



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DEFESA DE MESTRADO

**REAÇÕES DE ALILAÇÃO E CROTIÇÃO DE
DIFERENTES ALDEÍDOS POR TRIFLUOROBORATOS
ORGÂNICOS CATALISADA POR ARIL-AMIDOXIMAS**

Dmisticles de Andrade Vicente

Recife

JULHO/2015

Dmisticles de Andrade Vicente*

**REAÇÕES DE ALILAÇÃO E CROTIÇÃO DE
DIFERENTES ALDEÍDOS POR TRIFLUOROBORATOS
ORGÂNICOS CATALISADA POR ARIL-AMIDOXIMAS**

Defesa de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas

***Bolsista CAPES**

Recife

JULHO/2015

Dmisticles de Andrade Vicente*

**REAÇÕES DE ALILAÇÃO DE DIFERENTES ALDEÍDOS
POR ALILTRIFLUOROBORATO DE POTÁSSIO
MEDIADA POR ARILAMIDOXIMAS**

BANCA DO EXAME DE DEFESA

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino De Freitas (CES - UFCG)

Orientador

Prof. Dr. André Augusto Pimentel Liesen Nascimento (DQ - UFRPE)

1º Examinador/Interno

Prof. Dr. Túlio Ricardo Couto de Lima Souza (UAST - UFRPE)

2º Examinador/Externo

Prof. Dr. João Rufino de Freitas Filhos (DQ - UFRPE)

Suplente

Dedico este trabalho a minha mãe, Josineide Severina de Andrade e a todos que me apoiaram nesta nova jornada.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus;

A minha família pelo apoio;

Aos amigos de turma que sempre estiverem presentes nos momentos bons e difíceis dessa caminhada: Carine Lagrange, Dário Cesar, Filipe Torres, Imerson da Mota, Moara Targino, Nattany de Paula e Queila Patrícia;

As novas amizades feitas na UFPE: Denilson Vasconcelos, Ítalo Cavalcanti, Jéssica Dias, Maria Ester, Rayany Vieira, Silvia e Thâmara Luna;

Aos amigos graduandos: Eliada Andrade, Rodrigo Barroncas;

Aos integrantes dos laboratórios LEQSO e LOA;

Aos professores André Pimentel e Túlio Couto;

Agradeço também ao meu orientador Juliano Rufino pela paciência, ensinamentos e orientação ao longo dessa jornada;

A todos os presentes no dia da apresentação desse trabalho.

“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim”. *Fernando Sabino.*

Resumo

Primeiramente foram sintetizadas oito diferentes aril-amidoximas com rendimentos de moderados a excelentes (35-91%). Em paralelo, foram sintetizados o aliltrifluoroborato e *cis*-crotiltrifluoroborato de potássio também com bons rendimentos (78-75%). Devidamente sintetizados e caracterizados as aril-amidoximas e os trifluoroboratos orgânicos, partiu-se para os estudos das condições reacionais para a alilação de aldeídos. Primeiramente, foi feito um estudo da quantidade de benzamidoxima, depois um estudo da melhor proporção de solventes água:diclorometano. Estabelecido a menor quantidade da amidoxima e o melhor sistema de solventes, partiu-se para o estudo da reação de alilação utilizando como catalisador diferentes aril-amidoximas. Constatou-se que a *p*-bromobenzamidoxima apresentou o melhor resultado e a mesma foi usada na continuidade dos estudos. Estabelecidos dois parâmetros reacionais (a melhor aril-amidoxima e sistema de solventes), partiu-se para a reação de alilação de dezessete diferentes aldeídos na qual foram encontrados resultados satisfatórios para o novo método empregado obtendo como produto final os alcoóis homoalílicos com rendimentos de moderados a excelente (40-93%). Foi realizado também um estudo de quimiosseletividade do método, no qual foi verificada a eficácia do método para a obtenção dos produtos de interesse com rendimentos de bons a excelente (75-93%). Após esses estudos partiu-se para o emprego do *cis*-crotiltrifluoroborato nas mesmas condições reacionais já estabelecidas nos estudos anteriores e verificou-se também a eficácia do método para obtenção dos produtos de interesse com rendimentos que considerados de bons a excelentes (84-95%).

Palavras-Chave: Reação de Alilação, Amidoxima, Trifluoroborato, Alcoóis Homoalílicos.

Abstract

First they were synthesized eight different aryl-amidoximes with moderate to excellent yields (35-91%). In parallel, the potassium allyltrifluoroborate and *cis*-crotyltrifluoroborate were synthesized also in good yields (78-75%). Properly synthesized and characterized the aryl-amidoximes and organic trifluoroborates, broke for studies of reaction conditions for the allylation of aldehydes. First, a study was made of the amount of benzamidoxime after a study of the best solvents proportion of water:dichloromethane. Established the lowest amount of the amidoxime and the best solvent system, broke to study the allylation reaction using different catalyst aryl-amidoximes. It was found that the *p*-bromobenzamidoxime showed the best result and the same was used in the continuation of studies. Established two reaction parameters (the aryl-amidoxime better and solvent system), left to the allylation reaction seventeen different aldehydes in which were found satisfactory results for the new method employed obtaining as a final product the homoallylic alcohols with moderate income excellent (40-93%). It was also carried out a study of chemoselectivity of the method, which has been verified the effectiveness of the method for obtaining the products of interest with good to excellent yields (75-93%). After these studies went up to the use of potassium *cis*-crotyltrifluoroborate under the same reaction conditions established in previous studies and also found themselves the effectiveness of the method for obtaining the products of interest with proceeds considered good to excellent (84-95%).

Keywords: Allylation reaction, Amidoxime, Trifluoroborates, Homoallylic alcohols.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
LISTA DE ESQUEMAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Boro Aspectos Gerais	16
1.2 Reagentes de Organoboro	17
1.3 Reações De Alilação	22
1.4 Aplicações de Álcoois Homoalílicos em Síntese Total	27
1.5 Amidoximas: Definição, Propostas Sintéticas e Aplicações	30
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo Geral	32
2.2 Objetivos Específicos	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Materiais e Métodos	33
3.2. Procedimento Experimental	33
3.2.1 Procedimento Geral para Síntese das arilamidoximas	33
3.2.2 Procedimento geral para preparação do Aliltrifluoroborato de potássio e cis-crotiltrifluoroborato de potássio	36
3.2.3 Procedimento Geral para Síntese da Reação de Alilação	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5. CONCLUSÃO	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICES – ESPECTROS SELECIONADOS	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudo da influencia da quantidade de benzamidoxima (5a) na reação de alilação do 2-naftaldeído (6a) por aliltriofluoroborato de potássio (3) sob temperatura ambiente.....	49
Tabela 2. Estudo da influencia da proporção de solvente H ₂ O:CH ₂ Cl ₂ na reação de alilação do 2-naftaldeído (6a) por aliltriofluoroborato de potássio (3) catalisada por benzamidoxima (5a) sob temperatura ambiente.....	51
Tabela 3. Síntese das amidoximas (5a-g) a partir das nitrilas (4a-g) com cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio sob ultrassom de (30-60 minutos).....	53
Tabela 4. Estudo da influencia da aplicação de diferentes amidoximas 5a-g na reação de alilação do 2-naftaldeído (6a) por aliltriofluoroborato de potássio (3) sob temperatura ambiente em um sistema bifásico H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ (1:1).....	56
Tabela 5. Estudo das condições padrões estabelecidas para as reações de alilação de diversos aldeídos (6a-m) com Alil Trifluoroborato de potássio (3) catalizado pela <i>p</i> -bromoamidoxima (5e).	58
Tabela 6. Estudo da Seletividadeparareação de alilação de diferentes aldeídos 7n-t com alil trifluoroborato de potássio (3) catalisado pela <i>p</i> -bromoamidoxima (5e).....	64
Tabela 7. Estudo das condições padrões estabelecidas para as reações de crotilação de diversos aldeídos (6a, b, g, l e q) com <i>cis</i> -crotiltrifluoroborato de potássio (9) catalisado pela <i>p</i> -bromoamidoxima (5e).....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral de trifluoroborato orgânico.....	18
Figura 2. Rifamicina S.	28
Figura 3. Spongistatina 1 e 2.....	28
Figura 4. (-) Macrolactina F.	29
Figura 5. (S)-Tiloforina e (S)-Antofina.....	29
Figura 6. Estrutura da benzamidoxima.....	30
Figura 7. Resina PSGA contendo grupo amidoxima-guanidina.....	31
Figura 8. Resina PAO-MA contendo grupo amidoxima.	31
Figura 9. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (3)	43
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (3)	43
Figura 11. Espectro de RMN ^{19}F (376 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (3)	44
Figura 12. Espectro de RMN ^{11}B (128 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (3)	45
Figura 13. Espectro de infravermelho feito em partilha de KBr do composto 5a.	46
Figura 14. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (5a)	47
Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (5a)	48
Figura 16. Processo de transferência do grupo alílico.....	50
Figura 17. Efeito estérico do grupo $-\text{CH}_3$ nos compostos (4b) e (4d)	54
Figura 18. Espectro de infravermelho feito em janela de KBr do composto 7a	62
Figura 19. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto (7a)	63
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto (7a)	63
Figura 21. Espectro de infravermelho feito em janela de KBr do composto (7x)	66
Figura 22. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto (7x)	66
Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto (7x)	67
Figura 24. Espectro de infravermelho feito em pastilha de KBr do composto (9)	68
Figura 25. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (9)	69
Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (9)	69
Figura 27. Espectro de RMN ^{19}F (376 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (9)	70
Figura 28. Espectro de RMN ^{11}B (128 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) do composto (9)	70

Figura 29. Espectro de infravermelho feito em partilha de KBr do composto 10e	72
Figura 30. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto (10e).	73
Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto (10e).	73

LISTA DE ABREVIATURAS

NMP	<i>N</i> -metilpirrolidina
Et₃N	Trietilamina
DMSO	Dimetilsufóxido
TsOH	Ácido <i>p</i> -toluilsulfônico
PAO-AM	Resina quelante de amidoxima
PSGA	Resina móvel quelante que contem grupo funcional guanidina-amidoxima
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
RMN ¹¹B	Ressonância Magnética Nuclear de ¹¹ B
RMN ¹⁹F	Ressonância Magnética Nuclear de ¹⁹ F
CCD	Cromatografia em camada delgada
A-15	Amberlyst A-15
CDCl₃	Clorofórmio delterado
THF	Tetraidrofurano
LDMAN	Lítio 1-dimetilaminofitalimida

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Acoplamento de Suzuki-Miyaura.....	17
Esquema 2. Equilíbrio do ácido borônico-boroxima.....	18
Esquema 3. Reação de ácido borônico com álcool.....	18
Esquema 4. Obtenção de sais derivados do Amino-tetrametilborato.....	19
Esquema 5. Obtenção de trifluoroborato.....	19
Esquema 6. Obtenção do difenildifluorborato de potássio.....	19
Esquema 7. Obtenção do cicloexil trifluoroborato.....	20
Esquema 8. Obtenção do difeniltrifluoroborato de potássio.....	20
Esquema 9. Obtenção de trifluoroborato a partir de ácido borônico.....	21
Esquema 10. Transmetalção na obtenção de trifluoroboratos.....	21
Esquema 11. Hidroboração de alcinos.....	21
Esquema 12. Reação de obtenção do aliltrifluoroborato de potássio.....	22
Esquema 13. Obtenção de amina secundária.....	22
Esquema 14. Organometálico de lítio para obtenção de álcool homoalílico. .	23
Esquema 15. Reação de alilação catalisada por estanho.....	23
Esquema 16. Reação de alilação com dioxazaborolidine homoalílico.....	24
Esquema 17. Reação de foto alilação com organotriluorboratos.....	25
Esquema 18. Reação de alilação com éster alilborônico.....	25
Esquema 19. Reação de alilação em meio bifásico catalisada por Bu ₄ Ni.....	25
Esquema 20. Reação de alilação para obtendo de álcool homoalílico.....	25
Esquema 21. Reação de alilação com 18C-6.....	26
Esquema 22. Reação de alilação com MOF-Eu.....	26
Esquema 23. Reação de alilação com A-15.....	27
Esquema 24. Obtenção de arilamidoximas.....	30
Esquema 25. Análise retrossintética do álcool homoalílico.....	41
Esquema 26. Síntese do composto (3) através do método de Molander e Figueroa (2006).....	41
Esquema 27. Síntese do composto (3) através do protocolo de Lennox e Lloyd-Jones (2012).....	42
Esquema 28. Síntese do composto (5a)	45

Esquema 29. Explicação do baixo rendimento quando utilizado excesso de benzamidoxima (5a).....	50
Esquema 30. Síntese de diferentes amidoximas (5a-g).....	52
Esquema 31. Proposta mecanística para síntese das amidoximas por Srisvastava et al (2009).....	55

1. INTRODUÇÃO

1.1 Boro: Aspectos Gerais

Considerado um metalóide, o elemento químico boro de símbolo B, pertence ao grupo 13 da tabela periódica apresentando configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. Foi descoberto pelos pesquisadores franceses Joseph-Louis Gay-Lussac e Louis Jacques Thénard e pelo pesquisador inglês Humphry Davy no início do século XIX, mais precisamente em 1808, através de experimentos envolvendo a reação entre o potássio metálico e o óxido de boro e pela eletrólise do ácido bórico, respectivamente (LAUBENGAYER et al., 1943; JOHNSON, 2005; KOT, 2015). Contudo, apenas em 1909 o pesquisador norte americano Ezekiel Weintraub obteve o elemento boro em sua forma elementar, o qual apresentou uma coloração pretolustrosa (LAUBENGAYER et al., 1943). Esse elemento apresenta propriedades químicas e físicas mais semelhanças com os átomos de carbono e silício do que os elementos do seu próprio grupo (alumínio, gálio, índio e tálio).

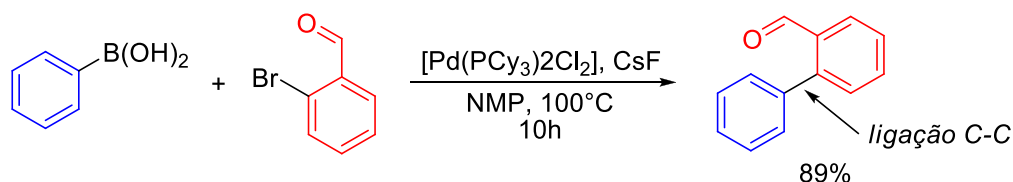
Do ponto de vista físico-químico, o boro apresenta algumas propriedades interessantes para o químico orgânico, tais como: raio covalente de 0,87 nm, eletronegatividade de Pauling de 2,04 o que permite a formação de compostos com ligações covalentes semelhantes ao carbono. Adicionalmente, ele apresenta dois isótopos estáveis ^{10}B e ^{11}B , no entanto o isótopo de massa 11 existe em maior abundância (aproximadamente 80,1%) e devido possuir spin nuclear de $-3/2$ pode ser utilizado em análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) facilitando a elucidação de compostos que contenha em sua estrutura o átomo de boro (NEWKI, 1961; POWER; WOODS, 1997).

O elemento boro está presente nos solos, em rochas e na água, especificamente no solo é encontrado em concentrações menores que 10 ppm, onde a sua maior concentração localiza-se no oeste dos Estados Unidos da América, nas rochas é encontrado em concentrações que podem variar de 5 a 100 ppm, e nas águas marítimas apresenta concentrações que variam de 0,5 a 9,6 ppm (WOODS, 1994).

Possui diversas aplicações, por exemplo, na indústria é utilizado para fabricação de vidros, na agricultura é utilizado no manejo do solo como fertilizantes (WOODS, 1994; JOHNSON, 2005; KOT, 2015).

1.2 Reagentes de Organoboro

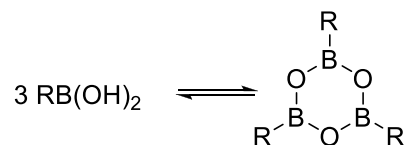
Os reagentes de organoboro são amplamente utilizados em síntese orgânica, uma vez que a partir desses compostos é possível formar novas ligações C-C como, por exemplo, através da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura (Esquema 1) entre o fenil ácido borônico e o 2-bromo benzaldeído catalisada por paládio (SUZUKI, 2010).



Esquema 1. Acoplamento de Suzuki-Miyaura.

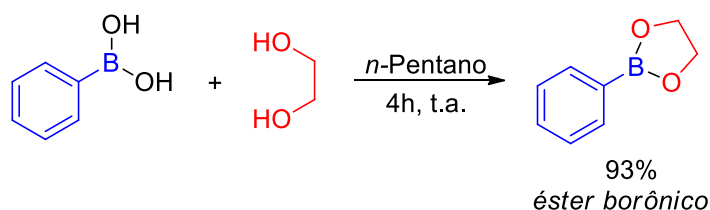
Dentre as principais classes de reagentes de organoboro aplicados na síntese orgânica podem ser destacados os ácidos borônicos, os ésteres borônicos e os trifluoroboratos orgânicos (DARSES; GENET, 2008; FUJITA; SHINKAI; JAMES, 2008; MOLANDER; SUZUKI, 2010).

A química dos ácidos borônicos foi documentada em 1860 a partir da síntese do etil ácido borônico por Edward Frankland sendo essa a primeira síntese envolvendo um reagente orgânico de boro (*citado por* FUJITA; SHINKAI; JAMES, 2008). Apesar disso, os ácidos borônicos são de difícil purificação e podem formar os anidridos cíclicos conhecidos como boroximas (Esquema 2), não apresentando certeza em sua estequiometria, levando ao uso de grande excesso deste reagente nas reações de acoplamento, aumentando assim a geração de resíduos (MOLANDER; ELLIS, 2007).



Esquema 2. Equilíbrio do ácido borônico-boroxima.

Os ésteres borônicos podem ser utilizados em síntese, como alternativa as dificuldades apresentadas pela utilização do ácido borônico, uma vez que são mais estáveis e apresentam estequiometria definida. No entanto, alguns são pouco reativos, os alcoóis necessários para a sua preparação elevam seu custo e sua aplicação não leva a economia de átomos. Eles podem ser obtidos através da reação entre diferentes ácidos borônicos e alcoóis, como por exemplo, na reação (Esquema 3) do ácido fenilborônico e o etileno glicol (BROWN; BHAT; SOMAYAJILB, 1983; DEMBITSKY et al., 2002; LIGHTFOOT et al., 2003).



Esquema 3. Reação de ácido borônico com álcool.

Uma alternativa aos ácidos e ésteres borônicos são trifluoroboratos orgânicos (Figura 1) de fórmula geral (RBF_3Y), aplicados em síntese orgânica por serem na sua grande maioria de fácil manuseio, estáveis em água e ao ar (não é higroscópico) e podem ser armazenados sob temperatura ambiente por longo período de tempo. Adicionalmente, são utilizados como intermediários sintéticos de moléculas complexas e também na interconversão de grupos funcionais (FROHN et al., 2000; THADANI; BATEY, 2002; OLIVEIRA, 2009).

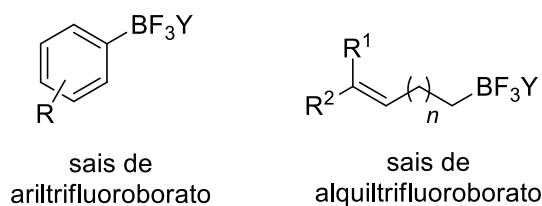
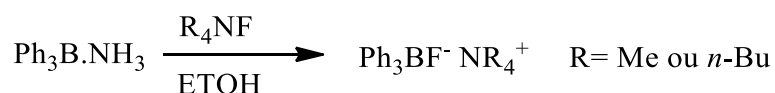


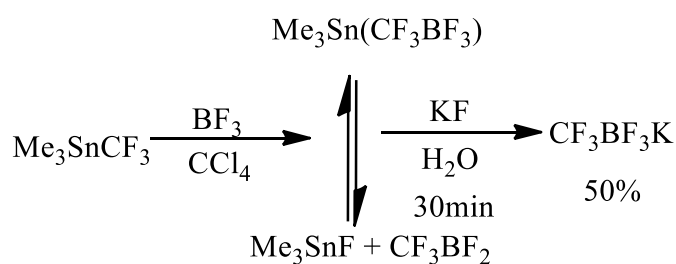
Figura 1. Esquema geral de trifluoroborato orgânico.

Em 1940 foram sintetizados pela primeira vez por Fowler e Krauss a partir da reação do complexo de amino-tetrametilborato em refluxo obtendo ao término da reação tetrametilamônio e tetrabutylamônio trifenilfluoroborato (Esquema 4) de rendimento não informado sendo esses sais instáveis (FOWLER; KRAUS, 1940).



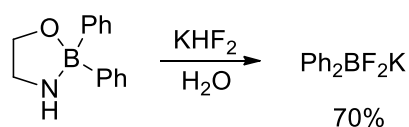
Esquema 4. Obtenção de sais derivados do Amino-tetrametilborato.

Após duas décadas foram encontrados relatos na literatura da preparação do trifluorometiltrifluoroborato a partir do trifluorometiltrimetilstanana (Esquema 5) objetivando a obtenção de sais mais estáveis (CHAMBERS; CLARK; WILLIS, 1960).



Esquema 5. Obtenção de trifluoroborato

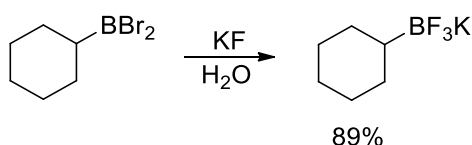
Em 1967 foi relatado o primeiro uso de KHF_2 para a preparação do difenildifluoroborato de potássio (Esquema 6) a partir do complexo de etanolamina com $\text{Ph}_2\text{B}(\text{OH})_2$ em solução aquosa (THIERG, D.; UMLAND, 1967).



Esquema 6. Obtenção do difenildifluoroborato de potássio.

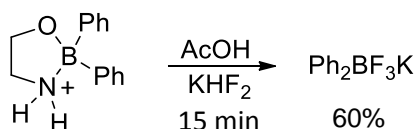
Depois da década de 60 os avanços na química dos trifluoroboratos orgânicos foram notáveis. Após os primeiros relatos de obtenção desses sais, novos métodos foram surgindo buscando melhorias em suas rotas sintéticas e

como consequência levando ao aumento do rendimento dos produtos desejados (DARSES; GENET, 2008). Um bom exemplo disso é a reação das dialogenoboranas (Esquema 7) tratadas com excesso de fluoreto de potássio levando ao cicloexiltrifluoroborato de potássio com rendimento de 89% (BIR; SCHACHT; KAUFMANN, 1988).



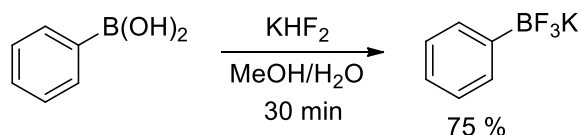
Esquema 7. Obtenção do cicloexiltrifluoroborato.

Posteriormente, Vedejs e colaboradores (1995) relataram um eficiente método (Esquema 8) para obtenção de sais de trifluoroboratos orgânicos utilizando KHF_2 em refluxo com ácido acético para a formação do feniltrifluoroborato de potássio. Ele utilizou o mesmo método relatado anos antes, especificamente 1967 por Thiery e Umland com a modificação apenas na fonte de flúor da reação (VEDEJS et al., 1995).



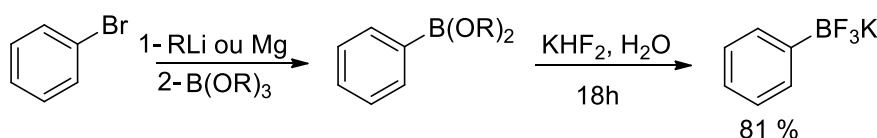
Esquema 8. Obtenção do difeniltrifluoroborato de potássio.

Neste mesmo ano Vedejs e colaboradores (1995) relataram a síntese de trifluoroboratos de potássio a partir de ácidos borônicos (Esquema 9) a temperatura ambiente com KHF_2 em metanol. Foi observado que tanto as boroximas quanto os dímeros presentes no ácido borônico foram totalmente convertidos no sal de interesse. O mesmo experimento realizado com KF não foi capaz de deslocar o grupo hidroxila ligado diretamente ao boro no ácido borônico (VEDEJS et al., 1995).



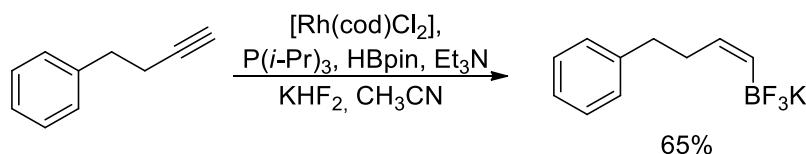
Esquema 9. Obtenção de trifluoroborato a partir de ácido borônico.

Outra proposta para obtenção desses sais é através de reações de transmetalção, no qual ocorre uma reação entre um brometo de fenila e organo-lítio ou magnésio seguido da adição de um éster borônico $[\text{B}(\text{OR})_3]$ levando ao respectivo éster fenilborônico. O tratamento do éster fenilborônico com solução de KHF_2 leva ao feniltrifluoroborato de potássio com rendimento de 70% (Esquema 10) após recristalização (SNIECKUS, 1990; ABO-AMER *et al.*, 2004).



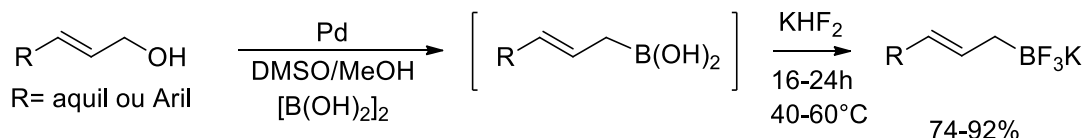
Esquema 10. Transmetalção na obtenção de trifluoroboratos.

A literatura descreve também a obtenção de trifluoroboratos orgânicos através da reação de hidroboração catalisada ou não por metais de transição. Neste método estes sais são preparados de modo *one-pot* (Esquema 11) sem necessidade do isolamento do ácido borônico através de reações com alquinos terminais (MOLANDER; ITO, 2001; MOLANDER; YUN, 2003; MOLANDER; FELIX, 2005; DARSEES; GENET, 2008).



Esquema 11. Hidroboração de alcinos.

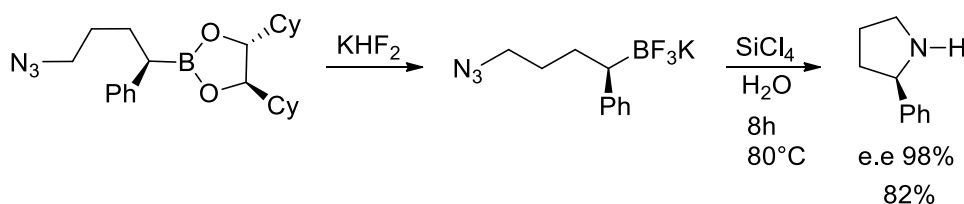
Também a literatura descreve a preparação de alitrifluoroboratos orgânicos a partir dos alcoóis alílicos (Esquema 12) através da reação catalisada por paládio gerando a borana alílica como intermediário que logo é convertido em alitrifluoroborato de potássio após ser tratado com fluoreto de potássio (OLSSON *et al.*, 2006).



Esquema 12. Reação de obtenção do alitrifluoroborato de potássio.

Especificamente estes sais alílicos de organoboro são aplicados em diversas reações em síntese orgânica como, por exemplo, na síntese de aminas secundárias (MATTESON; KIM, 2002).

A partir de ésteres borônicos tratados com KHF_2 para a síntese do 2-fenil-4-butirazida trifluoroborato de potássio utilizado como intermediário reacional (Esquema 13) para obtenção da (*R*)-2-fenil pirrolidina com excesso enantiomérico de 98% (MATTESON; KIM, 2002).



Esquema 13. Obtenção de amina secundária.

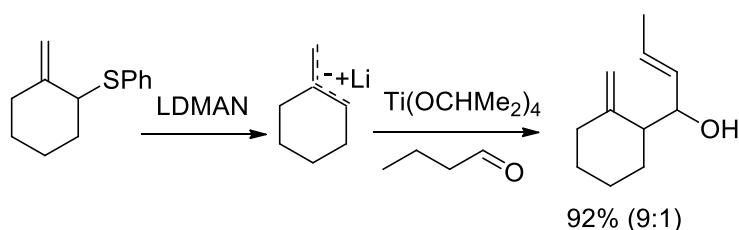
1.3 Reações De Alilação

Antes do final de 1970 compostos alílicos organometálicos eram estudados com a finalidade de definir a estereoquímica da dupla ligação, na transferência de metais em sistemas alílicos e na estrutura propriamente dita desses alil-organometálicos. Ainda no final desse ano começou o interesse por

estudos pelo controle da estereoquímica das novas ligações (C-C) formadas em reação de alil-metais com aldeídos e cetonas que foi motivada pelos seguintes fatores (BUSE; HEATHCOCK, 1978; MIALKI; WOOD; WALTON, 1980):

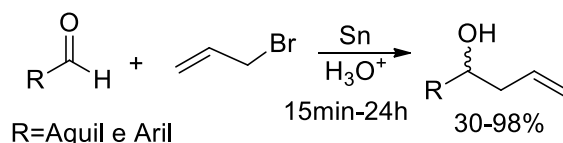
- i. Adição seletiva do *E*-crotilcromato a aldeídos (BUSE; HEATHCOCK, 1978);
- ii. Reações de *Z*-crotilboratos que obtiveram *syn*-alcoóis homoalílicos seletivamente (MIALKI; WOOD; WALTON, 1980);
- iii. Reações catalisadas por ácido de Lewis através da adição de crotilestananas em aldeídos que obtiveram também como produto de reação *syn*- alcoóis homoalílicos (MIALKI; WOOD; WALTON, 1980).

Diversos tipos de reações de alilação utilizando alil organometálicos dos grupos: IA,IIA,IB, IIB,IIB, IVB, VIB, VIIIB, IIIA, IVA,VA, VIA, são descritas na literatura. O tratamento de alquil-lítio com tetraisopropóxido de titânio (Esquema 14) conduz a reação de alcoóis homoalílicos com diastereosseletividade (9:1), porém essa reação possui várias etapas, utilizando THF como solvente sob uma temperatura de -60°C (COHEN; GUO, 1985).



Esquema 14. Organometálico de lítio para obtenção de álcool homoalílico.

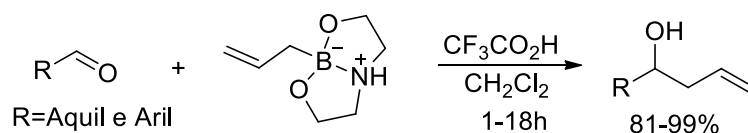
A reação de Barbier em meio aquoso utilizando brometo de alila catalisada por estanho é empregada na alilação de aldeídos e cetonas (Esquema 15), no qual os alcoóis homoalílicos correspondentes foram obtidos com bons rendimentos e tempos reacionais variando de 15 minutos a 24 horas (GUIMARÃES *et al.*, 2007).



Esquema 15. Reação de alilação catalisada por estanho.

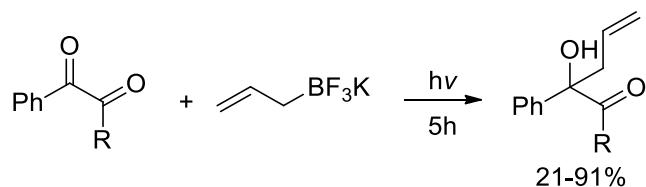
Reação de alilação tem importância em síntese orgânica particularmente alilações de aldeídos e cetonas pela obtenção de alcoóis *homoalílicos*, foram relatadas anteriormente alilações que se utilizava de metais como mediadores reacionais sendo esses nocivos ao meio ambiente, visando à utilização de reagente menos nocivos ao meio ambiente os reagentes de boro são empregados em reações de alilação para a obtenção também de álcoois *homoalílicos* e eles por serem potencialmente utilizados como intermediários de reações em síntese orgânica merecem um destaque (YAMAMOTO; ASAO, 1993).

Reilly e colaboradores (2010) relatam a obtenção de alcoóis *homoalílicos* a partir de aldeídos e *homoalílicodioxazaborolidina* sob condições brandas (Esquema 16) obtidos com bons rendimentos (REILLY; RYCHNOVSKY, 2010).



Esquema 16. Reação de alilação com *homoalílicodioxazaborolidina*.

Nishigaichi e colaboradores relataram a obtenção desses alcoóis *homoalílicos* (Esquema 17) através de reação de foto-alilação com organotrifluoroboratos levando aos produtos desejados em rendimentos que variaram de moderados a bons (NISHIGAICHI; ORIMI; TAKUWA, 2009).

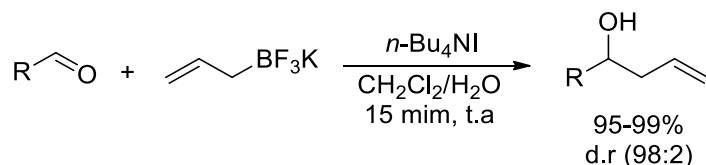


Esquema 17. Reação de foto alilação com organotrifluoroboratos.

Rauniyar colaboradores (2009) relatam a obtenção de alcoóis através de reações de adição a aldeídos com alil éster borônico (Esquema 18) catalisado por tetracloreto de estanho sendo, essa alilação enantiosseletiva (RAUNIYAR; HALL, 2009).

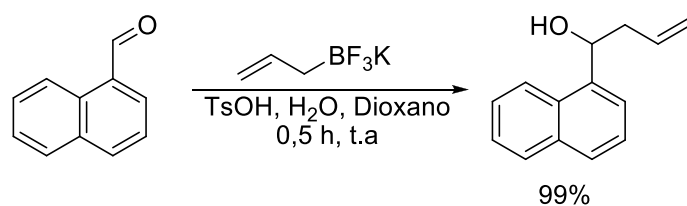
Esquema 18. Reação de alilação com éster alilborônico.

Thadani obteve essa classe de alcoóis através de reações de alilação com trifluoroboratos (Esquema 19) catalisadas por Bu_4NI em meio bifásico a temperatura ambiente com 15 minutos e obteve excelentes rendimentos (THADANI; BATEY, 2002).



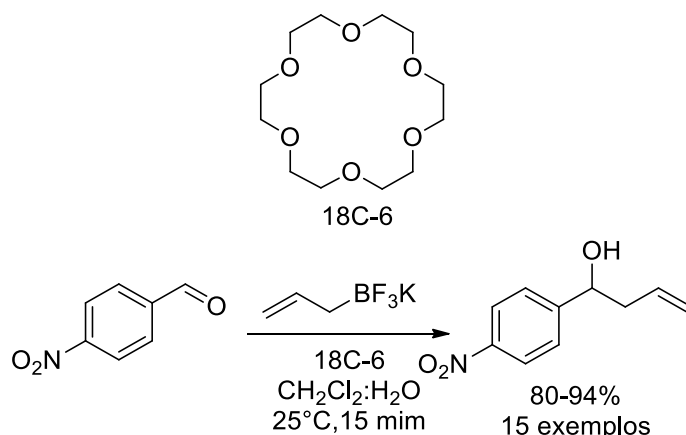
Esquema 19. Reação de alilação em meio bifásico catalisado por BU_4NI .

Em alilações de aldeídos Matsudo e Kondo (2009) descreveram um método para obtenção dos alcoóis homoalílicos a partir (Esquema 20) do 1-Naftaldeído com alitrifluoroborato de potássio em Ácido *p*-toluenossulfônico (MATSUOKA; KONDO, 2009).



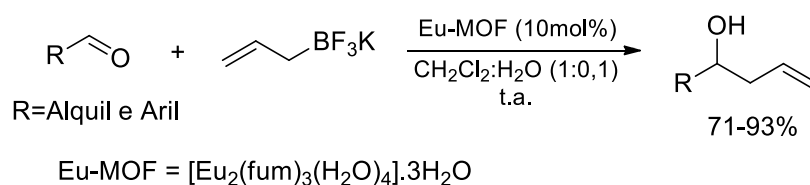
Esquema 20. Reação de alilação para obtendo de álcool homoalílico.

Adicionalmente, o nosso grupo de pesquisa durante os últimos anos vem desenvolvendo alguns métodos para obtenção desses alcoóis utilizando-se de trifluoroboratos de potássio utilizando diferentes catalisadores. Neste sentido, o primeiro desses trabalhos relatou a alilação (Esquema 21) de aldeídos com trifluoroboratos orgânicos catalisada por 18-coroa-6 em sistema bifásico e os alcoóis homoalílicos foram obtidos com bons rendimentos (BARBOSA *et al.*, 2012).



Esquema 21. Reação de alilação com 18C-6.

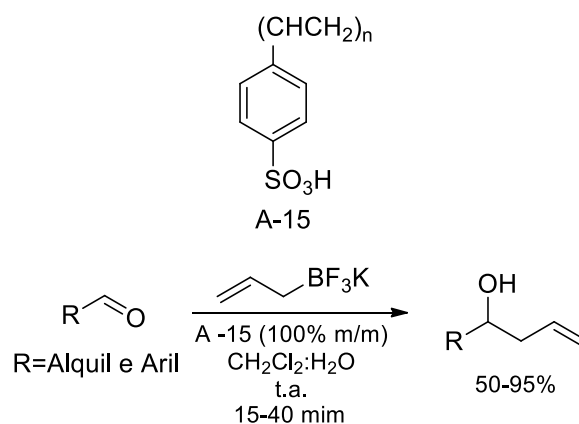
Eu-MOF (Esquema 22), outro catalisador empregado em nova método para a alilação de aldeídos com alitrifluoroborato de potássio para obtenção de alcoóis homoalílicos em sistema bifásico de proporções 1:0,1 (CH₂Cl₂:H₂O) também obtidos com bons rendimentos (FREITAS. *et al.*, 2013).



Esquema 22. Reação de alilação com Eu-MOF.

Resina Amberlyst A-15 (Esquema 23) também foi empregada como catalisador em novo método empregado pelo grupo para obtenção de alcoóis homoalílicos a partir de reações de alilação de aldeídos com trifluoroboratos

orgânicos e foi observado rendimentos de bons a excelentes (COUTO *et al.*, 2013).



Esquema 23. Reação de alilação com A-15.

Como mencionado anteriormente os alcoóis homoalílicos são intermediários sintéticos importantes para obtenção de diversos compostos, será mencionado alguns exemplos de moléculas com atividade biológica que em sua estrutura possuem alcoóis homoalílicos ou eles foram usados em etapas reacionais para a obtenção da molécula final (YAMAMOTO; ASAO, 1993; MATSUOKA; KONDO, 2009).

1.4 Aplicações de Alcoóis Homoalílicos em Síntese Total.

A Rifamicina S (Figura 2) possui elevada atividade antibiótica e pode ser sintetizada pela bactéria *Amiclatopsis Rifamycinica*. Em uma breve análise retrossintética dessa molécula observou-se que ocorreram três reações de alilação e crotilação de aldeídos (ROUSH; PALKOWITZ, 1987).

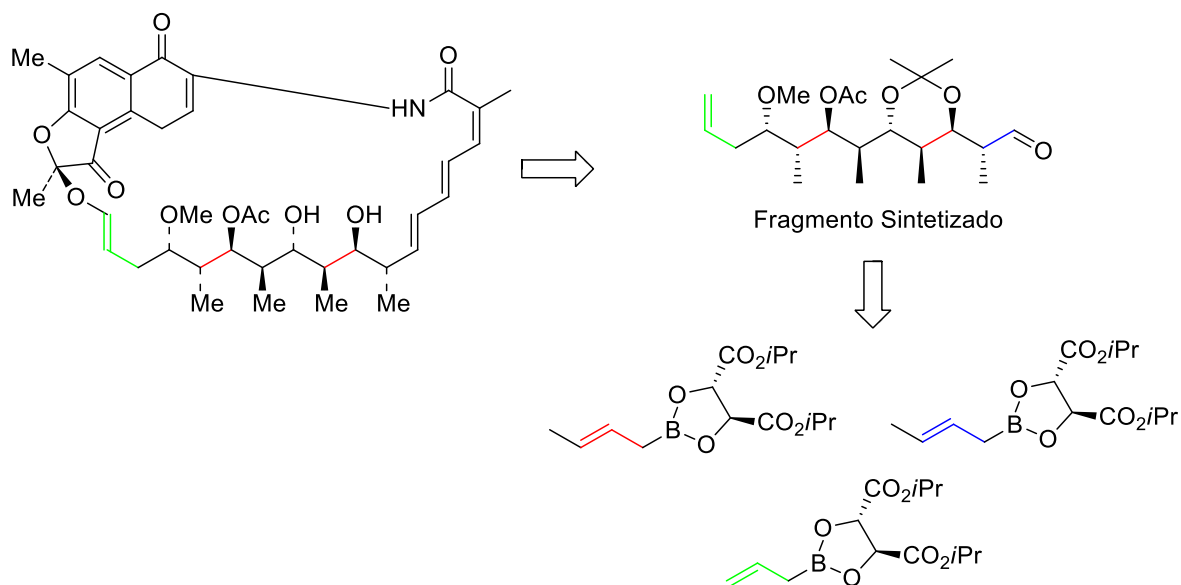


Figura 2. Rifamicina S.

A família das Spongistatina (Figura 3) demonstrou ser uma potencial inibidora do crescimento de células cancerígenas. A Spongistatina 1 e sua análoga a Spongistatina 2 demonstraram ser ativas contra tumores quimioresistentes, incluindo melanomas humanos de pulmão, cólon, cérebro. Foi verificado na síntese total dessa molécula que um dos grupos que compõe o esqueleto dela foi obtido através de reações de alilação de aldeídos para obtenção de alcoóis homoalílicos que após várias etapas reacionais originaram as partes destacadas na molécula (BAI et al., 1995; SMITH et al., 1997).

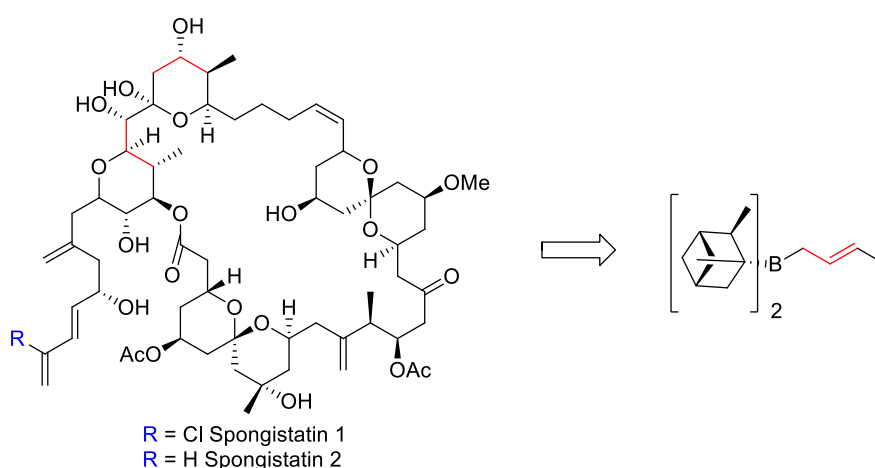


Figura 3. Spongistatina 1 e 2.

.A (-)-Macrolactina F (figura 4) isolada do *Bacillus* sp.Sc.026 que apresenta atividade antibacteriana frente ao *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus*, possui em sua estrutura fragmentos de álcoois homoalílicos do carbono 7 ao 19 (JARUCHOKTAWEECHAI *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

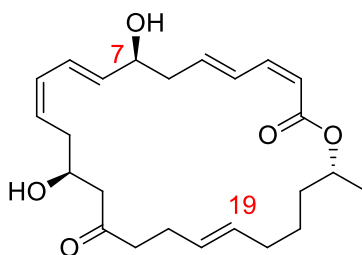


Figura 4. (-) Macrolactin F.

(S)-Tiloforina e (S)-Antofina (figura 5) apresentam boas atividades frente a células cancerígenas. Para a síntese de ambas, foi utilizado um alil-estanho que após etapas reacionais deu origem a alcoóis homoalílicos e após passar por outras etapas reacionais deram origem as partes **E** destacadas nas figuras (WU *et al.*, 2009; SU *et al.*, 2014).

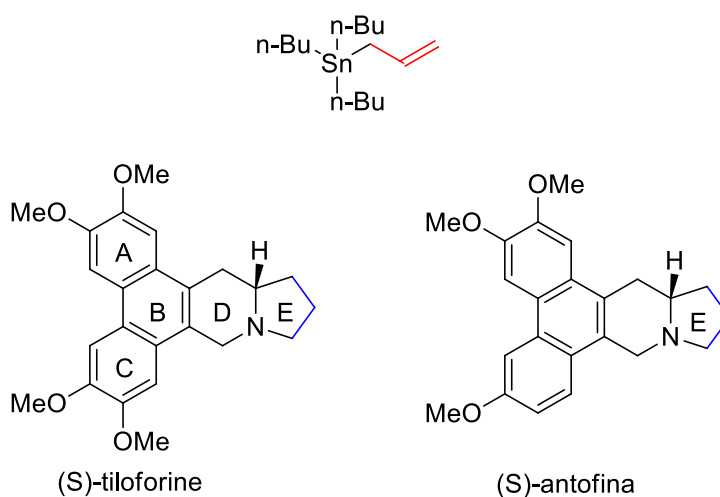


Figura 5. (S)-Tiloforina e (S)-Antofina.

Mostrada a importância desses alcoóis em síntese orgânica, uma nova proposta para a obtenção deles será descrita nesse trabalho. Sua obtenção consiste na alilação de diferentes aldeídos com alitrifluoroborato de potássio catalisado por arilamidoximas e foram obtidos rendimentos de bons a moderados.

1.5 Amidoximas: Definição, Propostas Sintéticas e Aplicações

As amidoximas são uma importante classe de compostos que foram sintetizados primeiramente por Tieman em 1884. Especificamente, a benzamidoxima apresenta diversas atividades biológicas como tripanossômica, anti-tubercular, possui atividades farmacológicas como anestésicas, bactericida e fungicida e também são utilizadas para síntese de importantes heterocíclicos (ELOY ;LENAERS, 1962; SRIVASTAVA, 1994; SRIVASTAVA *et al.*, 1997 DE MORAIS *et al.*, 2006).

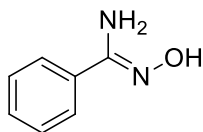
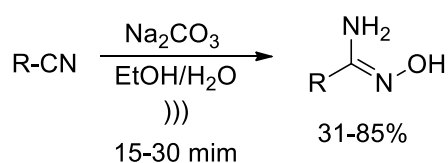


Figura 6. Estrutura da benzamidoxima.

Arilamidoximas podem ser obtidas através da reação (Esquema 24) de diferentes nitrilas tratadas com cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio com etanol e água sob agitação por 24-72 horas ou utilizando a irradiação de ultrassom (SRIVASTAVA *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2011).



Esquema 24. Obtenção de arilamidoximas.

Encontra-se na literatura estudos da preparação de resina móvel (PSGA) contendo grupos amidoxima e guanidina (figura 7) com propriedades quelantes que recuperam íons prata em solução aquosa (WANG *et al.*, 2012).

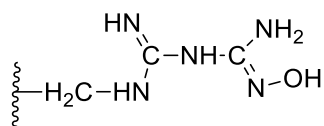


Figura 7. Resina PSGA contendo grupo amidoxima-guanidina.

A resina PAO-AM (figura 8) possui propriedades quelantes de íons Cu(II), Ni(II) e Pb(II) e possui em sua estrutura grupo amidoxima (SHAABAN et al., 2014).

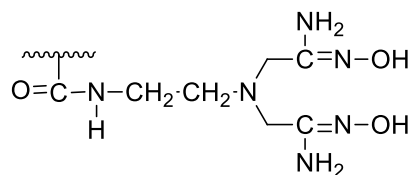


Figura 8. Resina PAO-MA contendo grupo amidoxima.

Devido à importância das arilamidoximas e suas propriedades como quelante, o foco está no novo estudo aplicando-as como catalisadora de reações de alilação com trifluoroboratos orgânicos em diferentes aldeídos, aplicação essa ainda não existe relatos na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um novo método sintético, eficaz, e rápido, para a formação de novas ligações C-C a partir da reação de alilação de compostos carbonílicos por sais de trifluoroborato orgânicos catalisada por amidoxima.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar e caracterizar sais de trifluoroborato de potássio;
- ✓ Sintetizar e caracterizar diferentes arilamidoximas a partir das correspondentes nitrilas aromáticas;
- ✓ Avaliar o potencial catalítico da benzamidoxima na reação de alilação de aldeídos por aliltrifluoroborato de potássio;
- ✓ Estudar a influência dos parâmetros (solvente, tipo e quantidade de catalisador) na reação de alilação;
- ✓ Avaliar o comportamento da reação de alilação, em termos de rendimento e tempo reacional, para diferentes aldeídos;
- ✓ Caracterizar os alcoóis *homoalílicos* obtidos a partir da reação de alilação de diferentes aldeídos pelos métodos espectrométricos usuais;
- ✓ Realizar um estudo da quimiosseletividade da reação de alilação.
- ✓ Realizar reações de crotilação de diferentes aldeídos com os parâmetros estabelecidos anteriormente e caracterizar os produtos obtidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 *Materiais e Métodos*

Os reagentes utilizados foram obtidos na forma comercial para análise (P.A.), sem a necessidade da prévia purificação. O hexano e o acetato de etila foram destilados através de coluna de Vigreux antes do uso em coluna, enquanto que o diclorometano foi destilado sob hidreto de cálcio e mantido sob cloreto de cálcio.

As reações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD). Para o acompanhamento dessas reações, foi utilizada solução alcoólica ácida de vanilina com posterior aquecimento das placas para a revelação. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Fisatom modelo conectado a uma bomba de vácuo modelo New PumsSparmaz.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um espectrômetro *VarianUnity Plus* de 300 MHz ou em um espectrômetro *Varian URMNS* de 400 MHz. Os deslocamentos químicos estão expressos em ppm (partes por milhão) em relação ao pico residual do clorofórmio (7,258 ppm) para os espectros de hidrogênio, e em relação ao pico central do CDCl_3 (77,0 ppm) para os espectros de carbono. Todas as constantes de acoplamento (J) foram descritas em hertz (Hz). Os espectros no infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de IV com transformada de Fourier no instrumento Bruker Modelo IFS66, sendo as amostras preparadas como filmes finos ou pastilhas de KBr. Os pontos de fusão foram obtidos no aparelho PFM II da BioSan. O aparelho de ultrassom utilizado para síntese das arilamidoximas foi o Ultrasonic Cleaner Thornton, Modelo T740 (40 kHz, 63 W).

3.2. *Procedimento Experimental*

3.2.1 *Procedimento Geral para Síntese das arilamidoximas*

Em um erlenmeyer foi pesado (7,2 mmol) o carbonato de sódio e a cloridrato de hidroxilamina (14,5 mmol), depois neste mesmo recipiente foi adicionado um volume de água destilada suficiente para solubilizar todo o

carbonato (10 mL) após a adição da água espera-se a liberação de todo o gás. Em outro erlenmeyer foi pesado separadamente as diferentes nitrilas e elas foram solubilizadas em etanol (10 mL) com volume correspondente ao mesmo de água. Após a solubilização de ambos os componentes, foi vertido no recipiente da nitrila a solução aquosa do cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio.

A mistura foi deixada com tempos de variação entre 20 e 60 minutos sob irradiação de ultrassom e após esse tempo o término da reação foi verificado com CCD com mesmo sistema eluente 1:1 (CHCl₃:Hexano).

Verificado o término da reação a solução foi rotaevaporada sob pressão reduzida com temperatura entre 40-50°C.

Dependendo do estado físico do produto pode-se proceder de duas diferentes formas:

- 1- Se o produto estiver sólido: Após a rotaevaporação ele é filtrado a vácuo para total remoção da água e recristalizado em clorofórmio;
- 2- Se o produto estiver na forma de óleo: Ele é extraído (30 ml) com acetato de etila puro em um funil de bromo, a fase orgânica é adicionado sulfato de sódio anidro para total remoção da água, a fase orgânica é feita uma filtração simples que foi rotaevaporada sob pressão reduzida e o produto foi recristalizado em clorofórmio.

Dados Espectroscópicos das Aril-Amidoximas (5a-g)

Benzamidoxima (5a): IV (Pastilha de KBr): ν 3453, 361, 3057, 2369, 2293, 1649, 1529, 1387, 927, 691 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,63 (s, 1H, OH), 7,69-7,67 (m, 2H, H_{aromático}), 7,38-7,35 (m, 3H, H_{aromático}), 5,80 (s, 2H, NH₂). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 150,8, 133,3, 128,9, 128,1, 125,4.

orto-metilbenzamidoxima (5b): IV (Pastilha de KBr): ν 3479, 3362, 2918, 2356, 1655, 1588, 1377, 905, 771 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,30 (s, 1H, OH), 7,29-7,26 (m, 2H, H_{aromático}), 7,22-7,16 (m, 2H, H_{aromático}), 5,71 (s,

2H, NH₂), 2,35 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 152,3, 136,2, 134,3, 130,1, 128,8, 128,4, 125,3, 19,7.

meta-metilbenzamidoxima (5c): IV (Pastilha de KBr): ν 3452, 3349, 3042, 2370, 2278, 1648, 1588, 1386, 933, 894, 707 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,57 (s, 1H, OH), 7,50 (sl, 1H, Haromático), 7,46 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz, Haromático), 7,25 (dd, 1H, *J* = 8,0 e 7,2 Hz, Haromático), 7,17 (d, 1H, *J* = 7,2 Hz, Haromático), 5,75 (s, 2H, NH₂), 2,31 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 150,9, 137,1, 133,3, 129,4, 127,9, 125,9, 122,6, 21,0.

para-metilbenzamidoxima (5d): IV (Pastilha de KBr): ν 3499, 3370, 3054, 1918, 1667, 1588, 1391, 937, 825, 751 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,52 (s, 1H, OH), 7,56 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, Haromático), 7,16 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, Haromático), 5,73 (s, 2H, NH₂), 2,30 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 150,8, 138,2, 130,5, 128,6, 125,2, 20,8.

para-bromobenzamidoxima (5e): IV (Pastilha de KBr): ν 3474, 3356, 3150, 2361, 1657, 1587, 1388, 919, 835,740 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,73 (s, 1H, OH), 7,62 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, Haromático), 7,56 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, Haromático), 5,85 (s, 2H, NH₂). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 149,9, 132,5, 131,0, 122,1.

para-clorobenzamidoxima (5f): IV (Pastilha de KBr): ν 3459, 3312, 3101, 2464, 2364, 1633, 1599, 1420, 1387, 947, 664 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 9,73 (s, 1H, OH), 7,69 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, Haromático), 7,43 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, Haromático), 5,82 (s, 2H, NH₂). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 149,9, 133,4, 132,2, 128,1, 127,1.

para-piridinoamidoxima (5g): IV (Pastilha de KBr): ν 3459, 3312, 3101, 2464, 2364, 1633, 1599, 1420, 1387, 947, 664 cm⁻¹. RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 400 Mhz): δ 10,11 (s, 1H, OH), 8,57 (d, 2H, *J* = 6,4 Hz, H_{heteroaromático}), 7,64 (d, 2H, *J* = 6,4 Hz, H_{heteroaromático}), 6,01 (s, 2H, NH₂). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 Mhz): δ 149,7, 148,9, 140,5, 119,6.

para-nitrobenzamidoxima (5g): IV (Pastilha de KBr): ν 3463, 3358, 3111, 1662, 1602, 1517, 1341, 927, 864, 704 cm^{-1} . RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400 Mhz): δ 10,13 (s, 1H, OH), 8,22 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, $H_{\text{aromático}}$), 7,94 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, $H_{\text{aromático}}$), 6,06 (s, 2H, NH_2). RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100 Mhz): δ 149,4, 147,4, 139,5, 126,4, 123,3.

3.2.2 Procedimento geral para preparação do, Aliltrifluoroborato de potássio e Z-crotiltrifluoroborato de potássio.

Primeiramente foi pesado e colocado em um erlenmayer ácido tartárico (2,05 mmol) que foi solubilizado a quente em THF. Em outro erlenmayer fluoreto de potássio (4 mmol) foi solubilizado em água destilada (0,4 mL). Em um balão de fundo redondo (50 mL) foi adicionado o pinacolalilboranato, cis ou trans-crotilpinacolato (1 mmol) dissolvido em um sistema 9:1 (Aceto nitrila:Metanol). Ao balão contendo o pinacolato foi vertido o fluoreto de potássio solubilizado em água e o sistema foi mantido sob agitação. Todo o ácido tartárico foi gotejado lentamente ao sistema em agitação e o mesmo foi mantido sob agitação por 1 hora. O término da reação foi verificado com o auxílio de CCD que foi eluida em um sistema 7:3 (Hexano:Acetato) e revelado em vanilínia com aquecimento. O sistema foi rotaevaporado sob pressão reduzida e o sólido obtido foi lavado (30 mL) em éter etílico destilado e seco em bomba de alto vácuo.

Dados Espectroscópicos dos sais de trifluoroboratos orgânicos

Aliltrifluorobotato de potássio (3): RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ 5.85-5.74 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.56 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.50 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 0.93 (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{BF}_3\text{K}$). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6): δ 142.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 109.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN ^{11}B (128 MHz, DMSO- d_6): δ 4.22 (q, $J_{11\text{B},19\text{F}} = 60.7$ Hz, BF_3K). RMN ^{19}F (376 MHz, DMSO- d_6): δ -136.4 ($J_{19\text{F},11\text{B}} = 61.3$ Hz, BF_3K).

Z-Crotiltrifluoroborato de Potássio (9): RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ 5,48 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5,48 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}$), 2,05 (d, $J = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 2,0 (sl, 2H, $\text{CH}_2\text{BF}_3\text{K}$); RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) δ 17, 128, 119; RMN ^{11}B (128 MHz, DMSO- d_6) δ 5,0 (q, $J_{11\text{B},19\text{F}} = 87,41$ Hz, BF_3K); RMN ^{19}F (376 MHz, DMSO- d_6) δ -136.4 ($J_{19\text{F},11\text{B}} = 93,69$ Hz, BF_3K).

3.2.3 Procedimento Geral para Reação de Alilação de Aldeídos

Em um tubo de ensaio foram adicionados diferentes tipos de aldeídos (**0,25 mmol**), foi adicionado também ao mesmo tudo (**0,30 mmol**) do aliltrifluoroborato de potássio juntamente com (**0,0125 mmol**) de diferentes arilamidoximas. Como solventes dessas reações foram utilizados uma proporção de 1: 1 de dicloro metano e água correspondente a (**0,75 mL : 0,75 mL**) e a mesma foi deixada em agitação com tempos de variação entre 10 e 60 minutos a temperatura ambiente (**25°C**). O acompanhamento da reação foi dado através de placa de CCD sendo o sistema eluente diclorometano puro em todos os aldeídos e em um caso particular foi utilizado o aldeído (**6u**) um sistema de acetato de etila puro foi utilizado. Quando verificado o término da reação por CCD, foi adicionada uma pequena quantidade de carbonato de potássio a reação com a finalidade de desprotonar as diferentes arilamidoximas e a mesma permanecer na fase aquosa dessa reação e após esse procedimento, a reação foi extraída com acetato de etila puro (**30 mL**) e na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio seco para total remoção de água, essa fase foi filtrada e rotaevaporada sob pressão reduzida obtendo-se assim os diferentes alcoóis homoalílicos.

Dados Espectroscópicos dos Alcoóis Homoalílicos (7a-r)

1-(Naftalen-2-il)but-3-en-1-ol (7a): Obtido 172 mg (87%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,86-7,81 (m, 4H, H_{Ar}), 7,53-7,47 (m, 3H, H_{Ar}), 5,84 (ddt, $J = 17,1, 10,2, 7,5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,23-5,14 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,91 (dd, $J = 7,2, 5,1$ Hz, 1H, CHOH), 2,61-2,57 (m, 2H, CHCH_2), 2,10 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75

MHz, CDCl₃) δ 141,2; 134,3; 133,2; 132,9; 128,1; 127,9; 127,6; 126,1; 125,8; 124,2; 123,9; 118,4; 73,3; 43,6.

1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (7b): Obtido 181 mg (94%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 8,20 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,53 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, H_{Ar}), 5,85-5,71 (m, 1H, CH=CH₂), 5,22-5,16 (m, 2H, CH=CH₂), 4,86 (dd, *J* = 7,8, 4,5 Hz, 1H, CHOH), 2,61-2,39 (m, 2H, CHCH₂), 2,15 (sl, 1H, OH); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 151,1; 147,1; 133,1; 126,5; 123,5; 119,5; 72,1; 43,8.

1-(3-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (7c): Obtido 154 mg (80%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 8,23 (t, *J* = 1,5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8,12 (ddd, *J* = 8,1, 2,1, 0,9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,69 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,53 (t, *J* = 8,1 Hz, 1H, H_{Ar}), 5,86-5,72 (m, 1H, CH=CH₂), 5,21-5,15 (m, 2H, CH=CH₂), 4,86 (dd, *J* = 8,1, 5,1 Hz, 1H, CHOH), 2,62-2,42 (m, 2H, CHCH₂), 2,17 (sl, 1H, OH); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 148,1; 145,9; 133,2; 131,9; 129,3; 122,4; 120,8; 119,6; 72,0; 43,9.

1-(2-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (7d): Obtido 158 mg (82%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,92 (dd, *J* = 8,1, 1,2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,83 (dd, *J* = 8,1, 1,5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,67 (td, *J* = 8,1, 1,2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,42 (td, *J* = 8,1, 1,2 Hz, 1H, H_{Ar}), 5,96-5,82 (m, 1H, CH=CH₂), 5,31 (dd, *J* = 8,4, 3,6 Hz, 1H, CHOH), 5,23-5,17 (m, 2H, CH=CH₂), 2,75-2,66 (m, 1H, CHCH₂), 2,47-2,36 (m, 2H, CHCH₂ e OH); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 147,7; 139,2; 133,9; 133,4; 128,1; 128,0; 124,3; 119,0; 68,3; 42,8.

1-fenil-but-3-en-1-ol (7e): Obtido 130 mg (88%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,36-7,24 (m, 5H, H_{Ar}), 5,87-5,73 (m, 1H, CH=CH₂), 5,19-5,11 (m, 2H, CH=CH₂), 4,73 (dd, *J* = 7,5, 5,4 Hz, 1H, CHOH), 2,54-2,47 (m, 2H, CHCH₂), 2,00 (sl, 1H, OH); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 143,8; 134,4; 128,2; 127,3; 125,7; 118,0; 73,2; 43,6.

1-(4-Metoxifenil)but-3-en-1-ol (7f): Obtido 158 mg (89%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,37 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,29 (ddt, *J* = 16,8, 9,9, 6,6 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,68-5,59 (m, 2H, CH=CH₂), 5,17 (t, *J* = 6,6 Hz, CHOH), 4,29 (s, 3H, OMe), 3,01-2,96 (m, 2H, CHCH₂), 2,50 (sl, 1H, OH);

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 158,9; 136,0; 134,6; 127,0; 118,2; 113,7; 72,9; 55,2; 43,7.

1-(3-Metoxifenil)but-3-en-1-ol (7g): Obtido 160 mg (90%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,29 (dd, $J = 8,1, 7,8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6,97-6,94 (m, 2H, H_{Ar}), 6,84 (ddd, $J = 8,1, 2,7, 1,2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 5,84 (ddt, $J = 17,1, 10,2, 7,5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,23-5,15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,74 (dd, $J = 7,5, 5,4$ Hz, 1H, CHOH), 3,84 (s, 3H, OMe), 2,56-2,50 (m, 2H, CHCH_2), 2,06 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 159,6; 145,6; 134,4; 29,3; 118,2; 118,0; 112,9; 111,2; 73,1; 55,1; 43,6.

1-(2-Metoxifenil)but-3-en-1-ol (7h): Obtido 162 mg (91%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,33 (dd, $J = 7,5, 1,8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7,28 (td, $J = 7,5, 1,8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6,95 (td, $J = 8,4, 1,2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6,87 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 5,85 (ddt, $J = 17,1, 10,2, 7,5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,17-5,08 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,95 (dd, $J = 8,1, 5,1$ Hz, 1H, CHOH), 3,84 (s, 3H, OMe), 2,64-2,44 (m, 2H, CHCH_2), 2,41 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 156,2; 135,1; 131,7; 128,2; 126,7; 120,6; 117,4; 110,3; 69,5; 55,1; 41,8.

1-(Furan-2-il)but-3-en-1-ol (7i): Obtido 119 mg (86%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,38 (dd, $J = 1,8, 0,9$ Hz, 1H, H_{Het}), 6,33 (dd, $J = 2,1, 1,8$ Hz, 1H, H_{Het}), 6,25 (dd, $J = 2,1, 0,9$ Hz, 1H, H_{Het}), 5,81 (ddt, $J = 17,1, 10,2, 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,23-5,13 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,75 (dd, $J = 6,6, 6,3$ Hz, 1H, CHOH), 2,66-2,60 (m, 2H, CHCH_2), 2,15 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 155,6; 141,9; 133,6; 118,6; 110,1; 106,1; 66,9; 40,1.

Non-1-en-4-ol (7j): Obtido 126 mg (89%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 5,89-5,76 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,29-5,09 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,68-3,59 (m, 1H, CHOH), 2,34-2,25 (m, 2H, CHCH_2), 2,18-2,07 (m, 2H, CHOH) 1,66 (sl, 1H, OH), 1,50-1,25 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,87 (t, $J = 6,3$ Hz, 6H, CH_3CH_2); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 134,9; 118,0; 70,6; 41,9; 36,7; 31,8; 25,3; 22,6, 14,0.

(E)-1-Fenilhexa-1,5-dien-3-ol (7k): Obtido 157 mg (90%); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,40-7,21 (m, 5H, H_{Ar}), 6,61 (dd, $J = 15,9, 1,2$ Hz, 1H, $\text{PhCH}=\text{CH}$), 6,24 (dd, $J = 15,9, 6,3$ Hz, 1H, $\text{PhCH}=\text{CH}$), 5,86 (ddt, $J = 17,1, 10,2, 6,9$ Hz, 1H,

$CH=CH_2$), 5,22-5,14 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4,39-4,33 (m, 1H, $CHOH$), 2,50-2,34 (m, 2H, $CHCH_2$), 1,78 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ 136,5; 133,9; 131,5; 130,2; 128,5; 127,6; 126,4; 118,3; 71,6; 41,9.

2-Metilhex-5-en-3-ol: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 5.83 (dddd, $J = 17.1, 10.8, 8.1, 6.3$ Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.18-5.11 (m, 2H, $CH=CH_2$), 3.42-3.36 (m, 1H, $CHOH$), 2.36-2.27 (m, 2H, $CHCH_2$), 2.16-2.06 (m, 1H, CH_3CH) 1.67 (br s, 1H, OH), 0.93 (d, $J = 3.9$ Hz, 6H, CH_3CH); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 135.4, 117.9, 75.3, 38.8, 33.1, 18.7, 17.5.

1-(2-Fluorofenil)but-3-en-1-ol: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, H_{Aryl}), 7.21-7.15 (m, 1H, H_{Aryl}), 7.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_{Aryl}), 6.97-6.92 (m, 1H, H_{Aryl}), 5.81-5.71 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.12-5.07 (m, 2H, $CH=CH_2$), 5.00 (dd, 1H, $J = 7.6, 4.4$ Hz, $CHOH$), 2.56-2.39 (m, 2H, $CHCH_2$), 1.82 (br s, 1H, OH); ^{13}C NMR δ (75 MHz, $CDCl_3$) δ 156.2, 135.1, 131.7, 128.2, 126.7, 120.6, 117.4, 110.3, 69.5, 55.1, 41.8.

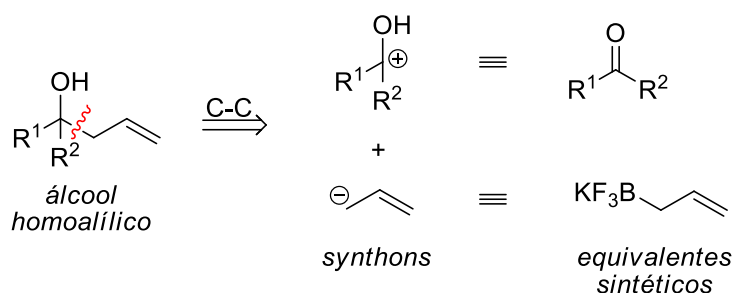
1-(4-Fluorofenil)but-3-en-1-ol: Obtido 144 mg (87%); RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,28-7,24 (m, 2H, H_{Ar}), 6,96 (t, 2H, $J = 8,4$ Hz, H_{Ar}), 5,79-5,65 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5,12-5,07 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4,66 (dd, 1H, $J = 7,2, 5,7$ Hz, $CHOH$), 2,50-2,38 (m, 2H, $CHCH_2$), 1,85 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ 164,1; 139,2; 133,8; 127,1; 118,4; 114,9; 72,3; 43,6.

1-(4-Clorofenil)but-3-en-1-ol: Obtido 155 mg (85%); RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,27-7,19 (m, 4H, H_{Ar}), 5,79-5,62 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5,13-5,05 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4,65 (dd, $J = 7,5, 5,4$ Hz, $CHOH$), 2,48-2,32 (m, 2H, $CHCH_2$), 2,04 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ 142,2; 133,9; 131,1; 128,5; 127,2; 118,8; 72,5; 43,8.

1-(4-Bromofenil)but-3-en-1-ol: Obtido 194 mg (86%); RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7,41 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7,17 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 5,78-5,64 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5,13-5,06 (m, 2H, $CH=CH_2$), 4,64 (dd, $J = 7,8, 5,4$ Hz, $CHOH$), 2,49-2,32 (m, 2H, $CHCH_2$), 1,99 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ 142,8; 133,9; 131,4; 127,5; 121,2; 118,9; 72,5; 43,8.

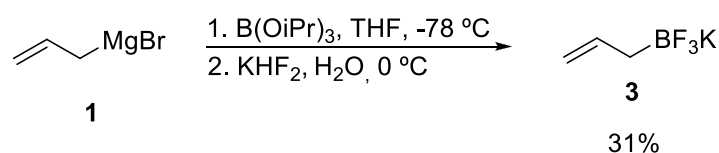
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no exposto e na perspectiva de desenvolver um novo método menos nociva ao meio ambiente para a formação de novas ligações carbono-carbono, o trabalho consistiu no estudo da reação de alilação de compostos carbonílicos por sais de trifluoroboratos orgânicos catalisada por amidoxima, como demonstra o esquema retrosintético (Esquema 25).



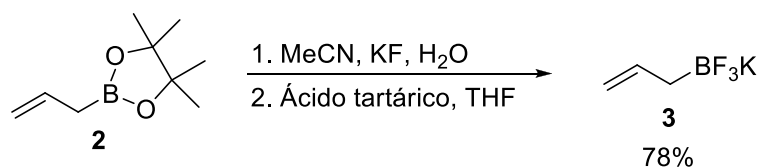
Esquema 25. Análise retrosintética do álcool homoalílico.

Neste contexto, a etapa inicial do trabalho consistiu na síntese do sal de alitrifluoroborato de potássio (**3**) através do método de Molander e Figueroa (2006), utilizando como reagentes de partida o brometo de alilmagnésio (**1**), triisopropilborato e hidrogênio difluoreto de potássio (Esquema 26).



Esquema 26. Síntese do composto **3** através do método de Molander e Figueroa (2006).

Por meio desse método, o composto **3** foi obtido com um rendimento de 31% na forma de um sólido branco cristalino. Com o objetivo de aumentar o rendimento do composto **3** partiu-se para o uso da método de Lennox e Lloyd-Jones (2012) utilizando o pinacolalilboronato (**2**), fluoreto de potássio e ácido tartárico, o que levou ao composto desejado com 78% de rendimento (Esquema 27).



Esquema 27. Síntese do composto **3** através do protocolo de Lennox e Lloyd-Jones (2012).

A melhora significativa no rendimento do composto **3** pode ser justificada primeiramente pela maior estabilidade do pinacolalilboronato **2** quando comparado com o brometo de alilmagnésio **1**, e também pela maior simplicidade operacional na manipulação das vidrarias e reagentes empregados no protocolo de Lennox e Lloyd-Jones (2012).

Uma vez sintetizado o composto **3**, o mesmo foi caracterizado pelas técnicas espectroscópica Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos de hidrogênio (^1H), carbono 13 (^{13}C), flúor 19 (^{19}F) e boro 11 (^{11}B). Assim, analisando o espectro de RMN ^1H do composto **3** (figura 9) verificou-se que os sinais dos hidrogênios estão de acordo com a estrutura proposta, uma vez que, o somatório das integrais sobre cada sinal foi igual a cinco, ou seja, mesmo número de hidrogênio presentes no composto **3**. Neste espectro observa-se o sinal em 0,93 ppm referente aos hidrogênios H1 com uma multiplicidade do tipo simpleto largo, devido estarem próximos do átomo de boro que promove sua blindagem. Os sinais em 4,49 e 4,56 ppm referem-se aos hidrogênios H3 e H3' que apresentam multiplicidades de dois dupletos acoplado com o hidrogênio H2 com constante de acoplamento da ordem de 16,8 e 12,6 Hz, enquanto que o multipletto em 5,90-5,80 ppm refere-se ao hidrogênio H2 (Figura 9). Adicionalmente, na região entre 1 e 2 ppm observa-se a ausência do simpleto referente aos grupos CH_3 do pinacolato.

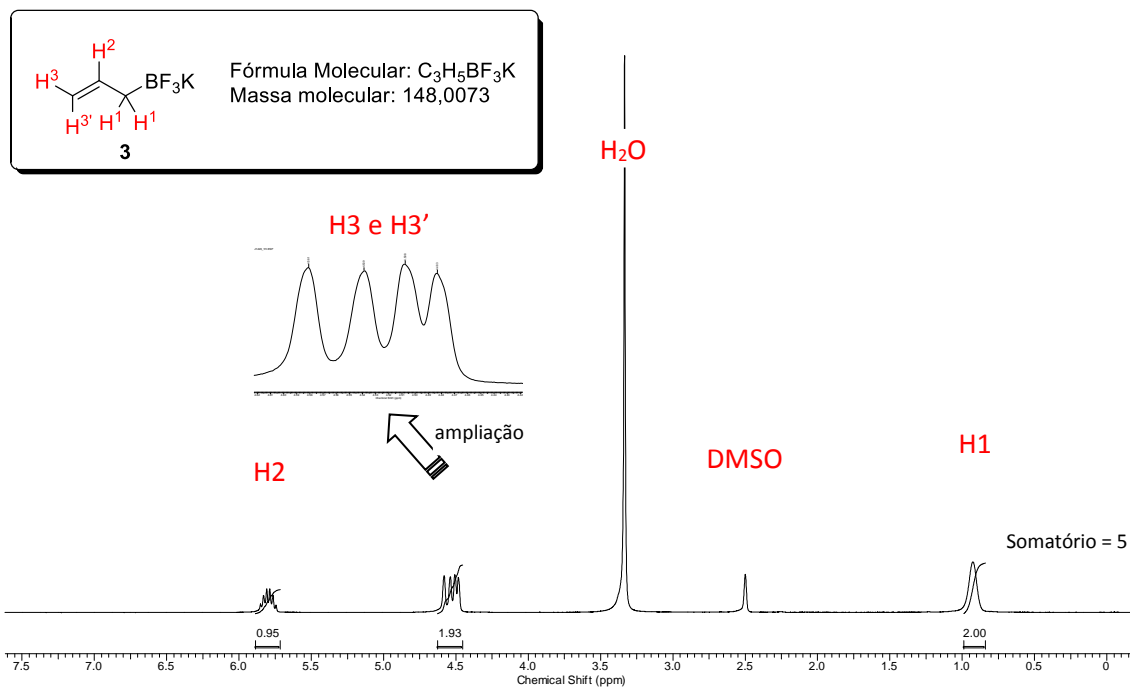


Figura 9. Espectro de RMN 1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **3**.

Com relação ao espectro RMN ^{13}C do composto **3**, observa-se a presença de dois sinais em 108,9 e 142,8 ppm referentes, respectivamente, aos carbonos C3 e C2 (Figura 10). Devido ao efeito quadrupolar do boro o carbono C1 não aparece no espectro.

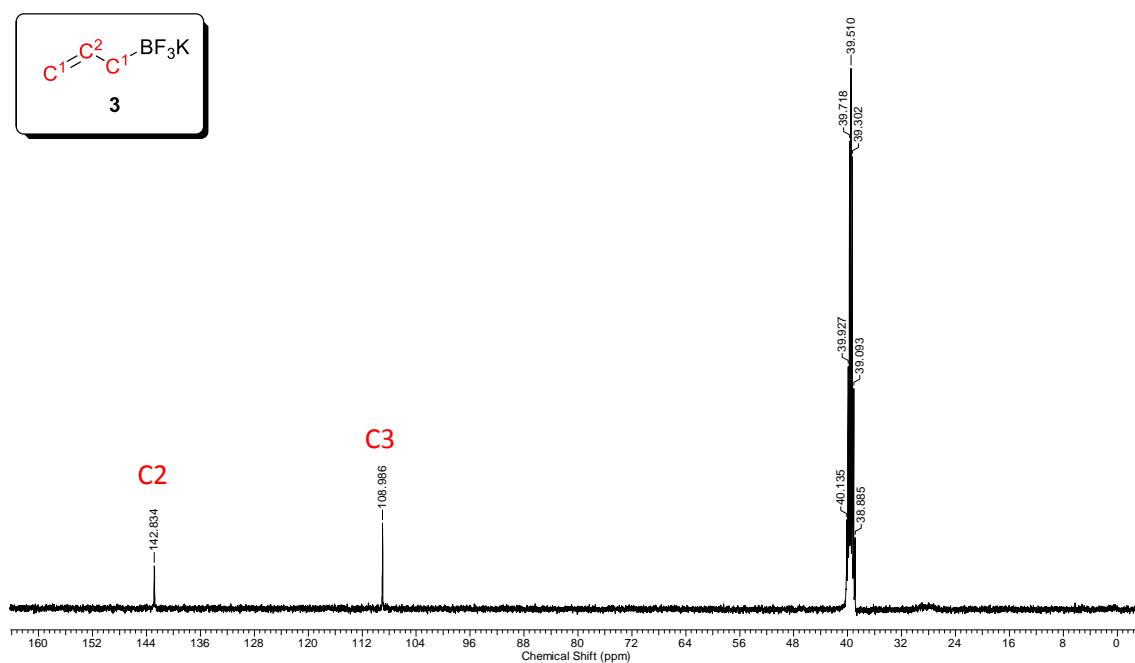


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **3**.

No espectro de RMN ^{19}F do composto **3** observa-se apenas um sinal com uma multiplicidade do tipo quarteto em 136,3 ppm, cuja constante de acoplamento é da ordem de 61,3 Hz (Figura 11). Esta multiplicidade refere-se ao acoplamento dos três átomos de flúor (quimicamente equivalentes) com o átomo de boro presentes na estrutura do composto **3**.

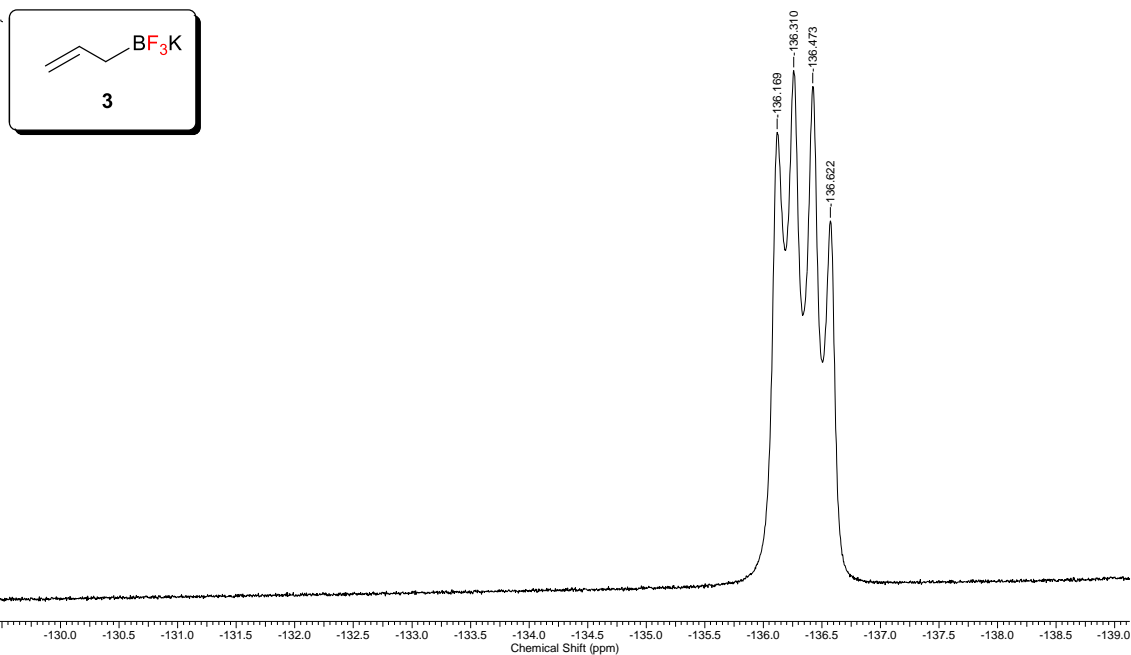


Figura 11. Espectro de RMN ^{19}F (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **3**.

Para o espectro de RMN ^{11}B do composto **3** é observado um sinal com uma multiplicidade do tipo quarteto em 4,21 ppm com uma constante de acoplamento da ordem de 61,3 Hz referente ao acoplamento do átomo de boro com os três átomos de flúor (Figura 12).

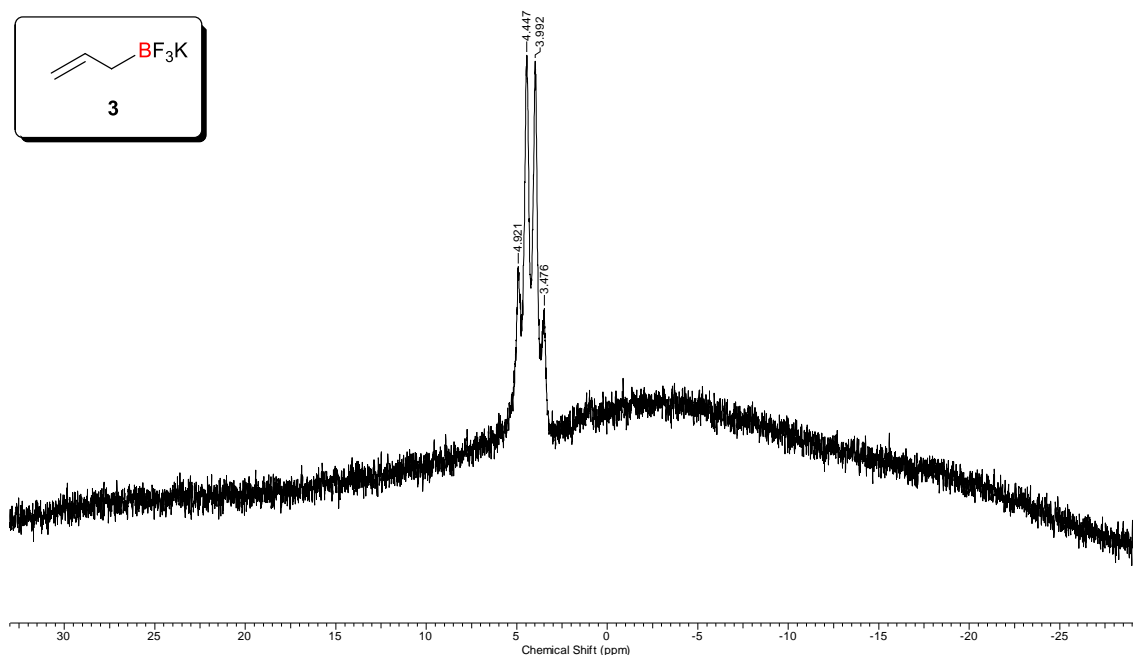
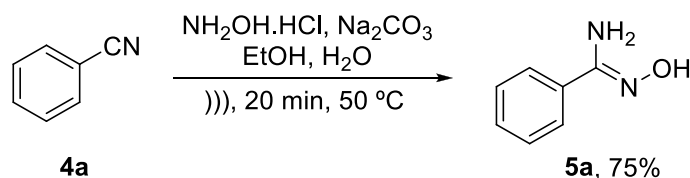


Figura 12. Espectro de RMN ^{11}B (128 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **3**.

Em paralelo a síntese do composto **3** realizou-se a síntese da benzamidoxima **5a** visando seu emprego como agente catalítico na reação de alilação de compostos carbonílico por sais de trifluoroborato de potássio. A escolha do composto **5a** foi devido à literatura descrever a aplicação de vários materiais contendo o grupo amidoxima atuando como agente quelante de diferentes cátions (HAZER e KARTAL, 2010; BASARIR e BAYRAMGIL, 2013; QU *et al.*, 2013, ZHAO; e *et al.*, 2014). Neste contexto, o composto **5a** foi sintetizado utilizando a método descrita por Barros *et al.* (2011), no qual primeiramente a benzonitrila **4a** foi dissolvida em etanol e depois vertida em uma solução aquosa contendo cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio. Em seguida, esta mistura reacional foi irradiada por ultrassom por 20 minutos (Esquema 28).



Esquema 28. Síntese do composto **5a**.

Empregando-se a método de Barros *et al.* (2011), o composto **5a** foi obtido com um rendimento de 75% na forma de um sólido cristalino transparente cujo Ponto de Fusão (P.F.) ficou entre 78-79 °C (P.F. da literatura 78,5 °C, Srivastava *et al.*, 1997). O composto **5a** foi caracterizado através de IV e RMN ^1H e ^{13}C .

De acordo com o espectro de IV foi possível constatar que os principais estiramentos estão de acordo com a estrutura proposta, tais como: a banda referente ao estiramento axial do $-\text{NH}_2$ em 3453 cm^{-1} presente na molécula, o estiramento axial em 3361 cm^{-1} referente ao $-\text{OH}$, o estiramento em 1649 cm^{-1} referente a ligação $\text{C}=\text{N}$, e o estiramento em 1592 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ (Figura 13).

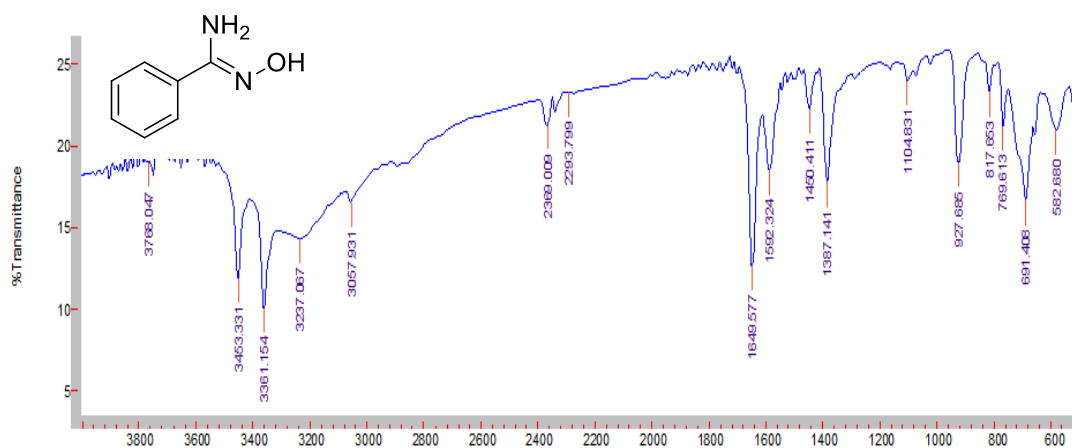


Figura 13. Espectro de infravermelho feito em partilha de KBr do composto **5a**.

No tocante ao espectro de RMN ^1H do composto **5a** observa-se a presença de um simpleto em 9,63 ppm referente ao hidrogênio do grupo OH, entre 7,69-7,97 e 7,38-7,36 ppm os sinais referente aos hidrogênios do anel aromático presente na molécula e em 5,81 ppm outro simpleto, contudo agora largo, referente aos hidrogênios do grupo NH_2 .

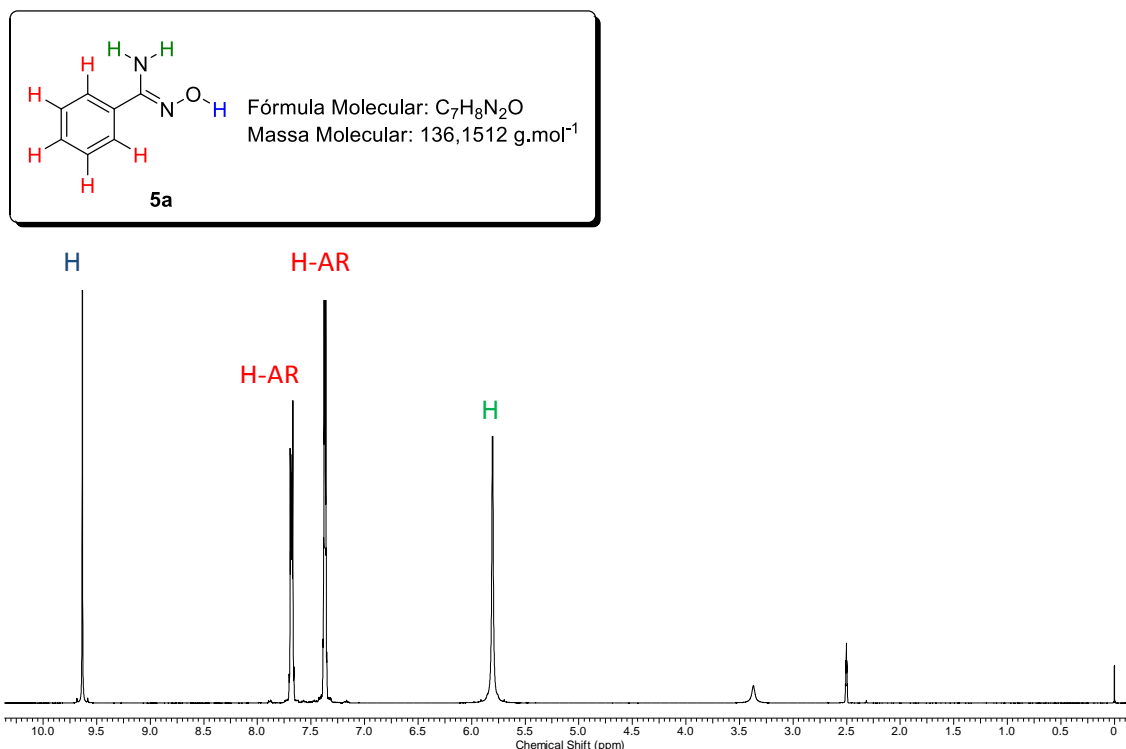


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5a**.

De acordo com o espectro de RMN de ^{13}C foi observado à presença de cinco carbonos quimicamente diferentes, quantidade essa igual à encontrada na estrutura proposta. Vale ressaltar que o pico em 150,8 ppm refere-se ao C5, com relação ao pico em 133,3 ppm refere-se ao carbono C4, outro pico em 128,9 ppm refere-se ao C1, 128,1 ppm refere-se ao carbono C3 e outro pico em 125,4 refere-se ao C2.

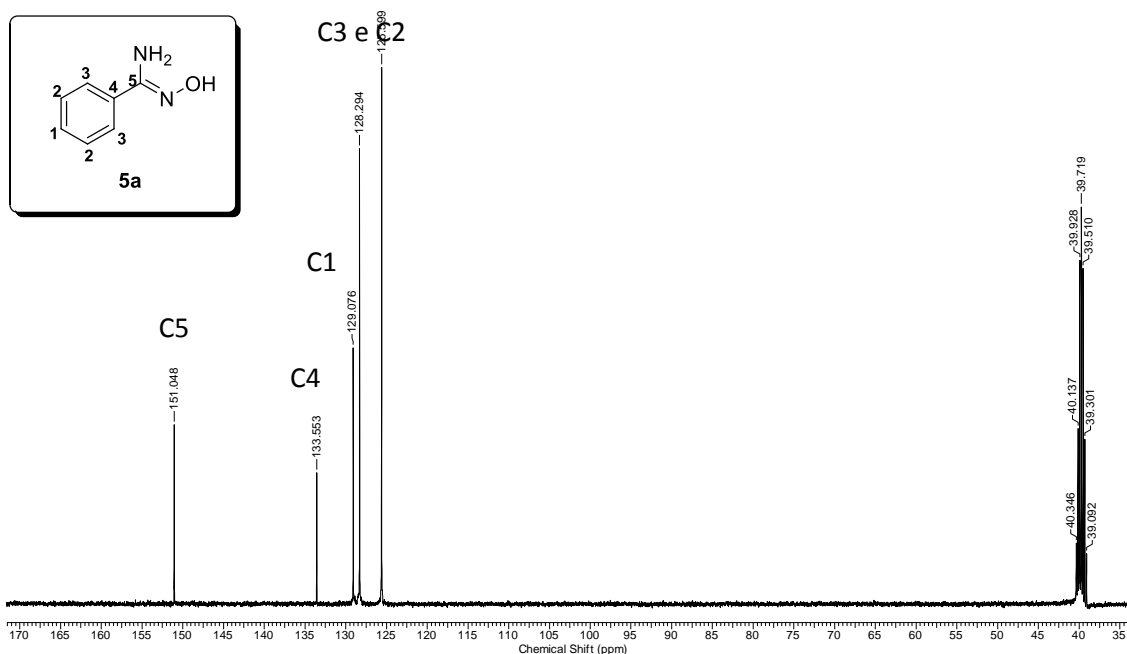


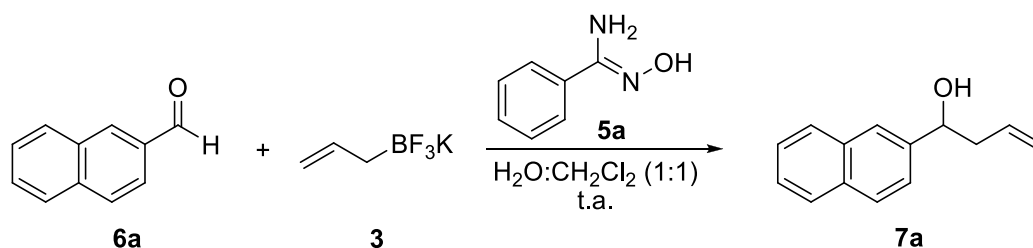
Figura 15. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) do composto **5a**.

Uma vez sintetizado e caracterizado os compostos **3** e **5a** partiu-se para o estudo da reação de alilação de compostos carbonílicos, a fim de verificar a viabilidade do emprego da amidoxima **5a** como agente de transferência de fase. Para isso, nesta etapa do trabalho foram realizados diversos experimentos utilizando o 2-naftaldeído (**6a**) e o composto **3** como substratos modelo, variando-se a quantidade de catalisador, ou seja, do composto **5a** e o tipo de solvente.

Vale ressaltar que se pensou no emprego do composto **5a** devido a sua capacidade de quelar diferentes tipos de cátion e da possibilidade do mesmo atuar como catalisador de transferência de fase, o que poderia reduzir drasticamente o tempo desta reação.

Deste modo, o primeiro parâmetro avaliado foi verificar a influencia da quantidade do composto **5a** empregado na reação de alilação quando o composto **6a** (7,6 mg; 0,05 mmol) e o **3** (8,8 mg; 0,06 mmol) foram tratados a temperatura ambiente em um sistema bifásico H₂O/CH₂Cl₂ na proporção de 1:1. Todos os experimentos foram acompanhados por cromatografia de camada delgada (CCD) e os resultados deste primeiro parâmetro avaliado estão sumarizados na tabela 1, no qual os rendimentos apresentados referem-se aos produtos isolados.

Tabela 1. Estudo da influencia da quantidade de benzamidoxima **5a** na reação de alilação do 2-naftaldeído **6a** por aliltrifluoroborato de potássio **3** sob temperatura ambiente.

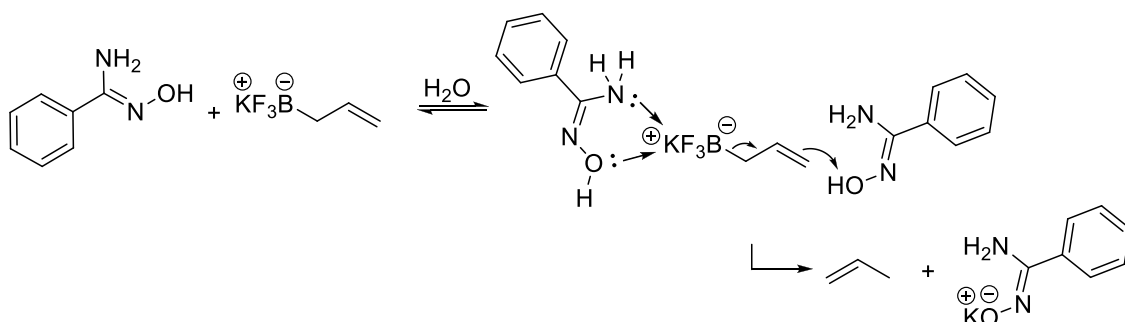


Experimento	Benzamidoxima 5a (mmol%)	Tempo (min)	Rendimento (%) ^{a/b}
1	150	240	54 ^a
2	100	120	86 ^a
3	50	60	84 ^a
4	25	30	90 ^a
5	10	30	87 ^a
6	5	30	90 ^a
7	-	240	40 ^b

^aProduto isolado, ^breação não completada.

De acordo com a Tabela 1, quando a reação foi conduzida sem a presença da benzamidoxima **5a** não houve total consumo dos reagentes de partida mesmo após um intervalo de tempo de 240 min (**experimento 7**). Contudo, em todos os casos em que foi utilizado a benzamidoxima **5a** como agente promotor, a reação foi completa (**experimentos 1-6**). É interessante notar que a redução drástica da quantidade da benzamidoxima **5a** de 100 para 5 mmol% levou ao produto desejado, composto **7a**, em excelente rendimento de 90 % após 30 minutos (**experimento 6**), demonstrando a capacidade catalítica da benzamidoxima. Adicionalmente, foi constatado um baixo rendimento quando foi utilizado 150 mmol% de benzamidoxima **5a**

(experimento 1). Uma provável justificativa devesse ao fato que após a complexação do íon potássio, proveniente do aliltrifluoroborato **3**, pela benzamidoxima, como a mesma está em excesso há um aumento da disponibilidade do hidrogênio ácido do grupo isonitroso da benzamidoxima, sendo este capturado pelo grupo alil levando a formação do propeno (Esquema 29), onde isto tende a diminuir à medida que uma quantidade menor de benzamidoxima **5a** é adicionada.



Esquema 29. Explicação do baixo rendimento quando utilizado excesso de benzamidoxima **5a**.

Adicionalmente, esta provável quelação pode ser observada, porém de forma mesmo acentuada, quando uma quantidade menor do composto **5a** é utilizada, demonstrando que em pequenas quantidades o composto **5a** quela apenas com o íon potássio favorecendo a passagem do grupo alílico da fase aquosa para a fase orgânica (Figura 16).

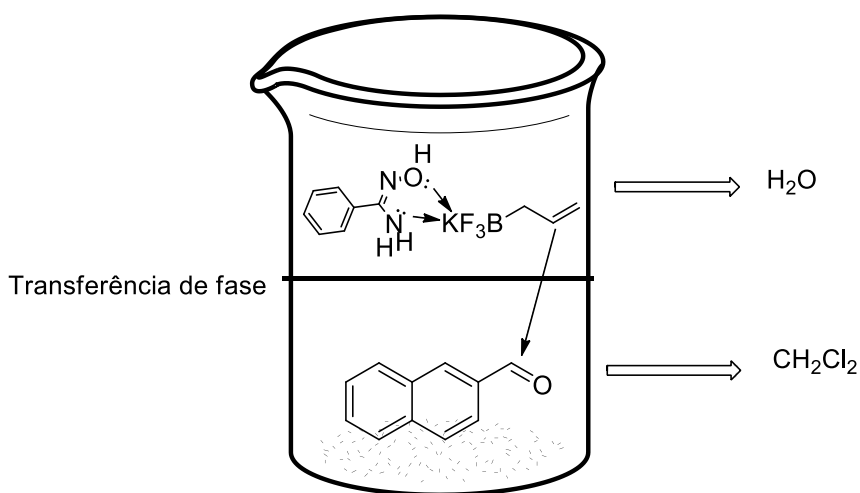
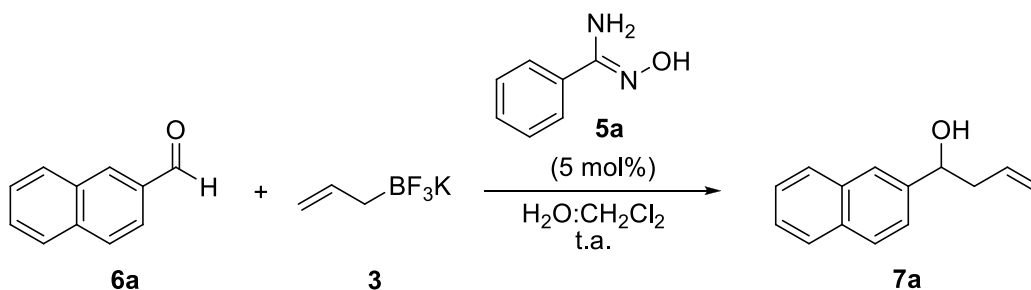


Figura 16. Processo de transferência do grupo alílico.

Vale ressaltar que o fato do composto **5a** apresentar certa solubilidade tanto na água quanto em diclorometano permite que o mesmo atue como agente de transferência de fase, logo atuando como catalisador. No mais, após a reação o composto **5a** foi facilmente recuperado utilizando extração ácido-básica.

Uma vez verificado que a quantidade ideal do composto **5a** foi de 5 mmol% e que o mesmo pode ser facilmente recuperado e o produto final, ou seja o álcool homoalílico **7a** não precisa de purificações adicionais, partiu-se para o estudo da proporção de solventes empregados nesta reação. Neste sentido, foram fixados a quantidade do composto **6a** (0,05 mmol), o **3** (0,06 mmol) e **5a** (0,0025 mmol), variando nos próximos experimentos a proporção de solventes. Os resultados destes experimentos estão sumarizados na (tabela 2).

Tabela 2. Estudo da influencia da proporção de solvente H₂O:CH₂Cl₂ na reação de alilação do 2-naftaldeído **6a** por alitrifluoroborato de potássio **3** catalisada por benzamidoxima **5a** sob temperatura ambiente.



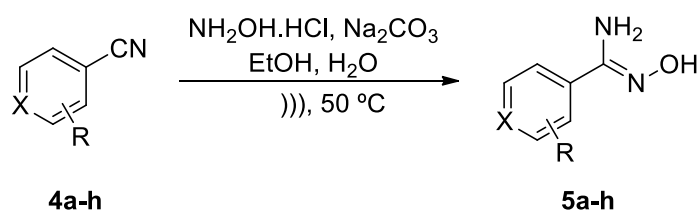
Experimento	Proporção H ₂ O:CH ₂ Cl ₂	Tempo (min)	Rendimento (%) ^{a,b}
1	1:0	30	69 ^b
2	4:1	30	73 ^b
3	3:1	30	75 ^b
4	2:1	30	78 ^b

5	1:1	30	90
6	1:2	30	82 ^b
7	1:3	30	77 ^b
8	1:4	30	60 ^b
9	0:1	30	0

^aProduto isolado; ^bA reação não foi completa.

De acordo com a Tabela 2, pode ser observado que quando apenas CH₂Cl₂ foi utilizado como solvente da reação o produto **7a** desejado não foi formado (Tabela 2, experimento 9), devido possivelmente a baixa solubilidade do composto **3** neste solvente. Quando utilizado apenas H₂O como solvente, produto **7a** foi obtido com um rendimento 69%, no qual esse moderado rendimento está associado à solubilidade parcial do composto **5a** nesse solvente (**experimento 1**). Quando uma mistura de H₂O:CH₂Cl₂ foi empregada, um melhor rendimento foi observado (**experimentos 2-8**), no entanto a melhor proporção observada foi 1:1 de H₂O:CH₂Cl₂, pois levou ao produto **7a** com um rendimento 90% (**experimento 5**).

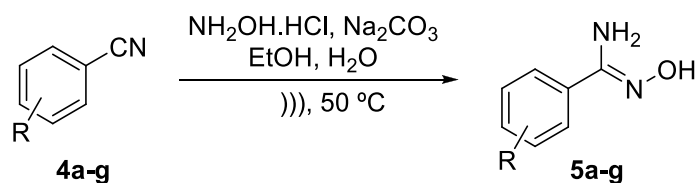
Diante destes experimentos (Tabelas 1 e 2), verificou-se que a melhor condição para promover a reação de alilação foi quando se empregou a benzamidoxima **5a** (5 mol%) e uma mistura H₂O:CH₂Cl₂ (1:1) com um tempo reacional de 30 minutos. No entanto, antes de aplicar essa condição para a reação de alilação de outros aldeídos estendeu-se o estudo para a verificação da atuação de outras amidoximas como agentes de transferência de fase. Deste modo foram sintetizados diferentes amidoximas **5a-g** a partir das nitrilas **4a-g** com cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio sob irradiação do ultrassom seguindo a método de Barros et al. (2011) (Esquema 30).



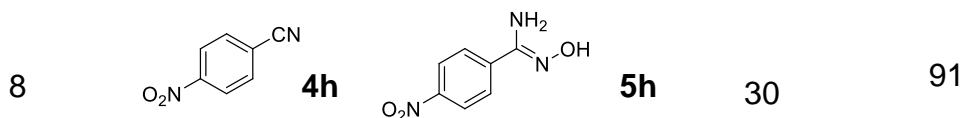
Esquema 30. Síntese de diferentes amidoximas 5a-h.

Empregando esse método as aril-amidoximas (**5a-g**) foram obtidas em rendimentos que variaram de moderados a bons como sumarizado da tabela 3.

Tabela 3. Síntese das amidoximas **5a-g** a partir das nitrilas **4a-g** com cloridrato de hidroxilamina e carbonato de sódio sob ultrassom de (20-45 minutos).



Experimento	Nitrila	Amidoxima	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a
1			20	82
2			45	35
3			30	81
4			20	88
5			45	85
6			45	80
7			30	81



^aProduto isolado.

De acordo com a Tabela 3, a benzonitrila **4a**, uma nitrila aromática livre de grupos doadores e retiradores de elétrons, após 20 min foi totalmente consumida e a respectiva benzamidoxima **5a** foi obtida após o processo de cristalização utilizando clorofórmio:hexano (90:10) em 82 % de rendimento (**experimento 1**). Quando aril-nitrilas contendo um grupamento doador de densidade eletrônica, foi utilizado, foi observado que dependendo da posição grupo -CH₃ no anel aromático (*para*-, *meta*-, *orto*-) houve um decréscimo no rendimento e um aumento no tempo, respectivamente (**experimentos 2, 3 e 4**). Uma provável explicação para essa observação experimental está associada ao impedimento estérico causado pelo grupo -CH₃, o que dificulta a aproximação do nucleófilo (da hidroxilamina), por uma dos lados, do carbono da nitrila quando na posição *orto*- (**Figura 17**). Adicionalmente, a substituição do grupo doador de densidade eletrônica na posição *para*- por grupos retiradores de densidade eletrônica e desativantes não alterou significativamente o rendimento, contudo houve um aumento no tempo reacional (**experimentos 5,6, e 8**). Quando uma nitrila heteroaromática foi utilizada a respectiva amidoxima (**5g**) foi obtida com 81 % após 30 min (**experimento 7**).

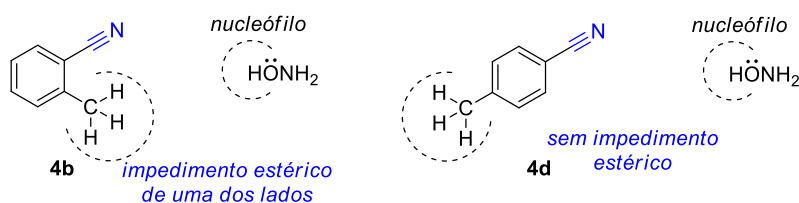
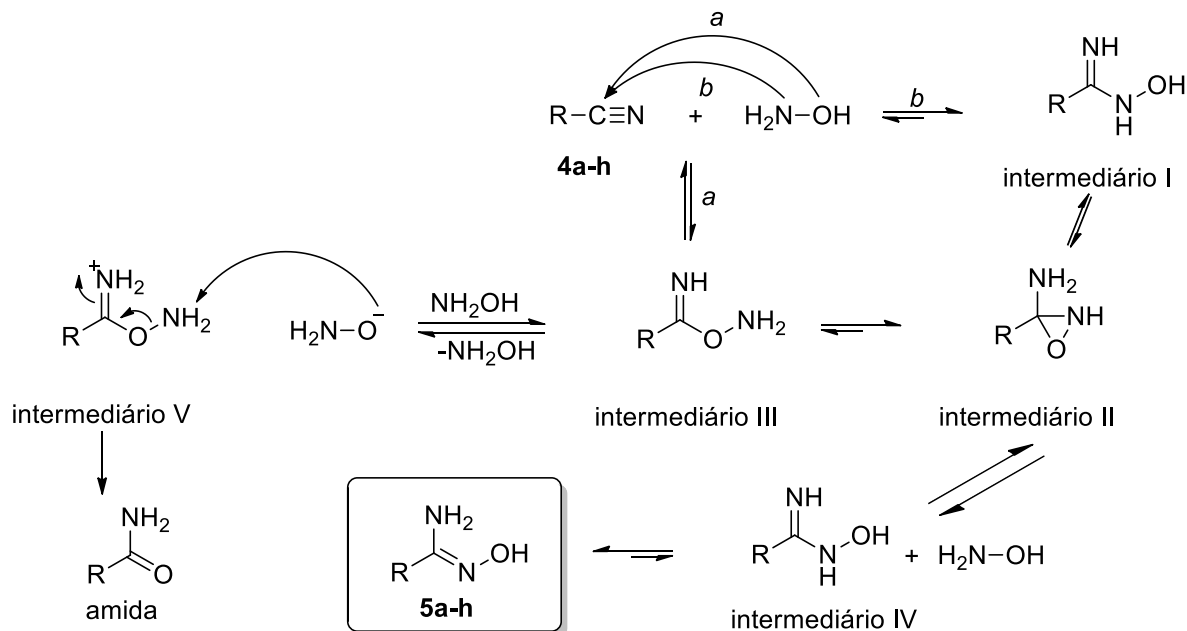


Figura 17. Efeito estérico do grupo -CH₃ nos compostos **4b** e **4d**.

Vale ressaltar que uma proposta mecanística para a síntese das amidoximas a partir da reação entre a nitrila e a hidroxilamina foi proposta por Srivastava *et. al* (2009) (Esquema 31).



Esquema 31. Proposta mecanística para síntese das amidoximas por Srivastava *et al* (2009).

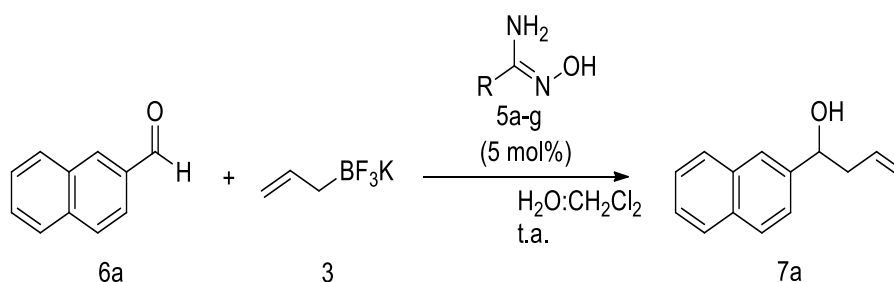
Nesta proposta mecanística do esquema 31, os autores propõem que inicialmente o composto **4a-h** sofre um ataque nucleofílico da hidroxilamina, na qual esse ataque pode ser promovido pelo par de elétrons do átomo de O (via a) ou do N (via b), levando aos intermediários I e III, respectivamente. Ambas as vias "a" e "b" estão em equilíbrio, porém a via "b" tem o equilíbrio mais deslocado para na direção do intermediário I devido à maior estabilidade desta espécie quando comparada com o intermediário III e pelo fato da hidroxilamina estar em excesso, o que pelo Princípio de L^e Chatelier desloca o equilíbrio. Outro fato interessante é que o intermediário III pode sofrer ataque nucleofílico do par de elétrons do átomo de N ligado ao átomo do O levando ao ciclo de três membros, ou seja, intermediário II. O intermediário II está em equilíbrio com o composto III. Uma vez formado o intermediário III, o mesmo pode sofrer ataque intramolecular seguido de um rearranjo alílico da estrutura, levando assim ao composto desejado **5a-h** (Esquema 31). Adicionalmente, por essa

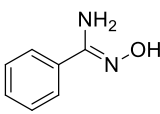
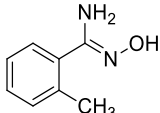
proposta mecanística observa-se que um grande excesso de hidroxilamina favorece a formação da *p*-piridina-amida, um subproduto indesejado.

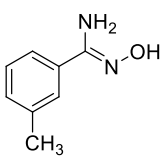
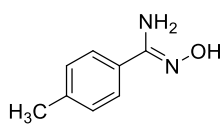
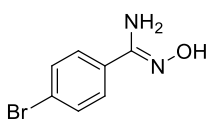
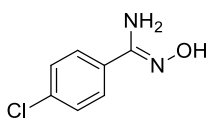
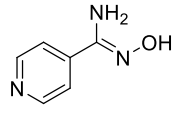
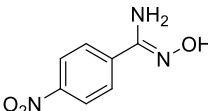
Cabe salientar que todos os compostos **5a-g** foram caracterizados por IV, RMN ¹H e ¹³C como também foi determinado o ponto de fusão (PF).

Os compostos **5a-g**, foram avaliados com relação a sua capacidade de atuar com agente de transferência de fase na reação de alilação. Para tanto os experimentos foram conduzidos empregando 5mol% dos compostos **5a-g**, 0,0025 mmol de **6a** 0,05 mmol e 0,06 mol de **3** sob temperatura ambiente em um sistema bifásico H₂O/CH₂Cl₂ na proporção de 1:1. Os tempos reacionais não foram fixados em trinta minutos, visto que se tratava de diferentes amidoximas. Na tabela 4 estão sumarizados os resultados dos experimentos utilizando os compostos **5a-g**.

Tabela 4. Estudo da influencia da aplicação de diferentes amidoximas **5a-g** na reação de alilação do 2-naftaldeído **6a** por alitrifluoroborato de potássio **3** sob temperatura ambiente em um sistema bifásico H₂O/CH₂Cl₂ (1:1).



Experimento	Amidoxima	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a	
1		5a	30	90
2		5b	25	82

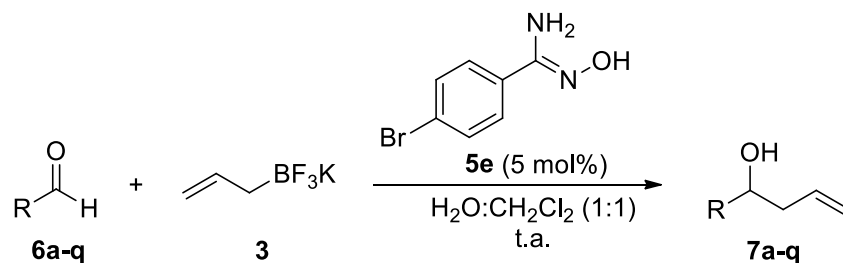
3		5c	30	76
4		5d	25	73
5		5e	20	91
6		5f	30	80
7		5g	30	80
8		5h	30	81

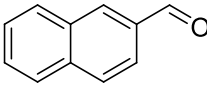
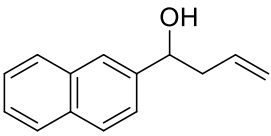
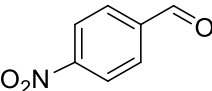
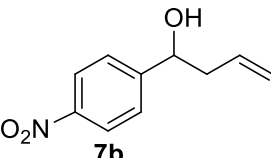
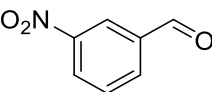
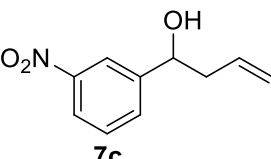
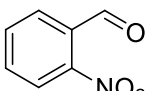
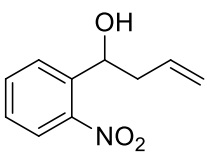
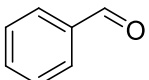
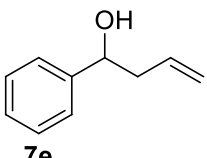
^aProduto isolado.

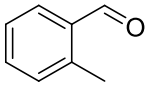
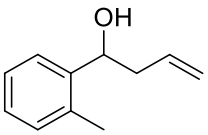
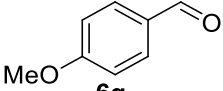
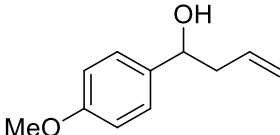
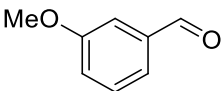
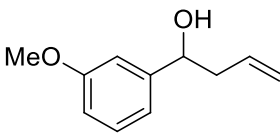
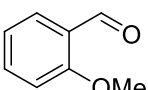
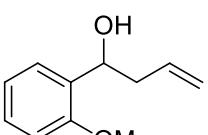
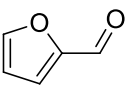
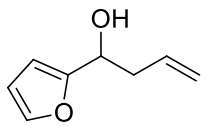
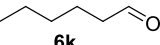
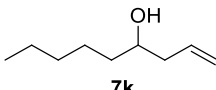
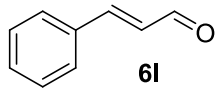
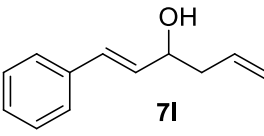
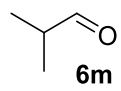
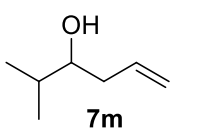
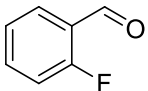
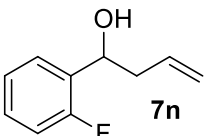
De acordo com a Tabela 4, foi observado que a utilização do composto **5e**, como agente de transferência de fase, levou a formação do produto **7a** desejado em um rendimento de 91% após 20 minutos de reação (**experimento 5**), tempo esse 66% menor quando comparado com a benzamidoxima **5a** (**experimento 1**). Uma provável explicação deve estar associada ao átomo de bromo intensificar a capacidade do grupo amidoxima de quelar o íon potássio.

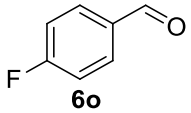
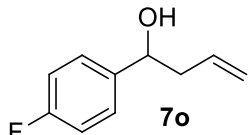
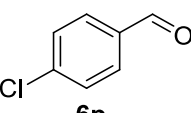
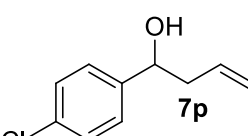
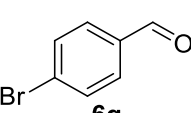
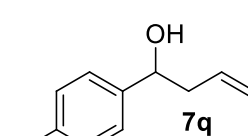
Diante dos resultados descritos nas (**Tabelas 1,2 e 4**), a melhor condição para promover a reação foi quando utilizou-se 5 mmol% da *p*-bromobenzamidoxima **5e** e uma mistura H₂O:CH₂Cl₂ (1:1) com tempo reacional de 20 min. Esta condição foi então aplicada a outros aldeídos visando a síntese dos alcoóis homoalílicos correspondentes. Os resultados estão descritos na (**Tabela 5**).

Tabela 2. Estudo das condições padrões estabelecidas para as reações de alilação de diversos aldeídos **6a-m** com alitrifluoroborato de potássio **3** catalisado pela p-bromobenzamidoxima **5e**.



Experimento	Aldeídos	Álcool Homoalílico	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a
1	1	 6a	 7a	30
2	2	 6b	 7b	15
3	3	 6c	 7c	20
4	4	 6d	 7d	15
5	5	 6e	 7e	15

6	6	 6f	 7f	60
7	7	 6g	 7g	30
8	8	 6h	 7h	30
9	9	 6i	 7i	20
10	10	 6j	 7j	10
11	11	 6k	 7k	10
12	12	 6l	 7l	25
13	13	 6m	 7m	10
14	14	 6n	 7n	30

15	15			60
16	16			20
17	17			15

^aProduto isolado

De acordo com a **Tabela 5**, o método mostrou-se versátil para uma vasta gama de aldeídos contendo diferentes funcionalidades, levando a formação dos respectivos alcoóis homoalílicos **7a-q** em bons rendimentos com intervalo de tempo que variaram de 10-60 minutos. A alilação de aldeídos contendo grupos retiradores de elétrons levou aos alcoóis homoalílicos correspondentes em elevados rendimentos (**Tabela 5, experimentos 2-4**), ou seja, quando o 2-, 3- e 4-(NO₂-benzaldeído) foram utilizados, os tempos reacionais observados foram praticamente semelhantes, indicando que a posição do substituinte pouco interfere na reação de alilação. A alilação de aldeídos contendo grupos doadores de elétrons levou aos álcoois homoalílicos correspondentes em elevados rendimentos (**Tabela 5, experimentos 6-9**), evidenciando também que a posição do substituinte pouco interfere na reação de alilação. Quando 4-OMe-benzaldeído, ou seja, um aldeído contendo grupo doador de elétrons (**Tabela 5, experimento 7**), foi submetido a reação de alilação não foram observadas variações significativas de tempo e rendimento quando comparado o com os resultados do 4-NO₂-benzaldeído (**Tabela 5, experimento 2**).

Utilizando substratos halogenados verificou-se também a eficácia do método, nesse caso foram obtidos rendimentos de moderados e bons com tempos que variaram de bom a excelentes (**Tabela 5, experimentos 14, 15, 16 e 17**).

No tocante a reação de alilação de aldeídos alifáticos promovida pela *p*-bromobenzamidoxima **5e**, os alcoóis homoalílicos **5j-m** foram obtidos em 10 minutos com rendimentos de 59-61% devido à volatilidade dos mesmos (**Tabela 5, experimento 11 e 13**). Quando o 2-furfuraldeído (aldeído heterocíclico) foi submetido às condições reacionais de alilação, o álcool homoalílico correspondente foi obtido em bom rendimento (**Tabela 5, experimento 10**).

Outros aldeídos aromáticos, tais como, o benzaldeído (**Tabela 5, experimento 5**) e β -naftaldeído (**Tabela 5, experimento 1**), também forneceram os alcoóis homoalílicos em rendimentos de 81 e 85%, respectivamente. A alilação do cinemaldeído (aldeído α,β -insaturado) levou a formação exclusiva do produto de adição 1,2 indicando que a reação é regioseletiva (**Tabela 5, experimento 11**).

O produto gerado da alilação do 2-Naftaldeído **7a** foi devidamente caracterizado através das técnicas espectroscópicas convencionais, tais como: RMN de ^1H , ^{13}C e IV.

Observa-se no espectro de IV do composto **7a** um estiramento axial em 3374 cm^{-1} referente ao grupo OH presente na molécula, estiramento C-H do anel aromático em 3056 cm^{-1} , estiramento em 2930 cm^{-1} referente ao estiramento C-H do grupo alílico, e entre 1620 a 1580 cm^{-1} o estiramento C=C referente ao anel aromático (figura 18).

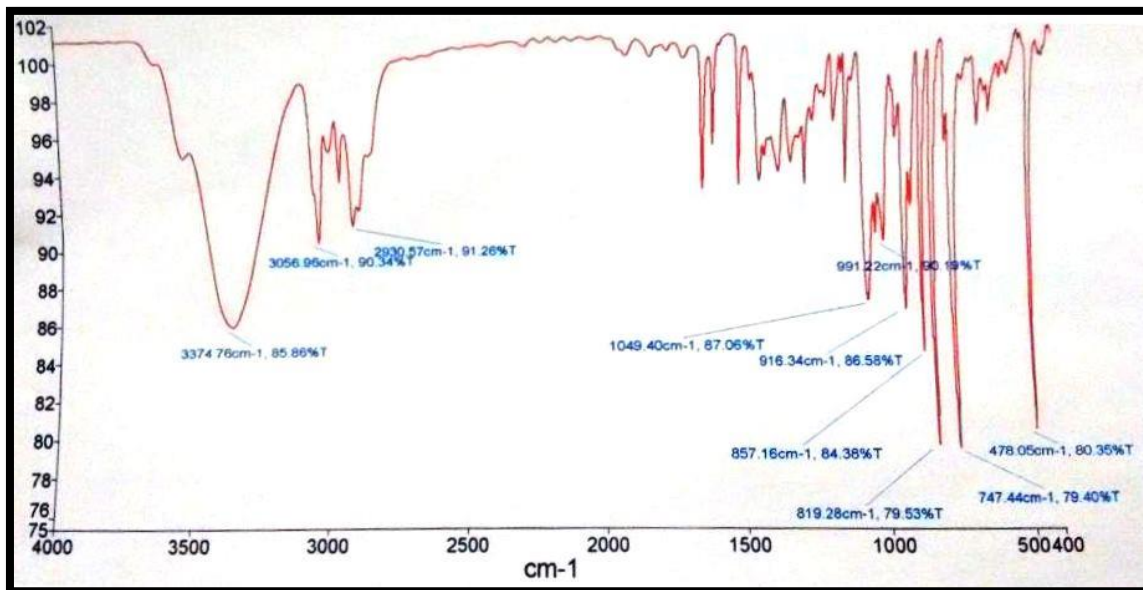


Figura 18. Espectro de infravermelho feito em janela de KBr do composto **7a**.

No espectro de RMN ^1H do composto **7a** observa-se a presença de um multipeto referente aos 4H de um dos anéis aromático de 7,85 a 7,08 ppm, outro multipeto referente a 3H do anel aromático de 7,51 a 7,48 ppm, em 5,84 ppm um multipeto referente ao hidrogênio da ligação ($\text{CH}=\text{CH}_2$), a presença de outro multipeto é evidenciado no deslocamento de 5,22 a 5,15 ppm referente ao ($\text{CH}=\text{CH}_2$) do grupo alílico, em 4,90 ppm um duplo dupeto referente em 4,90ppm referente ao ($\text{CH}-\text{OH}$), um multipeto de 2,65 a 2,57ppm referente ao metileno (CHOHCH_2) e um último sinal um simpleto largo em 2,15 ppm referente ao hidrogênio do álcool (figura 19).

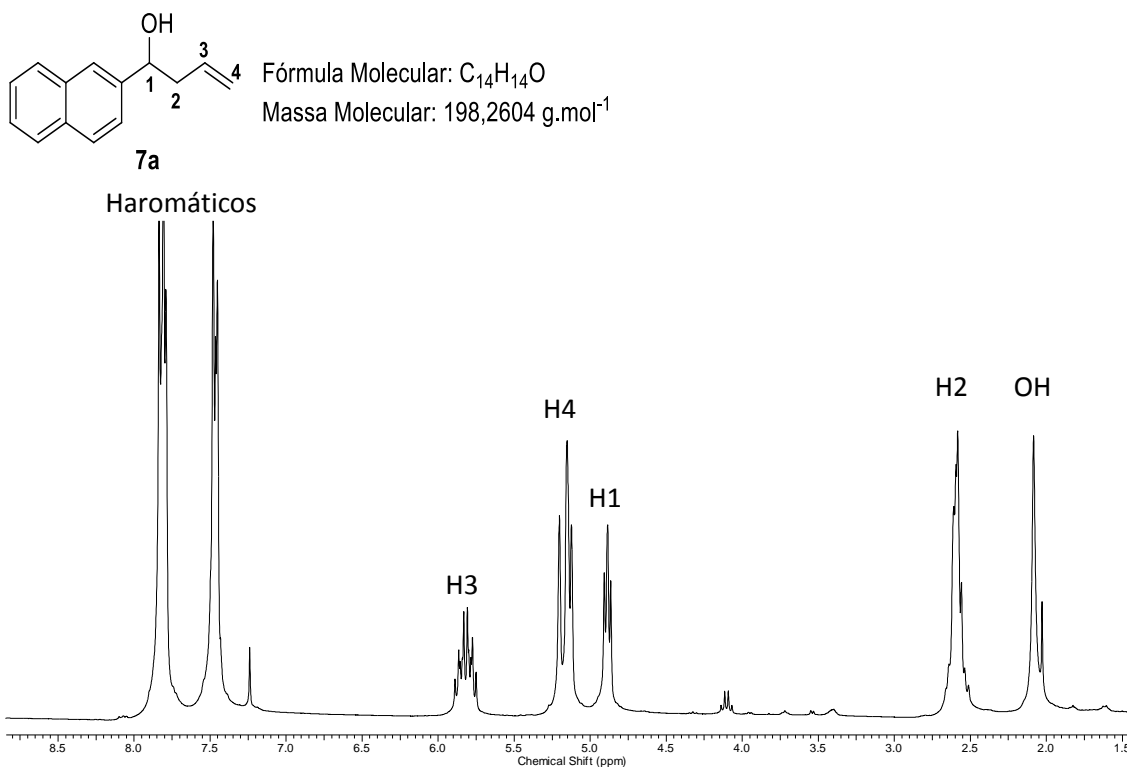


Figura 19. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **7a**.

De acordo com o espectro de RMN de ¹³C observa-se 14 picos no espectro correspondendo aos 14 carbonos presentes na molécula. No entanto, com o auxílio deste espectro apenas três sinais podem ser atribuídos de maneira inequívoca sendo eles, em 118,5 ppm um sinal referente ao C1, em 73,4 ppm um sinal referente ao C4 e pico referente ao C3 em 43,7 ppm (Figura 20).

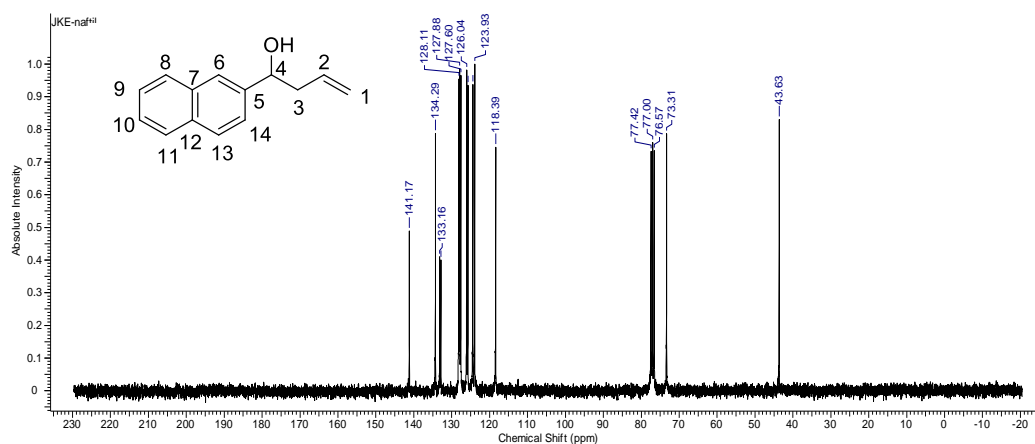
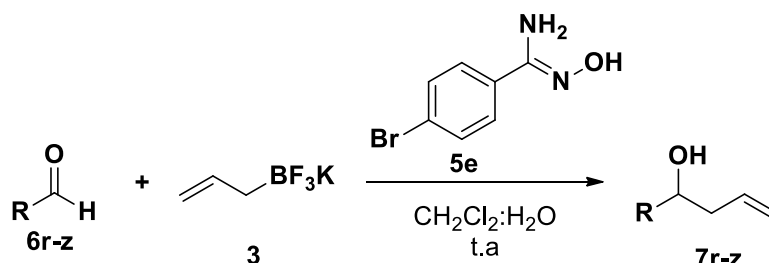


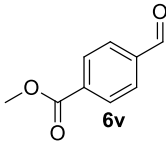
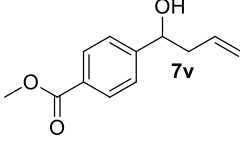
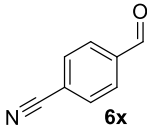
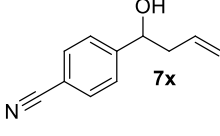
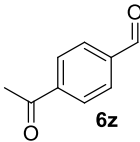
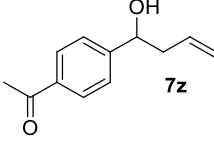
Figura 20. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto **7a**.

O método para diferentes aldeídos mostrou-se eficaz e a regioseletividade observada para o *trans*-cinamoaldeído motivou novos estudos. Para estes estudos foram mantidas as mesmas condições determinadas nos experimentos já mencionados. Foram realizados então testes de quimioseletividade na reação de alilação de diferentes aldeídos por alitrifluoroborato de potássio e os resultados estão sumarizados na tabela 6.

Tabela 6. Estudo da Seletividade para reação de alilação de diferentes aldeídos **7n-t** com alitrifluoroborato de potássio **3** catalisado pela *p*-bromoamidoxima **5e**.



Experimento	Aldeídos	Álcool Homoalílico	Tempo (min.)	Rendimento (%) ^a
18			30	84
19			10	82
20			60	93
21			20	75

22			30	77
23			20	93
24			20	85

^aProduto isolado

Foram utilizados aldeídos com diferentes grupos substituídos ao anel aromáticos tais como: éter, ácido carboxílico, éster, cetona e anéis com mais de um substituinte para verificar se a adição do alitrifluoroborato de potássio ocorre apenas adição na carbonila do aldeído.

Quando utilizado o substrato **6v** contendo um grupo éster como substituinte (**Tabela 6, experimento 5**), constatou-se que foi obtido apenas o produto **7v** com o grupo alílico adicionado apenas a carbonila do aldeído, esse produto foi obtido com ótimo rendimento e tempo reacional (**Tabela 6, experimento 5**) e também foi devidamente caracterizado.

No espectro de IV desse composto foi verificada uma banda em 3434,66 cm^{-1} referente ao grupo OH, estiramento em aproximadamente 3000,01 cm^{-1} do carbono sp^3 referente à metila do éster, estiramento em 1722,50 cm^{-1} referente à carbonila do éster, estiramento em 1611,74 cm^{-1} referente ao estiramento C=C e por fim um estiramento em 1282,32 cm^{-1} referente a C-O (figura 21).

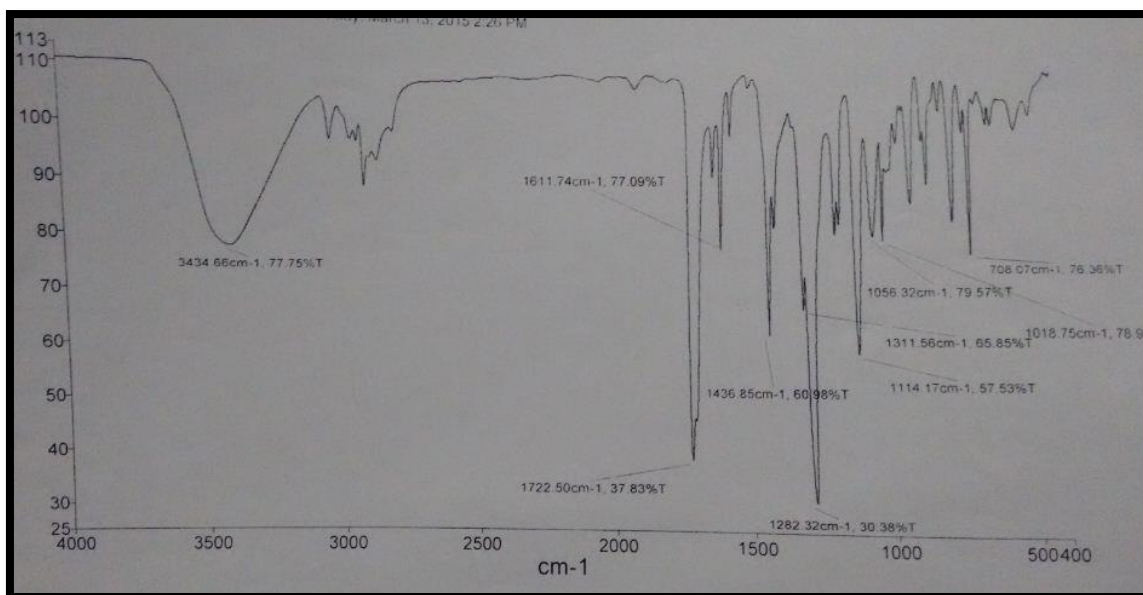


Figura 21. Espectro de infravermelho feito em janela de KBr do composto **7x**.

Referente ao espectro de hidrogênio do composto **7x** é observado em 7,98 ppm um duplete referente ao (H aromático 7 e 7'), em 7,35 ppm outro duplete referente ao (H aromático 6 e 6'), entre 5,76 a 5,68 ppm um multiplete referente ($CH=CH_2$), outro multiplete entre 5,11 a 5,07 ppm referente a ($CH=CH_2$), em 4,73 ppm um duplo duplete referente ao ($CH-OH$), 3,90 ppm simpleto referente ao grupo (CH_3) ligado ao oxigênio do éster, multiplete de 2,49 a 2,38 ppm referente ao (CH_2-CH), em 2,11 ppm um simpleto largo referente ao (OH) (Figura 22).

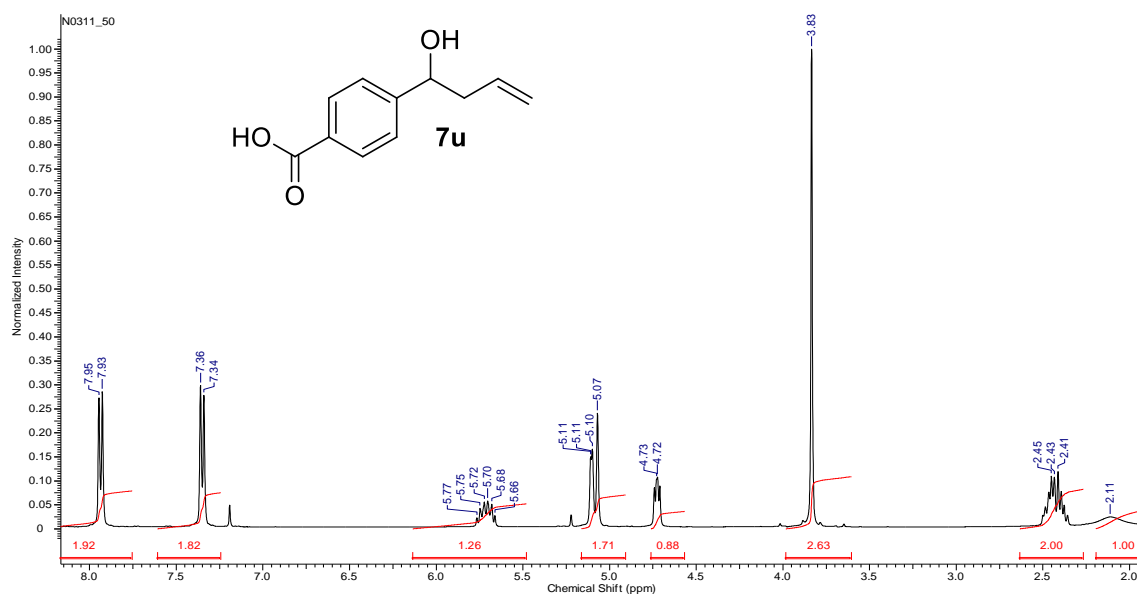


Figura 22. Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) do composto **7x**.

Na análise do espectro do RMN de ^{13}C verificaram-se 10 picos referentes ao número de carbonos quimicamente diferentes presentes na molécula. Em 169,50 ppm sinal referente ao carbono da carbonila do éster, em 151,62 ppm C5, em 136,47 ppm C2, 132,38 ppm C6 ou C7, em 131,93 ppm C8, 128,38 ppm C6 ou C7, 121,64 ppm C1, 75,40 ppm C4, 54,74 C10 e por fim 43,8 ppm.C3 (figura 23).

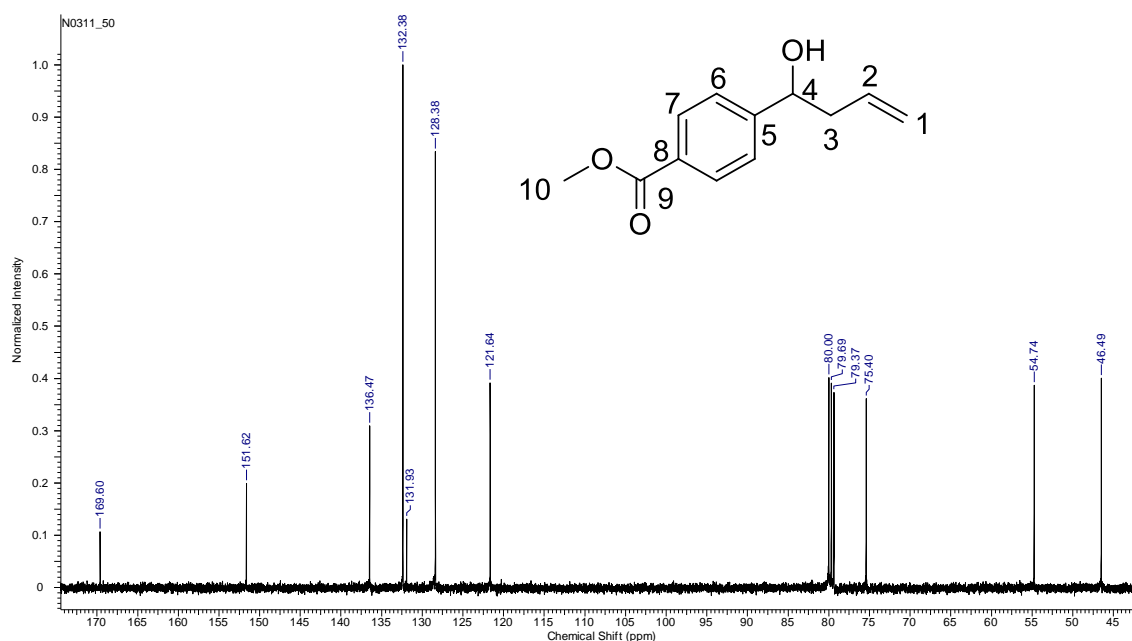
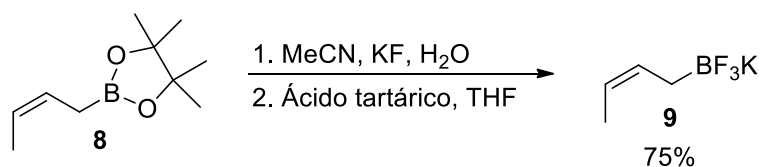


Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **7x**.

Uma vez que foi verificada a eficiência do composto **5e** como promotor de diversas reações de diferentes aldeídos utilizando alil trifluoroborato de potássio **3**, partiu-se para um novo estudo da capacidade promotora desse composto utilizando dessa vez um novo sal **9** sintetizado a partir do método de Lennox e Lloyd-Jones (2012), o Z-crotil-trifluoroborato de potássio, sal branco foi obtido com rendimento de 75%.



Esquema 32. Síntese do composto **9** através do protocolo de Lennox e Lloyd-Jones (2012).

Após a síntese do composto **9** o mesmo foi caracterizado através das técnicas de Infravermelho, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B e ^{19}F . Na análise do espectro de infravermelho do composto foi possível constatar um estiramento em $3007,99\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo (CH_2), estiramento em aproximadamente 2975 cm^{-1} referente ao grupo (CH_3) e um estiramento em aproximadamente 1650 cm^{-1} referente à ligação $\text{C}=\text{C}$ do composto (figura 24).

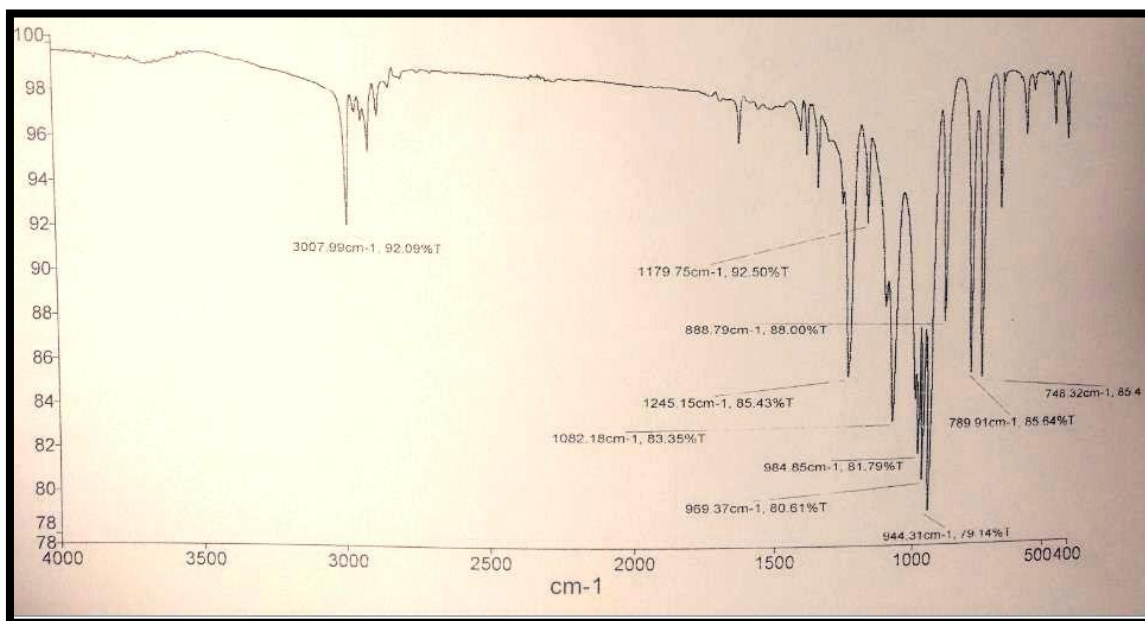


Figura 24. Espectro de infravermelho feito em pastilha de KBr do composto **9**.

Analisando o espectro de ^1H desse sal foi possível verificar um multipletto de 5,46 a 5,39 ppm referente ao CH-CH_2 , outro multipletto de 4,99 a 4,95 ppm referente ao CH-CH_3 , um dupletto referente ao grupo (CH_3) e um simpleto largo referente ao (CH_2) (Figura 25).

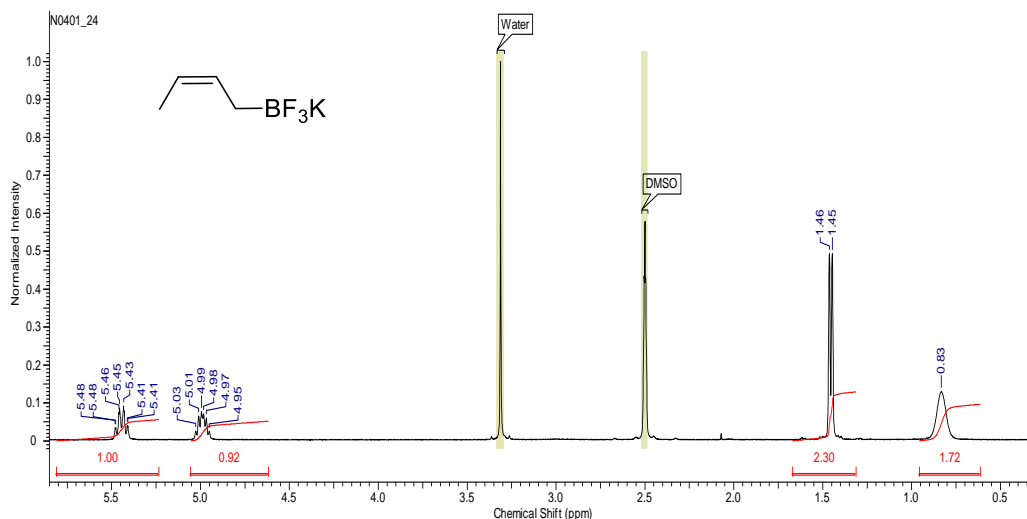


Figura 25. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **9**.

Foram constatados no espectro de ^{13}C três sinais referentes ao composto **9**, um pico em 137,38 ppm referente ao C2, pico em 119,60 ppm referente ao C3 e um pico em 15,57 ppm referente ao C4, não é observado o pico do C1 devido ao efeito quadrupolar do boro que está ligado diretamente a ele (Figura 26).

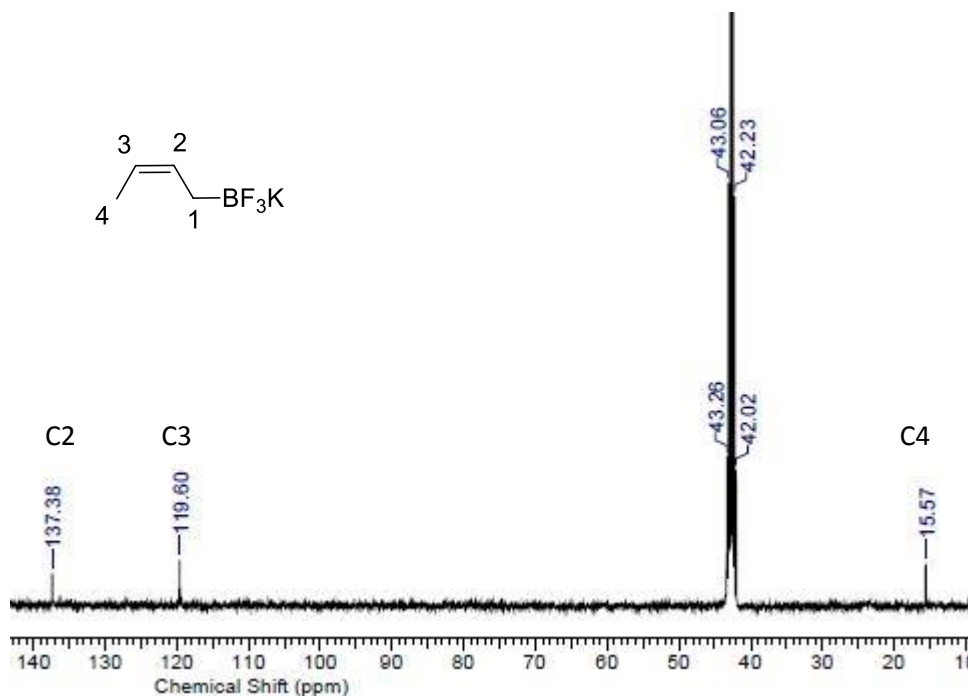


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **9**.

Analisando o espectro de RMN de ^{19}F do composto **9** é observado um sinal do tipo quarteto em aproximadamente $-134,85$ ppm referente ao acoplamento dos três átomos de flúor com o átomo de boro.

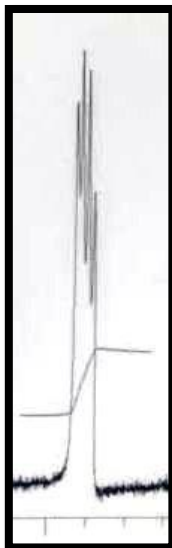


Figura 27. Espectro de RMN ^{19}F (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **9**.

Para o espectro de ^{11}B do composto **9** é observado um sinal com uma multiplicidade do tipo quarteto em $4,90$ ppm com uma constante de referente ao acoplamento do átomo de boro com os três átomos de flúor.

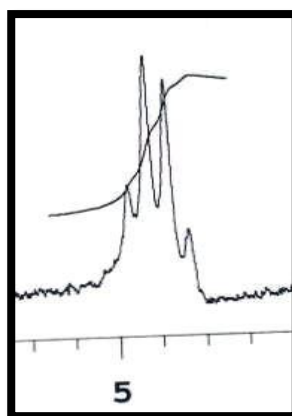
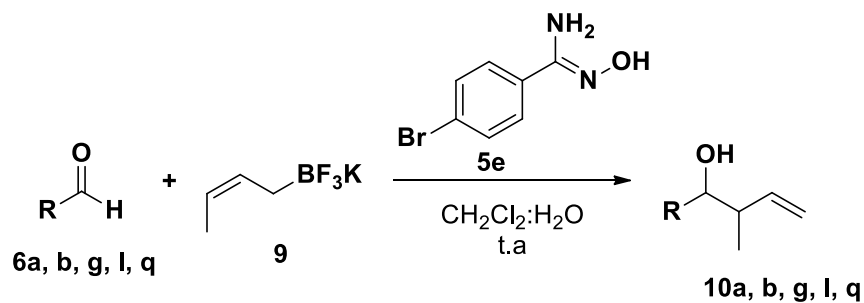


Figura 28. Espectro de RMN ^{11}B (128 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **9**.

De posse do novo trifluoroborato **9** devidamente caracterizado, partiu-se para a o estudo da crotilação de cinco diferentes aldeídos promovidas pelo composto **5e**, listados na (tabela 7).

Tabela 7. Reações de crotilação de diversos aldeídos (**6a, b, g, l e q**) com *cis*-crotiltrifluoroborato de potássio **9** catalisado pela *p*-bromoamidoxima **5e**.



Experimento	Aldeídos	Produto	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a
1			15	89
2			10	90
3			30	90
4			10	84
5			10	95

^aProduto isolado

Nesse estudo foi constatada também a eficácia do composto **5e** em promover reações de crotilação de diferentes aldeídos com rendimentos que variaram de bons a excelente e tempos variando também de bons a excelentes (Tabela7).

O composto **10q** foi devidamente caracterizado por técnicas espectroscópicas de IV e RMN de ^1H e ^{13}C .

Em seu espectro de IV foi possível contatar uma banda em aproximadamente $3200,40\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo (OH), estiramento em $2968,25\text{ cm}^{-1}$ referente a C-H de carbono sp^3 , e estiramento em aproximadamente $1640,20\text{ cm}^{-1}$ referente a C=C (figura 29).

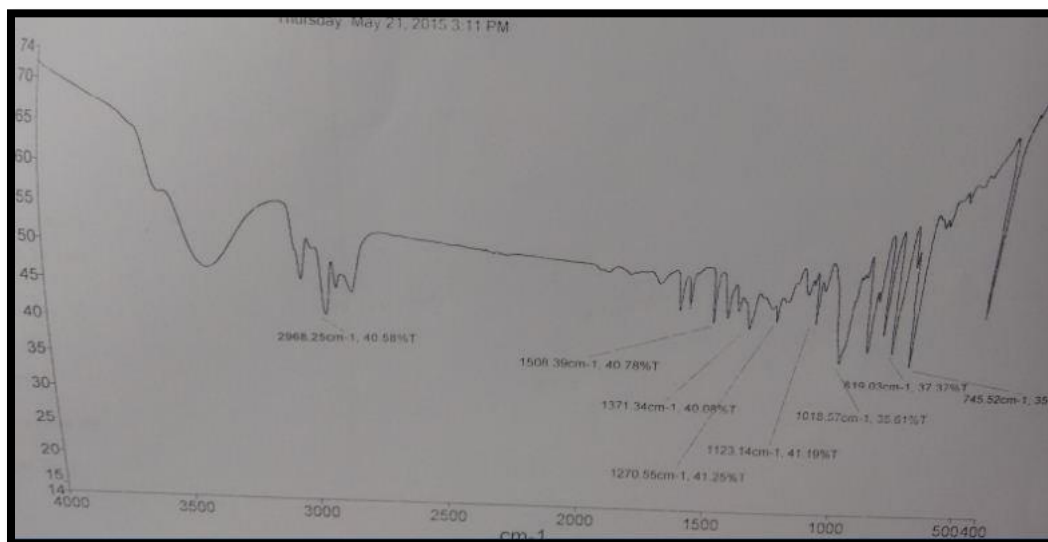


Figura 29. Espectro de infravermelho feito em partilha de KBr do composto **10e**.

No espectro de RMN ^1H do composto **10e** pode-se observar dois dupletos referentes aos hidrogênios arílicos na região 7,45 e 7,17ppm referente aos prótons H7 e H6, com constantes de acoplamento de 9 Hz. Em 4,57ppm observa-se um duplete com $J = 5,1\text{ Hz}$ referente ao hidrogênio H4 acoplado com H3. Observa-se a ausência de sinal típico de aldeído na região de $\delta_{\text{H}} = 9,6-9,5$. Podem ainda ser observados um mutipletto entre 2,57-2,50 ppm referente a H3. Os prótons vinílicos aparecem na forma de duplete de duplete de triplete na região de 5,73 ppm referente ao hidrogênio H2 e em 5,08 a 5,01ppm um mutipletto referente H1. Por fim pode-se observar em 0,99 ppm os hidrogênios da metila (H5) com um $J = 6,9\text{ Hz}$ (Figura 30).

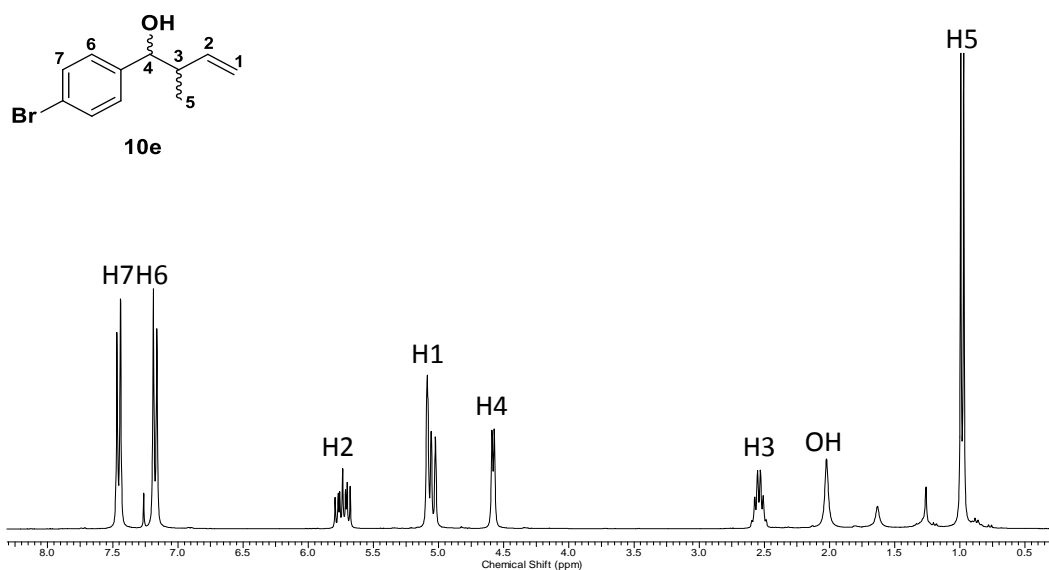


Figura 30. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto **10q**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **10e** observam-se os 9 picos. Em 115,9 ppm aparece o pico referente a C1, em 139,5 ppm o carbono da ligação C2; os carbonos aromáticos aparecem na região que varia de $\delta_c = 121,1$ a 128,2. Os outros carbonos aromáticos aparecem na região que varia de $\delta_c = 131,1$ e 141,5. Em 76,5 ppm verifica-se a presença do pico C4. Em 44,5 ppm pico referente a C-3 e em 13,7 ppm pico referente ao CH_3 (C5) (Figura 31).

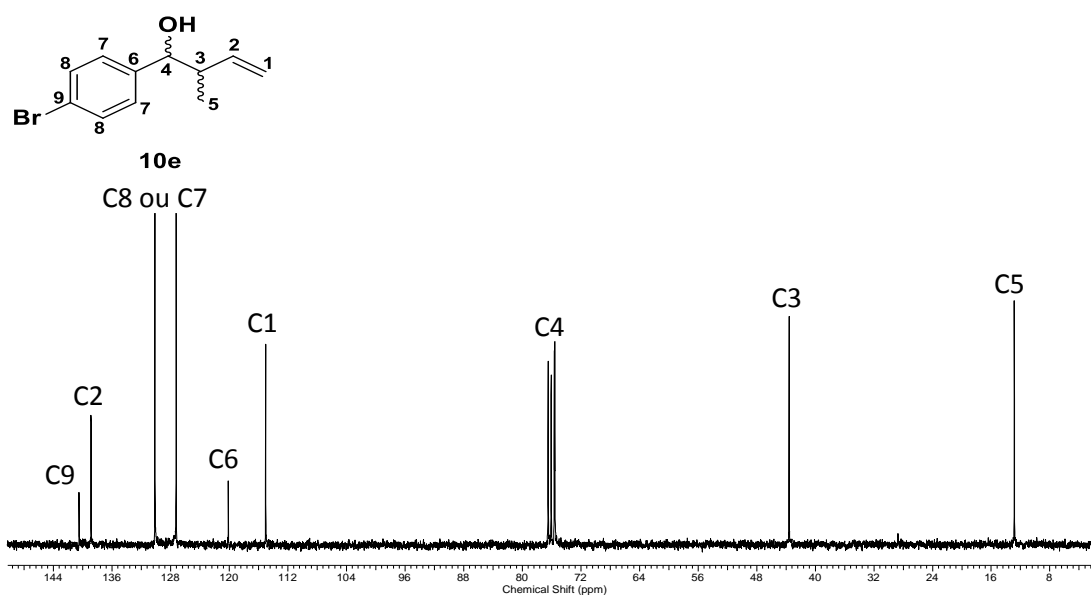


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do composto **10q**.

5. CONCLUSÃO

Em suma foi demonstrado que o sal de alitrifluoroborato e o crotiltrifluoroborato de potássio foram obtidos com bons rendimentos respectivamente 78% e 75% quando se utilizou o pinacol ester boranato como produto de partida e que oito arilamidoximas foram sintetizadas a partir de diferentes nitrilas aromáticas com rendimentos que variaram entre 30 a 81% utilizando a irradiação de ultrassom. Todas as arilamidoximas sintetizadas demonstraram potencial de atuar como catalisadoras, em especial a *p*-bromobenzamidoxima. A reação de alilação e crotilação utilizaram quantidades catalíticas da *p*-bromobenzamidoxima (5 mol%) que levou a formação dos alcoóis *homoalílicos* com rendimentos que variaram de moderados a excelente (40-95%) após tempos reacionais de 10-60 minutos sem a necessidade de purificações adicionais. Foi verificado que a utilização de grandes quantidades das arilamidoxima não favorece a reação de alilação e que estes compostos podem ser recuperados facilmente após tratamento básico/ácido. Os alcoóis obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas espectrométricas (IV, RMN ^1H e ^{13}C) e o método desenvolvido para sua síntese mostrou seguir padrões da química verde, uma vez que utilizaram quantidades pequenas de catalisador e que o mesmo foi recuperado, os tempos reacionais foram curtos, a reação aconteceu em temperatura ambiente, à água foi utilizada como um dos solventes principais da reação e os produtos foram obtidos sem a necessidade de purificações adicionais. A reação apresentou ser regioseletiva, uma vez que só foi observado produto de adição 1,2 na reação entre o cinamaldeído e o alitrifluoroborato de potássio e também se mostrou quimiosseletiva diante dos experimentos sumarizados na (tabela 6). Fatores eletrônicos e estérico frutos dos substituintes presentes nos aldeídos utilizados não influenciaram significativamente no tempo e no rendimento das reações de alilação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO-AMER, A. et al. Polyfluoroorganotrifluoroborates and -difluoroboranes: Interesting materials in fluoroorgano and fluoroorgano-element chemistry. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 125, n. 11 SPEC. ISS., p. 1771–1778, 2004.

BAI, R. et al. The spongistatins, potently cytotoxic inhibitors of tubulin polymerization, bind in a distinct region of the vinca domain. **Biochemistry**, v. 34, n. 30, p. 9714–9721, 1995.

BARBOSA, F. C. G. et al. Allylation of functionalized aldehydes by potassium allyltrifluoroborate catalyzed by 18-Crown-6 in aqueous media. **Molecules**, v. 17, n. 12, p. 14099–14110, 2012.

BARROS, C. J. P. et al. Synthesis of amidoximes using an efficient and rapid ultrasound method. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 721–722, 2011.

BAŞARIR, S. Ş.; BAYRAMGIL, N. P. The uranium recovery from aqueous solutions using amidoxime modified cellulose derivatives. III. Modification of hydroxypropylmethylcellulose with amidoxime groups. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1511–1522, 2013.

BIR, G.; SCHACHT, W.; KAUFMANN, D. Eine allgemeine, einfache und schonende Synthesemethode für Fluororganylborane. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 340, n. 3, p. 267–271, 1988.

BROWN, H. C.; BHAT, N. G.; SOMAYAJILB, V. Organoboranes. 30. Convenient Procedures for the Synthesis of Alkyl and Alkenylboronic Acids and Esters. **Organometallics**, v. 2, n. 10, p. 1311–1316, 1983.

BUSE, C. T.; HEATHCOCK, C. H. SYNTHESIS OF THREO-3-HYDROXY-2-METHYLCARBOXYLIC ACIDS. n. 19, p. 1685–1688, 1978.

CHAMBERS, R.; CLARK, H.; WILLIS, C. Some Salts of Trifluoromethylfluoroboric Acid^{1, 2}. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 1959, p. 5298–5301, 1960.

COHEN, T.; GUO B.; S, Reductive metallation: A general preparative method for hydrocarbon allylmetallic compounds. **Tetrahedron Letters**, p. 4–9, 1995.

COUTO, T. R. et al. Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by Amberlyst A-15. **Tetrahedron**, v. 69, n. 34, p. 7006–7010, 2013.

DARSES, S.; GENET, J. P. Potassium organotrifluoroborates: New perspectives in organic synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 1, p. 288–325, 2008.

DE MORAIS, L. P. F. et al. Benzamidoximes. II. A ¹⁵N NMR study. **Journal of Molecular Structure**, v. 782, n. 2-3, p. 200–203, 2006.

DEMBITSKY, V. M. et al. Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. **Plant Science**, v. 163, n. 5, p. 931–942, 2002.

DIOGO, D. D. et al. The role of matrix porosity in the adsorption of Cu(II) by amidoxime chelating resins: An electron paramagnetic resonance study. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 7, p. 721–727, 2011.

ELOY, F.; LENAERS, R. The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. **Chemical Reviews**, v. 62, n. 2, p. 155–183, 1962.

FOWLER, D. L.; KRAUS, C. A. SALTS WITH TRIPHENYLBORON Quaternary Ammonium Salts with Anions Containing Triphenylboron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 5, p. 1143–1144, 1940.

FREITAS, J. C. R. et al. Stereoselective synthesis of pseudoglycosides catalyzed by TeCl₄ under mild conditions. **Tetrahedron**, v. 68, n. 51, p. 10611–10620, 2012.

FREITAS, J. C. R. et al. Allylation of aldehydes with potassium allultrifluoroborate catalyzed by lanthanide-based metal-organic framework. **Tetrahedron**, n. 54, p. 1558–1561, 2013.

FREITAS, J. J. R. et al. Metal free synthesis of homoallylic alcohols promoted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1609–1614, 2014.

FROHN, H.-J. et al. (Fluoroorgano)fluoroboranes and -fluoroborates I: synthesis and spectroscopic characterization of potassium fluoroaryltrifluoroborates and fluoroaryldifluoroboranes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 598, n. 1, p. 127–135, 2000.

FUJITA, N.; SHINKAI, S.; JAMES, T. D. Boronic acids in molecular self-assembly. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 3, n. 7, p. 1076–1091, 2008.

GAO, B.; GAO, Y.; LI, Y. Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 542–549, 2010.

GARBETT, K.; DARNALL, D. W.; KLOTZ, I. M. The effects of bound anions on the reactivity of residues in hemerythrin. **Archives of biochemistry and biophysics**, v. 142, n. 2, p. 455–470, 1971.

GUIMARÃES, R. L. et al. Aqueous Barbier allylation of aldehydes mediated by tin. **Molecules**, v. 12, n. 9, p. 2089–2105, 2007.

HAZER, O.; KARTAL, Ş. Use of amidoximated hydrogel for removal and recovery of U(VI) ion from water samples. **Talanta**, v. 82, n. 5, p. 1974–1979, 2010.

HEMBURY, G. A; BOROVKOV, V. V; INOUE, Y. Chirality-Sensing Supramolecular Systems Chirality-Sensing Supramolecular Systems. v. 108, n. 1, p. 1–73, 2008.

JARUCHOKTAWEECHAI, C. et al. New macrolactins from a marine *Bacillus* sp. Sc026. **Journal of Natural Products**, v. 63, n. 7, p. 984–986, 2000.

JJ, A.; LLOYD, G. C. Artigo Organotrifluoroborate Hidrólise : Ácido Borônico Mecanismo de libertação e um Paradoxo Ácido - Base no Cross - Coupling Ferramentas e Compartilhamento. p. 1–15, 2015.

KAUR, N.; KISHORE, D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 4, n. 2, p. 991–1015, 2012.

KOT, F. S. **Boron in the Environment**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015.

LAUBENGAYER, A. W. et al. Boron. I. Preparation and Properties of Pure Crystalline Boron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, n. 10, p. 1924–1931, 1943.

LENNOX, A. J. J.; LLOYD-JONES, G. C. Organotrifluoroborate hydrolysis: Boronic acid release mechanism and an acid-base paradox in cross-coupling. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7431–7441, 2012.

LIGHTFOOT, A. P. et al. 4,4,6-Trimethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborinane: A superior 2-carbon building block for vinylboronate Heck couplings. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 41, p. 7645–7648, 2003.

LONGO, R. L.; MENEZES, P. H. estrutura metal orgânico à base de lantanídeos. p. 1–7, 2015.

MATSUOKA, H.; KONDO, K. General and convenient TsOH-induced allylboration of ketones. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 20, p. 2320–2321, 2009.

MATTESON, D. S.; KIM, G. Y. Asymmetric alkyldifluoroboranes and their use in secondary amine synthesis. **Organic Letters**, v. 4, n. 13, p. 153–155, 2002.

MEKHALFIA, A.; MARKO, I. E. The Silyl Modified Sakurai (SMS) reaction. An efficient and versatile one-pot synthesis of homoallylic ethers. **Tetrahedron Letters**, v. 32, n. 36, p. 4779–4782, 1991.

MIALKI, W. S.; WOOD, T. E.; WALTON, R. A. Erythro-Selective Addition of Crotyltrialkyltins to Aldehydes Regardless of the Geometry of the Crotyl Unit. Stereoselection Independent of the Stereochemistry of Precursors. **J . Am. Chem. SOC.**, v. 102, n. d, p. 7107–7109, 1980.

MOLANDER, G. A; YUN, C.; BIOLATTO, B. B -Alkyl Suzuki - Miyaura Cross-Coupling Reactions with Air-Stable Potassium Alkyltrifluoroborates become one of the mildest and most versatile methods. **Jornal Organic Chemistry**, v. 68, n. c, p. 5534–5539, 2003.

MOLANDER, G. A. Artigo Organotrifluoroborates : Protegidas Borônico Acids que ampliam a versatilidade da Reação Suzuki Coupling Ferramentas e Compartilhamento Background : Organotrifluoroborates. p. 1–15, 2015.

MOLANDER, G. A.; ELLIS, N. Organotrifluoroborates: Protected boronic acids that expand the versatility of the Suzuki coupling reaction. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 4, p. 275–286, 2007.

MOLANDER, G. A.; FELIX, L. A. Stereoselective Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of potassium alkenyltrifluoroborates with alkenyl bromides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 10, p. 3950–3956, 2005.

MOLANDER, G. A.; FIGUEROA, R. Synthesis of unsaturated organotrifluoroborates via Wittig and Horner-Wadsworth-Emmons olefination. **Jornal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 16, p. 6135-6140, 2006.

MOLANDER, G. A.; ITO, T. Cross-Coupling Reactions of Potassium Alkyltrifluoroborates with Aryl and 1-Alkenyl Trifluoromethanesulfonates. **Organic Letters**, v. 3, n. 3, p. 393–396, 2001.

NILCHI, A. et al. Adsorption properties of amidoxime resins for separation of metal ions from aqueous systems. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 12, p. 1663–1668, 2008.

NISHIGAICHI, Y.; ORIMI, T.; TAKUWA, A. Photo-allylation and photo-benzoylation of carbonyl compounds using organotrifluoroborate reagents. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 24, p. 3837–3839, 2009.

NOWROUZI, F.; THADANI, A. N.; BATEY, R. A. Allylation and crotylation of ketones and aldehydes using potassium organotrifluoroborate salts under lewis acid and montmorillonite k10 catalyzed conditions. **Organic Letters**, v. 11, n. 12, p. 2631–2634, 2009.

OHRADANOVA, A. et al. Anion inhibition studies of an α -carbonic anhydrase from the living fossil *Astrosclera willeyana*. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 22, n. 3, p. 1314–1316, 2012.

OLIVEIRA, R. A. et al. Synthesis of the C7-C24 fragment of (-)-Macrolactin F. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 40, p. 5759–5761, 2008.

OLIVEIRA, R. A. Organotrifluoroborate salts. **Synlett**, n. 3, p. 505–506, 2009.

OLSSON, V. J. et al. Direct boronation of allyl alcohols with diboronic acid using palladium pincer-complex catalysis. A remarkably facile allylic displacement of the hydroxy group under mild reaction conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 14, p. 4588–4589, 2006.

POWER, P.; WOODS, W. The chemistry of boron and its speciation in plants. **Plant and Soil**, v. 193, n. 1-2, p. 1–13, 1997.

QU, R. et al. Mercury adsorption by sulfur- and amidoxime-containing bifunctional silica gel based hybrid materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 51–61, 2013.

RAUNIYAR, V.; HALL, D. G. Rationally improved chiral Bronsted acid for catalytic enantioselective allylboration of aldehydes with an expanded reagent scope. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 11, p. 4236–4241, 2009.

REILLY, M. K.; RYCHNOVSKY, S. D. Allyl transfer to aldehydes and ketones by Bronsted acid activation of allyl and crotyl 1,3,2-dioxazaborolidines. **Organic Letters**, v. 12, n. 21, p. 4892–4895, 2010.

ROCCHI, D.; GONZÁLEZ, J.; MENÉNDEZ, J. Montmorillonite Clay-Promoted, Solvent-Free Cross-Aldol Condensations under Focused Microwave Irradiation. **Molecules**, v. 19, n. 6, p. 7317–7326, 2014.

ROUSH, W.; PALKOWITZ, A. Application of tartrate ester modified allylic boronates in organic synthesis: an efficient, highly stereoselective synthesis of the carbon(19)-carbon(29) segment of rifamycin S. **Journal of the American Chemical ...**, v. 109, p. 953–955, 1987.

ROY, C. D.; BROWN, H. C. Stability of boronic esters - Structural effects on the relative rates of transesterification of 2-(phenyl)-1,3,2-dioxaborolane. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 4, p. 784–790, 2007.

SCHLIENGER, N.; BRYCE, M. R.; HANSEN, T. K. Heterocyclic aldehydes as novel components in the boronic Mannich reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 41, n. 8, p. 1303–1305, 2000.

SHAABAN, A. F. et al. Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 632–641, 2014.

SMITH, A. B. et al. SPONGISTATIN SYNTHETIC STUDIES. 1. CONSTRUCTION OF A C(29-48) SUBTARGET. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 50, p. 8667–8670, 1997.

SNEED, M. C.; BRASTED, R. C.; KING, C. V. Comprehensive Inorganic Chemistry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 103, n. 3, p. 83C, 1956.

SNIECKUS, V. Directed ortho metalation. Tertiary amide and O-carbamate directors in synthetic strategies for polysubstituted aromatics. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 6, p. 879–933, 1990.

SRIVASTAVA, R. M. **Preparação de benzoamidoima e 5-etil-3fenil-4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazol**Quimica Nova, , 1994.

SRIVASTAVA, R. M. et al. Benzamidoximes: Structural, conformational and spectroscopic studies. I. **Journal of Molecular Structure**, v. 406, n. 1-2, p. 159–167, 1997.

SRIVASTAVA, R. M. et al. Synthesis, mechanism of formation, and molecular orbital calculations of arylamidoximes. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 140, n. 11, p. 1319–1324, 2009.

SU, B. et al. An enantioselective strategy for the total synthesis of (S)-tylophorine via catalytic asymmetric allylation and a one-pot DMAP-promoted isocyanate formation/Lewis acid catalyzed cyclization sequence. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 12, n. 22, p. 3616–21, 2014.

SUZUKI, A. Organoboranes in organic syntheses including Suzuki coupling reaction. **Heterocycles**, v. 80, n. 1, p. 15–43, 2010.

THADANI, A. N.; BATEY, R. A. A Mild Protocol for Allylation and Highly Diastereoselective Syn or Anti Crotylation of Aldehydes in Biphasic and Aqueous Media Utilizing Potassium Allyl- and Crotyltrifluoroborates. **Organic Letters**, v. 4, n. 22, p. 3827–3830, 2002.

THIERG, D.; UMLAND, F. Diphenyldifluoroborate and Phenyltrifluoroborate. p. 1967, 1967.

TSUJI, J. Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 70, 1977.

VEDEJS, E. et al. Conversion of Arylboronic Acids into Potassium Aryltrifluoroborates: Convenient Precursors of Arylboron Difluoride Lewis Acids. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 60, n. d, p. 3020–3027, 1995.

WANG, Y. et al. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime-guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 394–400, 2012.

WEIPING, L. et al. Preparation of amidoxime group-containing chelating fibers and their gold absorption properties. II. A preliminary investigation of the

absorption behavior of Au³⁺ onto chelating fibers containing amidoxime groups. **Reactive Polymers**, v. 22, n. 1, p. 1–8, 1994.

WOODS, W. G. An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. SUPPL. 7, p. 5–11, 1994.

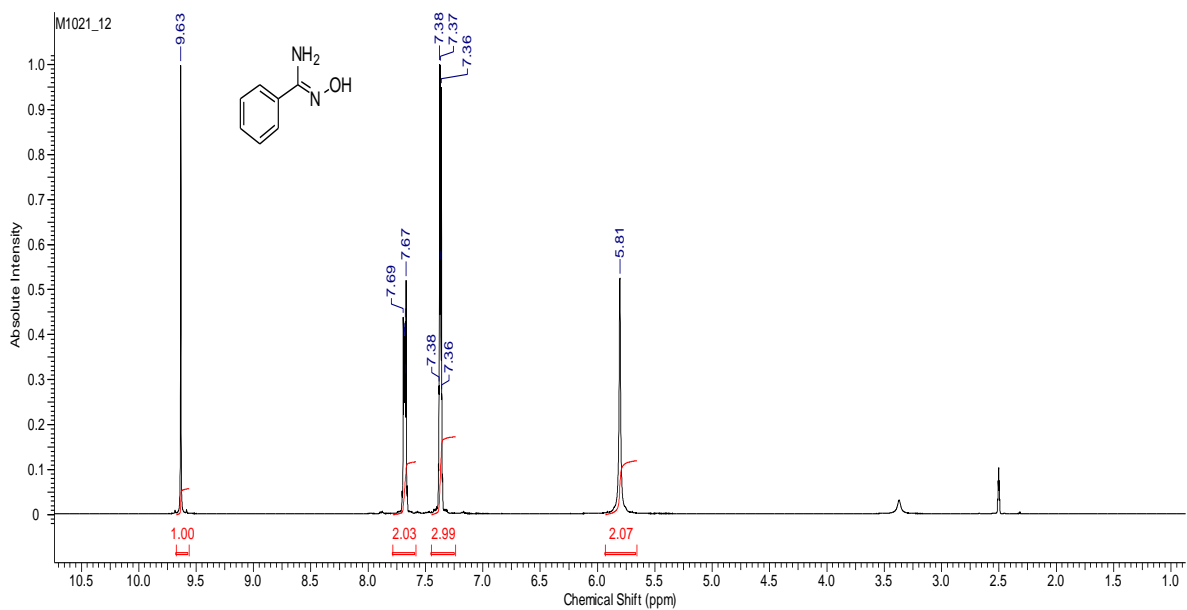
WU, C. M. et al. Tylophorine arrests carcinoma cells at G1 phase by downregulating cyclin A2 expression. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 386, n. 1, p. 140–145, 2009.

YAMAMOTO, Y.; ASAO, N. Selective reactions using allylic metals. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 6, p. 2207–2293, 1993.

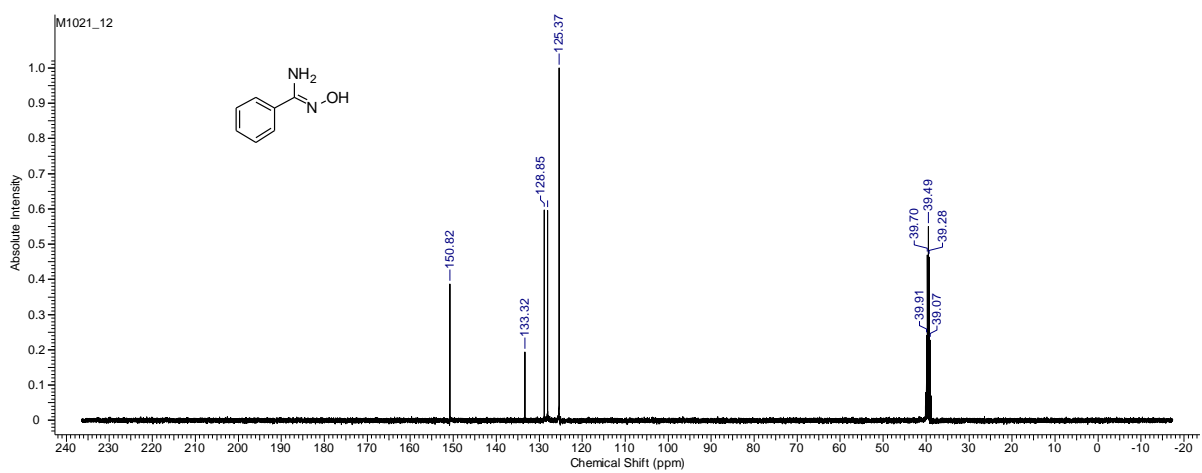
ZAKARIAN, A.; BATCH, A.; HOLTON, R. A. A convergent total synthesis of hemibrevetoxin B. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 26, p. 7822–7824, 2003.

ZHAO, Y. et al. Synthesis of amidoxime-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 275–283, 2014.

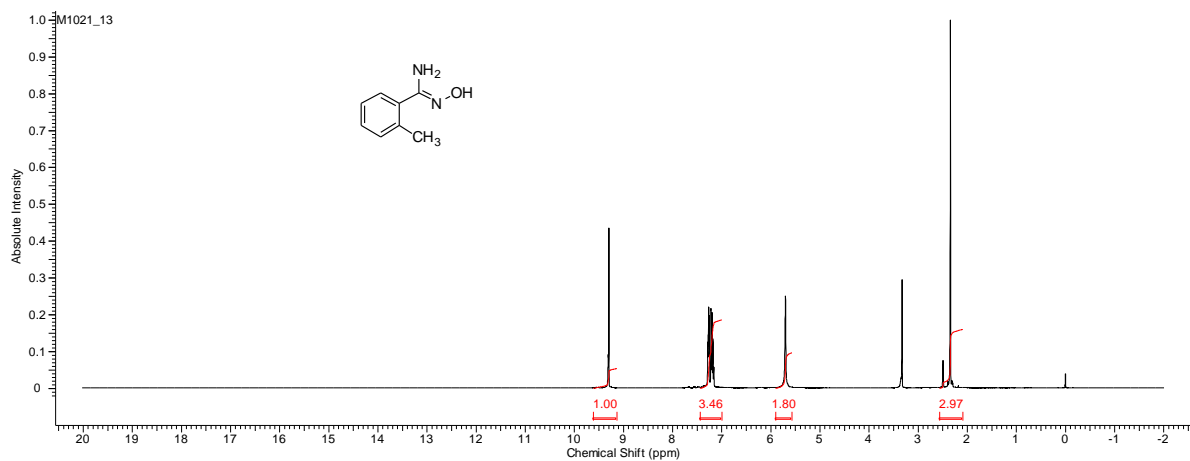
7. APÊNDICES – ESPECTROS SELECIONADOS



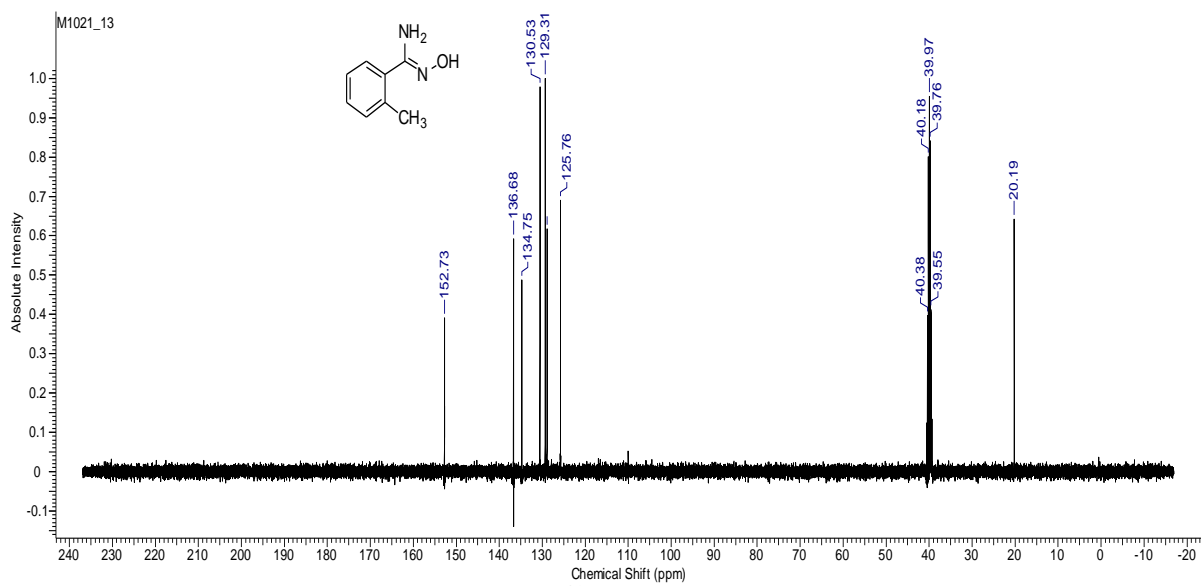
Espectro 1. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5a**.



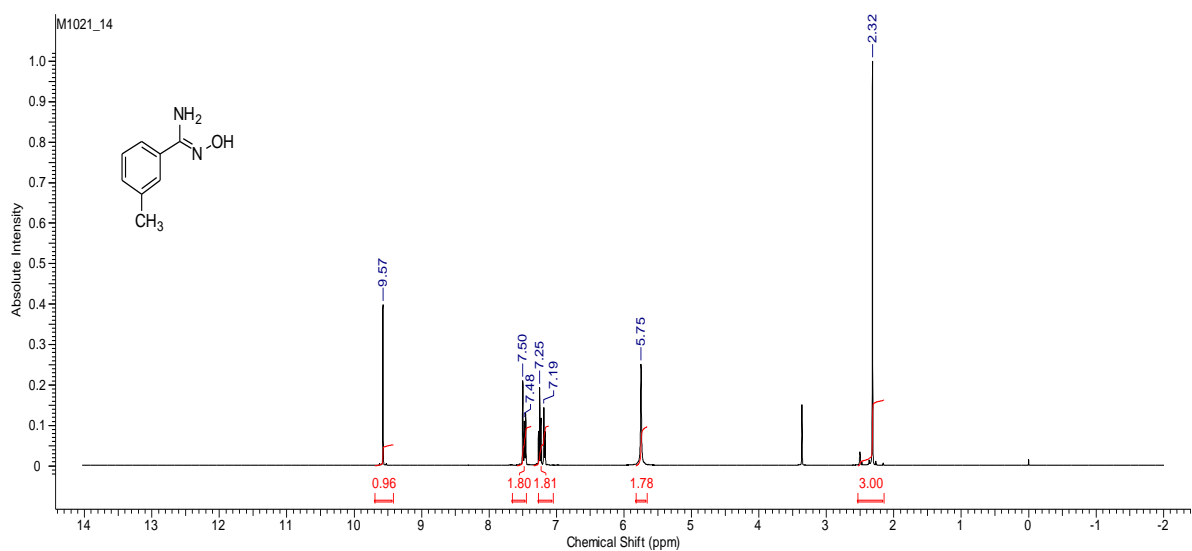
Espectro 2. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5a**.



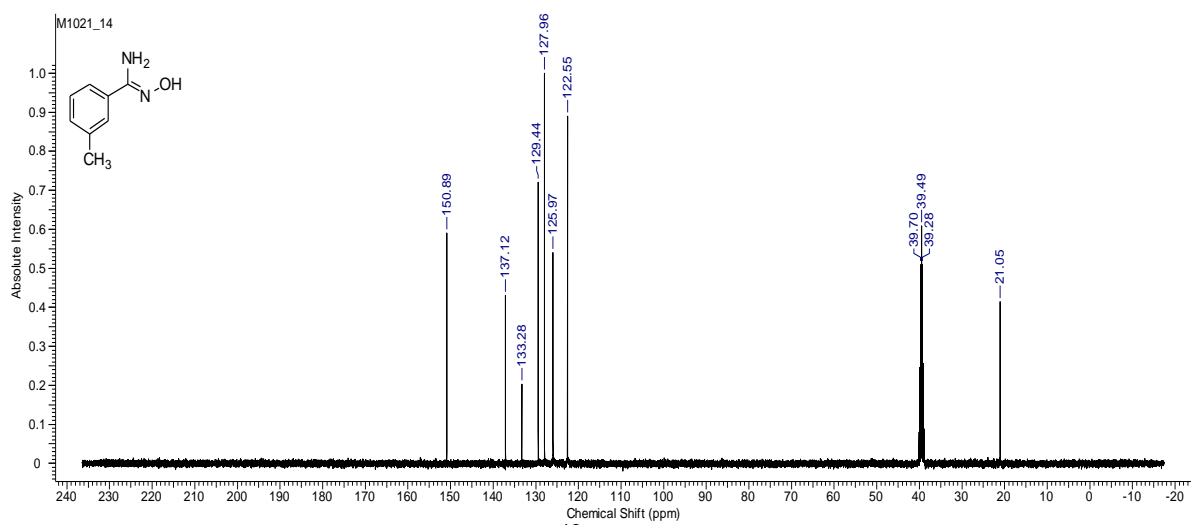
Espectro 3. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5b**.



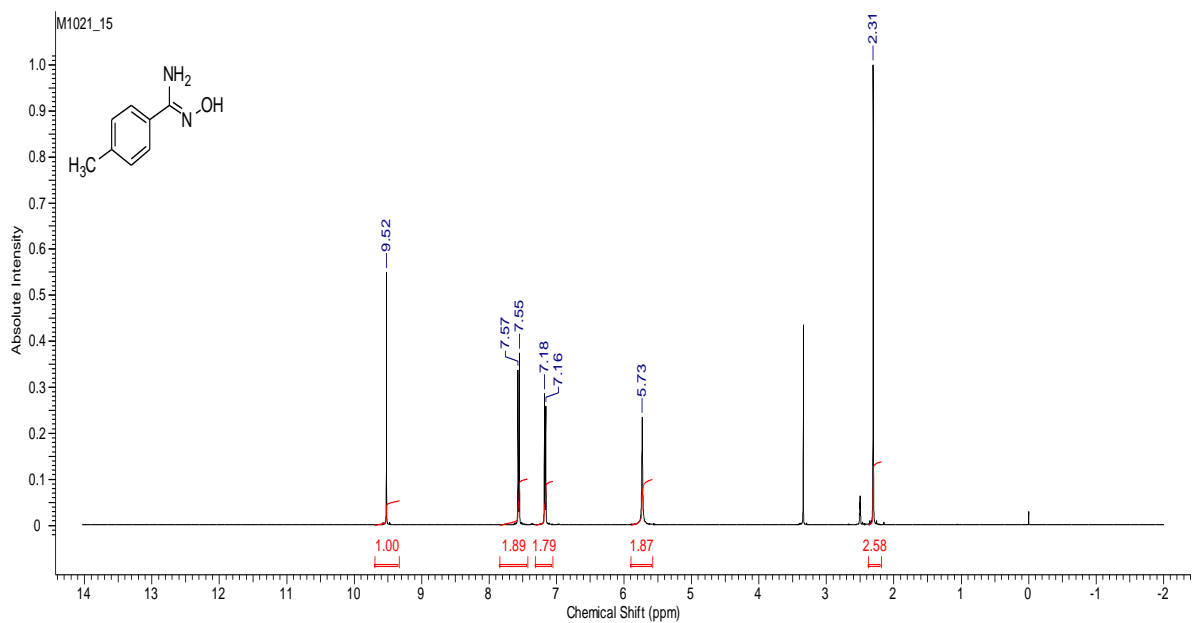
Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5b**.



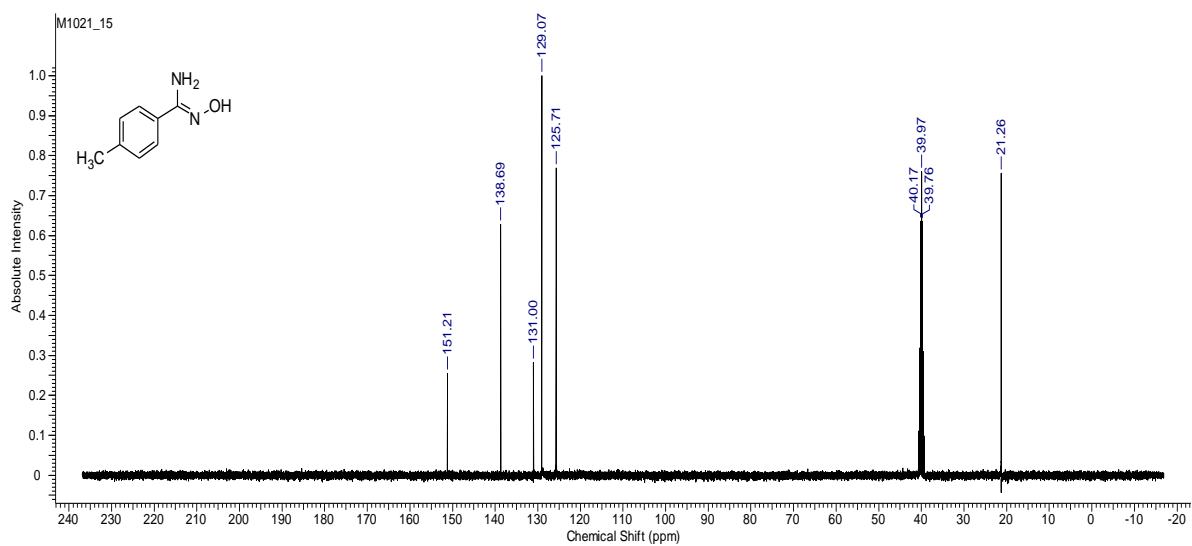
Espectro 5. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5c**.



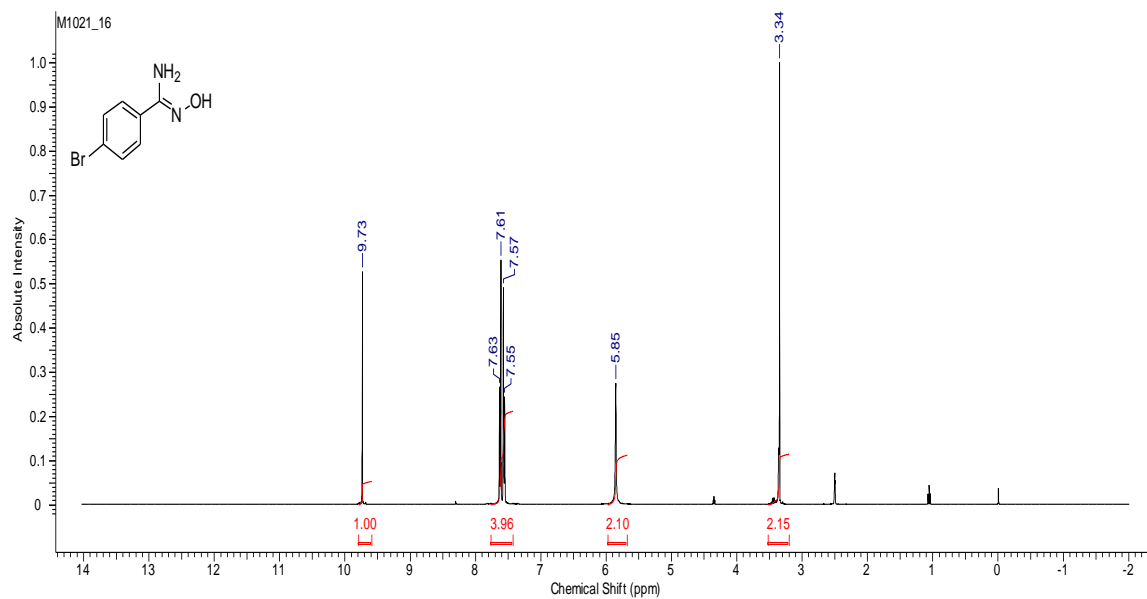
Espectro 6. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5c**.



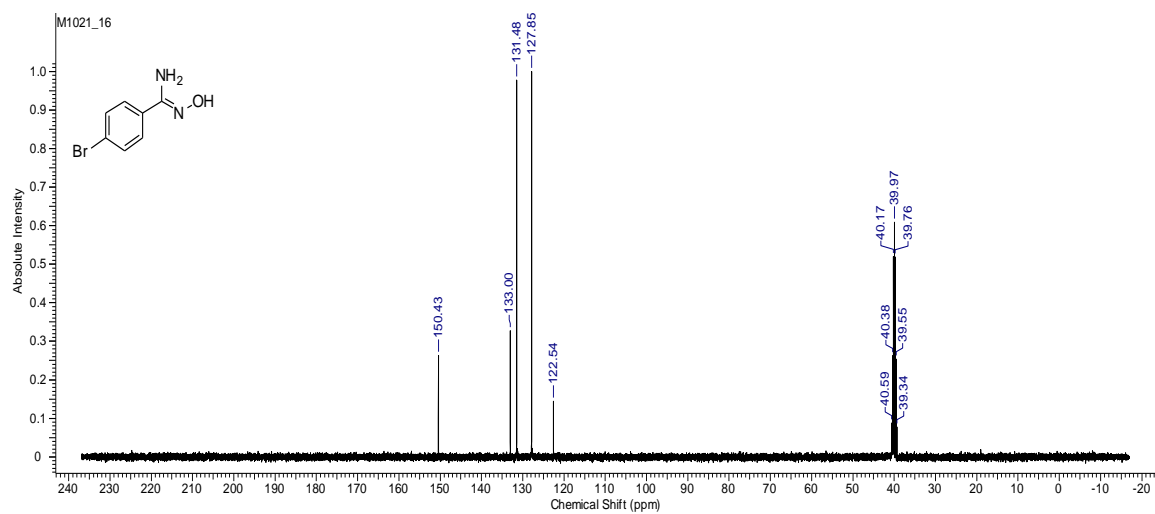
Espectro 7. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5d**.



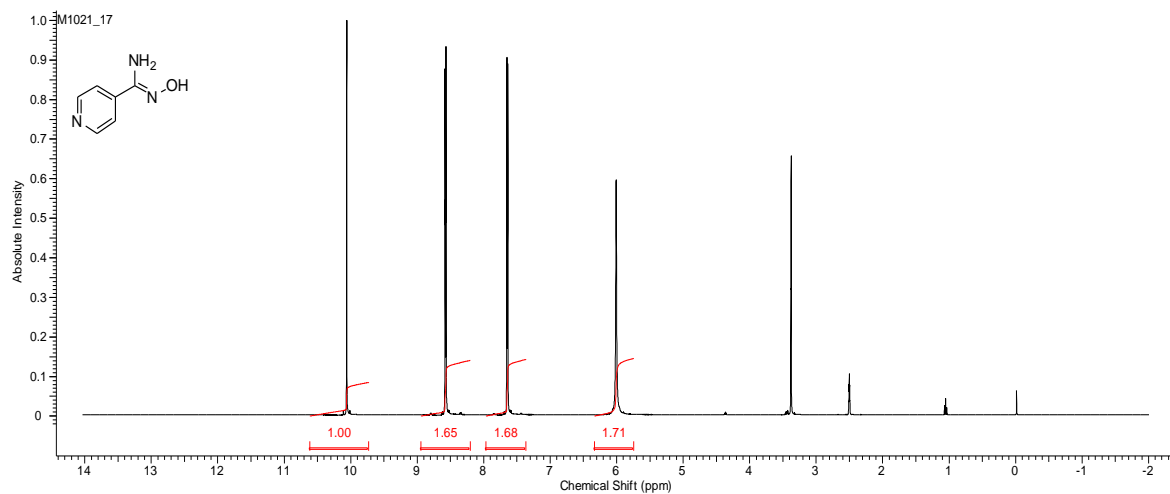
Espectro 8. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5d**



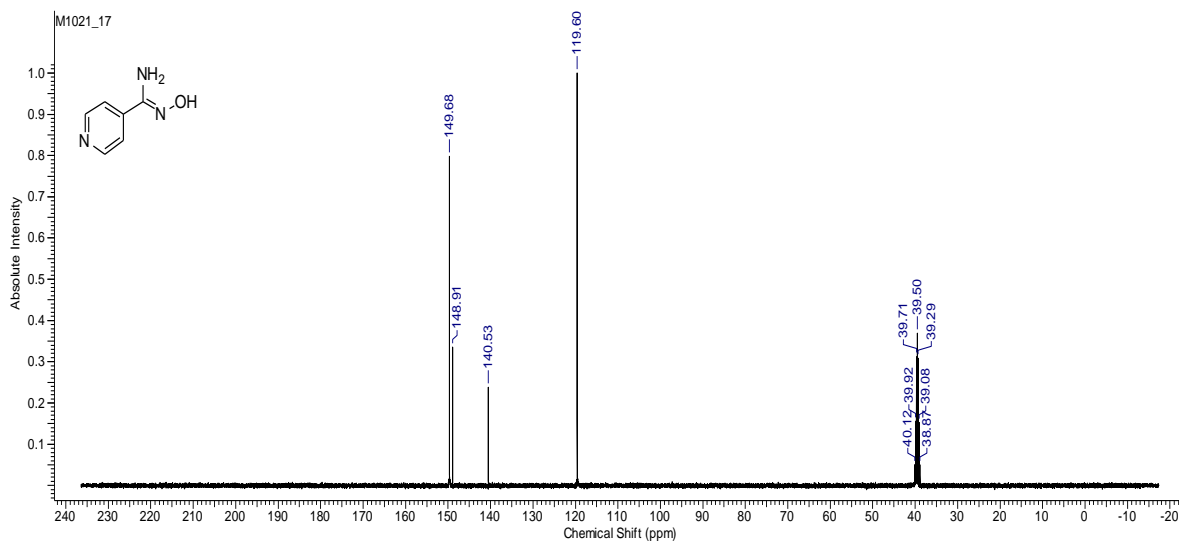
Espectro 9. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5e**.



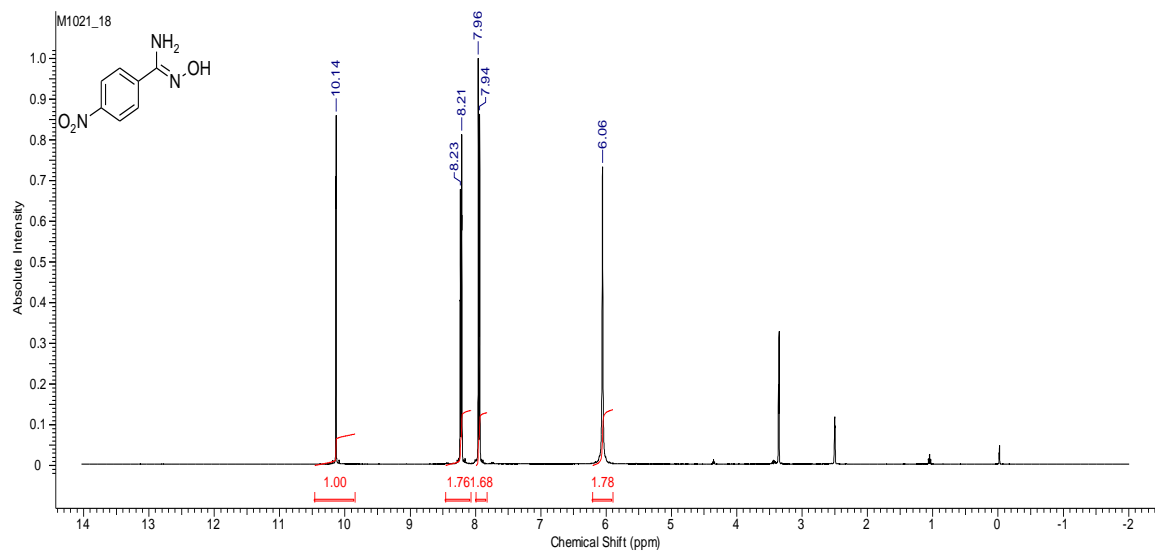
Espectro 10. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5e**.



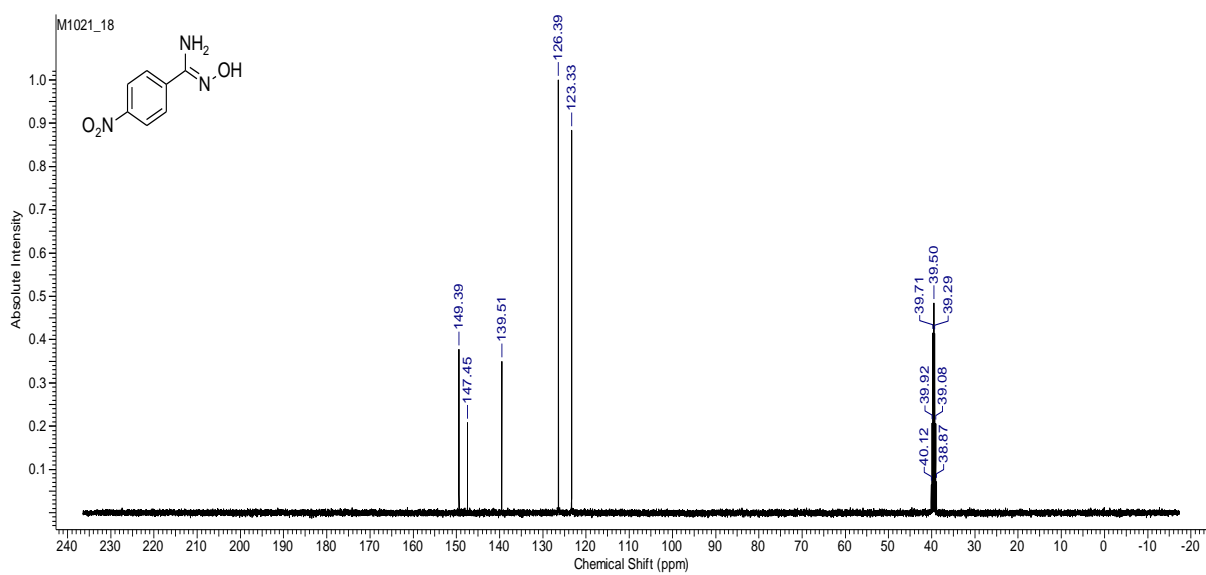
Espectro 11. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5g**.



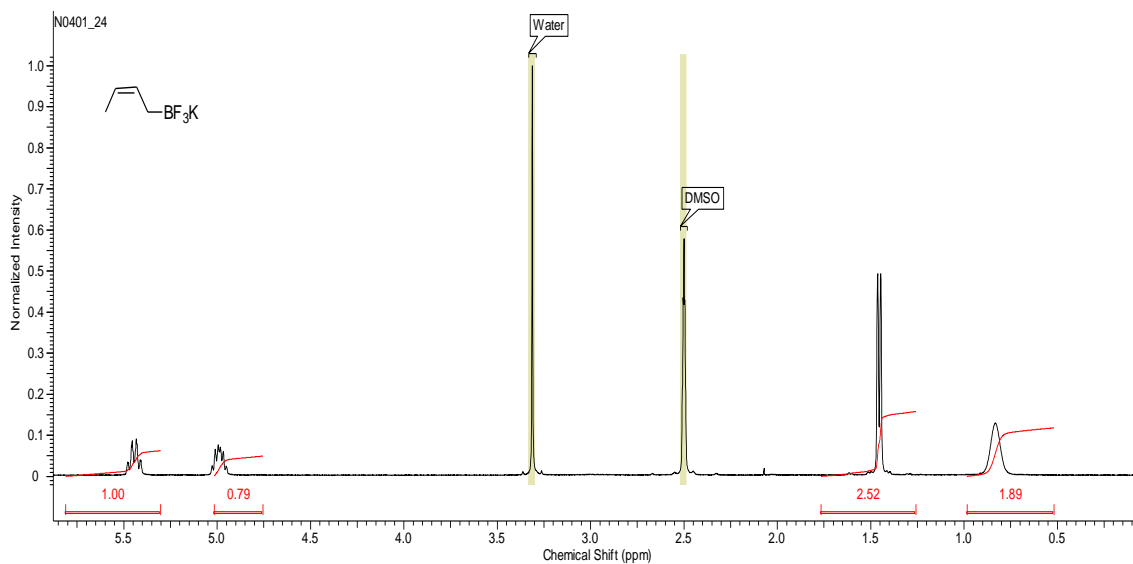
Espectro 12. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5g**.



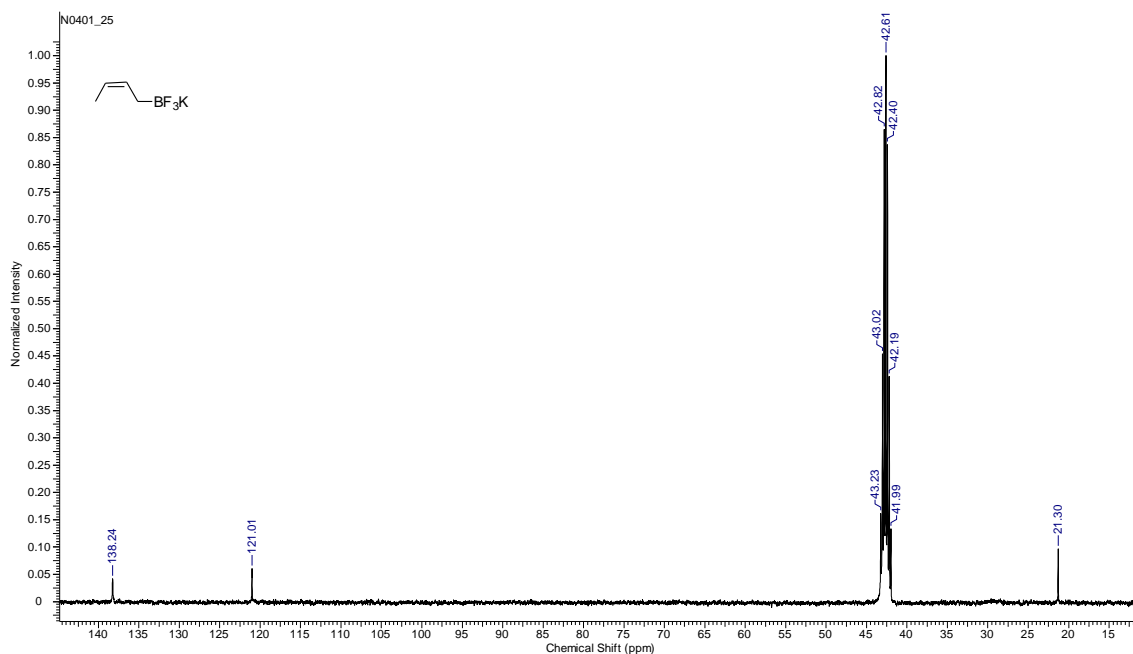
Espectro 13. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5h**.



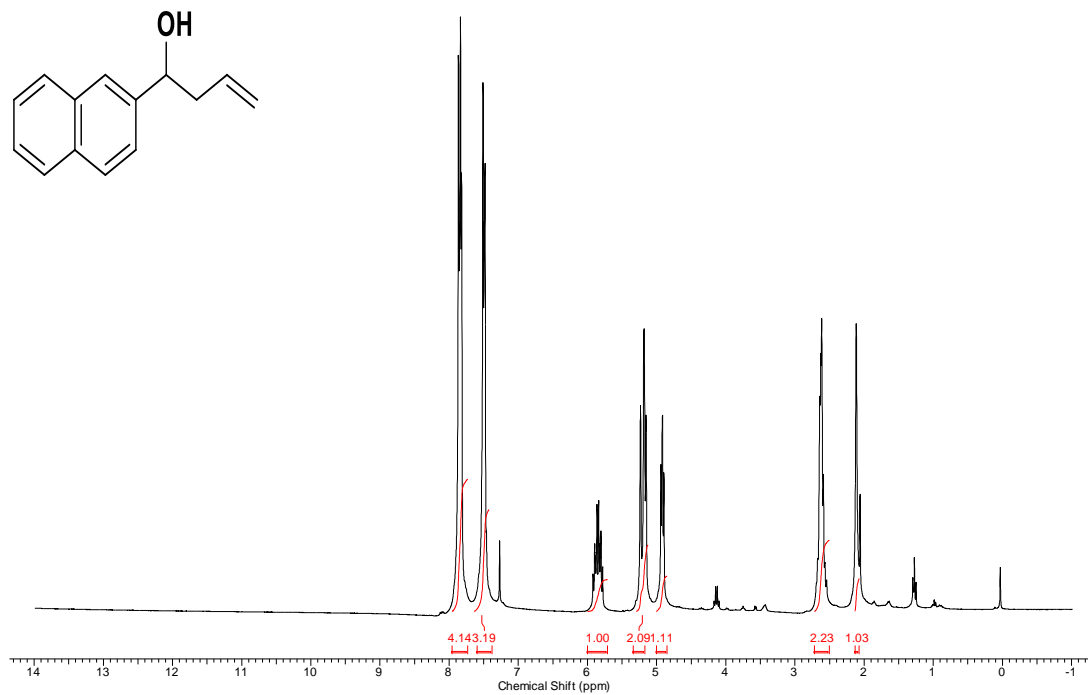
Espectro 14. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5h**.



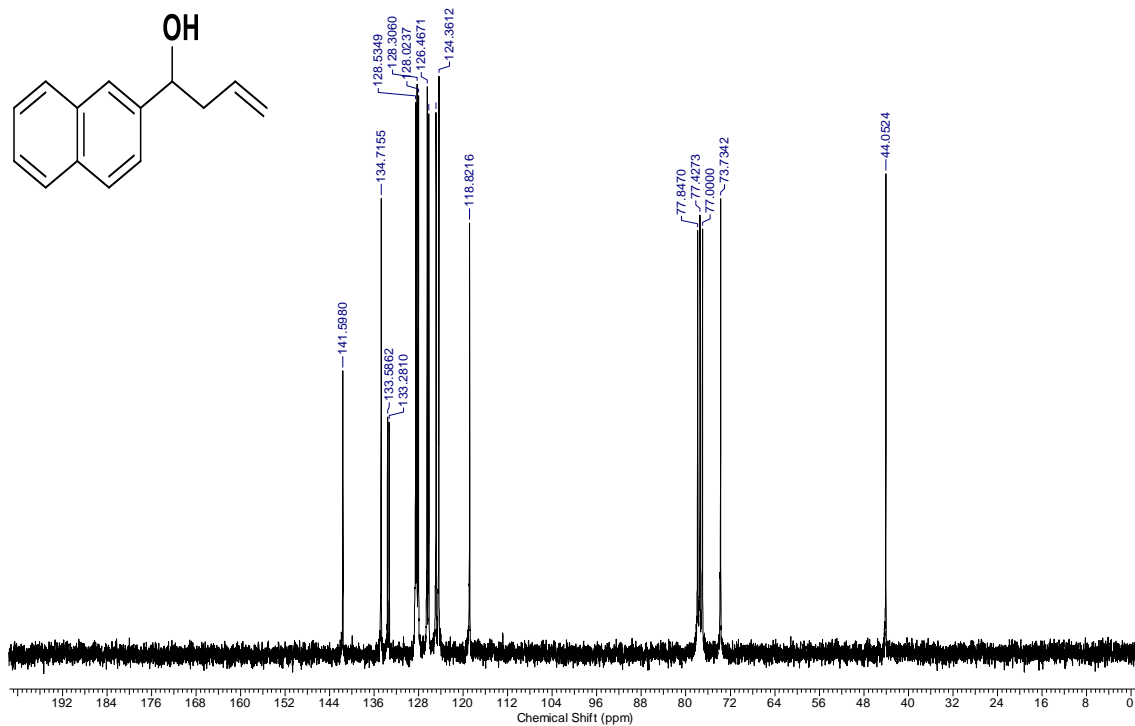
Espectro15. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **9**.



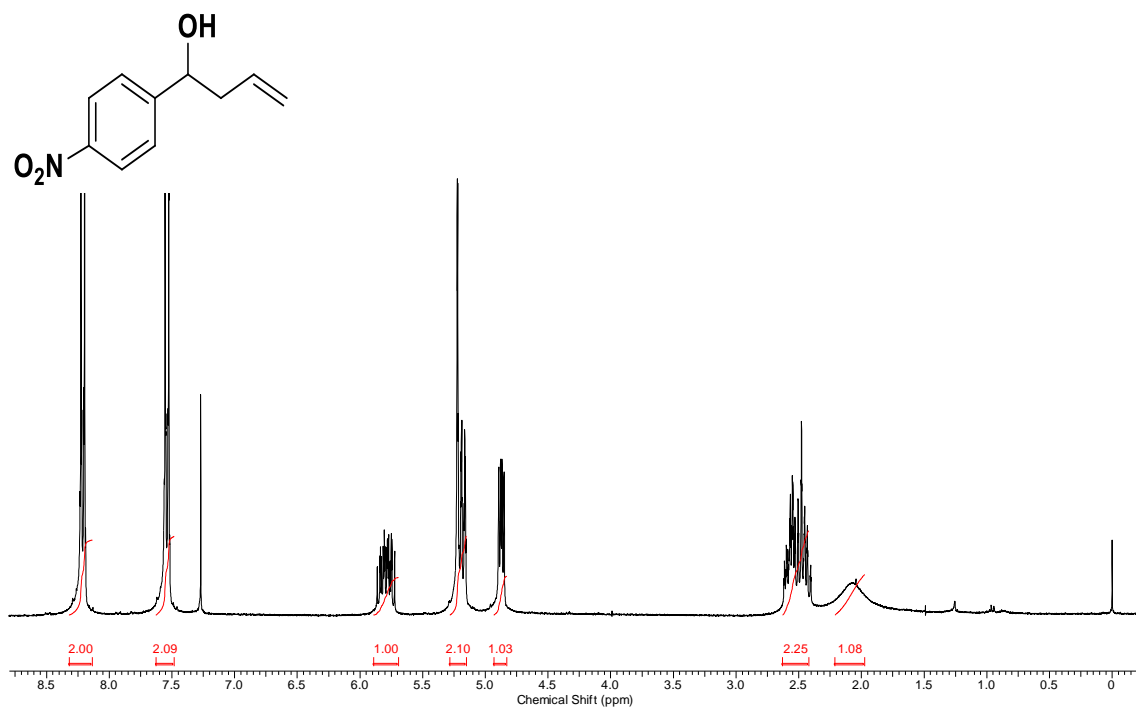
Espectro 16. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **9**.



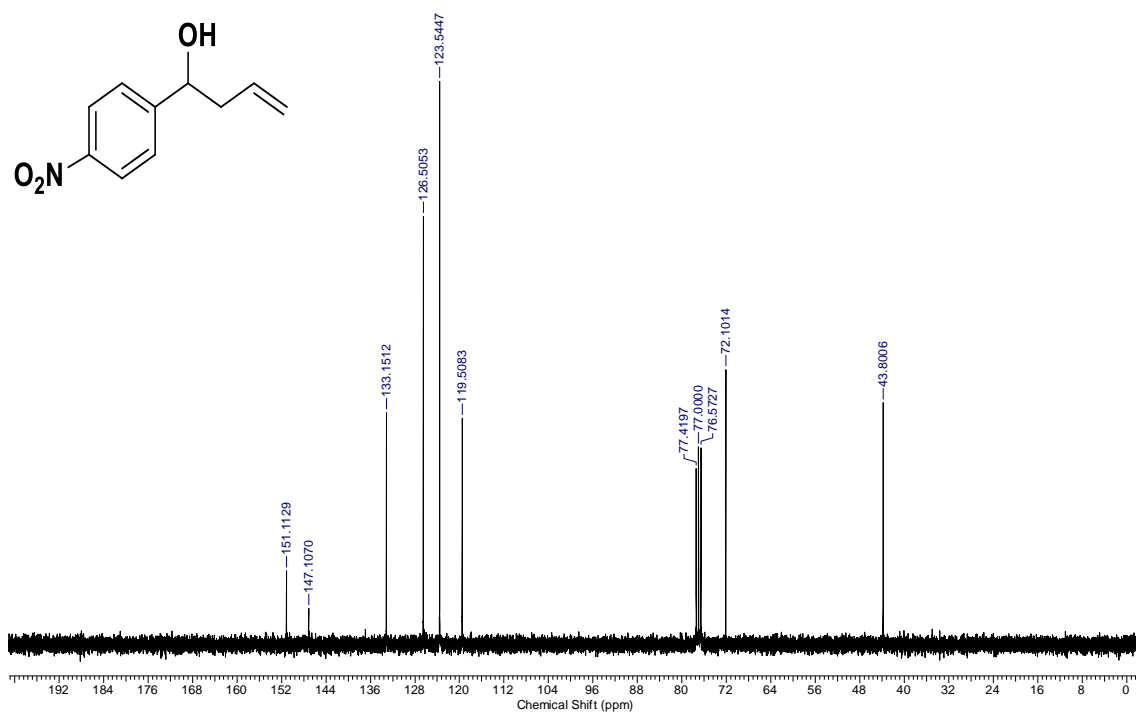
Espectro 17. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 7a.



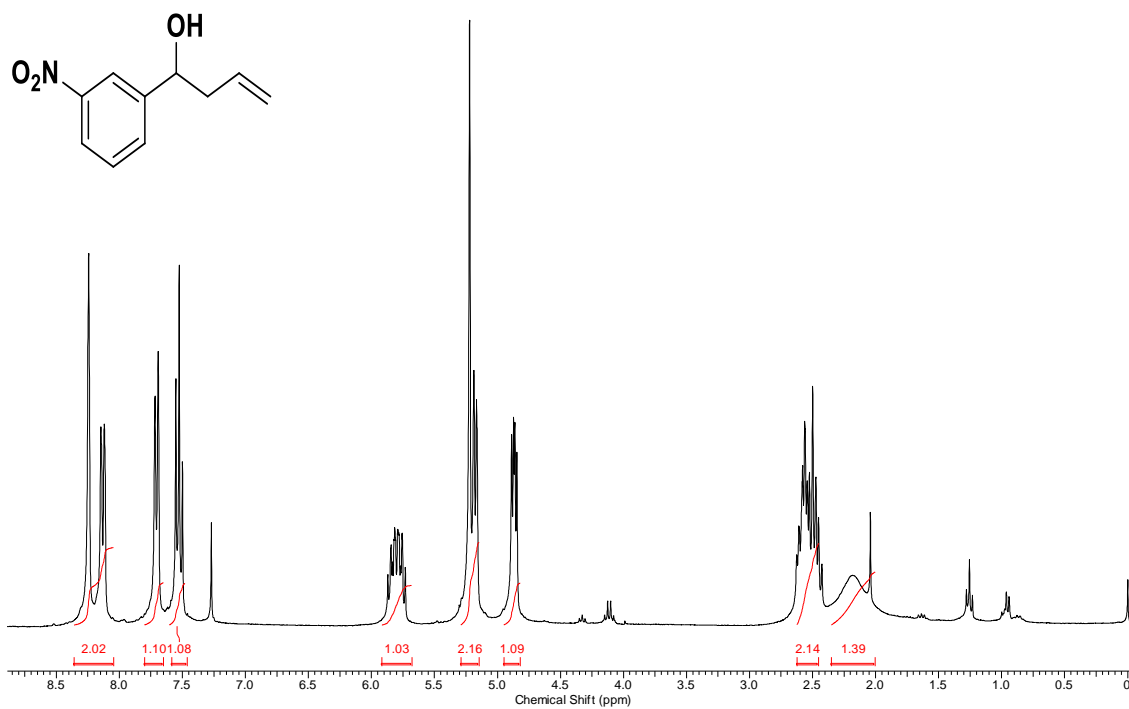
Espectro 18. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto 7a.



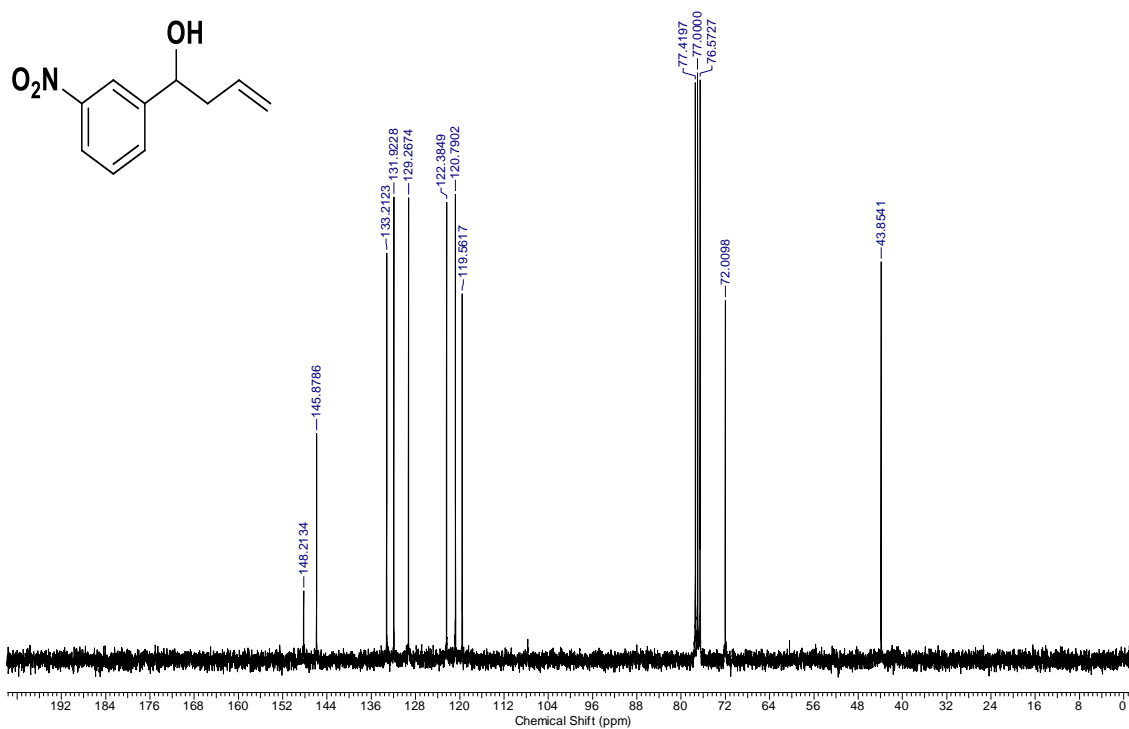
Espectro 19. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **7b**.



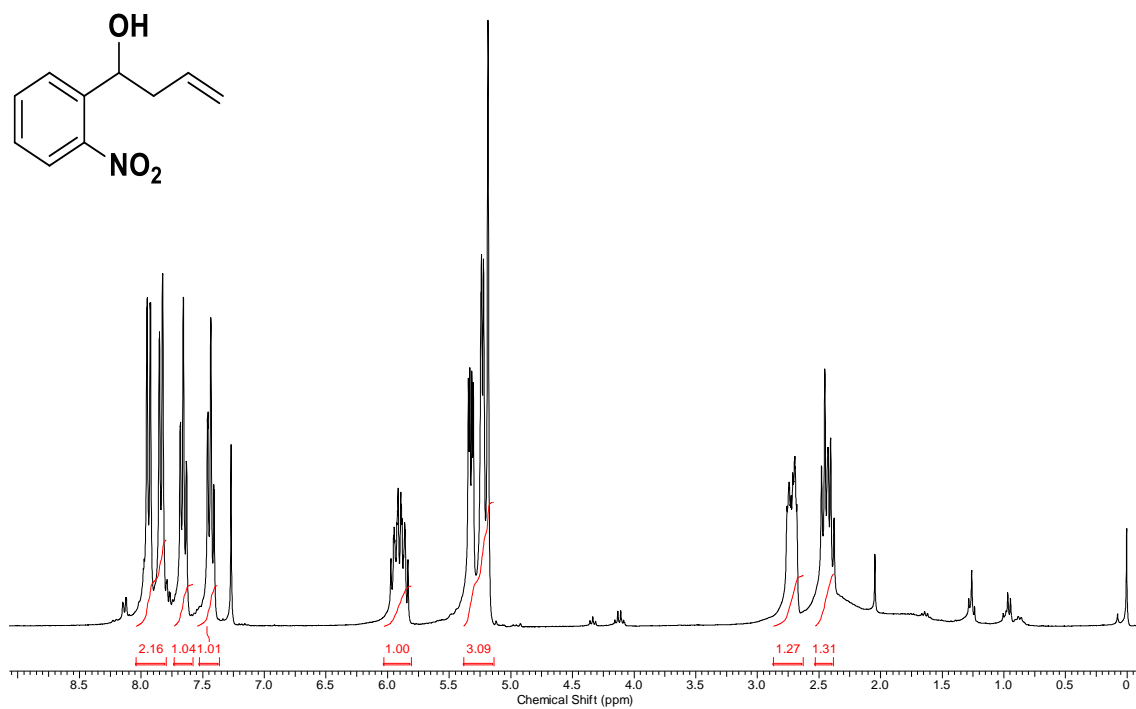
Espectro 20. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto **7b**.



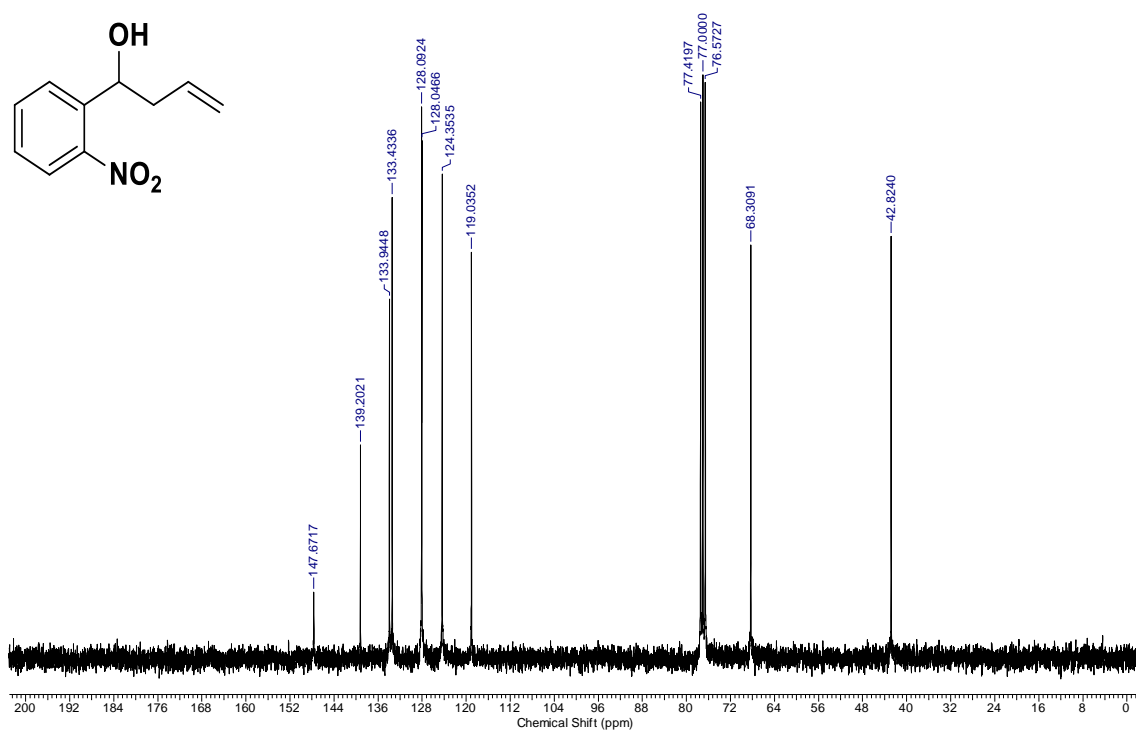
Espectro21. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7c.



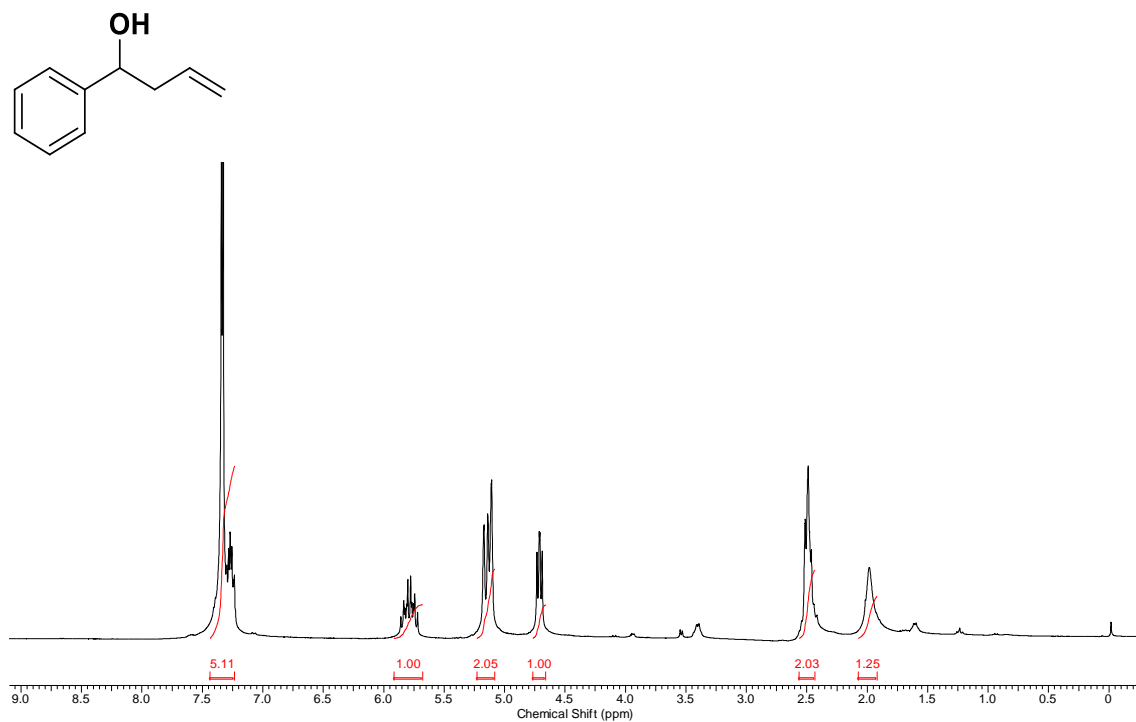
Espectro22. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7c.



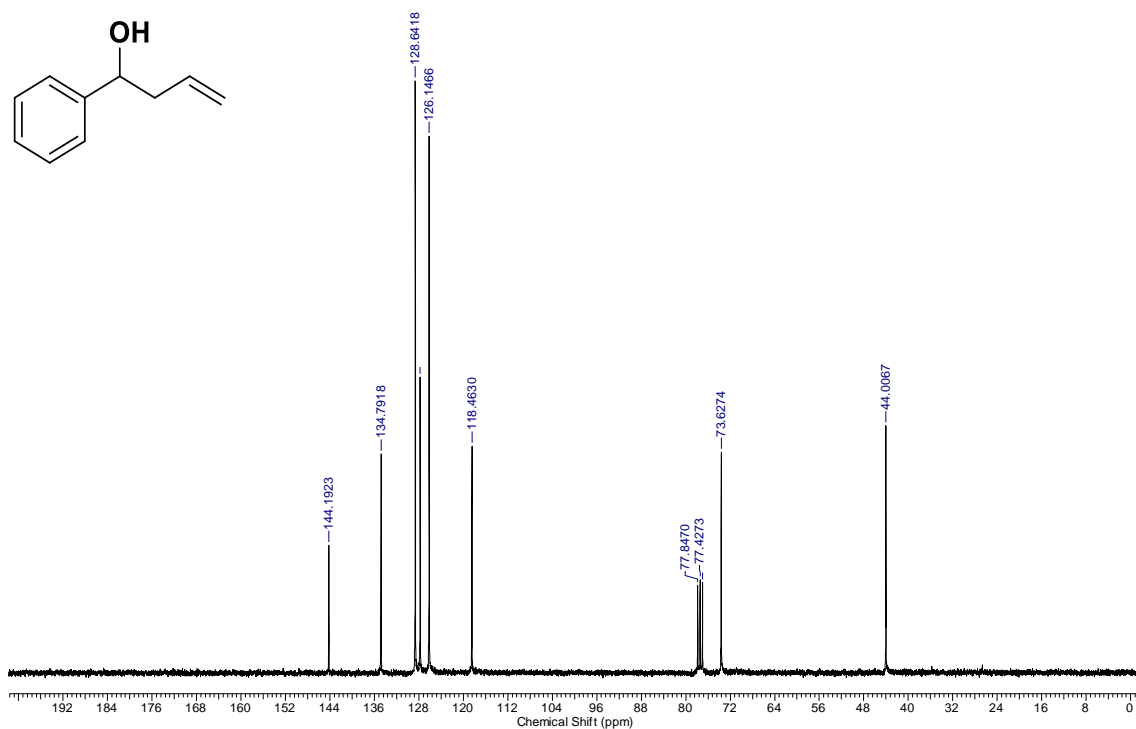
Espectro 23.Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7d.



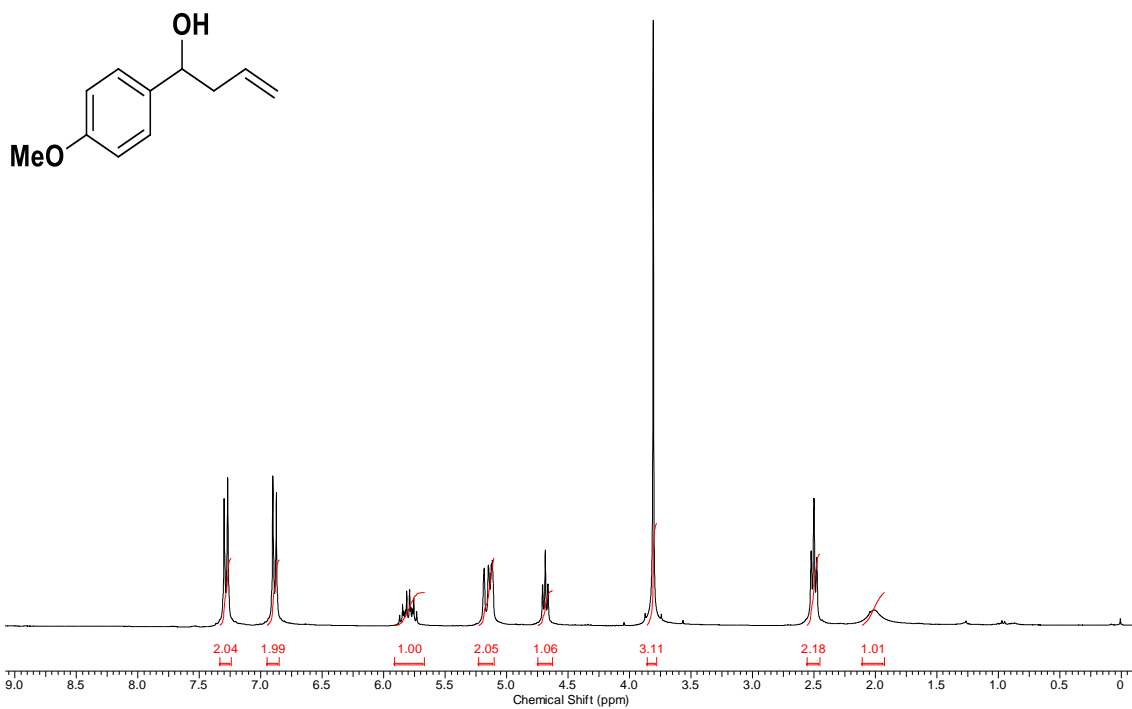
Espectro 24.Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7d.



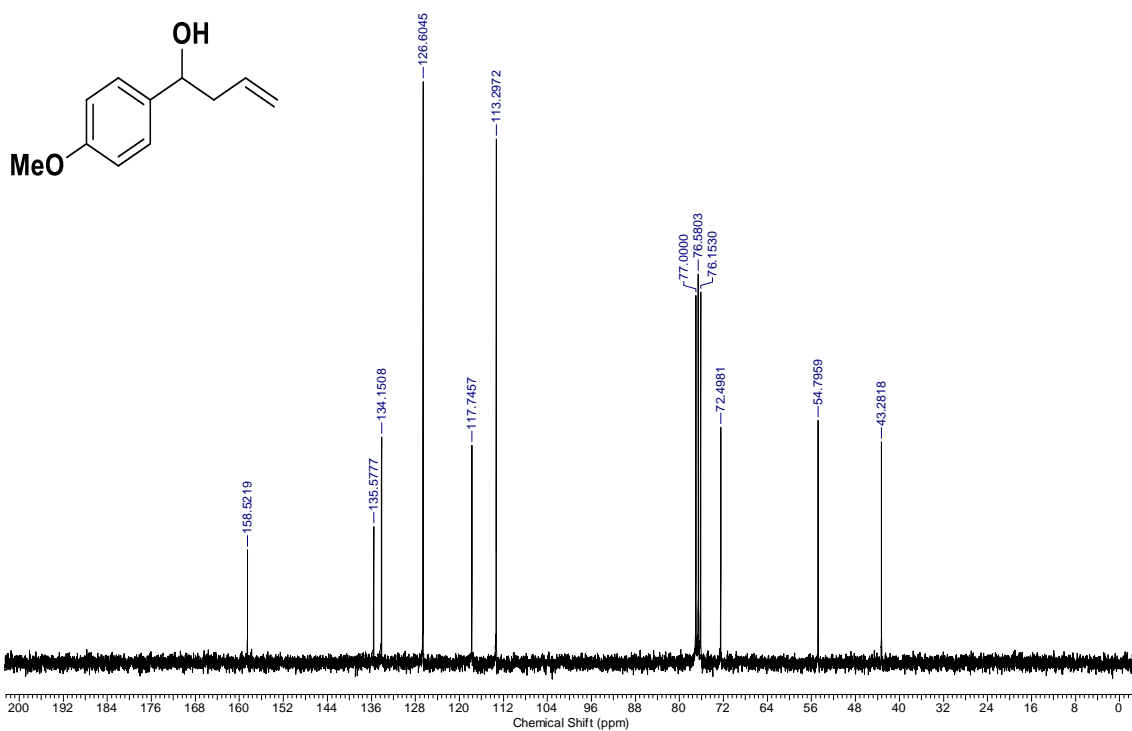
Espectro 25. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **7e**.



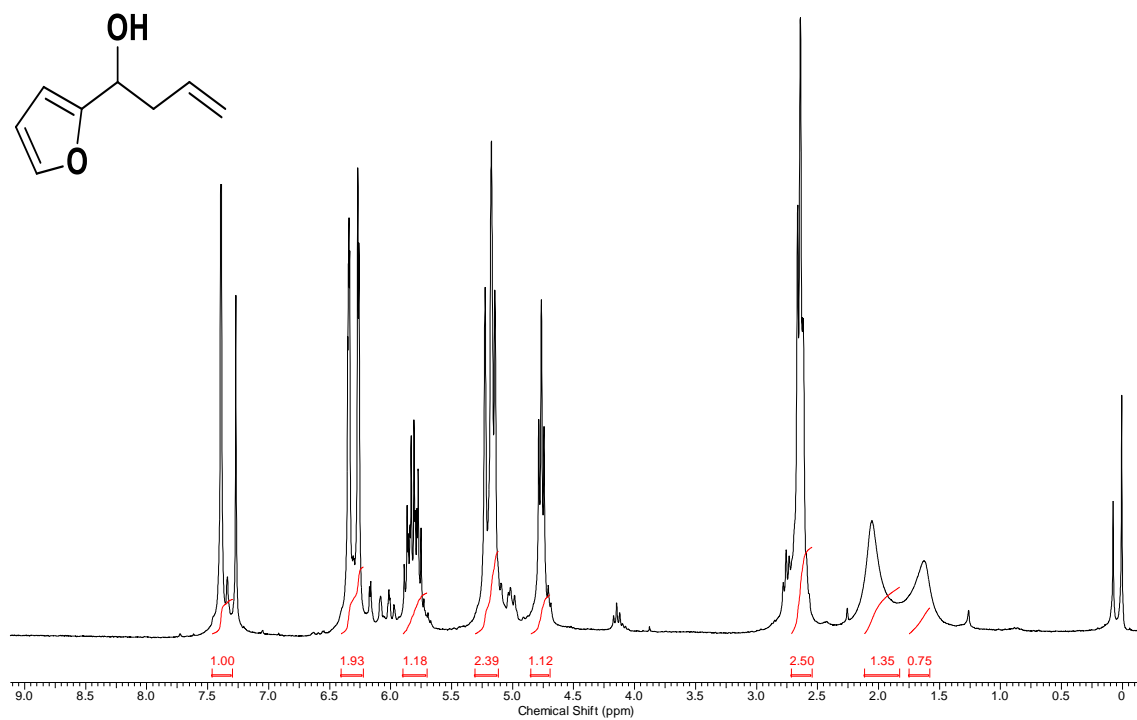
Espectro26. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto **7e**.



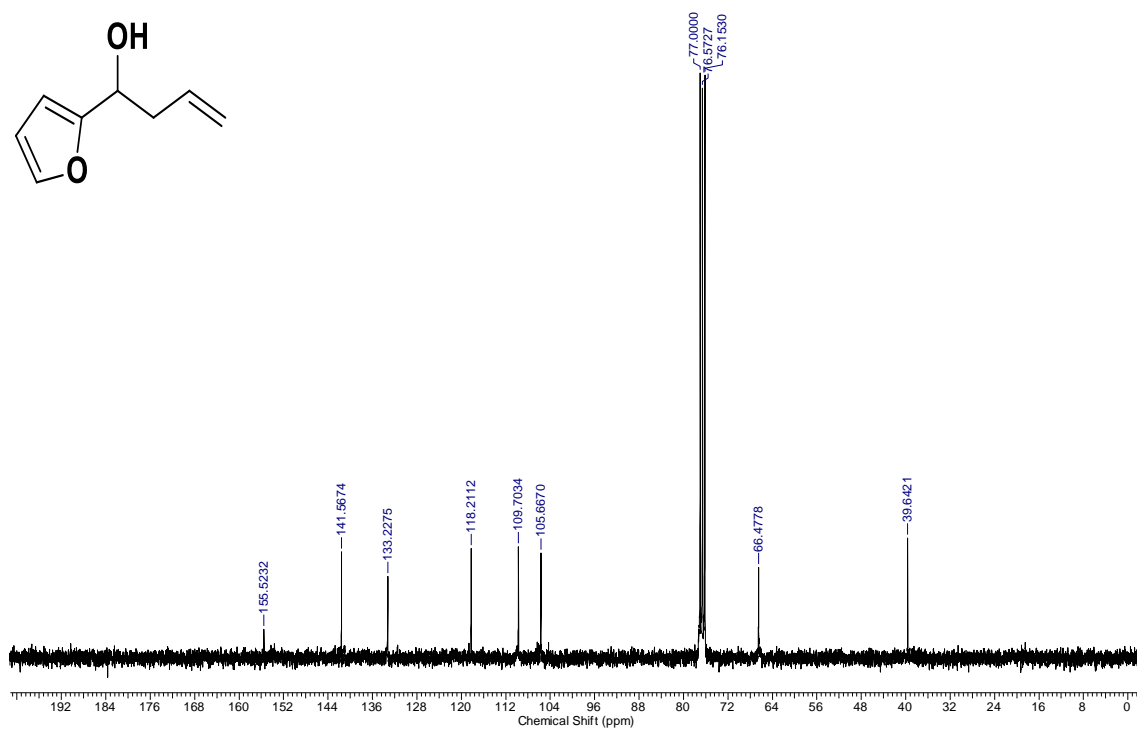
Espectro 27.Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7g.



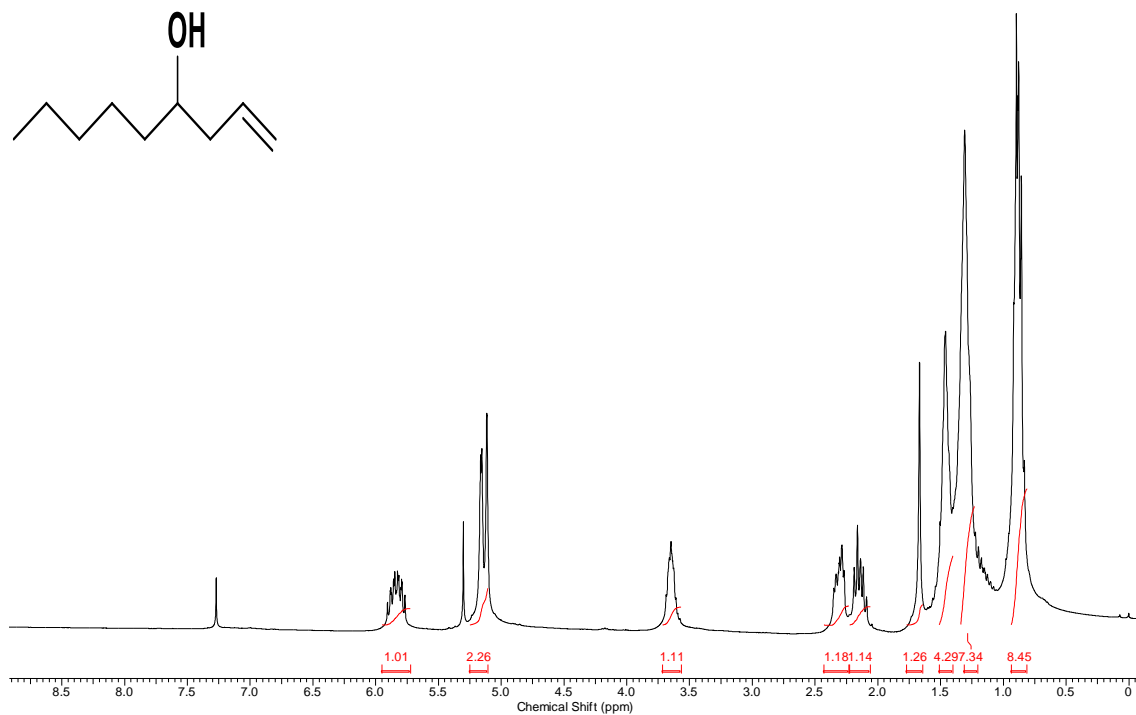
Espectro 28.Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7g.



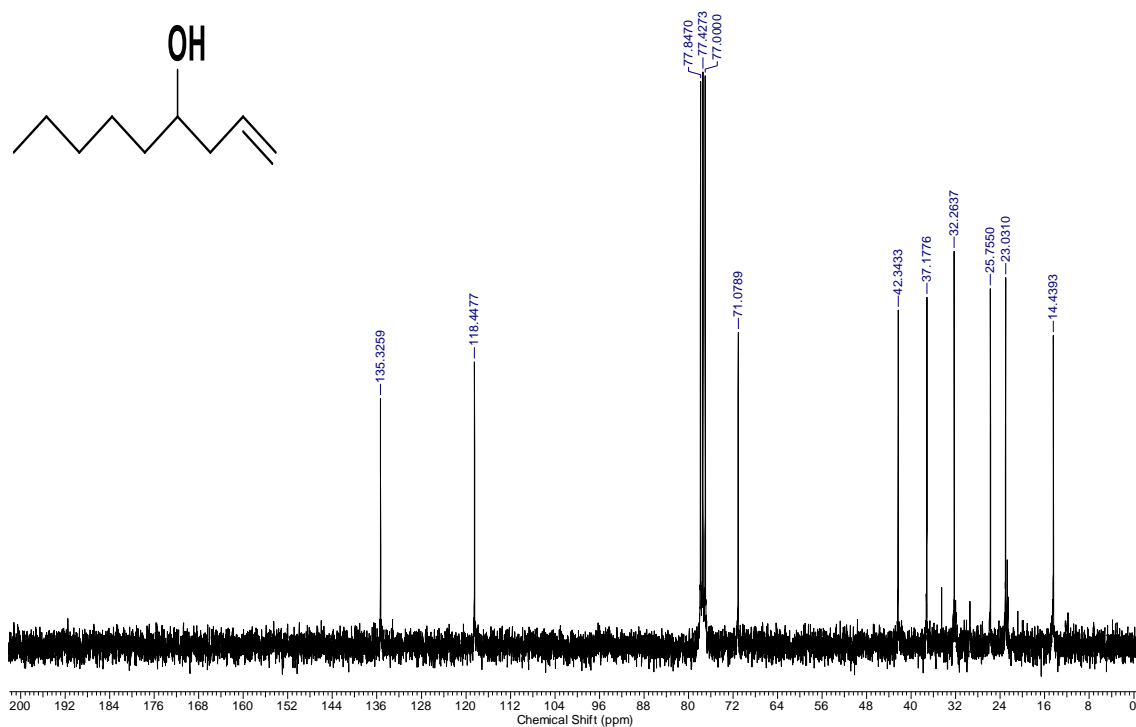
Espectro 29.Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto **7j**.



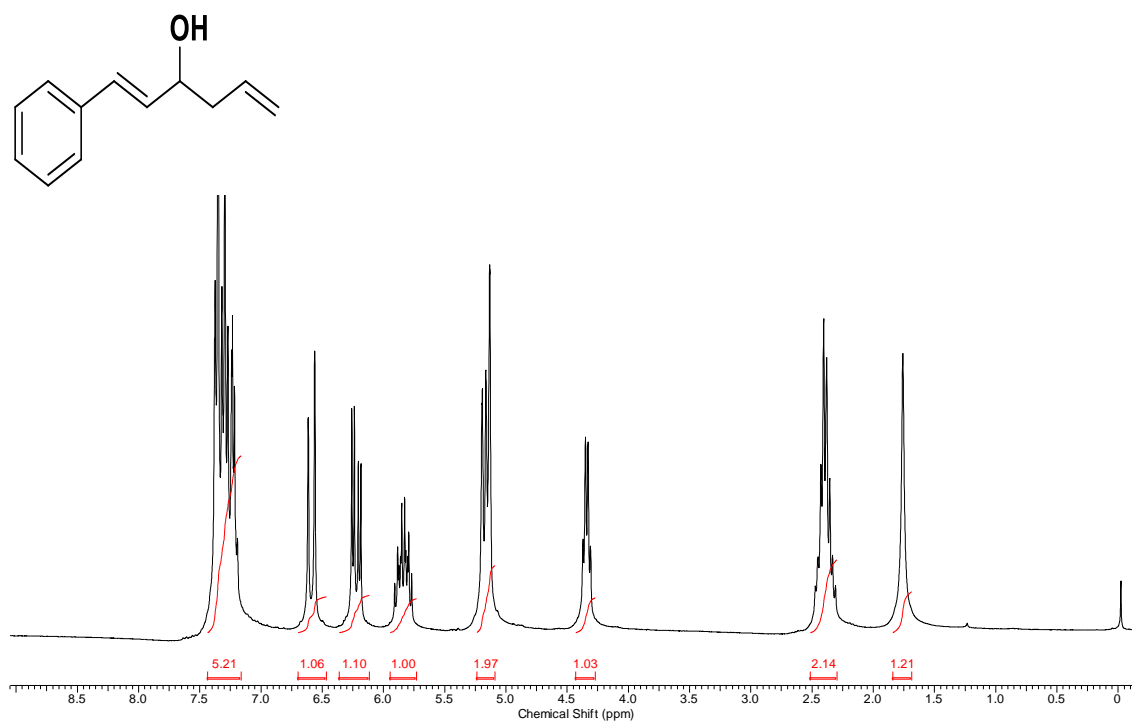
Espectro 30.Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto **7j**.



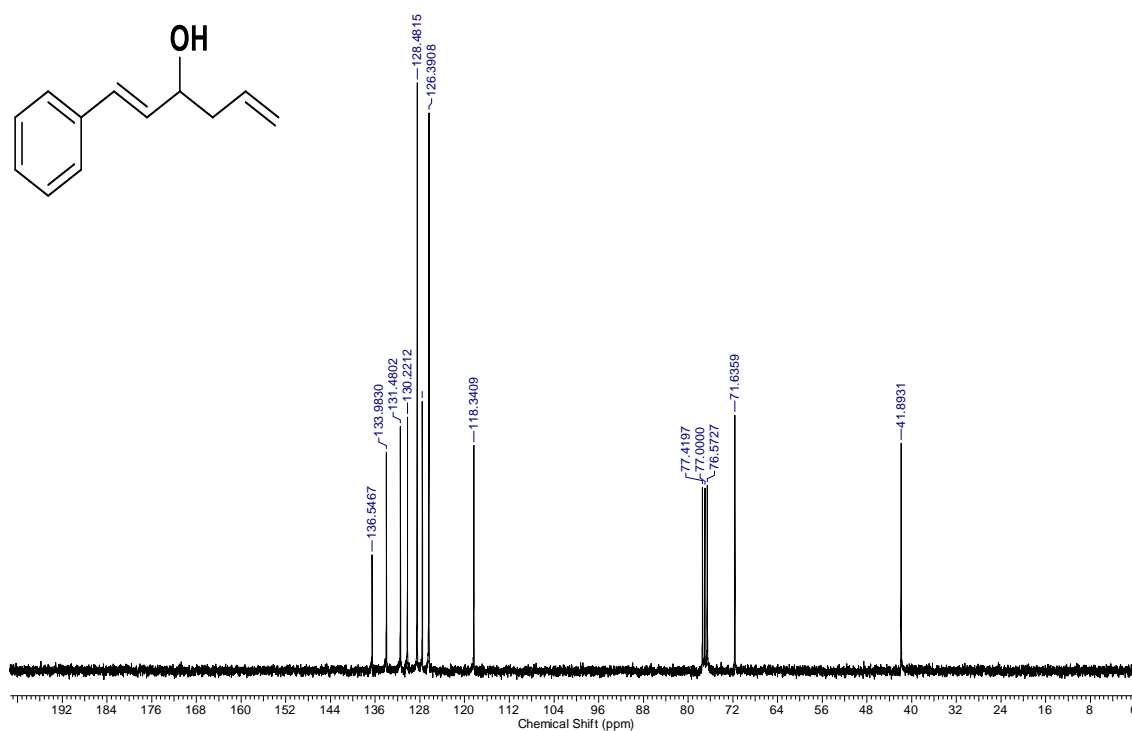
Espectro 31. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7k.



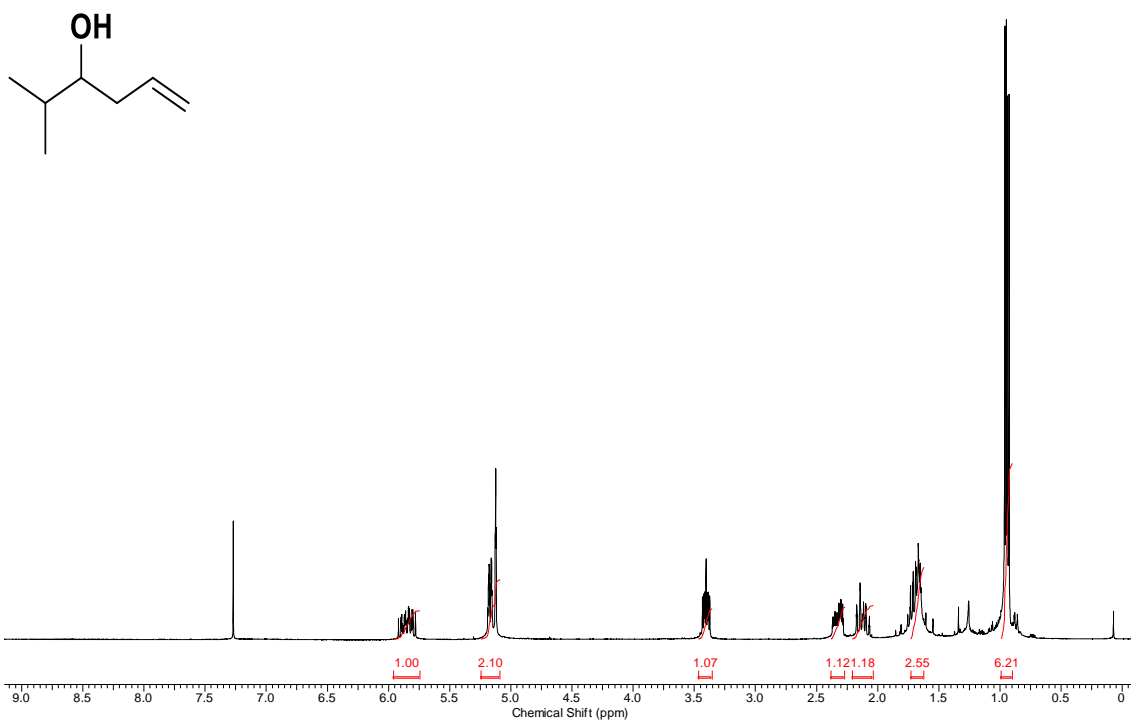
Espectro 32. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7k.



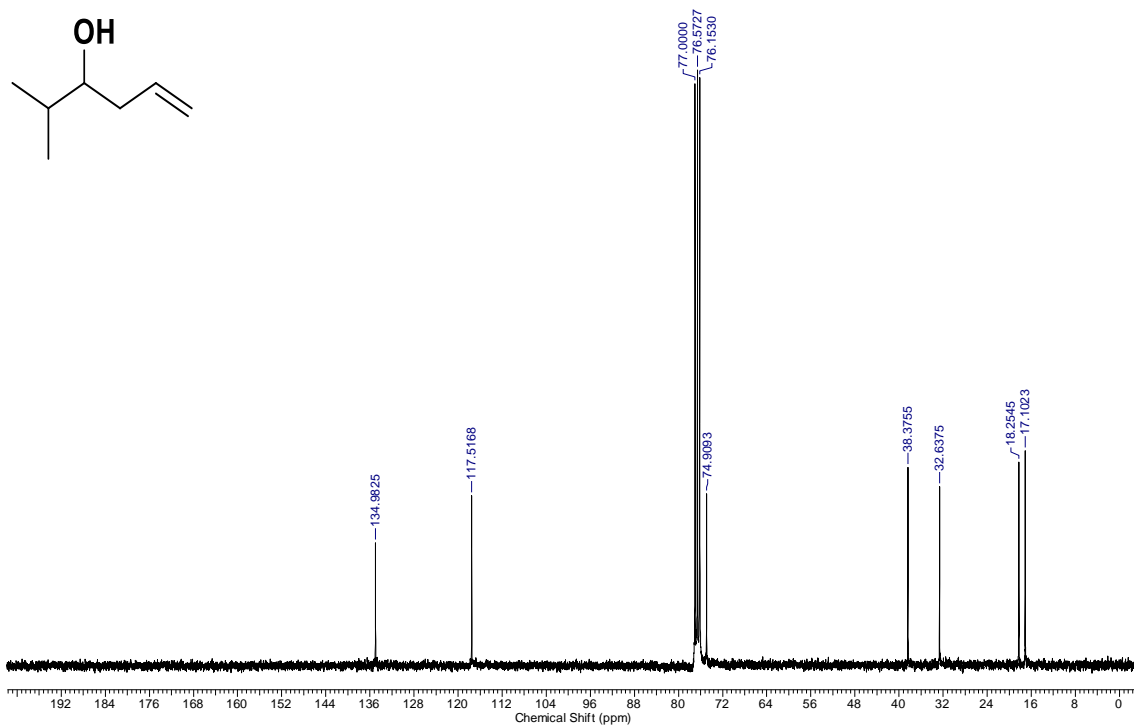
Espectro 33. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7I.



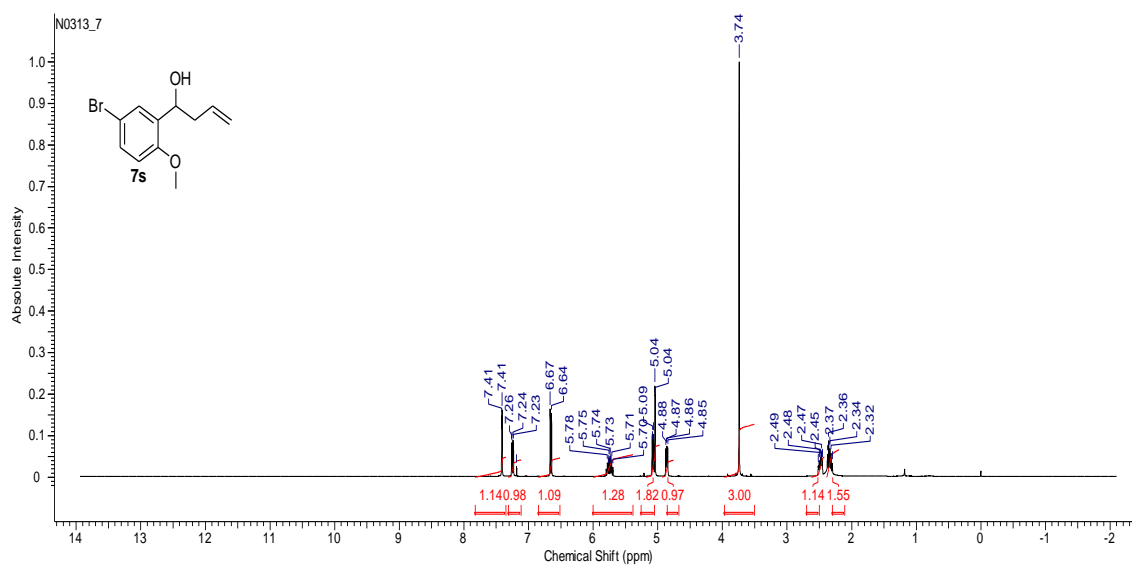
Espectro 34. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7I.



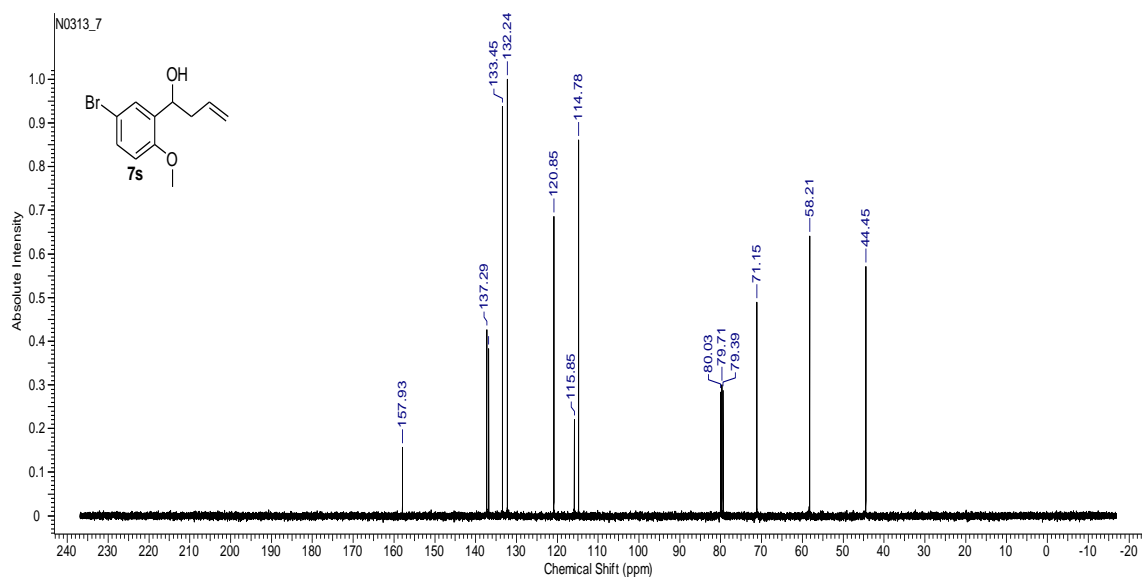
Espectro 35. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do composto 7m.



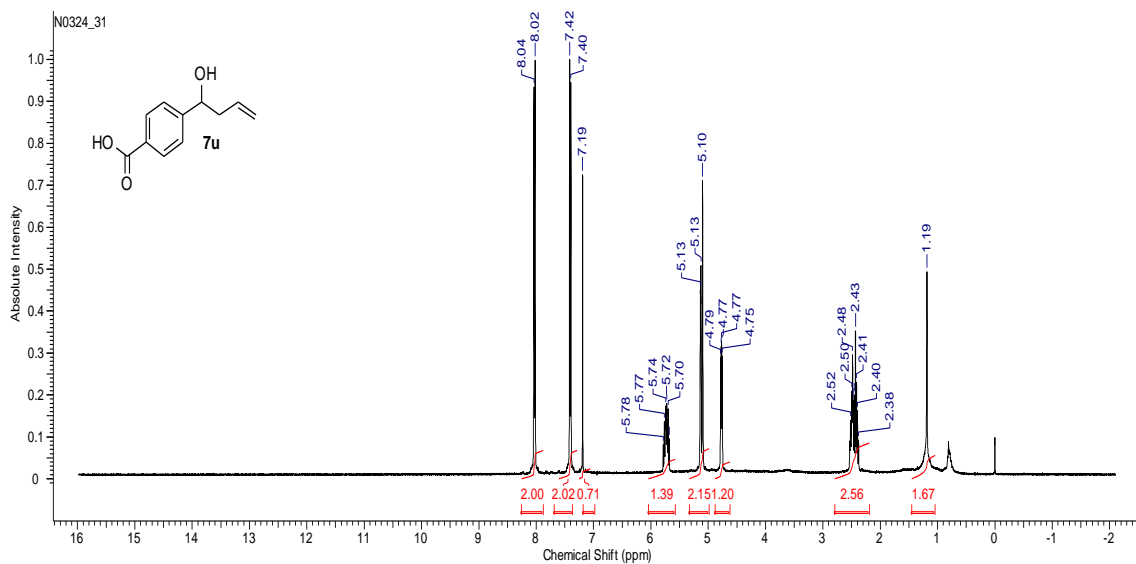
Espectro 36. Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do composto 7m.



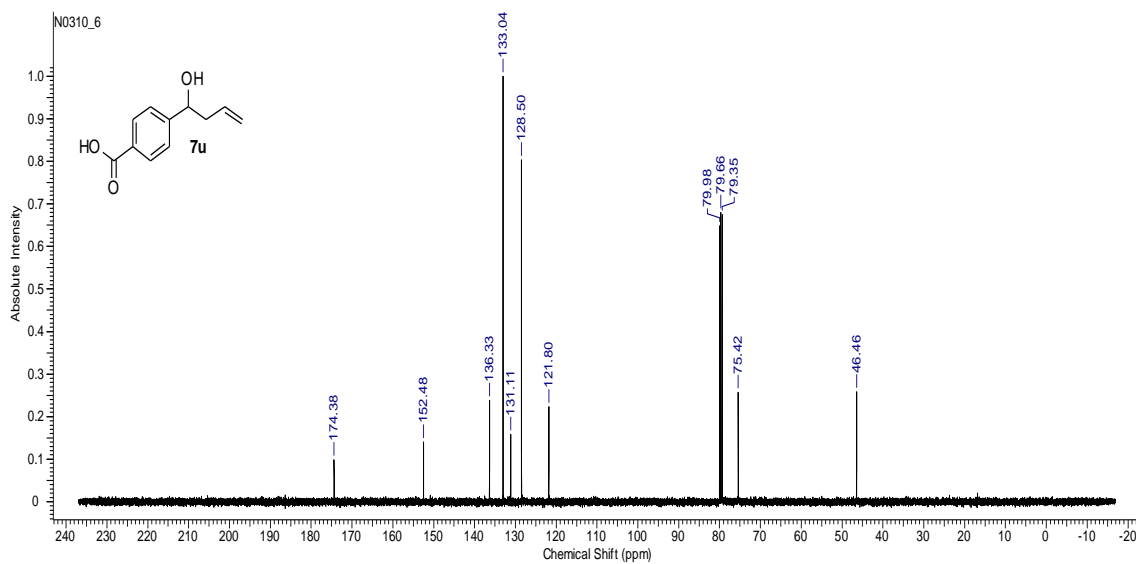
Espectro 37. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **7s**.



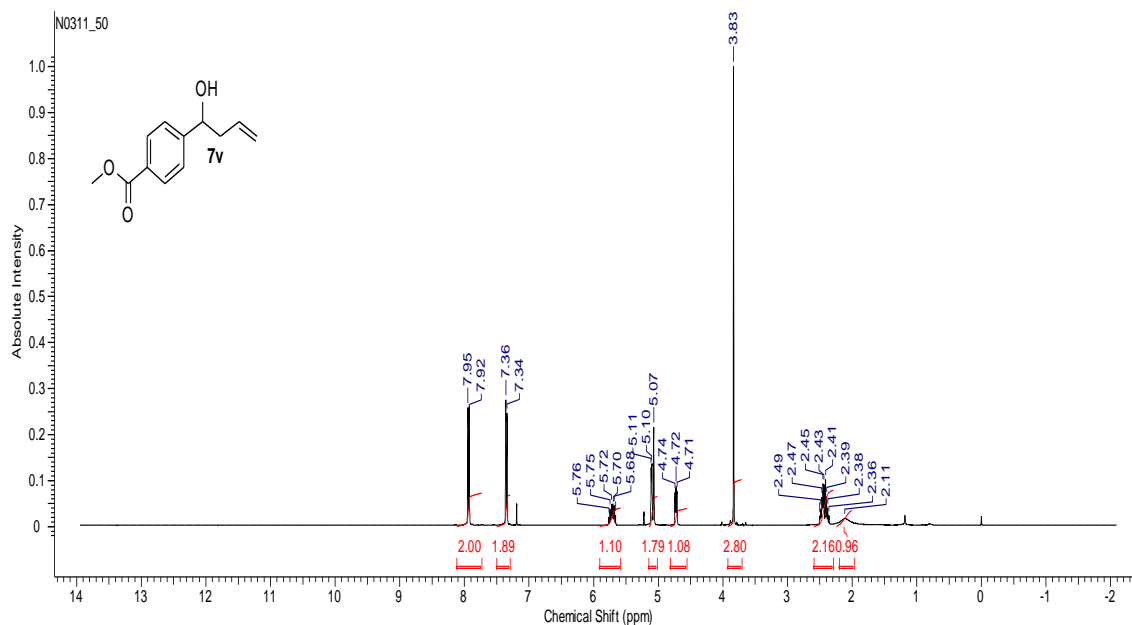
Espectro 38. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **7s**.



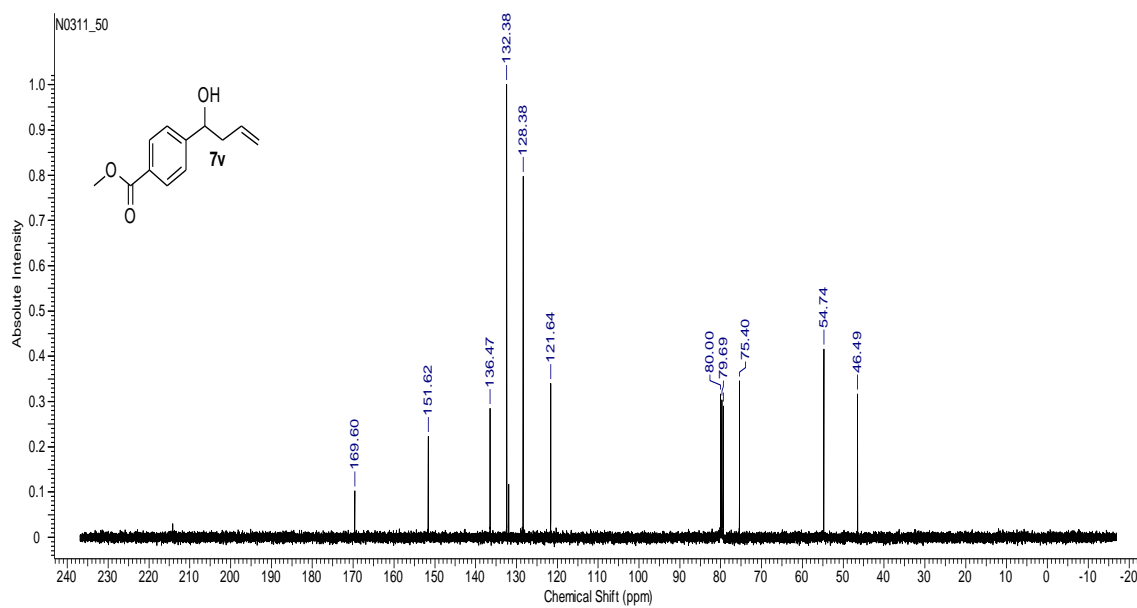
Espectro 39. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **7u**.



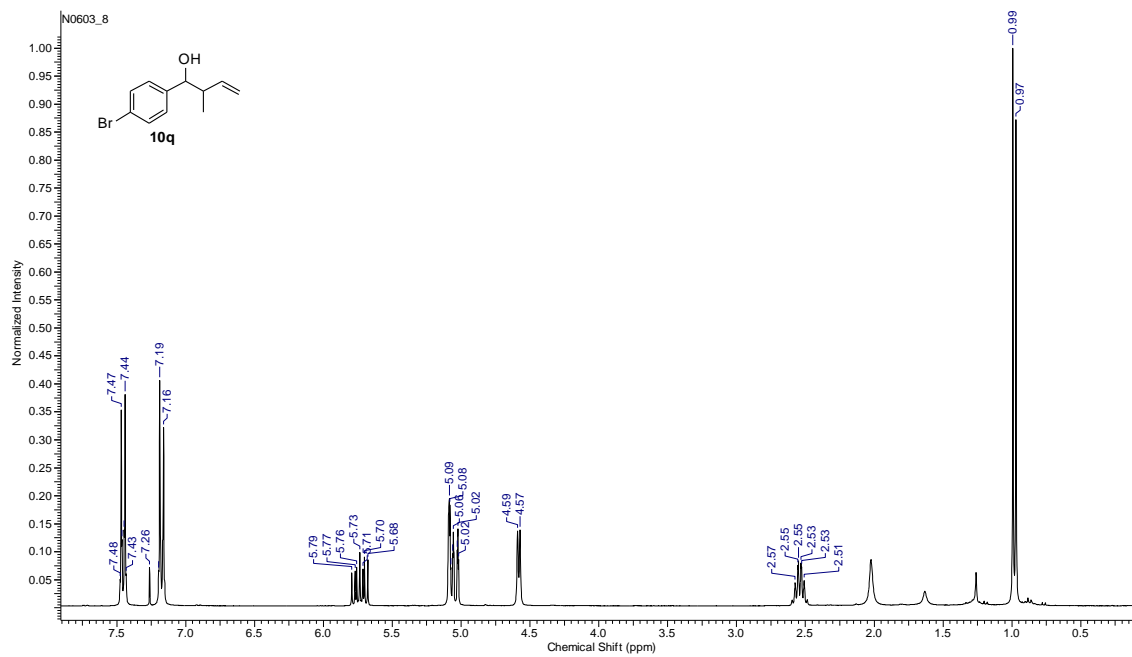
Espectro 40. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **7u**.



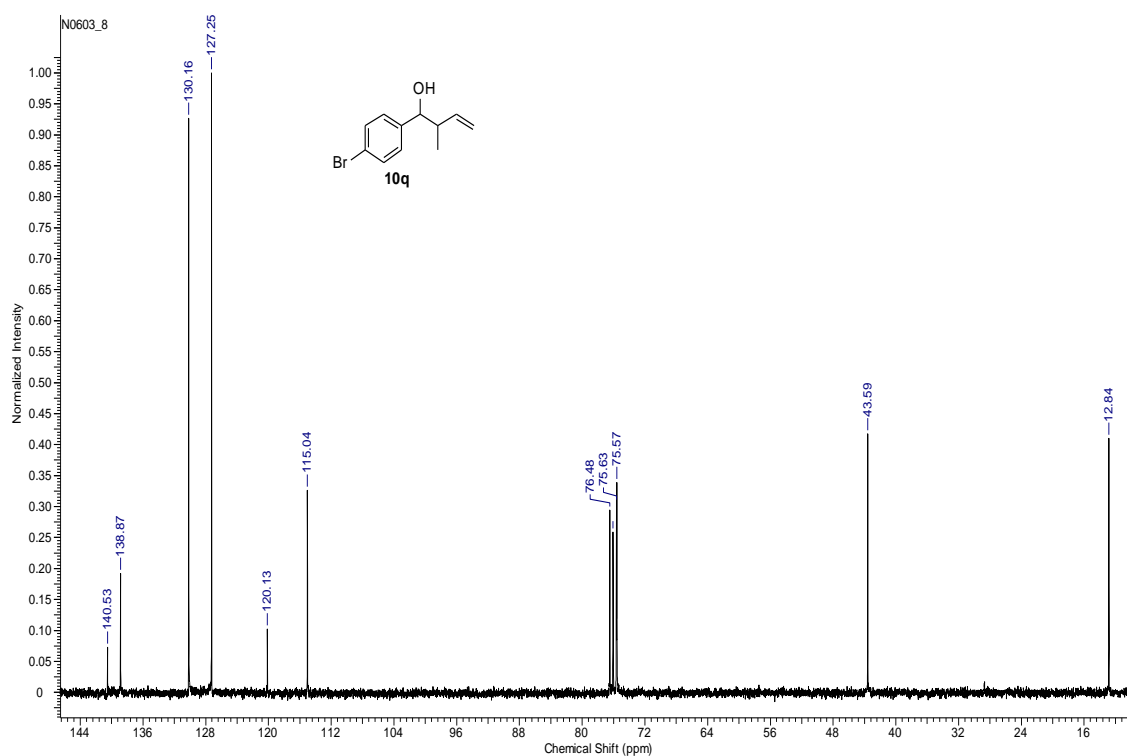
Espectro 41. .Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 7v.



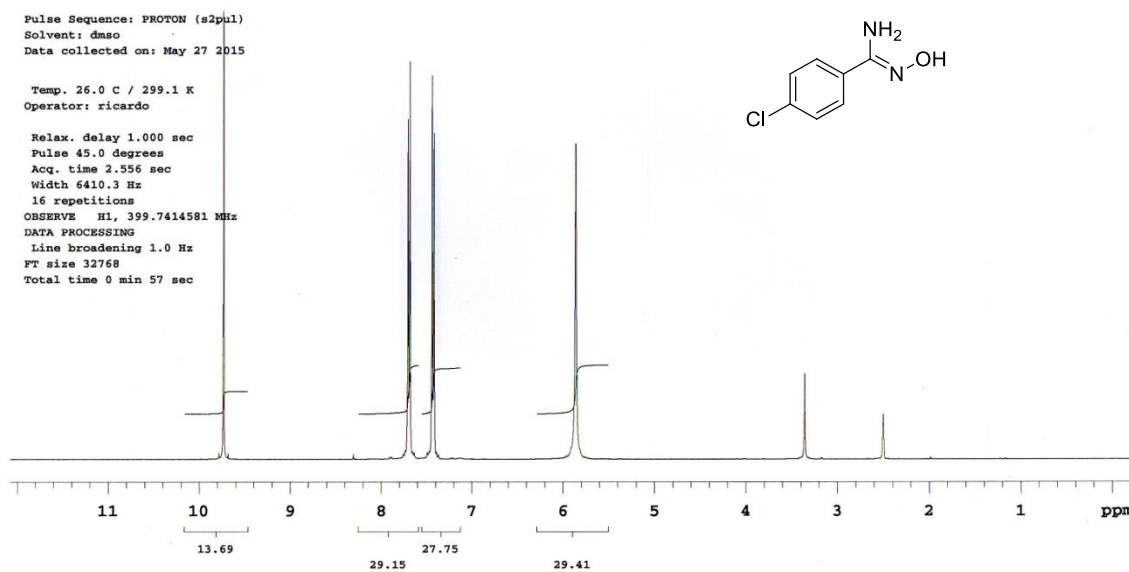
Espectro 42. .Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 7v.



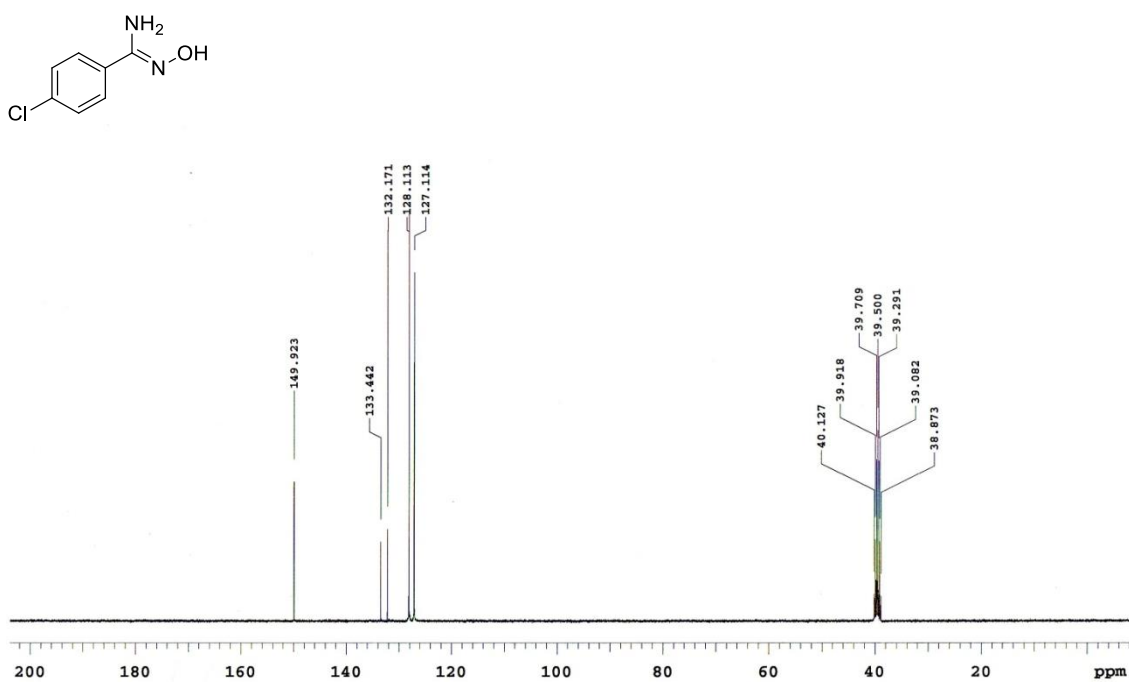
Espectro 43. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **10q**.



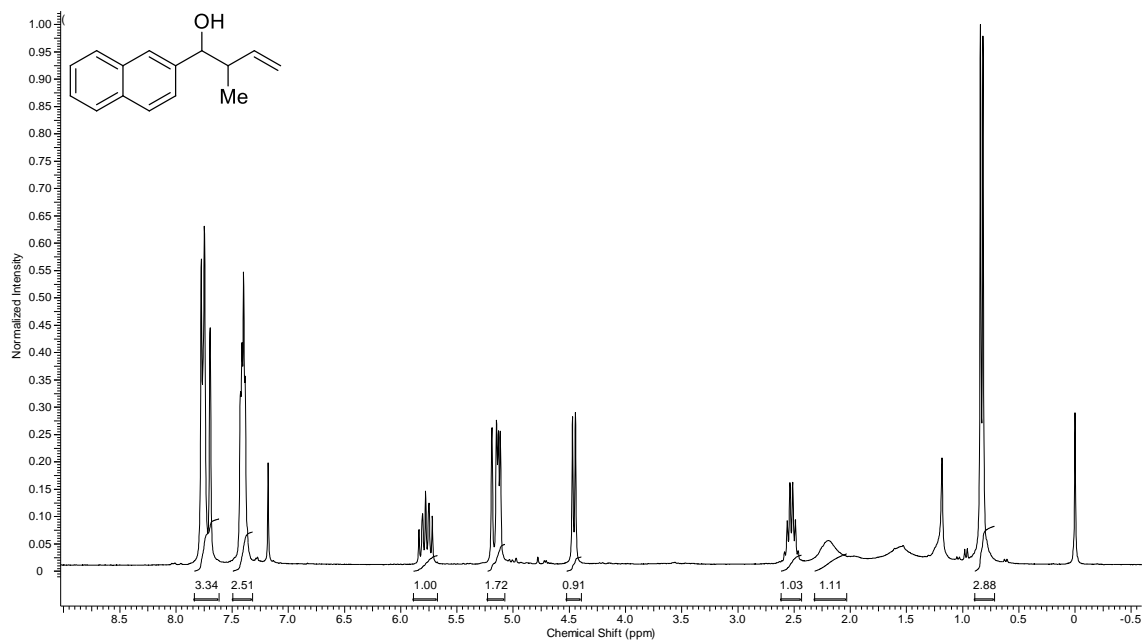
Espectro 44. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **10q**.



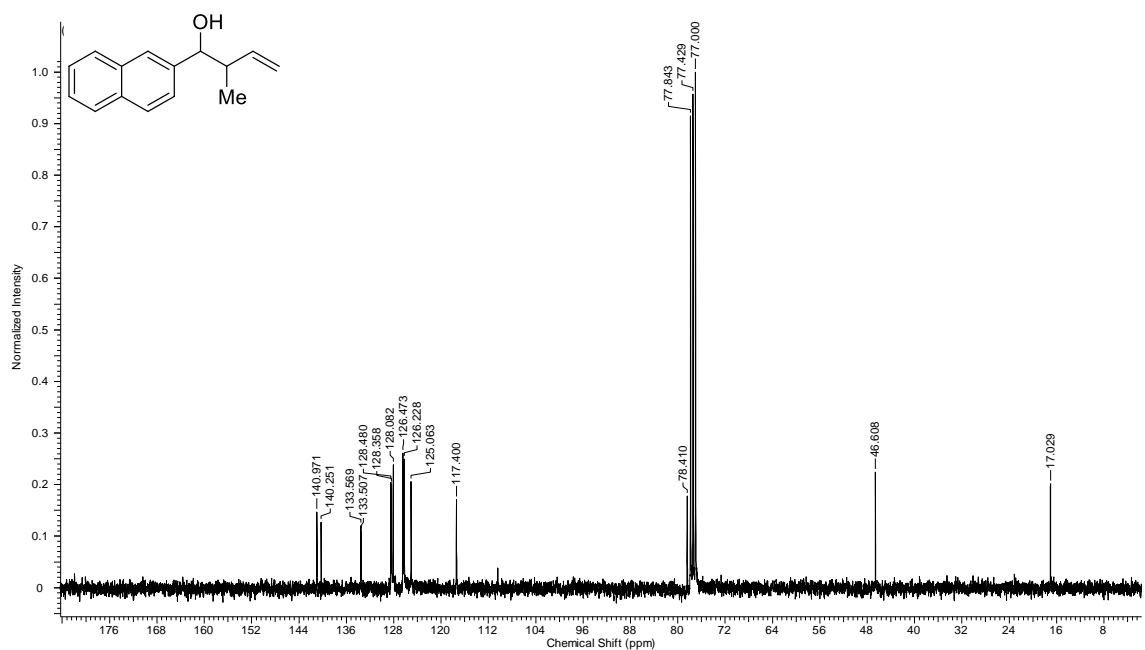
Espectro 45. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5f**.



Espectro 46. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5f**

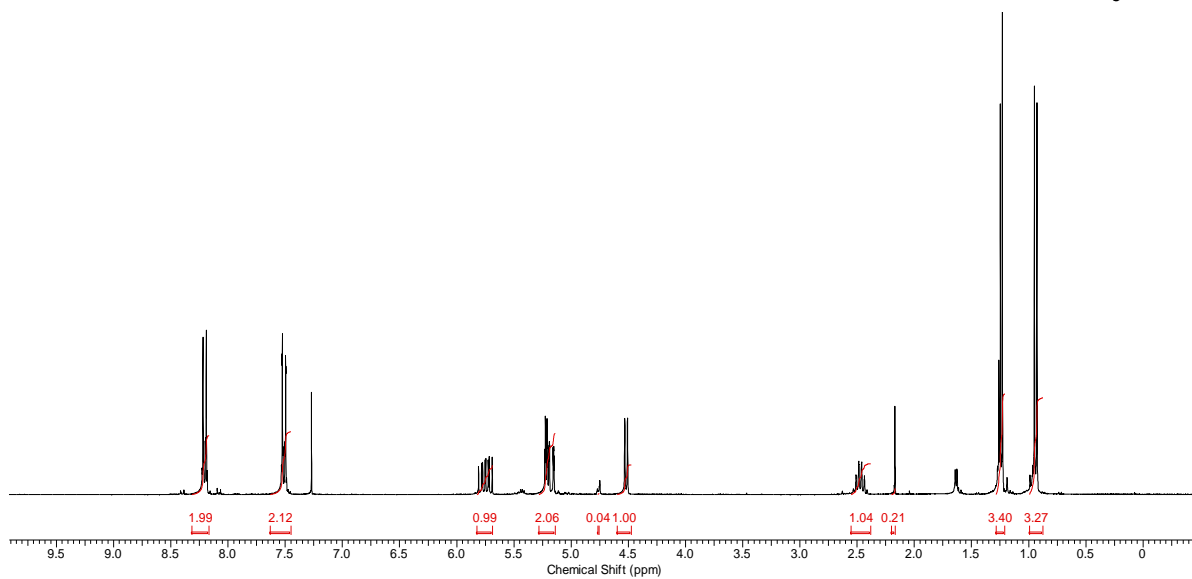
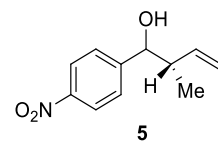


Espectro 47. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto 10a.



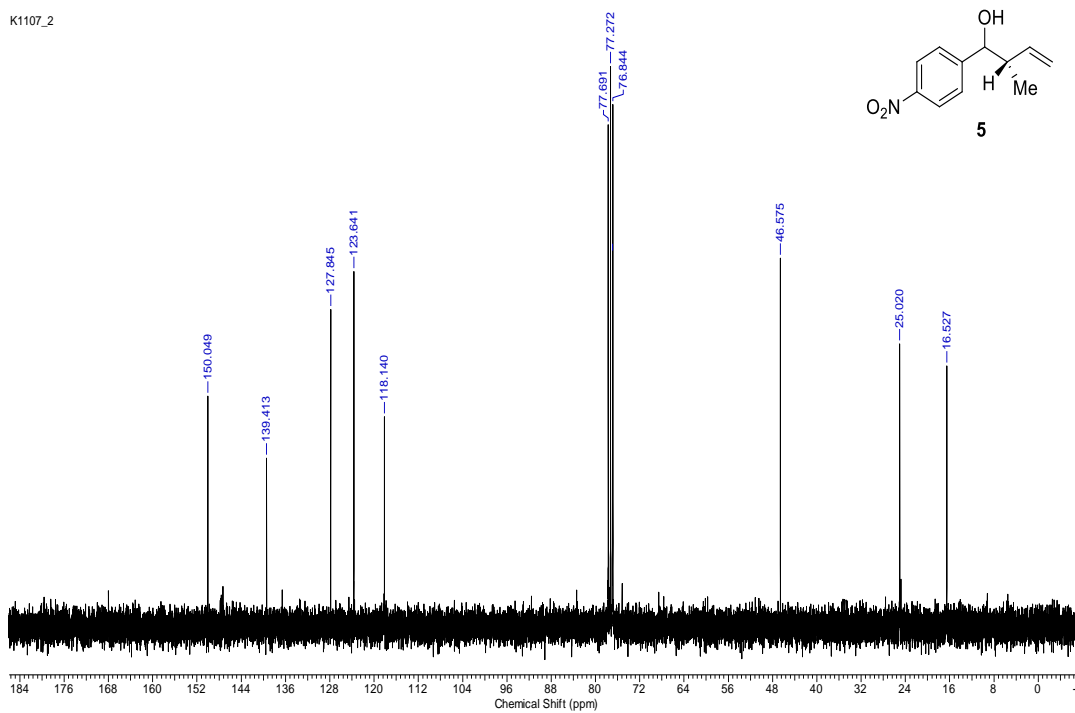
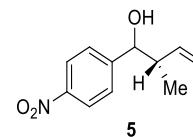
Espectro 48. Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do composto 10a.

K1107_2



Espectro 49. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **10b**.

K1107_2



Espectro 50. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **10b**.