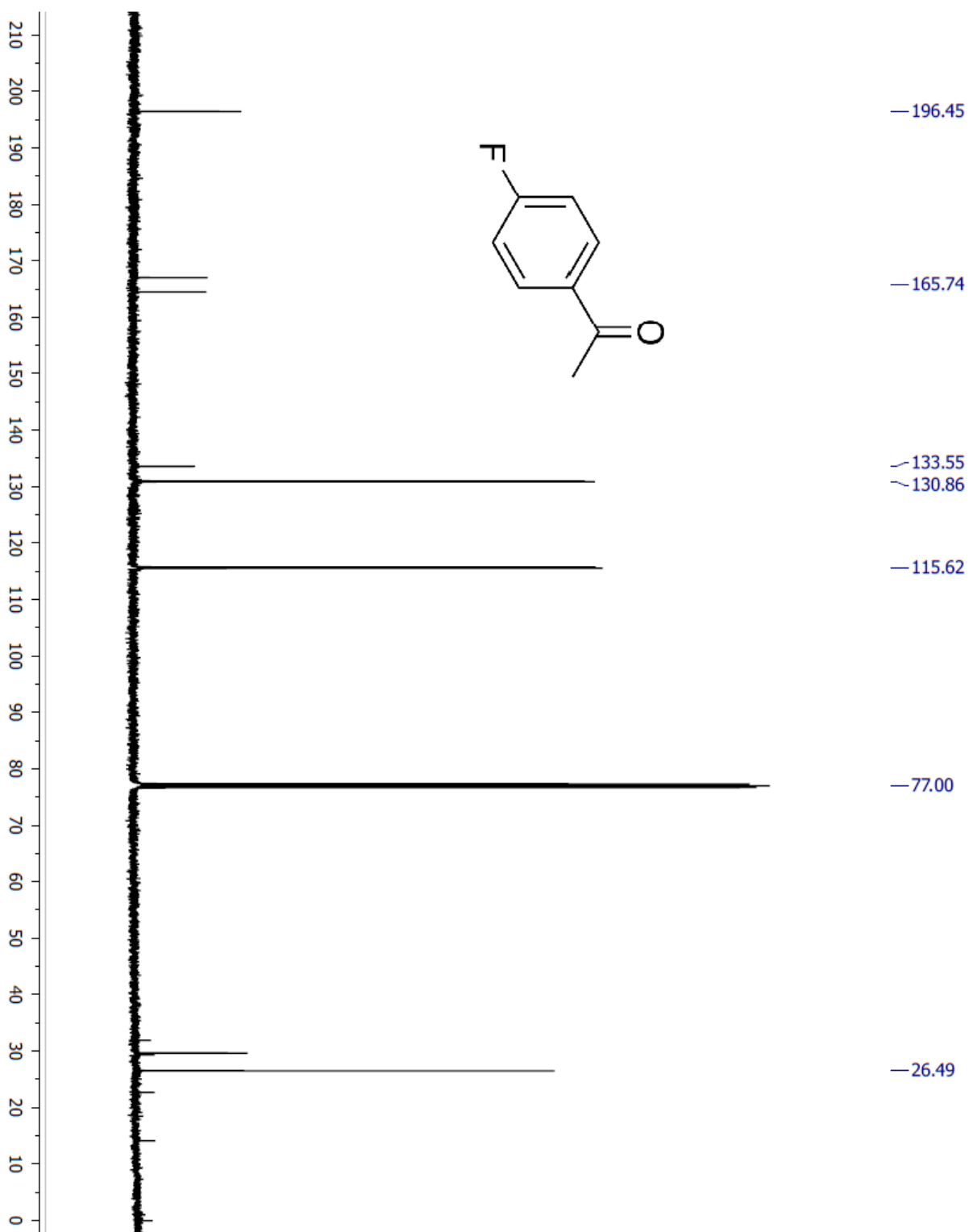
ANEXO 21 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 1-(4-metóxi-2-metilfenil)etanona (**2j**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



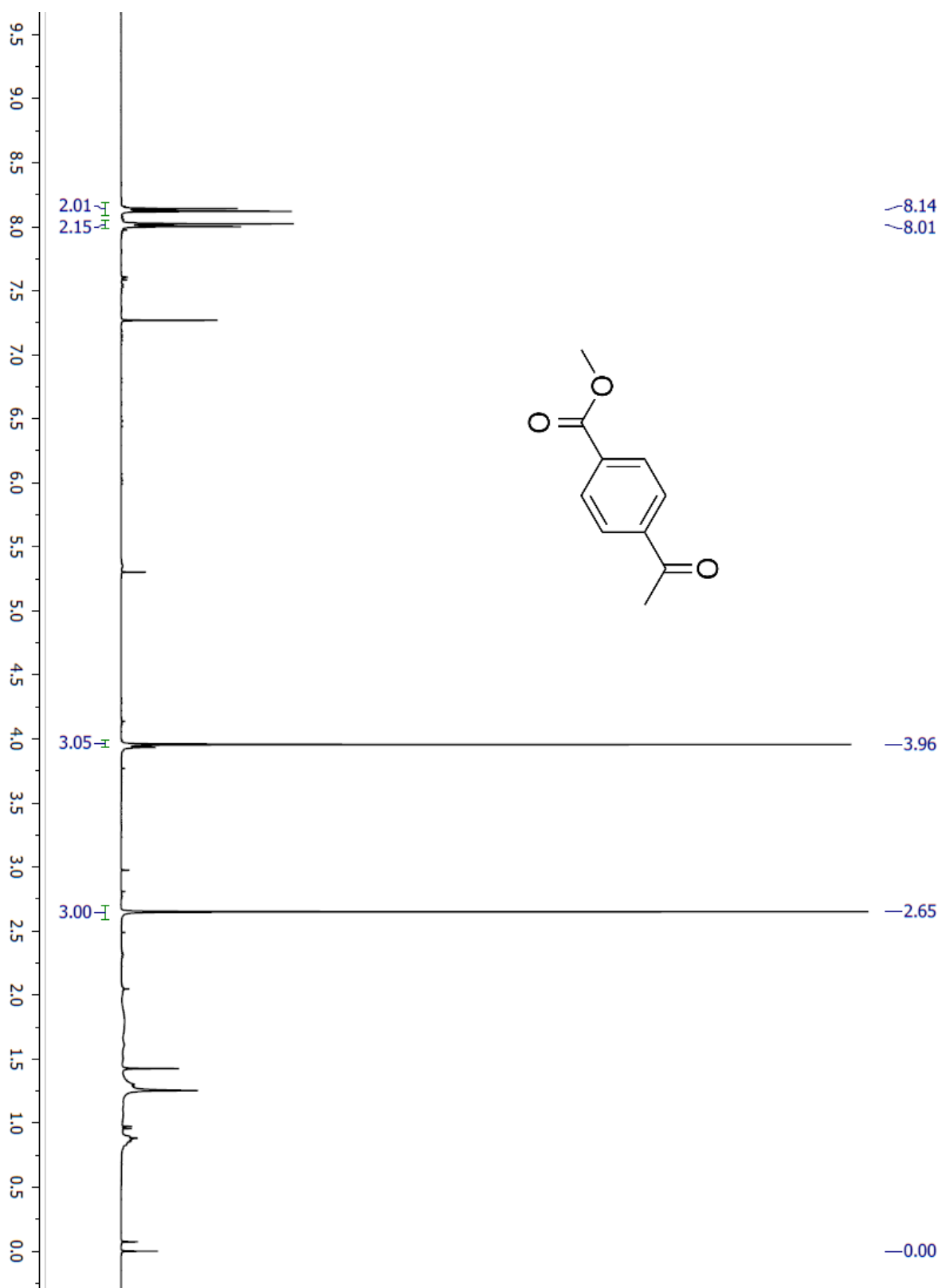
ANEXO 22 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 1-(4-fluorofenil)etanona (**2k**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



ANEXO 23 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 1-(4-fluorofenil)etanona (**2k**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

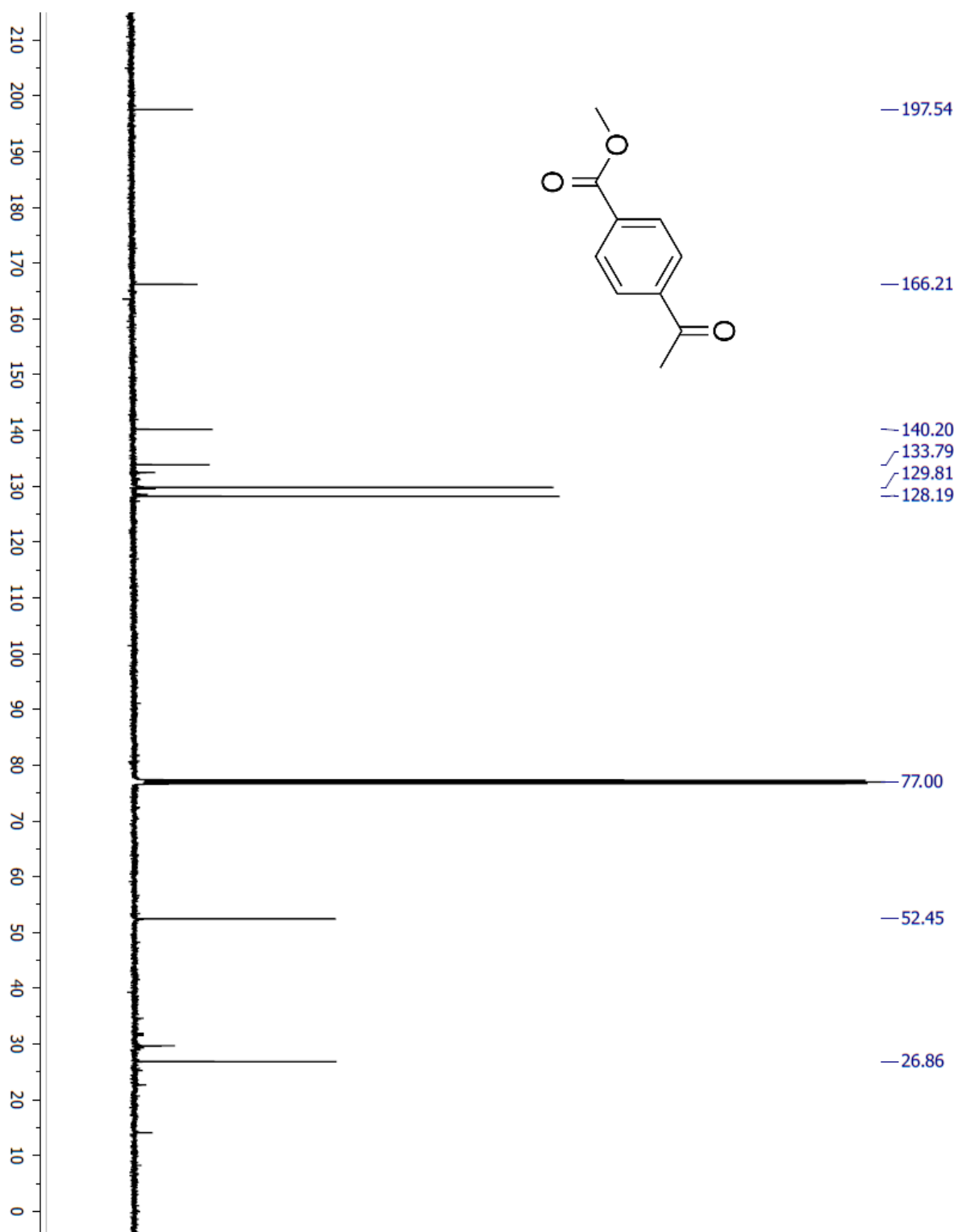


ANEXO 24 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o metil 4-acetilbenzoato (**21**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



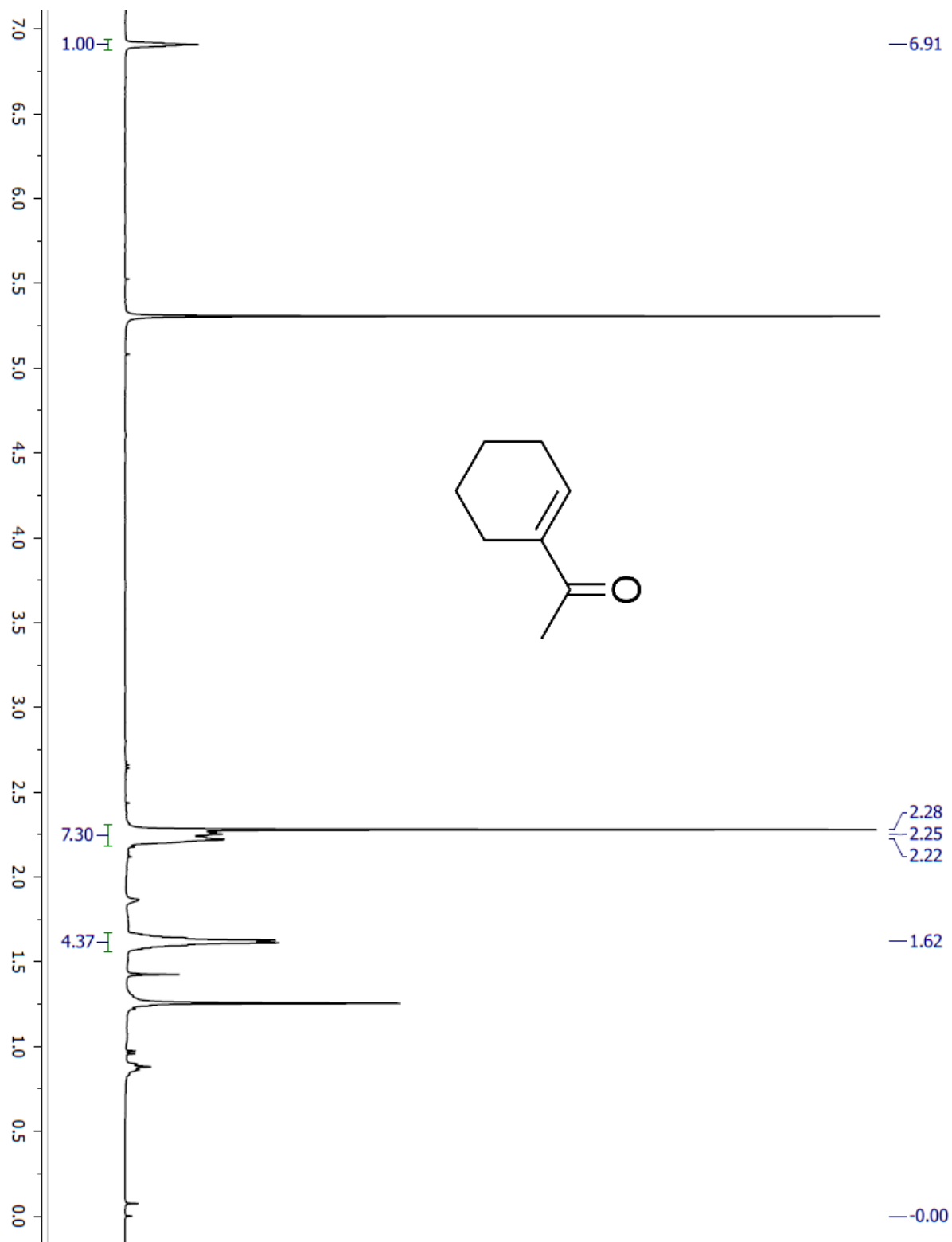


ANEXO 25 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o metil 4-acetilbenzoato (**21**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



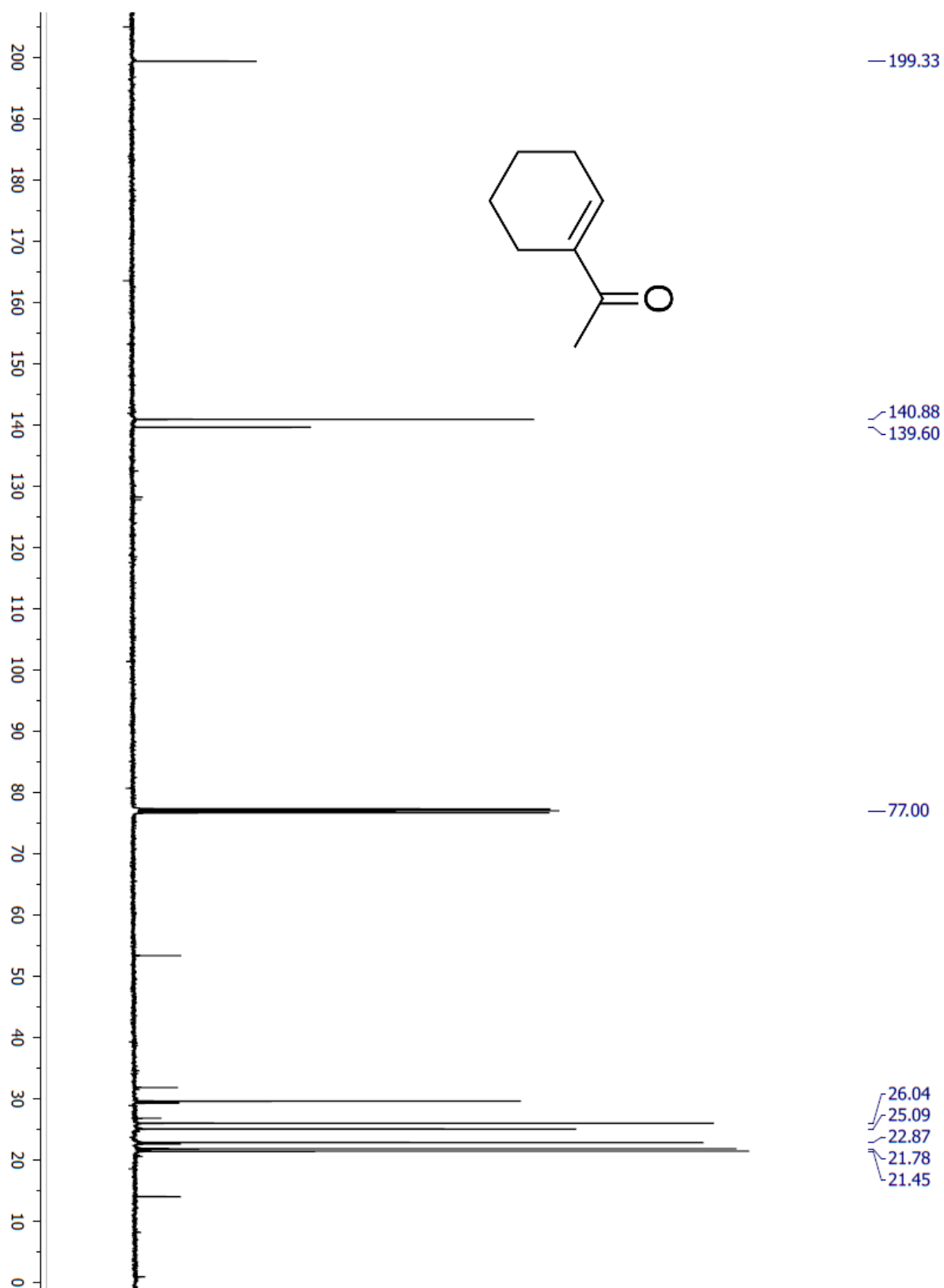
ANEXO 26 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 1-acetil-1-ciclohexeno (**2o**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400

MHz

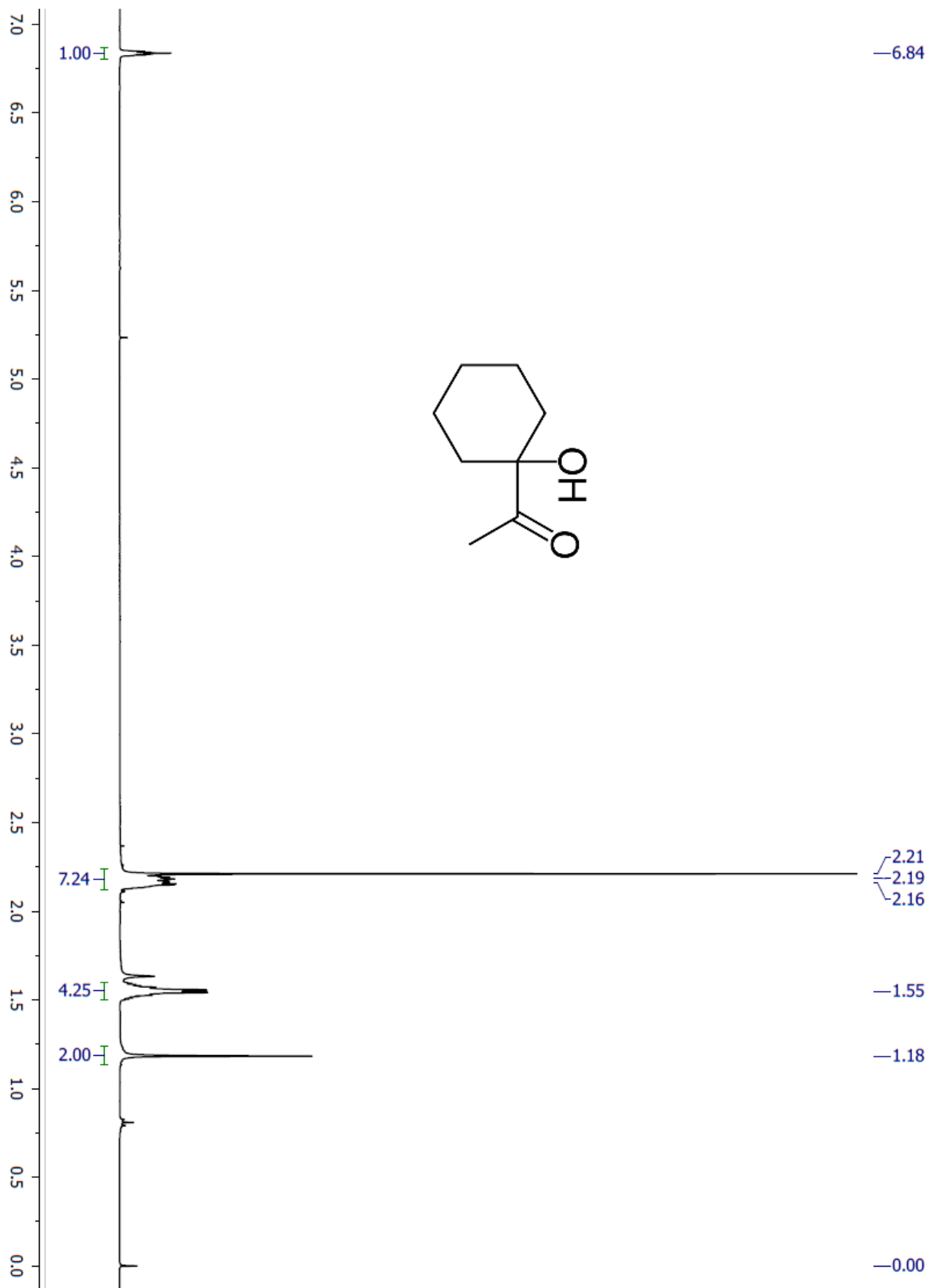


ANEXO 27 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o 1-acetil-1-ciclohexeno (**2o**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100

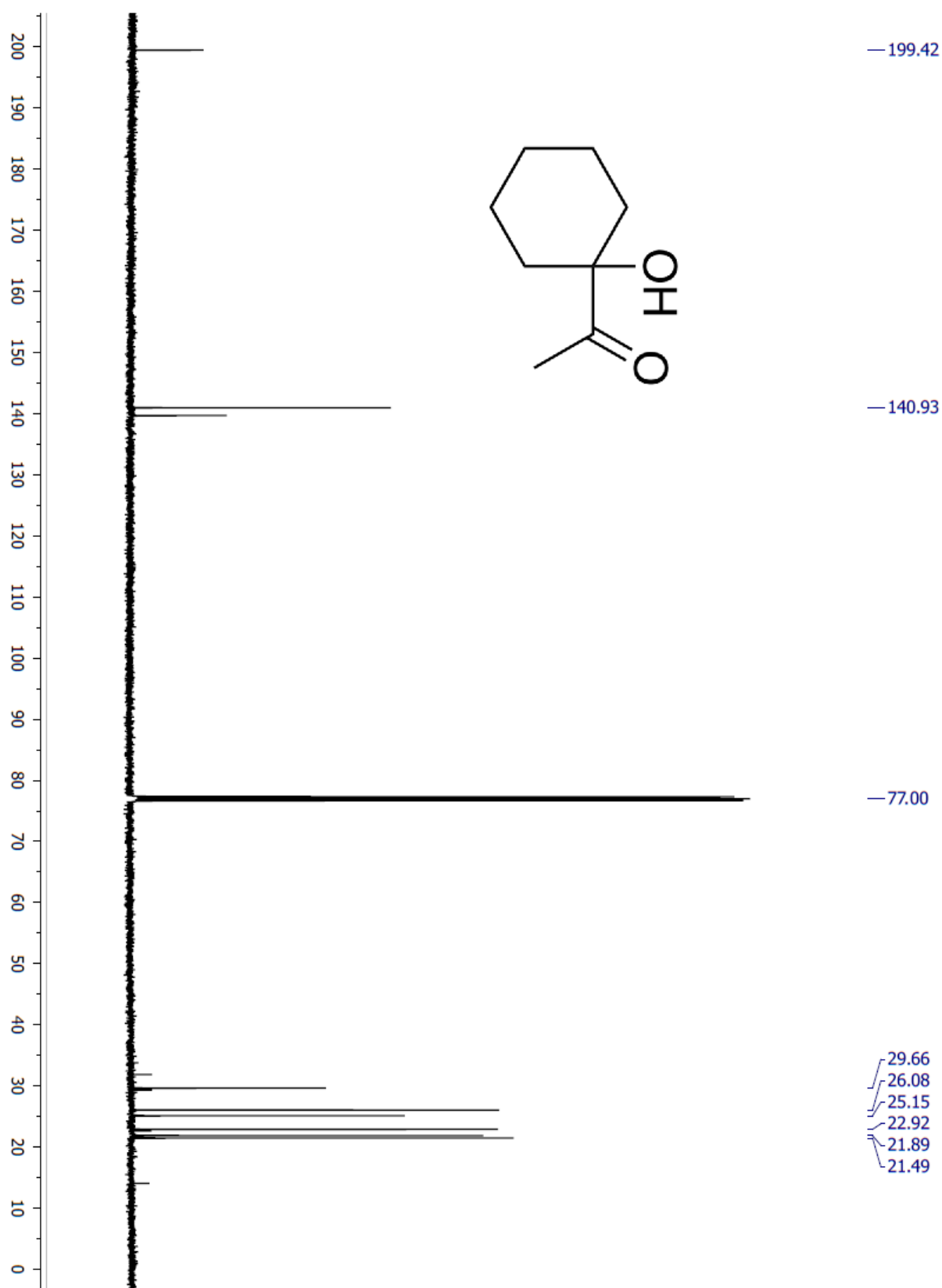
MHz



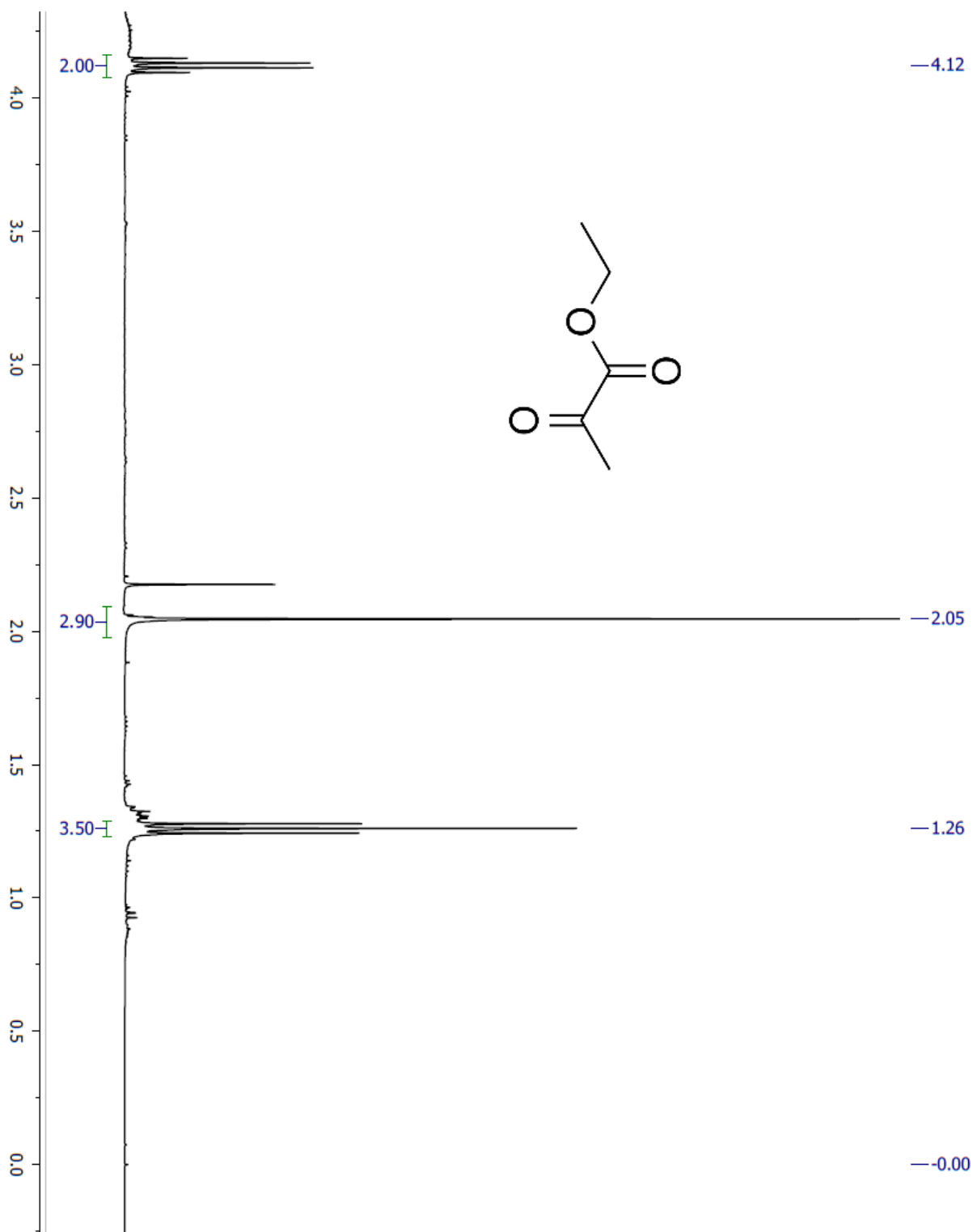
ANEXO 28 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 1-acetil-1-ciclohexanol (**2p**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



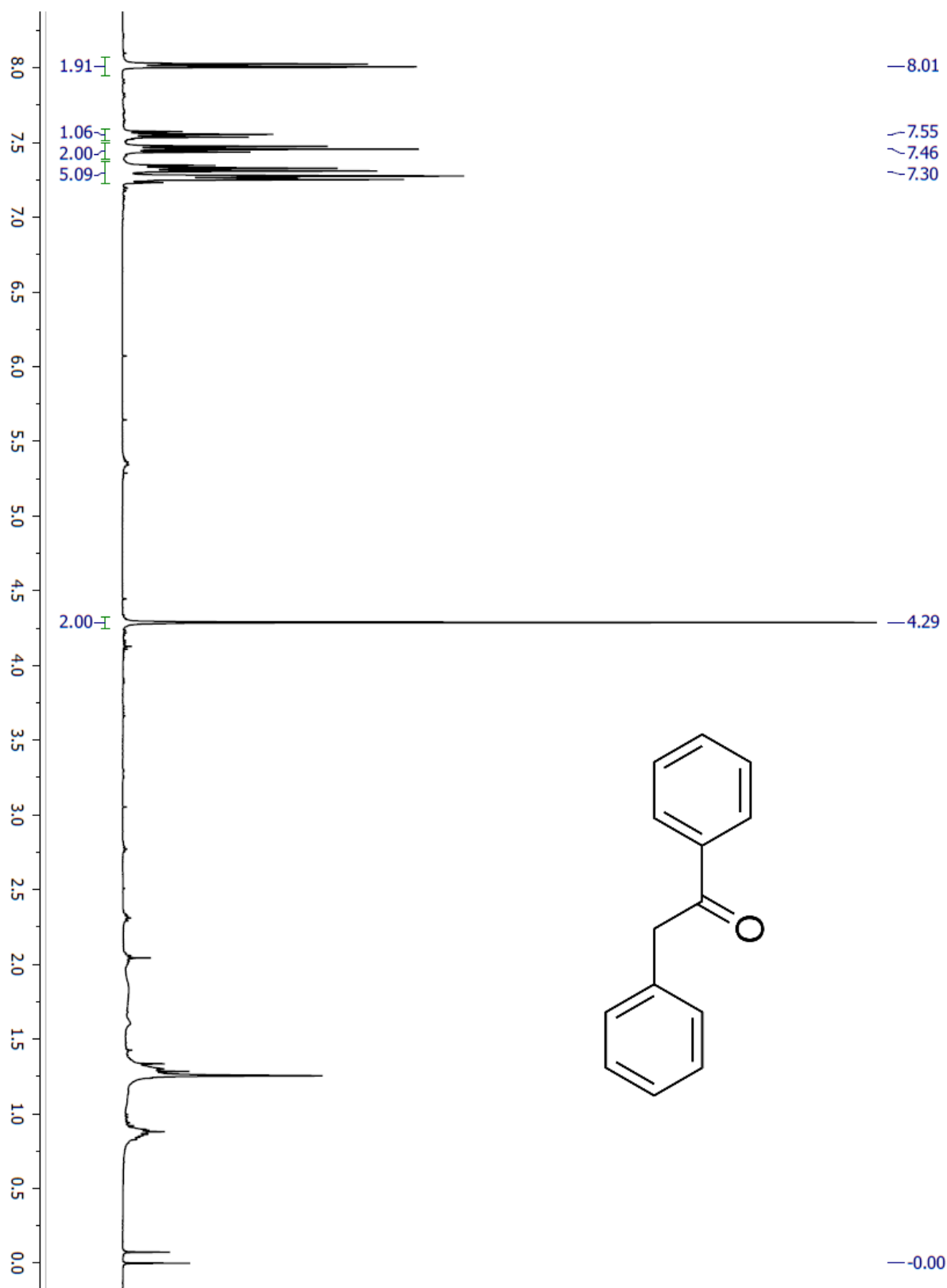
ANEXO 29 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o 1-acetil-1-ciclohexanol (**2p**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz



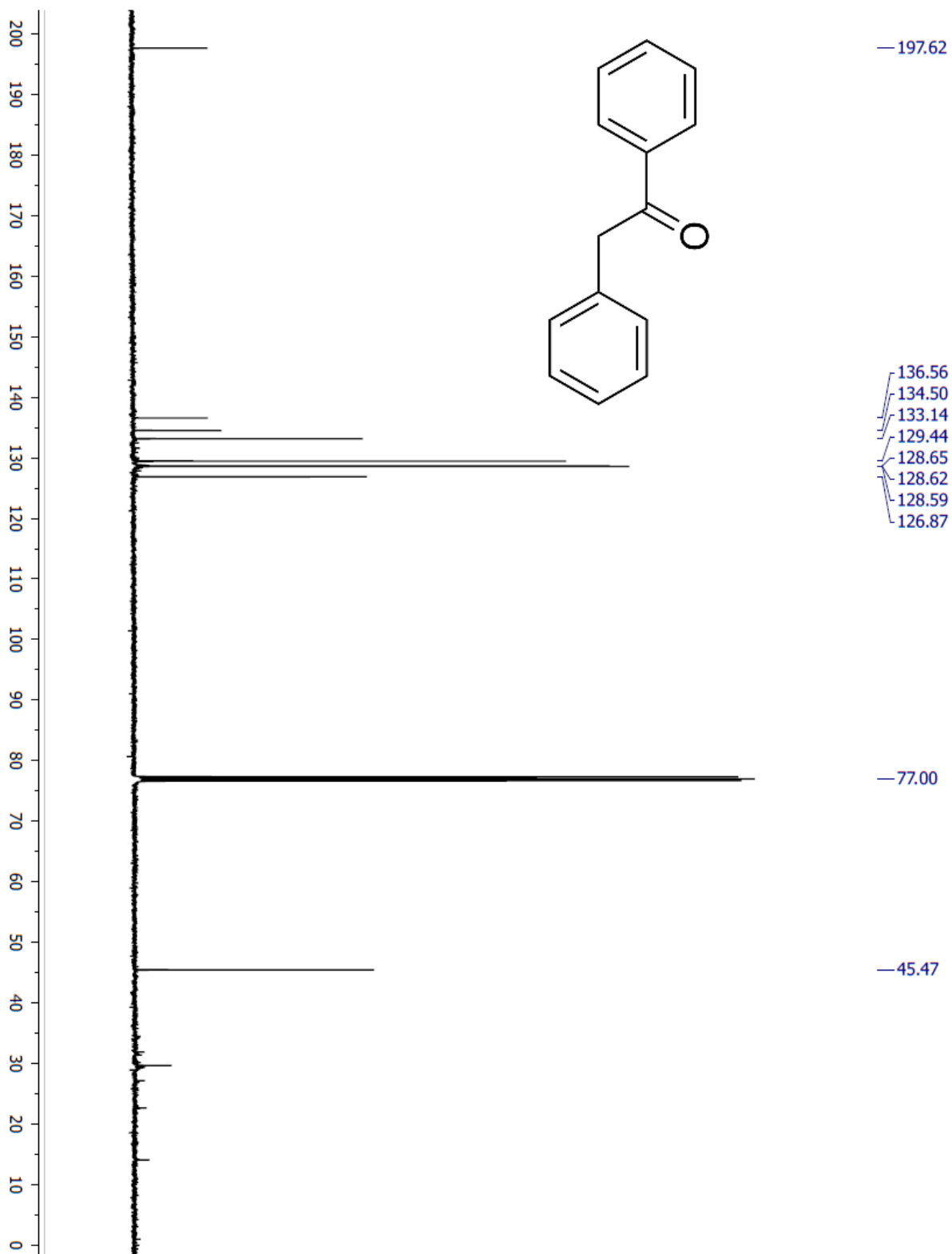
ANEXO 30 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o etil piruvato (**2q**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



ANEXO 31 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 2-fenilacetofenona (**5b**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz

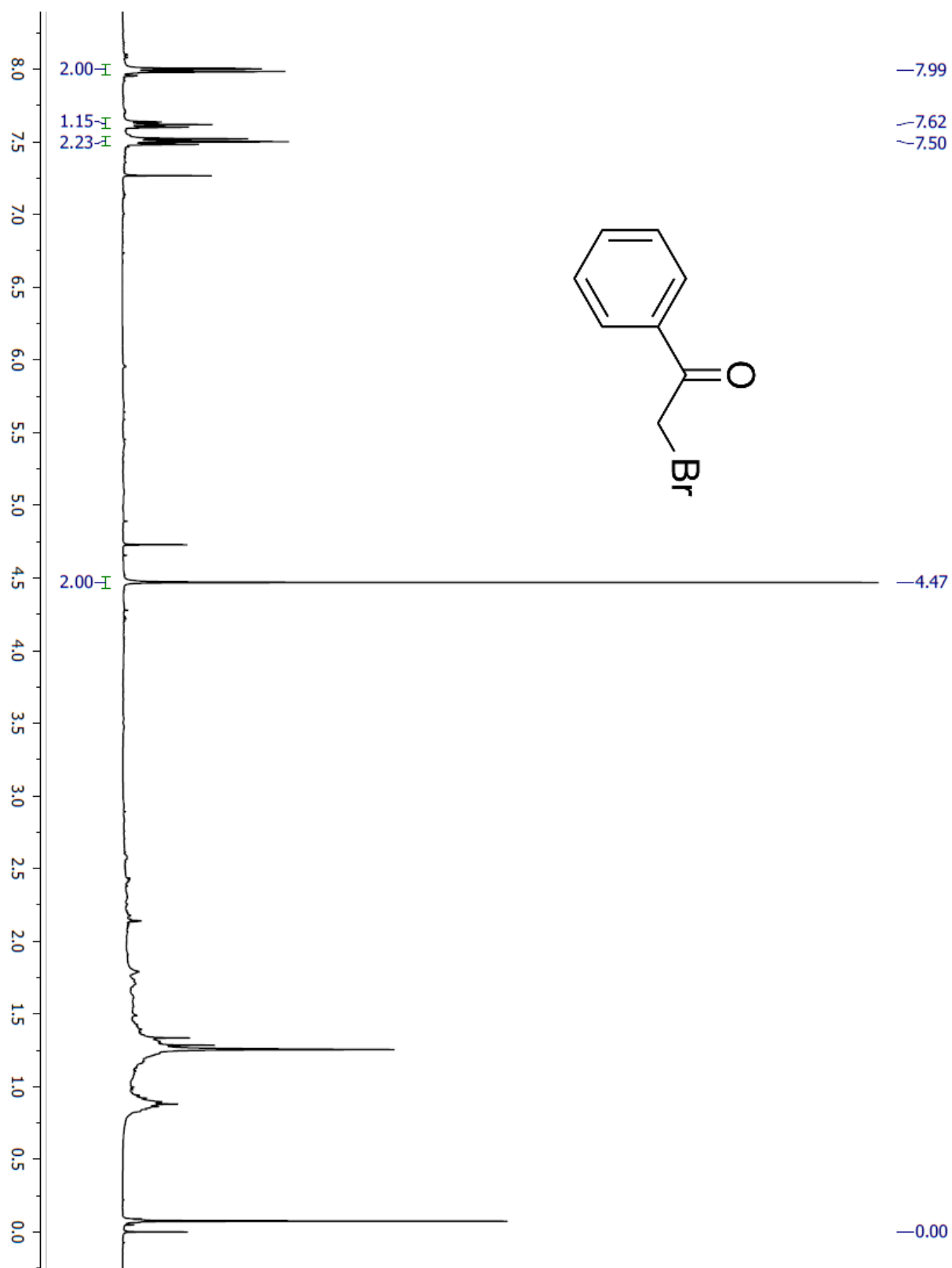


ANEXO 32 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 2-fenilacetofenona (**5b**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz





ANEXO 33 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a 2-bromoacetofenona (**18**) em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz



ANEXO 34 – Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  para a 2-bromoacetofenona (**18**) em  $\text{CDCl}_3$  a 100 MHz

