



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Influência de nanopartículas de ouro suportadas em Hidrotalcites na síntese de compostos quirais

Versão corrigida

Célia da Silva Lopes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Medicinal

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Jesus Rodilla

Coorientador: Prof. Doutor David Diéz

Covilhã, dezembro de 2018

Dedicatória

Este trabalho eu dedico aos meus pais, Teresa da Silva Fumega e José de Oliveira Lopes, por me terem apoiado mesmo com todos os erros e tropeços ao longo deste caminho que agora finalizo e por sempre terem sido um exemplo de luta.

Dedico também ao meu companheiro, Sérgio Silva, que em todas as etapas deste trabalho e desde o início do mestrado tem me apoiado emocional e moralmente nos momentos mais exaustivos.

Por fim e com muito carinho, eu dedico também este trabalho e todas as horas a que eu dediquei à minha avó, que sempre foi um exemplo de luta e de como com empenho tudo se consegue.

Agradecimentos

Começo por agradecer ao Professor Doutor Jesus Rodilla, meu orientador que me acolheu nesta investigação e me deu as ferramentas necessárias para a prosseguir e ao Professor David Diéz, que me acolheu na faculdade de Ciências Químicas da Universidade de Salamanca e, juntamente com o Prof. Doutor Rodilla, me orientou no meu estágio de investigação.

O meu especial obrigado à Professora Doutora Amélia Rute, que me ajudou a obter parte dos meus resultados e me passou os ensinamentos necessários para prosseguir a minha investigação na parte de Química Inorgânica, sempre muito paciente. Aos meus colegas de laboratório na USAL, Ignacio Tobal, Alejandro Roncero e Alejandro Manchado pela sua paciência e ajuda em todo o meu trabalho e por tornaram a minha estadia em Salamanca memorável e horas de investigação no laboratório mais leves e divertidas.

Agradeço ao meu companheiro e aos meus pais, a quem dediquei este trabalho, por todo o apoio nas horas mais difíceis e por acreditarem em mim mesmo quando nem eu o fazia.

Um grande agradecimento aos amigos que somei ao longo destes anos na Covilhã, em especial à Margarida Gomes, Patrícia Fernandes, Vanessa de Brito e Sara Garcia por nunca me deixarem desistir deste longo percurso e terem estado sempre presentes nos bons e maus momentos.

Por fim, agradeço a todos os professores, tanto de Química Medicinal como de Química Industrial, e técnicos que ao longo destes anos me transmitiram todos os conhecimentos e ensinamentos que levo na minha bagagem.

Resumo

A síntese de compostos quirais, a partir de produtos naturais, é uma área da investigação que há muito está em desenvolvimento. O uso de catalisadores heterogéneos em reações traz vantagens a nível ambiental e prático a nível laboratorial. Apesar do estudo das nanopartículas de ouro como catalisador não ser muito antigo, alguns avanços já foram feitos.

Esta dissertação corresponde à descrição de um estudo da influência do conteúdo de nanopartículas de ouro suportadas em hidrotalcite do tipo MgAl-CO₃.

Foi feita a síntese do suporte hidrotalcite por coprecipitação e imobilizamos nanopartículas de ouro entre as lâminas. Esta imobilização foi feita em diferentes percentagens de massa (1% e 5%) e a diferentes condições de temperatura. Os suportes hidrotalcite com partículas de ouro imobilizadas foram utilizados como catalisador em reações de epoxidação da Carvona e do Citral, e halogenação da Carvona.

Verificou-se a tendência que maior quantidade de ouro demonstra maior eficácia catalítica. Obtivemos vários compostos de síntese, entre eles a 6-bromocarvona, as (5R,7R)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona e (5R,7S)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona, p-menta-1,8-dien-3-ona e 2,3-epoxicarvona. Tentamos a epoxidação dos bromoésteres da Carvona com peróxido de hidrogénio em meio alcalino e com ácido meta-cloroperbenzóico, contudo apenas um deles é possível epoxidar.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de Microscopia eletrónica de transmissão (MET), Energia dispersiva de Raio-X (EDX), Difração de Raio-X (DRX) e Espetroscopia de Ressonância Magnética de Protão e de Carbono para a caracterização das hidrotalcites e dos compostos de síntese obtidos.

Palavras-chave

Catálise heterogénea, Hidrotalcites, Carvona, Citral, Nanopartículas de ouro

Abstract

The synthesis of chiral compounds from natural products is an area of research that has long been under development. The use of heterogeneous catalysts in reactions brings environmental and practical advantages at laboratory level. Although the study of the gold nanoparticles as a catalyst is not very old, some advances have already been made.

This dissertation corresponds to the description of a study of the influence of the content of gold nanoparticles supported on hydrotalcite of the MgAl-CO₃ type.

The hydrotalcite support was synthesized by coprecipitation and immobilized gold nanoparticles on its surface. This immobilization was done in different percentages of mass (1% and 5%) and at different temperature conditions. The hydrotalcite supports immobilized with gold were used as catalysts in epoxidation reactions of Carvona and Citral, and halogenation of Carvona.

It was possible to prove that the size and arrangement of the gold nanoparticles in the support are two very important factors for the catalytic function of the material and that manipulation of the conditions can help obtaining better results.

We obtained several synthetic compounds, including 6-bromocarvone, (5R, 7R) -8-Bromo-7- (2-nitrobenzoate) -carvone and (5R, 7S) -8-Bromo-7- (2-nitrobenzoate) -carvone, p-menthyl-1,8-dien-3-one and 2,3-epoxycarvone. We try to epoxidate the bromoesters of Carvone with hydrogen peroxide in alkaline medium and with meta-chloroperbenzoic acid, however only one of them is possible to epoxidate.

In this work, the techniques of Transmission Electron Microscopy, X-ray Dispersive Energy, X-Ray Diffraction and Proton and Carbon Magnetic Resonance Spectroscopy were used for the characterization of hydrotalcites and the synthesis compounds obtained

Keywords

Heterogeneous catalysis, Hydrotalcites, Carvone, Citral, Gold nanoparticles

Índice

1. Introdução	1
1.1. Compostos naturais	1
1.1.1. Terpenos	1
1.1.2. Monoterpenos	2
1.1.2.1. Carvona.....	2
1.1.2.2. Citral.....	4
1.2. Síntese de compostos quirais.....	4
1.2.1. Epoxidação.....	4
1.2.2. Bromação	6
1.3. Catalise heterogénea	7
1.3.1. Hidrotalcite.....	8
1.3.2. Hidrotalcite com nanopartículas de ouro (AuNP)	10
2. Materiais e métodos.....	17
2.1. Materiais e equipamento	17
2.2. Técnicas cromatográficas	17
2.2.1. Cromatografia em camada fina (TLC).....	17
2.2.2. Cromatografia em coluna	17
2.3. Síntese das hidrotalcite	18
2.3.1. Hidrotalcite Mg-Al	19
2.3.1.1. Hidrotalcite HT-1	19
2.3.1.2. Hidrotalcite HT-TA	20
2.3.1.3. Hidrotalcite HT-60	20
2.3.2. Hidrotalcite com ouro (HT/Au)	20
2.3.2.1. HT/Au 1%.....	20
2.3.2.2. HT/Au 5%.....	20
2.3.2.3. HT-TA _D	21
2.3.2.4. HT-TA _a	21
2.3.2.5. HT-60 _D	21
2.3.3. Caracterização dos catalisadores.....	21
2.3.3.1. EDX.....	21
2.3.3.2. TEM	21
2.3.3.3. Difração de raio-X	22
2.4. Reações.....	24
2.4.1. Epoxidação.....	24
2.4.1.1. Com Peróxido de Hidrogénio	25
2.4.1.2. Com ácido meta-cloroperbenzóico	25

2.4.2.	Halogenação da Carvona	26
2.4.2.1.	Halogenação sem ácido 2-Nitrobenzoico	26
2.4.2.2.	Halogenação com ácido 2-nitrobenzoico	26
2.4.3.	Isolamento dos componentes.....	26
2.4.4.	Caracterização	27
2.5.	Soluções e testes	27
2.5.1.	Soluções	27
2.5.2.	Testes.....	27
3.	Resultados e discussão.....	28
3.1.	Catalisadores	28
3.1.1.	Cor	28
3.1.2.	DRX.....	28
3.1.3.	AEEDX.....	33
3.1.4.	TEM.....	36
3.2.	Reações de epoxidação	41
3.2.1.	Epoxidação da Carvona	41
3.2.2.	Epoxidação do Citral	53
3.2.2.1.	Coluna C8	56
3.3.	Reação de Bromação	56
3.3.1.	Coluna C18.....	57
3.3.1.1.	Epoxidação da amostra C18B9 em meio básico	59
3.3.1.2.	Epoxidação da C18B10.....	60
3.3.2.	Coluna C30.....	62
4.	Conclusões	67
5.	Bibliografia.....	69
	ANEXOS	72

Lista de Figuras

Figura 1- O composto isopreno e uma unidade isoprénicas	2
Figura 2- Estrutura dos enantiómeros da Carvona, (R)-(-)-Carvona e (S)-(+)-Carvona.....	3
Figura 3-Partes importantes da estrutura da Carvona	3
Figura 4- estruturas dos isómeros do Citral, Geranial e Neral.....	4
Figura 5-Estrutura de um epóxido.....	5
Figura 6- Reação de epoxidação com perácidos (adaptação do artigo Mak et al, 2006)	5
Figura 7-Reação de epoxidação com peróxido de hidrogénio (adaptação do artigo Mak et al,2006)	6
Figura 8- Reação de Bromação em 2 fases (a) formação do radical Br e (b) processo de bromação	7
Figura 9- Estrutura de uma hidrotalcite (imagem adaptada do artigo D ,ebek et al)	9
Figura 10- Mecanismo de ação da HT/Au na epoxidação da Carvona com Peróxido de hidrogénio	16
Figura 11-Esquema das HT e HT/Au sintetizadas e suas respectivas condições (em que t.a. = temperatura ambiente).....	18
Figura 12-Esquema do processo de síntese da HT Mg-Al.....	19
Figura 13- Imagens TEM de duas HT dopadas com ouro (a)0,26 % Au e (b) 12% Au (imagem retirada do artigo Fang et al,2010)	22
Figura 14- Difratoograma de uma hidrotalcite MgAl-CO ₃ (imagem retirada do artigo A.I. Tsyganok et al).....	23
Figura 15- Cartão JCPDS nº4-784: Difratoograma do ouro, com os respetivos planos cristalinos	23
Figura 16- Diferença de coloração entre as diferentes HT, (A) HT suporte , (B) HT/Au 1% e (C) HT/Au 5%.....	28
Figura 17-difratoograma da amostra HT-1 com cartões de duas HT para comparação	29
Figura 18- Difratoograma da amostra HT-TA com os cartões de duas HT para comparação. ...	29
Figura 19-Difratoograma da amostra HT-60 com os cartões de duas HT para comparação.	30
Figura 20- Difratoograma da HT-60 _b comparada com cartão de ouro	31
Figura 21-difratoograma da HT-Au 5% comparada com cartão de ouro	31
Figura 22- difratoograma da HT-TA ₀ comparada com cartão de ouro	32
Figura 23- difratoograma da HT/Au 5% comparada com cartão de ouro.....	32
Figura 24- EDX da amostra HT-TA.....	33
Figura 25- EDX da amostra HT-60	33
Figura 26- EDX da amostra HT-60 _b	34
Figura 27-EDX da amostra HT-TA _a	34
Figura 28- EDX da amostra HT-TA ₀	35
Figura 29- EDX da amostra HT/Au 5%.....	35
Figura 30- Imagem de TEM da HT-60 _b (x40.0k)	36
Figura 31- Imagem de TEM da HT-TA _a (x 60.0k)	36
Figura 32- Imagem de TEM da HT-TA ₀ (x40.0k)	37
Figura 33- Imagem de TEM da HT/Au 5% (x 30.0k)	37
Figura 34- Imagem de TEM da HT-60 _b com os tamanhos da AuNP identificados.....	38
Figura 35-Imagem de TEM da HT-TA _a com os tamanhos da AuNP identificados.....	39
Figura 36- Imagem de TEM da HT-TA ₀ com os tamanhos da AuNP identificados.....	39
Figura 37- imagem de TEM da HT/Au 5% com os tamanhos de AuNP identificados	40
Figura 38- Compostos obtidos na epoxidação com H ₂ O ₂	41
Figura 39-Espetros de RMN ¹ H da amostra C2-7.....	42
Figura 40- Espetro de RMN ¹ H da amostra C6-4	42
Figura 41- Espetro de ¹³ C RMN da amostra C6-4.....	43
Figura 42- Espetro de RMN ¹ H da amostra C6-5	43
Figura 43- Espetro de ¹ H RMN da amostra C10-9.....	44
Figura 44- Espetro RMN ¹ H da amostra C46-4.....	45

Figura 45- Espectro de RMN ¹ H da amostra C50-4	46
Figura 46- Compostos obtidos das reações de epoxidação com H ₂ O ₂ em meio básico	47
Figura 47- Espectro ¹³ C da amostra C39-1	48
Figura 48- Espectro de RMN ¹ H da amostra CS39-4.....	49
Figura 49- Espectro de ¹ H da amostra C48-1	50
Figura 50- Espectro de RMN ¹³ C da amostra C48-1	50
Figura 51- Espectro de RMN ¹ H da amostra C51-1	51
Figura 52- Espectro de RMN ¹³ C da amostra C51-1	51
Figura 54- Espectro de ¹³ C da amostra C51-3.	52
Figura 55- Estruturas dos compostos obtidos nas reações de epoxidação do Citral	53
Figura 56- Espectro de RMN ¹ H da amostra C12-8	54
Figura 57- Espectro de RMN ¹³ C da amostra C12-8	54
Figura 58- Compostos obtidos das reações de bromação	55
Figura 59- Espectro de RMN ¹ H da amostra C18-B2	57
Figura 60- Bromoéster resultantes da bromação da Carvona	58
Figura 61- Espectro do RMN ¹ H da amostra CS24	58
Figura 62- Composto (5R,7S)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona (Bromoéster B epoxidado)	59
Figura 63- Espectro de RMN de ¹ H da reação CS27	61
Figura 64- Espectro de RMN ¹ H da amostra C30-2	62
Figura 65- Espectro de RMN ¹ H da amostra C30-3	62
Figura 66- Espectro de RMN ¹ H da reação CB2-6	63
Figura 67- Espectro de RMN ¹ H da amostra CB29	64

Lista de Tabelas

Tabela 1- classificação dos terpenos de acordo com o número de unidades isoprénicas	1
Tabela 2- Identificação dos catalisadores com a sua respetiva temperatura de síntese e local onde foi sintetizada.	18
Tabela 3- Reações de epoxidação da Carvona e do Citral e os respetivos reagentes utilizados	24
Tabela 4- Reações de bromação e os respetivos reagentes utilizados	26
Tabela 5- Tamanho das AuNP e as diferentes condições de cada HT/Au	40
Tabela 6- Reações de epoxidação da Carvona com H ₂ O ₂ e reações com o mCPBA	41
Tabela 7- percentagem de compostos obtidos na epoxidação da carvona com H ₂ O ₂	46
Tabela 8- percentagem de compostos obtidos na epoxidação da carvona com mCPBA.....	47
Tabela 9-Reações de epoxidação em meio básico e os produtos obtidos.....	47
Tabela 10- Comparação entre os diferentes compostos obtidos nas reações de catálise	53
Tabela 11- Reações de epoxidação do Citral e seus respetivos produtos-	54
Tabela 12- Comparação das reações feitas com diferentes HT e as percentagens de produtos.	56
Tabela 13-Reações de halogenação da Carvona a diferentes condições e seus respetivos produtos	57
Tabela 14- Tabela da coluna cromatográfica C18, com as amostras, seus pesos e respetivos produtos	57
Tabela 15- Reações de epoxidação da amostra C18B9	59
Tabela 16- Amostras da coluna cromatográfica C22, as suas massas e respetivos produtos ...	60
Tabela 17- Reações feitas com a amostra C22B9, (CS25) sem catalisador e (CS26) com HT/Au 5%.....	61
Tabela 18- Amostras recolhidas da separação em coluna (C30)	62
Tabela 19- Amostras da separação da fração CB2 e os seus produtos.....	64

Lista de Acrónimos

HTLC - Hydrotalcite Like Compounds (Compostos tipo hidrotalcite)

HT- Hidrotalcite

HT Mg-Al: Hidrotalcite sem ouro imobilizado

HT/Au- Hidrotalcite com ouro imobilizado

DCM- Diclorometano

mCPBA- ácido meta-cloroperbenzóico

AuNP - Au nanoparticles (nanopartículas de ouro)

BA - Benzyl alcohol (Alcool Benzílico)

TEM- Transmission Electronic Microscopy (Microscopia Eletrónica de Transmissão)

EDX- Energia dispersiva de raios-X

XRD- X-Ray Diffraction (Difração de Raio-X)

USAL- Universidade de Salamanca

UBI- Universidade da Beira Interior

BN- Benzonitrilo

SDS- Sodium Dodecyl Sulfate (Dodecil sulfato de sódio)

NBS- N-Bromosuccinimida

HMF: Hidroximetilfurfural

FFCA: Ácido 5-Formil-2-Furancarboxílico (5-Formyl-2-furancarboxylic Acid)

TLC: Cromatografia em camada fina (Thin Layer Chromatography)

AEEDX: Análise de energia de dispersão de raio-X

MeOH: Metanol

1. Introdução

1.1. Compostos naturais

Compostos naturais constituem uma classe de moléculas químicas que se demonstram cruciais na química orgânica por serem materiais de partida na síntese de novos compostos, como por exemplo fármacos quirais [1].

O aumento significativo de resultados na química dos produtos naturais deve-se ao facto de haver um número crescente de compostos que possuem características farmacológicas como antibióticos, agentes antitumorais e analgésicos [2].

1.1.1. Terpenos

Os terpenos, compostos derivados de plantas, são o maior grupo de produtos naturais e estão amplamente distribuídos pelo reino das plantas. Possuem uma grande diversidade estrutural sendo alvo de estudo intensivo na química moderna por causa da sua versátil reatividade. Terpenos isolados caracterizam-se por terem fragrâncias agradáveis frutadas e florais para além de terem funções biológicas como hormonas e vitaminas [3]. Por todas estas características, os terpenos são alvo de aplicação em alguns campos da atividade humana como a medicina e farmacêutica e na perfumaria [2][5].

Por serem acessíveis e quimicamente lábeis é possível obter através destes, produtos de estrutura diversa. Isso acaba por despertar a atenção no campo da investigação [6].

O esqueleto carbonado desta classe de compostos naturais é representado por $(C_5)_n$, assim os terpenos são classificados de acordo com as unidades isoprénicas do seu esqueleto carbonado, como podemos ver na tabela 1. Unidades isoprénicas são nada mais que moléculas de isopreno (2-metil-buta-1,3-dieno) que quando agregadas formam compostos que podem ser de cadeia aberta ou fechada. Assim é constituída a família dos terpenos, por derivados de oligómeros de isopreno (fig.1) [7-9].

Tabela 1- classificação dos terpenos de acordo com o número de unidades isoprénicas(informação retirada de Barton et al) [10]

Nº de carbonos	Classificação	Exemplos
C10	Monoterpenos	Carvona, limoneno
C15	Sesquiterpenos	Farnesol, Cadaleno
C20	Diterpenos	Fitol, Sclareol
C25	Sesterterpenos	ceroplastol e ácido albólico
C30	Triterpenos	Esqualeno, Ácido Ursólico
C40	Tetraterpenos	Muitos dos Carotenoides

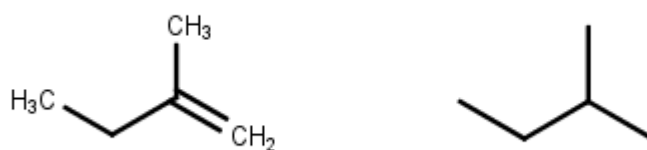


Figura 1- O composto isopreno e uma unidade isoprénica

1.1.2. Monoterpenos

Os monoterpenos encontram-se na natureza normalmente como constituintes odoríferos das essências vegetais. A maioria dos compostos monoterpénicos têm estereoisómeros devido à presença de carbonos assimétricos e à existência de duas configurações para algumas ligações duplas. No reino vegetal muitas vezes apenas se encontra um estereoisómero e a sua forma natural é opticamente ativa, normalmente [3].

Esta classe não possui um papel no processo metabólico básico do crescimento e desenvolvimento das plantas, sendo considerados metabolitos secundários [10].

Eles dividem-se em três grupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos [9].

Os monoterpenos são bastante importantes, não só pelo facto de serem compostos constituintes de perfumes e composição de aromas, mas por servirem como *building blocks* quirais na síntese de compostos. Dois exemplos de compostos desta classe, um deles muito usado na síntese de compostos quirais, são a Carvona e o Citral dos quais passaremos a descrever.

1.1.2.1. Carvona

A Carvona, de nome químico *p-menta-6,8-dien-2-ona*, é um monoterpene cetona representativo dos terpenos. A sua estrutura consiste numa ciclohexenona ligada a uma cadeia lateral isopropenilo, cadeia esta que contém uma ligação dupla C=C isolada [11]. A Carvona é dos terpenos quirais mais baratos e disponíveis, sendo assim, tem sido extensivamente utilizada como material de partida na síntese de estruturas complexas [5, 8]. Os seus enantiómeros, a S-Carvona e a R-Carvona (figura 2), são constituintes maioritários de óleos essenciais de algumas plantas como o Cominho, a Erva-cidreira e a Hortelã. O enantiómero R-Carvona demonstra efeito inseticida enquanto o S-Carvona é efetivo contra fungos e demonstra atividade bacteriostática.[5] A Carvona tem inúmeras utilidades, desde inibidor de germinação até antimicrobiana, mas na síntese química a Carvona é usada como *building block* pois tem características estruturais que fazem dela um material de partida desejável.

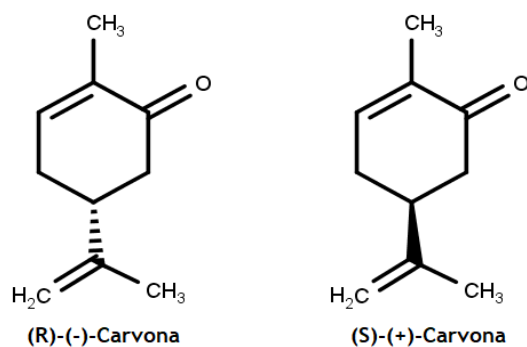


Figura 2- Estrutura dos enantiómeros da Carvona, (R)-(-)-Carvona e (S)-(+)-Carvona

Esta molécula possui um grupo isopropenilo, que se situa no local da molécula onde reside o centro quiral e pode ser oxidado a funções álcool ou ácido, e uma enona, que permite que o anel ciclohexano tenha quase todos os lugares alcançáveis. Podemos observar essas partes importantes na figura 3 [14].

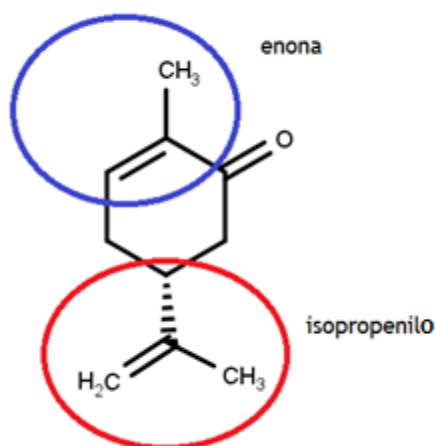


Figura 3-Partes importantes da estrutura da Carvona

Nos últimos anos a R-Carvona tem sido utilizada intensivamente como material de partida quiral na síntese total de compostos complexos [13]. A R-Carvona, (4R)-(-)-Carvona, foi utilizada como material de partida em vários compostos como: taxóides com o anel A totalmente funcionalizado, 1,4-dialdeídos terpenóides insaturados, 6-isopropenil-3-metil-2-cicloheptenonas enantioméricas (que podem ser intermediários adequados para a síntese de sesquiterpenos guaianos), ácido nemorenico, (tem a habilidade de cruzar filamentos de DNA em pontos muito específicos), ciclohexanonas quirais, Lupina C e Dihidroclerodina (ambos inseticidas) [14].

1.1.2.2. Citral

O Citral, *3,7-dimetil-2,6-octadienal*, é constituído por uma mistura de terpenóides, o Neral e o Geranial (Z-isómero e E-isómero respetivamente). As estruturas dos isómeros estão na figura 4.

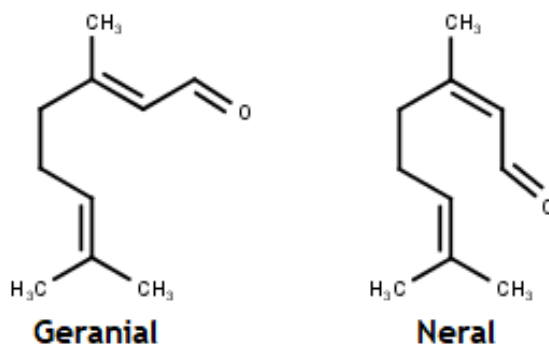


Figura 4- estruturas dos isómeros do Citral, Geranial e Neral

É um aldeído monoterpénico de cadeia aberta, presente nos óleos essenciais de várias plantas medicinais, tais como *Backhousia citriodora* e *Ocimum basilicum L.*[15].

Tal como a Carvona, o Citral é um *building block* chave para sabores e fragrâncias, mas também para químicos finos como vitaminas [16].

O Citral possui variados tipos de atividade biológica, salientando a antimicrobiana e anticancerígena [17].

1.2. Síntese de compostos quirais

A síntese de compostos orgânicos quirais revela-se um passo de extrema importância na descoberta e desenvolvimento, não só de novos fármacos, como inseticidas e produtos de cosmética [18].

1.2.1. Epoxidação

Uma transformação de grupo funcional muito útil na síntese orgânica é a conversão de alcenos em epóxidos (figura 5). Eles são compostos orgânicos de elevada importância na síntese orgânica fina devido ao seu anel oxirano tenso, que possui elevada reatividade e faz dos epóxidos compostos muito úteis como intermediários sintéticos [11, 19].

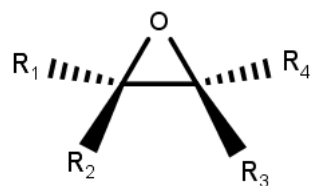


Figura 5-Estrutura de um epóxido

Diferentes reações têm sido empregadas para a geração de epóxidos e estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar o rendimento e a enantiosseletividade das reações [19]. A introdução de um grupo epóxido num composto natural multifuncional complexo permite definir um local de origem do centro catiónico e assim fazer suposições acerca do possível mecanismo reacional de carbocatiões [6].

Apesar de já terem sido desenvolvidos novos procedimentos de oxidação, a utilização de perácidos na epoxidação de alcenos ainda é um procedimento sintético muito utilizado na escala laboratorial [20].

Os reagentes habitualmente usados neste tipo de reação são os perácidos e o peróxido de hidrogénio alcalino, sendo que demonstram elevada seletividade. O peróxido de hidrogénio alcalino tem regiosseletividade por cetonas e aldeídos α , β -insaturados que sejam deficientes em eletrões, enquanto os perácidos reagem com alcenos ricos em eletrões.

Esta seletividade por ser explicada pelo facto de os alcenos possuírem comportamentos distintos dependendo do reagente que seja usado. Quando a epoxidação é feita em presença de perácidos, os alcenos comportam-se como nucleófilos (figura 6). Já quando a reação é feita com peróxido de hidrogénio alcalino os alcenos já possuem propriedades eletrofílicas (figura 7) [11].

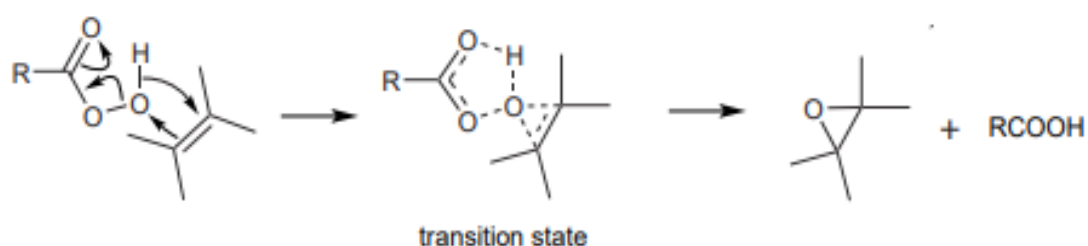


Figura 6- Reação de epoxidação com perácidos (adaptação do artigo Mak et al,2006)

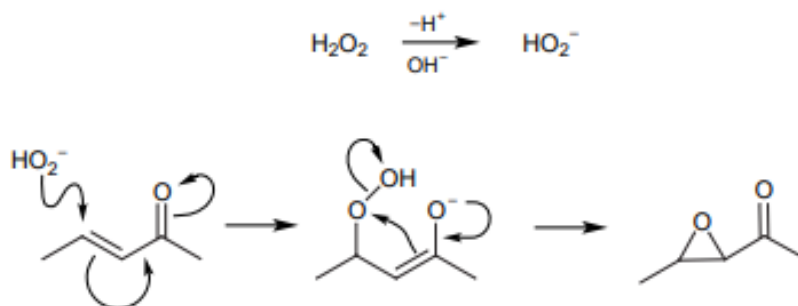


Figura 7-Reação de epoxidação com peróxido de hidrogénio (adaptação do artigo Mak et al,2006)

Em terpenos, a introdução de um grupo epóxido possibilita a transformação em álcoois, aldeídos, cetonas e heterociclos, mostrando-se um campo de muito interesse para a investigação [4]. Alguns produtos formados por isomerização de terpenos epoxidados são valiosos como material para perfumes, sabores e material farmacêutico para além de facultar intermediários úteis na síntese orgânica [21]. Por exemplo, os epóxidos do Citral, o 6,7-epóxido e 2,3-epóxido, revelam-se bastante úteis. Enquanto o 6,7-epóxido é utilizado na síntese de 1,2-epóxi-carotenoides (tais como o 1,2-epoxi-licopeno e 1,2,1', 2'-diepoxi-licopeno que são antioxidantes bem conhecidos e mediadores inflamatórios) e derivados heterocíclicos complexos, o 2,3-epóxido é um precursor importante na síntese de distintos benzofuranos (interessantes pela atividade biológica dos seus derivados) [19].

A conversão direta de epóxidos nos alcenos correspondentes é uma reação importante porque permite o uso de anéis oxirano como grupos de proteção para ligações duplas carbono-carbono. Essa transformação também ocorre na produção de vitamina K no corpo humano e é útil para a quantificação de porções epóxido em epóxido de grafite ou nanotubos de carbono oxigenado [22].

1.2.2. Bromação

O fabrico de uma gama de produtos como desinfetantes e medicamentos antibacterianos e antivirais envolve o processo de bromação. Assim, esta reação desempenha um papel importante como intermediário na produção de agroquímicos e fármacos. Os métodos convencionais de bromação normalmente usam bromo elementar, um poluente e um risco à segurança e à saúde. As tentativas de desenvolver estratégias alternativas e mais benignas foram inspiradas pelas enzimas haloperoxidase, que atingem a halogenação seletiva à temperatura ambiente e pH quase neutro [23, 24].

A N-Bromosuccinimida (NBS) é um agente bromador de excelência. Este reagente, descoberto por Ziegler[25], pode ser preparado facilmente por bromação de *succinimida* usando bromo em condições alcalinas. Usando este reagente, o bromo pode ser adicionado a ligações insaturadas e compostos aromáticos, na posição alílica ou benzílica.

A introdução controlada de substituintes de halogéneo na estrutura de monoterpénos que ocorrem naturalmente fornece entrada para um sem fim de importantes intermediários

sintéticos e outros produtos úteis. Numerosos exemplos de bromação, cloração e iodação de Carvona, Pineno, Limoneno, Citral, Canfeno, Pulegona e outros terpenos e terpenóides foram relatados na literatura. A reação mais comum e melhor investigada é a bromação de terpenos usando bromo, N-bromossuccinimida, e outros reagentes de bromação [25].

Na figura 8 podemos ver como ocorre uma reação de bromação com o NBS.

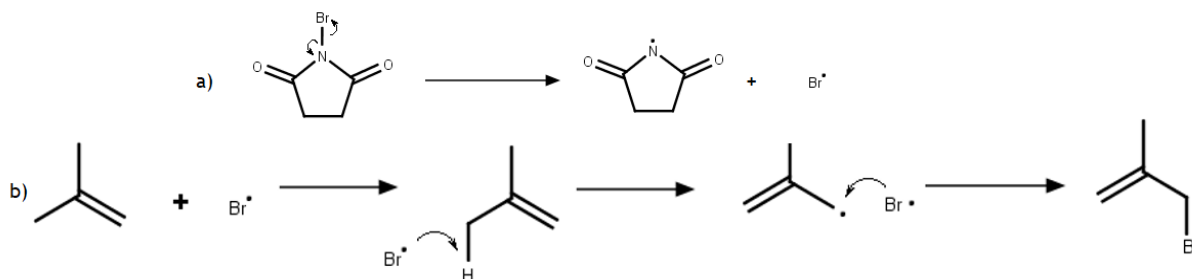


Figura 8- Reação de Bromação em 2 fases (a) formação do radical Br e (b) processo de bromação

1.3. Catálise heterogénea

A utilização de catalisadores heterogéneos em síntese orgânica fina constitui uma linha importante no desenvolvimento da química orgânica [26]. A síntese de compostos quirais partindo de produtos naturais nem sempre procede com estereoseletividade alta, sendo que usando um catalisador adequado, podemos obter rendimentos mais favoráveis [27]. Muitas sínteses orgânicas de substâncias químicas finas usam catalisadores homogéneos, contudo pode ser problemático pelo facto de ser difícil de recuperar e assim serem produzidas grandes quantidades de desperdício. Quando comparados a catalisadores homogéneos, as vantagens são evidentes:

- A separação de um catalisador heterogéneo da mistura reacional é facilitada;
- Utilização do mesmo catalisador é possível;
- Alta capacidade catalítica assim como alta seletividade é frequentemente observada;

Perante tais vantagens podemos referir que a catálise heterogénea constitui uma alternativa “verde” para as reações que possuem boa seletividade e altos rendimentos, reduzindo o desperdício. Tais catalisadores sólidos permitem um processo benigno com processos de recuperação fáceis e acessíveis e este processo de “reciclagem” pode ser feito algumas vezes [22,24].

1.3.1. Hidrotalcite

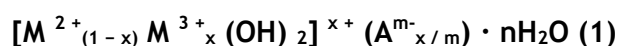
A hidrotalcite (HT), $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um tipo de hidróxido duplo laminar. É um mineral que ocorre de forma natural e a sua descoberta data de 1842, na Suécia. O seu nome deriva da semelhança deste mineral com o talco, de estrutura $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$, e do alto conteúdo de água que possui. Este catalisador é composto por camadas semelhantes a brucite onde cátions Mg^{2+} e Al^{3+} coordenam uma estrutura octaédrica [29][30].

Em termos de cristalografia, este misto de hidroxicarbonato de magnésio e alumínio tem a estrutura trigonal da brucite $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ [30].

Contudo, a baixa cristalinidade, alto teor de impurezas e estrutura cristalina instável deixa muito a desejar como catalisador. Assim sendo, a síntese de hidrotalcites recebeu especial atenção resolvendo os “problemas” anteriormente referidos [31].

Um tempo após a sua descoberta, foram sintetizados vários minerais com estrutura semelhante à HT, mas com composição diferente. Assim o nome *Hidrotalcite* (Compostos tipo hidrotalcite (HTLC) e hidróxidos duplamente laminares) é usado como descrição de um grande grupo de materiais, tanto os que ocorrem naturalmente, como materiais sintéticos que possuem a estrutura laminar típica da HT.

A fórmula geral desta classe de minerais é:



em que o ião divalente (M^{2+}) pode ser Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} e o ião trivalente (M^{3+}) pode ser Al^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} . Quanto aos aniões compensadores, os que se encontram entre as lâminas, podem ser OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e o x podem tomar valores entre 0,25 e 0,33.

A parte $[\text{M}^{2+}_{(1-x)} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]$ representa a composição das lâminas tipo-brucite e a parte $(\text{A}^{m-x/m})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ é o espaço entre as lâminas [29, 30].

É uma estrutura em camadas alternadas com camadas de brucite carregadas positivamente, onde os cátions M^{2+} são isomorficamente substituídos por cátions M^{3+} e as intercamadas contêm os aniões de equilíbrio de carga e moléculas de água. [32] No caso das hidrotalcites tipo Mg-Al, graças à substituição de cátions de magnésio por cátions de alumínio, uma carga positiva é gerada na camada, que é balanceada por CO_3^{2-} ou OH^- localizado entre as camadas (figura 9) [29][30].

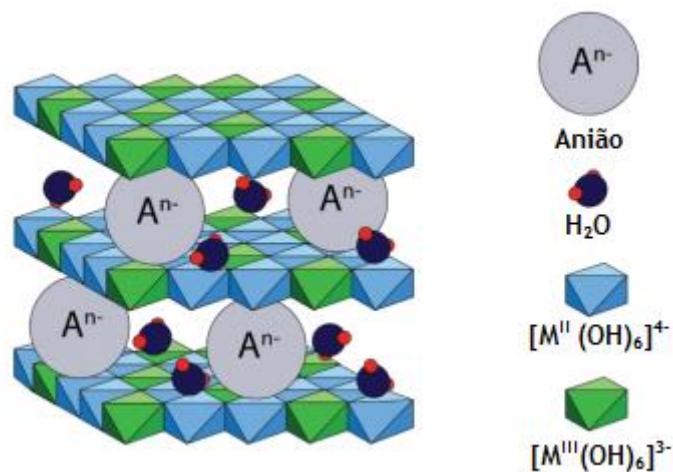


Figura 9- Estrutura de uma hidrotalcite (imagem adaptada do artigo D ,ebek et al,2017)

Uma forma muito comum de HT é os cátions metálicos divalentes e trivalentes serem magnésio e alumínio, respetivamente. Este tipo de HTLC tem a vantagem de ser facilmente manipuladas as propriedades ácido/base através da relação ($Al^{3+}/Mg^{2+} + Al^{3+}$), sendo estável no intervalo de 0,25 e 0,44 de x [29].

Existem várias técnicas para a síntese dos HTLC, dependendo do requerimento específico, e das propriedades dos compostos. Entre os métodos mais utilizados estão o método de óxido-sal, reação de hidrólise, reações de deposição/precipitação e precipitação a pH constante (coprecipitação). O tipo de método utilizado para a síntese vai posteriormente influenciar as propriedades do HTLC como a pureza de fase, cristalinidade e área de superfície [33].

Um dos métodos mais utilizados é o da coprecipitação de sais inorgânicos em meio alcalino. A morfologia e distribuição do tamanho da partícula dependem da supersaturação da solução de síntese. A supersaturação é alcançada através de métodos físicos ou químicos (como por exemplo evaporação ou variação do pH), em que o método do pH é o frequentemente utilizado.

A escolha do pH deve ser feita de maneira calculada, pois se o pH for muito alto pode ocorrer a dissolução de um ou mais dos iões metálicos, contudo se for muito baixo pode não ocorrer a precipitação de todos os diferentes iões metálicos. Geralmente o pH utilizado para a síntese de HTLC é básico, contudo o pH ótimo depende do tipo de cátions que vamos utilizar. O pH distinto a que se sintetiza confere propriedades distintas ao material consequentemente.

As HT têm sido altamente empregadas na catálise heterogênea diretamente como catalisadores, precursores catalíticos e suportes catalíticos em algumas reações, como transformações orgânicas.

O facto de as lâminas semelhantes a brucite terem bastantes locais básicos, permitem o uso deste material como catalisador heterogêneo de base sólida. Também dois ou mais catiões metálicos entre as camadas são distribuídos a nível atómico e um dos catiões é um metal de transição cataliticamente ativo, levando a alto nível de atividade catalítica e seletividade. Estas características conferem propriedades catalíticas ao material [34].

Devido à sua estrutura única, as HT têm duas propriedades representativas e proeminentes que são a sua capacidade de capturar e trocar aniões orgânicos e o efeito de memória. O efeito de memória caracteriza-se pela propriedade da HT em recuperar a sua estrutura lamelar original quando esta entra em contacto com vapor de água ou quando submersa em água líquida [33]. Estas características permitem uma ampla gama de utilizações como permutadores aniônicos, estabilizadores de polímeros, catalisadores e produtos farmacêuticos [35].

O uso de metais de transição, como o paládio e o ouro, neste tipo de catalisadores revela-se bastante interessante porque ativam o oxigénio molecular. Na próxima secção será feita a descrição deste tema [29].

1.3.2. Hidrotalcite com nanopartículas de ouro (AuNP)

O interesse pela catálise heterogênea aumentou nos últimos anos devido às vantagens inerentes do uso de amostras com suporte. Além da facilidade de remoção, um esforço considerável está focado na capacidade de reciclar ou reutilizar esses materiais. Assim, os catalisadores heterogêneos com partículas imobilizadas são uma alternativa atraente devido à capacidade de recuperar, lavar e reutilizar essas amostras várias vezes para reduzir o desperdício químico [36].

As catálises com ouro têm vindo a despertar a curiosidade na área da investigação desde que se descobriu que as nanopartículas de ouro (AuNP) têm atividade catalítica. Partículas de ouro imobilizadas em suportes inorgânicos têm demonstrado propriedades catalíticas únicas em várias reações como hidrogenação de alcenos e compostos nitro, epoxidações, reações de acoplamento C-C e esterificação de álcoois [37].

Existem dois fatores que influenciam a performance catalítica das AuNP: morfologia e composição do suporte.

Pensa-se que é no tamanho da AuNP e na natureza do suporte que reside a razão de tal comportamento catalítico. Outras questões como a morfologia das nanopartículas e a interação Au-suporte podem influenciar o desempenho como catalisador. Inquestionavelmente, a compreensão do efeito do tamanho da AuNP e a função do suporte em várias reações catalisadas com ouro são úteis para o *design* de um catalisador de AuNP altamente eficiente [37].

Alguns estudos já provaram que metais suportados em HT funcionam como excelentes catalisadores para algumas reações, como oxidação de álcoois, devido a uma combinação de criação de sítios ativos de espécies metálicas e basicidade do suporte. A HT com AuNP atua como um catalisador eficiente para a oxidação de vários monoálcoois e dióis no correspondente composto carbonílico e lactonas na presença de oxigênio molecular, bem como na desoxigenação de epóxidos em alcenos [38].

Em 2010, um grupo de investigadores (*Fang et al*) demonstraram que as AuNP imobilizadas em suportes são catalisadores altamente ativos e seletivos para a desidrogenação livre de oxidantes de vários álcoois, sugerindo que o tamanho das AuNP desempenha um papel fundamental nesta catálise de desidrogenação.

Foram preparados vários suportes carregados com AuNP, por método de impregnação, seguido de redução do ouro com H₂ a 250°C. Foram usados na reação de desidrogenação do álcool benzílico na ausência de qualquer oxidante ou aceitador de hidrogênio a 120 °C. Entre vários catalisadores, a Au/HT exibiu a maior atividade e seletividade. Embora o catalisador Au/Al₂O₃ possuísse atividade relativamente mais elevada, a sua seletividade era ligeiramente menor, enquanto o catalisador Au/MgO possuía seletividade relativamente mais alta mas demonstrava menor atividade.

Compararam então o desempenho catalítico da Au/HT com os da Ag/HT e Cu/HT, porque os últimos dois catalisadores foram relatados como eficientes para a desidrogenação de álcoois e provaram que Au/HT obtinha melhores resultados.

Investigadores demonstraram que a escolha de um suporte adequado é importante para a obtenção de alta atividade e seletividade para a desidrogenação livre de oxidantes do álcool benzílico, catalisada por Au.

Usando um método de precipitação por deposição (DP) eles prepararam catalisadores de Au/HT com AuNP menores. Observaram que a Au/HT 0,06% converteu o álcool benzílico em cerca de 94%.

Investigaram o desempenho catalítico das Au/HT preparadas pelo método DP com diferentes cargas de Au. As HT sem AuNP não puderam catalisar a desidrogenação do álcool benzílico, sugerindo que Au era a fase ativa. A variação de cargas de Au entre 0,03 e 12% em massa proporcionou conversões variáveis de álcool benzílico entre 34 e 99%, mas uma seletividade de benzaldeído consistentemente alta (99%). Foi observada uma dependência única da conversão do álcool benzílico na carga de Au. A conversão aumentou primeiro para 94% à medida que a percentagem de Au subiu para 0,06% em peso e depois sofreu um decréscimo com um aumento da percentagem de Au de 0,06 para 0,26% em massa. No entanto, novos aumentos de percentagem de Au causaram novamente aumentos nas conversões de álcool benzílico, e o catalisador com uma percentagem de Au de 12% proporcionou uma conversão de 99%.

A utilização das amostras recicladas não mostrou reduções significativas na conversão de álcool benzílico e seletividade de benzaldeído. Assim, o presente catalisador Au / HT pode ser usado repetidamente.

Os autores demonstram que o catalisador é eficaz para a desidrogenação de álcoois benzílicos com diferentes substituintes, álcoois alicíclicos e álcoois heterocíclicos contendo um átomo de azoto. Este tipo de catalisador também pode catalisar a desidrogenação de álcoois alifáticos lineares menos ativos, embora a eficiência tenha sido menor.

Eles demonstraram que as nanopartículas de Au suportadas por HT podem catalisar eficientemente a desidrogenação livre de oxidantes de álcoois nos correspondentes compostos carbonilo. Au / HT pode ser utilizado repetidamente e pode ser aplicado à síntese de vários compostos carbonilo [39].

Outro estudo feito em 2011, por *Noujima et al*, provou que HT com ouro catalisa seletivamente a desoxigenação de epóxidos na presença de H₂, como um reagente ideal para dar alcenos. Neste estudo foram testados vários suportes inorgânicos com ouro imobilizado na superfície, na reação de desoxigenação do óxido de estireno. Nesta reação em que o objetivo era desoxigenar o óxido de estireno com tolueno a 80°C em atmosfera de H₂, o sistema Au/HT foi o que se demonstrou mais eficaz. Seguidamente várias hidrotalcites com deposição de outros metais foram testadas na mesma reação. HT com prata imobilizada, cobre, rutênio e ródio não tiveram função como catalisador, já as HT com Paládio e HT com platina hidrogenaram o óxido de estireno, mas não desoxigenaram o composto. Contudo, quando foram tentar hidrogenar o estireno utilizando HT/Au ou Au/TiO₂ como catalisador notaram que nenhum efeito ocorria quando na presença do óxido de metil estireno. Au/HT não catalisa a reação de hidrogenação do estireno, tanto na presença ou ausência do oxido de metil estireno. Assim, foi demonstrado que espécies de hidreto de metal geradas na Au/HT são efetivas para desoxigenação de epóxidos, mas não para hidrogenação de ligações C=C. Por outro lado, a alta seletividade de Au/TiO₂ para alcenos na desoxigenação de epóxidos é atribuído à adsorção preferencial de epóxidos sobre alcenos. Ainda neste estudo, os autores estudaram a influência do tamanho da partícula, testando HT com diferentes tamanhos de AuNP e verificaram que partículas com mais de 3 nm demonstravam pouca atividade catalítica e baixa seletividade. Quanto maior a AuNP do catalisador, menor o rendimento e seletividade da reação de desoxigenação. Demonstraram que pequenas AuNP são a chave para um bom catalisador de desoxigenação de epóxidos a alcenos. Em testes feitos em desoxigenações de vários epóxidos, em todas as reações foi obtido 99% de seletividade e não houve hidrogenação de alcenos. Os melhores substratos eram epóxidos aromáticos [22].

Ainda nesse ano, *Liu et al* relataram pela primeira vez que a adição de catiões de metais de transição a HT fornece excelentes suportes para AuNP sendo que os catalisadores resultantes são muito ativos na oxidação aeróbica de álcoois. Foi investigada a atividade catalítica dos catalisadores Au/M-HT para a oxidação aeróbica em fase líquida do álcool benzílico (BA) para estabelecer a influência dos suportes M-HT.

Prepararam HT pelo método de precipitação homogênea usando a hidrólise da ureia e fizeram uma série de suportes modificados por metal de transição (M-HT) e uma amostra de HT sem metal de transição (I-HT) usando o processo de reconstrução-calcinação (também conhecido como efeito memória da HT). Vários catalisadores HT/Au foram preparados por precipitação-deposição modificada com redução por NaBH₄. A oxidação de BA foi realizada em tolueno sob atmosfera de O₂ a 373 K por 0,5 h. Os suportes M - HT e HT não converteram BA em condições idênticas. Curiosamente, todos os catalisadores de Au/M-HT contendo metal de transição exibiram maior atividade do que o catalisador Au/HT livre de metal de transição. A taxa máxima de formação de benzaldeído foi observada para o catalisador de Au / Cr-HT contendo Cr³⁺. A atividade catalítica aumentou na ordem Au/HT < Au/Cu-H < Au/Zn-HT < Au/Mn-HT < Au/Co-HT < Au/Fe-HT < Au/Ni-HT < Au/Cr-HT. Quando a amostra de Au/Cr-HT não foi reduzida após a deposição de ouro pelo tratamento com NaBH₄, o catalisador teve uma atividade muito menor, confirmando a importância do ouro metálico na oxidação do álcool.

A aplicabilidade geral do Au/MgCr-HT para a oxidação aeróbica de álcoois foi avaliada adicionalmente estendendo a outros compostos. Este catalisador é claramente não apenas efetivo para a oxidação de álcoois benzílicos, mas também para ciclohexanol menos reativo e álcoois alifáticos lineares, embora a conversão tenha sido menor para os últimos substratos. Foi avaliada a reutilização do catalisador Au / MgCr-HT, que foi reciclado com sucesso três vezes na oxidação de 1-feniletanol (PE) sem perda aparente de atividade e seletividade.

Para entender o efeito do suporte Cr-HT, compararam a atividade catalítica da hidrotalcite Au/Cr-HT com a de outros catalisadores de referência com AuNP. A influência exata dos íons do metal de transição não é clara, embora com Cu seja obtida a menor basicidade e atividade entre os catalisadores Au/ M-HT. Claramente, a presença de Cr é um caso especial, porque é muito mais ativo que o Au/HT-I apesar de ter uma basicidade quase igual. Descobriram que o catalisador Au/ MgCr-HT mostrava uma atividade extremamente alta para a oxidação sem 1-feniletanol. Eles explicaram que a sinergia entre as AuNPs metálicas e os suportes das HT não envolve apenas os sítios básicos da superfície das hidrotalcites, mas também inclui as regiões envolvidas na desidrogenação do álcool [40].

No seguimento desse ano, num estudo feito por Gupta *et al.*, prepararam Au/HT por métodos de precipitação por deposição (DP) usando uma solução aquosa de NH₃ seguida de calcinação a cerca de 200°C. Este catalisador foi usado na síntese verde do ácido 2,5-furanodicarboxílico, por via da oxidação de 5-hidroximetilfurfural, em água a 95 °C sob pressão atmosférica de oxigênio sem adição de base homogênea. Um dos objetivos era relatar um processo muito mais ambientalmente benigno e seguro para a síntese do ácido 2,5-furanodicarboxílico usando catalisador de AuNP suportado por hidrotalcite (Au / HT).

As oxidações 5-hidroximetilfurfural foram realizadas num tubo de vidro de Schlenk acoplado a um condensador de refluxo sob fluxo de oxigênio. A atividade de Au/HT foi muito maior que a de Au/Al₂O₃, Au/C e Au/SiO₂. A HT em si não conseguiu converter HMF. Os suportes neutros de Al₂O₃ raramente mostraram a atividade, e o SiO₂ ácido foi inativo. Au/HT também exibiu maior atividade que Au/MgO, embora o MgO seja mais básico. Isso indica que não apenas a base

sólida do suporte, mas também a formação de sítios ativos de metal desempenham papéis importantes para a reação.

Foi testada a capacidade de “reciclagem” do catalisador Au/HT e foi possível utilizar pelo menos três vezes sem perda significativa de atividade. A atividade catalítica foi quase constante. O HMF foi completamente convertido para todos os casos e os rendimentos de FDCA foram > 99%, 92% e 90%. Foi descoberto que as AuNP suportadas em hidrotalcite (Au/HT) formam um catalisador heterogêneo altamente eficaz para a oxidação seletiva de HMF em FDCA utilizando oxigênio molecular em água sob condições homogêneas sem base, e o catalisador pode ser reutilizável pelo menos três vezes sem perda significativa de atividade e seletividade. O papel do suporte básico da HT na oxidação pode ser atribuído à formação de hemiacetais intermediários a partir de aldeídos (HMF e FFCA) e à formação de espécies de alcoolatos metálicos via deslocamento de hidreto de metal do HMFCa [38].

No ano de 2013, *Hallett-Tapley et al*, guiaram um estudo em que usaram uma série de AuNP em suportes (sintetizados usando dois métodos) como potenciais fotocatalisadores heterogêneos para a oxidação sem solvente mediada por *plasmon* de álcoois *sec-fenetil* e benzil na presença de H₂O₂. Os suportes com AuNP foram sintetizados usando dois métodos diferentes, uma técnica fotoquímica a seco e outra técnica de ablação a laser. Verificaram que a foto-oxidação de álcoois *sec fenetil* e benzil é facilitada e aumentada quando realizada na presença de AuNP em suportes. Os nanocompósitos de Au/HT são claramente o catalisador preferido, com os rendimentos de conversão globais sendo consistentemente mais altos do que quando as AuNP suportadas em ZnO ou Al₂O₃ são utilizadas. As AuNP imobilizadas em suportes demonstraram a capacidade de oxidar rapidamente os álcoois *sec-fenetil* e benzil através de iluminação LED economicamente viável de 530 nm bem como excitação por microondas; o primeiro é uma técnica muito mais simples, exigindo um investimento menor quando comparado com as microondas de laboratório [36].

Por volta do ano de 2014 foi feito um estudo, por *Yu et al*, em catalisadores HT/Au na oxidação aeróbia seletiva de álcool benzílico utilizando luz visível, ou seja, HT/Au como fotocatalisadores. Os suportes HT-x foram feitos por coprecipitação e a deposição das AuNP foi feita por abordagem sequencial de deposição/redução. Estes catalisadores foram testados na oxidação aeróbica do BA e foi usada uma lâmpada LED de 200W (400-800 nm) como fonte de luz. Ao variar o teor e suporte das AuNP, a HT-3/Au 3% exibiu boa atividade catalítica. Além disso, a taxa de conversão sob luz visível é muito superior à do escuro. A atividade catalítica pode ser sintonizada pela manipulação da intensidade ou comprimento de onda da luz. Neste estudo foi observado que o MgO transformou-se em brucite após a preparação do catalisador, possivelmente semelhante a um "efeito de memória" de hidrotalcite.

Os locais básicos de suporte foram examinados por dessorção programada a temperatura (DPT) de CO₂, a dessorção de CO₂ foi observada a partir de HT-x, Al₂O₃ e MgO, o que indica que existem locais básicos nesses suportes. Apenas picos de dessorção de CO₂ muito fracos podem ser discernidos no caso de Al₂O₃ e MgO, o que sugere que esses suportes têm menos locais básicos. Estes catalisadores heterogêneos podem fotocatalisar a oxidação aeróbica

do álcool benzílico e seus derivados. A reação prossegue com uma boa conversão e seletividade. O teor de ouro do Au/HT-3 e a natureza dos suportes influenciam fortemente a atividade. As experiências de intensidade de luz e comprimento de onda validam a capacidade dos catalisadores de fotocatalisar a oxidação do álcool benzílico [41].

Em 2016 foi feito um estudo do uso de HT com ouro imobilizado em reações de oxidação em meio aquoso de açúcares nos seus respectivos ácidos. O estudo começou com o teste de vários suportes com ouro imobilizado (HT, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂) na reação de oxidação da xilose, onde observaram que a HT era a que tinha melhor percentagem de conversão. Prepararam HT-Au por deposição-precipitação. Concluíram que vários açúcares podem ser eficientemente convertidos nos ácidos de açúcar correspondentes usando catalisador heterogêneo de Au/HT e 1 atm de O₂ em solvente de água [42].

Em 2017 foi feito um estudo, por *Leandro et al* em que imobilizaram as AuNP em HT Mg/Al com aminoácidos cisteína e metionina (cys e met). As nanopartículas de ouro foram preparadas por um método biomimético adicionando chá antioxidante de folhas de chá preto *Gorreana* a uma solução de HAuCl₄ e aquecendo a cerca de 90°C durante uma hora (redução salina de ouro). Por troca iônica, transformaram uma HT-CO₃ comercial numa HT-Cl, substituindo os aniões carbonato por iões cloreto. Posteriormente os aniões Cl⁻ foram substituídos pelos aminoácidos desprotonados cys ou met e intercalados dentro do espaço interlaminar da HT-Cl. Tendo como material resultante as HT com aminoácidos (HT-AA), depositaram ouro em duas HT, uma “inteira” (HT-TAA-Au) e uma esfoliada (^{Ex}HT-TAA-Au). Estas HT foram usadas em reações de epoxidação de alcenos, utilizando oxigénio molecular como oxidante. Ambos os catalisadores se demonstraram seletivos. Contudo ^{Ex}HT-TAA-Au teve mais seletividade na maioria dos casos. Com a ^{Ex}HT-TAA-Au foi possível obter o epóxido de limoneno com completa diastereosseletividade mostrando que a combinação de um ligante quiral com as nanofolhas desempenha um papel ativo no processo catalítico. Isto pode surgir de um ambiente confinado onde as nanofolhas envolvem as AuNP, modulando assim a maneira como os substratos se aproximam dos centros ativos catalíticos. Este estudo demonstrou que a utilização de catalisadores esfoliados permite alcançar uma boa estereosseletividade desde que a utilização de um ligante quiral seja assegurada [43].

Como podemos verificar, o estudo de catalisadores dopados com ouro tem sido o alvo principal de muitos cientistas nos últimos anos. Atualmente os investigadores estão a fazer um esforço superior para organizar nanoestruturas de ouro em vários suportes para obter propriedades preferencialmente catalíticas [32,33] .

O mecanismo de catálise do ouro é muito simples, as AuNP captam e formam ligação com o oxigénio do peróxido de hidrogénio, facilitando assim a troca de eletrões entre o alceno e o oxidante a fim da formação do epóxido.

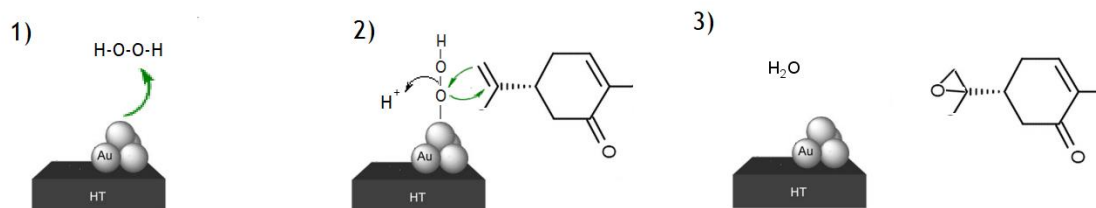


Figura 10- Mecanismo de ação da HT/Au na epoxidação da Carvona com Peróxido de hidrogénio

As Au/HT são aplicáveis a vários epóxidos, e as seletividades para alcenos são superiores a 99% em altas conversões. Após a reação, Au/HT sólido pode ser facilmente recuperado da mistura de reação e reutilizado sem diminuição na sua eficiência catalítica [22].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais e equipamento

Medidor de pH: utilizado para o controlo do pH da síntese e deposição do ouro na hidrotalcite, foi utilizado um aparelho *Mettler Toledo*.

Manta de agitação: Utilizada tanto na síntese e deposição de ouro do catalisador como nas reações de síntese orgânica, foi utilizado um aparelho *Heidolph*.

Evaporador rotativo: Utilizado para evaporação em várias etapas do isolamento dos produtos finais das reações, o aparelho utilizado foi um *Buchi 461 Water bath* com um controlador de pressão *Buchi Vac V-500* acoplado.

Espectros de ressonância magnética nuclear de protão (¹H-RMN): Realizados nos aparelhos *Bruker Avance 400 MHz* e *Varian Mercury 200 MHz*.

Os desvios químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hz. Todas as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado;

Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³C - RMN): Realizados em aparelhos *Bruker Avance 400 MHz* e *Varian Mercury 200 MHz*. Os desvios químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hz. Todas as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado.

Energia dispersiva de raios-X (EDX): A espectroscopia de raio-x por dispersão de energia foi feita num aparelho *XFLASH 5010 Bruker*;

Microscopia de transmissão eletrónica (TEM): A microscopia de transmissão eletrónica utilizada para ver a distribuição das partículas de Au no suporte foi feita num aparelho *Hitachi HT-7700*;

Difração de raio-x: O aparelho usado para obter os difratogramas foi um *Rigaku Geigerfley*;

2.2. Técnicas cromatográficas

2.2.1. Cromatografia em camada fina (TLC)

Este método permitiu a perceção da composição química das frações resultantes da separação dos produtos de reação, de uma maneira quantitativa.

A cromatografia em camada fina foi executada com placas de sílica-gel 60 0,20 mm, numa câmara de eluição utilizando como fase móvel uma mistura de Hexano e Acetato de etilo na proporção de 6:4, respetivamente.

2.2.2. Cromatografia em coluna

Este método permitiu separar os produtos das reações para posteriormente serem analisados.

A cromatografia em coluna efetuou-se utilizando sílica de espessura 0.035-0.070 mm como sólido absorvente. Como fase móvel foram utilizadas misturas de Hexano e acetato de etilo, em proporções de polaridade crescente desde o hexano isolado até ao Acetato de etilo isolado.

2.3. Síntese das hidrotalcite

Foram sintetizadas três hidrotalcites, duas à temperatura ambiente (HT-1 e HT-TA) e uma a 60°C (HT-60). As duas hidrotalcites sintetizadas à temperatura ambiente foram feitas em duas épocas distintas do ano, a HT-1 em novembro de 2017 e a HT-TA em Maio de 2018 e em locais diferentes (tabela 2). Foram sintetizadas no total oito hidrotalcites, cinco com ouro depositado (HT/Au 1%, HT/Au 5%, HT-TA_a, HT-TA_D e HT-60_D) e três simples (HT-1, HT-TA e HT-60), como podemos ver no esquema da figura 17.

Tabela 2- Identificação dos catalisadores com a sua respetiva temperatura de síntese e local onde foi sintetizada.

Catalisador	Temperatura	Local	Notas
HT-1	15°C	U.Salamanca	Novembro
HT/Au 1%	15°C	U.Salamanca	
HT/Au 5%	15°C	U.Salamanca	
HT-TA	25°C	UBI	Maio
HT-60	60°C	UBI	
HT-TA _D	60°C	UBI	
HT-TA _a	25°C	UBI	
HT-60 _D	60°C	UBI	

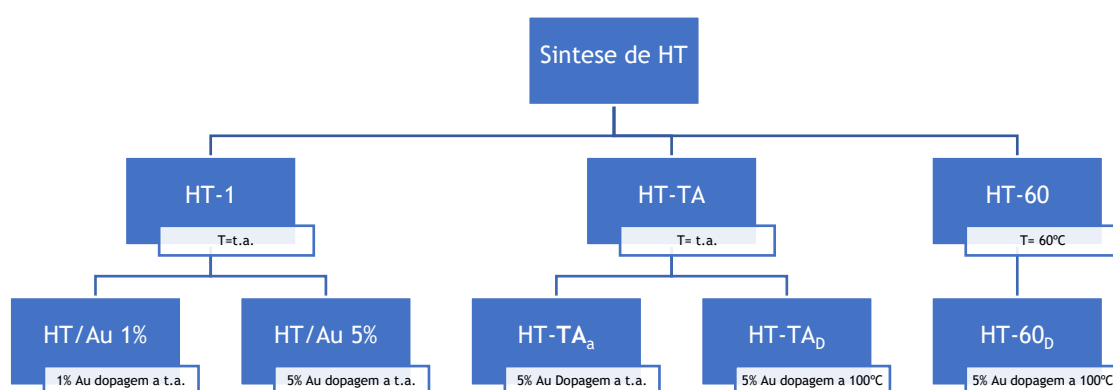


Figura 11-Esquema das HT e HT/Au sintetizadas e suas respetivas condições (em que t.a. = temperatura ambiente)

2.3.1. Hidrotalcite Mg-Al

Nos catalisadores HT que foram feitos, o rácio de catiões Mg^{2+} e Al^{3+} é 2:1 e todas foram sintetizadas por coprecipitação. Para chegarmos ao valor quantitativo de $NaCO_3$ basta seguir a fórmula geral das HT em que para cada mole de catião Al^{3+} necessitamos de meia mole de anião CO_3^{2-} . Como queremos que se forme precipitado, usamos o dobro da quantidade estequiométrica de carbonato para desviar o equilíbrio no sentido da formação do sólido.

2.3.1.1. Hidrotalcite HT-1

Foi feita a adição de 100 ml de uma solução de catiões Mg^{2+} e Al^{3+} a 100 ml de uma solução de aniões CO_3^{2-} , gota-a-gota, em agitação magnética contínua, e com pH entre 9,5 e 10 (controlo feito pela adição de $NaOH$ 1,0 M). À medida que se faz a adição da solução de catiões sobre a solução de carbonato, observa-se a formação de uma suspensão branca.

No final da reação centrifugou-se durante cerca de 4 minutos à rotação de 140 rpm e dispensou-se o sobrenadante. O sólido foi lavado cuidadosamente com água destilada até à eliminação total dos aniões nitrato das águas de lavagem, controlo este, feito pelo teste de Mohr.

Recolheu-se o sólido e colocou-se na estufa a secar a cerca de $50^{\circ}C$ por 24 h.

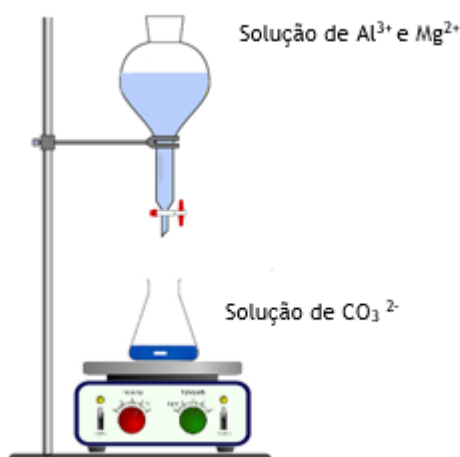


Figura 12-Esquema do processo de síntese da HT Mg-Al

2.3.1.2. Hidrotalcite HT-TA

Esta HT/TA foi feita por coprecipitação, tal como a anterior, mas a separação das fases foi feita por filtração. A suspensão foi filtrada e o filtrado foi lavado até que as águas de lavagem não acusassem a presença de nitratos (controlo feito por teste de Mohr). Recolheu-se o sólido e colocou-se na estufa a secar a cerca de 100°C por 24 h.

2.3.1.3. Hidrotalcite HT-60

Esta hidrotalcite foi feita da mesma forma que as anteriores exceto na temperatura. A HT-60 foi sintetizada à temperatura de aproximadamente 60°C. Todo o restante procedimento foi igual ao descrito anteriormente.

2.3.2. Hidrotalcite com ouro (HT/Au)

Foram feitas cinco HT/Au, uma com 1% Au e quatro com 5% Au. De novo, houve diferenças na temperatura de síntese. O protocolo que seguimos para o processo de deposição de ouro nas HT foi adaptado do artigo *Liu et al*[44], e é para a obtenção de 1g de hidrotalcite.

2.3.2.1. HT/Au 1%

Adicionou-se a hidrotalcite a 25 ml de água destilada juntou-se 17 mg de HAuCl_4 , em agitação à temperatura ambiente e fez-se o controlo do pH entre 9,5 e 11, com a adição de NaOH 1,0 M. Manteve-se por 24 horas.

Seguidamente filtrou-se e lavou-se com água, enquanto se fez o teste dos cloretos às águas de lavagem. A lavagem foi feita até que não acusasse cloretos. Colocou-se a secar na estufa, a uma temperatura aproximada de 50°C por 24 h.

Depois da secagem procedeu-se à redução do Au^{3+} , juntando 25 ml de água e 5,67 mg de NaBH_4 à HT, em agitação. Após duas horas retirou-se da agitação e filtrou-se, lavando com água. Colocou-se o sólido a secar na estufa, à mesma temperatura da secagem anterior, também por 24h.

2.3.2.2. HT/Au 5%

Adicionou-se a hidrotalcite a 50 ml de água destilada. Posteriormente adicionou-se 169 mg de HAuCl_4 . A partir daqui, repetiu-se o procedimento de 3.3.2.1., considerando que os valores de ouro são 5 vezes maiores.

2.3.2.3. HT-TA_D

O método de síntese da HT é o mesmo que a anterior, partindo da HT HT-TA , mas a deposição do ouro é feita a 100°C num digestor.

2.3.2.4. HT-TA_a

O procedimento de deposição de ouro desta hidrotalcite foi o mesmo da HT/Au 5%. A única diferença foi a quantidade de lavagens que na anterior eram cerca de 6 e nesta foram cerca de 3 em cada etapa de lavagem.

2.3.2.5. HT-60_D

O procedimento de deposição do ouro desta hidrotalcite foi o mesmo da HT-TA_D.

2.3.3. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos suportes HT foi feita por difração de raio-x e as amostras de HT/Au foram submetidas a TEM. Também foi feito EDX, à exceção das amostras HT-1.

2.3.3.1. EDX

O EDX é uma técnica analítica que nos dá a composição elementar quantitativa e qualitativa.

A preparação das amostras faz-se fixando num porta amostras uma fita adesiva de carbono e colocando a amostra, comprimindo-a bem com a espátula. É importante colocar uma quantidade de amostra significativa, já que a radiação pode penetrar até 5 µm. Para finalizar, inclina-se o porta-amostras para retirar excessos de pó solto.

2.3.3.2. TEM

O TEM é uma técnica de microscopia no qual um feixe de eletrões é transmitido através de uma amostra para formar uma imagem. O feixe de eletrões atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de “espalhamento” /desvio que dependem das características do material. São então formadas imagens de campo claro de eletrões que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por eletrões difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra.

A preparação da amostra começa com a dispersão de uma pequena amostra de pó em água destilada, deixando depois em repouso para permitir a sedimentação das partículas maiores. Coloca-se uma gota da dispersão numa superfície limpa e insere-se um pequeno disco constituído por uma micro rede nessa gota. Seguidamente limpa-se o excesso líquido

cuidadosamente com o uso de um pouco de papel de filtro e deixa-se secar ao ar. Quando seco, coloca-se o disco no suporte do aparelho e procede-se à análise.

Na figura 14 podemos ver duas HT com ouro imobilizado retirados da literatura. [39]

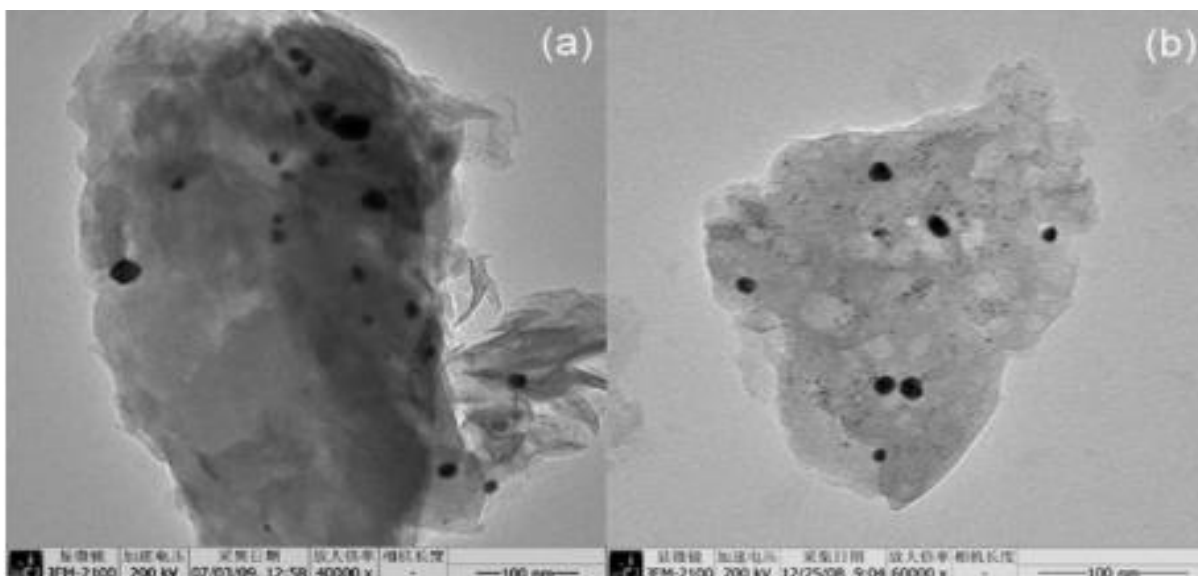


Figura 13- Imagens TEM de duas HT dopadas com ouro (a)0,26 % Au e (b) 12% Au (imagem retirada do artigo Fang et al,2010)

2.3.3.3. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização de materiais cristalinos. É um fenômeno de interação entre um feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos da amostra. A difração de raios-X é uma técnica de caracterização de materiais cristalinos que representa o fenômeno de interação entre um feixe de raios-X e os elétrons dos átomos constituintes do material. Nos materiais em que os átomos ou iões estão ordenados de forma periódica no espaço (característica das estruturas cristalinas) dá-se uma difração da radiação-X com características determinadas. No estudo de amostras policristalinas, cada partícula de pó vai comportar-se como um pequeno cristal, com uma orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente, sendo o resultado final, a sobreposição de todas as reflexões.

Neste método, a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difractograma experimental com padrões de cristais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo *JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

A preparação das amostras é feita colocando um pouco do material num porta-amostras de vidro e compactar bem, com a ajuda de uma lâmina de vidro. Para a comparação com as nossas

amostras, temos um difratograma de HT na forma $MgAl-CO_3$ (figura 14) e um padrão de ouro (figura 15).

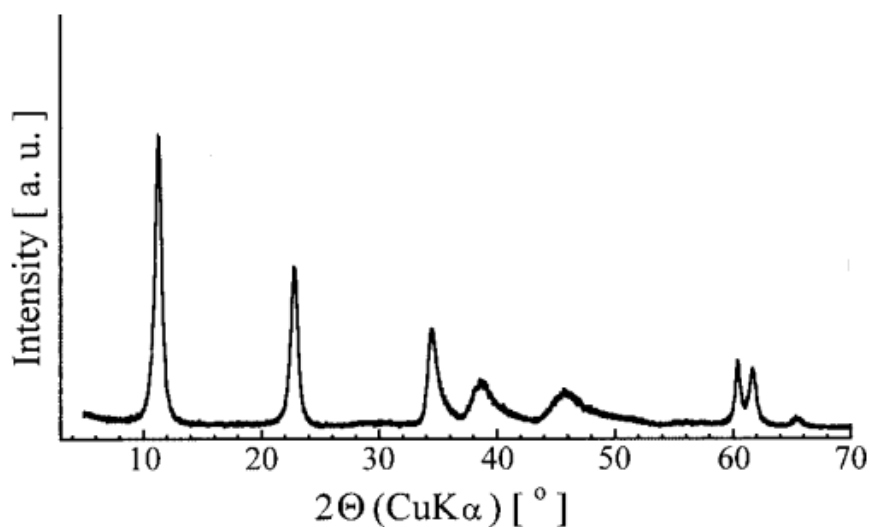


Figura 14- Difratograma de uma hidrotalcite $MgAl-CO_3$ (imagem retirada do artigo A.I. Tsyganok et al)

Os picos característicos do ouro são a 38,2 °, 44,4 °, 64,7 °, 77,7 ° e 81,8 ° e são atribuídos aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente. [45]

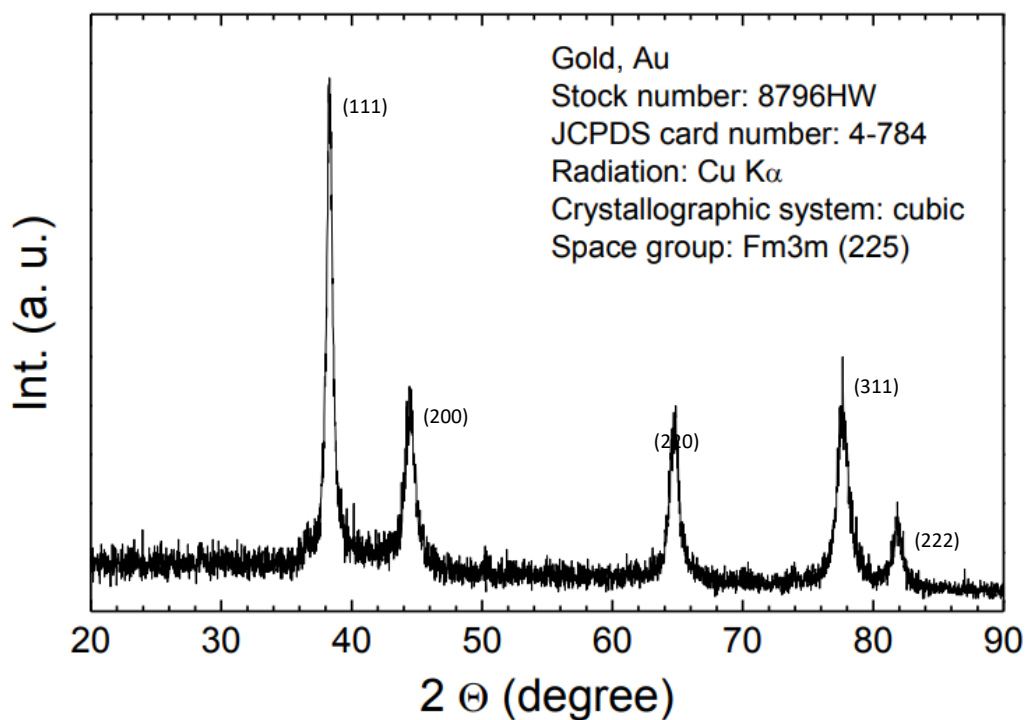


Figura 15- Cartão JCPDS n°4-784: Difratograma do ouro, com os respectivos planos cristalinos

2.4. Reações

Os catalisadores foram testados em reações de epoxidação e de halogenação. Para as reações de epoxidação foram testados todos os catalisadores, contudo para as reações de halogenação apenas testamos a HT-1 e HT/Au 5%.

2.4.1. Epoxidação

O material de partida usado foi a (R)-(-)-Carvona e o Citral. As reações foram feitas em três condições distintas: com peróxido de hidrogénio, com peróxido de hidrogénio em meio básico e com ácido meta-cloroperbenzóico. Podemos observar a informação organizada na tabela 3.

Tabela 3- Reações de epoxidação da Carvona e do Citral e os respetivos reagentes utilizados

	Carvona	Citral	BN	H ₂ O ₂	EtOH	mCPBA	DCM	SDS	NaOH	MeOH	Catalisador
CS1	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT/Au 1%
CS2	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS3	---	✓	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	
CS4	---	✓	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS5	I	✓	---	✓	✓	---	---	---	---	---	HT/Au 5%
	II	✓	---	✓	✓	---	---	---	---	---	
	III	✓	---	✓	✓	---	---	---	---	---	
CS6	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS7	---	✓	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	
CS8	---	✓				✓	✓	---	---	---	
CS9	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	---
CS10	✓	---				✓	✓	---	---	---	
CS11	---	✓	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	
CS12	---	✓	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS13	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-1
CS14	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS15	---	✓	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	
CS16	---	✓	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS21	✓	---		✓	---	---	---	---	✓	✓	-
CS28	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	HT/Au 5%
CS37	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-TA
CS38	✓	---	-	---	---	✓	✓		---	---	
CS39	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	
CS40	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-60
CS41	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS42	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	
CS43	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-TA _D
CS44	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS45	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	
CS46	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-TA _a
CS47	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS48	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	
CS49	✓	---	✓	✓	✓	---	---	✓	---	---	HT-60 _D
CS50	✓	---	-	---	---	✓	✓	---	---	---	
CS51	✓	---	-	✓	---	---	---	---	✓	✓	

2.4.1.1. Com Peróxido de Hidrogénio

Todas as reações de oxidação foram feitas em balões de fundo redondo de 50 ml equipados com condensador de refluxo, anexado a uma placa de aquecimento com agitação. As condições de reação foram temperatura de 40°C, utilizando um banho de óleo e em agitação constante.

À exceção do tempo, a reação e as suas condições foram adaptadas do artigo *Rodilla et al, 2016*.

- Epoxidação da Carvona

Num balão de fundo redondo adicionou-se 0,6656 mmoles de 4(R)-(-)-Carvona, 2,66 mmoles de Benzonitrilo, 1,33 mmoles de peróxido de hidrogénio 30%, 0,0332 mmoles de Dodecil sulfato de sódio, 1,59 mmol de Etanol e 5,66 mg de catalisador. Colocou-se a reação nas condições acima descritas por 67 horas.

A lavagem da reação é feita com DCM, Na₂SO₄ e finalmente com água.

- Epoxidação do Citral

Numa balão de fundo redondo adicionou-se 0,6569 mmoles de citral, 2,62 mmoles de Benzonitrilo, 1,296 mmoles de peróxido de hidrogénio 30%, 0,0324 mmoles de Dodecil sulfato de sódio, 1,59 mmol de etanol e 5,66 mg de catalisador. Colocou-se a reação nas condições acima descritas por 91 horas.

A lavagem da reação é feita com DCM, Na₂SO₄ e finalmente com água.

2.4.1.2. Com Peróxido de Hidrogénio em meio básico

A 2,00 mmoles de Carvona adiciona-se 0,081 mmoles de metanol (MeOH). Coloca-se a 0°C num banho de gelo em agitação. Adiciona-se 0,026 mmoles de peróxido de hidrogénio 30% e gota-a-gota adiciona-se 0,023 mmoles de uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N no intervalo de 1 a 2 minutos. Após 15 minutos retira-se do banho de gelo e deixa-se a reagir durante 20 minutos à temperatura ambiente. A lavagem da reação é feita com DCM, água destilada e NaCl.

2.4.1.3. Com ácido meta-cloroperbenzóico

- Epoxidação da carvona

Num balão de fundo redondo adicionou-se 0,6656 mmoles de carvona, 0,88 mmoles de Ácido Metacloroperbenzóico (mCPBA), 46,5 mmoles de Diclorometano (DCM) e 7,72 mg de catalisador.

Colocou-se a reação nas condições acima descritas por 71 horas. A lavagem da reação é feita com DCM, Na₂SO₄ e finalmente com água.

- **Epoxidação do Citral**

Num balão de fundo redondo adicionou-se 0,648 mmoles de citral, 0,857 mmoles de mCPBA, 234 mmoles de DCM e 7,72 mg de catalisador. Colocou-se a reação nas condições acima descritas por 91 horas. A lavagem da reação é feita com DCM, Na₂SO₄ e finalmente com água.

2.4.2. Halogenação da Carvona

Foi feita halogenação da (R)-(-)-Carvona, nomeadamente a bromação. Foram feitas duas reações distintas: bromação apenas com NBS e uma com L-Prolina e ácido 2-nitrobenzoico. Ambas as reações a temperatura ambiente e agitação constante durante sete dias. A lavagem da reação é feita com DCM, Bicarbonato de sódio e finalmente com Cloreto de Sódio saturado.

Podemos ver essas informações organizadas na tabela 4.

Tabela 4- Reações de bromação e os respetivos reagentes utilizados

	NBS	Carvona	HT/Au 5%	HT	L-Prolina	DCM	Ácido 2-NB
CS17	✓	✓	---	✓	---	✓	---
CS18	✓	✓	---	✓	✓	✓	✓
CS19	✓	✓	✓	---	---	✓	---
CS20	✓	✓	✓	---	✓	✓	✓
CS29	✓	✓	---	✓	✓	✓	✓
CS30	✓	✓	---	✓	✓	✓	✓

2.4.2.1. Halogenação sem ácido 2-Nitrobenzoico

Num balão de fundo redondo adicionou-se 6,65 mmoles de (R)-(-)-Carvona, 3,33 mmoles de NBS, 156 mmoles de DCM e 48 mg de catalisador.

2.4.2.2. Halogenação com ácido 2-nitrobenzoico

Num balão de fundo redondo adicionou-se 6,65 mmoles de (R)-(-)-Carvona, 3,33 mmoles de NBS, 0,156 mmoles de L-prolina, 4,65 mmoles de ácido 2-nitrobenzóico, 156 mmoles de DCM e 48 mg de catalisador.

2.4.3. Isolamento dos componentes

Todos os produtos de reação foram separados em coluna, com polaridades crescentes de Hexano e Acetato de Etilo (Hexano, 95:5, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 e Acetato de etilo). Posteriormente eram evaporadas as frações em balões de 50 ml.

2.4.4. Caracterização

A caracterização dos produtos de reação foi feita por RMN ^1H e RMN ^{13}C . Todas as amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado.

2.5. Soluções e testes

2.5.1. Soluções

- Solução de Catiões Mg^{2+} e Al^{3+}
Adiciona-se a 100 ml de água destilada, 6g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,4g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e agita-se até dissolução completa
- Solução de Aniões CO_3^{2-}
Faz-se a adição de 1,24 g de Na_2CO_3 a 100 ml de água. Coloca-se em agitação constante, pois é uma solução saturada.
- 500 ml de solução aquosa NaOH 0.5M
A 500 ml de água destilada adicionou-se cerca de 10 g de NaOH. Colocou-se em agitação até que todo o sólido se encontrasse dissolvido.
- 1000 ml de solução saturada de tiosulfato de sódio
A 1000 ml de água destilada adicionou-se 700g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, colocou-se em agitação. Antes da sua utilização colocou-se sempre a agitar uns minutos antes, por ser uma solução saturada.
- 100 ml de uma solução saturada de NaCl
A 100 ml de água destilada fez-se a adição de 89 g de NaCl, colocou-se em agitação. Antes de cada utilização colocou-se sempre em agitação, por ser uma solução saturada.
- 100 ml de uma solução de NaOH 6M
A 100 ml de água destilada foi feita a adição de 24g de NaOH e colocado à agitação.

2.5.2. Testes

- Teste do cloreto: adiciona-se nitrato de prata (AgNO_3) a uma amostra de água das lavagens. A formação de precipitado é indicação da presença de Cloretos, pois dá-se a formação de Cloreto de Prata (AgCl).
- Teste de Mohr: designado também teste dos nitratos, coloca-se um pouco de sal de Mohr (Sulfato ferroso de amónia, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uma amostra de água de lavagem. Adiciona-se duas a quatro gotas de ácido sulfúrico. A presença de nitratos observa-se se pela mudança na coloração para acastanhada/cor tijolo.

3. Resultados e discussão

3.1. Catalisadores

Foram sintetizadas três HT, uma delas a temperatura superior. Foi feita a deposição do ouro nas HT com diferentes percentagens de ouro, 1% e 5%. A caracterização das hidrotalcites foi feita por XRD, TEM e AEDX.

3.1.1. Cor

A principal diferença física e notável a olho nu entre as HT é que quando estas são submetidas à deposição com ouro ganham cor. Nomeadamente quanto maior o conteúdo de AuNP imobilizado na HT, mais a coloração se aproxima da cor púrpura. Como podemos observar na figura 16 estão amostras obtidas em Salamanca e na UBI, observando-se que à medida que o conteúdo de ouro aumenta, a coloração escurece. Quando tem ouro, a sua coloração é branca.



Figura 16- Diferença de coloração entre as diferentes HT, (A) HT suporte, (B) HT/Au 1% e (C) HT/Au 5%

3.1.2. DRX

Para verificar os planos cristalinos das hidrotalcites sintetizadas fizemos a DRX das amostras de pós daqueles materiais.

Para comparação utilizamos dois padrões da base de dados JCPDS (nº 51-1528 e JCPDS card no. 51-1525) ($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$) e o padrão do ouro (nº 4-784).

Confirmamos assim que realmente se tratavam de HT na forma $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{m-}_x / m) \cdot nH_2O$, uma vez que os planos cristalinos coincidem com as nossas amostras, como podemos ver nas figuras 17, 18 e 19.

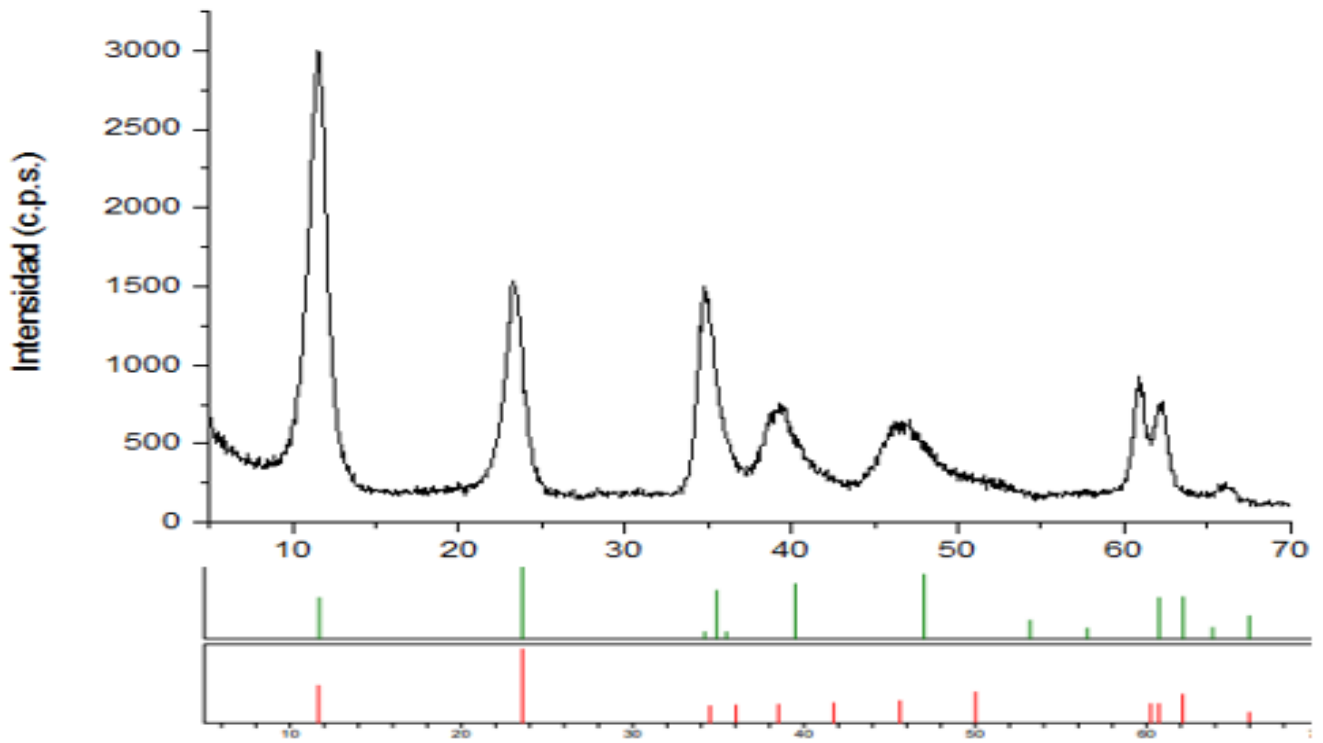


Figura 17-difratograma da amostra HT-1 com cartões de duas HT para comparação

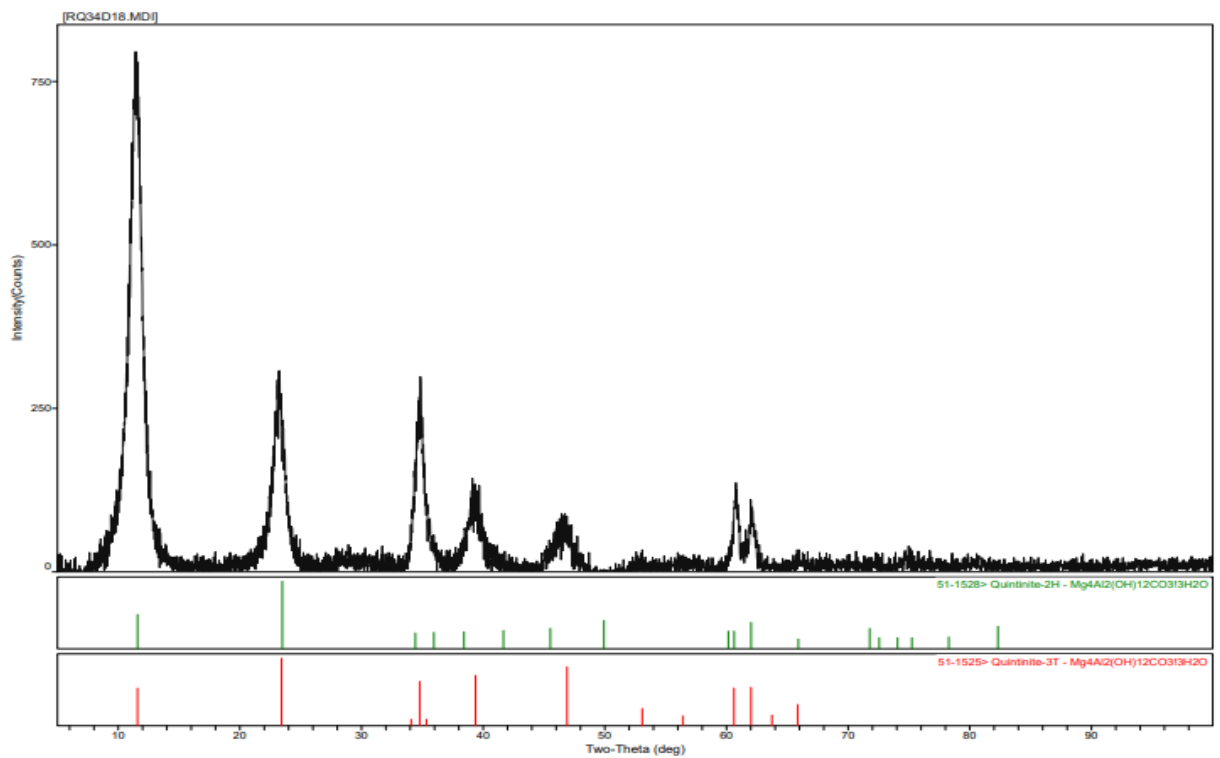


Figura 18- Difratograma da amostra HT-TA com os cartões de duas HT para comparação.

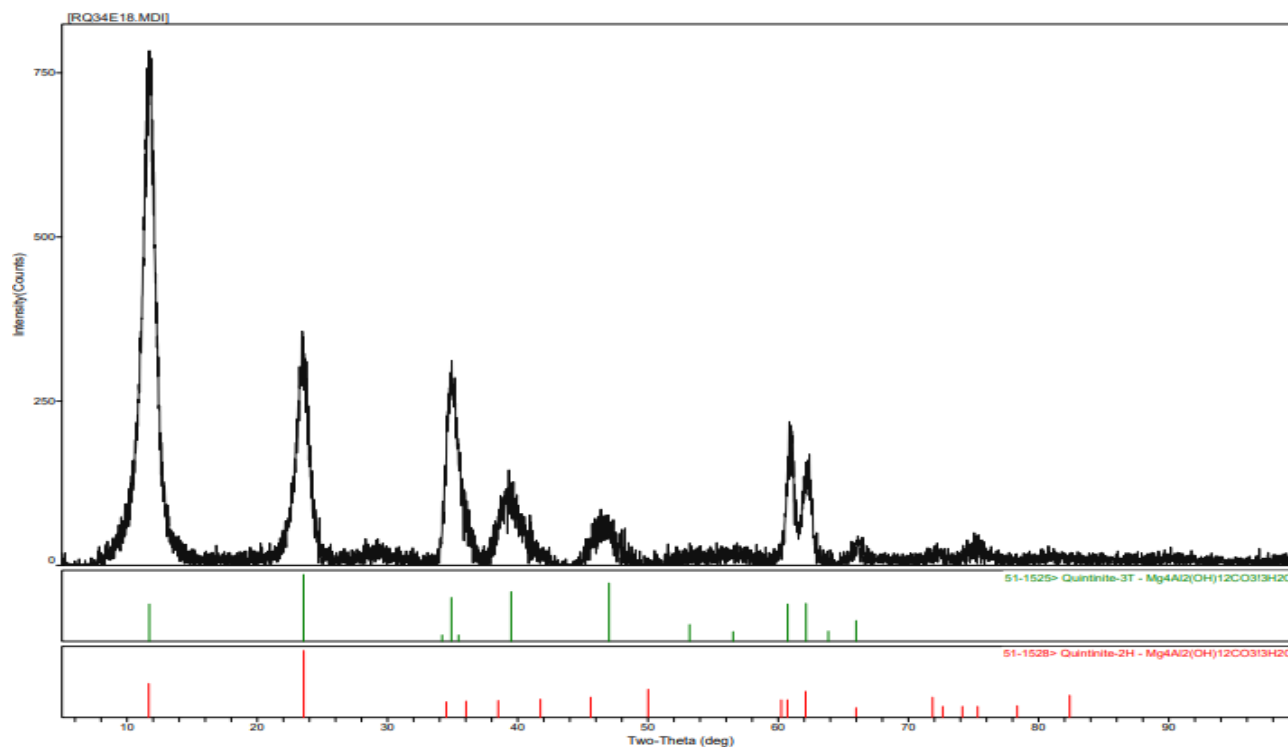


Figura 30-Difratograma da amostra HT-60 com os cartões de duas HT para comparação.

Os difratogramas obtidos para as HT apresentam picos bem definidos e com pouco ruído, o que indica a presença de amostras com um razoável grau de cristalinidade. Em relação ao difratogramas que identificam a presença de ouro podemos verificar que temos os picos do ouro mais importantes, segundo a literatura ($38,2^\circ$, $44,4^\circ$, $64,7^\circ$, $77,7^\circ$ e $81,8^\circ$). Podemos observar isso nas figuras 20,21,22 e 23. Podemos também observar que os picos das HT tratadas a temperaturas elevadas (HT-60_D e da HT-TA_D) são maiores e mais estreitos que os planos das HT sintetizadas à temperatura ambiente (a HT-TA_A). Isto verifica-se porque os primeiros materiais são mais cristalinos devido ao facto de terem sido submetidos a maior temperatura após a síntese dos suportes. A HT/Au 5% é a que apresenta planos do ouro (figura 21). Este catalisador é o que mais conteúdo de ouro tem, porém, o seu nível de dispersão no suporte hidrotalcite é baixo, como podemos observar na imagem de TEM (figura 31). Isso explica o facto de, apesar de ter mais ouro, foi das que pior resultados apresentou. O tamanho das AuNP é grande demais para atividade catalítica (figura 34).

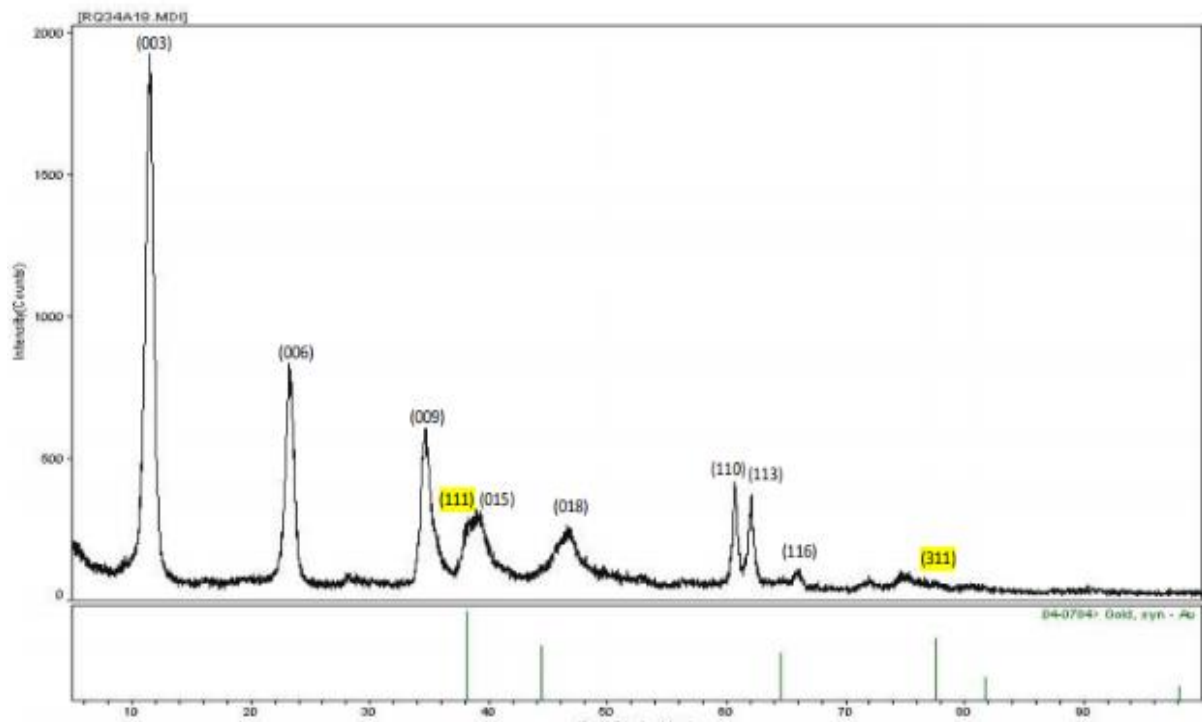


Figura 31- Difratoograma da HT-60_b comparada com cartão de ouro

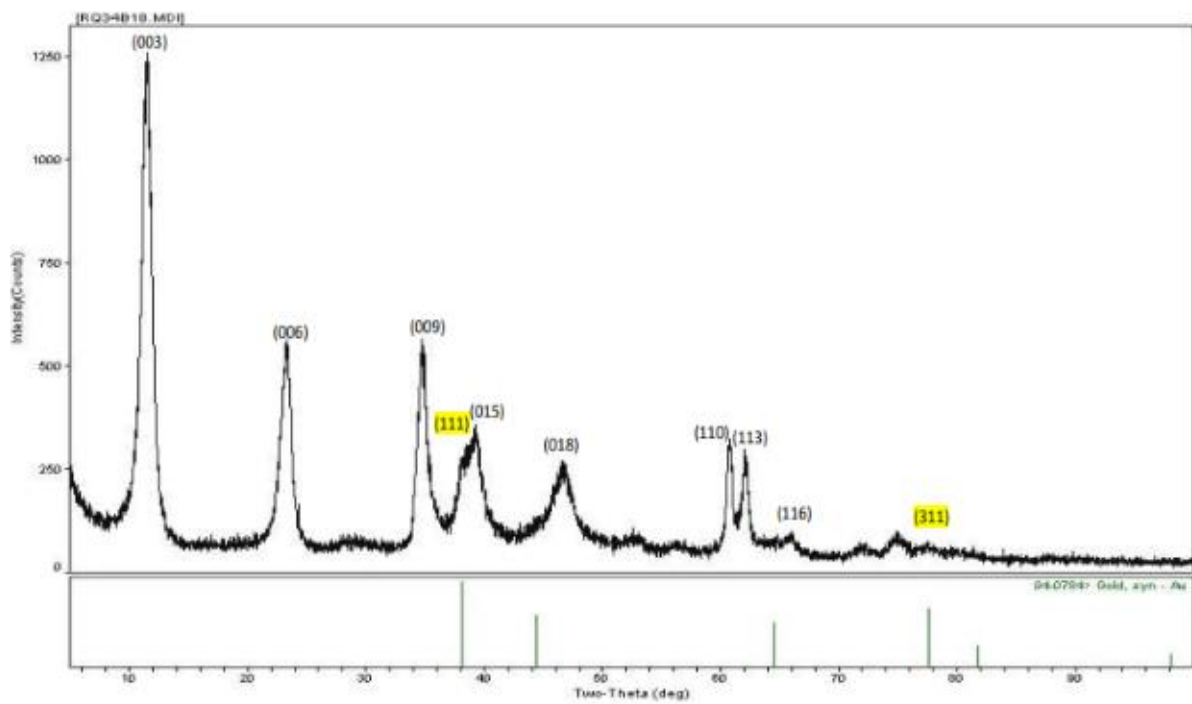


Figura 21- difratoograma da HT-TA_a comparada com cartão de ouro

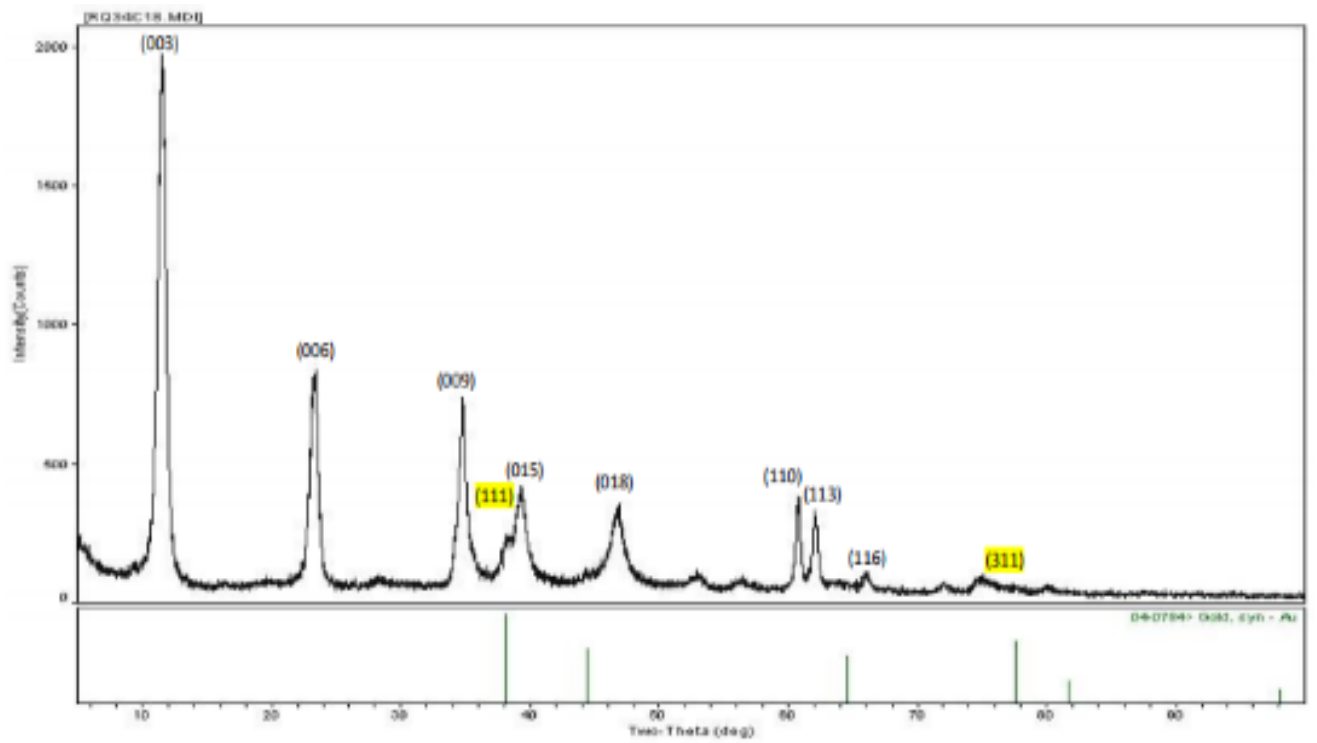


Figura 22- -difratograma da HT-TA_D comparada com cartão de ouro

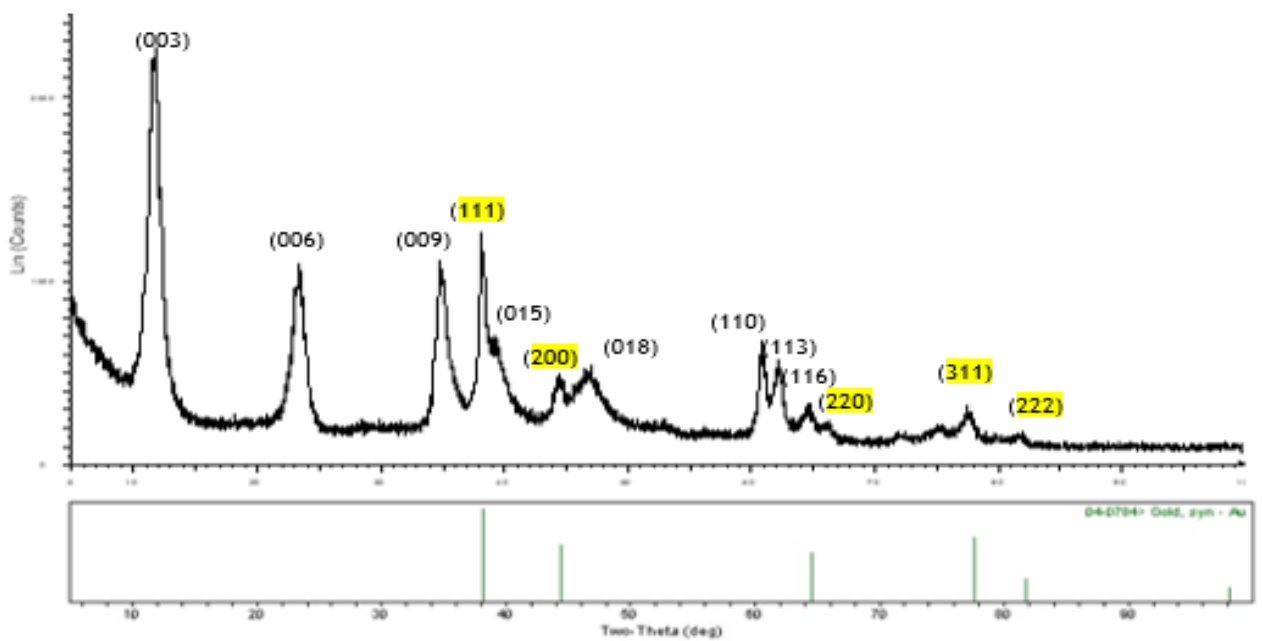


Figura 23-difratograma da HT/Au 5% comparada com cartão de ouro

3.1.3. AEDX

Para a análise de composição, temos os resultados da análise elementar por energia dispersiva de Raios-X. Nestas análises todos os elementos que constituem a hidrotalcite estão presentes. A presença de Silício, que não faz parte da estrutura, deve-se ao uso do almofariz de quartzo para moagem, pois o quartzo é constituído por dióxido de silício.

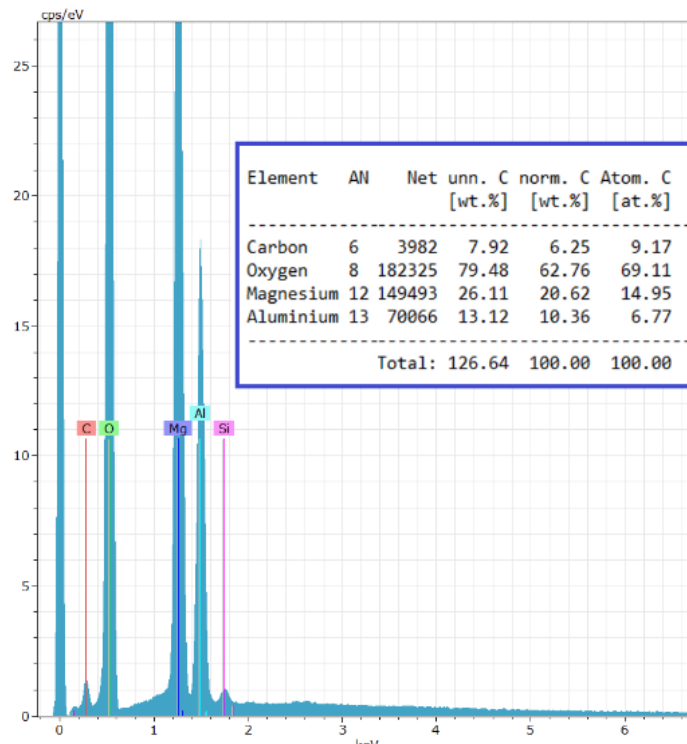


Figura 24- EDX da amostra HT-TA

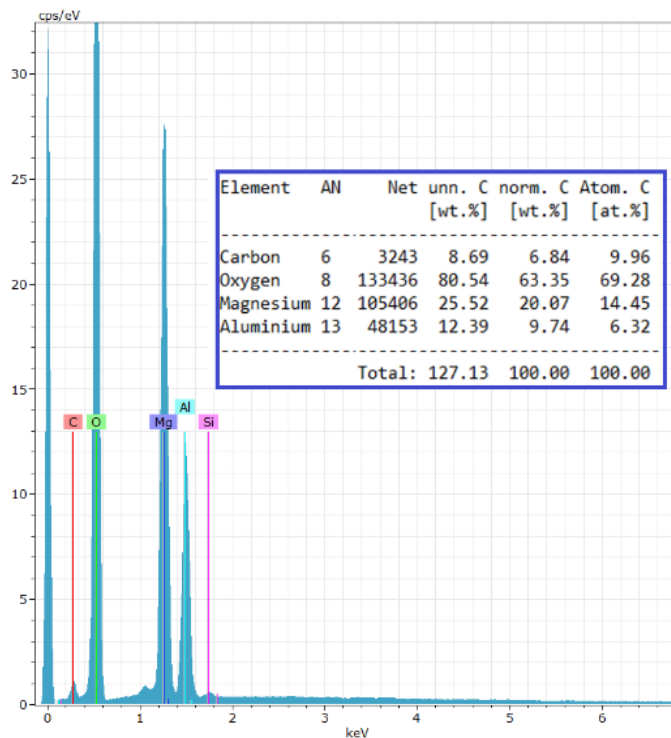


Figura 25- EDX da amostra HT-60

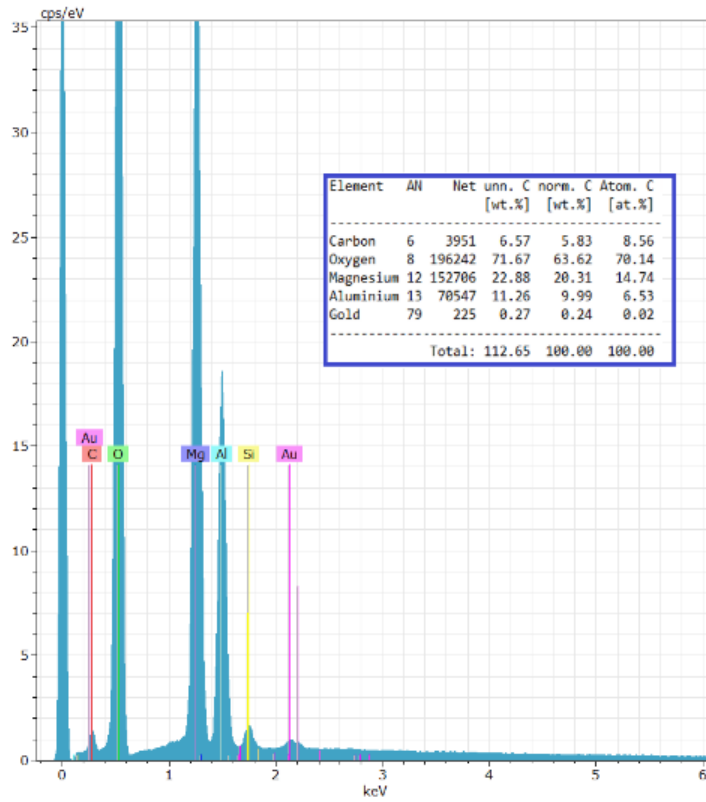


Figura 26- EDX da HT-60b

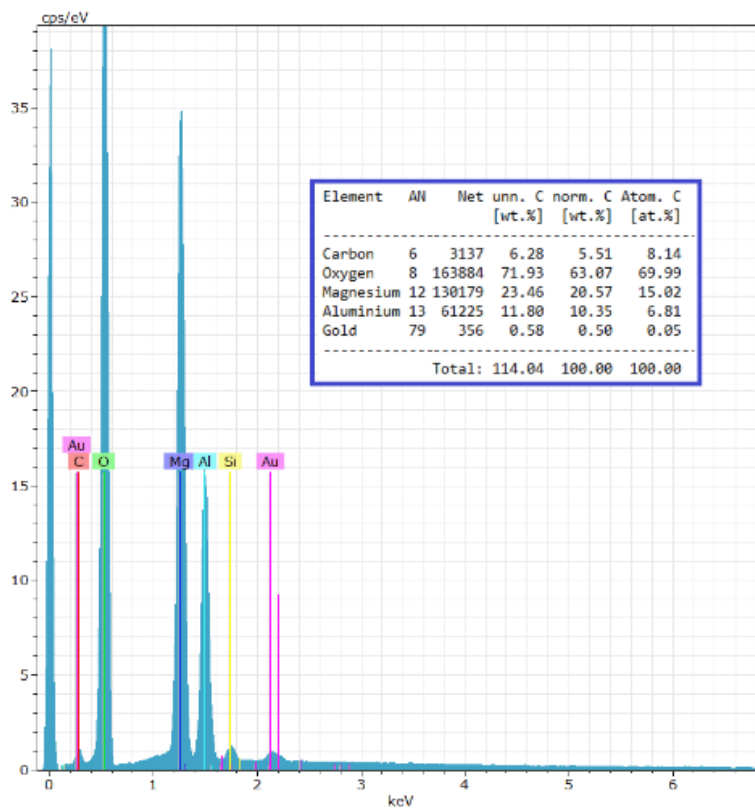


Figura 27- EDX da amostra HT-TAa

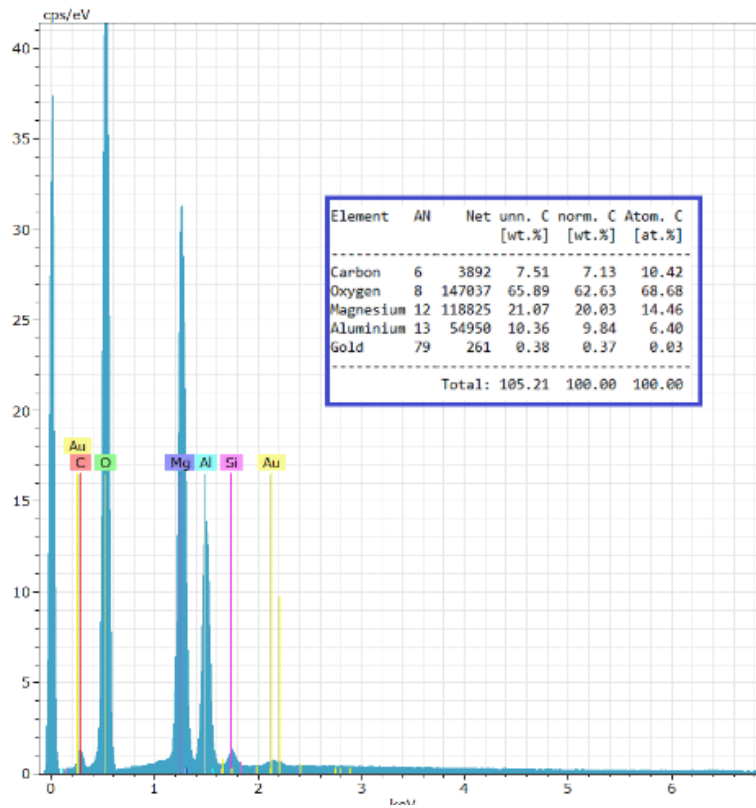


Figura 28 -EDX da amostra HT-TA_D

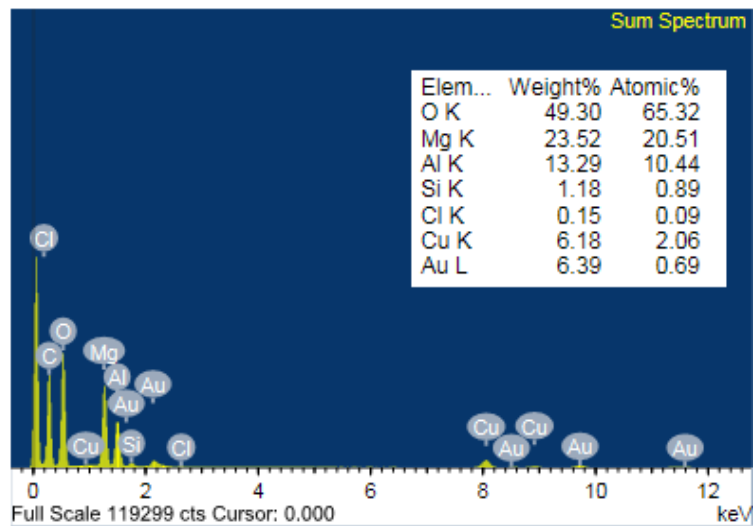


Figura 29 -EDX da amostra HT/Au 5%

A hidrotalcite HT/Au 5% é que tem maior conteúdo de ouro (0,69 percentagem atômica e 6,39 percentagem de massa), todas as restantes HT têm valores inferiores a 0,06 de percentagem atômica e menos de 0,60 de percentagem mássica. O Oxigénio é o átomo mais abundante das amostras, seguido do Magnésio e do Alumínio. O Magnésio tem sempre que estar mais abundante relativamente ao Alumínio.

3.1.4. TEM

Para visualizar as partículas de ouro e a forma do suporte HT, obtemos imagens de TEM (figura 30,31,32 e 33).

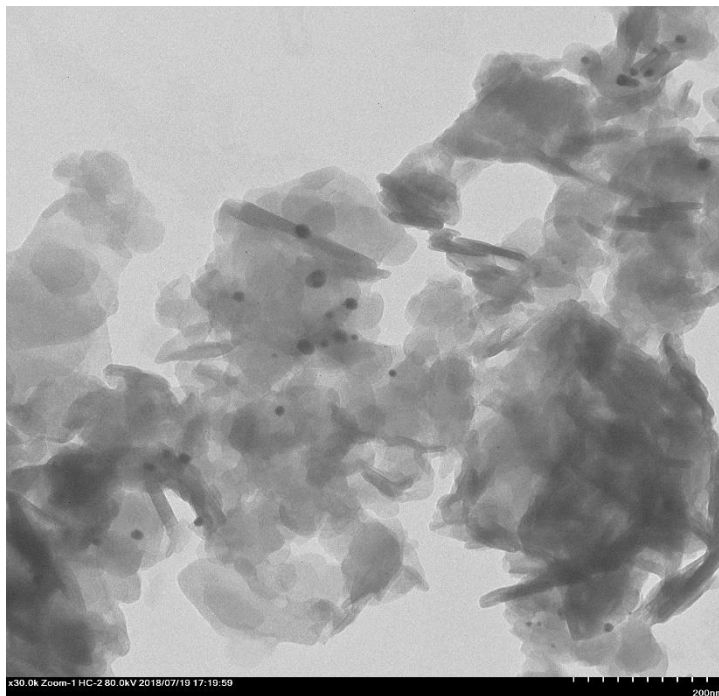


Figura 30 - Imagem TEM da HT-60_b (x30.0k)

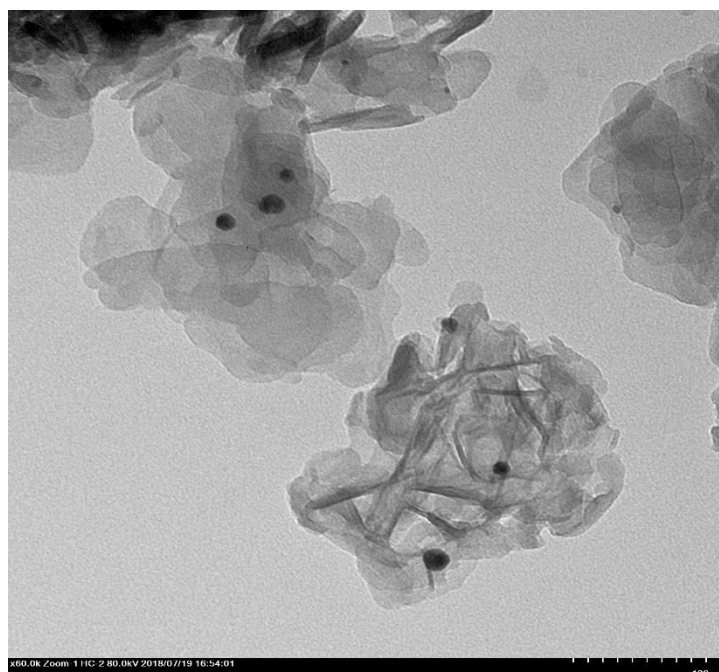


Figura 31- Imagem de TEM da HT-TA_a (x 60.0k)

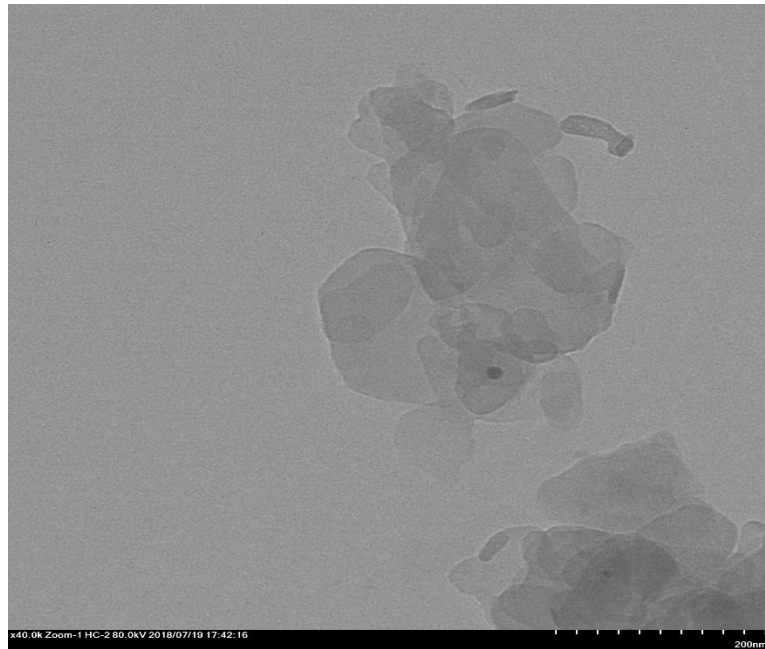


Figura 32- Imagem de TEM da HT-TA_D (x40.0k)

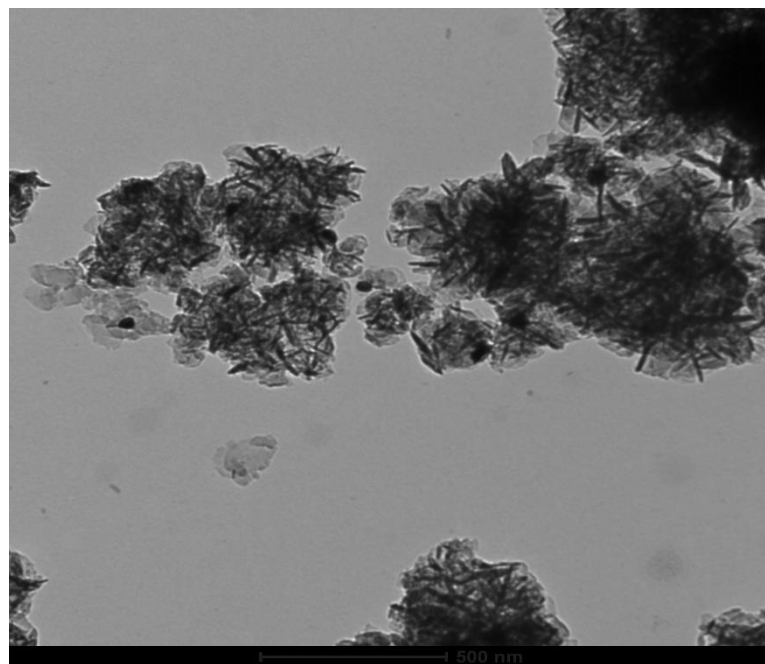


Figura 33- Imagem de TEM da HT/Au 5% (x 30.0k)

Como podemos observar nas imagens de TEM, excluindo a HT/Au 5%, todas as HT/Au têm uma boa dispersão das AuNP. A HT/Au 5% apresenta uma dispersão nada uniforme, em que houve agregação das AuNP entre elas. Quando observamos com atenção e medimos as AuNP presentes nos catalisadores verificamos que a HT-TA_a é que tem tamanhos de partícula mais uniforme e pequeno.

Quando à qualidade lamelar, podemos observar que na HT-60_D, HT-TA_a e HT-TA_D a forma lamelar é nítida e bem definida, ao contrário da HT/Au 5% que são aglomerados e nada nítidos.

Como descrito na introdução, o tamanho da partícula revela-se muito importante para a atividade catalítica. Seguidamente apresentam-se as imagens de TEM com os respetivos tamanhos de AuNP (figura 34,35,36 e 37) e na tabela 5 apresentam-se os intervalos de tamanho de AuNP de cada HT e o seu respetivo tratamento.

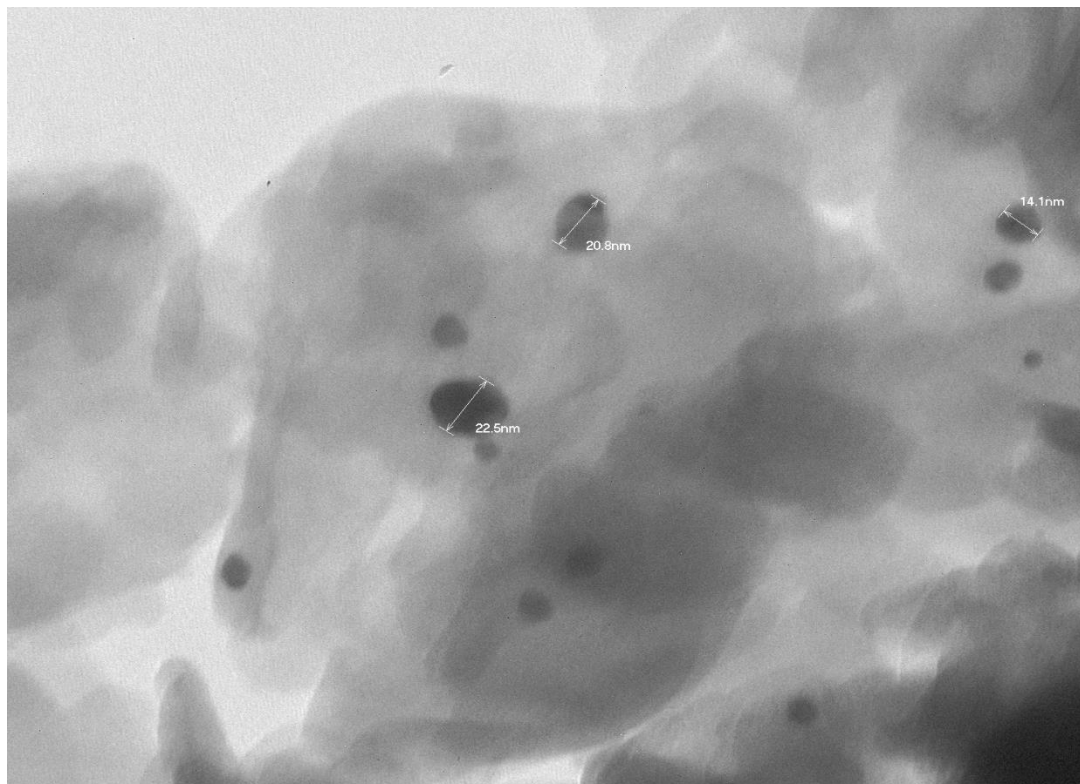


Figura 34- Imagem de TEM da HT-60_D com os tamanhos de AuNP identificados

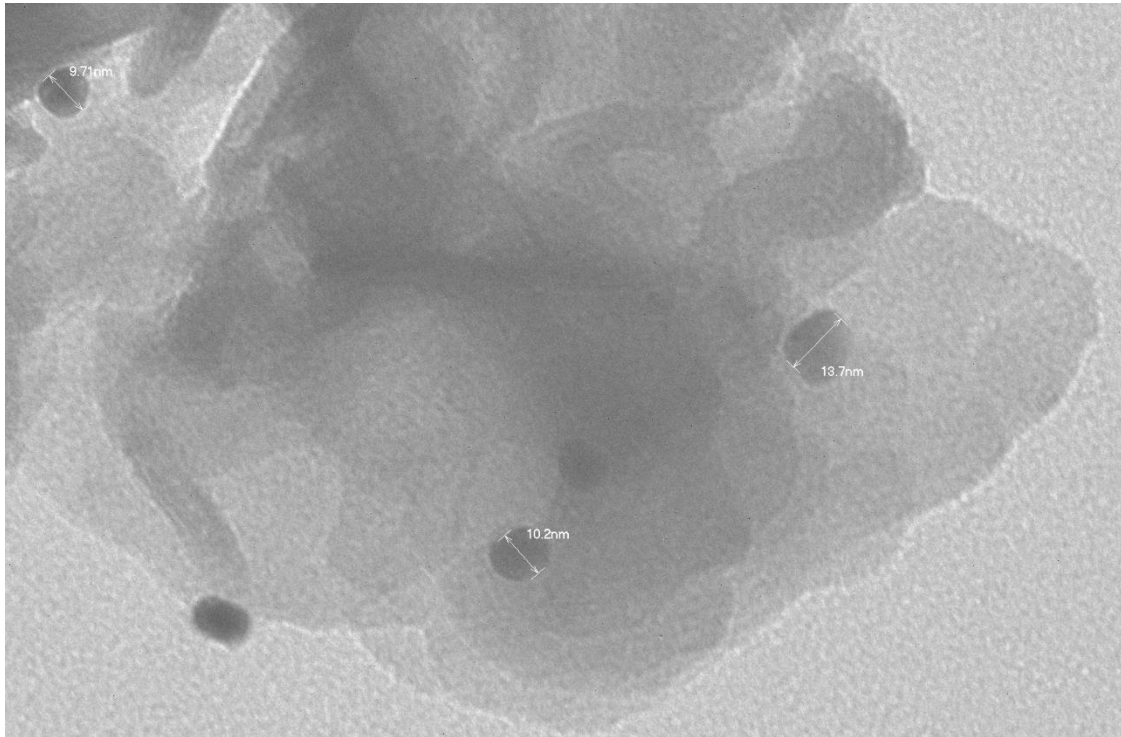


Figura 35- Imagem de TEM da HT-TA_a com os tamanhos de AuNP identificado

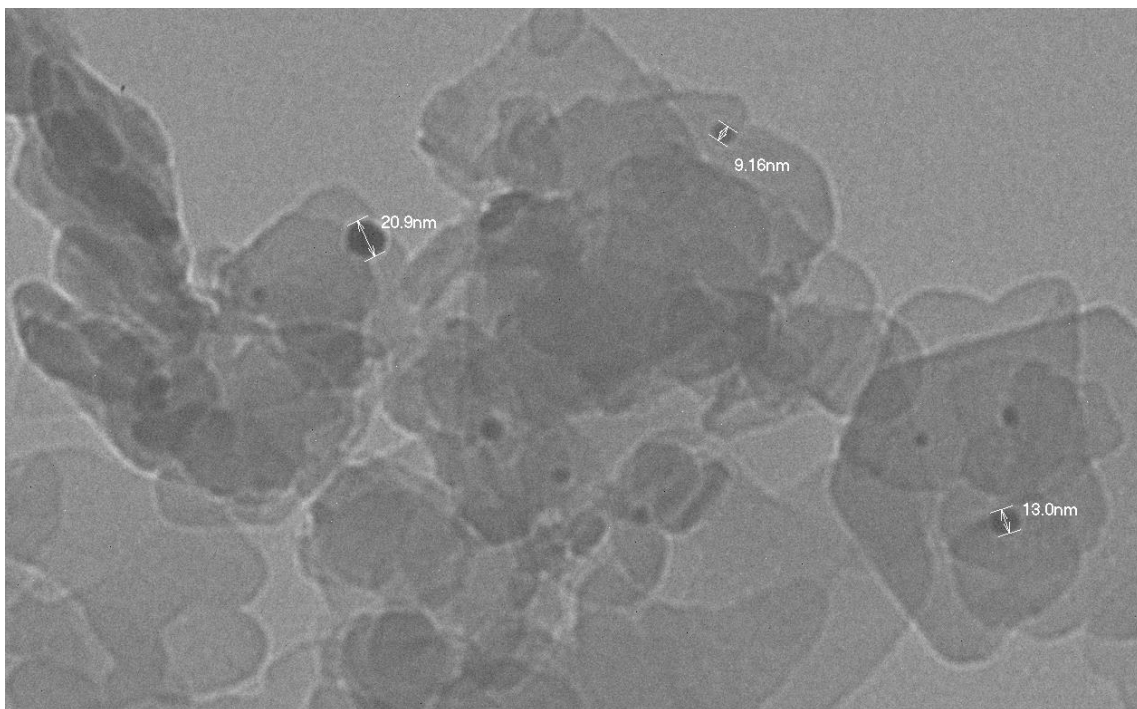


Figura 36- Imagem de TEM da HT-TA_b com os tamanhos da AuNP identificados

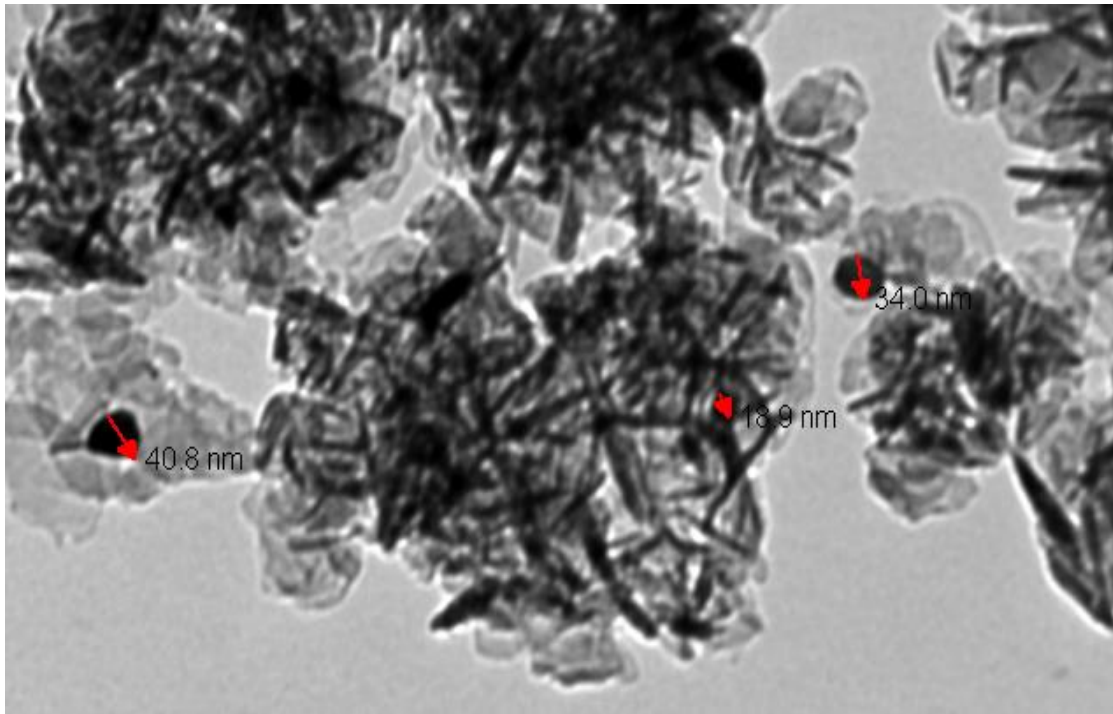


Figura 37-Imagem de TEM da HT/Au 5% com os tamanhos da AuNP identificados

Tabela 5- Tamanho das AuNP e as diferentes condições de cada HT/Au

Catalisador	Tamanho de AuNP /nm	Tratamento
HT-60 _D	14-23	Síntese do suporte a 60°C e deposição a 100°C (digestor) ^a
HT-TA _a	9-13	Síntese e deposição a TA. ^a
HT-TA _D	9-21	Síntese do suporte a TA e deposição a 100°C (digestor) ^a
HT/Au 5%	13-40	Síntese e deposição a TA ^b

a- Com moagem entre os passos

b- Apenas com moagem no início da deposição

Através da tabela verificamos que as HT/Au com moagem entre os passos de síntese (deposição-secagem e redução do ouro-secagem) têm intervalos de tamanho de partícula de AuNP mais pequenos. Também é possível deduzir que a HT/Au dopada a temperatura ambiente tem um intervalo mais pequeno e tamanho de partícula mínima mais reduzida também.

3.2. Reações de epoxidação

3.2.1. Epoxidação da Carvona

A epoxidação da carvona com *m*CPBA e H₂O₂ foram as primeiras reações a serem feitas. Fez-se a separação dos produtos numa coluna cromatográfica, com mistura de eluentes por ordem crescente de polaridades. Destas reações foram obtidos os isômeros da 7,8-epoxicarvona (2a e 2b), os dois isômeros da 7,8-dihidroxicarvona (3a e 3b) e Carvona por reagir (1). As suas estruturas encontram-se representadas na figura 38 e tabela 6 podemos observar os resultados obtidos para os diferentes catalisadores, com ouro imobilizado e sem ouro, partindo de 0,1 ml de Carvona.

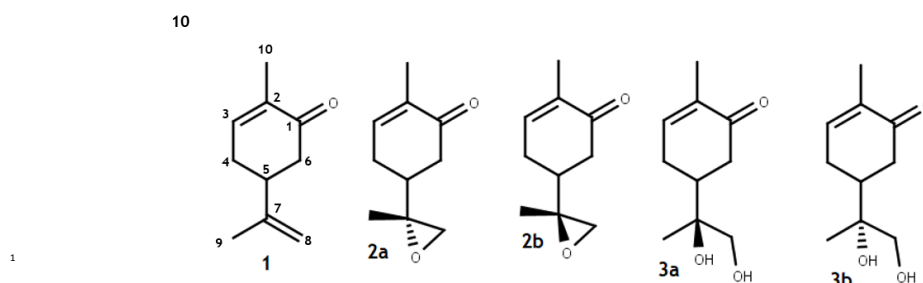


Figura 38- Compostos obtidos na epoxidação com H₂O₂

Tabela 6- Reações de epoxidação da Carvona com H₂O₂ e reações com o *m*CPBA

Reação	Condições	Catalisador	Produtos
CS2	B	Ht/Au 1%	7,8-epoxicarvona, 7,8-dihidroxicarvona
CS6	B	Ht/Au 5%	7,8-epoxicarvona, 7,8-dihidroxicarvona
CS10	B	-	8,9-dihidroxicarvona, carvona
CS37	A	HT-TA	Carvona, 7,8-epoxicarvona
CS38	B	HT-TA	7,8-epoxicarvona
CS40	A	HT-60	Carvona
CS41	B	HT-60	7,8-epoxicarvona
CS43	A	HT-TA _D	Carvona e 7,8-epoxicarvona
CS44	B	HT-TA _D	Carvona
CS46	A	HT-TA _a	Carvona e 7,8-epoxicarvona
CS47	B	HT-TA _a	7,8-epoxicarvona
CS49	A	HT-60 _D	Carvona e 7,8-epoxicarvona
CS50	B	HT-60 _D	Carvona, 7,8-epoxicarvona e 7,8-hidroxicarvona

Condição A: 0,27 ml de BN, 0,04 ml de H₂O₂, 9,5 mg SDS e 0,287 ml de Etanol e 5,6 mg de catalisador, 67H, 40°C em agitação; Condição B: 152 mg de MCPBA, 2,97 ml de DCM e 7,72 mg de catalisador, 71H, 40°C em agitação

Os resultados das análises de RMN ¹H e ¹³C feitas aos produtos obtidos nas reações de epoxidação da carvona encontram-se a seguir descritos.

C2-4 : Esta amostra é maioritariamente 7,8-epoxicarvona (2a e 2b), através do espectro de RMN ¹H foi identificado o sinal do próton da ligação dupla da enona a 6,73 ppm e os sinais dos prótons

do CH₂ do epóxido (2,67 e 2,61 ppm). Estão presentes os isômeros, podemos verificar pela presença de um sinal a 2,72 ppm referente a outro hidrogênio.

C2-7: Esta amostra é uma mistura dos isômeros da 7,8-dihidroxicarvona (**3a e 3b**). Podemos observar no espectro de RMN ¹H os sinais entre 0,89 e 1,30 ppm correspondentes aos prótons dos -CH₃ terminais da molécula. Entre 4,20 e 4,34 ppm estão os sinais dos prótons ligados ao carbono hidroxilado terminal e a 6,74 ppm temos o sinal do próton da ligação dupla da parte ciclohexenona. Todos os sinais estão duplicados, comprovando que temos os dois isômeros.

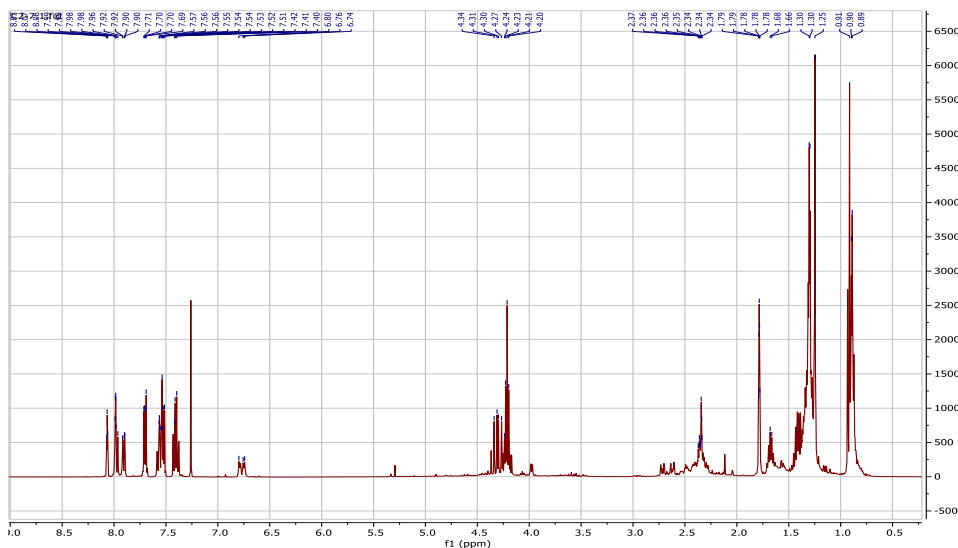


Figura 39- Espectros de RMN ¹H da amostra C2-7

C6-4: Esta amostra é o 7,8-epoxicarvona (**2a e 2b**). No RMN de próton detetamos existência do sinal a 6,7 ppm pertencente ao hidrogênio do -CH₂ da ligação dupla da ciclohexenona, sendo que os sinais de 2,71 a 2,72 ppm correspondem aos prótons anexados ao epóxido, sendo que o sinal é duplicado indicando que nesta amostra estão presentes dos dois isômeros. Através do RMN de ¹³C podemos observar que os sinais estão realmente duplicados e está presente o mCPBA.

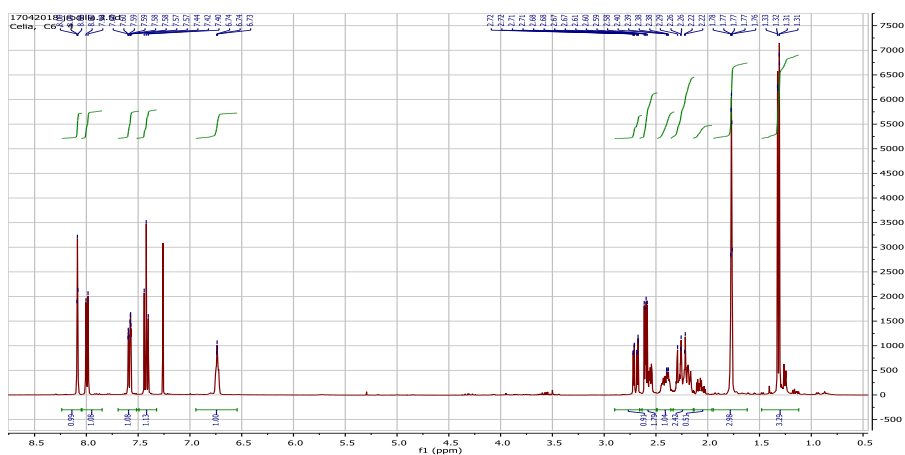


Figura 40- Espectro de RMN ¹H da amostra C6-4

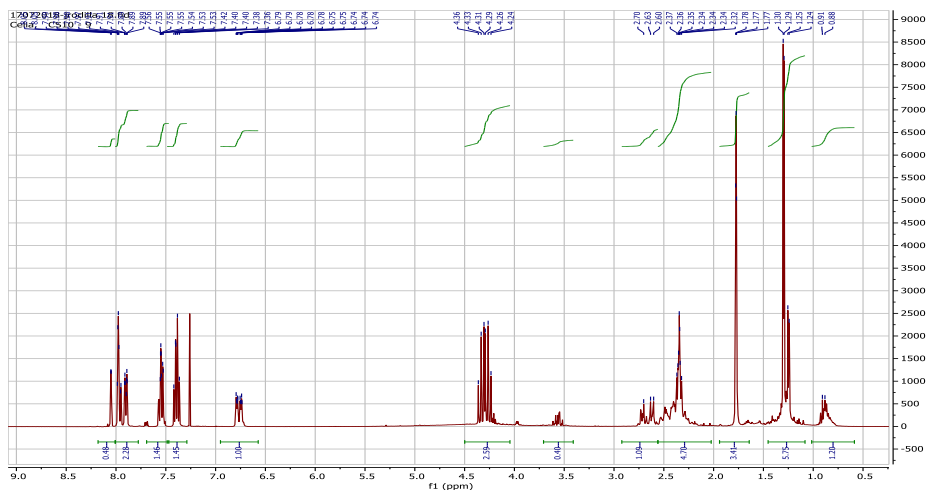


Figura 43- Espectro de ^1H RMN da amostra C10-9

C37-1: Esta amostra é a carvona (1)

C37-3: Esta amostra é uma mistura dos dois isómeros do 7,8-epoxicarvona (2a e 2b), o seu espectro de ^1H é muito semelhante à amostra C6-4.

C38-3: Esta amostra é uma mistura dos dois isómeros do 7,8-epoxicarvona (2a e 2b), o seu espectro de ^1H é muito semelhante à amostra C6-4.

C40-1: Esta amostra é R-(-)-Carvona (1) com Benzonitrilo, um dos reagentes. No RMN ^1H temos o sinal do metil terminal ligado ao anel a 1,61 ppm enquanto que a 1,63 ppm temos o metil terminal do grupo isopropileno da estrutura. Na zona entre 2,16 e 2,54 ppm estão situados os sinais dos protões das posições 4,5 e 6. A 4,61 ppm temos os protões do CH_2 da dupla ligação do grupo isopropileno. No RMN ^{13}C temos todos os sinais referentes à carvona : os CH_3 terminais da moléculas (15,56 e 20,37 ppm), os CH e CH_2 das posições 4,5 e 6 (31,10 , 42,34 e 42,99 ppm) . A 110,33 ppm temos o carbono $-\text{CH}_2$ da ligação dupla do isopropileno , a 135,20 ppm o sinal do carbono quaternário pertencente à ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel, a 144,45 ppm temos o carbono do $-\text{CH}$ da dupla ligação do anel, a 146,51 ppm o carbono quaternário da ligação dupla do isopropileno e a 200 ppm temos o sinal do carbono do grupo cetona. Os picos entre 129,05 ppm e 132,68 ppm são referentes ao Benzonitrilo que ficou na amostra.

C41-1: Esta amostra é uma mistura de carvona com 7,8-dihidroxicarvona. Como podemos verificar no RMN de ^1H , este espectro é muito semelhante ao C40-1 mas temos um sinal a cerca de 4,01 ppm referente aos hidrogénios ligados ao carbono terminal hidroxilado.

C41-3: Esta amostra é a 7,8-epoxicarvona (2a e 2b). O seu espectro de protão é muito semelhante ao C6-4.

C43-1: Esta amostra é a Carvona (1)

C44-1: Esta amostra é Carvona (1) suja com um pouco de mCPBA

C44-2: Esta amostra é uma mistura dos isômeros da 7,8-epoxicarvona (**2a e 2b**), o seu espectro é muito semelhante ao da amostra C6-4.

C46-1: Esta amostra é R(-)-Carvona (**1**) com Benzonitrilo, um dos reagentes. No RMN ^1H temos o sinal do metilo terminal ligado ao anel, a 1,50 ppm enquanto que a 1,54 ppm temos o metilo terminal do grupo isopropileno da estrutura. Na zona entre 2 e 3 ppm estão situados os sinais dos prótons das posições 4,5 e 6. A 4,56 ppm temos os prótons do CH_2 da dupla ligação do grupo isopropileno. No RMN ^{13}C temos todos os sinais referentes à carvona : os CH_3 terminais da moléculas (15,46 e 20,20 ppm), os CH e CH_2 das posições 4,5 e 6 (30,9 , 42,22 e 42,85 ppm) . A 110 ppm temos o carbono $-\text{CH}_2$ da ligação dupla do isopropileno , a 134,93 ppm o sinal do carbono quaternário pertencente à ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel, a 144,34 ppm temos o carbono do $-\text{CH}$ da dupla ligação do anel, a 146,49 ppm o carbono quaternário da ligação dupla do isopropileno e a 200 ppm temos o sinal do carbono do grupo cetona. Os picos entre 112,16 e 132,64 ppm são referentes ao Benzonitrilo que ficou na amostra.

C46-4: Esta amostra é a 7,8-epoxicarvona (**2a e 2b**). No RMN ^1H podemos detetar imediatamente o sinal referente ao próton da ligação dupla da parte ciclohexenona intacta entre 6,71 e 6,73 ppm e os sinais entre 2,65 a 2,70 ppm correspondentes aos prótons ligados ao epóxido.

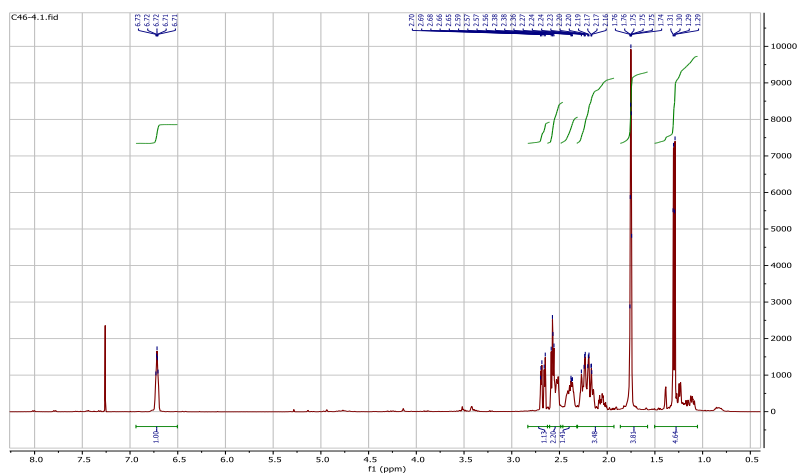


Figura 44- Espectro RMN ^1H da amostra C46-4

C47-3: Esta amostra é a Carvona (**1**)

C49-1: Esta amostra é carvona (**1**).

C49-3: Esta amostra é 7,8-epoxicarvona(**2a e 2b**). O seu espectro é muito semelhante à amostra **C46-4**.

C50-1: Esta amostra é carvona (**1**).

C50-2: Esta amostra é 7,8-epoxicarvona (**2a e 2b**). O seu espectro é muito semelhante à amostra **C46-4**.

C50-4: Esta amostra é uma mistura de 7,8-hidroxicarvona (**3a e 3b**) e a 7,8-epoxicarvona. O espectro desta amostra é muito semelhante ao da amostra **C2-7**.

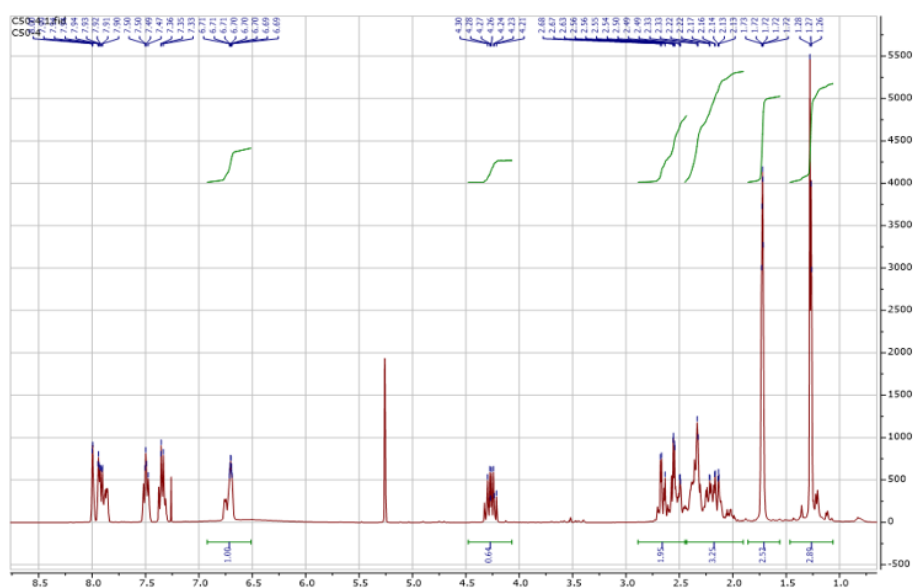


Figura 45- Espectro de RMN ¹H da amostra C50-4

Nas tabelas 7 e 8 estão as percentagens obtidas de cada produto, comparando as reações com as diferentes HT sintetizadas. Nestas tabelas comparamos a influência das HT HT/Au 1%, HT/Au 5% e HT-TA e HT-TA_a.

Na tabela 7 podemos observar que a reação de epoxidação teve uma percentagem muito pequena de eficácia, sendo que no isolamento dos componentes foi obtida a maior percentagem de produto de partida.

Tabela 7- percentagem de compostos obtidos na epoxidação da carvona com H₂O₂

Reação	Catalisador				Condições de reação	% produto		
	HT	T _{cop} /°C	T _{imo} /°C	%Au		1	2a	2b
37	HT-TA	25	-	-	40°C em agitação 67H	88		7
40	HT-60	60	-	-		93		-
43	HT-TA _D	25	100	0,37		95		-
46	HT-TA _a	25	25	0,50		96		3
49	HT-60 _D	60	100	0,24		96		4

Já na tabela 8, representativa da epoxidação com ácido meta-cloroperbenzóico, podemos verificar que reações com catalisador com ouro imobilizado tiveram uma percentagem maior de produto de epoxidação. Exceto a reação 47, todas as hidrotalcites com ouro obtiveram valores de conversão superiores aos valores das reações sem ouro.

Tabela 8- porcentagem de compostos obtidos na epoxidação da carvona com mCPBA

Reação	Catalisador			Condições de reação	% produto		
	HT	T _{cop} /°C	T _{imo} /°C		1	2a	2b
38	HT-TA	25	-	40°C em agitação 71H	57	3	
41	HT-60	60	-		42	14	
44	HT-TA _D	25	100		47	45	
47	HT-TA _A	25	25		22	-	
50	HT-60 _D	60	100		53	47	

Ainda dentro da temática do oxidante H₂O₂, reações em meio básico foram feitas. Os produtos obtidos das reações em meio básico foram 2,3-epoxicarvona (4), o 2-hidroxi-3-metoxicarvona (5) e diepoxicarvona (6a e 6b) e carvona que não reagiu (1). (figura 43)

A tabela 9 sintetiza quais as reações feitas e os seus respectivos produtos .

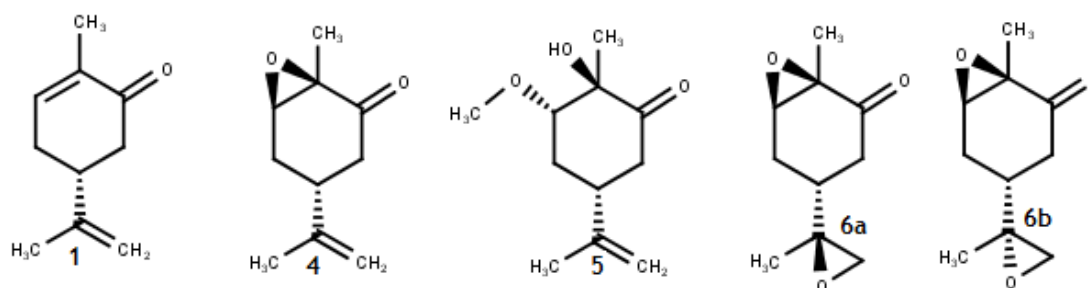


Figura 46- Compostos obtidos das reações de epoxidação com H₂O₂ em meio básico.

Tabela 9-Reações de epoxidação em meio básico e os produtos obtidos

Reação	Condições	Catalisador	Produtos
CS21	A	-	Carvona e 2,3-epoxicarvona
CS28	A *	HT/Au 5%	Carvona
CS39	B	HT-TA	2,3-epoxicarvona e diepoxicarvona
CS42	B	HT-60	2,3-epoxicarvona, 2-hidroxi-3-metoxi-carvona e carvona
CS45	B	HT-TA _D	Carvona
CS48	B	HT-TA _A	2,3-epoxicarvona
CS51	B	HT-60 _D	1,2-epoxicarvona, 2-hidroxi-3-metoxi-carvona

Condição A: Para 0,3 ml de Carvona - 3,30 ml de MeOH, 0,62 ml de H₂O₂, 0,43 ml de NaOH 6N e 5 mg de catalisador; **Condição B:** Para 0,2 ml de Carvona- 2,11 ml de MeOH, 0,39 ml de H₂O₂, 0,26 ml de NaOH e 2,5 mg de catalisador (ambas as condições 0° C durante 15 minutos seguido de 20 minutos à temperatura ambiente)

* Esta reação ficou durante a noite (≈ 12 horas)

Seguidamente apresentamos os resultados das análises de RMN ¹H e ¹³C aos produtos obtidos destas reações.

CS21-1: Esta amostra é majoritariamente Carvona (1). Esta amostra é R-(-)-Carvona com Benzonitrilo, um dos reagentes. No RMN ¹H temos o sinal do metil terminal ligado ao anel, a

1,50 ppm enquanto que a 1,54 ppm temos o metil terminal do grupo isopropileno da estrutura. Na zona entre 2 e 3 ppm estão situados os sinais dos prótons das posições 4,5 e 6. A 4,56 ppm temos os prótons do -CH₂ da dupla ligação do grupo isopropileno. No RMN ¹³C temos todos os sinais referentes à Carvona : os CH₃ terminais da moléculas (15,46 e 20,20 ppm), os CH e CH₂ das posições 4,5 e 6 (30,9 , 42,22 e 42,85 ppm) . A 110 ppm temos o carbono -CH₂ da ligação dupla do isopropileno, a 134,93 ppm o sinal do carbono quaternário pertencente à ligação C=C do anel, a 144,34 ppm temos o carbono do -CH da dupla ligação do anel, a 146,49 ppm o carbono quaternário da ligação dupla do isopropileno e a 200 ppm temos o sinal do carbono do grupo cetona. Os picos entre 112,16 e 132,64 ppm são referentes ao Benzonitrilo que ficou na amostra.

C21-5: Esta amostra é a 2,3-epoxicarvona (4). No RMN ¹H podemos observar os sinais dos prótons dos - CH₃ a 1,38 ppm e 1,68 ppm, entre 1,87 ppm e 2,03 ppm podemos observar os sinais dos prótons do -CH₂ adjacente ao carbono epoxidado. Seguidamente existem sinais entre 2,32 e 2,36 ppm que é o sinal referente ao próton ligado ao carbono terciário que liga a ciclohexenona ao isopropileno. Entre 2,52 e 2,68 ppm encontramos os sinais dos prótons do -CH₂ adjacente ao carbono do grupo cetona da molécula. Finalmente temos a 3,41 ppm o sinal referente ao próton pertencente ao epóxido. O sinal a 4,68 ppm representa os prótons do carbono -CH₂ terminal da molécula. O espectro de ¹³C acusa os 10 carbonos, dois CH₃ a 15 e 20 ppm, dois -CH a 35 ppm e 62 ppm, três - CH₂ a 31 ppm, 41 ppm 110 ppm e o carbono do grupo cetona a 205 ppm.

C28-1: Esta amostra é maioritariamente Carvona (1)

CS39-1: Esta amostra é a 2,3-epoxicarvona (4). No RMN ¹H podemos observar os sinais dos prótons dos - CH₃ a 1,38 ppm e 1,68 ppm, entre 1,87 ppm e 2,03 ppm podemos observar os sinais dos prótons do - CH₂ adjacente ao carbono epoxidado. Seguidamente existem sinais entre 2,32 e 2,36 ppm que é o sinal referente ao próton ligado ao carbono terciário que liga a ciclohexenona ao isopropileno. Entre 2,52 e 2,68 ppm encontramos os sinais dos prótons do -CH₂ adjacente ao carbono do grupo cetona da molécula. Finalmente temos a 3,41 ppm o sinal referente ao próton pertencente ao epóxido. O sinal a 4,68 ppm representa os prótons do carbono CH₂ terminal da molécula. O espectro de ¹³C acusa os 10 carbonos, dois CH₃ a 15 e 20 ppm, dois -CH a 35 ppm e 62 ppm, três - CH₂ a 31 ppm, 41 ppm 110 ppm e o carbono do grupo cetona a 205 ppm.

da formação do produto falado inicialmente. Pois a 4.74 ppm temos o sinal dos prótons da ligação dupla terminal da parte isopropileno da molécula, sendo que a epoxidação inicial se tenha dado na ligação dupla do anel, seguido de hidrólise expondo os grupos hidroxilo.

C45-2: Esta amostra é a 2,3-epoxicarvona. O seu espectro é muito semelhante ao da amostra CS39-1.

C48-1 : Esta amostra corresponde ao 2,3-epoxicarvona (**4**). No RMN ^1H podemos observar os sinais dos prótons dos $-\text{CH}_3$ a 1,23 ppm e 1,56 ppm, entre 1,76 ppm e 1,91 ppm podemos observar os sinais dos prótons do $-\text{CH}_2$ adjacente ao carbono epoxidado. Seguidamente existem sinais entre 2,18 e 2,22 ppm que é o sinal referente ao próton ligado ao carbono terciário que liga a ciclohexenona ao isopropileno. Entre 2,37 e 2,42 ppm encontramos os sinais dos prótons do $-\text{CH}_2$ adjacente ao carbono do grupo cetona da molécula. Finalmente temos a 3,30 ppm o sinal referente ao próton pertencente ao epóxido. O sinal a 4,6 ppm representa os prótons do carbono $-\text{CH}_2$ terminal da molécula. O espectro de ^{13}C acusa os 10 carbonos, dois $-\text{CH}_3$ a 15 e 20 ppm, dois $-\text{CH}$ a 35 ppm e 62 ppm, três CH_2 a 31 ppm, 41 ppm 110 ppm e o carbono do grupo cetona a 205 ppm.

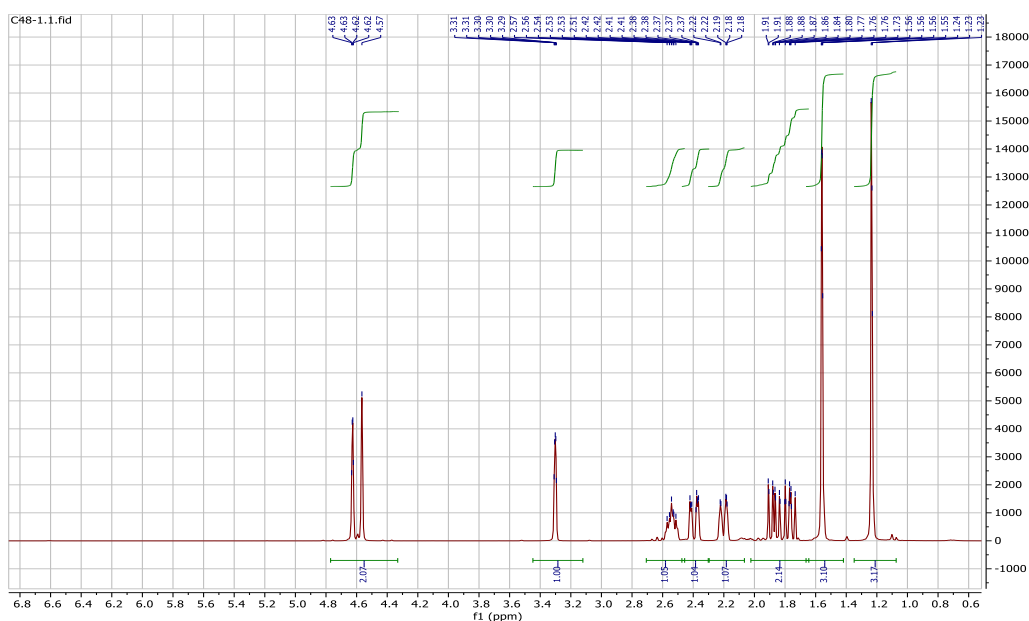


Figura 49- Espectro de ^1H da amostra C48-1

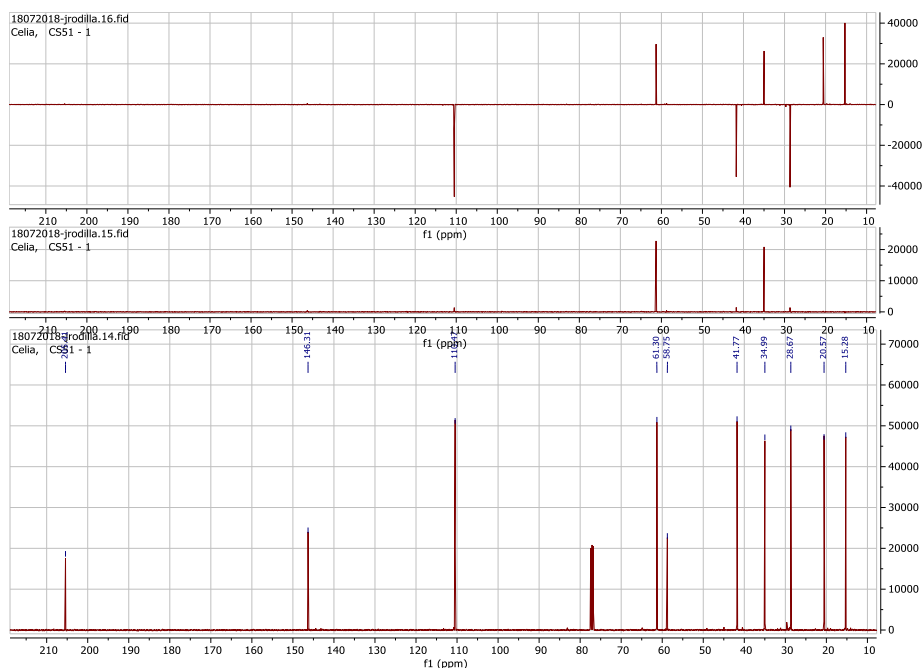


Figura 52- Espectro de ^{13}C da amostra C51-1

C51-3: Esta amostra é a 2-hidroxi-3-metoxicarvona. O respetivo espectro de RMN ^1H é muito semelhante ao espectro da amostra **C42-3**. O seu espectro de carbono temos um sinal que reforça a teoria do grupo metoxi na posição 3 da Carvona a 51,37 ppm, que seria o - CH_3 do grupo metoxi. A 75 ppm há um sinal de carbono ligado a um grupo hidroxilo e a 110,38 ppm temos o sinal do carbono - CH_2 terminal da ligação dupla da parte isopropileno da estrutura.

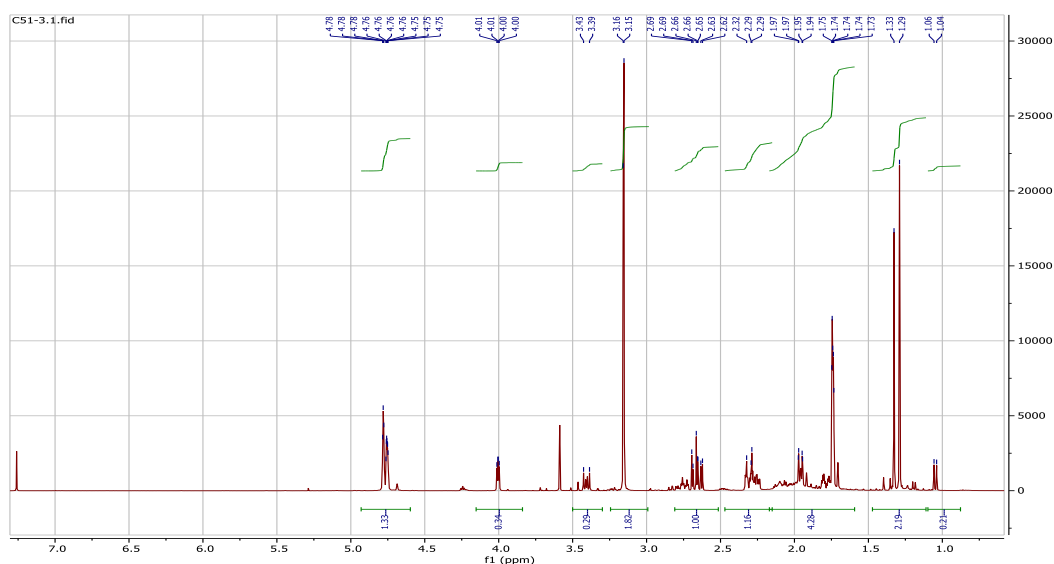


Figura 53- Espectro de RMN ^1H da amostra C51-3

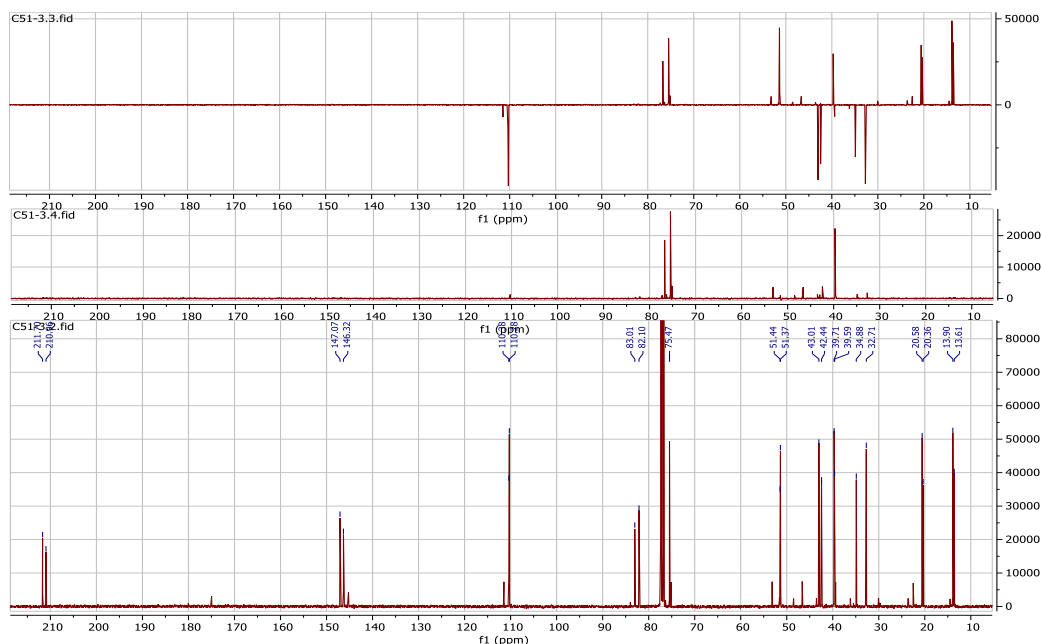


Figura 54- Espectro de ^{13}C da amostra C51-3

Na tabela 10 temos os produtos obtidos com as diferentes hidrotalcites, e as respectivas percentagens. A melhor percentagem de produto epoxidado foi obtida na reação com o catalisador sintetizado e feita a imobilização do ouro à temperatura ambiente (HT-TA_a). Na reação 39, com catalisador sintetizado à temperatura ambiente foi obtido uma mistura de isômeros considerável que não foram obtidos nas outras reações : o diepóxido. O produto 5 acaba por ser um subproduto do epóxido da carvona, que hidrolisou e deu origem a um metoxi-derivado

Tabela 10- Comparação entre os diferentes compostos obtidos nas reações em meio básico

Reação	Catalisador				Condições de reação	% produto				
	HT	T _{cop} /°C	T _{Dop} /°C	%Au		1	4	5	6a	6b
39	HT-TA	25	-	-	15 min a 0°C seguido de 20 min à temperatura ambiente	-	81	-	10	
42	HT-60	60	-	-		-	21	45	-	
45	HT-TA _b	25	100	0,37		-	94	-	-	
48	HT-TA _a	25	25	0,50		-	98	-	-	
51	HT-60 _b	60	100	0,24		-	45	13	-	

3.2.2. Epoxidação do Citral

Para as reações de epoxidação do Citral, não fizemos reações em meio básico. Os compostos obtidos foram o 7,8-epoxineral (8), p-menta-1,8-dien-3-ona (9) e o Citral que não reagiu (7), estão as suas estruturas na figura 51. Na tabela 11 podemos observar as condições e produtos obtidos.

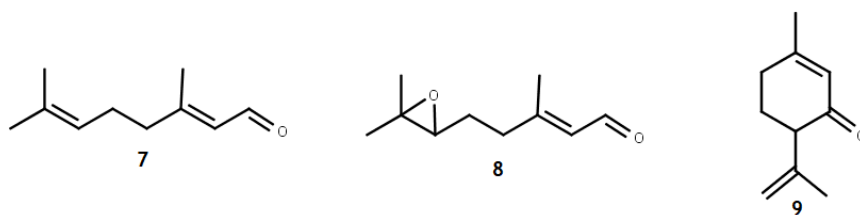


Figura 55- Estruturas dos compostos obtidos nas reações de epoxidação do Citral

Tabela 11- Reações de epoxidação do Citral e seus respectivos produtos

Reação	Condições	Catalisador	Produtos
CS3	A	HT/Au 1%	6,7-epoxineral
CS8	B	HT/Au 5%	Citral
CS11	A	-	Citral e 6,7-epoxineral
CS12	B	-	p-menta-1,8-dien-3-ona
CS15	A	HT-1	Citral e 6,7-epoxineral

Condição A: 0,27 ml de BN, 0,04 ml de H₂O₂, 9,5 mg SDS e 0,287 ml de Etanol e 5,6 mg de catalisador, 91H, 40°C em agitação; **Condição B:** 152 mg de MCPBA, 2,97 ml de DCM e 7,72 mg de catalisador, 91H, 40°C em agitação

A análise dos espectros feitos às amostras das reações de epoxidação do Citral está descrita seguidamente, sendo RMN ¹H e ¹³C.

C3-11: Esta amostra é o 6,7-epoxineral (**8**). A 6 ppm temos um sinal duplete que corresponde ao próton do aldeído, a 6,63 temos um sinal tripleto correspondente ao próton do epóxido. Podemos comprovar que foi o Neral a epoxidar pelo sinal a 9,81 a 9,85 ppm que corresponde ao Neral.

C11-3: Esta Amostra é maioritariamente Citral (**7**).

C11-6: Esta amostra é o 6,7-epoxineral (**8**). A 6 ppm temos um sinal duplete que corresponde ao próton do aldeído, a 6,63 temos um sinal tripleto correspondente ao próton do epóxido. Podemos comprovar que foi o neral a epoxidar pelo sinal a 9,81 a 9,85 ppm que corresponde ao Neral.

C12-2: Esta é maioritariamente a p-menta-1,8-dien-3-ona (**9**). No espectro de RMN ¹H podemos ver sinais de prótons pertencentes a metilos terminais entre 1,69 a 1,72 ppm, 2,25 a 2,54 ppm temos os sinais referentes a prótons de CH₂. Entre 4,69 e 4,75 ppm está o sinal de prótons do -CH₂ terminal de um grupo isopropileno. Finalmente, a 6,68 ppm está um sinal referente ao próton da ligação dupla do anel.

C12-8: Esta amostra sugere-se que seja constituída por p-menta-1,8-dien-3-ona (**9**). O espectro de RMN ¹H desta amostra é muito semelhante ao da amostra C12-2 mas esta amostra encontra-se limpa. Quanto ao RMN ¹³C podemos observar que há dois carbonos CH₃ a 15,72 e 20,53 ppm, dois carbonos CH₂ a 31,23 e 43,13 ppm e um -CH₂ terminal pertencente a uma ligação dupla a 110 ppm. Há dois carbonos quaternários, um a 144,66 ppm e um da ligação dupla a 146,69 ppm e finalmente o carbono do grupo cetona a 200 ppm.

Tabela 12- Comparação das reações feitas com diferentes HT e as percentagens de produtos.

Reação	Catalisador				Condições de reação	% produto		
	HT	T _{cop} /°C	T _{Dop} /°C	% Au		7	8	9
3	HT/Au 1%	25	25	1	BN, H ₂ O ₂ , SDS e Etanol 40°C em agitação 71H	-	14	-
11	-	-	-	-		29	71	-
15	HT-1	25	-	-		22	79	-
8	HT/Au 5%	25	25	6	mCPBA e DCM 40°C em agitação 91H	22	-	-
12	-	-	-	-		-	-	63

3.2.2.1. Coluna C8

Esta reação foi separada, contudo o único composto que conseguimos identificar foi o Citral que não reagiu.

C8-2: Esta amostra é o Citral (1). Podemos detetar os prótons dos CH₃ terminais a 1,59,1,68 e 1,98 ppm, entre 2,20 e 2,23 ppm temos os sinais referentes aos prótons dos -CH₂ da parte central da estrutura. Entre 5,06 e 5,09 ppm podemos visualizar o próton ligado ao carbono da ligação dupla 6,7. Finalmente entre 5,86 e 5,89 ppm temos o sinal do próton do carbono da ligação dupla 2,3 e entre 9,88 e 10,00 ppm temos os sinais dos prótons dos aldeídos do Geranial e do Neral.

C8-5: Esta amostra é maioritariamente Citral (7).

3.3. Reação de Bromação

Fez-se duas reações, a diferentes condições e com hidrotalcite. Os produtos obtidos foram 10-bromocarvona (10), 9,10-bromocarvona (11), mistura dos bromoésteres A e B (12a e 12b) e Carvona por reagir como podemos observar na tabela 8 e na figura 54.

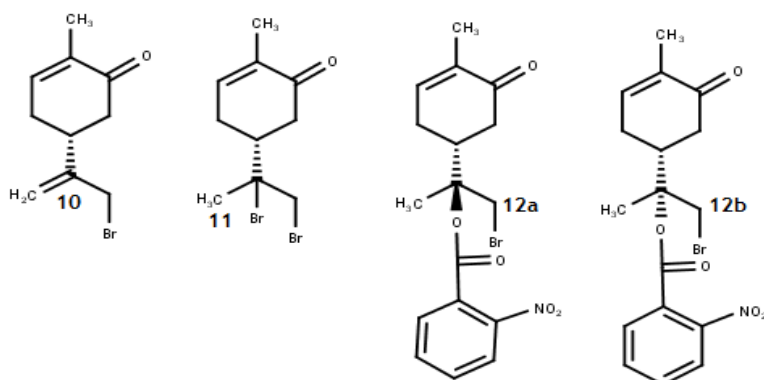


Figura 58- Compostos obtidos das reações de bromação.

Tabela 13-Reações de halogenação da Carvona a diferentes condições e seus respectivos produtos

Reação	Condições	Catalisador	Produtos
CS18	B	HT-1	9,10-bromocarvona, 10-bromocarvona, mistura de Bromoesteres
CS19	A	HT/Au 5%	9,10-dibromocarvona e carvona

Todas as reações a temperatura ambiente em agitação; **Condição A:** Para 0,5 ml de Carvona - 590,90 mg NBS, 10 ml DCM e 48mg catalisador; **Condição B:** Para 0,5 ml de Carvona - 590,90 mg NBS, 18,89 mg de L-prolina, 777 mg de Ácido 2-NB 10 ml DCM e 48mg catalisador; **Condição C:** Para 1 ml de Carvona - 1,66 g de NBS, 38 mg de L-prolina, 1,56 mg de Ácido 2-NB 10 ml DCM e 48mg catalisador.

C19-1: Esta amostra é Carvona que não reagiu (1).

C19-4: Esta amostra é 9,10-dibromocarvona (11). No espectro de RMN ¹H podemos observar dois sinais referentes aos prótons dos CH₃ terminais da molécula entre 1,22 e 1,28 ppm e um conjunto de sinais entre 3,43 e 3,51 ppm referentes aos prótons do carbono terminal da molécula ligado ao átomo Bromo. No espectro de ¹³C podemos verificar melhor esta estrutura, em que detetamos dois CH₃ terminais a 15,16 e 22,38 ppm, dois CH₂ em que um deles é o que está ligado ao bromo (26,37 ppm) e o outro é o carbono adjacente à cetona. A 42,32 ppm temos o sinal do carbono CH que liga o isopropileno ao anel, 144,40 e 145,25 ppm temos os carbonos da ligação dupla que se encontra no anel. Por fim o carbono da cetona a 199,90 ppm.

3.3.1. Coluna C18

Fez-se a separação dos produtos da reação CS18 (coluna C18) onde foram isolados 9,10-bromocarvona (11), 10-bromocarvona (10) e a mistura de Bromoéster A (5R,7R)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona) e Bromoesteres B ((5R,7S)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona) como podemos ver na tabela 14 .

Tabela 14- Tabela da coluna cromatográfica C18, com as amostras, seus pesos e respectivos produtos

Amostra	Massa (mg)	Espectroscopia	Análise
B2	16,4	¹ H	9,10-bromocarvona
B3	5,7	¹ H	
B5	11,4	¹ H	
B7	22,1	¹ H	10-bromocarvona
B8	53,5	¹ H	
B9	20,1	¹ H	
B10	692,3	¹ H	Mistura de Bromoesteres

C18-B2: Esta amostra é uma mistura de Carvona (1) com 9,10-dibromocarvona(11). No espectro de RMN ¹H podemos observar um conjunto de sinais entre 3,81 e 3,98 ppm referentes aos prótons do carbono terminal da molécula ligado ao átomo Bromo. Detecção da presença da Carvona fez-se pela observação do forte sinal entre 4,75 a 4,80 ppm referente aos prótons do - CH₂ da dupla ligação da parte isopropileno da molécula.

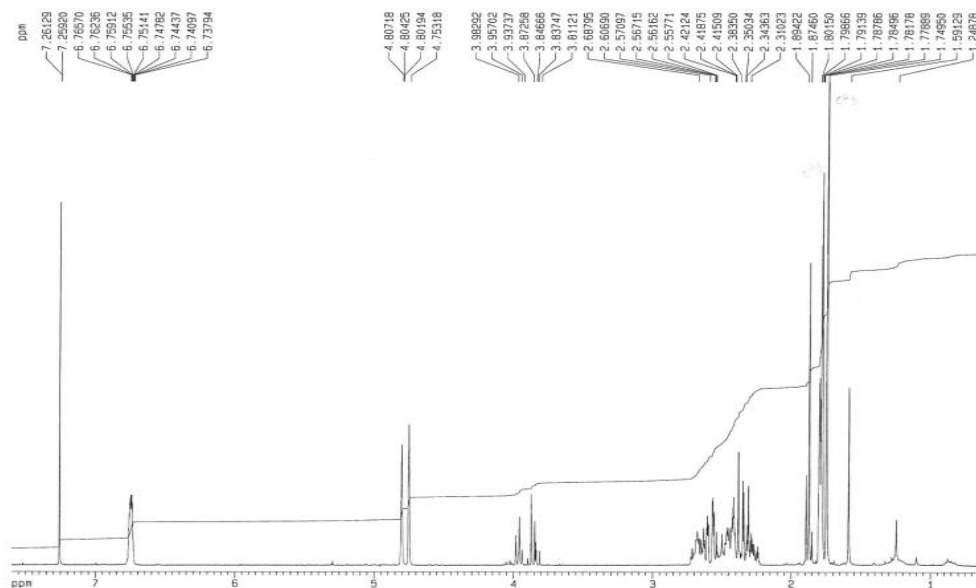


Figura 59- Espectro de RMN ^1H da amostra C18-B2

C18-B3 e C18-B5 : Estas amostras são correspondem a 9,10-dibromocarvona(11) . O espectro de RMN ^1H destas amostras é muito semelhante ao C18-B2 mas sem a presença de Carvona

C18B7: Esta amostra é o 10-bromocarvona (10). No espectro RMN ^1H podemos observar o sinal dos prótons do CH_3 terminal ligado ao anel do composto a 1,79 ppm, entre 2,30 e 2,69 ppm estão os sinais referentes aos prótons dos CH_2 do anel enquanto a cerca de 3 temos um sinal referente ao próton do $-\text{CH}$ ligado ao isopropileno. O sinal mais importante deste espectro é a cerca de 4,00 ppm que é singlete referente aos prótons ligados ao carbono que contem o bromo.

C18B8 e C8B9: Estas amostras são de 10-Bromocarvona (10). Os espectros de RMN ^1H destas duas amostras são muito idênticos à amostra C8B7.

C18B10: Esta amostra a mistura dos dois bromoésteres da Carvona (12a e 12b). Sabemos que é a mistura por causa dos sinais dos prótons ligados ao carbono ligado ao bromo, temos tanto os sinais tantos dos prótons do Bromoéster A (3,90 ppm e 4,17 ppm) como os dos prótons do Bromoéster B (4,00 a 4,09 ppm). A 6,74 está o sinal referente ao próton ligado ao $-\text{CH}_2$ da ligação dupla do anel da carvona. Entre 7,62 a 7,97 ppm estão os sinais dos prótons do anel nitrobenzeno.

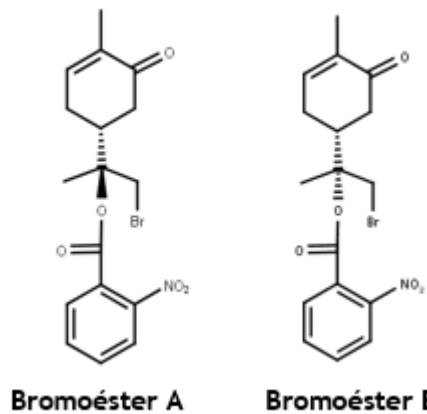


Figura 60- Bromoéster resultantes da bromação da Carvona (A) (5R,7R)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona e (B) (5R,7S)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona

3.3.1.1. Epoxidação da amostra C18B9 em meio básico

Fez-se a epoxidação da 10-bromocarvona em meio básico e testou-se a HT-1 e a HT/Au 5% nas reações. Na tabela 15 temos a descrição da reação.

Tabela 15- Reações de epoxidação da amostra C18B9

	C18B9	HT/Au 5%	HT	NaOH 6M	MeOH	H ₂ O ₂ 35%	Notas
CS23	✓	✓	---	✓	✓	✓	Ficou durante a noite até que o gelo derretesse e alcançasse a temperatura ambiente (≈ 25 °C)
CS24	✓	---	✓	✓	✓	✓	

Os espectros de RMN 1H destas amostras foram muito semelhantes.

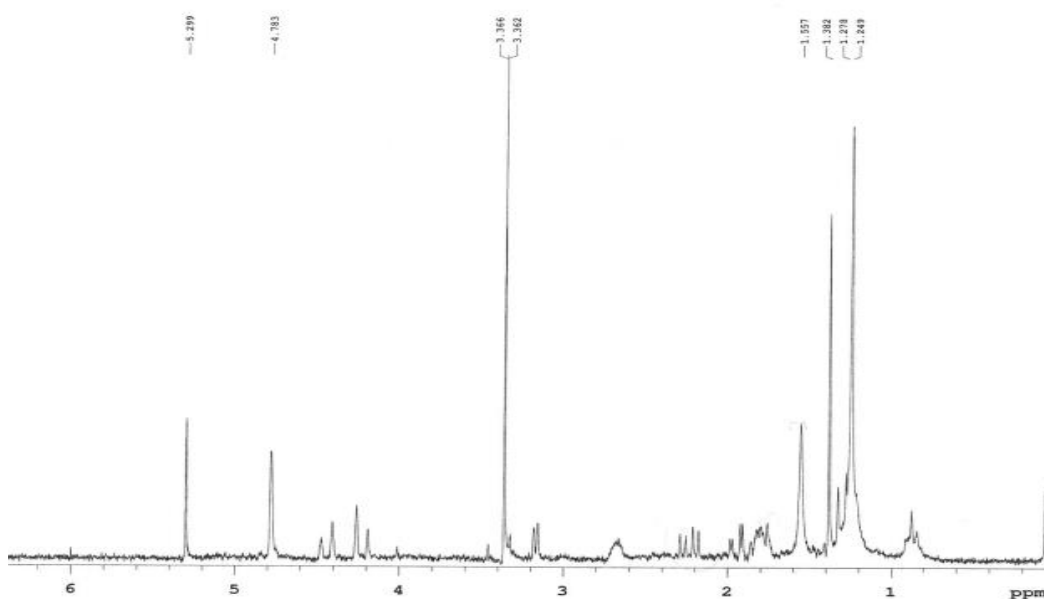


Figura 61- Espectro de RMN ¹H da amostra CS24.

3.3.1.2. Epoxidação da C18B10

A amostra C18B10, mistura dos bromoésteres da carvona, foi epoxidada em condição de H₂O₂ em meio básico(CS₂), que depois de isolados os produtos em coluna cromatográfica foram obtidos os seguintes compostos apresentados na tabela 16. Foi obtido um composto diferente dos restantes até agora, que é um dos bromoésteres epoxidado (14) na ligação 2,3 do anel ciclohexenona (figura 62)

Tabela 16- Amostras da coluna cromatográfica C22, as suas massas e respetivos produtos

Amostra	Massa (mg)	Espetroscopia	Análise
B1	19,14	¹ H	Epóxido do bromoester B
B2 *	36,01	¹ H	Bromoester A
B4	42,23	¹ H, ¹³ C	Epóxido do bromoester B
B6 *	41,77	¹ H	Bromoester A
B7	32,72	¹ H	Bromoester A
B8	18,54	-	-
B9*	43,1	--	B2+ B6

Os espetros das amostras separadas foram analisados e estão descritos os resultados abaixo.

C22B1: Esta amostra é o Bromoéster B epoxidado (14) . No RMN 1H podemos observar os sinais típicos do Bromoéster B entre 4,04 e 4,07 ppm que são os prótons ligados ao carbono onde se ligou o bromo. A 3,43 ppm podemos visualizar o sinal de um próton de um -CH pertencente a um epóxido.

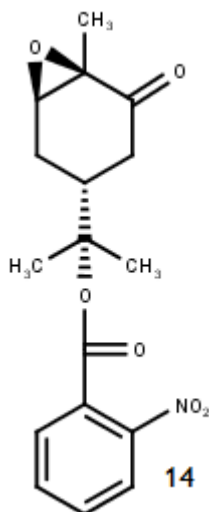


Figura 62- Composto (5R,7S)-8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona (Bromoéster B epoxidado)

C22B2: Esta amostra é maioritariamente bromoéster A (12a) . Podemos observar no espetro de RMN 1H o sinal típico dos prótons do bromoéster A entre 3,89 e 4,24 ppm e a 6,71 ppm podemos verificar que a ligação dupla do anel da Carvona está intacta, pela presença do sinal do próton

pertencente ao CH₂. Na zona entre 7,60 e 7,90 ppm temos os protões do anel Nitrobenzeno da molécula.

C22B4: Esta amostra tem um espetro de RMN ¹H muito semelhante à C22B1, sendo que é o bromoéster B (12b) epoxidado.

C22B6 e C22B7: Esta amostra é um Bromoéster A (12a), o seu espetro de RMN ¹H é muito semelhante ao C22B2

As frações B2 e B6 foram recolhidas e juntas num balão e colocamos a epoxidar nas mesmas condições da reação C22. Fizemos duas reações, a CS25 e CS26, uma sem catalisador e outra com o catalisador HT/Au 5%, ainda na tentativa de obter alguma diferença no resultado. (tabela 17)

Tabela 17- Reações feitas com a amostra C22B9, (CS25) sem catalisador e (CS26) com HT/Au 5%

	C22B9	HT/Au5%	NaOH 6M	MeOH	H ₂ O ₂ 35%	T a 0° (min)	Notas
CS25	✓	---	✓	✓	✓	60	Ficou durante a noite até atingir temperatura ambiente (≈ 25 °C)
CS26	✓	✓	✓	✓	✓	30	

A análise do espetro de RMN ¹H é igual ao produto de partida (C22B9). Não houve alterações estruturais. As análises dos espetros de RMN ¹H das amostras CS26 e CS27 são idênticas à amostra CS25, não houve alterações estruturais.

O catalisador não teve efeito qualquer efeito, então as duas reações foram combinadas novamente e foi feita outra tentativa de epoxidação, mas desta vez sem catalisador por dois dias (CS27). A mesma reação foi feita nas mesmas condições que as anteriores, mas o banho de gelo foi deixado a derreter até que permanecesse à temperatura ambiente. O mesmo produto foi submetido a reação de epoxidação com mCPBA, contudo nenhuma das reações obteve a alteração pretendida. Os espetros destas amostras (CS25, CS26 e CS27) são todos semelhantes, sendo que não houveram alterações nem tão pouco epoxidação.

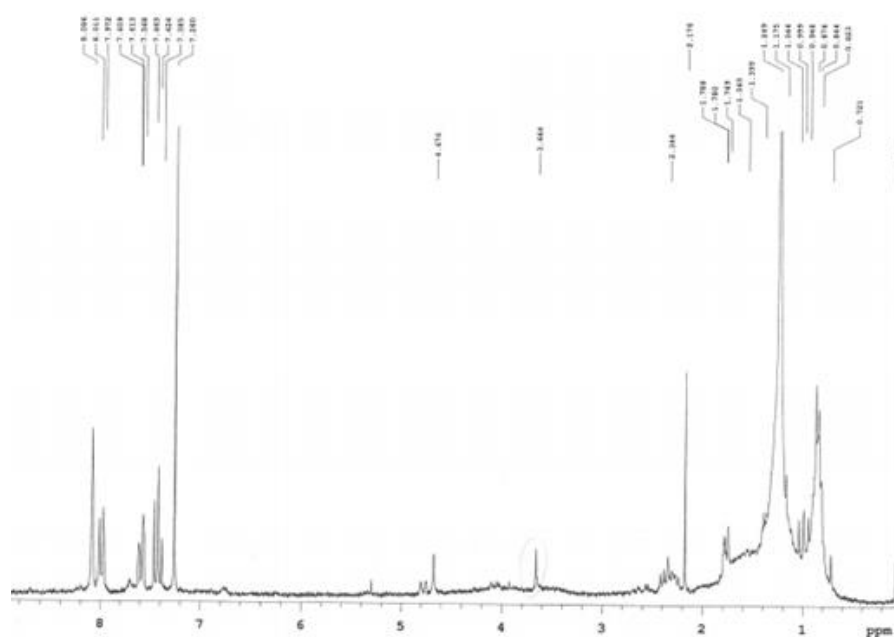


Figura 63- Espectro de RMN ^1H da reação CS27

3.3.2. Coluna C30

As reações de bromação CS29 e CS30, por serem iguais (análise feita por RMN) foram combinadas e separadas.

Tabela 18- Amostras recolhidas da separação em coluna (C30)

Amostra	Massa (mg)	Espetroscopia	Análise
2	3100	^1H	Mistura dos bromoésteres
3	30,0	^1H	Bromoéster B
5	25,6	^1H	Bromoéster A
10	10,0	^1H	10-Bromocarvona
11	8,0	^1H	10-Bromocarvona
12	23,8	^1H	10-Bromocarvona

A análise dos espectros de RMN ^1H submetidos às amostras encontra-se descrita abaixo.

C30-2: Nesta amostra podemos ver os dois bromoésteres da carvona, o A e o B (12a e 12b). O espectro desta amostra é muito semelhante ao da amostra C18-10, contudo não tão definido.

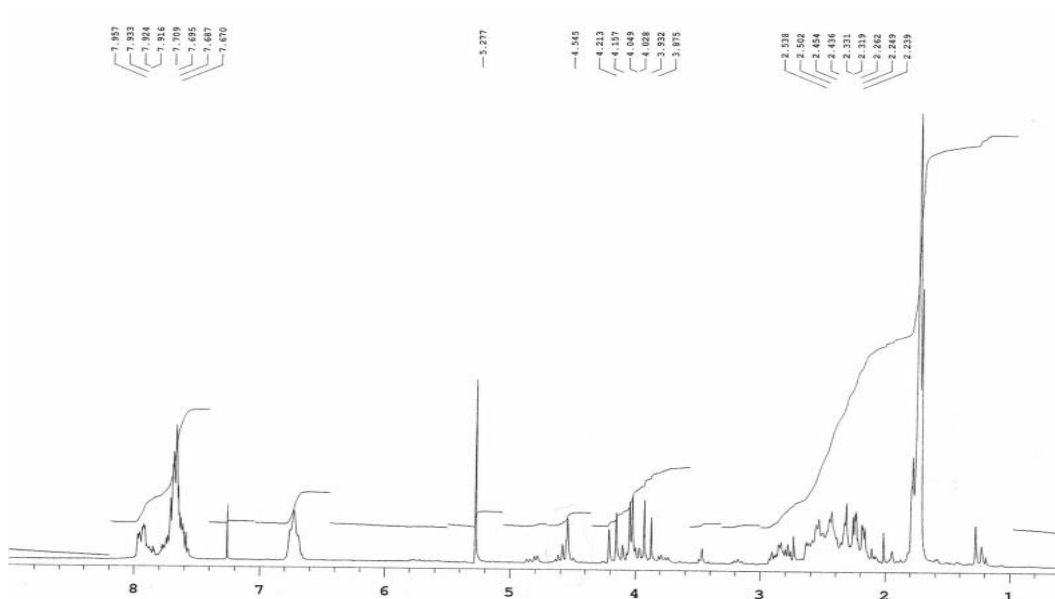


Figura 64- Espectro de RMN ^1H da amostra C30-2

C30-3: Esta amostra corresponde ao Bromoéster B (**12b**). Podemos detetar o sinal dos prótons ligados ao carbono a que se acoplou o bromo entre 4,02 e 4,04. Entre 1,72 a 1,75 ppm temos os sinais referentes aos $-\text{CH}_3$ terminais da molécula. A 6,90 ppm está o sinal do próton do $-\text{CH}_2$ do anel ciclohexeno. Entre 7,26 e 7,95 ppm temos os sinais correspondentes dos prótons do nitrobenzeno da molécula.

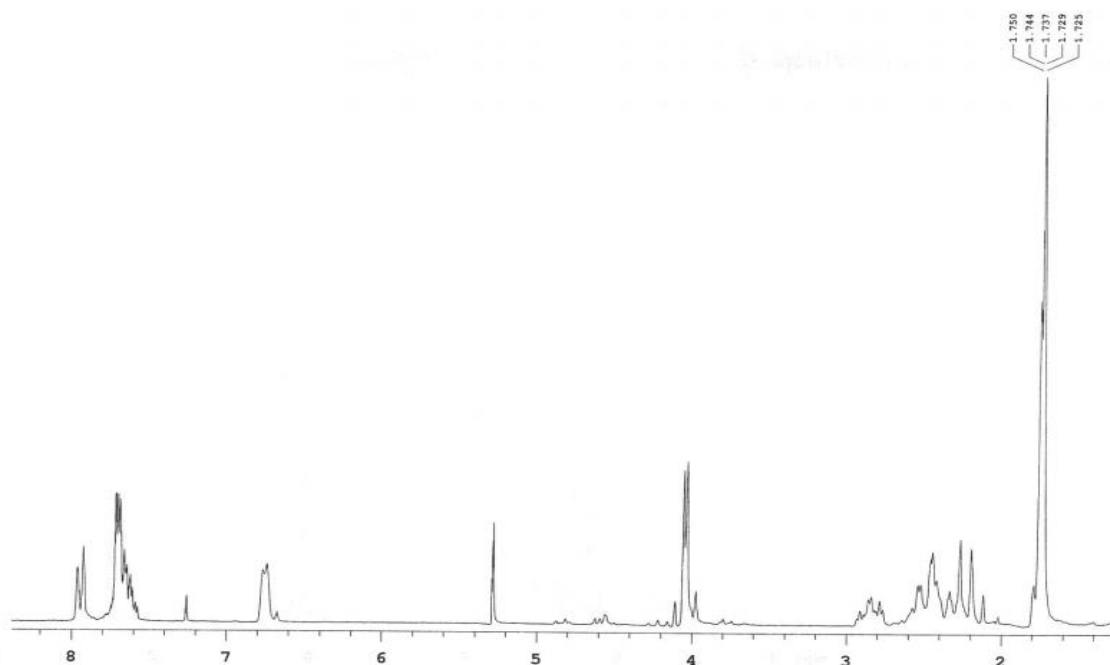


Figura 65- Espectro de RMN ^1H da amostra C30-3

C30-5: Esta amostra é o Bromoéster A (**12a**). O espectro desta amostra é muito semelhante ao da amostra C22B2.

C30-10, C30-11 e C30-12: Estas amostras são da 10-bromocarvona (10). Os espectros destas amostras são muito semelhantes ao da amostra C18B7.

Muitos dos bromoésteres ficaram na fração B2 da coluna C30. Fizemos então a separação da fração com um maior número de eluentes com menor intervalo de polaridade entre eles. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 19.

Tabela 19- Amostras da separação da fração CB2 e os seus produtos

Amostra	Massa (mg)	Espetroscopia	Análise
3	593,8	^1H	Bromoéster B
4	685,8	^1H	Bromoésteres A e B
6	265,5	^1H	Bromoéster A
8	180	^1H	Bromoésteres A e B
9	256,5	^1H	Bromoéster A
10	35,7	^1H	6-bromocarvona

As amostras foram analisadas por RMN de ^1H e ^{13}C e a sua análise está descrita seguidamente.

CB2-3: Esta amostra é o Bromoéster B (12b). O seu espectro de ^1H é bem semelhante ao da amostra C30-3.

CB2-4: Nesta amostra temos a mistura dos dois bromoésteres da Carvona (12a e 12b). O espectro é muito semelhante à amostra C18B10.

CB2-6: Esta amostra é o Bromoéster A (12a). O espectro de RMN ^1H desta amostra é muito idêntico ao C22B2.

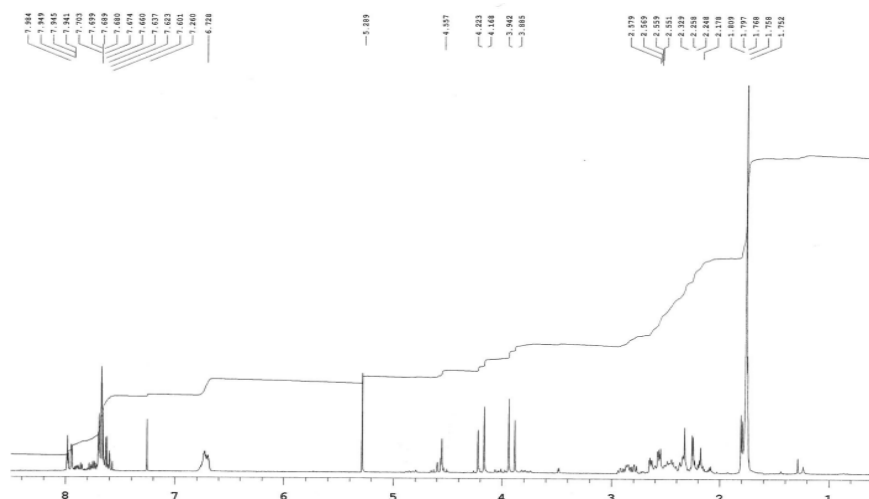


Figura 66- Espectro do RMN ^1H da amostra CB2-6

CB2-8: Esta amostra é a mistura dos dois bromoésteres (12a e 12b) e o seu espectro de RMN ^1H é muito semelhante ao da amostra C30-4.

CB2-9: Esta amostra corresponde ao Bromoéster A (**12b**). Este espectro é muito semelhante ao da amostra CB2-6.

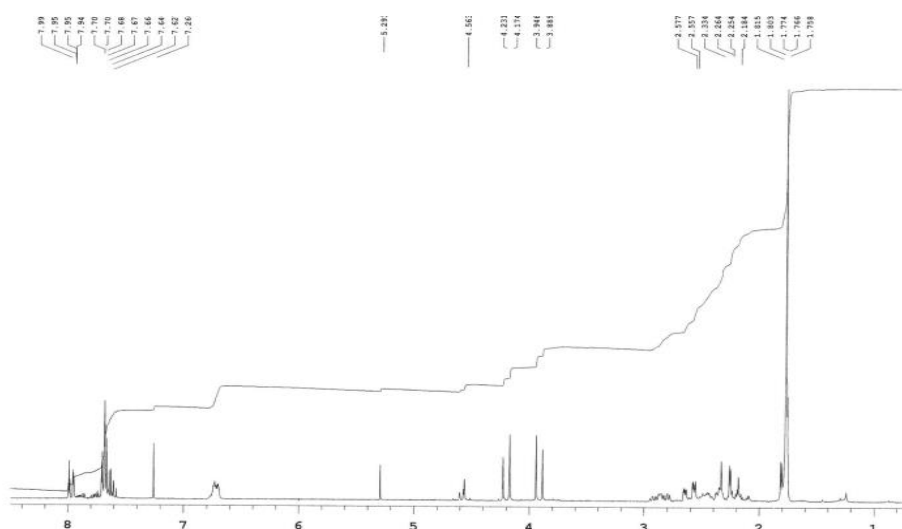


Figura 67- Espectro de RMN ^1H da amostra CB2-9

CB2-10: Esta amostra é a Carvona bromada na posição 6 (**13**). A 1,73 ppm e a 1,80 ppm temos os sinais referentes aos prótons dos $-\text{CH}_3$ terminais. Entre 2,39 e 2,42 temos os sinais referentes aos prótons ligados ao $-\text{CH}_2$ adjacente à ligação dupla do ciclohexeno. Entre 3,19 e 3,22 temos os sinais do próton do carbono que liga o ciclohexeno ao isopropileno. A 4,05 ppm temos os prótons do $-\text{CH}_2$ terminal do isopropileno. De 4,12 a 4,15 ppm temos os sinais do próton ligado ao carbono cujo bromo se ligou. Finalmente, a 6,75 ppm está um sinal referente ao próton do $-\text{CH}_2$ da ligação dupla do ciclohexeno.

Na tabela 20 podemos observar as percentagens de conversão das reações de bromação, embora estas não tenham sido feitas para comparação de catalisadores. Já na tabela 21 temos os valores, organizados, das percentagens de conversão da epoxidação dos bromoésteres.

Na tabela abaixo estão resumidas e detalhadas as reações de bromação da Carvona (tabela 20). Estas reações não tinham o intuito de testar a eficácia dos catalisadores mas sim obter produtos derivados da carvona para intermediários de síntese.

Tabela 20- Percentagem de conversão das reações de bromação da Carvona

Reação	Catalisador				Condições de reação	Produto					
	HT	T _{cop} /°C	T _{Dop} /°C	%Au		1	10	11	12a	12b	12a + 12b
CS18	HT-1	25	-	-	Carvona + NBS + L- Prolina + ácido 2-NB + DCM	-	14	6	-	-	77
CS19	HT/Au 5%	25	25	6	Carvona + NBS+ DCM	67	-	26	-	-	
CS29 + CS30	HT-1				Carvona + NBS + L- Prolina + ácido 2-NB + DCM	-	1	-	15	13	21

Na tabela 21 observamos a conversão da amostra C18B10, que continha os dois bromoésteres da Carvona (A e B) em derivado da carvona epoxidado.

Tabela 21- Conversão dos bromoésteres A e B da reação de epoxidação da amostra C18B10

Composto	%produto	nome
14	32	Bromoéster B epoxidado
12b	58	Bromoéster A

4. Conclusões

As hidrotalcites sintetizadas e com imobilização de ouro na UBI, período de maio, tiveram um aspeto muito melhor que as sintetizadas no período de novembro. A dispersão do ouro é muito mais homogénea e as suas partículas têm um tamanho mais reduzido.

O facto de a HT-TA_a e a HT-TA terem tido melhores resultados a nível reacional, a maioria das vezes deve-se ao facto de estas terem sido sintetizadas a temperatura ambiente. O facto de o ouro ter sido depositado a temperaturas amenas faz com que as partículas de ouro não se unam, por causa das elevadas temperaturas (que foi o que ocorreu com a HT-60 e HT-60_b). Conseguiu-se assim comprovar que o que a literatura descreve sobre o efeito catalítico das AuNP é também aplicável a epoxidações de alcenos, visto que a HT puras já trabalhos tinham sido feitos e descritos com sucesso.

Quanto à cristalinidade diferente entre algumas hidrotalcites, deve-se ao facto de terem sido submetidas a temperaturas mais altas, o que aumenta o tamanho dos cristais.

Ht/Au 5% é a que tem mais conteúdo de ouro, sendo que quase corresponde a 6%. Apesar disso, foi a que obteve piores resultados. Isso explica-se pelo tamanho das partículas, que são muito grandes e isso deveu-se a elas se aglomerarem. O que pode ter acontecido é que por não ter sido feita moagem, a pouca área de superfície existente fez com que as partículas ficassem muito juntas e se aglomerassem. Nas imagem de TEM captadas, as partículas não estavam uniformemente espalhadas pelo suporte, o facto de ter uma reduzida área de superfície impossibilita que as partículas se encontrem espalhadas. Aqui verifica-se como o processo de moagem é de extrema importância quando se trabalha com catalisadores em pó.

A maioria das reações com peróxido de hidrogénio em meio não alcalino tiveram percentagens de conversão muito reduzidas ou nem reação ocorreu. Contudo verificou-se que sem AuNP a obtenção de produto de reação era ligeiramente superior, apesar de não ser tão significativo quanto à Carvona. Várias explicações poderão ser dadas para este acontecimento. O peróxido de hidrogénio é um oxidante bastante instável e facilmente poderá ser degradado ou contaminado. O uso de agulhas, a validade de uso, o ambiente em que foi manipulado entre outras hipóteses poderão estar na causa deste acontecimento.

O uso de catalisador com ouro nas reações de epoxidação com H₂O₂ em meio básico teve efeitos bem positivos no caso das HT HT-TA e HT-60_b, que no caso desta última se obteve um derivado da Carvona hidroxilados e metoxilado na mesma estrutura (5) derivado da hidrólise do produto epoxidado. No caso da HT/Au 5% a reação quase nem ocorreu, sendo que os restantes 19% foram produtos não identificados por serem frações com muito pouca massa. No caso da epoxidação em meio básico, a HT-TA_a parece ser bastante seletiva pois obteu-se quase conversão completa (98%) da Carvona e, tal como a reação CS39 onde se utilizou a HT-TA, conseguiu-se apenas um isómero do composto epoxidado. Comparativamente com as reações

sem alcalinização do meio, verificamos que os resultados são excelentes pois o meio está alcalinizado no intervalo de pH em que a hidrotalcite é estável facilitando a reação.

O factor seletividade foi conferido nesta reação, em que na reação feita com hidrotalcite sem ouro imobilizado verificou-se a formação de diepóxido, um derivado da carvona epoxidado nas duas ligações duplas. Nas reações com ouro isso não se verifica pois as NPAu conferem seletividade à reação.

Quando utilizamos o MCPBA como oxidante na reação com a Carvona, observamos que o catalisador com mais percentagem de ouro (HT/Au 5%) obteve uma percentagem maior de 7,8-epoxicarvona do que com a HT/Au 1% e sem catalisador. Embora a dihidroxicarvona tenha sido melhor convertida na reação sem catalisador, este resultado não é tão óbvio como parece. A presença de mCPBA em excesso no fim da reação de conversão da Carvona em 7,8-epoxicarvona leva à hidrólise de uma das ligações do epóxido, levando a que o epóxido seja clivado e se transforme em dois hidroxilos. Assim poderá ser uma hipótese que a conversão em epóxido seja maior, mas a presença de mCPBA na amostra leve à sua clivagem. O facto de os espetros do 7,8-dihidroxicarvona terem todos a presença de sinais do mCPBA ajuda a suportar esta teoria.

Nas reações com o Citral não se obtiveram muitos resultados, apesar de termos feito oito reações. Os espetros das amostras destas reações eram referentes a produtos degradados. Isso deveu-se a terem passado demasiado tempo aquando das separações em coluna cromatográfica sendo que os derivados do Citral são compostos mais vulneráveis. Apesar das duas reações que conseguimos separar com sucesso não poderem ser comparadas como as restantes reações que faço comparação, por serem em condições distintas, podemos observar que com a HT/Au 5% é possível obter um derivado ciclizado do Citral (9).

As reações de bromação da carvona foram efetuadas para obtenção de produtos derivados da Carvona para uso como intermediários sintéticos (ciclizações, epoxidações, etc). Um dos bromoésteres da Carvona, o (5R,7S) -8-Bromo-7-(2-nitrobenzoato)-carvona permite-se epoxidar na posição α,β -insaturada (2,3) contudo o outro isómero não se permite epoxidar. A teoria para esse acontecimento é que a conformação do (5R,7R) não dá “espaço” para o peróxido de hidrogénio ou o ácido meta-cloroperbenzóico atuar no único local livre e possível de epoxidar.

Trabalhos futuros seria testar outros metais imobilizados em hidrotalcites, pois estas são muito simples de serem sintetizadas e fáceis de recuperar. A sua temperatura até calcinar é bastante elevada o que permite ter uma boa margem para trabalho a temperaturas distintas.

5. Bibliografia

1. Rodilla, J.M.L., Pombal, S., Diez, D.: Antioxidant Activity of Carvone and Derivatives against Superoxide Ion. (2017).
2. Rahman, A., Quesne, P.W. Le: Natural Products Chemistry III. (1988).
3. Arnaud, P.: Cours de chimie organique. , Paris (1978).
4. Yarovaya, O.I., Salomatina, O. V., Korchagina, D. V., Polovinka, M.P., Barkhash, V.A.: Transformations of 6,7-epoxy derivatives of citral and citronellal in various acidic media. Russ. J. Org. Chem. 38, 1594-1605 (2002).
5. Azevedo, J.L.L. De: Biotransformação da R-(+) e (S)-(-) carvona por fungos filamentosos, (2009).
6. Yarovaya, O.: Citral Epoxide Acid-Catalyzed.
7. Bouwmeester, H.J., Gershenzon, J., Konings, M.C.J.M., Croteau, R.: Biosynthesis of the Monoterpenes Limonene and Carvone in the Fruit of Caraway 1 I . Demonstration of Enzyme Activities and Their Changes with Development. 901-912 (1998).
8. Guimarães, A.G., Serafini, M.R., Quintans-Júnior, L.J.: Terpenes and derivatives as a new perspective for pain treatment: a patent review. Expert Opin. Ther. Pat. 24, 243-265 (2014).
9. Ikan, R.: Natural products- a laboratory guide. Academic Press, Inc (1991).
10. Barton, D., Nakanishi, K., Meth-Cohn, O.: Comprehensive Natural Products Chemistry. , oxford (1999).
11. Mak, K.K.W., Lai, Y.M., Siu, Y.-H.: Regiospecific Epoxidation of Carvone: A Discovery-Oriented Experiment for Understanding the Selectivity and Mechanism of Epoxidation Reactions. J. Chem. Educ. 83, 1058 (2006).
12. Gámiz, B., Hermosín, M.C., Celis, R.: Appraising factors governing sorption and dissipation of the monoterpene carvone in agricultural soils. Geoderma. 321, 61-68 (2018).
13. Valeev, R.F., Selezneva, N.K., Starikova, Z.A., Pankrat'ev, E.Y., Miftakhov, M.S.: Chiral building blocks from R-(-)-carvone: N-bromosuccinimide-mediated addition-skeletal rearrangement of (-)-cis-carveol. Mendeleev Commun. 20, 77-79 (2010).
14. De Carvalho, C.C.C.R., Da Fonseca, M.M.R.: Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene. Food Chem. 95, 413-422 (2006).
15. Gupta, P., Patel, D.K., Gupta, V.K., Pal, A., Tandon, S., Darokar, M.P.: Citral, a monoterpene aldehyde interacts synergistically with norfloxacin against methicillin resistant Staphylococcus aureus. Phytomedicine. 34, 85-96 (2017).
16. Schmidt, E., Blaser, H.U.: Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, approaches and solutions, (2004).
17. Li, C.C., Yu, H.F., Chang, C.H., Liu, Y.T., Yao, H.T.: Effects of lemongrass oil and citral on hepatic drug-metabolizing enzymes, oxidative stress, and acetaminophen toxicity in rats. J. Food Drug Anal. 26, 432-438 (2018).
18. Sangi, D.P.: Estratégias de síntese na descoberta de novos fármacos: O emprego da síntese orientada pela diversidade estrutural. Quim. Nova. 39, 995-1006 (2016).
19. Portilla-Zúñiga, O., Mosquera-Ramírez, M.F., Martín-Franco, J., Hoyos-Saavedra, O.L., Cuervo-Ochoa, G.: Epoxidation of neral/geranial using a Jacobsen-Katsuki Mn catalyst by chemical and electrochemical methods. J. Mex. Chem. Soc. 60, 3-12 (2016).

20. Bach, R.D., Canepa, C., Winter, J.E., Blanchette, P.E.: Mechanism of acid-catalyzed epoxidation of alkenes with peroxy acids. *J. Org. Chem.* 62, 5191-5197 (1997).
21. Verghese, J., Thomas, A., Bessiere, Y., Tanabe, K., Ohnishi, R., Arata, K., Whittaker, D., Coxon, J., Steel, P.: *Terpene Chemistry*. (1982).
22. Noujima, A., Mitsudome, T., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., Kaneda, K.: Selective deoxygenation of epoxides to alkenes with molecular hydrogen using a hydrotalcite-supported gold catalyst: A concerted effect between gold nanoparticles and basic sites on a support. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 2986-2989 (2011).
23. Sels, B., De Vos, D., Buntinx, M., Plerard, F., Kirsch-De Mesmaeker, A., Jacobs, P.: Layered double hydroxides exchanged with tungstate as biomimetic catalysts for mild oxidative bromination. *Nature*. 400, 855-857 (1999).
24. Saikia, I., Borah, A.J., Phukan, P.: Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 116, 6837-7042 (2016).
25. Yusubov, M.S., Drygunova, L.A., Tkachev, A. V.: Halomethoxylation of monoterpenes using (dichloroiodo) benzene. 2005, 179-188 (2005).
26. Volcho, K.P., Yarovaya, O.I., Kurbakova, S.Y., Korchagina, D. V., Barkhash, V. a., Salakhutdinov, N.F.: Synthesis of epoxy dinitriles from citral and their acid-catalyzed transformations. *Russ. J. Org. Chem.* 43, 511-517 (2007).
27. Saad, H.A.: Microbial Reduction of Carvone and Citral , Two arB-fInsaturated Carbonyl Monoterpenes. (2015).
28. Mokhtar, M., Saleh, T.S., Basahel, S.N.: Mg-Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction: A green protocol. *J. Mol. Catal. A Chem.* 353-354, 122-131 (2012).
29. Wang, S.H., Wang, Y. Bin, Dai, Y.M., Jehng, J.M.: Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification. *Appl. Catal. A Gen.* 439-440, 135-141 (2012).
30. Dębek, R., Motak, M., Grzybek, T., Galvez, M., Da Costa, P.: A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. *Catalysts*. 7, 32 (2017).
31. Wiyantoko, B., Kurniawati, P., Purbaningtyas, T.E., Fatimah, I.: Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. *Procedia Chem.* 17, 21-26 (2015).
32. Rao, K.K., Gravelle, M., Valente, J.S., Figueras, F.: Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions. *J. Catal.* 173, 115-121 (1998).
33. Othman, M.R., Helwani, Z., Martunus, Fernando, W.J.N.: Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review. *Appl. Organomet. Chem.* 23, 235-246 (2009).
34. Fan, G., Li, F., Evans, D.G., Duan, X.: Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7040-7066 (2014).
35. Lee, G., Kang, J.Y., Yan, N., Suh, Y.W., Jung, J.C.: Simple preparation method for Mg-Al hydrotalcites as base catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* 423, 347-355 (2016).
36. Hallett-Tapley, G.L., Silvero, M.J., Bueno-Alejo, C.J., González-Béjar, M., McTiernan, C.D., Grenier, M., Netto-Ferreira, J.C., Scaiano, J.C.: Supported gold nanoparticles as efficient catalysts in the solventless plasmon mediated oxidation of sec -phenethyl and benzyl alcohol. *J. Phys. Chem. C.* 117, 12279-12288 (2013).
37. Fang, W., Chen, J., Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y.: Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: Studies on support and gold size effects. *Chem. - A Eur. J.* 17, 1247-1256 (2011).

38. Gupta, N.K., Nishimura, S., Takagaki, A., Ebitani, K.: Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. *Green Chem.* 13, 824-827 (2011).
39. Fang, W., Zhang, Q., Chen, J., Deng, W., Wang, Y.: Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols. *Chem. Commun.* 46, 1547-1549 (2010).
40. Liu, P., Guan, Y., Santen, R.A. van, Li, C., Hensen, E.J.M.: Aerobic oxidation of alcohols over hydrotalcite-supported gold nanoparticles: the promotional effect of transition metal cations. *Chem. Commun.* 47, 11540 (2011).
41. Yu, J., Li, J., Wei, H., Zheng, J., Su, H., Wang, X.: Hydrotalcite-supported gold catalysts for a selective aerobic oxidation of benzyl alcohol driven by visible light. *J. Mol. Catal. A Chem.* 395, 128-136 (2014).
42. Tomar, R., Sharma, J., Nishimura, S., Ebitani, K.: Aqueous Oxidation of Sugars into Sugar Acids Using Hydrotalcite-supported Gold Nanoparticle Catalyst under Atmospheric Molecular Oxygen. *Chem. Lett.* 45, 843-845 (2016).
43. Leandro, S.R., Mourato, A.C., Łapińska, U., Monteiro, O.C., Fernandes, C.I., Vaz, P.D., Nunes, C.D.: Exploring bulk and colloidal Mg/Al hydrotalcite-Au nanoparticles hybrid materials in aerobic olefin epoxidation. *J. Catal.* 358, 187-198 (2018).
44. Liu, P., Degirmenci, V., Hensen, E.J.M.: Unraveling the synergy between gold nanoparticles and chromium-hydrotalcites in aerobic oxidation of alcohols. *J. Catal.* 313, 80-91 (2014).
45. González-Mendoza, A.L., Cabrera-Lara, L.I.: Reaction parameters for controlled sonosynthesis of gold nanoparticles. *J. Mex. Chem. Soc.* 59, 119-129 (2015).

ANEXOS

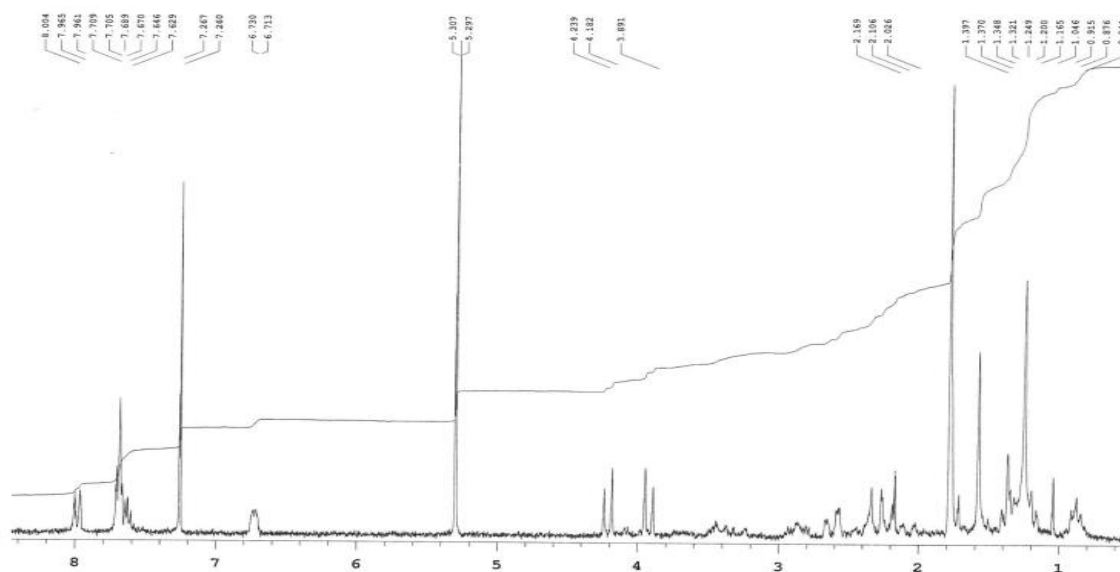


Figura 68- Espectro de RMN de ^1H da reação CS25

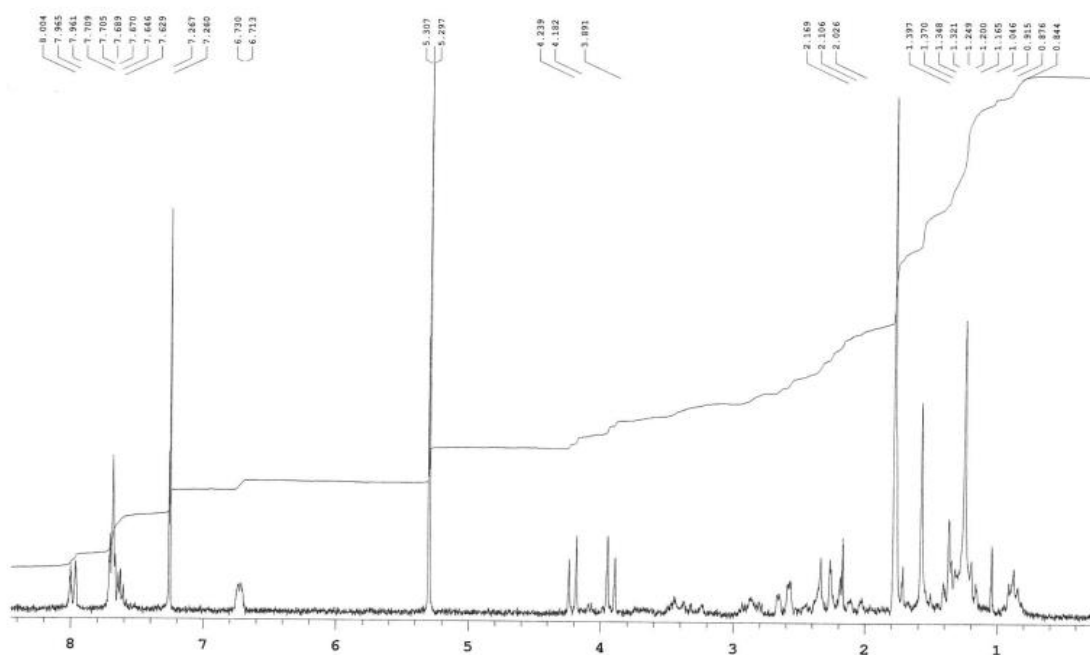


Figura 69- Espectro de RMN ^1H da CS26

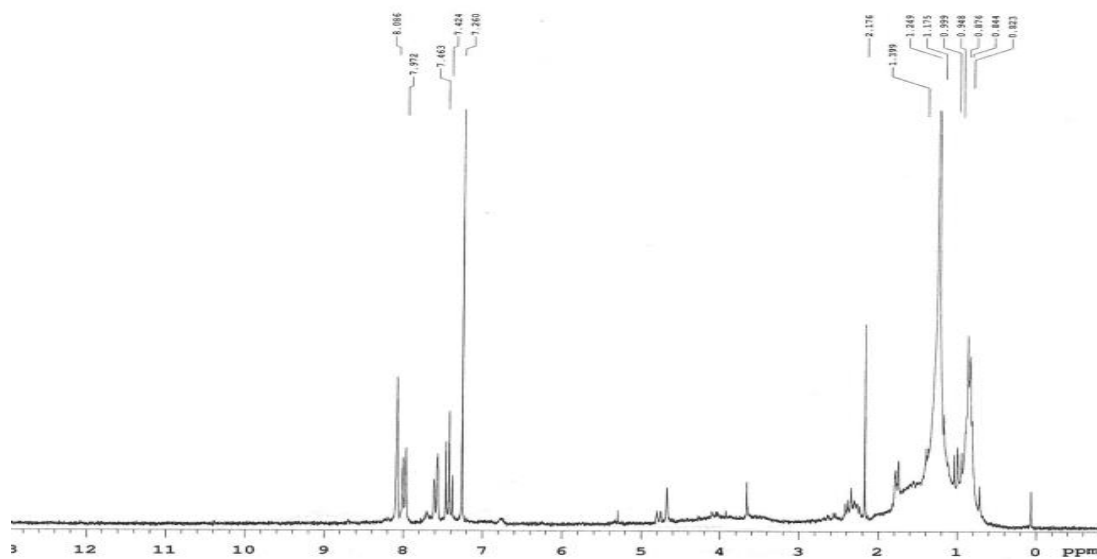


Figura 70- Espectro de RMN ^1H da reação CS27