



PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ESCORPIONATOS E SUA IMOBILIZAÇÃO PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA (ODS)

LUÍS MANUEL MARTINS CORREIA

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Júri:

Presidente: Professor Doutor Teodoro Trindade

Vogais: Doutora Salete Balula

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Lisboa

Dezembro de 2019

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES
ESCORPIONATOS E SUA IMOBILIZAÇÃO PARA
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DESSULFURIZAÇÃO
OXIDATIVA (ODS)**

LUÍS MANUEL MARTINS CORREIA

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Júri:

Presidente: Professor Doutor Teodoro Trindade

Vogais: Doutora Salete Balula

Professora Doutora Luísa Margarida Martins

Lisboa

Dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Quero desde já agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que pudesse concluir esta etapa e em especial às minhas orientadoras.

À Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria agradeço a sua constante orientação e apoio, bem como a todos os conhecimentos transmitidos, disponibilidade e paciência demonstrada ao longo de todo este percurso.

À Professora Doutora Luísa Margarida Martins agradeço todo o apoio, paciência e orientação dadas no decorrer deste trabalho final, como também agradeço todos os conhecimentos transmitidos que foram essenciais para a realização deste trabalho.

À Doutora Salete Balula e ao Doutor Carlos Granadeiro agradeço por terem sido sempre prestáveis e por todos os ensinamentos dados em relação à síntese de materiais e à reação de dessulfurização oxidativa.

À Professora Doutora Maria Paula Robalo e à Professora Doutora Ana Catarina Sousa por toda a disponibilidade, apoio e ajuda dada no decorrer do trabalho.

À Doutora Fátima Mirante e ao Mohamed Soliman expresseo o meu profundo agradecimento por toda ajuda, disponibilidade e conhecimentos transmitidos.

Aos colegas de laboratório, Sofia Alves, Hugo Lapa, Ana Carvalho por todos os momentos partilhados, entreadjudada, compreensão e amizade.

À Jacinta Correia que animava e contagiava com a sua boa-disposição o laboratório.

Quero agradecer também a todos os meus amigos em especial à Joana Brás, Manuel Verganista, Soraia Gil, Teresa Rosa, Ana Dias e Patrícia Castro pelo constante apoio, ajuda e motivação, sem eles seria muito mais difícil esta caminhada.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã por todo o apoio, incentivo, força e educação dadas ao longo da minha vida, agradecer também por acreditarem sempre nas minhas capacidades e por me terem dado condições para a realização desta etapa.

RESUMO

Este trabalho final de mestrado teve como objetivo a síntese, caracterização e imobilização de complexos de escorpionatos de ferro(II) e vanádio(III) e sua aplicação em diferentes reações de oxidação eco-sustentáveis de interesse industrial, nomeadamente na oxidação do tolueno e do álcool benzílico. A atividade catalítica destes compostos também foi explorada na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo contendo compostos de enxofre representativos de um combustível bruto.

Neste trabalho foram sintetizados os ligandos hidrotris(1-pirazolil)metano, Tpm, e tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, Li[Tpms] e a sua estrutura confirmada por ^1H e ^{13}C RMN. Prepararam-se de seguida os complexos de C-escorpionatos de Fe(II) [$\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$], Li[$\text{FeCl}_2(\text{Tpms})$] e de V(III) [$\text{VCl}_3(\text{Tpm})$]. Os complexos sintetizados foram caracterizados por técnicas de FT-IR, ^1H e ^{13}C RMN. Estes complexos foram, posteriormente, imobilizados em aptesSBA-15 e caracterizados por FT-IR ATR e ICP.

Para as reações de oxidação peroxidativa foram estudados diferentes parâmetros tais como: a temperatura, a quantidade de catalisador, tipo (TBHP e H_2O_2) e quantidade de oxidante, o efeito do ácido nítrico como aditivo e o tempo de reação.

Na reação de oxidação do tolueno o complexo mais ativo e com melhor seletividade foi o [$\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$] apresentando 12% de rendimento total e 88% de seletividade para o benzaldeído.

Relativamente à oxidação peroxidativa do álcool benzílico em catálise homogénea o Li[$\text{FeCl}_2(\text{Tpms})$] foi o complexo que apresentou maior conversão tendo obtido ca. 74% e seletividade para o benzaldeído de 49%. Após heterogeneização em aptesSBA-15 este complexo foi o que apresentou maiores rendimentos ca. 65% e seletividade de 47%.

O complexo [$\text{VCl}_3(\text{Tpm})$] foi o único que demonstrou atividade catalítica para a reação de dessulfurização oxidativa do óleo modelo tendo obtido uma dessulfurização total de 85% decorrida meia hora de reação, sendo que o dibenzotiofeno foi totalmente oxidado.

Palavras-chave: C-escorpionatos de ferro(II), C-escorpionato de vanádio(III), aptesSBA-15, dessulfurização oxidativa (ODS), oxidação do tolueno, oxidação do álcool benzílico.

ABSTRACT

This final master thesis reports the synthesis, characterization and immobilization of iron(II) and vanadium(III) scorpionate complexes and their application in different eco-sustainable oxidation reactions of industrial interest, namely toluene and benzyl alcohol oxidation. The catalytic activity of these compounds was also explored for the oxidative desulfurization of a model oil containing sulfur compounds representative of a crude fuel.

In this work the hydrotris(1-pyrazolyl) methane, Tpm, and lithium tris(1-pyrazolyl) methanesulfonate ligands, Li [Tpms] were prepared and their structure confirmed by ^1H and ^{13}C NMR. These ligands were used to synthesize the Fe(II) $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$, $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ and V(III) $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ scorpionate complexes which were characterized by FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR techniques. These complexes were immobilized on aptesSBA-15 and characterized by FT-IR ATR and ICP.

For the peroxidative oxidation reactions were studied different parameters such as temperature, amount of catalyst, type (TBHP and H_2O_2) and amount of oxidant, effect of nitric acid as additive and reaction time.

The Fe(II) complex $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ is the most active and most selective catalyst for the toluene oxidation achieving a 12% of total yield and 88% of selectivity to benzaldehyde.

Relatively to the peroxidative oxidation of benzyl alcohol in homogeneous conditions, the presence of the Fe(II) complex $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ resulted in the highest conversion of ca. 74% and selectivity to benzaldehyde of 49%. After heterogenization with aptesSBA-15 this complex was the one with the best performance, with a total yield ca. 65% and selectivity of 47%.

The complex $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ was the only one that showed catalytic activity for diesel oxidative desulfurization achieving 85% of desulfurization after 30 minutes of reaction, including the total oxidation of dibenzothiophene.

Keywords: C-scorpionate iron(II), C-scorpionate vanadium(III), aptesSBA-15, oxidative desulfurization (ODS), toluene oxidation, benzyl alcohol oxidation.

DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Correia, L.; Lapa, H.; Martins, L. M. D. R. S.; Alegria, E. C. B. A. *Homogeneous gold and iron C-Scorpionate Complexes as Catalysts for Toluene Oxidation*, 6º Fórum de Engenharia Química e Biológica, ISEL, Maio **2019**, Lisboa, Portugal.

Correia, L.; Lapa, H.; Martins, L. M. D. R. S.; Alegria, E. C. B. A. *Au(III) and Fe(II) C-Scorpionate Complexes for Homogeneous Catalytic Oxidation of Toluene*, 4º Encontro do Colégio de Química da Universidade de Lisboa, Julho **2019**, Lisboa, Portugal.

Esta última comunicação foi distinguida como um dos melhores *posters* no presente encontro, obtendo o 2º lugar na área de tecnologia e indústria.

GLOSSÁRIO, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**A**

acac	acetilacetona
aptes	3-aminopropiltriétoxissilano
aptesSBA-15	SBA-15 funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada)

B

[bmim][PF ₆]	1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
BMPA	bis(2-piridil-metil)amina
1-BT	1-benzotiofeno

C

ca.	<i>circa</i> (origem do Latim, cerca de)
CNT	nanotubos de carbono

D

d	duplete
DBT	dibenzotiofeno
dd	duplete de duplete
4,6-DMDBT	4,6-dimetil-dibenzotiofeno
DMSO	dimetilsulfóxido

E

e.g.	<i>exempli gratia</i> (origem do Latim, por exemplo)
eq.	equivalente
et al.	<i>et alia</i> (origem do Latim, referência a outros)
EtOH	etanol

F

[FeCl ₂ (Tpm)]	diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II)
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

G

GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia Gasosa)
----	--

X

H

HDS hidrodessulfurização

I

ICP *Inductively Coupled Plasma* (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente)

L

l largo

Li[FeCl₂(Tpms)] diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio

Li[Tpms] tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio

M

4-MDBT 4-metil-dibenzotiofeno

MeCN acetonitrilo

MeOH metanol

MTO metiltrioxorénio

MW micro-ondas

N

ⁿBuLi *n*-butillítio

ⁿBu₄NBr brometo de tetra-*n*-butilamónio

O

ODS dessulfurização oxidativa

OM óleo modelo

P

PDMS polidimetilsiloxano

pluronic P123 poli(etileno glicol)-*block*-poli(propileno glicol)-*block*-poli(etileno glicol), PEG-PPG-PEG

ppm partes por milhão

pz pirazolilo

R

RMN ressonância magnética nuclear

S

s	singleto
salen	bis(3,5-di- <i>terc</i> -butil-salicilideno)-1,2-ciclo-hexano-diamina
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous Material No. 15</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varrimento)

T

t.a.	temperatura ambiente
TBHP	hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo (<i>t</i> -BuOOH)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
Temp.	temperatura
TEOS	tetraetilortosilicato
THF	tetrahidrofurano
TM	trimetilamônio
TMA	propiltrimetilamônio
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
Tp	hidrotris(1-pirazolil)borato
Tpm	hidrotris(1-pirazolil)metano
Tpm ^{OH}	tris(1-pirazolil)etanol
Tpm ^{Ph}	hidrotris(3-fenil-1-pirazolil)metano

U

u.a.	unidade arbitrária
------	--------------------

V

[VCl ₃ (Tpm)]	triclórohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III)
<i>vide</i>	origem do Latim, ver
<i>vs.</i>	<i>versus</i> (origem do Latim, contra)

Símbolos

v	<i>wavenumber</i> (número de onda, cm ⁻¹)
---	---

ÍNDICE

Agradecimentos.....	I
Resumo	III
Abstract	V
Divulgação Científica	VII
Glossário, Símbolos e Abreviaturas	IX
Índice.....	XIII
Índice de Figuras	XVII
Índice de Tabelas	XXI
I. Introdução.....	1
I.1. Preâmbulo	3
I.2. Escorpionatos.....	3
I.2.1. Tris(1-pirazolil)alcanos.....	5
I.2.1.1. Hidrotris(1-pirazolil)metano.....	5
I.2.1.2. Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio.....	6
I.3. Complexos de C-escorpionatos.....	6
I.4. Suportes porosos	7
I.4.1. SBA-15.....	8
I.4.1.1. aptesSBA-15	8
I.5. Reações de oxidação	9
I.6. Considerações de sustentabilidade	9
I.7. Aplicações dos complexos em estudo	11
I.7.1. Reação de oxidação do ciclo-hexano	11
I.7.2. Reação de oxidação de álcoois	13
I.7.3. Reação de oxidação do <i>p</i> -xileno.....	14
I.8. Reações em estudo.....	15
I.8.1. Oxidação do tolueno.....	15
I.8.2. Oxidação do álcool benzílico	16
I.8.3. Dessulfurização oxidativa de diesel	17

II.	Síntese e Caracterização de Complexos Escorpionatos de Fe(II) e V(III).....	19
II.1.	Preâmbulo	21
II.2.	Síntese e caracterização de ligandos	21
II.2.1.	Hidrotris(1-pirazolil)metano, HC(pz) ₃	21
II.2.2.	Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, Li[Tpms]	22
II.3.	Síntese e caracterização de complexos.....	23
II.3.1.	Diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II), [FeCl ₂ {HC(pz) ₃ }].....	23
II.3.2.	Diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio, Li[FeCl ₂ {SO ₃ C(pz) ₃ }]	24
II.3.3.	Triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III), [VCl ₃ {HC(pz) ₃ }]	25
II.4.	Síntese e caracterização do material poroso	26
II.4.1.	SBA-15	26
II.4.1.1.	Funcionalização do SBA-15.....	26
II.5.	Imobilização dos complexos escorpionatos de Fe(II) e V(III)	27
III.	Reações de Oxidação e Dessulfurização Oxidativa	29
III.1.	Preâmbulo	31
III.2.	Reações de oxidação	31
III.2.1.	Oxidação do tolueno.....	31
III.2.2.	Oxidação do álcool benzílico: catálise heterogênea vs. homogênea.....	48
III.3.	Reações de dessulfurização oxidativa	71
IV.	Parte Experimental.....	75
IV.1.	Preâmbulo.....	77
IV.2.	Aspectos gerais	77
IV.3.	Síntese de ligandos.....	78
IV.3.1.	Hidrotris(1-pirazolil)metano.....	78
IV.3.2.	Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio.....	78
IV.4.	Síntese de complexos	79
IV.4.1.	Diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II).....	79
IV.4.2.	Diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio	79
IV.4.3.	Triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III)	80

IV.5.	Síntese do material poroso	80
IV.5.1.	SBA-15	80
IV.5.1.1.	Funcionalização do SBA-15.....	80
IV.6.	Imobilização dos complexos de escorpionatos.....	81
IV.7.	Ensaio catalítico	81
IV.7.1.	Reações de oxidação	81
IV.7.2.	Reação de dessulfurização oxidativa.....	81
V.	Conclusão.....	83
VI.	Perspetivas Futuras	85
VII.	Bibliografia	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Estrutura geral do escorpionato em que n pode ser igual a 0, 1 ou 2.....	3
Figura I.2 - Homoescorpionatos: a) hidrottris(1-pirazolil)borato, Tp (1 ^a geração), b) hidrottris(3-fenil-1-pirazolil)metano, Tpm ^{Ph} (2 ^a geração) e c) tris(1-pirazolil)etanol, Tpm ^{OH} (3 ^a geração). .	4
Figura I.3 - Esquema que demonstra os diferentes modos de coordenação dos tris(1-pirazolil)metanos e comparação com um escorpião a atacar a presa.	4
Figura I.4 - Estrutura do hidrottris(1-pirazolil)metano, Tpm.....	5
Figura I.5 - Estrutura do tris(1-pirazolil)metanosulfonato de lítio, Li[Tpms].	6
Figura I.6 - Estrutura dos complexos em estudo [FeCl ₂ (Tpm)], Li[FeCl ₂ (Tpms)] e [VCl ₃ (Tpm)].	7
Figura I.7 - Estrutura do SBA-15.	8
Figura I.8 - Oxidação do ciclo-hexano a ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.....	11
Figura I.9 - Oxidação do ciclo-hexano a ácido adípico.	13
Figura I.10 - Oxidação do ciclo-hexanol a ciclo-hexanona, assistida por MW.....	13
Figura I.11 - Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona, assistida por MW.	14
Figura I.12 - Oxidação do <i>p</i> -xileno a 4-metil álcool benzílico, 4-metilbenzaldeído e ácido 4-metilbenzóico.....	14
Figura I.13 - Oxidação do tolueno a álcool benzílico, benzaldeído, ácido benzóico e cresóis.	15
Figura I.14 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, ácido benzóico.	16
Figura I.15 - Reação de dessulfurização oxidativa com extração do dibenzotiofeno.	18
Figura II.1 - Comparação dos espectros de FT-IR ATR do material funcionalizado (aptesSBA-15) com os diferentes catalisadores imobilizados.	27
Figura II.2 - Comparação dos espectros de FT-IR ATR do material funcionalizado com os catalisadores imobilizados.	28
Figura III.1 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno, ao fim de 24 horas.....	33
Figura III.2 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno, ao fim de 24 horas.....	33
Figura III.3 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.....	36
Figura III.4 - Influência da quantidade de catalisador na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	36
Figura III.5 - Influência do oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	39
Figura III.6 - Influência do oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	39

Figura III.7 - Influência da quantidade de oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	41
Figura III.8 - Influência da quantidade de oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	41
Figura III.9 - Influência da quantidade de ácido nítrico no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	43
Figura III.10 - Influência da quantidade de ácido nítrico na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	44
Figura III.11 - Influência do tempo de reação no rendimento total na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.	45
Figura III.12 - Influência do tempo de reação na seletividade na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.	45
Figura III.13 - Influência da difenilamina no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.	46
Figura III.14 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.	50
Figura III.15 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.	51
Figura III.16 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	53
Figura III.17 - Influência da quantidade de catalisador na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	53
Figura III.18 - Influência do oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.	56
Figura III.19 - Influência do oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	57
Figura III.20 - Influência da quantidade de oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	59
Figura III.21 - Influência da quantidade de oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	60
Figura III.22 - Influência da quantidade de ácido nítrico no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	62
Figura III.23 - Influência da quantidade de ácido nítrico na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.	62
Figura III.24 - Influência do tempo de reação no rendimento total na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C.	63

Figura III.25 - Influência do tempo de reação na seletividade na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C.....	64
Figura III.26 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados, ao fim de 6 horas... 66	66
Figura III.27 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados, ao fim de 6 horas.	66
Figura III.28 - Influência do tempo de reação no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados a 100 °C.	69
Figura III.29 - Influência do tempo de reação na seletividade ao benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados a 100 °C. .	69
Figura III.30 - Ciclos da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os diferentes complexos heterogeneizados a 100 °C, ao fim de 6 horas.....	70
Figura III.31 - Estudo da atividade catalítica dos complexos em estudo para a reação de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo.....	71
Figura III.32 - Influência da concentração de enxofre no óleo modelo na reação de dessulfurização oxidativa na presença de $[VCl_3(Tpm)]$	72
Figura III.33 - Dessulfurização oxidativa dos diferentes compostos de enxofre do óleo modelo com 2500 ppm de compostos de enxofre.	73
Figura III.34 - Dessulfurização oxidativa dos diferentes compostos de enxofre do óleo modelo com 350 ppm de compostos de enxofre.	73
Figura III.35 - Influência do solvente na reação de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo com o $[VCl_3(Tpm)]$	74
Figura III.36 - Ciclos da reação de dessulfurização oxidativa com o $[VCl_3(Tpm)]$ em $[bmim][PF_6]$	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Vantagens e desvantagens das catálises homogénea e heterogénea.....	10
Tabela I.2 - Oxidação do ciclo-hexano com os diferentes catalisadores.....	12
Tabela II.1 - Dados de ^1H RMN para o hidrottris(1-pirazolil)metano em acetona- d_6	21
Tabela II.2 - Dados de ^1H RMN para o tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio em DMSO- d_6	22
Tabela II.3 - Dados do espectro ^{13}C RMN para o LiTpms em DMSO- d_6	22
Tabela II.4 - Dados de ^1H RMN para o diclorohidrottris(1-pirazolil)metano ferro(II) em D_2O . 23	23
Tabela II.5 - Dados de ^{13}C RMN para o diclorohidrottris(1-pirazolil)metano ferro(II) em D_2O .23	23
Tabela II.6 - Dados de ^1H RMN do diclorottris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio em DMSO- d_6	24
Tabela II.7 - Dados de ^1H RMN do triclorohidrottris(1-pirazolil)metano vanádio(III) em DMSO- d_6	25
Tabela II.8 - Dados de ^{13}C RMN do triclorohidrottris(1-pirazolil)metano vanádio(III) em DMSO- d_6	25
Tabela II.9 - Quantidade mássica dos metais nos diferentes complexos imobilizados.....	28
Tabela III.1 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ^a	32
Tabela III.2 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ^a	35
Tabela III.3 - Influência dos tipos de oxidante no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ^a	38
Tabela III.4 - Influência da quantidade de H_2O_2 30% no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ^a	40
Tabela III.5 - Influência da quantidade de HNO_3 como aditivo no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno. ^a	42
Tabela III.6 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ^a	49
Tabela III.7 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ^a	52
Tabela III.8 - Influência dos tipos de oxidante no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ^a	55
Tabela III.9 - Influência da quantidade de H_2O_2 30% no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ^a	58
Tabela III.10 - Influência da quantidade de HNO_3 como aditivo no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ^a	61

Tabela III.11 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos hererogeneizados.^a 65

Tabela III.12 - Influência do tempo de reação no rendimento total e seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados.^a 68

I. INTRODUÇÃO

I.1. Preâmbulo

Neste capítulo são abordados conceitos como a origem dos escorpionatos, a sua química de coordenação, os diferentes tipos existentes, bem como as suas diferentes aplicações, mais especificamente a catálise com complexos de escorpionatos de carbono, em reações de oxidação de compostos aromáticos, de álcoois e de alcanos. Também são explorados alguns conceitos de catálise e sustentabilidade, e é dada uma pequena introdução à reação de oxidação do tolueno e à reação de dessulfurização oxidativa.

I.2. Escorpionatos

Nos finais dos anos 60, Trofimenko desenvolveu a síntese e caracterização dos poli(pirazolil)boratos que designou por escorpionatos. Para a química de coordenação esta descoberta foi um marco importante dada a versatilidade destes ligandos que podem ser bi- ou tridentados.^{1,2}

Os escorpionatos são constituídos por duas ou mais unidades heterocíclicas de azoto (anéis pirazolilo) ligadas a um átomo central (geralmente, o boro ou o carbono), e dependendo do número, têm designações diferentes. Se forem duas unidades pirazolilo ou análogas são designados por heteroescorpionatos se forem três ou quatro unidades denominam-se por homoescorpionatos.^{3,4}

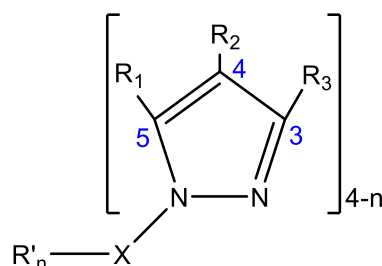


Figura I.1 - Estrutura geral do escorpionato em que n pode ser igual a 0, 1 ou 2.

Esta classe de ligandos, embora tenha a estrutura principal bem definida, é muito vasta pois nos grupos pirazolilo podem haver diferentes substituintes como esquematizado na Figura I.1 em que R_1 , R_2 e R_3 podem ser hidrogénio, grupos alquilo, arilo, heterocíclicos, entre outros. Inicialmente o átomo central (X) predominantemente era o boro, mas com o desenvolvimento deste ligando surgiram escorpionatos de carbono, silício, fósforo e gálio. Dependendo deste último o R' pode ser um pirazolilo ou análogo, ou pode ser um hidrogénio, um grupo alquilo, arilo, alcóxido, sulfonato, entre outras possibilidades.^{3,5-7}

Inicialmente definido por Trofimenko os homoescorpionatos tinham como átomo central o boro e dividiam-se em duas gerações: a primeira geração composta por ligandos de tris(pirazolilo), tetraquis(pirazolilo) e por tris(3,5-dimetil-1-pirazolilo) pois estes eram mais fáceis de sintetizar

e os materiais de partida eram mais baratos (pirazole, 3,5-dimetilpirazole e sais de boridreto); e a segunda geração composta pelos anteriores ligandos com grupos volumosos na posição 3 do anel pirazolilo, bem como as diversas combinações entre os substituintes nas posições 3, 4 e 5 de cada pirazolilo. Mais tarde, Reger propôs uma nova geração, a terceira, que é definida pela funcionalização do grupo não coordenado do escorpionato, ou seja, o R' da Figura I.1.^{3,8,9}

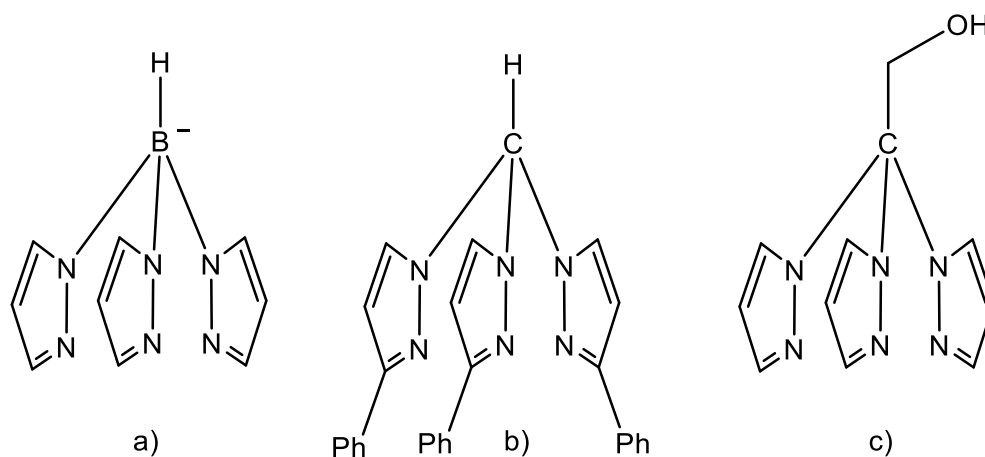


Figura I.2 - Homoescorpionatos: a) hidrottris(1-pirazolil)borato, Tp (1ª geração), b) hidrottris(3-fenil-1-pirazolil)metano, Tpm^{Ph} (2ª geração) e c) tris(1-pirazolil)etanol, Tpm^{OH} (3ª geração).

Trofimenko designou esta classe de ligandos por escorpionato devido à forma como se coordena ao metal, sendo que dois dos anéis de pirazolilo estão ligados ao metal pelos átomos de azoto comportando-se como garras de um escorpião e, no caso dos homoescorpionatos, o terceiro grupo pirazolilo coordena-se como se fosse a cauda do escorpião a atacar a presa (o metal). O escorpionato é um composto bastante versátil e dependendo do estado de oxidação do centro metálico, bem como das propriedades dos outros ligandos no complexo este pode ser bidentado ou tridentado (κ^2 e κ^3 , respetivamente).¹⁰⁻¹²

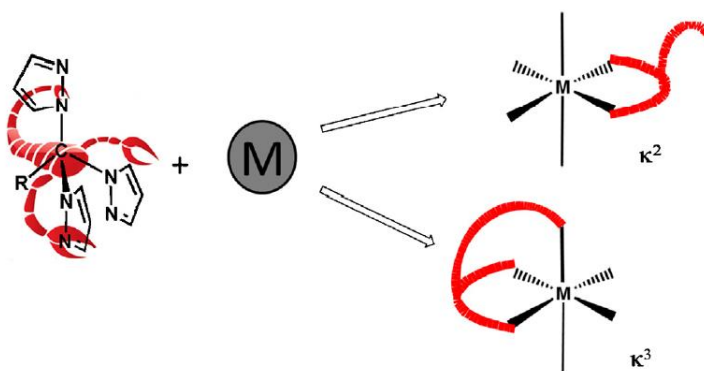


Figura I.3 - Esquema que demonstra os diferentes modos de coordenação dos tris(1-pirazolil)metanos e comparação com um escorpião a atacar a presa.¹²

I.2.1. Tris(1-pirazolil)alcanos

Os escorpionatos, em particular os tris(1-pirazolil)boratos e os tris(1-pirazolil)metanos são indiscutivelmente um dos mais importantes ligandos doadores de azoto na química de coordenação. Os derivados de tris(1-pirazolil)borato são obtidos pela reação entre o extremamente reativo borohidreto de potássio e o pirazole, com conseqüente formação de H_2 . Os tris(1-pirazolil)alcanos são formados por desprotonação do pirazole a pirazolato e sucessivas substituições nucleófilas em clorofórmio. Os tris(1-pirazolil)alcanos têm sido menos explorados que os seus análogos aniônicos de boro devido à dificuldade de sintetizar estes compostos em que, à exceção do hidrottris(1-pirazolil)metano, os rendimentos são baixos (25 a 45%) e o isolamento e purificação requer diversos passos, incluindo a cromatografia.^{10,13-15}

I.2.1.1. Hidrottris(1-pirazolil)metano

O mais simples dos tris(pirazolil)alcanos pertence à 1ª geração de homoescorpionatos e denomina-se por hidrottris(1-pirazolil)metano [$HC(pz)_3$, pz =pirazolilo, Tpm]. Este teve origem em 1937 por obra de Hückel e Bretschneider, com um rendimento de 34%. Em 2000, Reger obtém um rendimento de 63% na preparação deste ligando. O procedimento consistia no aquecimento de uma mistura de pirazole, água, clorofórmio, brometo de tetrabutilamónio e carbonato de sódio a refluxar durante 3 dias. Este ligando é altamente solúvel e estável em todos os solventes orgânicos comuns, mas não apresenta solubilidade apreciável em água.^{13,16,17}

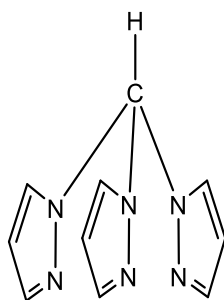


Figura I.4 - Estrutura do hidrottris(1-pirazolil)metano, Tpm.

Desde então, e face a esta melhoria, houve um crescente mas ainda escasso desenvolvimento na síntese, caracterização e aplicação de escorpionatos de carbono.¹⁵

Um dos estudos em progresso é a 3ª geração de homoescorpionatos, ou seja, a funcionalização do átomo central, neste caso o carbono. Esta alteração dá a possibilidade de sintetizar ligandos multitópicos com unidades de tris(1-pirazolil)metano ligadas, bem como, influenciar drasticamente a solubilidade dos ligandos e a dos seus complexos metálicos.^{7,15,18}

I.2.1.2. Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio

Um exemplo da funcionalização do carbono foi reportada em 2000 com a síntese do tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio $\{\text{Li}[\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3], \text{Li}[\text{Tpms}]\}$. Kläui verificou que o próton metínico do hidrottris(1-pirazolil)metano era suficientemente ácido e que podia ser removido na presença de butillítio, resultando num intermediário que é reativo com eletrófilos.⁷

Com o objetivo de introduzir um grupo hidrofílico, Kläui e colaboradores adicionaram ao tris(1-pirazolil)metano litiado, o complexo de trimetilamina com trióxido de enxofre $(\text{SO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3)$, obtendo um sal de lítio do ácido tris(1-pirazolil)metanossulfónico.⁷

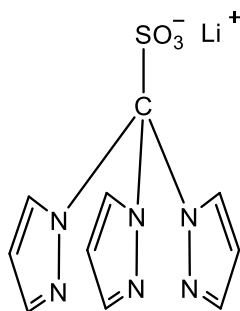


Figura I.5 - Estrutura do tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, $\text{Li}[\text{Tpms}]$.

Este ao contrário do hidrottris(1-pirazolil)metano, é moderadamente solúvel em metanol e bastante solúvel em água. Isto deve-se ao facto do grupo sulfonato tornar o composto aniónico, tornando-o assim mais solúvel em solventes polares.^{7,17}

Uma outra vantagem deste ligando é o facto de ser estável numa larga gama de pH quando em solução aquosa. Por exemplo, com pH igual a 0 só passado várias semanas é que é possível verificar a presença de pequenas quantidades de pirazole (produto resultante da reação de hidrólise), e com pH igual a 13 mesmo após várias semanas não é possível verificar qualquer sinal de decomposição do ligando. Esta vantagem é decisiva em muitas áreas, pois os complexos metálicos solúveis em água correspondentes a este ligando representam uma classe de compostos favoráveis para aplicações catalíticas e biológicas.^{7,17}

I.3. Complexos de C-escorpionatos

Estes últimos dois ligandos homoescorpionatos mencionados em I.2.1., Tpm e $\text{Li}[\text{Tpms}]$, são utilizados para preparar complexos com metais de transição como o ferro,¹⁹ vanádio,¹⁹ cobre,¹⁹ rénio,²⁰ molibdénio,^{21,22} prata,^{23,24} ruténio,^{25,26} ouro,^{27,28} entre outros. E dada esta variedade de compostos são aplicados em diferentes áreas como a catálise (e.g. oxidação de alcanos, alcenos e cetonas) e na vertente biológica (atividade antitumoral e antimicrobiana).

Os complexos utilizados neste trabalho são o diclorohidrottris(1-pirazolil)metano ferro(II), $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ (pz=pirazolilo), o diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio,

$\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$, e o triclorohidrotris(1-pirazolil)metanovanádio(III), $[\text{VCl}_3\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$, que foram reportados por Silva *et al.*, em 2008.¹⁹

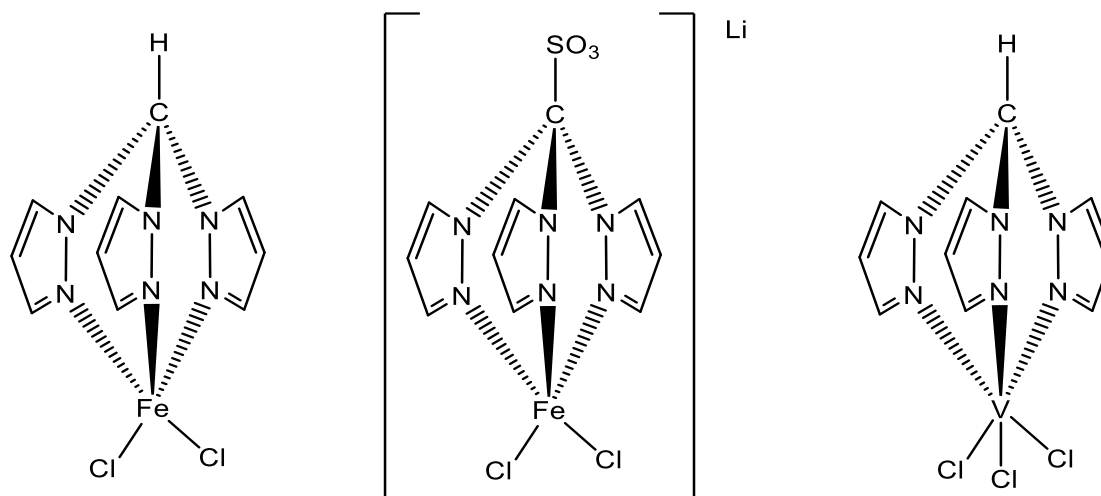


Figura I.6 - Estrutura dos complexos em estudo $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$, $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ e $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$.

Nos complexos anteriores os ligandos hidrotris(1-pirazolil)metano e o tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, nestes casos específicos, comportam-se como ligandos tridentados dada a sua coordenação N, N, N , – ao centro metálico.

I.4. Suportes porosos

Os complexos podem ser imobilizados em suportes sólidos como óxidos de metais, sílicas, zeólitos, polímeros ou materiais de carbono, entre outros. Relativamente aos complexos de escorpionatos de carbono já foram reportados casos de heterogeneização. Em 2013, Martins *et al.* suportaram o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ em materiais de carbono (carvão ativado, nanotubos e xerogel) e em zeólito MOR.^{29,30} Nesse mesmo ano, Silva *et al.* heterogeneizaram o complexo $[\text{VOCl}_2(\text{Tpm}^{\text{OH}})]$ numa membrana de PDMS (polidimetilsiloxano).³¹ Em 2015, Machado *et al.* imobilizaram os complexos $[\text{CuCl}_2(\text{Tpm}^{\text{OH}})]$, $[\text{VOCl}_2(\text{Tpm}^{\text{OH}})]$ e $[\text{V}(\text{acac})\{\text{Tpm}^{\text{OH}}\}]$ (acac=acetilacetona) em nanopartículas de sílica.³² Em 2017, Wang *et al.* ancoraram complexos de C-escorpionatos de vanádio(IV) em nanotubos de carbono.³³ Mais recentemente, Ribeiro *et al.* e Van-Dúnem *et al.* suportaram o $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ noutros materiais de carbono (grafeno, nanodiamantes e *nanohorns*) e noutro tipo de zeólito, o Y.^{34,35}

Os complexos de escorpionatos de carbono de ferro e de vanádio sintetizados no decurso deste trabalho foram imobilizados em sílica mesoporosa funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (aptésSBA-15).

I.4.1. SBA-15

Em 1998, Zhao *et al.* sintetizaram pela primeira vez na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara o SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous Material No. 15*).³⁶ Esta sílica mesoporosa altamente ordenada apresenta um elevado diâmetro de poro (4,6-30 nm), paredes espessas que lhe conferem estabilidade térmica e elevada área superficial e volume de poros. Estas propriedades fazem com que este material mesoporoso seja um suporte promissor para formar catalisadores heterogêneos.³⁷

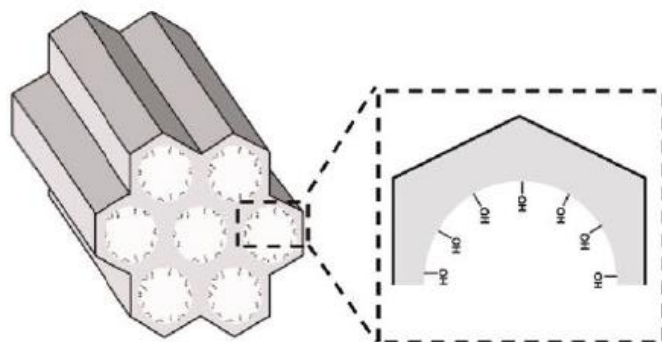


Figura I.7 - Estrutura do SBA-15.³⁸

A síntese do SBA-15 requer um copolímero em bloco como o *Pluronic* P123 e de uma fonte de sílica como o TEOS [tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] em meio ácido (solução aquosa de HCl).³⁷

I.4.1.1. aptesSBA-15

Apesar das propriedades promissoras do SBA-15, este ainda pode ser modificado ou funcionalizado de forma a otimizar as suas características ou a possuir outras valências. Por exemplo, a funcionalização do SBA-15 com o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) leva à formação de grupos amina terminais ($-\text{NH}_2$) o que permite o acoplamento covalente de proteínas e de compostos organometálicos bem como a imobilização de enzimas e de complexos metálicos.^{39,40}

Relativamente à síntese existem duas formas de funcionalizar esta sílica mesoporosa, por pós-síntese ou por co-condensação. O primeiro método é o mais utilizado, no entanto, apresenta algumas desvantagens, tais como a redução do tamanho dos poros devido à fixação de novos grupos funcionais ou o facto de ser um processo mais demorado. Já a co-condensação ou síntese direta é feita num único passo por copolimerização de organossilano com precursores de sílica. Este método permite uma elevada cobertura superficial e homogênea das funcionalidades do organossilano.⁴⁰

I.5. Reações de oxidação

As reações de oxidação desempenham um papel fundamental na indústria química atual. Estas contribuem com cerca de 30% da produção total na indústria química ficando apenas atrás das reações de polimerização. As oxidações seletivas do propileno em acroleína, do butano a anidrido maleico e do metanol em formaldeído são alguns exemplos de reações de oxidação aplicadas na indústria.⁴¹

A oxidação de substratos orgânicos é muito importante pois esta dá origem a produtos de valor acrescentado e com interesse industrial bem como a formação de intermediários. Nas últimas décadas a oxidação seletiva de alcanos, álcoois e aromáticos nos respetivos aldeídos, cetonas e ácidos tem vindo a ser um foco de investigação. Estes produtos são geralmente utilizados na indústria farmacêutica, perfumaria, entre outras, que contribuem para a melhoria da qualidade de vida da sociedade.^{42,43}

I.6. Considerações de sustentabilidade

Nas últimas décadas, têm sido efetuados desenvolvimentos na introdução e otimização de catalisadores em processos químicos de maneira a torná-los mais sustentáveis. Para além de aumentar a velocidade da reação sem ser consumido, a introdução de um catalisador num processo tem como principais objetivos a obtenção de reações mais seletivas, a minimização do consumo energético e a produção de compostos que não seriam possíveis de obter na ausência deste.^{41,44}

A maioria dos processos catalíticos está associada a reações de migração/inserção, adição oxidativa/eliminação redutiva, oxidação e redução do centro metálico, entre outras.

Catálise homogénea vs. heterogénea

A catálise homogénea é caracterizada por ocorrer na mesma fase, isto é, quer os materiais de partida quer o catalisador encontram-se num só estado físico, tipicamente, líquido. Na catálise heterogénea os reagentes e o catalisador encontram-se em estados físicos diferentes, geralmente o catalisador é sólido e os reagentes são gases ou líquidos. Esta é a principal diferença, mas entre elas ainda é possível enumerar algumas vantagens e desvantagens.⁴⁵⁻

Tabela I.1 - Vantagens e desvantagens das catálises homogénea e heterogénea.⁴⁸

	Homogénea	Heterogénea
Vantagens	Moléculas discretas com centros ativos bem definidos; Altamente seletiva; Condições reacionais suaves.	Fácil separação (por filtração, centrifugação, etc.); Reciclagem do catalisador; Pode ser efetuada sem solvente; Elevada estabilidade.
Desvantagens	Baixa estabilidade; Difícil separação; Reutilização requer custos elevados.	Entidades moleculares não discretas e com centros ativos mal definidos; Baixa seletividade; Condições reacionais drásticas

De forma a contornar algumas das desvantagens apresentadas, têm sido implementados métodos alternativos. Por exemplo, no caso da separação do catalisador em catálise homogénea têm sido aplicados solventes não convencionais tais como líquidos iónicos, água e fluidos supercríticos.⁴⁹

Um dos maiores desafios da catálise é a heterogeneização dos catalisadores homogéneos, pois esta tem o tremendo potencial de combinar os melhores atributos do catalisador homogéneo (elevada atividade e seletividade) e as do heterogéneo (fácil separação bem como a sua reutilização). No entanto, a heterogeneização implica mais etapas de síntese. Além disso, frequentemente os catalisadores imobilizados apresentam atividades e seletividades mais baixas quando comparados aos seus correspondentes solúveis, devido ao facto de estes apresentarem menos locais ativos disponíveis.^{47,50}

Nas últimas décadas tem existido uma crescente preocupação no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos catalíticos sustentáveis com a finalidade de substituir os métodos convencionais que utilizam oxidantes tóxicos e poluentes para o meio ambiente.⁵¹

Os processos de oxidação convencionais utilizam oxidantes inorgânicos estequiométricos, como reagentes de crómio, permanganato, dióxido de manganês e periodatos que devido à sua toxicidade, perigosidade e propensão a formar subprodutos com metais pesados são prejudiciais ao ambiente, sendo necessária a implementação de princípios de química verde, tais como, o uso de novos catalisadores que não contenham metais tóxicos, agentes oxidantes ambientalmente aceites (O_2 , H_2O_2 e TBHP [*t*-BuOOH]), condições reacionais o mais suave possível (temperatura, pressão), reciclagem do catalisador para posterior reutilização e o uso de solventes não convencionais (água, líquidos iónicos).^{49,52,53}

I.7. Aplicações dos complexos em estudo

Os complexos de escorpionatos podem ser aplicados em diferentes áreas como a catálise, química supramolecular, biológica, entre outras.^{12,17,54} Tendo em conta o trabalho experimental realizado vai ser exposto o estado da arte dos três complexos sintetizados com o intuito de verificar a sua atividade catalítica em diferentes reações. Estes complexos foram usados maioritariamente em catálise homogênea, como catalisadores ou precursores de catalisador. Pela pesquisa efetuada foi possível identificar que estes complexos foram aplicados em reações de oxidação de alcanos (ciclo-pentano,⁵⁵ ciclo-hexano¹⁹), aromáticos (xileno⁵⁶), álcoois (ciclo-hexanol,⁵⁷ 1-feniletanol,⁵⁷ glicerol⁵⁸) e de alcenos (ciclohexeno⁵⁹), na carboxilação de alcanos (metano,⁶⁰ etano,⁶⁰ ciclo-hexano⁶¹), na redução de dióxido de carbono a metanol⁶² e mais recentemente na reação de Henry.⁶³

Sendo que um dos estudos deste trabalho é a oxidação do tolueno e do álcool benzílico é oportuno verificar o comportamento destes complexos nas reações de oxidação de aromáticos, alcanos e de álcoois. Em relação à reação de dessulfurização oxidativa não foram encontrados na literatura quaisquer resultados do uso de complexos de escorpionatos de carbono neste tipo de reação.

I.7.1. Reação de oxidação do ciclo-hexano

Os produtos resultantes da oxidação do ciclo-hexano são o ciclo-hexanol e a ciclo-hexanona, ou o ácido adípico, dependendo das condições reacionais utilizadas. Os dois primeiros têm diversas aplicações industriais desde materiais de partida de herbicidas e inseticidas a intermediários na indústria de fragrâncias e farmacêutica. Em particular, a ciclo-hexanona é ainda convertida em caprolactama para posteriormente ser utilizada na produção de *nylon 6*. No entanto, a maior aplicação a nível industrial destes dois é quando oxidados a ácido adípico para a produção de *nylon 66*.⁶⁴

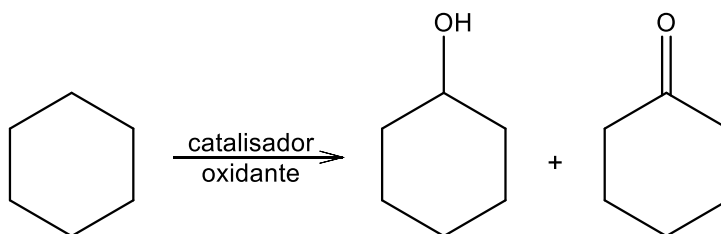


Figura I.8 - Oxidação do ciclo-hexano a ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.

Em 2008, Silva *et al.* testaram os três catalisadores em estudo neste trabalho na oxidação peroxidativa do ciclo-hexano para obtenção de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.¹⁹ Mais tarde, Mishra *et al.* testaram a reação de oxidação com O₂ para o complexo de vanádio com condições mais extremas sendo que o resultado não foi muito diferente do obtido

anteriormente.⁶⁵ Em 2013, Martins *et al.* reportam que suportaram o $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ em mordenite dessilicada e em materiais de carbono (carvão ativado, nanotubos e xerogel), e os resultados obtidos revelam um aumento da conversão de ciclo-hexano (Tabela I.2).^{29,30} Em 2017, foram reportados por Ribeiro *et al.* estudos catalíticos com o $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ em diferentes meios (solvente orgânico, líquidos iônicos e fluidos supercríticos), pelos resultados divulgados os líquidos iônicos apresentam face ao acetonitrilo uma melhoria de aproximadamente 10%.⁴⁹ Mais recentemente, Ribeiro *et al.* reportaram a imobilização do $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ noutros materiais de carbono (grafeno, nanodiamantes e *nanohorns*) e testaram-nos em micro-ondas na reação de oxidação peroxidativa do ciclo-hexano.³⁴ Em 2018, Van-Dúnem *et al.* reportaram a impregnação do $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ no zéolito Y obtendo ca. 34% de conversão de ciclo-hexano.³⁵ Na tabela seguinte estão apresentados os melhores resultados de conversão de ciclo-hexano de cada referência para os três catalisadores em estudo.

Tabela I.2 - Oxidação do ciclo-hexano com os diferentes catalisadores.

Catalisador	Conversão Total (%)	TON	Ref
$[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$	13 ^a	522	19
	21 ^b	105	49
@MOR dessilicada	38 ^c	2900	29
@Y_NaOH	34 ^d	86	35
@nanotubos	21 ^e	524	30
@ <i>nanohorns</i>	29 ^f	288	34
$[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$	25 ^a	600	19
$[\text{VCl}_3\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$	13 ^a	167	19
	15 ^g	–	65

^a Condições reacionais: $n(\text{catalisador})/n(\text{C}_6\text{H}_{12}) \times 10^5 = 5$; $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 2$; $n(\text{HNO}_3)/n(\text{catalisador}) = 10$ (complexo de vanádio) e 1000 (complexos de ferro); C_6H_{12} (5 mmol); NCMe (3 mL); tempo de reação 6 h; 20 °C.

^b catalisador (10 μmol); $n(\text{TBHP})/n(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 2$; C_6H_{12} (5 mmol); $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (3 mL); tempo de reação 6 h; 70 °C.

^c catalisador (0,43-6,60 μmol); $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{catalisador}) \times 10^{-3} = 20$; $n(\text{Hpca})/n(\text{catalisador}) \times 10^{-3} = 1$; C_6H_{12} (5 mmol); NCMe (3 mL); tempo de reação 10 h; temperatura ambiente; sob azoto.

^d catalisador (20 μmol); $n(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%})/n(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 2$; $n(\text{Hpca})/n(\text{catalisador}) = 12,5$; C_6H_{12} (5 mmol); NCMe (3 mL); tempo de reação 24 h; temperatura ambiente.

^e catalisador (2 μmol); $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{catalisador}) \times 10^{-3} = 2,5$; $n(\text{Hpca})/n(\text{catalisador}) = 40$; C_6H_{12} (5 mmol); NCMe (3 mL); tempo de reação 6 h; temperatura ambiente.

^f catalisador (5 μmol); $n(\text{TBHP})/n(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 2$; $n(\text{Hpca})/n(\text{catalisador}) = 40$; C_6H_{12} (5 mmol); NCMe (3 mL); tempo de reação 1,5 h; 50 °C; 20 W.

^g catalisador (7 mg); PCA (3 mg); $p(\text{O}_2) = 15 \text{ atm}$; tempo de reação = 18 h; 140 °C.

Para os catalisadores suportados Martins *et al.* reportaram a sua atividade durante vários ciclos de reação, o suportado pela MOR ao segundo ciclo apresentava cerca de 54% do valor obtido inicialmente, o que levou a pensar numa possível lixiviação durante a reação de

oxidação ou nas lavagens do catalisador, e em relação ao suportado por materiais de carbono no quinto ciclo verificou-se praticamente a mesma atividade que a obtida no primeiro ciclo ca. 97%.^{29,30}

Ribeiro *et al.* usaram líquidos iônicos, mais concretamente o [bmim][PF₆] (1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato) e conseguiram separar o catalisador com o respetivo líquido iónico da mistura reacional. Dada esta vantagem, Ribeiro *et al.* efetuaram diferentes ciclos e concluíram que após 3 ciclos o valor de atividade catalítica era preservado.⁴⁹

Mais recentemente, Ribeiro *et al.* foram além do álcool e da cetona correspondentes e oxidaram o ciclo-hexano a ácido adípico, na presença de [FeCl₂{HC(pz)₃}], num único passo. A obtenção deste produto pela via industrial é feita em dois passos: a oxidação do cicloalcano para uma mistura de ciclo-hexanol/ciclo-hexanona (*KA oil*); e a oxidação desta mistura com excesso de ácido nítrico que para além do ácido adípico leva à formação de óxido nitroso (N₂O) como subproduto (gás de efeito de estufa).⁶⁶

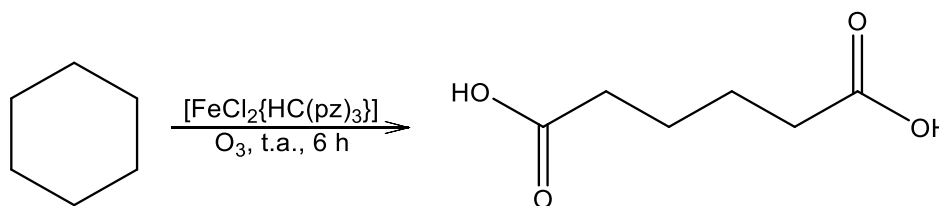


Figura I.9 - Oxidação do ciclo-hexano a ácido adípico.

Ribeiro *et al.* reportaram a oxidação com ozono do ciclo-hexano em ácido adípico, num único passo, em condições suaves durante 6 horas e obtiveram um rendimento de 96% com uma seletividade de 98%, tendo esta via a particularidade de não formar óxido nitroso sendo, por isso, uma alternativa amiga do ambiente.⁶⁶

I.7.2. Reação de oxidação de álcoois

Em 2016 Martins *et al.* testaram o catalisador [FeCl₂(Tpm)] suportado em materiais de carbono em reações de oxidação do ciclo-hexanol (Figura I.10) e de 1-feniletanol (Figura I.11) (álcoois secundários) usando uma via alternativa à convencional, o micro-ondas (MW).⁵⁷

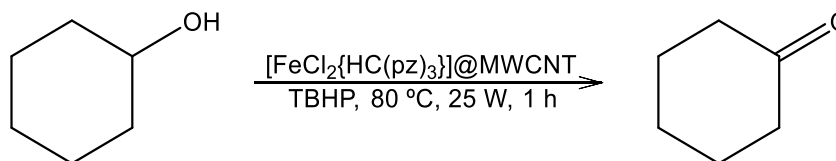


Figura I.10 - Oxidação do ciclo-hexanol a ciclo-hexanona, assistida por MW.

O principal produto da oxidação do ciclo-hexanol é a ciclo-hexanona. Esta cetona, como já mencionada anteriormente, é bastante utilizada na produção de *nylon 6* e de *nylon 66*. Já da reação de oxidação do 1-feniletanol obtém-se a acetofenona que tem como principal aplicação a formação de resinas. Esta cetona aromática também é utilizada em sínteses orgânicas para a obtenção de produtos farmacêuticos.⁶⁴

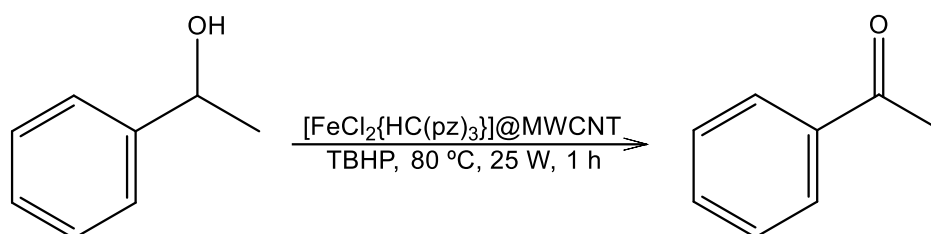


Figura I.11 - Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona, assistida por MW.

Martins *et al.* obtiveram rendimentos elevados cerca de 98% de ciclo-hexanona e de 94% de acetofenona referente à conversão dos respectivos álcoois. Para a reação de oxidação do ciclo-hexanol Martins *et al.* ainda efetuaram estudos quanto à reciclagem de catalisador, sendo que ao fim do quinto ciclo o rendimento era praticamente igual ao inicial (menos 0,7%) e ao fim de 12 ciclos a conversão ainda era de 75%.⁵⁷

I.7.3. Reação de oxidação do *p*-xileno

A partir da oxidação do *p*-xileno pode obter-se ácido tereftálico que é bastante utilizado na indústria dos polímeros uma vez que através deste produz-se tereftalato de polietileno, um *commodity* usado em fibras e em garrafas de plástico.⁶⁴

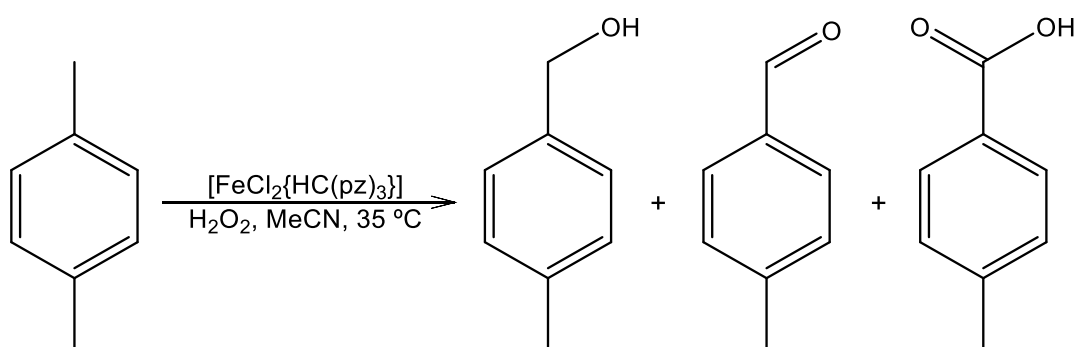


Figura I.12 - Oxidação do *p*-xileno a 4-metil álcool benzílico, 4-metilbenzaldeído e ácido 4-metilbenzóico.

Recentemente, foram reportados resultados com o $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ na oxidação de xilenos. Mendes *et al.* estudaram a atividade do catalisador nos diferentes isómeros de xileno, a influência do ácido nítrico enquanto aditivo, o efeito da temperatura, entre outros parâmetros. Mendes *et al.* verificaram que o xileno mais ativo era o *p*-xileno tendo obtido um rendimento máximo de 34% e uma seletividade de 62% em relação ao 4-metilbenzaldeído em 9 h de

reação em condições suaves. De salientar também um outro resultado conseguido por Mendes e colaboradores, ao fim de 5 minutos de reação tinham obtido uma conversão de 22% de *p*-xileno em que 16% eram 4-metilbenzaldeído correspondendo a uma seletividade de 73%.⁵⁶

I.8. Reações em estudo

Relativamente às reações de oxidação, este trabalho teve como objetivo aplicar os complexos de C-escorpionatos de ferro e de vanádio em reações com interesse industrial onde estes ainda não tinham sido aplicados. Em relação à reação de dessulfurização oxidativa, o principal objetivo foi verificar a atividade catalítica destes compostos neste sistema catalítico.

I.8.1. Oxidação do tolueno

A oxidação do tolueno resulta na formação de vários compostos como o álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico por oxidação do grupo alquilo, e em cresóis (isômeros *o*-, *m*-, *p*-) por oxidação do anel aromático. Estes produtos de oxidação têm bastantes e diferenciadas aplicações a nível industrial.⁶⁷

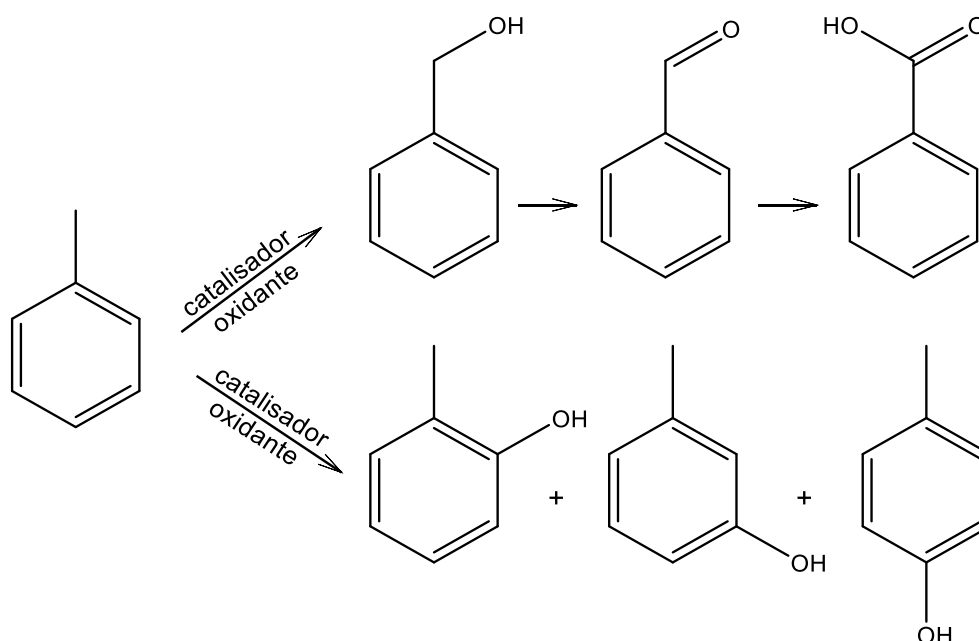


Figura I.13 - Oxidação do tolueno a álcool benzílico, benzaldeído, ácido benzóico e cresóis.

O álcool benzílico na indústria têxtil é usado como auxiliar no tingimento de lã, poliamidas e poliésteres. Na indústria farmacêutica como anestésico local e, devido ao seu efeito microbicida, como ingrediente de pomadas. Este álcool também é empregue na separação por destilação extrativa de *m*- e *p*-cresol. Relativamente ao ácido benzóico é maioritariamente

utilizado na produção de fenol, sendo também aplicado como intermediário nas indústrias de fragrâncias, farmacêutica e cosmética. Os cresóis são utilizados nas indústrias farmacêutica, de fragrâncias, alimentar, agroquímica, entre outras. Em termos de quantidade o benzaldeído é a segunda molécula aromática mais importante (a seguir à vanilina) com diversas aplicações comerciais. É utilizado como intermediário nas indústrias farmacêutica, alimentar e cosmética.^{42,64,68}

Nestas últimas décadas têm sido reportados diversos estudos sobre a oxidação catalítica do tolueno sendo enunciados alguns dos resultados divulgados. Augugliaro *et al.* reportaram estudos da oxidação fotocatalítica do tolueno no estado gasoso com anatase (TiO₂) como catalisador e tendo obtido como melhor rendimento cerca de 20% de conversão de tolueno em benzaldeído.⁶⁹ Em 2005, Brutchey *et al.* revelaram que obtiveram em reações de oxidação hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP), em fase líquida uma conversão máxima de tolueno de aproximadamente 8% e 64% de seletividade para o benzaldeído usando como catalisador heterogêneo CoSBA-15.⁷⁰ Posteriormente, Rao *et al.* divulgaram resultados referentes a esta reação de oxidação em condições suaves (temperatura ambiente, 1 atm e TBHP) utilizando um catalisador de polioxometalato substituído com vanádio e obteve 22% de rendimento e 76% de seletividade.^{71,72} Em 2010, Leod *et al.* fizeram estudos de catálise homogênea com o complexo [Mn(salen)] (salen=bis(3,5-di-*terc*-butil-salicilideno)-1,2-ciclo-hexano-diamina) em condições consideradas verdes (temperatura ambiente e TBHP) tendo obtido 7% de conversão do tolueno em que 90% desse valor era referente ao benzaldeído.⁷³ Mais recentemente, Silva *et al.* divulgaram um estudo feito com diferentes complexos de ferro(III) em condições suaves (50 °C e H₂O₂) e chegou a obter 31% de conversão do tolueno com o [Fe(BMPA)Cl₃] (BMPA=bis(2-piridil-metil)amina), mas apenas com 31% de seletividade para o produto maioritário, o benzaldeído.⁷⁴

1.8.2. Oxidação do álcool benzílico

A reação de oxidação do álcool benzílico resulta na formação do aldeído e do ácido correspondente, benzaldeído e ácido benzóico. Como mencionado no 1.8.1. estes produtos têm diversas aplicações, sendo o produto de maior interesse industrial o benzaldeído.⁶⁸

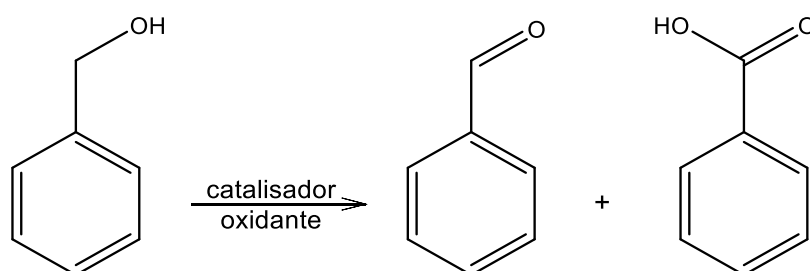


Figura I.14 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, ácido benzóico.

Nos últimos anos têm sido divulgados estudos da reação de oxidação deste álcool primário com diferentes catalisadores, sendo enunciados alguns dos resultados. Em 1998, Zauche *et al.* reportaram resultados da oxidação peroxidativa do álcool benzílico com o metiltrioxorênio (MTO, CH_3ReO_3) em condições suaves (40 °C e H_2O_2), sendo que o melhor rendimento que obtiveram foi 54%, com ca. 74% de seletividade ao benzaldeído ao fim de 24 horas de reação.⁷⁵ Posteriormente, Mahmudov *et al.* divulgaram resultados da oxidação peroxidativa do álcool benzílico em micro-ondas com ausência de solvente e de aditivos, sendo que o melhor resultado que obtiveram foi com o complexo de $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HL}^{1a})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{HL}^{1a} = 2(\text{SO}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})\text{N}=\text{C}(\text{CN})(\text{CONH}_2)$), ca. 24% de benzaldeído.⁷⁶ Em 2017, Martins *et al.* revelaram estudos da reação de oxidação do álcool benzílico em micro-ondas com nanopartículas de ouro suportadas em diferentes óxidos metálicos sendo que o melhor rendimento que obtiveram foi com o Fe_2O_3 como suporte ca. 83%, com seletividade de 99,9% ao benzaldeído.⁷⁷ Mais recentemente, Kurbah *et al.* fizeram diversos estudos para a reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico e verificaram a atividade catalítica de complexos heterobimetálicos de sódio-dioxovanádio(V), sendo que o melhor rendimento que obtiveram foi 89% utilizando como condições reacionais 70 °C, acetonitrilo como solvente e H_2O_2 15% como oxidante.⁷⁸

1.8.3. Dessulfurização oxidativa de diesel

A presença de compostos de enxofre nos combustíveis fósseis é reconhecida como a principal fonte de emissão de SO_x , que contribui para a poluição atmosférica. Nos últimos anos a concentração de enxofre existente nos combustíveis tem sofrido diversas revisões situando-se o limite máximo permitido atualmente nos 10 ppm. Daí a importância do desenvolvimento de novas tecnologias de remoção deste tipo de compostos. Atualmente a hidrodessulfurização (HDS) é a tecnologia utilizada a nível mundial, pois esta é altamente eficaz na remoção de compostos de enxofre alifáticos e acíclicos. No entanto, no que diz respeito à remoção de compostos de enxofre aromáticos esta tecnologia necessita de elevadas quantidades de H_2 , bem como temperaturas e pressões elevadas. Estas condições severas fazem com que este processo seja bastante dispendioso sendo necessário procurar alternativas.^{79,80}

A dessulfurização oxidativa (ODS) tem sido apresentada como um processo alternativo bastante promissor face à hidrodessulfurização, uma vez que, opera em condições suaves, temperatura ambiente e pressão atmosférica. Neste processo os compostos de enxofre são oxidados aos sulfóxidos e sulfonas correspondentes (Figura 1.15) podendo estes posteriormente serem removidos por extração ou adsorção. O oxidante mais comum neste tipo de processo é o H_2O_2 sendo por isso uma técnica amiga do ambiente.⁸⁰

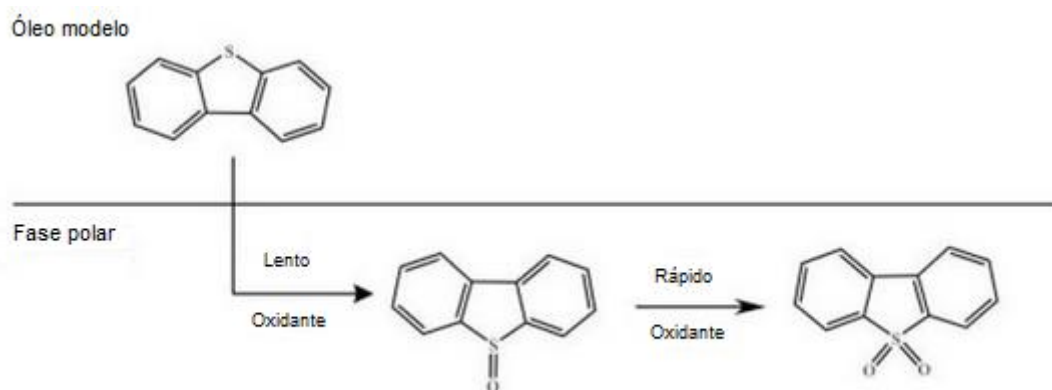


Figura I.15 - Reação de dessulfurização oxidativa com extração do dibenzotiofeno.⁸¹

Diversos estudos catalíticos têm sido reportados sobre a dessulfurização oxidativa nos últimos anos, muito devido à necessidade de encontrar alternativa à hidrodessulfurização. Vão ser enunciados alguns casos de sucesso desta reação. Em 2010, Wang *et al.* reportaram diferentes estudos da reação de ODS, o catalisador que apresentou melhores resultados de dessulfurização foi o $H_3PW_6Mo_6O_{40}$, sendo que Wang obteve ca. 99,8% de dessulfurização ao fim de 1 hora de reação a 60 °C para um óleo modelo com 500 ppm de enxofre.⁸⁰ Em 2017, Mirante *et al.* analisaram a atividade catalítica do $(PW_{11}Ti)_2OH$ em catálise homogênea e heterogênea [imobilizado em TM-SBA-15 (SBA-15 funcionalizado com trimetilamônio)] e para os dois catalisadores obtiveram dessulfurização total do óleo modelo (2350 ppm de enxofre).⁸² Nesse mesmo ano, Ribeiro *et al.* estudaram a atividade catalítica do $Eu(PW_{11}O_{39})_2$ imobilizado em aptesSBA-15, com e sem solvente, e os resultados que obtiveram foram idênticos quer em sistema bifásico quer na ausência de solvente, pois ambos tiveram dessulfurizações superiores a 90%.⁸³ Recentemente, Julião *et al.* divulgaram diferentes estudos em catálise homogênea com o composto ativo de Venturello (PW_4) e em catálise heterogênea com o mesmo imobilizado em SBA-15 funcionalizado com propiltrimetilamônio (TMA-SBA-15) e nos dois casos obtiveram dessulfurização completa do óleo modelo (1500 ppm de enxofre), estes dois catalisadores ainda foram testados num gasóleo real não tratado fornecido pela Galp, com 2300 ppm de compostos de enxofre aromáticos e alifáticos (derivados de benzotiofeno e dibenzotiofeno), tendo o catalisador homogêneo obtido o melhor valor ca. 89% de dessulfurização ao fim de 2 horas de reação.⁸⁴

II. SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE COMPLEXOS ESCORPIONATOS DE Fe(II) E V(III)

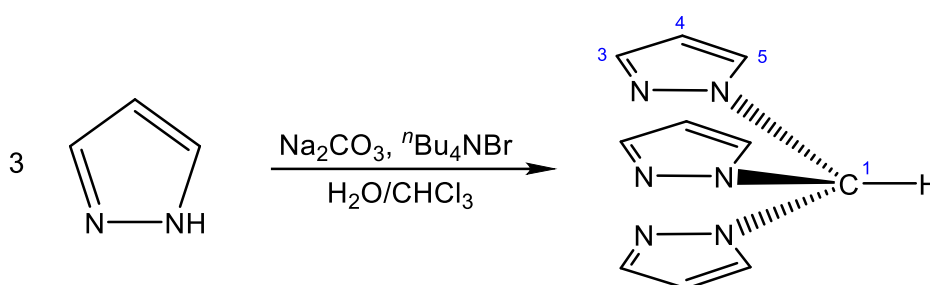
II.1. Preâmbulo

Este capítulo refere-se às sínteses dos compostos utilizados neste trabalho (ligandos, respectivos complexos e imobilização destes), bem como às suas caracterizações nomeadamente por métodos espectroscópicos como a ressonância magnética nuclear (protão e carbono) [^1H e ^{13}C RMN] e a espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FT-IR).

II.2. Síntese e caracterização de ligandos

II.2.1. Hidrotris(1-pirazolil)metano, HC(pz)₃

A síntese e caracterização de HC(pz)₃ encontra-se descrita na literatura.¹⁴ O hidrotris(1-pirazolil)metano obtém-se a partir de uma mistura de pirazole com carbonato de sódio, brometo de tetrabutilamónio, água e clorofórmio em refluxo durante 72 horas.



Esquema II.1 - Síntese do hidrotris(1-pirazolil)metano, HC(pz)₃.

O hidrotris(1-pirazolil)metano foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (^1H RMN). Os espectros de ^1H RMN foram obtidos em acetona deuterada (acetona- d_6) e os dados obtidos são apresentados na tabela seguinte.

Tabela II.1 - Dados de ^1H RMN para o hidrotris(1-pirazolil)metano em acetona- d_6 .

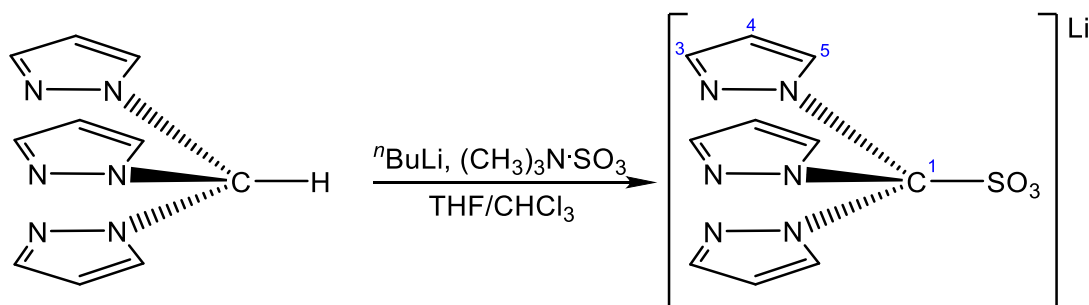
δ (ppm)	Integração	Atribuição
8,74 (s)	1	H(1), HC(pz) ₃
7,86 (d)	3	H(3), HC(pz) ₃
7,63 (d)	3	H(5), HC(pz) ₃
6,40 (dd)	3	H(4), HC(pz) ₃

s = singletto; d = dupletto; dd = dupletto de dupletto.

Os valores de desvio químico obtidos estão concordantes com os reportados na literatura,¹⁴ confirmando assim a estrutura do composto pretendido.

II.2.2. Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, Li[Tpms]

A síntese e caracterização do tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, Li[SO₃C(pz)₃] Li[Tpms], encontra-se descrito na literatura.⁷ Este homoescorpionato é obtido a partir da funcionalização do hidrottris(1-pirazolil)metano com *n*-butillítio e o complexo de trimetilamina com trióxido de enxofre em tetrahidrofurano.



Esquema II.2 - Síntese do tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, Li[SO₃C(pz)₃] Li[Tpms].

O Li[Tpms] foi caracterizado por ¹H e ¹³C RMN e os espectros foram obtidos em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆). Os dados obtidos referentes ao espectro de ressonância magnética nuclear de próton encontram-se na tabela seguinte.

Tabela II.2 - Dados de ¹H RMN para o tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio em DMSO-*d*₆.

δ (ppm)	Integração	Atribuição
8,12 (d)	3	H(3) ou H(5), SO ₃ C(pz) ₃
7,39 (d)	3	H(3) ou H(5), SO ₃ C(pz) ₃
6,32 (dd)	3	H(4), SO ₃ C(pz) ₃

d= duplete; dd= duplete de duplete.

Os valores obtidos do espectro ¹³C RMN em DMSO-*d*₆ são apresentados na tabela seguinte.

Tabela II.3 - Dados do espectro ¹³C RMN para o LiTpms em DMSO-*d*₆.

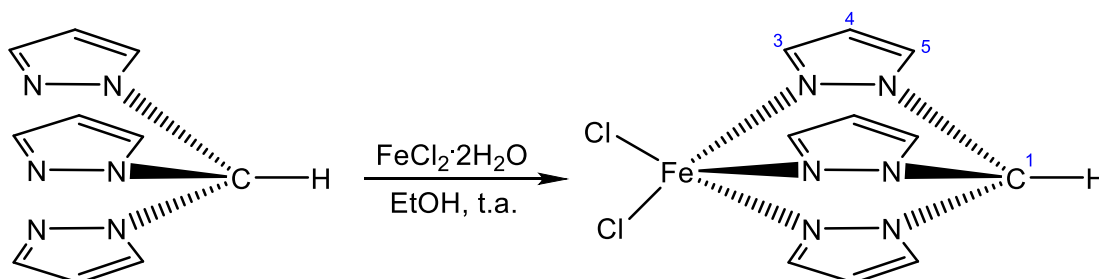
δ (ppm)	Atribuição
138,30	C(3), SO ₃ C(pz) ₃
132,25	C(5), SO ₃ C(pz) ₃
105,80	C(4), SO ₃ C(pz) ₃
96,34	C(1), SO ₃ C(pz) ₃

Os valores obtidos tanto para o RMN de próton como de carbono estão concordantes com os de literatura⁷ sendo possível dizer que foi obtido o composto desejado.

II.3. Síntese e caracterização de complexos

II.3.1. Diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II), $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$

A síntese e caracterização do complexo de ferro(II) $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ encontra-se descrita na literatura.¹⁹ A síntese deste composto é feita por adição de uma solução de hidrottris(1-pirazolil)metano em etanol a uma solução de cloreto de ferro(II) dihidratado em etanol à temperatura ambiente.



Esquema II.3 - Síntese do diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II), $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$.

A sua caracterização foi feita por ^1H , ^{13}C RMN e por FT-IR. Os espectros de ^1H e ^{13}C foram obtidos em água deuterada (D_2O) e os dados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela II.4 - Dados de ^1H RMN para o diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II) em D_2O .

δ (ppm)	Integração	Atribuição
9,09 (s)	1	H(1), $\text{HC}(\text{pz})_3$
8,36 (s, l)	3	H(3) ou H(5), $\text{HC}(\text{pz})_3$
7,59 (s, l)	3	H(4), $\text{HC}(\text{pz})_3$
6,83 (s, l)	3	H(5) ou H(3), $\text{HC}(\text{pz})_3$

s= singleto; l= largo

Os valores obtidos do espectro ^{13}C RMN em D_2O são apresentados na tabela seguinte.

Tabela II.5 - Dados de ^{13}C RMN para o diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II) em D_2O .

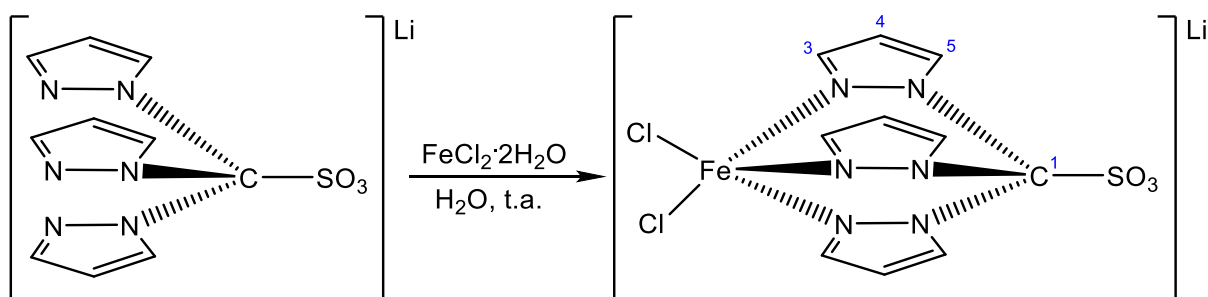
δ (ppm)	Atribuição
158,04	C(3), $\text{HC}(\text{pz})_3$
141,51	C(5), $\text{HC}(\text{pz})_3$
113,20	C(4), $\text{HC}(\text{pz})_3$
73,34	C(1), $\text{HC}(\text{pz})_3$

Os valores obtidos tanto para o RMN de próton como de carbono estão concordantes com os de literatura¹⁹ sendo assim possível afirmar que foi obtido o composto desejado.

Relativamente ao FT-IR, este composto apresenta uma banda de extensão a 3136 cm^{-1} referente à ligação CH do protão metino, foi ainda possível identificar as bandas referentes às ligações C=C e C=N dos anéis pirazolilo (1654 e 1518 cm^{-1} , respetivamente), bem como as bandas referentes às ligações Fe-Cl a 353 e 325 cm^{-1} .

II.3.2. Diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio, $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$

A síntese e caracterização do complexo de ferro(II) $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ encontra-se descrito na literatura.¹⁹ Este complexo é obtido através da adição de uma solução aquosa com tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio a uma solução aquosa de cloreto de ferro dihidratado à temperatura ambiente.



Esquema II.4 - Síntese do diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio, $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$.

Este complexo foi caracterizado por ^1H RMN e por FT-IR. O espectro ^1H RMN foi obtido em dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$) e os dados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela II.6 - Dados de ^1H RMN do diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio em $\text{DMSO}-d_6$.

δ (ppm)	Integração	Atribuição
8,10 (s, l)	3	H(5), $\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3$
7,37 (s, l)	3	H(4), $\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3$
6,29 (s, l)	3	H(3), $\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3$

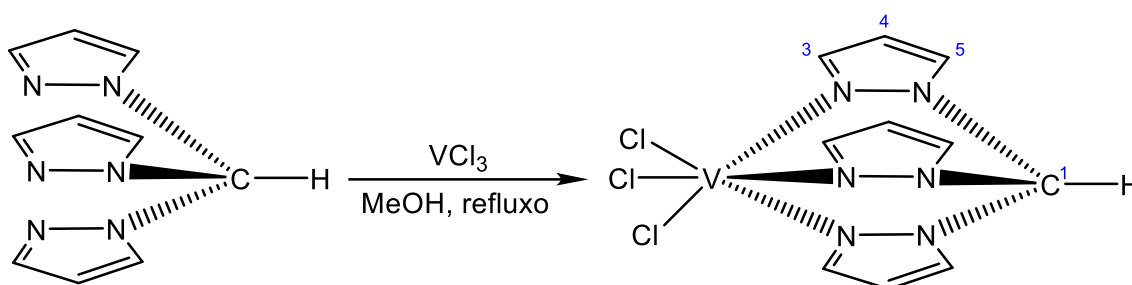
s= singleto; l= largo

Em relação ao FT-IR, foram possíveis de identificar as bandas correspondentes às ligações C=C e C=N com 1635 e 1514 cm^{-1} dos anéis pirazolilo, respetivamente. É possível ainda identificar as bandas referentes às ligações S=O e S-C do grupo sulfonato aos 1064 e 623 cm^{-1} , respetivamente. Em relação às ligações referentes ao metal foram identificadas bandas a 387 e 374 cm^{-1} correspondentes às ligações Fe-Cl.

Os valores obtidos foram semelhantes aos da literatura o que permite concluir que temos o composto pretendido.

II.3.3. Triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III), $[VCl_3\{HC(pz)_3\}]$

A síntese e caracterização do triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III) $[VCl_3\{HC(pz)_3\}]$ encontra-se descrito na literatura.¹⁹ Sendo este complexo obtido pela adição de uma solução de metanol com hidrotris(1-pirazolil)metano a uma solução de metanol com cloreto de vanádio e mantida agitação sob refluxo durante ca. 18 horas.



Esquema II.5 - Síntese do triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III), $[VCl_3\{HC(pz)_3\}]$.

A caracterização deste complexo foi feita por 1H , ^{13}C RMN e por FT-IR. Para análise por ressonância magnética nuclear dissolveu-se o composto em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6), tendo obtido os valores da tabela seguinte.

Tabela II.7 - Dados de 1H RMN do triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III) em DMSO- d_6 .

δ (ppm)	Integração	Atribuição
8,96 (s)	1	H(1), HC(pz) ₃
7,89 (d)	3	H(3) ou H(5), HC(pz) ₃
7,66 (d)	3	H(4), HC(pz) ₃
6,41 (dd)	3	H(5) ou H(3), HC(pz) ₃

s = singleto; d = duplete; dd = duplete de duplete.

Tabela II.8 - Dados de ^{13}C RMN do triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III) em DMSO- d_6 .

δ (ppm)	Atribuição
141,08	C(4), HC(pz) ₃
130,28	C(3) ou C(5), HC(pz) ₃
107,06	C(5) ou C(3), HC(pz) ₃
81,64	C(1), HC(pz) ₃

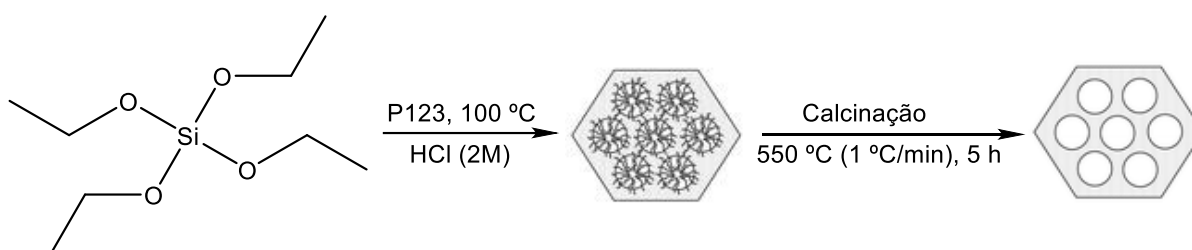
Os valores obtidos pelo ^1H e ^{13}C RMN apresentam-se como descritos na literatura o que permite concluir que o complexo sintetizado está de acordo com a referência.¹⁹

Relativamente ao FT-IR foram obtidos valores de número de onda para a ligação C-H do próton metino com uma banda de extensão aos 3122 cm^{-1} e para as ligações C=C e C=N dos anéis pirazolilo aos 1636 e 1514 cm^{-1} , respetivamente. Foi também possível identificar as bandas referentes às ligações V-Cl a 385 , 350 e 322 cm^{-1} .

II.4. Síntese e caracterização do material poroso

II.4.1. SBA-15

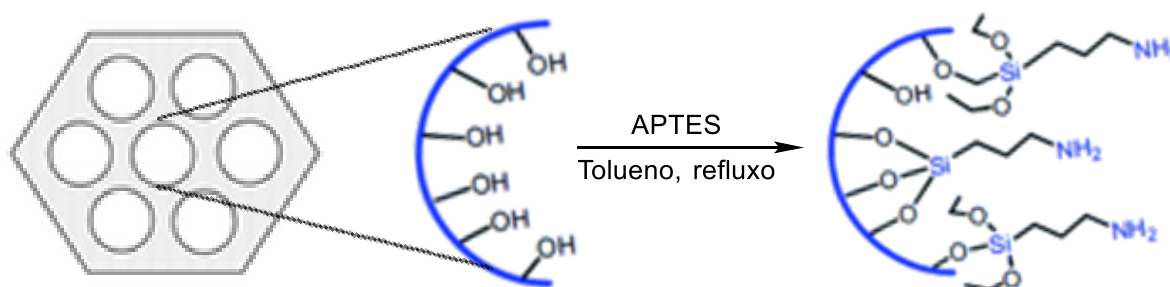
A síntese e caracterização do SBA-15 está descrita na literatura,⁴⁰ sendo este obtido em meio ácido (solução aquosa de HCl), utilizando um copolímero tribloco *Pluronic* P123 e uma fonte de sílica. Numa fase final, o material é sujeito a um tratamento térmico (calcinação) para remover o *template*.



Esquema II.6 - Síntese do SBA-15.

II.4.1.1. Funcionalização do SBA-15

A sílica mesoporosa funcionalizada, aptesSBA-15, é obtida por reação do SBA-15 com 3-aminopropiltrietoxissilano usando tolueno como solvente sob atmosfera inerte e em refluxo durante um dia.⁴⁰ Este material funcionalizado foi caracterizado por FT-IR.



Esquema II.7 - Síntese do aptesSBA-15.

II.5. Imobilização dos complexos escorpionatos de Fe(II) e V(III)

A imobilização foi feita de acordo com o descrito na literatura.^{38,84} Dissolveu-se cada complexo em acetonitrilo e adicionou-se o material funcionalizado (aptesSBA-15) deixando sob agitação durante 96 horas. A caracterização dos complexos imobilizados foi feita por FT-IR ATR (reflexão total atenuada) e por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplada indutivamente (ICP) de forma a quantificar a massa de metal presente em cada catalisador heterogeneizado.

Pela Figura II.1 constata-se que a banda referente à ligação C-N do aptes (1200-1000 cm^{-1}) não se observa devido à sobreposição com as bandas Si-O-Si (1130-1000 cm^{-1}) e Si-CH₂-R (1250-1200 cm^{-1}) do material mesoporoso (SBA-15).⁴⁰ Nos espectros dos complexos imobilizados destacam-se as bandas características do aptesSBA-15.

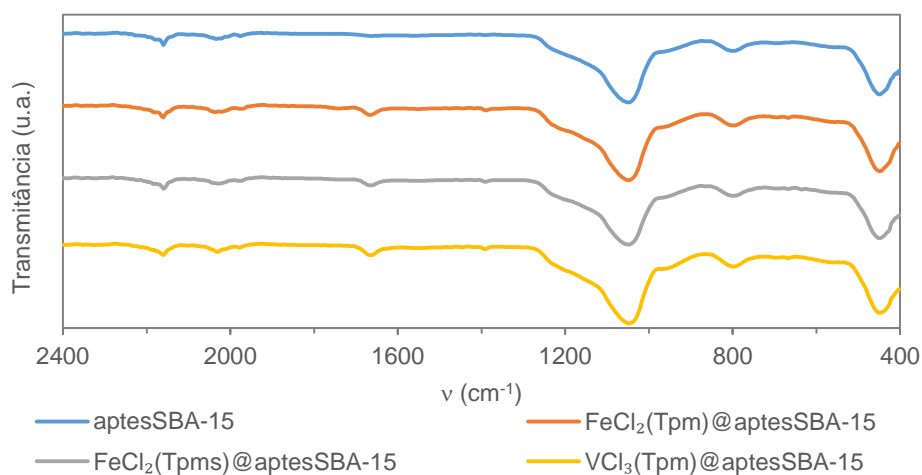


Figura II.1 - Comparação dos espectros de FT-IR ATR do material funcionalizado (aptesSBA-15) com os diferentes catalisadores imobilizados.

Para além das bandas do material funcionalizado, os espectros dos complexos imobilizados apresentam uma banda aos 1660 cm^{-1} possivelmente correspondente à C=C dos anéis pirazolilo visível na Figura II.2.

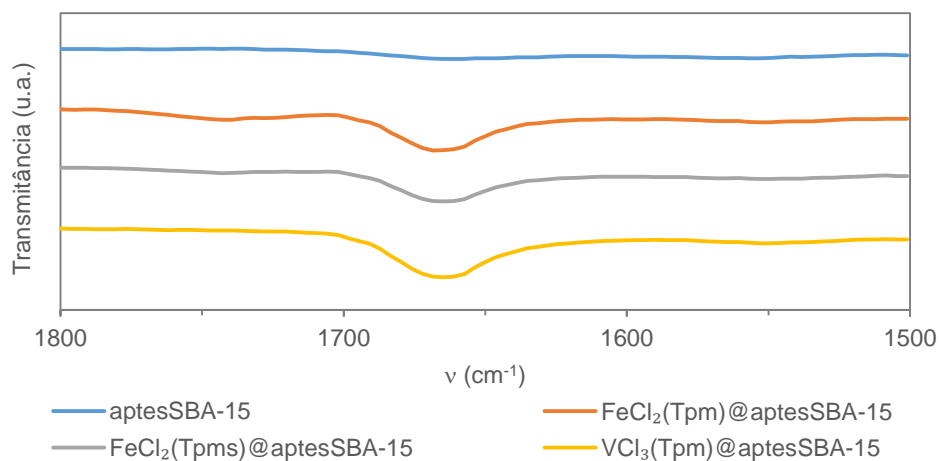


Figura II.2 - Comparação dos espectros de FT-IR ATR do material funcionalizado com os catalisadores imobilizados.

Tabela II.9 - Quantidade mássica dos metais nos diferentes complexos imobilizados.

Designação dos catalisadores heterogeneizados	Quantidade de metal determinada por ICP(% mássica)
FeCl ₂ (Tpm)@aptesSBA-15	0,26
FeCl ₂ (Tpms)@aptesSBA-15	0,23
VCl ₃ (Tpm)@aptesSBA-15	0,20

III. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

III.1. Preâmbulo

Neste capítulo apresentam-se as aplicações dos complexos sintetizados anteriormente. Sendo estes testados como catalisadores em reações de oxidação, nomeadamente do tolueno e do álcool benzílico, bem como na reação de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo.

III.2. Reações de oxidação

III.2.1. Oxidação do tolueno

A partir da oxidação do tolueno é possível obter diversos produtos de valor acrescentado, tais como o álcool benzílico e o benzaldeído. De modo a otimizar a oxidação do tolueno com os complexos escorpionatos de carbono em estudo, são efetuadas variações em alguns parâmetros da reação como a temperatura, a quantidade de catalisador, tipo (TBHP e H_2O_2) e quantidade de oxidante e o efeito do ácido nítrico como aditivo.

Efeito da temperatura

Para este estudo são realizados ensaios à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$), 50, 80 e 100 $^\circ\text{C}$ (Tabela III.1).

Numa primeira abordagem mais detalhada sobre o que acontece em relação a cada produto pela variação de temperatura por observação da Tabela III.1, verifica-se que a 50 $^\circ\text{C}$ existe uma preferência pela oxidação do anel aromático pois comparando com as outras temperaturas, a reação realizada a esta temperatura resulta num maior rendimento dos isómeros de cresol, para os diferentes catalisadores. Observa-se ainda, que um aumento da temperatura leva a uma maior extensão da oxidação do grupo alquilo do tolueno, sendo verificado um aumento progressivo no rendimento do álcool benzílico e do benzaldeído. Comportamento observado anteriormente por Liu *et al.*⁸⁵

Tabela III.1 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno.^a

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Rendimento (%) ^b					Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e	
			Álcool Benzílico	Benzal- deído	<i>o</i> -Cresol	<i>m</i> -Cresol	<i>p</i> -Cresol				Total ^c
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	t.a.	0,3	0,9	1,9	1,1	0,8	5	17	25	1
2		50	0,7	1,5	2,9	2,0	0,9	8	19	40	2
3		80	1,3	3,7	0,8	0,7	0,2	7	55	33	1
4		100	1,4	4,9	0,5	0,5	0,1	7	66	37	2
5	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	t.a.	0,1	0,3	0,5	0,3	0,2	1	21	7	<1
6		50	0,4	1,2	0,7	0,6	0,2	3	39	16	1
7		80	0,5	1,8	0,2	0,2	0,1	3	65	13	1
8		100	1,1	5,6	0,3	0,4	0,1	7	76	37	2
9	[VCl ₃ (Tpm)]	t.a.	0,2	0,6	0,4	0,4	0,1	2	37	9	<1
10		50	0,4	1,9	0,9	0,8	0,2	4	45	21	1
11		80	0,6	3,1	0,5	0,4	0,1	5	65	24	1
12		100	1,0	3,8	0,5	0,3	0,1	6	68	28	1

^a condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 24 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados;

^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Num âmbito geral, observa-se pela Figura III.1 que temperaturas mais elevadas conduzem a valores superiores de conversão do tolueno. Sendo que para os complexos $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ e $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ as conversões a 80 °C e a 100 °C são praticamente constantes 7 e 6%, respetivamente. Já para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ este atinge o maior rendimento aos 100 °C (ca. 7%). De referir também que os rendimentos obtidos são muito baixos, tendo o valor máximo de ca. 8% sido obtido na presença de $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ e aos 50 °C.

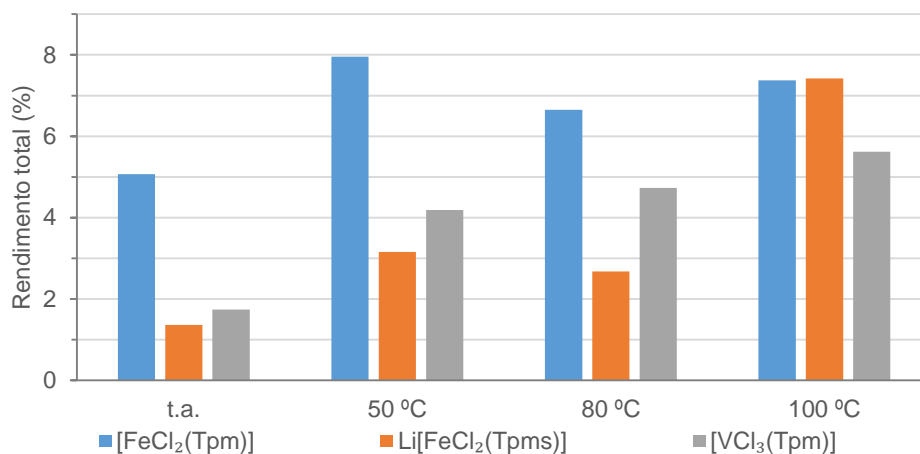


Figura III.1 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno, ao fim de 24 horas.

Relativamente à seletividade para o benzaldeído observa-se que esta aumenta com a temperatura devido à inibição da formação dos isómeros de cresol atingindo um máximo de seletividade de aproximadamente 75% para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ aos 100 °C. Pela Figura III.2 observa-se que o aumento da temperatura resulta num crescimento acentuado da seletividade sendo os melhores valores obtidos a 100 °C.

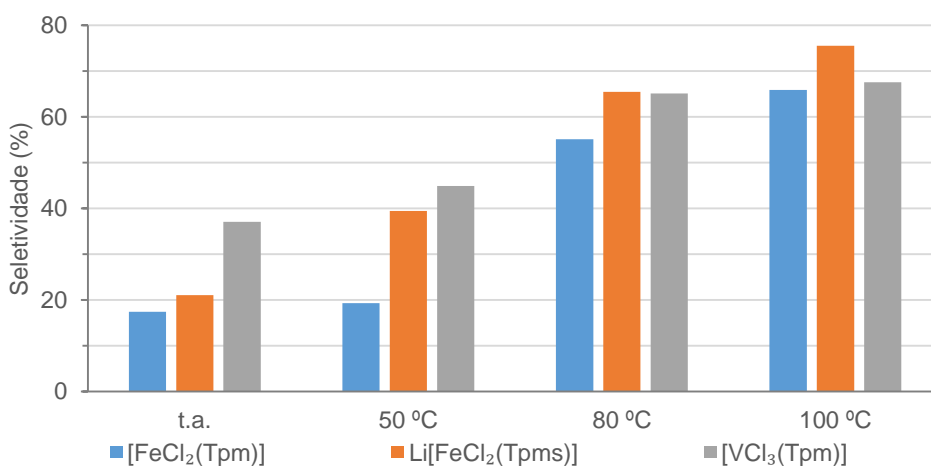


Figura III.2 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno, ao fim de 24 horas.

Os próximos estudos são efetuados às temperaturas de 50 e 80 °C para verificar a influência nos rendimentos relativamente aos cresóis e ao benzaldeído sendo estes os produtos predominantes em cada uma destas temperaturas.

Efeito da quantidade de catalisador

Para este estudo são realizados ensaios com 5, 10 e 20 μmol de entre os diferentes catalisadores, a 50 e a 80 °C, respectivamente (Tabela III.2).

Relativamente ao rendimento total, é possível observar (Tabela III.2) que para a mesma quantidade de complexo de ferro, o efeito da temperatura não é relevante, ou seja, a conversão é independente da temperatura. Já para o complexo de vanádio os rendimentos obtidos a 80 °C aumentam com a quantidade de catalisador utilizada na reação. Em relação à seletividade, este estudo veio confirmar o comportamento anteriormente descrito, isto é, aos 80 °C a seletividade para o benzaldeído é sempre superior independentemente da quantidade de catalisador.

Uma vez que os ensaios realizados a 80 °C apresentam valores mais elevados de conversão do tolueno na presença de $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ e maiores seletividades para todos os complexos, analisa-se mais pormenorizadamente o efeito da quantidade de catalisador para esta temperatura.

Tabela III.2 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno.^a

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Catalisador (μmol)	Rendimento (%) ^b					Total ^c	Seletividade		TOF (h ⁻¹) ^e
				Álcool Benzílico	Benzaldeído	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol		Benzaldeído (%)	TON ^d	
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	50	5	1,0	2,2	3,4	2,2	1,1	10	23	98	4
2			10	0,7	1,5	2,9	2,0	0,9	8	19	40	2
3			20	0,3	0,7	0,6	0,3	0,2	2	33	6	<1
4		80	5	1,1	4,7	0,9	1,2	0,2	8	58	82	3
5			10	1,3	3,7	0,8	0,7	0,2	7	55	33	1
6			20	0,3	0,6	0,4	0,2	0,1	2	40	4	<1
7	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	50	5	1,1	2,7	2,8	2,1	0,8	10	28	96	4
8			10	0,4	1,2	0,7	0,6	0,2	3	39	16	1
9			20	1,2	4,0	1,0	1,5	0,3	8	50	20	1
10		80	5	1,0	5,5	2,0	1,3	0,6	10	53	104	4
11			10	1,4	5,5	0,4	0,7	0,1	8	68	41	2
12			20	1,5	5,0	0,3	0,4	0,1	7	68	18	1
13	[VCl ₃ (Tpm)]	50	5	0,1	0,7	0,3	0,3	0,1	1	45	15	1
14			10	0,4	1,9	0,9	0,8	0,2	4	45	21	1
15			20	0,1	0,4	0,2	0,1	0,0	1	52	2	<1
16		80	5	1,1	4,2	0,9	0,7	0,2	7	59	70	3
17			10	0,6	3,1	0,5	0,4	0,1	5	65	24	1
18			20	1,0	4,1	0,8	0,5	0,2	7	62	16	1

^a condições reacionais: tolueno (531 μL, 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 μL, 10 mmol, 2 eq.) e acetonitrilo (3 mL) durante 24 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela Figura III.3. verifica-se que para os diferentes catalisadores o rendimento é máximo para a quantidade 5 μmol . De notar que é atingido um novo máximo de conversão total de tolueno cerca de 10% para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ para essa quantidade de catalisador. No caso dos complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ é possível observar uma inibição na atividade quando são utilizadas quantidades superiores (20 μmol), sendo esta mais acentuada para $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$.

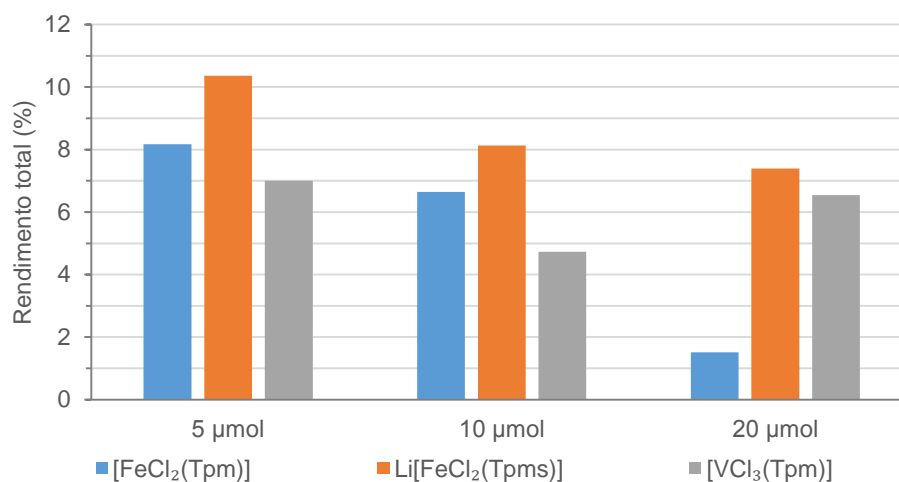


Figura III.3 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

A variação da quantidade de catalisador não tem influência significativa em relação à seletividade do benzaldeído sendo que os valores obtidos variam entre os 55 e os 65%. A quantidade de 10 μmol de catalisador é a que apresenta melhores valores de seletividade.

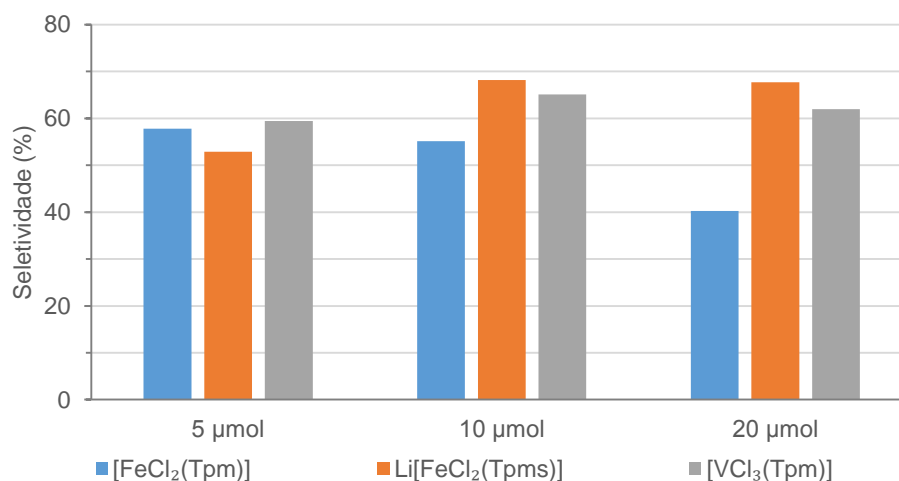


Figura III.4 - Influência da quantidade de catalisador na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Efeito do tipo de oxidante

Para este estudo são efetuados ensaios com soluções aquosas de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) a 30 e a 50% e de hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) a 70% para os diferentes complexos a 50 e 80 °C (Tabela III.3).

Pela Tabela III.3 observa-se que os ensaios com o TBHP apresentam sempre maiores seletividades relativamente ao benzaldeído, pois com este oxidante não se verifica a formação de muitos subprodutos havendo inibição na formação de produtos provenientes da oxidação do anel aromático independentemente da reação ocorrer a 50 ou 80 °C. Verifica-se também que para todos os ensaios o oxidante mais eficiente relativamente à conversão do tolueno foi o peróxido de hidrogénio a 50%.

Tabela III.3 - Influência dos tipos de oxidante no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno.^a

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Oxidante	Rendimento (%) ^b					Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e	
				Álcool Benzílico	Benzaldeído	<i>o</i> -Cresol	<i>m</i> -Cresol	<i>p</i> -Cresol				Total ^c
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	50	H ₂ O ₂ 30%	0,7	1,5	2,9	2,0	0,9	8	19	40	2
2			H ₂ O ₂ 50%	1,4	3,3	2,0	1,7	0,6	9	37	44	2
3			TBHP 70%	0,8	2,0	0,0	0,0	0,0	3	71	14	1
4		80	H ₂ O ₂ 30%	1,3	3,7	0,8	0,7	0,2	7	55	33	1
5			H ₂ O ₂ 50%	1,6	3,7	1,0	0,8	0,2	7	51	36	2
6			TBHP 70%	1,7	4,6	0,0	0,0	0,0	6	73	31	1
7	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	50	H ₂ O ₂ 30%	0,4	1,2	0,7	0,6	0,2	3	39	16	1
8			H ₂ O ₂ 50%	0,9	2,7	2,1	1,6	0,9	8	33	41	2
9			TBHP 70%	1,2	3,8	0,0	0,0	0,0	5	76	25	1
10		80	H ₂ O ₂ 30%	0,5	1,8	0,2	0,2	0,1	3	65	13	1
11			H ₂ O ₂ 50%	0,7	2,8	0,7	0,5	0,2	5	58	25	1
12			TBHP 70%	1,3	3,1	0,0	0,1	0,0	5	68	23	1
13	[VCl ₃ (Tpm)]	50	H ₂ O ₂ 30%	0,4	1,9	0,9	0,8	0,2	4	45	21	1
14			H ₂ O ₂ 50%	1,0	2,6	0,8	0,6	0,2	5	50	26	1
15			TBHP 70%	0,7	2,4	0,0	0,0	0,1	3	75	16	1
16		80	H ₂ O ₂ 30%	0,6	3,1	0,5	0,4	0,1	5	65	24	1
17			H ₂ O ₂ 50%	1,6	3,6	1,0	0,6	0,2	7	52	35	1
18			TBHP 70%	2,0	3,2	0,0	0,0	0,0	5	62	26	1

^a condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), oxidante (10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 24 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d Turnover number = moles de produto por mole de catalisador; ^e Turnover frequency = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela Figura III.5 observa-se que o H₂O₂ 50% é o oxidante que apresenta maior rendimento para os três catalisadores. Sendo que para os complexos [FeCl₂(Tpm)] e [VCl₃(Tpm)] é atingida uma conversão de ca. 7% e para o Li[FeCl₂(Tpms)] aproximadamente de 5%.

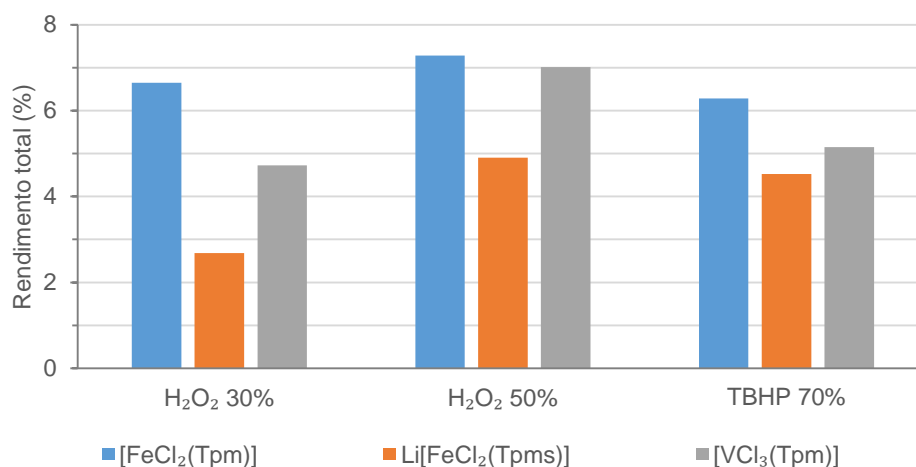


Figura III.5 - Influência do oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

À temperatura de 80 °C e na presença dos oxidantes TBHP e H₂O₂ 30% a reação é seletiva para o benzaldeído na presença de Li[FeCl₂(Tpms)] e [VCl₃(Tpm)] (na ordem dos 65% para ambos os catalisadores). Já na presença do complexo de ferro(II) com o ligando hidrotris(1-pirazolil)metano existem diferenças significativas (ca. 20%) em relação a estes dois oxidantes, sendo o TBHP o que origina melhor seletividade 73% (Figura III.6)

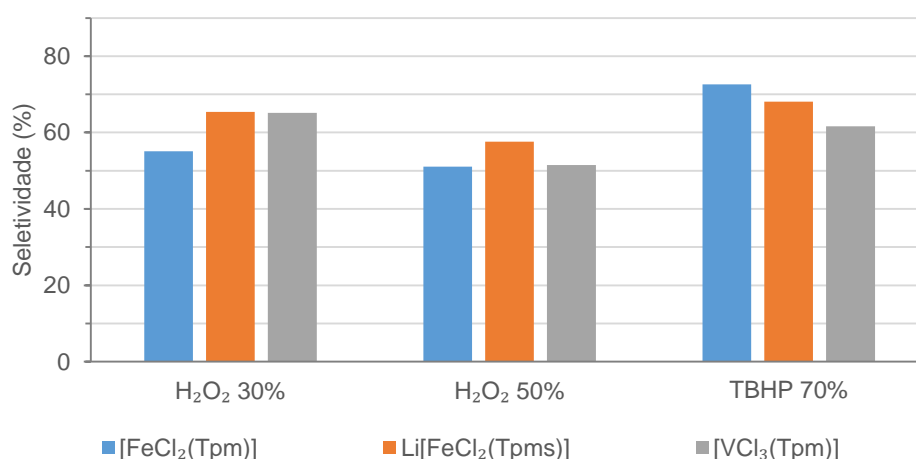


Figura III.6 - Influência do oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Efeito da quantidade de oxidante

Para este estudo são efetuados ensaios catalíticos com 5, 10 e 15 mmol de H₂O₂ 30% e para as temperaturas 50 e 80 °C, respectivamente (Tabela III.4).

Tabela III.4 - Influência da quantidade de H₂O₂ 30% no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno.^a

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	nH ₂ O ₂ 30% /ntolueno	Rendimento (%) ^b						Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
				Álcool Benzílico	Benzaldeído	<i>o</i> -Cresol	<i>m</i> -Cresol	<i>p</i> -Cresol	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	50	1	0,5	1,3	1,1	0,8	0,3	4	33	20	1
2			2	0,7	1,5	2,9	2,0	0,9	8	19	40	2
3			3	0,9	2,0	2,5	1,6	0,8	8	26	38	2
4		80	1	1,3	3,2	1,2	0,9	0,3	7	47	34	1
5			2	1,3	3,7	0,8	0,7	0,2	7	55	33	1
6			3	1,4	5,7	0,4	0,6	0,1	8	69	41	2
7	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	50	1	0,5	1,7	1,3	1,0	0,5	5	34	25	1
8			2	0,4	1,2	0,7	0,6	0,2	3	39	16	1
9			3	1,1	2,5	3,9	2,6	1,3	11	22	57	2
10		80	1	0,6	2,1	0,3	0,4	0,1	3	60	17	1
11			2	0,5	1,8	0,2	0,2	0,1	3	65	13	1
12			3	0,9	3,7	0,8	0,7	0,2	6	59	31	1
13	[VCl ₃ (Tpm)]	50	1	0,4	1,8	0,6	0,4	0,1	3	56	16	1
14			2	0,4	1,9	0,9	0,8	0,2	4	45	21	1
15			3	0,6	2,7	1,5	1,3	0,4	6	42	32	1
16		80	1	0,8	2,6	0,6	0,4	0,1	5	56	23	1
17			2	0,6	3,1	0,5	0,4	0,1	5	65	24	1
18			3	1,2	5,5	0,7	0,6	0,2	8	67	41	2

^a condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 24 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Com base na Figura III.7 e na Tabela III.4 verifica-se que para uma razão molar de H_2O_2 30% vs. substrato, $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 3$ se obtém sempre melhores rendimentos para os diferentes catalisadores e temperaturas. Relativamente aos 80 °C observa-se pela Figura III.7 que os complexos com o ligando Tpm, resultam num máximo de 8% de conversão de tolueno.

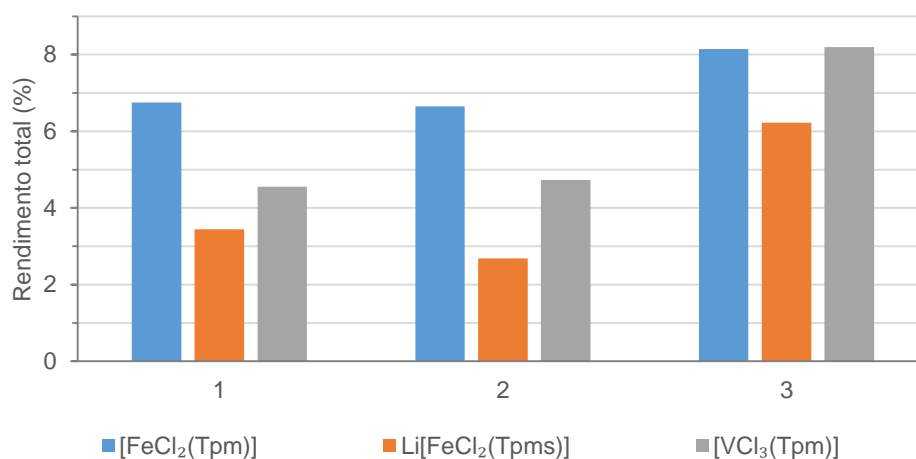


Figura III.7 - Influência da quantidade de oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

De acordo com a Figura III.8 um excesso de 3 equivalentes de oxidante face ao substrato, $n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 3$, resulta em melhor seletividade em relação ao benzaldeído sendo o catalisador $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ o mais seletivo com valores próximos dos 70%.

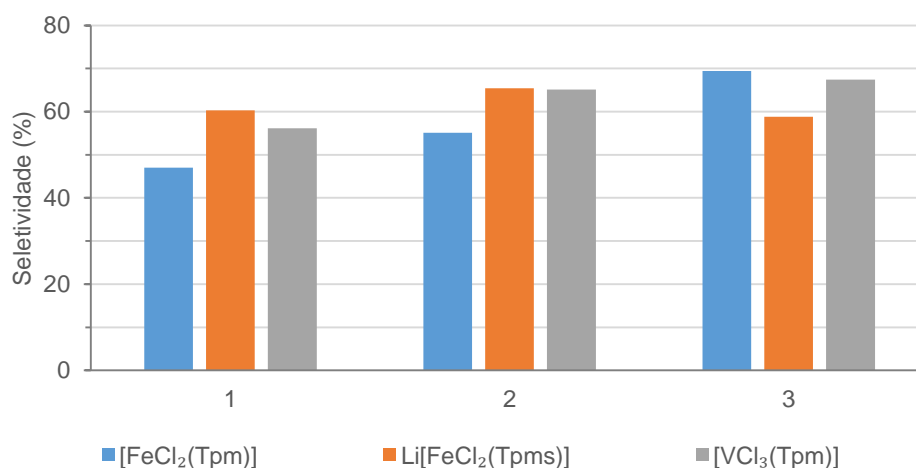


Figura III.8 - Influência da quantidade de oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Efeito do ácido nítrico como aditivo

Para este estudo são efetuados ensaios com diferentes quantidades de ácido nítrico (100, 250 e 500 μmol) para os diferentes catalisadores a 50 °C e 80 °C (Tabela III.5).

Tabela III.5 - Influência da quantidade de HNO₃ como aditivo no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do tolueno.^a

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	nHNO ₃ / ncatalisador	Rendimento (%) ^b						Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
				Álcool Benzílico	Benzal- deído	<i>o</i> - Cresol	<i>m</i> - Cresol	<i>p</i> - Cresol	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	50	10	0,5	1,7	0,0	0,0	0,0	2	76	11	<1
2			25	0,7	2,0	0,5	0,8	0,1	4	49	21	1
3			50	0,3	2,4	0,0	0,0	0,0	3	88	14	1
4		80	10	1,7	7,7	0,0	0,0	0,0	9	82	47	2
5			25	1,6	7,4	0,0	0,0	0,0	9	82	45	2
6			50	1,4	10,7	0,0	0,0	0,0	12	88	61	3
7	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	50	10	1,3	3,3	1,1	1,5	0,3	8	45	38	2
8			25	1,2	3,8	0,4	0,9	0,1	6	60	32	1
9			50	0,7	2,5	0,1	0,2	0,0	3	73	17	1
10		80	10	0,6	2,6	0,0	0,0	0,0	3	81	16	1
11			25	0,6	3,2	0,0	0,0	0,0	4	84	19	1
12			50	0,6	3,6	0,0	0,0	0,0	4	85	21	1
13	[VCl ₃ (Tpm)]	50	10	0,2	1,1	0,0	0,0	0,0	1	88	6	<1
14			25	0,1	1,5	0,0	0,0	0,0	2	96	8	<1
15			50	0,2	1,9	0,0	0,0	0,0	2	89	11	<1
16		80	10	2,2	6,3	0,3	0,3	0,1	9	69	46	2
17			25	1,3	6,9	0,0	0,0	0,0	8	84	41	2
18			50	1,8	8,8	0,0	0,0	0,0	11	83	53	2

^a condições reacionais: tolueno (531 µL, 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 24 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d Turnover number = moles de produto por mole de catalisador; ^e Turnover frequency = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela tabela anterior verifica-se que o ácido nítrico inibe a formação dos isómeros de cresol sendo residual a quantidade formada. Para os complexos $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ e $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ a variação da temperatura tem bastante influência sendo que só o rendimento do benzaldeído aumenta ca. 4 vezes. Já para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ a temperatura não tem impacto relevante nos rendimentos do benzaldeído.

Através da Figura III.9 verifica-se que o rendimento total aumenta com a quantidade de ácido nítrico, sendo que a melhor conversão obtida para o tolueno foi de 12% na presença do catalisador $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ com uma razão molar de ácido nítrico vs. catalisador igual a 50 ($n_{\text{ácido}}/n_{\text{catalisador}} = 50$). Os complexos com o ligando hidrotris(1-pirazolil)metano têm um comportamento bastante semelhante entre si em termos de rendimento total obtido. Já o complexo com tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio também apresenta um crescimento da conversão do tolueno mas muito mais pequeno que os outros dois, chegando a parecer quase constante.

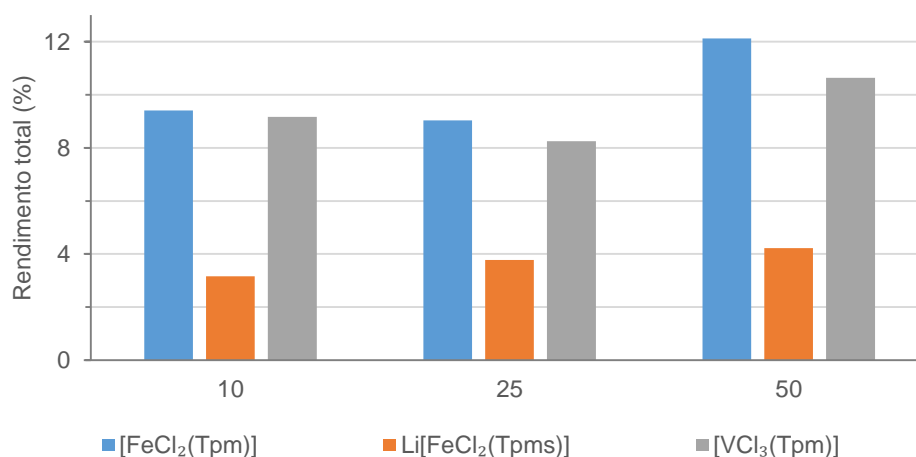


Figura III.9 - Influência da quantidade de ácido nítrico no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Relativamente à seletividade apura-se que a presença do ácido nítrico em termos globais resulta numa melhoria dos valores de seletividade para o benzaldeído atingindo valores de ca. 90%, muito devido à ausência dos isómeros de cresol formados. Por análise da Figura III.10 observa-se que os três catalisadores apresentam comportamentos muito semelhantes verificando um ligeiro aumento da seletividade para maiores quantidades de ácido nítrico.

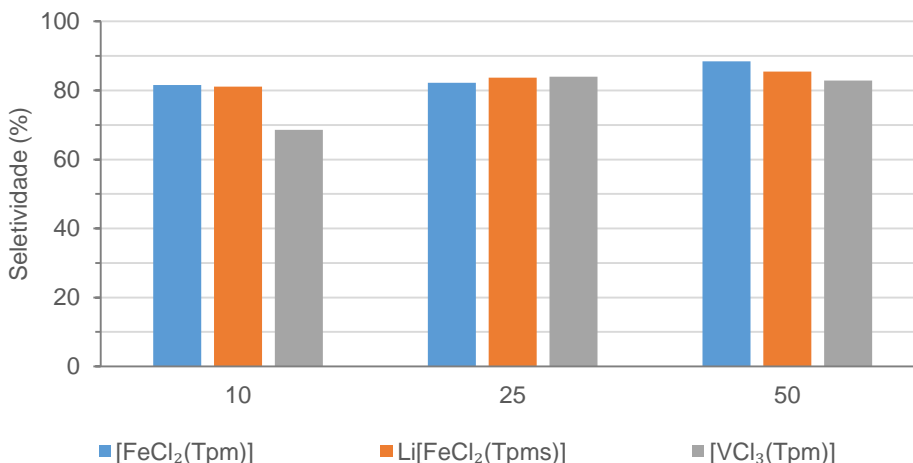


Figura III.10 - Influência da quantidade de ácido nítrico na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Em suma, o uso de ácido nítrico na reação de oxidação peroxidativa do tolueno demonstrou melhorias quer no rendimento quer na seletividade para o benzaldeído como já reportado anteriormente.^{73,86}

Efeito do tempo de reação

Para este estudo são feitos ensaios a diferentes tempos de reação e com as seguintes condições reacionais: tolueno (5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 μmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) a 80 °C. De acordo com os resultados obtidos (Figura III.11) o rendimento total atinge o seu valor máximo entre as 4 e as 6 horas de reação. Para o Li[FeCl₂(Tpms)] verifica-se que o valor mais elevado é atingido ao fim de 2 horas de reação, mantendo-se praticamente constante a partir desse período o que leva a pensar que este possa ter perdido atividade catalítica ou que o oxidante se tenha degradado. Em relação aos outros dois complexos o facto de terem diminuído a conversão para períodos longos de reação pode dever-se à formação de ácido benzóico que não é contabilizado para o rendimento total.

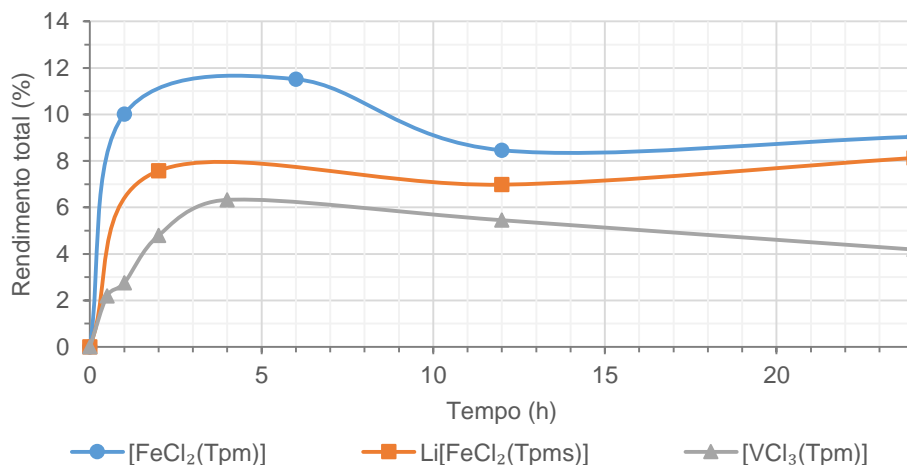


Figura III.11 - Influência do tempo de reação no rendimento total na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.

Relativamente à seletividade para os complexos de ferro esta mantém-se de certa forma constante a partir das 6 horas de reação, portanto mesmo que haja formação de ácido benzóico a proporção entre os restantes produtos mantém-se. Em relação ao complexo de vanádio verifica-se um decréscimo de seletividade para o benzaldeído a partir das 4 horas de reação e relacionando com a Figura III.11 acredita-se que o aldeído foi oxidado ao ácido correspondente e que ao fim de 24 horas de reação ocorre mais oxidação de tolueno ou de álcool benzílico a benzaldeído, visto que a seletividade deste aumenta.

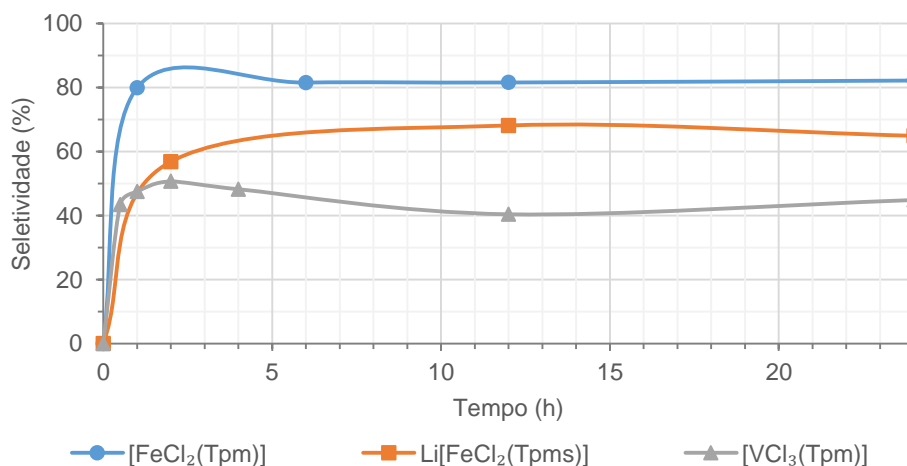


Figura III.12 - Influência do tempo de reação na seletividade na reação de oxidação peroxidativa do tolueno.

De acordo com o estudo efetuado conclui-se que o melhor tempo de reação para a oxidação do tolueno com estes catalisadores quer em termos de rendimento total quer de seletividade ao benzaldeído situa-se entre as 4 e as 6 horas.

Efeito da difenilamina como *radical trap*

De forma a entender o mecanismo envolvido nesta reação de oxidação com os diferentes complexos em estudo são efetuados ensaios com difenilamina, conhecida *radical trap* de oxigênio, usando a mesma quantidade estequiométrica que o oxidante, neste caso 10 mmol de H₂O₂ 30%.¹⁹

Pela Figura III.13 verifica-se que a presença da difenilamina no meio reacional leva a uma supressão dos produtos da reação de oxidação para os diferentes complexos de escorpionato indicando que o mecanismo da reação é radicalar. Esta diminuição deve-se ao facto desta amina aromática se comportar como uma *radical trap*, uma vez que, reage mais rapidamente com os radicais peróxido e alcóxido (ROO[•] e RO[•], respetivamente) do que estes com os hidrocarbonetos (tolueno).^{19,87}

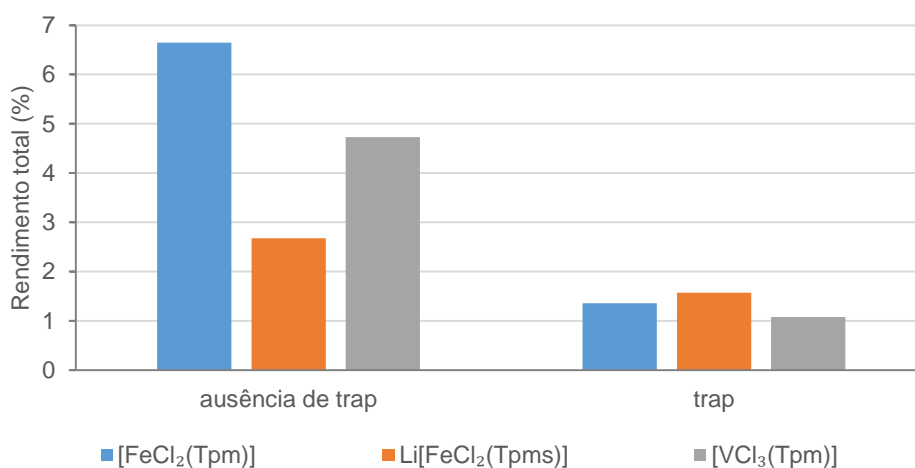
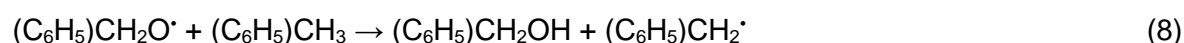
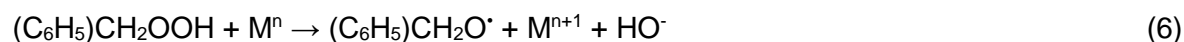


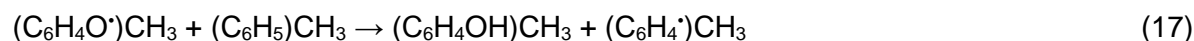
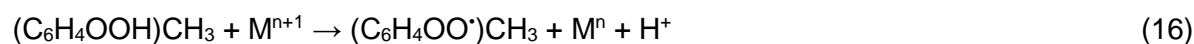
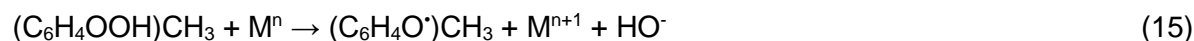
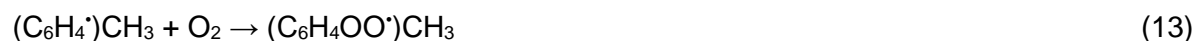
Figura III.13 - Influência da difenilamina no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do tolueno a 80 °C, ao fim de 24 horas.

Tendo em conta os resultados obtidos estima-se que os mecanismos de ação do H_2O_2 na reação de oxidação do tolueno, na presença dos complexos de Fe(II) e V(III) ocorrem da seguinte forma: relativamente à oxidação do grupo alquilo do tolueno:⁸⁸⁻⁹⁰



Se M for o Fe então n é 2 e se M for o V então n é igual a 3.

E em relação à formação de cresóis estima-se que o mecanismo seja o seguinte:⁸⁸⁻⁹⁰



Se M for o Fe então n é 2 e se M for o V então n é igual a 3.

III.2.2. Oxidação do álcool benzílico: catálise heterogênea vs. homogênea

A partir da oxidação peroxidativa do álcool benzílico é possível obter o benzaldeído e o ácido benzóico. De forma a otimizar esta reação de oxidação são estudados alguns parâmetros, tais como, a temperatura, a quantidade de catalisador e de oxidante, entre outros.

Catálise homogênea

Efeito da temperatura

Para este estudo são realizados ensaios à temperatura ambiente (~25 °C), 50, 80 e 100 °C, para cada um dos catalisadores, respetivamente (Tabela III.6).

Analisando os valores obtidos e apresentados na Tabela III.6 é possível observar que o catalisador mais ativo é o complexo $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tpm})]$ chegando a converter 50% do material de partida aos 100 °C enquanto que o catalisador $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ é menos eficiente não indo além dos 24% de conversão aos 80 °C. Relativamente à seletividade e desprezando os valores da temperatura ambiente, observa-se que a seletividade ao benzaldeído vai aumentando com o aumento da temperatura, para qualquer um dos catalisadores testados.

Tabela III.6 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.^a

Entrada	Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	t.a.	11,9	2,9	15	80	74	12
2		50	28,7	17,3	46	62	230	38
3		80	25,4	10,4	36	71	179	30
4		100	24,6	6,5	31	79	156	26
5	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	t.a.	8,5	1,0	10	89	48	8
6		50	25,5	12,4	38	67	189	32
7		80	31,0	17,9	49	63	245	41
8		100	39,2	10,7	50	78	250	42
9	[VCl ₃ (Tpm)]	t.a.	7,8	6,3	14	55	71	12
10		50	10,1	9,4	20	52	98	16
11		80	15,9	8,1	24	66	120	20
12		100	14,5	3,2	18	82	89	15

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 6 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela Figura III.14 e desprezando os valores de temperatura ambiente, observa-se que os complexos de ferro apresentam comportamentos inversos, isto é, para o $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ o aumento da temperatura resulta num decréscimo na conversão do álcool benzílico, enquanto que na presença de $\text{Li}[\text{Fe}(\text{Tpm})_2]$ o rendimento total vai aumentando com a temperatura. Já o catalisador de vanádio $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ apresenta um comportamento aproximado para as temperaturas de 50 e 100°C e uma ligeira melhoria para a reação realizada a 80 °C. Tendo em conta as atividades exibidas pelos diferentes catalisadores a melhor conversão parece ocorrer aos 80 °C.

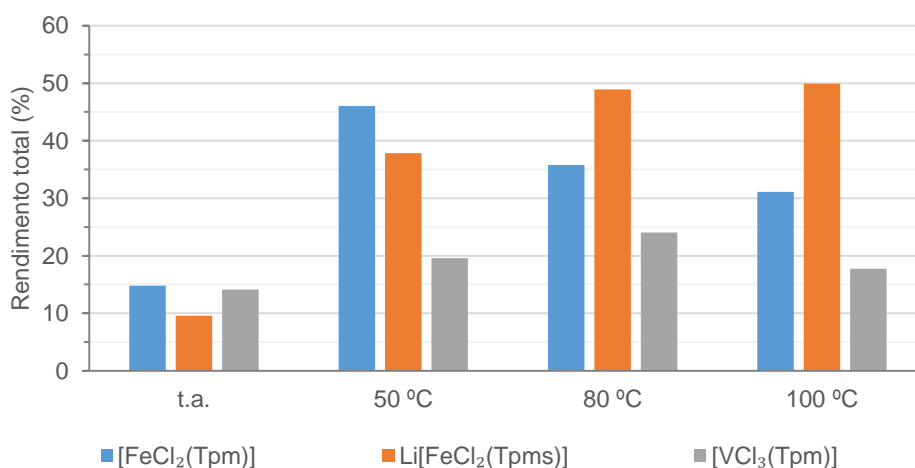


Figura III.14 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.

A observação da Figura III.15 vem corroborar a conclusão retirada anteriormente da análise dos valores da Tabela III.6, isto é, a seletividade para o benzaldeído aumenta com a temperatura, atingindo seletividades para o benzaldeído de ca. 80% para os diferentes complexos, esta observação só é possível se ignorarmos os valores referentes à temperatura ambiente.

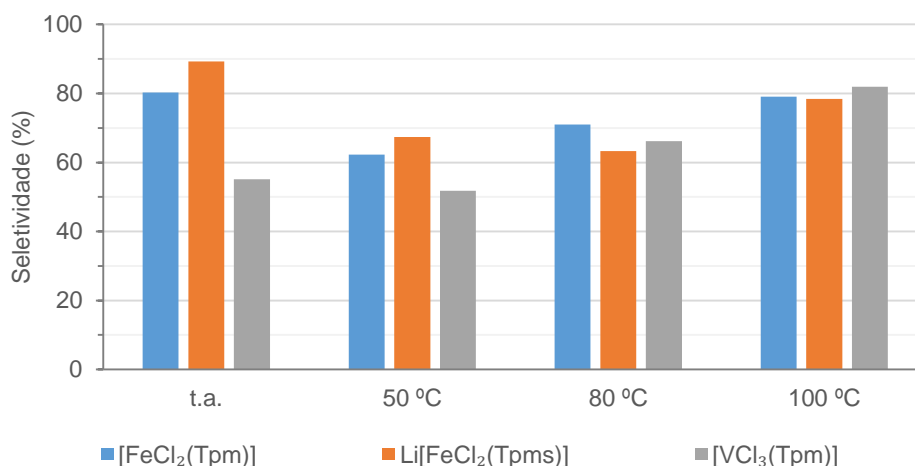


Figura III.15 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.

Efeito da quantidade de catalisador

Para este estudo são feitos diferentes ensaios com 5, 10 e 20 μmol de cada complexo de escorpionato (Tabela III.7).

De forma mais detalhada observa-se pela Tabela III.7 que os resultados para os complexos com o ligando hidrotris(1-pirazolil)metano apresentam praticamente os mesmos valores de rendimento total para as diferentes quantidades de catalisador, sendo que para o $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ o maior valor é 36% de conversão e para o $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ é de 28%. O $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ é o complexo que apresenta maior diferença nos rendimentos totais para as diferentes quantidades molares cerca de 24%, uma vez que o maior rendimento obtido foi 49% com 10 μmol e o menor 25% para 5 μmol de $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$. Relativamente à seletividade para o benzaldeído é possível observar que os valores obtidos para os complexos de ferro permanecem praticamente inalterados com a variação da quantidade de catalisador.

Tabela III.7 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.^a

Entrada	Catalisador	Catalisador (μmol)	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h^{-1}) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	5	21,0	10,0	31	68	310	52
2		10	25,4	10,4	36	71	179	30
3		20	22,1	8,1	30	73	76	13
4	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	5	16,8	8,1	25	67	249	41
5		10	31,0	17,9	49	63	245	41
6		20	26,0	15,4	41	63	103	17
7	[VCl ₃ (Tpm)]	5	16,7	11,4	28	59	282	47
8		10	15,9	8,1	24	66	120	20
9		20	18,3	5,8	24	76	60	10

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 μL , 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 μL , 10 mmol, 2 eq.) e acetonitrilo (3 mL) a 80 °C durante 6 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Na Figura III.16 pode observar-se que o único catalisador que apresenta variação significativa na conversão com base na quantidade molar de cada complexo, é o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$, podendo afirmar-se que para os complexos com o ligando hidrottris(1-pirazolil)metano não há impacto significativo no rendimento total com a variação da dosagem de catalisador.

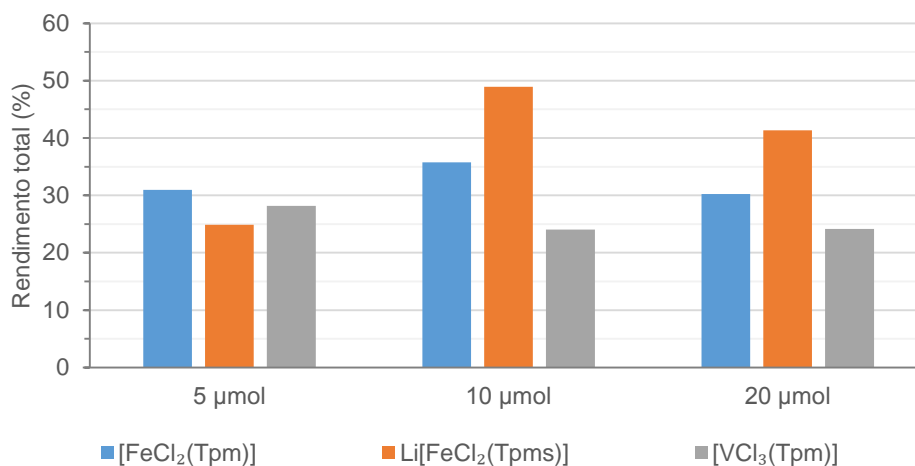


Figura III.16 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Relativamente à seletividade (Figura III.17) observa-se que os valores estão compreendidos no intervalo 63-75% para as diferentes quantidades de catalisador (dos diferentes complexos em estudo), ou seja, não existe uma alteração significativa na seletividade ao benzaldeído na variação deste parâmetro.

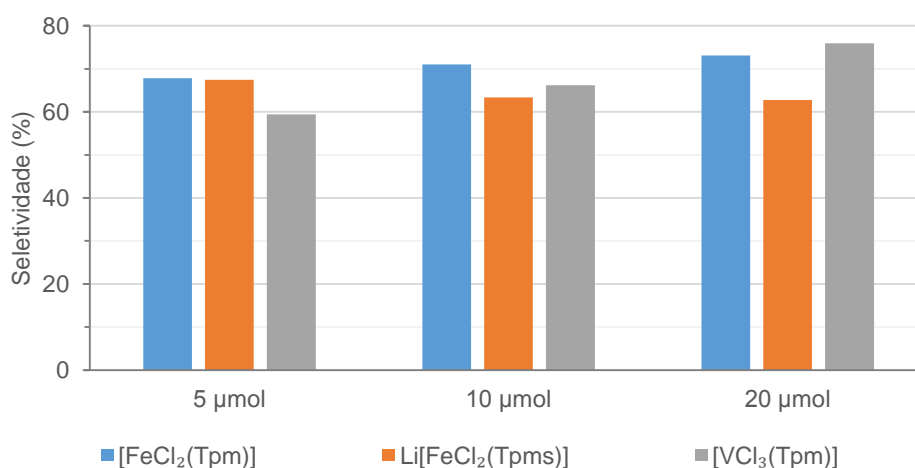


Figura III.17 - Influência da quantidade de catalisador na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Efeito do tipo de oxidante

Para este estudo são feitas reações com soluções aquosas de peróxido de hidrogénio 30% e 50%, e de hidroperóxido de *terc*-butilo 70% para os diferentes complexos (Tabela III.8).

Analisando a tabela seguinte observa-se que os ensaios efetuados com H₂O₂ 30% e 50% apresentam rendimentos idênticos em relação ao ácido benzóico, para cada um dos catalisadores testados. Também é possível constatar que o H₂O₂ 50% é o oxidante que origina menor quantidade do produto de maior interesse (benzaldeído). Relativamente ao TBHP 70% foi o que apresentou maiores rendimentos para o ácido benzóico.

Tabela III.8 - Influência dos tipos de oxidante no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.^a

Entrada	Catalisador	Oxidante	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	H ₂ O ₂ 30%	25,4	10,4	36	71	179	30
2		H ₂ O ₂ 50%	17,0	11,4	28	60	142	24
3		TBHP 70%	23,0	40,3	63	36	317	53
4	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	H ₂ O ₂ 30%	31,0	17,9	49	63	245	41
5		H ₂ O ₂ 50%	21,7	15,1	37	59	184	31
6		TBHP 70%	26,3	26,6	53	50	264	44
7	[VCl ₃ (Tpm)]	H ₂ O ₂ 30%	15,9	8,1	24	66	120	20
8		H ₂ O ₂ 50%	14,5	7,9	22	65	112	19
9		TBHP 70%	22,2	40,5	63	35	314	52

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), oxidante (10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) a 80 °C durante 6 horas;

^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados;

^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Em relação à conversão do álcool benzílico (Figura III.18) os ensaios efetuados com TBHP 70% apresentam melhores rendimentos totais acima dos 60%, sendo a solução aquosa de peróxido de hidrogénio 50% a que apresenta valores mais baixos de rendimento total. O comportamento dos ensaios com soluções de peróxido de hidrogénio de diferentes concentrações é idêntico, isto é, o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ apresenta maior conversão seguida do $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$, sendo o $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ o que apresenta menor rendimento total para os ensaios efetuados com H_2O_2 como oxidante.

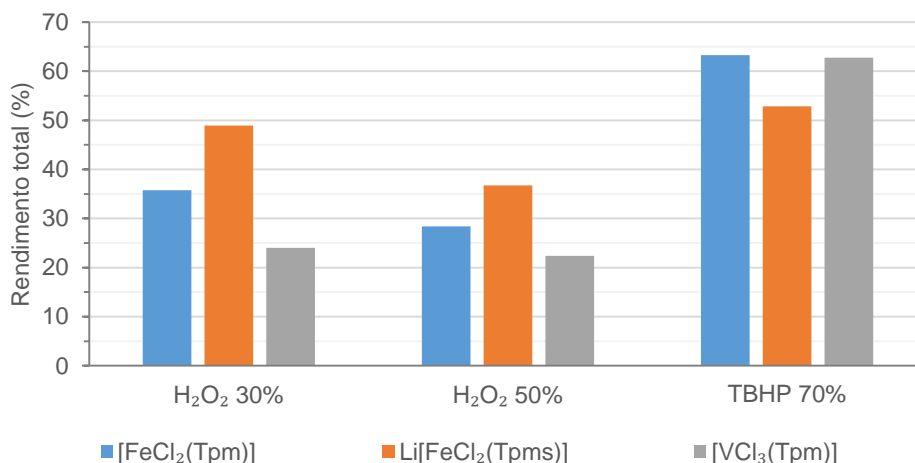


Figura III.18 - Influência do oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, ao fim de 6 horas.

Relativamente à seletividade para o benzaldeído (Figura III.19) o comportamento é idêntico entre catalisadores com diferentes oxidantes, ou seja, independentemente do complexo usado a seletividade apresenta valores semelhantes para o oxidante utilizado. Observa-se que os ensaios efetuados com TBHP 70% são os que apresentam valores de seletividade mais baixos, sendo o H_2O_2 30% o que obtém maior seletividade para os diferentes catalisadores.

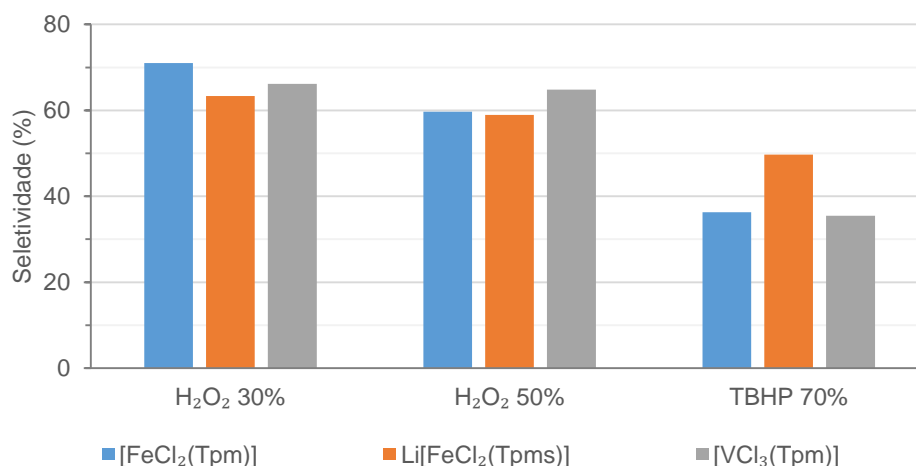


Figura III.19 - Influência do oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Efeito da quantidade de oxidante

Para este estudo são efetuados diferentes ensaios com 5, 10 e 15 mmol de H₂O₂ 30% para os diferentes complexos de escorpionatos.

Pela Tabela.III.9 constata-se que quanto menor for a quantidade de oxidante administrada nos ensaios menor o rendimento total na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. Para os complexos de ferro a quantidade de oxidante que resulta na melhor conversão de álcool benzílico em benzaldeído é de 10 mmol de H₂O₂ 30%. Já para o [VCl₃(Tpm)] a maior quantidade de benzaldeído é obtida no ensaio em que se utiliza 15 mmol de H₂O₂ 30% resultando em aproximadamente 23% de rendimento, no entanto também é o ensaio que apresenta menor seletividade devido à quantidade de ácido benzóico produzida.

Tabela III.9 - Influência da quantidade de H₂O₂ 30% no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.^a

Entrada	Catalisador	nH ₂ O ₂ 30% /nsubstrato	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	1	14,3	2,7	17	84	85	14
2		2	25,4	10,4	36	71	179	30
3		3	20,6	8,0	29	72	143	24
4	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	1	15,5	3,8	19	80	97	16
5		2	31,0	17,9	49	63	245	41
6		3	29,7	19,2	49	61	245	41
7	[VCl ₃ (Tpm)]	1	10,6	2,6	13	80	66	11
8		2	15,9	8,1	24	66	120	20
9		3	22,8	21,0	44	52	219	36

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) a 80 °C durante 6 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela Figura III.20 observa-se que para a razão molar entre oxidante e substrato mais baixa ($n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 1$) os rendimentos totais obtidos para cada um dos catalisadores são mais baixos. De referir que para as diferentes razões molares o complexo com maior atividade é o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$. O complexo $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ tem um comportamento linear, ou seja, um aumento da quantidade de oxidante nos ensaios resulta num aumento do rendimento total.

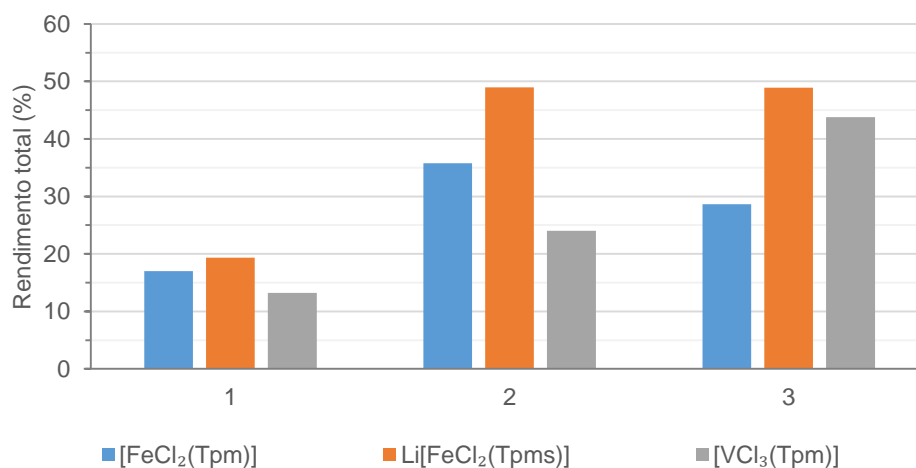


Figura III.20 - Influência da quantidade de oxidante no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Relativamente à seletividade para o benzaldeído (Figura III.21) observa-se que com uma quantidade equimolar de oxidante ($n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 1$) se obtém os melhores valores para os diferentes catalisadores. Tanto para o $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ como para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ não há diferença na seletividade usando 10 ou 15 mmol de H_2O_2 30% ($n_{\text{oxidante}}/n_{\text{substrato}} = 2$ e 3, respetivamente) obtendo seletividades para o benzaldeído de ca. 70 e de 60%, respetivamente. Já para o $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ observa-se o comportamento contrário ao observado para rendimento total, ou seja, com o aumento da quantidade de oxidante a seletividade para o benzaldeído vai diminuindo, passando dos 80% para os 50%.

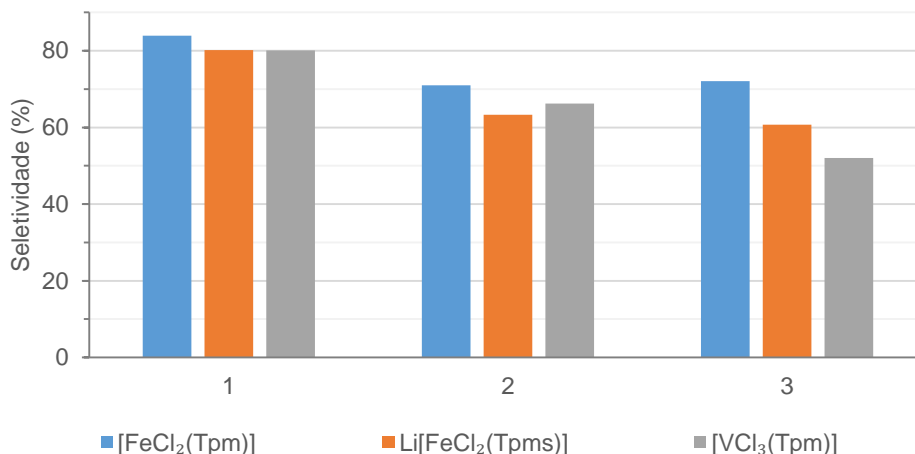


Figura III.21 - Influência da quantidade de oxidante na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Efeito do ácido nítrico como aditivo

Para este estudo são efetuados ensaios com diferentes quantidades de ácido nítrico (100, 250 e 500 μmol) para os diferentes complexos de escorpionatos (Tabela III.10).

Analisando a Tabela III.10 conclui-se que ocorre uma crescente conversão de álcool benzílico em benzaldeído com o aumento da quantidade de ácido nítrico para os diferentes catalisadores. Analisando ao detalhe constata-se que os diferentes complexos de ferro têm exatamente o mesmo comportamento no que diz respeito à formação de benzaldeído sendo os valores muito idênticos. Em relação à formação de ácido benzóico, a presença de ácido nítrico tem o mesmo efeito, ou seja, quanto mais aditivo for adicionado maior é a quantidade ácido benzóico formado.

Tabela III.10 - Influência da quantidade de HNO₃ como aditivo no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.^a

Entrada	Catalisador	nHNO ₃ / ncatalisador	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	[FeCl ₂ (Tpm)]	10	28,3	19,8	48	59	241	40
2		25	30,9	24,2	55	56	275	46
3		50	34,9	30,8	66	53	328	55
4	Li[FeCl ₂ (Tpms)]	10	28,0	24,6	53	53	263	44
5		25	30,2	25,2	55	55	277	46
6		50	35,9	37,9	74	49	369	62
7	[VCl ₃ (Tpm)]	10	15,4	4,5	20	77	100	17
8		25	23,2	15,2	38	60	192	32
9		50	25,3	16,3	42	61	208	35

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), H₂O₂ 30% solução aquosa (1020 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 µmol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) durante 6 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Observando a Figura III.22 verifica-se que o rendimento total aumenta com a quantidade de ácido nítrico adicionado à mistura reacional, tendo sido obtido um rendimento máximo de 74% para o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ com uma razão molar de ácido nítrico vs. catalisador de 50.

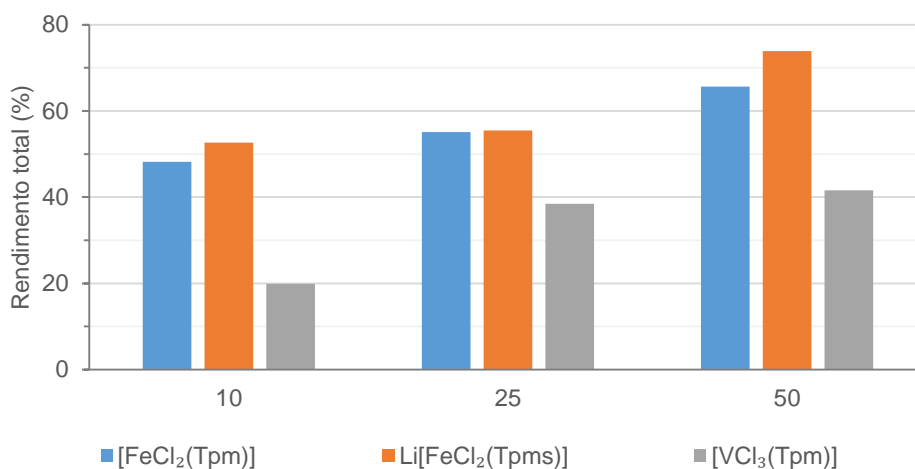


Figura III.22 - Influência da quantidade de ácido nítrico no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Relativamente à seletividade para o benzaldeído (Figura III.23) apura-se que a presença do ácido nítrico faz com que os valores baixem com o aumento da dosagem imposta, sendo obtidos valores na ordem dos 50% devido à maior formação de ácido benzóico. De forma geral, os três catalisadores apresentam rendimentos na mesma ordem de grandeza.

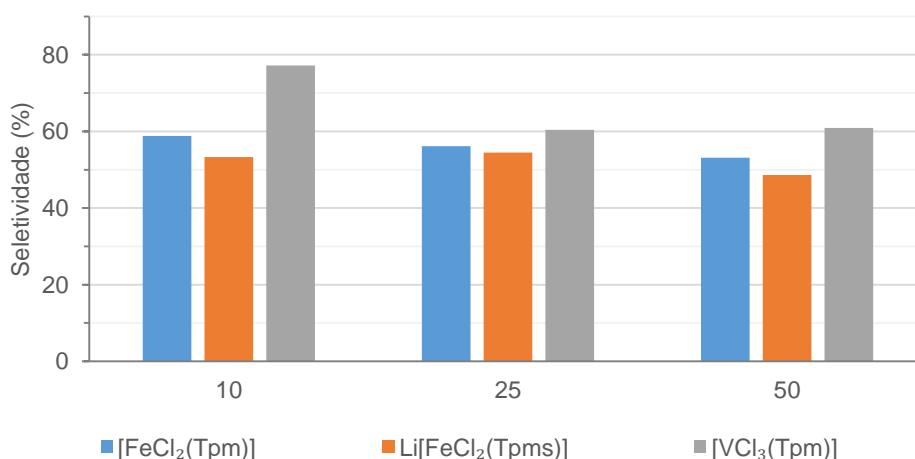


Figura III.23 - Influência da quantidade de ácido nítrico na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C, ao fim de 6 horas.

Efeito do tempo da reação

Para este estudo são efetuados ensaios a diferentes tempos de reação e com as seguintes condições reacionais: álcool benzílico (5 mmol), TBHP 70% solução aquosa (10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 μ mol, 0,2 mol % vs. substrato) e acetonitrilo (3 mL) a 80 °C. Pela Figura III.24 verifica-se que o maior valor de rendimento total para esta reação de oxidação acontece ao fim de 24 horas para os três catalisadores em estudo. No entanto, para os complexos $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ e $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ o maior crescimento da conversão de álcool benzílico acontece ao fim de 6 horas de reação apresentando rendimentos de 55 e 61%, respectivamente, sendo que ao fim das 24 horas de reação os rendimentos pouco subiram ca. 10% (64 e 72%, respectivamente). Em relação ao complexo $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ é de notar que aos 5 minutos de reação já apresenta um rendimento total de 17% e que ao fim de 24 horas este atinge ca. 100% de rendimento.

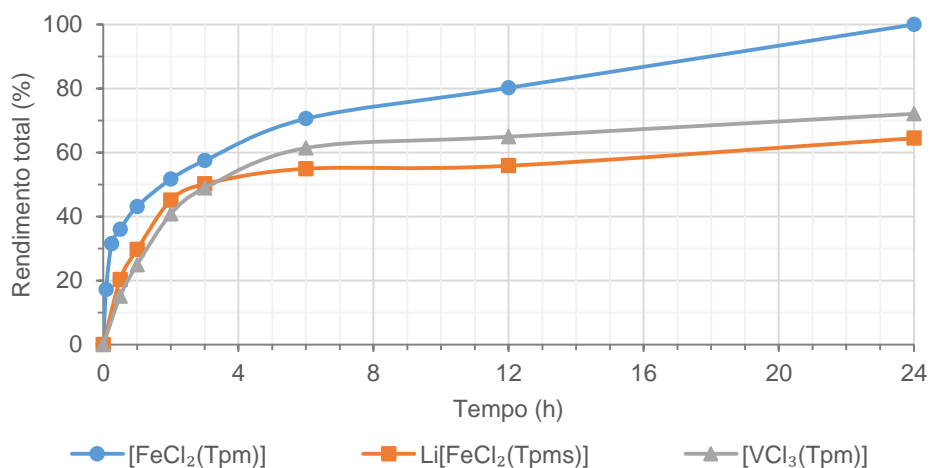


Figura III.24 - Influência do tempo de reação no rendimento total na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C.

Analisando a Figura III.25 referente à seletividade para o benzaldeído observa-se que os complexos com o decorrer do tempo de reação vão diminuindo a sua seletividade, isto deve-se ao facto do benzaldeído estar a ser oxidado a ácido benzóico. Os complexos com o hidrotris(1-pirazolil)metano (Tpm) a partir das 4 horas de reação têm como produto maioritário o ácido benzóico e em relação ao $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ estima-se que seja a partir das 16 horas de reação.

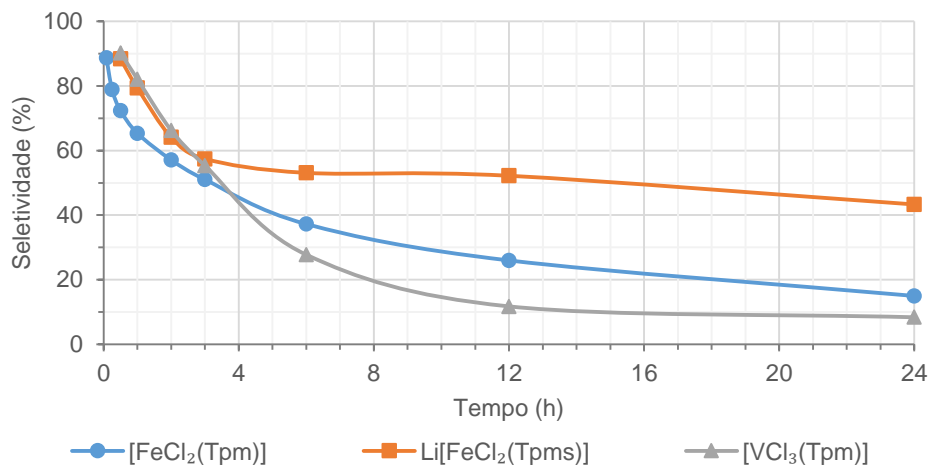


Figura III.25 - Influência do tempo de reação na seletividade na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico a 80 °C.

Catálise Heterogénea

Efeito da temperatura

Neste estudo são efetuados ensaios a 50, 80 e 100 °C para os diferentes complexos imobilizados na sílica mesoporosa funcionalizada (aptesSBA-15) e ainda, para efeitos comparativos, para a própria sílica, de forma a identificar a sua atividade nesta reação de oxidação peroxidativa (Tabela III.11). Tendo em conta que os melhores rendimentos totais obtidos em catálise homogénea foram com o TBHP 70%, este foi o oxidante utilizado para este sistema catalítico.

Pela Tabela III.11 observa-se que o complexo Li[FeCl₂(Tpms)] heterogeneizado é o catalisador mais ativo uma vez que apresenta para as diferentes temperaturas os maiores valores de rendimento total. E o FeCl₂(Tpm)@aptesSBA-15 o que apresenta melhores seletividades para o benzaldeído.

Tabela III.11 - Influência da temperatura no rendimento total e na seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogêneos.^a

Entrada	Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	aptesSBA-15	50	2,8	0,2	3	93	-	-
2		80	7,2	0,7	8	91	-	-
3		100	10,3	0,4	11	96	-	-
4	FeCl ₂ (Tpm)@aptesSBA-15	50	2,8	0,1	3	95	319	53
5		80	8,5	0,7	9	92	990	165
6		100	22,4	3,5	26	87	2,8×10 ³	464
7	FeCl ₂ (Tpms)@aptesSBA-15	50	4,8	0,2	5	95	612	102
8		80	9,5	0,7	10	93	1,2×10 ³	207
9		100	30,5	34,9	65	47	7,9×10 ³	1,3×10 ³
10	VCl ₃ (Tpm)@aptesSBA-15	50	3,4	0,2	4	95	458	76
11		80	7,9	0,7	9	91	1,1×10 ³	184
12		100	31,1	22,6	54	58	6,8×10 ³	1,1×10 ³

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% solução aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 mg, FeCl₂(Tpm) 0,47 µmol; FeCl₂(Tpms) 0,41 µmol; VCl₃(Tpm) 0,39 µmol) e acetonitrilo (3 mL) durante 6 horas; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detectados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador metálico imobilizado; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador metálico imobilizado/hora.

Por observação da Figura III.26 é possível afirmar que para esta reação de oxidação o aumento da temperatura favorece a conversão do substrato (álcool benzílico), sendo que a 100 °C os catalisadores metálicos imobilizados apresentam rendimentos elevados quando comparados aos de 50 e 80 °C. De referir que o suporte funcionalizado (aptesSBA-15) também apresenta atividade nesta reação obtendo ca. 10% aos 100 °C.

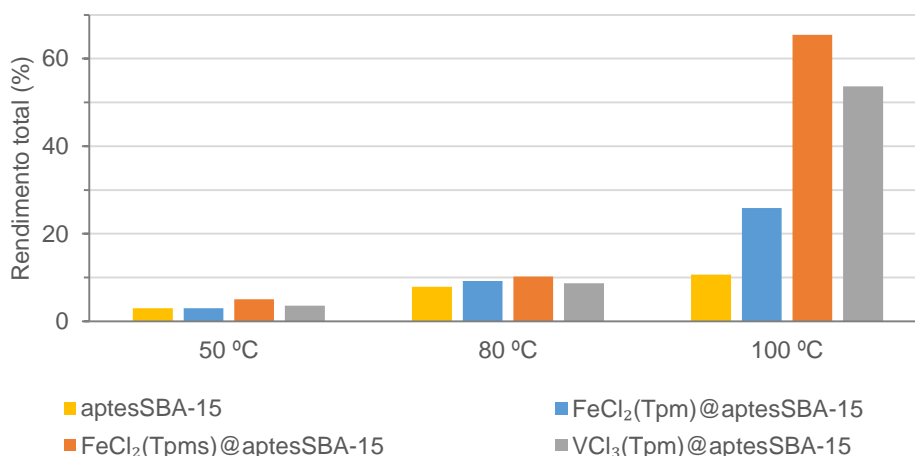


Figura III.26 - Influência da temperatura no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados, ao fim de 6 horas.

Ao analisar a Figura III.27 observa-se que o complexo impregnado que apresenta maior seletividade aos 100 °C é o FeCl₂(Tpm)@aptesSBA-15 mantendo a sua seletividade perto dos 90%. Já os catalisadores heterogêneos com o Li[FeCl₂(Tpms)] e [VCl₃(Tpm)] aos 100 °C apresentam o menor valor de seletividade para o benzaldeído, sendo o produto maioritário nesses casos o ácido benzóico (*vide* Tabela III.11 entradas 9 e 12, respetivamente).

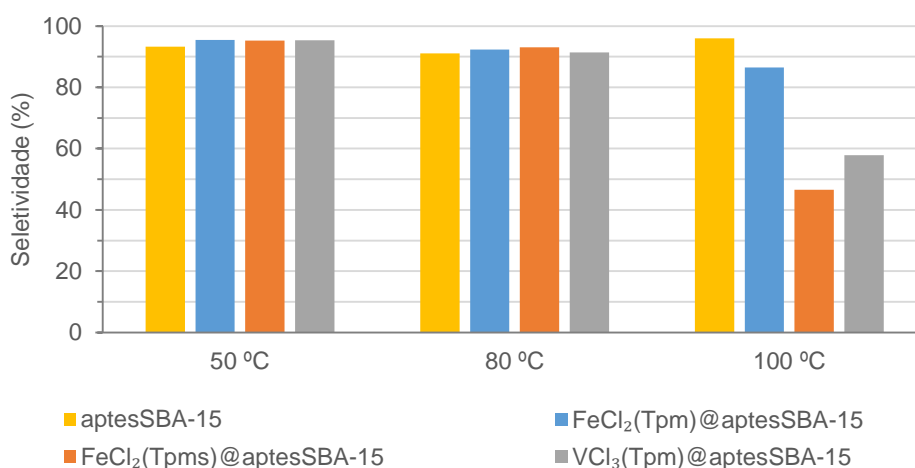


Figura III.27 - Influência da temperatura na seletividade do benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados, ao fim de 6 horas.

Efeito do tempo de reação

De forma a tentar aumentar as seletividades para o benzaldeído dos complexos imobilizados a 100 °C são realizados ensaios a 1 e 3 horas de reação (Tabela III.12).

Analisando os valores obtidos pela Tabela III.12 verifica-se que a seletividade para o benzaldeído a 1 e 3 horas de reação é de aproximadamente 93% para os diferentes catalisadores testados, no entanto as suas conversões são baixas quando comparadas aos valores de 6 horas.

Tabela III.12 - Influência do tempo de reação no rendimento total e seletividade da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados.^a

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b			Seletividade Benzaldeído (%)	TON ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
			Benzaldeído	Ácido Benzóico	Total ^c			
1	FeCl ₂ (Tpm)@aptasSBA-15	1	4,5	0,4	5	93	520	520
2		3	7,1	0,8	8	90	844	281
3		6	22,4	3,5	26	87	2,8×10 ³	464
4	FeCl ₂ (Tpms)@aptasSBA-15	1	4,5	0,4	5	93	589	589
5		3	6,6	0,5	7	93	864	288
6		6	30,5	34,9	65	47	7,9×10 ³	1,3×10 ³
7	VCl ₃ (Tpm)@aptasSBA-15	1	4,1	0,4	4	92	569	569
8		3	6,1	0,5	7	93	846	282
9		6	31,1	22,6	54	58	6,8×10 ³	1,1×10 ³

^a condições reacionais: álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% solução aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), catalisador (10 mg, FeCl₂(Tpm) 0,47 µmol; FeCl₂(Tpms) 0,41 µmol; VCl₃(Tpm) 0,39 µmol) e acetonitrilo (3 mL) a 100 °C; ^b Rendimento molar(%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. ^c somatório de todos os produtos detetados; ^d *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; ^e *Turnover frequency* = moles de produto por mole de catalisador/hora.

Pela Figura III.28 observa-se que o máximo de rendimento é alcançado ao fim de 6 horas de reação, sendo o $\text{FeCl}_2(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$ o catalisador mais ativo apresentando um rendimento total de 65%.

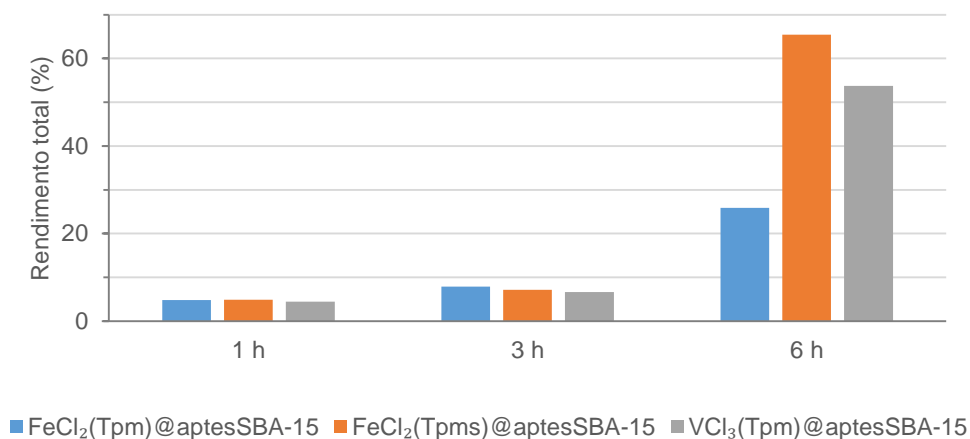


Figura III.28 - Influência do tempo de reação no rendimento total da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados a 100 °C.

Relativamente à seletividade para o benzaldeído (Figura III.29) verifica-se que os resultados obtidos corroboram o espectável, isto é, com menores tempos de reação os valores de seletividade são mais elevados, uma vez que o benzaldeído é o primeiro produto de oxidação do álcool benzílico, sendo posteriormente oxidado a ácido benzóico. Tendo obtido seletividades superiores a 90% nas primeiras 3 horas de reação para os diferentes complexos impregnados.

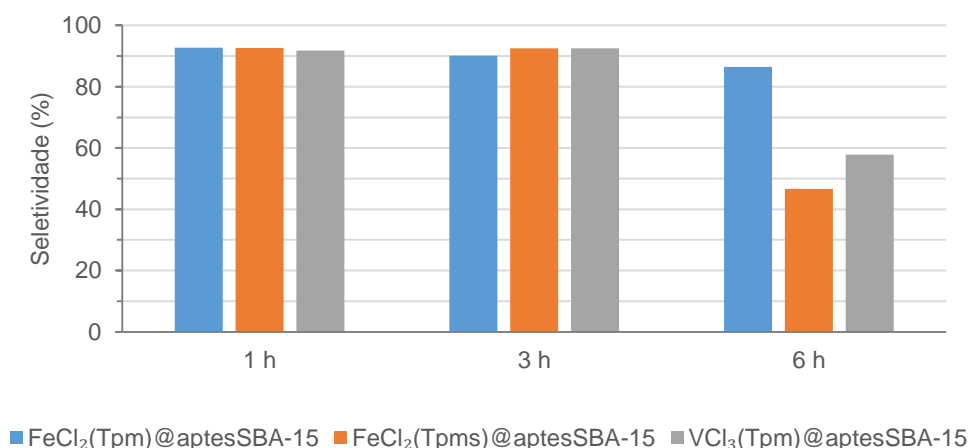


Figura III.29 - Influência do tempo de reação na seletividade ao benzaldeído na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os complexos heterogeneizados a 100 °C.

Tendo em conta os resultados anteriormente obtidos estudou-se a possibilidade de reciclagem dos diferentes complexos imobilizados, a 100 °C durante 6 horas. Os ciclos são realizados até os diferentes complexos apresentarem ca. 10% de rendimento total, uma vez que é o valor que o aptesSBA-15 apresenta nestas condições (*vide* Tabela III.11 entrada 3 e Figura III.26).

Analisando os resultados obtidos (Figura III.30) observa-se que os complexos imobilizados de ferro(II) no segundo ciclo apresentam ca. metade do rendimento obtido no primeiro ensaio. Já o $\text{VCl}_3(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$ passa dos 54% de conversão de álcool benzílico para os 13% (ca. 25% do valor inicial). Também é de referir que o $\text{FeCl}_2(\text{Tpms})@\text{aptesSBA-15}$ é o catalisador que apresenta mais atividade quer a nível de rendimento obtido no primeiro ensaio quer pela duração de ciclos.

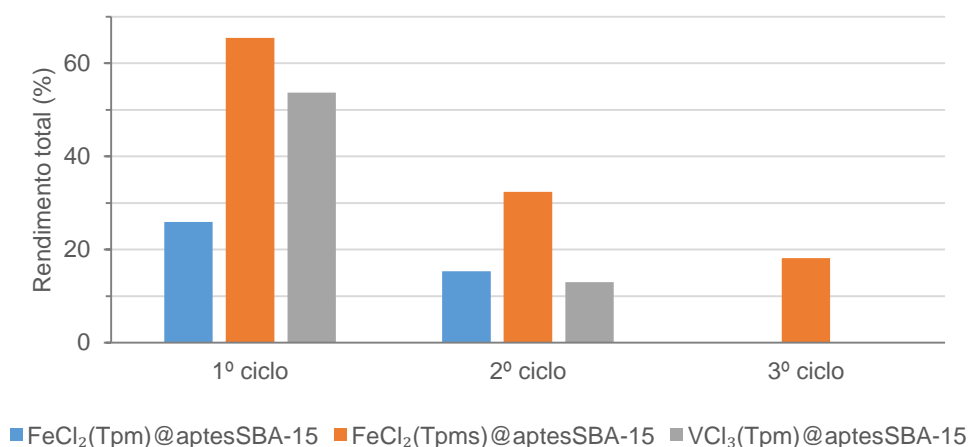


Figura III.30 - Ciclos da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico com os diferentes complexos heterogeneizados a 100 °C, ao fim de 6 horas.

III.3. Reações de dessulfurização oxidativa

Atividade catalítica dos complexos em estudo

Para este estudo são efetuados ensaios com cada um dos complexos sintetizados para verificar a sua atividade neste sistema catalítico (Figura III.31).

Analisando os resultados obtidos (Figura III.31) pode concluir-se que os complexos de ferro(II) $[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$ e $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ não apresentam atividade neste sistema catalítico, pois a partir do processo de extração, que consiste numa recolha aos 10 minutos, verifica-se uma dessulfurização de cerca de 65% e quando se adiciona o oxidante (H_2O_2 30%) os resultados não se alteram durante as 4 horas de reação verificando-se apenas um ligeiro aumento (ca. 5%). No caso do complexo de vanádio(III) $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$ verifica-se que este tem influência na oxidação dos compostos de enxofre extraídos, pois a seguir à extração com solvente (acetoneitrilo), observa-se um aumento significativo na dessulfurização do gasóleo, passando dos iniciais 65% para os 85%. É de salientar que após a primeira recolha desde a adição do oxidante (0,5 horas) a extensão de dessulfurização mantém-se constante o que leva pensar uma de duas coisas, ou acabou o oxidante na reação ou o catalisador perdeu atividade.

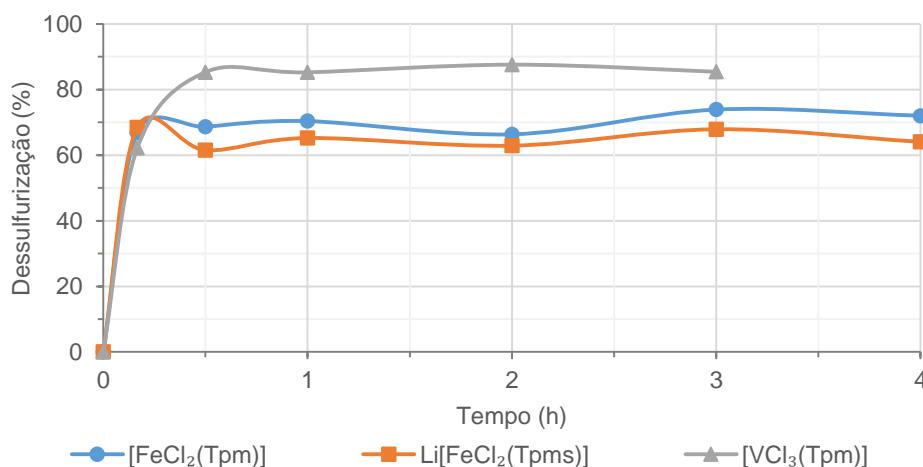


Figura III.31 - Estudo da atividade catalítica dos complexos em estudo para a reação de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo.

Uma vez que o complexo de vanádio obteve resultados na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo são feitos estudos de forma a otimizar o sistema catalítico tais como o efeito da concentração de enxofre e o do tipo de solvente.

Efeito da concentração de enxofre

Para este estudo são feitos ensaios com dois óleos modelos com diferentes concentrações de enxofre, um com 350 ppm e outro com 2 500 ppm, sendo as suas composições 115, 750 ppm de 1-benzotiofeno (1-BT), 75, 550 ppm de dibenzotiofeno (DBT), 75, 575 ppm de 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 85, 625 ppm de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), respetivamente.

Analisando a Figura III.32 pode-se afirmar que relativamente à variação da concentração de enxofre, acontece o expectável, isto é, verifica-se que o óleo com menor concentração em enxofre sofre uma maior dessulfurização do que o óleo rico em enxofre, uma vez que a relação oxidante/substrato é maior no primeiro caso. Uma vez que é possível observar que o composto de vanádio apresenta atividade catalítica, vale a pena estudar a evolução da oxidação dos diferentes compostos de enxofre presentes nos óleos.

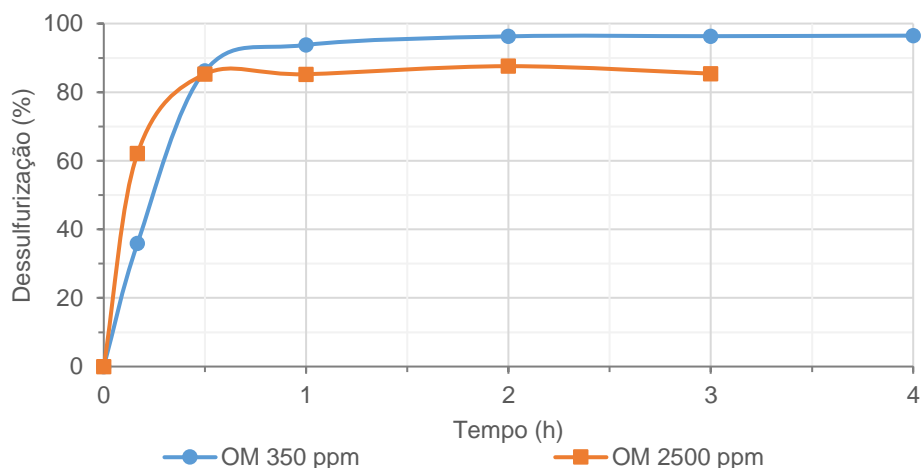


Figura III.32 - Influência da concentração de enxofre no óleo modelo na reação de dessulfurização oxidativa na presença de $[VCl_3(Tpm)]$.

Analisando as duas figuras seguintes consegue-se concluir que a extração é bastante eficaz na extração do composto 1-benzo-tiofeno (1-BT) e menos na extração do composto 4,6-dimetil-dibenzo-tiofeno (4,6-DMDBT). Relativamente à oxidação dos compostos de enxofre, o dibenzo-tiofeno (DBT) é o mais fácil de oxidar independentemente da sua concentração nos óleos, tendo sido totalmente oxidado nas diferentes reações. O composto 4,6-dimetil-dibenzo-tiofeno apresenta maiores valores de concentração nos óleos modelo no final das reações sendo, por isso, o mais difícil de oxidar.

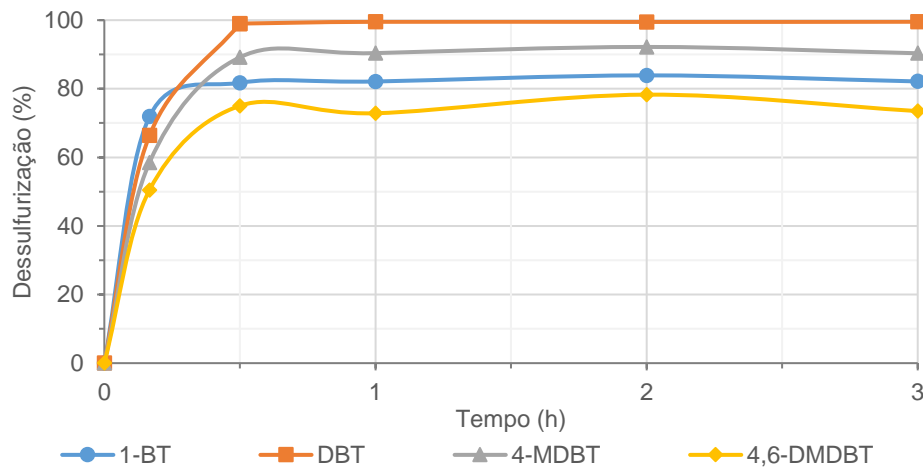


Figura III.33 - Dessulfurização oxidativa dos diferentes compostos de enxofre do óleo modelo com 2500 ppm de compostos de enxofre.

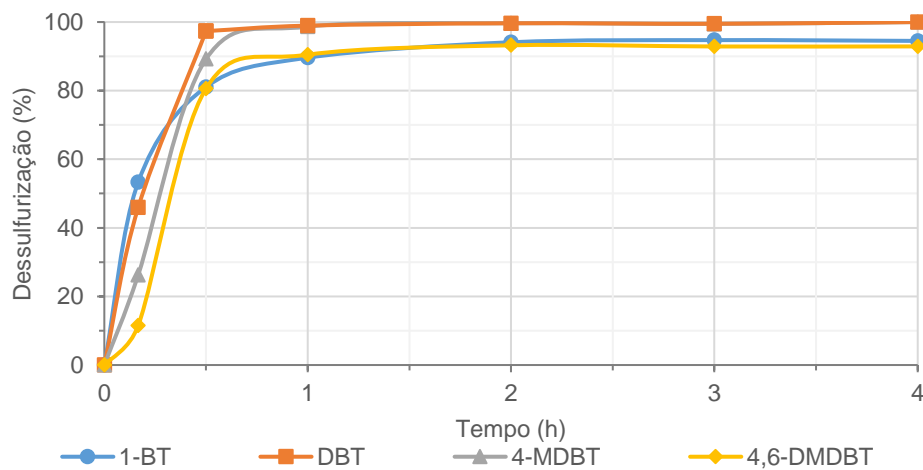


Figura III.34 - Dessulfurização oxidativa dos diferentes compostos de enxofre do óleo modelo com 350 ppm de compostos de enxofre.

Efeito do solvente

Para este estudo são efetuados ensaios com diferentes solventes, um com acetonitrilo e outro com o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato.

Pela Figura III.35 observa-se que o solvente não tem interferência quer na extração quer na oxidação dos compostos de enxofre tendo sido obtidos sempre os mesmos valores de dessulfurização para os diferentes tempos de reação nos diferentes ensaios.

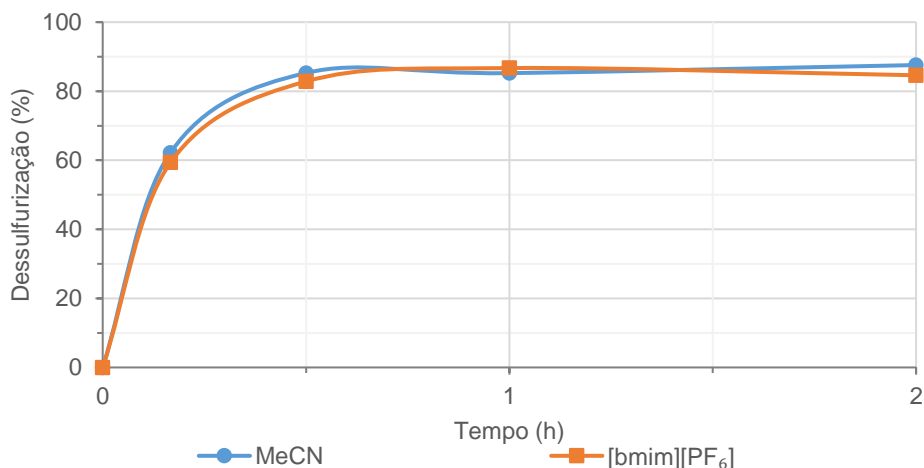


Figura III.35 - Influência do solvente na reação de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo com o $[VCl_3(Tpm)]$.

Uma vez que é utilizado um líquido iônico como solvente, é possível estudar a possibilidade de reciclagem e reutilização do catalisador. Para este estudo são realizados três ciclos de duas horas, em que ao fim de cada ciclo é substituído o óleo tratado por um novo (separação do catalisador), realizados os primeiros 10 minutos de extração com solvente dos compostos de enxofre, ao fim dos quais se adiciona o oxidante para iniciar um novo ciclo catalítico.

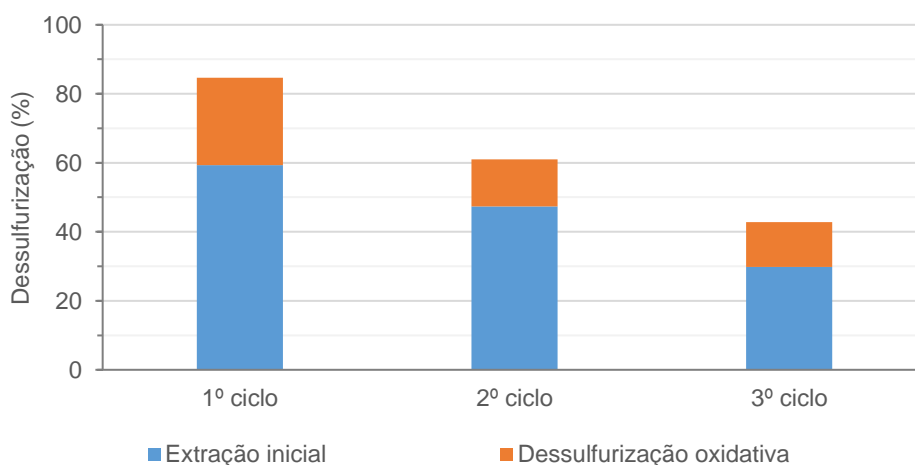


Figura III.36 - Ciclos da reação de dessulfurização oxidativa com o $[VCl_3(Tpm)]$ em $[bmim][PF_6]$.

Pela Figura III.36 observa-se que a dessulfurização total diminui com o número de ciclos sendo que ao fim de 3 ciclos já apresenta uma diminuição na eficiência de ca- 40% do valor inicial (obtido no primeiro ciclo). É possível constatar que não é apenas a atividade do catalisador que abrande, mas também a eficiência do solvente de extração que diminui ao longo dos ciclos, fazendo baixar progressivamente o sucesso da dessulfurização, podendo dever-se este facto à possível saturação da fase polar com compostos de enxofre oxidados (sulfonas e sulfóxidos).

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Preâmbulo

Este capítulo foca-se na síntese e caracterização dos ligandos (Tpm e Tpms), dos complexos utilizados como catalisadores ($[\text{FeCl}_2(\text{Tpm})]$, $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ e $[\text{VCl}_3(\text{Tpm})]$), do material (SBA-15), do suporte, que é o mesmo que material funcionalizado (SBA-15 APTES) bem como a imobilização dos catalisadores.

IV.2. Aspetos gerais

A síntese do tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio, a síntese dos complexos de escorpionatos e a funcionalização da sílica mesoporosa foram realizadas sob atmosfera inerte. Todos os procedimentos descritos foram feitos por métodos convencionais.

Os solventes utilizados (tetrahidrofurano, etanol, metanol, éter dietílico) para as sínteses sob atmosfera inerte foram previamente secos através de destilação com exsiccantes sob atmosfera de dióxido de azoto. Relativamente à água destilada esta foi desarejada e mantida em condições inertes.

Os reagentes utilizados para as diversas sínteses foram adquiridos comercialmente: pirazole (Alfa Aesar 98%), brometo de tetra-*n*-butilamónio (Aldrich 99%), carbonato de sódio (Panreac), clorofórmio (Lab-Scan), éter dietílico (Fischer Chemical), *n*-butillítio (1,6 M em hexano) (Aldrich), complexo de trimetilamina com trióxido de enxofre (Aldrich), tetrahidrofurano (Riedel-de-Haën), ferro (Sigma Aldrich), cloreto de ferro(II) tetra hidratado (Alfa Aesar 98%), ácido clorídrico (Fluka 37%), etanol (Panreac), metanol (Lab-Scan), cloreto de vanádio(III) (Acros Organics 97%), *pluronic* P123 (Sigma Aldrich), tetraetilortosilicato (Sigma Aldrich 98%), 3-aminopropiltriétoxisilano (Sigma Aldrich 98%), tolueno seco (Sigma Aldrich). Os reagentes usados para os ensaios catalíticos também foram obtidos comercialmente: acetonitrilo (Aldrich), tolueno (Fisher), álcool benzílico (Sigma Aldrich), benzaldeído (Alfa Aesar 99%), *o*-cresol (Aldrich 99%), *m*-cresol (Aldrich 99%), *p*-cresol (Aldrich 99%), ácido benzóico (Merck 99%), cicloheptanona (Sigma Aldrich 99%), nitrometano (Alfa Aesar 98%), ácido nítrico (Fluka 65%), ácido 2-pirazina-carboxílico (Acros Organics 99%), peróxido de hidrogénio (solução aquosa a 30 e 50%, Panreac e Acros Organics, respetivamente), hidroperóxido de *tert*-butilo (solução aquosa a 70%, Sigma Aldrich), 1-benzotiofeno (Fluka 95%), dibenzotiofeno (Sigma Aldrich 98%), 4-metil-dibenzotiofeno (Sigma Aldrich 96%), 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (Alfa Aesar 97%), *n*-octano (Acros Organics 99%), tetradecano (Sigma Aldrich), 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (Aldrich 97%).

Os gases utilizados na síntese e na caracterização por cromatografia gasosa, dióxido de azoto, hélio, ar comprimido e hidrogénio foram fornecidos pela Gasin.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada num espectrofotómetro Brüker Vertex 70 com uma resolução de 2 cm^{-1} para a gama de frequências de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ e de $400 - 200\text{ cm}^{-1}$ utilizando pastilhas de KBr e de CsI respetivamente.

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas no espectrofotómetro Brüker AVANCE III 300 MHz e 400 MHz para os diferentes compostos sintetizados utilizando solventes deuterados como a acetona, o dimetilsulfóxido e a água.

A cromatografia gasosa foi realizada no cromatógrafo Agilent Technologies 7820A, este contém um detetor de ionização (FID) e uma coluna capilar DB-WAX com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme.

IV.3. Síntese de ligandos

IV.3.1. Hidrotris(1-pirazolil)metano

Pesou-se para um balão 5,0 g de pirazole e 1,175 g de brometo de tetra-*n*-butilamónio, dissolveu-se a mistura em 73,5 mL de água destilada. Adicionou-se em pequenas quantidades 46,75 g de carbonato de sódio. Uma vez que a reação é exotérmica foi necessário esperar que a mistura reacional estivesse à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 36,75 mL de clorofórmio e colocou-se sob refluxo e agitação (cerca de $70\text{ }^\circ\text{C}$) durante 72 horas. Separou-se o carbonato de sódio da solução por filtração sob vácuo. De seguida fez-se uma extração com 125 mL de éter etílico e 75 mL de água de destilada (fase orgânica corresponde à fase superior devido à diferença de densidades). Depois de recolhida a fase de interesse (orgânica), evapora-se grande parte do solvente no rota-vapor e por fim na linha de vácuo. Efetua-se a caracterização por ressonância magnética nuclear e caso este não esteja puro efetua-se recristalização com éter etílico de modo a retirar os restos de pirazole que não reagiram e, por isso, ainda estejam presentes no produto final.

IV.3.2. Tris(1-pirazolil)metanossulfonato de lítio

Pesou-se 1,3 g de hidrotris(1-pirazolil)metano e colocou-se a secar numa linha de vácuo durante 1 hora. Já sob atmosfera inerte dissolveu-se o reagente em 25 mL de tetrahidrofurano seco. Preparou-se o banho de etanol com azoto líquido de modo a atingir a temperatura pretendida ($-60\text{ }^\circ\text{C}$). Tem-se como referência que quando as nuvens de fumo desaparecerem atingiu-se os $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a partir daí adiciona-se azoto líquido até o etanol atingir uma viscosidade idêntica a de um óleo. De seguida, adicionou-se gota-a-gota 4,7 mL de *n*-butillítio (1,6M) como a reação é exotérmica quando o etanol se apresentava menos viscoso era adicionado azoto

líquido ao banho para manter a temperatura. A solução apresenta uma cor amarela turva, esta fica mais 1 hora a reagir, tendo o cuidado de 15 em 15 minutos ir adicionando azoto líquido para controlar a temperatura. Depois adicionou-se 1 g do complexo de trióxido de trimetilamina sulfurosa e ficou a reagir até ao dia seguinte. Evaporou-se o solvente no rota-vapor e para remover o restante hidrottris(1-pirazolil)metano que não reagiu adicionou-se 10 mL de clorofórmio e deixou-se a agitar durante 1 hora para garantir que todo o material de partida estava completamente dissolvido. Para separar o produto da solução centrifugou-se e depois deixou-se a secar na estufa o sólido.

IV.4. Síntese de complexos

IV.4.1. Diclorohidrotris(1-pirazolil)metano ferro(II)

A redução do cloreto de ferro tetrahidratado encontra-se descrito na literatura.⁹¹ Para tal, pesou-se para dentro de um schlenk 60 g de cloreto de ferro tetrahidratado e 2,6 g de ferro e dissolveu-se com 16 mL água e 2,5 mL de ácido clorídrico sob atmosfera inerte a 80 °C, ficando ca. 1 hora a reagir. De seguida e ainda na linha de vácuo filtrou-se para retirar os pedaços de ferro. Procedeu-se à recristalização com uma mistura de água com ácido clorídrico, posteriormente filtrou-se os cristais e deixou-se a secar na linha de vácuo durante várias horas.

Num schlenk pesou-se 281 mg de cloreto de ferro dihidratado e dissolveu-se em 10 mL de etanol previamente seco. Noutro colocou-se a mesma quantidade molar de hidrottris(1-pirazolil)metano (331 mg) e dissolveu-se em 12 mL de etanol. Com ajuda de uma seringa transferiu-se lentamente o ligando dissolvido para o metal em solução. E no decorrer da sua adição verificou-se a formação de um precipitado amarelo (complexo) numa solução cor-de-rosa. Ficou cerca de 1 hora a reagir e filtrou-se sob vácuo. Para garantir que não existia material de partida foram feitas lavagens com metanol previamente seco. De seguida, levou-se à secura.

IV.4.2. Diclorotris(1-pirazolil)metanossulfonato ferrato(II) de lítio

Num schlenk foi pesado 250 mg de cloreto de ferro dihidratado sendo este dissolvido em 8 mL de água desarejada anteriormente. Noutro schlenk pesou-se 459 mg (correspondente equimolar) de [tris(1-pirazolil)metanossulfonato] de lítio sendo este dissolvido em 5 mL de água. Transferiu-se com uma seringa o ligando dissolvido para o metal ficando a reagir durante ca. 1 hora. Verificou-se a formação de um precipitado cor-de-rosa. Posteriormente

filtrou-se, lavou-se com metanol e secou-se durante várias horas na linha de vácuo. Sendo depois caracterizado por ressonância magnética nuclear e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

IV.4.3. Triclorohidrotris(1-pirazolil)metano vanádio(III)

Num schlenk foi pesado 100 mg de cloreto de vanádio e dissolveu-se em 10 mL de metanol previamente seco. Noutro adicionou-se a mesma quantidade molar de hidrotris(1-pirazolil)metano (130 mg) e dissolveu-se também em 10 mL de metanol. Depois de dissolvidos com o auxílio de uma seringa adicionou-se a solução que continha o ligando á solução do metal muito lentamente, colocou-se sob refluxo e ficou a reagir ca. 18 horas onde se verificou a formação de um sólido verde acinzentado. De seguida, filtrou-se e lavou-se com éter diétilico previamente seco. Por fim, colocou-se na linha de vácuo a secar durante várias horas.

IV.5. Síntese do material poroso

IV.5.1. SBA-15

Pesou-se 3,46 g de *pluronic* P123 e dissolveu-se em 62,8 g de água destilada e em 2 g de HCl (35%). Após a solução apresentar-se límpida foi adicionado 5,58 g TEOS e deixou-se agitar a 2000 rpm com uma temperatura de 35 °C durante 24 horas. No dia seguinte transferiu-se a mistura do balão para tubos de teflon de 20 mL onde estes foram inseridos em autoclaves e levados ao forno a 100 °C de um dia para o outro. Após o “cozimento” foi filtrado e posto a calcinar na mufla a 550 °C com uma rampa de 1 °C/min durante 5 horas. Este passo serve para remoção do *template* dos poros do SBA15.

IV.5.1.1. Funcionalização do SBA-15

Secou-se a sílica mesoporosa durante 1 hora a 120 °C. De seguida, pesou-se 500 mg de SBA-15 e dissolveu-se em 25 mL de tolueno seco tendo-se adicionado posteriormente ca. 0,3 mL de 3-aminopropiltriétoxisilano (aptés) sob refluxo e atmosfera inerte durante 24 horas. No final da reação isolou-se o composto por filtração sob vácuo e voltou-se a adicionar 25 mL de tolueno seco pôs-se em refluxo mais 2 horas e por fim, secou-se sob vácuo a 120 °C durante 3 horas.

IV.6. Imobilização dos complexos de escorpionatos

Pesou-se o correspondente a 0,1 mmol de cada complexo sintetizado e dissolveu-se em 20 mL de acetonitrilo. De seguida, filtrou-se o excesso catalisador e adicionou-se a cada solução 250 mg de aptesSBA-15 ficando estas sob agitação à temperatura ambiente durante 96 horas. Filtrou-se os compostos, lavou-se cada um com acetonitrilo 3 vezes e secou-se.

IV.7. Ensaios catalíticos

IV.7.1. Reações de oxidação

Para os ensaios realizados das diferentes reações de oxidação peroxidativa utilizou-se 5 mmol de substrato e 3 mL de acetonitrilo. Foram feitos diferentes estudos: o estudo da temperatura foram realizados ensaios à temperatura ambiente, 50, 80 e 100 °C; a influência da quantidade de catalisador onde foram efetuados ensaios com 5, 10 e 20 µmol de cada catalisador; testou-se o efeito dos oxidantes amigos do ambiente (H_2O_2 30 e 50% e TBHP 70%), o estudo da quantidade de oxidante 5, 10 e 15 mmol de H_2O_2 30%, e por fim o tempo de reação de cada catalisador.

IV.7.2. Reação de dessulfurização oxidativa

Para cada ensaio colocou-se 3,3 µmol de cada catalisador no reator, em seguida adicionou-se 1 mL de acetonitrilo e 1 mL de óleo modelo, previamente preparado contendo 750 ppm de 1-benzotiofeno (1-BT), 550 ppm de dibenzotiofeno (DBT), 575 ppm de 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 625 ppm de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) perfazendo o total de 2500 ppm de enxofre numa solução de *n*-octano. A primeira amostra é relativa ao óleo modelo de modo a saber a composição dos diferentes tipos de compostos de enxofre. A segunda amostra é retirada aos 10 minutos que é quando o sistema se encontra em equilíbrio. Após retirar a primeira alíquota da reação adicionou-se 75 µL de oxidante (H_2O_2 30%) e quando passados 30 minutos do início da reação retirou-se outra amostra para observar o comportamento do catalisador. As restantes amostras foram retiradas à 1, 2, 3 e 4h de reação. Foram feitos estudos relativamente ao tipo de solvente (acetonitrilo e 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato) e com diferentes concentrações de enxofre no óleo modelo (350 e 2500 ppm de enxofre).

V. CONCLUSÃO

O principal objetivo deste trabalho era testar os complexos escorpionatos de ferro(II) e de vanádio(III) em reações de oxidação e em dessulfurização oxidativa (ODS).

Inicialmente foram sintetizados os ligandos (Tpm e o Li[Tpms]) e a sua estrutura confirmada por ^1H e ^{13}C RMN. Posteriormente, foram preparados os complexos escorpionatos de Fe(II) e V(III) [$\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$], $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ e [$\text{VCl}_3(\text{Tpm})$], respetivamente, e caracterizados por FT-IR, ^1H e ^{13}C RMN. Estes complexos foram imobilizados em aptesSBA-15 e caracterizados por FT-IR ATR e ICP.

De forma a otimizar os processos catalíticos de oxidação peroxidativa do tolueno e do álcool benzílico foram estudados vários parâmetros reacionais, nomeadamente a temperatura, a quantidade de catalisador, tipo (TBHP e H_2O_2) e quantidade de oxidante, o efeito do ácido nítrico como aditivo e o tempo de reação.

Na reação de oxidação peroxidativa do tolueno foi obtido um rendimento máximo de 12% para o [$\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$] com uma seletividade para o benzaldeído de 88%, para o outro complexo de ferro(II) em estudo, o $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$, foi obtido um rendimento total de 10% correspondendo a um TON de 104 com seletividade de 53% para o benzaldeído e em relação ao [$\text{VCl}_3(\text{Tpm})$] foi obtido um rendimento máximo de 11% e seletividade para o benzaldeído de 83%.

Para a reação de oxidação do álcool benzílico obtém-se máximos de rendimento total de 66, 74 e 63% e seletividades de 53, 49 e 35% para o benzaldeído, na presença de [$\text{FeCl}_2(\text{Tpm})$], $\text{Li}[\text{FeCl}_2(\text{Tpms})]$ e [$\text{VCl}_3(\text{Tpm})$], respetivamente. Para esta reação ainda foram testados os mesmos complexos imobilizados num material mesoporoso funcionalizado (aptesSBA-15), tendo obtido para o $\text{FeCl}_2(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$ um rendimento de 26% e uma seletividade para o benzaldeído de 87%, para o $\text{FeCl}_2(\text{Tpms})@\text{aptesSBA-15}$ uma conversão de 65% e uma seletividade de 47%, e para o $\text{VCl}_3(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$ foi obtido um rendimento total de 54% e uma seletividade de 58%. Nestas reações foram obtidas TON's de $2,8 \times 10^3$, $7,9 \times 10^3$ e $6,8 \times 10^3$ na presença de $\text{FeCl}_2(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$, $\text{FeCl}_2(\text{Tpms})@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{VCl}_3(\text{Tpm})@\text{aptesSBA-15}$, respetivamente, ao fim de 6 horas de reação.

Relativamente à reação de dessulfurização de oxidativa do diesel só o complexo de vanádio(III) é que mostrou atividade tendo obtido uma dessulfurização total de 85% ao fim de 30 minutos, sendo que o dibenzotiofeno foi totalmente oxidado.

VI. PERSPETIVAS FUTURAS

Este trabalho final mestrado ainda pode ser otimizado, desde logo testando a influência de outros parâmetros, como a ausência de solvente, o uso de líquidos iônicos para possível reciclagem dos catalisadores, imobilização noutra tipo de suportes, bem como testar em técnicas alternativas à convencional, como o micro-ondas, o banho ultrassónico, *ball-milling*, entre outras, para as diferentes reações.

Considerando a atividade promissora do complexo $[VCl_3(Tpm)]$ quer na dessulfurização oxidativa quer nas reações de oxidação do tolueno e do álcool benzílico, seria interessante testar o complexo análogo $[VCl_3(Tpms)]$.

Relativamente aos complexos imobilizados deverá ser feita uma caracterização mais completa que inclua SEM, TEM, raio-X de pós e isotérmicas de adsorção/dessorção de forma a compreender a sua estrutura.

VII. BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Trofimenko, S. Boron-Pyrazole Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842-1844.
- ² Trofimenko, S. Boron-Pyrazole Chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)borates. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170-3177.
- ³ Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: Londres, **1999**.
- ⁴ Trofimenko, S. Recent Advances in Poly(pyrazolyl)borate (Scorpionate) Chemistry. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- ⁵ Bari, H. D.; Zimmer, M. Structural Analysis of the Conformational Flexibility of Tris(pyrazolyl)borate Ligands and Their Analogues. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3344-3348.
- ⁶ Silva, F.; Fernandes, C.; Campello, M. P. C.; Paulo, A. Metal Complexes of Tridentate Tripod Ligands in Medical Imaging and Therapy. *Polyhedron* **2017**, *125*, 186-205.
- ⁷ Kläui, W.; Berghahn, M.; Rheinwald, G.; Lang, H. Tris(pyrazolyl)methanesulfonates: A Novel Class of Water-Soluble Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2464-2466.
- ⁸ Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Gemmill, W. R.; Smith, M. D.; Shahin, A. M.; Long, G. J.; Rebbouh, L.; Grandjean, F. Formation of Third Generation Poly(pyrazolyl)borate Ligands from Alkyne Coupling Reactions of $\text{Fe}[(p\text{-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(3\text{-Rpz})_3]_2$ (R = H, Me; pz = Pyrazolyl): Pathways toward Controlling an Iron(II) Electronic Spin-State Crossover. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2303-2316.
- ⁹ Pettinari, C. *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands – Dedicated to Swiatoslaw Trofimenko*; Imperial College Press: Londres, **2008**.
- ¹⁰ Martins, L. M. D. R. S. C-Homoscorpionate Oxidation Catalysts—Electrochemical and Catalytic Activity. *Catalysts* **2017**, *7*, 1-21.
- ¹¹ Gawryszewska, P.; Smoleński, P. *Ligands: Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*; Nova Science Publishers, Inc.: Nova Iorque, **2014**.
- ¹² Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Tris(pyrazol-1-yl)methane Metal Complexes for Catalytic Mild Oxidative Functionalizations of Alkanes, Alkenes and Ketones. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 74-88.

- ¹³ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J.; Lever, A. B. P. *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to Nanotechnology: Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure*; Elsevier Pergamon: Toronto, **2003**.
- ¹⁴ Reger, D. L.; Grattan, T. C.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D. Syntheses of Tris(pyrazolyl)methane Ligands and {[tris(pyrazolyl)methane]Mn(CO)₃}SO₃CF₃ Complexes: Comparison of Ligand Donor Properties. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120-128.
- ¹⁵ Reger, D. L.; Grattan, T. C. Synthesis of Modified Tris(pyrazolyl)methane Ligands: Backbone Functionalization. *Synthesis* **2003**, *3*, 350-356.
- ¹⁶ Hüchel, W.; Bretschneider, H. N-Tripyrazolyl-methan. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2024-2026.
- ¹⁷ Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Water-Soluble C-Scorpionate Complexes - Catalytic and Biological Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2236-2252.
- ¹⁸ Semeniuc, R. F.; Reger, D. L. Metal Complexes of Multitopic, Third Generation Poly(pyrazolyl)methane Ligands: Multiple Coordination Arrangements. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2253-2271.
- ¹⁹ Silva, T. F. S.; Alegria, E. C. B. A.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Half-Sandwich Scorpionate Vanadium, Iron and Copper Complexes: Synthesis and Application in the Catalytic Peroxidative Oxidation of Cyclohexane under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 706-716.
- ²⁰ Alegria, E. C. B.; Martins, L. M. D. R. S.; Haukka, M.; Pombeiro, A. J. L. Rhenium Complexes of Tris(pyrazolyl)methanes and Sulfonate Derivative. *Dalton T.* **2006**, 4954-4961.
- ²¹ Dilsky, S. Molybdenum and Tungsten Complexes of the Neutral Tripod Ligands HC(pz)₃ and MeC(CH₂PPh₂)₃. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2887-2896.
- ²² Dinoi, C.; Silva, M. F. C. G.; Alegria, E. C. B. A.; Smoleński, P.; Martins, L. M. D. R. S.; Poli, R.; Pombeiro, A. J. L. Molybdenum Complexes Bearing the Tris(1-pyrazolyl)methanesulfonate Ligand: Synthesis, Characterization and Electrochemical Behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2415-2424.
- ²³ Reger, D. L.; Semeniuc, R. F.; Little, C. A.; Smith, M. D. Crystal Retro-Engineering: Structural Impact on Silver(I) Complexes with Changing Complexity of Tris(pyrazolyl)methane Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7758-7769.
- ²⁴ Pettinari, C.; Marchetti, F.; Lupidi, G.; Quassinti, L.; Bramucci, M.; Petrelli, D.; Vitali, L. A.; Silva, M. F. C. G.; Martins, L. M. D. R. S.; Smoleński, P.; Pombeiro, A. J. L. Synthesis,

Antimicrobial and Antiproliferative Activity of Novel Silver(I) Tris(pyrazolyl)methanesulfonate and 1,3,5-Triaza-7-phosphadamantane Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11173-11183.

²⁵ Walker, J. M.; McEwan, A.; Pycko, R.; Tassotto, M. L.; Gottardo, C.; Th'ng, J.; Wang, R.; Spivak, G. J. [Tris(pyrazolyl)methane]ruthenium Complexes Capable of Inhibiting Cancer Cell Growth. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4629-4633.

²⁶ Marchetti, F.; Pettinari, C.; Pettinari, R.; Cerquetella, A.; Martins, L. M. D. R. S.; Silva, M. F. C. G.; Silva, T. F. S.; Pombeiro, A. J. L. Ruthenium(II) Arene Complexes Bearing Tris(pyrazolyl)methanesulfonate Capping Ligands. Electrochemistry, Spectroscopic, and X-ray Structural Characterization. *Organometallics* **2011**, *30*, 6180-6188.

²⁷ Almeida, M. P. D.; Martins, L. M. D. R. S.; Carabineiro, S. A. C.; Lauterbach, T.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; Pombeiro, A. J. L.; Figueiredo, J. L. Homogeneous and Heterogenised New Gold C-Scorpionate Complexes as Catalysts for Cyclohexane Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 3056-3069.

²⁸ Correia, L.; Lapa, H.; Martins, L. M. D. R. S.; Alegria, E. C. B. A. Au(III) and Fe(II) C-scorpionate Complexes for Homogeneous Catalytic Oxidation of Toluene. 4^o Encontro do Colégio de Química da Universidade de Lisboa. **2019**

²⁹ Martins, L. M. D. R. S.; Martins, A.; Alegria, E. C. B. A.; Carvalho, A. P.; Pombeiro, A. J. L. Efficient Cyclohexane Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalysed by a C-Scorpionate Iron(II) Complex Immobilized on Desilicated MOR Zeolite. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *464-465*, 43-50.

³⁰ Martins, L. M. D. R. S.; Almeida, M. P. D.; Carabineiro, S. A. C.; Figueiredo, J. L.; Pombeiro, A. J. L. Heterogenisation of a C-Scorpionate Fe(II) Complex on Carbon Materials for Cyclohexane Oxidation with Hydrogen Peroxide. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3847-3856.

³¹ Silva, T. F. S.; Leod, T. C. O. M.; Martins, L. M. D. R. S.; Silva, M. F. C. G.; Schiavon, M. A.; Pombeiro, A. J. L. Pyrazole or Tris(pyrazolyl)ethanol Oxo-vanadium(IV) Complexes as Homogeneous or Supported Catalysts for Oxidation of Cyclohexane Under Mild Conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *367*, 52-60.

³² Machado, K.; Mukhopadhyay, S.; Mishra, G. S. Nanoparticles Silica Anchored Cu(II) and V(IV) Scorpionate Complexes for Selective Catalysis of Cyclohexane Oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *400*, 139-146.

³³ Wang, J.; Martins, L. M. D. R. S.; Ribeiro, A. P. C.; Carabineiro, S. A. C.; Figueiredo, J. L.; Pombeiro, A. J. L. Supported C-Scorpionate Vanadium(IV) Complexes as Reusable Catalysts for Xylene Oxidation. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1915-1919.

- ³⁴ Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Carabineiro, S. A. C.; Buijnsters, J. G.; Figueiredo, J. L.; Pombeiro, A. J. L. Heterogenized C-Scorpionate Iron(II) Complex on Nanostructured Carbon Materials as Recyclable Catalysts for Microwave-Assisted Oxidation Reactions. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1821-1828.
- ³⁵ Van-Dúnem, V.; Carvalho, A. P.; Martins, L. M. D. R. S.; Martins, A. Improved Cyclohexane Oxidation Catalyzed by a Heterogenized Iron(II) Complex on Hierarchical Y Zeolite through Surfactant Mediated Technology. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4058-4066.
- ³⁶ Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- ³⁷ Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *Am. J. Appl. Sci.* **2010**, *7*, 1579-1586.
- ³⁸ Mirante, F.; Ribeiro, S. O.; Castro, B. D.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S. Sustainable Desulfurization Processes Catalyzed by Titanium-Polyoxometalate@TM-SBA-15. *Top. Catal.* **2017**, *60*, 1140-1150.
- ³⁹ Wan, Y.; Zhang, F.; Lu, Y.; Li, H. Immobilization of Ru(II) Complex on Functionalized SBA-15 and Its Catalytic Performance in Aqueous Homoallylic Alcohol Isomerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 165-172.
- ⁴⁰ Chong, A. S. M.; Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12650-12657.
- ⁴¹ Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y. Recent Advances in Heterogeneous Selective Oxidation Catalysis for Sustainable Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3480-3524.
- ⁴² Gurralla, L.; Nagpure, A. S.; Gurav, H. R.; Chilukuri, S. Spinel-Type Mixed Oxides for Stable and Selective Partial Oxidation of Benzyl Alcohol. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 3751-3761.
- ⁴³ Mizuno, N. *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- ⁴⁴ Santen, R. A. V. *Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction*; Wiley-VCH.: Weinheim, **2017**.
- ⁴⁵ Joshi, S. S.; Ranade, V. V. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*; Elsevier: Amesterdão, **2016**.

- ⁴⁶ Perez, P. J. *Advances in Organometallic Chemistry*; Academic Press: Amesterdão, **2015**; Vol. 63.
- ⁴⁷ Molnár, Á.; Papp, A. Catalyst Recycling—A Survey of Recent Progress and Current Status. *Coordin. Chem. Rev.* **2017**, *349*, 1-65.
- ⁴⁸ Bordes-Richard, E.; Védrine, J. Catalyse Sélective Redox. *Techniques de l'Ingénieur* **2013**, *47*, 1-17.
- ⁴⁹ Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Alegria, E. C. B. A.; Matias, I. A. S.; Duarte, T. A. G.; Pombeiro, A. J. L. Catalytic Performance of Fe(II)-Scorpionate Complexes towards Cyclohexane Oxidation in Organic, Ionic Liquid and/or Supercritical CO₂ Media: A Comparative Study. *Catalysts* **2017**, *7*, 230-239.
- ⁵⁰ Jones, C. W. On the Stability and Recyclability of Supported Metal–Ligand Complex Catalysts: Myths, Misconceptions and Critical Research Needs. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 942-952.
- ⁵¹ Ciriminna, R.; Pandarus, V.; Béland, F.; Xu, Y.-J.; Pagliaro, M. Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1554-1558.
- ⁵² Védrine, J. C. Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 577-588.
- ⁵³ Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
- ⁵⁴ Reger, D. L.; Wright, T. D.; Semeniuc, R. F.; Grattan, T. C.; Smith, M. D. Supramolecular Structures of Cadmium(II) Coordination Polymers: A New Class of Ligands Formed by Linking Tripodal Tris(pyrazolyl)methane Units. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6212-6219.
- ⁵⁵ Silva, T. F. S. *Novos Complexos Escorpionatos de Vanádio e Cobre Catalisadores da Oxidação de Alcanos*, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Departamento de Engenharia Química, Tese de Mestrado, **2008**.
- ⁵⁶ Mendes, M.; Ribeiro, A. P. C.; Alegria, E. C. B. A.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Liquid Phase Oxidation of Xylenes Catalyzed by the Tripodal C-Scorpionate Iron(II) Complex [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}. *Polyhedron* **2017**, *125*, 151-155.
- ⁵⁷ Martins, L. M. D. R. S.; Ribeiro, A. P. C.; Carabineiro, S. A. C.; Figueiredo, J. L.; Pombeiro, A. J. L. Highly Efficient and Reusable CNT Supported Iron(II) Catalyst for Microwave Assisted Alcohol Oxidation. *Dalton T.* **2016**, *45*, 6816-6819.

- ⁵⁸ Matias, I. A. S. *Nanofluidos para Aplicações Energéticas*, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Departamento de Engenharia Química, Tese de Mestrado, **2016**.
- ⁵⁹ Spada, E. *Application of Green Techniques to Cyclohexene and Cyclohexane Oxidation, Catalyzed by [HC(pz)₃]-iron Complexes and Molybdenum-based Complexes*, Università Degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale, Tese de Mestrado, **2016**.
- ⁶⁰ Silva, T. F. S.; Luzyanin, K. V.; Kirillova, M. V.; Silva, M. F. G.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Novel Scorpionate and Pyrazole Dioxovanadium Complexes, Catalysts for Carboxylation and Peroxidative Oxidation of Alkanes. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 171-187.
- ⁶¹ Matias, I. A. S.; Ribeiro, A. P. C.; Alegria, E. C. B. A.; Pombeiro, A. J. L.; Martins, L. M. D. R. S. C-scorpionate Iron(II) Complexes as Highly Selective Catalysts for the Hydrocarboxylation of Cyclohexane. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *489*, 269-274.
- ⁶² Ribeiro, A. P. C.; L. M. D. R. S. Martins; Pombeiro, A. J. L. Carbon Dioxide-to-Methanol Single-pot Conversion Using a C-scorpionate Iron(ii) Catalyst. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4811-4815.
- ⁶³ Mahmoud, A. G.; Martins, L. M. D. R. S.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Hydrosoluble Complexes Bearing Tris(pyrazolyl)methane Sulfonate Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Henry Reaction. *Catalysts* **2019**, *9*, 611-625.
- ⁶⁴ Elvers, B.; Bellussi, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- ⁶⁵ Mishra, G. S.; Silva, T. F. S.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Scorpionate Complexes of Vanadium(III or IV) as Catalyst Precursors for Solvent-free Cyclohexane Oxidation with Dioxygen. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1217-1227.
- ⁶⁶ Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. N₂O-Free Single-Pot Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid Catalysed by an Iron(II) Scorpionate Complex. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1499-1501.
- ⁶⁷ Fujihira, M.; Satoh, Y.; Osa, T. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds on TiO₂. *Nature* **1981**, *293*, 206-208.
- ⁶⁸ Pina, C. D.; Falletta, E.; Rossi, M. Highly Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde Catalyzed by Bimetallic Gold–Copper Catalyst. *J. Catal.* **2008**, *260*, 384-386.
- ⁶⁹ Augugliaro, V.; Coluccia, S.; Loddo, V.; Marchese, L.; Martra, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene on Anatase TiO₂ Catalyst: Mechanistic Aspects and FT-IR Investigation. *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *20*, 15-27.

- ⁷⁰ Brutchey, R. L.; Drake, I. J.; Bell, A. T.; Tilley, T. D. Liquid-Phase Oxidation of Alkylaromatics by a H-Atom Transfer Mechanism with a New Heterogeneous CoSBA-15 Catalyst. *Chem. Commun.* **2005**, 3736-3738.
- ⁷¹ Rao, K. T. V.; Rao, P. S. N.; Nagaraju, P.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. Room Temperature Selective Oxidation of Toluene Over Vanadium Substituted Polyoxometalate Catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 303, 84-89.
- ⁷² Ouidri, S.; Khalaf, H. Synthesis of Benzaldehyde from Toluene by a Photocatalytic Oxidation Using TiO₂-Pillared Clays. *J. Photoch. Photobio. A* **2009**, 207, 268-273.
- ⁷³ Leod, T. C. O. M.; Kirillova, M. V.; Pombeiro, A. J. L.; Schiavon, M. A.; Assis, M. D. Mild Oxidation of Alkanes and Toluene by tert-butylhydroperoxide Catalyzed by an Homogeneous and Immobilized Mn(Salen) Complex. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 372, 191-198.
- ⁷⁴ Silva, G. C.; Carvalho, N. M. F.; Horn, A.; Lachter, E. R.; Antunes, O. A. C. Oxidation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mononuclear Iron(III) Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2017**, 426, 564-571.
- ⁷⁵ Zauche, T. H.; Espenson, J. H. Oxidation of Alcohols by Hydrogen Peroxide, Catalyzed by Methyltrioxorhenium (MTO): A Hydride Abstraction. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6827-6831.
- ⁷⁶ Mahmudov, K. T.; Sutradhar, M.; Martins, L. M. D. R. S.; Silva, M. F. C. G.; Ribera, A.; Nunes, A. V. M.; Gahramanova, S. I.; Marchetti, F.; Pombeiro, A. J. L. Mn^{II} and Cu^{II} Complexes with Arylhydrazones of Active Methylene Compounds as Effective Heterogeneous Catalysts for Solvent- and Additive-free Microwave-assisted Peroxidative Oxidation of Alcohols. *RSC Adv.* **2015**, 5, 25979-25987.
- ⁷⁷ Martins, L. M. D. R. S.; Carabineiro, S. A. C.; Wang, J.; Rocha, B. G. M.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pombeiro, A. J. L. Supported Gold Nanoparticles as Reusable Catalysts for Oxidation Reactions of Industrial Significance. *ChemCatChem* **2017**, 9, 1211-1221.
- ⁷⁸ Kurbah, S. D.; Asthana, M.; Syiemlieh, I.; Lal, R. A. Peroxidative Catalytic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Heterobinuclear Vanadium(V) Complexes Using H₂O₂ as Terminal Oxidizing Agents. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, 1-7.
- ⁷⁹ Nie, Y.; Dong, Y.; Bai, L.; Dong, H.; Zhang, X. Fast Oxidative Desulfurization of Fuel Oil Using Dialkylpyridinium Tetrachloroferrates Ionic Liquids. *Fuel* **2013**, 103, 997-1002.
- ⁸⁰ Wang, R.; Zhang, G.; Zhao, H. Polyoxometalate as Effective Catalyst for the Deep Desulfurization of Diesel Oil. *Catal. Today* **2010**, 149, 117-121.
- ⁸¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; Perez-Presas, P.; Fierro, J. L. G. Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels. *J. Chem. Technol. Biot.* **2010**, 85, 879-890.

- ⁸² Mirante, F.; Ribeiro, S. O.; Castro, B. D.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S. Sustainable Desulfurization Processes Catalyzed by Titanium-Polyoxometalate@TM-SBA-15. *Top. Catal.* **2017**, *60*, 1140-1150.
- ⁸³ Ribeiro, S. O.; Nogueira, L. S.; Gago, S.; Almeida, P. L.; Corvo, M. C.; Castro, B. D.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S. Desulfurization Process Conciliating Heterogeneous Oxidation and Liquid Extraction: Organic Solvent or Centrifugation/Water? *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, *542*, 359-367.
- ⁸⁴ Julião, D.; Mirante, F.; Ribeiro, S. O.; Gomes, A. C.; Valença, R.; Ribeiro, J. C.; Pillinger, M.; Castro, B. D.; Gonçalves, I. S.; Balula, S. S. Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels Using Homogeneous and SBA-15-supported Peroxophosphotungstate Catalysts. *Fuel* **2019**, *241*, 616-624.
- ⁸⁵ Liu, H.; Li, G.; Hu, C. Selective Ring C-H Bonds Activation of Toluene Over Fe/activated Carbon Catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *377*, 143-153.
- ⁸⁶ Sutradhar, M.; Alegria, E. C. B. A.; Barman, T. R.; Scorcelletti, F.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Microwave-assisted Peroxidative Oxidation of Toluene and 1-phenylethanol with Monomeric keto and Polymeric enol Aroylhydrazone Cu(II) Complexes. *Molecular Catalysis* **2017**, *439*, 224-232.
- ⁸⁷ Meunier, B. *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Imperial College Press: Londres, **2000**.
- ⁸⁸ Sutradhar, M.; Martins, L. M. D. R. S.; Barman, T. R.; Kuznetsov, M. L.; Silva, M. F. G.; Pombeiro, A. J. L. Vanadium Complexes of Different Nuclearities in the Catalytic Oxidation of Cyclohexane and Cyclohexanol – An Experimental and Theoretical Investigation. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 17557-17570.
- ⁸⁹ Pombeiro, A. J. L.; Silva, M. F. G. *Alkane Functionalization*; John Wiley & Sons: Hoboken, **2019**.
- ⁹⁰ Fonte, D. A. G. *Desenvolvimento e Avaliação de Novos (Foto)Catalisadores*, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Departamento de Engenharia Química, Tese de Mestrado, **2017**.
- ⁹¹ Moeller, T. *Inorganic Syntheses*; McGraw-Hill: Nova Iorque, **1957**; Vol. V.