

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS



**Ciências**  
**ULisboa**

**Nanopartículas metálicas magnéticas como suporte de  
catalisadores**

**Doutoramento em Química**  
Química Inorgânica

Cristina Isabel Silva Fernandes

Tese orientada por:  
Doutora Carla Maria Duarte Nunes  
Doutor Pedro Miguel Duarte Vaz

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor



UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS



**Ciências**  
**ULisboa**

## **Nanopartículas metálicas magnéticas como suporte de catalisadores**

**Doutoramento em Química**  
Química Inorgânica

Cristina Isabel Silva Fernandes

Tese orientada por:  
Doutora Carla Maria Duarte Nunes  
Doutor Pedro Miguel Duarte Vaz

Júri:

Presidente:

- Doutora Ana Maria Jara Ponces da Costa Freire

Vogais:

- Doutor Carlos José Rodrigues Crispim Romão
- Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves
- Doutora Ana Cristina da Silva Fernandes
- Doutora Maria José Diogo da Silva Calhorda
- Doutora Carla Maria Duarte Nunes

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor



## *Agradecimentos*

À minha orientadora, a Doutora Carla Maria Duarte Nunes, e ao meu co-orientador, o Doutor Pedro Miguel Duarte Vaz, pela ajuda, apoio, transmissão de conhecimentos necessários à compreensão e realização de todo o trabalho, autonomia, encorajamento e grande orientação ao longo da realização da presente tese de doutoramento.

À Professora Doutora Maria José Calhorda pelas condições de acolhimento no seu grupo de investigação e pelas facilidades concedidas para a realização do trabalho.

À Doutora Maria de Deus Carvalho e à Doutora Liliana Ferreira da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela aquisição dos difractogramas de raios-X de pós, e medidas de espectroscopia de Mössbauer.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo financiamento providenciado através de uma Bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/81029/2011.

À *Royal Society of Chemistry* (RSC) pelo financiamento das deslocações às instalações do ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, no Reino Unido.

Aos Doutores Svemir Rudić, Gavin B. G. Stenning, James D. Taylor e Stewart Parker do ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, no Reino Unido, por toda a ajuda prestada ao trabalho realizado.

Aos meus colegas de trabalho que foram um grande apoio e companhia para mim tanto nos bons momentos, bem como naqueles momentos em que aguardamos ansiosamente por resultados experimentais. Não é necessário fazer referência aos seus nomes porque eles sabem quem são.

Aos meus pais pelo encorajamento dado ao longo de todo o doutoramento que se revelou, por vezes, uma tarefa bastante desafiadora, física e psicologicamente.

E, como não poderia deixar de ser, ao meu marido Paulo que considero o homem da minha vida mas, também a minha fortaleza que, mesmo não compreendendo por vezes as minhas frustrações, me apoiou e fortaleceu bastante. Gostava também de agradecer o seu optimismo que sempre superou o meu ao longo dos últimos anos.



## ***Resumo***

Nos últimos anos, a nanociência e a nanotecnologia têm originado uma revolução em diversas áreas como a medicina, saúde, biologia, catálise, comunicação, protecção do meio ambiente, entre outras. De entre essas áreas, os processos catalíticos utilizando nanociência constituem um factor de extrema importância na investigação devido à sua implicação directa na sociedade humana.

Alguns dos processos catalíticos mencionados, envolvem a utilização de nanopartículas superparamagnéticas, cujo interesse tem aumentado devido às suas propriedades físico-químicas únicas, com potenciais aplicações em inúmeras áreas, tais como, química farmacêutica, biomedicina/biotecnologia ou sensores magnéticos.

Na presente tese foram desenvolvidos sistemas baseados em nanopartículas magnéticas metálicas como suporte de catalisadores para aplicação em reacções de catálise de epoxidação de olefinas de modo a tirar-se vantagem do magnetismo das nanopartículas, para facilitar a separação do catalisador.

Para tal, foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes tamanhos, nomeadamente, 11 nm e 30 nm, e posteriormente funcionalizadas com diferentes ligandos orgânicos, nomeadamente, um ligando derivado do ácido nicotínico e um ligando derivado de uma fostfina. Após a funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas com um ligando orgânico, procedeu-se à coordenação do fragmento metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ao mesmo. A funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas de magnetite com os ligandos orgânicos e a coordenação do fragmento metálico de molibdénio foi confirmada recorrendo a técnicas de caracterização adequadas, nomeadamente microscopias electrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM), difracção de raios-X de pós (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de Raman e espectroscopia Mössbauer.

As nanopartículas magnéticas de magnetite foram aplicadas como suporte de catalisadores de molibdénio na reacção de catálise de epoxidação de um grupo de olefinas tendo-se obtido resultados bastante satisfatórios em relação à sua actividade catalítica e selectividade. Devido às propriedades magnéticas das nanopartículas, foi possível a sua recuperação do meio reaccional recorrendo a um íman externo bem como a sua reutilização ao longo de diversos ciclos catalíticos.

Tendo em mente as vantagens da aplicação de nanopartículas metálicas magnéticas como suporte de catalisadores, procedeu-se à exploração das propriedades químicas dos materiais mesoporosos de elevada área superficial, como por exemplo, o MCM-41, como suporte de nanopartículas. Para tal, preparou-se um nanocompósito mesoporoso magnético por impregnação de nanopartículas magnéticas de magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) numa matriz de sílica mesoporosa. A síntese do material referido foi confirmada recorrendo a técnicas microscópicas adequadas, nomeadamente, microscopias electrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) e, verificou-se que este tipo de materiais combina as propriedades magnéticas do núcleo das nanopartículas com a possibilidade de posterior funcionalização, sendo característica dos

materiais porosos, bem como a fácil recuperação e reutilização do catalisador, característico das nanopartículas magnéticas.

A actividade catalítica do nanocompósito mesoporoso magnético como suporte de catalisadores foi, também, estudada em reacções de catálise de epoxidação de olefinas e, verificou-se que o nanocompósito é um material de suporte eficiente.

De modo a estudar a influência da morfologia do material de suporte mesoporoso na sua actividade catalítica, incorporaram-se também as nanopartículas magnéticas de magnetite na matriz de um material mesoporoso helicoidal e, subsequentemente, procedeu-se à sua aplicação como material de suporte de catalisadores na reacção de catálise de epoxidação de olefinas. Foi dada especial atenção à estereoselectividade das reacções realizadas na presença destes catalisadores.

De modo a estudar a influência do centro metálico coordenado na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na sua actividade catalítica, procedeu-se à coordenação de ruténio na superfície das mesmas, e aplicação como catalisador também na reacção de catálise de epoxidação de olefinas.

Os resultados obtidos na presente tese demonstram que as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro apresentam um grande potencial como suportes de catalisadores em reacções de epoxidação de olefinas.

### **Palavras-chave**

Nanopartículas magnéticas; magnetite; suporte de catalisadores; material mesoporoso; epoxidação de olefinas; molibdénio.

## ***Abstract***

In the last few years, nanoscience and nanotechnology have brought a revolution in several areas such as medicine, health, biology, catalysis, communication, environmental protection, and many others. Among these areas, harnessing catalytic processes by using nanoscience remains one of the key areas of research because of its direct implications on human society. Some of the mentioned catalytic processes involve the use of supermagnetic nanoparticles whose interest has increased due to its unique physico-chemical properties, potential applications across areas, such as, pharmaceutical chemistry, biomedicine/biotechnology or magnetic sensors.

In this thesis systems based on metallic magnetic nanoparticles as catalysts support to be applied in olefin epoxidation catalytic reactions have been developed in order to take advantage of the nanoparticles magnetism, for providing easy separation of the catalyst from the reaction slurry. For such, magnetite magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) with different sizes, namely, 11 nm and 30 nm, were synthesized and functionalized with different organic ligands, namely, a ligand derived from nicotinic acid and another ligand derived from a phosphine. After the functionalization of the magnetic nanoparticles surface with an organic ligand, the metallic fragment  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  was coordinated to the ligand. The functionalization of the magnetic nanoparticles surface and the coordination of molybdenum metallic fragment was confirmed using suitable characterization techniques, namely, transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopies, powder X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy.

The magnetite magnetic nanoparticles were applied as molybdenum catalysts support in the catalytic epoxidation reaction of a group of olefins and the results were very satisfied regarding to nanoparticles catalytic activity and selectivity. Due to nanoparticles magnetic properties it was possible to remove them from the reaction medium by using an external magnet and reuse them along several catalytic cycles.

Keeping in mind the advantages of applying metallic magnetic nanoparticles as catalyst supports, the chemical properties of mesoporous materials with high surface area, such as MCM-41, as nanoparticles support have been explored as well. For such, a mesoporous magnetic nanocomposite was synthesized by impregnation of magnetite magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in a mesoporous silica matrix. The synthesis of the magnetic nanocomposite was confirmed using suitable microscopic techniques, namely, transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopies, being possible to verify that this type of materials combined the magnetic properties of the nanoparticles core with the possibility of posterior functionalization characteristic of porous materials, as well as easy recovery and reuse of the catalyst characteristic of magnetic nanoparticles.

The activity of the mesoporous magnetic nanocomposite as catalyst support in olefin epoxidation catalytic reactions was studied and it was possible to verify that the nanocomposite is an effective support material.

In order to study the influence of the mesoporous material morphology on its catalytic activity, magnetite magnetic nanoparticles were also embedded in the matrix of an helicoidal

mesoporous material and, subsequently applied as catalysts support in olefin epoxidation catalytic reactions.

In order to study the influence of the metallic center coordinated to the magnetic nanoparticles surface on its catalytic activity, ruthenium was coordinated to nanoparticle's surface and tested also in olefin epoxidation catalytic reactions.

The results presented in this thesis make proof that the iron oxide magnetic nanoparticles exhibit a great potential as catalyst supports in olefin epoxidation catalytic reactions.

### **Keywords**

Magnetic nanoparticles; magnetite; catalysts support; mesoporous material; olefin epoxidation; molybdenum.



# Índice Geral

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
Considerações Gerais .....	<b>3</b>
1.1 Catálise .....	4
1.1.1 Definição de catalisador .....	4
1.1.2 Propriedades de um catalisador .....	4
1.1.3 Catálise homogénea .....	5
1.1.4 Catálise heterogénea .....	6
1.2 Nanopartículas magnéticas (NPM) em catálise heterogénea .....	12
1.2.1 Propriedades físicas das nanopartículas magnéticas (NPM) .....	13
1.2.2 Métodos de preparação e modificação de nanopartículas magnéticas (NPM) .....	15
1.2.2.1 Modificação de nanopartículas magnéticas (NPM) utilizando sílica .....	16
1.2.2.2 Funcionalização da superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si) .....	17
1.2.2.3 Imobilização de complexos metálicos à superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si) .....	18
1.3 Materiais porosos .....	20
1.3.1 Síntese e mecanismo de formação do material mesoporoso MCM-41 .....	22
1.3.2 Funcionalização do material mesoporoso MCM-41 .....	24
1.3.3 Material mesoporoso MCM-41 como suporte de nanopartículas .....	26
1.4 Complexos metálicos de molibdénio (Mo) como catalisadores .....	26
1.5 Aplicação de nanopartículas magnéticas (NPM) como suporte de catalisadores .....	29
1.6 Linhas orientadoras da dissertação .....	35
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>37</b>
2.1 Introdução .....	39
2.2 Síntese e caracterização do cloreto isonicotinoílo (inicCl) .....	41
2.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPM) .....	45
2.4 Estudos Catalíticos .....	52
2.4.1 Epoxidação de olefinas .....	52
2.4.2 Reutilização dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) .....	58
2.4.3 Estabilidade dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) .....	59
2.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp) .....	61
2.4.5 Influência das nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores em catálise .....	63
2.5 Conclusões .....	64

<b>Capítulo 3.....</b>	<b>65</b>
3.1 Introdução .....	69
3.2 Síntese e caracterização do cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoílo (phosCl).....	70
3.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPM).....	74
3.3.1 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de diferentes tamanhos [NPM <sub>11</sub> (1) e NPM <sub>30</sub> (2)].....	74
3.3.2 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica assistidas por ultrasonicação [NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> (13)] .....	79
3.4 Estudos Catalíticos.....	83
3.4.1 Epoxidação de olefinas.....	84
3.4.2 Reutilização dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) .....	93
3.4.3 Estabilidade dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) .....	96
3.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15).....	99
3.5 Conclusões .....	102
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>107</b>
4.1 Introdução .....	107
4.2 Síntese e caracterização do ligando (CICO) <sub>2</sub> -bpy.....	108
4.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético (magMCM) .....	112
4.4 Estudos Catalíticos.....	122
4.4.1 Epoxidação de olefinas.....	122
4.4.2 Reutilização do catalisador magMCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) .....	126
4.4.3 Estabilidade do catalisador magMCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) .....	129
4.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp).....	130
4.5 Conclusões .....	132
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>137</b>
5.1 Introdução .....	137
5.2 Síntese e caracterização do ligando (CICO) <sub>2</sub> -bpy.....	138
5.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (magMS <sub>h</sub> ).....	139
5.4 Estudos Catalíticos.....	148
5.4.1 Epoxidação de olefinas.....	149
5.4.2 Reutilização do catalisador magMS <sub>h</sub> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21).....	154
5.4.3 Variação da quantidade de oxidante (tbhp).....	155

5.4.4 Comparação do desempenho do catalisador magMS <sub>n</sub> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) com o catalisador magMCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) em catálise de epoxidação de olefinas.....	158
5.5 Conclusões.....	163
<b>Capítulo 6.....</b>	<b>167</b>
6.1 Introdução.....	167
6.2 Síntese e caracterização das nanopartículas NPM <sub>30</sub> -Ru (22) .....	168
6.3 Estudos Catalíticos .....	171
6.3.1 Epoxidação de olefinas .....	171
6.3.2 Reutilização do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22) .....	176
6.3.3 Estabilidade do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22) .....	179
6.3.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp) .....	180
6.5 Conclusões.....	182
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>187</b>
<b>Capítulo 8.....</b>	<b>191</b>
8.1 Técnicas de caracterização .....	191
8.2 Técnicas experimentais .....	195
8.2.1 Síntese e caracterização dos ligandos .....	195
8.2.2 Síntese e caracterização do complexo precursor .....	196
8.2.3 Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.....	196
8.2.4 Síntese e caracterização de nanocompósito mesoporoso magnético .....	200
8.2.5 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal .....	201
8.2.6 Síntese e caracterização da imobilização de hidróxido de rutênio em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro .....	202
8.2.7 Procedimento experimental para os estudos catalíticos.....	202
<b>Bibliografia .....</b>	<b>207</b>

## **Glossário**

Å - ångström

ACTN – acetonitrilo

bpy - bipyridina

DCM – diclorometano

DCN – decano

EDS – Espectrometria de dispersão de energia de raios-X

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*

GC/MS – cromatógrafo em fase gasosa acoplado a espectrometria de massa

K - Kelvin

MCM – 41 - *Mobil Composition of Matter Number 41*

NPM – nanopartículas magnéticas

NPM- Si – nanopartículas magnéticas revestidas com sílica

ppm – partes por milhão

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de próton

S<sub>BET</sub> – área superficial de acordo com a equação BET

SEM – Microscopia electrónica de varrimento

TBHP – hidroperóxido de *terc*-butilo

TEM – Microscopia electrónica de transmissão

TEOS – ortossilicato de tetraetilo

TLN - tolueno

V<sub>p</sub> – volume de poro

XRD – Difractograma de raios-X de pós

δ – desvio químico

d<sub>BJH</sub> – distribuição do tamanho de poros calculadas através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)



## Índice de Figuras

### *Página*

Figura 1. Catalisador homogêneo de molibdênio proposto por Arashiba <i>et al.</i> para aplicação na produção de amoníaco a partir da redução de azoto gasoso. (adaptado de [25]) .....	7
Figura 2. Catalisador de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro desenvolvido por Price <i>et al.</i> para aplicação em hidrogenação de olefinas na presença de água como solvente. (adaptado de [35]) .....	8
Figura 3. Número de artigos científicos publicados por ano que contêm a palavra-chave <i>nanocatalysis</i> de 1997 a 2016. [40] .....	12
Figura 4. Comportamento magnético de nanopartículas (NPs) ferromagnéticas e superparamagnéticas na presença de um campo magnético. (adaptado de [47]) .....	14
Figura 5. Estrutura cristalina da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os átomos verdes representam os iões $\text{Fe}^{2+}$ , os átomos castanhos representam os iões $\text{Fe}^{3+}$ e os átomos cinzentos representam os iões oxigênio. (adaptado [45]) .....	14
Figura 6. Escala de distribuição do tamanho dos poros (em Å) nos diversos materiais porosos [73]. .....	20
Figura 7. Representação esquemática do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [77])	21
Figura 8. Exemplo de um difractograma de raios-X do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [10]).....	24
Figura 9. Imagem de microscopia electrónica de transmissão (TEM) do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [10]) .....	24
Figura 10. Espectro de FTIR do cloreto de isonicotínoilo (inicCl) (espectro central). .....	42
Figura 11. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do ácido isonicotínico (inicOH) (editado de: <a href="http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi">http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi</a> ) .....	43
Figura 12. Espectro de ressonância magnética nuclear de protão ( $^1\text{H}$ RMN) do ligando .....	44
Figura 13. Espectro de ressonância magnética nuclear de protão ( $^1\text{H}$ RMN) do .....	44
Figura 14. Padrão de difracção de raios-X de pós dos materiais $\text{NPM}_{30}$ (2), $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$ (4), $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic}$ (6) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$ (8) (inferior), bem como dos materiais $\text{NPM}_{11}$ (1), $\text{NPM}_{11}\text{-Si}$ (3), $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic}$ (5) e $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$ (7) (superior). Encontra-se, ainda, presente na figura a indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). .....	47

Figura 15. Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) dos materiais NPM <sub>30</sub> (2) (a), NPM <sub>11</sub> (1) (b) e NPM <sub>30</sub> -Si (4) (c).....	48
Figura 16. Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) dos materiais NPM <sub>30</sub> (2) (a) e NPM <sub>30</sub> -Si (4) (b).....	49
Figura 17. Espectros de Mössbauer de <sup>57</sup> Fe a 290 K dos materiais NPM <sub>11</sub> (1) (a), NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) (b), NPM <sub>30</sub> (2) (c) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) (d).....	50
Figura 18. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais derivatizados de NPM <sub>11</sub> (1) (superior) e NPM <sub>30</sub> (2)(inferior). As imagens superiores mostram ampliações da região dos modos de vibração de νC≡O para os materiais NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8).....	51
Figura 19. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença de NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) (símbolos fechados) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) (símbolos abertos) nas diferentes condições reaccionais testadas.....	54
Figura 20. Rendimento para o óxido de estireno (StyOx) e benzaldeído (BzCHO) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes (a) e à temperatura de 353 K e 383 K com tolueno como solvente (b).....	56
Figura 21. Estrutura dos isómeros endocíclico e exocíclico do epóxido do <i>R</i> (+)-limoneno...	57
Figura 22. α-hidroxicetona correspondente ao substrato <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol.....	57
Figura 23. a) Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno a 383 K com tolueno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8): no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional após 2 horas de reacção através da acção de um íman) (linha azul); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (linha vermelha). b) Espectro de FTIR do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) recuperado após um ciclo catalítico a 383 K. A ampliação mostra a região dos modos de vibração νMo=O.....	60
Figura 24. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) (a) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) (b) com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo (tbhp).....	63
Figura 25. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença dos catalisadores NPM <sub>30</sub> (2) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) a 383 K em tolueno.....	64
Figura 26. Espectro de FTIR do cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoílo (phosCl) (espectro central). Ampliação da zona 1800-400 cm <sup>-1</sup> (espectro superior).....	71
Figura 27. Espectro de FTIR do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (phosOH).....	72

Figura 28. Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ RMN) do cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoílo (phosCl) utilizado como solvente $\text{CDCl}_3$ .....	73
Figura 29. Previsão do espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ RMN) do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (phosOH).....	73
Figura 30. Padrão de difracção de raios-X dos materiais $\text{NPM}_{11}$ (1), $\text{NPM}_{11}\text{-Si}$ (3), $\text{NPM}_{11}\text{-Si-phos}$ (9) e $\text{NPM}_{11}\text{-Si-phos-Mo}$ (11), bem como dos materiais $\text{NPM}_{30}$ (2), $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$ (4), $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos}$ (10) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos-Mo}$ (12). Na figura, encontra-se a indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). .....	75
Figura 31. Imagens de TEM das nanopartículas $\text{NPM}_{30}$ (2) (a) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$ (4) (b).....	76
Figura 32. Imagens de SEM das nanopartículas $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos}$ (10) (a) .....	77
Figura 33. Espectros de EDS das nanopartículas $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$ (4) (a) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos-Mo}$ (12) (b). .....	77
Figura 34. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais derivatizados de $\text{NPM}_{11}$ (a) e $\text{NPM}_{30}$ (b).....	79
Figura 35. Padrão de difracção de raios-X dos materiais $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$ (13), $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos}}$ (14) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$ (15).....	81
Figura 36. Imagens de SEM das nanopartículas $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$ (13) (a) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$ (15) (b). .....	81
Figura 37. Imagens de TEM das nanopartículas $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$ (13) (a) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$ (15) (b).....	82
Figura 38. Espectros de FTIR dos materiais $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$ (13), $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos}}$ (14) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$ (15) .....	83
Figura 39. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos fechados</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos abertos</u> ) na presença dos catalisadores $\text{NPM}_{11}\text{-Si-phos-Mo}$ (11) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos-Mo}$ (12) a 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes.....	86
Figura 40. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos fechados</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos abertos</u> ) na presença do catalisador $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$ (15) à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes à temperatura de 353 K.....	87
Figura 41. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos fechados</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos abertos</u> ) na presença dos catalisadores $\text{NPM}_{11}\text{-Si-phos-Mo}$ (11) e $\text{NPM}_{30}\text{-Si-phos-Mo}$ (12) com tolueno como solvente a 383 K. ....	88

Figura 42. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos abertos</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos fechados</u> ) na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) às temperaturas de 353 K, 383 K e 393 K com tolueno e decano como solventes. ....	88
Figura 43. Consumo de <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol na presença dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11) a), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) b) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) c) nas diferentes condições reaccionais estudadas. ....	92
Figura 44. Conversão do <i>R</i> (+)-limoneno na presença do catalisador NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11) ( <i>gráfico inferior</i> ) e do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) ( <i>gráfico superior</i> ) ao longo de quatro ciclos catalíticos nas diferentes condições reaccionais testadas. ....	95
Figura 45. Cinética da reacção de epoxidação do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol na presença do catalisador NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11) a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio após 2 horas de reacção através da utilização de um íman) (linha azul); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (linha vermelha). ....	97
Figura 46. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (linha azul); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (linha vermelha). ....	98
Figura 47. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (linha azul); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (linha vermelha). ....	98
Figura 48. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença dos catalisadores NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) (a) e NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11) (b) com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo (tbhp). ....	101
Figura 49. Espectro de FTIR do 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me <sub>2</sub> bpy). ....	109
Figura 50. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do ácido (COOH) <sub>2</sub> bpy (a) e do ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy (b). ....	110
Figura 51. Espectros de ressonância magnética nuclear de protão ( <sup>1</sup> H RMN) do ácido (COOH) <sub>2</sub> bpy (a) e do ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy (b). ....	111
Figura 52. Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) dos materiais <i>mag</i> MCM-NPM <sub>30</sub> -Si (16) (a) e <i>mag</i> MCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) (b). ....	114
Figura 53. Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) dos materiais <i>mag</i> MCM-NPM <sub>30</sub> -Si (16) (a) e <i>mag</i> MCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) (b). Encontra-se assinalado nas imagens a presença das nanopartículas à superfície do material mesoporoso. ....	114

Figura 54. Difractogramas de raios-X de pós (DRX) dos materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16), <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (17) e <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) .....	115
Figura 55. Difractograma de raios-X de pós do material <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16) e das nanopartículas de óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) NPM <sub>30</sub> (2) obtido no intervalo de 10.0-70.0° de 2θ. ....	116
Figura 56. Estudos de adsorção/dessorção de azoto a 77 K dos materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16), <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (17) e <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18): a) isotérmica; b) curvas de distribuição do tamanho dos poros. Nas isotérmicas são apresentadas as curvas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos). ....	118
Figura 57- Espectros de DRIFT obtidos no intervalo 4000-400 cm <sup>-1</sup> dos materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16), <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (17) e <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18). ....	119
Figura 58. Espectros de Raman dos materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16), <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (17) e <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) obtidos no intervalo 2600-400 cm <sup>-1</sup> . ....	120
Figura 59. Análise termogravimétrica (TGA) dos materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (16), <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (17) e <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18). ....	121
Figura 60. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno utilizando como catalisador o material <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) em diferentes condições reaccionais. ....	123
Figura 61. Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes (a.) à temperatura de 353 K e 383 K com tolueno como solvente (b.). ....	125
Figura 62. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno ao longo de diversos ciclos reaccionais utilizando como catalisador o material <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) em diferentes condições reaccionais: a) 353 K com acetonitrilo (símbolos fechados) e tolueno (símbolos abertos) como solventes e b) 383 K com tolueno como solvente (símbolos fechados) e 393 K com decano como solvente (símbolos abertos). ....	128
Figura 63. Conversão do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol na presença do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) ao longo de três ciclos catalíticos nas diferentes condições reaccionais testadas. ....	129
Figura 64. Cinética da conversão do <i>R</i> (+)-limoneno na presença do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18): no teste de lixiviação a 353 K com tolueno (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (linha azul); durante 24h na presença do catalisador sob as mesmas condições reaccionais (linha vermelha). ....	130

Figura 65. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) a 353 K e 383 K com tolueno utilizando diferentes quantidades de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo (tbhp).....	132
Figura 66. Representação esquemática da formação de mesoestruturas helicoidais a partir de materiais de estrutura hexagonal (adaptado de [166]) .....	138
Figura 67. Imagem de SEM (a) do material <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19). Imagens de TEM das partículas com canais helicoidais (b e c) e distribuição uniforme dos canais do material (d). As setas na Figura b assinalam a presença de canais helicoidais periódicos. ....	141
Figura 68. Difractogramas de raios-X de pós (DRX) dos materiais <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19), <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy</i> (20) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) .....	142
Figura 69. Difractogramas de raios-X de pós do material <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19) e das nanopartículas de óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) NPM <sub>30</sub> (2) obtido no intervalo de 10-70 de 2θ.....	143
Figura 70. Estudos de adsorção/desorção de azoto a 77 K dos materiais <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19), <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy</i> (20) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) a 77 K: a) isotérmica; b) curvas de distribuição do tamanho dos poros. Nas isotérmicas, são apresentadas as curvas de adsorção (símbolos fechados) e desorção (símbolos abertos). ....	145
Figura 71. Espectros de DRIFT dos materiais <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19), <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (20) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21).....	146
Figura 72. Espectros de Raman dos materiais <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19), <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (20) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) obtidos no intervalo 3800-400 cm <sup>-1</sup> . .....	147
Figura 73. Análise termogravimétrica (TGA) dos materiais <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si</i> (19), <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy</i> (20) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21).....	148
Figura 74. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno utilizando como catalisador o material <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em diferentes condições reaccionais. ....	150
Figura 75. Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e de benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em diferentes condições reaccionais. ....	151
Figura 76. Conversão do <i>R</i> (+)-limoneno e selectividade do epóxido endocíclico correspondente na presença do material <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em diferentes condições reaccionais.....	152
Figura 77. Diastereómero <i>Z</i> do epóxido do <i>R</i> (+)-limoneno. ....	152

Figura 78. Cinética da reacção de epoxidação do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol utilizando como catalisador o material <i>magMS<sub>h</sub></i> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) em diferentes condições reaccionais. ....	153
Figura 79. Diastereómero <i>R</i> do epóxido do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol. ....	153
Figura 80. Cinética da reacção de epoxidação do estireno a 353 K com tolueno como solvente ( <u>símbolos fechados</u> ) e a 383 K com tolueno como solvente ( <u>símbolos abertos</u> ) ao longo de diversos ciclos catalíticos na presença do material <i>magMS<sub>h</sub></i> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) como catalisador. ....	155
Figura 81. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença do catalisador <i>magMS<sub>h</sub></i> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo (tbhp). ....	157
Figura 82. Perfis cinéticos de adsorção dos enantiómeros puros <i>L</i> -fenilalanina e <i>D</i> -fenilalanina do material <i>magMS<sub>h</sub></i> -NPM <sub>30</sub> -Si (19). O gráfico representa os resultados obtidos utilizando cinco lotes diferentes do material, tendo sido cada lote testado em triplicado (as barras dos erros representam o desvio em relação a média). ....	158
Figura 83. Testes de reciclagem dos catalisadores <i>magMCM</i> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) (azul) e <i>magMS<sub>h</sub></i> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) (vermelho) em catálise de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno. ....	161
Figura 84. Padrão de difracção de raios-x de pós dos materiais NPM <sub>30</sub> (2) e NPM <sub>30</sub> -Ru (22), indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). ....	169
Figura 85. Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) de NPM <sub>30</sub> -Ru (22). ..	169
Figura 86. Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) do material NPM <sub>30</sub> -Ru (22). ....	170
Figura 87. Espectro de EDS das nanopartículas NPM <sub>30</sub> -Ru (22). ....	170
Figura 88. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do material NPM <sub>30</sub> -Ru (22). ....	171
Figura 89. Cinética da reacção de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno na presença de NPM <sub>30</sub> -Ru (22) nas diferentes condições reaccionais estudadas. ....	173
Figura 90. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos fechados</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos abertos</u> ) na reacção de epoxidação do estireno na presença das nanopartículas NPM <sub>30</sub> -Ru (22) como catalisador a 353 K com acetonitrilo (a.) e tolueno (b.) como solventes. ....	174

Figura 91. Rendimento de óxido de estireno ( <u>símbolos fechados</u> ) e benzaldeído ( <u>símbolos abertos</u> ) na reacção de epoxidação do estireno na presença das nanopartículas NPM <sub>30</sub> -Ru (22) como catalisador a 353 K (a.) e 383 K (b.) com tolueno como solvente. ....	175
Figura 92. Cinética da reacção de epoxidação de <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22) nas diferentes condições reaccionais testadas. ....	176
Figura 93. Cinética da reacção de epoxidação do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol ao longo de dois ciclos reaccionais ( <u>símbolos fechados-primeiro ciclo e símbolos abertos-segundo ciclo</u> ) utilizando como catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22) em diferentes condições reaccionais: a) 353 K com acetonitrilo (linhas pretas) e tolueno (linhas vermelhas) como solventes e b) 353 K (linhas azuis) e 383 K (linha verde) com tolueno como solvente. ....	179
Figura 94. Cinética da reacção de epoxidação do <i>R</i> (+)-limoneno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22): no teste de lixiviação a 353 K com tolueno (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (linha azul); durante 24 horas na presença do catalisador sob as mesmas condições reaccionais (linha vermelha). ....	180
Figura 95. Cinética da catálise de epoxidação do <i>R</i> (+)-limoneno na presença do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22) a 353 K e 383 K na presença de tolueno como solvente e utilizando diferentes quantidades de hidroperóxido de <i>tert</i> -butilo (tbhp).....	182
Figura 96. Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC. ....	192

## Índice de Tabelas

	<b>Página</b>
Tabela 1. Desvios químicos de $^1\text{H}$ RMN do ácido isonicotínico (inicOH) e do cloreto de isonicotinoílo (inicCl).....	43
Tabela 2. Catálise de oxidação de olefinas simples utilizando NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) como catalisadores. ....	53
Tabela 3. Catálise de epoxidação de olefinas multifuncionais utilizando NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) como catalisadores. ....	58
Tabela 4. Testes de reciclagem dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) em catálise de epoxidação de olefinas. ....	59
Tabela 5. Epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do <i>R</i> (+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-inic-Mo (7) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8).....	62
Tabela 6. Catálise de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno a 383 K em tolueno na presença de NPM <sub>30</sub> -Si (4) e NPM <sub>30</sub> -Si-inic-Mo (8) .....	64
Tabela 7. Desvios químicos de $^1\text{H}$ RMN do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (phosOH) e do cloreto 4-(difenilfosfino)benzoílo (phosCl).....	72
Tabela 8. Catálise de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e estireno utilizando NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) como catalisadores.....	85
Tabela 9. Catálise de epoxidação do <i>R</i> (+)-limoneno e <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol utilizando NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) como catalisadores. ....	90
Tabela 10. Testes de reciclagem dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) e NPM <sub>30</sub> -Si <sub>us</sub> -phos-Mo (15) em catálise de epoxidação de olefinas. ....	94
Tabela 11. Epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do <i>R</i> (+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores NPM <sub>11</sub> -Si-phos-Mo (11), NPM <sub>30</sub> -Si-phos-Mo (12) .....	100
Tabela 12. Desvios químicos de $^1\text{H}$ RMN e $^{13}\text{C}$ RMN dos precursores e do ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy. ....	112
Tabela 13. Parâmetros referentes à textura dos materiais sintetizados obtidos a partir dos difractogramas de raios-X e das isotérmicas de azoto realizadas a 77 K. ....	117
Tabela 14. Catálise de epoxidação de olefinas utilizando o material magMCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) como catalisador. ....	123

Tabela 15. Testes de reciclagem do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) em catálise de epoxidação de olefinas. ....	127
Tabela 16. Epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do <i>R</i> (+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18).....	131
Tabela 17. Parâmetros texturais dos materiais sintetizados obtidos a partir dos difractogramas de raios-X e das isotérmicas de azoto realizadas a 77 K. ....	143
Tabela 18. Catálise de epoxidação de olefinas utilizando o material <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) como catalisador. ....	149
Tabela 19. Testes de reciclagem do catalisador <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em catálise de epoxidação de olefinas. ....	154
Tabela 20. Epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do <i>R</i> (+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21). ....	156
Tabela 21. Catálise de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do estireno utilizando os materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) como catalisadores. ....	159
Tabela 22. Catálise de epoxidação do <i>R</i> (+)-limoneno e do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol utilizando os materiais <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) como catalisadores. ....	160
Tabela 23. Testes de reciclagem dos catalisadores <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em catálise de epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do estireno. ....	161
Tabela 24. Testes de reciclagem dos catalisadores <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (18) e <i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo</i> (21) em catálise de epoxidação do <i>R</i> (+)-limoneno e do <i>trans</i> -hex-2-en-1-ol .....	162
Tabela 25. Catálise de epoxidação de olefinas utilizando na presença de <i>NPM<sub>30</sub>-Ru</i> (22) como catalisador. ....	172
Tabela 26. Testes de reciclagem do catalisador <i>NPM<sub>30</sub>-Ru</i> (22) na reacção de epoxidação de olefinas. ....	177
Tabela 27. Epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno e do <i>R</i> (+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador <i>NPM<sub>30</sub>-Ru</i> (22). ....	181

## Índice de Esquemas

	<b>Página</b>
Esquema 1. Produção de amoníaco através do processo de Haber. ....	6
Esquema 2. Produção de ácido nítrico através do processo de Ostwald. ....	7
Esquema 3. Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais de suporte através da ligação covalente. (adaptado de [6]) .....	9
Esquema 4. Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais de suporte recorrendo à utilização de espaçadores. (adaptado de [6]).....	9
Esquema 5. Ligação covalente de clorosilanos à superfícide de materiais de suporte. (adaptado de [36]) .....	10
Esquema 6. Ligação covalente de trialcoxisilanos à superfície de materiais de suporte. (adaptado de [36]).....	10
Esquema 7. Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais e suporte recorrendo a interacções electrostáticas. (adaptado de [6]).....	11
Esquema 8. Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais e suporte recorrendo à encapsulação (adaptado de [6]).....	11
Esquema 9. Representação esquemática da síntese de nanopartículas magnéticas de ferro revestidas com sílica e, subsequentemente, funcionalizadas com ácido sulfúrico para aplicação como catalisadores em reacções de condensação. (adaptado de [66]) .....	18
Esquema 10. Catalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro desenvolvido por Beyhzadeh e seus colaboradores. (adaptado de [70]) .....	19
Esquema 11. Catalisador baseado num precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) para aplicação em reacções de Suzuki, Sonogashira e Stille. (adaptado de [72]).....	20
Esquema 12. Mecanismo do cristal líquido moldante proposto por Beck <i>et al.</i> (adaptado de [10]). .....	23
Esquema 13. Métodos de funcionalização do material mesoporoso MCM-41: A- ancoragem e B-co-condensação. (adaptado de [2]) .....	25
Esquema 14. Ciclo de epoxidação de uma olefina na presença de um complexo de Mo(II)..	28

Esquema 15. Coordenação dos aminoácidos triptofano e fenilalanina a um precursor de Mo(II) $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2]$ formando os complexos $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{trpH})$ e $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{pheH})$ , respectivamente, para aplicação em catálise homogênea de epoxidação de olefinas. (adaptado de [8]).....	29
Esquema 16. Estrutura do nanocatalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas de magnetite revestidas com sílica $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_2@\text{Pd}(0)]$ . (adaptado de [97]).....	30
Esquema 17. Representação esquemática da síntese do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2\text{-NHC}$ , em que NHC representa um organossilano. (adaptado de [98]).....	31
Esquema 18. Reacção de hidrogenação de compostos carbonílicos na presença de um catalisador de ruténio coordenado à superfície de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ru}$ ). .....	31
Esquema 19. Provável mecanismo da redução de nitroarenos pelo catalisador C- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pd}$ . ...	32
Esquema 20. Catalisador baseado num centro metálico de molibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). (adaptado de [102]) .....	32
Esquema 21. Representação esquemática do catalisador desenvolvido por Rayati e Abdolalian baseado num complexo precursor de dioxomolibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro imobilizadas nos poros do MCM-41 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MCM-41-Mo}(\text{O})_2\text{L}$ ). (adaptado de [105]) .....	33
Esquema 22. Funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com uma base de Schiff e posterior coordenação de um centro metálico de molibdénio (adaptado de [112]).....	40
Esquema 23. Síntese do cloreto de isonicotínoilo (inicCl) .....	41
Esquema 24. Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro derivatizadas com um precursor de Mo(II). .....	45
Esquema 25. Olefinas utilizadas como substratos nas reacções catalíticas de epoxidação. ....	52
Esquema 26. Mecanismo de clivagem oxidativa do epóxido do estireno na presença de hidróperóxido de <i>tert</i> -butilo (tbhp).....	55
Esquema 27. Síntese do cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoílo (phosCl). .....	70
Esquema 28. Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro derivatizadas com um precursor de Mo(II). .....	74
Esquema 29. Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro recorrendo à ultrasonicação e derivatização das mesmas com um precursor de Mo(II). .....	80

Esquema 30. Olefinas utilizadas como substratos nas reacções catalíticas de epoxidação.....	84
Esquema 31. Síntese do cloreto de 4,4'-dicarbonílico-2,2'-bipiridina (ClCO) <sub>2</sub> bpy. ....	108
Esquema 32. Síntese e derivatização do material <i>mag</i> MCM-NPM-Si (16) com o ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy e um centro metálico de Mo <sup>II</sup> formando o material <i>mag</i> MCM-NPM-Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18).....	113
Esquema 33. Síntese do ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy.....	139
Esquema 34. Síntese e derivatização do material <i>mag</i> MS <sub>h</sub> -NPM <sub>30</sub> -Si (19) com o ligando (ClCO) <sub>2</sub> bpy e um centro metálico de Mo(II).....	140
Esquema 35. Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com ruténio coordenado à sua superfície NPM <sub>30</sub> -Ru (22). ....	168





*Capítulo 1*

---



	Página
<b><u>Capítulo 1</u></b>	
<b>Considerações gerais</b>	3
<b>1.1 Catálise</b>	4
1.1.1 Definição de catalisador	4
1.1.2 Propriedades de um catalisador	4
1.1.3 Catálise homogénea	5
1.1.4 Catálise heterogénea	6
<b>1.2 Nanopartículas magnéticas (NPM) em catálise heterogénea</b>	12
1.2.1 Propriedades físicas das nanopartículas magnéticas (NPM)	13
1.2.2 Métodos de preparação e modificação das nanopartículas magnéticas (NPM)	15
1.2.2.1 Modificação de nanopartículas magnéticas (NPM) utilizando sílica	16
1.2.2.2 Funcionalização da superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si)	17
1.2.2.3 Imobilização de complexos metálicos à superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si)	18
<b>1.3 Materiais porosos</b>	20
1.3.1 Síntese e mecanismo de formação do material mesoporoso MCM-41	22
1.3.2 Funcionalização do material mesoporoso MCM-41	24
1.3.3 Material mesoporoso MCM-41 como suporte de nanopartículas	26
<b>1.4 Complexos metálicos de molibdénio (Mo) como catalisadores</b>	26
<b>1.5 Aplicação de nanopartículas magnéticas (NPM) como suporte de catalisadores</b>	30
<b>1.6 Linhas orientadoras da dissertação</b>	35

## **Considerações Gerais**

A nanocatálise emergiu com o objectivo de tentar compactar os inúmeros processos catalíticos importantes para a Sociedade Moderna de modo a produzi-los à nanoescala. Os processos catalíticos desenvolvidos através da nanociência são de elevada importância devido à sua aplicação directa na sociedade humana, pois auxiliam no estabelecimento de processos catalíticos sustentáveis que melhoram a qualidade de vida [1].

A catálise é um conceito com grande destaque em Química devido ao seu papel fundamental nas indústrias química e farmacêutica, visto que os passos catalíticos são essenciais na síntese de inúmeros produtos destas indústrias. Desta forma, a catálise tem-se tornado extremamente importante para o desenvolvimento sustentável de processos químicos modernos bem como para uma diminuição da energia utilizada nos inúmeros processos [2].

As nanopartículas metálicas magnéticas têm sido amplamente aplicadas em diversas áreas como a biomedicina/biotecnologia, armazenamento de dados, sensores magnéticos ou catálise, devido às suas propriedades físico-químicas. Este tipo de catalisadores possibilita a sua eficiente recuperação do meio reaccional, constituindo uma inovação no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos [3].

De entre as transformações químicas importantes a nível industrial, destaca-se a epoxidação de olefinas nas indústrias de química fina e farmacêutica que resulta na formação de epóxidos a partir da oxidação das correspondentes olefinas na presença de diversas fontes de oxigénio. Os

complexos de metais de transição demonstraram ser os catalisadores mais eficazes na epoxidação de alcenos tendo-se destacado os complexos de molibdénio [4].

Um dos processos industriais mais utilizados é o processo ARCO-Halcon que consiste na utilização de um complexo de molibdénio como catalisador na epoxidação do propileno e utilizando hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como oxidante [5]. A aplicação de complexos de molibdénio numa reacção de tamanha relevância deu início ao estudo de catalisadores mais activos e selectivos do mesmo elemento químico.

Um dos maiores desafios tem sido o desenvolvimento de catalisadores mais eficazes e selectivos, envolvendo a escolha entre catalisadores homogéneos e heterogéneos. Enquanto que um catalisador homogéneo apresenta, em princípio, uma selectividade mais elevada, um catalisador heterogéneo é facilmente recuperável do meio reaccional. E apesar de os mecanismos associados a catalisadores homogéneos serem facilmente estudados recorrendo a diversas técnicas espectroscópicas, apenas algumas dessas técnicas podem ser utilizadas em sistemas heterogéneos.

## **1.1 Catálise**

### **1.1.1 Definição de catalisador**

Um catalisador pode ser definido como uma substância que aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido ao longo do processo [6, 7], contribuindo para a formação de um novo mecanismo de reacção.

A energia de activação correspondente à utilização de um catalisador é reduzida, tornando a reacção mais rápida. Desta forma, pode-se afirmar que uma reacção catalítica consiste numa sequência de passos elementares que são repetidos indefinidamente originando um ciclo catalítico.

Como os estados inicial e final da reacção são os mesmos, tanto na presença de um catalisador como na sua ausência, a constante de equilíbrio da reacção permanece inalterada, significando que, o catalisador apenas irá afectar a cinética da reacção, aumentando a rapidez com que a reacção atinge o equilíbrio químico [6].

### **1.1.2 Propriedades de um catalisador**

Uma das propriedades mais importantes de um catalisador é a sua selectividade, uma vez que, cada catalisador irá favorecer uma de entre as diversas reacções termodinamicamente possíveis, sendo um exemplo, a reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno que pode originar diferentes produtos dependendo do catalisador aplicado na reacção. Na epoxidação do *cis*-cicloocteno, o substrato pode ser convertido no epóxido correspondente na presença de um catalisador

homogéneo de molibdénio, ou no álcool alílico correspondente na presença de um catalisador heterogéneo de ouro [8, 9].

A selectividade pode ser considerada como a razão entre a taxa de formação do produto pretendido e a soma das taxas de formação dos restantes produtos formados [6].

Outras propriedades importantes de um catalisador são a actividade catalítica e a estabilidade no meio reaccional.

A actividade de cada catalisador pode ser determinada através da comparação da actividade catalítica de diversos catalisadores recorrendo a parâmetros como, a temperatura necessária para atingir uma determinada conversão, a conversão alcançada sob condições reaccionais fixas, o tempo necessário para atingir uma determinada conversão ou as constantes de velocidade em condições reaccionais fixas. A estabilidade de um catalisador determina a sua vida útil podendo ser expressa como a quantidade de ciclos catalíticos realizados até perder totalmente a sua actividade catalítica [6].

Um bom catalisador deve, ainda, apresentar uma velocidade de reacção adequada nas condições experimentais pretendidas, que depende de uma boa acessibilidade dos reagentes e dos produtos aos locais activos do catalisador. Uma elevada selectividade é, geralmente, mais importante do que uma elevada actividade catalítica.

A selectividade e a estabilidade do catalisador, bem como a velocidade da reacção são influenciadas pelas interacções do catalisador com os reagentes, produtos e intermediários do processo catalítico [10].

### **1.1.3 Catálise homogénea**

A catálise homogénea consiste numa sequência de reacções que envolvem um catalisador que se encontra na mesma fase que os reagentes sendo, geralmente, utilizados como catalisadores compostos orgânicos, complexos organometálicos, ácidos/bases ou sais [2]. Os catalisadores homogéneos apresentam locais activos bem definidos que contribuem para um aumento da actividade catalítica e da selectividade [11].

Actualmente, são diversos os catalisadores homogéneos baseados em metais de transição aplicados em processos industriais cuja actividade catalítica e selectividade têm vindo a aumentar significativamente. São exemplos desses processos industriais a polimerização de olefinas pelo processo Ziegler-Natta [12], o processo Monsanto [13], a hidrogenação catalisada por complexos de níquel [14], a carbonilação do metanol [15] e hidroformilação (processo de Ruhrchemie-Shell) [16] catalisadas por complexos de cobalto e, ainda, a epoxidação do propeno catalisada por complexos de molibdénio (processo de Halcon) [17].

Embora os catalisadores homogéneos apresentem uma vasta aplicação em processos industriais, a sua separação do produto final bem como a sua reutilização, representam alguns desafios para as indústrias, principalmente, para a indústria farmacêutica, devido à possibilidade de contaminação do produto final.

Uma forma de ultrapassar os referidos problemas, consiste na heterogeneização dos catalisadores homogéneos originando um sistema catalítico heterogéneo [11, 18].

### **1.1.4 Catálise heterogénea**

A catálise heterogénea baseia-se na utilização de um catalisador numa fase distinta dos reagentes dando-se a reacção na interface entre as fases do catalisador e dos reagentes [2, 6]. Os reagentes são adsorvidos nos locais activos do catalisador possibilitando o enfraquecimento das ligações químicas das moléculas dos reagentes, conduzindo à conversão dos mesmos em produtos [2, 10].

A utilização de um catalisador heterogéneo numa reacção catalítica permite a separação do catalisador dos produtos reaccionais sendo, por vezes, o catalisador heterogéneo mais estável do que o catalisador homogéneo [2].

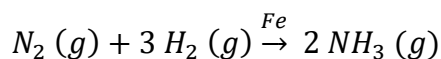
A heterogeneização dos catalisadores homogéneos é, normalmente, alcançada pela ancoragem de moléculas cataliticamente activas na superfície ou no interior dos poros do material de suporte. A ancoragem de moléculas cataliticamente activas pode ser efectuada através de ligação covalente ou adsorção, apresentando-se a ligação covalente como o método mais utilizado, visto originar ligações mais fortes face a condições reaccionais severas, minimizando a lixiviação das moléculas activas, permitindo a reutilização do catalisador [10].

A catálise heterogénea é de elevada importância para a economia mundial possibilitando uma conversão eficaz, económica e ambientalmente sustentável de matérias-primas em produtos químicos e combustíveis valiosos [10].

As aplicações industriais da catálise heterogénea são essencialmente na indústria química [19], alimentar [20], farmacêutica [21], automóvel [22] e petroquímica [19] estimando-se que cerca de 90% dos processos químicos atualmente desenvolvidos se baseiam na utilização de catalisadores heterogéneos [10].

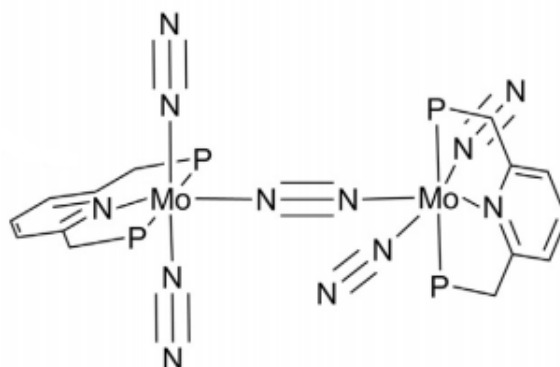
De entre as diversas aplicações industriais da catálise heterogénea, destacam-se o processo de Haber, o processo de Ostwald e o desenvolvimento de conversores catalíticos, sendo responsáveis pela produção de milhões de toneladas de produtos químicos anualmente.

O processo de Haber foi desenvolvido por Fritz Haber em 1905 tendo como objectivo a produção industrial de amoníaco para ser utilizado no fabrico de fertilizantes e de explosivos. A síntese do amoníaco é conseguida a partir da reacção entre o hidrogénio e o azoto na presença de um catalisador baseado numa mistura de ferro com uma pequena percentagem de óxidos de potássio e alumínio a 773 K (Esquema 1) [7, 23].



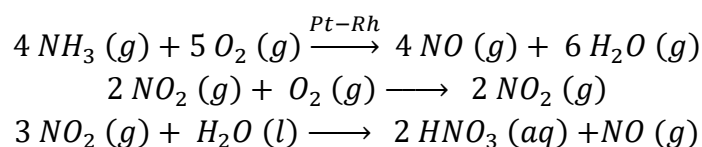
**Esquema 1.** Produção de amoníaco através do processo de Haber.

Desde o desenvolvimento do processo de Haber, tem-se procedido ao estudo de catalisadores mais selectivos e benéficos para o meio ambiente para aplicação na produção de amoníaco [24]. Mais recentemente, foi desenvolvido um catalisador baseado em ligandos de azoto coordenados a um centro metálico de molibdénio (Figura 1) e aplicado na redução de azoto gasoso em amoníaco na presença de cobaltoceno [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] como agente redutor. O catalisador foi bastante eficaz na produção de amoníaco [25].



**Figura 1.** Catalisador homogéneo de molibdénio proposto por Arashiba *et al.* para aplicação na produção de amoníaco a partir da redução de azoto gasoso. (adaptado de [25])

O processo de Ostwald envolve a síntese industrial de ácido nítrico necessário à produção de fertilizantes, corantes, medicamentos e explosivos. Numa primeira fase do processo, ocorre a reacção entre amoníaco e oxigénio molecular na presença de um catalisador de platina e ródio, a 1073 K, formando-se monóxido de azoto e água. Na segunda fase do processo ocorrem duas reacções, nomeadamente, a oxidação do monóxido de azoto em dióxido de azoto seguida da reacção entre o dióxido de azoto previamente formado e água, resultando na formação de ácido nítrico (Esquema 2) [7, 26]. Actualmente, são utilizados óxidos metálicos, nomeadamente, óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), como catalisadores da reacção de oxidação do amoníaco para síntese do monóxido de azoto, um importante intermediário na síntese do ácido nítrico [27].



**Esquema 2.** Produção de ácido nítrico através do processo de Ostwald.

O desenvolvimento de sistemas catalíticos, que são utilizados na maioria dos automóveis produzidos actualmente, constitui outro exemplo da importância da aplicação da catálise heterogénea para a indústria. Um conversor catalítico converte os gases tóxicos emitidos pelo motor do automóvel em vapor de água, azoto e dióxido de carbono, diminuindo a quantidade de gases tóxicos libertados pelos escapes dos automóveis e, conseqüentemente, a poluição atmosférica [7, 28].

Mais recentemente, a catálise heterogénea tem sido aplicada em áreas como células de combustível [29], química verde [30], nanotecnologia [31] e biorefinamento/biotecnologia [32].

### 1.1.4.1 Metais de transição como catalisadores

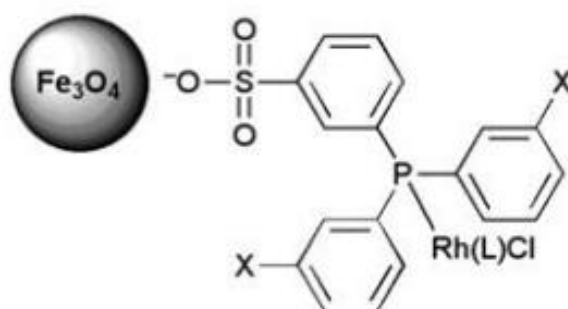
A maior parte dos metais são excelentes catalisadores sendo aplicados numa ampla variedade de reacções orgânicas, como por exemplo, hidrogenação, oxidação e redução, etc [33].

Os locais activos de um catalisador são os átomos da superfície exposta que podem ser caracterizados pela dispersão do metal, definida como a razão entre o número de átomos do metal expostos e o número total de átomos do metal. Quanto menor forem os cristais maior será a dispersão e a área da superfície exposta do metal [6].

A imobilização de complexos de metais de transição com propriedades catalíticas em materiais de suporte tem sido um tema de intensa investigação devido à sua importância em diversas áreas, visto apresentarem propriedades catalíticas aperfeiçoadas quando comparados com os seus homólogos homogêneos [34]. Uma das áreas em que se tem destacado a utilização deste tipo de catalisadores é na denominada “Química Verde”, pois os mesmos são facilmente recuperados do meio reaccional e reutilizados ao longo de diversos ciclos catalíticos, contribuindo para um meio ambiente mais sustentável [6].

Nos últimos anos, tem-se destacado a imobilização de complexos de metais de transição cataliticamente activos em nanopartículas metálicas magnéticas como materiais de suporte, como por exemplo, nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. O ferro é um material cuja superfície é susceptível à imobilização ou adsorção de fragmentos catalíticos, como por exemplo, complexos metálicos cataliticamente activos de uma variedade de metais (Au, Pd, Pt, Cu, Ni, Co, Ir, Mo, Ru), organocatalisadores e enzimas, originando catalisadores sustentáveis para o meio ambiente.

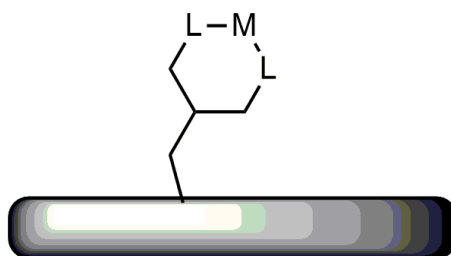
Price *et al.* procederam à imobilização de um complexo de ródio na superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicação como catalisador em hidrogenação de olefinas utilizando água como solvente (Figura 2). O catalisador manteve a sua actividade catalítica elevada ao longo de dez ciclos catalíticos e foi facilmente recuperado recorrendo à separação magnética [35].



**Figura 2.** Catalisador de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro desenvolvido por Price *et al.* para aplicação em hidrogenação de olefinas na presença de água como solvente. (adaptado de [35])

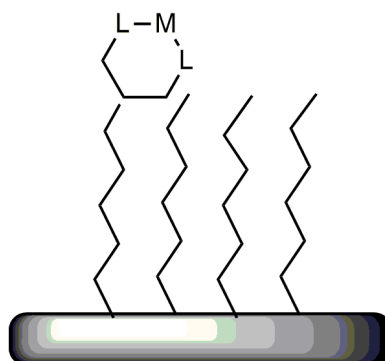
A imobilização de complexos de metais de transição em materiais de suporte pode ser efectuada recorrendo a diversos métodos. Esses métodos podem ser classificados através do tipo de ligação/interacção entre o suporte e as espécies moleculares a imobilizar. Neste contexto, podem-se considerar três tipos diferentes de ligações/interacções entre o suporte e as espécies cataliticamente activas, nomeadamente, ligação covalente, interacções não covalentes e encapsulação.

A ligação covalente é o método mais utilizado na imobilização de complexos de metais de transição com propriedades catalíticas dado que contribui para o aumento da estabilidade do complexo. Pode ser efectuada através da reacção entre o complexo metálico e os grupos da superfície do material de suporte ou através da sua reacção com um espaçador previamente imobilizado no suporte. O complexo reage com os grupos da superfície do suporte através de coordenação axial ao centro metálico ou através dos grupos funcionais do ligando coordenado ao metal, como ilustrado no Esquema 3 [36].



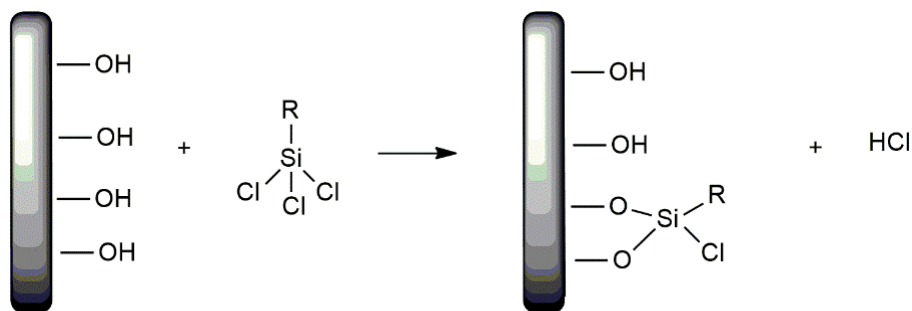
**Esquema 3.** Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais de suporte através da ligação covalente. (adaptado de [6])

Para a imobilização de complexos metálicos recorrendo à utilização de espaçadores, é necessária a escolha de uma molécula bifuncional que possua grupos capazes de reagir com a superfície do suporte bem como com o complexo (através dos grupos funcionais do ligando ou coordenação axial do metal) (Esquema 4). A selecção do espaçador a utilizar depende, principalmente, do tipo de grupos presentes na superfície do suporte. Contudo, é necessário ter também em consideração o comprimento e a flexibilidade do espaçador bem como o grau de cobertura da superfície por parte do mesmo.



**Esquema 4.** Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais de suporte recorrendo à utilização de espaçadores. (adaptado de [6])

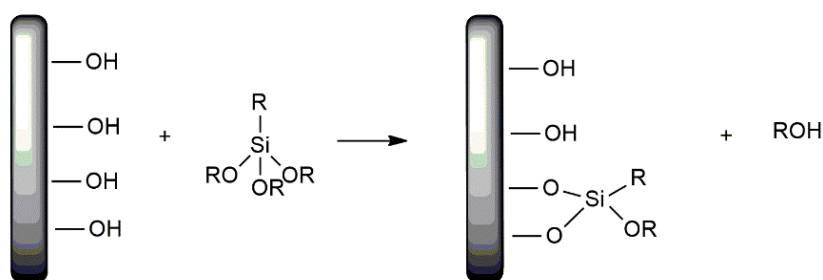
Um dos tipos de espaçadores mais utilizados em ligação covalente são os que possuem grupos silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) que podem facilmente ser ancorados ao material de suporte. O método mais comum de ancoragem deste tipo de espaçadores consiste na reação entre os grupos silanol presentes na superfície do material de suporte e ligandos orgânicos. Contudo, a condensação de clorosilanos com os grupos silanol da superfície origina a libertação de ácido clorídrico (HCl) que poderá danificar a estrutura do material de suporte ou provocar efeitos indesejados na molécula orgânica a ancorar (Esquema 5) [36].



Superfície de sílica

**Esquema 5.** Ligação covalente de clorosilanos à superfície de materiais de suporte.  
(adaptado de [36])

Por esta razão, os alcoxisilanos, como por exemplo, o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) ou o mercaptopropiltriétoxissilano (MPTES), passaram a ser os ligandos de sílica mais utilizados pois ocorre libertação de um álcool em vez de um ácido como acontece com a utilização de clorosilanos. (Esquema 6) [36].



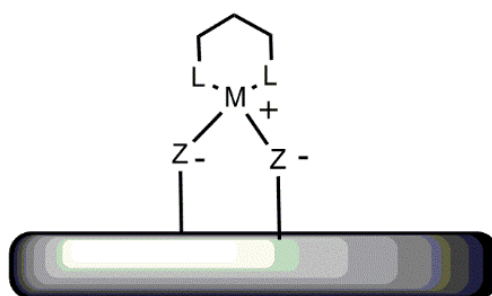
Superfície de sílica

**Esquema 6.** Ligação covalente de trialcóxissilanos à superfície de materiais de suporte.  
(adaptado de [36])

Os complexos metálicos podem, também, ser imobilizados à superfície de materiais de suporte através de interacções não covalentes que incluem dois métodos distintos: a adsorção física e a interacção electrostática.

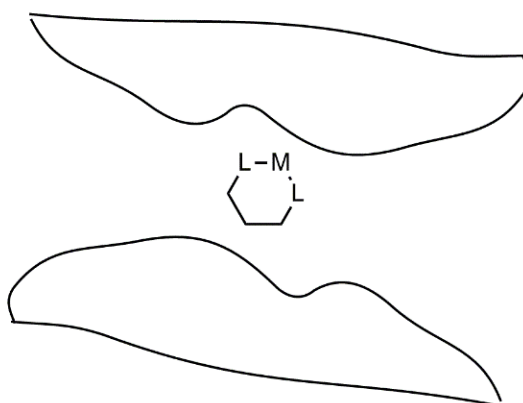
A adsorção física resulta de interacções  $\pi$ - $\pi$ , interacções de van der Waals, ligações de hidrogénio e interacções hidrofóbicas-hidrofílicas entre o suporte e o complexo.

A interacção electrostática consiste na interacção entre o suporte e o complexo sendo necessárias cargas de sinais opostos entre eles (Esquema 7). Contudo, nas ligações de hidrogénio a interacção electrostática só ocorre se os átomos que interagem com o hidrogénio forem bastante electronegativos. A electronegatividade de um dos átomos irá desblindar o hidrogénio de modo a que outro átomo electronegativo possa estabelecer contacto [37].



**Esquema 7.** Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais e suporte recorrendo a interacções electrostáticas. (adaptado de [6])

A encapsulação implica o aprisionamento do complexo metálico dentro dos poros do suporte, na ausência de outras interacções entre o suporte e o complexo metálico. Este método apresenta-se como adequado na mimetização do comportamento catalítico dos complexos metálicos em fase homogénea e depende do tamanho do complexo e da cavidade na qual o complexo deverá ser aprisionado (Esquema 8) [6].

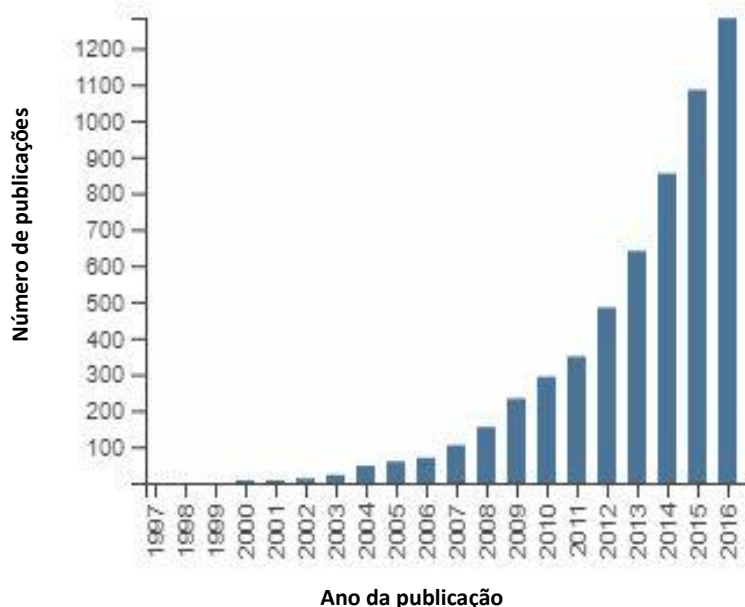


**Esquema 8.** Representação esquemática da imobilização de complexos metálicos em materiais e suporte recorrendo à encapsulação (adaptado de [6])

## **1.2 Nanopartículas magnéticas (NPM) em catálise heterogénea**

Embora os catalisadores heterogéneos sejam susceptíveis de serem separados e recuperados do meio reaccional, a difícil acessibilidade aos seus locais activos bem como uma actividade catalítica mais reduzida quando comparado com o catalisador homólogo homogéneo, tem motivado a procura de catalisadores com elevadas actividade catalítica e selectividade, bem como susceptíveis de serem separados e recuperados do meio reaccional. A nanocatálise tem permitido alcançar os objectivos referidos sendo considerada o elo de ligação entre as catálises homogénea e heterogénea, preservando as características de ambos os sistemas catalíticos [2, 38, 39].

A nanocatálise tem evoluído acentuadamente nos últimos anos originando a publicação de centenas e até milhares de artigos científicos por ano (Figura 3).



**Figura 3.** Número de artigos científicos publicados por ano que contêm a palavra-chave “nanocatal” de 1997 a 2016. [40]

Os nanocatalisadores são espécies cataliticamente activas devido a apresentarem uma elevada razão entre área superficial/volume que promove o contacto entre as moléculas do reagente e o catalisador, aumentando, a cinética da reacção, tendo um fácil controlo do tamanho, forma e morfologia dos catalisadores [39,41,42]. Contudo, a separação e a recuperação dos nanocatalisadores do meio reaccional apresentam algumas limitações. A utilização da filtração como método de separação não se tem revelado eficaz devido ao reduzido tamanho das partículas do catalisador, não promovendo a economia de recursos financeiros e a sustentabilidade dos processos nanocatalíticos [39].

De modo a superar estas limitações, tem-se aplicado nanopartículas magnéticas como materiais de suporte de espécies cataliticamente activas devido às suas propriedades magnéticas, insolubilidade, e ainda, fácil e eficiente separação através da aplicação de um campo magnético

externo [43]. A utilização de nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores tem provado que é possível reduzir o tempo da reacção, evitar problemas de perda do catalisador e oxidação do mesmo e, também, reduzir a quantidade de solvente utilizado que, conseqüentemente, gera resíduos orgânicos. As referidas vantagens tornam as nanopartículas magnéticas em catalisadores adequados à aplicação em “Química Verde” [44].

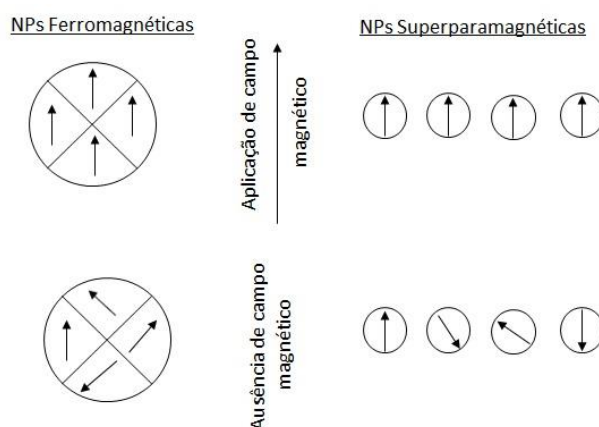
### 1.2.1 Propriedades físicas das nanopartículas magnéticas (NPM)

Os efeitos magnéticos das nanopartículas são causados pelos movimentos de partículas com carga eléctrica, nomeadamente, electrões, prótons e iões com carga positiva ou negativa. A estrutura dos materiais bem como o tamanho das suas partículas determina o seu comportamento magnético, podendo ser classificados em cinco tipos diferentes de magnetismo, nomeadamente, o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

Um material diamagnético apresenta uma fraca resposta à aplicação de um campo magnético externo uma vez que os electrões opõem-se ao campo magnético. Um material paramagnético apresenta os momentos magnéticos desemparelhados, como por exemplo, a pirite.

Os materiais ferromagnéticos possuem os momentos magnéticos alinhados e de igual magnitude quando na presença de um campo magnético, revertendo para um comportamento não magnético na ausência de um campo magnético, evitando um comportamento activo, como é o caso do ferro, do níquel e do cobalto (Figura 4).

Os materiais que retêm uma magnetização permanente na ausência de um campo magnético e os momentos magnéticos anti-paralelos, são classificados como materiais antiferromagnéticos. Por último, o ferrimagnetismo é exibido por materiais cujos átomos ou iões assumem um arranjo ordenado mas não paralelo com momentos magnéticos de diferentes magnitudes quando aplicado um campo magnético abaixo de determinada temperatura, definida como a temperatura de Néel, como por exemplo, a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como comprovado por Néel em 1948 [45]. O comportamento macroscópico deste tipo de materiais é similar ao ferromagnetismo [46, 47].

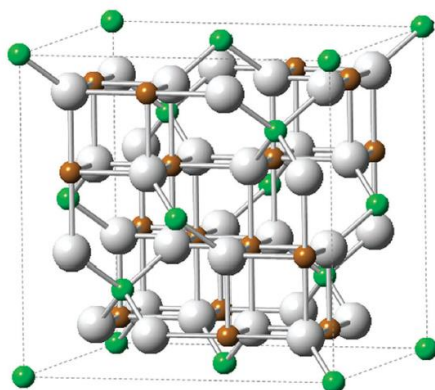


**Figura 4.** Comportamento magnético de nanopartículas (NPs) ferromagnéticas e superparamagnéticas na presença de um campo magnético. (adaptado de [47])

A magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um dos mais de 150 materiais de óxidos metálicos que apresentam uma estrutura em espinela. As espinelas têm a fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , na qual A e B podem representar diferentes espécies catiónicas, como por exemplo,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , ou diferentes estados de oxidação do mesmo catião, como por exemplo,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  e  $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$ .

Em espinelas normais os catiões  $\text{A}^{2+}$  ocupam os locais intersticiais tetraédricos e os catiões  $\text{B}^{3+}$  ocupam os locais octaédricos. Contudo, se o catião  $\text{A}^{2+}$  possui uma elevada energia de estabilização do campo cristalino, esses átomos ocupam, também, parte dos locais octaédricos e os catiões  $\text{B}^{3+}$  ocupam os locais tetraédricos, adquirindo uma estrutura de espinela inversa [48].

A magnetite apresenta uma estrutura de espinela inversa cúbica na qual os catiões  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram distribuídos nos locais tetraédricos e os catiões  $\text{Fe}^{2+}$  encontram-se distribuídos aleatoriamente pelos locais tetraédricos e octaédricos. Os iões de oxigénio ( $\text{O}_2^{2-}$ ) apresentam um arranjo cúbico (Figura 5) [44, 45].



**Figura 5.** Estrutura cristalina da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os átomos verdes representam os iões  $\text{Fe}^{2+}$ , os átomos castanhos representam os iões  $\text{Fe}^{3+}$  e os átomos cinzentos representam os iões oxigénio. (adaptado [45])

As capacidades magnéticas da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a abundância na Natureza, o reduzido preço bem como a reduzida toxicidade possibilitam a sua aplicação como suporte de catalisadores [47, 49].

### **1.2.2 Métodos de preparação e modificação de nanopartículas magnéticas (NPM)**

Os métodos de preparação das nanopartículas magnéticas são determinantes para a morfologia das partículas, nomeadamente, tamanho, forma, aglomeração e distribuição de tamanho, bem como para a sua composição, propriedades magnéticas e químicas da superfície e, ainda, para as suas aplicações catalíticas. A preparação de nanopartículas magnéticas requer condições reacionais optimizadas relacionadas, principalmente, com a temperatura da reacção, pH, concentração e proporção dos materiais de partida [3, 49].

A preparação das nanopartículas magnéticas pode ser efectuada recorrendo a diversos métodos, tais como, co-precipitação, decomposição e/ou redução térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, sol-gel, pirólise por laser e spray, sonólise, irradiação por micro-ondas e síntese por vias biológicas [3, 44]. De entre os referidos métodos, a co-precipitação, a decomposição térmica, a microemulsão e a síntese hidrotérmica são os mais aplicados na preparação de nanopartículas metálicas magnéticas.

O método de co-precipitação envolve a utilização de uma solução aquosa que contém os sais necessários à preparação das nanopartículas e uma base, à temperatura ambiente sob condições inertes. A pureza da fase, o tamanho e a forma das nanopartículas dependem do pH da mistura reaccional, da natureza do ião precursor, da temperatura e do tempo reaccional [3, 50]. As vantagens da co-precipitação residem na sua simplicidade, na utilização de precursores metálicos disponíveis e de soluções aquosas e, na obtenção de elevados rendimentos. Contudo, apresenta como limitações a dificuldade no controlo do tamanho das partículas, a aglomeração das mesmas e a sua reduzida cristalinidade. A co-precipitação é bastante eficaz na síntese de óxidos de ferro, como por exemplo, na síntese da magnetite [51]. Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) preparadas recorrendo à co-precipitação têm sido aplicadas, com sucesso, em diversas reacções orgânicas catalíticas, como por exemplo, a epoxidação de olefinas [52].

A decomposição e/ou redução térmica possibilita um controlo mais preciso do tamanho e da forma das nanopartículas quando utilizada a proporção exacta entre os reagentes e o solvente bem como a temperatura e período de envelhecimento apropriados. As nanopartículas magnéticas sintetizadas através deste método apresentam uma magnetização mais elevada tornando-as apropriadas para uma posterior utilização [3]. A decomposição térmica tem-se revelado útil na síntese de nanopartículas com uma forma específica, como por exemplo, em forma de disco [53] ou de bastonete [54].

A síntese de nanopartículas metálicas magnéticas através da microemulsão consiste na utilização de dois líquidos imiscíveis, normalmente, água e um óleo, e de um tensoactivo. Os líquidos coexistem numa única fase devido à presença das moléculas de tensoactivo que apresentam propriedades hidrofílicas e lipofílicas. As nanopartículas sintetizadas por este método são apropriadas para aplicações electrónicas. [55, 56].

Contudo, a técnica de microemulsão apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, necessitar de elevadas quantidades de solvente, apresentar um baixo rendimento, resultando na síntese de nanopartículas com um mesmo tamanho, não permitindo a síntese de uma gama alargada de tamanhos, e torna-se um processo heterogéneo complexo [3]. Nanopartículas

metálicas magnéticas preparadas através da microemulsão têm sido aplicadas na biomedicina [57].

A síntese hidrotérmica consiste na produção de nanopartículas magnéticas hidrofílicas e altamente cristalinas em água sob condições supercríticas, nomeadamente, temperatura e pressão elevadas. A síntese através deste método envolve o aquecimento de uma solução aquosa que contém sais das nanopartículas que se pretendem preparar até atingir a temperatura e pressão críticas da água, nomeadamente, 647 K e 22.1 MPa, respectivamente. As nanopartículas sintetizadas por este método apresentam um elevado grau de cristalinidade e pureza, constituindo um método benéfico para o meio ambiente devido à síntese rápida e simples das nanopartículas metálicas magnéticas. Contudo, impossibilita a monitorização da cinética da reacção e do crescimento dos cristais [3, 56]. A utilização deste método na preparação de nanopartículas metálicas magnéticas de óxido de ferro dá origem a nanopartículas com uma elevada actividade catalítica na reacção de oxidação de álcoois a aldeídos, tendo sido reutilizadas até cinco vezes sem se observar uma perda significativa da sua actividade catalítica [58].

#### ***1.2.2.1 Modificação de nanopartículas magnéticas (NPM) utilizando sílica***

Apesar da elevada actividade catalítica de catalisadores heterogéneos com nanopartículas magnéticas como material de suporte, a agregação das nanopartículas é inevitável devido à sua instabilidade causada pela reduzida distância entre as partículas e elevada razão área superficial/volume causada pela reduzida dimensão das partículas.

Sendo a estabilidade das nanopartículas magnéticas crucial para a maioria das suas aplicações, a protecção da sua superfície através do revestimento do núcleo apresenta-se como uma alternativa para o aumento da estabilidade das partículas [59].

O revestimento da superfície das nanopartículas magnéticas pode ser efectuado recorrendo a materiais inorgânicos, tais como, sílica, carbono, metais preciosos ou óxidos, ou a materiais orgânicos, tais como, tensoactivos e polímeros [3, 49]. Estes métodos permitem ter os grupos activos necessários à coordenação, covalente ou não-covalente, de espécies cataliticamente activas às nanopartículas, tendo por objectivo a síntese de um catalisador magnético susceptível de ser recuperado do meio reaccional. De entre os materiais de revestimento mencionados, a sílica apresenta-se como o material inorgânico inerte mais frequentemente utilizado [49].

A sílica confere estabilidade às nanopartículas magnéticas por estabelecer o equilíbrio entre as forças atractivas e repulsivas, facilitando a introdução de moléculas cataliticamente activas devido aos inúmeros grupos Si-OH presentes na sua superfície. Esta camada previne a lixiviação do metal do núcleo das nanopartículas quando estas se encontram sob condições reaccionais severas, previne o contacto directo do núcleo com agentes ligados à superfície da sílica evitando interações não desejadas, aumenta a dispersão das espécies activas no suporte magnético, facilita a separação magnética e apresenta um baixo custo devido à sua abundância na natureza [3, 49, 60, 61].

A protecção do núcleo metálico das nanopartículas com sílica, pode ser realizado através de diversos métodos sendo os mais comuns o método de Stöber e a microemulsão [3, 49].

O mecanismo de formação da camada de sílica como revestimento de nanopartículas magnéticas através do método de Stöber envolve a hidrólise do precursor de sílica, como por exemplo, o ortossilicato de tetraetilo (TEOS), na presença de nanopartículas magnéticas dispersas numa mistura de álcool e água seguida da condensação da sílica na sua superfície sob agitação mecânica. A amónia é frequentemente utilizada como catalisador do processo de formação da camada de sílica [56, 61]. O método de Stöber pode também ser aplicado recorrendo à radiação ultrassónica pois, os ultra-sons contribuem para um aumento da dispersão das nanopartículas magnéticas e da magnetização das mesmas e previne a aglomeração de centros metálicos durante o processo de revestimento [62, 63].

A espessura da camada de sílica é susceptível de ser manipulada através da alteração das condições reaccionais, nomeadamente, variação da concentração de amónia ou da razão precursor de sílica/água [3].

A funcionalização da camada de sílica que reveste as nanopartículas metálicas magnéticas possibilita a introdução de funcionalidades adicionais, tornando as nanopartículas susceptíveis de serem aplicadas em diversas áreas, destacando-se a catálise [44].

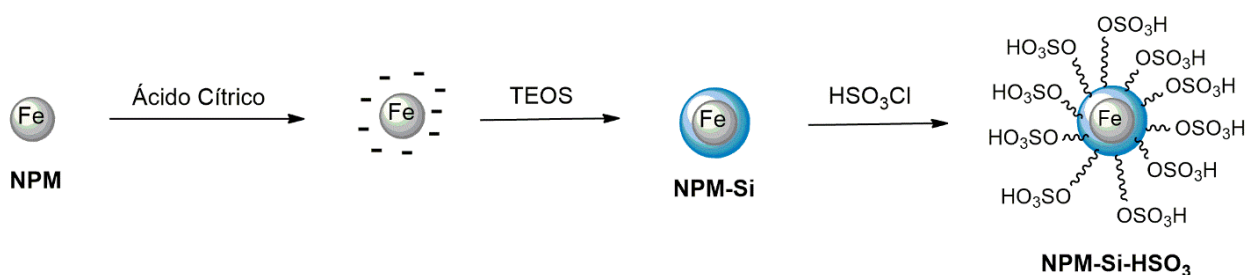
Ying e seus colaboradores são considerados como os pioneiros na síntese de nanopartículas magnéticas revestidas por uma camada de sílica, ao sintetizarem um catalisador baseado num complexo de paládio imobilizado na superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) revestidas com sílica ( $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [64]. O catalisador desenvolvido foi aplicado na reacção de hidrogenação do nitrobenzeno apresentando uma actividade catalítica elevada e que se manteve, praticamente, constante ao longo de catorze ciclos catalíticos. O catalisador foi facilmente separado do meio reaccional recorrendo à utilização de um íman.

### ***1.2.2.2 Funcionalização da superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si)***

Como referido anteriormente, uma das vantagens do revestimento de nanopartículas magnéticas com sílica consiste em facilitar a introdução de moléculas cataliticamente activas devido aos inúmeros grupos Si-OH presentes na superfície das nanopartículas [61]. A funcionalização de nanopartículas magnéticas sem revestimento diminuiu nos últimos anos devido à utilização de ácidos fortes que provocam a deterioração das partículas e subsequente perda da sua actividade catalítica, tornando a utilização de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si) para funcionalização mais comum.

Numa reacção de funcionalização, os grupos mais usados são os alcoxisilanos que reagem com a superfície das nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si) [37]. Este tipo de agentes de sílica, permitem obter uma elevada quantidade de grupos funcionais à superfície das nanopartículas que facilitam a imobilização de outros metais, polímeros ou biomoléculas [44]. Bumb e colaboradores procederam à funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica com 3-aminopropiltrimetóxisilano para aplicação como agente de contraste [65]. Esta funcionalização contribuiu para um aumento da estabilidade das nanopartículas, bem como das características supermagnéticas das mesmas possibilitando uma aplicação eficaz como agente de contraste.

Karimi e colaboradores funcionalizaram com ácido sulfúrico a superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) previamente revestidas com sílica tendo sido aplicadas como catalisador em reacções de condensação [66]. Inicialmente, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram modificadas com grupos citrato carregados negativamente e, em seguida, revestidas com sílica utilizando ortossilicato de tetraetilo (TEOS). Após o revestimento das nanopartículas com sílica, procederam à sua funcionalização com ácido clorosulfónico ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ) (Esquema 9). As nanopartículas preparadas foram eficazmente aplicadas como catalisador em reacções de condensação, tendo-se obtido elevados rendimentos.



**Esquema 9.** Representação esquemática da síntese de nanopartículas magnéticas de ferro revestidas com sílica e, subsequentemente, funcionalizadas com ácido sulfúrico para aplicação como catalisadores em reacções de condensação. (adaptado de [66])

### ***1.2.2.3 Imobilização de complexos metálicos à superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica (NPM-Si)***

A ancoragem de complexos homogéneos na superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica contribuem para a heterogeneização desses complexos. A utilização de catalisadores heterogéneos tem aumentado devido à possibilidade de recuperação dos mesmos e ao aumento da sua eficácia como catalisadores.

Um dos métodos de ancoragem de complexos homogéneos na superfície de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica é realizado através de uma ligação covalente, sendo possível obter catalisadores com uma solubilidade e estabilidade, mais elevada.

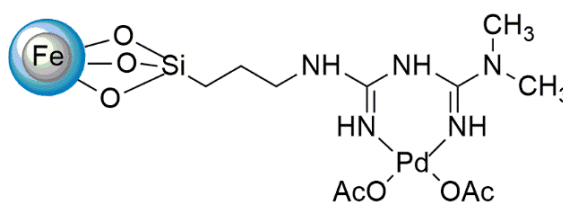
Têm sido desenvolvidos catalisadores mais estáveis e mais activos baseados em nanopartículas magnéticas para aplicação em diversas reacções, tal como o acoplamento de Suzuki-Miyaura. A reacção de Suzuki-Miyaura é responsável pela formação de importantes intermediários na síntese de diversos produtos naturais, farmacêuticos e polímeros [59]. Os problemas de reciclabilidade observados aquando da aplicação de catalisadores homogéneos na reacção de Suzuki-Miyaura, levaram à necessidade de desenvolvimento de catalisadores heterogéneos susceptíveis de serem facilmente recuperados e reutilizados [67, 68].

A imobilização de complexos orgânicos na superfície de nanopartículas magnéticas através de ligação covalente, apresenta-se como uma solução aos referidos problemas visto serem um suporte sólido apropriado para a coordenação de complexos de paládio, resultando na formação de um catalisador reutilizável [67, 68].

Li e seus colaboradores procederam à funcionalização de nanopartículas magnéticas de ferro revestidas com sílica com um ligando heterocíclico e subsequente coordenação de um precursor

de paládio para aplicação na reacção de acoplamento de Suzuki-Miyaura [69]. O catalisador apresentou uma elevada actividade catalítica e elevados rendimentos em poucas horas de reacção, nomeadamente, um rendimento de 92% após uma hora de reacção. A fácil recuperação do catalisador do meio reaccional através da utilização de um íman possibilitou a sua reutilização em diversos ciclos catalíticos, apresentando uma elevada actividade catalítica ao longo de seis ciclos catalíticos. O catalisador revelou, também, ser mais activo quando comparado com outros catalisadores suportados noutra tipo de materiais, como por exemplo, materiais mesoporosos.

Tendo em vista a mesma aplicação, foi desenvolvido por Beygzadeh *et al.* outro catalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) (Esquema 10) [70]. O catalisador foi bastante eficiente na reacção de acoplamento Suzuki-Miyaura em meio aquoso, tendo atingido um rendimento bastante elevado (cerca de 100%) apenas após uma hora de reacção. Após o ciclo catalítico o catalisador foi facilmente recuperado mantendo a sua actividade elevada e constante ao longo de oito ciclos catalíticos. Recorrendo à microscopia electrónica de transmissão, os autores observaram que o núcleo das nanopartículas revestidas com sílica foi preservado ao longo dos diversos ciclos catalíticos.



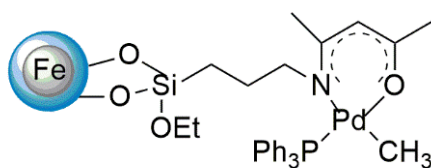
**Esquema 10.** Catalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro desenvolvido por Beyhzadeh e seus colaboradores. (adaptado de [70])

A heterogeneização de complexos homogéneos utilizando nanopartículas magnéticas revestidas com sílica como material de suporte, tem originado catalisadores mais estáveis e com actividade catalítica mais elevada quando comparado com outros materiais de suporte.

É exemplo disso um catalisador desenvolvido por Thiel e seus colaboradores baseado num precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) revestidas com sílica (Pd@NPM-Si) [71]. O catalisador foi aplicado no acoplamento de Suzuki-Miyaura, tendo sido bastante activo e estável quando comparado com catalisadores semelhantes, com material de suporte diferente, nomeadamente, o material mesoporoso MCM-41 (Pd@MCM) e sílica gel (Pd@SG). A elevada actividade catalítica do catalisador de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Pd@NPM-Si) foi atribuída, principalmente, ao reduzido tamanho das partículas. O catalisador Pd@NPM-Si foi recuperado, quase na sua totalidade (cerca de 98%), do meio reaccional recorrendo à utilização de um íman.

Um outro catalisador baseado em paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) descrito na literatura foi aplicado, também, no

acoplamento de Suzuki (Esquema 11) [72]. Este catalisador apresentou, também, uma elevada e constante actividade ao longo de dez ciclos catalíticos.

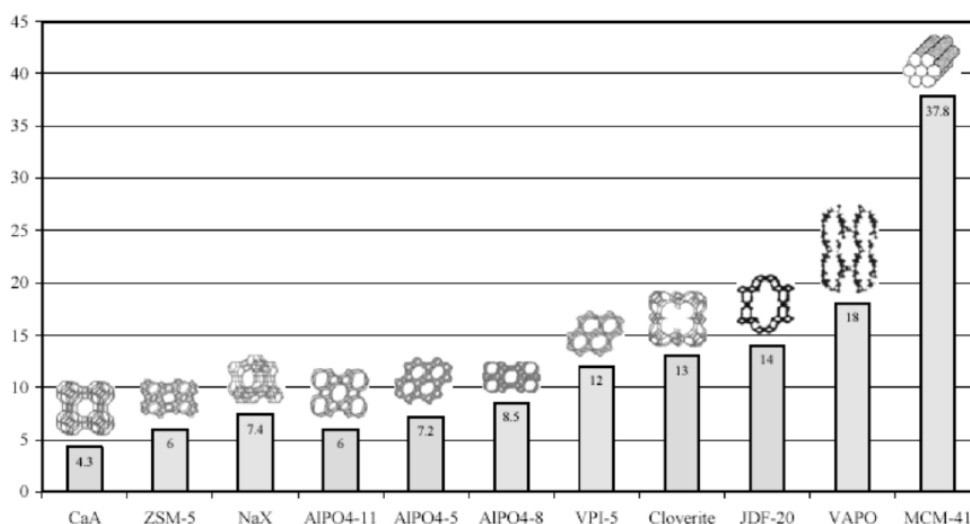


**Esquema 11.** Catalisador baseado num precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para aplicação em reacções de Suzuki, Sonogashira e Stille. (adaptado de [72])

Pode-se então concluir que, existem já alguns exemplos bem sucedidos de aplicação de nanopartículas magnéticas de ferro como suporte de catalisadores, descritos na literatura.

### 1.3 Materiais porosos

Os materiais porosos são definidos de acordo com as propriedades de adsorção e com o tamanho dos poros. Segundo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*), os materiais porosos dividem-se em três classes: materiais microporosos (entre 3 e 20 Å), mesoporosos (entre 20 e 500 Å) e macroporosos (superior a 500 Å) [10]. Na Figura 6 pode observar-se a distribuição do tamanho dos poros dos diferentes materiais porosos.

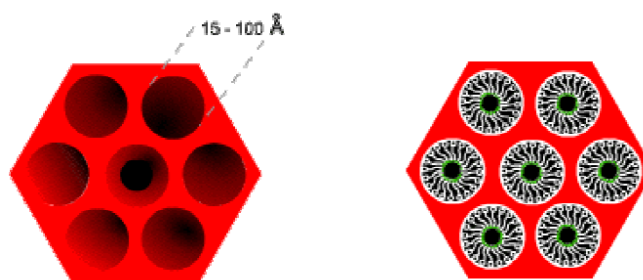


**Figura 6.** Escala de distribuição do tamanho dos poros (em Å) nos diversos materiais porosos [73].

Idealmente, um material poroso deve apresentar uma distribuição de tamanho de poros estreita, sendo uma característica indispensável para aplicações relacionadas com o tamanho, bem como um tamanho de poros ajustável, que permite a flexibilidade para interações hospedeiro-hóspede. Deve, ainda, apresentar elevada estabilidade térmica, química e mecânica bem como uma área superficial e volume de poros elevados [10].

Em 1971 foi patenteada a síntese de materiais mesoporosos ordenados contudo, devido à reduzida disponibilidade de técnicas analíticas, tornou-se difícil identificar as características únicas deste tipo de materiais [74].

Em 1992, a *Mobil Corporation* sintetizou um material mesoporoso, o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter Number 41*), com um arranjo hexagonal, semelhante a uma colmeia, com uma estrutura bem ordenada com poros cilíndricos, com uma distribuição de tamanho de poros estreita e uniforme e com elevadas áreas superficiais (superior a  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Figura 7) [75, 76]. As dimensões dos poros encontram-se, normalmente, entre 15 a  $100 \text{ \AA}$ , sendo possível ajustar o tamanho dos poros recorrendo à utilização de tensoactivos com cadeias carbonadas de tamanho variável e de compostos orgânicos incrementadores como, por exemplo, o trimetilbenzeno. As paredes entre os poros têm uma espessura de, aproximadamente, 1 nm e são estruturalmente semelhantes às da sílica amorfa [75, 76].



**Figura 7.** Representação esquemática do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [77])

### **1.3.1 Síntese e mecanismo de formação do material mesoporoso MCM-41**

Os materiais mesoporosos ordenados são sintetizados combinando uma fonte de silício, um tensoactivo líquido, que actua como molde orgânico na formação de poros com um tamanho pré-determinado, uma base e água [10, 76].

Os tensoactivos são moléculas bifuncionais que contêm um grupo hidrofílico na cabeça e uma cauda hidrofóbica. Como resultado da sua natureza, as moléculas de tensoactivo podem associar-se em arranjos supramoleculares de modo a minimizar o contacto entre as partes incompatíveis. Alguns tensoactivos formam micelas esféricas quando na presença de água, onde o grupo hidrofílico da cabeça forma a superfície exterior e as caudas hidrofóbicas se encontram no centro. A estabilidade das micelas depende do equilíbrio entre a repulsão dos grupos carregados da cabeça e a posição mais favorável das caudas hidrofóbicas. A extensão micelar, a forma das micelas e a agregação em cristais líquidos estão relacionados com a concentração de tensoactivo. À medida que a concentração aumenta, formam-se fases líquidas cristalinas cúbicas bicontínuas, seguidas de fases líquidas cristalinas lamelares a mais altas concentrações de tensoactivo.

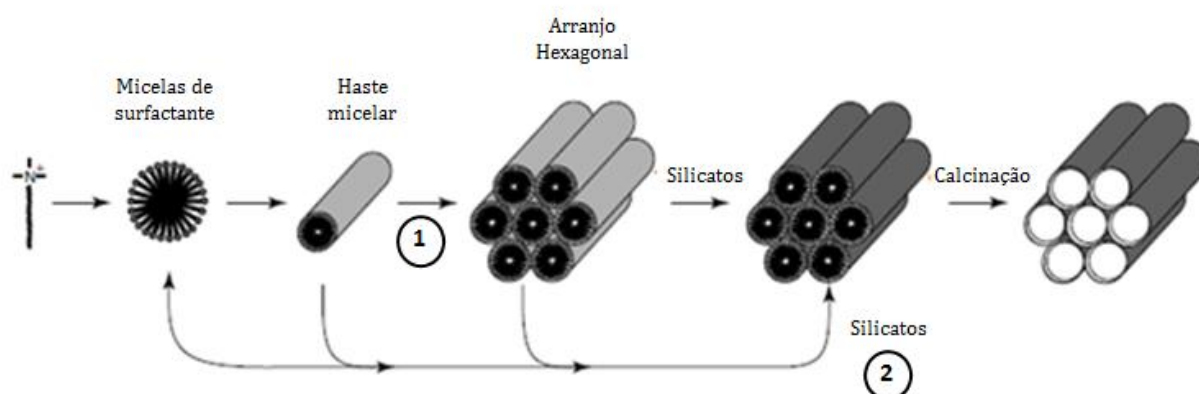
A relação molar entre o tensoactivo e a fonte de silício é a chave para o parâmetro de síntese que determina a mesofase. Para uma relação menor que um, a fase formada é a hexagonal, característica do MCM-41, para uma relação entre 1 e 1,5 é formada a estrutura cúbica (MCM-48) e para uma relação entre 1,2 e 2 forma-se uma estrutura lamelar (MCM-50) [78].

Os mecanismos de formação dos materiais mesoporosos são baseados na presença de tensoactivos numa solução, com o objectivo de conduzirem à formação de mesoestruturas inorgânicas a partir dos recursos inorgânicos solubilizados. A maneira como os precursores inorgânicos interagem com o tensoactivo originou o estabelecimento de diversos modelos de formação dos materiais mesoporosos. O tipo de interacção entre o tensoactivo e o precursor inorgânico pode diferir bastante e determina qual o material mesoporoso resultante [79].

O mecanismo original de síntese do material mesoporoso MCM-41, conhecido como o mecanismo do cristal líquido moldante, foi proposto por Beck e seus colaboradores. Este mecanismo sugeria que a estrutura é definida pela organização das moléculas de tensoactivo em cristais líquidos que servem de molde para a formação da estrutura do material MCM-41. As espécies silicato são depositadas entre as hastes de tensoactivo, condensando para formar a estrutura inorgânica (Esquema 12-percurso 1) [76].

Visto as estruturas formadas pelo mecanismo do cristal líquido moldante apresentarem uma elevada sensibilidade às características da solução, foi proposto pelos mesmos autores a adição de materiais inorgânicos no processo de síntese do material mesoporoso MCM-41. Estes materiais inorgânicos poderiam desempenhar a função de mediadores no ordenamento dos tensoactivos em mesofases específicas (Esquema 12-percurso 2) [76].

Em ambos os mecanismos, as espécies inorgânicas estabelecem interacções electrostáticas com as cabeças carregadas do tensoactivo condensando numa estrutura organizada, nomeadamente, numa estrutura hexagonal.



**Esquema 12.** Mecanismo do cristal líquido moldante proposto por Beck *et al.* (adaptado de [10]).

Outros mecanismos de formação de materiais mesoporosos foram propostos. Chen e seus colaboradores sugeriram que a formação hexagonal do material MCM-41 começa com a deposição de duas ou três monocamadas do silicato precursor em hastes micelares isoladas do tensoactivo. Estas hastes de silicato encapsulado ordenam-se e empacotam-se aleatoriamente, e o aquecimento e envelhecimento completam a condensação, contribuindo para uma elevada organização [80, 81].

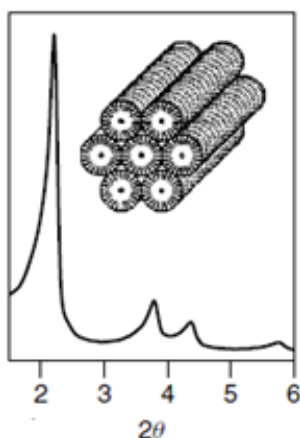
Steel e seus colaboradores sugeriram que os silicatos se encontram organizados em camadas, com filas de hastes cilíndricas de tensoactivo intercalado entre as camadas de silicato. Após o envelhecimento da mistura, as camadas dobram-se e colapsam à volta das hastes [82].

Uma vez formada a estrutura hexagonal, é necessário remover o tensoactivo para originar o material mesoporoso, podendo ser efectuado recorrendo à calcinação ou à extracção do material orgânico por tratamento ácido.

A calcinação é o método mais utilizado para remover o tensoactivo, o material sintetizado é aquecido a elevadas temperaturas numa atmosfera de azoto, oxigénio ou ar e os compostos orgânicos são queimados. Contudo, apesar da calcinação ser o método mais eficiente para remover totalmente o material orgânico num simples passo, apresenta como desvantagens a diminuição da célula unitária do material e o aumento da hidrofobicidade da superfície, causados pela condensação dos grupos silanóis [10].

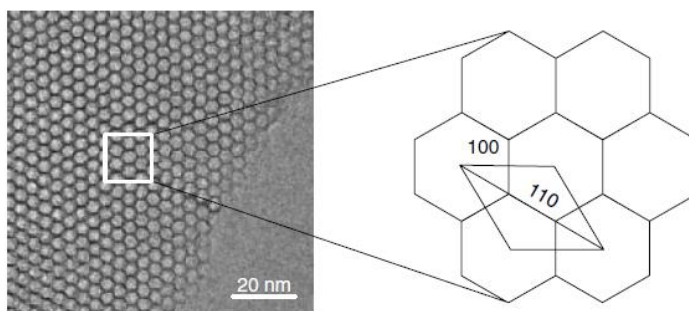
Assim, a extracção do material orgânico por tratamento ácido constitui uma alternativa à remoção do tensoactivo. Hitz *et al* demonstraram que é possível remover, quase totalmente, o tensoactivo do material mesoporoso MCM-41, a 351 K durante 1 hora na presença de uma mistura de ácido em etanol. Após vários estudos os autores verificaram que a utilização de um ácido forte e de solventes polares é essencial para uma extracção mais eficiente do tensoactivo [83].

Como referido anteriormente, a estrutura das paredes do material mesoporoso MCM-41 é semelhante à da sílica amorfa. Contudo, a difracção de raios-X de pós apresenta uma reflexão intensa indexada a  $hkl = 100$  e várias outras reflexões  $hkl$  mais fracas, dependendo da regularidade do material. Estas reflexões, são indexadas no sistema hexagonal, resultam do arranjo periódico hexagonal dos canais (Figura 8) [76].



**Figura 8.** Exemplo de um difractograma de raios-X do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [10])

O padrão hexagonal e a distribuição uniforme dos poros no material MCM-41, pode também, ser observado recorrendo a microscopia electrónica de transmissão (TEM) (Figura 9).



**Figura 9.** Imagem de microscopia electrónica de transmissão (TEM) do material mesoporoso MCM-41. (adaptado de [10])

### **1.3.2 Funcionalização do material mesoporoso MCM-41**

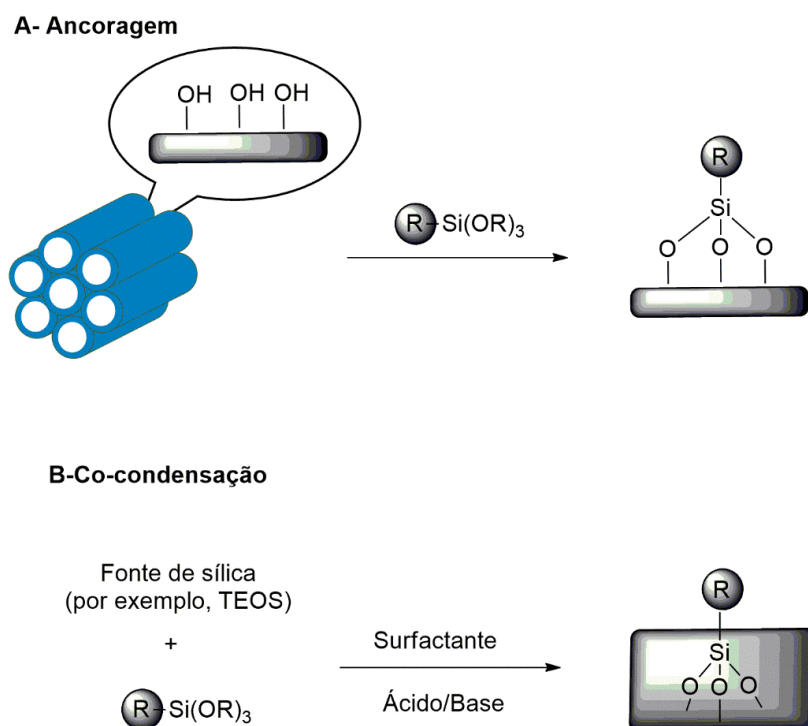
Os materiais mesoporosos podem ser funcionalizados de modo a criar locais activos para posteriores funcionalizações, uma vez que, os materiais mesoporosos não apresentam uma elevada acidez por si só.

De entre os métodos de funcionalização dos materiais mesoporosos disponíveis, os mais utilizados incluem a funcionalização da superfície e da estrutura com espécies activas, ou com grupos funcionais, no interior das paredes da estrutura mesoporosa. Em ambos os casos, é possível introduzir diferentes tipos de espécies inorgânicas activas, bem como catalisadores organometálicos moleculares ou polímeros [10, 49].

As estratégias de síntese mais comuns para a funcionalização do material mesoporoso MCM-41 são a ancoragem e a co-condensação. A ancoragem constitui o método de funcionalização do MCM-41 mais utilizado e, envolve a reacção entre o material mesoporoso e um organotrialcóxido silano. Os grupos funcionais orgânicos estabelecem ligações covalentes com a superfície mesoporosa de sílica, através da reacção entre o organosilano e a superfície na presença de um solvente apropriado em refluxo (Esquema 13) [2, 84]. Este método permite a ancoragem de diversos grupos orgânicos, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos, compostos fenólicos e aminas, possibilitando a posterior formação de uma elevada diversidade de catalisadores para aplicação em diferentes reacções orgânicas.

Contudo, os materiais mesoporosos funcionalizados através da ancoragem de compostos orgânicos, apresentam como desvantagens o risco de lixiviação dos compostos e o colapso da estrutura mesoporosa [2].

A co-condensação surge como uma alternativa para ultrapassar as desvantagens apresentadas pela ancoragem. A co-condensação envolve a condensação de um organoalcóxido silano com um precursor de sílica num único passo sintético, reduzindo o tempo necessário para a funcionalização do material mesoporoso MCM-41 (Esquema 13). Os materiais mesoporosos sintetizados através deste método apresentam uma maior quantidade e uma distribuição mais uniforme de ligando orgânico nos poros do material mesoporoso [2, 84]. Lim e Stein verificaram que a funcionalização do material MCM-41 com grupos vinil através da co-condensação, constitui o método mais adequado para a funcionalização deste material mesoporoso, possibilitando uma distribuição mais uniforme dos grupos vinil na superfície dos poros do MCM-41 [85].



**Esquema 13.** Métodos de funcionalização do material mesoporoso MCM-41: A- ancoragem e B-co-condensação. (adaptado de [2])

### **1.3.3 Material mesoporoso MCM-41 como suporte de nanopartículas**

Os materiais mesoporosos são considerados como um suporte ideal de compostos cataliticamente activos, como por exemplo, nanopartículas metálicas, devido à sua elevada área superficial, excelente afinidade química e fácil funcionalização devido à abundância de grupos silanol na sua superfície. O suporte de nanopartículas metálicas na superfície de materiais mesoporosos contribui para o aumento da reciclabilidade do catalisador, quando em comparação com as nanopartículas livres [86].

A imobilização de nanopartículas metálicas na superfície de materiais mesoporosos pode ser conseguida através de dois métodos distintos. O primeiro método envolve a síntese das nanopartículas em simultâneo com a síntese do material mesoporoso através da redução, oxidação ou decomposição térmica dos precursores previamente absorvidos (normalmente, sais de metais inorgânicos). O segundo dá-se pela imobilização das nanopartículas, previamente sintetizadas, na superfície de materiais mesoporosos. Na maior parte dos casos, as partículas mesoporosas de sílica encontram-se cobertas por tensoactivos orgânicos ou encontram-se ancorados grupos orgânicos na superfície do material mesoporoso, que contribuem para o aumento da afinidade entre o catalisador e o suporte [86].

Pelo método de síntese em que se sintetizam as nanopartículas ao mesmo tempo que o material a utilização de tensoactivos, tais como o brometo de hexadeciltrimetilamónio ( $C_{16}TAB$ ), na síntese do material MCM-41, ajuda a prevenir a aglomeração das nanopartículas metálicas magnéticas aumentando assim a actividade do catalisador quando comparado com a actividade catalítica das nanopartículas livres. Um exemplo é o catalisador sintetizado por Pak e Yoo baseado em nanopartículas de ouro imobilizadas em sílica mesoporosa para aplicação na redução do 4-aminofenol. O catalisador foi bastante eficaz na redução do substrato sendo mais activo do que as mesmas nanopartículas de ouro apenas revestidas com sílica [87].

### **1.4 Complexos metálicos de molibdénio (Mo) como catalisadores**

A catálise de oxidação constitui uma transformação importante tanto a nível industrial como a nível académico, uma vez que os epóxidos são intermediários importantes em síntese orgânica [88].

De entre a elevada variedade de centros metálicos disponíveis actualmente, a utilização de molibdénio como centro metálico constitui um dos processos mais importantes [89].

Os complexos de molibdénio apresentam-se como catalisadores eficazes de diversas reacções químicas importantes, incluindo de processos industriais, tais como, a amoxidação do propeno a acrilonitrilo [90] epoxidação de olefinas (processo ARCO-Halcon) [5] e a metátese de olefinas [91]. O molibdénio pode, também, ser aplicado em biologia possibilitando o estudo de diversos complexos de molibdénio como modelos de molibdoenzimas.

Mais recentemente, têm sido preparados catalisadores novos e estáveis baseados em complexos organometálicos de molibdénio de baixo estado de oxidação. Estes catalisadores demonstraram ser bastante adequados para a epoxidação de olefinas [89].

A primeira utilização de um oxo-complexo de molibdénio como catalisador na epoxidação de alcenos utilizando hidroperóxidos orgânicos e peróxido de hidrogénio como fontes de oxigénio, foi registada por Brill e seus colaboradores [92].

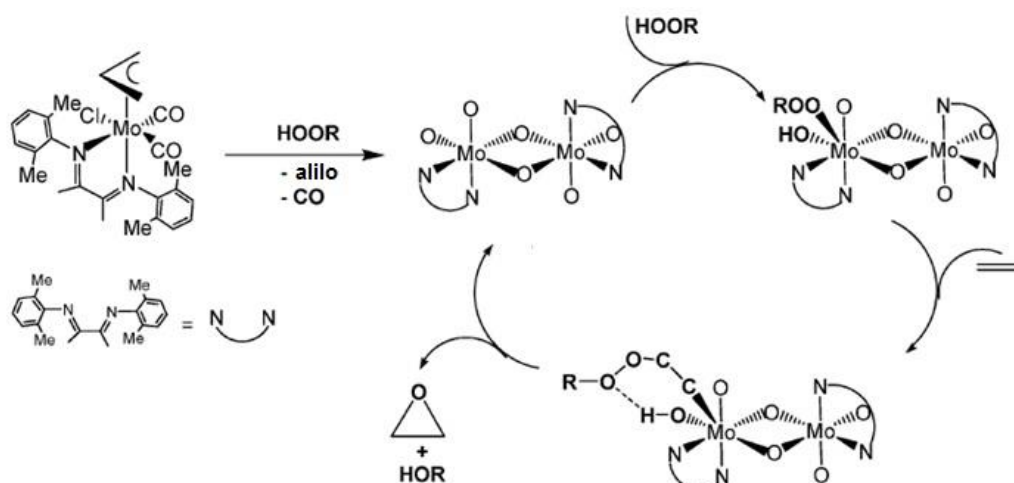
O interesse por oxocomplexos de molibdénio aumentou no final dos anos 60 quando ARCO e Halcon patentearam a epoxidação de olefinas catalisada por compostos de molibdénio em fase homogénea na presença de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como oxidante [5]. Embora o peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) seja um oxidante mais benéfico para o meio ambiente, visto o produto secundário da reacção ser água, o hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) continua a ser o oxidante mais utilizado devido às suas vantagens de aplicação em processos industriais. O hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) é mais activo produzindo rendimentos e selectividades mais elevadas, é termicamente estável, não corrosivo, apresenta um pH neutro e o produto secundário formado, o *tert*-butanol, pode ser facilmente removido recorrendo à destilação [93, 94].

De entre os complexos de molibdénio aplicados como catalisadores em reacções de epoxidação de olefinas, os complexos de Mo(II) foram considerados como um sistema promissor devido às elevadas conversões para diversos tipos de alcenos, elevada reciclabilidade, além de serem estáveis ao ar e fáceis de manipular [4].

A família de complexos de Mo(II) do tipo Mo(CO)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, no qual X corresponde a um halogéneo ou pseudohalogéneo e L<sub>2</sub> corresponde a um ligando bidentado ou dois ligandos monodentados, apresentam uma elevada actividade catalítica. Este tipo de complexos podem ser obtidos a partir de complexos com L = NCCH<sub>3</sub>, visto o ligando nitrilo poder ser facilmente substituído por uma vasta variedade de ligandos com N, O e outros átomos dadores. O ligando X pode, também, ser substituído por ligandos neutros, originando complexos catiónicos. Ambos podem ser funcionalizados com grupos que possibilitam um ajuste na actividade catalítica do complexo homogéneo, bem como com grupos que facilitam a reacção com a superfície de diferentes materiais, resultando na formação de catalisadores heterogéneos [4].

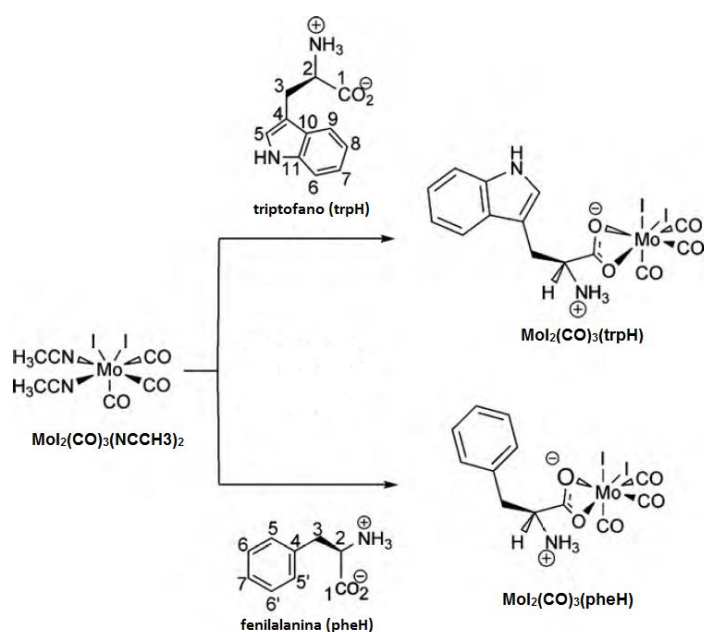
A primeira utilização de complexos de Mo(II) do tipo Mo(CO)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)X(L)<sub>2</sub> como precursores na catálise de epoxidação de olefinas surgiu em 2007, tendo sido aplicados na epoxidação do cicloocteno na presença de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como oxidante [95]. Os complexos precursores de Mo(II) foram bastante selectivos na formação do epóxido pretendido bem como activos cataliticamente na maioria dos estudos efectuados.

De forma a compreender melhor o processo de epoxidação de olefinas por um complexo precursor de Mo(II) foi proposto, pelos autores, um ciclo catalítico de epoxidação de olefinas. Nesse ciclo catalítico, o complexo precursor é convertido pelo hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) em espécies activas de Mo(VI) e, simultaneamente, outra molécula de TBHP liga-se à ligação Mo=O formando um complexo heptacoordenado de Mo(VI), com dois novos ligandos, OH e OOR. A olefina é, em seguida, adicionada à ligação Mo=O, formando um composto cíclico estabelecido por ligações de hidrogénio. Estas ligações de hidrogénio posicionam os reagentes para a perda do álcool resultando na formação do epóxido e regeneração do catalisador (Esquema 14).



**Esquema 14.** Ciclo de epoxidação de uma olefina na presença de um complexo de Mo(II).  
(adaptado de [95])

Com o objetivo de explorar a actividade catalítica do centro metálico de Mo(II), têm sido realizados diversos estudos, como por exemplo, o estudo da actividade catalítica de um centro metálico de Mo(II) em catálise homogénea de epoxidação de olefinas baseado na coordenação de dois aminoácidos, nomeadamente, a fenilalanina e o triptofano, a um complexo precursor de Mo(II) do tipo  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}_2(\text{L})_2$ , nomeadamente,  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2$ , resultando na formação dos complexos  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{pheH})$  e  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{trpH})$  (Esquema 15) [8]. Ambos os catalisadores foram bastante selectivos na formação dos epóxidos pretendidos, sendo os únicos produtos das reacções catalíticas testadas. Contudo, as conversões dos substratos foram bastante reduzidas, nomeadamente, entre 9% e 16% para ambos os catalisadores.



**Esquema 15.** Coordenação dos aminoácidos triptofano e fenilalanina a um precursor de Mo(II)  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2]$  formando os complexos  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{trpH})$  e  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{pheH})$ , respectivamente, para aplicação em catálise homogénea de epoxidação de olefinas. (adaptado de [8])

Outros estudos de aplicação de um complexo precursor de Mo(II) em catálise de epoxidação de olefinas apresentaram resultados semelhantes aos obtidos pelo anteriormente, tendo sido obtidas elevadas selectividades, contudo as conversões dos substratos não se apresentaram muito elevadas. E os testes de reciclagem na presença dos mesmos complexos homogéneos de Mo(II) revelaram uma perda de actividade catalítica após cada ciclo [4].

De modo a superar os problemas referidos anteriormente, nomeadamente, aumentar a actividade catalítica do catalisador, separar os produtos da reacção e recuperar o catalisador, a imobilização do mesmo num suporte sólido tem-se apresentado como uma alternativa eficaz.

De entre a variedade de materiais de suporte disponíveis actualmente, tem-se verificado uma acentuada utilização de materiais mesoporosos de sílica, como por exemplo, MCM-41, e de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, para suporte de complexos precursores de Mo(II) [4, 40].

Vasconcellos-Dias e colaboradores procederam ao desenvolvimento de complexos precursores de Mo(II) heptacoordenados do tipo  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}_2(\text{L})_2$  para aplicação em catálise de epoxidação de olefinas em fase homogénea e fase heterogénea na presença de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como oxidante. O catalisador heterogéneo foi sintetizado através da coordenação do complexo de Mo(II) à superfície do material mesoporoso de sílica, MCM-41 [96].

Os resultados obtidos demonstraram que o catalisador heterogéneo de Mo(II) é mais activo cataliticamente e mais selectivo para todos substratos testados quando em comparação com o seu homólogo homogéneo.

Estes resultados demonstram que os catalisadores heterogéneos de Mo(II) apresentam uma química bastante atractiva, tendo conduzindo ao desenvolvimento de diversos estudos sobre os mesmos nos últimos anos [4].

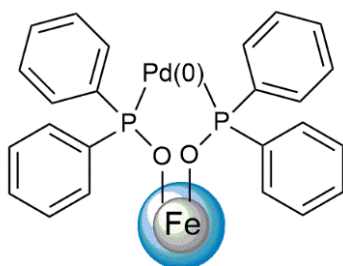
### 1.5 Aplicação de nanopartículas magnéticas (NPM) como suporte de catalisadores

A aplicação de nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores em processos benéficos e eficientes para o meio ambiente, tem aumentado nos últimos anos. As nanopartículas magnéticas têm sido aplicadas como suporte de catalisadores em diversas reacções orgânicas, tais como, (ep)oxidação, redução, hidrogenação, síntese assimétrica e acoplamento carbono-carbono, em biocatálise e, ainda, em imagiologia [3, 44, 59].

A formação de ligações carbono-carbono, também chamadas de reacções de acoplamento, representa um passo essencial numa grande variedade de processos orgânicos. Estas transformações constituem uma forma rápida, suave e versátil de criar uma elevada diversidade de grupos funcionais, contribuindo para a formação de produtos com uma elevada estereoespecificidade e regioselectividade.

O acoplamento Sonogashira apresenta-se como um método eficiente de formação de ligações C-C através do acoplamento entre halogenetos de arilo e alcinos, resultando na síntese de compostos conjugados [59].

Zolfigol e seus colaboradores sintetizaram um nanocatalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas de magnetite revestidas com sílica,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_2@\text{Pd}(0)$ , para aplicação na reacção de acoplamento Sonogashira em fase aquosa (Esquema 16) [97]. Os resultados demonstraram que o método utilizado pelos autores apresenta elevada eficiência e simplicidade, conduzindo a elevados rendimentos, fácil recuperação do catalisador e elevada estabilidade do mesmo.

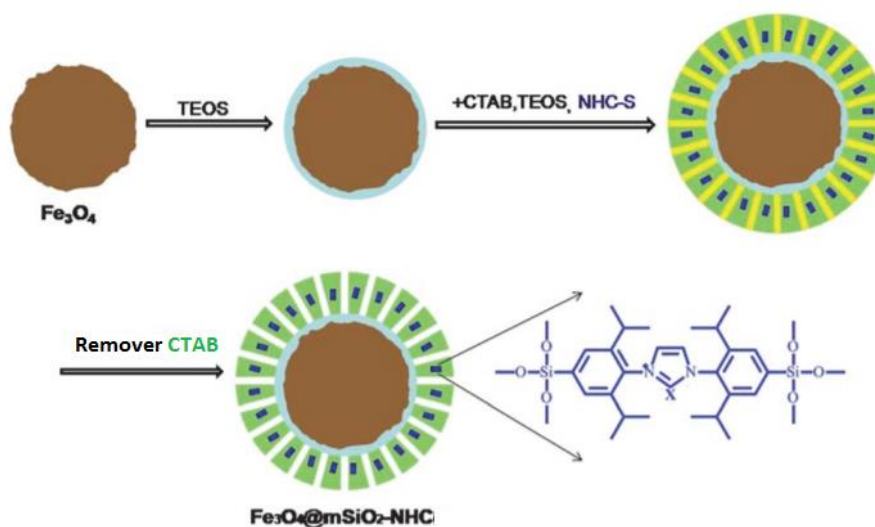


**Esquema 16.** Estrutura do nanocatalisador baseado num complexo precursor de paládio coordenado à superfície de nanopartículas de magnetite revestidas com sílica [ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_2@\text{Pd}(0)$ ].  
(adaptado de [97])

Os materiais mesoporosos de sílica constituem um grupo de materiais bastante utilizados em diversas reacções catalíticas devido à sua elevada área superficial, excelente afinidade química e fácil funcionalização devido à presença de grupos silanol na sua superfície. E a introdução de nanopartículas metálicas magnéticas na matriz de materiais mesoporosos de sílica permite a introdução de novas funcionalidades, contribuindo para um aumento da sua eficácia como catalisadores heterogéneos [86].

Os nanocatalisadores baseados em nanopartículas metálicas magnéticas imobilizadas em materiais mesoporosos são, também, utilizados em reacções de acoplamento.

Yang et al. coordenaram um carbeno heterocíclico baseado em paládio na superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro imobilizadas na superfície do material MCM-41 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2\text{-NHC}$ ) (Esquema 17) para aplicação como catalisador na reacção de acoplamento Suzuki-Miyaura de cloretos de arilo [98]. O catalisador apresentou uma elevada actividade catalítica no acoplamento de uma grande variedade de substratos e uma elevada reciclabilidade. Os autores verificaram também que, o catalisador foi mais activo do que o catalisador baseado no precursor de paládio coordenado directamente à superfície do MCM-41 (MCM-41-NHC).

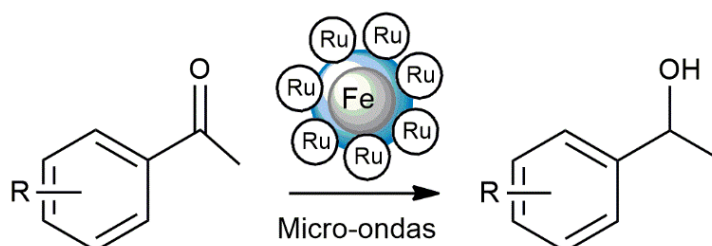


**Esquema 17.** Representação esquemática da síntese do catalisador  $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2\text{-NHC}$ , em que NHC representa um organosilano. (adaptado de [98])

As reacções de hidrogenação também representam uma das reacções químicas mais utilizadas em síntese orgânica devido às suas imensas aplicações na indústria. Os catalisadores homogéneos aplicados em reacções de hidrogenação são essencialmente de ródio, irídio, ruténio, níquel e paládio. Contudo, têm-se desenvolvido catalisadores heterogéneos para aplicação em reacções de hidrogenação visto serem susceptíveis de ser recuperados do meio reaccional [44].

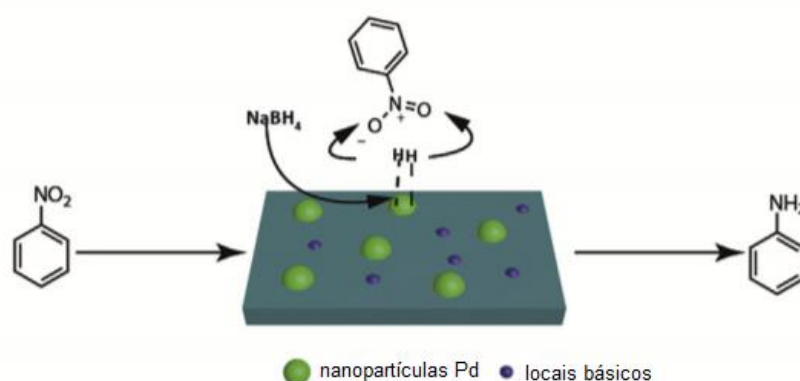
Em 2008 foi publicado o primeiro catalisador de ródio coordenado a nanopartículas magnéticas de magnetite revestidas com sílica para aplicação na hidrogenação do ciclohexeno [99]. O catalisador apresentou-se bastante activo ao longo de vinte ciclos catalíticos e facilmente recuperado devido às suas propriedades magnéticas, tendo sido possível reutilizá-lo.

Varma e colaboradores desenvolveram, também, um catalisador para aplicação em reacções de hidrogenação de compostos carbonílicos [100]. O catalisador foi sintetizado através da coordenação de ruténio à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\text{Ru}$ ) (Esquema 18). O catalisador mostrou-se bastante eficaz na hidrogenação de compostos de carbonilo sob a acção de radiação de micro-ondas, tendo-se observado a conversão completa dos substratos em menos de uma hora após o início da reacção.



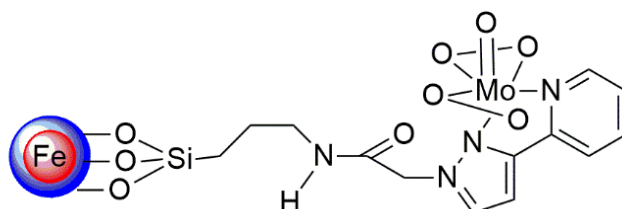
**Esquema 18.** Reacção de hidrogenação de compostos carbonílicos na presença de um catalisador de ruténio coordenado à superfície de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2/\text{Ru}$ ). (adaptado de [100])

Tendo em mente a importância a nível académico e industrial da hidrogenação de compostos nitrosos em aminas, Zhang e colaboradores desenvolveram um catalisador baseado em nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e de paládio (Pd) coordenadas à superfície de grafeno originando um catalisador magnético (C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pd) [101]. O catalisador magnético C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pd apresentou uma elevada actividade catalítica na hidrogenação de compostos nitrosos na presença de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como dador de hidrogénio à temperatura ambiente, possibilitando a formação de anilina com 99% de rendimento após apenas 30 minutos de reacção. Os autores constataram que uma das razões para a elevada actividade catalítica do catalisador deve-se ao facto de o mesmo apresentar uma elevada habilidade de absorção do substrato à sua superfície (Esquema 19). O catalisador C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pd foi facilmente recuperado do meio reaccional e reutilizado diversas vezes sem perda de actividade catalítica.



**Esquema 19.** Provável mecanismo da redução de nitroarenos pelo catalisador C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pd. (adaptado de [101])

Nomeadamente, Thiel e seus colaboradores prepararam um catalisador baseado num centro metálico de molibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Esquema 20) [102]. O catalisador apresentou uma actividade catalítica mais elevada do que um catalisador com o mesmo centro metálico coordenado à superfície do material mesoporoso MCM-41 quando aplicados na reacção de epoxidação de olefinas [102]



**Esquema 20.** Catalisador baseado num centro metálico de molibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). (adaptado de [102])

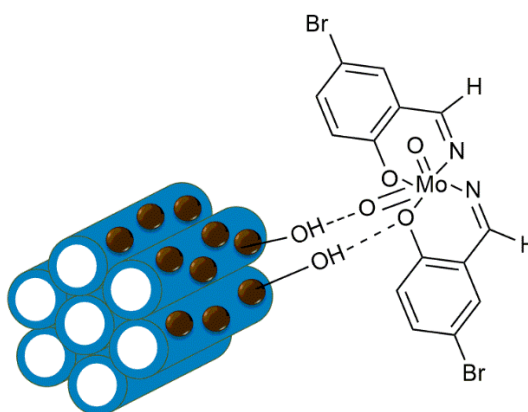
Ucoski et al procederam à imobilização de diferentes metaloporfirinas, catiónicas e neutras, na superfície de nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) revestidas com sílica recorrendo ao processo de sol-gel [103]. O catalisador desenvolvido foi aplicado na oxidação do cicloocteno,

ciclohexeno e ciclohexano utilizando iodosilbenzeno como fonte de oxigénio, tendo sido reutilizado em cinco ciclos catalíticos, não tendo sido observado uma redução no rendimento da reacção. Estes resultados confirmam que o catalisador pode ser recuperado do meio reaccional e reutilizado sem prejudicar a sua actividade catalítica.

A imobilização de nanopartículas em materiais mesoporosos de sílica tem-se revelado como um método eficaz de obtenção de catalisadores mais activos cataliticamente, bem como mais selectivos.

Foi sintetizado por Rode e seus colaboradores um catalisador com um centro metálico de titânio coordenado a nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica e previamente imobilizadas nos poros do material MCM-41 (Ti-MS) para aplicação na epoxidação do cicloocteno na presença de diferentes oxidantes, nomeadamente, peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) e de diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo e tolueno [104]. Os autores verificaram que o catalisador foi bastante activo na conversão do cicloocteno no correspondente epóxido (91% de conversão), sendo o epóxido o único produto da reacção na presença de tbhp como oxidante e, utilizando tolueno como solvente. O catalisador foi recuperado e reutilizado ao longo de oito ciclos catalíticos, mantendo a sua actividade catalítica constante e elevada.

Rayati e Abdolalian procederam à imobilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro nos poros do material mesoporoso MCM-41 e, subsequentemente, procederam à coordenação de um complexo precursor de dioxomolibdénio na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro formando ( $Fe_2O_3$ -MCM-41-Mo(O)<sub>2</sub>L) (Esquema 21) [105]. O catalisador foi aplicado na reacção de oxidação de olefinas na presença de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) como oxidantes. O catalisador foi bastante eficaz na oxidação do cicloocteno apresentando-se o epóxido como o produto unitário. A actividade catalítica e a selectividade do catalisador permaneceram, practicamente, constantes ao longo de seis ciclos catalíticos, não tendo ocorrido lixiviação do catalisador.



**Esquema 21.** Representação esquemática do catalisador desenvolvido por Rayati e Abdolalian baseado num complexo precursor de dioxomolibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro imobilizadas nos poros do MCM-41 ( $Fe_2O_3$ -MCM-41-Mo(O)<sub>2</sub>L). (adaptado de [105])

Zanardi e colaboradores procederam à síntese de dois catalisadores heterogéneos baseados em metaloporfirinas coordenadas a nanopartículas magnéticas de magnetite revestidas com sílica e imobilizadas à superfície da matriz de sílica do MCM-41 [106]. Os catalisadores foram aplicados na reacção de epoxidação do cicloocteno na presença de iodossilbenzeno como fonte de oxigénio. O catalisador inserido no material com tamanho de poros mais elevado foi o que apresentou uma actividade catalítica mais elevada e uma cinética de reacção mais rápida na epoxidação do cicloocteno, tendo-se obtido uma conversão de 93% ao fim de seis horas de reacção. Esta diferença no desempenho dos dois catalisadores deveu-se ao tamanho dos poros da matriz de sílica uma vez que, um tamanho de poros maior facilita a acessibilidade do substrato e do oxidante aos locais activos do catalisador que se encontra imobilizado na estrutura do MCM-41. O referido catalisador foi recuperado e reutilizado em diversos ciclos catalíticos, apresentando uma actividade catalítica elevada e, praticamente, constante ao longo de cinco ciclos catalíticos.

A aplicação de nanopartículas magnéticas em biocatálise surgiu devido à necessidade de desenvolvimento de catalisadores heterogéneos que possam contribuir para diminuir os problemas causados pela escassez dos combustíveis fósseis e pelo aquecimento global [44].

A decomposição da celulose é um dos processos de biorefinaria mais importantes para a produção de biocombustíveis e bioplásticos. A utilização de nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores tem-se revelado um método eficaz na decomposição da celulose devido à sua dispersão em solução aquosa, facilitando a interacção com a celulose, e consequentemente, obtém-se um elevado rendimento. Takagaki et al. funcionalizaram nanopartículas magnéticas de cobalto e óxido de ferro com grupos de ácido sulfónico e, verificaram que as mesmas são bastante activas na hidrólise de dissacarídeos (nomeadamente, sacarose e celobiose) e de polissacarídeos (nomeadamente, amido e celulose) sendo susceptíveis de serem facilmente recuperados do meio reaccional através de separação magnética [107].

## **1.6 Linhas orientadoras da dissertação**

A presente dissertação compreende vários capítulos onde são abordados diversos estudos com o objectivo de desenvolver catalisadores heterogéneos mais estáveis e eficientes para epoxidação de olefinas.

No presente capítulo (Capítulo 1) foi feita uma introdução aos temas abordados nesta dissertação, nomeadamente, desde a diferença entre catálise homogénea e catálise heterogénea até à importância da aplicação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e de materiais porosos em catálise de epoxidação, incluindo uma pequena abordagem sobre a relevância de catalisadores de molibdénio.

No Capítulo 2 descreveu-se a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes tamanhos e respectiva funcionalização com um ligando orgânico derivado do ácido isonicotínico e coordenação do fragmento metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ , que foi comprovada recorrendo a diversos métodos de caracterização. Estudou-se, ainda, a sua actividade catalítica em epoxidação de olefinas em diversas condições experimentais.

No Capítulo 3 descreveu-se a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recorrendo a dois procedimentos experimentais distintos de revestimento das mesmas com sílica, nomeadamente, um primeiro procedimento recorrendo apenas ao método de Stöber e um segundo procedimento recorrendo em simultâneo ao método de Stöber e à ultrasonicação. Após a funcionalização das nanopartículas com um ligando orgânico derivado do ácido 4-(difenílfosfina)benzóico e coordenação do mesmo centro metálico utilizados no capítulo anterior (Capítulo 2), estudou-se a influência do método de revestimento do núcleo das nanopartículas com sílica em catálise de epoxidação de olefinas.

No Capítulo 4 utilizou-se o método de impregnação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) numa matriz de sílica mesoporosa para a preparação de um nanocompósito mesoporoso magnético. O nanocompósito foi funcionalizado com um ligando orgânico derivado da biperidina ao qual foi coordenado um precursor de molibdénio (II)  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Comprovou-se a impregnação das nanopartículas magnéticas recorrendo às técnicas microscópicas adequadas e, estudou-se a actividade catalítica do nanocompósito magnético em catálise de epoxidação de olefinas.

No Capítulo 5 abordou-se a imobilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também numa matriz de sílica mesoporosa mas, desta vez, helicoidal, cuja helicidade foi comprovada através, novamente, das técnicas microscópicas adequadas. Em seguida, procedeu-se à imobilização do mesmo ligando orgânico e à coordenação do mesmo centro metálico utilizados no capítulo anterior (Capítulo 4). A actividade catalítica do nanocompósito mesoporoso helicoidal em catálise de epoxidação de olefinas foi estudada e comparada com a actividade catalítica do nanocompósito magnético abordado no capítulo anterior (Capítulo 4). Foi, ainda, dada especial atenção à estereoselectividade dos produtos.

No Capítulo 6 descreveu-se a funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com ruténio bem como o estudo da sua actividade catalítica em catálise de epoxidação de olefinas.

No Capítulo 7 foram efectuadas algumas considerações finais acerca da presente dissertação e no Capítulo 8 descreveram-se todos os detalhes experimentais das técnicas de caracterização

### *Nanopartículas metálicas magnéticas como suporte de catalisadores*

efectuadas, da síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dos ligandos orgânicos, dos complexos precursores de molibdénio e de ruténio e dos nanocompósitos mesoporosos. Encontram-se descritos também, os procedimentos e detalhes experimentais dos testes catalíticos efectuados.



**Capítulo 2**

---



	Página
<b><u>Capítulo 2</u></b>	
<b>2.1 Introdução</b>	39
<b>2.2 Síntese e caracterização do cloreto de isonicotinóilo (<i>inicCl</i>)</b>	41
<b>2.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (<i>NPM</i>)</b>	45
<b>2.4 Estudos Catalíticos</b>	52
2.4.1 Epoxidação de olefinas	52
2.4.2 Reutilização dos catalisadores <i>NPM<sub>11</sub>-Si-<i>inic</i>-Mo (7)</i> e <i>NPM<sub>30</sub>-Si-<i>inic</i>-Mo (8)</i>	58
2.4.3 Estabilidade dos catalisadores <i>NPM<sub>11</sub>-Si-<i>inic</i>-Mo (7)</i> e <i>NPM<sub>30</sub>-Si-<i>inic</i>-Mo (8)</i>	59
2.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)	61
2.4.5 Influência das nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores em catálise	63
<b>2.5 Conclusões</b>	64

## **2.1 Introdução**

A reacção de epoxidação de olefinas é considerada uma das reacções mais relevantes para a indústria devido à importância dos epóxidos na produção de diversos produtos como resinas, tintas e tensoactivos sendo, também, importantes intermediários na produção de produtos farmacêuticos [108] como, por exemplo, o óxido de estireno [109].

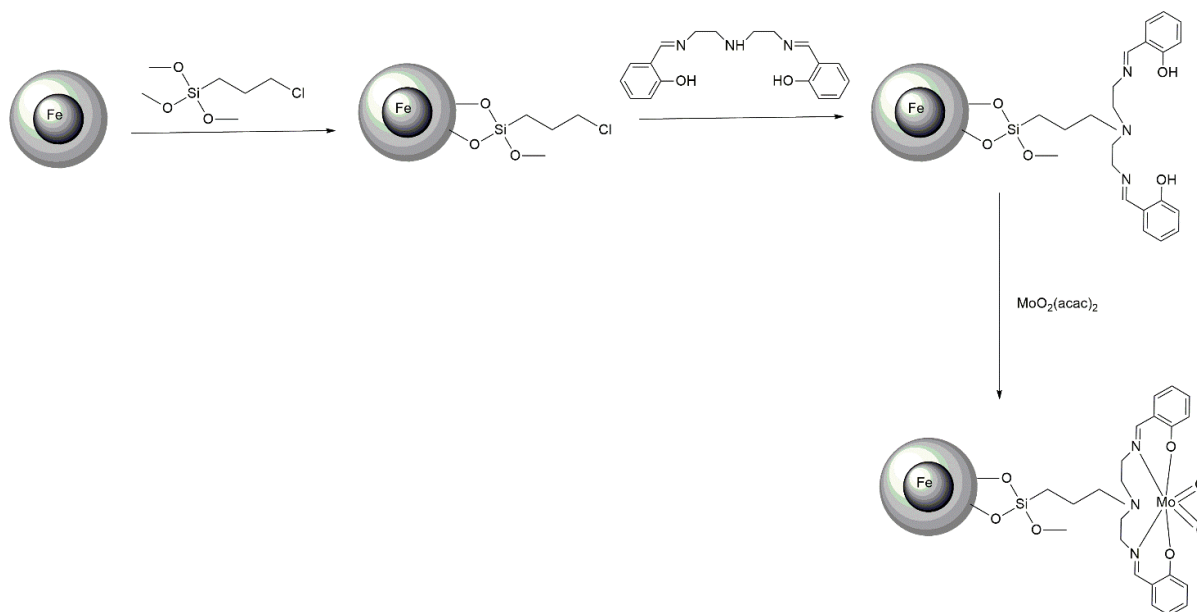
Têm sido aplicados, como catalisadores em reacções de epoxidação de olefinas, complexos baseados em metais de transição como o molibdénio, tungsténio e vanádio [108]. A utilização de complexos de molibdénio (II) como precursores na epoxidação de olefinas tem aumentado acentuadamente nos últimos anos [4]. Estes catalisadores apresentam uma elevada conversão para diversos tipos de olefinas, uma elevada reciclabilidade, são mais estáveis ao ar e fáceis de manusear, tornando-os promissores para aplicação em catálise.

Apesar dos catalisadores homogéneos apresentarem uma elevada actividade catalítica em reacções de epoxidação de olefinas, a catálise homogénea possui limitações como a difícil separação do catalisador dos produtos da reacção e a possível contaminação com resíduos do catalisador [108]. Deste modo, a procura de sistemas catalíticos com elevada actividade catalítica e estabilidade bem como facilidade de separação e recuperação do meio reaccional tem aumentado significativamente [40].

A utilização de catalisadores heterogéneos constitui uma alternativa às limitações apresentadas pelos catalisadores homogéneos possibilitando a separação e recuperação dos catalisadores [109].

Um dos métodos de heterogeneização de catalisadores homogéneos bastante desenvolvido nos últimos anos, consiste na imobilização de complexos de metais de transição em materiais de suporte, como por exemplo, nanopartículas magnéticas de óxido de ferro [108]. A elevada área superficial e a facilidade de separação e recuperação do meio reaccional através da aplicação de um campo magnético externo, torna as nanopartículas magnéticas um material de suporte de catalisadores homogéneos apropriado para aplicação em catálise heterogénea [110]. A imobilização de catalisadores homogéneos em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro possibilita a sua aplicação em catálise [111].

Um exemplo deste tipo de materiais resulta da funcionalização de nanopartículas magnéticas de magnetite com uma base de Schiff e posterior coordenação de um centro metálico de molibdénio,  $[\text{Mo}(\text{acac})_2]$  para aplicação na epoxidação de olefinas na presença de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) e hidroperóxido de cumeno (chp) como oxidantes (Esquema 22) [112]. O catalisador heterogéneo demonstrou uma elevada actividade catalítica na conversão do *cis*-cicloocteno, tanto na presença de tbhp como de chp. A reutilização do catalisador permitiu verificar que o mesmo permaneceu bastante activo na conversão do substrato ao longo de diversos ciclos catalíticos.



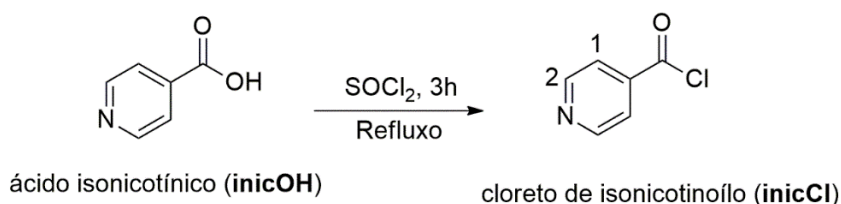
**Esquema 22.** Funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com uma base de Schiff e posterior coordenação de um centro metálico de molibdénio (adaptado de [112]).

Outros estudos baseados na aplicação de complexos homogéneos cataliticamente activos imobilizados em nanopartículas magnéticas como material de suporte em epoxidação de olefinas demonstraram que é possível obterem-se catalisadores que apresentam uma actividade catalítica e selectividade elevadas [102, 113, 114].

No presente capítulo descreve-se a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes tamanhos (tamanho médio de 11 e 30 nm) que, posteriormente, foram revestidas com uma densa camada de sílica conferindo-lhes estabilidade e possibilitando, em simultâneo, a derivatização da sua superfície. Assim, tendo em atenção as referidas vantagens, fez-se reagir as nanopartículas magnéticas com um ligando derivado do ácido isonicotínico e, subsequentemente, procedeu-se à coordenação do fragmento metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando mencionado. Comprovou-se a preparação das nanopartículas magnéticas através de técnicas espectroscópicas e microscópicas adequadas. A actividade catalítica das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro derivatizadas foi testada em catálise de epoxidação de olefinas.

## 2.2 Síntese e caracterização do cloreto isonicotinoílo (*inicCl*)

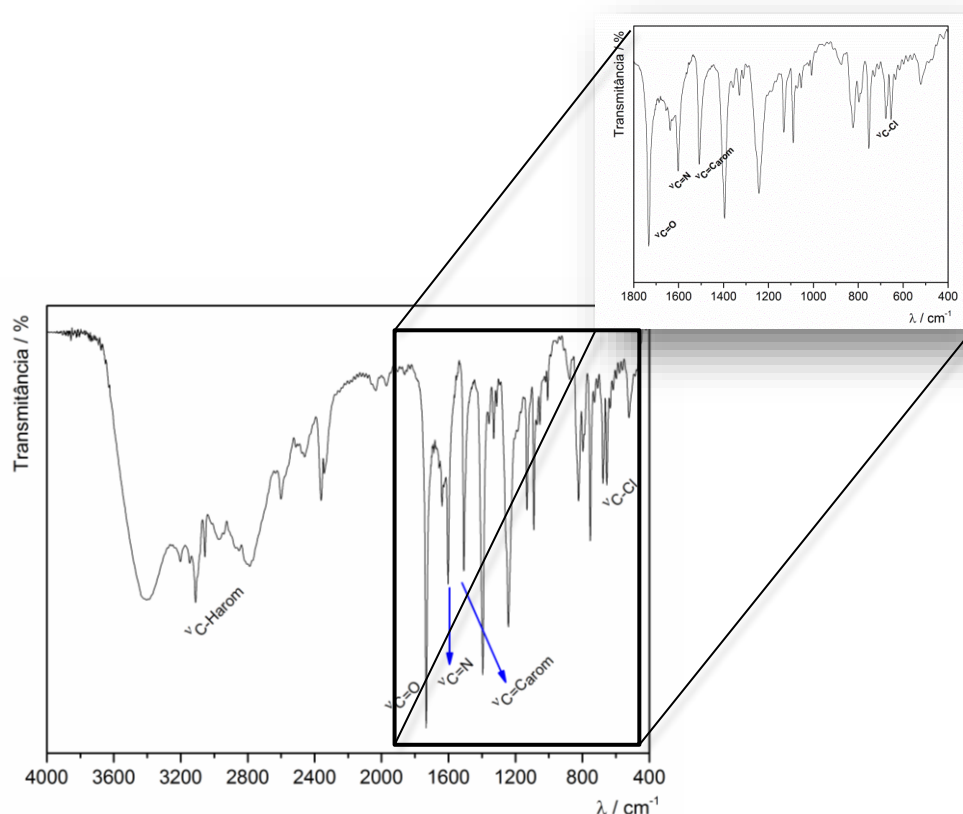
O cloreto de isonocotinoílo (**inicCl**) foi preparado com um rendimento de 98%, a partir da reacção entre o ácido isonicotínico (**inicOH**) e cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) de acordo com um procedimento experimental descrito na literatura conforme apresentado no Esquema 23 [114, 116].



**Esquema 23.** Síntese do cloreto de isonicotinoílo (**inicCl**)

Para a formação do ligando **inicCl**, o cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) reage com o grupo hidróxido do ácido carboxílico transformando-o no cloreto de acilo correspondente, que é bastante reactivo.

A formação do ligando **inicCl** foi confirmada através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Observou-se no espectro uma banda a  $1734\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{C}=\text{O}$  do grupo carbonilo, bem como bandas a  $753\text{ cm}^{-1}$  e  $677\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu\text{C}-\text{Cl}$  do ligando, características do grupo cloreto de acilo presente no ligando. Observaram-se, ainda, bandas características do anel heteroaromático, nomeadamente, uma a  $3112\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos  $\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ , uma a  $1507\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos  $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$  e, uma a  $1603\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{C}=\text{N}$  (Figura 10).

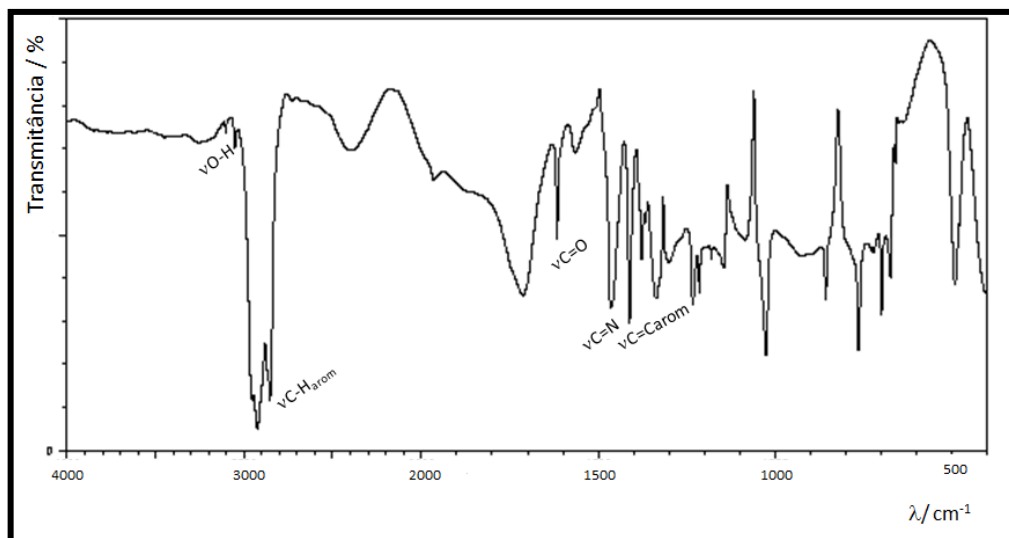


**Figura 10.** Espectro de FTIR do cloreto de isonicotínoilo (**inicCl**) (espectro central). A figura mostra também uma ampliação da zona 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  (espectro superior) onde se podem observar bandas características do composto.

Em simultâneo, ocorre o desaparecimento da banda característica do grupo hidróxilo do ácido isonicotínico (**inicOH**) a cerca de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (atribuída ao modo  $\nu\text{O-H}$ ) do espectro do ligando **inicCl**, quando em comparação com o espectro do ácido **inicOH** (Figura 11).

O espectro do ácido isonicotínico (**inicOH**) apresenta, ainda, uma banda característica do modo de vibração  $\nu\text{C=O}$  do grupo carbonilo a  $1712 \text{ cm}^{-1}$  do ácido carboxílico, bem como bandas características do anel heteroaromático a  $3104 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1515 \text{ cm}^{-1}$  e  $1615 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos de vibração  $\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$  e  $\nu\text{C=C}_{\text{arom}}$  e  $\nu\text{C=N}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos permitiram-nos concluir que a síntese do ligando foi realizada com sucesso.



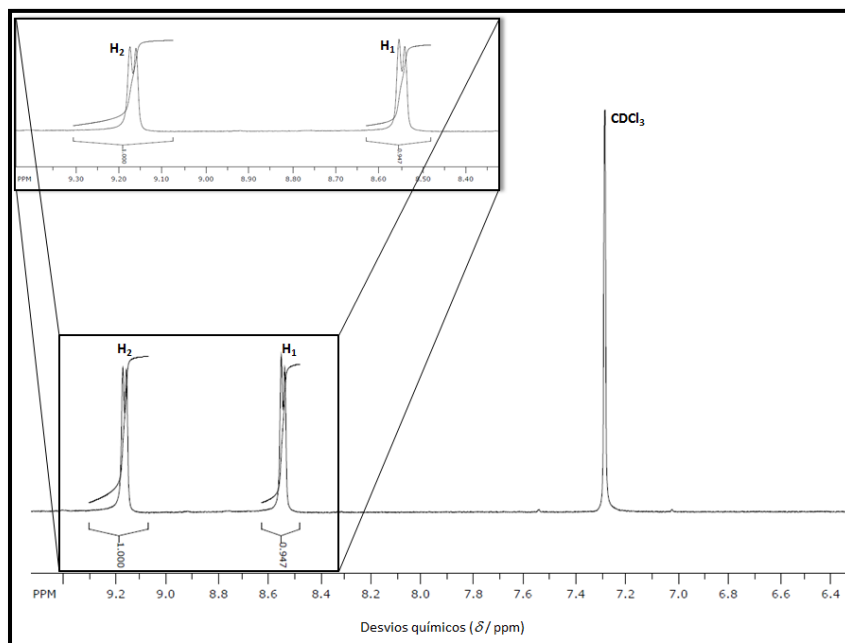
**Figura 11.** Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do ácido isonicotínico (inicOH) (editado de: [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi))

Caracterizou-se o ligando **inicCl**, também, por ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN). No espectro verificou-se a presença de dois dubletos com desvios químicos de 9.17 e 8.55 ppm, atribuídos aos prótons do anel heteroaromático do ligando ( $\text{H}_2$  e  $\text{H}_1$ , respectivamente) (Figura 12).

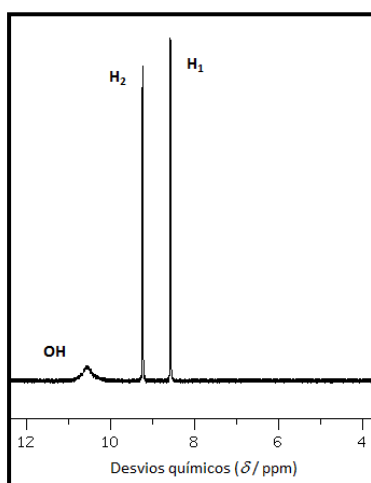
Os desvios químicos obtidos apresentam valores diferentes dos observados no espectro do ácido carboxílico correspondente (inicOH) (Figura 13) cujos sinais surgem a 9.24 e 8.58 ppm ( $\text{H}_2$  e  $\text{H}_1$ , respectivamente). Observa-se, também, um pico a cerca de 11.00 ppm atribuído ao próton do grupo hidróxilo do ácido carboxílico (Tabela 1). No espectro do ligando **inicCl** não se detectou a presença do referido pico, permitindo-nos concluir que a síntese do ligando foi realizada com sucesso.

**Tabela 1.** Desvios químicos de  $^1\text{H}$  RMN do ácido isonicotínico (inicOH) e do cloreto de isonicotinoílo (**inicCl**).

$\delta$ (ppm)	$\text{H}_1$	$J_1$ (Hz)	$\text{H}_2$	$J_2$ (Hz)	$\text{OH}$
<i>inicOH</i>	8.58	-----	9.24	-----	11.00
<i>inicCl</i>	8.55	5.6	9.17	5.2	-----



**Figura 12.** Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) do ligando cloreto de isonicotinoílo (**inicCl**) utilizando como solvente  $\text{CDCl}_3$ .



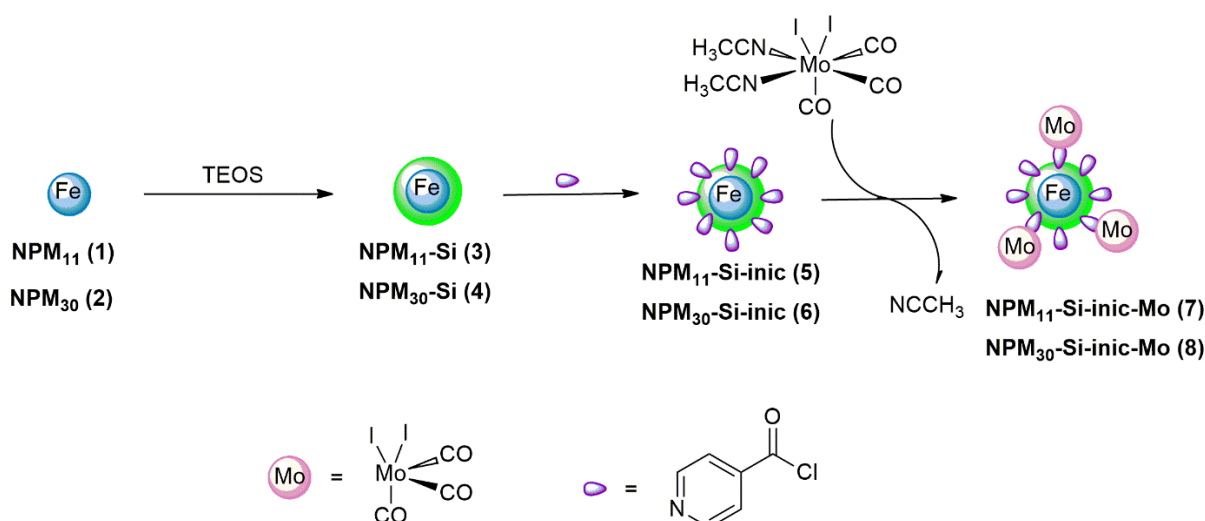
**Figura 13.** Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) do ácido isonicotínico (**inicOH**). (editado de: [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi))

### 2.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPM)

Sintetizaram-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com 11 nm e 30 nm de diâmetro **NPM<sub>11</sub>** (1) e **NPM<sub>30</sub>** (2), respectivamente] recorrendo aos métodos de co-precipitação utilizando cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III) na presença de amónia sob atmosfera inerte para preparar as nanopartículas de maior diâmetro **NPM<sub>30</sub>** (2) [102] e de redução seguida de precipitação para preparar as nanopartículas de menor diâmetro **NPM<sub>11</sub>** (1) [117].

Uma vez sintetizadas, as mesmas foram estabilizadas com ácido oleico que é adsorvido pelas nanopartículas por adsorção química, revestindo as partículas à superfície com uma camada simples. O ácido oleico foi utilizado para evitar oxidação da superfície das nanopartículas [41, 118].

Revestiram-se as nanopartículas com uma densa camada de sílica, utilizando ortossilicato de tetraetilo (TEOS) como fonte de sílica e amónia como agente hidrolisante originando **NPM<sub>11</sub>-Si** (3) e **NPM<sub>30</sub>-Si** (4). A camada de sílica tem como função proteger o núcleo de ferro bem como fornecer os grupos Si-OH à superfície das nanopartículas para posterior funcionalização. Derivatizaram-se, em seguida, os grupos Si-OH presentes na superfície das nanopartículas através da imobilização do ligando **inicCl**, previamente sintetizado, formando **NPM<sub>11</sub>-Si-inic** (5) e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic** (6). Uma vez imobilizado o ligando, procedeu-se à reacção dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic** (5) e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic** (6) com um complexo precursor de molibdénio, [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] formando **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo** (7) e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo** (8), respectivamente. A via sintética adoptada encontra-se representada no Esquema 24.



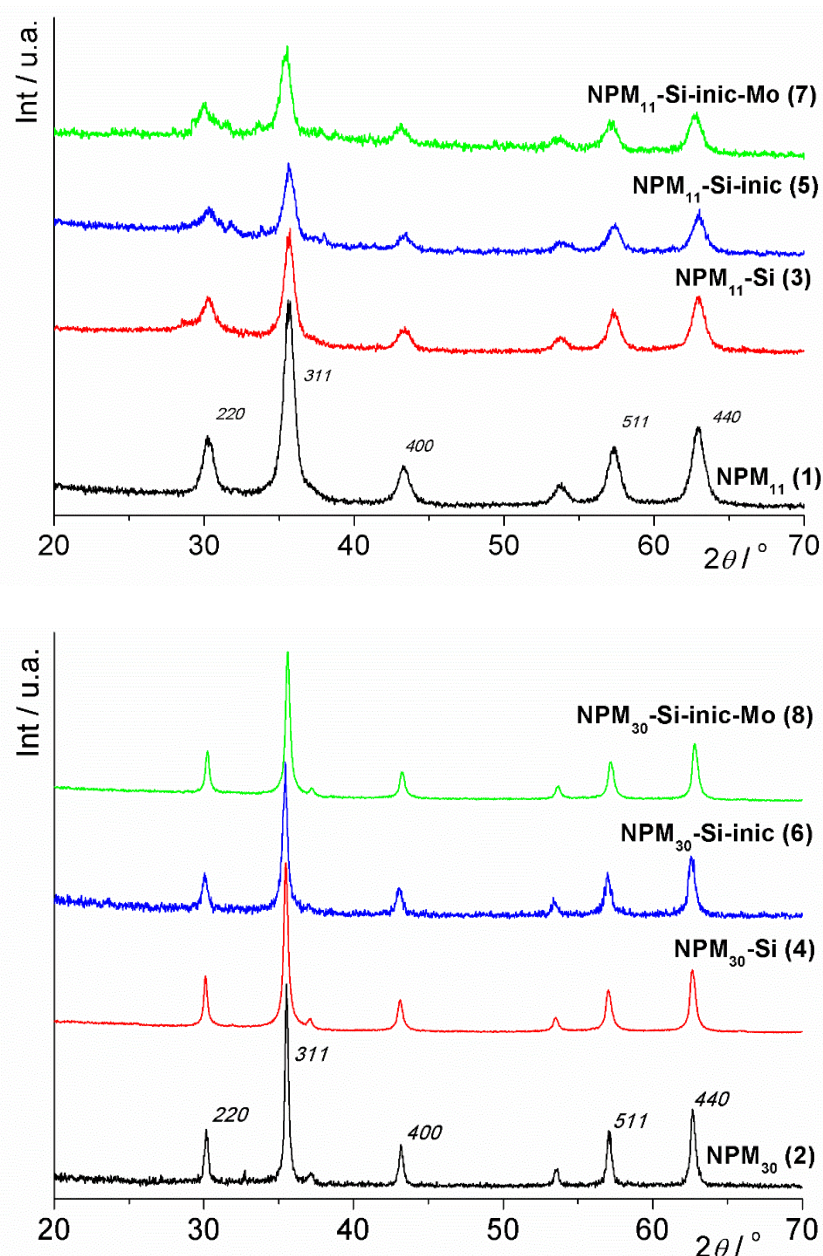
**Esquema 24.** Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro derivatizadas com um precursor de Mo(II).

Todos os materiais foram convenientemente caracterizados por difracção de raios-X de pós (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM), espectroscopia Mössbauer de <sup>57</sup>Fe e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Recorreu-se, ainda, a estudos de análise elementar.

Os estudos de análise elementar efectuados tiveram como objectivo a determinação da quantidade de ligando imobilizado nos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6)** bem como a determinação da quantidade de metal presente nos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**. Os resultados demonstraram que o conteúdo de azoto (N) nos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6)** é cerca de 2.28% e 1.69%, respectivamente. Assumindo que todo o teor de azoto provém do ligando, isto corresponde a uma quantidade de cerca de 1.73 e 1.28 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, de ligando imobilizado à superfície das nanopartículas. Em relação à quantidade de metal, verificou-se que as nanopartículas magnéticas **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** contêm aproximadamente 0.57% e 0.37% em massa de molibdénio (Mo), correspondendo a 0.230 mmol<sub>Mo</sub> g<sup>-1</sup> e 0.150 mmol<sub>Mo</sub> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados revelam que o conteúdo de molibdénio é inferior à quantidade de ligando numa razão de ligando-metal de 7.5 e 8.5 para **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, respectivamente. Estes resultados permitem-nos concluir que, provavelmente, o complexo de molibdénio se encontra coordenado a dois ligandos. Esta conclusão é sustentada pelo facto de não se observarem, no espectro de FTIR, as bandas correspondentes aos modos  $\nu_{C\equiv N}$  dos ligandos acetonitrilo presentes no complexo precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]. Uma situação semelhante foi observada aquando da imobilização do centro metálico [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>] em hidrotalcite previamente intercalada com um derivado do ácido picolínico, conforme descrito na literatura [119].

O padrão do difractograma de raios-X de pós (XRD) das nanopartículas **NPM<sub>11</sub> (1)** e **NPM<sub>30</sub> (2)** exhibe picos de difracção característicos da estrutura da magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Figura 14).

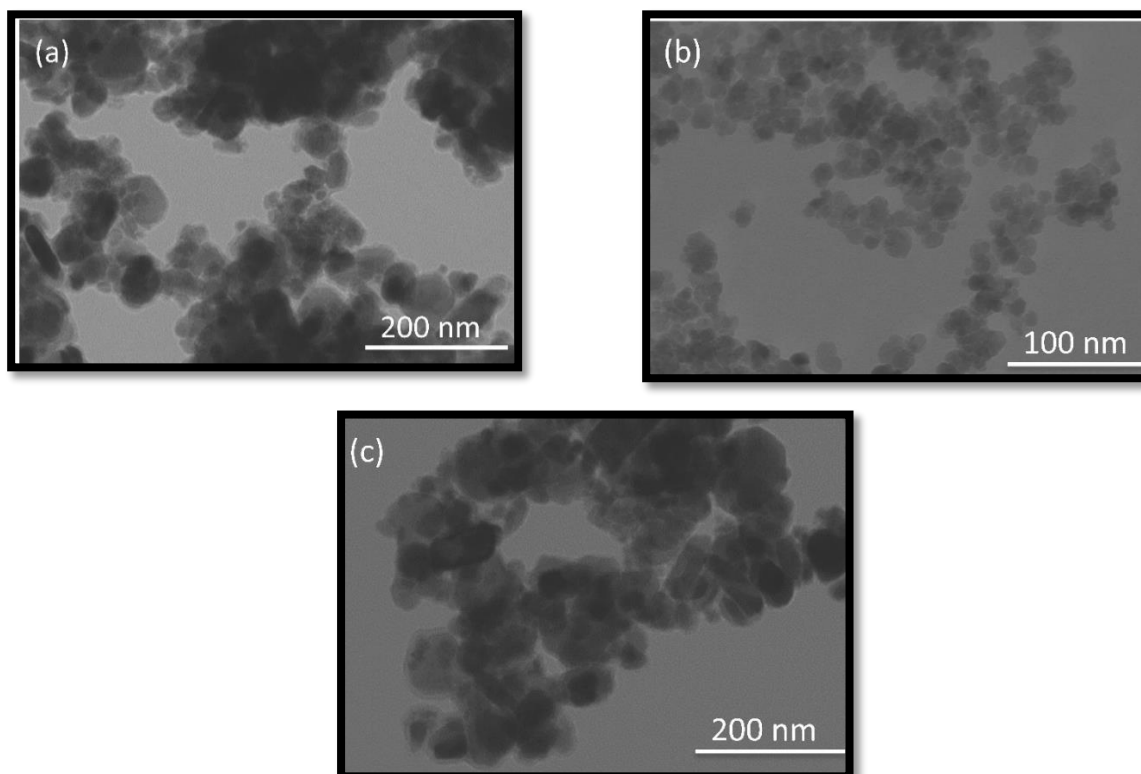
Após as reacções com a sílica, com o ligando e com o precursor metálico, os difractogramas apresentam as mesmas reflexões, indicando que a estrutura da magnetite se manteve intacta ao longo de todo o processo de derivatização das nanopartículas. Foi, também, possível a partir dos difractogramas das nanopartículas **NPM<sub>11</sub> (1)** e **NPM<sub>30</sub> (2)** e recorrendo à equação de Debye-Scherrer, estimar o diâmetro das partículas verificando-se que as mesmas apresentam um diâmetro de cerca de 11 e 30 nm, respectivamente.



**Figura 14.** Padrão de difração de raios-X de pós dos materiais  $\text{NPM}_{30}$  (2),  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$  (4),  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic}$  (6) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$  (8) (inferior), bem como dos materiais  $\text{NPM}_{11}$  (1),  $\text{NPM}_{11}\text{-Si}$  (3),  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic}$  (5) e  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$  (7) (superior). Encontra-se, ainda, presente na figura a indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

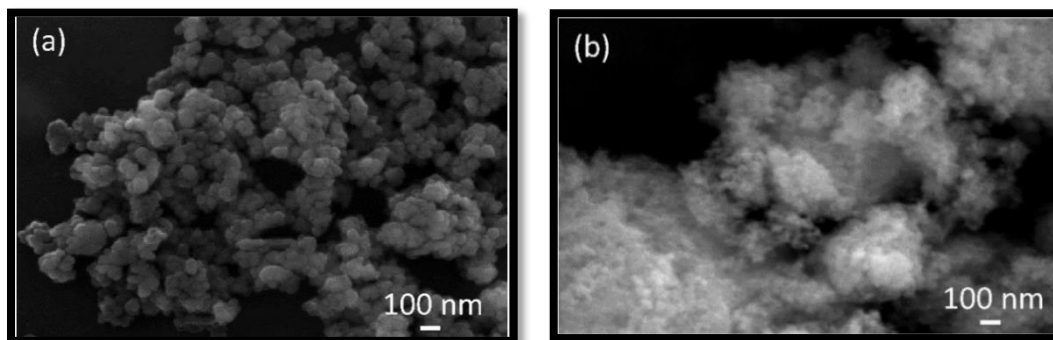
Recorreu-se à microscopia electrónica de transmissão (TEM) com o objectivo de analisar a morfologia das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro  $\text{NPM}_{30}$  (2) e  $\text{NPM}_{11}$  (1) (Figura 15 a. e b.). Verificou-se que as nanopartículas de magnetite são uniformes com um diâmetro de cerca de 30 nm e 11 nm. Estas conclusões estão em conformidade com as conclusões obtidas a partir dos difractogramas de raios-X, como discutido anteriormente. As imagens de TEM das nanopartículas revestidas com sílica,  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$  (4) (Figura 15 c.), revelam que o núcleo se encontra uniformemente revestido pela camada de sílica. A presença desta densa camada de sílica previne a lixiviação e a alteração do estado de oxidação do ferro presente no núcleo em

posteriores reacções e, ainda, auxilia na coordenação de ligandos adequados. Em ambos os casos, observou-se uma certa uniformidade na distribuição do tamanho das partículas, embora as mesmas apresentem alguma aglomeração. Observou-se, ainda que, a estrutura do núcleo das nanopartículas permaneceu intacta ao longo de todo o processo de derivatizações, tal como era esperado, conforme confirmado anteriormente pela difracção de raios-X.



**Figura 15.** Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) dos materiais **NPM<sub>30</sub> (2)** (a), **NPM<sub>11</sub> (1)** (b) e **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (c).

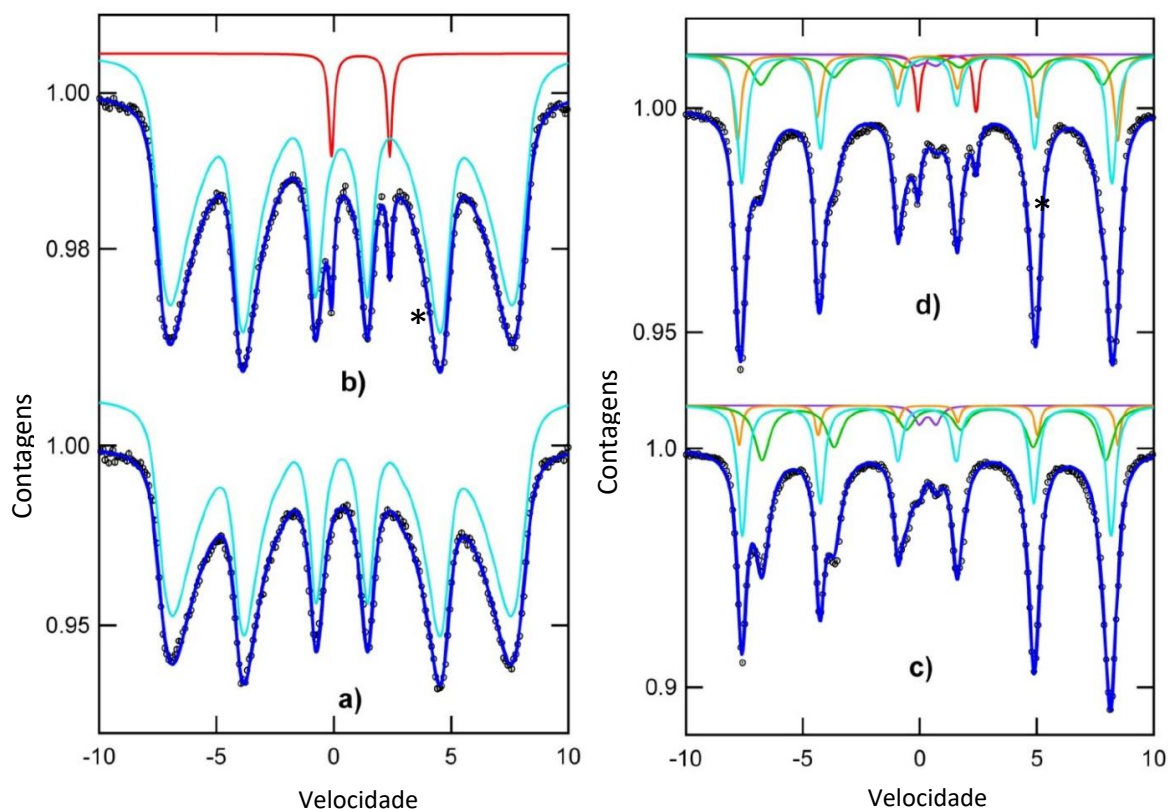
A caracterização através de microscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiu observar que as nanopartículas **NPM<sub>30</sub> (2)** (Figura 16 a.) exibem conjuntos de partículas agregadas com uma superfície rugosa. Após o revestimento com sílica, as partículas **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (Figura 16 b.) exibem uma superfície lisa com uma morfologia esponjosa, confirmando o sucesso do revestimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com sílica. Observou-se, ainda, um aumento da agregação das nanopartículas após a imobilização do ligando e coordenação do precursor metálico.



**Figura 16.** Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) dos materiais **NPM<sub>30</sub> (2)** (a) e **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (b).

Os espectros de Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** (b) e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (d) são similares aos materiais de partida, **NPM<sub>11</sub> (1)** (a) e **NPM<sub>30</sub> (2)** (c) e são apresentados na Figura 17 a-d. O espectro das nanopartículas **NPM<sub>11</sub> (1)** apresenta um sexteto largo resolvido apenas através de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ), com um valor médio de 39 T e um desvio isomérico (IS) de 0.34 mm/s. Estes valores são característicos de pequenas partículas de magnetite, mais concretamente, magnetite oxidada com a fórmula  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , em que  $x$  diminui com o aumento do diâmetro das nanopartículas [116]. O espectro das nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** (Figura 17 b.) apresenta elevadas semelhanças com o espectro das nanopartículas **NPM<sub>11</sub> (1)** (Figura 17 a.), excepto, em relação à presença de 3.1% de um dubleto quadrupolar bem-definido com parâmetros hiperfinos característicos de Fe(II) [(IS) = 1.1 m/s e desdobramento quadrupolar (QS) = 2.5 mm/s). A presença desta pequena fracção de impurezas de Fe(II) deve-se à redução de uma parte de óxido de ferro aquando da presença de Mo(II). O espectro das nanopartículas **NPM<sub>30</sub> (2)** (Figura 17 c.) corresponde a um espectro típico de nanopartículas de  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  de maiores dimensões. O espectro apresenta três sextetos, sendo que dois deles correspondem a locais tetraédricos (IS  $\approx$  0.30 mm/s e  $B_{\text{hf}} \approx$  48 T) e a locais octaédricos (IS  $\approx$  0.60 mm/s e  $B_{\text{hf}} \approx$  45 T) e o terceiro corresponde à magnetite oxidada (IS  $\approx$  0.33 mm/s e  $B_{\text{hf}} \approx$  50 T), conforme descrito na literatura para nanopartículas magnéticas com tamanhos semelhantes [117, 120].

Foi, ainda, identificada na amostra **NPM<sub>30</sub> (2)** a presença de uma pequena impureza de Fe(III) paramagnético (3%). A amostra **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (Figura 17 d.) apresenta um espectro semelhante aos restantes mas, tal como ocorre para a amostra **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)**, observou-se a presença de impurezas de Fe(II) (2,8%), sendo explicado pela reacção de oxidação entre as nanopartículas e o Mo(II).

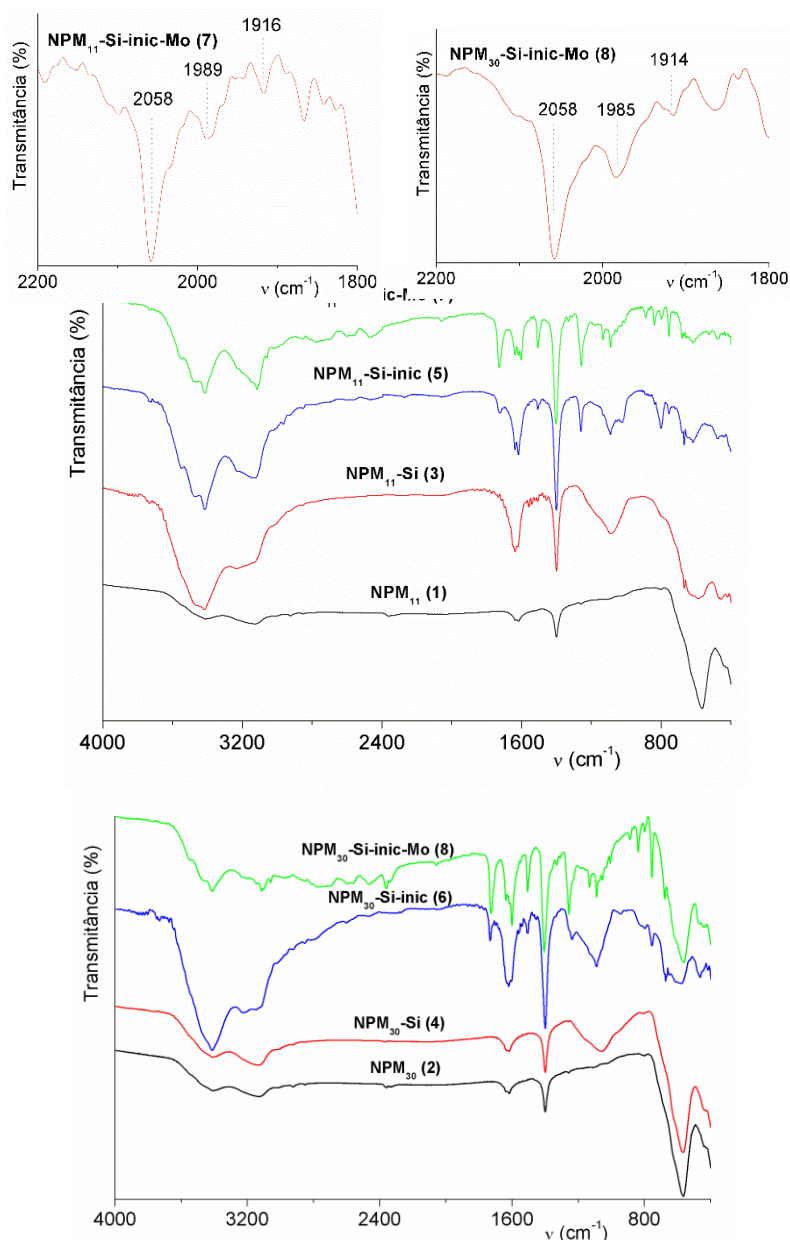


**Figura 17.** Espectros de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a 290 K dos materiais  $\text{NPM}_{11}$  (1) (a),  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$  (7) (b),  $\text{NPM}_{30}$  (2) (c) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$  (8) (d).

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 18) de ambos os materiais  $\text{NPM}_{11}$  (1) e  $\text{NPM}_{30}$  (2) apresentam uma banda a  $565\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{Fe-O}$ . Surgem, também, bandas largas a  $2920\text{ cm}^{-1}$ , a  $2852\text{ cm}^{-1}$  (modos  $\nu\text{C-H}$ ), a  $1618\text{ cm}^{-1}$  (modo  $\nu\text{C=O}$ ) e a  $1402\text{ cm}^{-1}$  (modo  $\nu\text{C=C}$ ) devido à presença do ácido oleico que actua como agente estabilizador. Após o revestimento das nanopartículas com sílica formando os materiais  $\text{NPM}_{11}\text{-Si}$  (3) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$  (4), observou-se o aparecimento de uma nova banda larga e intensa a  $1067\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos  $\nu\text{Si-O}$  [121]. Após a reacção com o ligando, os espectros de FTIR dos novos materiais  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic}$  (5) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic}$  (6) apresentam uma banda a  $1734\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração do grupo carbonilo ( $\nu\text{C=O}$ ) bem como uma banda a  $3010\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$  características do ligando **inic**. Detectou-se, também, a presença de bandas atribuídas aos modos  $\nu\text{C=N}$  a  $1638\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu\text{C=C}_{\text{arom}}$  a  $1602\text{ cm}^{-1}$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$  indicando que o ligando **inic** se encontra imobilizado à superfície das nanopartículas de ambos os materiais, Figura 18.

A coordenação do fragmento organometálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando **inic** deu origem aos materiais  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$  (7) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$  (8). Os espectros de FTIR dos referidos materiais apresentam algumas alterações na região de número de onda entre  $1800$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ , expressas principalmente na alteração da intensidade das bandas. As referidas mudanças fornecem fortes evidências da coordenação e preservação do núcleo  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  devido à presença de bandas atribuídas aos modos  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ , deslocados em relação ao complexo precursor  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (observadas a  $2072$ ,  $2016$  e  $1921\text{ cm}^{-1}$  [122] entre  $2100$  e  $1900\text{ cm}^{-1}$  como se pode observar na imagem superior da Figura 18. Para o material  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$

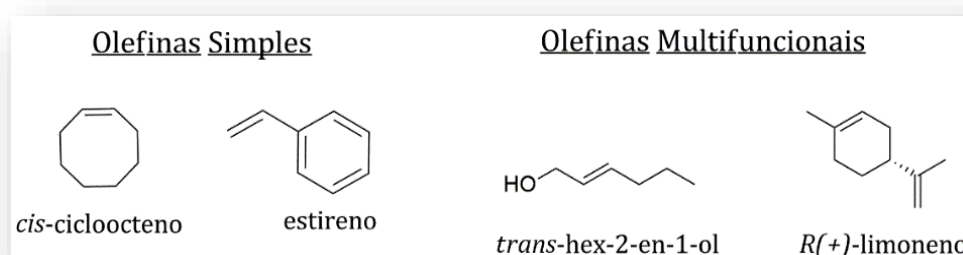
(7) as bandas dos carbonilos metálicos surgem a 2058, 1985 e 1914  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que, para o material **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** as referidas bandas surgem a 2058, 1989 e 1916  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 18. A posição das bandas revelou estar em concordância com resultados obtidos para compostos semelhantes apresentados na literatura [123]. Mais, ainda, a ausência das bandas atribuídas ao modo  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  a cerca de 2300  $\text{cm}^{-1}$  bem como o desvio das bandas atribuídas aos modos  $\nu\text{C}=\text{O}$  em relação às bandas correspondentes do complexo precursor, permitiu concluir que o fragmento  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  se encontra coordenado a dois ligandos, estando de acordo com as conclusões obtidas a partir dos dados da análise elementar, conforme discutido anteriormente.



**Figura 18.** Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais derivatizados de **NPM<sub>11</sub> (1)** (superior) e **NPM<sub>30</sub> (2)** (inferior). As imagens superiores mostram ampliações da região dos modos de vibração de  $\nu\text{C}=\text{O}$  para os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**.

## 2.4 Estudos Catalíticos

Testaram-se as nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** como catalisadores na reacção de epoxidação de olefinas utilizando dois tipos diferentes de substratos. O primeiro tipo de substratos consiste em olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno, enquanto que, o segundo tipo é referente a olefinas multifuncionais, nomeadamente, *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno (Esquema 25). As reacções catalíticas foram realizadas utilizando hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp em decano) como fonte de oxigénio recorrendo a diferentes solventes, nomeadamente, diclorometano, acetonitrilo, tolueno e decano, a diferentes temperaturas, nomeadamente, 328, 353, 383 e 393 K.



**Esquema 25.** Olefinas utilizadas como substratos nas reacções catalíticas de epoxidação.

Efectuaram-se testes sem recorrer à utilização de catalisador e apenas na presença de agente oxidante e, verificou-se que não ocorreu uma conversão significativa do substrato, visto que, apenas 3% do substrato *cis*-cicloocteno foi convertido numa reacção a 383 K em tolueno.

### 2.4.1 Epoxidação de olefinas

Na catálise de oxidação do *cis*-cicloocteno, ambos os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** catalisaram selectivamente a oxidação do substrato no epóxido correspondente, não ocorrendo formação de quaisquer sub-produtos (Tabela 2, linhas 1-10). A excelente selectividade pode ser, em parte, explicada pela baixa tendência que o *cis*-cicloocteno tem para a abertura do respectivo anel do epóxido [124].

O catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** apresentou um melhor desempenho catalítico nos testes realizados a 353 K com diclorometano e tolueno em relação ao catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (Tabela 2, linha 3). O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** foi bastante eficaz a baixa temperatura (328 K) usando diclorometano como solvente, dado que, cerca de metade do substrato foi convertido no epóxido correspondente apenas após 2 h de reacção (Tabela 2, linha 6). Ao aumentar a temperatura da reacção, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** foi mais eficaz na conversão do substrato *cis*-cicloocteno obtendo-se valores próximos de 100% para os testes efectuados a 383 K (Tabela 2, linha 9) e 393 K (Tabela 2, linha 10).

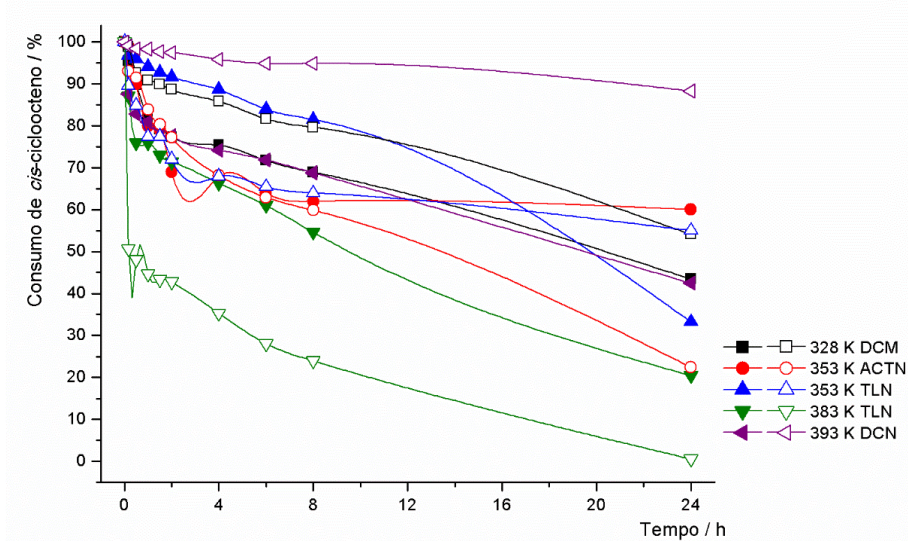
**Tabela 2.** Catálise de oxidação de olefinas simples utilizando **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** como catalisadores.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[c]</sup> (%)
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	57	100
2			ACTN	353	60	100
3			TLN	353	67	100
4			TLN	383	79	100
5			DCN	393	58	100
6		DCM	328	46 <sup>[d]</sup>	100	
7		ACTN	353	78	100	
8		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	TLN	353	45	100
9		TLN	383	99	100	
10		DCN	393	96	100	
11		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	75	21 <sup>[e]</sup>
12			ACTN	353	96	6 <sup>[e]</sup>
13			TLN	353	99	6 <sup>[e]</sup>
14			TLN	383	99	19 <sup>[e]</sup>
15			DCN	393	98	95 <sup>[e]</sup>
16		DCM	328	75	21 <sup>[e]</sup>	
17		ACTN	353	98	86 <sup>[e]</sup>	
18		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	TLN	353	98	4 <sup>[e]</sup>
19		TLN	383	100	24 <sup>[e]</sup>	
20		DCN	393	39	26 <sup>[e]</sup>	

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Após 2 h de reacção; [e] Ocorre formação de benzaldeído como sub-produto/produto maioritário.

O perfil cinético da epoxidação do *cis*-cicloocteno revela que o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** apresenta uma cinética de reacção mais rápida à temperatura de 393 K, como se pode observar na Figura 19. Para as restantes condições reaccionais e para ambos os catalisadores as cinéticas de reacção foram semelhantes. Observou-se, ainda que, inicialmente a reacção foi muito rápida indicando que a espécie oxidante activa se formou logo após a adição do oxidante (tbhp) ao meio reaccional. Progressivamente, a velocidade da reacção diminuiu, o que pode resultar da formação de *terc*-butanol (*t*-BuOH) que compete com o oxidante (tbhp) na coordenação ao centro metálico de molibdénio [125-127].

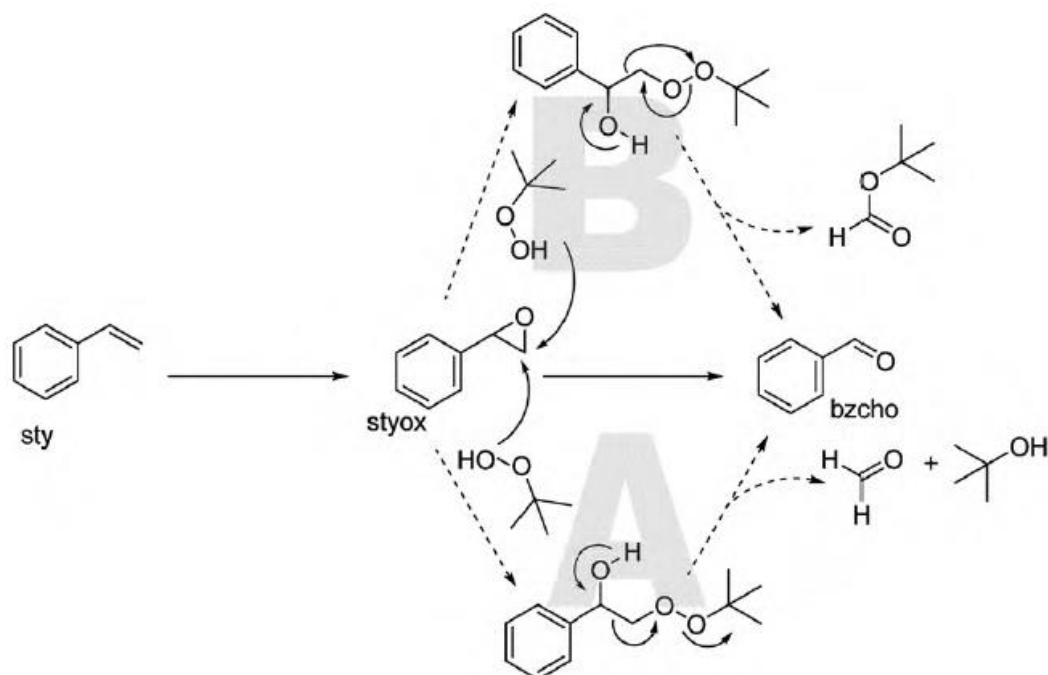
Thiel *et al.* mostraram que condições reaccionais semelhantes às testadas neste capítulo, nomeadamente, a utilização de acetonitrilo e tolueno como solventes às temperaturas de 353 K e 383 K, não são as mais apropriadas para um desempenho eficaz de um catalisador baseado em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na epoxidação do *cis*-cicloocteno [102]. Contudo, a aplicação dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, desenvolvidos neste trabalho, na epoxidação do *cis*-cicloocteno nas condições reaccionais utilizadas por Thiel *et al.* revelaram-se as condições adequadas para a obtenção de uma conversão elevada do substrato.



**Figura 19.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** (símbolos fechados) e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (símbolos abertos) nas diferentes condições reaccionais testadas.

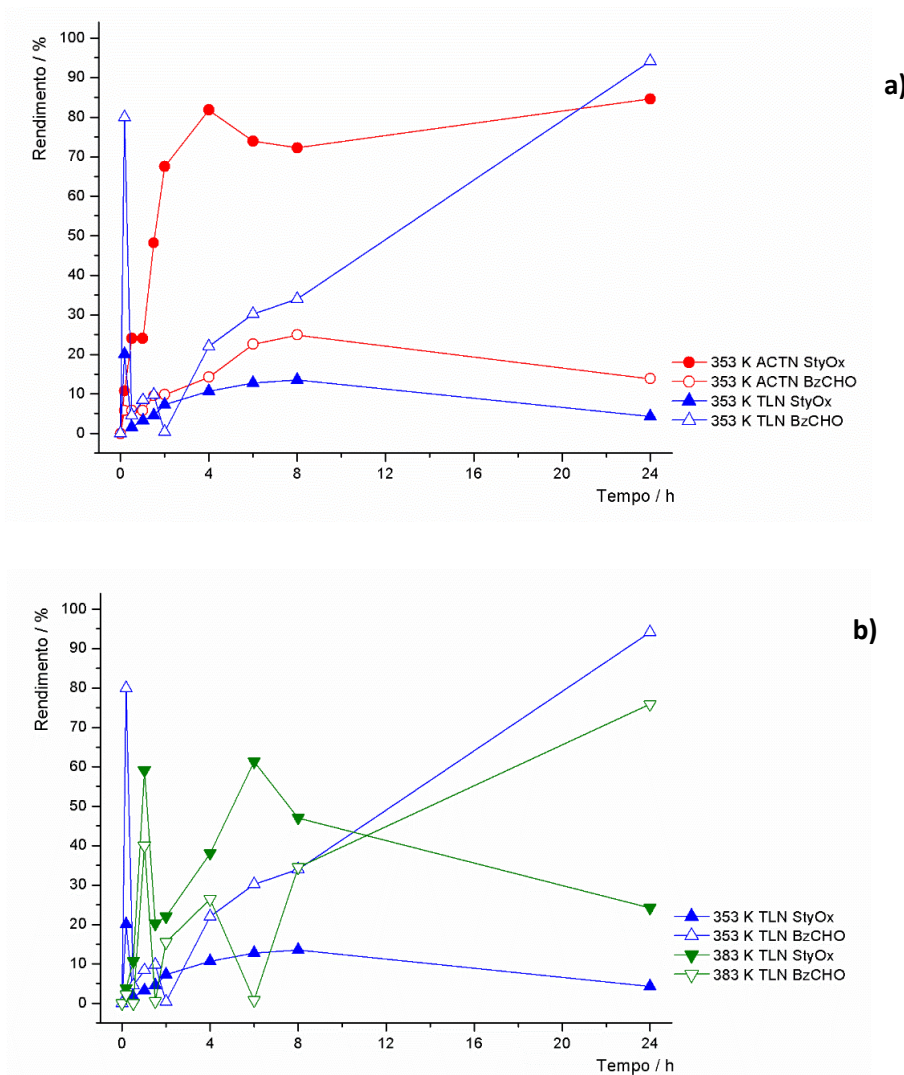
A conversão do estireno foi bastante eficiente quando realizada na presença de qualquer um dos catalisadores (Tabela 2, linhas 11-20). Contudo a selectividade para o epóxido mostrou-se bastante reduzida, sendo o produto maioritário o benzaldeído. A formação de benzaldeído resulta de um mecanismo de clivagem oxidativa da ligação C-C do epóxido, originando benzaldeído e formaldeído conforme apresentado no mecanismo A do Esquema 26 [128, 129]. Como não foi detectada a formação de formaldeído mas de *terc*-butilformato e 2-(*terc*-butilperoxi)-1-feniletanol, foi proposto o mecanismo B, derivado de A, de modo a racionalizar a presença dos produtos mencionados [8].

Nos ensaios apresentados neste capítulo obteve-se maioritariamente óxido de estireno no ensaio a 393 K com decano como solvente (95% de selectividade) na presença do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e a 353 K com acetonitrilo na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**. O desempenho do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** é idêntico ao apresentado por catalisadores semelhantes cuja selectividade para o benzaldeído é mais elevada a temperaturas mais baixas e um aumento da temperatura da reacção favorece a formação do epóxido [130]. O desempenho do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** foi melhor do que o geralmente observado para este tipo de catalisadores tendo-se obtido uma elevada selectividade para o epóxido (86%) a uma temperatura mais baixa (353 K).



**Esquema 26.** Mecanismo de clivagem oxidativa do epóxido do estireno na presença de hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp).

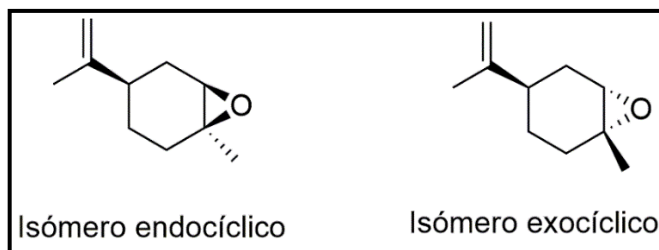
Analisando a variação do rendimento para o óxido de estireno e para o benzaldeído na epoxidação do estireno ao longo de 24 horas de reacção na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, observou-se que a 353 K e na presença de acetonitrilo como solvente, o produto maioritário foi o epóxido (Figura 20, a.). Contudo, à mesma temperatura mas alterando o solvente para tolueno observou-se a formação maioritária do epóxido até às 2 horas de reacção que, após este tempo foi convertido em benzaldeído tornando-se no produto maioritário (Figura 20, a.). O mesmo foi observado a 383 K, também, na presença de tolueno como solvente (Figura 20 b.). Este facto poderá dever-se ao excesso de oxidante, tbhp, no meio reaccional que após a conversão total do substrato, continua a reagir com o epóxido formando benzaldeído [32, 131]. E, em relação ao tempo de reacção, verificou-se que menor tempo de reacção favorece a formação maioritária de epóxido sendo concordante com estudos descritos na literatura [131].



**Figura 20.** Rendimento para o óxido de estireno (StyOx) e benzaldeído (BzCHO) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes (a) e à temperatura de 353 K e 383 K com tolueno como solvente (b).

Testaram-se, ainda, os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** na epoxidação de outro grupo de olefinas, nomeadamente, olefinas multifuncionais, nomeadamente, o *R(+)*-limoneno e o *trans*-hex-2-en-1-ol.

O *R(+)*-limoneno é um substrato com duas ligações insaturadas C=C, logo poderá ocorrer a formação de dois epóxidos diferentes: o isómero endocíclico e o isómero exocíclico (Figura 21). No, entanto, o isómero endocíclico foi o único isómero obtido quando se usaram ambos os catalisadores em alguns dos testes catalíticos realizados (Tabela 3, linhas 1-10).



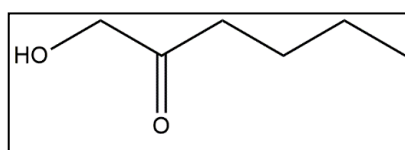
**Figura 21.** Estrutura dos isómeros endocíclico e exocíclico do epóxido do *R(+)*-limoneno.

Observando os resultados presentes na Tabela 3, é possível verificar que existem algumas exceções que revelam que o epóxido endocíclico não é o único produto formado, tendo-se obtido o produto  $\beta$ -terpineol (o produto álcool) que, em alguns casos é o produto maioritário. Este facto é evidente nos testes efectuados com o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** à temperatura 353 K para ambos os solventes utilizados (Tabela 3, linhas 2 e 3) e para o **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** a 328 K em diclorometano (Tabela 3, linha 6). Apesar destas observações, a oxidação do *R(+)*-limoneno deu origem a valores de conversão bastante elevados para ambos os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, alcançando cerca de 100% de conversão na maioria dos testes realizados. A única excepção surge para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** a 393 K em decano, cuja conversão foi de apenas 32% após o primeiro ciclo catalítico e com uma para o epóxido de 82% (Tabela 3, linha 10).

A selectividade para o epóxido foi elevada na maioria dos ensaios efectuados com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** com selectividades entre 82% e 97% (Tabela 3, linhas 7-10). Nos ensaios com o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** obteve-se uma selectividade para o epóxido moderada a baixa em todos os ensaios realizados.

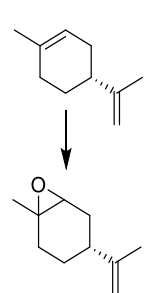
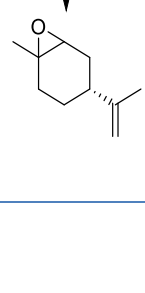
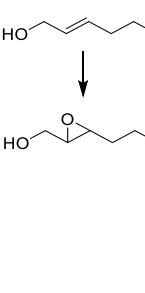
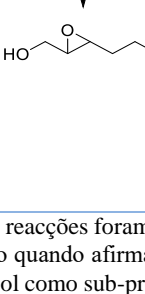
Testou-se, ainda, a eficiência dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol e, verificou-se que ambos os catalisadores convertem o substrato no epóxido correspondente de uma forma muito eficiente, visto que as conversões foram bastante elevadas (superior a 90%), para a maioria dos casos (Tabela 3, linhas 11-20).

A selectividade também foi elevada para todas as temperaturas testadas. Contudo, o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** apresenta uma actividade catalítica mais elevada a uma temperatura mais elevada (383 K) ao utilizar-se tolueno como solvente, tendo ocorrido a formação de epóxido apenas uma hora após o início da reacção (96% de selectividade para o epóxido) (Tabela 3, linha 14). Após este período de tempo, ocorreu a degradação do epóxido formando a  $\alpha$ -hidroxicetona correspondente (Figura 22). Estes resultados são concordantes com dados da literatura para catalisadores de molibdénio coordenado à superfície de nanopartículas magnéticas [110].



**Figura 22.**  $\alpha$ -hidroxicetona correspondente ao substrato *trans*-hex-2-en-1-ol.

**Tabela 3.** Catálise de epoxidação de olefinas multifuncionais utilizando **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** como catalisadores.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	99	72 <sup>[d]</sup>
2			ACTN	353	90	35 <sup>[d]</sup>
3			TLN	353	91	34 <sup>[d]</sup>
4			TLN	383	91	55 <sup>[d]</sup>
5			DCN	393	95	63 <sup>[d]</sup>
6		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	DCM	328	93	43 <sup>[d]</sup>
7			ACTN	353	62	91 <sup>[d]</sup>
8			TLN	353	97	88 <sup>[d]</sup>
9			TLN	383	99	97 <sup>[d]</sup>
10			DCN	393	32	82 <sup>[d]</sup>
11		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	100	100 <sup>[e]</sup>
12			ACTN	353	93	94 <sup>[f]</sup>
13			TLN	353	93 <sup>[g]</sup>	95 <sup>[g],[f]</sup>
14			TLN	383	95 <sup>[h]</sup>	96 <sup>[h],[f]</sup>
15			DCN	393	50	80 <sup>[f]</sup>
16		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	DCM	328	98	100
17			ACTN	353	93	96 <sup>[f]</sup>
18			TLN	353	88	96 <sup>[f]</sup>
19			TLN	383	91 <sup>[g]</sup>	94 <sup>[f],[e]</sup>
20			DCN	393	92 <sup>[g]</sup>	98 <sup>[f]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorre formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto; [e] Após 8 h de reacção; [f] Para valores de “Select.” < 100%, ocorre formação da  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto; [g] Após 2 h de reacção; [h] Após 1 h de reacção.

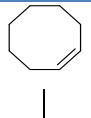

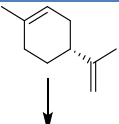
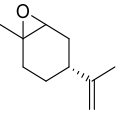
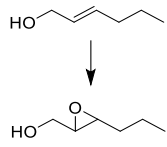
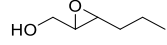
#### 2.4.2 Reutilização dos catalisadores NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7) e NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)

Estudou-se, ainda, a reciclabilidade dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (Tabela 4).

Na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno à temperatura de 383 K ambos os catalisadores mantiveram a sua actividade catalítica ao longo de quatro ciclos catalíticos (Tabela 4, linhas 3 e 6). Para as restantes temperaturas testadas, os catalisadores perderam alguma da sua actividade catalítica logo após o primeiro ciclo. Na reacção com o *R*(+)-limoneno, ambos os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** mantiveram a actividade catalítica bastante elevada (conversões acima de 90%) mesmo após os quatro ciclos, para todas as temperaturas testadas (Tabela 4, linhas 7-12). Ambos os catalisadores foram muito eficientes na conversão do substrato *trans*-hex-2-en-1-ol ao longo dos quatro ciclos, principalmente, à temperatura elevada 383 K usando tolueno como solvente (Tabela 4, linhas 15 e 18) o que demonstra a sua robustez. Ocorreu formação de epóxido ao fim de poucas horas de reacção após quatro ciclos catalíticos, como se pode observar na Tabela 4 (linhas 14, 15, 17 e 18).

Os resultados de reciclagem para o substrato estireno não são apresentados visto que o produto maioritário das reacções foi o benzaldeído em detrimento do epóxido pretendido, como discutido anteriormente.

**Tabela 4.** Testes de reciclagem dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** em catálise de epoxidação de olefinas.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conversão <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	57/28/13/2
2			TLN	353	67/45/39/38
3			TLN	383	79/100/99/99
4		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	DCM	328	46 <sup>d</sup> /35/11/36
5			TLN	353	45/10/9/6
6			TLN	383	99/70/98/100
7		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	99/99/93/96
8			TLN	353	91/91/94/93
9			TLN	383	91/96/95/83
10		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	DCM	328	93/96/94/98
11			TLN	353	97/99/98/98
12			TLN	383	99/90/98/95
13		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	DCM	328	100/99/64/38
14			TLN	353	93 <sup>[d]</sup> /93 <sup>[e]</sup> /94 <sup>[f]</sup> /85 <sup>[d]</sup>
15			TLN	383	95 <sup>[g]</sup> /95 <sup>[g]</sup> /90 <sup>[h]</sup> /94 <sup>[h]</sup>
16		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	DCM	328	98/63/32/29
17			TLN	353	88/82/82/92
18			TLN	383	91 <sup>[i]</sup> /91 <sup>[d]</sup> /95 <sup>[d]</sup> /94 <sup>[h]</sup>

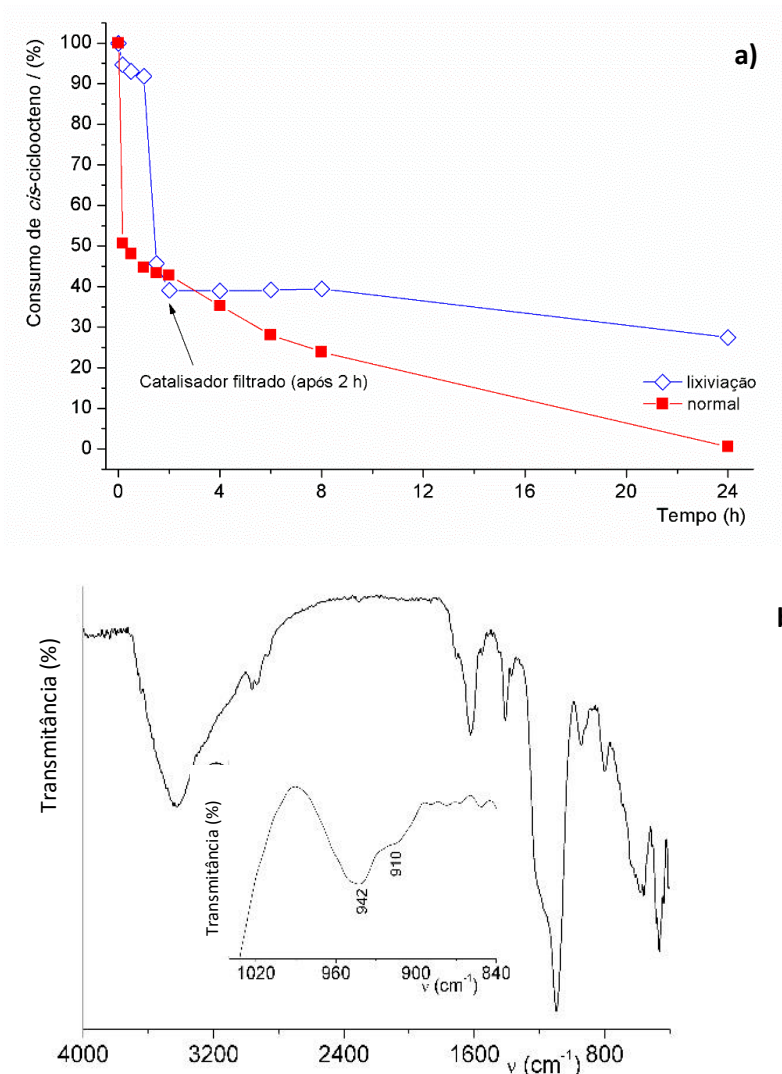
[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbp) e 1mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1°-4°); [d] Após 2 h de reacção; [e] Após 6 h de reacção; [f] Após 4 h de reacção; [g] Após 1 h de reacção; [h] Após 1,5 h de reacção; [i] Após 8 h de reacção;

#### 2.4.3 Estabilidade dos catalisadores NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7) e NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)

A estabilidade do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** na lixiviação das espécies activas para o meio reaccional foi, também, alvo de estudo. Ao realizar-se um ciclo catalítico removeu-se o catalisador após duas horas de reacção e deixou-se prosseguir a mesma sem a presença do catalisador à temperatura de 383 K com acetonitrilo como solvente. Verificou-se que, num ciclo catalítico efectuado na presença do catalisador (24 horas), o substrato foi quase totalmente consumido (Figura 23 a., linha vermelha). Contudo, no ciclo catalítico em que se procedeu à remoção do catalisador após duas horas de reacção, a quantidade de substrato mantém-se constante até cerca de 8 horas de reacção sofrendo, em seguida, uma diminuição ao fim de 24 horas de reacção (Figura 23 a., linha azul). Estes resultados permitem-nos concluir que a reacção torna-se praticamente inexistente após a remoção do catalisador do meio reacção, indicando que praticamente não existe lixiviação do metal para o meio reaccional.

Podemos, assim, concluir que o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-*inic*-Mo (8)** estudado neste capítulo é um catalisador heterogéneo robusto.

Procedeu-se, ainda, à análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do catalisador recuperado após as duas horas de reacção (Figura 23 b.). Constata-se que o espectro obtido apresenta as bandas características das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro bem como do ligando *inic* sendo, semelhante ao espectro do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-*inic*-Mo (8)**, apresentado anteriormente.



**Figura 23. a)** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno a 383 K com tolueno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-*inic*-Mo (8)**: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional após 2 horas de reacção através da acção de um íman) (**linha azul**); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (**linha vermelha**). **b)** Espectro de FTIR do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-*inic*-Mo (8)** recuperado após um ciclo catalítico a 383 K. A ampliação mostra a região dos modos de vibração  $\nu$ Mo=O.

As bandas correspondentes aos modos  $\nu\text{C-H}$  não sofreram qualquer alteração e surgem duas novas bandas a  $942\text{ cm}^{-1}$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos  $\nu\text{Mo=O}$  características do molibdénio no estado de oxidação VI, visto que, aquando da reacção de catálise de epoxidação, ocorre a oxidação do molibdénio do estado de oxidação II [Mo(II)] para o estado de oxidação VI [Mo(VI)], razão pela qual não se observam as bandas características do modo de vibração  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  presente no precursor de Mo(II) (Figura 23).

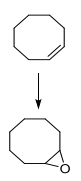
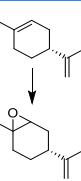
#### 2.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)

Os resultados obtidos para estes catalisadores foram muito promissores e foi então testar-se a eficiência do catalisador em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula do oxidante, o hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp), para a olefina. Realizaram-se estudos para os substratos *cis*-cicloocteno e *R*(+)-limoneno a duas temperaturas diferentes, nomeadamente, 353 K e 383 K, com tolueno como solvente. Estas condições reaccionais foram escolhidas devido ao bom desempenho de ambos os catalisadores, **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, como se pode observar nos resultados de catálise com os substratos *cis*-cicloocteno e o *R*(+)-limoneno (Tabelas 3 e 4).

As condições normalmente usadas numa reacção catalítica foram 200 mol% do oxidante hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) em relação à olefina, uma vez que estudos descritos na literatura demonstraram que uma maior concentração de oxidante possibilita uma cinética de reacção mais rápida e resultados mais satisfatórios [96, 132].

Assim, de modo a estudar a influência da quantidade de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) na epoxidação de olefinas na presença de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como catalisador, adicionou-se a cada reacção diferentes quantidades de oxidante, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol% de tbhp (Tabela 5). Na epoxidação do *cis*-cicloocteno a 353 K ambos os catalisadores não foram muito eficientes na conversão do substrato, independentemente da quantidade de oxidante adicionada originando conversões que variam entre 37% e 67% (Tabela 5, linhas 1 e 3). Contudo, o aumento da temperatura da reacção conduziu a uma conversão do substrato mais elevada mesmo na presença de uma concentração de tbhp mais baixa (Tabela 5, linhas 2 e 4). O catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** apresentou uma maior actividade catalítica na presença de uma menor quantidade de oxidante, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol%, a uma temperatura mais elevada (Tabela 5, linha 2). Estes resultados demonstram que o catalisador poderá tornar os processos catalíticos mais eficientes e ambientalmente mais amigáveis.

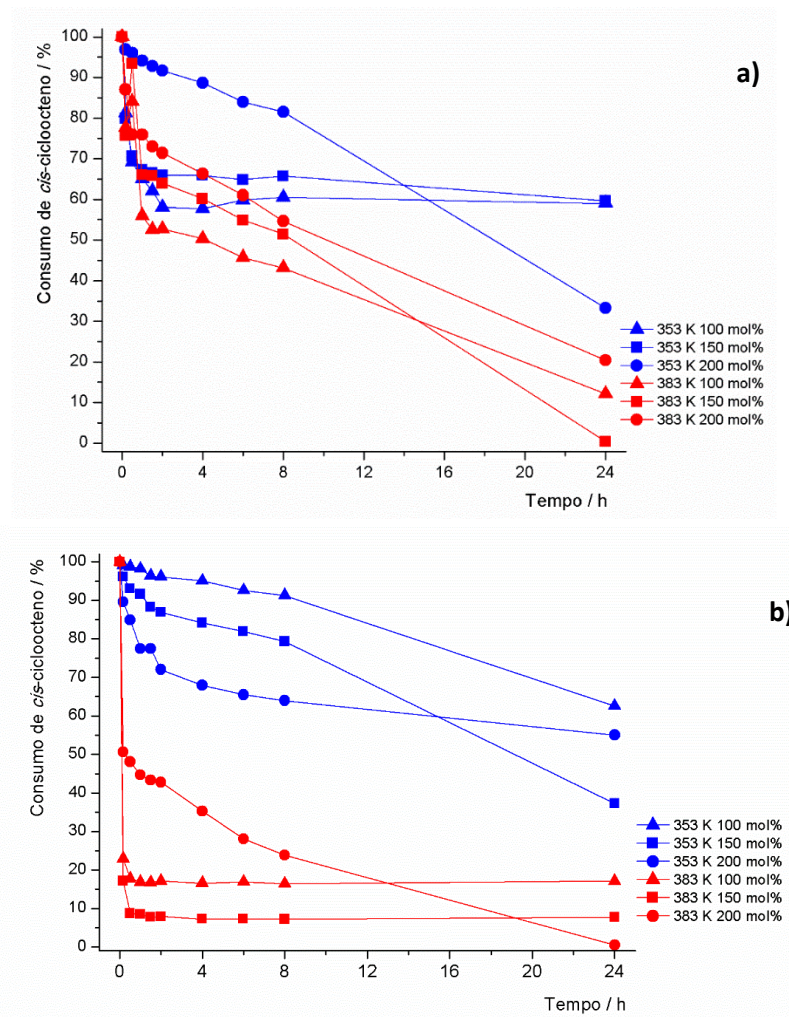
**Tabela 5.** Epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *R*(+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)			Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)		
				100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	353	41	40	67	100	100	100
2			383	88	100	79	100	100	100
3		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	353	37	63	45	100	100	100
4			383	83	92	99	100	100	100
5		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)</b>	353	35	46	91	30 <sup>[e]</sup>	35 <sup>[e]</sup>	34 <sup>[e]</sup>
6			383	73	81	91	92 <sup>[e]</sup>	95 <sup>[e]</sup>	55 <sup>[e]</sup>
7		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	353	39	37	97	86 <sup>[e]</sup>	90 <sup>[e]</sup>	88 <sup>[e]</sup>
8			383	79	66	99	90 <sup>[e]</sup>	93 <sup>[e]</sup>	97 <sup>[e]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de quantidades variáveis de mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo e 100 mol% de substrato; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100% [d] Valores representam a quantidade mol% de tbhp utilizado; [e] Ocorreu formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências.

Testou-se ainda a influência da quantidade de oxidante no desempenho dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** na reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno. A quantidade de tbhp presente na reacção provou ser determinante para a eficiência do catalisador para ambos os catalisadores em ambas as temperaturas testadas, na medida em que, a sua actividade catalítica, em regra, aumenta com o aumento da concentração de oxidante (Tabela 5, linhas 5-8).

Ao analisar o perfil cinético de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de diferentes quantidades de oxidante (Figura 24), observa-se que a concentração de oxidante também influencia a cinética das reacções. Nomeadamente, para o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** (Figura 24 a.) a cinética da reacção é mais rápida ao utilizar-se uma menor quantidade de tbhp, para ambas as temperaturas. Em relação ao catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (Figura 24 b.) a cinética da reacção sofre alterações bastante significativas ao variar a quantidade de oxidante, na medida em que, a uma temperatura elevada, a formação do epóxido é mais rápida e eficaz para 100 mol% ou 150 mol% de tbhp quando comparado com a quantidade de 200 mol%.



**Figura 24.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença dos catalisadores  $\text{NPM}_{11}\text{-Si-inic-Mo}$  (7) (a) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$  (8) (b) com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp).

#### 2.4.5 Influência das nanopartículas magnéticas como suporte de catalisadores em catálise

De forma a verificar como as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro influenciam o desempenho do catalisador funcionando como material de suporte, testaram-se as nanopartículas  $\text{NPM}_{30}$  (2) como catalisadores na epoxidação do *cis*-cicloocteno, e comparou-se o desempenho das nanopartículas com o catalisador do  $\text{NPM}_{30}\text{-Si-inic-Mo}$  (8) (Tabela 6).

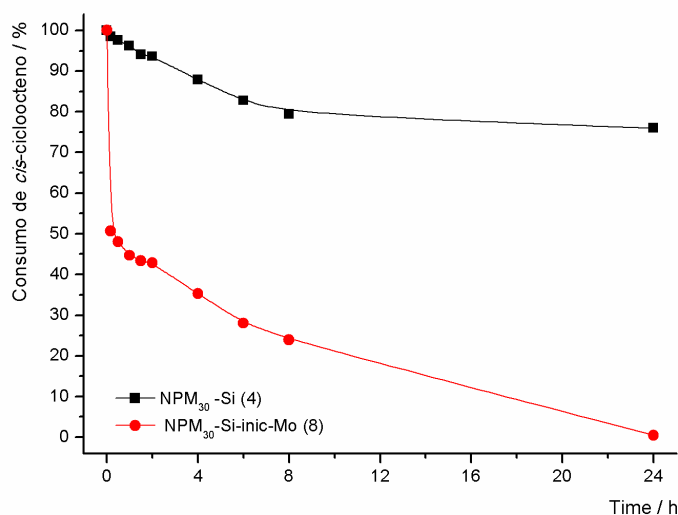
**Tabela 6.** Catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno a 383 K em tolueno na presença de **NPM<sub>30</sub> (2)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** como catalisadores.

Linha	Catalisador	Conv. <sup>[a],[b]</sup> (%)	Select. <sup>[a],[b]</sup> (%)
1	<b>NPM<sub>30</sub>-Si (4)</b>	24	100
2	<b>NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)</b>	99	100

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200%mol oxidante (tbhp) e 1% mol de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h de reacção.

Os resultados demonstram que as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** não são as mais indicadas para serem utilizadas como catalisador na catálise de epoxidação de olefinas devido à reduzida conversão do substrato (Tabela 6, linha 1). Contudo, o consumo de substrato aumentou significativamente após a coordenação do precursor de molibdénio à superfície das nanopartículas (Tabela 6, linha 2), indicando que o molibdénio é bastante importante na epoxidação das olefinas, visto que a conversão do substrato aumenta de 24% na presença das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica, para 99% na presença do catalisador com molibdénio.

O perfil cinético da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença dos catalisadores **NPM<sub>30</sub> (2)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** (Figura 25) mostra que a cinética nas primeiras horas de reacção é mais rápida na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**, demonstrando que existe um efeito sinérgico entre as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e o precursor de molibdénio.



**Figura 25.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença dos catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** a 383 K em tolueno.

## 2.5 Conclusões

Descreveu-se no presente capítulo a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) de diferentes tamanhos (tamanho médio de 11 e 30 nm) que, posteriormente, foram revestidas com uma densa camada de sílica conferindo-lhes estabilidade e possibilitando, em

simultâneo, a derivatização da sua superfície. Tendo em atenção a referida vantagem, fez-se reagir as nanopartículas magnéticas cobertas com sílica com um ligando derivado do ácido isonicotínico (**inic**) e, subsequentemente, procedeu-se à coordenação do fragmento metálico  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_3]$  ao material **NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5)** ou **NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6)**. A preparação das nanopartículas magnéticas derivatizadas como fragmento organometálico de molibdénio foi confirmada através dos dados obtidos a partir da extensa caracterização por difracção de raios-X de pó (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM), bem como dos dados obtidos pelas espectroscopias de  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Utilizaram-se os materiais sintetizados **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** como catalisadores na epoxidação de olefinas simples bem como de olefinas multifuncionais.

Os resultados demonstram que ambos os catalisadores são selectivos na epoxidação do *cis*-cicloocteno, formando o epóxido pretendido. Contudo, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** destaca-se pela elevada conversão de substrato obtida e pela cinética de reacção bastante rápida nas primeiras horas de reacção.

Nos testes de oxidação do estireno, embora tenha ocorrido a conversão total do substrato, o produto maioritário de todos os testes efectuados foi o benzaldeído, corroborando os estudos descritos na literatura. A escolha do solvente bem como a temperatura da reacção provaram ser determinantes para um melhor desempenho dos catalisadores estando, também, em concordância com resultados descritos na literatura [109, 133]. Concluiu-se então que, as condições ideais para a obtenção de uma quantidade mais elevada de epóxido e uma menor quantidade de benzaldeído, requerem a utilização de acetonitrilo como solvente à temperatura de 353 K.

A epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** favoreceu a formação do isómero endocíclico do epóxido para todas as condições reaccionais estudadas destacando-se, novamente, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** pelo seu elevado desempenho. O desempenho do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** nas reacções de epoxidação do *cis*-cicloocteno, estireno e *R*(+)-limoneno, constitui um resultado promissor uma vez que, a quantidade de molibdénio coordenado à superfície das nanopartículas é inferior à obtida para o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)**.

Na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol, ambos os catalisadores foram bastante eficientes na conversão do substrato e formação do epóxido correspondente com cinéticas de reacção bastante rápidas nas primeiras horas.

Estudos de reciclabilidade dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)** revelaram que, ambos os catalisadores, mantêm a sua actividade catalítica elevada e constante ao longo de diversos ciclos catalíticos.

Os catalisadores desenvolvidos demonstraram, ainda, serem verdadeiros catalisadores heterogéneos, visto que a reacção é interrompida após a remoção do catalisador do meio reaccional, não ocorrendo lixiviação para a fase homogénea.

Estudos de eficiência dos catalisadores em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante destacaram que, o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)** poderá ser aplicado em processos mais eficientes com resultados benéficos para o meio ambiente, uma vez que,

apresenta uma conversão do substrato mais elevada na presença de menor quantidade de oxidante em determinadas condições reaccionais.

Concluiu-se, também que, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como suporte de catalisadores exercem alguma influência no desempenho dos catalisadores, contudo a coordenação do metal à superfície das mesmas é imprescindível para uma maior eficácia nas reacções de epoxidação de olefinas, demonstrando o efeito sinérgico entre o molibdénio e as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro [134].

**Capítulo 3**

---



	Página
<b><u>Capítulo 3</u></b>	
<b>3.1 Introdução</b>	69
<b>3.2 Síntese e caracterização do cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoico (phosCl)</b>	70
<b>3.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPM)</b>	74
3.3.1 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de diferentes tamanhos [ <i>NPM<sub>11</sub></i> (1) e <i>NPM<sub>30</sub></i> (2)]	74
3.3.2 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica assistidas por ultrasonicação [ <i>NPM<sub>30</sub>-Si<sup>iv</sup></i> (13)]	79
<b>3.4 Estudos Catalíticos</b>	83
3.4.1 Epoxidação de olefinas	84
3.4.2 Reutilização dos catalisadores <i>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo</i> (11), <i>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo</i> (12) e <i>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo</i> (15)	93
3.4.3 Estabilidade dos catalisadores <i>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo</i> (11), <i>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo</i> (12) e <i>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo</i> (15)	96
3.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores <i>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo</i> (11), <i>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo</i> (12) e <i>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo</i> (15)	99
<b>3.5 Conclusões</b>	102

### **3.1 Introdução**

A aplicação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro em áreas como a separação magnética, imagiologia e transporte de fármacos tem aumentado acentuadamente nos últimos anos [135]. Contudo, este tipo de nanopartículas apresenta uma elevada tendência para se agregar bem como para se degradar quando expostas a sistemas biológicos.

O revestimento das nanopartículas magnéticas constitui uma alternativa aos problemas mencionados destacando-se o revestimento com sílica através do método de Stöber [60]. A sílica apresenta as vantagens de não ser tóxica para o organismo, ser fácil de fabricar e estável na maioria dos sistemas químicos e biológicos. Possui, ainda, uma elevada concentração de grupos activos Si-OH na sua superfície que permitem a posterior funcionalização das nanopartículas magnéticas com uma variedade de espécies [136].

Contudo, a protecção do núcleo das nanopartículas magnéticas através do revestimento das mesmas com sílica não impede totalmente a sua agregação. De forma a aproveitar ao máximo as capacidades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro, encontra-se descrito na literatura um método de revestimento das nanopartículas que combina a agitação mecânica com a ultrasonicação resultando na formação de nanopartículas magnéticas mais dispersas e com uma magnetização mais elevada [137].

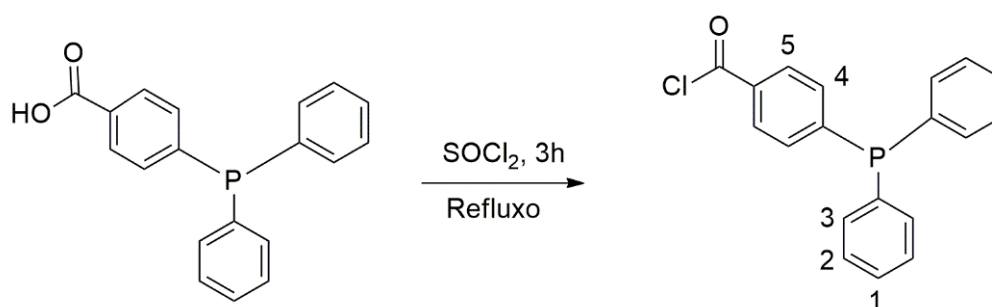
Tendo em atenção estes métodos, descreve-se neste capítulo a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) com diferentes tamanhos através de dois procedimentos de revestimento distintos, nomeadamente, um primeiro recorrendo ao método de Stöber e o segundo recorrendo em simultâneo ao método de Stöber e à ultrasonicação. O revestimento das

nanopartículas com uma densa camada de sílica possibilitou a fácil derivatização da superfície das nanopartículas com um ligando orgânico ao qual, posteriormente, se coordenou um precursor de molibdénio (II).

Procedeu-se à caracterização das nanopartículas recorrendo às técnicas espectroscópicas e microscópicas adequadas. Testaram-se as nanopartículas sintetizadas por ambos os procedimentos como catalisadores em catálise de epoxidação de olefinas e estudou-se a influência do método de revestimento das nanopartículas no desempenho dos catalisadores.

### 3.2 Síntese e caracterização do cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (phosCl)

Preparou-se o cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (**phosCl**) com um rendimento de 96%, a partir da reacção entre o ácido 4-(difenílfosfino)benzóico (**phosOH**) e o cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) de acordo com um procedimento experimental descrito na literatura [115, 116], Esquema 27.



ácido 4-(difenílfosfino)benzóico (**phosOH**)

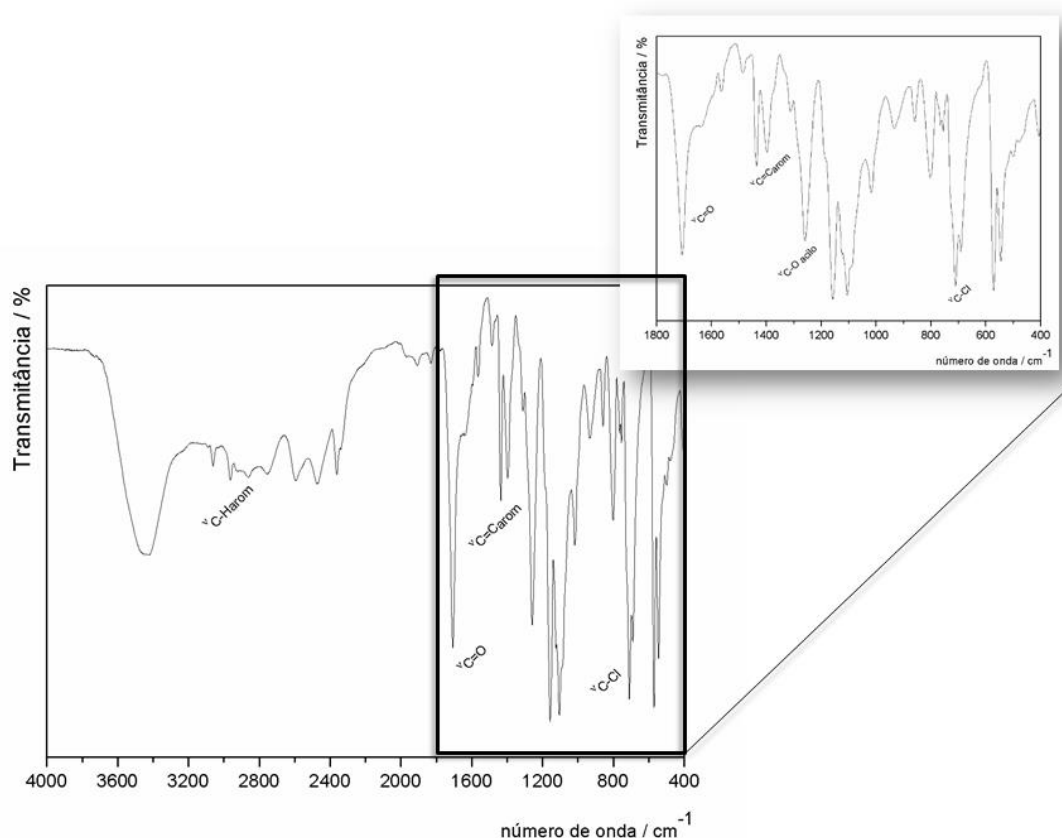
cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (**phosCl**)

**Esquema 27.** Síntese do cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (**phosCl**).

A formação do cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (**phosCl**) envolveu a reacção entre o ácido carboxílico correspondente, nomeadamente, o ácido 4-(difenílfosfino)benzóico (**phosOH**) e o cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ).

O ligando **phosCl** foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 26). O espectro do ligando **phosCl** apresenta uma banda a  $1738\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo carbonilo (modo  $\nu\text{C}=\text{O}$ ) bem como uma banda a  $1259\text{ cm}^{-1}$  característica do modo de estiramento  $\nu\text{C}-\text{O}$  do grupo acilo, ambas características do grupo funcional cloreto de acilo.

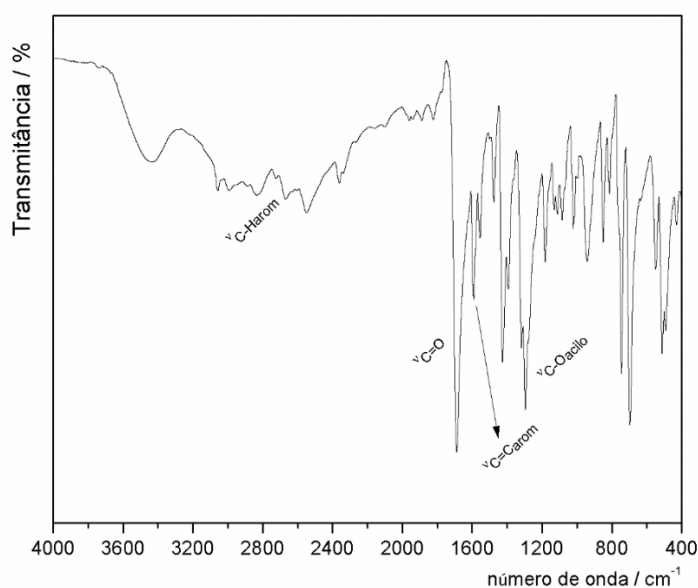
Surge, ainda, uma banda intensa a  $719\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento  $\nu\text{C}-\text{Cl}$ , também, característico do grupo funcional cloreto de acilo. As bandas características do anel aromático surgem a  $3010\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo  $\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ , e a  $1559\text{ cm}^{-1}$  e  $1496\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos modos  $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ .



**Figura 26.** Espectro de FTIR do cloreto de 4-(difenílfosfíno)benzoílo (**phosCl**) (espectro central). Ampliação da zona 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  (espectro superior).

O espectro do ácido 4-(difenílfosfíno)benzóico (**phosOH**) (Figura 27) a partir do qual se procedeu à síntese do ligando **phosCl**, apresenta uma banda a  $1692 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo de vibração  $\nu\text{C}=\text{O}$  e uma banda a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  característica do modo  $\nu\text{C}-\text{O}$ , sendo ambos os modos de vibração característicos do grupo funcional do ácido carboxílico.

Ao comparar as bandas presentes no espectro de infravermelho do ligando **phosCl** com o espectro de infravermelho do ácido **phosOH** verifica-se que as bandas correspondentes aos modos de vibração  $\nu\text{C}=\text{O}$  apresentam diferentes valores de números de onda, característicos de um cloreto de acilo para o ligando **phosCl** e de um ácido carboxílico para o ácido **phosOH**.



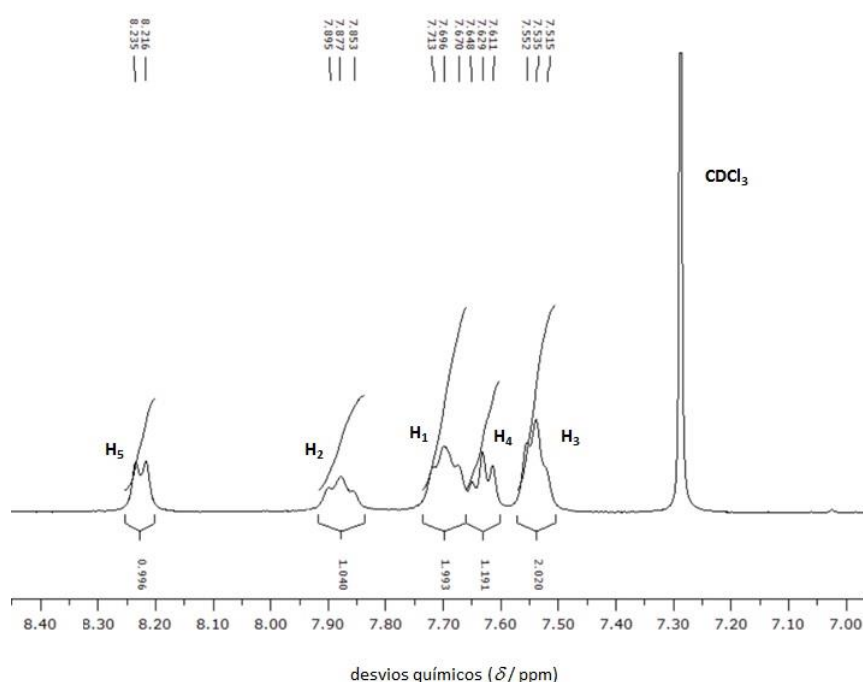
**Figura 27.** Espectro de FTIR do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (phosOH).

De modo a verificar-se que a síntese do ligando **phosCl** ocorreu, procedeu-se à caracterização por ressonância magnética nuclear de protão ( $^1\text{H}$  RMN) (Tabela 7).

O espectro do ligando **phosCl** apresenta um duplete a 8.22 ppm atribuído ao protão  $\text{H}_5$ , um tripleto a 7.87 ppm atribuído ao protão  $\text{H}_2$ , um duplete a 7.62 ppm atribuído ao protão  $\text{H}_4$  e, ainda, um duplete a 7.54 ppm atribuído ao protão  $\text{H}_3$ , como se pode observar no espectro de RMN do ligando (Figura 28).

**Tabela 7.** Desvios químicos de  $^1\text{H}$  RMN do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (phosOH) e do cloreto 4-(difenilfosfino)benzoílo (**phosCl**).

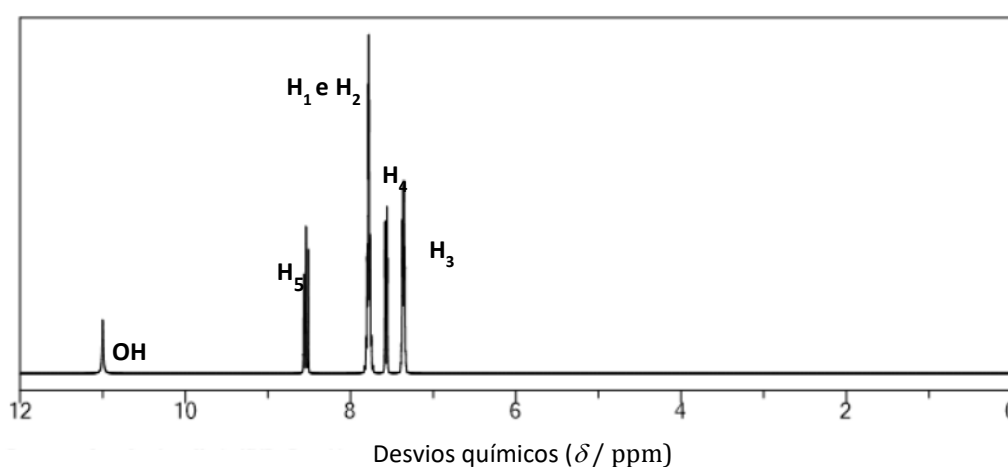
$\delta$ (ppm)	$\text{H}_1$	$\text{H}_2$	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	$\text{H}_5$	OH	$J_1$ (Hz)	$J_2$ (Hz)	$J_3$ (Hz)	$J_4$ (Hz)	$J_5$ (Hz)
<b>phosOH</b>	7.78	7.78	7.36	7.57	8.48	11.00	—	—	—	—	—
<b>phosCl</b>	7.70	7.87	7.54	7.62	8.22	—	9.1	8.5	6.5	7.8	7.2



**Figura 28.** Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) do ligando cloreto de 4-(difenilfosfino)benzoílo (**phosCl**) utilizando como solvente  $\text{CDCl}_3$ .

Os valores de desvios químicos do ligando **phosCl** são diferentes dos valores apresentados no espectro do ácido carboxílico correspondente, nomeadamente, o ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (**phosOH**) que surgem a 8.48 ( $\text{H}_5$ ), 7.78 ( $\text{H}_2$  e  $\text{H}_1$ ), 7.57 ( $\text{H}_4$ ) e 7.36 ( $\text{H}_3$ ) ppm (Figura 29). É, ainda, evidente no espectro do ácido um pico a cerca de 11.00 ppm característico do próton do grupo hidroxilo (OH) presente no ácido carboxílico que não surge no espectro do ligando **phosCl**.

Este conjunto de observações permitem-nos concluir que a síntese do ligando **phosCl** foi bem sucedida.



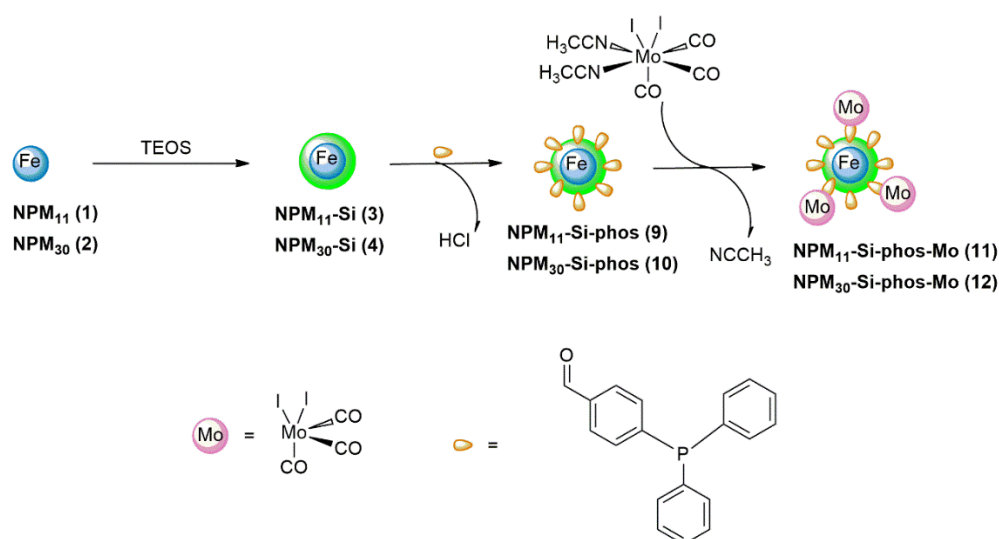
**Figura 29.** Previsão do espectro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) do ácido 4-(difenilfosfino)benzóico (**phosOH**). (fonte: *ChemDraw*)

### 3.3 Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPM)

#### 3.3.1 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de diferentes tamanhos [NPM<sub>11</sub> (1) e NPM<sub>30</sub> (2)]

Sintetizaram-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com 11 nm e 30 nm de diâmetro **NPM<sub>11</sub> (1)** e **NPM<sub>30</sub> (2)**, respectivamente. Recorreu-se ao método de co-precipitação utilizando cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III) na presença de amónia para preparar as nanopartículas de maior diâmetro **NPM<sub>30</sub> (2)** [102] e ao método de redução-precipitação para preparar as nanopartículas de menor diâmetro **NPM<sub>11</sub> (1)** [117]. Em seguida revestiram-se com uma camada de sílica recorrendo a uma mistura de ortossilicato de tetraetilo (TEOS) e amónia, obtendo-se os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si (3)** e **NPM<sub>30</sub>-Si (4)**, como descrito no capítulo 2.

Derivatizou-se a superfície das nanopartículas através da reacção entre o ligando **phosCl**, previamente sintetizado, e os grupos Si-OH presentes na sua superfície de forma a imobilizar o ligando, formando **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)**. Por fim, coordenou-se um precursor organometálico de Mo(II) através da reacção entre as nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)** e uma solução do complexo [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em diclorometano, formando os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**. A via sintética adoptada encontra-se representada no Esquema 28.

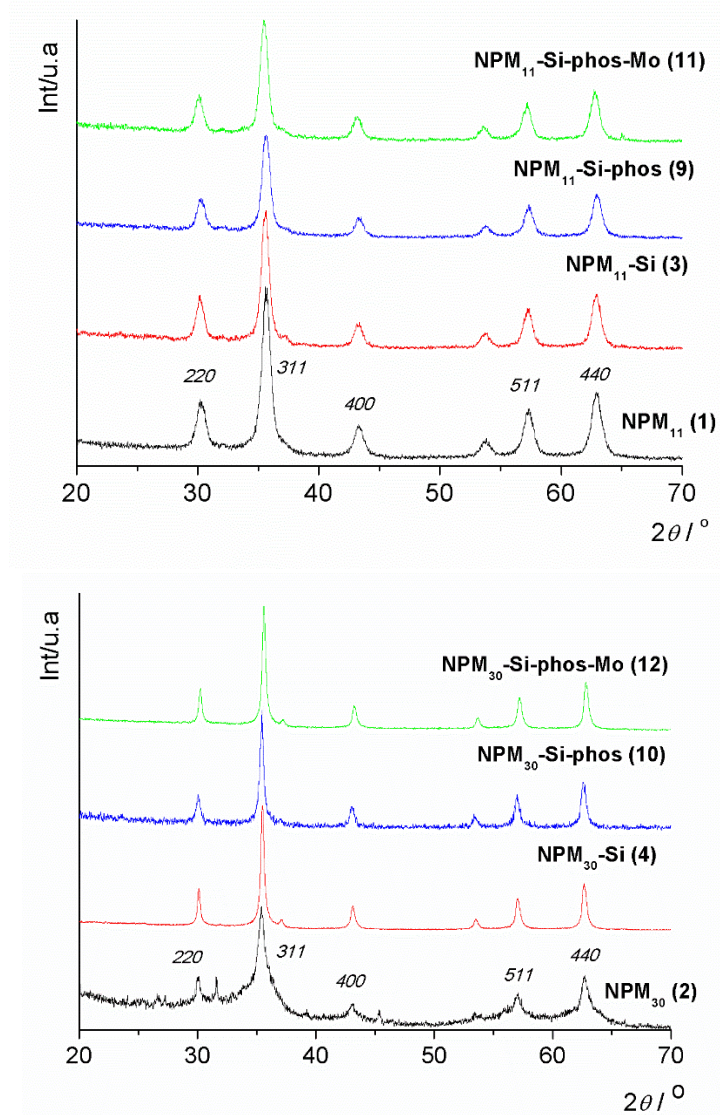


**Esquema 28.** Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro derivatizadas com um precursor de Mo(II).

Recorreu-se, em primeiro lugar, à caracterização por análise elementar com o objectivo de determinar a quantidade de ligando imobilizado nas nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)** bem como a quantidade de metal coordenado nas nanopartículas previamente modificadas, **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**. Os resultados revelaram que o conteúdo de carbono presente nas nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)** foi de cerca de 3.27% e 20.89%, respectivamente. Estes valores

correspondem a uma quantidade de ligando **phosCl** imobilizado na superfície das nanopartículas de cerca de  $0.14 \text{ mmol.g}^{-1}$  e  $0.92 \text{ mmol.g}^{-1}$  nas amostras **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)**, respectivamente. Em relação à quantidade de molibdênio coordenado na superfície do ligando, os resultados revelaram que as nanopartículas **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** contêm cerca de 1.75% e 1.89% em massa de molibdênio, correspondendo a uma quantidade de  $0.18 \text{ mmol}_{\text{Mo}}.\text{g}^{-1}$  e  $0.20 \text{ mmol}_{\text{Mo}}.\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Os materiais sintetizados foram, ainda, caracterizados por difração de raios-X de pós (XRD), microscopias electrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM), espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os difractogramas de raios-X de pós (XRD) das nanopartículas **NPM<sub>11</sub> (1)** e **NPM<sub>30</sub> (2)** exibem padrões de difracção característicos da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Figura 30). Na figura, encontra-se a indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



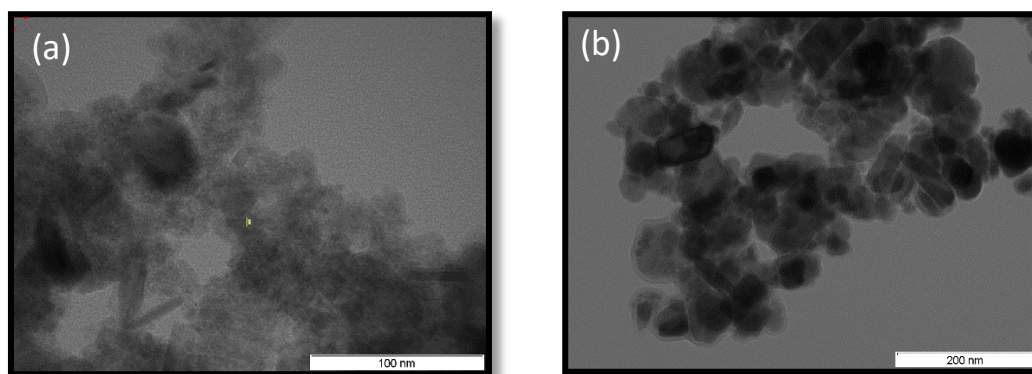
**Figura 30.** Padrão de difracção de raios-X dos materiais **NPM<sub>11</sub> (1)**, **NPM<sub>11</sub>-Si (3)**, **NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)** e **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, bem como dos materiais **NPM<sub>30</sub> (2)**, **NPM<sub>30</sub>-Si (4)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**. Na figura, encontra-se a indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Após o revestimento das nanopartículas com uma camada de sílica, derivatização com o ligando **phosCl** e a coordenação do precursor metálico, os difractogramas apresentam as mesmas reflexões, indicando que a estrutura da magnetite se manteve intacta ao longo de todo o processo de derivatização das nanopartículas. Foi também possível, a partir dos difractogramas das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>** e **NPM<sub>11</sub>** e aplicando a equação de Debye-Scherrer, estimar o diâmetro das partículas verificando-se que as mesmas apresentam um diâmetro de cerca de 30 e 11 nm, respectivamente.

De forma a estudar e caracterizar a superfície e a morfologia das nanopartículas, recorreu-se às técnicas de microscopia electrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM). A partir das imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro **NPM<sub>30</sub>** (**2**) (Figura 31 a.) verificou-se que apresentam uma morfologia relativamente uniforme com um diâmetro de 30 nm, aproximadamente, estando o resultado concordante com os resultados obtidos através da difracção de raios-X de pós.

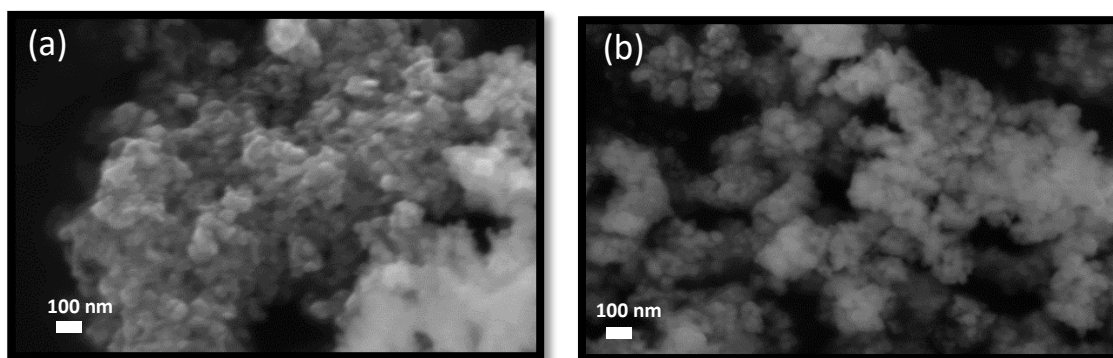
As imagens do material **NPM<sub>30</sub>-Si** (**4**) (Figura 31 b.) mostram que o núcleo das nanopartículas se encontra uniformemente revestido pela camada de sílica.

Obtiveram-se resultados semelhantes para o material **NPM<sub>11</sub>** (**1**) cujas nanopartículas apresentam um diâmetro de, aproximadamente, 11 nm, estando o resultado concordante com os resultados obtidos através da difracção de raios-X de pós.



**Figura 31.** Imagens de TEM das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>** (**2**) (a) e **NPM<sub>30</sub>-Si** (**4**) (b).

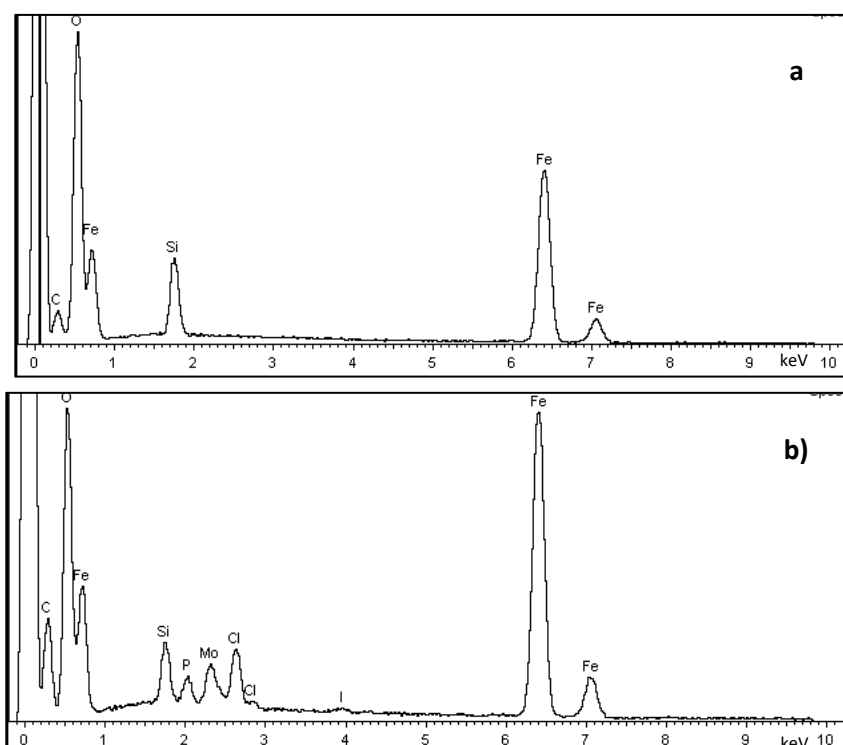
Recorrendo à microscopia electrónica de varrimento (SEM) as imagens do material **NPM<sub>30</sub>** (**2**) apresentam alguma agregação bem como uma superfície rugosa. Contudo, após o revestimento com uma camada de sílica formando as nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si** (**4**), observou-se que a superfície se apresenta macia e esponjosa, confirmando o revestimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Após a imobilização do ligando **phosCl** e posterior coordenação do precursor metálico, a agregação das nanopartículas nos materiais **NPM<sub>30</sub>-Si-phos** (**10**) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo** (**12**) aumentou significativamente como se pode observar nas Figura 32 a. e b., respectivamente.



**Figura 32.** Imagens de SEM das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)** (a) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (b).

Os espectros de espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS) das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (Figura 33 a.) apresentam os elementos ferro e silício. Após a reacção com o ligando **phosCl** e com o complexo precursor de molibdénio obteve-se o material **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (Figura 33 b.), e foi detectado ferro, silício, carbono, azoto e molibdénio, confirmando o sucesso da funcionalização e da coordenação do precursor metálico aos grupos hidroxilo da camada de sílica (Si-OH).

É também possível observar que apresenta uma pequena quantidade de iodo (proveniente do complexo organometálico) e de cloro no espectro das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (Figura 33 b.) que, poderá ser proveniente do ácido clorídrico (HCl) que ficou retido à superfície da sílica após a imobilização do ligando.



**Figura 33.** Espectros de EDS das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (a) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (b).

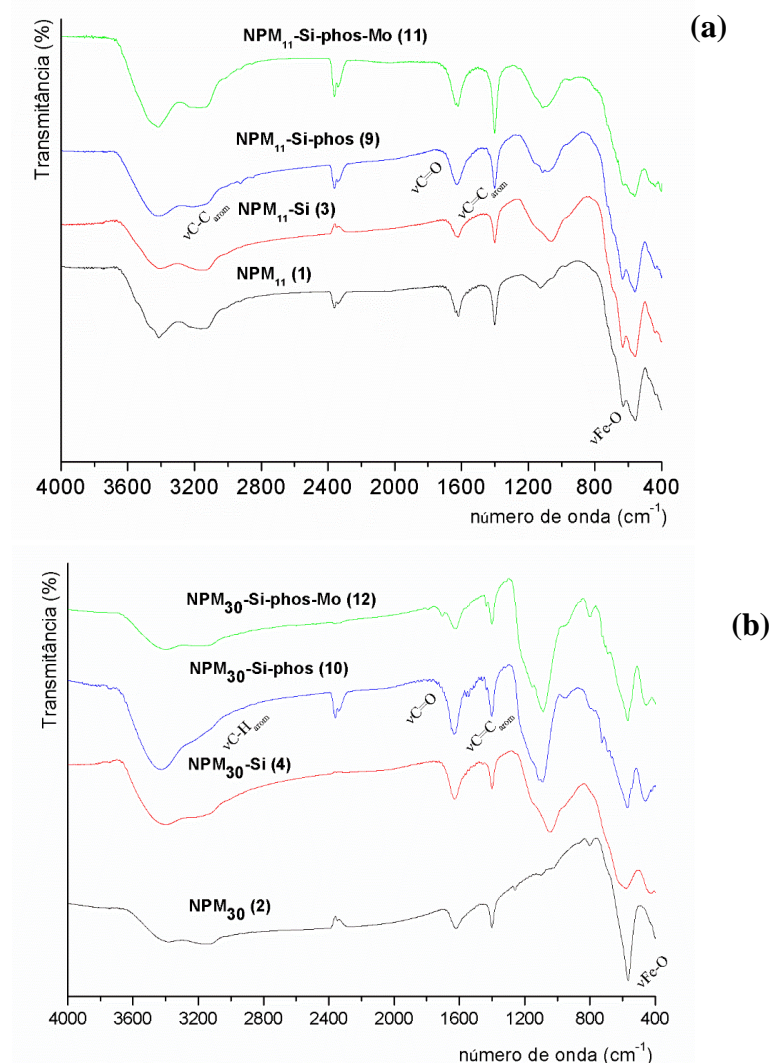
Caracterizaram-se, ainda, as nanopartículas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 34). Os espectros das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro **NPM<sub>11</sub>** (**1**) e **NPM<sub>30</sub>** (**2**) apresentam uma banda a 572 cm<sup>-1</sup> e 565 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, característica do modo de vibração  $\nu\text{Fe-O}$ . É possível observar em ambos os espectros bandas a 2920 cm<sup>-1</sup> e 2852 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos de vibração  $\nu\text{C-H}$ , a 1618 cm<sup>-1</sup> a banda correspondente ao modo  $\nu\text{C=O}$ , bem como, outra banda a 1402 cm<sup>-1</sup> característica dos modos  $\nu\text{C=C}$ . As bandas mencionadas surgem devido à presença do ácido oleico que actua como agente estabilizador.

Após o revestimento das nanopartículas com a camada de sílica, originando os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si** (**3**) e **NPM<sub>30</sub>-Si** (**4**), surge uma nova banda intensa no espectro dos materiais a 1067 cm<sup>-1</sup> e 1095 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, atribuída ao modo de vibração  $\nu\text{Si-O}$ .

Após a imobilização do ligando **phosCl** na superfície das nanopartículas, obtiveram-se os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos** (**9**) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos** (**10**), tendo-se observado uma nova banda, no espectro de FTIR, a 1709 cm<sup>-1</sup> e a 1703 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, atribuída ao modo de vibração do grupo carbonilo ( $\nu\text{C=O}$ ) do ligando **phosCl**. Observou-se também uma banda a 3134 cm<sup>-1</sup> e a 3129 cm<sup>-1</sup> nos espectros dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos** (**9**) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos** (**10**), respectivamente, atribuídas aos modos de vibração  $\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$  e, uma banda a cerca de 1400 cm<sup>-1</sup>, em ambos os espectros, atribuída aos modos  $\nu\text{C=C}_{\text{arom}}$ , sendo característica dos anéis aromáticos do ligando. A presença das bandas mencionadas forneceram evidência de que o ligando **phosCl** foi imobilizado na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Figura 34).

A coordenação do fragmento organometálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando **phos** previamente imobilizado na superfície das nanopartículas, resultou na formação dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo** (**11**) e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo** (**12**).

A presença de bandas a cerca de 2050, 1980 e 1910 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos de vibração dos carbonilos metálicos ( $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ ), embora com intensidade bastante reduzida, encontram-se desviadas em relação ao complexo precursor original  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (observadas a 2072, 2016 e 1921 cm<sup>-1</sup>) (Figura 34) [122], assim pode-se dizer que ocorreu coordenação e preservação do núcleo metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$ . A posição destas bandas foi concordante com os dados presentes na literatura para sistemas similares [123]. A ausência de bandas atribuídas ao modo  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  dos ligandos acetonitrilo, a cerca de 2300 cm<sup>-1</sup>, reforçaram as evidências da coordenação e preservação do fragmento  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando previamente imobilizado, confirmando os resultados obtidos pela análise elementar discutidos anteriormente.

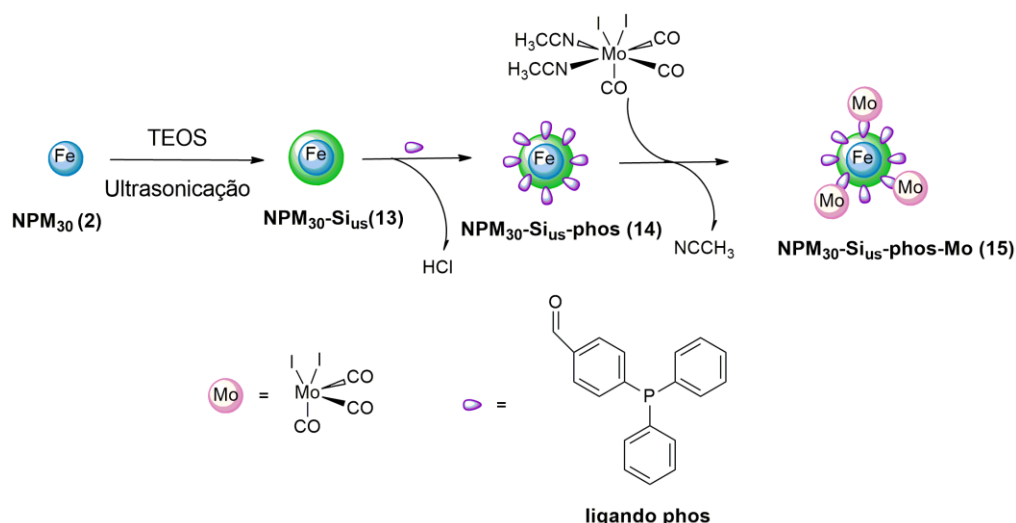


**Figura 34.** Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais derivatizados de **NPM<sub>11</sub>** (a) e **NPM<sub>30</sub>** (b).

### 3.3.2 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica assistidas por ultrasonicação [NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub> (13)]

Alternativamente, o revestimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 30 nm de diâmetro foi também efectuado recorrendo ao método de Stöber assistido por agitação mecânica e ultrasonicação, como descrito na literatura [137], formando **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub> (13)**.

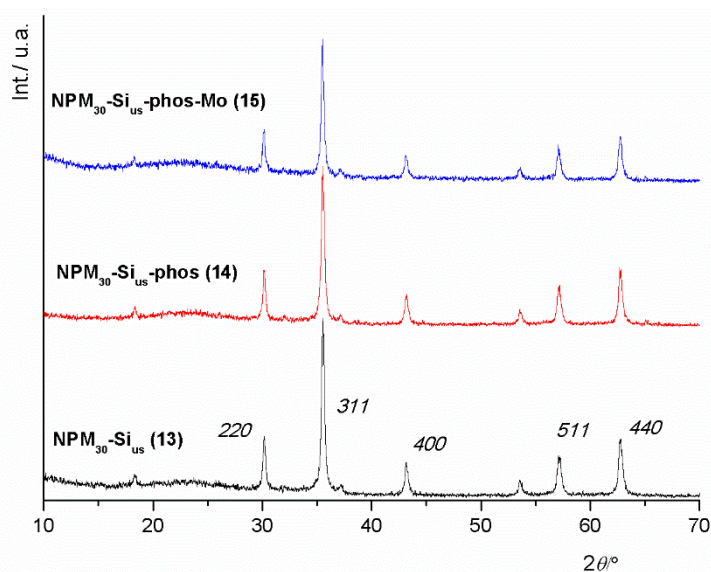
Em seguida, derivatizaram-se os grupos Si-OH presentes na superfície das nanopartículas através da imobilização do ligando **phosCl**, previamente sintetizado, originando **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)**. Por último, coordenou-se um precursor metálico de Mo(II) através da reacção entre as nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)** e uma solução do complexo precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] em diclorometano, dando origem às nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**, como esquematizado em seguida (Esquema 30).



**Esquema 29.** Preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro recorrendo à ultrasonicação e derivatização das mesmas com um precursor de Mo(II).

Caracterizaram-se as nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** por análise elementar de modo a determinar-se a quantidade de ligando imobilizado bem como a quantidade de metal coordenado às nanopartículas. Verificou-se que o conteúdo de carbono presente nas nanopartículas foi de cerca de 9.95% correspondendo a uma quantidade de ligando **phosCl** imobilizado na superfície das nanopartículas de cerca de 0.22 mmol.g<sup>-1</sup> nas nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)**. Em relação à quantidade de molibdénio coordenado à superfície do ligando, verificou-se que as nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** contêm cerca de 3.26% em massa de molibdénio, correspondendo a uma quantidade de 0.12 mmol<sub>Mo</sub>.g<sup>-1</sup> coordenado à superfície do material.

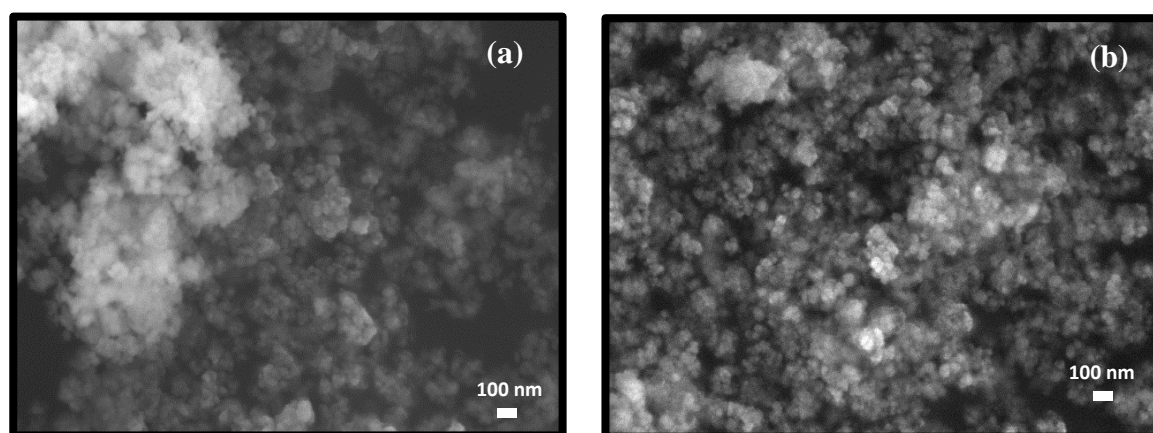
Recorreu-se, ainda, à difracção de raios-X de pós (XRD), microscopias electrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterização das nanopartículas preparadas por esta via. A caracterização por difracção de raios-X de pós (XRD) permitiu concluir que os padrões de difracção das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub> (13)**, **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** apresentavam as mesmas reflexões indicando que a estrutura da magnetite se manteve inalterada ao longo de todo o processo de preparação (Figura 35).



**Figura 35.** Padrão de difração de raios-X dos materiais  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (13),  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos}}$  (14) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$  (15)

A morfologia da superfície das nanopartículas foi estudada, também, por microscopia electrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM).

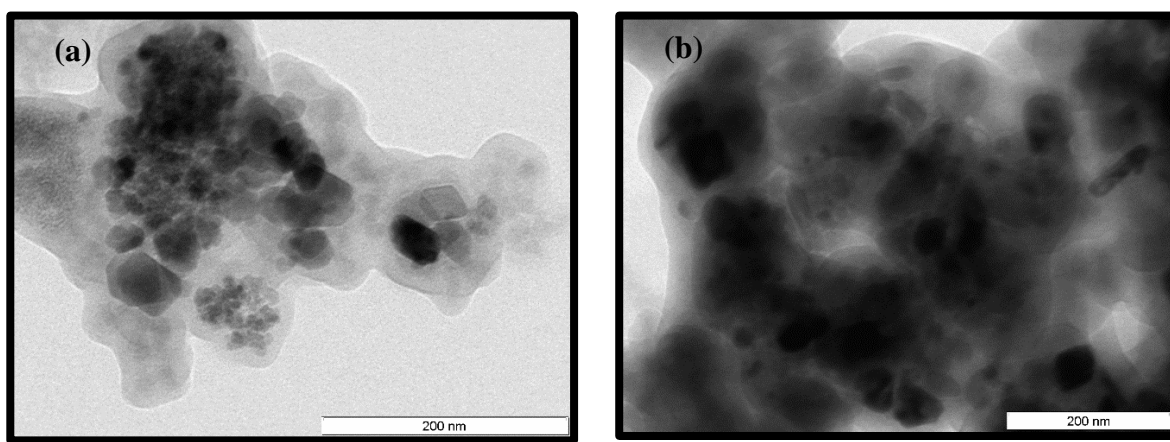
As imagens de SEM revelaram que as nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (13) (Figura 36 a.) apresentavam uma morfologia esférica e uniforme e com alguma agregação. No entanto, apresentavam menor agregação do que as nanopartículas sintetizadas sem recurso à utilização do ultra-sons  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$  (4) (Figura 32, 3.3.1.). Após a imobilização do ligando e posterior coordenação do precursor de molibdénio, formando  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$  (15), ocorreu um ligeiro aumento da agregação das nanopartículas. Contudo a morfologia das mesmas permaneceu inalterada ao longo de todo o processo de derivatização (Figura 36 b.).



**Figura 36.** Imagens de SEM das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (13) (a) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us-phos-Mo}}$  (15) (b).

As imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) revelaram nanopartículas com uma morfologia uniforme e revestidas uniformemente por uma camada de sílica (Figura 37 a.). O revestimento das nanopartículas com sílica recorrendo à utilização de ultra-sons, formando  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (**13**) originou uma camada mais espessa, quando comparadas com as nanopartículas revestidas com sílica sem recurso a ultra-sons  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}$  (**4**), como se pode observar na Figura 31 em 3.3.1.

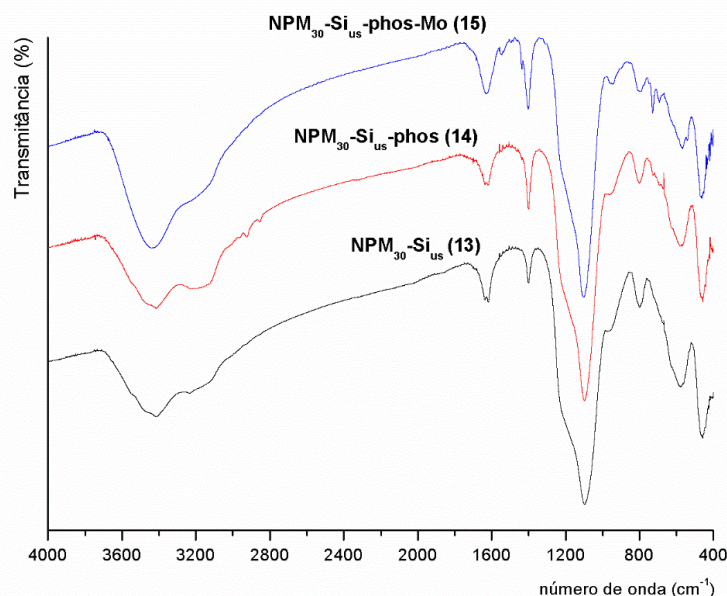
Como observado anteriormente nas imagens de SEM, após a derivatização das nanopartículas com o ligando **phosCl** e coordenação do precursor metálico, formando  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}\text{-phos-Mo}$  (**15**), as nanopartículas mantiveram a sua morfologia, embora tenha ocorrido um ligeiro aumento na sua agregação (Figura 37 b.).



**Figura 37.** Imagens de TEM das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (**13**) (a) e  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}\text{-phos-Mo}$  (**15**) (b).

Caracterizaram-se as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, também, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 38). O espectro das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}$  (**2**) não é apresentado nesta secção visto que foi apresentado e discutido na secção 3.3.1.

Após o revestimento das nanopartículas com uma camada de sílica recorrendo à utilização de ultra-sons, formando  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}$  (**13**) observou-se o surgimento de uma banda a  $1092\text{ cm}^{-1}$  característica dos modos de vibração  $\nu\text{Si-O}$  da camada de sílica. Após a imobilização do ligando **phosCl** formando  $\text{NPM}_{30}\text{-Si}_{\text{us}}\text{-phos}$  (**14**) observou-se uma banda intensa a  $1700\text{ cm}^{-1}$  característica do modo de vibração  $\nu\text{C=O}$  do grupo carbonilo do ligando **phosCl**. Surgiram, ainda, bandas a  $3009\text{ cm}^{-1}$  e a  $1400\text{ cm}^{-1}$  características dos modos de vibração  $\nu\text{C-H}_{\text{arom}}$  e  $\nu\text{C=C}_{\text{arom}}$ , respectivamente. A presença das bandas mencionadas forneceram evidências de que o ligando **phosCl** foi imobilizado na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Figura 38).



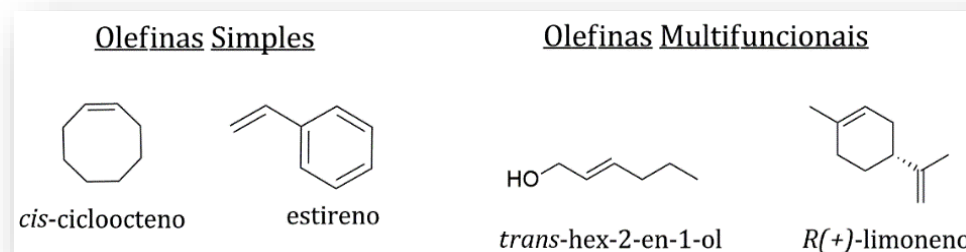
**Figura 38.** Espectros de FTIR dos materiais **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub> (13)**, **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**.

Após a coordenação do fragmento organometálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando **phos** previamente imobilizado na superfície das nanopartículas, obteve-se o material **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. A presença de bandas pouco intensas a 2046, 1992 e 1934  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 38) atribuídas aos modos de vibração dos carbonilos metálicos ( $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ ) que se encontram desviadas em relação ao complexo precursor original  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (observadas a 2072, 2016 e 1921  $\text{cm}^{-1}$ ) [124], permitiram evidenciar a coordenação e preservação do núcleo organometálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$ . A posição destas bandas é concordante com o descrito na literatura para sistemas semelhantes [123]. Tal como descrito anteriormente, a ausência de bandas atribuídas aos modos  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  dos ligandos acetonitrilo a cerca de 2300  $\text{cm}^{-1}$  confirmaram a coordenação e preservação do fragmento  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando previamente imobilizado, estando de acordo com os resultados obtidos pela análise elementar discutidos anteriormente.

### 3.4 Estudos Catalíticos

Testaram-se as nanopartículas sintetizadas **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** como precursores catalíticos na epoxidação de dois tipos diferentes de olefinas. Com o objectivo de diminuir a agregação entre as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, realizou-se o revestimento das mesmas com uma camada de sílica recorrendo a dois métodos experimentais distintos: um primeiro recorrendo ao método de Stöber, formando o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e o segundo recorrendo em simultâneo ao método de Stöber e à ultrasonicação, formando o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. A aplicação da segunda metodologia deu origem a nanopartículas magnéticas de óxido de ferro menos agregadas em comparação com as obtidas pela primeira metodologia.

Os dois tipos de olefinas incluem olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno, e o segundo tipo inclui olefinas multifuncionais, nomeadamente, *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno (Esquema 30). As reacções foram realizadas utilizando hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como fonte de oxigénio, com diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo, tolueno e decano a diferentes temperaturas: 328 K, 353 K, 383 K e 393 K.



**Esquema 30.** Olefinas utilizadas como substratos nas reacções catalíticas de epoxidação.

Realizaram-se testes de epoxidação do *cis*-cicloocteno apenas na presença do agente oxidante (tbhp), sem a adição do catalisador. Verificou-se que ocorreu a conversão de apenas 3% do substrato no epóxido correspondente a uma temperatura de 383 K e utilizando tolueno como solvente.

### 3.4.1 Epoxidação de olefinas

Na epoxidação do *cis*-cicloocteno, os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** foram totalmente selectivos na formação do epóxido não ocorrendo formação de quaisquer sub-produtos (Tabela 8, linhas 1-12). Regra geral o *cis*-cicloocteno foi convertido no epóxido correspondente com conversões entre 75% e 99%, na maioria dos casos. As únicas excepções ocorreram com os catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a 393 K com decano como solvente, tendo-se obtido uma conversão do substrato de apenas 14% e 12%, respectivamente (Tabela 8, linhas 8 e 12) e com o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** a 353 K em tolueno com uma conversão de 31% (Tabela 8, linha 2). Apesar destas excepções, os catalisadores foram muito eficazes, na conversão do *cis*-cicloocteno.

O estireno foi convertido de forma bastante eficiente pelos três catalisadores obtendo-se conversões cerca de 100% para todas as condições da reacção testadas (Tabela 8, linhas 13-24). Contudo, após as 24 horas de reacção, a selectividade para o epóxido não foi muito elevada na maioria dos testes efectuados na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**, indicando que o produto maioritário nunca foi o óxido de estireno (Tabela 8, linhas 13-20). Nos testes efectuados com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se a formação maioritária de epóxido nos testes efectuados a 353 K com acetonitrilo e a 393 K em decano (Tabela 8, linhas 21 e 24). Uma análise dos cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) permitiu-nos verificar que o produto

maioritário das reacções foi o benzaldeído. A formação do benzaldeído ocorre devido a uma clivagem oxidativa do epóxido seguindo um mecanismo apresentado anteriormente (Esquema 26) [8]. Constam da literatura resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho, igualmente com a aplicação de catalisadores magnéticos na reacção de epoxidação do estireno ocorrendo formação maioritária de benzaldeído [32,138].

Contudo, nos testes efectuados com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se a formação maioritária de epóxido nos testes efectuados a 353 K com acetonitrilo e a 393 K com decano (Tabela 8, linhas 21 e 24).

**Tabela 8.** Catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno e estireno utilizando **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** como catalisadores.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b], [c]</sup> (%)	
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	92	100	
2			TLN	353	31	100	
3			TLN	383	99	100	
4			DCN	393	85	100	
5			<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	97	100
6				TLN	353	97	100
7				TLN	383	75	100
8				DCN	393	14	100
9		<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	83	100	
10			TLN	353	99	100	
11			TLN	383	87	100	
12			DCN	393	12	100	
13		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	100	14 <sup>[d]</sup>	
14			TLN	353	100	5 <sup>[d]</sup>	
15			TLN	383	100	15 <sup>[d]</sup>	
16			DCN	393	100	5 <sup>[d]</sup>	
17			<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	100	38 <sup>[d]</sup>
18				TLN	353	99	12 <sup>[d]</sup>
19				TLN	383	100	39 <sup>[d]</sup>
20				DCN	393	100	27 <sup>[d]</sup>
21		<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	100	72	
22			TLN	353	100	26 <sup>[d]</sup>	
23			TLN	383	91	8 <sup>[d]</sup>	
24			DCN	393	95	54	

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200% mol oxidante (tbp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorre formação de benzaldeído como produto maioritário.

De forma a estudar mais detalhadamente os factores que favorecem a formação de benzaldeído, encontra-se descrito na literatura que solventes polares apróticos, especialmente o acetonitrilo, são os mais favoráveis à conversão do estireno e os que originam uma selectividade mais elevada para o benzaldeído [138].

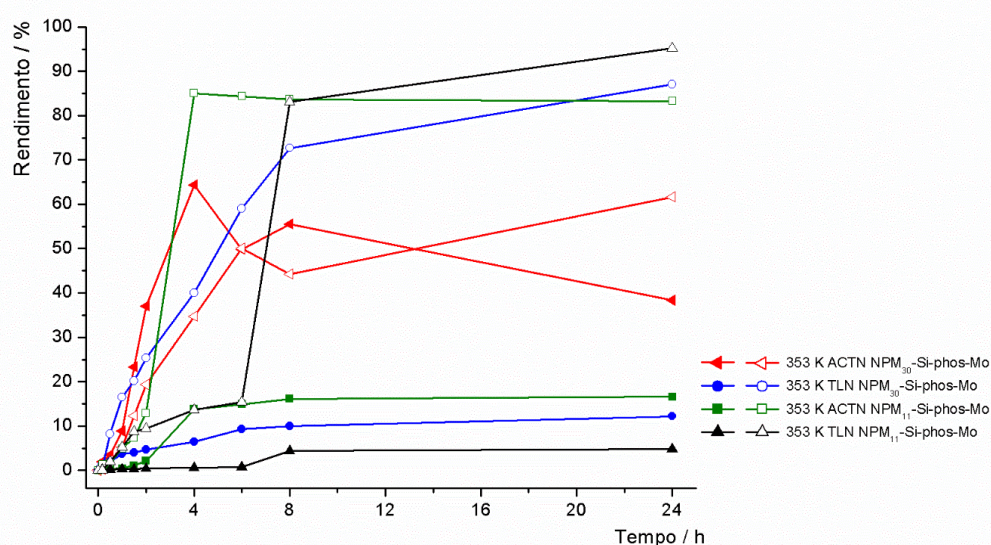
Tendo em consideração esta observação, foi então analisada a influência dos solventes utilizados neste trabalho a 353 K. Verificou-se que a conversão do estireno é idêntica tanto na presença de acetonitrilo como de tolueno. No entanto em relação à selectividade para a formação do epóxido, o acetonitrilo como solvente da reacção favorece a formação deste em

comparação com o tolueno. Nos testes realizados a 353 K na presença do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e utilizando acetonitrilo como solvente, a selectividade para o epóxido foi mais elevada (Tabela 8, linha 13) tendo-se observado com os catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** um comportamento semelhante (Tabela 8, linhas 17 e 21). No entanto, o benzaldeído foi o produto maioritário obtido nos testes realizados com os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** com ambos os solventes.

Analisando a cinética de reacção para a formação de benzaldeído na epoxidação do estireno ao longo das 24 horas de reacção, observou-se que na reacção com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** com acetonitrilo como solvente (Figura 39, linhas pretas), ocorreu formação de epóxido e de benzaldeído em simultâneo nas primeiras horas de reacção. Contudo, a partir das 8 horas de reacção o rendimento de epóxido diminuiu, aumentando o rendimento de benzaldeído até ao final da reacção. Nos restantes ensaios a 353 K, obteve-se um rendimento de benzaldeído significativamente superior ao rendimento de epóxido (Figura 39).

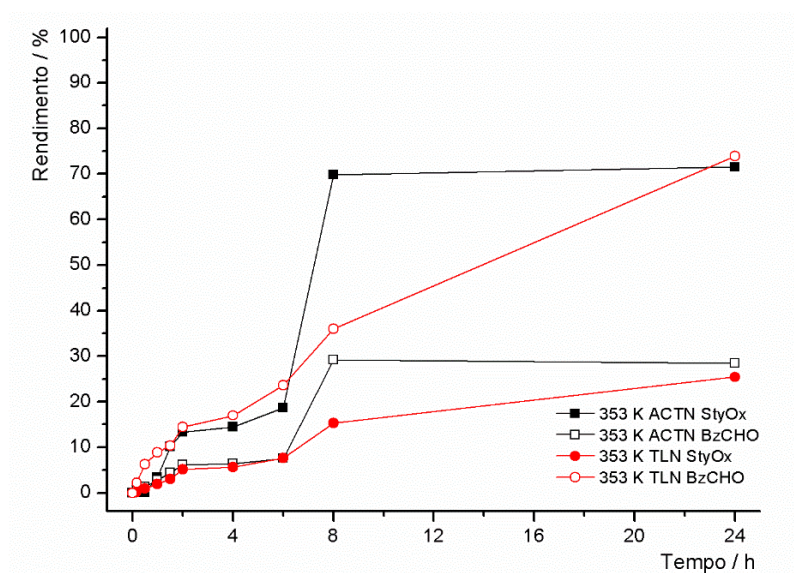
O desempenho dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** é concordante com estudos realizados com outros catalisadores baseados em precursores metálicos coordenados a nanopartículas magnéticas visto que, quanto maior o tempo de reacção, maior é a selectividade para os produtos secundários. Isto poderá dever-se à presença de elevada quantidade de oxidante, tbhp, que vai reagindo com o epóxido entretanto formado no início da reacção [32, 131]. Comprova-se que o óxido de estireno é um produto sensível que sofre uma clivagem oxidativa da sua ligação dupla após algumas horas de reacção. Assim, quanto maior o tempo de reacção menor é a selectividade para o epóxido.

Verificou-se deste modo que as condições ideais para a formação de quantidade mais elevada de epóxido e uma menor quantidade de benzaldeído requerem a utilização de acetonitrilo como solvente em ensaios com tempo mais reduzidos, nomeadamente 8 horas, como se pode observar na figura 39 para o teste com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** com acetonitrilo como solvente (linha preta símbolos fechados).



**Figura 39.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** a 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes.

Para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a 353 K com acetonitrilo como solvente, foi observado o inverso, uma vez que, o epóxido foi o produto maioritário da reacção ao longo de todo o ciclo catalítico (24 horas) (Figura 40, linhas pretas) não se tendo observado o mesmo com o tolueno (Figura 40, linhas vermelhas). O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a 353 K foi o que apresentou a selectividade mais elevada para o epóxido sendo melhor do que o que é geralmente observado para esta reacção nas condições referidas [32, 136].

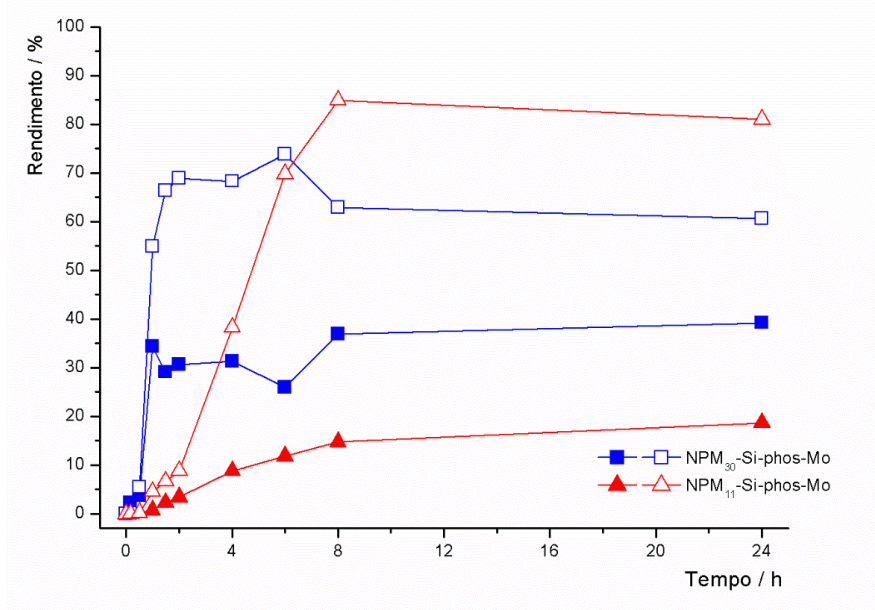


**Figura 40.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes à temperatura de 353 K

Estudando outro factor que influencia a formação de benzaldeído a partir da oxidação do estireno, nomeadamente, a temperatura, verificou-se que para o mesmo solvente (tolueno), quanto mais elevada é a temperatura maior é o rendimento de epóxido, para os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**. Para o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** o rendimento de epóxido aumentou de 5% para 15% ao aumentar a temperatura de 353 K para 383 K (Tabela 8, linhas 15 e 16), e, nas mesmas condições, com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** o rendimento de epóxido aumentou de 12% para 39% (Tabela 8, linhas 18 e 19) (Figura 41).

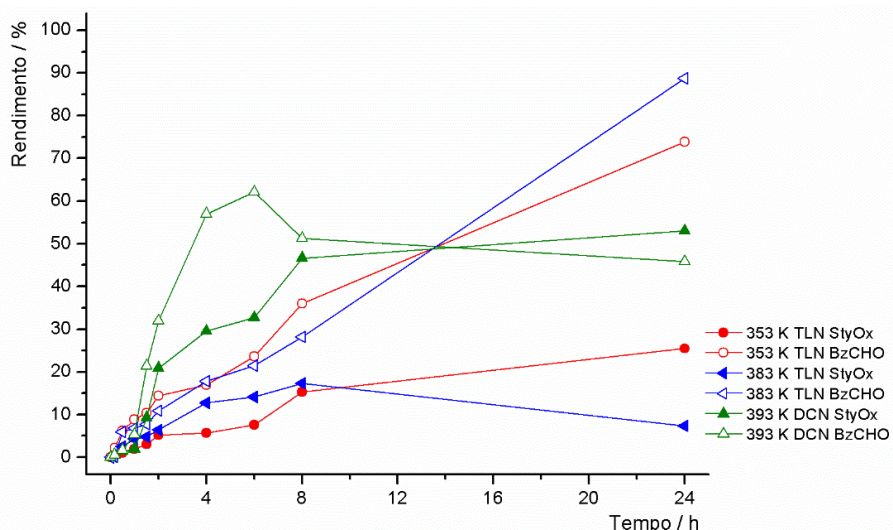
Podemos afirmar que, um aumento da temperatura favorece a formação do epóxido na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** mas, apenas nos primeiros 15 minutos de reacção (Figura 41, linha vermelha com símbolos fechados).

Foi descrito que esta variação deve-se ao facto de a clivagem oxidativa da ligação C-C ser mais favorável a baixas temperaturas e de a epoxidação ser mais favorável a temperaturas elevadas [139].



**Figura 41.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** com tolueno como solvente a 383 K.

Para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se o contrário nos testes realizados a 353 K e 383 K com tolueno como solvente, o rendimento de epóxido sofreu uma diminuição de cerca de 18% (Tabela 8, linhas 22 e 23) (Figura 42, linhas vermelha e azul com símbolos fechados). Contudo, ao alterar em simultâneo o solvente e a temperatura da reacção (tolueno, 383 K) observou-se um aumento do rendimento de epóxido (Tabela 8, linha 24) (Figura 42, linha verde símbolos fechados).



**Figura 42.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos abertos) e benzaldeído (símbolos fechados) na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** às temperaturas de 353 K, 383 K e 393 K com tolueno e decano como solventes.

Tendo em consideração os resultados obtidos com as olefinas simples começou-se a estudar os parâmetros da catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença dos materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** como catalisadores. O *R*(+)-limoneno é um substrato com duas ligações C=C insaturadas, podendo ocorrer a formação de dois epóxidos diferentes: o isómero endocíclico e o isómero exocíclico. O isómero endocíclico foi o isómero favorecido nos testes realizados com todos os catalisadores, **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** (Tabela 9, linhas 1-12). O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** demonstrou ter o melhor desempenho com conversões quase completas do substrato para todas as condições testadas (Tabela 9, linhas 5-8). O catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** apenas foi eficaz na epoxidação do *R*(+)-limoneno a temperaturas elevadas, nomeadamente, 383 K e 393K com conversões de cerca de 100% (Tabela 9, linhas 3 e 4). À temperatura mais baixa, 353 K, as conversões foram bastante reduzidas, nomeadamente, 32% e 12%, independentemente do solvente utilizado (Tabela 9, linhas 1 e 2). O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** não foi muito eficaz na conversão do substrato à temperatura de 353 K com tolueno como solvente, e à temperatura de 393 K com decano como solvente tendo-se obtido conversões de apenas 51% e 16%, respectivamente (Tabela 9, linhas 10 e 12). As condições reaccionais ideais para se obter uma conversão do substrato mais elevada com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** são, de acordo com a Tabela 9, uma temperatura de 353 K com acetonitrilo e uma temperatura de 383 K com tolueno como solventes (Tabela 9, linhas 9 e 11).

A selectividade para o epóxido contrasta com a maioria dos resultados obtidos para a conversão, uma vez que, foram obtidas selectividades bastante elevadas (superior a 83%) para a maioria dos testes efectuados com os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** (Tabela 9, linhas 1-12). A única excepção foi observada no teste a 353 K com acetonitrilo como solvente na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**, tendo-se obtido 65% de selectividade para o epóxido (Tabela 9, linha 5).

Podemos observar que, para a epoxidação do *R*(+)-limoneno o método experimental de revestimento das nanopartículas com a ajuda de ultrasonicação, embora origine partículas menos agregadas e possibilite a coordenação de maior quantidade de metal, não constitui o melhor suporte do catalisador uma vez que o desempenho do mesmo na conversão do substrato não foi satisfatório. Restringe as condições de aplicabilidade do catalisador em relação ao catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**, de acordo com os resultados da Tabela 9.

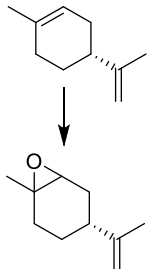
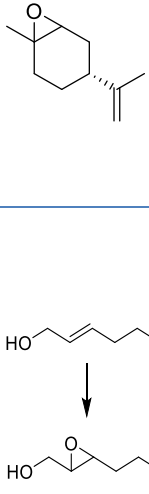
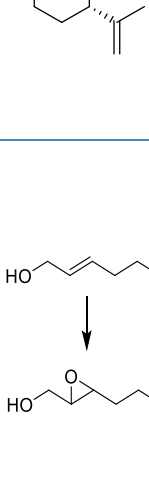
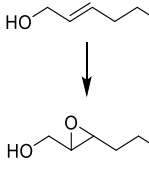
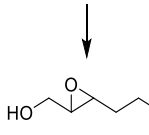
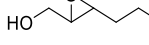
Nos testes de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol todos os catalisadores foram bastante eficazes na conversão do substrato no epóxido correspondente obtendo-se conversões elevadas na maioria das reacções (Tabela 9, linhas 13-24). A única excepção ocorreu no teste realizado com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** com acetonitrilo a 353 K onde apenas 46% do substrato foi convertido (Tabela 9, linha 17). Verificou-se, desta forma, que o solvente utilizado na reacção exerce uma influência no desempenho dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**, na medida em que, para a mesma temperatura e mudando o solvente da reacção de acetonitrilo para tolueno, ambos os catalisadores apresentam conversões e selectividades mais elevadas, na maioria dos casos. A diferença mais significativa ocorreu para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** na presença de tolueno a 353 K tendo-se obtido uma conversão de 98% e uma selectividade de 83%, apenas após 6 h de reacção (Tabela 9, linha 18).

No entanto, na presença de acetonitrilo obteve-se apenas 46% de conversão e 25% de selectividade após 24 horas de reacção (Tabela 9, linha 17).

Com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se que o solvente não exerce qualquer influência no desempenho do catalisador a 353 K, visto que a selectividade permaneceu constante e não muito elevada (selectividade de 50%) na presença de acetonitrilo e tolueno como solventes (Tabela 9, linhas 21 e 22). Estes resultados demonstraram que ocorreu formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona na mesma proporção do epóxido pretendido.

O efeito do aumento da temperatura da reacção foi mais significativo para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** do que para os restantes catalisadores tendo contribuído para um aumento considerável da selectividade para o epóxido (Tabela 9, linhas 23 e 24).

**Tabela 9.** Catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno e *trans*-hex-2-en-1-ol utilizando **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** como catalisadores.

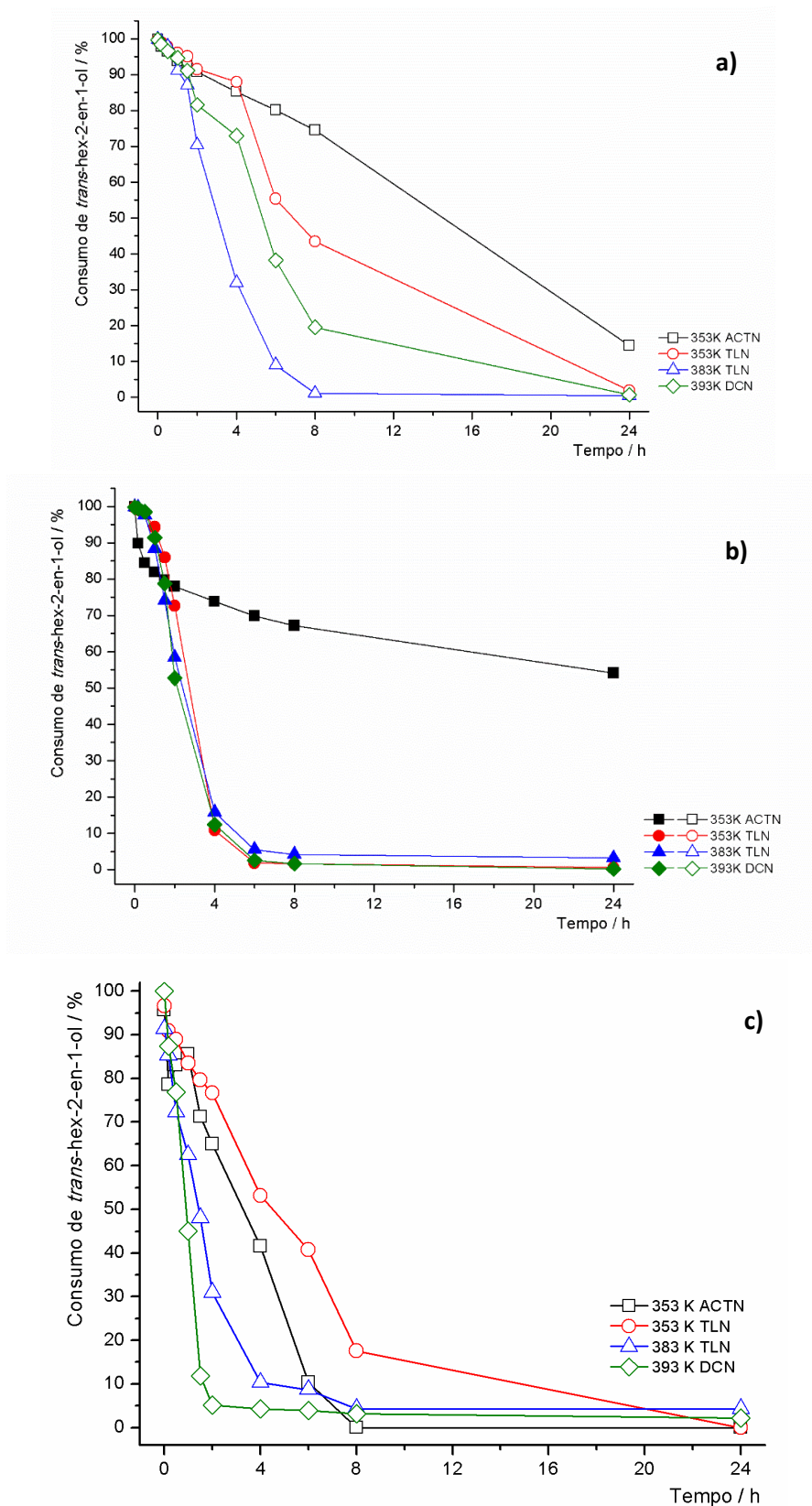
Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[c]</sup> (%)	
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	32	78 <sup>[d]</sup>	
2			TLN	353	12	81 <sup>[d]</sup>	
3			TLN	383	100	88 <sup>[d]</sup>	
4			DCN	393	99	88 <sup>[d]</sup>	
5			<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	99	65 <sup>[d]</sup>
6				TLN	353	99	74 <sup>[d]</sup>
7				TLN	383	100	99 <sup>[d]</sup>
8				DCN	393	99	87 <sup>[d]</sup>
9			<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	88	85 <sup>[d]</sup>
10				TLN	353	51	90 <sup>[d]</sup>
11				TLN	383	97	95 <sup>[d]</sup>
12				DCN	393	16	83 <sup>[d]</sup>
13		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	86	65 <sup>[e]</sup>	
14			TLN	353	98	86 <sup>[e]</sup>	
15			TLN	383	91 <sup>[f]</sup>	93 <sup>[e],[f]</sup>	
16			DCN	393	99	85 <sup>[e]</sup>	
17			<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	46	25 <sup>[e]</sup>
18				TLN	353	98 <sup>[f]</sup>	83 <sup>[e],[f]</sup>
19				TLN	383	95 <sup>[f]</sup>	80 <sup>[e],[f]</sup>
20				DCN	393	97 <sup>[f]</sup>	80 <sup>[e],[f]</sup>
21			<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	100	50 <sup>[e]</sup>
22				TLN	353	100	50 <sup>[e]</sup>
23				TLN	383	91 <sup>[f]</sup>	89 <sup>[e],[f]</sup>
24				DCN	393	95 <sup>[g]</sup>	99 <sup>[e],[g]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorreu formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto; [e] Onde “Select.< 100%”, ocorre formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto; [f] Após 6 h de reacção; [g] Após 2 h de reacção.

Contudo, de forma a analisar mais pormenorizadamente o efeito da temperatura da reacção e do solvente na conversão do substrato pelos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-**

**Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sup>us</sup>-phos-Mo (15)**, comparou-se a sua cinética de reacção nas primeiras horas de reacção na catálise de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol nas diferentes condições reaccionais testadas (Figura 43). Verificou-se que, os catalisadores apresentaram uma cinética rápida nas primeiras horas de reacção no consumo de substrato a temperaturas elevadas, nomeadamente, a 383 K e 393 K (Figura 43 a., b. e c.). O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** apresentou ainda um comportamento semelhante mesmo a uma temperatura mais baixa, 353 K, com tolueno (Figura 43 b.).

Os resultados apresentados para os três catalisadores são concordantes com os que se encontram descritos na literatura, para a aplicação de um catalisador de vanádio coordenado a uma base de Schiff imobilizada em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na catálise de epoxidação de diversos álcoois alílicos, incluindo o *trans*-hex-2-en-1-ol, e utilizando tbhp como agente oxidante [143]. O catalisador foi muito eficiente na conversão dos substratos, com conversões de 100%, após poucas horas do início da reacção.



**Figura 43.** Consumo de *trans*-hex-2-en-1-ol na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** a), **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** b) e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** c) nas diferentes condições reaccionais estudadas.

### 3.4.2 Reutilização dos catalisadores NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11), NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12) e NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)

Estudou-se a estabilidade dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** ao longo de diversos ciclos catalíticos (Tabela 10). Um dos pontos importantes foi comparar os catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** de modo a avaliar de que forma o método de revestimento das nanopartículas com a camada de sílica influencia o desempenho dos mesmos.

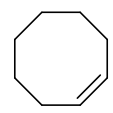

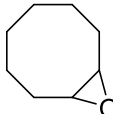
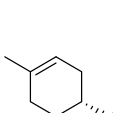
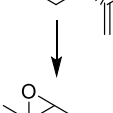
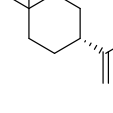

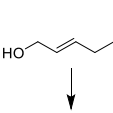
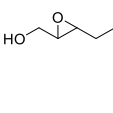
Os resultados de reutilização dos catalisadores na reacção de epoxidação do estireno não são apresentados visto que o produto maioritário das reacções foi o benzaldeído em detrimento do epóxido pretendido. Para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** apenas foram efectuados três ciclos catalíticos devido a haver uma diminuição da actividade catalítica, em alguns casos, após cada ciclo.

Na epoxidação do *cis*-cicloocteno o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** foi o mais estável ao longo de quatro ciclos reaccionais, principalmente a temperaturas mais elevadas, nomeadamente, 383 K e 393 K, com conversões perto de 100% ao longo dos diversos ciclos (Tabela 10, linhas 1-4). Em relação aos catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a sua actividade catalítica diminuiu após cada ciclo catalítico, para a maioria dos testes efectuados (Tabela 10, linhas 5-12). Contudo, para os testes a 393 K com decano como solvente, a conversão do substrato aumenta após o segundo ciclo catalítico para ambos os catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** (Tabela 10, linhas 8 e 12). Estes resultados poderão sugerir que, a uma temperatura elevada ou com o solvente escolhido (decano), este sistema catalítico sofre uma perturbação no primeiro ciclo e que apenas a partir do segundo ciclo se observa a completa activação de todos os componentes. Todos os catalisadores catalisaram eficazmente o substrato no epóxido correspondente ao longo dos quatro ciclos reaccionais (selectividade de 100%).

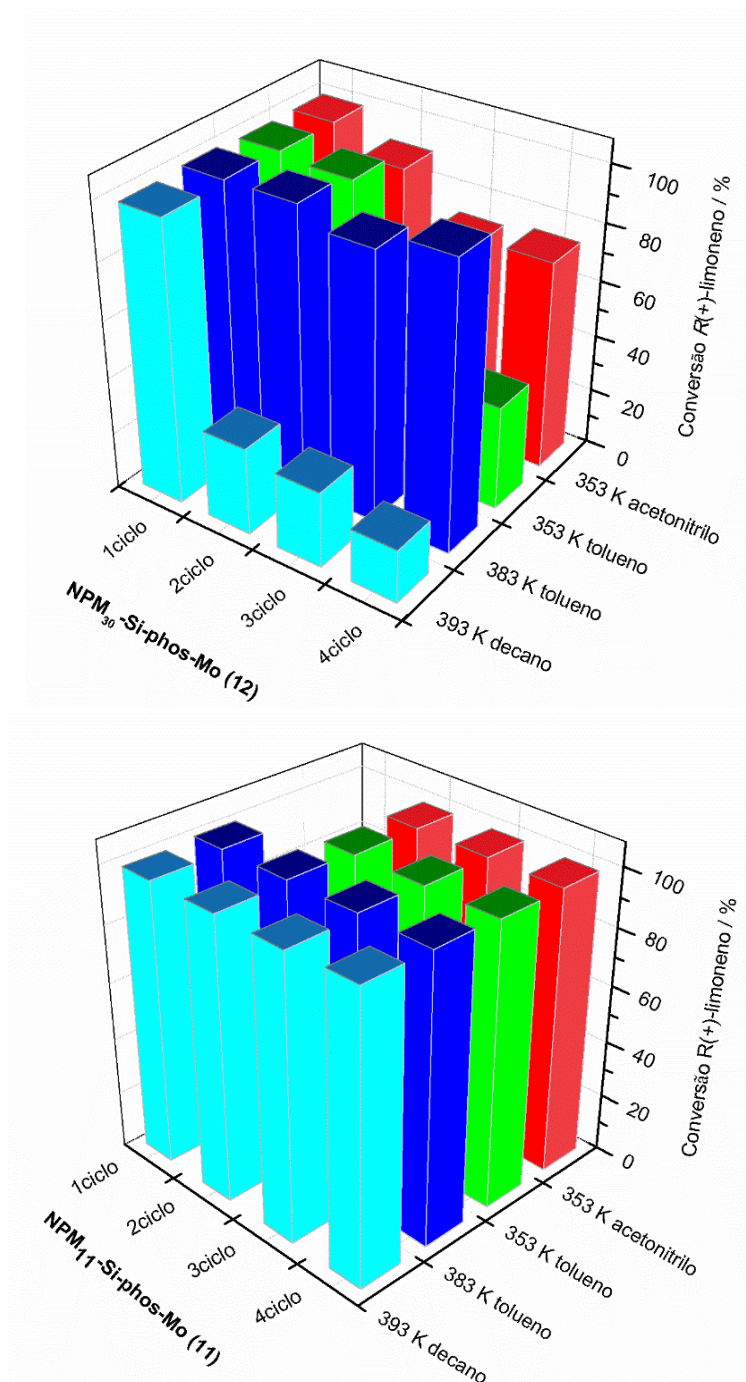
Na oxidação do *R*(+)-limoneno o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** manteve a sua actividade catalítica elevada (cerca de 100%) e constante ao longo dos quatro ciclos reaccionais para as temperaturas mais elevadas (Tabela 10, linhas 13-16). As excepções ocorreram para os testes à temperatura mais baixa (353 K) com acetonitrilo ou tolueno, em que as conversões foram baixas no primeiro ciclo e aumentaram ou mantiveram-se nos restantes ciclos (Tabela 10, linhas 13 e 14). Estes resultados sugerem que a temperatura de 353 K não foi suficiente para activar o catalisador no primeiro ciclo, dado que, a partir do segundo ciclo as conversões aumentaram significativamente de 38% para 99% como se pode observar no gráfico inferior da Figura 44. O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** manteve a conversão nos testes efectuados com tolueno a 383 K, apresentando uma actividade catalítica elevada e constante ao longo dos quatro ciclos (gráfico superior da Figura 44). Não foi observado o mesmo desempenho nas restantes condições reaccionais testadas. Contudo, a selectividade manteve-se elevada e constante ao longo dos quatro ciclos reaccionais, para essas condições reaccionais, não apresentando a mesma tendência que a conversão que vai diminuindo ao longo dos diversos ciclos catalíticos. Nos testes de reciclagem com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se uma diminuição acentuada da sua actividade catalítica após o primeiro ciclo para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 10, linhas 21-24). A selectividade para o

epóxido permaneceu, praticamente, constante e elevada para todas as condições reaccionais testadas para todos os catalisadores na maioria dos testes efectuados (Tabela 10, linhas 13-24).

**Tabela 10.** Testes de reciclagem dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** em catálise de epoxidação de olefinas.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solv.	Temp.(K)	Conversão <sup>[b],[c]</sup> (%)	Select. <sup>[c],[d]</sup> (%)
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	92/72/70/42	100
2			TLN	353	31/78/99/82	100
3			TLN	383	99/99/98/99	100
4			DCN	393	85/93/98/99	100
5		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	97/85/8/10	100
6			TLN	353	97/100/100/53	100
7			TLN	383	75/54/63/60	100
8			DCN	393	14/58/93/83	100
9		<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	83/86/40	100
10			TLN	353	99/99/81	100
11			TLN	383	87/49/35	100
12			DCN	393	12/79/87	100
13		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	38/99/99/99	78/77/63/66 <sup>[e]</sup>
14			TLN	353	12/99/99/99	81/87/81/73 <sup>[e]</sup>
15			TLN	383	100/100/100/100	88/92/90/87 <sup>[e]</sup>
16			DCN	393	99/99/99/100	88/90/85/95 <sup>[e]</sup>
17		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	99/90/72/74	65/62/82/28 <sup>[e]</sup>
18			TLN	353	99/97/21/37	74/83/80/82 <sup>[e]</sup>
19			TLN	383	100/100/94/100	96/89/85/95 <sup>[e]</sup>
20			DCN	393	99/31/27/19	87/67/68/86 <sup>[e]</sup>
21		<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	88/13/53	85/84/87 <sup>[e]</sup>
22			TLN	353	51/25/10	90/86/82 <sup>[e]</sup>
23			TLN	383	97/49/47	95/90/83 <sup>[e]</sup>
24			DCN	393	16/6/9	83/78/80 <sup>[e]</sup>
25		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	ACTN	353	86/67/32/34	65/79/37/77
26			TLN	353	98/87/28/30	86/90/55/88
27			TLN	383	100/100/99/63	91/96/70/89
28			DCN	393	99/87/99/79	85/85/81/100
29		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	ACTN	353	46/95/86/78	25/70/91/84 <sup>[f]</sup>
30			TLN	353	98/93/99/99	83/95/92/99 <sup>[f]</sup>
31			TLN	383	97/98/99/99	83/88/91/92 <sup>[f]</sup>
32			DCN	393	100/99/95/99	82/91/91/89 <sup>[f]</sup>
33		<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	ACTN	353	100/68/73	50/52/13 <sup>[f]</sup>
34			TLN	353	100/99/44	50/23/19 <sup>[f]</sup>
35			TLN	383	96/98/85	93/98/100 <sup>[f]</sup>
36			DCN	393	98/98/90	99/100/100 <sup>[f]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1<sup>o</sup>-4<sup>o</sup>); [d] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [e] Ocorreu formação de β-terpineol como sub-produto em todas as experiências; [f] Onde “Select.” < 100%, ocorreu formação de uma α-hidroxicetona como sub-produto ou como produto maioritário.



**Figura 44.** Conversão do R(+)-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** (gráfico inferior) e do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (gráfico superior) ao longo de quatro ciclos catalíticos nas diferentes condições reaccionais testadas.

Nos testes de oxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** foi o mais estável ao longo dos diversos ciclos na maioria das condições reaccionais testadas, pois a sua actividade catalítica permaneceu elevada e constante ao longo dos quatro ciclos (Tabela 10, linhas 29-32). A única excepção ocorreu ao utilizar acetone nitrile como solvente à temperatura de 353 K, em que a conversão do substrato aumentou após o segundo ciclo (Tabela 10, linha

29). Estes resultados indicam que o acetonitrilo não é o solvente mais adequado para a conversão deste substrato à temperatura de 353 K, dado que, na presença de tolueno à mesma temperatura, a conversão foi muito mais elevada (Tabela 10, linha 30). O catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** sofreu uma perda da actividade catalítica após o segundo ou terceiro ciclos (Tabela 10, linhas 25-28), nos testes catalíticos a 353 K, tendo-se observado um comportamento semelhante para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** foi estável ao longo dos três ciclos catalíticos apenas nos testes efectuados a 383 K e 393 K com tolueno e decano como solventes, respectivamente (Tabela 10, linhas 35 e 36).

É de salientar que a selectividade permaneceu elevada e, praticamente, constante ao longo dos diferentes ciclos reaccionais na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (Tabela 10, linhas 25-32), contrariando a tendência da conversão que, em determinadas condições reaccionais, sofreu uma ligeira diminuição. Por outro lado, para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se a formação maioritária de uma  $\alpha$ -hidroxicetona nos testes à temperatura de 353 K após o segundo e terceiro ciclos catalíticos, justificando a diminuição da selectividade para o epóxido (Tabela 10, linhas 33 e 34). O aumento da temperatura da reacção para 383 K e 393 K favoreceu a formação maioritária do epóxido, cuja selectividade se manteve elevada e constante mesmo após três ciclos catalíticos (Tabela 10, linhas 35 e 36).

Pode-se afirmar que, de uma forma geral os catalisadores, **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** apresentam um desempenho semelhante na epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *trans*-hex-2-en-1-ol. Contudo, na catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno, o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** foi mais eficaz na conversão do mesmo mantendo a sua actividade catalítica elevada e constante ao longo dos diversos ciclos reaccionais.

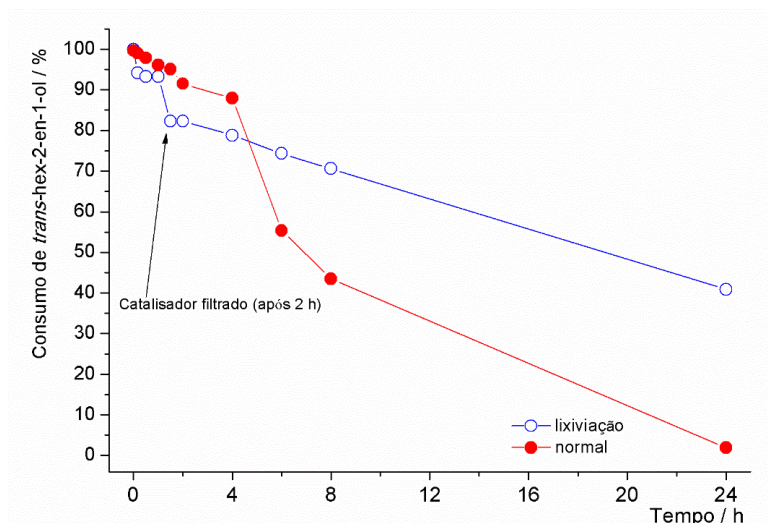
Estas conclusões são interessantes, visto que, a quantidade de molibdénio presente no catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** é inferior à quantidade presente nos catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**.

Os resultados de reutilização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com um centro metálico de molibdénio desenvolvidas no presente trabalho, são concordantes com resultados apresentados na literatura [139].

#### 3.4.3 Estabilidade dos catalisadores NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11), NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12) e NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)

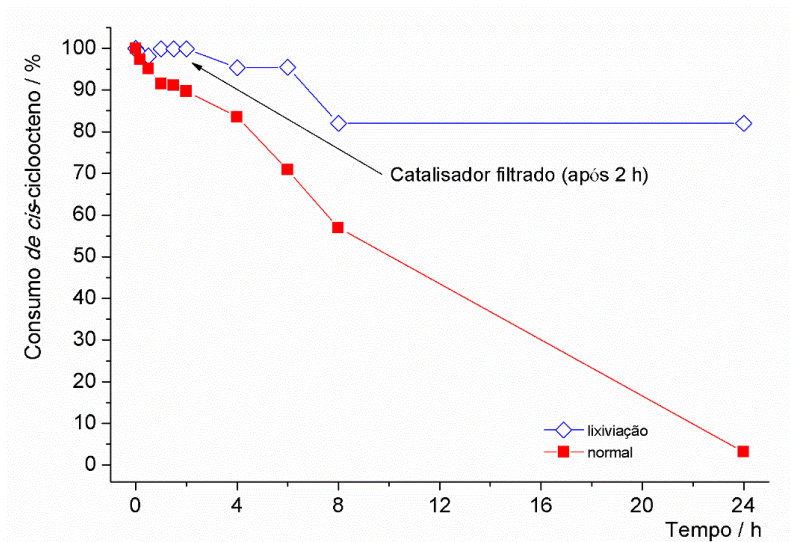
Estudou-se a estabilidade dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** na lixiviação das espécies activas para o meio reaccional. Para tal, durante um ciclo catalítico removeu-se o catalisador do meio reaccional após duas horas de reacção e deixou-se prosseguir a reacção na ausência de catalisador até às 24 horas de reacção. O catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** foi usado para estudar a lixiviação das espécies activas para o meio reaccional com o substrato *trans*-hex-2-en-1-ol à temperatura de 353 K com tolueno devido a serem as condições nas quais o catalisador apresentou um melhor desempenho, como se pode observar na Tabela 9. A Figura 45 apresenta a variação da conversão do *trans*-hex-2-

en-1-ol na presença do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** a 353 K com tolueno ao longo do ciclo catalítico (24 horas) (linha vermelha) bem como após a remoção do catalisador ao fim de 2 horas reacção (linha azul). Observou-se que, após a remoção do catalisador do meio reaccional por acção de um íman, a quantidade de substrato baixou cerca de 10% até às 6 horas de reacção sofrendo, em seguida, uma nova diminuição até cerca de 40% ao fim de 24 horas de reacção. Contudo, na presença do catalisador ao longo das 24 horas de reacção, o consumo de substrato foi, praticamente, completo (cerca de 100%).



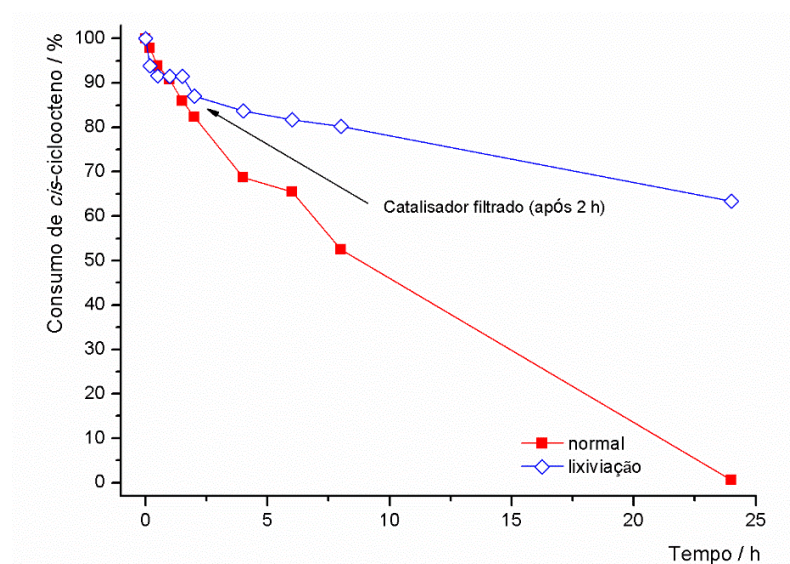
**Figura 45.** Cinética da reacção de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol na presença do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio após 2 horas de reacção através da utilização de um íman) (**linha azul**); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (**linha vermelha**).

Estudou-se, também o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e do **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** na lixiviação das espécies activas para o meio reaccional na reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno, visto serem as condições nas quais os catalisadores apresentaram um melhor desempenho (Tabela 8). Para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** verificou-se que, uma vez removido o catalisador do meio reaccional após 2 horas de reacção através da acção de um íman, a quantidade de substrato consumida foi cerca de 20% até às 8 horas de reacção, mantendo-se constante até ao final da reacção (24 horas) (Figura 46, linha azul). Contudo, na presença do catalisador o consumo de substrato foi bastante elevado (cerca de 100%) (Figura 46, linha vermelha).



**Figura 46.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (**linha azul**); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (**linha vermelha**).

Para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se que após a remoção do catalisador do meio reaccional, a quantidade de substrato baixou cerca de 20% até ao final do ciclo catalítico (24 horas). Uma vez na presença do catalisador ao longo das 24 horas de reacção, o consumo de substrato foi de cerca de 99% (Figura 47).



**Figura 47.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a 353 K com tolueno: no teste de lixiviação (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (**linha azul**); no teste efectuado na presença do catalisador durante 24 horas (**linha vermelha**).

Concluiu-se que a reacção não é interrompida na totalidade após a remoção dos catalisadores por acção de um íman, significando que não é o método mais eficaz de remoção dos mesmos do meio reaccional. A centrifugação seria a alternativa mais eficaz para evitar a lixiviação dos catalisadores para o meio reaccional.

#### 3.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11), NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12) e NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)

A eficiência dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** foi testada em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante, o hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp), para a olefina, usando diferentes percentagens de oxidante. Realizaram-se estudos para os substratos *cis*-cicloocteno e *R*(+)-limoneno a duas temperaturas diferentes, nomeadamente, 353 K e 383 K, utilizando tolueno como solvente. Escolheram-se as referidas condições reaccionais devido ao desempenho satisfatório dos catalisadores nas condições mencionadas, como se pode observar nas Tabelas 8 e 9.

As condições das reacções catalíticas que foram usadas utilizaram 200 mol% do oxidante hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) em relação à olefina, conforme descrito em estudos anteriores [96, 132]. No âmbito deste trabalho pretendeu-se testar a adição a cada ensaio catalítico de diferentes quantidades de oxidante, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol% de tbhp (Tabela 11).

Na reacção de epoxidação do substrato *cis*-cicloocteno, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** foi o mais eficiente em termos de conversão, principalmente, na presença de uma menor quantidade de oxidante (Tabela 11, linhas 3 e 4). Também observou-se que o desempenho dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** a 383 K, não foi influenciado pela quantidade de oxidante presente na reacção, visto que, tanto a conversão do substrato como a selectividade para o epóxido permanecem constantes independentemente da quantidade de oxidante utilizada (Tabela 11, linhas 2 e 6). A partir dos resultados obtidos pode afirmar-se que a utilização dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** na epoxidação do *cis*-cicloocteno apresenta-se como um processo económico com resultados benéficos para o meio ambiente usando as melhores condições estudadas.

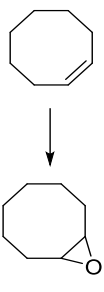
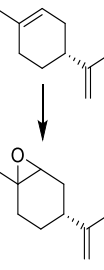
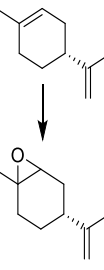
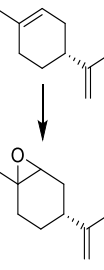
Na oxidação do *R*(+)-limoneno, observa-se que o desempenho do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** à temperatura mais baixa (353 K) depende da quantidade de oxidante adicionada (Tabela 11, linha 9) contudo, o mesmo não se verifica a uma temperatura mais elevada (383 K) visto ter ocorrido a conversão quase completa do substrato na presença de uma menor quantidade de tbhp (100 mol% de tbhp) (Tabela 11, linha 10). Apesar dos resultados promissores em relação à conversão, a selectividade para o epóxido depende significativamente da quantidade de tbhp presente na reacção, na medida em que, para a temperatura de 353 K a selectividade é mais elevada na presença de quantidades mais baixas de tbhp (Tabela 11, linha 9). No entanto para a temperatura mais elevada, 383 K, a selectividade é mais elevada na presença de uma maior quantidade de tbhp (Tabela 11, linha 10). Nos testes com o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, foi observada a mesma tendência e verificou-se que com uma

quantidade de oxidante mais elevada obtém-se uma maior selectividade, apenas para a temperatura 383 K (Tabela 11, linha 8).

No caso da reacção de epoxidação realizada à temperatura de 353 K a selectividade é elevada mesmo na presença de uma quantidade mais baixa de oxidante bem como a conversão do substrato verificando-se, assim, que a eficácia do catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** é elevada na presença de uma menor quantidade de tbhp (Tabela 11, linhas 7 e 8).

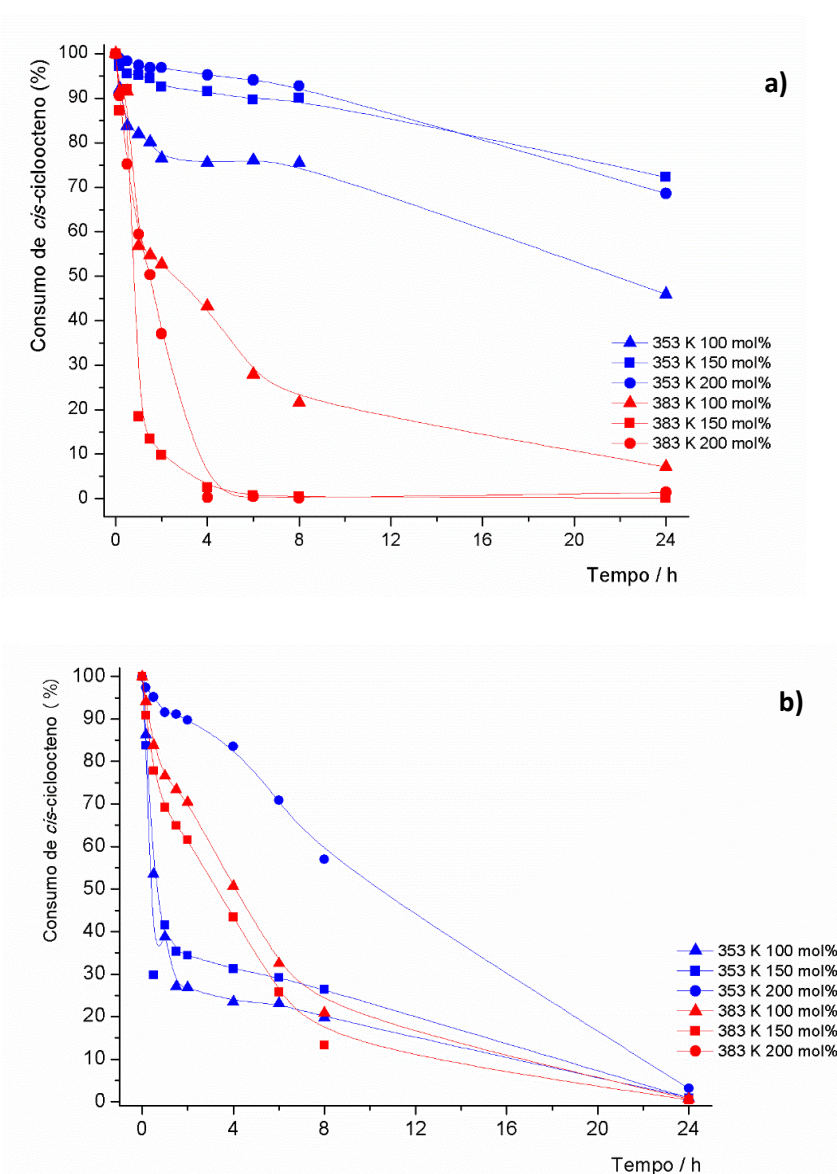
A partir dos ensaios efectuados com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** observou-se que à temperatura de 353 K a conversão do substrato depende da quantidade de tbhp presente na reacção, apesar da selectividade se ter mantido elevada e constante (Tabela 11, linha 11). Por outro lado, o aumento da temperatura da reacção para 383 K favorece a conversão do substrato que se mantém elevada e praticamente constante, independentemente da quantidade de oxidante adicionada à reacção (Tabela 11, linha 12). Estes resultados demonstram que, para uma temperatura mais baixa a quantidade de oxidante exerce uma grande influência no desempenho do catalisador. Contudo, a uma temperatura mais elevada, a quantidade de oxidante não constitui um factor determinante para uma maior eficácia do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. Estes resultados reforçam a possibilidade de se aplicar o catalisador estudado em sistemas mais eficientes que protejam o meio ambiente.

**Tabela 11.** Epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *R*(+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença dos catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)			Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)			
				100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	
1		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	353	54	28	31	100	100	100	
2			383	93	100	99	100	100	100	
3		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	353	99	99	97	100	100	100	
4			383	99	99	75	100	100	100	
5			<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	353	37	37	99	100	100	100
6				383	84	86	87	100	100	100
7		<b>NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)</b>	353	64	29	12	93 <sup>[e]</sup>	90 <sup>[e]</sup>	81 <sup>[e]</sup>	
8			383	80	97	100	25 <sup>[e]</sup>	93 <sup>[e]</sup>	88 <sup>[e]</sup>	
9		<b>NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)</b>	353	46	60	99	91 <sup>[e]</sup>	92 <sup>[e]</sup>	74 <sup>[e]</sup>	
10			383	99	57	100	65 <sup>[e]</sup>	92 <sup>[e]</sup>	99 <sup>[e]</sup>	
11			<b>NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)</b>	353	27	41	51	87 <sup>[e]</sup>	88 <sup>[e]</sup>	90 <sup>[e]</sup>
12				383	100	76	97	87 <sup>[e]</sup>	92 <sup>[e]</sup>	95 <sup>[e]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de quantidades variáveis de mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo e 100 mol% de substrato; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100% [d] Valores representam a quantidade mol% de tbhp utilizado; [e] Ocorreu formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências.

Os gráficos das cinéticas das reacções de epoxidação do *cis*-cicloocteno com os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** na presença de diferentes quantidades de oxidante mostram que as cinéticas das reacções foram influenciadas pela concentração de oxidante (Figura 48). A cinética nas primeiras horas de reacção a 353 K na presença de uma menor quantidade de oxidante (100 mol%) usando o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** (Figura 48 a.) foi rápida. Ao aumentar a temperatura da reacção, o catalisador apresentou o mesmo comportamento, apresentando uma cinética nas primeiras horas de reacção mais rápida mesmo com uma menor quantidade de tbhp (100 mol% e 150 mol%). Por outro lado, a cinética nas primeiras horas de reacção com o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (11)** (Figura 48 b.) é rápida apenas a elevada temperatura (383 K) e na presença de uma quantidade intermédia de tbhp (150 mol%).



**Figura 48.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença dos catalisadores **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** (a) e **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** (b) com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp).

### 3.5 Conclusões

Descreveu-se no presente capítulo a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes tamanhos (tamanho médio de 11 e 30 nm) obtidas através de diferentes métodos de síntese e revestidas com uma densa camada de sílica conferindo-lhe estabilidade e possibilitando, em simultâneo, a derivatização da sua superfície. Descreveu-se detalhadamente a síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas revestidas com uma camada de sílica através do método de Stöber recorrendo à ultrasonicação, formando o material **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. Este novo procedimento experimental possibilitou a formação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro menos agregadas mais uniformes, bem como com uma maior quantidade de metal coordenada à superfície das mesmas.

As nanopartículas magnéticas, em seguida, foram derivatizadas com o ligando **phosCl** e, subsequentemente, procedeu-se à coordenação do precursor metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ao ligando. A obtenção das nanopartículas magnéticas derivatizadas foi comprovada através de uma extensa caracterização por difracção de raios-X de pós (XRD), análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM), bem como dos dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Testaram-se os materiais sintetizados **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**, **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** e **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** como catalisadores na epoxidação de olefinas simples bem como de olefinas multifuncionais. Os testes catalíticos revelaram que os catalisadores são selectivos na formação dos epóxidos pretendidos, com a excepção do substrato estireno em que ocorre formação de benzaldeído como produto maioritário.

Os materiais **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)** revelaram ser cataliticamente activos numa vasta gama de temperaturas e após diversos ciclos catalíticos, para a maioria dos estudos realizados. O desempenho dos catalisadores estudados revelou estar em concordância com catalisadores semelhantes baseados em nanopartículas magnéticas, já descritos na literatura. Contudo, o catalisador **NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)** destacou-se devido à sua elevada estabilidade nos ensaios de reutilização, embora a quantidade de metal coordenado a este seja inferior à quantidade de metal coordenado ao catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**. O catalisador foi bastante eficiente na formação dos epóxidos pretendidos, destacando-se a formação do óxido de estireno como produto maioritário da reacção à temperatura de 353 K e na presença de acetonitrilo como solvente. Podemos, assim concluir que, nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com menor agregação e revestidas com uma camada de sílica mais densa, caso do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** favorecem a formação do epóxido de estireno em detrimento do benzaldeído. A formação do referido epóxido como produto maioritário na presença de solventes polares apróticos, como o acetonitrilo, e a temperaturas mais baixas, constitui um avanço na epoxidação do estireno contrariando os estudos descritos na literatura [113, 114].

Os testes de estabilidade demonstraram que o método utilizado para revestir as nanopartículas com uma camada de sílica exerce influência na estabilidade do catalisador, pois o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** apresentou uma actividade catalítica elevada e constante ao longo de diversos ciclos catalíticos para a maioria dos substratos.

Os estudos de eficiência dos catalisadores em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante demonstraram que, ambos os catalisadores **NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (11)** e **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** poderão ser aplicados em processos mais eficientes com resultados benéficos para o meio ambiente. Porque para ambos os catalisadores se obtiveram resultados promissores quanto à utilização de quantidades mais baixas de oxidante.

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** foi bastante eficiente na formação dos epóxidos na presença de uma menor quantidade de oxidante, permitindo-nos concluir que poderá ser aplicado em processos mais eficientes com resultados benéficos para o meio ambiente.

Analisando o efeito que os dois tipos de procedimento experimental usados para o revestimento das nanopartículas com a camada de sílica exercem no desempenho dos materiais como catalisadores na reacção de epoxidação de olefinas, concluiu-se que o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** favoreceu a formação de óxido de estireno em determinadas condições reaccionais, em oposição aos resultados obtidos para o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** nas mesmas condições bem como os resultados presentes na literatura.

Em relação à epoxidação de olefinas multifuncionais, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** foi mais eficiente em relação à conversão dos substratos e formação dos epóxidos, quando em comparação com o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)**. Contudo, a cinética nas primeiras horas de reacção foi mais rápida na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo (15)** obtido recorrendo à ultrasonicação.

Nos estudos de eficiência dos catalisadores em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante (tbhp), o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (12)** apresentou resultados promissores na presença de uma menor quantidade de oxidante, para a maioria dos casos.

De todos os resultados obtidos podemos concluir que recorrer à ultrasonicação como método de revestimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, possibilita a formação de nanopartículas com menor agregação e uma maior quantidade de metal coordenado à superfície das mesmas tornando o catalisador bastante eficiente e estável na reacção de epoxidação de olefinas, principalmente, olefinas simples, como discutido no presente capítulo





*Capítulo 4*

---



	Página
<b><u>Capítulo 4</u></b>	
<b>4.1 Introdução</b>	107
<b>4.2 Síntese e caracterização do ligando (CICO)<sub>2</sub>-bpy</b>	108
<b>4.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético (magMCM)</b>	112
<b>4.4 Estudos Catalíticos</b>	122
4.4.1 Epoxidação de olefinas	122
4.4.2 Reutilização do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	126
4.4.3 Estabilidade do catalisador <i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	129
4.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)	130
<b>4.5 Conclusões</b>	132

## **4.1 Introdução**

A aplicação de nanopartículas magnéticas como catalisadores tem aumentado significativamente nos últimos anos devido à possibilidade de recuperação e reutilização das mesmas. Contudo a sua rápida agregação dificulta a aplicação como suporte de catalisadores [141].

Uma alternativa à aglomeração das nanopartículas magnéticas consiste na sua imobilização em materiais mesoporosos de elevada área superficial [142]. Este tipo de materiais combina as propriedades magnéticas do núcleo das nanopartículas com a possibilidade de posterior funcionalização, bem como a fácil recuperação e reutilização do catalisador. As referidas propriedades têm permitido a sua aplicação numa variedade de reacções orgânicas como hidrogenação [143], hidroformilação [144], formação de ligações C-C [145] e oxidação [104]. A imobilização de nanopartículas magnéticas em materiais mesoporosos pode ser efectuada através de dois processos de síntese distintos, nomeadamente, síntese de uma camada porosa em volta da superfície das nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas e protegidas com uma camada de sílica [146] ou por inserção de nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas e estabilizadas numa matriz de sílica [147]. A inserção das nanopartículas pode ser realizada recorrendo a técnicas como a impregnação, sonicação ou usando radiação de micro-ondas [142, 148].

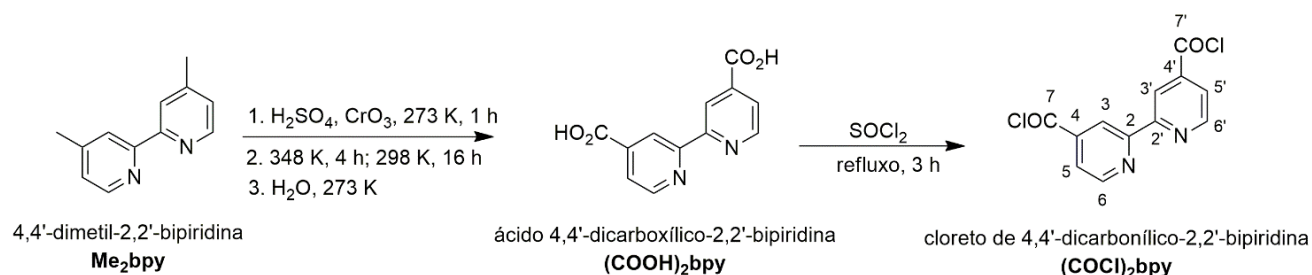
Encontram-se descritos na literatura diversos exemplos de nanopartículas magnéticas imobilizadas em materiais porosos para aplicação como catalisadores em epoxidação de olefinas [104, 149]. Este método permitiu a dispersão das nanopartículas na matriz porosa e a protecção do seu núcleo magnético. Os estudos catalíticos efectuados com estes catalisadores mostram que o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado sem ocorrer uma diminuição significativa do seu desempenho.

No presente capítulo procedeu-se à preparação de um nanocompósito mesoporoso magnético e impregnaram-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) revestidas com sílica (diâmetro de cerca de 30 nm) numa matriz de sílica mesoporosa utilizando um tensioactivo como molde. Funcionalizou-se, em seguida, o material com um ligando derivado da biperidina com subsequente coordenação de um precursor de molibdénio [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>].

Todos os materiais foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas e microscópicas adequadas e foi testada a sua actividade catalítica em reacções de epoxidação de olefinas.

#### 4.2 Síntese e caracterização do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy

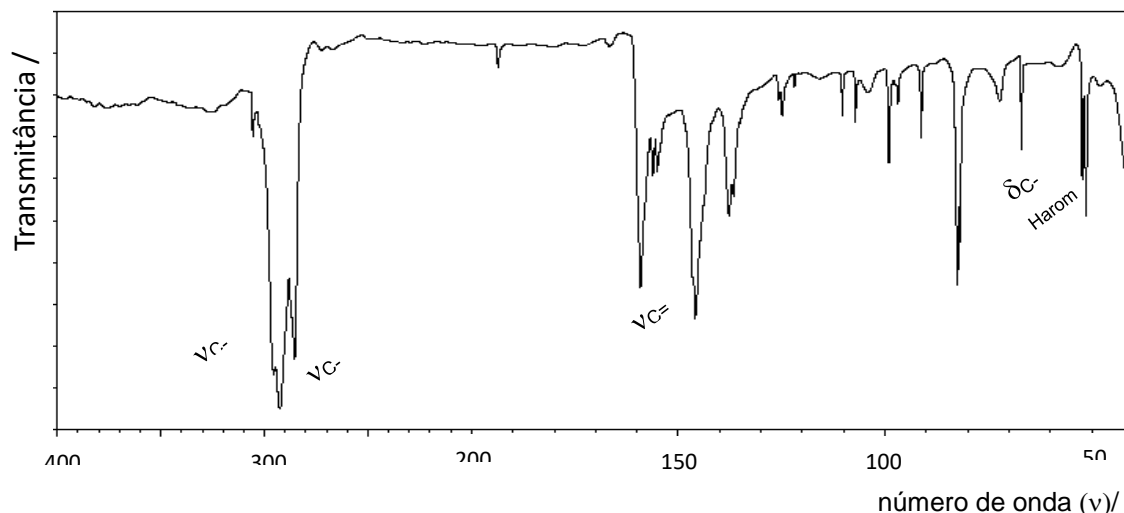
O ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy foi obtido efectuando-se a síntese de acordo com a técnica descrita por Garelli [153]. A síntese do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy foi efectuada em dois passos (Esquema 31). No primeiro passo efectuou-se a síntese do ácido carboxílico, tendo reagido o 4,4'-dimetil-2,2'-piridina (Me<sub>2</sub>bpy) com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado e trióxido de crómio (CrO<sub>3</sub>), a 348 K durante 4 horas e, posteriormente, 16 h à temperatura ambiente. Após este tempo, adicionou-se gelo e água à reacção com o objectivo de parar a mesma, separou-se o sólido obtido por centrifugação e lavou-se com água. Acidificou-se, em seguida, com ácido clorídrico de modo a precipitar o ácido [2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarboxílico [(COOH)<sub>2</sub>bpy] e lavou-se com água, metanol e éter dietílico, deixando-se secar durante umas horas (ver *Síntese e Caracterização dos Ligandos*, Capítulo 8). No segundo passo, pretendeu-se sintetizar o cloreto de acilo, a reacção foi efectuada entre o ácido carboxílico, sintetizado no primeiro passo, e cloreto de tionilo (SOCl<sub>2</sub>), a refluxo durante 3 horas. No fim deste tempo, o precipitado formado foi seco durante umas horas, tendo-se obtido o cloreto de [2,2'-bipiridina]-4,4'-dicarbonílico [(COCl)<sub>2</sub>bpy] com um rendimento de 82%.



**Esquema 31.** Síntese do cloreto de 4,4'-dicarbonílico-2,2'-bipiridina (ClCO)<sub>2</sub>bpy.

De forma a caracterizar o ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e comparou-se com os compostos precursores, nomeadamente, Me<sub>2</sub>bpy e (COOH)<sub>2</sub>bpy.

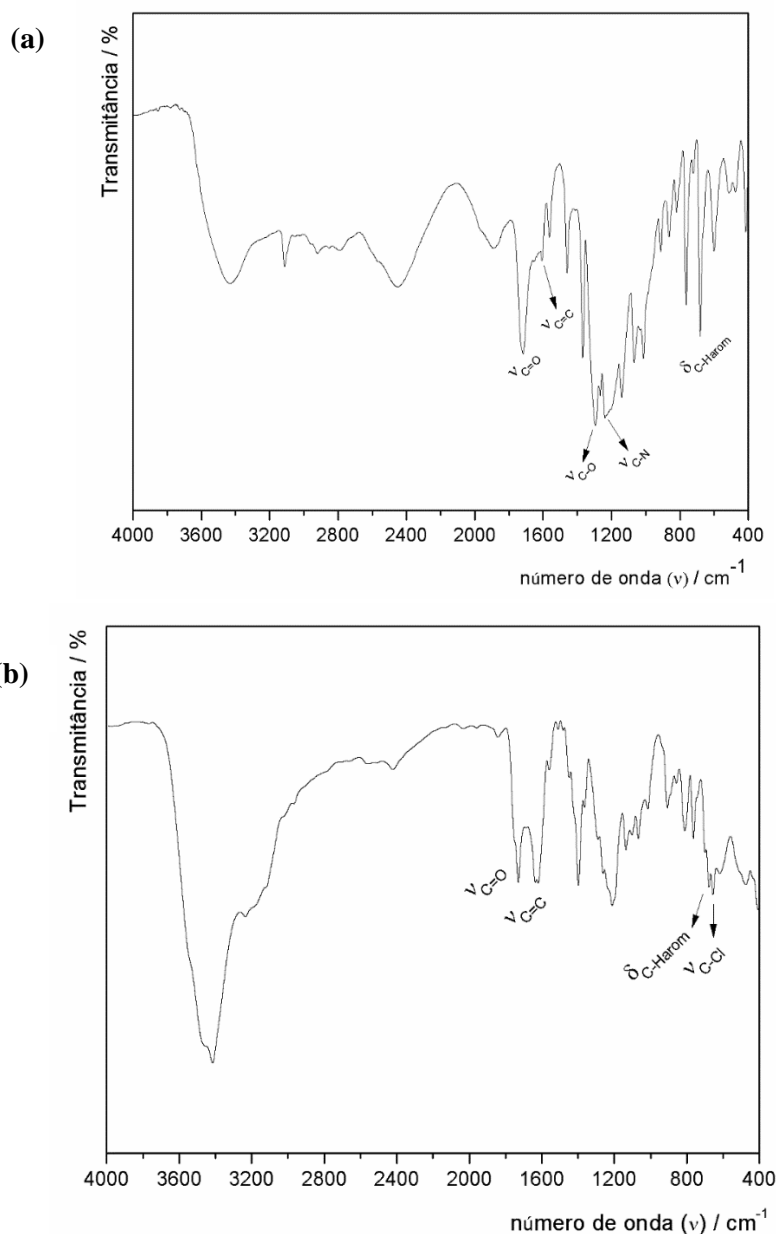
O espectro do composto de partida, o 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me<sub>2</sub>bpy) apresenta uma banda característica dos anéis aromáticos a 2955 cm<sup>-1</sup> atribuída aos modos de estiramento νC-H<sub>arom</sub>, a 1591 cm<sup>-1</sup> atribuída aos modos de vibração νC=C e a banda a 672 cm<sup>-1</sup> corresponde aos modos de deformação δC-H<sub>arom</sub>. Observa-se também uma banda a 2855 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos modos de estiramento νC-H<sub>alif</sub> característica dos grupos metilo substituintes dos anéis de piridina (Figura 49).



**Figura 49.** Espectro de FTIR do 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ( $\text{Me}_2\text{bpy}$ ).  
(fonte: [http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi))

Ao analisar o espectro de infravermelho do ácido  $(\text{COOH})_2\text{bpy}$  (Figura 50 a.) observam-se bandas a,  $1719\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao modo de estiramento  $\nu\text{C}=\text{O}$  e a  $1296\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao modo de vibração  $\nu\text{C}-\text{O}$ , ambas as bandas são características do grupo funcional ácido carboxílico. Observam-se, ainda, bandas características dos anéis aromáticos presentes na estrutura do ligando a  $3115\text{ cm}^{-1}$  correspondendo ao modo de estiramento  $\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ , a  $1606\text{ cm}^{-1}$  e uma banda intensa a  $679\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos de vibração  $\nu\text{C}=\text{C}$  e de deformação  $\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ .

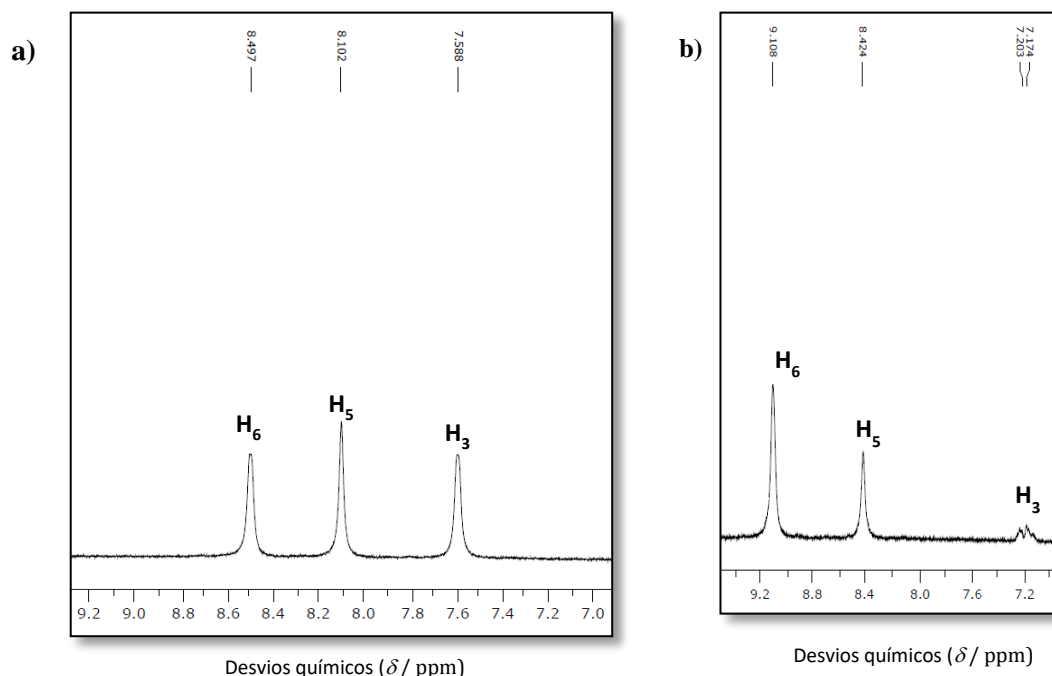
Ao comparar o espectro de infravermelho do ligando  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$  com o do ácido carboxílico correspondente  $[(\text{COOH})_2\text{bpy}]$ , as maiores diferenças observadas surgem na zona dos carbonilos devido à presença do ácido carboxílico (Figura 50 b.). O espectro apresenta uma banda a  $1732\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo cloreto de acilo atribuída ao modo de estiramento  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; apresenta também uma banda a  $651\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional  $\nu\text{C}-\text{Cl}$ , também característica do grupo cloreto de acilo. As bandas características dos anéis aromáticos presentes na estrutura do ligando surgem a  $3231\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao modo de estiramento  $\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ , a  $1626\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento  $\nu\text{C}=\text{C}$  ou  $\nu\text{C}=\text{N}$  e a  $675\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de deformação  $\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ .



**Figura 50.** Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do ácido (COOH)<sub>2</sub>bpy (a) e do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy (b).

O ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy bem como os seus precursores foram, também, caracterizados por ressonância magnética nuclear de próton e de carbono (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN). No espectro de <sup>1</sup>H RMN do ácido carboxílico (COOH)<sub>2</sub>bpy (Figura 51 a.) foram observados os sinais do ligando precursor, Me<sub>2</sub>bpy, havendo, contudo um desvio para valores mais elevados. Foi, também, observado o desaparecimento do pico característico dos prótons do grupo metilo (CH<sub>3</sub>) do ligando Me<sub>2</sub>bpy a 2.42 ppm, permitindo concluir que o ácido carboxílico (COOH)<sub>2</sub>bpy foi sintetizado. O sinal do próton correspondente ao grupo carboxilato do ácido (COOH)<sub>2</sub>bpy não foi observado dado que, os presentes resultados foram obtidos na forma de sal de sódio em água deuterada (D<sub>2</sub>O).

Após a síntese do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** observou-se no espectro de ressonância magnética a presença dos mesmos picos que surgiram no do ácido **(COOH)<sub>2</sub>bpy**, embora tenha ocorrido um ligeiro desvio dos desvios químicos em relação ao ácido (Figura 51 b.).



**Figura 51.** Espectros de ressonância magnética nuclear de próton (<sup>1</sup>H RMN) do ácido **(COOH)<sub>2</sub>bpy** (a) e do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** (b).

O ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** foi, também caracterizado por ressonância magnética nuclear de carbono (<sup>13</sup>C RMN) (Tabela 12). No espectro do ácido carboxílico **(COOH)<sub>2</sub>bpy** foram observados os sinais do ligando precursor, **Me<sub>2</sub>bpy**, embora se tenha observado um desvio nos valores dos desvios químicos. O maior desvio foi para o carbono C<sub>7</sub> que apresentou um desvio químico de 172.8 ppm característico de um carbono do grupo carboxilato do ácido **(COOH)<sub>2</sub>bpy**.

Após a síntese do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** observaram-se os sinais do ácido carboxílico **(COOH)<sub>2</sub>bpy** no espectro do ligando, embora tenha ocorrido um desvio nos valores de desvios químicos. A alteração mais significativa foi, novamente, no desvio químico do carbono C<sub>7</sub> que mudou de 172.8 ppm para 168.3 ppm, sendo um desvio químico característico do carbono do grupo cloreto de acilo (CO<sub>2</sub>Cl) do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy**.

Este conjunto de observações permitem concluir que o cloreto de 4,4'-dicarbonílico-2,2'-bipiridina [**(ClCO)<sub>2</sub>bpy**] foi obtido puro. Os resultados de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H estão de acordo com as conclusões prévias obtidas a partir dos espectros de infravermelho (FTIR).

**Tabela 12.** Desvios químicos de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN dos precursores e do ligando  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$ .

$\delta$ (ppm)	$\text{H}_3$	$\text{H}_5$	$\text{H}_6$	$\text{H}_7$		
$\text{Me}_2\text{bpy}$	8.23	7.11	8.52	2.42		
$(\text{COOH})_2\text{bpy}$	8.10	7.59	8.50	---		
$(\text{ClCO})_2\text{bpy}$	7.20	8.42	9.11	---		
	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$
$\text{Me}_2\text{bpy}$	149.0	122.0	148.1	124.6	156.1	21.2
$(\text{COOH})_2\text{bpy}$	155.4	123.2	148.0	121.1	149.6	172.8
$(\text{ClCO})_2\text{bpy}$	159.1	126.5	144.8	122.0	148.3	168.3

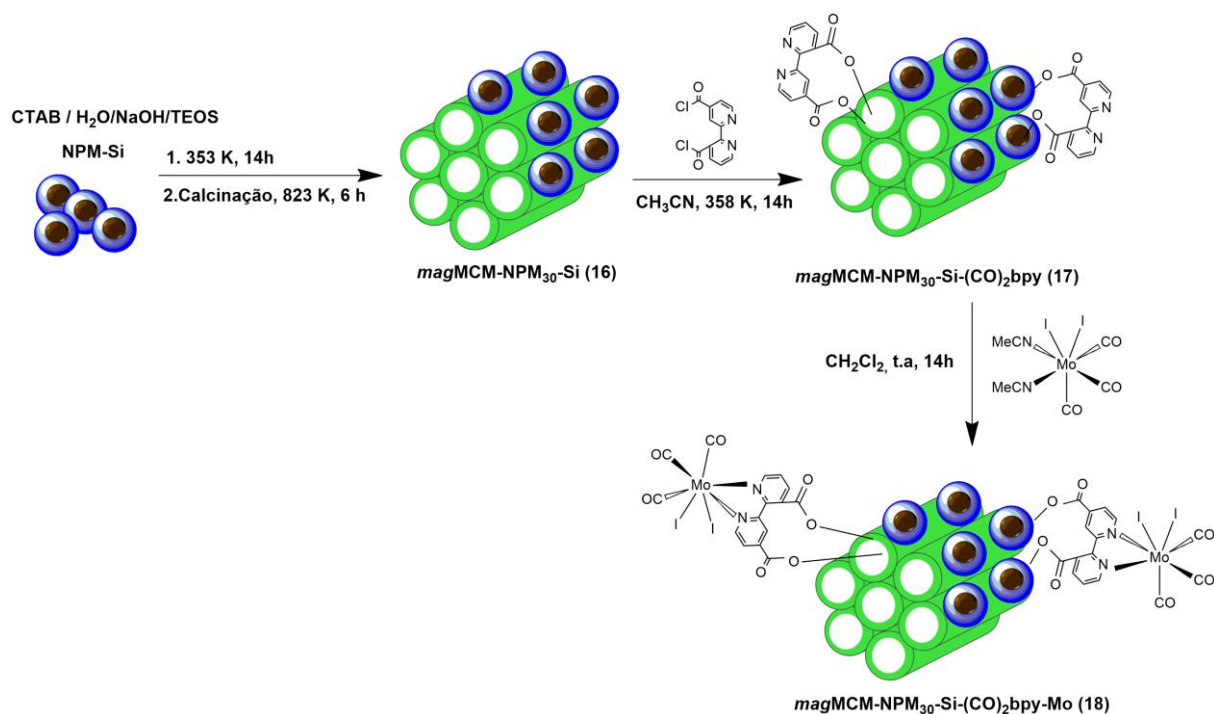
### 4.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético (*magMCM*)

Realizou-se a síntese entre as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica (NPM-Si) e ortossilicato de tetraetilo (TEOS) através de uma reacção de co-condensação na presença do tensoactivo brometo de hexadeciltrimetilamónio ( $\text{C}_{16}\text{TAB}$ ), obtendo-se um novo material mesoporoso híbrido magnético. Consequentemente, removeu-se o tensoactivo por calcinação a  $500^\circ\text{C}$ , obtendo-se o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (**16**) (Esquema 32) [151]. Em seguida, procedeu-se à reacção de imobilização do ligando derivado da biperidina previamente sintetizado,  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$ , com os grupos silanóis presentes na superfície do material. Posteriormente, a estes ligandos presentes na superfície foi coordenado o centro metálico de Mo(II).

A reacção de condensação do ligando  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$  foi efectuada por tratamento de uma suspensão do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (**16**) em acetónitrilo, originando o material modificado *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (**17**). Posteriormente, coordenou-se o precursor de molibdénio,  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2]$  por reacção de uma suspensão do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* em diclorometano com uma solução do complexo precursor  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  em diclorometano, originando o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**).

De acordo com os resultados obtidos por análise elementar, o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) apresentou uma quantidade de molibdénio de cerca de 0.56 wt-% Mo que, corresponde a cerca de  $0.06 \text{ mmol Mo.g}^{-1}$ . Foi, também, determinado a partir da análise elementar de CHN que o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) apresentava 7.67% de carbono, 0.93% de hidrogénio e 1.49% de azoto. A partir da quantidade de azoto presente no material, determinou-se a quantidade de ligando imobilizado nos poros do material, sendo de cerca de  $0.53 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Verifica-se, que a quantidade de molibdénio presente nos poros do material é inferior à quantidade de ligando, havendo uma proporção de 8.8 entre o ligando e o metal indicando que, provavelmente, todo o complexo precursor de molibdénio adicionado se encontra coordenado ao ligando imobilizado na superfície do nanocompósito mesoporoso magnético.

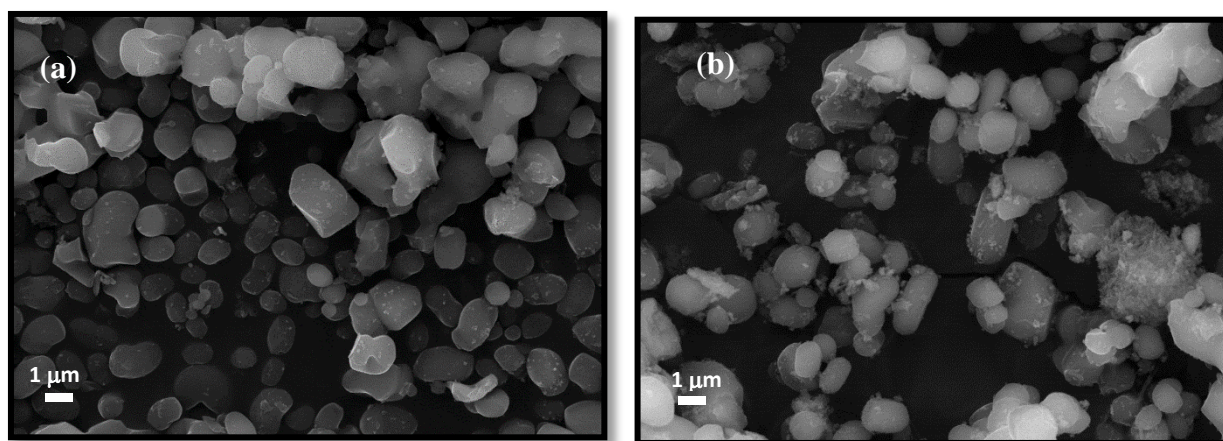
A baixa quantidade de molibdénio presente nos poros do material, leva a que possa ser definido como um material de locais isolados.



**Esquema 32.** Síntese e derivatização do material *magMCM-NPM-Si* (16) com o ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy e um centro metálico de Mo(II) formando o material *magMCM-NPM-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18)

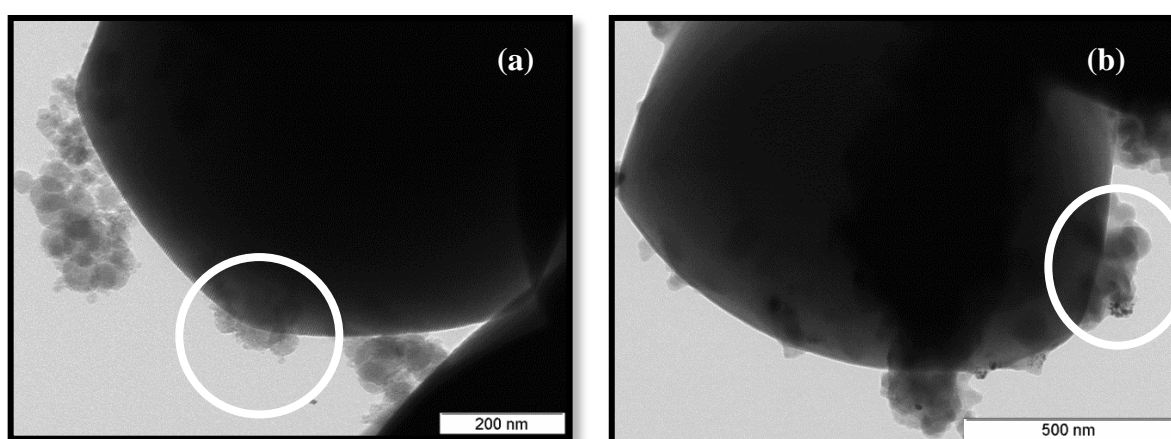
Procedeu-se à caracterização dos materiais sintetizados por reflectância difusa de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT), difracção de raios-X de pós (DRX) e microscopias electrónicas de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM). Foram também realizadas isotérmicas de adsorção/desorção de azoto com o objectivo de se determinarem os parâmetros texturais dos materiais mesoporosos.

Recorrendo-se à microscopia electrónica de varrimento (SEM) observou-se que o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) apresenta partículas esféricas de diversos tamanhos encontrando-se as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro imobilizadas na sua superfície (Figura 52 a.). Após a reacção do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) com o ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy e com o precursor de Mo(II), a morfologia das partículas permaneceu inalterada indicando que as derivatições efectuadas não afectaram a estrutura do material, como se pode observar na imagem de SEM do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) (Figura 52 b.).



**Figura 52.** Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) (a) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) (b).

As imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) confirmam as conclusões obtidas a partir das imagens de SEM. O material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) apresenta partículas esféricas cujos canais têm uma estrutura ordenada característica do material mesoporoso MCM-41 (Figura 53 a.). A presença de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro imobilizadas na superfície do material mesoporoso é também visível nas imagens de TEM de ambos os materiais. Para o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18), obtido após a reacção com o ligando orgânico e com o precursor metálico, verificou-se que a estrutura dos canais ordenados do material mesoporoso permaneceu intacta, não apresentando as alterações significativas na estrutura não sendo afectada pelas derivatizações realizadas (Figura 53 b.) .

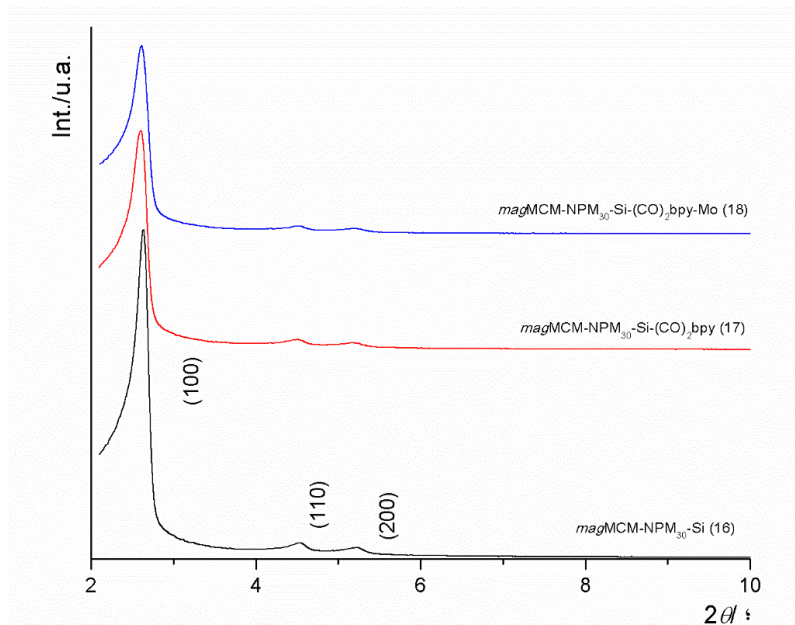


**Figura 53.** Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) (a) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) (b). Encontra-se assinalado nas imagens a presença das nanopartículas à superfície do material mesoporoso.

Os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM<sub>30</sub>-NPM-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) foram caracterizados por difracção de raios-X de pós (DRX) e

todos apresentam difractogramas de pós concordantes com resultados descritos na literatura (Figura 54), foi possível concluir que os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) apresentam uma estrutura mesoporosa [123, 151] e os padrões de difracção de raios-X mostram que os materiais sintetizados possuem uma elevada qualidade.

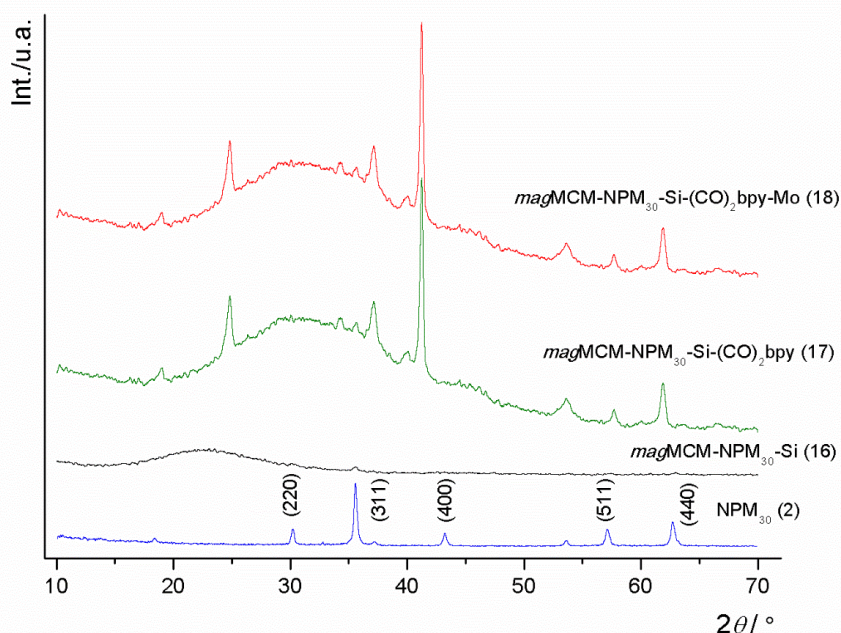
O difractograma de raios-x de pós do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) apresenta três reflexões indexadas a uma célula hexagonal (100), (110) e (200), respectivamente, num intervalo de  $2\theta$  entre 2-10°. O difractograma de raios-X de pós do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17), resultante da imobilização do (CICO)<sub>2</sub>bpy às nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, apresenta reflexões idênticas ocorrendo, contudo, um ligeiro desvio nos valores de  $2\theta$  devido à imobilização do ligando. Após a coordenação do precursor de Mo(II) ao material com o ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy, obtendo-se o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) observaram-se as mesmas reflexões no difractograma mas com um ligeiro desvio nos valores de  $2\theta$ , tal como tinha sido observado anteriormente. Estes desvios permitiram concluir que apesar das derivatizações do material mesoporoso com o ligando orgânico e com o precursor metálico, a sua simetria hexagonal foi preservada. É, no entanto, evidente uma redução na intensidade das reflexões dos materiais *magMCM-NPM-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) quando comparado com o material de partida, *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16). Contudo, esta redução não deve ser interpretada como uma perda significativa de cristalinidade e ordem na estrutura porosa, mas sim como uma diminuição da dispersão dos raios-X, devido à presença das nanopartículas, do ligando e do complexo metálico nos poros do material [152, 153].



**Figura 54.** Difractogramas de raios-X de pós (DRX) dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) obtidos no intervalo de 2-10° de  $2\theta$ .

Os valores de  $d_{100}$  diminuem após a reacção do material de partida **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** com o ligando **(CICO)<sub>2</sub>bpy** e com o precursor metálico de Mo(II) significando que a distância entre os planos diminuiu devido às reacções com os mesmos (Tabela 13), os valores da contante de rede ( $a$ ) sofreram, também, uma diminuição após a reacção com o ligando e com o precursor. Estes dados permitiram verificar que a imobilização do ligando **(CICO)<sub>2</sub>bpy** e a coordenação do precursor metálico de Mo(II) foram realizadas com sucesso. Para o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** o valor estimado de  $d_{100}$  para a reflexão (100) foi de 35.2 Å, correspondendo a um parâmetro de malha de  $a = 40.7$  Å ( $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ). Para o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)** o valor estimado de  $d_{100}$  para a reflexão (100) foi de 34.4 Å, correspondendo a um parâmetro de malha de  $a = 39.7$  Å; para o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** o valor de  $d_{100}$  foi 33.6 Å, com um parâmetro de malha de  $a = 38.8$  Å.

De modo a verificar que as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se encontram nos materiais sintetizados foram efectuados difractogramas de raios-X de pós no intervalo de  $2\theta$  entre 10-70° para os materiais **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)**, **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)** e **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** (Figura 55). Os difractogramas de raios-X de pós apresentaram as reflexões típicas da magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), sendo possível indexar as reflexões a  $2\theta = 35.5^\circ$  ao plano (311), indicando que as nanopartículas de magnetite fazem parte da estrutura porosa de sílica e que a sua cristalinidade não sofreu qualquer alteração durante o processo de formação da mesoestrutura. Estes resultados confirmam os resultados obtidos pelas microscopias electrónicas de varrimento e transmissão (SEM e TEM), conforme apresentado anteriormente.



**Figura 55.** Difractograma de raios-X de pós do material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** e das nanopartículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) **NPM<sub>30</sub> (2)** obtido no intervalo de 10.0-70.0° de  $2\theta$ .

A isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a 77 K para o material de partida **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** mostra que o passo de condensação/evaporação da amostra ocorre a uma

pressão relativa que varia entre 0.20 e 0.35, revelando uma distribuição de tamanho uniforme. O facto do referido passo estar bem definido reflecte uma distribuição uniforme do tamanho dos poros (PSD), sendo confirmado pela representação do volume diferencial do gás adsorvido em função do tamanho de poros (Figura 56 b.). A isotérmica do material funcionalizado **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)** revela uma diminuição na adsorção de azoto, pois ambos os parâmetros  $S_{BET}$  e  $V_P$  sofrem uma diminuição, nomeadamente,  $S_{BET}$  (-18%) e  $V_P$  (-22%). Para o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** os parâmetros  $S_{BET}$  e  $V_P$  sofrem, também, uma diminuição de -24% e -36%, respectivamente (Tabela 13). Estes resultados são concordantes com a variação dos pontos de inflexão da coordenada  $p/p_0$  nas isotérmicas dos materiais mesoporosos após as respectivas derivatizações descritos na literatura [154].

**Tabela 13.** Parâmetros referentes à textura dos materiais sintetizados obtidos a partir dos difractogramas de raios-X e das isotérmicas de azoto realizadas a 77 K.

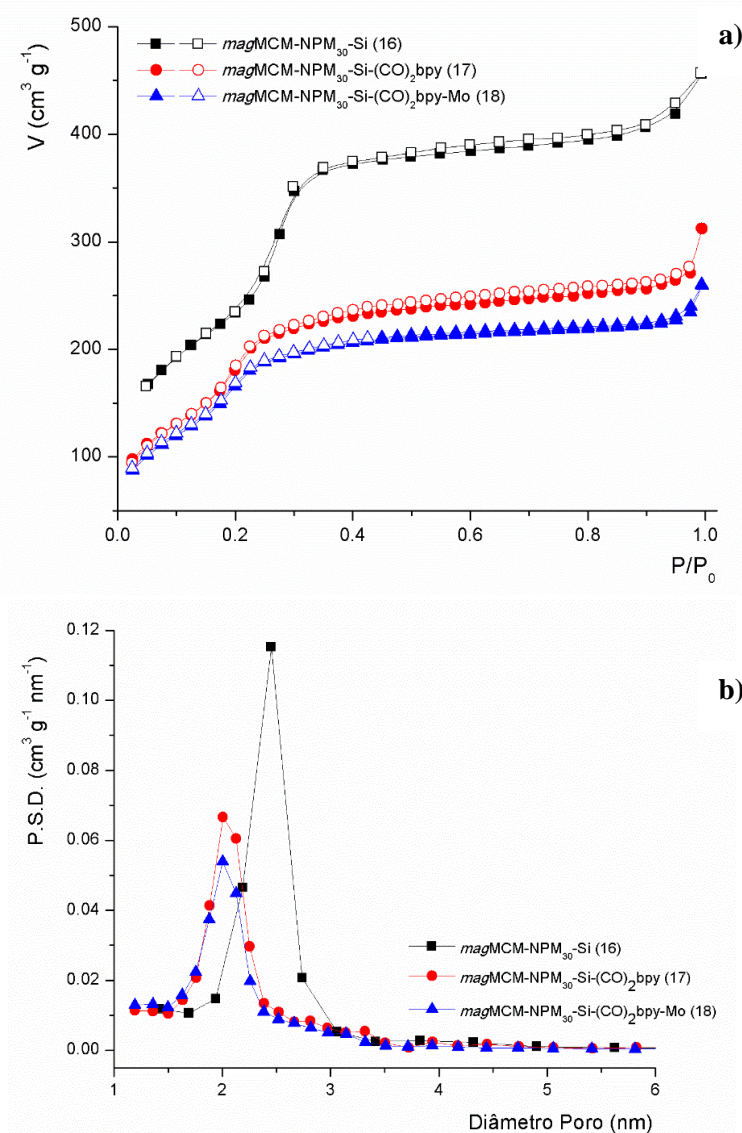
Material	$2\theta$ (°)	$d_{100}$ (Å)	$a$ (Å)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta S_{BET}$ (%)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$\Delta V_P$ (%) <sup>b</sup>	$d_{BJH}$ (Å)
<b>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)</b>	2.51	35.2	40.7	866	-	0.72	-	24.5
<b>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)</b>	2.57	34.4	39.7	707	-18	0.56	-22	24.1
<b>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</b>	2.63	33.6	38.8	655	-24	0.46	-36	20.0

<sup>a</sup> Variação da área superficial em relação ao material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)**.

<sup>b</sup> Variação do volume total dos poros em relação ao material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)**.

O material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** apresenta, ainda, uma isotérmica reversível do tipo IV (Figura 56 a.) característica dos sólidos mesoporosos, de acordo com a IUPAC, são considerados sólidos mesoporosos aqueles que apresentam uma largura de poros entre 2 nm e 50 nm [155]. Os resultados obtidos através das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto dão evidência de que as amostras apresentam um elevado grau de ordenamento que foi preservado durante as derivatizações. Os parâmetros texturais calculados ( $S_{BET}$  e  $V_P$ ) dos materiais estudados encontram-se de acordo com os dados presentes na literatura para este tipo de materiais [156, 157]. Estes resultados indicam, ainda que, os canais se mantiveram acessíveis durante as reacções efectuadas, visto que a capacidade de adsorção de azoto diminui após as modificações no material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** induzindo a uma diminuição da área específica ( $S_{BET}$ ) e do volume total dos poros ( $V_P$ ) (Tabela 13).

A distribuição do tamanho dos poros através do método BJH (Figura 56 b.) revelou uma diminuição do tamanho dos poros de 24.5 Å para 24.1 Å para os materiais **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** e **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)**. Para o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** o tamanho dos poros determinado foi de 20.0 Å tendo havido uma diminuição significativa em relação ao material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)** (Tabela 17). As diminuições da área superficial do material e do tamanho dos poros indicam que a imobilização do ligando bem como da coordenação do centro metálico de Mo(II) foram bem sucedidas.

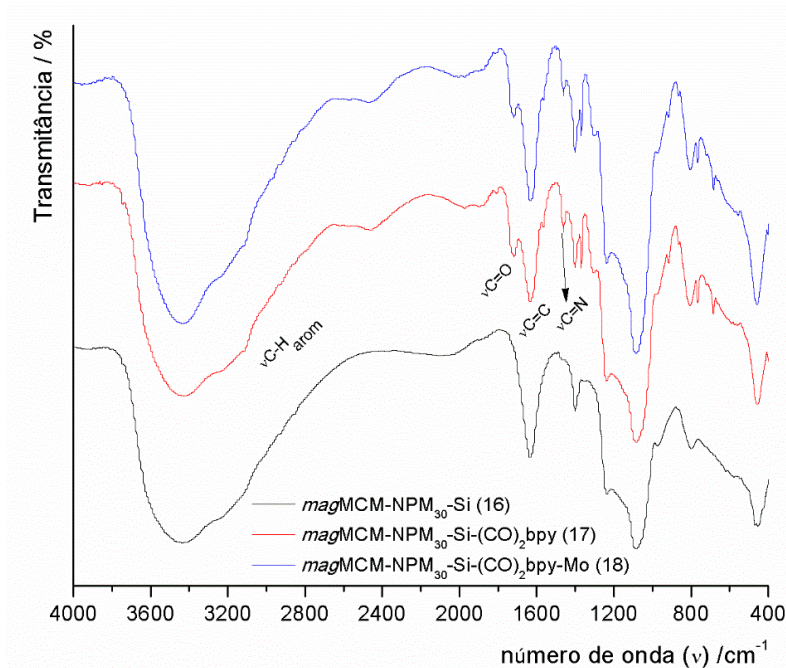


**Figura 56.** Estudos de adsorção/dessorção de azoto a 77 K dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18): **a)** isotérmica; **b)** curvas de distribuição do tamanho dos poros. Nas isotérmicas são apresentadas as curvas de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos).

Os materiais mesoporosos *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFT). O espectro do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) apresentou bandas largas e intensas entre 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às ligações de hidrogénio dos grupos silanóis (Figura 57). A banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo  $\delta\text{O-H}$  e as bandas largas e intensas entre 1240-1090  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos modos vibracionais de alongamento da estrutura mesoporosa ( $\nu\text{Si-O-Si}$ ), tal como descrito na literatura [119]. O aparecimento de uma banda intensa a 457  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{Fe-O}$  e uma banda larga e intensa a 1080  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{Si-O}$ , da camada de sílica que reveste as nanopartículas, indicou que estas se encontravam no MCM. O espectro obtido após a imobilização do ligando

(CICO)<sub>2</sub>bpy, tendo-se obtido o material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17), apresenta um perfil semelhante ao do material anterior, *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16), dominado pelas bandas de adsorção características do material mesoporoso. Contudo, surgiram várias bandas novas características do ligando que foi ancorado. A presença do ligando foi indicada pela banda intensa a 3105 cm<sup>-1</sup> correspondendo ao modo de vibração νC-H<sub>arom</sub> característica dos anéis aromáticos e uma banda intensa a 1719 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de vibração νC=O do grupo carbonilo do ligando. Observaram-se, ainda, duas bandas a 1630 cm<sup>-1</sup> e 1460 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos de vibração νC=C e νC=N.

No espectro do material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17) a banda atribuída ao modo de vibração da ligação νC-Cl do ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy que surgiu a cerca de 651 cm<sup>-1</sup>, não foi visível, devido à reacção do ligando com os grupos silanóis da superfície.

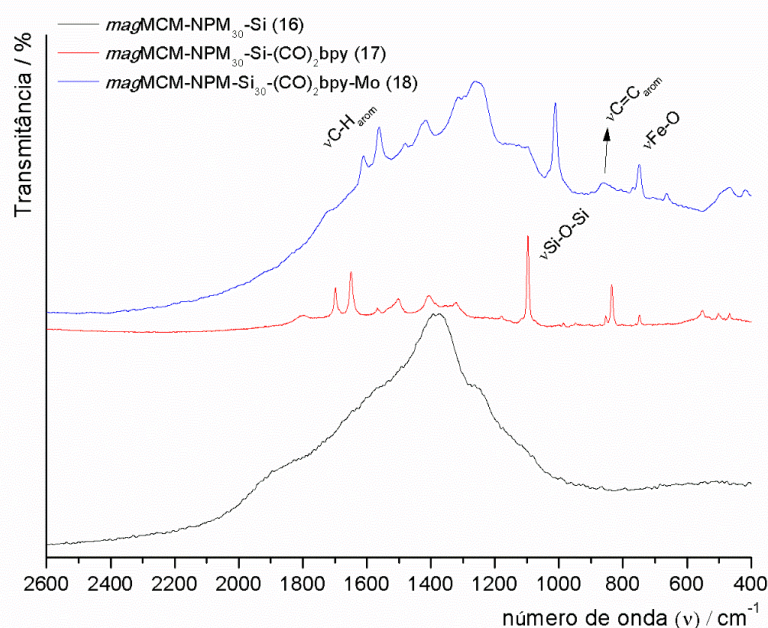


**Figura 57-** Espectros de DRIFT obtidos no intervalo 4000-400 cm<sup>-1</sup> dos materiais *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16), *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17) e *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18).

Após a reacção de coordenação do precursor de molibdénio [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] ao material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17), obteve-se o material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18), no espectro observaram-se algumas alterações havendo o aparecimento de três novas bandas a 2068, 1990 e 1912 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos νC≡O, com uma intensidade reduzida. Estas bandas encontram-se desviadas relativamente ao complexo precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (observadas a 2072, 2016 e 1921 cm<sup>-1</sup>) [161], indicando que o precursor metálico se encontra coordenado ao material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17). O não aparecimento das bandas correspondentes aos modos de vibração νC≡N dos ligandos acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) do precursor metálico, indicaram que ocorreu coordenação dos átomos de azoto livres do (CICO)<sub>2</sub>bpy imobilizado no material.

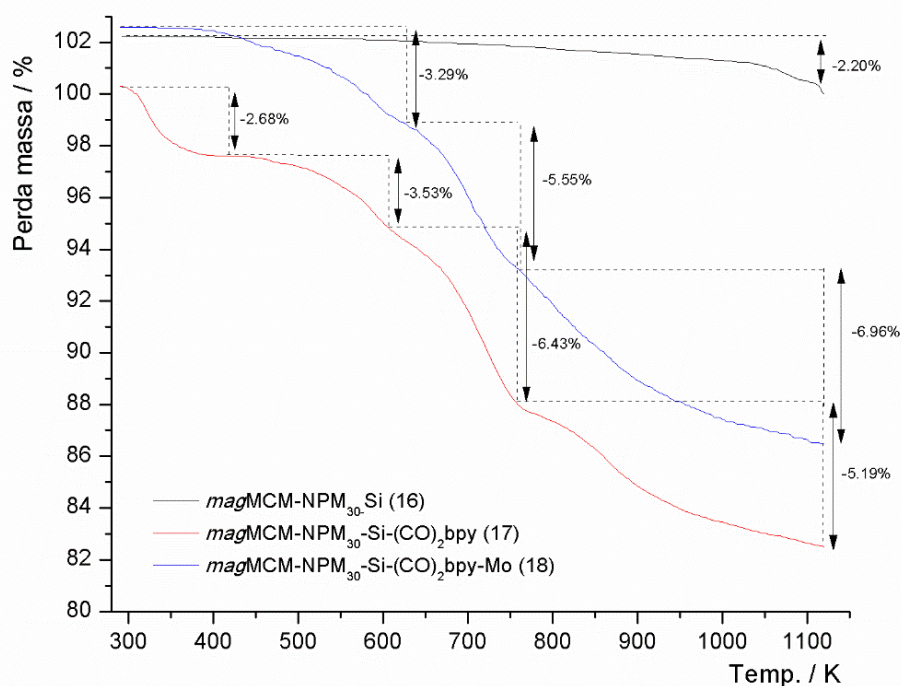
Foram, também, obtidos espectros de Raman para os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) (Figura 58). O espectro do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) apresentou bandas a 3423 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos grupos silanóis não envolvidos nas ligações de hidrogénio, a 1565 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de vibração δO-H bem como duas bandas a 1070 cm<sup>-1</sup> e 1229 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao modo de vibração νSi-O-Si característico da estrutura mesoporosa. A imobilização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na superfície do material mesoporoso foi confirmado pela presença de uma banda fraca a 506 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de vibração νFe-O confirmando os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16).

O espectro de Raman do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) apresentou novas bandas em relação ao material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) que confirmaram que o ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy se encontrava imobilizado no interior dos canais do material mesoporoso *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16). No espectro surgem as bandas características dos anéis aromáticos a 1651 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos de vibração νC-H<sub>arom</sub> que, também poderá ser atribuída ao modo νC=N, e uma banda intensa a 835 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de vibração νC=C<sub>arom</sub>. Observaram-se, ainda, bandas características da estrutura mesoporosa de silício a 1179 cm<sup>-1</sup> e 1097 cm<sup>-1</sup> bem como a banda característica das nanopartículas de óxido de ferro a 466 cm<sup>-1</sup>. No espectro de Raman do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) encontraram-se presentes as bandas características da estrutura mesoporosa (no intervalo 1250-1000 cm<sup>-1</sup>) bem como a banda característica das nanopartículas de óxido de ferro (cerca de 460 cm<sup>-1</sup>) indicando que a estrutura se manteve intacta após as derivatizações efectuadas, como esperado. As bandas atribuídas ao modo de vibração νC≡O característico do centro metálico de Mo(II) coordenado ao ligando não são muito visíveis, devido ao facto de a sua intensidade ser muito baixa.



**Figura 58.** Espectros de Raman dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) obtidos no intervalo 2600-400 cm<sup>-1</sup>.

Nos estudos por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 59), verificou-se que todos os materiais sintetizados, *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18), sofreram uma perda de massa a temperaturas elevadas devido à desidroxilação da estrutura porosa (claramente evidente nos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18)). Os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) sofreram perdas de massa até cerca de 398 K devido à água adsorvida, sendo mais evidente no material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17). Observou-se, ainda, que o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) sofreu três perdas de massa sucessivas, num total de 15.2%, no intervalo de temperaturas entre 420 K e 1120 K. Tendo em conta a perda de massa de cerca de 2.2% ocorrida a elevada temperatura devido à desidroxilação no material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), levando a uma perda de massa de cerca de 13.0% observada para o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) correspondente ao ligando imobilizado na superfície do material. Esta percentagem correspondeu a cerca de 0.46 mmol.g<sup>-1</sup> de ligando imobilizado dentro dos poros do nanocompósito mesoporoso magnético, *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16). Para o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) observaram-se, também, três perdas de massa sucessivas num total de 15.8%, no intervalo de temperaturas entre 420 K e 1120 K. Tendo em conta a perda de massa sofrida pelo material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16) a elevadas temperaturas concluiu-se que o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) sofreu uma perda total de 13.6% que correspondeu ao ligando imobilizado nos poros do mesmo. Esta percentagem corresponde a cerca de 0.48 mmol.g<sup>-1</sup> de ligando imobilizado nos poros do material. Estes resultados foram concordantes com os resultados obtidos a partir da análise elementar para a quantidade de ligando imobilizado (cerca de 0.53 mmol.g<sup>-1</sup>) como discutido anteriormente.



**Figura 59.** Análise termogravimétrica (TGA) dos materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si* (16), *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (17) e *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18).

## **4.4 Estudos Catalíticos**

Testou-se o nanocompósito mesoporoso magnético derivatizado **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** na catálise de epoxidação de dois tipos diferentes de substratos. O primeiro tipo de substratos inclui olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno e o segundo tipo inclui olefinas multifuncionais, nomeadamente, *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno. As reacções foram efectuadas utilizando hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) como fonte de oxigénio, em diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo, tolueno e decano a 353 K, 383 K e 393 K (Tabela 14).

### 4.4.1 Epoxidação de olefinas

Na epoxidação do *cis*-cicloocteno, o material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** catalisou selectivamente o substrato formando apenas o epóxido correspondente (Tabela 18, linhas 1-4). Este catalisador demonstrou um melhor desempenho em comparação com outros catalisadores de molibdénio imobilizados em materiais mesoporosos aplicados na epoxidação do *cis*-cicloocteno, com alguns desses catalisadores ocorreu a formação de produtos secundários para além do epóxido pretendido, destacando-se assim a vantagem do catalisador **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** [159, 160].

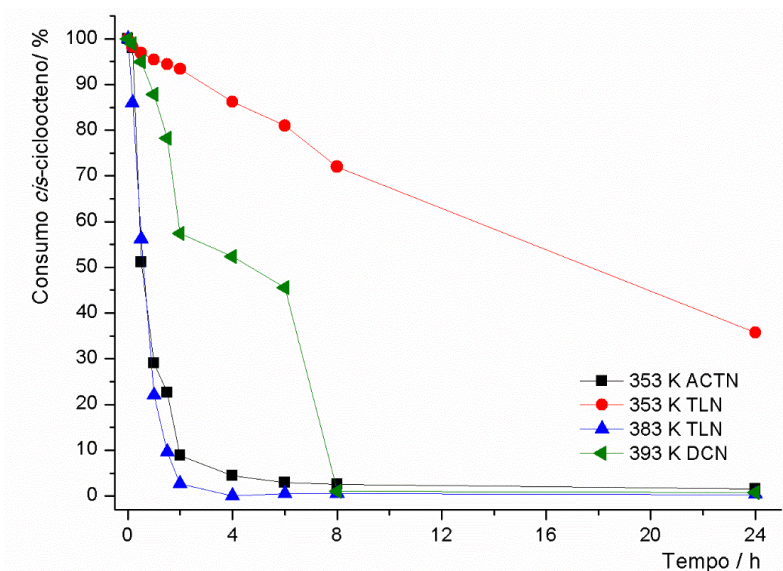
Foi obtida uma elevada conversão do substrato (cerca de 100%) para a maioria dos ensaios efectuados, sendo a única excepção para o ensaio a 353 K com tolueno (64% de conversão) (Tabela 14, linha 2). Estes resultados permitiram concluir que o solvente e a temperatura influenciam o desempenho do catalisador, nomeadamente, para a mesma temperatura (353 K), o acetonitrilo foi o solvente mais adequado tendo-se obtido uma conversão de substrato mais elevada. Quando se comparou o solvente tolueno com o aumento da temperatura (de 353 K para 383 K), a temperatura mais elevada favoreceu a conversão do substrato.

Analisando a cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno nas diferentes condições reaccionais testadas (Figura 60), observou-se que a cinética da reacção foi mais rápida na presença de acetonitrilo à temperatura de 353 K (linha preta) e de tolueno a 383 K (linha azul).

**Tabela 14.** Catálise de epoxidação de olefinas utilizando o material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18) como catalisador.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		ACTN	353	98	100
2		TLN	353	64	100
3		TLN	383	100	100
4		DCN	393	99	100
5		ACTN	353	100	11 <sup>[d]</sup>
6		TLN	353	99	4 <sup>[d]</sup>
7		TLN	383	100	34 <sup>[d]</sup>
8		DCN	393	99	88 <sup>[d]</sup>
9		ACTN	353	85	91 <sup>[e]</sup>
10		TLN	353	92	85 <sup>[e]</sup>
11		TLN	383	98	82 <sup>[e]</sup>
12		DCN	393	58	84 <sup>[e]</sup>
13		ACTN	353	95	74 <sup>[f]</sup>
14		TLN	353	96	83 <sup>[f]</sup>
15		TLN	383	98	100
16		DCN	393	98	100

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200%mol oxidante (tbhp) e 1%mol de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorreu formação de benzaldeído além do epóxido; [e] Ocorre formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências; [f] Onde a “Select.” < 100%, ocorreu formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto.



**Figura 60.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizando como catalisador o material *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18) em diferentes condições reaccionais.

A influência do solvente e da temperatura na selectividade para o epóxido na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** foi, também, estudada (Figura 61).

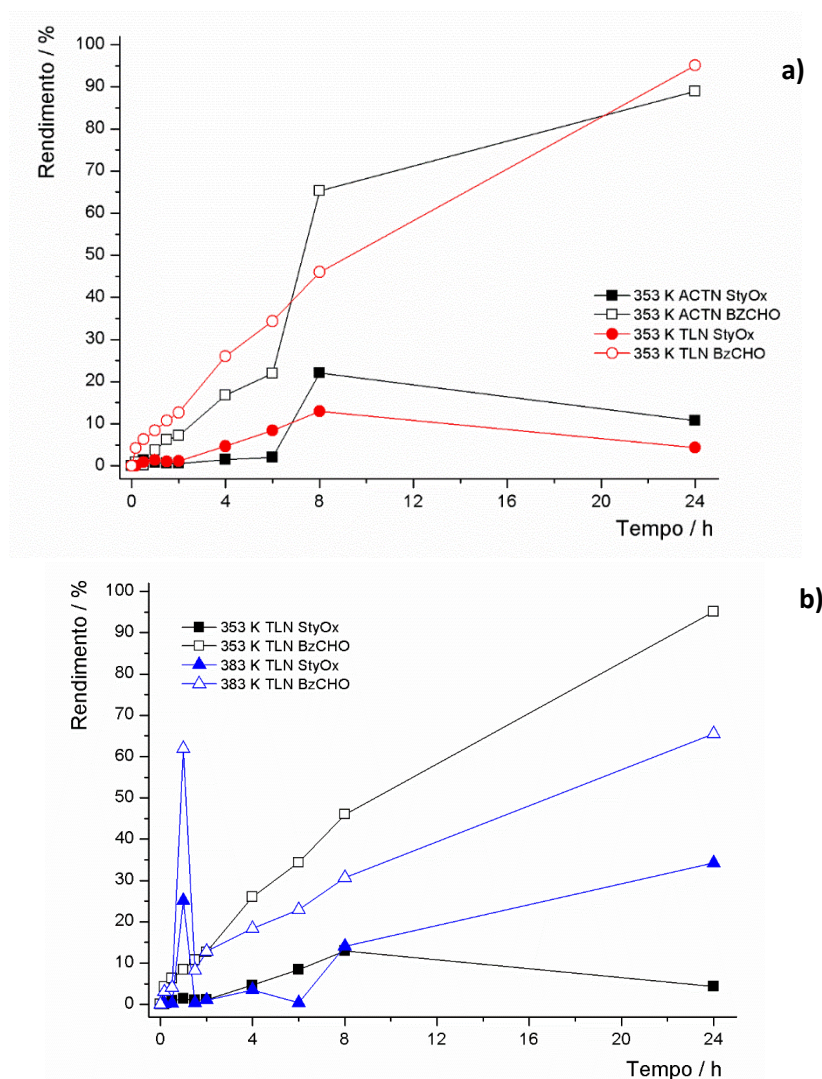
A oxidação do estireno conduzindo ao epóxido correspondente foi bastante eficiente para todas as temperaturas testadas, independentemente do solvente utilizado. Em todos os ensaios obteve-se a conversão total do substrato (Tabela 14, linhas 5-8). Contudo, a selectividade para o epóxido foi baixa para a maioria das condições, variando entre 4% e 34% (Tabela 14 linhas 5-7), tendo o benzaldeído sido o produto maioritário.

No entanto, o desempenho do material **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** favoreceu a formação maioritária do epóxido tendo-se obtido 88% de selectividade quando se usou decano como solvente, a 393 K. O benzaldeído foi formado devido à clivagem oxidativa da ligação C-C do óxido de estireno, conforme descrito na literatura (Esquema 26) [4],[161].

Este resultado constituiu um avanço na catálise de epoxidação do estireno contrariando os dados descritos na literatura [162-164], possuindo a vantagem de se tratar de um catalisador com propriedades magnéticas podendo facilmente ser removido do meio reaccional e reutilizado diversas vezes.

Utilizando diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo e tolueno, à mesma temperatura (353 K) observou-se ocorreu a formação de benzaldeído foi favorecida ao longo do ciclo (Figura 61 a). A escolha de tolueno como solvente favoreceu a formação de maior quantidade de benzaldeído. Estes resultados não foram concordantes com a literatura para a epoxidação do estireno. Segundo a literatura, a utilização de solventes polares apróticos, como o acetonitrilo, favorecem a formação de benzaldeído [138].

O aumento da temperatura na presença do tolueno favoreceu, novamente, a formação maioritária de benzaldeído em ambas as condições reaccionais. Embora se tenha formado uma menor quantidade de benzaldeído quando em comparação com o ensaio a 353 K (Figura 61 b).



**Figura 61.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* à temperatura de 353 K com acetonitrilo e tolueno como solventes (**a.**) à temperatura de 353 K e 383 K com tolueno como solvente (**b.**).

O presente estudo incidiu, ainda, na aplicação do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* na epoxidação de olefinas multifuncionais, nomeadamente, o *R(+)*-limoneno e o *trans*-hex-2-en-1-ol.

O *R(+)*-limoneno é um substrato com duas ligações C=C saturadas, logo dois epóxidos diferentes poderão ser formados: o isómero endocíclico e o exocíclico. Nos testes efectuados, o isómero endocíclico foi o produto maioritário para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 18, linhas 9-12). O material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* catalisou selectivamente a epoxidação do *R(+)*-limoneno no epóxido correspondente nas diferentes condições testadas, diferentes solventes e temperaturas, tendo-se obtido valores de selectividade elevados, entre 82% e 91% (Tabela 14, linhas 9-12).

Dos dois factores estudados, temperatura e solvente, verificou-se que a temperatura exerceu uma influência acentuada no desempenho do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo*

(18) na oxidação do *R(+)*-limoneno. Uma temperatura de reacção mais elevada exerceu um efeito negativo na conversão do substrato, observando-se uma diminuição nos resultados obtidos, quando se compara com os resultados obtidos a temperaturas mais baixas (Tabela 14, linha 12).

O estudo da influência do solvente no desempenho do catalisador também foi estudado para as temperaturas de 353 K e 383 K, não sendo observadas diferenças significativas na conversão do substrato ou na selectividade para o epóxido (Tabela 14, linhas 9 e 10), pôde-se concluir que o solvente tolueno se apresenta como um bom solvente a 353 K. Foi, também, testada a influência de dois solventes diferentes (acetoneitrilo e tolueno) à mesma temperatura, 353 K. Ambos os solventes apresentaram resultados muito promissores e elevados, não se tendo observado preferência para nenhum dos dois solventes.







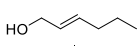
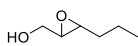
Por fim, testou-se a eficácia do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol. O catalisador revelou ser bastante eficaz na conversão do substrato originando conversões elevadas (superior a 95%) para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 14, linhas 13-16). A selectividade para o epóxido foi moderada a elevada para todas as condições testadas. Contudo, à temperatura de 353 K com ambos os solventes, o epóxido não foi o único produto obtido, tendo havido formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como produto secundário, apesar da reduzida selectividade, 26% e 17%, respectivamente (Tabela 14, linhas 13 e 14). O aumento da temperatura da reacção favoreceu a formação selectiva do epóxido pretendido (Tabela 14, linhas 15 e 16).

Analisando o efeito da temperatura (353 K e 383 K) e do solvente (tolueno), no desempenho do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol, verifica-se que a temperatura exerceu um efeito significativo na eficácia do catalisador, na medida em que, à temperatura mais elevada 383 K o catalisador foi mais selectivo na formação do epóxido pretendido (100% de selectividade).

#### 4.4.2 Reutilização do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18)

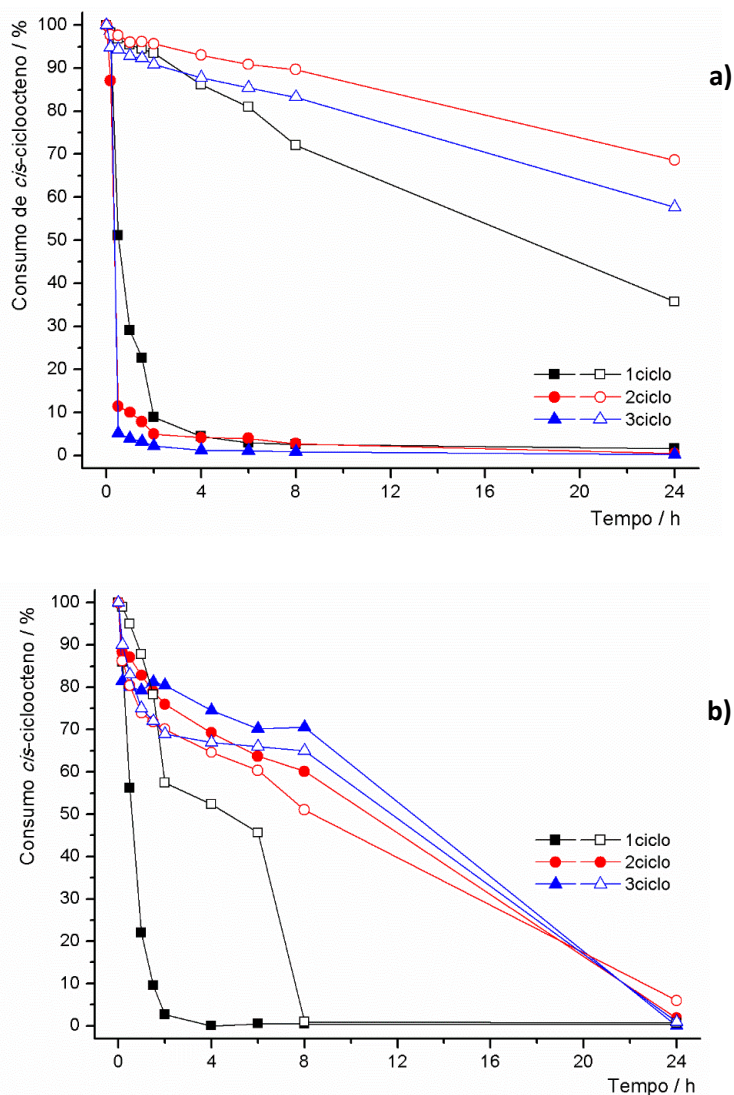
Avaliou-se a capacidade de reutilização do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) em três ciclos catalíticos (Tabela 15). Na epoxidação do *cis*-cicloocteno a actividade catalítica do material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) manteve-se constante e elevada mesmo após três ciclos catalíticos, para a maioria dos casos (Tabela 15, linhas 1-4). A única excepção ocorreu no teste realizado à temperatura de 353 K com tolueno em que a actividade catalítica diminuiu em todos os ciclos (Tabela 15, linha 4). O material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (18) catalisou selectivamente a oxidação do *cis*-cicloocteno, formando apenas o epóxido correspondente em todos os ciclos reaccionais efectuados.

**Tabela 15.** Testes de reciclagem do catalisador *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (**18**) em catálise de epoxidação de olefinas.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b],[c]</sup> (%)	Select <sup>[c],[d]</sup> (%)
1		ACTN	353	98/100/100	100
2	↓	TLN	353	64/31/42	100
3		TLN	383	100/98/100	100
4		DCN	393	99/94/99	100
5		ACTN	353	100/100/100	11/6/6 <sup>[e]</sup>
6	↓	TLN	353	99/99/99	4/6/8 <sup>[e]</sup>
7		TLN	383	100/100/100	11/6/6 <sup>[e]</sup>
8		DCN	393	99/99/99	89/82/80 <sup>[e]</sup>
9		ACTN	353	85/82/80	91/87/81 <sup>[f]</sup>
10	↓	TLN	353	92/92/70	85/86/81 <sup>[f]</sup>
11		TLN	383	98/92/70	82/90/91 <sup>[f]</sup>
12		DCN	393	58/39/26	85/84/86 <sup>[f]</sup>
13		ACTN	353	95/88/88	74/67/66 <sup>[g]</sup>
14	↓	TLN	353	96/96/93	83/81/84 <sup>[g]</sup>
15		TLN	383	98/94/97	100/73/98 <sup>[g]</sup>
16		DCN	393	98/90/90	100/100/100 <sup>[g]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol % oxidante (tbhp) e 1 mol % de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1°-3°); [d] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100%; [e] Ocorreu formação de benzaldeído além de epóxido; [f] Ocorreu formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências [g] Onde a “Select.<100%, ocorreu formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto.

Analisando a cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno nas diferentes condições reaccionais testadas (Figura 62), observou-se que, à temperatura de 353 K a cinética da reacção foi mais rápida na presença do solvente acetonitrilo em comparação com tolueno (Figura 62 a.). Na presença de acetonitrilo como solvente, a cinética da reacção foi mais rápida do primeiro para o segundo ciclo e do segundo para o terceiro ciclo (Figura 62 a. símbolos fechados). Ao aumentar a temperatura da reacção para 383 K e 393 K e na presença de tolueno e decano como solventes, respectivamente, a cinética foi mais rápida no primeiro ciclo para ambas as condições reaccionais, destacando-se a reacção à temperatura de 383 K com tolueno (Figura 62 b.). Para o segundo e terceiro ciclos, as cinéticas foram semelhantes em ambas as temperaturas, 383 K e 393 K.

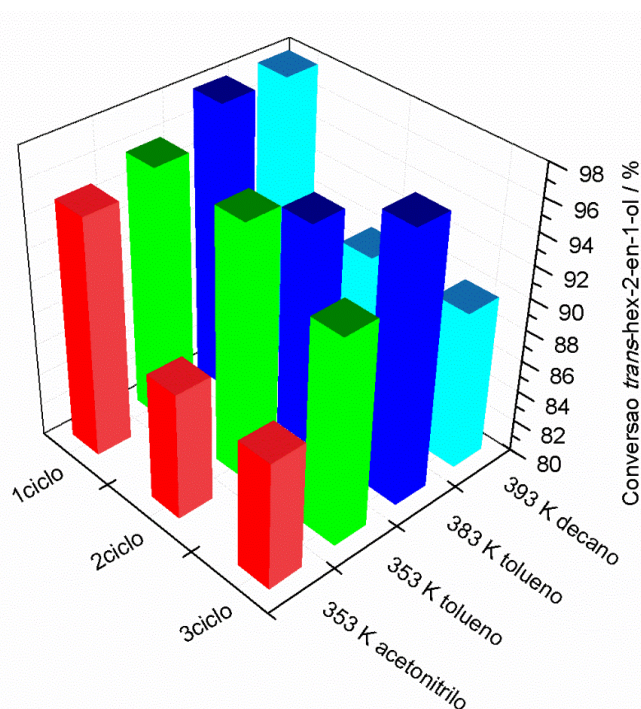


**Figura 62.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno ao longo de diversos ciclos reaccionais utilizando como catalisador o material *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* em diferentes condições reaccionais: **a)** 353 K com acetonitrilo (símbolos fechados) e tolueno (símbolos abertos) como solventes e **b)** 383 K com tolueno como solvente (símbolos fechados) e 393 K com decano como solvente (símbolos abertos).

Na epoxidação do estireno, o catalisador manteve a sua actividade catalítica constante e elevada, contudo, o produto maioritário da reacção foi o benzaldeído em detrimento do epóxido pretendido, para a maioria das condições testadas. À temperatura de 393 K com decano como solvente, o produto maioritário da reacção foi o epóxido pretendido tendo-se obtido selectividades elevadas e constantes, superior a 80% ao longo dos três ciclos reaccionais (Tabela 15, linha 8).

Na epoxidação do *R(+)*-limoneno a actividade catalítica manteve-se constante do primeiro para o segundo ciclo para todos os casos como se pode observar na Tabela 15 (linhas 9-12) tendo-se observado uma diminuição do segundo para o terceiro ciclo sendo mais significativa nos ensaios efectuados a 393 K com decano como solvente (Tabela 15, linha 12). Apesar do

decréscimo da actividade catalítica do segundo para o terceiro ciclo, a selectividade manteve-se, praticamente, constante e elevada, superior a 81% ao longo dos três ciclos reaccionais. Na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol a actividade catalítica diminuiu ligeiramente após o primeiro ciclo (Tabela 15, linhas 13-16), na maioria dos casos, a única excepção é o caso do teste com acetonitrilo como solvente a 353 K cujo desempenho do catalisador ***mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** diminuiu ligeiramente no segundo e terceiro ciclos (Tabela 15, linha 16) como se pode observar no gráfico de barras da Figura 63. O catalisador foi bastante selectivo na formação do epóxido pretendido, tendo sido o produto maioritário da reacção em todas as condições testadas e ao longo dos diversos ciclos, mantendo-se a selectividade elevada e constante. A única excepção é o teste com acetonitrilo como solvente a 353 K no qual a selectividade sofreu uma diminuição ao longo dos diversos ciclos (Tabela 15, linha 13).

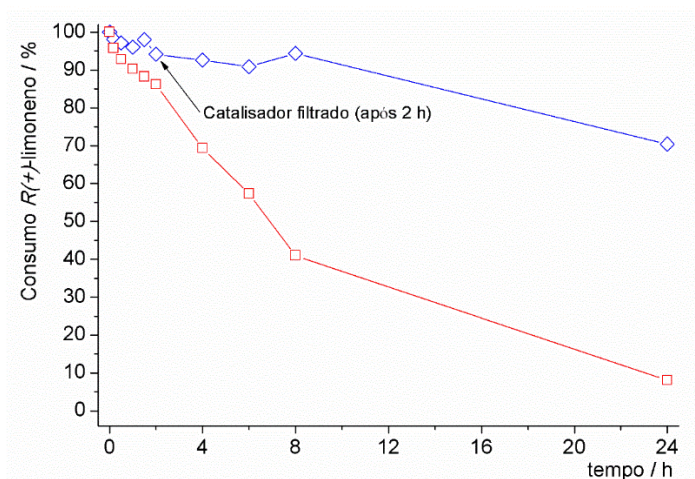


**Figura 63.** Conversão do *trans*-hex-2-en-1-ol na presença do catalisador ***mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** ao longo de três ciclos catalíticos nas diferentes condições reacionais testadas.

#### 4.4.3 Estabilidade do catalisador ***mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)**

Analisou-se, também, a estabilidade do catalisador ***mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** na lixiviação das espécies activas para o meio reaccional. Procedeu-se, desta forma, à realização de um ciclo catalítico com o substrato *R*(+)-limoneno à temperature de 353 K com tolueno como solvente em que, após duas horas do início da reacção, removeu-se o catalisador do meio reaccional, em seguida prosseguiu-se o ciclo na ausência de catalisador até às 24 horas de reacção. Na Figura 64 encontra-se a cinética da epoxidação do *R*(+)-limoneno ao longo do ciclo catalítico (24 horas) em que se procedeu à remoção do catalisador ***mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** após 2 horas do início da reacção (linha azul) bem como a conversão do

*R*(+)-limoneno na presença do catalisador ao longo de todo o ciclo (linha vermelha). Após o catalisador ter sido removido do meio reaccional, o consumo do substrato diminuiu acentuadamente (linha azul) quando se compara com a cinética do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador (linha vermelha). Foi possível, desta forma, verificar que a reacção é mais lenta após a remoção do catalisador do meio reaccional, indicando que existe uma pequena lixiviação do metal para o meio reaccional, indicando que a remoção do catalisador através da acção de um íman não é o método de remoção do catalisador mais eficaz.



**Figura 64.** Cinética da conversão do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**): no teste de lixiviação a 353 K com tolueno (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um íman após 2 horas de reacção) (linha azul); durante 24h na presença do catalisador sob as mesmas condições reaccionais (linha vermelha).





#### 4.4.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)

A eficiência do catalisador em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula do oxidante, o hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) para a olefina foi estudada variando a percentagem de oxidante presente na reacção. Realizaram-se estudos para os substratos *cis*-cicloocteno e *R*(+)-limoneno a duas temperaturas diferentes, nomeadamente, 353 K e 383 K, utilizando tolueno como solvente. As condições reaccionais referidas foram escolhidas devido ao promissor desempenho do catalisador *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**) nestas mesmas condições, como se pode observar na Tabela 16. As condições usadas numa reacção catalítica utiliza 200 mol% do oxidante hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) em relação à olefina em estudo. Assim, realizaram-se estudos em que se adicionou a cada reacção diferentes quantidades de oxidante, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol% de tbhp (Tabela 16).

Nos ensaios da epoxidação do *cis*-cicloocteno à temperatura de 353 K o desempenho do catalisador foi influenciado pela quantidade de oxidante, na medida em que, a conversão do substrato foi mais elevada na presença de 150 mol% e 200 mol% de tbhp (Tabela 16, linha 1). O aumento da temperatura da reacção para 383 K contribuiu para um melhor desempenho do catalisador *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**), independentemente da quantidade de

oxidante usada obtendo-se conversões do substrato bastante elevadas (conversões superiores a 96%) (Tabela 16, linha 2). A selectividade para o epóxido não foi afectada pela quantidade de oxidante, tbhp, presente na reacção, como se pode observar na Tabela 16. Os resultados obtidos à temperatura mais elevada podem ser considerados promissores contribuindo para o desenvolvimento de processos mais eficientes e benéficos para o meio ambiente.

**Tabela 16.** Epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *R*(+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18).

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)			Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)		
			100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>
1		353	35	67	64	100	100	100
2		383	96	100	100	100	100	100
3		353	31	49	92	90 <sup>[e]</sup>	89 <sup>[e]</sup>	85 <sup>[e]</sup>
4		383	56	70	92	85 <sup>[e]</sup>	84 <sup>[e]</sup>	82 <sup>[e]</sup>

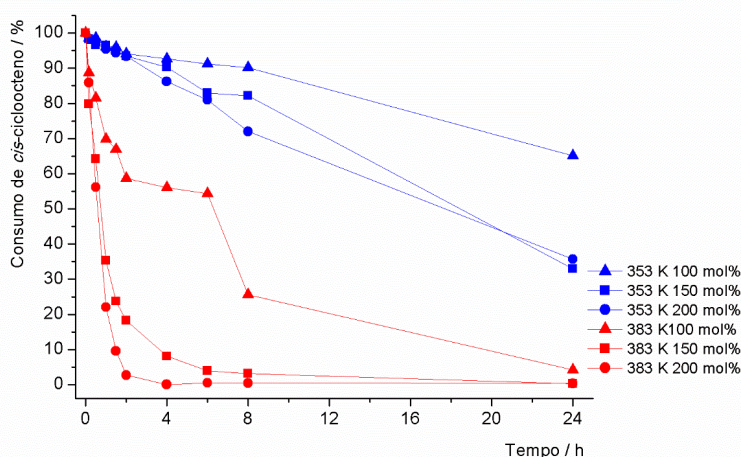
[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de quantidades variáveis de mol% oxidante (tbhp) e 1mol% de catalisador de Mo e 100mol%; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100% [d] Valores representam a quantidade mol% de tbhp utilizado; [e] Ocorreu formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências.

A influência da quantidade de oxidante presente na reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18) foi também testada. A partir dos resultados obtidos para ambas as temperaturas testadas (353 K e 383 K), verifica-se que a quantidade de tbhp na reacção é determinante para uma maior eficiência do catalisador (Tabela 16, linhas 3 e 4). O aumento da temperatura da reacção para 383 K favorece a conversão do substrato, nos ensaios em que foi usada menor quantidade de oxidante.

Contudo, o mesmo não se observou em relação à selectividade que permaneceu, praticamente, constante independentemente da quantidade de oxidante utilizada.

Analisando o perfil cinético da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18) com diferentes quantidades de oxidante (tbhp) (Figura 65) verifica-se que a cinética da reacção a 353 K foi semelhante, independentemente, da quantidade de tbhp adicionada à reacção, embora o consumo de substrato fosse mais elevado para os ensaios com 150 mol% e 200 mol% de oxidante, tbhp (Tabela 16, linha 1). À temperatura de 383 K, a cinética da reacção foi mais rápida na presença de maiores quantidades de tbhp (150 mol% e 200 mol%) embora o rendimento de epóxido ao fim de 24 horas de reacção seja semelhante para as diferentes quantidades de oxidante, como se verifica na Tabela 16.

Estes resultados permitiram concluir que com o catalisador *mag*MCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18) a quantidade de oxidante é um factor determinante para se obter uma cinética de reacção mais rápida.



**Figura 65.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*-(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**) a 353 K e 383 K com tolueno utilizando diferentes quantidades de hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp).

#### 4.5 Conclusões

Preparou-se um nanocompósito mesoporoso magnético por impregnação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) revestidas com sílica (diâmetro de cerca de 30 nm) numa matriz de sílica mesoporosa utilizando um tensoactivo como molde. Funcionalizou-se, em seguida, o material com um ligando derivado da bipyridina com subsequente coordenação do precursor metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2]$  obtendo-se o material *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*-(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**). A caracterização do material *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*-(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**) através de técnicas espectroscópicas adequadas permitiu-nos concluir a existência de nanopartículas magnéticas de ferro imobilizadas na superfície do material mesoporoso, bem como, a imobilização do ligando e a posterior coordenação do precursor de molibdénio.

O material *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*-(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**) foi testado como catalisador em reacções de epoxidação de olefinas. O catalisador demonstrou ser bastante activo na conversão dos substratos estudados nas diversas condições reaccionais estudadas. Estudou-se a influência de dois parâmetros de reacção, a temperatura e o solvente, no desempenho do catalisador nas diferentes condições testadas. Concluiu-se que, para uma mesma temperatura, o tolueno revelou-se o solvente mais adequado para uma conversão mais elevada para os dois substratos. Na presença do mesmo solvente, o aumento da temperatura da reacção favoreceu a conversão de substratos testados.

Nos ensaios realizados, destacaram-se os resultados obtidos na reacção de epoxidação do estireno que, normalmente, resulta na formação maioritária de benzaldeído em detrimento do epóxido. Contudo, a utilização do material *magMCM-NPM*<sub>30</sub>-*Si*-(*CO*)<sub>2</sub>*bpy-Mo* (**18**) favoreceu a formação maioritária do epóxido a temperatura elevada usando decano como solvente, contrastando os resultados descritos para sistemas semelhantes ao estudado neste capítulo [4, 161]. Este resultado constitui um avanço na epoxidação do estireno destacando a vantagem da utilização de um catalisador com propriedades magnéticas.

Verificou-se, ainda, que o catalisador era estável após a realização de diversos ciclos catalíticos visto se ter observado pouca lixiviação do metal para o meio reaccional.

Foi, também, estudada a eficiência do catalisador na transferência do átomo de oxigênio da molécula de oxidante com diferentes quantidades de oxidante e, concluiu-se que a quantidade de oxidante presente na reacção foi determinante para um bom desempenho do catalisador ***magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)***.

A introdução de propriedades magnéticas em materiais mesoporosos apresentou-se como uma via a desenvolver devido à fácil separação do material mesoporoso do meio reaccional. Este novo catalisador apresentou algumas vantagens visto apresentar-se como um catalisador estável durante diversos ciclos e fácil de se recuperar para posterior reutilização.



## *Capítulo 5*



---



**Capítulo 5**

<b>5.1 Introdução</b>	137
<b>5.2 Síntese e caracterização do ligando (CICO)<sub>2</sub>-bpy</b>	138
<b>5.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (magMS<sub>h</sub>)</b>	139
<b>5.4 Estudos Catalíticos</b>	149
5.4.1 Epoxidação de olefinas	149
5.4.2 Reutilização do catalisador magMS <sub>h</sub> -NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21)	155
5.4.3 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)	156
5.4.4 Comparação do desempenho do catalisador magMSh-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (21) com o catalisador magMCM-NPM <sub>30</sub> -Si-(CO) <sub>2</sub> bpy-Mo (18) em catálise de epoxidação de olefinas	159
<b>5.5 Conclusões</b>	163

**5.1 Introdução**

As estruturas helicoidais estão presentes na natureza a nível microscópico destacando-se a forma em dupla hélice da cadeia de ácido desoxirribonucleico (ADN), dos nanotubos de carbono e das proteínas. Este tipo de formas serviu de inspiração para a criação de diversas invenções, tais como, a bomba parafuso (também conhecida como parafuso de Arquimedes), o saca-rolhas e projectos arquitectónicos de escadas em espiral [165, 166].

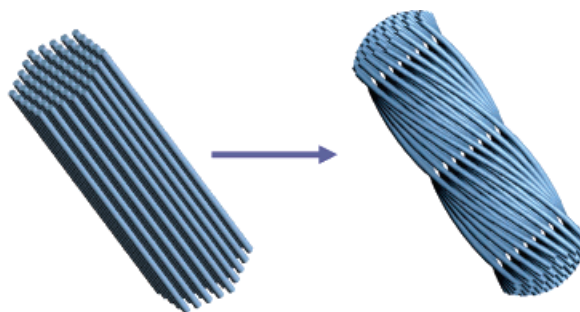
Inspirados por esses fenómenos naturais, investigadores têm-se esforçado na criação de materiais mesoporosos helicoidais cuja quiralidade deriva do arranjo em hélice dos canais desses materiais [167, 168]. O controlo da helicidade e da quiralidade deste tipo de estruturas é algo bastante importante devido às suas possíveis aplicações em purificação enantiomérica, catálise enantioselectiva, separação quiral selectiva, reconhecimento quiral e catálise heterogénea na presença de um catalisador quiral, sendo a última de extrema importância devido à elevada procura por bio-moléculas enantioméricas [169-171].

Foi proposto por Che *et al* a síntese de materiais mesoporosos de sílica quirais através da utilização de tensoactivos aniónicos quirais como molde e aminosilano como agente director da estrutura [172]. Encontra-se, também, reportado a síntese de mesoestruturas helicoidais na presença de tensoactivos aquirais sugerindo que a quiralidade das moléculas do tensoactivo não é um factor determinante para a formação dos canais mesoporosos helicoidais [166]. Apesar das diversas descrições na literatura acerca da síntese de estruturas helicoidais com diferentes formas, o mecanismo de formação dessas mesmas estruturas tem sido explorado.

Existem três modelos diferentes de formação de estruturas helicoidais, nomeadamente, o modelo de arranjos geométricos otimizados [173], o modelo regulado por entropia [177] e o modelo de interacção interfacial [166].

O modelo de arranjos geométricos otimizados descreve que a formação de estruturas helicoidais se deve à ausência de efeitos de fronteira [173] o modelo regulado por entropia afirma que a formação espontânea de canais com morfologia helicoidal ocorre devido a um

aumento da entropia entre as partículas do tensoactivo [174] e o modelo de interação interfacial demonstra que uma diminuição da energia livre da superfície conduz à formação espontânea de uma morfologia em espiral a partir de uma estrutura mesoporosa hexagonal (Figura 66) [166].



**Figura 66.** Representação esquemática da formação de mesoestruturas helicoidais a partir de materiais de estrutura hexagonal (adaptado de [166])

Contudo, a ausência de locais activos na estrutura mesoporosa torna este tipo de materiais cataliticamente inactivos. De modo a ultrapassar esta dificuldade, desenvolveram-se diferentes estratégias sintéticas de incorporação de funcionalidades químicas em sílicas mesoporosas, nomeadamente, métodos de pós-síntese, que incluem as técnicas de troca iónica e de enxerto, e métodos de condensação *in-situ*, que incluem a substituição do silício por outros elementos [84],[123].

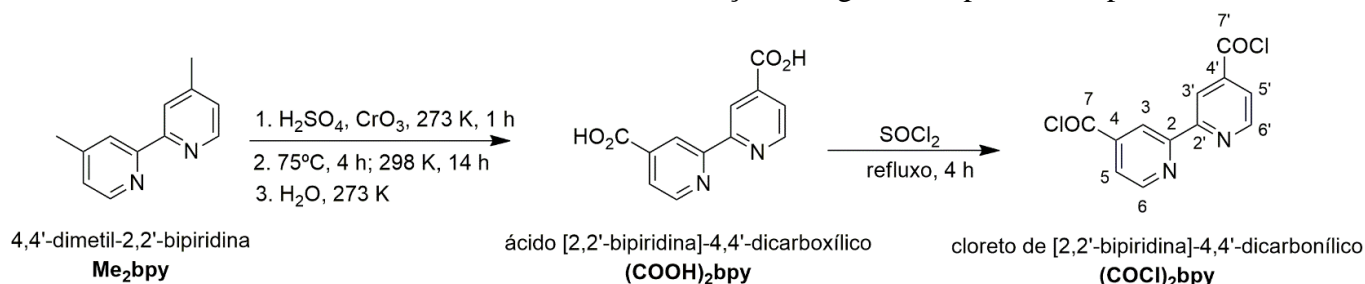
A utilização de nanopartículas magnéticas em catálise heterogénea possibilita a recuperação e a reutilização do catalisador constituindo um factor importante face às exigências ecológicas e económicas para a sustentabilidade do meio ambiente [41, 43]. O desenvolvimento de materiais mesoporosos com poros bem definidos como suporte de nanopartículas magnéticas contribui para a formação de nanopartículas com um tamanho bem definido bem como para a redução da agregação das partículas, possibilitando a sua aplicação como catalisadores heterogéneos [142]. Neste capítulo imobilizaram-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro numa matriz de sílica mesoporosa helicoidal. Funcionalizou-se a superfície interna do material com um ligando derivado da bipyridina e coordenou-se, em seguida, um precursor de molibdénio  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . A morfologia helicoidal do material foi comprovada através de técnicas microscópicas adequadas. Testou-se a sua actividade catalítica, bem como a influência dos canais helicoidais no processo catalítico, em catálise de epoxidação de olefinas.

## **5.2 Síntese e caracterização do ligando (ClCO)<sub>2</sub>-bpy**

A síntese do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** foi realizada tal como descrito por Garelli [150]. O ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** foi preparado em duas etapas (Esquema 33). Na primeira etapa formou-se o ácido carboxílico, fazendo reagir uma solução de 4,4'-dimetil-2,2'-piridina ( $\text{Me}_2\text{bpy}$ ) em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado com trióxido de crómio ( $\text{CrO}_3$ ), a 348 K durante 4 horas e, posteriormente 16 h à temperatura ambiente. Após tratamento adequado da reacção (ver *Síntese e Caracterização dos Ligandos*) isolou-se o ácido carboxílico. Na segunda etapa, realizou-se a reacção entre o ácido carboxílico e cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) durante 4 horas e obteve-se o

cloreto de acilo. Após este período, secou-se o precipitado formado, tendo-se obtido o cloreto de acilo com um rendimento de 82%.

O ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e da ressonância magnética nuclear (RMN) cujos resultados são apresentados no *Capítulo 4* na secção “*Síntese e Caracterização do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy*”. Por esta razão, não será discutida a caracterização do ligando no presente capítulo.



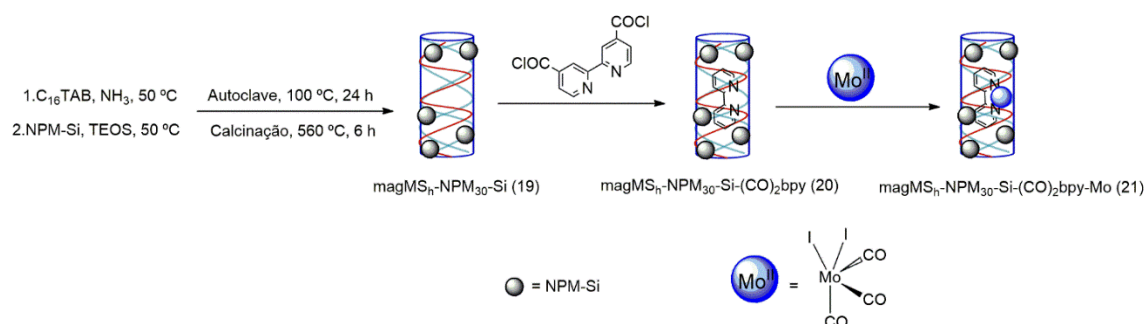
Esquema 33. Síntese do ligando **(ClCO)<sub>2</sub>bpy**.

### 5.3 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (*magMS<sub>h</sub>*)

O nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (*magMS<sub>h</sub>*) foi sintetizado através da reacção entre um tensoactivo aniónico aquiral e um co-tensoactivo na presença de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica **NPM<sub>30</sub>-Si (4)**, como descrito na literatura [151]. Na síntese utilizou-se o brometo de hexadeciltrimetilamónio (C<sub>16</sub>TAB) como tensoactivo e amónia como co-tensoactivo, de acordo com um procedimento descrito na literatura [174].

A imobilização do cloreto de acilo derivado da bipyridina **(ClCO)<sub>2</sub>bpy** foi efectuada através da reacção entre ele próprio e uma suspensão do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* em acetonitrilo, formando o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)* (Esquema 34).

Em seguida procedeu-se à coordenação dos centros metálicos de Mo(II) através da reacção entre uma suspensão do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)* em diclorometano e o complexo precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (Esquema 34), formando o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*. De acordo com os resultados obtidos por análise elementar, o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* apresentou cerca de 2.42 wt-% de molibdénio que, correspondeu a 0.26 mmol<sub>Mo</sub>g<sup>-1</sup>. E dos resultados das análises de CHN determinou-se que o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* apresenta na sua constituição 5.91% de carbono, 0.69% de hidrogénio e 1.19% de azoto. A partir da quantidade de azoto presente no catalisador sintetizado, determinou-se que a quantidade de ligando imobilizado nos poros do material foi de cerca de 0.43 mmol<sub>g</sub><sup>-1</sup>. Assim, pode-se afirmar que a quantidade de molibdénio presente nos canais do material é menor do que a quantidade de ligando, havendo uma razão ligando/metálico de 1.6, que indica que provavelmente todo o complexo precursor de molibdénio adicionado se coordenou ao ligando imobilizado na superfície do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal.

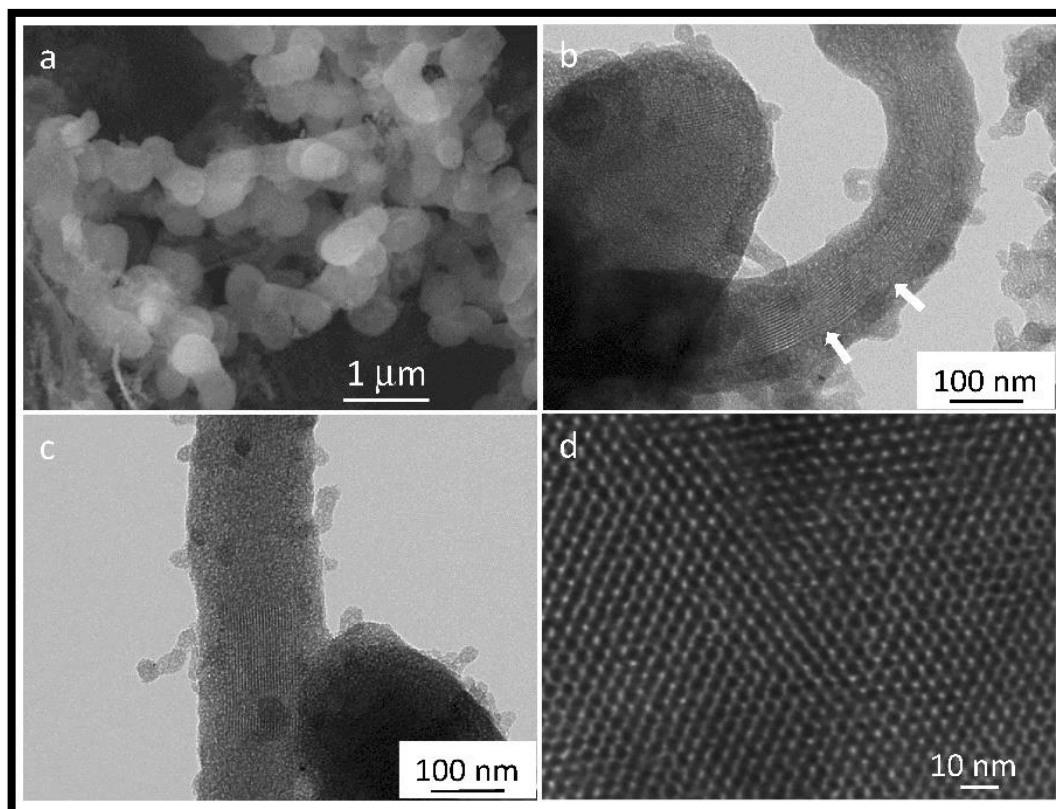


**Esquema 34.** Síntese e derivatização do material  $magMS_n-NPM_{30}-Si$  (19) com o ligando  $(ClCO)_2bpy$  e um centro metálico de  $Mo(II)$ .

Após as sínteses procedeu-se à caracterização dos materiais sintetizados por reflectância difusa de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT), difracção de raios-X (DRX), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM). Por fim foram também realizadas as medidas das isotérmicas de adsorção/desorção de azoto com o objectivo de se determinarem os parâmetros texturais dos materiais mesoporosos.

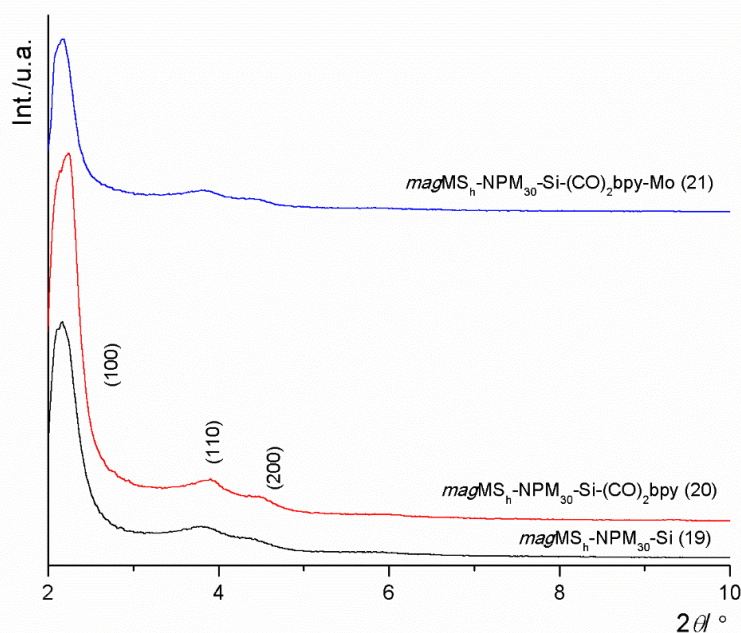
A matriz em forma de hélice do material  $magMS_n-NPM_{30}-Si$  (19) foi confirmada através das imagens obtidas pelas técnicas de microscopia electrónica de varrimento e de transmissão (SEM e TEM). A análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiu-nos observar que o material mesoporoso apresentou partículas em forma de bastonete com uma morfologia helicoidal encontrando-se revestidas com pequenas partículas esféricas correspondentes às nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Figura 67 a.). A partir dos resultados obtidos calculou-se o comprimento dos bastonetes mesoporosos, e concluiu-se variavam entre os 100 nm e os 2  $\mu m$ .

Recorrendo à microscopia electrónica de transmissão (TEM) observou-se que as partículas apresentavam uma forma de bastonete com diâmetros que variam entre 150 e 200 nm, uma morfologia helicoidal (Figura 67 b) e, ainda que, os canais do material possuíam orlas periódicas que são características de materiais quirais (Figura 67 b.) [123, 174]. A periodicidade das orlas ao longo dos canais do material facilitam a difusão dos reagentes e dos produtos sem sofrerem grandes perturbações. As zonas mais escuras presentes nas imagens de TEM correspondem às nanopartículas magnéticas de ferro que se encontram embebidas uniformemente na estrutura de sílica do material. Estas observações permitem-nos concluir que o método de síntese utilizado foi o adequado para a preparação de materiais mesoporosos magnéticos, uma vez que os materiais apresentam uma distribuição homogénea de nanopartículas ao longo da estrutura mesoporosa (Figuras 67 b. e c.). E na Figura 67 d. é possível observar a distribuição uniforme dos poros do material mesoporoso, que tinha sido obtida pela curva de distribuição do tamanho dos poros, tendo sido determinada recorrendo à adsorção/desorção de azoto, cujos resultados foram apresentados anteriormente.



**Figura 67.** Imagem de SEM (a) do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19). Imagens de TEM das partículas com canais helicoidais (b e c) e distribuição uniforme dos canais do material (d). As setas na **Figura b** assinalam a presença de canais helicoidais periódicos.

Recorrendo à difracção de raios-X de pós (DRX) os materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21) foram caracterizados e pode-se concluir que apresentam uma estrutura mesoporosa, tal como descrito na literatura [123, 174], e possuem uma elevada qualidade. O difractograma do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19) contém três reflexões indexadas a uma célula hexagonal (100), (110) e (200), respectivamente, num intervalo de  $2\theta$  entre 2-10° (Figura 68).

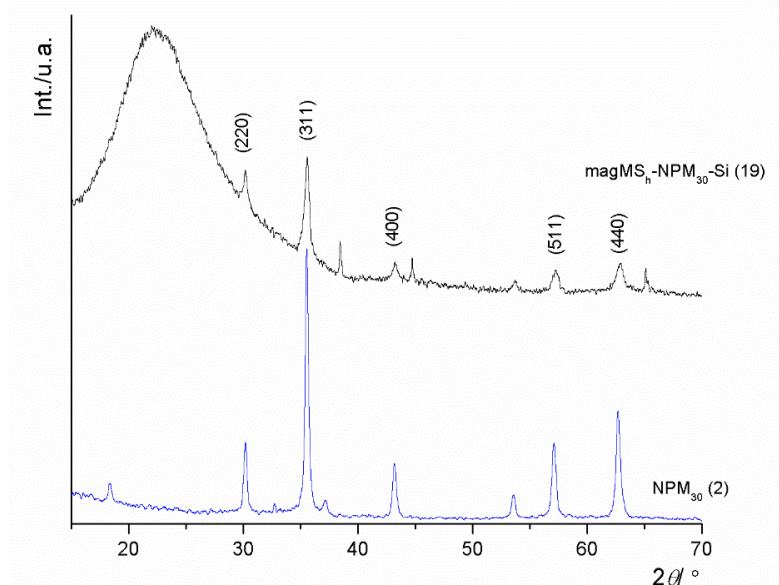


**Figura 68.** Difractogramas de raios-X de pós (DRX) dos materiais  $magMSh-NPM_{30-Si}$  (19),  $magMSh-NPM_{30-Si-(CICO)_2bpy}$  (20) e  $magMSh-NPM_{30-Si-(CICO)_2bpy-Mo}$  (21) obtidos no intervalo de  $2-10^\circ$  de  $2\theta$ .

Como os materiais sintetizados contêm nanopartículas de ferro na sua estrutura foram também realizados difractogramas de raios-X de pós no intervalo de  $10-70^\circ$  de  $2\theta$ .

No intervalo  $10-70^\circ$  de  $2\theta$  surgem vários picos característicos da magnetite ( $Fe_3O_4$ ); a cerca de  $35.5^\circ$  surge um pico indexado ao plano (311), demonstrando que as nanopartículas de magnetite fazem parte da estrutura porosa de sílica e que a sua cristalinidade não sofreu qualquer alteração durante o processo de formação da mesoestrutura (Figura 69). Estes resultados confirmam os resultados obtidos pelas microscopias electrónicas de varrimento e transmissão (SEM e TEM), conforme apresentado anteriormente.

O difractograma do material  $magMSh-NPM_{30-Si}$  (19) apresentou um pico indexado a  $2\theta = 35.5^\circ$  e verificou-se que pode ser atribuído às nanopartículas de magnetite, recorrendo à equação de Debye-Scherrer pode-se afirmar que as nanopartículas apresentam um diâmetro de cerca de 22 nm. Para os restantes materiais obtiveram-se difractogramas de raios-X de pós semelhantes.



**Figura 69.** Difractogramas de raios-X de pós do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* e das nanopartículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) *NPM<sub>30</sub> (2)* obtido no intervalo de 10-70 de 2θ.

O valor de  $d_{100}$  para a reflexão (100) para o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* foi de 40.3 Å, correspondendo a um parâmetro de malha de  $a = 46.6$  Å ( $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ). Os materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)* e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* foram obtidos após a funcionalização do material mesoporoso com o ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy e posterior coordenação do complexo precursor de Mo(II) e os respectivos difractogramas apresentam três reflexões, embora com um ligeiro desvio dos valores de 2θ em relação ao material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*. Para o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)* o valor de  $d_{100}$  tem o valor de 39.1 Å, com um parâmetro de malha de  $a = 45.1$  Å; para o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* o valor de  $d_{100}$  foi de 39.8 Å, com um parâmetro de malha de  $a = 46.0$  Å (Tabela 17).

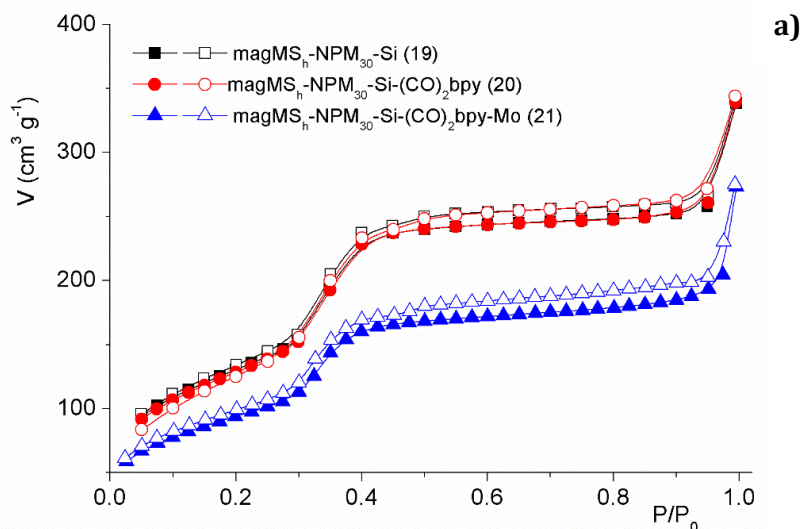
**Tabela 17.** Parâmetros texturais dos materiais sintetizados obtidos a partir dos difractogramas de raios-X e das isotérmicas de azoto realizadas a 77 K.

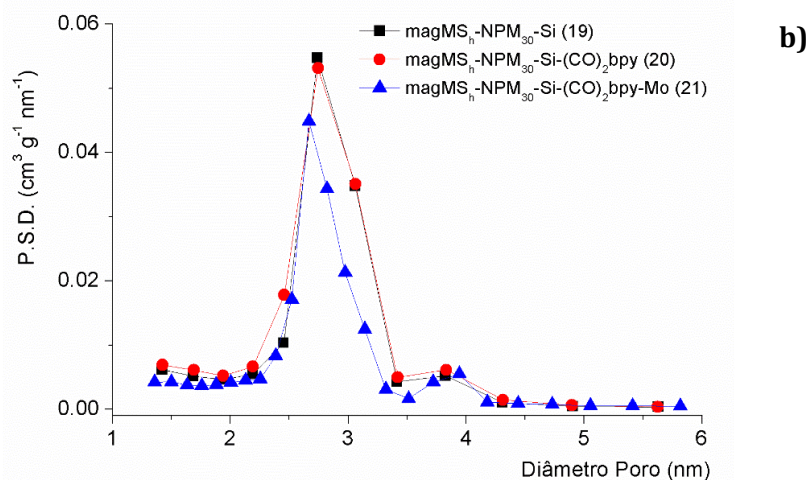
Material	2θ (°)	$d_{100}$ (Å)	$a$ (Å)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta S_{BET}$ (%)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$\Delta V_P$ (%) <sup>b</sup>	$d_{BJH}$ (Å)
<i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)</i>	2.18	40.3	46.6	481	-	0.60	-	27.4
<i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)</i>	2.26	39.1	45.1	475	-1	0.56	-7	27.4
<i>magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	2.22	39.8	46.0	344	-28	0.46	-23	26.7

<sup>a</sup> Variação da área superficial em relação ao material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*.

<sup>b</sup> Variação do volume total dos poros em relação ao material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*.

Foram também realizados estudos de adsorção/desorção de azoto a 77 K para todos os materiais sintetizados. As isotérmicas evidenciam que os materiais **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)**, **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)** e **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** apresentam isotérmicas reversíveis do tipo IV (Figura 70 a.) característica dos sólidos mesoporosos (de acordo com a IUPAC, são considerados sólidos mesoporosos aqueles que apresentam uma largura de poros entre 2 nm e 50 nm [155]). Os parâmetros texturais calculados ( $S_{BET}$  e  $V_P$ ) dos materiais estudados (Figura 70) encontram-se de acordo com os dados presentes na literatura para este tipo de materiais [156, 157]. A isotérmica do material de partida **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)** mostra que o passo de condensação/evaporação da amostra ocorre a uma pressão relativa que varia entre 0.30 e 0.45, revelando uma distribuição de tamanho uniforme. A isotérmica de adsorção/dessorção do material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)** apresenta uma ligeira diminuição na adsorção de azoto, pois ambos os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) e volume dos poros ( $V_P$ ) diminuem 1% e 7%, respectivamente. A isotérmica do material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** revela uma diminuição ainda mais pronunciada da quantidade de azoto adsorvida e, como consequência, existe um decréscimo mais acentuado nos valores de  $S_{BET}$  e  $V_P$  para 344 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0.46 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, correspondendo a uma diminuição de 28% e 23%, respectivamente. Estes resultados demonstraram uma variação dos pontos de inflexão para menores valores da coordenada  $p/p_0$  nas isotérmicas dos materiais após as respectivas derivatizações. [154]. Concomitantemente, a distribuição do tamanho dos poros através do método BJH (Figura 70 b.) revelou também uma variação do tamanho dos poros de 27.4 Å para 26.7 Å para o material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)** e o **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)**, respectivamente (Tabela 17). As diminuições da área superficial do material e do tamanho dos poros mencionadas são indicativas dos passos de imobilização do ligando e de coordenação do centro metálico de Mo(II), indicando que ambos se encontram distribuídos uniformemente na superfície interna do material. Estes resultados evidenciam que as amostras apresentam um elevado grau de ordenamento que foi preservado durante as imobilizações das diferentes espécies, estando de acordo com os resultados de difracção de raios-X discutidos atrás.





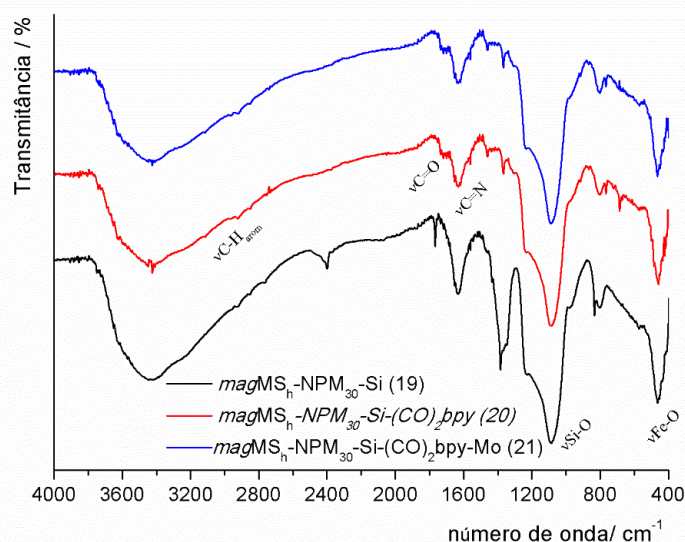
**Figura 70.** Estudos de adsorção/desorção de azoto a 77 K dos materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*, *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy (20)* e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(ClCO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* a 77 K: **a)** isotérmica; **b)** curvas de distribuição do tamanho dos poros. Nas isotérmicas, são apresentadas as curvas de adsorção (símbolos fechados) e desorção (símbolos abertos).

A espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) foi utilizada para caracterizar os materiais híbridos, cujos espectros são apresentados na Figura 71 a. O espectro de DRIFT do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* apresenta bandas largas e intensas entre 3600-2600 cm<sup>-1</sup> correspondendo ao modo  $\nu$ O-H dos grupos silanóis ligados por pontes de hidrogénio. A banda a cerca de 1630 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo  $\delta$ O-H, enquanto que, as bandas largas e intensas que surgem entre 1239-950 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos modos vibracionais de alongamento da estrutura mesoporosa ( $\nu$ Si-O-Si), conforme se encontra atribuído na literatura [121]. A imobilização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica *NPM<sub>30</sub>-Si (4)* na estrutura do material foi confirmada pelo aparecimento de uma banda intensa a 451 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de alongação  $\nu$ Fe-O, bem como uma banda larga e intensa a 1082 cm<sup>-1</sup> característica do modo vibracional  $\nu$ Si-O da camada de sílica que reveste as nanopartículas, indicando que estas se encontram imobilizadas na estrutura do material quiral (*magMS<sub>h</sub>*).

Após a imobilização do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy, obteve-se o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)* cujo espectro de DRIFT apresentou um perfil semelhante ao material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* com as absorções das bandas do material mesoporoso que funciona como suporte, bastante intensas. Mas foram detectadas novas bandas que nos indicam a presença do ligando nos poros do material. A banda a 3105 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de vibração  $\nu$ C-H<sub>arom</sub> característico dos anéis aromáticos e a banda a 1630 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo  $\nu$ C=N do ligando (ClCO)<sub>2</sub>bpy. Pode-se também verificar a presença de uma banda a 1714 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo  $\nu$ C=O, como sendo característica do grupo (Si-O)-C=O do ligando [150]. Esta banda no ligando livre apresenta-se a 1730 cm<sup>-1</sup>, havendo assim um desvio da banda para números de onda menores indicando a reacção do ligando com a superfície do material, conforme já descrito na literatura [123],[175]. A banda atribuída ao modo de vibração da

ligação  $\nu\text{C-Cl}$  do ligando  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$  não é visível no espectro do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) devido à reacção do ligando com os grupos silanóis da superfície.

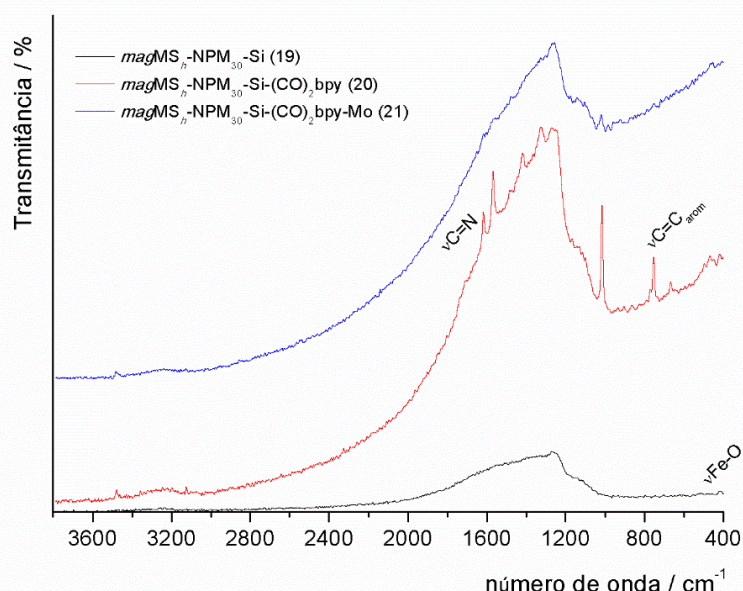
Após a coordenação do complexo precursor de molibdénio  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  obteve-se o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (20) em que a alteração mais acentuada no espectro de DRIFT está relacionada com o aparecimento de três novas bandas a 2049, 2007 e 1928  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  sendo bandas características do precursor de Mo(II) (Figura 71). Estas bandas encontram-se desviadas relativamente às obtidas para o complexo precursor  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  que foram observadas a 2072, 2016 e 1921  $\text{cm}^{-1}$ , embora a sua intensidade seja bastante reduzida [158]. Este desvio indica-nos que o molibdénio se encontra coordenado ao ligando  $(\text{ClCO})_2\text{bpy}$  presente na superfície do material. Além disso, o facto de as bandas serem assimétricas é uma indicação de que o núcleo de molibdénio se encontra suficientemente isolado, possibilitando a interacção através de ligações de hidrogénio com grupos vicinais. Adicionalmente, o não aparecimento das bandas correspondentes aos modos de vibração  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  presentes nos ligandos acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) do complexo precursor, indicam que ocorreu substituição dos mesmos ligandos pelo ligando imobilizado no material.



**Figura 71.** Espectros de DRIFT dos materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21).

De forma a confirmar os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho os materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21) foram também caracterizados por espectroscopia de Raman (Figura 72). De um modo geral, os espectros são dominados pela fluorescência típica dos materiais mesoporosos, tipo MCM-41, o que dificulta a sua análise. O espectro do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19) apresenta uma banda fraca a 3260  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional  $\nu\text{O-H}$  dos grupos silanóis isolados não envolvidos nas ligações de hidrogénio. Observa-se, também, uma banda fraca a cerca de 1567  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração  $\delta\text{O-H}$  bem como duas bandas intensas a 1133  $\text{cm}^{-1}$  e 1275  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao modo de vibração  $\nu\text{Si-O-Si}$  característica da estrutura mesoporosa. A imobilização das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na estrutura do material mesoporoso, foi confirmada pela presença de uma banda muito fraca a

423  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração  $\nu\text{Fe-O}$ , confirmando os resultados obtidos a partir do espectro de infravermelho (DRIFT) do material, *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), cuja banda foi observada a 451  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de Raman do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) apresenta novas bandas que correspondem às vibrações características do ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy indicando que o ligando foi introduzido com sucesso no material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19). No espectro são observadas bandas que são atribuídas ao modo de vibração  $\nu\text{C=N}$  do ligando a 1613  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda a 750  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu\text{C=C}_{\text{arom}}$ , também, do anel aromático. No espectro do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21) observam-se as bandas características da estrutura mesoporosa ( $\nu\text{Si-O-Si}$ ) a 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  bem como a banda característica das nanopartículas de óxido de ferro ( $\nu\text{Fe-O}$ ) a 450  $\text{cm}^{-1}$  indicando que a estrutura se manteve intacta após as derivatizações efectuadas. Não se observam as bandas atribuídas ao modo de vibração  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  característico do complexo precursor de molibdénio coordenado devido ao facto de a sua intensidade ser fraca. Contudo, a presença do metal foi determinada através da determinação efectuada por análise elementar, como discutido anteriormente.

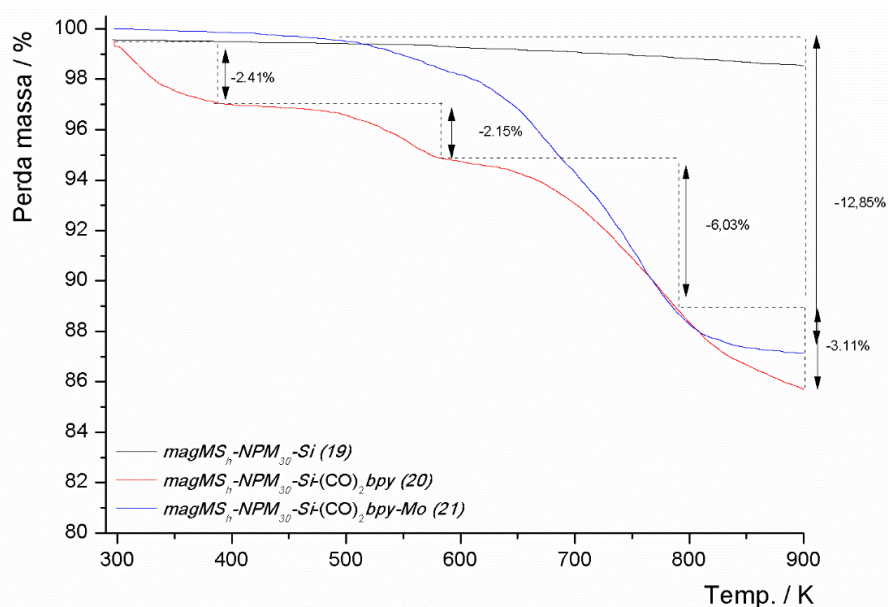


**Figura 72.** Espectros de Raman dos materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21) obtidos no intervalo 3800-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 73 são apresentados os termogramas obtidos para os materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19), *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21). Em todos os materiais é possível observar uma perda de massa a temperaturas elevadas devido à desidroxilação da estrutura mesoporosa, sendo mais evidente no material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19). Os materiais *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21) sofrem perdas de massa até 398 K devido à água adsorvida à superfície, sendo menos evidente no material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (21). Observou-se que o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) apresenta três perdas de massa sucessivas, correspondendo a uma perda total de massa de 11.3%, no intervalo de temperaturas entre 393 K e 833 K. Tendo em conta a perda de massa ocorrida a temperatura elevada devido à desidroxilação do material

**magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)** correspondendo a 0.9%, podemos concluir que a perda de massa de 10.4% corresponde ao ligando imobilizado no material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)**. Esta percentagem corresponde a cerca de 0.40 mmolg<sup>-1</sup> de ligando dentro dos poros do nanocompósito mesoporoso magnético [**magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)**] encontrando-se em concordância com a quantidade de ligando **(CICO)<sub>2</sub>bpy** obtida a partir da análise elementar (0.43 mmolg<sup>-1</sup>).

Para o material com o metal coordenado, **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)**, observaram-se também, três perdas de massa sucessivas num total de 12.9%, no intervalo de temperaturas entre 393 K e 833 K. Considerando novamente a perda de massa sofrida pelo material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)** a elevadas temperaturas, referida anteriormente, concluiu-se que o material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** sofreu uma perda total de 12.0% que corresponde ao ligando e ao complexo precursor imobilizados na superfície do material.



**Figura 73.** Análise termogravimétrica (TGA) dos materiais **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)**, **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (20)** e **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)**

Toda a caracterização espectroscópica e textural apresentada anteriormente está de acordo com resultados obtidos para materiais mesoporos híbridos já descritos na literatura [123, 151, 168].

#### **5.4 Estudos Catalíticos**

O nanocompósito magnético mesoporoso derivatizado **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** foi testado como catalisador na epoxidação de dois tipos de substratos. O primeiro tipo de substratos inclui olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno, enquanto que, o segundo tipo inclui olefinas multifuncionais, nomeadamente, *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno. As reacções foram efectuadas utilizando hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) como














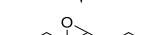
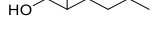
fonte de oxigénio, em diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo, tolueno e decano a 353 K, 383 K e 393 K (Tabela 18).

Foi dada uma particular relevância aos resultados de estereoselectividade dos produtos por forma a testar-se qual a contribuição na obtenção de melhores resultados catalíticos devido à estrutura helicoidal da matriz. Por esta razão, analisou-se a presença de diastereómeros nos produtos obtidos nas catálises com os substratos *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno.

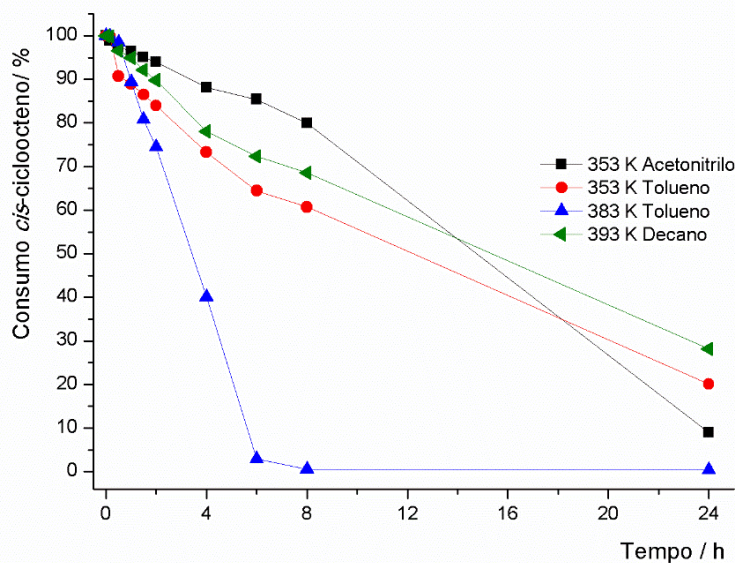
#### 5.4.1 Epoxidação de olefinas

Na reacção de catálise do *cis*-cicloocteno, o material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** catalisou selectivamente a oxidação do substrato no seu epóxido correspondente com elevadas conversões, não ocorrendo formação de produtos secundários (Tabela 18, linhas 1-4). Os resultados de conversão obtidos apresentam-se entre 72% e 100% havendo um melhor desempenho do catalisador quando foi usado tolueno como solvente a 383 K (Tabela 18, linha 3). Este facto é evidente, também, na cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno nas condições reaccionais referidas, tendo-se obtido uma cinética mais rápida quando em comparação com as restantes condições reaccionais estudadas (Figura 74, linha azul).

**Tabela 18.** Catálise de epoxidação de olefinas utilizando o material **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** como catalisador.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)	ed(%) <sup>[d]</sup>
1		ACTN	353	91	100	—
2		TLN	353	80	100	—
3		TLN	383	100	100	—
4		DCN	393	72	100	—
5		ACTN	353	97	6 <sup>[e]</sup>	—
6		TLN	353	100	14 <sup>[e]</sup>	—
7		TLN	383	81	31 <sup>[e]</sup>	—
8		DCN	393	87	22 <sup>[e]</sup>	—
9		ACTN	353	35	89 <sup>[f]</sup>	70 <sup>[g]</sup>
10		TLN	353	98	94 <sup>[f]</sup>	70 <sup>[g]</sup>
11		TLN	383	96	92 <sup>[f]</sup>	70 <sup>[g]</sup>
12		DCN	393	80	94 <sup>[f]</sup>	74 <sup>[g]</sup>
13		ACTN	353	98	79 <sup>[h]</sup>	>95 <sup>[g],[i]</sup>
14		TLN	353	97 <sup>[i]</sup>	95 <sup>[h],[j]</sup>	>95 <sup>[g],[i]</sup>
15		TLN	383	98 <sup>[k]</sup>	100 <sup>[k]</sup>	>95 <sup>[g],[i]</sup>
16		DCN	393	98	83 <sup>[h]</sup>	>95 <sup>[g],[i]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Determinado por coluna quiral em cromatografia gasosa; [e] Ocorreu formação de benzaldeído além do epóxido; [f] Ocorreu formação do  $\beta$ -terpineol em todas as reacções; [g] Valores referentes ao excesso diastereomérico (*ed*) da forma E do epóxido formado; [h] Onde a “Select.” < 100%, ocorreu formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto; [i] Embora tenham sido obtidos valores de “100 %”, devido a erros experimentais apresenta-se “> 95%”; [j] Após 6 h de reacção; [k] Após 2 h de reacção.

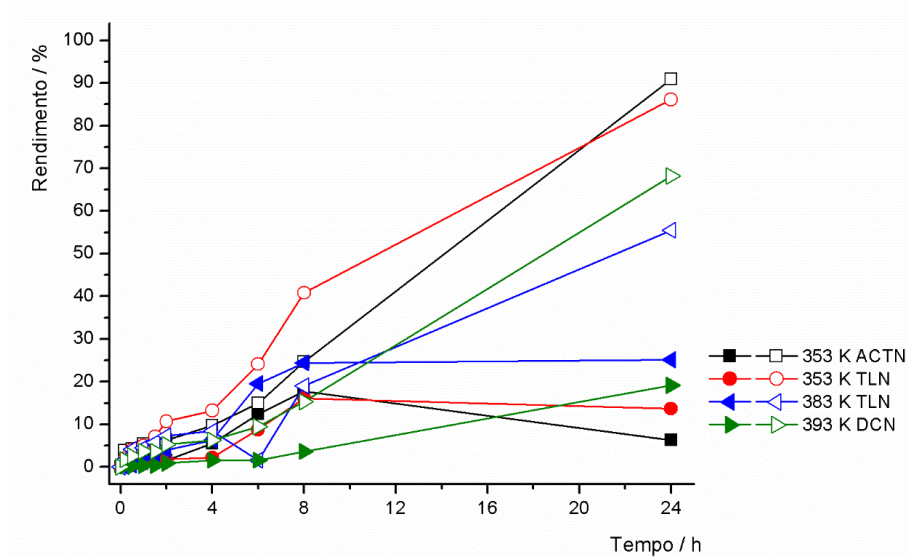


**Figura 74.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizando como catalisador o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* em diferentes condições reacionais.

Os valores de conversão para o substrato estireno foram bastante elevados para todas as temperaturas testadas, independentemente do solvente utilizado, com valores de conversão que variaram entre 81% e 100% (Tabela 18, linhas 5-8). Contudo, a selectividade para o epóxido foi baixa (entre 6% e 31%) com a excepção do valor obtido quando se utilizou a temperatura de 383 K e tolueno como solvente, tendo-se obtido 31% de selectividade significando que, o produto maioritário da reacção foi o subproduto, benzaldeído. Ocorre formação de benzaldeído devido à clivagem oxidativa da ligação C-C do epóxido, como descrito anteriormente (Esquema 26). Diversos estudos mostram que pode ocorrer formação de benzaldeído aquando da oxidação de estireno para catalisadores que são susceptíveis de serem separados magneticamente do meio reaccional [8, 113, 114].

O efeito do solvente da reacção, nomeadamente, acetonitrilo e tolueno, na selectividade para o óxido de estireno e para o benzaldeído à mesma temperatura (353 K) foi também estudado. Observou-se que nas primeiras horas de reacção ocorre, em simultâneo, formação competitiva de óxido de estireno e de benzaldeído. Contudo, a partir das 4 horas de reacção o benzaldeído começa a destacar-se como produto maioritário da reacção para todas as condições reacionais utilizadas (Figura 75).

O aumento da temperatura da reacção de 353 K para 383 K, na presença de tolueno, favoreceu a formação de epóxido e contribuiu para um ligeiro aumento do rendimento de benzaldeído. Estes resultados são concordantes com alguns dados da literatura para a epoxidação do estireno que afirmam que elevadas temperaturas de reacção favorecem a formação do epóxido [139]. Contudo, o benzaldeído foi o produto maioritário de ambas as reacções (Figura 75, linhas vermelha e azul). Relativamente ao rendimento de epóxido observou-se, também, que diminuiu após 8 horas de reacção indicando que após o referido período de tempo, o epóxido se transformou em benzaldeído provavelmente devido ao excesso de oxidante (tbhp) no meio reaccional.

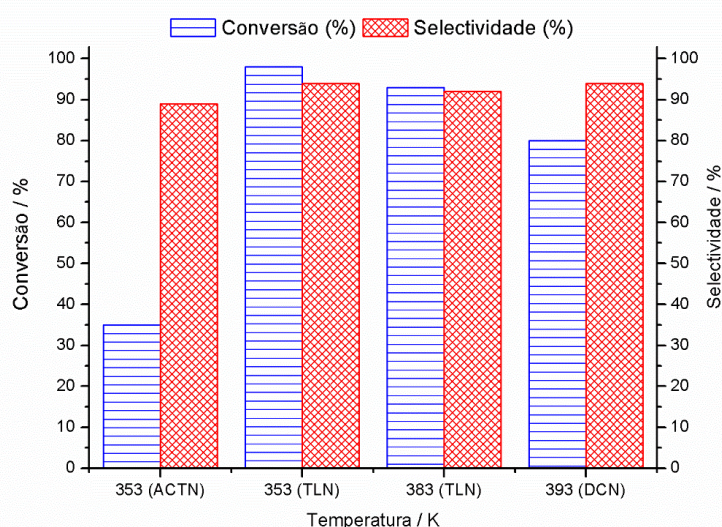


**Figura 75.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e de benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença do catalisador  $\text{magMS}_h\text{-NPM}_{30}\text{-(CO)}_2\text{bpy-Mo}$  (**21**) em diferentes condições reacionais.

Para as olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno, a temperatura de 383 K e a utilização de tolueno como solvente constituem as condições reacionais mais favoráveis à formação dos produtos pretendidos (epóxidos).

O *R*(+)-limoneno é um substrato com duas ligações C=C insaturadas, logo dois epóxidos diferentes poderão ser formados (os isómeros endo- e exocíclico). Todas as condições de temperatura e solvente testadas, conduziram à formação do isómero endocíclico como produto final com selectividades bastante elevadas (superior a 89%) como se pode verificar na Tabela 18 (linhas 9-12).

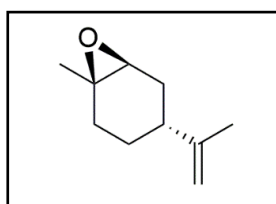
Pela análise dos resultados obtidos na reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador  $\text{magMS}_h\text{-NPM}_{30}\text{-Si-(CO)}_2\text{bpy-Mo}$  (**21**) pode-se verificar que a escolha do solvente da reacção exerce influência no desempenho do catalisador, uma vez que a conversão do catalisador foi mais elevada quando se utilizou tolueno como solvente tendo conduzido também a elevadas selectividades para o epóxido desejado (Tabela 18, linhas 10 e 11). É de referir, ainda, que embora a utilização de acetonitrilo como solvente tenha originado uma conversão do substrato mais baixa, a selectividade para o epóxido foi também elevada, nomeadamente, 89% (Tabela 18, linha 9), como se pode observar na Figura 76.



**Figura 76.** Conversão do *R*(+)-limoneno e selectividade do epóxido endocíclico correspondente na presença do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**) em diferentes condições reaccionais.

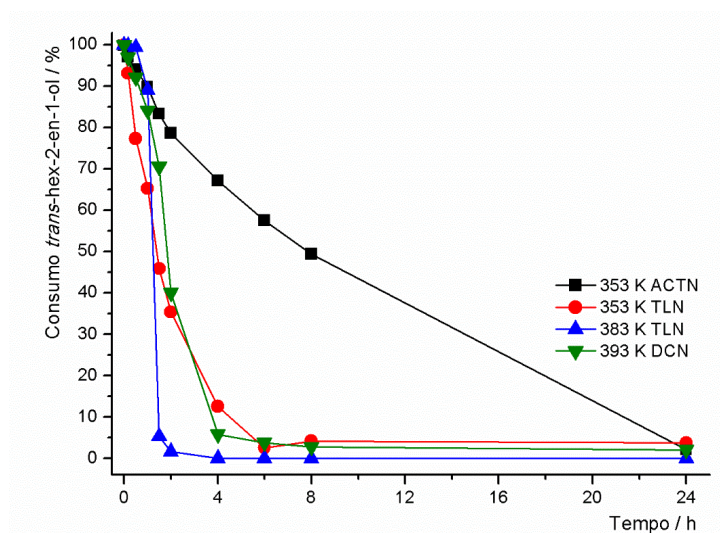
Estudou-se, também, como a estrutura helicoidal da matriz contribuiu para a obtenção de melhores resultados catalíticos tendo em conta os excessos diastereoméricos (*ed*) na reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno. O catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**) apresentou-se bastante estereoselectivo na formação do diastereómero *Z* do epóxido formado (entre 70% e 74% de excesso diastereomérico) (Tabela 18, linhas 9-12) (Figura 77).

Estes resultados confirmam, que a estereoselectividade se deve a um ambiente rígido confinado que impede que o substrato se aproxime do centro catalítico activo localizado no material mesoporoso helicoidal, dado que, os canais do material apresentam um enrolamento para a esquerda, conforme descrito na literatura [174] do facto de o ligando **(CO)<sub>2</sub>bpy** se encontrar localizado, possivelmente, nos locais em forma de sela nas paredes do material mesoporoso. A posição em que se encontra o ligando faz com que ambos os átomos dadores de azoto não estejam em posição co-planar dando origem a um ambiente confinado imposto pela matriz inorgânica rígida. Este arranjo leva a um aumento do controlo estereoquímico sobre os produtos da reacção resultantes do processo catalítico. Os autores que descreveram pela primeira vez este tipo de materiais mesoporosos quirais verificaram com base em microscopia electrónica de transmissão (TEM) que os canais possuem um enrolamento à esquerda. No entanto, são necessárias evidências adicionais para a prova de conceito de reconhecimento quiral ao nível molecular no material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (**19**), conforme será discutido mais à frente neste capítulo.



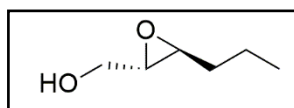
**Figura 77.** Diastereómero *Z* do epóxido do *R*(+)-limoneno.

O substrato *trans*-hex-2-en-1-ol foi também estudado, tendo sido possível obter o seu epóxido correspondente com conversões bastante elevadas em todas as condições reaccionais testadas. Nas reacções realizadas com tolueno como solvente às temperaturas de 353 K e 383 K obtiveram-se conversões de, aproximadamente, 100% apenas após algumas horas do início da reacção, 6 horas e 2 horas, respectivamente (Tabela 18, linhas 14 e 15). A selectividade foi também bastante elevada para todas as temperaturas testadas. Contudo, a utilização de tolueno como solvente foi o ensaio que apresentou a selectividade para o epóxido mais elevada (95% e 100%) apenas algumas horas após o início da reacção apresentando-se, assim, como a condição reaccional mais importante e, que se deve ter em conta (Tabela 18, linhas 14 e 15). O perfil cinético da epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol revela que o catalisador possui uma rápida e elevada eficiência no consumo de substrato quando o solvente da reacção é tolueno, para ambas as temperaturas testadas com esse solvente (353 K e 383 K), apresentando cinéticas iniciais de reacção bastante rápidas (Figura 78). Apesar da rápida cinética a uma temperatura de 353 K na presença de tolueno, após 6 h de reacção observou-se a conversão do epóxido na  $\alpha$ -hidroxicetona correspondente ao substrato *trans*-hex-2-en-1-ol.



**Figura 78.** Cinética da reacção de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol utilizando como catalisador o material  $\text{magMS}_h\text{-NPM}_{30}\text{-Si}(\text{CO})_2\text{bpy-Mo}$  (21) em diferentes condições reaccionais.

Mais, o catalisador  $\text{magMS}_h\text{-NPM}_{30}\text{-Si}(\text{CO})_2\text{bpy-Mo}$  (21) apresentou-se bastante estereoselectivo na formação do diastereómero *R* do epóxido (excesso diastereomérico superior a 95%) (Tabela 18, linhas 13-16) (Figura 79).







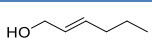
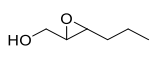


**Figura 79.** Diastereómero *R* do epóxido do *trans*-hex-2-en-1-ol.

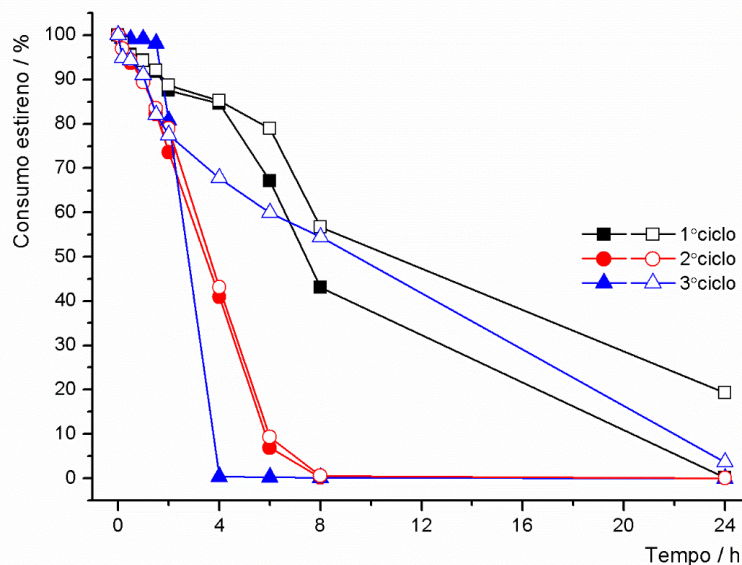
5.4.2 Reutilização do catalisador  $magMS_h-NPM_{30-Si-(CO)_2bpy-Mo}$  (21)

Com o objectivo de verificar a capacidade de reutilização do catalisador  $magMS_h-NPM_{30-Si-(CO)_2bpy-Mo}$  (21), avaliou-se a sua actividade catalítica ao longo de vários ciclos reaccionais (Tabela 19). Na epoxidação do *cis*-cicloocteno a actividade catalítica do material  $magMS_h-NPM_{30-Si-(CO)_2bpy-Mo}$  (21) diminui após o primeiro ciclo para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 19, linhas 1-4). Para o *cis*-cicloocteno a diminuição da actividade catalítica é bastante acentuada, verificando-se no caso das condições testadas com temperaturas mais elevadas que há diminuição de 70% na conversão do substrato. A mesma tendência foi observada na reacção de catálise com o *R*(+)-limoneno e o *trans*-hex-2-en-1-ol (Tabela 19, linhas 9-16). A única excepção ocorreu na reacção de epoxidação do estireno cuja conversão não sofreu alterações significativas mantendo constante a sua actividade catalítica ao longo dos diversos ciclos realizados. A cinética da reacção também se manteve constante ao longo dos diversos ciclos, como se pode observar na Figura 80, embora o produto maioritário da reacção seja o benzaldeído.

**Tabela 19.** Testes de reciclagem do catalisador  $magMS_h-NPM_{30-Si-(CO)_2bpy-Mo}$  (21) em catálise de epoxidação de olefinas.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		ACTN	353	91/77/62
2	↓	TLN	353	80/57/31
3	↓	TLN	383	100/30/25
4		DCN	393	72/39/23
5		ACTN	353	97/94/94
6	↓	TLN	353	100/100/100
7	↓	TLN	383	81/100/96
8		DCN	393	87/100/98
9		ACTN	353	35/21/7
10	↓	TLN	353	98/85/42
11	↓	TLN	383	96/63/74
12		DCN	393	8046/30
13		ACTN	353	98/78/95
14	↓	TLN	353	97 <sup>[d]</sup> /98/97
15	↓	TLN	383	98 <sup>[e]</sup> /97/97
16		DCN	393	98/98/94

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1<sup>o</sup>-3<sup>o</sup>); [d] Após 6 h de reacção; [e] Após 2 h de reacção.



**Figura 80.** Cinética da reacção de epoxidação do estireno a 353 K com tolueno como solvente (símbolos fechados) e a 383 K com tolueno como solvente (símbolos abertos) ao longo de diversos ciclos catalíticos na presença do material *magMS<sub>h</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* como catalisador.





#### 5.4.3 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)

A eficiência do catalisador em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula do oxidante, o hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp) para a olefina foi também estudada. Os estudos foram efectuados para os substratos *cis*-cicloocteno e *R*(+)-limoneno a duas temperaturas diferentes, nomeadamente, 353 K e 383 K, utilizando tolueno como solvente. Escolheram-se estas condições reaccionais devido aos resultados obtidos com o catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* apresentarem conversões e selectividades elevadas, tal como se pode verificar na Tabela 20.

Nas condições deste trabalho, numa reacção catalítica utilizou-se 200 mol% do oxidante, hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp), em relação à olefina. Para o estudo da eficiência do catalisador adicionaram-se, a cada reacção, diferentes quantidades de oxidante, nomeadamente, 100 e 150 mol% de tbhp (Tabela 20). Na epoxidação do *cis*-cicloocteno à temperatura mais baixa, 353 K, o catalisador apresentou uma conversão mais modesta, embora a selectividade para o epóxido não tenha sofrido qualquer alteração (Tabela 20, linha 1). Contudo, à temperatura de 383 K o sistema apresentou conversões elevadas independentemente da quantidade de tbhp utilizada, tendo-se obtido conversões superiores a 90% (Tabela 20, linha 2). Testou-se ainda a influência da quantidade de oxidante presente na reacção no desempenho do catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* na epoxidação do *R*(+)-limoneno. Nesta reacção concluiu-se que a quantidade de tbhp utilizada é um factor determinante na eficiência do catalisador. A conversão do substrato é mais elevada ao adicionar-se 200 mol% de tbhp, independentemente da temperatura utilizada tendo-se obtido conversões mais baixas para as restantes condições testadas, nomeadamente, quantidade de oxidante mais pequena e diferentes temperaturas (Tabela 20, linhas 3-4). A mesma tendência não é observada em relação à selectividade que permanece elevada independentemente da quantidade de oxidante utilizada

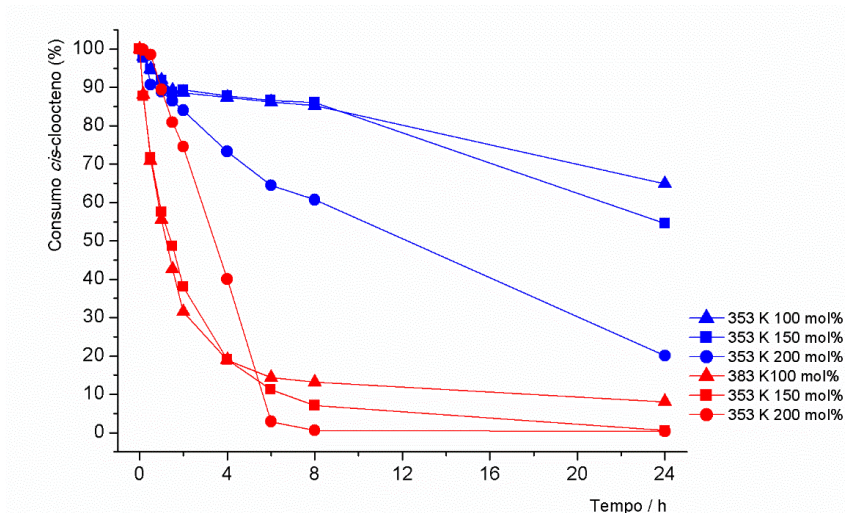
nas diferentes condições testadas havendo uma única exceção, nomeadamente, a utilização de 150% mol de oxidante a 383 K.

**Tabela 20.** Epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *R*(+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)			Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)		
			100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>
1		353	35	45	80	100	100	100
2		383	92	99	100	100	100	100
3		353	23	59	98	89 <sup>[e]</sup>	84 <sup>[e]</sup>	94 <sup>[e]</sup>
4		383	66	83	96	93 <sup>[e]</sup>	50 <sup>[e]</sup>	92 <sup>[e]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de quantidades variáveis de mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo e 100 mol%; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100% [d] Valores representam a quantidade mol% de tbhp utilizado; [e] Ocorreu formação do epóxido exo-cíclico em todas as reacções.

Ao analisar o perfil cinético da epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de diferentes quantidades de oxidante adicionado (Figura 81) observa-se que à temperatura de 353 K, uma menor quantidade de oxidante implica um período de indução mais longo. Este período de indução deve-se à formação de espécies cataliticamente activas que envolvem a oxidação do complexo de Mo(II) para Mo(VI) [176]. Como se pode observar na Figura 81, para esta mesma temperatura, o período de indução diminui à medida que se aumenta a concentração de tbhp, isto deve-se à presença de um excesso de oxidante que favorece a formação de espécies activas de Mo(VI). O aumento da temperatura da reacção tem um efeito contrário ao mencionado anteriormente pois, a cinética é mais rápida quando a concentração de oxidante no sistema é menor, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol%.



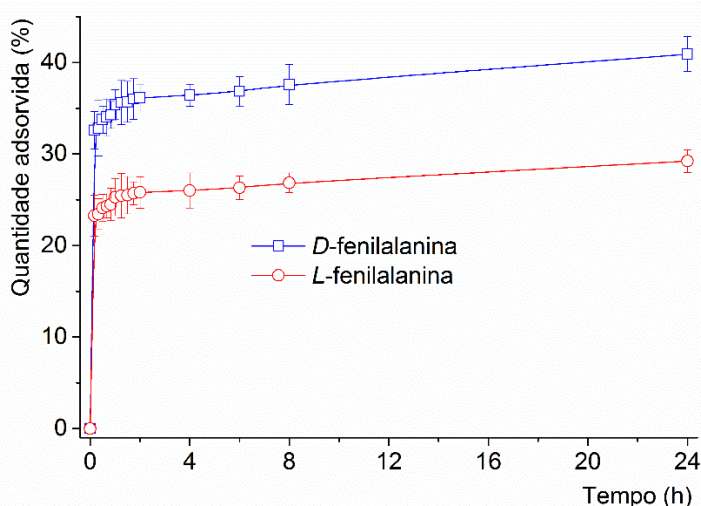
**Figura 81.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* com tolueno a 353 K e 383 K utilizando diferentes concentrações de hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp).

Os autores que descreveram pela primeira vez este tipo de materiais mesoporosos quirais verificaram com base em microscopia electrónica de transmissão (TEM) que os canais possuem um enrolamento à esquerda, tal como mencionado anteriormente. No entanto, são necessárias evidências adicionais para a prova de conceito de reconhecimento quiral ao nível molecular no material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*.

Foi, também, necessário demonstrar que a imposição quiral da matriz não foi afectada pela introdução das nanopartículas magnéticas.

Os testes de reconhecimento quiral foram realizados de acordo com um procedimento descrito na literatura [123]. Para tal, adsorveu-se no material poroso magnético *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* os enantiómeros puros *D*-fenilalanina e *L*-fenilalanina. Os resultados da adsorção dos enantiómeros da fenilalanina (os enantiómeros *D* e *L* apresentam dimensões semelhantes aos substratos estudados *R*(+)-limoneno e *trans*-hex-2-en-1-ol) revelam que o material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)*, após 24 h de reacção, adsorve selectivamente uma maior quantidade do enantiómero *D*-fenilalanina, tal como mostrado na Figura 82, apresentando uma maior afinidade para esse mesmo enantiómero quando comparado com a *L*-fenilalanina. Os resultados foram reprodutíveis para cinco lotes diferentes do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si (19)* (cada lote estudado em triplicado) confirmando a quiralidade dos canais da matriz inorgânica do material mesoporoso.

Estes ensaios confirmam que a quiralidade dos canais com enrolamento para a esquerda foi preservada quando comparada com materiais que não apresentam a componente magnética [123, 174].



**Figura 82.** Perfis cinéticos de adsorção dos enantiômeros puros *L*-fenilalanina e *D*-fenilalanina do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (**19**). O gráfico representa os resultados obtidos utilizando cinco lotes diferentes do material, tendo sido cada lote testado em triplicado (as barras dos erros representam o desvio em relação a média).

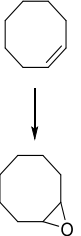

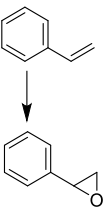
#### 5.4.4 Comparação do desempenho do catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**) com o catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) em catálise de epoxidação de olefinas

De forma a estudar a influência da morfologia do material mesoporoso quiral no desempenho do catalisador, procedeu-se à comparação dos resultados obtidos nas reacções de epoxidação de olefinas na presença dos catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**).

Na reacção de catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno, os catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) e *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**) apresentaram um desempenho semelhante, uma vez que, o epóxido foi o único produto da reacção obtido e o substrato foi convertido, praticamente, na sua totalidade na maioria dos testes realizados (Tabela 21, linhas 1-8).

Os valores de conversão do substrato estireno foram bastante elevados para todas as condições reaccionais testadas na presença de ambos os catalisadores (Tabela 21, linhas 9-16). Contudo, a selectividade para o epóxido foi mais elevada na presença do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**18**) para o teste realizado a elevada temperatura, nomeadamente, 393 K usando decano como solvente, tendo-se obtido uma selectividade de 88% (Tabela 21, linha 12). Nos testes de epoxidação do estireno com o catalisador *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo* (**21**) o produto maioritário foi o benzaldeído para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 25, linhas 13-16).

**Tabela 21.** Catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno e do estireno utilizando os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* como catalisadores.

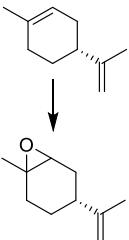
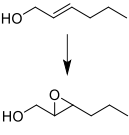
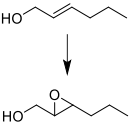
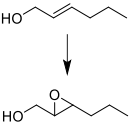
Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	98	100
2			TLN	353	64	100
3			TLN	383	100	100
4			DCN	393	99	100
5		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	91	100
6			TLN	353	80	100
7			TLN	383	100	100
8			DCN	393	72	100
9		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	100	11 <sup>[d]</sup>
10			TLN	353	99	4 <sup>[d]</sup>
11			TLN	383	100	34 <sup>[d]</sup>
12			DCN	393	99	88 <sup>[d]</sup>
13		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	97	6 <sup>[d]</sup>
14			TLN	353	100	14 <sup>[d]</sup>
15		TLN	383	81	31 <sup>[d]</sup>	
16		DCN	393	87	22 <sup>[d]</sup>	

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200%mol oxidante (tbhp) e 1%mol de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorreu formação de benzaldeído além do epóxido.

Na reacção de catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno ambos os catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* apresentaram um desempenho semelhante, uma vez que o epóxido endocíclico do *R*(+)-limoneno foi o produto maioritário em todas as condições reaccionais testadas (Tabela 22, linhas 1-8). Os valores de conversão do substrato também se apresentaram bastante elevados para ambos os catalisadores, sendo a única excepção o ensaio catalítico realizado a 353 K com acetoneitrilo na presença do catalisador *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* no qual apenas 35% do substrato foi convertido (Tabela 22, linha 5).

A reacção de catálise de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol foi também estudada, tendo sido possível obter o epóxido correspondente com conversões bastante elevadas em todas as condições reaccionais testadas para ambos os catalisadores, *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*. Contudo, destaca-se o desempenho do catalisador *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* nas reacções efectuadas na presença de tolueno como solvente, para ambas as temperaturas, 353 K e 383 K (Tabela 22, linhas 14 e 15). Nas condições reaccionais mencionadas, o catalisador *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* apresentou uma cinética de reacção bastante rápida, na medida em que, se observou uma conversão de 97% do substrato após 6 horas do início da reacção à temperatura de 353 K (Tabela 22, linha 14), bem como uma conversão de 98% do substrato apenas após 2 horas do início da reacção (Tabela 22, linha 15).

**Tabela 22.** Catálise de epoxidação do *R(+)*-limoneno e do *trans*-hex-2-en-1-ol utilizando os materiais *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* como catalisadores.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	85	91 <sup>[d]</sup>
2			TLN	353	92	85 <sup>[d]</sup>
3			TLN	383	98	82 <sup>[d]</sup>
4			DCN	393	58	84 <sup>[d]</sup>
5		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	35	89 <sup>[d]</sup>
6			TLN	353	98	94 <sup>[d]</sup>
7			TLN	383	96	92 <sup>[d]</sup>
8			DCN	393	80	94 <sup>[d]</sup>
9		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	95	74 <sup>[e]</sup>
10			TLN	353	96	83 <sup>[e]</sup>
11			TLN	383	98	100
12			DCN	393	98	100
13		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	98	79 <sup>[e]</sup>
14			TLN	353	97 <sup>[f]</sup>	95 <sup>[e],[f]</sup>
15			TLN	383	98 <sup>[g]</sup>	100 <sup>[g]</sup>
16			DCN	393	98	83 <sup>[e]</sup>

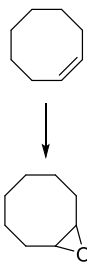
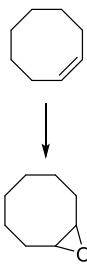
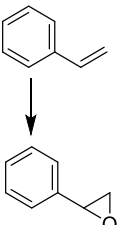
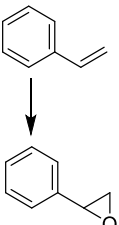
[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200% mol oxidante (tbhp) e 1% mol de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorre formação de  $\beta$ -terpineol como sub-produto em todas as experiências; [e] Onde a “Select.” < 100%, ocorreu formação de uma  $\alpha$ -hidroxicetona como sub-produto; [f] Após 6 h de reacção; [g] Após 2 h de reacção.

Com o objectivo de verificar a capacidade de reutilização dos catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*, avaliou-se a sua actividade catalítica ao longo de vários ciclos reaccionais, como apresentado e discutido nas secções 4.4.2. Reutilização do catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e 5.4.2 Reutilização do catalisador *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*.

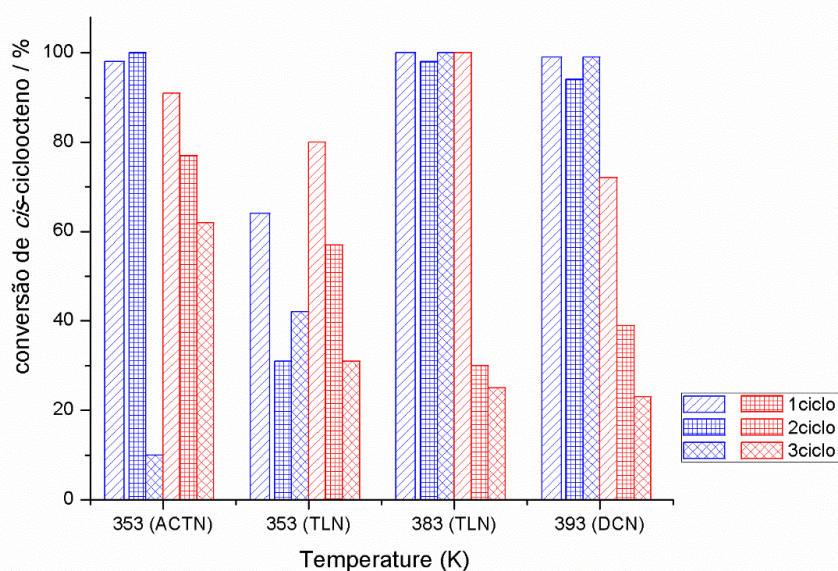
Comparando o desempenho de ambos os catalisadores, *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)*, observou-se que na reacção de catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno, o catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* manteve a sua actividade catalítica mais elevada e constante ao longo dos três ciclos catalíticos (Tabela 23, linhas 1-4), sendo a única excepção os testes realizados a 353 K na presença de tolueno como solvente (Tabela 23, linha 2). O catalisador *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* sofreu perdas de actividade catalítica significativas logo após o primeiro ciclo catalítico (Tabela 23, linhas 5-8) como se pode observar na Figura 83. Concluiu-se assim que, o catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* apresentou uma maior capacidade de reutilização.

Na reacção de catálise de epoxidação do estireno o desempenho de ambos os catalisadores foi semelhante, nomeadamente, a sua actividade catalítica manteve-se elevada, não se tendo observado perdas significativas da mesma ao longo dos diversos ciclos catalíticos (Tabela 23, linhas 9-16).

**Tabela 23.** Testes de reciclagem dos catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* em catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno e do estireno.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp. (K)	Conv. <sup>[b),(c)</sup> (%)
1		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	98/100/100
2			TLN	353	64/31/42
3			TLN	383	100/98/100
4			DCN	393	99/94/99
5		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	91/77/62
6			TLN	353	80/57/31
7			TLN	383	100/30/25
8			DCN	393	72/39/23
9		<i>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</i>	ACTN	353	100/100/100
10			TLN	353	99/99/99
11			TLN	383	100/100/100
12			DCN	393	99/99/99
13		<i>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</i>	ACTN	353	97/94/94
14			TLN	353	100/100/100
15			TLN	383	81/100/96
16			DCN	393	87/100/98

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1<sup>o</sup>-3<sup>o</sup>).



**Figura 83.** Testes de reciclagem dos catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* (azul) e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* (vermelho) em catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno.

Nos testes de reutilização dos catalisadores *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)* e *magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)* na reacção de catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno (Tabela 24, linhas 1-8), mais uma vez o catalisador *magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-*

**Mo (18)** manteve a sua actividade catalítica elevada e constante ao longo dos três ciclos catalíticos efectuados, para a maioria das condições reaccionais testadas (Tabela 24, linhas 1-4). Contudo, observou-se que o catalisador **magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** diminuiu a actividade catalítica logo após o primeiro ciclo catalítico para todas as condições reaccionais testadas (Tabela 24, linhas 5-8).

Nos testes de reutilização na reacção de catálise de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol ambos os catalisadores **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** e **magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** apresentaram uma actividade catalítica elevada e constante ao longo dos três ciclos catalíticos (Tabela 24, linhas 9-16), embora o catalisador **magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** tenha apresentado actividades catalíticas mais elevadas. Concluiu-se assim que o catalisador **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** foi mais estável na reacção de catálise de oxidação do *R*(+)-limoneno e o catalisador **magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** foi mais estável e activo na reacção de catálise do *trans*-hex-2-en-1-ol.

**Tabela 24.** Testes de reciclagem dos catalisadores **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** e **magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** em catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno e do *trans*-hex-2-en-1-ol.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Catalisador	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b),(c)</sup> (%)
1		<b>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</b>	ACTN	353	85/82/80
2			TLN	353	92/92/70
3			TLN	383	98/92/70
4			DCN	393	58/39/26
5		<b>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</b>	ACTN	353	35/21/7
6			TLN	353	98/85/42
7			TLN	383	96/63/74
8			DCN	393	80/46/30
9		<b>magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)</b>	ACTN	353	95/88/88
10			TLN	353	96/96/93
11			TLN	383	98/94/97
12			DCN	393	98/90/90
13		<b>magMSh-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)</b>	ACTN	353	98/78/95
14			TLN	353	97 <sup>[d]</sup> /98/97
15			TLN	383	98 <sup>[e]</sup> /97/97
16			DCN	393	98/98/94

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1°-3°); [d] Após 6 h de reacção; [e] Após 2 h de reacção.

## 5.5 Conclusões

Preparou-se um catalisador baseado num material mesoporoso magnético com uma estrutura helicoidal a partir da imobilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (diâmetro de cerca de 22 nm) numa matriz de sílica mesoporosa quiral. Esta abordagem baseou-se num procedimento regulado por entropia utilizando um tensioactivo catiónico quiral como molde e amónia como co-tensioactivo. Em seguida, funcionalizou-se a superfície interna do material com um ligando derivado da bipyridina com subsequente coordenação do precursor de molibdénio  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Os materiais sintetizados foram caracterizados, quantitativamente e qualitativamente, através de técnicas espectroscópicas adequadas que permitiram concluir que se obteve um material com a superfície modificada tendo posteriormente sido imobilizado o ligando **(CO<sub>2</sub>Cl)bpy** nos canais helicoidais mesoporosos e, posteriormente este material foi objecto de uma reacção de coordenação do precursor na sua superfície. O material resultante **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** revelou-se um catalisador adequado a reacções de epoxidação de olefinas. Estudou-se a influência de dois factores da reacção, temperatura e solvente, no desempenho do catalisador. Concluiu-se que à temperatura de 353 K na presença de tolueno como solvente, as condições reaccionais são as mais adequadas à epoxidação de olefinas na presença do catalisador **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)**.

O catalisador manteve-se estável ao longo de diversos ciclos catalíticos e comportou-se como um catalisador heterogéneo. Além disso, os estudos de eficiência do catalisador na transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante permitiram concluir que o catalisador descrito no presente capítulo poderá ser aplicado no desenvolvimento de processo mais eficientes e benéficos para o meio ambiente.

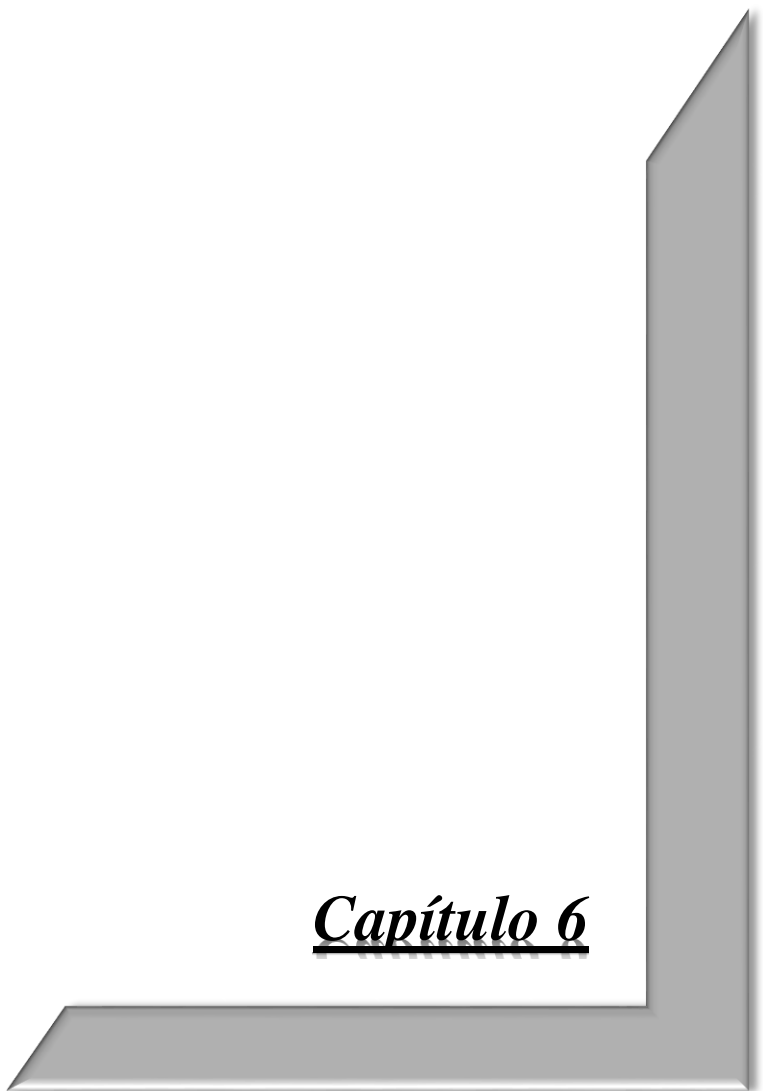
A aplicação de materiais mesoporosos com canais quirais helicoidais conjugados com nanopartículas magnéticas em catálise de epoxidação de olefinas apresenta as mesmas propriedades que os materiais correspondentes sem nanopartículas magnéticas embebidas na sua superfície [123, 170, 174].

O desempenho do catalisador em catálise assimétrica permitiu verificar a sua excelente actividade num conjunto de diferentes olefinas. Verificou-se, também, que os canais helicoidais do material exercem uma elevada influência durante o processo catalítico conduzindo a resultados promissores, em termos de diastereoselectividade. A diastereoselectividade observada é devida aos espaços confinados impostos pelos canais da matriz rígida quiral inorgânica.

Através da comparação do desempenho do catalisador baseado num material mesoporoso helicoidal **magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (21)** com o desempenho do material mesoporoso semelhante **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** concluiu-se que ambos são bastante activos em reacções de catálise de epoxidação de olefinas, embora o catalisador **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo (18)** apresente maior estabilidade ao longo de diversos ciclos catalíticos, para a maioria dos testes realizados.



## *Capítulo 6*





	Página
<b><u>Capítulo 6</u></b>	
<b>6.1 Introdução</b>	167
<b>6.2 Síntese e caracterização das nanopartículas NPM<sub>30</sub>-Ru (22)</b>	168
<b>6.3 Estudos Catalíticos</b>	171
6.3.1 Epoxidação de olefinas	171
6.3.2 Reutilização do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22)	177
6.3.3 Estabilidade do catalisador NPM <sub>30</sub> -Ru (22)	179
6.3.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)	180
<b>6.5 Conclusões</b>	182

## **6.1 Introdução**

A química do ruténio tem tido um elevado desenvolvimento nos últimos anos uma vez que os compostos de ruténio constituem uma classe de catalisadores versáteis com destacada importância em diversas transformações em química orgânica, tais como, hidrogenação, hidroformilação, metátese de olefinas e epoxidação de olefinas [177, 178]. Esta versatilidade deve-se às propriedades e características do ruténio que incluem a facilidade em acomodar uma elevada variedade de ligandos bem como o facto de ser um metal com um custo mais reduzido quando em comparação com outros metais, como por exemplo, paládio, platina ou ródio, sendo este último de grande importância para a área da indústria [178].

De entre as transformações químicas utilizadas actualmente em química orgânica, a epoxidação de olefinas pode ser considerada uma transformação química essencial, uma vez que, epóxidos são intermediários importantes na indústria farmacêutica e cosmética. Esta transformação química tem sido aplicada em fase homogénea utilizando complexos de metais de transição, como por exemplo, ruténio, molibdénio, entre outros, como catalisadores [179].

A utilização de catalisadores homogéneos em química orgânica apresenta algumas vantagens, tais como, a fácil dissolução do catalisador no meio reaccional tornando os locais activos do mesmo acessíveis aos substratos, elevada actividade catalítica e elevada selectividade. Contudo, possuem algumas limitações para aplicação na indústria, nomeadamente, a contaminação do produto devido à impossibilidade de separação do produto e do catalisador, difícil reutilização do catalisador além de apresentar um custo elevado [180].

Por estas razões, o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos fáceis de serem recuperados do meio reaccional e reutilizáveis tem recebido bastante atenção nas últimas décadas.

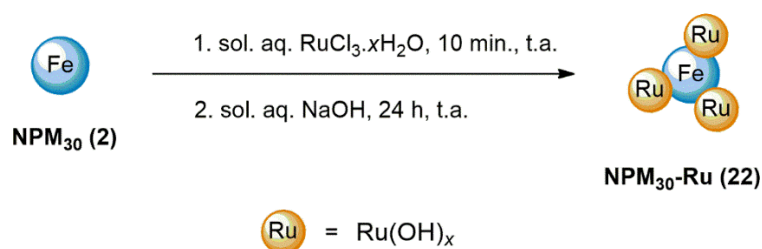
De entre os catalisadores heterogéneos desenvolvidos, tem-se destacado a utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como suporte de catalisadores [180, 181], devido às suas propriedades intrínsecas, tais como, elevada área superficial, reduzido custo de preparação, baixa toxicidade, elevada estabilidade e fácil separação através da aplicação de um campo magnético externo

A imobilização de catalisadores homogêneos em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro tornando-os heterogêneos, pode contribuir para um aumento significativo do desempenho do catalisador quando em comparação com o seu homólogo homogêneo [182].

No presente capítulo procedeu-se à preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que foram funcionalizadas com ruténio na sua superfície. A sua actividade catalítica em catálise de epoxidação de olefinas foi testada.

## **6.2 Síntese e caracterização das nanopartículas $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$ (22)**

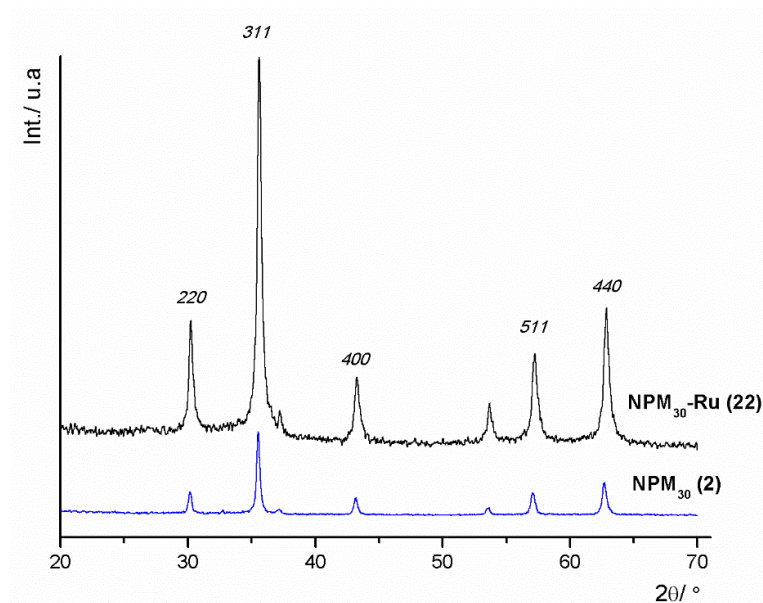
Sintetizaram-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro  $\text{NPM}_{30}$  (2) e, em seguida, foi coordenado ruténio à superfície das mesmas, de acordo com um procedimento descrito na literatura [180]. Após a síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, estas adicionaram-se a uma solução aquosa de cloreto de ruténio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) à temperatura ambiente e agitou-se vigorosamente durante uns minutos. Em seguida, ajustou-se o pH da solução para 13, com uma solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ); a reacção ficou em agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Por fim, filtrou-se o sólido obtido, lavou-se com uma elevada quantidade de água e secou-se ao ar, obtendo-se um sólido que se denominou  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$  (22) (Esquema 35).



**Esquema 35.** Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com ruténio coordenado à sua superfície  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$  (22).

As nanopartículas com ruténio  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$  (22) foram caracterizadas por difracção de raios-X de pós (XRD), microscopias electrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) bem como por técnicas espectroscópicas, nomeadamente, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e, ainda por, espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR).

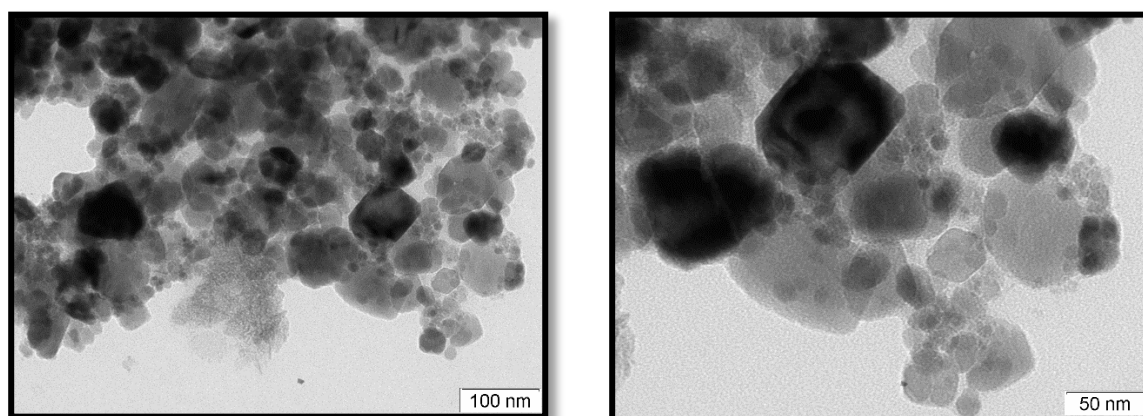
O difractograma de raios-X de pós (XRD) das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$  (22) apresenta um padrão de difracção semelhante ao padrão da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Figura 84). A posição dos picos de difracção das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru}$  (22) apresenta-se muito semelhante ao difractograma das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}$  (2), que corresponde ao padrão de difracção da magnetite. Não foram detectados quaisquer picos de difracção característicos do ruténio ou do óxido de ruténio indicando que, as espécies de ruténio se encontram dispersas pelas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.



**Figura 84.** Padrão de difracção de raios-x de pós dos materiais  $\text{NPM}_{30} (2)$  e  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru (2)}$ , indexação dos planos mais relevantes da estrutura da magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

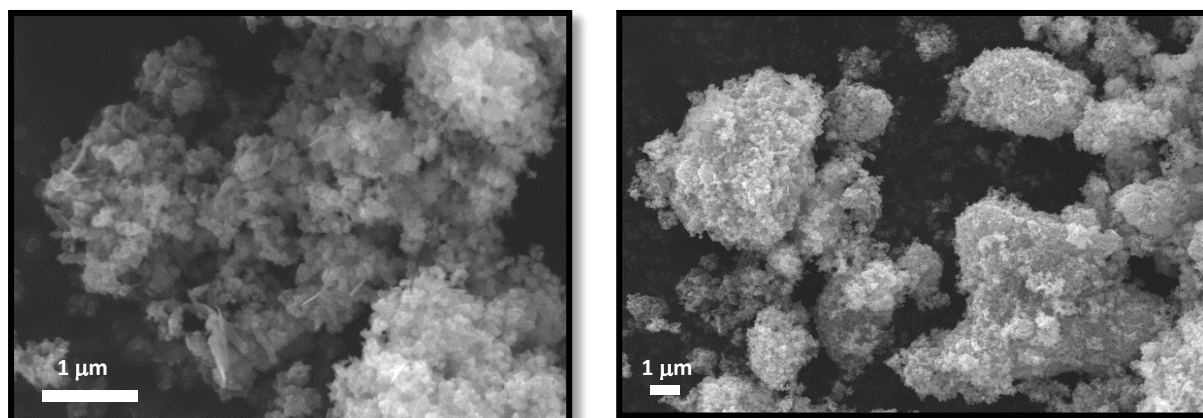
As nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru (22)}$  foram também caracterizadas por microscopia electrónica de transmissão (TEM) e microscopia electrónica de varrimento (SEM)

Recorreu-se à microscopia electrónica de transmissão (TEM) com o objectivo de se analisar a morfologia das nanopartículas  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru (22)}$ . Verificou-se que o ruténio se encontra coordenado à superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como se pode observar pelas zonas mais escuras presentes nas imagens da Figura 85. Foi, também, observado que as nanopartículas apresentavam algum grau de agregação.



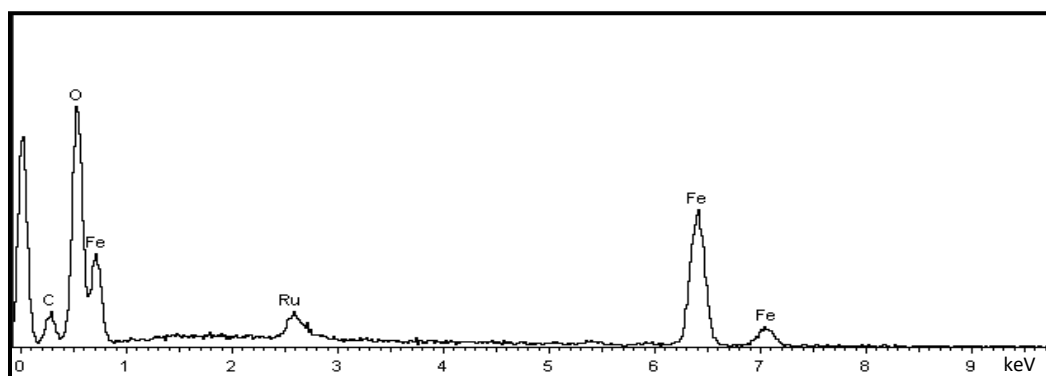
**Figura 85.** Imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) de  $\text{NPM}_{30}\text{-Ru (22)}$ .

A caracterização através da microscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiu-nos concluir que as nanopartículas exibiam conjuntos de partículas bastante agregadas, confirmando as observações efectuadas a partir da microscopia electrónica de transmissão (TEM) (Figura 86). Foi também possível verificar que as nanopartículas apresentavam uma morfologia semelhante entre si, encontra-se em forma de esferas e com dimensão e distribuição uniformes.



**Figura 86.** Imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) do material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**.

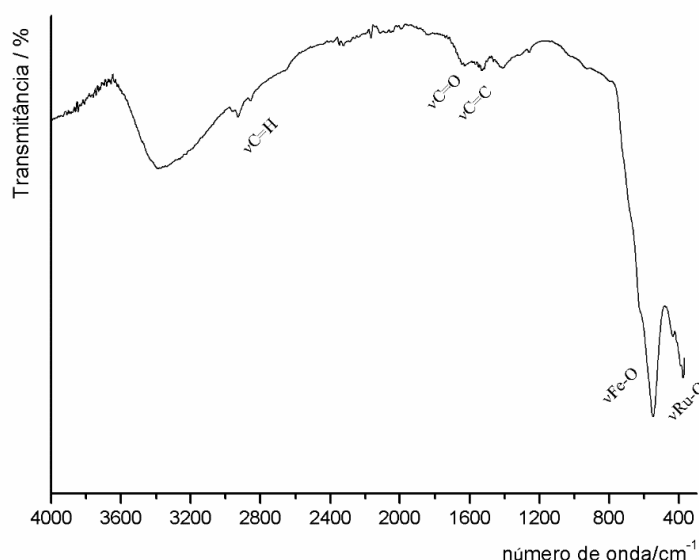
Foram realizadas análises por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) do material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** tendo sido detectado ferro, oxigénio e ruténio (Figura 87). A presença de ruténio confirmou a presença da ligação do metal à superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro [**NPM<sub>30</sub> (2)**], estando este resultado de acordo com o resultado obtido a partir das imagens de TEM, como discutido anteriormente.



**Figura 87.** Espectro de EDS das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**.

Caracterizou-se o material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**, também, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro de **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentou uma banda intensa a  $543\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração  $\nu\text{Fe-O}$  característico das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Figura 88), indicando que a reacção do ruténio com a superfície das nanopartículas manteve a sua morfologia intacta, como evidenciado pelas imagens de

microscopia electrónica de varrimento (SEM) discutidas anteriormente. Surgiram, ainda, bandas a  $2917\text{ cm}^{-1}$ , a  $2860\text{ cm}^{-1}$  (modos  $\nu\text{C-H}$ ), a  $1629\text{ cm}^{-1}$  (modos  $\nu\text{C=O}$ ) e a  $1405\text{ cm}^{-1}$  (modos  $\nu\text{C=C}$ ) devido à presença do ácido oleico que actua como agente estabilizador das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Observaram-se, também, duas bandas a  $439\text{ cm}^{-1}$  e  $373\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo de vibração  $\nu\text{Ru-O}$  características da ligação entre o ruténio e as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.



**Figura 88.** Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**.

### 6.3 Estudos Catalíticos













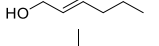

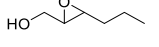
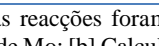
As nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foram testadas como catalisador na reacção de epoxidação de olefinas utilizando dois tipos diferentes de substratos. O primeiro tipo de substratos consistiu em olefinas simples, tais como, *cis*-cicloocteno e estireno e, o segundo tipo é referente a olefinas multifuncionais, nomeadamente, *trans*-hex-2-en-1-ol e *R*(+)-limoneno. As reacções catalíticas foram realizadas utilizando hidroperóxido de *terc*-butilo (tbhp em decano) como fonte de oxigénio recorrendo a diferentes solventes, nomeadamente, acetonitrilo, tolueno e decano, a diferentes temperaturas, nomeadamente, 353 K, 383 K e 393 K.

#### 6.3.1 Epoxidação de olefinas

A reacção catalítica de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** como catalisador, não foi muito eficiente na conversão do substrato no epóxido correspondente, uma vez que as conversões não foram muito elevadas (Tabela 25, linhas 1-4). O valor mais promissor de conversão ocorreu à temperatura de 353 K com acetonitrilo como solvente (68 %) (Tabela 25, linha 1), tendo verificado uma diminuição da conversão quando se aumentou a temperatura da reacção para 383 K e 393 K (31% e 24% de conversão,

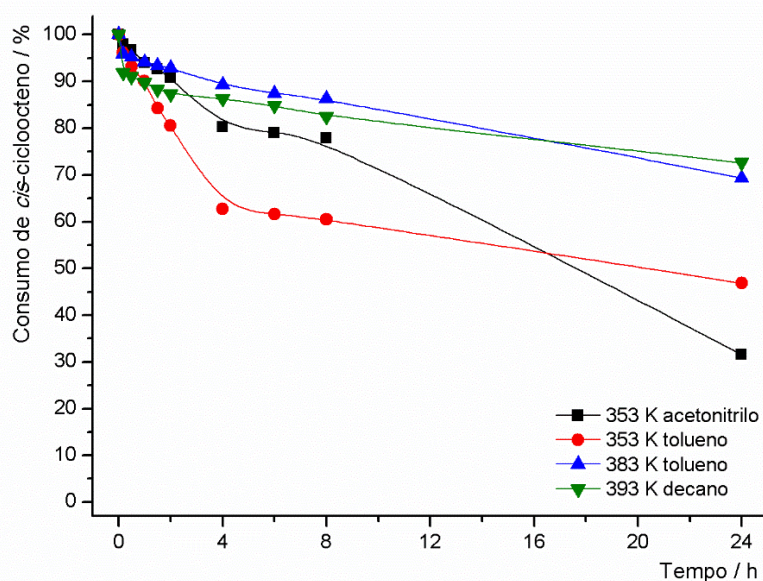
respectivamente) (Tabela 25, linhas 3 e 4). No entanto, alguns estudos mostram que complexos de ruténio coordenados a diferentes materiais de suporte [182], incluindo nanopartículas magnéticas de óxido de ferro [179], podem ser bastante activos na epoxidação do *cis*-cicloocteno. O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentou resultados promissores na conversão do *cis*-cicloocteno mas comparando com outros catalisadores apresenta valores mais baixos, assim são necessários mais estudos em relação às condições reaccionais de modo a favorecer a conversão do substrato e, assim obterem-se resultados de conversão mais elevados. Contudo, o catalisador foi bastante selectivo na formação do epóxido (100 % selectividade) contrariando os resultados descritos na literatura em que é referido que se obtiveram produtos secundários [179, 182].

**Tabela 25.** Catálise de epoxidação de olefinas utilizando na presença de **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** como catalisador.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)
1		ACTN	353	68	100
2		TLN	353	53	100
3		TLN	383	31	100
4		DCN	393	24	100
5		ACTN	353	100	86 <sup>[d]</sup>
6		TLN	353	93	19 <sup>[d]</sup>
7		TLN	383	100	1 <sup>[d]</sup>
8		DCN	393	94	66 <sup>[d]</sup>
9		ACTN	353	30	95 <sup>[e]</sup>
10		TLN	353	47	93 <sup>[e]</sup>
11		TLN	383	28	84 <sup>[e]</sup>
12		DCN	393	39	83 <sup>[e]</sup>
13		ACTN	353	92	87 <sup>[f]</sup>
14		TLN	353	96	100 <sup>[f]</sup>
15		TLN	383	56	5 <sup>[f]</sup>
16		DCN	393	80 <sup>[g]</sup>	86 <sup>[f],[g]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h, excepto quando afirmado o contrário; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido/Conversão” x 100%; [d] Ocorreu formação de benzaldeído além do epóxido; [e] Ocorreu formação do epóxido exo-cíclico em todas as reacções; [f] Onde a “Select.” < 100%, ocorreu formação da  $\alpha$ -hidroxicetona ; [g] Após 1 hora de reacção.

A cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno foi mais rápida à temperatura de 353 K para ambos os solventes testados, nomeadamente, acetonitrilo e tolueno, com um consumo mais rápido do substrato (Figura 89, linhas preta e vermelha). Um aumento da temperatura da reacção para 383 K e 393 K originou cinéticas de reacção mais lentas bem como consumos mais baixos do substrato (Figura 89, linhas verde e azul).

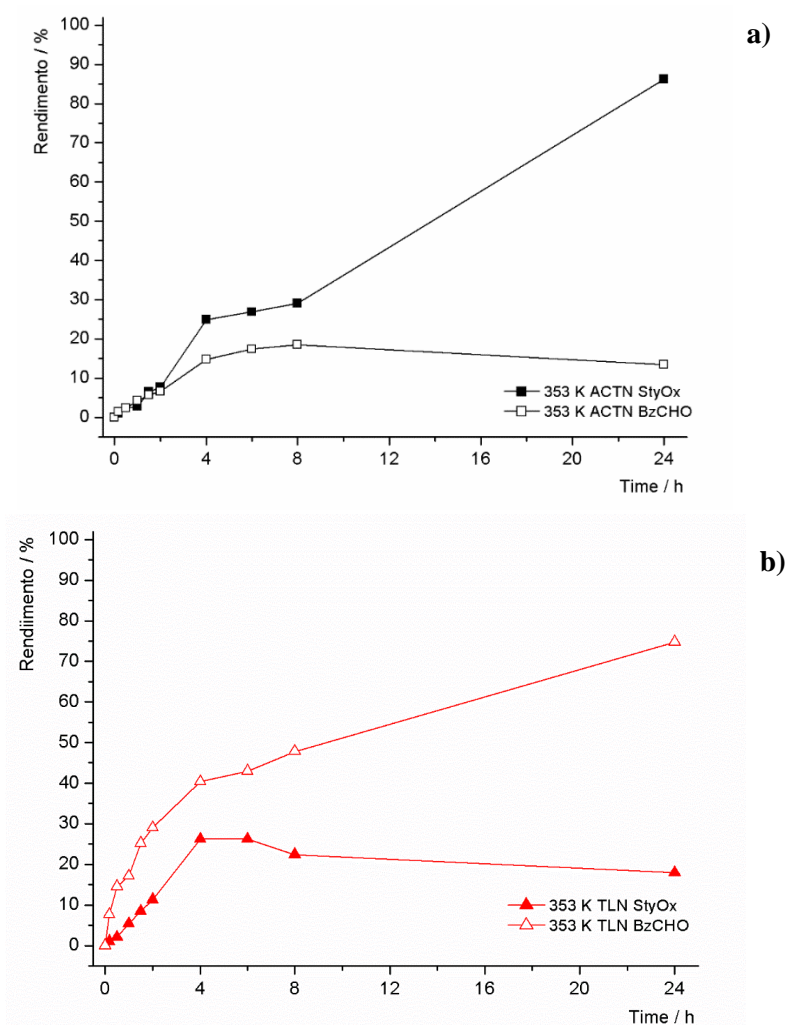


**Figura 89.** Cinética da reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** nas diferentes condições reacionais estudadas.

A conversão do estireno foi bastante eficaz para todas as condições reacionais estudadas (superior a 93 %) (Tabela 25, linhas 5-8) apesar de o produto maioritário de alguns ensaios não ter sido o epóxido pretendido. Na análise do cromatograma obtido por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS) detectou-se a presença de benzaldeído. Estudos mais detalhados permitiram-nos concluir que a formação de benzaldeído resulta de um mecanismo de clivagem oxidativa da ligação C-C do epóxido, como apresentado no Esquema 26 do capítulo 2.

O benzaldeído foi o produto maioritário na presença de tolueno como solvente à temperatura de 353 K e 383 K (Tabela 25, linhas 6 e 7). Às temperaturas de 353 K e 393 K com acetoneitrilo e decano como solventes, respectivamente, o epóxido foi o produto maioritário (86% e 66% de selectividade, respectivamente) (Tabela 25, linhas 5 e 8). Analisando a Figura 90 relativamente a um ciclo catalítico à temperatura de 353 K com acetoneitrilo, para o estireno observou-se a formação, em simultâneo, de óxido de estireno e benzaldeído nas primeiras horas de reacção, mas após 4 horas de reacção a quantidade de epóxido na reacção aumentou gradualmente até às 24 horas de reacção e o benzaldeído diminuiu, sendo o epóxido o produto maioritário da reacção (Figura 90 a.). Na presença de tolueno como solvente, também a 353 K, observou-se que o rendimento aumentou nas primeiras horas de reacção (Figura 90 b.), contudo, após 4 horas de reacção o rendimento diminuiu gradualmente até ao final da reacção.

Os resultados são muito encorajadores, porque são bastante diferentes dos obtidos por outros autores e já descritos na literatura para a reacção de epoxidação do estireno. Encontra-se descrito na literatura que a utilização de solventes polares apróticos, como o acetoneitrilo, a baixa temperatura na reacção de epoxidação do estireno, favorece formação de benzaldeído, mesmo na presença de catalisadores com propriedades magnéticas [113, 114, 183]. Contudo, na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** o epóxido do estireno foi o produto maioritário às temperaturas de 353 K com acetoneitrilo e 393 K com decano (Tabela 25, linhas 5 e 8).

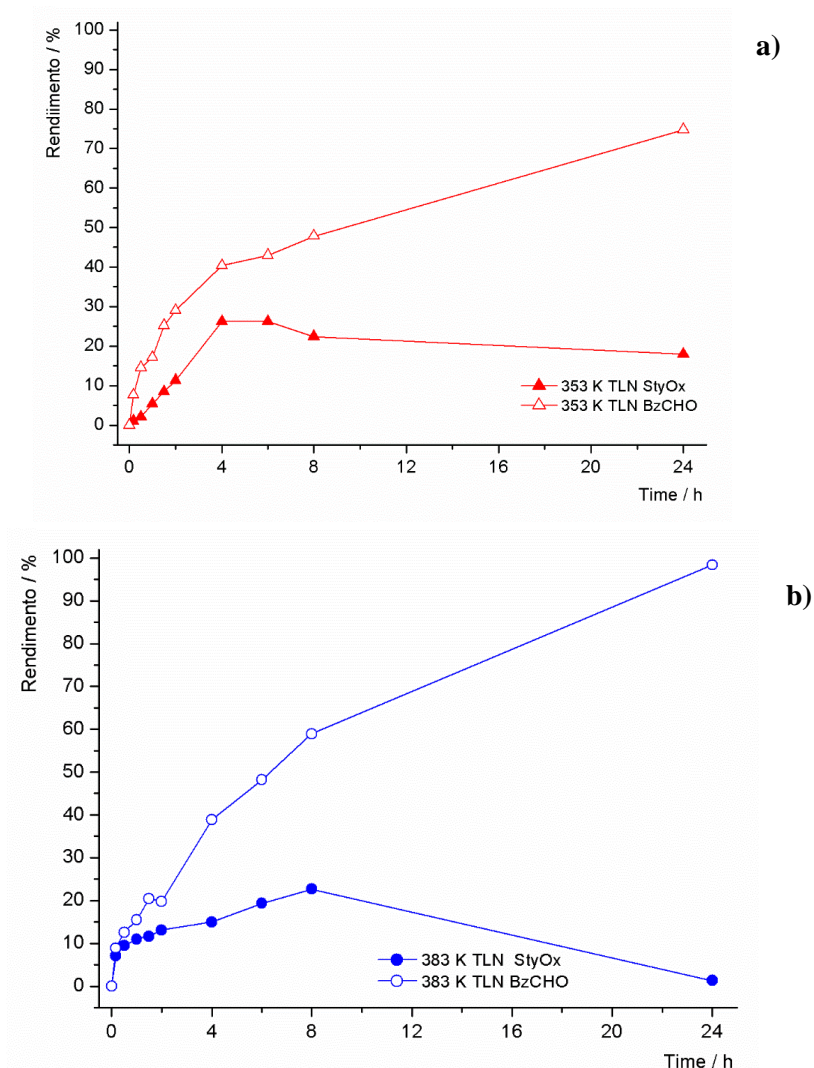


**Figura 90.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** como catalisador a 353 K com acetonitrilo (**a.**) e tolueno (**b.**) como solventes.

Analisando o efeito da temperatura na formação do óxido de estireno, verificou-se que na presença de tolueno como solvente às temperaturas de 353 K e 383 K ocorreu a formação simultânea de epóxido e de benzaldeído nas primeiras horas de reacção. Após 4 horas de reacção o rendimento de epóxido diminuiu para ambas as temperaturas e o rendimento de benzaldeído aumentou, sendo o mesmo o produto maioritário ao longo de toda a reacção para ambas as temperaturas testadas, 353 K e 383 K (Figura 91 a. e b.). Estes resultados seguem a mesma tendência que os resultados descritos na literatura que mencionam que o aumento da temperatura tem efeitos letais nos catalisadores devido à ocorrência de reacções secundárias, tais como, a decomposição do oxidante, polimerização do estireno e a policondensação dos produtos de oxidação [183].

O tempo de reacção revelou-se, também, um factor importante para a formação maioritária de óxido de estireno pois o rendimento do mesmo aumentou até às 4 horas ou 6 horas de reacção. Ao fim deste tempo, tende a diminuir gradualmente até ao final da reacção. Isto poderá dever-

se à presença da elevada quantidade de oxidante (tbhp) presente na reacção, reagindo com o epóxido formado durante a reacção [31, 131].



**Figura 91.** Rendimento de óxido de estireno (símbolos fechados) e benzaldeído (símbolos abertos) na reacção de epoxidação do estireno na presença das nanopartículas **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** como catalisador a 353 K (**a.**) e 383 K (**b.**) com tolueno como solvente.

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foi, também, estudado na epoxidação de olefinas multifuncionais, o *R(+)*-limoneno e o *trans*-hex-2-en-1-ol.

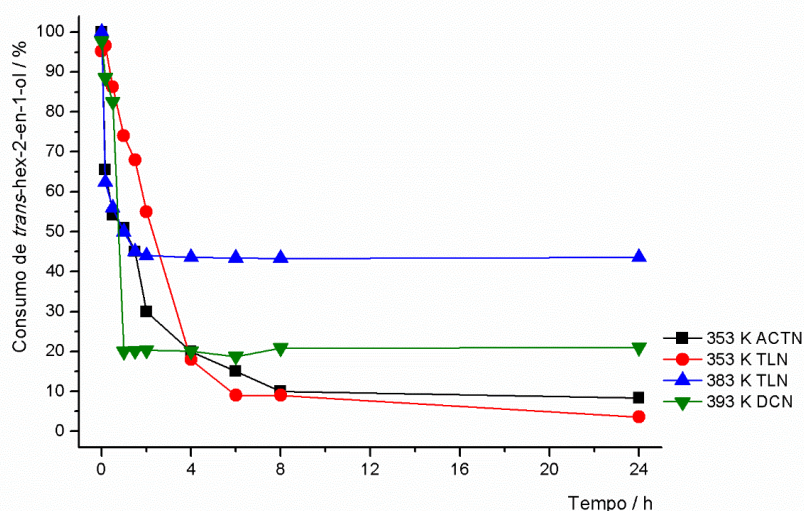
O *R(+)*-limoneno apresenta duas ligações insaturadas C=C, possibilitando a formação de dois epóxidos distintos: o isómero endocíclico e o isómero exocíclico. O isómero endocíclico foi o isómero favorecido em todos os ensaios (Tabela 25, linhas 9-12).

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentou uma elevada selectividade para o epóxido em todas as condições testadas, com valores compreendidos entre 83% e 95% (Tabela 25, linhas 9-12). A selectividade para o epóxido do *R(+)*-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foi superior à selectividade obtida através da utilização de um catalisador de vanádio coordenado a nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, cuja selectividade foi de 62% [140].

Contudo, o desempenho do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** em relação à conversão do *R(+)*-limoneno não foi tão satisfatório a 353 K com tolueno como solvente tendo-se obtido um valor de conversão de 47% (Tabela 25, linha 10).

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foi bastante eficaz na conversão do *trans*-hex-2-en-1-ol obtendo-se valores entre 80% e 96% para a maioria das condições reaccionais testadas (Tabela 25, linhas 13-16). À temperatura de 383 K na presença de tolueno como solvente a conversão foi de 56%, tendo sido a mais baixa (Tabela 25, linha 15). A selectividade para o epóxido foi, também, elevada para as temperaturas de 353 K e 393 K tendo-se obtido valores entre 87% e 100%. Apesar disso, a selectividade para o epóxido foi muito reduzida, apenas 5%, no caso do ensaio realizado a 383 K com tolueno como solvente, tendo sido detectada a  $\alpha$ -hidroxicetona correspondente como produto maioritário.

A cinética da reacção na epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol apresenta-se muito rápida para os ensaios realizados a 353 K com acetonitrilo (Figura 92, linha preta) e 393 K com decano como solventes (Figura 92, linha verde). É de salientar o ensaio catalítico realizado a 393 K com decano como solvente como o mais promissor devido ao elevado valor de consumo do substrato (80%) apenas 1 hora após o início da reacção, podendo-se afirmar que uma temperatura mais elevada de reacção foi importante para a obtenção de uma cinética mais rápida e um consumo mais eficaz do substrato. Apesar disto, a conversão é um pouco comprometida em relação à reacção a 353 K.



**Figura 92.** Cinética da reacção de epoxidação de *trans*-hex-2-en-1-ol na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** nas diferentes condições reaccionais testadas.









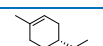

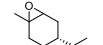

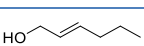

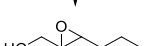
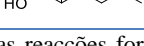
### 6.3.2 Reutilização do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**

Avaliou-se a capacidade de reutilização do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** em dois ciclos reaccionais (Tabela 26).

Na reacção de catálise do *cis*-cicloocteno de entre as condições reaccionais testadas, as mais favoráveis à formação do epóxido foram a 353 K na presença de acetonitrilo e tolueno como solventes (Tabela 26, linhas 1 e 2). No entanto, embora a actividade catalítica não tenha sido tão elevada, observou-se que nos ensaios realizados a 353 K com tolueno e a 393 K com decano ocorreu um aumento da conversão do substrato do primeiro para o segundo ciclo significando que o catalisador poderá precisar de um período de activação até atingir o desempenho ideal nas condições reaccionais referidas (Tabela 26, linhas 2 e 4).

A selectividade, no entanto, foi bastante elevada e constante (100 % de selectividade) nos dois ciclos catalíticos para todas as condições reaccionais.

**Tabela 26.** Testes de reciclagem do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** na reacção de epoxidação de olefinas.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Solvente	Temp.(K)	Conv. <sup>[b],[c]</sup> (%)	Select <sup>[c],[d]</sup> (%)
1		ACTN	353	68/50	100
2		TLN	353	53/94	100
3		TLN	383	31/31	100
4		DCN	393	27/59	100
5		ACTN	353	99/99	86/82 <sup>[e]</sup>
6		TLN	353	93/99	19/32 <sup>[e]</sup>
7		TLN	383	99/97	1/16 <sup>[e]</sup>
8		DCN	393	94/65	66/58 <sup>[e]</sup>
9		ACTN	353	30/64	95/89 <sup>[f]</sup>
10		TLN	353	47/81	93/96 <sup>[f]</sup>
11		TLN	383	28/30	84/85 <sup>[f]</sup>
12		DCN	393	39/16	83/74 <sup>[f]</sup>
13		ACTN	353	92/79	87/96 <sup>[g]</sup>
14		TLN	353	96/98	100/97 <sup>[g]</sup>
15		TLN	383	56/54	5/3 <sup>[g]</sup>
16		DCN	393	80/85	93/86 <sup>[g]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de 200 mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo; [b] Calculado após 24h; [c] Múltiplos valores correspondem aos ciclos de reciclagem (1°-2°); [d] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100%; [e] Ocorreu formação de benzaldeído além de epóxido; [f] Ocorreu formação do epóxido exocíclico em todas as reacções; [g] Onde a “Select.<100%, ocorreu formação da  $\alpha$ -hidroxicetona.

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** manteve-se bastante activo na reacção de epoxidação do estireno nos dois ciclos reaccionais, para a maioria das condições reaccionais testadas (Tabela 26, linhas 5-8). No entanto, pode-se observar que para o ensaio catalítico a 393 K com decano como solvente, observou-se uma diminuição da actividade catalítica do catalisador do primeiro para o segundo ciclo reaccional (Tabela 26, linha 8).

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentou comportamentos distintos nos testes de reutilização nos dois ciclos reaccionais efectuados para a epoxidação do *R*(+)-limoneno. A 353 K na presença de acetonitrilo e tolueno como solventes, embora a actividade catalítica no primeiro ciclo não tenha sido muito elevada, para o segundo ciclo a actividade aumentou acentuadamente, para cerca do dobro (Tabela 26, linhas 9 e 10). Estes resultados poderão

sugerir que o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** necessita de um período de activação/indução, correspondente ao primeiro ciclo, para atingir o seu desempenho máximo.

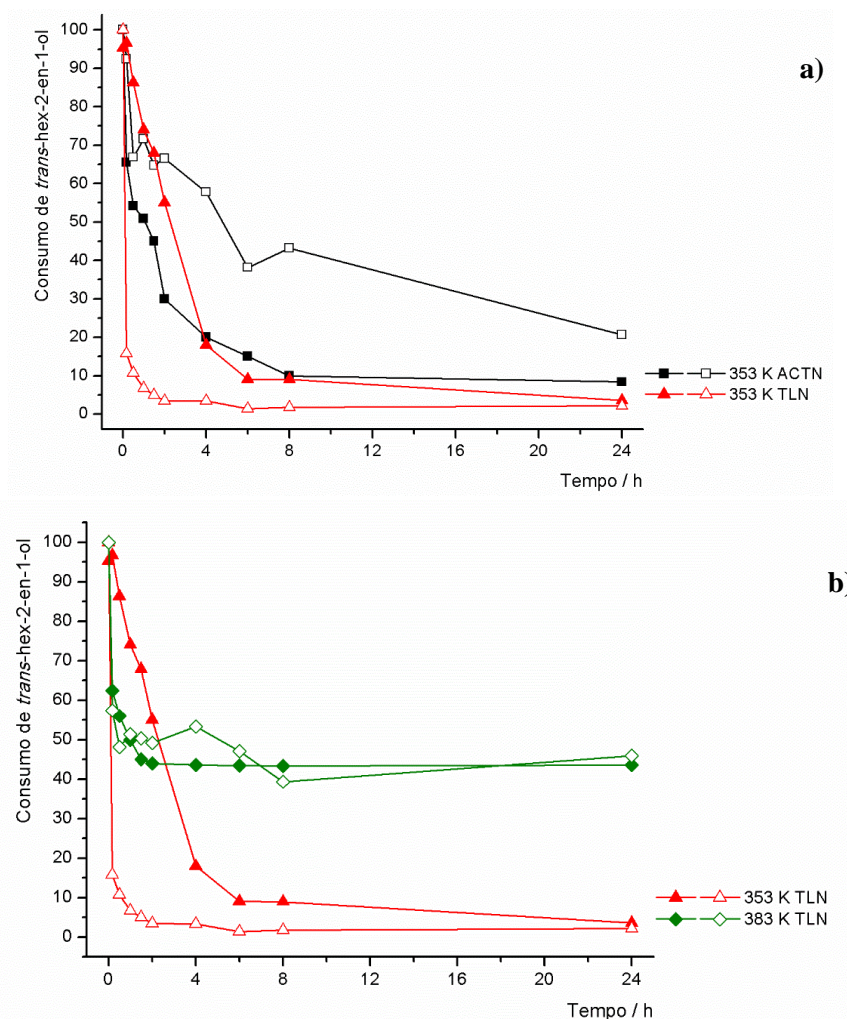
Usando o tolueno como solvente, mas aumentando a temperatura da reacção para 383 K, obtiveram-se conversões mais baixas do substrato, 28 % e 30 % de conversão no primeiro e segundo ciclos, respectivamente (Tabela 26, linha 11). No entanto, a selectividade para o epóxido manteve-se elevada e constante. O mesmo foi observado quando se aumentou a temperatura da reacção para 393 K com decano como solvente (Tabela 26, linha 12), este resultado pode indicar que uma temperatura elevada provoca a desactivação do centro metálico de ruténio. A selectividade para o epóxido manteve-se elevada e praticamente constante para os dois ciclos reaccionais (Tabela 26, linhas 9-11).

A reacção de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol foi também testada para dois ciclos reaccionais e neste caso, a actividade catalítica manteve-se praticamente constante, para a maioria dos ensaios efectuados (Tabela 26, linhas 13-15). A única excepção foi observada para o ensaio a 353 K com acetonitrilo como solvente no qual ocorreu uma ligeira diminuição da conversão do substrato do primeiro para o segundo ciclo catalítico, de 92% para 79% (Tabela 26, linha 13). A selectividade para o epóxido, também, permaneceu constante e elevada para a maioria dos testes efectuados.

A única excepção foi observada para os ensaios realizados a 383 K na presença de tolueno como solvente tendo-se obtido como produto maioritário a  $\alpha$ -hidroxicetona (Figura 22, capítulo 2).

Observando-se a influência do solvente na cinética da reacção de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol ao longo dos dois ciclos catalíticos a 353 K na presença de acetonitrilo como solvente (Figura 93 a.) verificou-se que a cinética foi mais rápida no primeiro ciclo na presença de acetonitrilo e diminuiu no segundo ciclo conduzindo a um consumo do substrato mais baixo, mas tendo havido um aumento na selectividade. Na presença de tolueno como solvente observou-se um comportamento oposto, a cinética da reacção foi mais lenta no primeiro ciclo e aumentou acentuadamente no segundo ciclo não tendo conduzido a alterações muito significativas no consumo do substrato e na selectividade (Figura 93 a.). O resultado obtido poderá sugerir que na presença de tolueno o catalisador poderá necessitar de um período de activação até atingir o desempenho ideal.

A influência da temperatura na cinética da reacção ao longo dos dois ciclos catalíticos foi também estudada (Figura 93 b.). À temperatura de 353 K, na presença de tolueno como solvente a cinética foi mais rápida no segundo ciclo de reacção. Quando se realizaram ensaios à temperatura de 383 K, obteve-se uma diminuição significativa da cinética da reacção e do consumo de substrato. Podemos então concluir que o aumento da temperatura da reacção tem um efeito inibidor.



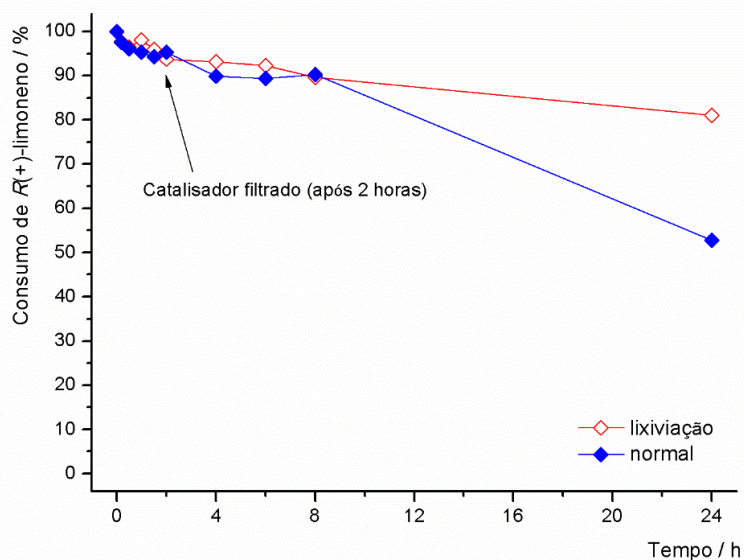
**Figura 93.** Cinética da reacção de epoxidação do *trans*-hex-2-en-1-ol ao longo de dois ciclos reaccionais (símbolos fechados-primeiro ciclo e símbolos abertos-segundo ciclo) utilizando como catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** em diferentes condições reaccionais: **a)** 353 K com acetonitrilo (linhas pretas) e tolueno (linhas vermelhas) como solventes e **b)** 353 K (linhas vermelhas) e 383 K (linha verde) com tolueno como solvente.

#### 6.4.3 Estabilidade do catalisador NPM<sub>30</sub>-Ru (22)

A estabilidade do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foi efectuada, procedendo-se a um ciclo catalítico com o *R*(+)-limoneno em que, após duas horas do início do mesmo, se removeu o catalisador do meio reaccional deixando-se, em seguida, prosseguir o ciclo na ausência de catalisador à temperatura de 353 K com tolueno como solvente. Este ensaio teve como objectivo verificar se haveria lixiviação das espécies activas para o meio reaccional, ou se o catalisador era verdadeiramente heterogéneo na sua natureza. A cinética da epoxidação do *R*(+)-limoneno ao longo do ciclo catalítico (24 horas) em que se procedeu à remoção do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** após 2 horas do início da reacção (linha azul) é semelhante nas primeiras horas com a cinética na presença do catalisador durante todo o ciclo (linha vermelha) (Figura 94). Após a remoção do catalisador do meio reaccional às 2 horas de reacção, o consumo de substrato

permaneceu semelhante até às 6 horas de reacção, após este tempo há um ligeiro aumento até ao final do ciclo catalítico (24 horas) (Figura 94, linha vermelha).

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que o consumo do substrato foi praticamente inexistente após a remoção do catalisador do meio reaccional indicando que, não existe lixiviação do metal para o meio reaccional ou que a quantidade é tão baixa que não existe grande alteração no consumo do substrato. Conclui-se que o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** é um catalisador heterogéneo.



**Figura 94.** Cinética da reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**: no teste de lixiviação a 353 K com tolueno (o catalisador foi removido do meio reaccional por acção de um ímã após 2 horas de reacção) (**linha azul**); durante 24 horas na presença do catalisador sob as mesmas condições reaccionais (**linha vermelha**).

#### 6.3.4 Variação da quantidade de oxidante (tbhp)





A eficiência do catalisador em relação à transferência do átomo de oxigénio da molécula do oxidante, o hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp), para a olefina foi estudada variando a percentagem de oxidante adicionado à reacção. Realizaram-se estudos para os substratos *cis*-cicloocteno e *R*(+)-limoneno a duas temperaturas diferentes, nomeadamente, 353 K e 383 K, utilizando tolueno como solvente. A quantidade de oxidante que é adicionada a uma reacção catalítica foi de 200 mol% em relação à olefina em estudo. Neste estudo foram adicionadas a cada reacção diferentes quantidades de oxidante, nomeadamente, 100 mol% e 150 mol% de tbhp (Tabela 27).

Nos ensaios de epoxidação do *cis*-cicloocteno em ambas as temperaturas testadas, 353 K e 383 K, o catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** foi bastante selectivo para o epóxido (100% de selectividade) independentemente da quantidade de oxidante (tbhp) adicionada. Contudo, o mesmo não se observou em relação à conversão do substrato. A 353 K a conversão do substrato foi proporcional ao aumento da quantidade de oxidante adicionado à reacção (Tabela 27, linha 1). Mas, um aumento da temperatura contribuiu para uma conversão mais elevada do substrato,

50% de conversão, na presença de menor quantidade de tbhp (100 mol%) tendo-se obtido uma conversão similar à conversão obtida a 353 K na presença de 200 mol% de tbhp, nomeadamente, 53%. Um aumento da quantidade de oxidante adicionada para 150 e 200 mol% a 383 K, contribuiu para uma diminuição da conversão do substrato (Tabela 27, linha 2).

Os resultados obtidos a 353 K são promissores contribuindo para o desenvolvimento de processos mais económicos, sendo necessários estudos mais alargados para testar a eficiência deste catalisador.

**Tabela 27.** Epoxidação do *cis*-cicloocteno e do *R*(+)-limoneno variando a quantidade de oxidante (tbhp) na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**.

Linha	Reacção <sup>[a]</sup>	Temp.(K)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)			Select. <sup>[b],[c]</sup> (%)		
			100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>	100 <sup>[d]</sup>	150 <sup>[d]</sup>	200 <sup>[d]</sup>
1		353	25	35	53	100	100	100
2		383	50	42	31	100	100	100
3		353	74	85	47	94 <sup>[e]</sup>	96 <sup>[e]</sup>	93 <sup>[e]</sup>
4		383	48	28	28	89 <sup>[e]</sup>	86 <sup>[e]</sup>	84 <sup>[e]</sup>

[a] Todas as reacções foram efectuadas na presença de quantidades variáveis de mol% oxidante (tbhp) e 1 mol% de catalisador de Mo e 100 mol%; [b] Calculado após 24h; [c] Calculado como “Rendimento de epóxido”/“Conversão” x 100% [d] Valores representam a quantidade mol% de tbhp utilizado; [e] Ocorreu formação do epóxido exo-cíclico em todas as reacções.

Foi também testada a influência da quantidade de oxidante presente na reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**. O catalisador mostrou ser mais eficiente na conversão do substrato na presença de menor quantidade de oxidante, 100mol% e 150mol% de tbhp a 353 K, tendo-se obtido 74% e 85% de conversão, respectivamente (Tabela 27, linha 3). Na presença de 100 mol% de tbhp a 383 K (Tabela 27, linha 4) foi obtida uma conversão de 48% e uma selectividade de 89% para o respectivo epóxido. A 383 K a conversão do substrato foi mais elevada na presença de menor quantidade de oxidante, 100 mol%, sendo similar à conversão obtida a 353 K na presença de maior quantidade de oxidante, 200 mol% (Tabela 27, linhas 3 e 4). A adição de maior quantidade de oxidante, nomeadamente, 150 e 200 mol%, a 383 K não favoreceu a conversão do substrato (Tabela 27, linhas 4).

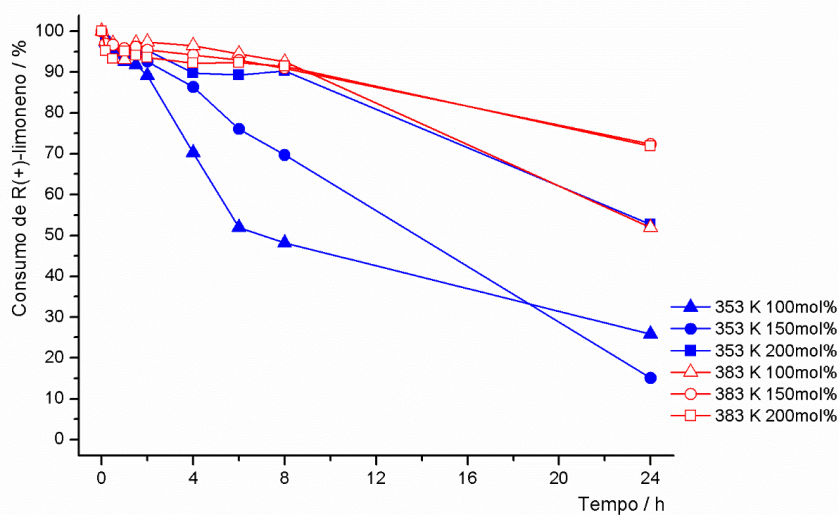
No geral a selectividade para o epóxido foi elevada e constante, entre 84% e 96%, independentemente da quantidade de oxidante adicionada e da temperatura da reacção.

Os resultados para a epoxidação do *R*(+)-limoneno podem ser considerados promissores contribuindo para o desenvolvimento de processo económicos e eficientes, devido a se terem obtido valores de conversão elevados para quantidades de oxidante mais baixas, contribuindo para haver uma economia de átomos na reacção.

Analisando o perfil cinético da reacção de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** com diferentes quantidade de oxidante (tbhp) (Figura 95) observa-se que a cinética da reacção a 353 K é mais rápida na presença de menor quantidade de oxidante, 100 mol% de tbhp, embora o consumo de substrato seja ligeiramente mais elevado na presença de uma quantidade de oxidante de 150 mol% de tbhp (linhas azuis). À temperatura de 383 K a

cinética da reacção é idêntica para todas as condições testadas e, independentemente da quantidade de oxidante, mantém-se lenta ao longo dos diversos ensaios realizados (Figura 98, linhas vermelhas).

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentou um comportamento idêntico na catálise de epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de diferentes quantidades de oxidante, como já discutido. Este comportamento que poderá sugerir que, a uma temperatura mais elevada, decompõe o oxidante (tbhp) traduzindo-se numa menor conversão de substrato.



**Figura 95.** Cinética da catálise de epoxidação do *R*(+)-limoneno na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** a 353 K e 383 K na presença de tolueno como solvente e utilizando diferentes quantidades de hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp).

## 6.5 Conclusões

Prepararam-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que foram funcionalizadas com ruténio na sua superfície, tendo-se obtido o material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)**. A caracterização do material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** através de técnicas espectroscópicas adequadas permitiu-nos concluir a existência de ruténio imobilizado na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

Testou-se o material **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** como catalisador em reacções de epoxidação de olefinas. O catalisador não se mostrou muito eficiente na conversão da maioria dos substratos, excepto para o estireno e *trans*-hex-2-en-1-ol. Contudo a selectividade para os epóxidos pretendidos foi bastante elevada em todos os substratos testados.

Nos ensaios realizados, destacam-se os resultados obtidos na reacção de epoxidação do estireno tendo-se obtido, maioritariamente, óxido de estireno na presença de acetonitrilo e decano como solventes. A formação maioritária do epóxido na presença de acetonitrilo como solvente constitui um resultado muito promissor, tendo em conta o que se encontra descrito na literatura afirma que a utilização de solventes polares apróticos, como o acetonitrilo, favorece a formação de benzaldeído [183]. Em relação à reacção de epoxidação do estireno, a partir dos resultados obtidos verifica-se que o tempo de reacção é um factor muito importante na formação do

epóxido, uma vez que, algumas horas após o início da reacção, o epóxido formado converte-se em benzaldeído devido à clivagem oxidativa da ligação C-C do epóxido ou ao excesso de oxidante no meio reaccional. Pode-se então dizer que um menor tempo de reacção favorece a formação do epóxido do estireno.

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** manteve-se estável após a realização de dois ciclos catalíticos para os substratos testados e apresentou um comportamento de catalisador verdadeiramente heterogéneo uma vez que não foi detectada lixiviação do metal para o meio reaccional. Ainda em relação aos estudos de reutilização do catalisador efectuados neste trabalho pode-se afirmar que a selectividade se manteve bastante elevada e constante ao longo dos dois ciclos catalíticos. Pode-se ainda verificar que a utilização de tolueno como solvente favoreceu o desempenho do catalisador uma vez que a actividade do mesmo aumenta do primeiro para o segundo ciclos.

Os estudos da eficiência do catalisador na transferência do átomo de oxigénio da molécula de oxidante demonstraram que a quantidade de oxidante presente na reacção influencia o desempenho do catalisador, na medida em que, menor quantidade de oxidante em alguns ensaios favorece a conversão dos substratos testados. Estes resultados indicam que o catalisador estudado neste capítulo poderá ser aplicado a processos mais económicos e benéficos para o meio ambiente, havendo uma economia de átomos nas reacções.

O catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** é bastante selectivo na formação dos epóxidos, estável durante dois ciclos catalíticos e pode ser recuperado para posterior reutilização.

Os resultados de conversão obtidos na presença do catalisador **NPM<sub>30</sub>-Ru (22)** apresentam-se diferentes quando comparados com catalisadores semelhantes descritos na literatura sugerindo que, este catalisador quando usado com as condições reaccionais testadas favorece, a conversão dos substratos e a selectividade para o epóxido apresenta-se elevada e constante.





**Capítulo 7**

---



## Capítulo 7

### *Considerações finais*

O presente trabalho foi dirigido para os seguintes objectivos:

- Síntese de nanopartículas metálicas magnéticas de diferentes diâmetros e posterior funcionalização com diferentes ligandos orgânicos e coordenação de diferentes centros metálicos (Capítulos 2, 3 e 6);
- Estudo da estrutura e morfologia das nanopartículas metálicas magnéticas funcionalizadas recorrendo a técnicas de caracterização adequadas (Capítulo 2 e 3);
- Estudo da influência do método de revestimento das nanopartículas metálicas magnéticas na sua estabilidade (Capítulo 3);
- Imobilização de nanopartículas metálicas magnéticas na superfície de materiais mesoporosos com estruturas distintas (Capítulos 4 e 5);
- Estudo da actividade catalítica das nanopartículas metálicas magnéticas funcionalizadas bem como imobilizadas à superfície de materiais mesoporosos em epoxidação de olefinas, em fase heterogénea (Capítulos 4 e 5);
- Estudo da influência de diferentes solventes, proporções diferentes do oxidante e temperatura reaccional, na actividade catalítica dos materiais sintetizados (Capítulos 2 a 6);
- Estudo da influência de diversos factores, nomeadamente, diâmetro das nanopartículas, material de suporte e centro metálico coordenado, no desempenho das nanopartículas metálicas magnéticas em reacções de catálise de epoxidação de olefinas (Capítulos 2 a 6).

A síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diferentes diâmetros, nomeadamente, 11 nm e 30 nm, e posterior funcionalização com um ligando orgânico e coordenação do fragmento metálico  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3]$  ao ligando mencionado, foi verificada recorrendo às técnicas de caracterização adequadas. As nanopartículas sintetizadas foram aplicadas em reacções de catálise de epoxidação de olefinas. Concluiu-se que, apesar de as nanopartículas com 30 nm apresentarem uma maior agregação, apresentaram uma actividade catalítica mais elevada bem como uma maior estabilidade nos diversos testes realizados. E os catalisadores demonstraram serem verdadeiros catalisadores heterogéneos.

Os estudos acerca do método de revestimento da superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com sílica demonstraram que, a ultrasonicação se apresenta como um método apropriado para a síntese de nanopartículas com menor agregação e maior quantidade de metal coordenado à sua superfície, possibilitando a formação de um catalisador mais activo e mais estável cataliticamente. De modo a estudar a influência do material de suporte das nanopartículas magnéticas na sua estabilidade como catalisador, procedeu-se à síntese de um nanocompósito mesoporoso magnético por impregnação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) numa matriz de sílica mesoporosa utilizando um tensioactivo como molde e

posteriormente procedeu-se à sua funcionalização com um ligando orgânico e coordenação de um fragmento metálico de Mo(II). A imobilização das nanopartículas no material mesoporoso foi verificada recorrendo a técnicas espectroscópicas adequadas. O material sintetizado foi aplicado como catalisador em reacções de epoxidação de olefinas e, concluiu-se que o material mesoporoso como material de suporte das nanopartículas magnéticas confere estabilidade às mesmas, contribuindo para uma actividade catalítica elevada e estável em diversas condições reaccionais bem como ao longo de diversos ciclos catalíticos, e o catalisador comportou-se como um catalisador heterogéneo. Estudou-se, também, a influência de um material mesoporoso quiral com estrutura helicoidal como material de suporte das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na estabilidade das mesmas. Após a imobilização das nanopartículas magnéticas na superfície do material, procedeu-se à funcionalização das mesmas com um ligando orgânico e à coordenação de um fragmento metálico de Mo(II) para posterior aplicação em catálise de epoxidação de olefinas. O catalisador sintetizado apresentou uma elevada actividade catalítica, comportando-se como um catalisador heterogéneo, demonstrando que poderá ser aplicado no desenvolvimento de processos mais eficientes e benéficos para o meio ambiente. Os resultados permitiram-nos concluir, que a aplicação de materiais mesoporosos com canais quirais helicoidais conjugados com nanopartículas magnéticas em catálise de epoxidação de olefinas apresenta as mesmas propriedades que os materiais correspondentes sem nanopartículas magnéticas embebidas na sua superfície. Verificou-se também, que os canais helicoidais do material exercem uma elevada influência durante o processo catalítico conduzindo a resultados promissores, em termos de diastereoselectividade. De modo a estudar a influência do centro metálico coordenado às nanopartículas magnéticas de óxido de ferro no seu desempenho como catalisador em reacções de epoxidação de olefinas, coordenou-se ruténio na superfície das nanopartículas. Os resultados obtidos permitiram-nos concluir que o centro metálico coordenado às nanopartículas exerce uma grande influência na sua actividade catalítica, uma vez que, o catalisador de ruténio não se apresentou muito eficiente na conversão da maioria das olefinas testadas, embora tenha apresentado uma elevada selectividade. Contudo, apesar de apresentar uma actividade catalítica mais baixa, o catalisador manteve-se estável ao longo de diversos ciclos catalíticos.

Embora o catalisador de ruténio suportado não tenha sido muito eficiente na conversão das olefinas, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios quando comparados com os obtidos com catalisadores semelhantes descritos na literatura, uma vez que a selectividade para o epóxido se apresentou elevada e constante.

Como perspectivas futuras, interessa realçar que os estudos concentraram-se no desenvolvimento de catalisadores activos e estáveis cataliticamente em reacções de epoxidação de olefinas. Será então importante testar os materiais desenvolvidos no presente trabalho como catalisadores de outro tipo de substratos multifuncionais, como por exemplo, álcoois alifáticos como, o geraniol e o oct-1-en-3-ol, bem como de outros tipos de reacções de oxidação, como por exemplo, a oxidação de álcoois a aldeídos ou cetonas. Também se apresenta como interessante a imobilização de nanopartículas magnéticas de ferro na superfície de partículas de sílica ocas para aplicação como catalisadores na reacção catálise de epoxidação de olefinas.

**Capítulo 8**

---



## Capítulo 8

### 8.1 Técnicas de caracterização

#### Análises químicas elementares

As análises elementares (C, H, N) bem como a análise dos metais (ICP-AES) foram realizadas no Centro de Apoio Científico e Tecnológico à Investigação (CACTI) da Universidade de Vigo. As análises elementares (C, H, N) foram realizadas num aparelho Fisons EA 1108, enquanto que, a quantificação dos metais por ICP-AES foi realizada num aparelho Perkin Elmer Optima 4300DV utilizando In como padrão interno.

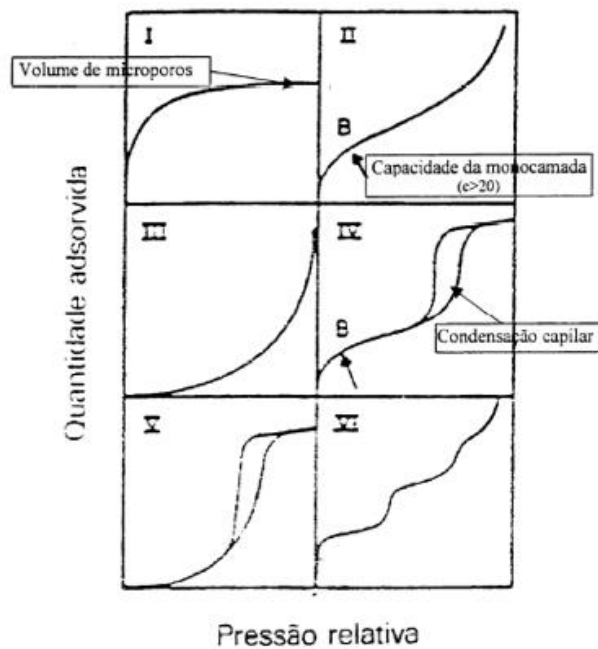
#### Difracção de Raios-X de Pós

Os difractogramas de raios-X de pós das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram realizados na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa num difractómetro Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO (theta/2theta) equipado com um detector X'Celerator com aquisição automática (X'Pert Data Collector (v2.0b) software), utilizando radiação monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Os difractogramas foram registados entre  $1.5^\circ$  e  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) e entre  $10$  e  $70^\circ$  ( $2\theta$ ). Os difractogramas dos materiais mesoporosos registados entre  $2^\circ$  e  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) foram obtidos no ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, no Reino Unido, num difratómetro Rigaku Miniflex 600 (theta/2theta) equipado com um detector de faixa de silicone com aquisição automática (X'Pert Data Collector (v2.0b) software), utilizando radiação monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ), a 40 kV e 15 mA. A medição foi efectuada em lâminas de vidro [184, 185].

#### Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção e Dessorção dos Materiais

De acordo com a IUPAC existem seis tipos de isotérmicas de adsorção (Figura 96). A classificação do tipo de isotérmica permite obter informações relevantes acerca da natureza dos processos de adsorção e o formato da isotérmica e em função do tipo de porosidade do sólido [155, 186, 187].

- Tipo I- Sólidos microporosos
- Tipo II e III- Sólidos não porosos ou macroporosos
- Tipo IV e V – Sólidos mesoporosos
- Tipo VI- Superfícies uniformes e não porosas.



**Figura 96.** Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC.

As medidas de adsorção e dessorção de azoto foram realizadas no ISIS, Science and Technology Facilities Council, no Reino Unido, foram obtidas com o porosímetro Quantachrome Autosorb iQ. As áreas superficiais BET ( $S_{BET}$ ,  $p/p_0$  de 0.03 a 0.30) e o volume total dos poros  $V_p$  foram estimados a partir de isotérmicas de adsorção de  $N_2$  medidas a 77 K. A distribuição do tamanho dos poros (PSD) foram calculadas através do método BJH a partir da isotérmica de dessorção, utilizando a equação de Kelvin modificada com a correção para a estatística da espessura do filme nas paredes dos poros [52, 188]. A espessura do filme foi calculada utilizando a equação de Harkins-Jura no intervalo de  $p/p_0$  entre 0.1 a 0.95

Determinação da área específica de um material

A equação mais utilizada para descrever a absorção física de um gás num sólido e a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ela é representada por:

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c - 1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

, onde,

$n$ - número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

$n_m$ - capacidade da monocamada por grama de sólido ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

$p/p_0$ - pressão relativa

$p_0$  – pressão de saturação do adsorvido à temperatura de ensaio

$c$  – constante experimental relacionada com a forma da isotérmica na região de validade.

O ajuste à isotérmica é feito usando dois parâmetros  $n_m$  e  $c$ . Fazendo a representação gráfica de  $\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)}$  em função de  $p/p_0$  é possível determinar  $n_m$  (com base numa recta  $y = mx + b$ ) sendo a ordenada na origem  $b$  dada por  $\frac{1}{n_m \cdot c}$  e o declive  $m$  e  $\frac{c-1}{n_m \cdot c}$  então  $n_m = \frac{1}{m+b}$ . É também possível determinar a área específica do sólido através da seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_0 \cdot a_m \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

, onde,

$N_0$  – número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$a_m$  – área ocupada por uma molécula de adsorvido ( $\text{m}^2$ ) numa monocamada completa.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros (PSD – volume diferencial de adsorvido por tamanho diferencial de poro e por unidade de massa vs. diâmetro do poro), foram obtidas a partir da curva de dessorção do gráfico experimental das isotérmicas, usando um método baseado na área da parede dos poros [155, 186]. Assumindo poros cilíndricos abertos de raio  $r_p$ , ângulo de contacto nulo (0), e contando com a espessura estatística da camada já adsorvida  $t$ ,  $r_p$  pode ser calculado somando o raio de Kelvin com  $t$  [189]. Os valores de  $t$  derivam de uma isotérmica padrão de azoto em sílica hidroxilada não porosa, disponível na literatura [187]. Embora seja conhecido que estes métodos tradicionais baseados na equação de Kelvin subestimam o tamanho dos poros até um valor aproximado de 7.5 nm, neste trabalho estes cálculos foram realizados para efeitos comparativos das amostras obtidas antes e depois da coordenação.

#### Determinação do volume total de poros de um material

O volume total de poros foi estimado a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção e baseado no facto do gás condensar em líquido nos poros estreitos a pressões inferiores a pressão de vapor de saturação do adsorvente. Assumindo que os poros estão cheios com o condensado a pressões relativas elevadas, o volume total de poros ( $V_p$ ) pode ser calculado usando a equação de Gurvitsch:

$$V_p = n_{sat} \cdot V_M^L \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

, onde,

$n_{sat}$  - número de moles adsorvido por grama de sólido quando  $p \approx p_0$

$V_M^L$  – volume molar do adsorvido na fase líquida (para  $N_2$ ,  $V_M^L = 34,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

#### Análise Termogravimétrica

Os estudos de termogravimetria foram realizados utilizando um aparelho NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, Reino Unido) com uma rampa de aquecimento de 10 K/min até 1123 K sob atmosfera de azoto.

### Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Os espectros infravermelho foram registados com um espectrómetro Nicolet 6700 com transformada de Fourier usando KBr como suporte sólido. Foi utilizado o modo de transmissão para as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e compostos derivatizados e, o modo de reflectância difusa para os materiais mesoporosos. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de Raman foram registados num espectrómetro Bruker Senterra (ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, Reino Unido) acoplado com um CCD com  $\text{N}_2$  líquido, utilizando um comprimento de onda de excitação de 785 nm num intervalo de frequências de 100-4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras sólidas foram colocadas em lâminas de vidro que foram posteriormente colocadas na placa do microscópio com o objectivo de focalizar o feixe.

As bandas são indicadas em número de onda ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) com as seguintes intensidades: FF-muito forte, F-forte, m-média, f-fraca e ff-muito fraca [189, 190].

### Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de líquidos

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em solução foram registados numa espectrómetro Bruker Avance 400 à temperatura ambiente na Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Os desvios químicos, expressos em ppm ( $\delta$ ), foram medidos usando como referência o tetrametilsilano (TMS) ( $\delta=0.0$ ) ou o pico residual do solvente. Os solventes utilizados foram  $\text{CD}_3\text{OD}$  ou  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Os espectros de  $^1\text{H}$  foram realizados a 400.13 MHz, enquanto que, os espectros de  $^{13}\text{C}$  foram realizados a 100.62 MHz [191].

A multiplicidade dos sinais é indicada do seguinte modo: s-singlete, d-duplete, t-triplete, m-multiplete.

### Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

As imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDX) foram adquiridas num microscópio FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) da JEOL, modelo JSM-7100F no Microlab Electron Microscopy Laboratory) no Instituto Superior Técnico.

### Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) foram adquiridas num microscópio Hitachi, modelo H-1800 com um filamento de  $\text{LaB}_6$  com uma aceleração tensão de 200 kV no Microlab Electron Microscopy Laboratory) no Instituto Superior Técnico.

### Espectroscopia de Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Os espectros de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foram adquiridos no modo de transmissão à temperatura ambiente utilizando uma constante de aceleração convencional do espectrómetro e uma fonte de 50 mCi  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Rh. A escala de velocidade foi calibrada recorrendo a uma folha de  $\alpha\text{-Fe}$ . Os espectros foram ajustados a linhas Lorentzianas utilizando o software *WinNormos*, e os deslocamentos isoméricos mencionados são relativos ao  $\alpha\text{-Fe}$  metálico à

temperatura ambiente. Os espectros de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foram realizados na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela Doutora Maria de Deus Carvalho e pela Doutora Liliana Ferreira.

#### Dispositivo Superconductor de Interferência Quântica (SQUID)

As medidas de magnetometria através da utilização de um dispositivo superconductor de interferência quântica foram efectuados num sistema de medição de propriedades magnéticas (MPMS-Magnetic Property Measurement System) Quantum design XL, capaz de realizar magnetometria AC e DC ambos como função do campo e da temperatura. O magnetómetro efectuou as medições num intervalo de temperatura de 400 K até 1.8 K com a aplicação de campos magnéticos de até  $\pm 7$  T. Estas medidas foram realizadas nas instalações do ISIS Neutron & Muon Source, Science and Technology Facilities Council, no Reino Unido, pelo Doutor Gavin Stenning.

## **8.2 Técnicas experimentais**

Na sua maioria, os compostos referidos neste trabalho são sensíveis ao ar, tendo sido manuseados em atmosfera de gás inerte, nomeadamente, azoto recorrendo às técnicas tradicionais de linha vácuo/azoto e de schlenk. Os solventes utilizados foram previamente secos através de procedimentos normalizados (THF com Na/benzofenona; diclorometano, acetonitrilo e tolueno com cloreto de cálcio; 2-propanol com magnésio).

### **8.2.1 Síntese e caracterização dos ligandos**

Descreve-se seguidamente a preparação dos ligandos utilizados e apresentam-se os dados referentes à sua caracterização.

#### Síntese do cloreto de 4-(difenílfosfino)benzoílo (**phosCl**) e cloreto de isonicotinoílo (**inicCl**)

Adicionou-se cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ; 5 mL) ao ácido 4-(difenílfosfino)benzóico (0.306 g; 1.00 mmol) ou ao ácido isonicotínico (0.123 g, 1.00 mmol) e a solução permaneceu em refluxo durante 3 horas sob agitação vigorosa. Após este período, a solução foi evaporada sob vácuo de modo a obter-se o precipitado.

**phosCl**: Fórmula molecular:  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClOP}$ ; Massa molar: 324.05 g/mol; Massa obtida: 0.294 g; Rendimento: 90%; IV (KBr  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3010 (f); 1773 (m); 1738 (m); 1639 (m); 1619 (F); 1436 (F); 1398 (F); 879 (f); 848 (f); 719 (F); 692 (F).  $^1\text{H}$  RMN (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , r.t,  $\delta$  ppm): 8.22 (d, H5), 7.87 (t, H1), 7.70 (t, H2), 7.64 (t, H4), 7.55 (d, H3).

**inicCl**: Fórmula molecular:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClINO}$ ; Massa molar: 141.0 g/mol; Massa obtida: 0.131 g; Rendimento: 92%; IV (KBr  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3421 (F); 3112 (F); 1734 (FF); 1639 (F); 1507 (F); 1395 (FF); 1242 (F); 753 (m); 677 (m).  $^1\text{H}$  RMN (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , r.t,  $\delta$  ppm): 9.17 (d, H2), 8.55 (d, H1).

#### Síntese do ligando (**CICO**)<sub>2</sub>bpy

Para obter o ácido carboxílico, dissolveu-se 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me<sub>2</sub>bpy) (800 mg, 4.34 mmol) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (10 mL) e arrefeceu-se a 273 K. Após a solução atingir 273 K, adicionou-se CrO<sub>3</sub> (2.6 g, 26.1 mmol) lentamente durante 1h. A mistura esverdeada resultante foi aquecida a 348 K durante 4h e, em seguida, deixou-se agitar durante 16 horas. Após este tempo, adicionou-se gelo e água com o objectivo de parar a reacção. Separou-se por centrifugação o precipitado verde obtido e lavou-se diversas vezes com água. Em seguida, suspendeu-se o pó verde em água e adicionou-se KOH debaixo de agitação vigorosa até a solução ficar básica. Filtrou-se o resíduo azul resultante e lavou-se com água. A solução aquosa foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) com o objectivo de precipitar o ácido carboxílico que, em seguida, foi lavado com água, metanol e éter dietílico e, por último, seco sob vácuo. Uma vez sintetizado o ácido carboxílico, procedeu-se à síntese do respectivo cloreto de acilo. Adicionou-se cloreto de tionilo (SOCl<sub>2</sub>; 5 mL) ao ácido carboxílico (1 g, 4.1 mmol) e deixou-se a mistura a agitar em refluxo durante 3h sob agitação vigorosa. Após este período, a solução foi evaporada sob vácuo de modo a obter-se o precipitado [153].

Fórmula molecular: C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Massa molar: 281.09 g/mol; Massa obtida: 0.230 g; Rendimento: 82%; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3140 (f), 1727 (FF), 1659 (m), 1594 (m), 658 (FF) <sup>1</sup>H RMN (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, r.t, δ ppm): 9.11 (d, H<sub>6</sub>), 9.08 (d, H<sub>3</sub>), 8.41 (s, H<sub>5</sub>) <sup>13</sup>C RMN (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, r.t, δ ppm): 168.3 (C<sub>7</sub>), 159,1 (C<sub>2</sub>), 148.3 (C<sub>6</sub>), 144.8 (C<sub>4</sub>), 126.5 (C<sub>3</sub>), 121.99 (C<sub>5</sub>).

### **8.2.2 Síntese e caracterização do complexo precursor**

Descreve-se seguidamente a preparação do complexo e apresentam-se os dados referentes à sua caracterização.

#### **Síntese do complexo MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>**

Uma suspensão de Mo(CO)<sub>6</sub> (1.79 g; 6.73 mmol) foi colocada a refluxo em 50 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) durante 24 horas e sob atmosfera inerte de azoto. A solução resultante de cor amarelo brilhante foi arrefecida até 225 K. Adicionou-se uma quantidade equimolar de iodo (I<sub>2</sub>; 1.71 g; 6.73 mmol), formando-se uma solução castanha-alaranjada. Levou-se esta solução até à temperatura ambiente e deixou-se em agitação forte durante 30 minutos. Após este período, removeu-se o solvente sob vácuo, dando origem a um composto de cor castanha.

Massa obtida: 3.2 g; Rendimento: 92%; Análise elementar calculada (%) MoI<sub>2</sub>C<sub>7</sub>O<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (515.99 g/mol): C 16.30, H 1.17, N 5.43 Análise elementar experimental: C 16.09, H 1.21, N 5.53; IV (KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 2973 (f), 2911 (f), 2300 (F), 2272 (F), 2022 (FF), 1998 (f), 1930 (FF), 1633 (f), 1394 (m), 1364 (f), 1020 (F), 809 (f), 623 (f), 453 (FF). <sup>1</sup>H RMN (400.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, t.a., δ ppm): 2.14-1.96 (m, CH<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C RMN (100.25 MHz, CDCl<sub>3</sub>, t.a., δ ppm): 5 (CH<sub>3</sub>), 117 (C≡N).

### **8.2.3 Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro**

Descreve-se seguidamente a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e subsequentes derivatizações bem como os dados referentes à sua caracterização.

*Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 11 nm (NPM<sub>11</sub>) (1)*

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 11 nm foram preparadas de acordo com um procedimento descrito na literatura [117].

*Revestimento de nanopartículas magnéticas de ferro de 11 nm com sílica (NPM<sub>11</sub>-Si) (3)*

Suspendeu-se 2.0 g de NPM<sub>11</sub> (1) numa solução de água destilada (4 mL) e 2-propanol (20 mL) e, levou-se a mistura ao ultra-sons durante 5 min. À solução resultante foi adicionado, lentamente, amónia (1 mL) e TEOS (1.07 mL; 4.80 mmol) que reagiram durante 4 horas à temperatura ambiente sob agitação mecânica e atmosfera inerte. Lavou-se o sólido obtido com 2-propanol e deixou-se secar ao ar.

Massa obtida: 1.5 g; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 1400 (FF); 1088 (F); 588 (FF) DRX de pós (2θ<sup>o</sup>, hkl em parêntesis): 30.07 (220); 35.39 (311); 43.10 (400); 56.97 (511); 62.60 (440).

*Imobilização dos ligandos phosCl e inicCl às nanopartículas de 11 nm [NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5) e NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)]*

Dissolveu-se 0,150 g do ligando **inicCl** ou **phospCl** em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>11</sub>-Si (3) (0,300 g) em tolueno (30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K durante 3 horas, sob atmosfera de azoto. Lavou-se o material obtido com tolueno e diclorometano diversas vezes e deixou-se secar ao ar.

**NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5)**: Massa obtida: 0.293 g; Análise elementar experimental (%): C 11.12; H 1.26; N 2.28; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3407 (m), 3116 (m); 1732 (f); 1639 (f); 1402 (f); 1090 (m); 756 (ff); 668 (m); DRX de pós (2θ<sup>o</sup>, hkl em parêntesis): 30.40 (220); 35.67 (311); 43.44 (400); 57.47 (511); 62.95 (440).

**NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9)**: Massa obtida: 0,264 g; Análise elementar experimental (%): C 3.27; H 0.45; N 0.39; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3129 (m); 1703 (f); 1654 (f); 1624 (f); 1400 (f); 1115 (f); 713 (f); 668 (f); 560 (m); DRX de pós (2θ<sup>o</sup>, hkl em parêntesis): 30.17 (220); 35.50 (311); 43.20 (400); 57.39 (511); 62.85 (440).

*Coordenação do complexo de MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> às nanopartículas de 11 nm [NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7) e NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)]*

Dissolveu-se MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (0,100 g; 0.19 mmol) em diclorometano seco (5 mL) e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>11</sub>-Si-inic (5) ou NPM<sub>11</sub>-Si-phos (9) (0,600 g) em tolueno (30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K sob atmosfera de azoto durante 3 horas. Lavou-se repetidamente o material obtido com tolueno e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e secou-se sob vácuo.

**NPM<sub>11</sub>-Si-inic-Mo (7)**: Massa obtida: 0.483 g; Análise elementar experimental (%): C 13.24; H 1.68; N 2.24; Mo 2.18; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3404 (m), 3146 (m); 1718 (f); 1637 (m); 1617 (m); 1401 (m); 1091 (m); 756 (f); 668 (m); DRX de pós (2θ<sup>o</sup>, hkl em parêntesis): 30.01 (220); 35.56 (311); 43.04 (400); 57.10 (511); 62.64 (440).

**NPM<sub>11</sub>-Si-phos-Mo (11)**: Massa obtida: 0.384 g; Análise elementar experimental (%): C 3.28; H 0.48; N 0.39; Mo 1.75; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3130 (m); 1701 (f); 1636 (m); 1400 (m); 1112 (m);

731 (f); 668 (m), 563 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.12 (220); 35.45 (311); 43.09 (400); 57.25 (511); 62.77 (440).

Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 30 nm (NPM<sub>30</sub>) (2)

Adicionou-se, sob agitação, cloreto de ferro (II) (FeCl<sub>2</sub>; 0.25 g; 2.00 mmol) e cloreto de ferro (III) (FeCl<sub>3</sub>; 0.50 g; 3.10 mmol) a uma solução de 2-propanol destilado (20 mL). Deixou-se agitar durante 15 minutos e, após este período, aumentou-se a temperatura para 353 K e adicionou-se lentamente amônia (10 mL) e deixou-se em agitação durante 2 horas sob atmosfera inerte. Após este tempo, protegeram-se as nanopartículas com a adição de ácido oleico (10 mM) em metanol (30 mL) e, em seguida, separou-se as mesmas através de centrifugação [102].

Massa obtida: 0.399 g; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 1400 (f); 565 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.16 (220); 35.64 (311); 43.30 (400); 57.18 (511); 62.87 (440).

Revestimento de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 30 nm com sílica (NPM<sub>30</sub>-Si) (4)

Suspendeu-se 2.0 g de NPM<sub>30</sub> (2) numa solução de água destilada (4 mL) e 2-propanol (20 mL) e, levou-se a mistura ao ultra-sons durante 5 min. À solução resultante foi adicionado, lentamente, amônia (1 mL) e TEOS (1.07 mL; 4.80 mmol) que reagiram durante 4 horas à temperatura ambiente sob agitação mecânica e atmosfera inerte. Lavou-se o sólido obtido com 2-propanol e deixou-se secar ao ar.

Massa obtida: 1.531 g; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 1400 (FF); 1066 (F); 572 (FF); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.07 (220); 35.39 (311); 43.10 (400); 56.97 (511); 62.60 (440).

Imobilização dos ligandos phosCl e inicCl nas nanopartículas de 30 nm [NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6) e NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)]

Dissolveu-se 0,150 g do ligando **inicCl** ou **phosCl** em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>30</sub>-Si (4) (0,300 g) em tolueno (30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K durante 3 horas, sob atmosfera de azoto. Lavou-se o material obtido com tolueno e diclorometano diversas vezes e deixou-se secar ao ar.

**NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6)**: Massa obtida: 0.279 g; Análise elementar experimental (%): C 12.29; H 1.38; N 1.69; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3377 (m), 3415 (m), 3115 (m); 1728 (f); 1638 (m); 1602 (m); 1408 (f); 1054 (m); 756 (f); 563 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.07 (220); 35.42 (311); 43.04 (400); 57.02 (511); 62.56 (440).

**NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10)**: Massa obtida: 0,283 g; Análise elementar experimental (%): C 20.89; H 1.79; N 0.20; IV (KBr v/cm<sup>-1</sup>): 3134 (m); 1701 (f); 1617 (f); 1400 (f); 1067 (m); 711 (FF); 565 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.07 (220); 35.44 (311); 43.05 (400); 56.99 (511); 62.52 (440).

Coordenação do complexo de MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> às nanopartículas de 30 nm [NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8) e NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)]

Dissolveu-se MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (0,100 g; 0.19 mmol) em diclorometano seco (5 mL) e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>30</sub>-Si-inic (6) ou NPM<sub>30</sub>-Si-phos (10) (0,600 g) em tolueno

(30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K sob atmosfera de azoto durante 3 horas. Lavou-se repetidamente o material obtido com tolueno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e secou-se sob vácuo.

**NPM<sub>30</sub>-Si-inic-Mo (8)**: Massa obtida: 0.498 g; Análise elementar experimental (%): C 9.01; H 0.86; N 1.69; Mo 1.44; IV (KBr  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3392 (m), 3152 (m); 1734 (m); 1653 (m); 1636 (m); 1617 (m); 1399 (f); 1091 (m); 724 (f); 668 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.08 (220); 35.52 (311); 43.14 (400); 57.06 (511); 62.60 (440).

**NPM<sub>30</sub>-Si-phos-Mo (12)**: Massa obtida: 0.504 g; Análise elementar experimental (%): C 4.88; H 0.63; N 0.27; Mo 1.89; IV (KBr  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3112 (m); 1617 (m); 1559 (f); 1400 (f); 1115 (f); 668 (F); 565 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.27 (220); 35.58 (311); 43.19 (400); 57.34 (511); 62.80 (440).

Revestimento de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de 30 nm com sílica assistido por ultrasonicação (NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>) (13)

Prepararam-se duas soluções. Numa primeira solução misturou-se num balão de três tubuladuras as NPM<sub>30</sub> (2) (1,0 g) em etanol absoluto (100 mL), água destilada (60 mL) e amónia (0,6 mL), e deixou-se sob ultrasonicação durante 1 h à temperatura ambiente, formando a solução A. Numa segunda solução misturou-se TEOS (16,67 mL; 74,66 mml) em etanol absoluto (40 mL), formando a solução B. Em seguida, adicionou-se lentamente a solução B à solução A numa razão de 0.5 mL/min e deixou-se a mistura no ultra-sons durante 12 h à temperatura ambiente em simultâneo com agitação mecânica. Após o final da reacção, purificou-se o produto obtido por centrifugação e realizaram-se várias lavagens com água destilada e etanol. Seguidamente, secou-se o produto a vácuo durante 4 h a 330 K [137].

Massa obtida: 1.807 g; IV (KBr  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 1400 (m); 1099 (FF); 575 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.06 (220); 35.52 (311); 43.10 (400); 57.05 (511); 62.77 (440).

Imobilização do ligando phosCl nas nanopartículas de 30 nm revestidas por ultrasonicação (NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos) (14)

Dissolveu-se 0,150 g (0.46 mmol) do ligando **phosPCl** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub> (13) (0,300 g) em tolueno (30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K durante a noite, sob atmosfera de azoto. Lavou-se o material obtido com tolueno e diclorometano diversas vezes e deixou-se secar ao ar.

Massa obtida: 0,267 g; Análise elementar experimental (%): C 9.95; H 0.91; N 0.47; IV (KBr  $\text{v/cm}^{-1}$ ): 3126 (f); 1794 (ff); 1553 (ff); 1410 (m); 1093 (FF); 727 (ff); 582 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.23 (220); 35.46 (311); 43.20 (400); 57.05 (511); 62.82 (440)

Coordenação do complexo de  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2$  às nanopartículas de 30 nm revestidas por ultrasonicação (NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos-Mo) (15)

Dissolveu-se  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2$  (0,100 g; 0.19 mmol) em diclorometano seco (5 mL) e adicionou-se a uma solução de NPM<sub>30</sub>-Si<sub>us</sub>-phos (14) em tolueno (30 mL). Agitou-se a mistura a 363 K sob atmosfera de azoto durante a noite. Lavou-se repetidamente o material obtido com tolueno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e secou-se sob vácuo.

Massa obtida: 0.564 g; Análise elementar experimental (%): C 8.08; H 0.97; N 0.59; Mo 3.26; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3120 (f); 1629 (m); 1550 (f); 1400 (m); 1105 (FF); 726 (f); 573 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.06 (220); 35.46 (311); 43.20 (400); 57.10 (511); 62.65 (440).

#### **8.2.4 Síntese e caracterização de nanocompósito mesoporoso magnético**

Descreve-se seguidamente a preparação de um nanocompósito mesoporoso magnético e subsequentes derivatizações bem como os dados referentes à sua caracterização.

##### **Síntese do nanocompósito mesoporoso magnético (*magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si*) (16)**

Dissolveu-se C<sub>16</sub>TAB (1.97 g; 5.40 mmol) em água destilada (480 g) contendo uma solução de NaOH 2M (7 mL) sob agitação à temperatura ambiente. Aumentou-se a temperatura da solução até 353 K e, após 30 min, a solução tornou-se translúcida. Adicionou-se a esta solução **NPM<sub>30</sub>-Si (4)** (0.200 g) e TEOS (10 mL; 44.8 mmol) e deixou-se agitar durante cerca de 14 horas, a 353 K, sob atmosfera inerte. Separou-se o produto por centrifugação, lavou-se com água e etanol e deixou-se secar na estufa a 343 K. Removeu-se o tensoactivo por calcinação a 823 K durante 6 horas. Antes de se efectuar qualquer procedimento, removeu-se a água absorvida no material ao aquecer o mesmo a 453 K sob vácuo ( $10^{-2}$  Pa) durante 2 h.

Massa obtida: 1.866 g; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3423 (FF), 1632 (F), 1401 (f), 1225 (f), 1085 (FF), 955 (f), 799 (f), 455 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.42 (100), 4.09 (110), 4.73 (200), 35.66 (311).

##### **Imobilização do ligando (*ClCO*)<sub>2</sub>bpy no nanocompósito mesoporoso magnético (*magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy*) (17)**

Adicionou-se uma suspensão de ligando (**(ClCO)<sub>2</sub>bpy**) (0.281 g; 1 mmol) em CH<sub>3</sub>CN (10 mL) a uma suspensão de **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si (16)** (1,0 g) em CH<sub>3</sub>CN (15 mL) e deixou-se em agitação durante cerca de 14 horas a 358 K, sob atmosfera de azoto. Após este período, recuperou-se o sólido através da utilização de um íman e lavou-se o sólido diversas vezes com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e secou-se sob vácuo durante 2 horas.

Massa obtida: 0.881 g; Análise elementar experimental (%): C 8.15; H 0.93; N 1.64; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3427 (FF), 3105 (f), 1719 (m), 1633 (m), 1560 (m), 1460 (m), 1400 (m), 1227 (F), 1089 (FF), 964 (f), 806 (f), 454 (m); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.59 (100), 4.49 (110), 5.19 (200), 35.80 (311).

##### **Reacção de MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> com o nanocompósito mesoporoso magnético (*magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo*) (18)**

Adicionou-se uma solução de precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (0.300 g; 0.58 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) a uma suspensão de **magMCM-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy (17)** (1,0 g) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) e deixou-se em agitação durante cerca de 14 horas à temperatura ambiente e sob atmosfera de azoto. Em seguida, sepaoru-se o sólido através da utilização de um íman e lavou-se o produto com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> diversas vezes e secou-se sob vácuo durante 2 horas.

Massa obtida: 0.793 g; Análise elementar experimental (%): C 7.67; H 0.93; N 1.49 Mo 0.56; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3437 (FF), 3103 (f), 2003 (f), 1972 (f), 1937 (m), 1709 (m), 1614 (m), 1558 (m), 1452 (m), 1394 (m), 1286 (F), 1227 (F), 1070 (FF), 791 (m), 768 (m), 445 (F); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.60 (100), 4.52 (110), 5.22 (200), 35.70 (311).

### **8.2.5 Síntese e caracterização do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal**

Descreve-se seguidamente a preparação de um nanocompósito mesoporoso magnético quiral e subsequentes derivatizações bem como os dados referentes à sua caracterização.

#### **Síntese do nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (*magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si*) (19)**

Dissolveu-se C<sub>16</sub>TAB (1.97 g; 5.40 mmol) em amónia (250 mL) a 313 K. Adicionou-se a esta solução NPM<sub>30</sub>-Si (4) (0.200 g) e TEOS (10 mL; 44.8 mmol) e levou-se a mistura ao ultra-sons durante cerca de 5 minutos com o objectivo de dispersar as nanopartículas. Após este tempo, deixou-se a mistura em agitação durante 3 horas a 313 K sob atmosfera inerte. Em seguida, transferiu-se a solução para um autoclave e colocou-se na estufa a 373 K durante 24 horas. Lavou-se o produto final com água e etanol e deixou-se secar a 343 K na estufa. Removeu-se o tensoactivo do interior dos poros do material por calcinação a 823 K durante 6 horas.

Antes de se efectuar qualquer procedimento, removeu-se a água absorvida no material ao aquecer o mesmo a 453 K sob vácuo ( $10^{-2}$  Pa) durante 2 h.

Massa obtida: 1.922 g; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3413 (FF), 1630 (F), 1379 (FF), 1209 (f), 1082 (FF), 964 (f), 796 (f), 451 (F); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.18 (100), 3.87 (110), 4.36 (200), 5.99 (210), 35.50 (311).

#### **Imobilização do ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy no nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (*magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy*) (20)**

Adicionou-se uma solução do ligando (CICO)<sub>2</sub>bpy (0.281 g; 1 mmol) em CH<sub>3</sub>CN (10 mL) a uma suspensão do material *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si* (19) (1,0 g) em CH<sub>3</sub>CN (15 mL) e deixou-se em agitação durante cerca de 14 horas a 358 K, sob atmosfera de azoto. Após este período, recuperou-se o sólido através da utilização de um íman e lavou-se o sólido duas vezes com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 10 mL) e secou-se sob vácuo a 323 K durante 2 horas.

Massa obtida: 0.837 g; Análise elementar experimental (%): C 5.91; H 0.69; N 1.19; IV (KBr  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3430 (FF), 3105 (f), 1766 (m), 1719 (m), 1630 (m), 1461 (w), 1384 (F), 1088 (FF), 976 (f), 833 (f), 686 (f), 465 (F); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.26 (100), 3.91 (110), 4.51 (200), 5.92 (210), 35.70 (311).

#### **Reacção de MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub> com o nanocompósito mesoporoso magnético helicoidal (*magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy-Mo*) (21)**

Adicionou-se uma solução de precursor [MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (0.300 g; 0.58 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (15 mL) a uma suspensão de *magMS<sub>h</sub>-NPM<sub>30</sub>-Si-(CO)<sub>2</sub>bpy* (20) (1,0 g) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (5 mL) e deixou-se em agitação durante 14 horas à temperatura ambiente e sob

atmosfera de azoto. Em seguida recuperou-se o sólido através da utilização de um íman e lavou-se o produto duas vezes com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x10 mL) e secou-se sob vácuo durante 3 horas.

Massa obtida: 0.732 g; Análise elementar experimental (%): C 9.09; H 1.09; N 1.37 Mo 0.49; IV (KBr  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3429 (FF), 3111 (f), 1712 (f), 1622 (m), 1458 (f), 1371 (f), 1088 (FF), 974 (f), 806 (f), 766 (f), 461 (F); DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 2.22 (100), 3.81 (110), 4.47 (200), 6.23 (210), 35.62 (311).

### **8.2.6 Síntese e caracterização da imobilização de hidróxido de ruténio em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro**

Síntese de  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (NPM<sub>30</sub>-Ru) (22): Agitaram-se vigorosamente as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro NPM<sub>30</sub> (2) com uma solução aquosa de  $\text{RuCl}_3$  (120 mL;  $8,3 \times 10^{-3}$  M) à temperatura ambiente durante 10 minutos. Em seguida, ajustou-se o pH da solução para 13 através da adição de uma solução aquosa de NaOH (1 M) e, em seguida, deixou-se a solução em agitação durante 24 h. Após este período, recuperou-se o sólido através da utilização de um íman e lavou-se abundantemente com água e deixou-se secar ao ar.

Massa obtida: 0.982 g ; IV (KBr  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2917 (ff), 2860 (ff), 1629 (ff), 1405 (ff), 543 (FF) DRX de pós ( $2\theta^\circ$ , *hkl* em parêntesis): 30.22 (220); 35.59 (311); 43.27 (400); 57.28 (511); 62.87 (440).

### **8.2.7 Procedimento experimental para os estudos catalíticos**

#### **Procedimento geral para reacções de epoxidação**

As reacções catalíticas de epoxidação de olefinas, nomeadamente, *cis*-cicloocteno, estireno, *R*(+)-limoneno e *trans*-hex-2-en-1-ol foram realizadas utilizando hidroperóxido de *tert*-butilo (tbhp) como oxidante (5,5 M em *n*-decano). Testaram-se diferentes temperaturas reaccionais, nomeadamente, 328 K, 353 K, 383 K e 393 K, utilizando-se como solventes diclorometano, acetonitrilo, tolueno e decano, respectivamente. As reacções foram efectuadas em atmosfera de ar num reactor equipado com agitação magnética. No reactor colocou-se 175 mg de catalisador, olefina (100 mol%, 7.3 mmol), oxidante (200 mol%, 14,6 mmol) e solvente (3 mL), sendo o volume final da reacção cerca de 6 mL. A adição do oxidante determinou o início da reacção. Recolheram-se amostras periodicamente, nomeadamente, 0, 10 e 30 min, 1h, 1h30, 2h, 4h, 6h, 8h e 24h. Uma vez recolhidas as amostras da fase orgânica, tratou-se as mesmas com uma quantidade catalítica de peróxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) de modo a destruir-se o oxidante presente na mistura. Após o tratamento descrito, procedeu-se à análise das referidas amostras por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS). Para as análises, utilizou-se um aparelho Shimadzu GC/MS QP2100-Plus equipado com uma coluna capilar (Teknokroma TRB-5MS/TRB-1MS ou Restek Rt- $\beta$ DEXsm) e no modo de velocidade linear. As análises permitiram a monitorização da conversão dos substratos, rendimento dos produtos e, ainda, a estereoquímica.

Para a reciclagem dos catalisadores, separou-se os mesmos através da utilização de um íman após o término do ciclo catalítico (24 h), lavou-se com diclorometano diversas vezes e deixou-

se secar a vácuo durante cerca de 1h30 antes de se proceder à sua reutilização num novo ciclo catalítico.

Um dos maiores problemas encontrados em reacções em fase líquida é a lixiviação do componente activo do suporte [186]. Isto é uma fonte de desactivação e sob esta interpretação o catalisador não tem valor para aplicações em larga escala. Por este motivo, muitos dos estudos descritos apresentam uma descrição detalhada dos métodos empregues para investigar a possível perda de centros metálicos. Um dos métodos mais utilizados para examinar a lixiviação do catalisador é o chamado “Método da filtração”. O referido método consiste na filtração do catalisador da mistura reaccional após 2 horas de reacção e continuar a reacção sem o sólido até às 24 horas. Para os catalisadores desenvolvidos no presente trabalho, as suas propriedades magnéticas possibilitaram a sua separação através da utilização de um íman. A conversão foi monitorizada por cromatografia gasosa (GC), se não se observar um aumento da conversão após a remoção do catalisador, pode-se assumir que não ocorreu lixiviação.

### **Procedimento geral para o estudo de quiralidade dos canais dos materiais nanocompósitos mesoporosos magnéticos helicoidais (*magMS<sub>h</sub>*)**

Os estudos de quiralidade foram baseados num protocolo descrito na literatura [123]. Dissolveu-se uma solução de 50 mg de *L*-fenilalanina (ou *D*-fenilalanina) em 20 mL de água *MilliQ* e em seguida adicionaram-se 20 mg do material *magMS<sub>h</sub>*, previamente activado. Deixou-se a mistura em agitação exposta ao ar e à temperatura de 298 K. A variação da concentração de *L*-fenilalanina ou (*D*-fenilalanina) foi efectuada por espectroscopia de ultra-violeta/visível (UV-Vis) (absorção a 260 nm). Para tal, recolheram-se amostras a intervalos de tempo regulares. O procedimento foi aplicado a cinco lotes diferentes e as medidas realizadas em triplicado.





**Bibliografia**

---



**Bibliografia**

- [1] J. Xie, G. Liu, H. S. Eden, H. Ai, X. Chen, *Accounts Chem. Res.*, 44 (2011) 883-892.
- [2] C. Li, Y. Liu (2014), *Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis - Concepts, Strategies, and Applications*, Wiley, Weinheim, Germany.
- [3] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222-1244.
- [4] C. D. Nunes, M. J. Calhorda, *Inorg. Chim. Acta* 431 (2015) 122–131.
- [5] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431–458.
- [6] J. L. Figueiredo, M. M. Pereira, J. Faria (2008), *Catalysis from Theory to Application- An integrated course*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [7] R. Chang (2005), *Química*, 8ªedição, McGraw-Hill, Madrid.
- [8] C. I. Fernandes, N. U. Silva, P. D. Vaz, T. G. Nunes, C. D. Nunes, *Appl. Catal. A: Gen.* 384 (2010) 84–93.
- [9] S. Bawaked, N. F. Dummer, N. Dimitratos, D. Bethell, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Green Chem.* 11 (2009) 1037-1044.
- [10] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (2008), *Handbook of Heterogeneous Catalysis- Volume 1*, Wiley, Weinheim, Germany
- [11] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036-3075.
- [12] J. Niemeyer, G. Kehr, R. Frohlich, G. Erker, *Dalton Trans.* (2009) 3731–3741.
- [13] X.-F. Wu, X. Fang, L. Wu, R. Jackstell, H. Neumann, M. Beller, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1041–10530
- [14] A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 431 (2015) 61–100.
- [15] Y. Li, J. Zhao, Y. Zheng, F. Ge, *Chin. Journ. Catal.* 23 (2002) 395-399.
- [16] G. D. Frey, *Journ. Organomet. Chem.* 754 (2014) 5-7.
- [17] S. J. Khatib, S. T. Oyama, *Catal. Rev: Sci. Eng.* 57 (2015) 306–344.
- [18] J. Govan, Y. K. Gunko, *Nanomaterials* 4 (2014) 222-241.
- [19] Z. Xie, Z. Liu, Y. Wang, Z. Jin, *Nat. Sc. Rev.* 2 (2015) 167-182.
- [20] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500–518],

- [21] C. J. Baddeley, T. E. Jones, A. G. Trant, K. E. Wilson, *Top. Catal.* 54 (2011) 1348–1356.
- [22] S. Abdullah, R. Zulkifli, S. M. Haris, M. Z. Nuawi, Z. M. Nopiah, A. Arifin, W. M. F. W. Mahmood, *Appl. Mech. Mat.* 165 (2012) 290-294.
- [23] A. Vojvodica, A. J. Medfordb, F. Studta, F. Abild-Pedersena, T. S. Khana, T. Bligaarda, J.K. Nørskov, *Chem. Phys. Lett.* 598 (2014) 108-112.
- [24] N. Cherkasov, A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, *Chem. Eng. Process.* 90 (2015) 24–33.
- [25] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* 3 (2011) 120–125.
- [26] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6600–6606.
- [27] S. K. Thengane, S. Bandyopadhyay, S. Mitra, S. Bhattacharya, A. Hoadley, *Chem. Eng. Res. Des.* 112, (2016) 36–45.
- [28] P. A. J. Bagot, *Mat. Sci. Technol.* 20 (2004) 679-694.
- [29] H. J. Jeong, J. W. Kim, D. Y. Jang, J. H. Shim, *J. Power Sources* 291 (2015) 239-245.
- [30] H. Zhu, D. C. Rosenfeld, D. H. Anjum, V. Caps, J.-M. Basset, *ChemSusChem* 8 (2015) 1254-1263.
- [31] M. Ghorbanloo, A. Mohamadi, M. Amini, J. Tao, *Trans. Met. Chem.* 40 (2015) 321–331.
- [32] K. Wilson, A. F. Lee., *Philos. T. R. Soc. A*, 374 (2016) 20150081.
- [33] Z. Du, Z. Shao, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 1337-1378.
- [34] K.-I. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1412-1427.
- [35] U. Laska, C. G. Frost, P. K. Plucinski, G. J. Price, *Catal Lett* 122 (2008) 68–75.
- [36] Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1391-1412.
- [37] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939.
- [38] N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1179-1218.
- [39] R. B. N. Baig, R. S. Varma, *Chem. Commun.* 49 (2013) 752-770.
- [40] <http://apps.webofknowledge.com/>
- [41] S. Shylesh, V. Shünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3428-3459.
- [42] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036-3075.
- [43] A. Schätz, O. Reiser, W. J. Stark, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 8950-8967.

- [44] M. B. Gawande, Y. Monga, R. Zboril, R. K. Sharma, *Coord. Chem. Rev.* 288 (2015) 118–143.
- [45] L. Neel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137–198.
- [46] A. S. Teja, P.-Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Ch.* 55 (2009) 22–45.
- [47] A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 144–156.
- [48] G. S. Parkinson, *Surf. Sci. Rep.* 71 (2016) 272–365.
- [49] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6949–6985.
- [50] N. Kandpal, N. Sah, R. Loshali, R. Joshi, J. Prasad, *J. Sci. Ind. Res.* 73 (2014) 87–90.
- [51] S. Wang, Z. Zhang, B. Liu, J. Li, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2104–2112.
- [52] C. I. Fernandes, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, C. D. Nunes, P. D. Vaz, *J. Organomet. Chem.* 760 (2014) 2–10.
- [53] I. S. Lyubutin, C.-R. Lin, S.-Z. Lu, Y.-J. Siao, Y. V. Korzhetskiy, T. V. Dmitrieva, Y. L. Dubinskaya, V. S. Pokatilov, A. O. Konovalova, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 5507–5517.
- [54] Z.-D. Zhang, H. Wang, C. Qin, S. Chen, X. Ji, K. Sun, M. Chen, R.-H. Fan, X. Han, *Mater. Des.* 89 (2016) 543–548.
- [55] A. C. Hee, M. Mehrali, H. S. C. Metselaar, M. Mehrali, N. A. A. Osman, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 639–642.
- [56] B. K. Sodipo, A. A. Aziz, *J. Magn. Magn. Mater.* 416 (2016) 275–291.
- [57] M. Soleymani, M. Edrissi, *Bull. Mater. Sci.* 39 (2016) 487–490.
- [58] B. Paul, D. D. Purkayastha, S. S. Dhar, *Mat. Chem. and Phys.* 181 (2016) 99–105.
- [59] R. K. Sharma, S. Dutta, S. Sharma, R. Zboril, R. S. Varma, M. B. Gawande, *Green Chem.* 18 (2016) 3184–3209.
- [60] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Felbmann, H. A. Mayer, *J. Coll. Interf. Sci.* 368 (2012) 208–219.
- [61] M. B. Gawande, P. S. Branco, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3371–3393.
- [62] A.-L. Morel, S. I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, M. Simonoff, *ACS Nano* 2 (2008) 847–856.
- [63] F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo, K. Enpuku, *Ultrason. Sonochem.* 17 (1) (2010) 193–199.
- [64] D. K. Yi, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2459–2461.

- [65] A. Bumb, M. W. Brechbiel, P. L. Choyke, L. Fugger, A. Eggeman, D. Prabhakaran, J. Hutchinson, P. J. Dobson, *Nanotechnology* 19 (2008) 335601-335606.
- [66] A. R. Karimi, Z. Dalirnasab, M. Karimi, F. Bagherian, *Synthesis* 45 (2013) 3300–3304.
- [67] X. Cui, T. Qin, J. R. Wang, L. Liu, Q. X. Guo, *Synthesis* 3 (2007) 393–399.
- [68] J. J. E. Hardy, S. Hubert, D. J. Macquarrie, A. J. Wilson, *Green Chem.* 6 (2004) 53–56.
- [69] H. Yang, Y. Wang, Y. Qin, Y. Chong, Q. Yang, G. Li, L. Zhang, W. Li, *Green Chem.* 13 (2011) 1352-1361.
- [70] M. Beygzadeh, A. Alizadeh, M. M. Khodaei, D. Kordestani, *Catal. Commun.* 32 (2013) 86–91.
- [71] S. Shylesh, L. Wang, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 425-432.
- [72] M. J. Jin, D. H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* (49) 2010, 1119–1122.
- [73] Tese de Doutorado de J. A. Newton, Universidade de Salford, Abril de 2003
- [74] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, Patente EUA 3 556 725, 1971, atribuída a Sylvania Electric Products Inc.
- [75] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [76] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [77] [www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies](http://www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies)
- [78] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. S. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2317-2326.
- [79] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 38 (1999) 56-77.
- [80] C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1993) 17-26.
- [81] C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1993) 27-34.
- [82] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1571-1572.
- [83] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 194-206.
- [84] A. I. Carrillo, E. Serrano, J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J. Garcia-Martinez, *Appl. Catal. A Gen.* 435-436 (2012) 1-9.
- [85] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3285–3295.

- [86] G. Zhan, H. C. Zeng, *Coord. Chem. Rev.* 320-321 (2016) 181-192.
- [87] J. Pak, H. Yoo, *Micro. Mesop. Mater.* 185 (2014) 107-112.
- [88] M. Vasconcellos-Dias, M. S. Saraiva, P. Ferreira, M. J. Calhorda, *Organometallics* 34 (2015) 1465–1478.
- [89] C. D. Nunes, P. D. Vaz, (2011) *Recent Evolution of Oxidation Catalysis in Mo Complexes. In Homogeneous Catalysts: Types, Reactions and Applications*, Nova Science Publishers, Inc.
- [90] S. Pudar, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15678–15694.
- [91] K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11462–11473.
- [92] W. F. Brill, *N. J. Org. Chem.* 30 (1965) 2074-2075.
- [93] R. A. Sheldon, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Eds B. Cornils, W. A. Herrmann, 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, NY, 2002; Vol. 1.];
- [94] R. Ballesteros, I. H. Morales, I. S. Alonso, in *Design and Applications of Novel Titanium and Copper Containing Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials*; Dykinson, Madrid, 2011.
- [95] J. C. Alonso, P. Neves, M. J. Pires da Silva, S. Quintal, P. D. Vaz, C. Silva, A. A. Valente, P. Ferreira, M. J. Calhorda, V. Félix, M. G. B. Drew, *Organometallics* 26 (2007) 5548-5556.
- [96] M. Vasconcellos-Dias, C. D. Nunes, P. D. Vaz, P. Ferreira, P. Brandão, V. Félix, M. J. Calhorda, *J. Catal.* 256 (2008) 301-311.
- [97] M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. M. Zare, A. Rostami, A. Zare, N. Iranpoor, M. H. Beyzavie and R. Luquef, *Green Chem.* 15 (2013) 2132–2140.
- [98] H. Yang, G. Li, Z. Ma *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 6639–6648.
- [99] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Appl. Catal. A: Gen.* 338 (2008) 52–57.
- [100] R. B. Nasir Baig, R. S. Varma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 805–809.
- [101] P. Zhou, D. Li, S. Jin, S. Chen, Z. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016) 15218 - 15224.
- [102] S. Shylesh, J. Schweizer, S. Demeshko, V. Schunemann, S. Ernst, W.R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 1789-1795.
- [103] G. M. Ucoski, F. S. Nunes, G. DeFreitas-Silva, Y. M. Idemori, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A: Gen.* 459 (2013) 121–130.
- [104] A. Jha, C. R. Patil, A. C. Garade, C. V. Rode, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9803–9811.

- [105] S. Rayati, P. Abdolalian, *Comp. Rend. Chim.* 16 (2013) 814–820.
- [106] F. B. Zanardi, I. A. Barbosa, P. C. de Sousa Filho, L. D. Zanatta, D. L. da Silva, O. A. Serra, Y. Iamamoto, *Microp. Mesop. Mat.* 219 (2016) 161-171.
- [107] A. Takagaki, M. Nishimura, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Lett.* 40 (2011)1195–1197.
- [108] M. Shokouhimehr, Y. Piao, J. Kim, Y. Jan, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7039-7043.
- [109] Z. Pan, L. Hua, Y. Qiao, H. Yang, X. Zhao, B. Feng, W. Zhu, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 428-435.
- [110] M. Masteri-Farahani, Z. Kashef, *J. Magn. Mater.* 324 (2012) 1431-1434.
- [111] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Gholinejad, J. Hoseini, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 125-132.
- [112] M. Masteri-Farahani, N. Tayyebi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 348 (2011) 83-87.
- [113] W. C. Guo, G. Wang, Q. Wang, W. J. Dong, M. Yang, X. B. Huang, J. Yu, Z. Shi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 344-349.
- [114] X. B. Huang, W. C. Guo, G. Wang, M. Yang, Q. Wang, X. X. Zhang, Y. H. Feng, Z. Shi, C. G. Li, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 985-990.
- [115] A. C. Ventura, C. I. Fernandes, M. S. Saraiva, T. G. Nunes, P. D. Vaz, C. D. Nunes, *Curr. Inorg. Chem.* 1 (2011) 156-165.
- [116] H. Arzoumanian, N. J. Castellanos, F. O. Martínez, E. A. Páez-Mozo, F. Ziarelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 1633-1641.
- [117] M. D Carvalho, F. Henriques, L. P. Ferreira, M. Godinho, M. M. Cruz, *J. Solid. State Chem.* 201 (2013) 144-152.
- [118] L. Zhang, R. He, H.-C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2611–2617.
- [119] M. Vasconcellos-Dias, C. D. Nunes, P. D. Vaz, P. Ferreira, M. J. Calhorda, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2917-2925.
- [120] J. S. Salazar, L. P. O. de Abril, L. T. Phuoc, D. Ihiwakrim, M. Vazquez, J.-M. Greneche, S. Begin-Colin, G. Pourroy, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1379-1386.
- [121] P. D. Vaz, C. D. Nunes, M. Vasconcellos-Dias, M. M. Nolasco, P. J. A. Ribeiro-Claro, M. J. Calhorda, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 7874 – 7882.
- [122] J. Gimenez, C. D. Nunes, P. D. Vaz, A. A. Valente, P. Ferreira, M. J. Calhorda, *J. Mol. Catal. A Chem.* 256 (2006) 90-98.

- [123] C. I. Fernandes, M. S. Saraiva, T. G. Nunes, P. D. Vaz, C. D. Nunes, *J. Catal.* 309 (2014) 21-32.
- [124] W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1737-1738.
- [125] F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 2370-2383.
- [126] M. Groarke, I. S. Gonçalves, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 649 (2002) 108-112.
- [127] J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 222 (2004) 265-271.
- [128] M. R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan, *Dalton Trans.* (2006) 3561–3575.
- [129] M. R. Maurya, M. Kumar, S. Sikarwar, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 808–818.
- [130] H. Hong, L. Hu, M. Li, J. Zheng, X. Sun, X. Lu, X. Cao, J. Lu, H. Gu. *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 8726-8730.
- [131] S. K. Pardeshi, R. Y. Pawar, *J. Molec. Chem. A: Chem.*, 334 (2011) 35-43.
- [132] A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9 (2005) 1716-1723.
- [133] C. Huang, H. Zhang, Z. Sun, Y. Zhao, S. Chen, R. Tao, Z. Liu, *J. Colloid Interf. Sci.* 364 (2011) 298-303.
- [134] M. B. Gawande, V. D. B. Bonifácio, R. S. Varma, I. D. Nogueira, N. Bundaleski, A. A. Ghumman, O. M. N. D. Teodorod, P. S. Branc, *Green Chemistry* 15 (2013) 1226-1231.
- [135] D. Arndt, T. M. Gesing, M. Bäumer, *ChemPlusChem* 77 (2012) 576-583.
- [136] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, *J. Colloid Interf. Sci.* 349 (2010) 293-299.
- [137] X. Sun, F. Liu, L. Sun. Q. Wang, Y. Ding, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (2012) 311-315.
- [138] J. Tong, X. Cai, H. Wang, Q. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 55 (2014) 205-211.
- [139] N. Ma, Y. Yue, W. Hua, Z. Gao, *Appl. Catal. A. Gen.* 251 (2003) 39-47.
- [140] L. Hamidipour, F. Farzaneh, *C. R. Chimie* 17 (2014) 927-933.
- [141] N. Limares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. Garcia-Martínez, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9024-9035.

- [142] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481-494.
- [143] J. Li X. Li Y. Ding, P. Wu, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 1995-2003.
- [144] Â. C. B. Neves, M. J. F. Calvete, T. M. V. D. Pinho e Melo, M. M. Pereira, *Eur. J. Org. Chem.* (2012) 6309-6320.
- [145] A. Balanta, C. Godard, C. Clave, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4973-4985.
- [146] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8916-8917.
- [147] A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* (2005) 98-100.
- [148] J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Chem. Commun.* 10 (2008) 853-858.
- [149] Y. Chengyuan, Z. Yan, C. Jing, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 1166-1172.
- [150] N. Garelli, P. Vierling, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 3046-3051.
- [151] S. Shylesh, L. Wang, S. Demeshko, W. R. Thiel, *ChemCatChem.* 2 (2010) 1543-1547.
- [152] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* 6 (1996) 375-383.
- [153] W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahati, T. J. Pinnavia, *Micropor. Mesopor. Mat.* 27 (1999) 19-25.
- [154] M. Jaroniec, M. Kruk, J. P. Olivier, *Langmuir* 1999, 15, 5410-5413.
- [155] J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, second ed.; Academic Press, London, 1982.
- [156] M. D. Alba, A. I. Becerro, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 849-854.
- [157] A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5294-5300.
- [158] R. A. García-Muñoz, V. Morales, M. Linares, B. Rico-Oller, *Langmuir* 2014, 30, 881-890.
- [159] F. Bigia, C. G. Piscopoa, G. Predieria, G. Sartoria, R. Scottib, R. Zanonc, R. Maggia, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 386 (2014) 108-113.
- [160] M. Bagherzadeha, M. Zareb, M. Aminic, T. Salemnousha, S. Akbayrakd, S. Özkarda, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 395 (2014) 470-480.

- [161] M. S. Saraiva, C. I. Fernandes, T. G. Nunes, C. D. Nunes, M. J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 443-452.
- [162] I. Kuźniarska-Biernacka, A. Lisinska-Czekaj, D. Czekaj, M. J. Alves, A. M. Fonseca, I. C. Neves, *Arch. Metall. Mater.* 61 (2016) 1477–1482.
- [163] M. Fadhli, I. Khedher, J. M. Fraile, *J. Molec. Catal. A-Chem.* 420 (2016) 282–289.
- [164] Z. Chen, R. L. Luck, *Green Chem.* 18 (2016) 3354–3359.
- [165] [ S. M. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, C. T. Kresge, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1427-1431.
- [166] S. Yang, L. Zhao, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, P. Yuan, D. Chen, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10460-10466.
- [167] J. Bae, J. -H. Choi, Y. -S. Yoo, N. -K. Oh, B. -S. Kim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9668-9669.
- [168] B. Liu, L. Han, S. A. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 923-927.
- [169] W.-J. Kim, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1191-1195.
- [170] L. Zhang, S. Z. Qiao, L. Cheng, Z. Yan, G. Q. Lu, *Nanotechnology* 19 (2008), 435608-435614.
- [171] Z. Guo, Y. Du, Y. Chen, S.-C. Ng, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14353-14361.
- [172] S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* 429 (2004) 281-284.
- [173] A. Maritan, C. Micheletti, A. Trovato, J. Banavar, *Nature* 406 (2000) 287-290.
- [174] Y. Han, L. Zhao, J. Y. Ying, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2454-2459.
- [175] W. Bett, S. Cradock, *Monatsh. Chem.* 1980, 111, 193-198.
- [176] N. U. Silva, C. I. Fernandes, T. G. Nunes, M. S. Saraiva, C. D. Nunes, P. D. Vaz, *Appl.Catal. A: Gen.* 408 (2011) 105–116.
- [177] S. Liu, J. Xiao, *J. Molec. Catal. A-Chem.* 270 (2007) 1–43.
- [178] W. Magerlein, C. Dreisbach, H. Hugl, M. K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor, M. Beller, *Catal. Today* 121 (2007) 140–150.
- [179] L. Vaquer, P. Riente, X. Sala, S. Jansat, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, M. A. Pericàs, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 706-714.
- [180] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Green Chem.* 8 (2006) 735-741.
- [181] D. Wang, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6956-6958.

- [182] M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7220-7223.
- [183] A. B. S. Neto, L. G. Pinheiro, J. M. Filho, A. C. Oliveira, *Fuel* 150 (2015) 305-317.
- [184] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Blackwell Scientific Publ., Oxford, (1991).
- [185] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Vol. 138, Ed. J. D. Winefordner, John Wiley and Sons, New York, (1996).
- [186] J. L. Figueiredo, R. F. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
- [187] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practices of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, (1997).
- [188] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 1997, 13, 6267-6273.
- [189] J. J. C. Teixeira-Dias, *Espectroscopia Molecular: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1986).
- [190] M. Chalmers e P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy: Theory and Instrumentation*, vol. 1, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, (2002).
- [191] P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, *Solid State RMN: Basic Principles and Progress*, Vol 30 e 31, Ed. Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).