ANA ROSA AIRES NETO DA SILVA
Licenciada em Química, FCUP
Mestre em Química, FCUP



DESENHO DE NOVOS CATALISADORES:

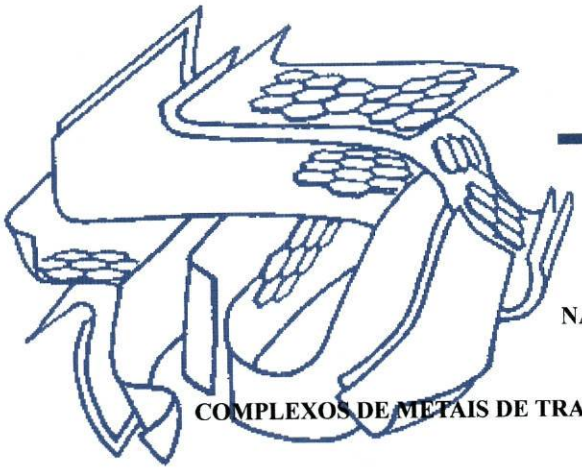
NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS POR IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BASES DE SCHIFF EM CARVÃO ACTIVADO

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Química

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2002

ANA ROSA AIRES NETO DA SILVA
Licenciada em Química, FCUP
Mestre em Química, FCUP



DESENHO DE NOVOS CATALISADORES:

NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS POR IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BASES DE SCHIFF EM CARVÃO ACTIVADO

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Química

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2002

Aos meus Pais

AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e ao Fundo Social Europeu (FSE) pelo apoio financeiro no âmbito III Quadro Comunitário de Apoio, sob a forma de uma bolsa de Doutoramento.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de Doutoramento.

Ao Professor Baltazar de Castro, meu orientador, a proposta do tema da presente dissertação, o empenho e disponibilidade demonstrados ao longo da sua elaboração.

À Doutora Cristina Freire, minha co-orientadora, a disponibilidade, empenho e o apoio prestado durante a execução experimental e a elaboração deste trabalho.

Ao Professor José Luís Figueiredo o acolhimento no LCM-FEUP, bem como a partilha da sua grande experiência na caracterização de carvões activados.

À Madalena pela ajuda e disponibilidade no esclarecimento de questões de índole experimental no LCM-FEUP, bem como proveitosas trocas de impressões sobre os carvões activados.

À Magda pela sua colaboração e ajuda na fase inicial neste trabalho.

À Carla pela cedência de dois complexos de níquel(II) com bases de Schiff (N_2O).

À Lígia pela resolução da estrutura cristalográfica do complexo [Mn(saltMe)Cl].

À Doutora Clara Basto pelos valiosos ensinamentos científicos.

A todos os meus colegas de laboratório e de gabinete, na Faculdade de Ciências e no LCM-FEUP pela ajuda, boa disposição e excelente ambiente de trabalho.

Aos meus amigos o apoio e incentivo.

Ao meu Pai pela ajuda na elaboração da base de dados de referências bibliográficas, bem como o valioso apoio prestado durante o tempo de elaboração deste trabalho.

Aos meus Pais as oportunidades que me proporcionaram e o apoio e incentivo que sempre demonstraram.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo a preparação de novos catalisadores heterogéneos através da imobilização de complexos de metais de transição com bases de Schiff polidentadas em carvões activados modificados superficialmente.

Ensaiaram-se várias metodologias de imobilização de complexos de cobre(II) e níquel(II) por ligação covalente de funcionalidades dos ligandos com outras introduzidas nas superfícies de carvões activados, nomeadamente, (i) a ancoragem de complexos com bases de Schiff do tipo N_2O_2 (tipo *salen*) funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvões activados modificados com cloreto cianúrico com formação de ligações éter; (ii) a imobilização directa dos mesmos complexos em carvões activados oxidados com oxigénio; (iii) a imobilização de complexos com bases de Schiff do tipo N_2O funcionalizados com grupos amina em carvões activados funcionalizados com grupos cloreto de acilo com formação de ligações amida; (iv) a ancoragem de acetilacetonato de cobre(II) em carvões activados modificados com diaminas. A caracterização dos nanocompósitos preparados, assim como dos seus materiais precursores, foi efectuada através da utilização de várias técnicas: análises elementares (AE), espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS), microscopia electrónica de varrimento com microanálise por raios X (SEM/EDS), obtenção de isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, termogravimetria (TG), dessorção a temperatura programada (TPD) e espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE).

Todas as metodologias de imobilização de complexos de metais de transição em carvão activado modificado superficialmente testadas conduziram à ancoragem efectiva dos complexos no carvão activado. A metodologia de imobilização que conduziu a maiores cargas de catião metálico foi a imobilização directa de complexos do tipo N_2O_2 funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvões activados oxidados com oxigénio, pelo que foi a aplicada na preparação de catalisadores heterogéneos baseados em complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl].

Estudou-se a actividade de vários complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], com diferentes substituintes na ponte diimina e fragmento aldeído, como catalisadores na epoxidação de

estireno usando dois oxidantes (NaOCl e PhIO) e em dois solventes de diferente polaridade (diclorometano e acetonitrilo). Este estudo permitiu avaliar os efeitos dos substituintes na ponte diimina e fragmento aldeído, do oxidante e do solvente na actividade catalítica dos complexos em fase homogénea e optimizar as condições experimentais (oxidante e solvente) para as reacções em fase heterogénea.

Todos os complexos de manganês(III) sintetizados demonstraram ser catalisadores quimicamente selectivos e eficientes na epoxidação à temperatura ambiente de estireno usando PhIO como oxidante. Quando o oxidante utilizado foi NaOCl, verificou-se que apenas dois dos complexos de manganês(III) preparados mostraram ser catalisadores muito eficientes na epoxidação de estireno. Em geral, a eficiência catalítica dos complexos de manganês(III) é maior quando o oxidante é PhIO e a reacção tem lugar em acetonitrilo. Usando como oxidante NaOCl obtém-se, em geral, maiores actividades catalíticas em diclorometano.

Verificou-se que os substituintes volumosos na ponte diimina aumentam sempre a actividade catalítica destes complexos, enquanto que o papel dos substituintes nas posições 3 e 5 do fragmento aldeído depende do oxidante: com PhIO observa-se um aumento da actividade catalítica dos complexos com substituintes atractores de densidade electrónica, comportamento oposto ao observado para NaOCl.

Os catalisadores heterogéneos com complexos aquirais do tipo [Mn(4-OH*salen*)Cl] imobilizados em carvão activado oxidado com oxigénio actuaram também como catalisadores eficientes e estáveis na reacção de epoxidação de estireno com PhIO em acetonitrilo, à temperatura ambiente, pelo que foram reciclados e utilizados em três ciclos catalíticos sem perda da sua eficiência catalítica e selectividade química.

Tentou-se, também, preparar um catalisador enantioselectivo na epoxidação de estireno, pelo que imobilizou-se um complexo quiral de manganês(III), estruturalmente semelhante ao catalisador de Jacobsen, em carvão oxidado com oxigénio. No entanto, este catalisador heterogéneo não foi eficiente na epoxidação enantioselectiva de estireno com *m*-CPBA/NMO em diclorometano a -20°C.

ABSTRACT

The aim of this work was the preparation of new heterogeneous catalysts by immobilisation of *salen* type transition metal complexes onto the surface of chemically modified activated carbons.

Due to their high stability in the +2 oxidation state, several anchoring procedures were first tested with copper(II) and nickel(II) complexes: (i) anchoring of N_2O_2 Schiff base complexes functionalised with hydroxyl groups onto a cyanuric chloride modified activated carbon; (ii) direct anchoring of this type of complexes onto an oxygen oxidised activated carbon; (iii) immobilisation of amine functionalised N_2O Schiff base nickel(II) complexes onto an acyl chloride functionalised activated carbon; (iv) anchoring of copper(II) acetylacetonate onto an amine modified activated carbon. The nanocomposites and their parent materials were characterised by several techniques: elemental analyse, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electronic microscopy coupled with X-ray microanalyse (SEM/EDS), nitrogen adsorption at 77 K, temperature programmed desorption (TPD) and electron paramagnetic resonance (EPR).

All tested anchoring procedures were effective but the direct anchoring of the N_2O_2 Schiff base complexes functionalised with hydroxyl groups onto an oxygen oxidised activated carbon allowed the highest metal loading. The procedure is also very simple and thus was used in the preparation of [Mn(*salen*)Cl] based heterogeneous catalysts.

The catalytic activity of several [Mn(*salen*)Cl] complexes in the styrene epoxidation in homogeneous phase using two oxidants (NaOCl or PhIO), in two solvents (dichlorometane and acetonitrile), at room temperature, was tested in order to study the effects of the oxidant, solvent and substituents in the diimine brigde and aldehyde moiety in the catalysts's efficiency, and to optimise experimental conditions for heterogeneous catalysis.

All the [Mn(*salen*)Cl] complexes were chemically selective and efficient homogeneous catalysts in the epoxidation of styrene using PhIO at room temperature; With NaOCl only two manganese(III) complexes were very efficient in this reaction. The catalytic activity generally increases with PhIO in acetonitrile and NaOCl in

dichlorometane and bulky substituents in the diimine bridge also enhance the catalytic activity of these catalysts. While with PhIO the catalytic activity increases with electron-withdrawing groups in the 3 and 5 positions in the aldehyde moiety, with NaOCl the opposite behaviour was observed.

The achiral [Mn(4-OH*salen*)Cl] complexes supported onto oxygen oxidised activated carbon were also efficient and stable heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene with PhIO in acetonitrile, at room temperature, and thus were recycled and reused for three catalytic cycles without loss of catalytic activity and chemical selectivity. Nevertheless, a chiral manganese(III) complex, similar to the Jacobsen catalyst, supported onto oxygen oxidised activated carbon shows no enantioselectivity in the heterogeneous epoxidation of styrene with *m*-CPBA/NMO in dichlorometane at -20°C.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail a été de préparer de nouveaux catalyseurs hétérogènes par immobilisation de complexes de métaux de transition avec des bases de Schiff polydentées en charbons activés modifiés superficiellement.

Différentes méthodes d'immobilisation covalente ont été testées utilisant des complexes de cuivre(II) et nickel(II) en charbons activés modifiés superficiellement: (i) fixation de complexes de bases de Schiff du type N_2O_2 (*salen*) fonctionnalisés avec des groupes hydroxyle en charbons activés oxydés avec du chlorure cyanurique; (ii) immobilisation directe de ces complexes en charbons activés oxydés avec de l'oxygène; (iii) immobilisation de complexes avec des bases de Schiff du type N_2O fonctionnalisés avec des groupes amines en charbons activés fonctionnalisés avec des groupes de chlorure d'acyle; (iv) fixation de acetylacétonate de cuivre (II) en charbons activés modifiés avec des diamines. La caractérisation des nanocomposites préparés, ainsi comme de leurs matériaux précurseurs, a été effectuée par différentes techniques: analyse élémentaire (AE), spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS), microscopie de balayage électronique avec microanalyse par rayons X (SEM/EDS), isothermiques d'absorption d'azote a 77 K, thermogravimétrie (TG), dissorption à température programmée (TPD) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Toutes les méthodologies d'immobilisation de complexes de métaux de transition en charbons activés superficiellement employées ont mené à la fixation effective des complexes sur les charbons activés. La méthode d'immobilisation qui a conduit aux plus grandes charges de cation métallique a été celle de l'immobilisation directe de complexes du type N_2O_2 fonctionnalisés avec des groupes hydroxyle en charbons activés oxydés avec de l'oxygène, et a donc été appliquée dans la préparation des catalyseurs hétérogènes dérivés des complexes du type [Mn(*salen*)Cl].

L'activité catalytique de nombreux complexes du type [Mn(*salen*)Cl] avec des différends substituants dans la liaison diimine et fragment aldéhydique dans l'époxidation du styrène a été étudiée en utilisant deux oxydants (NaOCl et PhIO) et en deux solvants (dichlorométhane et acétonitrile). Cette étude a permit à évaluer les effets de l'oxydant, du

solvant et des substituants dans la liaison diimine et fragment aldéhydique sur l'activité catalytique des complexes en phase homogène et à optimiser les conditions expérimentales pour les réactions en catalyse hétérogène.

Tous les complexes de manganèse(III) synthétisés se sont comportés comme des catalyseurs chimiquement sélectifs et efficients dans l'époxidation du styrène utilisant le PhIO comme oxydant à température ambiante; en utilisant le NaOCl comme oxydant, seulement deux des complexes testés se sont révélés efficaces dans cette réaction. En général, l'efficience catalytique des complexes de manganèse(III) augmente en acétonitrile utilisant le PhIO comme oxydant, et en dichlorométhane utilisant le NaOCl comme oxydant. Les substituants volumineux dans la liaison diimine augmente l'activité catalytique de ces complexes, et dans le cas du PhIO, les substituants électroattracteurs de densité électronique aux positions 3 et 5 du fragment aldéhydique augmente l'activité catalytique des complexes du type [Mn(*salen*)Cl], et on observe l'effet contraire avec le NaOCl.

Les catalyseurs hétérogènes avec des complexes achiraux du type [Mn(4-OH*salen*)Cl] immobilisés en charbon activé oxydé avec de l'oxygène se sont également révélés des catalyseurs efficients et stable dans la réaction d'époxidation du styrène avec le PhIO en acétonitrile, à température ambiante, et ont donc été recyclés et utilisés en trois cycles catalytiques sans perte d'efficience catalytique et sélectivité chimique. Le catalyseur hétérogène avec un complexe de manganèse(III) chiral, structurellement similaire au catalyseur de Jacobsen, immobilisé en charbon oxydé avec de l'oxygène n'a pas été efficace dans l'époxidation enantiosélective du styrène avec le *m*-CPBA/NMO en dichlorométhane à -20°C.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS i
RESUMO iii
ABSTRACT v
RÉSUMÉ vii
ÍNDICE GERAL ix
ÍNDICE DE FIGURAS xv
ÍNDICE DE TABELAS xxii
LISTA DE ABREVIATURAS xxvi
GLOSSÁRIO DE ALGUMAS TRADUÇÕES DE TERMOS ANGLO-SAXÓNICOS xxviii

CAPÍTULO 1 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS 4
1.2 EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS CATALISADA POR DE COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 7
1.2.1 Fase homogénea 7
1.2.1.1 Condições operacionais e fontes de oxigénio 8
1.2.1.2 Mecanismo 9
a *Espécie intermediária activa* 9
b *Transferência do átomo de oxigénio para o alceno* 11
1.2.1.3 Desenho do ligando 14
1.2.1.4 Substractos 15
1.2.2 Fase heterogénea 15
1.2.2.1 *Considerações gerais* 15
1.2.2.2 *Suportes poliméricos orgânicos insolúveis* 19
1.2.2.3 *Suportes inorgânicos* 26

CAPÍTULO 2 CARVÕES ACTIVADOS E MATERIAIS DE CARBONO

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS 37
2.2 QUÍMICA SUPERFICIAL 43
2.2.1 Modificação da química superficial 45
a *Oxidação* 46
b *Activação química da superfície* 47
2.3 CATÁLISE HETEROGÉNEA 50

CAPÍTULO 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.1 BASES DE SCHIFF E COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO 55
3.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 58

3.1.2 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) 58
a *Ligandos* 58
b *Complexos de cobre(II) com geometria quadrada plana* 58
c *Complexos de níquel(II) com geometria quadrada plana* 59
d *Complexos de manganês(III) com geometria piramidal quadrada* 60
3.1.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE) 61
a *Complexos de cobre(II)* 61
b *Complexos de manganês* 65
3.2 MATERIAIS DE CARBONO 67
3.2.1 Porosidade 67
3.2.2 Grupos superficiais de oxigénio 68
a *Dessorção a temperatura programada (TPD)* 69
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS)* 71
3.2.3 Estrutura 75

CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES 79
4.2 CARVÃO ACTIVADO 81
4.3 INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS 81
4.3.1 Caracterização dos ligandos e respectivos complexos de metais de transição 81
a *Análises elementares de C, N, H e O (AE)* 82
b *Espectrometria de massa* 82
c *Ressonância magnética nuclear de protão (RMN de ^{1}H)* 82
d *Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)* 82
e *Espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa* 83
f *Ressonância paramagnética electrónica (RPE)* 83
4.3.2 Caracterização dos materiais 83
a *Análises elementares de C, N, H, O e metal* 83
b *Espectroscopia electrónica de raios X (XPS)* 84
c *Microscopia de varrimento electrónico e microanálise por raios X (SEM/EDS)* 84
d *Difracção de raio X de pó (DRX)* 85
e *Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K* 85
f *Termogravimetria (TG)* 85
g *Dessorção a temperatura programada (TPD)* 86
h *Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)* 86
i *Ressonância paramagnética electrónica (RPE)* 87
4.4 ESTUDOS CATALÍTICOS 87
4.4.1 Procedimento experimental 87
a *Fase homogénea* 87
b *Fase heterogénea* 88
c *Síntese de iodosilbenzeno* 90

4.4.2 Análise dos produtos das reacções de epoxidação de estireno 90
a *Fase homogénea* 90
b *Fase heterogénea* 91
4.4.3 Identificação e quantificação dos reagentes e produtos 91

CAPÍTULO 5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II), NÍQUEL(II) E MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF

5.1 BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 97
a *Caracterização elementar* 102
b *Caracterização espectroscópica* 102
5.2 COMPLEXOS DE COBRE(II) E NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 105
a *Caracterização elementar* 107
b *Caracterização espectroscópica* 107
5.3 COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 114
a *Caracterização elementar* 119
b *Caracterização espectroscópica* 122
5.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO DO TIPO N_2O 123
5.5 CONCLUSÕES 127

CAPÍTULO 6 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE CARVÃO ACTIVADO

6.1 OXIDAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO NORIT ROX 0.8 132
6.1.1 Procedimento experimental 132
a *Fase gasosa* 132
b *Fase líquida* 132
6.1.2 Caracterização do carvão activado 132
a *Composição e morfologia* 132
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 136
c *Análises térmicas* 139
6.2 FUNCIONALIZAÇÃO COM CLORETO CIANÚRICO 142
6.2.1 Preparação do material 143
6.2.2 Caracterização do material 143
a *Composição e morfologia* 143
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 145
c *Análises térmicas* 149
6.3 MODIFICAÇÃO COM CLORETO DE TIONILO 152
6.3.1 Preparação do material 152
6.3.2 Caracterização do material 153
a *Composição e morfologia* 153
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 154
c *Análises térmicas* 156

6.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO MODIFICADO COM CLORETO DE TIONILO COM BIS(3-AMINOPROPIL)AMINA 158
6.4.1 Preparação do material 158
6.4.2 Caracterização do material 159
a *Composição e morfologia* 159
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 160
c *Análises térmicas* 162
6.5 CONCLUSÕES 164

CAPÍTULO 7 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) E NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF NOS CARVÕES ACTIVADOS MODIFICADOS

7.1 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) E NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 EM CARVÃO OXIDADO FUNCIONALIZADO COM CLORETO CIANÚRICO 167
7.1.1 Preparação dos materiais 168
7.1.2 Caracterização dos materiais 168
a *Composição e morfologia* 168
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 170
c *Análises térmicas* 173
d *Ressonância paramagnética electrónica* 176
7.2 IMOBILIZAÇÃO DIRECTA DE COMPLEXOS DE COBRE(II) E DE NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 EM CARVÃO OXIDADO NÃO MODIFICADO 178
7.2.1 Preparação dos materiais 178
a *Adsorção dos complexos [M(4-HOsalen)] (M=Cu e Ni) em* $C_{ox}^{O_2}$ *(1)* 178
b *Adsorção dos complexos [M(salen)] (M=Cu e Ni) em* $C_{ox}^{O_2}$ *(1)* 179
7.2.2 Estudos de adsorção/dessorção dos complexos de cobre(II) e de níquel(II) em $C_{ox}^{O_2}$ *(1)* 179
7.2.3 Caracterização dos materiais 185
a *Composição e morfologia* 185
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 188
c *Análises térmicas* 190
d *Ressonância paramagnética electrónica* 196
7.3 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS AMINA EM CARVÃO OXIDADO MODIFICADO COM CLORETO DE TIONILO 198
7.3.1 Preparação dos materiais 198
7.3.2 Caracterização dos materiais 199
a *Composição e morfologia* 199
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 201
c *Análises térmicas* 204
7.4 IMOBILIZAÇÃO DE ACETILACETONATO DE COBRE(II) EM CARVÃO OXIDADO MODIFICADO COM TRIEN 206
7.4.1 Preparação do material 206

7.4.2 Adsorção/ dessorção do acetilacetonato de cobre(II) 206
7.4.3 Caracterização do material 208
a *Composição e morfologia* 208
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 209
c *Análises térmicas* 211
d *Ressonância paramagnética electrónica* 215
7.5 CONCLUSÕES 218

CAPÍTULO 8 ACTIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS NÃO QUIRAIS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 NA EPOXIDAÇÃO DE ESTIRENO

8.1 PERFIS DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO 224
a *Hipoclorito de sódio* 224
b *Iodosilbenzeno* 231
8.2 ACTIVIDADE CATALÍTICA 238
a *Efeito do solvente* 238
b *Efeito dos substituintes na ponte diimina* 245
c *Efeito dos substituintes no fragmento aldeído* 246
8.3 CONCLUSÕES 248

CAPÍTULO 9 HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS NÃO QUIRAIS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 EM CARVÃO ACTIVADO E ACTIVIDADE CATALÍTICA NA EPOXIDAÇÃO DE ESTIRENO

9.1 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÉNEOS COM COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF IMOBILIZADAS EM CARVÃO ACTIVADO 255
9.1.1 Preparação dos materiais 256
a *Adsorção do complexo [Mn^{II}(salen)] em $C_{ox}^{O_2}$ (1)* 256
b *Adsorção do complexo [Mn(saltMe)CH_3COO] em $C_{ox}^{O_2}$ (1)* 257
c *Adsorção do complexo [Mn(salhd)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ (2)* 257
d *Adsorção dos complexos [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO], [Mn(4-HOsalophen)Cl] e [Mn(4-HOsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ (2)* 258
e *Adsorção do complexo [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] em Cinicial e $C_{ox}^{HNO_3}$ (2)* 258
9.1.2 Adsorção/dessorção dos complexos de manganês(III) 259
9.1.3 Caracterização dos catalisadores 262
a *Composição e morfologia* 262
b *Espectroscopia fotoelectrónica de raios X* 264
c *Ressonância paramagnética electrónica* 270
9.2 ACTIVIDADE CATALÍTICA DOS COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF HETEROGENEIZADOS EM CARVÕES ACTIVADOS NA EPOXIDAÇÃO DE ESTIRENO 271
9.2.1 Actividade catalítica dos catalisadores heterogéneos [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h na epoxidação de estireno usando NaOCl e PhIO 272

9.2.2 Actividade catalítica dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff em fase heterogénea em carvão activado usando PhIO como oxidante 281
9.2.3 Estudo de reutilização dos catalisadores heterogéneos 290
9.2.4 Caracterização por XPS dos catalisadores heterogéneos reciclados e respectivos suportes após ensaio de catálise 294
9.3 CONCLUSÕES 300

CAPÍTULO 10 HETEROGENEIZAÇÃO DE UM COMPLEXO QUIRAL DE MANGANÊS(III) COM UMA BASE DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2 NUM CARVÃO ACTIVADO E ACTIVIDADE CATALÍTICA NA EPOXIDAÇÃO ENANTIOSELECTIVA DE ESTIRENO

10.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO 1*R*,2*R*-[MN(3,3',5-TRITBUT-5'-OH-SALHD)CL] 306
a *Síntese de 3-terc-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído* 306
b *Síntese da base de Schiff assimétrica do tipo N_2O_2* 308
c *Complexo de manganês(III) com a base de Schiff assimétrica* 310
10.2 IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO QUIRAL DE MANGANÊS(III) EM CARVÃO ACTIVADO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO 311
10.3 ACTIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO QUIRAL DE MANGANÊS(III) SUPORTADO EM CARVÃO ACTIVADO 312
10.4 CONCLUSÕES 313

CAPÍTULO 11 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO 317

CAPÍTULO 12 BIBLIOGRAFIA 323

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação esquemática de bases de Schiff do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2 e esquema de numeração utilizado. 4

Figura 1.2 Representação esquemática do complexo com a base de Schiff do tipo N_2O_2 mais versátil como catalisador homogéneo em reacções enantioselectivas, M=Mn(III), Co(III), Cr(III), Ti(IV) e Al(III). 5

Figura 1.3 Representação esquemática da epoxidação enantioselectiva de alcenos simples catalisada por complexos de [Mn(*salen*)Cl]. 8

Figura 1.4 Esquema da reacção de epoxidação de estireno catalisada por complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 proposto por Adam *et al.*[12]. 11

Figura 1.5 Representação esquemática do mecanismo proposto por Abashkin *et al.*.[21] para a transferência do átomo de oxigénio da espécie intermediária oxometálica [O=Mn(V)Lsalen] para um alceno *cis*: em etapas e concertado. 12

Figura 1.6 Complexos monoméricos usados por De *et al.* para preparar macromoléculas poliméricas insolúveis como catalisadores heterogéneos para a epoxidação de alcenos. 20

Figura 1.7 Complexos monoméricos usados por Minutolo *et al.* para preparar macromoléculas poliméricas insolúveis como catalisadores heterogéneos para a epoxidação de alcenos. 21

Figura 1.8 Catalisadores heterogéneos preparados por Canali *et al.* através da imobilização de complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] em polímeros orgânicos. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica. 23

Figura 1.9 Catalisador heterogéneo preparado por Angelino *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica. 24

Figura 1.10 Catalisador heterogéneo preparado por Song *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica. 25

Figura 1.11 Catalisador heterogéneo preparado por (a) Kureshy *et al.* e (b) Smith *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica. 26

Figura 1.12 Estruturas de alguns complexos de manganês(III) encapsulados em zeólitos. 27

Figura 1.13 Estrutura de um complexo aquiral de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 ancorados em MCM-41 modificado (superfície funcionalizada). 29

Figura 1.14 Estrutura de complexos quirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 ancorados em MCM-41 modificado (superfície funcionalizada). 30

Figura 2.1 Esquema da estrutura de um carvão activado. 38

Figura 2.2 Esquema da estrutura porosa de um carvão activado. 39

Figura 2.3 Esquema do equilíbrio de ressonância entre os grupos (a) éter e (b) γ-pirona, de tipo básico, na superfície de um material de folhas grafíticas (representada a parte mais externa de um plano grafítico). 44

Figura 2.4 Esquema dos grupos superficiais de oxigénio ácidos existentes na superfície de um material de folhas grafítica (representas a parte mais externa de um plano grafítico). 45

Figura 2.5 Activação química de alguns grupos de oxigénio existentes na superfície de materiais de carbono e possíveis reacções com outras espécies químicas. 49

Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K de um carvão activado antes e depois de tratamentos de oxidação: A1 – ROX 0.8, A4 - ROX 0.8 oxidado com 5% de O_2 (10 h a 698 K – B.O.=21,5%), A9 – ROX 0.8 oxidado com 50% N_2O (8 h a 773 K - B.O.=21%), A11 – ROX 0.8 oxidado oxidado com ácido nítrico 5 mol dm^{-3} (6 h, refluxo) e A12 – ROX 0.8 oxidado com H_2O_2 10 mol dm^{-3}. [66] 68

Figura 3.2 Perfis de dessorção a temperatura programada (TPD) de (a) monóxido de carbono e (b) dióxido de carbono de um carvão activado antes e depois de diferentes tratamentos de oxidação: A1 – ROX 0.8, A4 - ROX 0.8 oxidado com 5% de O_2 (10 h a 698 K – B.O.=21,5%), A9 – ROX 0.8 oxidado com 50% N_2O (8 h a 773 K - B.O.=21%), A11 – ROX 0.8 oxidado oxidado com ácido nítrico 5 mol dm^{-3} (6 h, refluxo) e A12 – ROX 0.8 oxidado com H_2O_2 10 mol dm^{-3}. [66] 72

Figura 3.3 Espectro de XPS típico da região C1s de fibras de carbono oxidadas: grupos (I) fenol, (II) carbonilo e (III) ácido carboxílico. [106] 75

Figura 3.4 Difractograma de raios X de um carvão activado. [101] 76

Figura 5.1 Esquema das síntese de bases de Schiff do tipo N_2O_2. 98

Figura 5.2 Estrutura dos complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2. 105

Figura 5.3 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Cu 2p para o complexo [Cu(salen)] e na região Ni 2p para o complexo [Ni(salen)]. 110

Figura 5.4 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Cu 2p para o complexo [Cu(4-HOsalen)] e na região Ni 2p para o complexo [Ni(4-HOsalen)]. 111

Figura 5.5 Espectros de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] (a) pulverizado e diluído em KBr, em capilar, à temperatura ambiente e em matriz gelada (120 K) (b) de metanol e (c) *dmf* e ainda do complexo (d) [Cu(salen)], pulverizado, em capilar, à temperatura ambiente (ν = 9,41 GHz). 113

Figura 5.6 Estrutura dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2. 116

Figura 5.7 Estrutura molecular do complexo [Mn(saltMe)Cl].

Figura 5.8 Espectro de UV-vis de reflectância difusa do complexo [Mn(saltMe)Cl]. 120

Figura 5.9 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Mn 2p e Cl 2p do complexo [Mn(salen)Cl].

Figura 5.10 Estrutura dos complexos de níquel(II) com as bases de Schiff do tipo N_2O: $[Ni(slp)_2]$ (R = H) e $[Ni(mslp)_2]$ ($R = OCH_3$). 125

Figura 5.11 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s e Ni 2p do complexo $[Ni(slp)_2]$. 126

Figura 6.1 Micrografia do carvão activado obtida por SEM. 133

Figura 6.2 Difractrogramas de raios X: (a) do carvão activado NORIT ROX 0.8 e (b) oxidado com 5% de oxigénio. 134

Figura 6.3 Isotérmica de adsorção/dessorção do carvão activado NORIT ROX 0.8. 135

Figura 6.4 Espectros de XPS nas regiões C 1s e O1s do carvão activado inicial (a) e seus derivados obtidos por oxidação: $C_{ox}^{O_2}$ (1) (b) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) (c). 137

Figura 6.5 Derivadas dos termogramas do carvão activado e seus derivados obtidos por oxidação em atmosfera de azoto. 139

Figura 6.6 Perfis de TPD (m/z=28 e 44) do carvão activado inicial e derivados oxidados. 140

Figura 6.7 Quantidades de grupos funcionais de oxigénio dessorvidos do carvão inicial (cinzento) e $C_{ox}^{O_2}$ (1) (preto) durante as experiências de TPD. 141

Figura 6.8 XPS do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do precursor. 146

Figura 6.9 Várias formas de ancoragem do cloreto cianúrico no material $C_{ox}^{O_2}$ (1) (a-c) e produtos da hidrólise do cloreto cianúrico (d,e). 147

Figura 6.10 Espectro de XPS na região O 1s de $C_{ox}^{O_2}$ (2) e do derivado com o cloreto cianúrico preparado por reacção com uma solução saturada de CC em tolueno. 148

Figura 6.11 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e dos precursores. 150

Figura 6.12 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do precursor. 151

Figura 6.13 Esquema de preparação de um carvão activado funcionalizado com cloretos de acilo. 153

Figura 6.14 Espectro de XPS na região O 1s do (a) carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e (b) do precursor $C_{ox}^{HNO_3}$ (1). 155

Figura 6.15 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e do precursor. 156

Figura 6.16 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e do precursor. 157

Figura 6.17 XPS do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor. 161

Figura 6.18 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor. 162

Figura 6.19 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor. 163

Figura 7.1 Espectros de XPS nas regiões C 1s, O 1s, N 1s e Cl 2p dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)CC, M=Cu ou Ni, e $C_{ox}^{O_2}$ (1)CC. 171

Figura 7.2 Esquema de imobilização dos complexos [M(4-HOsalen)], M=Cu ou Ni, no material $C_{ox}^{O_2}$ (1)CC. 172

Figura 7.3 Derivadas dos termogramas dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)CC, M=Cu ou Ni, e respectivos precursores. 174

Figura 7.4 Perfis de TPD dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)CC, M=Cu ou Ni, e dos respectivos precursores. 17

Figura 7.5 Espectro de EPR do complexo [Cu(4-HOsalen)] (a) em matriz gelada de solução *dmf* (130 K), (b) em matriz gelada de solução metanólica (120 K) e (c) adsorvido durante 16 horas no $C_{ox}^{O_2}$ (1)CC (130 K) (ν = 9,41 GHz). 177

Figura 7.6 Espectros de UV-vis obtidos durante a monitorização da adsorção/dessorção dos complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] a partir de soluções de *dmf* no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1). 180

Figura 7.7 Espectros de UV-vis obtidos durante a monitorização da adsorção/dessorção dos complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] a partir de soluções de diclorometano no carvão activado oxidado $C_{ox}^{O_2}$ (1). 181

Figura 7.8 Espectros de XPS nas regiões O 1s e C 1s das amostras (a) $C_{ox}^{O_2}$ (1), (b) [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h, (c) [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h e (d) [Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1). 188

Figura 7.9 Derivada dos termogramas dos complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] livres e adsorvidos no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1). 191

Figura 7.10 Derivada dos termogramas dos complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] livres e adsorvidos no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1). 192

Figura 7.11 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$ (1). 194

Figura 7.12 Representação esquemática das eventuais reacções entre os complexos [M(4-HOsalen)] e os grupos superficiais do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1). 195

Figura 7.13 Espectro de EPR do complexo [Cu(4-HOsalen)] em matriz gelada (a) solução *dmf* (130 K), (b) solução metanólica (120 K), (d) adsorvido durante 16 horas no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1)CC (130 K) e (d) adsorvido durante 30 horas no carvão activado oxidado com 5% de oxigénio (temperatura ambiente) (ν = 9,41 GHz). 197

Figura 7.14 Espectros de XPS na região O 1s, N 1s e Ni 2p do material [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e seus precursores. 202

Figura 7.15 Esquema de imobilização dos complexos [Ni(slp)$_2$] e [Ni(mslp)$_2$] no material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 203

Figura 7.16 Derivada dos termogramas dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e respectivos precursores. 204

Figura 7.17 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 205

Figura 7.18 Esquema de imobilização do acetilacetonato de cobre(II) no material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien. 207

Figura 7.19 Espectro de XPS na região O 1s dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien. 210

Figura 7.20 Derivada dos termogramas do [Cu(acac)$_2$] assim como dos materiais (a) [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien e (b) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 212

Figura 7.21 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien. 214

Figura 7.22 Espectros de EPR a 120 K de: (a) [Cu(acac)$_2$trien], em matriz gelada de metanol, (b) [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), 1% em KBr (c) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), 5% em KBr (d) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, 5% em KBr e (e) [Cu(acac)$_2$], em matriz gelada de solução metanólica (ν = 9,41 GHz). 216

Figura 8.1 Representação esquemática da reacção de epoxidação de estireno. 223

Figura 8.2 Perfis da reacção catalítica com o tempo para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante hipoclorito de sódio em diclorometano: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido, c) rendimento em epóxido, d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*. 226

Figura 8.3 Perfis da reacção catalítica com o tempo para alguns dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com substituintes hidroxilo no fragmento aldeído usando como oxidante hipoclorito de sódio em acetonitrilo: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido, c) rendimento em epóxido, d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*. 228

Figura 8.4 Perfis da reacção catalítica com o tempo para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante iodosilbenzeno em diclorometano: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido, c) rendimento em epóxido, d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*. 232

Figura 8.5 Perfis da reacção catalítica com o tempo para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com o substituinte hidroxilo usando como oxidante iodosilbenzeno em acetonitrilo: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido, c) rendimento em epóxido, d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*. 234

Figura 8.6 Percentagem de decomposição de iodosilbenzeno a iodobenzeno com tempo na presença do complexo [Mn(salen)Cl], em diclorometano, e ausência de estireno. 237

Figura 8.7 Selectividade e rendimento em epóxido de estireno obtido usando os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 como catalisadore homogéneos da reacção de epoxidação de estireno com hipoclorito de sódio como oxidante em diclorometano e acetonitrilo. 242

Figura 8.8 Selectividade e rendimento em epóxido de estireno obtido usando os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 como catalisadores homogéneos da reacção de epoxidação de estireno com iodosilbenzeno como oxidante em diclorometano e acetonitrilo. 244

Figura 8.9 Esquema da reacção de epoxidação de estireno catalisada por complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 proposto por Adam *et al.*.[12]. 249

Figura 8.10 Rendimento em epóxido de estireno obtido na epoxidação de estireno usando como catalisadores homogéneos complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2, em diclorometano e acetonitrilo, e usando como fonte de oxigénio solução de hipoclorito de sódio ou iodosilbenzeno. 250

Figura 9.1 Espectros de XPS nas regiões C 1s, O 1s, N 1s e Mn 2p dos materiais (a) $C_{ox}^{O_2}$ (2), (b) [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, (c) [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, (d) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h e (e) [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h. 266

Figura 9.2 Espectros de XPS nas regiões O 1s, N 1s e Mn 2p dos materiais (a) Carvão inicial, (b) [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h, (c) $C_{ox}^{O_2}$ (2), (d) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, (e) $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) e (f) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h. 267

Figura 9.3 Espectros de XPS do material (a) [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h, nas regiões O 1s, N 1s e Mn 2p, e (b) [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h, nas regiões O 1s e N 1s. 268

Figura 9.5 Espectros de RPE, à temperatura ambiente, (a) do material [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e (b) do complexo [Mn(salen)] pulverizado e em atmosfera inerte (ν = 9,41 GHz). 271

Figura9.6 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em diclorometano, usando como catalisador [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h: (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido, (c) % rendimento de epóxido, (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção. 274

Figura 9.7 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com NaOCl, em diclorometano, usando como catalisadores [Mn(saltMe)], [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h e $C_{ox}^{O_2}$ (1): (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido, (c) % rendimento de epóxido, (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção. 276

Figura 9.8 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando como catalisadores [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h (1 estireno : 5 PhIO) e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h (1 estireno : 2 PhIO): (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido, (c) % rendimento de epóxido, (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção. 282

Figura 9.9 Resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando os complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 como catalisadores em fase homogénea e heterogénea (suportados em carvão activado modificado), nas mesmas condições experimentais. 286

Figura 9.10 Resultado da reutilização dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 suportados em carvão activado modificado como catalisadores da reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo. 292

Figura 9.11 Espectros de XPS do material $C_{ox}^{O_2}$ (2) (a) antes e (b) depois de um ensaio de catálise, do catalisador [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h (c) antes e (d) depois de ser usado em três ensaios de catálise e do catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h (e) antes e (f) depois de ser usado em três ensaios de catálise. 295

Figura 9.12 Espectros de XPS do carvão activado (a) antes e (b) depois de um ensaio de catálise e do catalisador [Mn(4-OHsalhd)]@Cinicial (c) antes e (d) depois de ser usado em três ensaios de catálise. 296

Figura 9.13 Espectros de XPS do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) (a) antes e (b) depois de um ensaio de catálise e do catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h (c) antes e (d) depois de ser usado em três ensaios de catálise. 297

Figura 10.1 Estrutura do complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl]. 306

Figura 10.2 Esquema da síntese do 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído. 307

Figura 10.3 Esquema da síntese da base de Schiff 1*R*,2*R*-H_2(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd). 309

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Bandas de vibração existentes nos espectros de FTIR das bases de Schiff.	57
Tabela 3.2	Grandeza dos valores típicos do factor g em complexos de cobre(II).	63
Tabela 3.3	Intervalos de decomposição dos grupos superficiais de oxigénio usando TPD.	71
Tabela 3.4	Energia de ligação típicas dos electrões dos átomos dos grupos superficiais de oxigénio assim como de outro tipo de grupos funcionais (XPS).	74
Tabela 4.1	Rectas de calibração para bandas de transferência de carga de alguns complexos de cobre(II) e níquel(II), obtidas por UV-vis.	87
Tabela 4.2	Factores de resposta do cromatógrafo gasoso Varian CP-3380 para vários compostos.	92
Tabela 5.1	Desvios químicos observados nos espectros de RMN de ^{1}H dos ligandos preparados.	103
Tabela 5.2	Número de onda das vibrações de estiramento C=N e C-OH dos ligandos preparados.	104
Tabela 5.3	Parâmetros dos espectros de RPE dos complexos (a) [Cu(4-HOsalen)], sólido pulverizado e em matriz gelada e (b) [Cu(salen)], sólido pulverizado.	114
Tabela 5.4	Dados cristalográficos relativos ao complexo [Mn(saltMe)Cl].	121
Tabela 5.5	Parâmetros geométricos da esfera de coordenação do complexo [Mn(saltMe)Cl].	121
Tabela 5.6	Valores de número de onda da vibração C=N dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2.	122
Tabela 6.1	Análise imediata e elementar do carvão inicial e dos derivados por oxidação (base seca).	134
Tabela 6.2	Propriedades texturais do carvão inicial e dos derivados por oxidação.	136
Tabela 6.3	Área sob as bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s.	138
Tabela 6.4	Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD do carvão inicial e oxidados, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.	141
Tabela 6.5	Análise imediata e elementar do carvão activado funcionalizado com CC e do seu percursor (base seca).	143
Tabela 6.6	Propriedades texturais do carvão activado funcionalizado com CC e do seu percursor.	144
Tabela 6.7	Área das bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s, Cl 2p do carvão activado funcionalizado com CC e do seu percursor.	145
Tabela 6.8	Quantidade de fragmentos de m/z=28 e 44 dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do percursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.	151

Tabela 6.9 Análises imediata e elementar do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor (base seca). 154

Tabela 6.10 Propriedades texturais do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor. 154

Tabela 6.11 Área das bandas dos espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor. 155

Tabela 6.12 Quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD. 157

Tabela 6.13 Análises imediata e elementar do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor (base seca). 159

Tabela 6.14 Propriedades texturais do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor. 159

Tabela 6.15 Área das bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor. 160

Tabela 6.16 Quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado modificado modificado com uma triamina e do precursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD. 163

Tabela 7.1 Análise imediata e elementar dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, base seca. 169

Tabela 7.2 Propriedades texturais dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC. 169

Tabela 7.3 Análises químicas superficiais obtidas por XPS para os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC. 172

Tabela 7.4 Quantidades de fragmentos com m/z 28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, obtido por integração das áreas sob os perfis de TPD. 175

Tabela 7.5 Parâmetros de EPR para o complexo [Cu(4-HOsalen)] livre e imobilizado no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1)CC. 177

Tabela 7.6 Estimativa das quantidades de metais de transição existentes nos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) e [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) (M=Cu ou Ni), obtidos por UV-vis e ICP-AES. 182

Tabela 7.7 Análise imediata e elementar dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1), base seca. 186

Tabela 7.8 Propriedades texturais dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1). 187

Tabela 7.9 Percentagens atómicas superficiais, obtidas por XPS, dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1). 189

Tabela 7.10 Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$ (1), obtido por integração das áreas sob os perfis de TPD. 193

Tabela 7.11 Parâmetros de RPE para o complexo [Cu(4-HOsalen)] livre e imobilizado no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1)CC e $C_{ox}^{O_2}$ (1). 198

Tabela 7.12 Análises imediata e elementar dos carvões activados [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 199

Tabela 7.13 Propriedades texturais dos carvões activados [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 200

Tabela 7.14 Percentagens atómicas superficiais obtidas por XPS dos carvões activados [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 201

Tabela 7.15 Quantidade de fragmentos com m/z 28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [[Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, obtido por integração das áreas sob os perfis de TPD. 205

Tabela 7.16 Quantidade de cobre existente nos carvões activados [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, obtidos por ICP-AES. 208

Tabela 7.17 Análise imediata e elementar dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e repectivos precursores $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. 208

Tabela 7.18 Propriedades texturais dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien. 209

Tabela 7.19 Análise superficial, efectuada por XPS, dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien. 210

Tabela 7.20 Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, obtido por integração das áreas sob os perfis de TPD. 213

Tabela 7.21 Parâmetros de RPE para o complexo [Cu(acac)$_2$] livre e imobilizado em vários materiais de carvão activado modificado. 216

Tabela 8.1 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com NaOCl, em diclorometano e acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2. 239

Tabela 8.2 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em diclorometano e acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2. 240

Tabela 8.3 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2. 238

Tabela 9.1 Quantidades de manganês existentes nos vários catalisadores heterogéneos, obtidas por ICP-AES. 260

Tabela 9.2 Análise imediata e elementar dos vários catalisadores heterogéneos, base seca. 263

Tabela 9.3 Propriedades texturais dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III). 264

Tabela 9.4 Percentagens atómicas superficiais dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III), obtidas por XPS. 269

Tabela 9.5 Actividade catalítica do catalisador heterogéneo [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h e seus precursores [Mn(saltMe)Cl] e $C_{ox}^{O_2}$ (1), em diclorometano. 278

Tabela 9.6 Actividade catalítica do catalisador homogéneo [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] em diversas proporções molares relativamente à quantidade de estireno. 284

Tabela 9.7 Actividade catalítica de catalisadores heterogéneos de manganês(III). 285

Tabela 9.8 Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogéneos de manganês(III). 291

Tabela 9.9 Percentagens atómicas superficiais, obtidas por XPS, dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III). 299

Tabela 10.1 Resultados da epoxidação enantioselectiva de estireno em fase homogénea usando o catalisador de Jacobsen (1*R*,2*R*-[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]) e o complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl] (4% mol), a 0°C com *m*-CPBA/NMO. 313

Lista de Abreviaturas

salen	Embora o H_2salen represente o ligando *N,N'*-bis(salicilaldeído)etilenodiimina, neste trabalho, o termo é utilizado como uma abreviatura de qualquer base de Schiff com esfera de coordenação N_2O_2
CC	cloreto cianúrico
trien	bis(3-aminopropilamina)

Catálise

PhIO	iodosilbenzeno
NaOCl	hipoclorito de sódio
m-CPBA	ácido *meta*-cloroperbenzóico
NMO	*N*-óxido de *N*-metilmorfolina
PPNO	*N*-óxido de 4-fenilpiridina
%C	percentagem de conversão de alceno
%η	percentagem de rendimento da reacção
$\%S_{epóxido}$	percentagem de selectividade em epóxido
%ee	percentagem de excesso enantiomérico de um produto

Solventes

dmf	*N,N'*-dimetilformamida
dmso	dimetilsulfóxido
acn	acetonitrilo
THF	tetra-hidrofurano

Técnicas

AE	análise elementar de C, N, H e O
ICP-AES	espectroscopia de emissão atómica de indução acoplada de plasma
MS	espectrometria de massa
HRMS	espectrometria de massa de alta resolução
FAB	bombardeamento rápido de electrões
IE	impacto de electrões
RMN de ^1H	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão
δ	desvio químico
UV-vis	espectroscopia de ultravioleta-visível (electrónica)
λ	comprimento de onda
$\lambda_{máx.}$	comprimento de onda do máximo de uma banda de um espectro electrónico
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (vibracional)
$\bar{\upsilon}$	número de onda
RPE	espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica
ν	frequência

g	tensor g
$g_{x,y,z}$	componente do tensor g segundo as direcções x, y, e z em espectros de tipo rômbico
$g_{médio}$	factor g médio para espectros axiais e rômbicos
A	tensor acoplamento hiperfino
$A_{x,y,z}$	componente do tensor acoplamento hiperfino médio segundo as direcções x, y, e z em espectros de tipo rômbico
$A_{médio}$	acoplamento hiperfino das três direcções espaciais
$A(N)$	acoplamento hiperfino devido a átomos de azoto
$A(H)$	acoplamento hiperfino devido a átomos de hidrogénio
SEM	microscopia electrónica de varrimento
EDS	espectrometria de dispersão de energias
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de raios X
DRX	difractometria de raios X (policristalinas)
TG	termogravimetria
DTG	termogravimetria diferencial
TPD	dessorção a temperatura programada
GC	cromatografia em fase gasosa

GLOSSÁRIO DE ALGUMAS TRADUÇÕES DE TERMOS ANGLO-SAXÓNICOS

probes	sondas
sweeling	inchamento
spacer	espaçador
template	forma
carbon materials	materiais de carbono
carbon black	negro de fumo
loading	carga em catião metálico
turnover number (TON)	número de ciclos do catalisador
turnover frequency (TOF)	actividade do catalisador
chemisorption	adsorção química
stretching	estiramenento
bending	flexão

Capítulo 1

Propriedades catalíticas de complexos de metais de transição com bases de Schiff do tipo N_2O_2

Mais de 90% das reacções de síntese industrial de produtos químicos utiliza processos catalíticos, [1] pelo que a procura de catalisadores que permitam aumentar e controlar a velocidade e selectividade dos produtos obtidos, além de economizar matéria prima através de conversões elevadas, é actualmente uma área em grande desenvolvimento.

As enzimas são os catalisadores dos processos biológicos e apresentam uma elevada eficiência catalítica; embora estejam sujeitos a processos de degradação, são facilmente regenerados através da biosíntese.

Os complexos de metais de transição com bases de Schiff e porfirinas têm sido usados como modelos dos centros activos de metalo-enzimas, apresentando actividade catalítica com elevada selectividade química em fase homogénea para numerosas de reaccções orgânicas utilizadas na síntese de produtos de elevado valor acrescentado para indústria da química fina (Farmacêutica e Agroquímica). No entanto, muitos dos complexos sofrem facilmente desactivação nas condições reaccionais, sem que ocorram os necessários mecanismos de autoregeneração.

Assim, com o objectivo de preparar catalisadores com elevada selectividade química, mas que não sofram facilmente desactivação e que possam ser recuperados com 100% de eficiência, têm vindo a ser extensivamente exploradas metodologias para a heterogeneização de catalisadores homogéneos. Deste modo foi possível, para alguns sistemas, melhorias na estabilidade e selectividade dos catalisadores heterogeneizados relativamente ao comportamento em fase homogénea, devido à separação dos centros activos (isolamento local) dos complexos e a efeitos estéricos, [2] bem como associar algumas propriedades de catalisadores heterogéneos, como por exemplo a selectividade de forma.

Os complexos de metais de transição com bases de Schiff têm vindo a ser heterogeneizados em vários suportes de modo a tornar estes sistemas recicláveis e economicamente viáveis, além de não poluentes. Em particular, os complexos quirais de

manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2, designados na literatura como *salen* (Figura 1.1), são actualmente objecto de inúmeros estudos, devido à sua elevada eficiência como catalisadores homogéneos na epoxidação enantioselectiva de uma grande variedade de alcenos.

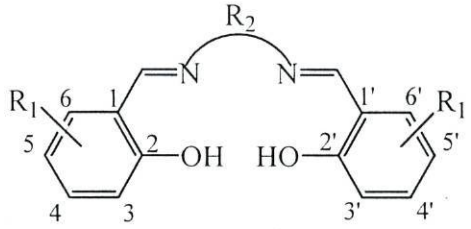


Figura 1.1 Representação esquemática de bases de Schiff do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2 e esquema de numeração utilizado.

Neste capítulo faz-se uma breve resenha das propriedades catalíticas de complexos de metais de transição com bases de Schiff em fase homogénea descritas na literatura, dando-se especial ênfase aos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 como catalisadores homogéneos na reacção de epoxidação de alcenos. Descrevem-se ainda alguns dos resultados obtidos na heterogeneização deste último tipo de catalisadores homogéneos em polímeros orgânicos insolúveis e em vários materiais micro e mesoporosos de matriz inorgânica.

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As bases de Schiff do tipo N_2O_2 (Figura 1.1) são ligandos tetradentados que podem ser preparados facilmente e com rendimentos elevados, através da condensação de salicilaldeído, ou derivados, com uma diamina. Estes ligandos podem coordenar vários tipos de catiões de metais de transição dando origem a complexos com esfera de coordenação N_2O_2. As propriedades electrónicas e estereoquímicas deste tipo de complexos podem ser facilmente modulados através da introdução de substituintes no

fragmento aldeído (R_1, Figura 1.1) e/ou na ponte diimina da base de Schiff (R_2, Figura 1.1), respectivamente. [3]

Os complexos com ligandos aquirais são catalisadores homogéneos quimicamente selectivos em várias reacções, enquanto que os quirais são ainda catalisadores enantioselectivos. Actualmente, as bases de Schiff tetradentadas (Figura 1.1) são um sistema de grande importância em catálise assimétrica devido ao crescente interesse em compostos enantiomericamente puros para as indústrias Farmacêutica e Agroquímica. [4] As aplicações deste sistema cresceram rapidamente e dependendo do metal coordenado é possível obter catalisadores assimétricos para vários tipos de reacções: de oxidação, adição e redução. [4] A base de Schiff a partir da qual se tem obtido maior número de catalisadores homogénos enantioselectivos em diversas reacções é o complexo representado na Figura 1.2, em que M representa o metal. O correspondente complexo de manganês(III) é hoje conhecido como catalisador de Jacobsen.

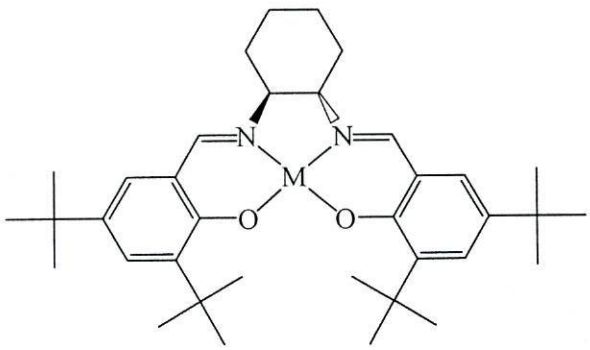


Figura 1.2 Representação esquemática do complexo com a base de Schiff do tipo N_2O_2 mais versátil como catalisador homogéneo em reacções enantioselectivas, M=Mn(III), Co(III), Cr(III), Ti(IV) e Al(III).

Os complexos quirais de manganês(III) com este tipo de ligandos catalisam vários tipos de reacções, nomeadamente a epoxidação assimétrica de alcenos (%η até 97; %ee até 98); a oxidação assimétrica de sulfuretos a sulfóxidos (%η=84-95; %ee=34-94); a hidroxilação assimétrica de alcanos (%ee até 64); a aziridinação de alcenos (%η=86;

%ee=33); a oxidação de éter enol silil cetonas a α-hidroxicetonas (%η=70-94; %ee=14-62); resolução de dienos racémicos controlada cineticamente (%η=46; %ee=60). [4]

Os complexos quirais de vanadilo (V(IV)=O), com o mesmo tipo de ligandos (Figura 1.1), são catalisadores na oxidação enantioselectiva de sulfuretos a sulfóxidos (%ee=40),[L. Canali, 1999 #107] e os complexos aquirais também oxidam alcenos, mas com pouca selectividade química. [5]

Os complexos quirais de cobalto(III) com ligandos do mesmo tipo (Figura 1.1) catalisam a hidroxilação enantioselectiva de estireno (%η=30; %ee=38), a ciclopropanação assimétrica de estireno (%ee=75), a abertura do anel de epóxidos (%η=96; %ee=93) e a resolução hidrolítica de epóxidos racémicos controlada cineticamente dando origem a epóxidos terminais (%η=45; %ee=99) e dióis (%η=45; %ee=91). [4]

Os complexos quirais de crómio(III) catalisam também a epoxidação enantioselectiva de alcenos (%η até 46; %ee até 92), [6] a abertura do anel de epóxidos (%η=95; %ee=92), reacções de Diels-Alder envolvendo dienos com heteroátomos (%ee=84). [4]

A trimetilsililcianação enantioselectiva de benzaldeído (%η=100; %ee=86) e oxidação de sulfureto (%η=98; %ee=62) pode ser efectuada também usando complexos de titânio(IV) com bases de Schiff do tipo N_2O_2. [4]

A adição de cianeto de hidrogénio a iminas (reacção de Strecker) é, também, catalisada enantioselectivamente usando um complexo quiral de alumínio com bases de Schiff do tipo *salen* (%η=91; %ee=95).

Os complexos quirais de zircónio(IV) catalisam eficientemente a oxidação de Bayer-Villiger de carbonilos a ésteres (ou a lactonas). [7]

Os complexos de cobre(II) aquirais e quirais são ainda usados como catalisadores homogéneos em reacções de ciclopropanação de alcenos[8] e na oxidação de sulfuretos a sulfóxidos. [9] Os de níquel(II) foram também usados em reacções de epoxidação de olefinas, apesar de serem menos eficientes que os complexos de manganês(III). [10]

1.2 EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS CATALISADA POR COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2

1.2.1 Fase homogénea

A epoxidação de alcenos é um dos métodos mais usados em síntese orgânica para a obtenção de epóxidos que são usados como intermediários na preparação de um elevado número de compostos, já que após a abertura do anel obtém-se funcionalidades-1,2 com elevada regio- e estereoselectividade, [11] sendo a transferência directa de oxigénio para os alcenos um dos processos mais usados na preparação de epóxidos. [12]

Os complexos de manganês(III) com bases de Schiff, e com porfirinas, têm sido usados como modelos de uma monooxidase, o citocromo P-450, uma vez que esta contém um centro activo de ferro(III) com uma porfirina. [13] Estes complexos catalisam a transferência de átomos de oxigénio para substractos orgânicos e têm interesse no estudo de mecanismos bioinorgânicos e no desenvolvimento de catalisadores eficientes para a síntese orgânica de cariz industrial e laboratorial. [10]

A epoxidação de alcenos catalisada por este tipo de complexos (Figura 1.3) tem vindo a ser objecto de inúmeras publicações, desde que Kochi *et al.* descreveram em 1986 que os complexos aquirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2, denominados genericamente na literatura como [Mn(*salen*)Cl], eram catalisadores muito eficientes e estereoselectivos na epoxidação de alcenos[3] e, posteriormente, no início da década de 90, Jacobsen *et al.* descreveram que o complexo quiral representado na Figura 1.2 era também muito enantioselectivo. [14] O complexo representado na Figura 1.2 (M=Mn(III)), designado como catalisador de Jacobsen, é hoje o catalisador mais utilizado na epoxidação de alcenos não funcionalizados e, dependendo da reactividade do alceno, permite a epoxidação destes substractos com rendimentos que podem atingir os 97% e com excessos enantioméricos (ee) que podem atingir os 98%. [4]

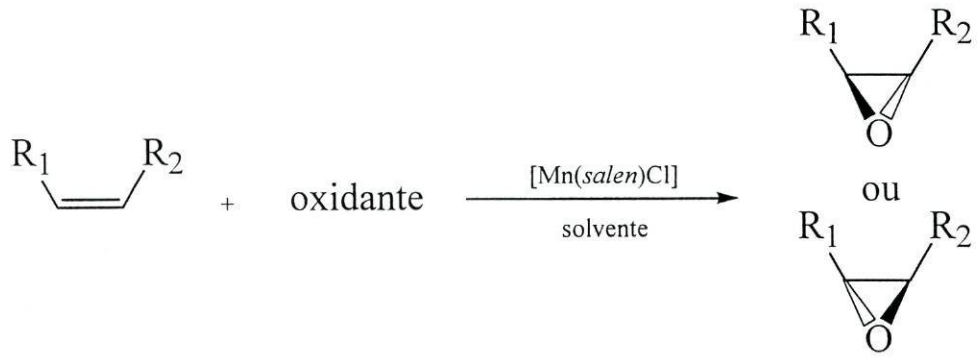


Figura 1.3 Representação esquemática da epoxidação enantioselectiva de alcenos simples catalisada por complexos de [Mn(*salen*)Cl].

1.2.1.1 Condições operacionais e fontes de oxigénio

A epoxidação de alcenos é efectuada usando quantidades catalíticas de complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] (1-10% molar relativamente ao alceno), 1-2 equivalentes de oxidante, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais baixas (normalmente para ensaios enantioselectivos) em vários solventes, usando-se normalmente, acetonitrilo, diclorometano ou dicloroetano. [15]

Como fontes de oxigénio podem usar-se uma grande variedade de compostos: o iodosilbenzeno (PhIO) e seus derivados, o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogénio, o oxigénio molecular na presença de um aldeído, hidroperóxidos de alquilo, peroxoácidos, entre outros. [15-17]

A adição de bases de Lewis ao meio reaccional é indispensável quando se usa peróxido de hidrogénio como oxidante, uma vez que aumenta a velocidade de epoxidação, o rendimento e enantioselectividade do produto epóxido. [4] Normalmente, é usado *N*-óxido de 4-fenilpiridina (PPNO) em sistemas aquosos e *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO) em sistemas não aquosos. [4] O principal papel destes aditivos é a inibição da formação de espécies diméricas μ-oxo-Mn(IV) cataliticamente inactivas, [4] por coordenação axial à espécie oxometálica intermediária activa.

1.2.1.2 Mecanismo

O mecanismo aceite para a epoxidação de alcenos envolvendo os complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] como catalisadores pressupõe dois passos distintos: (a) formação de uma espécie intermediária oxometálica através da transferência do átomo de oxigénio do oxidante para o complexo de manganês(III), e (b) transferência do átomo de oxigénio da espécie intermediária oxometálica para o alceno e formação do epóxido.

Apesar de aceite na literatura que a epoxidação com os complexos de manganês(III) se processa por uma espécie intermediária oxometálica, [11, 16] num estado de oxidação possivelmente elevado (Mn(V)), [15] ainda não existe consenso quanto ao estado fundamental (multiplicidade de spin) associada a esta espécie, [16] nem quanto ao mecanismo de transferência do átomo de oxigénio desta espécie para o alceno, pelo que continua a ser objecto de numerosos estudos. [11]

Estudos mais recentes têm vindo a demonstrar que o mecanismo é complexo e afectado por vários factores: tipo de alceno, [16] oxidante, contra-ião, estrutura das bases de Schiff, base de Lewis adicionada. [12, 18]

a Espécie intermediária activa

À semelhança da espécie isolada por Kochii *et al.* [O=Cr(V)*salen*], capaz de epoxidar alcenos, foi postulado e aceite que a epoxidação com os complexos de manganês(III) se processa também por uma espécie intermediária análoga [O=Mn(V)*salen*]. [11, 15, 16] No entanto, a determinação da configuração electrónica associada ao estado fundamental desta espécie intermediária continua ainda em discussão. [16]

A única prova da existência da espécie intermediária [O=Mn(V)*salen*] (Figura 1.4) foi obtida por espectrometria de massa (*tandem electrospray*) e apenas quando o oxidante é iodosilbenzeno; com NaOCl esta espécie não foi ainda detectada. [19]

Os resultados de RPE obtidos por Bryliakov *et al.* e Campbell *et al.* sugerem também a presença desta espécie oxometálica quando se usa PhIO. Usando RPE em combinação com NMR de ^{1}H, Bryliakov *et al.* observaram a existência de um complexo muito reactivo que dá origem a epóxido de estireno, cujo espectro de NMR de ^{1}H é muito semelhante ao do complexo [N≡Mn(V)*salen*], que foi atribuído a um complexo de spin baixo (S=0) cuja fórmula seria [O=Mn(V)*salen*]$^+$. Observaram, ainda, mais dois complexos estáveis nas condições experimentais usadas e inactivos relativamente à epoxidação de estireno, cujos espectros de NMR de ^{1}H eram característicos de complexos μ-oxo-[Mn(IV)*salen*]$_2$ com acoplamentos antiferromagnéticos. [20]

Estes autores detectaram por RPE a formação do complexo [(OOCOAr)Mn(III)*salen*] (OOCOAr - *m*-CPBA, em que Ar é um grupo arilo), em diclorometano, entre o catalisador de Jacobsen (Figura 1.2) e o oxidante *m*-CPBA que reagia com estireno para dar origem a epóxido de estireno e regenerar o catalisador de Jacobsen. No entanto, o complexo [(OOCOAr)Mn(III)*salen*] é instável e converte-se em [O=Mn(IV)*salen*], que por sua vez é inerte relativamente à epoxidação de estireno, a baixa temperatura. [20]

Por outro lado, Campbell *et al.* nos estudos da epoxidação de estireno com hipoclorito de sódio obtiveram apenas um sinal de RPE que foi atribuído a espécies diméricas Mn(III,IV) cuja origem foi sugerida estar directamente relacionada com a formação do respectivo epóxido. [18]

Adam *et al.* estudaram o efeito do oxidante na estereoselectividade do epóxido obtido a partir de *cis*-estilbeno e observaram que quando se usa o iodosilbenzeno ocorre isomerização em larga extensão, sendo o produto maioritariamente o epóxido *trans*. Quando o oxidante é o hipoclorito de sódio obtém-se maioritariamente o epóxido *cis*. Esta observação sugere que a espécie intermediária (Figura 1.4) não pode ser sempre a mesma, pois nesse caso seria de esperar a mesma razão de epóxido *cis*/*trans*. Consequentemente, propuseram a existência de outra espécie intermediária oxidante, introduzindo mais um

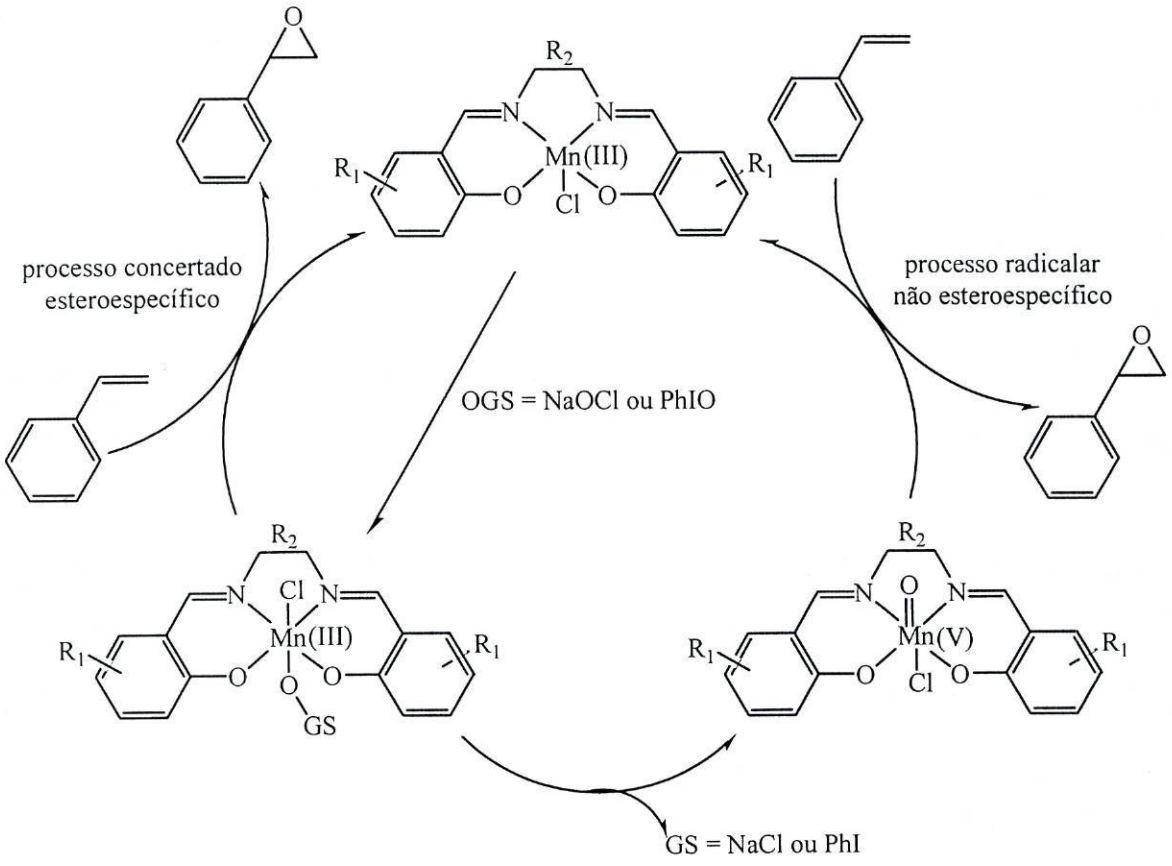


Figura 1.4 Esquema da reacção de epoxidação de estireno catalisada por complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 proposto por Adam *et al.*. [12]

passo no ciclo catalítico geralmente aceite (Figura 1.4). Neste mecanismo, a epoxidação não estereoselectiva ocorrerá por um processo radicalar através do intermediário [O=Mn(V)*salen*], que irá competir com um processo estereoselectivo concertado que é activado pelo ácido de Lewis através do aduto Mn(III)-oxidante. [12]

b Transferência do átomo de oxigénio para o alceno

Certos tipos de olefinas com substituintes aromáticos não apresentam estereoselectividade durante a epoxidação catalisada com os complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], o que indica que o processo de transferência de oxigénio da espécie

oxometálica (Figura 1.4) para o alceno se dá através de um mecanismo que pode ter várias etapas. [16]

Kochii *et al.* em estudos sobre a epoxidação com iodosilbenzeno observaram uma baixa selectividade de substracto e propuseram que no passo em que ocorre a transferência do átomo de oxigénio deveriam estar envolvidos radicais. [3] Por outro lado, Jacobsen *et al.* sugeriram com base em estudos efectuados com NaOCl e *m*-CPBA um mecanismo concertado. [11]

Actualmente, os passos mais consensuais para a transferência do átomo de oxigénio da espécie oxometálica para o alceno são: um mecanismo concertado (Figura 1.5) e um mecanismo não-concertado, através de intermediários radicalares (Figura 1.5). Várias experiências de epoxidação com substractos funcionando como sondas de radicais demonstraram esta dualidade mecanística. [12, 16, 21]

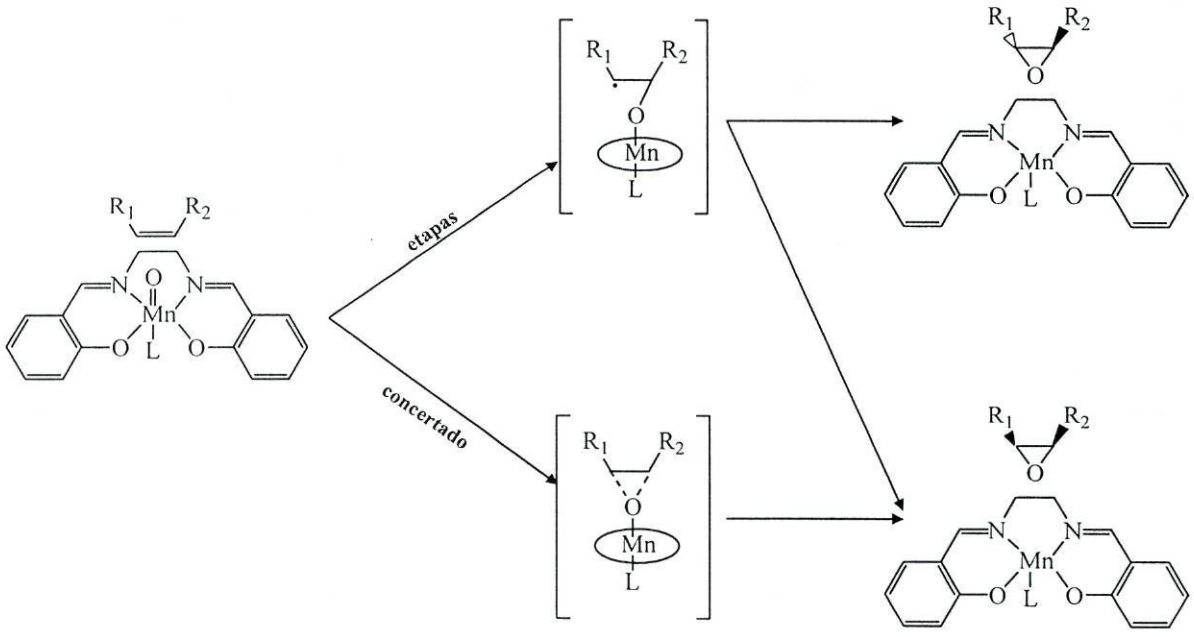


Figura 1.5 Representação esquemática do mecanismo proposto por Abashkin *et al.*.[21] para a transferência do átomo de oxigénio da espécie intermediária oxometálica [O=Mn(V)L(*salen*)] para um alceno *cis*: em etapas e concertado.

Adam *et al.* estudando a epoxidação de um derivado do vinilciclopropano (sonda de radicais e carbocatiões) demonstraram que o mecanismo pelo qual ocorre a transferência do átomo de oxigénio da espécie oxometálica formada com PhIO é preferencialmente radicalar, em concordância com o sugerido inicialmente por Kochi *et al.*. [3] Propuseram, por outro lado, que a elevada estereoselectividade observada quando o oxidante era NaOCl se devia principalmente ao mecanismo concertado, [12] de acordo com os resultados de Jacobsen *et al.*. [11]

Assim, tal como já referido (*vide supra*), Adam *et al.* propuseram o esquema reaccional representado na Figura 1.4 em que há competição entre a espécie oxometálica de [GS-O-M(III)*salen*], em que GS representa o grupo de saída (NaCl ou PhI), que conduz a um mecanismo concertado, e a espécie oxometálica [O=Mn(V)*salen*] que conduz a um mecanismo em etapas *via* radicais representado na Figura 1.5. [12]

Adam *et al.* também observaram dependência da estereoespecificidade dos epóxidos com a capacidade de coordenação do contra-ião (X) do catalisador [Mn(III)*salen*X], que interpretaram com base na diferença de multiplicidade de spin do estado fundamental do intermediário oxometálico. De acordo com os estudos teóricos de Abaskin *et al.*, sugeriram que enquanto o estado singleto da espécie intermediária [O=Mn(V)Cl(*salen*)] catalisa a epoxidação de alcenos *cis* através de um passo concertado e estereoselectivo, os estados tripleto e quintupleto estão associados à transferência de oxigénio para o alceno em várias etapas com a consequente isomerização do epóxido do alceno (por um mecanismo radicalar).

O estado singleto e tripleto da espécie catiónica $[O=Mn(V)(salen)]^+$ teriam o mesmo comportamento mecanístico que a espécie [O=Mn(V)(*salen*)Cl], mas o estado quintupleto desta espécie transferiria o átomo de oxigénio para o alceno através de um passo concertado e estereoselectivo. [12, 21]

1.2.1.3 Desenho do ligando

Kochi *et al.* mostraram ainda que os substituintes na base de Schiff permitem modular eficientemente o comportamento catalítico dos complexos aquirais de manganês(III). Num sistema catalítico que utilize como oxidante o iodosilbenzeno como oxidante, a presença de grupos atractores de densidade electrónica nas posições 5 dos anéis aromáticos das bases de Schiff (Figura 1.1), grupos cloro e nitro, aumentam a actividade catalítica do catalisador, correlacionando-se directamente com o carácter electrodeficiente do complexo de manganês(III), avaliado por voltametria cíclica. Assim, a introdução de substituintes nas posições 5 do fragmento aldeído, em posição *para* ao par de átomos de oxigénio coordenados ao catião de manganês(III), perturba significativamente as propriedades de oxidação-redução do complexo. [3, 22] Descreveram ainda que as propriedades estereoquímicas destes complexos são moduladas através da presença de substituintes volumosos na ponte diimina (Figura 1.1). [3]

Quando se pretende elevada enantioselectividade com os complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], a base de Schiff do tipo N_2O_2 (Figura 1.1) terá que ter outras particularidades; enquanto que os catalisadores desenvolvidos pelo grupo de Jacobsen têm centros estereogénicos na ponte diimina (Figura 1.2), os descritos pelo grupo de Katsuki possuem centros esterogénicos em substituintes volumosos na posição 3 do fragmento aldeído (Figura 1.1). [4] No primeiro caso, é ainda essencial a presença de substituintes volumosos nas posições 3 do fragmento aldeído da base de Schiff, de modo a obter um catalisador enantioselectivo (Figura 1.2). [16, 22, 23]

Usando o sistema NaOCl, a introdução de substituintes dadores de densidade electrónica nas posições 5 do fragmento aldeído, em posição *para* relativamente ao par de átomos de oxigénio coordenados ao catião de manganês(III), faz aumentar a enantioselectividade, enquanto que a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica nessa posição conduz a uma diminuição de enantioselectividade induzida pelo catalisador. [23] Jacobsen *et al.* interpretaram estes resultados em termos da modulação da

reactividade da espécie [O=Mn(V)salen]; assim, a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica conduz a uma espécie intermediária mais reactiva, que reage rapidamente com o alceno, conduzindo a enantioselectividades baixas; por outro lado, a presença de substituintes dadores de densidade electrónica atenua a reactividade desta espécie intermediária e aumenta a enantioselectividade. [16, 23]

1.2.1.4 Substractos

Os alcenos cíclicos e acíclicos *cis*-disubstituídos são os melhores substractos para reacções de epoxidação catalisadas por complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl]. São observadas enantioselectividades elevadas na epoxidação de derivados do 2,2-dimetilcromeno, que combina vários efeitos estéricos e electrónicos que conduzem a aumento da selectividade. Observam-se ainda enantioselectividades elevadas com vários alcenos trisubstituídos. [16]

Para as olefinas terminais, tal como o estireno, a competição entre a configuração *cis/trans* dos produtos produz uma redução na enantioselectividade (60-70%). Uma solução eficiente é a epoxidação a baixa temperatura com ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) e *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO) catalisada pelos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], sendo ainda esta reacção bastante rápida. [16, 24]

1.2.2 Fase heterogénea

1.2.2.1 *Considerações gerais*

Uma vez que os complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 demonstraram ser um sistema catalítico muito útil, quer a nível industrial quer laboratorial, na epoxidação de alguns alcenos não funcionalizados (especialmente alcenos *cis*-disubstituídos e trisubstituídos), [16] estes sistemas têm vindo a ser heterogeneizados em diversos suportes, por forma a torná-los recicláveis e economicamente viáveis, embora retendo a actividade e a selectividade dos complexos homogéneos. Além desta vantagem, as propriedades catalíticas (por exemplo, a estabilidade e a selectividade) dos catalisadores

heterogeneizados, por vezes, são melhores do que em fase homogénea, o que tem sido atribuído ao isolamento local dos complexos e a efeitos estéricos. [2] Em particular, no caso dos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], cujo principal método de desactivação em fase homogénea é a formação de espécies inactivas μ-oxo-[Mn(IV)*salen*]$_2$, o isolamento local do complexo metálico pode aumentar a estabilidade do catalisador. [2]

Apesar de haver alguns exemplos da heterogeneização de complexos aquirais, a grande maioria dos artigos publicados sobre este tipo de catalisadores heterogéneos centra-se nos complexos quirais, devido à mais valia da elevada enantioselectividade demonstrada em fase homogénea (*vide supra*).

Embora actividades, selectividades e enantioselectividades elevadas sejam importantes, não são suficientes no desenho de um catalisador heterogéneo para aplicação industrial. A estabilidade durante as condições reaccionais e após várias utilizações é um aspecto fundamental, uma vez que um catalisador heterogéneo que permita a lixiviação da espécie activa para a solução terá utilidade prática muito limitada. [25] No entanto, a maioria dos artigos publicados não refere e muito menos fornece informações sobre a eventual lixiviação do componente activo e/ou reciclagem destes catalisadores heterogéneos, apesar de ser essencial para assegurar a preparação de um bom catalisador heterogéneo[25] e que a estratégia de imobilização do catalisador homogéneo no suporte foi efectiva. Assim, há cada vez maior necessidade de desenvolver métodos eficientes e práticos de imobilização de catalisadores homogéneos em suportes inertes. [2]

Os suportes que têm vindo a ser usados na heterogeneização dos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] são polímeros orgânicos, solúveis e insolúveis, suportes inorgânicos, tal como zeólitos [4] ou materiais mesoporosos de matriz inorgânica. Dependendo das propriedades de cada um destes suportes, têm sido desenvolvidas várias metodologias de ancoragem dos complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen*.

Os polímeros orgânicos têm sido os materiais mais utilizados para a imobilização de uma fase homogénea cataliticamente activa, devido à variedade de reacções disponíveis

para a ligação covalente das moléculas activas à matriz polimérica. [17, 26] Estas reacções tanto podem ser efectuadas no polímero funcional, como nos respectivos precursores monoméricos. [26] Os polímeros orgânicos solúveis têm também sido muito usados como suportes de catalisadores homogéneos, uma vez que as reacções processam-se em fase homogénea e, consequentemente, poderão ter actividades catalíticas e estereoselectividades semelhantes aos complexos solúveis em fase homogénea. [17]

No entanto, observa-se frequentemente durante o primeiro ciclo catalítico uma redução da actividade e da enantioselectividade relativamente aos ensaios em fase homogénea, [17] bem como a lixiviação da fase activa em alguns sistemas, dando origem a actividade catalítica reduzida quando o catalisador heterogéneo é reutilizado, [26] o que pode ser causado por uma reduzida estabilidade química, quer do suporte polimérico, quer do centro cataliticamente activo nas condições de oxidação, pelo que a utilização de suportes poliméricos orgânicos nem sempre tem sido convincente. [26]

Também têm sido sintetizadas macromoléculas ramificadas denominadas dendrímeros com base nos complexos com propriedades catalíticas, podendo em alguns casos ser solúveis nos solventes vulgarmente usados nos ensaios catalíticos. [17] Comparados com os catalisadores quirais suportados em polímeros solúveis, a arquitectura dendrítica poderá conduzir a um melhor controlo da orientação das espécies cataliticamente activas. [17] Consequentemente, é possível modular as propriedades catalíticas de um catalisador dendrítico através do ajuste da sua estrutura, tamanho, forma e solubilidade. [17] Esta nova classe de catalisadores poderá atenuar as diferenças entre a catálise homogénea e a catálise heterogénea, combinando assim as vantagens dos catalisadores homogéneos e heterogéneos, [17] situação que se aproxima da da catálise enzimática.

Por outro lado, a imobilização de catalisadores em suportes inorgânicos tem várias vantagens relativamente aos polímeros orgânicos: uma maior estabilidade química do suporte, especialmente em condições oxidantes; uma estabilidade mecânica e uma

estabilidade térmica que são, normalmente, muito superiores às dos polímeros, para os quais se observa inchamento da matriz para alguns solventes. [27]

Existe uma grande variedade de materiais inorgânicos que podem ser usados como suportes, desde sistemas amorfos (alumina e sílica amorfa), a sistemas organizados microporosos (zeólitos faujasíticos e aluminofosfatos) e mesoporosos (MCM-41, MCM-48 e MSU). [27] Na imobilização de catalisadores homogéneos foram usados principalmente materiais organizados mesoporosos, fundamentalmente sílicas ou aluminossilicatos. [27]

Este tipo de materiais permite o uso de várias estratégias para a imobilização de complexos de catiões metálicos, tais como: (i) a adsorção física, (ii) a permuta iónica e consequente imobilização através de interacções electrostáticas, (iii) a retenção física dentro de uma cavidade zeolítica e, (iv) a ligação covalente dos ligandos ou do centro metálico ao suporte micro- ou mesoporoso, normalmente por formação de alcóxidos de silício. [2, 27] Este último método tem sido o mais usado na heterogeneização de catalisadores homogéneos enantioselectivos e, consequentemente, o suporte e/ou catalisador têm que estar devidamente funcionalizados de modo a que possa haver uma ligação covalente entre os dois. [2]

A ligação covalente do catalisador ao suporte poderá afectar a preferência conformacional dos intermediários reagente-catalisador, o que poderá levar à alteração das suas propriedades catalíticas. Para ultrapassar esta limitação, em alguns casos, os catalisadores têm sido imobilizados por metodologias que não exigem a formação de uma ligação covalente ao suporte, tais como a encapsulação dentro dos poros de um zeólito e imobilização por permuta iónica. Um complexo pode ainda ser imobilizado por oclusão numa membrana de, por exemplo, poli(dimetilsiloxano). [2]

A seguir, serão apresentados alguns exemplos da preparação de catalisadores heterogéneos com base na heterogeneização de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 em vários suportes.

a Suportes poliméricos orgânicos insolúveis

Os suportes inicialmente utilizados na imobilização dos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] foram polímeros orgânicos, tendo-se verificado que as interacções entre a estrutura polimérica e o complexo de manganês(III) provocavam uma diminuição da enantioselectividade, o que obrigou à utilização de espaçadores orgânicos entre o complexo e o suporte. [27]

De *et al.* sintetizaram o complexo monomérico aquiral representado na Figura 1.6.a, com substituintes vinilo nas posições 5 dos fragmentos aldeído (Figura 1.1), que permitem a co-polimerização com dimetacrilato de etileno glicol, em tolueno. A epoxidação de alguns alcenos representativos (estireno, *trans*-β-metilestireno, *trans*-estilbeno, indeno, 1,2-di-hidronaftaleno) com este catalisador, usando PhIO como oxidante, apresentou velocidades consideravelmente mais lentas que a correspondente reacção em fase homogénea. No entanto, a reacção em fase heterogénea originou uma melhor selectividade química (até 90% de $S_{epóxido}$), com decréscimo significativo de sub-produtos reaccionais, tendo sido detectado apenas o epóxido com alguns alcenos. Apesar de não apresentarem informações quantitativas, os autores referem que o catalisador heterogéneo foi ainda reutilizado, pelo menos por cinco vezes, sem perda significativa de eficiência catalítica. Os bons resultados obtidos foram justificados com base no isolamento local das espécies activas, que minimiza a tendência dos complexos em fase homogénea para formarem dímeros do tipo μ-oxo-[Mn(IV)salen]$_2$. Os autores preparam, também, outro complexo monomérico, mas com um espaçamento superior entre os grupos reactivos e o centro activo do complexo (Figura 1.6.b), mas não observaram diferenças na velocidade de epoxidação dos dois catalisadores. [17, 28]

De *et al.* prepararam ainda os complexos monoméricos quirais representados na Figura 1.6.c-d que foram polimerizados da mesma forma que os anteriores. A epoxidação de uma série de alcenos (estireno, *trans*-estilbeno, indeno, 1,2-di-hidronaftaleno) com PhIO e os respectivos catalisadores heterogéneos conduziram a conversões satisfatórias,

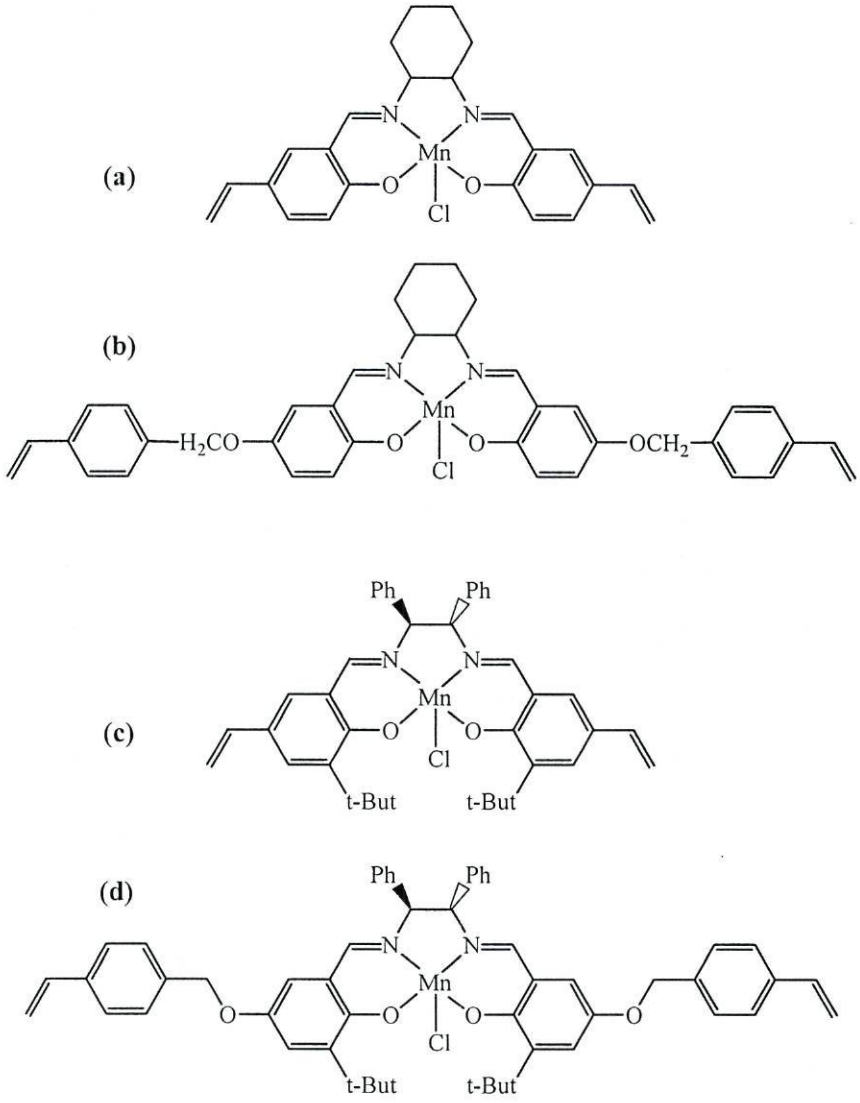


Figura 1.6 Complexos monoméricos usados por De *et al.* para preparar macromoléculas poliméricas insolúveis como catalisadores heterogéneos para a epoxidação de alcenos.

mas com enantioselectividades muito inferiores (%ee $\leq$ 30) às obtidas com os complexos em fase homogénea (%ee > 80). A macromolécula polimérica derivada do monómero representado na Figura 1.6.d apresentou uma enantioselectividade maior do que a do catalisador heterogéneo derivado do monómero representado na Figura 1.6.c. No entanto, ao contrário do descrito normalmente para os ensaios em fase homogénea, o uso de bases de Lewis tem uma influência insignificante na enantioselectividade. Apesar de, uma vez mais, não apresentarem resultados para a lixiviação e reciclagem, os autores

referem que os catalisadores heterogéneos foram resistentes a cinco ciclos de reciclagem, não tendo observado perda significativa de actividade e enantioselectividade. A reduzida enantioselectividade observada foi ainda atribuída a efeitos de natureza estérica associados ao microambiente da macromolécula. [17, 29, 30]

Minutolo *et al.* preparam catalisadores heterogéneos através da co-polimerização dos monómeros representado na Figura 1.7.a-c com estireno e 1,4-divinilbenzeno. A epoxidação de vários alcenos não funcionalizados (estireno, *cis*-β-metilestireno, 1,2-di-hidronaftaleno, indeno, 1-fenilciclo-hexeno) com os catalisadores heterogéneos usando como oxidante uma mistura de *m*-CPBA/NMO em acetonitrilo (a reacção em diclorometano não foi bem sucedida) processou-se rapidamente (15-60 minutos) a 0°C, com boa selectividade química e sem sub-produtos detectáveis na mistura reaccional. O intervalo de enantioselectividades obtido com os catalisadores heterogéneos foi de 10-62%, sendo as enantioselectividades obtidas com os catalisadores heterogéneos derivados dos monómeros representados na Figura 1.7.b-c (%ee=16-62) superiores ao do

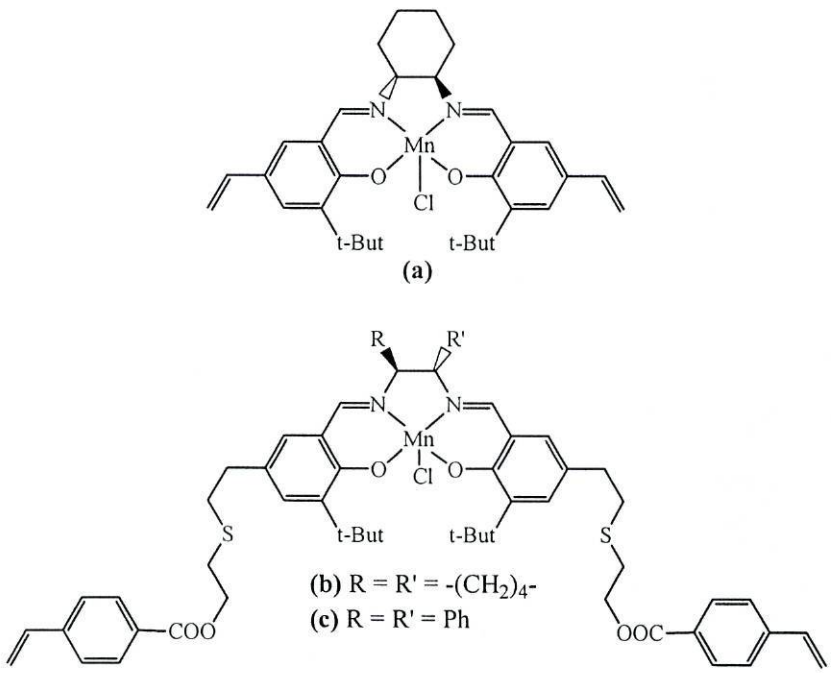


Figura 1.7 Complexos monoméricos usados por Minutolo *et al.* para preparar macromoléculas poliméricas insolúveis como catalisadores heterogéneos para a epoxidação de alcenos.

catalisador heterogéneo derivado do monómero representado na Figura 1.7.a (%ee=10-41). Consequentemente, foram obtidas maiores induções assimétricas com os centros activos do catalisador mais afastados da cadeia polimérica, indicando que a influência negativa da estrutura do polímero foi reduzida tornando o microambiente do centro metálico semelhante ao existente no complexo livre em fase homogénea. [31] O catalisador recuperado pôde ser reutilizado pelo menos durante cinco vezes sem perda de reactividade e estereoselectividade. [17]

Uma vez que os complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] suportados em copolímeros do tipo divinilbenzeno conduziam a baixas actividades e estereoselectividades, Canali *et al.* concluiram que para se obter bons resultados o complexo metálico imobilizado teria de obedecer a alguns critérios:

(i) a estrutura molecular do complexo de manganês(III) teria de ser o mais semelhante possível à estrutura optimizada do catalisador de Jacobsen;

(ii) o complexo só se poderia ligar covalentemente ao suporte polimérico por uma única ligação química, que devia ser flexível, por forma a minimizar eventuais restrições estéricas;

(iii) o complexo deveria ser imobilizado no polímero na mais baixa carga de catião metálico possível de maneira a maximizar o isolamento de cada centro cataliticamente activo, [Mn(*salen*)Cl] e, consequentemente, minimizar a formação de dímeros de Mn(IV) cataliticamente inactivos;

(iv) a morfologia do suporte deveria permitir um acesso livre aos centros cataliticamente activos.

Seguindo estes critérios, Canali *et al.* prepararam os complexos representados na Figura 1.8 suportados em polímeros orgânicos. O melhor resultado de indução assimétrica na epoxidação de 1-fenilciclo-hexeno com *m*-CPBA em diclorometano e a 0°C (91%) foi obtido com o catalisador heterogéneo da Figura 1.8.c, complexo de manganês(III) do tipo *salen* imobilizado numa resina de metacrilato. Os autores consideraram que este suporte

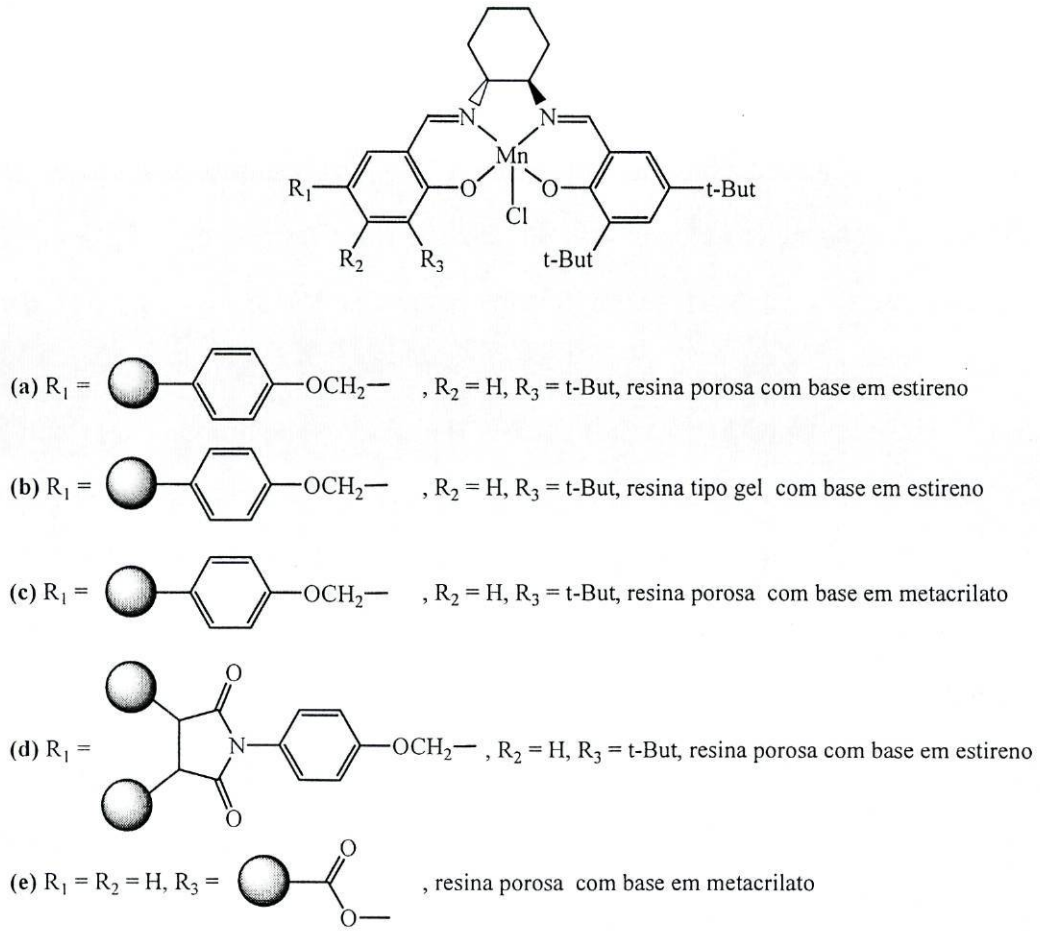


Figura 1.8 Catalisadores heterogéneos preparados por Canali *et al.* através da imobilização de complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] em polímeros orgânicos. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica.

era bastante polar, pelo que aumentava consideravelmente a mobilidade local relativamente aos suportes com base em estireno. Estes factores combinados com a baixa carga em catião metálico (complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl]) resultaram numa reacção rápida e com uma estereoselectividade elevada. Em contraste, o catalisador heterogéneo representado na Figura 1.8.e deu origem a um baixo rendimento em epóxido e a uma baixa indução assimétrica, provavelmente, devido ao facto de a imobilização do complexo no suporte polimérico ser feita através da posição 3 do fragmento aldeído (Figura 1.1), resultando numa estrutura que bloqueia estericamente o centro activo da molécula, que inibiria a aproximação do substracto ao centro metálico.[4, 17, 32, 33] Por outro lado, a

reciclagem de alguns destes catalisadores resultaram na perda de actividade catalítica e enantioselectividade, que não puderam ser atribuídas a lixiviação. Os autores atribuíram a perda de eficiência à degradação ou desactivação dos centros activos do complexo metálico e/ou a mudança morfológicas e de acessibilidade das resinas. [33]

Angelino *et al.* descreveram a preparação do catalisador heterogéneo representado na Figura 1.9 com base na imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] em poliestireno. A epoxidação enantioselectiva de alcenos (estireno, *cis*-β-metilestireno, 1,2-di-hidronaftaleno), em diclorometano, usando como oxidante NaOCl/PPNO e este catalisador heterogéneo conduziram a resultados (%C= 23-100, $\%\eta_{epóxido}$=2-56 e %ee=7-79) bastante inferiores aos obtidos em fase homogénea. Os autores observaram ainda que a eficiência catalítica do catalisador diminuía significativamente com a exposição prolongada ao oxidante e com a reciclagem, o que foi atribuído à oxidação e degradação do ligando. [34, 35]

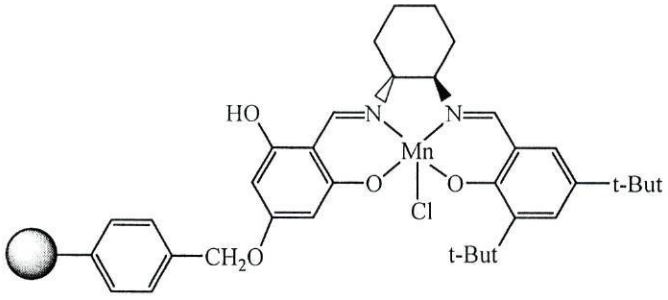


Figura 1.9 Catalisador heterogéneo preparado por Angelino *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica.

Song *et al.* usaram uma funcionalidade amida para ligar covalentemente um complexo de manganês(III) estruturalmente semelhante ao catalisador de Jacobsen (Figura 1.2) ao suporte polimérico (resina NovaSyn® TG amina), de acordo com o representado na Figura 1.10. Enquanto os copolímeros de estireno/bis-estireno mostraram restrições estéricas na formação do complexo metálico, dando origem a resultados fracos

de indução assimétrica, o complexo suportado num polímero conduziu a melhores resultados. Este catalisador heterogéneo em conjunção com o sistema oxidante NaOCl/PPNO ou *m*-CPBA/NMO resultou na epoxidação enantioselectiva de vários alcenos muito reactivos: $\%\eta_{epóxido}$=72-85 e %ee=68-92. As reacções efectuadas com o sistema oxidante *m*-CPBA/NMO (1,5-2 horas) processam-se mais rapidamente do que as efectuadas com NaOCl/PPNO (24-50 horas). No entanto, o complexo de manganês(III) suportado decompôs-se parcialmente durante a reacção de epoxidação, o que limitou o sucesso da reciclagem e reutilização do catalisador heterogéneo. [17]

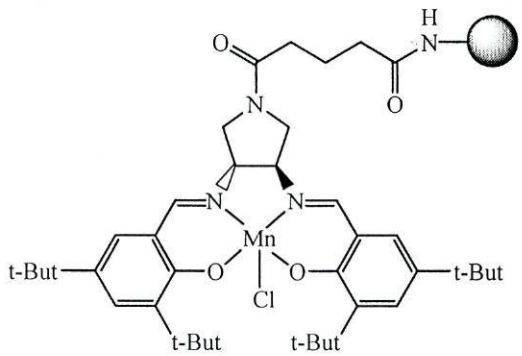


Figura 1.10 Catalisador heterogéneo preparado por Song *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica.

Kureshy *et al.* descreveram outro tipo de imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico, através da coordenação axial ao centro metálico do catalisador homogéneo, como representado na Figura 1.11.a. A copolimerização de estireno, divinilbenzeno e 4-vinilpiridina deu origem a um polímero poroso com elevada ramificação, em que a piridina actua como ligando axial do complexo de manganês(III). A epoxidação de estireno e estireno substituído com PhIO, em diclorometano a 4°C, resultou em induções assimétricas da ordem 16-46%. O catalisador foi reciclado até dez vezes, o que evidencia a estabilidade da coordenação axial da piridina ao catião manganês(III), embora os autores não forneçam os resultados. [36]

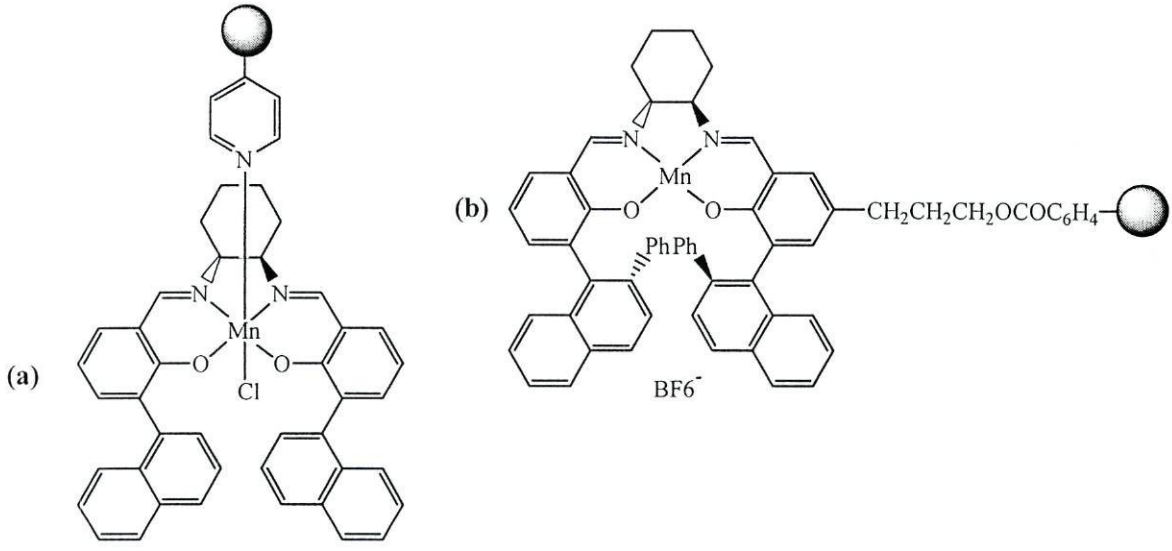
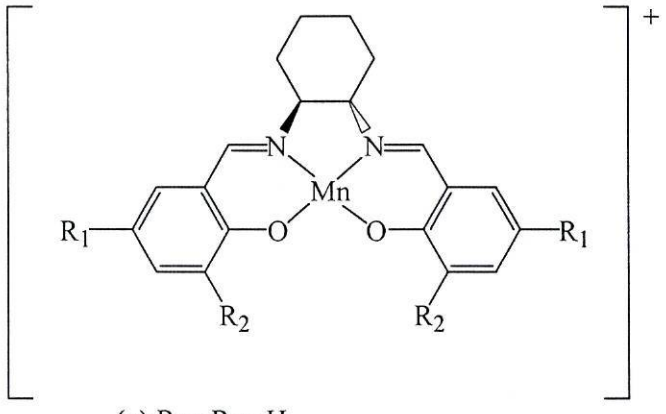


Figura 1.11 Catalisador heterogéneo preparado por (a) Kureshy *et al.* e (b) Smith *et al.* através da imobilização de um complexo do tipo [Mn(*salen*)Cl] num polímero orgânico. As esferas cinzentas representam a cadeia polimérica.

Finalmente, Smith *et al.* descreveram a preparação de um complexo do tipo Katsuki (*vide supra*, 1.2.1.3) suportado numa resina de Merrifield, representado na Figura 1.11.b. Este catalisador heterogéneo epoxidou 1,2-di-hidronaftaleno usando o sistema oxidante NaOCl/4-PPNO e obtiveram 37% de rendimento em epóxido e 94% de enantioselectividade. A reutilização do catalisador heterogéneo não apresentou perda de enantioselectividade nos três primeiros ciclos de uso, mas a partir do quarto ciclo foi observado uma ligeira quebra na enantioselectividade. [17]

b Suportes inorgânicos

O catalisador de Jacobsen (Figura 1.2) tem sido objecto de muitas tentativas de imobilização e em que se tenta preservar a sua actividade e enantioselectividade. O insucesso inicial da utilização dos polímeros orgânicos como suportes, nomeadamente em manter estas duas características catalíticas dos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], foram usados materiais inorgânicos micro- e mesoporosos como suportes dos catalisadores homogéneos.



(a) $R_1 = R_2 = H$
(b) $R_1 = CH_3$, R_2 = t-But
Catalisador de Jacobsen: $R_1 = R_2$ = t-But

Figura 1.12 Estruturas de alguns complexos de manganês(III) encapsulados em zeólitos.

A encapsulação de complexos de manganês(III) do tipo *salen* num zeólito Y pelo método *ship in a bottle* demonstrou ser um método para heterogeneizar este tipo de complexos, tendo produzido um catalisador heterogéneo que foi utilizado na epoxidação de olefinas aromáticas com PhIO, [27] tendo sido, posteriormente, utilizado na imobilização dos correspondentes complexos quirais. Como as dimensões do catalisador de Jacobsen impedem a sua introdução nas supercavidades de um zeólito Y, foi encapsulado um complexo sem os grupos *terc*-butilo (Figura 1.12.1.a). [37] Foi, também, preparado um catalisador heterogéneo por síntese *in situ* de um complexo em que dois grupos *terc*-butilo do catalisador de Jacobsen foram substituídos por dois grupos metilo (posição 5) (Figura 1.12.1.b) nas supercavidades de uma faujasite hexagonal de topologia EMT, ligeiramente maiores do que as de um zeólito Y. [38] Ao usar o primeiro destes catalisadores heterogéneos, as actividades e selectividades na epoxidação de algumas olefinas com o sistema bifásico $NaOCl/CH_2Cl_2$ foram muito inferiores às do catalisador homogéneo, tendo os resultados sido atribuídos a problemas de difusão dos reagentes na matriz zeolítica. [37] Apesar de a estrutura do complexo encapsulado no material EMT diferir da do complexo de Jacobsen original (Figura 1.12.1.c), foram obtidos resultados inferiores aos obtidos com o mesmo complexo em fase homogénea na epoxidação de

cis-β-metilestireno usando o sistema catalítico NaOCl/$ClCH_2CH_2Cl$/0°C (%η=27 e %ee=88); os autores provaram ainda que a reacção só se deu em fase heterogénea. [38]

Para obviar os impedimentos estéricos provocados pelo catalisador homogéneo dentro das supercavidades bem como da respectiva espécie oxometálica (*vide supra*) com o substracto, Hölderich *et al.* aumentaram o espaço disponível dentro da supercavidade através de um pré-tratamento do zeólito com $SiCl_4$ [39] ou com vapor de água, de modo a criar mesoporos neste material. [27] A epoxidação de limoneno usando o catalisador de Jacobsen encapsulado no zeólito tratado com $SiCl_4$ demonstrou ser superior usando como oxidante o oxigénio molecular a pressões elevadas do que com NaOCl, à temperatura ambiente. [39] Balkus *et al.* adicionaram o complexo de Jacobsen ao precursor de um zeólito de topologia MWW, que após tratamento térmico permitiu preparar cristais de MCM-22 com o complexo de Jacobsen aprisionado nas várias supercavidades desta estrutura. Este catalisador heterogéneo demonstrou ser, usando as mesmas condições experimentais, não só mais activo que o correspondente catalisador homogéneo (Figura 1.12), com um TOF de 145 *turnovers*/h *vs* 55 *turnovers*/h do catalisador homogéneo, como também mais enantioselectivo: 91% ee na epoxidação de α-metilestireno com NaOCl em vez dos 51% *ee* do catalisador homogéneo. [27, 40]

Quando se usam suportes do tipo MCM-41 a encapsulação e aprisionamento deste tipo de complexos de manganês(III) é impossível, pelo que o uso de metodologias de ligação covalente é o método mais eficiente de heterogeneizar os complexos, em analogia com alguns trabalhos que usam sílica amorfa como suporte. Um único ponto de ligação covalente do ligando parece induzir uma menor distorção do complexo do que a ligação através de dois pontos, pelo que permite obter maiores percentagens de enantioselectividade. [27]

O primeiro complexo a ser imobilizado num MCM-41 modificado com 3-cloropropilsilano através de um substituinte da ponte diimina do ligando está representado na Figura 1.13. [41] Este material demonstrou ser activo na epoxidação de

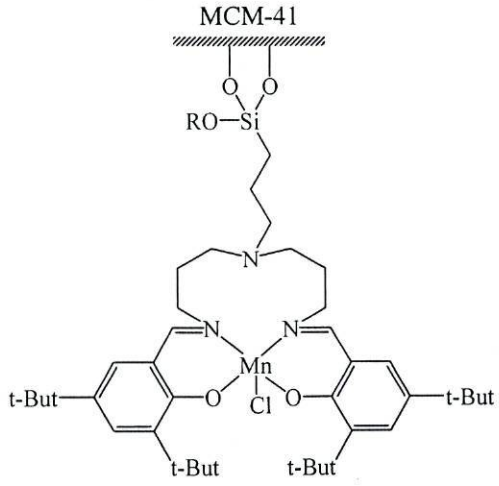


Figura 1.13 Estrutura de um complexo aquiral de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 ancorados em MCM-41 modificado (superfície funcionalizada).

estireno usando apenas PhIO como oxidante (em acetonitrilo), embora a selectividade química relativamente ao epóxido de estireno seja relativamente baixa (%C=53 e $\%S_{epóxido}$=58). Usando como oxidante uma solução aquosa de NaOCl tamponada a pH 11,3 não foi observado nenhum comportamento catalítico devido ao colapso da estrutura mesoporosa inorgânica provocado pela hidrólise das pontes Si-O-Si seguido de recondensação da sílica em condições alcalinas. Nos ensaios com peróxido de hidrogénio também não foi observado epoxidação devido à decomposição deste oxidante.[26]

O complexo representado na Figura 1.14.a foi imobilizado na superfície de MCM-41 funcionalizada através da reacção de grupos vinilo presentes na base de Schiff. Este complexo heterogeneizado apresentou uma indução assimétrica de 75% na epoxidação de 1-fenil-1-ciclo-hexeno, usando PhIO em acetonitrilo (%C=22 e $\%S_{epóxido}$=88). A actividade, selectividade química e enantioselectividade mantiveram-se constantes durante quatro ciclos de utilização. [27] Um outro catalisador muito eficiente foi preparado através da síntese *in situ* dos complexos assimétricos quirais representados na Figura 1.14.b-d partindo do MCM-41 funcionalizado superficialmente com grupos aminopropilsililalcóxido. Na epoxidação de estireno com o sistema *m*-CPBA/NMO/CH_2Cl_2 a -78°C usando o catalisador heterogéneo representado na Figura

1.14.d, obtiveram-se: %ee=89, %C=92 (4 horas de reacção). Em contraste, os catalisadores heterogéneos representados nas Figuras 1.14.b e 1.14.c, estruturalmente muito semelhantes ao catalisador de Jacobsen, originaram induções assimétricas de 86 e 65%, respectivamente. Os resultados obtidos em fase heterogénea são ligeiramente superiores, ou comparáveis, aos obtidos em fase homogénea com complexos de manganês(III) estruturalmente semelhantes. Apesar de os autores não apresentarem dados de lixiviação e/ou reciclagem, referem que no final das reacções catalíticas não foi detectada a presença do complexo de manganês(III) no meio reaccional e que os resultados catalíticos se mantiveram aproximadamente constantes durante quatro utilizações dos catalisadores heterogéneos. [42]

Quando os complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl] se encontram ancorados neste materiais podem obter-se induções assimétricas iguais ou superiores às observadas em fase homogénea, o que sugere que o suporte, ao qual os complexos estão ancorados, pode ter um papel preponderante nas trajectórias de aproximação dos reagentes. [27] Recentemente, Bigi *et al.* introduziram um espaçador na cadeia carbonada de ligação entre a superfície do MCM-41 e o complexo de manganês(III), de forma a aumentar a distância ao suporte e a rigidez da cadeia, com o objectivo de obter maior indução assimétrica (Figura 1.14.e). Dependendo do alceno utilizado na reacção de epoxidação, usando o sistema *m*-CPBA/NMO em diclorometano a 0°C, os catalisadores heterogéneos demonstraram ser eficientes (até 84% de excesso enantiomérico), embora ligeiramente inferiores ao correspondente complexo em fase homogénea. No entanto, estes catalisadores quando reutilizados durante 3 ensaios perdiam progressivamente a sua eficiência catalítica. Os autores mostraram, ainda, que a actividade catalítica do complexo imobilizado na superfície de um gel de sílica era semelhante à do mesmo complexo imobilizado em MCM-41, com a vantagem de ser mais resistente à reutilização, apesar de só terem efectuado dois ciclos. [43]

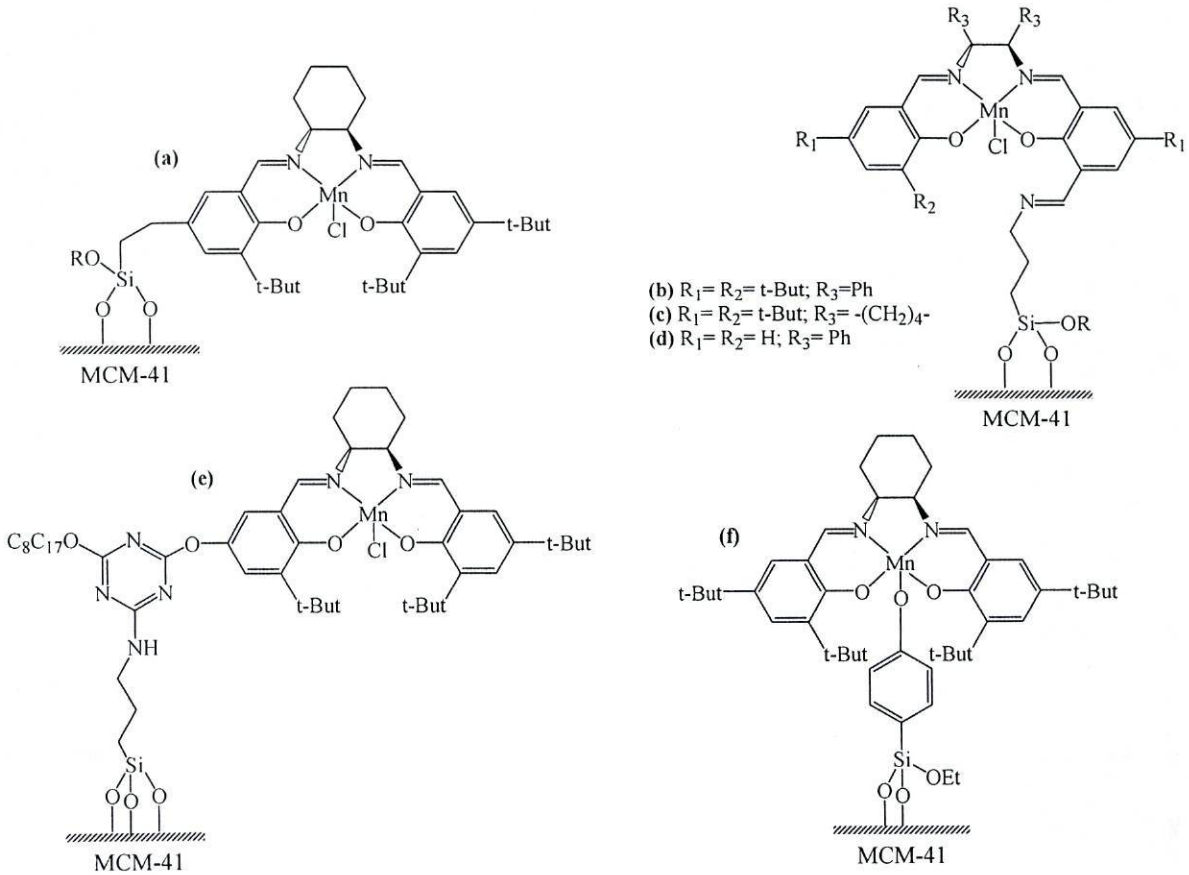


Figura 1.14 Estrutura de complexos quirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 ancorados em MCM-41 modificado (superfície funcionalizada).

Xiang *et al.* ancoraram o complexo de Jacobsen em MCM-41 funcionalizado com grupos fenol, pois após desprotonação o grupo fenolato coordena-se ao centro metálico do complexo (Figura 1.14.f). Este catalisador heterogéneo é activo na epoxidação enantioselectiva de α-metilestireno com NaOCl em diclorometano, acetona e etanol, a 0°C, e apresenta enantioselectividade superior ao do catalisador de Jacobsen em fase homogénea (diclorometano). O catalisador heterogéneo foi ainda reciclado três vezes e os autores não observaram perda de actividade ou de enantioselectividade, usando etanol como solvente, pelo que concluíram que o complexo de manganês(III) está fortemente ligado às paredes do MCM-41. No entanto, este catalisador não epoxidou 1-fenil-ciclo-hexeno, o que os autores atribuíram ao tamanho do alceno ser superior ao tamanho dos mesoporos. [44]

O catalisador de Jacobsen (Figura 1.12) foi ainda imobilizado nos poros de um Al-MCM-41 por dois processos, num o complexo foi introduzido directamente no suporte, enquanto que no outro o respectivo ligando foi adsorvido numa estrutura previamente permutada com catiões Mn(II) – Mn-(Si,Al)-MCM-41. [27, 45-47] As interacções electrostáticas de fraca intensidade entre os complexos [Mn(*salen*)]$^+$ e a superfície do MCM-41 conduziram a um decréscimo significativo do rendimento em epóxido e respectiva enentioselectividade com a reciclagem dos catalisadores heterogéneos. Hutchings *et al.* atribuíram este resultado ao envenenamento do catalisador com iodobenzeno, sub-produto da decomposição do iodosilbenzeno. [27, 45-47]

Kim *et al.* também imobilizaram directamente por permuta iónica em vários tipos de MCM-41 complexos quirais de manganês(III) com bases de Schiff simétricas [2] e assimétricas. [48] Usando, uma vez mais o sistema *m*-CPBA/NMO/CH_2Cl_2 a baixa temperatura obtiveram na epoxidação de estireno e de α-metilestireno enantioselectividades superiores às observadas em fase homogénea. Os catalisadores heterogéneos mostraram ser estáveis, não tendo sido observada lixiviação. A actividade e selectividade de um dos catalisadores manteve-se constante na epoxidação de estireno durante pelo menos três utilizações. [2]

O complexo de Jacobsen foi ainda imobilizado em argilas comerciais através do processo de permuta iónica. No primeiro ciclo de epoxidação de 1,2-di-hidronaftaleno usando PhIO, enquanto o número de *turnovers* (TON) foi semelhante ao obtido em fase homogénea, a enantioselectividade (%ee=32-34) foi inferior; em subsequentes reutilizações do catalisador heterogéneo foi observado um decréscimo significativo da actividade e da enantioselectividade. [49]

O complexo de Jacobsen foi também adsorvido na superfície de um aluminossilicato mesoporoso. As interacções suporte/[Mn(*salen*)Cl], principalmente entre os anéis aromáticos do ligando e os grupos silanol existentes na superfície interna dos mesoporos, monstraram ser suficientemente fortes para evitar a lixiviação do complexo.

Na epoxidação de 1,2-di-hidronaftaleno usando NaOCl o complexo heterogeneizado apresentou actividade e enantioselectividade (%ee=55) semelhantes às do complexo em fase homogénea; no entanto, não foram efectuados estudos de reciclagem. [2, 17]

Salvadori *et al.* aplicou a metodologia de imobilização do complexo representada na Figura 1.7b em gel de sílica e obteve um catalisador heterogéneo eficiente na epoxidação assimétrica de alcenos aromáticos (1,2-di-hidronaftaleno, indeno e 1-fenilciclo--hexeno) usando m-CPBA/NMO como oxidante, em acetonitrilo, a 0°C. No entanto, as enantioselectividades obtidas (até 58% *ee* para 1-fenilciclo-hexeno) eram inferiores às dos ensaios em fase homogénea; não foram fornecidos resultados de lixiviação nem de reciclagem do catalisador. [2]

A heterogeneização de complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* é actualmente uma área muito activa. Assim, com base nos resultados descritos na literatura, pode-se adaptar, delinear e optimizar quer vários métodos de ancoragem de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2, quer condições experimentais, para aplicação na preparação de novos catalisadores heterogéneos para a epoxidação de alcenos, mas usando outro tipo de suportes.

Capítulo 2

Carvões activados e materiais de carbono

A heterogeneização de complexos de metais de transição com bases de Schiff (catalisadores homogéneos) tem vindo a ser efectuada em vários tipos de materiais de matriz inorgânica (como por exemplo zeólitos, argilas e MCM-41) e em polímeros orgânicos, usando várias metodologias de imobilização, tal como foi descrito no Capítulo anterior.

Os carvões activados são materiais porosos que possuem áreas superficiais elevadas e uma grande variedade de grupos superficiais com átomos de oxigénio, o que tem permitido a sua aplicação como suporte de metais nobres para serem usados como catalisadores heterogéneos em reacções de produção de compostos químicos de elevado valor acrescentado. [1] No entanto, estes materiais nunca foram utilizados para a heterogeneização de complexos de catiões metálicos com ligandos do tipo *salen*, sendo escassa a literatura relativa à imobilização de catalisadores homogéneos em materiais de carbono.

Neste capítulo descrevem-se sumariamente as propriedades texturais e superficiais de carvões activados e métodos de activação química da superfície que podem permitir a posterior imobilização de outras espécies químicas. Faz-se ainda uma breve resenha bibliográfica sobre o uso de carvão activado e de materiais de carbono em catálise heterogénea.

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os carvões activados, os negros de fumo, os coques, o carbono vítreo e as fibras de carbono são, além das formas cristalinas de carbono (grafite, diamante e fulerenos) materiais com grande importância prática que possuem uma estrutura derivada da grafite, apresentando uma maior ou menor ordenação tridimensional das camadas grafíticas. Neste tipo de materiais as cristalites de grafite são normalmente pequenas, tendo tipicamente dimensões de 30×20 Å, estimadas a partir dos alargamentos das reflexões de raios X, embora para negros de fumo e fibras de carbono estas dimensões possam ser maiores, tal

como foi observado por microscopia electrónica de transmição de alta resolução (HRTEM). As distâncias entre as folhas grafíticas não são constantes e variam tipicamente entre 3,4 e 4 Å (o valor para a grafite é de 3,35 Å). [50]

Nos carvões activados a distribuição das dimensões dos poros não são uniformes, uma consequência da orientação dos planos definidos pelas folhas grafíticas ser aleatória (Figura 2.1). Os espaços entre os planos (estrutura microporosa) têm forma de fenda, como foi confirmada por estudos de adsorção de moléculas planares e por observação directa por HRTEM.

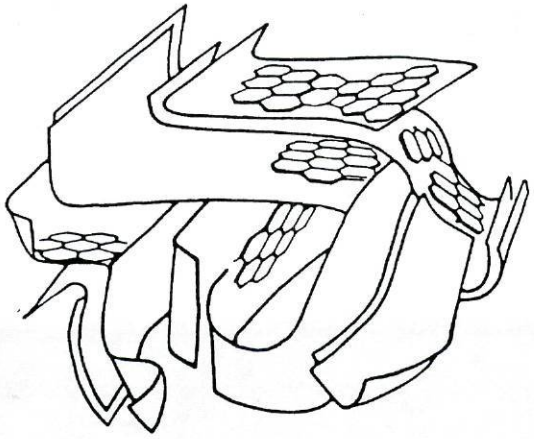


Figura 2.1 Esquema da estrutura de um carvão activado.

Cerca de 90% da área superficial total dos carvões activados está associada a microporos, sendo a restante área superficial correspondente a mesoporos e macroporos. A definição dos diferentes tipos de porosidade baseia-se na distância entre as paredes dos poros do tipo fenda (microporos) ou no diâmetro dos poros cilíndricos, que de acordo com a classificação da IUPAC apresentam as seguintes dimensões: microporos < 2 nm, 2 nm < mesoporos < 50 nm e macroporos > 50 nm. [1, 51] Na Figura 2.2 apresenta-se uma representação esquemática do tipo de poros existente num carvão activado.

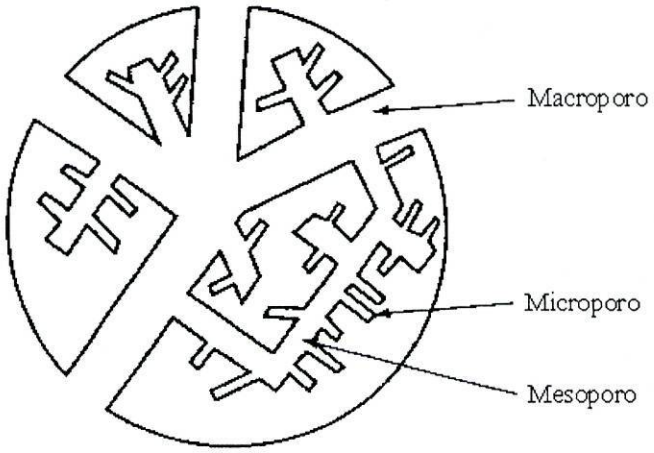


Figura 2.2 Esquema da estrutura porosa de um carvão activado.

Embora o processo de adsorção em carvões activados se dê preferencialmente nos microporos, os mesoporos e macroporos desempenham um papel fundamental nos processos de adsorção de moléculas, já que funcionam como poros de admissão e transporte, afectando a velocidade de difusão para os microporos. [1]

A estrutura porosa de um carvão activado depende do tipo de precursor (turfa, madeira, casca de amêndoa, etc.), do método de activação usado na sua preparação e da extensão da activação (grau de queima), o que permite controlar o volume de poros e, consequentemente, a área superficial. [1] O desenvolvimento da estrutura porosa de um carvão activado pode ser efectuado por gaseificação parcial com dióxido de carbono, vapor de água, ar ou misturas destes agentes activantes (activação física), ou por reacção do precursor com ácido fosfórico, cloreto de zinco ou hidróxido de sódio (activação química). [52]

O carbono não é o único constituinte deste tipo de materiais e uma grande parte contém quantidades relativas importantes de hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto, quer provenientes dos precursores e que, eventualmente, podem ser eliminadas em tratamentos térmicos a altas temperaturas, [50] quer introduzidos nos vários pós-tratamentos do material. [1] Além do carbono, o oxigénio e hidrogénio são, na maior parte dos casos, os

elementos que existem em maior quantidade na superfície dos materiais de carbono, provenientes da adsorção química de dioxigénio ou de vapor de água na superfície destes materiais, dando origem a uma variedade de grupos funcionais superficiais, que afectam consideravelmente as propriedades físico-químicas destes materiais. Um carvão activado pode ainda conter até cerca de 15% de matéria mineral, cuja natureza e quantidade é função do precursor usado, constituindo normalmente o conteúdo em cinzas do carvão. [1]

Na grafite a área de extremidades dos planos em que se encontra oxigénio adsorvido quimicamente é pequena. Em contraste, os carvões activados contêm mais estruturas desorganizadas e, consequentemente, uma maior área superficial, o que se traduz num aumento da capacidade de adsorção química de dioxigénio. Os planos das microcristalites de grafite dos carvões activados possuem vários defeitos (deslocações e descontinuidades) que dão origem a locais favoráveis à adsorção química de dioxigénio. Assim, devido à sua elevada área interna, uma consequência da porosidade, os carvões activados possuem quantidades consideráveis de grupos funcionais de oxigenados na superfície. [1]

Nos últimos anos, as propriedades físico-químicas dos materiais de carbono têm vindo a ser objecto de inúmeros estudos, com especial incidência na caracterização dos grupos superficiais de oxigénio, o que tem permitido aumentar o seu uso como e/ou em catalisadores para processos industriais, [1] tais como a purificação de efluentes gasosos e líquidos (fazendo uso das suas propriedades de adsorção) [51] e mesmo no desenvolvimento de novos materiais de enchimentos para colunas para cromatografia gasosa (GC) [53] e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). [54]

A facilidade de manipular a porosidade e a química superficial de carvões activados através de tratamentos térmicos e químicos, aliada à existência de propriedades desejáveis para um suporte (inércia química, estabilidade nas condições reaccionais e de regeneração, propriedades mecânicas apropriadas, forma física adequada a cada tipo de reactor, área superficial elevada, porosidade e natureza química), tem permitido a aplicação dos carvões

activados como suporte ou mesmo como catalisadores heterogéneos em processos industriais. [1]

Este tipo de material tem sido essencialmente usado como suporte de metais nobres para a produção de compostos químicos de elevado valor acrescentado, [55] uma vez que muitos dos catalisadores industriais são metais (ou sais de metais) suportados em materiais de carbono, cujo objectivo é manter a fase activa com elevada dispersão. [1]

As vantagens da utilização dos carvões activados e de materiais de carbono, como suportes em catálise heterogénea relativamente a outros materiais, tais como a alumina e sílica, são:

(i) a estrutura de carbono apresenta resistência a meios ácidos e básicos;

(ii) a estrutura é muito estável a altas temperaturas (mesmo acima de 1000 K), principalmente na ausência de oxigénio;

(iii) a estrutura porosa, constituída por poros em forma de fenda (muito importante quando a selectividade de forma é essencial em catálise) pode ser manipulada com o objectivo de obter distribuições de tamanhos de poro adequados a uma determinada reacção;

(iv) os materiais de carbono porosos podem ser preparados com diversas formas físicas (granulados, cilindros, fibras, etc.);

(v) apesar de estes materiais serem geralmente hidrofóbicos, a natureza química da superfície pode ser modificada de modo a torná-la mais hidrofílica, sendo mesmo possível preparar materiais com propriedades de permuta iónica;

(vi) a fase activa pode ser recuperada de catalisadores já utilizados e/ou desactivados, através de simples queima do suporte (muito importante quando a fase activa é um metal nobre);

(vii) o custo dos materiais de carbono é, em geral, menor do que os suportes convencionais (sílica e alumina).

Os materiais de carbono apresentam, no entanto, desvantagens, fundamentalmente o facto de não poderem ser usados em reacções de hidrogenação a temperaturas superiores a 700 K, ou na presença de oxigénio a temperaturas superiores a 500 K, uma vez que gaseificam e dão origem, respectivamente, a metano e dióxido de carbono. [1]

Apesar de muitos materiais de carbono terem sido usados como suportes para a preparação de catalisadores heterogéneos (grafite, negro de fumo, carvão activado, fibras de carbono activadas, alumina recoberta com carbono, compostos de intercalação de grafite, carbono vítreo, carbono pirolítico, materiais de carbono derivados de polímeros, fulerenos, nanotubos de carbono, etc.), os carvões activados e negros de fumo são os mais adequados a este fim uma vez que possuem áreas superficiais elevadas. [1]

Mais recentemente a descoberta no início da década de 90 dos primeiros materiais organizados mesoporosos de sílica e aluminossilicatos, levou à procura de materiais de carbono com estruturas mais organizadas e com poros de maior dimensão, para aplicações em adsorção e separação de moléculas orgânicas de grandes dimensões, [56-60] em condensadores de dupla camada, em baterias recarregáveis e em catálise. [56, 57] Por exemplo, materiais mesoporosos de matriz inorgânica (MCM-48) e orgânica (aerogel) têm vindo a ser usados como formas de novos materiais mesoporosos de carbono. No primeiro caso, os poros do material MCM-48 são preenchidos com um material contendo carbono, que após pirólise e remoção da matriz de sílica (com HF ou NaOH) leva à formação de uma estrutura de carbono maioritariamente mesoporosa, com propriedades estruturais muito promissoras para em catálise. [56] No segundo caso, através da pirólise do aerogel obtém-se o aerogel de carbono. [61] Em termos de aplicação em catálise, este tipo de materiais teriam, teoricamente, a vantagem da redução dos limites difusionais internos dos reagentes para os centros activos imobilizados na matriz. No entanto, apesar do número de publicações relativas a estes materiais estar a crescer rapidamente, existe ainda pouca informação sobre a sua química superficial.

Também, nos últimos anos tem havido especial interesse na pesquisa de nanotubos de carbono e na modificação química das suas paredes externas, sendo o número de publicações sobre este assunto cada vez maior. [62, 63]

2.2 Química Superficial dos Materiais de Carbono

Parte dos átomos de carbono no diamante e nas extremidades das folhas da grafite estão quimicamente insaturados (formando ligações pendentes) e, em muitos casos, estes átomos de carbono encontram-se saturados em termos de coordenação por ligações a átomos de hidrogénio e/ou a átomos de oxigénio, originários da atmosfera e/ou da água, formando óxidos superficiais com estes últimos. Quando se aquecem estes materiais até cerca de 1000°C, sob vácuo ou atmosfera inerte, os grupos superficiais de oxigénio são libertos sob a forma de monóxido e dióxido de carbono, bem como água, obtendo-se uma superfície livre de grupos superficiais. Estas superfícies por sua vez são muito reactivas e adsorvem novamente oxigénio e água durante o arrefecimento até à temperatura ambiente. [50]

Devido à sua grande importância prática, os óxidos na superfície dos materiais de carbono têm vindo a ser objecto de muitos estudos, podendo ser classificados em dois grupos óxidos: básicos e ácidos. [50]

A presença de óxidos básicos nas superfícies de carvão isentas de grupos oxigenados é normalmente observado após contacto com dioxigénio na presença de água ou soluções aquosas de ácidos. Estes grupos são genericamente descritas como estruturas de tipo éter, para o qual contribuem várias estruturas de ressonância como exemplificado na Figura 2.3.a, apresentando capacidade para permuta de aniões. [50] Os grupos carbonilo têm também propriedades básicas[64] e podem estar isolados (Figura 2.4.f) ou combinados em estruturas do tipo quinona (Figura 2.4.g). [50]

Apesar de muitas funcionalidades actuarem como bases, as propriedades básicas da superfície dos carvões ainda não estão bem definidas, tendo mesmo alguns autores vindo a identificar propriedades básicas associadas às regiões ricas em electrões π nos planos grafíticos das microcristalites de grafite, bastante distantes das extremidades onde estão localizados os grupos superficiais de oxigénio.

Os óxidos acídicos são obtidos em superfícies oxidadas a 300-400°C e manifestam capacidade por permuta de catiões em dispersões aquosas. Óxidos acídicos também se formam em carvões activados a temperaturas inferiores a 300°C na presença de vapor de

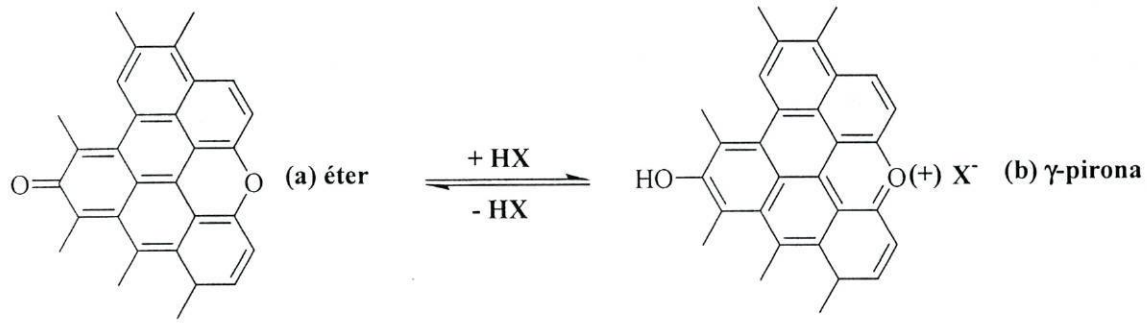


Figura 2.3 Esquema do equilíbrio de ressonância entre os grupos (a) éter e (b) γ-pirona, de tipo básico, na superfície de um material com folhas grafíticas (representada a parte mais externa de um plano grafítico).

água, ou, à temperatura ambiente, quando o material é oxidado com soluções aquosas de oxidantes fortes, tais como os aniões hipoclorito, permanganato ou peroxodissulfato. [50] Os grupos acídicos possuem uma maior quantidade de oxigénio ligado à superfície do material de carbono do que os óxidos básicos. [50] Incluem-se neste tipo de grupos superficiais alguns dos representados na Figura 2.4: (a) os ácidos carboxílicos livres; (b) os anidridos carboxílicos, formados por desidratação de dois grupos ácido carboxílico adjacentes; (c) as lactonas, formadas por condensação de um ácido carboxílico com um grupo hidroxilo adjacentes, (d) os lactóis, formados por reacção de um ácido carboxílico com um grupo carbonilo; e (e) os hidroxilos do tipo fenol, que são fracamente acídico.

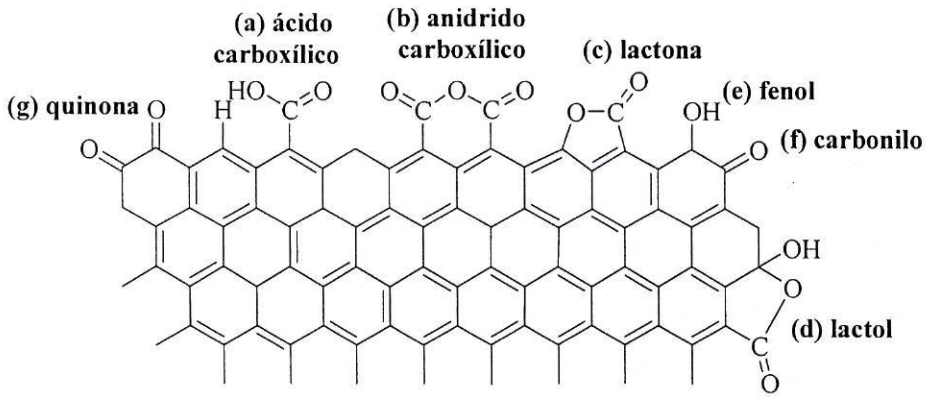


Figura 2.4 Esquema dos grupos superficiais de oxigénio ácidos existentes na superfície de um material com folhas grafíticas (representada a parte mais externa de um plano grafítico).

2.2.1 Modificação da superfície

A variedade de grupos funcionais de oxigénio nos carvões permite um maior número de métodos para formação de ligações covalentes de substâncias fazendo uso de reacções orgânicas, do que com os materiais de matriz inorgânica (Capítulo 1). No entanto, os grupos funcionais estão sujeitos a um conjunto de efeitos estéricos, tautoméricos e de pontes de hidrogénio intramoleculares, dada a proximidade dos diferentes grupos funcionais, que irão afectar a sua reactividade química, a qual será, provavelmente, diferente das correspondentes funcionalidades isoladas. [52]

Os grupos superficiais de oxigénio reagem com vários tipos de substâncias; os grupos ácido carboxílico livres são os mais ácidos e são suficientemente fortes para reagir com acetato de cálcio e produzir ácido acético, ou com hidrogenocarbonato de sódio com produção de dióxido de carbono. É importante referir, que as formas condensadas dos ácidos carboxílicos, grupos lactona e lactol, são menos ácidas. [50]

Os grupos ácido carboxílico livres reagem também com cloreto de tionilo dando origem a cloretos de acilo. [50, 65] Pode-se obter ésteres a partir da reacção dos grupos ácido carboxílico com álcoois, e, em particular, o éster metílico pode ser produzido por reacção com uma solução de diazometano em éter. [50] Com este último reagente pode

ainda formar-se éteres de metilo com os grupos fenólicos superficiais, que podem ser distinguidos dos ésteres pela sua resistência à hidrólise (saponificação) com ácido clorídrico diluído. [50]

Os grupos carbonilo, provavelmente na vizinhança de outros grupos funcionais, formam com etóxido de sódio, em etanol, grupos hemiacetal resistentes à hidrólise em meio alcalino diluído e a quente. [50] Os grupos quinona podem ainda ser reduzidos a grupos hidroquinona. [50]

A superfície destes materiais quando livre de grupos funcionais (após termólise a altas temperaturas sob vácuo ou atmosfera inerte) pode ainda sofrer adição de alcenos, que quando devidamente funcionalizados permitem a posterior ancoragem de substâncias na superfície. [50]

De seguida descrevem-se vários tipos de tratamentos de oxidação da superfície de carbono, com objectivo de maximizar e manipular os grupos funcionais com oxigénio, bem como vários métodos de activação química da superfície utilizando espécies orgânicas.

a Oxidação

Tal como já foi referido, os grupos superficiais de oxigénio são os que mais influenciam as propriedades superficiais dos carvões activados, e de outros materiais de carbono, sendo o número e a funcionalidade desses grupos num determinado material dependente da área superficial e do método de preparação (temperatura de activação e agente activante). [52]

A concentração total dos diferentes grupos funcionais representados nas Figuras 2.3 e 2.4 pode ser aumentada por oxidação em fase gasosa usando ozono, monóxido de diazoto, dióxido de carbono, etc, ou em fase líquida usando ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio, etc. [1] Dependendo do oxidante usado pode-se ainda aumentar selectivamente a quantidade relativa de alguns dos grupos funcionais com oxigénio. [66]

A oxidação em fase líquida com ácido nítrico ou peróxido de hidrogénio aumenta a concentração superficial dos grupos ácidos, mais concretamente, de ácidos carboxílicos, [66] enquanto que a oxidação em fase gasosa, utilizando dioxigénio ou monóxido de diazoto, e uma temperatura elevada, vai introduzir grupos carbonilo e fenol que são mais estáveis termicamente. [66]

A quantidade de grupos superficiais do tipo fenol/hidroxilo podem ser maximizados através da redução de alguns grupos superficiais de oxigénio com tetra-hidroaluminato de lítio. [51, 67]

b Activação química da superfície

Uma vez que se pode controlar selectivamente a composição química da superfície de um material de carbono, é possível ancorar covalentemente diferentes tipos de espécies orgânicas podendo-se, assim, preparar-se catalisadores heterogéneos por imobilização covalente de compostos de coordenação com propriedades catalíticas na superfície do carvão activado. Se as ligações covalentes forem estáveis nas condições experimentais da reacção catalítica, o catalisador heterogéneo poderá aliar as vantagens dos catalisadores homogéneos e heterogéneos – a elevada selectividade química dos catalisadores homogéneos e a fácil separação do meio reaccional e reutilização, associadas normalmente aos catalisadores heterogéneos.

Ao contrário dos materiais mesoporosos de matriz inorgânica e dos polímeros orgânicos, para os quais se encontram descritos na literatura várias metodologias de ancoragem de complexos de metais de transição com bases de Schiff (Capítulo 1), não foram encontradas na literatura referências a processos de imobilização de bases de Schiff, ou dos respectivos complexos de metais de transição, em carvões activados ou noutros materiais de carbono, com a excepção de algumas referências à imobilização de compostos de coordenação em eléctrodos de carbono vítreo usando diferentes metodologias que foram compiladas por Murray *et al.*. [67] Estas estratégias pressupõem a activação das superfícies

do material, previamente oxidadas (*vide supra*), com compostos orgânicos possuidores de grupos funcionais que vão funcionar como espaçadores para a posterior ancoragem de outras espécies, tal como esquematizado na Figura 2.5. [67] Nesta referência encontram-se descritas algumas das metodologias de ancoragem que foram adaptadas neste trabalho aos carvões activados para a preparação dos nanocompósitos com complexos de metais de transição com bases de Schiff.

Os grupos funcionais ácido carboxílico da superfície são convertidas em grupos cloreto de acilo (*vide supra*) por reacção com cloreto de tionilo (Figura 2.5.a), que são capazes de reagir com grupos amina, formando ligações amida. Para a ligação covalente de aminas, a superfície do material pode também ser activada com cloreto de metilo (Figura 2.5.c) ou com *N,N'*-diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) (Figura 2.5.b). [67]

O cloreto cianúrico é uma espécie química, que possui átomos de cloro muito reactivos e que se pode ligar covalentemente aos grupos hidroxilo do material de carbono, formando grupos éter (Figura 2.5.d). Os átomos de cloro que não reagiram podem formar ligações covalentes com outras espécies químicas que contêm grupos funcionais do tipo hidroxilo/fenol, aminas, reagentes de Grinard e hidrazinas. [67]

Tal como o cloreto cianúrico, os organossilóxidos podem também funcionar como espaçadores entre a superfície do material de carbono e outro tipo de compostos devidamente funcionalizados. Por exemplo, os aminoalquilssilóxidos podem reagir com os grupos hidroxilo da superfície do material através da funcionalidade silóxido (Figura 2.5.e), enquanto que o grupo amina na extremidade do grupo alquilo pode também reagir com compostos com, por exemplo, grupos cloreto de acilo, [67] metodologia que tem sido muito usada na imobilização de complexos de metais de transição com bases de Schiff em materiais mesoporosos de matriz inorgânica. [41-43, 68]

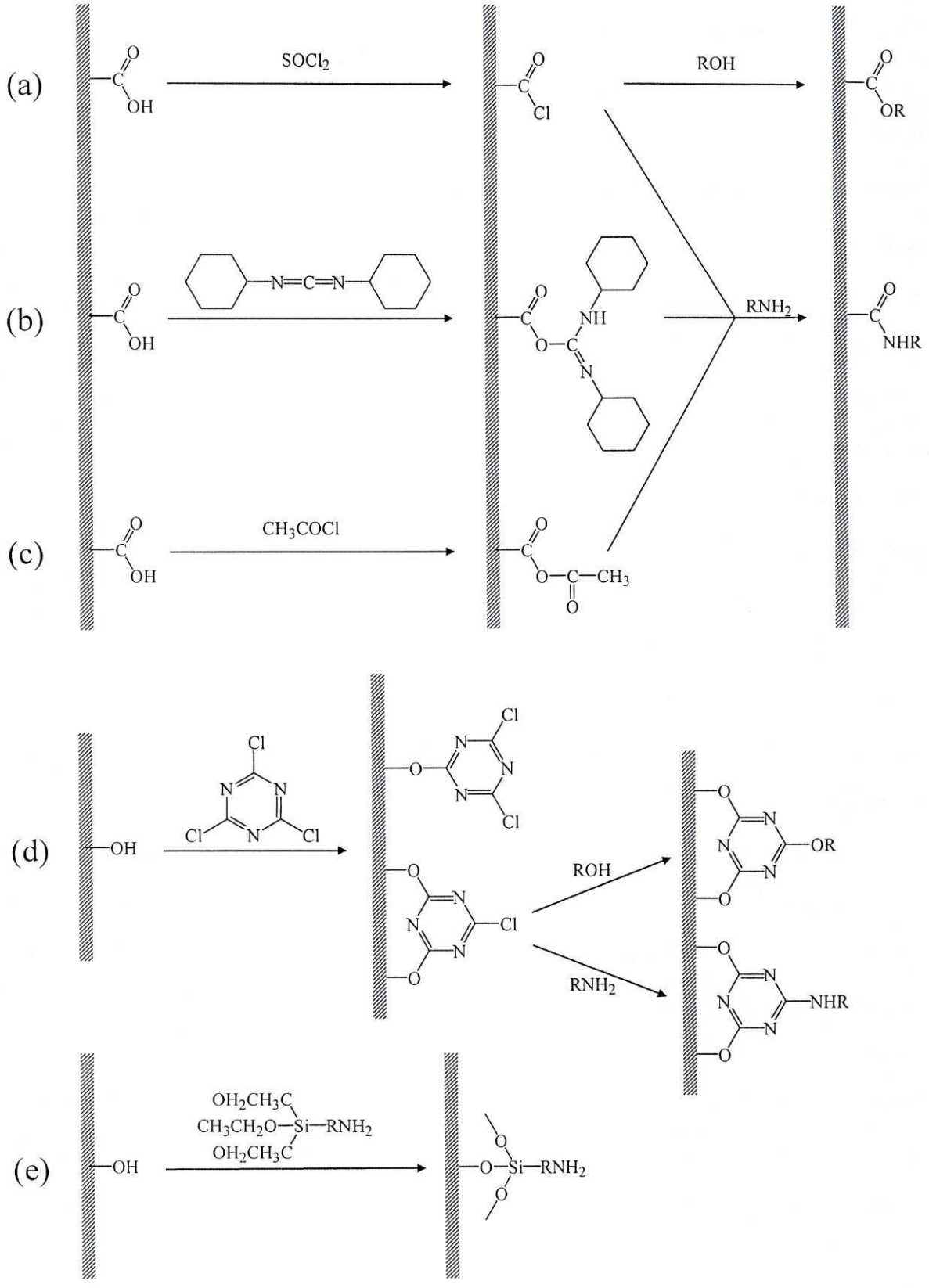


Figura 2.5 Activação química de alguns grupos de oxigénio existentes na superfície de materiais de carbono e possíveis reacções com outras espécies químicas.

2.3 CATÁLISE HETEROGÉNEA

Os carvões activados e os materiais de carbono são muito utilizados como catalisadores heterogéneos em várias reacções de interesse industrial, das quais a mais importante é a produção industrial de cloreto de carbonilo (fogénio) a partir da combinação de monóxido de carbono e cloro. [1] São também utilizados como catalisadores em vários tipos de reacções de hidrogenação, oxidação, redução, polimerização e halogenação. [1, 69] Entre estas, os carvões activados catalisam reacções de interesse ambiental, tais como a oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre e de monóxido de azoto a dióxido de azoto. [55] Neste tipo de reacções foi demonstrado que quer a área superficial, quer os grupos superficiais dos carvões activados influenciam a actividade catalítica deste material. [1]

Os carvões activados catalisam também eficientemente a dismutação de peróxido de hidrogénio[50] e a decomposição de peroxoácidos e seus sais, [55] oxidantes muito usados em reacções de epoxidação.

Os materiais de carbono são usados em catálise heterogénea principalmente como suportes de catalisadores metálicos, que são normalmente preparados usando métodos de impregnação ou permuta iónica. [1]

Estes métodos exigem uma fase posterior de activação, que consiste na redução do estado de oxidação do metal, adsorvido sob a forma iónica, para a forma metálica. A fase activa destes catalisadores heterógeneos é constituída por cristalites, normalmente de metais nobres (Pt, Pd, Rh, etc.) suportadas em materiais de carbono. A actividade do catalisador heterogéneo está directamente relacionada com a dispersão da fase activa no suporte, que por sua vez vai depender da porosidade e área superficial. [1] Existem, também, muitos outros catalisadores heterogéneos em que outros metais ou misturas de metais, óxidos metálicos estão suportados em materiais de carbono. [1, 69]

Este tipo de catalisadores heterogéneos são usados em vários processos industriais de grande volume de produção, tais como hidrogenações alifáticas e aromáticas, síntese de amoníaco e hidrodessulfurização de fracções petrolíferas. [55]

Existem, também, descritos alguns casos de catalisadores homogéneos imobilizados em materiais de carbono; o complexo de paládio(II), $[PdCl_2(NH_2(CH_2)_{12}CH_3]$, suportado em vários carvões activados, γ–Al_2O_3 revestida de carbono e cinzas de polímeros apresenta propriedades catalíticas superiores na hidrogenação de ciclo-hexeno superiores ao do mesmo complexo suportado em γ–Al_2O_3. [70-72] No entanto, apesar de este complexo se encontrar apenas adsorvido fisicamente na superfície dos vários materiais de carbono, [70] não há qualquer referência a ensaios de lixiviação ou reutilização do catalisador heterogéneo.

Um catalisador heterogéneo preparado por permuta iónica de um complexo organometálico de ródio(II) com os ácidos carboxílicos superficiais num carvão activado, apresenta actividade catalítica na reacção de hidroformilação de 1-octeno superior ou igual à do complexo em fase homogénea. Foi verificado que a lixiviação do complexo dependia do tipo de suporte, do meio reaccional e do método usado para a recuperação do catalisador. [73]

Os complexos de ferro(II) com ftalocianinas suportados em carvões activados e negros de fumo, preparados por impregnação, foram usados como catalisadores heterogéneos na oxidação de alcanos, [74-76] tendo-se mostrado mais activos que os mesmos complexos encapsulados no zeólito Y. [74, 75] Apesar dos autores referirem que o complexo poderá estar imobilizado na superfície do material de carbono por interacções π-π fortes (uma vez que este tipo de complexos adsorvem em materiais de carbono sob a forma de uma monocamada) [74] não são mencionados ensaios de lixiviação ou reutilização; no entanto, A. Valente observou lixiviação para este tipo de sistema catalítico. [76]

De modo a obviar as desvantagens dos métodos de preparação de catalisadores heterogéneos baseados na imobilização de catalisadores homogéneos, ou seja, a sua eventual desactivação por lixiviação da fase activa, que apenas está adsorvida no suporte, [76] A. Valente *et al.* ancoraram acetilacetonato de cobre(II) e acetilacetonato de cobalto(II) num carvão activado previamente modificado com hexanodiamina. Este compósito demonstrou ser um catalisador eficiente na oxidação de pinano, não tendo sido observada lixiviação do complexo metálico. [77]

Apesar de não existirem muitos exemplos na literatura de ligação covalente de espécies cataliticamente activas à superfície de carvões activados, estes materiais reúnem um conjunto de características quer superficiais, quer texturais, que permitem a imobilização de catalisadores homogéneos.

Capítulo 3

Técnicas de caracterização utilizadas

Neste capítulo faz-se uma breve apresentação das técnicas usadas na caracterização dos complexos de metais de transição sintetizados e dos respectivos nanocompósitos de carvão activado.

Para a caracterização dos ligandos e respectivos metais de transição usaram-se técnicas espectroscópicas (infravermelho com transformada de Fourier e ultravioleta--visível), que permitiram a caracterização estrutural e electrónica dos complexos, e para os complexos paramagnéticos de cobre(II) e de manganês(II/III), a geometria e estado fundamental foi confirmada por ressonância paramagnética electrónica.

Os nanocompósitos de carvão activado não puderam ser caracterizados por FTIR nem por UV-vis devido a limitações da própria matriz, uma vez que funcionam como corpos negros que absorvem grande parte da radiação. Consequentemente, usaram-se técnicas de análise superficial, tal como espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS), microscopia de varrimento electrónico (SEM), a obtenção de isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K e dessorção a temperatura programada (TPD), que permitiram caracterizar a composição química da superfície, bem como as propriedades morfológicas e texturais dos nanocompósitos.

3.1 Bases de Schiff e complexos com metais de transição

3.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais das bases de Schiff e dos seus precursores aldeído e diamina primária apresentam bandas características e, consequentemente, esta técnica pode ser usada para a confirmação da ocorrência da condensação de Schiff entre o grupo aldeído e os grupos amina com a formação de ligações imina (Capítulo 1). Os grupos aldeído apresentam uma banda de muito forte intensidade devida à vibração de estiramento da ligação C=O do grupo carbonilo entre 1710 e 1685 cm^{-1}, enquanto que a diamina primária apresenta bandas de fraca intensidade devidas às vibrações de estiramento da ligações N-H na região 3400-3250 cm^{-1}. [78]

As bases de Schiff apresentam bandas intensas e características na região 1657-1631 cm^{-1} devidas ao estiramento da ligação C=N, quando os substituintes na ponte diimina são grupos alquilo, e na região 1631-1613 cm^{-1}, quando os substituintes são grupos aromáticos. [79] A presença do grupo OH na posição 2 do fragmento aldeído da base de Schiff (Figura 1.1) provoca uma deslocação destes intervalos para menores energias, devido à formação de pontes de hidrogénio intramoleculares. A vibração de estiramento do grupo fenol ocorre entre 1288 e 1265 cm^{-1} com intensidade média. [79] Este tipo de ligandos apresentam ainda na região de 3500 a 2500 cm^{-1} uma ou mais bandas largas, que podem ser de forte a fraca intensidade, devido à vibração de estiramento da ligação O-H do grupo fenólico do fragmento aldeído, o qual poderá, eventualmente, formar pontes de hidrogénio, caso em que as bandas se encontrarão no limite de menores energias do intervalo apresentado. [79]

Além destas bandas características, os espectros de infravermelho das bases de Schiff apresentam ainda mais bandas nas várias regiões espectrais devido a outros tipos de vibrações de ligações existentes nestas moléculas. Na Tabela 3.1 resumem-se os intervalos de energia das outras vibrações existentes nas bases de Schiff.

Os espectros de infravermelho das bases de Schiff são bastante complexos, pois o elevado número de vibrações existentes faz com que possa haver sobreposição de bandas que, dependendo da sua intensidade, poderão mascarar outras vibrações de mais fraca intensidade. No entanto, a banda devida à vibração de estiramento C=N encontra-se bem resolvida devido à sua forte intensidade.

Quando ocorre coordenação de catiões de metais de transição aos átomos de oxigénio e de azoto das bases de Schiff observa-se, em geral, desvios para menores números de onda da vibração de estiramento C=N [79] assim como da vibração C-O.

Devido à formação do quelato entre o catião metálico e os átomos coordenantes da base de Schiff, observa-se o aparecimento de novas bandas. A título de exemplo, Datta *et al.* atribuíram as vibrações associadas ao quelato do complexo [Ni(salophen)] a

Tabela 3.1 Bandas de vibração existentes nos espectros de FTIR das bases de Schiff.

Vibração[a]	$\bar{\upsilon}$ (cm^{-1})[b]
ν(O–H); fenólico sem pontes de hidrogénio	3500 m-f [80][c], [79]
N(O–H); fenólico com pontes de hidrogénio	3500-2500 ff [79]
N(C–H); fenilo	3207 m, 3080 f, 3060 f [80][c]
N(C–H); –HC=N	3030 m, 2990 f [80][c]
N(C–H); –CH, $–CH_3$ e $–CH_2–$	2940 m, 2920 f, 2880 m-f [80][c]
N(C=N)	1657-1613 ff [79]; 1635 ff [80][c]; 1615 ff [81][d], [82][e]
N(C=C); fenilo	1598mff, 1552 mff, 1540 f (i), 1518 m, 1507 (i), 1475 mff, 1450 m [80][c] 1590 ff, 1580 m, 1525 ff, 1500 m, 1460 ff, 1445 ff, 1385 ff, 1365 m [82][e]
deformação C-H; –CH, $–CH_3$ e $–CH_2–$	1420 f, 1390 ff, 1375 (i), 1345 f, 1335 f [80][c] 1460, 1380 [81]
N(C–N)	1290 [81]; 1270 [82][e]
N(C–O); fenólico	1288-1265 m [79]; 1130 [81]; 1195 [82][e]
N(C–O), ν(C–N) e ν(C–C)	1315 mff, 1248 m, 1230 f, 1210 m, 1203 m, 1156 ff, 1133 m, 1127 m, 1102 m [80][c]
flexão C-H; $–CH_3$ e $–CH_2–$	1070 f, 1055 m, 1038 ff-m, 1012 m [80][c]
flexão C–H; fenilo	997 f-m, 975 m, 957 m, 805 m, 775 (i), 766 ff, 749 m [80][c] 965 mf, 940 m, 870 f, 850 m, 800 mf, 750 ff, 740 ff [82][e]
flexão C–H, no plano; fenilo	647 m, 610 mff, 587 m, 528 f [80][c] 1235-980 [81][d]; 610 f [82][e]
flexão C–H, fora do plano; fenilo	463 m, 435 f-m, 415 f, 395 (i), 385 ff, 352 f-m, 328 f, 295 f, (i) [80][c] 840, 810, 735 [81][d]; 410 m [82][e]

[a] ν - vibração de estiramento.
[b] Intensidade das vibrações: mff- muito forte, ff- forte, m- média, f-fraca e mf-muito fraca, (i) inflexão.
[c] Complexo $[UO_2(salen)dmf].5H_2O$.
[d] Complexo $[Mn(ButsalX)H_2O]ClO_4$, X= en, propilen.
[e] Complexo [Ni(salophen)].

bandas a 1345, 335 e 310 cm^{-1}, [82] enquanto que Boucher *et al.* atribuíram as vibrações de deformação do anel do quelato de complexos de manganês(III) com bases de Schiff a bandas a 630 e 575 cm^{-1}. [81] Datta *et al.* atribuíram ainda uma banda de forte intensidade a 460 cm^{-1} à vibração de estiramento da ligação Ni-O. [82]

3.1.2 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)

a Ligandos

Os espectros electrónicos das bases de Schiff derivadas do salicilaldeído (ligandos do tipo *salen*) apresentam, normalmente, duas bandas intensas na região do ultravioleta próximo a cerca de 415 nm e 320 nm que foram atribuídas, respectivamente, às transições $\pi^* \leftarrow n$ e $\pi^* \leftarrow \pi$. As transições $\pi^* \leftarrow \pi$ podem ser consideradas como envolvendo orbitais moleculares essencialmente localizadas no grupo imina e, como são mais intensas, podem mascarar as transições do tipo $\pi^* \leftarrow n$. [79]

b Complexos de cobre(II) com geometria quadrangular plana

Os complexos de cobre(II) (configuração electrónica d^9) com ligandos tetradentados, apresentam normalmente preferência pela geometria quadrangular plana relativamente à tetraédrica. [83] Os complexos de cobre(II) com ligandos do tipo *salen* (esfera de coordenação CuN_2O_2) apresentam uma simetria próxima de D_{2d}, e a sequência da energia das orbitais *d* proposta para este sistema é: $d_{xy} > d_{xz} \approx d_{yz} > d_{x2-y2} > d_{z2}$. [83, 84] Os espectros electrónicos destes complexos apresentam, geralmente, uma banda larga e assimétrica na região do visível com máximo de intensidade ($\lambda_{máx.}$) a aproximadamente 500 nm, associada às três transições *d-d* permitidas ($d_{xy} \leftarrow d_{z2}$, $d_{xy} \leftarrow d_{x2-y2}$, e $d_{xy} \leftarrow d_{xz} \approx d_{yz}$) que apresentam energias muito próximas. [83, 85]

Os complexos com geometria tetraédrica, ou próxima desta, apresentam bandas na região a menores energias, pelo que podem, em princípio, ser distinguidos dos complexos quadrangulares planos, [83] com base nos espectros electrónicos. Assim, a alteração da

geometria dos complexos de cobre(II) de quadrangular plana para tetraédrica distorcida provoca, não só o deslocamento de $\lambda_{máx.}$ da banda *d-d* para menores energias, mas também um aumento da sua intensidade. [84] No entanto, a interacção axial em complexos com geometria quadrangular plana pode, igualmente, provocar o mesmo efeito, pelo que a previsão da esfera de coordenação de compostos de cobre(II) com base nos espectros electrónicos só muito raramente não é ambígua.

Observam-se ainda nos espectros electrónicos bandas de elevada intensidade ($\varepsilon \approx 10^5$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}) na região do ultravioleta próximo, atribuídas a transições ligando ← ligando (*vide supra*) e a transições de transferência de carga, quer ligando ← metal, quer metal ← ligando.

c Complexos de níquel(II) com geometria quadrangular plana

Os complexos de níquel(II) (configuração electrónica d^8) têm tendência a formar complexos quadrangulares planos diamagnéticos (spin baixo) com ligandos de campo forte. [83]

Os complexos de níquel(II) com ligandos do tipo *salen* são, normalmente, de spin baixo e diamagnéticos e, tal como para complexos quadrangulares planos de cobre(II), a orbital com energia mais elevada é a d_{xy}. [83] As quatro orbitais de energia mais baixa apresentam energias próximas entre si, pelo que as transições destas orbitais para a orbital de mais alta energia resultam numa única banda no espectro electrónico. [83] Esta banda corresponde ao invólucro das transições $d_{xy} \leftarrow d_{z2}$, $d_{xy} \leftarrow d_{x2-y2}$, e $d_{xy} \leftarrow d_{xz} \approx d_{yz}$ (ordem decrescente de energia das transições electrónicas). Estas transições ocorrem a cerca de 400-556 nm e apresentam coeficientes de extinção molar no intervalo 50-500 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}. A energias mais elevadas (333-435 nm) observam-se bandas mais intensas devidas a transições ligando ← ligando (*vide supra*) e a transições de transferência de carga, ligando ← metal e metal ← ligando.

Os espectros electrónicos de complexos de níquel(II) com geometria quadrangular plana com ligandos de campo forte, tal como os complexos de cobre(II) com esta geometria (*vide supra*), apresentam bandas no intervalo 400-556 nm. Quando ocorre interacção axial observa-se deslocamento da banda para menores energias ou o mesmo aparecimento de novas bandas a menor energia, caso a interacção seja forte.

d *Complexos de manganês(III) com geometria piramidal quadrada*

Os complexos de manganês(III) com bases de Schiff com esfera de coordenação N_2O_2 são normalmente sintetizados através da oxidação aeróbica dos correspondentes complexos de manganês(II), pelo que é importante referir as transições electrónicas previstas para estes dois estados de oxidação do manganês.

Para os complexos de manganês(II) (configuração electrónica d^5) com uma geometria octaédrica e um estado fundamental de spin alto, as apresenta transições electrónicas *d-d* são proibidas por simetria e por spin, pelo que são de muito fraca intensidade (tipicamente, $\varepsilon \approx 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}). Os complexos com bases de Schiff do tipo N_2O_2 têm uma geometria próxima da quadrangular plana e, apesar de as transições serem permitidas por simetria, são proibidas por spin apresentando também transições electrónicas *d-d* de muito fraca intensidade; a cor dos complexos é geralmente laranja clara. [86]

Os complexos de manganês(III) com geometria octaédrica tem a configuração electrónica d^4 de spin alto, pelo que os seus espectros electrónicos apresentam uma transição *d-d*: $^5T_2 \leftarrow {}^5E$. O acoplamento de spin-orbita e o efeito de Jahn-Teller levam à remoção de degenerescência do estado fundamental, pelo que podem ser observadas mais transições electrónicas. [18, 87]

As estruturas cristalográficas de vários complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 mostraram que o catião metálico Mn(III) se encontra ligeiramente deslocado do plano formado pelos átomos coordenadores da base de Schiff, [87-89] devido

à coordenação axial, a um ligando monodentado, na maior parte dos casos, um anião cloreto. [88] O complexo apresenta, assim, uma esfera de coordenação do tipo N_2O_2Cl com uma geometria próxima da pirâmidal quadrada. Para esta geometria o desdobramento das orbitais *d* é d_{xz}, $d_{yz} < d_{xy} < d_{z2} < d_{x2-y2}$ e, consequentemente, são esperadas três transições *d-d*: $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xz}$, d_{yz}, $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xy}$, $d_{x2-y2} \leftarrow d_{z2}$ (ordem crescente de energia da transições electrónicas). [90]

Nos espectros electrónicos de complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* e outro ligando aniónico coordenado ao centro metálico observam-se, normalmente, bandas assimétricas com inflexões indicando a presença de bandas não resolvidas. [90] A banda larga de fraca intensidade, ou inflexão, nas bandas de transferência de carga mais intensas (*vide infra*) que surge a aproximadamente a 500 nm, e independentemente do ligando axial, deve-se à transição de mais alta energia $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xz}$, d_{yz}. [81] A banda de fraca intensidade a cerca de 625 nm, cuja energia também é independente do ligando axial, foi atribuída à transição $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xy}$. [83] As bandas de fraca intensidade existentes entre 620 e 880 nm foram atribuídas à transição de mais baixa energia $d_{x2-y2} \leftarrow d_{z2}$. [87] As duas últimas transições de mais baixa energia, $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xy}$ e $d_{x2-y2} \leftarrow d_{z2}$, nem sempre estão bem resolvidas, podendo surgir como inflexões na banda a 500 nm.

Os espectros electrónicos dos complexos com bases de Schiff apresentam, também, (i) transições de transferência de carga a comprimentos de onda inferiores a 500 nm do tipo π^* (C=N) $\leftarrow$ *d* (a que correspondem bandas a cerca de 417 nm e 357 nm), e (ii) transições do ligando, quer do tipo π^* (C=N) $\leftarrow \pi$ (associada a uma banda a cerca de 322 nm), quer do tipo π^* (oxigénio fenólico) $\leftarrow$ n (associada a uma banda a cerca de 286 nm). [81]

3.1.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica

a Complexos de cobre(II)

O catião cobre(II) apresenta S=1/2, que na ausência de campo magnético é um estado duplamente degenerado (m_s=+1/2 e -1/2). Por aplicação de um campo magnético

este estado perde a degenerescência e a diferença de energia entre os dois estados resultantes é

$$E = h\nu = g\beta H \qquad 3.1$$

em que h representa a constante de Planck, ν a frequência, g o factor de separação de Landé ou espectroscópico, β o magnetão de Bohr e H a intensidade do campo magnético. [85]

O *Hamiltoniano de Spin* que representa este sistema, desprezando os efeitos quadrupolares, é o seguinte: [91]

$$H = \beta\,(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + I\,(A_x(\mathrm{Cu}) S_x + A_y(\mathrm{Cu}) S_y + A_z(\mathrm{Cu}) S_z) + \Sigma I\,(a_x S_x + a_y S_y + a_z S_z) \qquad 3.2$$

O primeiro termo da equação refere-se ao efeito de Zeeman do electrão desemparelhado, o segundo ao acoplamento hiperfino devido à interacção do electrão desemparelhado com o núcleo do catião cobre(II), em que A_x(Cu), A_y(Cu) e A_z(Cu) representam a constante de acoplamento hiperfino segundo as três direcções dos eixos cartesianos e I o momento nuclear de spin do cobre ($I(^{65}\mathrm{Cu}) = I(^{63}\mathrm{Cu})=3/2$), e o terceiro termo aos acoplamentos super-hiperfinos devido a interacções do electrão desemparelhado com outros núcleos de átomos com momento nuclear de spin não nulo na proximidade do catião metálico (por exemplo azoto $I(^{14}\mathrm{N})=1$), representando a_x, a_y e a_z a constante de acoplamento superhiperfino segundo as três direcções dos eixos cartesianos.

Os valores de $\boldsymbol{g}$ e o tipo de sinal obtido numa experiência de RPE, para um dado complexo de cobre(II), permitem obter informações sobre o estado fundamental e a geometria desse complexo, pois $\boldsymbol{g}$ depende do acoplamento spin-orbita e da intensidade de

campo ligando. [85] Na Tabela 3.2 resumem-se os valores típicos do factor ***g*** em complexos de cobre(II).

Nos espectros dos complexos de cobre(II) magneticamente diluídos pode observar-se estrutura hiperfina, devida ao acoplamento do spin nuclear do cobre(II), $I(^{65}Cu) = I(^{63}Cu)=3/2$, com o spin do electrão originando espectros rômbicos ($g_x \neq g_y \neq g_z$) ou axiais ($g_x = g_y = g_\perp \neq g_z = g_\parallel$). Consequentemente, cada valor de ***g*** está desdobrado em quatro sinais ($2I+1$) cuja separação é igual ao módulo de ***A***, a constante de acoplamento hiperfino. Para uma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente (alongada), $A_\parallel > A_\perp$. [85] No caso limite do alongamento do octaédro, complexos de cobre(II) com geometria quadrangular plana, apresentam normalmente espectros de tipo axial com acoplamentos hiperfinos, apresentando valores de $A_\parallel$ elevados e próximos de 200×10^{-4} cm^{-1}. Se houver distorções tetraédricas a esta geometria observa-se, em geral, um espectro rômbico e uma diminuição dos valores de A_z e um aumento do valor de g_z, e, consequentemente, verifica-se diminuição de $A_{médio}$ ($A_{médio} = 1/3(A_x+A_y+A_z)$) e aumento de $g_{médio}$ ($g_{médio} = 1/3(g_x+g_y+g_z)$). [84] O aumento da carga positiva nos átomos coordenadores pode também induzir a diminuição de $A_\parallel$ ou A_z e aumento do valor de $g_\parallel$ ou g_z, respectivamente, para espectros axiais ou rômbicos. [92]

Tabela 3.2 Grandeza dos valores típicos do factor *g* em complexos de cobre(II).

tipo de espectro	Distorção	Estado fundamental	valores de ***g***
isotrópico			$g_i > 2,0$
Axial	Alongamento	$d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy}	$g_\parallel >> g_\perp > 2,0$
	Compressão	d_{z^2}	$g_\perp > g_\parallel \geq 2,0$
Rômbico	Alongamento	$d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy}	$g_3 > g_2 > g_1 > 2,03$
	Compressão	d_{z^2}	$g_3 > g_2 > g_1$; $g_1 < 2,03$

Poderá observar-se estrutura super-hiperfina no espectro devida ao acoplamento com os átomos dos ligandos. Para ligandos com n átomos de azoto, I_N, o número de sinais é $2nI_N+1$ e se estiverem todos resolvidos podem dar informação sobre o número de átomos coordenados ao catião cobre(II), logo dos ligandos. A estrutura hiperfina e super-hiperfina são mais facilmente observadas em espectros a baixa temperatura e em solução. [85]

Os espectros de EPR dos complexos de cobre(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 são normalmente de tipo rômbico com $g_3 >> g_2 > g_1 > 2{,}03$ (Tabela 3.1), o que indica um estado fundamental em que o electrão desemparelhado ocupa uma orbital d_{xy} (Tabela 3.2). [93, 94] No entanto, apesar da esfera de coordenação conter átomos coordenadores diferentes, os respectivos espectros de EPR apresentam um grau de rombicicidade baixo devido ao facto de os eixos do tensor $\boldsymbol{g}$ não se encontrarem directamente orientados segundo as ligações Cu-O e Cu-N do grupo cromóforo CuN_2O_2. [93] Para este tipo de complexos os valores de g_z ($g_3 = g_z$) situam-se, normalmente, no intervalo 2,19-2,20 e os valores de g_y (g_2) e g_x (g_1) são aproximadamente iguais e encontram-se no intervalo 2,05-2,04. Os valores de A_z ($A_3 = A_z$) são da ordem $180\text{-}201\times10^{-4}$ cm^{-1}, de $A_y \approx A_x$ ($A_2 \approx A_1$) $39\text{-}31\times10^{-4}$ cm^{-1}. [95, 96] Os acoplamentos super-hiperfinos devido aos núcleos de azoto, $I(^{14}N)=1$, do ligando, $A_z(N)$, $A_y(N)$ e $A_x(N)$ são, respectivamente, 13×10^{-4}, 15×10^{-4} e 14×10^{-4} cm^{-1}, [95] mas à temperatura ambiente o tempo de relaxação é rápido e estrutura super-hiperfina não é observada. [94] O acoplamento super-hiperfino devido aos núcleos de hidrogénio, $I(^1H)=1/2$, da ponte diimina é da ordem de $6\text{-}8\times10^{-4}$ cm^{-1}, [95] encontrando-se, normalmente, mascarado pelas elevadas larguras das bandas.

Tal como descrito na literatura os complexos com uma geometria próxima da quadrangular plana e esfera de coordenação CuO_4 possuem valores de $g_{\|}$ ou g_z maiores e de $A_{\|}$ ou A_z menores (para espectros axiais ou rômbicos, respectivamente) do que os complexos com esfera de coordenação N_2O_2 e CuN_4. Por exemplo, o acetilacetonato de cobre(II) apresenta valores típicos de: g_z ou $g_{\|} = 2{,}29\text{-}2{,}26$, g_y e g_x ou $g_{\perp} = 2{,}04\text{-}2{,}07$, A_z ou $A_{\|} = 146\text{-}175\times10^{-4}$ cm^{-1} e A_y e A_x ou $A_{\perp} = 13\text{-}29\times10^{-4}$ cm^{-1}. [94, 97, 98]

b Complexos de manganês

Uma vez que os complexos de manganês(III) do tipo *salen* são sintetizados por oxidação aeróbica dos respectivos complexos de manganês(II), podendo originar também pequenas quantidades de dímeros μ-oxo de manganês(IV), é importante descrever os espectros de RPE típicos dos vários estados de oxidação acessíveis ao catião manganês.

Os espectros destes três estados de oxidação do catião manganês são mais complexos do que os de cobre(II), uma vez que são sistemas que têm mais de um electrão desemparelhado (S>1/2). Para estes sistemas, os dupletos de Kramer poderão não se encontrar degenerados dando origem a desdobramento de campo nulo (D). [91] Por aplicação de um campo magnético os dupletos de Kramer com $m_s > 0$ perdem a degenerescência e, consequentemente, originam um maior número de transições. [91] O *Hamiltoniano de Spin* destas espécies, desprezando os efeitos quadrupolares, poderá ser genericamente representado pela seguinte equação:

$$H = \beta\,(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D\,(S_z^2 - 2) + E\,(S_x^2 - S_y^2) \qquad 3.3$$
$$+ I\,(A_x(\mathrm{Mn}) S_x + A_y(\mathrm{Mn}) S_y + A_z(\mathrm{Mn}) S_z) + \Sigma I\,(a_x S_x + a_y S_y + a_z S_z)$$

em que D e E representam, respectivamente, os parâmetros de desdobramento de campo nulo tetragonal e rômbico.

Para complexos de manganês(II) com geometria octaédrica de spin alto (S=5/2) os valores dos parâmetros D e E são relativamente pequenos, pelo que apenas a transição $\Delta m_s = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ é observada, estando as outras quatro transições mascaradas pela banda central. No entanto, para geometrias octaédricas distorcidas as restantes transições poderão ser observadas, ocorrendo tanto a campos mais baixos como mais altos do devido à transição $\Delta m_s = +1/2 \leftrightarrow -1/2$. Além disso, com o aumento do desdobramento de campo nulo, observa-se um sinal largo e pouco intenso a campos mais baixos (g = 4,3) devido a transições não permitidas com $\Delta m_s = \pm 2$. [91, 99, 100]

Assim, os espectros dos complexos de manganês(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 apresentam normalmente um sextupleto intenso do tipo isotrópico a $g = 2$, em que a estrutura hiperfina bem resolvida é devido ao acoplamento com o núcleo de manganês, $I(^{55}Mn)=5/2$, com valor de $A(^{55}Mn) \approx 87$ G. [20]

Os complexos de manganês(III) (d^4) hexacoordenados com distorção axial de spin alto ($S=2$), apresentam na ausência de campo magnético aplicado um estado singleto $m_s=0$, de mais baixa energia, e os estados dupleto de Kramer $m_s=\pm2$ e $m_s=\pm1$, a energias muito mais elevadas e, consequentemente, o espectro de RPE em banda X nem sempre é visível. [91] Pode-se também, eventualmente, observar nos espectros de RPE transições proibidas entre os níveis $m_s = \pm2$. [20]

Os espectros de manganês(III) dos complexos com bases de Schiff do tipo N_2O_2, apresentam tempos de relaxação de spin muito rápidos dando origem, geralmente, a espectros de baixa qualidade, à temperatura ambiente, [86] o que levou este sistema a ser considerado, erroneamente, durante muito tempo como silencioso. [18, 20] No entanto, à temperatura do azoto líquido (77 K) ou do hélio líquido (2,7 K) podem observar-se sinais na região de $g = 7,8$, com acoplamento hiperfino, $I(^{55}Mn)=5/2$, de cerca de 43-46 G, devidos às transições entre os níveis $m_s = \pm2$, que são considerados característicos deste estado de oxidação. [18, 20] Foi ainda observado nos espectros a baixas temperaturas destes complexos um sinal a $g \approx 12$ que desaparecia na presença de moléculas coordenantes, tais como piridina, NMO, *dmso*, metanol e estireno, não tendo sido explicada a sua origem. [20] Foi ainda observado que a adição de algumas destas moléculas coordenantes fazia deslocar o sinal de g de 7,8 para 8,1. [18]

Os complexos de manganês(IV) (d^3) hexacoordenados de spin alto ($S=3/2$), apresentam, por distorção axial, 4 níveis de energia devidos aos estados dupleto de Kramer $m_s = \pm3/2$ e $m_s = \pm1/2$. Se a distorção axial for grande as transições $\Delta m_s = +1/2 \leftrightarrow +3/2$ ou $\Delta m_s = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ podem não ser visíveis nos espectros, mas a transição $\Delta m_s = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ é sempre visível. [91]

As espécies de manganês(IV) com bases de Schiff do tipo N_2O_2, provavelmente, sob a forma de dímeros com ligações μ-oxo, apresentam sinais na região de g = 5,4, que podem apresentar acoplamentos hiperfinos com o manganês de cerca 73 G. [20] Finalmente, refira-se que estes espectros são mais intensos do que os de manganês(III) para iguais concentrações de manganês. [20]

3.2 MATERIAIS DE CARBONO

Tal como descrito no capítulo anterior, os carvões activados são materiais porosos com uma superfície rica em grupos funcionais de oxigénio que influenciam as suas propriedades de adsorção, pelo que é essencial a caracterização das propriedades texturais destes materiais, bem como a sua química superficial.

De seguida faz-se uma breve descrição de técnicas usadas na caracterização das propriedades texturais, da química superficial e da estrutura dos materiais de carbono, e mais especificamente de carvões activados.

3.2.1 Porosidade

Os carvões activados são materiais muito porosos devido à orientação aleatória dos planos grafíticos, possuindo, normalmente, áreas superficiais elevadas (800 a 1500 $m^2\ g^{-1}$) [69] quando comparados com outros materiais de carbono.

A estrutura porosa tem vindo a ser caracterizada por adsorção de gases (principalmente azoto e dióxido de carbono) e microscopia electrónica de transmição de alta resolução (HRTEM). [101] A determinação da meso- e macroporosidade tem também sido efectuada por porosimetria de mercúrio, [102] e a estrutura microporosa por calorimetria de imersão[103] e por difracção de raios X de ângulo rasante (SAXS). [101]

A adsorção física de azoto a 77 K é a técnica mais utilizada para a determinação da área superficial de um catalisador e para a caracterização da sua estrutura porosa, [102] pelo que neste trabalho apenas se efectuou a caracterização das propriedades texturais dos

materiais de carbono e respectivos nanocompósitos por esta técnica, recorrendo ao método de *t*, para interpretação dos resultados. Este método permite calcular o volume de microporos e área de poros de maior dimensão de carvões activados, usando a isotérmica padrão proposta por Rodríguez-Reinoso *et al.*. [104]

A forma das isotérmicas de adsorção (volume de azoto adsorvido = *f* (pressão relativa)) depende do tipo de porosidade existente nos sólidos, e de acordo com a IUPAC estão classificadas em seis tipos característicos: I-VI. [102, 105]

As isotérmicas dos carvões activados são normalmente características de materiais microporos (tipo I, Figura 3.1). [105] A primeira parte da isotérmica (pressões relativas baixas) corresponde ao preenchimento dos microporos. A ligeira inclinação no patamar a pressões relativas mais elevadas correspondente ao preenchimento em multicamadas do resto da superfície dos carvões activados, isto é, aos mesoporos, macroporos e superfície externa. [104]

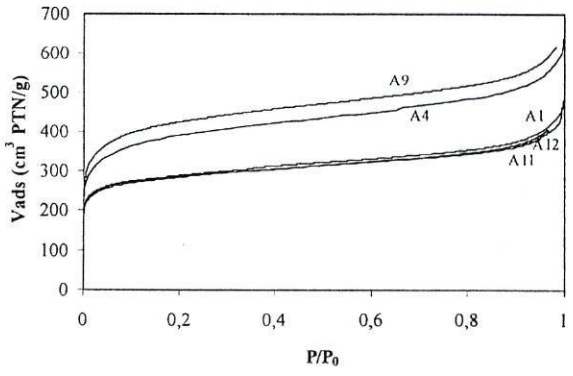


Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K de um carvão activado antes e depois de tratamentos de oxidação: A1 – ROX 0.8, A4 - ROX 0.8 oxidado com 5% de O_2 (10 h a 698 K – B.O.=21,5%), A9 – ROX 0.8 oxidado com 50% N_2O (8 h a 773 K - B.O.=21%), A11 – ROX 0.8 oxidado oxidado com ácido nítrico 5 mol dm^{-3} (6 h, refluxo) e A12 – ROX 0.8 oxidado com H_2O_2 10 mol dm^{-3}. [66]

3.2.2 Grupos superficiais de oxigénio

Os vários tipos de grupos funcionais existentes na superfície dos carvões activados têm vindo a ser caracterizados principalmente por dessorção a temperatura programada (TPD), por titulações de ácido-base (método de Boehm), por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS). [106] No entanto, devido à complexidade das superfícies nenhuma destas técnicas consegue por si só fornecer uma descrição completa dos grupos funcionais de oxigénio na superfície de um material de carbono. [52]

A utilização das titulações de ácido-base, desenvolvidas por Boehm para a caracterização de grupos superficiais ácidos, são bastante controversas uma vez que pressupõe o uso de bases com diferentes forças para neutralizarem selectivamente determinados grupos ácidos na superfície do carvão, pelo que fornece apenas informação parcial sobre os grupos existentes na superfície. [65]

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem-se revelado também de difícil aplicação aos materiais de carbono, pois este tipo de materiais funciona quase com um corpo negro absorvendo grande parte da radiação, [51] pelo que os espectros apresentam normalmente bandas pouco intensas e bastante largas (baixa resolução), sendo de difícil interpretação.

Assim, de seguida descrevem-se as técnicas que foram usadas neste trabalho: TPD e XPS.

a Dessorção a temperatura programada (TPD)

Tal como já foi referido, a decomposição de diferentes grupos superficiais de oxigénio de um material de carbono sob a forma de monóxido de carbono ou dióxido de carbono vai ocorrer a temperaturas distintas. A técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) permite monitorizar os fragmentos dessorvidos durante o aquecimento progressivo da amostra de material de carbono sob atmosfera inerte. Normalmente, a

monitorização dos gases libertos é efectuada através de um espectrómetro de massa, que no equipamento usado permite a detecção dos fragmentos m/z 28 e 44, correspondentes à decomposição dos grupos superficiais de oxigénio sob a forma de monóxido de carbono (m/z=28) e de dióxido de carbono (m/z=44), o que permite identificar os grupos funcionais de oxigénio. A técnica de TPD permite ainda calcular a quantidade total de grupos superficiais existentes na superfície do material de carbono, admitindo que não ocorre a readsorção dos gases libertos no seu percurso através da rede porosa, nem que vão ter lugar reacções paralelas entre os gases libertos e grupos que persistam na superfície do material. [52]

Os ácidos carboxílicos, as lactonas e os anidridos carboxílicos decompõem-se em dióxido de carbono, enquanto que os grupos fenólicos, os carbonilos/ as quinona e os anidridos carboxílicos decompõem-se em monóxido de carbono, embora, exista alguma controvérsia na atribuição de intervalos de temperaturas para os quais se observa decomposição destes grupos superficiais (*vide* Figura 2.3, Capítulo 2). Na Tabela 3.3 apresenta-se um sumário dos intervalos de temperaturas referidas na literatura para a decomposição das diferentes funcionalidades superficiais de oxigénio.

Na Figura 3.2 estão representados os perfis de TPD para o CO e CO_2 de um carvão activado antes e depois de diferentes tratamentos de oxidação; [66] em particular as amostras A4 e A11 correspondem, respectivamente, ao carvão activado ROX 0.8 (A1) oxidado com 5% de oxigénio durante 10 horas a 698 K (B.O.=21,5%) e com ácido nítrico, os tratamentos de oxidação utilizados neste trabalho. Observa-se no caso do carvão oxidado com oxigénio (fase gasosa) a presença de grupos termicamente estáveis, principalmente, grupos hidroxilo e carbonilo, enquanto que o carvão oxidado com ácido nítrico (fase líquida) apresenta uma menor concentração destes últimos grupos e a presença de grupos ácido carboxílico, que se decompõem a temperaturas mais baixas.

Tabela 3.3 Intervalos de decomposição dos grupos superficiais de oxigénio usando TPD. [66]

grupo funcional	decomposição	intervalo de temperatura (K)
ácido carboxílico	CO_2	523 373-673 473-523
lactona	CO_2	900 623-673 463-923
fenol	CO	873-973
carbonilo/ quinona	CO	973-1253 1073-1173
anidrido carboxílico	$CO+CO_2$	873 900 623-673
éter	CO	973

Esta técnica permite, desde que hifenada com outro tipo de espectrómetro de massa, também monitorizar fragmentos com outras razões de m/z que poderão ser úteis na caracterização da superfície de materiais de carbono.

O uso de termogravimetria (TG) permite, também, obter informações preliminares sobre a quantidade de grupos existentes na superfície destes materiais e, quando efectuada em condições semelhantes às experiências de TPD, poderá eventualmente permitir o estabelecimento de correlações com os resultados obtidos por esta técnica, fornecendo, por vezes informações complementares sobre o intervalo de temperaturas onde ocorre a decomposição dos grupos superficiais.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X, baseada no efeito fotoeléctrico e que consiste na detecção da energia cinética dos electrões emitidos do cerne de átomos

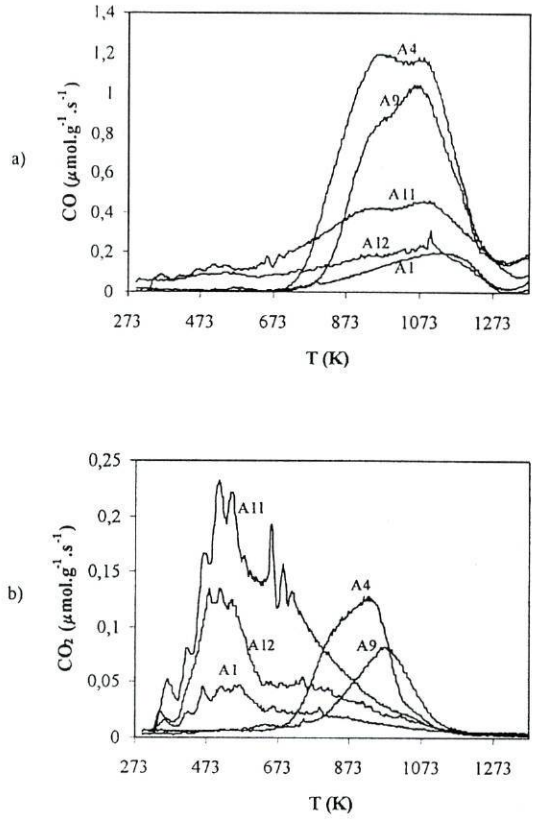


Figura 3.2 Perfis de dessorção a temperatura programada (TPD) de (a) monóxido de carbono e (b) dióxido de carbono de um carvão activado antes e depois de diferentes tratamentos de oxidação: A1 – ROX 0.8, A4 - ROX 0.8 oxidado com 5% de O_2 (10 h a 698 K – B.O.=21,5%), A9 – ROX 0.8 oxidado com 50% N_2O (8 h a 773 K - B.O.=21%), A11 – ROX 0.8 oxidado oxidado com ácido nítrico 5 mol dm^{-3} (6 h, refluxo) e A12 – ROX 0.8 oxidado com H_2O_2 10 mol dm^{-3}. [66]

existentes na superfície do material após irradiação com raios X, tem-se revelado muito útil na caracterização de grupos superficiais de materiais de carbono. [51] A energia cinética destes electrões é directamente proporcional à energia de ligação do electrão, que é sensível à vizinhança química do átomo do qual foi emitido. No entanto, o XPS é uma técnica de análise superficial uma vez que os raios X só penetram cerca de 5 nm para além da superfície da amostra. [107]

As bandas fotoelectrónicas são numeradas de acordo com os números quânticos do nível de onde o electrão provém: número quântico principal (n), de momento orbital (l) e momento total ($j=l+s$, em que s é o momento de spin). Como s = +1/2 ou -1/2, com a

excepção dos espectros relativos às orbitais s (l=0) que apresentam apenas uma banda, todos os outros espectros apresentarão dupletos ($l \geq 0$), com uma diferença de energia designada por desdobramento de spin-orbita. Os desdobramentos de spin-orbita e as energias de ligação de um mesmo nível, aumentam, em geral, com o número atómico do elemento. A razão de intensidades entre duas bandas de um dupleto de spin-orbita é dado pela respectiva multiplicidade: $2j$+1. [107]

Os espectros de elementos com electrões desemparelhados apresentam bandas adicionais devido a interacções do momento de spin de um electrão fotoemitido com o momento de spin de outro electrão desemparelhado de outro nível. Spins paralelos ou antiparalelos dão origem a estados finais que diferem em 1-2 eV. [107]

Uma vez que as energias de ligação são características de um determinado elemento, a técnica de XPS pode ser usada para determinar a composição elementar da superfície de um material. Além disso, a energia de ligação de um determinado elemento fornece informação sobre o estado de oxidação e vizinhança química. Geralmente, a energia de ligação aumenta com o aumento do estado de oxidação dos elementos e, para um determinado estado de oxidação, aumenta com a electronegatividade dos ligandos. [107]

As energias de ligação típicas dos electrões 1s dos átomos de carbono (C 1s) e oxigénio (O 1s) dos grupos funcionais existentes na superfície de materiais com microcristalites de estrutura grafitica, representados na Figura 3.3, estão compiladas na Tabela 3.4.

A energia de ligação dos electrões C 1s é muito sensível à sua vizinhança química e observa-se um aumento de energia de ligação do electrão 1s com o estado de oxidação do átomo de carbono, podendo variar de 0-3 eV relativamente à energia de ligação do carbono grafítico (Tabela 3.4). [106] Assim, tal como se pode verificar na Figura 3.3, as bandas relativas aos átomos de carbono ligados covalentemente a um átomo de oxigénio por uma ligação simples (fenol e éter- I), ou por uma ligação dupla (carbonilo - II), ou a dois

átomos de oxigénio (ácido carboxílo e lactona - III) surjem como bandas satélite, a energias de ligação superiores, da banda principal relativa ao carbono grafítico. [106]

Tabela 3.4 Energia de ligação típicas de electrões dos átomos dos grupos superficiais de oxigénio, bem como de outro tipo de grupos funcionais (XPS).

grupo funcional	átomo/electrão	referência	Energia de ligação (eV)
Grafite	C 1s	[108]	286,4
ácido carboxílico	C 1s	[108]; [52]	288,4-288,9; 288,1-289,1
	O 1s	[66]	534,0-534,4
Lactona	O 1s	[108]; [66]	(C=O) 531,2-531,6; 532,1-532,5
		[66]	(C-O) 533,1-533,5
fenol/ álcool	C 1s	[108]	286,1-286,3
	O 1s	[108]	532,2-533,4
		[66]	532,1-532,5; 533,1-533,5*
carbonilo/ quinona	C 1s	[108]	287,3-287,6
	O 1s	[108]	531,2-531,6
		[66]	530,9-531,3; 533,1-533,5*
anidrido carboxílico	O 1s	[66]	(C=O) 532,1-532,5
			(C-O) 533,1-533,5
Éter	C 1s	[108]	286,1-286,3
	O 1s	[108]; [66]	532,2-533,4; 532,1-532,5
Ésteres	C 1s	[108]	288,4-288,9
C=N	C 1s	[108]	286,1-286,3
C-O	C 1s	[108]	286,1-286,3
C-O-C	O 1s	[108]	532,2-533,4
O-C-O	C 1s	[108]	287,3-287,6
O_2 adsorvido quimicamente e H_2O adsorvida	O 1s	[108]	534,6-535,4
		[66]	535,7-536,1
Carbonato e/ou CO e CO_2 adsorvidos	C 1s	[108]	290,4-290,8

* Com pontes de hidrogénio.

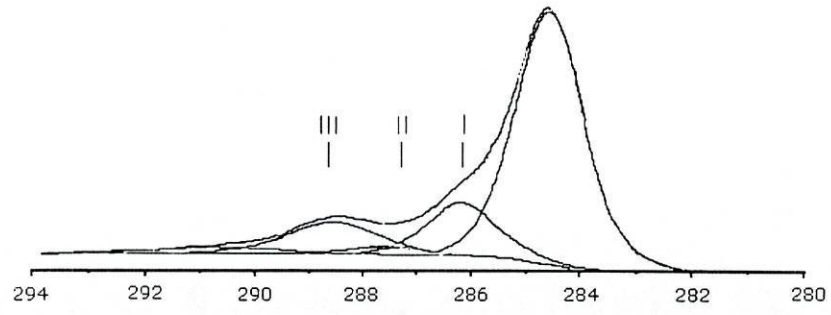


Figura 3.3 Espectro de XPS típico da região C1s de fibras de carbono oxidadas: grupos (I) fenol, (II) carbonilo e (III) ácido carboxílico. [106]

O espectro de XPS na região O 1s é mais difícil de interpretar devido à pequena variação das energias de ligação dos átomos de oxigénio para diferentes vizinhanças químicas e as grandes larguras de banda. [106]

3.2.3 Estrutura

Tal como já se referiu no Capítulo anterior, os carvões activados têm uma estrutura formada por microcristalites de grafite, cujas folhas estão aleatoriamente orientadas. Isto foi confirmado directamente por microscopia electrónica de alta resolução (HRTEM), [50] mas pode ser deduzida indirectamente por difracção de raios X de pó (XRD).

O difractograma de raios X (XRD) dos carvões activados apresentam duas bandas largas a $2\theta \approx 24°$ e $2\theta \approx 44°$ (Figura 3.4), que correspondem às linhas (002) e (100)/(001), respectivamente, das microcristalites de grafite. [101, 109] As bandas são largas, devido ao reduzido tamanho das cristalites grafíticas e à sua orientação aleatória, [101] mas, apesar disto, o tamanho das cristalites e o espaçamento entre as folhas grafíticas pode ser estimado, respectivamente, a partir do ângulo de difracção (2θ) e a largura a meia altura da banda de difracção. [101] Por vezes, observam-se bandas muito estreitas de Bragg devido às impurezas de sílica. [109]

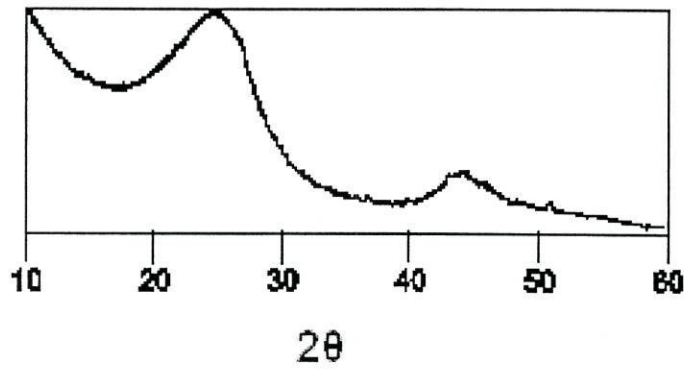


Figura 3.4 Difractograma de raios X de um carvão activado. [101]

No Capítulo que se segue encontra-se a descrição da instrumentação e condições operacionais utilizadas para as diversas técnicas descritas neste capítulo.

Capítulo 4

Parte Experimental

Neste capítulo apresentam-se as características dos reagentes, solventes e carvão activado utilizados nas sínteses das bases de Schiff, dos respectivos complexos de metais de transição e na preparação dos nanocompósitos de carvão activado. Também se descrevem as condições experimentais usadas nas diversas técnicas utilizadas na caracterização dos compostos e nanocompósitos, assim como as condições experimentais usadas nos ensaios catalíticos, tais como características dos cromatógrafos utilizados, metodologia de identificação e quantificação dos produtos das reacções.

4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados na síntese dos ligandos, respectivos complexos de metais de transição e na preparação dos novos materiais foram usados sem purificação adicional, com excepção do cloreto de tionilo e das aminas líquidas (etilenodiamina, 1,2--ciclo-hexanodiamina e bis(3-aminopropil)amina) que foram destilados sob pressão reduzida.

Na síntese dos ligandos usaram-se os reagentes da marca Merck (para síntese), etilenodiamina, 1,2-fenilenodiamina e 2-hidroxibenzaldeído, e da marca Aldrich, 1,2--ciclo-hexanodiamina (99%), 1,2-difeniletilenodiamina (98%), 2,3-dimetil-2,3--dinitrobutano (98%), 2,4-di-hidroxibenzaldeído (98%), 3,5-di-*terc*-butil-2--hidroxibenzaldeído (99%), 3,5-dicloro-2-hidroxibenzaldeído (99%) e estanho granulado (99,5+%).

Na síntese do 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído e do ligando quiral usaram-se os seguintes reagentes da marca Aldrich: *terc*-butil-hidroquinona (97%), cloreto de isopropilsililo (97%), 4-metilaminopiridina (99%), imidazola (99%), 2,6-lutidina (99%), solução 1,0 mol dm^{-3} de tetracloreto de estanho em diclorometano, paraformaldeído (95%), solução 1,0 mol dm^{-3} de fluoreto de tetrabutilamónio em tetra-hidrofurano e (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-ciclo-hexanodiamina. Usou-se ainda cloreto de amónio (Merck, p.a.) e

sulfato de magnésio (BDH, seco). Para a purificação do ligando quiral usou-se sílica gel 60 (Merck, 0,040-0,063 mm).

Na síntese dos complexos de metais de transição usaram-se os seguintes sais: acetato de cobre(II) mono-hidratado (Merck, *p.a.*), acetato de níquel(II) tetra-hidratado (Riedel-de Haën, p.a.), acetato de manganês(II) tetra-hidratado (Aldrich, 99+%), cloreto de manganês(II) tetra-hidratado (Sigma, 99,4%) e cloreto de lítio (Merck, *p.a.*).

Na purificação e modificação do carvão activado utilizou-se ácido clorídrico (PRONALAB, *p.a.*), ácido nítrico (PRONALAB, *puro*), cloreto cianúrico (Aldrich, 99%), cloreto de tionilo (Merck, *para síntese*) e bis(3-aminopropil)amina (Aldrich, 98%). O gás utilizado na oxidação do carvão activado foi uma mistura de azoto (Ar Líquido; 99,999%) e ar (Ar Líquido, ar reconstituído K – 20 ± 1% de oxigénio).

Os reagentes da marca Aldrich utilizados nos ensaios catalíticos, na síntese de iodosilbenzeno (PhIO) e como padrões de identificação de produtos em cromatografia gasosa foram: estireno (99+%), decano (99+%), clorobenzeno (99,5+%), solução de hipoclorito de sódio (10-13% em massa de cloro), diacetato de iodobenzeno (98%), benzaldeído (99+%), epóxido de estireno (97%), iodobenzeno (98%), (R)-(+)-epóxido de estireno (98%) e (S)-(-)-epóxido de estireno (98%). Para a preparação do tampão de pH ~ 11 usou-se hidrogenofosfato de sódio dodeca-hidratado (Merck, *p.a.*) e hidróxido de sódio (Merck, *p.a.*). Os solventes utilizados foram de qualidade para HPLC: diclorometano (Merck e Romil) e acetonitrilo (Romil).

Todos os solventes utilizados nas sínteses dos ligandos e respectivos complexos de metais de transição, na preparação de nanocompósitos e na preparação de soluções de ligandos e complexos para estudos físico-químicos foram da Merck, qualidade para análise: metanol, acetonitrilo, 1,4-dioxano, tetra-hidrofurano, diclorometano, clorofórmio, tolueno, *N,N'*-dimetilformamida, acetona, acetato de etilo, n-hexano e éter dietílico. O etanol utilizado na síntese dos ligandos foi obtido na AGA (99,8% vol.).

4.2 CARVÃO ACTIVADO

O carvão activado utilizado na preparação dos nanocompósitos foi um carvão activado comercial NORIT ROX 0.8, fornecido sob a forma de cilindros de 0,8 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento. De acordo com as especificações fornecidas, pela NORIT (Amersfoort, Holanda) o material tinha as seguintes características: volume de poros de 0,695 cm^3 g^{-1} (mesoporos e macroporos), determinado por porosimetria de mercúrio; conteúdo em cinzas de 2,6 % (massa); índice de iodo de 1000; e densidade de mercúrio e hélio de 0,666 e 2,11 g cm^{-3}, respectivamente.

O carvão activado foi purificado por extracção Soxhlet com uma solução de ácido clorídrico 2 mol dm^{-3} durante seis horas e, depois, foi lavado com água desionisada até que o pH do efluente de lavagem estivesse contido no intervalo 6-7. Finalmente, foi seco num forno horizontal a 150°C, durante 13 h, sob vácuo.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

4.3.1 Caracterização dos ligandos e respectivos complexos de metais de transição

Os ligandos foram caracterizados por espectroscopias de ressonância magnética nuclear de protão (RMN de ^1H), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ultravioleta-visível de reflectância difusa. Em alguns casos, os ligandos foram ainda caracterizados através de análises elementares de carbono, azoto e hidrogénio e por espectrometria de massa, de baixa e alta resolução. Os respectivos complexos com metais de transição foram caracterizados por espectrometria de massa de alta resolução, por espectroscopia de FTIR e de ultravioleta-visível de reflectância difusa e, em alguns casos, pela análise elementar de carbono, azoto e hidrogénio. Para os complexos diamagnéticos de níquel(II) obteve-se, também, o espectro de ressonância magnética nuclear de protão (RMN de ^1H). O espectro de ressonância paramagnética electrónica (RPE) foi obtido para alguns complexos de cobre(II), assim como para um complexo de manganês(II).

a Análises elementares de C, N, H e O (AE)

As análises elementares de carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio foram efectuadas usando um analisador automático CHNS-O Carlo Erba Instruments EA 1108, no Laboratório de Catálise e Materiais, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LCM-FEUP), ou realizada quer no '*Servicio Xeral de Análisis Elemental*' da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha), quer no '*Laboratório de Análises*' do Instituto Superior Técnico (Lisboa), quer ainda no '*Micro Analytical Laboratory*' do Departamento de Química da Universidade de Manchester (Reino Unido).

b Espectrometria de massa

Os espectros de massa de baixa e alta resolução, bombardeamento rápido de átomos (FAB) e impacto electrónico (IE), foram realizados na '*Unidade de Espectrometría de Masas – RIAIDT*' da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha. A matriz usada nos espectros de FAB foi álcool 3-nitrobenzílico (NBA).

c Ressonância magnética nuclear de protão (RMN de ^1H)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão foram obtidos num espectrómetro Bruker AC 200 a 293 K operando a 200 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os solventes usados na preparação das soluções de ligandos e complexos foram: d_6-dimetilsulfóxido (Aldrich), d_1-clorofórmio (Merck) e d_3-metanol (Aldrich).

d Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmitância de infravermelho foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}, utilizando discos de brometo de potássio (Aldrich, para espectroscopia).

Utilizaram-se os espectrofotómetros FTIR Mattson 5000, Biorad FTS 155 e Jasco FT / IR-460 Plus.

e ***Espectroscopia de ultravioleta-visível de reflectância difusa***

Os espectros electrónicos de reflectância difusa dos complexos pulverizados foram obtidos no intervalo de 200 a 1600 nm, usando um porta amostras de teflon com janela de quartzo, num espectrofotómetro Shimadzu UV-3101; como referência usou-se sulfato de bário (Shimadzu).

f ***Ressonância paramagnética electrónica (RPE)***

Os espectros de ressonância paramagnética electrónica foram obtidos num espectrómetro de banda X (9 GHz) Bruker ESP 300E e utilizando os complexos em solução ou pulverizados introduzidos num capilar de vidro que por sua vez em tubos de quartzo (ϕ = 4 mm). Na obtenção de espectros a baixa temperatura (120-130 K) usou-se um sistema de controlo de temperatura Eurotherm B-VT 2000. Na diluição magnética de alguns complexos usou-se brometo de potássio. Como calibrante da frequência e do campo magnético usaram-se, respectivamente, o catião difenilpicril-hidrazilo (dpph) e óxido de manganês(II) diluído em óxido de magnésio. A frequência de modulação do campo magnético foi de 100 KHz. As condições típicas de traçado dos espectros foram as seguintes: potência entre 5 e 15 mW e modulação do campo magnético de 0,1 a 1 mT. Os espectros foram simulados usando o programa Win EPR Simfonia (Bruker) assumindo Hamiltonianos de Spin do tipo axial ou rômbico.

4.3.2 Caracterização dos materiais

a ***Análises elementares de C, N, H, O e metal (AE)***

As análises elementares de carbono, azoto, hidrogénio e oxigénio foram efectuadas de acordo com o descrito em 4.3.1. A quantidade de metal existente nos nanocompósitos

de carvão activado foi determinada por espectroscopia de emissão atómica de indução acoplada de plasma (ICP-AES) quer no '*Kingston Analytical Services*' (Reino Unido), quer no '*Laboratório de Análises*' do Instituto Superior Técnico (Lisboa).

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS)

Os espectros fotoelectrónicos de Raios X foram realizados no '*Centro de Materiais da Universidade do Porto*' usando um espectrofotómetro VG Scientific ESCALAB 200A com radiação MgKα não monocromática (1253,6 eV). O vácuo na câmara de análise foi sempre inferior a 10^{-7} Pa. Para efeitos comparativos, além dos espectros dos nanocompósitos de carvão activado, obtiveram-se também os espectros de complexos metálicos, em discos comprimidos sob pressão usando uma bomba hidráulica. Para correcção de eventuais desvios devido a efeitos de carga, o máximo da banda de mais baixa energia no espectro de alta resolução de carbono 1s dos complexos foi corrigido para uma energia de 285,0 eV. [110, 111] No caso dos nanocompósitos de carvão activado usou-se como energia para o máximo da banda assimétrica característica da grafite o valor de 284,6 eV. [112]

c Microscopia de varrimento electrónico e microanálise por raios X (SEM/EDS)

Os estudos morfológicos, por microscopia de varrimento electrónico (SEM), e de microanálise por raios X, foram realizados, respectivamente, usando um microscópio de varrimento JSM-6301F e um espectrómetro de dispersão de energias Voyager (EDS) no '*Centro de Materiais da Universidade do Porto*' (CEMUP).

Os cilindros de carvão activado foram analizados directamente no centro através de uma montagem em que se colou verticalmente os cilindros numa base metálica circular e, antes de se efectuar a análise, partiu-se o cilindro aproximadamente a meio.

d Difractometria de raios X (DRX)

Os perfis de difracção de raios-X das amostras pulverizadas foram obtidos na Universidade de Aveiro usando um difractrómetro Philips X'pert MPD (radiação CuKα) e com rotação da amostra.

e Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K

As isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto a 77 K foram efectuadas num aparelho Coulter Omnisorp 100CX, no LCM-FEUP. Usaram-se quantidades de amostra de 0,15-0,19 g introduzidas em células de vidro. As amostras foram desgaseificadas a 350°C (carvão inicial e oxidado com oxigénio) ou a 120°C (todas as outras) até um vácuo inferior a 10^{-4} KPa. O volume de microporos (V_{micro}) e a área superficial de mesoporos e macroporos ($A_{meso+macro}$) foram determinadas pelo método de *t*, usando a isotérmica padrão proposta por Rodríguez-Reinoso *et al.* [104] O volume total específico de poros à pressão relativa de 0,950 foi calculado usando o volume de azoto adsorvido a esta pressão relativa e utilizando o valor de 0,8081 g cm^{-3} para a densidade de azoto no estado líquido.

f Termogravimetria (TG)

Os termogramas foram obtidos com um aparelho Mettler TA4000, no LCM-FEUP, constituído por uma a termobalança TG50 e processador TC11. Na caracterização dos materiais efectuaram-se ensaios termogravimétricos utilizando dois programas de temperaturas diferentes.

Com intuito de fazer um estudo comparativo entre os termogramas dos carvões activados modificados e os respectivos perfis de TPD, usou-se uma velocidade de aquecimento de 5°C min^{-1} de 25°C até 1100°C, em atmosfera de azoto (200 cm^3 min^{-1}). Com este mesmo programa de temperaturas obtiveram-se ainda os termogramas dos complexos de metais de transição, assim como o do cloreto cianúrico.

O segundo tipo de termogramas obtidos permite calcular a percentagem de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas nos materiais derivados do carvão activado. [113] Neste programa de temperaturas a velocidade de aquecimento é de 20°C min^{-1} de 25°C até 950°C, em atmosfera de azoto (200 cm^3 min^{-1}), e depois segue-se um patamar isotérmico a 950°C de 15 minutos; após 7 minutos neste patamar substitui-se a atmosfera de azoto por ar (200 cm^3 min^{-1}).

g Dessorção a temperatura programada (TPD)

Os perfis de dessorção a temperatura programada foram obtidos no LCM-FEUP, utilizando amostras com cerca de 0,100 g. Usou-se uma montagem que consistia num microreactor tubular em U de sílica colocado no interior de um forno eléctrico vertical, munido de um termopar do tipo K. A detecção dos fragmentos com massas (m/z) 28 e 44 foi efectuada com um espectrómetro de massa SPECTRAMASS Dataquad. O gás de arraste foi o hélio com um caudal de 25 cm^3 min^{-1}, ajustado através de um controlador mássico HI TEC F200. O programa de temperatura utilizado tinha uma velocidade de aquecimento constante de 5°C min^{-1}, desde a temperatura ambiente até 1100°C (controlador/programador Eurotherm 818P).

h Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)

A monitorização da adsorção dos vários complexos em carvão activado foi efectuada por espectroscopia de ultravioleta visível. Para o traçado dos espectros utilizaram-se os espectrofotómetros UNICAM UV2 e UNICAM UV300, um intervalo de 200 a 800 nm e células de quartzo com passo óptico 1 cm. As concentrações das soluções de metais de transição estiveram compreendidas entre $5x10^{-5}$ a $5x10^{-4}$ mol dm^{-3}, tendo sido preparadas através da diluição de alíquotas de 1,00 cm^3 da mistura reaccional. Na Tabela 4.1 encontram-se compilados os valores usados para estimar as quantidades de metais em solução, obtidos através de rectas de calibração ($A=\varepsilon bc$, em que A, ε, b e c representam,

respectivamente, a absorvância, o coeficiente de absortividade molar, o passo óptico e a concentração da solução), para os vários complexos.

Tabela 4.1 Rectas de calibração para bandas de transferência de carga de alguns complexos de cobre(II) e níquel(II), obtidas por UV-vis.

Complexo	λ (nm)	ε (dm^3 mol^{-1} cm^{-1})	R^2
[Cu(4-HOsalen)]	348	15246	0,9989
[Ni(4-HOsalen)]	394	9262	0,9900
[Cu(salen)]	367	11538	0,9998
[Ni(salen)]	413	7156	0,9965

i ***Ressonância paramagnética electrónica (RPE)***

Os espectros de ressonância para magnética electrónica foram obtidos com as amostras de carvão activado diluídas em KBr (5% em carvão activado – m/m) e introduzidas em tubos de quartzo (ϕ = 4 mm), uma vez que foi impossível o traçado do espectro das amostras pulverizadas sem diluição. A instrumentação usada assim como as condições típicas usadas foram idênticas às descritas para os complexos (*vide supra* 2.3.1.f).

4.4 ESTUDOS CATALÍTICOS

4.4.1 Procedimento experimental

a ***Fase homogénea***

O estudo da actividade catalítica dos complexos de manganês(III) em fase homogénea (Capítulo 8), foram efectuados à temperatura ambiente, usando misturas reaccionais agitadas magneticamente, contidas em balões de duas tubuladuras de capacidade 50 cm^3 e contendo 2,50 mmol de estireno, 2,50 mmol de padrão interno, 0,10 mmol de complexo de manganês(III) (4% mol/mol de catalisador relativamente ao estireno) [114] e usando como oxidante 6,25 mmol de uma solução de hipoclorito de sódio ou de iodosilbenzeno em 5,00 cm^3 de diclorometano ou acetonitrilo. Quando o solvente era

acetonitrilo o padrão interno usado foi clorobenzeno, com diclorometano usou-se o padrão decano. De modo a minimizar os produtos reaccionais clorados, quando se usa como oxidante o hipoclorito de sódio, a solução foi tamponada a pH ~ 11[114] (com 2,00 cm^3 de uma solução 50 cm^3 $NaHPO_4.12H_2O$ ~ 0,15 mol dm^{-3} + 15 cm^3 NaHO ~ 0,1 mol dm^{-3}). O volume de hipoclorito de sódio usado foi calculado considerando que a % em massa de cloro na solução era de 10% e usando a seguinte expressão: % (m/m) cloro x 1,05 = % (m/m) hipoclorito de sódio.

Num procedimento típico, adicionou-se o padrão interno ao estireno, depois o catalisador e de seguida o solvente. Retirou-se uma alíquota de 0,1 cm^3, representante das condições reaccionais iniciais (t = 0 h), com uma seringa hipodérmica, que após filtração através de filtros de membrana de PVDF ou de PP com porosidade 0,22 μm, foi injectado 1,00 μl, pelo menos em duplicado, directamente no cromatógrafo, usando-se uma seringa Hamilton de 1,00 μl. Finalmente, adicionou-se a solução tampão, quando o oxidante foi o hipoclorito de sódio, e depois o oxidante.

Primeiro, fez-se o estudo catalítico com a avaliação dos perfis da reacção de epoxidação, retirando periodicamente alíquotas de 0,1 cm^3 da mistura reaccional, de modo a determinar o máximo de rendimento em epóxido de estireno. Depois, realizaram-se ensaios, em duplicado, para o tempo reaccional para o qual o rendimento em epóxido é máximo.

Reacções de controlo, designadas por *brancos*, foram efectuadas nas mesmas condições reaccionais, mas sem a adição de catalisador.

b Fase heterogénea

Os ensaios catalíticos em fase heterogénea, descritos no Capítulo 9, bem como os respectivos ensaios homogéneos, foram efectuados nas mesmas condições que os descritos na secção anterior, mas usando 0,50 mmol de estireno, 0,50 mmol de clorobenzeno, 0,1000 g de nanocompósito e 0,55 mmol de iodosilbenzeno em 5,00 cm^3 de acetonitrilo. Retirou-

-se uma alíquota antes da adição de oxidante e depois, periodicamente, de modo a obter um perfil de evolução da reacção. Todas as alíquotas (0,1 cm^3) foram retiradas da mistura reaccional com uma seringa hipodérmica, filtradas através de filtros de membrana de PVDF ou de PP com porosidade 0,22 μm, e injectadas directamente no cromatógrafo usando uma seringa Hamilton de 1,00 μl, pelo menos em duplicado. Quando o iodosilbenzeno foi consumido e a razão de iodobenzeno:clorobenzeno se manteve constante, a reacção foi considerada terminada.

Para avaliar se houve lixiviação do complexo de manganês(III) do suporte para a solução e, consequentemente, se a reacção tinha realmente ocorrido em fase heterogénea, no final da reacção, retirou-se a solução com uma seringa hipodérmica, filtrou-se para um novo balão reaccional, ao qual se adicionou 0,55 mmol de iodosilbenzeno, para verificar se passado cerca de 6-24 horas houve consumo deste reagente.

Dependendo da percentagem de manganês existente nos catalisadores heterogéneos, foram efectuadas reacções em fase homogénea, com o respectivo catalisador, no mínimo em duplicado, nas mesmas condições reaccionais que os catalisadores heterogéneos, ou seja, utilizando a mesma percentagem molar de catalisador relativamente ao substracto (estireno). Foram também realizados ensaios de controlo nas mesmas condições reaccionais referidas, mas usando 0,1000 g dos vários tipos de carvão activado utilizados na preparação dos novos catalisadores.

De forma a avaliar a possível reutilização dos catalisadores heterogéneos, após terem sido utilizados, estes foram lavados por extracção Soxhlet sequencialmente com metanol e com acetonitrilo, durante 1 a 2 horas para cada lavagem, e secos num forno tubular horizontal a 120°C, durante 13 h, sob vácuo. Depois, foram reutilizados em nova reacção de epoxidação de estireno, efectuada exactamente nas condições experimentais descritas atrás.

c ***Síntese de iodosilbenzeno***

O oxidante iodosilbenzeno foi sintetizado de acordo com procedimentos descritos na literatura. [47] Tipicamente, adicionaram-se 16,1 g (50,0 mmol) de diacetato de iodobenzeno a 75 cm^3 de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mol dm^{-3}, verificando-se de imediato a formação de um sólido amarelo claro. A solução ficou em agitação magnética durante cerca de 1 hora ao fim da qual se adicionaram 50 cm^3 de água desionisada, deixou-se em agitação durante cerca de 5 minutos e filtrou-se a solução por vácuo. Ao sólido amarelo recolhido foram adicionados 50 cm^3 de água desionisada, deixando-se a solução obtida em agitação durante cerca de 15 minutos. Isolou-se de novo o sólido por filtração, lavou-se com várias porções de água desionisada e secou-se sob vácuo. Triturou-se o composto e adicionaram-se 75 cm^3 de clorofórmio, deixando em agitação durante 15 minutos. Filtrou-se o sólido e após lavagem com duas porções de clorofórmio, secou-se sob vácuo. Obtiveram-se 9,86 g de sólido amarelo claro (rendimento: 90%), que foi guardado no congelador.

4.4.2 Análise dos produtos das reacções de epoxidação de estireno

a ***Fase homogénea***

Para a quantificação dos produtos dos ensaios catalíticos com os vários complexos de manganês(III) em fase homogénea (Capítulo 6), usou-se um cromatógrafo Varian Star 3400 CX com detector termocondutimétrico (TCD), equipado com uma coluna capilar de sílica fundida Varian Chrompack CP-Sil 8 CB (30 m x 0,53 mm d.i.x 1,50 μm espessura de filme) e usando hélio (Praxair, 99,999%) como gás de arraste. O programa de temperaturas usado foi: 60°C (3 min), 5°C min^{-1}, 170°C (2 min), 20°C min^{-1}, 250°C (10 min). As temperaturas do injector, detector e filamento foram, respectivamente, 200, 270 e 290°C.

b Fase heterogénea

Nos ensaios catalíticos em fase heterogénea (Capítulo 9) e respectivos ensaios em fase homogénea, usou-se um cromatógrafo Varian CP-3380 com detector ionização de chama (FID), equipado com uma coluna capilar de sílica fundida Varian Chrompack CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS (30m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm espessura de filme). Para determinar o excesso enantiomérico do epóxido de estireno obtido nos ensaios realizados com catalisadores homogéneos/heterogéneos quirais (Capítulo 10) usou-se o mesmo cromatógrafo equipado com uma coluna capilar de sílica fundida Varian Chrompack CP-Chiralsil-Dex CB (25m x 0.25 mm d.i. x 0.25 μm espessura de filme). Como gás de arraste usou-se hélio (Praxair, 99,999%) e como gases comburentes do detector uma mistura de hidrogénio (Praxair, 99,995%) e ar (Praxair, puro). O programa de temperaturas usado com a primeira coluna foi 60°C (3 min), 5°C min^{-1}, 170°C (2 min), 20°C min^{-1}, 200°C (10 min) e com a segunda coluna foi 100°C (30 min). As temperaturas do injector e detector foram, respectivamente, 200 e 300°C.

4.4.3 Identificação e quantificação dos reagentes e produtos

O estireno, os produtos da epoxidação do estireno, benzaldeído e epóxido de estireno, bem como o iododobenzeno, produto da degradação/reacção do iodosilbenzeno, foram identificados por cromatografia gasosa por comparação com amostras comerciais de qualidade para GC, tendo sido quantificados usando o método do padrão interno. Todos os outros picos não identificados foram designados por *outros*.

Os factores de resposta para cada reagente/produto identificado para o cromatógrafo Varian CP-3380 (Tabela 4.2) foram calculados nas mesmas condições instrumentais que os ensaios catalíticos, através da preparação de pelo menos três padrões em acetonitrilo com diferentes concentrações de estireno, clorobenzeno, benzaldeído, epóxido de estireno e iodobenzeno. Os valores foram calculados através da expressão 4.1, e correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões das áreas obtidas

por integração dos respectivos picos cromatográficos em função das razões molares de reagente ou produto e clorobenzeno,

$$\frac{A_i}{A_{clorobenzeno}} = factor\ de\ resposta \times \frac{n_i}{n_{clorobenzeno}} \tag{4.1}$$

em que A e n representam, respectivamente, a área do pico cromatográfico e o número de moles e i representa estireno, benzaldeído, epóxido de estireno ou iodobenzeno. A integração dos picos cromatográficos foi efectuada usando o programa Varian Star 5.0.

Tabela 4.2 Factores de resposta do cromatógrafo gasoso Varian CP-3380 para vários compostos

Composto	Factor de resposta	Coeficiente de correlação
Estireno	1,3401	0,9993
Epóxido de estireno	1,2432	0,9992
Benzaldeído	1,0472	0,9996
Iodobenzeno	1,0406	0,9999

As percentagens de conversão apresentadas referem-se sempre ao estireno e foram calculadas através da seguinte expressão:

$$\%C = \frac{\left(\frac{A_{estireno}}{A_{padrão\ interno}}\right)_0 - \left(\frac{A_{estireno}}{A_{padrão\ interno}}\right)_t}{\left(\frac{A_{estireno}}{A_{padrão\ interno}}\right)_0} \times 100 \tag{4.2}$$

Quando o estireno foi usado em excesso relativamente ao oxidante, caso das reacções em fase heterogénea, bem como nos respectivos ensaios em fase homogénea, a percentagem de conversão de estireno foi corrigida para os factores de resposta e para o número de moles de oxidante utilizado, reagente limitante, utilizando a seguinte expressão:

$$\%C = \frac{\left[\left(\frac{A_{estireno}}{A_{clorobenzeno}}\right)_0 - \left(\frac{A_{estireno}}{A_{clorobenzeno}}\right)_t\right] \times n_{p.int.}}{n_{PhIO} \times factor\ de\ resposta_{estireno}} \times 100 \quad (4.3)$$

Uma vez que nem todos os produtos reaccionais foram identificados e, consequentemente, não foi possível obter os factores de resposta para todos os produtos reaccionais, optou-se por não corrigir os produtos mesmo para os quais se obteve um factor de resposta. Assim, as selectividades de epóxido de estireno, benzaldeído e outros produtos foram determinados através das expressões 4.4

$$\%S_{epóxido} = \frac{(A_{epóxido}/A_{p.int.})_t}{(A_{epóxido}/A_{p.int.})_t + (A_{benz.}/A_{p.int.})_t + (A_{outros}/A_{p.int.})_t} \times 100$$

$$\%S_{benz.} = \frac{(A_{benz.}/A_{p.int.})_t}{(A_{epóxido}/A_{p.int.})_t + (A_{benz.}/A_{p.int.})_t + (A_{outros}/A_{p.int.})_t} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\%S_{outros} = \frac{(A_{outros}/A_{p.int.})_t}{(A_{epóxido}/A_{p.int.})_t + (A_{benz.}/A_{p.int.})_t + (A_{outros}/A_{p.int.})_t} \times 100$$

em que os índices *p. int.* e *benz.* representam, respectivamente, o padrão interno e benzaldeído.

Calculou-se ainda o número de moles de epóxido de estireno formado por mole de complexo de manganês(III) existente no catalisador heterogéneo/meio reaccional (fase homogénea) (TON; *turnover*) e o número de moles de epóxido de estireno formado por mole de complexo de manganês(III) existente no catalisador heterogéneo/meio reaccional (fase homogénea) e por hora (TOF) usando, respectivamente, as seguintes expressões (4.5 e 4.6):

$$TON = \frac{\left(\frac{A_{epóxido}}{A_{clorobenzeno}} \right)_t \times n_{clorobenzeno}}{n_{Mn} \times factor\ de\ resposta_{epóxido}} \tag{4.5}$$

$$TOF = \frac{TON}{t} \tag{4.6}$$

Para os resultados das reacções catalíticas em fase homogénea (Capítulo 6), em que se efectuou pelo menos dois ensaios, apresentam-se os desvios médios dos valores de percentagem de conversão, selectividade de epóxido de estireno, selectividade de benzaldeído e selectividade de *outros* produtos.

O excesso enantiomérico (*ee*) obtido nos ensaios com catalisadores homogéneos/heterogéneos quirais (Capítulo 10) foi calculado usando a seguinte expressão:

$$\%ee = \frac{A_{enantiómero\ em\ excesso} - A_{enantiómero\ em\ defeito}}{A_{enantiómero\ em\ excesso} + A_{enantiómero\ em\ defeito}} \times 100 \tag{4.7}$$

Capítulo 5

Síntese e caracterização de complexos de cobre(II), níquel(II) e manganês(III) com bases de Schiff

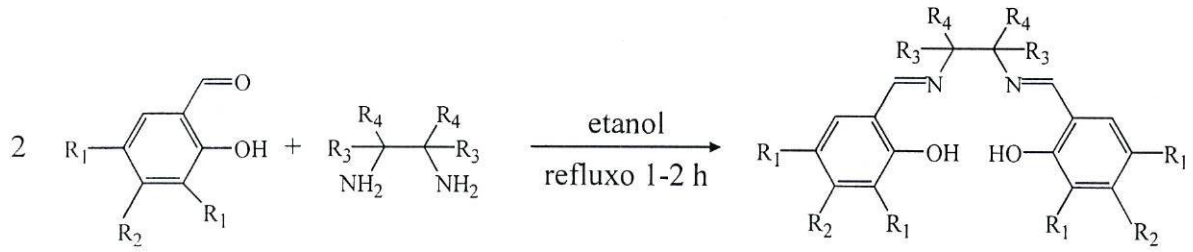
Neste capítulo descreve-se a síntese e caracterização de várias bases de Schiff com esfera de coordenação N_2O_2, assim como dos respectivos complexos de cobre(II) e níquel(II), fazendo-se, ainda, uma breve referência à sintese de complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O. Estes complexos foram usados posteriormente no desenvolvimento e optimização de metodologias de ancoragem de complexos em carvão activado modificado (Capítulo 7), pelo facto do estado de oxidação +2 do metal de transição ser perfeitamente estabilizado por este tipo de ligandos orgânicos, e de os complexos apresentarem características espectroscópicas sensíveis ao tipo de geometria dos complexos, permitindo a sua mais fácil caracterização após imobilização no carvão activado.

Descreve-se, também, a síntese e caracterização de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 que foram, posteriormente, ancorados em carvão activado (Capítulo 9) usando algumas das metodologias de imobilização testadas com os complexos de cobre(II) e níquel(II), para serem utilizados como catalisadores em fase homogénea e heterogénea. Ao contrário destes últimos complexos, os de manganês são de mais difícil caracterização devido à ambiguidade do estado de oxidação em que o catião metálico pode existir (II/III).

5.1 Bases de Schiff do tipo N_2O_2

A síntese das bases de Schiff do tipo N_2O_2 foi efectuada de acordo com o método descrito por Holm *et al.*, [115] em que soluções etanólicas de salicilaldeído, ou derivados, e de uma diamina primária, na proporção molar de 2 para 1, respectivamente, são refluxadas durante 1-2 horas; tipicamente, são refluxadas 0,037 mol de diamina e 0,075 mol de salicilaldeído em 100 cm^3 de etanol durante 1-2 horas. A solução é colocada no congelador durante a noite e o ligando é recolhido por filtração sob pressão reduzida e seco sob vácuo, à temperatura ambiente, durante vários dias. Obtiveram-se rendimentos de ligando da ordem de 75-90%. A diamina 2,3-diamina-2,3-dimetilbutano, usada na preparação do ligando H_2saltMe, foi sintetizada de acordo com procedimentos descritos na

literatura. [116] Na Figura 5.1 encontra-se esquematizada a equação química que traduz a síntese dos ligandos, assim como as suas fórmulas de estrutura e abreviaturas utilizadas.



H_2salen: R_1, R_2, R_3, R_4 = H

H_2salhd: R_1, R_2 = H, R_3 = H e R_4 = $(CH_2)_4$*

H_2saltMe: R_1, R_2 = H e R_3, R_4 = CH_3

H_2saldPh: R_1, R_2 = H, R_3 = H e R_4 = C_6H_5

H_2(3,5-ditButsalhd): R_1 = $C(CH_3)_3$, R_2 = H, R_3 = H e R_4 = $(CH_2)_4$*

H_2(3,5-diClsalhd): R_1 = Cl, R_2 = H, R_3 = H e R_4 = $(CH_2)_4$*

H_2(4-HOsalen): R_1, R_3, R_4 = H e R_2 = HO

H_2(4-HOsalhd): R_1 = H, R_2 = HO, R_3 = H e R_4 = $(CH_2)_4$*

H_2(4-HOsaldPh): R_1 = H, R_2 = HO, R_3 = H e R_4 = C_6H_5

H_2(4-HOsalophen): R_1 = H, R_2 = HO, R_3 = H e R_4 = $(CH)_4$*

Figura 5.1 Esquema das sínteses de bases de Schiff do tipo N_2O_2.
* ponte diimina cíclica

Uma vez que a maior parte destes ligandos já se encontram descritos na literatura não se procedeu à sua caracterização exaustiva; os resultados obtidos nessa caracterização, que permitiram a confirmação da síntese do composto, e são aqui apresentados para posterior comparação com os dos respectivos complexos de metais de transição. As bases de Schiff foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ultravioleta visível (UV-vis). O ligando H_2(4-OHsalen) foi ainda caracterizado pela análise elementar de C, N e H. De seguida apresentam-se os resultados obtidos pelas técnicas referidas.

H_2salen, *N,N'*-bis(salicilaldeído)etilenodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2--etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenol): $C_{16}H_{16}N_2O_2$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297

K), δ / ppm: 13,4 (s, 2 H, HO), 8,6 (s, 2 H, N=CH), 7,4-7,3 (d, 4 H, aromático), 6,9-6,8 (m, 4 H, aromático), 3,9 (s, 4 H, CH_2). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 1635 mff, 1610 m, 1577 ff, 1498 ff, 1460 m, 1417 m, 1371 f, 1317 mf, 1282 ff, 1248 f, 1219 f, 1200 f, 1149 m, 1113 f, 1041 m, 1020 m, 980 f, 972 f, 937 mf, 899 f, 858 ff, 775 m, 750 ff, 742 ff, 648 f, 561 f, 472 f, 432 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 253, 296, 348, 412.

H_2salhd, *N,N'*-bis(salicilaldeído)ciclo-hexanodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo--hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(fenol): $C_{20}H_{22}N_2O_2$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 13,5, 13,3 (s, 2H, HO), 8,3, 8,2 (s, 2H, N=CH), 7,3-7,1 (m, 4H, aromático), 6,9-6,7 (m, 4H, aromático), 3,6, 3,4-3,2 (m, 2H, CH_2), 1,9-1,4 (m, 8H, CH_2). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 2933 m, 2924 m, 2897 m, 2868 m, 2858 m, 2850 m, 1628 mff, 1608(i), 1579 mff, 1500 ff, 1460 ff, 1448 m, 1419 ff, 1388 m, 1350 f, 1342 f, 1311 mf, 1280 ff, 1248 m, 1213 m, 1203 m, 1144 ff, 1115 m, 1095 m, 1080 m, 1057 f, 1045 f, 1030 f, 1001 f, 982 ff, 953 f, 935 f, 926 f, 908 f, 893 f, 876 m, 850 ff, 827 m, 802 mf, 768 mff, 758 mff, 677 mf, 661 m, 631 f, 557 f, 496 f, 482 f, 467 f, 449 f, 438 f, 420 f, 407 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 248, 303, 335, 398(i).

H_2saltMe, *N,N'*-bis(salicilaldeído)tetrametiletilenodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2--tetrametiletileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenol): $C_{20}H_{24}N_2O_2$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 8,6 (s, 2H, N=CH), 7,5 (d, 2H, aromático), 7,3 (t, 2H, aromático), 6,9-6,8 (m, 4H, aromático), 1,3 (s, 12H, CH_3). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 3065 f, 2984 m, 2949 f, 2921 f, 2871 f, 1627 mff, 1582 m, 1497 m, 1458 m, 1416 m, 1380 m, 1366 m, 1279 ff, 1217 m, 1172 m, 1151 m, 1132 m, 1110 m, 1032 f, 985 m, 979 m, 946 m, 892 m, 880 f, 841 m, 830 m, 782 m, 754 ff, 738 m, 648 m, 562 f, 452 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: ≈228(i), 253, 305, 351, ≈378(i), ≈415(i).

H_2saldPh, *N,N'*-bis(salicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2--difeniletileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenol): $C_{28}H_{24}N_2O_2$. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 13,3 (s, 2H, HO), 8,3 (s, 2H, N=CH), 7,3-6,9 (m, 14H, aromático), 6,8 (d, 2H, aromático), 6,8 (t, 2H, aromático), 4,7 (s, 2H, CH). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 3058 f, 3029 f, 3006 f, 2924 mf, 2896 f, 1623 mff, 1577 ff, 1524 mf, 1496 ff, 1473 m, 1457 ff, 1416 m, 1380 m,

1341 f, 1315 f, 1280 ff, 1216 m, 1200 m, 1194 m, 1161 f, 1151 m, 1116 m, 1081 f, 1053 ff, 1029 m, 981 m, 916 f, 902 m, 867 m, 860 m, 848 m, 836 m, 779 m, 759 mff, 740 m, 702 ff, 654 m, 616 m, 568 m, 559 m, 544 m, 493 m, 472 m, 445 m, 414 m. UV-Vis, λ_{max} / nm: ≈218(i), 256, 315, 351, ≈378(i), ≈420(i).

H_2(3,5-ditButsalhd), *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butilssalicilaldeído)ciclo-hexanodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo-hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(4,6-di-*terc*-butilfenol): $C_{36}H_{54}N_2O_2$. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 13,8;13,7 (s, 2H, HO), 8,4;8,3 (s, 2H, N=CH), 7,3 (m, 2H, aromático), 7,0 (d, 2H, aromático), 3,6-3,3 (m, 2H, CH_2), 2,0-1,5 (m, 8H, CH_2), 1,4 (s, 18H, CH_3), 1,2 (s, 18H, CH_3). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 2954 mff, 2933 (i), 2920 m, 2870 m, 1630 mff, 1597 m, 1470 ff, 1462 (i), 1441 ff, 1390 f, 1373 f, 1362 m, 1327 mf, 1273 m, 1252 m, 1203 m, 1172 m, 1134 f, 1082 f, 980 f, 970 f, 879 m, 852 m, 827 m, 804 f, 773 m, 733 f, 700 f, 661 f, 644 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 258, 327, 413.

H_2(3,5-diClsalhd), *N,N'*-bis(3,5-di-clorossalicilaldeído)ciclo-hexanodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo-hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(4,6-di-clorofenol): $C_{20}H_{18}N_2O_2Cl_4$. RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 14,3; 14,2 (s, 2H, HO), 8,3; 8,2 (s, 2H, N=CH), 7,4 (d, 2H, aromático), 7,2-7,1 (d, 2H, aromático), 3,4-3,3 (m, 2H, CH), 2,0-1,4 (m, 8H, CH_2). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 2939 m, 2860 m, 1631 mff, 1606 (i), 1570 f, 1452 ff, 1379 m, 1344 f, 1294 m, 1275 m, 1217 m, 1180 m, 1142 f, 1103 m, 1092 m, 1063 f, 1041 f, 989 mf, 964 mf, 941 mf, 899 mf, 862 m, 854 m, 794 mf, 771 mf, 740 m, 708 f, 698 m, 586 mf, 563 f, 440 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: ≈231(i), 262, 332, ≈381(i), 455.

H_2(4-HOsalen), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)etilenodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenol): $C_{16}H_{16}N_2O_4$. AE, %: teórico: C, 64,0; H, 9,3; N, 5,4; experimental: C, 64,5; H, 9,3; N, 5,4. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K), δ / ppm: 13,7 (s, 2 H, HO), 9,9 (s, 2 H, HO), 8,3 (s, 2 H, N=CH), 7,2-7,1 (d, 2 H, aromático), 6,3-6,1 (m, 4 H, aromático), 3,8 (s, 4 H, CH_2). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 3385 m, 3122 f, 1640 mff, 1586 ff, 1505 m, 1474 ff, 1416 m, 1397 (i), 1358 ff, 1285 m, 1235 ff, 1212 ff, 1181 m, 1166 ff, 1112 m, 1000 m, 976 m, 942 m, 895 m, 838 ff, 834 (i), 803 ff, 791 (i),

749 m, 733 f, 672 m, 610 s, 591 m, 560 m, 521 f, 455 (i), 452 m, 432 m. UV-Vis (λ_{max}/nm): 253, 278, 357, ~440 (i).

H_2(4-HOsalhd), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)ciclo-hexanodiimina ou 2,2'--[2,2'-(1,2-ciclo-hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenol): $C_{20}H_{22}N_2O_4$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 14,0;13,6 (s, 2H, HO), 8,3; 8,2 (s, 2H, N=CH), 7,2-7,1 (m, 2H, aromático), 6,3-6,1 (m, 4H, aromático), 1,9-1,4 (m, 8H, CH_2). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 2951 f, 2937 f, 2906 f, 2883 f, 2856 f, 1631 mff, 1595 mff, 1543 f, 1508 f, 1473 m, 1406 f, 1367 m, 1352 f, 1294 m, 1242 ff, 1223 ff, 1180 ff, 1120 f, 1072 f, 1028 f, 976 f, 941 f, 850 m, 800 f, 760 mf, 748 mf, 669 f, 644 f, 623 f, 594 f, 573 f, 536 f, 523 f, 507 f, 490 f, 467 f, 415 f. UV-Vis, λ_{max}/nm: ≈250 (i), 276, 354, ≈490 (i).

H_2(4-HOsaldPh), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiimina ou 2,2'-[2,2'-(1,2-difeniletileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenol): $C_{28}H_{24}N_2O_2$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 300 MHz, 297 K) δ / ppm: 13,6 (s, 2H, HO), 10,0 (s, 2H, HO), 8,3 (s, 2H, N=CH), 7,3-7,2 (m, 10H, aromático), 7,1-7,0 (d, 2H, aromático), 6,2 (m, 4H, aromático), 4,9 (s, 2H, CH). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 3060 f, 3045 f, 3032 f, 3007 f, 2966 f, 2922 f, 2857 f, 2722 f, 2611 f, 2524 f, 2452 f, 1621 mff, 1529 ff, 1507 m, 1492 ff, 1463 ff, 1456 ff, 1380 m, 1345 ff, 1302 f, 1246 ff, 1223 m, 1201 f, 1167 ff, 1134 m, 1075 f, 1045 mf, 1030 mf, 1001 m, 970 m, 937 mf, 917 f, 850 m, 841 m, 786 f, 754 f, 695 m, 667 f, 637 f, 620 mf, 602 m, 553 f, 530 f, 512 mf, 496 f, 465 mf, 424 f. UV-Vis, λ_{max}/nm: ≈255 (i), 282, 364, ~415.

H_2(4-HOsalophen), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)fenilenodiimina ou 2,2'--[2,2'-(1,2-fenileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenol): $C_{20}H_{16}N_2O_4$. RMN ^{1}H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K) δ / ppm: 13,4 (s, 2H, HO), 10,3 (s, 2H, HO), 8,7 (s, 2H, N=CH), 7,4-7,3 (m, 6H, aromático), 6,4-6,3 (m, 4H, aromático). FTIR, $\tilde{\upsilon}$/cm^{-1}: 1630 (i), 1610 mff, 1576 ff, 1541 m, 1502 m, 1475 f, 1456 m, 1371 f, 1348 m, 1329 m, 1309 m, 1254 m, 1223 m, 1205 ff, 1192 m, 1157 m, 1124 m, 1095 (i), 1047 mf, 978 f, 887 f, 841 m, 794 f, 748 m, 661 mf, 636 f, 544 mf, 532 f, 517 f, 488 f, 470 mf, 445 f. UV-Vis, λ_{max}/nm: ≈241 (i), 282, ≈296(i), 400, ≈442 (i).

a Caracterização elementar

Todos os compostos obtidos apresentaram uma cor amarela, sendo a maioria solúvel em solventes orgânicos comuns (clorofórmio, diclorometano, tolueno, etanol, *dmf*, *dmso*), com a excepção dos ligandos com substituintes hidroxilo na posição 4 do fragmentos de aldeído, que só são solúveis em *dmf* e *dmso*.

b Caracterização espectroscópica

Os espectros de ressonância magnética nuclear protónica (RMN de ^{1}H) dos ligandos permitem verificar se houve condensação de Schiff e se existe contaminação dos reagentes, através do desaparecimento do sinal devido aos protões da diimina e deslocamento dos protões do fragmento aldeído. Os espectros dos ligandos sintetizados são semelhantes entre si e os intervalos de valores de desvios químicos para hidrogénios estrutural e quimicamente análogos encontram-se compilados na Tabela 5.1.

Apesar de os desvios químicos variarem ligeiramente com o solvente utilizado, observa-se nos diferentes espectros os seguintes sinais comuns: (i) um singleto na região de 14,3 a 13,3 ppm relativo aos grupos hidroxilo na posição 2 do fragmento aldeído, cujo desvio químico é ligeiramente dependente da concentração do ligando em solução [79] e nem sempre é observado devido ao alargamento do sinal, originado por trocas protónicas com água existente no solvente; (ii) um singleto entre 8,7 e 8,2 ppm relativo ao protão da ligação HC=N; e (iii) multipleto/s devido aos hidrogénios aromáticos do fragmento aldeído na região de 7,5 a 6,1. Os hidrogénios dos carbonos alifáticos da ponte diimina, representados na Figura 5.1 como R_3, observam-se entre 4,9 e 3,2 ppm, sob a forma de singletos ou multipletos, conforme o tipo de vizinhança química. Para ligandos com outros átomos de carbonos alifáticos na ponte diimina e/ou fragmento aldeído, o espectro apresenta também sinais na região de 2,0 a 1,2. Quando a ponte diimina tem substituintes aromáticos existem sinais adicionais na região 7,5 a 6,1 resolvidos e/ou sobrepostos com os sinais do fragmento aldeído. Os ligandos que têm o substituinte hidroxilo na posição 4 do fragmento aldeído apresentam, ainda, picos na região de 10 ppm, embora, tal como

acontece com os hidrogénios do grupo hidroxilo na posição 2, nem sempre sejam observáveis. Os ligandos derivados das diaminas ciclohexanodiamina (H_2salhd, H_2(3,5-ditButsalhd), H_2(3,5-diClsalhd) e H_2(4-HOsalhd)) e 1,2-difeniletilenodiamina (H_2saldPh e H_2(4-HOsaldPh)) apresentam isomeria óptica e, consequentemente, observam-se nos respectivos espectros a existência de réplicas de todos os picos, mas com intensidades relativas significativamente inferiores.

Tabela 5.1 Desvios químicos observados nos espectros de RMN de ^{1}H dos ligandos preparados.

		δ (ppm)					
Ligando	solvente	HO(2)[a]	HO(4)	HC=N	aromáticos	CH[b]	alifáticos
H_2salen	$(CD_3)_2SO$	13,4	—	8,6	7,4-6,8	3,9	—
H_2salhd	$(CD_3)_2SO$	13,5;13,3	—	8,3;8,2	7,3-6,7	3,6-3,2	1,9-1,4
H_2saltMe	$(CD_3)_2SO$	[c]	—	8,6	7,5-6,8	—	1,3
H_2saldPh	$CDCl_3$	13,3	—	8,3	7,3-6,8	4,7	—
H_2(3,5-ditButsalhd)	$CDCl_3$	13,8;13,7	—	8,4;8,3	7,3-7,0	3,6-3,3	2,0-1,2
H_2(3,5-diClsalhd)	$CDCl_3$	14,3;14,2	—	8,3;8,2	7,4-7,1	3,4-3,3	2,0-1,4
H_2(4-HOsalen)	$(CD_3)_2SO$	13,7	9,9	8,3	7,2-6,1	3,8	—
H_2(4-HOsalhd)	$(CD_3)_2SO$	14,0;13,6	[c]	8,3;8,2	7,2-6,1	[d]	1,9-1,4
H_2(4-HOsaldPh)	$(CD_3)_2SO$	13,6	10,0	8,3	7,3-6,2	4,9	—
H_2(4-HOsalophen)	$(CD_3)_2SO$	13,4	10,3	8,7	7,4-6,3	—	—

[a] Valores entre parêntesis referem-se à posição no anel benzénico do fragmento aldeído (Figura 5.1).
[b] Hidrogénios da ponte diimina representados na Figura 5.1 como R_3.
[c] Não observado.
[d] Picos mascarados pela presença de um pico largo devido a água.

Os espectros vibracionais das bases de Schiff apresentam várias bandas com intensidades diversas, tal como se pode verificar (*vide supra*), sendo difícil a sua interpretação devido ao elevado número de vibrações que podem ocorrer na molécula (Figura 5.1 e Capítulo 3). Por vezes ocorre sobreposição de bandas devido a vibrações com energia semelhante e, consequentemente, as bandas de fraca intensidade podem estar mascaradas por outras mais intensas. Portanto não se irá efectuar a atribuição exaustiva das bandas do espectro de infravermelho destes compostos.

Porém, todas as bases de Schiff sintetizadas apresentam uma banda muito intensa de energia entre 1640 e 1610 cm^{-1}, que se enquadra no intervalo de energia característica da vibração de estiramento da ligação C=N, e, também, uma banda de intensidade média a forte entre 1309 e 1273 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento C-O, do grupo fenol. [79] Na Tabela 5.2 estão compilados os valores de energia das vibrações de estiramento das ligações C=N e C-OH.

Tabela 5.2 Número de onda das vibrações de estiramento C=N e C-OH dos ligandos preparados.

	$\bar{\upsilon}$ (cm^{-1})	
Ligando	C=N	C-OH
H_2salen	1635	1282
H_2salhd	1628	1280
H_2saltMe	1627	1279
H_2saldPh	1623	1280
H_2(3,5-ditButsalhd)	1630	1273
H_2(3,5-ditClsalhd)	1631	1275
H_2(4-HOsalen)	1640	1285
H_2(4-HOsalhd)	1631	1294
H_2(4-HOsaldPh)	1621	1302
H_2(4-HOsalophen)	1610	1309

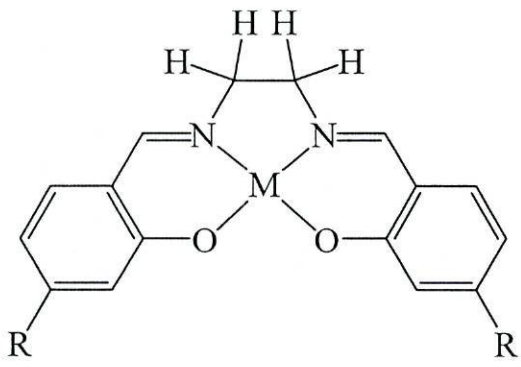
A introdução de grupos *terc*-butilo e cloro nas posições 3 e 5 do fragmento aldeído, assim como na sua posição 4 de um grupo hidroxilo não altera, significativamente, o valor da energia de vibração da ligação C=N. No entanto, observa-se uma diminuição no número de onda da vibração da ligação C=N com o aumento de massa molecular relativa dos substituintes na ponte diimina, havendo, portanto, variação da massa reduzida do sistema.

Os espectros electrónicos dos ligandos apresentam bandas intensas com inflexões na região entre 210 e 490 nm, cuja intensidade depende do solvente. [79] Estas bandas são

atribuídas a transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ e $\pi^* \leftarrow n$, [79] em que as primeiras possuem maior intensidade podendo, assim, mascarar as transições $\pi^* \leftarrow n$. [79]

5.2 COMPLEXOS DE COBRE(II) E NÍQUEL(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2

Os complexos de cobre(II) e níquel(II) foram sintetizados seguindo processos descritos na literatura, em que soluções equimolares do correspondente ligando (17 mmol) e de um sal do metal (acetato de cobre(II) mono-hidratado ou acetato de níquel(II) tetra-hidratado) em etanol, metanol e/ou 1,4-dioxano são refluxadas durante 1-2 horas. [115] Após precipitação dos complexos, por evaporação da solução, estes foram recolhidos por filtração, sob pressão reduzida, e secos sob vácuo durante vários dias. Os complexos derivados do ligando H_2salen e H_2(4-HOsalen) foram recristalizados, respectivamente, de etanol e 1,4-dioxano. Os rendimentos da síntese dos complexos situam-se no intervalo 50-80% e a sua estrutura encontra-se esquematizada na Figura 5.2.



[Cu(salen)]: R = H e M = Cu
[Ni(salen)]: R = H e M = Ni
[Cu(4-HOsalen)]: R = HO e M = Cu
[Ni(4-HOsalen)]: R = HO e M = Ni

Figura 5.2 Estrutura dos complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2.

Uma vez que os complexos derivados do ligando H_2salen se encontram caracterizados na literatura através de técnicas convencionais deu-se mais ênfase à caracterização dos complexos derivados do ligando H_2(4-HOsalen). Assim, estes últimos foram caracterizados por análises elementares de C, N e H, HRMS, FTIR, UV-vis e XPS. Traçaram-se ainda os espectros de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] e de RMN de ^{1}H dos complexos de níquel(II). Os resultados obtidos apresentam-se de seguida.

[Cu(salen)], *N,N'*-bis(salicilaldeído)etilenodiiminato de cobre(II) ou [2,2'-[2,2'--(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de cobre(II): $CuC_{16}H_{14}N_2O_2$. AE, %: teórico - C, 58,3; H, 4,3; N, 8,5. Experimental: C, 57,8; H, 4,4; N, 8,3. FAB-MS, m/z: 329,9 ($[CuC_{16}H_{14}N_2O_2+H]^+$). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 3076 f, 3049 f, 3020 f, 2953 f, 2925 f, 2913 f, 2850 mf, 1650 mff, 1630 mff, 1599 m, 1539 m, 1530 ff, 1468 m, 1449 mff, 1427 m, 1388 m, 1350 m, 1335 ff, 1304 m, 1238 f, 1217 mf, 1191 ff, 1142 ff, 1126 ff, 1087 m, 1052 m, 1027 m, 979 m, 955 m, 933 f, 906 f, 856 m, 850 m, 789 f, 751 ff, 743 m, 734 ff, 648 f, 637 mf, 617 m, 600 mf, 578 f, 571 m, 499 f, 467 m, 461 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 278 (i), 337, 400 (i), 480 (i), 587; XPS, eV: O 1s: 531,7; N 1s: 399,9; Cu 2p3: 935,2; C 1s: 285,2 e 286,7(i).

[Ni(salen)], *N,N'*-bis(salicilaldeído)etilenodiiminato de níquel(II) ou [2,2'-[2,2'--(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de níquel(II): $NiC_{16}H_{14}N_2O_2$. AE, %: teórico: C, 59,1; H, 4,3; N, 8,6; experimental: C, 59,0; H, 4,8; N, 8,4. NMR ^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, 297 K), δ / ppm: 7,4 (s, 2 H, N=CH), 7,2-6,5 (m, 8 H, aromáticos), 3,4 (s, 4 H, CH_2). FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 1625 mff, 1600 m, 1536 ff, 1444 m, 1461 ff, 1385 f, 1348 m, 1330 f, 1319 f, 1239 f, 1223 f, 1200 m, 1144 m, 1128 m, 1089 m, 1027 f, 951 m, 905 m, 742 ff, 735 ff, 668 f, 632 f, 600 f, 521 f, 488 f, 467 f, 430 f, 409 m. UV-Vis, λ_{max} / nm: 214, ≈240 (i), 315, 387, 448, ≈543 (i). XPS, eV: O 1s: 531,9, N 1s: 400,0, Ni 2p3: 955,9, C 1s: 285,2 e 286,7(i).

[Cu(4-HOsalen)], *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)etilenodiiminato de cobre(II) ou [2,2'-[2,2'-(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de cobre(II): $CuC_{16}H_{14}N_2O_4$. AE, %: teórico: C, 53,1; H, 7,7; N, 3,9; experimental: C, 52,4; H, 7,2; N, 3,8. FAB-HRMS, m / z: teórico ($[CuC_{16}H_{14}N_2O_4+H]^+$) 362,0328, experimental 362,0322. FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 1626 mff, 1593 mff, 1537 mff, 1487 f, 1448 ff, 1400 f, 1388 f, 1363 f, 1333 m, 1275 f, 1252 m, 1223 mff, 1173 ff, 1123 ff, 1084 f, 1051 f, 1014 m, 985 m, 876 f, 850 m, 802 m, 750 f, 661 f, 644 m, 590 f, 563 m, 803 f, 472 f, 447 f, 403 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 234, 277, 323, 368, ≈405 (i), 547. XPS, eV: O 1s: 532,0 e 533,9; N 1s: 399,8; Cu 2p3: 936,1; C 1s: 285,0 e 286,6.

[Ni(4-HOsalen)], *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)etilenodiiminato de níquel(II) ou [2,2'-[2,2'-(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de níquel(II): $NiC_{16}H_{14}N_2O_4$. AE, %: teórico: C, 53,8; H, 7,8; N, 3,9; experimental: C, 54,2; H, 7,7; N, 3,9. FAB-HRMS, m/z: teórico ($[NiC_{16}H_{14}N_2O_4+H]^+$) 357,0385, experimental 357,0378. NMR ^1H (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K), δ / ppm: 9,8 (s, 2 H, HO), 7,6 (s, 2 H, N=CH), 7,1-7,0 (d, 2 H, aromático), 6,0 (m, 4 H, aromático), 3,3 (s, 4 H, CH_2). FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 3470 (i), 3134 m, 1621 mff, 1606 mff, 1555 (i), 1540 m, 1490 f, 1451 m, 1401 m, 1378 f, 1335 m, 1231 mff, 1192 (i), 1177 m, 1127 ff, 1088 f, 1061 f, 1015 m, 984 m, 961 f, 934 f, 849 m, 799 m, 756 f, 664 m, 571 f, 467 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 320, 381, 440 (i), 547. XPS, eV: O 1s: 532,1 e 534,0; N 1s: 399,9; Ni 2p3: 856,5; C 1s: 285,0 e 286,6.

a Caracterização elementar

Ambos os complexos de níquel(II) obtidos são cor de laranja, enquanto que o [Cu(salen)] é verde e o [Cu(4-HOsalen)] é vermelho escuro. Os complexos derivados do ligando H_2salen são muito solúveis em clorofórmio ou diclorometano, enquanto que os derivados do ligando H_2(4-HOsalen) só são muito solúveis em *dmf* ou *dmso*.

Os valores das análises elementares e espectros massa de alta resolução atestam a pureza dos complexos de cobre(II) e níquel(II) obtidos. Estes complexos ionizam sob a forma de $[M+H]^+$, em que M representa os complexos, e nos seus espectros de massa podem também observar-se picos de baixa intensidade relativa devido a espécies diméricas do tipo $[M+M+H]^+$.

b Caracterização espectroscópica

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos de níquel(II) são típicos de espécies diamagnéticas, pelo que têm geometria quadrangular plana, tal como já observado para o complexo [Ni(salen)]. [115, 117] A coordenação do catião Ni(II) à base de Schiff é acompanhada pelo desaparecimento do pico relativo ao hidrogénio do grupo hidroxilo na posição 2 do fragmento de aldeído e, também, pelo deslocamento de todos os outros picos

para menor desvio químico, o que sugere a existência de deslocalização da densidade electrónica entre o metal e o ligando.

Os espectros vibracionais dos complexos de cobre(II) e níquel(II) apresentam na região 1650-1620 cm^{-1} bandas muito intensas relativas à vibração de estiramento da ligação C=N.

Por coordenação dos catiões metálicos aos ligandos H_2salen e H_2(4-HOsalen) observa-se um deslocamento de 5 a 19 cm^{-1} para menores energias da banda de vibração de estiramento da ligação C=N (1630-1621 cm^{-1}), sendo este superior para os complexos derivados do ligando H_2(4-HOsalen) (14 e 19 cm^{-1}); o deslocamento é também ligeiramente superior para os complexos de níquel(II) do que para os complexos homólogos de cobre(II).

Os espectros electrónicos dos complexos de cobre(II) e níquel(II) apresentam uma banda na região do vísivel (500-800 nm) e ainda bandas na região do ultravioleta próximo (210-490 nm). As bandas no visível são devidas a transições *d-d* do metal e as do ultravioleta próximo a transferências de carga. As bandas devido a transições *d-d*, como apresentam energia elevada, são típicas de uma geometria quadrangular plana para ambos os complexos, correspondendo ao invólucro de três bandas não resolvidas relativas às transições $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$, d_{xz}, $d_{xy} \leftarrow d_{x2-y2}$ e $d_{xy} \leftarrow d_{z2}$, [83, 85] (ordem crescente de energia) que ocorrem a energia muito próxima. O valor do máximo da banda *d-d* para o complexo [Cu(4-HOsalen)] é superior ao do complexo [Cu(salen)], havendo portanto um deslocamento da energia da banda para maiores energias por introdução dos grupos hidroxilo no fragmento aldeído. Esta observação indica que o complexo [Cu(salen)] apresenta distorções da geometria quadrangular plana relativamente aos outros complexos, facto sugerido pela sua cor, o que deverá ser uma consequência de interacções entre os átomos de oxigénio de duas moléculas de complexo, tal como é sugerido pela sua estrutura cristalográfica. [85]

Os perfis dos espectros de XPS de alta resolução dos complexos de cobre(II) e níquel(II) com o ligando H_2salen são semelhantes entre si, assim como os derivados do

ligando H_2(4-HOsalen). Na Figura 5.3 estão representados os espectros nas regiões C 1s, N 1s, O1s e Cu 2p para o complexo [Cu(salen)]e Ni 2p do complexo [Ni(salen)] e na Figura 5.4 estão os espectros de alta resolução nas regiões C 1s, N 1s, O1s e Cu 2p do complexo [Cu(4-HOsalen)] e na região Ni 2p para o complexo [Ni(4-HOsalen)]. Nos espectros de XPS de alta resolução na região O 1s dos complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] observa-se uma banda centrada a 531,7 e 531,9 eV, respectivamente, enquanto que os complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] apresentam duas bandas com máximos a 532,0 e 533,9 eV e 532,1 e 534,0 eV, respectivamente. Esta diferença é explicada pelo facto de os complexos derivados do ligando H_2(4-HOsalen) apresentarem dois tipos de átomos de oxigénio electronicamente distintos: os correspondentes ao grupo hidroxilo na posição 4 do anel benzénico e o coordenado ao metal de transição, na posição 2 do anel do fragmento aldeído e comum aos complexos derivados do ligando H_2salen (Figura 5.1). Consequentemente, os átomos de oxigénio com energia de ligação 532,0 e 532,1 eV dos complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] são devidos aos oxigénios coordenados ao metal e os com energia de ligação 533,9 eV e 534,0 eV ao grupo hidroxilo na posição 4 do fragmento aldeído.

Na região N 1s de todos os complexos observa-se apenas uma banda com energia de ligação 399,9±0,1 eV devido aos azotos da função imina (Figura 5.1).

Na região C 1s os espectros de XPS de alta resolução dos complexos [Cu(salen)], [Ni(salen)], [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] são semelhantes entre si, apresentando uma banda larga com uma inflexão na região de altas energias de ligação, que após deconvolução permite obter os valores: 285,2 e 286,7 eV, para os complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)]; 285,0 e 286,6 eV, para os complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)]. A primeira banda (≈285 eV) dos complexos é atribuída a átomos de carbono aromático e a segunda banda (≈287 eV) a átomos de carbono alifático e a outros átomos de carbono ligados aos oxigénios e azoto, uma vez que têm menor densidade electrónica e, por conseguinte, terão maior energia de ligação.

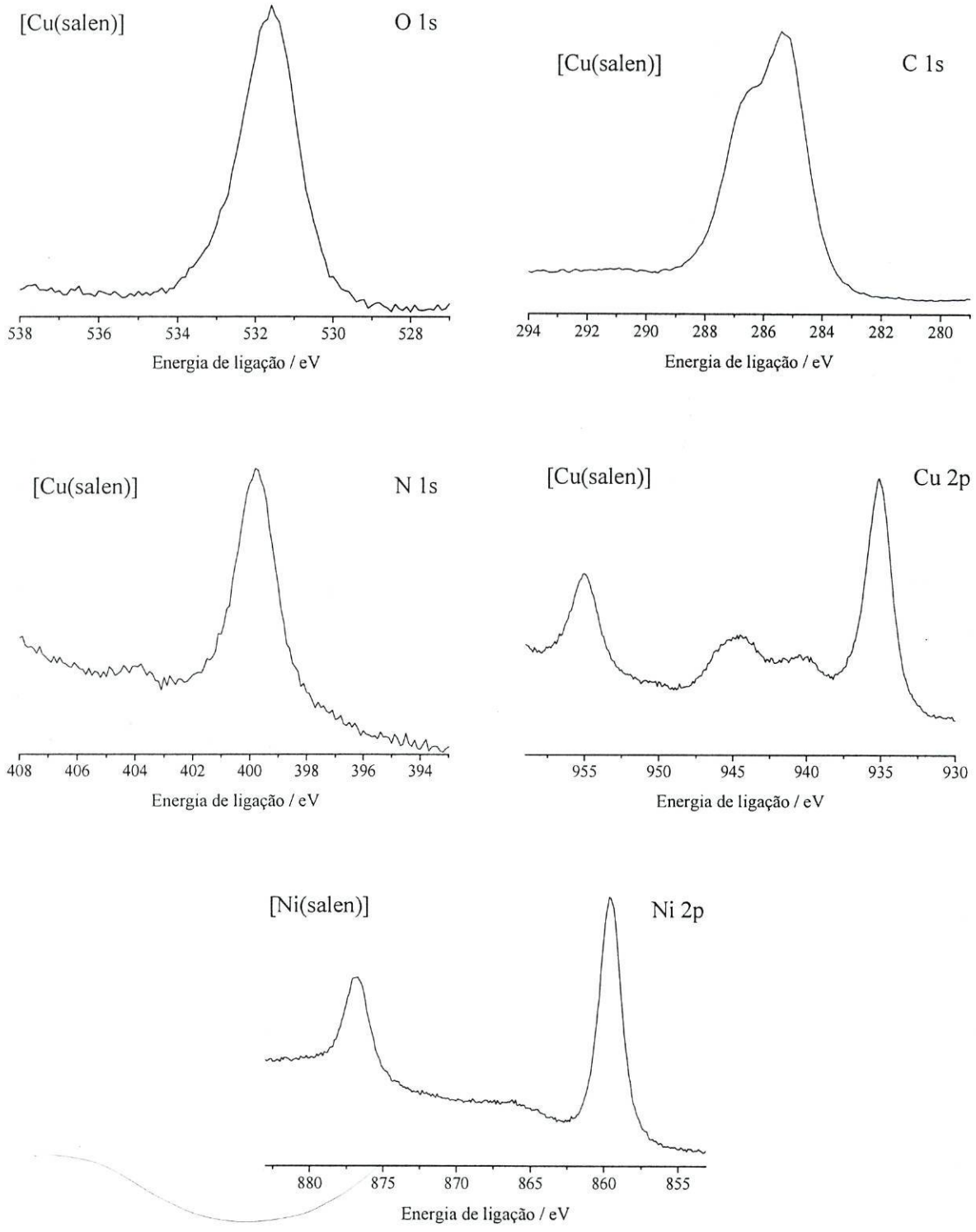


Figura 5.3 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Cu 2p para o complexo [Cu(salen)] e na região Ni 2p para o complexo [Ni(salen)].

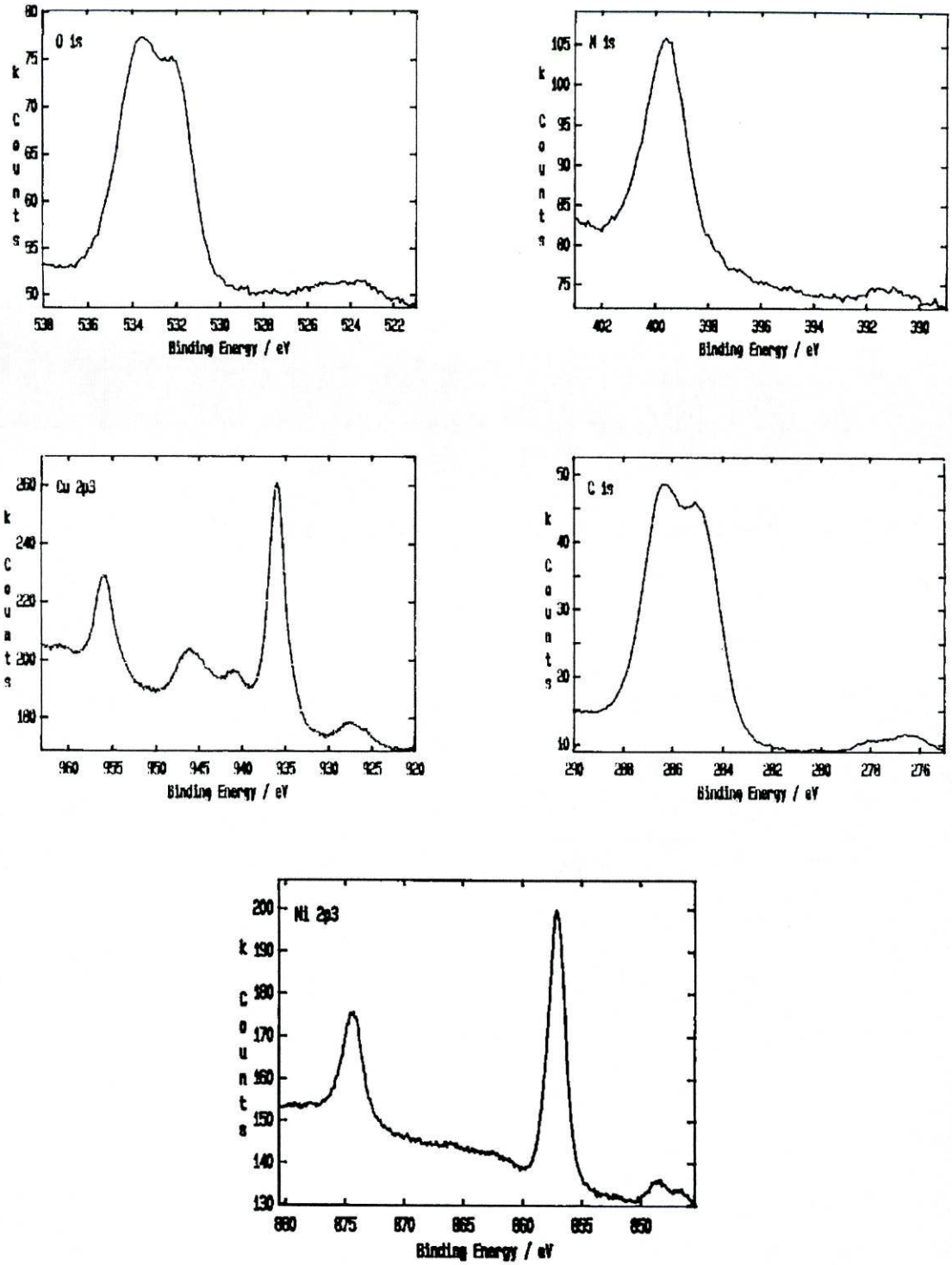


Figura 5.4 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Cu 2p para o complexo [Cu(4-HOsalen)] e na região Ni 2p para o complexo [Ni(4-HOsalen)].

Nas regiões de Cu 2p e Ni 2p observam-se bandas relativas aos fotoelectrões da orbital $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, sendo a primeira a de mais baixa energia e podendo apresentar bandas satélites, que ocorrem a energia superior, dando informação sobre as propriedades magnéticas do metal. [110] Os espectros na região de Cu $2p_{3/2}$ dos complexos [Cu(salen)] e [Cu(4-HOsalen)] são característicos de um metal paramagnético e apresentam uma banda estreita e intensa com máximos, respectivamente, a 935,2 e 936,1 eV, bem como bandas satélite bem definidas na região de alta energia. Para os complexos [Ni(salen)] e [Ni(4-HOsalen)] observa-se na região Ni $2p_{3/2}$ a existência de um espectro característico de um metal diamagnético, apresentando apenas uma banda intensa e estreita com máximos, respectivamente, a 855,9 e 856,5 eV. Os complexos derivados do ligando H_2(4-HOsalen) apresentam um maior valor de energia de ligação da banda do metal $2p_{3/2}$ do que os complexos derivados do ligando H_2salen, o que pode ser atribuído à presença do grupo hidroxilo na posição 4 no fragmento aldeído, que por efeito indutivo retira densidade electrónica ao centro metálico e, consequentemente, faz aumentar a energia dos fotoelectrões.

Com excepção do espectro de RPE do complexo [Cu(salen)] (que é do tipo axial) e do [Cu(4-HOsalen)] sólido (que é quasi-isotrópico), os espectros deste último complexo em solução gelada de metanol e dmf são rômbicos, tal como se pode observar na Figura 5.5. Estes espectros rômbicos apresentam ainda acoplamentos hiperfinos com o núcleo de cobre ($I(^{63}Cu/^{65}Cu) = 3/2$) e bem resolvidos em todas as regiões do espectro. No entanto, não se observa acoplamentos superhiperfinos com os átomos de azoto ($I(^{14}N) = 1$), em nenhuma região do espectro, provavelmente, devido ao facto de a largura das bandas em todas as regiões espectrais ser superior ao valor característico para estes acoplamentos (14×10^{-4} cm^{-1}). [95]

A semelhança destes espectros com os de complexos tetracoordenados de cobre(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 permite usar a mesma orientação para o tensor g, ou seja, $g_1 = g_z$, , $g_2 = g_x$, $g_3 = g_y$, em que g_1 e g_3 correspondem aos valores de g de mais baixo e alto campo magnético (consequentemente, $|A_1| = |A_x|$, $|A_2| = |A_y|$ e $|A_3| = |A_z|$).

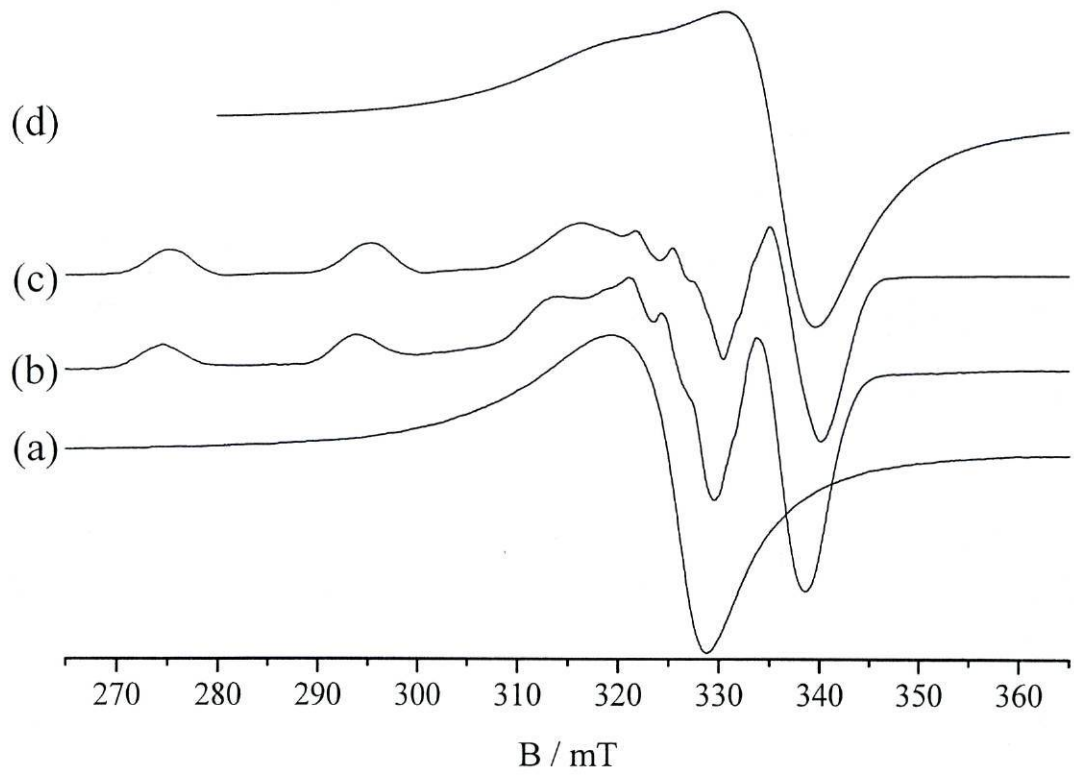


Figura 5.5 Espectros de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] (a) pulverizado e diluído em KBr, em capilar, à temperatura ambiente e em matriz gelada (120 K) (b) de metanol e (c) *dmf* e ainda do complexo (d) [Cu(salen)], pulverizado, em capilar, à temperatura ambiente (ν = 9,41 GHz).

[93, 94] Os respectivos parâmetros de RPE, obtidos através da simulação computacional, estão compilados na Tabela 5.3.

Os valores dos tensores g_x e g_y são muito próximos, indicando um grau de rombicidade dos espectros baixo, apesar da esfera de coordenação ser do tipo N_2O_2.

Como $g_z > g_x, g_y$ (Tabela 5.2) e atendendo à geometria de coordenação do complexo é possível atribuir o estado fundamental à configuração $(d_{xy})^1$. [94] Os valores do acoplamento hiperfino na região paralela (z) dos espectros de complexo [Cu(4-HOsalen)], em matriz gelada, são típicos de complexos próximos da geometria quadrangular plana, ou com coordenação axial incipiente. [85, 93, 94] No entanto, nos espectros em matriz gelada do complexo [Cu(4-HOsalen)], quer em metanol, quer em *dmf*,

observa-se um valor de $g_{médio}$ que é superior ao do espectro do complexo [Cu(4-HOsalen)] sólido, sugerindo coordenação axial dos solventes usados no traçado do espectro ao centro metálico. [84, 92]

Tabela 5.3 Parâmetros dos espectros de RPE dos complexos (a) [Cu(4-HOsalen)], sólido pulverizado e em matriz gelada e (b) [Cu(salen)], sólido pulverizado.

solvente	g_z	g_y	g_x	$g_{médio}$ [a]	$\lvert A_z \rvert$ [b]	$\lvert A_y \rvert$ [b]	$\lvert A_x \rvert$ [b]
metanol	2,215	2,062	2,055	2,111	192,2	16,8	36,5
Dmf	2,203	2,050	2,059	2,104	197,4	16,7	36,3
sólido[c]				2,086			
[Cu(salen)]	2,181	2,083	2,083	2,116			

[a] $g_{médio} = 1/3\ (g_x + g_y + g_z)$.
[b] Valores expressos em 10^{-4} cm^{-1}.
[c] Espectro *pseudo*-isotrópico.

5.3 COMPLEXOS DE MANGANÊS(III) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N_2O_2

Os complexos de manganês(III) com bases de Schiff foram sintetizados por dois processos diferentes adaptados da literatura. Num procedeu-se ao refluxo de soluções etanólicas de ligando com soluções metanólicas de acetato de manganês(II) tetraidratado, em proporções equimolares, durante cerca de uma hora, após o que foi adicionada uma solução etanólica de cloreto de lítio, em excesso, prolongando-se o refluxo da solução por mais meia hora. [114] No segundo, quantidades equimolares de ligando e cloreto de manganês(II) tetraidratado, [88] com um ligeiro excesso deste último, foram refluxadas durante cerca de 1-2 horas. Na síntese dos complexos [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] retirou-se o último passo da síntese do primeiro método, ou seja, a adição de cloreto de lítio.

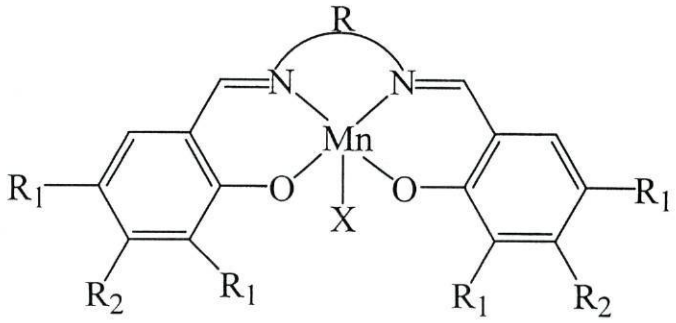
Tipicamente, adicionaram-se a 3,00 mmol de ligando em cerca de 100 cm^3 de etanol (volume dependente da sua solubilidade), 3,30 mmol de cloreto ou acetato de manganês(II) tetraidratado, refluxou-se a solução obtida durante 1-2 horas, ocorrendo nos primeiros minutos de reacção uma mudança de cor da solução de amarela para castanha

escura. Em alguns casos em que se usou acetato de manganês, adicionou-se à mistura reaccional cerca de 3,50 mmol de cloreto de lítio. As soluções foram então concentradas por evaporação, ocorrendo a precipitação de um composto castanho escuro que foi recolhido por filtração e seco sob vácuo, durante vários dias. Os compostos obtidos foram recristalizados de acetonitrilo ou etanol e os rendimentos das reacções foram de 30-75%. A fórmula de estrutura dos complexos preparados encontra-se na Figura 5.6.

Todos os complexos sintetizados foram caracterizados por espectrofotometria de massa de alta resolução (FAB-HRMS ou IE-HRMS), FTIR, UV-vis e XPS. Seguidamente apresentam-se os resultados obtidos.

[Mn(salen)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)etilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{16}H_{14}N_2O_2Cl$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{16}H_{14}N_2O_2\text{-}Cl]^+$) 321,0436, experimental 321,0438. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1624 mff, 1599 mff, 1541 ff, 1468 m, 1444 ff, 1386 m, 1332 m, 1325 m, 1292 mff, 1254 f, 1213(i), 1201 m, 1151 m, 1130 m, 1084 f, 1049 f, 1034 f, 978 f, 902 m, 866 f, 854 f, 825 f, 802 ff, 773 ff, 756 ff, 688 f, 631 ff, 594 m, 488 f, 467 ff. UV-Vis, λ_{max} / nm:230, ~293, ~329, 363, 417, ≈500(i), ≈600(i). XPS, eV: O 1s: 531,7; N 1s: 399,6; Mn 2p3/2: 643,1; C 1s: 285,0 e 286,5(i); Cl 2p3/2: 198,7.

[Mn(salhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo--hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{20}H_{20}N_2O_2Cl$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{20}H_{20}N_2O_2\text{-}Cl]^+$) 375,0905, experimental 375,0920. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 2933 m, 2926 m, 2870(i), 2858 m, 1622 mff, 1599 mff, 1543 ff, 1470 m, 1446 ff, 1394 m, 1350 m, 1336 (i), 1319 ff, 1309 ff, 1277 ff, 1246 f, 1217 m, 1200 m, 1149 ff, 1124 f, 1051 f, 1030 f, 1010 f, 906 m, 862 f, 848 f, 808 m, 750 ff, 686 f, 623 m, 605 f, 569 m, 515 f, 459 f, 426 m. UV-Vis, λ_{max} / nm: 212, ≈276(i), 298, 352, 395, ≈455(i), ≈686(i).



[Mn(salen)Cl]: R_1, R_2 = H, R = -CH_2CH_2- e X = Cl

[Mn(salhd)Cl]: R_1, R_2 = H, R = -$CH(CH_2)_4CH$- e X = Cl

[Mn(saltMe)Cl]: R_1, R_2 = H, R = -$C(CH_3)_2C(CH_3)_2$- e X = Cl

[Mn(saldPh)Cl]: R_1, R_2 = H, R = -$CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)$- e X = Cl

[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]: R_1 = $C(CH_3)_3$, R_2 = H, R = -$CH(CH_2)_4CH$- e X = Cl

[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]: R_1 = Cl, R_2 = H, R = -$CH(CH_2)_4CH$- e X = CH_3COO

[Mn(4-HOsalen)Cl]: R_1 = H, R_2 = HO, R = CH_2CH_2 e X = Cl

[Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]: R_1 = H, R_2 = HO, R_4 = -$CH(CH_2)_4CH$- e X = CH_3COO

[Mn(4-HOsaldPh)Cl]: R_1 = H, R_2 = HO, R = -$CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)$- e X = Cl

[Mn(4-HOsalophen)Cl]: R_1 = H, R_2 = HO, R_4 = -$CH(CH_2)_4CH$- e X = Cl

Figura 5.6 Estrutura dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2.

[Mn(saltMe)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)tetrametiletilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2--tetrametiletileno)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{20}H_{22}N_2O_2Cl$. IE-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{20}H_{22}N_2O_2\text{-}Cl]^+$) 377,1062, experimental 377,1060. FTIR, $\bar{\upsilon}$/cm^{-1}: 2986 f, 2964 f, 1601 mff, 1539 m, 1466 f, 1443 m, 1396 m, 1380 mf, 1292 ff, 1207 f, 1143 m, 1123 f, 1031 f, 905 f, 847 f, 798 f, 755 m, 740 f, 625 m, 534 m, 456 f, 427 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 277, 308, 352, 399, 480, ≈690(i).

[Mn(saldPh)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2-

-difeniletilenodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(fenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{28}H_{22}N_2O_2Cl$. IE-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{28}H_{22}N_2O_2\text{-}Cl]^+$) 473,1062, experimental 473,1047. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1618 (i), 1603 mff, 1537 ff, 1495 f, 1468 m, 1441 ff, 1383 m, 1338 f, 1308 ff, 1300 ff, 1280 m, 1248 f, 1221 (i), 1207 m, 1149 m, 1126 m, 1101 f, 1074 f, 1045 f, 1032 f, 1016 mf, 995 m, 972 m, 945 f, 930 f, 908 m, 877 mf, 860 m, 831 mf, 816 m, 793 mf, 769 (i), 760 ff, 723 mf, 704 m, 660 mf, 644 m, 631 mf, 621 m, 590 f, 575 m, 559 mf, 530 m, 498 mf, 476 mf, 455 m. UV-Vis, λ_{max} / nm: 231, 281, 308, ≈343(i), 410, ≈470(i), ≈689(i).

[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butilssalicilaldeído)ciclo--hexanodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo--hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(4,6-di-*terc*-butilfenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{36}H_{52}N_2O_2Cl$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{36}H_{52}N_2O_2\text{-}Cl]^+$) 599,3409, experimental 599,3417. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 2954 ff, 2906 m, 2867 m, 1612 mff, 1550 m, 1535 ff, 1462 m, 1454 (i), 1433 m, 1419 f, 1388 m, 1362 m, 1342 m, 1313 ff, 1271 m, 1252 ff, 1211 (i), 1200 m, 1174 ff, 1136 mf, 1092 mf, 1030 f, 987 mf, 972 mf, 953 mf, 930 mf, 895 mf, 870 mf, 839 m, 814 f, 781 m, 750 m, 640 mf, 567 m, 544 m, 515 mf, 486 f, 415 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 228, 282, 319, ≈354(i), 415, 510, ≈642(i).

[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], carboxilato-[*N,N'*-bis(3,5-diclorossalicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III) ou carboxilato-[2,2'-[2,2'--(1,2-ciclo-hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(4,6-diclorofenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{22}H_{19}N_2O_4Cl_4$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{20}H_{16}N_2O_2Cl_4\text{-}CH_3COO]^+$) 512,9317, experimental 512,9320. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1626 mff, 1589 f, 1529 ff, 1439 ff, 1410 m, 1385 m, 1342 f, 1317 m, 1286 f, 1223 f, 1209 f, 1180 m, 1107 mf, 1022 f, 966 mf, 922 mf, 870 f, 823 f, 769 m, 750 m, 723 mf, 667 mf, 654 mf, 611 mf, 582 mf, 548 m, 438 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 227, ≈273(i), ~346(i), 419, ≈472(i), ≈612(i).

[Mn(4-HOsalen)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)etilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2-etileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5--hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{16}H_{14}N_2O_4Cl$. FAB-HRMS, m/z:

calculado ($[MnC_{16}H_{14}N_2O_4\text{-}Cl]^+$) 353,0334, experimental 353,0346. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1620 (i), 1603 mff, 1593 (i), 1564 (i), 1549 mff, 1516 m, 1489 m, 1441 m, 1408 ff, 1390 (i), 1333 ff, 1317 (i), 1277 f, 1259 f, 1230 ff, 1203 m, 1180 ff, 1138 ff, 1122 ff, 1088 m, 1047 m, 1032 m, 985 m, 891 f, 856 m, 816 mf, 798 m, 775 mf, 760 m, 735 f, 683 f, 667 f, 650 ff, 632 mf, 621 mf, 611 m, 569 f, 511 f, 461 m, 436 f, 420 f. UV-Vis, λ_{max} / nm: 219, 282, 326, ≈350(i), ≈389(i), ≈467(i), ≈600(i).

[Mn(4-HOsalhd)CH$_3$COO], carboxilato-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III) ou carboxilato-[2,2'-[2,2'-(1,2-ciclo--hexanodiil)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{22}H_{23}N_2O_6$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{20}H_{20}N_2O_4\text{-}CH_3COO]^+$) 407,0804, experimental 407,0808. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1597 mff, 1535 mff, 1494 m, 1446 m, 1394 f, 1340 f, 1400 f, 1311 f, 1234 mff, 1174 m, 1122 m, 1024 m, 983 m, 875 f, 845 m, 804 f, 762 m, 658 m, 636 ff, 540 f, 511 f, 458 f, 415 m. UV-Vis, λ_{max}/nm: 209, 222, 286, 323, ≈370, ≈447 (i), 557.

[Mn(4-HOsaldPh)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)-1,2--difeniletilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2--difeniletileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{28}H_{22}N_2O_4Cl$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{28}H_{22}N_2O_4\text{-}Cl]^+$) 505,0960, experimental 505,0959. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1603 mff, 1541 ff, 1488 m, 1440 m, 1390 f, 1347 m, 1327 m, 1308 m, 1229 ff, 1168 m, 1126 m, 1080 mf, 1025 m, 984 m, 958 mf, 920 mf, 850 m, 798 m, 762 m, 732 mf, 674 m, 641 m, 602 m, 540 f, 513 m, 457 m, 414m. UV-Vis, λ_{max}/nm: ≈212 (i), 249, 309, 343, ≈386(i), 476, ≈574 (i).

[Mn(4-HOsalophen)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)fenilenodiaminato] de manganês(III) ou cloro-[2,2'-[2,2'-(1,2--fenileno)bis(nitrilometilidino)]bis(5-hidroxifenolato)][-*N,N',O,O'*] de manganês(III): $MnC_{20}H_{14}N_2O_4Cl$. FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{20}H_{14}N_2O_4\text{-}Cl]^+$) 401,0334, experimental 401,0333. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 1609 ff, 1593 mff, 1576 ff, 1546 ff, 1497 m, 1435 m, 1374 ff, 1327 mf, 1254 ff, 1207 ff, 1194 ff, 1142 m, 1127 m, 986 f, 905 f, 848 m, 806 f,

754 m, 658 m, 609 f, 524 f, 496 m, 405 mf. UV-Vis, λ_{max}/nm: 247, 297, ≈334(i), 420, ≈578(i), ≈690(i).

a Caracterização elementar

Todos os compostos apresentam a cor castanha mas a sua solubilidade é bastante variável: enquanto que os complexos [Mn(saltMe)Cl], [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] são muito solúveis em diclorometano e acetonitrilo, os complexos [Mn(salen)Cl], [Mn(salhd)Cl] e [Mn(4-HOsaldPh)Cl] são moderadamente solúveis nestes solventes e solúveis em solventes mais polares; os outros complexos sintetizados [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] e [Mn(4-HOsalophen)Cl] só são aprecialvelmente solúveis em *dmf e dmso*, enquanto que os complexos [Mn(4-HOsalen)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] só são moderadamente solúveis em *dmso*.

A cor castanha dos complexos atesta que houve oxidação aeróbica dos complexos de manganês(II) a manganês(III). No entanto, observou-se que durante a síntese este processo é mais rápido para uns complexos do que para outros, o que sugere dependência com a intensidade de campo ligando proporcionada pela base de Schiff. [86]

Os resultados da espectrometria de alta resolução mostram que os complexos de manganês(III) com as bases de Schiff do tipo N_2O_2 têm a estequiometria prevista uma vez que os erros entre as massas experimentais obtidas e as calculadas, com base na estequiometria proposta, são inferiores a 5 ppm. Todos os complexos ionizam principalmente sob a forma de $[M\text{-}X]^+$, em que M representa o complexo sem anião axial coordenado ao metal e X o anião coordenado ao metal. Nos espectros de massa, também se observam picos de intensidade relativa baixa a vestigial devido a espécies diméricas $[M+M\text{-}H]^+$ e/ou $[M+M+Cl]^+$, tal como o observado nos espectros de massa dos complexos de cobre(II) e níquel(II) (*vide supra*).

A presença no estado sólido de contaminações inevitáveis de espécies diméricas de complexo com ligações μ-oxo dificultam, normalmente, a obtenção de análises elementares com erros aceitáveis (<1%), [86, 118] razão porque não foram apresentadas.

Para o complexo [Mn(saltMe)Cl] (Figura 5.6) foi possível obter cristais de qualidade difractométrica por evaporação lenta de uma solução do complexo em acetonitrilo, pelo que se conseguiu determinar a sua estrutura molecular e cristalina. O complexo cristaliza no sistema ortorômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, contendo duas moléculas de complexo por unidade assimétrica. A estrutura molecular do complexo juntamente com o esquema de numeração encontra-se representado na Figura 5.7. Alguns dos dados cristalográficos mais relevantes do complexo encontram-se resumidos na Tabela 5.4 e os principais comprimentos e ângulos de ligação na Tabela 5.5.

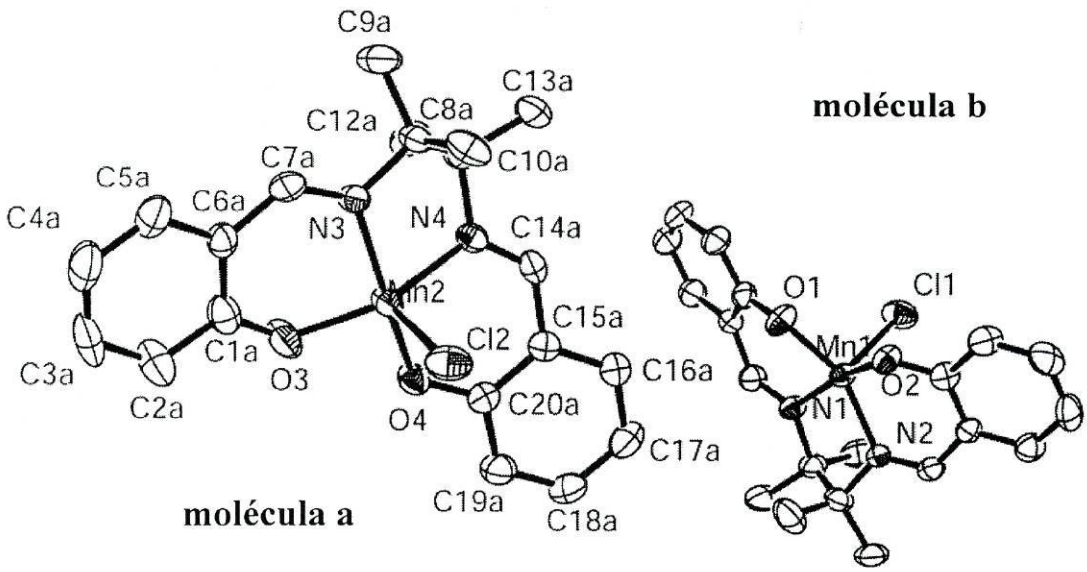


Figura 5.7 Estrutura molecular do complexo [Mn(saltMe)Cl].

A estrutura cristalina revela que o complexo [Mn(saltMe)Cl] tem uma esfera de coordenação MnN_2O_2Cl e que a geometria do complexo é próxima de uma pirâmide de base quadrada com o plano equatorial constituído pelos átomos de azoto e oxigénio (por exemplo, molécula a: N1, N2, O1 e O2).

Os comprimentos de ligação entre os átomos da esfera de coordenação MnN_2O_2Cl (Tabela 5.5) são semelhantes aos descritos na literatura para este tipo de complexos. [88, 89, 119] Relativamente à estrutura do [Mn(salen)Cl] verifica-se que o comprimento de

ligação Mn-Cl é ligeiramente menor indicando esta ligação é mais forte no complexo [Mn(saltMe)Cl].

Tabela 5.4 Dados cristalográficos relativos ao complexo [Mn(saltMe)Cl].

$MnC_{20}H_{22}N_2O_2Cl$	Z=8
M_r=412,83	d=1,5361 g cm^{-3} (calculada)
Ortorrômbico	Radiação Mo Kα (λ=0,7107 Å)
$P2_12_12_1$	T= 298 K
a=8,687(5) Å	μ=0,905 mm^{-1}
b=20,239(5) Å	α= β= γ=90,000(5)°
c=22,050(5) Å	rombaedro castanho escuro
V=3876,7 $Å^3$	

Tabela 5.5 Parâmetros geométricos da esfera de coordenação do complexo [Mn(saltMe)Cl].

molécula a	comprimento de ligação (Å)	molécula b	comprimento de ligação (Å)
Mn1-N1	1,9798(5)	Mn2-N3	1,9870(6)
Mn1-N2	1,9761(8)	Mn2-N4	1,9758(6)
Mn1-O1	1,8855(4)	Mn2-O3	1,8836(3)
Mn1-O2	1,8708(5)	Mn2-O4	1,8778(4)
Mn1-Cl1	2,3482(8)	Mn2-Cl2	2,3915(13)
molécula a	ângulo de ligação (°)	molécula b	ângulo de ligação (°)
N1-Mn1-N2	81,338(16)	N3-Mn2-N4	81,221(15)
N1-Mn1-O1	91,088(15)	N3-Mn2-O3	90,888(25)
N1-Mn1-O2	167,03(15)	N3-Mn2-O4	162,41(12)
N2-Mn1-O1	153,23(9)	N4-Mn2-O3	155,51(8)
N2-Mn1-O2	90,141(20)	N4-Mn2-O4	90,17(3)
O1-Mn1-O2	92,224(15)	O3-Mn2-O4	90,729(15)
O1-Mn1-Cl1	100,451(22)	O3-Mn2-Cl2	104,00(10)
O2-Mn1-Cl1	95,975(20)	O4-Mn2-Cl2	95,59(8)
N1-Mn1-Cl1	95,744(23)	N3-Mn2-Cl2	101,01(9)
N2-Mn1-Cl1	105,81(5)	N4-Mn2-Cl2	100,27(9)

b Caracterização espectroscópica

Os espectros de infravermelho dos complexos de manganês apresentam bandas muito fortes na região 1626 a 1597 cm^{-1} e, tal como os respectivos ligandos, bandas de forte a fraca intensidade no resto do espectro. As primeiras bandas devem-se às vibrações C=N e as outras bandas a vários tipos de vibração de acordo com o descrito em 5.1.b.

Observa-se diminuição do número de onda da vibração de estiramento da ligação imina (C=N) por coordenação do catião manganês(III) ao grupo cromóforo N_2O_2. O maior deslocamento da vibração de estiramento C=N, para menores energias, observa-se para o complexo [Mn(4-OHsalen)Cl], tal como já descrito para a série de complexos de cobre(II) e níquel(II) derivados do ligando H_2(4-HOsalen) (*vide supra*, 5.1.2.b). Observa-se o efeito de variação da massa reduzida do sistema introduzindo substituintes nas posições 3 e 5 do fragmento aldeído do complexo [Mn(salhd)Cl] (Figura 5.6), uma vez que o complexo [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] apresenta maior variação da energia da ligação da C=N em relação ao ligando que lhe deu origem (18 cm^{-1}), relativamente ao complexo [Mn(3,5-diClsalhd)Cl] (5 cm^{-1}), tal como se pode verificar na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Valores de número de onda da vibração C=N dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2.

Complexo	$\bar{\upsilon}$ C=N (cm^{-1})[a]
[Mn(salen)Cl]	1624 (11)
[Mn(salhd)Cl]	1622 (4)
[Mn(saltMe)Cl]	1601 (26)
[Mn(saldPh)Cl]	1603 (20)
[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	1612 (18)
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	1626 (5)
[Mn(4-HOsalen)Cl]	1603 (37)
[Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]	1597 (34)
[Mn(4-HOsaldPh)Cl]	1603 (18)
[Mn(4-HOsalophen)Cl]	1609 (1)

[a] Valores entre parêntesis referem-se à diferença de n de onda entre o ligando e o respectivo complexo metálico.

Os espectros electrónicos dos complexos de manganês(III) com as bases de Schiff do tipo N_2O_2 apresentam várias bandas assimétricas (ou inflexões) de máximos no intervalo 500-700 nm, de fraca intensidade, sendo de difícil interpretação. Os espectros apresentam ainda bandas (ou inflexões) intensas na região 200-490 nm, tal como se pode observar na Figura 5.8.

As bandas na região do visível devem-se às três transições *d-d* permitidas para uma geometria piramidal quadrada (Capítulo 3), $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xz}$, d_{yz}, $d_{x2-y2} \leftarrow d_{xy}$ e $d_{x2-y2} \leftarrow d_{z2}$ (ordem decrescente de energia), que poderão estar ou não resolvidas. [81, 90]

As bandas a comprimento de onda inferior a 500 nm são atribuídas a transições de transferência de carga do tipo π^* (C=N) $\leftarrow d$, π^* (C=N) $\leftarrow \pi$ e π^* (oxigénio fenólico) $\leftarrow$ n (Capítulo 3). [81]

Tal como para os complexos de cobre(II) e níquel(II) derivados do ligando H_2salen, a região de alta resolução O 1s do espectro de XPS do complexo [Mn(salen)Cl] apresenta uma banda simétrica a 531,7 eV, atribuida aos oxigénios coordenados ao metal, e uma banda assimétrica a maiores energias na região C 1s. Esta última banda após deconvolução origina duas bandas com os valores de máximo de 285,0 e 286,5, que são devido aos dois tipos de carbono existente nas bases de Schiff: os carbonos na vizinhaça de elementos electronegativos (C=N e C-O) e os restantes. Na região N 1s o máximo da banda simétrica situa-se a 399,6 eV correspondendo aos azotos da ligação C=N. Na região Mn 2p, a banda $2p_{3/2}$ é larga e assimétrica para maiores energias com o valor de energia de ligação do máximo da banda a 643,1 eV. Na Figura 5.9 estão representados os espectros de alta resolução do complexo [Mn(salen)Cl] nas regiões O 1s, N 1s, C 1s e Mn 2p.

5.4 Complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O

Os ligandos e complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O (Figura 5.10) foram sintetizados e caracterizados pela Doutora Carla Sousa, seguindo os procedimentos experimentais descritos por Elder *et al.*. [120-122] Os complexos de níquel(II), bis[2-[2-3-aminopropil)nitrilometilidino)fenolato][-*O,N,N'*] de níquel(II)

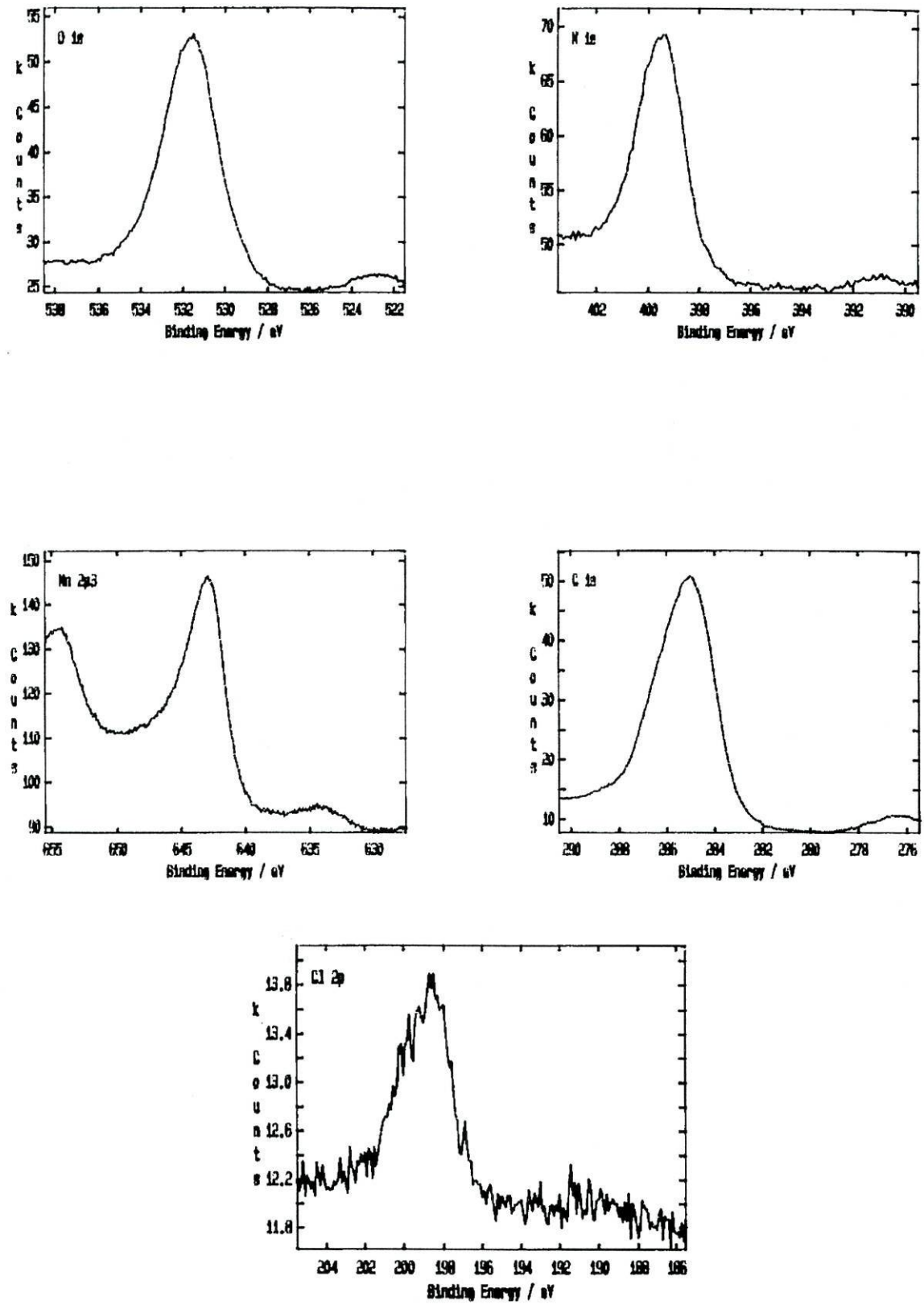


Figura 5.9 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Mn 2p e Cl 2p do complexo [Mn(salen)Cl].

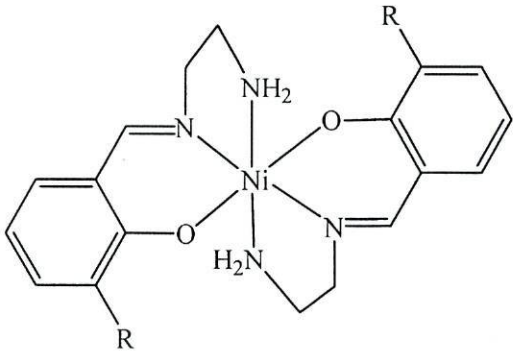


Figura 5.10 Estrutura dos complexos de níquel(II) com as bases de Schiff do tipo N_2O: $[Ni(slp)_2]$ (R = H) e $[Ni(mslp)_2]$ (R = OCH_3).

($[Ni(slp)_2]$) [120] e bis[2-[2-3-aminopropil)nitrilometilidino)-6-metoxifenolato][-*O,N,N'*] de níquel(II) ($[Ni(mslp)_2]$) [121, 122] foram sintetizados adicionando acetato de níquel(II) tetra-hidratado ao produto da condensação de 2-hidroxibenzaldeído ou 3-metoxi-2--hidroxibenzaldeído, respectivamente, com um grande excesso de 1,3--diaminopropano. A caracterização destes complexos por FTIR e UV-vis já foi descrita[120-122] pelo que apenas se obteve o espectro de XPS do complexo $[Ni(slp)_2]$.O espectro de alta resolução de XPS na região de O 1s apresenta uma banda com máximo a 531,0 eV que corresponde aos dois átomos de oxigénio coordenados ao catião Ni(II) (Figura 5.11). A região de alta resolução N 1s apresenta uma banda que pode ser deconvoluída em duas com máximos a 399,5 e 400,9 eV, que correspondem aos dois tipos de azotos existentes nos complexos (Figura 5.11): os grupos amina coordenados ao catião metálico e os azotos dos grupos imina. Uma vez que este último tipo de átomos de azoto tem uma densidade electrónica inferior à dos grupos amina, devido à ligação dupla, os electrões N 1s deverão ter uma energia de ligação superior. Consequentemente, atribui-se a energia de ligação de 400,9 eV aos azotos C=N e a de 399,5 eV aos $-NH_2$ coordenados ao catião metálico. Na região C 1s observa-se uma banda larga devido aos diferentes tipos de carbono presentes no complexo. Também se observa na região relativa a Ni 2p não só uma banda $2p_{3/2}$ a 856,4 eV como picos satélites, característicos de níquel(II) paramagnético [123] estando de acordo com a geometria octaédrica do complexo. [120] Como exemplo,

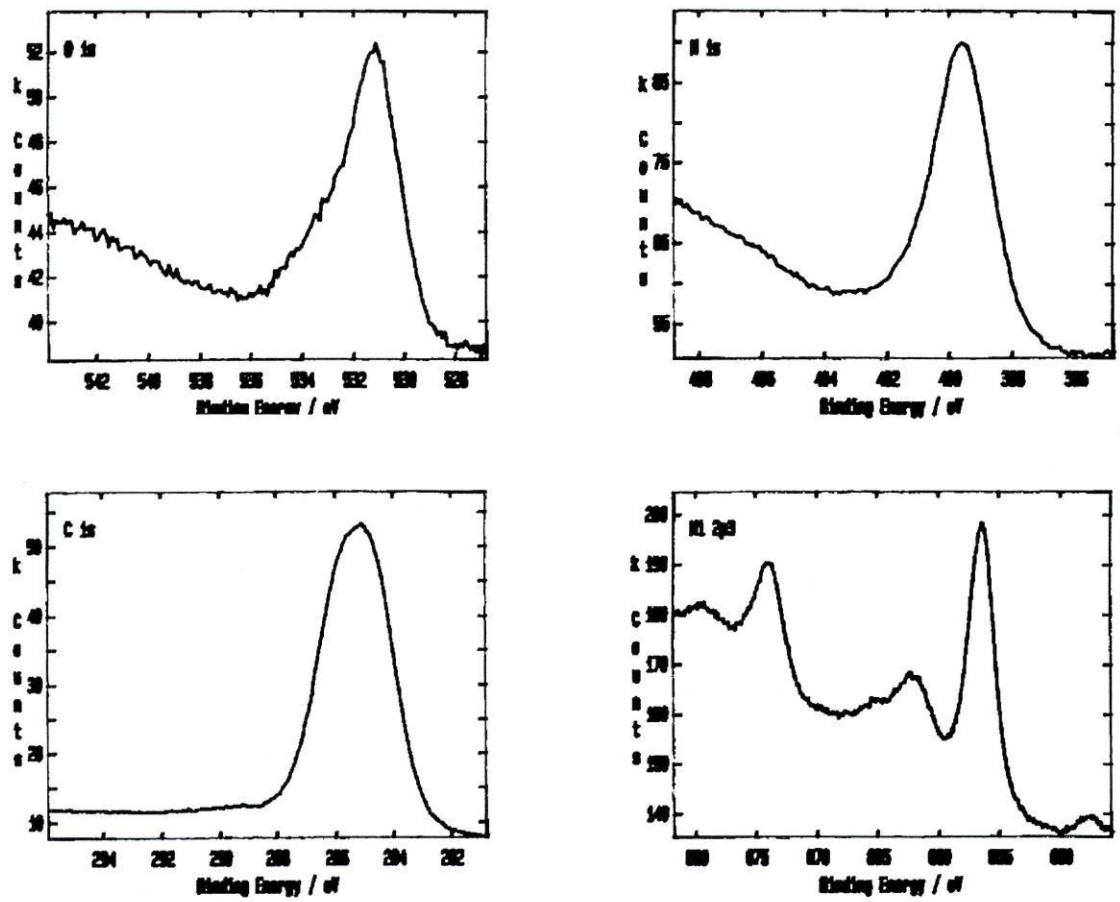


Figura 5.11 Espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s e Ni 2p do complexo $[Ni(slp)_2]$.

na Figura 5.11 estão representados os espectros de XPS de alta resolução do complexo $[Ni(slp)_2]$ nas regiões O 1s, N 1s, C 1s e Ni 2p.

Embora não se tenha efectuado o espectro de XPS do complexo $[Ni(mslp)_2]$, é de esperar que seja semelhante ao do complexo $[Ni(slp)_2]$ em todas as regiões referidas, com a excepção da região O 1s. Apesar dos dois tipos de complexos serem estruturalmente semelhantes (Figura 5.9), o que os diferencia é a presença na posição 3 do fragmento aldeído de um grupo metoxilo, que tem um oxigénio com uma estrutura electrónica diferente da do oxigénio coordenado ao metal. Assim, à semelhança do que acontece com os complexos de níquel(II) e cobre(II) com as bases de Schiff do tipo N_2O_2, seria de esperar uma nova banda a maiores energias na região O 1s deste complexo.

5.5 CONCLUSÕES

Sintetizaram-se complexos de manganês(III), cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 em que se fez variar os substituintes no fragmento aldeído e na ponte diimina.

A formação dos complexos foi evidenciado pelo deslocamento para menores energias da vibração de estiramento da ligação C=N, relativamente aos ligandos, assim como por espectroscopia de massa, de alta resolução na maior parte dos casos. Os espectros de RMN de ^1H dos complexos de níquel(II) são característicos de espécies diamagnéticas e, consequentemente, têm uma geometria quadrangular plana, apresentando ainda deslocamentos para menores desvios químicos de todos os picos e desaparecimento do hidrogénio fenólico. A mesma conclusão pode ser tirada para os complexos de cobre(II) estruturalmente análogos, uma vez que no respectivo espectro de RPE se observa acoplamento hiperfino, na região paralela, com valores característicos de complexos quadrangulares planos. Estes resultados são corroborados pelos respectivos espectros electrónicos. Os complexos de manganês(III) apresentam uma geometria piramidal quadrada, sendo a base constituída pelo grupo cromóforo N_2O_2 do ligando e estando o anião cloreto ou acetato coordenado axialmente ao catião manganês(III).

O espectro de XPS do complexo de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O é típico de um complexo paramagnético, estando de acordo com a geometria octaédrica do complexo.

Capítulo 6

Modificação superficial de carvão activado

Neste capítulo descrevem-se várias metodologias para a modificação superficial de um carvão activado de modo a viabilizar a posterior imobilização de complexos de metais de transição com bases de Schiff. Estes métodos foram adaptados de procedimentos descritos na literatura para modificação superficial de eléctrodos de carbono vítreo. [67]

Os carvões activados são materiais que apresentam boas características para serem usados como suporte de espécies cataliticamente activas: inércia química, estabilidade mecânica, elevada área superficial e porosidade. [55] Enquanto que os materiais de matriz inorgânica (zeólitos, MCM-X e argilas, etc.) apresentam apenas grupos hidroxilo na superfície, os carvões activados apresentam vários grupos funcionais com átomos de oxigénio, [66] tais como grupos fenol/hidroxilo, carbonilo/quinona e ácido carboxílico, mais concretamente na base dos planos grafíticos, que podem ser usados para a ligação covalente de moléculas. [67]

O carvão activado utilizado neste trabalho foi oxidado por dois métodos diferentes, tendo como objectivo a maximização selectiva de grupos funcionais superficiais com oxigénio. [66] Depois, conforme o tipo de grupos superficiais de oxigénio formados, estes novos materiais foram activados quimicamente com cloreto cianúrico ou com cloreto de tionilo. Este último converte, principalmente, grupos ácido carboxílico da superfície do carvão activado em grupos cloreto de acilo, que por sua vez são muito reactivos com aminas, pelo que se funcionalizou também este carvão activado com uma triamina.

Os novos materiais de carbono foram caracterizados por técnicas que permitem obter informações sobre a sua composição total (AE) e superficial (XPS, TPD), textura (isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K), morfologia (SEM), estrutura (XRD) e estabilidade térmica (termogravimetria).

6.1 OXIDAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO NORIT ROX 0.8

6.1.1 Procedimento experimental

O carvão activado foi oxidado por dois métodos, que permitem aumentar e criar novos grupos superficiais de oxigénio.

a Fase gasosa

Várias tomas de cerca de 5 g de carvão activado, previamente purificado (Capítulo 2), foram oxidados a 698 K num tubo de sílica inserido num forno vertical com uma mistura gasosa de azoto e ar (75 + 25 cm^3 min^{-1}, respectivamente), contendo 5% de oxigénio, durante 10 horas. [66] No final, homogeneizaram-se as diversas tomas de material. Preparou-se duas porções de carvão activado oxidado por este método em que se obteve percentagens de perda de massa ("burn off") diferentes: 6% para o material que se designará por $C_{ox}^{O_2}$ (1) e de 11% para o material $C_{ox}^{O_2}$ (2).

b Fase líquida

O carvão activado, previamente purificado (Capítulo 2), foi oxidado com uma solução de ácido nítrico 5 mol dm^{-3}, durante 6-7 horas, utilizando dois procedimentos distintos: (1) utilização de um extractor Soxhlet e (2) refluxo directo do carvão activado com a solução de ácido nítrico. Tipicamente, usou-se 200 cm^3 da solução de ácido nítrico para cada 7 g de carvão activado. Os materiais obtidos foram copiosamente lavados com água desionisada até pH 6-7 do efluente e secos num forno horizontal a 150°C, durante 13 horas, sob vácuo. O carvão oxidado pelo método (1) designar-se-á por $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e o oxidado pelo método (2) $C_{ox}^{HNO_3}$ (2).

6.1.2 Caracterização do carvão activado

Juntamente com a caracterização dos carvões activados obtidos por oxidação, em fase gasosa e líquida, fez-se igualmente a caracterização do carvão activado original.

a Composição e morfologia

Nas micrografias de SEM, quer do carvão inicial, quer dos carvões oxidados pelos dois processos descritos, observam-se macroporos de diversos tamanhos, tal como se pode constatar na Figura 6.1. Também se observa cristalites ricas em silício, distribuídas de forma heterogénea que são devidas a impurezas de sílica, provenientes da matéria prima usada na preparação do carvão activado, turfa. [1]

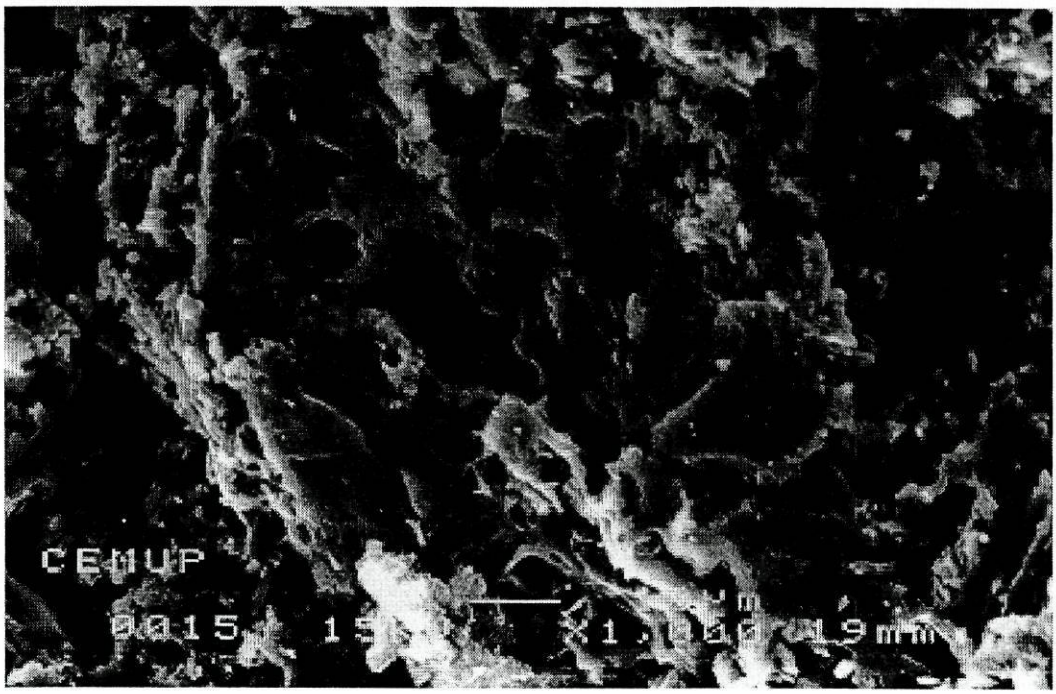


Figura 6.1 Micrografia do carvão activado obtida por SEM.

Os difractogramas de raios X do carvão inicial e do carvão oxidado com oxigénio têm padrões que são análogos e apresentam duas bandas largas a valores de 2θ aproximadamente 24° e 44°, que correspondem, respectivamente, às riscas (002) e (100)/(001) das microcristalites de grafite do carvão activado, tal como se pode observar na Figura 6.2. [109] Observam-se também bandas devido às impurezas de sílica, [109] o que está de acordo com as observações por SEM. Por conseguinte, a oxidação em fase gasosa e fase líquida do carvão activado comercial utilizado não promoveu alterações na matriz grafítica.

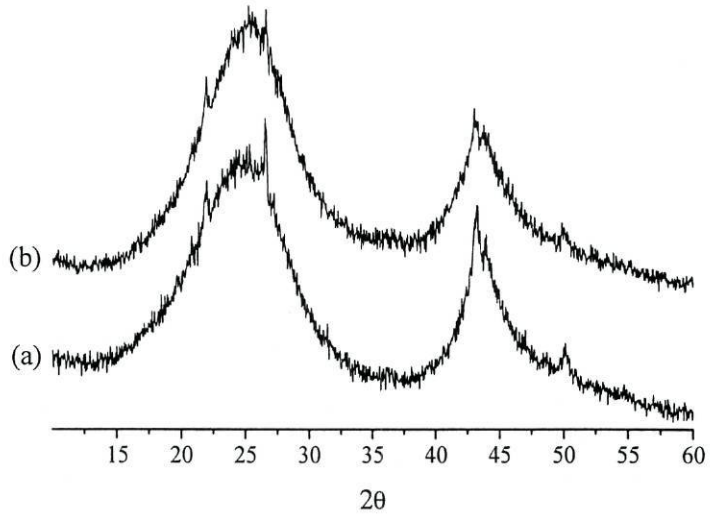


Figura 6.2 Difractrogramas de Raios X: (a) do carvão activado NORIT ROX 0.8 e (b) oxidado com 5% de oxigénio.

Os resultados das análises imediatas (obtidas por termogravimetria) e elementar do carvão inicial e oxidado estão compilados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Análise imediata e elementar do carvão inicial e dos derivados por oxidação (base seca).

Amostra	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)			
	voláteis	C_{fixo}	Cinzas	C	H	N	O
Carvão inicial	8,81	89,44	1,74	92,93[b]	0,44[b]	0,45[b]	2,66[b]
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	17,91	80,99	1,09	79,09[b]	0,67[b]	0,44[b]	5,02[b]
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	[a]	[a]	[a]	86,57[c]	1,14[c]	0,62[c]	[a]
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	11,78	87,27	0,95	91,04[b]	0,36[b]	0,73[b]	5,02[b]
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	[a]	[a]	[a]	75,11[c]	0,88[c]	1,02[c]	[a]

[a] Não determinado.
[b] Análises elementares efectuadas no LCM - FEUP.
[c] Análises elementares efectuadas no IST - UTL.

Verifica-se para todas as amostras que a oxidação do carvão inicial aumenta a quantidade de matéria volátil e de oxigénio. A oxidação directa em fase líquida, com ácido nítrico ($C_{ox}^{HNO_3}$ (2), Tabela 6.1), parece ser mais eficiente no aumento de grupos funcionais

com oxigénio do que quando se usa o extractor Soxhlet ($C_{ox}^{HNO_3}$ (1), Tabela 6.1), uma vez que para o primeiro observa-se uma variação significativa da percentagem de carbono, relativamente ao carvão inicial.

As isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto a 77 K de todos os carvões activados, original e oxidados, são semelhantes entre si e são características de isotérmicas do tipo I com ligeira inclinação na região de pressões parciais mais altas, tal como se pode verificar na Figura 6.3, o que indica que à microporosidade (diâmetro de poro < 2 nm, de acordo com a IUPAC) está também associada uma área externa significativa. [124]; a observação de histerese do tipo H4 na dessorção de azoto sugere a presença de poros com a forma de fenda. Na Tabela 6.2 estão compiladas as propriedades texturais do carvão activado original e oxidados.

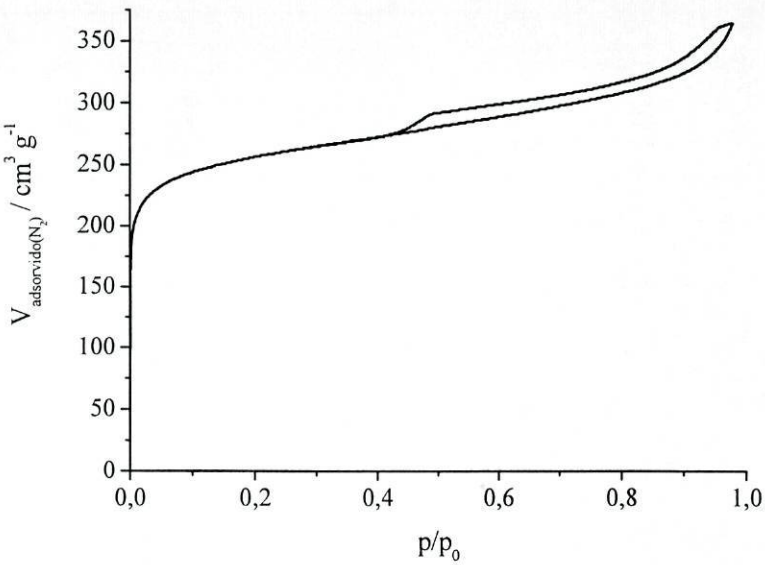


Figura 6.3 Isotérmica de adsorção/dessorção do carvão activado NORIT ROX 0.8.

Tal como descrito na literatura, [66] a oxidação do carvão activado com 5% de oxigénio aumenta a microporosidade (16% e 19% para, respectivamente, $C_{ox}^{O_2}$ (1) e $C_{ox}^{O_2}$ (2)), mas não varia significativamente a área dos poros de maior dimensão, isto é, mesoporos e macroporos. A oxidação com ácido nítrico efectuada por extracção Soxhlet não altera significativamente as propriedades texturais do carvão activado, mas a oxidação directa

diminui quer o volume de microporos quer o dos poros de maior dimensão. Esta variação do volume e área dos poros pode ser atribuído ao colapso da porosidade da estrutura grafítica devido ao processo de oxidação mais forte.

Tabela 6.2 Propriedades texturais do carvão inicial e dos derivados por oxidação.

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} [a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$ [a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$ [b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$ [c] ($cm^3\ g^{-1}$)
Carvão inicial	949	0,359	122	0,527	0,168
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	1082	0,418	127	0,595	0,178
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	1080	0,427	120	0,592	0,166
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	920	0,347	122	0,516	0,169
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	736	0,307	61	0,397	0,090

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Os espectros de baixa resolução dos carvões activados apresentam bandas intensas nas regiões de C 1s e O 1s, observando-se, também, bandas fracas na região Si 2p devido a cristalites de sílica, detectadas também por SEM e DRX. Observa-se ainda sinais muito fracos atribuídos a vestígios de cloro, enxofre e sódio existentes no carvão inicial devido a impurezas várias. Estas impurezas não são detectadas nos carvões oxidados com ácido nítrico, pelo que se pode concluir que foram removidas durante os processos de oxidação.

Os espectros de alta resolução na região C 1s (Figura 6.4) de todas as amostras apresentam uma banda intensa com o máximo a 284,6 eV, característica da estrutura grafítica das microcristalites de grafite do carvão activado, que apresenta assimetria a altas energias, devido à presença de carbono em estados de oxidação mais altos. [66, 112] Na amostra oxidada directamente com ácido nítrico observa-se também uma banda larga

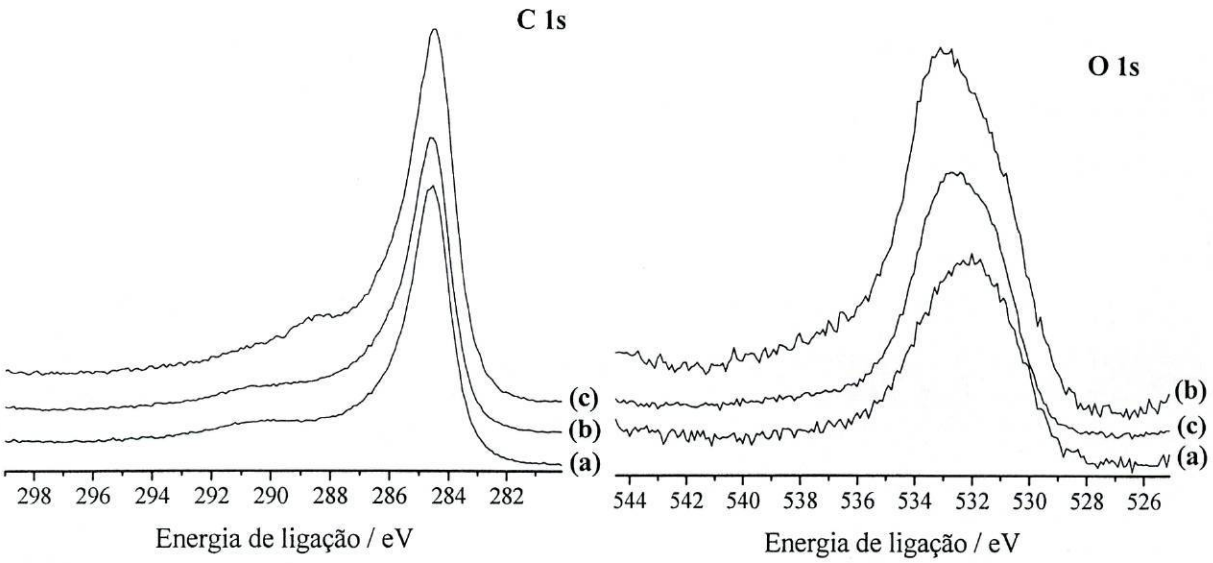


Figura 6.4 Espectros de XPS nas regiões C 1s e O1s do carvão activado inicial (a) e seus derivados obtidos por oxidação: $C_{ox}^{O_2}$ (1) (b) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) (c).

centrada a 288,5 eV que está descrita na literatura como sendo devida aos grupos ácido carboxílico. [112]

O espectro de alta resolução na região O 1s do carvão inicial (Figura 6.4.a) apresenta uma banda simétrica centrada a 532,2 eV, cujo máximo se desloca para energias mais altas após oxidação, indicando a formação de novos grupos funcionais de oxigénio na superfície do carvão activado com energias de ligação superiores.

Os dois carvões oxidados com 5% de oxigénio, $C_{ox}^{O_2}$ (2) e $C_{ox}^{O_2}$ (1), apresentam espectros semelhantes entre si: $C_{ox}^{O_2}$ (2) uma banda assimétrica de máximo a 533,5 e inflexão a 531,6, enquanto que no $C_{ox}^{O_2}$ (1) os valores correspondentes são 533,8 eV e 532,0 eV. Neste tipo de oxidação há, principalmente, aumento de grupos carbonilo/quinona e grupos fenol/hidroxilo (*vide infra* TPD, 6.1.2.c), que corresponderão, respectivamente, à inflexão a baixa energia e à banda intensa observada no espectro da Figura 6.4.b. [66]

Os dois carvões oxidados com ácido nítrico apresentam espectros diferentes. Enquanto que o carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) apresenta uma banda quase simétrica centrada a 533,2 eV com uma ligeira inflexão a 531,5 eV, o carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) apresenta uma banda simétrica centrada a 534,5 eV. Na oxidação de carvões activados com ácido nítrico, além do

aumento de grupos carbonilo e lactona verifica-se também o aumento de grupos ácido carboxílico (*vide infra* TPD, 6.1.2.c) que estão descritos na literatura como tendo energias de ligação dos átomos de oxigénio a 534 eV. [66]

Integrando a área dos espectros de alta resolução nas regiões O 1s, C 1s e N 1s obtêm-se as percentagens atómicas que se resumem na Tabela 6.3. Como se pode verificar a oxidação do carvão produz um aumento da quantidade de oxigénio na superfície do carvão activado com consequente diminuição da percentagem atómica de carbono. A razão das percentagens atómicas de oxigénio e carbono (O/C) é superior para os carvões oxidados com ácido nítrico, o que não significa que este carvão contenha maior percentagem de grupos de oxigénio do que os oxidados em fase gasosa, tal como se poderá confirmar mais tarde com os resultados de TPD. Além disso, as análises elementares das amostras $C_{ox}^{O_2}(1)$ e $C_{ox}^{HNO_3}(1)$ apresentam a mesma percentagem de oxigénio (Tabela 6.1) e uma vez que a técnica de XPS dá apenas informação sobre uma profundidade limitada (5 nm) da superfície externa da amostra, a diferença na razão O/C dos dois carvões sugere que a oxidação em fase líquida deve ocorrer em maior extensão à superfície do carvão activado.

Tabela 6.3 Área das bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s.

amostra	% atómica			O/C
	O	N	C	
Carvão inicial	7,66	0,58	90,41	0,08
$C_{ox}^{O_2}(1)$	12,58	0,70	86,15	0,15
$C_{ox}^{O_2}(2)$	9,94	0,35	89,28	0,11
$C_{ox}^{HNO_3}(1)$	20,27	0,58	78,61	0,26
$C_{ox}^{HNO_3}(2)$	17,62	0,80	81,39	0,22

c Análises térmicas

As derivadas dos termogramas do carvão inicial e dos seus derivados por oxidação, efectuados em atmosfera de azoto, estão representados na Figura 6.5. Observa-se que a curva relativa ao carvão inicial não apresenta variação significativa de massa, enquanto que o carvão oxidado com 5% de oxigénio, $C_{ox}^{O_2}(1)$, apresenta variação de massa na região 800-1200 K e o oxidado com ácido nítrico $C_{ox}^{HNO_3}(1)$ apresenta uma perda de massa nas regiões 450-600 e 750-1200 K. Estas perdas de massa correspondem à decomposição dos grupos funcionais de oxigénio formados após oxidação na superfície do carvão activado, verificando-se que ambos têm grupos termicamente estáveis (750-1200 K) e que os carvões oxidados com ácido nítrico apresentam ainda grupos que se decompõem a temperatura mais baixa (450-600 K).

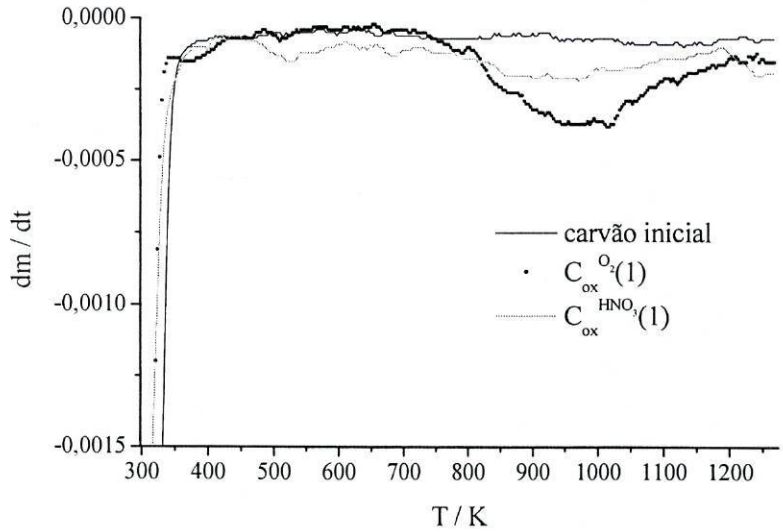


Figura 6.5 Derivadas dos termogramas do carvão activado e seus derivados obtidos por oxidação.

Verifica-se, ainda, que houve formação de mais grupos funcionais de oxigénio no material oxidado em fase gasosa do que em fase líquida, o que também é confirmado pelos resultados de dessorção a temperatura programada (TPD).

Os perfis de TPD obtidos para os fragmentos m/z 28 e 44 dos carvões activados correspondem à decomposição térmica dos grupos funcionais de oxigénio existentes na sua superfície, respectivamente, em monóxido de carbono e dióxido de carbono. [66]

Verificam-se alterações significativas nos perfis dos carvões activados oxidados relativamente ao precursor, tal como se pode verificar na Figura 6.6, em que se representa os resultados de TPD para os fragmentos m/z 28 e 44 obtidos para os materiais $C_{ox}^{O_2}(1)$, $C_{ox}^{HNO_3}(1)$ e para o carvão inicial, sendo de salientar que os carvões activados $C_{ox}^{O_2}(2)$ e $C_{ox}^{HNO_3}(2)$ apresentam perfis semelhantes. A área correspondente aos perfis destes fragmentos está compilada na Tabela 6.4.

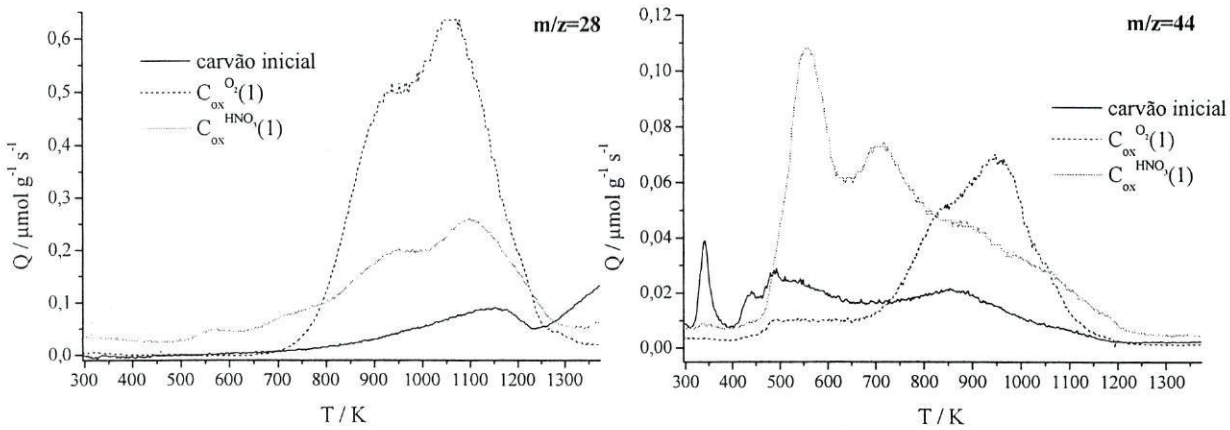


Figura 6.6 Perfis de TPD (m/z=28 e 44) do carvão activado inicial e derivados oxidados.

Tal como já fora observado por termogravimetria, a oxidação em fase gasosa dá origem a grupos termicamente estáveis, observando-se no perfil de dessorção dos fragmentos com m/z 28 uma banda intensa a 1100 K com uma inflexão a cerca de 900 K, que estão atribuídos na literatura à dessorção, respectivamente, de grupos carbonilo/quinona e grupos fenol/hidroxilo sob a forma de monóxido de carbono. [66] Em menor quantidade observa-se, ainda, no perfil de TPD fragmentos para m/z 44, bandas a cerca de 820 e 950 K que foram atribuídas, respectivamente, à dessorção de anidridos carboxílicos e de lactonas, sob a forma de dióxido de carbono. [66] A deconvolução de

ambos os perfis, utilizando um dos métodos descritos na literatura [66] dá origem às quantidades de grupos funcionais representada na Figura 6.7.

Tabela 6.4 Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD do carvão inicial e oxidados, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Amostra	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
Carvão inicial	470	140	610
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	2308	235	2543
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	1046	374	1420

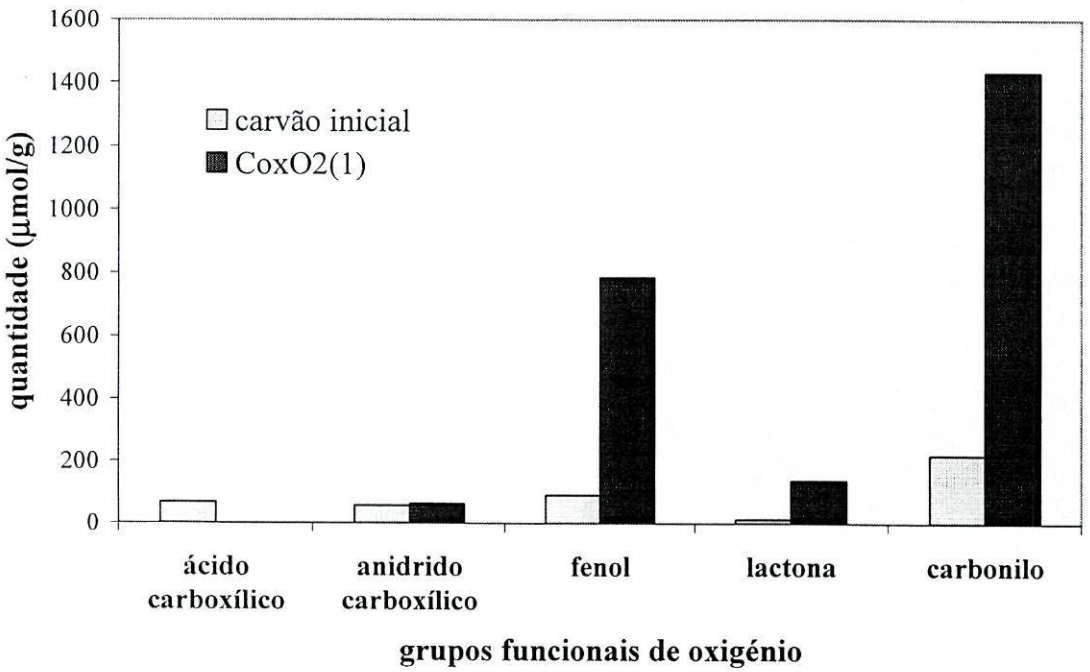


Figura 6.7 Quantidades de grupos funcionais de oxigénio dessorvidos do carvão inicial (cinzento) e $C_{ox}^{O_2}$ (1) (preto) durante as experiências de TPD.

Nos carvões que foram oxidados em fase líquida observa-se, também, a presença de grupos termicamente estáveis, embora em quantidades inferiores às existentes nos carvões oxidados em fase gasosa. Para os carvões oxidados em fase líquida, o perfil de dessorção dos fragmentos com m/z 28 apresenta uma banda a 1100 K com uma inflexão a 950 K, que correspondem à dessorção dos grupos carbonilo/quinona e fenol/hidroxilo, respectivamente. No perfil de dessorção dos fragmentos com m/z 44 observa-se uma banda intensa a cerca de 560 K e depois uma série de bandas/inflexões a maiores temperaturas. A primeira banda foi atribuída a grupos ácido carboxílico que dessorvem em dióxido de carbono a temperaturas relativamente baixas, e as restantes bandas/inflexões devem corresponder a grupos anidrido carboxílico e lactona. [66]

Existe uma boa correlação entre os resultados obtidos por TPD e os dos ensaios termogravimétricos dos carvões analisados; de salientar que os ensaios foram efectuados nas mesmas condições operacionais que os ensaios de TPD. Os intervalos de temperaturas onde foi detectado perda de massa sobrepõe-se com os intervalos de temperaturas em que há dessorção dos estes grupos funcionais de oxigénio.

6.2 FUNCIONALIZAÇÃO COM CLORETO CIANÚRICO

O cloreto cianúrico (CC) é um composto que apresenta bons grupos de saída (cloro) e, consequentemente, reage com álcoois, aminas, reagentes de Grignard e hidrazinas. [67] Deste modo, pode-se potenciar a superfície do carvão activado pela ligação de CC, por forma a permitir a posterior ancoragem de moléculas funcionalizadas com os grupos adequados por reacção com átomos de cloro do CC que não tenham reagido com grupos superficiais do carvão.

Como a oxidação do carvão activado com 5% de oxigénio introduz grupos fenol/hidroxilo na superfície do carvão activado funcionalizou-se este material com cloreto cianúrico, que poderá actuar como espaçador para a imobilização de complexos de metais de transição com funcionalidades do tipo fenólicas. De seguida descreve-se a preparação

deste novo material e a respectiva caracterização, divida de acordo com o esquema da seccção anterior.

6.2.1 Preparação do material

O carvão oxidado com 5% de oxigénio (1,5 g) $C_{ox}^{O_2}(1)$ foi lavado, por extracção Soxhlet, com uma solução de hidróxido de sódio 1 mol dm^{-3} , seco a 140°C, durante 13 horas, sob vácuo. O material resultante foi depois refluxado com 10 g de cloreto cianúrico sólido, a 190°C, durante meia hora. [125] O carvão obtido foi purificado por extracção Soxhlet com tolueno (24 horas) e depois com acetona (10 horas), após o que foi seco a 120°C, sob vácuo, durante 13 horas.

6.2.2 Caracterização do material

a Composição e morfologia

As microanálises de raios X do carvão funcionalizado com cloreto cianúrico revelaram a presença de azoto e cloro, tanto na superfície como no interior dos cilindros de carvão activado, o que sugere que o cloreto cianúrico está distribuído através da estrutura porosa do carvão.

As análises imediata (obtida por termogravimetria) e elementar do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico, bem como do precursor encontram-se na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Análise imediata e elementar do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do percursor (base seca).

amostra	análise imediata(% massa)			análise elementar (% massa)[a]			
	voláteis	C_{fixo}	Cinzas	C	H	N	O
$C_{ox}^{O_2}(1)$	17,91	80,99	1,09	81,78	0,56	0,47	11,74
$C_{ox}^{O_2}(1)$CC	20,72	77,86	1,43	78,33	0,95	4,28	10,82

[a] Análises elementares efectuadas na Universidade de Santiago de Compostela.

Observa-se um aumento da matéria volátil e da percentagem de azoto no carvão funcionalizado com cloreto cianúrico relativamente ao precursor, o que suporta a ancoragem de CC na superfície do carvão activado $C_{ox}^{O_2}(1)$, uma vez que o material foi purificado por forma a remover cloreto cianúrico em excesso que, eventualmente, não tivesse reagido com os grupos fenol/hidroxilo existentes na superfície do carvão activado.

Uma medida da eficiência deste processo de ancoragem e, consequentemente, da razão de cloreto cianúrico que reagiu com os grupos fenol/hidroxilo pode ser estimada através da razão entre o conteúdo de azoto da amostra e a quantidade de grupos fenólicos existentes na superfície do seu precursor por grama de carvão activado (*vide supra*, TPD), obtendo-se o valor de 1,2. Este resultado sugere que houve reacção do cloreto cianúrico com a maioria dos grupos fenólicos existentes na superfície do carvão activado $C_{ox}^{O_2}(1)$ e que existe, ainda, excesso de CC na superfície do carvão activado, provavelmente sob a forma de ácido cianúrico (*vide infra*), que não foi removido totalmente pelo processo de purificação.

A isotérmica de adsorção de azoto a 77 K do material funcionalizado com CC é semelhante ao do precursor e as respectivas propriedades texturais encontram-se compiladas na Tabela 6.6. Observa-se uma diminuição de cerca de 20% do volume de microporos do carvão activado após funcionalização e a consequente diminuição da área total, sugerindo que parte da área superficial de $C_{ox}^{O_2}(1)$ foi ocupada pelas moléculas de cloreto cianúrico.

Tabela 6.6 Propriedades texturais do carvão activado funcionalizado com CC e do seu percursor.

amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{O_2}(1)$	1082	0,418	127	0,595	0,178
$C_{ox}^{O_2}(1)$CC	876	0,336	133	0,521	0,185

[a] Calculado pelo método t. [b] Volume total de poros a p/p_0=0,95. [c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Nos espectros de XPS de baixa resolução de $C_{ox}^{O_2}(1)$CC observam-se picos intensos relativos à presença de azoto e cloro, bem como um pico de sódio que deve ser resultante da solução de hidróxido de sódio utilizada na lavagem prévia do carvão.

Os espectros de XPS de alta resolução confirmam que houve modificações químicas na superfície do carvão após ancoragem de cloreto cianúrico, tal como como se pode verificar na Figura 6.8, onde estão representados os espectros do material $C_{ox}^{O_2}(1)$CC nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s e Cl 2p, bem como o $C_{ox}^{O_2}(1)$ nas duas primeiras regiões; as respectivas áreas das bandas estão compiladas na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 Área das bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s, Cl 2p do carvão activado funcionalizado com CC e do seu percursor.

Amostra	% atómica				O/C	N/C	Cl/C	N/Cl
	O	N	Cl	C				
$C_{ox}^{O_2}(1)$	12,58	0,70	0,30	86,15	0,15	0,0081	0,0035	2,3
$C_{ox}^{O_2}(1)$CC	35,25	8,14	3,08	53,53	0,66	0,15	0,057	2,6

Na região relativa a C 1s observa-se uma nova banda a 288,5 eV, devida a cloreto cianúrico ligado à superfície do carvão activado.[M. F. Dautartas, 1979 #174] [126] No entanto, a forma como o cloreto cianúrico se encontra ligado à superfície do carvão activado não pode ser determinada, uma vez que existem várias possibilidades de ligação da triazina aos grupos fenol/hidroxilo. Na Figura 6.9 estão esquematizadas algumas destas possibilidades: (a) reacção de um átomo de cloro com um grupo fenólico, (b) reacção de dois átomos de cloro com dois grupos fenólicos e (c) formação de dímeros de triazina em que pelo menos um átomo de cloro reagiu com um grupo fenólico da superfície. [125] No espectro C 1s surge, ainda, uma banda larga de menor intensidade centrada a cerca de 291 eV, que foi atribuída ao ácido cianúrico (Figura 6.9.d), formado por hidrólise de cloreto cianúrico, observação que encontra algum suporte no aumento significativo da

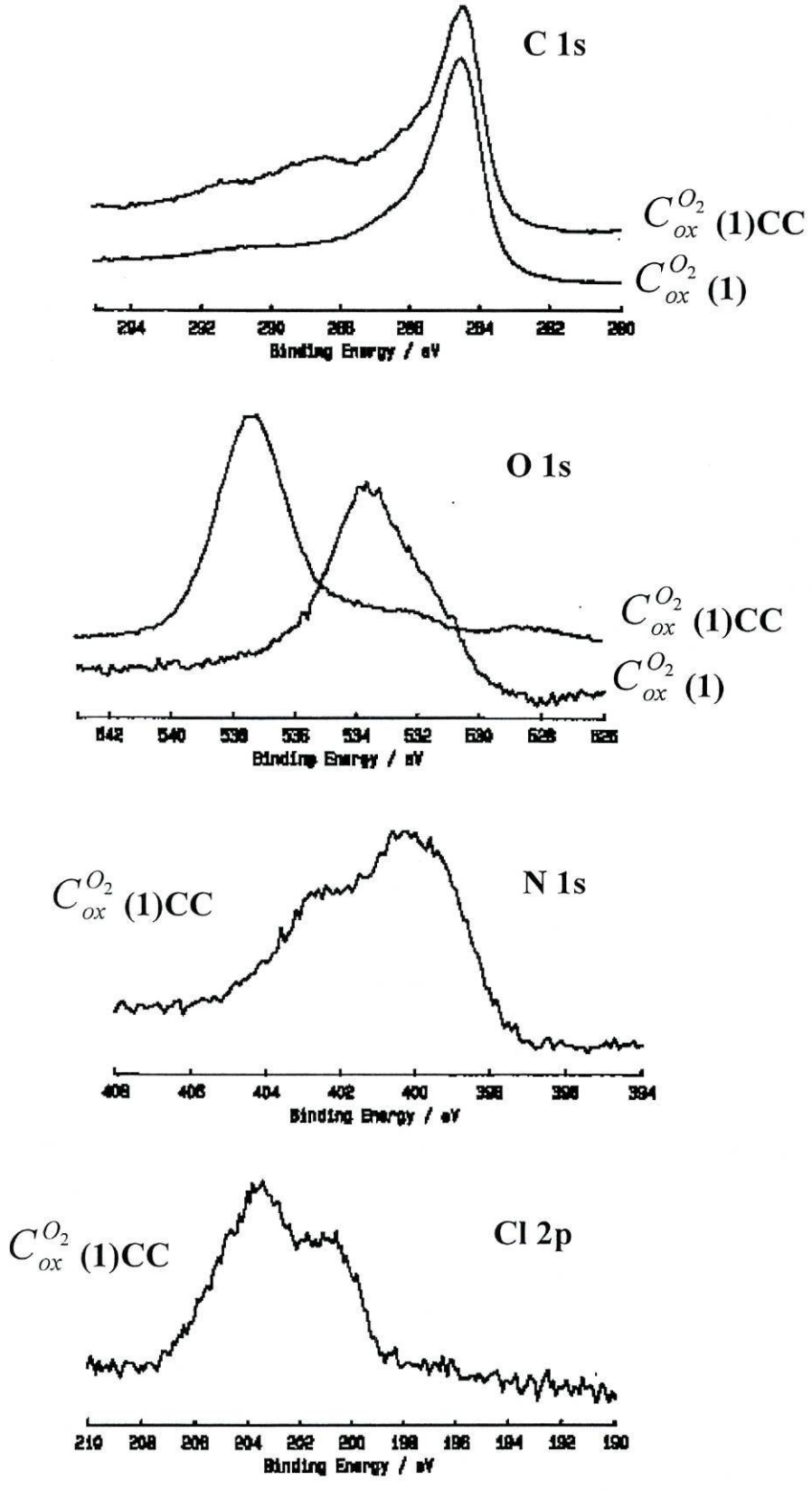


Figura 6.8 XPS do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do precursor.

percentagem de oxigénio na superfície do material $C_{ox}^{O_2}(1)$CC relativamente ao $C_{ox}^{O_2}(1)$. [125] O valor elevado da energia de ligação da referida banda foi explicado pela existência de um equilíbrio de tautomerização deslocado no sentido da forma com ligações amida (espécie mais estável do que o ácido cianúrico no estado sólido), representada na Figura 6.9.e. [125]

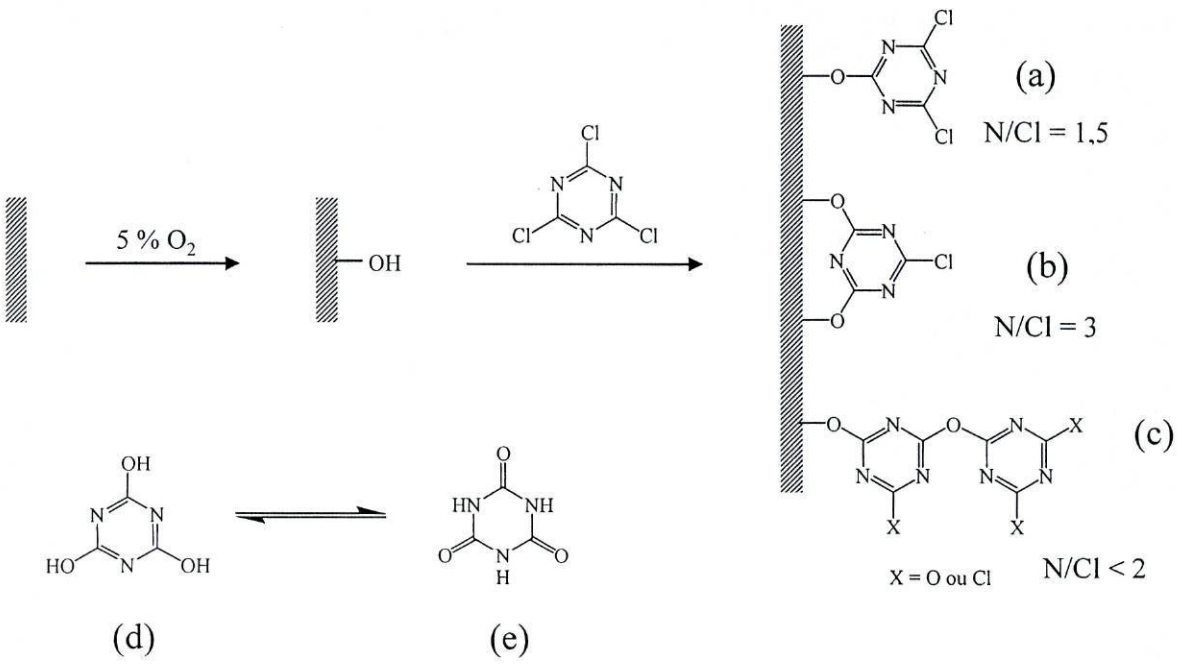


Figura 6.9 Várias formas de ancoragem do cloreto cianúrico no material $C_{ox}^{O_2}(1)$ (a-c) e produtos da hidrólise do cloreto cianúrico (d,e).

O espectro na região O 1s (Figura 6.8) apresenta uma banda muito intensa na região de alta energia (537,4 eV) e uma banda muito menos intensa a 532,0 eV. Esta última banda corresponde aos grupos oxigenados na superfície do carvão activado, mas a primeira não pode ser atribuída à nova ligação éter entre a superfície do carvão activado e o cloreto cianúrico, uma vez que a energia dos seus fotoelectrões é muito elevada para átomos de oxigénio envolvidos em ligações químicas.

Para tentar atribuir esta banda funcionalizou-se o carvão activado $C_{ox}^{O_2}(2)$ mas em que o cloreto cianúrico foi ancorado através de uma solução saturada deste composto em tolueno. No espectro de XPS da região O 1s deste último material, representado na Figura

6.10, não se observa a banda a alta energia (e a inflexão na banda é menos intensa que no carvão $C_{ox}^{O_2}(1)$). Este facto está de acordo com o valor de energia de ligação esperado para os átomos de oxigénio nos grupos éter, 532,3-533,3 eV. No entanto, esta metodologia é menos eficiente que a utilizada, [125] pois no espectro de C 1s deste material já não se observa claramente a banda atribuída à triazina ligada à superfície do carvão activado por ligação do tipo éter.

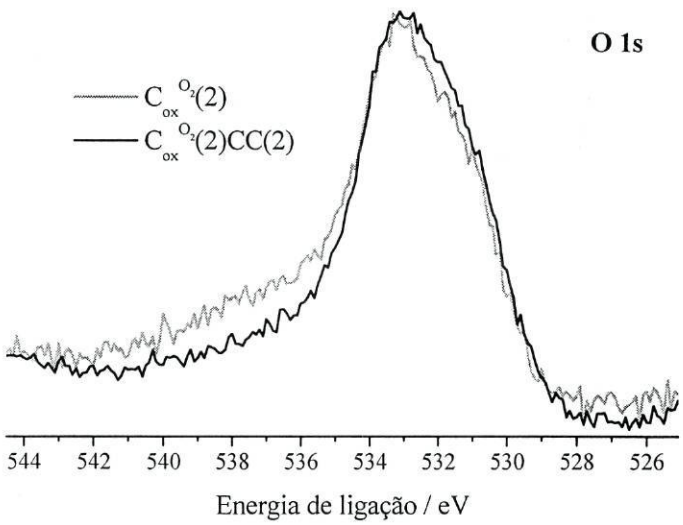


Figura 6.10 Espectro de XPS na região O 1s de $C_{ox}^{O_2}(2)$ e do derivado com o cloreto cianúrico preparado por reacção com uma solução saturada de CC em tolueno.

Consequentemente, a banda intensa a alta energia (Figura 6.8, O 1s), que pode mascarar todas as outras bandas, poderá ser atribuída ao ácido cianúrico adsorvido (Figura 6.9.d), e/ou ao seu tautómero (Figura 6.9.e). Este composto é muito insolúvel, pelo que a sua remoção da superfície durante o processo de purificação deste material não terá ocorrido, provocando efeitos de carga na energia de ligação dos seus átomos de oxigénio. Este composto depositado na superfície externa do carvão também aumenta a quantidade de oxigénio na superfície do material (Tabela 6.7).

Observam-se, ainda, espectros de XPS bem resolvidos nas regiões N 1s e Cl 2p (Figura 6.8) relativos ao cloreto cianúrico ancorado na superfície do carvão activado. Estas

regiões do espectro apresentam bandas largas, com dois máximos, sugerindo que os átomos de azoto e cloro têm vizinhanças químicas diversas, tal como seria de esperar em virtude das diversas formas de ancoragem do cloreto cianúrico à superfície do carvão activado (Figura 6.9). [126]

Considerando que o ácido cianúrico e/ou o seu tautómero não contribuem para o espectro de XPS na região N 1s obtido e tendo em conta as diferentes razões de N/Cl para os diferentes modos de ancoragem do CC, representados na Figura 6.9, a razão atómica de N/Cl de 2,6 (Tabela 6.7) indica que o cloreto cianúrico se encontra na superfície do carvão activado principalmente sob a forma de monómeros ligados por duas ligações éter.

c Análises térmicas

A derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico está representado na Figura 6.11 juntamente com o do cloreto cianúrico e $C_{ox}^{O_2}(1)$. Enquanto que o $C_{ox}^{O_2}(1)$CC apresenta perdas de massa a 539, a 700 e na região 800-1200 K, o cloreto cianúrico perde a sua massa totalmente a 389 K. Verifica-se, assim, que o cloreto cianúrico ancorado na superfície do carvão decompõe-se de forma diferente que os seus precursores.

O primeiro pico de decomposição de $C_{ox}^{O_2}(1)$CC, de mínimo 539 K, é semelhante ao descrito na literatura para materiais de carbono com CC ancorado. [127] Esta variação de massa foi atribuída à decomposição de cloreto cianúrico em ácido cianúrico, através da hidrólise dos átomos de cloro do anel da triazina, e do grupo éter que liga a triazina à superfície do carvão activado, hidrólise que é possível pela presença de água dessorvida do material durante a realização do ensaio de termogravimétrico. [127] Pode-se, então, concluir que o cloreto cianúrico imobilizado na superfície do carvão activado através de uma ligação éter é mais estável termicamente do que quando livre.

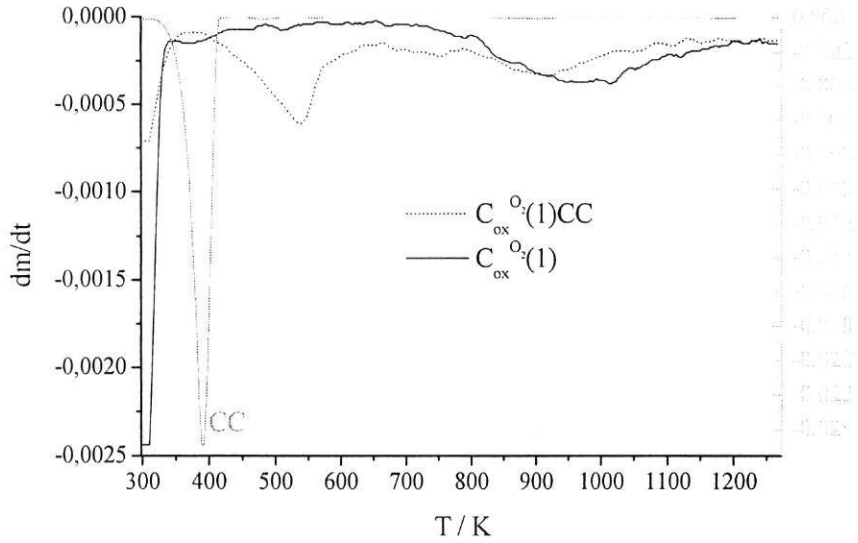


Figura 6.11 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e dos precursores.

Observa-se também que os grupos que se decompõem a altas temperaturas diminuiram com a ancoragem de CC no carvão $C_{ox}^{O_2}(1)$, possivelmente aqueles onde houve ancoragem. Mas, o TPD poderá dar indicações mais claras sobre os grupos superficiais de oxigénio que sofreram alterações.

Os perfis de TPD a m/z 28 e 44 de $C_{ox}^{O_2}(1)$CC e de $C_{ox}^{O_2}(1)$ estão representados na Figura 6.12 e as áreas sob os perfis estão compilados na Tabela 6.8. Observa-se que houve alteração significativa de ambos os perfis com a ancoragem de cloreto cianúrico, assim como das quantidades dessorvidas. Enquanto que o perfil de TPD de $C_{ox}^{O_2}(1)$CC relativo aos fragmentos m/z 28 apresenta uma banda larga a cerca de 950 K com uma inflexão a cerca de 1000 K, o perfil relativo aos fragmentos m/z 44 apresenta três bandas de máximos a cerca de 576, 790 e 890 K.

Observa-se também diminuição de grupos que dessorvem sob a forma de m/z 28 (543 μmol g^{-1}) e aumento dos que dessorvem sob a forma de m/z 44 (266 μmol g^{-1}), resultando na diminuição da quantidade total de grupos (277 μmol g^{-1}) (Tabela 6.8). Uma vez que a reacção do CC com os grupos fenol/hidroxilo deveria provocar apenas diminuição de grupos que dessorvem sob a forma de m/z 28, os perfis de TPD não são de

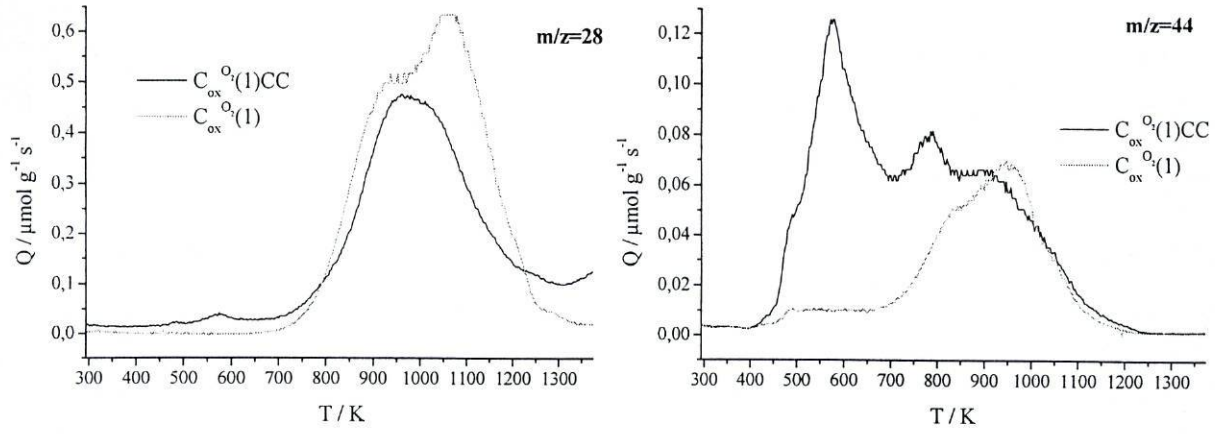


Figura 6.12 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do precursor.

fácil interpretação, embora existam correlações com os ensaios termogravimétricos da amostra.

Tabela 6.8 Quantidade de fragmentos de m/z=28 e 44 dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico e do percursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Amostra	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{O_2}$(1)	2308	235	2543
$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	1765	501	2266

A banda observada a 576 K no perfil de evolução de m/z 44 encontra-se contida na região de decomposição correspondente ao cloreto cianúrico ancorado na superfície do carvão activado. Visto que este composto se decompõe em ácido cianúrico, que por sua vez, se decompõe em ácido ciânico, [127] que tem massa molecular relativa de 43, esta banda poderá então ser atribuída a ácido ciânico protonado, [CHNO+H$^+$], apresentando, assim m/z 44. No entanto, o ácido ciânico quando dissolvido em água também se decompõe em dióxido de carbono e amoníaco, [128] pelo que a banda poderá também ser

devida ao dióxido de carbono. Isto explica o facto de se verificar aumento da quantidade de grupos que evoluem sob a forma de m/z 44 e, em parte, a diminuição dos grupos que evoluem sob a forma de m/z 28, ou seja, aqueles que reagiram com o cloreto cianúrico, os grupos fenol/hidroxilo. Esta última afirmação é corroborada pela diminuição da intensidade do perfil relativo a m/z 28 na região a cerca de 900 K, que corresponde à dessorção dos grupos fenólicos em monóxido de carbono. [66]

Embora, esteja descrito na literatura que a reacção do CC, quer com a superfície de carvões activados, quer com outros materiais de carbono, se dá, principalmente, com os grupos fenol/hidroxilo, não é de excluir reacção com os grupos carbonilo/quinona, uma vez que se observa uma diminuição significativa da banda relativa a estes grupos. No entanto, é possível que os grupos carbonilo/quinona possam também reagir com sub-produtos da decomposição do CC (por exemplo amoníaco, *vide supra*), ancorado na superfície do carvão activado e que, consequentemente, fragmentem com outra razão de massa/carga, explicando a perda de massa total de fragmentos (Tabela 6.8).

6.3 MODIFICAÇÃO COM CLORETO DE TIONILO

Como a oxidação de carvões activados com ácido nítrico aumenta a quantidade de grupos ácido carboxílico à superfície do carvão, a reacção deste material com cloreto de tionilo levará à conversão destes grupos em cloretos de acilo que, por sua vez, são muito reactivos com aminas primárias fornecendo, assim, uma nova via para a ancoragem de moléculas complexas à superfície de carvão activado. De seguida descreve-se a preparação deste novo material e respectiva caracterização, dividida de acordo com o esquema das seccções anteriores.

6.3.1 Preparação do material

Refluxou-se carvão activado oxidado com ácido nítrico ($C_{ox}^{HNO_3}$ (1); 12,0 g) com 168 cm^3 de uma solução de tolueno contendo 5% de cloreto de tionilo (110 mmol), durante 5

horas. O material obtido foi lavado com várias porções de tolueno e depois foi purificado por extracção Soxhlet com o mesmo solvente, durante 2 horas. Finalmente, foi seco a 150°C, durante 13 horas, sob vácuo. [129, 130] A reacção de preparação do novo material, que irá ser designado por $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, está esquematizada na Figura 6.13.

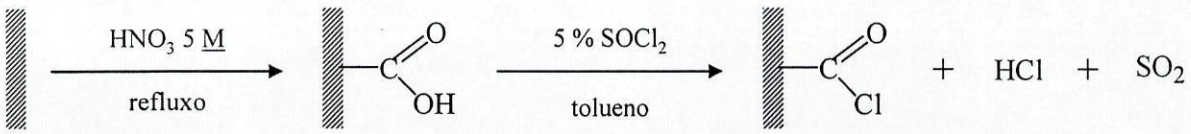


Figura 6.13 Esquema de preparação de um carvão activado funcionalizado com cloretos de acilo.

6.3.2 Caracterização do material

a Composição e morfologia

As análises microanalíticas por raios X da superfície de corte de cilindros seccionados de carvão activado modificado com cloreto de tionilo revelam a presença de cloro, quer na superfície, quer no interior da amostra. Esta observação indica que os novos grupos funcionais (cloretos de acilo; Figura 6.13) formados durante a reacção dos grupos ácido carboxílico com o cloreto de tionilo e, eventualmente, outro tipo de grupos superficiais de oxigénio (*vide infra*), estão distribuídos por toda a estrutura porosa da amostra.

Os resultados das análises elementares (Tabela 6.9) indicam uma diminuição da percentagem de oxigénio, o que sugere a formação dos cloretos de acilo a partir de reacção do cloreto de tionilo com grupos superficiais de oxigénio do carvão.

A isotérmica de adsorção de azoto a 77 K do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl é semelhante à do seu precursor $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), embora com um maior declive na região de pressões relativas mais altas, indicando aumento dos meso e macroporos, tal como se pode confirmar pelas propriedades texturais compiladas na Tabela 6.10.

Tabela 6.9 Análises imediata e elementar do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor (base seca).

Amostra	análise imediata (% massa)			Análise elementar (% massa)[a]			
	Voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N	O
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	11,78	87,27	0,95	91,04	0,36	0,73	5,02
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	21,11	78,37	0,52	89,31	1,12	0,51	4,24

[a] Análises elementares efectuadas no LCM-FEUP.

Tabela 6.10 Propriedades texturais do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor.

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	920	0,347	122	0,516	0,169
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	823	0,303	225	0,581	0,278

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

A modificação do carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) com cloreto de tionilo provoca alterações na textura do material, observando-se que o volume relativo aos microporos diminui ligeiramente, mas que o associado à porosidade com maiores dimensões (mesoporos e macroporos) aumenta significativamente. Uma vez que o cloreto de tionilo é um oxidante forte não é de excluir que reaja directamente com a estrutura grafítica e que destrua as camadas mais externas dos meso/macroporos, aumentando, assim, a área que lhes está associada.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Os resultados de XPS também sugerem que houve formação de grupos cloreto de acilo na superfície do carvão activado, pois observa-se um pico relativo a cloro no espectro de XPS de baixa resolução, que se encontra bem definido no espectro de alta resolução,

com o máximo da banda pico $2p_{3/2}$ a 200,0 eV, valor característico de cloro envolvido em ligações químicas. A análise quantitativa da superfície (Tabela 6.11) demonstra que houve diminuição da quantidade de oxigénio (O/C) e aumento da quantidade de cloro (Cl/C).

Tabela 6.11 Área das bandas dos espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s, C 1s do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor.

Amostra	%atómica				O/C	Cl/C
	O	N	Cl	C		
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	20,27	0,58	0,13	78,61	0,2578	0,0017
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	10,98	0,60	3,03	84,84	0,1294	0,0357

Na região O 1s (Figura 6.14), o espectro de XPS do carvão modificado com cloreto de tionilo é diferente do seu precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), apresentando uma nova inflexão na banda a 531,6 eV. Este valor está contido no intervalo de energia característico do grupo carbonilo, 531,4±0,2 eV, [66] e, consequentemente, pode ser atribuída ao oxigénio do grupo cloreto de acilo.

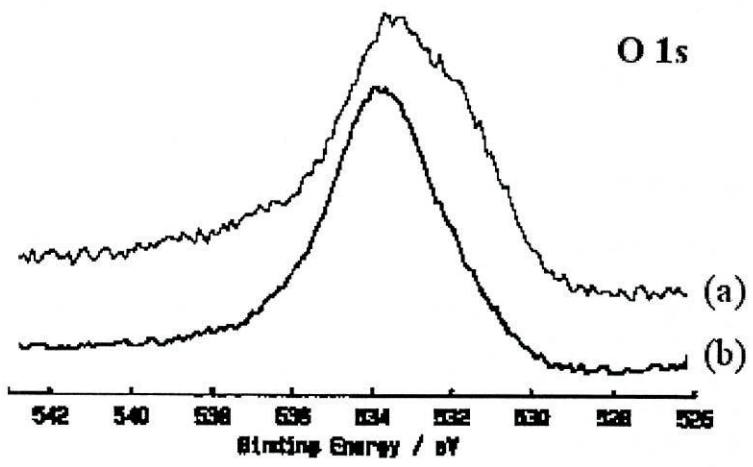


Figura 6.14 Espectro de XPS na região O 1s do (a) carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e (b) do precursor $C_{ox}^{HNO_3}$ (1).

c Análises térmicas

A derivada do termograma do carvão activado modificado com cloreto de tionilo apresenta perdas de massa nas regiões 350-550 e 850-1000 K, distintas do precursor (Figura 6.15), sugerindo uma vez mais que houve alterações na química superficial. O processo de perda de massa a temperatura elevada (850-1000 K), dá-se num intervalo de temperaturas mais estreito comparativamente com o precursor, podendo corresponder aos novos cloreto de acilo (*vide infra*).

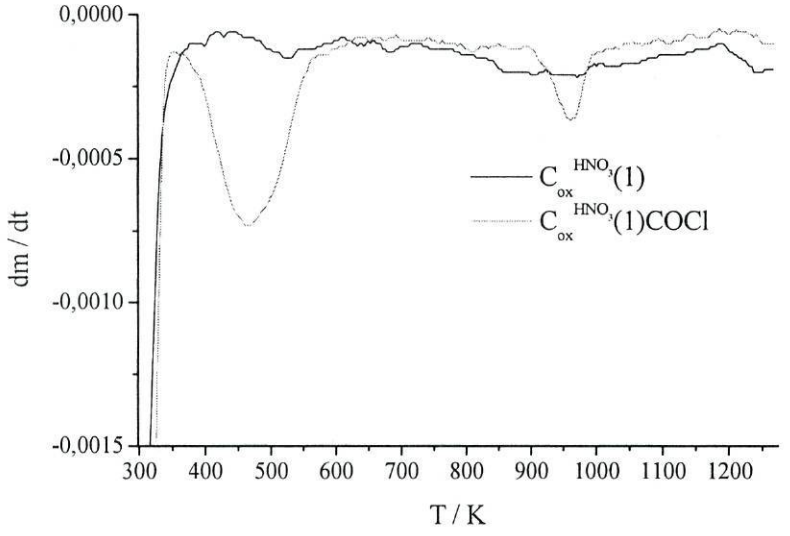


Figura 6.15 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e do precursor.

Verifica-se também que os perfis de TPD a m/z 28 e 44, representados na Figura 6.16, sofreram alterações significativas após a reacção com cloreto de tionilo, observando-se um aumento da quantidade de fragmentos que dessorvem com m/z 28 e uma diminuição dos que dessorvem com m/z 44 (Tabela 6.12).

Comparando o perfil de dessorção m/z 44 do carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl com o do carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), verifica-se que a banda a 560 K no perfil m/z 44 do carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), relativa aos ácidos carboxílicos, diminui significativamente de intensidade, o que suporta a conversão destes grupos em cloretos de acilo, e explica a diminuição de

intensidade das bandas a temperaturas mais altas relativas aos grupos lactona e anidrido carboxílico.

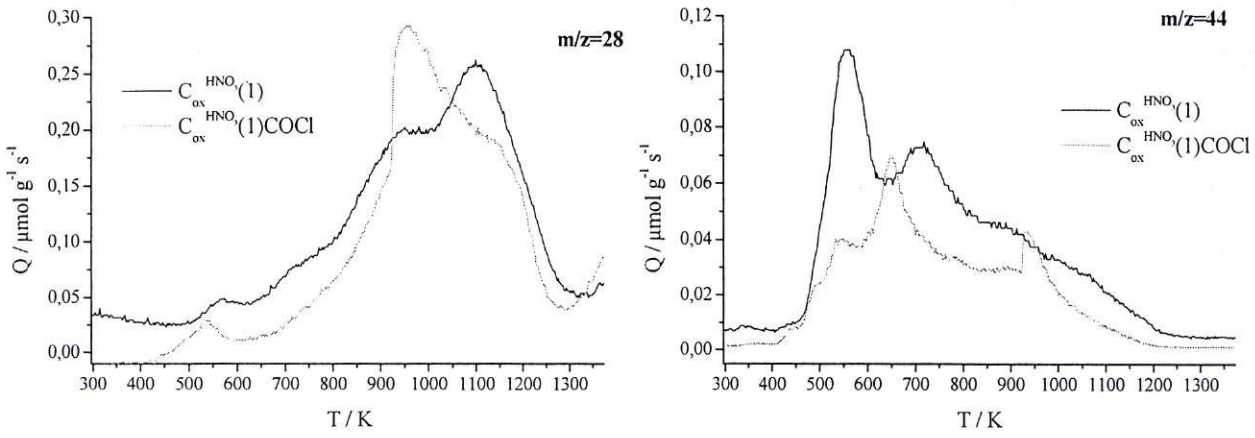


Figura 6.16 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com cloreto de tionilo e do precursor.

Tabela 6.12 Quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado modificado com cloreto de tionilo e do precursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Amostra	CO (μmol g^{-1})	CO_2 (μmol g^{-1})	CO+CO_2 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	1046	374	1420
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	1270	245	1515

Observa-se no perfil relativo aos fragmentos de m/z 28 uma diminuição de intensidade a cerca de 900 K, região em que os grupos fenol/hidroxilo dessorvem, pelo que não é de excluir a reacção do cloreto de tionilo também com estes grupos.

De acordo com o observado por termogravimetria, a nova banda intensa a cerca de 950 K existente no perfil de m/z 28 de $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl pode ser então atribuída aos novos grupos cloreto de acilo existentes à superfície, que, eventualmente, dessorverão em monóxido de carbono. Esta temperatura é inferior à de dessorção dos grupos carbonilo,

mas coerente com o facto de o grupo carbonilo do cloreto de acilo estar na vizinhaça de um átomo de cloro, muito electronegativo, tornando a ligação C=O mais lábil à dessorção.

O facto de haver diminuição na quantidade de fragmentos que dessorvem sob a forma de m/z 44 é explicada pela reacção do cloreto de tionilo com os diversos tipos de grupos, que dessorvem com este fragmento, principalmente ácidos carboxílicos, dando origem a fragmentos que dessorvem a 950 K sob a forma de m/z 28. No entanto, observa-se um aumento da quantidade total de fragmentos monitorizados, podendo este fenómeno ser explicado com base na reacção dos anidridos carboxílicos que, quantitativamente, dão origem a uma molécula de dióxido de carbono (m/z=44), quando se decompõem, mas por reacção com o cloreto de tionilo dariam duas moléculas de cloreto de acilo.

6.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO MODIFICADO COM CLORETO DE TIONILO COM BIS(3-AMINOPROPIL)AMINA

Os grupos cloreto de acilo formados na superfície do carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1) por reacção dos ácidos carboxílicos com cloreto de tionilo reagem facilmente com aminas primárias. Assim, fez-se reagir o carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl com uma triamina para posterior imobilização de complexos de metais de transição.

6.4.1 Preparação do material

Refluxou-se carvão activado modificado com cloreto de tionilo ($C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl; 3,0 g) com uma solução de bis-(3-aminopropil)amina (trien; 390 μmol) em 40 cm^3 de tolueno, durante 4 horas. Filtrou-se o novo material, lavou-se copiosamente com tolueno, purificou-se, por extracção Soxhlet com este solvente, durante 2 horas e, finalmente, secou-se a 150°C, durante 13 horas, sob vácuo. O novo material designar-se-á por $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

6.4.2 Caracterização do material

a Composição e morfologia

As análises imediata (determinada por termogravimetria) e elementar de $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien e do respectivo precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, estão compiladas na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 Análises imediata e elementar do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor (base seca).

Amostra	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)[a]		
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	21,11	78,37	0,52	89,31	1,12	0,51
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	23,78	76,19	0,03	88,57	1,49	1,20

[a] Análises elementares efectuadas no LCM-FEUP.

Observa-se um aumento da matéria volátil e da quantidade de azoto no carvão activado, indicativo da ocorrência do processo de ancoragem da amina, que envolve a reacção entre os grupos amina e os grupos cloreto de acilo, existentes na superfície do carvão activado, com formação de grupos amida.

Tabela 6.14 Propriedades texturais do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor.

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	823	0,303	225	0,581	0,278
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	694	0,255	207	0,514	0,259

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

A isotérmica de adsorção de azoto a 77 K do novo material é semelhente ao do seu precursor, embora se observe uma diminuição geral no volume de poros do carvão

activado como consequência da imobilização na sua superfície de uma molécula relativamente volumosa (Tabela 6.14). O volume de microporos diminui 16% e a área de mesoporos e macroporos diminui 8%, relativamente ao carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

A funcionalização do carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl com a triamina (trien) origina um aumento significativo da quantidade de azoto, tal como já verificado pelas análises elementares, bem como uma diminuição da quantidade de cloro à superfície, relativamente ao material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl. A presença de cloro na superfície do carvão activado sugere que ainda nem todo o cloreto de acilo reagiu com a amina. Por outro lado, há também diminuição de oxigénio que pode ser explicado pela formação de uma ligação imina entre os grupos carbonilo na superfície do carvão activado e os grupos amina da trien, aumentando, consequentemente, a eficiência da sua ancoragem.

Na Figura 6.17 estão representados os espectros de XPS de alta resolução nas regiões O 1s, N 1s e Cl 2p e na Tabela 6.15 as áreas das respectivas bandas.

Tabela 6.15 Área das bandas de XPS nas regiões de alta resolução O 1s, N 1s, C 1s do carvão activado modificado com uma triamina e do precursor.

Amostra	% atómica				O/C	N/C	Cl/C
	O	N	Cl	C			
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	10,98	0,60	3,03	84,84	0,1294	0,0071	0,0357
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	9,01	3,64	1,81	85,06	0,106	0,0428	0,0213

O espectro de XPS na região O 1s não apresenta alteração significativa com a ancoragem da triamina, apenas ligeiro aumento da largura da banda, que poderá indicar aumento do número de oxigénios com vizinhança química diferente, podendo-se atribuir à formação das novas ligações amida.

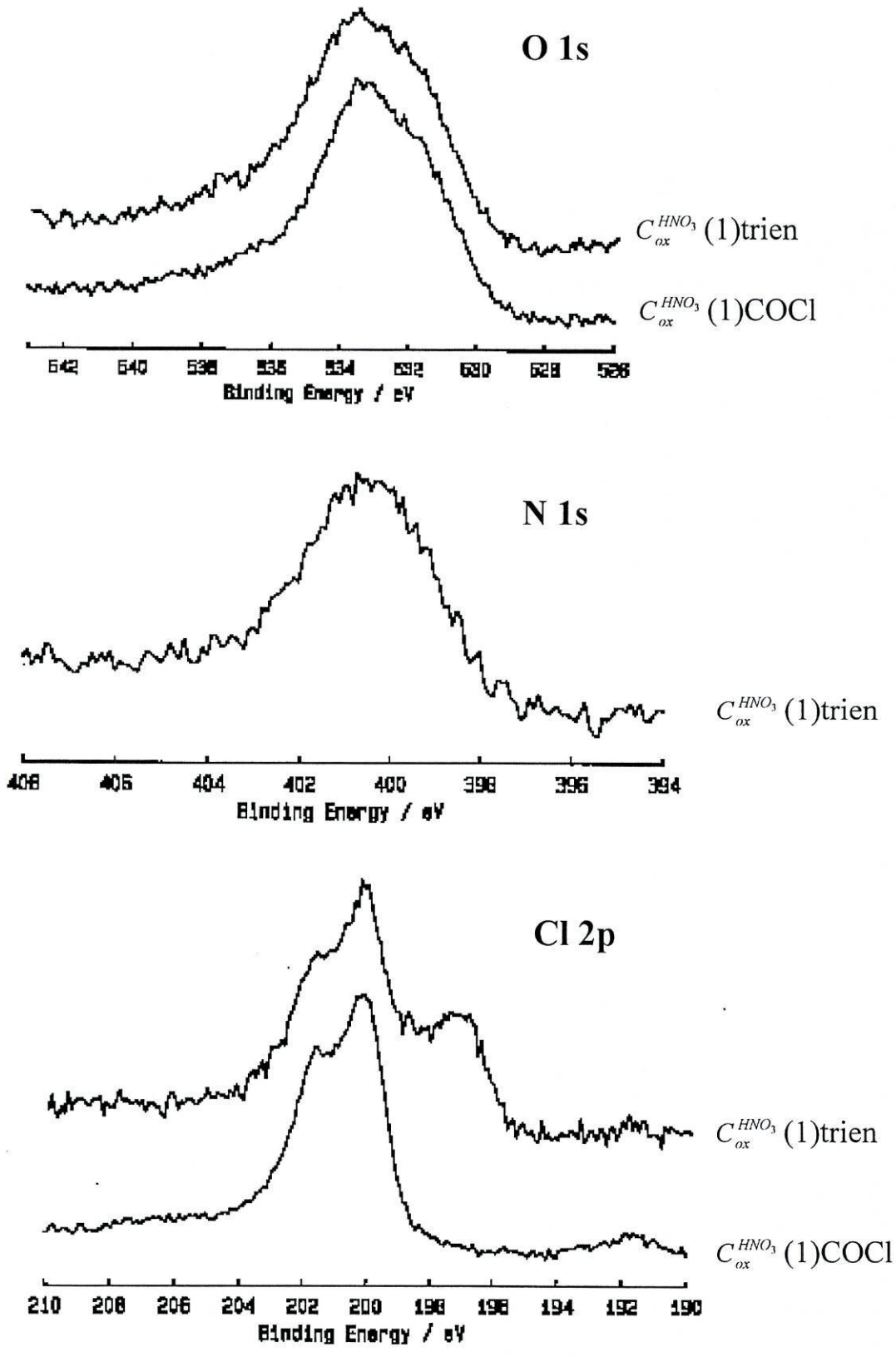


Figura 6.17 XPS do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor.

O novo material apresenta na região N 1s uma banda larga, quase simétrica, centrada a cerca de 400 eV, que corresponde aos vários átomos de azoto da triamina imobilizada na superfície: amina primária, amida e imina. [131]

O espectro na região Cl 2p do carvão activado funcionalizado com trien é semelhante ao do seu precursor com excepção de uma banda existente a menor energia, característica de cloro iónico. [110] Este tipo de cloro corresponderá, provavelmente, a cloreto proveniente do ácido clorídrico, produto da reacção entre os cloretos de acilo e as aminas, que não foi convenientemente removido durante a purificação do material.

c Análises térmicas

A derivada do termograma do carvão funcionalizado com trien está representado na Figura 6.18 em conjunto com a do precursor.

A banda a cerca de 950 K existente no termograma do precursor e que foi atribuída à decomposição dos grupos cloretos de acilo, diminui significativamente de intensidade no termograma do novo material e, assim, sugere que de facto houve reacção entre estes grupos e a triamina.

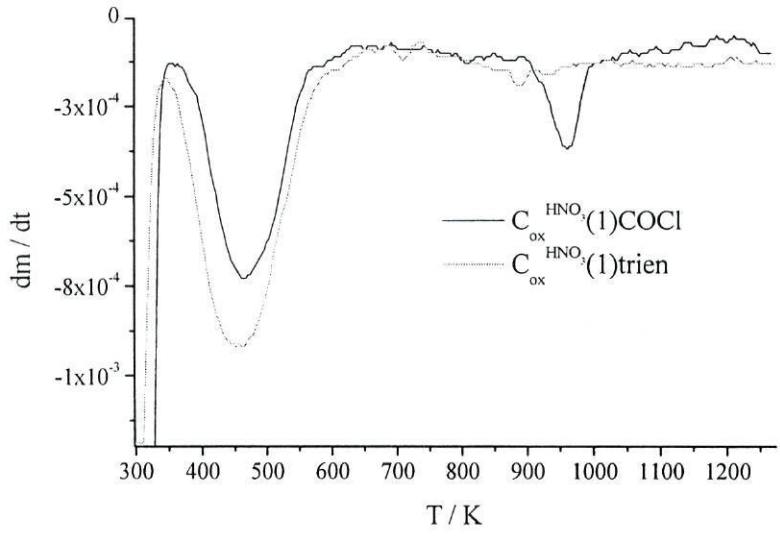


Figura 6.18 Derivada do termograma do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor.

Os perfis de TPD para os fragmentos m/z 28 e 44 estão representados na Figura 6.19 e as áreas respectivas estão compiladas na Tabela 6.16.

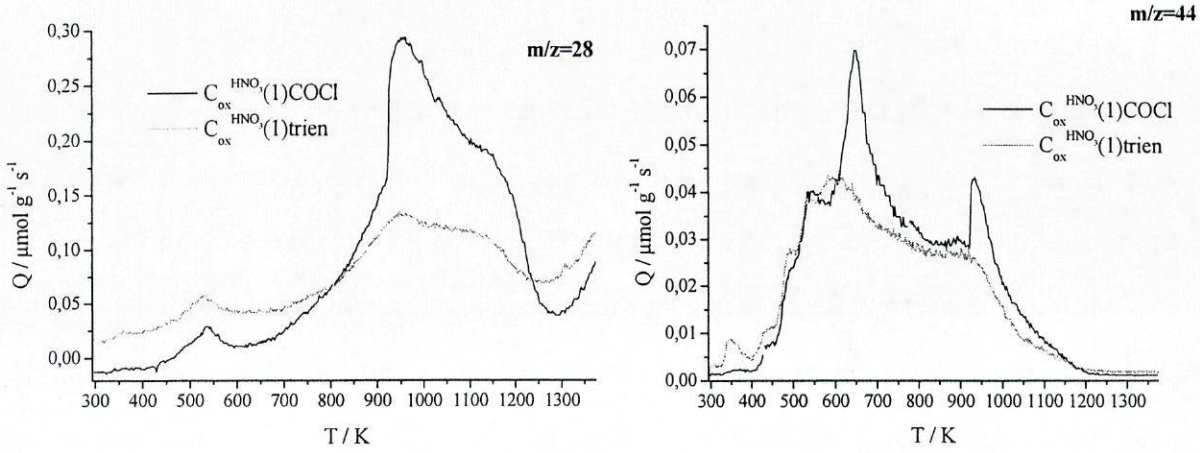


Figura 6.19 Perfis de TPD do carvão activado funcionalizado com trien e do precursor.

Tabela 6.16 Quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono dessorvido durante as experiências de TPD do carvão activado modificado modificado com uma triamina e do precursor, obtida por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Amostra	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	1270	245	1515
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	712	201	913

Observa-se que a banda a 950 K existente no perfil de m/z 28 do $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, que foi atribuída aos cloretos de acilo, diminui significativamente de intensidade. Esta observação está de acordo com o observado pelas outras técnicas, suportando a reacção entre os grupos amina do trien com os grupos cloreto de acilo, dando origem a grupos amida.

Também se observa no perfil de m/z 28 descréscimo da intensidade da banda a maior temperatura (1100 K), relativa aos grupos carbonilo/quinona, sugerindo, uma vez

mais que as aminas provavelmente também reagiram com grupos carbonilo/quinona, existentes na superfície do carvão activado, com formação de grupos imina.

6.5 CONCLUSÕES

Foram introduzidos vários grupos funcionais na superfície de carvões activados, grupos que permitirão a posterior ancoragem de complexos de metais de transição. Os carvões oxidados em fase gasosa ou líquida e modificados com cloreto cianúrico, cloreto de tionilo e trien foram caracterizados por técnicas que permitem obter informações sobre as composições químicas (AE) e superficial (XPS), a morfologia (SEM), a textura (isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K), a estrutura (XRD) e a estabilidade térmica (termogravimetria, TPD).

O primeiro passo na modificação dos carvões foi a sua oxidação para aumentar selectivamente o tipo de grupos superficiais de oxigénio. Assim, procedeu-se à oxidação com 5% de oxigénio ou com ácido nítrico. A oxidação em fase gasosa permitiu aumentar a quantidade de carbonilo/quinona, fenol/hidroxilo e lactonas, grupos termicamente estáveis. A oxidação em fase líquida, não só permitiu aumentar os grupos referidos, mas também os grupos ácido carboxílico. [66]

Posteriormente, activou-se quimicamente a superfície do carvão oxidado em fase gasosa usando cloreto cianúrico, que apresenta átomos de cloro muito reactivos com os grupos fenol/hidroxilo da superfície do carvão activado.

A superfície do carvão activado oxidado em fase líquida foi activado com cloreto de tionilo, tendo-se observado conversão de grupos ácido carboxílico, assim como de lactonas e anidridos carboxílicos, em grupos cloreto de acilo. Este último material foi, posteriormente, funcionalizado com uma triamina, a bis-(3-aminopropil)amina (trien), ocorrendo formação de grupos amida, embora não seja possível excluir a formação de grupos imina através da condensação dos grupos amina com os grupos carbonilo/quinona da superfície do carvão activado.

Capítulo 7

Imobilização de complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff nos carvões activados modificados

Neste capítulo descreve-se a preparação e a caracterização de materiais nanocompósitos a partir da imobilização em carvões activados modificados de complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff.

Utilizaram-se complexos de cobre(II) e de níquel(II) para testar várias metodologias de ancoragem de complexos de metais de transição em carvão activado, por estes complexos serem muito estáveis no estado de oxidação +2 quando coordenados a bases de Schiff permitindo a sua fácil caracterização. Além disso, quando a base de Schiff é do tipo N_2O_2, os complexos utilizados apresentam geometria quadrangular plana, o que facilita a sua imobilização em carvões activados, por estes apresentarem microporos em forma de fenda.

Assim, imobilizaram-se vários tipos de complexos em carvão activado usando diferentes metodologias: (i) complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff funcionalizados com grupos hidroxilo em carvão activado quimicamente com cloreto cianúrico e directamente em carvão oxidado com oxigénio; (ii) complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O em carvão activado superficialmente funcionalizado com cloretos de acilo; (iii) e acetilacetonato de cobre(II) em carvão activado funcionalizado com trien.

7.1 Imobilização de complexos de cobre(II) e de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 em carvão oxidado funcionalizado com cloreto cianúrico

Os complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo no fragmento aldeído (ver Capítulo 5, 5.2) foram ancorados em carvão activado modificado com cloreto cianúrico, através da ligação covalente dos grupos hidroxilo do complexo ao cloreto cianúrico, com formação de ligações éter. [132]

7.1.1 Preparação dos materiais

Adicionou-se 150 cm^3 de uma solução 1,07 mmol dm^{-3} de [Cu(4-HOsalen)] (160 μmol), ou de [Ni(4-HOsalen)] (161 μmol), em *N,N'*-dimetilformamida (*dmf*), a 1,2 g de carvão activado oxidado com 5% de oxigénio ($C_{ox}^{O_2}(1)$) e manteve-se a mistura a cerca de 100°C durante 16 horas, tendo-se observado o desaparecimento progressivo da cor da solução. Os materiais resultantes, que irão ser designados por [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$CC e [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$CC, foram purificados por extracção Soxhlet com *dmf*, durante 16 horas e, depois, com acetona, durante 8 horas, sendo depois secos a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo.

7.1.2 Caracterização dos materiais

a Composição e morfologia

Por microscopia electrónica de varrimento (SEM) não se observaram cristalites dos complexos de metais de transição e através de microanálise por raios X detectou-se a presença de metal tanto no exterior como no interior das amostras, o que sugere que os complexos de cobre(II) e níquel(II) estão homogeneamente dispersos pelo carvão activado.

Os difractogramas de raios X das amostras são semelhantes ao do seu precursor $C_{ox}^{O_2}(1)$CC (Capítulo 4), não apresentando padrões que fossem atribuiveis a cristalites de complexo de catião metálico, o que indica, igualmente, que os complexos estão dispersos pelo carvão activado.

Tal como se pode constatar pelos resultados das análises imediata (obtida por termogravimetria) e elementar das amostras compiladas na Tabela 7.1, após a imobilização dos complexos de metais de transição no carvão $C_{ox}^{O_2}(1)$CC observa-se um aumento da quantidade de cinzas, bem como a presença de metal. As quantidades de complexos de catiões metálicos imobilizadas são bastante baixas quando comparadas com a quantidade de cloreto cianúrico ancorada na superfície de carvão activado (Capítulo 6); o baixo

rendimento do processo de ancoragem poderá atribuir-se, provavelmente, à hidrólise parcial do CC.

Tabela 7.1 Análises imediata e elementar dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, base seca.

Amostra	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)[a]				
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N	O	M
$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	20,72	77,86	1,43	78,33	0,95	4,28	10,82	—
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	23,67	74,47	1,86	82,65	0,44	2,63	10,66	0,14
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	21,70	74,83	3,48	80,67	0,99	4,16	11,06	0,24

[a] Análises elementares efectuadas na Universidade de Santiago de Compostela.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K dos nanocompósitos são semelhantes às do seu precursor (tipo I), ou seja, características de materiais microporosos. [105] As propriedades texturais destes materiais estão compiladas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 Propriedades texturais dos carvões activados $C_{ox}^{O_2}$(1)CC e [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni).

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	876	0,336	133	0,521	0,185
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	885	0,344	117	0,503	0,159
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	598	0,218	96	0,359	0,141

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

A imobilização dos complexos de metais de transição no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1)CC provoca a diminuição do volume e da área disponível para a adsorção de azoto,

uma vez que são moléculas relativamente volumosas. Enquanto que para o material [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC se observa apenas uma diminuição de 12% na área de mesoporos e macroporos, relativamente ao material precursor, para o material [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC o decréscimo no volume de microporos é maior (35%), e apresentando, também, uma redução da área de poros de maior dimensão (28%) devido à maior quantidade de complexo que existe na sua superfície (Tabela 7.1).

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

O facto de os espectros nas regiões Cu 2p e Ni 2p nos materiais [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC e [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC, respectivamente, serem semelhantes aos dos respectivos complexos metálicos (Capítulo 3), confirma a presença dos complexos metálicos na superfície do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1)CC. O espectro na região Ni 2p é característico de espécies diamagnéticas: como apenas os complexos de níquel(II) com geometria quadrangular plana são diamagnéticos, pode-se concluir que o complexo manteve a sua geometria e esfera de coordenação após ancoragem sendo, portanto, de excluir a coordenação axial dos grupos superficiais do carvão ao centro metálico destes complexos.

A imobilização de ambos os complexos provoca alteração nos espectros destes materiais nas regiões C 1s, O 1s, N 1s e Cl 2p relativamente ao material $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, tal como se pode observar na Figura 7.1.

Na região C 1s observa-se que a banda a 288,5 eV, atribuída ao cloreto cianúrico ligado quimicamente à superfície (Capítulo 6), diminui de intensidade e que aparece uma nova inflexão na banda atribuída às microcristalites de grafite (284,6 eV). Esta inflexão indica a presença na superfície de novas espécies que contêm carbono com energia de ligação de cerca de 286 eV. Como estes complexos de cobre(II) e de níquel(II) apresentam espectros de XPS nesta região com duas bandas a 285,0 e a 286,6 eV, a nova inflexão no

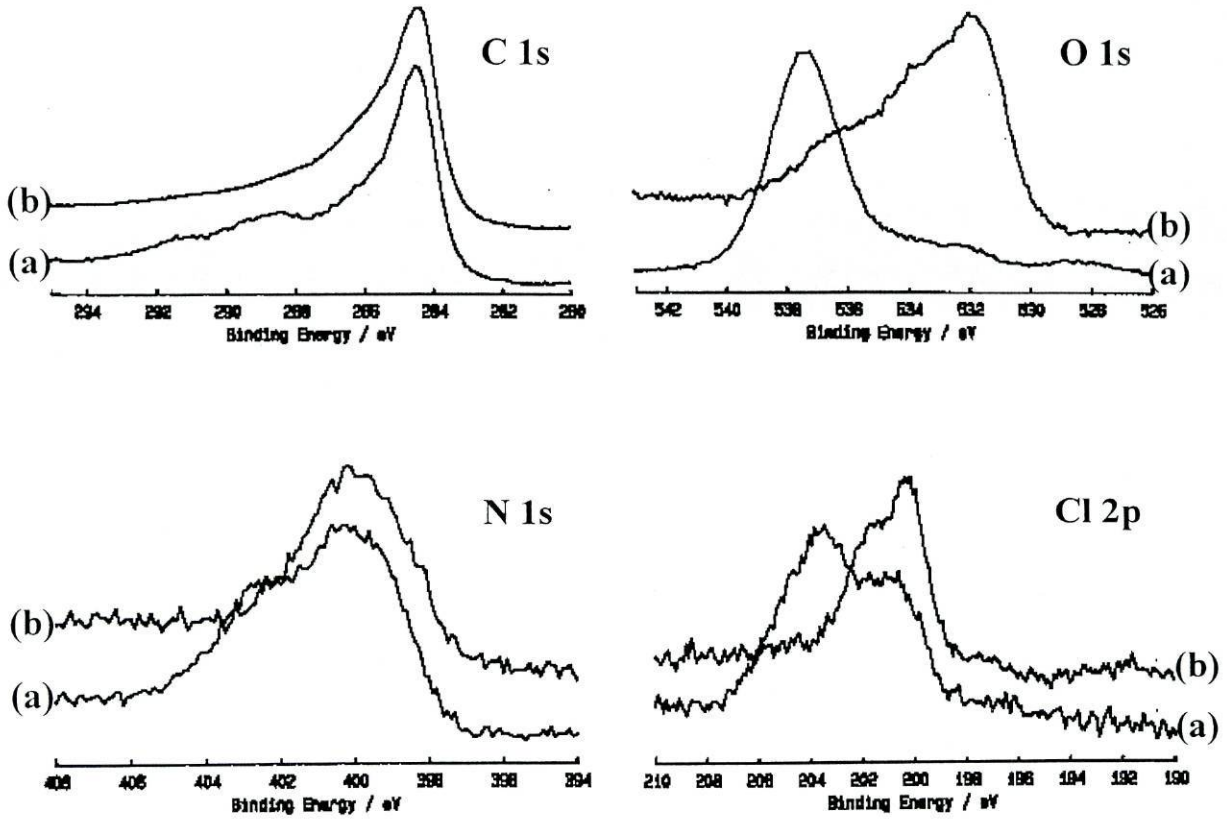


Figura 7.1 Espectros de XPS nas regiões C 1s, O 1s, N 1s e Cl 2p dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC, M=Cu ou Ni, e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC.

espectro do nanocompósito pode então ser atribuída aos complexos de metais de transição imobilizados na superfície do carvão activado.

Nas regiões N 1s e Cl 2p, as bandas com maior energia de ligação têm uma intensidade significativamente reduzida, quando comparadas com a do $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, indicando que parte dos átomos de azoto e de cloro sofreram alteração da sua vizinhança. Tal como se pode constatar na Tabela 7.3, há uma diminuição da quantidade de cloro na superfície de ambos os carvões activados com os complexos de metais de transição imobilizados. Estas observações sugerem que houve reacção dos átomos de cloro com o grupo hidroxilo do complexo metálico, resultando na formação de uma nova ligação éter entre os complexos e o CC superficial, tal como esquematizado na Figura 7.2. No entanto, apesar de as razões atómicas de N/Cl terem aumentado, ainda foi detectada a presença de

cloro na superfície do carvão activado, pelo que se pode concluir que nem todos os átomos de cloro do anel da triazina reagiram com os complexos de cobre(II) e níquel(II).

Tabela 7.3 Análises químicas superficiais obtidas por XPS para os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu e Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC.

Amostra	% atómica					N/Cl	N/M
	O	N	Cl	C	M		
$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	35,25	8,14	3,08	53,53	—	2,6	—
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	16,78	4,85	1,43	76,63	0,16	3,4	30
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	24,49	11,39	2,65	60,24	1,12	4,3	10

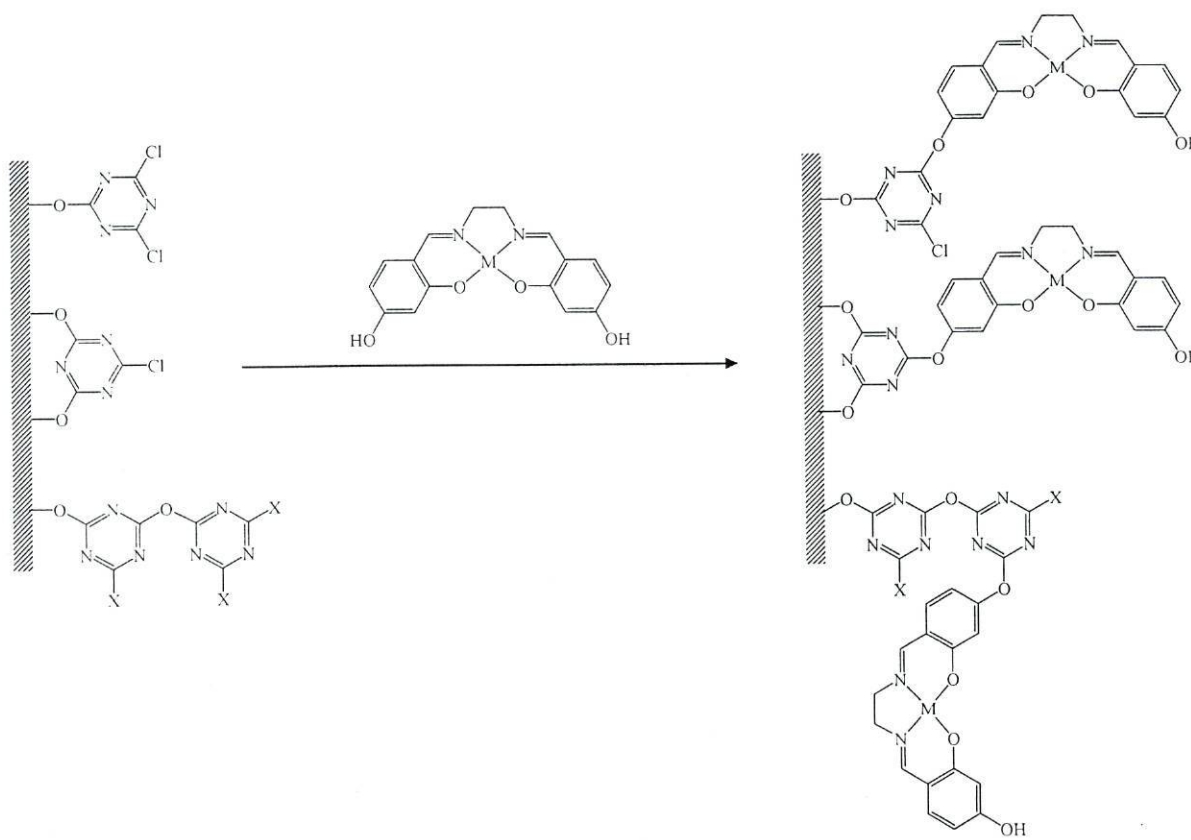


Figura 7.2 Esquema de imobilização dos complexos [M(4-HOsalen)], M=Cu ou Ni, no material $C_{ox}^{O_2}$(1)CC.

Na região O 1s de [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (Figura 7.1) observa-se uma banda assimétrica com o máximo a 531,6 eV e com inflexões a cerca de 533 e 536 eV, enquanto que [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC apresenta um espectro semelhante nesta região, mas com máximo da banda a 533,6 eV, e inflexões a 531,4 eV e 537,1 eV. Os átomos de oxigénio com energia de ligação de aproximadamente 531-532 eV podem ser atribuídos aos átomos de oxigénio dos complexos de cobre(II) e níquel(II) coordenados ao centro metálico, embora não seja de excluir a sua atribuição a alguns grupos superficiais de oxigénio da superfície do carvão activado (carbonilo/quinona). Os átomos de oxigénio com energia de ligação 533-534 eV poderão corresponder às ligações éter já existentes (CC-O-carvão) e às novas ligações formadas entre o CC e os complexos de cobre(II) e níquel(II). Finalmente, os átomos de oxigénio com energia de ligação no intervalo 536-537 eV corresponderão, provavelmente, à contaminação de ácido cianúrico existente em $C_{ox}^{O_2}$(1)CC (Capítulo 6) e que foi parcialmente removida durante o processo de ancoragem dos complexos. Esta última observação é corroborada pela diminuição da quantidade de oxigénio na superfície dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (Tabela 7.3).

As análises elementares e a menor razão atómica de azoto/metal (N/M) mostram que a extensão em que ocorre a ancoragem foi maior para o complexo de níquel do que para o complexo de cobre(II).

c Análises térmicas

As derivadas dos termogramas das amostras e dos seus precursores estão representadas nas Figura 7.3. Enquanto que o complexo [Cu(4-HOsalen)] apresenta uma banda estreita com um mínimo a 607 K e uma banda muito larga a maiores temperaturas, o complexo [Ni(4-HOsalen)] apresenta uma banda estreita a 675 K e duas bandas largas com mínimos a 800 e 1000 K. Já os materiais [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC e [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC apresentam perfis de decomposição diferentes dos seus precursores, obsevando-se que a banda a 539 K no termograma do $C_{ox}^{O_2}$(1)CC se desloca

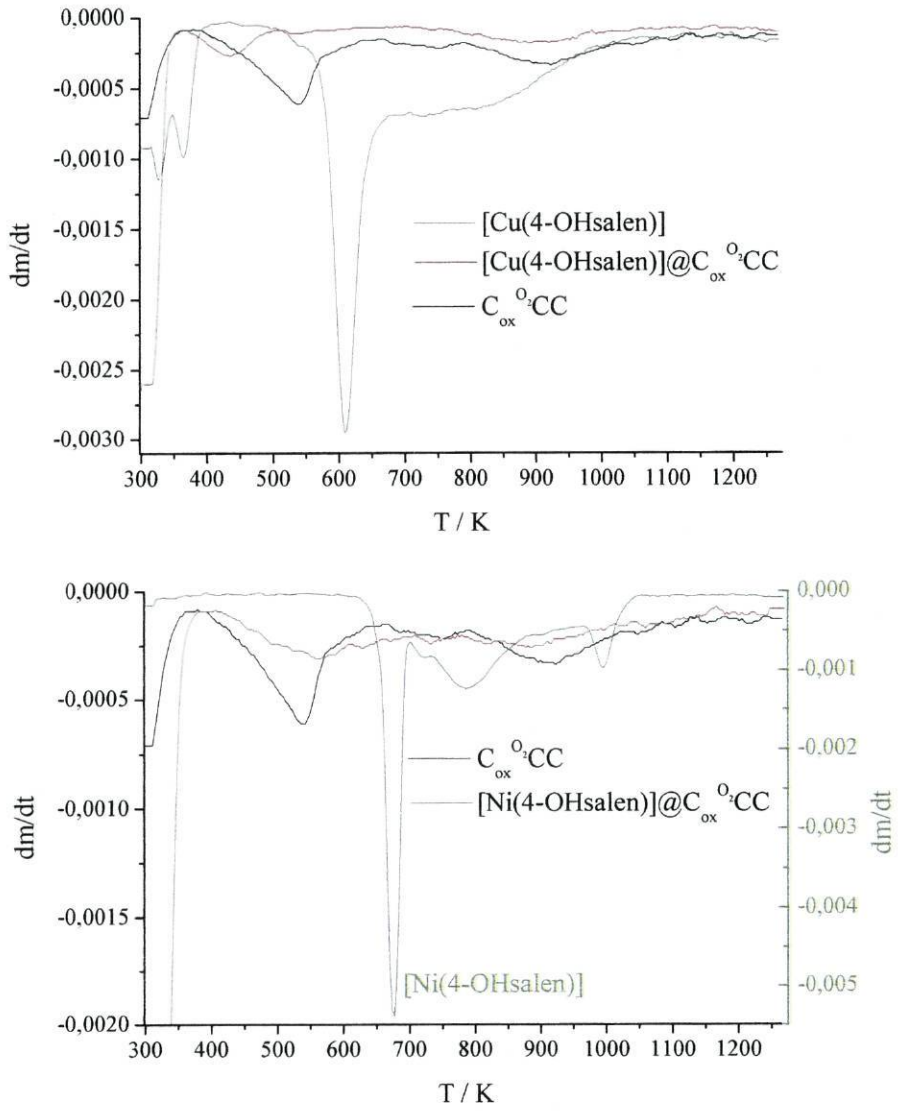


Figura 7.3 Derivadas dos termogramas dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC, M=Cu ou Ni, e respectivos precursores.

para maiores temperaturas e diminui de intensidade com a ancoragem dos complexos de metais de transição, tal como também ocorre na região de altas temperaturas. Estes resultados sugerem que houve alteração dos grupos superficiais dos carvões activados após a imobilização dos complexos metálicos, embora indicações mais precisas sobre as alterações superficiais possam ser obtidas por TPD.

Com a imobilização dos complexos na superfície do carvão activado observa-se uma alteração dos perfis de dessorção dos fragmentos m/z 28 e 44 (Figura 7.4) e uma

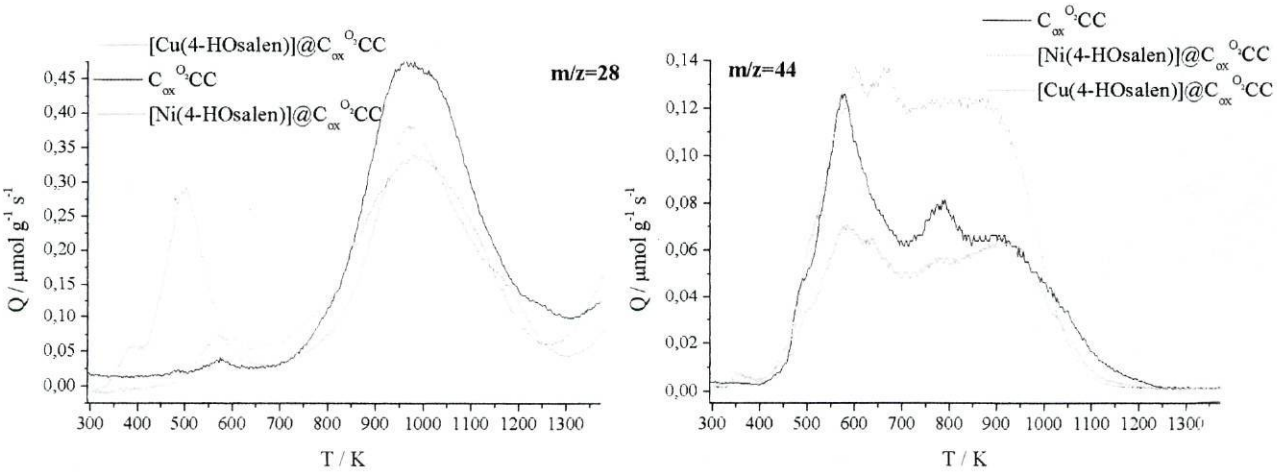


Figura 7.4 Perfis de TPD dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC, M=Cu ou Ni, e dos respectivos precursores.

modificação das quantidades de fragmentos dessorvidos (Tabela 7.4). Enquanto que para [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC se observa um aumento ligeiro dos fragmentos que dessorvem com m/z 28 e uma diminuição dos fragmentos com m/z 44, o [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC apresenta uma ligeira diminuição de fragmentos com m/z 28 e um aumento dos fragmentos com m/z 44. Não se observa um comportamento semelhante, quer para os perfis dos termogramas, quer para os perfis de TPD dos complexos de cobre(II) e níquel(II) imobilizados no material $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, ao contrário do que seria de esperar dada a analogia estrutural entre os dois complexos.

Tabela 7.4 Quantidades de fragmentos com m/z 28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1)CC, obtido por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Amostra	m/z=28 (µmol g^{-1})	m/z=44 (µmol g^{-1})	m/z=28+44 (µmol g^{-1})
C_{ox}^{ar}(1)CC	1765	501	2266
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	1849	382	2231
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	1709	725	2434

Os perfis não podem ser interpretados do mesmo modo que no caso dos seus materiais precursores, já que os fragmentos podem ser provenientes do complexo, do cloreto cianúrico ligado à superfície do carvão activado (Capítulo 6) e dos grupos superficiais de oxigénio ainda existentes, não sendo de excluir reacção entre os sub-produtos da fragmentação das várias substâncias imobilizadas.

d Ressonância paramagnética electrónica

O espectro de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] imobilizado no carvão $C_{ox}^{O_2}$(1)CC (Figura 7.5.c) é característico de espécies de cobre(II) magneticamente diluídas, o que sugere que o complexo metálico está distribuído pela matriz do carvão activado, não ocorrendo interacções magnéticas entre moléculas de complexos vizinhos.

O espectro é do tipo rômbico, apresentando na região de campo magnético baixo dois dos quatro sinais esperados devido ao acoplamento hiperfino entre o electrão desemparelhado e do núcleo de cobre(II) $\{I(^{63}Cu)=I(^{65}Cu)=3/2\}$. Uma vez que este espectro é muito semelhante ao do complexo [Cu(4-HOsalen)] em matriz gelada (Capítulo 3), pode-se atribuir o mesmo esquema de orientação para o tensor g e, consequentemente, o mesmo estado fundamental para o complexo ancorado, d_{xy}. [93, 94] Os parâmetros de RPE obtidos por simulação computacional estão compilados na Tabela 7.5.

O espectro de [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC é muito semelhante aos do complexo em matriz gelada, embora com menor resolução, tal como seria de esperar para um espectro de EPR no estado sólido. Os valores de $g_{médio}$ do nanocompósito e do complexo de cobre(II) em amostra pulverizada são iguais e o valor de A_z é ainda elevado e característico de espécies com geometria quadrangular plana. [84] podendo concluir-se que não ocorre coordenação axial do complexo imobilizado aos grupos superficiais do carvão activado.

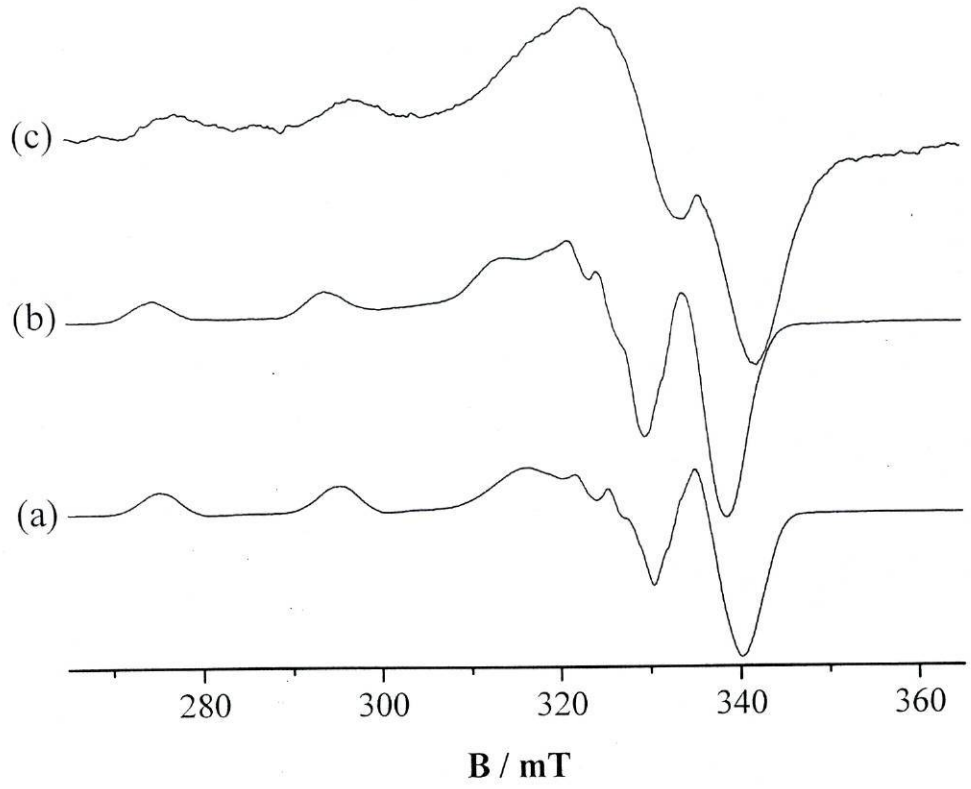


Figura 7.5 Espectro de EPR do complexo [Cu(4-HOsalen)] (a) em matriz gelada de solução *dmf* (130 K), (b) em matriz gelada de solução metanólica (120 K) e (c) adsorvido durante 16 horas no $C_{ox}^{O_2}$(1)CC (130 K) (ν = 9,41 GHz).

Tabela 7.5 Parâmetros de EPR para o complexo [Cu(4-HOsalen)] livre e imobilizado no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1)CC.

Amostra	T/K	g_z	g_y	g_x	$g_{médio}$ [a]	$\|A_z\|$ [b]	$\|A_y\|$ [b]	$\|A_x\|$ [b]
[Cu(4-HOsalen)]/MeHO	120	2,215	2,062	2,055	2,111	192,2	16,8	36,5
[Cu(4-HOsalen)]/*dmf*	130	2,203	2,050	2,059	2,104	197,4	16,7	36,3
sólido[c]					2,086			
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	130	2,195	2,035	2,027	2,086	197,4	16,7	36,3

[a] $g_{médio} = 1/3(g_x+g_y+g_z)$; [b] Valores expressos em 10^{-4} cm^{-1}; [c] Espectro *pseudo*-isotrópico.

Os resultados de EPR sugerem que a imobilização do complexo de cobre(II) com a base de Schiff funcionalizada com grupos hidroxilo se efectuou através da reacção destes grupos com o CC imobilizado à superfície do carvão activado e que não envolve a coordenação axial ao cobre(II).

7.2 Imobilização de complexos de cobre(II) e de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 em carvão oxidado não modificado

No seguimento da imobilização dos complexos de cobre(II) e níquel(II) funcionalizados com grupos hidroxilo num carvão activado modificado com cloreto cianúrico, ensaiaram-se a possibilidade destes complexos ancorarem directamente em carvão sem activação química com CC. A seguir descreve-se a preparação e caracterização dos materiais preparados segundo este método. [133]

7.2.1 Preparação dos materiais

a Adsorção de complexos [M(4-HOsalen)] (M=Cu e Ni) em $C_{ox}^{O_2}$ (1)

Prepararam-se dois materiais para cada um dos complexos de cobre(II) ou de níquel(II), variando o tempo de adsorção. No primeiro caso, adicionou-se 150 cm^3 de uma solução 1,073 mmol dm^{-3} de [Cu(4-HOsalen)] (161 μmol) ou 1,057 mmol dm^{-3} de [Ni(4-HOsalen)] (159 μmol), em *dmf*, a 1,2 g de carvão activado oxidado com 5% de oxigénio ($C_{ox}^{O_2}$ (1)) e manteve-se a mistura a cerca de 100°C durante 16 horas. No segundo caso, foram adicionadas 400 cm^3 de uma solução 0,7985 mmol dm^{-3} de [Cu(4-HOsalen)] (319 μmol) ou 0,8000 mmol dm^{-3} de [Ni(4-HOsalen)] (320 μmol), em *dmf*, a 1,2 g de carvão activado oxidado com 5% de oxigénio ($C_{ox}^{O_2}$ (1)) e manteve-se a mistura a cerca de 100°C durante 30 horas. Como em ambas as soluções observou-se o desaparecimento progressivo da cor {azul para as de cobre(II) e laranja para as de níquel(II)}, o processo de adorção foi monitorizado por espectroscopia de UV-vis. Os materiais, [Cu(4--HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h, [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h, [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h

e [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h foram purificados por extracção Soxhlet com *dmf*, durante 16 horas e, depois, com acetona, durante 8 horas, tendo-se também monitorizado por espectroscopia de UV-vis a eventual dessorção dos complexos metálicos. Finalmente, secaram-se os novos carvões activados a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo.

b Adsorção de complexos [M(salen)] (M=Cu e Ni) em $C_{ox}^{O_2}$ (1)

Adicionaram-se 400 cm^3 de uma solução 1,026 mmol dm^{-3} de [Cu(salen)] (410 μmol) ou 0,9980 mmol dm^{-3} de [Ni(salen)] (399 μmol), em diclorometano, a 1,5 g de carvão activado oxidado com 5% de oxigénio ($C_{ox}^{O_2}$ (1)) e refluxou-se a mistura durante 30 horas, tendo-se monitorizado por espectroscopia de UV-vis o desaparecimento progressivo da cor da solução de cobre(II) ou de níquel(II). Os materias obtidos foram purificados por extracção Soxhlet com diclorometano, durante 16 horas, monitorizando a eventual dessorção dos complexos de catiões metálicos por UV-vis. Finalmente, secaram-se ambos materiais, [Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) e [Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo.

7.2.2 Estudos de adsorção/dessorção dos complexos de cobre(II) e de níquel(II) em $C_{ox}^{O_2}$ (1)

Os espectros electrónicos das alíquotas retiradas das misturas reaccionais durante o processo de adsorção, no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1) para um tempo reaccional de 30 horas, dos complexos [M(4-HOsalen)] e os dos complexos [M(salen)], em que M representa Cu ou Ni, estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 7.6 e 7.7, bem como a quantidade de substância de complexo de catião metálico adsorvida por grama de carvão activado em função do tempo de adsorção.

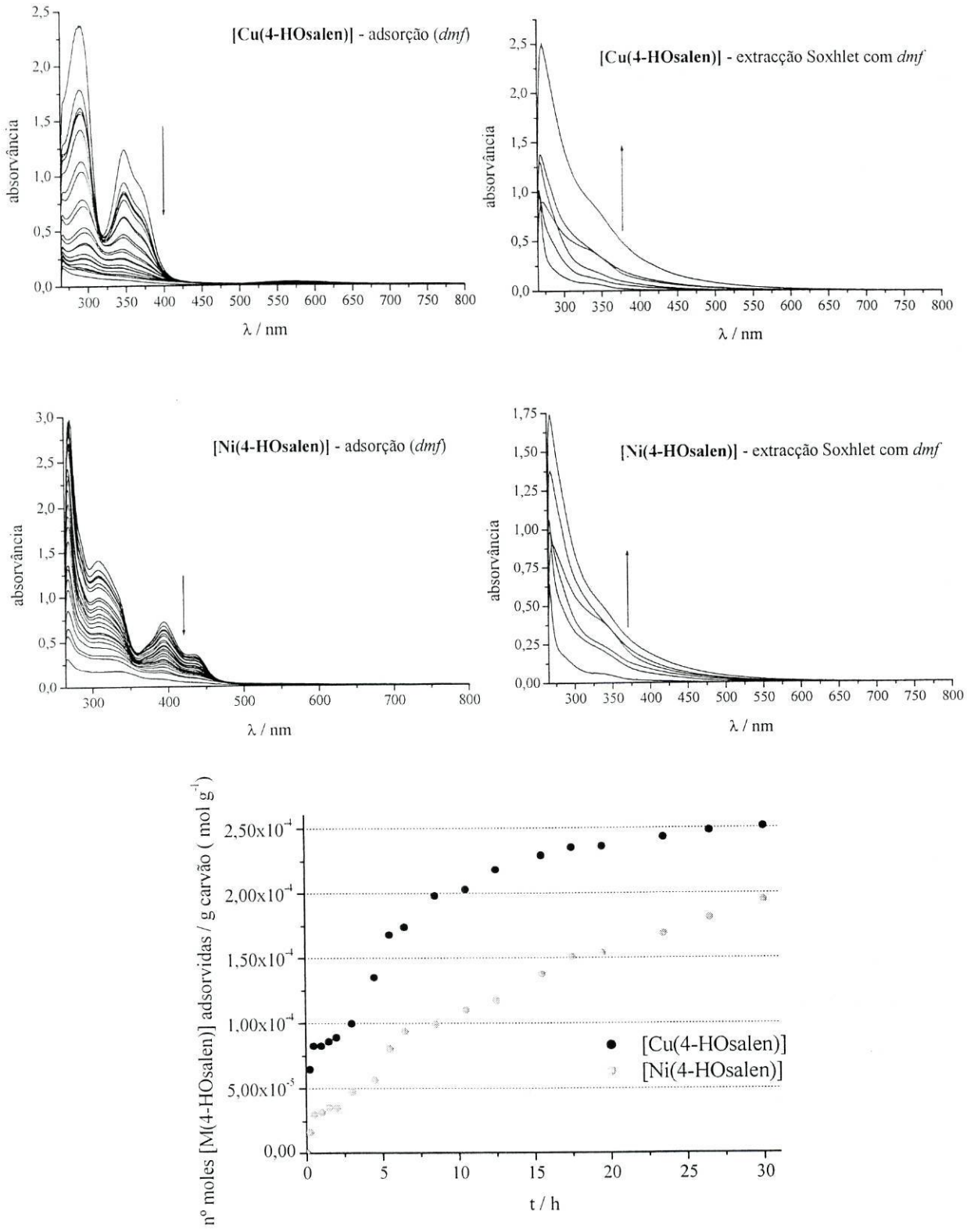


Figura 7.6 Espectros de UV-vis obtidos durante a monitorização da adsorção/dessorção dos complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] a partir de soluções de *dmf* no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1).

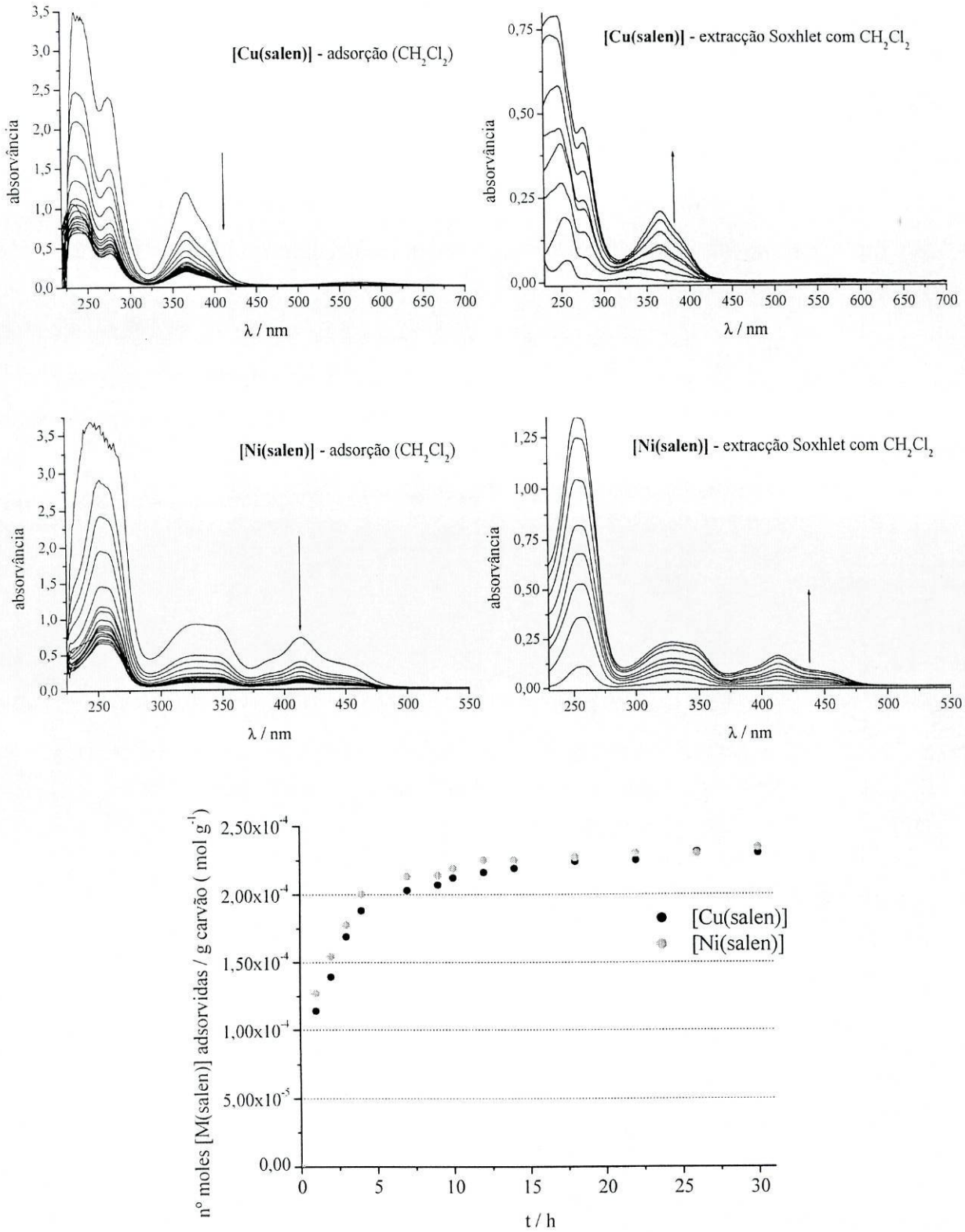


Figura 7.7 Espectros de UV-vis obtidos durante a monitorização da adsorção/dessorção dos complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] a partir de soluções de diclorometano no carvão activado oxidado $C_{ox}^{O_2}$ (1).

Para todos os complexos observa-se uma diminuição da absorvância das suas bandas características com o tempo de adsorção, que se traduz na perda de cor das soluções durante o processo de adsorção. Utilizando a recta de calibração, efectuada para cada complexo (*vide* Capítulo 4), é possível estimar a quantidade de complexo adsorvido no material $C_{ox}^{O_2}$ (1) em função do tempo (Figura 7.6 e 7.7). Os resultados obtidos, após 30 horas, para cada um dos materiais preparados encontram-se compilados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 Estimativa das quantidades de metais de transição existentes nos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) e [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) (M=Cu ou Ni), obtidos por UV-vis e ICP-AES.

Material	n_i[a]	M[b] (% massa)		n_f[c]	η[d]
	(μmol g^{-1})	UV-vis	ICP-AES	(μmol g^{-1})	(%)
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	134	0,80	0,88	138	100
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	132	0,73	0,44	75	57
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	266	1,64	1,0	157	59
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	267	1,19	1,0	170	64
[Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	273	1,23	0,93	146	53
[Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	266	1,24	0,95	162	61
[Ni(4-HOsalen)]@Cinicial -6h	176	0,78	0,11	19	11
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-30h	174	0,71	0,77	131	75

[a] n_i = nº de moles inicial de complexo de cobre(II) ou níquel(II) (solução) / grama de carvão activado.
[b] Percentagem em massa de Cu ou Ni (nos materiais).
[c] n_f = nº de moles de complexo de cobre(II) ou níquel(II) adsorvido / grama de carvão activado, determinado por ICP-AES.
[d] $\eta = n_f \times 100 / n_i$, determinado por ICP-AES.

A purificação dos vários materiais por extracção Soxhlet teve como objectivo verificar se havia lixiviação dos complexos de cobre(II) e níquel(II) depois de adsorvidos no $C_{ox}^{O_2}$ (1). Para os carvões activados do tipo [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) não se observaram bandas electrónicas nos espectros das soluções de lavagem (Figura 7.6), pelo que se pode

concluir que não houve lixiviação dos complexos. Além disso, as soluções de [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) não apresentavam qualquer sinal no espectro de RPE.

No entanto, os espectros das soluções de lavagem dos materiais do tipo [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresentavam bandas electrónicas características do respectivo complexo de cobre(II) e de níquel(II) (Figura 7.7), tendo-se estimado que 15,8% de [Cu(salen)] e 12,6% de [Ni(salen)] foram lixiviados dos respectivos carvões activados durante as 16 horas de extracção com diclorometano. Assim, o carvão [Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) contém apenas 194 μmol de [Cu(salen)] e o [Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) 212 μmol de [Ni(salen)], por grama de carvão activado, o que corresponde, respectivamente, a uma quantidade de catião metálico de 1,23% e 1,24%.

A análise comparativa das Figuras 7.7 e 7.8 sugere que a adsorção dos complexos [M(salen)] no material $C_{ox}^{O_2}$(1) é mais rápida do que a adsorção dos complexos [M(4-HOsalen)]. Esta diferença pode ser atribuída a diversos factores, entre os quais os diferentes solventes usados na adsorção (consequência da diferente solubilidade dos compostos) podem ter um papel importante.

Quando se faz a adsorção com dicloromento, o transporte de massa através da estrutura porosa do carvão activado é mais rápida do que quando se usa *dmf*, que é um solvente mais polar, observando-se neste último caso um período de indução no processo de adsorção dos complexos [M(4-HOsalen)] no carvão $C_{ox}^{O_2}$(1) (Figura 7.6). Uma vez que os carvões activados são materiais com um elevado grau de aromaticicidade terão consequentemente maior afinidade para solventes menos polares, embora a existência de grupos funcionais de oxigénio possa contribuir para uma maior afinidade com solventes polares.

Com a excepção de [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h, os nanocompósitos [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h apresentam entre si quantidades de metal semelhantes (Tabela 7.6); uma vez que o $C_{ox}^{O_2}$(1) apenas adsorveu cerca de 50-60% da quantidade de complexos de cobre(II) ou níquel(II) existente em solução, durante as 30 horas, pode

concluir-se que o processo de imobilização dos complexos no carvão activado $C_{ox}^{O_2}(1)$ atinge, no período de tempo utilizado, o equilíbrio de adsorção das espécies de catiões de metais de transição e, consequentemente, o limite relativo à quantidade de complexos de cobre(II) ou de níquel(II) que a superfície do material pode adsorver (Figuras 7.6 e 7.7).

O diferente comportamento observado no processo de adsorção/dessorção dos complexos do tipo [M(4-HOsalen)] e [M(salen)] no carvão $C_{ox}^{O_2}(1)$ sugere que a eventual coordenação dos centros metálicos aos grupos de oxigénio da superfície do carvão activado parece não ser efectiva, uma vez que os complexos do tipo [M(salen)] lixiviam e os do tipo [M(4-HOsalen)] não. Consequentemente, no caso dos últimos complexos devem existir possíveis interações do grupo hidroxilo existente na posição 4 do fragmento aldeído com os grupos funcionais de oxigénio da superfície do carvão activado.

De modo a avaliar se a adsorção dos complexos do tipo [M(4-HOsalen)] era dependente da quantidade e tipo de grupos existentes na superfície do carvão activado, fez-se a adsorção destes complexos em mais dois tipos de carvão activado, o carvão original e um oxidado com ácido nítrico. No primeiro caso, adicionou-se uma solução de *dmf* contendo 524 μmol do complexo [Ni(4-HOsalen)] a 2,97 g de carvão NORIT ROX 0.8, previamente purificado (*vide* Capítulo 4), tendo-se refluxado a mistura durante cerca de 6 horas. No segundo caso, adicionou-se uma solução de *dmf* contendo 522 μmol do complexo [Ni(4-HOsalen)] a 3,00 g de carvão activado oxidado com ácido nítrico, $C_{ox}^{HNO_3}(2)$, mantendo a mistura a cerca de 100°C durante 30 horas.

Durante a preparação de ambos os materiais observou-se que a solução perdia quase toda a coloração laranja característica do complexo de níquel(II). Durante a purificação, efectuada exactamente nas mesmas condições que as descritas anteriormente, não se observaram bandas características do complexo de níquel(II) nos espectros electrónicos das soluções de lavagem de nenhum dos materiais. As quantidades de metal, determinadas quer por UV-vis, quer por ICP-AES, estão compiladas na Tabela 7.6.

Embora as condições de preparação dos materiais não tenham sido exactamente as mesmas, é possível extrair algumas observações de carácter geral. Assim, verifica-se que a adsorção do complexo [Ni(4-HOsalen)] tem lugar, quer no carvão inicial, quer no carvão oxidado com ácido nítrico, não se observando lixiviação deste aquando da purificação por extracção Soxhlet, embora a quantidade de [Ni(4-HOsalen)] adsorvida no carvão não oxidado é mais baixa do que a adsorvida nos carvões oxidados quimicamente (Tabela 7.6). Uma vez que o carvão inicial tem uma quantidade de grupos superficiais de oxigénio relativamente baixa, quando comparado com os materiais oxidados, (*vide* Capítulo 6) pode concluir-se que existe uma dependência entre a quantidade de complexo adsorvido e a quantidade de grupos de oxigénio existentes na superfície do carvão activado. Este resultado reforça a ideia da existência de adsorção química do complexo funcionalizado com grupos hidroxilo no carvão activado, isto é, adsorção acompanhada pelo estabelecimento de ligações covalentes.

7.2.3 Caracterização dos materiais nanocompósitos

a Composição e morfologia

As análises microanalíticas por raios X são conclusivas ao identificar nos materiais do tipo [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) a presença de metal no exterior e interior dos cilindros de carvão activado, embora as concentrações de catião metálico sejam menores no interior das amostras.

Esta observação deve ser contrastada com a obtida para os materiais [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) para os quais a concentração dos catiões metálicos é maior no interior do que no exterior das amostras, uma consequência do processo de lixiviação que ocorre preferencialmente na superfície mais externa do material.

Os difractogramas de XRD das amostras do tipo [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresentam padrões que são semelhantes ao do $C_{ox}^{O_2}$(1) (*vide* Capítulo 6), não apresentando linhas devido a cristalites relativas aos complexos de cobre(II) ou de níquel(II), pelo que se

pode concluir que estes devem estar dispersos pela matriz do carvão activado, estando os complexos isolados localmente.

Após a imobilização dos complexos de cobre(II) e níquel(II) observa-se, em geral, um aumento significativo de cinzas e, também, aumento da quantidade de azoto, tal como se pode observar na Tabela 7.7 onde estão compilados os resultados das análises imediata e elementar das várias amostras. O aumento dos teores em cinzas deve-se à presença do metal, e da quantidade de azoto aos ligandos azotados dos complexos.

Tabela 7.7 Análise imediata e elementar dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$ (1), base seca.

Material	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)[a]		
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	17,91	80,99	1,09	79,09	0,67	0,44
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	16,48	75,35	8,17	84,25	0,95	1,86
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	17,91	78,65	3,44	84,28	0,92	1,64
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	22,37	73,84	3,79	82,07	1,30	1,87
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	20,94	75,50	3,55	83,01	1,12	1,54
[Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	18,48	78,95	2,57	84,59	0,54	0,89
[Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-30h	17,71	79,98	2,31	82,77	0,64	0,88

[a] Análises elementares efectuadas no LCM-FEUP.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K destes materiais são, tal como os seus precursores, isotérmicas do tipo I, logo as características de materiais microporosos, embora apresentem um menor declive no ramo da isotérmica a pressões relativas mais elevadas.

A análise da Tabela 7.8, onde estão compiladas as propriedades texturais destas amostras, indica que a imobilização dos complexos de cobre(II) e de níquel(II) no carvão

$C_{ox}^{O_2}(1)$ provoca um decréscimo significativo do volume de microporos e da porosidade de maior dimensão (mesoporos e macroporos). Este decréscimo é indicativo da presença na superfície do carvão activado de moléculas relativamente volumosas.

Para os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$ observa-se um decréscimo maior no volume de microporos (26-44%) do que nos poros de maior dimensão (15-29%). Os materiais preparados com 30 horas de adsorção apresentam um menor volume de microporos e de mesoporos e macroporos, do que os correspondentes materiais preparados com 16 horas de adsorção, e esta diminuição está directamente relacionada com a quantidade de complexo metálico adsorvido na superfície do material (Tabela 7.6).

Tabela 7.8 Propriedades texturais dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$, [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$ (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}(1)$.

Material	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} [a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$ [a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$ [b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$ [c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{O_2}(1)$	1082	0,418	127	0,595	0,178
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-16h	740	0,285	100	0,423	0,138
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-16h	810	0,310	111	0,462	0,152
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	608	0,236	94	0,373	0,137
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	657	0,259	91	0,385	0,126
[Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	870	0,370	94	0,509	0,139
[Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	807	0,324	96	0,459	0,135

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

Tal como referido na literatura, os grupos superficiais de oxigénio encontram-se maioritariamente nos microporos, uma vez que a área de mesoporos e macroporos é muito inferior à dos microporos (12% da área total do $C_{ox}^{O_2}(1)$, Tabela 7.8), actuando estes últimos, essencialmente, como canais de admissão de moléculas. [1] A preferência dos

complexos do tipo [M(4-HOsalen)] pelos microporos poderá ser atribuído não só à estrutura planar deste tipo de complexo, mas também à afinidade do solvente usado na preparação dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) com o suporte $C_{ox}^{O_2}$(1). Assim, a *dmf* terá maior afinidade com os microporos por ser um solvente muito polar.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Os espectros de XPS de todos os materiais [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) são semelhantes em todas as regiões espectrais e são independentes do metal de transição. O mesmo se passa para os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1), embora para o perfil de alta resolução na região C 1s haja dependência com o tempo de adsorção.

Na Figura 7.8 estão representados os espectros relativos aos complexos de cobre(II) nas regiões C 1s e O 1s, e as percentagens atómicas de O, N, C, Cu e Ni, obtidas a partir

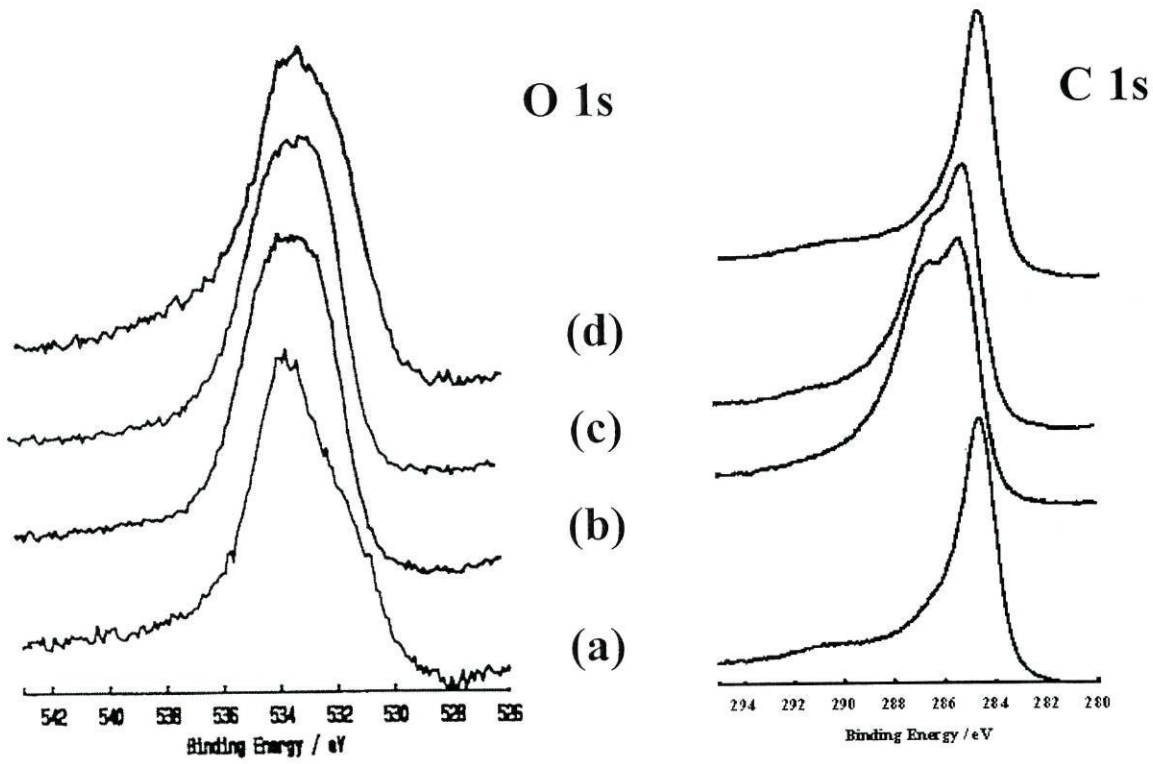


Figura 7.8 Espectros de XPS nas regiões O 1s e C 1s das amostras (a) $C_{ox}^{O_2}$(1), (b) [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h, (c) [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h e (d) [Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1).

das áreas sob os picos nas regiões O 1s, N 1s, C 1s, Cu 2p e Ni 2p estão compiladas na Tabela 7.9 para todos os materiais. Os espectros de XPS na região O 1s dos materiais do tipo [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresentam uma banda larga e quase simétrica, mais evidente para os materiais contendo os complexos de níquel(II), e que contrasta com a banda assimétrica observada para $C_{ox}^{O_2}$(1). O aumento de intensidade da banda a menor energia deverá corresponder à presença dos dois tipos de átomos de oxigénio existentes nos complexos do tipo [M(4-HOsalen)] que têm energia de ligação mais baixa, 532 e 534 eV (*vide* Capítulo 5).

Tabela 7.9 Percentagens atómicas superficiais, obtidas por XPS, dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$(1).

Material	% atómica			
	O	N	C	M
$C_{ox}^{O_2}$(1)	12,58	0,70	86,15	—
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h	22,61	9,52	64,94	2,71
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h	18,31	5,62	72,85	0,83
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h	26,02	9,28	59,83	3,67
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h	17,81	3,82	76,55	1,24
[Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h	9,68	0,85	88,71	0,17
[Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h	10,78	1,47	87,10	0,01

Estes materiais apresentam na região C 1s duas bandas com máximos a 285,0 e 286,6 eV; no entanto, enquanto que nos materiais com [Cu(4-HOsalen)] imobilizado a banda de mais alta energia é observada como uma banda intensa, nos materiais com [Ni(4-HOsalen)] esta banda aparece apenas como uma inflexão. A banda a menor energia corresponde ao carbono das microcristalites de grafite (com ligeiro efeito de carga), enquanto que a banda a energias de ligação superior pode ser atribuída à presença de átomos de carbono nos complexos [M(4-HOsalen)] imobilizados na superfície do carvão

activado, já que estes complexos apresentam uma banda com esta energia de ligação (Capítulo 5).

Os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) exibem na região Cu 2p e Ni 2p espectros bem definidos, inequivocamente identificados com os metais no complexo, já que os máximos da banda 2p3/2 têm energias muito próximas das dos complexos livres, 936,1 e 856,1 eV, respectivamente. Esta proximidade sugere, também, que a sua imobilização no $C_{ox}^{O_2}$(1) não provoca alterações na sua esfera de coordenação. O espectro de [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) na região Ni 2p é característico de espécies diamagnéticas, o que sugere que não há coordenação axial do catião dos complexos aos grupos superficiais do carvão activado, pelo que a estrutura do complexo deverá continuar a ser quadrangular plana após a imobilização.

O espectro da região N 1s destes materiais apresentam uma banda simétrica com o máximo a cerca de 400,0 eV que é atribuída aos átomos de azoto da ligação C=N da base de Schiff do complexo metálico.

Todos os espectros de XPS de alta resolução dos materiais [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresentam uma intensidade muito pequena (N 1s, Cu 2p e Ni 2p) e a semelhança com o do material precursor $C_{ox}^{O_2}$(1) (C 1s e O 1s) suporta a afirmação de que os complexos de cobre(II) e de níquel(II) são extensivamente lixiviados da superfície externa do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1) durante a purificação por extracção Soxhlet.

c Análises térmicas

Os complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] perdem quase totalmente a sua massa a 587 e 649 K, respectivamente, enquanto que os complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] apresentam bandas de decomposição a 607 e 675 K, respectivamente, embora com banda/s mais largas a temperaturas mais altas. As derivadas dos termogramas dos diferentes materiais preparados estão representados nas Figuras 7.9 e 7.10 juntamente com as do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1) que lhes deu origem e com as dos respectivos complexos.

Os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) e [Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresentam padrões de decomposição diferentes dos seus precursores, não se observando bandas devidas à decomposição dos complexos metálicos. Para o material [Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) observa-se uma banda na região em que o respectivo complexo metálico "livre" se decompõe.

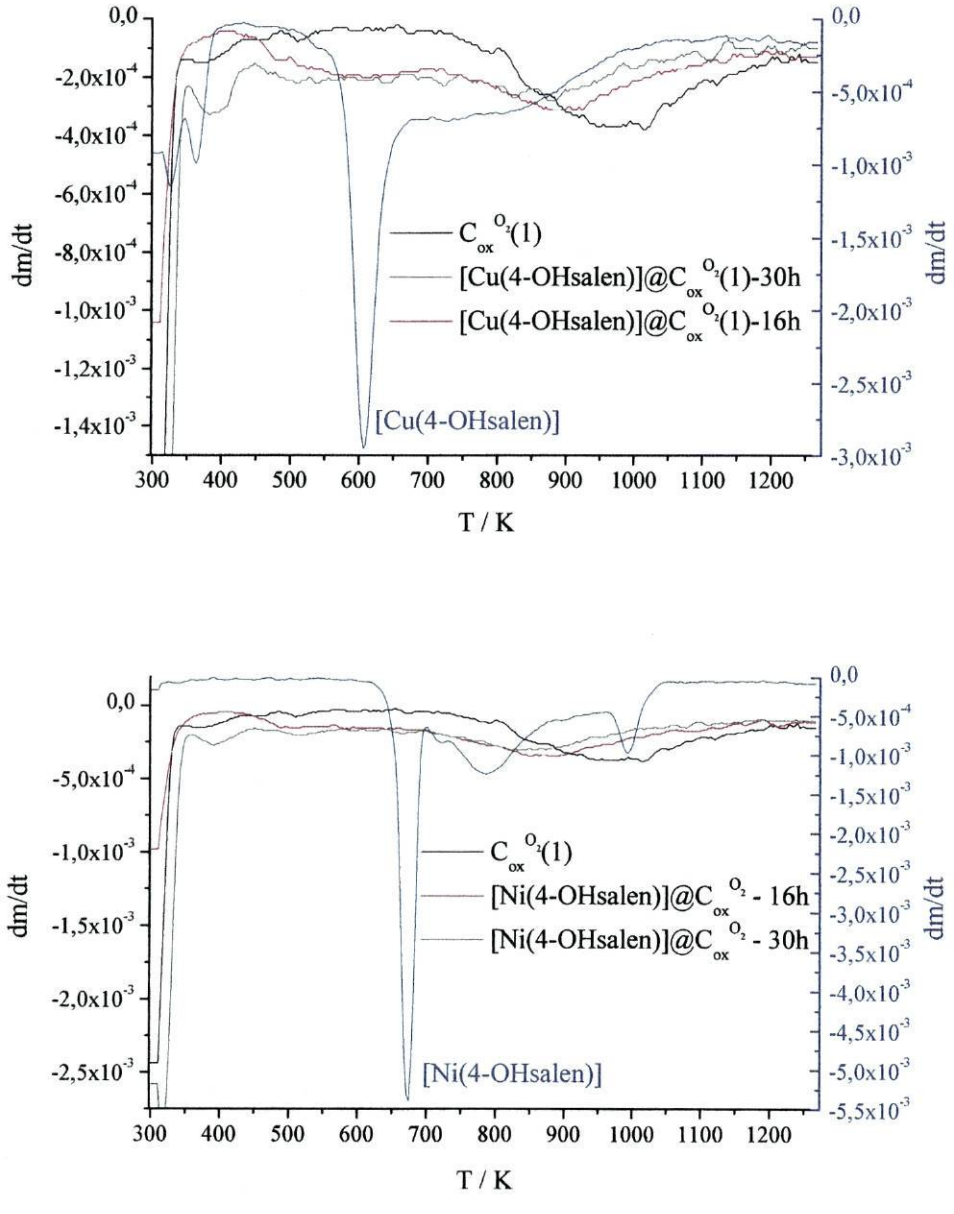


Figura 7.9 Derivada dos termogramas dos complexos [Cu(4-HOsalen)] e [Ni(4-HOsalen)] livres e adsorvidos no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1).

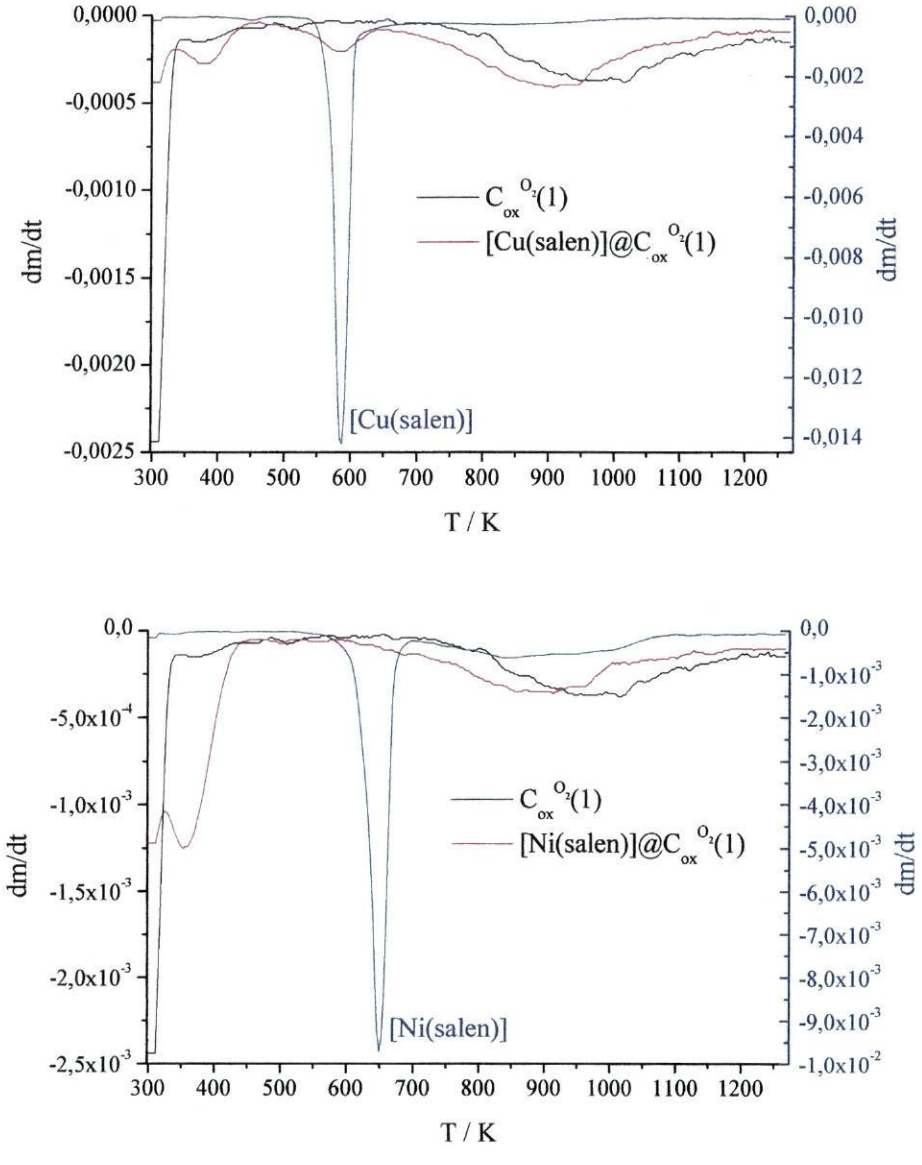


Figura 7.10 Derivada dos termogramas dos complexos [Cu(salen)] e [Ni(salen)] livres e adsorvidos no carvão activado $C_{ox}^{O_2}(1)$.

Em todos os materiais verifica-se um deslocamento para mais baixas temperaturas da banda atribuída à decomposição dos grupos superficiais de oxigénio, sugerindo que há interacções entre os complexos de metais de transição e os grupos superficiais.

Observa-se também uma alteração significativa dos perfis de TPD para os fragmentos m/z 28 e 44 dos materiais com complexos imobilizados obtidos relativamente

aos do material $C_{ox}^{O_2}(1)$, bem como um aumento da quantidade total de fragmentos dessorvidos, tal como se pode observar na Figura 7.11 e na Tabela 7.10, respectivamente.

Tabela 7.10 Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$, [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$ (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}(1)$, obtido por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

Material	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{O_2}(1)$	2308	235	2543
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-16h	2223	671	2894
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-16h	2639	639	3278
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	2065	807	2872
[Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	2542	729	3271
[Cu(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	2758	614	3372
[Ni(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$-30h	2657	554	3211

Todos os materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$ apresentam perfis de dessorção a m/z 28 e 44 semelhantes entre si, mas diferentes das dos [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$, o que sugere a existência de diferentes interacções com os grupos superficiais de oxigénio do carvão activado que dessorvem com estas razões de m/z.

Os perfis de dessorção do fragmento m/z 28 exibem, para todos os materiais com complexos imobilizados, uma diminuição da banda a 1060 K identificada com os grupos carbonilo/quinona, quando comparados com o do precursor. Por outro lado, a quantidade de fragmentos dessorvidos com m/z 44, aumenta após imobilização dos complexos, o que é acompanhado pelo aparecimento de bandas intensas na região de temperaturas mais baixas (Figura 7.11), embora os perfis dos materiais [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$ sejam bastante diferentes dos materiais [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}(1)$.

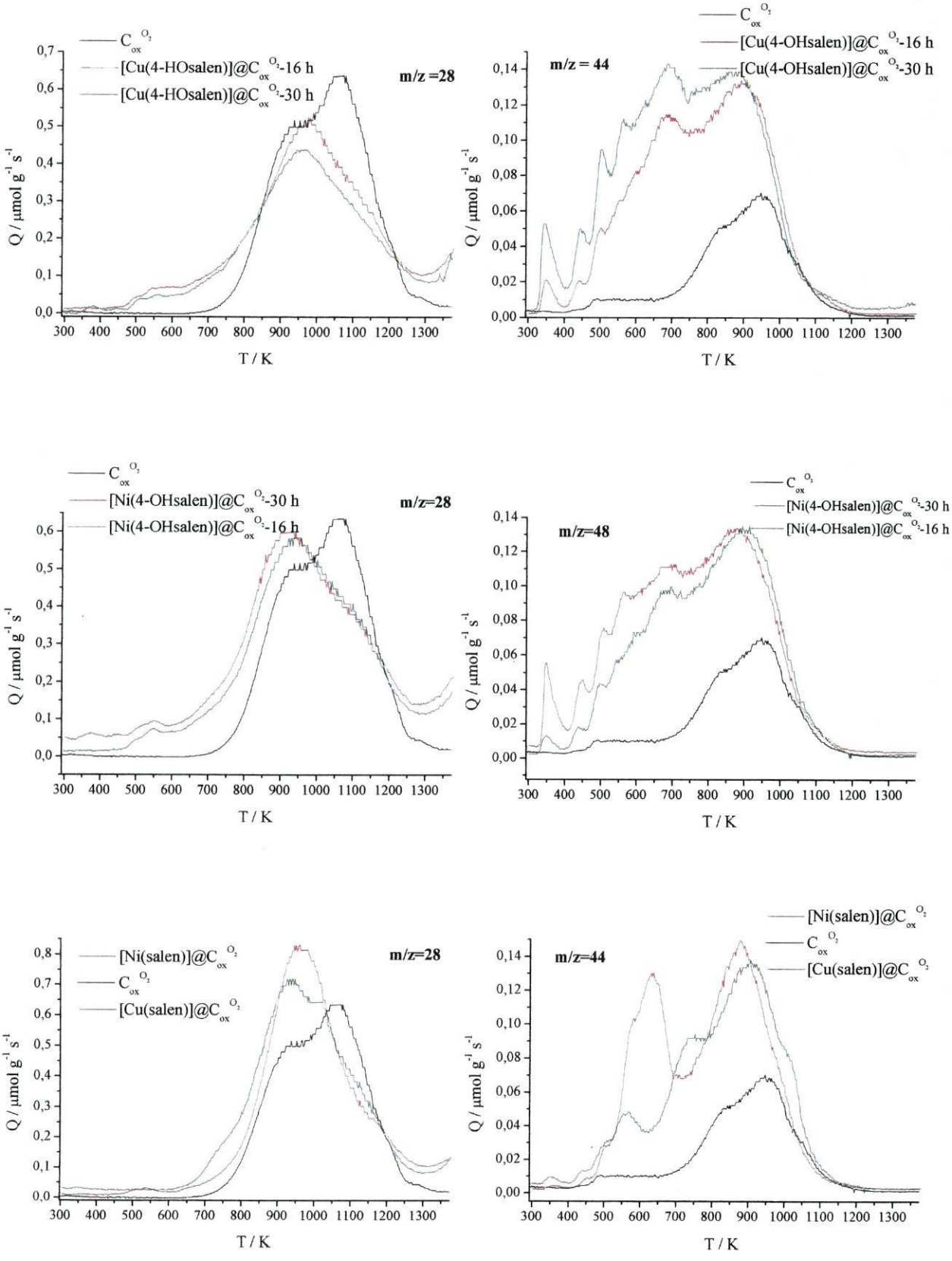


Figura 7.11 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos carvões activados [M(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), [M(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1) (M=Cu ou Ni) e $C_{ox}^{O_2}$ (1).

Estes resultados não são de fácil interpretação, porque as bandas observadas para os dois valores de m/z monitorizados estão relacionados não só com a decomposição dos grupos superficiais do carvão, mas poderão conter ainda fragmentos dos próprios complexos metálicos ou de produtos de sua reacção com os grupos superficiais de oxigénio do carvão activado. Consequentemente, os fragmentos observados poderão não ser apenas relativos a monóxido de carbono (m/z=28) e dióxido de carbono (m/z=44), mas a outras espécies com estas massas moleculares.

Aceitando que não há coordenação axial efectiva dos complexos metálicos aos grupos superficiais de oxigénio do carvão activado, como é sugerido pelas outras técnicas utilizadas, a adsorção química dos complexos [M(4-HOsalen)] deverá estar associada à reacção dos grupos hidroxilo do ligando com os grupos superficiais por ataque nucleofílico dos grupos hidroxilo da base de Schiff, (i) quer aos grupos carbonilo existentes nas extremidades das folhas grafíticas, originando ligações éter (Figura 7.12.a), (ii) quer aos grupos anidridos carboxílicos, mais reactivos, dando ludar à formação de ésteres (Figura 7.12.b). A ocorrência da primeira reacção explica a diminuição significativa da intensidade da banda associada aos grupos carbonilo/quinona.

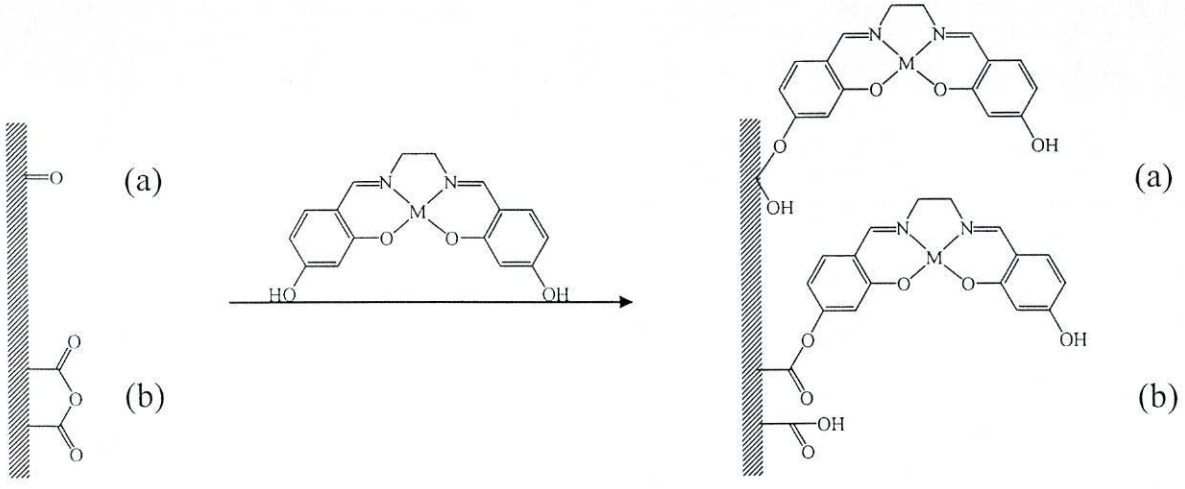


Figura 7.12 Representação esquemática de reacções possíveis entre os complexos [M(4-HOsalen)] e os grupos superficiais do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ (1).

Como os hemiacetais e respectivos cetais (Figura 7.12.a) são resistentes à hidrólise, mesmo em condições de catálise ácida e básica, [50] efectuou-se algumas experiências de modo a comprovar se houve formação destes grupos na superfície do carvão activado. Assim, manteve-se em contacto, durante 24 h, 0,1 g de nanocompósito [Ni(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-30h com cerca de 10 cm^3 de água desionizada, e depois adicionou-se ácido clorídrico, e em nenhum caso os espectros electrónicos destas duas soluções revelaram a existência do complexo de níquel(II) em solução. Esta observação, suporta a afirmação de que a imobilização dos complexos metálicos ocorre provavelmente através da formação de cetais na superfície do carvão activado, por reacção dos grupos hidroxilo dos fragmentos aldeído com os grupos carbonilo, mais reactivos, isto é, os que estão na vizinhança de outros grupos superficiais.

d Ressonância paramagnética electrónica

O espectro de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] imobilizado no carvão $C_{ox}^{O_2}$(1), representado na Figura 7.13.d é característico de espécies de cobre(II) magneticamente diluídas, o que sugere que o complexo de cobre(II) está distribuído pela matriz do carvão activado, e que se encontra localmente isolado, o que explica a não observação de interacções magnéticas entre moléculas de complexo vizinhas.

O espectro é do tipo rômbico e muito semelhante ao do complexo [Cu(4-HOsalen)] em matriz gelada, o que permite utilizar a mesma orientação para o tensor g e, consequentemente, propor a mesma configuração para o complexo ancorado, d_{xy}. [93, 94] Na região g_z estão bem resolvidos dois dos quatro sinais esperados devido ao acoplamento hiperfino entre o electrão desemparelhado e o núcleo metálico $\{I(^{63}Cu)=I(^{65}Cu)=3/2\}$. Esta região é, também, semelhante à do complexo em matriz gelada (Figura 7.13.a-b) embora com menor resolução, tal como seria de esperar para um espectro de RPE no estado sólido.

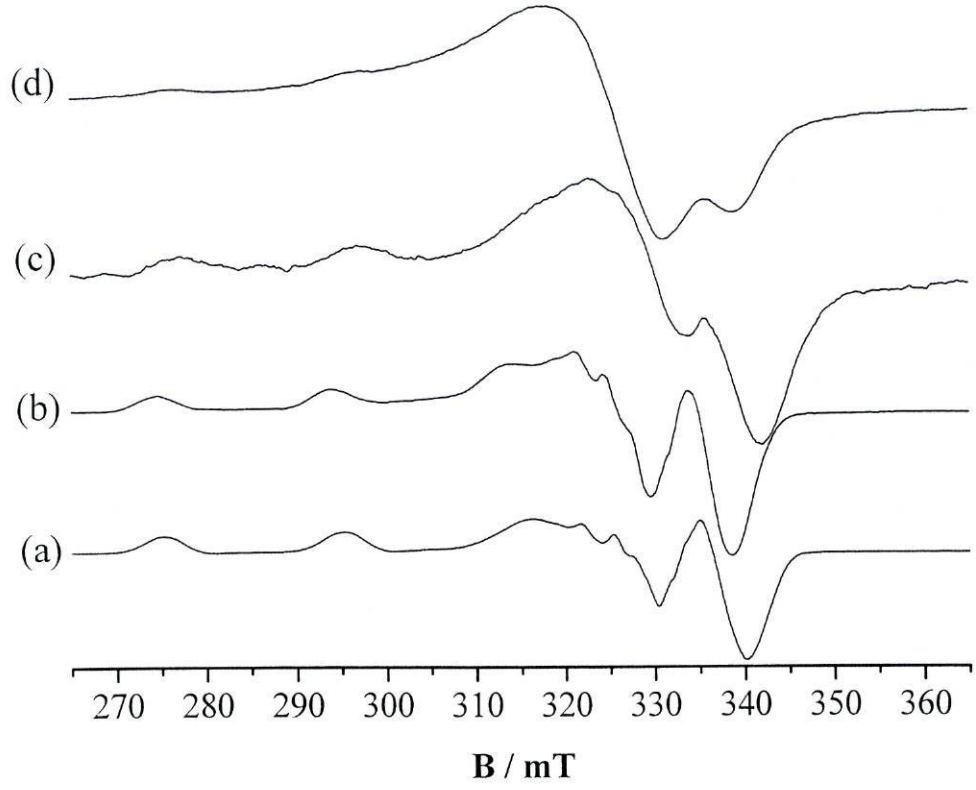


Figura 7.13 Espectro de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)]: em matriz gelada (a) solução de *dmf* (130 K), (b) solução de metanol (120 K) e adsorvido (d) durante 16 horas no carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1)CC (130 K) e (d) durante 30 horas no $C_{ox}^{O_2}$(1) (temperatura ambiente) (ν = 9,41 GHz).

O nanocompósito [Cu(4HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1) apresenta um valor de g_z semelhante ao do espectro do material [Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC (Figura 7.13.c), mas observa-se uma ligeira diminuição do valor de A_z, e um ligeiro aumento dos valores de g_x e g_y (Tabela 7.11). Estes últimos valores são semelhantes aos do complexo livre em matriz gelada de *dmf*, podendo sugerir a existência de uma interacção axial incipiente com os grupos superficiais do carvão. [84, 92]

Embora se observem pequenas alterações nos parâmetros de RPE do complexo [Cu(4-HOsalen)] após imobilização na superfície do carvão activado $C_{ox}^{O_2}$(1), estes sugerem que a imobilização tenha ocorrido por reacção dos grupos hidroxilo com

funcionalidades de oxigénio da superfície do carvão (Figura 7.12), e não por coordenação do catião metálico aos grupos superficiais do carvão activado.

Tabela 7.11 Parâmetros de EPR para o complexo [Cu(4-HOsalen)] livre e imobilizado nos carvão activados $C_{ox}^{O_2}$(1)CC e $C_{ox}^{O_2}$(1).

Amostra	T/K	g_z	g_y	g_x	$g_{médio}$ [a]	$\|A_z\|$ [b]	$\|A_y\|$ [b]	$\|A_x\|$ [b]
[Cu(4-HOsalen)]/MeHO	120	2,215	2,062	2,055	2,111	192,2	16,8	36,5
[Cu(4-HOsalen)]/*dmf*	130	2,203	2,050	2,059	2,104	197,4	16,7	36,3
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)CC	130	2,195	2,035	2,027	2,086	197,4	16,7	36,3
[Cu(4-HOsalen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)	ta	2,194	2,058	2,055	2,102	196,3	16,7	36,3

[a] $g_{médio} = 1/3(g_x+g_y+g_z)$.
[b] Valores expressos em 10^{-4} cm^{-1}.

7.3 Imobilização de complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O funcionalizados com grupos amina em carvão oxidado modificado com cloreto de tionilo

De seguida descreve-se a preparação e caracterização de nanocompósitos preparados por imobilização de complexos de níquel(II) funcionalizados com grupos amina num carvão activado oxidado que havia sido previamente com ácido nítrico e posteriormente funcionalizado com grupos cloretos de acilo (Capítulo 6). [134]

7.3.1 Preparação dos materiais

Adicionou-se a 3,0 g de carvão activado oxidado com ácido nítrico e modificado com cloreto de tionilo, $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, soluções de [Ni(slp)$_2$] ou [Ni(mslp)$_2$] em tolueno, contendo, respectivamente, 338 e 319 μmol de complexo e refluxou-se a mistura durante 4-5 horas. Os materiais obtidos, [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, foram purificados por extracção Soxhlet com tolueno, durante 7 horas, e secos a 150°C durante 13 horas, sob vácuo.

7.3.2 Caracterização dos materiais

a Composição e morfologia

A análise das amostras por SEM/EDS não revelou a presença de cristalites de complexos de níquel(II), mas observou-se a presença de metal tanto no exterior como no interior das amostras, o que sugere uma dispersão homogénea dos complexos pela matriz do carvão activado.

Observa-se um aumento da quantidade de cinzas, de azoto e de níquel nas amostras, para os carvões activados $[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, $[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl relativamente ao precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, quer na análise imediata, quer na análise elementar (Tabela 7.12).

Tabela 7.12 Análises imediata e elementar dos carvões activados $[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, $[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

Material	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)[a]				
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N	O	Ni
$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	21,11	78,37	0,52	89,31	1,12	0,51	4,24	—
$[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	21,02	78,32	0,66	88,50	1,16	0,85	4,33	0,14
$[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	19,81	79,35	0,84	88,46	1,18	0,84	4,28	0,25

[a] Análises elementares efectuadas no LCM-FEUP.

Os materiais $[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl contêm, respectivamente, 42 e 23 μmol de complexo de níquel(II) por grama de carvão, o que mostra que o complexo $[Ni(mslp)_2]$ ancorou em maior extensão no carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl do que o correspondente complexo sem grupos metoxilo, $[Ni(slp)_2]$. A eficiência de adsorção dos complexos de níquel(II) no material $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl é de 13% para o complexo $[Ni(slp)_2]$ e de 7% para o complexo $[Ni(mslp)_2]$, relativamente à quantidade de complexo que havia na solução inicial.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K dos nanocompósitos são semelhantes à do seu precursor, e tal como se pode verificar pelas propriedades texturais compiladas na Tabela 7.13, observa-se que a imobilização dos complexos de níquel(II) na superfície do carvão activado provoca o esperado decréscimo no volume total de poros, mas com uma diminuição mais acentuada no volume de poros de maior dimensão (mesoporos e macroporos), o que sugere que os complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O ancoram preferencialmente neste tipo de porosidade. O material [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl apresenta uma maior diminuição de volume da porosidade de maior dimensão, o que está de acordo com o facto deste material apresentar maior quantidade de complexo de níquel(II) adsorvido.

Tabela 7.13 Propriedades texturais dos carvões activados [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl.

material	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	823	0,303	225	0,581	0,278
[Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	644	0,237	106	0,383	0,146
[Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	628	0,236	86	0,362	0,125

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

Uma vez que a adsorção dos dois complexos de níquel foi efectuada de forma análoga, a maior extensão de imobilização observada para o complexo com grupos metoxilo no fragmento aldeído da base de Schiff indica que deverão ocorrer interacções entre estes grupos e os grupos superficiais de oxigénio do carvão activado.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Os espectros de alta resolução dos materiais na região Ni 2p apresentam uma banda estreita com bandas satélite a maior energia de ligação e são semelhantes ao do complexo [Ni(slp)$_2$] (Capítulo 3). Os valores do máximo da banda 2p3/2 para os materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl são, respectivamente, 856,3 (Figura 7.14) e 857,1 eV. Uma vez que os espectros dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl são análogos em todas as regiões espectrais, na Figura 7.14 apenas se apresenta como exemplo o espectro do material [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl. Na Tabela 7.14 estão compiladas as percentagens de atomos existentes na superficie dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

Tabela 7.14 Percentagens atómicas superficiais obtidas por XPS dos carvões activados [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

Material	% atómica					O/C	N/C	Cl/C
	O	N	Cl	C	Ni			
$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	10,98	0,60	3,03	84,84	—	0,1294	0,0071	0,0357
[Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	7,45	1,34	1,40	89,25	0,16	0,0835	0,0150	0,0157
[Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	9,42	2,03	5,43	82,36	0,32	0,114	0,0246	0,0659

Na região O 1s observa-se um aumento da intensidade da inflexão a baixa energia para [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl (Figura 7.14) e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, relativamente ao espectro de $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl. Este resultado é atribuído à presença dos complexos de níquel(II), visto que o espectro de XPS de alta resolução na região O 1s do complexo [Ni(slp)$_2$] apresenta uma banda simétrica centrada a 531,0 eV (Capítulo 5).

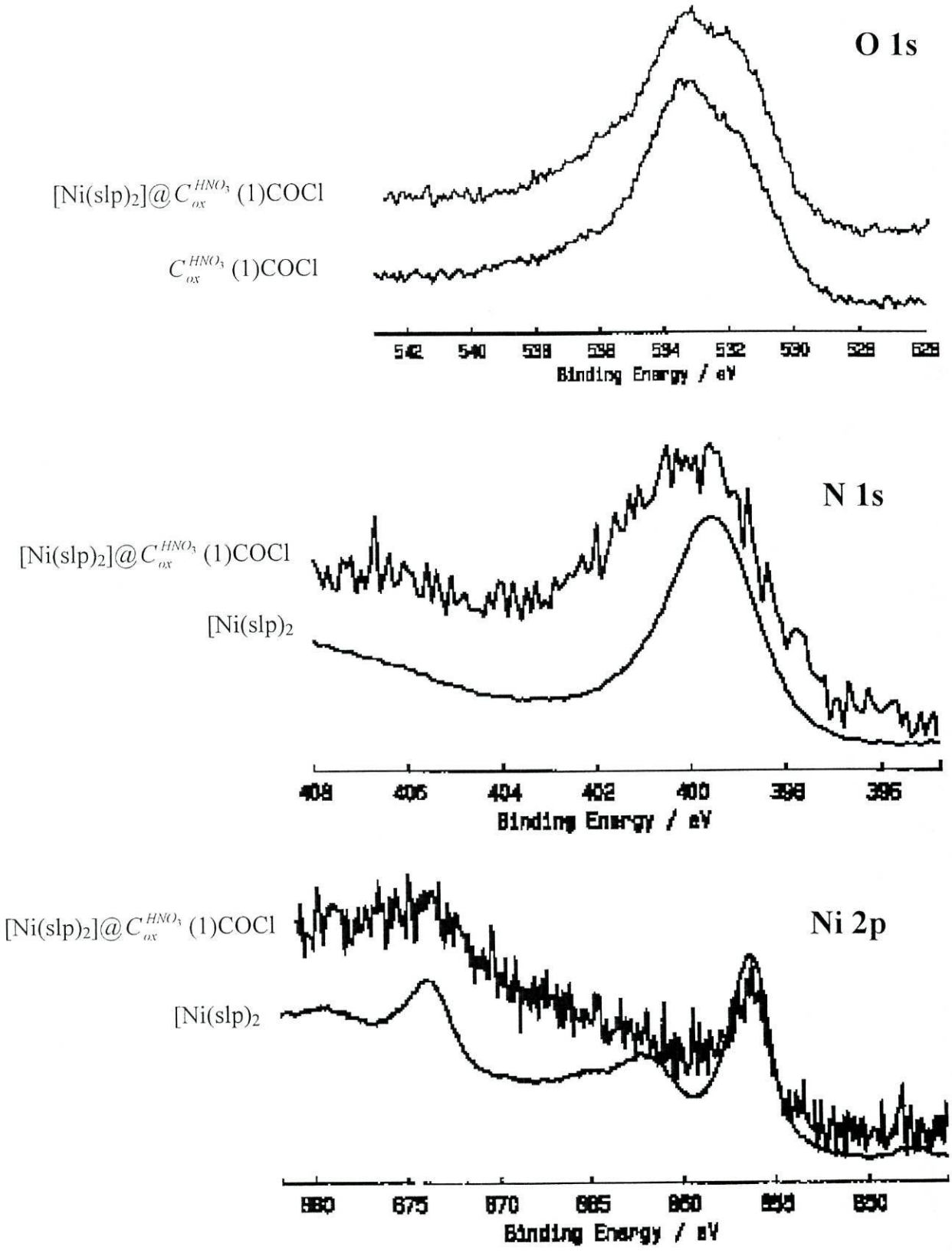


Figura 7.14 Espectros de XPS na região O 1s, N 1s e Ni 2p do material [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e seus precursores.

Os espectros dos nanocompósitos apresentam na região N 1s uma banda larga centrada a cerca de 400 eV, devido à presença dos complexos na superfície do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl (Figura 7.14). Esta banda é mais larga que a do complexo livre (Figura 7.14), apresentando assimetria para altas energias que poderá ser atribuída à presença de átomos de azoto de grupos amida, provenientes da reacção entre os grupos cloreto de acilo na superfície do carvão activado e os grupos amina dos complexos. [135] Esta banda poderá ainda incluir átomos de azoto de grupos imina, provenientes da reacção entre os grupos superficiais carbonilo/quinona e os grupos amina dos complexos de níquel(II).

Na região de alta resolução Cl 2p dos carvões com complexos de níquel(II) imobilizados observa-se, para além da banda detectada no seu precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, devida ao cloro dos grupos cloreto de acilo, uma banda de baixa intensidade a 198 eV, que é atribuída a anião cloreto adsorvido, proveniente do ácido clorídrico produzido na reacção entre os cloretos de acilo e os grupos amina do complexo metálico (Figura 7.15). Por outro lado, a presença de bandas devidas ao cloro dos grupos cloreto de acilo nos espectros dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl indica que existem ainda cloretos de acilo na superfície deste material e que o processo representado na Figura 7.15.a não foi completo.

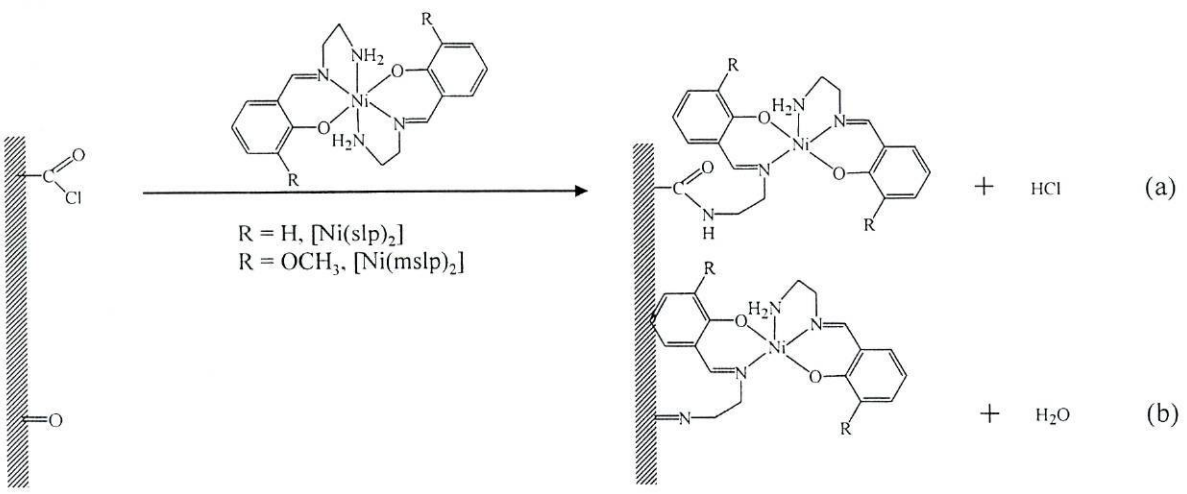


Figura 7.15 Esquema de imobilização dos complexos [Ni(slp)$_2$] e [Ni(mslp)$_2$] no material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl.

c Análises térmicas

Os complexos $[Ni(slp)_2]$ e $[Ni(mslp)_2]$ apresentam padrões de decomposição muito semelhantes; o primeiro complexo decompõe-se em dois passos a 500 e 600 K e o segundo, a 496 e 581 K, tal como se pode observar na Figura 7.16.

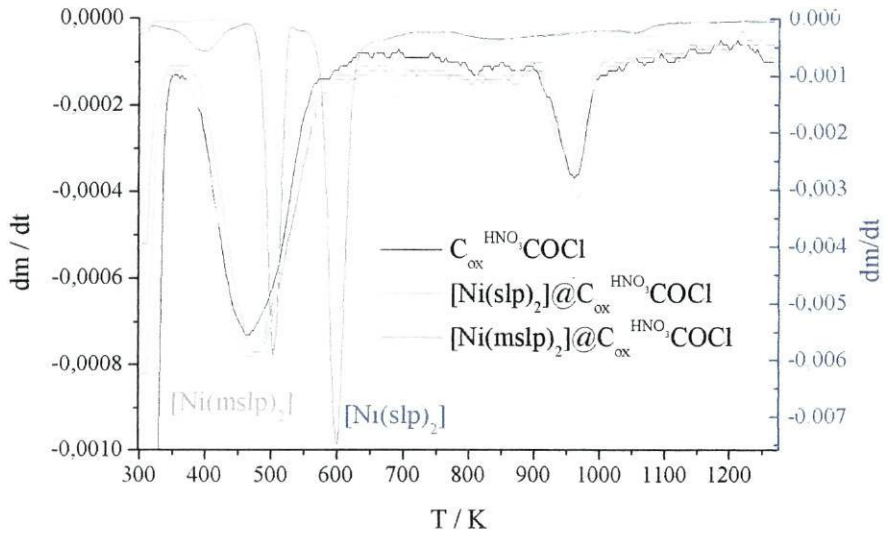


Figura 7.16 Derivada dos termogramas dos materiais $[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e respectivos precursores.

Os perfis das derivadas dos termogramas dos carvões com os complexos imobilizados são muito semelhentes ao do seu precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, com a excepção de uma banda estreita e de fraca intensidade a cerca de 685 K, observando-se ainda ligeiros desvios nas bandas comuns. Embora as diferenças observadas sejam pequenas, tal como esperado devido à baixa quantidade de complexo imobilizada, poderão ser atribuídas à presença dos complexos metálicos imobilizados na superfície do material $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

Os perfis de TPD para os fragmentos m/z 28 e 44 das amostras $[Ni(slp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, $[Ni(mslp)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl são muito semelhantes entre si, mas apresentam diferenças significativas relativamente ao precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, tal como se pode observar na Figura 7.17, observando-se, também, que ocorre diminuição dos fragmentos dessorvidos a m/z 28 e 44 (Tabela 7.15).

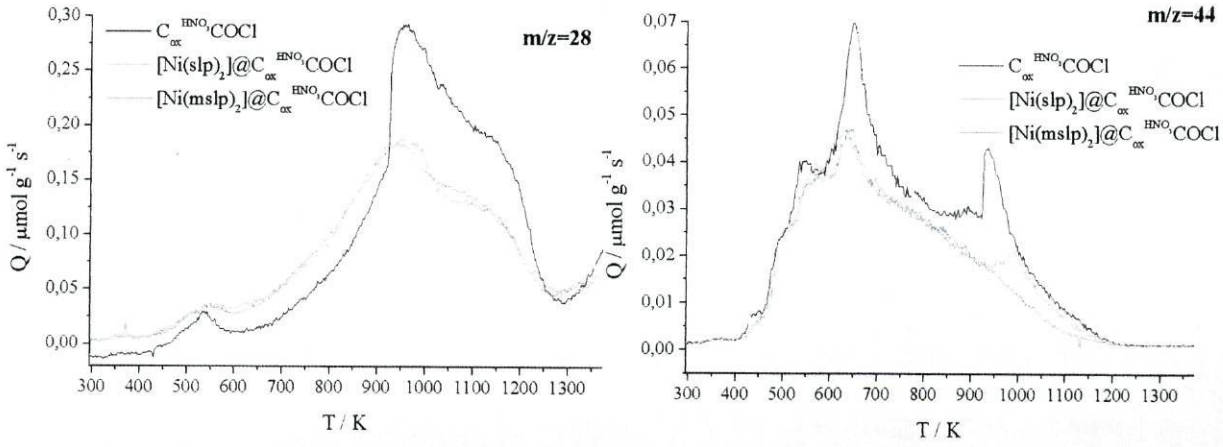


Figura 7.17 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos materiais [Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

Tabela 7.15 Quantidade de fragmentos com m/z 28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos carvões activados [[Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, [Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, obtido por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

material	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	1270	245	1515
[Ni(slp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	946	196	1142
[Ni(mslp)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl	965	186	1151

A intensidade da banda a 950 K existente no perfil dos fragmentos m/z 28 do material $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, que tinha sido atribuída aos grupos superficiais cloreto de acilo, diminui significativamente de intensidade com a imobilização de qualquer dos complexos de níquel(II), assim como a das bandas a cerca de 1100 K, região em que se decompõem os grupos carbonilo/quinona. Este resultado sugere que houve reacção entre os grupos amina dos complexos de níquel(II), não só com os grupos cloreto de acilo (Figura 7.15.a), mas

também com os grupos carbonilo/quinona (Figura 7.15.b) existentes na superfície do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, dando origem, respectivamente, a novos grupos amida e imina.

7.4 IMOBILIZAÇÃO DE ACETILACETONATO DE COBRE(II) EM CARVÃO OXIDADO FUNCIONALIZADO COM TRIEN

Procedeu-se à ancoragem de acetilacetonato de cobre(II) num carvão activado funcionalizado com grupos amina, por condensação de Schiff entre os átomos de oxigénio coordenados ao catião de cobre(II) e os grupos amina, existente na superfície do carvão, dando origem a uma nova ligação imina, cujo átomo de azoto está coordenado ao centro de cobre(II).

7.4.1 Preparação do material

Adicionou-se 2,0 g de carvão modificado com trien, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, a 100 cm^3 de uma solução contendo 290 μmol de acetilacetonato de cobre(II), [$Cu(acac)_2$], em tolueno, tendo-se refluxado a mistura durante 5 horas. Observou-se o desaparecimento progressivo da cor verde-azulada da solução, até a solução ficar incolor. O material resultante, [$Cu(acac)_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), foi copiosamente lavado com tolueno e depois purificado, por extracção Soxhlet, com o mesmo solvente durante 7 horas, não se tendo observado a presença de cobre(II) no solvente de lavagem. O carvão foi seco a 150°C, durante 13 horas, sob vácuo.

7.4.2 Adsorção/ dessorção do acetilacetonato de cobre(II)

A constatação de que a cor azul da solução de cobre(II) desapareceu durante o processo de preparação do material [$Cu(acac)_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e que não ocorreu, lixiviação do complexo durante o processo de purificação do material, indica que o complexo foi imobilizado no material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, provavelmente segundo a reacção esquematizada na Figura 7.18.

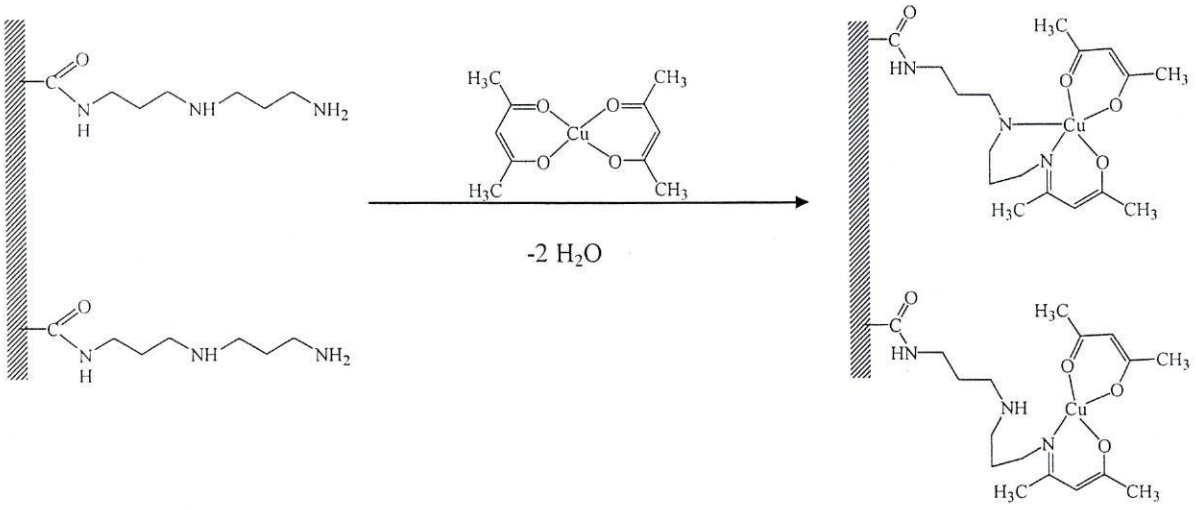


Figura 7.18 Esquema de imobilização do acetilacetonato de cobre(II) no material $C_{ox}^{HNO_3}$(1)trien.

Tentou-se, igualmente, ancorar o acetilactetonato de cobre(II) no carvão activado oxidado com ácido nítrico, $C_{ox}^{HNO_3}$(1), e, também, no carvão activado com cloreto de tionilo, $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl. Para o efeito usaram-se condições experimentais semelhantes às descritas em 5.4.1 - 335 e 229 μmol de [Cu(acac)$_2$] em 100 cm^3 de tolueno foram refluxadas durante 5 horas com, respectivamente, 2,0 g dos materiais $C_{ox}^{HNO_3}$(1) e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl. Observou-se que a cor azul da solução devido ao complexo de acetilacetonato de cobre(II) também diminuía com o tempo de refluxo, indicando que igualmente ocorria adsorção do acetilacetonato de cobre(II), embora não se tivessem obtido soluções incolores. Após purificação por extracção Soxhlet, usando as mesmas condições experimentais descritas para o material Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1), verificou-se que a solução de lavagem destes materiais permaneceu incolor, o que indica uma imobilização irreversível de acetilacetonato de cobre(II) nos materiais $C_{ox}^{HNO_3}$(1) e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

As análises de todos os materiais com complexos de cobre(II) efectuadas por absorção atómica (ICP-AES) estão compiladas na Tabela 7.16 e revelam que os materiais [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl contêm uma quantidade de catião metálico semelhante, mas que é cerca de metade da existente no carvão

[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1). Este resultado indica que a activação química do carvão com triamina aumenta a eficiência da imobilização do [Cu(acac)$_2$].

Tabela 7.16 Quantidade de cobre existente nos carvões activados [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, obtidos por ICP-AES.

Material	n_i[a] (μmol g^{-1})	Cu (% massa)	n_f[b] (μmol g^{-1})	η[c] (%)
[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	145	0,779	123	85
[Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	168	0,396	62	37
[Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	114	0,382	60	53

[a] n_i = nº de moles inicial de [Cu(acac)$_2$] (solução) / grama de carvão activado.
[b] n_f = nº de moles de [Cu(acac)$_2$] adsorvido / grama de carvão activado.
[c] $\eta = n_f \times 100 / n_i$.

7.4.3 Caracterização do material

a Composição e morfologia

Através das análises imediata e elementar do material [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) relativamente ao seu precursor $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), resumidas na Tabela 7.17, observa-se um aumento da quantidade de cinzas, assim como uma diminuição da quantidade de hidrogénio na amostra. O primeiro facto deve-se à presença de cobre(II) no material e o segundo sugere que há formação de grupos imina, tal como esquematizado na Figura 7.18, uma vez que há perda de uma molécula de água por reacção de condensação.

Tabela 7.17 Análise imediata e elementar dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

Material	análise imediata (% massa)			análise elementar[a] (% massa)		
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	23,78	76,19	0,03	88,57	1,49	1,20
[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	19,29	79,51	1,20	87,57	1,08	1,17

[a] Análise elementar efectuada no LCM-FEUP.

A diminuição da matéria volátil com a ancoragem de $[Cu(acac)_2]$ pode ser explicada pela formação de um novo complexo de cobre(II) (Figura 7.18) que se decompõe a temperaturas mais altas (*vide infra*, DTG) do que as moléculas de trien ancoradas na superfície do carvão activado.

A isotérmica de adsorção de azoto a 77 K de $[Cu(acac)_2trien]@C_{ox}^{HNO_3}$ (1) é semelhante ao do seu precursor, encontrando-se as respectivas propriedades texturais na Tabela 7.18. Observa-se que a imobilização de $[Cu(acac)_2]$ na superfície do carvão activado diminui o volume relativo aos microporos (13%) e porosidade de maior dimensão (59%), tal como já tinha sido observado para os outros materiais em que se imobilizaram complexos de metais de transição com bases de Schiff. Porém, a diminuição de volume ocorre principalmente para os mesoporos e macroporos, o que sugere que o $[Cu(acac)_2]$ se encontra preferencialmente ancorado nos poros de maior dimensão.

Tabela 7.18 Propriedades texturais dos materiais $[Cu(acac)_2trien]@C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

material	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro}[a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$[a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$[c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	694	0,255	207	0,514	0,259
$[Cu(acac)_2trien]@C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	569	0,222	74	0,330	0,107

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

Com excepção do perfil de XPS de alta resolução na região O1s, representado na Figura 7.19, não se observam alterações significativas nos perfis das regiões C 1s, N 1s e Cl 2p do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien com a imobilização do acetilacetonato de cobre(II).

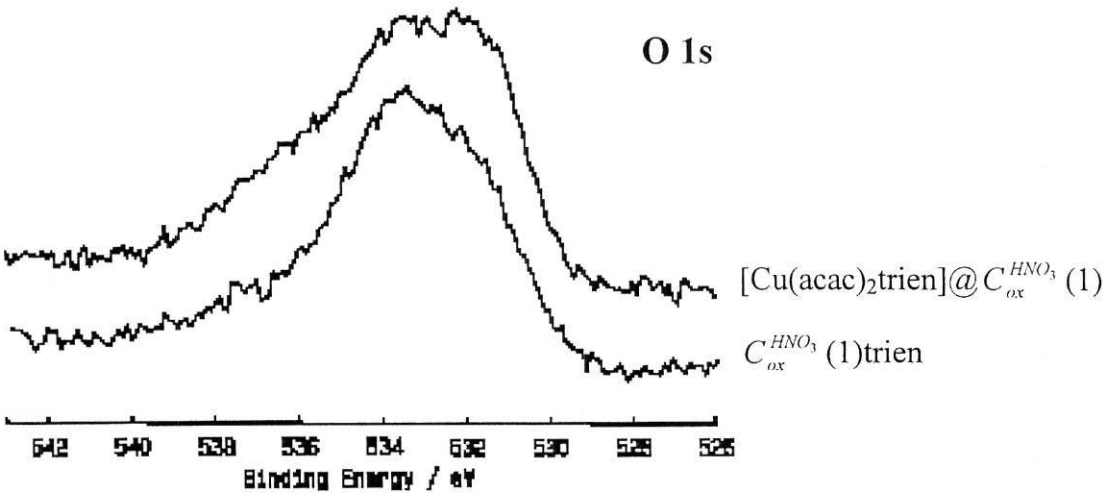


Figura 7.19 Espectro de XPS na região O 1s dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

Para o material [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) observa-se, na região de alta resolução O 1s, um aumento da intensidade da banda a baixa energia, 531,6 eV, relativamente à do carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, que poderá ser atribuído aos átomos de oxigénio coordenados ao cobre(II) do acetilacetonato de cobre(II).

A quantidade de oxigénio e cobre superficial aumentam devido à imobilização do acetilacetonato de cobre(II) na superfície externa do carvão activado, tal como se pode constatar pelos resultados das análises superficiais por XPS compilados na Tabela 7.19.

Tabela 7.19 Análise superficial, efectuada por XPS, dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

material	% atómica					O/C	N/Cu
	O	N	Cl	C	Cu		
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	9,01	3,64	1,81	85,06	—	0,1059	—
[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	14,01	4,48	2,20	78,16	0,66	0,1792	6,8

A razão atómica N/Cu obtida por XPS (Tabela 7.19) e por análise elementar (Tabela 7.17) são iguais e têm um valor de 6,8. Esta razão pode levar a assumir que

existem aproximadamente 2 moléculas de trien por cada átomo de cobre, uma vez que cada molécula de trien contém 3 átomos de azoto. No entanto, é pouco provavel que haja duas moléculas adjacentes de trien que reajam com o acetilacetonato de cobre(II) dando origem a uma esfera de coordenação CuN_4, o que é suportado pelo espectro de XPS de [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) (*vide supra*, Figura 7.19) em que se observa a presença de átomos de oxigénio coordenados ao cobre(II), pelo que a razão N/Cu observada deve ser interpretada como evidência de que existem grupos trien não coordenados ao cobre(II).

c Análises térmicas

O [Cu(acac)$_2$] decompõe-se num único passo a 506 K e verifica-se que o perfil de decomposição do material com este complexo imobilizado apresenta também um processo de decomposição nesta região, tal como se pode constatar pelos perfis das derivadas dos termogramas das amostras [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien e [Cu(acac)$_2$] representados na Figura 7.20.a. Observam-se, ainda, desvios nas bandas do material [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) para mais altas temperaturas relativamente ao material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, que poderá corresponder a um aumento da estabilidade térmica das espécies ancoradas na superficie do carvão activado.

Não se observam alterações significativas nos perfis de TPD relativos aos fragmentos m/z 28 e 44 com a imobilização do acetilacetonato de cobre(II) na superfície do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, tal como se pode observar na Figura 7.21.a. Observa-se apenas um aumento ligeiro das quantidades dessorvidas (Tabela 7.20), o que está de acordo com o tipo de ancoragem proposta na Figura 7.18, que não envolve interacções com grupos de oxigénio existentes na superfície de $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

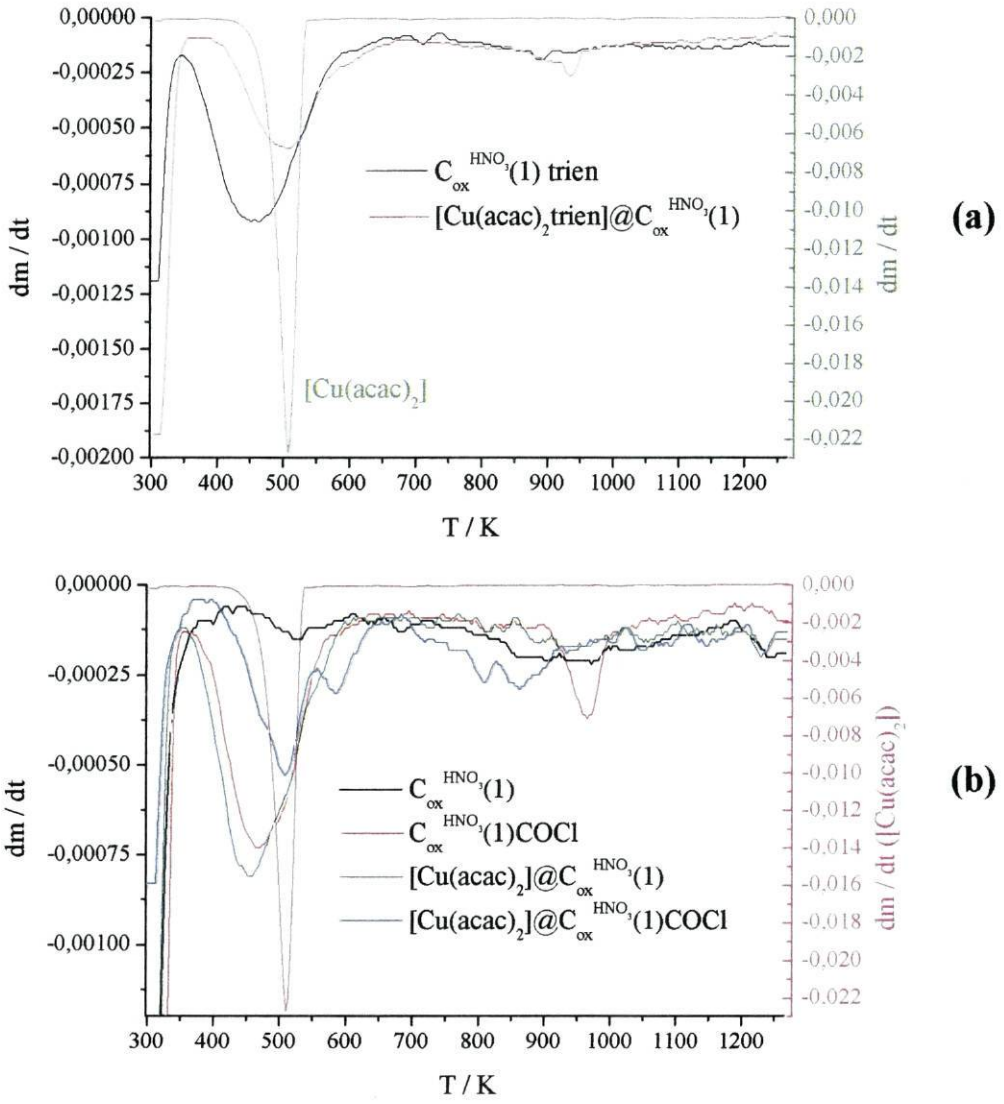


Figura 7.20 Derivada dos termogramas do [Cu(acac)$_2$] assim como dos materiais (a) [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1) e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)trien e (b) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, $C_{ox}^{HNO_3}$(1) e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl.

No entanto, quer as derivadas dos termogramas, quer os perfis de TPD dos fragmentos m/z 28 e 44, bem como as respectivas quantidades dessorvidas, para os materiais [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl apresentam alterações significativas relativamente aos seus precursores, respectivamente, $C_{ox}^{HNO_3}$(1) e $C_{ox}^{HNO_3}$(1)COCl, sugerindo nestes casos interacção directa do [Cu(acac)$_2$] com os grupos superficiais do carvão.

Tabela 7.20 Quantidade de fragmentos com m/z=28 e 44 dessorvidos durante as experiências de TPD dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien, [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), $C_{ox}^{HNO_3}$ (1), [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, obtido por integração das áreas das bandas nos perfis de TPD.

material	m/z=28 (μmol g^{-1})	m/z=44 (μmol g^{-1})	m/z=28+44 (μmol g^{-1})
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien	712	201	913
[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	787	254	1041
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	1046	374	1420
[Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	1041	314	1355
$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	1270	245	1515
[Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl	1014	259	1273

Nas derivadas dos termogramas observa-se que o material [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) perde a sua composição superficial principalmente na região 350-600 K, onde apresenta uma banda larga de mínimo a 454 K. Na região de altas temperaturas verifica-se decréscimo de intensidade relativamente aos grupos superficiais aí existentes no seu precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1).

Para o material [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl observa-se um padrão de decomposição bastante complexo; o perfil da derivada do termograma apresenta duas bandas relativamente largas na região de baixas temperaturas, com mínimos a 506 e 584 K e uma inflexão a 467 K; na região de alta temperatura surge uma banda muito larga com alguma estrutura, mas com o mínimo deslocado para menores temperaturas relativamente à banda aí existente no precursor, $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, que foi identificada como os grupos cloreto de acilo, juntamente com os resultados de TPD. Assim, propôs-se que a primeira banda seja devida ao acetilacetonato de cobre(II), provavelmente fisicamente adsorvido na superfície do carvão activado, mas todas as outras bandas sugerem interacções entre a composição superficial do carvão $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl e o complexo de cobre(II).

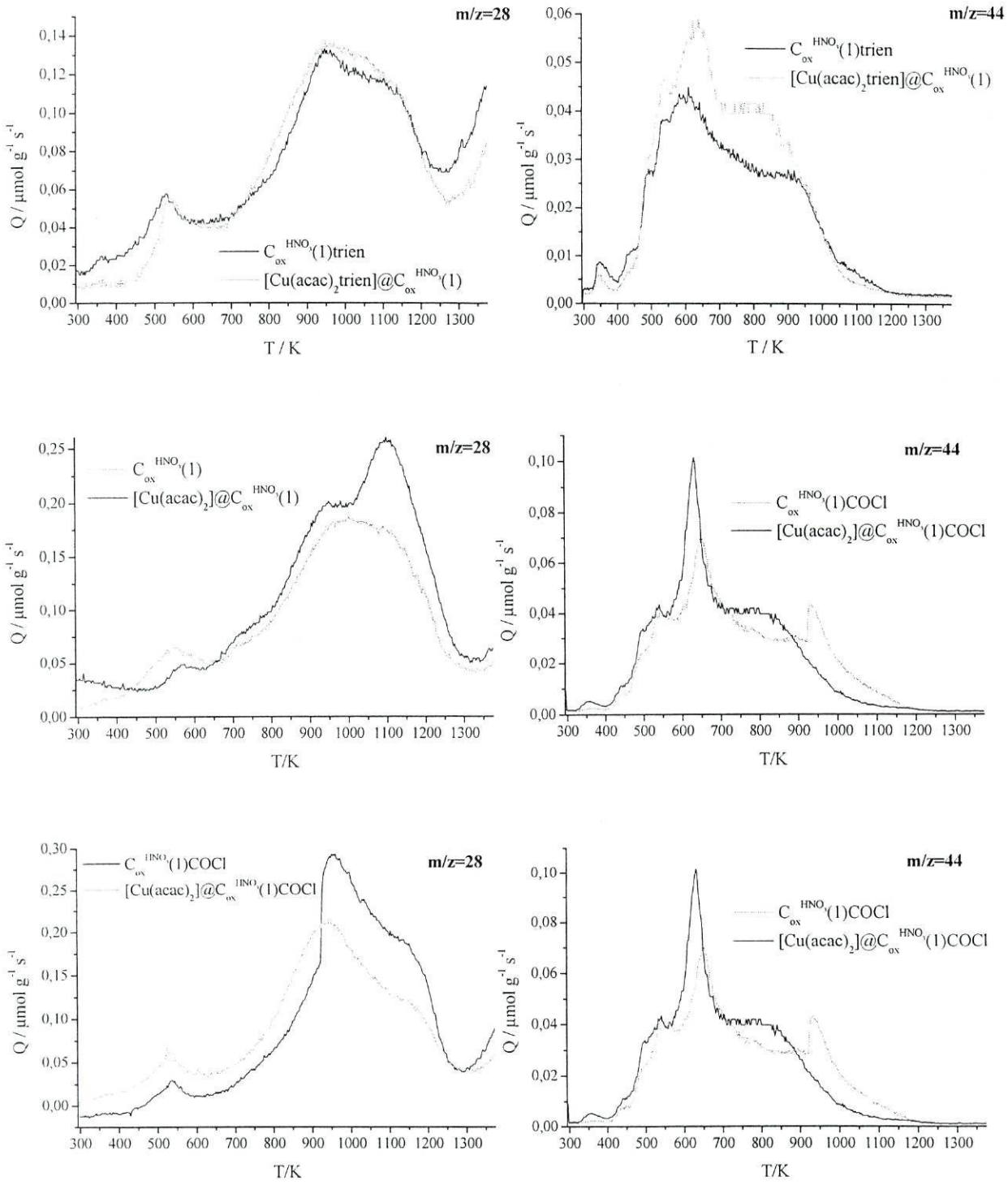


Figura 7.21 Perfis de TPD para os fragmentos m/z=28 e 44 dos materiais [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)trien.

Relativamente aos perfis de TPD dos materiais com acetilacetonato de cobre(II) observa-se que as bandas a altas temperaturas diminuem significativamente de intensidade, para ambos os fragmentos, relativamente aos materiais precursores. Visto que estas bandas correspondem à decomposição de grupos carbonilo/quinona, lactona e anidrido carboxílico e, para o carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, aos cloreto de acilo, ou seja, grupos que contêm funcionalidades C=O, a diminuição observada pode sugerir que o acetilacetonato de cobre(II) interactua directamente com este tipo de funcionalidades através da coordenação axial destes ao catião cobre(II). O facto de ambos os materiais [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) e [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl conterem a mesma quantidade de metal sugere, ainda, que o tipo de grupos pela qual se dá a interacção são do mesmo tipo.

d Ressonância paramagnética electrónica

Os espectros dos carvões activados com acetilacetonato de cobre(II) imobilizado são característicos de espécies de cobre(II) magneticamente diluído, tal como se pode observar na Figura 7.22. No entanto, o espectro do nanocompósito [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl é complexo e pode ser interpretado considerando duas hipóteses: (i) sobreposição de espectros relativos a duas espécies de cobre(II) com geometrias diferentes, ou (ii) espectro de apenas uma espécie de cobre(II) mas com interacções magnéticas de fraca intensidade, devido à proximidade de dois centros de cobre(II). [136]

A semelhança dos espectros de RPE do complexo [Cu(acac)$_2$] (Figura 7.22.e) com as das espécies imobilizadas permitem usar a mesma orientação para o tensor g, [94, 97] ou seja, $g_1 = g_z$, , $g_2 = g_x$, $g_3 = g_y$, em que g_1 e g_3 correspondem aos valores de g a campo magnético mais baixo e mais alto (consequentemente, $|A_1| = |A_x|$, $|A_2| = |A_y|$ e $|A_3| = |A_z|$). De acordo com este esquema de orientação do tensor g e através da simulação computacional dos espectros representados na Figura 7.22 obtêm-se os respectivos parâmetros espectrais compilados na Tabela 7.21.

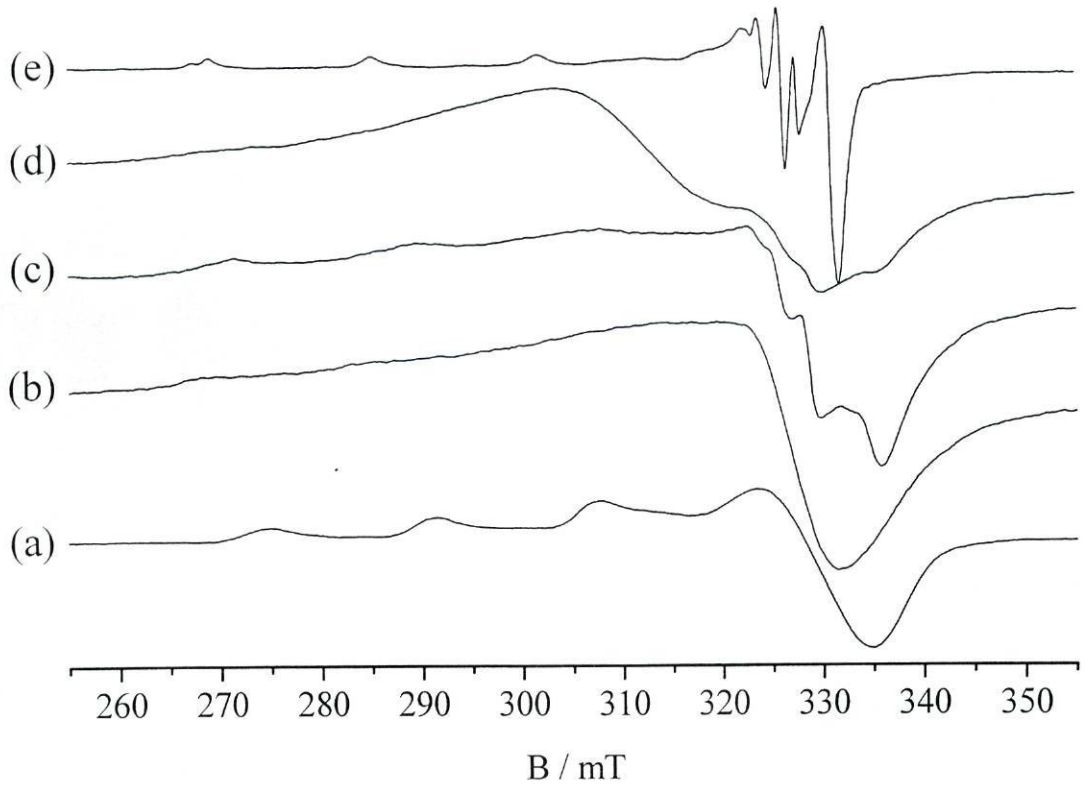


Figura 7.22 Espectros de RPE a 120 K de: (a) [Cu(acac)$_2$trien], em matriz gelada de metanol, (b) [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), 1% em KBr (c) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1), 5% em KBr (d) [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, 5% em KBr e (e) [Cu(acac)$_2$], em matriz gelada de solução metanólica (ν = 9,41 GHz).

Tabela 7.21 Parâmetros de RPE para o complexo [Cu(acac)$_2$] livre e imobilizado em vários materiais de carvão activado modificado.

Amostra	g_z	g_y	g_x	$g_{médio}$ [a]	$\|A_z\|$ [b]	$\|A_y\|$ [b]	$\|A_x\|$ [b]	Ref.
[Cu(acac)$_2$]/$CHCl_3$	2,285	2,042	2,042	2,123	175	28,2	28,2	[97]
[Cu(acac)$_2$]/*dmf*	2,293	2,061	2,061	2,138	172	13,1	13,1	[97]
[Cu(acac)$_2$]/MeHO	2,290	2,067	2,067	2,141	165,0	15,4	15,4	[137]
[Cu(acac)$_2$trien]/MeHO	2,243	2,050	2,050	2,114	174,9	12,0	12,0	[137]
[Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	2,288	2,063	2,063	2,138	165,7	25,7	25,7	[c]
[Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1)	2,251	2,044	2,050	2,115	178,7	25,7	25,7	[c]

[a] $g_{médio} = 1/3(g_x+g_y+g_z)$. [b] Valores expressos em 10^{-4} cm^{-1}. [c] Este trabalho.

Como em todos os espectros $g_z > g_x$, g_y (Tabela 7.21) o acetilacetonato de cobre(II) imobilizado no diversos materiais apresenta também configuração fundamental d_{xy}. [94]

O espectro de [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) é semelhante ao do [Cu(acac)$_2$trien] e, embora apresente grandes larguras de banda, é possível observar que é de tipo rômbico, apresentando acoplamento hiperfino entre o electrão desemparelhado e o núcleo de cobre resolvido apenas na região paralela. Apesar do espectro de [Cu(acac)$_2$trien]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) ser semelhante ao do complexo [Cu(acac)$_2$trien] (Figura 7.22), em matriz gelada de metanol, o valor de $g_{médio}$ é análogo ao do complexo [Cu(acac)$_2$], em matriz gelada de *dmf* (Tabela 7.21), que é um solvente coordenante. Observa-se ainda um decréscimo ligeiro do valor de A_z, quando comparado com o espectro do complexo em clorofórmio (solvente não coordenante, Tabela 7.21), o que conjugado com o aumento do valor $g_{médio}$ sugere que há distorção tetraédrica [98] ou uma coordenação axial efectiva. [84] Estes resultados sugerem que houve alteração da esfera de coordenação [Cu(acac)$_2$] através da condensação de Schiff entre os grupos amina livres da superfície e o acetilacetonato de cobre(II), de acordo com o representado na Figura 7.18.

O espectro do nanocompósito [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) (Figura 7.22.c), semelhante ao do [Cu(acac)$_2$] em matriz gelada (Figura 7.22.e), é do tipo rômbico e apresenta acoplamentos hiperfinos com o átomo de cobre, em todas as regiões do espectro, embora estejam mal resolvidos na região perpendicular. Os parâmetros espectrais deste material também sofreram alterações relativamente ao acetilacetonato de cobre(II) (Tabela 7.21), apresentando parâmetros espectrais semelhantes ao [Cu(acac)$_2$] em solventes não coordenantes. Como os resultados das análises térmicas (DTG e TPD) sugerem que existem interacções entre o acetilacetonato de cobre(II) e os grupos funcionais de oxigénio da superfície do material, os parâmetros espectrais (Tabela 7.21) do material [Cu(acac)$_2$]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (1) poderão ser interpretados assumindo uma coordenação fraca do centro metálico aos grupos superficiais de oxigénio do carvão activado.

Relativamente ao material $[Cu(acac)_2]@C_{ox}^{HNO_3}$ (1)COCl, o seu espectro encontra-se mal resolvido pelo que não foi possível efectuar a sua simulação computacional. Mas, uma vez que os dados de DTG sugeriam a existência de pelo menos dois tipos de $[Cu(acac)_2]$ na superfície do carvão activado, decompondo-se um deles como o $[Cu(acac)_2]$ livre, o espectro poderá ser o resultado da sobreposição dos espectros destas duas espécies presentes na superfície do carvão activado e que terão geometrias diferentes.

7.5 CONCLUSÕES

Prepararam-se novos nanocompósitos através da imobilização de complexos de cobre(II) e níquel(II) em carvões activados modificados superficialmente. Observa-se geralmente um aumento da estabilidade térmica dos novos materiais relativamente aos complexos livres e diminuição do volume da porosidade da matriz, causado pela presença dos complexos metálicos na superfície interna e externa do carvão activado.

Imobilizaram-se complexos de cobre(II) e de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 funcionalizados com grupos hidroxilo, num carvão activado funcionalizado com cloreto cianúrico. Estes novos carvões activados com complexos metálicos imobilizados mantêm a sua esfera de coordenação, o que mostra que a imobilização ocorre por reacção dos grupos hidroxilo das bases de Schiff com os grupos cloro do anel da triazina ligada à superfície do carvão activado (Figura 7.2).

Conseguiu-se também imobilizar eficazmente estes complexos de cobre(II) e de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado com 5% de oxigénio. O estudo da adsorção de complexos análogos, mas sem os grupos funcionais hidroxilo, permite concluir que os complexos com grupos hidroxilos ancoram directamente na superfície do carvão activado e oxidado através da reacção entre os grupos hidroxilo das bases de Schiff com os grupos carbonilo e possivelmente com os grupos anidrido carboxílico (Figura 7.12).

Também se prepararam novos nanocompósitos por imobilização de complexos com bases de Schiff em carvão activado funcionalizado com cloretos de acilo. Assim, complexos de níquel(II) com esfera de coordenação N_2O, funcionalizados com grupos amina, foram imobilizados neste carvão através de reacção dos grupos amina com os grupos cloreto de acilo da superfície do carvão activado e, eventualmente, com os grupos carbonilo (Figura 7.15). Verificou-se, também, que a existência de grupos metoxilo no complexo de níquel favorecia a adsorção química deste tipo de complexos no carvão activado funcionalizado com cloretos de acilo.

No carvão activado funcionalizado com trien (Capítulo 6) pode-se ainda imobilizar acetilacetonato de cobre(II) através da reacção de condensação dos grupos amina livres na superfície do carvão e os átomos de oxigénio coordenados ao catião cobre(II), segundo o esquema representado na Figura 7.18.

Capítulo 8

Actividade catalítica de complexos não quirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 na epoxidação de estireno

Apesar de existir na literatura um elevado número de artigos relativos ao uso de complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* como catalisadores da reacção de epoxidação de alcenos, a maior parte restringe-se à descrição das propriedades enantioselectivas dos complexos quirais, não havendo uma visão de conjunto sobre a influência na actividade catalítica do oxidante e sobre a introdução de substituintes dadores/atractores de densidade electrónica no fragmento aldeído na previsão das propriedades electrónicas e estéricas destes catalisadores.

Neste capítulo descreve-se o estudo da actividade catalítica de complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* na epoxidação de estireno (Figura 8.1), com o objectivo de avaliar a influência de substituintes na ponte diimina e no fragmento aldeído, do oxidante e do solvente na actividade catalítica dos complexos de manganês(III).

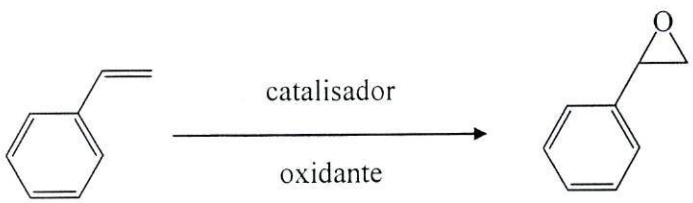


Figura 8.1 Representação esquemática da reacção de epoxidação de estireno.

Como substracto da reacção escolheu-se o estireno, por ser um alceno proquiral de grande importância industrial, [24] e por estar disponível comercialmente, embora não seja muito reactivo. [3] Escolheram-se dois dos oxidantes mais usados na epoxidação de alcenos, o hipoclorito de sódio e o iodosilbenzeno, e como solventes, dois dos mais usados com estes oxidantes, o diclorometano e o acetonitrilo. [15]

As condições experimentais adoptadas são as propostas por Jacobsen *et al.* para a reacção de epoxidação em que o oxidante era o hipoclorito de sódio [114] em que se usa excesso de oxidante (~2,5 em mole relativamente ao alceno) e 4% de catalisador (percentagem molar relativamente ao alceno), tendo-se usado as mesmas condições para as

reacções em que o oxidante era o iodosilbenzeno. Os resultados obtidos permitiram ainda seleccionar as condições experimentais para aplicação nos ensaios catalíticos em fase heterogénea (Capítulo 9).

8.1 PERFIS DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Os perfis das reacções de epoxidação de estireno catalisada pelos vários complexos de manganês(III) foram avaliadas em diclorometano, com a excepção dos complexos contendo o grupo hidroxilo, para os quais o meio reaccional foi o acetonitrilo, devido à baixa solubilidade destes complexos em diclorometano. Este estudo teve como objectivo a determinação do tempo reaccional para o qual em a conversão de estireno e a selectividade em epóxido são máximos.

a Hipoclorito de sódio

Quando se adiciona uma solução aquosa tamponada de hipoclorito de sódio a uma solução contendo estireno, o padrão interno, o catalisador e o solvente observa-se um aumento da intensidade da cor castanha da fase orgânica, que contém o complexo de manganês(III), aumento que é imediato para alguns complexos ([Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]), ou que pode demorar alguns minutos para outros. Esta mudança de cor é devida à formação da espécie oxometálica activa do catalisador. [16] No final da reacção a cor da solução volta à inicial, o que indica que ocorre regeneração do complexo original.

Os perfis da reacção catalítica dos vários complexos de manganês(III) usando como oxidante hipoclorito de sódio em dicloromentano encontram-se representados nas Figuras 8.2.a-e, em que se representa a % conversão de estireno (a), a % selectividade em epóxido (b), o rendimento em epóxido, (c) a % selectividade em benzaldeído e (d) a % selectividade em *outros* (d) em função do tempo da reacção. Os resultados obtidos para

os complexos com substituintes hidroxilo, para os quais o solvente utilizado foi o acetonitrilo, estão representados nas Figuras 8.3a-e.

Observa-se que os complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] são os que convertem o estireno mais rapidamente e numa maior extensão (Figura 8.2.a), apresentando o último complexo uma maior actividade catalítica do que o primeiro. Os perfis de conversão de estireno em função do tempo para todos os outros complexos são semelhantes a estes, mas com velocidades de reacção muito mais lentas.

Todos os complexos são selectivos relativamente ao produto epóxido de estireno (Figura 8.2.b), embora se detecte a formação de sub-produtos, o benzaldeído (Figura 8.2.d) e *outros* produtos da reacção (Figura 8.2.e). Na designação *outros* estão produtos clorados e também produtos resultantes da hidrólise do epóxido de estireno que foram identificados por GC-MS. Os os produtos da hidrólise do estireno e respectivos sub-produtos clorados resultam da transferência do oxigénio para o substracto ocorrer na interfase de um sistema bifásico, [138] constituído por diclorometano e hipoclorito de sódio em solução aquosa tamponada. A quantidade sub-produtos clorados é minimizada a pH aproximadamente 11. [114] Esta degradação do epóxido é também observado quando os ensaios são efectuados em acetonitrilo (*vide infra*).

Os complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] apresentam uma ligeira diminuição na selectividade em epóxido de estireno com o decorrer da reacção (Figura 8.2.b), que foi atribuída à degradação do complexo [114] em espécies diméricas de Mn(IV) com ligações μ-oxo, [4] que são inactivas na epoxidação de estireno. [4, 114]

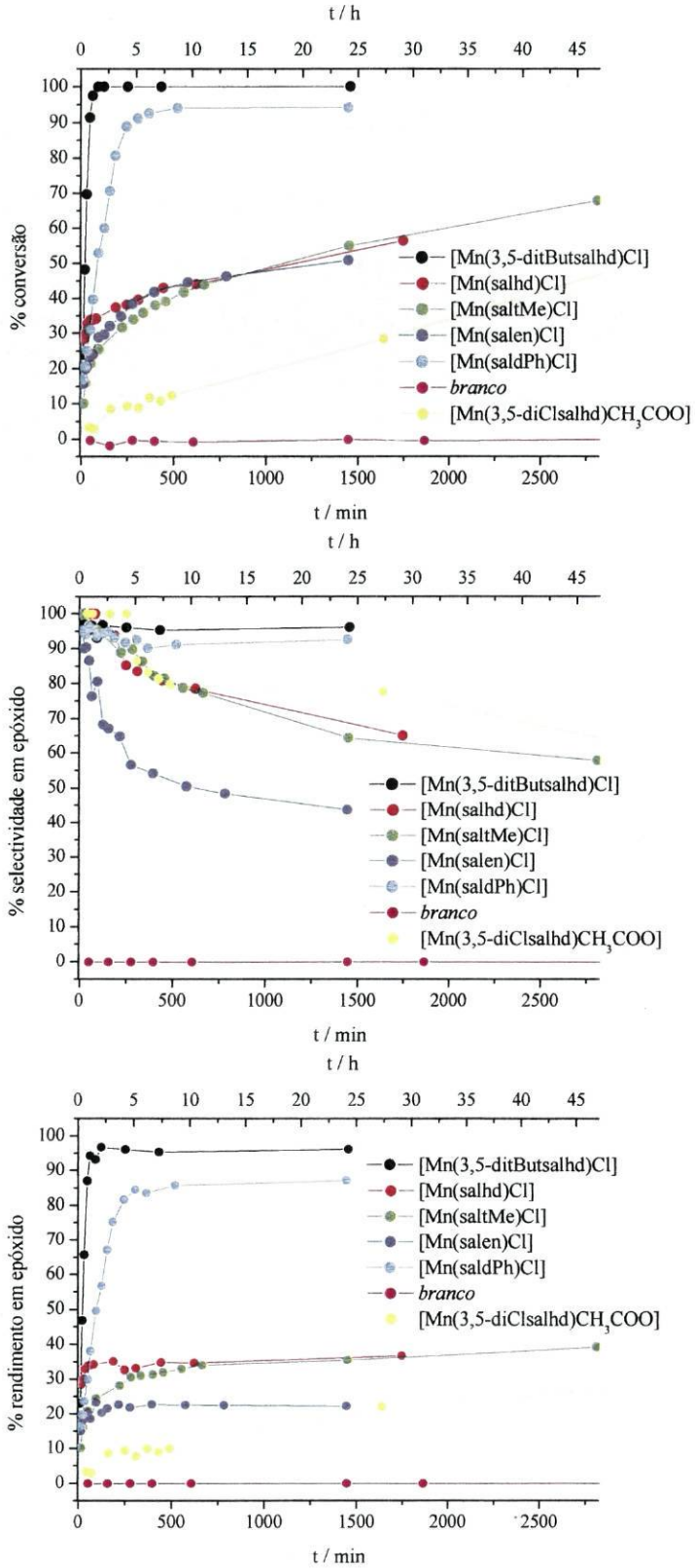
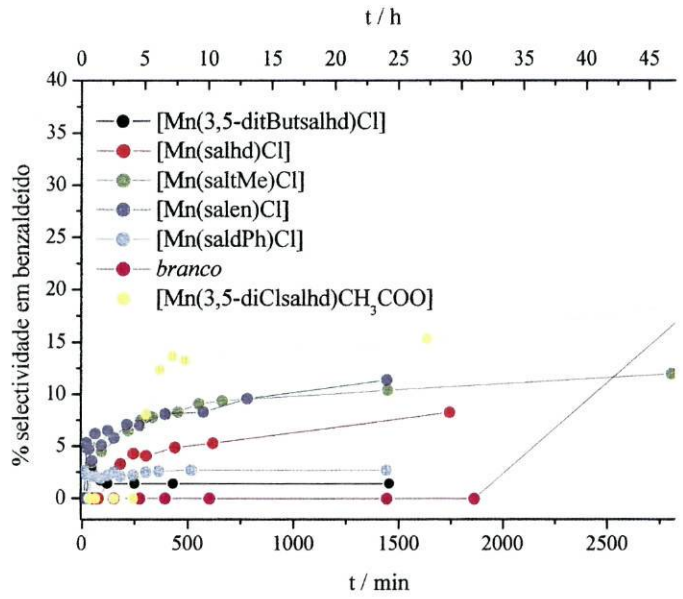
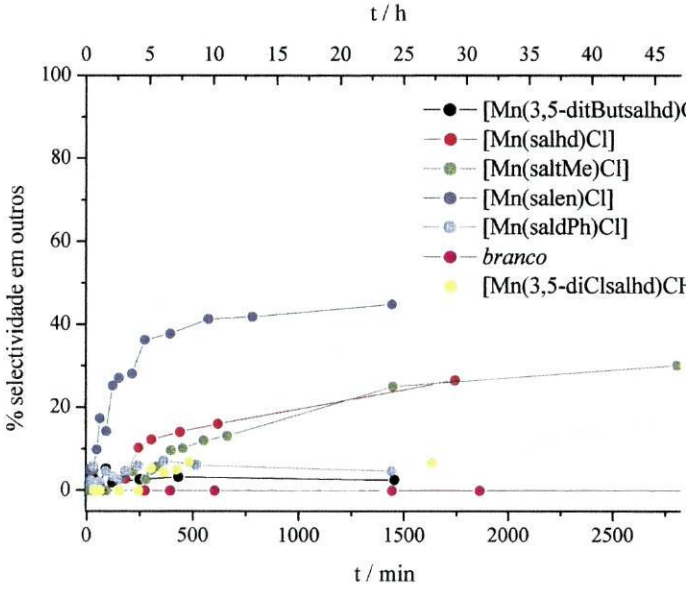


Figura 8.2 Perfis da reacção catalítica para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante hipoclorito de sódio em diclorometano: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido e c) rendimento em epóxido.



(d)



(e)

Figura 8.2 Perfis da reacção catalítica para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante hipoclorito de sódio em diclorometano: d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*.

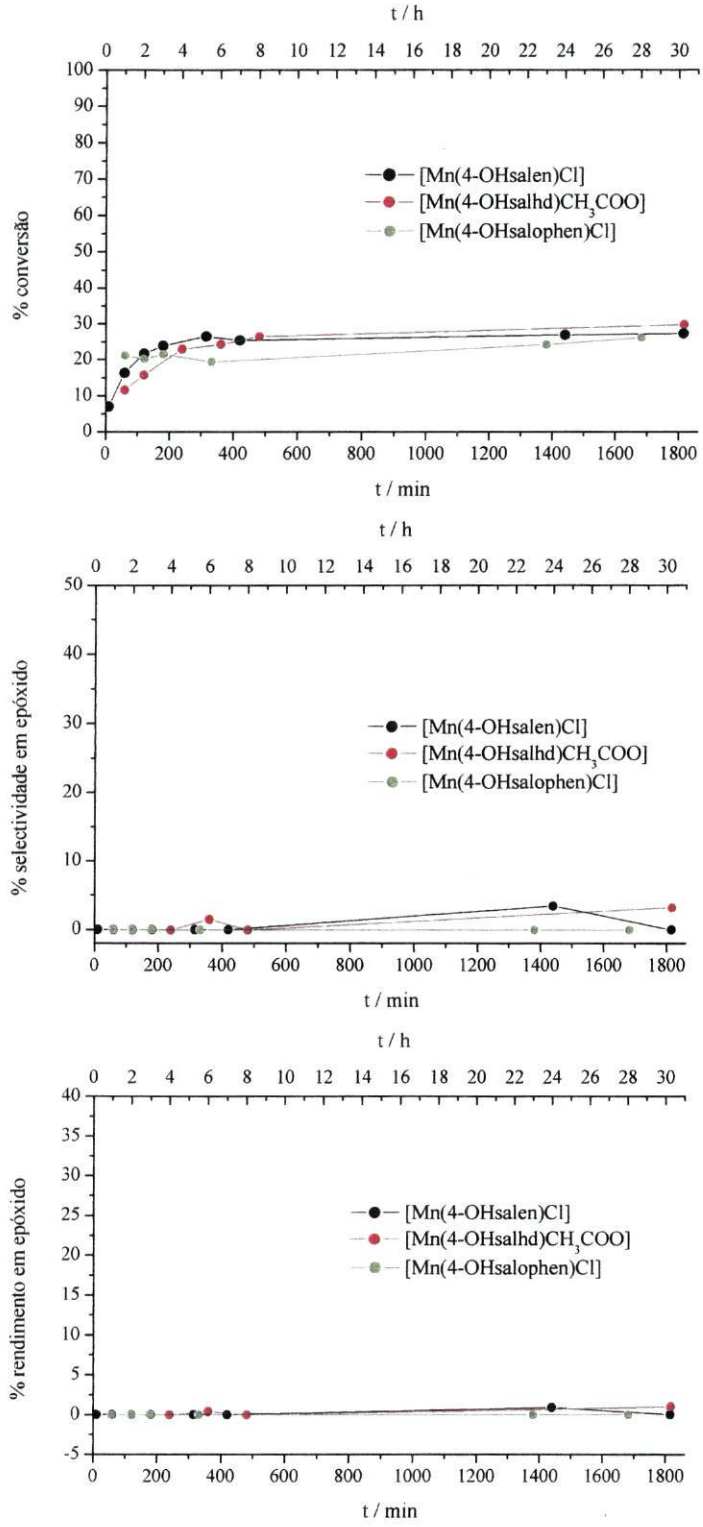
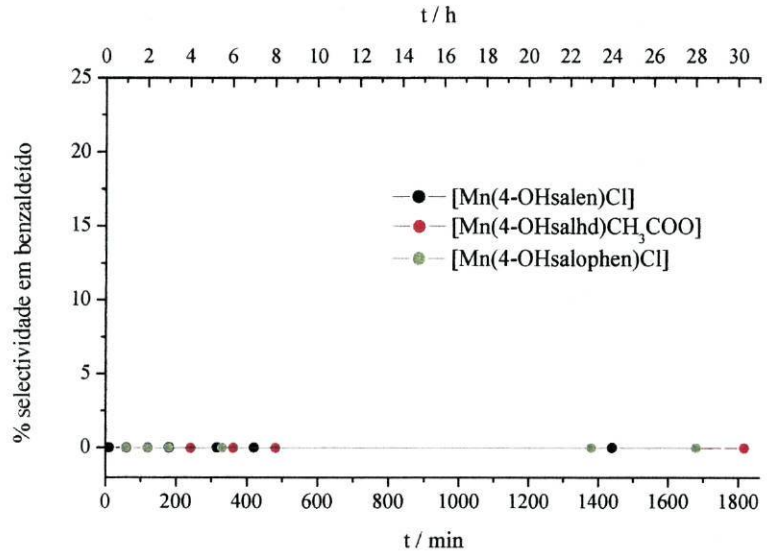
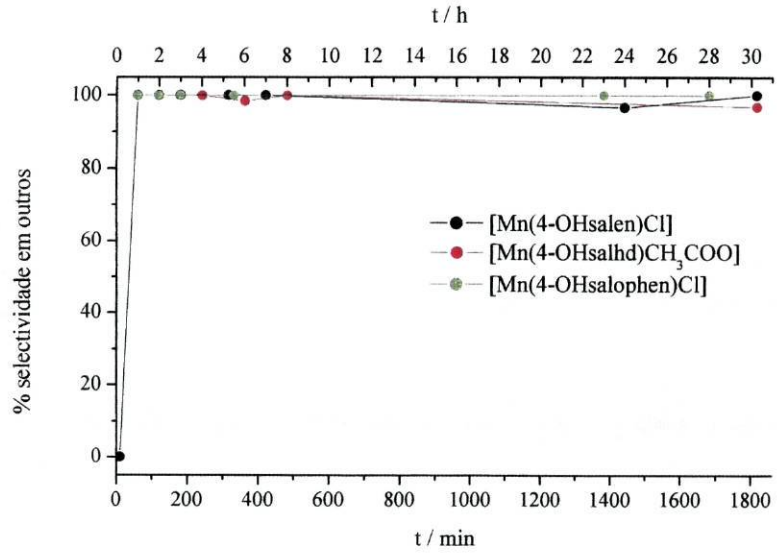


Figura 8.3 Perfis da reacção catalítica para alguns dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com substituintes hidroxilo no fragmento aldeído usando como oxidante hipoclorito de sódio em acetonitrilo: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido e c) rendimento em epóxido.



(d)



(e)

Figura 8.3 Perfis da reacção catalítica para alguns dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com substituintes hidroxilo no fragmento aldeído usando como oxidante hipoclorito de sódio em acetonitrilo: d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*.

Os restantes complexos ([Mn(salen)Cl], [Mn(saltMe)Cl], [Mn(salhd)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]) apresentam, com o decorrer da reacção, um decréscimo inicial significativo da selectividade em epóxido de estireno, com o concomitante aumento da selectividade em benzaldeído e de *outros* produtos, observando-se para estes últimos uma maior velocidade de formação. Este resultado pode ser explicado não só pela menor eficiência catalítica destes complexos, relativamente aos complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], mas também pela degradação do complexo de manganês(III) com formação de espécies diméricas de Mn(IV) com ligações μ-oxo. [4] A partir de um determinado tempo de reacção, a velocidade de conversão de estireno em epóxido de estireno ocorre a velocidade inferior do que a da reacção paralela de degradação do epóxido de estireno em produtos clorados e álcoois (provenientes da hidrólise), observando-se, assim, uma diminuição significativa da selectividade em epóxido com o tempo da reacção.

Para a série de complexos de manganês(III) com ligandos com substituintes hidroxilo, efectuou-se o estudo da actividade catalítica dos complexos em acetonitrilo (Figuras 8.3), solvente em que são parcialmente solúveis. Observou-se que quando se adicionou a solução tampão à mistura de estireno e complexo, a solução aquosa mudou de cor para vermelho. Esta mudança de cor é resultado do complexo ter sofrido desprotonação, passando a ser um complexo aniónico, com maior solubilidade na fase aquosa.

Após a adição de hipoclorito de sódio forma-se um precipitado castanho na fase aquosa, que provavelmente será a espécie activa do catalisador. Embora se observe conversão de estireno (apenas 20% para 6 horas de reacção em acetonitrilo), os produtos reaccionais obtidos são maioritariamente produtos clorados e produtos da hidrólise de epóxido de estireno. Isto sugere que ocorre a rápida desactivação do catalisador e que o

epóxido de estireno se decompõe rapidamente, pelo que se detectam os seus derivados na fase orgânica.

É de notar que o estireno não sofre qualquer reacção de conversão na ausência de catalisador uma vez que o *branco* da reacção, realizado exactamente nas mesmas condições que as outras reaccções, mas sem adição de catalisador.

b Iodosilbenzeno

Tal como para o sistema catalítico em que se usa hipoclorito de sódio como oxidante, quando se adiciona o iodosilbenzeno (PhIO) à solução contendo estireno, catalisador e solvente observa-se uma imediata intensificação da cor castanha da solução, que é atribuída à espécie oxometálica activa do catalisador. [3, 16] No final da reacção, a solução retoma a cor original, o que indica que ocorre também regeneração do complexo de manganês(III).

Nas Figuras 8.4.a-e estão representadas a % conversão de estireno e a % selectividade em epóxido, em benzaldeído e em *outros*, bem como o rendimento em epóxido, em função do tempo da reacção, para os ensaios catalíticos dos complexos de manganês(III) na epoxidação de estireno em diclorometano, usando como oxidante iodosilbenzeno. Os resultados relativos aos complexos com substituintes hidroxilo, apenas solúveis em acetonitrilo, estão representados nas Figuras 8.5a-e.

Os perfis das reacções para a conversão de estireno (Figura 8.4.a) são, para a quase totalidade dos complexos de manganês(III), muito mais rápidos que os ensaios efectuados com NaOCl (Figura 8.2.a). Observa-se que quatro dos seis complexos - [Mn(saltMe)Cl], [Mn(salhd)Cl], [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] - convertem rapidamente o estireno na sua totalidade, em cerca de 2 horas, apresentando os complexos [Mn(salen)Cl] [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] (catalisador de Jacobsen) as velocidades de conversão de estireno mais lentas.

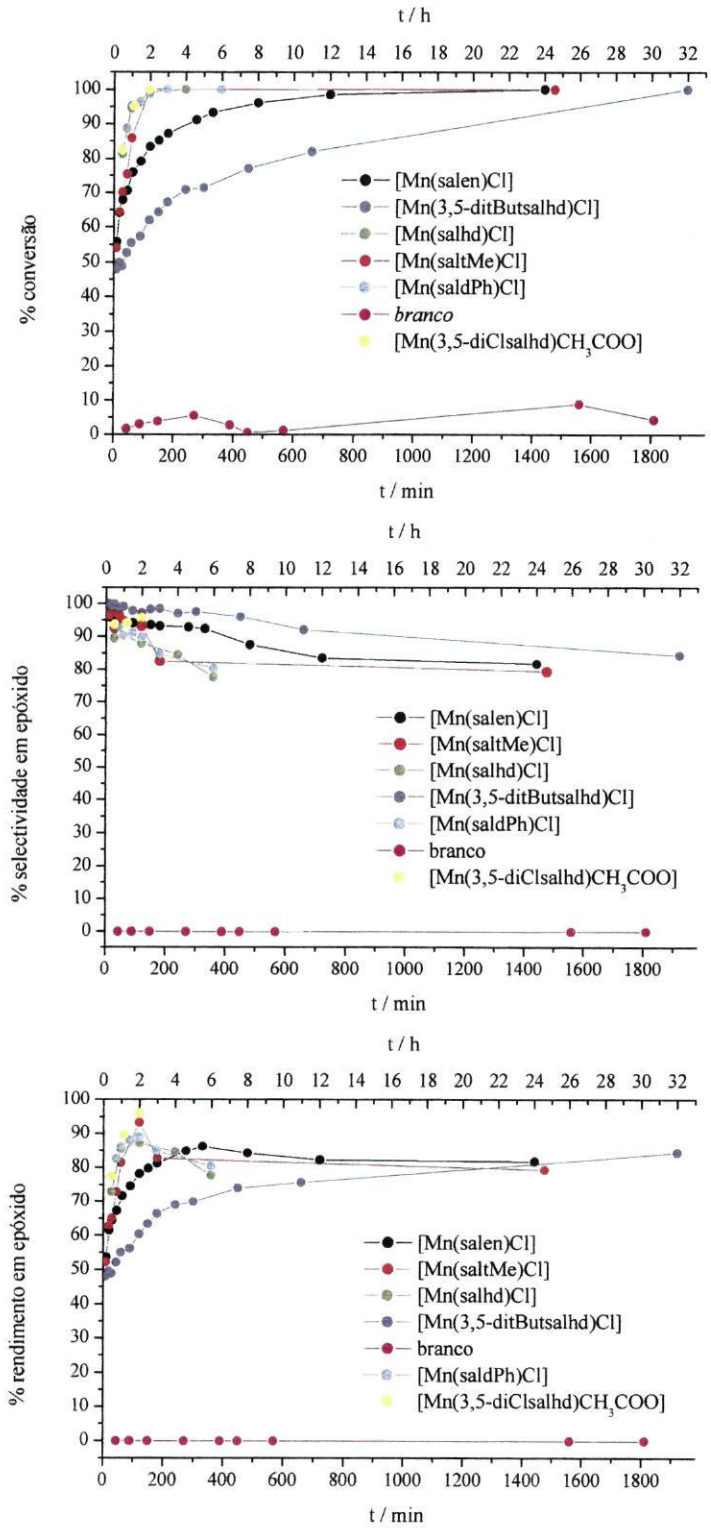
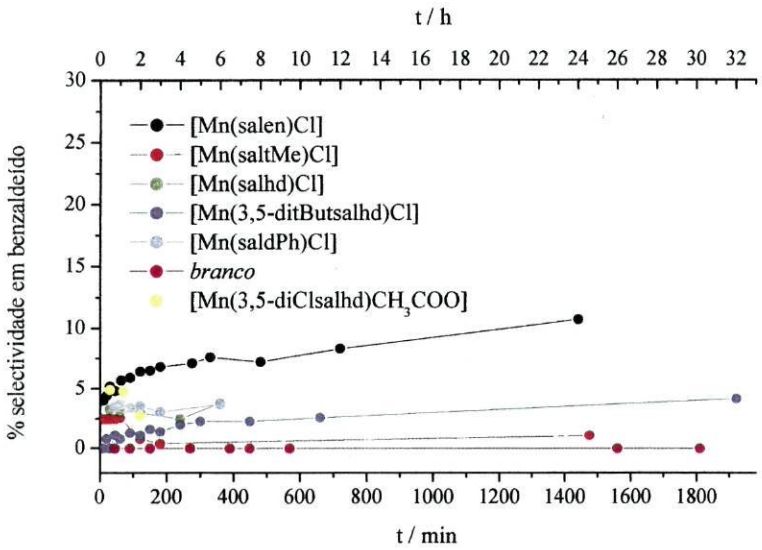
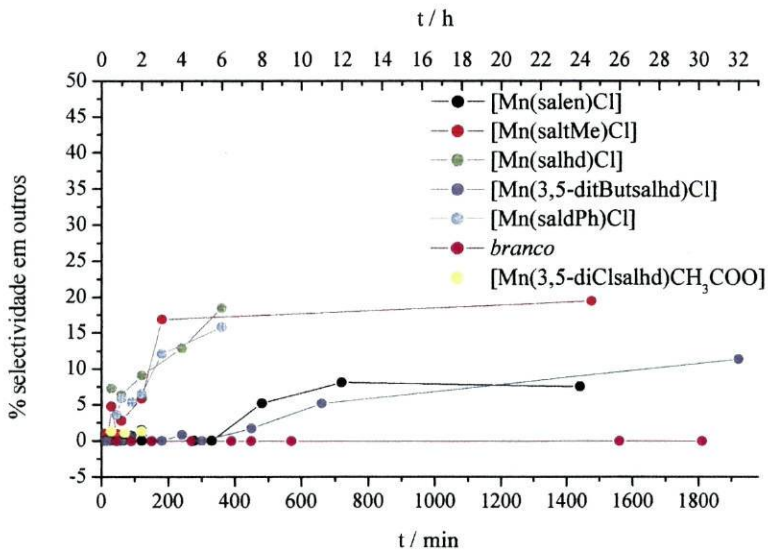


Figura 8.4 Perfis da reacção catalítica com o tempo para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante iodosilbenzeno em diclorometano: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido e c) rendimento em epóxido.



(d)



(e)

Figura 8.4 Perfis da reacção catalítica para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 usando como oxidante iodosilbenzeno em diclorometano: d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*

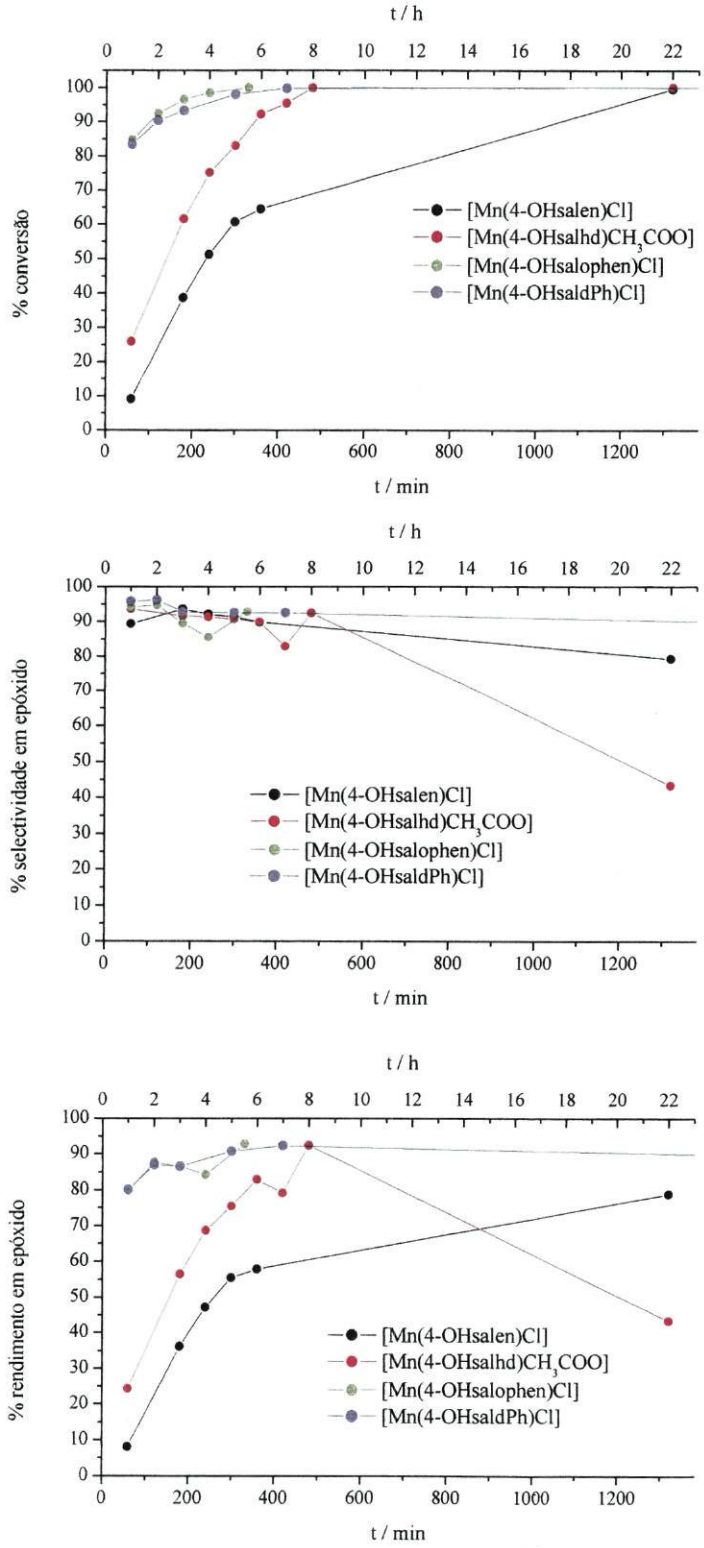
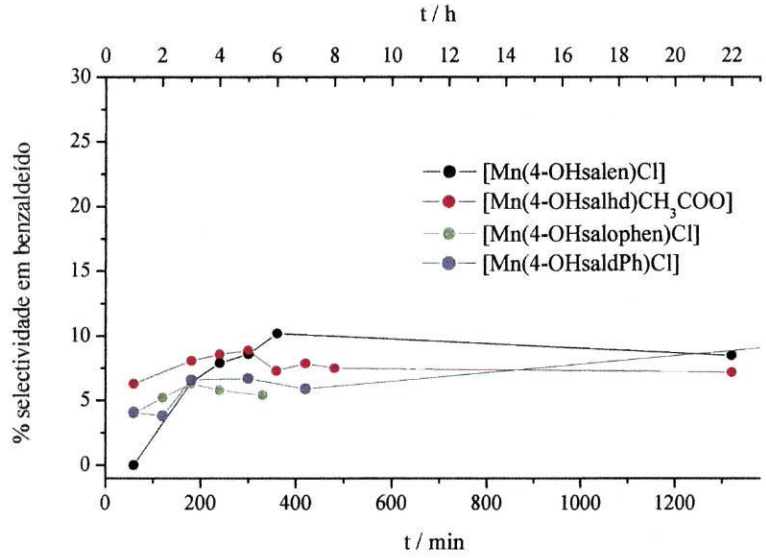
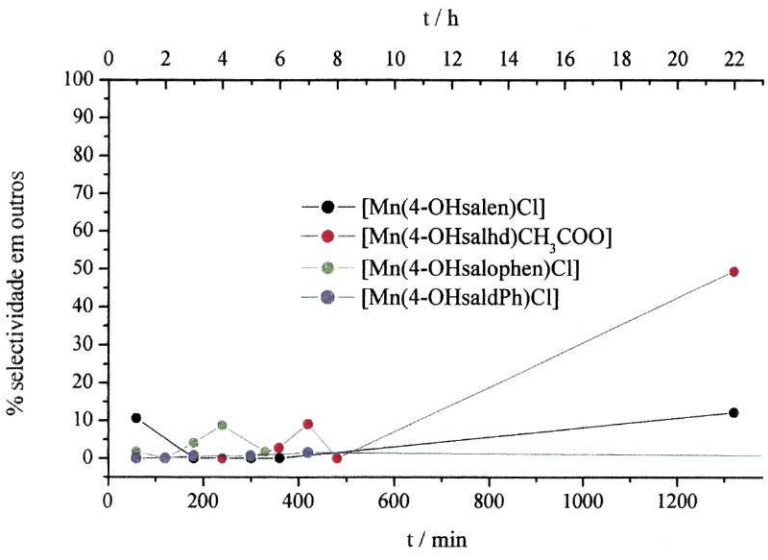


Figura 8.5 Perfis da reacção catalítica para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com substituintes hidroxilo usando como oxidante iodosilbenzeno em acetonitrilo: a) % conversão, b) % selectividade em epóxido e c) rendimento em epóxido.



(d)



(e)

Figura 8.5 Perfis da reacção catalítica com o tempo para os complexos de manganês(III) com bases de Schiff N_2O_2 com substituintes hidroxilo usando como oxidante iodosilbenzeno em acetonitrilo: d) % selectividade em benzaldeído e e) % selectividade em *outros*

À semelhança do observado para o sistema catalítico em que se usa NaOCl como oxidante, verifica-se também um decréscimo de selectividade em epóxido com o decorrer da reacção, mas muito menos significativo que o observado para o sistema NaOCl/solução tampão, obtendo-se geralmente a estabilização da selectividade em epóxido de estireno em cerca de 80%. A diminuição de selectividade em epóxido é fruto do aumento de selectividade em benzaldeído e em *outros* produtos da reacção (diferentes dos obtidos para as reacções em que o hipoclorito de sódio era o oxidante). É de referir que o iodobenzeno não foi contabilizado como *outros* produtos da reacção de epoxidação, uma vez que se forma sempre após a transferência do átomo de oxigénio do iodosilbenzeno para o complexo de manganês(III).

Os produtos benzaldeído e, provavelmente, os *outros* produtos da reacção não provêm de rearranjos do epóxido de estireno, mas sim de sub-produtos da oxidação de estireno, formados por reacções paralelas à de epoxidação. Experiências controlo efectuadas por Kochi *et al.* mostraram que quando se adiciona epóxido de estireno a uma mistura reaccional contendo outro alceno e iodosilbenzeno, o epóxido é recuperado no final da reacção quantitativamente, [3] indicando que este produto não sofre rearranjos.

Por outro lado, a formação de *outros* produtos foi observada numa experiência controlo em que se adicionou apenas iodosilbenzeno a uma solução do complexo [Mn(salen)Cl], em diclorometano, o que permite concluir que não provêm do alceno, mas sim de outros produtos da degradação do iodosilbenzeno, para além do iodobenzeno. [139] Consequentemente, no sistema de epoxidação de estireno com PhIO obtém-se apenas benzaldeído como sub-produto da oxidação da olefina, ao contrário do sistema em que se usa NaOCl, em que se obtém produtos da degradação do epóxido de estireno.

O iodosilbenzeno (PhIO) apenas na presença de complexo de manganês(III) é decomposto em iodobenzeno, tal como se pode verificar na Figura 8.6, observando-se também um aumento da intensidade da cor castanha da solução. Este resultado indica que

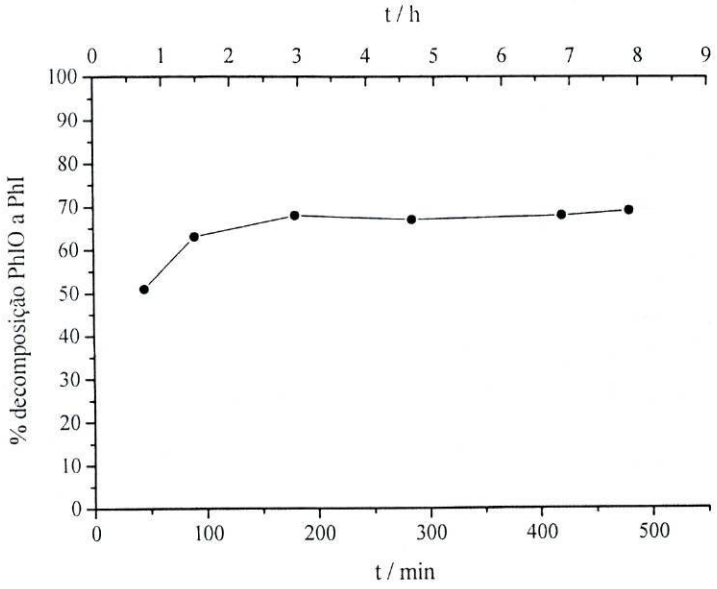


Figura 8.6 Percentagem de decomposição de iodosilbenzeno em iodobenzeno em função do tempo na presença do complexo [Mn(salen)Cl], em diclorometano e na ausência de estireno.

há formação da espécie oxidante de manganês intermediária, mesmo na ausência de alceno, o que conduz à decomposição do oxidante. [3, 46] Como as reacções de epoxidação são mais lentas em diclorometano do que em acetonitrilo, as efectuadas no primeiro solvente são mais afectadas pela reacção de competição de degradação homolítica do oxidante. [140] Assim, para se obter conversão total de estireno é necessário usar excesso de oxidante de modo a compensar a reacção de competição de degradação homolítica do iodosilbenzeno, apesar da velocidade de reacção de transferência de oxigénio para a olefina (epoxidação) ser superior a esta. [3]

No ensaio denominado *branco* (sem catalisador) não se observa conversão de estireno nem decomposição significativa de iodosilbenzeno a iodobenzeno.

8.2 ACTIVIDADE CATALÍTICA

Nas Tabelas 8.1 e 8.2 apresentam-se os resultados obtidos na reacção de epoxidação de estireno para o tempo de reacção que maximiza o rendimento em epóxido de estireno (*vide supra*, perfis da reacção), para os dois oxidantes NaOCl e PhIO, em diclorometano e em acetonitrilo, utilizando os complexos de manganês(III)sem substituinte hidroxilo no fragmento aldeído como catalisadores. Os resultados relativos a estes últimos e usando PhIO como oxidante, em acetonitrilo, estão compilados na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2.

Catalisador	t/h	%conversão	%η	%selectividade		
			epóxido	epóxido	benzaldeído	*outros*
[Mn(4-HOsalen)Cl]	5	59,3±2,5	54,1	91,3±0,4	8,7± 0,4	0,0±0,0
[Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]	5	77,6±1,0	71,0	91,5±0,5	8,4± 0,4	0,1±0,1
[Mn(4-HOsalophen)Cl]	2	96,6±0,1	89,4	92,6±0,9	5,3± 0,3	2,0±0,6
[Mn(4-HOsaldPh)Cl]	2	96,2±0,1	90,0	93,6±0,5	5,5± 0,3	0,9±0,2

a Efeito do solvente

NaOCl

Quando se usa hipoclorito de sódio como oxidante observa-se conversão quase total ou total de estireno (90 e 100%, Tabela 8.1) para os complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], em diclorometano, ao fim de cinco e de duas horas de reacção, respectivamente, enquanto que para os outros complexos e para tempos reaccionais entre 1,5 e 5 horas, as conversões de estireno estão compreendidas entre 9–38%.

Tabela 8.1 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com NaOCl, em diclorometano e acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2.

Catalisador	t / h	solvente	%conversão	%η	%selectividade		
				epóxido	epóxido	benzaldeído	*outros*
[Mn(salen)Cl]	1,5	CH_2Cl_2	34,3 ± 1,0	26,4	77,0 ± 0,6	3,2 ± 0,2	19,8 ± 0,8
		CH_3CN	44,7 ± 0,7	22,5	50,3 ± 0,4	7,8 ± 0,0	41,9 ± 0,4
[Mn(saltMe)Cl]	2	CH_2Cl_2	34,7 ± 0,6	32,3	93,1 ± 2,1	5,5 ± 0,3	1,4 ± 1,8
		CH_3CN	45,1 ± 0,2	40,6	90,1 ± 0,9	5,2 ± 0,8	4,7 ± 0,3
[Mn(saldPh)Cl]	5	CH_2Cl_2	90,8 ± 0,3	83,9	92,4 ± 0,3	2,2 ± 0,3	5,3 ± 0,0
		CH_3CN	61,5 ± 5,3	51,5	83,8 ± 3,5	5,5 ± 1,1	10,7 ± 2,7
[Mn(salhd)Cl]	3	CH_2Cl_2	37,5 ± 1,8	35,2	93,8 ± 1,9	3,3 ± 0,9	2,9 ± 1,2
		CH_3CN	34,2 ± 0,9	21,2	62,1 ± 3,4	15,9 ± 4,5	22,0 ± 6,8
[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	2	CH_2Cl_2	100,0 ± 0,0	95,7	95,7 ± 0,6	1,0 ± 0,4	3,0 ± 1,0
		CH_3CN	98,0 ± 0,9	85,7	87,4 ± 1,0	5,2 ± 1,0	7,2 ± 0,1
[Mn(3,5-diCltsalhd)CH_3COO]	5	CH_2Cl_2	9,1 ± 0,4	7,8	86,2 ± 0,3	8,3 ± 0,2	5,5 ± 0,1
	2	CH_3CN	37,7 ± 1,8	28,2	74,7 ± 2,1	7,1 ± 0,7	18,2 ± 1,4

Tabela 8.2 Resultado dos ensaios, em triplicado, para a reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em diclorometano e acetonitrilo, usando como catalisador complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2.

Catalisador	t / h	solvente	%conversão	%η	%selectividade		
				epóxido	epóxido	benzaldeído	*outros*
[Mn(salen)Cl]	3	CH_2Cl_2	91,9 ± 0,2	85,7	93,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	1,6 ± 0,1
		CH_3CN	77,9 ± 0,9	71,2	91,4 ± 0,6	7,7 ± 0,4	0,8 ± 0,2
[Mn(saltMe)Cl]	2	CH_2Cl_2	100,0 ± 0,0	85,7	85,7 ± 0,5	1,2 ± 0,1	12,9 ± 0,4
		CH_3CN	100,0 ± 0,0	98,3	98,3 ± 1,1	0,1 ± 0,1	1,7 ± 1,0
[Mn(saldPh)Cl]	2	CH_2Cl_2	99,3 ± 0,2	87,5	88,1 ± 0,5	3,4 ± 0,1	8,5 ± 0,5
		CH_3CN	100,0 ± 0,0	98,2	98,2 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0,2 ± 0,2
[Mn(salhd)Cl]	3	CH_2Cl_2	100,0 ± 0,0	86,9	86,9 ± 0,4	2,5 ± 0,0	10,4 ± 0,4
		CH_3CN	93,6 ± 0,2	88,5	94,6 ± 0,1	5,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0
[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	2	CH_2Cl_2	61,3 ± 1,1	60,0	97,9 ± 0,8	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,7
		CH_3CN	81,5 ± 2,7	77,3	94,9 ± 0,1	5,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0
[Mn(3,5-diCltsalhd)CH_3COO]	2	CH_2Cl_2	100,0 ± 0,0	95,5	95,5 ± 0,0	2,9 ± 0,2	1,6 ± 0,3
		CH_3CN	98,3 ± 0,1	94,7	96,3 ± 0,0	3,1 ± 0,6	0,6 ± 0,6

Em acetonitrilo, os complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] apresentam conversões de estireno de 62 e 98%, respectivamente, enquanto que o intervalo de conversão para os outros complexos é de 34-45%. Apesar de os complexos [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] apresentarem uma menor conversão de estireno, observa-se uma melhoria geral para os outros complexos, que apresentavam pior desempenho em diclorometano, facto que pode ser explicado genericamente pela maior solubilidade dos complexos neste solvente.

Os intervalos de selectividades em epóxido de estireno ($S_{epóxido}$), em benzaldeído ($S_{benzaldeído}$) e em *outros* (S_{outros}), bem como o rendimento em epóxido de estireno ($R_{epóxido}$), nos dois solventes (Tabela 8.1 e Figura 8.7), são:

CH_2Cl_2 $S_{epóxido}$=77-96%, $S_{benzaldeído}$=1-8%, S_{outros}=1-20% e $R_{epóxido}$=84-96%

CH_3CN $S_{epóxido}$=50-90%, $S_{benzaldeído}$=5-16%, S_{outros}=5-42% e $R_{epóxido}$=21-86%.

A selectividade em epóxido de estireno diminuiu, para todos os complexos, com a mudança de solvente de diclorometano para acetonitrilo, com o consequente aumento da selectividade em *outros* produtos e/ou benzaldeído (Tabela 8.1 e Figura 8.7). O que pode resultar da maior miscibilidade do acetonitrilo com a fase aquosa oxidante, impedindo um eficaz isolamento dos produtos reaccionais na fase orgânica, logo aumentando a extensão de degradação do epóxido de estireno em produtos clorados e produtos de hidrólise (álcoois).

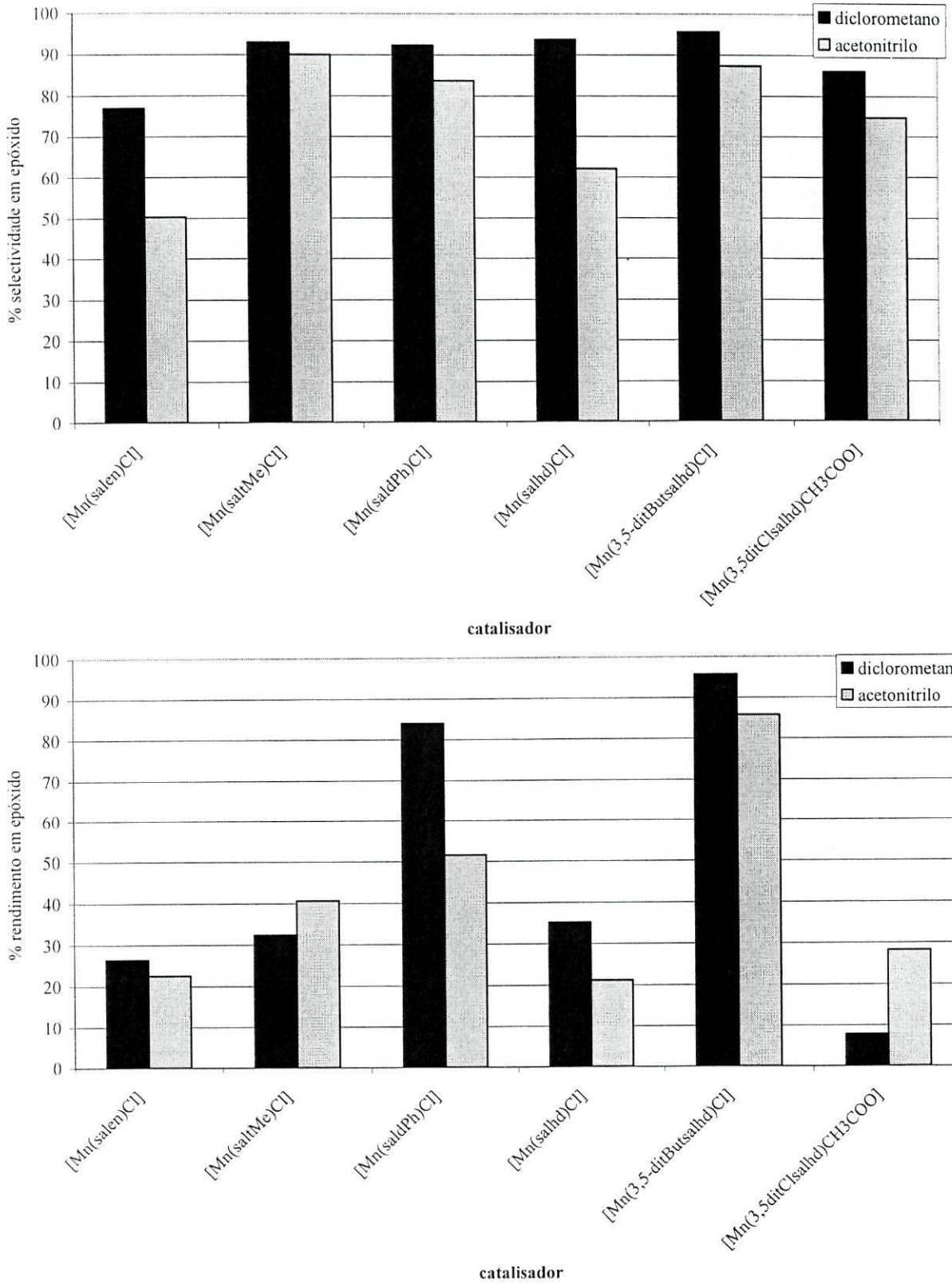


Figura 8.7 Selectividade e rendimento em epóxido de estireno obtidos na reacção de epoxidação de estireno com hipoclorito de sódio como oxidante em diclorometano e actonitrilo.

PhIO

Com excepção do [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], que apresenta uma conversão de estireno de 61%, os restantes complexos apresentam, em diclorometano, conversões de estireno (tempos reaccionais de 2-3 horas) que se situam no intervalo 92-100%. Quando se substitui o solvente por acetonitrilo, o intervalo de conversão de estireno situa-se entre 78-100%.

Os intervalos de selectividades em epóxido de estireno ($S_{epóxido}$), em benzaldeído ($S_{benzaldeído}$), em *outros* (S_{outros}), bem como o rendimento em epóxido de estireno ($R_{epóxido}$), nos dois solventes (Tabela 8.2 e Figura 8.8), são:

CH_2Cl_2 $S_{epóxido}$=86-98%, $S_{benzaldeído}$=1-5%, S_{outros}=1-13% e $R_{epóxido}$=60-96%

CH_3CN $S_{epóxido}$=91-98%, $S_{benzaldeído}$=0-8%, S_{outros}=0-2% e $R_{epóxido}$=71-98%.

Os valores de selectividade em epóxido são elevados para todos os complexos e as selectividade quer em benzadeído quer em *outros* produtos relativamente baixas, o que mostra que, genericamente, o sistema com PhIO é mais eficiente do que o sistema em que se usa hipoclorito de sódio como oxidante.

Observa-se ainda uma melhoria global na actividade catalítica quando se usa acetonitrilo como solvente (Tabela 8.2 e Figura 8.8); os únicos complexos cuja actividade catalítica não melhora em acetonitrilo são o [Mn(salen)Cl] e [Mn(3,5-diCltsalhd)CH_3COO], embora para este último o decréscimo de rendimento em epóxido seja insignificante (<1%) (Tabela 8.2 e Figura 8.8).

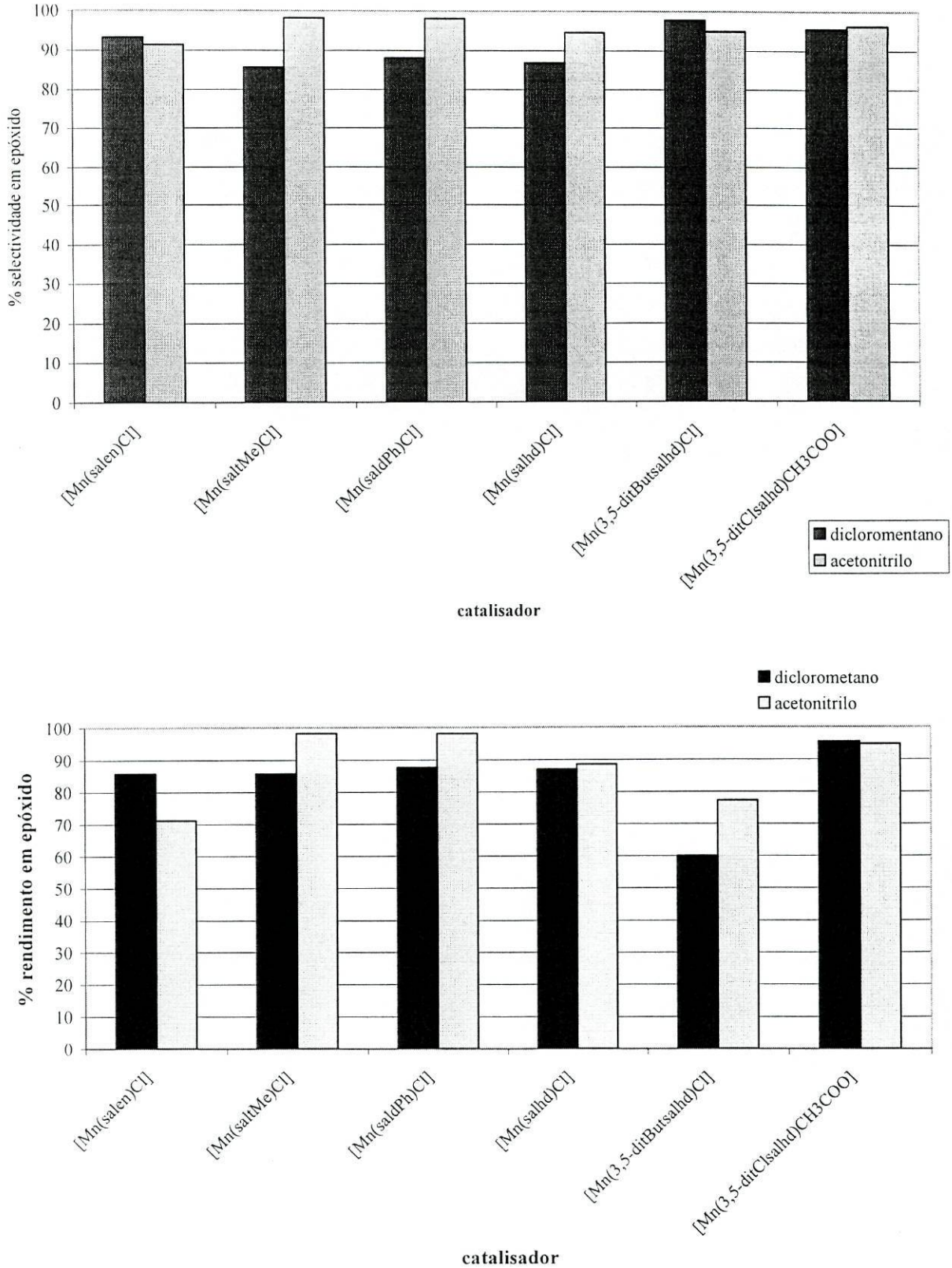


Figura 8.8 Selectividade e rendimento em epóxido de estireno obtidos na reacção de epoxidação de estireno com iodosilbenzeno como oxidante em diclorometano e acetonitrilo.

A melhoria geral dos resultados catalíticos, em acetonitrilo, usando iodosilbenzeno como oxidante (sistema bifásico líquido-sólido) é consequência da velocidade de transferência do átomo de oxigénio do oxidante (sólido) ser beneficiada pelo uso de acetonitrilo. [140] Embora a solubilidade de iodosilbenzeno em acetonitrilo seja inferior a 10^{-4} mmol dm^{-3}, a velocidade de transferência do seu átomo de oxigénio é suficientemente rápida para permitir o seu consumo total em 5-10 min, num sistema cataliticamente activo. [3] Assim, a velocidade de reacção aumenta usando acetonitrilo e, consequentemente, para os mesmos tempos reaccionais, obtêm-se maiores valores de conversão.

b Efeito dos substituintes na ponte diimina do ligando

Para os complexos metálicos com diferentes substituintes na ponte diimina, mas com o mesmo fragmento aldeído, o rendimento em epóxido de estireno, usando hipoclorito de sódio como oxidante, aumenta na seguinte ordem (Tabela 8.1 e Figura 8.7):

CH_2Cl_2 [Mn(salen)Cl] < [Mn(saltMe)Cl] < [Mn(salhd)Cl] << [Mn(saldPh)Cl]

CH_3CN [Mn(salhd)Cl] ≅ [Mn(salen)Cl] < [Mn(saltMe)Cl] < [Mn(saldPh)Cl].

Com iodosilbenzeno, o rendimento em epóxido (Tabela 8.2 e Figura 8.8) aumenta na seguinte ordem:

CH_2Cl_2 [Mn(saltMe)Cl] = [Mn(salen)Cl] < [Mn(salhd)Cl] ≅ [Mn(saldPh)Cl]

CH_3CN [Mn(salen)Cl] < [Mn(salhd)Cl] < [Mn(saltMe)Cl] = [Mn(saldPh)Cl].

Para a série de complexos com um grupo hidroxilo na posição 4 do fragmento aldeído e usando idosilbenzeno como oxidante observa-se a seguinte ordem de rendimento em epóxido para a epoxidação em acetonitrilo (Tabela 8.3):

[Mn(4-HOsalen)Cl] < [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] < [Mn(4-HOsalophen)Cl] ≅ ≅ [Mn(4-HOsaldPh)Cl].

Apesar dos resultados das reacções serem afectados pela solubilidade de alguns dos complexos nos solventes utilizados, observa-se que o complexo com o substituinte mais volumoso na ponte diimina é mais eficiente, independentemente do solvente e do tipo de oxidante usado. Os complexos com substituintes fenilo na ponte diimina, [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(4-HOsaldPh)Cl], são os catalisadores mais eficientes.

c ***Efeito dos substituintes no fragmento aldeído do ligando***

Para os complexos com ligando do tipo *salhd* o rendimento em epóxido de estireno usando hipoclorito de sódio como oxidante aumenta segundo (Tabela 8.1 e Figura 8.7):

CH_2Cl_2 [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] < [Mn(salhd)Cl] << [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]

CH_3CN [Mn(salhd)Cl] < [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] << [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl].

A introdução de substituintes dadores de densidade electrónica nas posições 3 e 5 (*terc*-butilo) no fragmento aldeído aumenta significativamente a eficiência do catalisador [Mn(salhd)Cl], enquanto que a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica (cloro) diminui a sua eficiência em diclorometano.

Usando iodosilbenzeno como oxidante o rendimento em epóxido aumenta segundo (Tabela 8.2, Tabela 8.3 e Figura 8.8):

CH_2Cl_2 [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] < [Mn(salhd)Cl] < [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]

CH_3CN [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] < [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl] < [Mn(salhd)Cl] < < [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO].

Com a introdução de vários tipos de substituintes no fragmento aldeído do complexo [Mn(salhd)Cl], verifica-se que o complexo com maior actividade catalítica é o [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]. Estes resultados estão de acordo com estudos efectuados com PhIO por Kochi *et al.*, em que observaram que a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica (cloro ou nitro) na posição 5 do fragmento aldeído aumentavam a actividade catalítica deste tipo de complexos de manganês(III). [3]

A introdução de substituintes hidroxilo na posição 4 do fragmento aldeído provoca uma diminuição na actividade catalítica dos complexos de manganês(III) (Tabela 8.2 e 8.3). Este resultado sugere que o efeito dominante do grupo hidroxilo na posição 4 será o mesomérico (dador π) e não o indutivo (atractor de densidade electrónica).

Embora a introdução de substituintes nas posições 3 e 5 do fragmento aldeído possam ter influência directa em termos de efeitos electrónicos no complexo, na posição 3 os efeitos de natureza estereoquímica são normalmente dominantes. [16, 22]

Os estudos electroquímicos para o sistema Mn(II)/Mn(III) mostraram que a espécie oxidada é estabilizada pela introdução de substituintes dadores de densidade electrónica na posição 5, e instabilizada por substituintes atractores de densidade electrónica nesta mesma posição. [16, 23] A análise dos resultados obtidos com o oxidante PhIO sugere que estes podem ser interpretados com base nos resultados obtidos nos estudos dos factores que estabilizam/instabilizam o par redox Mn(II)/Mn(III), e que a espécie oxometálica activa será estabilizada/instabilizada pelos mesmos efeitos electrónicos.

Para o sistema PhIO a espécie [O=Mn(V)*salen*Cl] foi identificada directamente por espectrometria de massa, [19] e indirectamente por ressonância magnética nuclear [20] como sendo a espécie oxometálica activa do catalisador. A introdução de grupos actractores de densidade electrónica instabiliza a espécie intermediária, o que a torna mais reactiva, aumentando, consequentemente, a actividade catalítica do complexo de manganês(III) que lhe deu origem.

Relativamente aos resultados obtidos com o hipoclorito de sódio como oxidante, apenas se pode concluir que a eficiência catalítica não pode ser explicada atendendo ao mesmo tipo de efeito electrónico dos substituintes do ligando, o que sugere que a espécie oxometálica presente nestes sistemas não deverá ser semelhante à identificada nos ciclos catalíticos em que se usa PhIO como oxidante.

Foi proposto recentemente por Adam *et al.* um mecanismo para a epoxidação de alcenos catalisada por complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], representado na Figura 8.9, que contempla a existência de duas espécies oxometálicas activas:

(i) uma a espécie activa oxometálica de manganês(III) [GS-O-Mn(III)*salen*Cl] que está preferencialmente associada à reacção em que se usa hipoclorito de sódio como oxidante, em que o átomo de oxigénio é transferido para o alceno num passo concertado;

(ii) uma a espécie oxometálica [O=Mn(V)*salen*Cl], que está preferencialmente associada à reacção com o oxidante PhIO, em que o átomo de oxigénio é transferido para o alceno ocorre por um mecanismo que envolve radicais.

Esta proposta de mecanismo (Figura 8.9) que envolve dois tipos de espécies activas está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

8.3 Conclusões

Na Figura 8.10 estão compilados os resultados relativos aos rendimentos em epóxido obtidos na epoxidação de estireno, em diclorometano ou em acetonitrilo, usando como fonte de oxigénio hipoclorito de sódio ou iodosilbenzeno e como catalisadores homogéneos complexos de manganês(III) com bases de Schiff de esfera de coordenação N_2O_2.

O rendimento em epóxido de estireno é afectado pela estrutura do complexo tendo neste trabalho emergido dois tipos de factores. A introdução de grupos volumosos na ponte diimina induz modulação estérica, [3] como o demonstrado pelo facto de o complexo

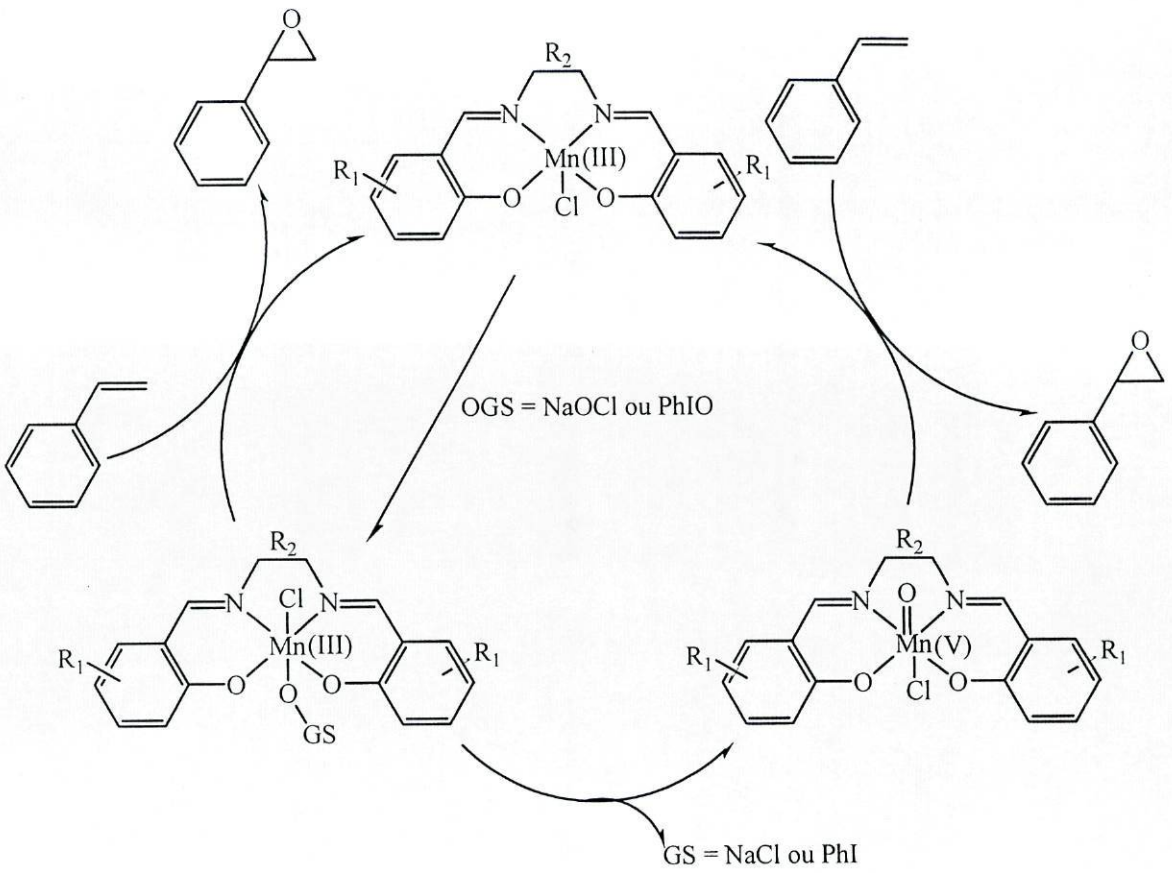


Figura 8.9 Esquema da reacção de epoxidação de estireno catalisada por complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 proposto por Adam *et al.*.[12].

[Mn(saldPh)Cl], com dois grupos fenilo na ponte diimina, ser, de entre os que não têm substituintes no fragmento aldeído, o que possui maior actividade catalítica. Verificou-se, também, que este fenómeno é independente do solvente e do oxidante.

Já a introdução de substituintes no fragmento aldeído ao modificar as propriedades electrónicas [3, 23] dos complexos vai alterar a eficiência do catalisador, embora os efeitos observados dependam do tipo de oxidante usado na epoxidação. Quando se usa hipoclorito de sódio, a introdução de grupos dadores de densidade electrónica nas posições 3 e 5 (*terc*-butilo) aumenta a actividade catalítica do complexo [Mn(salhd)Cl]. Quando o oxidante é o iodosilbenzeno observa-se o comportamento oposto, ou seja, a introdução de

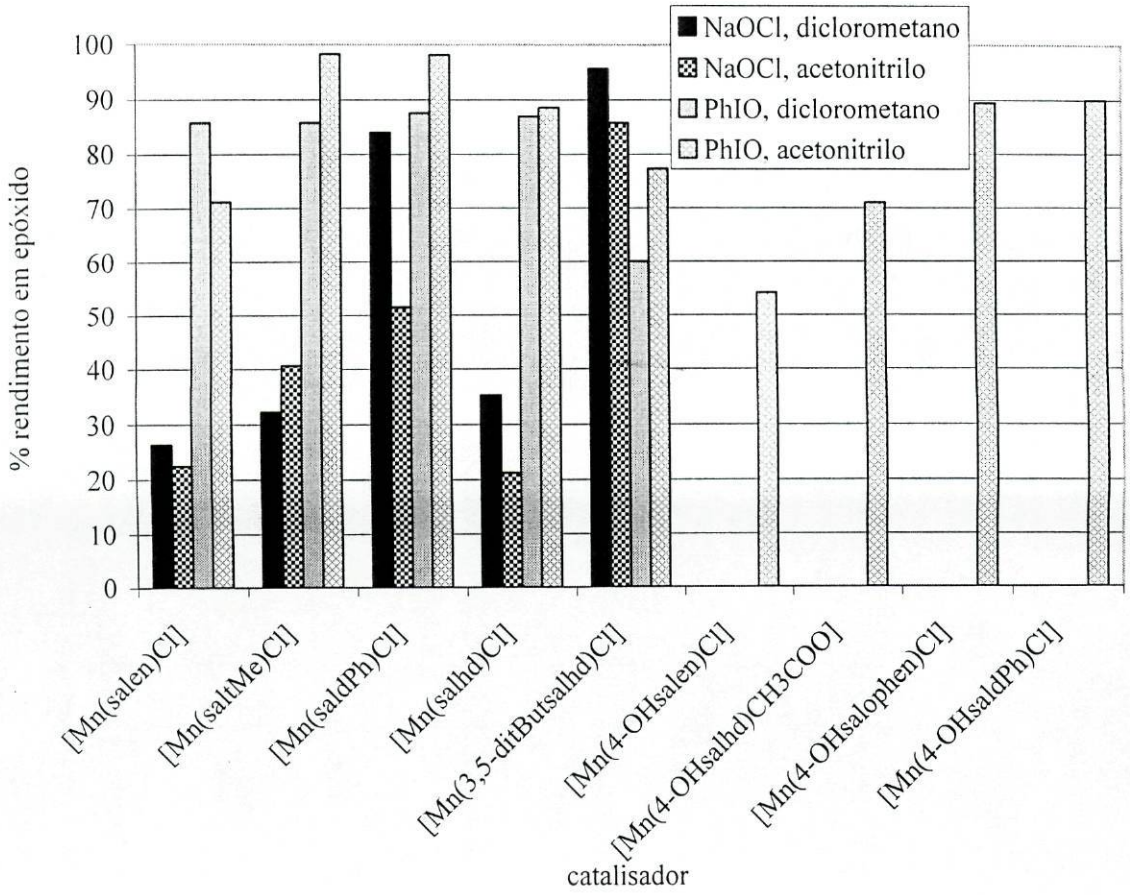


Figura 8.10 Rendimento em epóxido de estireno obtido na epoxidação de estireno usando como catalisadores homogéneos complexos de manganês(III), em diclorometano e acetonitrilo, e usando como fonte de oxigénio solução de hipoclorito de sódio ou *iodosilbenzeno.*

grupos atractores de densidade electrónica aumenta a eficiência do catalisador na epoxidação de estireno, tal como está descrito na literatura. [3]

Genericamente, o sistema catalítico em que se usa iodosilbenzeno como oxidante é bastante mais eficiente na epoxidação de estireno usando complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], como catalisadores homogéneos, do que o sistema em que se usa hipoclorito de sódio como oxidante. Usando o iodosilbenzeno como oxidante, em acetonitrilo, a eficiência é aumentada, em geral, obtendo-se uma percentagem relativa baixa de sub-produtos reaccionais além do benzaldeído (Tabela 8.2 e 8.3) e, que com a excepção do complexo [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], todos os complexos apresentam valores

de rendimento em epóxido de estireno superiores a 80% (Figura 8.8). No entanto, a utilização do iodosilbenzeno apresenta como desvantagem o seu elevado custo e a natureza do sub-produto (iodobenzeno).

Com NaOCl, o resultado das reacções são muito sensíveis às condições experimentais usadas, obtendo-se, geralmente, melhores resultados em diclorometano (Figura 8.8). A mudança de solvente para acetonitrilo piora em geral o desempenho dos catalisadores, provavelmente devido à maior miscibilidade do solvente com a solução aquosa de hipoclorito de sódio tamponada a pH ~ 11. Verifica-se também que há uma diminuição da selectividade em epóxido com o tempo que poderá dever-se à mais ou menos rápida degradação do catalisador, já observado para este tipo de sistema, aliada à degradação [114] do epóxido de estireno em produtos clorados e também devido à sua hidrólise, denominados *outros*, nas condições experimentais usadas e já descritas na literatura. [114] Apenas dois dos seis complexos estudados, [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], se comportam como catalisadores homogéneos eficientes, em diclorometano (Figura 8.8) com hipoclorito de sódio, sendo o catalisador mais eficiente o complexo [Mn(3,5-ditButsalhd)Cl], catalisador aquiral de Jacobsen. [114]

Capítulo 9

Heterogeneização de complexos não quirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 nos carvões activados e actividade catalítica na epoxidação de estireno

Como foi demonstrado no Capítulo anterior, os complexos de manganês(III) com esfera de coordenação N_2O_2 catalisam eficientemente a epoxidação de olefinas em fase homogénea, tal pelo estudo da actividade catalítica de um grupo de complexos em fase homogénea. Nas condições experimentais usadas foi possível tirar algumas conclusões sobre o efeito de substituintes na base de Schiff (ponte diimina e fragmento aldeído), do solvente e do oxidante na actividade catalítica dos complexos na epoxidação de estireno.

Este importante sistema catalítico, que demonstrou ser também enantioselectivo quando as bases de Schiff têm centros de quiralidade, [15] tem vindo na última década a ser heterogeneizado com algum sucesso em diversos suportes de matriz orgânica (polímeros) e inorgânica (zeólitos, MCM-X, sílica, etc), [4] de forma a torná-lo reciclável e,assim, economicamente viável. Os carvões activados, apesar de apresentarem boas características para serem usados como suportes de catalisadores, nunca foram usados na heterogeneização deste sistema catalítico.

Neste Capítulo descreve-se a preparação de nanocompósitos com complexos de manganês(III) nos carvões activados modificados descritos no Capítulo 6, aplicando algumas metodologias de imobilização descritas no Capítulo 7, nomeadamente a imobilização de complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado em fase gasosa. Finaliza-se o Capítulo com a avaliação da respectiva actividade catalítica na reacção de epoxidação de estireno e com o estudo da reutilização destes catalisadores heterogéneos.

9.1 Preparação de catalisadores heterogéneos com complexos de manganês(III) com bases de Schiff imobilizadas em carvão activado

No Capítulo 7 descreveram-se várias metodologias de imobilização de complexos de cobre(II) e de níquel(II) em carvões activados, tendo-se concluido que a mais simples e que conduzia a maiores cargas de catião metálico era a imobilização de complexos funcionalizados com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado em fase gasosa

(Capítulo 7), pelo que se aplicou esta metodologia à ancoragem dos complexos de manganês(III). No entanto, devido ao facto dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 possuírem um anião coordenado axialmente, de modo a neutralizar a carga do complexo, que descoordena em solventes muito polares (Capítulo 5), testou-se, igualmente, a ancoragem destes complexos por permuta iónica com os grupos ácidos da superfície do carvão activado. Testou-se, também, a ancoragem destes complexos no carvão activado original e oxidado com ácido nítrico.

9.1.1 Preparação dos materiais

a Adsorção do complexo [Mn^{II}(salen)] em $C_{ox}^{O_2}$ (1)

Dado que os complexos de manganês(II) são facilmente oxidados a manganês(III), na presença de oxigénio, a preparação do complexo [Mn^{II}(salen)] foi realizada usando linha de vazio/gás inerte e usando material de tipo Schlenck.

Adicionou-se uma solução de 8,0 mmol de hidróxido de potássio em 20 cm^3 de etanol, a uma solução de 3,99 mmol de ligando H_2salen em 80 cm^3 de etanol (solução amarela); de seguida adicionaram-se 4,00 mmol de acetato de manganês(II) tetraidratado em 20 cm^3 de metanol. A solução resultante foi refluxada durante 1 hora, tendo precipitado o complexo [Mn^{II}(salen)], de cor de laranja, que foi recolhido por filtração sob vácuo.

Dissolveu-se o sólido em acetonitrilo tendo-se obtido uma solução cor de laranja clara que foi adicionada directamente a 2,0 g de $C_{ox}^{O_2}$ (1), previamente tratado com uma solução de hidróxido de sódio 1 mol dm^{-3}, por extracção Soxhlet, durante 1 hora e devidamente purgado com uma corrente de árgon durante algumas horas. Refluxou-se a mistura durante 16 h, tendo-se observado no final do refluxo uma diminuição da cor laranja da solução. O material obtido foi purificado por extracção Soxhlet com acetonitrilo (já na presença de ar), durante 16 horas, e seco a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo. Este material irá ser designado por [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1).

b Adsorção do complexo [Mn(saltMe)CH$_3$COO] em $C_{ox}^{O_2}$ (1)

O complexo [Mn^{II}(saltMe)] foi sintetizado de forma análoga ao anterior, sob atmosfera inerte. No entanto, antes de se adicionar a solução do complexo [Mn^{II}(saltMe)] ao material $C_{ox}^{O_2}$ (1) deixou-se a solução do complexo oxidar ao ar, tendo-se observado a imediata mudança de cor de laranja para castanha, indicativo da formação do complexo [Mn^{III}(saltMe)CH$_3$COO]. De seguida descreve-se a síntese e preparação do material que se designará por [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1), tendo-se omitido o anião axialmente coordenado ao complexo de managanês(III) de modo a simplificar esta designação.

Adicionou-se uma solução de 5,2 mmol de hidróxido de potássio em 20 cm^3 de etanol, a uma solução de 2,6 mmol de ligando H$_2$saltMe em 80 cm^3 de etanol (solução amarela). De seguida, adicionou-se uma solução de 2,6 mmol de acetato de manganês(II) tetraidratado em 20 cm^3 de metanol. A solução resultante foi refluxada durante 1 hora, sob atmosfera inerte, e observou-se a precipitação de um sólido cor de laranja, [Mn^{II}(saltMe)].

Preparou-se uma solução do complexo [Mn^{II}(saltMe)] em metanol, que após contacto com o ar (solução castanha) foi adicionada a 2,0 g de $C_{ox}^{O_2}$ (1), previamente tratado com uma solução de hidróxido de sódio 1 mol dm^{-3}, durante 1 hora por extracção Soxhlet, e refluxou-se a mistura durante cerca de 32 h. O material obtido foi purificado por extracção Soxhlet com metanol, durante 16 horas, e seco a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo.

c Adsorção do complexo [Mn(salhd)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ (2)

Refluxou-se durante 6 horas 150 cm^3 de uma solução de diclorometano contendo 184 μmol do complexo [Mn(salhd)Cl] (1,23 mmol dm^{-3}) com 1,23 g do material $C_{ox}^{O_2}$ (2) (Capítulo 6), previamente seco durante 30-60 minutos, a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo. Purificou-se o material obtido com diclorometano, por extracção Soxhlet, durante 11 horas e secou-se a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo. O nanocompósito resultante irá

ser designado por [Mn(salhd)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ (2), em que também se omite o anião coordenado ao complexo metálico (*vide supra*).

d Adsorção dos complexos [Mn(4-HOsalhd)CH₃COO], [Mn(4-HOsalophen)Cl] e [Mn(4-HOsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ (2)

Preparam-se três nanocompósitos através da adsorção dos complexos [Mn(4-HOsalophen)Cl], [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] e [Mn(4-HOsaldPh)Cl] no material $C_{ox}^{O_2}$ (2). Para o efeito, manteve-se a cerca de 130°C, durante 6 horas, 200 cm^3 de soluções de *dmf* contendo aproximadamente 182-184 μmol dos complexos de manganês(III) referidos com 3,00 g de $C_{ox}^{O_2}$ (2). O desaparecimento progressivo da cor castanha das soluções foi monitorizado através dos espectros de UV-vis da solução durante o processo de adsorção. Os materiais resultantes foram purificados por extracção Soxhlet com *dmf* e, depois, com acetonitrilo, durante 8 horas, tendo-se registado igualmente os espectros de UV-vis das respectivas soluções de lavagem. Finalmente, secaram-se os novos materiais a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo. Os nanocompósitos obtidos irão ser designados por [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2), [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2) e [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2), em que omitiu-se o tipo de anião coordenado ao complexo metálico.

e Adsorção do complexo [Mn(4-HOsalhd)CH₃COO] em Cinicial e $C_{ox}^{HNO_3}$ (2)

Fez-se igualmente a adsorção do complexo [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] no carvão activado inicial purificado (Capítulo 4) e no carvão activado oxidado em fase líquida $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) (Capítulo 6).

A adsorção do complexo no carvão inicial foi realizado por adição de 200 cm^3 de uma solução 2,74 mmol dm^{-3} de [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] (182 μmol), em *dmf*, a 3,00 g de carvão activado inicial purificado (Cinicial) e refluxo da mistura durante 6 horas. Na adsorção do complexo em $C_{ox}^{HNO_3}$ (2), foram adicionados 82 cm^3 de uma solução

1,006 mmol dm^{-3} de [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] (82,5 μmol), em *dmf*, a 5,0 g de $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) e manteve-se a mistura durante 23 horas, a cerca de 100°C.

Em ambas as soluções observou-se o desaparecimento progressivo da cor castanha do complexo de manganês(III). Os materiais resultantes foram purificados por extracção Soxhlet com *dmf* e, depois, com acetonitrilo, durante 8 horas cada, tendo-se registado os espectros de UV-vis das soluções de lavagem. Finalmente, secaram-se os nanocompósitos a 120°C, durante 13 horas, sob vácuo. Os materiais obtidos irão ser designados por [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h e [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h, tendo-se omitido o anião coordenado ao complexo metálico.

9.1.2 Adsorção/dessorção dos complexos de manganês(III)

Durante a monitorização do processo de adsorção dos complexos nos diversos carvões activados por espectroscopia electrónica (UV-vis) verificou-se para alguns complexos de manganês(III) o desaparecimento progressivo das bandas electrónicas ao longo do tempo de adsorção. Para além da diminuição da absorvância das bandas *d-d* do complexo, que são de muito fraca intensidade, houve alteração nas bandas de transferência de carga com o tempo de adsorção, pelo que não foi possível quantificar a quantidade de complexo adsorvido, ao contrário do que aconteceu na preparação dos nanocompósitos com os complexos de cobre(II) e de níquel (II) (Capítulo 7).

Relativamente à eventual dessorção dos complexos de manganês durante o processo de purificação por extracção Soxhlet, os resultados obtidos apenas permitem concluir que não houve lixiviação de complexo do suporte em quantidade superior a cerca de 100 μmol dm^{-3}, concentração a partir da qual se conseguem observar bandas *d-d* nos respectivos espectros electrónicos.

A análise de manganês nos nanocompósitos efectuada por ICP-AES encontram-se resumidas na Tabela 9.1.

Tabela 9.1 Quantidade de manganês existente nos vários catalisadores heterogéneos, obtidas por ICP-AES.

Material[a]	n_i[b] (μmol g^{-1})	Mn (% massa)	n_f[c] (μmol g^{-1})	η[d] (%)
[Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	[e]	0,578	105	—
[Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h	[e]	0,994	181	—
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	184	0,47	86	47
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	182	0,268	48,8	26,8
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	184	0,78	142	77
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	183	0,549	99,9	54,6
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial -6h	182	0,30	55	30
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	16,5	0,0572	10,5	63,6

[a] Os valores associados à nomenclatura adoptada para os materiais referem-se ao tempos de adsorção dos complexos nos precursores.
[b] n_i = nº de moles inicial de complexo de manganês(II)/(III) (solução) / grama de carvão activado.
[c] n_f = nº de moles de complexo de manganês(II)/(III) adsorvido / grama de carvão activado.
[d] $\eta = n_f \times 100 / n_i$.
[e] Preparação do complexo *in-situ*.

Apesar dos materiais [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h terem sido preparados em condições experimentais diferentes de todos os outros (quantidades de complexo iniciais e solvente usado), é possível observar que o tempo de adsorção favorece a quantidade de complexo imobilizado, tal como se tinha verificado para os complexos de cobre(II) e de níquel(II) (Capítulo 7).

Para os materiais [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h e [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, que foram preparados em condições experimentais análogas, constata-se que a quantidade de manganês nos nanocompósitos segue a ordem [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h > [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h > [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, sugerindo que o ligando tem influência na quantidade adsorvida de complexo, nomeadamente através das suas propriedades estruturais.

Por outro lado, o material [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h apresenta uma quantidade de complexo de manganês(III) imobilizado menor do que o [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h. Embora os dois materiais não tenham sido preparados exactamente nas mesmas condições experimentais, este resultado sugere que a presença de grupos funcionais hidroxilo no fragmento aldeído da base de Schiff favorece também a imobilização dos complexos de manganês(III).

A imobilização dos complexos de manganês(III) com ligandos funcionalizados com grupos hidroxilo no $C_{ox}^{O_2}$ (2) deverá ocorrer maioritariamente pelo processo proposto para os complexos de cobre(II) e de níquel(II), ou seja, por ligação covalente dos grupos hidroxilo da base de Schiff aos grupos superficiais de oxigénio do carvão activado (Capítulo 7). No entanto, não é possível excluir outros tipos de ancoragem, visto que os complexos sem substituintes também são imobilizados no carvão activado (Tabela 9.1), situação que contrasta com a observada para os complexos de cobre(II) e de níquel(II) com as mesmas bases de Schiff, que sofriam lixiviação durante o processo de purificação do material (Capítulo 7). Atendendo a que estes complexos eram neutros, enquanto que os complexos de manganês(III) são catiónicos, é possível a imobilização dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff não funcionalizadas possa ocorrer por um processo que envolve a permuta iónica entre o complexo sob a forma [Mn(base de Schiff)]$^+$ com os grupos superficiais ácidos, que apresentam capacidade de permuta de catiões. [50]

Para a série de materiais contendo o complexo [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO], [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]@Cinicial e [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h, observa-se que este complexo também é imobilizado no carvão inicial e num carvão activado oxidado em fase líquida, embora com menor eficiência (Tabela 9.1). Assim, a percentagem de complexo manganês(III) imobilizada pode ser também relacionada com a quantidade de grupos carbonilo e anidrido carboxílico existentes na superfície destes materiais, tal como se constatou no Capítulo 7.

9.1.3 Caracterização dos catalisadores

a Composição e morfologia

A imobilização dos vários complexos de manganês nos diversos carvões activados provoca o aumento da quantidade de azoto nos nanocompósitos resultantes, tal como se pode confirmar pelos resultados das análises imediata e elementar resumidas na Tabela 9.2. Para os materiais para os quais foi possível fazer estudos gravimétricos, [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h, observa-se também um aumento da percentagem de cinzas (Capítulo 4).

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K destes materiais são semelhantes aos dos seus precursores (Capítulo 6) e aos obtidos para os outros nanocompósitos de cobre(II) e de níquel(II) descritos no Capítulo 7, apresentando um perfil do tipo I, embora indicando um menor volume de microporos e de porosidade de maior dimensão, tal como se pode confirmar na Tabela 9.3.

Enquanto que os materiais preparados a partir do carvão activado em fase gasosa, $C_{ox}^{O_2}$(1) e $C_{ox}^{O_2}$(2), apresentam uma diminuição de volume de microporos (18 a 21%) superior relativamente aos poros de maior dimensão (8 a 14%), o material preparado com o carvão activado inicial apresenta um comportamento oposto, em que o decréscimo do volume de microporos é de 16 e o de poros de diâmetro superior é de 20% (Tabela 9.2). Estes resultados sugerem que no carvão inicial o complexo de manganês(III) ancora preferencialmente nos poros de maior dimensão, enquanto que no carvão activado oxidado em fase gasosa a ancoragem ocorre principalmente nos microporos.

Atendendo a que o carvão activado oxidado em fase gasosa apresenta maior concentração de grupos superficiais de oxigénio relativamente ao do carvão inicial (Capítulo 6) e que estes se localizam em maior extensão nos microporos a tendência dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo a adsorverem principalmente nos microporos dos materiais $C_{ox}^{O_2}$(1) e $C_{ox}^{O_2}$(2) sugere que estes complexos deverão ancorar por reacção com os grupos superficiais de oxigénio.

Tabela 9.2 Análises imediata e elementar dos vários catalisadores heterogéneos, base seca.

Catalisador	análise imediata (% massa)			análise elementar (% massa)			
	voláteis	C_{fixo}	cinzas	C	H	N	O
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	17,91	80,99	1,09	79,09[a]	0,67	0,44	5,02[a]
[Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	17,67	80,92	1,41	85,42[a]	0,61	0,95	4,68[a]
[Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h	17,58	79,14	3,28	83,61[a]	0,79	0,87	9,12[a]
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	[b]	[b]	[b]	86,57[c]	1,14	0,62	[b]
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[b]	[b]	[b]	83,49[c]	0,80	0,82	[b]
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[b]	[b]	[b]	82,88[c]	0,92	2,02	[b]
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[b]	[b]	[b]	83,16[c]	0,88	1,82	[b]
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[b]	[b]	[b]	71,80[c]	0,82	2,14	[b]
Cinicial	8,81	89,44	1,74	92,93[a]	0,44	0,45	2,66[a]
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	[b]	[b]	[b]	90,02[c]	0,47	0,98	[b]
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	[b]	[b]	[b]	75,11[c]	0,88	1,02	[b]
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	[b]	[b]	[b]	77,97[c]	1,06	2,99	[b]

[a] Análises elementares efectuadas no LCM - FEUP.
[b] Não determinado.
[c] Análises elementares efectuadas no IST - UTL.

Observa-se, ainda, que em relação ao material $C_{ox}^{O_2}$ (2), quer o [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, quer o [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h apresentam, respectivamente, um decréscimo de 21 e 18% no volume de microporos e de 7 e 15% no volume associado aos poros de maior dimensão. Estes resultados mostram, também, que o nanocompósito [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h apresenta variação de microporos superior ao do material [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, apesar de este último ter uma quantidade superior de complexo de manganês adsorvido, pelo que sugerem que o primeiro tem maior afinidade pelos microporos do que o segundo, provavelmente devido à sua maior planaridade.

Tabela 9.3 Propriedades texturais dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III).

Catalisador	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} [a] ($cm^3\ g^{-1}$)	$A_{meso+macro}$ [a] ($m^2\ g^{-1}$)	$Vt_{0,95}$ [b] ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{meso+macro}$ [c] ($cm^3\ g^{-1}$)
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	1082	0,418	127	0,595	0,178
[Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	871	0,336	113	0,496	0,160
[Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h	[d]	[d]	[d]	[d]	[d]
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	1080	0,427	120	0,592	0,166
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[d]	[d]	[d]	[d]	[d]
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	865	0,337	112	0,489	0,152
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	897	0,352	102	0,494	0,142
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	[d]	[d]	[d]	[d]	[d]
Cinicial	949	0,359	122	0,527	0,168
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	793	0,302	97	0,436	0,134
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	[d]	[d]	[d]	[d]	[d]
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	604	0,252	66	0,349	0,096

[a] Calculado pelo método t.
[b] Volume total de poros a p/p_0=0,95.
[c] $V_{meso+macro} = Vt_{0,95} - V_{micro}$.
[d] Não determinado.

b Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

As bandas assimétricas na região C 1s de todos os nanocompósitos são semelhantes entre si observando-se, relativamente aos seus precursores, um ligeiro aumento da intensidade na região relativa a átomos de carbono em estado de oxidação mais elevado do que o carbono grafítico (Figuras 9.1 e 9.2). Para os nanocompósitos contendo os complexos de cobre(II) e de níquel(II), este comportamento foi atribuído à presença dos complexos de metais de transição na superfície do carvão activado (Capítulo 7), pelo que se poderá utilizar a mesma justificação para os materiais com complexos de manganês(III) imobilizados, devido à sua semelhança estrutural.

Na região N 1s os perfis de XPS dos nanocompósitos são também semelhantes entre si e aos dos nanocompósitos de Cu e Ni, apresentando uma banda centrada a cerca de 400 eV, que se atribuiu aos átomos de azoto da ligação imina da base de Schiff dos complexos de manganês(III) ancorados na superfície dos carvões activados.

Relativamente aos perfis na região O 1s os materiais [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h (Figura 9.3.a), X@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h, em que X representa os complexos [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO], [Mn(4-HOsaldPh)Cl] e [Mn(4-HOsalophen)Cl] (Figura 9.1) e [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$(2)-23h (Figura 9.2) apresentam apenas um aumento de intensidade na região de baixa energia, tal como descrito para os nanocompósitos de cobre(II) e níquel(II) (Capítulo 7). Este aumento da intensidade na região de baixa energia pode ser atribuída aos átomos de oxigénio do complexo de manganês(III), que tal como os complexos de cobre(II) e níquel(II), apresentam bandas nesta região do espectro: 531,7 eV (Capítulo 3). No entanto, os outros materiais, [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h (Figura 9.3.b) e [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h (Figura 9.2), apresentam alterações significativas na região de maiores energias de ligação, eventualmente, devidas a efeitos de carga locais ou outros fenómenos.

Os espectros dos nanocompósitos na região Mn 2p apresentam uma banda muito larga e assimétrica para os fotoelectrões 2p3/2 (Figura 9.1-3), não sendo possível fazer a atribuição inequívoca do estado de oxidação destes complexos. A série de nanocompósitos preparados com os carvões activados oxidados com 5% de oxigénio apresentam máximo da banda Mn 2p3/2 a cerca de 642 eV, apesar do espectro não se encontrar bem definido nesta região para todos os nanocompósitos. Este valor é semelhante aos descritos para complexos deste tipo [141] e também para complexos de manganês(III) com porfirinas. [142] Para o nanocompósito preparado a partir do carvão inicial o valor do máximo da banda a cerca de 645 eV (Figura 9.2) pode ser atribuído a fenómenos locais de efeitos de carga devido a contaminações.

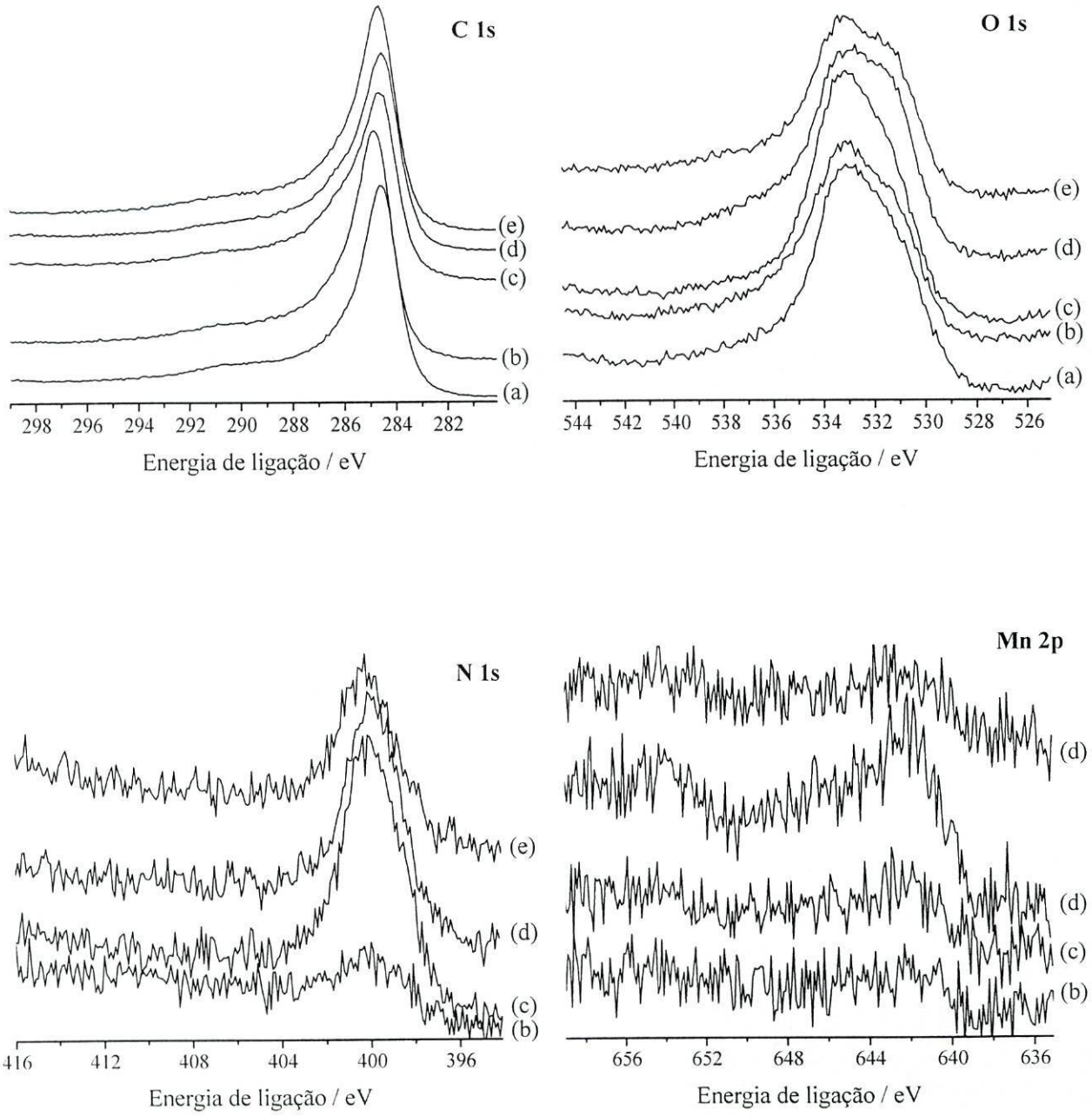
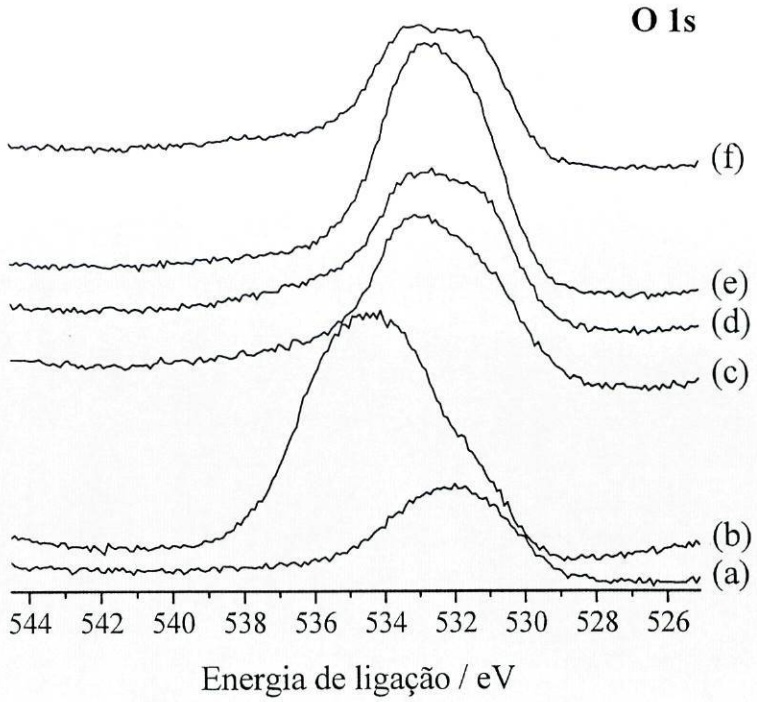


Figura 9.1 Espectros de XPS nas regiões C 1s, O 1s, N 1s e Mn 2p dos materiais (a) $C_{ox}^{O_2}$(2), (b) [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h, (c) [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h, (d) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h e (e) [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h.



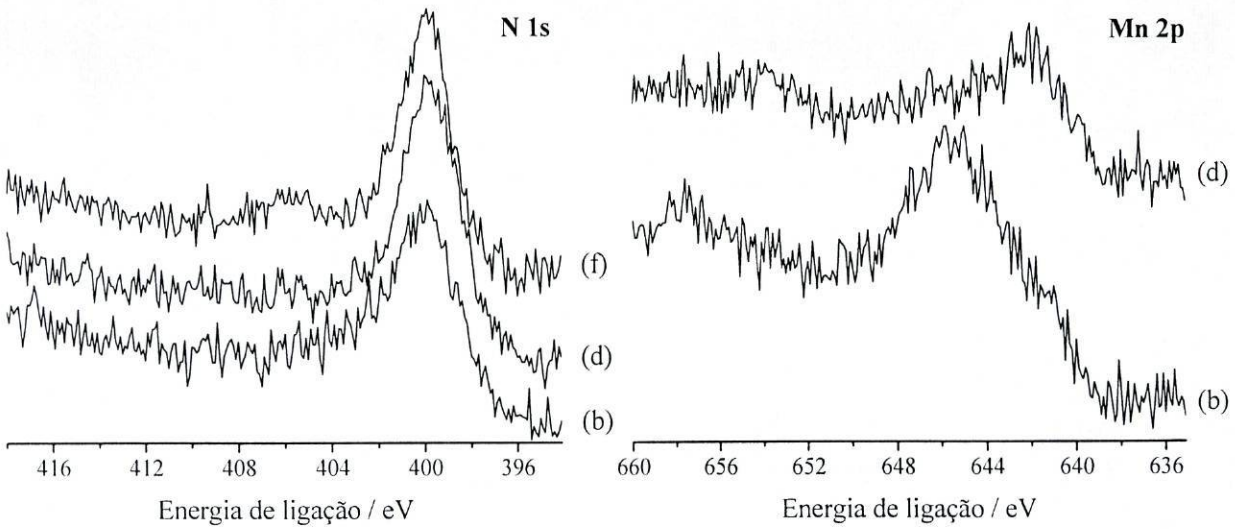


Figura 9.2 Espectros de XPS nas regiões O 1s, N 1s e Mn 2p dos materiais (a) Carvão inicial, (b) [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h, (c) $C_{ox}^{O_2}$(2), (d) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h, (e) $C_{ox}^{HNO_3}$(2) e (f) [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$(2)-23h.

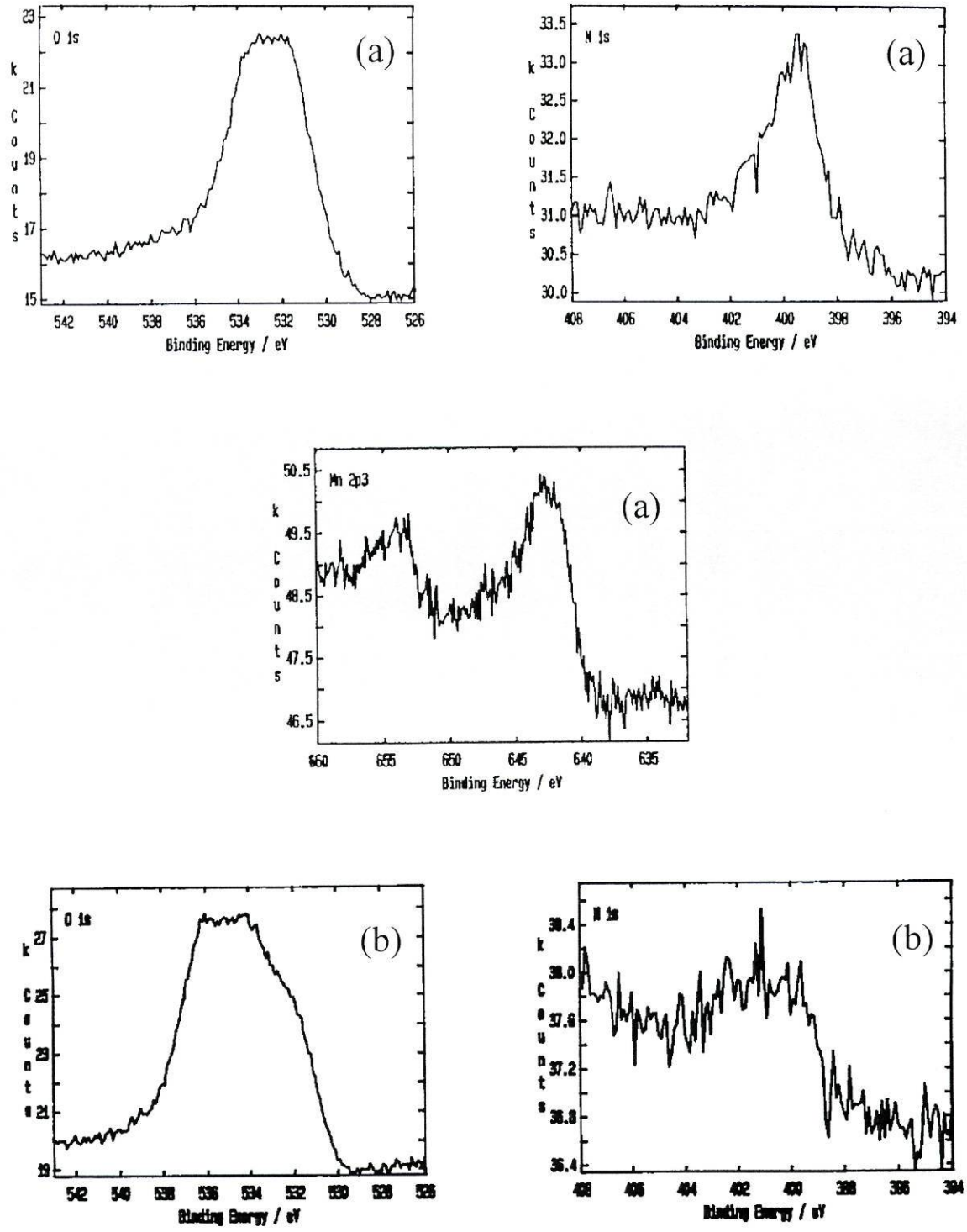


Figura 9.3 Espectros de XPS do material (a) [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h, nas regiões O 1s, N 1s e Mn 2p, e (b) [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h, nas regiões O 1s e N 1s.

Tabela 9.4 Percentagens atómicas superficiais dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III), obtidas por XPS.

Catalisador	% atómica			
	O	N	C	Mn
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	12,58	0,70	86,15	—
[Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h	8,8	1,22	89,21	0,52
[Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h	12,85	0,54	87,90	0,13
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	9,94	0,35	89,28	—
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	10,61	0,62	88,02	0,08
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	13,15	2,90	83,19	0,19
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	12,42	2,43	84,26	0,49
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	9,83	1,61	88,30	0,10
Cinicial	7,66	0,58	90,41	—
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	17,42	1,90	75,61	0,81
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	17,62	0,80	81,39	—
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	13,58	2,81	83,40	[a]

[a] Não detectado.

Na Tabela 9.4 apresentam-se as percentagens atómicas dos nanocompósitos obtidos por XPS e, como se pode verificar, observa-se um aumento significativo da percentagem atómica de azoto na superfície destes materiais relativamente à dos precursores, tal como já observado pelos resultados das análises elementares (Tabela 9.2). Embora se detecte manganês na superfície destes materiais, a relação quantitativa entre eles já não é a mesma que a observada pelos resultados de ICP-AES (Tabela 9.1); para os materiais preparados nas mesmas condições experimentais observa-se a seguinte ordem de percentagem atómica de manganês: [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h > [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h > [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h. Apesar de o nanocompósito [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-

6h ser o que contém maior quantidade de manganês na sua superfície, os outros dois nanocompósitos inverteram a posição, sugerindo que há assimetrias na dispersão dos complexos de manganês(III) através do carvão activado.

A observação de que o nanocompósito [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h apresenta uma maior percentagem de átomos de manganês na superfície relativamente aos outros nanocompósitos (Tabela 9.3), é explicada pelo facto de neste material o complexo se encontrar maioritariamente nos poros de maior dimensão, estando o complexo metálico localizado mais externamente quando comparado com os outros materiais.

c Ressonância paramagnética electrónica

O espectro de RPE de [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h, representado na Figura 9.5, apresenta um sinal intenso do tipo isotrópico a g = 2, desdobrado em 6 sinais devido ao acoplamento hiperfino (100 G) com o núcleo de manganês {$I(^{55}Mn)$=5/2}, bem como um outro sinal largo e pouco intenso a campos mais baixos (g = 5-6). Este espectro é característico de espécies de manganês(II) magneticamente diluídas, [20] indicando que a preparação deste material em atmosfera inerte conduziu à ancoragem do complexo maioritariamente sob a forma de manganês(II), tendo este estado de oxidação sido estabilizado posteriormente pela superfície do carvão activado. No entanto, não é de excluir que parte do manganês(II) tenha oxidado a manganês(III), ou manganês(IV), uma vez que estes estados de oxidação mais elevados não são detectados facilmente nas condições experimentais usadas, [20] razão pela qual não se apresentam espectros de RPE para os restantes nanocompósitos com manganês(III).

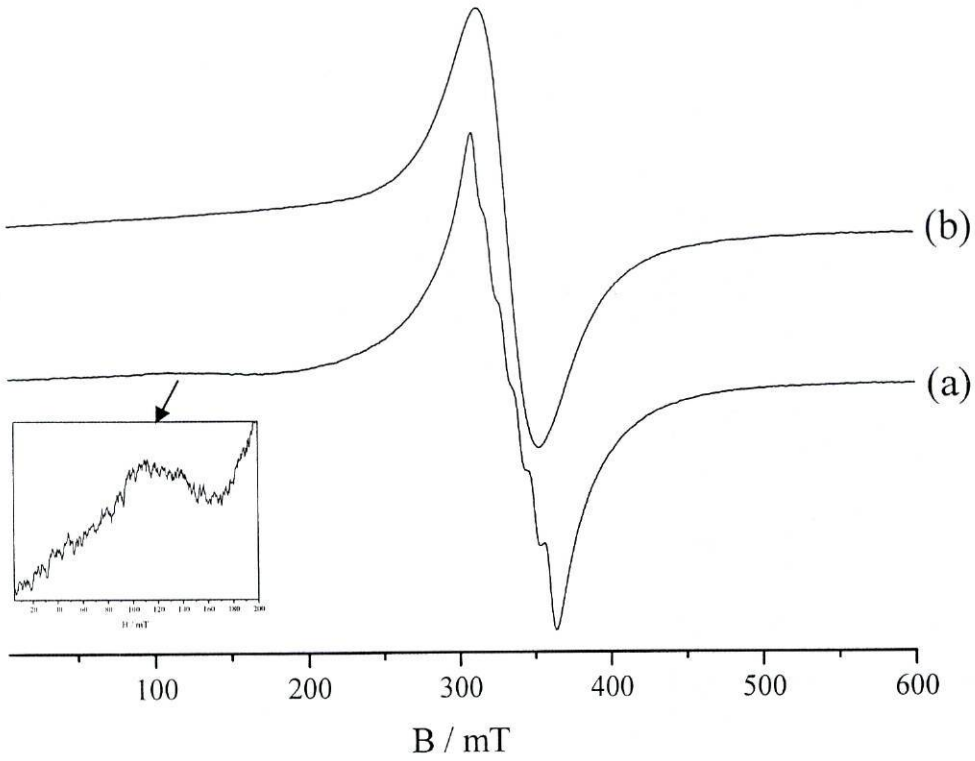


Figura 9.5 Espectros de RPE, à temperatura ambiente, (a) do material [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e (b) do complexo [Mn(salen)] pulverizado e em atmosfera inerte (ν = 9,41 GHz).

9.2 Actividade catalítica dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff heterogeneizados em carvões activados na epoxidação de estireno

De seguida descrevem-se os resultados da actividade catalítica dos nanocompósitos preparados na epoxidação de estireno à temperatura ambiente.

Inicia-se esta secção com a descrição dos resultados obtidos com os nanocompósitos [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h, que são comparados com os seus precursores, em estudos de perfil da reacção catalítica efectuados com os oxidantes NaOCl e PhIO, em condições semelhantes às descritas no Capítulo 4 para os ensaios em fase homogénea.

Com base nos resultados obtidos com estes materiais fixaram-se as condições experimentais a usar nas reacções catalíticas com os restantes materiais. Procedeu-se então ao estudo sistemático da actividade catalítica dos nanocompósitos preparados usando como precursor o carvão $C_{ox}^{O_2}$ (2). Para estes catalisadores heterogéneos efectuaram-se, ainda, estudos de lixiviação e reutilização, tendo-se também caracterizado por espectroscopia fotoelectrónica de raios X os catalisadores após utilização.

9.2.1 Actividade catalítica dos catalisadores heterogéneos [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h na epoxidação de estireno com NaOCl e PhIO

Os ensaios catalíticos com os nanocompósitos [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h e [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h foram efectuados em diclorometano e nas mesmas proporções molares que os ensaios em fase homogénea descritos no Capítulo 4: 0,50 mmol de estireno (substracto), 0,50 mmol de decano (padrão interno), 0,020 mmol de Mn/g de compósito (catalisador), 1,25 mmol de NaOCl ou PhIO (oxidantes) em 2,50 cm^3 de diclorometano. Também se efectuaram ensaios em que se substituiu o catalisador heterogéneo pela mesma quantidade de suporte, de forma a avaliar a sua eventual actividade catalítica nas condições experimentais usadas.

Para o compósito [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-16h efectuaram-se vários ensaios, à temperatura ambiente, com os oxidantes NaOCl (usando 0,100 e 0,200 g de catalisador) e PhIO (usando 0,100 g de catalisador). Os ensaios catalíticos foram efectuados à temperatura ambiente, com a excepção de um ensaio com NaOCl (0,100 g de nanocompósito) que foi efectuado a 40°C.

Apesar de se terem variado as condições reaccionais em nenhum caso se observou formação de epóxido de estireno. Como produtos da reacção com o oxidante NaOCl obtiveram-se produtos denominados por *outros*, que se devem provavelmente ao efeito catalítico de degradação do estireno por parte do suporte $C_{ox}^{O_2}$ (1) que converte estireno em

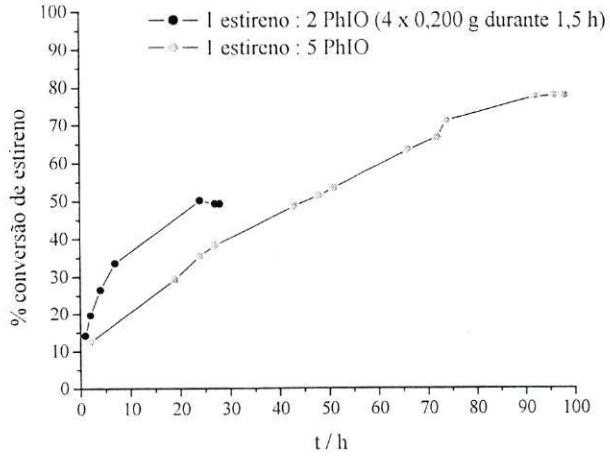
outros com uma selectividade de 100%. Os ensaios com PhIO não revelaram actividade catalítica significativa na conversão de estireno.

A inexistência de actividade catalítica do nanocompósito [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h, está relacionado com o facto do complexo ancorado se encontrar maioritariamente no estado de oxidação +2, que não é cataliticamente activo (*vide supra* RPE).

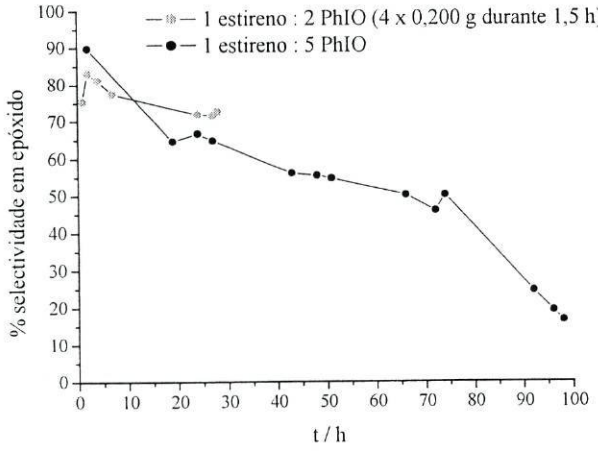
Com o nanocompósito [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h efectuaram-se ensaios usando PhIO como oxidante e duas proporções distintas relativamente ao estireno (estireno:PhIO): 1:2 e 1:5, tendo-se para o primeiro adicionado 4 porções de PhIO de vinte em vinte minutos. Usando NaOCl efectuaram-se ensaios catalíticos (três), à temperatura ambiente, usando 0,100 g de nanocompósito.

Em contraste com o catalisador [Mn(salen)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-16h, o nanocompósito [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h (Figuras 9.6 e 9.7), que foi preparado com o complexo de manganês(III), revela actividade catalítica na conversão de estireno no correspondente epóxido, quer usando como oxidante NaOCl ou o PhIO, tal como se pode constatar pelos perfis de reacção representados nas Figuras 9.6 e 9.7, bem como para os resultados para tempos reaccionais fixos compilados na Tabela 9.5.

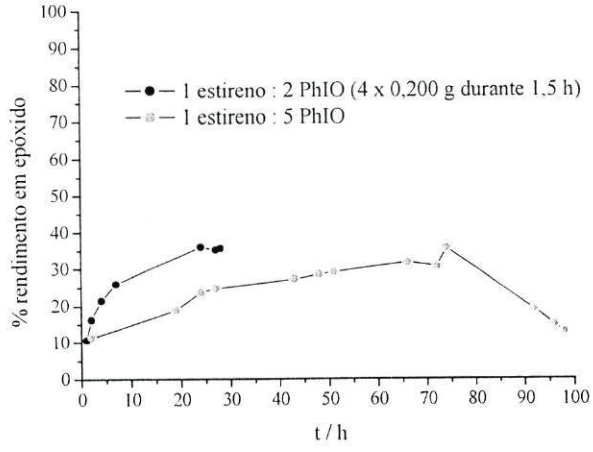
Observa-se que as reacções em fase heterogénea (Figura 9.6 e 9.7) são mais lentas que as reacções em fase homogénea (Capítulo 8), independentemente do tipo de oxidante utilizado, o que é uma consequência das limitações difusionais do substracto através da estrutura porosa, tal como referido na literatura para sistemas catalíticos heterogéneos. [46] Verifica-se, também, que a reacção catalítica usando NaOCl como oxidante apresenta um período de indução de cerca de 10 horas (Figura 9.7).



(a)

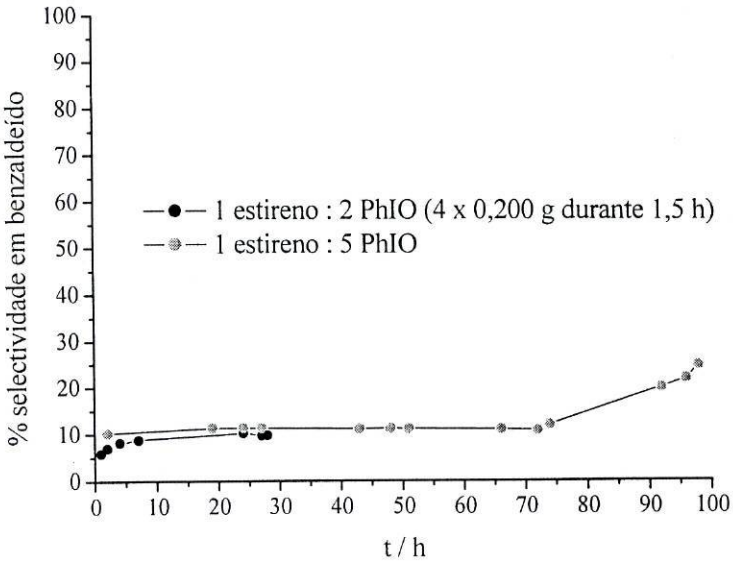


(b)

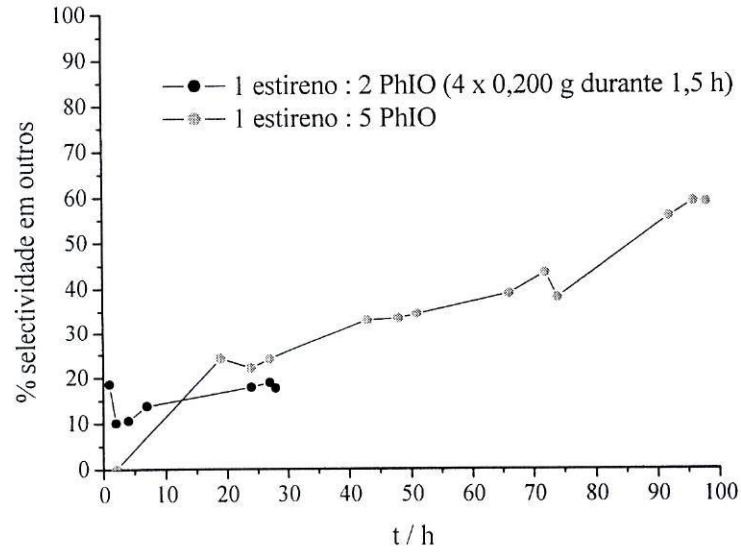


(c)

Figura9.6 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em diclorometano, usando como catalisador [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h: (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido e (c) % rendimento de epóxido em função do tempo da reacção.



(d)



(e)

Figura 9.6 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em diclorometano, usando como catalisador [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h: (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção.

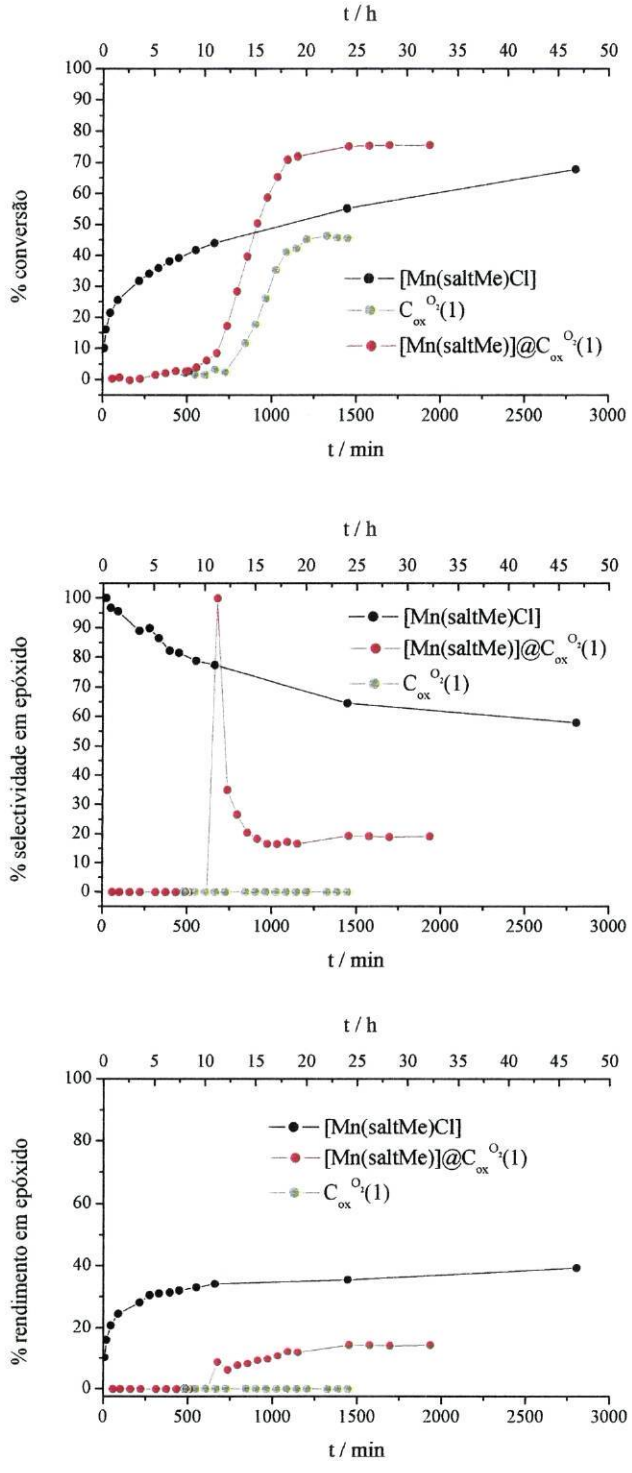
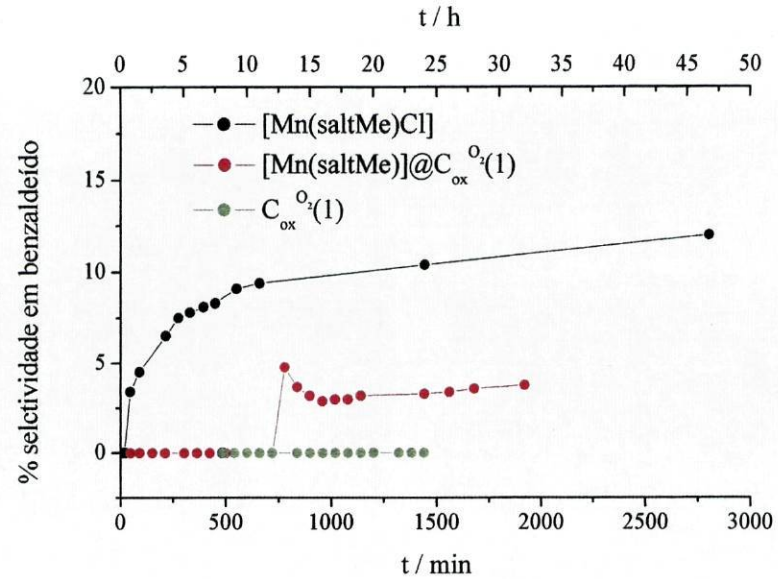
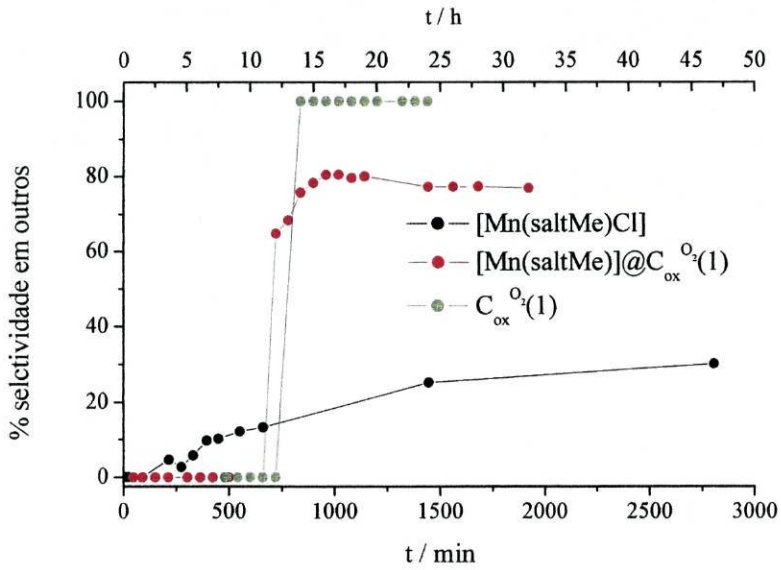


Figura 9.7 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com NaOCl, em diclorometano, usando como catalisadores [Mn(saltMe)], [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h e $C_{ox}^{O_2}$(1): (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido e (c) % rendimento de epóxido em função do tempo da reacção.



(d)



(e)

Figura 9.7 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com NaOCl, em diclorometano, usando como catalisadores [Mn(saltMe)], [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h e $C_{ox}^{O_2}$(1): (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção.

Tabela 9.5 Actividade catalítica do catalisador heterogéneo [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h e seus precursores [Mn(saltMe)Cl] e $C_{ox}^{O_2}$ (1), em diclorometano.

Catalisador	oxidante	t (h)	%C[a]	% selectividade		
				epox.[b,c]	benz.[d]	*outros*[e]
$C_{ox}^{O_2}$ (1)	PhIO	24	1	0 (0)	0	0
	NaOCl	15	18	0 (0)	0	100
[Mn(saltMe)Cl][f]	PhIO	2	100	86 (86)	1	13
	NaOCl	2	35	93 (32)	6	1
[Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h	PhIO[g]	24	50	72 (36)	10	18
	PhIO[h]	24	50	72 (36)	10	18
	NaOCl[i]	15	31	25 (8)	5	70
	NaOCl[j,i]	15	17	8 (1)	8	84

[a] Percentagem de conversão de estireno.
[b] Percentagem de selectividade em epóxido de estireno.
[c] Valor entre parêntesis refere-se ao rendimento em epóxido de estireno.
[d] Percentagem de selectividade em benzaldeído.
[e] Percentagem de selectividade em produtos não identificados denominados por *outros*.
[f] Valores constantes no Capítulo 8.
[g] Proporção molar de estireno para PhIO = 1:2, tendo-se adicionado o PhIO em 4 porções iguais de 20 em 20 minutos; utilizou-se o carvão triturado.
[h] Proporção molar de estireno para PhIO = 1:5; utilizou-se o carvão triturado.
[i] Detectou-se actividade na solução após remoção do catalisador heterogéneo.
[j] Ensaio de reciclagem.

PhIO

Quando se usa iodosilbenzeno (PhIO) a reacção de epoxidação de estireno apresenta selectividade em epóxido de estireno relativamente elevada tal como se pode observar na Figura 9.6 e na Tabela 9.5. No entanto, o uso de grande excesso de PhIO na reacção de epoxidação, apesar de permitir aumentar a conversão do estireno, provoca um decréscimo significativo na selectividade em epóxido de estireno com o tempo da reacção, com concomitante aumento de *outros* produtos. Consequentemente, o uso de menor proporção de PhIO relativamente à olefina permite obter maior rendimento em epóxido (Tabela 9.5), sendo importante referir que o uso de um grande excesso de oxidante conduz

à eventual desactivação do catalisador e/ou ao aumento da velocidade das reacções paralelas. Verificou-se, também, que após a remoção do catalisador heterogéneo [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$ (1)-32h não se observa actividade catalítica significativa na mistura reaccional, sugerindo que não há lixiviação da fase activa ([Mn(saltMe)Cl]) para a solução e que, consequentemente, a reacção se deu em fase heterogénea. O suporte não apresenta, actividade catalítica na conversão de estireno (Tabela 9.5).

NaOCl

Quando se usa o NaOCl como oxidante, observa-se que o suporte apresenta actividade catalítica significativa na conversão de estireno em *outros*, tal como se pode constatar na Figura 9.7 e na Tabela 9.5. Após a remoção do catalisador heterogéneo da solução e adição de nova porção de NaOCl à solução observa-se actividade catalítica na conversão de estireno, o que indica que ocorreu lixiviação do complexo de manganês(III). As análises de ICP-AES destes materiais, após reacção de catálise, confirmam a diminuição da quantidade de manganês existente no material: de 181 μmol de manganês por grama de carvão activado iniciais (Tabela 9.1), para 106 μmol de manganês por grama de carvão activado. Depois de devidamente purificado, este catalisador heterogéneo foi reutilizado em mais um ensaio catalítico que revelou um decréscimo de conversão de estireno e de selectividade em epóxido de estireno, relativamente ao mesmo tempo de reacção que o primeiro ensaio, tal como se pode constatar na Tabela 9.5. Estes resultados corroboram a existência de lixiviação do complexo de manganês(III) do suporte e sugerem que o tempo de indução observado no perfil desta reacção (Figura 9.7) se deve à lixiviação do complexo homogéneo para a mistura reaccional e que a reacção ocorreu em fase homogénea e não heterogénea.

Apesar do hipoclorito de sódio ser um dos oxidantes mais convenientes para o uso em reacções de epoxidação por ser considerado económico e limpo, uma vez que origina apenas como subproduto cloreto de sódio, neste caso particular pode também actuar como

um oxidante forte para a oxidação superficial de carvões activados, à temperatura ambiente, originando o aumento da quantidade de grupos superficiais de oxigénio de tipo ácido. Este processo de oxidação deverá ser simultâneo com o da epoxidação, o que conduzirá a um consumo de parte do oxidante e, provavelmente, à formação de outro tipo de sub-produtos. A oxidação da superfície do carvão activado será, provavelmente, responsável pela lixiviação do complexo [Mn(saltMe)Cl].

Quando se usa hipoclorito de sódio como oxidante a reacção de epoxidação em fase homogénea ocorre principalmente na interfase da fase aquosa/fase orgânica (Capítulo 8), enquanto que com catalisadores heterogéneos o sistema passa a ser constituído por três fases, uma fase aquosa (oxidante+tampão)/ uma fase orgânica/ e uma fase sólida (catalisador heterogéneo), o que fará diminuir marcadamente a velocidade de difusão do oxidante na estrutura porosa do carvão activado. Uma vez que o carvão activado é muito higroscópico e o sistema catalítico apresenta uma fase aquosa, em que está o oxidante, não é de excluir que o baixo rendimento em epóxido se deva à adsorção de água no carvão activado que depois, eventualmente, hidrolizará o epóxido de estireno formado na reacção de epoxidação catalisada pelo complexo de manganês(III) suportado.

Apesar das vantagens económicas e ambientais do NaOCl relativamente ao PhIO, o hipoclorito de sódio não é um bom oxidante para este tipo de catalisadores heterogéneos visto que o suporte na sua presença também catalisa significativamente a conversão de estireno em *outros* produtos e, provavelmente, promove a sua lixiviação da fase activa.

De entre os sistemas catalíticos estudados, o mais apropriado para o estudo da actividade catalítica de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 heterogeneizados em carvão activado é sem dúvida o que usa iodosilbenzeno como oxidante. Como este oxidante é mais solúvel em acetonitrilo do que em diclorometano, o primeiro será o solvente mais adequado. Assim, o estudo sistemático da actividade catalítica dos outros nanocompósitos preparados foi realizado utilizando apenas PhIO como oxidante e usando o acetonitrilo como solvente.

9.2.2 Actividade catalítica dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff em carvão activado na epoxidação de estireno usando PhIO como oxidante

Em contraste com [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h, as reacções de epoxidação de estireno catalisadas pelos nanocompósitos preparados com os complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo usando excesso de oxidante (1 estireno: 5 ou 2 PhIO, respectivamente, para os ensaios com os catalisadores [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h) conduzem à conversão quase total de estireno e com selectividades em epóxido relativamente constantes com o tempo da reacção, tal como se pode constatar na Figura 9.8. Isto indica que estes complexos de manganês(III) são estáveis durante a reacção de epoxidação de estireno quando imobilizados em carvão activado e que, consequentemente, a formação de dímeros de complexo de manganês(IV) com ligações μ-oxo é inibida pelo isolamento local dos complexos no carvão activado, ao contrário do que se passa em fase homogénea (Capítulo 8).

Estes resultados sugerem, ainda, que a funcionalização das bases de Schiff com grupos hidroxilo estabiliza com elevada eficácia a actividade catalítica dos complexos de manganês(III) imobilizados com o decorrer da reacção, através da ligação covalente dos grupos hidroxilo da base de Schiff com os grupos funcionais de oxigénio, tal como descrito no Capítulo 7, enquanto que o complexo [Mn(saltMe)CH_3COO] ancora provavelmente por permuta iónica com os grupos funcionais de oxigénio ácidos. [50]

O tempo para o qual se obtém conversão total de estireno, com a consequente maximização do rendimento em epóxido de estireno, é elevado quando comparado com os ensaios em fase homogénea (Tabela 9.6). Este fenómeno é vulgarmente observado em catálise heterogénea, sendo uma consequência dos limites difusionais impostos aos reagentes pela estrutura porosa dos suportes até aos centros catalíticos. Para a reacção estudada, este aspecto é particularmente importante, pois o iodosilbenzeno é um sólido com solubilidade limitada em acetonitrilo e, consequentemente, a velocidade da reacção

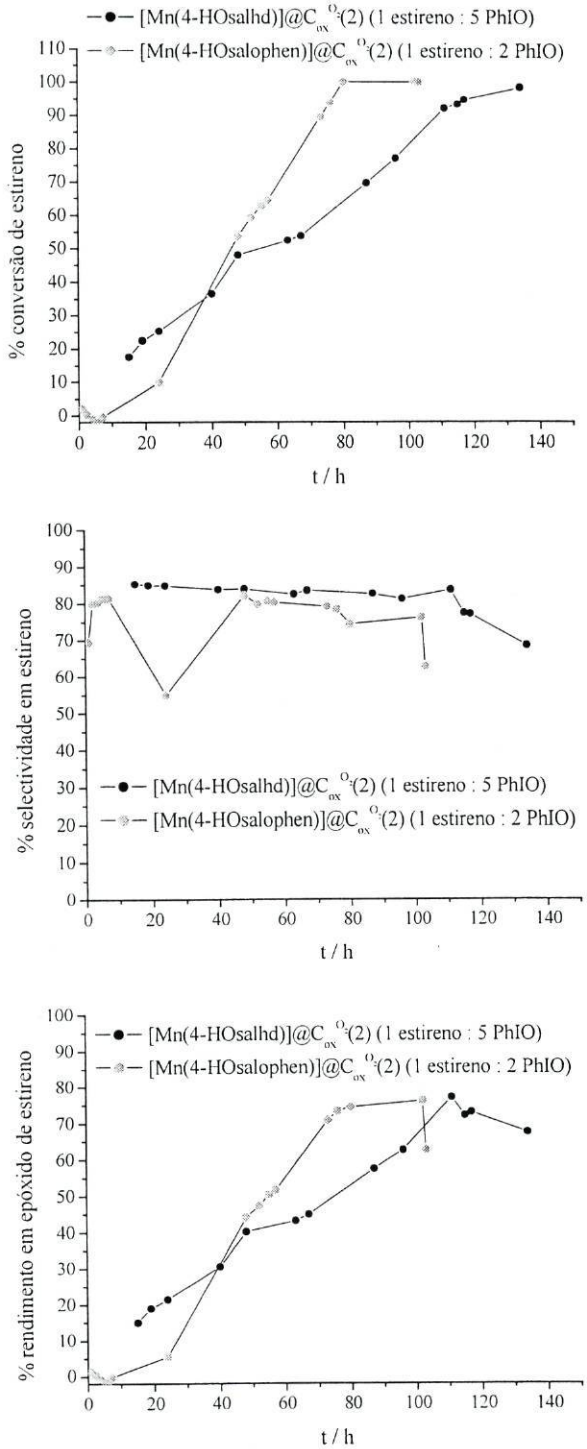
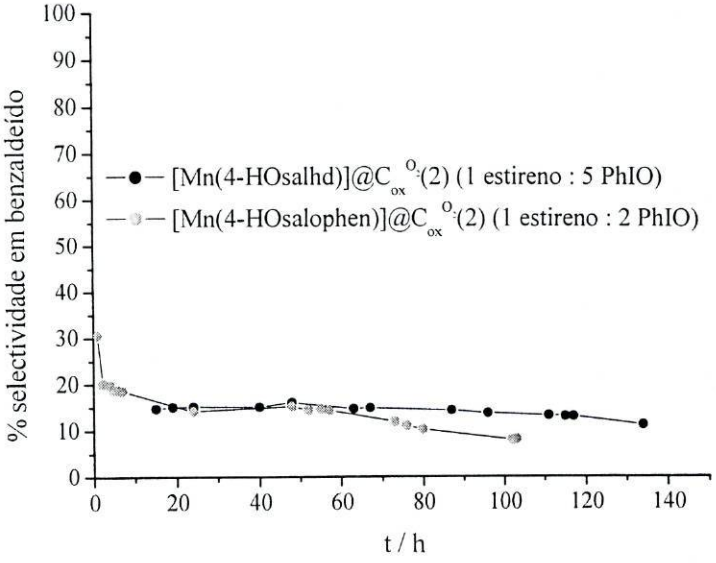
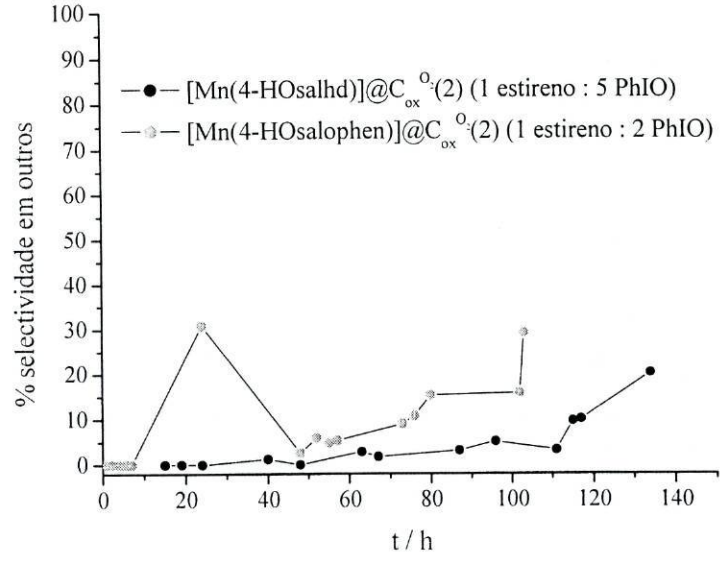


Figura 9.8 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando como catalisadores [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (1 estireno : 5 PhIO) e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (1 estireno : 2 PhIO): (a) % conversão, (b) % selectividade de epóxido e (c) % rendimento de epóxido em função do tempo da reacção.



(d)



(e)

Figura 9.8 Perfis das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando como catalisadores [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (1 estireno : 5 PhIO) e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (1 estireno : 2 PhIO): (d) % selectividade de benzaldeído e (e) % selectividade em *outros* em função do tempo da reacção.

depende também da velocidade de consumo do oxidante. Dada esta limitação optou-se por usar nos ensaios catalíticos o oxidante em defeito relativamente ao estireno, de acordo com condições experimentais descritas na literatura. [49, 143] O uso do oxidante em defeito permite também verificar de forma simples se a reacção ocorreu totalmente em fase heterogénea. Como não há conversão total de alceno, a simples filtração do catalisador e adição de nova toma de oxidante permite avaliar se há actividade catalítica no filtrado, visto que a presença de complexo de manganês(III) na solução, mesmo em percentagens molares relativamente baixas, dá origem a conversão significativa de estireno (Capítulo 8), em tempos reaccionais relativamente curtos, tal como se pode constatar na Tabela 9.6.

Tabela 9.6 Actividade catalítica do catalisador homogéneo [Mn(4-HOsalhd)CH_3COO] em diversas porporções molares relativamente à quantidade de estireno[a].

%Mn[b]	t (h)[c]	%C[d]	% selectividade[d]			$\%\eta_{epóxido}$[e]	TON[f]	TOF[g]
			epóxido	benzaldeído	*outros*			
4,0	3,5	56	89	6	5	50	5	2
2,8	5	62	85	5	9	53	8	2
1,1	8	60	81	9	10	49	19	2
0,2	48	54	79	15	6	43	46	1

[a] Condições experimentais análogas às descritas para a catálise heterogénea (Capítulo 4).
[b] Percentagem molar de manganês relativamente ao estireno (Tabela 7.1, Capítulo 4).
[c] Tempo necessário para o consumo total de PhIO (Capítulo 4).
[d] Determinado por GC-FID, de acordo com o descrito no Capítulo 4.
[g] Rendimento em epóxido de estireno.
[h] TON = nº de moles de epóxido de estireno formadas / nº de moles de Mn (Capítulo 4).
[i] TOF = TON/ nº de horas (Capítulo 4).

O resultado das reacções de epoxidação de estireno catalisadas pelos nanocompósitos preparados, efectuadas de acordo com as condições experimentais descritas no Capítulo 4, encontram-se compiladas na Tabela 9.7 estando alguns destes resultados resumidos na Figura 9.9, juntamente com os resultados das mesmas reacções,

em condições experimentais comparáveis, efectuadas apenas com o respectivo suporte ou com o catalisador homogéneo.

Tabela 9.7 Actividade catalítica de catalisadores heterogéneos de manganês(III).

Catalisador	t (h)[a]	%Mn[b]	%C[c]	% selectividade[d]			TON[h]
				E[e]	B[f]	O[g]	(TOF)
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	25		15	45 (7)	55 (8)	0	
	48		18	38 (7)	62 (11)	0	
[Mn(salhd)]	4	1,7	68	86 (58)	7 (5)	7	14 (4)
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	25	1,7	47	83 (39)	15 (7)	2	6 (0,2)
[Mn(4-HOsalophen)]	3	1,0	70	75 (52)	4 (3)	21	24 (8)
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	48	1,0	38	81 (31)	19 (7)	0	8 (0,2)
[Mn(4-HOsaldPh)]	5	2,0	63	69 (43)	17 (11)	14	6 (1)
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	48	2,0	35	72 (25)	28 (10)	0	3 (0,1)
[Mn(4-HOsalhd)]	5	2,8	62	85 (53)	5 (3)	9	8 (2)
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	48	2,8	42	81 (34)	19 (8)	0	4 (0,1)
Cinicial	70		30	48 (14)	53 (16)	0	
[Mn(4-HOsalhd)]	8	1,1	60	81 (49)	9 (5)	10	19 (2)
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	70	1,1	42	89 (37)	11 (5)	0	9 (0,1)
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)[i]	24		31	0 (0)	88 (27)	12	
[Mn(4-HOsalhd)]	48	0,2	54	79 (43)	15 (8)	6	46 (1)
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h[i]	24	0,2	26	56 (15)	42 (11)	2	4 (0,2)

[a] Tempo necessário para o consumo total de PhIO (Capítulo 2).
[b] Percentagem molar de manganês relativamente ao estireno (Tabela 7.1, Capítulo 2).
[c] Percentagem de conversão de estireno, determinada por GC-FID de acordo com o descrito no Capítulo 2.
[d] Determinada directamente por GC-FID; valores entre parêntisis referem-se ao rendimento.
[e] E = epóxido de estireno.
[f] B = benzaldeído.
[g] O = *outros* produtos da reacção.
[h] TON = nº de moles de epóxido de estireno formadas / nº de moles de Mn; TOF = TON/ nº de horas (Capítulo 2).
[i] Em vez de 0,100 g de material usou-se 0,200 g.

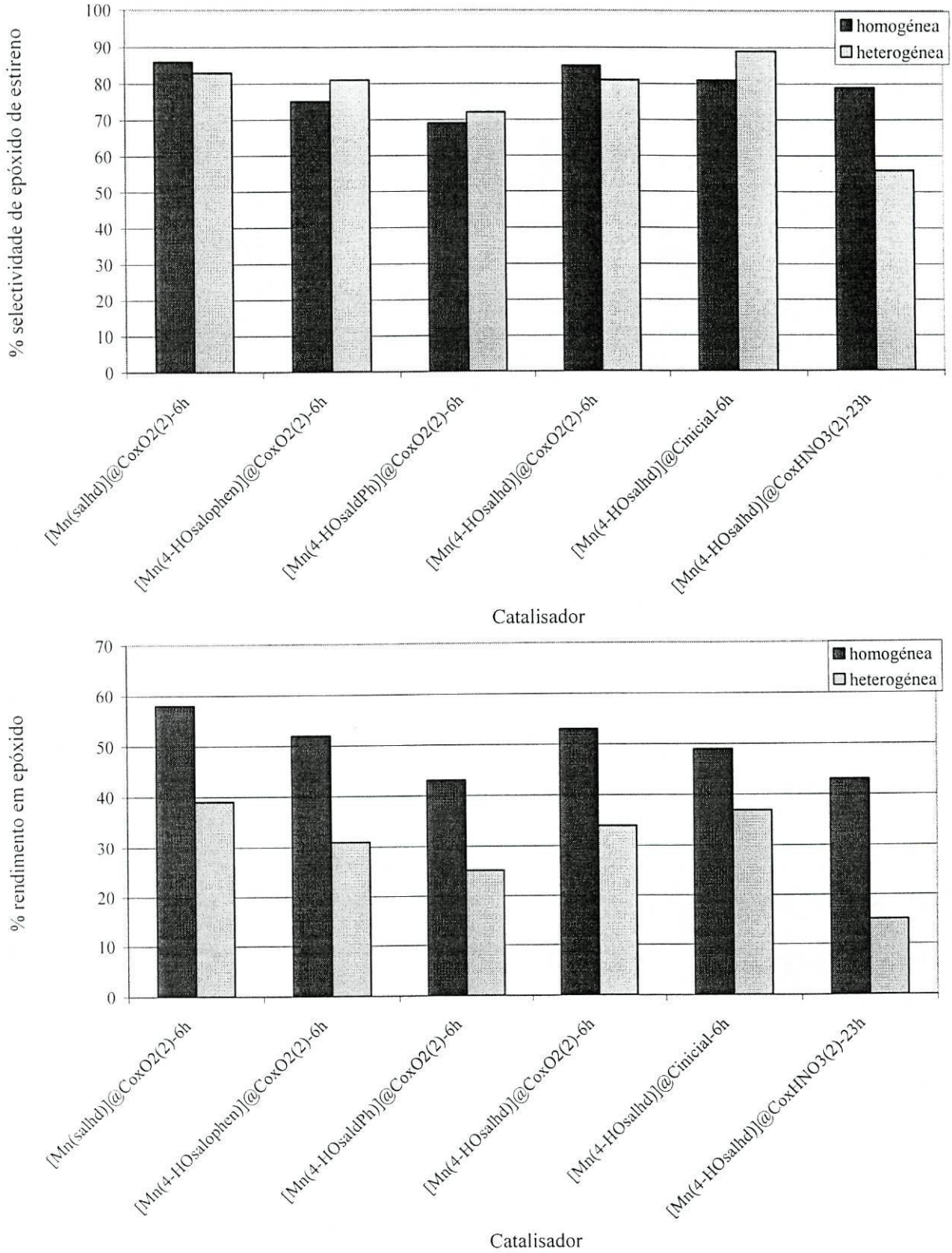


Figura 9.9 Resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo, usando os complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 como catalisadores em fase homogénea e heterogénea (suportados em carvão activado modificado), nas mesmas condições experimentais.

O suporte $C_{ox}^{O_2}(2)$, não é inerte e catalisa a reacção de conversão de estireno em benzaldeído, além de também catalisar a reacção de epoxidação de estireno, uma vez que se detecta epóxido de estireno como produto da reacção, apesar de a suaselectividade ser inferior à de benzaldeído. Porém, os rendimentos em epóxido de estireno (7%) são relativamente baixos quando comparados com as reacções em que se usa os nanocompósitos como catalisadores.

Todos os catalisadores heterogéneos de manganês(III) são eficientes na epoxidação de estireno: todos os complexos de manganês(III) ancorados no material $C_{ox}^{O_2}(2)$ apresentam selectividades em epóxido de estireno elevadas (72-83%).

A selectividade em benzaldeído é, em geral, superior nos ensaios em fase heterogénea do que em fase homogénea, o que provoca uma diminuição da selectividade em epóxido de estireno nos ensaios em fase heterogénea. Como o suporte destes catalisadores, $C_{ox}^{O_2}(2)$, não é inerte e catalisa a reacção de conversão de estireno em benzaldeído, o aumento da percentagem de benzaldeído obtida em catálise heterogénea (Tabela 9.7) pode ser atribuída a esta reacção de competição para a conversão de estireno.

Observa-se, ainda, que as reacções de epoxidação em fase heterogénea, geralmente, não originam *outros* produtos (Tabela 9.7), ao contrário das reacções em fase homogénea que dão origem a uma quantidade significativa de *outros* produtos.

Os rendimentos em epóxido são relativamente baixos quando comparados com os obtidos em fase homogénea (Figura 9.9), devido à diminuição das conversões de estireno que por sua vez são consequência da degradação homolítica do iodosilbenzeno a iodobenzeno também ser catalisada pelo carvão activado.

A ordem decrescente de rendimentos em epóxido de estireno para os catalisadores suportados no material $C_{ox}^{O_2}(2)$ é a seguinte: [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}(2)$ (39%) > [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}(2)$ (34%) > [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}(2)$ (31%) > [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}(2)$ (25%). Porém, recorde-se que é possível obter rendimentos de

epóxido de estireno superiores usando excesso de oxidante (Capítulo 6, Tabela 9.7 e Figura 9.9).

Para esta série de catalisadores verifica-se que o catalisador [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h é ligeiramente mais eficiente na conversão de estireno em epóxido de estireno do que o catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h. De facto verificou-se nos estudos da actividade catalítica dos complexos de manganês(III) em fase homogénea que a introdução de substituintes hidroxilo na posição 4 do fragmento aldeído da base de Schiff provoca um decréscimo da actividade catalítica do complexo de manganês(III), comportamento que se mantém em fase heterogénea.

Verifica-se, ainda, que o complexo [Mn(4-HOsalhd)] ancorado em vários suportes - $C_{ox}^{O_2}$(2), Cinicial e $C_{ox}^{HNO_3}$(2) - apresenta tempos de reacção bastante diferentes e actividade catalítica distinta, com rendimento em epóxido de estireno que diminui segundo a ordem: [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial (37%) > [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2) (34%) > > [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$(2) (15%). Enquanto que o catalisador heterogéneo [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial apresenta selectividade em epóxido de estireno superior ao do ensaio efectuado em fase homogénea, exactamente nas mesmas condições experimentais, as dos outros são inferiores, embora para [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2) a diferença seja ligeira.

A análise destes resultados tem que atender a que os materiais usados para heterogeneizar o catalisador homogéneo não são inertes na epoxidação de estireno e apresentam conversões de estireno bastante diferentes. Assim, o carvão inicial e o carvão $C_{ox}^{O_2}$(2) convertem estireno em benzaldeído e epóxido de estireno, embora o primeiro com uma selectividade em benzaldeído menor, enquanto que o carvão activado $C_{ox}^{HNO_3}$(2) converte o estireno em benzaldeído e *outros* produtos.Os rendimentos em benzaldeído e epóxido de estireno para estes materiais variam da seguinte forma:

$C_{ox}^{HNO_3}$(2) (27%) > Cinicial (16%) > $C_{ox}^{O_2}$(2) (11%) (benzaldeído)

e

Cinicial (14%) > $C_{ox}^{O_2}$ (2) (7%) > $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) (0%). (epóxido de estireno)

O carvão inicial é o material que apresenta maior rendimento em epóxido de estireno, o que permite explicar a maior actividade catalítica do complexo [Mn(4-HOsalhd)] quando ancorado no carvão (Cinicial) sem oxidação superficial.

No entanto, a reacção com o nanocompósito [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial demora 70 horas, em contraste com as 48 e 24 horas de reacção de epoxidação do complexo [Mn(4-HOsalhd)] suportado nos materiais $C_{ox}^{O_2}$ (2) e $C_{ox}^{HNO_3}$ (2), respectivamente. O longo tempo reaccional não está de acordo com a conclusão de que o complexo de manganês(III) estava localizado principalmente nos poros de maior dimensão, o que deveria reduzir as limitações difusionais e, consequentemente, o tempo da reacção. Assim, o uso do catalisador heterogéneo [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2) é mas vantajoso do que o [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial, já que se obtém epóxido de estireno com um rendimento de 34% em 48 horas, enquanto que para o segundo apenas após 70 horas se obtém 37% de epóxido de estireno.

Após remoção dos catalisadores heterogéneos do meio reaccional, o respectivo filtrado não revelou actividade catalítica significativa na conversão de estireno para tempos de reacção de 7-24 horas, sugerindo, numa primeira fase, que não houve lixiviação dos vários complexos de manganês(III) do carvão activado, pelo que se pode concluir que os complexos ancorados no carvão são os responsáveis pela actividade catalítica de epoxidação de estireno.

Uma das grandes vantagens dos catalisadores heterogéneos relativamente aos homogéneos é a possibilidade da sua reutilização. Como os catalisadores estudados não lixiviavam a fase activa para a solução, passou-se a avaliar a possibilidade de reutilização destes nanocompósitos, nomeadamente para confirmar se a sua actividade catalítica se mantinha constante com as sucessivas utilizações.

9.2.3 Estudo de reutilização dos catalisadores heterogéneos

Após terem sido usados num ensaio de epoxidação de estireno os catalisadores heterogéneos foram purificados (Capítulo 4), de forma a remover eventuais reagentes e produtos que ficaram retidos na estrutura porosa dos carvões activados, e foram reutilizados em mais dois ensaios de catálise, usando exactamente as mesmas condições que as descritas no Capítulo 4. Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 9.8 conjuntamente com os resultados da primeira utilização do catalisador, encontrando-se ainda alguns destes resultados resumidos na Figura 9.10.

Verifica-se que os complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizada com grupos hidroxilos suportados no material $C_{ox}^{O_2}$ (2) podem ser reutilizados pelo menos duas vezes na epoxidação de estireno sem perda significativa da sua actividade catalítica, enquanto que os catalisadores heterogéneos [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h e [Mn(4- HOsalhd)]@Cinicial-6h apresentam decréscimo da sua eficiência catalítica após reutilização (Figura 9.10). Para o catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h observa-se melhoria dos resultados catalíticos com as sucessivas reutilizações.

Os catalisadores heterogéneos preparados a partir do carvão oxidado com 5% de oxigénio e dos complexos com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo apresentam estabilidade com a reciclagem, mantendo inclusivé o rendimento em epóxido de estireno sempre num intervalo estreito de valores: 31-34% para o [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h, 29-32% para o [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h e 24-25% [Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h. Este facto é corroborado pela constância dos valores de TON tabelados (Tabela 9.10) e poderá ser justificado pela eficiente metodologia de ancoragem por reacção química entre os grupos hidroxilos da base de Schiff e os grupos superficiais de oxigénio (Capítulo 7). Este resultado juntamente com a observação de inexistência de actividade catalítica em solução após remoção do catalisador mostram inequivocamente que não ocorreu lixiviação do complexo de manganês(III).

Tabela 9.8 Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogéneos de manganês(III).

Catalisador	ciclo[a]	%C[b]	%selectividade[c]			TON
			epóxido	benz.	*outros*	(TOF)
[Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	1º	47	83 (39)	15	2	6 (0,2)
	2º	43	79 (34)	20	1	5 (0,2)
	3º	36	79 (28)	21	0	5 (0,2)
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	1º	38	81 (31)	19	0	8 (0,2)
	2º	37	78 (29)	22	0	8 (0,2)
	3º	42	77 (32)	23	0	9 (0,2)
[Mn(4-HOsaldPh)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	1º	35	72 (25)	28	0	3 (0,05)
	2º	35	72 (25)	28	0	3 (0,07)
	3º	34	72 (24)	28	0	3 (0,06)
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	1º	42	81 (34)	19	0	4 (0,08)
	2º	41	76 (31)	22	2	4 (0,08)
	3º	42	79 (33)	21	0	6 (0,1)
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	1º	42	89 (37)	11	0	9 (0,1)
	2º	31	88 (27)	12	0	7 (0,1)
	3º	31	82 (25)	17	1	4 (0,06)
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	1º	26	56 (15)	42	2	4 (0,2)
	2º	28	63 (18)	35	2	7 (0,3)
	3º	30	64 (19)	34	2	9 (0,4)

[a] Ciclo de utilização.
[b] Conversão de estireno, determinado por GC-FID (Capítulo 4).
[c] Selectividade em epóxido de estireno, benzadeído e *outros* determinada directamente por GC-FID (Capítulo 4).

O catalisador [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h apresenta perda de cerca de 5% de rendimento em epóxido de estireno em cada ciclo catalítico (Tabela 9.7 e Figura 9.10), observando-se também decréscimo no número de moles de epóxido de estireno formadas por mole de manganês existente no catalisador heterogéneo (TON). Uma vez que no final

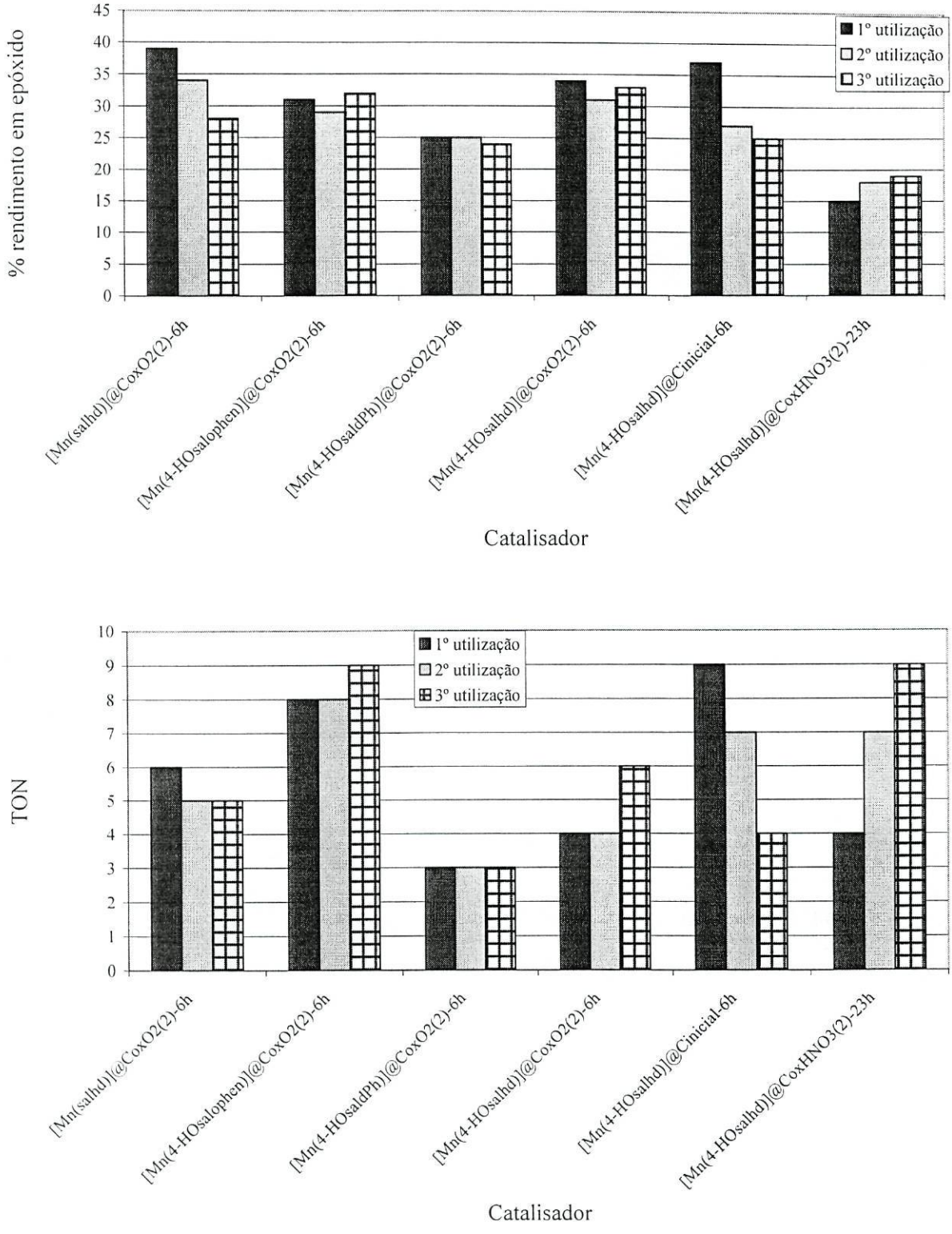


Figura 9.10 Resultado da reutilização dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 suportados em carvão activado modificado como catalisadores da reacção de epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo.

de cada ciclo da reacção de epoxidação não se observou actividade catalítica nos filtrados, isto poderá corresponder a desactivação da espécie cataliticamente activa suportada no carvão activado, ou lixiviação de uma espécie não cataliticamente activa com origem nos complexos de manganês(III), ou seja, eventual formação de espécies diméricas μ-oxo-manganês(IV). Assim, o possível processo de permuta iónica envolvido na preparação deste tipo de nanocompósito parece não ser um modo muito eficiente de ancoragem de espécies cataliticamente activas, quando comparado com o processo de imobilização dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo, conduzindo este último processo ao eficiente isolamento local e consequente maior estabilidade catalítica dos complexos de manganês(III).

Comparando os perfis das reacções de epoxidação com excesso de PhIO relativas aos catalisadores heterogéneos [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h (Figura 9.7), [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (Figura 9.8) observa-se que o primeiro catalisador heterogéneo apresenta decréscimo significativo de selectividade em epóxido de estireno com o tempo, enquanto que para os segundos catalisadores heterogéneos este decréscimo é ligeiro, indicativo que no catalisador heterogéneo [Mn(saltMe)]@$C_{ox}^{O_2}$(1)-32h ocorre desactivação do complexo de manganês(III).

O catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h apresenta também decréscimo significativo da actividade catalítica com a reutilização, tal como se pode constatar na Tabela 9.8 e Figura 9.10. Como não se observou conversão de estireno no final da reacção após remoção do catalisador heterogéneo, concluiu-se que houve desactivação do complexo de manganês(III). A eventual desactivação deste catalisador heterogéneo poderá ser consequência da lixiviação do complexo de manganês(III) que em solução poderá dar origem a espécies diméricas de manganês(IV), cataliticamente inactivas. [4]

Pode-se, então, concluir que a existência de grupos funcionais de oxigénio na superfície do carvão activado é importante para a estabilização dos complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo, provavelmente,

através do isolamento local destes complexos na matriz grafítica, prevenindo assim a desactivação do complexo de manganês(III) ou lixiviação da espécie activa sob a forma de outra espécie cataliticamente inactiva, tal como as espécies diméricas de μ-oxo-manganês(IV). [4]

O catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h apesar de ter sido preparado e estudado em condições ligeiramente diferentes dos outros catalisadores heterogéneos, não apresenta perda da eficiência com a reutilização, mas sim melhoria da sua eficiência, como se pode constatar pelo aumento do número de moles de epóxido de estireno formadas por mole de manganês existente no catalisador heterogéneo (TON) (Tabela 9.8 e Figura 9.10). Este resultado pode ser consequência da diminuição da selectividade de benzaldeído provocada pela desactivação de alguns grupos superficiais de oxigénio da superfície do carvão activado que, eventualmente, catalisavam a reacção de competição de conversão de estireno em benzaldeído.

9.2.4 Caracterização por XPS dos catalisadores heterogéneos reciclados e respectivos suportes após ensaio de catálise

De forma a verificar se houve alguma alteração nos grupos superficiais dos vários suportes e catalisadores heterogéneos após os ensaios catalíticos, efectuaram-se os espectros de XPS destes materiais e compararam-se com os mesmos antes de serem usados nas reacções de epoxidação de estireno.

A comparação entre as análises atómicas dos suportes $C_{ox}^{O_2}$ (2), Cinicial e $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) após reacção de catálise (Tabela 9.9) mostram que ocorreu um aumento geral da quantidade de oxigénio, podendo concluir-se que a degradação do iodosilbenzeno a iodobenzeno é acompanhada de incorporação dos átomos de oxigénio na superfície do carvão activado. O aumento da quantidade superficial de oxigénio é também observado

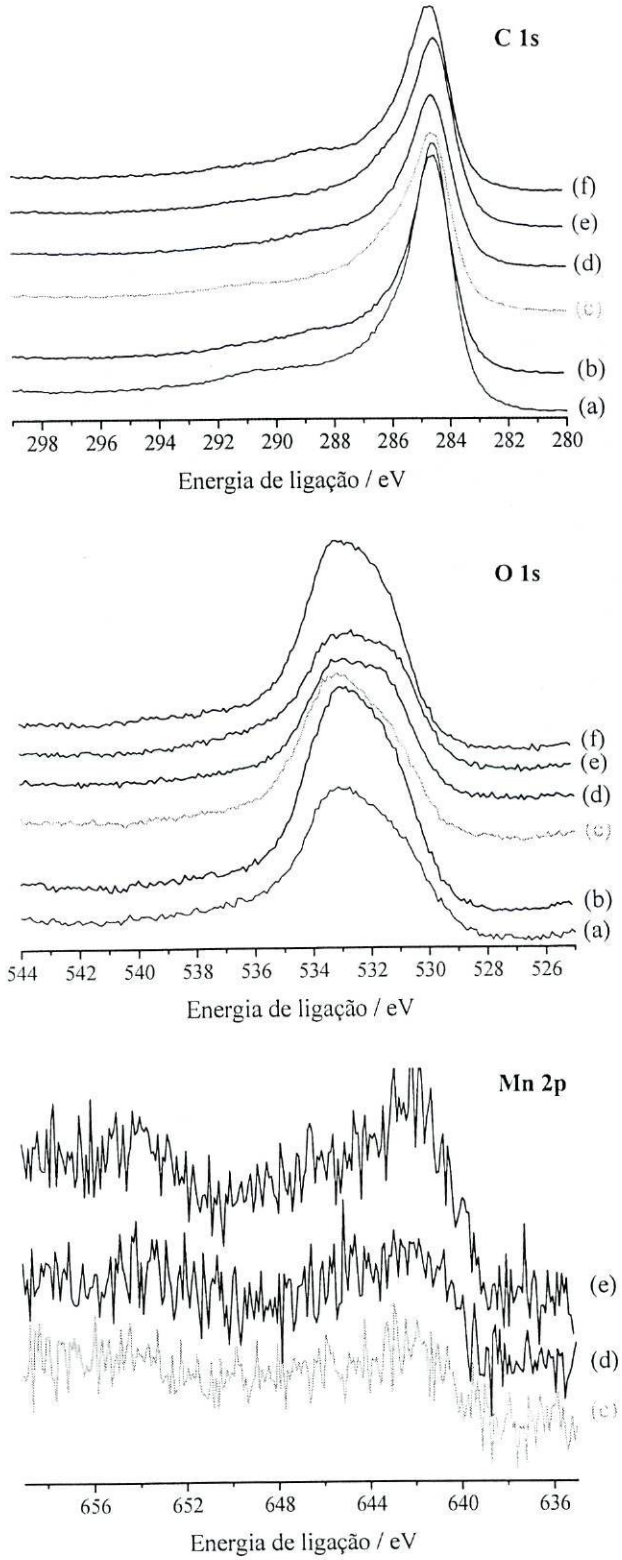


Figura 9.11 Espectros de XPS do material $C_{ox}^{O_2}$ (2) antes (a) e depois (b) de um ensaio de catálise; do catalisador [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h antes (c) e depois (d) de ser usado em três ensaios de catálise; e do catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h antes (e) e depois (f) de ser usado em três ensaios de catálise.

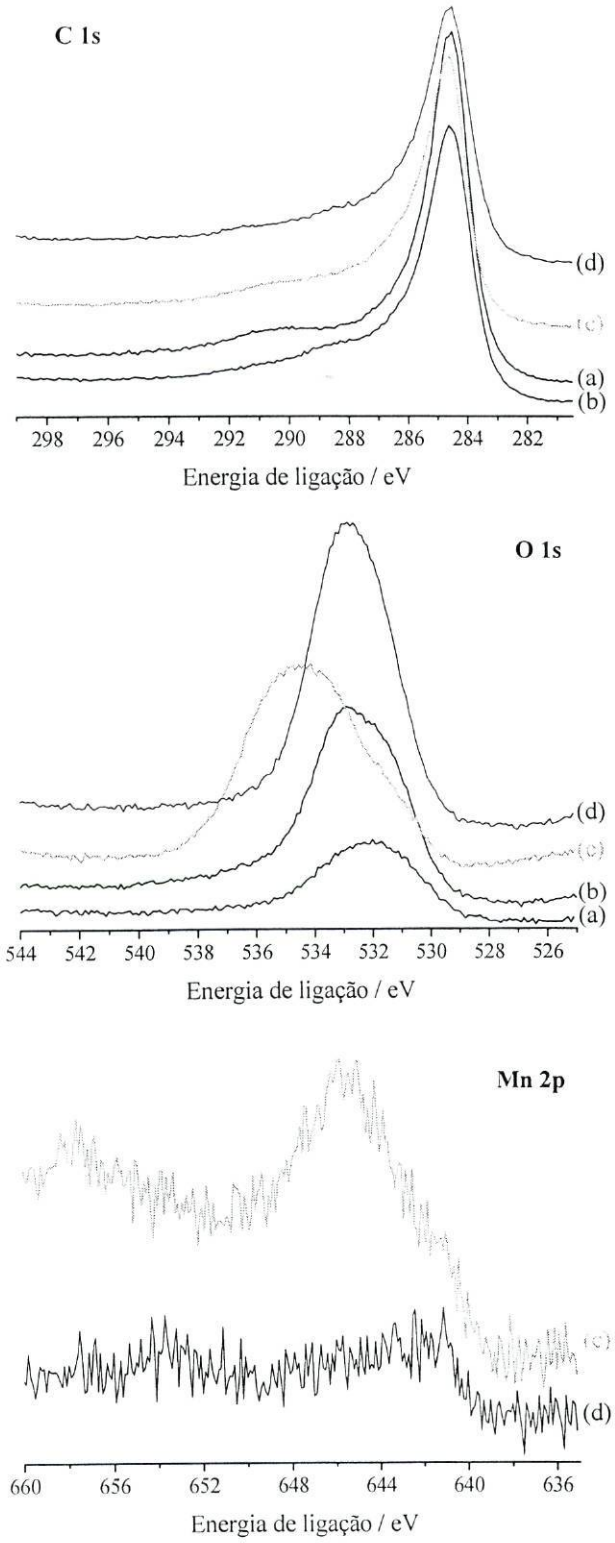


Figura 9.12 Espectros de XPS do carvão activado antes (a) e depois (b) de um ensaio de catálise e do catalisador [Mn(4-OHsalhd)]@Cinicial antes (c) e depois (d) de ser usado em três ensaios de catálise.

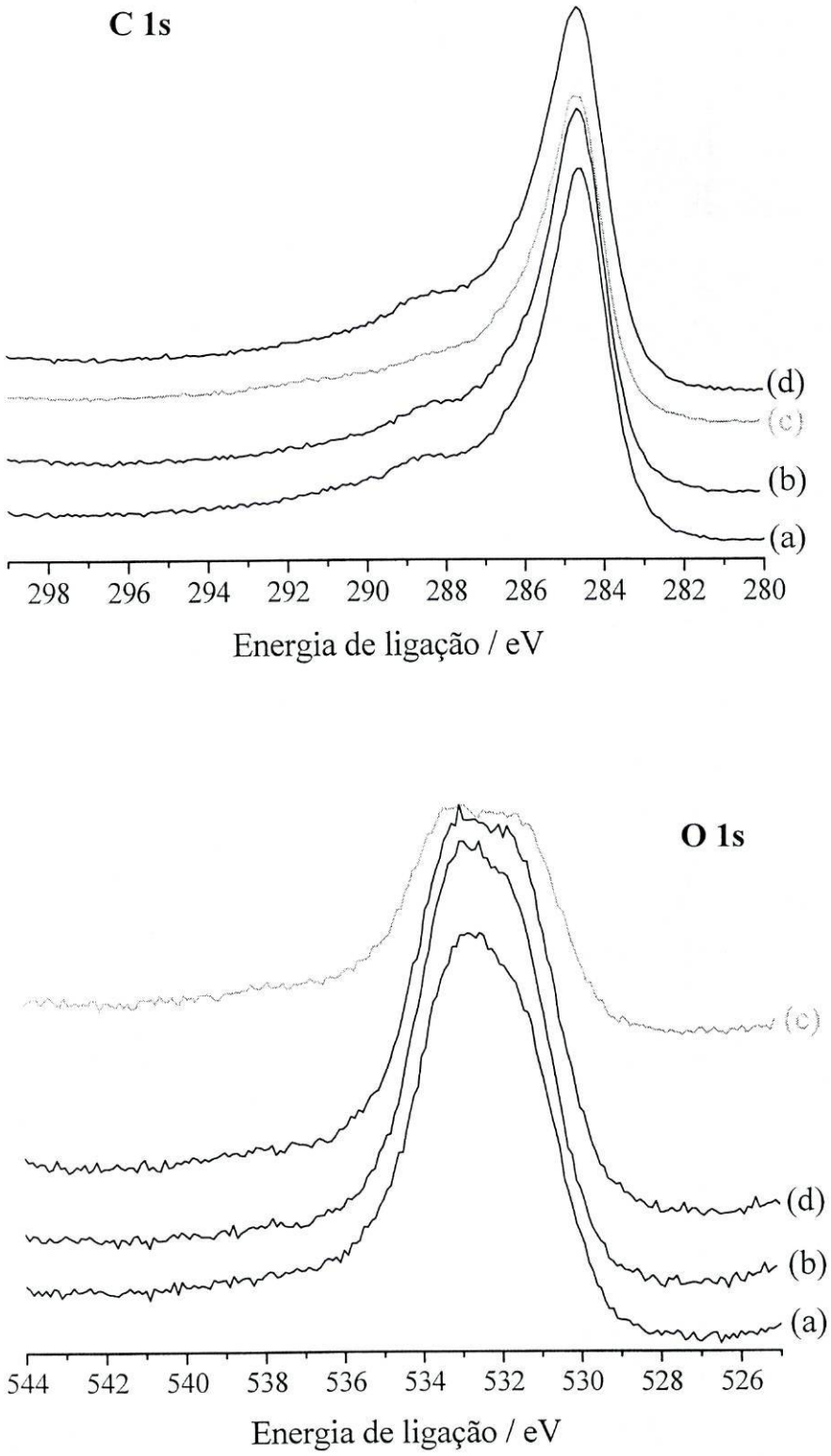


Figura 9.13 Espectros de XPS do material $C_{ox}^{HNO_3}$ (2) antes (a) e depois (b) de um ensaio de catálise e do catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h antes (c) e depois (d) de ser usado em três ensaios de catálise.

para os nanocompósitos de manganês(III), após três reacções catalíticas de epoxidação de estireno com PhIO.

Os perfis de XPS na região C 1s de todos os materiais apresentam, em geral, após reacção de catálise uma banda larga centrada a 288,5 eV e alargamento para altas energia da banda relativa ao carbono grafítico (Figuras 9.11-13). A primeira banda está descrita na literatura como sendo devida aos grupos ácido carboxílico e/ou ésteres, [112] e a segunda observação sugere um aumento de átomos de carbono em estados de oxidação mais altos, indicando que a incorporação de oxigénio na estrutura carbonada se deu através da oxidação da superfície do carvão activado.

Na região O 1s observam-se apenas ligeiras alterações nos perfis das bandas relativamente aos materiais iniciais, não se conseguindo informações concretas com base nesta região do espectro. As bandas do material $C_{ox}^{O_2}$(2) antes e depois de ser usado num ensaio catalítico são semelhantes, não acontecendo o mesmo no caso dos catalisadores [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h e [Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h (Figura 9.11). O primeiro catalisador apresenta aumento da intensidade da banda na região de baixa energia, e para o segundo observa-se decréscimo da intensidade da banda a baixa energia (Figura 9.11). No entanto, estas alterações são acompanhadas de aumento e diminuição, respectivamente, da quantidade superficial de manganês (Tabela 9.8). Uma vez que os complexos de manganês(III) apresentam bandas nesta região do espectro (Capítulo 3), estas alterações podem, então, corresponder à diminuição da quantidade de átomos de oxigénio relativos ao complexo de manganês(III) e não ao aumento ou diminuição de grupos carbonilo na superfície do carvão activado. [66] A mesma explicação poderá ser dada para o caso do catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$(2)-23h (Figura 9.13).

Este aumento/diminuição da quantidade de manganês(III) na superfície do material (Tabela 9.8) pode ser devido à composição heterogénea do carvão activado e também ao facto de durante os ensaios catalíticos, efectuados com agitação magnética, se ter observado ligeira pulverização das camadas exteriores dos cilindros de carvão activado,

provocando consequentemente, a variação da composição externa da amostra através de exposição de uma nova camada de material.

Tabela 9.9 Percentagens atómicas superficiais, obtidas por XPS, dos vários catalisadores heterogéneos de manganês(III).

Catalisador		% atómica			
		O	N	C	Mn
$C_{ox}^{O_2}$ (2)	A[a]	9,94	0,35	89,28	—
	D[b]	15,58	0,61	83,82	—
[Mn(4-HOsalophen)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	A[a]	13,15	2,90	83,19	0,19
	D[c]	15,45	1,98	82,26	0,31
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h	A[a]	12,42	2,43	84,26	0,49
	D[c]	16,12	1,46	82,42	[d]
Cinicial	A[a]	7,66	0,58	90,41	—
	D[b]	15,43	1,17	83,40	—
[Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h	A[a]	17,42	1,90	75,61	0,81
	D[c]	20,75	0,98	78,02	0,25
$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)	A[a]	17,62	0,80	81,39	—
	D[b]	18,18	1,97	79,86	—
[Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{HNO_3}$ (2)-23h	A[a]	13,58	2,81	83,40	[d]
	D[c]	17,13	2,33	80,54	[d]

[a] A = antes de ser usado em ensaio de catálise.
[b] D = depois de ser usado em um ensaio de catálise.
[c] D = depois de ser usado em três ensaios de catálise.
[d] Não detectado.

O facto de não se observarem alterações significativas indica que não houve desactivação do complexo de manganês(III), pelo menos para a série de catalisadores com o precursor $C_{ox}^{O_2}$ (2).

Estes resultados reforçam a ideia de que os catalisadores preparados a partir do material $C_{ox}^{O_2}$ (2) e com complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo, além de serem catalisadores eficientes na epoxidação de estireno, são estáveis e podem ser reciclados sem perda da actividade catalítica.

9.3 CONCLUSÕES

Prepararam-se vários catalisadores heterogéneos através da ancoragem de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado com 5% de oxigénio. Apesar de esta metodologia se ter revelado a mais conveniente para a imobilização de complexos de metais de transição com bases de Schiff funcionalizados com grupos hidroxilo, ancoraram-se, também, três complexos de manganês(III) em que a base de Schiff não estava funcionalizada com grupos hidroxilo. Ancorou-se ainda um complexo de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizada com grupos hidroxilo em carvão activado sem nenhum tratamento e em carvão activado oxidado com ácido nítrico.

Concluiu-se que os catalisadores heterogéneos preparados a partir complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado com 5% de oxigénio são os mais eficientes na epoxidação de estireno com PhIO, em acetonitrilo. Além disso, a fase activa imobilizada na superfície do carvão activado não é lixiviada, podendo os catalisadores ser reciclados sem perda de actividade catalítica. Entre estes o que revelou melhor desempenho foi o catalisador [Mn(4-HOsalhd)]@$C_{ox}^{O_2}$ (2)-6h. Assim, o uso de complexos de manganês(III) com base de Schiff devidamente funcionalizadas e de um suporte de carvão activado oxidado com 5% de oxigénio aumenta a estabilidade dos catalisadores provavelmente devido ao isolamento local mais efectivo do complexo de manganês(III) nos grupos funcionais de oxigénio existentes na superfície do carvão activado através de reacção com os grupos hidroxilo da base de Schiff deste (Capítulo 7).

No entanto, verifica-se que o suporte não é inerte e converte estireno em benzaldeído e epóxido de estireno, catalisando, ainda, a degradação homolítica do oxidante a iodobenzeno. Durante estes processos de competição à reacção de epoxidação catalisada pelo complexo de manganês(III) suportado no carvão activado modificado ocorre também oxidação parcial do suporte.

A imobilização no carvão activado de um complexo sob a forma de manganês(II) conduz a um catalisador heterogéneo inactivo, devido ao facto de o carvão activado estabilizar este estado de oxidação. Tanto o catalisador [Mn(salhd)]@$C_{ox}^{O_2}$(2)-6h como o [Mn(4-HOsalhd)]@Cinicial-6h perdem a sua eficiência catalítica com a reutilização (Figura 9.10), apesar de serem mais eficientes na primeira utilização (Figura 9.9), podendo concluir-se que houve desactivação destes catalisadores heterogéneos.

Capítulo 10

Heterogeneização de um complexo quiral de manganês(III) com base de Schiff do tipo N_2O_2 num carvão activado e actividade catalítica na epoxidação enantioselectiva de estireno

Os complexos quirais de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* actuam em fase homogénea como catalisadores muito eficientes na epoxidação enantioselectiva de alguns alcenos. [15, 16] Devido à sua importância catalítica, este sistema tem vindo a ser heterogeneizado em vários suportes, orgânicos e inorgânicos, usando as mais diversas metodologias de imobilização, tal como descrito no Capítulo 1 (secção 1.3). [2, 17]

Após a preparação dos nanocompósitos de complexos aquirais de manganês(III) em carvão activado e de se ter verificado que estes não só se comportam como catalisadores heterogéneos eficientes na epoxidação de estireno, mas que também pudem ser reutilizados sem perda da sua actividade catalítica (Capítulo 9), tentou-se avançar para a preparação de um catalisador heterogéneo para a epoxidação enantioselectiva de estireno, usando o mesmo suporte e a mesma metodologia de imobilização.

O catalisador de Jacobsen é actualmente o complexo quiral do tipo [Mn(*salen*)Cl] que tem sido mais usado na preparação de catalisadores heterogéneos (Capítulo 1), por reunir as características necessárias para efectuar eficientemente a epoxidação enantioselectiva de alguns alcenos. No entanto, este complexo não possui no fragmento aldeído substituintes adequados para ser imobilizado covalentemente na superfície dos carvões activados, pelo que é necessária a introdução de funcionalidades que o permitam.

Neste capítulo descreve-se a síntese e caracterização de um complexo quiral de manganês(III) com um ligando *salen* assimétrico, estruturalmente semelhante ao catalisador de Jacobsen, mas em que um dos substituintes *terc*-butilo de um dos fragmentos aldeído foi substituído por um grupo hidroxilo (Figura 10.1). Este complexo foi depois imobilizado num carvão activado oxidado com oxigénio, tendo sido avaliada a sua actividade catalítica na epoxidação enantioselectiva de estireno a cerca de -20°C com o siatema oxidante *m*-CPBA/NMO em diclorometano, condições que se revelaram as mais apropriadas à epoxidação enantioselectiva de estireno em fase homogénea [24] e heterogénea. [42, 43]

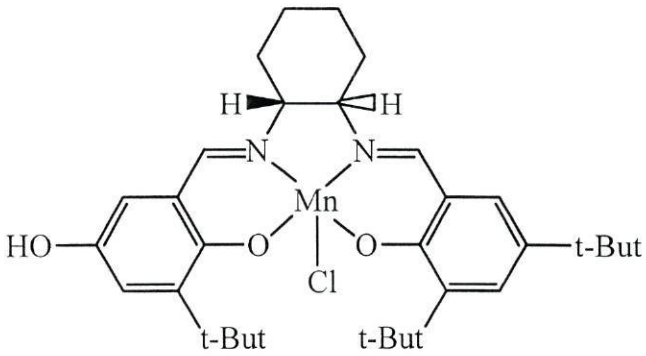


Figura 10.1 Estrutura do complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl].

10.1 Síntese e caracterização do complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HO--salhd)Cl]

A síntese do complexo quiral 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl] (Figura 10.1), estruturalmente semelhante ao catalisador de Jacobsen, envolveu três passos: (i) a síntese de 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído, (ii) a síntese da base de Schiff quiral e assimétrica e (iii) a síntese do complexo de manganês(III).

Caracterizaram-se os vários compostos sintetizados por espectrometria de massa (MS e HRMS), RMN de ^{1}H e FTIR. O complexo de manganês(III) foi caracterizado por HRMS e FTIR.

a Síntese de 3-terc-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído

A síntese do 3-*terc*-butil-2,5-diidroxibenzaldeído foi efectuada segundo procedimentos adaptados da literatura, [144] e que se encontram resumidos na Figura 10.2.

1. Adicionou-se, sob atmosfera inerte, 20 g de cloreto de isopropilsililo (0,104 mol; 1,025 eq.) a uma solução em agitação contendo 1,48 g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP – 0,012 mol; 0,12 equivalentes), 8,61 g de imidazola (0,126 mol; 1,25 eq.), 16,8 g de *terc*-butil-hidroquinona (0,101 mol, 1,0 eq.) em 100 cm^3 de diclorometano. Deixou-se a solução em agitação durante 3 horas à temperatura ambiente, sob atmosfera inerte, e adicionando-se então a 100 cm^3 de uma solução saturada de cloreto de amónio. A fase

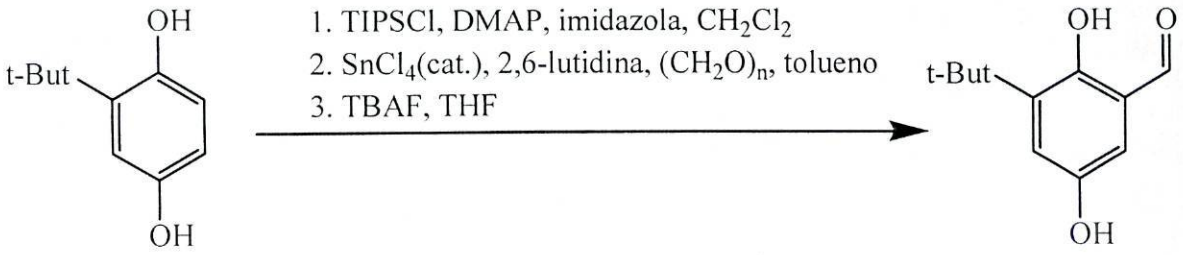


Figura 10.2 Esquema da síntese do 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído.

aquosa foi separada, lavada com solução saturada de cloreto de sódio e seca com sulfato de magnésio. Esta solução depois de filtrada e concentrada, sob pressão reduzida, originou o composto 2-(1,1-dimetiletil)-4-triisopropiloxi)fenol sob a forma de um óleo amarelo.

2. Dissolveu-se o óleo em 235 cm^3 de tolueno e adicionou-se 19,3 cm^3 de 2,6-lutidina (0,166 mol; 1,64 eq.). À solução resultante arrefecida a 0°C, sob atmosfera inerte, foi adicionado, gota a gota, 40,4 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de tetracloreto de estanho em diclorometano (0,0404 mol; 0,4 eq.). Deixou-se aquecer a solução até à temperatura ambiente, agitou-se durante cerca de 20 minutos e adicionou-se 18,5 g de paraformaldeído (6,9 eq). Deixou-se a solução em agitação a 100°C durante 11 horas. Após arrefecimento da solução até à temperatura ambiente, adicionou-se 170 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de ácido clorídrico e filtrou-se a solução através de terra de diatomáceas. Lavou-se o sólido recolhido com 170 cm^3 de acetato de etilo tendo-se juntado ambos os filtrados, que foram lavados com solução saturada de cloreto de sódio e secos com sulfato de magnésio. A filtração e a concentração desta solução deu origem a um óleo escuro.

3. Dissolveu-se este óleo em 250 cm^3 de tetra-hidrofurano (THF) e arrefeceu-se a solução em azoto líquido e adicionou-se-lhe, gota a gota e sob atmosfera inerte, 121 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de fluoreto de tetrabutilamónio em tetra-hidrofurano (TBAF, 0,121 mol; 1,2 eq.). Deixou-se aquecer a solução até à temperatura ambiente e agitou-se durante 2 horas. A solução foi diluída com 270 cm^3 de água desionizada e 270 cm^3 de acetato de etilo. Separou-se a fase orgânica, lavou-se com solução saturada de cloreto de

sódio e secou-se com sulfato de magnésio. Após filtração e concentração da solução, sob pressão reduzida, obteve-se um óleo escuro que foi dissolvido em 50 cm^3 de diclorometano. Colocou-se a solução no congelador durante a noite. Após filtração sob pressão reduzida obteve-se um sólido amarelo (3-terc-butil-2,5di-hidroxibenzaldeído), que foi lavado com várias porções de diclorometano (a cerca de 0°C) e seco sob vácuo, durante vários dias. O rendimento da reacção após os três passos foi de 25%.

$C_{11}H_{14}O_3$: FAB-MS, m/z: 194,0 (M^+). RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K) δ/ppm: 11,4 (s, 1 H, HO), 9,8 (s, 1 H, O=CH), 7,1 (d, 1 H, aromático), 6,8 (d, 1 H, aromático), 1,4 (s, 9 H, CH_3). FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 3331 mff, 3000 m, 2962 m, 2919 m, 2875 m, 1645 mff, 1587 mff, 1494 mff, 1445 mff, 1391 ff, 1385 ff, 1358 ff, 1298 mff, 1263 ff, 1235 ff, 1153 ff, 1035 m, 990 m, 936 m, 890 m, 852 m, 807 ff, 794 ff, 757 m, 727 ff, 674 mff, 602 m, 582 m, 530 m, 487 f, 416 f.

Os valores dos desvios químicos dos protões no espectro de RMN de ^1H e a energia das bandas de infravermelho do composto amarelo obtido estão de acordo com os valores descritos na literatura para o 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído. [144, 145]

b Síntese da base de Schiff assimétrica do tipo N_2O_2

A síntese da base de Schiff 1*R*,2*R*-H_2(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd) foi efectuada de acordo com procedimentos adaptados da literatura, [146] encontrando-se a reacção esquematizada na Figura 10.3.

Adicionou-se 2,0 g de 1*R*,2*R*-(-)-1,2-ciclohexanodiamina (0,0175 mol, 2eq.) a 6,15 g de 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,0262 mol, 3 eq.) e 1,70 g de 3-*terc*-butil-2,5-di-hidroxibenzaldeído (0,00875 mol, 1 eq.) em 70 cm^3 de diclorometano. Deixou-se a solução em agitação durante 13 horas à temperatura ambiente, e tendo-se seguido a reacção por TLC em sílica gel, usando como eluente hexano/acetato de etilo (70:30). Após concentração da solução, sob pressão reduzida, obteve-se um sólido amarelo. A separação total da mistura dos três compostos representados na Figura 10.3 por

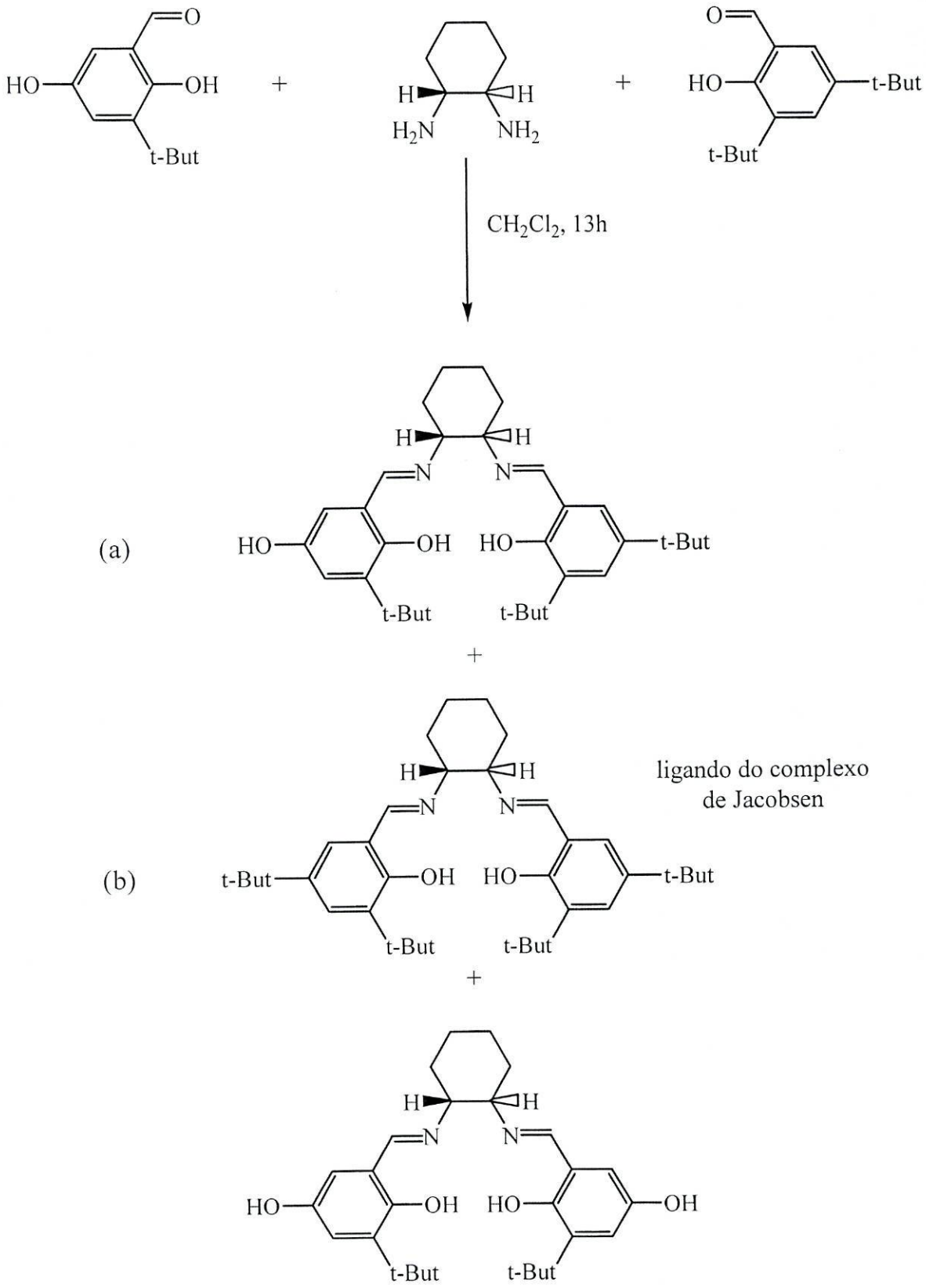


Figura 10.3 Esquema da síntese da base de Schiff 1*R*,2*R*-H_2(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd).

cromatografia em sílica gel, usando como eluente hexano/acetato de etilo (70:30), revelou-se difícil, tal como referido na literatura, [43] pelo que se usou e caracterizou o composto representado na Figura10.3.a contendo uma contaminação do composto representado na Figura10.3.b. [145]

$C_{32}H_{46}N_2O_3$: FAB-MS, m/z: 506,2 (M^+), 507,2 ($[M+H]^+$). FAB-HRMS, m/z calculado ($[C_{32}H_{46}N_2O_3]^+$) 506,3508, experimental 506,3524. RMN de ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K) δ/ppm: 8,3 (s, 1 H, O=CH), 8,2 (s, 1 H, O=C'H), 7,3 (d, 1 H, aromático), 7,0 (d, 1 H, aromático), 6,8 (d, 1 H, aromático), 6,5 (d, 1 H, aromático), 3,3 (m, 2 H, CH), 1,9-1,7 (m, 8 H, CH_2), 1,4 (s, 9 H, CH_3), 1,4 (s, 9 H, CH_3), 1,2 (s, 9 H, CH_3). FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 3398 m, 2948 m, 2863 m, 1630 mff, 1594 m, 1468 ff, 1439 ff, 1390 m, 1361 ff, 1260 ff, 1254 m, 1241 m, 1202 m, 1173 m, 1135 f, 1086 f, 1038 f, 878 m, 828 m, 804 f, 772 f, 732 f, 712 f, 644 f.

Os resultados de espectrometria de massa e de RMN de ^1H mostram que se conseguiu sintetizar a base de Schiff assimétrica, apesar de ainda apresentar uma contaminação do ligando simétrico representado na Figura 10.3.b. [145]

c Complexo de manganês(III) com a base de Schiff assimétrica

O complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl] (Figura 10.1) foi sintetizado de forma análoga aos complexos não quirais (Capítulo 5): adicionou-se a uma solução etanólica de 0,80 g de ligando (1,6 mmol em 40 cm^3 de etanol), uma solução metanólica de acetato de manganês(II) (3,2 mmol em 20 cm^3 de etanol), tendo-se verificado a mudança de cor da solução para laranja e depois para castanha com o refluxo da solução durante 2 horas. Concentrou-se a solução sob pressão reduzida e obteve-se um sólido castanho que foi recristalizado de diclorometano.

$MnC_{32}H_{44}N_2O_3Cl$: FAB-MS, m/z: 559,1 ($[M-Cl]^+$). FAB-HRMS, m/z: calculado ($[MnC_{32}H_{44}N_2O_3-Cl]^+$) 559,2732, experimental 559,2737. FTIR, $\bar{\upsilon}/cm^{-1}$: 3342 f, 2961 m,

2907 m, 2868 m, 1617 mff, 1550 m, 1496 m, 1450 m, 1386 f, 1362 m, 1342 m, 1309 m, 1273 m, 1251 m, 1226 m, 1202 m, 1166 m, 1076 m, 1028 f, 965 f, 868 f, 822 m.

Os resultados de espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho indicam que se conseguiu preparar o complexo de manganês(III) a partir da base de Schiff pretendida, apesar de ainda conter uma pequena contaminação do complexo de Jacobsen.

10.2 IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO QUIRAL DE MANGANÊS(III) EM CARVÃO ACTIVADO E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

A preparação do nanocompósito foi efectuada usando a metodologia descrita no Capítulo 9, que envolve a imobilização directa do complexo de manganês(III) funcionalizado com grupos hidroxilo em carvão activado oxidado com oxigénio.

A imobilização foi efectuada usando o procedimento descrito para os catalisadores heterogéneos não quirais (Capítulo 9): refluxou-se durante 30 horas 100 cm^3 de uma solução $1{,}921\times10^3$ mol dm^{-3} do complexo quiral de manganês(III) em *dmf* com 1,03 g de carvão oxidado com oxigénio, previamente seco. Monitorizou-se o processo de adsorção do complexo utilizando espectroscopia de UV-vis, tendo-se observado uma diminuição de intensidade das bandas *d-d*, do complexo metálico. Filtrou-se o carvão, purificou-se por extracção Soxhlet com *dmf* e acetonitrilo durante 6 horas cada, que, em princípio, deverá remover a pequena contaminação do catalisador de Jacobsen. Finalmente, secou-se o nanocompósito a 120°C durante 13 horas sob vácuo.

A carga de catião metálico no carvão activado, determinada por espectroscopia de absorção atómica (ICP-AES), foi de 0,112%. Este valor corresponde à adsorção de cerca de 10% de complexo de manganês(III) existente em solução, sendo inferior às cargas de catião metálico obtidos com os catalisadores heterogéneos não quirais (Capítulo 9), provavelmente, devido à existência dos grupos volumosos *terc*-butilo no complexo de manganês(III) quiral.

10.3 ACTIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO QUIRAL DE MANGANÊS(III) SUPORTADO EM CARVÃO ACTIVADO

Avaliou-se a actividade catalítica do nanocompósito preparado na reacção de epoxidação enantioselectiva de estireno utilizando as condições experimentais, consideradas, na literatura, como mais apropriadas a este sistema. Estas condições incluem o uso do sistema ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) em conjunção com o *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO) como oxidante, a temperaturas inferiores a 0°C e em diclorometano. [16, 24] Nestas condições experimentais, as reacções são ainda muito rápidas (mesmo a -78°C), completando-se em cerca de 30 minutos em fase homogénea [24] e em pouco mais que cerca de 4 horas quando se usam os complexos suportados em MCM-41, com cargas de catião metálico superiores a 0,02%. [42]

Assim, realizaram-se os ensaios catalíticos em diclorometano e a -20°C usando 0,100 g de catalisador heterogéneo, 2 equivalentes de *m*-CPBA e 5 equivalentes de NMO, relativamente à quantidade de estireno. [24] Depois de 1 hora de reacção observou-se a formação de epóxido de estireno, mas com conversão parcial de estireno (~35%) e sem qualquer indução assimétrica (%ee=0). Este resultado manteve-se constante ao longo de 48 horas de reacção. Após remoção do catalisador heterogéneo da solução e adição de nova porção de oxidante observou-se conversão quase total de estireno (~85%) em epóxido de estireno, mas de novo sem indução assimétrica. Este resultado indica que não houve lixiviação do complexo de manganês(III) do carvão activado, uma vez que se tal tivesse acontecido observar-se-ia indução assimétrica devido à presença do complexo de manganês(III) livre em solução. Os resultados obtidos em fase homogénea a 0°C com o complexo preparado e do catalisador de Jacobsen (4% em mole relativamente ao estireno) estão compilados na Tabela 10.1.

O *branco* da reacção, efectuado exactamente nas mesmas condições experimentais (*vide supra*), mas usando 0,100 g de carvão oxidado com oxigénio não conduziu à conversão de estireno após 25 horas.

Tabela 10.1 Resultados da epoxidação enantioselectiva de estireno em fase homogénea usando o catalisador de Jacobsen (1*R*,2*R*-[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]) e o complexo 1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl] (4% mol), a 0°C com *m*-CPBA/NMO

Catalisador	t / min	%ee	%C	%Sepóxido
1*R*,2*R*-[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	<15	46	~98	>90
1*R*,2*R*-[Mn(3,3',5-tritBut-5'-HOsalhd)Cl]	<15	44	~98	>90

O uso de excesso de NMO como aditivo nas reacções de epoxidação em que se usa como oxidante *m*-CPBA é essencial na obtenção de enantioselectividades elevadas. O estireno é directamente epoxidado com *m*-CPBA conduzindo à formação de epóxido de estireno racémico, mas a epoxidação é completamente inibida quando se adiciona NMO, já que há formação de um sal entre o *m*-CPBA e NMO (proporção 1:1), que é inactivo na epoxidação de alcenos. [24]

No entanto, este sal (*m*-CPBA:NMO) oxida eficientemente os catalisadores do tipo [Mn(*salen*)Cl], mesmo a baixa temperatura, o que permite a obtenção de indução assimétrica no epóxido de estireno. Na ausência de NMO, a epoxidação de estireno com *m*-CPBA na presença de um complexo de manganês(III) do tipo *salen* dá origem a apenas epóxido de estireno racémico. [24]

A ausência de indução assimétrica no produto epóxido de estireno quando se usa o complexo quiral de manganês(III) suportado em carvão activado sugere que a função do NMO no processo de epoxidação enantioselectiva foi inibida.

10.4 Conclusões

Foi possível imobilizar imobilizar num carvão activado oxidado com oxigénio um complexo quiral de manganês(III) com uma base de Schiff assimétrica funcionalizada com um grupo hidroxilo.

O complexo não é lixiviado durante a reacção catalítica de epoxidação de estireno em diclorometano e a a -20°C usando o sistema *m*-CPBA/NMO, o que uma vez mais

comprova a estabilidade dos catalisadores heterogéneos preparados por esta metodologia de imobilização, mas este catalisador heterogéneo quiral revelou não ser eficiente na epoxidação enantioselectiva de estireno. Aparentemente, o sistema oxidante *m*-CPBA/NMO é inactivo com este catalisador heterogéneo, pelo que seria vantajoso experimentar outro oxidante, nomeadamente PhIO em acetonitrilo.

Capítulo 11

Considerações finais e perspectivas de trabalho futuro

11.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas distintas, na primeira ensaiaram-se várias metodologias de imobilização de complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff em carvões activados modificados superficialmente, e na segunda, avaliaram-se as propriedades catalíticas de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 (*salen*) na epoxidação de estireno em fase homogénea e suportados em carvão activado.

a Metodologias de imobilização

Modificaram-se superficialmente carvões activados de forma a permitir a imobilização de complexos de cobre(II) e níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 (*salen*), de complexos de níquel(II) com bases de Schiff do tipo N_2O e de acetilacetonato de cobre(II).

Os complexos de cobre(II) e níquel(II) foram usados como moléculas teste na imobilização por ligação covalente à superfície dos carvões activados, devidamente modificados, usando várias metodologias:

(i) ancoragem de complexos com bases de Schiff do tipo *salen* funcionalizadas com grupos hidroxilo em carvões activados funcionalizados com cloreto cianúrico;

(ii) imobilização directa dos complexos funcionalizados com grupos hidroxilo em carvões activados oxidados com oxigénio;

(iii) imobilização de complexos com bases de Schiff do tipo N_2O funcionalizados com grupos amina em carvões activados funcionalizados com grupos cloreto de acilo;

(iv) ancoragem de acetilacetonato de cobre(II) em carvões activados funcionalizados com diaminas.

Todas as metodologias testadas de imobilização de complexos de metais de transição em carvão activado modificado superficialmente conduziram à ancoragem efectiva dos complexos no carvão activado. A metodologia que conduziu a maiores cargas em catião metálico foi a imobilização directa de complexos de metais de transição com

ligandos do tipo *salen* funcionalizados com grupos hidroxilo em carvões activados oxidados com oxigénio, com a grande vantagem de não exigir a modificação das funcionalidades existentes na superfície do carvão activado.

Por isso, este método foi o usado na preparação de nanocompósitos com complexos não quirais de manganês(III) com ligandos do tipo *salen*, para serem usados como catalisadores heterogéneos na epoxidação de estireno. Prepararam-se, também, nanocompósitos com este último tipo de complexos por imobilização em carvão activado com diferentes concentrações de grupos funcionais de oxigénio à superfície: carvão inicial e oxidado com ácido nítrico.

Uma vez que os complexos de manganês(III) são catiónicos, em solventes polares, tentou-se também imobilizar um complexo de manganês(III) com base de Schiff do tipo N_2O_2 sem grupos hidroxilo por permuta iónica em carvão oxidado com oxigénio.

Preparou-se, também, um catalisador heterogéneo para a epoxidação enantioselectiva de estireno com um complexo quiral estruturalmente muito semelhante ao catalisador de Jacobsen, com um substituinte hidroxilo no fragmento aldeído imobilizado covalentemente em carvão activado com oxigénio.

b Catálise

Iniciaram-se os estudos catalíticos com os complexos não quirais de manganês(III) do tipo *salen* em fase homogénea e verificou-se que eram catalisadores homogéneos quimicamente muito selectivos na epoxidação de estireno à temperatura ambiente, usando como oxidantes quer NaOCl, quer PhIO, e como solventes diclorometano ou acetonitrilo. Em geral, os rendimentos em epóxido de estireno eram superiores quando o oxidante usado era PhIO do que com hipoclorito de sódio. Os rendimentos em epóxido de estireno aumentam, geralmente, efectuando os ensaios catalíticos com o iodosilbenzeno em acetonitrilo, e com o hipoclorito de sódio em diclorometano.

Para ambos os oxidantes, verificou-se que a presença de substituintes volumosos na ponte diimina dos complexos de manganês(III) fazem aumentar a actividade catalítica. Por outro lado, a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica nas posições 3 e 5 do fragmento aldeído da base de Schiff do complexo melhora a sua actividade catalítica quando o oxidante é PhIO. Para o hipoclorito de sódio observa-se o comportamento oposto, sendo para este oxidante o catalisador ideal um complexo que contenha nas referidas posições do fragmento aldeído grupos dadores de densidade electrónica (*terc*-butilo), ou seja, o catalisador de Jacobsen.

Os complexos de manganês(III) não quirais imobilizados em carvão activado são também catalisadores heterogéneos com elevada selectividade química na epoxidação de estireno em acetonitrilo, à temperatura ambiente, usando PhIO como oxidante. Os complexos de manganês(III) com bases de Schiff funcionalizadas com grupos hidroxilo suportados em carvão activado oxidado com oxigénio são estáveis nas condições reaccionais usadas e não são lixiviados. Verificou-se, também, que podem ser reciclados e que quando reutilizados não perdem a sua actividade catalítica, pelo menos durante três ciclos catalíticos. Contrariamente, os nanocompósitos preparados por permuta iónica e usando como suporte carvão activado com poucos grupos superficiais de oxigénio conduzem à perda de actividade catalítica com a reutilização, possivelmente por desactivação dos complexos de manganês(III).

Actualmente existe um grande interesse na obtenção de produtos enantiomericamente puros e, consequentemente, na catálise assimétrica, pelo que se preparou um nanocompósito por imobilização em carvão activado oxidado com oxigénio de um complexo de manganês(III) com uma base de Schiff do tipo N_2O_2 assimétrica, que possui centros de quiralidade na ponte diimina, estruturalmente análogo ao catalisador de Jacobsen. No entanto, este material não actuou como catalisador heterogéneo enantioselectivo na epoxidação de estireno com o sistema oxidante *m*-CPBA/NMO.

11.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Apesar do catalisador heterogéneo quiral preparado não ter induzido enantioselectividade durante a epoxidação de estireno, é necessário testar novas condições experimentais e/ou outras metodologias de ancoragem da espécie activa, nomeadamente fazendo variar a distância do centro catalítico activo ao suporte através da introdução de outros espaçadores.

As várias metodologias desenvolvidas neste trabalho poderão ser utilizadas na imobilização em carvão activado de outros catiões de metais de transição com ligandos *salen* para a preparação de outro tipo de catalisadores heterogéneos, uma vez que os complexos com ligandos do tipo *salen*, dependendo do metal de transição, apresentam actividade catalítica elevada em fase homogénea num elevado número de reacções - por exemplo, os complexos de crómio(III) são activos na abertura de epóxidos e os de cobalto(III) na resolução de epóxidos racémicos (Capítulo 1).

Um dos aspectos que ressaltou dos resultados em fase heterogénea, quando comparados com os da fase homogénea, foi o aumento do tempo da reacção, causado pelos limites difusionais impostos pela estrutura maioritariamente microporosa do suporte. A aplicação das metodologias usadas na imobilização destes importantes catalisadores homogéneos aos novos materiais mesoporos e macroporosos de carbono, que têm vindo a ser recentemente produzidos, permitiria a redução dos tempos reaccionais – muito embora seja um trabalho difícil, pois a química superficial destes materiais não se encontra ainda muito explorada, apesar de ser fundamental para a obtenção de catalisadores heterogéneos deste tipo que sejam estáveis e com a possibilidade de serem reutilizados.

Capítulo 12

Bibliografia

1. F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, 1998, **36**, 159-175.
2. C.E. Song, S. Lee, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3495-3524.
3. K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2309-2320.
4. L. Canali, D.C.S. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 85-93.
5. D.M. Boghaei, S. Mohebi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **179**, 41-51.
6. C.T. Dalton, K.M. Ryan, I.J. Langan, E.J. Coyne, D.G. Gilheaney, *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, 2002, **187**, 179-187.
7. A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 4481-4485.
8. C.-M. Che, H.-L. Kwong, W.-C. Chu, K.-F. Cheng, W.-S. Lee, H.-Sun, C.-T. Yeung, K.-K. Cheung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1456-1463.
9. S. Bunce, R.J. Cross, L.J. Farrugia, S. Kunchandy, L.L. Meason, K.W. Muir, M. O'Donnell, R.D. Peacock, D. Stirling, S.J. Teat, *Polyhedron*, 1998, **17**, 4179-4187.
10. H. Yoon, T.R. Wagler, K.J. O'Connor, C.J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4568-4570.
11. C.T. Dalton, K.M. Ryan, V.M. Wall, C. Bousquet, D.G. Gilheany, *Top. Catal.*, 1998, **5**, 75-91.
12. W. Adam, K.J. Roschmann, C.R. Saha-Möller, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5068-5073.
13. T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 87-107.
14. L.Canali, D.C. Sherrington, H. Deleuze, *React. Funt. Polym.*, 1999, **40**, 155-168.
15. T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 189-214.
16. E.N. Jacobsen, M.H. Wu, *Epoxidation of alkenes other than allylic alcohols* em *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; A. Pfaltz, E.N. Jacobsen, H. Yamamoto, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1999, p. 649-677.
17. Q.-H. Fan, Y.-M. Li, A.S.C. Chan, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3385-3466.

18. K.A. Campbell, M.R. Lashley, J.K. Wyatt, M.H. Nantz, R.D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5710-5719.

19. D. Feichtinger, D.A. Plattner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 1718-1719.

20. K.P. Bryliakov, D.E. Babushin, E.P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **158**, 19-35.

21. Y.G. Abashkin, J.R. Collins, S.K. Burt, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4040-4048.

22. H. Jacobsen, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 800-807.

23. M. Palucki, N.S. Finney, P.J. Pospisil, M.L. Güller, T. Ishida, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 948-954.

24. M. Palucki, P.J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9333-9334.

25. I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A*, 2001, **212**, 175-187.

26. D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Laspéras, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178-180**, 1085-1108.

27. D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3615-3640.

28. B.B. De, B.B. Lohray, S. Sivaram, P.K. Dhal, *Macromolecules*, 1994, **27**, 1291-1296.

29. B.B. De, B.B. Lohray, S. Sivaram, P.K. Dhal, *Tetrahedron Asymmetry*, 1995, **6**, 2105-2108.

30. B.B. De, B.B. Lohray, S. Sivaram, P.K. Dhal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, **35**, 1809-1818.

31. F. Minutolo, D. Pini, A. Petri, P. Salvadori, *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, **7**, 2293-2302.

32. L. Canali, E. Cowan, H. Deleuze, C.L. Gibson, D.C. Sherrington, *Chem. Commun.*, 1998, 2561-2562.

33. L. Canali, E. Cowan, H. Deleuze, C.L. Gibson, D.C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 2000, 2055-2066.

34. M.D. Angelino, P.E. Laibinis, *Macromolecules*, 1998, **31**, 7581-7587.

35. M.D. Angelino, P.E. Laibinis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 3888-3898.

36. R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer, *React. Funt. Polym.*, 1997, **34**, 153-160.

37. M.J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornés, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 1997, 1285-1286.

38. S.B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.*, 1997, 901-902.

39. C. Heinrichs, W.F. Holderich, *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 75-80.

40. G. Gbery, A. Zsigmond, K.J. Balkus, *Catal. Lett.*, 2001, **74**, 77-80.

41. P. Sutra, D. Brunel, *Chem. Commun.*, 1996, 2485-2486.

42. G.-J. Kim, J.-H. Shin, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 6827-6830.

43. F. Bigi, L. Moroni, R. Maggi, G. Sartori, *Chem.Commun.*, 2002, 716-717.

44. S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li, *Chem. Commun.*, 2002, 2696-2697.

45. P. Piaggio, P. McMorn, C. Langham, D. Bethell, P.C. Bulman-Page, F.E. Hancock, G.J. Hutchings, *New J. Chem.*, 1998, 1167-1169.

46. P. Piaggio, C. Langham, P. McMorn, D. Bethell, P.C. Bulman-Page, F.E. Hancock, C. Sly, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 143-148.

47. P. Piaggio, P. McMorn, D. Murphy, D. Bethell, P.C. Bulman Page, F.E. Hancock, C. Sly, O.J. Kerton, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 2008-2015.

48. G.-J. Kim, J.-H. Shin, *Catal. Lett.*, 1999, **63**, 83-90.

49. J.M. Fraile, J.I. Garcia, J. Massam, J.A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **136**, 47-57.

50. H.-P. Boehm, *High Temp. - High Pressures*, 1990, **22**, 275-288.

51. R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker:Nova Iorque, 1988.

52. M.M.A. de Freitas, *Preparação de peneiros moleculares de carbono,* Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1998.

53. R. Leboda, A. Lodyga, A. Gierak, *Mater. Chem. Phys.*, 1997, **51**, 216-232.

54. R. Leboda, A. Lodyga, B. Charmas, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, **55**, 1-29.

55. L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker: Nova Iorque, Vol. 25, 1997, p. 243.

56. F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3184-3195.

57. Z. Li, M. Jaroniec, Y.-J. Lee, L.R. Radovic, *Chem. Comm.*, 2002, 1346-1347.

58. S.-S. Kim, T.J. Pinnavia, *Chem. Comm.*, 2001, 2418-2419.

59. Z. Lei, H. Zhang, S. Ma, Y. Ke, J. Li, F. Li, *Chem. Comm.*, 2002, 676-677.

60. S. Kang, J.-S. Yu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Comm.*, 2002, 1670–1671.

61. N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 22-45.

62. N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, H. Shinohara, *Chem. Comm.*, 2002, 2010–2011.

63. M.S.P. Shaffer, K. Koziol, *Chem. Comm.*, 2002, 2074–2075.

64. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 1999, **37**, 1215-1221.

65. H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1964, **3**, 669-677.

66. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon*, 1999, **37**, 1379-1389 e referências aí indicadas.

67. R.W. Murray, *Electroanal. Chem.*, 1984, **13**, 191-369.

68. C. Baleizão, B. Gigante, M. J. Sabater, H. Garcia, A. Corma, *Appl. Catal. A.*, 2002, **228**, 279-288.

69. A.J. Bird, *Activated Carbon Supports* em *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, A.B. Stiles, Ed., Butterworths: Boston, 1987, p. 107.

70. J.A. Díaz-Auñón, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martinez de Lecea, P.C. L'Argentière, E.A. Cagnola, D.A. Liprandi, M.E. Quiroga, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **153**, 243-256.

71. C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, J.A. Díaz-Auñón, P.C. L'Argentière, *Carbon*, 2000, **38**, 157-160.

72. P.C. L'Argentière, E.A. Cagnola, D.A. Liprandi, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. A*, 1998, **172**, 41-48.

73. J.A. Díaz-Auñón, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martinez de Lecea, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **170**, 81-93.

74. R.F. Parton, P.E. Neys, P.A. Jacobs, R.C. Sosa, P.G. Rouxhet, *J. Catal.*, 1996, **164**, 341-346.

75. R.C. Sosa, R.F. Parton, P.E. Neys, O. Lardinois, P.A. Jacobs, P.G. Rouxhet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **110**, 141-151.

76. A.T.A. Valente, *Oxidação do pinano com zeólitos e carvões activados*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2000, p. 154.

77. A. Valente, A.M.B. Rego, M.J. Reis, I.F. Silva, A.M. Ramos, J. Vital, *Appl. Catal. A*, 2001, **207**, 221-228.

78. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Coumpounds*, 5ª edição ed., John Wiley & Sons:Singapura, 1991.

79. M. Calligaris, L. Randaccio, *Schiff bases as acyclic polydentade ligands* em *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Eds., Pergamon Press: Oxónia, 1987, Vol. 2.

80. H. Almadfa, A.A. Said, E.M. Nour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1991, **128**, 137-140.

81. L.J. Boucher, C.G. Goe, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 1289-1295.

82. M. Datta, D.H. Brown, W.E. Smith, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1983, **39**, 37-41.

83. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2ª ed., Elsevier: Nova Iorque, 1984.

84. H. Yokoi, A.W. Addison, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1341-1349.

85. B.J. Hathaway, *Copper* em *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Eds., Pergamon Press: Oxónia, 1987, Vol. 5.

86. B. Chiswell, E.D. McKenzie, L.F. Lindoy, *Manganese* em *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Eds., Pergamon Press:Oxónia, 1987, Vol.6.

87. J.W. Gohdes, W.H. Armstrong, *Inorg. Chem.*, 1988, **11**, 1841-1842.

88. V.L. Pecoraro, W.M. Butler, *Acta Cryst. C*, 1986, **42**, 1151-1154.

89. P.J. Pospisil, D.H. Carsten, E.N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 974-980.

90. L.J. Boucher, M.O. Farrell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 3731-3738.

91. B.A. Goodman, J.B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem.*, 1970, **13**, 135-341.

92. J.R. Wasson, H.W. Richardson, W.E. Hatfield, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1977, **32**, 551-561.

93. A.H. Maki, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 35-38.

94. H. R. Gersmann, J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3221-3233.

95. B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Jezierska, *J. Mol. Structure*, 1973, **19**, 627-634.

96. E. Lamour, S. Routier, J.-L. Bernier, J.-P. Catteau, C. Bailly, H. Vezin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1862-1869.

97. A.H. Maki, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 31-34.

98. J.I. Zink, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4550-4554.

99. P.-P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 57-70.

100. M.M. Whittaker, J.W. Whittaker, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2002, **7**, 136-145.

101. N. Yoshizawa, Y. Yamada, M. Shiraishi, K. Kaneko, N. Setoyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2297-2302.

102. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 1998, **41**, 207-219.

103. F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, *Langmuir*, 1997, **13**, 2354-2358.

104. F. Rodríguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, C. Prado-Burguete, B. McEnaney, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 515-516.

105. J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian:Lisboa, 1989.

106. H.-P.Boehm, *Carbon*, 2002, **40**, 145-149.

107. J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction.*, VCH:Weinheim, 1995.

108. Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman Jr., *Carbon*, 1999. **37**, 1785-1796.

109. A. Manivannam, M. Chirila, N.C. Giles, M.S. Seehra, *Carbon*, 1999, **37**, 1741-1747.

110. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastain, Ed. Perkin Elmer, 1992.

111. Y. Xie, P.M.A. Sherwood, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 293.

112. C.U. Pittman Jr., W. Jiang, Z.R. Yue, S. Gardner, L. Wang, H. Toghiani, C.A. Leon y Leon, *Carbon*, 1999, **37**, 1797-1807.

113. M. Ottaway, Fuel, 1982, **61**, 713-716.

114. W. Zhang, E.N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 2296-2298.

115. R.H. Holm, G.W.E. Everett Jr., A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, 1966, **7**, 83.

116. R. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**:, 6689-6690.

117. L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, *Nickel em Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Eds., Pergamon Press:Oxónia, 1987, Vol. 5, p. 188.

118. M.R. Bermejo, A. Castiñeiras, J.C. Garcia-Monteagudo, M. Rey, A. Sousa, M. Watkinson, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, R.L. Beddoes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2935-2944.

119. A.R. Oki, D.J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **170**, 65-73.

120. R.C. Elder, *Aust. J. Chem.*, 1978, **31**, 35-45.

121. C. Sousa, C. Freire, B. de Castro, *J. Coord. Chem.*, 2001, **54**, 1.

122. C.A.L.A. de Sousa, *Reconhecimento de metais representativos e de lantanídeos por complexos de metais de transição com bases de Schiff funcionalizadas*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2001.

123. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*, J. Chastain, Ed., Perkin Elmer, 1992, p. 228.

124. K.S.W. Sing, *Colloids Surf.*, 1989, **38**, 113.

125. M.F. Dautartas, J.F. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 104-110.

126. A.M. Yacynych, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 640-645.

127. H.J. Wieck, R.M. Ianniello, J.A. Osborn, A.M. Yacynych, *Anal. Chim. Acta*, 1982, **140**, 19-27.

128. *The Index Merck*, 11ª ed., Merck & Co:Rahway (Nova Jérsia), 1989.

129. J.C. Lennox, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **78**, 395-401.

130. J.C. Lennox, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3710-3714.

131. R.J.J. Janssen, H. van Bekkum, *Carbon*, 1995, **33**, 1021-1027.

132. A.R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **46**, 211-221.

133. A.R. Silva, M.M.A. Freitas, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Langmuir*, 2002, **18**, 8017-8024.

134. A.R. Silva, M. Martins, M.M. A. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 275-284.

135. D.A. Buttry, J.C.M. Peng, J.B. Donnet, S. Rebouillat, *Carbon*, 1999, **37**, 1929.

136. A.R.A.N. da Silva, *Caracterização de Complexos de Carboxilatos de Cobre(II) com Ligandos Derivados de Pirazola*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto, Porto, 1999, p. 106.

137. R. Ferreira, M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **38**, 391-401.

138. D.L. Hughes, C.B. Smith, J. Liu, G.C. Dezeny, C.H. Senanayake, R.D. Larsen, T.R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2222-2229.

139. M. Bonnet, L. Schmid, A. Baiker, F. Diederich, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 39-42.

140. D.A. Evans, M.M. Faul, M.T. Bilodeau, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 6744-6746.

141. A. Doménech, P. Formentin, H. Garcia, M.J. Sabater, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1339-1344.

142. Z. Li, C.-G. Xia, X-M. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **185**, 47-56.

143. X.-D. Du, X.-D. Yu, *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.*, 1997, **35**, 3249-3254.

144. J.M. Ready, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2687-2688.

145. D.A. Annis, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4147-4154.