



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA**

**EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA**

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
ORGANOMETÁLICOS DE TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO EM  
OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANOS PARA  
APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

Ilha Solteira/SP

Novembro/2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
ORGANOMETÁLICOS DE TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO EM  
OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANOS PARA  
APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

**Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do  
Campus de Ilha Solteira - UNESP para obtenção do  
título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: **Química dos Materiais**

Ilha Solteira/SP

Novembro/2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

V658e Vieira, Eduardo Guimarães.  
Estudo das reações de imobilização de complexos organometálicos de tungstênio e molibdênio em oligômeros poliédricos de silsesquioxanos para aplicação em catálise / Eduardo Guimarães Vieira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016  
163 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Newton Luiz Dias Filho  
Inclui bibliografia

1. Silsesquioxano. 2. Dendrímero. 3. Complexos organometálicos. 4. Catálise. 5. Epoxidação de olefinas.

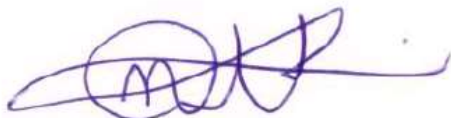
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Estudo das reações de imobilização de complexos organometálicos de tungstênio e molibdênio em oligômeros poliédricos de silsesquioxanos para aplicação em catálise

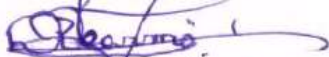
AUTOR: EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

ORIENTADOR: NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



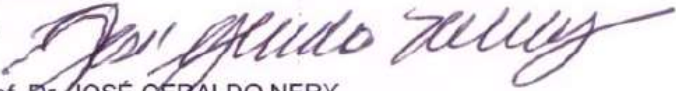
Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ENES FURLAN JUNIOR  
Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. JOSÉ GERALDO NERY  
Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto



Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA  
Departamento de Química / Universidade de Franca - UNIFRAN

Ilha Solteira, 30 de novembro de 2016

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus queridos pais Elza e Edwaldo e à minha irmã Estela, sempre presentes, dando todo o apoio e carinho em todos os momentos.

A minha noiva Marina Gavioli Chebel, pelo apoio, carinho e amor incondicional em todos os momentos, especialmente nos de incerteza. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Amo vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por ter me sustentado por todo esse tempo;

À minha família pelo imenso amor, incentivo, confiança, compreensão e constante presença, embora apartado por alguns quilômetros;

À minha noiva, Marina, por participar de todos meus momentos, pela paciência, carinho, dedicação, compreensão que todo esse tempo custou;

Aos meus amigos da Rep. Espoca que tanto me ajudaram, pelas discussões, aprendizagem e discórdia. No entanto, uma grande lição temos apreendido: Borá produzir. Um grande abraço a todos vocês;

Ao meu orientador Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho pela amizade, confiança e orientação. Meu sincero agradecimento pelos ensinamentos concedidos;

À todos os amigos do laboratório de nanocompósitos por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade e por me ajudarem incansavelmente;

À professora Rosângela da Silva de Laurentiz do departamento de física e química da UNESP-FEIS pelas infatigáveis sugestões e explicações;

Ao professor Enes Furlani Junior do departamento de fitotecnia, tecnologia de alimentos e sócio economia da UNESP-FEIS pelas análises de GC-MS;

Ao professor Massao Ionashiro do departamento de química analítica/laboratório de análise térmica Ivo Giolito (LATIG) - Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP pelas análises termogravimétricas;

Ao professor José Gerado Nery do IBILCE-UNESP, Laboratório de Catalisadores Heterogêneos e Biomateriais pelas análises de raios-X;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela bolsa de doutorado concedida - Processo n. 2014/05566-5.

*"Finalmente, irmãos, tudo o que é verdadeiro, tudo o que é respeitável, tudo o que é justo, tudo o que é puro, tudo o que é amável, tudo o que é de boa fama, se alguma virtude há e se algum louvor existe, seja isso o que ocupe o vosso pensamento."*

***Filipenses 4:8***

## RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de dois novos materiais nanoestruturados a base oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS). O primeiro tipo de material precursor foi sintetizado a partir da reação do Octakis(3-cloropropil)octasilsesquioxano (POSS-Cl) com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc), resultando no POSS-ATZAc. O segundo tipo envolveu a preparação de um dendrímero de segunda geração por meio da organofuncionalização do núcleo POSS com grupos orgânicos de terminação amino. Esse segundo tipo de material foi denominado de POSS-DG2.0. Ambos os materiais precursores foram utilizados na imobilização dos complexos organometálicos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (W),  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Mo-I) e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (Mo-II) nas respectivas esferas de coordenação de suas superfícies, dando origem a seis novos catalisadores heterogêneos. As etapas de preparação dos catalisadores heterogêneos foram caracterizados por Análise Elementar (C, N, H e Mo ou W), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}Si$  e  $^{13}C$  no Estado Sólido (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Nos estudos de imobilização foi observado que o sorção de cada complexo foi dependente do tempo, concentração e temperatura. De modo geral, os modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem foram os mais adequados para descrever os dados de concentração e cinética. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram avaliados e os resultados mostraram que a imobilização dos complexos sobre cada suporte foi um processo espontâneo, endotérmico e favorável, respectivamente. Após os estudos de imobilização e com o propósito de aplicação em catálise, os novos catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I, POSS-ATZAc-Mo-II, POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II foram testados na epoxidação catalítica das olefinas 1-octeno, cicloocteno, (S)-limoneno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno, usando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante e comparados com seus respectivos catalisadores homogêneos e gerações anteriores. Os catalisadores dendríticos foram os que apresentaram melhores atividades catalíticas. Os catalisadores heterogêneos foram submetidos a testes de lixiviação e todos permanecem com alta atividade catalítica mesmo após cinco ciclos.

**Palavras-Chave:** Silsesquioxano. Dendrímero. Complexos organometálicos. Imobilização. Catalisadores heterogêneos. Catálise. Epoxidação de olefinas.



## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of two new nanostructured materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). The first type of precursor material was synthesized from the reaction of Octakis(3-Chloropropyl) octasilsesquioxane (POSS-Cl) with 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid ligand (ATZAc), resulting in the POSS-ATZAc. The second type involves the preparation of a dendrimer of the second generation through organofunctionalization of the POSS core with organic groups of amino termination. This second type of material was called POSS-DG2.0. Both precursor materials were used in the immobilization of the organometallic complexes  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (W),  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-I) and  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-II) in their respective coordination spheres of its surfaces, resulting in six new heterogeneous catalysts. The steps of preparation of the heterogeneous catalysts were characterized by Elemental Analysis (C, N, H and Mo or W), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR),  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance in the Solid State (NMR), X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning electron microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In the immobilization studies we observed that the immobilization of each complex was dependent of the time, concentration and temperature. The Langmuir and pseudo-second order were most appropriate to describe the concentration and kinetics data. The thermodynamic parameters  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were evaluated and the results showed that the immobilization of the complexes on each support was a spontaneous, favorable and endothermic process, respectively. After the studies of immobilization and with the purpose of application in catalysis, the new catalysts POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I, POSS-ATZAc-Mo-II, the POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I and POSS-DG2.0-Mo-II were tested in the catalytic epoxidation of the olefins 1-octene, cyclooctene, (S)-limonene, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol and styrene, using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant and compared with their respective homogeneous catalysts and previous generations. The dendritic catalysts showed the best catalytic activity. Heterogeneous catalysts were subjected to leaching tests and all remain with a high catalytic activity even after being used for at least five cycles.

**Keywords:** Silsesquioxane. Dendrimer. Organometallic complexes. Immobilization. Heterogeneous catalysts. Catalysis. Epoxidation of olefins.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS).....	26
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática de uma estrutura supramolecular construída a partir de silsesquioxano, denominada de dendrímero.....	28
<b>Figura 3.</b> Complexos organometálicos de tungstênio e molibdênio.....	29
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da preparação do POSS-PrCl.....	32
<b>Figura 5.</b> Representação do esquema de preparação do POSS-ATZAc.....	33
<b>Figura 6.</b> Representação do esquema de preparação do POSS-DG2.0.....	35
<b>Figura 7.</b> Esquema de preparação do complexo $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	36
<b>Figura 8.</b> Esquema de preparação do complexo $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	36
<b>Figura 9.</b> Preparação do complexo $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO_2(NCCH_3)_2)]$ .....	37
<b>Figura 10.</b> Metodologia empregada nos estudos de diferentes concentrações dos complexos.....	39
<b>Figura 11.</b> Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-W.....	40
<b>Figura 12.</b> Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-W.....	40
<b>Figura 13.</b> Síntese do catalisador POSS-ATZAc-Mo-I.....	41
<b>Figura 14.</b> Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-I.....	42
<b>Figura 15.</b> Síntese do catalisador POSS-ATZAc-Mo-II.....	42
<b>Figura 16.</b> Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-II.....	43
<b>Figura 17.</b> Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-W.....	43
<b>Figura 18.</b> Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-Mo-I.....	44
<b>Figura 19.</b> Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-Mo-II.....	45
<b>Figura 20.</b> Equipamento utilizado nos estudos catalíticos.....	48
<b>Figura 21.</b> Síntese do POSS-PrCl por condensação hidrolítica.....	49
<b>Figura 22.</b> Mecanismo de reação de hidrólise de um alcóxido catalisada por ácido.....	50
<b>Figura 23.</b> Mecanismo para a reação de condensação via catálise ácida.....	50

<b>Figura 24.</b> Espectro de FTIR do POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B).....	52
<b>Figura 25.</b> Espectros RMN MAS $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-PrCl.....	53
<b>Figura 26.</b> Espectros RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-ATZAc. ....	54
<b>Figura 27.</b> Micrografias de MEV e análise de EDS do POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B). .....	55
<b>Figura 28.</b> Difratomogramas de raios-X do POSS-PrCl e POSS-ATZAc .....	56
<b>Figura 29.</b> Curvas termogravimétricas dos materiais POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B) e suas respectivas derivadas. ....	57
<b>Figura 30.</b> Preparação do POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ usado como núcleo dendrítico.....	58
<b>Figura 31.</b> Mecanismo de reação do grupo amina com acrilato de metila via adição nucleofílica. ....	59
<b>Figura 32.</b> Mecanismo de reação do etilenodiamina com o grupo éster do acrilato via aminólise.....	59
<b>Figura 33.</b> Espectro de FTIR do POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ . ....	61
<b>Figura 34.</b> Espectros de FTIR do POSS-DG0.5 e POSS-DG1.0. ....	62
<b>Figura 35.</b> Espectro de FTIR do POSS-DG1.5 (A) e POSS-DG2.0 (B). ....	63
<b>Figura 36.</b> Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ . ....	63
<b>Figura 37.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no estado sólido do POSS-DG0.5.....	64
<b>Figura 38.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG1.0.....	65
<b>Figura 39.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG1.5.....	66
<b>Figura 40.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG2.0.....	67
<b>Figura 41.</b> Micrografias de MEV do POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ (A), POSS-DG0.5 (B), POSS-DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E) .....	68
<b>Figura 42.</b> Análise de EDS de cada etapa de preparação do POSS-Dendrímico. ....	70
<b>Figura 43.</b> Difratomogramas de raios-X do POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ (A), POSS-DG0.5 (B), POSS- DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E). ....	71
<b>Figura 44.</b> Curvas termogravimétricas dos materiais POSS-PrNH $_3^+$ Cl $^-$ e POSS-DG2.0.....	72
<b>Figura 45.</b> Espectro de FTIR do complexo [W(CO) $_3$ Br $_2$ (NCCH $_3$ ) $_2$ ].....	74

<b>Figura 46.</b> Micrografias de MEV do complexo $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	75
<b>Figura 47.</b> Espectro de EDS para o complexo $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	75
<b>Figura 48.</b> Difratoformas de raios-X do complexo organometálico de tungstênio.....	76
<b>Figura 49.</b> Espectro de FTIR do complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	77
<b>Figura 50.</b> Micrografias de MEV do complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	78
<b>Figura 51.</b> Espectro de EDS para o complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	78
<b>Figura 52.</b> Difratoformas de raios-X do complexo organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ . .....	79
<b>Figura 53.</b> Espectro de FTIR do complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	80
<b>Figura 54.</b> Micrografias de MEV do complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	80
<b>Figura 55.</b> Espectro de EDS para o complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .....	81
<b>Figura 56.</b> Difratoformas de raios-X do complexo organometálico $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ . .....	82
<b>Figura 57.</b> Efeito da massa do POSS-ATZAc na imobilização dos complexos organometálicos de $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ . .....	83
<b>Figura 58.</b> Efeito da massa do POSS-DG2.0 na imobilização dos complexos organometálicos de $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ . ...	85
<b>Figura 59.</b> Efeito da cinética de imobilização dos complexos organometálicos de $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ em etanol para o POSS-ATZAc. ....	87
<b>Figura 60.</b> Efeito da cinética de imobilização dos complexos organometálicos de $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ em etanol para o POSS-DG2.0.....	88
<b>Figura 61.</b> Isotermas de imobilização com diferentes concentrações dos complexos organometálicos $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ em etanol para o POSS-ATZAc. ....	91
<b>Figura 62.</b> Isotermas de imobilização com diferentes concentrações dos complexos organometálicos $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ e $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ em etanol para o POSS-DG2.0. ....	92

<b>Figura 63.</b> Efeito da temperatura na imobilização dos complexos $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ , $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ e $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ em meio etanólico para o POSS-ATZAc.....	96
<b>Figura 64.</b> Efeito da temperatura na imobilização dos complexos $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ , $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ e $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ em meio etanólico para o POSS-DG2.0. ....	97
<b>Figura 65.</b> Espectro de FTIR dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).....	100
<b>Figura 66.</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ (A) e $^{29}Si$ (B) para o catalisador POSS-ATZAc-W. ...	101
<b>Figura 67.</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ (A) e $^{29}Si$ (B) para o catalisador POSS-ATZAc-Mo-I. ....	102
<b>Figura 68.</b> Espectro de RMN de $^{13}C$ (A) e $^{29}Si$ (B) para o catalisador POSS-ATZAc-Mo-II. ....	103
<b>Figura 69.</b> Micrografias de MEV dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C). ....	104
<b>Figura 70.</b> Espectros de EDS dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).....	105
<b>Figura 71.</b> Difratomogramas de raios-X dos catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II.....	106
<b>Figura 72.</b> Curvas termogravimétricas dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).....	107
<b>Figura 73.</b> Espectro de FTIR dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C). ....	109
<b>Figura 74.</b> Espectros de RMN de $^{13}C$ e $^{29}Si$ do POSS-DG2.0-W. ....	110
<b>Figura 75.</b> Espectros de RMN de $^{13}C$ e $^{29}Si$ do POSS-DG2.0-Mo-I.....	111
<b>Figura 76.</b> Espectros de RMN de $^{13}C$ e $^{29}Si$ do POSS-DG2.0-Mo-II.....	112
<b>Figura 77.</b> Micrografias de MEV dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C). ....	113
<b>Figura 78.</b> Espectros de EDS dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C). ....	114
<b>Figura 79.</b> Difratomogramas de raios-X dos catalisadores POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II.....	115

<b>Figura 80.</b> Curvas termogravimétricas dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C). .....	116
<b>Figura 81.</b> Velocidade de epoxidação dos seis substratos utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos. ....	118
<b>Figura 82.</b> Substratos e os produtos de oxidação detectados. ....	120
<b>Figura 83.</b> 1-octeno e seus produtos de oxidação detectados. ....	121
<b>Figura 84.</b> (S)-limoneno e seus produtos de oxidação detectados. ....	122
<b>Figura 85.</b> Cínicas de epoxidação de cada olefina usando os catalisadores dendríticos POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C) e suas respectivas gerações anteriores. ....	122
<b>Figura 86.</b> Cromatograma e espectro de massa do 1-Octano e seu principal produto 1,2-epoxioctano. ....	152
<b>Figura 87.</b> Cromatograma e espectro de massa do 1-octano e seu subproduto octanal. ....	153
<b>Figura 88.</b> Cromatograma e espectro de massa do ciclooctano e seu produto 1,2-epoxiciclooctano. ....	154
<b>Figura 89.</b> Cromatograma e espectro de massa do estireno e seu produto óxido de estireno. ....	155
<b>Figura 90.</b> Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol. ...	156
<b>Figura 91.</b> Cromatograma e espectro de massa do limoneno e seus principais produtos e subprodutos. ....	158
<b>Figura 92.</b> Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos e subprodutos. ....	159
<b>Figura 93.</b> Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos. ....	160
<b>Figura 94.</b> Curva analítica do estireno e seu principal produto. ....	161
<b>Figura 95.</b> Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol. ....	162
<b>Figura 96.</b> Curva analítica do limoneno e seus principais produtos e subprodutos. ....	163

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros cromatográficos desenvolvidos para cada olefina. ....	47
<b>Tabela 2.</b> Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) teórico/experimental e grau de funcionalização (G) para POSS-PrCl e POSS-ATZAc. ....	51
<b>Tabela 3.</b> Porcentagem de perda de massa para os materiais a base de silsesquioxano. ....	57
<b>Tabela 4.</b> Análise elementar e grau de funcionalização (G) das etapas de preparação do dendrímero. ....	60
<b>Tabela 5.</b> Porcentagem de perda de massa para o POSS-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> e POSS-DG2.0. ....	72
<b>Tabela 6.</b> Análise de nitrogênio e teor de tungstênio do complexo organometálico [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. ....	74
<b>Tabela 7.</b> Análise de nitrogênio e teor de molibdênio do complexo organometálico [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. ....	76
<b>Tabela 8.</b> Análise de nitrogênio e teor de molibdênio do complexo organometálico [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. ....	79
<b>Tabela 9.</b> Equações dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich. ....	89
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para o POSS-ATZAc. ....	89
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para o POSS-DG2.0. ....	90
<b>Tabela 12.</b> Equações dos modelos de isotermas, gráfico y e x, coeficiente angular e linear para cálculo dos parâmetros dos modelos de isoterma. ....	93
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros dos modelos de isotermas na imobilização dos complexos de [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] e [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] para o POSS-ATZAc. ....	94
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros dos modelos de isotermas na imobilização dos complexos de [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] e [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] para o POSS-DG2.0. ....	94
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros termodinâmicos para os complexos [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] e [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] em solução etanólica utilizando POSS-ATZAc. ....	98

<b>Tabela 16.</b> Parâmetros termodinâmicos para os complexos $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ , $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ e $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ em solução etanólica utilizando POSS-DG2.0. ....	98
<b>Tabela 17.</b> Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II.....	99
<b>Tabela 18.</b> Porcentagem de perda de massa para os três tipos de catalisadores.....	107
<b>Tabela 19.</b> Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II.....	108
<b>Tabela 20.</b> Porcentagem de perda de massa para os três tipos de catalisadores.....	116
<b>Tabela 21.</b> Conversões e seletividade na epoxidação de olefinas pelos catalisadores heterogêneos e homogêneos a base de silsesquioxano na presença de TBHP.....	119
<b>Tabela 22.</b> Seletividade na oxidação da olefina (S)-Limoneno.....	121
<b>Tabela 23.</b> Comparação das taxas máximas de conversões dos catalisadores dendríticos de diferentes gerações. ....	123
<b>Tabela 24.</b> Conversões e seletividades na epoxidação de olefinas pelos catalisadores a base de dendrímero na presença de TBHP.....	124
<b>Tabela 25.</b> Seletividade na oxidação da olefina (S)-limoneno usando os catalisadores dendríticos. ....	125
<b>Tabela 26.</b> Comparação dos resultados obtidos com outros tipos de catalisadores para epoxidação de olefinas. ....	126
<b>Tabela 27.</b> Estudos de reciclagem realizados sobre os catalisadores heterogêneos. ....	127
<b>Tabela 28.</b> Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico ATZAc-W, ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-II. ....	148
<b>Tabela 29.</b> Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores. ....	150



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**APTS** = 3-(aminopropil)trietoxisilano,

**ATZAc** = 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico,

**Ci8** = Cicloocteno,

**cis-3** = cis-3-hexen-1-ol,

**CPTES** = 3-(cloropropil)trietoxisilano,

**CPTMS** = 3-(cloropropil)trimetoxisilano,

**DBE** = dibutil éter,

**DRX** = Difração de Raios-X,

**EDA** = Etilenodiamina,

**EDS** = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X,

**Est** = Estireno,

**FTIR** = Espectroscopia na Região do Infravermelho,

**MEV** = Microscopia Eletrônica de Varredura,

**Mo-II** = Complexo organometálico de molibdênio com gupo alil,

**Mo-I** = Complexo organometálico de molibdênio,

**Mo(II)** = Molibdênio,

**NCCH<sub>3</sub>** = Acetonitrila,

**1-oct** = 1-octeno

**POSS** = Oligômero poliédrico de silsesquioxano,

**POSS-ATZAc** = Octakis(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico) propil octasilsesquioxano

**POSS-ATZAc-Mo-I** = Catalisador heterogêneo de molibdênio a base de silsesquioxano,

**POSS-ATZAc-Mo-II** = Catalisador heterogêneo de molibdênio com grupo alil a base de silsesquioxano,

**POSS-ATZAc-W** = Catalisador heterogêneo de tungstênio a base de silsesquioxano,

**POSS-Cl** = Octakis(3-cloropropil)octasilsesquioxano,

**POSS-DG2.0** = Dendrímero de segunda geração com núcleo de POSS,

**POSS-DG2.0-W** = Catalisador dendrítico de tungstênio de segunda geração,

**POSS-DG2.0-Mo-I** = Catalisador dendrítico de molibdênio de segunda geração,

**POSS-DG2.0-Mo-II** = Catalisador dendrítico de molibdênio com grupo alil de segunda geração,

**RMN** = Ressonância Magnética Nuclear,

**(S)-lim** = (S)-limoneno,

**tans-3** = trans-3-hexen-1-ol,

**TBHP** = terc-butil hidroperóxido,

**TGA** = Análise Termogravimétrica,

**W** = Complexo organometálico de tungstênio,

**[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** = Complexo organometálico de tungstênio,

**W(II)** = Tungstênio,

**ΔG** = Variação de energia de Gibbs,

**ΔH** = Variação da entalpia,

**ΔS** = Variação da entropia,

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>8</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>15</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 <i>Objetivos específicos.....</i>	30
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Reagentes e Solventes .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano - POSS-PrCl.....</b>	<b>32</b>
3.2.1 <i>Síntese do material precursor 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquioxano - POSS-ATZAc .....</i>	33
<b>3.3 Síntese do POSS-Dendrímero - POSS-DG2.0 .....</b>	<b>33</b>
3.3.1 <i>Síntese do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl .....</i>	33
3.3.2 <i>Síntese do POSS-DG0.5.....</i>	34
3.3.3 <i>Síntese do POSS-DG1.0.....</i>	34
3.3.4 <i>Síntese do POSS-DG1.5.....</i>	34
3.3.5 <i>Síntese do POSS-DG2.0.....</i>	34
<b>3.4 Síntese dos complexos organometálicos [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Br(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].....</b>	<b>35</b>
3.4.1 <i>Síntese do complexo organometálico [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (W).....</i>	35
3.4.2 <i>Síntese do complexo organometálico [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Mo-I).....</i>	36
3.4.3 <i>Síntese do complexo organometálico [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (Mo-II) ..</i>	37
<b>3.5 Estudos de imobilização dos complexos organometálicos sobre os materiais sintetizados.....</b>	<b>37</b>
3.5.1 <i>Efeito da massa dos materiais sintetizados na imobilização de cada complexo em diferentes solventes.....</i>	37
3.5.2 <i>Cinética de imobilização dos complexos organometálicos .....</i>	38

3.5.3 Estudo de imobilização com diferentes concentrações.....	38
<b>3.6 Sínteses dos catalisadores heterogêneos a base de POSS-ATZAc e de seus respectivos catalisadores homogêneos.....</b>	<b>39</b>
3.6.1 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-[W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ].....	39
3.6.1.1 Síntese do catalisador homogêneo [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (ATZAc)].....	40
3.6.2 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-[Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ].....	41
3.6.2.1 Síntese do catalisador homogêneo [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (ATZAc)].....	41
3.6.3 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ].....	42
3.6.3.1 Síntese do catalisador homogêneo [Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (ATZAc)].....	42
<b>3.7 Sínteses dos catalisadores heterogêneos dendríticos de segunda geração e de seus respectivos catalisadores de gerações prévias.....</b>	<b>43</b>
3.7.1 Síntese do catalisador dendrítico heterogêneo POSS-DG2.0-[W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ].....	43
3.7.2 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-DG2.0-[Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ].....	44
3.7.3 Síntese do catalisador heterogêneo PDG2.0-[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ].....	44
3.7.4 Síntese do catalisador dendrítico heterogêneo de gerações anteriores.....	45
3.7.4.1 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[(W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )], POSS-DG1.0-[(W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )] e POSS-DG1.5-[(W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )].....	45
3.7.4.2 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[(Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )], POSS-DG1.0-[(Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )] e POSS-DG1.5-[(Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> )].....	45
3.7.4.3 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ], POSS-DG1.0-[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ] e POSS-DG1.5-[Mo( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> ].....	45
<b>3.8 Desenvolvimento dos métodos cromatográficos de cada olefina.....</b>	<b>46</b>
3.8.1 Curva analítica das olefinas.....	46
<b>3.9 Estudos catalíticos.....</b>	<b>48</b>
3.9.1 Estudos de lixiviação.....	48
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano (POSS-PrCl) pelo método sol-gel.....</b>	<b>49</b>
4.1.1 Síntese do 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquioxano (POSS-ATZAc).....	51

<b>4.2 Caracterizações dos materiais derivados de POSS</b> .....	<b>51</b>
4.2.1 <i>Análise elementar do POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	51
4.2.2 <i>Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	52
4.2.3 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	53
4.2.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) para o POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	54
4.2.5 <i>Difração de raios-X do POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	55
4.2.6 <i>Análise termogravimétrica do POSS-PrCl e POSS-ATZAc</i> .....	56
<b>4.3 Síntese do POSS-Dendrímero (POSS-DG2.0)</b> .....	<b>57</b>
<b>4.4 Caracterizações do dendrímero à base de POSS</b> .....	<b>60</b>
4.4.1 <i>Análise elementar do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, POSS-DG0.5, POSS-DG1.0, POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0</i> .....	60
4.4.2 <i>Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup></i> .....	60
4.4.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-DG0.5 e POSS-SG1.0</i> .....	61
4.4.4 <i>Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0</i> .....	62
4.4.5 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup></i> .....	63
4.4.6 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-DG0.5</i> .....	64
4.4.7 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-DG1.0</i> .....	64
4.4.8 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-DG1.5</i> .....	65
4.4.9 <i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-DG2.0</i> .....	66
4.4.10 <i>Microscopia eletrônica de varredura do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ao POSS-DG2.0</i> .....	67
4.4.11 <i>Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do POSS-Dendrímero</i> . 68	
4.4.12 <i>Difração de raios-X do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, POSS-DG0.5, POSS-DG1.0, POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0</i> .....	70
4.4.13 <i>Análise termogravimétrica do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0</i> .....	71
<b>4.5 Síntese dos complexos organometálicos dos tipos [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Br(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b> .....	<b>72</b>
4.5.1 <i>Análise de nitrogênio do complexo do tipo [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i> .....	73

4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	74
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	74
4.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	75
4.5.5 Difração de raios-X do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	76
<b>4.6 Caracterização do complexo organometálico de molibdênio do tipo <math>[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]</math>.....</b>	<b>76</b>
4.6.1. Análise de nitrogênio do complexo do tipo $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	76
4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	77
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	77
4.6.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	78
4.6.5 Difração de raios-X do $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .....	78
<b>4.7 Caracterização do complexo organometálico de molibdênio do tipo <math>[Mo(\eta^3-</math> <math>C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]</math>.....</b>	<b>79</b>
4.7.1. Análise de nitrogênio do complexo do tipo $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ ....	79
4.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .....	79
4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .....	80
4.7.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[Mo(\eta^3-$ $C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .....	81
4.7.5 Difração de raios-X do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .....	81
<b>4.8 Estudos de imobilização dos complexos organometálicos sobre diferentes suportes. 82</b>	
4.8.1 Efeito da massa dos materiais sintetizados na imobilização de cada complexo em diferentes solventes.....	82
4.8.2. Cinética de imobilização dos complexos organometálicos .....	86
4.8.2.1 Aplicação dos modelos cinéticos .....	88
4.8.3 Estudo de imobilização com diferentes concentrações.....	90
4.8.3.1 Aplicação dos modelos de isotermas.....	93

4.8.4	<i>Estudo termodinâmico da imobilização dos complexos organometálicos</i> .....	95
4.8.4.1	Aplicação dos parâmetros termodinâmicos.....	97
<b>4.9</b>	<b><i>Sínteses dos catalisadores heterogêneos</i></b> .....	<b>99</b>
4.9.1	<i>Caracterizações dos catalisadores heterogêneos POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II</i> .....	99
4.9.1.1	Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio .....	99
4.9.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	100
4.9.1.3	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si.....	101
4.9.1.4	Microscopia eletrônica de varredura .....	103
4.9.1.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	104
4.9.1.6	Difração de raios-X .....	105
4.9.1.7	Análise termogravimétrica .....	106
4.9.2	<i>Caracterizações dos catalisadores heterogêneos POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II</i> .....	108
4.9.2.1	Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio .....	108
4.9.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho .....	108
4.9.2.3	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si.....	110
4.9.2.4	Microscopia eletrônica de varredura .....	112
4.9.2.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	113
4.9.2.6	Difração de raios-X .....	114
4.9.2.7	Análise termogravimétrica .....	115
<b>5.</b>	<b>TESTES CATALÍTICOS</b> .....	<b>116</b>
5.1	<i>Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores heterogêneos POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II com suas respectivas espécies homogêneas</i> .....	117
5.2	<i>Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores dendríticos POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II com suas respectivas gerações anteriores</i> .....	122
5.3	<i>Estudos de lixiviação dos catalisadores heterogêneos</i> .....	126

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>129</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>132</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>148</b>



## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O enfoque do presente trabalho reside na busca por novos catalisadores heterogêneos que aliem as vantagens dos catalisadores homogêneos com a facilidade de separação dos produtos e de reciclagem do catalisador <sup>[1, 2]</sup>.

Os catalisadores homogêneos têm vantagens sobre os heterogêneos, nomeadamente maior seletividade e rendimento <sup>[3]</sup>. No entanto, a facilidade com que nos processos heterogêneos os produtos são separados e os catalisadores reciclados, tornam estes preferidos pela indústria <sup>[4-6]</sup>. A maioria dos processos industriais baseia-se em catalisadores heterogêneos <sup>[5, 6]</sup>. A busca por catalisadores heterogêneos que aliem as vantagens dos dois tipos de catalisadores continua a ser um tema de maior atualidade <sup>[7-14]</sup>. Para conseguir melhorar processos catalíticos de importância industrial, como a epoxidação de olefinas, é necessário atuar ao nível dos suportes, dos catalisadores, das moléculas organometálicas, assim como do seu processo de ancoragem (imobilização) à superfície, para obter catalisadores robustos que não sejam facilmente lixiviados.

A epoxidação de olefinas é um método importante, pois pode gerar produtos que são amplamente utilizados na produção de resinas, tintas, perfumes e surfactantes, além de serem também intermediários de valor em muitas sínteses orgânicas <sup>[2, 5, 15-19]</sup>. A fim de tornar o processo de epoxidação limpo, seguro e mais eficiente, se faz necessário à utilização de sistemas catalíticos <sup>[2, 16]</sup>. Assim, de forma geral, a oxidação de alcenos é uma reação extremamente importante e útil para as indústrias química e farmacêutica <sup>[3, 5, 19, 20]</sup>, resultando em produtos com conteúdo de oxigênio com valor agregado, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, epóxidos, etc. Portanto, a oxidação de olefinas é particularmente interessante por causa da importância industrial deste tipo de reação <sup>[3, 5]</sup>.

Deste modo, este trabalho alia os aspectos de investigação fundamental em Química Organometálica e Química de materiais, com potencial aplicação na indústria química e/ou farmacêutica.

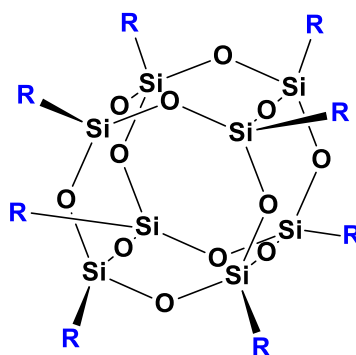
A inovação em catálise deste trabalho está associada à combinação dos suportes à base de nanosilicatos (POSS-oligômeros poliédricos de silsesquioxanos) com os ligantes apropriados e com os complexos organometálicos que foram introduzidos, por vários processos, nesses materiais. Isto permitiu a formação de novos materiais com novas propriedades para aplicação como catalisadores mais ativos e seletivos em vários tipos de reações.

As famílias de complexos organometálicos de interesse na preparação dos catalisadores foram, no caso dos complexos organometálicos, principalmente, aqueles à base de W(II) e Mo(II). Usualmente, estes complexos envolvem ligantes lábeis como a acetonitrila (NCCH<sub>3</sub>) na esfera de coordenação, que podem reagir rapidamente com ligantes doadores.

Neste trabalho foram desenvolvidos novos catalisadores heterogêneos concentrando a atenção nos oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) <sup>[14]</sup>.

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) são materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de fórmula empírica (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub>, ou R<sub>n</sub>T<sub>n</sub>, onde R é um substituinte orgânico e n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18 <sup>[21-23]</sup>, que continuam a fascinar tanto químicos inorgânicos quanto cientistas de materiais. O interesse na química dos POSS tem crescido quase exponencialmente nos últimos 50 anos e vem exercendo uma importante função na química de polímeros e em ciência e engenharia dos materiais em recentes anos. Os típicos monômeros POSS possuem estrutura cúbica octaédrica com oito grupos orgânicos (R) nos vértices (n = 8), sendo um ou mais grupos reativos ou polimerizáveis. A Figura 1 mostra uma estrutura geral dos POSS.

**Figura 1.** Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

POSS possuem arquiteturas híbridas, com núcleo, também chamado de “cubo” devido a sua estrutura cúbica, cujo esqueleto é constituído de átomos de silício e oxigênio (SiO<sub>1,5</sub>)<sub>x</sub>, sendo este substituído externamente por estruturas polares ou grupos funcionais orgânicos. Os “cubos” de silsesquioxano, (SiO<sub>1,5</sub>)<sub>x</sub>, apresentam uma estrutura em escala superficial definida, com diagonal de 0,53 nm, com área superficial elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os reagentes POSS nanoestruturados, com dimensões de 1 a 3 nm de diâmetro, incluindo o “cubo” mais os substituintes R nos vértices, podem ser considerados as menores partículas de sílica <sup>[24-26]</sup>.

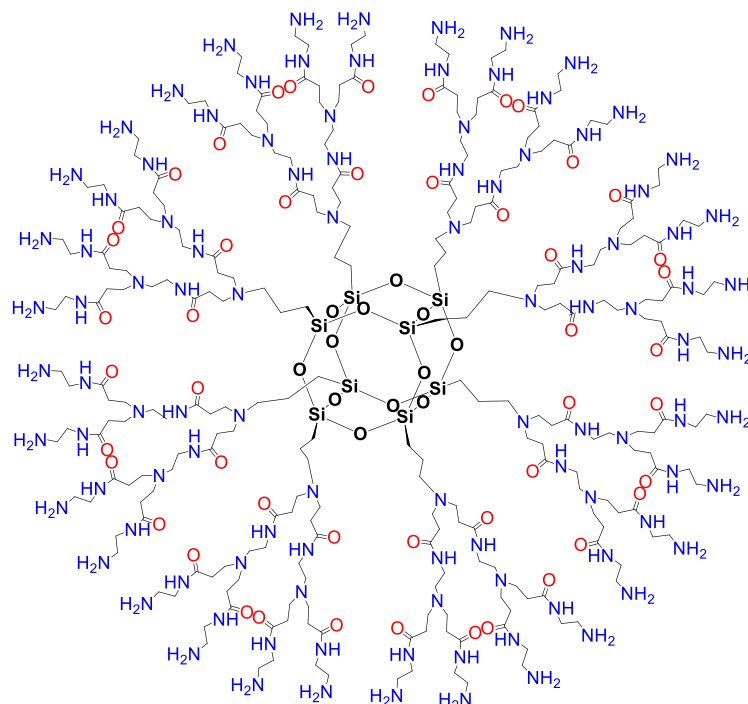
O desenvolvimento de materiais que fornecem interfaces e interfases bem definidas e, que podem ser prontamente caracterizados, constitui um importante desafio científico porque estes materiais podem oferecer raros “insights” no comportamento de interfaces. O POSS apresenta interface e interfase bem definida entre a plataforma inorgânica-orgânica e o complexo organometálico imobilizado. No presente trabalho, oligômeros poliédricos de silsesquioxanos modificados quimicamente com complexos organometálicos e aplicados como catalisadores heterogêneos. Com isto, foram exploradas as sínteses e propriedades de algumas formas de silsesquioxanos funcionalizados.

O uso de silsesquioxanos cúbicos,  $(\text{SiO}_{1,5})_x$ , como o componente inorgânico para preparação de nanocompósitos, inteiramente definidos, tem numerosas vantagens. Primeiro, os “cubos” tem estruturas de esqueleto rígidas similares àquelas encontradas para a sílica gel, então suas propriedades mecânicas também são esperadas ser similares a da sílica [27, 28]. Segundo, o tamanho do componente inorgânico está absolutamente definido, a diagonal do corpo do “cubo” é de  $\sim 6 \text{ \AA}$  (0,53 nm) [24-26]. Isto permite completo controle dos aspectos do nanocompósito. Terceiro, todos os átomos de silício estão na superfície, portanto o componente inorgânico é somente interfacial. Finalmente, os oito átomos de silício podem ser funcionalizados com as mesmas ou diferentes moléculas orgânicas.

Neste trabalho foi escolhido desenvolver componentes inorgânicos bem definidos e explorar os efeitos das variações nos modificadores orgânicos sobre as propriedades químicas e físicas. Toda discussão adicional será dirigida para materiais nanocompósitos que podem ser preparados usando “cubos” de fórmula empírica  $(\text{RSiO}_{3/2})_8$ , onde R é um substituinte orgânico. Dessa forma, exploramos as sínteses e propriedades de diferentes formas de “cubos” funcionalizados.

As estruturas octaédricas de fórmula empírica  $(\text{RSiO}_{3/2})_8$  (Figura 1) oferecem a vantagem única para formar dendrímeros esfericamente simétricos de rápido crescimento da massa molecular por meio dos oito funcionalizáveis grupos no núcleo, como ilustrado na Figura 2. Esse material foi denominado de POSS-DG2.0 [29-31]. A química específica usada nestas sínteses foi à adição de Michael de amino-cubos para acrilatos, similar aos dendrímeros sintetizados de núcleos amino [32-34]. Estes dendrímeros são potencialmente úteis como suportes para catalisadores [35] ou plataformas para ancorar grupos pendentos ativos como adsorventes [36].

**Figura 2.** Representação esquemática de uma estrutura supramolecular construída a partir de silsesquioxano, denominada de dendrímero.



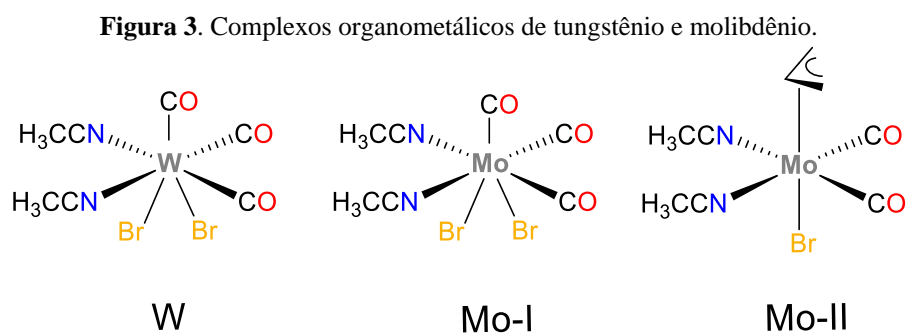
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Portanto, em um silsesquioxano octafuncionalizado, como o  $(\text{RSiO}_{3/2})_8$  mostrado na Figura 1, o grau de funcionalização pode atingir aproximadamente 8 mmol de grupos funcionalizados por grama de material. Em um dendrímero com braços duplos, o grau de funcionalização pode atingir o dobro, ou seja, aproximadamente 16 mmol de grupos funcionalizados por grama de material. Num dendrímero com braços triplos atingiria o triplo e assim por diante. Estes valores são altos quando se sabe que na sílica gel o grau de funcionalização média é de aproximadamente 0,50 a 2,6 mmol de moléculas por grama de material, como demonstram alguns trabalhos sobre funcionalização de superfícies de sílicas gel <sup>[37-40]</sup>. Pode ser interessante salientar a consistência da “hipótese que, desde que as cadeias são ancoradas em separações fixas (os “cornes” dos “cubos”), eles são menos susceptíveis a mútua interferência estérica”. Por outro lado, o aumento da cadeia do grupo incorporado na nanoplataforma rígida, por exemplo no dendrímero, produz o conseqüente aumento na flexibilidade da cadeia, teoricamente facilitando o arranjo dos complexos organometálicos imobilizados. Existe sim a desvantagem do custo dos materiais na preparação dos “cubos”, porém este é um fator que vai mudando com o aumento da demanda do produto. Portanto, novas sínteses, procedimentos, aplicações e estudos de interação da superfície modificada

com outras espécies químicas, se revestem de maior importância quando se trata de silsesquioxanos substituídos.

De forma geral, este trabalho pode ser justificado tendo em vista a síntese, caracterização e aplicação dos complexos organometálicos de W(II) e Mo(II) em catálise de epoxidação de olefinas, e que a combinação de diferentes materiais para formar outros com novas propriedades, visando novas aplicações tem sempre despertado o interesse da comunidade científica.

Os sistemas organometálicos de W(II) e Mo(II) propostos neste trabalho, são tipo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (W),  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-I) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-II) (Figura 3), o que permitiu desenvolver a síntese de muitas espécies novas e potencialmente ativas em catálise.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Dentro deste contexto, foram preparados novos catalisadores de W(II) e Mo(II) pela substituição da acetonitrila ( $\text{NCCH}_3$ ) por ligantes mais susceptíveis de aumentar a atividade catalítica dos complexos, tais como o acrilato de metila (MA), etilenodiamina (EDA) e 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) suportados nos suportes inorgânicos.

Não temos conhecimento de trabalhos reportados na literatura que tratem do mesmo tema proposto neste trabalho, seja empregando os suportes de POSS-ATZAc, “POSS-DG2.0, ou utilizando as moléculas a serem funcionalizadas, ou ainda os mesmos catalisadores para epoxidação das olefinas 1-octeno (1-oct), cicloocteno (Ci8), (S)-limoneno ((S)-lim), cis-3-hexen-1-ol (cis-3), trans-3-hexen-1-ol (trans-3) e estireno (Est).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo Geral*

Estudar, sintetizar, caracterizar e aplicar em reações catalíticas de epoxidação de olefinas os complexos organometálicos de tungstênio e molibdênio immobilizados em dois novos suportes modificados a base de oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS).

#### 2.1.1 *Objetivos específicos*

Estudar métodos para imobilização dos complexos organometálicos de W(II) e Mo(II) nas superfícies dos nanomateriais sólidos, o POSS-ATZAc e POSS-DG2.0.

Aplicar modelos matemáticos de cinética, adsorção e parâmetros termodinâmicos na imobilização dos complexos.

Caracterizar os suportes contendo os complexos organometálicos de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}(\text{NCCH}_3)_2]$  immobilizados por Análise Elementar (C, N, H e Mo ou W), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  no Estado Sólido (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

Aplicar os catalisadores heterogêneos em testes de atividade catalítica em reações de epoxidação de olefinas. As atividades catalíticas dos catalisadores heterogêneos (suportados) POSS-ATZAc- $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$  (POSS-ATZAc-W), POSS-ATZAc- $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$  (POSS-ATZAc-Mo-I) e POSS-ATZAc- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2]$  (POSS-ATZAc-Mo-II) foram comparados com suas respectivas espécies homogêneas (não suportadas)  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{ATZAc})]$  (ATZAc-W),  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{ATZAc})]$  (ATZAc-Mo-I) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{ATZAc})]$  (ATZAc-Mo-II). Por outro lado, os catalisadores dendríticos POSS-DG2.0- $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$  (POSS-DG2.0-W), POSS-DG2.0- $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$  (POSS-DG2.0-Mo-I) e POSS-DG2.0- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2]$  (POSS-DG2.0-Mo-II) foram comparados com suas respectivas gerações anteriores.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nas sínteses dos materiais precursores, complexos organometálicos, catalisadores heterogêneos e homogêneos foram utilizados vários solventes e reagentes, os quais estão resumidamente apresentados a seguir:

#### 3.1 Reagentes e Solventes

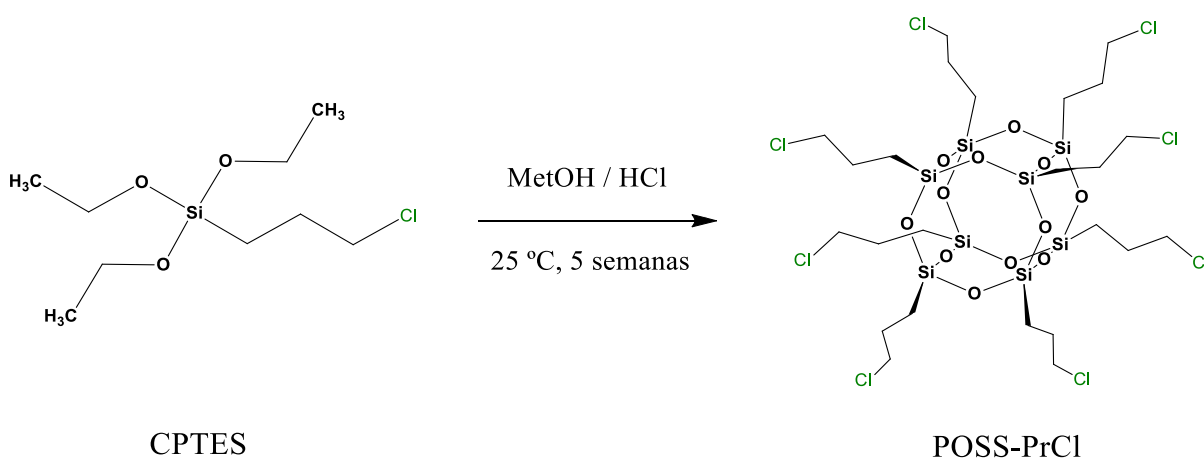
- Metanol anidro (Aldrich): produto com pureza de 99,8%;
- Ácido clorídrico (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 37% de pureza;
- 3-Cloropropiltriétoxissilano (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- 3-Aminopropiltriétoxissilano (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- Tolueno anidro (Aldrich): produto com pureza de 99,8%;
- 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (Aldrich): o produto foi utilizado como adquirido, com 98% de pureza;
- N,N - Dimetilformamida (Aldrich): produto com pureza de 99,9%;
- Etanol (Aldrich): produto com pureza de 99,5%;
- Acrilato de metila (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- Etilenodiamina (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- Acetato de etila (Aldrich): produto com pureza 99,8%;
- Hexacarbonila de tungstênio (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- Hexacarbonila de molibdênio (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- Acetonitrila grau HPLC (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- Bromo líquido (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;

- Brometo de alil (Aldrich): o produto foi empregado sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- 1-octano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- Ciclooctano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 95% de pureza;
- Cis-3-hexan-1-ol (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 98% de pureza;
- Trans-3-hexan-1-ol (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 97% de pureza;
- Estireno (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 99% de pureza;
- (S)-(-)-Limoneno (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 96% de pureza;
- Diclorometano (Aldrich): foi utilizado o produto sem tratamento adicional, com 99% de pureza;

### 3.2 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano - POSS-PrCl

Em um balão reacional de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 135 mL de ácido clorídrico e 225 mL de 3-cloropropiltriétoxissilano (CPTES). A solução foi mantida sob agitação constante durante 5 semanas, à temperatura ambiente. A fase sólida formada foi separada por filtração, obtendo-se um sólido branco (40 g), o octa(3-cloropropil)-silsesquioxano (POSS-PrCl) <sup>[24, 41]</sup>, como ilustrado na Figura 4.

**Figura 4.** Representação esquemática da preparação do POSS-PrCl.



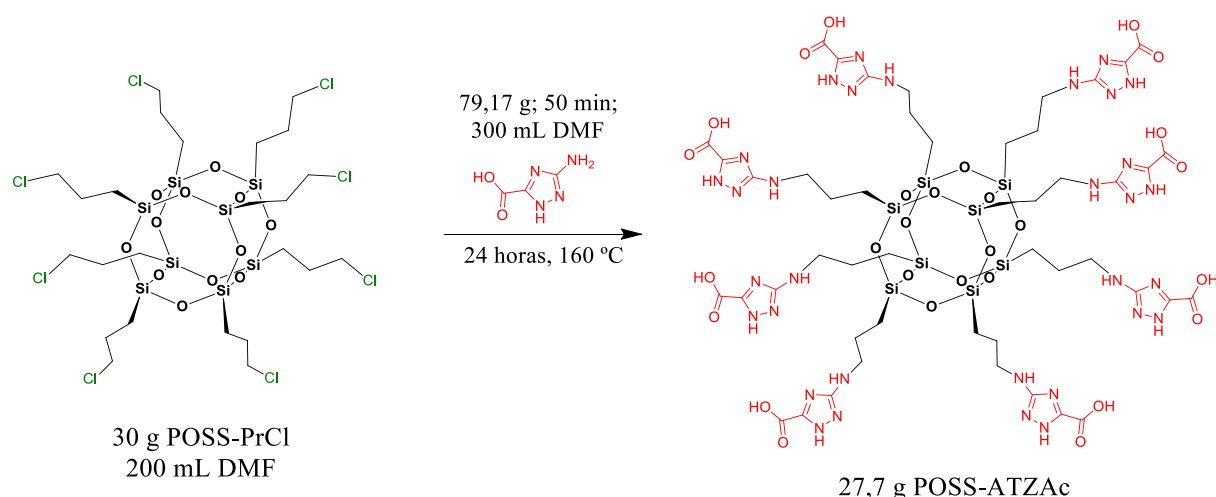
Fonte: Elaboração do próprio autor.



### 3.2.1 Síntese do material precursor 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquioxano - POSS-ATZAc

A uma solução contendo 30 g de 3-[cloropropil]-silsesquioxano (POSS-PrCl) em 200 mL de DMF foi adicionado durante um período de 50 minutos 79,17 g do ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) dissolvido em 300 mL de DMF. A reação foi mantida sob refluxo a uma temperatura de 160°C durante 24 horas. Em seguida, foi adicionado etanol ao meio reacional para precipitação do 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquioxano. O precipitado foi separado por filtração e lavado com etanol resultando no POSS-ATZAc com rendimento de aproximadamente 27,7 g, como ilustrado na Figura 5.

**Figura 5.** Representação do esquema de preparação do POSS-ATZAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 Síntese do POSS-Dendrímero - POSS-DG2.0

#### 3.3.1 Síntese do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

Em dois balões reacionais de 5 L, foram adicionados 4 L de metanol, 450 mL de ácido clorídrico e 207 mL de 3-aminopropiltriétóxissilano (APTS). As soluções foram mantidas sob agitação constante durante 6 semanas, à temperatura ambiente. O sólido branco formado em cada balão foi denominado cloridrato de octa-(3-aminopropil)octasilsesquioxano (POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), <sup>[42-45]</sup> com rendimento total de 80 g.

### 3.3.2 Síntese do POSS-DG0.5

Em uma suspensão de POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (60 g) em metanol e sob atmosfera de nitrogênio foram adicionados lentamente 34,38 g de bicarbonato de sódio por um período de 5 horas para neutralização do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> a uma temperatura de 25°C por 48 horas. Em seguida, 124,50 mL de acrilato de metila foi adicionado à mistura reacional sob constante agitação e foi deixado reagir por 48 horas a uma temperatura de 50°C. Após as 48 h, a suspensão resultante foi adicionada água deionizada e mantida sob agitação por 2 horas, este procedimento foi realizado a cada 2 horas por um período total de 8 horas para completa remoção do cloreto de sódio e do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> não neutralizado. O material foi então filtrado resultando em um material pastoso (POSS-DG0.5) com rendimento de 59,1 g.

### 3.3.3 Síntese do POSS-DG1.0

Em um balão contendo metanol sob atmosfera de nitrogênio foi adicionado 50 g de POSS-DG0.5 e em seguida 48,72 mL de etilenodiamina por um período de 3 horas. A reação foi agitada por três dias a uma temperatura de 25°C. Após os três dias de reação, o produto foi obtido através da evaporação do metanol e do excesso de etilenodiamina por um rotavapor a vácuo aquecido a 50°C e conseqüente recristalização com acetato de etila. O sólido branco obtido foi novamente colocado no rotavapor para completa remoção do acetato de etila, obtendo o POSS-DG1.0 com rendimento de 48,7 g.

### 3.3.4 Síntese do POSS-DG1.5

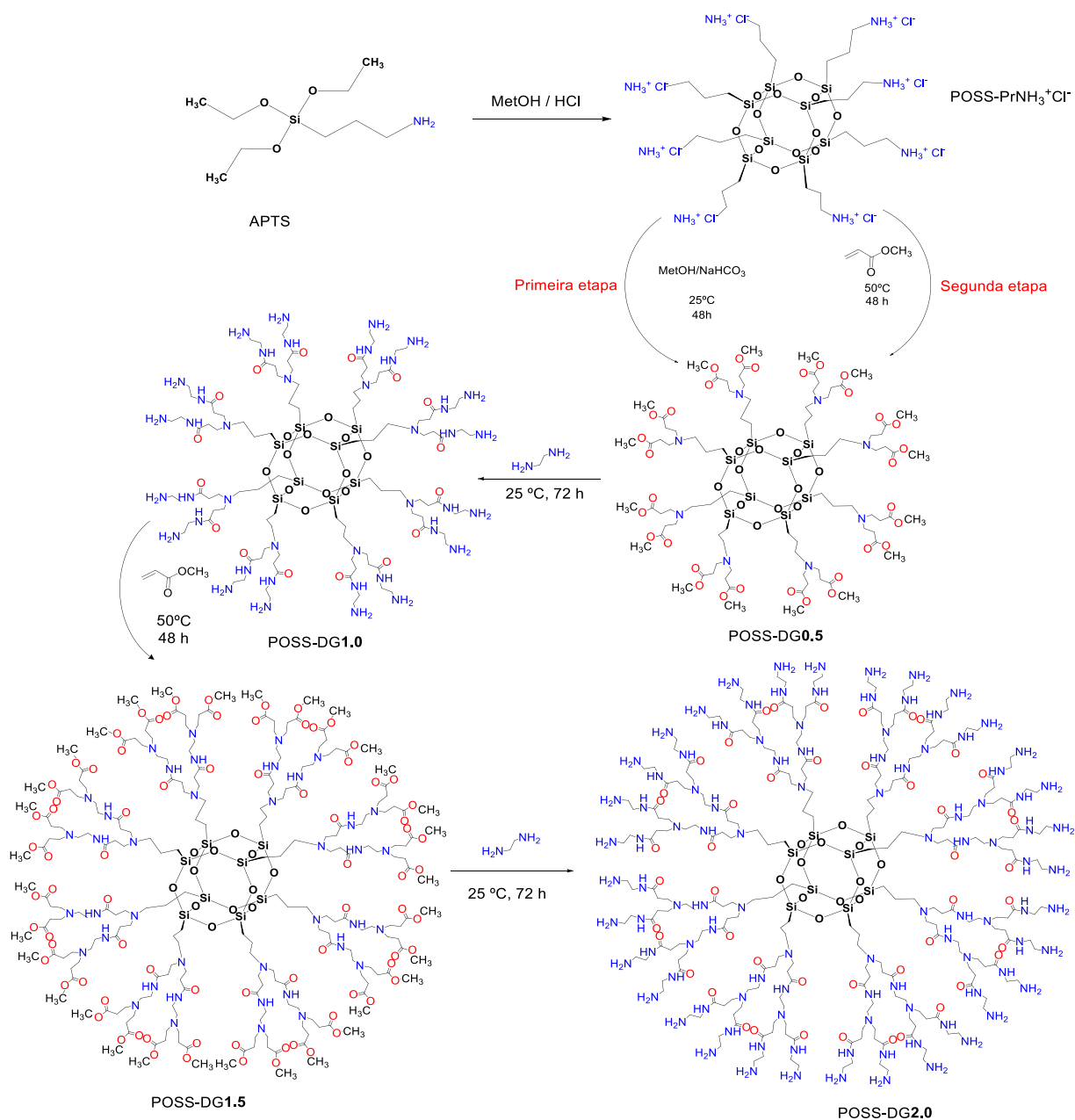
O POSS-DG1.5 (39,5 g) foi preparado a partir do POSS-DG1.0 descrito anteriormente, seguindo o procedimento semelhante ao da preparação do POSS-DG0.5.

### 3.3.5 Síntese do POSS-DG2.0

O POSS-DG2.0 (27 g) foi preparado a partir do POSS-G1.5, seguindo um procedimento semelhante para a preparação do POSS-DG1.0.

O esquema de preparação de cada etapa está ilustrado na Figura 6.

**Figura 6.** Representação do esquema de preparação do POSS-DG2.0.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

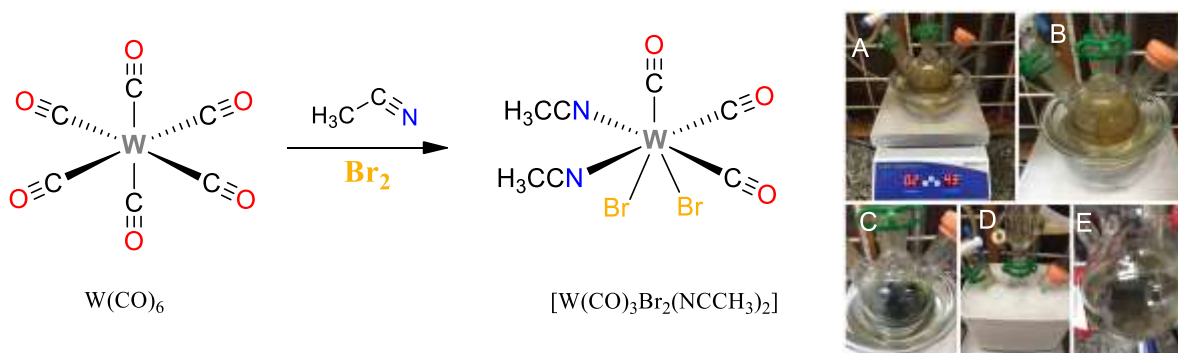
### 3.4 Síntese dos complexos organometálicos $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ , $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ e $[Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Br(NCCH_3)_2]$

#### 3.4.1 Síntese do complexo organometálico $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ (W)

Uma suspensão de hexacarbonila de tungstênio ( $[W(CO)_6]$ , 35 g) foi refluxada em acetonitrila (quantidade suficiente para cobrir o sólido) sob atmosfera de nitrogênio durante 96 h. A solução amarela resultante foi resfriada a  $-20^\circ\text{C}$  usando banho de gelo e em seguida,  $Br_2$  (5,10 mL) foi adicionado a solução resultando imediatamente na formação de uma

solução verde escura. A solução à temperatura ambiente foi agitada por mais 40 minutos. O solvente foi removido a vácuo, obtendo assim um complexo puro de coloração marrom escuro [46]. O complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 7) foi estocado sob vácuo e nitrogênio em frasco de Schlenk e armazenado num dessecador sob alto vácuo, o rendimento foi de 34,20 g.

**Figura 7.** Esquema de preparação do complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

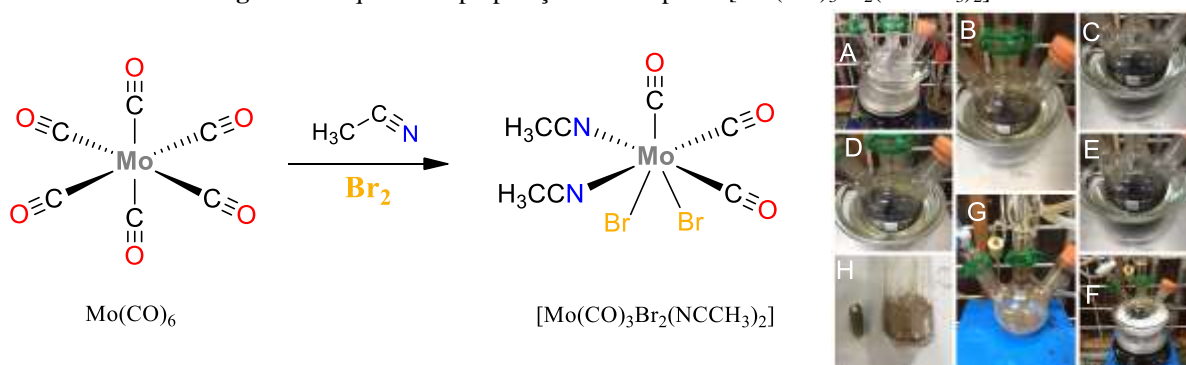


Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.2 Síntese do complexo organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (Mo-I)

Uma suspensão de hexacarbonila de molibdênio ( $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , 30 g) foi refluxada em acetonitrila purificada sob atmosfera de nitrogênio durante 24 h. A solução amarela resultante foi resfriada a  $-20^\circ\text{C}$  usando banho de gelo e em seguida,  $\text{Br}_2$  (5,82 mL) foi adicionado à solução amarela resultando imediatamente na formação de uma solução marrom alaranjado. A solução foi agitada por mais 40 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi removido a vácuo, obtendo assim um complexo puro de coloração marrom claro [46]. O complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 8) foi estocado sob vácuo e nitrogênio em frasco de Schlenk e armazenado num dessecador sob alto vácuo, o rendimento foi de 29,61 g.

**Figura 8.** Esquema de preparação do complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

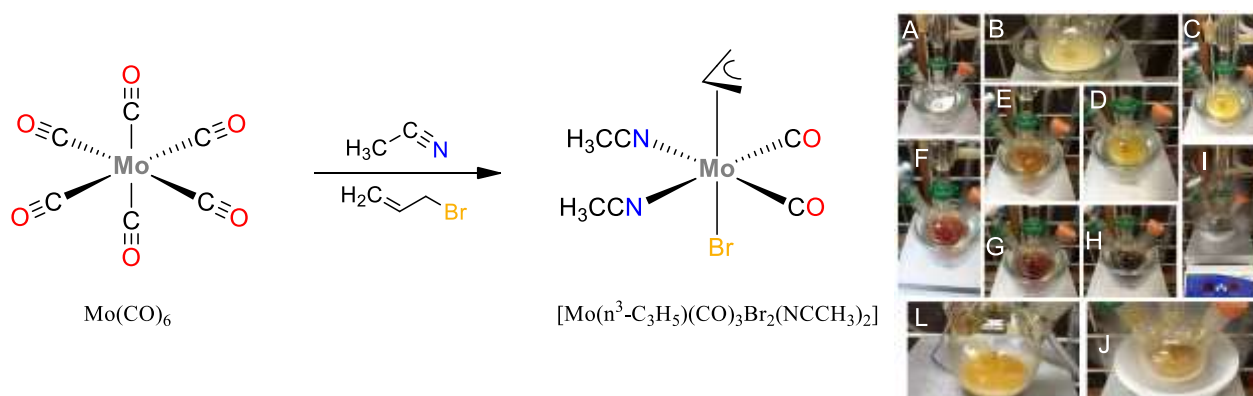


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.4.3 Síntese do complexo organometálico $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO_2(NCCH_3)_2)]$ (Mo-II)

À uma suspensão de hexacarbonila de molibdênio ( $[Mo(CO)_6]$ , 25 g) em acetonitrila sob atmosfera de nitrogênio foi adicionado brometo de alil (32 mL). A mistura incolor foi submetida a refluxo durante 10 horas, originando uma solução de coloração alaranjada (pouco depois do início do refluxo). Ao final das 10 h, a solução foi arrefecida com nitrogênio líquido para precipitar o complexo organometálico. O sólido (Figura 9) foi filtrado, lavado com diclorometano e etanol, seco e armazenado em frasco de Schlenk sob atmosfera de nitrogênio, dando o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO_2(NCCH_3)_2)]$  com 24,73 g de rendimento <sup>[46, 47]</sup>.

**Figura 9.** Preparação do complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO_2(NCCH_3)_2)]$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.5 Estudos de imobilização dos complexos organometálicos sobre os materiais sintetizados

Os estudos de imobilização dos complexos organometálicos foram realizados sobre os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 e a metodologia utilizada encontra-se descrito abaixo:

#### 3.5.1 Efeito da massa dos materiais sintetizados na imobilização de cada complexo em diferentes solventes

Um balão de fundo chato de 500 mL foi utilizado para preparar a solução estoque de cada complexo organometálico usando etanol, diclorometano e tolueno como solventes a serem investigados de concentração  $1 \times 10^{-2}$  mol/L. Em seguida, foi transferido 50 mL da solução padrão para oito erlenmeyer e adicionado a massa do material adsorvente variando a massa de 10 a 400 mg para o POSS ATZAc e de 10 a 250 mg para o POSS-DG2.0 sob agitação magnética e temperatura de 25°C por 2 horas.

### 3.5.2 Cinética de imobilização dos complexos organometálicos

Os estudos de cinética foram realizados adicionando as massas dos materiais que foram determinados no estudo anterior em oito erlenmeyer à temperatura de 25°C, em seguida, foi adicionado 50 mL da solução padrão de concentração  $1 \times 10^{-2}$  mol/L e o tempo de agitação variou de 5 a 40 minutos.

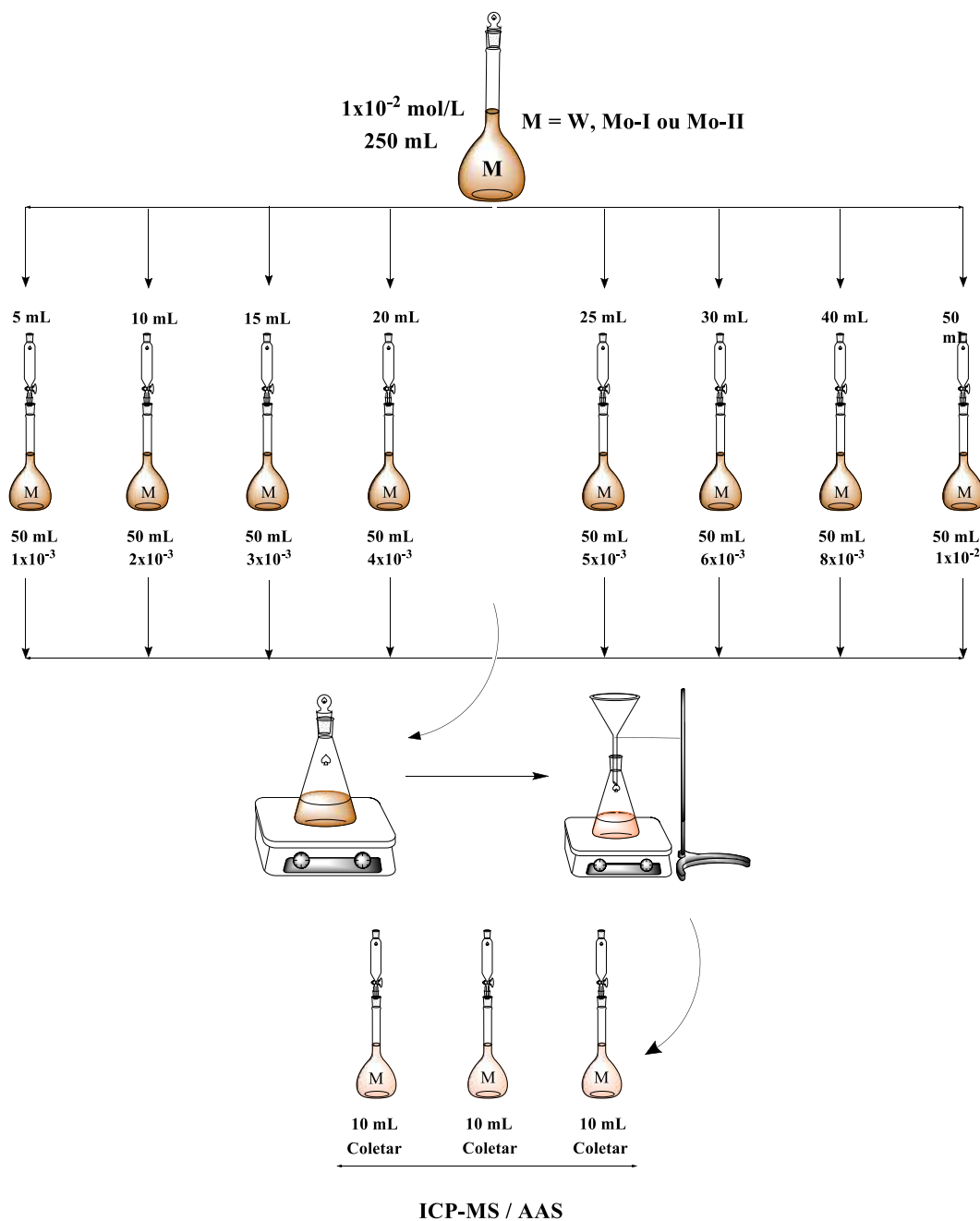
### 3.5.3 Estudo de imobilização com diferentes concentrações

Os estudos de concentrações foram realizados mantendo-se constantes a massa do material, o tempo de agitação (valores obtidos em estudos anteriores), variando apenas a concentração entre 1 a 10 mmol/L. Em seguida, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo e as soluções sobrenadantes foram analisadas por um ICP-MS para quantificação da capacidade que cada material possui em imobilizar em sua superfície os complexos organometálicos do tipo de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (W),  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-I) e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}(\text{NCCH}_3)_2]$  (Mo-II) e os resultados foram expressos na forma de isotermas de adsorção. A Figura 10 mostra a metodologia empregada nos estudos de concentração.

### 3.5.4 Estudo termodinâmico da imobilização

Os estudos termodinâmicos foram realizados para os três tipos de complexos organometálicos, mantendo constante a massa do material, o tempo de agitação e a concentração dos complexos; variando apenas a temperatura de 25 a 75°C. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  foram calculados.

**Figura 10.** Metodologia empregada nos estudos de diferentes concentrações dos complexos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

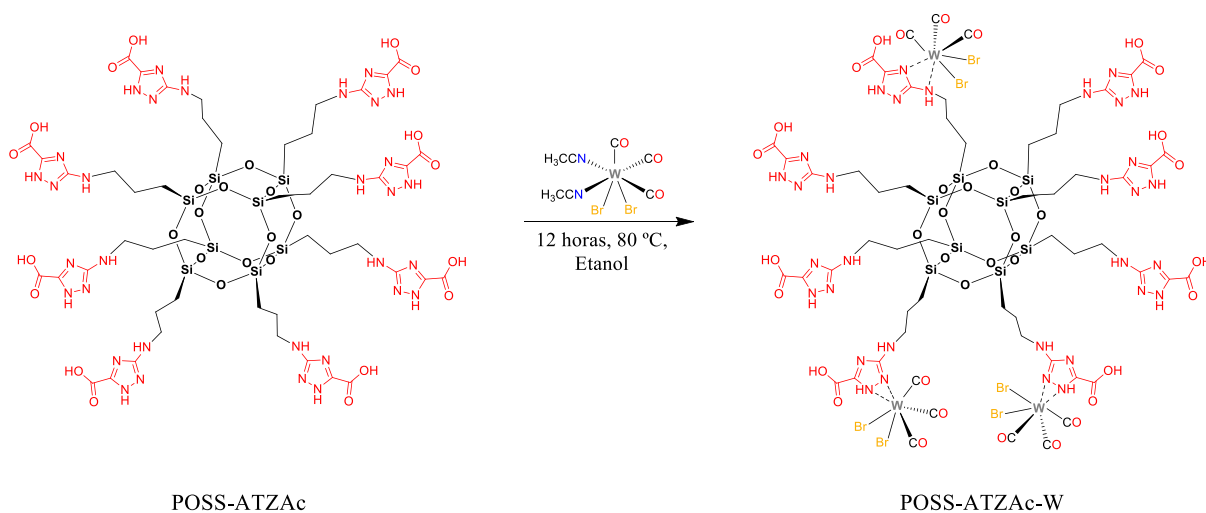
### 3.6 Sínteses dos catalisadores heterogêneos a base de POSS-ATZAc e de seus respectivos catalisadores homogêneos

#### 3.6.1 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc- $[W(CO)_3Br_2]$

Uma mistura de POSS-ATZAc (5,5 g) e  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (12,65 g) em etanol (100 mL) sob atmosfera de nitrogênio foi agitada sob refluxo durante 12 horas à 80°C. Em

seguida, o solvente foi eliminado por filtração a vácuo e o sólido foi lavado com etanol. O catalisador foi então seco, obtendo-se um rendimento de 5 g. O esquema de preparação do catalisador POSS-ATZAc- $[(W(CO)_3Br_2)_3]$  (POSS-ATZAc-W) está ilustrado na Figura 11 [37, 48].

**Figura 11.** Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-W.

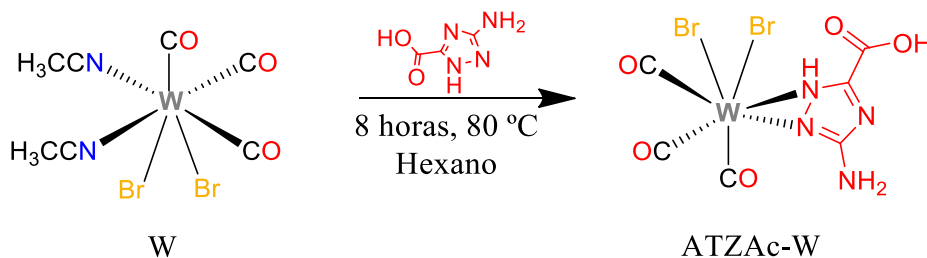


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.6.1.1 Síntese do catalisador homogêneo $[W(CO)_3Br_2(ATZAc)]$

O complexo organometálico  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (2,5 g) foi adicionado à uma solução contendo o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) (0,625 g) em hexano (60 mL). A reação foi agitada durante 8 horas sob refluxo. Em seguida, o solvente foi evaporado resultando em um sólido amarelo claro que foi lavado com hexano. O sólido foi seco a vácuo, pesado e o rendimento foi de 2,3 g. A Figura 12 ilustra a síntese da espécie homogênea (não suportada).

**Figura 12.** Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-W.



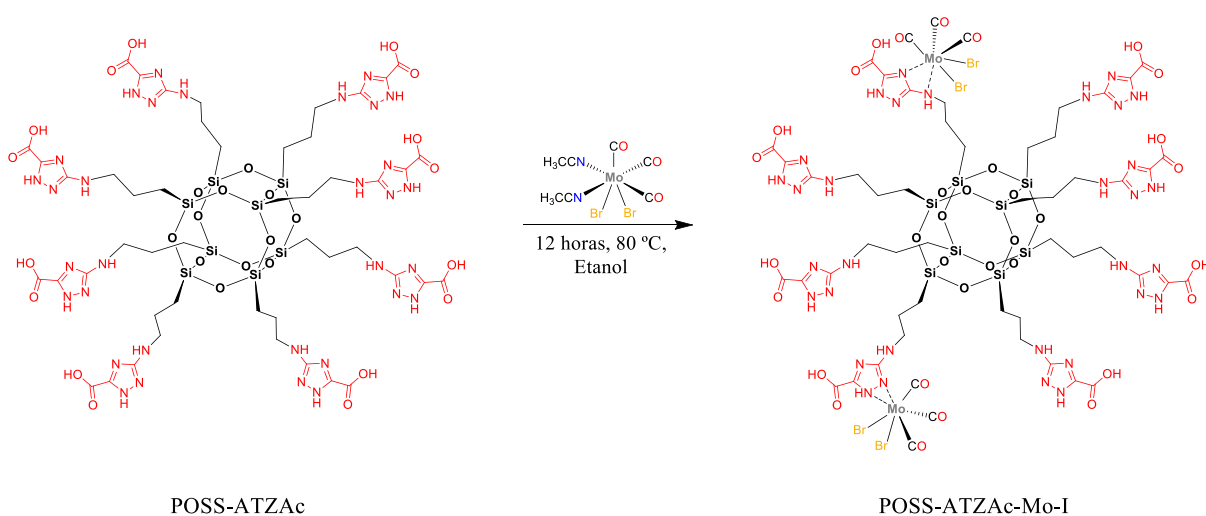
Fonte: Elaborado pelo autor.



### 3.6.2 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]

O material POSS-ATZAc (5,5 g) foi adicionado a uma solução de [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (10,44 g) em etanol (100 mL) sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi deixada em agitação durante 12 horas a 80°C. O solvente foi removido por filtração, o sólido resultante foi lavado com etanol, seco, obtendo-se 5,2 g do POSS-ATZAc-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-Mo-I) [37, 48]. O esquema da síntese do catalisador está ilustrado na Figura 13.

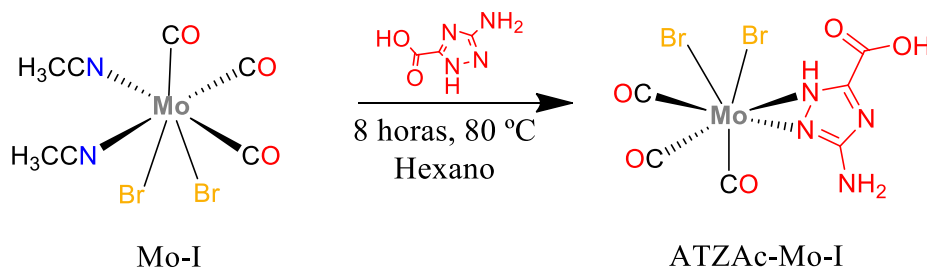
**Figura 13.** Síntese do catalisador POSS-ATZAc-Mo-I.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.6.2.1 Síntese do catalisador homogêneo [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(ATZAc)]

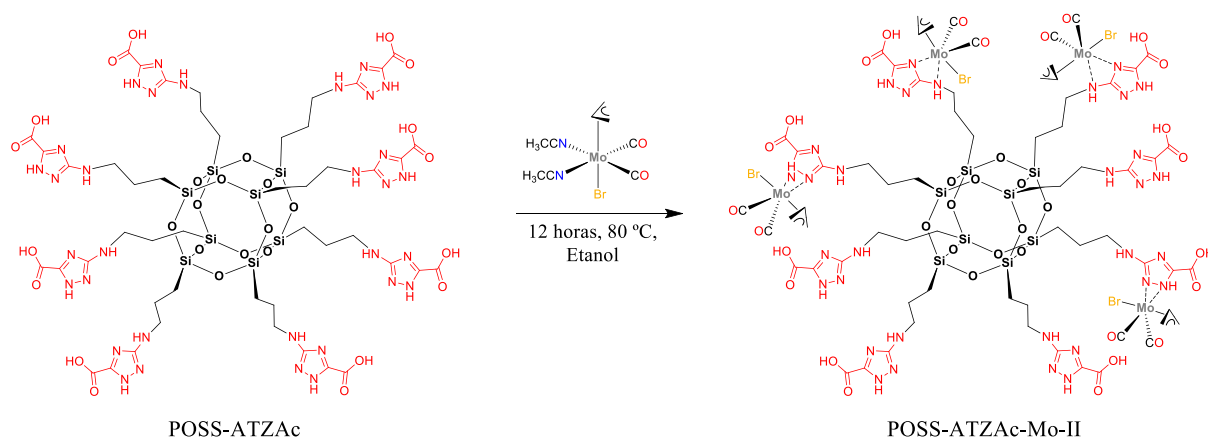
À uma solução de [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2,5 g) em hexano (60 mL) foi adicionado o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) (0,76 g). A solução foi agitada durante 8 horas a 80°C. Ao final, o solvente foi evaporado a vácuo e o sólido obtido foi lavado com hexano obtendo-se 2,2 g de [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(ATZAc)]. A Figura 14 exibe a estrutura do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-I (não suportado).

**Figura 14.** Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-I.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.6.3 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc- $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2]$

3-[ATZAc-propil]-silsesquixano, POSS-ATZAc (5,5 g) foi adicionado a uma solução contendo o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (8,75 g) em etanol (120 mL) com fluxo de nitrogênio. A mistura foi agitada por 12 horas a 80°C. O solvente foi removido por filtração em sistema inerte (canula) e o sólido resultante foi lavado com etanol. Em seguida o sólido foi seco, dando um rendimento 5,35 g do POSS-ATZAc- $[(Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2)_4]$  (POSS-ATZAc-Mo-II). A Figura 15 ilustra a síntese do catalisador.

**Figura 15.** Síntese do catalisador POSS-ATZAc-Mo-II.

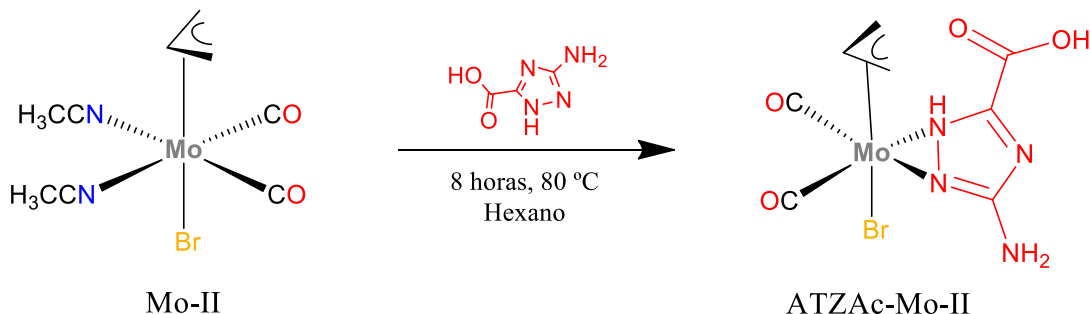
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.6.3.1 Síntese do catalisador homogêneo $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(ATZAc)]$

Uma solução de hexano (70 mL) contendo o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (2,5 g) foi tratada com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) (0,90 g). A solução foi agitada durante 8 horas sob-refluxo, em seguida o solvente foi evaporado e o sólido lavado com hexano. O produto resultante foi seco a vácuo

e denominado de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{ATZAc})]$  (ATZAc-Mo-II) (Figura 16). O produto foi pesado e o rendimento foi de 2,4 g.

**Figura 16.** Preparação do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-II.



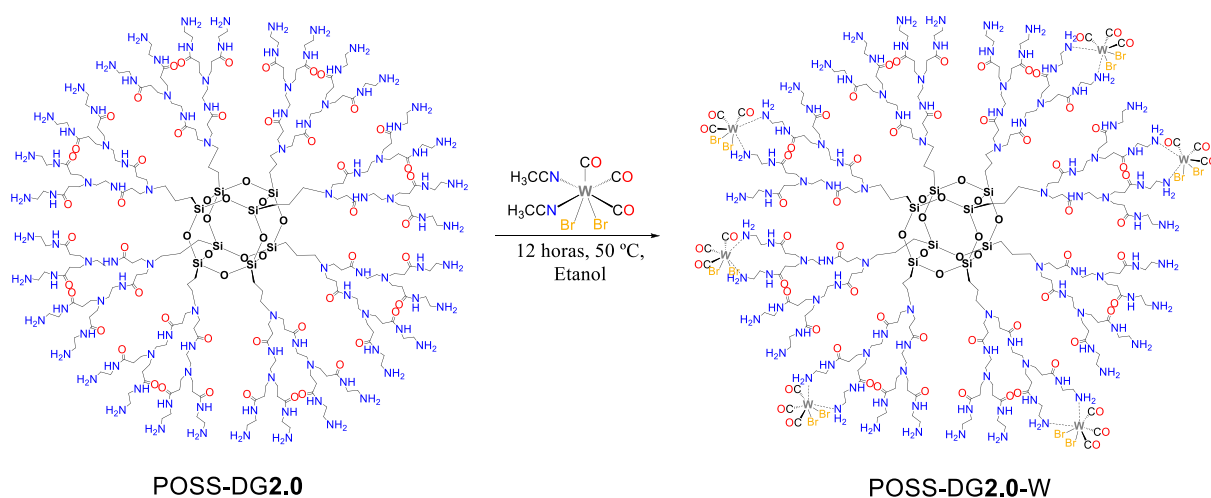
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.7 Sínteses dos catalisadores heterogêneos dendríticos de segunda geração e de seus respectivos catalisadores de gerações prévias

#### 3.7.1 Síntese do catalisador dendrítico heterogêneo POSS-DG2.0- $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$

O material dendrítico POSS-DG2.0 (5,50 g) foi imerso à uma solução contendo o complexo organometálico  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (4,40 g) em etanol (~75 mL) sob fluxo de nitrogênio e constante agitação a uma temperatura de 50°C por 12 horas. Em seguida, o solvente foi eliminado por filtração em atmosfera inerte e o sólido lavado com etanol. O sólido foi seco, pesado, resultando no POSS-DG2.0- $[(\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2)_6]$  (POSS-DG2.0-W) como ilustrado na Figura 17 com rendimento de 5,22 g.

**Figura 17.** Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-W.

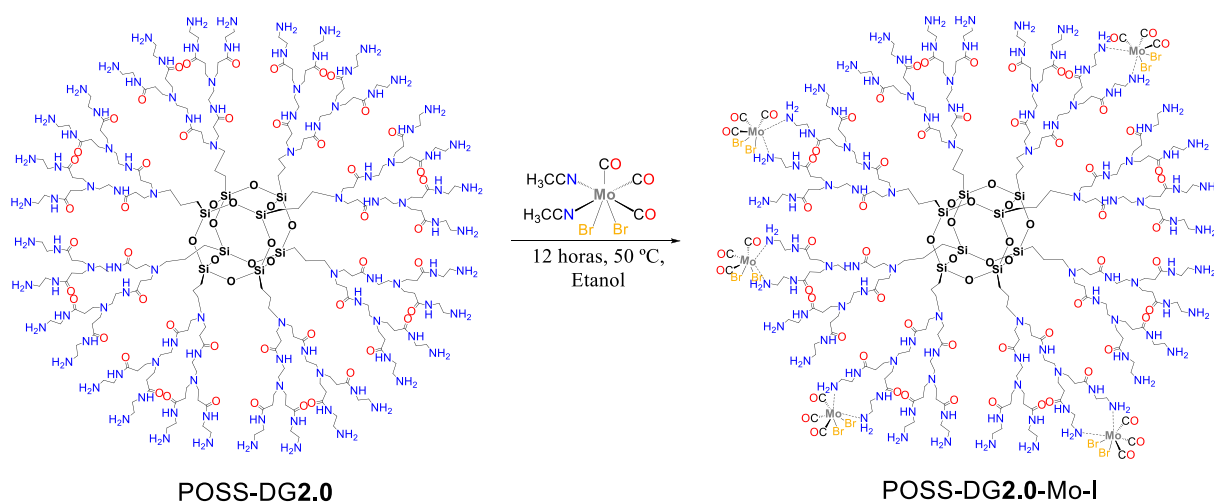


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.7.2 Síntese do catalisador heterogêneo POSS-DG2.0-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]

O dendrímero de segunda geração POSS-DG2.0 (5,50 g) foi adicionado à uma solução contendo o composto organometálico [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3,64 g) em etanol (~70 mL) sob fluxo de nitrogênio. O sistema foi agitado por 12 horas à 50°C. Em seguida, o solvente foi eliminado por filtração em atmosfera inerte, e o novo catalisador foi lavado com etanol. O dendrímero catalítico foi seco e o rendimento foi de 5,16 g de POSS-DG2.0-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] (POSS-DG2.0-Mo-I), como ilustra na Figura 18.

**Figura 18.** Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-Mo-I.

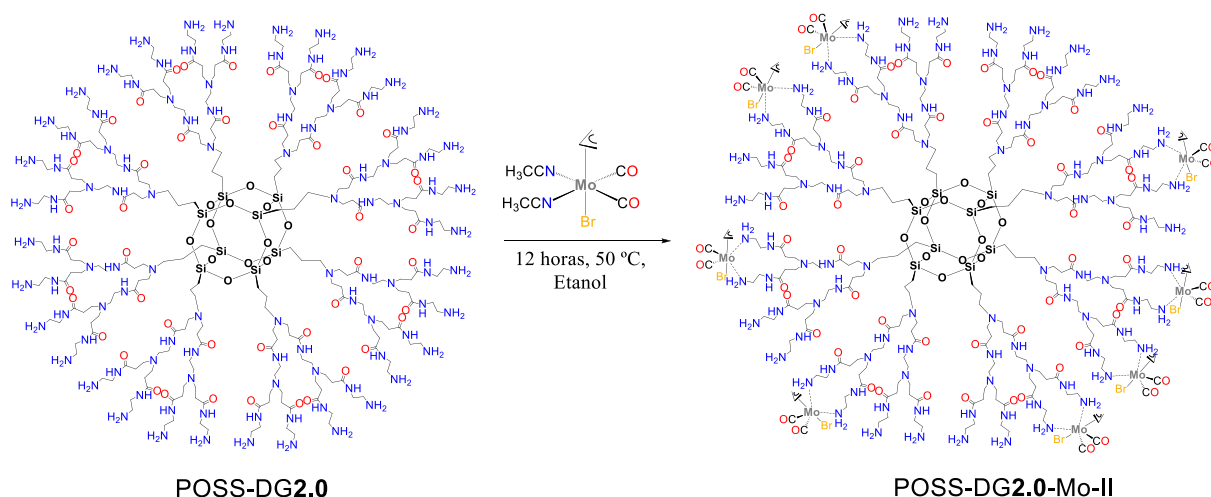


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.7.3 Síntese do catalisador heterogêneo PDG2.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>]

POSS-DG2.0 (5,50 g) foi adicionado a uma solução contendo o complexo organometálico [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3,05 g) em etanol (~75 mL) sob fluxo de nitrogênio. O sistema foi agitado por 12 horas à 50°C. Em seguida, o solvente foi eliminado por filtração em atmosfera inerte e o novo catalisador foi lavado com diclorometano e etanol. O dendrímero foi seco e o rendimento foi de 5,34 g do POSS-DG2.0-[(Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>)<sub>8</sub>] (POSS-DG2.0-Mo-II), como ilustra na Figura 19.

**Figura 19.** Síntese do catalisador dendrítico POSS-DG2.0-Mo-II.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.7.4 Síntese do catalisador dendrítico heterogêneo de gerações anteriores

#### 3.7.4.1 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[(W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)], POSS-DG1.0-[(W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)] e POSS-DG1.5-[(W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)]

As sínteses dos catalisadores de gerações anteriores foram realizadas de forma semelhante ao POSS-DG2.0-[(W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)] e foram nomeados como POSS-DG0.5-W, POSS-DG1.0-W e POSS-DG1.5-W.

#### 3.7.4.2 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)], POSS-DG1.0-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)] e POSS-DG1.5-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)]

As sínteses dos catalisadores de gerações anteriores foram realizadas de forma semelhante ao POSS-DG2.0-[(Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>)] e foram nomeados como POSS-DG0.5-Mo-I, POSS-DG1.0-Mo-I e POSS-DG1.5-Mo-I.

#### 3.7.4.3 Sínteses dos catalisadores dendríticos POSS-DG0.5-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>], POSS-DG1.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] e POSS-DG1.5-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>]

As sínteses dos catalisadores de gerações anteriores foram realizadas de forma semelhante ao POSS-DG2.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] e foram nomeados como POSS-DG0.5-Mo-II, POSS-DG1.0-Mo-II e POSS-DG1.5-Mo-II.

### ***3.8 Desenvolvimento dos métodos cromatográficos de cada olefina***

Os métodos cromatográficos foram realizados usando um cromatógrafo a gás acoplado a um detector seletivo de massa (GC-MS), utilizando o Software Xcalibur™ da Thermo Scientific. Para o desenvolvimento do método cromatográfico de cada olefina utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida (SPB-1 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) e o hélio foi o gás de arraste utilizado para todas olefinas.

Os métodos cromatográficos foram desenvolvidos de acordo com a literatura <sup>[48]</sup> e a partir de sucessivas repetições até alcançar as melhores condições cromatográficas. Os parâmetros, tais como, temperatura da fonte de íons, ganho do detector, taxa de massa molecular, rampa de aquecimento do forno, temperatura do injetor, fluxo do gás de arraste e temperatura da linha de transferência para as olefinas em estudo encontram-se na Tabela 1.

#### ***3.8.1 Curva analítica das olefinas***

As curvas analíticas foram obtidas através da diluição de cada olefina e/ou seus subprodutos com diclorometano e dibutil éter usado como padrão interno<sup>[37, 48, 49]</sup>. As concentrações das olefinas foram adicionadas em um tubo de ensaio com rosca juntamente com o solvente e o padrão interno, a solução foi agitada por 2 minutos em um agitador Vortex a temperatura ambiente. Em seguida, injetou-se 1 μL da solução em um cromatógrafo a gás acoplado em um espectrômetro de massa ajustado aos parâmetros desenvolvidos anteriormente.

**Tabela 1.** Parâmetros cromatográficos desenvolvidos para cada olefina.

Parâmetros	1-oct <sup>a</sup>	Ci8 <sup>b</sup> / Est <sup>c</sup>	Cis-3 <sup>d</sup> / Trans-3 <sup>e</sup>	(S)-lim <sup>f</sup>
Temperatura da fonte de íons (°C)	200	200	200	200
Ganho do detector	1 x 10 <sup>5</sup>	1 x 10 <sup>5</sup>	1 x 10 <sup>5</sup>	1 x 10 <sup>5</sup>
Taxa de massa molecular (g/mol)	20-120	20-130	20-100	20-100
Rampa de aquecimento do forno	60 (2 min.) – 200 (1 min.) 50°C / min.	60 (1 min.) – 200 (1 min.) 40°C / min.	60 (42 seg.) – 200 (2 min.) 100°C / min.	60 (2 min.) – 200 (2 min.) 30°C / min.
Temperatura do injetor (°C)	250	250	250	250
Fluxo do gás de arraste (KPa)	70	100	110	80
Temperatura da linha de transferência (°C)	280	280	280	280

<sup>a</sup>1-octeno; <sup>b</sup>ciclooctano; <sup>c</sup>estireno; <sup>d</sup>cis-3-hexan-1-ol; <sup>e</sup>trans-3-hexan-1-ol; <sup>f</sup>(S)-limoneno.

Modo full scan para todas olefinas.

Gás de arraste = Hélio.

### 3.9 Estudos catalíticos

Os catalisadores do tipo suportado (heterogêneo) e não suportado (homogêneo) foram testados na epoxidação do 1-octeno, cicloocteno, (S)-limoneno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno, utilizando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante a uma temperatura de 55°C sob atmosfera de ar. As reações foram realizadas em um balão de 100 mL com agitação magnética e para evitar a evaporação do diclorometano foi usado um condensador [37, 48, 50]. Em cada caso, o balão (reator) foi carregado com o catalisador/substrato (olefina)/oxidante (terc-butil hidroperóxido) na razão 1:100:200 (% mmol), dibutil éter como padrão interno (mesma quantidade de substrato) e diclorometano.

As reações foram iniciadas com a adição do agente oxidante (TBHP). As amostras foram coletadas a cada 20 minutos durante na primeira hora, depois a cada duas horas até completar oito horas e a última coleta em 24 horas de reação [37, 48-50]. Após a coleta de cada amostra foi adicionado dióxido de manganês para desativar o agente oxidante [51]. As suspensões resultantes foram filtradas e o sobrenadante injetado em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS). As conversões das olefinas, medidas pela formação dos correspondentes epóxidos, foram quantificados por GC-MS. A Figura 20 mostra o GC-MS utilizado nos estudos de epoxidação catalítica de olefinas.

**Figura 20.** Equipamento utilizado nos estudos catalíticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.9.1 Estudos de lixiviação

Estudos de lixiviação também foram realizados nos catalisadores heterogêneos recuperados em cinco ciclos de reações sequenciais. Ao final do primeiro ciclo, o sólido foi separado, lavado com diclorometano e seco a 50°C para reutilização.

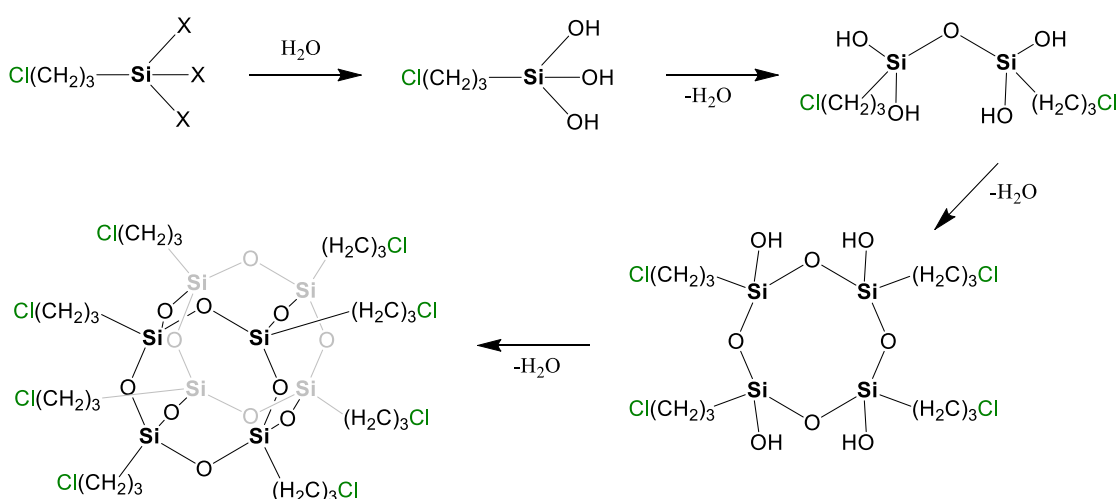


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese do 3-[Cloropropil]-silsesquioxano (POSS-PrCl) pelo método sol-gel

A partir de precursores do tipo alcóxidos de silício, como por exemplo, o 3-cloropropiltrietoxissilano, para exemplificar a formação de oligômeros-Cl<sup>[52]</sup>, de acordo com a literatura ocorrem as reações dos precursores com água e, posteriormente, entre si, em reações que podem ser catalisadas denominadas de hidrólise e condensação, respectivamente<sup>[53-55]</sup>. A reação de hidrólise dos alcóxidos produz o monômero contendo a função silanol (Si-OH), enquanto a reação de condensação dos grupos silanóis produz a ligação de silicato (Si-O-Si) e os subprodutos água e álcool<sup>[55]</sup>. Dependendo da quantidade de água e de catalisador presente, a hidrólise pode ser completa<sup>[55]</sup>. A Figura 21 ilustra as reações de hidrólise e condensação de um alcóxissilano.

**Figura 21.** Síntese do POSS-PrCl por condensação hidrolítica.



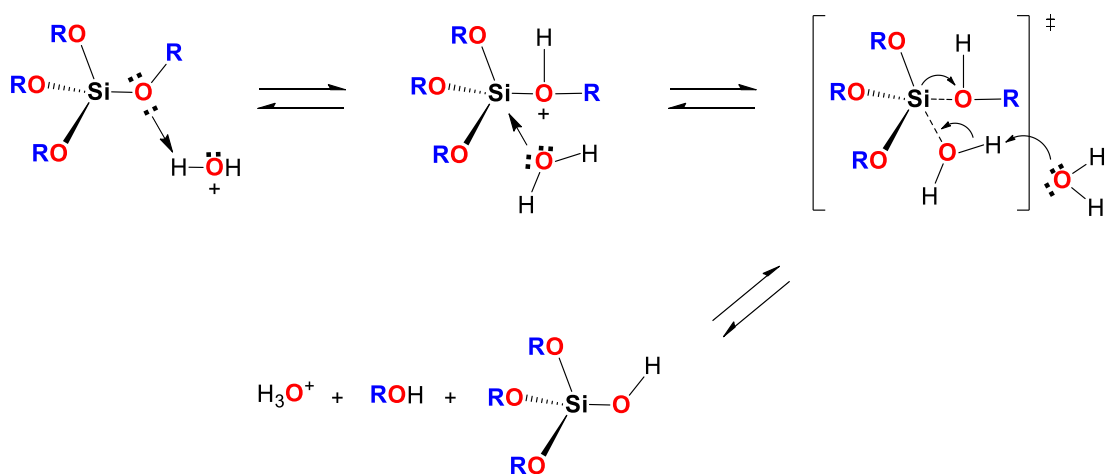
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo sol-gel abrange diferentes variáveis que determinam as características finais dos materiais. A natureza do catalisador, ácido ou base, exerce grande influência sobre a cinética de reação<sup>[54]</sup>. Por exemplo, a reação de hidrólise de siloxanos trifuncionais (RSiX<sub>3</sub> onde X = Cl, OMe, OEt, etc) em catálise ácida promovem a rápida policondensação e formam produtos compactos com estruturas na forma de gaiolas<sup>[56]</sup> que pôde ser comprovada com as técnicas de caracterização.

Um mecanismo de reação hidrolítica de um alcóxido catalisada por ácido está ilustrado na Figura 22. Neste mecanismo, o grupo alcóxi é rapidamente protonado, o que

causa uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de silício, tornando-o mais eletrofílico e, dessa forma, mais susceptível ao ataque pela molécula de água <sup>[53-55]</sup>. Em seguida, o átomo de oxigênio da molécula de água ataca o átomo de silício, gerando uma redução na carga positiva do alcóxido protonado, fazendo do álcool um bom grupo abandonador <sup>[55]</sup>.

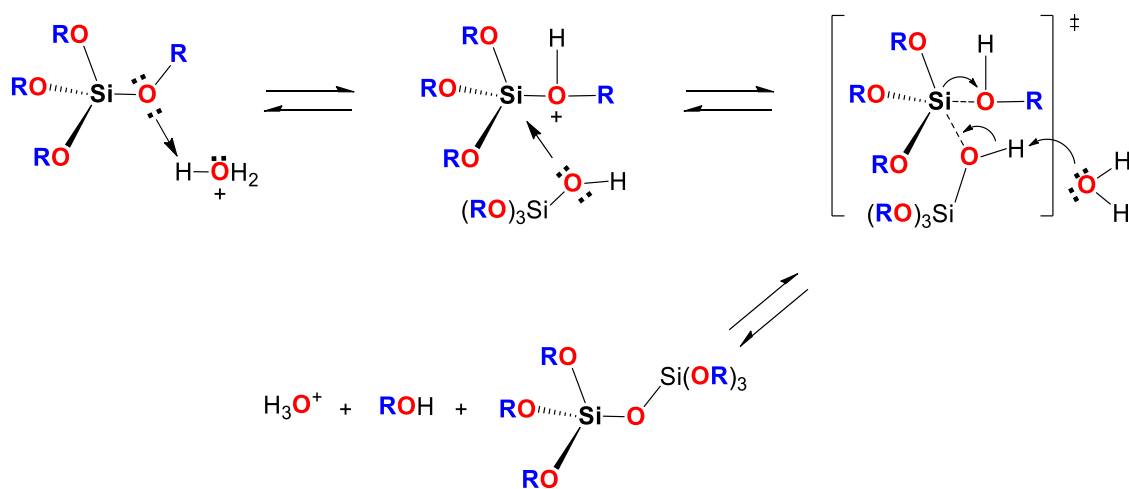
**Figura 22.** Mecanismo de reação de hidrólise de um alcóxido catalisada por ácido.



Fonte: [57, 58]

Os grupos silanóis existentes em monômeros ou oligômeros pouco ramificados são os mais suscetíveis de protonação e conseqüentemente mais vulneráveis a um ataque nucleofílico <sup>[55]</sup>. Desta maneira, as reações de condensação acontecem em maior propensão entre estes silanóis protonados e espécies neutras <sup>[55]</sup>. O mecanismo para a reação de condensação de um alcoxissilano é proposto na Figura 23.

**Figura 23.** Mecanismo para a reação de condensação via catálise ácida.



Fonte: [57, 58]

#### 4.1.1 Síntese do 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquixano (POSS-ATZAc)

A síntese do 3-[(3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico)propil]-silsesquixano (POSS-ATZAc) foi realizada através da reação entre o POSS-PrCl com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) em uma razão molar de 1:16 por 24 h, através da substituição dos átomos de cloro (POSS-PrCl) por grupos amina do ligante ATZAc [48, 59, 60]. Os átomos de cloro (Cl) são muito reativos e podem facilmente ser deslocados sob forma de íon cloreto por bases mais fortes, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico [61]. O sólido branco resultante foi denominado de POSS-ATZAc.

## 4.2 Caracterizações dos materiais derivados de POSS

### 4.2.1 Análise elementar do POSS-PrCl e POSS-ATZAc

As análises elementares foram de fundamental importância na caracterização dos materiais e suas porcentagens estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) teórico/experimental e grau de funcionalização (G) para POSS-PrCl e POSS-ATZAc.

<b>POSS-PrCl</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	27,77	4,63	-	-
Experimental	27,56	4,42	-	-
<b>POSS-ATZAc</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	32,56	4,07	25,32	-
Experimental	32,49	4,00	24,95	4,45

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise de nitrogênio foi possível calcular a quantidade de molécula do ligante ATZAc ancorada na superfície do silsesquioxano.

Análise elementar apresentou 24,95 % de nitrogênio para o POSS-ATZAc e como o ligante ATZAc apresenta em sua composição quatro átomos de nitrogênio, foi possível calcular a quantidade de grupos orgânicos ligados na superfície do material (G), de acordo com a Equação a seguir.

$$\frac{\%N/100}{n \times A} = \text{mols ancorados} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, %  $N$  é a porcentagem de nitrogênio encontrado na análise elementar,  $n$  é o número de átomos de nitrogênio do ligante e  $A$  é a massa atômica do nitrogênio.

Portanto:

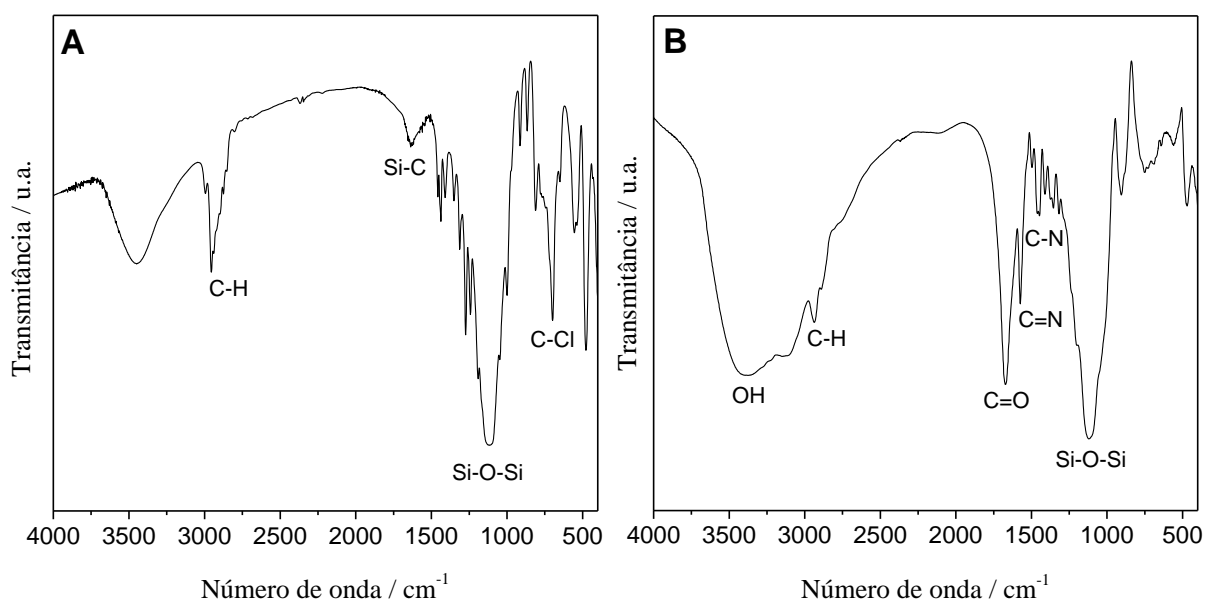
$$\frac{\frac{24,95}{100}}{4 \times 14 \text{ g mol}^{-1}} = G = 4,45 \text{ mmols de grupos ATZAc por grama de material de POSS - ATZAc}$$

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-PrCl e POSS-ATZAc

O espectro FTIR do POSS-PrCl pode ser observado na Figura 24A, nota-se a existência de diferentes bandas, indicando a existência de grupos superficiais.

O espectro de FTIR para POSS-PrCl apresenta bandas típicas dos grupos presentes na superfície como também grupos que estão no interior do material. Na região em torno  $1108 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si, que é típica de um oligosilsesquioxano em forma de gaiola [59, 60]. Na região de aproximadamente  $698 \text{ cm}^{-1}$  aparece a banda correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [62, 63]. A banda na região próxima a  $1637 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial Si-CH<sub>2</sub>. As bandas em aproximadamente  $3000$  e  $2954 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação axial do C-H da cadeia propil [60, 63].

**Figura 24.** Espectro de FTIR do POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

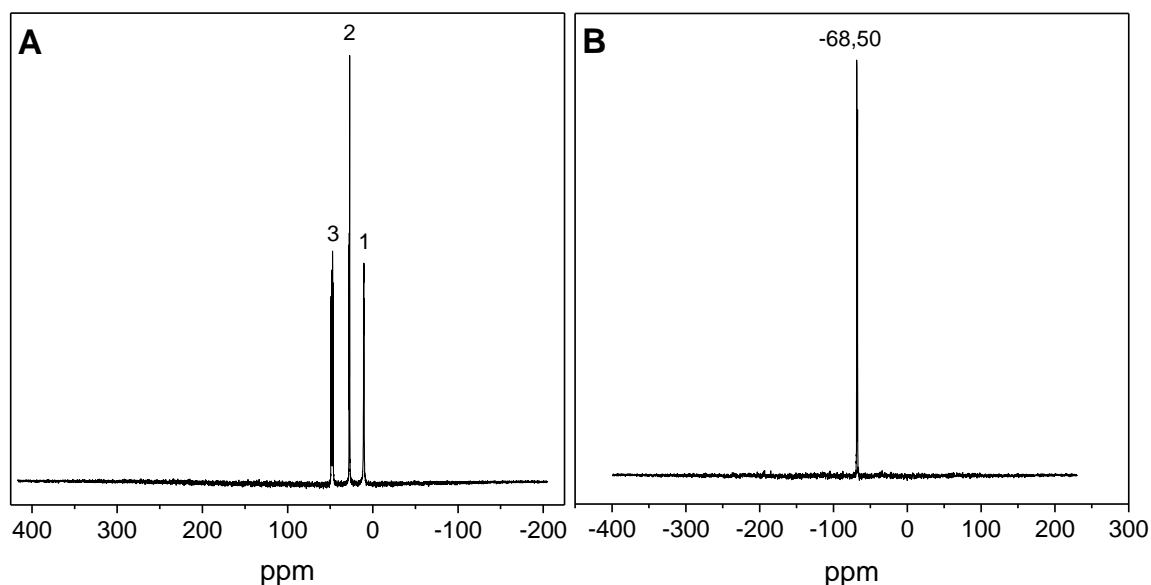
No espectro FTIR do POSS-ATZAc (Figura 24B) nota-se a existência de novas bandas após a funcionalização com ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico

(ATZAc). A banda em  $1446\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à ligação simples C-N do anel aromático <sup>[64]</sup>, a banda C=N do anel do triazol é observada em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda carbonila C=O de ácido carboxílico em  $1704\text{ cm}^{-1}$  sugere que a reação entre os braços cloropropil do silsesquioxano e o ligante ATZAc ocorre pelos grupos NH<sub>2</sub>, uma vez que o grupo amina localizada dentro no anel triazol possui uma maior estabilidade <sup>[60, 61]</sup>. A banda do hidrocarboneto alifático CH<sub>2</sub> é observada em  $2940\text{ cm}^{-1}$  <sup>[60, 64]</sup>. A banda característica Si-O-Si do POSS é ligeiramente deslocada de seu valor inicial de  $1108$  a  $1112\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-PrCl e POSS-ATZAc

A ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si no estado sólido permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes à superfície dos materiais. A análise dessa vizinhança permite enriquecer aspectos estruturais dos materiais sintetizados. A Figura 25 apresenta os espectros de ressonância de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si para o POSS-PrCl, respectivamente.

**Figura 25.** Espectros RMN MAS <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-PrCl.



Fonte: Elaborado pelo autor.

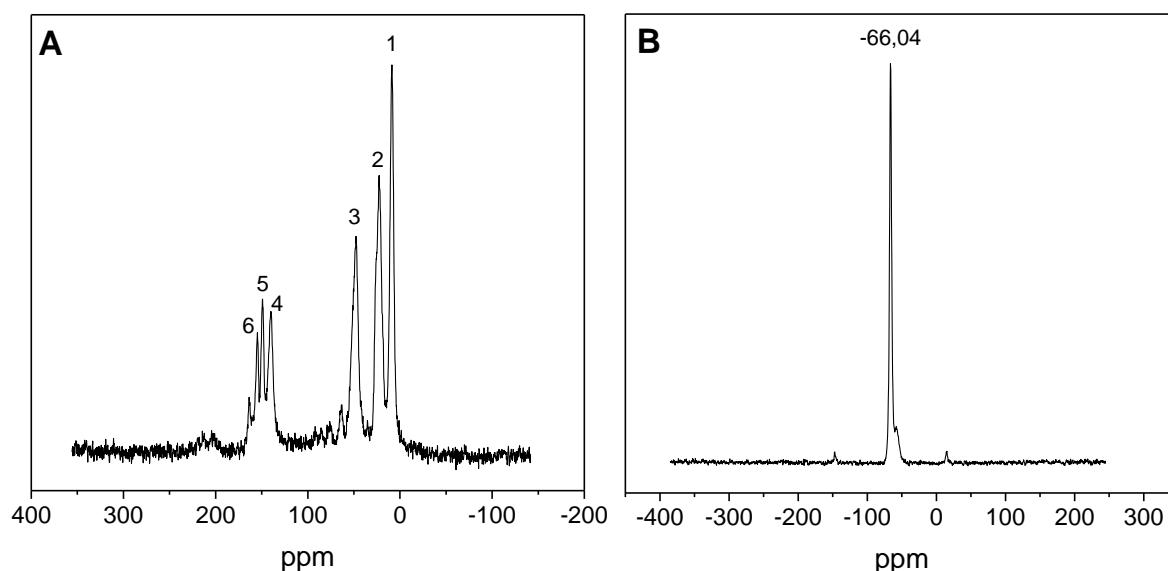
O espectro de RMN de <sup>13</sup>C (A) no estado sólido do POSS-PrCl exibe três sinais de carbono da cadeia propil do agente sililante em 10,76 (Si-CH<sub>2</sub>) (1), 27,14 (C-CH<sub>2</sub>-C) (2) e em 48,30 ppm (CH<sub>2</sub>-Cl) (3) <sup>[41]</sup>. O espectro de RMN <sup>29</sup>Si (B) apresenta um único pico em -68,50 ppm ressaltando a formação simétrica do oligômero poliédrico de silsesquioxano <sup>[48, 59]</sup>.

A Figura 26A mostra o espectro de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido para o POSS-ATZAc, como pôde ser observado há um deslocamento dos três primeiros picos referente da

cadeia propil (9,64 (Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (1), 23,23 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C) (2) e 48,95 ppm (CH<sub>2</sub>-Cl) (3)) quando comparado com material precursor POSS-PrCl, esse deslocamento está relacionado com a reação de funcionalização com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc). Os sinais nas regiões 140,66 (4); 149,40 (5) e 155,22 (6) ppm aparecem devido a incorporação do 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico, esses sinais são característicos dos grupos presentes na estrutura do ATZAc, comprovando a modificação da superfície do suporte.

No espectro de RMN de <sup>29</sup>Si no estado sólido para o POSS-ATZAc (Figura 26B) um único pico de ressonância tem sido observado, em -66,04 ppm, o que confirma que todos os átomos de Cl foram substituídos pelo ligante ATZAc, levando a um ligeiro deslocamento.

**Figura 26.** Espectros RMN <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-ATZAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.

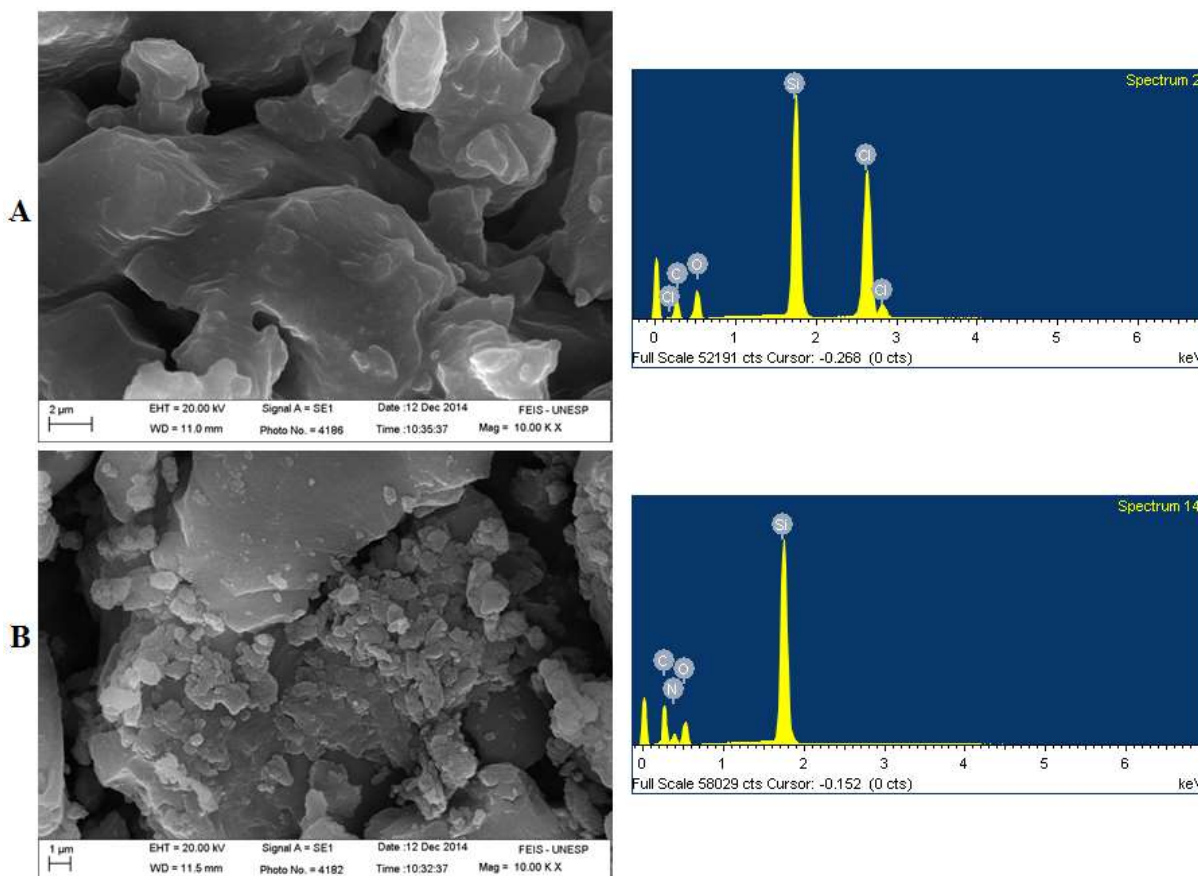
#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) para o POSS-PrCl e POSS-ATZAc

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas sobre o material precursor 3-[cloropropil]-silsesquioxano (POSS-PrCl) e após a reação de modificação com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc), de forma a detectar diferenças nas suas superfícies.

Como pode ser observado na Figura 27A, a superfície morfológica do POSS-PrCl apresenta-se aparentemente lisa, tornando-se mais áspera e aglomerada após a reação de modificação com 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (ATZAc) [65] como ilustrado na

Figura 27B. Pode-se observar também que o tamanho e o aspecto das partículas das duas amostras são semelhantes, mostrando que o POSS possui ótima estabilidade e não se degrada mesmo após as reações <sup>[65]</sup>.

**Figura 27.** Micrografias de MEV e análise de EDS do POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de EDS do POSS-PrCl apresenta os picos dos elementos silício, oxigênio, carbono e cloro comprovando que a síntese do precursor POSS-PrCl foi realizada com sucesso, pois, aparecem exatamente os elementos esperados desta primeira reação.

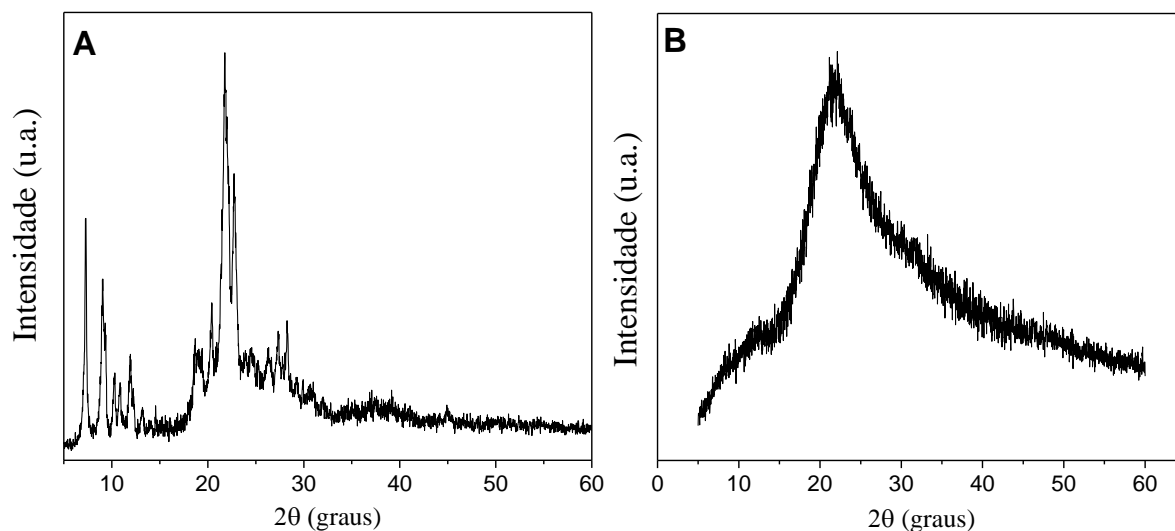
Já o espectro de EDS do POSS-ATZAc, observa-se a inexistência do pico de cloro, comprovando assim que todos os oitos cloros foram substituídos pela molécula do ATZAc.

#### 4.2.5 Difração de raios-X do POSS-PrCl e POSS-ATZAc

Os difratogramas de raios-X ilustrados na Figura 28 correspondem ao do POSS-PrCl e POSS-ATZAc, respectivamente. De acordo com os difratogramas obtidos, observou-se uma cristalinidade bem relatada do POSS-PrCl <sup>[41]</sup>. O POSS-PrCl apresentou as seguintes características  $2\theta = 7,26^\circ; 9,02^\circ; 10,26^\circ; 10,86^\circ; 11,94^\circ; 13,02^\circ; 14,56^\circ; 19,06^\circ; 20,44^\circ; 21,08^\circ;$

22,74°; 23,92°; 24,58°; 25,22°; 26,26°; 27,34°; 28,26°; 29,20°; 29,94°; 30,5°. Após a funcionalização do POSS-PrCl com o ligante ATZAc, observou-se que houve uma perda da cristalinidade, pois o difratograma do POSS-ATZAc não apresentou a mesma cristalinidade de seu precursor (POSS-PrCl), pois no difratograma do POSS-ATZAc foram observados apenas dois picos, em torno de 9,54° e em 21,96°.

**Figura 28.** Difratogramas de raios-X do POSS-PrCl e POSS-ATZAc



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.6 Análise termogravimétrica do POSS-PrCl e POSS-ATZAc

As análises termogravimétricas (TGA) geram curvas de perda de massa em função do gradiente de temperatura. Assim, é possível alcançar importantes informações sobre a temperatura de degradação dos grupos funcionalizados sobre os suportes inorgânicos, bem como, estimar a quantidade de grupos orgânicos disponíveis em suas superfícies. [66-68].

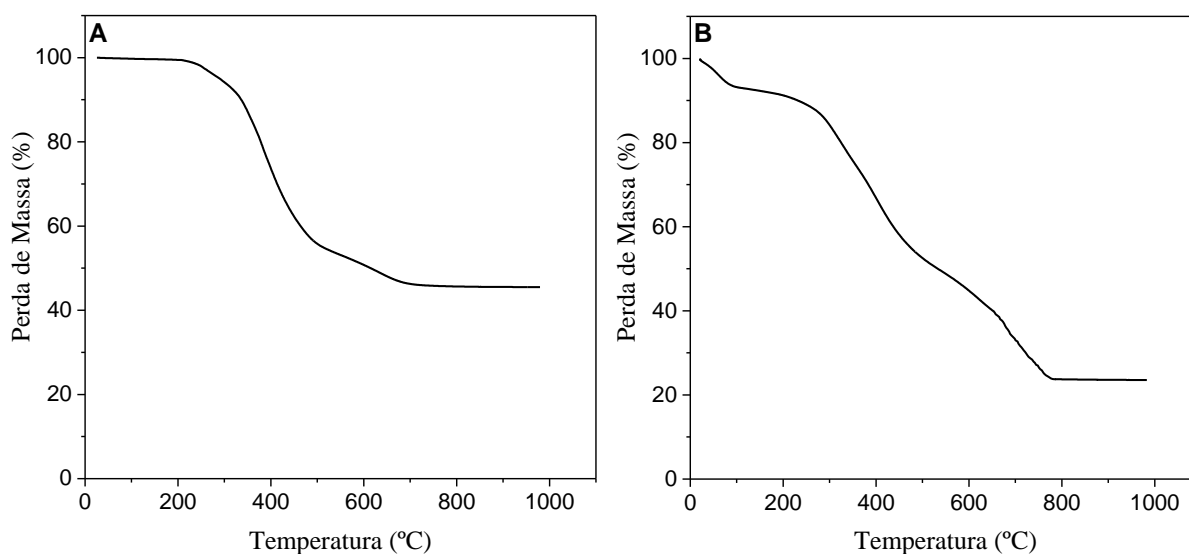
Os resultados apresentam as perdas de massa em regiões características para cada tipo de material. A Figura 29 mostra as curvas termogravimétricas para o POSS-PrCl e POSS-ATZAc.

Na Figura 29A pode-se observar que o POSS-PrCl é termicamente estável até aproximadamente 230°C enquanto que a estabilidade do POSS-ATZAc (Figura 29B) é até 220°C. Em ambas as curvas termogravimétricas são possíveis observar uma ligeira primeira perda de massa a uma temperatura próxima de 100°C, na qual, pode ser atribuído à saída de moléculas de água [69]. A segunda perda de massa entre 100 a 465°C para materiais POSS-PrCl e POSS-ATZAc é referente à degradação das partes orgânicas de cada tipo de material. Para o POSS-PrCl há a decomposição dos braços clopropil do silsesquioxano, enquanto que



para o POSS-ATZAc há a queima dos ligantes ATZAc espalhados em sua superfície [69]. A terceira etapa de perda de massa a partir de 465°C é atribuída a decomposição de grupos residuais de SiCH<sub>2</sub> para o POSS-PrCl, já para o POSS-ATZAc a queima abrange os grupos cloropropil somado aos grupos residuais [69, 70]. A Tabela 3 mostra as perdas de massas em diferentes intervalos de temperatura e que a porcentagem de perda total está de acordo com as análises elementares.

**Figura 29.** Curvas termogravimétricas dos materiais POSS-PrCl (A) e POSS-ATZAc (B) e suas respectivas derivadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 3.** Porcentagem de perda de massa para os materiais a base de silsesquioxano.

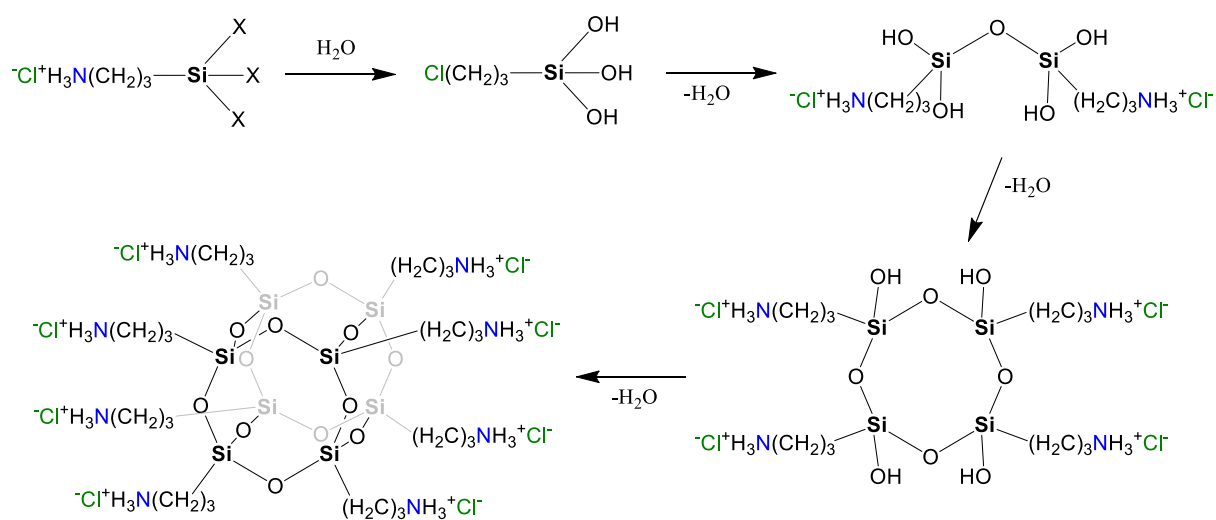
Amostras	Perda % de massa no intervalo de temperatura (°C)			
	0° a 100°	100° a 465°	465° a constância	Total
POSS-PrCl	0,27	39,97	13,86	54,10
POSS-ATZAc	6,83	34,10	35,33	76,26

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3 Síntese do POSS-Dendrímero (POSS-DG2.0)

A síntese do dendrímero de segunda geração (POSS-DG2.0) foi iniciada através da condensação hidrolítica do 3-[aminopropil]trietoxissilano (APTS) com metanol e ácido clorídrico resultando no material POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [44], na qual foi usado como núcleo do dendrímero. O POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> é um hidrocloreto, ou seja, um sal de POSS altamente solúvel em água (> 0,9 g/mL) e pouco ou insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. A Figura 30 ilustra o mecanismo de síntese do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, na qual hidrolisa e condensa de maneira semelhante ao do material precursor POSS-PrCl discutido no item 4.1.

**Figura 30.** Preparação do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> usado como núcleo dendrítico.

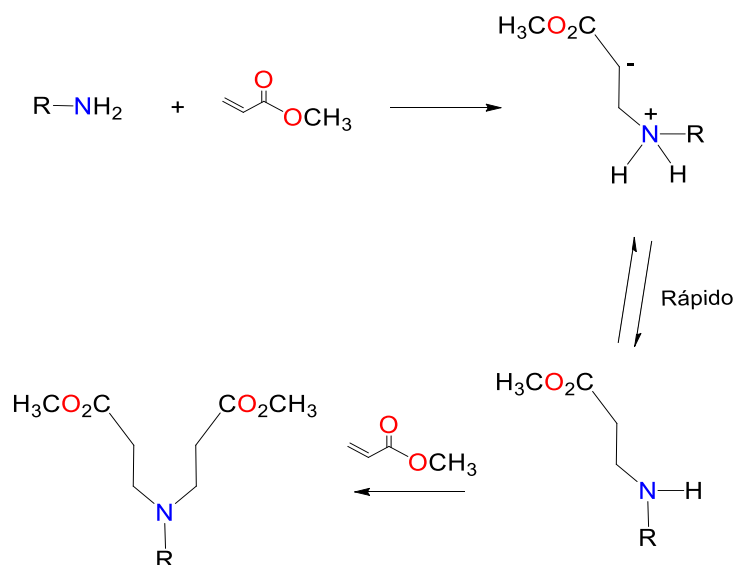


Fonte: Elaborado pelo autor.

A neutralização do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi o ponto chave para a síntese do dendrímero final, denominado de POSS-DG2.0. A neutralização utilizando uma coluna preenchida com resina de permuta iônica (método convencional) <sup>[43-45]</sup> se mostrou ineficiente. Diante de tal fato, uma rota sintética melhorada foi testada e apresentou alta repetibilidade, alto rendimento e fácil manuseio, sem a necessidade de uso de qualquer tipo de resina trocadora de íons, como por exemplo a Amberlite IRA-400.

O dendrímero de meia geração (POSS-DG0.5) foi obtido através do método “One pot”, que é uma reação em única etapa, ou seja, em um único balão contendo uma base fraca como o bicarbonato de sódio em metanol foi adicionado lentamente o POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. O uso de uma base fraca fez-se necessário para que não ocorra a quebra da cadeia do núcleo POSS, como ocorreu durante as tentativas de neutralização utilizando uma base forte como hidróxido de sódio. Na sequência, para formação e obtenção do POSS-DG0.5 foi adicionado acrilato de metila ao meio que reagiu com POSS-PrNH<sub>2</sub> através da reação conhecida como adição de Michael, que é tipicamente caracterizada pela adição de nucleófilos (doadores de Michael) à uma base (receptores de Michael) <sup>[71-73]</sup>, neste caso, o acrilato de metila é o receptor e os grupos amina são os doadores. A Figura 31 ilustra o mecanismo de reação do grupo amina com acrilato de metila.

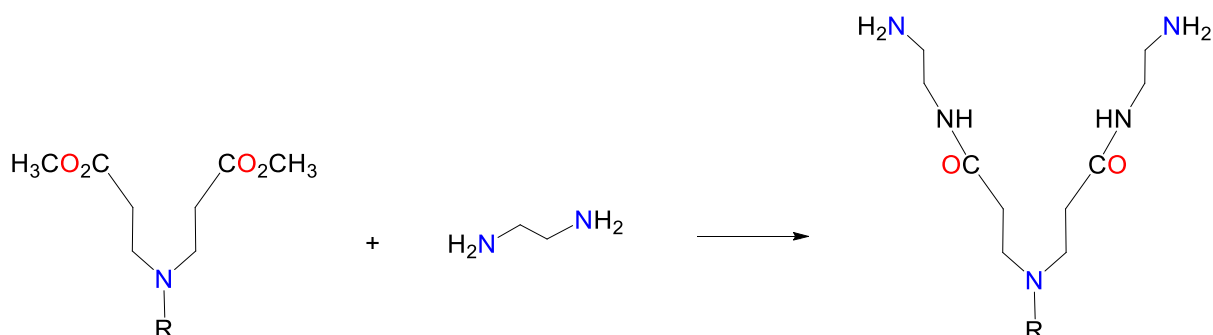
**Figura 31.** Mecanismo de reação do grupo amina com acrilato de metila via adição nucleofílica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O dendrímero de primeira geração (POSS-DG1.0) foi preparado através da reação entre POSS-DG0.5 com etilenodiamina via aminólise <sup>[74-77]</sup>. A temperatura de 50°C, não superior, é devido ao risco de degradação do composto orgânico. A extração do solvente e do excesso de ligante resultou em um material pastoso que teve que ser recristalizado pela lavagem com acetato de etila. A Figura 32 mostra o mecanismo de reação entre acrilato de metila e etilenodiamina.

**Figura 32.** Mecanismo de reação do etilenodiamina com o grupo éster do acrilato via aminólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A síntese do POSS-DG1.5 foi preparado a partir da reação do POSS-DG1.0 com acrilato de metila, seguindo o procedimento semelhante ao da preparação do POSS-DG0.5, enquanto que o POSS-DG2.0 foi sintetizado pela reação entre POSS-DG1.5 e etilenodiamina, seguindo um procedimento semelhante para a preparação do POSS-DG1.0.

#### 4.4 Caracterizações do dendrímero à base de POSS

##### 4.4.1 Análise elementar do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, POSS-DG0.5, POSS-DG1.0, POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0

As análises elementares de cada etapa de preparação do dendrímero estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Análise elementar e grau de funcionalização (G) das etapas de preparação do dendrímero.

<b>Análise Elementar</b>				
<b>POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [78]</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	24,59	6,14	9,55	6,82
Experimental	24,42	5,99	9,50	6,78
<b>POSS-DG0.5</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	50,00	6,66	4,66	3,32
Experimental	48,72	6,49	4,59	3,27
<b>POSS-DG1.0</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	46,15	8,28	20,71	7,40
Experimental	46,09	8,19	20,59	7,35
<b>POSS-DG1.5</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	51,02	7,62	10,26	3,66
Experimental	50,87	7,49	10,19	3,63
<b>POSS-DG2.0</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>	<b>G / mmol/g</b>
Teórico	49,87	8,56	22,92	8,20
Experimental	49,92	8,43	22,57	8,10

Fonte: Elaborado pelo autor.

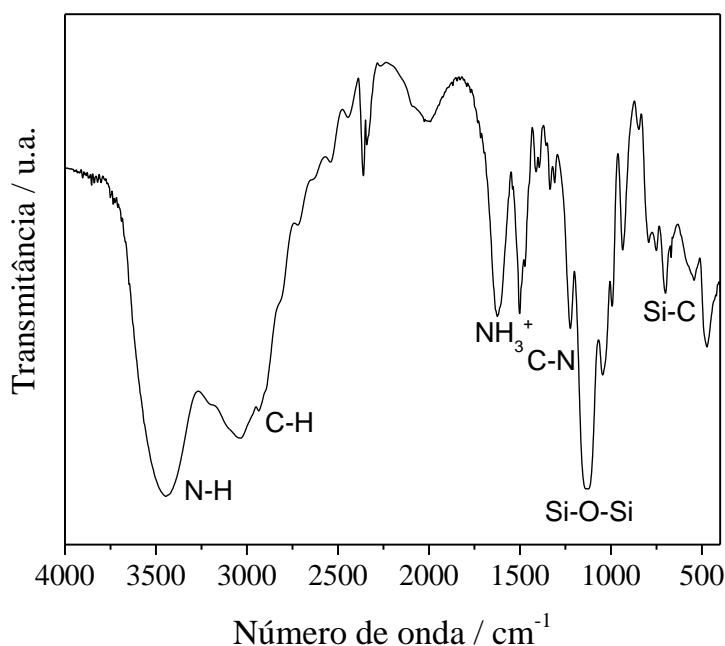
Com base nas análises de nitrogênio foi possível observar a proximidade dos valores experimentais com os teóricos, indicando uma excelente imobilização dos grupos sobre o núcleo de silsesquioxano, na qual é comprovado pelos graus de imobilização (G). Pode-se também ressaltar que há uma alternância em suas porcentagens, isso era esperado uma vez que, à medida que se obtém uma geração inteira como no caso do POSS-DG1.0 e POSS-DG2.0 a porcentagem de nitrogênio e o grau de funcionalização aumenta devido a incorporação do etilenodiamina, enquanto que nas meias gerações (POSS-DG0.5 e POSS-DG1.5) há uma diminuição devido o acrilato de metila não possuir átomos de nitrogênio.

##### 4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

O espectro na região do infravermelho do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, ilustrado na Figura 33, apresentou as seguintes bandas de absorções: 3446 cm<sup>-1</sup> e 3056 cm<sup>-1</sup> (N-H dos grupos

$\text{NH}_2$ ),<sup>[44, 60, 69, 79]</sup> e as bandas em 1623 e 1498  $\text{cm}^{-1}$  são referente à deformação  $-\text{NH}_3^+$ <sup>[80]</sup> são atribuídas as bandas vibracionais de alongamento e flexão do  $-\text{NH}_3^+$  respectivamente<sup>[80, 81]</sup>. A banda na região de 2935  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos orgânicos C-H<sup>[60, 69, 79]</sup>. As absorções em 1120 e 1042  $\text{cm}^{-1}$  são identificadas e atribuídas às vibrações Si-O-Si<sup>[69, 80, 81]</sup>, enquanto que as bandas em 547 e 472  $\text{cm}^{-1}$  aparecem devido às vibrações de deformação do esqueleto POSS, demonstrando claramente a formação da estrutura Si-O-Si<sup>[80, 81]</sup>. Em adição, a banda em 700  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento Si-C e a banda em C-N é identificada na região de e 1222  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[81]</sup>.

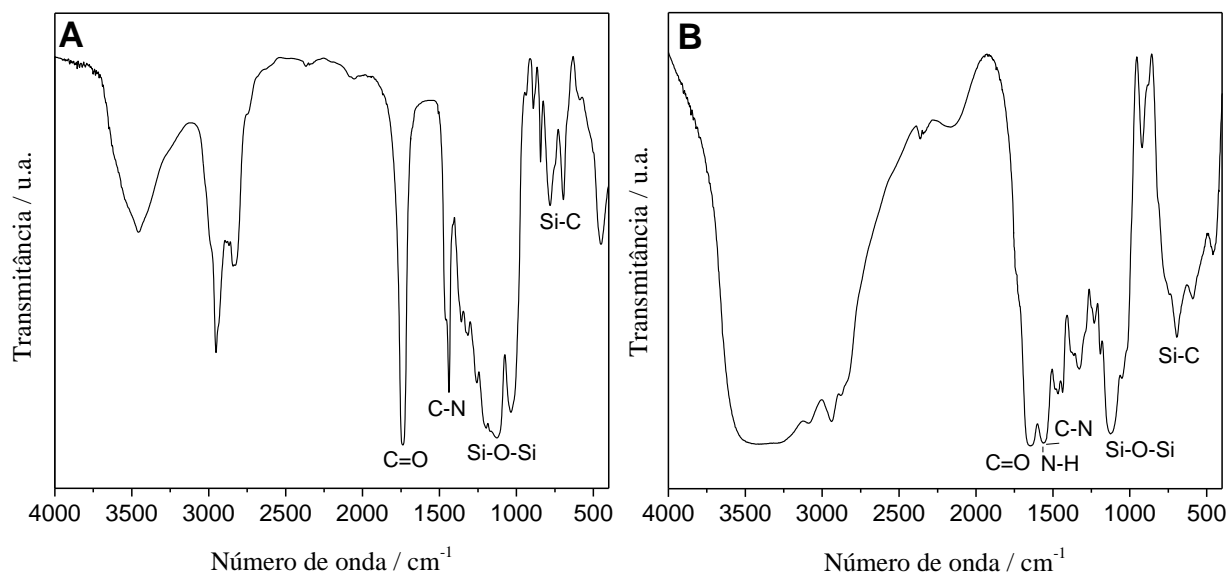
**Figura 33.** Espectro de FTIR do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-DG0.5 e POSS-SG1.0

No espectro de FTIR do POSS-DG-0.5 ilustrado na Figura 34A, pode ser observado o aparecimento de uma nova banda na região de 1737  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo carbonila (C=O) de éster do acrilato de metila (MA) incorporado<sup>[60, 82]</sup>. A ausência do estiramento  $\text{NH}_3^+$  pode ser atribuída à incorporação de dois grupos de acrilato de metila por amina. A banda Si-O-Si em 1132  $\text{cm}^{-1}$  indica que, mesmo após a reação com MA, o núcleo do dendrímero permaneceu inalterado<sup>[60]</sup>.

**Figura 34.** Espectros de FTIR do POSS-DG0.5 e POSS-DG1.0.

Fonte: Elaborado pelo autor.

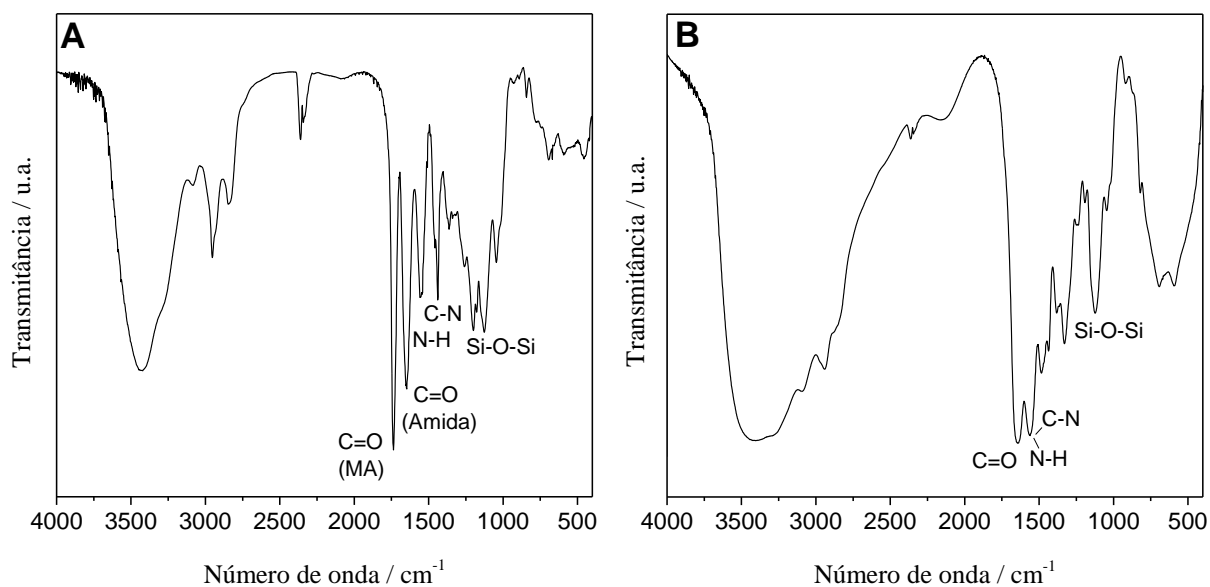
O espectro do POSS-DG1.0 (Figura 34B) exibe duas novas fortes absorções 1646 e 1554 cm<sup>-1</sup>, devido a reação de POSS-DG0.5 com etilenodiamina (EDA), que são atribuídas ao alongamento C=O (amida I) e as bandas de flexão N-H/C-N (amida II) <sup>[83-86]</sup>, respectivamente. A banda Si-O-Si permanece na região em torno de 1128 cm<sup>-1</sup>, mesmo após a reação com EDA <sup>[79, 80]</sup>.

#### 4.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho do POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0

Na Figura 35A, o espectro do POSS-DG1.5 exibe uma banda na região 1735 cm<sup>-1</sup> que é a mesma que aparece no espectro do POSS-DG0.5. Esta banda é característica do grupo éster, que foi incorporado novamente após a reação com acrilato de metila (MA) <sup>[82]</sup>. As bandas a 1646 e 1558 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao alongamento C=O (amida I) e as bandas de flexão N-H/C-N (amida II) respectivamente, permanecem nesta nova geração, pois, são resultados da reação anterior com etilenodiamina <sup>[83-85]</sup>.

O espectro de FTIR do POSS-DG2.0 (Figura 35B), apresenta as mesmas bandas que o espectro POSS-DG1.0. As duas fortes bandas em 1641 e 1564 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas ao estiramento C=O (amida I) e as bandas de flexão N-H/C-N (amida II) <sup>[83-86]</sup> sofrem um ligeiro deslocamento, quando comparado com o espectro de POSS-DG1.0. A ausência da banda da carbonila (C=O) do grupo éster do acrilato de metila é devido a total incorporação do etilenodiamina e consequente substituição dos grupos metoxi.

**Figura 35.** Espectro de FTIR do POSS-DG1.5 (A) e POSS-DG2.0 (B).

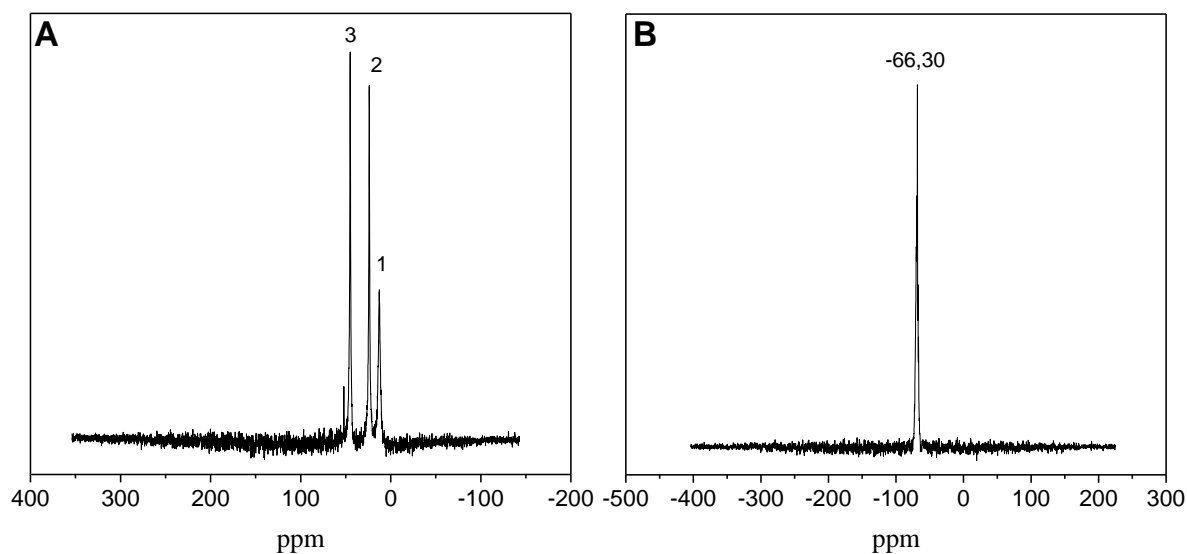


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do $\text{POSS-PrNH}_3^+\text{Cl}^-$

As análises de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do  $\text{POSS-PrNH}_3^+\text{Cl}^-$  pode ser observadas na Figura 36A e Figura 36B, respectivamente.

**Figura 36.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do  $\text{POSS-PrNH}_3^+\text{Cl}^-$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (A) no estado sólido do material  $\text{POSS-PrNH}_3^+\text{Cl}^-$  exibe três sinais oriundos da cadeia propil do agente sililante 12,65 ( $\text{Si-CH}_2$ ) (1), 23,81 ( $-\text{CH}_2-$ ) (2) e em 45,04 ppm ( $\text{CH}_2-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ) (3) [62, 78, 79, 87, 88]. Por outro lado, o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$

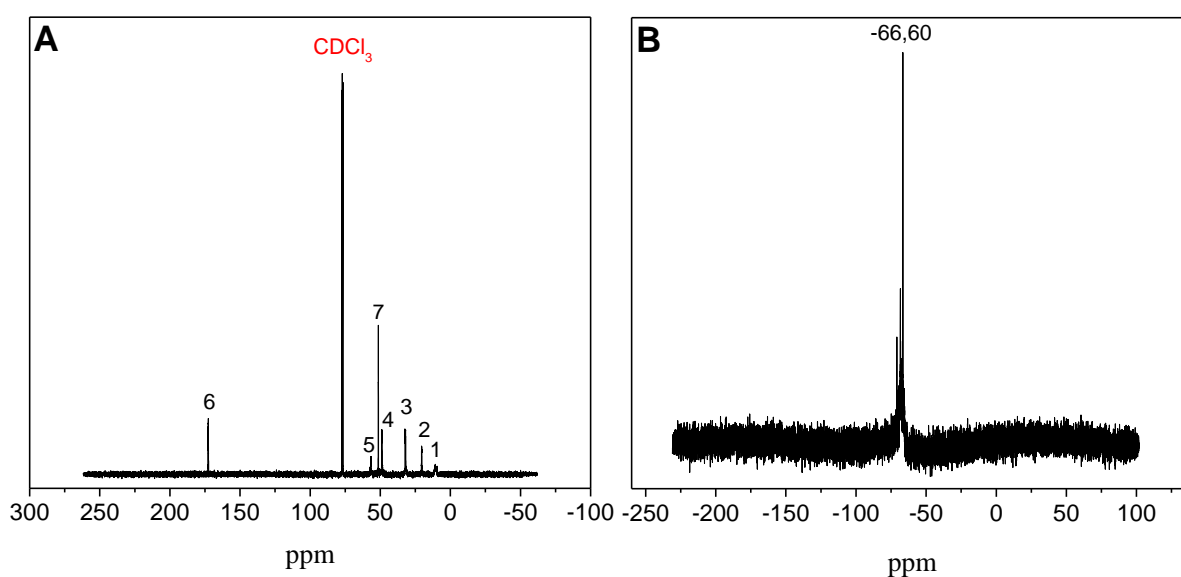
(B) apresenta um único pico em  $-66,30$  ppm <sup>[88]</sup>. Como podemos observar os valores ressaltam a formação simétrica do oligômero poliédrico de silsesquioxano <sup>[43-45, 78, 88]</sup>.

#### 4.4.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG0.5

A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o POSS-DG0.5 foi realizada no estado líquido por ser um material pastoso e não sólido.

Dessa forma, no espectro do POSS-DG0.5 (Figura 37A) são observados três picos nas regiões 10,71 (Si-CH<sub>2</sub>) (1), 20,52 (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (2) e 32,40 ppm (H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (3), que são atribuídos aos átomos de carbono da cadeia propil do agente sililante <sup>[78, 79, 86, 87]</sup>. Os picos em 48,68 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (4), 56,66 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (5), 172,73 (O-C=O) (6) e 51,32 ppm (O-CH<sub>3</sub>) (7) aparecem devido à incorporação de duas moléculas de acrilato de metila por átomo de nitrogênio <sup>[78, 86, 89]</sup>.

**Figura 37.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do POSS-DG0.5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

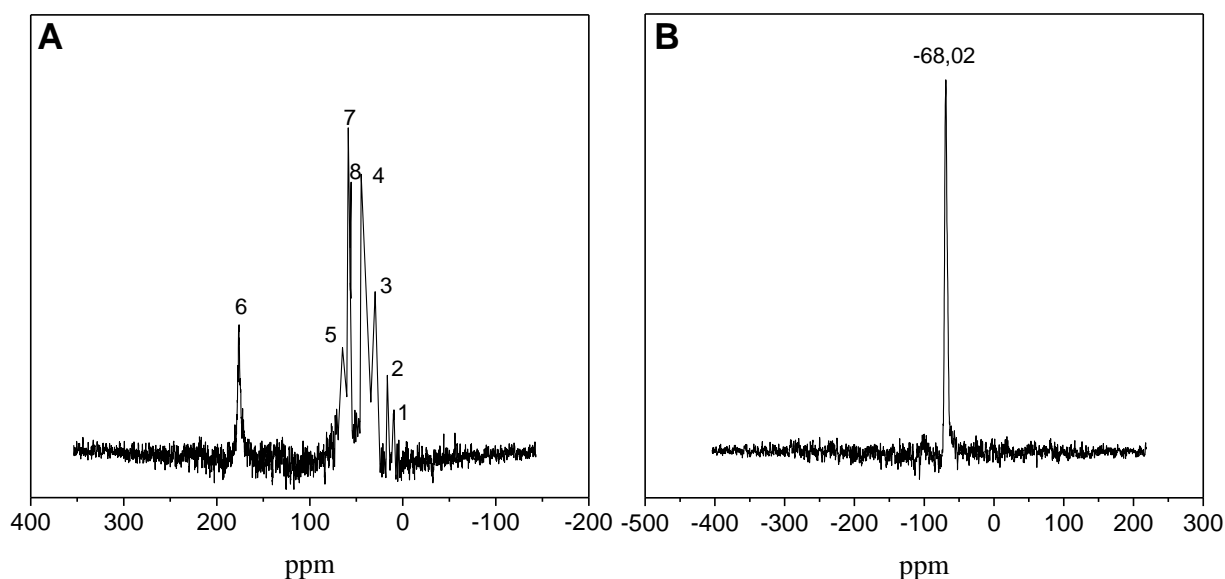
O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG0.5 (Figura 37B) apresenta um único pico em  $-66,60$  ppm confirmando a estrutura de gaiola fechada do núcleo <sup>[44, 45, 78]</sup>.

#### 4.4.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no estado sólido do POSS-DG1.0

No espectro do POSS-DG1.0 (Figura 38A) são observados três picos nas regiões 13,49 (Si-CH<sub>2</sub>) (1), 23,44 (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (2) e 42,89 ppm (H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N) (3) provenientes da cadeia propil do 3-[aminopropil]trietoxissilano (APTS) (agente sililante) <sup>[44, 45, 90, 91]</sup>.



**Figura 38.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG1.0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os picos em 48,12 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ) (4), 54,86 (N- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (5) e 176,11 (O- $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ) (6) são procedentes da reação com acrilato de metila [44, 45, 92]. Por outro lado, dois novos picos surgem na região de 54,63 (NH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) (7) e 51,38 ppm (NH- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-NH}_2$ ) (8) após a reação com etilenodiamina, formando a primeira geração do dendrímero [44, 45, 92].

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG1.0 (Figura 38B) apresenta um único pico em -68,02 ppm confirmando um único ambiente de silício [44, 45].

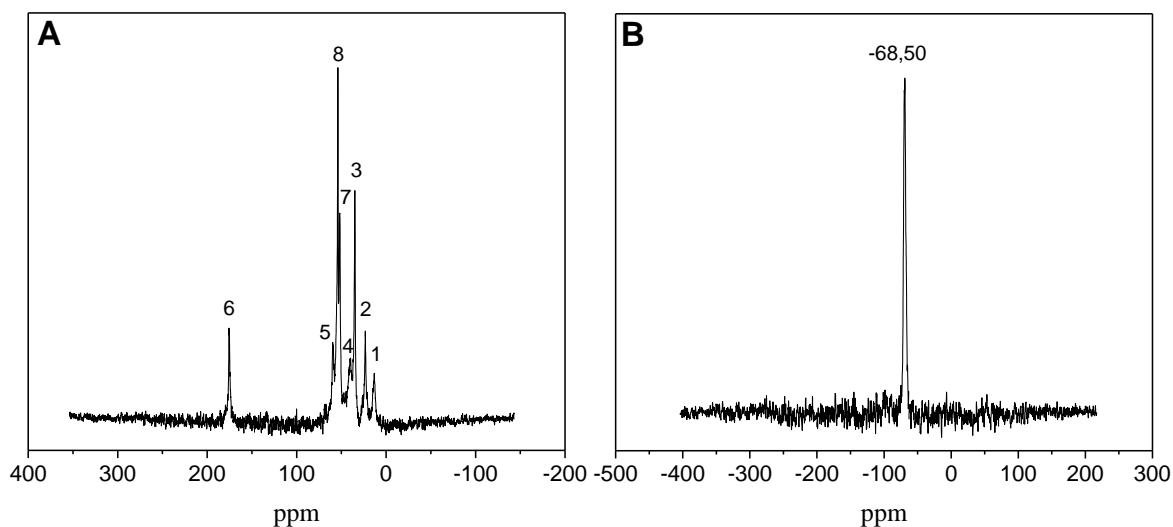
#### 4.4.8 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG1.5

O espectro do POSS-DG1.5 (Figura 39A) exhibe três picos de carbono em 13,25 (Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (1), 23,20 (Si- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (2) e 34,61 ppm ( $\text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (3) referente a cadeia propil do agente sililante [90, 91].

Os picos em 41,30 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ) (4), 59,73 (N- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (5), 175,62 (O- $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ) (6) e 54,02 ppm (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) (8) aparecem devido à incorporação de duas moléculas de acrilato de metila por átomo de nitrogênio [33, 44, 45, 93]. Já o pico na região de 51,72 ppm (HN- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ) (7) é devido a imobilização do etilenodiamina na etapa anterior [33, 44].

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG1.5 (Figura 39B) apresenta um único pico em -68,50 ppm confirmando a estrutura fechada do núcleo mesmo após várias reações [94].

**Figura 39.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG1.5.

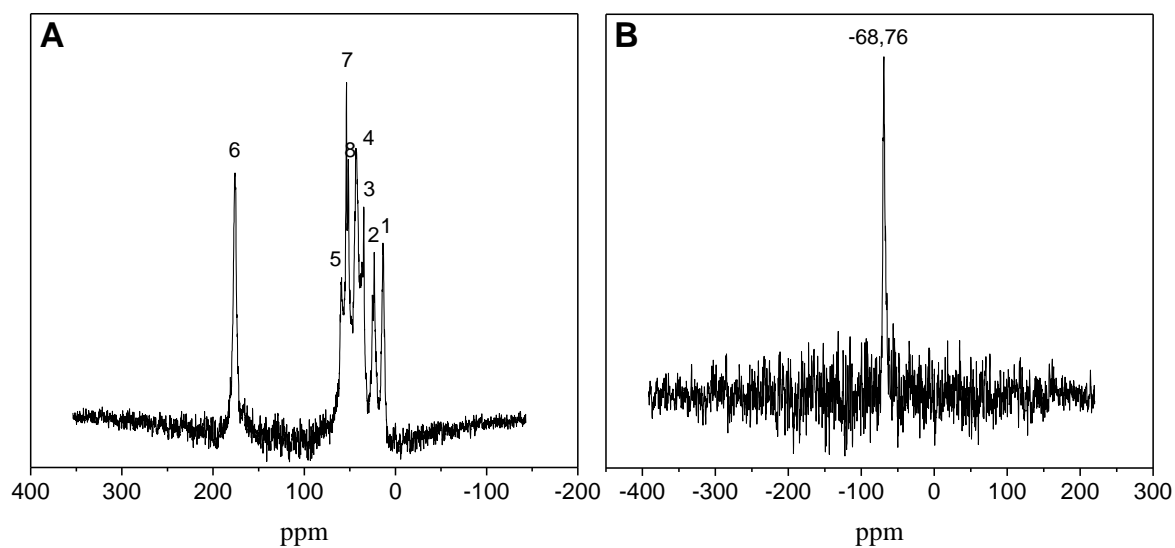


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.9 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ do POSS-DG2.0

A ressonância magnética nuclear de carbono do POSS-DG2.0 (Figura 40A) apresenta três picos nas regiões 13,25 (Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (1), 23,44 (Si- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (2) e 35,00 ppm ( $\text{H}_2\text{C}$ - $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ ) provenientes dos três átomos de carbono da cadeia propil. Os picos em 43,60 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_2$ ) (4), 59,12 (N- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) (5) e 175,99 (O-C=O) (6) <sup>[95]</sup> são nativos da reação da etapa anterior com acrilato de metila. Os dois novos picos surgem na região por volta de 53,54 (NH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_2$ -NH<sub>2</sub>) (7) e 51,72 ppm (NH- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -NH<sub>2</sub>) (8) após a reação com etilenodiamina, formando a segunda e última geração do dendrímero <sup>[33]</sup>.

**Figura 40.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG2.0.



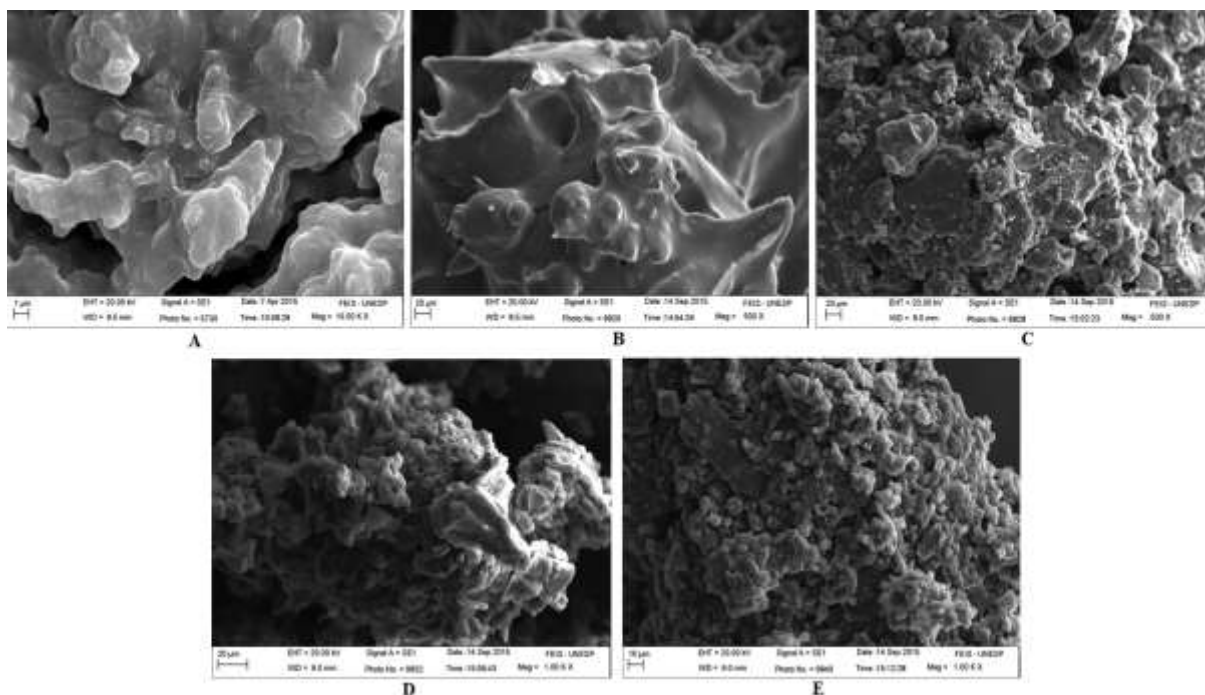
Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG2.0 (Figura 40B) apresenta um único pico em -68,76 ppm.

#### 4.4.10 Microscopia eletrônica de varredura do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ao POSS-DG2.0

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas em cada etapa da síntese do dendrímero de segunda geração (POSS-DG2.0), como ilustrado na Figura 41.

**Figura 41.** Micrografias de MEV do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A), POSS-DG0.5 (B), POSS-DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado, a superfície morfológica do cloridrato POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A) apresenta-se aparentemente limpa (sem aglomerados) e a cada etapa reacional vai se tornando mais áspera devido às alternâncias reacionais e subsequentes imobilizações de acrilato de metila e etilenodiamina sobre a superfície do núcleo.

O MEV do POSS-DG0.5 (B) não contrário dos demais materiais apresenta uma superfície aparentemente mais lisa que o POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A) mesmo após a reação com acrilato de metila. Isso pode ser explicado por este material possuir uma estrutura pastosa, enquanto que os demais materiais apresentam uma estrutura sólida.

#### 4.4.11 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do POSS-Dendrímero

No espectro de EDS do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (Figura 42A), notam-se os picos dos elementos silício, oxigênio, carbono, nitrogênio e cloro comprovando que a síntese do material de partida para foi realizada com sucesso, sendo comprovado pelas técnicas de caracterização e pela literatura [44, 45], pois, aparecem exatamente os elementos esperados nesta primeira reação, como ilustrado na Figura 6.

A Figura 42B do POSS-DG0.5 mostra um espectro de EDS diferente da Figura 42A, onde podemos claramente notar a ausência do pico de cloro no material devido neutralização

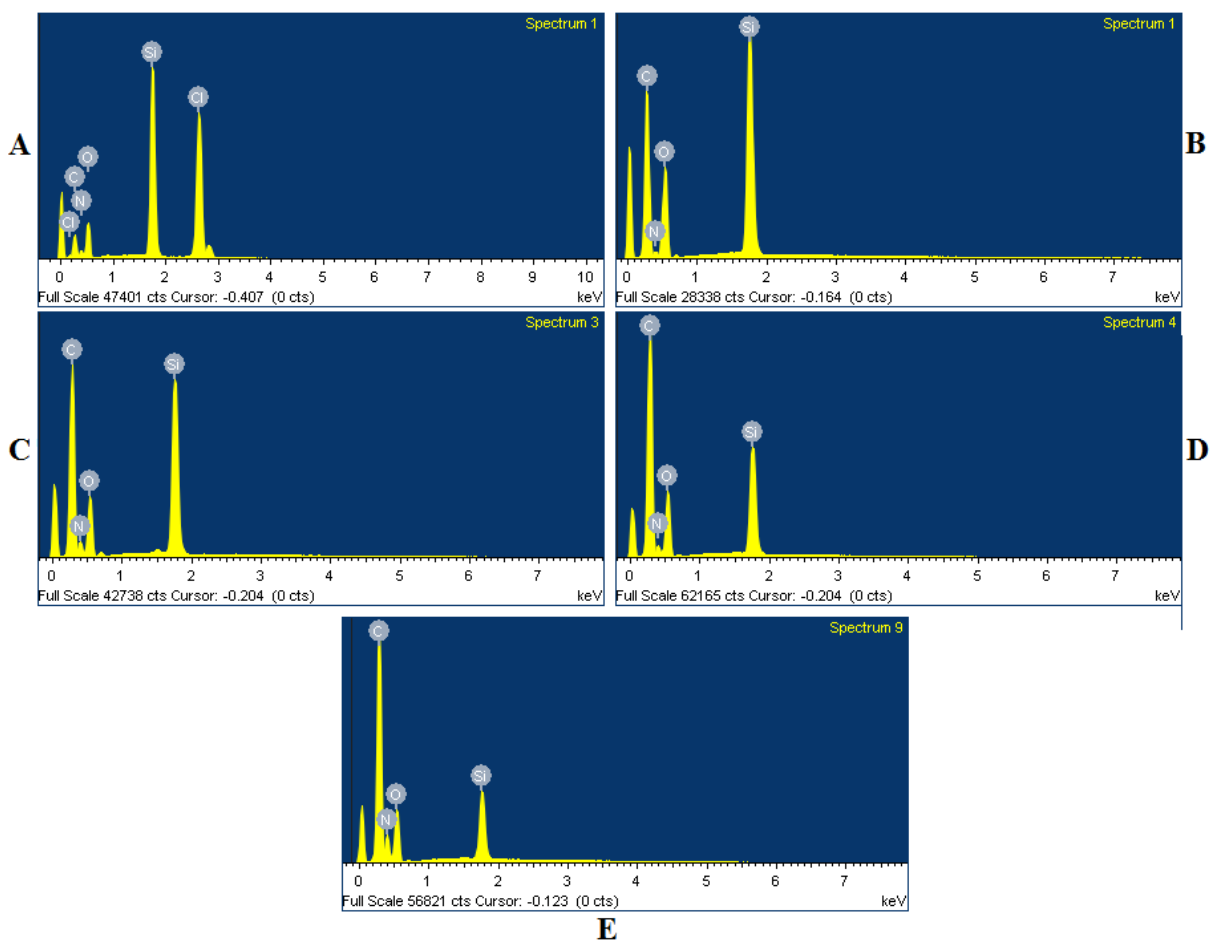
do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> usando bicarbonato de sódio, comprovando assim que a nova rota sintética tem sido bem sucedida. Outro ponto que pode comprovar a obtenção do dendrímero de meia geração é o aumento significativo do pico de carbono e de oxigênio quando comparado com o espectro anterior, devido a reação com acrilato de metila.

A análise de EDS do POSS-DG**1.0** apresentado na Figura 42C tem uma maior porcentagem de nitrogênio como era esperado após a reação com etilenodiamina.

Assim, como no espectro do POSS-DG**0.5** (B), o do POSS-DG**1.5** (Figura 42D) mostra que houve um aumento da porcentagem de carbono e oxigênio devido a segunda reação com acrilato de metila.

A análise de EDS do POSS-DG**2.0** apresentado na Figura 42E tem a maior porcentagem de nitrogênio de todas as etapas de preparação do POSS-Dendrímero, pois em sua estrutura estão presentes átomos de nitrogênio desde a formação do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> até a segunda reação com etilenodiamina e consequente formação do POSS-DG**2.0**. Pode ser observado também que a cada etapa de reação há uma diminuição do pico de silício, atingindo seu menor tamanho com a obtenção do dendrímero de segunda geração (POSS-DG**2.0**), na qual, podemos dizer que a parte orgânica do material tornou-se bem maior do que a parte inorgânica após as etapas reacionais.

**Figura 42.** Análise de EDS de cada etapa de preparação do POSS-Dendrímero.

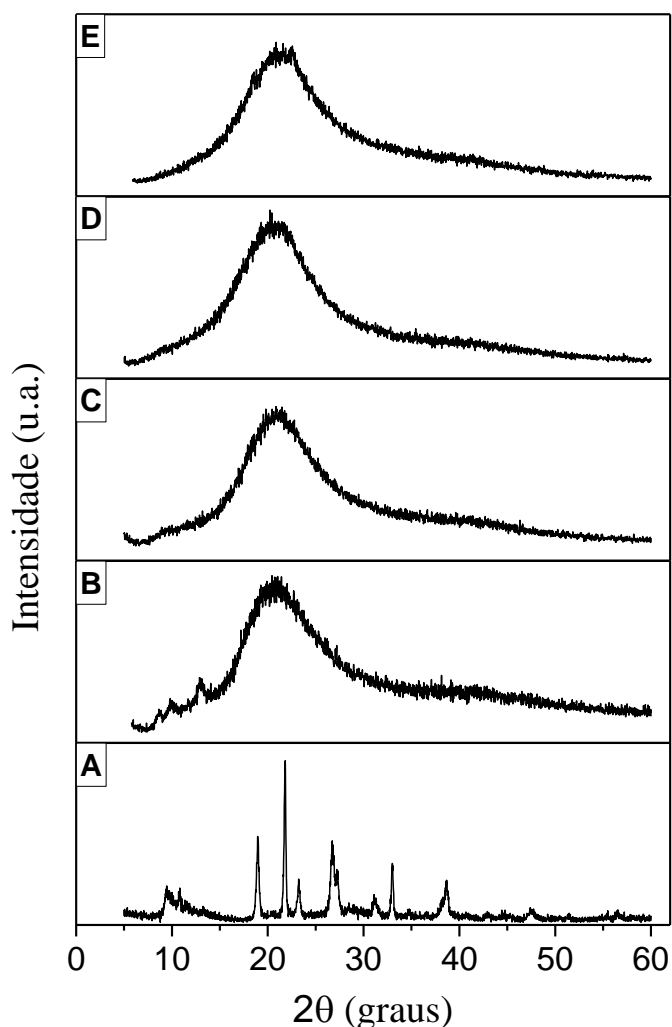


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.12 Difração de raios-X do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, POSS-DG0.5, POSS-DG1.0, POSS-DG1.5 e POSS-DG2.0

A Figura 43 corresponde aos difratogramas de raios-X do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A), POSS-DG0.5 (B), POSS-DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E). De acordo com os difratogramas obtidos, observou-se elevada cristalinidade do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A). O POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> apresentou aproximadamente dez picos característicos  $2\theta = 9,46; 10,84; 18,96; 21,80; 23,22; 26,74; 31,10; 33,00; 38,68$  e  $47,40$  [88]. Após a funcionalização do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com acrilato de metila resultando no POSS-DG0.5 (B), observou-se ainda a existência de quatro picos em  $2\theta = 8,64; 9,82; 12,88$  e  $20,44$  devido a um equilíbrio entre a parte orgânica e inorgânica.

**Figura 43.** Difratogramas de raios-X do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (A), POSS-DG0.5 (B), POSS-DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Do difratograma do POSS-DG1.0 ao POSS-DG2.0 é observado que a cada nova etapa há há uma diminuição da cristalinidade, ou seja, há o aumento da parte orgânica, e isto fica evidenciado pelos espectros de raios-X do POSS-DG1.0 (C), POSS-DG1.5 (D) e POSS-DG2.0 (E) que apresentam um único em 20,86°; 20,22° e 20,98° respectivamente, e não apresentam a cristalinidade de seu precursor e sim a de um material amorfo <sup>[96]</sup>.

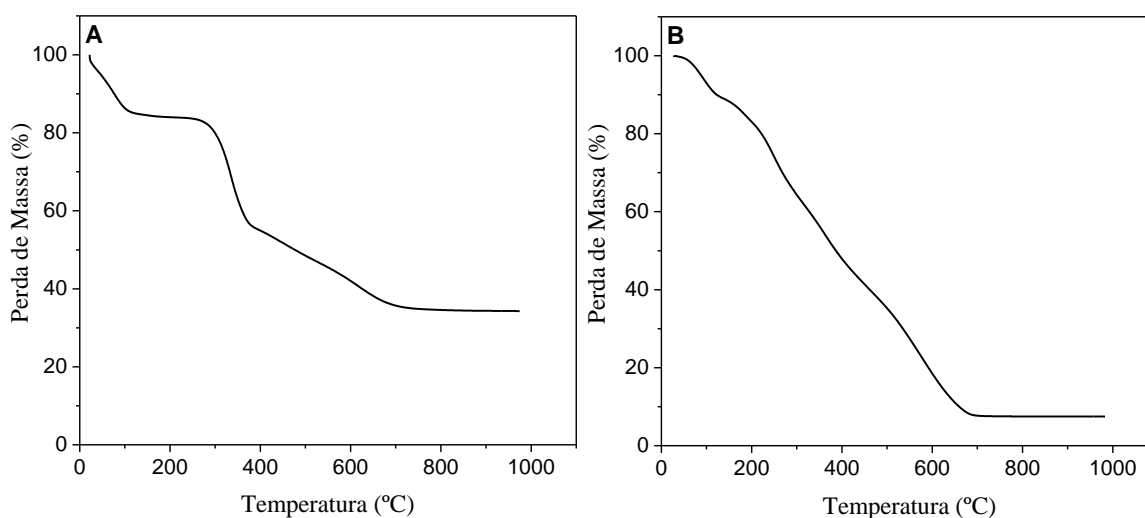
#### 4.4.13 Análise termogravimétrica do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0

A Figura 44 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) para dos materiais POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0.

As curvas termogravimétricas do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0 apresentam uma leve perda de massa a uma temperatura próxima de 100°C, na qual, pode ser atribuído à saída

de moléculas de água que foram adquiridas durante o processo de preparação das amostras. Desse modo essa água foi eliminada antes daquelas fisiossorvidas na superfície do material [97]. As demais perdas de massa são referentes a degradação das partes orgânicas dos materiais, no caso do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> a perda da cadeia cloro-propil e no caso do POSS-DG2.0 a perda das camadas orgânicas (gerações) do dendrímero [97]. A Tabela 5, mostra as perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura bem como a porcentagem de perda total.

**Figura 44.** Curvas termogravimétricas dos materiais POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.** Porcentagem de perda de massa para o POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0.

Amostras	Perda % de massa no intervalo de temperatura (°C)			
	0° a 100°	100° a 465°	465° a constância	Total
POSS-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	13,70	35,58	16,01	65,29
POSS-DG2.0	7,09	53,37	31,77	92,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a queima total do POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> a porcentagem do material que sobrou foi de 34,71% referente à parte inorgânica, enquanto que para o POSS-DG2.0 a porcentagem foi de 7,77%. Tal resultado prova que o POSS-DG2.0 possui 4,5 vezes mais compostos orgânicos que seu material de partida (POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), sendo uma macromolécula dendrítica.

#### 4.5 Síntese dos complexos organometálicos dos tipos [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Br(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Hexacarbonil de molibdênio(0), [Mo(CO)<sub>6</sub>] e/ou hexacarbonil de tungstênio(0), [W(CO)<sub>6</sub>] na presença de bases de Lewis (acetonitrila e aminas) pode sofrer substituição de



um ou mais grupos carbonilas por meio de ativação térmica, levando à obtenção de complexos  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$  ou  $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ <sup>[46]</sup>.

Em 1962, Tate *et al*, a partir da reação de  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  em acetonitrila e constante refluxo sintetizaram os complexos fac- $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]$  (M = Cr, Mo ou W) que podem ser usados como precursores de uma grande variedade de complexos organometálicos através de reação de substituição ou adição oxidativa, incluindo complexos com ligantes do tipo  $\pi$ -alil, halogênios e carbonilas<sup>[98]</sup>. Nestas mesmas condições,  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  em refluxo com acetonitrila e na presença de um halogênio de alil resulta na formação de complexos do tipo  $[\text{MoX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (X = Br, Cl, I). Estes tipos de complexos possuem alta flexibilidade sintética, pois, permitem a substituição da molécula de acetonitrila, que são altamente lábeis, por ligantes nitrogenados e dos halogênios<sup>[99]</sup>.

Os complexos do tipo  $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2]$  (M = Mo, W; X = I, Br) foram preparados em meados dos anos 1980 por P. K. Baker e seus colaboradores<sup>[100]</sup>. Este complexo é preparado através da reação do hexacarbonil de tungstênio(0),  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  e/ou hexacarbonil de molibdênio (0),  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  em refluxo de acetonitrila e em seguida adiciona-se  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$  que por, reação de adição oxidativa, formam os complexos organometálicos heptacoordenados  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  ou  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  respectivamente<sup>[101]</sup>. As quadros estruturas mais habituais para número de coordenação sete de um complexo  $[\text{ML}_7]$  são: Octaédrica de face centrada, Prisma trigonal de face centrada, Geometria 4:3 e Bipirâmide pentagonal.

Assim como os complexos com grupos alil mencionados anteriormente, estes também contem duas moléculas de acetonitrila que são muito lábeis e podem facilmente ser substituídos por ligantes nitrogenados. A possibilidade de sintetizar complexos com tão variados tipos de ligantes, partindo dos complexos precursores  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{MoX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  permite a aplicações, em particular, como pré-catalisadores em reações de oxidação.

#### 4.5.1 Análise de nitrogênio do complexo do tipo $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

O complexo organometálico de tungstênio foi submetido à análise de nitrogênio e teor de tungstênio. O percentual de cada elemento esta demonstrado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Análise de nitrogênio e teor de tungstênio do complexo organometálico  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .

Análise de nitrogênio / Teor de tungstênio		
$[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ 509,84 g/mol	N / %	W / %
Teórico	5,49	36,05
Experimental	5,36	35,89

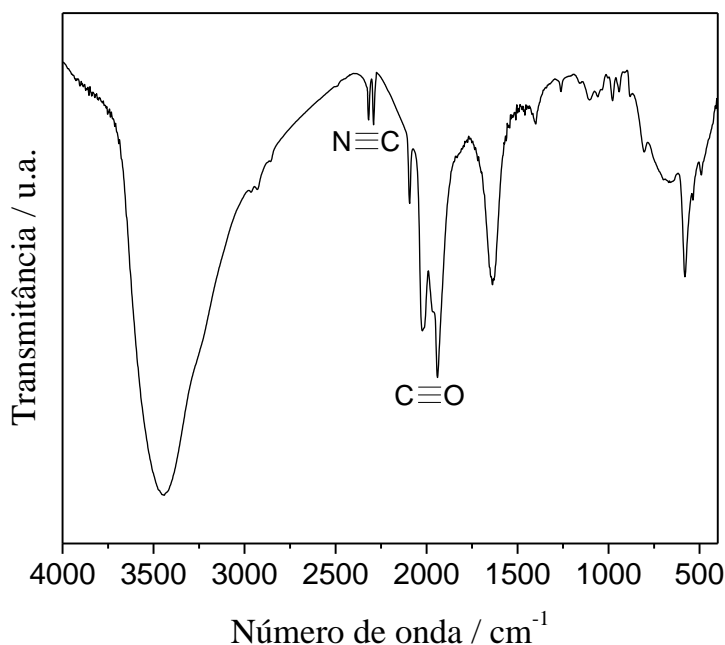
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como observado na Tabela 6, o complexo  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  contém 5,36 % de nitrogênio, indicando que duas moléculas de acetonitrila foram incorporados ao complexo de tungstênio.

#### 4.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

O espectro de FTIR do  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  na Figura 45 apresenta três bandas bem definidas na região de 2094, 2021 e 1940  $cm^{-1}$  concernente às interações carbono-oxigênio ( $C\equiv O$ ) e duas pequenas bandas em 2321 e 2292  $cm^{-1}$  ( $N\equiv C$ ) confirmando a coordenação da molécula da acetonitrila ao complexo <sup>[46, 60, 100]</sup>.

**Figura 45.** Espectro de FTIR do complexo  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .

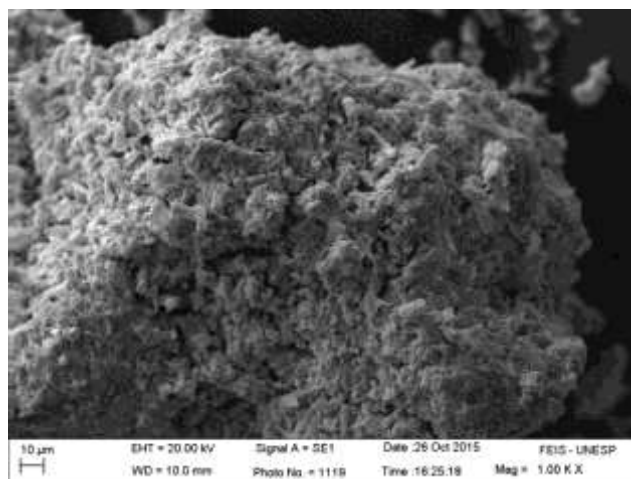


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  na Figura 46 mostra uma superfície altamente áspera, que pode ser resultado da reação entre tungstênio hexacarbonil e acetonitrila, originando o complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  de coloração marrom escuro.

**Figura 46.** Micrografias de MEV do complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

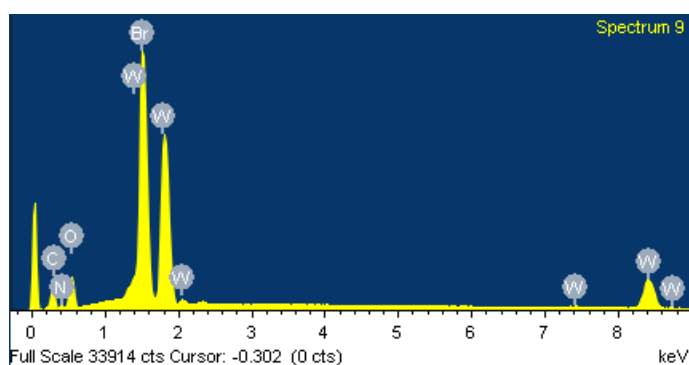


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

No espectro de EDS do  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 47), nota-se os picos dos elementos tungstênio, bromo, carbono, oxigênio e nitrogênio comprovando que a síntese do complexo organometálico foi realizada com sucesso, pois, aparece exatamente os elementos esperados nesta etapa de reação.

**Figura 47.** Espectro de EDS para o complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

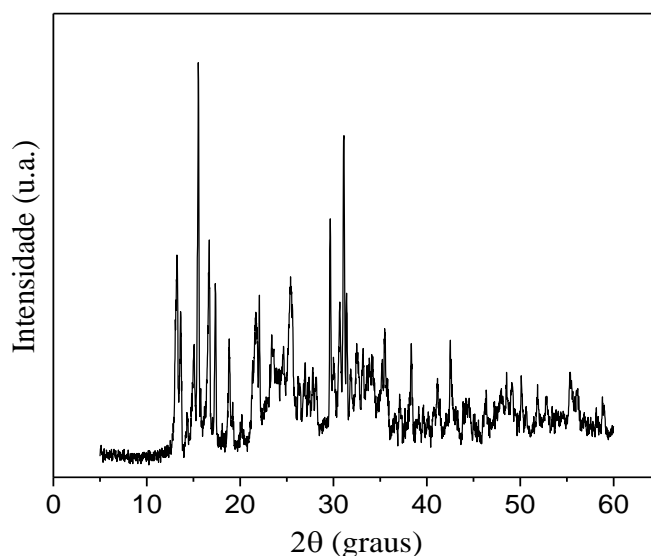


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.5.5 Difração de raios-X do $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

A Figura 48 corresponde ao difratograma de raios-X do  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ , na qual, se pode observar uma alta cristalinidade, com picos bem definidos em torno de  $2\theta = 13,24^\circ; 15,52^\circ; 16,70^\circ; 17,38^\circ; 18,84^\circ; 20,18^\circ; 21,68^\circ; 22,06^\circ; 23,38^\circ; 25,40^\circ; 29,66^\circ; 31,08^\circ; 32,48^\circ; 35,48^\circ; 38,34^\circ; 41,14^\circ; 42,52^\circ$ .

**Figura 48.** Difratogramas de raios-X do complexo organometálico de tungstênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6 Caracterização do complexo organometálico de molibdênio do tipo $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

##### 4.6.1. Análise de nitrogênio do complexo do tipo $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$

Assim como o complexo de tungstênio, o complexo organometálico do tipo  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  foi submetido à análise de nitrogênio e teor de molibdênio. Os percentuais estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Análise de nitrogênio e teor de molibdênio do complexo organometálico  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ .

Análise de nitrogênio / Teor de molibdênio		
$[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ 421,74 g/mol	N / %	Mo / %
Teórico	6,64	22,76
Experimental	6,49	22,63

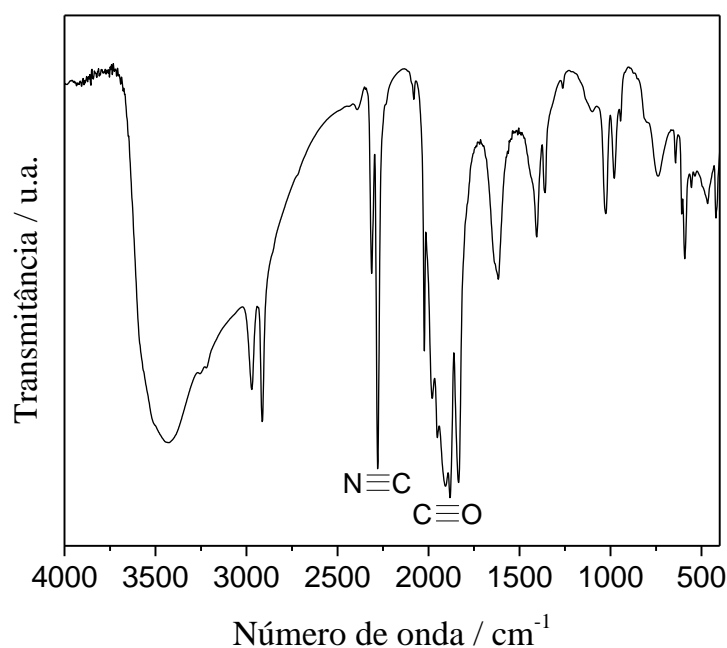
Fonte: Elaborado pelo autor.

O complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  contém 6,49% de nitrogênio, indicando o ancoramento de duas moléculas de acetonitrila sobre o complexo.

#### 4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

O espectro de FTIR do  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  na Figura 49 apresenta três bandas bem definidas na região de 2022, 1882 e 1834  $\text{cm}^{-1}$  concernente às interações carbono-oxigênio ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ) e duas pequenas bandas em 2312 e 2279  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}\equiv\text{C}$ ) confirmando a ligação da acetonitrila ao complexo <sup>[46, 60, 100]</sup>.

**Figura 49.** Espectro de FTIR do complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

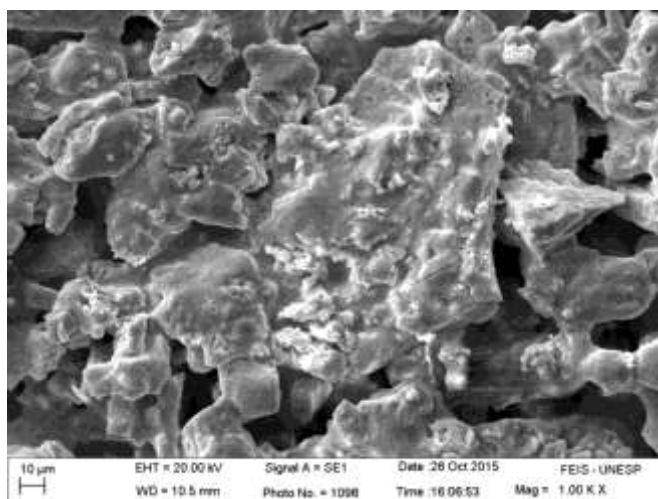


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  na Figura 50 mostra uma superfície rugosa, resultado da reação entre molibdênio hexacarbonil e acetonitrila, originando o complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  de coloração marrom claro.

**Figura 50.** Micrografias de MEV do complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

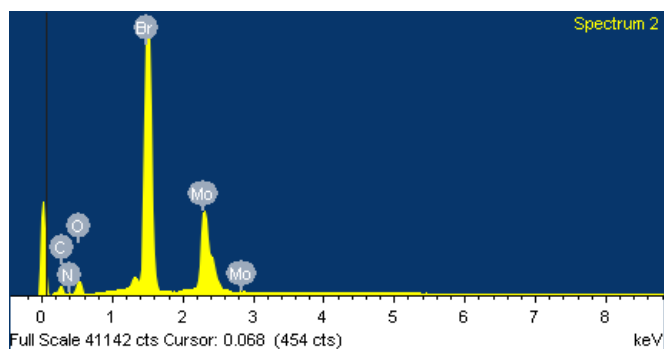


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

No espectro de EDS do  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 51), aparecem os picos de todos os elementos necessários e já esperados, comprovando a síntese do complexo organometálico.

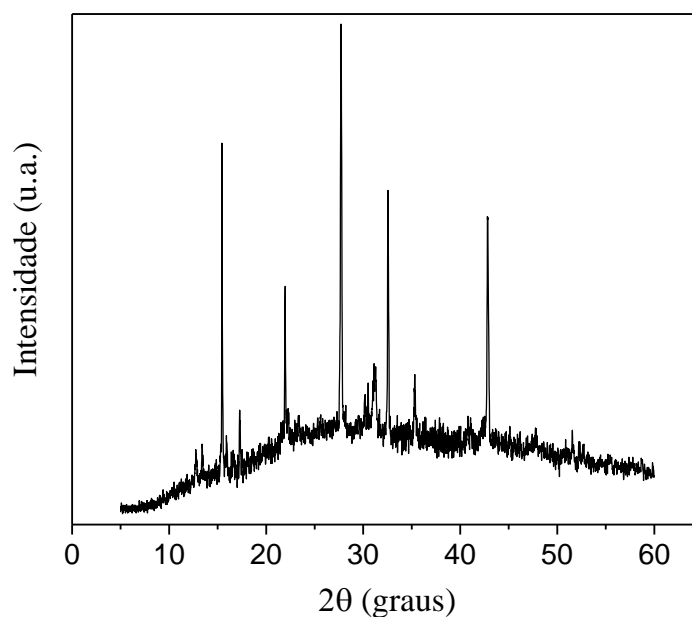
**Figura 51.** Espectro de EDS para o complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6.5 Difração de raios-X do $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$

O raios-X do  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  é apresentado na Figura 52 e pode-se observar um material cristalino com picos bem acentuados. O difratograma do  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  exibe uma série de picos em  $2\theta = 12,74^\circ$ ;  $13,40^\circ$ ;  $15,44^\circ$ ;  $17,28^\circ$ ;  $21,96^\circ$ ;  $27,72^\circ$ ;  $30,52^\circ$ ;  $31,12^\circ$ ;  $32,54^\circ$ ;  $35,30^\circ$  e  $42,82^\circ$ .

**Figura 52.** Difratogramas de raios-X do complexo organometálico  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.7 Caracterização do complexo organometálico de molibdênio do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$

##### 4.7.1. Análise de nitrogênio do complexo do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$

Assim como o complexo de anteriores, o complexo organometálico do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  foi submetido à análise de nitrogênio e teor de molibdênio. Os percentuais estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Análise de nitrogênio e teor de molibdênio do complexo organometálico  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Análise de nitrogênio / Teor de molibdênio		
$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ 354,84 g/mol	N / %	Mo / %
Teórico	7,89	27,05
Experimental	7,72	26,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

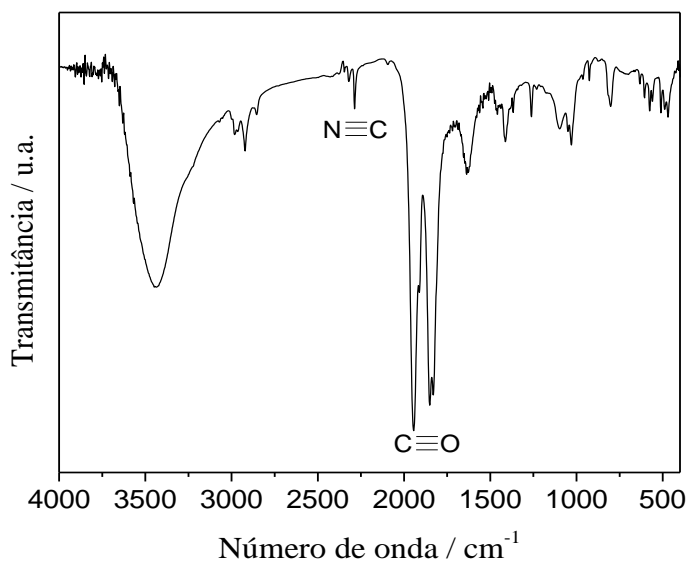
O complexo resultante contém 7,72 % de nitrogênio, o que significa que duas acetoneitrilas estão ligadas ao complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

##### 4.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho do $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$

O espectro de FTIR do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 53) apresenta duas bandas bem definidas na região de 1943 e 1851  $\text{cm}^{-1}$  que se referem a ligação

carbono-oxigênio ( $C\equiv O$ ) e duas pequenas bandas a  $2319$  e  $2287\text{ cm}^{-1}$  ( $N\equiv C$ ) confirmando a ancoragem da molécula de acetonitrila ao complexo [60, 100, 102, 103].

**Figura 53.** Espectro de FTIR do complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .

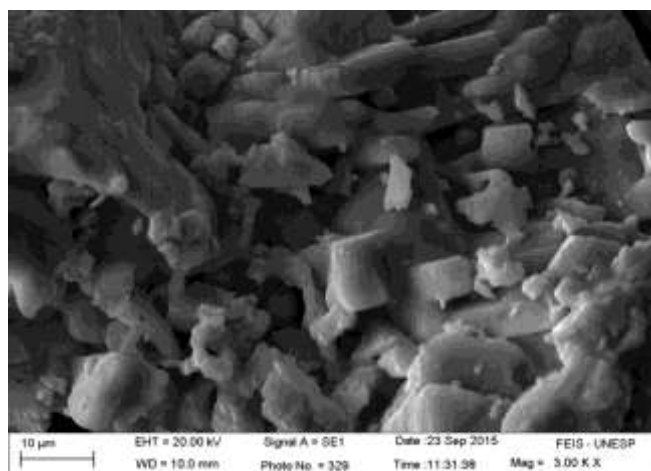


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$

A imagem de MEV do complexo organometálico  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  ilustrado na Figura 54 apresenta uma morfologia tanto rugosa como áspera devido a reação entre molibdênio hexacarbonil e acetonitrila, gerando o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  de coloração alaranjada.

**Figura 54.** Micrografias de MEV do complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .



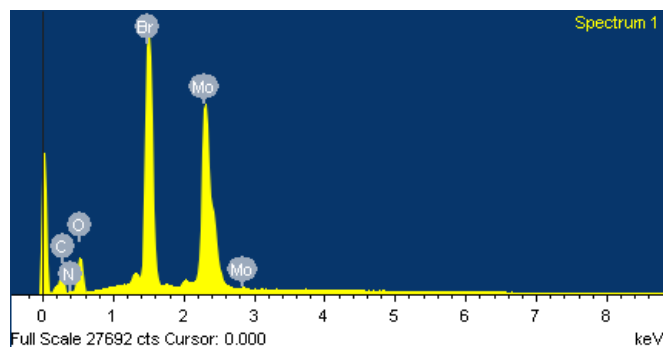
Fonte: Elaborado pelo autor.



#### 4.7.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$

No espectro de EDS do complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 55), aparecem os picos de todos os elementos envolvidos no processo reacional, comprovando a síntese do complexo organometálico.

**Figura 55.** Espectro de EDS para o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .

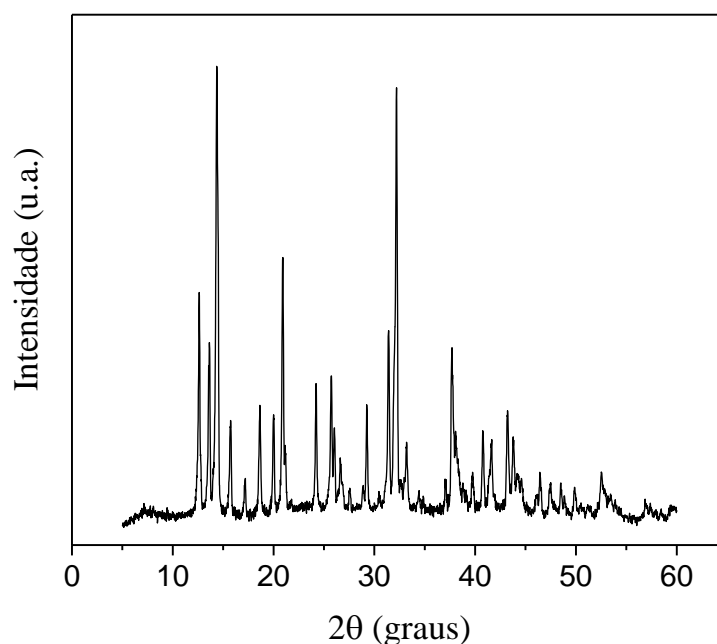


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.7.5 Difração de raios-X do $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$

De acordo com a Figura 56, o difratograma de raios-X do complexo organometálico  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  exibe uma elevada cristalinidade. O difratograma do complexo exibe uma vasta série de picos em  $2\theta = 12,62^\circ; 13,64^\circ; 14,38^\circ; 15,74^\circ; 17,20^\circ; 18,64^\circ; 19,98^\circ; 20,88^\circ; 24,22^\circ; 25,72^\circ; 26,62^\circ; 27,58^\circ; 29,24^\circ; 31,42^\circ; 32,20^\circ; 33,20^\circ; 37,72^\circ; 39,74^\circ; 40,76^\circ; 41,66^\circ; 43,22^\circ; 43,78^\circ; 46,42^\circ; 47,44^\circ; 48,50^\circ; 49,86^\circ; 52,56^\circ$  e  $56,86^\circ$ .

**Figura 56.** Difratogramas de raios-X do complexo organometálico  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### **4.8 Estudos de imobilização dos complexos organometálicos sobre diferentes suportes**

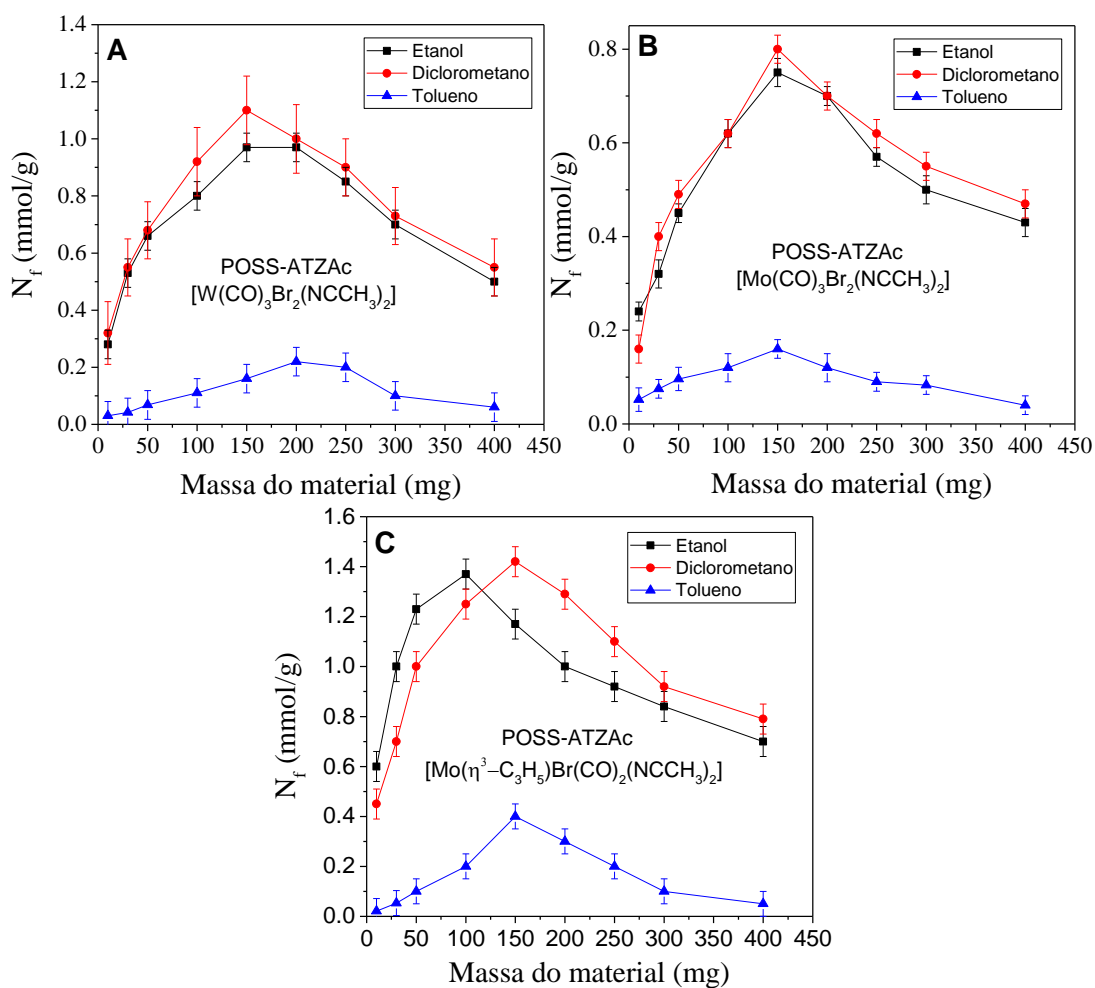
Os estudos de imobilização dos complexos organometálicos foram realizados sobre os materiais POSS-ATZAc e POSS-G2.0 e discutidos a seguir:

##### **4.8.1 Efeito da massa dos materiais sintetizados na imobilização de cada complexo em diferentes solventes**

A Figura 57 e Figura 58 mostra a relação entre a massa de adsorvente e a eficiência de imobilização dos complexos organometálicos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  pelos suportes POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 respectivamente em diferentes massas e solventes.

O efeito da massa para o material POSS-ATZAc em etanol, diclorometano e tolueno na imobilização dos complexos organometálicos de tungstênio e molibdênio foram investigados e os resultados encontram-se na Figura 57.

**Figura 57.** Efeito da massa do POSS-ATZAc na imobilização dos complexos organometálicos de  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade massa do POSS-ATZAc na imobilização do complexo  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  em diclorometano, etanol e tolueno foi investigada e o resultado encontra-se na Figura 57A. É notório que a quantidade imobilizada aumenta a partir de 0,32 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 1,10 mmol/g com 150 mg de adsorvente em solução de diclorometano; a partir de 0,28 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,97 mmol/g, com 150 mg de adsorvente em solução de etanol e a partir de 0,03 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,22 mmol/g, com 200 mg de adsorvente em solução de tolueno .

Na Figura 57B, as massas de adsorvente na imobilização do complexo  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  em diferentes meios foram investigadas. Como pode ser observado, a capacidade de imobilização do complexo aumenta a partir de 0,16 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,80 mmol/g com 150 mg de adsorvente em solução de diclorometano; a partir de 0,24 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,75 mmol/g, com 150 mg de adsorvente em

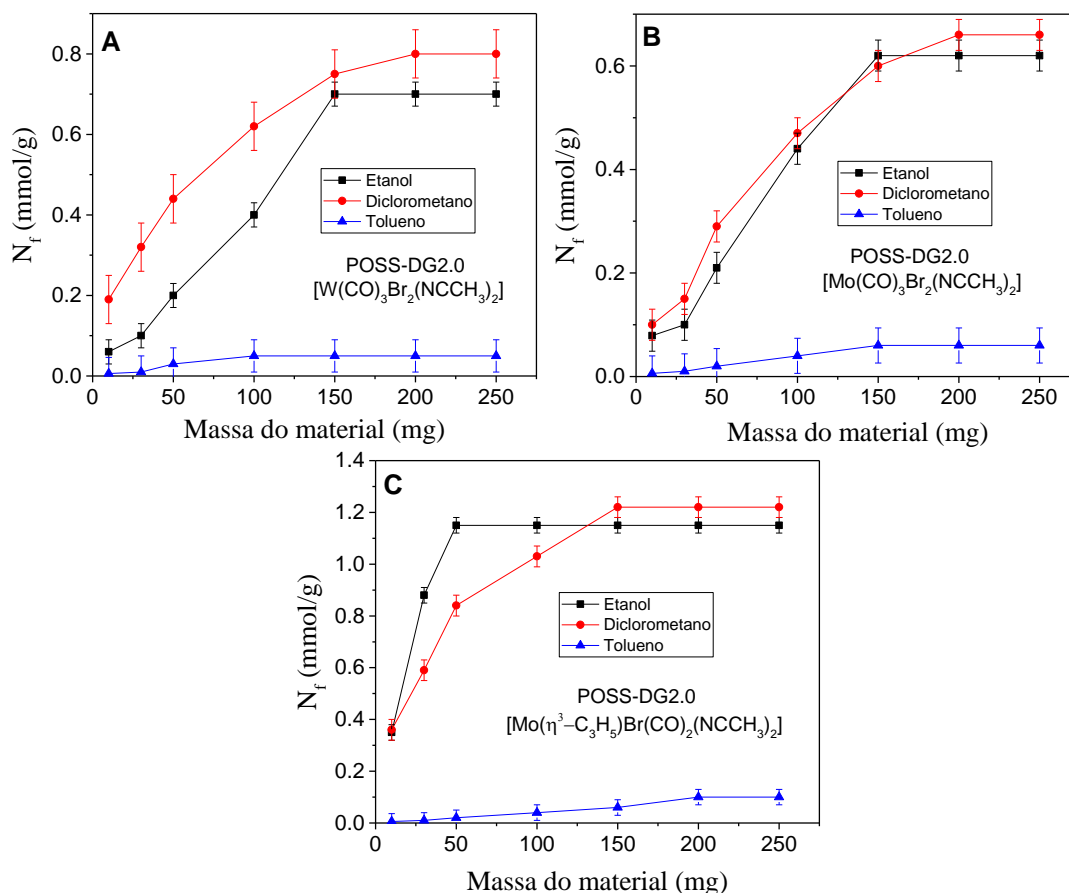
solução de etanol e a partir de 0,052 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,16 mmol/g, com 150 mg de adsorvente em solução de tolueno.

A massa de material POSS-ATZAc necessário na imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  é apresentado na Figura 57C. É evidente que a quantidade de imobilização do complexo aumenta a partir de 0,45 mmol/g com 10 mg de adsorvente até 1,42 mmol/g com 150 mg de adsorvente em solução de diclorometano; a partir de 0,60 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 1,37 mmol/g, com 100 mg de adsorvente em solução de etanol e a partir de 0,021 mmol/g usando 10 mg de adsorvente até 0,40 mmol/g, com 150 mg de adsorvente em solução de tolueno.

O aumento da capacidade de imobilização dos três complexos organometálicos sobre o POSS-ATAc é devido ao aumento do número de sítios vazios de adsorção e uma maior disponibilidade da área superficial <sup>[104-108]</sup>. Por outro lado, a medida que a massa do adsorvente aumenta, as capacidades de imobilização começaram a diminuir, isso é devido à redução da área superficial disponível diante das concentrações fixas dos complexos, ou seja, a quantidade de adsorbato é maior que os sítios ativos desocupados, resultados similares tem sido encontrados na literatura <sup>[104-107]</sup>.

O efeito da massa para o suporte POSS-DG2.0 em etanol, diclorometano e tolueno na imobilização de cada complexo encontram-se na Figura 58.

**Figura 58.** Efeito da massa do POSS-DG2.0 na imobilização dos complexos organometálicos de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como indicado na Figura 58A, a quantidade do dendrímero de segunda geração (POSS-DG2.0) necessário para imobilizar o complexo de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  foi de 200, 150 e 100 mg e a capacidade máxima de imobilização foi de 0,81; 0,70 e 0,05 mmol/g em diclorometano, etanol e tolueno respectivamente.

Para a imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 58B) usando o POSS-DG2.0 como suporte foi necessário 200, 150 e 150 mg para atingir o equilíbrio (saturação). A capacidade máxima de imobilização alcançada foi de 0,66; 0,62 e 0,06 mmol/g para os solventes diclorometano, etanol e tolueno respectivamente.

A Figura 58C mostra a isoterma de imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  sobre o POSS-DG2.0. Como observado a massa necessária para alcançar o equilíbrio foi de 150; 50 e 200 mg e o  $N_f$  máximo de imobilização foi de 1,22; 1,15 e 0,1 mmol/g para os solventes diclorometano, etanol e tolueno, respectivamente.

A eficiência na imobilização dos complexos organometálicos usando POSS-DG2.0 aumentou rapidamente com o aumento da massa do material <sup>[104]</sup>. Isto pode ser atribuído ao

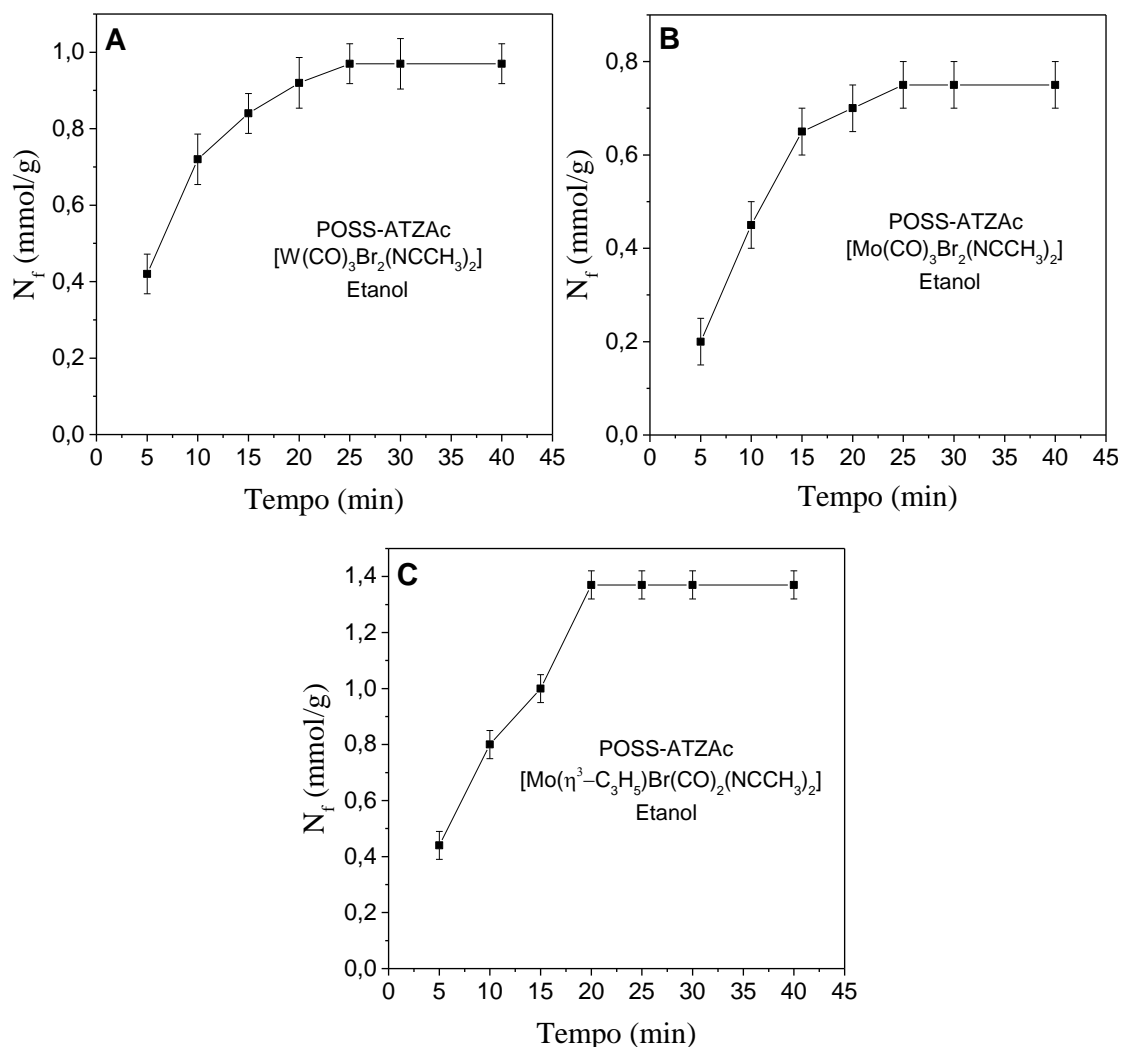
aumento na área superficial resultante a partir do aumento da massa do material adsorvente ou do aumento dos sítios de adsorção para uma quantidade fixa dos complexos,<sup>[104, 105, 109-111]</sup> ou seja, para o adsorvente dendrítico, a quantidade de sítios livres foi equivalente ao adsorbato.

Observe também que para os três tipos de complexos organometálicos e ambos os materiais adsorventes (POSS-ATZAc e POSS-DG2.0) a alta capacidade de imobilização segue a seguinte ordem: diclorometano  $\geq$  etanol  $\ggg$  tolueno (Figura 57 e Figura 58). Se levarmos em consideração apenas as constantes dielétricas e polaridades<sup>[39, 112, 113]</sup> dos solventes utilizados neste estudo, a capacidade de imobilização dos complexos teriam teoricamente que seguir a seguinte ordem: tolueno  $\gg$  diclorometano  $\ggg$  etanol. Todavia, o estudo experimental da massa usando o diclorometano como solvente se mostrou de difícil manuseio uma vez que é altamente volátil. Por outro lado, o uso do tolueno foi insatisfatório, pois, ao entrar em contato com os complexos organometálicos os mesmos são quase que totalmente oxidados, diminuindo sua concentração. Assim, o etanol foi escolhido como solvente ideal para os experimentos subsequentes por se mostrar estável, de fácil manuseio e com capacidade de imobilização dentro do erro experimental do diclorometano.

#### 4.8.2. Cinética de imobilização dos complexos organometálicos

A cinética de imobilização dos complexos organometálicos é de suma importância aos estudos de imobilização. A imobilização rápida de cada complexo e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo significa a efetividade do suporte. Estudos de imobilização (adsorção) na literatura evidenciam que a adsorção do adsorbato (complexos organometálicos) embora seja rápida na fase inicial, torna-se mais lento perto do equilíbrio<sup>[114]</sup>. Isso é devido a um grande número de sítios vagos estarem espalhado na superfície dos suportes e, assim, disponível para imobilização durante a fase inicial. Após certo tempo, os sítios vagos restantes da superfície são mais difíceis de serem ocupados devido a forças de repulsão entre as moléculas do soluto sobre as fases sólidas<sup>[115, 116]</sup>. O resultado da cinética de imobilização dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  em etanol sobre os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 estão representados na Figura 59 e Figura 60.

**Figura 59.** Efeito da cinética de imobilização dos complexos organometálicos de  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  em etanol para o POSS-ATZAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.

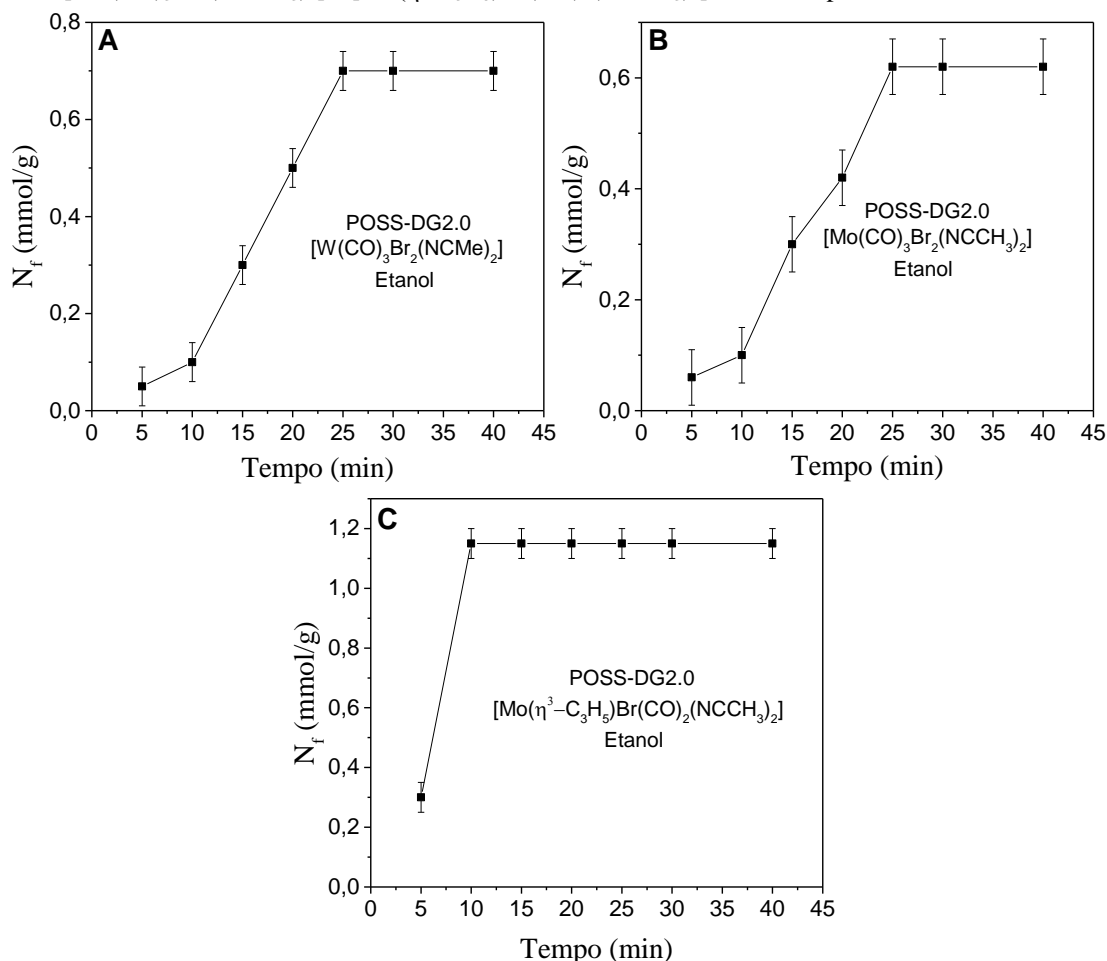
O efeito da cinética foi estudado por um período de até 40 minutos para ambos os suportes como pode ser observado na Figura 59 e Figura 60.

A imobilização dos complexos foi rápida nos primeiros 25 minutos para o POSS-ATZAc utilizado os complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 59A) e  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 59B). Todavia, a adsorção do complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  sobre o POSS-ATZAc (Figura 59C) foi mais rápida quando comparado com os complexos anteriores, ou seja, a imobilização foi rápida nos primeiros 20 minutos.

Em contrapartida, a imobilização dos complexos sobre o dendrímero de segunda geração (POSS-DG2.0) foi rápida nos primeiros 25 minutos utilizado os complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 60A) e  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 60B). Contudo, a

imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  sobre o POSS-DG2.0 (Figura 60C) foi rápida nos primeiros 10 minutos.

**Figura 60.** Efeito da cinética de imobilização dos complexos organometálicos de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  em etanol para o POSS-DG2.0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.8.2.1 Aplicação dos modelos cinéticos

Os modelos cinéticos foram ajustados utilizando-se das isotermas de tempo de equilíbrio dos materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 (Figura 59 e Figura 60, respectivamente) em etanol, nas quais foram aplicados os modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich e seus respectivos parâmetros foram calculados através das Equações 2, 3 e 4 respectivamente apresentadas na Tabela 9. Os resultados estão listados na Tabela 10 e Tabela 11.



**Tabela 9.** Equações dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich.

Equação 2	Linearização de pseudo-primeira-ordem <sup>[117, 118]</sup>
$\ln(N_f - N_t) = \ln N_f - \frac{K_1}{2,303} t$	$y = \ln(N_f - N_t)$ $x = t$
Equação 3	Linearização de pseudo-segunda-ordem <sup>[119]</sup>
$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t$	$y = \frac{t}{N_t}$ $x = t$
Equação 4	Linearização de Elovich <sup>[120, 121]</sup>
$N_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t}$	$y = N_t$ $x = \ln t$

$N_f$  e  $N_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  respectivamente, em mmol/g;  $K_1$  é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem (1/min);  $t$  é o tempo da adsorção em minutos;  $K_2$  é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda-ordem (g/mmol min<sup>-1</sup>);  $\alpha$  e  $\beta$  são os parâmetros do modelo. O parâmetro ( $\alpha$ ) é a taxa inicial de adsorção, em mmol / g min, e o parâmetro ( $\beta$ ) está relacionado com a superfície ocupada, em g / mmol.

**Tabela 10.** Parâmetros dos modelos cinéticos para o POSS-ATZAc.

Modelos	Solvente	Parâmetros	W <sup>a</sup>	Mo-I <sup>b</sup>	Mo-II <sup>c</sup>
<b><i>POSS-ATZAc</i></b>	<i>Etanol</i>	$N_f$ (mmol/g) <i>experimental</i>	0,97	0,76	1,35
Pseudo-primeira ordem	Etanol	$N_f^{\max}$ (mmol/g) $K_1$ (1. min <sup>-1</sup> ) $R^2$	0,54 $2,24 \times 10^{-3}$ 0,897	0,42 $2,19 \times 10^{-3}$ 0,948	1,04 $1,78 \times 10^{-3}$ 0,926
Pseudo-segunda ordem	Etanol	$N_f$ (mmol/g) $K_2$ (1. min <sup>-1</sup> ) $R^2$	0,62 3,357 0,942	0,71 5,741 <b>0,995</b>	1,36 8,548 <b>0,999</b>
Elovich	Etanol	$\alpha$ (mmol/g min) $\beta$ (g/mmol) $R^2$	5,428 1,574 <b>0,999</b>	3,293 1,111 0,971	9,785 4,856 0,985

<sup>a</sup>[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], <sup>b</sup>[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], <sup>c</sup>[Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na imobilização do complexo [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] utilizando o material POSS-ATZAc (Tabela 10) em meio etanólico, o modelo de Elovich é o que melhor descreve a cinética de imobilização com fator de determinação ( $R^2$ ) igual 0,999, enquanto que para os complexos [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] o modelo pseudo-segunda-ordem foi o mais adequado, com fator de determinação ( $R^2$ ) de 0,995 e 0,999 respectivamente.

As imobilizações dos complexos [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] vs tempo pelo suporte POSS-DG2.0 foi melhor representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem com fator de determinação ( $R^2$ ) de 0,998 e 0,993 respectivamente. Entretanto, a

imobilização do complexo do tipo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  pelo dendrímero de segunda geração foi descrita pelo modelo de Elovich com  $R^2 = 0,996$ , como observado na Tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros dos modelos cinéticos para o POSS-DG2.0.

Modelos	Solvente	Parâmetros	W <sup>a</sup>	Mo-I <sup>b</sup>	Mo-II <sup>c</sup>
<b><u>POSS-DG2.0</u></b>	<i>Etanol</i>	$N_f$ (mmol/g) <i>experimental</i>	0,70	0,62	1,15
Pseudo- primeira ordem	Etanol	$N_f^{\text{max}}$ (mmol/g)	0,15	0,22	0,41
		$K_1$ (1. min <sup>-1</sup> )	$7,6 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$
		$R^2$	0,922	0,877	0,955
Pseudo-segunda ordem	Etanol	$N_f$ (mmol/g)	0,72	0,53	0,99
		$K_2$ (1. min <sup>-1</sup> )	9,547	6,221	25,699
		$R^2$	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>	0,990
Elovich	Etanol	$\alpha$ (mmol/g min)	7,215	8,328	9,427
		$\beta$ (g/mmol)	3,251	3,258	8,189
		$R^2$	0,975	0,984	<b>0,996</b>

<sup>a</sup> $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>b</sup> $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>c</sup> $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

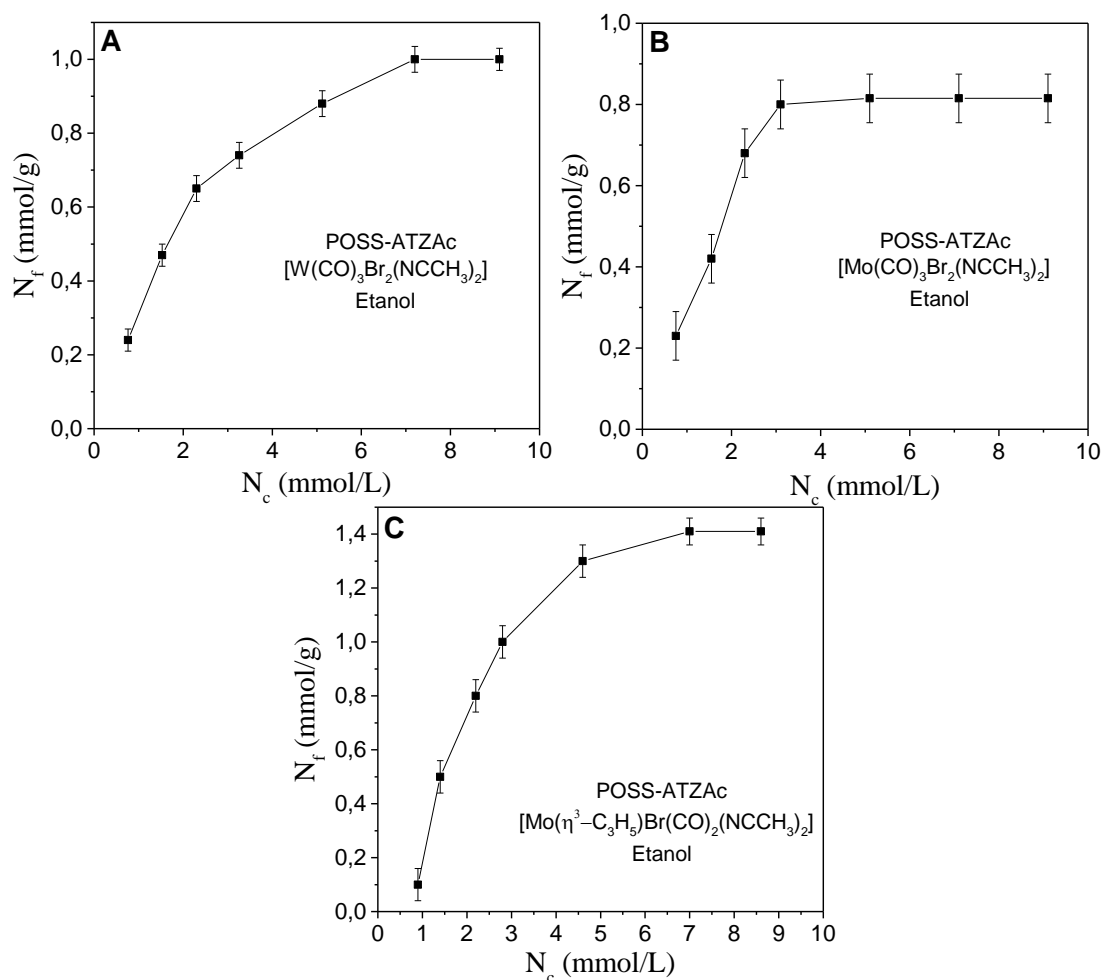
Enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na suposição de que a quimiossorção é uma etapa determinante da cinética de reação, o modelo de Elovich foi empregado para descrever o mecanismo de quimiossorção do adsorvato sobre uma superfície sólida, sem que ocorra a desorção do produto [122-124].

#### 4.8.3 Estudo de imobilização com diferentes concentrações

Os resultados dos estudos de imobilização com diferentes concentrações para cada suporte foram expressos por isotermas de adsorção. Estes estudos foram realizado com o objetivo de avaliar a capacidade de imobilização dos complexos mesmo em menores concentrações pelos materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0.

Os resultados dos estudos com diferentes concentrações dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  em etanol para os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 estão representados na Figura 61 e Figura 62 respectivamente.

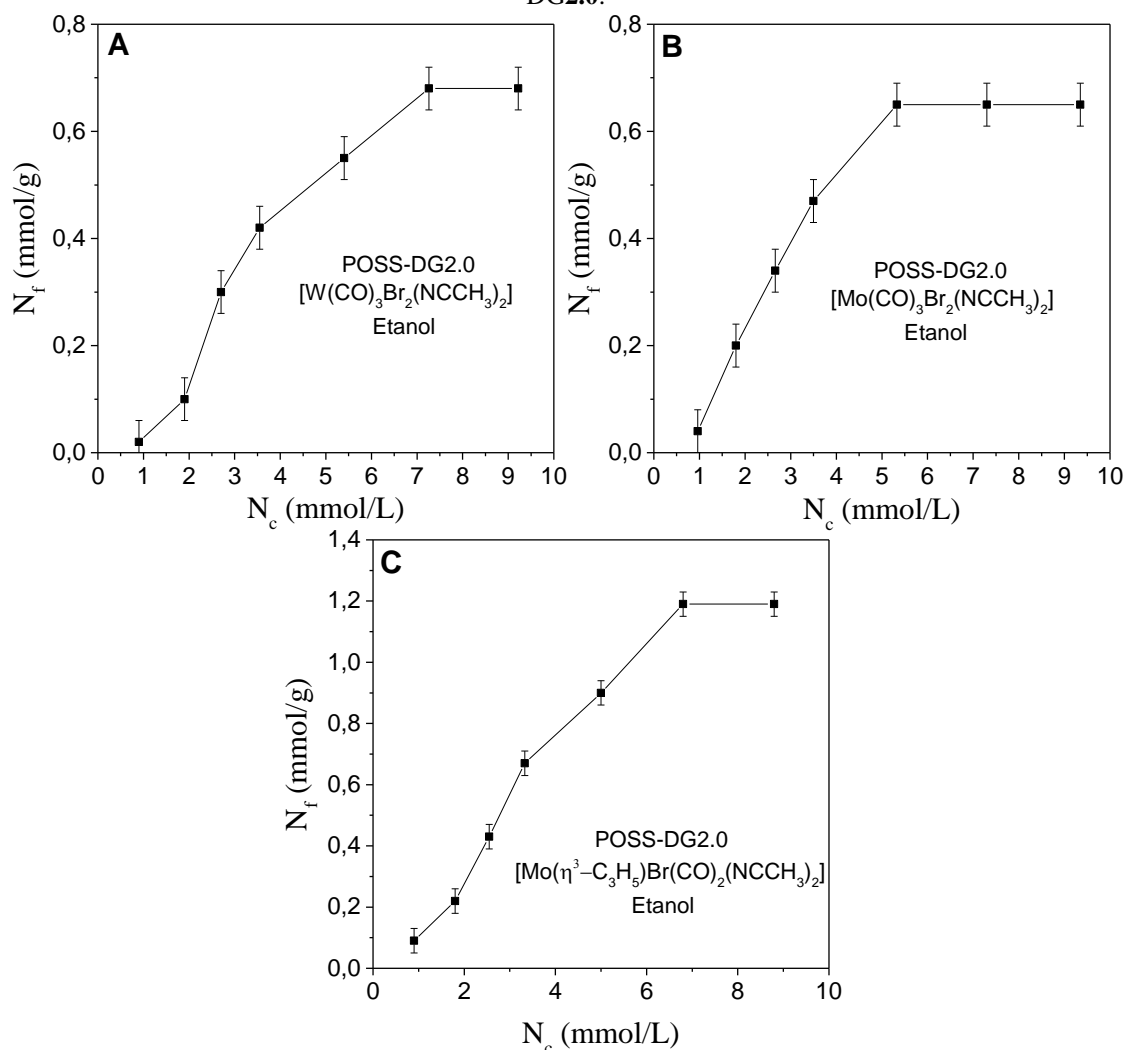
**Figura 61.** Isotermas de imobilização com diferentes concentrações dos complexos organometálicos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  em etanol para o POSS-ATZAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As isotermas de concentração do POSS-ATZAc para o complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  ilustrado na Figura 61A, apresenta uma capacidade máxima de imobilização ( $N_f$ ) de 1,0 mmol/g ao atingir o equilíbrio à uma concentração de 7,2 mmol/L, enquanto que o  $N_f$  máximo para o complexo de  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 61B) foi de 0,80 mmol/g à concentração de 5,2 mmol/L. Sequencialmente, a capacidade de imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  (Figura 61C) pelo suporte POSS-ATZAc foi de 1,40 mmol/g à concentração de 6,60 mmol/L.

**Figura 62.** Isotermas de imobilização com diferentes concentrações dos complexos organometálicos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  em etanol para o POSS-DG2.0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 62A exibe a isoterma em diferentes concentrações para o POSS-DG2.0, e como pôde ser observado a capacidade máxima de imobilização ( $N_f$ ) foi de 0,68 mmol/g para o complexo  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ; 0,65 para o complexo  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 62B) e de 1,19 mmol/g para o complexo  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (Figura 62C) à uma concentração de 7,26; 5,33 e 6,81 mmol/L respectivamente.

Como constatado pelas isotermas dos materiais usados como suporte, a medida que se aumenta a concentração dos complexos organometálicos há também o aumento da capacidade de imobilização de ambos materiais para os três complexos estudados <sup>[117, 125, 126]</sup>.

## 4.8.3.1 Aplicação dos modelos de isotermas

A aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R) foram realizados utilizando-se das isotermas apresentadas na Figura 61 e Figura 62.

Os parâmetros de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushchevich (D-R) foram calculados através das Equações 5 a 8 apresentadas na Tabela 12 e os resultados estão dispostos na Tabela 13 e Tabela 14.

**Tabela 12.** Equações dos modelos de isotermas, gráfico y e x, coeficiente angular e linear para cálculo dos parâmetros dos modelos de isoterma.

<b>Equação 5</b>	<b>Linearização de Langmuir</b> <sup>2,3</sup>
$\frac{N_c}{N_f} = \frac{N_c}{N_f^{max}} + \frac{1}{N_f^{max} b}$	$y = \frac{N_c}{N_f}$ $x = N_c$
<b>Equação 6</b>	<b>Linearização de Freundlich</b> <sup>3</sup>
$\ln N_f = \ln N_f + \frac{1}{n} \ln N_c$	$y = \ln N_f$ $x = \ln N_c$
<b>Equação 7</b>	<b>Linearização de Temkin</b> <sup>4</sup>
$N_f = B \ln A + B \ln N_c$	$y = N_f$ $x = \ln N_c$
<b>Equação 8</b>	<b>Linearização de D-R</b> <sup>4</sup>
$\ln N_f = \ln N_f^{max} - B_1 \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln 1 + \frac{1}{N_c}$	$y = \ln N_f$ $x = \varepsilon^2$

$N_c$  é a concentração de soluto remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido em mmol L<sup>-1</sup>;  $N_f$  é a quantidade de soluto adsorvida em mmol g<sup>-1</sup>;  $N_f^{max}$  representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada;  $b$  pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção;  $K_F$  (em mmol/g) e  $1/n$  são parâmetros relacionados à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente;  $A$  é a constante de equilíbrio da ligação (L/mmol);  $B$  (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção;  $B_1$  é constante energética (mmol<sup>2</sup> J<sup>2</sup>);  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi (sendo  $R$  a constante dos gases 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);  $T$  é a temperatura em Kelvin.

**Tabela 13.** Parâmetros dos modelos de isotermas na imobilização dos complexos de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  para o POSS-ATZAc.

Modelos	Solv.	Parâmetros	W <sup>a</sup>	Mo-I <sup>b</sup>	Mo-II <sup>c</sup>
<b><u>POSS-ATZAc</u></b>	<i>Etanol</i>	$N_f$ (mmol/g) experimental	1,00	0,80	1,40
Langmuir	Etanol	$N_f^{\max}$ (mmol/g)	0,96	0,78	1,42
		$K_L$ (1. min <sup>-1</sup> )	$7,3 \times 10^3$	$6,6 \times 10^3$	$1,58 \times 10^4$
		$R_L$	0,013	0,015	0,006
		$R^2$	<b>0,992</b>	<b>0,996</b>	<b>0,998</b>
Freundlich	Etanol	n (mol/L)	5,21	3,99	5,77
		$K_F$ (mmol/g)	2,12	1,89	7,14
		$R^2$	0,899	0,908	0,981
Temkin	Etanol	A (L/mmol)	8,87	11,88	8,96
		B	3,227	2,838	1,08
		$R^2$	0,908	0,917	0,958
Dubinin-Radushkevich	Etanol	$N_f^{\max}$ (mmol/g)	0,78	0,58	1,09
		$B_1$	$2,3 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$
		E (Kj/mol)	14,74	8,16	31,62
		$R^2$	0,971	0,982	0,969

<sup>a</sup> $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>b</sup> $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>c</sup> $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 14.** Parâmetros dos modelos de isotermas na imobilização dos complexos de  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  para o POSS-DG2.0.

Modelos	Solv.	Parâmetros	W <sup>a</sup>	Mo-I <sup>b</sup>	Mo-II <sup>c</sup>
<b><u>POSS-DG2.0</u></b>	<i>Etanol</i>	$N_f$ (mmol/g) experimental	0,68	0,65	1,19
Langmuir	Etanol	$N_f^{\max}$ (mmol/g)	0,67	0,60	1,09
		$K_L$ (1. min <sup>-1</sup> )	$8,6 \times 10^3$	$5,24 \times 10^3$	$9,22 \times 10^3$
		$R_L$	0,011	0,018	0,0108
		$R^2$	<b>0,993</b>	<b>0,999</b>	0,980
Freundlich	Etanol	n (mol/L)	25,85	16,457	33,58
		$K_F$ (mmol/g)	6,22	3,72	9,85
		$R^2$	0,937	0,971	<b>0,989</b>
Temkin	Etanol	A (L/mmol)	36,85	31,44	49,215
		B	5,785	5,028	10,621
		$R^2$	0,948	0,916	0,926
Dubinin-Radushkevich	Etanol	$N_f^{\max}$ (mmol/g)	0,44	0,37	0,65
		$B_1$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$
		E (Kj/mol)	22,36	15,81	35,35
		$R^2$	0,965	0,975	0,970

<sup>a</sup> $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>b</sup> $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , <sup>c</sup> $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados da Tabela 13, observa-se que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir na imobilização dos três tipos de complexos usando o POSS-ATZAc em solução etanólica. Os fatores de determinação ( $R^2$ ) foram 0,992 para o complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , 0,996 para o complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e 0,998 para o  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

A Tabela 14 apresenta os parâmetros das isotermas de imobilização dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  sobre o material dendrítico POSS-DG2.0. Como observado, o modelo que melhor se adéqua aos dados experimentais para as imobilizações dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  foi o modelo de Langmuir. Todavia, o modelo de Freundlich foi o mais adequado para o complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ .

Por meio da constante de equilíbrio de imobilização de Langmuir ( $K_l$ ) foi possível calcular o fator de separação adimensional ( $R_L$ ). Como visto, podemos prever que a imobilização dos três tipos de complexos pelos materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 foram todos favoráveis, pois, quando  $R_L$  é menor do que 1 a isoterma é classificada como favorável.

O parâmetro  $n$  obtido do modelo de Freundlich também indica a favorabilidade ou não do processo de imobilização, se  $n$  é maior do que 1, como é o caso para todos os materiais e complexos aplicados, é uma indicação de que a imobilização foi favorável, corroborando com o fator de separação adimensional  $R_L$  do modelo de Langmuir <sup>[127]</sup>.

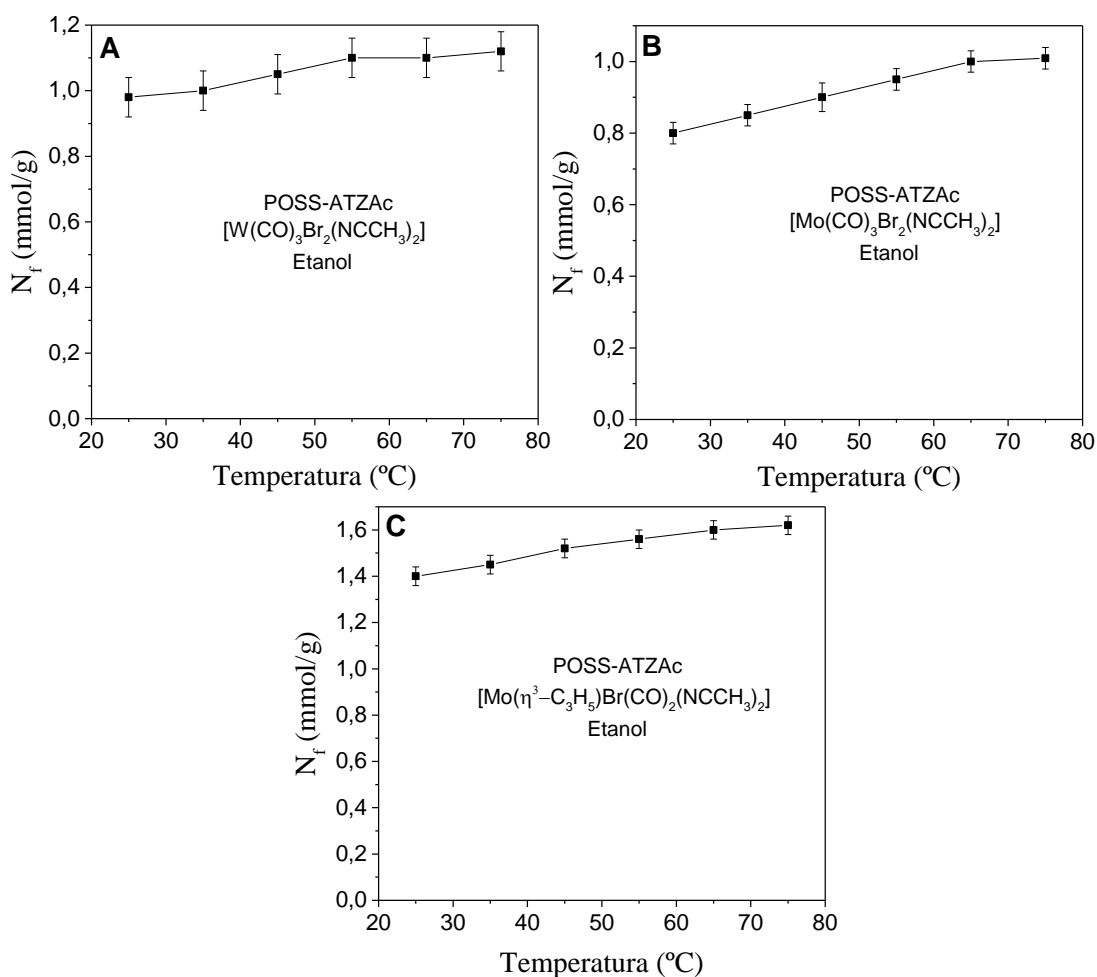
A natureza do processo de imobilização pôde ser estimada através do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) <sup>[127]</sup>. Os valores de  $E$  menores que 8 KJ/mol indicam que o processo de imobilização predominante é físico e maiores do que 8 KJ/mol a imobilização química predomina <sup>[125, 128, 129]</sup>. Como observado na Tabela 13 e Tabela 14, os valores de  $E$  obtidos para ambos os materiais e para os três complexos foram todos maiores que 8 KJ/mol, na qual se pode dizer que a imobilização destes complexos foram obtidas por forças químicas.

#### 4.8.4 Estudo termodinâmico da imobilização dos complexos organometálicos

Para avaliar a influência da temperatura no processo de imobilização dos complexos sobre os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0, foram realizados experimentos em seis temperaturas distintas (25, 35, 45, 55, 65 e 75°C) em meio etanólico como observado na Figura 63 e Figura 64.

Como podemos observar o processo de imobilização foi favorecido com o aumento da temperatura, o que demonstra que a imobilização dos complexos é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e interna nos poros dos suportes e pode diminuir a viscosidade da solução <sup>[126]</sup>, elevando a imobilização. A exceção ocorre para o POSS-DG2.0 como ilustra a Figura 64, onde a imobilização dos três complexos foram um processo endotérmico até a temperatura de 55°C e torna-se exotérmicos à temperaturas mais altas e consequentemente há uma diminuição nas capacidades de imobilização. Esse comportamento é devido que o composto etilenodiamina possuir uma temperatura de degradação bem próximo de 60°C e ao ser aquecido, o composto ou parte dele é degradado diminuindo consequentemente a capacidade de imobilização do suporte POSS-DG2.0.

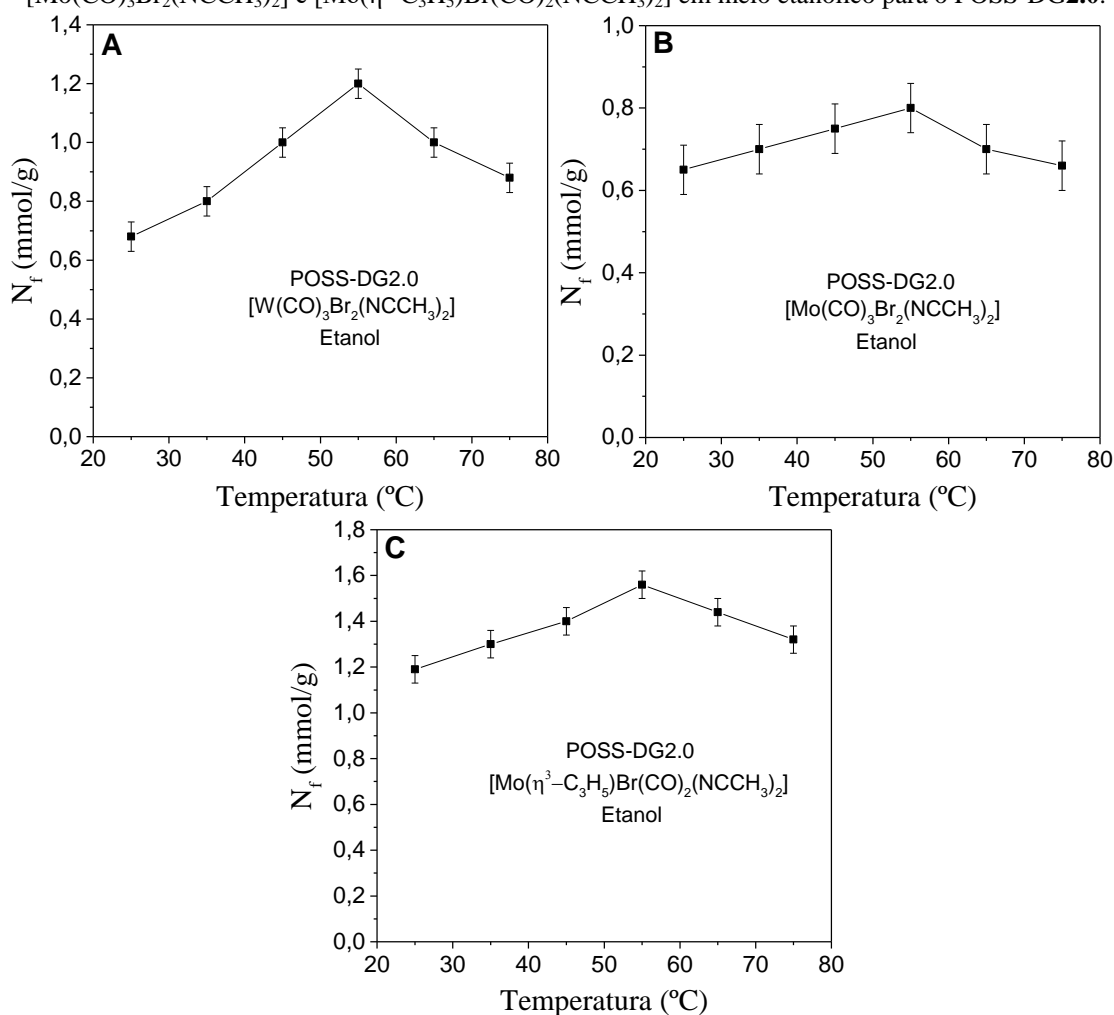
**Figura 63.** Efeito da temperatura na imobilização dos complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  em meio etanólico para o POSS-ATZAc.



Fonte: Elaborado pelo autor.



**Figura 64.** Efeito da temperatura na imobilização dos complexos  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  em meio etanólico para o POSS-DG2.0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.8.4.1 Aplicação dos parâmetros termodinâmicos

De acordo com os resultados da Tabela 15 e Tabela 16, é observado que os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 apresentaram o mesmo comportamento termodinâmico. Os valores negativos de  $\Delta G$  para todos os materiais indicam que o processo de imobilização possui natureza cada vez mais espontânea com o aumento da temperatura.

Os valores positivos de  $\Delta H$  para ambos os suportes e complexos utilizados mostram que a imobilização é de natureza endotérmica <sup>[46, 125, 130]</sup> enquanto que o valor positivo dos  $\Delta S$  sugerem uma favorabilidade e um aumento da aleatoriedade (desordem) na interface sólido-solução durante a imobilização dos complexos sobre os materiais POSS-ATZAc e POSS-DG2.0.

**Tabela 15.** Parâmetros termodinâmicos para os complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  em solução etanólica utilizando POSS-ATZAc.

<i>Material / Complexo</i>	<b>Temp.</b> (°C)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol k <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)
<b>POSS-ATZAc</b> [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-30,364	102,117	66,220
	35	-31,385		
	45	-32,406		
	55	-33,428		
	65	-34,449		
	75	-35,470		
<b>POSS-ATZAc</b> [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-27,612	92,855	58,327
	35	-28,541		
	45	-29,469		
	55	-30,398		
	65	-31,326		
	75	-32,255		
<b>POSS-ATZAc</b> [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-29,722	99,857	35,362
	35	-30,720		
	45	-31,719		
	55	-32,717		
	65	-33,716		
	75	-34,714		

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 16.** Parâmetros termodinâmicos para os complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  em solução etanólica utilizando POSS-DG2.0.

<i>Material/ complexo</i>	<b>Temp.</b> (°C)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol k <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)
<b>POSS-DG2.0</b> [W(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-55,059	185,284	154,896
	35	-56,912		
	45	-58,765		
	55	-60,618		
	65	-		
	75	-		
<b>POSS-DG2.0</b> [Mo(CO) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-41,674	140,219	111,111
	35	-43,076		
	45	-44,478		
	55	-45,880		
	65	-		
	75	-		
<b>POSS-DG2.0</b> [Mo(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Etanol	25	-62,574	210,639	195,632
	35	-64,681		
	45	-66,787		
	55	-66,893		
	65	-		
	75	-		

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9 Sínteses dos catalisadores heterogêneos

Os suportes POSS-ATZAc e POSS-DG2.0 sintetizados e discutidos nos itens 5.1 e 5.3 respectivamente, foram nesta nova etapa reagidos com os complexos organometálicos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (W),  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  (Mo-I) e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  (Mo-II). Os complexos foram ancorados sobre a superfície dos suportes devido à substituição da acetonitrila pelos ligantes doadores de nitrogênio espalhados sobre a superfície dos materiais, confirmando a labilidade da acetonitrila<sup>[131]</sup>.

##### 4.9.1 Caracterizações dos catalisadores heterogêneos POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II

###### 4.9.1.1 Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio

O percentual de nitrogênio e teor de metal dos catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II estão demonstrado na Tabela 17.

**Tabela 17.** Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II.

<b>Análise de nitrogênio / Teor de metal</b>		
<b>POSS-ATZAc-W</b>	<b>N / %</b>	<b>W / %</b>
Teórico	14,67	18,08
Experimental	14,37	17,93
<b>POSS-ATZAc-Mo-I</b>	<b>N / %</b>	<b>Mo / %</b>
Teórico	18,30	7,83
Experimental	18,03	7,48
<b>POSS-ATZAc-Mo-II</b>	<b>N / %</b>	<b>Mo / %</b>
Teórico	15,66	13,42
Experimental	15,19	13,15

Fonte: Elaborado pelo autor.

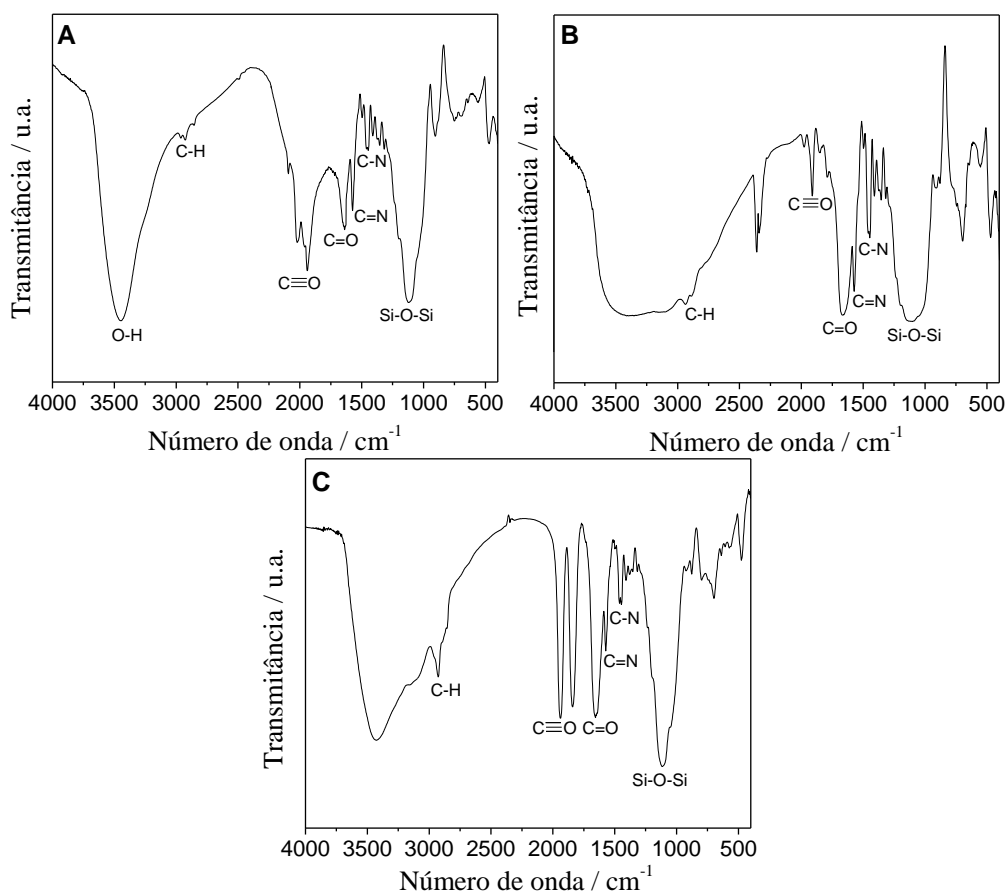
Os percentuais de nitrogênio para os três catalisadores comprovam que as duas moléculas de acetonitrila presentes nos complexos precursores foram substituídas pelo POSS-ATZAc. Por outro lado, a porcentagem de 17,93% de tungstênio para o complexo POSS-ATZAc- $[W(CO)_3Br_2]$  (POSS-ATZAc-W) indica que três grupos de tungstênio estão ligados ao catalisador POSS-ATZAc-W. Para o catalisador POSS-ATZAc- $[Mo(CO)_3Br_2]$  (POSS-ATZAc-Mo-I) o valor de 7,40% de molibdênio sugere que apenas duas unidades do complexo  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  estão ancoradas sobre o suporte POSS-ATZAc. O catalisador POSS-ATZAc- $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2]$  (POSS-ATZAc-Mo-II) apresenta 13,15% de molibdênio o

que implica que quatro unidades do complexo  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  estão ligados em sua superfície.

#### 4.9.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de FTIR dos catalisadores POSS-ATZAc- $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$ , POSS-ATZAc- $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2]$  e POSS-ATZAc- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2]$  estão ilustrados na Figura 65.

**Figura 65.** Espectro de FTIR dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de FTIR do POSS-ATZAc-W (Figura 65A) apresenta uma banda em  $1124\text{ cm}^{-1}$ , na qual, é atribuída ao alongamento vibração assimétrica das ligações Si-O-Si. A grande área do pico propõe que o POSS-ATZAc-W é essencialmente composto de estrutura Si-O-Si na forma de gaiola. A presença do grupo propílico é observada pela ligação C-H em  $2962$  e  $2927\text{ cm}^{-1}$  [64]. As bandas em  $1639$ ,  $1573$  e  $1452\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos grupos C=O, C=N e C-N respectivamente [50, 132]. O alongamento C≡O aparecem como absorções muito intensas em  $2092$ ,  $2021$  e  $1940\text{ cm}^{-1}$ , indicando a coordenação do  $[\text{W}(\text{CO})_3]$  ao POSS-ATZAc.

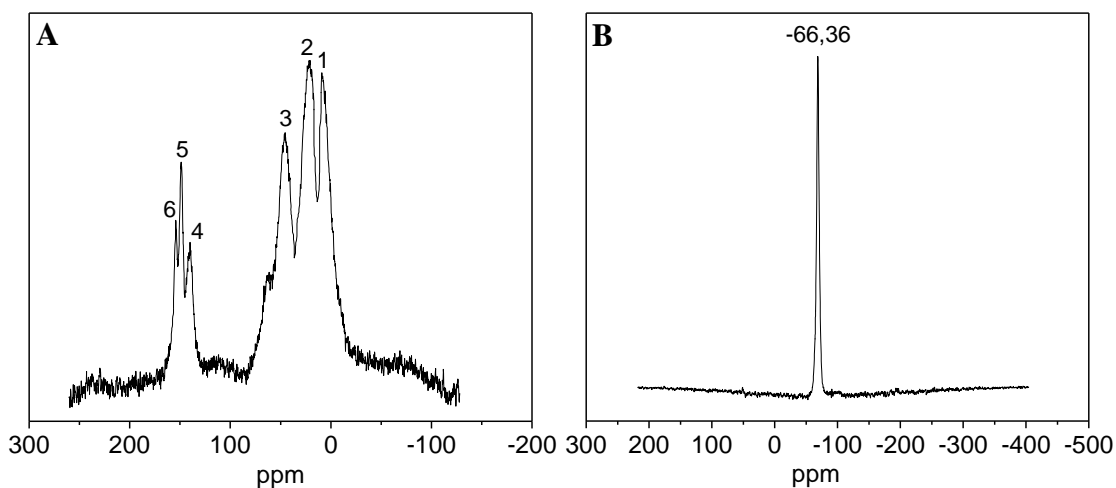
O espectro de FTIR do POSS-ATZAc-Mo-I (Figura 65B) exibe as mesmas bandas do material precursor (POSS-ATZAc) <sup>[60]</sup>. A diferença está nas vibrações do alongamento C≡O em 1978, 1913 e 1857 cm<sup>-1</sup>, indicando a coordenação do [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] na superfície do POSS-ATZAc <sup>[46, 60, 100]</sup>.

No espectro de FTIR do POSS-ATZAc-Mo-II (Figura 65C), a banda em 1114 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao alongamento assimétrica Si-O-Si. A presença do grupo propílico também é apresentada nas bandas C-H em 2927 e 2885 cm<sup>-1</sup>. Além disso, as bandas em 1656, 1571 e 1450 cm<sup>-1</sup> correspondentes aos grupos C=O, C=N e C-N, respectivamente <sup>[60]</sup>. A imobilização do complexo [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sobre POSS-ATZAc é comprovada por duas bandas intensas em 1938 e 1839 cm<sup>-1</sup>, referente as vibrações C≡O, expressando a coordenação do [Mo(CO)<sub>2</sub>] sobre o POSS-ATZAc <sup>[46, 60]</sup>.

#### 4.9.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si

Os espectros de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do catalisador POSS-ATZAc-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] estão ilustrados na Figura 68A e Figura 68B, respectivamente.

**Figura 66.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (A) e <sup>29</sup>Si (B) para o catalisador POSS-ATZAc-W.



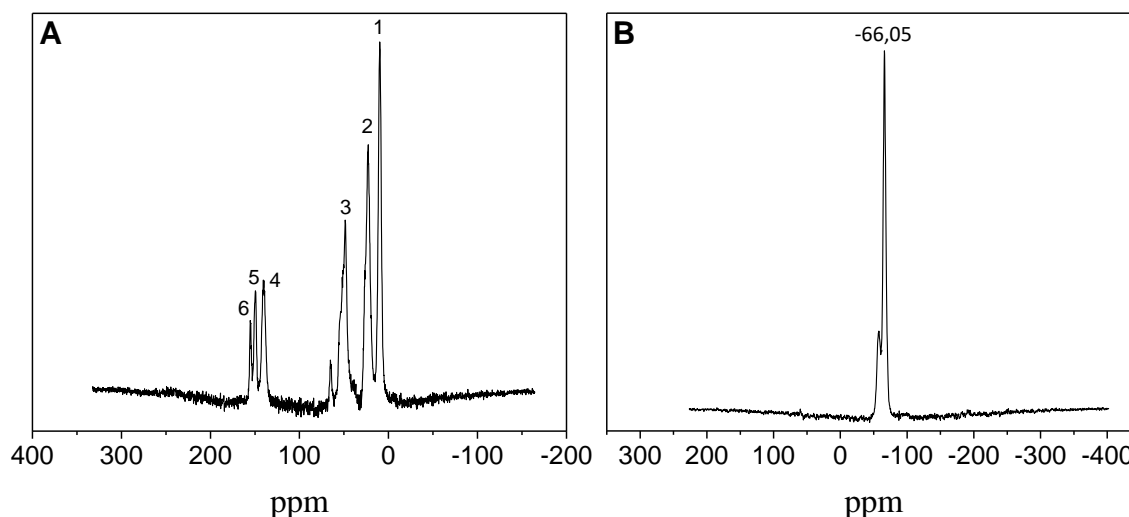
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a reação com o complexo [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] o espectro de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido do catalisador POSS-ATZAc-W (Figura 68A) não apresenta o pico de ressonância do átomo de carbono do grupo carbonila, devido à ausência de próton no complexo <sup>[50, 133]</sup>. No entanto, existe um ligeiro deslocamento dos demais picos (8,94 (CH<sub>2</sub>-Si) (1), 21,55 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Si) (2), 45,53 (CH<sub>2</sub>-N) (3), 139,99 (4); 148,94 (5) e 154,20 pm (6)), quando comparado com os precursores POSS-PrCl e POSS-ATZAc. O espectro de RMN de

$^{29}\text{Si}$  do catalisador POSS-ATZAc-W esta apresentado na Figura 66B. Como pode ser visto, uma única ressonância tem sido observada em -66,36 ppm, confirmando a estrutura de gaiola fechada, mesmo após sucessivas reações <sup>[134]</sup>.

Já os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do catalisador POSS-ATZAc-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] estão ilustrados na Figura 67.

**Figura 67.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (A) e  $^{29}\text{Si}$  (B) para o catalisador POSS-ATZAc-Mo-I.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do catalisador POSS-ATZAc-Mo-I (Figura 67A) apresenta um total de seis picos, os três primeiros são referente a cadeia propil do agente e os demais são devido a reação com o ligante ATZAc. Por outro lado, o pico de ressonância do grupo carbonila do complexo sobre o POSS-ATZAc-Mo-I não esta presente devido à ausência de próton no complexo [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] <sup>[50, 133]</sup>. A Figura 67B mostra o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do catalisador POSS-ATZAc-Mo-I e um único pico é observado em -66,84 ppm <sup>[134]</sup>.

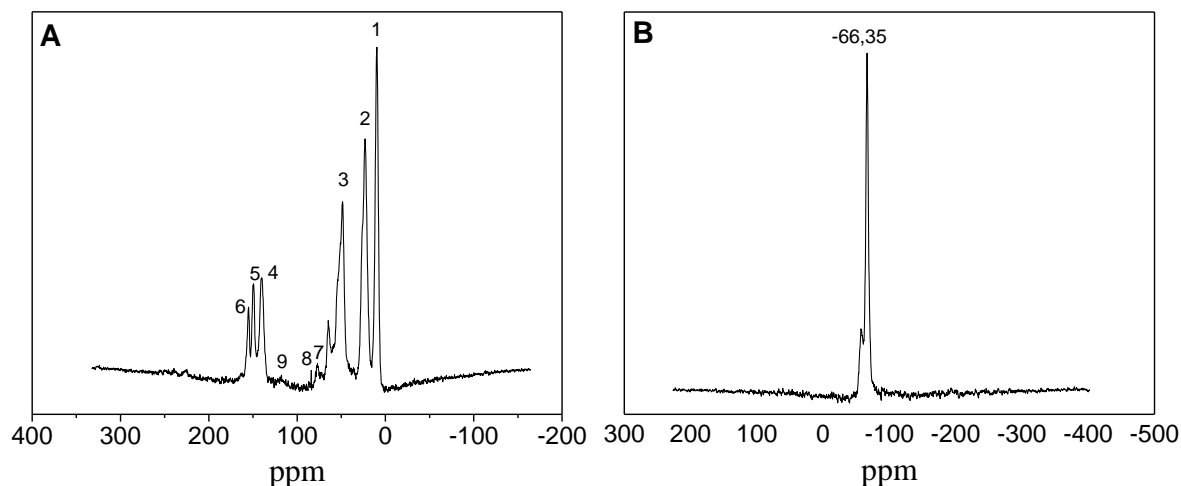
Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do catalisador POSS-ATZAc-[Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] estão ilustrados na Figura 68.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para o POSS-ATZAc-Mo-II (Figura 68A) três picos são observadas em 8,60 (CH<sub>2</sub>-Si) (1), 22,46 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Si) (2) e 47,51 ppm (CH<sub>2</sub>-N) (3), referente a cadeia propil do agente de sililante mesmo após a reação com o complexo organometálico. Os picos em 139,93 (OC=O) (4), 148,93 (CC=N) (6) e 154,53 ppm (NCN) (5) as regiões aparece devido à incorporação do ligante ATZAc, porém, com um ligeiro deslocamento quando comparado com seu precursor (item 5.2.3). Após a reação com complexo [Mo( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], o espectro do novo catalisador exibe três picos a

mais em 76,88 (7), 83,92 (8) e 117,89 ppm (9), relativo aos grupos alil, indicado a incorporação do complexo sobre o POSS-ATZAc.

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-ATZAc-Mo-II na Figura 68B apresenta um único pico de ressonância em -66,35 ppm, o que confirma que a estrutura de gaiola fechada do material mesmo após diversas etapas reacionais <sup>[21]</sup>.

**Figura 68.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (A) e  $^{29}\text{Si}$  (B) para o catalisador POSS-ATZAc-Mo-II.

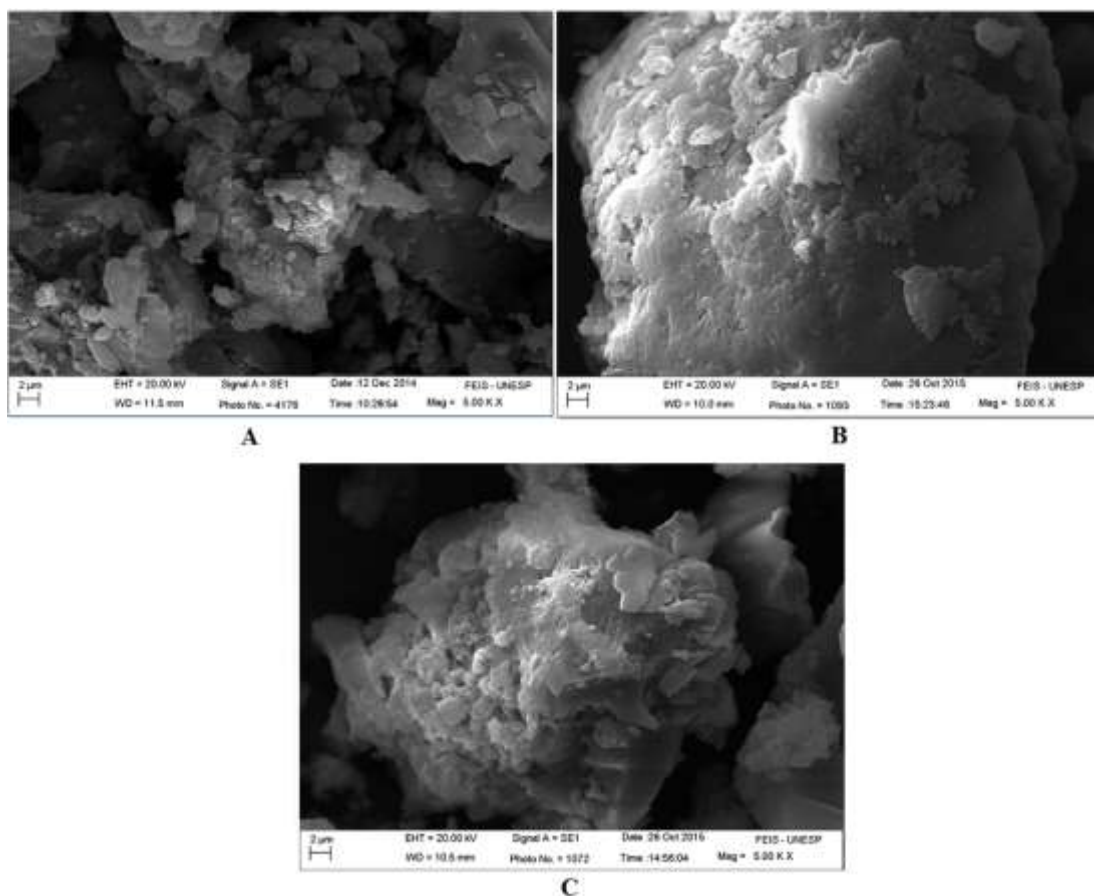


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas nos catalisadores heterogêneos, a fim de verificar as respectivas morfologias. As imagens de MEV do POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C) estão apresentadas na Figura 69, respectivamente. Como pode ser visto, as imagens dos três catalisadores heterogêneos apresentam uma superfície de partículas aglomeradas. Isto pode ser benéfico quando se lida com catalisadores heterogêneos, uma vez que facilitaria a sua separação e consequente reciclagem.

**Figura 69.** Micrografias de MEV dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).



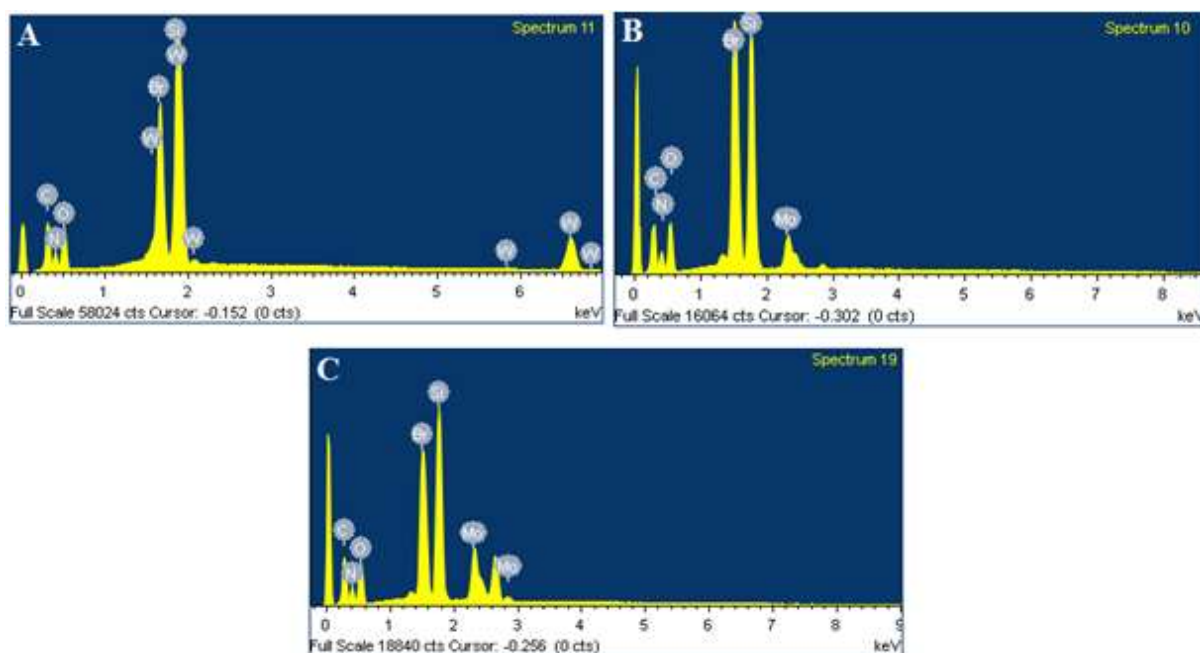
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Nos espectros de EDS do POSS-ATZAc-W (Figura 70A) são observados dois picos relativos ao tungstênio e bromo, derivado do complexo  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ . Para os catalisadores a base de molibdênio POSS-ATZAc-Mo-I (Figura 70B) e POSS-ATZAc-Mo-II (Figura 70C) foram observados os picos molibdênio dos complexos  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$  e os picos bromo, referente ao  $\text{Br}_2$  e o Brometo de alil adicionados em cada caso durante as sínteses. Além disso, a presença dos picos de silício, oxigênio, carbono e nitrogênio permanecem intactos, provando a estabilidade térmica e mecânica dos materiais precursores.



**Figura 70.** Espectros de EDS dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.1.6 Difração de raios-X

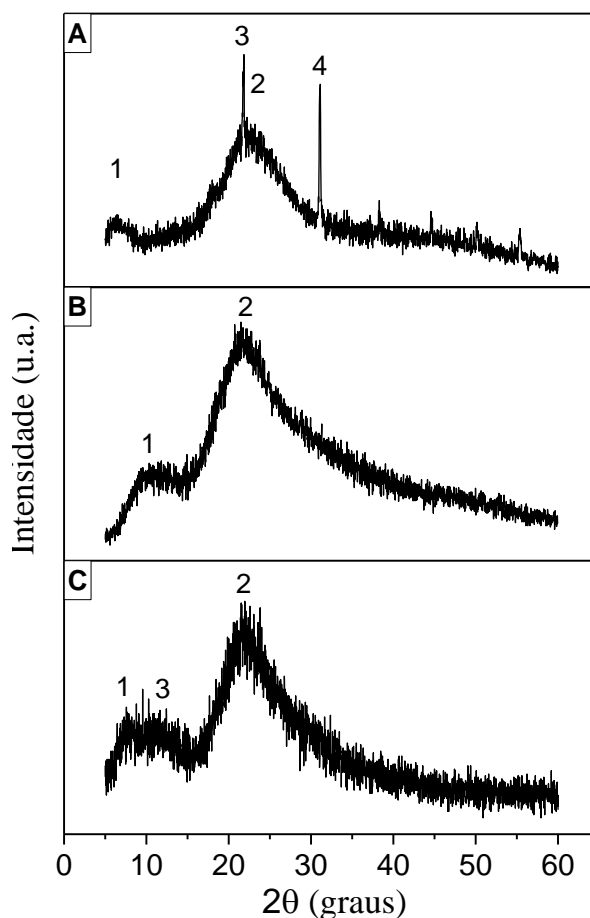
Os difratogramas de raios-X dos catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II estão ilustrados na Figura 71. Após a funcionalização com os complexos organometálicos, observou-se que houve uma perda da cristalinidade, pois os difratogramas de raios-X dos catalisadores não apresentaram a cristalinidade dos complexos livres.

O difratograma de raios X do catalisador POSS-ATZAc-W (Figura 71A) apresenta quatro picos. Os picos 1 e 2 em  $6,40^\circ$  e  $22,22^\circ$  são devido à funcionalização da POSS-PrCl com o ligante ATZAc. Já os picos 3 ( $21,84^\circ$ ) e 4 ( $31,10^\circ$ ) aparecem após a reação com o complexo  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ . Estes picos confirmam a incorporação do complexo organometálico sobre a superfície do material.

Em contrapartida, o difratograma de raios X do catalisador POSS-ATZAc-Mo-I (Figura 71B) é similar ao de seu precursor, apresentando apenas dois picos em  $10,44^\circ$  e  $21,48^\circ$ , porém com maior intensidade. O aumento da intensidade esta em harmonia com o baixo teor de Mo encontrado na análise elementar.

O difratograma de raios X do catalisador POSS-ATZAc-Mo-II (Figura 71C) apresenta três picos em  $7,50^\circ$ ,  $11,44^\circ$  e  $21,52^\circ$  confirmando a incorporação do complexo organometálico sobre o POSS-ATZAc.

**Figura 71.** Difratogramas de raios-X dos catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II.



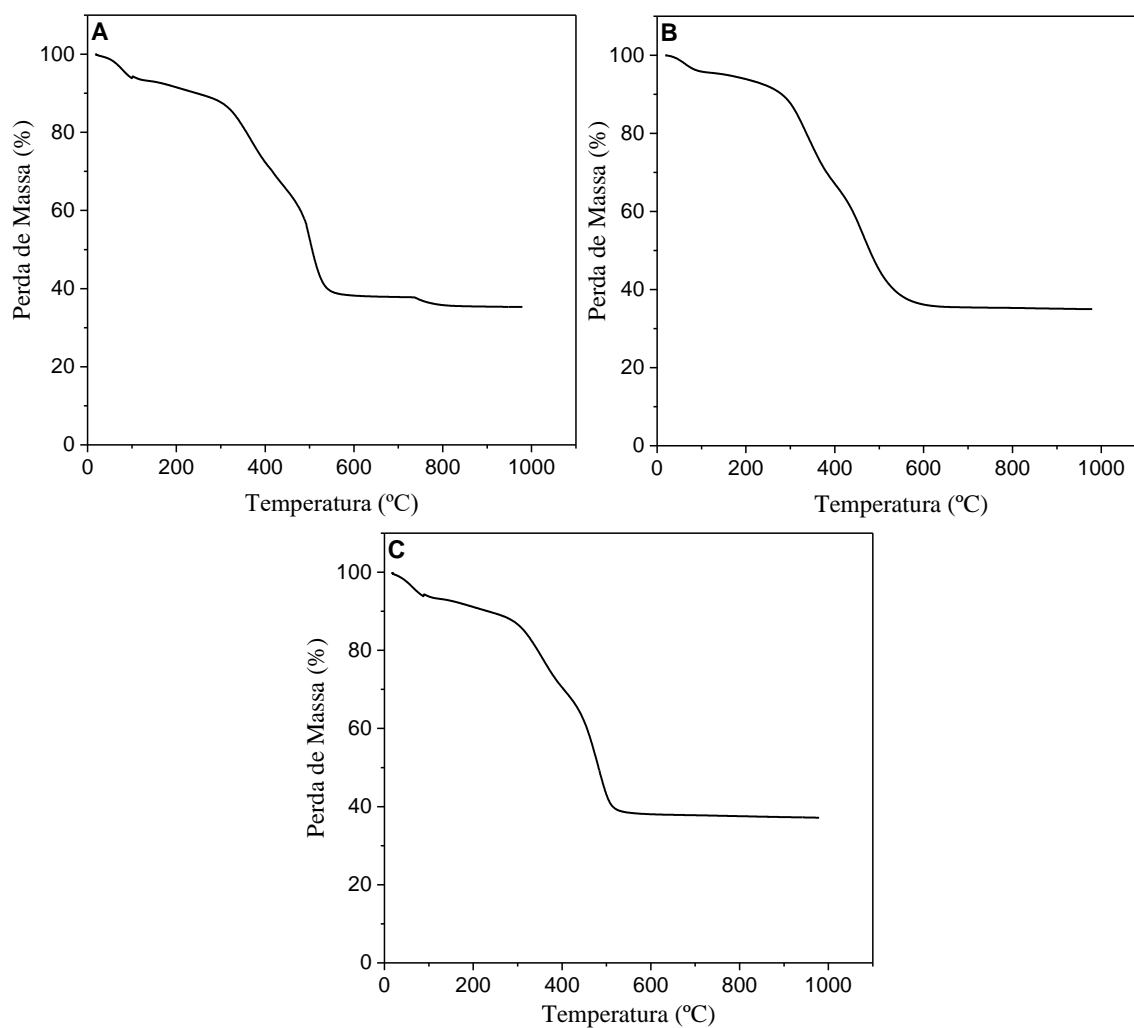
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.1.7 Análise termogravimétrica

A Figura 72 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) para dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).

As curvas termogravimétricas dos três catalisadores apresentam uma ligeira perda de massa a uma temperatura de 100°C, na qual, pode ser conferido à saída de moléculas que foram adquiridas durante o processo de preparação das amostras. As demais perdas de massa são referentes à degradação das partes orgânicas adquiridas com a imobilização do ligante ATZAc, dos braços cloro-propil, bem como, da parte orgânica dos complexos organometálicos. Em contrapartida, pôde ser notado que após a imobilização dos diferentes complexos organometálicos sobre o material POSS-ATZAc, houve um aumento da parte inorgânica após a queima total dos catalisadores, com provando a imobilização dos complexos sobre o POSS-ATZAc, esses resultados estão em concordância com as análises elementares.

**Figura 72.** Curvas termogravimétricas dos catalisadores POSS-ATZAc-W (A), POSS-ATZAc-Mo-I (B) e POSS-ATZAc-Mo-II (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 18, mostra as perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura bem como a porcentagem de perda total.

**Tabela 18.** Porcentagem de perda de massa para os três tipos de catalisadores.

Amostras	Perda % de massa no intervalo de temperatura (°C)			
	0° a 100°	100° a 465°	465° a constância	Total
POSS-ATZAc-W	6,03	31,29	26,92	64,24
POSS-ATZAc-Mo-I	4,18	38,28	24,34	66,80
POSS-ATZAc-Mo-II	6,22	34,23	24,94	65,39

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.2 Caracterizações dos catalisadores heterogêneos POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II

##### 4.9.2.1 Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio

O percentual de nitrogênio e teor de metal dos catalisadores POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II estão demonstrado na Tabela 19.

**Tabela 19.** Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II.

<b>Análise de nitrogênio / Teor de metal</b>		
<b>POSS-DG2.0-W</b>	<b>N / %</b>	<b>W / %</b>
Teórico	16,32	12,38
Experimental	16,08	12,01
<b>POSS-DG2.0-Mo-I</b>	<b>N / %</b>	<b>Mo / %</b>
Teórico	18,08	5,96
Experimental	17,90	5,85
<b>POSS-DG2.0-Mo-II</b>	<b>N / %</b>	<b>Mo / %</b>
Teórico	20,80	10,97
Experimental	20,52	10,85

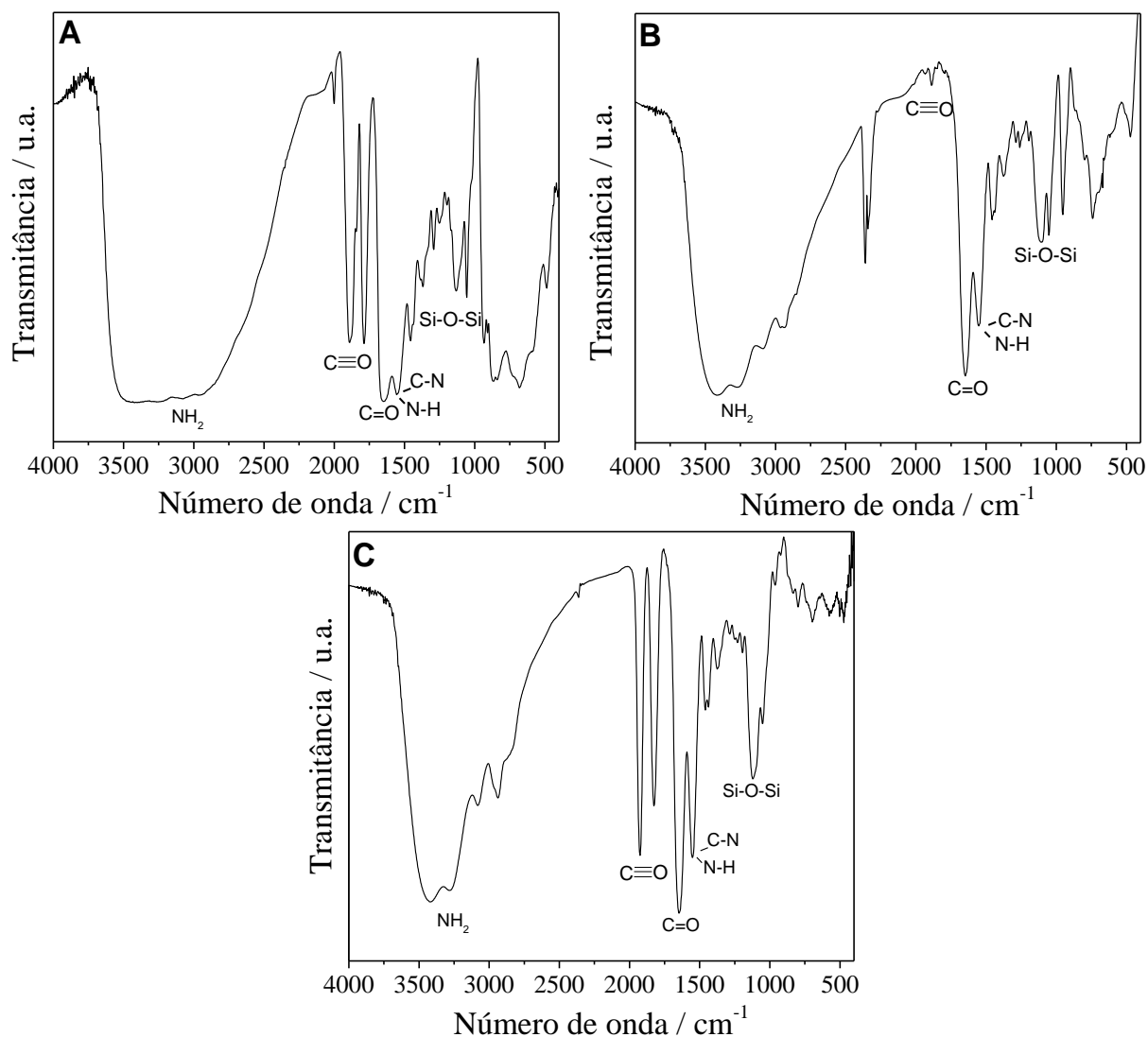
Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises de nitrogênio para os três catalisadores confirmam a substituição da acetonitrila pelos ligantes imobilizados na superfície do dendrímero. Adicionalmente, a porcentagem de 12,01% de tungstênio para o complexo POSS-DG2.0-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (POSS-DG2.0-W) indica que seis grupos de tungstênio estão ligados ao catalisador POSS-DG2.0-W. Para o catalisador POSS-DG2.0-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-Mo-I) o valor de 5,85% de molibdênio sugere que cinco unidades do complexo [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] estão ancoradas sobre o POSS-DG2.0. O catalisador POSS-DG2.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-Mo-II) apresenta 10,85% de molibdênio, na qual sugere que oito unidades do complexo [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] estão ligados na superfície do suporte dendrítico.

##### 4.9.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de FTIR dos catalisadores POSS-DG2.0-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>], POSS-DG2.0-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] e POSS-DG2.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] estão ilustrados na Figura 73.

**Figura 73.** Espectro de FTIR dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

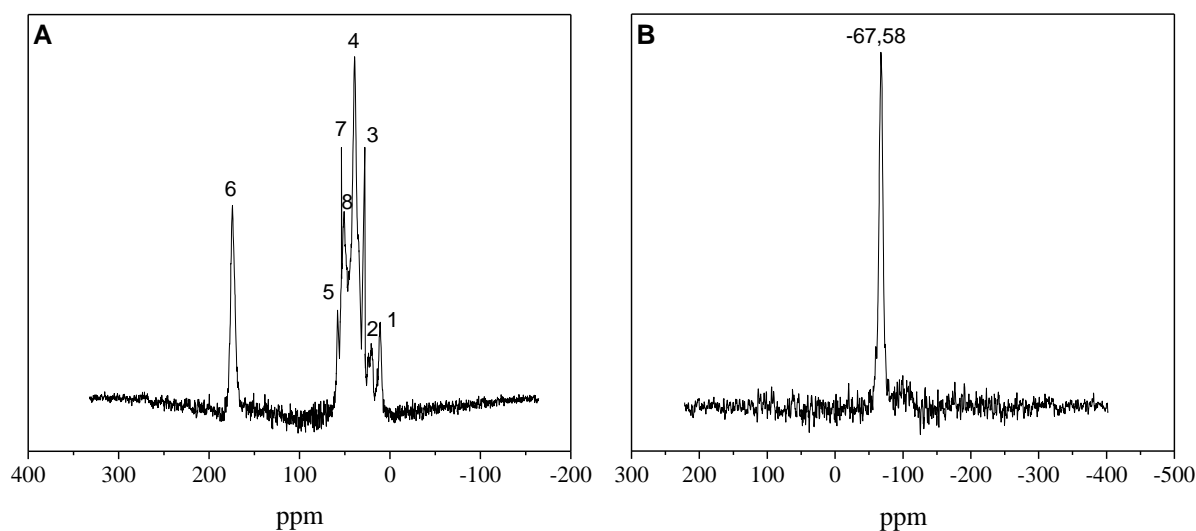
Os espectros de FTIR dos catalisadores POSS-DG2.0-W (Figura 73A), POSS-DG2.0-Mo-I (Figura 73B) e POSS-DG2.0-Mo-II (Figura 73C) exibem as mesmas bandas referentes as ligações Si-O-Si, aos estiramentos C=O (amida I) e as bandas de flexões N-H/C-N (amida II) <sup>[83-86]</sup>, além das bandas de aminas primárias que comprovam a incorporação externa com etilenodiamina <sup>[60]</sup>. Tais bandas comprovam a estabilidade do material precursor mesmo após seguidas etapas reacionais. Após as reações do POSS-DG2.0 com os complexos organometálicos, é possível observar os estiramentos C≡O nas regiões de 2001, 1888 e 1787 cm<sup>-1</sup> para o catalisador POSS-DG2.0-W (Figura 73A), nas regiões de 1936, 1888 e 1851 cm<sup>-1</sup> para o POSS-DG2.0-Mo-I (Figura 73B) e em 1924 e 1826 cm<sup>-1</sup> para o POSS-DG2.0-Mo-II (Figura 73C) confirmando os fragmentos dos complexos sobre o dendrímero <sup>[60, 98, 100]</sup>.

#### 4.9.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do POSS-DG2.0-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (Figura 74A) apresenta os sinais de carbono da cadeia de propil em 10,64 (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (1), 20,83 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (2) e 33,32 ppm (CH<sub>2</sub>-N) (3). Os picos em 39,03 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (4), 59,12 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (5) e 174,18 (OC=O) (6) aparecem devido à incorporação das duas moléculas de acrilato de metila por átomos de nitrogênio [43, 60]. Por outro lado, os picos na região de 53,54 (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (7) e 50,68 ppm (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (8) são oriundos da reação com etilenodiamina. Após a reação com o complexo organometálico [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], o novo catalisador (POSS-DG2.0-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]) o pico de ressonância dos átomos de carbono dos grupos carbonilas não é evidente [50, 133].

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do catalisador POSS-DG2.0-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (Figura 74B) mostram um único sinal em -67,58 ppm, o que vem na faixa observada para o mesmo composto por outros autores (-66,2 para -68,9 ppm) [54, 135]. Este único pico de ressonância confirma que, mesmo depois de sucessivas reações, o núcleo do dendrímero permanece intacto.

**Figura 74.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG2.0-W.



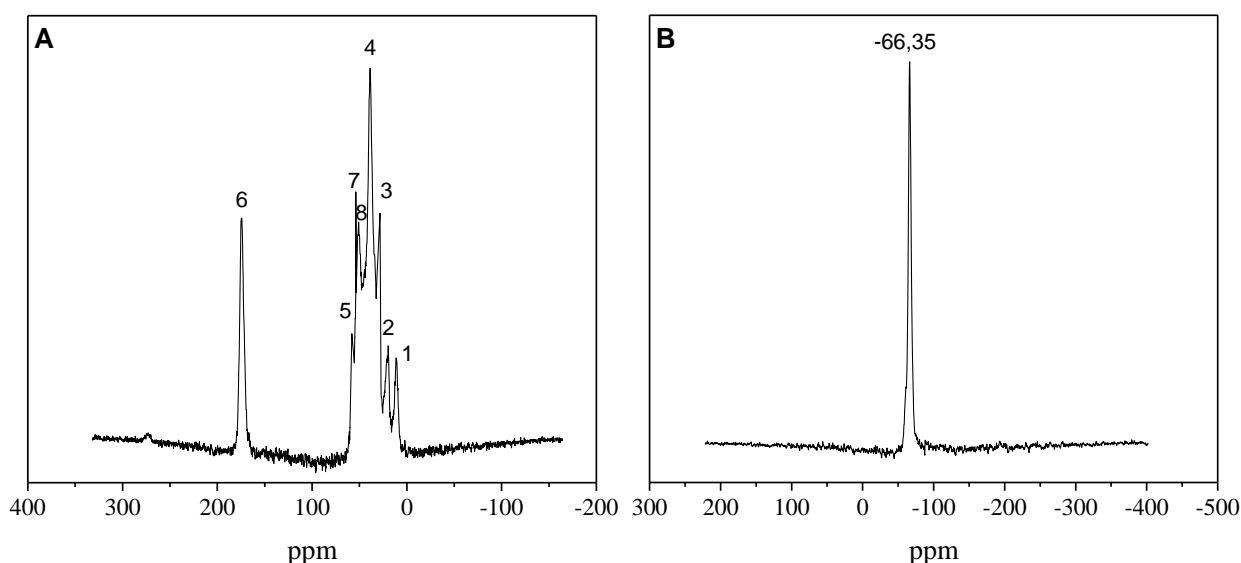
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a reação entre POSS-DG2.0 a o complexo [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do catalisador POSS-DG2.0-Mo-I (Figura 75A) não apresenta o pico de ressonância do átomo de carbono do grupo carbonila, devido à ausência de próton no complexo [50, 133]. Contudo, há pequenos deslocamentos dos demais picos (11,13 (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (1); 19,62 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (2); 30,93 (CH<sub>2</sub>-N) (3); 38,79 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>))

(4); 58,87 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (5); 174,42 ppm (OC=O) (6); 53,33 (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (7) e 51,27 ppm (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (8)), quando comparado com os precursores POSS-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e POSS-DG2.0.

O espectro de RMN de <sup>29</sup>Si do catalisador POSS-DG2.0-Mo-I esta apresentado na Figura 75B. Como pode ser visto, uma única ressonância tem sido observada em -66,35 ppm, confirmando a estrutura de gaiola fechada [134].

**Figura 75.** Espectros de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do POSS-DG2.0-Mo-I.



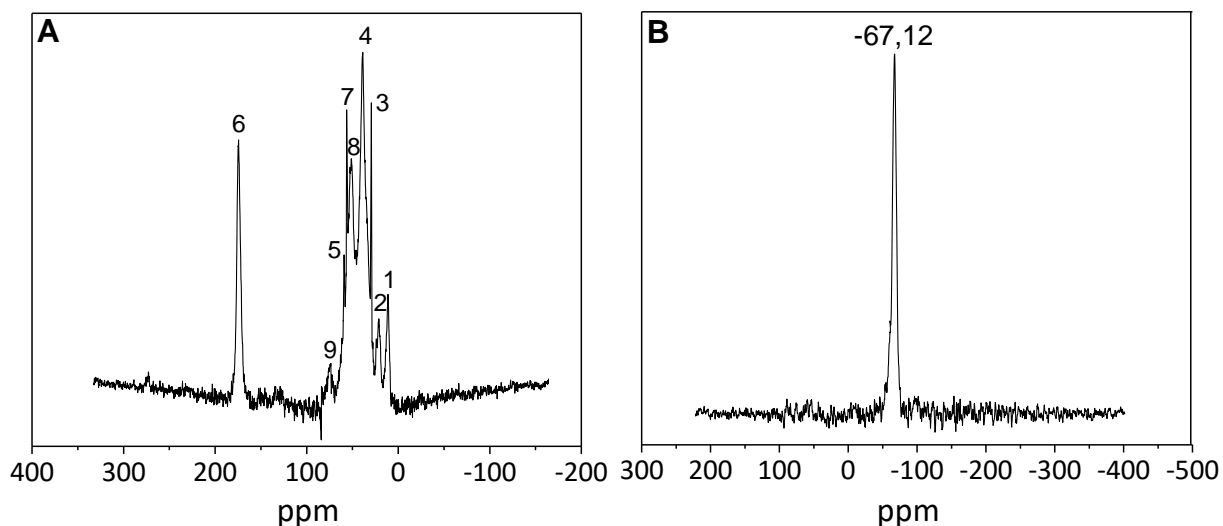
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si do catalisador POSS-DG2.0-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] estão ilustrados na Figura 76.

No espectro de de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido do catalisador POSS-DG2.0-Mo-II (Figura 76A) exibe os mesmos três picos referente a cadeia propil do agente de sililante mesmo após a reação com o complexo organometálico (11,27 (Si-CH<sub>2</sub>) (1), 21,22 (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (2) e 34,73 ppm (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N) (3)). Os picos em 38,69 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (4), 59,85 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (5) e 174,32 ppm (O-C=O) (6) são oriundos da imobilização de duas moléculas de acrilato de metila por átomo de nitrogênio [43]. Em contrapartida, os picos em 53,66 (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (7) e 51,30 ppm (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) (8) surgiram após a reação com etilenodiamina. Após a reação com complexo [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], o espectro do novo catalisador exibe um pico a mais que seu precursor em 73,63 ppm, que pode ser referente aos grupos alil, indicado a incorporação do complexo sobre o dendrímero de segunda geração.

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG2.0-Mo-II (Figura 76B) apresenta um único pico de ressonância em -67,12 ppm, confirmando que o núcleo permanece intacto em um único ambiente de mesmo após várias etapas reacionais.

**Figura 76.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do POSS-DG2.0-Mo-II.



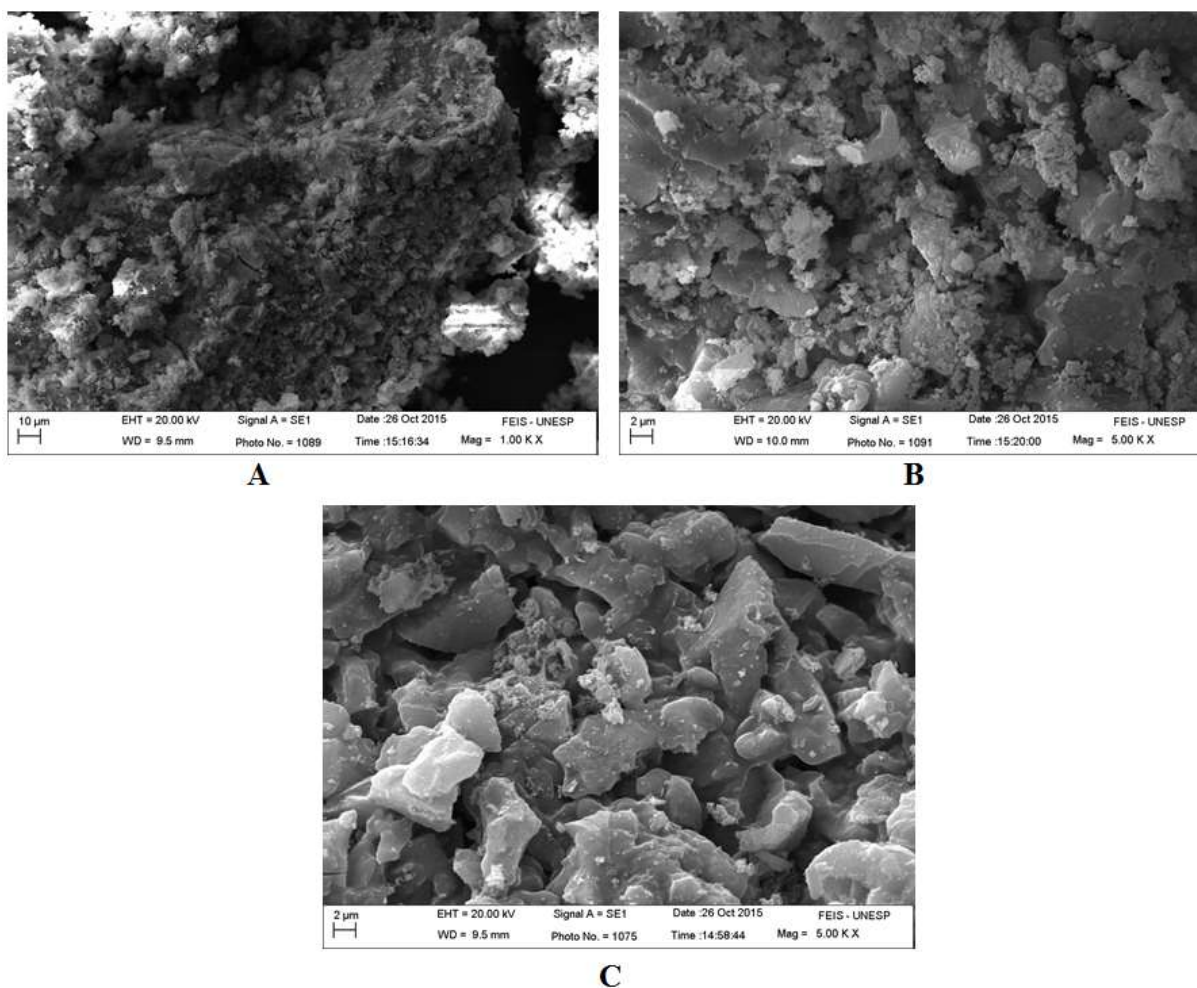
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV foram realizadas nos catalisadores heterogêneos, a fim de verificar as respectivas morfologias. As imagens de MEV do POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II estão apresentadas na Figura 77, respectivamente. Como pode ser visto, a aparência dos três catalisadores heterogêneos são semelhantes ao material precursor demonstrando que a superfície dos catalisadores tem boa estabilidade <sup>[65]</sup>. Suas superfícies possuem mais aglomerados do que os seus materiais de partida, tornando-os favoráveis para separação e consequente reciclagem.



**Figura 77.** Micrografias de MEV dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C).

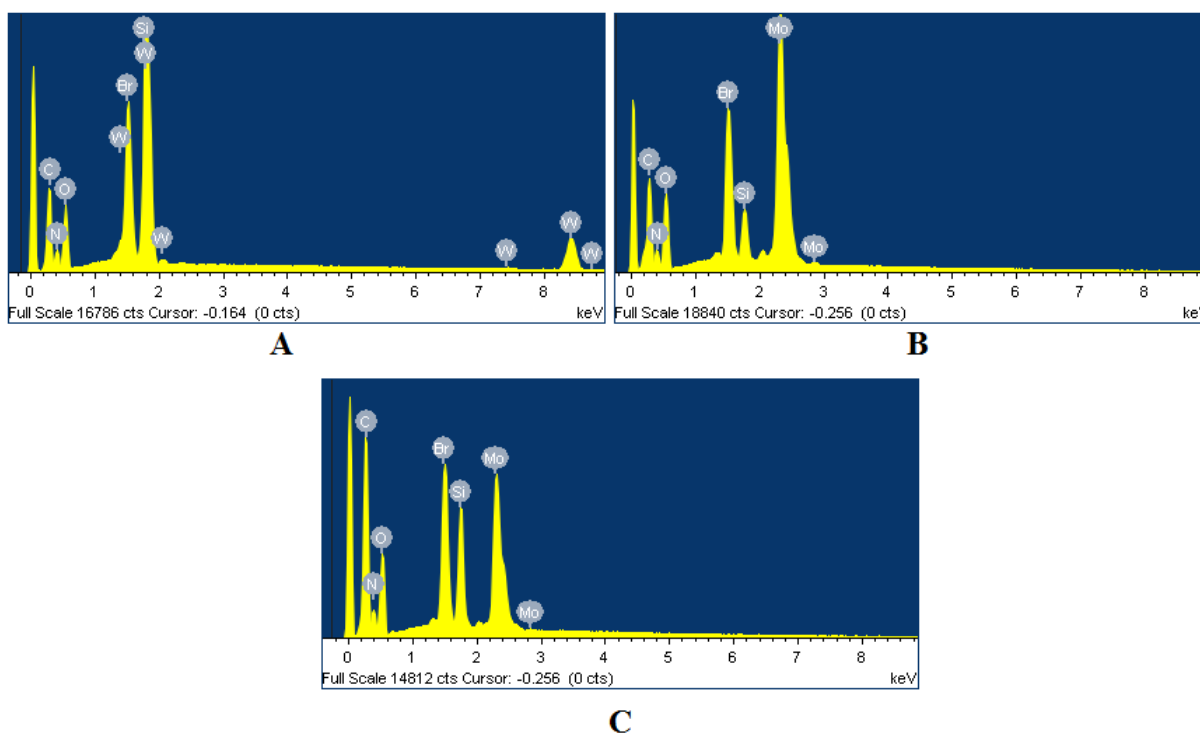


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os espectros de EDS ilustrados na Figura 78 para os catalisadores POSS-D2.0-W, POSS-D2.0-Mo-I e POSS-D2.0-Mo-II respectivamente, confirmam a presença dos elementos Si, O, C e N do dendrímero precursor e dos elementos W, Mo e Br após a reação com os respectivos complexos organometálicos.

**Figura 78.** Espectros de EDS dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C).

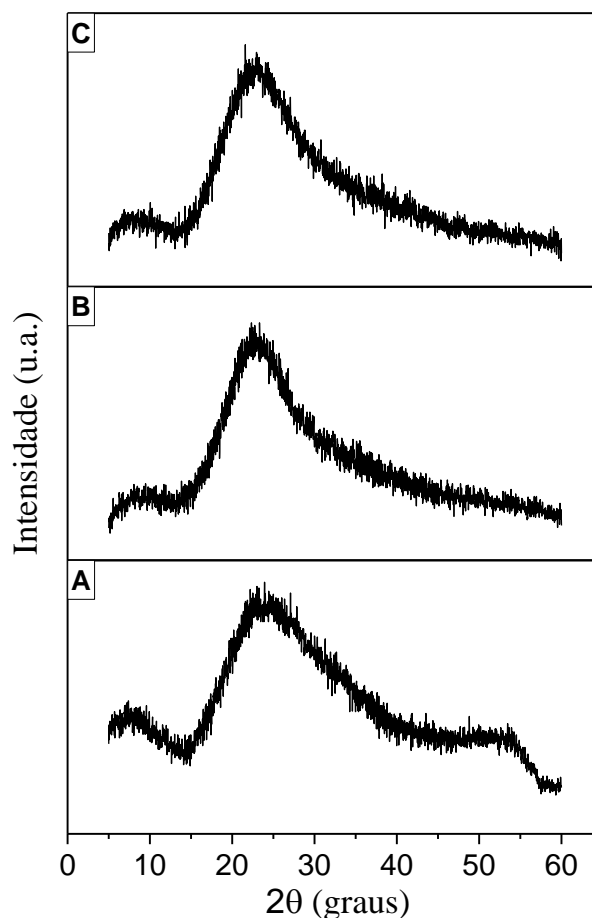


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.2.6 Difração de raios-X

Os difratogramas dos catalisadores estão ilustrados na Figura 79 e como pode ser observado há uma perda elevada da cristalinidade quando comparados com seus respectivos materiais precursores. Após a reação com os complexos, os espectros de raios-X exibiram picos adicionais em  $8.3^\circ$ ,  $23.9^\circ$  e  $53.6^\circ$  para o catalisador POSS-DG2.0-W (Figura 79A), em  $9.4^\circ$  e  $22.6^\circ$  para o POSS-DG2.0-Mo-I Figura 79B) e em  $8.6^\circ$  e  $22.9^\circ$  (Figura 79C) para o material catalítico POSS-DG2.0-Mo-II. O aparecimento dos picos adicionais nos espectros dos catalisadores confirmam as incorporações dos complexos organometálicos na superfície do dendrímero.

**Figura 79.** Difratogramas de raios-X dos catalisadores POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II.



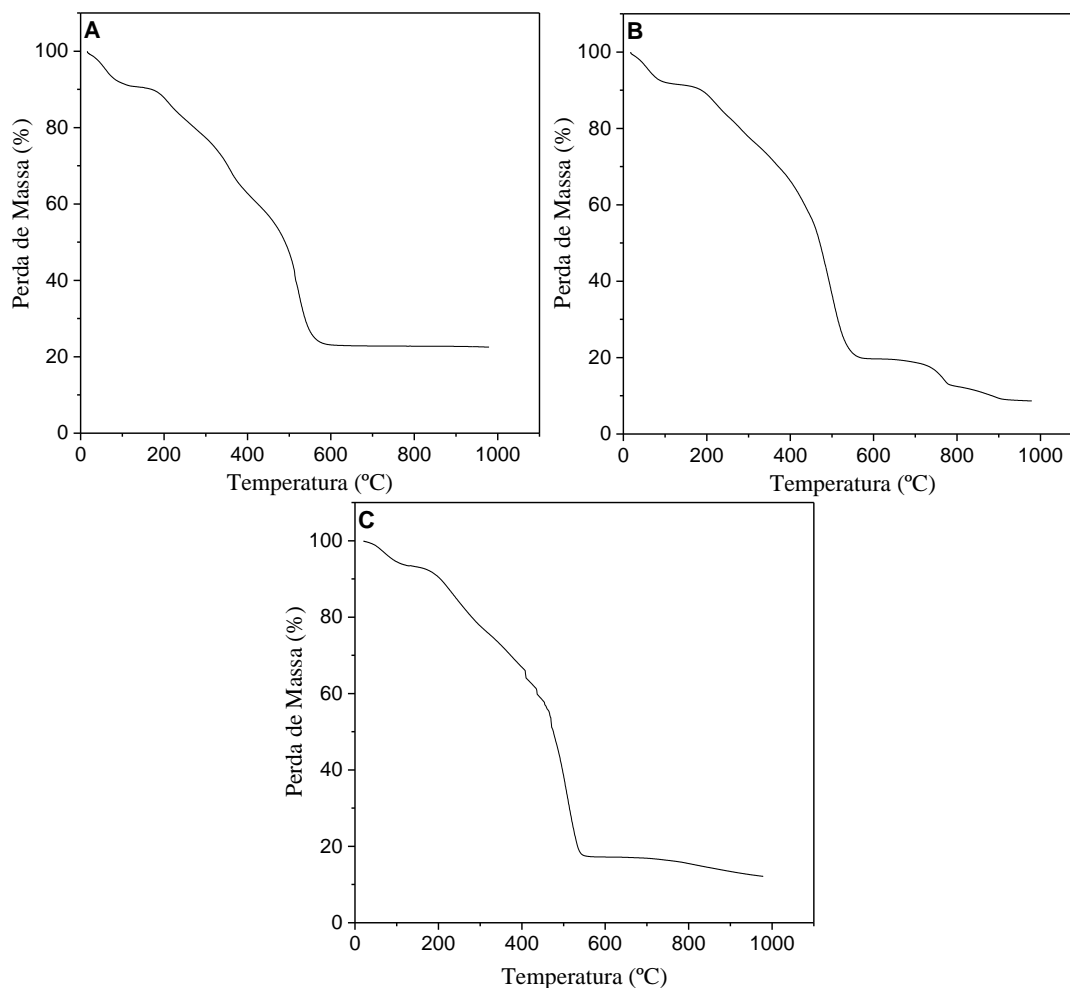
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.2.7 Análise termogravimétrica

A Figura 80 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) para dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C).

Os termogramas dos três catalisadores apresentam dois estágios principais de perda de massa. O primeiro ocorre em torno dos 100°C, na qual, pode ser conferido à saída de moléculas de água fisisorvida. As demais perdas de massa são referentes a degradação das partes orgânicas dos catalisadores. Em contrapartida, pôde ser notado que após a imobilização dos diferentes complexos organometálicos sobre o dendrímero POSS-DG2.0, houve um aumento do material resultando após a queima total dos catalisadores, quando comparado com o suporte precursor.

**Figura 80.** Curvas termogravimétricas dos catalisadores POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 20, mostra as perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura bem como a porcentagem de perda total.

**Tabela 20.** Porcentagem de perda de massa para os três tipos de catalisadores.

Amostras	Perda % de massa no intervalo de temperatura (°C)			
	0° a 100°	100° a 465°	465° a constância	Total
POSS-DG2.0-W	8,41	34,40	35,09	77,90
POSS-DG2.0-Mo-I	8,96	40,68	44,70	94,34
POSS-DG2.0-Mo-II	5,51	39,36	42,99	87,86

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5. TESTES CATALÍTICOS

As atividades dos catalisadores heterogêneos foram investigadas para as olefinas 1-octeno (1-oct), cicloocteno (C<sub>8</sub>), (S)-limoneno ((S)-lim), cis-3-hexen-1-ol (cis-3), trans-3-

hexen-1-ol (trans-3) e estireno (Est), usando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante em atmosfera de ar a uma temperatura de 55°C e diclorometano como solvente.

### ***5.1 Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores heterogêneos POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I e POSS-ATZAc-Mo-II com suas respectivas espécies homogêneas***

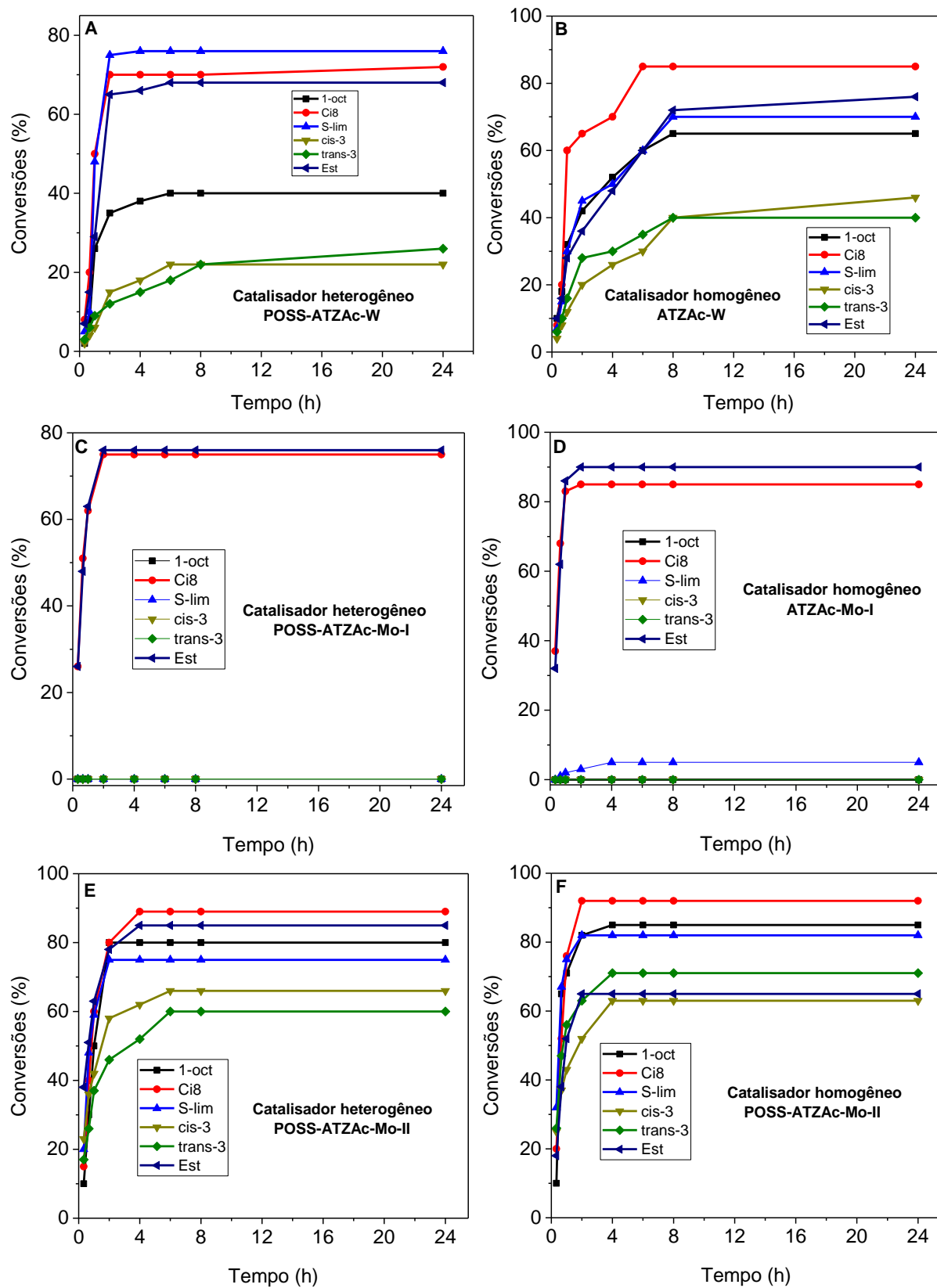
A cinética de epoxidação das olefinas usando os catalisadores heterogêneos POSS-ATZAc-[W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-W), POSS-ATZAc-[Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-Mo-I) e POSS-ATZAc-[Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>] (POSS-ATZAc-Mo-II) e os homogêneos [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(ATZAc)] (ATZAc-W), [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(ATZAc)] (ATZAc-Mo-I) e [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>(ATZAc)] (ATZAc-Mo-II) estão ilustrados na Figura 81.

A Figura 81A, mostra que a máxima taxa de conversão para o catalisador POSS-ATZAc-W é alcançada em um curto período de tempo, isto é, 2 horas para o S-lim, Ci8 e Est, 4 horas para 1-oct. No entanto, cis-3 e trans-3 requer um período de 6 a 8 horas. Todavia, o tempo para a máxima taxa de conversão para a espécie homogênea (ATZAc-W, Figura 81B) foi de aproximadamente 6 horas para o Ci8, 8 horas para as olefinas 1-oct, S-lim, trans-3 e de mais de 8 horas para o cis-3 e Est. Como pode ser analisado, o catalisador POSS-ATZAc-W apresentou a taxa de conversão em um menor período de tempo quando comparado com sua espécie homogênea (ATZAc-W).

Os catalisadores POSS-ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-I (Figura 81C e Figura 81D) não apresentam atividade catalítica para a maioria das olefinas, com exceção para o estireno (Est) e cicloocteno (Ci8). O tempo máximo de conversão para ambos os catalisadores foram de 2 horas para Ci8 e Est.

A Figura 81E mostra a epoxidação de cada olefina pelo catalisador POSS-ATZAc-Mo-II, na qual, a taxa de conversão máxima alcançou o equilíbrio em 2 horas para o 1-oct e S-lim, 4 horas para Ci8 e Est e em 6 horas para o cis-3 e trans-3. Em contraste, a taxa máxima de conversão para ATZAc-Mo-II (Figura 81F) foi de 4 horas para 1-Oct, cis-3 e trans-3, e 2 horas para Ci8, S-lim e Est. Como pode ser visto, o POSS-ATZAc-Mo-II tem apenas uma taxa de conversão máxima melhor do que o catalisador ATZAc-Mo-II para o olefina 1-oct, enquanto que as outras olefinas têm uma melhor taxa de conversão na presença do catalisador homogêneo ATZAc-Mo-II.

**Figura 81.** Velocidade de epoxidação dos seis substratos utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os resultados na Tabela 21 mostram que os catalisadores heterogêneos possuem uma conversão ligeiramente inferior, mas em geral muito semelhante aos catalisadores homogêneos.

**Tabela 21.** Conversões e seletividade na epoxidação de olefinas pelos catalisadores heterogêneos e homogêneos a base de silsesquioxano na presença de TBHP.

Catalisadores	Substratos	Conversões (%) <sup>a</sup>	Seletividade para epóxido (%)
POSS-ATZAc-W	1-oct	60	96
ATZAc-W		65	88
POSS-ATZAc-Mo-I		0	0
ATZAc-Mo-I		0	0
POSS-ATZAc-Mo-II		90	92
ATZAc-Mo-II		85	90
POSS-ATZAc-W	Ci8	72	100
ATZAc-W		85	100
POSS-ATZAc-Mo-I		75	100
ATZAc-Mo-I		85	100
POSS-ATZAc-Mo-II		89	100
ATZAc-Mo-II		92	100
POSS-ATZAc-W	(S)-lim	76	86
ATZAc-W		70	65
POSS-ATZAc-Mo-I		0	0
ATZAc-Mo-I		5	80
POSS-ATZAc-Mo-II		75	87
ATZAc-Mo-II		82	95
POSS-ATZAc-W	cis-3	22	100
ATZAc-W		46	100
POSS-ATZAc-Mo-I		0	0
ATZAc-Mo-I		0	0
POSS-ATZAc-Mo-II		66	100
ATZAc-Mo-II		63	100
POSS-ATZAc-W	trans-3	26	100
ATZAc-W		40	100
POSS-ATZAc-Mo-I		0	0
ATZAc-Mo-I		0	0
POSS-ATZAc-Mo-II		60	100
ATZAc-Mo-II		71	100
POSS-ATZAc-W	Est	68	100
ATZAc-W		76	100
POSS-ATZAc-Mo-I		76	100
ATZAc-Mo-I		90	100
POSS-ATZAc-Mo-II		85	100
ATZAc-Mo-II		65	100

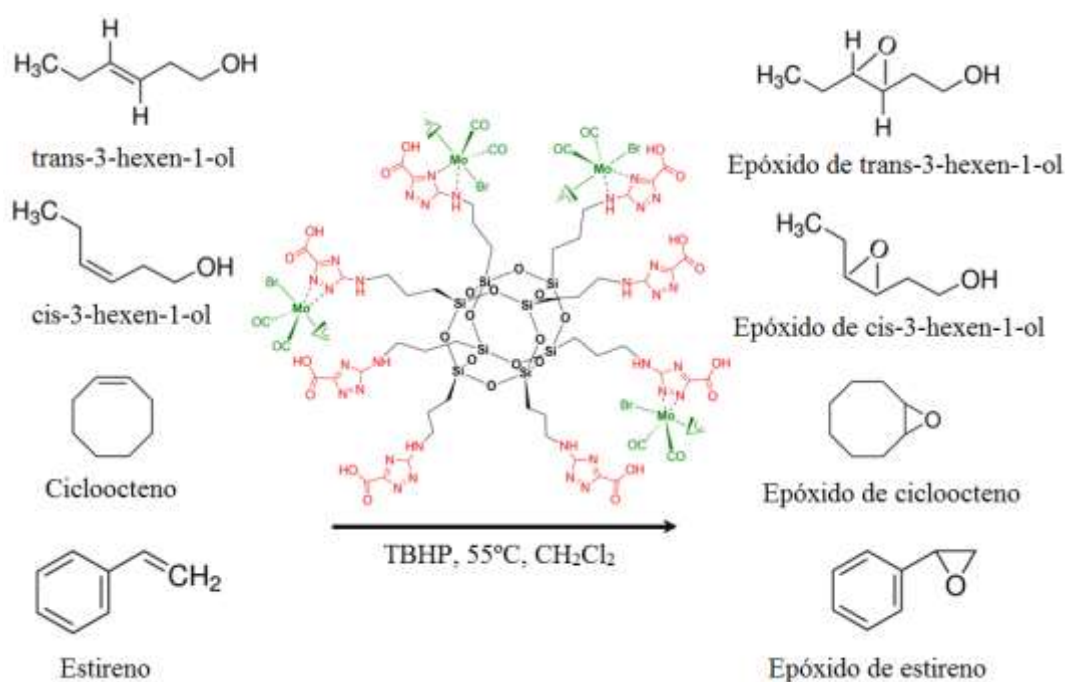
<sup>a</sup>Conversões em 24h.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A exceção se dá para a epoxidação do (S)-lim utilizando o catalisador POSS-ATZAc-W e para a epoxidação do 1-oct, cis-3 e Est empregando o catalisador POSS-ATZAc-Mo-II. O inesperado melhor desempenho dos catalisadores heterogêneos, em comparação com as espécies homogêneas pode ser atribuída, pelo menos em parte, à sua característica de serem catalisadores nanométricos, bem como a natureza do substrato [50, 136].

A Tabela 21 também apresenta a seletividade para epóxido dos catalisadores a base de silsesquioxano. Como podemos observar, os substratos cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno são seletivamente epoxidados para seus respectivos epóxidos, sem formação de dióis para ambos os tipos de catalisadores (heterogêneos e homogêneos), ou seja, a seletividade dos catalisadores para esses substratos foram de 100% [48-50, 136]. A Figura 82 ilustra os epóxidos formados a partir dos substratos, cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno.

**Figura 82.** Substratos e os produtos de oxidação detectados.



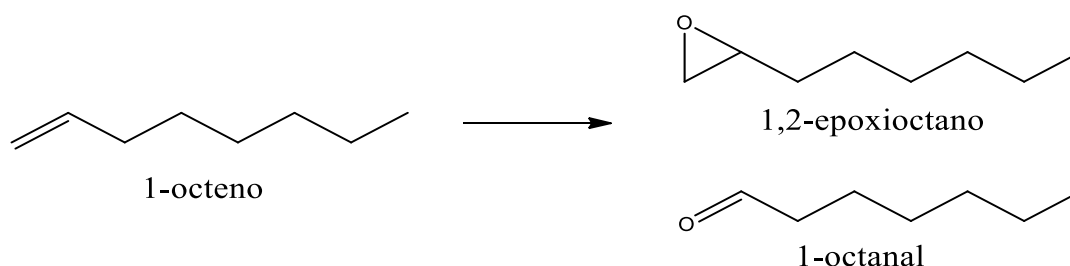
Fonte: Elaborado pelo Autor.

No entanto, na oxidação de 1-octeno (1-oct) foram detectados dois produtos, denominados de 1-octanal e 1,2-epoxioctano. O catalisador homogêneo ATZAc-W possui uma elevada seletividade para a formação de 1,2-epoxioctano, 88% versus 12% para a formação de 1-octanal. Por outro lado, o catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-W aumenta a seletividade para 96% em epóxi contra 4% de 1-octanal, mas a conversão é de 40%.



O catalisador POSS-ATZAc-Mo-II apresentou uma seletividade para a formação do 1,2-epoxioctano de 92% versus 8% para a formação de 1-octanal. Por outro lado, a seletividade para epóxi para o ATZAc-Mo-II foi de 90% contra 10% para o 1-octanal (Figura 83).

**Figura 83.** 1-octeno e seus produtos de oxidação detectados.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Entretanto, a oxidação da olefina (S)-lim resultou na formação de vários produtos e seis deles foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS): Isômeros do (+)-limoneno-1,2-epóxido (Z-lim-Epox e E-lim-Epox), isômeros do ciclohexen-1-ol-2-metil-5-(1-metiletênil) (Z-lim-OH e E-lim-OH), (1S,2S,4R)-(+)-limoneno-1,2-diol (Lim-(OH)<sub>2</sub>) e o dióxido de dipenteno (dióxido) <sup>[50, 136]</sup>. Como pode ser observado, existe uma forte seletividade para a oxidação na ligação dupla entre os átomos de carbono, obtendo-se os isômeros Z-lim-Epox, E-lim-Epox e dióxido, além dos isômeros ciclohexen-1-ol-2-metil-5-(1-metiletênil) e (1S,2S,4R)-(+)-limoneno-1,2-diol. A Tabela 22 mostra a seletividade dos seis principais substratos encontrados na oxidação do (S)-Limoneno ((S)-lim).

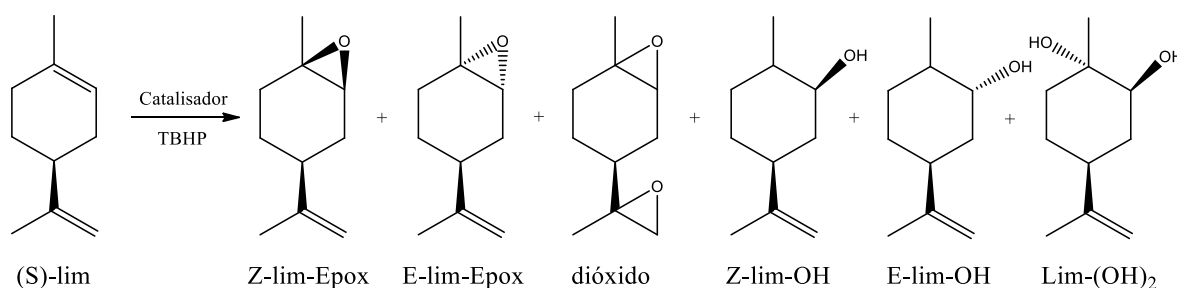
**Tabela 22.** Seletividade na oxidação da olefina (S)-Limoneno.

Catalisadores	Olefina	Z-lim-Epox <sup>a</sup>	E-lim-Epox <sup>a</sup>	Z-lim-OH <sup>a</sup>	E-lim-OH <sup>a</sup>	Lim-(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Dióxido <sup>a</sup>
POSS-ATZAc-W		50	30	3	5	6	6
ATZAc-W		40	25	7	12	16	0
POSS-ATZAc-Mo-I	(S)-lim	0	0	0	0	0	0
ATZAc-Mo-I		80	20	0	0	0	0
POSS-ATZAc-Mo-II		52	33	5	2	6	2
ATZAc-Mo-II		23	68	2	2	1	4

<sup>a</sup>Porcentagem (%)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 84 ilustra os produtos e subprodutos da oxidação do substrato (S)-lim.

**Figura 84.** (S)-limoneno e seus produtos de oxidação detectados.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

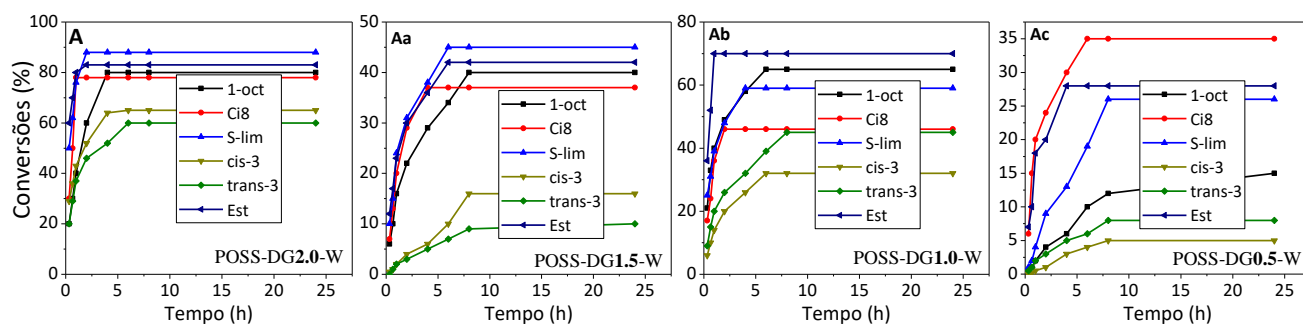
A seletividade para epóxido do catalisador heterogêneo POSS-ATZAc-W foi superior à sua espécie homogênea ATZAc-W, 86% contra 65% respectivamente.

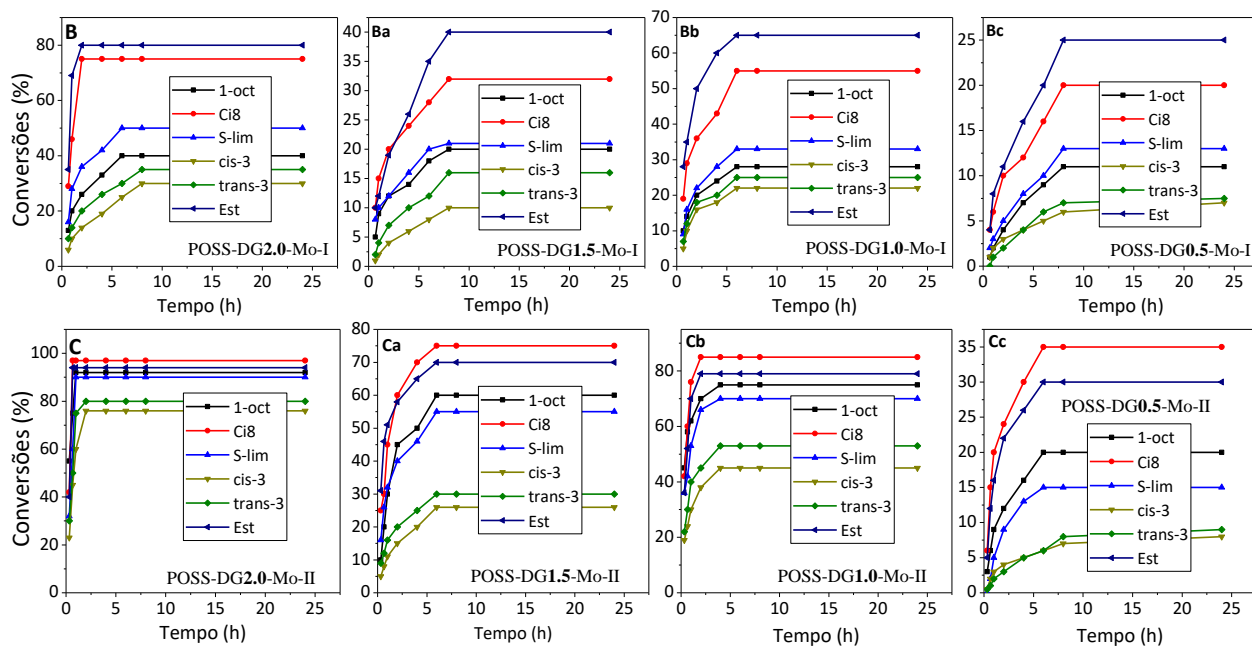
Um único sinal foi detectado na oxidação do (S)-limoneno usando o ATZAc-Mo-I, na qual mostrou uma seletividade de 100% para formação dos epóxidos Z-lim-Epox e E-lim-Epox, porém a conversão total foi de 5%.

Em contrapartida, o catalisador POSS-ATZAc-Mo-II mostrou uma seletividade para epóxido um pouco inferior que sua espécie homogênea, 87% contra 95%.

### 5.2 Comparação das atividades catalíticas dos catalisadores dendríticos POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II com suas respectivas gerações anteriores

A atividade catalítica dos três catalisadores dendríticos POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II foram comparados sua gerações anteriores na epoxidação das olefinas 1-octeno (1-oct), cicloocteno (Ci8), (S)-limoneno (S-lim), cis-3-hexen-1-ol (cis-3), trans-3-hexen-1-ol (trans-3) e estireno (Est), usando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante. Os resultados estão listados na Figura 85 e na Tabela 23.

**Figura 85.** Cinéticas de epoxidação de cada olefina usando os catalisadores dendríticos POSS-DG2.0-W (A), POSS-DG2.0-Mo-I (B) e POSS-DG2.0-Mo-II (C) e suas respectivas gerações anteriores.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A velocidade máxima de conversão possui importância significativa nos estudos catalíticos. A rápida conversão das olefinas em um curto período de tempo demonstra a eficácia do catalisador <sup>[137]</sup>. Embora o período necessário para produzir a espécie ativa seja diferente em cada ocasião, espécies catalíticas análogas são possivelmente formadas <sup>[48-50, 136]</sup>.

**Tabela 23.** Comparação das taxas máximas de conversões dos catalisadores dendríticos de diferentes gerações.

Catalisadores	Velocidade máxima de conversão (h)					
	1-oct	Ci8	S-lim	Cis-3	Trans-3	Est
<i>POSS-DG2.0-W</i>	4	1	2	4	6	1
<i>POSS-DG1.5-W</i>	8	4	6	8	8	6
<i>POSS-DG1.0-W</i>	6	2	4	6	8	1
<i>POSS-DG0.5-W</i>	8	6	8	8	8	4
<i>POSS-DG2.0-Mo-I</i>	6	2	6	8	8	2
<i>POSS-DG1.5-Mo-I</i>	8	8	8	8	8	8
<i>POSS-DG1.0-Mo-I</i>	6	6	6	6	6	6
<i>POSS-DG0.5-Mo-I</i>	8	8	8	24	24	8
<i>POSS-DG2.0-Mo-II</i>	1	0,66	1	2	2	0,66
<i>POSS-DG1.5-Mo-II</i>	6	6	6	6	6	6
<i>POSS-DG1.0-Mo-II</i>	4	2	4	4	4	2
<i>POSS-DG0.5-Mo-II</i>	6	6	6	6	6	6

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os resultados das conversões catalíticas após 24 horas de reação estão listados na Tabela 24. Analisando a Tabela abaixo, fica evidente que os todos os catalisadores apresentam atividade catalítica na epoxidação de 1-octeno, cicloocteno, (S)-limonene, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno.

**Tabela 24.** Conversões e seletividades na epoxidação de olefinas pelos catalisadores a base de dendrímero na presença de TBHP.

Catalisadores	Substratos	Conversões (%) <sup>a</sup>	Seletividade para epóxido (%)
<i>POSS-DG2.0-W</i>		80, 78, 88, 65, 60 e 83	95, 100, 93, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.5-W</i>		40, 37, 45, 16, 10 e 42	55, 100, 44, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.0-W</i>		65, 46, 59, 32, 45 e 70	82, 100, 58, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG0.5-W</i>		15, 35, 26, 5, 8 e 28	40, 100, 35, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG2.0-Mo-I</i>		40, 75, 50, 30, 35 e 80	93, 100, 78, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.5-Mo-I</i>	1-oct, Ci8, S-lim,	20, 32, 21, 10, 16 e 40	75, 100, 57, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.0-Mo-I</i>	cis-3, trans-3 e Est	28, 55, 33, 22, 25 e 65	82, 100, 61, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG0.5-Mo-I</i>		11, 20, 13, 7, 7.5 e 25	50, 100, 45, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG2.0-Mo-II</i>		92, 97, 90, 76, 80 e 94	99, 100, 91, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.5-Mo-II</i>		60, 75, 55, 26, 30 e 70	80, 100, 80, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG1.0-Mo-II</i>		75, 85, 70, 45, 53 e 79	90, 100, 89, 100, 100 e 100
<i>POSS-DG0.5-Mo-II</i>		20, 35, 15, 8, 9 e 30	60, 100, 67, 100, 100 e 100

<sup>a</sup> Conversões em 24h.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

O catalisador dendrítico *POSS-DG2.0-Mo-II* foi o que apresentou melhores valores de conversões 76 a 97%, enquanto que o catalisador *POSS-DG2.0-W* se destacou pela elevada seletividade para epóxido 93 a 100%. O *POSS-DG2.0-Mo-I* teve apenas boa conversão entre 30 a 80%.

As olefinas cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno foram seletivamente oxidados ao seu respectivo epóxido, sem a formação de dióis para todos os catalisadores. No entanto, na epoxidação de 1-octeno dois produtos são identificados: 1-octanal e 1,2-epoxioctano (vide Figura 83).

*POSS-DG2.0-Mo-II* apresenta alta seletividade para a formação do epóxido do 1-octeno, 99% versus 1% para a formação do 1-octanal. O catalisador *POSS-DG2.0-W* possui seletividade de 95% em epóxi contra a 5% para 1-octanal. Já para o *POSS-DG2.0-Mo-I* a seletividade foi de 93% em epóxi contra a 7% para 1-octanal. Além disso, os catalisadores de gerações anteriores *POSS-DG1.5-W*, *POSS-DG1.0-W*, *POSS-DG0.5-W*, *POSS-DG1.5-Mo-I*, *POSS-DG1.0-Mo-I*, *POSS-DG0.5-Mo-I*, *POSS-DG1.5-Mo-II*, *POSS-DG1.0-Mo-II* e *POSS-*

DG0.5-Mo-II não exibem conversões e seletividade maiores que os seus respectivos catalisadores de última geração (POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II).

A epoxidação do (S)-limonene resulta na formação de numerosos produtos (Tabela 25) e seis deles foram detectado por GC-MS: Z-lim-Epox, E-lim-Epox, Z-lim-OH, E-lim-OH, Lim(OH)<sub>2</sub> e dióxido<sup>[50, 136]</sup>. O grande número de produtos detectados na epoxidação de (S) - limonene é devido à existência de duas ligações duplas entre o carbono em sua estrutura, contribuindo para a oxidação em dois diferentes pontos<sup>[50, 136]</sup> (vide Figura 84).

**Tabela 25.** Seletividade na oxidação da olefina (S)-limoneno usando os catalisadores dendríticos.

Catalisadores	Olefina	Z-lim-Epox <sup>a</sup>	E-lim-Epox <sup>a</sup>	Z-lim-OH <sup>a</sup>	E-lim-OH <sup>a</sup>	Lim-(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Dióxido <sup>a</sup>
POSS-DG2.0-W		60	30	2	3	2	3
POSS-DG1.5-W		17	22	16	26	14	5
POSS-DG1.0-W		25	18	15	15	12	15
POSS-DG0.5-W		9	11	28	32	5	15
POSS-DG2.0-Mo-I	(S)-lim	40	32	10	7	5	6
POSS-DG1.5-Mo-I		30	22	12	26	5	5
POSS-DG1.0-Mo-I		33	27	10	15	4	11
POSS-DG0.5-Mo-I		20	15	30	18	7	10
POSS-DG2.0-Mo-II		60	25	4	3	2	6
POSS-DG1.5-Mo-II		38	30	8	6	6	12
POSS-DG1.0-Mo-II		45	36	4	3	4	8
POSS-DG0.5-Mo-II		26	25	15	10	8	16

<sup>a</sup>Porcentagem (%)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

De modo geral, a olefina S-lim possui excelente conversão e seletividade para os catalisadores dendríticos que têm o complexo hexacoordenado imobilizado em sua esfera de coordenação, tais como POSS-DG2.0-Mo-II, POSS-DG1.5-Mo-II e POSS-DG1.0-Mo-II. Por outro lado, os catalisadores dendríticos à base de complexos heptacoordenados não exibem valores significativos, exceto para POSS-DG2.0-W e POSS-DG2.0-Mo-I. É bem conhecido na literatura que conversões e seletividades dependem significativamente do complexo organometálico e da natureza do substrato, e também que os complexos com grupo alilo ([Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Br(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) são mais ativos do que os de tipo [W(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e/ou [Mo(CO)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[50, 133, 136, 138]</sup>.

Como apresentado, os catalisadores de meia de geração foram menos eficazes do que os de geração completa; isto pode ser devido aos diferentes grupos terminais. Os átomos de

nitrogênio dos dendrímeros de meia geração estão dentro da molécula, o que pode ter causado a imobilização dos complexos no interior, e não na superfície do dendrímero [136]. Consequentemente, o impedimento estérico pode ser afetado a atividade dos catalisadores de meia de geração [136]. Mak e Chow demonstram uma queda súbita da atividade catalítica de um complexo de metal enterrado dentro de um dendrímero de poliéter de terceira geração [139]. Adicionalmente, a atividade catalítica obtida por Meijers usando um dendrímero amino-álcool opticamente ativo de quinta geração diminui para zero com o complexo no seu interior [140].

A Tabela 26 apresenta uma comparação entre os catalisadores deste trabalho com outros tipos de catalisadores da literatura na epoxidação de olefinas. Como pode ser visto, os catalisadores deste estudo apresentam resultados similares ou superiores aos alternativos catalisadores da literatura para epoxidação de olefinas.

**Tabela 26.** Comparação dos resultados obtidos com outros tipos de catalisadores para epoxidação de olefinas.

Catalisadores	Olefinas	Conversões	TOF <sup>a</sup>	Tempo (h)	Ref.
T <sub>8</sub> -Pr-DPA-Mo	Est/Ci8	36/59	80/129	24	[48]
MoO <sub>2</sub> @APeMWCNT	1-oct/Ci8	99/83	17,6/61,1	9/3	[137]
POSS-OIM <sub>8</sub> -PW	1-oct/Ci8	51/100	-	6/2	[141]
Silica-C1	1-oct/S-lim	2,5/100	3/474	6/0,5	[50]
POSS-SB-Mo	1-oct/Ci8	35/99	-	6/0,5	[142]
Cube-C1	1-oct/S-lim	57,4/53,7	66/14	6/8	[50]
G5-OH(Pd80)	Est	64,3	-	8	[143]
PPCC-G1	Est	38	1,09	1	[144]
POSS-ATZAc-W	Ci8/S-lim	72/76	142/154	2/2	<b>Estudo</b>
POSS-ATZAc-Mo-I	Ci8/Est	75/76	117/80	2/2	<b>Estudo</b>
POSS-ATZAc-Mo-II	1-oct/Ci8	90/89	152/166	1/4	<b>Estudo</b>
POSS-DG2.0-W	1-oct/S-lim	80/88	68/118	4/2	<b>Estudo</b>
POSS-DG2.0-Mo-I	Ci8/Est	75/80	179/185	2/2	<b>Estudo</b>
POSS-DG2.0-Mo-II	1-oct/Ci8	92/97	260/246	1/0,66	<b>Estudo</b>

<sup>a</sup>Unidades de mol (mol of M)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

### 5.3 Estudos de lixiviação dos catalisadores heterogêneos

Estudos de lixiviação dos metais tungstênio e molibdênio também foram realizados em cada catalisador heterogêneo recuperados ao final de cada ciclo de um total de cinco. Os valores da atividade catalítica dos catalisadores encontram-se na Tabela 27.

**Tabela 27.** Estudos de reciclagem realizados sobre os catalisadores heterogêneos.

<b>Catalisador</b>	<b>(S)-limoneno</b>	
POSS-ATZAc-W	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	76	86 <sup>a</sup>
2º Ciclo	74	82 <sup>b</sup>
3º Ciclo	73	82 <sup>c</sup>
4º Ciclo	74	84 <sup>d</sup>
5º Ciclo	72	87 <sup>e</sup>

<sup>a, b, c</sup> Z-lim-Epox, E-lim-Epox e dióxido; <sup>d, e</sup> Z-lim-Epox e E-lim-Epox.

<b>Catalisador</b>	<b>Cicloocteno</b>	
POSS-ATZAc-Mo-I	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	75	100 <sup>a</sup>
2º Ciclo	66	100 <sup>a</sup>
3º Ciclo	65	100 <sup>a</sup>
4º Ciclo	65	100 <sup>a</sup>
5º Ciclo	65	100 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Epoxiciclooctano.

<b>Catalisador</b>	<b>Cicloocteno</b>	
POSS-ATZAc-Mo-II	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	89	100 <sup>a</sup>
2º Ciclo	80	100 <sup>a</sup>
3º Ciclo	80	100 <sup>a</sup>
4º Ciclo	79	100 <sup>a</sup>
5º Ciclo	79	100 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Epoxiciclooctano.

<b>Catalisador</b>	<b>(S)-limoneno</b>	
POSS-DG2.0-W	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	88	93 <sup>a</sup>
2º Ciclo	83	90 <sup>b</sup>
3º Ciclo	82	90 <sup>c</sup>
4º Ciclo	82	92 <sup>d</sup>
5º Ciclo	83	92 <sup>e</sup>

<sup>a, b, c</sup> Z-lim-Epox, E-lim-Epox e dióxido; <sup>d, e</sup> Z-lim-Epox e E-lim-Epox.

<b>Catalisador</b>	<b>Estireno</b>	
POSS-DG2.0-Mo-I	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	80	100 <sup>a</sup>
2º Ciclo	73	100 <sup>a</sup>
3º Ciclo	74	100 <sup>a</sup>
4º Ciclo	73	100 <sup>a</sup>
5º Ciclo	73	99 <sup>[46, 143]a</sup>

<sup>a</sup> Epóxido de estireno.

<b>Catalisador</b>	<b>Cicloocteno</b>	
POSS-DG2.0-Mo-II	Conversões (%)	Seletividade para epóxido
1º Ciclo	97	100 <sup>a</sup>
2º Ciclo	88	100 <sup>a</sup>
3º Ciclo	88	100 <sup>a</sup>
4º Ciclo	87	100 <sup>a</sup>
5º Ciclo	88	100 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Epoxiciclooctano.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser visto na Tabela 27, houve uma redução da atividade catalítica do primeiro para o segundo ciclo para os seis catalisadores, no entanto, os demais ciclos permaneceram constantes.

A análise ICP-MS foi utilizada para determinar a percentagem de tungstênio lixiviado dentro da mistura líquida durante as reações. A quantidade de W depois de cinco ciclos de reação foi de 97% do valor de inicial para o catalisador POSS-ATZAc-W e 98% para o POSS-DG2.0-W. Todavia, o teor de Mo após 5 ciclos foi de 98,3% para o POSS-ATZAc-Mo-I; 97,9% para o POSS-ATZAc-Mo-II, 96% para o POSS-DG2.0-Mo-I e 99% para o catalisador POSS-DG2.0-Mo-II. A lixiviação de alguns complexos fracamente ligados no catalisador inicial pode justificar a baixa perda inicial da atividade catalítica.

A análise do teor de metal sobre os catalisadores POSS-ATZAc-W, POSS-ATZAc-Mo-I, POSS-ATZAc-Mo-II, POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II foram 17,39; 7,35; 12,87; 11,77; 5,61 e 10,74% respectivamente, após os cinco ciclos.



## 6. CONCLUSÕES

Os complexos organometálicos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  foram imobilizados sobre dois novos materiais modificados a base de oligômeros poliédricos de silsesquioxano e uma série de catalisadores heterogêneos foram obtidos e empregados como eficientes catalisadores para epoxidação de olefinas usando TBHP como oxidante.

Os resultados das técnicas de caracterização permitiram comprovar que as sínteses dos suportes, complexos organometálicos, catalisadores heterogêneos e homogêneos foram bem sucedidas.

Na imobilização dos complexos sobre os materiais precursores não foi observado qualquer traço de acetonitrila, comprovando sua substituição pelos ligantes da superfície dos suportes.

Os estudos de imobilização dos complexos  $[W(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$ ,  $[Mo(CO)_3Br_2(NCCH_3)_2]$  e  $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Br(CO)_2(NCCH_3)_2]$  permitiu otimizar as sínteses dos catalisadores, concluindo que a imobilização dos complexos são dependentes do tempo, concentração e temperatura.

De modo geral, os modelos pseudo-segunda ordem e Langmuir foram os mais adequados para descrever os dados experimentais para a maioria dos materiais.

A velocidade máxima de conversão das olefinas foi alcançada em um curto período de tempo, tanto para catalisadores heterogêneos quanto homogêneos.

Os catalisadores POSS-ATZAc-W e POSS-ATZAc-Mo-II apresentaram conversões similares a suas respectivas espécies homogêneas. Por outro lado, a seletividade para epóxido dos catalisadores heterogêneos foram superiores as dos homogêneos. Em suma, apresentando as vantagens de ambos tipos de catalisadores. Em contrapartida, POSS-ATZAc-Mo-I não apresentou atividade catalítica para a maioria dos substratos.

Os catalisadores a base de dendrímeros mostraram excelentes conversões e seletividades, com especial atenção ao POSS-DG2.0-Mo-II na conversão das olefinas 1-octeno, cicloocteno, (S)-limoneno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno, usando terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante.

Os catalisadores dendríticos de gerações anteriores não exibem conversões, TOF e seletividade maior do que os seus respectivos catalisadores da última geração (POSS-DG2.0-W, POSS-DG2.0-Mo-I e POSS-DG2.0-Mo-II).

Os catalisadores com o grupo alil foram mais eficazes na epoxidação de olefinas.

Os catalisadores mostraram uma seletividade para epóxido de 100% para cicloocteno, cis-3-hexen-1-ol, trans-3-hexen-1-ol e estireno.

Os estudos de lixiviação foram realizados nos catalisadores heterogêneos mostram que as conversões a partir do segundo ciclo permanecem constante.

Os catalisadores apresentaram baixa lixiviação, mesmo após cinco ciclos.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### *Participações em congressos:*

1. **Vieira, E.G.;** Dias Filho, N. L. Synthesis and characterization of a novel catalyst based on dendrimer of core-POSS and its applications in epoxidation of olefins. In: 7th International conference on Advanced Nanomaterials, 2016, Aveiro/Portugal. ANM2016, 2016.

2. **Vieira, E.G.;** Dias Filho, N. L. Immobilization of the organometallic complex  $[W(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2Br(NCME)_2]$  in a hybrid silsesquioxane for application in catalytic epoxidation of olefins. In: Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, Sitges/Espanha. HYMA-2015.

3. **Vieira, E.G.;** Soares, I.V.; Garcia, E.F.; Dias Filho, N.L. Synthesis and characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane for application in catalysis. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, 2014, João Pessoa/PB. XIII Encontro SBPMat-2014, 2014. p. 42.

### *Artigos publicados:*

1. **E.G. Vieira,** R.O. Silva, A.G. Dal-Bó, T.E.A. Frizon, N.L. Dias filho, Syntheses and catalytic activities of new metallodendritic catalysts, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 9403-9414.

### *Artigos aceitos para publicação:*

1. **E.G. Vieira,** R.O. Silva, E.F. Junior, N.L. Dias Filho, Synthesis, characterization and catalytic application of a new organometallic oligomer based on POSS, *Appleid Organometallic Chemistry*.

### *Artigos em revisão:*

1. **E.G. Vieira,** N.L. Dias Filho, Synthesis and characterization of a new dendritic catalyst of tungsten for epoxidation of olefins, *Materials Chemistry and Physics*.

2. **E.G. Vieira,** N.L. Dias Filho, Immobilization of molybdenum(II) complexes on a new modified-POSS and its applications in catalytic epoxidation of olefins, *Journal of Organometallic Chemistry*.

**REFERÊNCIAS**

- [1] A.C. Gomes, S.M. Bruno, S. Gago, R.P. Lopes, D.A. Machado, A.P. Carminatti, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, Epoxidation of cyclooctene using soluble or MCM-41-supported molybdenum tetracarbonyl–pyridylimine complexes as catalyst precursors, *Journal of Organometallic Chemistry* 696 (2011) 3543-3550.
- [2] H. Ding, G. Wang, M. Yang, Y. Luan, Y. Wang, X. Yao, Novel sea urchin-like polyaniline microspheres-supported molybdenum catalyst: Preparation, characteristic and functionality, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 25-31.
- [3] J.M. Bregeault, Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies, *Dalton Transactions* (2003) 3289-3302.
- [4] Z. Wang, K. Ding, Y. Uozumi, An overview of heterogeneous asymmetric catalysis, *handbook of asymmetric heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2008, pp. 1-24.
- [5] K. Srinivasan, J.C. Manayil, C.A. Antonyraj, Chapter 11 - Heterogeneous catalysis for perfumery chemicals A2 - Joshi, Sunil S, in: V.V. Ranade (Ed.) *Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 463-508.
- [6] H. Veisi, N.H. Nasrabadi, P. Mohammadi, Biosynthesis of palladium nanoparticles as a heterogeneous and reusable nanocatalyst for reduction of nitroarenes and Suzuki coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry* 30 (2016) 890-896.
- [7] S. Rayati, Z. Sheybanifard, M.M. Amini, A. Aliakbari, Manganese porphines-NH<sub>2</sub>@SBA-15 as heterogeneous catalytic systems with homogeneous behavior: Effect of length of linker in immobilized manganese porphine catalysts in oxidation of olefins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 423 (2016) 105-113.
- [8] M. Zare, Z. Moradi-Shoeili, F. Ashouri, M. Bagherzadeh, Heterogeneous SBA-15-supported Oxoperoxomolybdenum(VI) complex for enhanced olefin epoxidation, *Catalysis Communications* 88 (2017) 9-12.

- [9] I. Tyablikov, B. Romanovsky, A heterogeneous organocatalyst for olefin epoxidation, *Catalysis Today* 278 (2016) 40-44.
- [10] M. Mirzaee, B. Bahramian, J. Gholizadeh, A. Feizi, R. Gholami, Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nanoparticles for the catalytic epoxidation of alkenes, *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 160-168.
- [11] M. Diaz-Couce, J. Marreiros, M.J. Ferreira, P.D. Vaz, C.D. Nunes, M.J. Calhorda, New heterogeneous catalysts with Mo(II) intercalated in layered double hydroxides, *Inorganica Chimica Acta* 455 (2017) 483-488.
- [12] Z. Dai, Q. Sun, X. Liu, C. Bian, Q. Wu, S. Pan, L. Wang, X. Meng, F. Deng, F.-S. Xiao, Metalated porous porphyrin polymers as efficient heterogeneous catalysts for cycloaddition of epoxides with CO<sub>2</sub> under ambient conditions, *Journal of Catalysis* 338 (2016) 202-209.
- [13] N. Zohreh, S.H. Hosseini, A. Pourjavadi, R. Soleyman, C. Bennett, Immobilized tungstate on magnetic poly(2-ammonium ethyl acrylamide): A high loaded heterogeneous catalyst for selective oxidation of sulfides using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 44 (2016) 73-81.
- [14] E.A. Quadrelli, J.M. Basset, On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 707-728.
- [15] Z. Li, S. Wu, H. Ding, D. Zheng, J. Hu, X. Wang, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, Immobilized Cu(II) and Co(II) salen complexes on graphene oxide and their catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene, *New Journal of Chemistry* 37 (2013) 1561-1568.
- [16] J.E. Bäckvall, *Modern oxidation methods*, John Wiley & Sons 2011.
- [17] A.H. Haines, 1 - Introduction, *Methods for oxidation of organic compounds*, Academic Press 1988, pp. 1-3.
- [18] Q.H. Xia, H.Q. Ge, C.P. Ye, Z.M. Liu, K.X. Su, Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation, *Chemical Reviews* 105 (2005) 1603-1662.

- [19] L. Barrio, J.M. Campos-Martín, M.P. de Frutos, J.L.G. Fierro, Alkene epoxidation with ethylbenzene hydroperoxides using molybdenum heterogeneous catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 8016-8024.
- [20] S.M. Islam, A.S. Roy, P. Mondal, M. Mubarak, S. Mondal, D. Hossain, S. Banerjee, S.C. Santra, Synthesis, catalytic oxidation and antimicrobial activity of copper(II) Schiff base complex, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 336 (2011) 106-114.
- [21] P.D. Lickiss, F. Rataboul, Chapter 1 - Fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS): From synthesis to application, in: F.H. Anthony, J.F. Mark (Eds.) *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press 2008, pp. 1-116.
- [22] Q.L. Zhao, J. Zhou, L.S. Zhang, Y.P. Huang, Z.S. Liu, Coatings of molecularly imprinted polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane for open tubular capillary electrochromatography, *Talanta* 152 (2016) 277-282.
- [23] S.M. Sabet, H. Mahfuz, A.C. Terentis, J. Hashemi, B. Boesl, A facile approach to the synthesis of multi-walled carbon nanotube-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanohybrids, *Materials Letters* 168 (2016) 9-12.
- [24] G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 11 (2001) 123-154.
- [25] J.J. Chruściel, E. Leśniak, Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates, *Progress in Polymer Science* 41 (2015) 67-121.
- [26] A. Provas, M. Luft, J.C. Mu, A.H. White, J.G. Matison, B.W. Skelton, Silsesquioxanes: Part I: A key intermediate in the building of molecular composite materials I, *Journal of Organometallic Chemistry* 565 (1998) 159-164.
- [27] S. Liu, K. You, J. Jian, F. Zhao, W. Zhong, D. Yin, P. Liu, Q. Ai, H.a. Luo, Mesoporous silica gel as an effective and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime by vapor phase oxidation of cyclohexylamine with air, *Journal of Catalysis* 338 (2016) 239-249.

- [28] J.M. Choi, D. Jeong, E. Cho, B.H. Jun, S. Park, J.H. Yu, M.N. Tahir, S. Jung, Chemically functionalized silica gel with alkynyl terminated monolayers as an efficient new material for removal of mercury ions from water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 35 (2016) 376-382.
- [29] L.C. Ropartz, R.E. Morris, D.F. Foster, D.J. Cole-Hamilton, Phosphine-containing carbosilane dendrimers based on polyhedral silsesquioxane cores as ligands for hydroformylation reaction of oct-1-ene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183 (2002) 99-105.
- [30] Y.J. Pu, H. Yuan, M. Yang, B. He, Z.W. Gu, Synthesis of peptide dendrimers with polyhedral oligomeric silsesquioxane cores via click chemistry, *Chinese Chemical Letters* 24 (2013) 917-920.
- [31] M. Selin, L. Peltonen, J. Hirvonen, L.M. Bimbo, Dendrimers and their supramolecular nanostructures for biomedical applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 34 (2016) 10-20.
- [32] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules, *Polym J* 17 (1985) 117-132.
- [33] A.D. Meltzer, D.A. Tirrell, A.A. Jones, P.T. Inglefield, D.M. Hedstrand, D.A. Tomalia, Chain dynamics in poly(amidoamine) dendrimers: a study of carbon-13 NMR relaxation parameters, *Macromolecules* 25 (1992) 4541-4548.
- [34] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers, *Macromolecules* 19 (1986) 2466-2468.
- [35] D. Astruc, F. Chardac, Dendritic catalysts and dendrimers in catalysis, *Chemical Reviews* 101 (2001) 2991-3024.
- [36] R.S. Bagul, N. Jayaraman, Multivalent dendritic catalysts in organometallic catalysis, *Inorganica Chimica Acta* 409, Part A 409 (2014) 34-52.

- [37] E.G. Vieira, I.V. Soares, N.C. da Silva, S.D. Perujo, D.R. do Carmo, N.L. Dias Filho, Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis, *New Journal of Chemistry* 37 (2013) 1933-1943.
- [38] E.G. Vieira, I.V. Soares, N.L. Dias Filho, N.C. da Silva, E.F. Garcia, A.C. Bastos, S.D. Perujo, T.T. Ferreira, A.H. Rosa, L.F. Fraceto, Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 391 (2013) 116-124.
- [39] N.L. Dias Filho, Y. Gushikem, D.W. Franco, M.S. Schultz, L.C.G. Vasconcellos, Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141 (1998) 181-187.
- [40] N.L. Dias Filho, L. Caetano, D.R. Carmo, A.H. Rosa, Preparation of a silica gel modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006) 473-481.
- [41] B. Marciniak, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Kubicki, New, effective method of synthesis and structural characterization of octakis(3-chloropropyl)octasilsesquioxane, *Organometallics* 27 (2008) 793-794.
- [42] T. Kakuta, K. Tanaka, Y. Chujo, Synthesis of emissive water-soluble network polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and their application as optical sensors for discriminating the particle size, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 12539-12545.
- [43] K. Naka, M. Fujita, K. Tanaka, Y. Chujo, Water-soluble anionic POSS-core dendrimer: Synthesis and copper(II) complexes in aqueous solution, *Langmuir* 23 (2007) 9057-9063.
- [44] F. J. Feher, K. D. Wyndham, Amine and ester-substituted silsesquioxanes: synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers, *Chemical Communications* (1998) 323-324.
- [45] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen, Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ( $R_8Si_8O_{12}$ ), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1999) 1491-1498.



- [46] P.K. Baker, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, A.J. Lavery, K.M.A. Malik, D.J. Muldoon, A. Shawcross, Seven-co-ordinate dibromo complexes of molybdenum(II) and tungsten(II) derived from  $[\text{MBr}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ . Crystal structures of the isostructural complexes  $[\text{WX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})(\text{SBPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (X = Br or I), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1994) 3493-3498.
- [47] J. Gimenez, C.D. Nunes, P.D. Vaz, A.A. Valente, P. Ferreira, M.J. Calhorda, Hepta-coordinate halocarbonyl molybdenum(II) and tungsten(II) complexes as heterogeneous polymerization catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 90-98.
- [48] N.L. Dias Filho, F.C.M. Portugal, J.M.F. Nogueira, P. Brandão, V. Félix, P.D. Vaz, C.D. Nunes, L.F. Veiros, M.J.V.d. Brito, M.J. Calhorda, An oligosilsesquioxane cage functionalized with molybdenum(II) organometallic fragments, *Organometallics* 31 (2012) 4495-4503.
- [49] M.S. Saraiva, N.L. Dias Filho, C.D. Nunes, P.D. Vaz, T.G. Nunes, M. José Calhorda, Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalysts precursors, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 670-677.
- [50] M. Vasconcellos Dias, M.S. Saraiva, P. Ferreira, M.J. Calhorda, Catalytic activity of molybdenum(II) complexes in homogeneous and heterogeneous conditions, *Organometallics* 34 (2015) 1465-1478.
- [51] W.A. Herrmann, H. Karsch, *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry, Volume 3, 1996: Volume 3: Phosphorus, arsenic, antimony and bismuth*, Georg Thieme Verlag 2014.
- [52] C. Hartmann-Thompson, *Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, Springer Science & Business Media 2011.
- [53] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press 2013.
- [54] J.D. Wright, N.A. Sommerdijk, *Sol-gel materials: chemistry and applications*, CRC press 2000.

- [55] L.O. Alves, Síntese de oligossilsesquioxanos e sua incorporação em resina epoxídica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- [56] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Progress in Polymer Science* 32 (2007) 352-418.
- [57] G.P. Pires, Implicações da utilização de organoalcóxissilanos sobre a síntese de sílicas híbridas pelo processo sol-gel dopadas com antocianinas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010, pp. 156.
- [58] M.Z. Asuncion, Novel syntheses, functionalization, and applications of octa-, deca-, and dodecassilsesquioxanes, The University of Michigan, 2009.
- [59] C. Yuan, C. Hu, Synthesis and characterization of cage-like octa (-chloropropyl) silsesquioxane, *Chemical Journal on Internet* 2 (2000) 20-26.
- [60] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Ltc 2007.
- [61] N.L.C. Allinger, M.P. Jongh, D.C. De Johnson, C.R. Lebel, N.A. Stevens, Química orgânica, Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- [62] D.R. do Carmo, L.L. Paim, N.L. Dias Filho, N.R. Stradiotto, Preparation, characterization and application of a nanostructured composite: Octakis(cyanopropyldimethylsiloxy)octassilsesquioxane, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3683-3689.
- [63] A. Barth, The infrared absorption of amino acid side chains, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 74 (2000) 141-173.
- [64] B. Zhang, D. Zhou, X. Lv, Y. Xu, Y. Cui, Synthesis of polyaspartic acid/3-amino-1H-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate graft copolymer and evaluation of its corrosion inhibition and scale inhibition performance, *Desalination* 327 (2013) 32-38.
- [65] P. Yin, Y. Tian, Z. Wang, R. Qu, X. Liu, Q. Xu, Q. Tang, Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 168-175.

- [66] C. Airoidi, R.F.d. Farias, O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, *Química Nova* 23 (2000) 496-503.
- [67] A.G.S. Prado, E.A. Faria, P.M. Padilha, Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Química Nova* 28 (2005) 544-547.
- [68] Q. Hatakeyamat, *Thermalanalysis fundamentalsandapplicationstopolymerscience*, 2nded. Chichester: JohnWiley&Sons, 1999.
- [69] Z. Zhang, G. Liang, T. Lu, Synthesis and characterization of cage octa (aminopropylsilsesquioxane), *Journal of applied polymer science* 103 (2007) 2608-2614.
- [70] M. Bárcena Soto, F. Scholz, Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry: Part II: Application of a thermistor electrode for in situ calorimetric studies of the electrochemistry of solid metal hexacyanoferrates, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 528 (2002) 27-32.
- [71] B.D. Mather, K. Viswanathan, K.M. Miller, T.E. Long, Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies, *Progress in Polymer Science* 31 (2006) 487-531.
- [72] J. Escalante, M. Carrillo-Morales, I. Linzaga, Michael additions of amines to methyl acrylates promoted by microwave irradiation, *Molecules* 13 (2008) 340-347.
- [73] J.F. Petersen, C.G. Tortzen, M. Pittelkow, J.B. Christensen, Synthesis and properties of chiral internally branched PAMAM-dendrimers, *Tetrahedron* 71 (2015) 1109-1116.
- [74] C.R. Lopes, C.D.R.M. D'Oca, R.d.C. Duarte, M.H.S. Kurz, E.G. Primel, R.M. Clementin, J.A.M. Villarreyes, M.G.M. D'Oca, Síntese de novas amidas graxas a partir da aminólise de ésteres metílicos, *Química Nova* 33 (2010) 1335-1341.
- [75] A.C. Satterthwait, W.P. Jencks, Mechanism of the aminolysis of acetate esters, *Journal of the American Chemical Society* 96 (1974) 7018-7031.
- [76] J. Burnett, A.S.H. King, L.J. Twyman, Probing the onset of dense shell packing by measuring the aminolysis rates for a series amine terminated dendrimers, *Reactive and Functional Polymers* 66 (2006) 187-194.

- [77] J.L. Burnett, A.S.H. King, I.K. Martin, L.J. Twyman, The effect of size on the rate of an aminolysis reaction using a series of amine terminated PAMAM dendrimers, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 2431-2433.
- [78] M. Gravel, C. Zhang, M. Dinderman, R. Laine, Octa (3-chloroammoniumpropyl) octasilsesquioxane, *Applied organometallic chemistry* 13 (1999) 329-336.
- [79] D.R. do Carmo, L.L. Paim, G. Metzker, N.L. Dias Filho, N.R. Stradiotto, A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane with azide ligands: Preparation, characterization and a voltammetric application, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1263-1270.
- [80] Y. Kaneko, M. Shoiriki, T. Mizumo, Preparation of cage-like octa(3-aminopropyl)silsesquioxane trifluoromethanesulfonate in higher yield with a shorter reaction time, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 14475-14478.
- [81] W.J. Wang, X. Hai, Q.X. Mao, M.L. Chen, J.H. Wang, Polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized carbon dots for cell imaging, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015) 16609-16616.
- [82] L. Zhang, H. Jiang, J. Yao, Y. Wang, C. Fang, P. Yang, H. Lu, Highly specific enrichment of N-linked glycopeptides based on hydrazide functionalized soluble nanopolymers, *Chemical Communications* 50 (2014) 1027-1029.
- [83] R. Zhu, W. Jiang, Y. Pu, K. Luo, Y. Wu, B. He, Z. Gu, Functionalization of magnetic nanoparticles with peptide dendrimers, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 5464-5474.
- [84] E. Froehlich, J.S. Mandeville, C.J. Jennings, R. Sedaghat-Herati, H.A. Tajmir-Riahi, Dendrimers bind human serum albumin, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 6986-6993.
- [85] R. Beauchemin, C.N. N'Soukpoé-Kossi, T.J. Thomas, T. Thomas, R. Carpentier, H.A. Tajmir-Riahi, Polyamine analogues bind human serum albumin, *Biomacromolecules* 8 (2007) 3177-3183.
- [86] O. Louie, A. Massoudi, H. Vahedi, H. Asadi, S. Sajjadifar, The modification of poly amidoamine (PAMAM-G0.5) by Cytosine, *Engineering* 4 (2013) 103-105.

- [87] T.L. Kaneshiro, X. Wang, Z.-R. Lu, Synthesis, characterization, and gene delivery of poly-L-lysine octa(3-aminopropyl)silsesquioxane dendrimers: Nanoglobular drug carriers with precisely defined molecular architectures, *Molecular Pharmaceutics* 4 (2007) 759-768.
- [88] M. Janeta, L. John, J. Ejfler, S. Szafert, High-yield synthesis of amido-functionalized polyoctahedral oligomeric silsesquioxanes by using acyl chlorides, *Chemistry—A European Journal* 20 (2014) 15966-15974.
- [89] P. Gautam, A.K. Gupta, A. Sharma, T. Gautam, Synthesis and analytical characterization of ester and amine terminated PAMAM dendrimers, *Global Journal of Medical Research* 13 (2013) 6-15.
- [90] M. Janeta, L. John, J. Ejfler, S. Szafert, Novel organic-inorganic hybrids based on T8 and T10 silsesquioxanes: synthesis, cage-rearrangement and properties, *RSC Advances* 5 (2015) 72340-72351.
- [91] X. Xu, H. Yuan, J. Chang, B. He, Z. Gu, Cooperative hierarchical self-assembly of peptide dendrimers and linear polypeptides into nanoarchitectures mimicking viral capsids, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012) 3130-3133.
- [92] J. Peterson, Synthesis, structural characterization and modification of PAMAM dendrimers, Tallinn Technical University Press 2002.
- [93] A.E. Beezer, A.S.H. King, I.K. Martin, J.C. Mitchel, L.J. Twyman, C.F. Wain, Dendrimers as potential drug carriers; encapsulation of acidic hydrophobes within water soluble PAMAM derivatives, *Tetrahedron* 59 (2003) 3873-3880.
- [94] M. Oleksy, K. Szwarc-Rzepka, M. Heneczkowski, R. Oliwa, T. Jesionowski, Epoxy resin composite based on functional hybrid fillers, *Materials* 7 (2014) 6064-6091.
- [95] R. Shukla, T.P. Thomas, J. Peters, A. Kotlyar, A. Myc, J.J.R. Baker, Tumor angiogenic vasculature targeting with PAMAM dendrimer-RGD conjugates, *Chemical Communications* (2005) 5739-5741.
- [96] A. Mazumder, J. Davis, V. Rangari, M. Curry, Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated zero-valent Ni nanoparticles as antimicrobial agents, *ISRN Nanomaterials* 2013 (2013) 1-9.

- [97] Y. Niu, R. Qu, H. Chen, L. Mu, X. Liu, T. Wang, Y. Zhang, C. Sun, Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014) 267-278.
- [98] P. K. Baker, Seven-coordinate halocarbonyl complexes of the type  $[\text{MXY}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{halide, pseudo halide}$ ) as highly versatile starting materials, *Chemical Society Reviews* 27 (1998) 125-132.
- [99] J. Perez, D. Morales, S. Nieto, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, New  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2\text{L}_3]^+$  complexes with monodentate or tridentate nitrogen-donor ligands, *Dalton Transactions* (2005) 884-888.
- [100] P.K. Baker, The organometallic chemistry of halocarbonyl complexes of molybdenum (II) and tungsten (II), *Advances in organometallic chemistry* 40 (1996) 46-116.
- [101] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature* 402 (1999) 867-871.
- [102] J. Becica, A.B. Jackson, B.M. Koronkiewicz, N.A. Piro, W.S. Kassel, N.M. West, Synthesis and reactivity of oxygen ligated molybdenum(II) carbonyl complexes, *Polyhedron* 84 (2014) 51-58.
- [103] P.K. Baker, S.G. Fraser, E.M. Keys, The synthesis and spectral properties of some highly reactive new seven-coordinate molybdenum(II) and tungsten(II) bisacetonitrile dihalogenotricarbonyl complexes, *Journal of Organometallic Chemistry* 309 (1986) 319-321.
- [104] S. Bao, K. Li, P. Ning, J. Peng, X. Jin, L. Tang, Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalised silica-coated magnetic nano-adsorbents: Behaviours and mechanisms, *Applied Surface Science* 393 (2017) 457-466.
- [105] Y.T. Zhou, H.L. Nie, C. Branford-White, Z.Y. He, L.M. Zhu, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with  $\alpha$ -ketoglutaric acid, *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2009) 29-37.
- [106] P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty, Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated

ground water by  $\text{Fe}^{3+}$  impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 695-702.

[107] N.D. Tumin, A.L. Chuah, Z. Zawani, S.A. Rashid, Adsorption of copper from aqueous solution by *Elais Guineensis* kernel activated carbon, *Journal of Engineering Science and Technology* 3 (2008) 180-189.

[108] R. Qu, C. Sun, F. Ma, Z. Cui, Y. Zhang, X. Sun, C. Ji, C. Wang, P. Yin, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers, *Fuel* 92 (2012) 204-210.

[109] T.H. Pham, B.K. Lee, J. Kim, Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols, *Process Safety and Environmental Protection* 104 (2016) 314-322.

[110] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172-184.

[111] U. Guyo, J. Mhonyera, M. Moyo, Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover – A comparative study, *Process Safety and Environmental Protection* 93 (2015) 192-200.

[112] H. Sepehrian, J. Fasihi, M. Khayatzadeh Mahani, Adsorption behavior studies of picric acid on mesoporous MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6772-6775.

[113] Y. Gushikem, J. Moreira, Adsorption of  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{and Cd}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ) and  $\text{FeCl}_3$  by modified silica surface with imidazolylpropyl group, *Journal of Colloid and Interface Science* 107 (1985) 70-74.

[114] S. Rengaraj, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan, Adsorption kinetics of o-cresol on activated carbon from palm seed coat, *Indian journal of chemical technology* 7 (2000) 127-131.

- [115] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210-223.
- [116] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3475-3483.
- [117] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1720-1726.
- [118] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, M. Martín-Lara, G. Tenorio, Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26 (2009) 265-273.
- [119] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34 (2000) 735-742.
- [120] A. Günay, E. Arslankaya, İ. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 362-371.
- [121] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 194-203.
- [122] T. Pirom, N. Sunsandee, T. Wongsawa, P. Ramakul, U. Pancharoen, K. Nootong, The effect of temperature on mass transfer and thermodynamic parameters in the removal of amoxicillin via hollow fiber supported liquid membrane, *Chemical Engineering Journal* 265 (2015) 75-83.
- [123] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 681-689.



- [124] R. Farouq, N. Yousef, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of Copper (II) ions on natural biosorbent, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 6 (2015) 319-324.
- [125] M. Mori, R.J. Cassella, Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio, *Química Nova* 32 (2009) 2039-2045.
- [126] R. Ahmad, R. Kumar, Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1628-1633.
- [127] A.Z. Aroguz, Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.), *Journal of Hazardous Materials* 135 (2006) 100-105.
- [128] D. Ozdes, C. Duran, H.B. Senturk, Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 3082-3090.
- [129] L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, Removal of Ag<sup>+</sup> from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag<sup>+</sup>, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011) 193-201.
- [130] M.R. Gandhi, S. Meenakshi, Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies, *Journal of Hazardous Materials* 203-204 (2012) 29-37.
- [131] G. Barrado, D. Miguel, V. Riera, S. García-Granda,  $\eta^3$ -Allyl molybdenum dithiophosphate and dithiophosphinate complexes with uni- and bidentate nitrogen donor ligands. X-ray structure of  $[\text{Mo}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CO})_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2(\mu\text{-NH}_2\text{NH}_2)]$ , *Journal of Organometallic Chemistry* 489 (1995) 129-135.
- [132] B. Liu, H.J. Feng, Z.-H. Zhang, L. Xu, H. Jiao, A new 3D Cd-triazolate framework obtained from in situ decarboxylation of 5-amino-3-carboxyl-1,2,4-triazole, *Journal of Molecular Structure* 1098 (2015) 240-245.

- [133] C.D. Nunes, M. Pillinger, A.A. Valente, J. Rocha, A.D. Lopes, I.S. Gonçalves, Dioxomolybdenum (VI)-Modified Mesoporous MCM-41 and MCM-48 materials for the catalytic epoxidation of olefins, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2003 (2003) 3870-3877.
- [134] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes, *Chemical Reviews* 110 (2010) 2081-2173.
- [135] M.C.D. Mattos, L. Marzorati, Michael addition. Mechanistic aspects, *Química Nova* 22 (1999) 710-714.
- [136] E.G. Vieira, R.O. Silva, A.G. Dal-Bó, T.E.A. Frizon, N.L. Dias Filho, Syntheses and catalytic activities of new metallodendritic catalysts, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 9403-9414.
- [137] F. Esnaashari, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, A.R. Khosropour, M. Zakeri, Multi-wall carbon nanotubes supported molybdenyl acetylacetonate: Efficient and highly reusable catalysts for epoxidation of alkenes with tert-butyl hydroperoxide, *Materials Chemistry and Physics* 137 (2012) 69-75.
- [138] F.P. da Silva, R.V. Gonçalves, L.M. Rossi, Magnetically recoverable copper oxide catalysts for aerobic allylic oxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426 (2017) 534-541.
- [139] C.C. Mak, H.-F. Chow, Dendritic catalysts: Reactivity and mechanism of the dendritic Bis(oxazoline)metal complex catalyzed Diels-Alder reaction, *Macromolecules* 30 (1997) 1228-1230.
- [140] M. Sandershovens, J. Jansen, J. Vekemans, E. Meijer, Dendrimers as chiral catalysts-a critical note, *Abstracts of papers of the american chemical society, amer chemical soc po box 57136, Washington, DC 20037-0136, 1995, pp. 180-PMSE.*
- [141] J. Zhao, Y. Leng, P. Jiang, J. Wang, C. Zhang, POSS-derived mesoporous ionic copolymer-polyoxometalate catalysts with a surfactant function for epoxidation reactions, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 1022-1028.

- [142] Y. Leng, J. Liu, C. Zhang, P. Jiang, A polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-bridged oxo-molybdenum Schiff base complex with enhanced heterogeneous catalytic activity in epoxidation, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 997-1004.
- [143] J.H. Noh, R. Patala, R. Meijboom, Catalytic evaluation of dendrimer and reverse microemulsion template Pd and Pt nanoparticles for the selective oxidation of styrene using TBHP, *Applied Catalysis A: General* 514 (2016) 253-266.
- [144] M. Peng, Y. Chen, R. Tan, W. Zheng, D. Yin, A highly efficient and recyclable catalyst-dendrimer supported chiral salen Mn(III) complexes for asymmetric epoxidation, *RSC Advances* 3 (2013) 20684-20692.

## APÊNDICE

### A. Caracterizações dos catalisadores homogêneos ATZAc-W, ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-II

#### A.1 Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio

O percentual de nitrogênio e teor de metal dos catalisadores homogêneos ATZAc-W, ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-II estão demonstrado na Tabela 28.

**Tabela 28.** Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores organometálico ATZAc-W, ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-II.

<b>Análise de nitrogênio / Teor de metal</b>		
<b>ATZAc-W</b>	<b>N (%)</b>	<b>W (%)</b>
Teórico	10,04	33,07
Experimental	9,96	32,95
<b>ATZAc-Mo-I</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	12,00	20,54
Experimental	11,96	20,46
<b>ATZAc-Mo-II</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	14,00	23,98
Experimental	13,96	23,92

Fonte: Elaborado pelo autor

As porcentagens de nitrogênio para os três tipos de catalisadores homogêneos indicam que cada complexo organometálico esta ligado a uma molécula do ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico.

## ***A.2 Espectroscopia na região do infravermelho***

As análises de FTIR dos catalisadores homogêneos ATZAc-W, ATZAc-Mo-I e ATZAc-Mo-II apresentam as bandas C≡O em 2092, 2015 e 1943  $\text{cm}^{-1}$  para o catalisador ATZAc-W; 2024, 1911 e 1835  $\text{cm}^{-1}$  para o ATZAc-Mo-I e em 1943 e 1850  $\text{cm}^{-1}$  para o ATZAc-Mo-II confirmam a imobilização dos complexos ao ligante ATZAc [37, 48, 50, 60]. Nos mesmos espectros, não foram observadas as bandas C≡N oriundas das moléculas de acetonitrila [60], o que comprova sua substituição pelos nitrogênios do ligante. As bandas C=O e N-H aparecem devido a coordenação com o ligante 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico.

## ***B. Caracterizações dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores***

### ***B.1 Análise de nitrogênio e teor de tungstênio e molibdênio***

O percentual de nitrogênio e teor de metal dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores POSS-DG1.5-W, POSS-DG1.0-W, POSS-DG0.5-W, POSS-DG1.5-Mo-I, POSS-DG1.0-Mo-I, POSS-DG0.5-Mo-I, POSS-DG1.5-Mo-II, POSS-DG1.0-Mo-II e POSS-DG0.5-Mo-II estão listados na Tabela 29.

**Tabela 29.** Análise de nitrogênio e teor do metal dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores.

<b>Análise de nitrogênio / Teor de metal</b>		
<b>POSS-DG1.5-W</b>	<b>N (%)</b>	<b>W (%)</b>
Teórico	8,31	8,18
Experimental	8,26	8,09
<b>POSS-DG1.0-W</b>	<b>N (%)</b>	<b>W (%)</b>
Teórico	12,68	16,65
Experimental	12,60	16,57
<b>POSS-DG0.5-W</b>	<b>N (%)</b>	<b>W (%)</b>
Teórico	3,60	11,81
Experimental	3,55	11,66
<b>POSS-DG1.5-Mo-I</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	9,12	3,12
Experimental	9,08	3,10
<b>POSS-DG1.0-Mo-I</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	15,03	7,73
Experimental	14,97	7,69
<b>POSS-DG0.5-Mo-I</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	4,31	3,70
Experimental	4,25	3,63
<b>POSS-DG1.5-Mo-II</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	8,31	5,70
Experimental	8,27	5,63
<b>POSS-DG1.0-Mo-II</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	13,79	11,81
Experimental	13,72	11,77
<b>POSS-DG0.5-Mo-II</b>	<b>N (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
Teórico	3,64	9,36
Experimental	3,57	9,29

Fonte: Elaborado pelo autor

### ***B.2 Espectroscopia na região do infravermelho dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores***

Os espectros de FTIR dos catalisadores dendríticos de gerações anteriores exibem as bandas C=O em 2000, 1965 e 1853  $\text{cm}^{-1}$  para o catalisador POSS-DG0.5-W; 1994, 1949 e 1877  $\text{cm}^{-1}$  para o POSS-DG1.0-W e em 1978, 1911 e 1862  $\text{cm}^{-1}$  para o POSS-DG1.5-W confirmando a imobilização dos complexos ao suportes dendríticos <sup>[50, 60]</sup>. As bandas C≡N oriundas das moléculas de acetonitrila desapareceram <sup>[60]</sup>, o que comprova sua substituição

pelos pelos ligantes da superfície dos suportes. As bandas C=O (MA), C=O (Amida), C-N e N-H aparecem devido as reações com acrilato de metila e etilenodiamina. O estirmento Si-O-Si confirma que o núcleo de silsesquioxano permanece, fazendo destes materiais um dendrímero base de POSS.

A imobilização do complexo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}_2(\text{NCCH}_3)_2]$  sobre os suportes dendríticos de gerações **0.5**, **1.0** e **1.5** são confirmadas pelo aparecimento das bandas triplas referentes as ligações C≡O do complexo organometálico. As demais bandas são oriundas do núcleo de silsesquioxano e das reações com acrilato de metila e etilenodiamina.

E após as reações dos suportes POSS-DG**0.5**, POSS-DG**1.0** e POSS-DG**1.0** com o complexo organometálico  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2]$ , há o aparecimento dos estirmentos C≡O nas regiões de 1943 1830  $\text{cm}^{-1}$  para o catalisador POSS-DG**0.5-Mo-II**, nas regiões de 1958 e 1828 $\text{cm}^{-1}$  para o POSS-DG**1.0-Mo-II** e em 1950 e 1836  $\text{cm}^{-1}$  para o POSS-DG**1.5-Mo-II** confirmando os fragmentos do complexo sobre o dendrímero <sup>[60, 98, 100]</sup>.

### C. Métodos Cromatográficos das olefinas

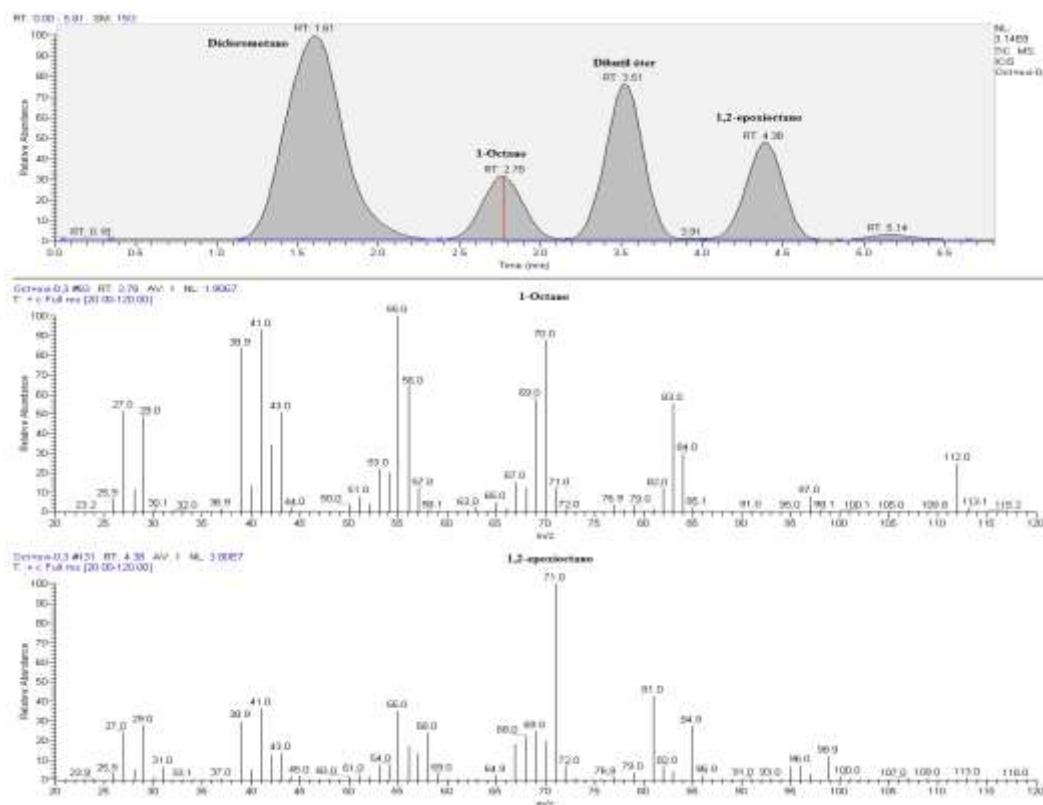
Os métodos cromatográficos desenvolvidos no item 3.8, resultaram nos cromatogramas e nos espectros de massa das olefinas e dos seus principais produtos e subprodutos. Os tempos de retenção de cada pico de maneira geral foram satisfatórios, ou seja, em poucos minutos, indicando o excelente desenvolvimento dos métodos cromatográficos.

#### C.1 Cromatograma e espectro de massa do 1-octano e seus produtos e subprodutos

Como observado na Figura 86, nota-se que o método cromatográfico para o 1-octano foi desenvolvido em um curto período de tempo, ou seja, o tempo de retenção total foi de 6 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos picos de interesse, como, o 1-octano e o 1,2-epoxioctano foi em 2,78 e 4,38 minutos respectivamente.

O pico em 1,61 refere-se ao diclorometano usado como solvente para diluir o 1-octano, bem como, as demais olefinas. Já o pico em 3,51 minutos pertence ao dibutil éter, usado como padrão interno para algumas olefinas para facilitar o cálculo da conversão.

**Figura 86.** Cromatograma e espectro de massa do 1-Octano e seu principal produto 1,2-epoxioctano.

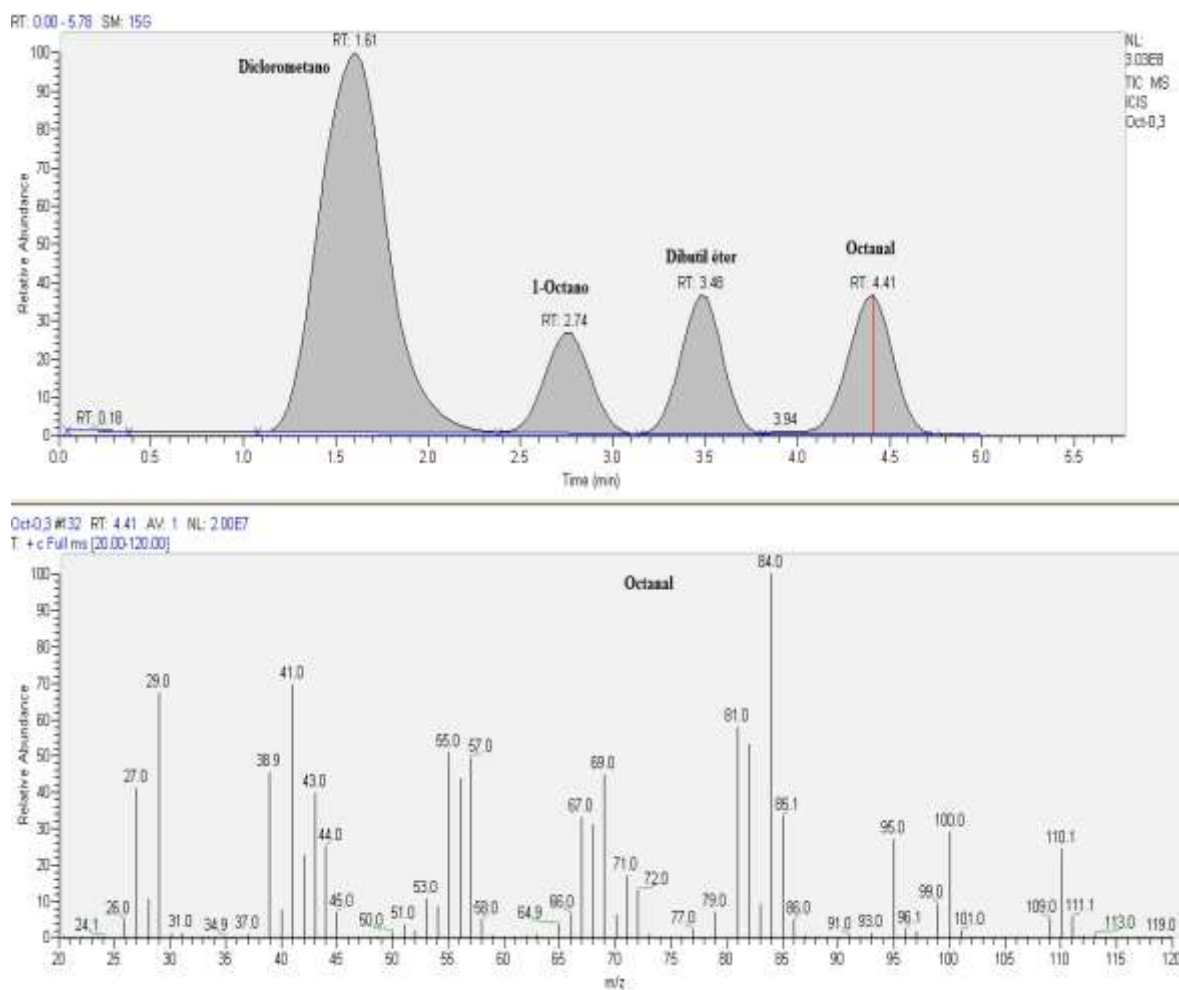


Fonte: Elaborado pelo Autor.



A Figura 87 mostra o cromatograma do 1-octano + octanal que é o principal subproduto da conversão catalítica do 1-octano. O fato dos cromatogramas do 1-octano + 1,2-epoxioctano e 1-octano + octanal terem sido feitos separadamente, prende-se ao fato, que os tempos de retenção do 1,2-epoxioctano e do octanal serem medianamente juntos, ou seja, 4,40 minutos o que ocasionaria uma sobreposição.

**Figura 87.** Cromatograma e espectro de massa do 1-octano e seu subproduto octanal.

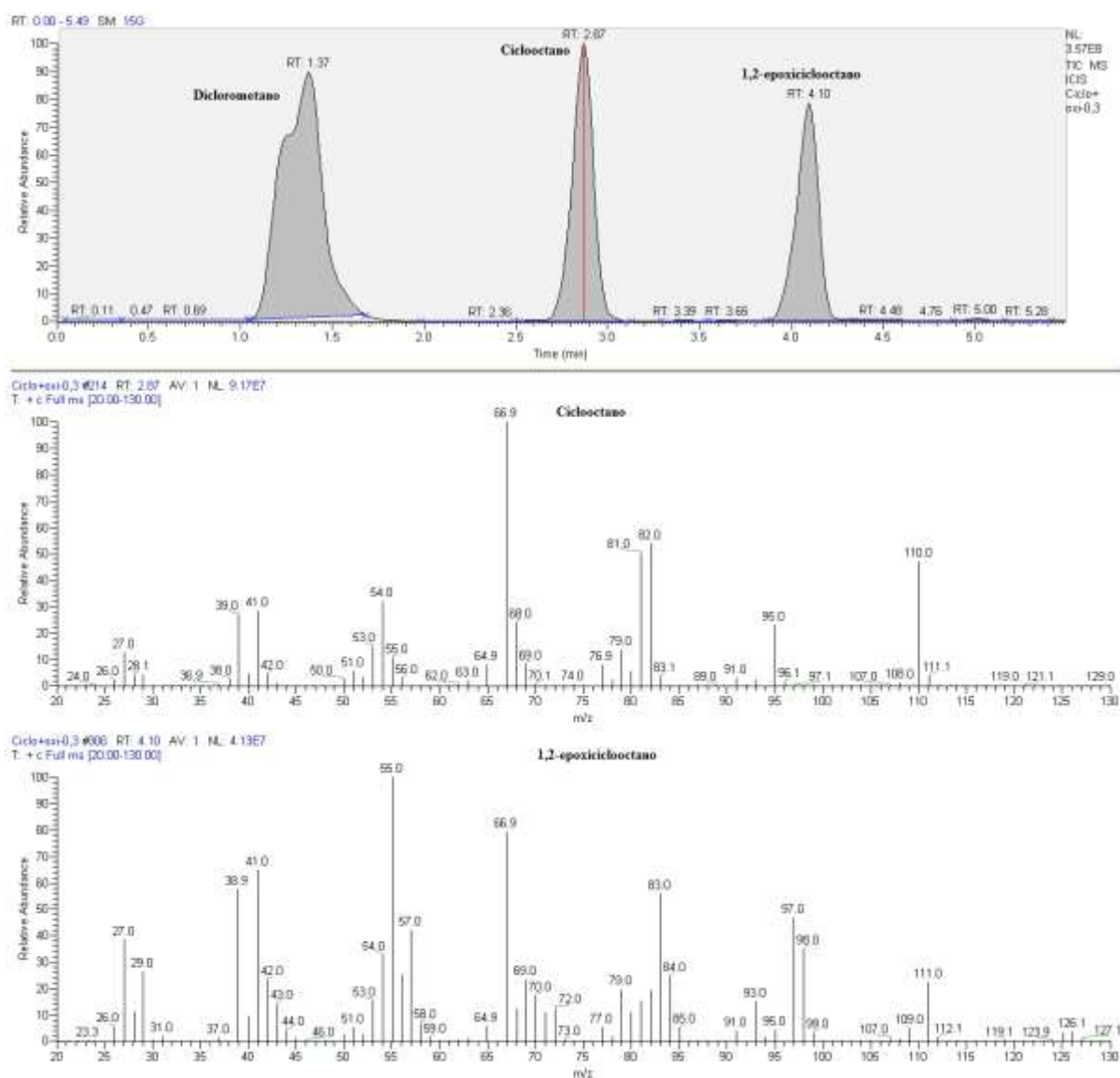


Fonte: Elaborado pelo Autor.

## C.2 Cromatograma e espectro de massa do ciclooctano e seus produtos

Como observado na Figura 88, o método cromatográfico para o ciclooctano apresenta um tempo de retenção total de 5,5 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos picos do ciclooctano e o 1,2-epoxiciclooctano foram em 2,87 e 4,10 minutos respectivamente. O pico em 1,37 refere-se ao diclorometano usado como solvente.

**Figura 88.** Cromatograma e espectro de massa do ciclooctano e seu produto 1,2-epoxiciclooctano.

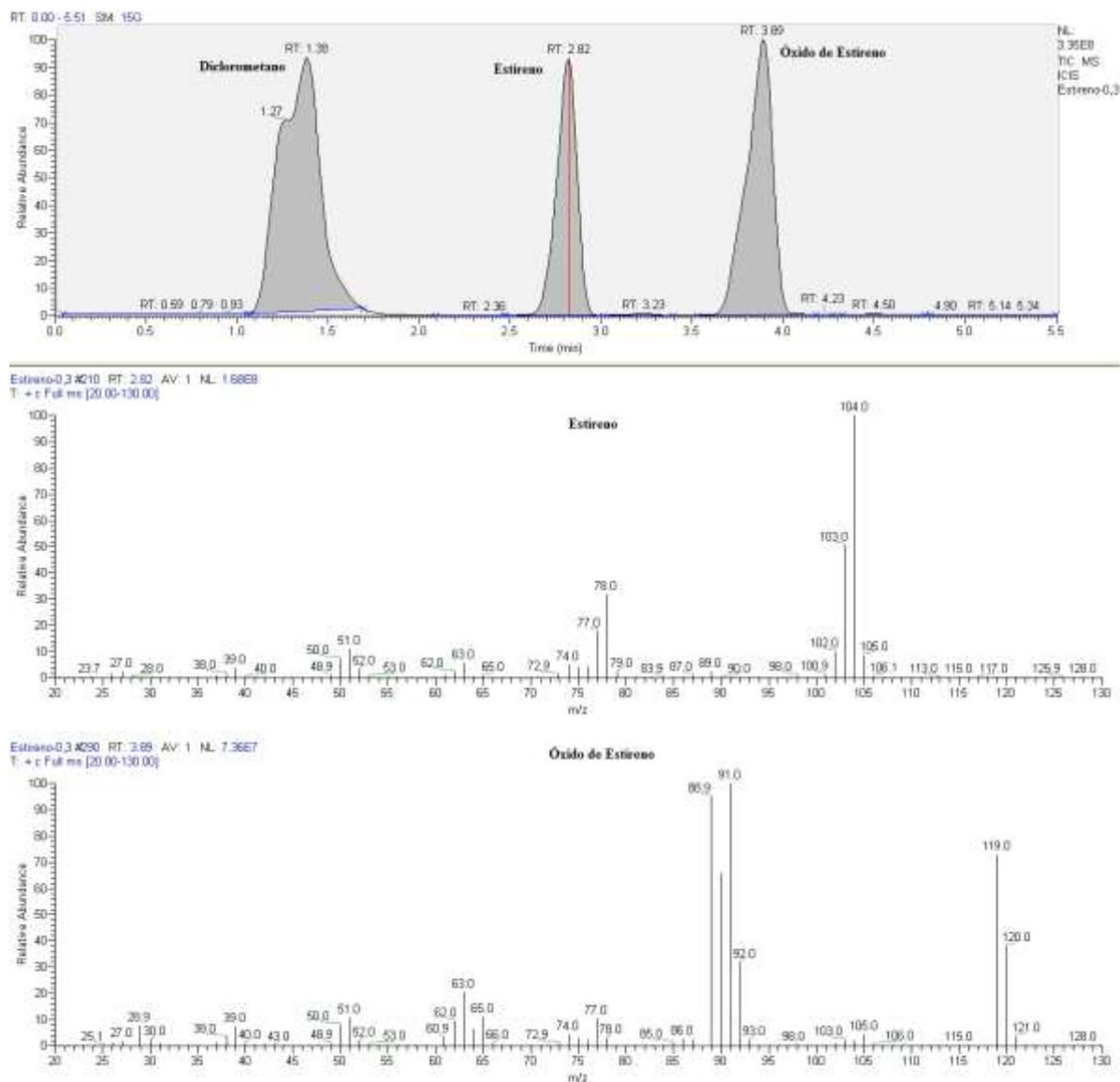


Fonte: Elaborado pelo Autor.

### C.3 Cromatograma e espectro de massa do estireno e seus produtos

Como observado na Figura 89, o método cromatográfico para o estireno apresenta um tempo de retenção total de 5,5 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos para o estireno e o óxido de estireno foram em 2,82 e 3,89 minutos respectivamente.

**Figura 89.** Cromatograma e espectro de massa do estireno e seu produto óxido de estireno.

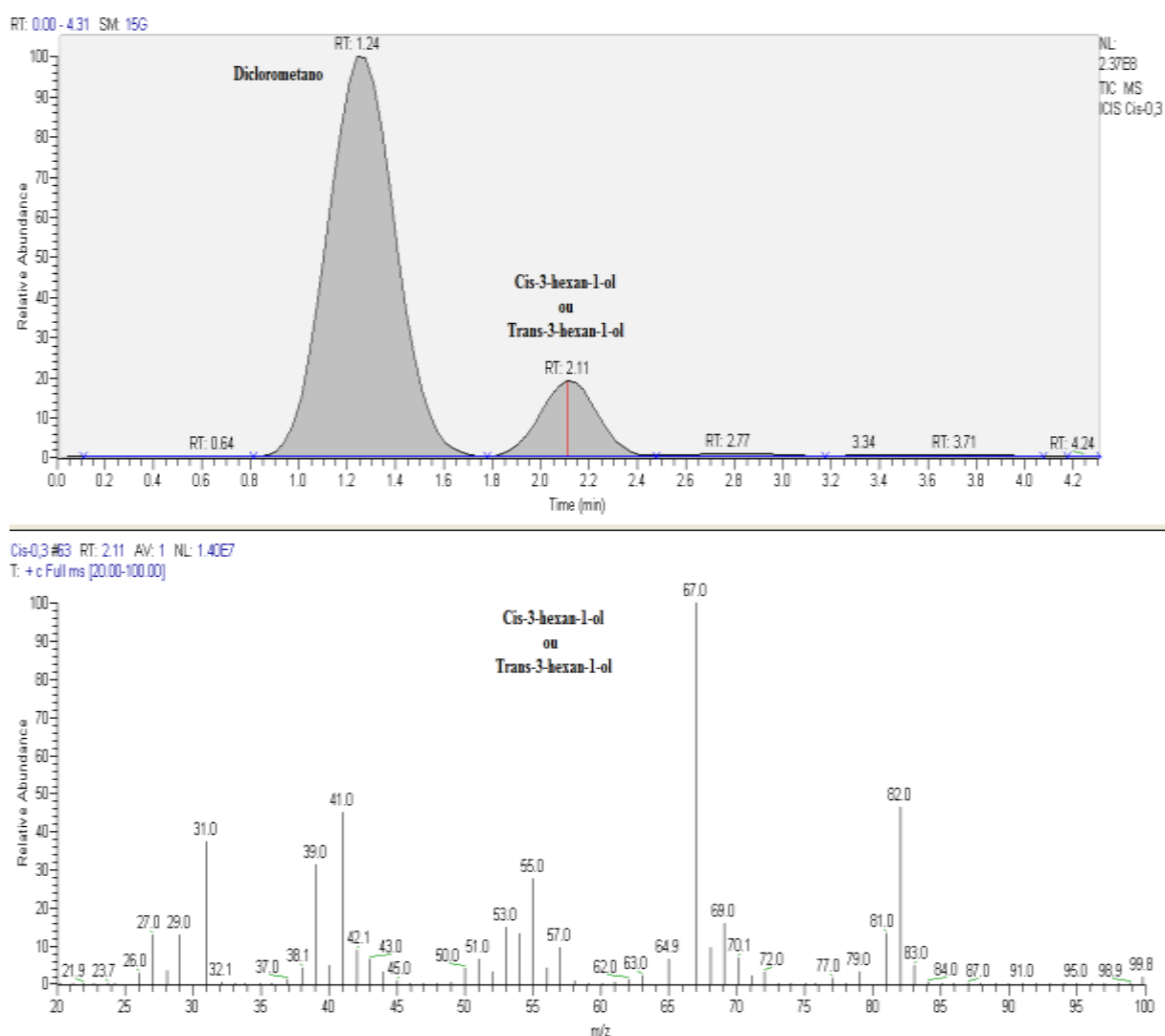


Fonte: Elaborado pelo Autor.

### C.4 Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol

Na Figura 90, o método cromatográfico para o cis-3-hexan-1-ol apresenta um tempo de retenção total de 4,3 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção do cis-3-hexan-1-ol foi em 2,11 minutos. O mesmo cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol, pode ser utilizado para o trans-3-hexan-1-ol, pois apresentam o mesmo tempo de retenção, mesma intensidade do pico e o mesmo método cromatográfico.

**Figura 90.** Cromatograma e espectro de massa do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.



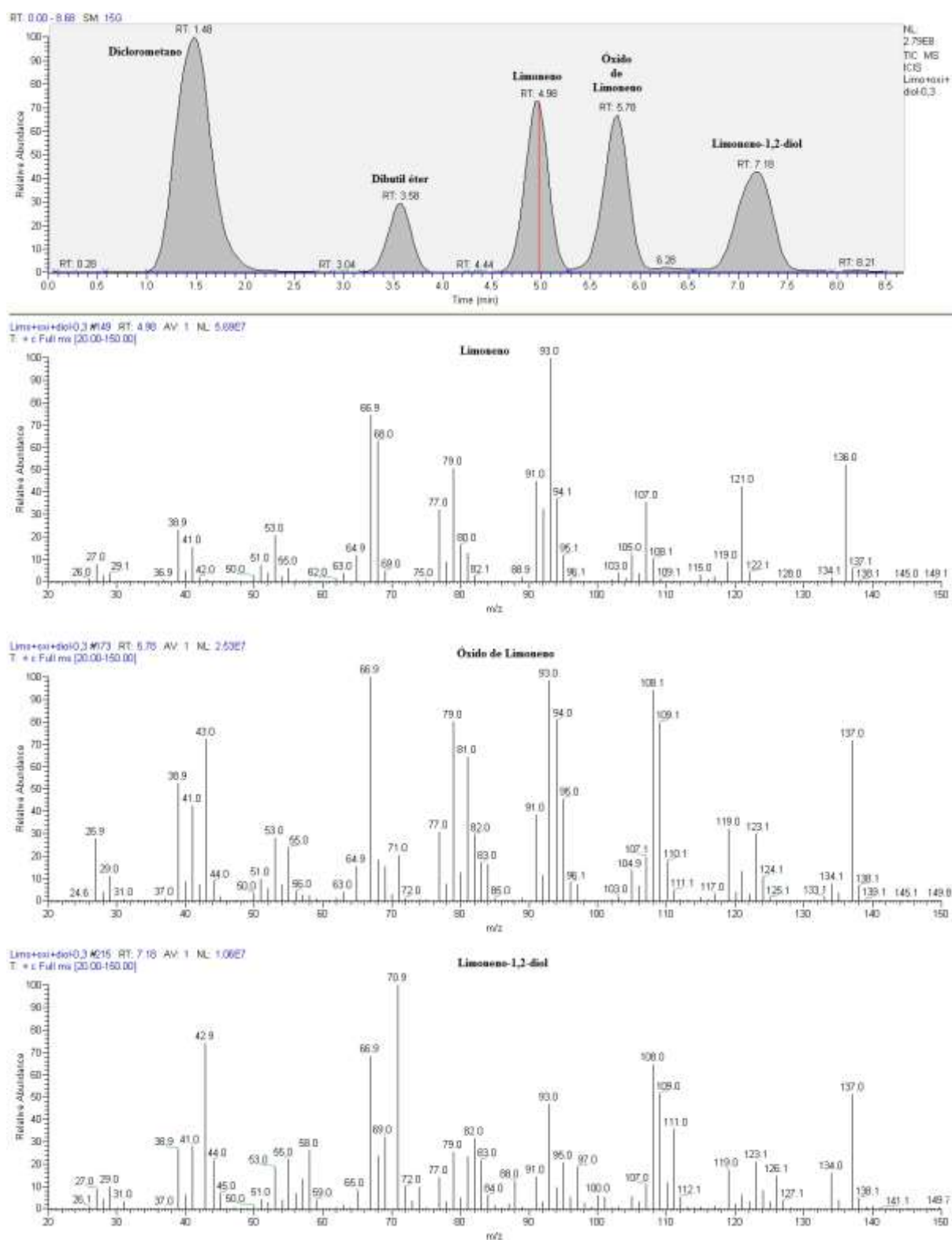
Fonte: Elaborado pelo Autor.

### ***C.5 Cromatograma e espectro de massa do limoneno e seus produtos e subprodutos***

Como observado na Figura 91, o método cromatográfico para o limoneno foi desenvolvido e o tempo de retenção total foi de 8,7 minutos. Entretanto, observou-se que o tempo de retenção dos picos de interesse, como, o limoneno, óxido de limoneno e limoneno-1,2-diol foram em 4,98; 5,78 e 7,18 minutos respectivamente, comprovando a exatidão do método.

O pico em 1,48 refere-se ao diclorometano usado como solvente para diluir o limoneno e seus derivados e o pico em 3,58 minutos pertence ao dibutil éter.

**Figura 91.** Cromatograma e espectro de massa do limoneno e seus principais produtos e subprodutos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

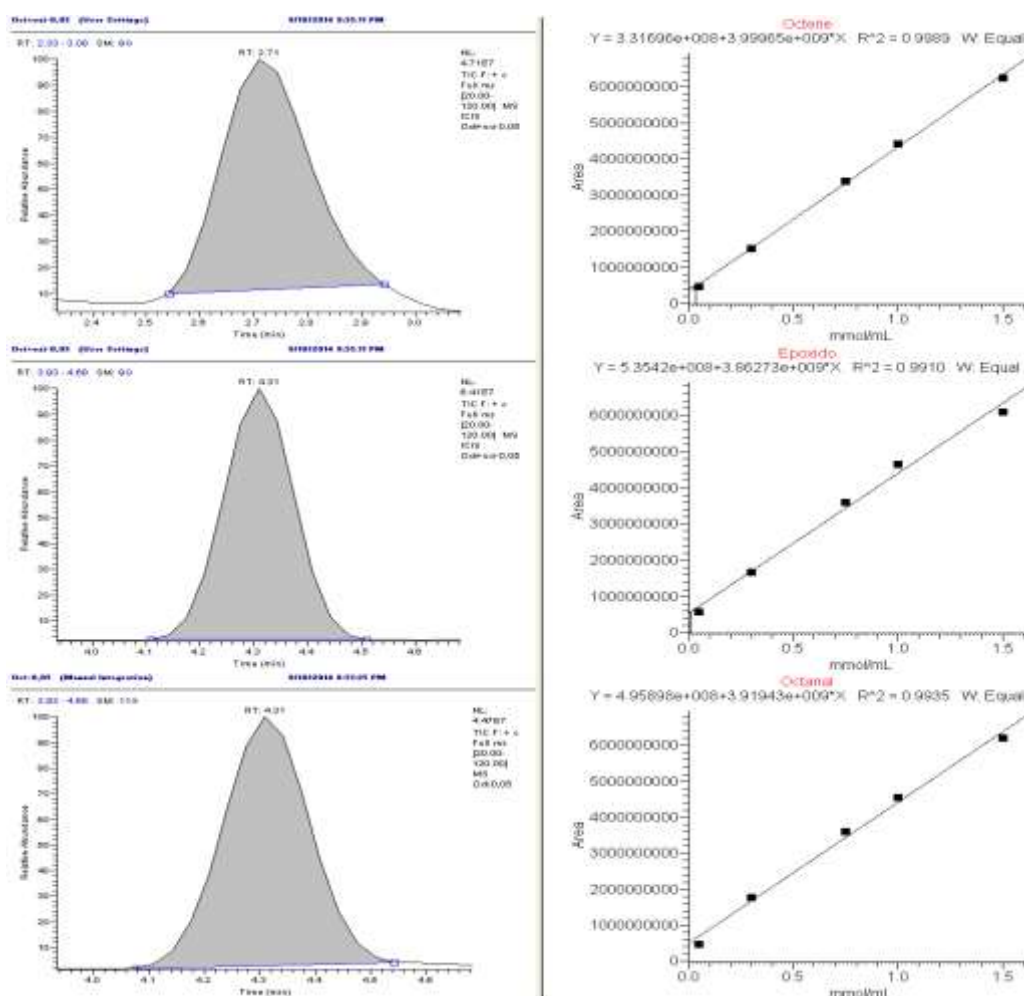
### D. Curvas analíticas das olefinas

As curvas analíticas de cada olefina foram desenvolvidas como descrito no item 3.8.1, resultando nas curvas de cada olefina e dos seus principais produtos e subprodutos. Os fatores de correlação ( $R^2$ ) > 0,990 mostraram-se satisfatórios para cada olefina corroborando o desenvolvimento dos métodos cromatográficos.

#### D.1 Curva analítica do 1-octano, epóxido e subproduto

Na Figura 92, observa-se que as curvas analíticas do 1-octano e seus derivados apresentam excelentes fatores de correlação; 0,9989 para o 1-octano, 0,9910 para o 1,2-epoxioctano e 0,9935 para o octanal.

**Figura 92.** Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos e subprodutos.

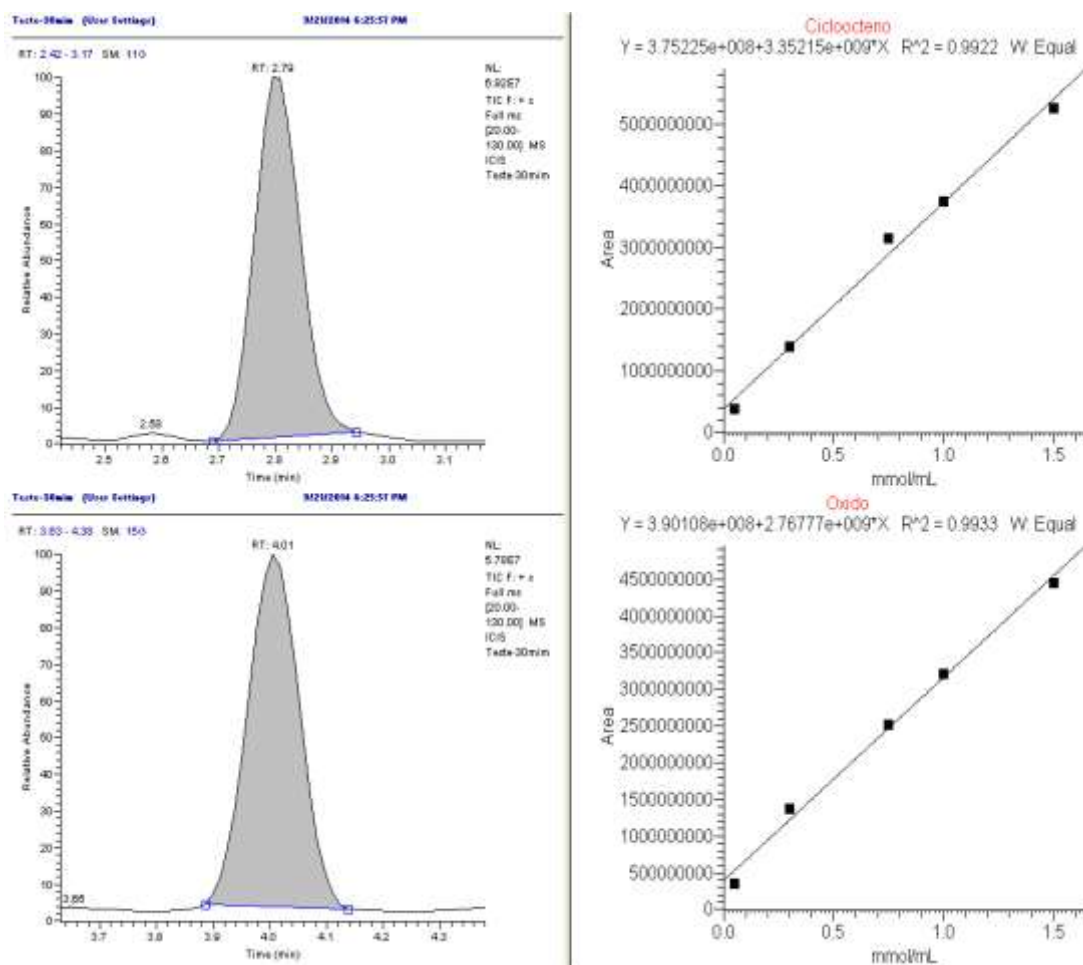


Fonte: Elaborado pelo Autor.

## D.2 Curva analítica do ciclooctano e seu epóxido

Na Figura 93, observa-se que as curvas analíticas do ciclooctano e seus derivados apresentam os seguintes fatores de correlação, 0,9922 para o ciclooctano e 0,9933 para o 1,2-epoxiciclooctano, variando a concentração da olefina de 0,05 a 1,5 mmol/mL.

**Figura 93.** Curva analítica do 1-octano e seus principais produtos.



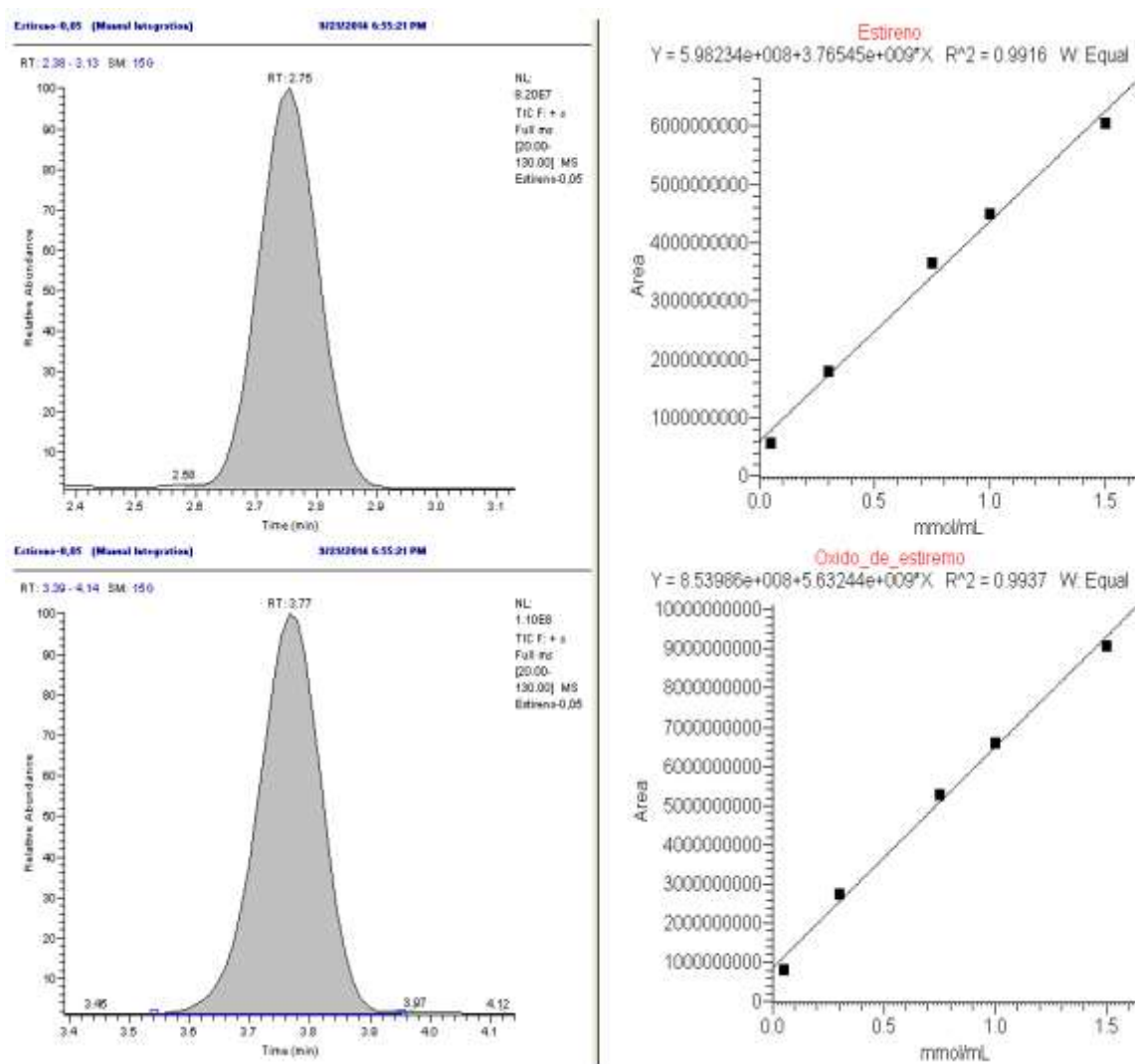
Fonte: Elaborado pelo Autor.



### D.3 Curva analítica do estireno e seu respectivo epóxido

Como pode ser observado na Figura 94, as curvas analíticas do estireno e seus derivados apresentam fatores de correlação ótimos, 0,9916 para o estireno e 0,9937 para o óxido de estireno, a concentração de cada ponto da curva variou de 0,05 a 1,5 mmol/mL.

**Figura 94.** Curva analítica do estireno e seu principal produto.

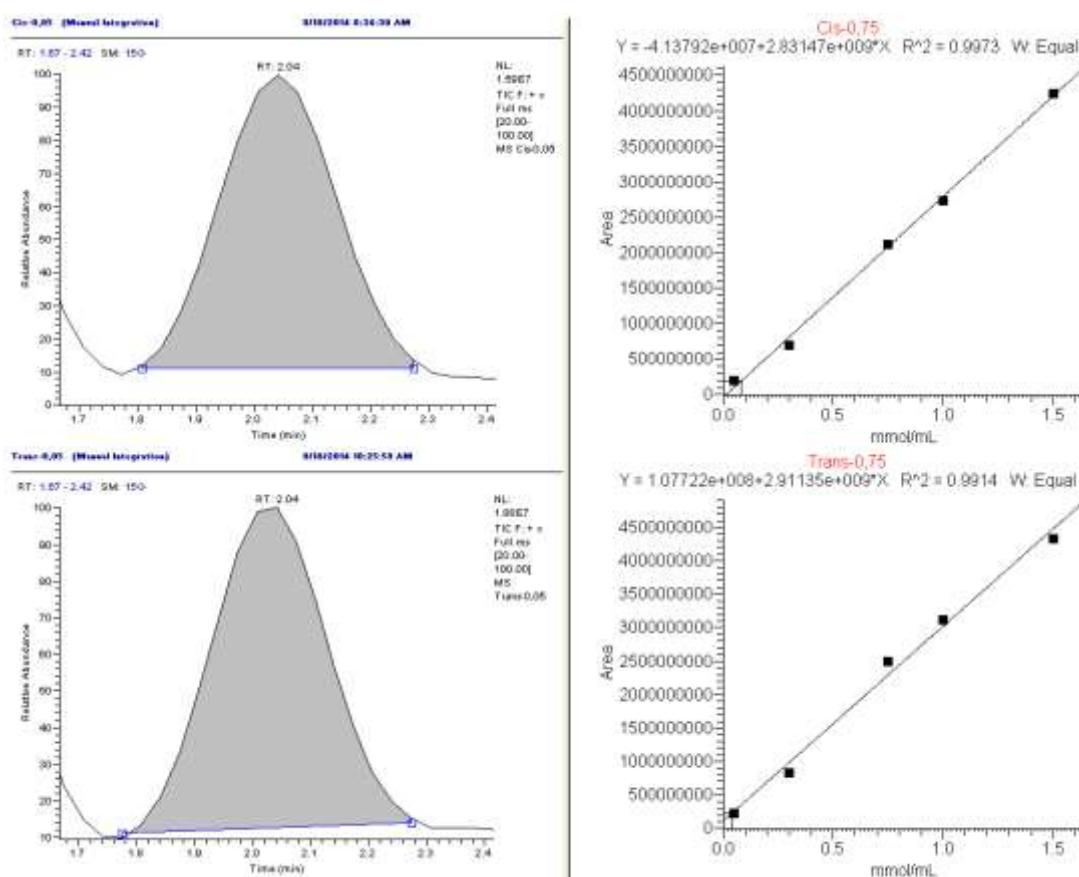


Fonte: Elaborado pelo Autor.

#### D.4 Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol

Como pode ser observado na Figura 95, as curvas analíticas do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol apresentam bons fatores de correlação, 0,9973 para o cis-3-hexan-1-ol e 0,9914 para o trans-3-hexan-1-ol, a concentração de cada ponto da curva variou de 0,05 a 1,5 mmol/mL. Como pode ser observado, aumentando-se a concentração da olefina, aumenta-se também a área, na qual, podemos destacar que a área é proporcional a concentração do analíto.

Figura 95. Curva analítica do cis-3-hexan-1-ol e trans-3-hexan-1-ol.

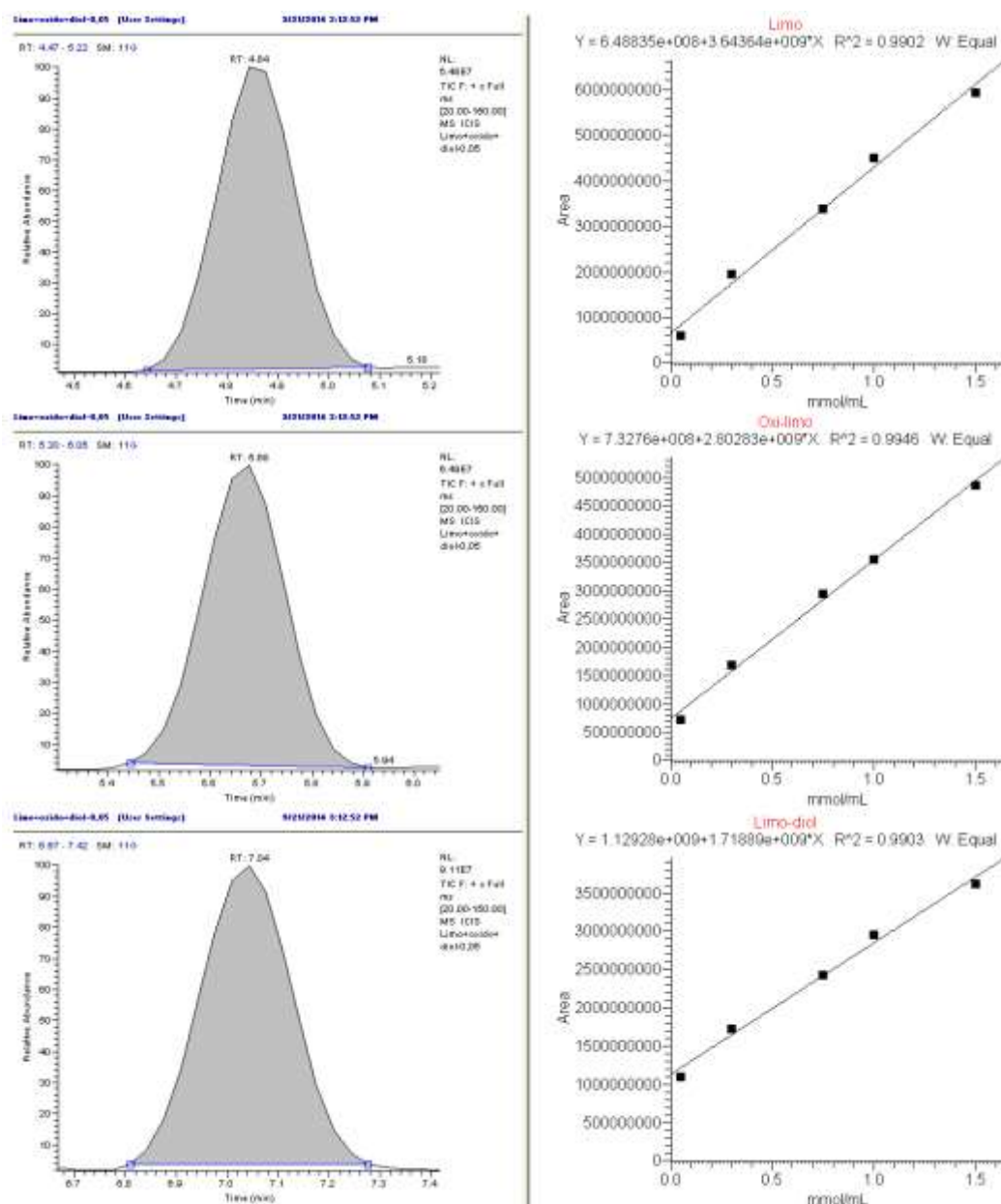


Fonte: Elaborado pelo Autor.

### D.5 Curva analítica do (S)-limoneno, epóxido e subproduto

Na Figura 96, observa-se que as curvas analíticas do limoneno e seus derivados apresentam fatores de correlação excelentes; 0,9902 para o limoneno, 0,9946 para o óxido de limoneno e 0,9903 para o limoneno-1,2-diol.

Figura 96. Curva analítica do limoneno e seus principais produtos e subprodutos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.