UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

RERISON JUSTO DE MOURA SILVA

**Efeito de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica de
nanopartículas de ouro na hidrogenação de aldeídos**

Versão original da Dissertação corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
15/03/2018

RERISON JUSTO DE MOURA SILVA

Efeito de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica de nanopartículas de ouro na hidrogenação de aldeídos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Liane Marcia Rossi

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S586e Silva, Rerison Justo de Moura
Efeito de ligantes nitrogenados sobre a
atividade catalítica de nanopartículas de ouro na
hidrogenação de aldeídos / Rerison Justo de Moura
Silva. - São Paulo, 2018.
77 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Rossi, Liane Marcia

1. Catálise. I. T. II. Rossi, Liane Marcia ,
orientador.

Dedicatórias

*Dedico este trabalho
primeiramente a Deus, segundo a minha
família – meus pais, Ângela Gomes e
Edilson Justo que foram meu apoio
constante, meu irmão Rivson Justo,
grande amigo, e aos meus avós
maternos, Luzia Dalva e Joaquim
Hermes, que sempre acreditaram em
mim.*

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço primeiramente àquele que me deu a vida – Deus. Toda esta jornada só foi possível graças ao seu amor, sua graça e misericórdia por mim. Cada momento desta gratificante jornada só foi possível, pois ele esteve em todo momento ao meu lado, me dando forças, paciência e sabedoria. Obrigado Deus, sem ti não sou nada.

Agradeço imensamente à minha família. Meus pais e meu irmão sempre foram compreensíveis, gentis e amáveis comigo a cada momento desta jornada. Seu suporte foi o que me manteve firme, sua gentileza foi o que me deu paz e agradeço a Deus todos os dias por cada um deles. Mesmo na distância sempre foram meu porto seguro, e sempre estiveram comigo – não importasse a decisão tomada. Obrigado, amo vocês.

Sou imensamente grato a professora Liane Marcia Rossi, minha orientadora. Obrigado pela paciência, ensinamentos e por ser uma orientadora sempre presente. Que cada vez mais a senhora alcance os seus sonhos.

Agradeço aos colegas de laboratório que de alguma forma me ajudaram durante esta jornada: Marcus Paschoalucci, João, Nágila Maluf, Guilherme Rudge, Tomaz Neves, Bruno Arpinio, Adriano e Camila Palombo.

À Karla Caetano, a pessoa mais especial que encontrei neste mestrado. Obrigado por cada momento de cumplicidade, carinho, idas ao mercado (rsrsrs), por compartilhar sonhos, medos e anseios. Por sempre acreditar em mim e ser sempre presente. Obrigado pelas risadas, momentos de descontração, e, pelos momentos em que discordamos um do outro (foram muitos), mas que fortaleceu nossa amizade.

Agradeço a Ofelia Yang por ter me ensinado mais sobre respeito e por ter me mostrado a mulher incrível e forte que é. Obrigado pelas idas ao Sí Señor e aos rodízios japoneses (junto com a Karla). São momentos que não esquecerei.

Agradeço a Jhonatan Fiorio por sempre me ajudar no laboratório, grande parte das realizações se deve a sua ajuda. Também agradeço a Tatiana Veríssimo que sempre nos contagiou com sua alegria e determinação.

À Thalita Galhardo e à Danielle Kimie que são pessoas maravilhosas, engraçadas e pacientes, meu muito obrigado.

Por fim, gostaria de agradecer à instituição Universidade de São Paulo, aos docentes que fizeram parte da minha jornada acadêmica, ao Instituto de Química, à Central Analítica do IQ, e ao CNPq pela bolsa concedida durante estes dois anos de mestrado. Agradeço à Fapesp pelo auxílio financeiro concedido ao grupo de pesquisa, que tornou possível a execução desse trabalho.

Epígrafe(s)

“Todo mundo deveria ser aplaudido de pé pelo menos uma vez na vida, porque todos nós vencemos o mundo”. (Extraordinário)

“Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos”. (Albert Einstein)

“Darei graças ao Senhor por sua justiça; ao nome do Senhor Altíssimo cantarei louvores”. (Salmos 7.17)

RESUMO

(Silva, R.J.M.) **Efeito de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica de nanopartículas de ouro na hidrogenação de aldeídos.** 2018. 77p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O ouro tem recebido cada vez mais atenção dentro da catálise, especialmente quando em sua forma nanoparticulada. O trabalho descrito nesta dissertação compreende o desenvolvimento de um catalisador de ouro nanoparticulado que, quando auxiliado por ligantes nitrogenados, realiza a hidrogenação de aldeídos. O catalisador Au/SiO₂ foi estudado na ausência e presença de aminas durante a hidrogenação do benzaldeído utilizando H₂ como agente redutor. A colidina foi a amina que apresentou a maior contribuição na atividade catalítica do ouro, sendo ela utilizada nos testes de otimização das condições reacionais e no estudo da influência da concentração da amina. Foram determinadas como condições reacionais ideais, a temperatura de 80 °C, 6 bar de H₂, i-PrOH como solvente e uma relação colidina/ouro de 5 equivalentes. Nestas condições, foi realizado um teste de filtração a quente em que foi concluído que não há espécies homogêneas ativas na reação. O escopo reacional foi expandido para a hidrogenação de outros aldeídos com altas taxas de conversão e seletividade. Um dos aldeídos estudados foi o cinamaldeído, um aldeído α,β -insaturado cuja hidrogenação seletiva levou ao álcool alílico correspondente, sendo preservada a ligação dupla carbono-carbono. Aldeídos oriundos de fontes renováveis, como o 5-HMF e furfural, foram hidrogenados aos álcoois correspondentes, sendo preservado o anel furano. Os resultados experimentais aqui apresentados e os cálculos teóricos presentes na literatura tornaram possível propor que a hidrogenação do grupo aldeído se dá por meio da quebra heterolítica do H₂ levando à formação do par H⁻/H⁺. Esse par é transferido para a redução da carbonila, sem afetar outros grupos funcionais presentes na molécula, como alquenos, sem causar a dealogenação ou redução do anel aromático, entre outras vantagens que são inerentes ao uso de ouro como catalisador.

Palavras-chave: Ouro, nanopartícula, hidrogenação, colidina, aldeído.

ABSTRACT

(Silva, J.R.R.) **Effect of nitrogen ligands on the catalytic activity of gold nanoparticles for hydrogenation of aldehydes.** 2018. 77p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Gold has received increasing attention within catalysis, especially as metal nanoparticles. The results described in this dissertation include the development of a nanoparticulate gold catalyst that, when aided by nitrogen-containing ligands, performs the hydrogenation of aldehydes. The Au/SiO₂ catalyst was studied in the absence and presence of amines during the hydrogenation of the benzaldehyde using H₂ as the reducing agent. Collidine presented the greatest contribution, among other amines, in the catalytic activity of gold, being used in optimization tests for the reaction conditions and to study the influence of the amine concentration. The ideal reaction conditions were determined as 80°C, 6 bar H₂, i-PrOH as solvent and a 5 equivalents collidine-to-gold. Under these conditions, a hot filtration test was performed to concluded that there are no homogeneous species active in the reaction. The reaction scope was expanded to the hydrogenation of other aldehydes with high conversion rates and selectivity. One of the aldehydes studied was cinnamaldehyde, an α,β -unsaturated aldehyde whose selective hydrogenation led to the corresponding allylic alcohol with the carbon-carbon double bond being preserved. Aldehydes from renewable resources, such as 5-HMF and furfural, were hydrogenated to the corresponding alcohols and the furan ring was preserved. The experimental results presented here and the theoretical calculations from the literature allowed us to propose that the hydrogenation of the aldehyde group occurs by means of the heterolytic cleavage of H₂ leading to the formation of the H⁻/H⁺ pair. This pair is transferred, leading to carbonyl reduction, without affecting other functional groups present in the molecule, such as alkenes, without causing dehalogenation or reduction of the aromatic ring, among other advantages that are inherent to the use of gold as a catalyst.

Keywords: gold, nanoparticles, hydrogenation, collidine, aldehydes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA	9
1.2 OURO EM HIDROGENAÇÕES CATALÍTICAS	14
1.2.1 SEMI-HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS	15
1.2.2 HIDROGENAÇÃO QUIMIOSSELETIVA DE NITROCOMPOSTOS	17
1.2.3 HIDROGENAÇÃO REGIOSSELETIVA DE QUINOLINAS	19
1.2.4 HIDROGENAÇÃO QUIMIOSSELETIVA DE ALDEÍDOS	20
1.3 MÉTODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ATIVAR H ₂ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE OURO	23
1.3.1 EFEITO DO SUPORTE	24
1.3.2 EFEITO DE UM SEGUNDO METAL	25
1.3.3 COOPERAÇÃO METAL-LIGANTE	26
1.4 IMPORTÂNCIA DA HIDROGENAÇÃO DE ALDEÍDOS NO CONTEXTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS	33
2. OBJETIVOS	36
3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiais	37
3.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE AU SUPORTADO	37
3.2.1 Preparação do suporte (SiO ₂)	37
3.2.2 Funcionalização da superfície da sílica (SiO ₂ -NH ₂)	38
3.2.3 Preparação de nanopartículas de Au suportadas (Au/SiO ₂ -NH ₂) pelo método de impregnação-redução	38

3.3 TESTES CATALÍTICOS	39
3.3.1 Hidrogenação de aldeídos.....	39
3.3.2 Reações Competitivas.....	39
3.3.3 Reação de Aminoação Redutiva	39
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	40
3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	40
3.4.2 Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).....	40
3.4.3 Cromatografia gasosa (CG)	40
3.4.4 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	41
3.4.5 Difração de raios X em pó (DRX)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	42
4.2 DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA CATALÍTICO PARA HIDROGENAÇÃO DE ALDEÍDOS	44
4.3 DISCUSSÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO	62
5. CONCLUSÕES	66
6. REREFÊNCIAS.....	68
ANEXO: SÚMULA CURRICULAR	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. OURO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados na indústria por sua estabilidade térmica e por se apresentarem em uma fase diferente dos reagentes, facilitando sua separação da mistura reacional ao final do processo por métodos simples como decantação, filtração ou centrifugação. A pesquisa na catálise heterogênea no século passado focou principalmente no desenvolvimento de catalisadores mais ativos, porém a busca pela alta seletividade continua sendo um desafio devido à complexidade que estes sistemas apresentam. O aumento contínuo do custo de matérias-primas e desafios ambientais emergentes no século 21 estimulam uma alta demanda por catalisadores que permitam a síntese de compostos com 100% de rendimento e seletividade, portanto, com baixa produção de resíduos (1). Além disso, devido às preocupações ambientais crescentes, o desenvolvimento de métodos inovadores que maximizem a eficiência sintética e minimizem o uso de energia e a geração de resíduos é uma tarefa desafiadora, mas necessária, tanto na pesquisa acadêmica quanto na indústria. Muitos progressos foram alcançados por estratégias baseadas no conceito de química verde, como a substituição de métodos estequiométricos clássicos por processos catalíticos com elevada eficiência atômica, a substituição de solventes orgânicos tóxicos por novos meios reacionais, como por exemplo, líquidos iônicos, fluidos supercríticos e água, e o uso de processos sequenciais envolvendo múltiplos passos sintéticos que requerem apenas uma única etapa de purificação – reações sequenciais ou *one-pot*. O uso de catalisadores heterogêneos é uma das metodologias mais poderosas e promissoras no desenvolvimento de processos sintéticos verdes devido às suas vantagens intrínsecas, como fácil separação da mistura de reação e reutilização. No entanto, os catalisadores heterogêneos não são amplamente aplicados às transformações orgânicas em fase líquida, apesar das suas vantagens em comparação a processos estequiométricos ou mesmo ao uso de catalisadores homogêneos. Assim, o desenvolvimento de

catalisadores heterogêneos de alto desempenho para um maior número de transformações orgânicas, em fase líquida, é um tema muito importante do ponto de vista da química verde (2).

De todas as reações realizadas por meio de catálise heterogênea, a hidrogenação é a mais amplamente utilizada em quase todos os campos da indústria química, como petroquímicos, produtos químicos finos e produtos farmacêuticos (3). Em uma reação de hidrogenação, a seletividade é alcançada pela discriminação mostrada pela superfície do catalisador na interação competitiva com dois ou mais substratos (seletividade de substrato), ou com enantiômeros (enantioseletividade), ou com dois ou mais grupos funcionais no mesmo substrato (quimioseletividade) (1). Devido à natureza complexa de uma superfície metálica, contendo vários tipos de átomos como cantos, arestas e planos atômicos distintos, a seletividade normalmente é um problema em catalisadores heterogêneos clássicos (4). Do ponto de vista ecológico e econômico, as reduções que utilizam o hidrogênio molecular como agente redutor representam uma das transformações mais eficientes (5). A importância desta aplicação ganhou destaque após a nomeação do Prêmio Nobel de Química de 1912 a Sabatier pelo trabalho de hidrogenação de alquenos utilizando catalisadores de níquel. Desde então, um grande número de catalisadores metálicos heterogêneos foram introduzidos. Os metais mais explorados para este fim são aqueles do grupo da platina (Pt, Pd, Rh, Ru), além dos catalisadores de cobre e níquel (6), todos com baixas barreiras energéticas para dissociação da molécula de H_2 .

Por muitos anos, o ouro foi negligenciado no campo da catálise uma vez que na sua forma bulk apresenta uma alta barreira energética para adsorver e dissociar moléculas pequenas como hidrogênio e oxigênio molecular, especialmente quando comparado a metais como platina e níquel (figura 1), como relatado por Hammer e Norskov (7). O ouro é o metal mais inerte de todos devido à sua alta energia de ligação da sua banda d, o que evita que as moléculas sejam adsorvidas e, assim, reajam (8). Entretanto, por volta da década de 70, Bond e colaboradores descobriram que o ouro, quando em escala nanométrica, passa a ser efetivo na hidrogenação do 1,3-butadieno para o buteno (9). Shibata e colaboradores (10) estudaram a hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos insaturados a alcoóis utilizando uma liga de ouro. Entretanto, o

desempenho do ouro como catalisador não era superior aos catalisadores já conhecidos para realizar aquelas transformações. A descoberta de Hutchings no uso do ouro como catalisador para a hidrocloreção do acetileno (11) e a descoberta de Haruta na utilização de nanopartículas de ouro suportadas de 3-5 nm para a oxidação de CO a CO₂ a baixas temperaturas (12,13) levaram o ouro a outro patamar no campo da catálise. Para ambas as reações, o ouro não só encontrou-se altamente ativo, como também mostrou ser o melhor catalisador. Essas descobertas provocaram um crescente interesse na investigação das propriedades catalíticas das nanopartículas de ouro pela comunidade científica, principalmente nos últimos 15 anos (14). As investigações têm sido direcionadas para expandir os tipos de reações que podem ser efetivamente catalisadas por nanopartículas de ouro. Além disso, buscam-se maneiras de aumentar a atividade catalítica do ouro e também sua seletividade através de metodologias que tornem a síntese das nanopartículas efetivas, com maior controle sobre o tamanho e dispersão das partículas, visando compreender também qual o efeito do suporte na atividade catalítica e na seletividade (15).

Figura 1. Gráfico da barreira energética na adsorção e dissociação do H₂ em diversos metais. Adpatada e traduzida com permissão da Springer Nature: Nature, Hammer e Norskov 1995, COPYRIGHT (1995).

Uma reação catalítica que ocorre na superfície de um catalisador heterogêneo consiste basicamente em três etapas fundamentais (figura 2). O primeiro é a adsorção do(s) reagente(s), o segundo é a reação e o terceiro é a dessorção do(s) produto(s). Se

alguma dessas etapas falhar, o ciclo catalítico está incompleto e não ocorre nenhuma reação catalítica.

Figura 2. Etapas do processo catalítico

Um modelo universal para a ligação de substâncias na superfície de metais de transição foi proposto com base na posição da energia da banda d (16). Quando os reagentes adsorvem em superfícies metálicas, eles formam orbitais ligantes e anti-ligantes com o metal. A quimiossorção ocorre quando os orbitais ligantes estão posicionados abaixo do nível de Fermi e os orbitais anti-ligantes estão acima do nível de Fermi e despovoados. Se os orbitais anti-ligantes estiverem abaixo do nível de Fermi, eles estarão preenchidos e não ocorrerá a ligação do adsorbato (figura 3) (17).

Figura 3. Formação de orbitais ligantes e anti-ligantes após a adsorção de um adsorbato em uma superfície metálica.

Quanto mais perto está a energia do orbital d para o nível de Fermi, mais fortes são as interações entre o metal e a molécula a ser adsorvida. Da esquerda para a direita na tabela periódica, a banda d é cada vez mais preenchida e se afasta do nível de Fermi (se for mais do que parcialmente preenchida) por causa da maior carga nuclear (18). Isto faz com que ocorra uma repulsão quando um adsorbato, como o hidrogênio, entra em contato com a superfície devido ao preenchimento do orbital anti-ligante (19). Saindo uma linha na tabela periódica, de 3d para 4d para 5d, há um aumento da repulsão de Pauli por causa da natureza mais extensa dos orbitais 5d do que os orbitais 4d, que são mais estendidos do que os orbitais 3d. Os elétrons em orbitais sobrepostos se repelem, o que leva à repulsão entre a molécula adsorvida e a superfície metálica.

O ouro mássico (bulk) não é um bom catalisador, pois a maioria dos reagentes não conseguem adsorver na sua superfície, devido a banda d do ouro ser de muito baixa energia (muito distante do nível de Fermi), dificultando a ligação. Assim, uma maneira de aumentar a reatividade do ouro é mover a banda d para mais perto do nível de Fermi. Isso pode ser feito diminuindo as dimensões do metal a escalas nanométricas. Assim, ao contrário do ouro mássico, o ouro de tamanho nanométrico é capaz de adsorver e ativar reagentes como CO, O₂ e H₂. Cálculos DFT recentes sugeriram que as partículas de ouro de 13 átomos mostram uma interação máxima com os reagentes, como o oxigênio e o CO, sendo, portanto, um ótimo catalisador para a oxidação do CO (18). A adsorção e consequente dissociação de H₂ em ouro apresenta uma elevada barreira energética, mas também pode ser diminuída quando o ouro está nanoestruturado (20).

Diversos estudos tem mostrado a aplicação de nanopartículas de ouro suportadas em reações em fase gasosa e, também, em fase líquida com alta atividade e seletividade. Estas propriedades são regidas pela natureza do suporte, além do método de preparação do catalisador. Fatores como pH, temperatura, carga de ouro, temperatura de calcinação, etc. afetam o tamanho das partículas, morfologia e o estado de oxidação do ouro. O uso de nanocatalisadores de ouro apresenta grandes vantagens no campo da catálise, podendo ser um substituto a outros metais nobres, como Pt e Pd, que são menos disponíveis e mais caros. Além disso, o ouro apresenta

maior seletividade em reações de hidrogenações e oxidações quando comparado com Pd e Pt, sendo esta de fato a sua maior vantagem. As aplicações dos nanocatalisadores de ouro não se restringem a apenas um campo específico, elas se estendem na aplicação de processos químicos, células de combustível e em processos medicinais. (21). A acidez de Lewis permite a formação de ligações C-C e C-heteroátomo em moléculas insaturadas como alquinos, alquenos e alenos via ativação de ligações C-H sp , sp^2 e sp^3 por pré-coordenação (22). O suporte empregado tem a função de agir como agente de nucleação, sustentando as partículas de ouro sobre sua superfície por meio de interações entre ele e as nanopartículas, mantendo-as imobilizadas. Além disto, o suporte pode influenciar a atividade catalítica, uma vez que os defeitos apresentados na sua estrutura atuam sobre a estrutura eletrônica do ouro por transferência de cargas (23–25). Assim, o método pelo qual os catalisadores de ouro são preparados desempenha um papel vital na sua atividade. Há muitas maneiras pelas quais um catalisador constituído por nanopartículas de ouro suportadas pode ser preparado. Esses métodos incluem impregnação (NPs de 1-25 nm), impregnação modificada (NPs de 1-10 nm), imobilização de nanopartículas pré-formadas (NPs de 2-6 nm), coprecipitação (NPs de 1-10 nm) e precipitação-deposição (NPs de 1-10 nm) (26).

1.2 OURO EM HIDROGENAÇÕES CATALÍTICAS

O principal desafio nas reações de hidrogenação é a obtenção de elevada seletividade, incluindo quimiosseletividade, enantioseletividade ou regioseletividade. Nanopartículas de Rh, Pd, Pt, Ru ou Ni concentram a grande maioria dos estudos sobre hidrogenações catalíticas (23,24), devido à grande capacidade que estes metais possuem em adsorver e dissociar o hidrogênio molecular. No entanto, esses metais podem apresentar baixa seletividade, muitas vezes, resultando na hidrogenação completa do substrato sem distinção de grupos funcionais (quimiosseletividade), regioseletividade e enantioseletividade (21). Sob este aspecto, o ouro tem despertado interesse, uma vez que quando se torna ativo, seja por estar nanoestruturado ou submetido a outro processo de ativação por efeito do suporte ou ligantes, é capaz de realizar hidrogenações catalíticas com alto grau de quimiosseletividade (27), como por exemplo, na redução de grupos carbonílicos de aldeídos, cetonas, ésteres e amidas (28–

30), de grupos nitros (31), semi-hidrogenação de alquinos (32), hidrogenação quimioseletiva de quinolinas (6), carbonatos alílicos (33), abertura de epóxidos (34), entre outros. Existem vários artigos de revisão no campo da catálise por ouro. Bond e Thompson relataram os primeiros trabalhos sobre catálise por ouro (35). Hashmi e Hutchings, em 2006, publicaram a revisão mais abrangente em catálise de ouro (36). Juliusa *et al.* revisaram o uso de catalisadores de ouro em reações de hidrogenação seletiva, particularmente, para hidrogenação quimiosseletiva de aldeídos α,β -insaturados e hidrogenação parcial seletiva de hidrocarbonetos inferiores (C2-C6) (37). Zhang *et al.* revisaram o uso de catalisadores nanométricos de ouro na química fina (38). Rudolph e Hashmi atualizaram os desenvolvimentos em catálise de ouro em síntese total (39). Stratakis e Garcia escreveram um artigo de revisão contendo as inúmeras reações catalisadas por ouro (40), entre outros. Em 2013, Cárdenas-Lizana e Keane (41) e Mitsudome e Kaneda (2) revisaram o desenvolvimento de catalisadores de ouro em hidrogenações. Takale *et al.* (42) revisaram o uso de nanopartículas de ouro e ouro nanoporoso em síntese orgânica.

1.2.1 SEMI-HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS

Numerosos produtos naturais, farmacêuticos, corantes, agroquímicos contêm duplas ligações C=C com uma configuração Z ou E bem definida, de modo que sua síntese eficiente e seletiva é altamente desejável (43). Entre vários métodos de síntese de alquenos, a semi-hidrogenação de alquinos é um dos métodos mais diretos. O catalisador de paládio de Lindlar (Pd/CaCO₃ tratado com acetato de chumbo(II) e/ou quinolina) é comumente usado para construção de cis-alquenos; porém, esse catalisador geralmente não evita a isomerização E/Z do alqueno e a hidrogenação do alqueno ao alcano em altas conversões. Além da baixa estabilidade, o uso de chumbo tóxico é um problema ambiental e de segurança (44). Catalisadores heterogêneos altamente seletivos e facilmente recicláveis para realizar a semi-hidrogenação seletiva de alquinos de maneira ambientalmente sustentável e ecológica são altamente desejáveis. Uma das razões para a baixa seletividade do paládio reside na adsorção indiscriminada das ligações C=C e C $\equiv$ C. Por outro lado, as nanopartículas de ouro (Au

NPs) são alquinófilas, e, portanto, seriam o catalisador perfeito para a semi-hidrogenação de alquinos (20).

Li e Jin reportaram a utilização de nanoclusteres de Au de 1.3 nm suportados em TiO_2 ($\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}/\text{TiO}_2$) na semi-hidrogenação de alquinos a alquenos Z, utilizando como agente redutor o hidrogênio molecular e piridina como auxiliar na ativação deste. O sistema se mostrou efetivo na hidrogenação de alquinos terminais com conversões > 99% e seletividade de 100%. Empregando estudos de DFT e FT-IR os autores concluíram que o alquino é adsorvido no cluster através de um sítio aberto formado por três átomos de ouro ($E_{\text{ads}} = -0,4 \text{ eV}$) e o H_2 é ativado pela piridina utilizada na reação (45).

Liang *et al* reportou a semi-hidrogenação de alquinos a alquenos Z com alta seletividade utilizando o catalisador comercialmente disponível e reciclável Au/TiO_2 contendo 1% em carga de ouro com tamanho médio de 2-3 nm e como agente redutor o formiato de amônio que é barato e de fácil manuseio. Como reação modelo foi escolhida a semi-hidrogenação do difenilacetileno. Ao utilizar 1,5 equivalentes do redutor em função do catalisador foi obtido o produto Z com rendimento de 75%, sem a formação do isômero E ou formação do alcano correspondente. Aumentando a quantidade do redutor para 2,5 equiv. levou a um grande aumento no rendimento para 93%. A quantidade de catalisador Au/TiO_2 pode ser reduzido para 0,5% molar ao aumentar o uso do HCOONH_4 para 4 equiv., sem redução de rendimento e seletividade. Outro ponto interessante é que ao utilizar como solvente uma mistura DMF/ H_2O na proporção 9:1 a reação manteve o rendimento de 93% além da seletividade de 100% para o produto Z. O sistema HCOOH e Et_3N comumente utilizado como doador de hidrogênio foi também testado, mas apenas 46% do produto foi obtido. Outros solventes, tais como dioxano, MeCN e n-BuOH, também foram selecionados para reduzir ainda mais o uso do catalisador. Além disso, um suporte diferente (Al_2O_3) também proporcionou o cis-difeniletileno desejado com bom rendimento e seletividade, indicando que o suporte desempenhou um papel menos importante neste processo de semi-hidrogenação. Foi realizado um escopo reacional visando testar a extensão do sistema catalítico utilizando como condições reacionais: Au/TiO_2 (0,5% molar), HCOONH_4 (4 equiv.) em DMF a 80 °C. De maneira geral, alquinos terminais foram

hidrogenados em 6 h, e alquinos alifáticos internos, que geralmente são substratos difíceis de reduzir, exigiram tempo de reação mais longo (20 h) e uma maior carga de catalisador (2% molar). O catalisador foi reutilizado até cinco vezes sem perda significativa da atividade e testes de lixiviamento foram realizados com intuito de mostrar que não houve lixiviamento das espécies ativas e que, portanto, a catálise ocorreu sobre a superfície metálica (46).

1.2.2 HIDROGENAÇÃO QUIMIOSSELETIVA DE NITROCOMPOSTOS

Wang *et al* utilizaram nanopartículas de ouro suportadas na face (Au/TiO₂-face) e nos vértices e cantos (Au/TiO₂-EC) da titânia na hidrogenação de nitroarenos a aminas utilizando como agente redutor o hidrogênio molecular. Estudos cinéticos revelaram que o Au/TiO₂-EC apresentou TOF na conversão do nitrobenzeno a anilina maior do que o Au/TiO₂-face em qualquer temperatura estudada. Baseado nas taxas iniciais de reação, as energias de ativação aparentes calculadas pelos autores foram de ~26 e ~40 kJ.mol⁻¹ para o Au/TiO₂-EC e Au/TiO₂-face, respectivamente. Estes valores sugerem que a conversão do nitrobenzeno à anilina sobre Au/TiO₂-EC se dá de maneira muito mais fácil do que sobre Au/TiO₂-face. Ao realizar simulações e cálculos de DFT, os autores observaram que o Au/TiO₂-EC tem uma maior facilidade em produzir vacâncias de oxigênio na interface Au-Ti devido à forte interação entre estas espécies neste sítio. Entretanto, o Au/TiO₂-face não possui interação tão forte, tornando a formação de vacâncias de oxigênio neste catalisador desfavorável. Também observou-se que o Au/TiO₂-EC possui uma maior região eletrofílica do que o Au/TiO₂-face. Isto foi comprovado experimentalmente realizando a adsorção de CO nestes catalisadores. Ao introduzir o nitrobenzeno nos cálculos foi visto uma forte interação desta molécula com o Au/TiO₂-EC através das vacâncias de oxigênio. O grupo nitro interage com o Au através do oxigênio (Au-O), assim como com os átomos de titânia (Ti-O). Estas interações foram possíveis de observar através do FT-IR em que o comprimento da ligação N-O sofre um alongamento. Desta maneira, o outro oxigênio ligado ao nitrogênio estaria disponível para interagir com o hidrogênio, iniciando o processo de redução do grupo nitro. O sistema se mostrou efetivo na hidrogenação de nitroarenos

contendo grupos haletos, carbonílicos e ligação C=C com conversão e seletividade acima de 99% na formação da amina correspondente (47).

Moraes *et al* realizaram a hidrogenação quimiosseletiva de uma série de nitrocompostos utilizando ouro nanoporoso estabilizado por tiocetonas N-heterocíclicas (AuNP-NHT) com altas taxas de conversão e seletividade. Foram realizados vários testes de otimização reacional e a melhor condição obtida foi utilizando um catalisador com 1% de carga metálica, uma mistura de THF/H₂O (razão 2:5) como solvente, e 5 equiv. de NaBH₄ como agente redutor (aqui os autores relatam um avanço frente a outros sistemas apresentados na literatura utilizando NaBH₄ como agente redutor em que é necessário de 50-100 equivalente para que a reação ocorra com boa taxa de conversão). Todas as nanopartículas de ouro apresentaram boa atividade catalítica sob condições brandas (t.a), mas aquelas que possuem as cadeias alquílicas mais longas (AuNP-NHT^{C18,C18}) foram ligeiramente menos eficientes em termos de conversão do material de partida. Por outro lado, nanocatalisadores com cadeias alquílicas menores apresentaram boa taxa de conversão do nitrobenzeno. Com respeito a uma diminuição da atividade ao aumentar o comprimento da cadeia alquílica, ao passar de AuNP-NHT^{C14, C14} a AuNP-NHT^{C18,C18}, os autores sugerem que, como relatado na literatura, um alongamento na cadeia é prejudicial na atividade catalítica devido a um menor acesso do substrato ao núcleo metálico. Sob estas condições de reação otimizadas, foi explorado um escopo do processo usando AuNP-NHT^{C14,C14}. O processo catalítico se mostrou tolerante à presença de grupos doadores e retiradores de elétrons. Significativamente, a presença de halogênios no anel aromático não levou à formação das correspondentes anilinas deshalogenadas, diferentemente dos processos que envolvem metais como o paládio ou platina. O sistema catalítico mostrou boa quimiosseletividade frente a outros grupos como -CN, -COOEt e -CH=CHCOOEt. No entanto, os grupos ceto sofrem um processo de redução levando também à formação do álcool (48).

1.2.3 HIDROGENAÇÃO REGIOSSELETIVA DE QUINOLINAS

A 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (py-THQ) é uma importante molécula existente em vários compostos biologicamente ativos de origem natural e em agentes farmacológicos terapêuticos relevantes. A hidrogenação direta da quinolina é considerada como uma abordagem eficiente e direta para acessar py-THQ. Tanto a catálise homo quanto heterogênea com base em Ru, Rh, Pd, Pt e Ir foram estudadas amplamente com H₂, porém a forte adsorção de quinolinas e seus produtos hidrogenados em catalisadores heterogêneos influenciam a atividade catalítica e a seletividade – ao utilizar estes metais há uma hidrogenação completa da molécula, sem distinção entre o anel que contém o heteroátomo e aquele que não o contém. Em contraste, foi observado que estas moléculas não são capazes de envenenar a superfície do ouro, além de haver uma regiosseletividade intrínseca deste metal frente a este substrato. Logo, a investigação do uso apropriado de catalisadores heterogêneos de ouro na hidrogenação de quinolinas recebeu atenção. Yan e colaboradores apresentaram uma rota catalítica utilizando ouro nanoporoso não suportado na hidrogenação regiosseletiva de quinolinas utilizando organosilano e água como fonte de hidrogênio, oferecendo as correspondentes py-THQs em rendimentos elevados. Inicialmente, a quinolina foi tratada com o catalisador AuNPore, PhMe₂SiH e água na presença de vários solventes orgânicos. O uso do tolueno levou à formação do produto desejado com alto rendimento, sem formação de 5,6,7,8-tetra-hidroquinolina (bz-THQ) e subprodutos de decahidroquinolina (DHQ). A reação conduzida sem a presença do silano ou água, ou com estes, porém sem o AuNPore, não ocorre, mostrando que todos os componentes do sistema catalítico são necessários para que a reação ocorra. Testes de lixiviamento foram realizados e mostraram que não há formação de espécies homogêneas na solução e que a catálise ocorre na superfície metálica. Resultados de XPS e ICP-AES corroboram com estas observações feitas pelos autores. Outras quinolinas foram testadas resultando em alta conversão e regiosseletividade para a maioria dos reagentes testados; quinolinas contendo haletos em suas estruturas não levou à formação do produto deshalogenado mostrando assim a eficiência do catalisador utilizado. Apenas derivados de quinolina com um grupo hidroxil ou carbonila, tal como

quinolina-4-ol (fraca solubilidade em tolueno) ou 2-quinolinacarbaldéido, não foram compatíveis com a condição padrão estudada, resultando na recuperação total dos substratos. Quinolinas com grupos $C\equiv C$ apresentaram baixa quimiosseletividade, uma vez que o ouro possui grande afinidade por este grupo. O catalisador AuNPore foi reutilizado por cinco ciclos sem qualquer perda de atividade catalítica e seletividade na hidrogenação de 2-metilquinolina com rendimento de 98% mesmo para o quinto ciclo. Para obter mais informações sobre os detalhes da reação, os autores realizaram testes utilizando água deuterada. A reação da quinolina com $PhMe_2SiH$ e D_2O na presença do catalisador AuNPore em tolueno resultou na correspondente 3-D-tetrahydroquinolina com 60% de rendimento contendo 100% de átomos de deutério. Este resultado indicou claramente que tanto o $PhMe_2SiH$ quanto a água são as fontes de hidrogênio para esta reação (49).

1.2.4 HIDROGENAÇÃO QUIMIOSSELETIVA DE ALDEÍDOS

A hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados para álcoois alílicos é de relevância comercial (por exemplo, na produção de intermediários para a farmacêutica fina) e interesse científico específico. A hidrogenação da ligação $C=C$ sobre o grupo $C=O$ é favorecida termodinamicamente, devido a sua entalpia de reação de -35 kJ.mol^{-1} . Assim, a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados catalisada pela maioria dos catalisadores monometálicos convencionais, com base em Pt, Rh ou Pd, leva predominantemente aos aldeídos saturados e apenas em menor grau para os álcoois não saturados (50). O agente redutor estequiométrico $NaBH_4$ é comumente usado na redução quimiosseletiva de aldeídos α,β -insaturados para fornecer álcoois alílicos com excelente seletividade e rendimentos elevados. No entanto, vários problemas associados a estes reagentes, como a geração de sólidos inorgânicos como resíduos, incentivam o desenvolvimento de processos mais fáceis e mais ecológicos baseado em catalisadores heterogêneos ou homogêneos (51). Portanto, é desejável encontrar catalisadores que sejam capazes de controlar a seletividade intramolecular, hidrogenando preferencialmente o grupo $C=O$, mantendo a ligação dupla olefínica intacta, e possibilitando o emprego de hidrogênio molecular para tornar o processo mais

limpo. Diversos estudos têm mostrado que o ouro possui uma capacidade intrínseca de hidrogenar quimiosseletivamente a ligação C=O frente a ligação C=C, dando a ele uma larga vantagem frente a outros metais já citados. A hidrogenação da acroleína tem sido utilizada por vários grupos de pesquisas como reação modelo, sendo que o motivo da escolha está associado à falta de substituintes de preenchimento espacial (por exemplo, grupos metila, fenila, etc.) no grupo C=C, tornando a acroleína o aldeído α,β -insaturado mais difícil de hidrogenar para o álcool não saturado. Além disso, do ponto de vista industrial, o álcool alílico é muito mais importante para a indústria química (por exemplo, usado para síntese de glicerol, éster alílico, epoxidação) do que, por exemplo, o crotil álcool. No entanto, deve-se ter em mente que, no caso do crotonaldeído, as seletividades relatadas não representam a seletividade intrínseca do ouro por que um grupo metila (ou fenila) como substituinte na dupla ligação C=C contribui para a seletividade geral por repulsão estérica do grupo olefínico alterando a configuração de adsorção do aldeído, como mostrado por uma série de dados experimentais e cálculos teóricos. Estudos por espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho (IRAS) mostraram que o adsorbato interage com a superfície metálica através do átomo de oxigênio do grupo C=O coordenado na superfície carregada positivamente. Claus estudou vários catalisadores de ouro, de tamanho de partículas similares em diferentes suportes (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO), na hidrogenação da acroleína com boa seletividade na formação do álcool. Além destes sistemas, um catalisador bimetálico Au-In/ZnO foi estudado, levando à formação do álcool alílico desejado como principal produto formado com uma seletividade de 63% ($T = 593 \text{ K}$ e $P_{\text{total}} = 2 \text{ MPa}$). Em comparação, os nanocatalisadores de Pt apresentaram seletividade para o álcool de 3,9%, ou seja, uma taxa muito inferior em relação aos nanocatalisadores de ouro estudados (52). Yang *et al.*, através de cálculos de DFT, estudaram duas possíveis rotas para a formação de propenol a partir da acroleína sobre Au(211). Foi observado pelos autores que a barreira energética para a hidrogenação da C=O é de 0,51 eV enquanto que para a hidrogenação da C=C é de 0,81 eV, o que indica que há preferência na hidrogenação daquele grupo funcional em detrimento deste. Além disto, foi observado que o estado de transição formado pela hidrogenação da C=O é mais estável que aquele formado pela hidrogenação da C=C. A segunda possível rota de hidrogenação também mostrou

valores de barreiras energéticas favoráveis para a hidrogenação da ligação C=O em relação à ligação C=C, 0,6 eV e 0,75 eV, respectivamente (53). You e colaboradores estudaram a hidrogenação de uma série de aldeídos α,β -insaturados catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em hidrotalcitas (Au/Mg_xAlO). O MgO é um suporte já conhecido por estabilizar nanopartículas de ouro e as hidrotalcitas Mg_xAlO possuem uma grande superfície e boa resistência mecânica, sendo então materiais promissores para uso como catalisadores ou suporte. Vários parâmetros foram estudados incluindo a relação Mg/Al, a temperatura de calcinação do suporte Mg_xAlO e a temperatura de calcinação da catalisador Au/Mg_xAlO. Além disso, o efeito das condições de reação, da temperatura e pressão, e o efeito do impedimento estérico dos aldeídos estudados também foram examinados. Os autores observaram que à medida que a razão Mg/Al aumentava havia uma diminuição da carga de ouro suportado levando a uma diminuição da atividade catalítica sem, entretanto, influenciar a seletividade na formação do álcool insaturado (de aproximadamente 80%). Isso está associado ao aumento do pH à medida que a razão Mg/Al aumenta, levando à formação de diferentes espécies de ouro com diferente estabilidade. Também foi observado que com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador houve uma diminuição da atividade catalítica (77% - 5% ao mudar a temperatura de 100°C – 500°C) e também da seletividade (77% - 25%). Os autores associaram esta perda de atividade e seletividade à diminuição da razão Au³⁺/Au⁰ ao aumentar a temperatura de calcinação. Esta razão foi obtida através de espectros de XPS. Como esperado, aldeídos com grupos volumosos na ligação C=C levaram a uma diminuição da atividade; porém, em um aumento da seletividade. O aumento da temperatura e pressão levou ao aumento da atividade sem influenciar; entretanto, a seletividade que se manteve praticamente intacta (54). Além do uso de nanopartículas de ouro suportadas, o uso de ouro nanoporoso não suportado (AuNPore) tem atraído muito interesse. AuNPore pode ser facilmente preparado a partir da lixiviação seletiva de ligas de ouro com metais menos nobres, como Ag. Dada a grande área de superfície, alta estabilidade, alta reutilização e natureza não tóxica, o AuNPore tem sido usado com sucesso em vários processos químicos (55). Butt e colaboradores mostraram que o AuNPore é um catalisador robusto para a hidrogenação quimoseletiva de aldeídos α,β -insaturados para produzir

álcoois alílicos usando organosilano como fonte de hidrogênio, sendo necessária uma quantidade excessiva de organosilanos e havendo também a formação de quantidades estequiométricas de siloxano como subproduto, tornando esse protocolo menos verde. Outro sistema apresentado pelo mesmo grupo foi a utilização do ácido fórmico (HCO_2H) como fonte de hidrogênio. Com este método, vários aldeídos α,β -insaturados foram reduzidos aos seus correspondentes álcoois alílicos com boa atividade e excelente quimiosseletividade. A hidrogenação do cinamaldeído foi escolhido como uma reação modelo para otimizar as condições. O uso de DMF como solvente e de 5 equivalentes de Et_3N como base apresentaram o melhor resultado (97% de rendimento e 100% de seletividade). Nenhuma reação foi observada na ausência do catalisador AuNPoroso ou da amina. Esses resultados indicam que o AuNPoroso e a amina são necessários para obter o produto desejado. Um extenso escopo reacional foi realizado e o sistema estudado apresentou boa atividade e seletividade para os mais diversos aldeídos estudados (cíclicos ou alifáticos). Foram realizados testes de lixiviamento que juntamente com os dados obtidos por ICP-MS revelaram que a catálise progride heterogeneamente. O catalisador se mostrou ativo mesmo após 5 ciclos, mantendo a seletividade. Um possível mecanismo para esta reação foi proposto pelos autores em que primeiro ocorre uma reação de neutralização entre o HCO_2H e a Et_3N para gerar um formiato que seria então adsorvido sobre a superfície do ouro para logo em seguida sofrer dessorção na forma de CO_2 , gerando hidretos. O aldeído adsorvido seria então reduzido para formar uma espécie alcolato que por fim seria protonado pelo ácido conjugado da Et_3N , restaurando a amina e produzindo o álcool alílico desejado (51).

1.3 MÉTODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ATIVAR H_2 SOBRE NANOPARTÍCULAS DE OURO

Como discutido anteriormente, o ouro na sua forma bulk não apresenta a capacidade de adsorver/dissociar moléculas como H_2 ou O_2 ; entretanto, quando disposto na sua forma nanométrica ele pode passar a desenvolver esta propriedade por mecanismos ainda não muito bem entendidos. Quando comparado com outros metais, é notável a baixa capacidade do ouro em ativar H_2 e realizar uma reação de

hidrogenação, sendo muitas vezes necessário lançar mão de estratégias que promovam sua atividade. Muitos dos exemplos de hidrogenações catalisadas por ouro empregam outras fontes de hidrogênio, que não o hidrogênio molecular, como por exemplo HCOOH , PhMe_2SiH , NaBH_4 , etc. Já os exemplos discutidos acima, que empregam H_2 , mostram que há um papel relevante do suporte, de um segundo metal ou de um ligante (adicionado externamente ou utilizado como estabilizante) na atividade apresentada pelo ouro.

1.3.1 EFEITO DO SUPORTE

Com a descoberta de Haruta da notável atividade das nanopartículas de ouro suportadas na oxidação de CO , muitas publicações foram dedicadas a esclarecer os fatores que controlam a atividade dos catalisadores de ouro. Entre eles, a natureza do suporte parece ser um dos principais fatores. Para muitos sistemas catalíticos, incluindo reações de oxidação e hidrogenação, NPs de Au suportadas em óxidos inertes (SiO_2 e Al_2O_3) exibem menor atividade, para várias reações, do que aquelas suportadas em óxidos semicondutores redutíveis (TiO_2 e Fe_2O_3). Acredita-se que essa tendência é devido às vacâncias de oxigênio na interface do suporte/metal. Shimizu *et al* estudaram a hidrogenação quimiosseletiva do grupo nitro na presença de outros grupos funcionais redutíveis. Os autores observaram uma forte dependência das características ácido-base do suporte, sendo que a atividade para a hidrogenação do 4-nitroestireno aumentou consideravelmente em função da eletronegatividade do óxido metálico. O resultado mostra que o suporte com forte caráter básico (MgO) e com caráter ácido (argila de montmorilonita) resultou em baixa atividade, enquanto que o suporte com características anfóteras apresentou alta atividade. Esse resultado sugere que os sítios de superfície ácidos e básicos são necessários para essa reação. Para estabelecer o caminho de reação, a hidrogenação do nitrobenzeno foi estudada *in situ* por espectroscopia FTIR. Os resultados obtidos sugerem que há uma interação da molécula através do grupo nitro com o suporte e não com a superfície do ouro (o que contribui para a quimiosseletividade observada). A fim de verificar se a clivagem da molécula de H_2 é uma etapa determinante da reação foram realizados estudos de efeito isotópico cinético. O valor da razão cinética $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ de 1,4 se encontra na faixa de efeito

isotópico cinético secundário, sugerindo re-hibridização do centro de reação ou efeito de hiperconjugação sobre ele. Com base em dados da literatura, o grupo sugere que a reação ocorre através da hidroxilamina como intermediário e que a presença dos sítios ácidos-básicos do suporte contribuem na clivagem do H_2 juntamente ao ouro. Sendo assim, um mecanismo cooperativo catalisado por átomos de Au de baixa coordenação e os sítios ácido-base da Al_2O_3 foi proposto. A dissociação de H_2 na interface suporte - ouro produz um $H^{\delta-}$ no átomo de Au de baixa coordenação e um $H^{\delta+}$, que libera um elétron para o sítio ácido do suporte. A última espécie torna-se um próton estabilizado no átomo de oxigênio (base de Lewis) próximo ao sítio ácido. A espécie $H^{\delta+}$ eletrofílica sobre o suporte e as espécies de $H^{\delta-}$ nucleofílicas sobre o Au são transferidas para o grupo nitro polar para produzir um intermediário de hidroxilamina, que então sofre uma transferência H^+/H^- para produzir o produto final (figura 4) (31).

Figura 4. Mecanismo proposto por Shimizu *et al* (Shimizu *et al.* 2009)

1.3.2 EFEITO DE UM SEGUNDO METAL

O ouro apresenta uma alta quimio- e regiosseletividade na hidrogenação de quinolinas, entretanto, possui baixa atividade catalítica quando comparado a outros metais. Sendo assim, uma das alternativas descobertas para superar esta dificuldade é utilizar sistemas bimetálicos. O paládio, por exemplo, apresenta uma excelente atividade para esta reação (baixa barreira de energia para dissociação de H_2); porém, diferente do ouro, apresenta baixa quimio- e regiosseletividade. A sinergia entre o Pd e o Au é notável uma vez que é possível modular a atividade catalítica através do Pd e

aumentar a seletividade ao produto desejado com o Au. Cálculos DFT mostram que a 6-cloroquinolina é adsorvida seletivamente na superfície do Au com uma configuração inclinada, já a molécula de hidrogênio é adsorvida e dissociada sobre o Pd. Zhang e colaboradores estudaram a hidrogenação seletiva da 6-cloroquinolina a 6-cloro-1,2,3,4-tetra-hidroquinolina utilizando ligas metálicas de AuPd de diferentes proporções suportadas em nanobastões de céria. Os catalisadores de AuPd com menor conteúdo de Pd melhoraram significativamente a atividade catalítica e mantiveram a quimiosseletividade. A liga na composição $\text{Au}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$ foi estudada na catálise de uma série de quinolinas e apresentou uma faixa de conversão e seletividade entre 92-99% (56).

1.3.3 COOPERAÇÃO METAL-LIGANTE

A cooperação metal-ligante é a chave para modular a atividade e a seletividade catalítica dos catalisadores homogêneos, mas também encontra uso na catálise heterogênea e nanocatálise. O exemplo mais conhecido na catálise heterogênea clássica é o catalisador de Lindlar (Pd-Pb/CaCO_3 tratado com quinolina ou octanodiol), que é usado comercialmente para a hidrogenação seletiva de alquinos em alquenos (57). Este catalisador tem grande importância, uma vez que a purificação do etileno, que contém traços de acetileno, é de grande relevância industrial (58). A semi-hidrogenação de alquinos também é uma importante rota sintética para a obtenção de alquenos. Os catalisadores comumente utilizados em hidrogenações, como aqueles a base de Pd e Pt, apresentam alta atividade catalítica; porém se não modificados possuem uma baixa seletividade levando à hidrogenação total de ambas as moléculas. O catalisador de Lindlar emprega estratégias de envenenamento da superfície metálica para evitar a hidrogenação completa (59). De fato, o papel que os modificadores de superfície desempenham é muito semelhante ao dos ligantes em catálise homogênea, ou seja, induzir efeitos estéricos e eletrônicos significativos no centro metálico para determinar a reatividade e a seletividade. Assim, a modificação das superfícies metálicas utilizando compostos inorgânicos ou orgânicos é uma maneira elegante de preencher o fosso existente entre catálise heterogênea e homogênea. Zhao

demonstrou que nanopartículas de Pt_3Co modificadas com amina podem ser usadas como catalisadores eficientes para a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados. A presença de aminas de cadeia longa na superfície foi essencial para manter a alta seletividade. Quando o Pt_3Co é modificado por aminas de cadeia longa (C12-C18), mais de 90% de seletividade para álcoois insaturados podem ser alcançados em 100% de conversão. Em comparação, as nanopartículas de Pt_3Co com C_8NH_2 dão uma seletividade média (~78%), enquanto os catalisadores modificados com C_4NH_2 exibem uma baixa seletividade (~23%). Por meio de cálculos DFT, os autores concluíram que a amina de cadeia longa pode formar uma "matriz" ordenada nas superfícies Pt_3Co , causando impedimento estérico significativo para evitar a adsorção da ligação $\text{C}=\text{C}$. Neste caso, as moléculas de reagentes adsorvem com o grupo aldeído ($\text{C}=\text{O}$) interagindo com o sítio ativo e a ligação $\text{C}=\text{C}$ afasta-se da superfície, aumentando a seletividade para o primeiro grupo. Por outro lado, as aminas de cadeia curta são susceptíveis a difundir na superfície ou ser liberadas no solvente, o que pode, por sua vez, destruir a "matriz" ordenada. Como resultado, os aldeídos α,β -insaturados tem a capacidade de adsorver na superfície metálica através dos dois grupos funcionais, diminuindo a seletividade em relação aos álcoois insaturados. Além das aminas de cadeia longa, os tióis de cadeia longa também podem ser usados como modificadores de superfície (1). Estudos de Medlin *et al.* (60–63) mostraram que as moléculas de tiol tipicamente formam uma monocamada auto-montada em superfícies de Pd. Para a hidrogenação seletiva de epóxidos insaturados em epóxidos saturados, os catalisadores de Pd limpos apresentam baixa seletividade de 11%, enquanto que uma seletividade muito alta de 94% pode ser alcançada quando são utilizados os catalisadores modificados com tiol. Os autores mostraram que o microambiente da superfície pode ser ajustado usando diferentes tióis, resultando em diferentes comportamentos durante a hidrogenação. Por exemplo, os catalisadores de Pd modificados com octadecanotiol foram aplicados na hidrogenação seletiva do furfural em álcool furfúrico e metilfurano. Os catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados com 3-fenilpropanotiol também podem ser utilizados para aumentar a seletividade da hidrogenação do cinamaldeído para o álcool cinamílico.

No caso de metais como Pd e Pt, os ligantes contribuem para o envenenamento da superfície que já é muito ativa, conferindo seletividade. No caso do ouro, que não apresenta o mesmo nível de atividade, o papel de ligantes adsorvidos na sua superfície é completamente diferente; os ligantes não atuam como veneno, mas sim como um canal de ativação do metal propiciando outros caminhos de reação com menores barreiras energéticas. Os primeiros trabalhos relatando o aumento de atividade de nanopartículas e nanoporos de ouro em presença de ligantes surgiram recentemente. Jin *et al.* (64) mostraram que os nanoclusters de ouro estabilizados por glutatona foram capazes de converter, numa taxa de 54%, o 4-nitrobenzaldeído para o álcool 4-nitrobenzílico com aproximadamente 100% de seletividade em condições reacionais brandas. Takale *et al.* estudaram a hidrogenação quimiosseletiva de aldeídos utilizando ouro nanoporoso (AuNPoroso) e um sistema com silanos, água e Et₃N para geração de hidretos *in situ*. Inicialmente, foram testados diferentes silanos, sendo que o trietilsilano apresentou o melhor rendimento. A acetonitrila se mostrou o melhor solvente. Uma gama de substratos foram testados e a maioria apresentou rendimentos moderados a bons nos produtos desejados, exceto os substratos que possuíam grupos retiradores de elétrons, que resultaram em baixos rendimentos. Em todos os casos, a seletividade se manteve acima de 81% na formação do álcool correspondente. O mecanismo reacional proposto tem inicialmente a adsorção da água e do silano no metal, e a amina atuando como base na remoção de um próton da água que leva então a uma reação *in situ* de formação de silanol, que é logo dessorvido, e da formação de hidretos na superfície metálica. O aldeído adsorvido na superfície do ouro é então reduzido levando ao álcool desejado. A amina possui um papel importante (aqui, atua como ligante externo) uma vez que na ausência da amina, após a formação e dessorção do silanol, as espécies H⁻/H⁺ formadas na superfície do ouro logo reagem formando H₂, levando a uma baixa taxa de conversão. Testes de lixiviação mostraram que a catálise ocorre na superfície do metal (65).

Ainda em 2014, van Leeuwen e colaboradores publicaram um artigo mostrando um efeito cooperativo metal-ligante na hidrogenação de uma série de aldeídos α,β -insaturados nos correspondentes álcoois alílicos com alta conversão e seletividade. Os autores empregaram nanopartículas de ouro estabilizadas por óxidos de fosfinas

secundários substituídos, que estão ligados ao ouro pelo átomo de fósforo (Au-P(O)R₂). Através de estudos de troca de H₂-D₂, os autores observaram a formação de HD, confirmando a capacidade do catalisador em ativar a molécula de H₂. Usando o óxido de terc-butil (naftalen-1-il) fosfina como ligante, os aldeídos α,β -insaturados foram quantitativamente convertidos em álcoois alílicos. O sistema catalítico possui uma boa tolerância a grupos funcionais, pois grupos nitro, nitrila, alquinos, éteres, tioéter, ácidos e ésteres não sofreram redução quando testados. Além disso, foi observada uma alta seletividade para a hidrogenação de aldeído versus hidrogenação de cetona. Em outros trabalhos mais recentes, os autores investigaram o uso de outros óxidos como ligantes e observaram que ao utilizar ligantes com substituintes alifáticos ao invés de grupos aromáticos a reação perdia conversão e seletividade para a formação do álcool alílico, devido a maior basicidade dos grupos alifáticos. Van Leeuwen e colaboradores empregaram cálculos DFT para sugerir um mecanismo envolvendo a clivagem heterolítica de H₂ para a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados por este sistema e concluíram que esta reatividade pode ser explicada pelo conceito de pares de Lewis frustrados. O esquema da figura 5 ilustra, simplificado, este mecanismo (66).

Figura 5. Mecanismo proposto por van Leeuwen *et al* (van Leeuwen *et al.* 2014)

Em 2015, Ouyang e Jiang (67) demonstraram através de cálculos teóricos uma proposta mecanística para a hidrogenação de cetonas α,β -insaturadas a álcoois insaturados utilizando nanoclusteres de ouro como catalisador. Os autores discutem a possibilidade de haver quebra heterolítica da molécula de H₂ assistida pela molécula modelo estudada (benzalacetona). Primeiramente, a cetona e o H₂ estão coadsorvidos

sobre o catalisador de ouro. A dissociação do H_2 se dá através da contribuição do ouro e da cetona, em que é formado o par H^+/H^- . A cetona é protonada enquanto que hidreto é formado sobre a superfície do ouro. Uma vez que o átomo clivado que vai para a cetona pode se ligar a ela através de vários átomos da molécula (C- β , C- α , C-carbonílico e oxigênio da carbonila) foram estudadas todas estas possíveis vias. Os resultados sugerem que a adição do átomo de H clivado no átomo de oxigênio possui uma menor barreira energética (0,99 eV) além de haver estabilização do intermediário formado por deslocalização de carga no anel aromático. Buscando entender a preferência de ativação do H_2 no C=O em relação à ligação C=C, os autores analisaram as cargas atômicas no cluster de ouro e as interações no estado de coadsorção. A carga positiva presente na superfície do ouro e a polaridade da ligação C=O, juntas, polarizam a ligação do H_2 formando um complexo do tipo: $Au^{\delta+} \cdots H^{\delta-} - H^{\delta+} \cdots O^{\delta-} = C^{\delta+}$. Também foi relatado pelos autores que ao usarem etanol (EtOH) como solvente nos cálculos foi observada uma diminuição da barreira energética na clivagem do H_2 e, conseqüente, da formação do álcool insaturado, tornando este processo mais fácil. Os autores sugerem que há uma participação do EtOH na reação que pode se dar por uma via direta ou não. Abaixo segue o mecanismo proposto pelos autores quando há participação direta do EtOH na reação (figura 6).

Figura 6. Ciclo catalítico para hidrogenação de cetona sobre clusters de ouro (Ouyang & Jiang 2015)

Por fim, um trabalho ainda mais recente publicado por nosso grupo de pesquisa, demonstrou a eficiência do uso de ligantes aminas na ativação de nanopartículas de ouro suportadas em sílica, na semi-hidrogenação de alquinos com altas taxas de conversão e seletividade ao Z-alqueno, atuando num sistema também semelhante a um par de Lewis frustrado (68). Foi utilizado etanol como solvente numa temperatura de 80 °C e pressão de 6 bar de H_2 como condição reacional. O teste catalítico na ausência de aminas mostrou menos que 1% de conversão do alquino, porém, seletividade acima de 99% na formação alqueno na conformação Z. Várias aminas foram estudadas como ligantes auxiliares na reação, desde alifáticas, cíclicas, acíclicas ou aromáticas, mono- ou bidentadas. Por fim, foi observado que a piperazina apresentou os melhores resultados (conversão e seletividade acima de 99%). Segundo cálculos DFT apresentado pelos autores, a barreira de dissociação de H_2 foi reduzida de 1,45 a 0,32 eV usando a piperazina bidentada em comparação com o ouro sem aditivos. Foi realizado o estudo de efeito cinético isotópico que resultou num efeito cinético primário determinando que a quebra da ligação do H_2 é uma etapa determinante da reação.

Além disso, experimentos de troca de H_2/D_2 mostraram que a formação de HD na presença de piperazina foi mais efetiva. Estudos do efeito da concentração da piperazina revelaram a necessidade do uso de 100 equivalentes da amina em relação ao metal. Testes de filtração a quente confirmaram que não houve lixiviação de espécies ativas e que, portanto, a atividade se dá na superfície metálica, atuando de maneira heterogênea. A proposta mecanística apresentada na figura 7 foi apoiada por estudos computacionais. Na primeira etapa, o H_2 é ativado pela cooperação metal-ligante na superfície do metal, sendo dissociado heteroliticamente, formando o par $H^{\delta-}/H^{\delta+}$. O resultado é a formação de um hidreto na superfície do ouro e a protonação da piperazina. O alquino co-adsorvido sofre então sua primeira e única redução. O hidreto é transferido para o alquino formando o ânion vinila que é então protonado pelo ácido conjugado da piperizana sofrendo dessorção da superfície metálica e restaurando o ciclo catalítico. A seletividade ao alqueno é atribuída à fácil dessorção dessa molécula, sendo uma propriedade intrínseca do ouro. Dados de energia de adsorção para alquinos e alquenos em clusters contendo 19 átomos de ouro foram apresentados por López *et al.* Através dos cálculos de DFT os autores observaram que o propino apresenta uma energia de adsorção de -0,42 eV enquanto que o propeno tem uma energia de -0,01 eV. Estes dados sugerem que, neste sistema, não há competição entre a ligação $C=C$ e $C\equiv C$, e que, portanto, o alquino é adsorvido na superfície do ouro permitindo sua ativação enquanto que o alqueno não (20). O sistema descrito por Fiorio e colaboradores é eficiente para a semihidrogenação de um amplo escopo de substratos, incluindo alquinos internos e terminais, bem como substratos ricos ou deficientes em elétrons. No entanto, o sistema catalítico, mostrou-se ineficiente para redução de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Figura 7. Semi-hidrogenação de alquinos assistida pela piperazina (Fiorio *et al.* 2017)

1.4 IMPORTÂNCIA DA HIDROGENAÇÃO DE ALDEÍDOS NO CONTEXTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

A produção de combustíveis líquidos, monômeros e produtos químicos intermediários a partir de biomassas, que são recursos abundantes e renováveis, vem ganhando grande destaque nos últimos anos, uma vez que permite a redução da nossa dependência de fontes de combustíveis fósseis, como o petróleo. A catálise tem um grande papel na valorização de celulose, lignina, lípidos, quitina e de moléculas plataforma derivadas da hidrólise dessas biomassas. O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) é

uma das principais moléculas plataforma derivada da celulose que pode ser convertida em 2,5-dihidroximetilurano (DHMF) e 2,5-hidroximetil-tetrahidrofurano (DHMTHF), entre outros produtos com promissor potencial de aplicação em combustíveis, polímeros e drogas (69). Outra molécula plataforma de grande importância é o furfural, que é o produto químico industrial mais comum obtido a partir da decomposição da hemicelulose. A conversão de furfural por hidrogenólise pode levar a vários produtos, como furfuril álcool (FAL), furano, 2-metilfurano, 2-metiltetra-hidrofurano ou ciclopentanona, e oxidação pode levar a anidrido maleico, ácido succínico, γ -butirolactona, bem como furoato de metila. Hoje em dia, mais de 200 000 toneladas de furfural são produzidas anualmente, sendo necessário o desenvolvimento de novas estratégias para a conversão seletiva do furfural em produtos de maior valor agregado (70).

O maior desafio no uso do 5-HMF e furfural como matérias-primas renováveis é a seletividade nas várias possibilidades de transformações dessas moléculas em produtos de maior valor agregado (figura 8). A hidrogenação do 5-HMF ao correspondente álcool é de particular interesse uma vez que o DHMF é considerado um análogo do m/p-benzenodimetanol, que é atualmente utilizado para a produção de resinas fenólicas e aromáticas, homopolímeros, poliésteres e poliuretanos. Entretanto, a obtenção seletiva deste produto é de grande dificuldade, pois os catalisadores convencionais tendem a realizar a hidrogenação seguida de hidrogenólise e/ou abertura do anel furano (71). Bottari *et al* investigaram a hidrogenação catalítica do 5-HMF com nanocatalisadores de cobre de diversas composições e observou que, em sua maioria, o catalisador levou a conversões medianas (~55%) e a uma mistura de produtos em que o dimetilfurano (DMF) e DMTHF foram os produtos principais, além de produtos de eterificação e abertura de anel seguida de hidrogenação como subprodutos (cerca de ~20% da mistura total). Os catalisadores não se mostraram seletivos na formação de quaisquer um destes produtos obtidos. Visando melhorar conversão e seletividade, os autores escolherem o catalisador de melhor desempenho (CuZn) e variaram condições reacionais (temperatura, pressão, solvente, etc.) e por fim conseguiram melhorar a conversão para em torno de 90% e formação apenas de DMF e DMTHF em condições de temperatura elevadas (220°C) e pressão razoavelmente alta (20 bar de H₂). Mesmo

2. OBJETIVOS

Uma vez que a hidrogenação catalítica utilizando nanopartículas de ouro tem ganhando grande relevância no campo da pesquisa devido a seu menor valor quando comparado com outros metais nobres e, principalmente, a sua seletividade intrínseca na hidrogenação quimioseletiva de diversos grupos funcionais, o objetivo geral deste trabalho é ampliar o escopo das hidrogenações catalisadas por nanopartículas de ouro ativadas por ligantes aminas na hidrogenação de aldeídos sob condições brandas e com elevada seletividade.

Os objetivos específicos são:

- Preparar catalisadores contendo nanopartículas de ouro suportadas em sílica;
- Estudar o efeito da adição de aminas compatíveis na redução de aldeídos a álcoois;
- Elucidar o mecanismo de ativação do ouro e propor o mecanismo das reações de hidrogenação;
- Avaliar a elevada seletividade do ouro para a reação estudada, em reações competitivas;
- Empregar o sistema catalítico otimizado em substratos de grande relevância sintética e no contexto das matérias-primas renováveis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente, em grau analítico, e utilizados como recebidos. IGEPAL CO-520, tetraetilortossilicato (TEOS), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), NaBH_4 , HAuCl_4 , hidróxido de amônio, todos os aldeídos, aminas e padrões foram fornecidos pela Sigma Aldrich. O precursor de ouro foi adquirido na forma de uma solução de ácido tetracloroáurico contendo 30 % m/m de ouro. Os solventes empregados na síntese dos materiais foram e nas reações catalíticas foram, em sua maioria, adquiridos na Labsynth. Alguns deles foram obtidos na Sigma-Aldrich. Os gases ultra puros (H_2 , Argônio, Ar sintético, acetileno, N_2) empregados nas reações e nos equipamentos analíticos foram adquiridos da Gama Gases.

3.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE AU SUPORTADO

3.2.1 Preparação do suporte (SiO_2)

O suporte empregado na preparação do catalisador de ouro é constituído por esferas de sílica sintetizadas por uma reação sol-gel, empregando uma microemulsão reversa previamente desenvolvida (68,73,74). Foram transferidos 178,4 g de IGEPAL CO-520 para um balão de 5,0 L contendo 2,8 L de cicloexano. Em seguida, foram adicionados 38,0 mL de hidróxido de amônio (solução aquosa comercial a 29%). A mistura foi mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico IKA RW 20) vigorosa até a solução se tornar translúcida. Na sequência, foram adicionados 30,8 mL de TEOS e a mistura foi mantida sob agitação lenta. Após 16 horas de reação, a adição de 300 mL de metanol causa a separação de uma fase contendo a sílica precipitada. Após a decantação em com um funil de separação, a fase contendo o sólido foi centrifugada a 7000 rpm durante 30 minutos. O sólido foi lavado com uma alíquota de 300 mL de

metanol e três alíquotas de 100 mL de etanol, separado por centrifugação a 7000 rpm a cada etapa. O sólido obtido foi calcinado em mufla a 600 °C por 6 horas, e posteriormente macerado.

3.2.2 Funcionalização da superfície da sílica (SiO₂-NH₂)

A funcionalização da superfície do suporte com grupos amino foi realizada pela adição de 1,50 mL de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) a 1g de sílica dispersas em 150 mL de tolueno seco em um erlenmeyer, com auxílio de agitação magnética e sob atmosfera de N₂. Após 2 h de reação, o sólido foi separado por centrifugação a 7000 rpm e lavado com duas alíquotas de 50 mL de tolueno e duas alíquotas de 50 mL de etanol, sendo separado por centrifugação a cada lavagem. O sólido funcionalizado foi levado à estufa a 80 °C por 20 horas.

3.2.3 Preparação de nanopartículas de Au suportadas (Au/SiO₂-NH₂) pelo método de impregnação-redução

O catalisador de ouro foi sintetizado por metodologia previamente desenvolvida em nosso grupo de pesquisa (68). Em 10 mL de água deionizada foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de HAuCl₄ (0,01 mol L⁻¹). Após, 1 g do suporte SiO₂-NH₂ foi adicionado à solução. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 min para a impregnação do ouro. A mistura foi centrifugada e o sólido obtido foi lavado e suspenso em 10 mL de H₂O. A etapa de redução do ouro(III) para formação das nanopartículas suportadas empregou borohidreto de sódio. À mistura, sob vigorosa agitação, foram adicionados 10 mL de uma solução de NaBH₄ (0,2 mol L⁻¹). Depois de 20 min, o sólido foi coletado por centrifugação e extensivamente lavado com água deionizada quente (70 °C) e acetona, sendo ao final seco a vácuo. A porcentagem mássica de ouro obtida foi de 1,8 %.

3.3 TESTES CATALÍTICOS

3.3.1 Hidrogenação de aldeídos

Em uma reação típica de hidrogenação de aldeídos, o aldeído (1 mmol), o ligante nitrogenado (0,05 mmol), Au/SiO₂ (15 mg, 0,01 mmol de Au) e 2 mL de solvente foram adicionados a um reator de vidro do tipo Fischer-Porter modificado de 100 mL. O reator foi purgado cinco vezes com H₂ e então pressurizado a 6 bar. A mistura resultante foi vigorosamente agitada usando uma barra magnética de Teflon e a temperatura foi mantida a 80 °C. Após o tempo de reação, o catalisador foi removido por centrifugação e os produtos foram analisados por CG com bifenila como padrão interno para determinar a conversão do aldeído e a seletividade para o álcool.

3.3.2 Reações Competitivas

Nas reações competitivas, o aldeído (1 mmol), a segunda espécie passível de redução (alqueno, alquino ou cetona – 1mmol), o ligante nitrogenado (0,05 mmol), Au/SiO₂ (15 mg, 0,01 mmol de Au) e 2 mL de solvente foram adicionados a um reator de vidro do tipo Fischer-Porter modificado de 100 mL. O reator foi purgado cinco vezes com H₂ e então pressurizado a 6 bar. A mistura resultante foi vigorosamente agitada usando uma barra magnética de Teflon e a temperatura foi mantida a 80 °C. Após o tempo de reação, o catalisador foi removido por centrifugação e os produtos foram analisados por CG.

3.3.3 Reação de Aaminação Redutiva

Para esta reação, o furfural (1 mmol), o nitro benzeno (1 mmol), o ligante nitrogenado (0,05 mmol), Au/SiO₂ (15 mg, 0,01 mmol de Au) e 2 mL de solvente foram adicionados a um reator de vidro do tipo Fischer-Porter modificado de 100 mL. O reator foi purgado cinco vezes com H₂ e então pressurizado a 6 bar. A mistura resultante foi vigorosamente agitada usando uma barra magnética de Teflon e a temperatura foi

mantida a 80 °C. Após o tempo de reação, o catalisador foi removido por centrifugação e os produtos foram analisados por CG.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química (IQUSP) em um microscópio MET JEOL JEM 2100 operando a 200 kV. As amostras para microscopia foram preparadas colocando uma gota contendo uma suspensão do material em uma grade de cobre revestida com Formvar e carbono (Ted Pella). Foram contadas para obtenção do histograma de distribuição, em todos os materiais analisados, uma faixa de aproximadamente 200 partículas.

3.4.2 Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS)

As análises de FAAS foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu AA-6300. A técnica de FAAS foi utilizada na quantificação de Au no suporte catalítico. Para a construção da curva de calibração foi utilizado padrão para absorção atômica obtidos da Sigma-Aldrich (Au). As curvas de calibração foram construídas variando de 0 ppm até 10 ppm. Para a abertura da amostra foi utilizado 10 mg do material, 8 mL de água régia sob 135°C de aquecimento por 2 horas. Após resfriamento, a solução final foi filtrada e avolumada a 25 mL para análise.

3.4.3 Cromatografia gasosa (CG)

A análise dos produtos reacionais foi feita em um equipamento da marca Shimadzu, modelo GC-2010, com detector por ionização de chama (CG-FID). A coluna capilar utilizada para analisar os produtos da hidrogenação dos aldeídos foi a RTx-Wax (30 m x

0,25 mm x 0,25 mm). O padrão interno utilizado para cálculo das conversões e seletividades foi a bifenila. A análise dos produtos de hidrogenação foi feita utilizando os seguintes parâmetros: temperatura de aquecimento inicial de 50° C, temperatura final de 200 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A quantificação e qualificação dos picos do CG foram verificados por comparação com os produtos obtidos comercialmente. Análises complementares para identificação de produtos desconhecidos foram realizadas pela técnica de CG-MS na Central Analítica do Instituto de Química (IQUSP), empregando os mesmos parâmetros descritos acima.

3.4.4 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em solução aquosa, em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 mm. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Shimadzu, modelo UV-1700.

3.4.5 Difração de raios X em pó (DRX)

As análises do padrão de difração de raios X para os catalisadores sintetizados foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química (IQUSP) em amostras em pó empregando um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu K α (λ = 1.54 Å) o ângulo 2θ na faixa de 20 a 90° com passo de 0.02° e tempo de aquisição de 5 s por passo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador empregado nos estudos contidos nessa dissertação foi preparado de acordo com a metodologia desenvolvida por Fiorio e colaboradores (68). O método de síntese do suporte baseia-se no uso de uma microemulsão reversa onde micelas formadas pelo surfactante IGEPAL CO-520 na interface solvente orgânico-água atuam como reatores para a formação e crescimento de esferas nanométricas de sílica. A síntese sol-gel ocorre dentro dessas micelas permitindo a formação de esferas de sílica de tamanho controlado e uniforme, e evita aglomeração do material (75,76). A morfologia do material obtido está de acordo com o reportado anteriormente, sendo formado por esferas com diâmetro médio de 30 nm. Um esquema representado as etapas empregadas para a preparação do catalisador é apresentado na figura 9.

Figura 9. Etapas da preparação do catalisador

A funcionalização da superfície da sílica com grupos NH_2 foi empregada para facilitar o processo de impregnação do precursor de ouro, tendo em vista resultados prévios do grupo de pesquisa (74). O suporte é tratado com (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES) para deixar sua superfície rica em grupos NH_2 . O APTES é bastante utilizado na funcionalização de sílica, pois é relativamente fácil de manusear graças à sua reatividade moderada. Os seus três grupos etoxi hidrolisáveis garantem uma ancoragem robusta do silano na superfície (passo de silanização), enquanto que a função amina do grupo aminopropilo permanece disponível para reação adicional (77). Além disso, o sólido amino-funcionalizado consegue coordenar o ouro em sua superfície e evitar lixiviação. Os íons negativamente carregados de AuCl_4^- adsorvem fortemente nos íons amino positivamente carregados em solução ácida. O metal impregnado no suporte foi reduzido pelo emprego de borohidreto de sódio. Esse agente redutor garante a rápida nucleação dos átomos de ouro e controla a etapa de crescimento de novos núcleos, que é importante para obtenção de nanopartículas pequenas e dispersas uniformemente (78). O material obtido foi caracterizado por MET, revelando a formação de nanopartículas de ouro com tamanho médio $3,2 \pm 0,6$ nm altamente dispersas no suporte (figura 10a e 10b). A síntese foi testada diversas vezes e mostrou-se altamente reprodutível. A formação das nanopartículas também foi confirmada pelo aparecimento da banda de ressonância plasmônica em 525 nm observada no espectro de UV-Vis (fig. 10c). A difração de raio-X (DRX) (fig. 10d) do material apresentou picos de difração em $2\theta = 38.21^\circ$, 44.61° , 64.71° e 77.51° , que podem ser atribuídos aos planos Au {111}, {200}, {220} e {311}, respectivamente (79).

Figura 10. Caracterização das nanopartículas de ouro suportadas em sílica

4.2 DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA CATALÍTICO PARA HIDROGENAÇÃO DE ALDEÍDOS

Inspirados nos resultados obtidos por Fiorio *et al* (68) na hidrogenação de alquinos a alquenos catalisada por ouro, decidimos explorar a estratégia desenvolvida para a ativação do ouro com ligantes N-heterocíclicos e a dissociação de H_2 via pares frustrados de Lewis para a hidrogenação de aldeídos aos correspondentes álcoois. A reação modelo escolhida foi a hidrogenação do benzaldeído **1a** ao álcool benzílico **1b** (figura 11), que é utilizado na síntese de fármacos, como precursor de ésteres e

também com solvente. Inicialmente foi utilizada a piperazina (amina que apresentou o melhor resultado no estudo anterior (68)) como ligante auxiliar na reação; porém, como esperado, embora apresentasse uma taxa de conversão razoável (62%), a piperazina apresentou baixa seletividade ao álcool benzílico (15%). Uma baixa seletividade era esperada pois a piperazina é uma amina secundária. Como já bem estudado, aminas secundárias reagem com compostos carbonílicos para formar imínios, em casos em que o C- α da carbonila possui um hidrogênio ácido. Nos casos em que o C- α não possui hidrogênio ácido (como o nosso), há a formação de íon imínio que, no substrato estudado por nós, é estabilizado pelo anel aromático. Sendo assim, há pouca formação do álcool esperado para esta reação.

Figura 11. Hidrogenação do benzaldeído usando ouro e piperazina.

Antes de mais nada, foi realizado um experimento com o catalisador de ouro sem a adição de ligantes. Essa reação levou a uma conversão de 60% de **1a**, portanto maior que o esperado, sendo que o único produto detectado por CG foi o álcool benzílico **1b**. Novos testes catalíticos foram realizados empregando uma série de aminas como ligantes auxiliares, com o intuito de aprimorar a taxa de conversão. Os resultados estão

apresentados na tabela 1. As aminas 2-acetil-piridina **A4** e 4-ciano-piridina **A8** apresentaram as piores taxas de conversão, provavelmente por possuírem grupos retiradores de elétrons em sua estrutura, comprometendo a disponibilidade do par de elétrons no átomo de nitrogênio. A lutidina **A1**, a 3-hidroxi-piridina **A5** e a 4-ter-butil-piridina **A6** apresentaram conversão inferior à reação sem ligante. A piridina **A7** que já foi relatada na literatura auxiliando na reação de semi-hidrogenação de alquinos a alquenos catalisada por nanopartículas de ouro (32,45), apresentou uma conversão muito próxima do branco sem ligante. A pirazina **A2** e a colidina **A3** foram as aminas que apresentaram o maior efeito promotor na reação de hidrogenação, sendo que melhor taxa de conversão foi obtida com a colidina **A3**, chegando a 90% de conversão. Para todas as aminas testadas, a seletividade na formação do álcool **1b** foi de 100%. As aminas testadas não provocaram lixiviação do metal.

Experimentos sem catalisador, mas com colidina (Tabela 2, entrada 1) ou com o suporte sem NPs de Au (Tabela 2, entrada 2) não resultaram em conversão de **1a**. Quando a atmosfera redutora de hidrogênio foi substituída por nitrogênio, novamente não foi observada conversão do benzaldeído (Tabela 2, entrada 3). Por meio desses experimentos em branco, fica confirmada a necessidade do catalisador de ouro e do agente redutor H_2 para a reação ocorrer. Da mesma forma, nenhuma atividade é proveniente do ligante apenas.

Tabela 1 Hidrogenação do benzaldeído catalisada por Au/SiO₂ em presença de aminas^a.

Aminas	Estruturas	Conversão ^{b,c}
A1		48
A2		72
A3		90
A4		20
A5		47
A6		30
A7		66
A8		15

^aCondições reacionais: 1 mmol benzaldeído, 0,01 mmol Au, 0,2 mmol amina (A1 a A8), 2 mL isopropanol, 6 bar H₂, 100 °C, 24h. ^bDeterminado por CG usando bifenila como padrão interno. ^cSeletividade 100% **1b**.

Tabela 2 Testes em branco da reação de hidrogenação de benzaldeído

Entrada	Catalisador	Amina	H ₂	Conversão (%) ^b
1	-	Sim	Sim	0
2 ^c	Au/SiO ₂	Sim	Não	0
3	SiO ₂	Sim	Sim	0
4	Au/SiO ₂	Não	Sim	60

^aCondições reacionais: 1 mmol aldeído, 0,01 mmol Au, 0,2 mmol colidina A3, 2 mL de isopropanol, 6 bar H₂, 100°C, 24 h. ^bDeterminado por GC usando bifenila como padrão interno. ^cReação sob atmosfera de nitrogênio.

A reação de hidrogenação do benzaldeído catalisada pelo sistema Au-colidina **A3** foi estudada em diferentes solventes (Tabela 3). Não foi observado um efeito do solvente sobre a reação estudada em função de ser prótico ou aprótico, entretanto, foi observado que ao aumentar a polaridade do solvente, a taxa de conversão da reação decresce drasticamente, especialmente com dioxano e acetonitrila (Tabela 3, entrada 5 e 6). Como mecanismo de reação proposta envolve interações dipolares (ver adiante), é esperado que solventes de baixa polaridade levem a maiores conversões. Essa influencia do solvente já foi sugerida por estudos teóricos da hidrogenação de aldeídos (80). Obvrou-se ainda que, no caso de solventes de elevada polaridade, ocorre uma forte interação entre as nanopartículas de ouro e o solvente, de modo que as nanopartículas de ouro lixiviam. Não houve mudança na seletividade para nenhum dos solventes estudados. Um decréscimo na temperatura de 100 para 80 °C não alterou a conversão de 90% nem a seletividade de 100% para a formação do álcool **1b**, já quando a temperatura foi reduzida para 60 °C, a conversão obtida foi de 55% (Tabela 3,

entradas 8 e 9). Assim as condições otimizadas determinadas para estudos futuros na reação de hidrogenação do benzaldeído foram: colidina **A3** como o ligante auxiliar, temperatura de 80 °C, pressão de 6 bar de H₂ e isopropanol como solvente.

Tabela 3 Estudo dos solventes na hidrogenação de benzaldeído catalisada por Au/SiO₂

Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	Hexano	100	75
2	THF	100	43
3	Álcool t-amílico	100	81
4	Tolueno	100	83
5	Dioxano	100	43
6	Acetonitrila	100	02
7	Isopropanol	100	90
8	Isopropanol	80	90
9	Isopropanol	60	55

Condições reacionais: 1 mmol benzaldeído, 0,01 mmol de Au, 0,2 mmol colidina A3, 2 mL solvente, 6 bar H₂, 24 h

Em busca de compreender o papel desempenhado pela da amina no mecanismo da reação, um estudo de efeito da concentração da colidina **A3** foi realizado. A razões colidina/Au estudadas foram de 5, 10, 20, 50 e 100. Diferente do que foi observado por Fiorio (68), a reação de hidrogenação do aldeído catalisada por ouro sofreu uma

pequena influência da concentração do ligante (figura 12). Para a reação de hidrogenação de alquinos estudada por Fiorio, havia uma forte influência da quantidade de ligante, sendo necessária uma razão piperazina: Au de 100:1 para obter bons resultados, sendo que apenas baixas conversões foram alcançadas na razão 10:1. Em nosso caso, em uma razão de 5:1 já é possível obter uma alta conversão (100%) e seletividade (100%). Ao aumentar essa razão até 50:1, foi observado uma leve perda de atividade, sugerindo que a colidina não envenenou a superfície do ouro e, provavelmente, não interfere na adsorção do aldeído, porém também não trouxe nenhuma melhora ao sistema. Na razão 100:1, houve uma maior redução da conversão. Esses resultados serão discutidos mais a frente, pois trazem informações valiosas para a discussão do mecanismo de reação.

Figura 12. Efeito da concentração da colidina A3 na reação de hidrogenação de benzaldeído catalisada por ouro. Condições reacionais: 1 mmol benzaldeído, 0,01 mmol Au, 2 mL isopropanol, 6 bar, 80°C, 24 h.

A fim de confirmar que espécies homogêneas não estavam sendo formadas durante a reação, um teste de filtração foi executado (figura 13). Duas reações foram feitas em paralelo. Uma das reações foi interrompida numa taxa de aproximadamente 50% de conversão e outra foi deixada para atingir 100% conversão. O catalisador heterogêneo (Au/SiO_2) foi então removido da reação interrompida por filtração e a mistura reacional foi novamente exposta às condições reacionais. A reação filtrada foi analisada por CG e não foi observada mudança na conversão, enquanto que a reação que prosseguiu com o catalisador chegou a conversão de 100%. Os resultados mostram que a atividade catalítica não está relacionada com espécies homogêneas formadas pelo lixiviamento do metal e que a fase ativa do catalisador está no sólido, portanto, é heterogêneo.

Figura 13. Curvas de hidrogenação de benzaldeído com e sem a remoção do catalisador por filtração a quente. Condições reacionais: 1 mmol benzaldeído, 0,01 mmol Au, 0,05 mmol colidina, 2 mL isopropanol, 6 bar, 80°C, 24 h.

A reação de hidrogenação do benzaldeído, nas condições otimizadas, foi repetida para a coleta de amostras em intervalos curtos de tempo para a obtenção de uma curva cinética apresentada na figura 14. A produtividade calculada no início da reação (até 30% de conversão) foi de $582 \text{ mol.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$, que corresponde a um valor superior ao valor de $82 \text{ mol.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$ publicado recentemente por Keane *et al.* para a mesma reação (81).

Figura 14. Acompanhamento cinético da reação de hidrogenação de benzaldeído catalisada por ouro. Condições reacionais: 1 mmol de substrato, 0,01 mmol de Au, 0,05 mmol colidina, 2 mL isopropanol, 6 bar H_2 , 80 °C, 24 h.

Empregando as condições reacionais otimizadas (80 °C, 6 bar H_2 , 0,05 mmol de colidina **A3** e i-PrOH), o potencial do sistema catalítico foi testada na hidrogenação de outros aldeídos (Tabela 4). Inicialmente foram testados aldeídos simples (sem presença de outros grupos passíveis de redução). Para estes aldeídos (Tabela 4, entradas 2-4) as taxas de conversão foram altas e a seletividade de 100% na formação do álcool

correspondente. Para os aldeídos das entradas 3 e 4 foi necessário aumentar a temperatura para 100 °C. A hidrogenação da o-vanilina (entrada 5), uma molécula com grupos doadores de elétrons em sua estrutura levou à conversão de 100% do aldeído, porém a seletividade na formação do álcool foi de 86%. Como subproduto desta reação foi observada por análise de CG-MS a formação do produto alquilado do aldeído (éter) (figura 15). Ao subir a temperatura da reação para 120°C foi observado que a formação do produto alquilado aumentou.

Figura 15. Produto de alquilação da o-vanilina

Este resultado é de grande interesse uma vez as vias comuns de formação de éteres se dão por: (1) acoplamentos entre álcoois utilizando ácidos minerais como catalisadores e altas temperaturas reacionais; (2) acoplamento entre um álcool e um haleto de alquila e bases – em que uma grande quantidade de base é necessária (figura 16). Esse resultado abre espaço para novas pesquisas na síntese de éteres utilizando de reações mais verdes e condições mais brandas (82).

Figura 16. Vias comuns para a síntese de éteres

A formação de éteres através do acoplamento cruzado entre um aldeído e um álcool foi relatado pela primeira vez por Milone *et al.* ao hidrogenar o cinamaldeído utilizando nanopartículas de ouro suportadas em TiO_2 como catalisadores. Os autores obtiveram três produtos principais, entre eles o éter formado a partir do acoplamento entre o cinamaldeído e o etanol (solvente da reação). Os experimentos foram realizados em condições suaves de reação (27°C e 1 atm de H_2). Como proposta mecanística, os autores sugerem que os sítios ácidos do suporte interagem com a carbonila através do átomo de oxigênio, tornando-a mais eletrofílica, permitindo um ataque nucleofílico do álcool. A formação do éter pode ocorrer por hidrogenólise da ligação C-O da espécie monoacetal. O aumento da taxa de formação do éter sobre os catalisadores reduzidos pode ser explicado em termos do aumento da acidez do suporte responsável pela conversão de cinamaldeído em éter cinâmico etílico. Estes resultados estão de acordo com o que já foi observado pelo mesmo autor ao utilizar nanopartículas de ouro suportadas em óxido de ferro (Fe_2O_3) na hidrogenação do cinamaldeído em que foi observada a formação do acetal correspondente. Neste experimento, não foi observada a formação do éter. Através dos espectros de adsorção de CO no catalisador por FTIR-CO, os autores concluíram que por não haver muitos sítios ácidos no suporte (Fe_2O_3) em comparação com a titânia utilizada nos experimentos seguintes, a formação do acetal é favorecida em relação do éter. Outro dado obtido pelos autores foi que quanto maior a temperatura de redução no pré-tratamento do catalisador, maior a seletividade na formação do éter (83,84).

Pan et al relataram a formação do éter-dietílico na hidrogenação do acetaldeído com ouro. Estudos de dessorção em temperatura programada (TPD) mostraram picos

de massa relativos ao éter dietílico e água. Os autores buscaram entender a reação e o que afeta sua seletividade. De antemão, foram realizados testes apenas com o acetaldeído e etanol co-adsorvidos na superfície do Au (111) sem átomos de hidrogênio pré-adsorvidos e nenhuma formação do éter foi observada. Além disso, também não foi observada a formação do éter ao utilizar apenas o etanol na superfície coberta por átomos de hidrogênio. Estes resultados sugerem que o aldeído e hidrogênio são indispensáveis para que ocorra a formação do éter. Também observaram que uma alta cobertura de hidrogênio pré-adsorvidos suprime a formação do éter. Em contrapartida, baixas coberturas de H favorecem a hidrogenação parcial do acetaldeído para produzir intermediários semelhantes ao álcool, que reagem ainda mais com acetaldeído para formar éter dietílico (85). Estes resultados também foram observados ao utilizar o propionaldeído e H em Au (111). Uma baixa cobertura de H levou à formação do éter di-n-propílico (82). Desta maneira, os autores sugerem que é possível produzir éteres simétricos através do homoacoplamento entre aldeídos em superfícies de Au (111) cobertas por H (desde que os grupos substituintes do aldeído sejam iguais), ou produzir éteres assimétricos através de um acoplamento cruzado redutivo entre o aldeído e o álcool neste mesmo sistema. Os autores não discutem, por crerem não ter informações suficientes, qual caminho é mais favorável: o homoacoplamento entre o aldeído para formar éter simétrico, ou o acoplamento cruzado entre o aldeído e o álcool para formar o éter assimétrico. Foi sugerido pelos autores dois possíveis mecanismos (o mecanismo aqui relatado é aquele que se propõe ser mais semelhante ao sistema estudado neste trabalho, que consiste em um acoplamento cruzado entre o álcool isopropílico e a o-vanilina na formação do éter assimétrico correspondente). Na figura

17, o aldeído é adsorvido na superfície metálica através da configuração η^1 (O), ou seja, através do oxigênio carbonílico (passo a). Com base nos cálculos de DFT, o aldeído pode ser parcialmente hidrogenado para formar um intermediário de superfície tipo álcool (passo b), que interage ainda com uma molécula de álcool adsorvida (passo c), levando à formação do éter correspondente e água como subproduto. Em estudos isotópicos com a superfície coberta por deutério, o acetaldeído e propionaldeído produziram os éteres $(\text{CH}_2\text{CHD})_2\text{O}$ e $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHD})_2\text{O}$, respectivamente, de acordo com o mecanismo proposto em que a adição do H se dá no α -carbono para a formação de éter (85).

Figura 17. Mecanismo proposto por Pan *et al.* na síntese de éteres a partir de aldeídos.

Levando em consideração os resultados de Fiorio, que relatam que o catalisador de ouro com amina é capaz de realizar a hidrogenação de alquino em alqueno, sem hidrogenar o alqueno, passamos a estudar a hidrogenação de aldeídos contendo cadeias insaturadas, como seria o caso do cinalaldeído. O sistema catalítico ouro-

colidina **A3** mostrou elevada seletividade na hidrogenação do cinamaldeído, um aldeído α,β -insaturado, na formação do álcool alílico (Tabela 4, entrada 8), (53). Outro substrato que trouxe importante informação a respeito da quimiosseletividade do sistema catalítico foi um aldeído que contém o grupo nitro em sua estrutura. A hidrogenação do 4-nitro-benzaldeído (Tabela 4, entrada 7) levou à total formação da amina correspondente, mantendo intacto o grupo aldeído. A preferência na hidrogenação do grupo nitro frente a uma carbonila já foi relatada na literatura ao utilizar nanocatalisadores de ouro (86).

A reação de hidrogenação de aldeídos aos correspondentes álcoois tem recebido destaque no contexto das matérias-primas renováveis oriundas de biomassa (87). Grupos aldeído estão presentes em moléculas plataforma de biorrefinarias, como o 5-hidroxi-metil-furfural (5-HMF), sendo o processo de redução sem a abertura do anel furano desejável para a obtenção de monômeros para a indústria de polímeros e fibras (88). A hidrogenação do furfural (Tabela 4 entrada 9) e do 5-HMF (Tabela 4 entrada 10) catalisador pelo sistema catalítico Au-colidina foi bem sucedida, com conversão e seletividade de 100% aos álcoois correspondentes. Sob o ponto de vista sintético, a obtenção destes produtos com 100% de seletividade é muito importante tendo em vista o grande número de produtos possíveis, já relatados na literatura.

Os metais mais utilizados na hidrogenação do 5-HMF são Pd e Pt, mas como relatado acima, o uso destes metais leva a grandes problemas de seletividade (89,90). Na literatura já foi reportado o uso do Au como catalisador para esta reação, chegando a >95% de conversão; entretanto, são necessárias condições reacionais muito drásticas, como pressões entre 30-60 bar e temperaturas de 120 °C (91,92). Nos

sistemas relatados, a ativação do H₂ ocorre por um efeito do suporte e o produto DHMF é obtido com >95% de seletividade. No sistema catalítico ouro-amina, a dissociação heterolítica do H₂ torna possível realizar essa reação com menores barreiras energéticas, portanto em condições mais amenas.

Tabela 4 Hidrogenação de aldeídos catalisada por Au/SiO₂ assistida por colidina A3^a

Entrada	Reagente	Produto	Conv.(%)	Sel.(%)
1		1a	100	100
2		2a	91	>99
3		3a	92	>99
4		4a	83	>99

^aCondições reacionais: 1 mmol aldeído, 0,01 mmol Au, 0,05 mmol colidina, em 2 mL de i-PrOH, 80 °C, 6 bar H₂, 24 horas de reação. *Reações realizadas a 100 °C.

Tabela 4 Hidrogenação de aldeídos catalisada por Au/SiO₂ assistida por colidina A3a (continuação)

Entrada	Reagente	Produto	Conv.(%)	Sel.(%)
5			100	86
6			40	0,4
7			>99	0
8 ^b			65	84
9 ^b			>99	>99
10 ^b			>99	>99

^aCondições reacionais: 1 mmol aldeído, 0,01 mmol Au, 0,05 mmol colidina, em 2 mL de i-PrOH, 80 °C, 6 bar H₂, 24 horas de reação. ^{*}Reações realizadas a 100 °C.

Reações competitivas foram realizadas visando investigar a quimiosseletividade do sistema estudado (figura 18). Quando foi utilizada uma mistura do benzaldeído com o fenilacetileno nenhuma conversão foi observada, tanto do aldeído quanto do alquino (figura 18a). A provável razão para isto se deve à alta afinidade do ouro por ligações $C\equiv C$, que deve ter levado à total adsorção deste substrato, impedindo a adsorção do aldeído ($C=O$). Assim o aldeído não é convertido. As condições reacionais usadas neste caso ($L: Au = 5:1$) também não foram suficientes para hidrogenar o alquino. Como relatado por Fiorio *et al* (68), a hidrogenação catalítica do fenilacetileno não ocorre nessa razão amina-ouro, que necessita de uma quantidade alta de amina ($Amina:Au = 100:1$). Em seguida, foi realizada uma reação de competição usando quantidades equimolares de benzaldeído e estireno. Neste caso, foi observada a conversão do aldeído ao álcool benzílico e nenhuma conversão do estireno (figura 18b), confirmando a preferencia pela adsorção do aldeído frente ao alqueno. Por fim, testamos a competição entre grupos carbonílicos de aldeídos e cetonas (figura 19c). Como esperado, nas condições reacionais testadas, houve conversão do aldeído (50%) mas não da cetona. A cetona nestas condições estudadas não é hidrogenada, mesmo na ausência do aldeído.

Figura 18. Reações de competição estudadas

Com base no resultado obtido ao hidrogenar o *p*-nitrobenzaldeído, decidimos testar a possibilidade de sintetizar aminas secundárias a partir de um nitrocomposto e um aldeído em reação *one pot* utilizando nosso sistema catalítico. Como reação teste, foi utilizado o nitrobenzeno e o furfural para a produção da furfurilanilina. Furfurilaminas tem ganhado grande interesse por muitas aplicações potenciais, incluindo como intermediários na síntese de produtos farmacêuticos, como agentes anti-sépticos, anti-hipertensivos e diuréticos (por exemplo, a Furosemida) (93). Foram utilizadas as mesmas condições reacionais utilizadas na hidrogenação dos aldeídos. O catalisador se mostrou bastante efetivo para esta reação, uma vez que foi obtido conversão de 100% em função do nitrobenzeno e também do furfural com seletividade de 100% na formação do produto de aminação reductiva. A figura 19 mostra o esquema reacional.

Figura 19. Aminoação redutiva *one pot*. Condições reacionais: 1 mmol do furfural, 1 mmol do niteobenzeno, 0,01 mmol Au, 0,05 mmol colidina, em 2 mL de $i\text{-PrOH}$, 80°C , 6 bar H_2 , 24 horas de reação.

Os resultados obtidos permitem concluir que, em nosso sistema catalítico, há uma preferência de hidrogenação de nitrocompostos frente a aldeídos e que é possível realizar reações de aminoação redutiva *one pot* utilizando via reagentes facilmente disponíveis e utilizando condições reacionais brandas.

4.3 DISCUSSÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO

O primeiro aspecto do mecanismo de reação que chama a atenção é o fato da reação em branco sem amina (reação do benzaldeído na presença do catalisador de ouro sem ligante externo) apresentar conversão em torno de 60%. No caso da hidrogenação de alquinos relatado por Fiorio (68), empregando o mesmo catalisador Au/SiO_2 , a reação sem amina atingia $< 1\%$ de conversão. Portanto, não se pode descartar que o próprio aldeído, ao adsorver na superfície de ouro, esteja auxiliando na dissociação heterolítica de H_2 . Um exemplo de ativação de H_2 realizada pelo próprio substrato da reação foi dado por Yamamoto *et al* ao estudar a hidrogenação de quinolinas (49). A clivagem heterolítica de H_2 em presença de compostos carbonílicos também foi estudada por Lopez *et al* (80), através de cálculos de DFT, revelando que a acroleína na presença de nanoclusters de ouro é capaz de sofrer hidrogenação sem a necessidade de ligantes auxiliares para a ativação de H_2 . Com base em estudos teóricos e nossos resultados experimentais, propomos o mecanismo de hidrogenação de aldeídos sem a presença de aminas, por um processo de clivagem heterolítica de H_2 , promovida pelo próprio substrato, conforme apresentado na figura 20.

Figura 20. Mecanismo proposto para a reação sem adição da colidina

Os cálculos realizados por Lopez *et al* (80) também revelam que ao adicionar um ligante auxiliar (os ligantes estudados por eles são os óxidos de fosfinas), as barreiras de energias para dissociação de H₂ diminuem tornando o processo muito mais efetivo. Isto também pode ser observado em nosso estudo, uma vez que ao adicionar a colidina **A3** (amina utilizada como ligante externo) obtemos 100% de conversão do benzaldeído no mesmo período de tempo e em condições mais brandas de temperatura. Podemos propor dois caminhos possíveis pelos quais a colidina pode estar contribuindo para o aumento da atividade catalítica em nosso estudo. O primeiro deles tem como primeira etapa a adsorção do aldeído através do oxigênio (como já relatado por vários autores), e a dissociação heterolítica da molécula de H₂, auxiliada pela colidina também adsorvida sobre a superfície do ouro. A quebra heterolítica do H₂ ocorre na interface metal-colidina, formando hidretos na superfície do ouro, e dando início ao processo de hidrogenação do aldeído. Por fim há a protonação da espécie formada levando ao álcool correspondente. A figura 21 abaixo ilustra o mecanismo proposto, que está em acordo com os estudos de Lopez.

Figura 21. Um dos propáveis mecanismos propostos para a hidrogenação de aldeídos na presença da colidina

O segundo caminho, assim como o primeiro, ocorreria pela adsorção do aldeído, mas neste caso a proposta é que ele estaria interagindo com a colidina, sem que a mesma estivesse adsorvida na superfície do metal. Esse mecanismo, mais em acordo com os estudos de Ouyang e Jiang, explicaria melhor o fato de que o aumento da concentração da colidina não ter influência significativa na atividade catalítica. Esta interação permite a ativação da carbonila permitindo sua protonação levando, após etapas de reação ainda desconhecidas levando à formação do álcool correspondente (figura 22). Deve-se ainda considerar a possibilidade desse mecanismo ocorrer de forma concertada, sem a pre-ativação do H_2 e do aldeído. É importante ressaltar que os possíveis mecanismos reacionais aqui discutidos tratam-se de propostas mecanística com base nos resultados obtidos em nosso estudo e em cálculos teóricos apresentados na literatura. Maiores informações serão obtidas por cálculos teóricos deste sistema.

Figura 22. Segundo mecanismo proposto em que a colidina não está adsorvida na superfície do ouro

5. CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho, concluímos que o suporte de sílica foi preparado com êxito através da técnica de microemulsão reversa. A caracterização do suporte por microscopia eletrônica de transmissão demonstrou nanopartículas esféricas com diâmetro médio de ~30 nm. A síntese das nanopartículas de ouro pelo método da impregnação redução apresentou excelente controle e dispersão das nanopartículas, sendo o tamanho médio observado pela análise de MET de ~3 nm. O método de síntese também apresentou boa reprodutibilidade. O material obtido Au/SiO₂ foi ativo na hidrogenação catalítica de benzaldeído a álcool benzílico, e o sistema foi mais ativo na presença de ligantes auxiliares. Ao estudar a influência de aminas aromáticas, houve aumento da atividade catalítica, principalmente com a colidina. Foi observado que a variação da concentração da colidina não afetou significativamente a atividade do catalisador. O teste de filtração a quente contribuiu para a confirmação de que o catalisador atua através de um sistema heterogêneo e não através de espécies ativas no meio reacional (catálise homogênea). Ao realizar o acompanhamento cinético obtivemos uma produtividade de 582 mol.mol⁻¹.h⁻¹. Ao expandir o escopo reacional, foi possível obter a conversão de outros aldeídos na formação do álcool correspondente com altas taxas de conversão e seletividade, inclusive do cinamaldeído, um aldeído α,β -insaturado. Também foi possível obter o álcool correspondente do furfural e do 5-HMF que são produtos de grande interesse na valorização de biomassas, entre outras aplicações. De uma maneira geral, as reações foram conduzidas em condições reacionais brandas de temperatura (80 – 100 °C) e pressão (6 bar H₂). Foram formuladas algumas propostas de mecanismo de reação, baseadas nos resultados

experimentais e em cálculos teóricos da literatura. O mecanismo da hidrogenação de aldeídos por ouro assistido por ligantes, em especial a colidina, é muito diferente do mecanismo em catalisadores heterogêneos convencionais, como Pd e Pt. Nesses catalisadores metálicos, a dissociação homolítica da molécula H_2 ocorre facilmente e os hidretos já estão formados na superfície de metal, antes da hidrogenação do grupo carbonila adsorvido quimicamente na superfície do catalisador acontecer. O mecanismo assistido por ligantes, no presente trabalho, é diferente na medida em que o H_2 deve ser ativado, muito provavelmente na presença do aldeído, e sofre uma quebra heterolítica formando o par H^+/H^- . Esse processo de ativação via pares frustrados de Lewis tem recebido grande atenção na literatura, pois permite a ativação de pequenas moléculas, como H_2 , CO, CO_2 , sobre superfícies metálicas, fornecendo novos caminhos de reação, com menores barreiras energéticas, para processos catalíticos eficientes.

6. REREFÊNCIAS

1. Zhao Y, Fu G, Zheng N. Shaping the selectivity in heterogeneous hydrogenation by using molecular modification strategies: Experiment and theory. *Catal Today* [Internet]. 2017 Jan 1 [cited 2017 Dec 12];279:36–44. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0920586116303431?via%3Dihub>
2. Mitsudome T, Kaneda K, Yamamoto M, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K, et al. Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. *Green Chem* [Internet]. 2013 [cited 2017 Apr 14];15(10):2636. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc41360h>
3. Bond GC. The use of kinetics in evaluating mechanisms in heterogeneous catalysis. *Catal Rev-Sci Eng*. 2008;50.
4. Zang W, Li G, Wang L, Zhang X. Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review. *Catal Sci Technol* [Internet]. 2015 [cited 2016 Oct 25];5(5):2532–53. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CY01619J>
5. Elangovan S, Topf C, Fischer S, Jiao H, Spannenberg A, Baumann W, et al. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2016 Jul 20 [cited 2016 Aug 18];138(28):8809–14. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b03709>
6. Ren D, He L, Yu L, Ding R-S, Liu Y-M, Cao Y, et al. An Unusual Chemoselective Hydrogenation of Quinoline Compounds Using Supported Gold Catalysts. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2012 Oct 24 [cited 2016 Nov 29];134(42):17592–8. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3066978>
7. Hammer B, Norskov JK. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* [Internet]. 1995 Jul 20 [cited 2017 Jan 31];376(6537):238–40. Available from: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/376238a0>
8. Erkelens J, Kemball C, Galwey AK. Some reactions of cyclohexene with hydrogen and deuterium on evaporated gold films. *Trans Faraday Soc* [Internet]. 1963 Jan 1 [cited 2018 Jan 16];59(0):1181. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9635901181>
9. Bond GC, Sermon PA, Webb G, Buchanan DA, Wells PB. Hydrogenation over supported gold catalysts. *J Chem Soc Chem Commun* [Internet]. 1973 [cited 2016 Nov 29];(13):444b. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3973000444b>
10. Shibata M, Kawata N, Masumoto T, Kimura H. Selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds over an oxidized gold–zirconium alloy. *J Chem Soc, Chem Commun* [Internet]. 1988 [cited 2016 Nov 29];(3):154–6. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C39880000154>
11. HUTCHINGS G. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. *J Catal* [Internet]. 1985 Nov [cited 2017 Mar 12];96(1):292–5.

- Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951785903835>
12. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chem Lett* [Internet]. 1987 Feb 5 [cited 2016 Nov 29];16(2):405–8. Available from: <http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.1987.405>
 13. Haruta M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal* [Internet]. 1989 Feb [cited 2017 Mar 12];115(2):301–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951789900341>
 14. Wang D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem Rev* [Internet]. 2015 Jul 8 [cited 2016 Nov 7];115(13):6621–86. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
 15. Freakley SJ, He Q, Kiely CJ, Hutchings GJ. Gold Catalysis: A Reflection on Where We are Now. *Catal Letters* [Internet]. 2015 Jan 23 [cited 2017 Dec 12];145(1):71–9. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1432-0>
 16. Okumura M, Akita T, Haruta M. Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts. *Catal Today* [Internet]. 2002 Jun [cited 2017 Jun 27];74(3–4):265–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586102000342>
 17. Kartusch C, van Bokhoven JA. Hydrogenation over gold catalysts: The interaction of gold with hydrogen. *Gold Bull* [Internet]. 2009 Dec [cited 2017 Dec 12];42(4):343–8. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF03214957>
 18. van Bokhoven JA. Catalysis by Gold: Why Size Matters. *Chim Int J Chem* [Internet]. 2009 May 27 [cited 2017 Dec 12];63(5):257–60. Available from: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0009-4293&volume=63&issue=5&spage=257>
 19. Meyer R, Lemire C, Shaikhutdinov SK, Freund H-J. Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bull* [Internet]. 2004 Mar [cited 2017 Dec 12];37(1–2):72–124. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF03215519>
 20. Segura Y, López N, Pérez-Ramírez J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. Vol. 247, *Journal of Catalysis*. 2007.
 21. Hari TK, Yaakob Z. Recent development of supported monometallic gold as heterogeneous catalyst for selective liquid phase hydrogenation reactions. *Chinese J Chem Eng* [Internet]. 2015 Feb 1 [cited 2017 Dec 12];23(2):327–36. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1004954114003024?via%3Dihub>
 22. Marie Georgy, Valérie Boucard and, Campagne* J-M. Gold(III)-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Propargylic Alcohols. 2005 [cited 2018 Jan 16]; Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0534147>

23. A. Sanchez †, S. Abbet †, U. Heiz †, W.-D. Schneider †, H. Häkkinen ‡, R. N. Barnett ‡ and, et al. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. 1999 [cited 2018 Jan 16]; Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9935992>
24. Centeno MÁ, Carrizosa I, Odriozola JA. Deposition–precipitation method to obtain supported gold catalysts: dependence of the acid–base properties of the support exemplified in the system TiO₂–TiO_xNy–TiN. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2003 Jun [cited 2018 Jan 16];246(2):365–72. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03000589>
25. Kaneda K, Mitsudome T. Metal-Support Cooperative Catalysts for Environmentally Benign Molecular Transformations. *Chem Rec* [Internet]. 2017 Jan 1 [cited 2018 Feb 17];17(1):4–26. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/tcr.201600036>
26. Freakley SJ, He Q, Kiely CJ, Hutchings GJ. Gold Catalysis: A Reflection on Where We are Now. *Catal Letters* [Internet]. 2015 Jan 23 [cited 2017 Jan 31];145(1):71–9. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1432-0>
27. Mitsudome T, Kaneda K, Saliba N, Parker DH, Koel BE, Hammer B, et al. Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. *Green Chem* [Internet]. 2013 [cited 2016 Nov 29];15(10):2636. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc41360h>
28. Milone C, Tropeano ML, Gulino G, Neri G, Ingoglia R, Galvagno S, et al. Selective liquid phase hydrogenation of citral on Au/Fe₂O₃ catalysts. *Chem Commun* [Internet]. 2002 Apr 11 [cited 2016 Nov 29];104(8):868–9. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b201542k>
29. Zhu Y, Qian H, Drake BA, Jin R. Atomically Precise Au₂₅(SR)₁₈ Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2010 Jan 14 [cited 2016 Nov 29];49(7):1295–8. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200906249>
30. Shi H, Xu N, Zhao D, Xu B-Q. Immobilized PVA-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde. Vol. 9, *Catalysis Communications*. 2008.
31. Shimizu K, Miyamoto Y, Kawasaki T, Tanji T, Tai Y, Satsuma A. Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics by Supported Gold Catalysts: Mechanistic Reasons of Size- and Support-Dependent Activity and Selectivity. *J Phys Chem C* [Internet]. 2009 Oct 15 [cited 2016 Nov 29];113(41):17803–10. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906044t>
32. Yan M, Jin T, Ishikawa Y, Minato T, Fujita T, Chen L-Y, et al. Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes: Remarkable Effect of Amine Additives. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2012 Oct 24 [cited 2017 Feb 22];134(42):17536–42. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3087592>
33. Noujima A, Mitsudome T, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K, Zhang Y, et al. Unique catalysis of gold nanoparticles in the chemoselective hydrogenolysis with H₂: cooperative effect between small gold nanoparticles and a basic support. *Chem Commun* [Internet]. 2012 [cited 2016 Nov

- 29];48(53):6723. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc32850j>
34. Mitsudome T, Noudjima A, Mikami Y, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. Supported Gold and Silver Nanoparticles for Catalytic Deoxygenation of Epoxides into Alkenes. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2010 Jun 28 [cited 2016 Nov 29];49(32):5545–8. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201001055>
 35. BOND GC, THOMPSON DT. Catalysis by Gold. *Catal Rev* [Internet]. 1999 Jan 10 [cited 2018 Feb 18];41(3–4):319–88. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CR-100101171>
 36. Hashmi ASK, Hutchings GJ. Gold Catalysis. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2006 Dec 4 [cited 2018 Jan 16];45(47):7896–936. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200602454>
 37. Juliusa M, Robertsa S, Fletcher JCQ. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions Lynsey McEwana. *Gold Bull* [Internet]. 2010 Dec [cited 2017 Oct 9];43(4):298–306. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF03214999>
 38. Zhang Y, Cui X, Shi F, Deng Y. Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Apr 11 [cited 2017 Feb 7];112(4):2467–505. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr200260m>
 39. Rudolph M, Hashmi ASK. Gold catalysis in total synthesis—an update. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2012 Feb 27 [cited 2018 Jan 16];41(6):2448–62. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C1CS15279C>
 40. Stratakis M, Garcia H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Aug 8 [cited 2017 Apr 14];112(8):4469–506. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr3000785>
 41. Cárdenas-Lizana F, Keane MA. The development of gold catalysts for use in hydrogenation reactions. *J Mater Sci* [Internet]. 2013 Jan 10 [cited 2018 Feb 20];48(2):543–64. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6766-7>
 42. Takale BS, Bao M, Yamamoto Y, Yamamoto Y, Chen M, Zhang W, et al. Gold nanoparticle (AuNPs) and gold nanopore (AuNPore) catalysts in organic synthesis. *Org Biomol Chem* [Internet]. 2014 [cited 2017 Apr 14];12(13):2005. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ob42207k>
 43. Chinchilla R, Nájera C. Chemicals from Alkynes with Palladium Catalysts. *Chem Rev* [Internet]. 2014 Feb 12 [cited 2018 Jan 16];114(3):1783–826. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400133p>
 44. Oger C, Balas L, Durand T, Galano J-M. Are Alkyne Reductions Chemo-, Regio-, and Stereoselective Enough To Provide Pure (*Z*)-Olefins in Polyfunctionalized Bioactive Molecules? *Chem Rev* [Internet]. 2013 Mar 13 [cited 2018 Jan 17];113(3):1313–50. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr3001753>
 45. Li G, Jin R. Gold Nanocluster-Catalyzed Semihydrogenation: A Unique Activation Pathway for Terminal Alkynes. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2014 Aug 13 [cited 2017 Feb 21];136(32):11347–54. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja503724j>

46. Liang S, Hammond GB, Xu B, Soenen DR, Gauss CM, Hwang I, et al. Supported gold nanoparticles catalyzed cis-selective semihydrogenation of alkynes using ammonium formate as the reductant. *Chem Commun* [Internet]. 2016 [cited 2017 Oct 8];52(35):6013–6. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CC01318J>
47. Wang L, Zhang J, Wang H, Shao Y, Liu X, Wang Y-Q, et al. Activity and Selectivity in Nitroarene Hydrogenation over Au Nanoparticles on the Edge/Corner of Anatase. *ACS Catal* [Internet]. 2016 Jul 31 [cited 2017 Sep 15];6(7):4110–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b00530>
48. Moraes LC, Lacroix B, Figueiredo RC, Lara P, Rojo J, Conejero S. Stabilisation of gold nanoparticles by N-heterocyclic thiones. *Dalt Trans* [Internet]. 2017 Jul 4 [cited 2017 Oct 17];46(26):8367–71. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7DT01856H>
49. Yan M, Jin T, Chen Q, Ho HE, Fujita T, Chen L-Y, et al. Unsupported Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Hydrogenation of Quinolines. *Org Lett* [Internet]. 2013 Apr 5 [cited 2016 Nov 7];15(7):1484–7. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol400229z>
50. Claus P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2005 [cited 2017 Mar 30];291(1):222–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926860X05002553>
51. Butt M, Feng X, Yamamoto Y, Almansour AI, Arumugam N, Kumar RS, et al. Unsupported Nanoporous Gold-Catalyzed Chemoselective Reduction of α,β -Unsaturated Aldehydes Using Formic Acid as Hydrogen Source. *Asian J Org Chem* [Internet]. 2017 Jan 1 [cited 2017 Jul 4]; Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ajoc.201700130>
52. Claus P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2005 Sep 12 [cited 2017 Dec 12];291(1–2):222–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926860X05002553?via%3Dihub>
53. Yang B, Wang D, Gong X-Q, Hu P. Acrolein hydrogenation on Pt(211) and Au(211) surfaces: a density functional theory study. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2011 Nov 22 [cited 2017 Oct 10];13(47):21146. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp22512j>
54. You K, Chang C, Liaw B, Huang C, Chen Y. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes over Au/MgxAlO hydrotalcite catalysts. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2009 [cited 2017 Oct 8];361(1–2):65–71. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09002403>
55. Erlebacher J, Aziz MJ, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature* [Internet]. 2001 Mar 22 [cited 2018 Jan 18];410(6827):450–3. Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35068529>
56. Zhang S, Xia Z, Ni T, Zhang H, Wu C, Qu Y, et al. Tuning chemical compositions of bimetallic AuPd catalysts for selective catalytic hydrogenation of halogenated quinolines. *J Mater Chem A* [Internet]. 2017 [cited 2017 Oct 9];5(7):3260–6. Available from:

- <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA09916E>
57. García-Mota M, Gómez-Díaz J, Novell-Leruth G, Vargas-Fuentes C, Bellarosa L, Bridier B, et al. A density functional theory study of the “mythic” Lindlar hydrogenation catalyst. *Theor Chem Acc* [Internet]. 2011 Mar 7 [cited 2017 Mar 14];128(4–6):663–73. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s00214-010-0800-0>
 58. Borodziński A, Bond GC. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene- Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady- State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters. *Catal Rev* [Internet]. 2008 Aug [cited 2018 Jan 18];50(3):379–469. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614940802142102>
 59. López N, Bridier B, Pérez-Ramírez J. Discriminating Reasons for Selectivity Enhancement of CO in Alkyne Hydrogenation on Palladium. *J Phys Chem C* [Internet]. 2008 Jun [cited 2018 Jan 18];112(25):9346–50. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp711258q>
 60. Pang SH, Schoenbaum CA, Schwartz DK, Medlin JW. Directing reaction pathways by catalyst active-site selection using self-assembled monolayers. *Nat Commun* [Internet]. 2013 Sep 12 [cited 2018 Jan 18];4:2448. Available from: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms3448>
 61. Pang SH, Medlin JW. Controlling Catalytic Selectivity via Adsorbate Orientation on the Surface: From Furfural Deoxygenation to Reactions of Epoxides. *J Phys Chem Lett* [Internet]. 2015 Apr 16 [cited 2018 Jan 18];6(8):1348–56. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b00347>
 62. Kahsar KR, Schwartz DK, Medlin JW. Control of Metal Catalyst Selectivity through Specific Noncovalent Molecular Interactions. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2014 Jan 8 [cited 2018 Jan 18];136(1):520–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja411973p>
 63. Schoenbaum CA, Schwartz DK, Medlin JW. Controlling the Surface Environment of Heterogeneous Catalysts Using Self-Assembled Monolayers. *Acc Chem Res* [Internet]. 2014 Apr 15 [cited 2018 Jan 18];47(4):1438–45. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar500029y>
 64. Li G, Jiang D, Kumar S, Chen Y, Jin R. Size Dependence of Atomically Precise Gold Nanoclusters in Chemoselective Hydrogenation and Active Site Structure. *ACS Catal* [Internet]. 2014 Aug [cited 2016 Nov 16];4(8):2463–9. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs500533h>
 65. Takale BS, Wang S, Zhang X, Feng X, Yu X, Jin T, et al. Chemoselective reduction of α,β -unsaturated aldehydes using an unsupported nanoporous gold catalyst. *Chem Commun* [Internet]. 2014 Sep 29 [cited 2017 Oct 2];50(92):14401–4. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC07068B>
 66. van Leeuwen PWNM, Cano I, Chapman AM, Urakawa A. Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides for the Chemoselective Hydrogenation of Aldehydes: Crucial Role of the Ligand. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2014 Feb 12 [cited 2016 Nov 10];136(6):2520–8. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja411202h>
 67. Ouyang R, Jiang D. Understanding Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones to

- Unsaturated Alcohols on the Au₂₅(SR)₁₈ Cluster. ACS Catal [Internet]. 2015 Nov 6 [cited 2018 Mar 5];5(11):6624–9. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5b01521>
68. Fiorio JL, Lopez N, Rossi LM. Gold-ligand catalyzed selective hydrogenation of alkynes into cis-alkenes via H₂ heterolytic activation by frustrated Lewis pairs. ACS Catal [Internet]. 2017 Mar 13 [cited 2017 Mar 15];acscatal.6b03441. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.6b03441>
 69. Chen J, Ge Y, Gup Y, Chen J. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using palladium catalyst supported on mesoporous graphitic carbon nitride. J Energy Chem [Internet]. 2017 Apr 27 [cited 2017 Oct 17];27(1):283–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S2095495616302911>
 70. Zhu S, Cen Y, Guo J, Chai J, Wang J, Fan W. One-pot conversion of furfural to alkyl levulinate over bifunctional Au-H₄SiW₁₂O₄₀/ZrO₂ without external H₂. Green Chem [Internet]. 2016 Oct 10 [cited 2017 Oct 2];18(20):5667–75. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6GC01736C>
 71. Lima S, Chadwick D, Hellgardt K. Towards sustainable hydrogenation of 5-(hydroxymethyl)furfural: a two-stage continuous process in aqueous media over RANEY® catalysts. RSC Adv [Internet]. 2017 Jun 16 [cited 2018 Feb 20];7(50):31401–7. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA03318D>
 72. Bottari G, Kumalaputri AJ, Krawczyk KK, Feringa BL, Heeres HJ, Barta K. Copper-Zinc Alloy Nanopowder: A Robust Precious-Metal-Free Catalyst for the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. ChemSusChem [Internet]. 2015 Apr 24 [cited 2017 Oct 17];8(8):1323–7. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201403453>
 73. Jacinto MJ, Kiyohara PK, Masunaga SH, Jardim RF, Rossi LM. Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. Appl Catal A Gen. 2008;338(1–2):52–7.
 74. Oliveira RL, Zanchet D, Kiyohara PK, Rossi LM. On the Stabilization of Gold Nanoparticles over Silica-Based Magnetic Supports Modified with Organosilanes. Chem - A Eur J [Internet]. 2011 Apr 11 [cited 2016 Nov 22];17(16):4626–31. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201002251>
 75. Rossi LM, Vono LLR, Silva FP, Kiyohara PK, Duarte EL, Matos JR. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. Appl Catal A Gen. 2007;330:139–44.
 76. Aubert T, Grasset F, Mornet S, Duguet E, Cador O, Cordier S, et al. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. J Colloid Interface Sci. 2010;341(2):201–8.
 77. Ben Haddada M, Blanchard J, Casale S, Krafft J-M, Vallée A, Méthivier C, et al. Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces: amine- vs thiol-terminated silane. Gold Bull [Internet]. 2013 Dec 17 [cited 2017 Dec 16];46(4):335–41. Available from:

- <http://link.springer.com/10.1007/s13404-013-0120-y>
78. Wang A, Liu XY, Mou CY, Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *J Catal.* 2013;308:258–71.
 79. Pei GX, Liu XY, Wang A, Li L, Huang Y, Zhang T, et al. Promotional effect of Pd single atoms on Au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene. *New J Chem.* 2014;38(5):2043.
 80. Almora-Barrios N, Cano I, van Leeuwen PWNM, Lopez N. Concerted Chemoselective Hydrogenation of Acrolein on Secondary Phosphine Oxide Decorated Gold Nanoparticles. *ACS Catal* [Internet]. 2017 Apr 26 [cited 2017 May 8];acscatal.7b00355. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.7b00355>
 81. Li M, Wang X, Cárdenas-Lizana F, Keane MA. Effect of support redox character on catalytic performance in the gas phase hydrogenation of benzaldehyde and nitrobenzene over supported gold. *Catal Today* [Internet]. 2017 [cited 2017 Oct 20];279:19–28. Available from: <http://www.sciencedirect.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S092058611630431X>
 82. Pan M, Brush AJ, Dong G, Mullins CB. Tunable Ether Production via Coupling of Aldehydes or Aldehyde/Alcohol over Hydrogen-Modified Gold Catalysts at Low Temperatures. *J Phys Chem Lett* [Internet]. 2012 Sep 6 [cited 2017 Oct 5];3(17):2512–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz301105e>
 83. Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, Schipilliti L, Galvagno S. A comparative study on the selective hydrogenation of α,β unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. *Catal Today* [Internet]. 2007 Apr 30 [cited 2018 Jan 20];122(3–4):341–51. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107000260>
 84. Milone C, Trapani MC, Galvagno S. Synthesis of cinnamyl ethyl ether in the hydrogenation of cinnamaldehyde on Au/TiO₂ catalysts. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2008 Mar 25 [cited 2018 Jan 20];337(2):163–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07007296>
 85. Pan M, Gong J, Dong G, Mullins CB. Model Studies with Gold: A Versatile Oxidation and Hydrogenation Catalyst. *Acc Chem Res* [Internet]. 2014 Mar 18 [cited 2017 Dec 12];47(3):750–60. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar400172u>
 86. Cisneros L, Serna P, Corma A. Selective Reductive Coupling of Nitro Compounds with Aldehydes to Nitrones in H₂ Using Carbon-Supported and -Decorated Platinum Nanoparticles. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2014 Aug 25 [cited 2018 Feb 8];53(35):9306–10. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201402878>
 87. Hao W, Li W, Tang X, Zeng X, Sun Y, Liu S, et al. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to the building block 2,5-bishydroxymethyl furan. *Green Chem* [Internet]. 2016 Feb 12 [cited 2017 Oct 17];18(4):1080–8. Available from:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC01221J>

88. Sheldon RA. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *J Mol Catal A Chem*. 2016;
89. Mitra J, Zhou X, Rauchfuss T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis. *Green Chem* [Internet]. 2015 Dec 22 [cited 2018 Feb 20];17(1):307–13. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC01520G>
90. Chen J, Liu R, Guo Y, Chen L, Gao H. Selective Hydrogenation of Biomass-Based 5-Hydroxymethylfurfural over Catalyst of Palladium Immobilized on Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks. *ACS Catal* [Internet]. 2015 Feb 6 [cited 2018 Feb 20];5(2):722–33. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5012926>
91. Ohyama J, Esaki A, Yamamoto Y, Arai S, Satsuma A. Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters. *RSC Adv* [Internet]. 2013 Dec 17 [cited 2017 Oct 2];3(4):1033–6. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2RA22190J>
92. Ohyama J, Hayashi Y, Ueda K, Yamamoto Y, Arai S, Satsuma A. Effect of FeO_x Modification of Al₂O₃ on Its Supported Au Catalyst for Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. *J Phys Chem C* [Internet]. 2016 Jul 21 [cited 2017 Oct 2];120(28):15129–36. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b01542>
93. Dunbabin A, Subrizi F, Ward JM, Sheppard TD, Hailes HC. Furfurylamines from biomass: transaminase catalysed upgrading of furfurals. *Green Chem* [Internet]. 2017 Jan 23 [cited 2018 Mar 6];19(2):397–404. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6GC02241C>

ANEXO: SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Rerison Justo de Moura Silva

Local e data de nascimento: Recife, PE, 03 de setembro de 1993

2. EDUCAÇÃO

- Escola Solução Colégio e Curso – Paulista, PE, 2010
- Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2015.
Graduação em Licenciatura em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, Abril 2016, Março 2018.

4. PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

5º workshop em síntese orgânica do norte e nordeste. Obtenção em escala multigrama de flavonóides naturais modificados: síntese da 3,7,3',4'-tetrametoxiquercetina. 2014.