



**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Nanofluidos para aplicações energéticas**

**Inês Andreia Simão Matias**

**(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)**

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

**Orientadores:**

**Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro**

**Prof<sup>a</sup> Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro Sousa Martins**

**Júri:**

**Presidente: Doutor Jaime Borges Puna**

**Arguente: Doutora Marta Saraiva**

**Vogal (orientador): Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro**

**Lisboa**  
**Outubro de 2016**



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**

**Área Departamental de Engenharia Química**

**Nanofluidos para aplicações energéticas**

**Por**

**Inês Andreia Simão Matias**

Orientadores:

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Profª Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro Sousa Martins

**Lisboa**

**Outubro de 2016**







## Agradecimentos

É com orgulho que vejo concluída a minha dissertação de Mestrado, que ao longo do tempo contou com importantes apoios e incentivos que contribuíram para que a realização desta exigente etapa fosse concluída com sucesso.

Desta forma, gostaria de prestar os meus mais sinceros agradecimentos, primeiramente, às minhas orientadoras, Doutora Ana Paula Ribeiro e Doutora Luísa Martins, tendo sido fundamentais na orientação, organização e planeamento deste projeto, tornando o mesmo um trabalho bem-sucedido e de valor acrescentado.

De destacar a disponibilidade e o acompanhamento diário prestado pela Doutora Ana Paula Ribeiro, bem como todas as suas ideias no âmbito de resolução de problemas, sem as quais a realização deste trabalho não seria possível.

À Doutora Luísa gostaria de agradecer toda a ajuda, correção e o saber que transmitiu no domínio científico do meu trabalho final de mestrado, bem como a motivação para a conclusão do mesmo.

De realçar o bom ambiente e o espírito de cooperação existente entre ambas, tendo sido uma “peça chave” no desenvolvimento deste projeto e das minhas competências, quer académicas quer pessoais.

A todos os colaboradores do CQE que realizam o seu trabalho no grupo em que estou inserida, em particular ao Professor Armando J.L. Pombeiro e à Professora Fátima Guedes da Silva por me terem acolhido no grupo de investigação que lideram, não esquecendo todas as oportunidades que me promoveram, bem como, a sua enorme simpatia.

Em especial, um agradecimento ao Professor António Velez por todos os conselhos que me deu ao longo de todo o meu mestrado.

À minha Família, aos meus pais, André Matias e Fernanda Calmeiro, por todo o apoio proporcionado nesta etapa da minha vida, pois sem eles nada disto poderia ser possível. Assim como, à Daniela Matias, Francisco Esteves e João Martins, por toda a paciência, carinho e preocupação.

Por fim, gostaria de prestar um especial agradecimento aos meus amigos e colegas de laboratório, Marta Mendes, Joana Calmeiro, Alberto Gomes, Catarina Oliveira, Guilherme Dias, Catarina Domingues, Ying Yu e Jiawei Wang pelos momentos de convívio e bom ambiente no laboratório, o qual foi essencial nesta fase, tornando-a enriquecedora a todos os níveis.



## Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi a aplicação de nanofluidos em processos energéticos. Em seguimento do que é esperado no contexto do Mestrado em Engenharia Química e Biológica, durante a realização do trabalho experimental foi dada importância à aplicação dos nanofluidos em Engenharia Química, nomeadamente no setor energético.

A produção de diferentes nanofluidos, nomeadamente contendo líquidos iónicos, para aplicações energéticas e em reações catalíticas com interesse energético foram realizadas.

A nível energético produziu-se um sensor metálico, baseado no estudo da resistência para determinar os diferentes incrementos de temperatura obtidos, utilizando diferentes nanofluidos, e assim obter uma indicação de quais são os mais indicados a serem utilizados como fluidos energéticos alternativos.

A nível catalítico, estudaram-se as reações de acoplamento carbono-carbono entre substratos apropriadamente funcionalizados, cuja aplicação à síntese de compostos de interesse farmacêutico (síntese de componentes de medicamentos ou de candidatos a medicamentos), tem grande interesse em Química e em Biologia.

A oxidação do 1- feniletanol foi realizada, devido ao interesse existente nesta reação modelo para a produção de cetonas. Estudou-se diferentes métodos de irradiação e obteve-se rendimento de 100% em 30 minutos, para o sistema irradiado por micro-ondas, utilizando o líquido iónico  $[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$ .

A oxidação do glicerol, outra reação de grande interesse energético e biológico também foi estudada e obteve-se 17% de dihidroxiacetona, ao fim de 1h, a 25 °C e utilizando peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ , 30% solução aquosa) como oxidante e como catalisador o escorpiato de ferro (II),  $[FeCl_2\{HC(pz)_3\}]$ .

### Palavras-Chave:

Nanofluidos, Ionanofluidos, Catálise, Energia, Nanopartículas, Líquidos iónicos.



## Abstract

The main objective of this thesis is the application of nanofluids in energy processes. Following the context of the masters in chemical and biologic engineering, during the experimental work, relevance was given to the application of nanofluids in chemical engineering.

Different nanofluids containing ionic liquids were produced and used in energy and catalytic reactions of interest.

In what concerns to energy, a metal sensor was produced based on the study of resistance, in order to determine the increase of temperature that took place, using different nanofluids and making it possible to evaluate which are the most suitable to be used as alternative energetic fluids.

Concerning catalysis, carbon-carbon coupling reactions using functionalized substrates were performed. Their application to the synthesis of compounds of pharmaceutical interest is of great importance to chemistry and biology.

The oxidation of 1-phenylethanol took place due to existing interest in this model reaction for the production of ketones. Different methods of irradiation were studied and a 100% yield was obtained, after 30 minutes, using microwave irradiation and using as solvent the ionic liquid,  $[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$ .

Glycerol oxidation, another reaction of great energetic and biological interest, was also studied and the best result was 17% dihydroxyacetone after 2 hours at 25 °C using hydrogen peroxide (30% in water) as oxidant and iron (II),  $[FeCl_2\{HC(pz)_3\}]$ , as catalyst.

### Key-words:

Nanofluids, Ionanofluids, Catalysis, Energy, Nanoparticles, Ionic liquids.



## Glossário, Abreviaturas e Fórmulas Estruturais

Ac – acetato;

[C<sub>2</sub>mim] – 1-etil-3-metilimidazólio;

[C<sub>4</sub>mim] – 1-butil-3-metilimidazólio;

[C<sub>6</sub>mim] – 1-hexil-3-metilimidazólio;

[C<sub>8</sub>mim] – 1-octil-3-metilimidazólio;

DES – deep eutectic solvent;

EDS – espectroscopia de raios-X por dispersão de energia;

EG – etilenoglicol;

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;

GLY – glicerol;

JK1039 – alcóxi-triazopentadieno de zinco(II);

JK1043A – alcóxi-triazopentadieno de cobre(II);

JK1050 – alcóxi-triazopentadieno de níquel(II);

L-935 – triazopentadieno;

LI – líquido iônico;

MW – microondas;

[N<sub>1,8,8,8</sub>] – metiltrioctilamonio

[NTf<sub>2</sub>] – bis(trifluorometanosulfonil)imida;

[P<sub>6,6,6,14</sub>] – trihexiltetradecilfosfônio;

Pd/C – paládio suportado em carbono;

pz – pirazol-1-ilo;

RMN – ressonância magnética nuclear;

SEM – microscopia eletrônica de varrimento;

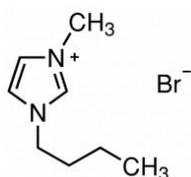
TBHP – hidroperóxido de *tert*-butilo;

TEM – microscopia eletrônica de transmissão.

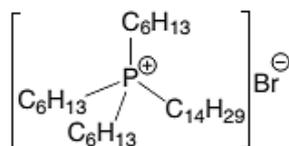


## Estruturas

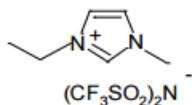
[C<sub>4</sub>mim]Br – brometo de 1-butil-3-metilimidazólio;



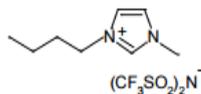
[P<sub>6,6,6,14</sub>]Br – brometo de trihexiltetradecilfosfonio;



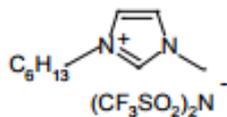
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio;



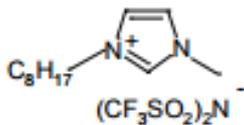
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio;



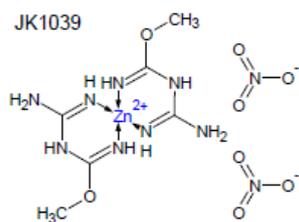
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio;



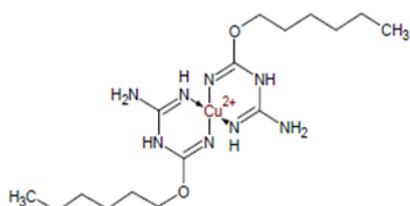
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazólio;



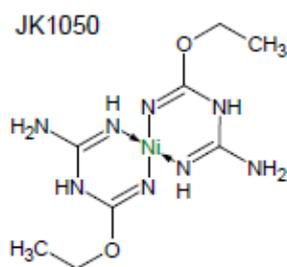
JK1039 – Alcóxi-triazopentadieno de zinco(II);



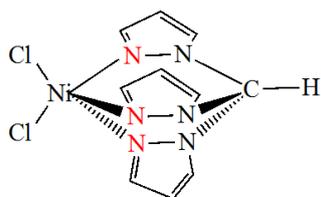
JK1043A – Alcóxi-triazopentadieno de cobre(II);



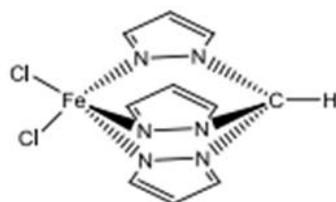
JK1050 – Alcóxi-triazopentadieno de níquel(II);



$[\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$  – diclorohidrotris(pirazol-1-il)metanoníquel(II);



$[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$  – diclorohidrotris(pirazol-1-il)metanoferro(II).



## Índice

<b>Resumo .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ix</b>
<b>Glossário, Abreviaturas e Fórmulas Estruturais.....</b>	<b>xi</b>
<b>I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 – Nanofluidos.....</b>	<b>3</b>
I.1.1 – O que são?.....	3
I.1.2 – História.....	3
I.1.3 – Nanomateriais e fluidos base .....	4
I.1.4 – Como são sintetizados?.....	5
I.1.4.1 – Método <i>two step</i> .....	5
I.1.4.2 – Método <i>one step</i> .....	6
I.1.5 – Ionanofluidos .....	7
I.1.6 – Estudos teóricos e aplicações.....	8
I.1.7 – Estudos eletroquímicos .....	9
I.1.8 – Estudos magnéticos.....	11
I.1.9 – Estudo de estabilidade dos nanofluidos .....	11
I.1.10 – Propriedades termodinâmicas dos nanofluidos.....	12
I.1.10.1 – Modelos/Correlações utilizadas .....	12
I.1.10.2 – Método de simulação .....	15
<b>I.2 – Reações de acoplamento carbono-carbono.....</b>	<b>17</b>
I.2.1 – Reação de Heck.....	17
I.2.1.1 – Reação de Heck com líquidos iônicos.....	19
I.2.1.2 – Líquidos iônicos e regioselectividade em reações de Heck .....	21
I.2.2 – Reação de Sonogashira .....	23
I.2.2.1 – Reação de Sonogashira com líquidos iônicos .....	24
<b>I.3 – Oxidação de álcoois.....</b>	<b>25</b>
I.3.1 – Oxidação do 1-feniletanol.....	25
I.3.2 – Oxidação do glicerol.....	26
<b>II – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
<b>II.1 – Síntese de nanofluidos – Estudo de estabilidade .....</b>	<b>29</b>
II.1.1 – Nanofluidos não magnéticos .....	29
II.1.2 – Nanofluidos magnéticos .....	30
II.1.3 – Outras misturas.....	32
II.1.4 – Ionanofluidos .....	32
<b>II.2 – Métodos de caracterização .....</b>	<b>34</b>
II.2.1 – Análise termogravimétrica .....	34
II.2.1.1 – Análise termogravimétrica do ionanofluido ([C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A), formado <i>in situ</i> .....	34
II.2.1.2 – Análise termogravimétrica do ionanofluido ([C <sub>4</sub> mim]Br + JK1050), formado <i>in situ</i> .....	35
II.2.2 – Espectroscopia de infravermelhos .....	36
II.2.2.1 – Espectro de infravermelhos do ionanofluido ([C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A), formado <i>in situ</i> .....	36
II.2.2.2 – Espectro de infravermelhos do ionanofluido ([C <sub>4</sub> mim] Br + escorpianato de níquel (II), [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> ), formado <i>in situ</i> .....	36

II.2.2.3 – Espectro de infravermelhos do nanofluido (Etilenoglicol + óxido de titânio), sintetizado.....	37
II.2.3 – Métodos Microscópicos.....	38
II.2.3.1 – Microscopia electrónica de transmissão, TEM.....	38
II.2.3.2 – Microscopia electrónica de varrimento e raio-x de energia dispersiva, SEM e EDS .....	39
II.2.4 – Electroquímica.....	40
<b>II.3 – Susceptibilidade magnética – nanofluidos magnéticos .....</b>	<b>43</b>
<b>II.4 – Estudos de energia de nanofluidos.....</b>	<b>44</b>
II.4.1 – Medições de valores de resistência e voltagem dos nanofluidos contendo 1 % de nanomaterial sintetizados (em massa) anteriormente e <i>in situ</i> , utilizando o protótipo, previamente construindo, do sensor de temperatura em função da voltagem e resistência, com folha de cobre .....	45
<b>II.5 – Aplicações catalíticas .....</b>	<b>48</b>
II.5.1 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono de Heck utilizando nanofluidos de variados metais preparados <i>in situ</i> .....	48
II. 5.1.1 – Método por aquecimento convencional.....	48
II. 5.1.1.1 – Método por aquecimento convencional, utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br, em diversos complexos .....	50
II. 5.1.2 – Método por irradiação microondas .....	51
II. 5.1.2.1 – Método por irradiação microondas, utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br, em diversos complexos .....	54
II. 5.1.2.2 – Método por irradiação microondas, utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br, com um escorpiânico de níquel(II), [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }] .....	56
II. 5.1.2.3 – Testes de actividade catalítica .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
II.5.2 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira utilizando nanofluidos de variados metais preparados <i>in situ</i> .....	57
II.5.2.1 – Método por aquecimento convencional.....	57
II.5.2.1.1 – Sem utilização de líquido iónico.....	57
II.5.2.1.2 – Com utilização de líquido iónico, [C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], (n=4,6,8).....	57
II.5.2.1.3 – Com utilização de líquido iónico, [C <sub>4</sub> mim]Br .....	64
II.5.2.2 – Método por irradiação microondas .....	64
II.5.2.2.1 – Sem utilização de líquido iónico.....	64
II.5.2.2.2 – Com utilização de líquido iónico, [C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], (n=2,4,6,8).....	64
II.5.2.3 – Reacções de acoplamento C - C de Sonogashira através de Ball milling .....	68
II.5.3 – Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona utilizando líquido iónico, [N <sub>1,8,8,8</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] .....	69
II.5.4 – Oxidação do glicerol.....	70
<b>III – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>71</b>
<b>III.1 – Reagentes, Técnicas gerais e Equipamentos .....</b>	<b>73</b>
III.1.1 – Reagentes .....	73
III.1.2 – Técnicas gerais e Equipamento .....	73
III.1.2.1 – Microscopia electrónica de transmissão ( <i>transmission electron microscopy</i> – TEM) .....	73
III.1.2.2 – Microscopia electrónica de varrimento ( <i>scanning electron microscopy</i> – SEM) .....	74
III.1.2.3 – Espectroscopia de Infravermelho .....	74
III.1.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	75
III.1.2.5 – Electroquímica .....	75
III.1.2.6 – Reactor microondas.....	76

III.1.2.7 – Análise termogravimétrica, TGA .....	76
III.1.2.8 – Susceptibilidade magnética .....	77
<b>III.2 – Procedimentos.....</b>	<b>78</b>
III.2.1 – Métodos sintéticos.....	78
III.2.1.1 – Síntese de fluidos base (DES) .....	78
III.2.1.2 – Síntese de nanomaterias .....	78
III.2.1.2.1 – Síntese do óxido de grafeno (Sem utilização de NaNO <sub>3</sub> ).....	78
III.2.1.2.2 – Síntese do óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	79
III.2.1.3 – Síntese de nanofluidos.....	80
III.2.1.3.1 – Síntese de nanofluidos não magnéticos .....	80
III.2.1.3.2 – Síntese de nanofluidos magnéticos.....	81
III.2.1.3.3 – Síntese de Ionanofluidos .....	81
III.2.2 – Energia .....	83
III.2.2.1 – Construção de um protótipo de um sensor de temperatura em função da voltage e resistência, em folha de cobre.....	83
III.2.3 – Aplicações catalíticas .....	84
III.2.3.1 – Reações de acoplamento Carbono-Carbono de Heck utilizando nanofluidos de variados metais preparados <i>in situ</i> .....	84
III.2.3.1.1 – Método por irradiação microondas.....	84
III.2.3.1.1.1 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [P <sub>6,6,6,14</sub> ]Br.....	84
III.2.3.1.1.2 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br.....	85
III.2.3.1.1.3 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br com um escorpiato de níquel (II), [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }] .....	85
III.2.3.1.1.4 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br com diversos complexos.....	86
III.2.3.1.2 – Método por aquecimento convencional.....	86
III.2.3.1.2.1 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [P <sub>6,6,6,14</sub> ]Br.....	87
III.2.3.1.2.2 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br.....	87
III.2.3.1.2.3 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br com diversos complexos.....	88
III.2.3.2 – Reações de acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira utilizando nanofluidos de variados metais preparados <i>in situ</i> .....	89
III.2.3.2.1 – Método por aquecimento convencional.....	89
III.2.3.2.1.1 – Sem utilização de líquido iónico .....	89
III.2.3.2.1.2 – Com utilização de líquido iónico, [C <sub>4</sub> mim]Br.....	90
III.2.3.2.1.3 - Com utilização de líquido iónico, [C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], (n=4,6,8) .....	91
III.2.3.2.2 – Método por irradiação microondas.....	92
III.2.3.2.2.1 – Sem utilização de líquido iónico .....	92
III.2.3.2.2.2 – Com utilização de líquido iónico, [C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ], (n=2,4,6,8) .....	93
III.2.3.2.3 – Reações de Sonogashira em Ball Milling.....	94
III.2.3.3 – Oxidação do 1-feniletanol utilizando líquido iónico .....	94
III.2.3.3.1 – Método por aquecimento convencional.....	94
III.2.3.3.2 – Método por irradiação microondas.....	95
III.2.3.4 – Oxidação do glicerol .....	95
<b>IV – CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>

---

<b>V – PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>101</b>
<b>VI – COMUNICAÇÕES .....</b>	<b>105</b>
<b>VII – ARTIGOS CIENTÍFICOS .....</b>	<b>111</b>
<b>VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>115</b>
<b>IX – ANEXOS.....</b>	<b>125</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 - a) Itens publicados por ano e b) citações em cada ano. <sup>10</sup> .....	4
Figura 2 - Processos existentes para a síntese de nanopartículas. ....	4
Figura 3 - Representação esquemática do método <i>two step</i> . ....	6
Figura 4 - Representação ilustrativa do método <i>one step</i> . ....	6
Figura 5 - Comparação das janelas electroquímicas de [n-HexMe <sub>3</sub> ][NTf <sub>2</sub> ] com alguns solvents orgânicos. Todos os potenciais estão referenciados ao potencial do eléctrodo padrão Fc <sup>+</sup> /Fc (ferroceno/ferricínio). ....	10
Figura 6 - Estabilização electrostática da nanopartícula. <sup>1</sup> .....	12
Figura 7 - Estabilização estérea da nanopartícula. <sup>1</sup> .....	12
Figura 8 - Instalação de captação de energia solar. ....	13
Figura 9 - Esquema geral da reacção de Heck. ....	18
Figura 10 - Ciclo catalítico da reacção de Heck. <sup>34</sup> .....	18
Figura 11 – Reacções de Heck utilizando líquidos iónicos. ....	20
Figura 12 - Reacção de Sonogashira. ....	23
Figura 13 - Ciclo catalítico para a reacção de Sonogashira co-catalizada com cobre. <sup>78</sup> .....	23
Figura 14 - Oxidação do álcool com obtenção do respectivo produto. ....	25
Figura 15 - Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona. ....	25
Figura 16 - Possíveis vias de oxidação do glicerol e respectivos produtos. ....	26
Figura 17 - % Peso <i>versus</i> Temperatura (°C) para o ionanofluido [C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A. ....	34
Figura 18 - % Peso <i>versus</i> Temperatura (°C) para o ionanofluido C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A. ....	35
Figura 19 - a) Espectro de radiação infravermelha correspondente ao complexo de cobre (JK1043A), b) Espectro de radiação infravermelha do líquido iónico [C <sub>4</sub> mim]Br, c) Espectro do ionanofluido [C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A formado <i>in situ</i> . ....	36
Figura 20 - Espectro do ionanofluido formado <i>in situ</i> . ....	37
Figura 21 - Espectro de infravermelhos do nanofluido (etilenoglicol + óxido de titânio). ....	37
Figura 22 – Imagens de TEM e respectivos histogramas referentes a; a) complexo de cobre JK1043A em [C <sub>4</sub> mim]Br; b) complexo de níquel JK1050 em [C <sub>4</sub> mim]Br; c) [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }] em [C <sub>4</sub> mim]Br. ....	38
Figura 23 - Imagens de SEM referentes a; a) complexo de cobre JK1043A em [C <sub>4</sub> mim]Br; b) ao complexo de níquel JK1050 em [C <sub>4</sub> mim]Br; c) ao escorpianto de níquel (II), [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }], em [C <sub>4</sub> mim]Br. ....	39
Figura 24 - Imagens de EDS referente ao [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }] em [C <sub>4</sub> mim]Br. ....	40
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1,3, traçados com um eléctrodo de platina a 200 mVs <sup>-1</sup> . ....	40

---

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1, traçados com um eléctrodo de platina a $200 \text{ mVs}^{-1}$ .....	41
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1, traçados com um eléctrodo de platina a $200 \text{ mVs}^{-1}$ .....	41
Figura 28 - Representação esquemática do protótipo construído.....	44
Figura 29 - Temperatura <i>versus</i> resistência para diversos nanofluidos.....	46
Figura 30 - Temperatura <i>versus</i> voltagem para diversos nanofluidos.....	47
Figura 31 - Esquema reacional do acoplamento C-C de Heck.....	48
Figura 32 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, em $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , por aquecimento convencional.....	50
Figura 33 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, através do método por irradiação microondas.....	52
Figura 34 - Rendimentos obtidos pelo acetato de níquel e pelo iodeto de cobre, através do método por irradiação microondas, com e sem a adição de ligando.....	53
Figura 35 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , através do método por irradiação microondas e do método de aquecimento convencional.....	53
Figura 36 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , através do método por irradiação microondas.....	55
Figura 37 - Rendimentos obtidos por complexo de zinco (JK1039) e complexo de cobre (JK1043A), utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , em diferentes intervalos de tempo.....	55
Figura 38 - Esquema reaccional da reacção de Acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira.....	57
Figura 39 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 0,5 horas de reacção.....	59
Figura 40 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 1 hora de reacção.....	60
Figura 41 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 1,5 horas de reacção.....	60
Figura 42 - Rendimentos obtidos para os diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .....	61
Figura 43 - Rendimentos obtidos para os diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o $\text{PdCl}_2$ .....	62
Figura 44 - Rendimentos obtidos para diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o $\text{Pd/C}$ .....	62
Figura 45 - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 0,5 horas de reacção.....	66

---

Figura 46 - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iónico e o Pd(OAc) <sub>2</sub> como catalisador.....	67
Figura 47 - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iónico e o PdCl <sub>2</sub> como catalisador. ....	67
Figura 48 - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iónico e o Pd/C como catalisador. ....	68
Figura 49 - Esquema reaccional da oxidação do 1-feniletanol a acetofenona. ....	69
Figura 50 – Microscópio electrónico de transmissão .....	73
Figura 51 - Preparação da amostra.....	73
Figura 52 - Microscópio electrónico de varrimento.....	74
Figura 53 - Amostras depois de preparadas.....	74
Figura 54 - Espectrofotómetro .....	74
Figura 55 - Espectrómetro 300 MHz.....	75
Figura 56 - Tubos de RMN contendo amostras.....	75
Figura 57 - Potenciostato/galvanostato.....	75
Figura 58 - Célula de voltametria cíclica .....	75
Figura 59 - Reactor Microondas. ....	76
Figura 60 - Equipamento para análise termogravimétrica. ....	76
Figura 61 - Balança para medir susceptibilidade magnética. ....	77
Figura 62 - Síntese do óxido de grafeno. ....	78
Figura 63 - Nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	79
Figura 64 - Ferrofluido sintetizado.....	81
Figura 65 – Protótipo inicial .....	83
Figura 66 - Protótipo com adição de um gerador de energia. ....	83
Figura 67 - Reacções de acoplamento C-C de Heck por irradiação microondas. ....	84
Figura 68 - Reacções de acoplamento C-C de Heck por aquecimento convencional. ....	86
Figura 69 - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira por aquecimento convencional sem LL. ....	89
Figura 70 - Extracção Líquido-Líquido. ....	89
Figura 71 - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira por aquecimento convencional com LL. ....	90
Figura 72 - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira através de Ball milling. ....	94
Figura 73 - Espectro de RMN (300 MHz, <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub> ). ....	125
Figura 74 - Espectro de RMN (300 MHz, <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub> ). ....	126
Figura 75 - Espectro de RMN (300 MHz, <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub> ). ....	126
Figura 76 - Espectro de RMN (300 MHz, <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub> ). ....	127
Figura 77 - Espectro de RMN (300 MHz, <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub> ). ....	127

---

Figura 78 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl <sub>3</sub> ).....	128
Figura 79 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl <sub>3</sub> ).....	128
Figura 80 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl <sub>3</sub> ).....	129
Figura 81 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl <sub>3</sub> ).....	129

---

**Índice de Tabelas**

Tabela 1 – Designação e estrutura dos líquidos iônicos utilizados na execução do trabalho experimental.....	8
Tabela 2 - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de nanofluidos ao longo do tempo. ....	29
Tabela 3 - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de nanofluidos ao longo do tempo. ....	30
Tabela 4 - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de ionanofluidos ao longo do tempo. ....	32
Tabela 5 - Valores de susceptibilidade magnética correspondentes a cada nanofluido magnético. ....	43
Tabela 6 - Valores de resistência, voltagem e incrementos para diversos nanofluidos.....	45
Tabela 7 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. ...	49
Tabela 8 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. ...	51
Tabela 9 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. ...	54
Tabela 10 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	56
Tabela 11 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	58
Tabela 12 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	65
Tabela 13 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol....	69
Tabela 14 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas na oxidação do glicerol a dihidroacetona (DHA), utilizando diferentes oxidantes. ....	70
Tabela 15 - Fluidos base e nanomateriais usados na síntese de nanofluidos. ....	80
Tabela 16 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	84
Tabela 17 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	85
Tabela 18 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	85
Tabela 19 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	86
Tabela 20 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	87
Tabela 21 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	87
Tabela 22 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck. .	88
Tabela 23 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	90
Tabela 24 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	91
Tabela 25 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	91
Tabela 26 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	92

---

Tabela 27 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.....	93
Tabela 28 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira, em ball milling.....	94
Tabela 29 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol....	95
Tabela 30 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol....	95
Tabela 31 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas na oxidação do glicerol a dihidroacetona (DHA), utilizando diferentes oxidantes. ....	96

**Índice de Esquemas**

Esquema 1 – Vias propostas para a reação de Heck, neutra e iónica.....	21
Esquema 2 - Nanofluidos não magnéticos sintetizados. ....	80
Esquema 3 - Nanofluidos magnéticos sintetizados. ....	81
Esquema 4 - Ionanofluidos sintetizados.....	82



## **I – INTRODUÇÃO**



## I.1 – Nanofluidos

### I.1.1 – O que são?

Os nanofluidos, considerados como uma nova classe de fluidos da Engenharia, consistem na dispersão de nanomateriais, como por exemplo nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanofios, nanofolhas (2D), nanocilindros (3D) ou partículas nanométricas em forma de gotas (*nanodroplets*), em fluidos base, como por exemplo etilenoglicol, água, óleos ou até mesmo líquidos iônicos. Dito por outra forma, nanofluidos são suspensões coloidais numa escala nano que contêm nanomateriais (diâmetro da partícula menor que 100 nm).<sup>1,2</sup>

Estes fluidos representam sistemas inicialmente em duas fases, a parte sólida (nanométrica) e o fluido base, que após dispersão uniforme formam uma mistura estável e com propriedades diferentes das dos componentes isolados.<sup>1,2</sup>

Esta forma de minituarização de misturas<sup>3</sup> ainda se encontra nos seus primórdios. Em investigações anteriores,<sup>1,2</sup> observou-se que os nanofluidos possuem melhores propriedades termofísicas como condutividade térmica, difusividade térmica, viscosidade e coeficientes de transferência de calor por convecção, quando comparados com os respectivos fluidos base, como água, etilenoglicol, líquidos iônicos, entre outros.<sup>4-6</sup>

### I.1.2 – História

O século XXI é uma era de desenvolvimento tecnológico e já tem visto muitas mudanças em quase todas as áreas da ciência.<sup>3</sup>

A primeira referência à nanociência tem por base a famosa frase dita, em 1959, pelo físico Richard Feynman: *There's plenty of room at the bottom!*<sup>3</sup>

Em 1974 usou-se, pela primeira vez, o termo nanotecnologia<sup>7,8</sup>, pelo cientista Norio Taniguchi. Após a conceção do conceito de nanofluidos,<sup>9</sup> a comunidade científica tem vindo a realizar descobertas não só no que diz respeito às inesperadas propriedades térmicas dos nanofluidos mas também na sua aplicação a novas áreas, como a catálise, biologia e captura de CO<sub>2</sub>.<sup>1,2,9</sup>

Nos últimos anos, verifica-se, com base na figura 1, um número crescente de publicações e que o número de citações apresenta um crescimento exponencial.

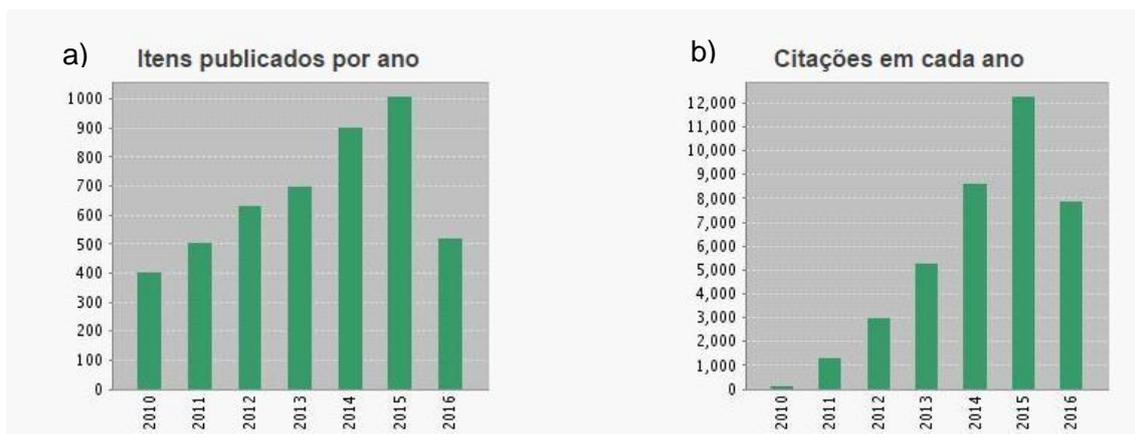


Figura 1 - a) Itens publicados por ano e b) citações em cada ano.<sup>10</sup>

### I.1.3 – Nanomateriais e fluidos base

Existem diversos tipos de fluidos bases que podem ser utilizados na preparação de nanofluidos, como por exemplo água, etileno glicol, óleos e líquidos iônicos.<sup>2</sup>

Existem inúmeros tipos de nanomaterias utilizados na preparação de nanofluidos, tais como, materiais metálicos (prata, cobre, alumínio, ferro, níquel, paládio, entre outros) e materiais não metálicos (silício, alumina, grafite, nanotubos de carbono, etc).<sup>2</sup>

A preparação de nanopartículas pode ser separada em duas metodologias, *bottom up* e *top down*, como mostra a figura 2.

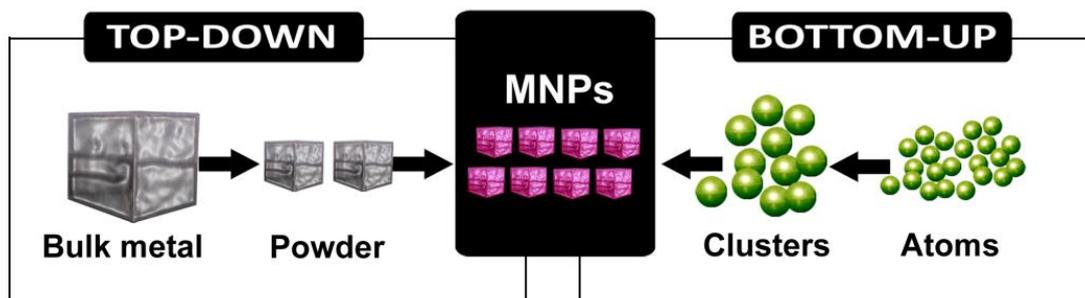


Figura 2 - Processos existentes para a síntese de nanopartículas.

O processo *bottom up* pode ser feito por diferentes métodos como pirólise, fabricação sol-gel, reação solvotérmica ou condensação de gás inerte. Este método, confere elevada pureza e um melhor *design* das nanopartículas.

Por outro lado, o método *top down* consiste em processos mais simples de realizar, logo mais económicos, pois baseiam-se em processos de redução física, como o moinho de bolas.<sup>9</sup>

Potencialmente todos os materiais existentes podem ser utilizados na produção de nanofluidos, visto que a tecnologia moderna de fabrico permite que os materiais sejam processados ativamente à escala nanométrica. Materiais nanoestruturados ou em fase nanométrica são obtidos a partir de substâncias que são manipuladas ao nível atómico ou molecular para conseguir propriedades físicas e químicas novas ou melhoradas e que não sejam características do sólido em bruto. Estas propriedades são devidas à relativamente elevada razão área superficial/volume, que por sua vez é devida à elevada proporção de átomos constituintes de qualquer substância.

#### **I.1.4 – Como são sintetizados?**

Os nanofluidos podem ser preparados por dois métodos diferentes:<sup>11</sup>

##### **I.1.4.1 – Método *two step***

Este método é o mais usado na preparação de nanofluidos (*vide* figura 3). Neste, os nanomateriais são previamente transformados num pó onde as partículas apresentam tamanho nanométrico, recorrendo para tal a métodos físicos ou químicos.<sup>2</sup>

O passo seguinte consiste em dispersar os nanomateriais num fluido base, utilizando agitação ultrasons, agitação de força magnética, dispersão por pressurização, homogeneização ou moinho de bolas.<sup>1,2,4-6</sup>

Este é o método mais económico para a preparação de nanofluidos, no entanto, neste método, as nanopartículas têm tendência a aglomerar devido à grande área de superfície e à atividade da superfície. Por forma a prevenir este comportamento são adicionados surfactantes com o objectivo de estabilizar os nanofluidos.<sup>1,2,4</sup>

Por ser complicado produzir nanofluidos estáveis através deste método, existiu a necessidade de se encontrar outro, denominado de método *one step*.<sup>12,13</sup>

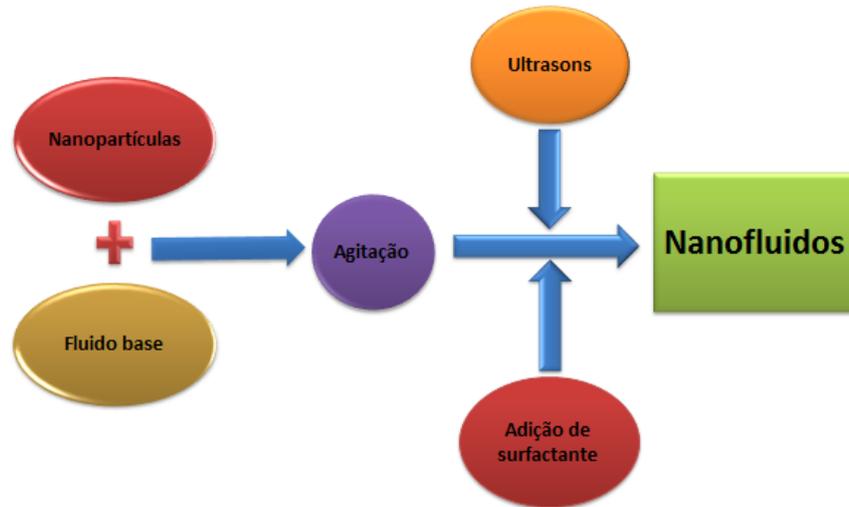


Figura 3 - Representação esquemática do método *two step*.

#### I.1.4.2 – Método *one step*

Como referido anteriormente, o método *one step* foi criado com o intuito de reduzir a aglomeração das nanopartículas. Este consiste em produzir e dispersar as nanopartículas no fluido base ao mesmo tempo.

Neste processo, muitos passos como secagem, armazenamento, transporte e dispersão de nanopartículas são eliminados, reduzindo a aglomeração e aumentando a estabilidade do nanofluido.<sup>1,2</sup>

O método *one step* é bastante eficiente em dispersar uniformemente as nanopartículas, no entanto, à escala industrial, este método não é ainda viável e apresenta elevados custos de produção.<sup>13,14</sup>



Figura 4 - Representação ilustrativa do método *one step*.

### I.1.5 – Ionanofluidos

Uma classe especial de nanofluidos são os ionanofluidos. Estes, como o nome indica, consistem numa mistura entre um nanomaterial e um líquido iónico (fluido base).

Este último é apenas constituído por iões, sem um meio envolvente como a água ou qualquer outro solvente. Se fundirmos o cloreto de sódio (aproximadamente a 800 °C) temos um líquido iónico, onde os iões estão dissociados na fase líquida. No entanto, como é comum nos sais inorgânicos, o cloreto de sódio é sólido à temperatura ambiente (estrutura cristalina) pelo que esta classe de substâncias é designada como sais fundidos (*molten salts*). Líquidos Iónicos à Temperatura Ambiente (*RTIL's – Room Temperature Ionic Liquids*) são, como o nome indica, sais com pontos de fusão inferiores a 100 °C, que por uma questão de simplicidade serão apenas designados como líquidos iónicos (LI's). Os líquidos iónicos apresentam as seguintes propriedades, de um modo genérico:

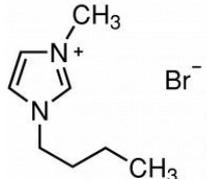
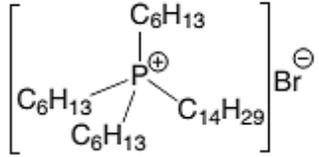
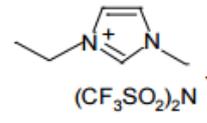
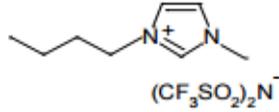
- ✓ Sais que, à temperatura ambiente, são líquidos;
- ✓ Constituídos por um catião orgânico e anião inorgânico/orgânico;
- ✓ Baixa pressão de vapor à temperatura ambiente;
- ✓ Solubilidade seletiva;
- ✓ Mantém-se no estado líquido até 300 °C.

Seddon<sup>15</sup> foi um dos primeiros cientistas a utilizar este tipo de compostos como uma alternativa aos solventes orgânicos voláteis, que são uma das maiores fontes de desperdício na indústria química. Ele contabilizou os milhares de possibilidades de sintetizar líquidos iónicos, e designou-os por *designer solvents*, *i.e.*, qualquer pessoa qualificada poderá escolher quaisquer aniões com o intuito de produzir um líquido adequado a uma dada necessidade, seja dissolver uma determinada substância numa reação ou extrair moléculas específicas de uma solução.<sup>16</sup>

Especificamente, os LI's são compostos iónicos constituídos por catiões orgânicos relativamente volumosos e assimétricos como derivados de imidazólio ou piridínio, iões quaternários de alquilamónio e aniões relativamente pequenos como o Br<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Por forma a exemplificar alguns dos líquidos iónicos utilizados durante a execução deste trabalho final de mestrado, apresenta-se a tabela abaixo (*vide* tabela 1).

**Tabela 1** – Designação e estrutura dos líquidos iônicos utilizados na execução do trabalho experimental.

Designação	Acrónimo	Estrutura
Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio	[C <sub>4</sub> mim]Br	
Brometo de trihexiltetradecilfosfónio	[P <sub>6,6,6,14</sub> ]Br	
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	

A utilização destes, como fluido base, garante uma melhor dispersão das nanopartículas por períodos de tempo mais longos quando comparados com outros tipos de fluidos base.

### I.1.6 – Estudos teóricos e aplicações

Os nanofluidos apresentam algumas características incomuns, o que os torna especiais para diversas aplicações. Vários autores tentaram explicar algumas dessas características, como o incremento na condutibilidade térmica dos nanofluidos através de modelos que não os clássicos como o de Maxwell<sup>17</sup>, uma vez que estes foram concebidos para as escalas milimétricas e micrométricas. Wang *et al.*<sup>12</sup> sugeriram o movimento microscópico das nanopartículas, a propriedade da superfície e os efeitos estruturais como causas para o referido aumento. Nos nanofluidos, o movimento das nanopartículas devido ao movimento Browniano, as forças de van der Waals e a força eletrostática podem ser significativos. No entanto, o mesmo autor demonstrou que o movimento Browniano não contribui significativamente para a transferência de calor nos nanofluidos.

Keblinski *et al.*<sup>18</sup> sugeriram quatro possíveis mecanismos para o aumento anómalo no caso da transferência de calor nos nanofluidos: (i) o movimento Browniano das nanopartículas; (ii) a formação de uma camada de líquido na interface líquido-partícula; (iii) a natureza do

transporte de calor nas nanopartículas e (iv) o efeito de aglomeração das nanopartículas. Devido à existência do movimento Browniano, as partículas movimentam-se pelo fluido aleatoriamente, permitindo a transferência de calor, o que pode aumentar a condutibilidade térmica. No entanto, para este movimento ser significativo para o aumento do valor da propriedade em causa, teria que ser mais rápido que a difusão térmica no fluido, o que veio a ser provado como contrário pelo autor.

A formação de uma camada de líquido em redor da partícula (*i.e.* nanocamada) consiste na ideia que as moléculas do líquido conseguem formar uma camada à volta das partículas e, conseqüentemente, aumenta a ordem local da estrutura atômica na interface. Tal facto implicaria uma ordem superior à do líquido puro, visto que os sólidos por si só possuem uma estrutura mais ordenada.

O volume efetivo de um aglomerado é considerado muito superior ao volume das partículas. Uma vez que o calor pode ser rapidamente transferido nesses aglomerados (devido a serem mais condutores), tal poderia aumentar a condutibilidade térmica. No entanto, ao existirem estes aglomerados há o risco eminente de deposição dessas mesmas partículas (principalmente em frações volúmicas pequenas), criando regiões no líquido de dimensão considerável sem partículas com elevada resistência térmica.<sup>18</sup>

Devido a possuírem boas propriedades termofísicas, como referido anteriormente, os nanofluidos apresentam inúmeras aplicações, em:

- ✓ Energia;
- ✓ Catálise;
- ✓ Medicina;
- ✓ Arrefecimento (industrial, nuclear, microchips);
- ✓ Dispositivos electrónicos;
- ✓ Etc.

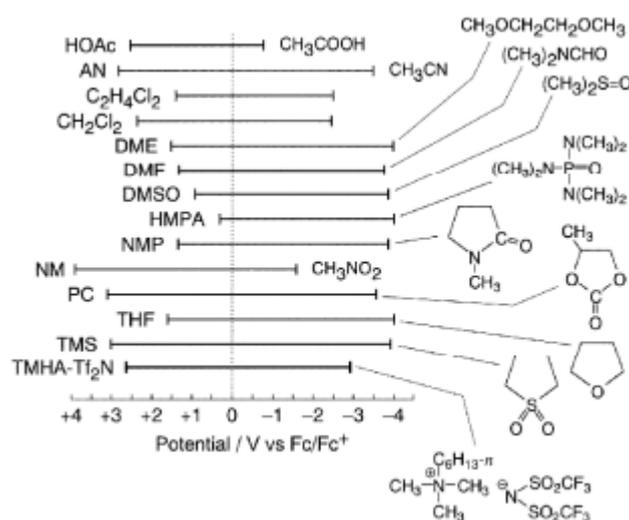
### **I.1.7 – Estudos eletroquímicos**

Ainda não existem muitos estudos eletroquímicos com nanofluidos publicados e ainda menos com ionanofluidos. A aplicação, até à presente data, com maior impacto na comunidade científica é a utilização de nanofluidos como elétrodos (*nanofluids electrodes*). Também são chamados de *nanoelectrofuels*<sup>19</sup> e apresentam um potencial significativo na área de baterias de fluxo, bem como na utilização de nanopartículas ativas em baterias sólidas. A sua densidade energética pode ser ordens de magnitude mais elevada do que nos eletrólitos tradicionais utilizados em de bateria redox de fluxo.

Timofeeva *et al.*<sup>20</sup> propuseram recentemente uma nova aplicação para a suspensão de nanopartículas electroactivas (recarregáveis) para armazenamento de energia.

Em termos macroscópicos os nanofluidos são uma fase líquida, fácil de armazenar, transportar, e manter. Em termos de nanoescala, já que possuem uma grande interface sólido/líquido, a maior parte das nanopartículas é capaz de armazenar e fornecer energia através de reações redox (eletroquímicas) semelhantes a baterias de estado sólido. Tem sido demonstrado que os materiais de baterias de tamanho nano fornecem taxas significativamente mais rápidas de carga/descarga em comparação com os mesmos materiais micronizados.<sup>21</sup> Materiais aplicáveis como ânodo ou cátodo em nanoescala e dispersos numa solução eletrolítica representam novos combustíveis eletroquímicos que possuem elevada densidade energética, são recarregáveis, renováveis e recicláveis, permitindo a separação durante o processo de carregamento da bateria, armazenamento de combustíveis aditivados, e com os passos de descarregamento da energia na hora e no local pretendido a serem controlados, sugere a sua potencial utilização como uma alternativa para o transporte de gasolina e outras aplicações em energias renováveis.

Utilizando líquidos iónicos, a necessidade de um eletrólito não existe, pelo que é mais simples em termos experimentais. O estudo eletroquímico de líquidos iónicos ainda está nos seus primórdios pelo que a sua aplicação com nanomateriais (ionanofluidos) vai ser uma das partes originais deste trabalho.



**Figura 5** - Comparação das janelas electroquímicas de  $[n\text{-HexMe}_3][\text{NTf}_2]$  com alguns solvents orgânicos. Todos os potenciais estão referenciados ao potencial do eléctrodo padrão  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (ferroceno/ferricínio).

### I.1.8 – Estudos magnéticos

Um nanofluido magnético é uma suspensão coloidal que consiste em nanopartículas magnéticas e um transportador na fase líquida. Devido às suas características, o fluido magnético é uma possibilidade em termos de aplicações de fluidos. Uma vez que o controlo e manipulação dos processos de transporte e de fluxo de energia no fluido magnético são possíveis usando um campo magnético externo, o fluido magnético expandiu-se em engenharia térmica durante a última década e constituem uma classe especial de nanofluidos que exibem propriedades magnéticas e de fluidos.<sup>1,2</sup> Para prevenir a agregação devido às interações de van der Waals (interação de London e de Debye) e interação magnética entre as partículas, as nanopartículas em suspensão são revestidas por uma camada de agente tensioativo tal como o ácido oleico, de hidróxido de tetrametilamónio, etc.

Os nanofluidos magnéticos usados em aplicações de transferência de calor são submetidos a um campo magnético, gradiente de campo magnético e/ou o campo gravitacional, que pode contribuir para a sedimentação de partículas no líquido. Uma vez que o intervalo de interação de nanopartículas magnéticas nos campos aplicados está diretamente relacionada com a distribuição do tamanho de partícula/tamanho de nanopartículas magnéticas, é óbvio que a posterior desempenha um papel vital na sedimentação de partículas, deste modo afetando a estabilidade do fluido.

### I.1.9 – Estudo de estabilidade dos nanofluidos

Este subcapítulo é referente aos estudos de estabilidade realizados aos diversos nanofluidos sintetizados.

A estabilidade é uma das mais importantes características dos nanofluidos, a qual se pode tornar um problema devido à agregação das nanopartículas. Esta ocorre devido ao somatório entre as forças atrativas e repulsivas geradas entre partículas. Ou seja, se as forças atrativas prevalecerem relativamente às repulsivas irá ser promovida a agregação de partículas, formando os chamados *clusters*, se por outro lado, as forças repulsivas prevalecerem comparativamente às forças atrativas, tal irá prevenir a agregação das partículas, garantindo assim um nanofluido estável.

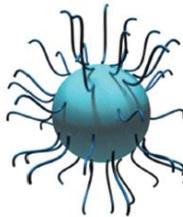
Existem dois mecanismos para melhorar a estabilidade dos nanofluidos: estabilização electrostática e estabilização estérea.<sup>1,2,4-6</sup>

A estabilização electrostática ocorre através de adsorção de iões pela superfície metálica electrofílica. Esta adsorção forma uma multicamada elétrica a qual promove uma repulsão colombiana entre os nanoaglomerados (*vide figura6*).



**Figura 6** - Estabilização electrostática da nanopartícula.<sup>1</sup>

No caso da estabilização estérea, esta é conseguida quando se ligam macromoléculas, como por exemplo polímeros ou surfactantes à superfície das nanopartículas. Esta estabilização deve-se ao tamanho dos adsorventes que promovem uma barreira estérea, prevenindo, assim, que as nanopartículas se agreguem.



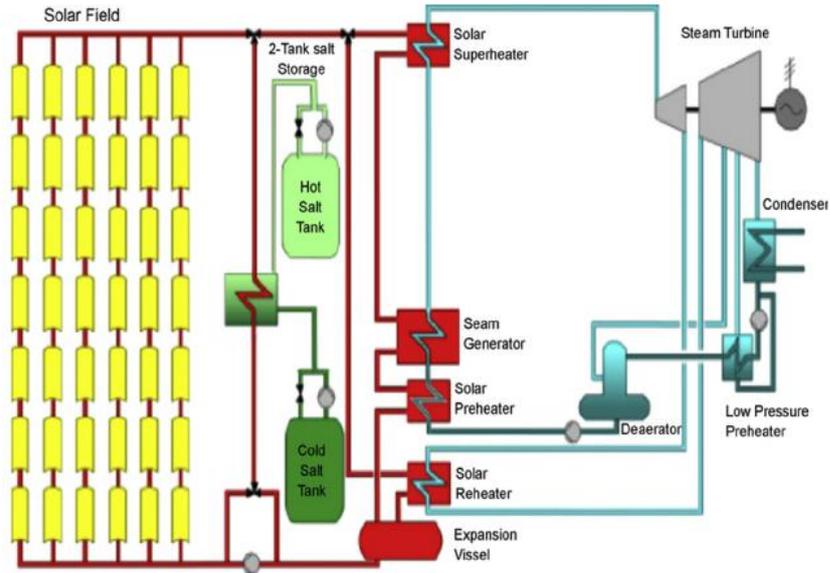
**Figura 7** - Estabilização estérea da nanopartícula.<sup>1</sup>

### **I.1.10 – Propriedades termodinâmicas dos nanofluidos**

A importância das propriedades termodinâmicas na projeção de um permutador de calor vai ser referida neste tópico, bem como a componente teórica necessária associada.

#### **I.1.10.1 – Modelos/Correlações utilizadas**

Começemos por um exemplo de aplicação de sais fundidos<sup>21</sup>, uma instalação de captação de energia solar, como ilustra a figura 8. Este tipo de instalação utiliza uma mistura de nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) e nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) como fluido térmico com o objetivo de armazenar a energia que é captada da luz solar, por forma a que a energia seja produzida quando necessária e não apenas quando o sol brilha. Numa instalação semelhante à presente na figura 8, o sistema envolve a transferência de calor de um óleo que circula no campo coletor para um meio de armazenamento térmico como os sais fundidos através de um permutador de calor do tipo *shell and tube*.



**Figura 8** - Instalação de captação de energia solar.

O tipo de cálculos a ser realizado tem por objetivo demonstrar a influência da incerteza das propriedades termodinâmicas ( $\eta$ ,  $\lambda$ ,  $C_p$  e  $\rho$ ) ao projetar um permutador de calor *shell and tube*, mas considerando um ionanofluido como fluido térmico no lugar de uma mistura de sais fundidos. Como tal, as propriedades do óleo serão consideradas constantes e bem conhecidas de forma que apenas variem os coeficientes de transporte do ionanofluido.

Podem-se reduzir os graus de liberdade de um permutador de calor a dois caso se considere uma unidade específica e se restrinja o funcionamento do mesmo, por forma a satisfazer as restrições externas de um determinado processo. Desta forma, os parâmetros a controlar consistem na área de transferência de calor e queda de pressão que ocorre ao longo das tubagens percorridas pelo fluido. Uma vez que este último parâmetro não é usualmente um fator que origine problemas ao projetar o permutador de calor, o parâmetro principal do projeto irá incidir na área de transferência de calor, refletindo as alterações no *design* da unidade que advenham da variação dos coeficientes de transporte do fluido térmico a ser utilizado.<sup>21a</sup>

Torna-se, assim, necessário adotar uma metodologia adequada para avaliar a área de transferência de calor. Ao projetar uma unidade como o permutador de calor, a metodologia terá de incorporar as propriedades físicas do fluido e do seu escoamento, e uma das mais simples (mas relevante) consiste na correlação de Sieder e Tate<sup>21b</sup>. Esta permite estimar o valor do coeficiente de transferência de calor no interior das tubagens do permutador de calor, sendo denominado por  $h_i$ . A correlação é expressa da seguinte forma:

$$\frac{h_i D_i}{\lambda} = 0,027 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0,14} \quad (1)$$

onde  $D_i$  representa o diâmetro interno do tubo (m),  $h_i$  o coeficiente de transferência de calor interno ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ),  $\lambda$  a condutibilidade térmica do fluido ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $\text{Re}$  o número de Reynolds, dado pela expressão:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D_i}{\eta} \quad (2)$$

onde  $\rho$  representa a densidade do fluido ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $v$  a velocidade de escoamento do fluido ( $\text{m s}^{-1}$ ) e  $\eta$  a viscosidade dinâmica do fluido (Pa s). Por sua vez, o número de Prandtl ( $\text{Pr}$ ) é dado pela expressão:

$$\text{Pr} = \frac{\eta C_p}{\lambda} \quad (3)$$

onde  $C_p$  representa a capacidade calorífica do fluido ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $\eta_w$  a viscosidade do fluido à temperatura da parede do tubo (Pa s). É importante referir que os valores de  $\lambda$ ,  $\eta$  e  $C_p$  são referentes à temperatura a que se encontra o fluido no cerne do tubo.

Os coeficientes de transporte referentes ao revestimento (*shell*) do permutador de calor são calculados de maneira análoga, como se pode verificar pela equação seguinte:

$$\frac{h_o D_e}{\lambda} = 0,36 \text{Re}^{0,55} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0,14} \quad (4)$$

onde  $h_o$  representa o coeficiente de transferência de calor da área exterior aos tubos ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) e  $D_e$  representa o diâmetro entre os tubos, *i.e.*, o espaço livre para o fluido circular entre os tubos (m). É de salientar que, para além dos dois parâmetros anteriormente referidos, apenas o número de Reynolds sofre alterações relativamente à equação 1, sendo estas o fator multiplicativo e expoente do referido número, assim como a devida conversão do diâmetro interno para o diâmetro da caixa no cálculo do mesmo parâmetro, ou seja:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D_e}{\eta} \quad (5)$$

Todos os outros parâmetros da correlação permanecem como descritos anteriormente.

A partir dos valores de  $h_i$  e  $h_o$  é possível obter o valor do coeficiente de transferência de calor global,  $U_o$  ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ), referente à área exterior dos tubos para o permutador de calor, a partir da equação seguinte:

$$\frac{1}{U_o} = \frac{D_o}{h_i D_i} + \frac{1}{h_o} + R \quad (6)$$

Onde  $D_o$  representa o diâmetro externo dos tubos (m) e  $R$  representa o fator de resistências térmicas adicionais (resistência na parede do tubo, sujidade, etc) (*fouling fator*).

Finalmente, a área de transferência de calor  $A_o$  (m<sup>2</sup>) é obtida a partir da lei de arrefecimento de Newton:

$$Q = U_o A_o (\Delta T)_{lm} \quad (7)$$

onde  $Q$  representa a taxa de transferência de calor (J s<sup>-1</sup>) e  $(\Delta T)_{lm}$  representa a média logarítmica da diferença de temperatura (K).

Numa primeira análise será de esperar que a propriedade do fluido determinante para a transferência de calor seja a condutibilidade térmica mas, no entanto, será também verificada a influência das restantes propriedades termofísicas, nomeadamente a viscosidade, a capacidade calorífica e a densidade.

### I.1.10.2 – Método de simulação

Assim, partindo das correlações apresentadas na secção anterior, será estimado um valor de área de referência de forma idêntica ao obtido para o caso dos sais fundidos<sup>23a</sup> e dos LI's com o intuito de validar o método escolhido. Para estes cálculos serão utilizados determinados parâmetros de fluxo (como por exemplo, a velocidade de escoamento do fluido) e dimensões das tubagens, sendo os seguintes<sup>21a,c</sup>:

- Temperatura (K);
- Velocidade do fluido (0,5 m s<sup>-1</sup>);
- Diâmetro interno do tubo (0,018 m);
- Diâmetro externo do tubo (0,020 m);
- Diâmetro entre os tubos (0,020 m);
- Fator de resistências (0);
- Média logarítmica da diferença de temperatura (20 K);
- Taxa de transferência de calor (1×10<sup>6</sup> J s<sup>-1</sup>).

Deve ser salientado que a média logarítmica da diferença de temperatura é introduzida com o intuito de facilitar os cálculos. O escoamento do fluido será considerado como “ideal”, ou seja, será considerado que a parede do tubo não apresenta resistências ou quaisquer

características que dificultem o fluxo do fluido. Desta forma o fator de resistências térmicas pode ser considerado nulo. Analogamente é feita uma aproximação do valor do diâmetro entre os tubos para o valor do diâmetro externo, uma vez que os valores são usualmente de uma ordem de grandeza semelhante e facilitará a introdução de dados.

## I.2 – Reações de acoplamento carbono-carbono

As reações de acoplamento cruzado constituem uma classe de reações de grande interesse em síntese orgânica, por possibilitarem a construção de novas ligações, em especial as do tipo C-C, difíceis de serem obtidas por outros meios.<sup>22</sup> Tais reações passaram a receber maior atenção da comunidade científica a partir da década de 70, com a publicação dos trabalhos de Suzuki-Miyaura,<sup>23,24</sup> Kumada-Tamao-Corriu,<sup>25,26</sup> Mizoroki-Heck,<sup>27</sup> Sonogashira,<sup>28</sup> Stille,<sup>29</sup> Negishi<sup>30</sup> e, posteriormente, de Hiyama<sup>31</sup> em 1988, os quais descreveram o uso de metais de transição como catalisadores neste tipo de reação.

Desde a publicação destes trabalhos, a importância na utilização de tais metodologias tem sido reconhecida no mundo todo, sendo que em 2010 os investigadores Richard Heck, Ei-Ichi Negishi e Akira Suzuki foram laureados com o Prémio Nobel de Química, pelas suas contribuições para a química de acoplamento cruzado catalisada por paládio. Neste trabalho de mestrado, a reação de Heck e a de Sonogashira foram testadas com a utilização de líquidos iónicos.

### I.2.1 – Reação de Heck

A reação de Heck (ou Mizoroki-Heck) consiste na alquilação de olefinas na presença de quantidades catalíticas de metais (como por exemplo paládio) (*vide* figura 9). Esta é importante na construção de ligações carbono-carbono, as quais poderiam, de outra forma, ser difíceis de se formar.

Estruturas moleculares complexas, incluindo aquelas que contêm estereocentros, podem ser rapidamente preparadas e as condições da reação utilizadas conseguem abranger uma ampla gama de grupos funcionais.

O catalisador de paládio ativo pode ser gerado *in situ* a partir de pré-catalisadores estáveis ao ar (como por exemplo Pd(OAc)<sub>2</sub>)e, neste caso, as reações concretizam-se, geralmente, a temperaturas elevadas, na presença de uma base (aminas volumosas ou sais inorgânicos) e de ligandos (fosfinas monodentadas ou bidentadas).

A reação de Heck apresenta uma limitação significativa que consiste no facto dos substratos não poderem conter um hidrogénio β, no entanto, avanços recentes, sugerem condições que conseguem contornar esta restrição, ainda que para uma gama limitada de substratos.<sup>32, 33</sup>

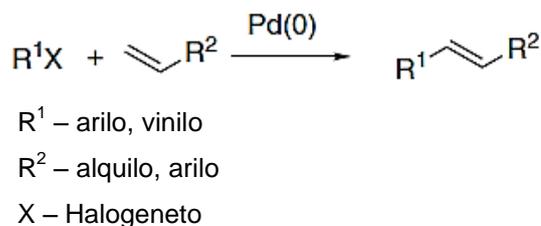


Figura 9 - Esquema geral da reação de Heck.

O mecanismo da reação de Heck não está ainda totalmente compreendido, uma vez que depende das condições da reação e dos substratos utilizados. No entanto, a figura 10, apresenta uma sequência simplificada para o ciclo catalítico da reação de Heck.

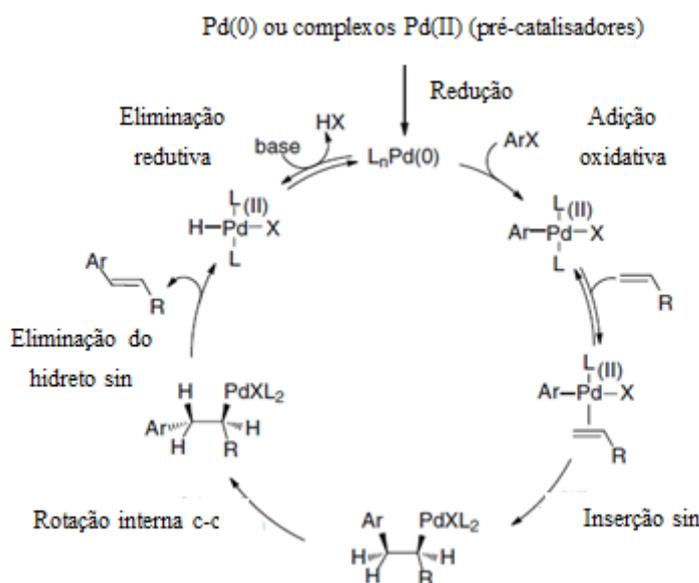


Figura 10 - Ciclo catalítico da reação de Heck.<sup>34</sup>

O ciclo característico da reação de Heck, apresentado na figura 10, tem início com a formação de um complexo de Pd(0) homogêneo, como espécie catalítica ativa (gerado *in situ* por redução de sais de Pd(II) (por exemplo Pd(OAc)<sub>2</sub>), ou utilizando um pré-catalisador de Pd(0) (por exemplo [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]).

O primeiro passo deste ciclo catalítico consiste na adição simultânea de Ar e X ao centro metálico Pd(0), passo este designado por adição oxidativa.

O desempenho da adição oxidativa dos halogenetos de alquilo depende da natureza do X, ou seja,



A adição do alceno pode, então, ocorrer por meio de dissociação de um ligando (L), seguido de uma inserção *syn*, a qual promove a formação de um halogeneto  $\sigma$ -alquilo-

paládio(II). A natureza da substituição no alceno, ou regioselectividade, regula-se por este passo.

De seguida, ocorre a rotação interna da ligação carbono-carbono, a qual faz com que o hidrogénio  $\beta$  fique em posição *syn* relativamente ao átomo de paládio, possibilitando, desta forma, a eliminação do hidreto *syn*. Este passo pode ser reversível, conduzindo à isomerização dos produtos de Heck inicialmente formados.

A dissociação do alceno, seguida de eliminação redutiva, induzida pela base, promove a regeneração do complexo de Pd(0) ativo.

O passo de inserção *syn*, o qual governa o resultado regioquímico da ligação carbono-carbono recém-formada é de interesse, pois devido ao seu design, os estereocentros das ligações carbono-carbono podem ser facilmente acedidos. Também a seletividade observada neste passo (estero- e regioselectividade), pode elucidar sobre o mecanismo do processo global.

Numa reação de acoplamento cruzado, entre um halogeneto de alquilo e um alceno, pensa-se que o passo de inserção seja irreversível, o que leva a que o resultado regioquímico seja ditado por este.<sup>35</sup>

Existem, no entanto, diversos fatores que influenciam a regioselectividade da reação de Heck, como por exemplo as características eletrónicas do alceno, pois a formação da ligação carbono-carbono irá ocorrer, preferencialmente, no carbono mais electrodeficiente.<sup>36</sup>

As condições de reação e a natureza do pseudo- halogeneto do precursor de Heck a serem utilizados também são importantes, uma vez que estes influenciam a identidade, em termos de ligando e a carga do átomo de paládio do catalisador ativo, podendo, assim, afetar o resultado regioquímico da reação.

A reação de Heck pode-se dividir em dois tipos:

- Intermolecular;
- Intramolecular.

Neste trabalho final de mestrado, apenas irá ser abordada a reação de Heck intermolecular, pois é aquela que apresenta interesse para o trabalho em estudo.

### **I.2.1.1 – Reação de Heck com líquidos iónicos**

A utilização de líquidos iónicos, como substitutos de solventes orgânicos, em reações catalisadas por metais, tem vindo a fazer progressos nos últimos anos.

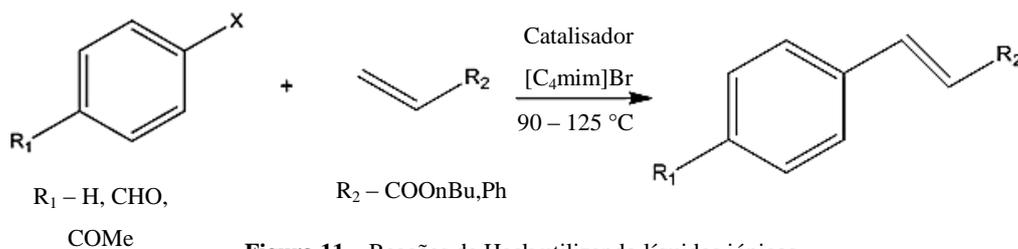
O aumento do estudo sobre líquidos iónicos nesta área deve-se, maioritariamente, ao facto da reação de acoplamento de Heck ser uma reação de interesse industrial, que apesar de ser bastante versátil, apresenta ainda diversos problemas.

A alquilação de olefinas electrodeficientes tem sido investigada usando líquidos iónicos, maioritariamente, com o intuito de verificar o efeito do meio no sistema catalítico, como a

atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador sem utilização de ligandos. Tem sido, ainda, estudada a recuperação e reciclagem do solvente (líquido iónico) e do catalisador.

No caso da alquilação de olefinas electroattractoras tem-se estudado também o efeito do meio na regioselectividade.

A maioria dos estudos apresentados é referente à reação de halogenetos (iodetos e brometos) com estirenos e acrilatos.



**Figura 11** – Reações de Heck utilizando líquidos iónicos.

Está definido que a posição- $\alpha$  dos sais de imidazólio pode ser desprotonada para formar carbenos estáveis, e que estes tipos de carbenos são utilizados como ligandos na área de reações catalisadas por metais de transição.<sup>37, 38</sup>

Constatou-se que a reação de Heck procedeu de forma mais eficiente aquando da utilização do líquido iónico contendo brometo como o contraíão comparativamente com o sal tetrafluoroborato correspondente.<sup>39</sup> Em conjunto com estas observações, têm-se isolado os complexos de carbeno por reação do  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$  com  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , no entanto, quando utilizado  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  estes carbenos não foram detetados. Presume-se que a estabilidade do complexo de carbeno isolado deve-se aos iões brometo ( $\text{X} = \text{Br}^-$ ), enquanto que a presença de  $[\text{BF}_4]^-$ , possivelmente, converte este num complexo inativo.

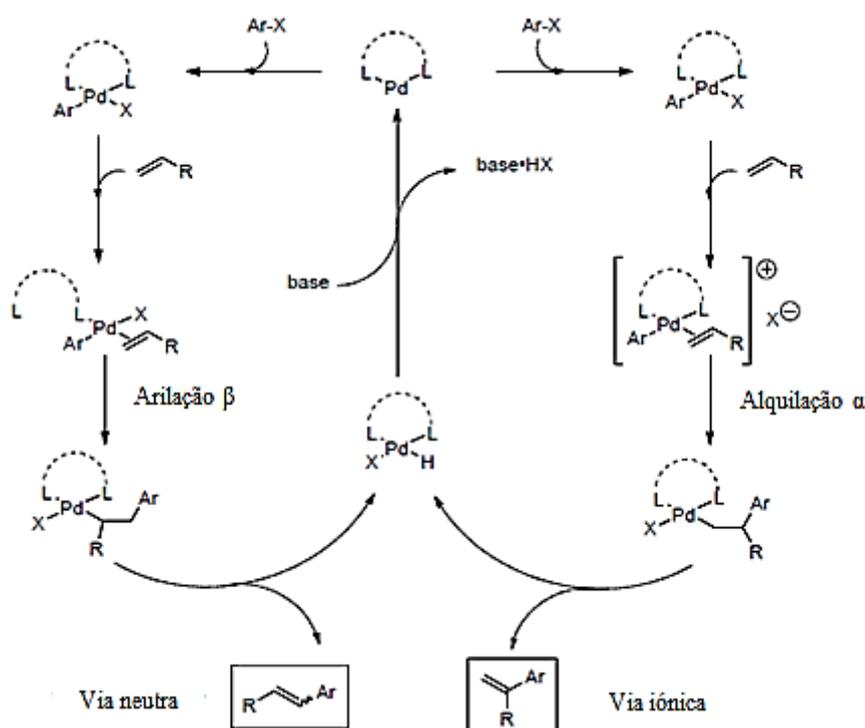
Estudos posteriores comprovaram que a acidez da posição  $\alpha$  dos sais de imidazólio depende, não só da estrutura da quantidade heterocíclica, mas também, da natureza do “parceiro” aniónico. Estes estudos demonstraram que aniões mais básicos (como halogenetos) resultam em sais de imidazólio, os quais são alvos de uma desprotonação fácil, mesmo na ausência de base (gerando assim carbenos), enquanto os aniões de fraca coordenação (como aniões de tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato) resultam em sais que necessitam da presença de bases externas fortes para desprotonação. Como consequência, é possível concluir que os halogenetos de imidazólio, ou líquidos iónicos à base de imidazólio contendo aniões de coordenação (básicos), dão origem a complexos de carbeno de paládio, que são estabilizados pelos mesmos aniões.<sup>40-42</sup>

Ademais, os líquidos iónicos são adequados para catálise em sistemas multifásicos para imobilizar o catalisador e facilitar a separação da fase orgânica contendo o produto, como referido anteriormente. Uma desvantagem da sua utilização, em reações de acoplamento catalisadas por paládio, é o facto dos sais formados estequiometricamente como subprodutos da

reação de acoplamento permanecerem na camada de líquido iônico. Este problema pode, no entanto, ser superado utilizando “sistemas de solventes comutáveis”, em especial misturas amina/álcool, as quais podem ser reversivelmente convertidas em líquidos iônicos conduzindo a reação sob atmosfera de dióxido de carbono, onde o CO<sub>2</sub> forma um carbonato orgânico, ou sob atmosfera de azoto/árgon, onde o carbonato orgânico é convertido num álcool por extrusão do CO<sub>2</sub>. Desta forma, o produto orgânico é primeiramente separado da camada polar de líquido iônico (sob CO<sub>2</sub>) e de seguida os subprodutos podem ser consecutivamente separados por precipitação do sal na solução, convertendo, assim, o líquido iônico num solvente orgânico menos polar.<sup>58-63</sup>

### I.2.1.2 – Líquidos iônicos e regioselectividade em reações de Heck

Considera-se que a regioselectividade da reação de Heck é afetada pelas duas vias: iónica e neutra.<sup>36</sup>



Esquema 1 – Vias propostas para a reação de Heck, neutra e iônica.<sup>34</sup>

Como representado no Esquema 1, a via neutra é mais sensível a fatores estereoquímicos do que eletrónicos e conduz principalmente à formação de alcenos lineares ou produtos β, enquanto que a via iônica, por sua vez, depende de fatores eletrónicos e apresenta rendimentos dominantes para produtos ramificados ou produtos α. A via neutra é caracterizada por dissociação de um dos ligandos (L), enquanto a via iônica gera um local de coordenação vazio através da dissociação do pseudo anião halogeneto. Como consequência, com ligandos

monodentados e halogenetos de alquilo a via neutra, devido à fácil dissociação do ligando em comparação com a ligação relativamente forte Pd-X, deve predominar. Contrariamente, o percurso iónico é preferido quando se utilizam aniões de baixa coordenação, especialmente na presença de ligandos quelantes bidentados.

Em reações que envolvem olefinas deficientes em eletrões, sob condições "normais" de Heck, e que implicam a utilização de fosfinas monodentadas e halogenetos de vinilo/alquilo, os produtos resultam, geralmente, da aquilação/vinilação ocorrente na posição terminal  $\beta$  através da via neutra<sup>43,35</sup>. Por outro lado, em condições reacionais semelhantes, a regioselectividade observada quando olefinas ricas em eletrões reagem com halogenetos pode ser baixa, obtendo-se uma mistura de produtos.

Em contraste, a promoção da via iónica utilizando ligandos bidentados e pseudo-halogenetos, tais como triflatos, tosilatos ou mesilatos, como contraíões lábeis, gera um complexo de paládio catiónico bastante reativo e resulta numa eficiente alquilação/vinilação  $\alpha$  regioselectiva de olefinas ricas em eletrões.

Porém, problemas como fraca disponibilidade, custo elevado e "responsabilidade" térmica<sup>43</sup> limitam o uso desta última abordagem, e halogenetos de alquilo/vinilo são, então, usados na presença de um eliminador de halogenetos, como sais de prata ou de tálio. No entanto, o custo de prata e a toxicidade do tálio impedem a sua utilização em larga escala.

Assim, por forma a superar estes problemas, recorreu-se à utilização de líquidos iónicos à base de imidazólio, juntamente com o pré-catalisador de 1,3-bis (difenílfosfina)propanopaládio(II), para alquilações de olefinas ricas em eletrões, altamente regioselectivas. Supõe-se que a via iónica pode ser promovida pela utilização de líquidos iónicos, como solventes, produzindo então, como referido anteriormente, olefinas ramificadas, sem captadores de halogeneto.<sup>39</sup>

## I.2.2 – Reação de Sonogashira

A reação de Sonogashira consiste no acoplamento de halogenetos de alquilo/vinilo com acetilenos terminais, catalisada por metais de transição (*vide* figura 12). Esta é uma das reações mais importantes realizadas em síntese orgânica sendo, frequentemente, aplicada na síntese de produtos naturais, moléculas biologicamente ativas, estruturas nano, dendrímeros e polímeros conjugados.<sup>28,44</sup>

A reação original de Sonogashira realiza-se geralmente na presença de iodeto de cobre(I) (utilizado como cocatalisador) em solventes orgânicos, os quais têm a desvantagem de promover desperdício e não serem ambientalmente aceitáveis.<sup>45</sup> No entanto, a adição deste cocatalisador, apesar de benéfica, pois promove o aumento da reatividade do sistema, proporciona também algumas dificuldades, sendo a principal, a eliminação do oxigénio presente, cujo objetivo é bloquear a formação indesejada de acoplamento homo de alcinos.

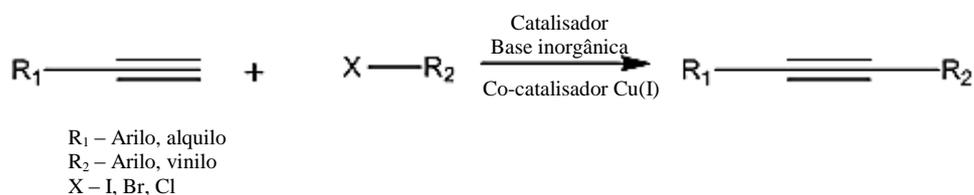


Figura 12 - Reação de Sonogashira.

Por forma a ultrapassar este obstáculo, a solução encontrada consistiu em eliminar o cobre adicionado, gerando desta forma as denominadas reações de Sonogashira “sem cobre”.

O mecanismo exato da reação de Sonogashira catalisada por paládio/cobre, não é ainda totalmente compreendido,<sup>44,46,47</sup> dada à dificuldade que existe em analisar a ação combinada dos dois catalisadores metálicos. No entanto, supõe-se que apresentem dois ciclos catalíticos independentes (*vide* figura 13).<sup>47</sup>

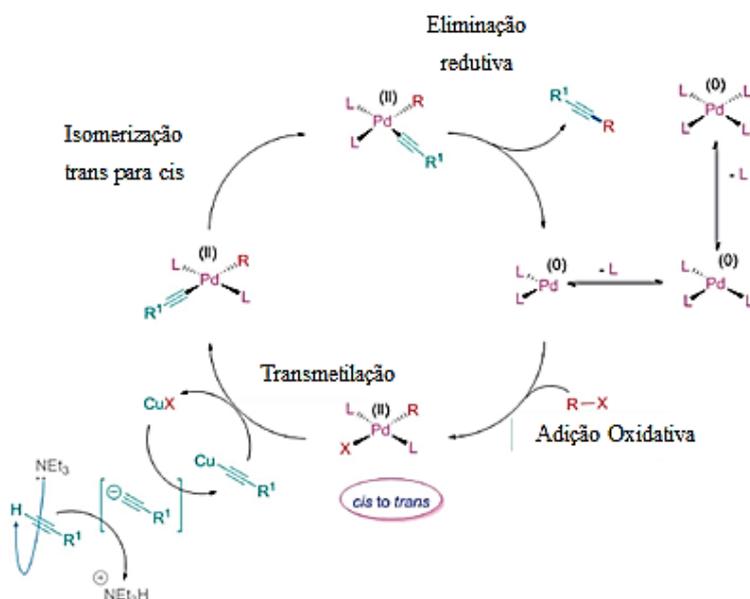


Figura 13 - Ciclo catalítico para a reação de Sonogashira co-catalizada com cobre.<sup>78</sup>

O ciclo referente ao “ciclo de paládio” é um ciclo clássico de acoplamento cruzado carbono-carbono e tem início nas espécies ativas de  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ , as quais que podem ser de natureza coloidal e/ou espécies estabilizadas pelos ligandos presentes, incluindo moléculas da base e/ou solvente.

Após a formação da espécie ativa, o primeiro passo do ciclo catalítico consiste na adição oxidativa do halogeneto de alquilo/vinilo, o qual é considerado o passo determinante nesta reação de acoplamento.<sup>48,49,50</sup>

O passo seguinte é referente à isomerização do complexo *cis*- $[\text{PdL}_2\text{RX}]$  em complexo *trans*- $[\text{PdL}_2\text{RX}]$ . Este passo é normalmente muito rápido, considerando-se, desta forma, o complexo *trans* como o ponto de partida do passo da desprotonação. Seguidamente ocorre a ligação do ciclo de cobre ao ciclo catalisado por paládio.

Analisando de uma forma mais cuidadosa e detalhada o ciclo catalítico, constata-se que o alcino terminal não é o nucleófilo direto no ciclo catalisado por paládio. Supõe-se que neste ciclo o nucleófilo seja o acetileto de cobre, o qual é, também, a espécie catalítica do ciclo catalisado por cobre.

Assim, a transmetalção do acetileto de cobre formado no ciclo catalisado por cobre gera um complexo de paládio, obtendo-se então, a partir do mesmo, o alcino final acoplado, após isomerização *trans-cis*, eliminação reductiva e posterior regeneração do catalisador.<sup>51-53</sup>

### **I.2.2.1 – Reação de Sonogashira com líquidos iônicos**

Tipicamente a reação de Sonogashira é realizada usando solventes orgânicos, como por exemplo, tolueno, THF e DMF, e necessita de uma grande quantidade de base para capturar o HX produzido na reação.<sup>47</sup> A crescente busca por um processo de baixo custo e benéfico para o ambiente, tem levado ao desenvolvimento de sistemas catalíticos recicláveis, nos quais os líquidos iônicos têm desempenhado um papel importante, sendo reconhecidos como solventes alternativos aos referidos anteriormente.

O uso de líquidos iônicos na reação de acoplamento de Sonogashira apresenta uma grande vantagem em termos de reciclagem de catalisador, uma vez que, através de uma simples extração, utilizando um solvente orgânico convencional, podem-se separar os catalisadores metálicos, dissolvidos no líquido iônico, dos produtos orgânicos.<sup>54-57</sup>

Os líquidos iônicos atuam como agentes estabilizantes para as nanopartículas de metal monodispersas, prevenindo, desta forma, a sua aglomeração. Além disso, os líquidos iônicos formam também uma camada protetora que previne a oxidação da superfície metálica.

### I.3 – Oxidação de álcoois

A oxidação catalítica de álcoois com vista na obtenção dos respetivos aldeídos ou cetonas constitui uma importante parte na área na investigação química, sendo uma das principais transformações em química orgânica, visto que promove a produção de compostos de valor acrescentado<sup>64</sup> (*vide* figura 14).

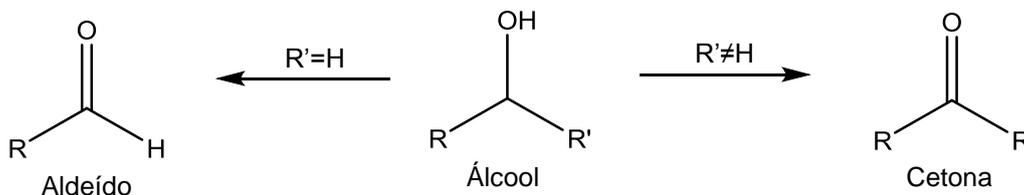


Figura 14 - Oxidação do álcool com obtenção do respectivo produto.

#### I.3.1 – Oxidação do 1-feniletanol

As cetonas são consideradas importantes pois são constituintes base de produção de polímeros, fármacos, agroquímicos e fragrâncias, deste modo, estudos relacionados com a sua síntese têm tido por base a eliminação de substâncias perigosas/ tóxicas e redução de resíduos de metais pesados.<sup>65</sup>

A oxidação de álcoois são reações eficientes e seletivas, no entanto, apresentam alguns inconvenientes, como por exemplo, o uso de catalisadores caros, longos tempos de reação, o uso de solventes e oxidantes tóxicos, baixa variedade de substratos, entre outros.<sup>66</sup>

Existe a necessidade de se desenvolverem sistemas catalíticos que usem metais de transição baratos bem como a utilização de oxidantes ecológicos. Deste modo, neste trabalho final de mestrado, desenvolveram-se estudos da oxidação do 1-feniletanol, utilizando um ionanofluido de ferro e TBHP como oxidante (*vide* figura 15).

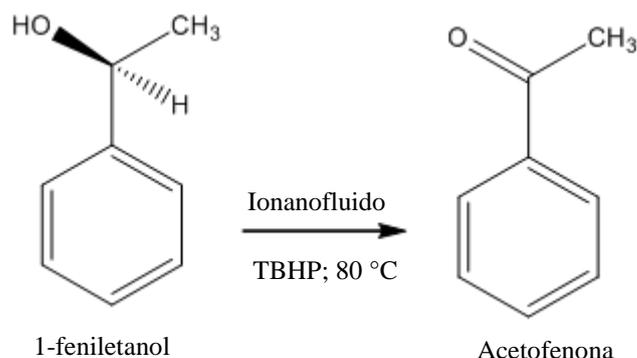
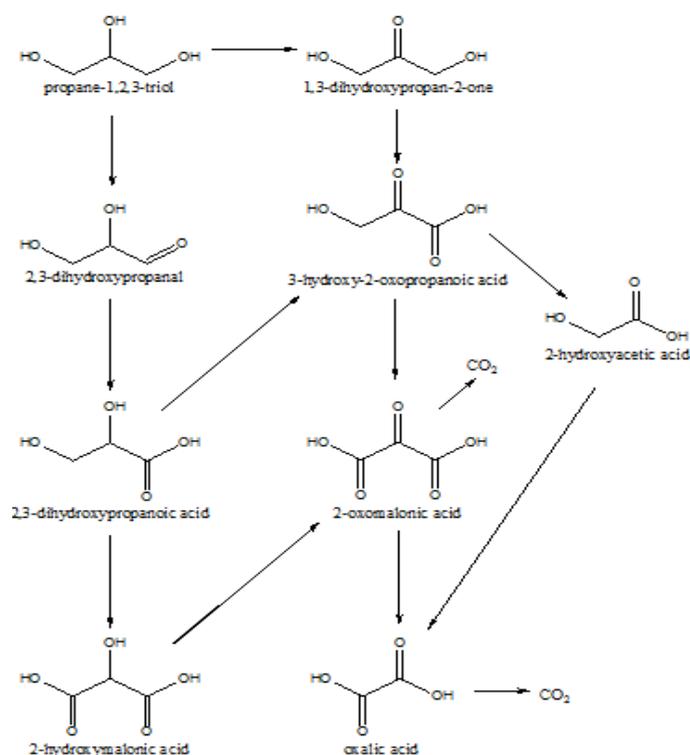


Figura 15 - Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona.

### I.3.2 – Oxidação do glicerol

Nos dias de hoje o glicerol apresenta-se como uma abundante matéria-prima, bio-renovável, proveniente da produção do biodiesel, o que faz com que o estudo sobre a sua oxidação seletiva seja de elevado interesse (*vide* figura 16). No entanto, é difícil realizar transformações limpas e seletivas do glicerol, devido a diversos fatores como a fácil oxidação consecutiva dos produtos primários formados, a reatividade competitiva existente entre os três átomos de carbono da molécula e a fácil degradação oxidativa do glicerol obtendo-se produtos como formaldeído, ácido fórmico e dióxido de carbono.<sup>67-70</sup>



**Figura 16** - Possíveis vias de oxidação do glicerol e respectivos produtos.

Existem já desenvolvidos alguns sistemas catalíticos heterogêneos, geralmente baseados em catalisadores metálicos (Au, Pd ou Pt) suportados, para a oxidação catalítica do glicerol. No entanto, no que se refere à oxidação homogênea do glicerol através do uso de peróxidos (considerados oxidantes *green*), esta ainda se encontra bastante subdesenvolvida.<sup>71,72</sup>

Neste trabalho final de mestrado, realizaram-se diferentes estudos de oxidação homogênea do glicerol, utilizando como catalisador o escorpionato de ferro(II) [FeCl<sub>2</sub>{HC(pz)<sub>3</sub>}], diferentes tipos de oxidantes como por exemplo TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à temperatura ambiente, como será discutido, posteriormente, no capítulo Resultados e Discussão.

## **II – RESULTADOS E DISCUSSÃO**



## II.1 – Síntese de nanofluidos – Estudo de estabilidade

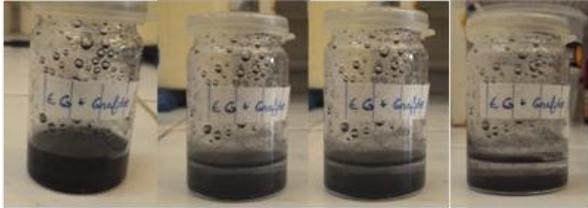
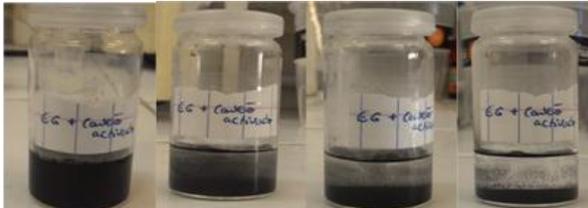
A síntese dos nanofluidos deste trabalho foi realizada segundo a metodologia *two step*, em que uma pequena percentagem (1%, em massa) de nanomaterial é misturada com o fluido base (99%, em massa), de modo a obter uma mistura estável. Todas as sínteses de nanofluidos foram realizadas à temperatura ambiente e ao ar. Os testes de estabilidade foram realizados de modo a seleccionar o nanofluido que apresentava maior estabilidade em função do tempo, para assim, ser avaliado como possível substituto do fluido de transporte, em processos de transferência de calor.

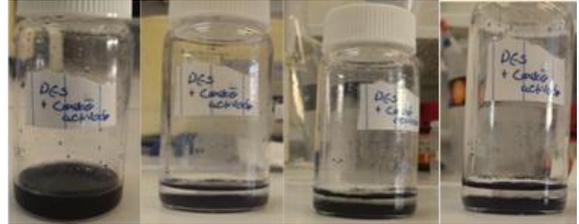
O estudo catalítico do nanofluido seleccionado é de importância vital para melhor entender o que acontece com as espécies metálicas presentes. Testes de SEM e TEM complementam a observação experimental, para verificar se o nanomaterial existe após a mistura.

### II.1.1 – Nanofluidos não magnéticos

Os estudos de estabilidade dos nanofluidos não magnéticos sintetizados, constituídos por 99 % de fluido base e 1 % de diferentes nanomateriais (em massa), são apresentados na tabela seguinte. Não houve a adição de surfactante.

**Tabela 2** - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de nanofluidos ao longo do tempo.

Mistura	Estabilidade			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
<p><b>Etilenoglicol com nanografite</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases
<p><b>Etilenoglicol com carvão activado</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases
<p><b>Etilenoglicol com óxido de titânio</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases

<p style="text-align: center;"><b>DES com nanografite</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases
<p style="text-align: center;"><b>DES com carvão activado</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases
<p style="text-align: center;"><b>DES com óxido de titânio</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases

### II.1.2 – Nanofluidos magnéticos

Realizaram-se estudos de estabilidade dos nanofluidos magnéticos, constituídos por 99 % de fluido base e 1 % de diferentes nanomateriais (em massa). A estabilidade é apresentada na tabela 3. Foi adicionado surfactante (detergente da loiça).

**Tabela 3** - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de nanofluidos ao longo do tempo.

Mistura	Estabilidade			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
<p style="text-align: center;"><b>Etilenoglicol com pigmento magnético</b></p> 	Estável	2 fases	2 fases	2 fases
<p style="text-align: center;"><b>DES com pigmento magnético</b></p> 	Estável	Estável	2 fases	2 fases

Óleo vegetal com $\text{Fe}_3\text{O}_4$			
	Estável	Estável	2 fases
			2 fases

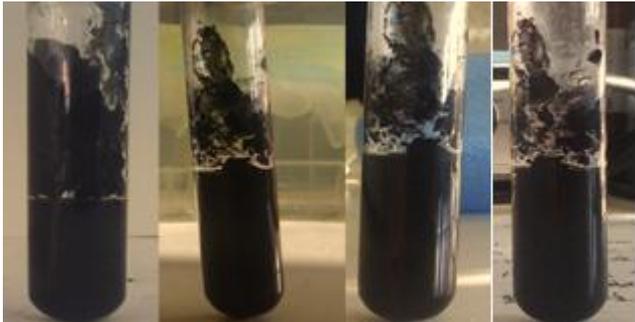
### II.1.3 – Outras misturas

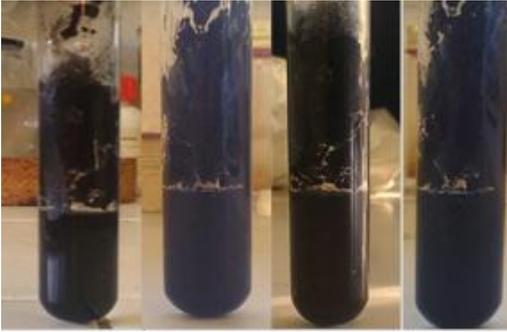
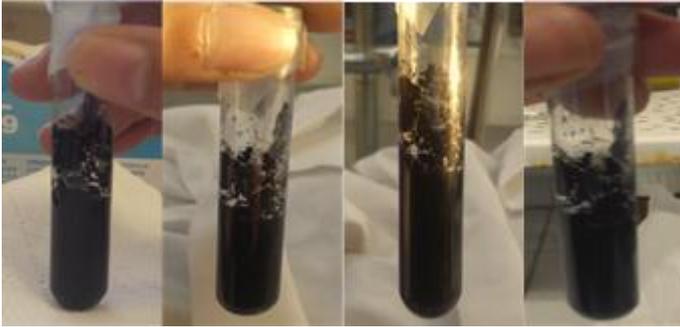
Realizaram-se estudos de estabilidade com os solventes descritos previamente (pontos II.1.1 e II.1.2 da tese), constituído por 99 % de fluido base e 1 % de diferentes óxidos metálicos ou nanomateriais de carbono (em massa), cuja estabilidade é inferior a 48 h. Assim foram testados óxido de cobre(II) (tamanho da partícula = 50 nm), óxido de ferro(II) e  $[\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz}_3)\}]$ .

### II.1.4 – Ionanofluidos

Para os ionanofluidos, constituídos por 99 % de líquido iónico e 1 % de diferentes óxidos metálicos ou nanomateriais de carbono (em massa), também foram realizados estudos de estabilidade que se apresentam na tabela seguinte. Não foi adicionado surfactante.

**Tabela 4** - Estudo de estabilidade de diferentes tipos de ionanofluidos ao longo do tempo.

Mistura	Estabilidade			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
<p><b>Líquido iónico (<math>[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}</math>) com óxido de cobre</b></p> 	Estável	Estável	Estável	Estável
<p><b>Líquido iónico (<math>[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}</math>) com <math>[\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz}_3)\}]</math></b></p> 	Estável	Estável	Estável	Estável
<p><b>Líquido iónico (<math>[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}</math>) com pigmento magnético</b></p> 	Estável	Estável	Estável	Estável

<p><b>Líquido iônico ([C<sub>4</sub>mim]Br) com nanotubos de carbono com paredes múltiplas</b></p> 	Estável	Estável	Estável	Estável
<p><b>Líquido iônico (C<sub>4</sub>mim Br) com nanografite</b></p> 	Estável	Estável	Estável	Estável

Com base no estudo de estabilidade, acima demonstrado pelas figuras presentes nas tabelas 2-4, pode-se constatar que os nanofluidos que contêm líquidos iônicos, como fluido base (ionanofluidos), não sofrem deposição/aglomeração das nanopartículas comparativamente com aqueles que utilizam outros tipos de fluidos base, como sendo o caso do etilenoglicol e óleo vegetal, entre outros.

Conclui-se, desta forma, que os ionanofluidos apresentam maior estabilidade relativamente aos restantes nanofluidos sintetizados. Este tipo de fluidos base apresenta ainda outros tipos de vantagens na síntese de nanofluidos pois são fáceis de misturar com as nanopartículas e são considerados fluidos base *green*.

Esta característica torna desnecessário o uso de surfactantes, controlando o pH do nanofluido em questão. A preparação destes nanofluidos também pode ser realizada por ultrasons.<sup>21a,c</sup>

## II.2 – Métodos de caracterização

Foi necessário caracterizar os nanofluidos, anteriormente referidos, por forma a melhor compreender as suas propriedades, dado que, muitos destes, foram sintetizados pela primeira vez *in situ* nas reacções catalíticas anteriormente mencionadas.

Para tal caracterização utilizaram-se técnicas como análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, electroquímica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, SEM, TEM e EDS.

De notar que apenas serão apresentados alguns exemplos de caracterização.

### II.2.1 – Análise termogravimétrica

Seguidamente apresenta-se, a título exemplificativo, os resultados das análises termogravimétricas realizadas para dois ionanofluidos formados *in situ*.

#### II.2.1.1 – Análise termogravimétrica do ionanofluido [C<sub>4</sub>mim]Br + JK1043A, formado *in situ*

A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do ionanofluido, num intervalo de temperaturas desejado, observando-se as alterações existentes na massa.

A percentagem em peso foi medida desde os 30 °C até aos 200 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C por minuto.

Com base na figura 17 verifica-se que não existe uma alteração significativa da percentagem de peso em função da temperatura, ou seja a alteração no declive não é elevada, o que nos permite concluir que o ionanofluido 1 é termicamente estável na gama de temperaturas seleccionadas visto que não existe uma elevada perda de massa do composto.

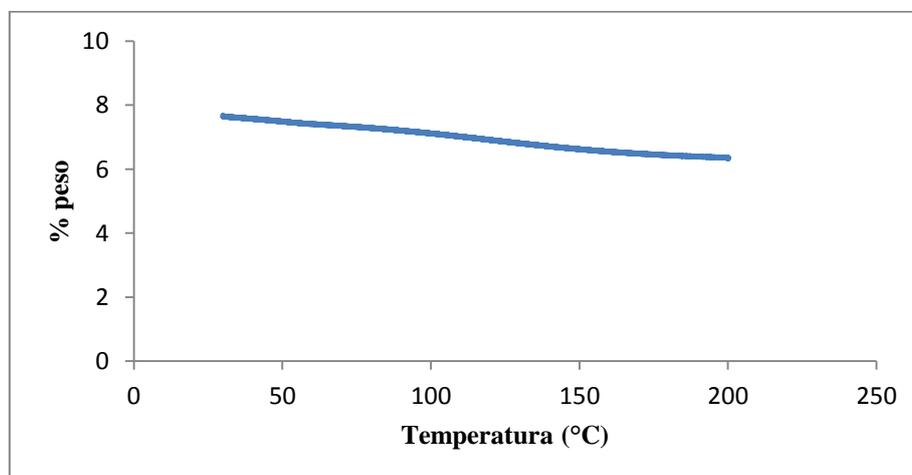
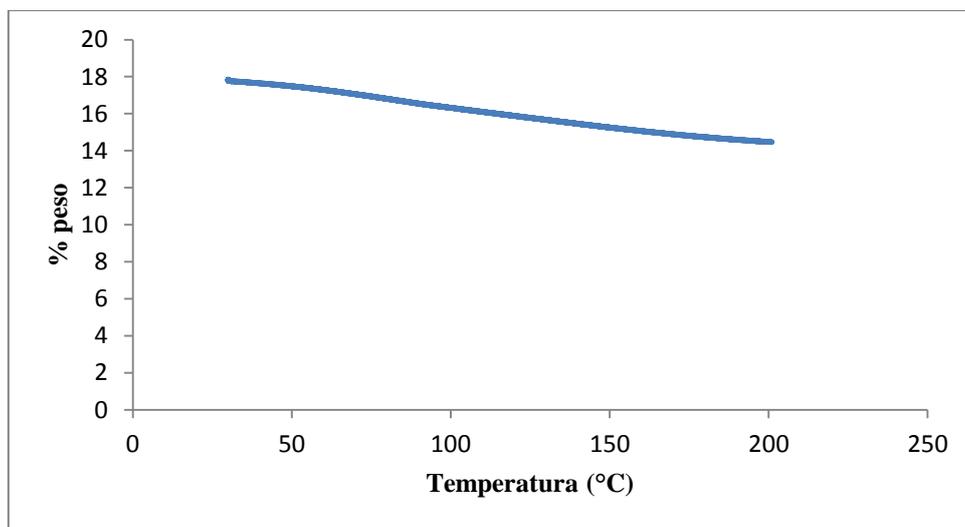


Figura 17 - % Peso versus Temperatura (°C) para o ionanofluido [C<sub>4</sub>mim]Br + JK1043A.

### II.2.1.2 – Análise termogravimétrica do ionanofluido [C<sub>4</sub>mim]Br + JK1050 formado *in situ*

Semelhante ao caso anterior, mediu-se a percentagem em peso desde os 30 °C até aos 200 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C por minuto.

Através da figura 18 verifica-se que existe uma alteração da percentagem de peso em função da temperatura mais acentuada que no caso anterior, o que nos permite concluir que o ionanofluido é termicamente menos estável na gama de temperaturas seleccionadas, comparativamente ao ionanofluido, visto que existe uma maior perda de massa do composto.

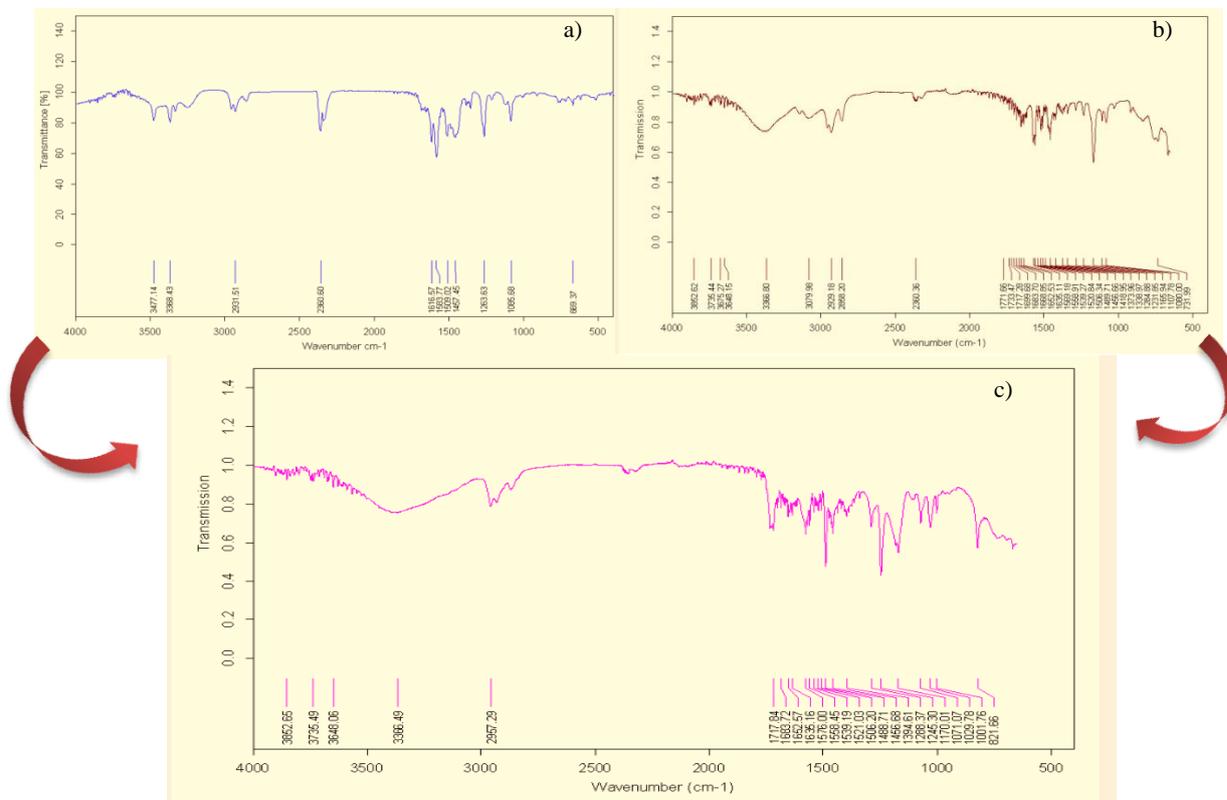


**Figura 18** - % Peso *versus* Temperatura (°C) para o ionanofluido C<sub>4</sub>mim]Br + JK1043A.

É de realçar que a estabilidade destes ionanofluidos é elevada, já que em intervalo de 150 °C, houve no máximo, 2 % de perda de massa. Também indica que este fluido não absorve grandes quantidades de água, visto não ter perdas relevantes junto dos 100 °C.

## II.2.2 – Espectroscopia de radiação infravermelha

### II.2.2.1 – Espectro de radiação infravermelha do ionanofluido ( $[C_4mim]Br + JK1043A$ ), formado *in situ*

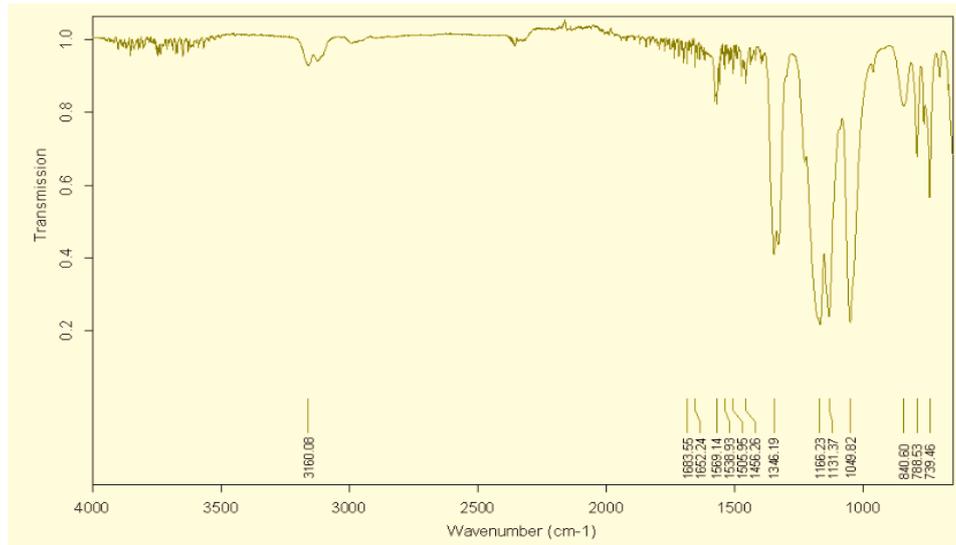


**Figura 19** - a) Espectro de radiação infravermelha correspondente ao complexo de cobre (JK1043A), b) Espectro de radiação infravermelha do líquido iônico  $[C_4mim]Br$ , c) Espectro do ionanofluido  $[C_4mim]Br + JK1043A$  formado *in situ*.

As bandas para o  $[C_4mim]Br$  (a) apresenta as bandas característicos a  $\nu/cm^{-1}$  3368 Br, 2931 (s, ligação C-H alifática), 1616 (w, C=C), 1584(s, distorção simétrica do anel), 1457(s, distorção simétrica do anel), 1263 (m, CH<sub>3</sub> vibração), 1085 (s, C-N vibração). Para o complexo de cobre (JK1043A) (b) as bandas selecionados são: 3466(s), 3364(s), 3336(m) (N-H); 2980(m) (C-H); 1589(s) (C=N); 137(3m), 1338(m), 1284(s) (C-O); 1231(m), 1080(s) (C-N). O ionanofluidos (c) apresenta as mesmas bandas característicos.

### II.2.2.2 – Espectro de radiação infravermelha do ionanofluido ( $[C_4mim]Br + [NiCl_2\{HC(pz)_3\}]$ ), formado *in situ*

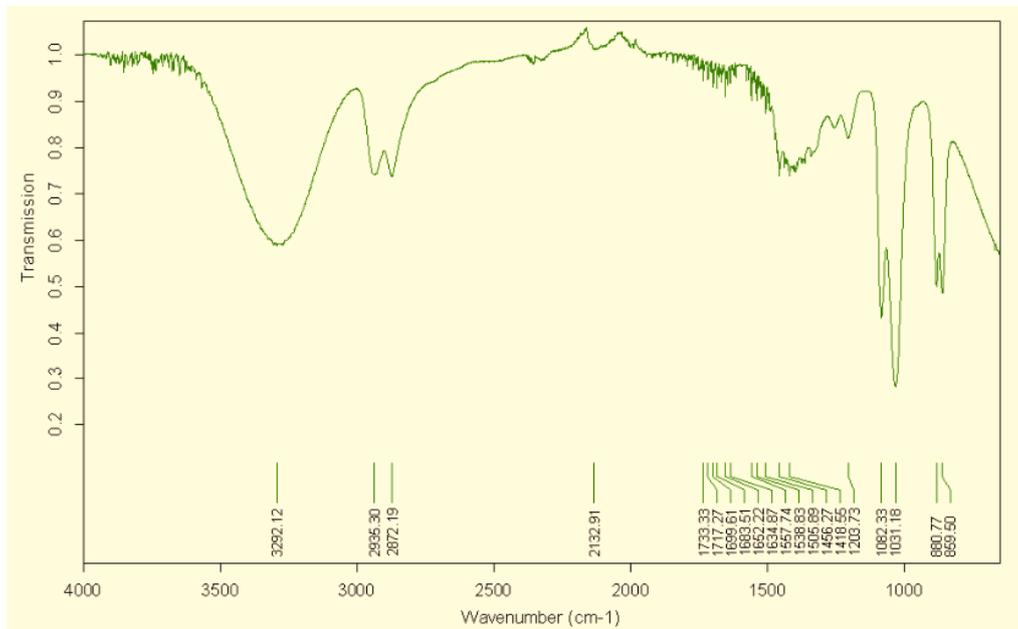
Como referido no ponto II.2.2.1, as bandas referentes ao líquidos iónico encontram-se representados neste espectro bem como as bandas característicos do escorpiânico de níquel(II),  $[NiCl_2\{HC(pz)_3\}]$ , nomeadamente do seu ligando pirazolilo. As bandas entre  $1635-1520\ cm^{-1}$  são características deste ligando.



**Figura 20** - Espectro do ionanofluido formado *in situ*.

### II.2.2.3 – Espectro de radiação infravermelha do nanofluido (Etilenoglicol + óxido de titânio), sintetizado

As bandas deste nanofluido foram comparadas com as publicadas e verificou-se a presença das bandas principais de ambos os constituintes.

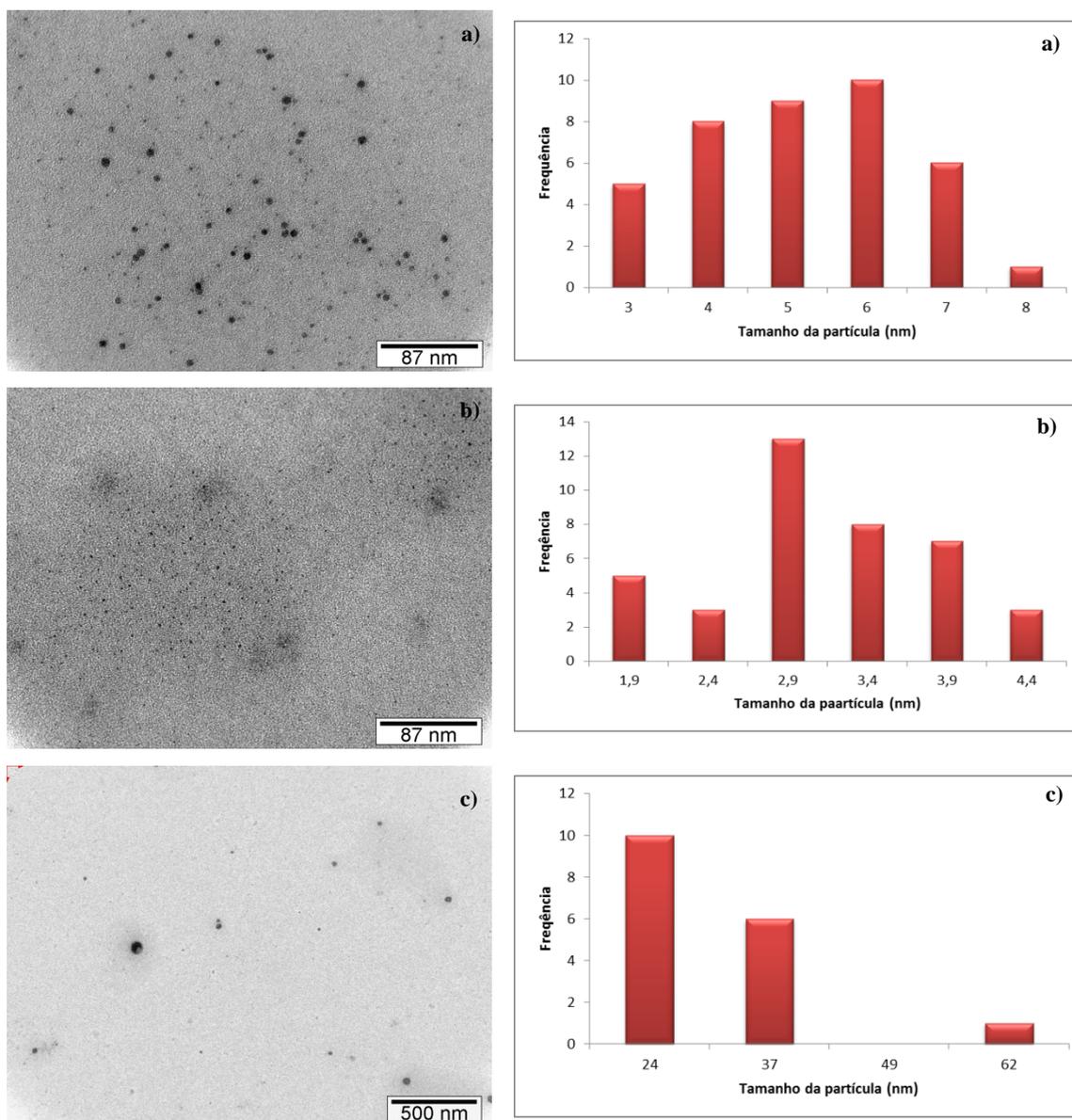


**Figura 21** - Espectro de infravermelhos do nanofluido (etilenoglicol + óxido de titânio)

## II.2.3 – Métodos Microscópicos

### II.2.3.1 – Microscopia electrónica de transmissão, TEM

Utilizou-se a técnica TEM com o objectivo de determinar o tamanho das nanopartículas que constituíam os nanofluidos formados. Apresentam-se em seguida três exemplos.



**Figura 22** – Imagens de TEM e respectivos histogramas referentes a) a) complexo de cobre JK1043A em  $[C_4mim]Br$ ; b) complexo de níquel JK1050 em  $[C_4mim]Br$ ; c)  $[NiCl_2\{HC(pz)_3\}]$  em  $[C_4mim]Br$ .

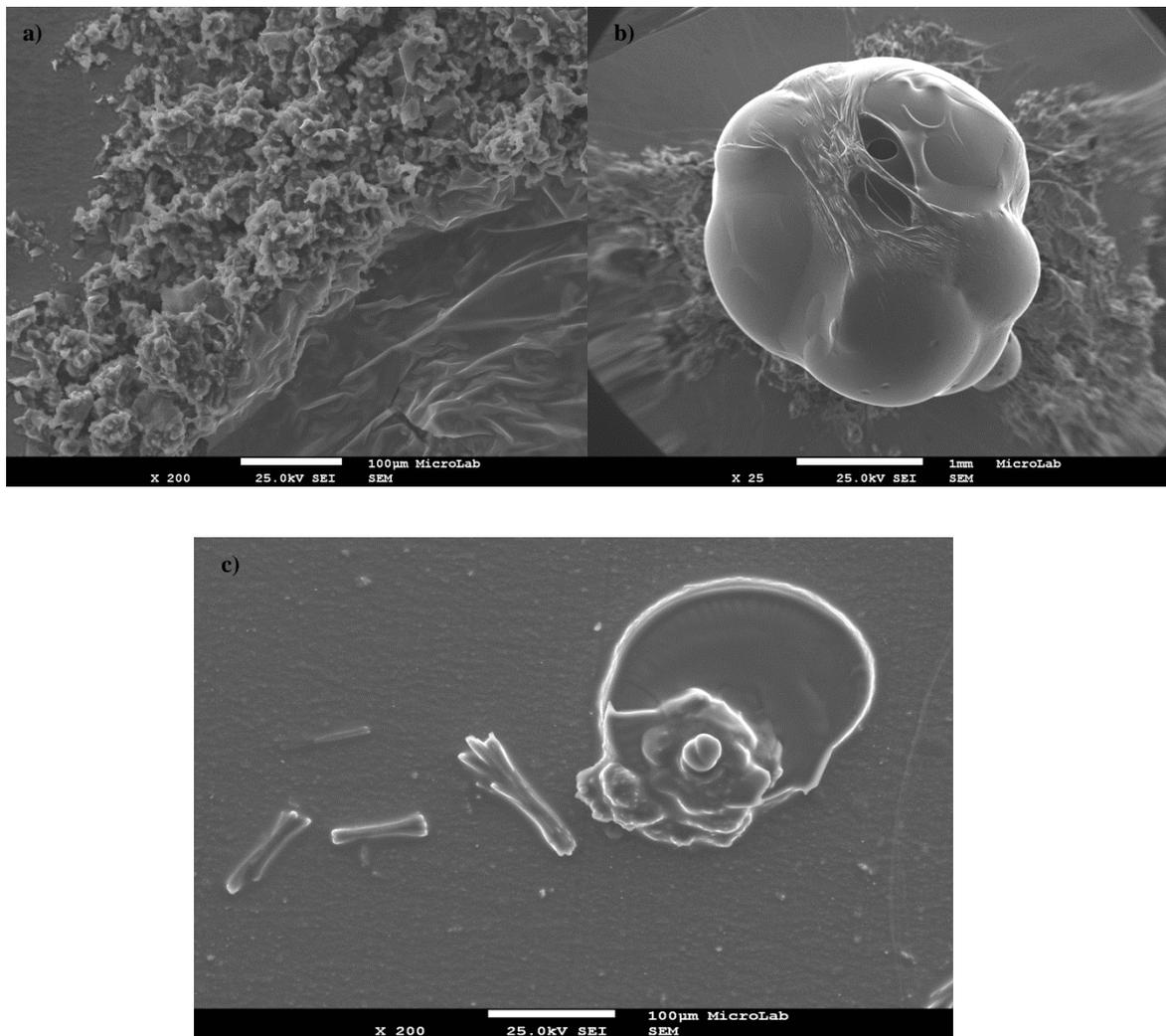
No caso a), referente ao ionanofluido de  $[C_4mim]Br$  com nanopartículas de cobre, verificou-se que estas partículas são esféricas e os seus diâmetros encontram-se a variar entre 2-8 nm.

No caso b), referente ao ionanofluido de  $[C_4mim]Br$  com nanopartículas de níquel, constatou-se que estas, bem como as anteriores, são de dimensão nanométrica, pois apresentam tamanhos entre 1-4 nm, e também são esféricas.

Por fim, no último caso apresentado, o ionanofluido de  $[NiCl_2\{HC(pz)_3\}]$  em  $[C_4mim]Br$ , apresenta também partículas com dimensões nanométricas, com diâmetros a variar entre 11-62 nm, também com forma esférica.

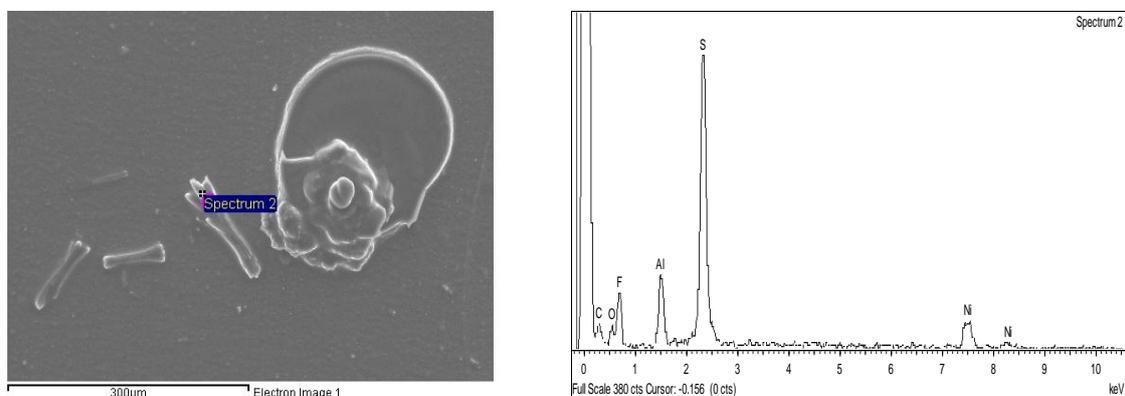
### II.2.3.2 – Microscopia electrónica de varrimento e raio-x de energia dispersiva, SEM e EDS

Através da técnica de microscopia electrónica de varrimento, SEM, consegue-se obter informação sobre a morfologia externa partículas, composição química, orientação dos materiais da amostra, entre outros.



**Figura 23** - Imagens de SEM referentes a: a) complexo de cobre JK1043A em  $[C_4mim]Br$ ; b) ao complexo de níquel JK1050 em  $[C_4mim]Br$ ; c) ao escorpianto de níquel (II),  $[NiCl_2\{HC(pz)_3\}]$ , em  $[C_4mim]Br$ .

Complementou-se a técnica SEM com o uso de EDS, a qual possibilita a obtenção de um espectro com informação sobre a composição da amostra num determinado ponto, confirmando todos os elementos presentes nessa determinada superfície, ou seja, garantindo assim, que estamos na presença da partícula esperada e não de uma impureza (*vide* figura 24).

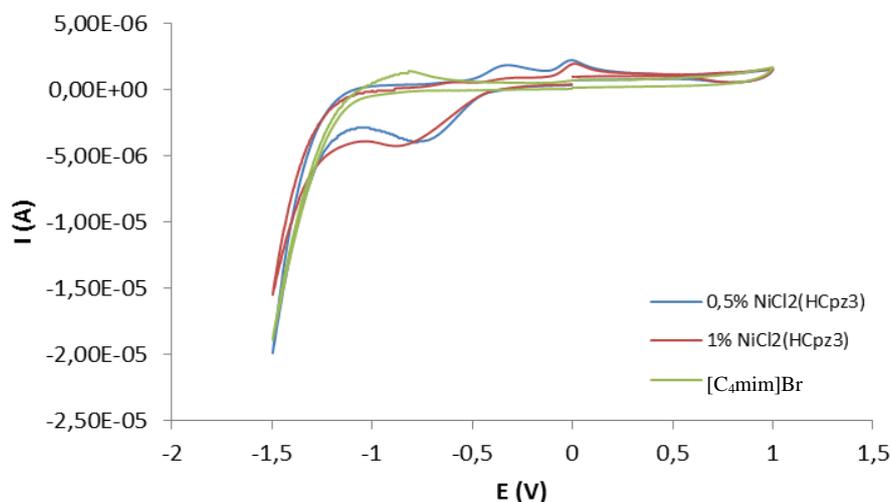


**Figura 24** - Imagens de EDS referente ao  $[\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$  em  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ .

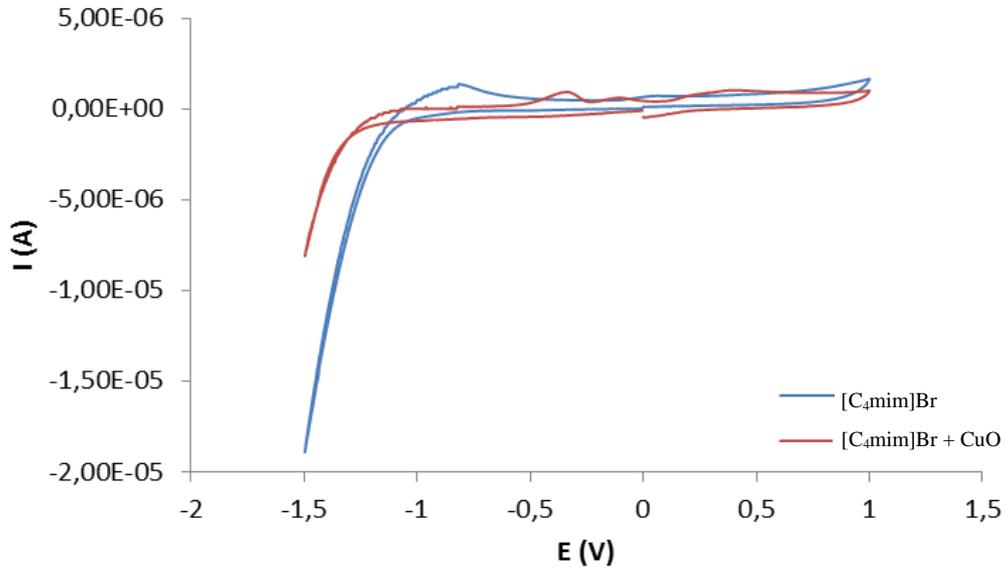
Recorrendo a este método de caracterização, EDS, foi possível verificar que no local analisado, como apresentado pela figura 24, está presente níquel, o que nos permite confirmar que realmente o complexo sintetizado e utilizado na produção do ionanofluido contém níquel.

## II.2.4 – Voltametria Cíclica

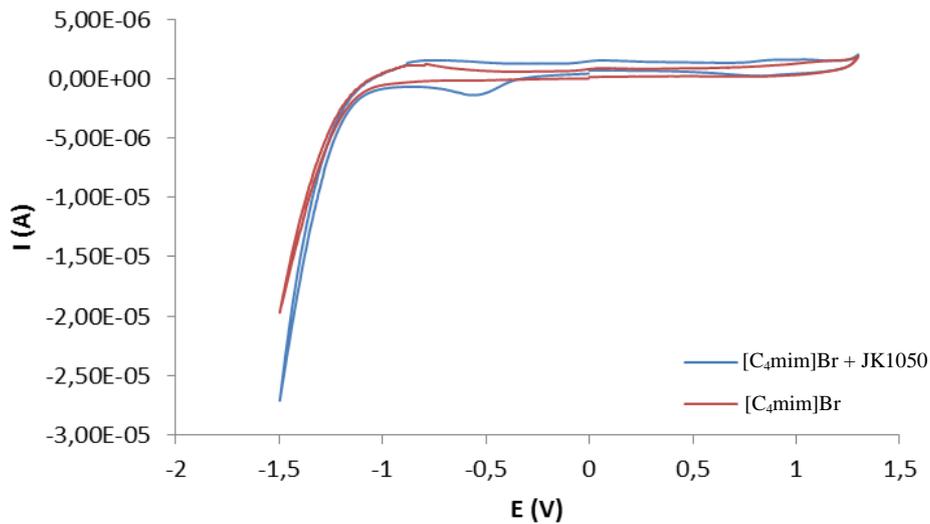
A título de exemplo, apresentam-se os voltamogramas cíclicos de três ionanofluidos, utilizando como fluido de base o líquido iónico  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , traçados com um eléctrodo de platina, em atmosfera de nitrogénio e à temperatura ambiente (*vide* III.1.2.5).



**Figura 25** - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1,3, traçados com um eléctrodo de platina a  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 26** - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1, traçados com um eléctrodo de platina a  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 27** - Voltamogramas cíclicos, iniciados pelo varrimento catódico de -1,5 a 1, traçados com um eléctrodo de platina a  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

Enquanto que a redução do Ni(II) em ambos os ionanofluidos,  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br} + [\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$  e  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br} + \text{JK1050}$ , é bem visível na zona de -0,5 a -1 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , a redução do Cu(II) parece ser dificultada pelo líquido iónico.

Diferentes líquidos iónicos estão a ser testados utilizando o cobre como nanomaterial de modo a verificar se a dificuldade na redução deste metal se deve ao tamanho do catião e/ou anião, bem como se a presença de água afecta a polaridade do LI podendo interferir no processo de redução do cobre. Relativamente a outros metais o mesmo estudo será realizado,

principalmente o efeito da água em LI hidrofílicos, visto terem interesse em aplicações ambientais.

### II.3 – Susceptibilidade magnética – nanofluidos magnéticos

Foram realizadas medições, à temperatura ambiente, de susceptibilidade magnética, de diferentes nanofluidos magnéticos, com base na seguinte equação:

$$x_g = \frac{C_{Ball}l(R - R_0)}{10^9m} \quad c. g. s (cm^3. mol^{-1})$$

Onde:

$C_{Ball} = 1,101$ ;  $l$  = altura (cm);  $m$  = massa (g);  $R$  = Leitura;  $R_0$  = Leitura do tubo vazio.

Os resultados são apresentados na seguinte tabela:

**Tabela 5** - Valores de susceptibilidade magnética correspondentes a cada nanofluido magnético.

Nanofluido magnético	$x_g$ c. g. s ( $cm^3. mol^{-1}$ )
Etilenoglicol com pigmento magnético	$9,45 \times 10^{-6}$
DES com pigmento magnético	$8,74 \times 10^{-6}$
Óleo vegetal com $Fe_3O_4$	$7,09 \times 10^{-5}$

Todos os nanofluidos são paramagnéticos, o que é indicativo da existência de electrões desemparelhados. O valor mais alto foi obtido com o nanofluido de origem vegetal (tabela 5, entrada 3), enquanto que o menor valor de susceptibilidade magnética foi obtido pelo DES com pigmento magnético à base de ferrite (tabela 5, entrada 2). Esta diferença deve-se possivelmente ao facto do DES consistir numa mistura entre o EG e o propanol, cuja susceptibilidade magnética é muito inferior à dos restantes componentes presentes na mistura.

Assim, em termos de aplicações magnéticas o menos indicado é o nanofluido DES com pigmento magnético e o melhor é o nanofluido de origem vegetal.

No contexto de química verde, é mais interessante o facto do nanofluido de origem vegetal ser aquele que apresenta melhores resultados. A possibilidade de ser um possível substituto em processos químicos, na indústria, é um tema a desenvolver.

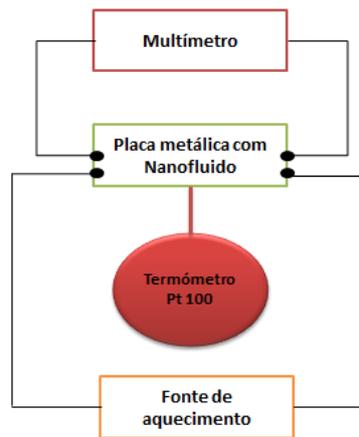
Os valores obtidos pelos nanofluidos presentes na tabela 5, entrada 1 e 2, encontram-se, em termos de valores, em igualdade com metais como o sódio. O melhor nanofluido (entrada 3, tabela 5) possui valores na escala do tungsténio, que é um dos metais mais utilizados em indústria, principalmente em processos catalíticos, pelo que pode ser uma possibilidade, a combinação entre o metal e o nanofluido magnético, a fim de tornar mais fácil a sua recuperação sem perdas de susceptibilidade magnética.

## II.4 – Estudos de energia de nanofluidos

A representação esquemática do protótipo construído durante este trabalho de mestrado encontra-se representada pela figura 28.

A aquisição de resultados foi feita pela medição da resistência obtida num multímetro após a aplicação da energia transmitida pela fonte e a temperatura lida utilizando um termómetro digital acoplado com um sensor Pt 100.

Cada valor obtido resulta de uma média ponderada de pelo menos três ensaios em que o intervalo de confiança é superior a 95 %.



**Figura 28** - Representação esquemática do protótipo construído.

Como referido no ponto I.1.9.1 da introdução, a aquisição de valores de temperatura pode ser um indício da natureza térmica dos nanofluidos e do seu comportamento como fluidos de transferência de calor.

**II.4.1 – Medições de valores de resistência e voltagem dos nanofluidos contendo 1 % de nanomaterial sintetizados (em massa) anteriormente e *in situ*, utilizando o protótipo, previamente construindo, do sensor de temperatura em função da voltagem e resistência, com folha de cobre**

**Tabela 6** - Valores de resistência, voltagem e incrementos para diversos nanofluidos.

Nº Ensaio	Nanofluido	Resistência ( $\Omega$ )	Voltagem (mV)	Incremento
1	-	0,089	0,0013	0
2	[C <sub>4</sub> mim]Br	0,087	0,0017	0,53
3	[C <sub>4</sub> mim]Br + JK1043A	0,086	0,0027	0,2
4	[C <sub>4</sub> mim]Br + [NiCl <sub>2</sub> {HC(pz <sub>3</sub> )}]	0,086	0,0023	0,23
5	[C <sub>4</sub> mim]Br + JK1050	0,088	0,0033	0,3
6	[C <sub>4</sub> mim]Br + CuO	0,087	0,002	0,35
7	[C <sub>4</sub> mim]Br + JK1039	0,087	0,0033	0,29
8	EG + TiO <sub>2</sub>	0,087	0,0033	0,24
9	EG + TiO <sub>2</sub>	0,087	0,0037	0,22
10	DES + grafite	0,087	0,0033	0,68
11	DES + carvão activado	0,088	0,0023	0,61
12	DES + pigmento magnético	0,088	0,002	0,74
13	Óleo vegetal + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,088	0,003	0,77
14	EG + pigmento magnético	0,088	0,003	0,79
15	EG + grafite	0,087	0,0037	0,78
16	EG + carvão activado	0,087	0,003	0,65
17	[C <sub>4</sub> mim]Br + nanotubos de carbono	0,088	0,0027	1,2
18	[C <sub>4</sub> mim]Br + grafite	0,087	0,0033	1
19	[C <sub>4</sub> mim]Br + pigmento magnético	0,087	0,0027	0,9

Nota: A fonte de energia tinha sempre o valor de 1,5V.

O incremento da temperatura é indirectamente uma medição da dissipação de calor originada pela passagem de corrente eléctrica (fornecida pela fonte de energia), pelo sensor com o nanofluido e consequente aquecimento (efeito de Joule).

Desta forma, constatou-se que os nanofluidos que apresentam maior incremento são o [C<sub>4</sub>mim]Br com nanotubos de carbono seguindo-se [C<sub>4</sub>mim]Br com grafite. Por outro lado, aqueles que apresentam valores de incremento mais baixos são o nanofluido [C<sub>4</sub>mim]Br com o complexo JK1043A e EG com TiO<sub>2</sub>.

No caso do nanofluido que apresenta maior incremento, possivelmente este deve-se à natureza do nanomaterial, dado que o líquido iónico por si só não apresenta um elevado incremento. Este resultado era espectável, visto os nanotubos de carbono com paredes múltiplas apresentam uma elevada condutividade térmica.<sup>23a</sup>

No caso do nanofluido [C<sub>4</sub>mim]Br com o complexo JK1043A pode-se concluir que o complexo de cobre(II) é um isolante térmico, diminuindo assim a condutividade de calor. Situação parecida ocorre com a presença do complexo JK1039 (entrada 6, tabela 3) e de EG com TiO<sub>2</sub> (entrada 9).

Observa-se que os nanofluidos formados por nano-óxidos metálicos (CuO, TiO<sub>2</sub>) apresentam sempre valores mais baixos do que os derivados de carbono. Este comportamento é expectável visto que o carbono é o elemento conhecido que apresenta maior condutividade térmica.

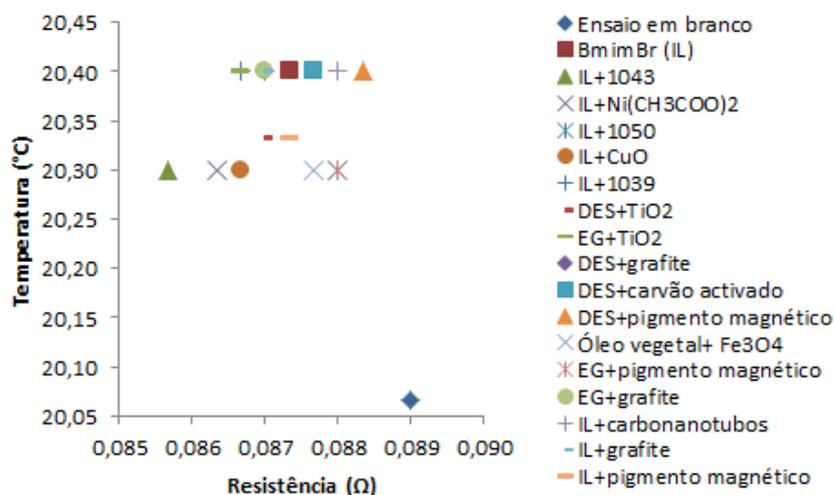


Figura 29 - Temperatura *versus* resistência para diversos nanofluidos.

Com base na figura acima apresentada, temperatura *versus* resistência, verifica-se que os maiores valores de temperatura se prendem com os nanofluidos que contêm líquidos iónicos.

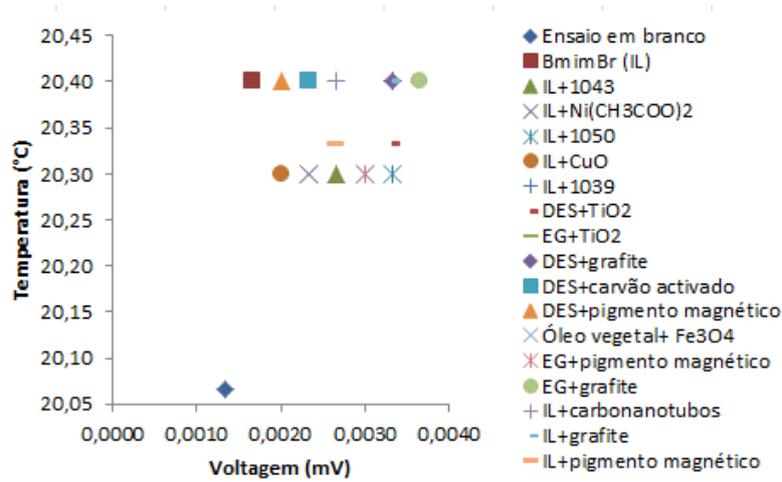


Figura 30 - Temperatura *versus* voltagem para diversos nanofluidos.

Observando a figura 30, temperatura *versus* voltagem, verificou-se que em termos de voltagem existe uma distribuição entre o líquido iônico como fluido base e o DES como fluido base.

Como foi referido anteriormente, o cálculo da área de transferência de calor é estimado a partir do cálculo dos coeficientes de transferência de calor interno, externo e global. Para poder posteriormente verificar a influência da variação das propriedades termofísicas é necessário calcular uma área de transferência de calor de referência,  $A_{0,ref}$ . Para o efeito são considerados os valores das propriedades termofísicas bem como os parâmetros de fluxo presentes na introdução (secção 1.1.9.1).

Utilizando as equações 2 a 8, excepto a equação 5, obteve-se o valor de  $A_{0,ref} = 1269,29$  m<sup>2</sup>. Este valor é uma ordem de grandeza acima dos valores até agora calculados,<sup>21d</sup> pelo que é uma possibilidade aliciante como fluido de transferência.

## II.5 – Aplicações catalíticas

### II.5.1 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono de Heck utilizando nanofluidos de variados metais preparados *in situ*

As reacções de acoplamento C-C de Heck foram realizadas a 130 °C, utilizando diferentes métodos de aquecimento, e Et<sub>3</sub>N como base. Os solventes escolhidos foram dois líquidos iónicos ([C<sub>4</sub>mim]Br e [P<sub>6,6,6,14</sub>]Br). A reacção encontra-se esquematizada na figura 31.

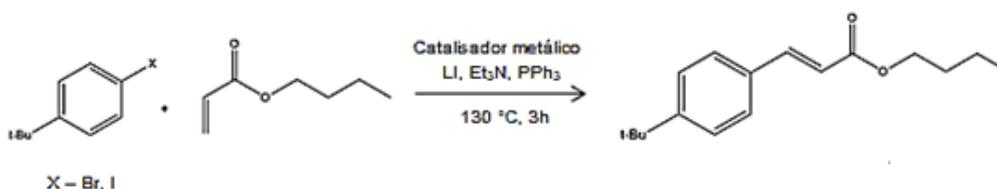


Figura 31 - Esquema reacional do acoplamento C-C de Heck.

Por forma a determinar os produtos da reacção de acoplamento C-C de Heck, realizaram-se os espectros em RMN dos mesmos, sendo assim, possível, calcular os respectivos rendimentos.

Os dois métodos de aquecimento utilizados foram: a) Método por aquecimento convencional e b) Método por irradiação microondas.

#### II. 5.1.1 – Método por aquecimento convencional

Foram testados diferentes catalisadores metálicos, em reacções de Heck a 130 °C, durante 180 minutos, utilizando como solvente da reacção, o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br e diferentes halogenetos como substrato (*vide* tabela 7). Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN (*vide* anexo 1), que a reacção de Heck ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na tabela seguinte (*vide* tabela 7).

**Tabela 7** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

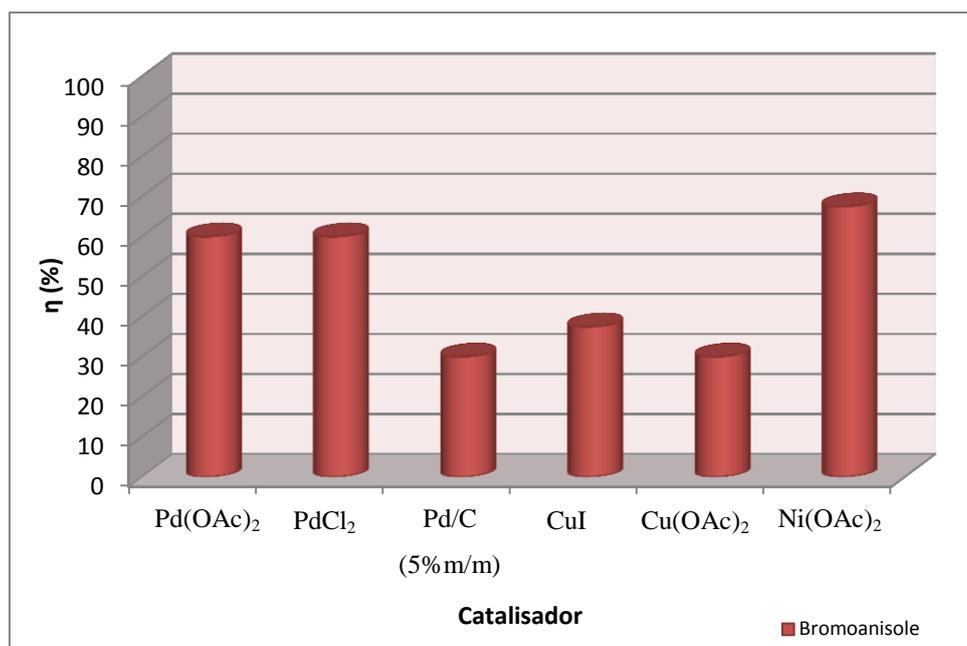
Ensaio	Catalisador	Halogeneto de arilo	$\eta$ (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	4-bromoanisole	60,0	66	91	15	5
2	PdCl <sub>2</sub>		60,0	70	86	15	5
3	Pd/C (5% m/m)		30,0	36	82	8	3
4	CuI		37,5	39	95	9	3
5	Cu(OAc) <sub>2</sub>		30,0	36	82	8	3
6	Ni(OAc) <sub>2</sub>		67,5	70	97	17	6

<sup>a)</sup> Catalisador metálico (0,04 mmol), base (208  $\mu$ L), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357  $\mu$ L), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

Constatou-se através da figura 33, que a 130 °C durante 180 minutos de reacção recorrendo a aquecimento convencional, se obteve o produto desejado da presente reacção quando se utiliza o 4-bromoanisole como halogeneto de arilo.

O rendimento mais elevado, nas condições anteriormente mencionadas, foi obtido utilizando o acetato de níquel como catalisador (tabela 7, entrada 6). A selectividade é elevada em todos os ensaios da tabela 7, sendo que a mais elevada, 97 %, prende-se também com o uso do acetato de níquel.

De acordo com Xu *et al.*, para a presente reacção de acoplamento C-C, utilizando como solvente da reacção o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] e como catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>, através do método de aquecimento convencional, se obteve um rendimento de 0 %, sendo que no nosso caso, com a utilização do [C<sub>4</sub>mim]Br se obteve um rendimento de 60 %, o que nos leva a concluir que o líquido iónico por nós utilizado é melhor neste tipo de reacções. <sup>39</sup>



**Figura 32** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, em [C<sub>4</sub>mim]Br, por aquecimento convencional.

Observou-se através da figura 32, que a 130 °C durante 180 minutos de reacção com aquecimento convencional e utilizando o 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, se obteve o produto desejado da reacção de Heck quando se utiliza o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br.

Realizaram-se também, nas condições experimentais acima mencionadas, reacções de acoplamento C-C de Heck, mas utilizando com líquido iónico o [P<sub>6,6,6,14</sub>]Br, sendo possível observar, através da análise dos respectivos espectros de RMN (anexo 2) que a reacção de Heck não ocorreu. Tal, pode dever-se ao facto de estas reacções serem realizadas em aquecimento convencional, menos eficiente que aquecimento por irradiação microondas e também devida à elevada viscosidade que o [P<sub>6,6,6,14</sub>]Br apresenta, a qual pode impedir o ocorrer da reacção.

#### II. 5.1.1.1 – Método por aquecimento convencional, utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br

Foram testadas reacções de Heck utilizando diferentes tipos de complexos metálicos como catalisadores, a 130 °C, durante 180 minutos, utilizando o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br como solvente da reacção. Através da análise dos respectivos espectros de RMN (anexo 2) verificou-se que a reacção de Heck não ocorreu. Tal, pode dever-se ao facto de estas reacções serem realizadas em aquecimento convencional, menos eficiente que aquecimento por irradiação microondas a qual pode impedir o ocorrer da reacção.

### II. 5.1.2 – Método por irradiação microondas

Foram testadas reacções de Heck utilizando diferentes tipos de catalisadores, com temperaturas a variar entre os 130 e 180 °C, com intervalos de tempo entre os 45 e 180 minutos, utilizando o líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>]Br como solvente da reacção. Constatou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN (anexo 2) que a reacção de Heck não ocorreu. Tal facto leva-nos a concluir que o líquido iónico utilizado não é o indicado neste tipo de reacção catalítica possivelmente devida à sua elevada viscosidade, a qual pode não permite que a reacção ocorra.

Para o caso do [C<sub>4</sub>mim]Br como solvente, os resultados são apresentados na tabela 8. Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN, que a reacção de Heck ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na tabela seguinte (*vide* tabela 8).

**Tabela 8** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Catalisador	Ligando	Temp. (°C)	Tempo (min)	η (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	180	45	68,0	72	94	17	23
2	PdCl <sub>2</sub>	-	180	45	81,6	85	96	20	27
3	Pd/C (5 % m/m)	-	180	45	95,2	99	97	24	32
4	CuI	-	130	180	6,8	8	86	2	1
5	Cu(OAc) <sub>2</sub>	-	130	180	40,8	42	98	10	3
6	Ni(OAc) <sub>2</sub>	-	130	180	74,8	75	100	19	6
7	-	L-935	130	180	34	36	93	9	3
8	CuI		130	180	54,4	55	99	14	5
9	Ni(OAc) <sub>2</sub>		130	180	68	69	98	17,	6

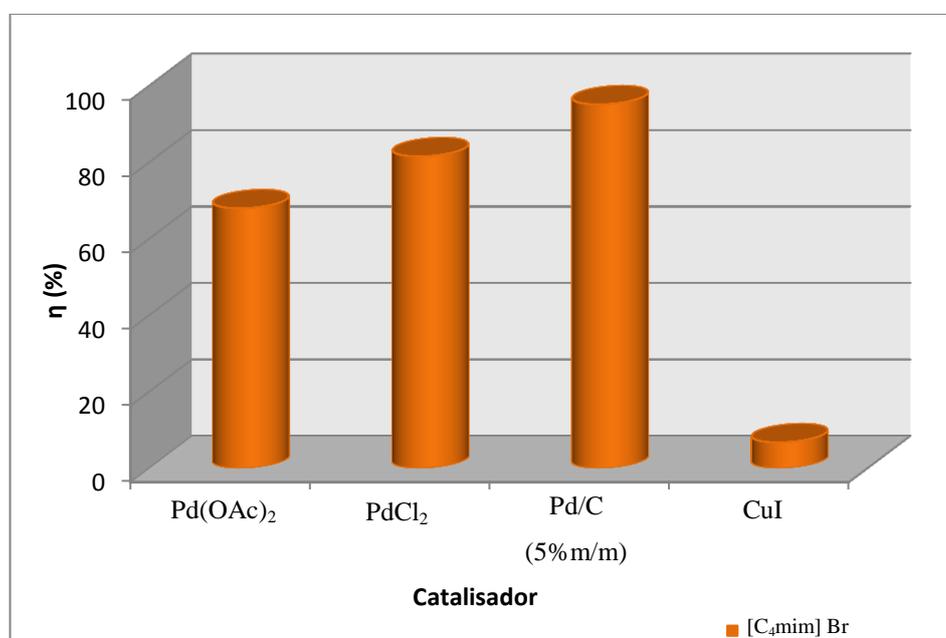
<sup>a)</sup> Catalisador metálico (0,04 mmol), base (208 μL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 μL), ligando (0,08 mmol).

A figura seguinte é representativa dos rendimentos obtidos para diversos catalisadores, através do método por irradiação microondas, para o [C<sub>4</sub>mim]Br. Tal como no caso do aquecimento convencional, obteve-se o produto desejado da reacção de Heck quando se utiliza o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br.

De notar que rendimento mais elevado que se obteve foi com o catalisador de Pd/C, como previamente reportado por Perosa *et al.*<sup>73</sup>

A selectividade é elevada em todos os ensaios da tabela 8, sendo que a mais elevada, 100 %, prende-se também com o uso do acetato de níquel.

De acordo com Vallin *et al.*<sup>74</sup>, para a presente reacção de acoplamento C-C de Heck, assistida por microondas, utilizando como solvente da reacção o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] e como catalisadores Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> e Pd/C, obtiveram-se rendimentos de 43, 94 e 29 %, respectivamente. No nosso caso, com a utilização do [C<sub>4</sub>mim]Br, obtiveram-se, para os mesmos catalisadores, rendimentos de 68, 81,6 e 95,2 %, o que nos leva a concluir que o líquido iónico por nós utilizado é melhor neste tipo de reacções. Possivelmente os melhores rendimentos obtidos pelo LI estudado, durante este trabalho, deve-se ao facto de ser um líquido menos ácido, não apresenta a desvantagem de formar ácido hidrofúrico (como o [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]), além de que a relação entre tamanho anião/catião pode ajudar a que as partículas formadas *in situ* se mantenham mais estáveis aumentando, assim, possibilidade de maior rendimento.

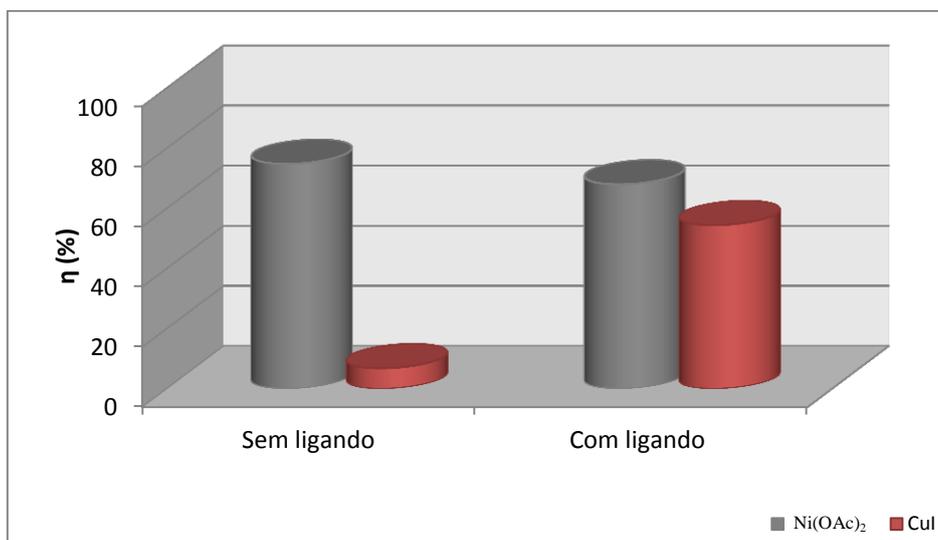


**Figura 33** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, através do método por irradiação microondas.

Realizaram-se estudos com adição do ligando 935, e como apresentado na figura 34, foi possível verificar que nem sempre a adição do ligando a um metal favorece a mesma.

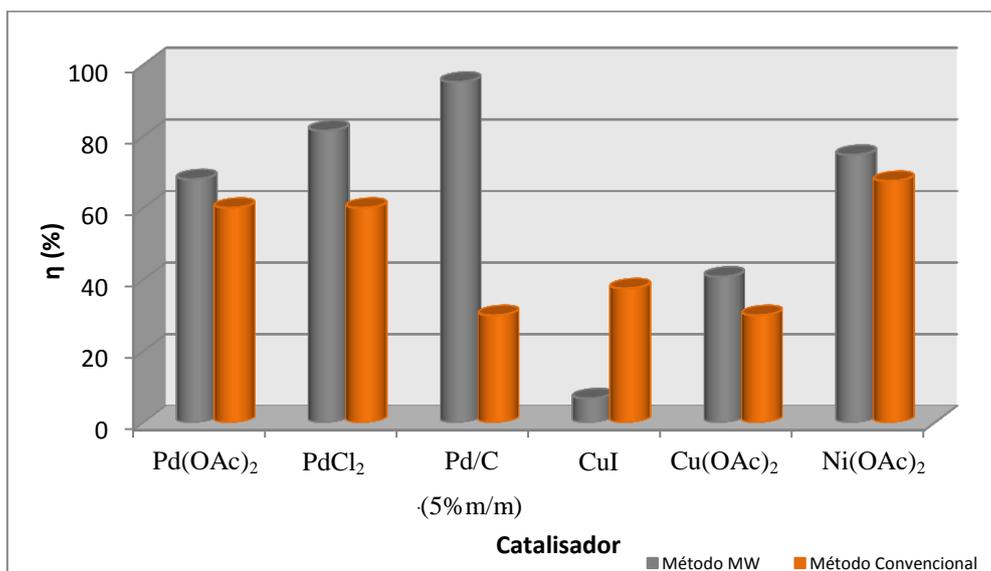
No caso do acetato de níquel observou-se que com a adição de ligando se obtém um rendimento mais baixo comparativamente com o sal metálico isolado, o que significa que o ligando pode inibir a reacção quando ligado a este metal, possivelmente devido à competição entre a reacção catalítica e a produção do complexo de níquel(II) com o ligando. No entanto, no caso do iodeto de cobre verifica-se o oposto, a adição do ligando permite a obtenção de um rendimento mais elevado quando comparado com o sal metálico isolado. Neste caso é possível

que o ligando promova a alteração do estado de oxidação do metal e assim o torne mais eficaz no processo catalítico.



**Figura 34** - Rendimentos obtidos pelo acetato de níquel e pelo iodeto de cobre, através do método por irradiação microondas, com e sem a adição de ligando.

Desta forma, com base nos dados apresentados anteriormente, foi então possível fazer ainda a comparação entre os dois métodos utilizados, método convencional e método por irradiação microondas, *vide* figura 35.



**Figura 35** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em [C<sub>4</sub>mim]Br, através do método por irradiação microondas e do método de aquecimento convencional.

Pela análise da figura acima, o método por irradiação microondas apresenta melhores rendimentos comparativamente com o método por aquecimento convencional, excepto no caso

do iodeto de cobre, em que a radiação microondas interfere com o ião iodo. A obtenção do melhor rendimento recorrendo à irradiação microondas já foi reportado anteriormente para outros processos catalíticos.

Pode-se concluir que o aquecimento por irradiação microondas é muito mais eficiente que o método por aquecimento convencional.

### II. 5.1.2.1 – Método por irradiação microondas, utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br

Foram testadas reacções de Heck, recorrendo ao método por irradiação microondas, utilizando-se diversos complexos metálicos como catalisadores, com temperaturas de 130 °C, em intervalos de tempo entre 45 a 180 minutos e utilizando como solvente da reacção [C<sub>4</sub>mim]Br. (*vide* tabela 9).

Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN, que a reacção de Heck ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na tabela seguinte (*vide* tabela 9).

**Tabela 9** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

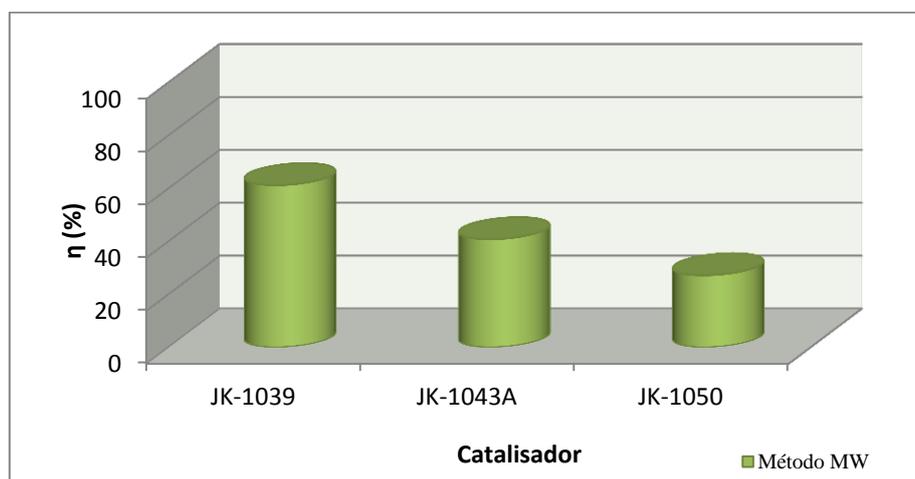
Ensaio	Complexos	Halogeneto de arilo	Temp. (°C)	Tempo (min)	η (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	JK-1039	Bromoanisole	130	45	74,8	75	99	19	25
2	JK-1039		130	180	61,2	62	98	15	5
3	JK-1043A		130	45	34	35	97	9	11
4	JK-1043A		130	180	40,8	41	99	10	3
5	JK-1050		130	180	27,2	29	95	7	2
6	JK-1043A	Iodoanisole	130	180	54,4	55	99	14	5
7	JK-1050		130	180	27,2	29	94	7	2
8	JK-1050	Bromobenzeno	130	180	0	0	0	0	0
9	JK-1050	Nitrobenzeno	130	180	27,2	28	98	7	2

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (208 μL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 μL), temperatura (130 °C).

Tendo por base a figura seguinte, observou-se que, como mencionado anteriormente, recorrendo ao método por aquecimento convencional a reacção, nas mesmas condições apresentadas na tabela anterior, não ocorreu. No entanto, quando se recorre ao método por irradiação microondas verificou-se que a reacção ocorre, sendo que o rendimento mais elevado foi obtido pelo complexo JK1039, correspondente a um complexo de zinco, possivelmente devida à sua carga (2+).

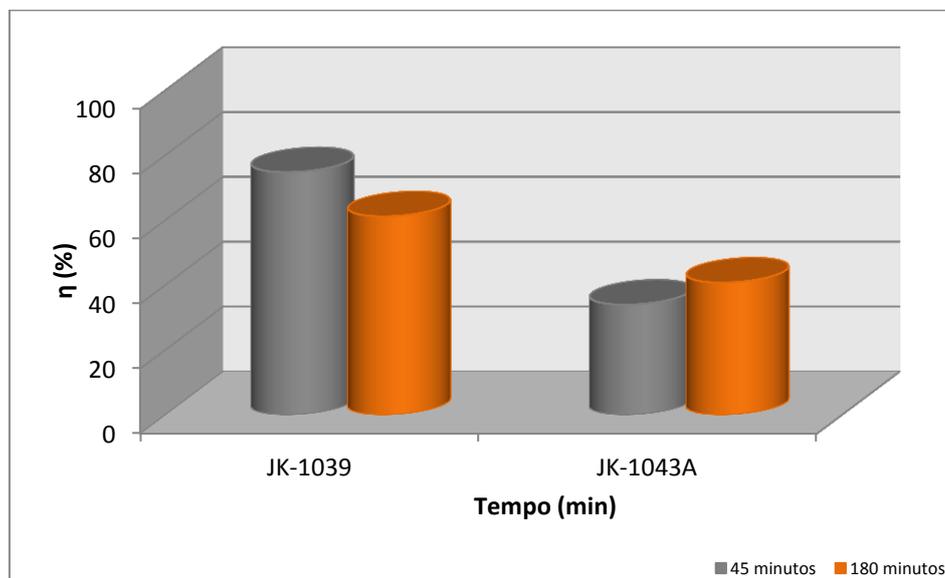
A selectividade é elevada em praticamente todos os ensaios da tabela 9.

De acordo com Ribeiro *et al.*, para a presente reação de acoplamento C-C de Heck assistida por microondas, utilizando como solvente da reação o líquido iônico  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , como halogeneto de arilo o 4-bromoanisole e como catalisador o JK-1050, correspondente a um complexo de níquel(II), obteve-se um rendimento de 19%, sendo que no nosso caso, com a utilização do  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$  se obteve um rendimento de 27%.<sup>75</sup>



**Figura 36** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores, utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , através do método por irradiação microondas.

De acordo com a tabela anterior, foi ainda possível realizar mais dois estudos, sendo o seguinte exemplo relativo ao tempo de reação.



**Figura 37** - Rendimentos obtidos por complexo de zinco (JK1039) e complexo de cobre (JK1043A), utilizando 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, em  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ , em diferentes intervalos de tempo.

Verificou-se de acordo com a figura 37 acima apresentado que no caso do complexo JK1039, correspondente a um complexo de zinco, um tempo de reação de 45 minutos favorece a mesma comparativamente com um tempo de reação de 180 minutos, o mesmo não se

verificou no caso do complexo JK1043A, correspondente a um complexo de cobre, sendo que com este complexo a o tempo de reacção que favorece a ocorrência da mesma é 180 minutos e não 45 minutos. Estas diferenças podem ser devidas à estabilidade do catalisador no líquido iónico, em que a interação do metal com o iónico produz uma diminuição da actividade catalítica.

#### II. 5.1.2.2 – Método por irradiação microondas, utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br, com um escorpionato de níquel(II), [NiCl<sub>2</sub>{HC(pz)<sub>3</sub>}]

Foram testadas reacções de Heck, recorrendo ao método por irradiação microondas, utilizando-se como catalisador um escorpionato de níquel(II), com temperaturas de 130 °C, a 180 minutos e utilizando como solvente da reacção [C<sub>4</sub>mim]Br. (*vide* tabela 10)

Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN, que a reacção de Heck ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na tabela seguinte (*vide* tabela 10).

**Tabela 10** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

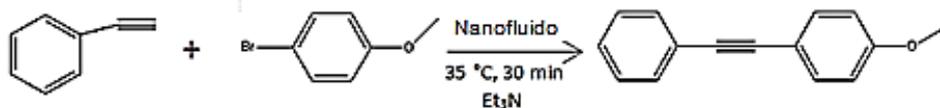
Ensaio	Complexo	Halogeneto de arilo	Temp. (°C)	Tempo (min)	η (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	[NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }]	Bromoanisole	130	180	7,49	8	97	2	1
2		Iodoanisole	130	180	0	0	0	0	0

<sup>a)</sup> Catalisador (0,01 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 µL), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

Pode-se denotar que, recorrendo ao método por irradiação microondas, nas condições descritas pela tabela anterior que a reacção de Heck apenas teve sucesso aquando da utilização do 4-bromoanisole como halogeneto de arilo, pois quando se utilizou o 4-iodoanisole a reacção não ocorreu.

A selectividade é elevada em quando se utiliza o 4-bromoanisole como halogeneto de arilo (tabela 10), 97%.

## II.5.2 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira utilizando nanofluidos de variados metais preparados *in situ*



**Figura 38** - Esquema reaccional da reacção de Acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira.

Por forma a analisar as reacções de acoplamento C-C Sonogashira, realizaram-se os espectros em RMN das mesmas, sendo assim, possível, obter os respectivos rendimentos.

Apresenta-se, a título exemplificativo, o espectro obtido para umas das reacções, presentes em anexo (*vide* anexo 3).

### II.5.2.1 – Método por aquecimento convencional

#### II.5.2.1.1 – Sem utilização de líquido iónico

Nas primeiras reacções de Sonogashira testadas utilizou-se como catalisador o complexo  $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ , com temperaturas a variar entre os 80 e 90 °C, durante 3 e 6 horas, respectivamente, utilizando ainda como solvente da reacção DMF e não líquido iónico. Verificou-se que utilizando este método a reacção de Sonogashira não ocorreu. Tal conclusão foi possível após a análise dos respectivos espectros de RMN (anexo 4). Tal facto pode ser explicado por dever a diversas razões, como por exemplo, o facto de estas reacções serem realizadas em aquecimento convencional, menos eficiente que aquecimento por irradiação microondas, e o facto de não existir a adição de trifenilfosfina.

#### II.5.2.1.2 – Com utilização de líquido iónico, $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , (n=4,6,8)

Foram testadas reacções de Sonogashira, ainda recorrendo ao método através de aquecimento convencional, utilizando-se catalisadores de paládio, a 35 °C, com diferentes intervalos de tempo e utilizando como solvente da reacção diferentes líquidos iónicos (*vide* tabela 11).

Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN, que a reacção de Sonogashira ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na tabela seguinte (*vide* tabela 11).

**Tabela 11** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Líquido iónico	Catalisador	Tempo (h)	$\eta$ (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	4-Bromoanisole	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0,5	60	61	98	6	720
2				1	77	78	99	8	462
3				1,5	85	86	99	9	340
4		[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0,5	53	55	96	5	636
5				1	68	70	98	7	408
6				1,5	82	83	98	8	328
7		[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	0,5	48	50	97	5	576
8				1	71	72	98	7	426
9				1,5	80	81	99	8	320
10		[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	PdCl <sub>2</sub>	0,5	62	63	99	6	744
11				1	74	75	98	7	444
12				1,5	83	84	99	8	332
13		[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	PdCl <sub>2</sub>	0,5	60	61	98	6	720
14				1	71	72	98	7	426
15				1,5	81	81	100	8	324
16		[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	PdCl <sub>2</sub>	0,5	40	41	97	4	480
17				1	59	60	98	6	354
18				1,5	79	80	99	8	316
19		[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd/C (5 % m/m)	0,5	44	45	98	4	528
20				1	50	52	97	5	300
21				1,5	80	81	99	8	320
22		[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd/C (5 % m/m)	0,5	41	42	98	4	492
23				1	60	61	99	6	360
24				1,5	78	79	99	8	312
25		[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd/C (5 % m/m)	0,5	30	32	94	3	360
26				1	53	54	98	5	318
27				1,5	75	77	98	8	300

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,2 mmol), alcino (0,4 mmol), LI (430  $\mu$ L), temperatura (35 °C).

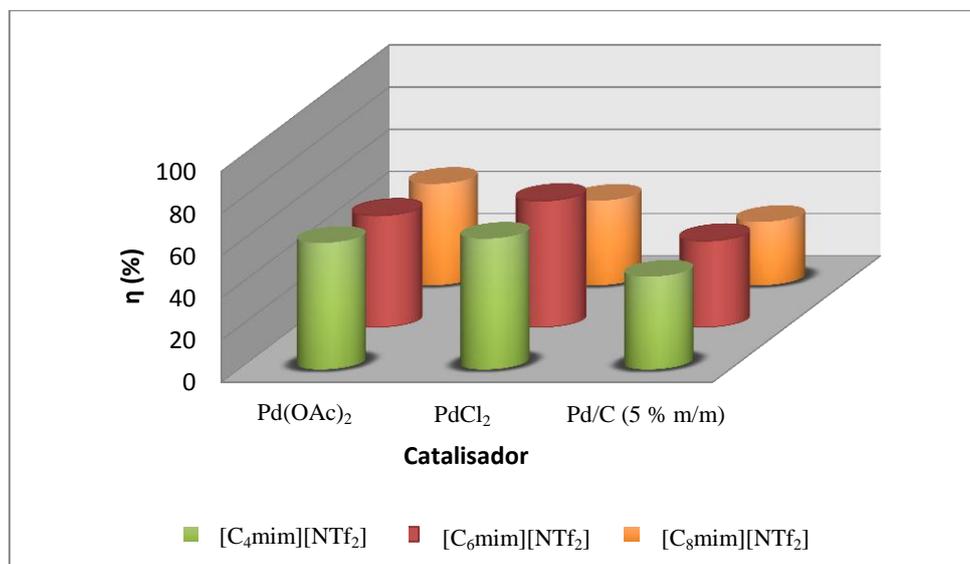
Com os rendimentos obtidos foi então possível fazer algumas comparações, as quais se encontram representadas nas figuras seguintes.

Para tempos de reacção de 0,5 horas verificou-se, com base na figura abaixo apresentada (*vide* figura 37), que as reacções que utilizaram o líquido iónico [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] são as que apresentam melhores rendimentos, seguindo-se o [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e por fim [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Tal facto ocorre devido à viscosidade apresentada pelos líquidos iónicos em

questão aumentar conforme o seu número de carbonos aumenta, fazendo desta forma com que o desempenho da reacção diminua.

Constatou-se ainda que no caso da reacção efectuada com os líquidos iónicos  $[C_4mim][NTf_2]$  e  $[C_6mim][NTf_2]$  o catalisador com o qual se obteve melhor rendimento foi o  $PdCl_2$ , sendo que no caso do  $[C_8mim][NTf_2]$  o melhor rendimento prende-se com o uso do  $Pd(OAc)_2$ .

A selectividade é elevada todos os ensaios da tabela 11, sendo que com a utilização do líquido iónico  $[C_6mim][NTf_2]$  na presença de  $PdCl_2$ , após 1,5 h de reacção a selectividade obtida é de 100 %.

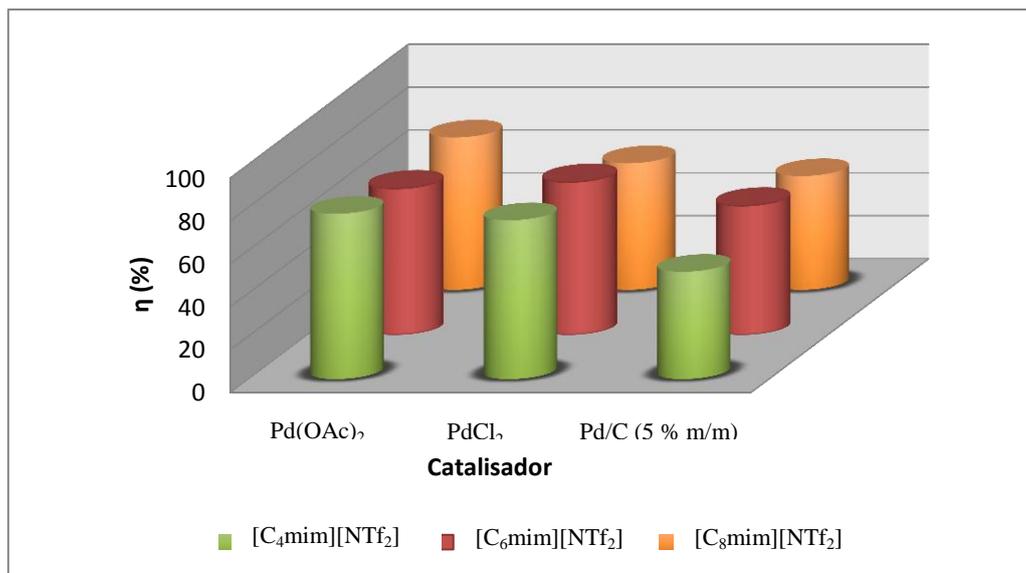


**Figura 39** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 0,5 horas de reacção.

Para tempos de reacção de 1 hora observou-se que (figura 40), utilizando como catalisador o  $Pd(OAc)_2$ , o melhor rendimento foi conseguido com o uso do líquido iónico  $[C_4mim][NTf_2]$ , seguindo-se o  $[C_8mim][NTf_2]$  e por fim o  $[C_6mim][NTf_2]$ .

Aquando da utilização do  $PdCl_2$ , como catalisador, verificou-se que o melhor rendimento se obteve com o uso do  $[C_4mim][NTf_2]$ , seguindo-se o  $[C_6mim][NTf_2]$  e, em último, o  $[C_8mim][NTf_2]$ .

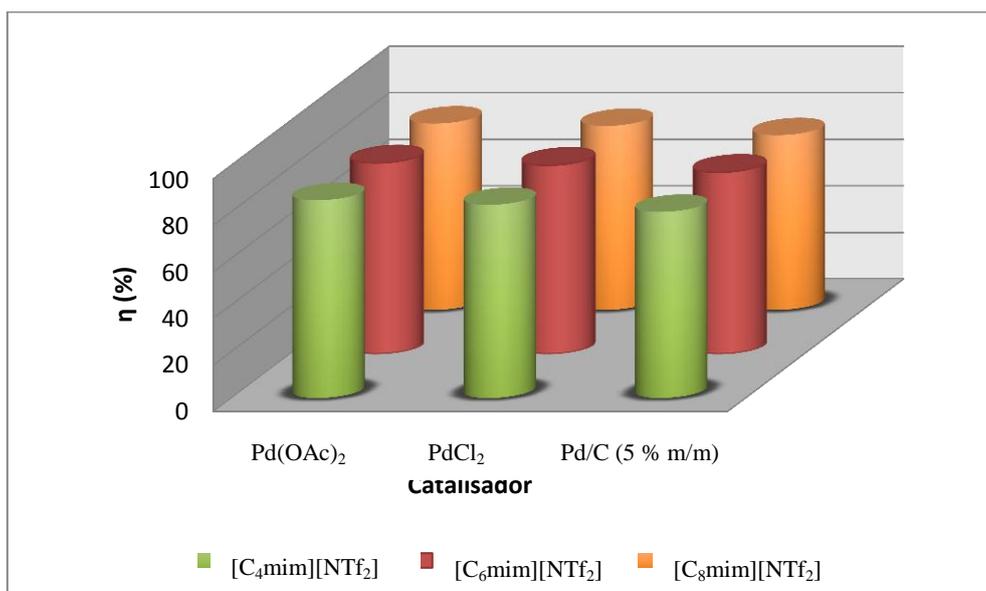
Por fim, observaram-se os rendimentos obtidos com a utilização do  $Pd/C$  e verificou-se algo diferente, ou seja, o melhor desempenho obteve-se com o líquido iónico  $[C_6mim][NTf_2]$ , seguindo-se o  $[C_8mim][NTf_2]$  e por fim o  $[C_4mim][NTf_2]$ .



**Figura 40** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iônicos, em 1 hora de reacção.

Para tempos de reacção de 1,5 horas constatou-se, através do seguinte gráfico (vide figura 41), que utilizando qualquer um dos catalisadores em questão, Pd(OAc)<sub>2</sub> ou PdCl<sub>2</sub> ou Pd/C, o melhor rendimento obteve-se sempre com o uso do líquido iónico [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], seguindo-se o [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e por fim o [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

Bem como para o primeiro caso apresentado (0,5 horas) tal ocorre devido à viscosidade dos líquidos iónicos em questão aumentar consoante o seu número de carbonos aumenta, fazendo desta forma com que o desempenho da reacção diminua.

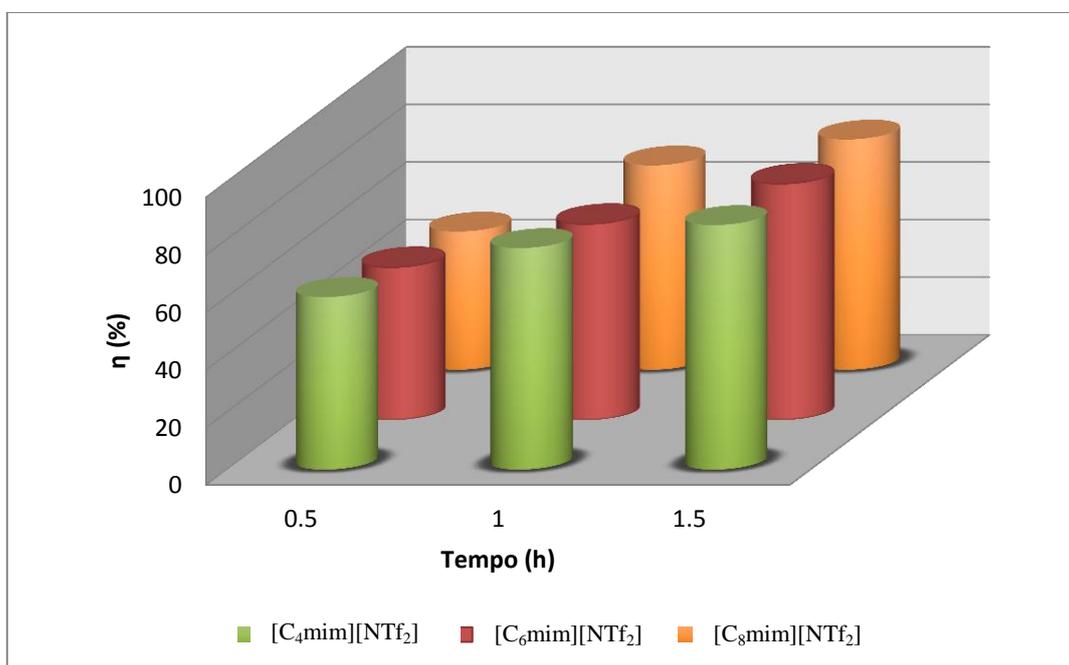


**Figura 41** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iónicos, em 1,5 horas de reacção.

Para cada catalisador utilizado foi possível estudar a evolução da reacção com o passar do tempo e desta forma saber qual o melhor tempo de reacção para cada um dos catalisadores utilizados com os diferentes líquidos iónicos.

Utilizando como catalisador da reacção o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  pode-se verificar que à medida que o tempo de reacção aumenta, também o rendimento obtido aumenta.

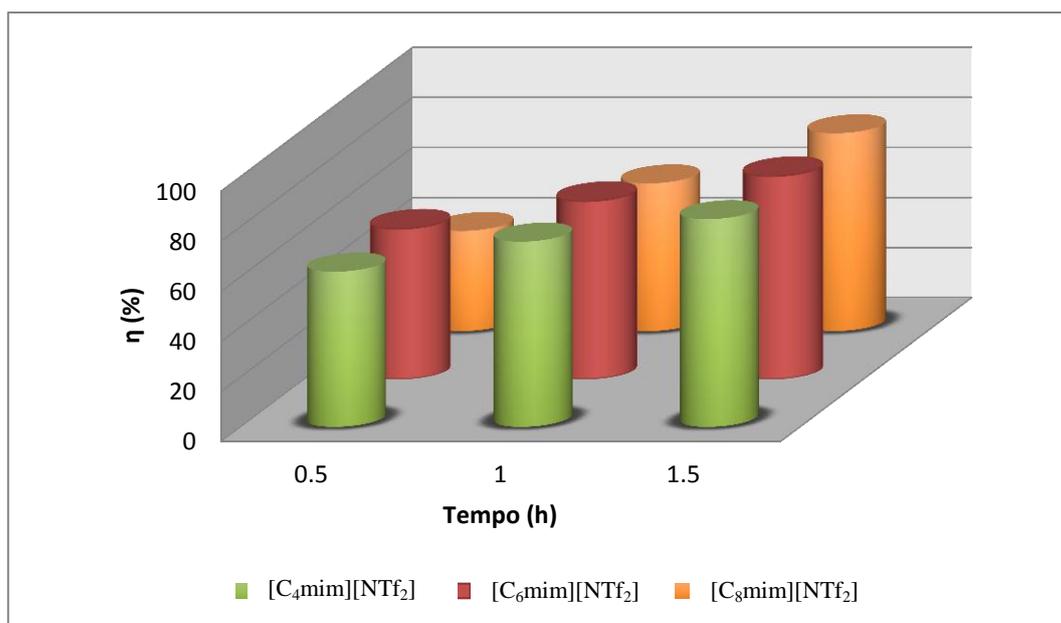
De notar ainda que para um tempo de reacção de 1,5 horas (melhor tempo apresentado), utilizando o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , como catalisador da reacção de Sonogashira, o melhor líquido iónico é o  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , seguindo-se o  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  e por fim o  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . A razão para tal facto, encontra-se explicada anteriormente.



**Figura 42** - Rendimentos obtidos para os diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .

Utilizando o  $\text{PdCl}_2$  como catalisador da reacção observou-se que à medida que o tempo de reacção aumenta, também o rendimento obtido aumenta, como verificado no exemplo anterior.

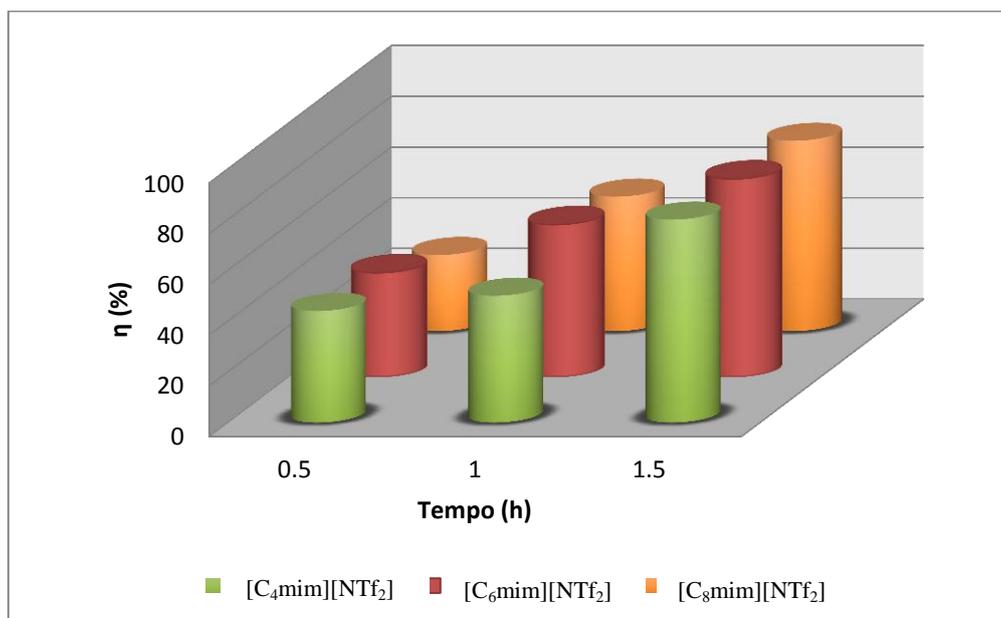
Constatou-se também que para o melhor tempo de reacção estudado e utilizando o  $\text{PdCl}_2$ , o melhor líquido iónico a utilizar como solvente da reacção é o  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , seguindo-se o  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  e por fim o  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .



**Figura 43** - Rendimentos obtidos para os diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o PdCl<sub>2</sub>.

Por fim, utilizando o Pd/C como catalisador da reacção constatou-se o mesmo que nos casos anteriores, ou seja, à medida que o tempo de reacção aumenta, também o rendimento obtido aumenta.

Da mesma forma que nos exemplos anteriores, para o melhor tempo de reacção utilizado, o melhor líquido iónico a utilizar é o [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], seguindo-se o [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e por fim o [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].



**Figura 44** - Rendimentos obtidos para diversos tempos de reacção, com diferentes líquidos iónicos, com o Pd/C.

---

De acordo com Lima *et al.* para a presente reação de acoplamento C-C de Sonogashira, utilizando como solvente da reação o líquido iônico [C<sub>4</sub>Py]NO<sub>3</sub>, como halogeneto de arilo o 4-bromoanisole e como catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>, através do método de aquecimento convencional, obteve-se um rendimento de 28 % para um tempo de reação de 24 horas a temperatura ambiente.<sup>76</sup> No nosso caso, com a utilização do catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>, utilizando diferentes líquidos iônicos, [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], obtiveram-se como rendimentos 85, 82 e 80 %, respectivamente, para um tempo de reação de 1,5 h a 35 ° C.

Desta forma, é possível concluir que os líquidos iônicos por nós utilizados são adequados para este tipo de acoplamento.

### II.5.2.1.3 – Com utilização de líquido iónico, [C<sub>4</sub>mim]Br

Foram testadas reacções de Sonogashira utilizando-se como catalisador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, temperaturas a variar entre os 80 e 100 °C, durante 2 horas, utilizando como solvente da reacção líquido iónico ([C<sub>4</sub>mim]Br), constatando-se, posteriormente, através da análise dos respectivos espectros de RMN que a reacção de Sonogashira não ocorreu. Tal, pode dever-se ao facto de estas reacções serem realizadas em aquecimento convencional, menos eficiente que aquecimento por irradiação microondas e também devida à elevada viscosidade que o [C<sub>4</sub>mim]Br apresenta, a qual pode impedir o ocorrer da reacção.

### II.5.2.2 – Método por irradiação microondas

#### II.5.2.2.1 – Sem utilização de líquido iónico

Nas primeiras reacções de Sonogashira testadas, recorrendo a aquecimento por irradiação microondas, utilizou-se como catalisador o complexo [FeCl<sub>2</sub>{HC(pz)<sub>3</sub>}], com temperaturas a variar entre os 50 e 100 °C, durante 1,5 horas.

Constatou-se que utilizando este método a reacção de Sonogashira não ocorreu. Tal facto foi possível concluir após a análise dos respectivos espectros de RMN (anexo 4).

De lembrar, que também se testou a mesma reacção, em condições semelhantes, utilizando como método o aquecimento convencional, e a reacção de Sonogashira não ocorreu, o que nos pode levar a pensar que o problema pode estar concentrado na utilização do complexo de ferro utilizado como catalisador da reacção.

#### II.5.2.2.2 – Com utilização de líquido iónico, [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], (n=2,4,6,8)

Foram testadas reacções de Sonogashira, ainda recorrendo ao método através de aquecimento convencional, utilizando-se catalisadores de paládio, a 35 °C, tempo de reacção de 0,5 horas e utilizando como solvente da reacção diferentes líquidos iónicos (*vide* tabela 12).

Observou-se, através da análise dos respectivos espectros de RMN, que a reacção de Sonogashira ocorreu, obtendo-se os rendimentos apresentados na seguinte tabela (*vide* tabela 12).

**Tabela 12** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Líquido iónico	Catalisador	$\eta$ (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	4-Bromoanisole	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	62	64	98	6	12
2		[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	28	28	97	3	6
3			PdCl <sub>2</sub>	28	28	96	3	5
4			Pd/C	5	6	88	1	1
5			PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100	100	10	20
6		[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	45	46	98	5	9
7			PdCl <sub>2</sub>	28	28	100	3	6
8			Pd/C	5	5	96	1	1
9			PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100	100	10	20
10		[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	62	63	99	6	12
11			PdCl <sub>2</sub>	32	33	97	3	6
12			Pd/C	5	5	93	1	1
13			PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	100	100	10	20

<sup>a)</sup> Catalisador metálico (0,02 mmol), base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,2 mmol), alcino (0,4 mmol), LI (430  $\mu$ L), temperatura (35 °C), tempo (0,5 horas).

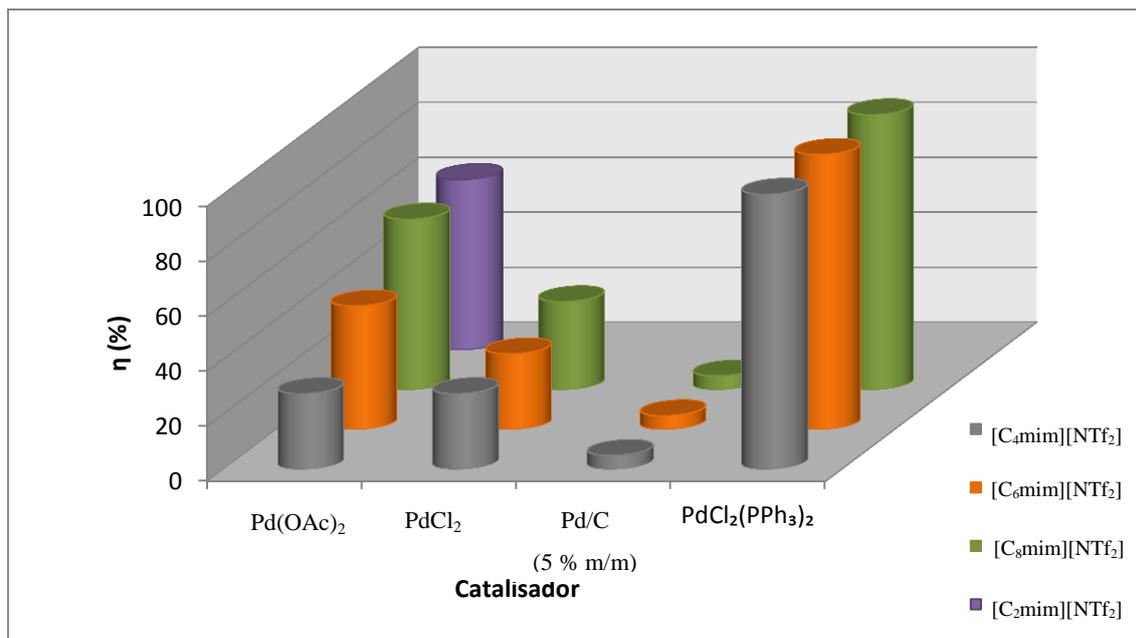
Para tempos de reacção de 0,5 horas, temperaturas de 35 °C e recorrendo ao método por irradiação microondas verificou-se que, com base no gráfico abaixo apresentado (*vide* figura 45), para o catalisador de Pd(OAc)<sub>2</sub>, o melhor rendimento foi conseguido com o líquido iónico [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], seguindo-se o [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], o [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e por fim o [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

Aquando da utilização do PdCl<sub>2</sub> para as mesmas condições de reacção mencionadas no parágrafo anterior, verificou-se que o melhor rendimento se obtém com o [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], sendo que para o [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e o [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] o rendimento obtido é igual.

No caso da utilização do Pd/C, como catalisador da reacção, verificou-se que qualquer que fosse o líquido iónico utilizado o rendimento obtido era igual.

Para finalizar estudou-se o comportamento de um novo catalisador, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o qual provou ser bastante eficaz neste tipo de reacções, com qualquer um dos líquidos iónicos estudados.

A selectividade é elevada para todos os ensaios da tabela 12, sendo que com a utilização do catalisador de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, após 0,5 h de reacção a selectividade obtida é de 100 %.

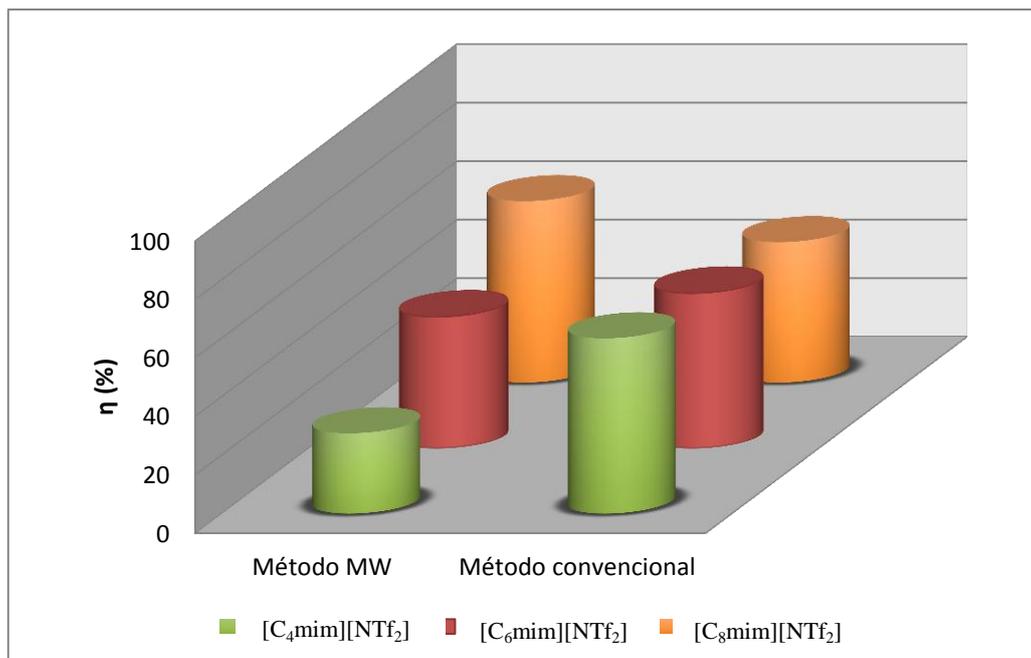


**Figura 45** - Rendimentos obtidos por diversos catalisadores de paládio, com diferentes líquidos iônicos, em 0,5 horas de reação.

Após os estudos acima apresentados, optou-se por fazer uma comparação entre os resultados obtidos com o método de aquecimento convencional e os resultados obtidos com o método por irradiação microonda, para as condições de 35 °C, tempos de reação de 0,5 horas e com a utilização de líquido iônico.

Comparando, no caso do Pd(OAc)<sub>2</sub>, os resultados obtidos para o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, com diferentes líquidos iônicos, concluiu-se, com base na figura abaixo apresentada (*vide* figura 46), que, apenas quando se utiliza o líquido iônico [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] o método por irradiação microondas é mais eficaz comparativamente com o método por aquecimento convencional.

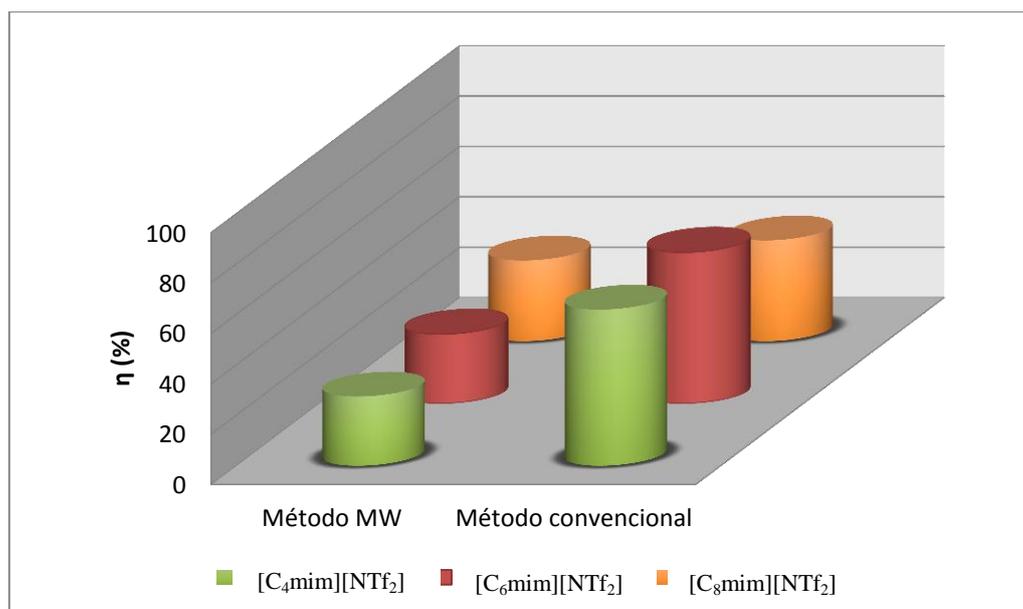
Observou-se ainda que do caso no método por irradiação microondas o rendimento aumenta quando se aumenta o número de carbonos presente na estrutura do líquido iônico, enquanto que, no caso do método por aquecimento convencional, acontece precisamente o oposto.



**Figura 46** - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iônicos e o Pd(OAc)<sub>2</sub> como catalisador.

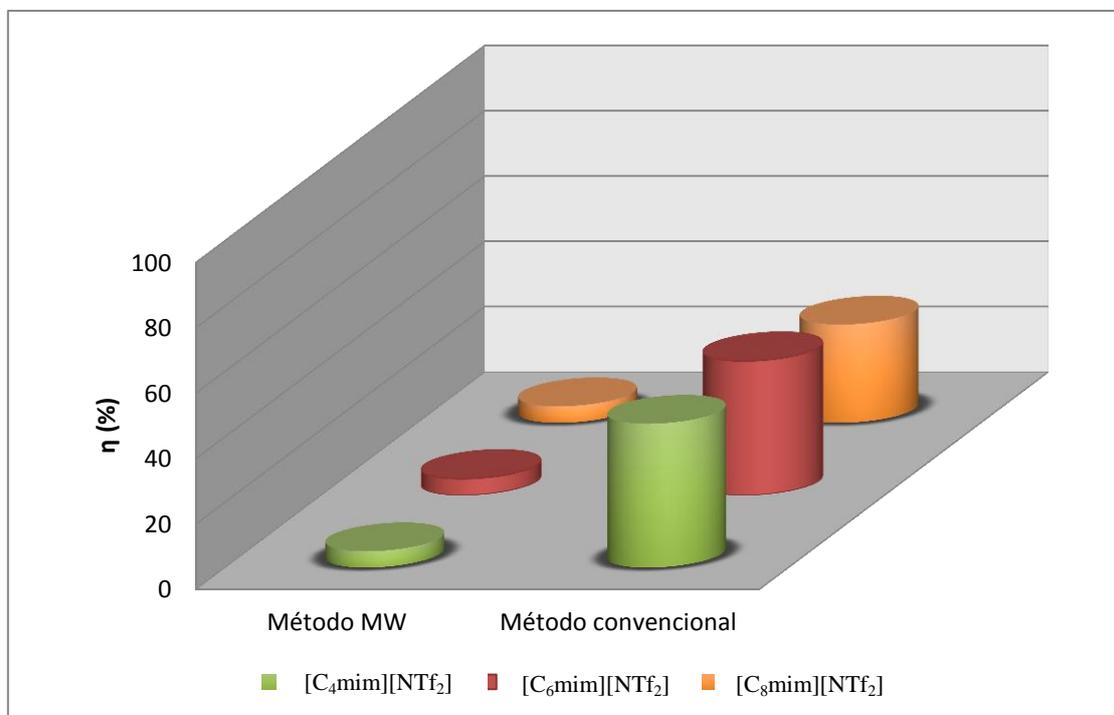
No caso do PdCl<sub>2</sub>, verificou-se, como no caso anterior, que o método por aquecimento convencional é mais eficaz que o método por irradiação microondas.

Através da figura 47 constatou-se que no método por irradiação microondas o líquido iônico que apresenta melhores resultados é o [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], ao contrário do que ocorre no método por aquecimento convencional.



**Figura 47** - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iônicos e o PdCl<sub>2</sub> como catalisador.

Por fim, comparando o último caso, com base na figura seguinte, observou-se um comportamento semelhante aos dois casos anteriores, ou seja, os resultados obtidos utilizando o método por aquecimento convencional são melhores comparativamente aos obtidos utilizando método por irradiação microondas.



**Figura 48** - Comparação entre o método por irradiação microondas e o método por aquecimento convencional, utilizando diferentes líquidos iônicos e o Pd/C como catalisador.

De notar que não se apresentam outras comparações com a literatura, relativamente a esta reação, visto estas não terem sido realizadas quer nas condições reacionais utilizadas quer com os mesmos substratos.

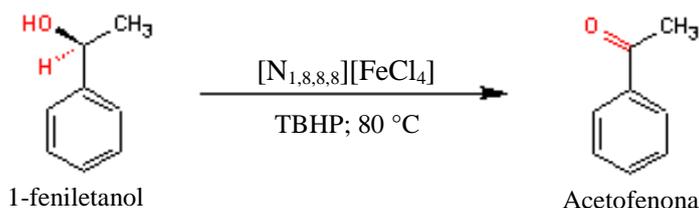
### II.5.2.3 – Reações de acoplamento C - C de Sonogashira através de *Ball milling*

Foram testadas reações de Sonogashira, recorrendo ao método de *ball milling*.

Realizaram-se três ensaios, durante 0,5 horas, com rotações de 450, utilizando como catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub> variando, no entanto o líquido iónico utilizado, ou seja, [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Os restantes reagentes foram utilizados nas mesmas condições do ponto II.4.2.2.1.

Verificou-se por RMN que, apenas quando se utiliza o líquido iónico [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] com o catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>, se obteve produto. Calculou-se então que o rendimento é de 27,5 %.

### II.5.3 – Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona utilizando líquido iónico, $[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$



**Figura 49** - Esquema reaccional da oxidação do 1-feniletanol a acetofenona.

Realizou-se a oxidação do 1-feniletanol, utilizando o líquido iónico  $[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$  como solvente da reacção, através de dois métodos distintos, ou seja, por irradiação microondas e por aquecimento convencional (*vide* tabela 13). Após a sua execução, realizaram-se os espectros RMN dos produtos obtidos (*vide* anexo 5), podendo-se concluir que a reacção da oxidação do 1-feniletanol ocorreu com sucesso, sendo-nos assim possível calcular, posteriormente, os seus rendimentos. O cálculo dos rendimentos obtidos para esta reacção, através dos espectros de protão RMN, teve por base o “desaparecimento” do protão ligado directamente ao oxigénio na molécula do substrato, havendo desta forma conversão do 1-feniletanol em acetofenona.

Constatou-se que por irradiação microondas, com apenas 0,5 horas de tempo de reacção a 80 °C, foi possível alcançar o máximo rendimento, enquanto que por aquecimento convencional à medida que o tempo de reacção aumenta o rendimento obtido decresce. Tal decréscimo do rendimento, aquando da utilização do método por aquecimento convencional, pode ser justificado devido ao facto de ocorrerem reacções secundárias com o passar o tempo, o que não acontece com a utilização do método por irradiação microondas.

**Tabela 13** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol

Ensaio	Substrato	Oxidante	Líquido iónico	Tempo (h)	$\eta$ (% n/n)
1	1-feniletanol	TBHP 70%	$[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$	1	94,48
2				2	91,72
3				4	91,72
4				6	88,95
5				0,5	100

<sup>a)</sup> Substrato (0,3 mL), oxidante (0,48 mL), LI (1 mL), temperatura (80 °C).

Método por irradiação microondas

Método por aquecimento convencional

## II.5.4 – Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol também foi testada utilizando  $\text{FeCl}_2[\text{HC}(\text{pz})_3]$  como catalisador. Foram testados diferentes oxidantes para avaliar qual seria o mais eficiente neste tipo de oxidação.

**Tabela 14** - Condições experimentias <sup>a)</sup> utilizadas na oxidação do glicerol a dihidroacetona (DHA), utilizando diferentes oxidantes.

Entrada	Oxidante (mmol)	Tempo (h)	$\eta$ (%)	Conversão (%)	Selectividade (%)	TON	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
1	TBHP (5.0)	3	3	3	94	15	5
2	$\text{H}_2\text{O}_2$ (5.0)	1	16,9	17	97	85	85
3	$\text{H}_2\text{O}_2$ (5.0)	18	22,5	25	89	113	6
4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.5)	24	27,8	34	83	139	6
5	OXONE (2.5)	24	29,8	39	77	149	6
6	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5)	24	3,8	4	95	19	1

<sup>a)</sup> Substrato (2,5 mmol), temperatura (25 °C), catalisador (5  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4 mL).

Os ensaios foram todos realizados à temperatura ambiente e o tempo de reacção variou entre 1 e 24 h. O rendimento mais elevado foi obtido, utilizando o oxidante OXONE (tabela 14, entrada 5). Utilizando o peróxido de hidrogénio (30% em água), obteve-se um rendimento de 17% (tabela 14, entrada 2) com o tempo de reacção de 1h e ao fim de 18h obteve-se 22,5 % de dihidroacetona (DHA). Kirilova *et al.*<sup>77</sup> obteve um rendimento de 7 %, ao fim de 30 horas, utilizando um catalisador com 4 centros metálicos de cobre, o que é inferior ao que foi obtido neste trabalho. Verificou-se ainda, através da mesma fonte, que utilizando  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante, com um tempo de reacção de 120 horas, obteve-se um rendimento de 12 %, sendo que no nosso caso, utilizando o mesmo oxidante, obteve-se um rendimento de 27,8 % em 24 horas de reacção.

A selectividade, neste caso, é superior a 77%, e no caso do peróxido obtem-se 97%, o que é uma vantagem, visto este oxidante ser considerado ambientalmente seguro, já que o produto da sua decomposição é água.

### **III – PARTE EXPERIMENTAL**



## III.1 – Reagentes, Técnicas gerais e Equipamentos

Este capítulo tem por base a descrição experimental detalhada subjacente aos diferentes tipos de procedimentos utilizados na execução deste trabalho final de mestrado bem como as diferentes técnicas usadas para caracterização.

### III.1.1 – Reagentes

Todos os reagentes usados são da marca Sigma Aldrich, excepto os líquidos iónicos utilizados que foram previamente sintetizados, o  $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ , o  $[\text{NiCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ , o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e ainda os oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e TBHP pertencentes à ACROS.

### III.1.2 – Técnicas gerais e Equipamento

#### III.1.2.1 – Microscopia electrónica de transmissão (*transmission electron microscopy – TEM*)

A microscopia electrónica de transmissão é a técnica mais utilizada em caracterização das nanopartículas. Esta tem por base a utilização de um microscópio que opera com os mesmos princípios de um microscópio normal, a diferença consiste que no facto de emitir um feixe de electrões na direcção da amostra. Com esta técnica conseguem-se imagens de melhor resolução.

Com o TEM conseguem-se obter fotografias do núcleo das nanopartículas sendo possível observar as suas formas e tamanhos.

As análises realizaram-se num microscópio electrónico de transmissão Hitachi H-8100, equipado com um detector EDS da marca ThermoNoran e aquisição de imagem digital (*vide* figura 50). A preparação das amostras consiste na sua deposição em grelhas de cobre (*vide* figura 51).



Figura 50 – Microscópio electrónico de transmissão



Figura 51 - Preparação da amostra

### III.1.2.2 – Microscopia eletrônica de varrimento (*scanning electron microscopy – SEM*)

Na microscopia eletrônica de varrimento as análises foram efectuadas recorrendo a um microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2400 e um detector EBSD da marca Oxford. (*vide* figura 52) Com a utilização desta técnica obtêm-se imagens de alta resolução e retira-se informação como a composição química, estrutura cristalina e morfologia externa da amostra.

Assim como na técnica anteriormente referida, com a utilização do SEM consegue-se efectuar análises localizadas em determinados pontos da amostra, utilizando a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, a qual é importante para se poder determinar qualitativamente e semi-quantitativamente a composição química da amostra.



**Figura 52** - Microscópio electrónico de varrimento



**Figura 53** - Amostras depois de preparadas

### III.1.2.3 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Brüker Vertex 40 Raman/IR de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , sendo a amostra sólida misturada com KBr (pastilhas de brometo de potássio) (*vide* figura 54).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que mede a transição entre os estados vibracionais das moléculas, transição esta induzida pela irradiação da amostra utilizando uma fonte de luz.



**Figura 54** - Espectrofotômetro

### III.1.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de próton ( $^1\text{H}$ ) e de carbono ( $^{13}\text{C}$ ) obtiveram-se recorrendo a espectrómetros Brüker AVANCE II+ (300 e 400 MHz), utilizando na preparação da amostra  $\text{CDCl}_3$  (vide figuras 55-56).

Esta técnica apresenta como vantagem o facto de poder realizar a análise de moléculas com diferentes tipos de tamanho, desde moléculas muito pequenas até moléculas com peso molecular na ordem dos kDa.



Figura 55 - Espectrómetro 300 MHz



Figura 56 - Tubos de RMN contendo amostras

### III.1.2.5 – Voltametria Cíclica

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados recorrendo a um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273A ligado a um computador através de uma interface GPIB. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em líquidos iónicos, utilizando um eléctrodo de trabalho de disco de platina ( $d=1\text{ mm}$ ) cujo potencial foi controlado *versus* um capilar Luggin ligado a um eléctrodo de prata pseudo-referência; foi empregue um eléctrodo auxiliar de platina.

As soluções foram saturadas com  $\text{N}_2$  para eliminar outros gases antes de cada ensaio (vide figuras 57-58).



Figura 57 - Potenciostato/galvanostato

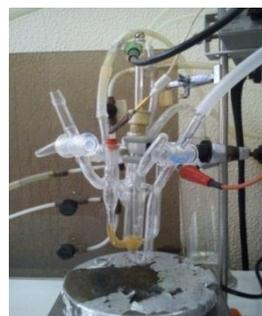


Figura 58 - Célula de voltametria cíclica

### III.1.2.6 – Reactor microondas

As reacções feitas microondas realizadas num reactor Anton Paar, Monowave 300, em tubos de *pyrex* (*vide* figura 59).

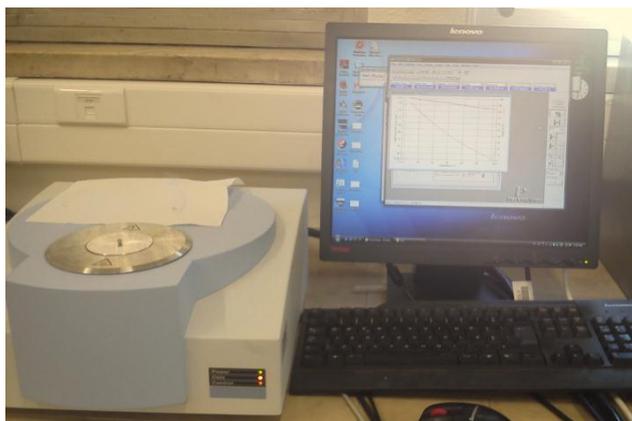


**Figura 59** - Reactor Microondas.

### III.1.2.7 – Análise termogravimétrica, TGA

Através da análise termogravimétrica é possível determinar alterações nas propriedades químicas e físicas, em função do aumento da temperatura, mantendo uma taxa de aquecimento consante.

O equipamento utilizado é um analisador térmico simultâneo da Perkin Elmer (*vide* figura 60).



**Figura 60** - Equipamento para análise termogravimétrica.

### III.1.2.8 – Susceptibilidade magnética

Realizaram-se medições de susceptibilidade magnéticas, as quais nos permitem saber se os nanofluidos magnéticos sintetizados são ou não paramagnéticos. Para tais medições, recorreu-se a uma balança de susceptibilidade magnética da marca Sherwood Scientific (*vide* figura 61).



**Figura 61** - Balança para medir susceptibilidade magnética.

## III.2 – Procedimentos

### III.2.1 – Métodos sintéticos

#### III.2.1.1 – Síntese de fluidos base (DES)

A síntese do fluido base DES consistiu numa mistura de 6 mililitros de etilenoglicol com 3 mililitros de propanol. A esta mistura adicionou-se azoto e levou-se a aquecer e agitar, num banho de óleo, durante 1 hora.

#### III.2.1.2 – Síntese de nanomaterias

##### III.2.1.2.1 – Síntese do óxido de grafeno (Sem utilização de $\text{NaNO}_3$ )

Inicialmente, num almofariz, moeram-se três gramas de grafite, colocadas posteriormente num balão de um litro, ao qual se adicionaram setenta mililitros de ácido sulfúrico. Devido a ser uma reacção exotérmica, levou-se a mistura a agitar, durante uma hora, num banho de gelo.

Sob agitação vigorosa, adicionaram-se nove gramas de permanganato de potássio. Esta adição fez-se lentamente, por forma a manter a temperatura da suspensão abaixo dos 20 °C.

Após 30 minutos, transferiu-se a solução para um banho de óleo a 40 °C, a qual se deixou a agitar durante 30 minutos. Seguidamente adicionaram-se cento e cinquenta mililitros de água à solução, agitando-se durante 15 minutos a 95 °C.

Posteriormente adicionaram-se quinhentos mililitros de água e 15 mililitros de peróxido de hidrogénio 30%, por forma a que a cor da mistura se altera-se de castanho escuro para amarelo. Filtrou-se a mistura sob vácuo, lavando-se com uma solução de 1:10 HCl/H<sub>2</sub>O. (*vide* figura 62)

Por fim, secou-se o produto obtido na estufa, a uma temperatura de aproximadamente 80 °C.

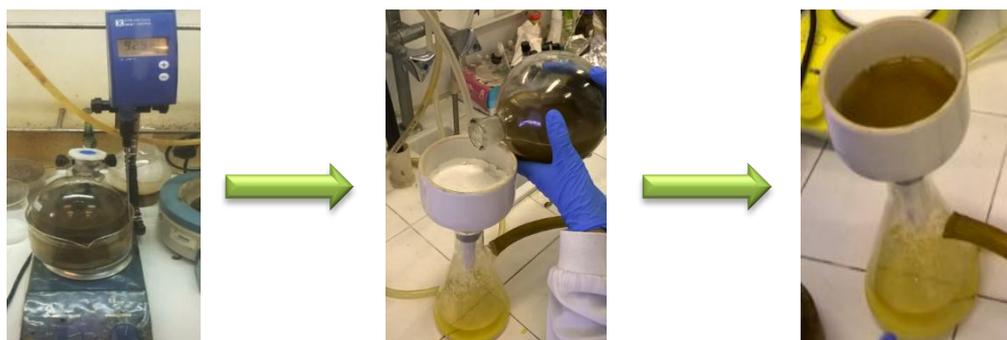


Figura 62 - Síntese do óxido de grafeno.

### III.2.1.2.2 – Síntese do óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

A síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi realizada utilizando o método de precipitação.

Num balão de fundo redondo contendo 80 mililitros de água destilada adicionaram-se 1 mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 2 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi agitada vigorosamente num banho de óleo a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Seguidamente preparou-se uma solução de NaOH 1 mol/L, a qual foi adicionada à solução em agitação, até o pH da mesma ser 10. Após isto, nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de cor preta, precipitaram. Parou-se então a reacção e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente.

Filtrou-se o precipitado, lavando-se com água e etanol, diversas vezes. Por fim, secaram-se as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na estufa (*vide* figura 63).



**Figura 63** - Nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### III.2.1.3 – Síntese de nanofluidos

Foram preparados diferentes tipos de nanofluidos, utilizando para tal, diferentes tipos de fluidos base e diferentes tipos de nanomateriais, apresentados na seguinte tabela 15.

**Tabela 15** - Fluidos base e nanomateriais usados na síntese de nanofluidos.

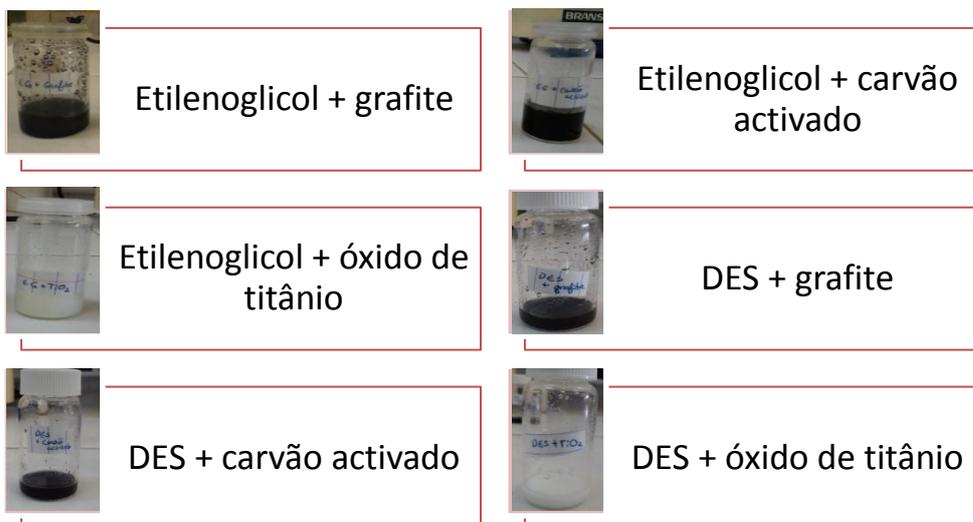
Fluido Base	Nanomaterial
Etilenoglicol	Grafite
DES	Carvão ativado
Óleo vegetal	Óxido de titânio
[C <sub>4</sub> mim]Br	Pigmento magnético
	Nanotubos de carbono com paredes múltiplas
	Óxido de ferro
	Óxido de cobre
	[NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }]

#### III.2.1.3.1 – Síntese de nanofluidos não magnéticos

O método de preparação destes nanofluidos consistiu em fazer uma mistura contendo 99 % de fluido base e 1 % de nanomaterial. Agitou-se a mistura, sem aquecimento, durante 3 horas, sendo que as partículas usadas foram previamente moídas num almofariz.

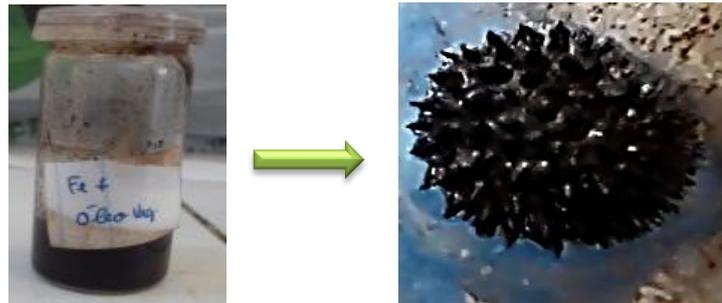
Através deste método obtiveram-se então os seguintes nanofluidos:

**Esquema 2** - Nanofluidos não magnéticos sintetizados.



### III.2.1.3.2 – Síntese de nanofluidos magnéticos

A síntese do ferrofluido (nanofluido magnético contendo partículas de ferro), apresentado na figura 64, consistiu em misturar a 99 % de óleo vegetal (fluido base) 1 % de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , anteriormente sintetizadas, previamente moídas. A mistura foi agitada durante 3 horas, sem recorrer a aquecimento. A esta adicionou-se detergente, como surfactante, para estabilização do ferrofluido.

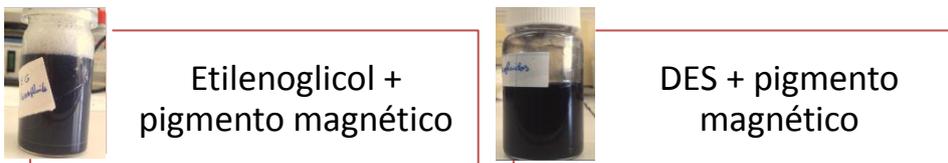


**Figura 64** - Ferrofluido sintetizado.

Os restantes nanofluidos magnéticos consistiram numa mistura de etilenoglicol com pigmento magnético e DES com pigmento magnético, utilizando 99 % de cada fluido base e 1 % gramas de nanomaterial, sendo este, em ambos os casos, pigmento magnético previamente moído. Agitou-se a mistura durante 3 horas, sem aquecimento.

Bem como no caso anterior adicionou-se surfactante à mistura, para estabilização dos nanofluidos.

**Esquema 3** - Nanofluidos magnéticos sintetizados.



### III.2.1.3.3 – Síntese de Ionanofluidos

O método de preparação dos ionanofluidos consistiu em fazer uma mistura contendo 99 % de fluido base, neste caso líquido iónico ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ ), e 1 % de nanomaterial. Agitou-se a mistura, sem aquecimento, durante 3 horas, sendo que as partículas usadas foram previamente moídas num almofariz.

Esquema 4 - Ionanofluidos sintetizados.



[C<sub>4</sub>mim]Br + óxido de cobre



[C<sub>4</sub>mim]Br + nanogrfite



[C<sub>4</sub>mim]Br + pigmento magnético



[C<sub>4</sub>mim]Br + carbonanotubos



[C<sub>4</sub>mim]Br + [NiCl<sub>2</sub>{HC(pz)<sub>3</sub>}]

### III.2.2 – Energia

#### III.2.2.1 – Construção de um protótipo de um sensor de temperatura em função da voltagem e resistência, em folha de cobre

A construção do protótipo iniciou-se com o estanhar dos cabos, utilizando, para tal, um ferro de estanhar. Após isto, conectaram-se os cabos a uma multímetro e a uma folha de cobre, formando assim um sistema fechado (*vide* figura 65), o qual permitiu ler valores correspondentes a voltagem (mV) e resistência ( $\Omega$ ) dos nanofluidos preparados.

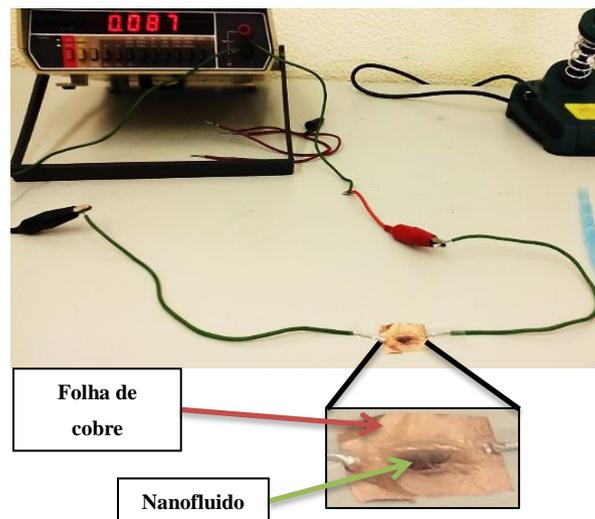


Figura 65 – Protótipo inicial

Após efectuadas as medições referidas no parágrafo anterior, implementou-se o método  $3 \Omega$ . Este método consistiu em adicionar um gerador de energia, no presente caso uma pilha, fornecendo desta forma energia ao sistema.

Verificou-se que a pilha utilizada como gerador de energia, quando ligada ao circuito (*vide* figura 64), sofreu um sobreaquecimento bastante rápido (em 3 minutos aproximadamente), sendo que, por motivos de segurança, teve de se abandonar a presente ideia.

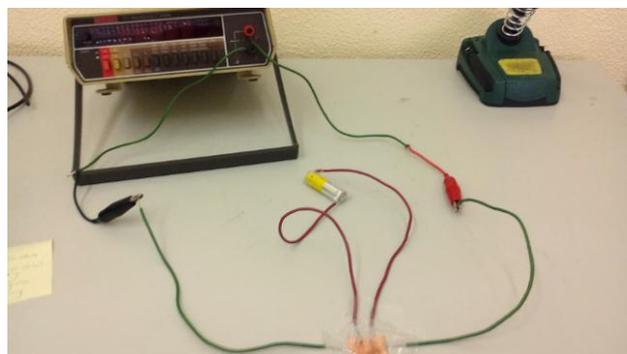


Figura 66 - Protótipo com adição de um gerador de energia.

### III.2.3 – Aplicações catalíticas

#### III.2.3.1 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono de Heck utilizando nanofluidos de variados metais preparados *in situ*

##### III.2.3.1.1 – Método por irradiação microondas

Inicialmente, no tubo de reacção de microondas, preparou-se uma mistura de líquido iónico, catalisador, trifenilfosfina e ligando (quando utilizado), a qual, se colocou no microondas a 80 °C durante 5 minutos.

Após os 5 minutos de aquecimento e agitação, retirou-se o frasco de reacção, ao qual se adicionou butil acrilato, bromoanisole e trietilamina, colocando-se de novo por determinado tempo no microondas.

Por fim, aquando da conclusão das reacções, deixaram-se estas arrefecer à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 5 mililitros de éter dietílico (*vide* figura 67).



Figura 67 - Reacções de acoplamento C-C de Heck por irradiação microondas.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes nas tabelas seguintes (*vide* tabelas 16-19).

##### III.2.3.1.1.1 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico $[P_{6,6,6,14}]Br$

Tabela 16 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Catalisador	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Temp. (°C)	Tempo (min)	Líquido iónico
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	180	45	$[P_{6,6,6,14}]Br$
2	PdCl <sub>2</sub>		-			180	45	
3	Pd/C (5 % m/m)		-			180	45	
4	CuI		PPh <sub>3</sub>			130	180	

<sup>a)</sup> Catalisador (0,04 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (500 mg).

### III.2.3.1.1.2 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br

Tabela 17 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Catalisador	Base	Fosfina	Ligando	Halogeneto de arilo	Alceno	Temp. (°C)	Tempo (min)	Líquido iónico
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	-	Bromoanisole	Butil acrilato	180	45	[C <sub>4</sub> mim]Br
2	PdCl <sub>2</sub>		-	-			180	45	
3	Pd/C (5 % m/m)		-	-			180	45	
4	CuI		-	-			130	180	
5	Cu(OAc) <sub>2</sub>		-	-			130	180	
6	Ni(OAc) <sub>2</sub>		-	-			130	180	
7	-		-	-			130	180	
8	CuI		PPh <sub>3</sub>	-			130	45	
9	CuI		-	-			130	135	
10	Cu(OAc) <sub>2</sub>		L-935	-			130	45	
11	Cu(OAc) <sub>2</sub>		-	-			130	135	
12	Ni(OAc) <sub>2</sub>		-	-			130	45	
13	Ni(OAc) <sub>2</sub>		-	-			130	135	

<sup>a)</sup> Catalisador (0,04 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 µL).

### III.2.3.1.1.3 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br com um escorpianato de níquel (II), [NiCl<sub>2</sub>{HC(pz)<sub>3</sub>}]

Tabela 18 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

<sup>a)</sup> Catalisador (0,01 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno

Ensaio	Complexo	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Líquido iónico
1	[NiCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }]	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	[C <sub>4</sub> mim]Br
2				Iodoanisole		

(2 mmol), LI (357 µL), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

### III.2.3.1.1.4 – Método por irradiação microondas utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br

Tabela 19 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Complexos	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Tempo (min)	Líquido iónico	
1	JK-1039	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	45	[C <sub>4</sub> mim]Br	
2	JK-1039					180		
3	JK-1043A					45		
4	JK-1043A					180		
5	JK-1050			Iodoanisole		180		
6	JK-1043A					180		
7	JK-1050					180		
8	JK1050					Bromobenzeno		180
9	JK1050					Nitrobenzeno		180

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 µL), temperatura (130 °C).

### III.2.3.1.2 – Método por aquecimento convencional

Preparou-se, inicialmente, em frascos pequenos, misturas contendo líquido iónico, catalisador, trifenilfosfina e ligando (quando utilizado), butil acrilato, bromoanisole e trietilamina. Estas misturas foram aquecidas e agitadas em placas de aquecimento, utilizando um banho de óleo (*vide* figura 68).

Por fim, aquando da conclusão das reacções, deixaram-se estas arrefecer à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 5 mililitros de éter dietílico.

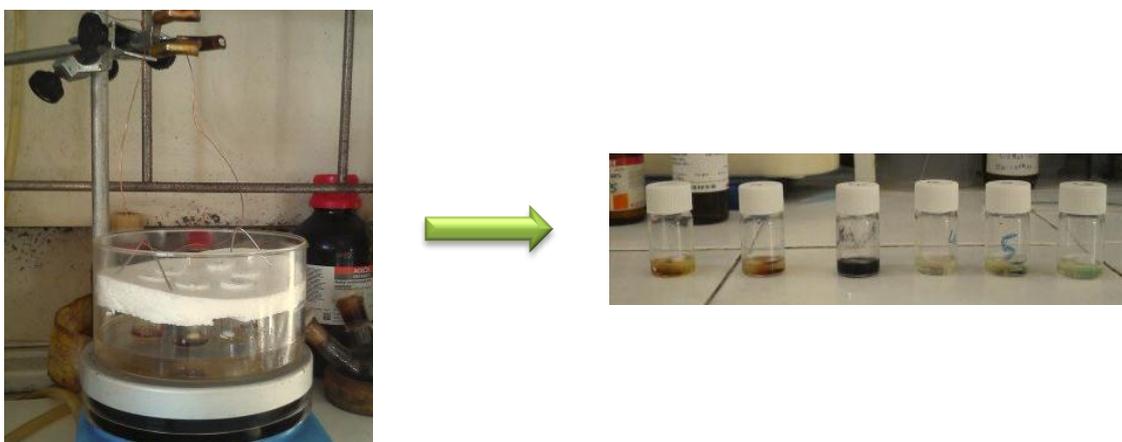


Figura 68 - Reacções de acoplamento C-C de Heck por aquecimento convencional.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes nas tabelas seguintes (*vide* tabelas 20-22).

### III.2.3.1.2.1 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>]Br

Tabela 20 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Catalisador	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Líquido iónico
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	[P <sub>6,6,6,14</sub> ]Br
2	PdCl <sub>2</sub>		-			
3	Pd/C (5 % m/m)		-			
4	CuI		PPh <sub>3</sub>			
5	Cu(OAc) <sub>2</sub>					
6	Ni(OAc) <sub>2</sub>					

<sup>a)</sup> Catalisador (0,04 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (500 mg), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

### III.2.3.1.2.2 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br

Tabela 21 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Catalisador	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Líquido iónico
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	[C <sub>4</sub> mim]Br
2	PdCl <sub>2</sub>		-			
3	Pd/C (5% w/w)		-			
4	CuI		PPh <sub>3</sub>			
5	Cu(OAc) <sub>2</sub>					
6	Ni(OAc) <sub>2</sub>					

<sup>a)</sup> Catalisador (0,04 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 µL), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

**III.2.3.1.2.3 – Método por aquecimento convencional utilizando como líquido iónico [C<sub>4</sub>mim]Br****Tabela 22** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Heck.

Ensaio	Complexos	Base	Fosfina	Halogeneto de arilo	Alceno	Líquido iónico
1	JK-1039	Et <sub>3</sub> N	PPh <sub>3</sub>	Bromoanisole	Butil acrilato	[C <sub>4</sub> mim]Br
2	JK-1043A					
3	JK-1050					

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (208 µL), fosfina (0,08 mmol), halogeneto de arilo (1 mmol), alceno (2 mmol), LI (357 µL), temperatura (130 °C), tempo (180 minutos).

### III.2.3.2 – Reacções de acoplamento Carbono-Carbono Sonogashira utilizando nanofluidos de variados metais preparados *in situ*

#### III.2.3.2.1 – Método por aquecimento convencional

##### III.2.3.2.1.1 – Sem utilização de líquido iónico

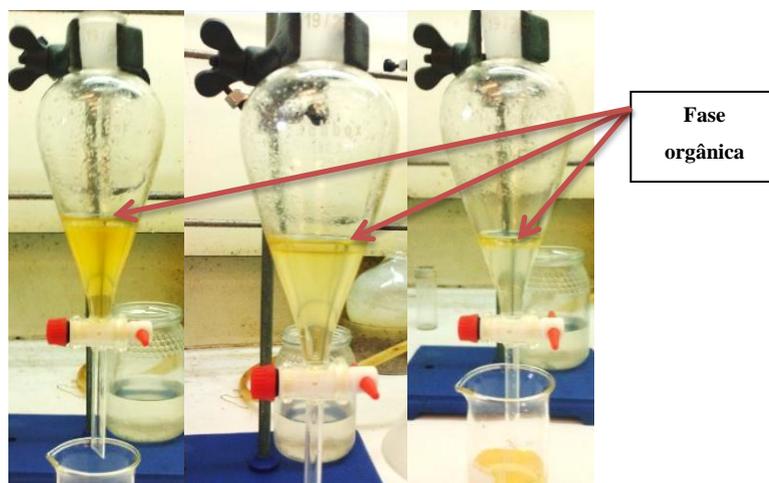
Prepararam-se, inicialmente, misturas contendo halogeneto de arilo (bromoanisole, iodoanisole ou bromobenzeno), fenilacetileno (alcino),  $K_2S_2O_8$  (base), DMF (solvente) e complexo metálico. Seguidamente, utilizando uma placa de aquecimento, agitaram-se e aqueceram-se as misturas em banho de óleo. (*vide* figura 69)



**Figura 69** - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira por aquecimento convencional sem LI.

Posteriormente deixou-se a mistura arrefecer à temperatura ambiente, adicionando-se em seguida 6 mililitros de acetato de etilo.

Preparou-se uma solução de salmoura (solução de lavagem), a qual consistiu numa mistura de 250 mililitros de água destilada destilada com 12,5 gramas de cloreto de sódio, e com o auxílio de uma ampola de decantação realizou-se uma extracção líquido-líquido (*vide* figura 70).



**Figura 70** - Extracção Líquido-Líquido.

Após o processo de separação, secou-se a fase orgânica utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 23).

**Tabela 23** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Base	Solvente	Complexo	Temp. (°C)	Tempo (h)
1	Iodoanísiole	Fenilacetileno	$\text{K}_2\text{CO}_3$	DMF	$[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$	80	3
2	Bromoanísiole		-				
3	Bromobenzeno		$\text{K}_2\text{CO}_3$				
4	Bromoanísiole		-				
5	Iodoanísiole		$\text{K}_2\text{CO}_3$			90	6
6	Bromoanísiole		-				
7	Bromobenzeno		$\text{K}_2\text{CO}_3$				
8	Bromoanísiole		-				

<sup>a)</sup> Catalisador (0,1 mmol), base (0,03 mmol), halogeneto de arilo (0,3 mmol), alcino (0,4 mmol), solvente (1,5 mL).

### III.2.3.2.1.2 – Com utilização de líquido iónico, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$

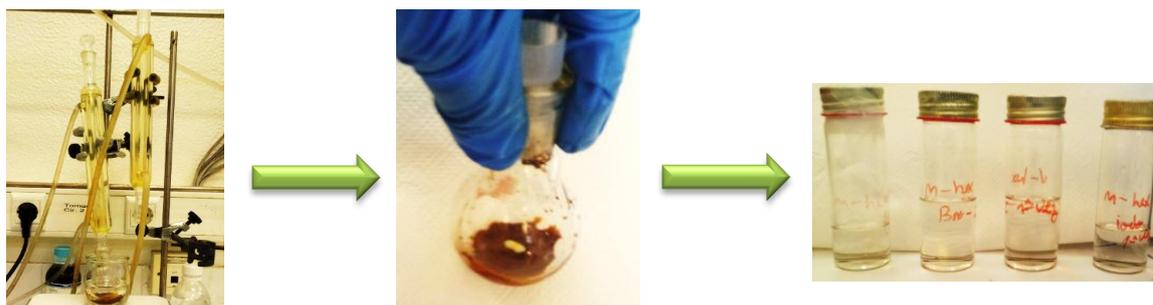
Inicialmente preparou-se uma mistura contendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , líquido iónico e trifenilfosfina, a qual foi aquecida durante uma hora a 80 °C, recorrendo a aquecimento convencional com banho de óleo.

Seguidamente, após se deixar arrefecer à temperatura ambiente, adicionou-se o halogeneto de arilo (bromoanísiole e iodoanísiole), iodeto de cobre, fenilacetileno e trietilamina (base). Deixou-se a mistura a agitar e aquecer durante duas horas, utilizando um condensador com refluxo (*vide* figura 71).

Posteriormente deixou-se a mistura arrefecer à temperatura ambiente (*vide* figura 69) e adicionou-se n-hexano.

Agitou-se vigorosamente a mistura reaccional durante 15 minutos até se formar uma camada/película de n-hexano. Este último passo foi repetido até não se detectar produto na película de n-hexano (*vide* figura 71)

Procedeu-se ainda à reciclagem de um dos ensaios realizados. Esta consistiu na reutilização do líquido iónico e catalisador, utilizados numa primeira reacção, secando-se os mesmos com ar comprimido. Após a sua secagem, adicionaram-se de novo os compostos anteriormente referidos, seguindo-se então o mesmo procedimento experimental.



**Figura 71** - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira por aquecimento convencional com LI.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 24).

**Tabela 24** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	Líquido iónico	Catalisador	Base	Temp. (°C)
1	Iodoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> mim]Br	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Et <sub>3</sub> N	80
2	Bromoanisole						80
3	Bromoanisole						100
4-reciclagem do ensaio 2	Bromoanisole			-	-		80

<sup>a)</sup> Catalisador (0,4 mmol), base (4 µL), fosfina (0,0008 mmol), halogeneto de arilo (0,02 mmol), alcino (0,024 mmol), LI (100 µL), tempo (2 horas), CuI (0,4 mmol).

### III.2.3.2.1.3 - Com utilização de líquido iónico, [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], (n=4,6,8)

Inicialmente prepararam-se misturas contendo líquido iónico, catalisador, trifenilfosfina, fenilacetileno (alcino), bromoanisole (halogeneto de arilo) e trietilamina (base).

Estas misturas sofreram aquecimento convencional, em banho de óleo, a 35 °C a diferentes tempos.

Por fim, aquando da conclusão das reacções, deixaram-se estas arrefecer à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 2 mililitros de éter dietílico.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes nas tabelas seguintes (*vide* tabela 25).

**Tabela 25** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	Líquido iónico	Catalisador	Base	Tempo (h)
1	Bromoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	0,5
2							1
3							1,5
4							0,5
5							1
6							1,5
7							0,5
8							1
9							1,5
10							0,5
11				[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	PdCl <sub>2</sub>		1
12				1,5			
13				0,5			
14				1			
15				1,5			
16				0,5			
17				1			
18				1,5			
19				0,5			
20				1			
21				1,5			

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	Líquido iónico	Catalisador	Base	Tempo (h)
22	Bromoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd/C (5 % m/m)	Et <sub>3</sub> N	0,5
23							1
24							1,5
25				[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]			0,5
26							1
27							1,5

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,2 mmol), alcino (0,4 mmol), LI (430 µL), temperatura (35 °C).

### III.2.3.2.2 – Método por irradiação microondas

#### III.2.3.2.2.1 – Sem utilização de líquido iónico

Realizaram-se 6 reacções de Sonogashira, cada uma de 1,5 hora, em microondas. Para tal, colocou-se num tubo de reacção microondas um halogeneto de arilo (iodoanisole ou bromoanisole), fenilacetileno (alcino), trifenilfosfina, trietilamina (base) e o complexo metálico.

Após finalizar a reacção, deixou-se arrefecer a mistura reaccional à temperatura ambiente, e adicionou-se 1 mililitro de DMF (solvente).

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 26).

**Tabela 26** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	[FeCl <sub>2</sub> {HC(pz) <sub>3</sub> }]	Base	Temp. (°C)
1	Iodoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	0,02	Et <sub>3</sub> N	80
2	Iodoanisole					100
3	Iodoanisole					50
4	Bromoanisole			0,01		80
5	Bromoanisole					80
6	Iodoanisole					80

<sup>a)</sup> Base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,4 mmol), alcino (0,2 mmol), tempo (1,5 horas).

### III.2.3.2.2.2 – Com utilização de líquido iónico, $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , (n=2,4,6,8)

Inicialmente, no tubo de reacção de microondas, preparou-se uma mistura de líquido iónico, catalisador, trifenilfosfina, fenilacetileno (alcino), bromoanisole (halogeneto de arilo) e trietilamina (base).

Colocou-se o tubo de reacção contendo a mistura acima referida no microondas e durante 0,5 horas, a 35 °C.

Por fim, aquando da conclusão das reacções, deixaram-se estas arrefecer à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 2 mililitros de éter dietílico.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes nas tabelas seguintes (*vide* tabela 27).

**Tabela 27** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	Líquido iónico	Catalisador	Base
1	Bromoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N
2				[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	
3					PdCl <sub>2</sub>	
4					Pd/C (5 % m/m)	
5					PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
6					Pd(OAc) <sub>2</sub>	
7				[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	PdCl <sub>2</sub>	
8					Pd/C (5 % m/m)	
9					PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
10				[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	
11					PdCl <sub>2</sub>	
12					Pd/C (5 % m/m)	
13					PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,2 mmol), alcino (0,4 mmol), LI (430 µL), temperatura (35 °C), tempo (0,5 horas).

### III.2.3.2.3 – Reações de Sonogashira em *Ball Milling*

Preparou-se, num reactor de ball milling, uma mistura de líquido iónico, catalisador, trifenilfosfina, fenilacetileno (alcino), bromoanisole (halogeneto de arilo) e trietilamina (base).

Colocou-se o reactor, contendo a mistura, no equipamento de ball milling durante 0,5 horas, com rotações de 450 rpm (*vide* figura 72).

Por fim, aquando da conclusão das reacções, deixaram-se estas arrefecer à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 2 mililitros de éter dietílico.



Figura 72 - Reacções de acoplamento C-C de Sonogashira através de Ball milling.

Tabela 28 - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de acoplamento C-C de Sonogashira, em *ball milling*.

Ensaio	Halogeneto de arilo	Alcino	Fosfina	Líquido iónico	Catalisador	Base
1	Bromoanisole	Fenilacetileno	PPh <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N
2				[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	
3				[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Pd(OAc) <sub>2</sub>	

<sup>a)</sup> Catalisador (0,02 mmol), base (0,5 mmol), fosfina (0,04 mmol), halogeneto de arilo (0,2 mmol), alcino (0,4 mmol), LI (430 µL), rotações (450), tempo (0,5 horas).

### III.2.3.3 – Oxidação do 1-feniletanol utilizando líquido iónico

#### III.2.3.3.1 – Método por aquecimento convencional

Inicialmente preparou-se uma mistura contendo líquido iónico, 1-feniletanol (substrato) e TBHP a 70% (oxidante).

Levou-se a mistura a agitar e aquecer, numa placa de aquecimento utilizando um banho de óleo, a 80 °C. Recolheram-se, posteriormente, amostras de 100 microlitros, a diferentes tempos, e após arrefecerem à temperatura ambiente procedeu-se à sua extração utilizando 1 mililitro de n-hexano.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 29).

**Tabela 29** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol.

Ensaio	Substrato	Oxidante	Líquido iónico	Tempo (h)
1	1-feniletanol	TBHP 70% em H <sub>2</sub> O	[N <sub>1,8,8,8</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	1
2				2
3				4
4				6

<sup>a)</sup> Substrato (0,3 mL), oxidante (0,48 mL), LI (1 mL), temperatura (80 °C).

### III.2.3.3.2 – Método por irradiação microondas

Inicialmente, no tubo de reacção de microondas, preparou-se uma mistura de líquido iónico, 1-feniletanol (substrato) e TBHP a 70% (oxidante).

Colocou-se o tubo de reacção contendo a mistura acima referida no microondas, a 80 °C, e recolheram-se amostras de 100 microlitros, a diferentes tempos.

Posteriormente deixaram-se arrefecer as amostras recolhidas à temperatura ambiente, e procedeu-se à sua extração utilizando 1 mililitro de n-hexano.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 30).

**Tabela 30** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas nas reacções de oxidação do 1-feniletanol.

	Substrato	Oxidante	Líquido iónico	Tempo (h)
1	1-feniletanol	TBHP 70% em H <sub>2</sub> O	[N <sub>1,8,8,8</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	0,5
2				1
3				2
4				3

<sup>a)</sup> Substrato (0,3 mL), oxidante (0,48 mL), LI (1 mL), temperatura (80 °C).

### III.2.3.4 – Oxidação do glicerol

As presentes reacções de oxidação consistiram na preparação de uma mistura de 5 µmol catalisador com 2,5 mmol de substrato, na presença e 2 mL de H<sub>2</sub>O e 4 mL de CH<sub>3</sub>CN, seguindo-se a adição do oxidante.

O tempo de reacção, recorrendo a agitação, esteve compreendido entre 1-24 horas a 25 °C.

Após realizada a reacção adicionaram-se 50 µL de MeNO<sub>2</sub> como padrão interno a ser utilizado em cromatografia gasosa. Desta solução retirou-se 0,5 mL, os quais se diluíram com MeOH e analisado posteriormente por cromatografia gasosa.

As condições reaccionais utilizadas estão presentes na tabela seguinte (*vide* tabela 31).

**Tabela 31** - Condições experimentais <sup>a)</sup> utilizadas na oxidação do glicerol a dihidroacetona (DHA), utilizando diferentes oxidantes.

Entrada	Substrato	Catalisador	Oxidante (mmol)	Tempo (h)
1	Glicerol	FeCl <sub>2</sub> [HC(pz) <sub>3</sub> ]	TBHP (5,0)	3
2			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5,0)	1
3			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5,0)	18
4			K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (2,5)	24
5			OXONE (2,5)	24
6			Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (2,5)	24

<sup>a)</sup> Substrato (2,5 mmol), temperatura (25 °C), catalisador (5 μmol), H<sub>2</sub>O (2 mL), CH<sub>3</sub>CN (4 mL).

## **IV – CONCLUSÕES**



## IV – Conclusões

Durante o decorrer do trabalho verificou-se que a maior parte das experiências realizadas, são originais, pelo que a comparação directa não foi possível de realizar.

A síntese dos nanofluidos, nanofluidos magnéticos e ionanofluidos foi de fácil realização o que é vantajoso na divulgação deste novo tipo de fluidos.

Pela observação dos estudos da estabilidade dos nanofluidos, conclui-se que os ionanofluidos são os mais estáveis e não necessitam de surfactantes para manterem as nanopartículas dispersas nos líquidos iónicos. Esta característica torna-os únicos em termos de misturas e a sua aplicação em catálise é favorecida pela sua elevada estabilidade.

A elaboração testes e a utilização de ionanofluidos no protótipo elaborado, foi realizada com sucesso. Verificou-se que o incremento na temperatura foi mais elevados para os ionanofluidos e o melhor resultado foi obtido para o [C<sub>4</sub>mim]Br com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O valor da área de transferência calculado é um a ordem de grandeza acima dos determinado por outros investigadores o que indica a potencialidade deste ionanofluido em sistemas de transferência de calor.

Relativamente a aplicações catalíticas, a criação *in situ* de ionanofluidos foi confirmada por TEM e SEM. Os resultados obtidos demonstram que a presença de nanomateriais associados aos líquidos iónicos têm vantagens comparativamente aos estudos tradicionais. A principal vantagem é a possibilidade de utilizar catalisadores em tamanho nanométrico, o que pode melhorar a catálise tradicional.

No caso da reacção de Heck, a utilização do níquel como centro catalítico em substituição do processo tradicional, é uma mais valia, visto ser um catalisador muito mais económico que o paládio.

No caso de Sonogashira, o mesmo comportamento foi observado, o que indica que a utilização de ionanofluidos é potencialmente uma nova área a desenvolver em catálise verde, já que não são utilizados solventes orgânicos voláteis. Este aspecto reduz o desperdício e a quantidade de poluentes, tornando estes dois processos catalíticos (Heck e Sonogashira) ambientalmente mais seguros.

A possibilidade de combinar centros metálicos com líquidos iónicos também foi explorada neste trabalho, e do nosso conhecimento, pela primeira vez aplicada à oxidação do feniletanol. A utilização do líquido iónico [N<sub>1,8,8,8</sub>][FeCl<sub>4</sub>] associado ao TBHP (70% em água) produziu 100% de acetofenona, em meia hora e utilizando a radiação microondas. No caso do aquecimento convencional, demora 1 h a obter 94% de acetofenona. Com o aumento do tempo de reacção o rendimento da acetofenona diminui, possivelmente devido a reacções paralelas. O resultado obtido utilizando irradiação de microondas é extremamente interessante, já que além da conversão completa do álcool, não produz produtos secundários, apresentando por isso, uma

selectividade de 100%. Mais estudos serão realizados para compreender o papel do metal associado ao líquido iónico como catalisador e solvente.

A oxidação do glicerol foi outro processo catalítico estudado durante este trabalho experimental. É uma reação que ainda é um desafio, pela variedade de possíveis produtos, o que torna extremamente importante a selectividade obtida. A aplicação de escorpianato de ferro, em condições nunca antes testada para escorpianatos, levou à produção de dihidroacetona, com elevada selectividade. O único resultado conhecido, utilizando as condições experimentais testadas, obteve resultados piores utilizando um catalisador com 4 centros de cobre enquanto que neste estudo foi utilizado apenas 1 centro metálico de ferro. Mais testes terão que ser realizados, de modo a optimizar os parâmetros experimentais e assim melhorar a selectividade.

## **V – PERSPECTIVAS FUTURAS**



---

## V – Perspectivas futuras

A produção de nanofluidos, em particular ionanofluidos, ainda é considerada uma área pouco explorada, nomeadamente em catálise. Desta forma, o presente trabalho de mestrado pode ainda ser explorado com o intuito de otimizar processos industriais.

Como perspectivas futuras, pretende-se dar continuidade ao trabalho de oxidação do glicerol, utilizando agora ionanofluidos, bem como realizar estudos mais aprofundados sobre a oxidação do 1-feniletanol, por forma a otimizar esta reacção com o uso do  $[N_{1,8,8,8}][FeCl_4]$ .

Em termos de caracterização, pretende-se estudar melhor a técnica de electroquímica, visto ser uma técnica ainda pouco usada para caracterizar líquidos iónicos, mais concretamente, ionanofluidos.

Por fim, para além das potenciais aplicações com os nanofluidos apresentadas ao longo deste trabalho final de mestrado, existem ainda inúmeras aplicações que podem ser estudadas, pois como referido anteriormente, a produção de nanofluidos com líquidos iónicos e a sua utilização em termos energéticos e de catálise, encontra-se ainda bastante subdesenvolvida.

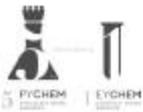


## **VI – COMUNICAÇÕES**



## IV – Comunicações por Poster

1<sup>o</sup>) 5<sup>th</sup>Portuguese Young Chemists Meeting (5th PYChem) and 1<sup>st</sup> European Young Chemists Meeting (1<sup>st</sup> EYChem) (<http://5pychem.eventos.chemistry.pt/>); Local: Guimarães; Data: 26-29 de Abril de 2016. Título: "Heck reactions in ionic liquid media".



**Heck Reactions in Ionic Liquid Media**

Inês Matias,<sup>1,2</sup> Ana P. C. Ribeiro,<sup>3</sup> Youhen Yu. Karabach,<sup>3</sup> Luisa M.D.R.S. Martins<sup>1,2</sup> and Armando J. L. Pombeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.  
<sup>2</sup>Chemical Engineering Department, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa, Portugal.  
<sup>3</sup>martina@deq.ist.utl.pt





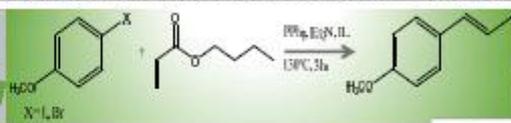

---

Results and Experimental

### Introduction

The Heck reaction is one of the most useful transformations in organic chemistry, based on  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  coupling of a wide range of aryl halides with olefins, traditionally using palladium catalysts under basic conditions in organic solvents. [1] The search of new low-cost metal catalysts for replacement of the palladium ones is mandatory towards the development of sustainable Heck C-C coupling synthesis. Following this trend, we have evaluated the activity of a catalytic system based on nickel(II) or copper(II) -2-amino-4-alkoxy-1,3,5-triazapentadienato (tap - Fig. 1) complexes (JK1039 and JK1044, respectively), using triphenylphosphine as reducing agent. Tests with commercial salts were performed first and then the tap complexes were tested. Moreover, the use of room-temperature ionic liquid [2] (e.g., 1-butyl-3-methylimidazolium bromide- Fig. 2) as the solvent medium for this reaction allowed an easy separation of the catalyst and its reuse in consecutive cycles. The promising catalytic potential for the Heck reaction of tap complexes [3] in different media and conditions is discussed.

Microwave heating



Conventional heating



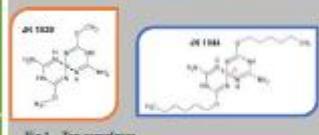


Fig. 1 – Tap complexes.

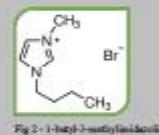
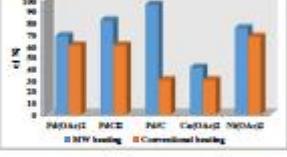
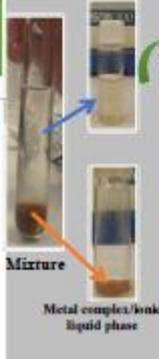


Fig. 2 – 1-butyl-3-methylimidazolium bromide.



Catalyst	MW heating	Conventional heating
PdCl <sub>2</sub> (PPh) <sub>3</sub>	~75	~70
PdCl <sub>2</sub>	~85	~75
PdCl <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	~95	~80
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	~45	~40
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	~75	~70

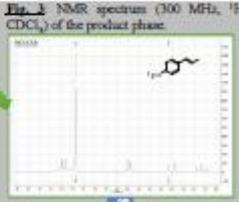
**Product phase**



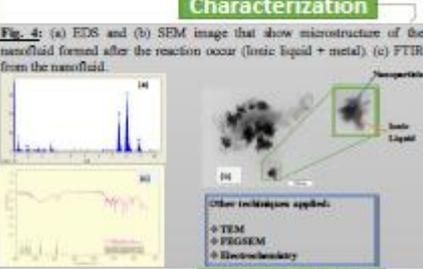
**Mixture**

**Metal complex/ionic liquid phase**

**Fig. 3** NMR spectrum (300 MHz, <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>) of the product phase.



**Fig. 4:** (a) EDS and (b) SEM image that show microstructure of the nanofluid formed after the reaction occur (ionic liquid + metal). (c) FTIR from the nanofluid.



**Yields**



Catalyst	MW heating	Conventional heating
JK1039	~85	~75
JK1044	~75	~70
Ni, PdCl <sub>2</sub>	~45	~40

### Characterization

**Other techniques applied:**

- ◊ TEM
- ◊ EDS/EDX
- ◊ Electrochemistry

### Conclusions

- ◊ The system based on nickel(II) and copper (II)-2-amino-4-alkoxy-1,3,5-triazapentadienates catalyses a deactivated aryl halide, in Heck transformation.
- ◊ Its efficiency strongly depending on the nature of the used synthetic method.
- ◊ Moreover, the ionic liquid allows an easy separation of the product from the catalyst.

**Acknowledgements:** The financial support from the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal, for the fellowship (SFRH/BPD/90883/2012) to A.P.C.R. and the UIDB/000104/2013 project is gratefully acknowledged. Authors thank the Portuguese NMR Network (EIT-UTL, CeNMR) for providing access to the NMR facilities and the Portuguese MS Network (EIT NMR) for the ESI-MS analysis.

**References:** [1] Mikami, F.; Okabe, K.; Lebel, M. The Mizunuma Heck Reaction. *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 142. [2] Sato, S. Z.; Shiohara, H. A.; Imai, T. F. *Nature*, 2014, 509, 359. [3] Ana P. C. Ribeiro, Youhen Yu. Karabach, Luisa M.D.R.S. Martins, Arminda Chaves, M. Fátima C. Gonçalves de Sá and Armando J. L. Pombeiro, *ACS Catal.* 2014, 4, 3914-3918. DOI: 10.1021/cr400900a

2º) 10th National Meeting of Catalysis and Porous Materials (IST) (<http://xencmp.eventos.chemistry.pt/>); Local: Lisboa; Data: 19-20 de Maio de 2016. Título: "Nanofluids as catalysts for Sonogashira C-C coupling".



## NANOFLUIDS AS CATALYSTS FOR SONOGASHIRA C-C COUPLING

Inês Matias<sup>a,b\*</sup>, Ana P.C. Ribeiro<sup>b</sup>, Luísa M.D.R.S. Martins<sup>a,b</sup>, Armando J.L. Pombeiro<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ADEQ, ISEL, IPL, Rua Conselheiro Emílio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal

<sup>b</sup>CQE, Complexo I, IST, UL, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

\*ines\_matias\_6@hotmail.com



**ISEL**  
INSTITUTO SUPERIOR DE  
ENGENHARIA DE LISBOA

**FCT**  
Fundação para a Ciência e a Tecnologia

**CQE**  
Química Estrutural

### Introduction

Sonogashira coupling is a widely-applied transition metal catalysed carbon-carbon bond forming reaction [1]. However, under unconventional conditions, namely in a nanofluid where the base fluid is an ionic liquid (IL), is still understudied [2]. In this work we present the coupling between phenylacetylene and Bromobenzene to afford 1,2-diphenylethyne, using Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> and Pd/C (5% w/w) as nanocatalyst in several ionic liquids such as 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and 1-Octyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. The use of ionic liquids as reaction media instead of harmful organic solvents is of significance towards a greener protocol. In addition, with ionic liquids based nanofluids, Sonogashira coupling reaction presents higher conversions and an easier separation and recycling of the catalyst.

### Experimental and Results

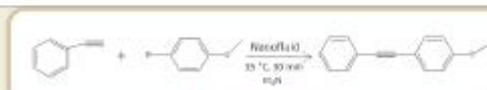
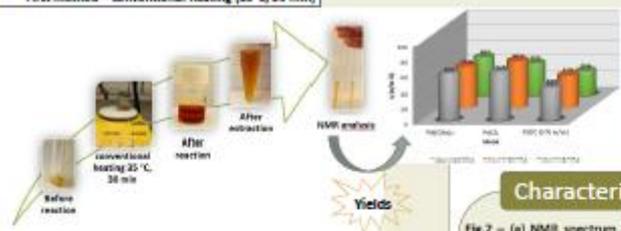
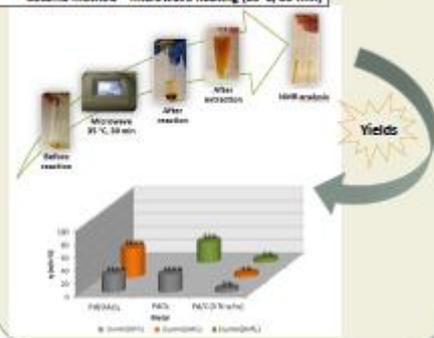


Fig. 1 - Sonogashira coupling

#### • First method - conventional heating (35°C, 30 min)

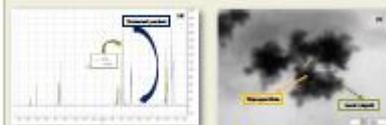


#### • Second method - microwave heating (35°C, 30 min)



### Characterization

Fig.2 - (a) NMR spectrum (300 MHz, <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>) extracted product versus ionic liquid [[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]]; (b) SEM image that shows the nanostructure of the nanofluid.



• Other techniques applied - TEM, - EDS,

### Conclusions

- Different methods produce different results;
- The ionic liquid allows an easy separation and recycling of the catalyst.

**Acknowledgements:** FCT for projects UIDB/04009/2013, PTDC/QUI-QUI/1048/2014 and PTDC/QUI-QUI/1067/2014. APCR also acknowledges FCT for the SFRH/BPD/60829/2012 grant.

**References:** [1] Kurotani, K. Gotoh, Y. Goto, S. Thoma, *Monatsh für Chemie* 144 (2013) 545-568.

[2] M. H. S. Poehlein, J. D. Schotten, J. Dupont, *Molecules* 15 (2010) 941-961.

3º) XXI meeting of the Portuguese electrochemical society and XVIII Iberian meeting of electrochemistry (<http://esa.ipb.pt/spe2016/>); Local: Bragança; Data: 14-17 de Setembro de 2016. Título:” Electrochemical characterization of ionanofluids”.



**Electrochemical characterization of ionanofluids**

Inês Matias,<sup>AB\*</sup> Ana F. C. Ribeiro,<sup>B</sup> Luísa M. D. R. S. Martins,<sup>AB</sup> Armando J. L. Pombeiro<sup>B</sup>

<sup>A</sup> Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001  
<sup>B</sup> Chemical Engineering Department, ISEL, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal  
 \*ines\_matias\_5@hotmail.com



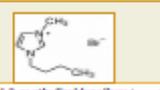
---

Introduction

Nanofluids have showed interesting thermo-physical properties, for example, thermal conductivity, thermal diffusivity, viscosity and heat transfer coefficient when compared to their base fluids.<sup>[1]</sup>  
 In this study we present the electrochemical study of several ionanofluids comprising an ionic liquid (base fluid) and a nanomaterial. The ionanofluids were prepared from the base fluids 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [Bmim]Br, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [Bmim]BF<sub>4</sub>, and Ni, Fe and CuO nanoparticles, created *in situ*.

Experimental and Results

1-butyl-3-methylimidazolium bromide



Electrochemical cell



Potentiostat



[NiCl<sub>2</sub>(HC)(pz)<sub>2</sub>]

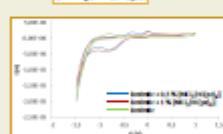


Copper(II) oxide

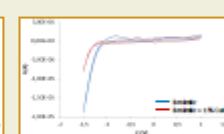


Nickel complex, JK1050

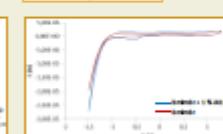




Potential window from -1,5 to 1;  
cathodic screening (200 mV/s)



Potential window from -1,5 to 1;  
cathodic screening (200 mV/s)



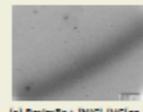
Potential window from -1,5 to 1,3;  
cathodic screening (200 mV/s)

**Voltammograms**



Characterization

TEM images that shows the nanostructure of the ionanofluids.



(a) BmimBr + [NiCl<sub>2</sub>(HC)(pz)<sub>2</sub>]



(b) BmimBr + CuO(I)



(c) BmimBr + JK1050

Conclusions

- ✓ The electrochemical properties of the present ionanofluids show no major difference in the potential window with increasing loading of the metal complexes. The main contributor appears to be the IL (base fluid).
- ✓ The electrochemical characterization allows to evaluate the redox potential and the ionanofluid catalytic ability.

Acknowledgements: Support for this work was provided by FCT, Portugal (UIDB/04300/2013 and PTDC/QUI-QUI/16448/2014 projects).  
 References: [1] Swalichony K.R, Awasthy S, Nair, Vidhya K. M, Saranya S.R, Sreeja C Nair. Int. J. Pharm., 2014, 504(239-243).  
 [2] A.F.C. Ribeiro, Y. Y. Izharach, L.M.D.R.S. Martins, A. Gomes, M.F.C. Guedes da Silva, A.L.L. Pombeiro, RSC Adv., 2016, 6, 29159-29164.



## **VII – ARTIGOS CIENTÍFICOS**



---

## VII – Artigos científicos

Encontram-se em elaboração dois artigos científicos, estando o primeiro relacionado com as reacções de acoplamento C-C de Heck e Sonogashira, utilizando ionanofluidos formados *in situ*, e o segundo com oxidação do 1-feniletanol, utilizando líquidos iónicos.

Para submissão a revistas internacionais, com revisão estão:

1 – “Ionanofluids as catalysts for Heck and Sonogashira reactions.” Inês A. S. Matias, Ana P. C. Ribeiro, Luisa M.D.R.S. Martins, Y.G. Karabach Armando J. L. Pombeiro.

2 – “Iron based ionic liquids as new catalysts for the oxidation of phenyletanol in mild conditions.” Inês A. S. Matias, Ana P. C. Ribeiro, Luisa M.D.R.S. Martins, Y.G. Karabach Armando J. L. Pombeiro.



## **VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



---

## VIII – Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Özerinç, S., Kakaç, S., & Yazıcıoğlu, A. G. (2010). Enhanced thermal conductivity of nanofluids: a state-of-the-art review. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(2), 145-170;
- <sup>2</sup> Sidik, N. A. C., Mohammed, H. A., Alawi, O. A., & Samion, S. (2014). A review on preparation methods and challenges of nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 54, 115-125
- <sup>3</sup> Transcript of a talk presented by Richard P. Feynman to the American Physical Society in Pasadena on December 1959. ([http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman\\_plentySpace.pdf](http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf))
- <sup>4</sup> Choi, S. U. (2009). Nanofluids: from vision to reality through research. *Journal of Heat Transfer*, 131(3), 033106;
- <sup>5</sup> Yu, W., France, D. M., Routbort, J. L., & Choi, S. U. (2008). Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. *Heat Transfer Engineering*, 29(5), 432-460;
- <sup>6</sup> Das, S. K., Choi, S. U., & Patel, H. E. (2006). Heat transfer in nanofluids – a review. *Heat transfer engineering*, 27(10), 3-19;
- <sup>7</sup> Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W & Tyagi, H. (2013). Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 011301;
- <sup>8</sup> Sreelakshmy, K. R., Nair, A. S., Vidhya, K. M., Saranya, T. R., & Nair, S. C. (2014). Na overview of recente nanofluid research. *International Research Journal of Pharmacy*, 5(4), 239-243;
- <sup>9</sup> Das, S. K., Choi, S. U., Yu, W., & Pradeep, T., *Nanofluids: science and technology*. John Wiley & Sons, LOCAL PUBLICAÇÃO, 2007.
- <sup>10</sup> Web of science (<https://apps.webofknowledge.com>);
- <sup>11</sup> Hadadian, M., Samiee, S., Ahmadzadeh, H., & Goharshadi, E. K. (2013). Nanofluids for heat transfer enhancement – A review. *Physical Chemistry Research*, 1(1), 1-33;

- <sup>12=18</sup> Wang, X., Xu, X., & S. Choi, S. U. (1999). Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 13(4), 474-480;
- <sup>13</sup> Gupta, H. K., Agrawal, G. D., & Mathur, J. (2012). An overview of Nanofluids: A new media towards green environment. *International Journal of environmental sciences*, 3(1), 433-440;
- <sup>14</sup> Akoh, H., Tsukasaki, Y., Yatsuya, S., & Tasaki, A. (1978). Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate. *Journal of Crystal Growth*, 45, 495-500;
- <sup>15</sup> Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68(4), 351-356;
- <sup>16</sup> Gorman, J. (2001). Faster, better, cleaner?: New liquids take aim at old-fashioned chemistry. *Science News*, 160(10), 156-158;
- <sup>17</sup> Maxwell, J. C.; *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford, UK Clarendon Press, 1891;
- <sup>18</sup> Keblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U. S., & Eastman, J. A. (2002). Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *International journal of heat and mass transfer*, 45(4), 855-863;
- <sup>19</sup> Sokolov, S. V., Kätelhön, E., & Compton, R. G. (2016). Near-wall Hindered Diffusion in Convective Systems: Transport Limitations in Colloidal and Nanoparticulate Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10629-10640;
- <sup>20</sup> Timofeeva, E. V., Katsoudas, J. P., Segre, C. U., & Singh, D. (2013). Rechargeable nanofluid electrodes for high energy density flow battery. *Cleantechnol Energy Storage*, 9, 363-366;
- <sup>21</sup> a) Ribeiro, A.P.C. (2012), Tese Doutoramento, FCUL; b) Coulson, J.M.; Richardson, J. F.; (2004) “Tecnologia Química”, 1º volume, Fundação Calouste Gulbenkian; c) França, J. M. P.; Nieto de Castro, C.A.; Lopes, M.M.; Nunes, V. M. B.;(2009) *J. Chem. Eng. Data* 54 2569–2575; d) França, J. M. P, (2010), Tese de Mestrado, FCUL.

- <sup>22</sup> Heravi, M. M., & Hajiabbasi, P. (2012). Recent advances in Kumada-Tamao-Corriu cross-coupling reaction catalyzed by different ligands. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 143(12), 1575-1592;
- <sup>23</sup> Miyaura, N., Yamada, K., & Suzuki, A. (1979). A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters*, 20(36), 3437-3440;
- <sup>24</sup> Miyaura, N., & Suzuki, A. (1979). Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 866-867;
- <sup>25</sup> Tamao, K., Sumitani, K., & Kumada, M. (1972). Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 94(12), 4374-4376;
- <sup>26</sup> Kiso, Y., Yamamoto, K., Tamao, K., & Kumada, M. (1972). Asymmetric homogeneous hydrosilylation with chiral phosphine-palladium complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 94(12), 4373-4374;
- <sup>27</sup> Heck, R. F., & Nolley Jr, J. P. (1972). Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 37(14), 2320-2322;
- <sup>28</sup> Sonogashira, K., Tohda, Y., & Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 16(50), 4467-4470;
- <sup>29</sup> Milstein, D., & Stille, J. K. (1978). A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *Journal of the American Chemical Society*, 100(11), 3636-3638;
- <sup>30</sup> King, A. O., Okukado, N., & Negishi, E. I. (1977). Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19), 683-684;

- <sup>31</sup> Fujita, M., & Hiyama, T. (1988). Erythro-directive reduction of  $\alpha$ -substituted alkanones by means of hydrosilanes in acidic media. *The Journal of Organic Chemistry*, 53(23), 5415-5421;
- <sup>32</sup> Firmansjah, L., & Fu, G. C. (2007). Intramolecular Heck reactions of unactivated alkyl halides. *Journal of the American Chemical Society*, 129(37), 11340-11341;
- <sup>33</sup> Bloome, K. S., McMahan, R. L., & Alexanian, E. J. (2011). Palladium-catalyzed Heck-type reactions of alkyl iodides. *Journal of the American Chemical Society*, 133(50), 20146-20148
- <sup>34</sup> Geoghegan, K. *Regioselectivity in the Heck (Mizoroki-Heck) Reaction. In Selectivity in the Synthesis of Cyclic Sulfonamides*, Springer International Publishing, LOCAL PUBLICAÇÃO, 2014;
- <sup>35</sup> Cabri, W., & Candiani, I. (1995). Recent developments and new perspectives in the Heck reaction. *Accounts of chemical research*, 28(1), 2-7;
- <sup>36</sup> Von Schenck, H., Åkermark, B., & Svensson, M. (2003). Electronic control of the regiochemistry in the Heck reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(12), 3503-3508,
- <sup>37</sup> Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., & Kline, M. (1991). A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113(1), 361-363;
- <sup>38</sup> Nolan, S. P. (Ed.). *N-Heterocyclic carbenes in synthesis*, John Wiley & Sons, LOCAL PUBLICAÇÃO, 2006;
- <sup>39</sup> Xu, L., Chen, W., & Xiao, J. (2000). Heck reaction in ionic liquids and the in situ identification of N-heterocyclic carbene complexes of palladium. *Organometallics*, 19(6), 1123-1127;
- <sup>40</sup> Handy, S. T., & Okello, M. (2005). The 2-position of imidazolium ionic liquids: Substitution and exchange. *The Journal of organic chemistry*, 70(5), 1915-1918;
- <sup>41</sup> Cai, Y. Q., Lu, Y., Liu, Y., & Gao, G. H. (2007). Imidazolium ionic liquid-supported diol: an efficient and recyclable phosphine-free ligand for palladium catalyzed Heck reaction. *Catalysis Letters*, 119(1-2), 154-158;

- <sup>42</sup> Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R. (2005). Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(48), 7852-7872;
- <sup>43</sup> Mo, J., Xu, L., & Xiao, J. (2005). Ionic liquid-promoted, highly regioselective Heck arylation of electron-rich olefins by aryl halides. *Journal of the American Chemical Society*, 127(2), 751-760;
- <sup>44</sup> Chinchilla, R., & Nájera, C. (2007). The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical reviews*, 107(3), 874-922;
- <sup>45</sup> Bakherad, M. (2013). Recent progress and current applications of Sonogashira coupling reaction in water. *Applied Organometallic Chemistry*, 27(3), 125-140;
- <sup>46</sup> Sonogashira, K. (1998). Cross-Coupling Reactions to sp Carbon Atoms. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 203-229;
- <sup>47</sup> Huang, S., & Tour, J. M. (1999). Rapid bi-directional synthesis of oligo (1, 4-phenylene ethynylene)s. *Tetrahedron letters*, 40(17), 3447-3450;
- <sup>48</sup> Xue, L., & Lin, Z. (2010). Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon-carbon cross-coupling reactions. *Chemical Society Reviews*, 39(5), 1692-1705;
- <sup>49</sup> Gottardo, C., Kraft, T. M., Hossain, M. S., Zawada, P. V., & Muchall, H. M. (2008). Linear free-energy correlation analysis of the electronic effects of the substituents in the Sonogashira coupling reaction. *Canadian Journal of Chemistry*, 86(5), 410-415;
- <sup>50</sup> Plenio, H., Immel, S., Burello, E., Rothenberg, G., & Hoefsloot, H. C. (2008). Insights into Sonogashira Cross-Coupling by High-Throughput Kinetics and Descriptor Modeling. *Chemistry—A European Journal*, 14(9), 2857-2866;
- <sup>51</sup> He, C., Ke, J., Xu, H., & Lei, A. (2013). Synergistic Catalysis in the Sonogashira Coupling Reaction: Quantitative Kinetic Investigation of Transmetalation. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(5), 1527-1530;

- <sup>52</sup> Faza, R. Á. O. N., de Lera, A. R., & Cárdenas, D. J. (2007). A Density Functional Theory Study of the Stille Cross-Coupling via Associative Transmetalation. The Role of Ligands and Coordinating Solvents. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(6), 887-906;
- <sup>53</sup> Bertus, P., Fécourt, F., Bauder, C., & Pale, P. (2004). Evidence for the in situ formation of copper acetylides during Pd/Cu catalyzed synthesis of enynes: a new synthesis of allenynols. *New journal of chemistry*, 28(1), 12-14,
- <sup>54</sup> Fukuyama, T., Shinmen, M., Nishitani, S., Sato, M., & Ryu, I. (2002). A copper-free Sonogashira coupling reaction in ionic liquids and its application to a microflow system for efficient catalyst recycling. *Organic Letters*, 4(10), 1691-1694;
- <sup>55</sup> Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, (23), 2399-2407;
- <sup>56</sup> Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids – new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3772-3789;
- <sup>57</sup> Buijsman, R. C., van Vuuren, E., & Sterrenburg, J. G. (2001). Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids. *Organic letters*, 3(23), 3785-3787;
- <sup>58</sup> Migowski, P., & Dupont, J. (2007). Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, 13(1), 32-39;
- <sup>59</sup> Prechtel, M. H., Scholten, J. D., & Dupont, J. (2009). Tuning the selectivity of ruthenium nanoscale catalysts with functionalised ionic liquids: Hydrogenation of nitriles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313(1), 74-78;
- <sup>60</sup> Prechtel, M. H., Scariot, M., Scholten, J. D., Machado, G., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2008). Nanoscale Ru (0) particles: Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids. *Inorganic chemistry*, 47(19), 8995-9001;
- <sup>61</sup> Hart, R., Pollet, P., Hahne, D. J., John, E., Lopis-Mestre, V., Blasucci, V., Huttenhower, H., Leitner, W., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2010). Benign coupling of reactions and separations with reversible ionic liquids. *Tetrahedron*, 66(5), 1082-1090;

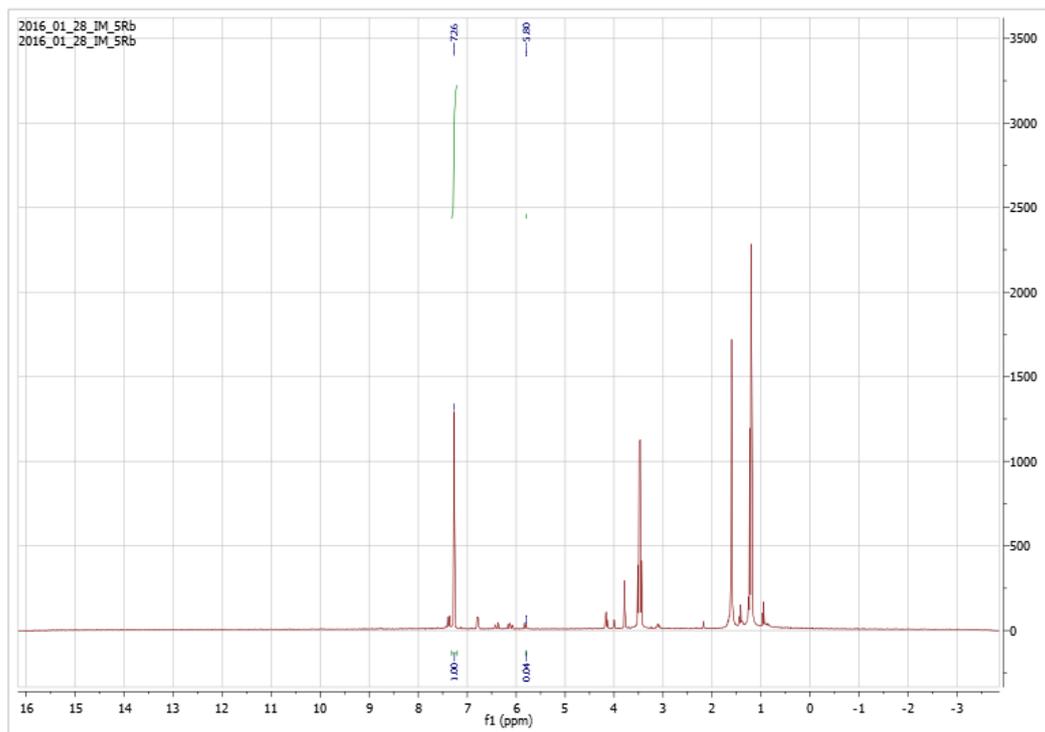
- <sup>62</sup> Liu, Y., Jessop, P. G., Cunningham, M., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2006). Switchable surfactants. *Science*, *313*(5789), 958-960;
- <sup>63</sup> Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2005). Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent. *Nature*, *436*(7054), 1102-1102;
- <sup>64</sup> Tojo, G., & Fernández, M. I. *Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice*. Springer Science & Business Media, LOCAL PUBLICAÇÃO, 2006;
- <sup>65</sup> Gadamasetti, K., & Braish, T. (Eds.). *Process chemistry in the pharmaceutical industry, challenges in an ever changing climate*. CRC Press, LOCAL PUBLICAÇÃO, 2007, vol. 2;
- <sup>66</sup> Sutradhar, M., Martins, L. M., da Silva, M. F. C. G., & Pombeiro, A. J. (2015). Oxidovanadium complexes with tridentate aroylhydrazone as catalyst precursors for solvent-free microwave-assisted oxidation of alcohols. *Applied Catalysis A: General*, *493*, 50-57;
- <sup>67</sup> Pagliaro, M., & Rossi, M. *The future of glycerol*, Royal Society of Chemistry, LOCAL PUBLI, 2010, No.8;
- <sup>68</sup> Zheng, Y., Chen, X., & Shen, Y. (2008). Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*, *108*(12), 5253-5277;
- <sup>69</sup> Zhou, C. H. C., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., & Lu, G. M. (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, *37*(3), 527-549;
- <sup>70</sup> Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, *10*(1), 13-30;
- <sup>71</sup> Bianchi, C. L., Canton, P., Dimitratos, N., Porta, F., & Prati, L. (2005). Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis today*, *102-103*, 203-212;
- <sup>72</sup> Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., & Claus, P. (2007). Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *70*(1), 637-643;

- <sup>73</sup> Perosa, A., Tundo, P., Selva, M., Zinovyev, S., & Testa, A. (2004). Heck reaction catalyzed by Pd/C, in a triphasic-organic/Aliquat 336/aqueous-solvent system. *Organic & biomolecular chemistry*, 2(15), 2249-2252.
- <sup>74</sup> Vallin, K. S., Emilsson, P., Larhed, M., & Hallberg, A. (2002). High-speed Heck reactions in ionic liquid with controlled microwave heating. *The Journal of organic chemistry*, 67(17), 6243-6246.
- <sup>75</sup> Ribeiro, A. P., Karabach, Y. Y., Martins, L. M., Mahmoud, A. G., da Silva, M. F. C. G., & Pombeiro, A. J. (2016). Nickel (ii)-2-amino-4-alkoxy-1, 3, 5-triazapentadienate complexes as catalysts for Heck and Henry reactions. *RSC Advances*, 6(35), 29159-29163.
- <sup>76</sup> de Lima, P. G., & Antunes, O. A. C. (2008). Copper-free Sonogashira cross coupling in ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 49(16), 2506-2509.
- <sup>77</sup> Kirillova, M. V., Kirillov, A. M., Mandelli, D., Carvalho, W. A., Pombeiro, A. J., & Shul'pin, G. B. (2010). Mild homogeneous oxidation of alkanes and alcohols including glycerol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a tetracopper (II) complex. *Journal of Catalysis*, 272(1), 9-17.
- <sup>78</sup> Karak, M., Barbosa, L. C., & Hargaden, G. C. (2014). Recent mechanistic developments and next generation catalysts for the Sonogashira coupling reaction. *RSC Advances*, 4(96), 53442-53466.

## IX – Anexos

De notar que os anexos apresentados são apenas um exemplo de cada reação realizada, pois os restantes são semelhantes aos apresentados.

- ✓ Anexo 1 – Espectro obtido pelas reações de acoplamento C-C de Heck, no qual se verifica o pico característico do produto.



**Figura 73** - Espectro de RMN (300 MHz,  $^1\text{H CDCl}_3$ ).

- ✓ Anexo 2 - Espectro obtido pelas reações de acoplamento C-C de Heck, no qual não se verifica o pico característico do produto.

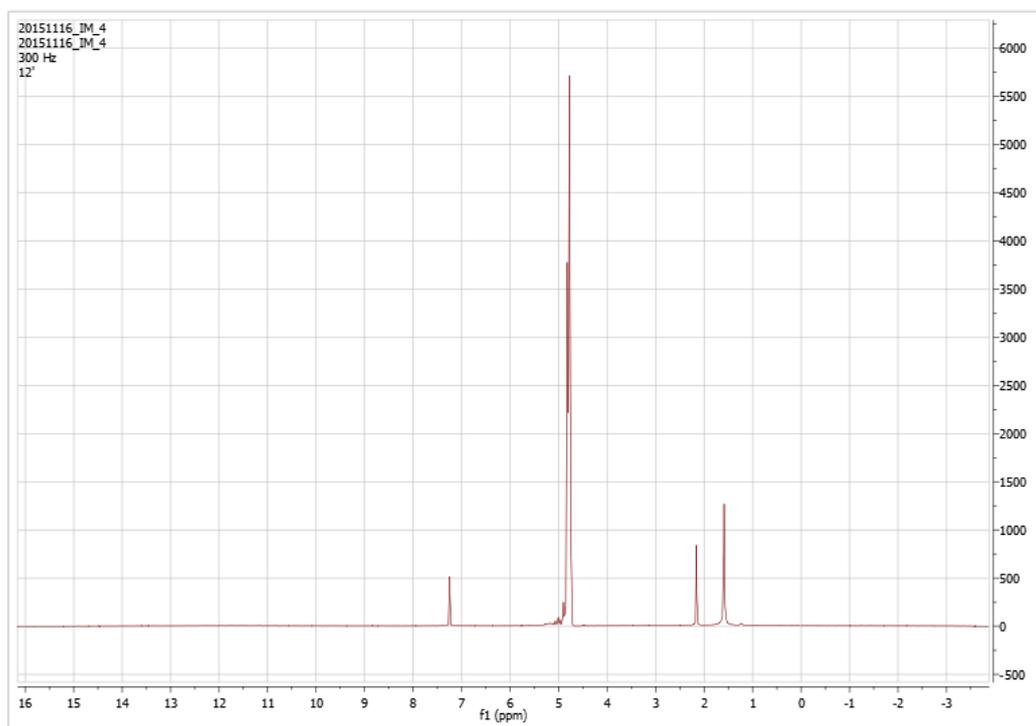


Figura 74 - Espectro de RMN (300 MHz,  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ).

- ✓ Anexo 3 - Espectro obtido para a reação de acoplamento C-C de Sonogashira, no qual se verifica o pico característico do produto.

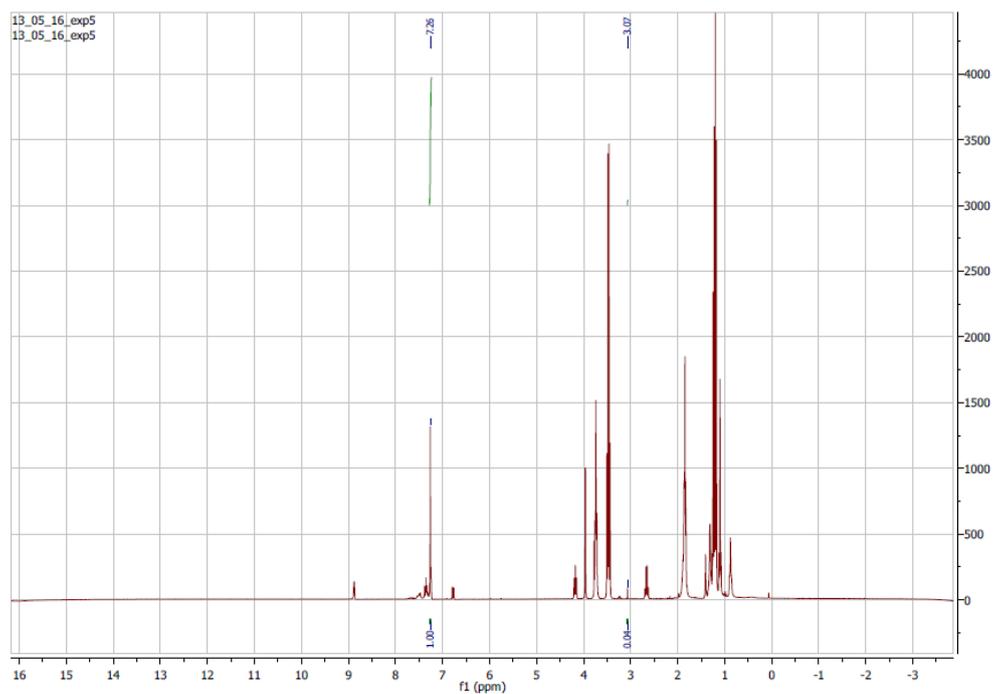
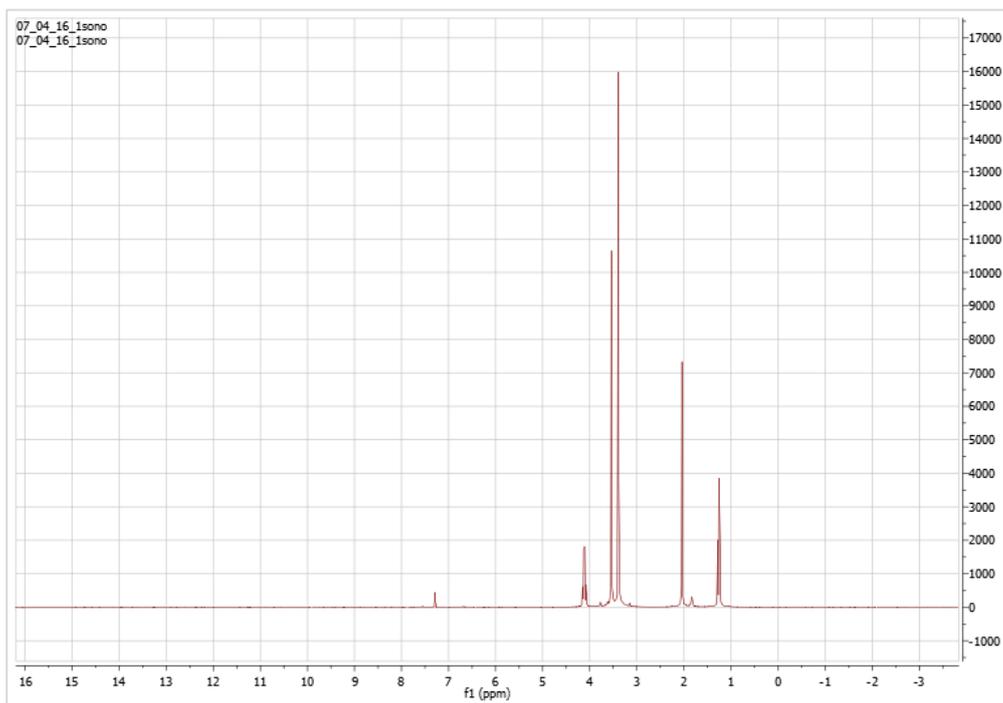


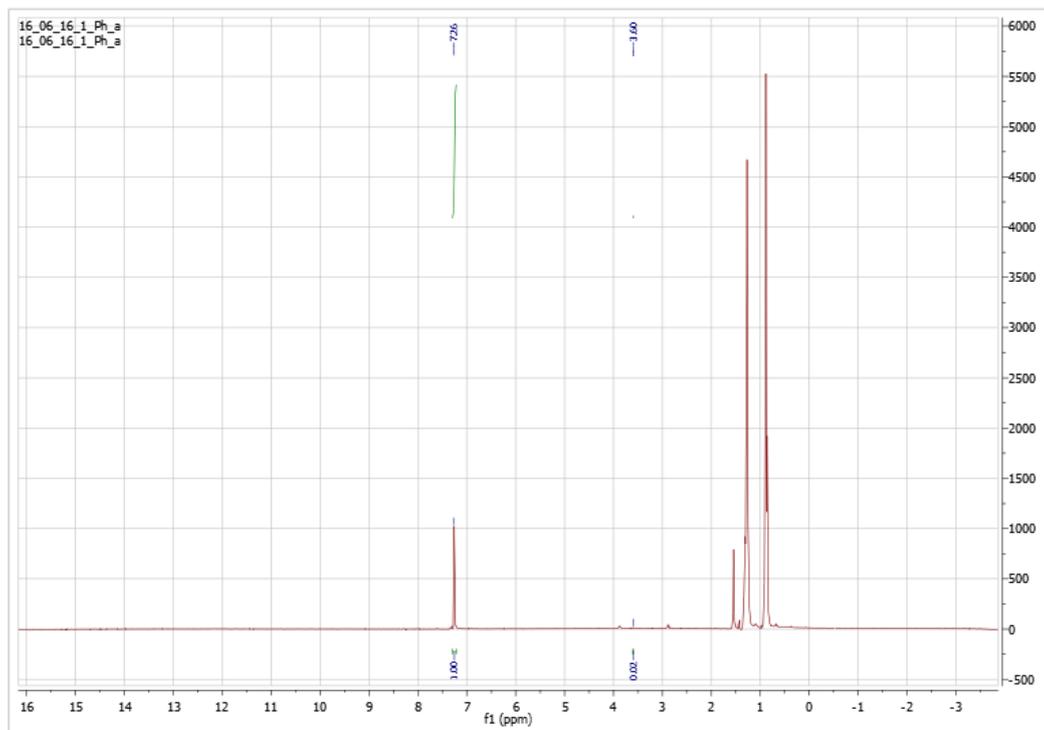
Figura 75 - Espectro de RMN (300 MHz,  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ).

- ✓ Anexo 4 - Espectro obtido para a reação de acoplamento C-C de Sonogashira, no qual não se verifica o pico característico do produto.



**Figura 76** - Espectro de RMN (300 MHz,  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ).

- ✓ Anexo 5 - Espectro obtido para a reação de oxidação do 1-feniletanol.



**Figura 77** - Espectro de RMN (300 MHz,  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ).

✓ Anexo 6 - Espectro obtido para o reagente 4-bromoanisol.

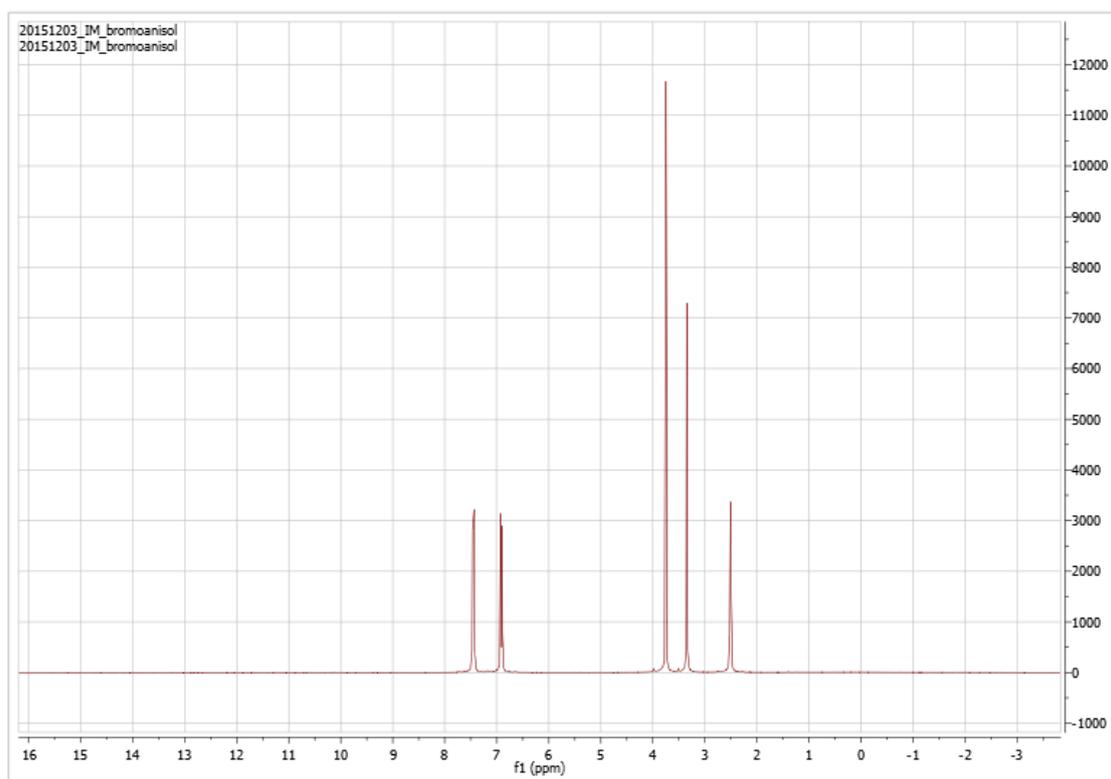


Figura 78 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl<sub>3</sub>).

✓ Anexo 7 - Espectro obtido para o reagente butil acrilato.

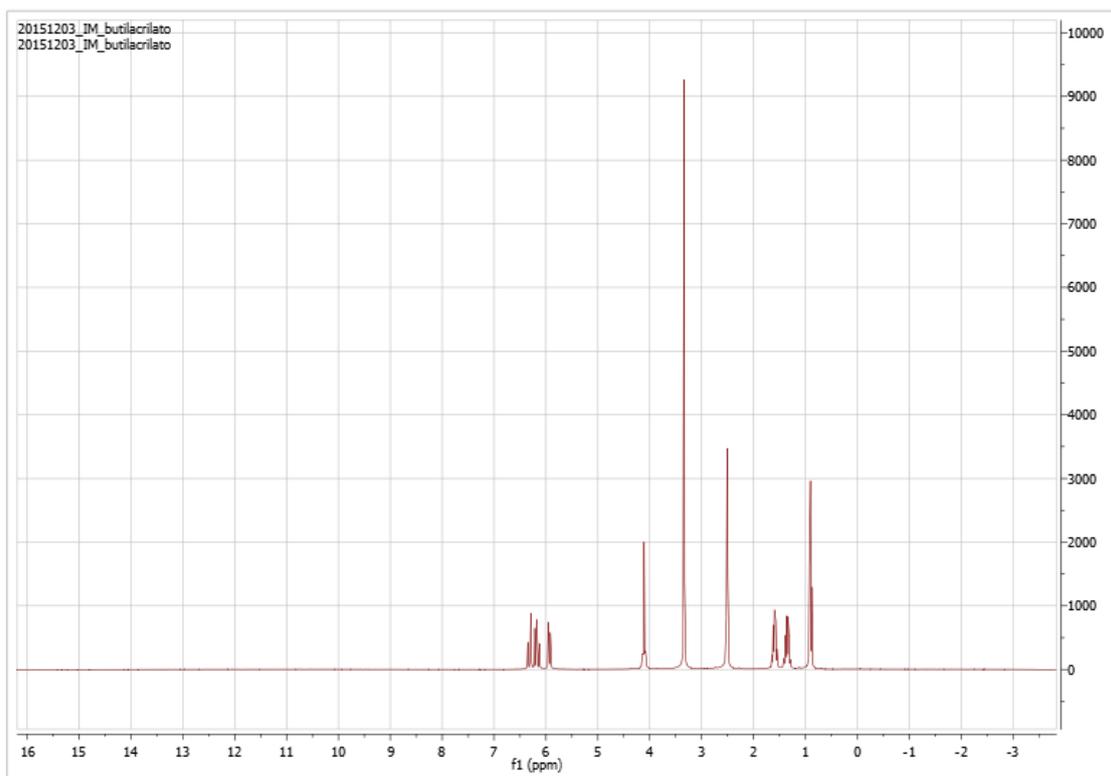


Figura 79 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl<sub>3</sub>).

✓ Anexo 8 - Espectro obtido para o reagente trietilamina.

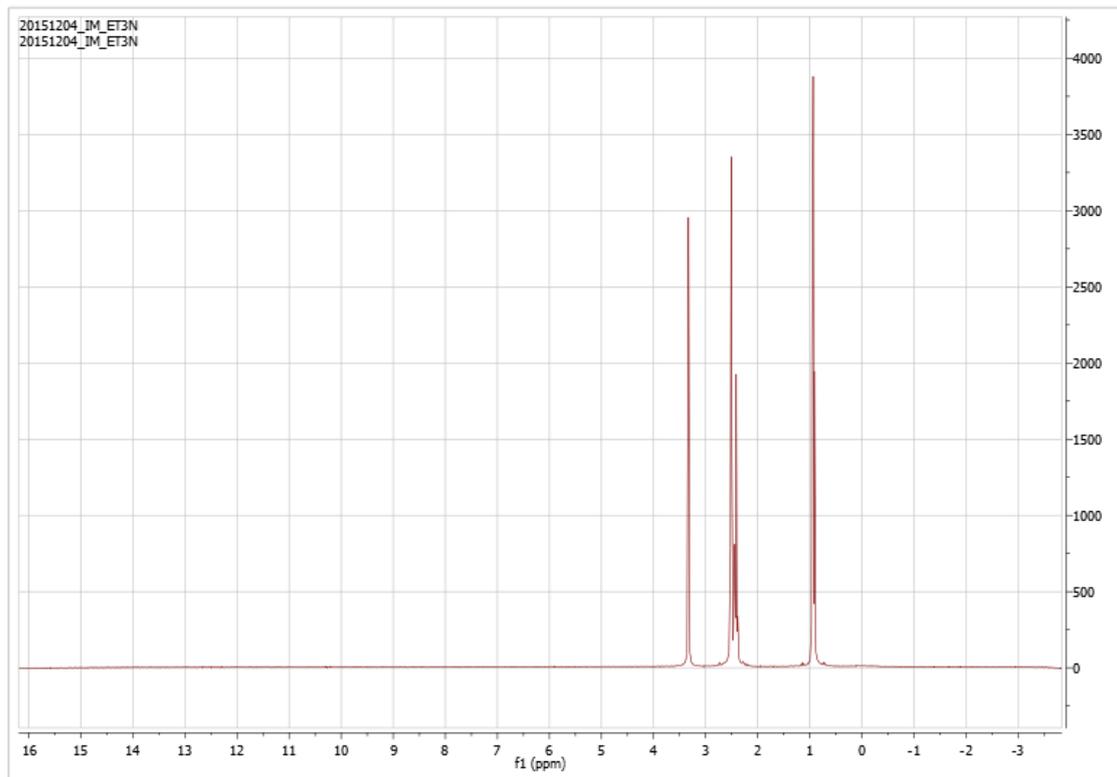


Figura 80 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl<sub>3</sub>).

✓ Anexo 9 - Espectro obtido para o líquido iônico [C<sub>4</sub>mim]Br.

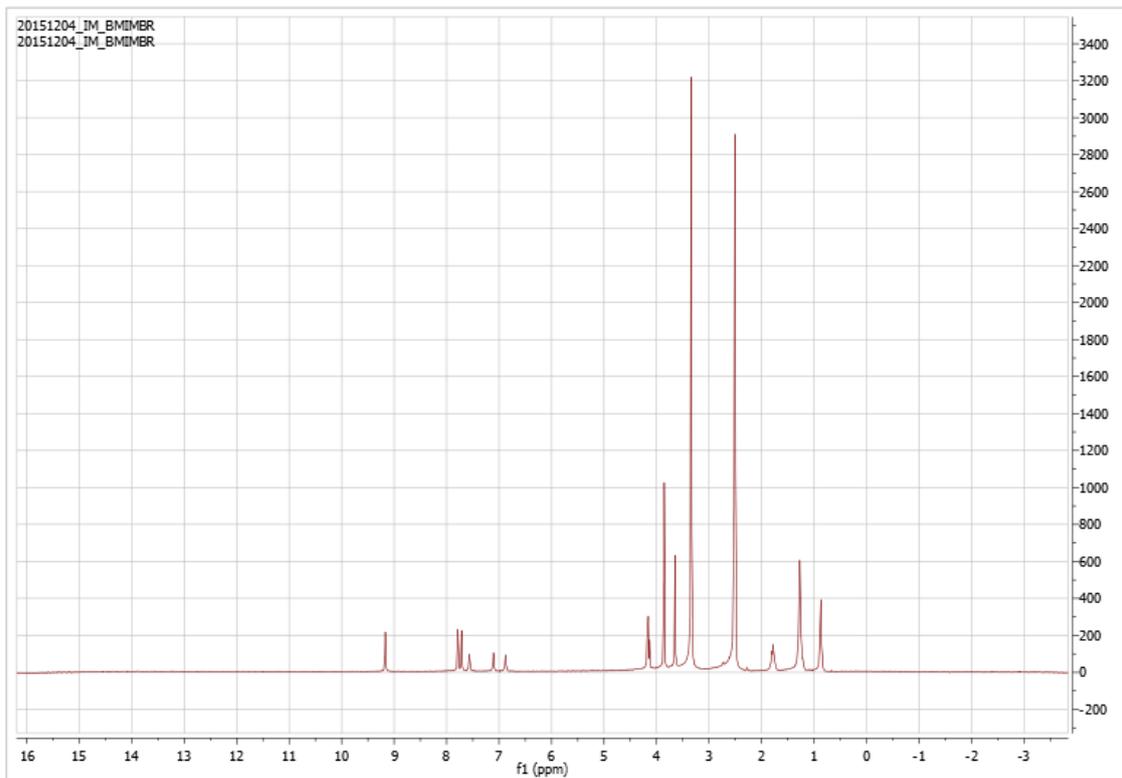


Figura 81 - Espectro de RMN (300 MHz, 1H CDCl<sub>3</sub>).