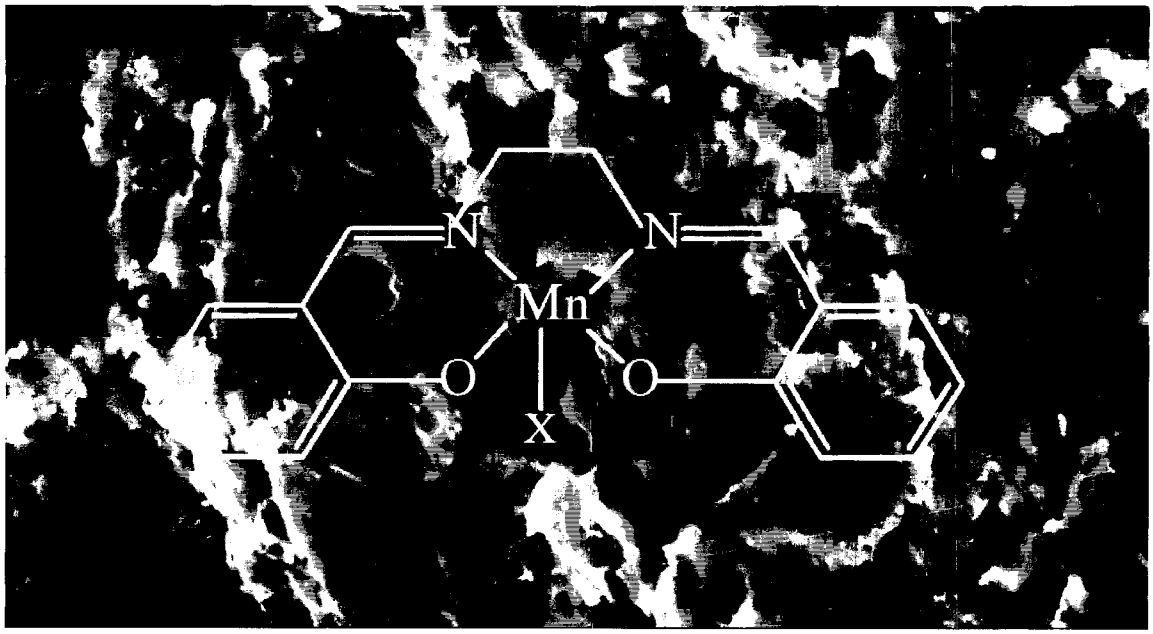
MÁRIO JOAQUIM DOS SANTOS CARDOSO
Licenciado em Química, F.C.U.P.

Complexos de Manganês com Bases de Schiff: Aplicação em Catálise Homogénea e Heterogénea



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

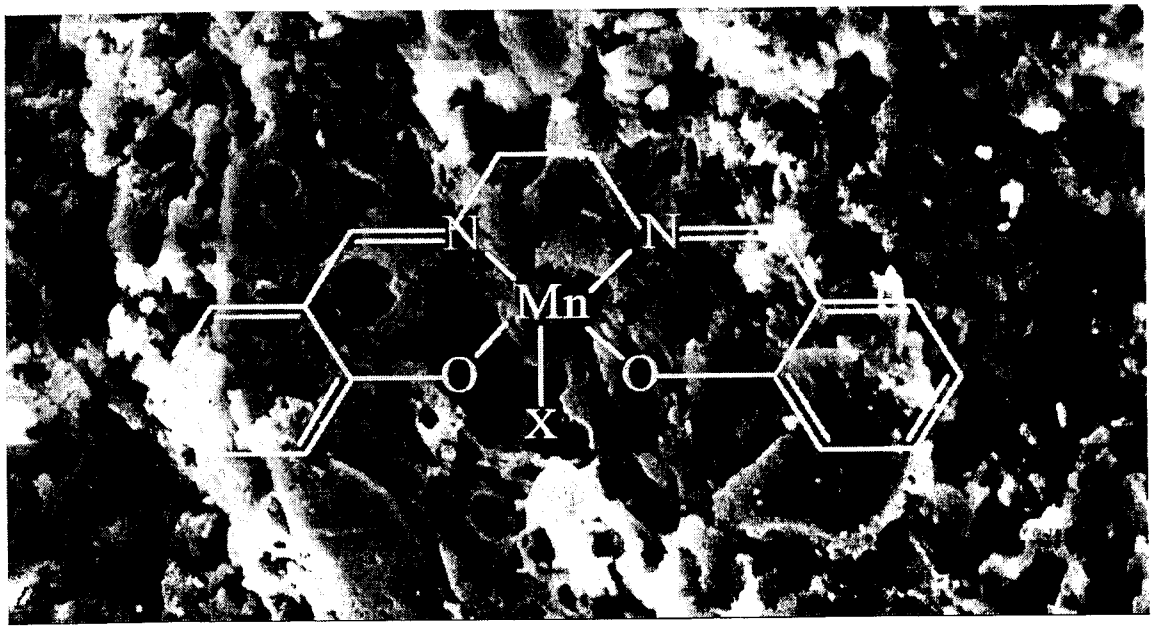
QD474
CARm C
2003

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2003

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
D000065419

MÁRIO JOAQUIM DOS SANTOS CARDOSO
Licenciado em Química, F.C.U.P.

Complexos de Manganês com Bases de Schiff: Aplicação em Catálise Homogénea e Heterogénea



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

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. TMUP-3
N.º 8764
Depart. Química

A Presidente do Júri
Maria Agostinha Matos
1/8/2003

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PORTO
2003

Aos meus pais, madrinha, irmãos e sobrinho

Agradecimentos

Ao Instituto de Ciências e Tecnologias Agrárias e Agro-alimentares (ICETA) a Bolsa de Iniciação à Investigação.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, por me ter aceite como aluno do Mestrado em Química.

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora, o ter mostrado sempre a máxima disponibilidade e toda a atenção necessária.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, por me ter aceite no seu grupo de investigação e ter proporcionado as condições necessárias para o bom termo deste trabalho.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, a disponibilidade demonstrada na discussão dos resultados obtidos com os materiais de carvão activado.

À Ana Rosa Silva a paciência, ensinamentos e companheirismo demonstrados durante a execução do trabalho experimental.

À Andrea Carneiro o empenho, esforço e dedicação com que me apoiou na parte final da escrita da tese.

Aos meus colegas de laboratório Francisco, Carla, Patrícia, Maria João, Iwona, Sofia pela boa disposição e alegria com que animam o dia a dia de investigação nos laboratórios.

À Maria José, Laura e Marta pela simpatia e carinho com que requintam o ambiente de trabalho.

A todos os Professores do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade, que durante a minha formação científica tiveram sempre uma palavra de incentivo e de compreensão.

Aos colegas e amigos da Isar-Rakoll pela compreensão e companheirismo demonstrados durante a escrita da parte final desta tese.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo a preparação e caracterização de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 (designados genericamente [Mn(*salen*)]), avaliação da actividade catalítica em fase homogénea e, após imobilização em carvão activado, fase heterogénea.

Foram sintetizados vários complexos de manganês(III) com grupos substituintes diferentes na ponte diimina e em algumas posições do fragmento de aldeído. Os complexos foram caracterizados por espectrometria de massa de alta resolução, espectroscopias electrónica e de infravermelho com transformada de Fourier e por voltametria cíclica.

A voltametria cíclica permitiu estudar a acessibilidade do manganês para vários estados de oxidação. O processo de redução Mn(III) a Mn(II) foi o único que foi possível caracterizar, já que todos os outros processos (Mn(III)→Mn(IV) e Mn(IV)→Mn(V)) são irreversíveis.

Os complexos preparados foram testados como catalisadores homogéneos na reacção de epoxidação de estireno utilizando dois oxidantes diferentes (NaOCl e PhIO) e dois solventes distintos, acetonitrilo e diclorometano. Todos os complexos estudados mostraram ser eficientes na reacção de epoxidação de estireno à temperatura ambiente e quimicamente selectivos, obtendo-se valores de conversão de estireno no intervalo 30 a 100 %, e percentagens de selectividade em epóxido entre 30 e 100 %. Geralmente, a eficiência catalítica dos complexos foi maior nas reacções em que se usou PhIO como oxidante; no entanto, as maiores selectividades em epóxido de estireno foram obtidas em diclorometano quando se usou NaOCl e em acetonitrilo quando se usou PhIO.

Verificou-se que os grupos substituintes na ponte diimina e fragmento de aldeído afectam a eficiência catalítica dos complexos: grupos volumosos na ponte diimina melhoram a eficiência catalítica dos catalisadores. Mas a influência das propriedades electrónicas dos substituintes no fragmento de aldeído dependem do oxidante utilizado: grupos atractores de densidade electrónica nas posições 3 e 5 do fragmento de aldeído melhoram a eficiência catalítica dos complexos, quando se usa NaOCl, enquanto que os grupos doadores de densidade electrónica nas mesmas posições melhoram a eficiência de epoxidação quando se usa PhIO.

Os complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] foram imobilizados em carvões activados com diferentes tratamentos superficiais: carvão activado inicial, oxidado em fase gasosa e oxidado com ácido nítrico; os materiais obtidos foram caracterizados pela percentagem de manganês, por espectroscopia de emissão atómica induzida por plasma acoplado (ICP-AES), e espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS).

Os materiais foram usados como catalisadores heterogéneos na reacção de epoxidação de estireno usando como oxidante PhIO em acetonitrilo.

Verificou-se, relativamente aos resultados obtidos em fase homogénea, um aumento do tempo de reacção e diminuição da percentagem de conversão que são devidos às restrições de difusão do substrato impostas pela estrutura porosa do suporte. No entanto, obtiveram-se percentagens de selectividades em epóxido de estireno semelhantes às obtidas em fase homogénea, excepto para o carvão oxidado com ácido nítrico.

Os catalisadores heterogéneos demonstraram elevada estabilidade o que permitiu a sua reutilização em vários ciclos de epoxidação; para o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl] $C_{ox}^{O_2}$ 1% verificou-se ainda que, nas condições experimentais usadas, não apresentou desactivação ao fim de 7 semanas de reutilização. Verificou-se também que a velocidade de agitação não teve grande influência na actividade catalítica do material e que o tamanho das partículas do catalisador afecta apenas ligeiramente, a actividade catalítica do material.

Abstract

The aim of this work was the synthesis and characterization of manganese(III) complexes with N_2O_2 Schiff base ligands derived from salicylaldehyde (generally denoted as [Mn(*salen*)]), and the evaluation of their homogeneous catalytic activity and after immobilization onto activated carbons, in the epoxidation of styrene.

Several achiral manganese(III) complexes with Schiff base ligands bearing substituents in the imine bridge and in the aldehyde moiety were prepared by standard methods and were characterized by high-resolution mass spectrometry and infrared and ultra-violet spectroscopies; the accessibility of the metal center to different oxidation states was assessed by cyclic voltammetry.

The [Mn(*salen*)] complexes exhibited in dmf and CH_3CN/0.1 mol dm^{-3} $TBAPF_6$, a reversible one-electron diffusion controlled reduction process due to Mn(III)→Mn(II) with $E_{1/2}$ values in the range -0,4 - 0,1 V and several irreversible oxidation processes assigned to Mn(III)→Mn(II) and Mn(IV)→Mn(V).

The catalytic activity of all the synthesized complexes was evaluated in the styrene epoxidation reaction in the presence of two oxidants (NaOCl and PhIO) in two different solvents, acetonitrile and dichloromethane. The results have shown that all complexes have converted the styrene in styrene epoxide efficiently at room temperature with high selectivity: values between 30 to 100 % were obtained for styrene conversion and epoxide selectivity. Generally, the highest catalytic activities were observed in the epoxidation reaction using PhIO as oxidant and, in this case, the highest activities were achieved in acetonitrile, while with NaOCl the best results were obtained in dichloromethane solutions.

It was possible to correlate the catalytic activity of [Mn(*salen*)] with stereochemical and electronic properties of the ligand substituents: for the two oxidants, bulky groups in the imine bridge improved the catalyst efficiency, but the influence of electronic properties of substituents in the aldehyde moiety is dependent on the oxidant used: the highest catalytic efficiency was observed for 3- and 5-substituted complexes with electron withdrawing groups for reactions using NaOCl as oxidant, whereas for PhIO catalyst efficency is improved by electron donating groups in same positions of the aldehyde moiety.

The two complexes [Mn(4-OHsaldPh)Cl] and [Mn(saldPh)Cl] were immobilized in activated carbons with different superficial treatments: the initial activated carbon and oxidized in gaseous phase and nitric acid. The new materials were characterized by manganese content obtained by atomic emission spectroscopy induct by coupled plasma (ICP-AES) and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS).

After immobilization of complexes in carbon materials, their catalytic efficiency was evaluated in the epoxidation reaction of styrene using PhIO and acetonitrile at room temperature.

In the heterogeneous epoxidation there was an increase in reaction time when compared to that of homogeneous phase, and a decrease in the styrene conversion due to diffusional constrains imposed to the substrate by the porous structure of activated carbon. Except for materials based on activated carbon oxidized by nitric acid, the epoxide selectivities % were very similar to those obtained in homogeneous media.

Reutilization studies made with the catalyst [Mn(4-OHsaldPh)Cl] $C_{ox}^{O_2}$ 1% have shown that the material is very stable during the reaction conditions used and that the age of the material do not affect catalyst performance. Moreover, no deactivation of materials was detected, at least until 7 weeks of consecutive reuse, stirring speed had no significant effect in catalyst activity and catalyst granulometry only show a small interference in catalyst efficiency.

Résumé

L'objectif de ce travail a été de préparer et caractériser des complexes de manganèse (III) avec des bases de Schiff du type N_2O_2 (génériquement désignés par [Mn(*salen*)] et également évaluer leur activité catalytique en phase homogène et après leur imobilisation polydentées en charbons activés, en phase hétérogène.

Des différents complexes de manganèse (III) ont été synthétisés aillant différents groupes substitutifs dans la liaison di-imine et dans quelques positions du fragment aldéhyde. Les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse de haute résolution, spectroscopie électronique et de infrarouge avec transformée de Fourier et aussi par voltamètrie cyclique.

La voltamètrie cyclique a permit d'étudier l'accessibilité du manganèse à des différents états d'oxydation. Le procès de réduction du Mn(III) à Mn(II) a été le seul qui a pu être caractérisé car tous les autres (Mn(III)→Mn(IV) et Mn(IV)→Mn(V)) sont irréversibles.

Les complexes préparés ont été testés comme catalyseurs homogènes dans la réaction d'époxydation du styrène utilisant deux différents oxydants (NaOCl et PhIO) et deus solvants différents, acétonitrile et dichlorométhane. Tous les complexes étudiés se sont révélés efficaces dans la réaction d'époxidation du styrène à température ambiance et chimiquement sélectifs, aillant obtenu des valeurs de conversion du styrène entre 30 à 100% et des pourcentages de sélectivité en époxyde de l'ordre de 30 à 100%. En général, l'efficacité catalytique des complexes a été plus grande dans les réactions où on a utilisé le PhIO comme oxydant; néanmoins, les plus grandes sélectivités en époxyde du styrène ont été obtenues en dichlorométhane quand on a utilisé le NaOCl, et en acetonitrile quand on a utilisé le PhIO.

On a vérifié que les groupes substitutifs dans la liaison di-imine et dans le fragment aldéhyde ont influencé l'efficacité catalytique des complexes: des groupes volumineux dans la liaison di-imine améliore l'efficacité catalytique des catalyseurs. Cependant, l'influence des propriétés électroniques des groupes substitutifs dans le fragment aldéhyde dépendent de l'oxydant utilisé: des groupes attracteurs de densité électronique sur les positions 3 et 5 du fragment aldéhyde améliorent l'efficacité catalytique des complexes quand on utilise le NaOCl, tandis que les groupes donneurs

de densité électronique sur les mêmes positions améliorent l'efficacité d'époxydation quand on utilise le PhIO.

Les complexes [Mn(4-OHsaldPh)Cl] et [Mn(saldPh)Cl] ont été immobilisés en charbons activés avec de différents traitements superficiels: charbon activé initial, oxydé en phase gazeuse et oxydé avec de l'acide nitrique; les matériaux obtenus ont été caractérisés par le pourcentage de manganèse par spectroscopie d'émission atomique induite par plasma couplé (ICP-AES) et spectroscopie photo-électronique de rayon X (XPS).

Les matériaux ont été utilisés comme catalyseurs heterogènes dans la réaction d'époxydation du styrène utilisant comme oxydant le PhIO en acetonitrile.

Relativement aux résultats obtenus en phase homogène, on a vérifié une augmentation du temps de réaction et une diminution du pourcentage de conversion qui sont du à des restrictions de diffusion du substrat imposées par la structure poreuse du support. Cependant, on a obtenu des pourcentages de sélectivité en époxyde de styrène similaires à ceux obtenus en phase homogène, sauf pour le charbon oxydé avec l'acide nitrique.

Les catalyseurs hétérogènes ont démontré une grande stabilité, ce qui a permit sa re-utilisation en plusieurs cycles d'époxydation; on a aussi vérifié que, dans les conditions expérimentales utilisées, le catalyseur [Mn(4-OHsaldPh)Cl] $C_{ox}^{O_2}$ 1% n'a présenté aucune désactivation après 7 semaines de re-utilisation. On a également vérifié que la vitesse d'agitation n'a pas eu une grande influence sur l'activité catalytique du matériel et que la taille des particules du catalyseur affecte à peine légèrement sur l'activité catalytique du matériel.

Lista de Abreviaturas

salen – termo utilizado como abreviatura das bases de Schiff com esfera de coordenação N_2O_2 derivadas do salicilaldeído

Me_2Im –N-N'-dimetilimidazola

PhIO – iodosilbenzeno

% *C* – percentagem de conversão de alceno

% $S_{ep.}$ – percentagem de selectividade em epóxido

% $S_{benz.}$ – percentagem de selectividade em benzaldeído

% $S_{out.}$ – percentagem de selectividade em *outros*

% ee – percentagem de rendimento enantiomérico de um produto

% η – percentagem de rendimento da reacção

TON – número de ciclos do catalisador

TOF – actividade do catalisador

m-CPBA – ácido *meta*-cloroperbenzóico

dmf – dimetilformamida

dmso – dimetilsulfóxido

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda

E_p – potencial de pico

i_p – intensidade de corrente de pico

v – velocidade de varrimento de potencial

D – coeficiente de difusão da espécie electroactiva

R – coeficinte de correlação linear

$TBAPF_6$ - hexafluorofosfato de tetrabutilamónio

gc – cromatografia gasosa

v'– velocidade linear do gás arrastador

XPS – espectroscopia fotoelectrónica de raios X

SEM – microscopia electrónica de varrimento

Uv-Vis – espectroscopia de ultravioleta-visível

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ICP-AES – espectroscopia de emissão atómica de indução acoplada de plasma

MS – espectrometria de massa

FAB – bombardeamento rápido de electrões

RMN-H^1 – espectrometria de ressonância magnética nuclear de protão

δ – desvio químico

λ – comprimento de onda

υ – frequência de onda

$\bar{\upsilon}$ – número de onda

Índice Geral

Agradecimentos iii
Resumo v
Abstract vi
Résumé vii
Lista de Abreviaturas xi
Índice Geral xiii
Índice de Figuras xvii
Índice de Tabelas xxiii

CAPÍTULO 1- Complexos de Metais de Transição como Catalisadores: das Reacções em Fase Homogénea à Heterogeneização 1
1.1- Complexos de Metais de Transição como Catalisadores 2
1.2- Complexos de Metais de Transição com Bases de Schiff 4
1.3- Epoxidação de Alcenos por Complexos de [Mn(salen)] 13
1.4- Heterogeneização de Catalisadores Homogéneos 15
1.4.1- Imobilização em polímeros orgânicos 16
1.4.2- Imobilização em Aluminossilicatos 17
1.4.3- Imobilização em materiais mesoporosos 19
1.4.4- Outras metodologias de heterogeneização 20
1.5- Catálise Heterogénea Baseada em Complexos Metálicos 22

CAPÍTULO 2- Descrição das Técnicas Usadas 27
2.1- Voltametria Cíclica (VC) 28
2.1.1- Introdução 28
2.1.2- Fundamentos básicos da voltametria cíclica 28
2.1.3- Aspecto geral dos voltamogramas cíclicos 30
2.1.4- Caracterização electroquímica de um sistema 33
2.2- Cromatografia em Fase Gasosa (GLC) 35
2.2.1- Classificação das técnicas cromatográficas 35
2.2.2- Parâmetros de retenção para a cromatografia em fase gasosa 37
2.2.3- Separação dos componentes de uma amostra 39
2.2.4- Cromatografia gasosa 42
2.2.5- Detecção, identificação e quantificação em GC 43
2.3- Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 45
2.4- Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (Uv-Vis) 46
2.5- Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X (XPS) 47

CAPÍTULO 3- Execução Experimental **49**
3.1-Reagentes e Solventes 50
3.2-Instrumentação Utilizada 51
3.3- Condições Experimentais Típicas Usadas 52
3.3.1- Nos estudos electroquímicos 52
3.3.2- Nos estudos de adsorção dos complexos 53
3.3.3- Nas reacções de catálise em fase homogénea 53
3.3.3.1-Perfil reaccional 54
3.3.3.2- Resultados a tempo fixo 54
3.3.4- Reacções de catálise em fase heterogénea 55
3.3.4.1- Perfil reaccional 55
3.3.4.2- Resultados a tempo fixo e estudo de lixiviação 55
3.3.4.3- Reutilização dos catalisadores/estudo de envelhecimento 55
3.3.4.4- Influência da velocidade de agitação 56
3.3.4.5-Influência da granolometria do carvão 56
3.4- Identificação e Quantificação de Reagentes e Produtos 56

CAPÍTULO 4- Síntese e Caracterização de Complexos de Manganês(III) com Bases de Schiff do Tipo N_2O_2 ..... **61**
4.1-Síntese de Bases de Schiff do Tipo N_2O_2 62
4.2- Caracterização dos Ligandos 62
4.3- Resultados Obtidos 65
4.4- Síntese dos Complexos de Manganês(III) 68
4.5- Caracterização dos Complexos 68
4.6- Resultados Obtidos 71
4.7- Conclusões 73

CAPÍTULO 5- Caracterização Electroquímica dos Complexos de [Mn(salen)] **75**
5.1- Aspecto Geral dos Voltamogramas Cíclicos 76
5.2- Processo de Redução Mn(III) a Mn(II) 78
5.3- Factores que Influenciam os Valores de $E_{1/2}$ para o Processo de Redução 88
5.3.1- Dependência com a natureza da ponte diimina 89
5.3.2- Dependência com os substituintes no ligando equatorial 91
5.4- Conclusões 91

CAPÍTULO 6- Actividade Catalítica de Complexos de [Mn(salen)] 93
6.1- Hipoclorito de Sódio como Oxidante 94
6.1.1- Perfil reaccional 94
6.1.2- Ensaios catalíticos a tempo fixo 100
6.2- Iodosilbenzeno como Oxidante 104
6.2.1- Perfil reaccional 104
6.2.2- Ensaios catalíticos a tempo fixo 109
6.3-Comparação dos Resultados Obtidos em Iodosilbenzeno e Hipoclorito de Sódio 113
6.3.1- Perfil reaccional 114
6.3.2-Ensaios a tempo fixo 114
6.4- Conclusões 116

CAPÍTULO 7- Imobilização dos Complexos de [Mn(salen)] em Carvão Activado 117
7.1- Oxidação do Carvão Activado 118
7.2- Imobilização dos Complexos Metálicos em Carvão Activado 118
7.2.1- Imobilização de [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ 118
7.2.2- Imobilização do [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{HNO_3}$ 121
7.2.3- Imobilização do [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{inicial}$ 123
7.2.4- Imobilização do [Mn(saldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$ 124
7.3-Caracterização Elementar dos Materiais 126
7.4-Caracterização dos Novos Materiais Preparados por XPS 128
7.5- Conclusões 132

CAPÍTULO 8- Actividade Catalítica dos Complexos de [Mn(salen)] em Fase Heterogénea 135
8.1-Perfil Reaccional da Epoxidação de Estireno 136
8.1.1- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{ox}^{O_2}$ 136
8.1.2- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{inicial}$ 139
8.1.3- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{ox}^{HNO_3}$ 142
8.1.4- Efeito da matriz na actividade catalítica dos materiais preparados 145
8.2- Comparação da Actividade Catalítica de Materiais com Diferentes Complexos 149
8.3- Actividade Catalítica dos Complexos de [Mn(salen)] em Fase Heterogénea: Tempo fixo 151
8.4- Estudo da Reutilização dos Catalisadores Heterogéneos 157
8.5- Estudo do Tamanho das Partículas de Catalisador 163
8.6- Estudo do Envelhecimento do Catalisador Heterogéneo 170
8.7- Estudo do Efeito da Velocidade de Agitação 172
8.8- Conclusões 176

CAPÍTULO 9- Considerações Finais **177**

9.1- Propriedades Electroquímicas 178

9.2- Catálise Homogénea 178

9.3- Catálise Heterogénea 179

9.4- Perspectivas de Trabalho Futuro 180

CAPÍTULO 10- Bibliografia **183**

Índice de Figuras

Figura 1.1- Esquema da reacção global de oxidação do DMP na presença de cobre como catalisador..... 2

Figura 1.2- Esquema da reacção de oxidação de alcoóis na presença de sais de cobre e condições experimentais usadas. 3

Figura 1.3- Esquema da reacção de oxidação catalisada pelo triacetato de manganês(III) dihidratado..... 3

Figura 1.4- Representação de uma porfirina de manganês(III). 4

Figura 1.5- Representação esquemática genérica de um complexo com a base de Schiff do tipo N_2O_2, em que M = Mn(III), Co(III), Cr(III), Ti(IV) e Al(III) e R representa a ponte diimina; * locais onde se introduzem grupos que conferem quiralidade aos complexos. 5

Figura 1.6- Representação esquemática da epoxidação de alcenos simples catalisada por complexos de [Mn(*salen*)]. 6

Figura 1.7- Mecanismo de epoxidação de alcenos catalisada por complexos de [Mn(*salen*)] proposto por Kochi e colaboradores. 13

Figura 1.8- Representação esquemática de complexos quirais utilizados por Katsuki e colaboradores nos estudos de enantioselectividade. 14

Figura 1.9- Esquema genérico de imobilização de um ligando *salen* numa resina polimérica. 16

Figura 1.10- Complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em polímeros. 17

Figura 1.11- Heterogeneização de complexos: a) ancoragem por ligação química; b) encapsulação nas cavidades do zeólito Y. 18

Figura 1.12- Esquema da síntese de um complexo de [Mn(*salen*)] dentro da cavidade do zeólito EMT. . 18

Figura 1.13- Esquema da permuta iónica numa argila. 19

Figura 1.14- Representação esquemática da imobilização do complexo de Jacobsen em MCM-41 por permuta iónica. 20

Figura 1.15- Esquema de síntese de filmes finos na superfície da sílica usando alcanos de cadeia longa com grupos tricloro e triclorossilanos terminais. 21

Figura 1.16- Estrutura de três cristais de rénio com complexos de manganês. 21

Figura 1.17- Esquema do processo de utilização de catalisadores heterogéneos em sistemas bifásicos.... 22

Figura 2.1- Esquema representativo da forma como varia o potencial aplicado num ciclo de varrimentos cíclicos entre um potencial inicial e um potencial final. 29

Figura 2.2- Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível controlado apenas por difusão e representação de um processo para leitura de parâmetros electroquímicos. 32

Figura 2.3- Classificação de sistemas cromatográficos. (as siglas entre parêntesis referem-se à designação inglesa). [92] 36

Figura 2.4- Representação esquemática do processo de retenção cromatográfico. 39

Figura 4.1: Esquema da síntese e da estrutura das bases de Schiff preparadas. 62

Figura 4.2: Esquema da síntese e da estrutura dos complexos de [Mn(*salen*)] preparados..... 68

Figura 5.1: Voltamograma cíclico em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=1 V s^{-1}) obtido para o complexo [Mn(saldPh)Cl]. 76

Figura 5.2: Voltamograma cíclico em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=1 V s^{-1}) obtido para o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl]. 77

Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos do complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) usando velocidades de varrimento no intervalo 0,01 a 1 V s^{-1}. 78

Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos do complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH3COO] em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) com 200 μL de uma solução 2 mol dm^{-3} Me_2Im e sem adição da base. 79

Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos do complexo [Mn(5-MeOsalhd)Cl] em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) com 200 μL de uma solução 2 mol dm^{-3} Me_2Im e sem adição da base. 80

Figura 5.6: Representação dos valores de $E_{1/2}$ *vs* $E_{AgCl/Ag}$ para os complexos de Mn(III) obtidos em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=0,1 V s^{-1}). 88

Figura 5.7: Representação dos valores de $E_{1/2}$ *vs* $E_{AgCl/Ag}$ para os complexos de Mn(III) obtidos em *dmf* (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=0,1 V s^{-1}). 89

Figura 6.1- Representação esquemática da reacção de epoxidação do estireno realizada. 93

Figura 6.2: Representação da conversão de estireno em função do tempo para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 95

Figura 6.3: Representação da percentagem de selectividade em epóxido de estireno, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 96

Figura 6.4: Representação da percentagem de selectividade em benzaldeído, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 97

Figura 6.5: Representação da percentagem de selectividade em *outros*, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 98

Figura 6.6: Representação da percentagem de rendimento em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 99

Figura 6.7: Percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante. 103

Figura 6.8: Percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_3CN usando hipoclorito de sódio como oxidante. 103

Figura 6.9: Representação da conversão de estireno, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 104

Figura 6.10: Representação da percentagem de selectividade em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 105

Figura 6.11: Representação da percentagem de selectividade em benzaldeído, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 106

Figura 6.12: Representação da percentagem de selectividade em *outros*, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 107

Figura 6.13: Representação da percentagem de rendimento em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 108

Figura 6.14: Representação das percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante. 112

Figura 6.15: Representação das percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_3CN usando iodosilbenzeno como oxidante. 113

Figura 6.16: Representação das percentagens de conversão de estirenopara os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando PhIO e NaOCl como oxidantes. 114

Figura 6.17: Representação das percentagens de conversão de estireno para complexos estudados em soluções de CH_3CN usando PhIO e NaOCl como oxidantes. 116

Figura 7.1: Esquema das estruturas dos três complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão activado 117

Figura 7.2: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%. 120

Figura 7.3: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%. 122

Figura 7.4: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%. 125

Figura 7.5: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção do complexo [Mn(saldPh)Cl] no carvão $C_{ox}^{O_2}$ e na extracção Soxhlet. 126

Figura 7.6: Espectros XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{ox}^{O_2}$, [Mn(saldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1% e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$. 129

Figura 7.7: Espectros XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{ox}^{HNO_3}$ e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$. 130

Figura 7.8: Espectros XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{inicial}$ e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{inicial}$. 131

Figura 8.1- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{O_2}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e das % de rendimento em epóxido em função do tempo. 137

Figura 8.2- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{O_2}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo. 138

Figura 8.3- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{inicial}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III).

Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo. 141

Figura 8.4- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{inicial}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo. 142

Figura 8.5- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{HNO_3}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo. 143

Figura 8.6- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{HNO_3}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo. 145

Figura 8.7- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em três carvões activados, $C_{ox}^{O_2}$, $C_{ox}^{HNO_3}$. $C_{inicial}$, com a mesma carga metálica. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo. 147

Figura 8.8- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em três carvões activados, $C_{ox}^{O_2}$, $C_{ox}^{HNO_3}$. $C_{inicial}$, com a mesma carga metálica. Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo. 148

Figura 8.9- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] imobilizados em $C_{ox}^{O_2}$ com a mesma carga metálica. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo. 150

Figura 8.10- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] imobilizados em $C_{ox}^{O_2}$ com a mesma carga metálica. Representação da % de selectividade em benzaldeído e % de selectividade em *outros* em função do tempo. 151

Figura 8.11- Comparação dos resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, usando os complexos de [Mn(*salen*)] como catalisadores em fase homogénea e heterogénea, utilizando as mesmas condições experimentais. Representação % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido para cada catalisador. 154

Figura 8.12- Comparação dos resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, usando os complexos de [Mn(*salen*)] como catalisadores em fase homogénea e heterogénea, utilizando as mesmas condições experimentais. Representação dos valores de TON e TOF para cada catalisador. 156

Figura 8.13- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN de complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão actividado. Representação da % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido para cada catalisador..... 158

Figura 8.14- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN de complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão actividado. Representação dos valores de TON e TOF e para cada catalisador..... 160

Figura 8.15- Perfis da reacção catalitica para as reutilizações do catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido em função do tempo..... 162

Figura 8.15- Perfis da reacção catalitica para as reutilizações do catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%. Representação da % de selectividade em benzaldeído e dos valores de TON e TOF. 163

Figura 8.16- Perfis das reacções de epoxidação catalisadas pelo material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de conversão do estireno e da % da selectividade em epóxido..... 165

Figura 8.16- Perfis das reacções de epoxidação catalisadas pelo material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de rendimento em epóxido..... 166

Figura 8.17- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN do material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividades em epóxido e % de rendimento em epóxido. 168

Figura 8.17- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN do material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de selectividade em benzaldeído e os valores de TON e TOF. 169

Figura 8.18- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas em intervalos de tempo de 7 dias. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e rendimento em epóxido em função do tempo..... 171

Figura 8.18- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas em intervalos de tempo de 7 dias. Representação da % de selectividade em benzaldeído e valores de TON e TOF para cada ciclo de reuso. 172

Figura 8.19- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas a diferentes velocidades de agitação. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e rendimento em epóxido em função do tempo..... 174

Figura 8.19- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas a diferentes velocidades de agitação. Representação da % de selectividade em benzaldeído em função do tempo e dos TON para cada velocidade de agitação..... 175

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea. 9

Tabela 1.2- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase heterogénea. 24

Tabela 2.1- Detectores mais usados em cromatografia gasosa 44

Tabela 2.2- Energias de ligação típicas de electrões dos átomos dos grupos superficiais de materiais de carvão. 48

Tabela 3.1: Declives das rectas de calibração para cada um dos compostos nos cromatógrafos Varian Star 3400 CX e Varian Star 3800 CX. 57

Tabela 4.1: Valores dos desvios químicos observados nos espectros de ^{1}H-RMN dos ligandos preparados. 66

Tabela 4.2: Número de onda das vibrações de estiramento C=N e C-OH dos ligandos preparados. 67

Tabela 4.3: Número de onda das vibrações de estiramento da ligação C=N dos complexos de [Mn(*salen*)] preparados 72

Tabela 5.1: Parâmetros electroquímicos relativos ao processo de redução Mn(III) a Mn(II). 82

Tabela 5.2: Resultados da representação gráfica das intensidades de pico com a raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial referente ao processo de redução Mn(III) a Mn(II) 86

Tabela 6.1: Tempo reaccional seleccionado para cada complexo para os ensaios a tempo fixo. 100

Tabela 6.2: Resultados dos ensaios catalíticos realizados utilizando hipoclorito de sódio como oxidante. 101

Tabela 6.3: Tempo reaccional escolhido a partir dos resultados dos perfis reaccionais para reacções em que se usou iodosilbenzeno. 109

Tabela 6.4: Resultados dos ensaios catalíticos realizados utilizando iodosilbenzeno como oxidante 111

Tabela 7.1: Condições experimentais usadas na adsorção do complexo de Mn(III) no $C_{ox}^{O_2}$ 119

Tabela 7.2: Condições experimentais usadas na síntese de novos materiais, usando como matriz $C_{ox}^{HNO_3}$. 121

Tabela 7.3: Condições experimentais usadas na síntese de novos materiais, usando como matriz $C_{inicial}$. 123

Tabela 7.4: Estimativa dos rendimentos de imobilização do metal de transição no carvão activado 127

Tabela 7.5- Percentagens atómicas e superfície dos catalisadores heterogéneos de manganês(III), obtidas por XPS. 132

Tabela 8.1- Actividade catalítica de catalisadores heterogéneos de manganês (III) 152

Tabela 8.2- Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogéneos de manganês(III) 157

CAPÍTULO 1- Complexos de Metais de Transição como Catalisadores: das Reacções em Fase Homogénea à Heterogeneização

Existe uma procura crescente de novos processos de síntese para o fabrico dos inúmeros produtos que mais são usados no nosso dia-a-dia. Nesta procura de um processo de síntese "limpo" surgem conceitos como *sustentabilidade* e *química verde*. [1]

Na tentativa de melhoria contínua dos processos, em especial, de reacções químicas que garantam o maior rendimento possível, a baixo custo e com os mínimos danos possíveis para o ambiente, a catálise surge como uma das mais valiosas ferramentas. Os catalisadores baseados em complexos de metais de transição, por exibirem, em fase homogénea, elevada selectividade química e facilmente actuarem como indutores de enantioselectividade, têm recebido nos últimos anos, uma atenção especial.

1.1- Complexos de Metais de Transição como Catalisadores

Os metais de transição são catalisadores que têm um papel muito importante na indústria química, podendo ser utilizados na forma metálica, como sais, complexos de coordenação ou organometálicos.

Na indústria Química são usados vários metais de transição (Ni, Fe, Mn, Co, ...) na forma metálica com uma actividade catalítica elevada (valores de conversão elevados e selectividades razoáveis). [2] Um exemplo é a reacção de síntese de um polímero, PPE (poliéter 1,4-fenileno) catalisada por cobre, a partir de 2,6-dimetilfenol (DMP). [3] Na figura 1.1 apresenta-se o esquema da reacção global para a síntese do polímero PPE.

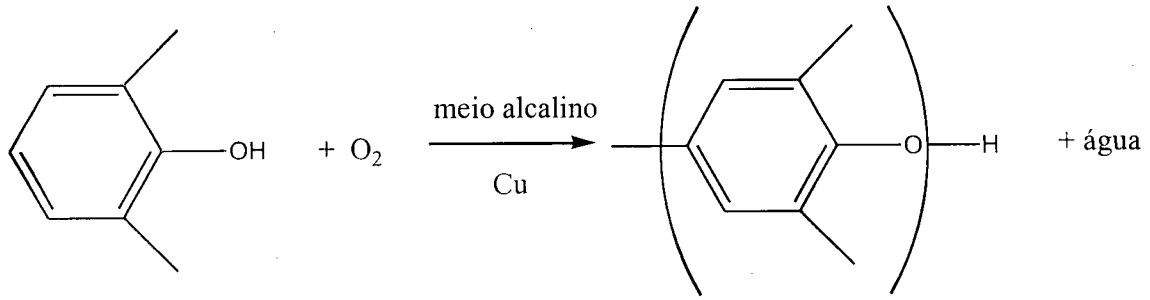


Figura 1.1- Esquema da reacção global de oxidação do DMP na presença de cobre como catalisador. [4]

São também muitos os exemplos de reacções catalisadas por óxidos, tal como a oxidação do catecol pelo MnO_2. [5] O dióxido de manganês actua na reacção de oxidação do catecol de forma semelhante à metaloproteína tirosinase, sendo um dos casos de maior sucesso na aproximação da eficiência de catalisadores inorgânicos à eficiência dos catalisadores biológicos. [5] Um outro exemplo da utilização de metais na forma de óxidos é na reacção de oxidação de 4-cloro-2-metoxifenol, catalisada por vários óxidos e/ou misturas de óxidos desde $CuOZnO/Al_2O_3$, FeO(OH), Co_3O_4/Bi_2O_3, MnO_2/CeO_2, obtendo-se conversões entre 13,2 e 79,9 %. [6]

Um outro exemplo de reacção catalisada por sais é a de oxidação aeróbia de alcoóis usando o sistema bifásico, representado na figura 1.2. [7]

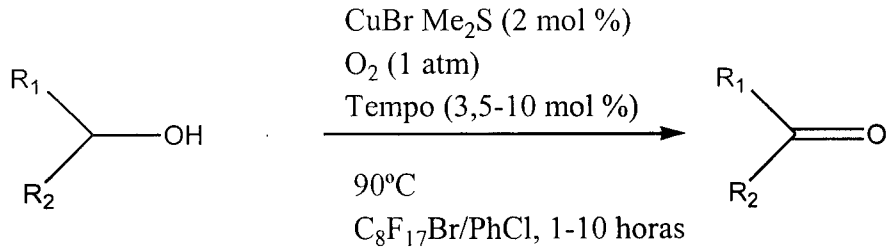


Figura 1.2- Esquema da reacção de oxidação de alcoóis na presença de sais de cobre e condições experimentais usadas.

Esta reacção é muito dependente do substrato, podendo obter-se aldeídos ou cetonas com conversões que variam entre 73-96 %. [7] Outra reacção que envolve catalisadores de sais de metais de transição encontra-se representada na figura 1.3, em que se usa como catalisador o triacetato de manganês dihidratado. [8]

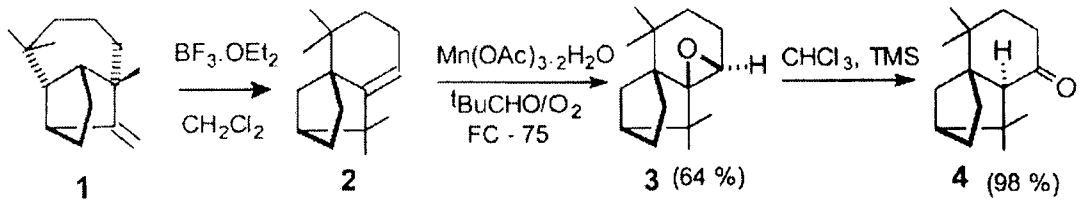


Figura 1.3- Esquema da reacção de oxidação catalisada pelo triacetato de manganês(III) dihidratado.

Os complexos de metais de transição que mimetizam a actividade catalítica das enzimas têm suscitado muito interesse. [9] Por exemplo, o complexo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ é utilizado como catalisador na epoxidação de estireno, usando o O_2 como oxidante. [10] Outra reacção importante catalisada por complexos de metais de transição é a oxidação de sulfitos a sulfóxidos, na presença de complexos de molibdénio, cujo intermediário reactivo será o ião $[PMo_4O_8(O_2)_8]^{3-}$. [11]

Os complexos de zircónio com aminotiolatos quirais actuam como catalisadores na oxidação enantioselectiva do geraniol com % ee de 46%. Os mesmos complexos actuam também como catalisadores na reacção do nitroaldol com % ee de 46%. [12]

A reacção de ciclopropanação de olefinas é uma reacção catalisada por complexos de cobre com ligandos do tipo bis(oxozolina), obtendo-se rendimentos na ordem dos 80 % e enantioselectividades de 36 a 99%. [13]

No entanto, provavelmente o maior número de catalisadores com metais de transição são as metaloporfirinas. Na figura 1.4 apresenta-se em esquema uma metaloporfirina de Mn(III).

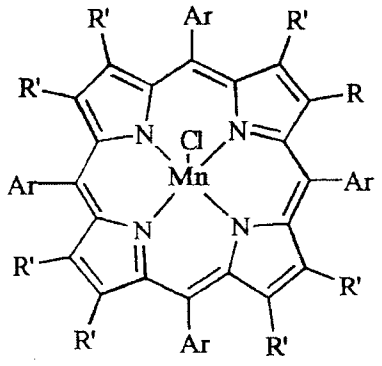


Figura 1.4- Representação de uma porfirina de manganês(III).

A reacção de oxidação de monoterpenos insaturados é uma das reacções catalisadas por este tipo de complexos na presença de peróxido de hidrogénio, resultando conversões entre os 81 e os 100 %, em tempos de reacção que variam entre as 1,5 e as 6 horas e com selectividades a variarem entre 61 e 76%. [14]

Os complexos de metais de transição com bases de Schiff são também muito usados em várias reacções de catálise, pelo que seguidamente se apresentará um breve resumo de algumas das reacções catalisadas por este tipo de complexos.

1.2- Complexos de Metais de Transição com Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos que apresentam um grupo imina, -R,R'C=N e um grupo OH. A preparação destes ligandos envolve uma reacção de condensação de uma amina primária com um aldeído.

Os complexos de metais de transição com bases de Schiff foram amplamente estudados devido à versatilidade das propriedades electrónicas e estereoquímicas das bases de Schiff, que podem ser modificadas escolhendo as aminas e derivados de aldeído apropriados. Estes sistemas podem ainda apresentar um ou mais centros quirais na esfera de coordenação.

Os complexos de metais de transição com bases de Schiff participam em diversas reacções catalíticas dependendo do catião metálico utilizado.

Na figura 1.5 representa-se esquematicamente a estrutura genérica de um complexo com base Schiff do tipo N_2O_2 derivada do salicilaldeído, compostos que foram usados na âmbito deste trabalho.

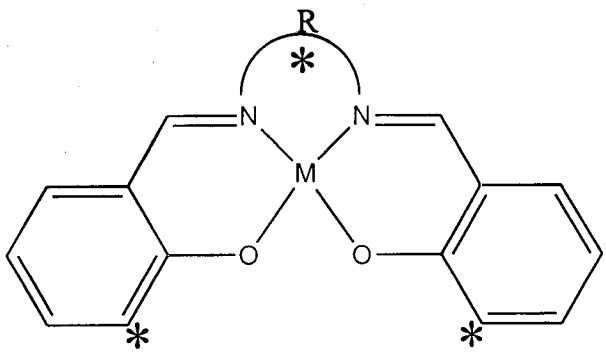


Figura 1.5- Representação esquemática genérica de um complexo com a base de Schiff do tipo N_2O_2, em que M = Mn(III), Co(III), Cr(III), Ti(IV) e Al(III) e R representa a ponte diimina; * locais onde se introduzem grupos que conferem quiralidade aos complexos.

Existem na literatura muitos exemplos da utilização de complexos deste tipo em variados tipos de reacção; apresenta-se de seguida alguns desses exemplos.

Os complexos quirais de crómio(III) catalisam a abertura do anel de epóxidos com rendimentos (%η) de 95 % e percentagens de enantioselectividade (%ee) de 92 % e catalisam reacções de Diels-Alder que envolvem dienos com heteroátomos com %ee=92. [15]

Os complexos de titânio(IV) catalisam a silanação enantioselectiva do benzaldeído com %η=100 e %ee=86 e a oxidação de sulfuretos com %η=98 e %ee=62. [15]

Usam-se complexos quirais de alumínio(III) com bases de Schiff como catalisadores enantioselectivos em reacções de Strecker (adição de cianeto de hidrogénio a iminas) com %η=91 e %ee=95. [16]

Os complexos de cobre(II) aquirais e quirais são usados em reacções de ciclopropanação de alcenos. [17]

Os complexos quirais de cobalto(III) do tipo [Co(*salen*)] catalisam a hidroxilação enantioselectiva de estireno (%η=30 e %ee=38), a ciclopropanação assimétrica de estireno (%ee=75), a abertura de anéis de epóxido (%η=96 e %ee=93) e

a redução hidrolítica de epóxidos racémicos originando epóxidos terminais (%η=45 e %ee=99). [15]

Os complexos de manganês(III) catalisam muitas reacções: oxidação assimétrica de sulfuretos a sulfóxidos (%η=89-95 e %ee=34-94); hidroxilação assimétrica de alcanos (%ee<94); aziridinação de alcenos (%η=86 e %ee=33); oxidação de éter enol silil cetonas a α-hidroxiacetonas (%η=70-94 e %ee=14-62). [15]

Uma das reacções mais importantes em que se utilizam os complexos de manganês são as reacções de epoxidação de olefinas, muito importantes para a indústria de síntese orgânica, onde se obtém o epóxido que é um intermediário muito reactivo e facilmente funcionalizado. [18, 19]

Nos últimos anos têm-se desenvolvido vários complexos de metais de transição com bases de Schiff para a epoxidação de alcenos não funcionalizados, nomeadamente complexos de metais incluindo manganês(III) (%η<97 e %ee<98) [20]; Fe(III), Ni(II) [21]; crómio(III) (%η<46 e %ee<92); Ru(III) [22], etc. Na figura 1.6 representa-se a reacção genérica de epoxidação de alcenos simples.

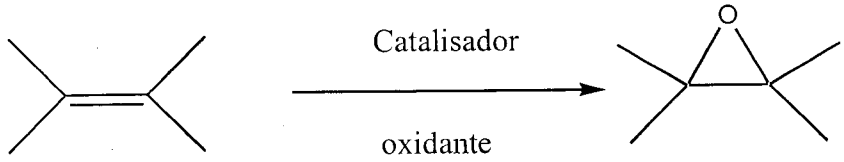


Figura 1.6- Representação esquemática da epoxidação de alcenos simples catalisada por complexos de [Mn(*salen*)].

São muito variadas as condições em que se realizam as reacções de epoxidação das olefinas, podendo usar-se como oxidantes diversas substâncias tais como iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogénio, etc. [18]

Na tabela 1.1 apresentam-se resumidos alguns resultados da actividade catalítica de vários tipos de complexos de manganês em fase homogénea que se podem encontrar na vasta literatura publicada relacionada com este tema.

Pelos artigos consultados é possível observar, na tabela 1.1, que existem complexos de manganês(III) com as mais variadas formas, desde estruturas relativamente simples como os complexos de [Mn(*salen*)] em (5) ou o complexo com quatro átomos de azoto coordenados ao ião central (8) até estruturas muito mais complexas e de maiores dimensões como os complexos apresentados em (2), (4) e (15).

Apesar da grande variedade de formas e estruturas apresentadas existem algumas características que são comuns a todos os complexos apresentados. Em todos os complexos existe coordenação de átomos de N e/ou O ao ião central, existindo complexos com esfera de coordenação apenas de oxigénio (15) ou só de azoto como (2), (9) e (11) e complexos com coordenação mista de oxigénio e azoto, como os complexos (1), (3) e (4).

Encontram-se também, como fontes de oxigénio os mais tradicionais oxidantes NaOCl e H_2O_2, e oxidantes mais invulgares como o $KHSO_3$ e o sistema O_2/butilaldeído. No entanto, destacam-se o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogénio como os oxidantes mais utilizados, não sendo alheio o facto de serem oxidantes de baixo custo e não poluentes. O PhIO também é frequentemente usado como oxidante. [23]

A diversidade de catalisadores utilizados é acompanhada por uma grande variedade de condições experimentais para as reacções de epoxidação. A temperatura de reacção varia entre os 0°C utilizados, por exemplo em [24] e temperaturas ambiente T~20°C [25].

O solvente mais utilizado é o CH_2Cl_2, facto associado com a utilização de oxidantes em fase aquosa. [23, 26] Em alguns trabalhos o pH mostrou ser um parâmetro muito importante na actividade catalítica dos complexos [24], sendo por isso necessário durante a execução experimental da reacção, tamponar a solução.

Muitos artigos são incompletos no que diz respeito às quantidades usadas de substrato, oxidante e catalisador. [24, 27, 28]. Verifica-se que na generalidade dos trabalhos se usa o catalisador em percentagens que em relação ao substrato, variam entre 0,4-10 % e oxidante em excesso entre 1,3-17%. Em algumas situações é adicionada à mistura reaccional um co-catalisador, por exemplo ácido ascórbico, que promove uma melhoria acentuada da actividade catalítica do catalisador. [29]

As diferenças existentes nos catalisadores e oxidantes utilizados e na própria execução experimental das reacções de epoxidação traduz-se num intervalo grande de valores de conversão de estireno em epóxido de estireno, 20-100 %. Assim, para os catalisadores (3), (5), (7) e (11) (tabela 1.1) todo o estireno foi convertido em epóxido de estireno (100 % conversão) para tempos de reacção que variam entre as 0,50 [30] e as 6 horas [31].

Os valores de selectividade em epóxido também são muito dependentes do catalisador e das condições experimentais usadas, variando entre 6 e 94%. O complexo do tipo [Mn(*salen*)] (5) alia a conversão completa do estireno com a selectividade em

epóxido mais elevada, cerca de 94 % [31], enquanto que é o sistema (12) aquele que origina valores mais baixos de selectividade em epóxido, 6-27 %, dependendo das condições experimentais utilizadas. [26]

Quanto ao tempo de reacção, destacam-se algumas reacções realizadas com catalisadores do tipo (8), com tempos de reacção a variarem entre as 3 e as 44 h. [28] Genericamente, as reacções de epoxidação do estireno são reacções relativamente rápidas, durando entre 5 minutos e as 12 horas.

Devido à falta de valores de TON e percentagem de enantioselectividade para os catalisadores observados não é possível relacionar nem fazer comparações entre os valores. Pode-se, no entanto, afirmar que nos sistemas referidos as enantioselectividades obtidas são baixas, <45 %, quando comparadas com os valores obtidos pelo catalisador quiral de Jacobsen cujos valores se situam acima dos 90%. [32]

Tabela 1.1- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea.

Catalisador	Oxidante	Condições experimentais	% conversão	% selectividade	TON	Tempo/h	referência
1)	BuOOH	em CH_2Cl_2; 11 mM oxidante;	20[a)]	$\%S_{ep.}$:37 $\%S_{benz.}$:63	9	2,5	[33]
2)	H_2O_2	em CH_2Cl_2; T=0ºC; pH=4,5 e excesso 17 % de oxidante	28	c)	140	0,083	[24]
3)	NaOCl	1,29 mmol substrato + 0,13 mmol óxido de piridina + 2% mol de oxidante	100	c)	c)	3	[34]
4)	NaOCl	10% mol de catalisador	75	13[b)]	c)	6	[28]

Tabela 1.1- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea. (*continuação*)

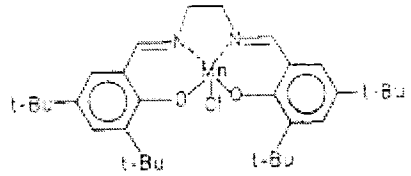
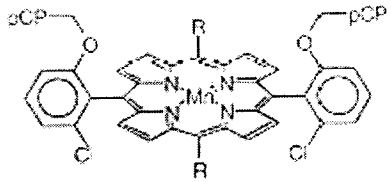
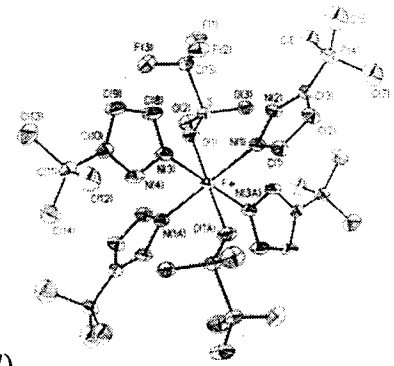
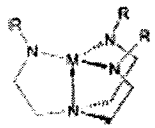
Catalisador	Oxidante	Condições experimentais	% conversão	% selectividade	TON	Tempo/h	referência
 5)	NaOCl	1% mol de catalisador; T=0ºC; 10 cm^{-3} cloreto metileno	100	$\%S_{ep.}$:94 $\%S_{benz.}$:5	c)	6	[31]
 6)	NaOCl	T=25ºC; razão molar:(c:s:l:o)= 1/500/10/1500; 30% H_2O_2; pH=10	56	$\%S_{ep.}$:64 <5[b)]	360		[25]
 7)	O_2/butilaldeído	T=22ºC; 10 cm^{-3} CH_2Cl_2; 100mg substrato; razão molar:(s:o:c)= 1/4,5/0,004	100	$\%S_{ep.}$:43 $\%S_{benz.}$:12	c)	3	[35]
 8)	PhIO O_2/butilaldeído	T=22ºC; 10 cm^{-3}; CH_2Cl_2; razão molar:(s:o:c)= 1/1,3/0,010	40 99	$\%S_{ep.}$:43 % $S_{benz.}$:13,5	20	44 3	[36]

Tabela 1.1- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea. (*continuação*)

Catalisador	Oxidante	Condições experimentais	% conversão	% selectividade	TON	Tempo/h	referência
9)	PhIO ou $PhI(OAc)_2$	T=ambiente; 3:1 (bmin)PF_6:CH_2Cl_2; razão molar: (s:o:c)=25:50:1	81 ou 95	$\%S_{ep.}$:58 ou 89	c)	4	[23]
10)	H_2O_2	T=0ºC;	c)	c)	4	0,25	[37]
11)	$KHSO_5$	T=25ºC; 5 cm^{-3} CH_2Cl_2 razão molar: (s:o:c)=1:2:200	100	$\%S_{ep.}$:61	c)	0,50	[30]

Tabela 1.1- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea. (*continuação*)

Catalisador	Oxidante	Condições experimentais	% conversão	% selectividade	TON	Tempo/h	referência
12)	H_2O_2 + $MeCOONH_4$	T=0ºC; Me_2CO:MeOH= 600:250; razão molar: (s:o:cox:c)= 1000:2000:500:1	c)	$\%S_{ep.}$:6,0-26,5	c)	2	[26]
13)	H_2O_2	T=0ºC; CH_2Cl_2	67	$\%S_{ep.}$=67 42 ee	c)	2	[27]
14)	H_2O_2	T=ambiente; 10 cm^{-3} acetona;4 cm^{-3} H_2O_2(30%); 10 mmol subs.; 30 mg cata.; 30 mg imidazola	42	$\%S_{ep.}$:=81	c)	12	[38]
15)	H_2O_2	T=0ºC; CH_3CN; 30% excesso de ox.;co-cat(25%mol)	44-97	c)	ép=380-860;ben.=0-10	6	[29]

a) razão número total de moles de produto e número de moles de oxidante adicionado
b) percentagem de enantioselectividade
c) valores não apresentados nos artigos consultados

1.3- Epoxidação de Alcenos por Complexos de [Mn(*salen*)]

O mecanismo pelo qual ocorre a reacção de epoxidação de alcenos por complexos de [Mn(*salen*)] ainda não está totalmente esclarecido, pois tem-se verificado que os resultados catalíticos são muito dependentes do solvente e oxidantes usados. [39, 40]

O sistema melhor caracterizado é o que usa PhIO como oxidante e foi proposto, para estes casos, um mecanismo que envolve dois passos fundamentais:

i) formação da espécie activa do catalisador que corresponde a uma espécie oxometálica que contém uma ligação do tipo Mn=O;

ii) transferência do átomo de oxigénio da espécie activa do catalisador para o alceno. Este passo pode, por sua vez, ocorrer por vários mecanismos, dependendo do tipo de alceno usado e solvente. [41, 42]

Na figura 1.8 apresenta-se o esquema do mecanismo de epoxidação de alcenos por complexos de [Mn(*salen*)], usando PhIO como oxidante.

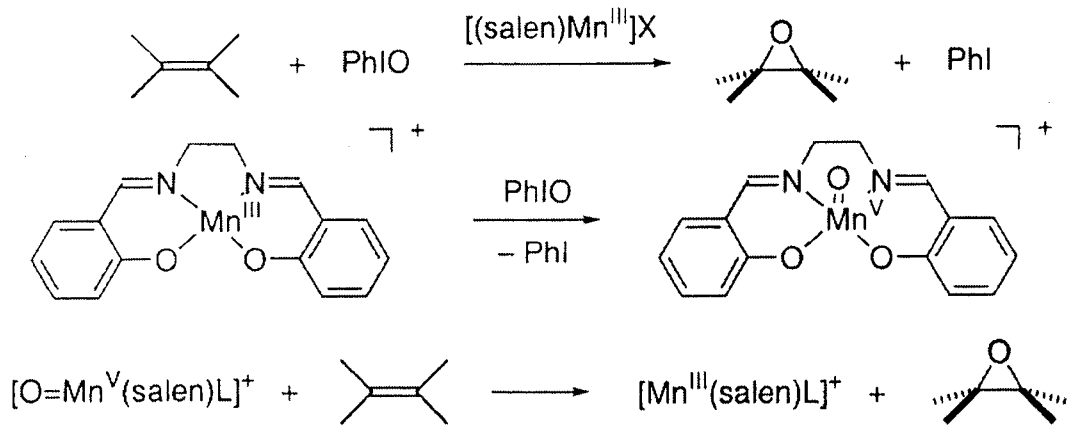


Figura 1.7- Mecanismo de epoxidação de alcenos catalisada por complexos de [Mn(*salen*)] proposto por Kochi e colaboradores. [41]

A espécie oxometálica tem sido difícil de caracterizar devido ao seu baixo tempo de vida, dificultando, assim, a confirmação do segundo passo do mecanismo. [43, 44, 45]

Para outros oxidantes, não tem sido possível obter evidência para a existência da espécie oxometálica, estando de parte, no entanto, a presença de uma espécie activa do catalisador com um número de oxidação mais elevado. [43, 44]

Kochi et al descreveram pela primeira vez em 1986 a síntese de complexos quirais de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 e verificaram que eram bastantes eficientes e estereoselectivos na epoxidação de alcenos [46]

Kochi et al estudaram ainda o efeito que grupos substituintes nos fragmentos de aldeído e/ou ponte diimina tem na actividade catalítica dos catalisadores aquirais do tipo [Mn(*salen*)]. Em reacções usando o PhIO como oxidante verificaram que a presença de grupos atractores de densidade electrónica na posição 5 do fragmento de aldeído (grupos cloro e nitro) aumentam a actividade catalítica do catalisador.

Katsuki e colaboradores também tiveram um papel importante no estudo da estereoselectividade da reacção de epoxidação de alcenos. [47, 48, 49, 50]

Na figura 1.8 apresentam-se a estrutura dos complexos de [Mn(*salen*)] que Katsuki usou. [51] Como se pode verificar, estes complexos apresentam os centros esterogénicos nas posições 3 do fragmento de aldeído. [47, 52, 53]

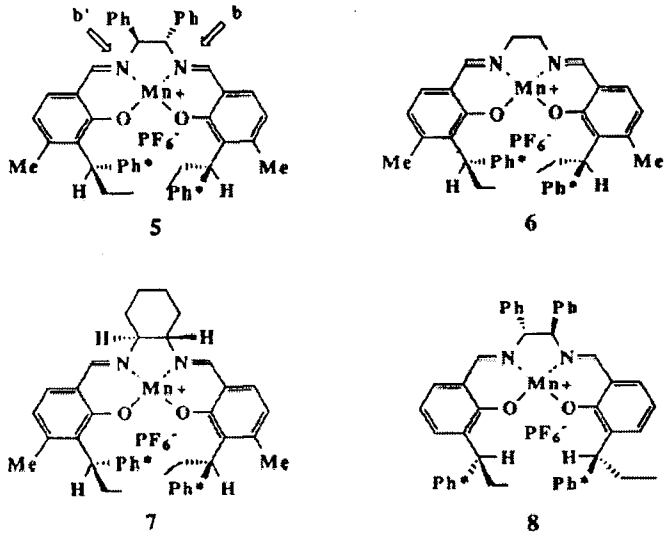


Figura 1.8- Representação esquemática de complexos quirais utilizados por Katsuki e colaboradores nos estudos de enantioselectividade.

Jacobsen et al sintetizaram um catalisador com centros estereogénicos na ponte diimina e nas posições 3 do fragmento de aldeído da base de Schiff que exibem enantioselectividades na epoxidação de alcenos quando se usa como oxidante o NaOCl. [47, 52]

Estes autores verificaram que nestes sistemas a introdução de grupos doadores de densidade electrónica nas posições 5 do fragmento de aldeído (posição para relativamente aos átomos de oxigénios ligados ao catião central) faz aumentar a enantioselectividade, enquanto que o efeito contrário é observado quando se introduzem

nessa posição grupos atractores [53] e tentaram interpretar estes resultados atendendo às influências destes grupos na estabilidade da espécie intermediária [Mn(V)=O]. Concluíram que a introdução de grupos atractores de densidade electrónica aumenta a reactividade da espécie intermediária tornando a reacção com o alceno mais rápida e por isso, menos selectiva.[52, 53, 54]

1.4- Heterogeneização de Catalisadores Homogéneos

A difícil separação dos produtos da mistura reaccional, a baixa estabilidade e/ou regenerabilidade do catalisador são as grandes desvantagens da catálise homogénea. [55]

Os catalisadores heterogéneos são mais estáveis, são facilmente recuperados do meio reaccional, o que permite a optimização de processos, melhorar a rentabilidade económica e minorar o impacto ambiental do fabrico industrial; [56] no entanto, os catalisadores heterogéneos tradicionais apresentam, normalmente, baixas selectividades químicas.

A imobilização de catalisadores homogéneos em suportes sólidos permite combinar as elevadas selectividades dos catalisadores homogéneos e evitar as suas desvantagens, pelo que recentemente tem sido usada esta metodologia para preparar novos catalisadores heterogéneos com elevada selectividade química. [57]

Assim, o desenvolvimento de suportes sólidos para imobilização de catalisadores moleculares tornou-se um campo de grande importância em catálise e é possível hoje sintetizar materiais com porosidade controlada. [58] São vários os suportes que podem ser usados para imobiliação de espécies cataliticamente activas, tais como como zeólitos, argilas, fosfatos, sílica e alumina. [59]

Os complexos de [Mn(*salen*)] foram já imobilizados em três tipos de suportes:

i) Polímeros orgânicos;

ii) aluminossilicatos;

iii) materiais mesoporosos;

e mais recentemente, têm aparecido outras metodologias de imobilização.

1.4.1- Imobilização em polímeros orgânicos

Os polímeros orgânicos têm sido muito usados como suporte de catalisadores desde os primeiros trabalhos realizados em meados dos anos 70. [60] Os materiais poliméricos dopados com catalisadores foram usados em várias reacções orgânicas que mostraram ter propriedades semelhantes às respectivas reacções em fase homogénea.

A imobilização de complexos em polímeros orgânicos exige, no entanto, um procedimento de síntese complicado, o que é apontado como a principal desvantagem deste processo de imobilização. Os materiais poliméricos utilizados deverão ter grupos que permitam a formação de ligações químicas entre a matriz polimérica e os grupos espaçadores que depois se ligam ao complexo. [61] Na figura 1.9 apresenta-se o esquema de uma imobilização de complexos de manganês em polímeros do tipo PDMS (resina de Merrifield). [62], [63]

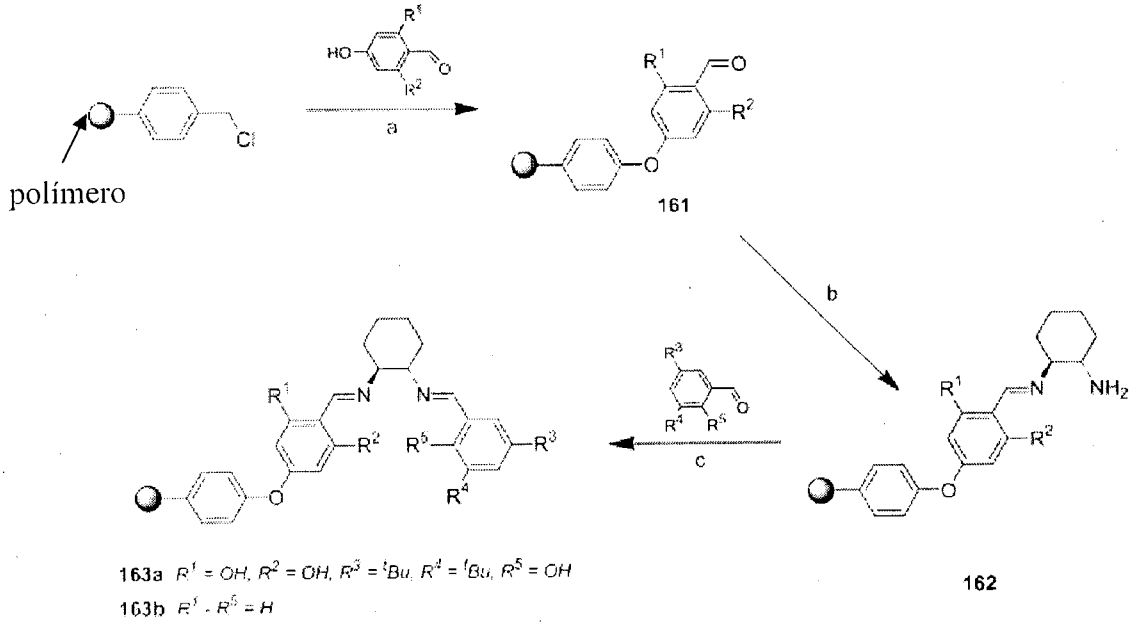


Figura 1.9- Esquema genérico de imobilização de um ligando *salen* numa resina polimérica.

Nesta metodologia faz-se primeiro a síntese do ligando *in-situ* ligado à matriz polimérica e somente no final desta síntese é que se introduz o catião metálico por reacção do polímero funcionalizado com o ligando com $MnCl_2$, por refluxo durante 1 a 2 horas.

Com este método foi possível imobilizar o complexo de Jacobsen quiral; no entanto na epoxidação assimétrica não foi observado excesso enantiomérico. [64] Na figura 1.10 apresentam-se a estrutura de mais dois complexos do tipo [Mn(*salen*)] imobilizados em polímeros igualmente, por esta metodologia.[63]

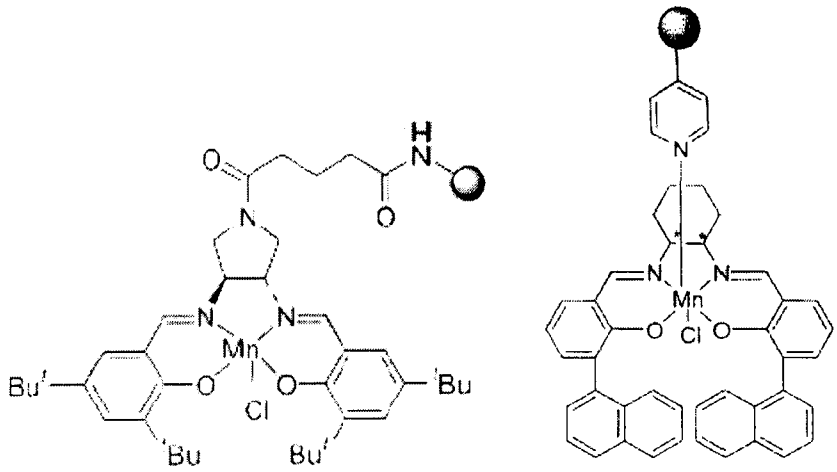


Figura 1.10- Complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em polímeros.

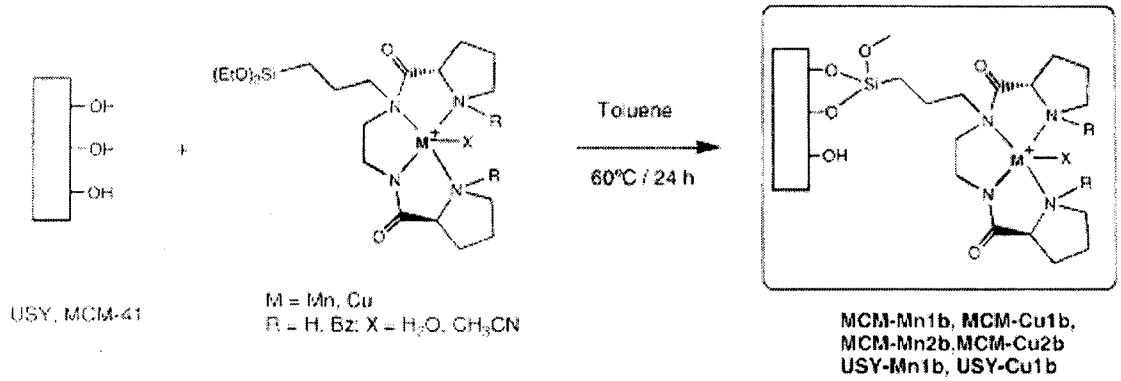
1.4.2- Imobilização em Aluminossilicatos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos com cavidades e canais de dimensões regulares, de diferentes formas e tamanhos. [65] Os zeólitos NaX e NaY foram dos primeiros a serem utilizados para imobilizar complexos do tipo [Mn(*salen*)]. [66]

Neste tipo de suportes e dependendo do tamanho das cavidades e canais é possível imobilizar os complexos de [Mn(*salen*)] usando dois tipos de metodologias: i) ancoragem do complexo por ligação química à matriz, quando os poros são de grandes dimensões e ii) encapsulação do complexo nas cavidades, quando os poros do material apresentam pequenas dimensões. [57, 61]

O processo de encapsulação pode ser realizado, utilizando a técnica do *"ship-in-a-bottle"* que consiste em sintetizar o complexo dentro de supercavidades dos zeólitos, cujas dimensões o impossibilitam de sair, ou pelo método da difusão do ligando. Neste caso faz-se previamente a permuta do zeólito com catião manganês e posteriormente adiciona-se o ligando em fase líquida ou gasosa. Na figura 1.11 apresenta-se um esquema destes dois tipos de imobilização.

a)



b)

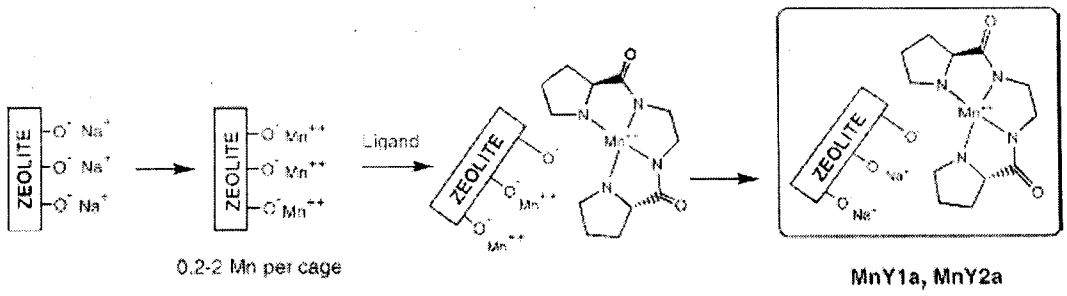


Figura 1.11- Heterogeneização de complexos: a) ancoragem por ligação química; b) encapsulação nas cavidades do zeólito Y.

Ogunwumi et al conseguiram a síntese de um complexo quiral num zeólito EMT (zeólito com a forma hexagonal da estrutura da faujasite) para epoxidação assimétrica das olefinas. [60] Na figura 1.12 é reproduzido o esquema da síntese do complexo dentro do zeólito.

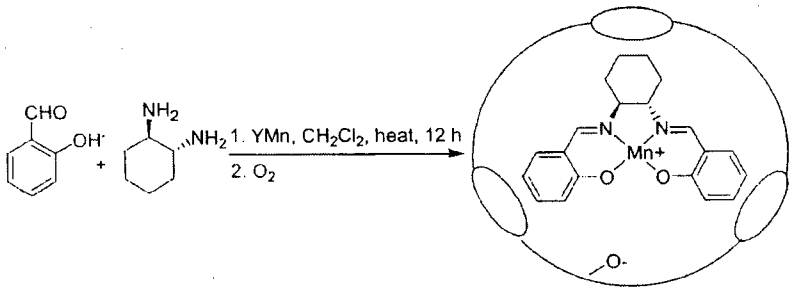


Figura 1.12- Esquema da síntese de um complexo de [Mn(*salen*)] dentro da cavidade do zeólito EMT.

A imobilização dos complexos de [Mn(*salen*)] torna-os mais estáveis relativamente aos complexos em fase homogénea evitando a sua desactivação. [67, 68]

Um outro suporte que tem vindo a ser usado mais recentemente são as argilas. As argilas apresentam estruturas lamelares e têm uma elevada capacidade de inchamento, o que permite a imobilização de vários complexos entre as camadas através de interacções de natureza electroestática. [69]

A preparação deste tipo de materiais é simples e consiste em pôr em contacto uma suspensão da argila com uma solução do complexo, durante cerca de 12 h com agitação. Estes materiais destacam-se pela versatilidade da síntese e pela selectividade incutida nas reacções de oxidação em que foram usados. Na figura 1.13 apresenta-se o esquema de síntese de uma destes materiais. [69]

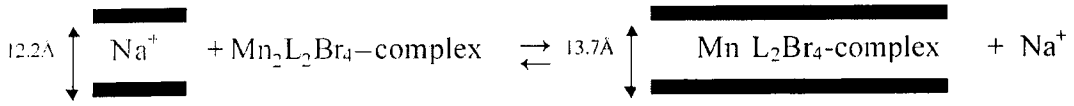


Figura 1.13- Esquema da permuta iónica numa argila.

1.4.3- Imobilização em materiais mesoporosos

Nos últimos tempos tem vindo a crescer a utilização de materiais mesoporosos baseados em óxidos de silício. Um exemplo deste tipo de materiais é o MCM-41. Dada a dimensão dos poros destes materiais, a imobilização dos complexos é feita por ancoragem destes através de espaçadores do tipo silanol. [70, 71, 72]

Hutchings et al descreveram um método de imobilizar o complexo de Jacobsen em MCM-41 modificado com alumínio com base na permuta iónica. [73] O ligando *salen*, (*R,R*)-(-)-*N,N*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído)ciclohexano-1,2-diamina foi aquecido por refluxo na presença de Al-MCM-41 garantindo que cerca de 10 % do complexo ficasse ancorado. Na figura 1.14 encontra-se resumido o processo de imobilização do complexos de Jacobsen em Al-MCM-41.

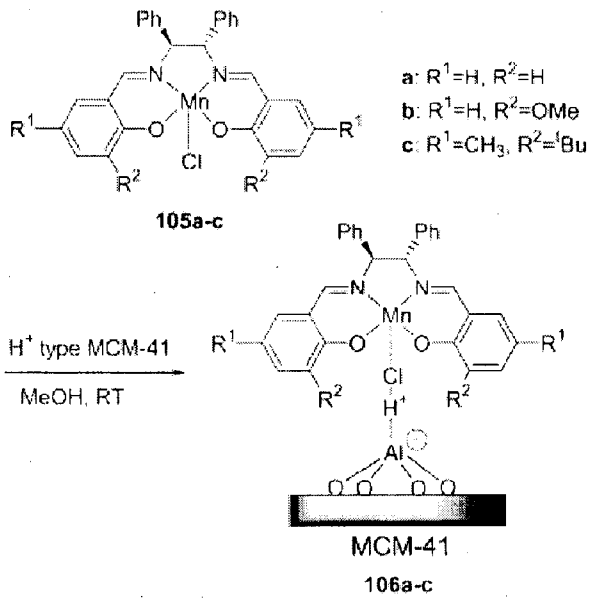


Figura 1.14- Representação esquemática da imobilização do complexo de Jacobsen em MCM-41 por permuta iónica.

1.4.4- Outras metodologias de heterogeneização

Encontram-se na literatura vários outros métodos de promoverem a heterogeneização de catalisadores que devido à sua diversidade não podem ser enquadrados em nenhum dos três grupos anteriores, mas dada a sua importância, serão igualmente focados de forma resumida.

a) Processo sol-gel e sílica modificada

O processo sol-gel consiste na preparação de materiais híbridos (orgânicos/inorgânicos) com temperaturas de síntese relativamente baixas (T<300°C). [58, 74] A inclusão de moléculas de catalisador na matriz sólida preparada pelo processo sol-gel permite a imobilização do catalisador. [75]

Também é possível fazer a imobilização deste tipo de complexos à superfície de sílica modificada quimicamente. [74, 76] Neste tipo de metodologia, a sílica sofre um pré tratamento químico que lhe altera os grupos superficiais para grupos funcionais que facilmente formam ligação com complexos de manganês(III). Na figura 1.15 esquematiza-se a processo de alteração química da superfície da sílica usando a técnica de "filmes de camada fina". [77]

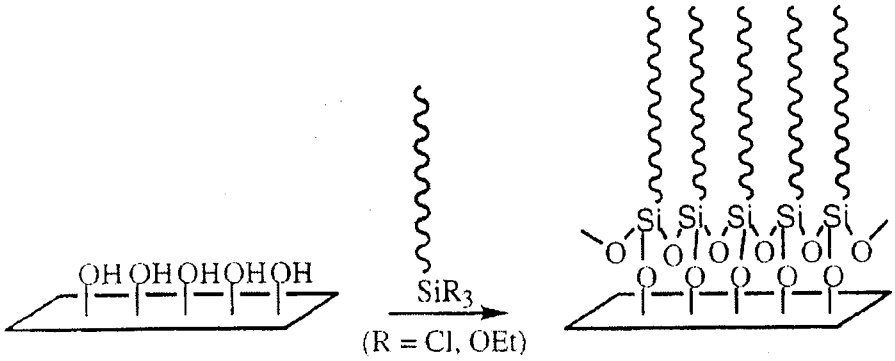


Figura 1.15- Esquema de síntese de filmes finos na superfície da sílica usando alcanos de cadeia longa com grupos tricloro e triclorossilanos terminais.

b) Formação de cristais do catalisador heterogéneo

Uma forma de transformar um catalisador homogéneo num catalisador heterogéneo é a formação de cristais insolúveis desse catalisador. *Y. Kim et al* [78] sintetizaram os primeiros cristais de rénio com moléculas de [Mn(*salen*)] formando uma unidade tridimensional. Na figura 1.16 apresenta-se em esquema uma das estruturas deste tipo de cristais.

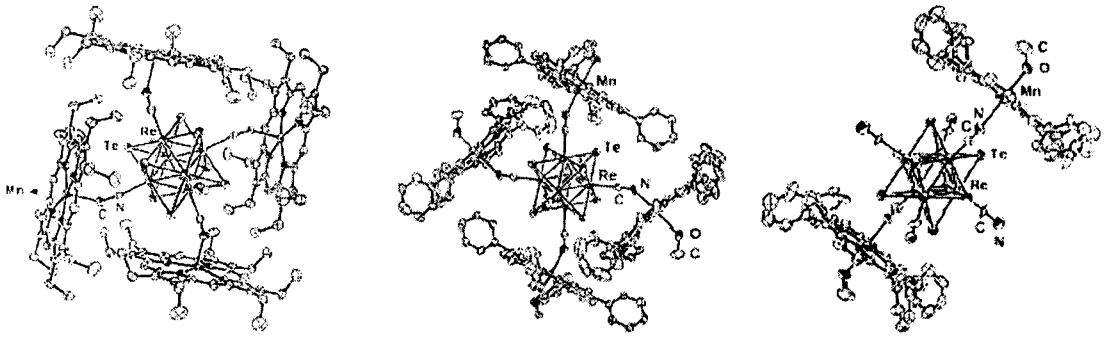


Figura 1.16- Estrutura de três cristais de rénio com complexos de manganês.

Estes materiais foram testados em reacções de epoxidação de olefinas, usando como oxidante PhIO e mostraram actividade catalítica elevada. [78] Este método ainda está no início, mas poderá ser no futuro uma das formas alternativas importantes de imobilização de catalisadores homogéneos.

c) Utilização de sistemas bifásicos

Os sistemas bifásicos constituem outros processos de se conseguir a separação do catalisador da mistura reaccional sem exigir a sua imobilização em qualquer matriz.

Yoshida e Itami [79] descreveram métodos de heterogeneização de catalisadores que utilizam o princípio da ligação de moléculas orgânicas ao catalisador, "*tags*", que o tornam insolúvel nas condições de trabalho habituais, favorecendo a separação do catalisador mas que por acção, por exemplo, da temperatura permitem a sua solubilidade na mistura reaccional. Na figura 1.17 apresenta-se o princípio genérico da utilização de "*tags*" na heterogeneização de catalisadores homogéneos.

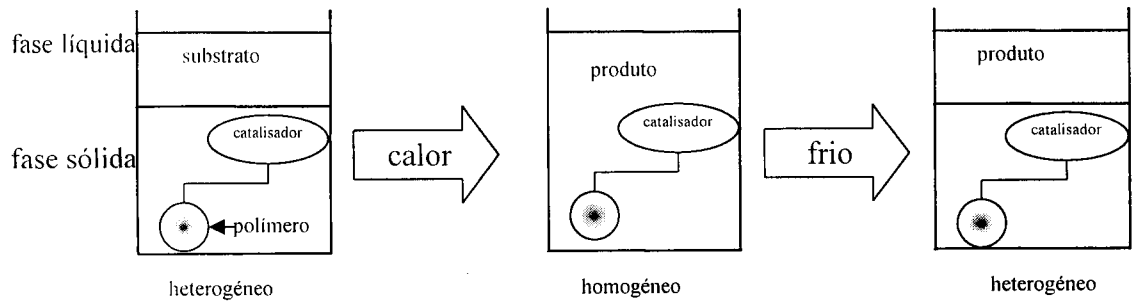


Figura 1.17- Esquema do processo de utilização de catalisadores heterogéneos em sistemas bifásicos. [79]

1.5- Catálise Heterogénea Baseada em Complexos Metálicos

São várias as publicações já existentes sobre a epoxidação do estireno por complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em diversos suportes orgânicos e/ou inorgânicos. Na tabela 1.2 apresentam-se resumidos alguns dos resultados da actividade catalítica de complexos de [Mn(*salen*)] heterogeneizados de diversas formas, na reacção de oxidação do estireno.

As condições usadas em reacções em fase heterogénea são normalmente semelhantes às da fase homogénea, no que diz respeito aos oxidantes utilizados, solventes e temperatura. As percentagens relativas de catalisador, substrato e oxidante são também geralmente semelhantes às da fase homogénea, embora em alguns casos em que o tempo de reacção é muito longo, se use o oxidante em defeito.

Duma forma geral a heterogeneização dos complexos de manganês leva a uma diminuição da conversão da olefina e a um aumento do tempo da reacção. Este

resultado verifica-se de forma mais notória quando se usam suportes porosos e deve-se às restrições impostas pelo suporte à difusão do substrato.

As selectividades em epóxido obtidas podem ser semelhantes ou distintas às da fase homogénea. No entanto, tem-se observado quase sempre, nas reacções de epoxidação assimétricas uma grande diminuição dos excessos enantioméricos ou mesmo inexistência.

A grande vantagem da imobilização dos complexos de manganês tem sido a estabilidade adquirida pelo complexo no meio reaccional durante os ciclos catalíticos; a imobilização evita o principal meio de desactivação destes catalisadores, que é a formação do complexo dimérico μ-oxo. No entanto, não são muitas as referências a estudos de reutilização destes catalisadores heterogéneos.

Tabela 1.2- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase heterogénea.

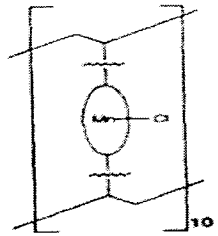
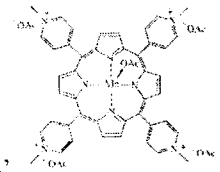
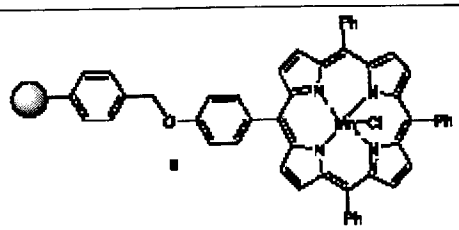
Catalisador	Oxidante	Condições experimentais	% conversão	% selectividade	TON	Tempo/h	Referência
Mn L_2Br_2-complex 1'	H_2O_2	T=ambiente; acetona:metanol=0,6:0.25; c:o:cc:s= 1:2000:1000:1000	12,5	---	---	24	[69]
2' Mn-MCM-4-DHT (Si/Mn = 211)	TBHP, PhIO, H_2O_2	T=60ºC; 10 mol subs.; *dmf*, CH_3CN e MeOH; 0,2g catalisador	0,4-13,4	$\%S_{ep.}$:0-73 $\%S_{benz.}$:27,2-100	---	24-28	[80]
 3'	*m*-CPBA+ NMO	T=0ºC; 10 cm^{-3} CH_3CN; razão (s:nmo:mCBA)= (1:5:2); 10% mol de catalisador	96-90	$\%S_{ep.}$:86-99 14-26 [b)]	----	0,25-0,5	[81]
 4'	PhIO	T=0ºC; 2 cm^{-3} CH_2Cl_2:CH_3CN= 3:1; razão (s:o:c)= (40:20:1);	50-52	$\%S_{ep.}$:86,5-100 $\%S_{benz.}$:0-2,82	---	8	[65]
 5'	$NaIO_4$	razão (s:o:c:imid)= (23:46:20:1)	80-86	---	---	12	[62]

Tabela 1.2- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase heterogénea. (*continuação*)

6'	m-CPBA+ NMO	T=0°C; CH_3CN	98-99	16-26[a)]	---	0,25	[60]
7'	**PhIO**	T=25°C; 1 cm^{-3} $C_2H_4Cl_2$; 150 µL substrato; 5 mg oxidante; 10 mg de catalisador	**0-84%**	---	---	1-24	**[82][c)]**
8'	**PhIO**	**T=0°C; CH_3CN**	**92**	$\%S_{ep.}$=89 89[a)]	---	---	**[83]**

Tabela 1.2- Exemplos de alguns sistemas catalíticos de manganês usados em reacções de epoxidação do estireno em fase heterogénea. (*continuação*)

9'	PhIO	T=0°C	---	70[a)]	---	---	[73]
10'	NaOCl	T=0°C; CH_2Cl_2	5-40	$\%S_{ep.}$=61-100 5-58[a)]	---	---	[73]

a) percentagem de enantioselectividade

CAPÍTULO 2- Descrição das Técnicas Usadas

Neste capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos das técnicas usadas, nomeadamente a voltametria cíclica usada para a caracterização dos processos de oxidação-redução dos complexos de manganês(III) e a cromatografia gasosa usada na identificação e quantificação dos reagentes e produtos envolvidos nas reacções de catálise homogénea e heterogénea.

Resumem-se também, alguns aspectos básicos sobre espectroscopia de infravermelho e ultravioleta-visível que permitiram caracterizar a estrutura electrónica e geometria dos complexos de manganês preparados. Os materiais preparados em carvão activado apenas foram caracterizados por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS), apresentando-se por isso apenas uma simples resenha sobre esta técnica de caracterização das superfícies dos materiais preparados.

2.1- Voltametria Cíclica (VC)

Dentro dos métodos electroquímicos, as técnicas voltamétricas são as mais usadas para estudos de caracterização de sistemas e para determinação quantitativa de espécies químicas. No conjunto das técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica é a técnica mais usada para caracterização de processos de oxidação-redução em sistemas mais ou menos complexos, porque é uma técnica que está associada a uma execução laboratorial simples e expedita fornecendo uma grande quantidade de informação sobre os sistemas em estudo. [84]

2.1.1- Introdução

A voltametria é uma técnica relativamente recente, tendo sido descoberta e desenvolvida, numa primeira fase, por Jaroslav Heyrovsky na década de 1920-1930, ao qual foi atribuído o prémio Nobel da Química em 1959 pelo seu trabalho nesta área. [84]

Inicialmente a voltametria usava essencialmente o eléctrodo gotejante de mercúrio. A aplicação desta técnica à química inorgânica fez-se logo nos primórdios do seu desenvolvimento na determinação de alguns iões inorgânicos. Mas devido ao desenvolvimento, de outros métodos, a voltametria foi deixada de lado até finais dos anos 60 a partir dos quais se introduziram melhorias significativas na selectividade e sensibilidade. [84] Com estes desenvolvimentos, a voltametria voltou a ser uma técnica com grandes horizontes de aplicação, e aumentou de forma exponencial a sua aplicação em muitos ramos da Química, muitas vezes associada com outras técnicas, como a cromatografia líquida.

2.1.2- Fundamentos básicos da voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma extensão da voltametria em rampa normal, na qual o potencial aplicado entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência é variado numa direcção e depois variado no sentido oposto. O potencial entre os dois eléctrodos é controlado por um potenciostato que faz passar uma corrente eléctrica entre eles para manter o potencial escolhido.

As velocidades de varrimento tipicamente usadas variam entre 10-1000 mV s^{-1} e em cada ciclo, estudam-se as reacções químicas directa e inversa da espécie electroactiva. Normalmente usam-se vários tipos de eléctrodos, das quais se destacam o

eléctrodo de platina, eléctrodo de carbono vítreo e, mais recentemente, vários tipos de eléctrodos modificados.

Na execução experimental da voltametria, o eléctrodo de trabalho está mergulhado numa solução não agitada, e faz-se variar o potencial a uma velocidade de varrimento constante nos dois sentidos, entre dois potenciais limites escolhidos.

A variação do potencial em cada varrimento é feita entre um potencial inicial E_1 e um potencial final E_2, invertendo-se de seguida o sentido do varrimento de potencial, iniciando-se em E_2 e terminando em E_1. A figura 2.1 representa um esquema da forma da onda de potencial aplicada. [85]

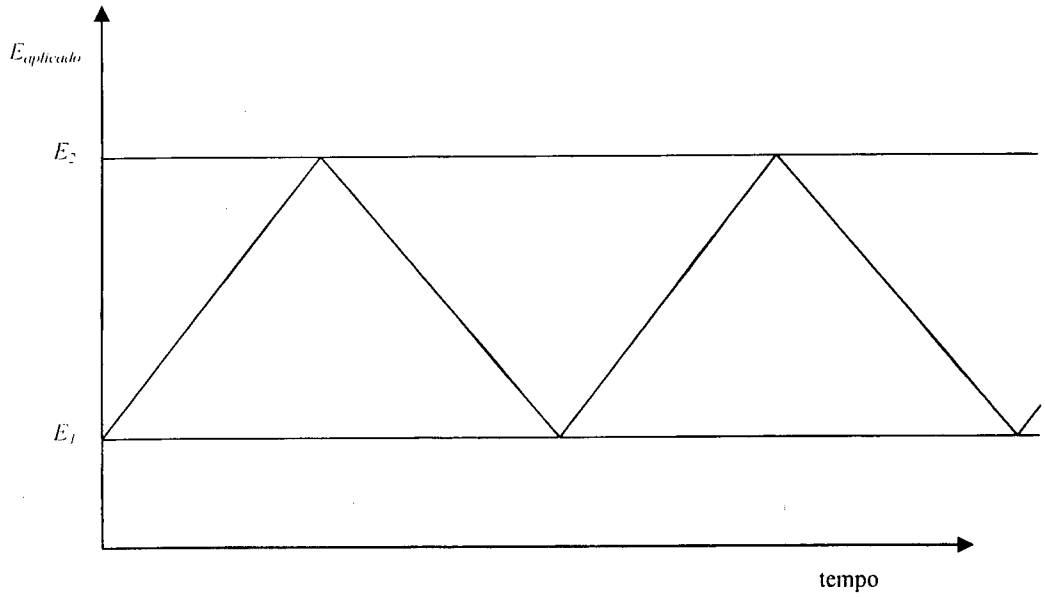


Figura 2.1- Esquema representativo da forma como varia o potencial aplicado num ciclo de varrimentos cíclicos entre um potencial inicial e um potencial final.

Em cada instante do tempo, o potencial aplicado é dado pela expressão, $E_{(t)}$:

$$E_{(t)} = E_{(t)} \pm v\, t \qquad (1)$$

Numa experiência típica, quando se realiza uma variação de potencial no eléctrodo de trabalho, escolhe-se um valor inicial E_1 a aplicar ao eléctrodo de trabalho, para o qual uma determinada espécie não é electroactiva, e faz-se variar o potencial no sentido dos potenciais mais positivos (+v), variação anódica, até um valor de potencial E_2, podendo formar-se à superfície do eléctrodo uma espécie oxidada por perda de um

ou mais electrões para a superfície do eléctrodo. Neste momento, o sentido da velocidade de varrimento é invertido (-v), variação catódica, realizando-se um varrimento de potenciais no sentido contrário, podendo formar-se à superfície do eléctrodo a espécie reduzida por captação de um ou mais electrões na superfície do eléctrodo de trabalho.

Se a velocidade do varrimento electroquímico fosse suficientemente pequena, as espécies formadas à superfície do eléctrodo teriam tempo para se difundirem para o interior da solução. Como os varrimentos de potenciais são rápidos, quando se realiza o segundo varrimento em sentido contrário, a espécie formada anteriormente ainda está à superfície do eléctrodo (ou perto deste) e sofre o processo electroquímico inverso.

A transferência de electrões que ocorre à superfície do eléctrodo de trabalho, na interface eléctrodo solução é um processo heterogéneo e pode ser descrito pela equação de Butler-Volmer: [86]

$$f_{el.} = k_s \left\{ |A|_{x=0} \left[e^{\frac{-\alpha F}{RT}(E-E^{o})} \right] - |B|_{x=0} \left[e^{\frac{-(1-\alpha)F}{RT}(E-E^{o})} \right] \right\} \qquad (2)$$

em que $f_{el.}$ é o fluxo de electrões do eléctrodo de trabalho para a solução ou da solução para o eléctrodo de trabalho; k_s é a velocidade de transferência electrónica, característica de cada espécie que está à superfície do eléctrodo; α é o coeficiente de transferência de carga para o processo de transferência electrónica em estudo; F a constante de Faraday; R a constante universal dos gases; T a temperatura; E o valor de potencial aplicado entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência; E^o o potencial formal da reacção; $|A|_{x=0}$ e $|B|_{x=0}$ as concentrações das espécies oxidada e reduzida à superfície do eléctrodo.

2.1.3- Aspecto geral dos voltamogramas cíclicos

Para que o potencial entre os eléctrodos de trabalho e de referência se mantenha o mais próximo possível do potencial pretendido, é necessário fazer passar pela solução entre esses dois eléctrodos uma corrente eléctrica, que depende de muitos factores experimentais, como a temperatura, as espécies electroactivas e a solução.

A intensidade de corrente eléctrica é definida como: $i=F \times A \times f_{el.}$ em que A é a área do eléctrodo. [87] A representação gráfica da corrente eléctrica em função do potencial aplicado origina um voltamograma cíclico.

Apesar da multiplicidade de factores que condicionam o valor da corrente eléctrica, existem três factores que podem ser considerados como os mais importantes:

i) transporte de massa da espécie electroactiva do interior da solução até à superfície do eléctrodo ("difusão");

ii) velocidade da reacção de transferência dos electrões da espécie electroactiva para o eléctrodo e a velocidade do processo inverso;

iii) existência ou inexistência de reacções químicas paralelas com as espécies electroactivas. [88]

Se para um dado sistema electroquímico, a transferência dos electrões da espécie para o eléctrodo e vice-versa ocorrer a velocidades elevadas e se não houver qualquer tipo de reacção em que participem as espécies formadas, a intensidade de corrente eléctrica que ocorre entre os dois eléctrodos vai depender apenas da difusão das espécies electroactivas de/e para a solução, obtendo-se um voltamograma semelhante ao apresentado na figura 2.2.

Aplicando a equação de Butler-Volmer a um sistema constituído por um par redox, verifica-se que quando o potencial de eléctrodo se desloca para potenciais mais negativos (varrimento catódico) e se aproxima do potencial formal E^o de oxidação-redução dessa espécie, o fluxo de electrões que passam do eléctrodo para as espécies em solução aumenta exponencialmente com o valor de potencial (1) – figura 2.2.

O mesmo se verifica quando se faz o varrimento no sentido dos valores de potenciais mais positivos, sendo o processo controlado pela difusão da espécie reduzida do eléctrodo até ao seio da solução. Quando esta velocidade de transferência atinge valores muito elevados, o passo limitante do processo de transferência carga passa a ser a difusão das espécies que aceitam os electrões do seio da solução até à superfície do eléctrodo. Obtém-se, assim, um pico de corrente catódico com uma intensidade i_{pc} que é observado a um potencial E_{pc}.

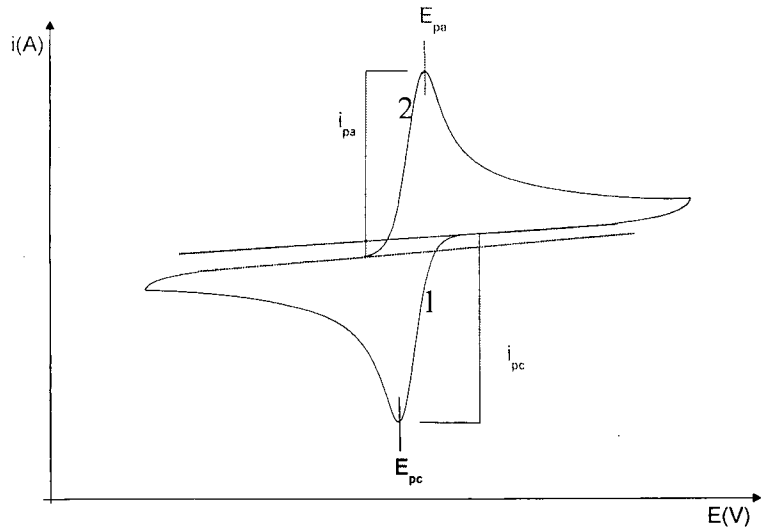


Figura 2.2- Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível controlado apenas por difusão e representação de um processo para leitura de parâmetros electroquímicos.

Ao continuar o varrimento de potencial no sentido dos valores cada vez mais negativos, observa-se um decaimento relativamente rápido da intensidade de corrente após o pico, e este decaimento é previsto pela equação de Cottrel, já que, após o pico o processo passa a ser limitado apenas pela difusão da espécie:

$$it^{1/2} = \frac{nFAD_{ox}^{1/2}}{\pi^{1/2}} \qquad (3)$$

em que i é a intensidade de corrente lida; t é o instante de tempo; n o número de electrões; D_{ox} é o coeficiente de difusão da espécie oxidante e os restantes símbolos têm os significados habituais. [88]

Assim, a forma dos voltamogramas cíclicos obtidos no estudo de um sistema electroactivo vai depender de muitos factores, sendo os mais importantes a temperatura, os parâmetros experimentais seleccionados (E_1, E_2 e v), as propriedades intrínsecas à transferência electrónica sob estudo (ks, E^o e α), os coeficientes de difusão das espécies electroactivas e as concentrações das mesmas em solução.

Os voltamogramas obtidos com forma semelhante ao apresentado na figura 2.2 podem, de uma forma muito fácil, serem usados para determinar as concentrações das espécies em solução e algumas das propriedades termodinâmicas do par redox. [89]

2.1.4- Caracterização electroquímica de um sistema

O processo de transferência de carga num sistema electroquímico pode ser classificado como reversível, irreversível e quasi-reversível dependendo da grandeza relativa da velocidade de transferência electrónica e da velocidade de difusão da espécie electroactiva da solução até ao eléctrodo.

Assim, se a velocidade com que a espécie electroactiva se desloca da solução até à interface solução/eléctrodo for menor que a velocidade de transferência electrónica, o passo limitante é o transporte de massa e diz-se que a reacção de eléctrodo é electroquimicamente reversível. Numa situação em que a velocidade de transporte de massa for superior à velocidade de transferência electrónica o sistema designa-se electroquimicamente irreversível. Na situação intermédia em que ambas as velocidades tem valores muito próximos, o sistema fica sob controlo misto e é considerado um sistema electroquimicamente quasi-reversível.

Sistema Reversível:

Num sistema controlado pelo transporte de massa, a intensidade de corrente eléctrica vai depender da velocidade de difusão da espécie electroactiva até uma vizinhança mais ou menos próxima do eléctrodo. Nesta situação e admitindo que a difusão é o único fenómeno de transporte de massa presente, o transporte da espécie electroactiva até ao eléctrodo pode ser descrito pelas leis de Fick e, assim, a sua concentração à superfície do eléctrodo é dependente do potencial de eléctrodo de acordo com a equação de Nernst. [90] Com estes dois pressupostos é possível, aplicando as condições fronteira apropriadas, obter o valor da intensidade de corrente eléctrica catódica e anódica para um sistema genérico:

$$\text{Oxidante} + ne^- \leftrightarrow \text{Redutor} \qquad (4)$$

$$i = n\,F\,A\,C_{ox}\,(\pi\,D_{ox}\,a)^{1/2}\,\chi(at) \qquad (5)$$

em que C_{ox} é a concentração da espécie oxidante no interior da solução; a um parâmetro proporcional à velocidade de varrimento de potencial ($a = nFv/(RT)$) e $\chi(at)$ é uma função dimensional de $(E-E^o)n$ que determina a forma do voltamograma. [89]

Numa situação análoga à esquematizada pela equação (4) e quando a função $\chi(at)$ atinge o seu valor máximo, o valor da intensidade de corrente atinge também o seu valor máximo a um potencial $(E-E_{1/2})$ =-28,50 mV/n à temperatura de 25°C, em que $E_{1/2}$ é o potencial de meia onda e é dado pela expressão de Randles-Sevčik:

$$i_{pc} = 0{,}4463 \times n \times F \times A \times C_{Ox} \times \left(\frac{n \times F}{R \times T}\right)^{1/2} \times D_{OX}^{1/2} \times v^{1/2} = \\ = \left(2{,}69 \times 10^5\right) \times n^{3/2} \times A \times C_{Ox} \times D_{OX}^{1/2} \times v^{1/2} \qquad (6)$$

sendo n o número de electrões envolvidos no processo; F a constante de Faraday; A a área do eléctrodo em cm^2; D_{OX} o coeficiente de difusão da espécie oxidante em $cm^2\ s^{-1}$; C a concentração da espécie oxidante em mol cm^{-3} e v velocidade de varrimento em V s^{-1}.

Esta expressão permite o cálculo dos coeficientes de difusão das espécies electroactivas, se forem anulados todos os outros processos de transporte de massa e se o processo for reversível, através da representação gráfica da intensidade de corrente em função da velocidade de varrimento (equação 7): [91]

$$i_{pc} = f(v^{1/2}) \Rightarrow declive = \left(2.69 \times 10^5\right) \times n^{3/2} \times A \times C_{Ox} \times D_{OX}^{1/2} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow D_{OX}^{1/2} = \left(\frac{declive}{\left(2{,}69 \times 10^5\right) \times n^{3/2} \times A \times C_{Ox}}\right)^2 \qquad (7)$$

Atendendo à equação 6, um processo pode ser considerado reversível se [91]:

- ⇨ O valor da razão $|i_{pa}/i_{pc}|$ é aproximadamente 1;
- ⇨ O valor de i_p é proporcional a $v^{1/2}$;
- ⇨ O valor de $\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = 59/n$, mV;
- ⇨ $|E_{pc} - E_{p/2}| = 59/n$, mV;
- ⇨ Para valores de potencial superiores a E_p, o valor de $1/i^2$ é proporcional ao tempo.

Sistema Irreversível:

Existem sistemas em que o valor da velocidade de transferência electrónica é muito baixo pelo que apenas se observa intensidade de corrente no sentido directo. Os critérios de diagnóstico são: [91]

- ⇨ Não existir onda voltamétrica no varrimento inverso de potencial ou se existir, tiver uma forma muito distorcida;
- ⇨ O valor de i_p é proporcional a $v^{1/2}$;
- ⇨ O valor de E_{pc} desloca-se $-30/\alpha n$ mV por aumento de década de v;
- ⇨ $|E_{pc}-E_{p/2}|=48/\alpha n$ mV.

Sistema Quasi-reversível:

Qualquer sistema que apresente um conjunto misto das características enunciadas nos pontos anteriores apresenta características intermédias de reversibilidade e designam-se por sistemas quasi-reversíveis. Nestes sistemas, as velocidades de transferência electrónica são pequenas, mas suficientes para que as correntes eléctricas anódicas e catódicas sejam importantes e não se atinge o equilíbrio pressuposto pela equação de Nernst.

2.2- Cromatografia em Fase Gasosa (GLC)

A cromatografia engloba um conjunto de técnicas em que a separação dos vários constituintes de uma amostra é feita pela passagem desta, arrastada por uma fase móvel, ao longo de uma coluna onde se encontra uma fase estacionária. Todos os métodos cromatográficos têm em comum o facto de a separação dos constituintes de uma amostra ocorrer devido às diferentes interacções com a fase estacionária, ficando uns mais tempo retidos que outros; a separação dos diferentes constituintes vai depender do movimento relativo das substâncias a separar nas duas fases.

2.2.1- Classificação das técnicas cromatográficas

Existem muitos tipos de classificação das técnicas cromatográficas, que se baseam em critérios muito distintos, que vão desde a classificação baseada no tipo de coluna usada, até à classificação de acordo com os diferentes mecanismos de separação. Na figura 2.3 apresenta-se uma das possíveis classificações dos sistemas cromatográficos. [92]

	Natureza da fase móvel	Natureza da fase estacionária	Mecanismo de separação	Técnica	Nome do método cromatográfico
cromatografia	cromatografia gasosa	líquido	partição	coluna	Cromatografia gás líquido (GLC)
		sólido	adsorção	coluna	Cromatografia gás sólido (GSC)
	cromatografia líquida	líquido	partição	coluna	Cromatografia líquida (LLC)
				planar	Cromatografia de camada fina (TLC)
		fase ligada líquida	partição modificada	coluna	Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)
				planar	Cromatografia líquida de alta pressão de camada fina (HPTLC)
		sólido	adsorção	coluna	Cromatografia líquido-sólido (LSC) Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)
				planar	Cromatografia de camada fina (TLC) Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) Cromatografia em papel (PC)
			permuta	coluna	Cromatografia iónica (IEC)
			exclusão	coluna	Cromatografia de exclusão (EC ou GPC)

Figura 2.3- Classificação de sistemas cromatográficos. (as siglas entre parêntesis referem-se à designação inglesa). [92]

A cromatografia gasosa distingue-se das outras técnicas cromatográficas, fundamentalmente pelo facto de a fase móvel ser um gás – gás arrastador. A fase estacionária pode ser de dois tipos: sólida e neste caso designa-se cromatografia gás-sólido, ou líquida e designa-se por cromatografia gás-líquido.

No caso da cromatografia gás-líquido, a separação dos constituintes da mistura é feita pelas diferentes solubilidades que eles têm no líquido e/ou pelo diferente grau de adsorção que cada constituinte tem no suporte sólido da fase estacionária. Pelas particularidades deste tipo de cromatografia ela é uma das ferramentas mais poderosas e usadas na separação e análise de misturas de compostos orgânicos. [93]

A cromatografia gasosa à semelhança de outras técnicas cromatográficas, está associada a outras técnicas de detecção apropriadas e permite retirar informação qualitativa e quantitativa em simultâneo do sistema em estudo.

2.2.2- Parâmetros de retenção para a cromatografia em fase gasosa

A variável mais importante para identificação dos componentes de uma mistura é o tempo de retenção, t_R, definido como o tempo necessário para que o máximo do pico do soluto alcance o detector na coluna cromatográfica. [94] O tempo de retenção dá a informação sobre a maior ou menor retenção que um dado soluto sofre ao longo da coluna. Se um soluto tem uma solubilidade na fase líquida muito pequena, a velocidade com que vai ser arrastado da coluna é muito próxima da velocidade do fluxo de gás arrastador e, portanto, o seu tempo de retenção será muito pequeno quando comparado com um outro soluto que apresenta uma grande partição entre a fase gasosa e a fase liquida.

Outro parâmetro de retenção importante e dependente do t_R é o volume de retenção, V_R, que é definido normalmente, como o volume de gás arrastador necessário para transportar o máximo do pico cromatográfico ao longo de uma coluna. [95] Estas duas grandezas estão relacionadas através da expressão:

$$V_R = t_R\, Q \tag{10}$$

onde Q é o caudal de gás à saída da coluna e à temperatura da coluna.

Devido ao tipo de interacções responsáveis pela retenção dos componentes ao longo de uma coluna e devido às condições de diluição com que se trabalha em cromatografia gasosa, pode-se aplicar a lei de Henry e definir uma razão de partição k:

$$k = \frac{C_s}{C_m} \tag{11}$$

em que C_m é a concentração do componente na fase móvel (gás arrastador), C_s é a concentração do componente na fase líquida estacionária e k é a razão de partição (inverso do coeficiente de partição da lei de Henry). [92]

É necessário relacionar estas três variáveis para se estudar a interdependência das variáveis com o objectivo de optimizar o processo de separação em coluna. Devido às limitações de utilização de grandezas expressas em concentrações, é necessário definir os parâmetros em termos do número de moles das espécies químicas em jogo.

Assim, pode definir-se uma razão entre os números de moles dum soluto na fase estacionária e os existentes na fase móvel:

$$k' = k\frac{V_s}{V_m} \tag{12}$$

O factor de retardamento, R_F, pode ser considerado como a fracção de tempo que uma molécula qualquer do soluto passa na fase gasosa, visto que o equilíbrio atingindo ao longo de uma coluna é dinâmico em que cada uma das moléculas muda de fase muitas vezes. Assim:

$$R_F = \frac{C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s} = \frac{1}{1+k'} \tag{13}$$

Se se admitir que as moléculas de soluto na fase líquida não se movem e que todas as moléculas se movem à mesma velocidade linear que o gás arrastador v', então a velocidade efectiva de um soluto A, v_A', pode determinar-se multiplicando v' pela fracção de tempo que uma molécula passa na fase gasosa R_F:

$$v_A' = R_F v' = \frac{v'}{1+k'_A} \tag{14}$$

Assim, R_F pode ser definido como $R_F = v_A'/v' = t_0/t_R$, ou seja, como a razão entre a velocidade de deslocamento do pico do soluto e a velocidade do gás arrastador.

O tempo de retenção de uma molécula de soluto A é definido por:

$$t_R = \frac{l}{v_A'} = \frac{l}{v'}(1+k'_A) = t_0(1+k'_A) \tag{15}$$

onde l é o comprimento da coluna e t_0 é o tempo de retenção de um componente inerte.

Pela equação 15 pode-se verificar que o tempo de retenção aumenta com o comprimento da coluna e o valor da razão de partição varia inversamente com a velocidade do gás arrastador. No entanto, o volume de retenção não depende do caudal de gás arrastador, mas depende do comprimento da coluna e do valor do coeficiente de partição. Por estas razões, a cromatografia gasosa utiliza, para separações mais eficientes, colunas de grande comprimento e fluxos de gás arrastador intermédios, num

compromisso entre a partição dos componentes entre as duas fases e tempos de análise viáveis. [93]

2.2.3- Separação dos componentes de uma amostra

Após a injecção de uma amostra, esta é arrastada pela fase móvel através de uma coluna que contém uma fase estacionária e a separação dos seus componentes resulta das diferentes interacções que ocorrem entre estes e as partículas que constituem a fase estacionária.

Existem vários modelos de explicação do processo de separação dos componentes de uma amostra. [92] Um desses modelos considera que a fase estacionária dispersa por toda a coluna ocupa apenas metade da coluna e que a fase móvel ocupa a outra metade. O processo contínuo de separação dos componentes de uma amostra ao longo da coluna é considerado como a soma de pequenos processos de partição (processo descontínuo). Na figura 2.4 encontra-se esquematizado o processo de retenção cromatográfico. [92]

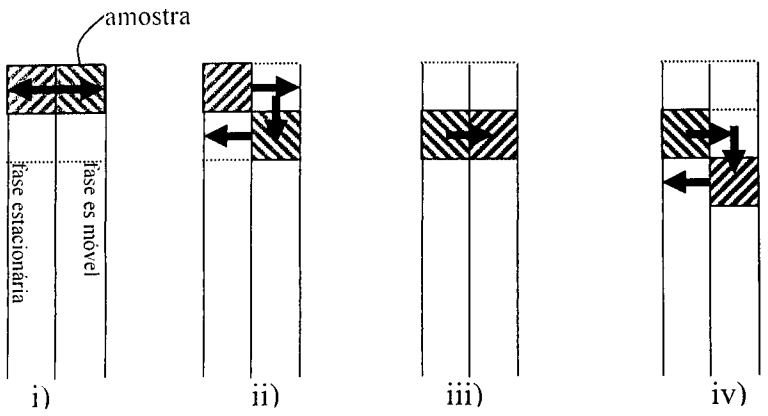


Figura 2.4- Representação esquemática do processo de retenção cromatográfico.

A amostra é injectada numa fase móvel que a arrasta para a coluna onde entra em contacto com uma fase estacionária. A amostra vai-se distribuir pelas duas fases de acordo com o coeficiente de distribuição, K_D que depende, simultaneamente, da amostra e das fases estacionária e móvel (i) – figura 2.4. O equilíbrio de distribuição é atingido quase instantaneamente em cada secção da coluna, e a fase móvel passa, juntamente

com o que resta da amostra para a secção da fase estacionária seguinte, com a qual volta a estabelecer equilíbrios de partição.

Numa nova secção, os componentes da amostra vão-se mover novamente da fase móvel para a fase estacionária e volta-se a estabelecer um novo equilíbrio. No entanto, como a fracção de fase móvel que se segue à fracção que arrasta a amostra não possui amostra, os componentes da amostra que estavam retidos na fase estacionária vão passar para a fase móvel, onde a sua concentração é mais baixa (ii) – figura 2.4. Em muito pouco tempo, toda a amostra que estava na primeira secção de fase estacionária vai passar para a segunda secção da fase estacionária, arrastada pela fase móvel.

Eventualmente, o equilíbrio é novamente estabelecido e a amostra vai-se encontrar toda na segunda secção da coluna (iii) – figura 2.4. Este processo de repartição da amostra pelas duas fases, admitindo pequenas secções de coluna equivalentes a funis de separação, onde a concentração dos componentes da amostra nas duas fases é limitada pela constante de partição, continua ao longo da coluna até que a amostra fragmentada chega ao fim da coluna.

Este modelo simples não pode ser usado para todos os tipos de cromatografia em coluna: um exemplo é a cromatografia gasosa. Em cromatografia gasosa, a fase móvel é, normalmente, um gás não reactivo (azoto, hélio, árgon), ou seja, não afecta a distribuição das moléculas da amostra entre as duas fases, sendo a sua única função o transporte da amostra ao longo da coluna. A separação dos componentes da amostra é feita apenas pelas interacções moleculares entre as partículas da fase estacionária e as moléculas da amostra.

Os mecanismos de separação dos diversos componentes de uma mistura envolvem diferentes propriedades moleculares tais como a polaridade, a ionização, tamanho, polimerização, conformação das moléculas (por exemplo a quiralidade). [93] Os vários tipos de separação podem ser divididos em: i) adsorção; ii) partição; iii) modificação superficial ("bonded-phase"); iv) permuta iónica; v) pares-iónicos; vi) exclusão e vii) afinidade.

i) adsorção:

O processo de separação ocorre à medida que se processa uma competição pelos locais de adsorção entre as moléculas da amostra e as moléculas do solvente: uma molécula da amostra tem de retirar uma molécula de solvente dos locais de adsorção. A separação é feita, com base na escala de forças de interacção entre as partículas

envolvidas: se o material adsorvente é polar, moléculas não polares irão sofrer apenas pequenas interacções, não sofrendo adsorção e têm um tempo de retenção muito curto.

ii) partição:

O parâmetro do qual vai depender a separação é a solubilidade das moléculas da amostra na fase estacionária (líquido fixo num material sólido inerte). Este parâmetro é controlado por um conjunto de forças relativamente grande: dispersão, dipolo/dipolo, dipolo/dipolo induzido e pontes de hidrogénio permitindo a separação de constituintes de uma mesma série homóloga. [94]

iii) modificação superficial ("bonded-phase"):

Este método tenta conciliar as vantagens de uma fase líquida com as vantagens de uma fase sólida. Modifica-se quimicamente a superfície de um sólido de suporte com introdução de grupos específicos para a separação de determinados tipos de amostras, que funciona como a fase estacionária líquida. O material de suporte é normalmente a sílica. O mecanismo de separação é complexo, mas pode ser designado como uma partição modificada, uma vez que a fase líquida tem propriedades de adsorção, além das propriedades típicas de partição. [93]

iv) permuta iónica:

Envolve a substituição de uma espécie iónica por outra: a fase estacionária é uma matriz rígida com grupos iónicos superficiais que podem ser substituídos mais ou menos facilmente por outros. O mecanismo envolve a troca de iões da amostra ou espécies moleculares que originam iões a um dado pH com iões da superfície da matriz. [95]

v) pares iónicos:

Utiliza-se como eluente ou adicionado ao eluente um reagente (uma molécula orgânica) que induz a formação de pares iónicos com a espécie a analisar. A parte orgânica deste par liga-se à fase estacionária (normalmente um hidrocarboneto) formando um local carregado e, portanto, activo para se fazer a troca iónica do ião da amostra pelo ião da fase estacionária. [92]

vi) exclusão

A fase estacionária é um material poroso inerte, com base em gel de sílica ou gel de polímeros. As moléculas com diâmetro molecular maior que os poros do gel não penetram na estrutura e passam rapidamente pela coluna, sendo facilmente eluídos. Moléculas mais pequenas penetram nos poros (quanto mais pequeno for o diâmetro das moléculas maior é a "difusão" dessas moléculas no gel) e vão sofrer uma eluição mais lenta porque não seguem um caminho linear ao longo do percurso da coluna, percorrendo a coluna em múltiplas direcções. [92]

vii) afinidade

É a variante cromatográfica mais recente e que mais evolução tem sofrido. Utiliza como processo de separação de amostras as interacções específicas entre uma molécula de uma proteína e um dado ligando. O ligando que possui uma *afinidade* específica para se ligar a uma dada proteína é fixo numa matriz gelatinosa, constituindo a fase estacionária. A fase móvel é, habitualmente um tampão que transporta a amostra ao longo da coluna: os componentes com *afinidade* específica para aquele ligando ficam retidos e o restante material passa ao longo da coluna sem sofrer separação. [92]

2.2.4- Cromatografia gasosa

A migração de um soluto ao longo de uma coluna cromatográfica depende muito do equilíbrio de distribuição de uma dada espécie entre a fase móvel e a fase estacionária. A maior ou menor retenção dos constituintes de uma amostra vai depender de vários factores dos quais se destacam a temperatura, a natureza da fase estacionária, a natureza da fase móvel e a pressão. [93]

Relativamente à influência da natureza da fase estacionária, consideram-se duas situações: fases estacionárias polares e apolares.

Quando a fase estacionária é apolar apenas participam no processo de separação, forças de dispersão de London. A acção das forças de dispersão prolonga-se ao longo da coluna, podendo afirmar-se que os constituintes mais apolares da amostra vão ser mais retidos que os componentes mais polares. Como consequência, as primeiras moléculas a serem eluídas são as que possuem pontos de ebulição mais baixos, seguindo-se as moléculas com pontos de ebulição mais elevados e, para moléculas com pontos de ebulição próximos, saem em primeiro aquelas que são polares.

Se a fase estacionária for polar, as forças que determinam a separação são forças coulombicas do tipo dipolo/dipolo, existindo também influência das forças de dispersão. Assim, compostos polares são eluídos mais lentamente que os compostos apolares e os compostos polarizáveis são, normalmente, eluídos mais rapidamente que os compostos polares e mais lentamente que os compostos apolares. Com este tipo de fase estacionária, os pontos de ebulição são muito pouco importantes na determinação do tempo de reacção. [92]

A temperatura tem um papel importante e permite controlar os tempos de retenção através do programa de temperaturas usado, embora o mesmo efeito possa ser conseguido usando um programa de fluxo de gás arrastador. [92] Contudo o controlo prático do fluxo de gás torna-se muito complicado devido à capilaridade das colunas e à compressão do gás e ao tempo que seria necessário para afinação do método até se obterem valores concordantes.

2.2.5- Detecção, identificação e quantificação em GC

A identificação e quantificação dos componentes da mistura são também um passo importante em todo o processo cromatográfico.

Se a composição da amostra for conhecida, a atribuição dos picos cromatográficos é feita com a injecção de padrões e registo dos tempos de retenção obtidos. A comparação destes tempos de retenção dos padrões com os obtidos para os componentes da amostra permite atribuir cada um dos picos aos constituintes da amostra. Não se conhecendo a composição da amostra, a identificação torna-se bastante mais difícil. A identificação nestes casos é feita com injecção de misturas padrão semelhantes à amostra, e faz-se o cruzamento dos tempos de retenção obtidos nas duas situações ou, injecta-se na própria amostra quantidades de padrão de uma substância que seja previsível estar presente, observando se houve aumento ou aparecimento de picos.

Para se fazer análise quantitativa é necessário que cada componente separado tenha uma propriedade que possa ser medida e a grandeza dessa popriedade tem de poder ser relacionada com a quantidade de material detectado. Na tabela 2.1 encontram-se listados os três detectores mais utilizados em cromatografia gasosa.

Tabela 2.1- Detectores mais usados em cromatografia gasosa.

detector	princípio de operação	compostos detectados
Ionização em chama	ionização das moléculas de soluto numa chama	orgânicos
Condutividade térmica	condutividade térmica da mistura gasosa	qualquer
Captura electrónica	corrente de redução produzida pela captura de electrões	compostos com elementos electronegativos

A sensibilidade dos detectores é dependente da razão sinal/ruído do sistema de detecção e poderá ser controlada por injecções de maiores quantidades de amostra ou amostras mais concentradas.

São vários os métodos de quantificação das substâncias separadas:

i) normalização interna: consiste em calcular a soma de todas as áreas dos picos do cromatograma e considerar para cada pico uma percentagem daquele valor de área total. Em algumas combinações detector/amostra é possível considerar que os factores de resposta para todos os compostos são idênticos; a área de cada pico dividida pela área total pode representar directamente as concentrações dos componentes da amostra, se todos os componentes forem voláteis e detectáveis no decorrer do cromatograma.

ii) padrão externo: este método envolve a obtenção de uma curva de calibração usando padrões com concentração conhecida. Injecta-se um volume fixo de cada padrão e representa-se a altura/área do pico como função da concentração para se obter a curva de calibração. A principal fonte de erro neste método advém da alteração dos volumes de alíquotas injectados devido a alguma dificuldade na reprodução do volume da seringa usado.

iii) padrão interno: é a técnica mais usada e consiste em adicionar a todas as amostras utilizadas um volume fixo de uma substância que não faz parte delas e utilizar a razão das áreas dos componentes desse mistura com a área da substância adicionada. Este método compensa as possíveis variações de volume ou de concentração da amostra quando se usam alguns processos de pré-tratamento da amostra. A substância usada como padrão interno deve possuir alguns requisitos:

1- ser estruturalmente semelhante aos compostos estudados;
2- ter tempo de retenção bem definido e diferente dos outros componentes da amostra;
3- ter tempos de eluição semelhantes aos restantes componentes e
4- ser muito estável e muito pura.

2.3- Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As bases de Schiff com esfera de coordenação do tipo N_2O_2 apresentam um conjunto de ligações que podem facilmente ser identificadas nos espectros vibracionais em regiões muito características. No entanto, os espectros de infra-vermelho das bases de Schiff são muito complexos pois apresentam um número elevado de vibrações e sobreposição de bandas, o que mascara bandas de menor intensidade.

As vibrações características do espectro de infravermelho de uma base de Schiff e das espécies percursoras (aldeído e diimina) são:

i) vibrações de estiramento da ligação C=O, originando bandas muito fortes características de grupos aldeídos e que aparecem na região entre 1710 e 1685 cm^{-1}. Após a condensação de Schiff estas bandas deixam de se observar; [96]

ii) vibrações de estiramento da ligação N-H, originando bandas de fraca intensidade na região 3400-3250 cm^{-1}, característica de grupos amina e que, tal como as vibrações C=O desaparecem após condensação de Schiff e permitem assegurar que existiu a condensação; [97]

iii) vibrações de estiramento da ligação C=N muito intensas, na região 1660 e 1630 cm^{-1}, a frequência destas bandas é fortemente dependente dos substituintes na ponde diimina: grupos aromáticos ou grupos alquilo; [97]

iv) vibrações de estiramento do grupo fenol de média intensidade e que ocorrem no intervalo entre 1290 e 1260 cm^{-1}.

Os espectros de infra-vermelho das bases de Schiff apresentam inúmeras outras bandas, de menor importância para a sua caracterização e que incluem as vibrações C=C do anel aromático e as vibrações da ligação O-H que, por formação de pontes de hidrogénio aparecem ligeiramente alargadas.

A coordenação de catiões de metais de transição aos átomos de oxigénio e de azoto das bases de Schiff origina desvios para menores números de onda da vibração de

estiramento das ligações C=N e C-O, o que permite averiguar se ocorreu a complexação do metal ao ligando. [98]

2.4- Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)

A espectroscopia de Uv-Vis é uma técnica que permite a caracterização da estrutura electrónica de compostos orgânicos e inorgânicos. É muito importante no caso dos complexos de metais de transição, fornecendo informação relevante sobre a estrutura electrónica e geometria do complexo metálico. [99]

Os espectros electrónicos dos ligandos do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2 apresentam bandas intensas com inflexões na região entre 210 e 490 nm. Estas bandas são atribuídas a transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ e $\pi^* \leftarrow n$, em que as primeiras possuem maior intensidade podendo, em alguns casos, mascarar as transições $\pi^* \leftarrow n$. [99]

Os complexos de manganês(III) com geometria octaédrica apresentam apenas uma transição electrónica devida à transição *d-d* $^5T_2 \leftarrow {}^5E$, pois, normalmente, são complexos com uma configuração d^4 de spin alto.

No entanto, existe um conjunto de factores que fazem com que os complexos do tipo [Mn(*salen*)] apresentem espectros mais complexos, isto é, com um número relativamente elevado de transições: o efeito de Jahn-Teller e o acoplamento spin-orbital que anulam a degenerescência do estado fundamental, aumentando o número de transições electrónicas que se podem observar; a coordenação axial de um ligando monodentado (normalmente ião cloreto e ião acetato) leva a que o complexo adquira uma geometria próxima da piramidal quadrada, havendo o desdobramento das orbitais *d* em d_{xz}, $d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$, esperando-se três transições *d-d*: $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz}$, d_{yz}, $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ (ordem crescente das energias das transições electrónicas).

Os espectros electrónicos destes complexos apresentam igualmente, outros tipos de transições, nomeadamente: i) transições de transferência de carga a comprimentos de onda inferiores a 500 nm do tipo π^*(C=N)$\leftarrow d$ (entre 420 e 357 nm); ii) transições do ligando do tipo π^*(C=N)$\leftarrow \pi$, com a banda a cerca de 320 nm, e do tipo π^*(oxigénio do grupo fenol)$\leftarrow$n, que aparece no espectro por volta de 286 nm.

2.5- Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X (XPS)

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X é uma técnica de caracterização superficial de materiais, dando informação sobre a vizinhança química de elementos que existem à superfície. É uma técnica que utiliza o efeito fotoeléctrico e que consiste, em irradiar com raios X a superfície do material e medir a energia cinética dos electrões que são libertados. [100] Para uma mesma energia de irradiação, electrões ligados a átomos diferentes vão ser libertados com energias cinéticas diferentes, permitindo distingui-los.

Como as energias de ligação são características para cada elemento, a técnica XPS pode ser utilizada como técnica de análise elementar superficial e a energia de ligação de um elemento fornece informação sobre o estado de oxidação e vizinhança química: assim, a energia de ligação é tanto maior quanto maior for o estado de oxidação dos elementos e aumenta com a presença de átomos electronegativos na vizinhança.

Na tabela 2.2 encontram-se compiladas as energias de ligação típicas para os electrões 1s dos átomos de carbono (C1s) e oxigénio dos grupos funcionais existentes na superfície de materiais de carbono.

Tabela 2.2- Energias de ligação típicas de electrões dos átomos dos grupos superficiais de materiais de carvão.

grupo funcional	átomo/electrão	energia de ligação (eV)
grafite	C 1s	286,4
ácido carboxílico	C 1s O 1s	288,1-289,1 534,0-534,4
lactona	O 1s	533,1-533,5
fenol/álcool	C 1s O 1s	286,1-286,3 532,1-533,5
carbonilo/quinona	C 1s O 1s	287,3-287,6 530,9-533,5
anidrido carboxílico	O 1s	532,1-533,5
éter	C 1s O 1s	286,1-286,3
ésteres	C 1s	532,1-533,4
C=N	C 1s	286,1-286,3
C-O	C 1s	286,1-286,3
C-O-C	O 1s	532,2-533,4
O-C-O	O 1s	287,3-287,6
O_2 adsorvido quimicamente e H_2O adsorvida	O 1s	534,6-536,1
carbonato e/ou CO eCO_2 adsorvidos	C 1s	290,4-290,8

(adaptado de [16])

CAPÍTULO 3- Execução Experimental

Neste capítulo são indicados os reagentes, os solventes e a instrumentação usada durante a execução deste trabalho. São descritas ainda, as condições experimentais típicas utilizadas na realização experimental das determinações físico-químicas.

3.1-Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese e purificação dos complexos de manganês(III) foram obtidos comercialmente e utilizados sem qualquer pré-tratamento, excepto a 1,2-fenildiamina que foi recristalizada de tolueno e a diamina 1,2-diaminociclohexano que foi destilada. Os aldeídos 2-hidroxi-5-metoxibenzaldeído (99%), 2-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (99%), 2,4-di-hidroxibenzaldeído (98%), 2-hidroxi-5-metilbenzaldeído (98%), 5-bromo-2-hidroxibenzaldeído (98%) e as diaminas 1,2-diaminociclohexano (90%) e 1,2-diamino-2-metilpropano (99%) e *meso*-1,2-difeniletilenodiamina (98%) foram adquiridos à Aldrich. O 2-hidroxibenzaldeído (>99%) e a 1,2 fenildiamina (>99%) foram adquiridos à Merck e o cloreto de manganês tetrahidratado (99,4%) foi adquirido à Sigma. Nas sínteses de ligandos e complexos foram usados solventes de qualidade *para síntese*, e nas recristalizações utilizaram-se solventes de qualidade *pro analysis*.

O iodosilbenzeno usado como oxidante nos ensaios catalíticos foi sintetizado a partir de procedimentos publicados na literatura [101]: tipicamente adicionaram-se 50 mmol (16g) de (diacetoxiodo)benzeno a 75 cm^3 de uma solução de hidróxido de sódio 3 mol dm^{-3}, formando-se de imediato um sólido de cor amarela, que foi deixado em agitação durante uma hora. Juntou-se 50 cm^3 de água desionizada e continuou-se a agitação durante cerca de 15 min, filtrando-se de seguida o sólido que foi lavado com várias porções de água desionizada e seco sob vácuo. Triturou-se o composto, adicionou-se 75 cm^3 de clorofórmio e deixou-se em agitação magnética por mais 15 min. Finalmente, filtrou-se e lavou-se o precipitado com várias porções de clorofórmio, e secou-se sob vácuo. Obtiveram-se 10 g de produto e guardou-se o sólido no congelador.

Nos estudos de RMN de ^1H usou-se clorofórmio-*d* (99,8% D), obtido da Aldrich, contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

O brometo de potássio utilizado na preparação de amostras para espectroscopia vibracional de infra-vermelho foi obtido da Aldrich, qualidade *para infravermelho*.

O sulfato de bário usado como branco no traçado dos espectros de electrónicos de ligandos e complexos foi adquirido à Shimadzu.

Nos estudos electroquímicos dos complexos usou-se dimetilformamida e CH_3CN, ambos Merck *pro analysis*. O hexafluorofosfato de tetrabutilamónio ($TBAPF_6$,

Aldrich *para electroquímica*), usado como electrólito de suporte, foi mantido sempre na estufa antes da sua utilização (T≈60°C).

Nas reacções catalíticas usaram-se diclorometano e acetonitrilo adquiridos à Romil (qualidade para HPLC). O hipoclorito de sódio (10-13% de cloro livre), o decano (99%+), o clorobenzeno (99,5%+); o estireno, o epóxido de estireno e o benzaldeído foram adquiridos à Aldrich.

O carvão activado usado para imobilizar os complexos de manganês(III) foi um carvão comercial NORIT® ROX 0,8, fornecido sob a forma de pequenos cilindros com um diâmetro de 0,8 mm e 5 mm de comprimento. Este material foi tratado por diferentes processos e foi gentilmente cedido pela Doutora Ana Rosa Silva.

3.2-Instrumentação Utilizada

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram efectuadas no Serviço de Análise Elementar do Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB), Universidade Nova de Lisboa.

Os espectros de massa (FAB) de baixa e alta resolução foram obtidos na Unidade de Espectrometria de Massa da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha), tendo-se utilizado álcool 3-nitrobenzílico (NBA) como matriz.

Os espectros de RMN de ^{1}H foram obtidos no Departamento de Química da Universidade de Aveiro num espectrómetro Brucker AC200 operando a 200 MHz, utilizando TMS como referência interna.

Os espectros de infravermelho dos ligandos e dos complexos foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio, num espectrofotómetro de FTIR JASCO 460, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 aquisições.

Os espectros de ultravioleta/visível dos ligandos e dos complexos foram obtidos num espectrofotómetro de Uv-Vis SHIMADZU UV-3101 PC, no intervalo de 1000 a 400 nm, usando uma célula de reflectância difusa ou um porta amostras com janela de quartzo. Os espectros electrónicos das soluções de complexos foram lidos num espectrofotómetro UNICAM, à temperatura ambiente, em cubas de quartzo, no intervalo de 350 a 800 nm.

Os estudos electroquímicos foram realizados num potenciostato/galvanostato Autolab® PG STAT 30 controlado por um computador, usando uma célula electroquímica de três eléctrodos que permite trabalhar em condições de ausência de

oxigénio. Usou-se um sistema de três eléctrodos constituído por um eléctrodo de carbono vítreo BAS com área 0.2827 cm^2 como eléctrodo de trabalho, um fio de platina enrolado em hélice como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de Ag/AgCl 0,1 mol dm^{-3} NaCl – METHROM ref.: 60724140.

A quantificação dos produtos da reacção catalítica em fase homogénea foi feita por cromatografia em fase gasosa. Nos ensaios realizados em fase homogénea, foi utilizado um cromatógrafo Varian Star 3400 CX com detector termocondutimétrico TCD, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida Varian Chrompack CP-Sil 8 CB de dimensões 30m x 0,53mm d.i. revestida internamente por um filme de espessura 1,50 μm. Como gás arrastador usou-se hélio (Praxair 99.999%). O programa de temperaturas usado foi: injector – 200 °C, detector – 270 °C, filamento – 290 °C, coluna – 60 °C durante 3 min, 5 °C min^{-1}, 170 °C durante 2 min, 20 °C min^{-1} e 250 °C durante 10 min.

Nos ensaios realizados em fase heterogénea utilizou-se um cromatógrafo Varian Star 3800 CX com detector de ionização em chama FID (ar puro e hidrogénio PRAXAIR), com uma coluna capilar de sílica fundida Varian Chrompack CP-Sil 8CB de dimensões 30m x 0,25mm d.i. revestida internamente por um filme de espessura 0,25 μm. O programa de temperaturas usadas foi: injector – 200°C, detector – 200°C, coluna – 60°C durante 3 min, 5°C/min, 170°C durante 2 min, 20°C/min e 200°C durante 10min.

3.3- Condições Experimentais Típicas Usadas

Descrevem-se as condições experimentais genéricas utilizadas na realização experimental das determinações físico-químicas, sendo apenas referidas no texto condições diferentes destas.

3.3.1- Nos estudos electroquímicos

Antes de cada utilização, a célula electroquímica foi cuidadosamente lavada com solução aquosa de HNO_3 1:1, água desionizada quente e fria, passada por etanol e finalmente deixada na estufa a uma temperatura cerca de 60 °C. Este procedimento foi aplicado não só à célula electroquímica, mas a todo o material de vidro usado. Após cada varrimento electroquímico o eléctrodo de trabalho foi polido numa suspensão

aquosa de alumina (Buehler 0,3 μm) num disco de lixa fina (Buehler Master-tex) e depois lavado com água desionizada e solvente.

As soluções de complexos com concentração 1,00 mmol dm^{-3} foram preparadas no próprio dia, usando uma solução de electrólito de suporte também preparada no próprio dia. Como electrólito de suporte foi usada uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutilamónio ($TBAPF_6$) em CH_3CN 0,1 mol dm^{-3}ou *dmf* para os complexos pouco solúveis em CH_3CN.

Os estudos electroquímicos foram realizados à temperatura ambiente e os potenciais não foram corrigidos quanto aos potenciais de junção líquida e referem-se ao eléctrodo de referência Ag/AgCl 1 mol dm^{-3} NaCl. Utilizou-se o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do par ião ferrocénio/ferroceno como referência (CH_3CN: ΔE=0,073 V e $E_{1/2}$=0,378 V; *dmf*: ΔE=0,080 V e $E_{1/2}$=0,469 V). Os valores das velocidades de varrimento variaram entre 1,00 e 0,01 V s^{-1}.

Para cada um dos complexos fizeram-se também estudos em idênticas condições experimentais, na presença de N,N`-dimetilimidazola. A 4,00 $cm^3$ de solução de complexo de manganês com concentração 1,00x$10^{-3}$ mol $dm^{-3}$, foi adicionado, com o auxílio de uma micropipeta GILSON, o volume de 200 μL de uma solução de N,N`-dimetilimidazola 2 mol dm^{-3}, preparada nos dois solventes.

3.3.2- Nos estudos de adsorção dos complexos

Os espectros electrónicos das soluções de complexos em contacto com o carvão activado foram obtidos a partir de 1,00 cm^3 de solução retirada da solução em refluxo e diluídas para 5,00 cm^3 (excepto para a alíquota inicial, cuja diluição foi feita para 20,00 cm^3). As alíquotas finais e as tiradas após a purificação por extracção Soxhlet foram colocadas directamente nas cubas de quartzo.

3.3.3- Nas reacções de catálise em fase homogénea

As reacções de epoxidação do estireno usando como catalisadores os complexos [Mn(*salen*)], foram realizados à temperatura ambiente, sendo a mistura reaccional colocada em balões de 50 cm^3, de duas tubuladuras e agitadas magneticamente a uma velocidade constante para todos os ensaios.

As misturas reaccionais continham 2,50 mmol de estireno (0,264 g) como substrato, 2,50 mmol de decano (0,356 g) como padrão interno, 0,10 mmol de complexo de manganês (III) (4% em mol de catalisador em relação ao substrato – 0,1 mmol) e 6,25 mmol de oxidante (excesso 150 % relativamente à quantidade estequiométrica do substrato). Utilizou-se como oxidante PhIO e hipoclorito de sódio. Com este último oxidante foi necessário adicionar 2,0 cm^3 de uma solução tampão (50 cm^3 $NaHPO_4.12H_2O \approx 0,15$ mol dm^{-3} + 15 cm^{-3} NaOH $\approx$ 0,1 mol dm^{-3}) para manter o pH da mistura reaccional próximo de 11, para reduzir a quantidade de produtos clorados formados na mistura reaccional. O volume de solução de hipoclorito de sódio com 10-13 % de cloro livre utilizado foi $\approx$ 3,68 cm^3, usando a fórmula de cálculo: %(m/m)cloro x 1,05=%(m/m) hipoclorito de sódio). O volume de solvente adicionado foi sempre de 5,00 cm^3.

3.3.3.1-Perfil reaccional

Em todas as experiências adicionou-se, o decano ao estireno, depois o complexo de manganês seguido da adição do diclorometano e da solução tampão, no caso de se utilizar o hipoclorito de sódio como oxidante. Após agitação, retirou-se uma alíquota da mistura reaccional (0,1 cm^3) com uma seringa hipodérmica, filtrou-se usando-se filtros de membrana PVDF de porosidade 0,22 μL e injectou-se 1,00 μL desta solução no cromatógrafo, com uma seringa Hamilton. A alíquota recolhida corresponde ao tempo reaccional t=0 horas. Por fim, adicionou-se o hipoclorito de sódio ou PhIO, dando-se início à reacção. Foram retirando-se alíquotas de igual volume em períodos de tempo definidos pela evolução da reacção.

3.3.3.2- Resultados a tempo fixo

Depois de determinado o tempo reaccional correspondente ao máximo de rendimento de conversão de estireno em epóxido de estireno, usando o perfil de reacção, fizeram-se ensaios em duplicado, com a injecção de pelo menos duas alíquotas por ensaio, até obtenção de valores concordantes para esse tempo reaccional. Utilizaram-se sempre as mesmas condições experimentais; injectaram-se alíquotas (0,1 cm^3) até se obterem valores concordantes.

3.3.4- Reacções de catálise em fase heterogénea

O procedimento seguido nas reacções em fase heterogénea foi semelhante ao seguido em fase homogénea. As misturas reaccionais usadas para os estudos cinéticos em fase heterogénea continham 0,50 mmol de estireno (0,0521 g) como substrato, 0,50 mmol de PhCl (0,0563 g) como padrão interno, 0,100 g de carvão com o complexo de manganês(III). Como oxidante usou-se 0,25 mmol de iodosilbenzeno (defeito de 50 % em relação à quantidade de estireno). O volume de CH_3CN foi sempre de 5,00 cm^3.

3.3.4.1- Perfil reaccional

Em todas as experiências adicionou-se o PhCl ao estireno, depois o carvão com o complexo de manganês (previamente seco durante duas horas) seguido da adição do CH_3CN. Após agitação, retirou-se uma alíquota da mistura reaccional (0,1 cm^3) e injectou-se no cromatógrafo. A alíquota recolhida corresponde ao tempo reaccional t=0 horas. Por fim, adicionou-se o oxidante dando-se início à reacção. Foram retirando-se alíquotas de igual volume em intervalos de tempo definidos pela evolução da reacção. A reacção foi dada como terminada quando, por cromatografia gasosa, se verificou que a quantidade de PhI (produto resultante da degradação do PhIO) se mantém constante no tempo, uma vez que o oxidante é adicionado em defeito de 50 % em relação ao substrato.

3.3.4.2- Resultados a tempo fixo e estudo de lixiviação

A partir do perfil reaccional, escolheu-se para cada catalisador heterogéneo o tempo para o qual a reacção terminou (conversão do iodosilbenzeno em iodobenzeno de $\cong$ 95 %, e área do pico de PhI constante ao longo do tempo), e repetiu-se mais duas vezes a reacção usando o mesmo catalisador e as mesmas condições experimentais. No fim de cada reacção filtrou-se o catalisador; à solução foi adicionada mais uma porção de iodosilbenzeno (0,25 mmol) e retirou-se amostras depois de 5 e 24 horas de reacção para análise cromatográfica.

3.3.4.3- Reutilização dos catalisadores/estudo de envelhecimento

No final da reacção de catálise, o catalisador foi separado do meio reaccional e purificado por extracção Soxhlet durante duas horas com 150 cm^3 de metanol e duas

horas com 150 cm^3 de CH_3CN e, posteriormente, seco no forno durante a noite a 120 °C. No final deste procedimento o catalisador considerava-se pronto para ser novamente utilizado (reutilização). Para todos os catalisadores fizeram-se duas reutilizações e para o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% fizeram-se 10 utilizações, com uma semana de intervalo entre cada reutilização, com o objectivo de se estudar o envelhecimento do catalisador.

3.3.4.4- Influência da velocidade de agitação

Escolheu-se o catalisador heterogéneo ([Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1 %) e fez-se um conjunto de ensaios nas mesmas condições experimentais listadas em 3.3.4, mas utilizando diferentes velocidades de agitação magnética.

3.3.4.5-Influência da granolometria do carvão

Utilizando as condições experimentais referidas em 3.3.3.1. e o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1 % que foi finamente pulverizado, fizeram-se os estudos do perfil da reacção, ensaios de lixiviação e reutilização do catalisador de modo idêntico ao utilizado para os outros catalisadores, com excepção da purificação do catalisador que teve que ser feita por extracções sucessivas, seguidas de centrifugação, com metanol e CH_3CN, até que por cromatografia gasosa não foi detectada a presença de espécies químicas em solução.

3.4- Identificação e Quantificação de Reagentes e Produtos

Usaram-se amostras comerciais para se identificar reagentes e alguns dos produtos da reacção de epoxidação do estireno por cromatografia gasosa: foram identificados o estireno, o decano, o clorobenzeno, o benzaldeído, o epóxido de estireno e o iodobenzeno. As outras espécies que não foram identificadas e cujos picos eram visíveis no cromatograma foram designadas como *outros* produtos reaccionais.

A quantificação das espécies identificadas foi feita usando o método do padrão interno. O padrão interno usado foi o decano quando se usava como solvente o diclorometano e o clorobenzeno quando se usou o CH_3CN. Com o método do padrão interno, a quantidade das espécies é calculada usando a relação das áreas de cada uma das espécies com a área do padrão interno, cuja quantidade na mistura reaccional se

admite constante ao longo de toda a reacção. Para tal construíram-se rectas de calibração de misturas de cada uma das espécies com o padrão interno. Na tabela 3.1 apresentam-se os resultados obtidos para as regressões lineares feitas aos resultados experimentais obtidos.

O declive da recta obtida multiplicado pela razão das áreas obtidas, permite calcular a razão dos números de moles:

$$\frac{n_i}{n_{pi}} = declive \times \frac{A_i}{A_{pi}}$$

Tabela 3.1: Declives das rectas de calibração para cada um dos compostos nos cromatógrafos Varian Star 3400 CX e Varian Star 3800 CX.

	Varian Star 3400 CX		**Varian Star 3800 CX**	
Composto	**Declive**	**Coeficiente de correlação**	**Declive**	**Coeficiente de correlação**
Estireno	1,0079	0,9945	1,3401	0,9994
Epóxido de estireno	0,6721	0,9881	1,276	0,9999
Benzaldeído	0,8755	0,9911	1,0428	0,9996
Iodobenzeno	1,1430	0,9986	1,049	0,9999

onde n_i é o número de moles da espécie em estudo (estireno, benzaldeído, iodobenzeno e epóxido de estireno), n_{pi} é o número de moles do padrão interno (clorobenzeno ou decano), A_i é a área do cromatograma obtida para cada espécie, e A_{pi} é a área do cromatograma obtida para o padrão interno.

A integração dos picos cromatográficos foi feita digitalmente, usando-se para tal o programa Varian Star 5,0.

Os cromatogramas obtidos foram tratados de forma a ser possível o cálculo da percentagem de conversão do estireno (reagente em defeito e por isso usado como indicador do avanço da reacção). As percentagens de conversão em estireno apresentadas foram calculadas usando a seguinte expressão:

$$\%C = \left(1 - \frac{\left(A_{est} / A_{pi} \right)_t}{\left(A_{est} / A_{pi} \right)_0} \right) \times 100$$

Foi igualmente calculada a selectividade da reacção relativamente aos vários produtos quantificados:

$$\%S_{epóx.} = \frac{\left(A_{epóx.} / A_{pi} \right)_t}{\left(A_{epóx.} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{benz} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{outros} / A_{pi} \right)_t} \times 100$$

$$\%S_{benz} = \frac{\left(A_{benz} / A_{pi} \right)_t}{\left(A_{epóx.} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{benz} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{outros} / A_{pi} \right)_t} \times 100$$

$$\%S_{outros} = \frac{\left(A_{outros} / A_{pi} \right)_t}{\left(A_{epóx.} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{benz} / A_{pi} \right)_t + \left(A_{outros} / A_{pi} \right)_t} \times 100$$

onde $\%S_{epóx}$ é a percentagem de selectividade em epóxido, $\%S_{benz}$ é a percentagem de selectividade em benzaldeído e $\%S_{outros}$ é a percentagem de selectividade em *outros*.

O critério usado para escolha do tempo reaccional adequado para se efectuar os restantes ensaios foi o máximo rendimento em epóxido. Este valor é obtido pela simples multiplicação da selectividade em epóxido pela percentagem de conversão.

O valor do erro que se encontra associado aos valores experimentais determinados é calculado como o desvio padrão dos valores médios obtidos para as repetições das injecções relativamente ao valor médio dos dois ensaios independentes.

Para ser mais fácil a comparação dos resultados de catálise homogénea com os resultados em fase heterogénea e, mesmo, a comparação entre a eficácia dos complexos como catalisadores, utilizaram-se duas grandezas numéricas: TON valor do número de moles de epóxido formado por mol de complexo de Mn(III) presente no meio reaccional e é determinado pela fórmula:

$$TON = \frac{\frac{A_{epó.}}{A_{pi}} \times n_{pi}}{n_{Mn} \times factor\ de\ resposta_{epóx.}}$$

TOF é o valor de TON por hora.

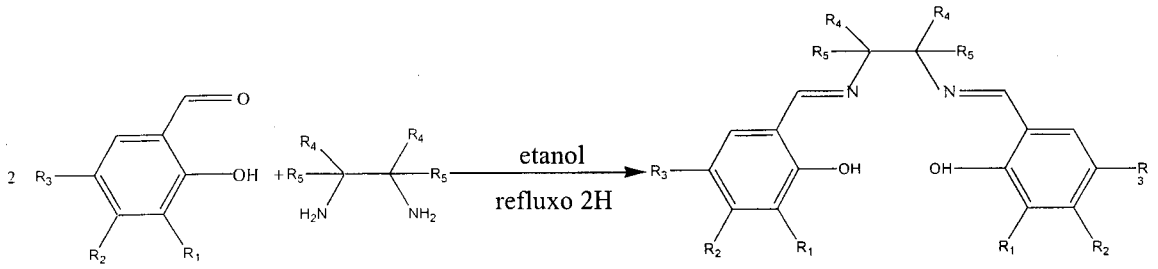
CAPÍTULO 4- Síntese e Caracterização de Complexos de Manganês(III) com Bases de Schiff do Tipo N_2O_2

Neste capítulo descreve-se a síntese e caracterização dos ligandos usados, bases de Schiff do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído e dos respectivos complexos de manganês(III). Estes complexos foram usados, numa primeira fase, como catalisadores de reacções de epoxidação do estireno em fase homogénea e, posteriormente, foram ancorados em carvão activado e foi feito o estudo da sua actividade catalítica em fase heterogénea.

Todas as sínteses inseridas neste capítulo já se encontravam descritas na literatura, pelo que a caracterização dos compostos foi feita apenas para que se confirmasse a obtenção dos produtos pretendidos.

4.1-Síntese de Bases de Schiff do Tipo N_2O_2

As bases de Schiff foram preparadas segundo o procedimento descrito na literatura [96, 97], que consiste no refluxo, durante cerca de 50 min, de uma solução etanólica de salicilaldeído ou seus derivados (16 mmol) com 8,4 mmol da respectiva diamina. O ligando formado é recolhido por filtração sob pressão reduzida e seco sob vácuo, à temperatura ambiente e durante várias horas. Obtiveram-se rendimentos de reacção da ordem de 60-95%. Na figura 4.1 encontra-se esquematizada a equação química que traduz a síntese dos ligandos, assim como as suas fórmulas de estrutura e abreviaturas que irão daqui em diante designar os ligandos preparados.



H_2saldMe: R_1, R_2, R_3, R_4=H e R_5=CH_3

H_2salophen: R_1, R_2, R_3, R_4=H e R_5=ciclo$(CH)_4$

H_2(3-MeOsalhd): R_1=OCH_3, R_2, R_3, R_4=H e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

H_2(5-MeOsalhd): R_1, R_2, R_4=H, R_3=OCH_3 e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

H_2(5-OHsaldPh): R_1, R_2, R_4=H, R_3=HO e R_5=C_6H_5

H_2(4-OHsaldPh): R_1, R_3, R_4=H, R_2=HO e R_5=C_6H_5

H_2(4-OHsalhd): R_1, R_3, R_4=H, R_2=HO e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

H_2(5-Brsalhd): R_1, R_2, R_4=H, R_3=Br e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

H_2(5-Mesalhd): R_1, R_2, R_4=H, R_3=CH_3 e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

H_2(5-OHsalhd): R_1, R_2, R_4=H, R_3=HO e R_5=ciclo$(CH_2)_4$

Figura 4.1: Esquema da síntese e da estrutura das bases de Schiff preparadas.

4.2- Caracterização dos Ligandos

Não se procedeu a uma caracterização exaustiva dos ligandos, confirmando-se apenas a sua preparação por RMN de ^{1}H, espectroscopia de Uv-Vis e FTIR. Os resultados obtidos apresentam-se seguidamente:

i) H_2saldMe, *N,N'*-bis(salicilaldeído)dimetiletilenodiimina: ^{1}H-RMN (d_6-$CDCl_3$, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm):13,3 (d, 2H, OH), 8,3 (d, 2H, N=CH), 7,3-7,2 (m, 4H,

aromáticos), 6,9-6,8 (m, 4H, aromáticos), 3,7 (si, 2H, CH_2), 1,6-1,2 (m, 6H, CH_3); (Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1365, 1138, ~531 (i), ~415 (i), ~347 (i), 305, 256; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1622 ms, 1580 m, 1497 m, 1456 m, 1416 mf, 1385 m, 1365 m, 1279 s, 1227 f, 1145 m, 1059 m, 1030 mf, 978 m/f, 852 m, 762 ms, 648 f, 563 f, 468 f.

ii) H_2salophen, *N,N'*-bis(salicilaldeído)fenilenodiimina: ^{1}H-RMN (d_6-$CDCl_3$, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,1 (d, 2H, OH), 8,6 (d, 2H, N=CH), 7,4-7,3 (m, 6H, aromáticos), 7,3-7,2 (m, 2H, aromáticos), 7,0 (d, 2H, aromáticos), 6,9 (m, 2H, aromáticos); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1383, 1139, 872, ~468 (i), 404, ~260 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1613 vs, 1561m, 1481 s, 1402 f, 1276 m, 1191 m, 1149 m, 1043 f, 998 f, 910 m, 831 m, 760 vs, 745 m, 641 f, 530 f, 501 m.

iii) H_2(3-MeOsalhd), *N,N'*-bis(3-metoxissalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: ^{1}H-RMN (d_6-$CDCl_3$, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 14,0 (t, 2H, OH), 8,3 (t, 2H, N=CH), 6,9-6,7 (m, 6H, aromáticos), 3,9-3,3 (m, 4H, aromáticos), 2,1-1,2 (m, 14H, alifáticos); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1628 s, 1462 s, 1347 f, 1255 vs, 1146 f, 1090 m, 1044 f, 971 s, 859 f, 729 s, 647 f.

iv) H_2(5-MeOsalhd), *N,N'*-bis(5-metoxissalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1635 s, 1590 s, 1492 vs, 1470 m, 1390 m, 1329 m, 1269 vs, 1220 m, 1160 m, 1098 m, 1035 m, 936 m, 867 m, 821 s, 785 m, 681 f, 437 m/f.

v) H_2(4-OHsalhd), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: ^{1}H-RMN (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,6 (s, 2H, OH), 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); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~490 (i), 354, 276, ~250 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 2951 f, 2937 f, 2906 f, 2886 f, 2856 f, 1631 ms, 1595 ms, 1543 f, 1508 f, 1473 m, 1406 f, 1367 m, 1352 f, 1294 m, 1242 s, 1223 s, 1180 s, 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, 736 f, 523 f, 507 f, 490 f, 467 f, 415 f.

vi) H_2(4-OHsaldPh), *N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiimina: ^{1}H-RMN (d_6-DMSO, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,6 (s, 2H, OH), 10,0 (s, 2H,OH), 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); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~415, 364, 282, ~255 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3060 f, 3045 f, 3032 f, 3007 f, 2966 f, 2922 f, 2857 f, 2722 f, 2611 f, 2534 f, 2452 f, 1621 ms, 1529 ms, 1507 m, 1492 s, 1463 s, 1456 f, 1380 m, 1345 s, 1302 f, 1246 s, 1223 m, 1201 f, 1167 f, 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.

vii) H_2(5-OHsaldPh), *N,N'*-bis(5-hidroxissalicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiimina: ^{1}H-RMN (d_6-DMSO, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,5 (s, 2H, OH), 10,1 (s, 2H,OH), 8,3 (s, 2H, N=CH), 7,4-7,3 (m, 10H, aromático), 7,1-7,0 (d, 2H, aromático), 6,1 (m, 4H, aromático), 4,8 (s, 2H, CH); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~419(i), 378, 282, 314, ~256 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3545 s, 3373 ms, 3060 mf, 3025 m, 2884 f, 2725 f, 2537 mf, 2407 mf, 2330 mf, 1886 mf, 1635 ms, 1596 ms, 1518 m, 1493 m, 1455 m, 1415 m, 1395 m, 1384 m, 1348 f, 1336 mf, 1318 m, 1280 m, 1261 f, 1213 f, 1165 f, 1077 f, 1051 s, 1032 m, 984 mf, 969 mf, 961 mf, 906 mf, 869 f, 853 m, 827 m, 798 s, 783 s, 753 m, 697 ms, 676 f, 611 f, 590 f, 561 f, 501 f, 455 f, 423 mf.

viii) H_2(5-Mesalhd), *N,N'*-bis(5-metilsalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: ^{1}H-RMN (d_6-$CDCl_3$, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 14,0-13,7 (d, 2H, OH), 8,2 (t, 2H, N=CH), 7,5-6,7 (m, 6H, aromáticos), 4,5-4,3 (m, 6H, CH_3), 2,2-1,7 (m, 10H, alifáticos); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~425(i), 354, 290, 312, ~255 (i);FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3062 f, 3011 mf, 2938 mf, 2912 m, 2873 f, 1892 mf, 1771 mf, 1713 mf, 1638 s, 1585 m, 1518 mf, 1492 s, 1456 f, 1401 f, 1367 m, 1283 s, 1232 m, 1159 m, 1125 f, 1041 s, 977 m, 942 f, 894 mf, 843 m, 823 ms, 779 m, 667 m, 566 m, 482 f, 464 f, 423 f.

ix) H_2(5-Brsalhd), *N,N'*-bis(5-bromossalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: ^{1}H-RMN (d_6-$CDCl_3$, 300 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,8, 13,5 (s, 2H, OH), 8,2, 8,1 (s, 2H, N=CH), 7,3-7,1 (m, 4H, aromáticos), 6,9-6,7 (m, 4H, aromáticos), 3,6-3,2 (m, 2H, CH_2), 2,1-1,2 (m, 8H, CH_2); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~489 (i), 345, 280 (i), 264; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3253 mf, 3056 mf, 2919 m, 2855 m, 2733 f, 2588 f, 2350 mf, 1900 mf, 1775 mf, 1633 ms, 1567 m, 1510 mf, 1474 ms, 1445 m, 1363 m, 1339 f, 1277 ms, 1244 mf, 1184 m, 1148 mf, 1127 mf, 1093 m, 1078 m, 1033 m, 978 f, 943 f, 895 f, 862 mf, 827 mf, 777 f, 692 f, 627 m, 558 m, 476 f, 422 f.

x) **H_2(5-OHsalhd)**, *N,N'*-bis(5-hidroxissalicilaldeído)ciclo-hexadiimina: ^{1}H-RMN (d_6-DMSO, 200 MHz, 297 K), (δ/ppm): 13,9 (s, 2H, OH), 9,8 (s, 2H, OH), 8,2 (s, 2H, N=CH), 7,2-7,1 (m, 2H, aromático), 6,3-6,2 (m, 4H, aromático), 2,0-1,4 (m, 8H, CH_2); Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~485 (i), 350, 273 (i), ~252 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 2950 ff, 2940 f, 2916 f, 2845 mf, 1634 s, 1595 ms, 1533 f, 1513 f, 1477 m, 1400 f, 1367 s, 1351 f, 1296 m, 1243 ms, 1232 s, 1176 s, 1165 m, 1122 f, 1074 f, 1029 m, 976 m, 941 f, 854 m, 802 f, 763 f, 749 f, 662 f, 644 f, 621 f, 593 f, 533 f, 526 f, 523 mf, 507 mf, 493 mf, 462 f, 413 mf.

4.3- Resultados Obtidos

Todas as bases de Schiff sintetizadas apresentam uma cor amarelada, são normalmente solúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns, como por exemplo clorofórmio, diclorometano, tolueno, etanol, acetona, CH_3CN, *dmf* e *dmso*, com a excepção dos compostos com substituintes hidroxilo na posição 4 e 5 do fragmento de aldeído, que só são solúveis em *dmf* e *dmso*.

A verificação da existência da condensação de Schiff ou contaminação dos compostos pode ser feita por ressonância nuclear protónica. Os espectros dos ligandos sintetizados apresentam muitas semelhanças e, na tabela 4.1 apresentam-se os intervalos dos valores dos desvios químicos para hidrogénios análogos.

Não são observadas variações significativas nos valores dos desvios químicos com o solvente usado e é possível observar nos espectros traçados, um conjunto de sinais comuns para as bases de Schiff sintetizadas. Na região de 14,0 a 13,1 ppm aparece um singleto relativo aos grupos hidroxilos na posição 2 do fragmento de aldeído, excepto para o ligando H_2(3-MeOsalhd) que apresenta na mesma zona um tripleto, resultante de acoplamento com os hidrogénios do grupo metoxilo mais próximos. Na região 8,6 a 8,1 encontra-se um singleto relativo ao protão próximo da ligação HC=N. Por fim, encontram-se multipletos vários na região de 7,4 a 6,1 relativos aos hidrogénios aromáticos do fragmento de aldeído.

Tabela 4.1: Valores dos desvios químicos observados nos espectros de ^{1}H-RMN dos ligandos preparados.

ligando	solvente	desvio químico, δ/ppm					
		OH[a)]	OH[b)]	OH[c)]	HC=N	aromáticos	alifáticos
H_2saldMe	d_6-$CDCl_3$	13,3	---	---	8,3	7,3-6,8	1,6-1,2
H_2salophen	d_6-$CDCl_3$	13,1	---	---	8,6	7,4-6,9	---
H_2(3-MeOsalhd)	d_6-$CDCl_3$	14,0	---	---	8,3	6,9-6,7	2,1-1,2
H_2(5-MeOsalhd)	---	---	---	---	---	---	---
H_2(4-OHsalhd)	d_6-DMSO	13,6	d)	---	8,2	7,2-6,1	1,9-1,4
H_2(4-OHsaldPh)	d_6-DMSO	13,6	10,0	---	8,3	7,1-6,2	-
H_2(5-OHsaldPh)	d_6-DMSO	13,5	---	10,1	8,3	7,4-6,1	-
H_2(5-Mesalhd)	d_6-$CDCl_3$	14,0-13,7	---	---	8,2	7,5-6,7	2,2-1,7
H_2(5-Brsalhd)	d_6-$CDCl_3$	13,8-13,5	---	---	8,2-8,1	7,3-6,1	2,1-1,2
H_2(5-OHsalhd)	d_6-DMSO	13,9	---	9,8	8,2	7,2-6,2	2,0-1,4

[a)] valores referentes aos hidrogénios do grupo OH ligados na posição 2 (figura 4.1).
[b)] valores referentes aos hidrogénios do grupo OH ligados na posição 4 (figura 4.1).
[c)] valores referentes aos hidrogénios do grupo OH ligados na posição 5 (figura 4.1).
[d)] não observado.

Para ligandos com grupos hidroxilo substituídos na posição 4 e 5 do fragmento de aldeído obtiveram-se sinais adicionais na zona de 10 ppm, sendo por vezes difícil a sua visualização. Foram observados igualmente sinais na zona entre 4,5 a 4,0 ppm referentes a hidrogénios de carbonos alifáticos das pontes diimina. Quando a ponte diimina tem substituintes aromáticos existem sinais adicionais na região 7,5 a 6,1 resolvidos e/ou sobrepostos com sinais do fragmento de aldeído. Por fim, na região do espectro entre 2,1 e 1,2 obtiveram-se sinais de hidrogénios ligados a carbonos alifáticos da ponte diimina ou de substituintes do fragmento de aldeído.

Os espectros vibracionais das bases de Schiff são muito complexos, apresentando um número elevado de bandas de diversas intensidades, tornando a sua interpretação difícil devido às inúmeras vibrações que podem ocorrer nestas moléculas. Este facto aliado às possíveis sobreposições de bandas de vibração com energias semelhantes não permite fazer uma atribuição de todas as bandas do espectro de IV.

No entanto, as bases de Schiff sintetizadas apresentam uma banda muito intensa, característica de compostos do tipo N_2O_2, na zona entre 1638 e 1613 cm^{-1} devida à

vibração de estiramento C=N e uma outra banda, também característica, da vibração C-O do grupo fenol, de intensidade mais baixa na zona entre 1296 e 1246 cm^{-1}. [96]

Na tabela 4.2 estão compilados os valores de energia das vibrações de estiramento das ligações C=N e C-OH.

A introdução de grupos metoxilo nas posições 3 e 5, do grupo metilo, brometo e hidroxilo na posição 5 e do grupo hidroxilo na posição 4 não altera de forma significativa, o valor da energia de vibração da ligação C=N. No entanto a introdução de pontes diimina com maior massa molecular provoca um deslocamento no sentido dos números de onda mais baixos da frequência de vibração da ligação C=N.

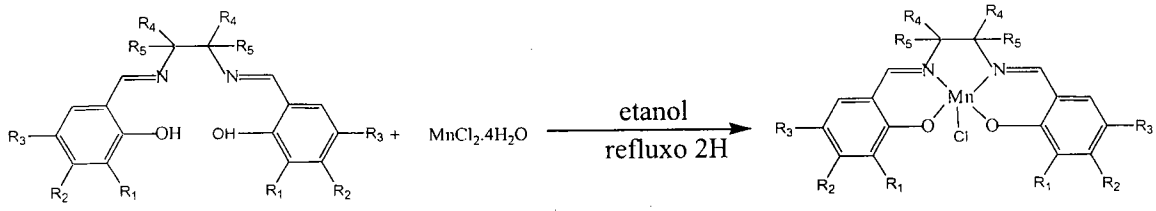
Os espectros electrónicos dos ligandos apresentam bandas intensas com inflexões na região entre 210 e 490 nm. Estas bandas são atribuídas a transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ e $\pi^* \leftarrow n$, em que as primeiras possuem maior intensidade podendo, em alguns casos, mascarar as transições $\pi^* \leftarrow n$. [99]

Tabela 4.2: Número de onda das vibrações de estiramento C=N e C-OH dos ligandos preparados.

ligando	$\bar{\upsilon}$ **(cm^{-1})**	
	C=N	C-OH
H_2saldMe	1622	1279
H_2salophen	1613	1276
H_2(3-MeOsalhd)	1628	1255
H_2(5-MeOsalhd)	1635	1269
H_2(4-OHsalhd)	1631	1294
H_2(4-OHsaldPh)	1621	1246
H_2(5-OHsaldPh)	1635	1280
H_2(5-Mesalhd)	1638	1283
H_2(5-Brsalhd)	1633	1277
H_2(5-OHsalhd)	1634	1296

4.4- Síntese dos Complexos de Manganês(III)

Os complexos de Mn(III) com as bases de Schiff foram preparados segundo o procedimento descrito na literatura [96, 97] e que consiste no refluxo, durante 50 min, de uma solução etanólica de $MnCl_2.4H_2O$ (7 mmol; 1,3 g) com 7 mmol do respectivo ligando. Nos primeiros momentos da reacção verificou-se uma mudança de cor da solução de amarela para castanha escura. As soluções foram concentradas por evaporação do solvente, ocorrendo a precipitação do composto de cor castanha escura, que foi filtrado e seco sob vácuo durante alguns dias. Os compostos foram recristalizados de CH_3CN, etanol ou THF, tendo-se obtido rendimentos de reacções na ordem dos 50-90%. Na figura 4.2 apresenta-se a fórmula de estrutura dos complexos preparados e a reacção de síntese usada.



[Mn(saldMe)Cl]: R_1, R_2, R_3, R_4=H e R_5=CH_3

[Mn(salophen)Cl]: R_1, R_2, R_3, R_4=H e R_5=$(CH)_4$*

[Mn(3-MeOsalhd)Cl]: R_1=OCH_3, R_2, R_3, R_4=H e R_5=$(CH_2)_4$*

[Mn(5-MeOsalhd)Cl]: R_1, R_2, R_4=H, R_3=OCH_3 e R_5=$(CH_2)_4$*

[Mn(4-OHsalhd)Cl]: R_1, R_3, R_4=H, R_2=HO e R_5=$(CH_2)_4$*

[Mn(4-OHsaldPh)Cl]: R_1, R_3, R_4=H, R_2=HO e R_5=C_6H_5

[Mn(5-OHsaldPh)Cl]: R_1, R_2, R_4=H, R_3=HO e R_5=C_6H_5

[Mn(5-Mesalhd)Cl]: R_1, R_2, R_4=H, R_3=CH_3 e R_5=$(CH_2)_4$*

[Mn(5-Brsalhd)Cl]: R_1, R_2, R_4=H, R_3=Br e R_5=$(CH_2)_4$*

[Mn(5-OHsalhd)Cl]: R_1, R_2, R_4=H, R_3=HO e R_5=$(CH_2)_4$*

*- ponte diimina cíclica

Figura 4.2: Esquema da síntese e da estrutura dos complexos de [Mn(*salen*)] preparados.

4.5- Caracterização dos Complexos

Os complexos foram caracterizados por espectrometria de massa de alta resolução (FAB-HRMS ou IE-HRMS) e por espectroscopia de FTIR e Uv-Vis. Os resultados obtidos apresentam-se de seguida:

i) [Mn(saldMe)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)dimetiletilenodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{18}H_{18}N_2O_2^+$) 349,0749, experimental 349,0747; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1418, 1145, ~603 (i), ~487 (i), 387; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1611 vs, 1540 m, 1442 m, 1294 m, 1150 m, 900 f, 805 m, 752 m, 614 m, 502 m

ii) [Mn(salophen)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(salicilaldeído)fenilenodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{20}H_{14}N_2O_2^+$) 369,0436, experimental 369,0437; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1140, ~657 (i), ~594 (i), ~525 (i), ~455, 328, 285; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1604 vs, 1578 s, 1536 s, 1460 m, 1436 m, 1384 m, 1314 m, 1195 m, 1150 m, 1127 mf, 956 f, 926 f, 874 f, 812 f, 754 mf, 633 m, 544 m, 448 f.

iii) [Mn(3-MeOsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(3-metoxissalicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{22}H_{24}N_2O_4^+$) 435,1116, experimental 435,1125; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1367, 1201, ~626 (i), ~427 (i), 288, 225; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1617 vs, 1551m, 1504 m, 1470 m, 1446 s, 1312 s, 1222 vs, 1171 m, 1081 m, 1023 m, 970 m, 562 m, 781 f, 735 m/s, 592 f, 469 m, 438 m.

iv) [Mn(5-MeOsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(5-metoxissalicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{18}H_{18}N_2O_2^+$) 435,1116, experimental 435,1134; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 1354, ~663 (i), ~515 (i), 435, 350, 275, 218; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1628 vs, 1547 s, 1462 s, 1448 m, 1268 s, 1220 s, 1163 s, 1025 m, 872 f, 842 m, 824 s, 787 m, 687 f, 558 f, 425 m.

v) [Mn(4-OHsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{20}H_{20}N_2O_4^+$) 407,0804, experimental 407,0808; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 557, ~447 (i), ~370, 323, 286, 222, 209; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1597 vs, 1535 vs, 1494 m, 1446 m, 1394 f, 1340 f, 1311 f, 1234 vs, 1174 m, 1122 m, 1024 m, 983 m, 875 f, 845 m, 804 f, 762 m, 658 m, 636 s, 540 f, 511 f, 458 f, 415 m.

vi) [Mn(4-OHsaldPh)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{20}H_{20}N_2O_4^+$) 505,0960, experimental 505,0959; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): ~574 (i), 476,

~386 (i), 343, 309, 249, ~212 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 1603 vs, 1541 s, 1488 m, 1440 m, 1390 f, 1347 m, 1327 m, 1308 m, 1229 vs, 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, 414 m.

vii) [Mn(5-OHsaldPh)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(5-hidroxissalicilaldeído)-1,2-difeniletilenodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{28}H_{22}N_2O_4^+$) 505,0960, experimental 505.0978; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 476, ~386 (i), 353, 260, ~220 (i); FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3699 f, 3646 mf, 3557 f, 3519 mf, 3519 mf, 3510 mf, 3502 mf, 3485 f, 3410 ms, 3403 ms, 3376 ms, 3316 m, 3184 m, 3030 mf, 3004 mf, 2896 f, 2851 f, 2720 mf, 2660 mf, 2556 f, 2360 m, 2342 m, 2255 mf, 2154 mf, 1961 f, 1893 f, 1836 f, 1728 mf, 1691 f, 1601 vs, 1536 s, 1489 m, 1454 f, 1433 f, 1388 mf, 1369 mf, 1316 f, 1272 mf, 1232 m, 1163 f, 1132 m, 1066 mf, 1003 mf, 984 f, 975 f, 919 mf, 851 f, 806 f, 781 mf, 759 mf, 728 mf, 697 f, 677 mf, 644 f, 622 f, 563 mf, 518 f, 506 f, 462 mf, 442 mf, 422f.

viii) [Mn(5-Mesalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(5-metilsalicilaldeído) ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{22}H_{24}N_2O_2^+$) 403,3760, experimental 403,3764; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 557, ~370(i), 329, 283, 215; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3371 f, 3351 f, 3200 mf, 3181 mf, 3113 mf, 3009 mf, 2953 f, 2917 f, 2854 mf, 2717 mf, 2688 mf, 2628 mf, 2361 mf, 2326 mf, 1993 mf, 1965 mf, 1869 mf, 1828 mf, 1809 mf, 1771 mf, 1733 mf, 1716 f, 1637 ms, 1620 ms, 1545 m, 1539 m, 1507 mf, 1464 m, 1436 f, 1385 f, 1373 f, 1336 f, 1326 f, 1299 m, 1278 s, 1253 m, 1232 f, 1220 f, 1204 f, 1163 m, 1137 f, 1087 f, 1047 m, 986 f, 973 f, 943 f, 880 mf, 859 mf, 829 m, 804 m, 737 f, 671 mf, 614 f, 605 f, 558 m, 530 mf, 518 m, 470 f, 458 f, 448 f, 404 mf.

ix) [Mn(5-Brsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(5-bromossalicilaldeído) ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{20}H_{18}N_2O_2Br_2^+$) 533.1152, experimental 533.1148; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 532, ~474, ~376(i), 342, 226; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3400 m, 3202 f, 3113 f, 3019 m, 2933 m, 2857 f, 2804 mf, 2706 mf, 2585 mf, 2504 mf, 2351 mf, 2318 f, 1941 f, 1898 mf, 1867 mf, 1846 mf, 1827 mf, 1793 mf, 1772 mf, 1749 mf, 1732 mf, 1717 mf, 1697 f, 1683 m, 1669 m, 1643 s, 1637 ms,

1620 ms, 1591 s, 1577 m, 1560 f, 1525 m, 1508 f, 1488 m, 1473 f, 1455 s, 1417 f, 1378 m, 1348 f, 1338 f, 1311 m, 1300 m, 1266 s, 1197 f, 1180 m, 1134 f, 1115 mf, 1077 f, 1019 m, 969 f, 919 mf, 891 mf, 873 mf, 839 m, 824 s, 807 m, 797 f, 767 mf, 731 f, 714 m, 688 f, 654 m, 624 f, 611 mf, 573 mf, 525 m, 499 f, 470 m, 460 m, 453 m, 427 m.

x) [Mn(5-OHsalhd)Cl], cloro-[*N,N'*-bis(5-hidroxissalicilaldeído) ciclo-hexanodiaminato] de manganês(III): FAB-EMAR, m/z: calculado ($MnC_{20}H_{20}N_2O_4^+$) 407,3220, experimental 407,3222; Uv-Vis ($\lambda_{máx.}$/nm): 566, ~433, ~332, 267 219; FTIR ($\bar{\upsilon}$ /cm^{-1}): 3540 f, 3353 mf, 3328 mf, 3301 m, 3245 m, 3147 mf, 2929 ms, 2855 ms, 2663 mf, 2601 mf, 2359 f, 2340 f, 2082 mf, 1944 mf, 1867 f, 1867 mf, 1846 mf, 1828 mf, 1771 f, 1749 f, 1715 f, 1663 m, 1647 m, 1633 m, 1597 s, 1579 s, 1548 m, 1523 f, 1506 mf, 1459 s, 1446 s, 1419 m, 1404 m, 1360 f, 1342 f, 1314 mf, 1228 m, 1208 m, 1181 m, 1149 f, 1108 m, 1062 m, 1031 m, 1009 m, 979 m, 919 f, 874 mf, 854 f, 830 f, 753 f, 648 mf, 606 f, 544 f, 498 mf, 472 f, 450 f, 404 mf.

4.6- Resultados Obtidos

Os compostos obtidos apresentam solubilidades diferentes nos diferentes solventes usados: os complexos [Mn(saldMe)Cl] e [Mn(salophen)Cl] são muito solúveis em diclorometano e CH_3CN; os complexos [Mn(5-Mesalhd)Cl], [Mn(5-Brsalhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl] e [Mn(3-Mesalhd)Cl] são moderadamente solúveis em diclorometano e CH_3CN e solúveis em solventes mais polares; os restantes complexos, [Mn(5-OHsalhd)Cl], [Mn(5-OHsaldPh)Cl], [Mn(4-OHsalhd)Cl] e [Mn(4-OHsaldPh)Cl] são solúveis em *dmso* e *dmf*.

Todos os complexos sintetizados apresentam cor castanha que comprova a existência prévia da oxidação de manganês(II) a manganês(III). A velocidade desta oxidação é diferente de complexo para complexo e está relacionada com a intensidade de campo ligando proporcionado por cada base de Schiff.

Com os espectros obtidos em FAB-EMAR verifica-se que se obteve o complexo que se desejava e com um grau de pureza elevada, pois obtiveram-se valores de massas calculadas e experimentais muito próximos (<5 ppm). Todos os complexos sofrem ionização formando espécies do tipo $[M\text{-}Cl]^+$, sendo M o complexo sem o contra ião coordenado. Além dos picos observados devido a essas espécies, obtiveram-se também,

outros picos de mais baixa intensidade devido a outras espécies, nomeadamente espécies diméricas, que se podem formar.

Tal como para os respectivos ligandos, os espectros de infravermelho dos complexos de [Mn(*salen*)] apresentam um número elevado de bandas, encontrando-se as bandas de maior intensidade na região de 1597 e 1628 cm^{-1}. É nesta zona do espectro que se encontram as bandas que se devem às vibrações de estiram ento da ligação C=N. Na tabela 4.3 encontram-se os valores das energias de vibração de estiramento da ligação C=N dos complexos estudados.

Para todos os complexos de [Mn(*salen*)] observou-se, relativamente ao valor do respectivo ligando, diminuição do número de onda da vibração de estiramento da ligação C=N (0 a 20 cm^{-1}), devido à coordenação do catião metálico ao ligando, excepto para o complexo [Mn(salophen)Cl] cuja energia de vibração é análoga para o ligando e para o complexo. O maior deslocamento foi observado para a série de complexos com grupos hidroxilo substituídos no fragmento de aldeído.

Tabela 4.3: Número de onda das vibrações de estiramento da ligação C=N dos complexos de [Mn(*salen*)] preparados.

Complexo	$\bar{\upsilon}$ **(cm^{-1})**
[Mn(saldMe)Cl]	1611
[Mn(salophen)Cl]	1613
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	1617
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	1628
[Mn(4-OHsalhd)Cl]	1597
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]	1603
[Mn(5-OHsaldPh)Cl]	1601
[Mn(5-Mesalhd)Cl]	1620
[Mn(5-Brsalhd)Cl]	1620
[Mn(5-OHsalhd)Cl]	1597

Os espectros electrónicos dos complexos de manganês(III) apresentam uma série de bandas assimétricas e inflexões, com os máximos no intervalo de 500 a 650 nm, de baixa intensidade atribuídas a transições *d-d* e na região entre 200 a 500 nm, algumas bandas mais intensas devidas a transição de carga e transições L-L. [99]

4.7- Conclusões

Foram sintetizados vários complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 fazendo-se variar os substituintes no fragmento aldeído e na ponte diimina.

Os ligandos e complexos sintetizados apresentam espectros de infravermelho muito semelhantes e característicos para espécies deste tipo [96, 97, 98] e com a geometria esperada. A síntese dos complexos foi evidenciada pela mudança de cor das soluções de ligando com a adição do metal, com o deslocamento para números de onda mais baixos da energia de estiramento da ligação C=N e pelos espectros de massa de alta resolução obtidos dos complexos. Os espectros de ^{1}H-RMN obtidos para os ligandos evidenciam a semelhança estrutural entre eles e a influência de diferentes substituintes na ponte diimina e nos fragmentos de aldeído.

CAPÍTULO 5- Caracterização Electroquímica dos Complexos de [Mn(*salen*)]

Os complexos de manganês(III) são usados como catalisadores em reacções de epoxidação de alcenos. Os estudos já realizados indicam que a espécie electroactiva do catalisador é uma espécie oxometálica em que o manganês apresenta número de oxidação V, pelo que o estudo da acessibilidade do manganês aos vários estados de oxidação se torna importante.

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização electroquímica do processo de redução e oxidação de vários complexos de manganês(III) por voltametria cíclica. Através da caracterização do comportamento electroquímico destes complexos poderá ser possível relacionar a facilidade com que se formam espécies com maior número de oxidação com a eficácia catalítica do catalisador.

Este capítulo é dividido em duas secções: na primeira faz-se o estudo do processo de oxidação/redução dos complexos solúveis em CH_3CN e na segunda faz-se o mesmo estudo mas para complexos solúveis em *dmf*.

5.1- Aspecto Geral dos Voltamogramas Cíclicos

Utilizaram-se dois solventes distintos nos estudos electroquímicos dos complexos de Mn(III). Assim, a grande maioria dos complexos foram estudados em CH_3CN, com excepção de um grupo de sete, que devido à baixa solubilidade em CH_3CN, foram estudados em *dmf*.

Os complexos estudados em CH_3CN foram: [Mn(salen)Cl], [Mn(salTMe)Cl], [Mn(saldMe)Cl], [Mn(saldPh)Cl], [Mn(salhd)Cl], [Mn(salophen)Cl], [Mn(3-MeOsalhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] e [Mn(3,5-ditBusalhd)Cl] e os complexos estudados em *dmf* foram: [Mn(4-OHsalhd)Cl], [Mn(4-OHsaldPh)Cl], [Mn(4-OHsalophen)Cl], [Mn(5-OHsaldPh)Cl], [Mn(5-Mesalhd)Cl], [Mn(5-OHsalhd)Cl] e [Mn(5-Brsalhd)Cl].

É possível dividir os complexos de Mn(III) estudados em dois grupos de comportamento distintos, atendendo ao número de processos electroquímicos observados no intervalo de potencial –1,5 a 1,5 V: complexos que apresentam apenas dois processos electroquímicos, tal como se exemplifica na figura 5.1 e complexos que apresentam três processos, tal como se pode verificar na figura 5.2.

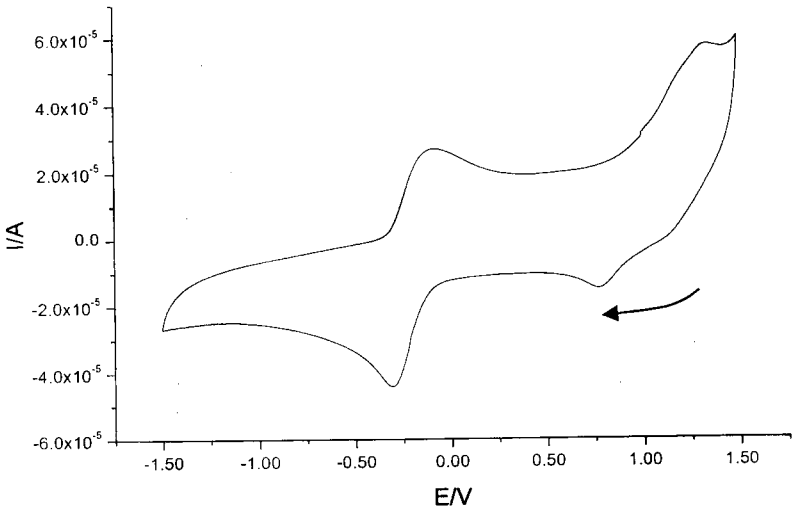


Figura 5.1: Voltamograma cíclico em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=1 V s^{-1}) obtido para o complexo [Mn(saldPh)Cl].

No grupo dos complexos que exibem dois processos electroquímicos incluem-se [Mn(salen)Cl], [Mn(saldPh)Cl], [Mn(salhd)Cl], [Mn(saldMe)Cl], [Mn(3,5-ditBusalhd)Cl], [Mn(4-OHsalhd)Cl] e [Mn(4-OHsalophen)Cl]. Estes complexos de

Mn(III) apresentam um processo a potenciais mais negativos, no intervalo -0,415 a –0,200 V, de maior intensidade e com uma forma que sugere a presença de um processo reversível e controlado por difusão e um outro processo electroquímico, a potenciais mais positivos e próximos do limite usado (1,00 a 1,50 V), que apresenta carácter irreversível.

No grupo dos complexos de Mn(III) que apresentam três processos electroquímicos incluem-se os complexos: [Mn(salTMe)Cl], [Mn(salophen)Cl], [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3OO], [Mn(3-MeOsalhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(5-OHsaldPh)Cl], [Mn(5-Mesalhd)Cl] e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]. Neste caso, os voltamogramas cíclicos de complexos apresentam um processo electroquímico a potenciais mais negativos, no intervalo -0,370 a -0,05 V, e dois processos a potenciais mais positivos (1,00 a 1,50 V), com elevada irreversibilidade, já que praticamente, não se observa o pico catódico.

Devido ao elevado carácter de irreversibilidade dos processos electroquímicos a potenciais mais positivos, apenas se prosseguiu com o estudo do processo que ocorre a potenciais negativos, e que correspondem à redução de Mn(III) a Mn(II).

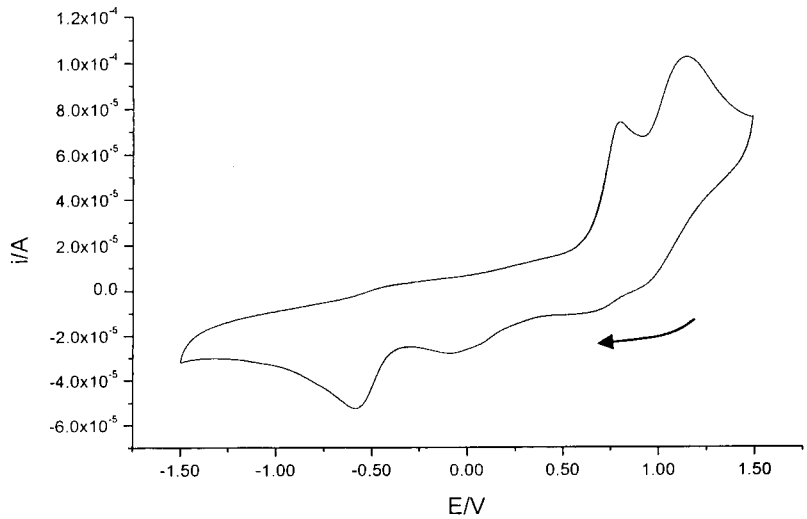


Figura 5.2: Voltamograma cíclico em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; ν=1 V s^{-1}) obtido para o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl].

5.2- Processo de Redução Mn(III) a Mn(II)

Em CH_3CN, os voltamogramas cíclicos são repetíveis para os diferentes ciclos de varrimento de potencial e apresentam uma onda anódica e a correspondente onda catódica, no intervalo -0,415 a -0,05 V. Na figura 5.3 apresentam-se os voltamogramas cíclicos para as diferentes velocidades de varrimento: 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 V s^{-1} relativos ao complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], como exemplo.

Observa-se que à medida que a velocidade de varrimento aumenta, aumentam as intensidades de corrente e existe um ligeiro deslocamento nos potenciais de pico anódico para potenciais mais negativos e do pico catódico para potenciais mais positivos.

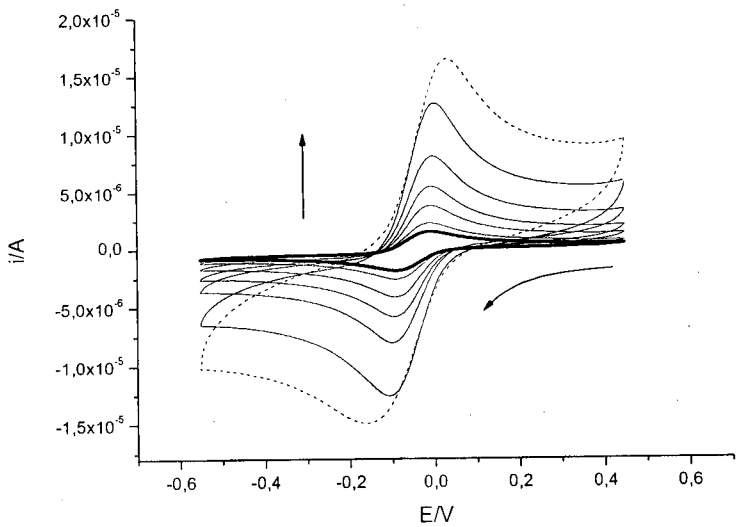


Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos do complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) usando velocidades de varrimento no intervalo 0,01 a 1 V s^{-1}.

Com o objectivo de se estudar o efeito da presença de uma base de Lewis na estabilidade dos complexos de Mn(III), repetiram-se os ensaios electroquímicos fazendo-se a adição de N,N`-dimetilimidazola (Me_2Im) à solução de complexo, uma vez que esta substância é referenciada na literatura [102] como uma substância com a capacidade de, em solução, ter a capacidade de estabilizar as espécies de [Mn(*salen*)] em estados de oxidação menos comuns.

É possível dividir os complexos estudados em dois grupos devido à diferença de comportamentos na presença de Me_2Im: grupo A- complexos de manganês(III) em que o processo electroquímico Mn(III) a Mn(II) não é afectado pela presença desta base; grupo B- complexos de manganês(III) onde se verificam alterações no processo electroquímico com adição da Me_2Im.

Grupo A:

Na figura 5.4 apresentam-se dois voltamogramas cíclicos típicos para os complexos em que o processo de oxidação/redução não é afectado pela adição da Me_2Im.

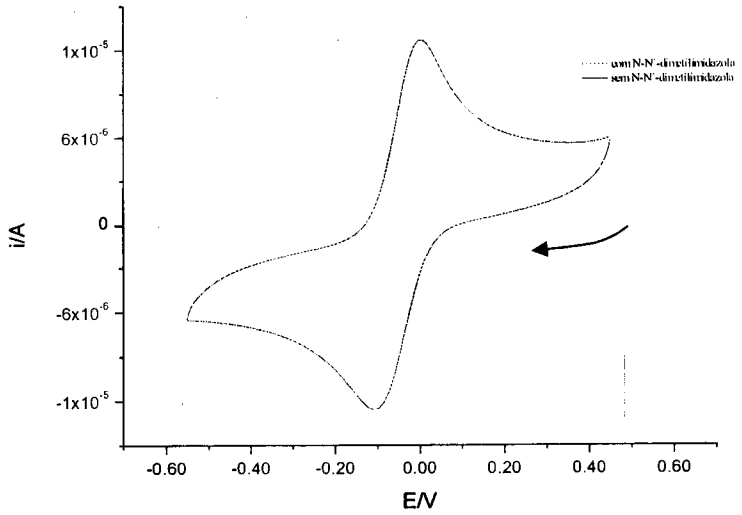


Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos do complexo $[Mn(3,5\text{-diClsalhd})CH_3COO]$ em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) com 200 μL de uma solução 2 mol dm^{-3} Me_2Im e sem adição da base.

Fazem parte deste grupo de complexos o [Mn(saldPh)Cl], [Mn(3-MeOsalhd)Cl], [Mn(3,5-diButsalhd)Cl], [Mn(4-OHsalhd)Cl], [Mn(4-OHsalophen)Cl], $[Mn(3,5\text{-diClsalhd})CH_3COO]$, [Mn(5-Mesalhd)Cl] e [Mn(5-Brsalhd)Cl]. Os resultados obtidos nos ensaios electroquímicos sugerem, que nas condições experimentais usadas, a adição desta substância à solução de complexo não introduziu uma estabilização adicional ao complexo de Mn(III) estudado, facto que é mostrado pela sobreposição quase completa dos voltamogramas obtidos para estes complexos com ou sem a Me_2Im em solução.

Grupo B:

Pertencem a este grupo de complexos o [Mn(salen)Cl], [Mn(salophen)Cl], [Mn(saldMe)Cl], [Mn(salTMe)Cl], [Mn(salhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(4-OHsaldPh)Cl], e [Mn(5-OHsaldPh)Cl].

Na figura 5.5 apresentam-se dois voltamogramas cíclicos típicos para os complexos em que o processo de oxidação redução é afectado pela adição da Me_2Im.

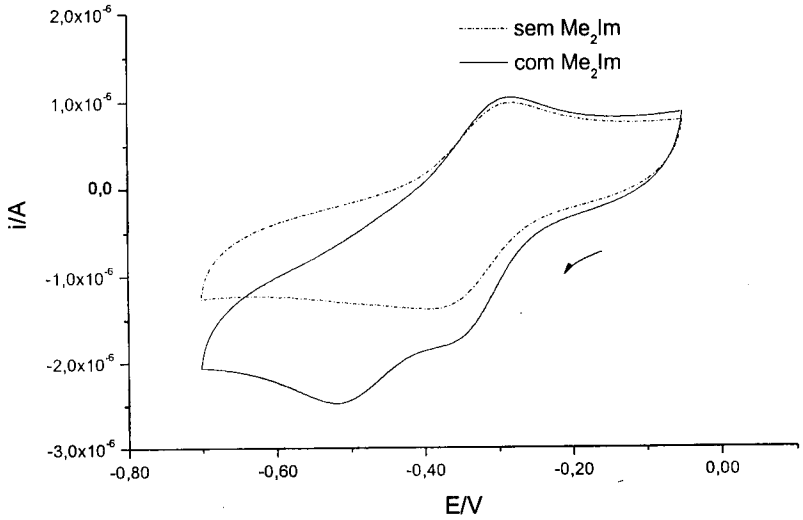


Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos do complexo [Mn(5-MeOsalhd)Cl] em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$) com 200 μL de uma solução 2 mol dm^{-3} Me_2Im e sem adição da base.

Observa-se que a adição de Me_2Im introduz uma alteração na forma do voltamograma cíclico, não havendo no entanto, alterações nos potenciais de pico anódico e catódico do processo electroquímico. Existe um aumento na intensidade de corrente anódica e catódica, sendo a dimensão do aumento dependente do complexo em estudo, e o aparecimento, em alguns complexos, de novos processos electroquímicos. Esta alteração está relacionada com a coordenação da Me_2Im ao complexo, que poderá provocar alterações estruturais no complexo que sofre o processo de oxidação-redução.

Na tabela 5.1 estão resumidos os parâmetros electroquímicos associados ao processo de redução do Mn(III) a Mn(II) para os complexos estudados; os resultados referem-se aos estudos realizados sem Me_2Im.

Os valores dos potenciais de pico variam, para todos os complexos, com a velocidade de varrimento do potencial, observando-se um ligeiro deslocamento nos

potenciais de pico anódicos no sentido dos potenciais mais positivos, quando a velocidade de varrimento aumenta, e um deslocamento no sentido de potenciais menos positivos nos potenciais de pico catódicos, quando a velocidade de varrimento é maior.

Como existe variação dos potenciais de pico em sentidos opostos, o valor de $E_{1/2}$ praticamente não varia com a velocidade de varrimento. Observam-se variações significativas no valor de $E_{1/2}$ quando se comparam alguns dos complexos estudados, uma vez que os valores obtidos situam-se num intervalo relativamente grande de potenciais, de -0,45 a 0,50 V.

Os valores de i_{pa}/i_{pc} calculados também variam com a velocidade de varrimento sendo, geralmente, mais elevados para as velocidades de varrimento mais elevadas. Também na generalidade dos complexos estudados, os valores das razões de intensidades podem ser considerados próximos da unidade.

A observação de que a razão entre os valores das intensidades de corrente eléctrica anódicas e das intensidades de corrente eléctrica catódicas i_{pa}/i_{pc}, são praticamente unitárias para as velocidades de varrimento de potencial mais altas e diminui para as velocidades de varrimento de potencial mais baixas, sugere que o processo de redução do Mn(III) a Mn(II) é electroquimicamente reversível, mas apresenta alguma irreversibilidade química.

Verifica-se que os valores de E_{pa}, E_{pc} e ΔE variam ligeiramente com a velocidade de varrimento; no entanto verificam-se variações semelhantes para o ferroceno, composto de referência para o qual se admite a transferência unielectrónica. Estas observações comprovam que o processo de redução dos complexos é reversível e unielectrónico e que as alterações nos valores de E_{pa}, E_{pc} e ΔE se devem a efeitos de resistência da solução.

Tabela 5.1: Parâmetros electroquímicos relativos ao processo de redução Mn(III) a Mn(II).

	v/Vs^{-1}	E_{pa}/V	E_{pc}/V	ΔE/V	$E_{(1/2)}$/V	$i_{p(a)}$/μA	$i_{p(c)}$/μA	$\lvert i_{p(a)}/i_{p(c)}\rvert$
Ferroceno (CH_3CN)	1.00	0.433	0.419	0.086	0.376	109	-109	1.00
	0.10	0.414	0.341	0.073	0.377	33.8	-33.9	1.01
	0.01	0.431	0.331	0.100	0.381	10.7	-10.0	0.94
Ferroceno *dmf*	1,00	0.524	0,412	0.112	0.468	84.6	-81.6	1.04
	0.10	0.509	0.429	0,080	0.469	27.4	-27.1	0.99
	0,01	0.507	0,431	0.076	0,469	12.1	-12.0	0,99
[Mn(salen)Cl]	1,00	-0.188	-0,303	0,115	-0,245	36.1	-39.6	0,91
	0.10	-0.206	-0,286	0.080	-0.246	14.8	-15.2	0.97
	0,01	-0.201	-0,281	0.080	-0,241	5.52	-5,86	0,94
[Mn(saldMe)Cl]	1.00	-0.166	-0,327	0,161	-0,247	43.9	-56,8	0,77
	0,10	-0,208	-0,298	0,090	-0,253	23.5	-27,2	0,86
	0.01	-0.208	-0,301	0,093	-0,254	7,65	-9,61	0.80
[Mn(salhd)Cl]	1.00	-0,233	-0,316	0,083	-0,274	42,1	-42,2	1,00
	0,10	-0,238	-0,316	0,078	-0,277	13,2	-13,9	0,95
	0,01	-0,231	-0,314	0.083	-0,272	3,67	-4,68	0,78
[Mn(salophen)Cl]	1,00	0,105	-0,005	0,110	0,050	2,57	-4,45	0,58
	0,10	0,092	0,022	0,070	0,057	1,44	-1,15	0,93
	0,01	0,097	0,012	0,085	0,054	0,752	-0.772	0,97
[Mn(saldPh)Cl]	1.00	-0,181	-0,279	0,098	-0,230	47,8	-49,8	0,96
	0,10	-0,193	-0,269	0,076	-0,231	15,3	-15,8	0,97
	0,01	-0,191	-0,274	0,083	-0,232	5.35	-5,01	1.07

Tabela 5.1: Parâmetros electroquímicos relativos ao processo de redução Mn(III) a Mn(II). (*continuação*)

	v/Vs^{-1}	E_{pa}/V	E_{pc}/V	ΔE/V	$E_{(1/2)}$/V	$i_{p(a)}$/μA	$i_{p(c)}$/μA	$\lvert i_{p(a)}/i_{p(c)}\rvert$
[Mn(salTMe)Cl]	1.00	-0.286	-0.440	0.154	-0.363	18.9	-19.6	0.96
	0.10	-0.330	-0.411	0.081	-0.370	3.21	-5.43	0.59
	0.01	-0.296	-0.372	0.076	-0.334	1.81	-2.20	0.82
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	1.00	0.118	-0.146	0.264	-0.014	10.3	-10.7	0.97
	0.10	0.077	-0.124	0.201	-0.024	4.52	-5.30	0.85
	0,01	-0,045	-0.128	0,173	-0,042	1,88	-2,01	0.93
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	1.00	-0.304	-0.363	0,059	-0,334	2.29	-2,71	0.84
	0,10	-0,294	-0,375	0,081	-0,334	0,683	-0,732	0,93
	0,01	-0,292	-0,370	0,078	-0,331	0,210	-0,272	0,77
[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	1,00	-0,381	-0,518	0,137	-0,449	40,7	-41,2	0,99
	0.10	-0,374	-0,533	0,159	-0,454	11,9	12,7	0,94
	0,01	-0,491	-0,547	0,056	-0,519	4,65	-6,20	0,75
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	1.00	0,030	-0.148	0.178	-0,059	14.5	-12,7	1.14
	0.10	-0,007	-0,092	0,085	-0,050	6,02	-5,62	1,07
	0,01	-0,009	-0,087	0,078	-0,048	1,87	-1,85	1,01
[Mn(4-OHsalhd)Cl][a)]	1,00	-0.341	-0,511	0,170	-0,420	19,2	-19,8	0,97
	0.10	-0.350	-0,477	0,127	-0,414	6,47	-7,66	0,85
	0.01	-0.389	-0.491	0.102	-0.440	1.77	-3.29	0.54
[Mn(4-OHsaldPh)Cl][a)]	1.00	-0.178	-0,293	0,115	-0,236	3.74	-4,36	0,86
	0.10	-0,193	-0,278	0,085	-0,236	1,22	-1,34	0,91
	0.01	-0.188	-0,274	0.086	-0.231	0.432	-0.780	0.55

Tabela 5.1: Parâmetros electroquímicos relativos ao processo de redução Mn(III) a Mn(II). *(continuação)*

	v/Vs^{-1}	E_{pa}/V	E_{pc}/V	ΔE/V	$E_{(1/2)}$/V	$i_{p(a)}$/μA	$i_{p(c)}$/μA	$\lvert i_{p(a)}/i_{p(c)}\rvert$
[Mn(4-OHsalophen)Cl][a)]	1.00	-0.151	-0.229	0.078	-0.190	16.3	-14.2	1.15
	0.10	-0.166	-0.234	0.068	-0.200	5.58	-5.08	1.10
	0.01	-0.159	-0.229	0.070	-0.194	1.73	1.71	1.01
[Mn(5-OHsaldPh)Cl][a)]	1.00	-0.163	-0.280	0.117	-0.222	5.22	-4.87	1.07
	0.10	-0.178	-0.269	0.091	-0.224	1.81	-1.83	0.99
	0.01	-0.181	-0.269	0.088	-0.225	0.843	-0.112	0.75
[Mn(5-OHsalhd)Cl][a)]	1.00	---b)	---	---	---	---	---	---
	0.10	---	---	---	---	---	---	---
	0.01	---	---	---	---	---	---	---
[Mn(5-Mesalhd)Cl][a)]	1.00	-0.229	-0.316	0.087	-0.272	29.1	-30.0	0.97
	0.10	-0.233	-0.304	0.071	-0.268	8.02	-8.45	0.95
	0.01	-0.224	-0.297	0.073	-0.260	2.93	-3.26	0.90
[Mn(5-Brsalhd)Cl][a)]	1.00	-0.104	-0.185	0.081	-0.144	10.6	-11.0	0.96
	0.10	-0.102	-0.180	0.078	-0.141	3.28	-3.69	0.88
	0.01	-0.099	-0.192	0.093	-0.144	1.20	-1.47	0.82

Os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente. A concentração dos complexos de Mn(III) é 1,00 mmol dm^{-3} e a do electrólito de suporte $TBAPF_6$ é 0,1 mol dm^{-3}.$\Delta E=E_{pa}-E_{pc}$; $E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ em que E_{pa} e E_{pc} designam, respectivamente, os potenciais de pico anódico e catódico. Nas condições usadas $E_{1/2}(Fc^+/Fc)$ à velocidade de 0,10 V s^{-1} tem o valor de 0,378 V em CH_3CN e 0,469 em *dmf*.

[a)] Complexos que por serem pouco solúveis em CH_3CN foram caracterizados em *dmf*

[b)] Para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] não se detectou qualquer sinal electroquímico no intervalo de potencial de –1,5 a 1,5 V.

Da representação gráfica dos valores das intensidades de pico com a raiz quadrada da velocidade de varrimento, $i_{p(a\ e\ c)}$ *vs* $v^{1/2}$ (equação 7, *vide* capitulo 2), obtêm-se rectas com bons coeficientes de correlação linear, indicativo que o processo electroquímico de redução Mn(III) a Mn(II) é controlado por difusão. Os declives obtidos do ajuste linear às representações anteriores permitem calcular os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, que se encontram resumidos na tabela 5.3. Observa-se que para todos os complexos, com a excepção do [Mn(4-OHsaldPh)Cl], a regressão linear aos pontos experimentais obtidos é boa, com valores elevados de R, nos ensaios com e sem Me_2Im.

No caso do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] a baixa linearidade observada sugere um controlo misto (difusional e cinético) para o processo de transferência de carga.

Verifica-se a existência dos dois comportamentos diferentes exibidos pelos grupos de complexos A e B aquando da adição de Me_2Im: para os complexos do grupo A esta adição não produz qualquer tipo de alteração, sendo os declives das rectas com e sem Me_2Im muito idênticos e existe outro grupo de complexos, B, onde a adição de Me_2Im produz alterações significativas nos coeficientes de difusão.

A análise dos valores dos coeficientes de difusão resumidos na tabela 5.3, mostra que existe uma diferença significativa na ordem de grandeza dos valores de *D* para os vários complexos e diferenças nos coeficientes de difusão da espécie oxidante e redutora do mesmo complexo.

Os coeficientes de difusão da espécie oxidante e redutora do mesmo complexo são, em alguns casos diferentes, o que se deve, provavelmente a diferentes estruturas das espécies oxidante e redutora que conduzem a diferentes velocidades de difusão em solução.

Quando se comparam os valores dos coeficientes de difusão para todos os complexos estudados, verifica-se que estão compreendidos num grande intervalo (10^{-10} a $6{,}80 \times 10^{-7}$ $cm^2\ s^{-1}$) que pode ser explicado, numa primeira aproximação, pelas diferenças estruturais entre os complexos. Para aqueles complexos cujo processo tem controlo misto, os coeficientes de difusão não têm significado.

Tabela 5.2: Resultados da representação gráfica das intensidades de pico com a raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial referente ao processo de redução Mn(III) a Mn(II).

composto	Me_2Im	R	D_{ox}(cm^2 s^{-1}) x10^7	D_{re}(cm^2 s^{-1}) x10^7
Ferroceno	não	1,000	20,9	
		1,000		20,5
[Mn(salen)Cl]	não	0,997	1,87	
		0,996		2,23
	sim	0,997	2,94	
		0,997		2,96
[Mn(salophen)Cl]	não	0,992	0,0296	
		0,999		0,0921
	sim	0,997	0,148	
		1,000		0,159
[Mn(saldMe)Cl]	não	0,993	1,67	
		0,999		11,8
	sim	0,999	6,80	
		0,996		6,69
[Mn(salTMe)Cl]	não	0,996	0,598	
		0,996		6,18
	sim	0,998	0,692	
		1,000		7,13
[Mn(saldPh)Cl]	não	1,000	3,93	
		1,000		4,32
	sim	0,999	3,20	
		1,000		3,52

composto	Me_2Im	R	D_{ox}(cm^2 s^{-1}) x10^7	D_{re}(cm^2 s^{-1}) x10^7
Ferroceno[a)]	não	1,000	12,1	
		1,000		12,4
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	não	0,997	0,148	
		0,995		0,146
	sim	0,996	0,0762	
		1,000		0,249
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	não	0,996	0,009	
		0,996		0,0119
	sim	0,998	0,0208	
		0,996		0,0138
[Mn(3,5-ditButsalhd)Cl]	não	0,996	2,95	
		0,996		2,89
	sim	0,991	3,04	
		0,993		3,05
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	não	0,999	0,567	
		0,998		0,432
	sim	0,997	0,459	
		0,996		0,329
[Mn(4-OHsalhd)Cl][a)]	não	0,999	0,678	
		0,997		0,713
	sim	0,998	0,618	
		0,998		0,637

Tabela 5.2: Resultados da representação gráfica das intensidades de pico com a raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial referente ao processo de redução Mn(III) a Mn(II). *(continuação)*

composto	Me_2Im	R	D_{ox}(cm^2 s^{-1}) x10^7	D_{re}(cm^2 s^{-1}) x10^7	composto	Me_2Im	R	D_{ox}(cm^2 s^{-1}) x10^7	D_{re}(cm^2 s^{-1}) x10^7
[Mn(salhd)Cl]	não	1,000	3,18		[Mn(4-OHsaldPh)Cl][a)]	não	0,998	0,0237	
		1,000		3,05			0,996		0,0138
	sim	0,996	2,17			sim	0,888	0,00225	
		0,997		2,12			0,351		0,000126
[Mn(4-OHsalophen)Cl][a)]	não	0,999	0,448		[Mn(5-OHsaldPh)Cl][a)]	não	0,992	0,0372	
		0,997		0,315			0,975		0,0276
	sim	0,995	0,315			sim	0,988	0,00771	
		0,998		0,279			0,857		0,0706
[Mn(5-Mesalhd)Cl][a)]	não	0,998	1,55		[Mn(5-Brsalhd)Cl][a)]	não	0,999	0,194	
		0,999		1,56			0,999		0,187
	sim	0,998	1,20			sim	0,999	0,198	
		0,998		1,19			0,999		0,188

R- valor do coeficiente de correlação linear resultante do ajuste linear ao conjunto de pontos da representação gráfica de i_p=f($v^{1/2}$).

D_{ox} e D_{re}- coeficientes de difusão da espécie oxidada e reduzida, respectivamente, obtidos pela equação de Randles-Sevčik.

[a)] compostos analisados em *dmf*. Os restantes compostos foram estudados em CH_3CN.

Observa-se que para o sistema ião ferrocénio/ferroceno, os coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas são muito semelhantes em cada um dos solventes, mas o solvente afecta directamente o coeficiente de difusão, já que em *dmf* são cerca de metade dos valores em CH_3CN, observação que é justificada pela diferente viscosidade do solvente.

5.3- Factores que Influenciam os Valores de $E_{1/2}$ para o Processo de Redução

O valor de potencial de meia onda dos complexos de Mn(III) varia significativamente com as características electrónicas/estruturais do ligando, tal como se pode observar nas figuras 5.6 e 5.7.

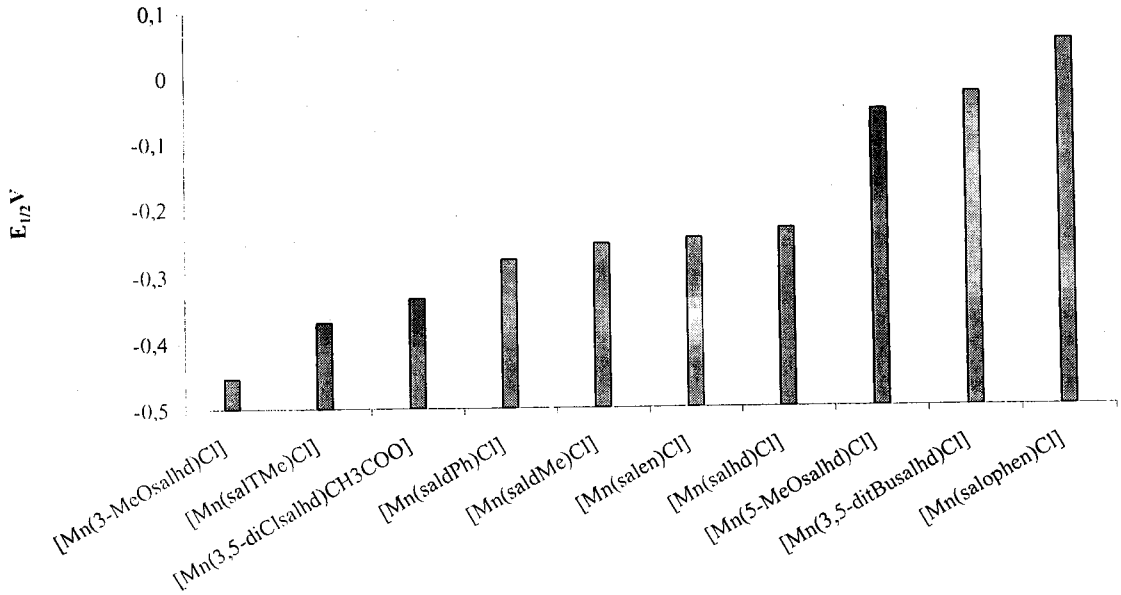


Figura 5.6: Representação dos valores de $E_{1/2}$ *vs* $E_{AgCl/Ag}$ para os complexos de Mn(III) obtidos em CH_3CN (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=0,1 V s^{-1}).

O processo electroquímico de redução de Mn(III) a Mn(II) para os complexos estudados em CH_3CN possui valores de $E_{1/2}$ que variam num intervalo relativamente grande, desde -0,45 V, para o complexo [Mn(3-MeOsalhd)Cl] a 0,50 V, para o complexo [Mn(salophen)Cl]. No entanto, apesar deste intervalo de valores de $E_{1/2}$ ser grande, quatro complexos apresentam valores de potencial de meia onda muito próximos: [Mn(saldPh)Cl], [Mn(saldMe)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salhd)Cl].

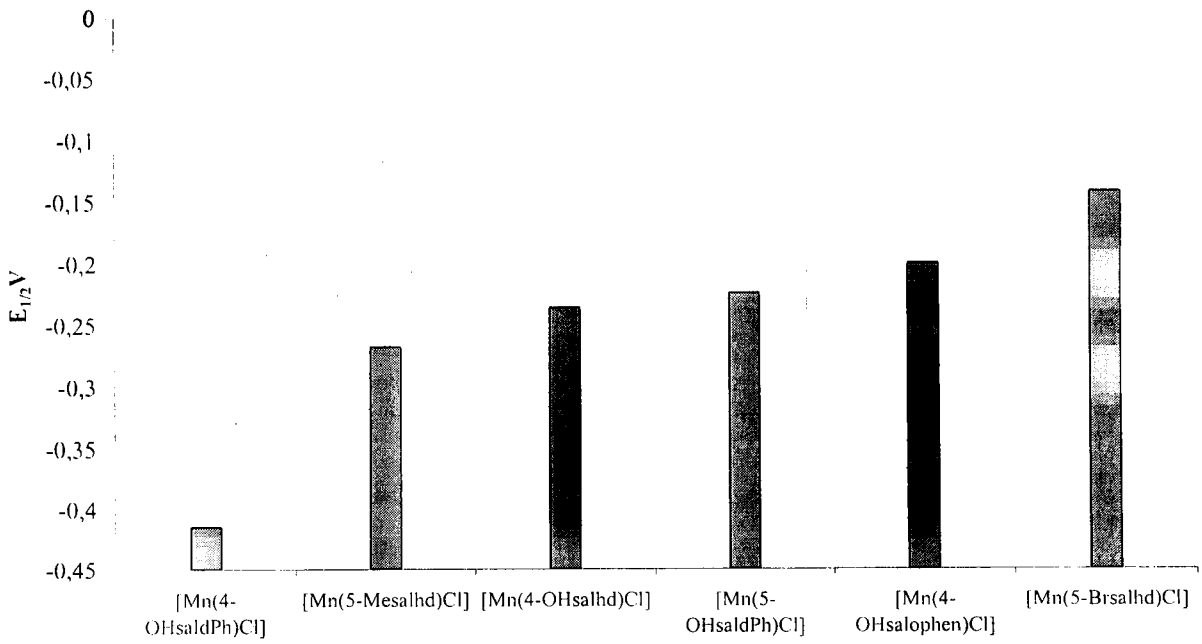


Figura 5.7: Representação dos valores de $E_{1/2}$ *vs* $E_{AgCl/Ag}$ para os complexos de Mn(III) obtidos em *dmf* (0,1 mol dm^{-3} em $TBAPF_6$; v=0,1 V s^{-1}).

Entre os complexos de manganês(III) estudados em *dmf*, destaca-se o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] com o valor mais baixo de potencial de meia onda (-0,420 V) e o complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl] com o valor mais alto de $E_{1/2}$ (-0,150 V).

Os complexos que apresentam valores de $E_{1/2}$ mais negativos são os complexos mais difíceis de reduzir e, por oposição, os complexos com valores mais positivos de $E_{1/2}$ são os mais fáceis de reduzir. As variações nos valores de $E_{1/2}$ podem ser explicadas pelas características do ligando, tais como o grau de insaturação, características estereoquímicas dos substituintes e sua posição no ligando.

5.3.1- Dependência com a natureza da ponte diimina

Verifica-se pelas duas figuras anteriores que o tipo de ponte diimina que liga os dois fragmentos derivados de aldeído governa parte das características do comportamento electroquímico do processo de redução destes complexos.

É possível ordenar os complexos sem substituintes, com diferentes pontes diiminas, por ordem crescente dos valores de potenciais de meia onda: [Mn(salTMe)Cl]<<[Mn(saldPh)Cl]<[Mn(saldMe)Cl]<[Mn(salen)Cl]<[Mn(salhd)Cl]<< [Mn(salophen)Cl].

Existem duas propriedades relativas às pontes diiminas que podem condicionar o comportamento electroquímico dos complexos de [Mn(*salen*)]: o volume dos substituintes na ponte – efeitos estereoquímicos e o carácter aceitador e/ou doador dos grupos substituintes na ponte diimina.

Verificou-se que os complexos que possuem pontes diimina com grupos doadores de densidade electrónica σ (grupos metilo) e doadores de densidade π (grupos fenilo) estabilizam estados de oxidação mais elevados, sendo mais difícil a redução. Por outro lado, pontes diimina com grupos aceitadores π (ponte salophen) facilitam estados de oxidação do manganês mais baixos, facilitando a sua redução de Mn(III) a Mn(II).

O complexo [Mn(salophen)Cl] é de todos complexos aquele que possui valores de $E_{1/2}$ mais positivos, ou seja, este complexo é reduzido mais facilmente nas condições experimentais utilizadas. Este resultado é consequência da grande deslocalização de densidade electrónica existente na ponte deste complexo, funcionando a ponte fenilo como aceitadora de densidade π, facilitando a formação de compostos com estados de oxidação mais baixos.

Por outro lado, complexos como o [Mn(salTMe)Cl] que têm na ponte diimina grupos substituintes doadores de densidade electrónica, vão apresentar valores de potenciais de meia onda mais negativos, pois a redução é dificultada pela cedência por parte destes grupos, de densidade electrónica ao ião central, estabilizando o complexo em estados de oxidação mais elevados e dificultando a entrada de mais um electrão para as orbitais do complexo.

O mesmo tipo de resultados é observado para os complexos analisados em *dmf*. Observa-se para a série de complexos substituídos na posição quatro por grupos hidróxilos que a ordenação é semelhante à observada para os complexos estudados em CH_3CN: [Mn(4-OHsaldPh)Cl]<<[Mn(4-OHsalhd)Cl]<[Mn(4-OHsalophen)Cl].

Verifica-se que o complexo cuja ponte possui dois grupo fenilo é mais difícil de reduzir do que o complexo com ponte ciclohexano e fenilo. Este último complexo é, mais uma vez, o complexo que apresenta valores de potencial de meia onda mais positivos, confirmando o que foi dito para a série estudada em CH_3CN.

5.3.2- Dependência com os substituintes no ligando equatorial

As propriedades electrónicas, doadora e aceitadora de densidade electrónica, e a posição dos substituintes no ligando equatorial também influenciam os valores dos potenciais de meia onda de todos os complexos de [Mn(*salen*)].

A posição do grupo substituinte no fragmento de aldeído tem uma grande influência no potencial de meia onda. Exemplo desta influência é a diferença de valores de $E_{1/2}$ para o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e para o complexo [Mn(5-OHsaldPh)Cl]: o valor de $E_{1/2}$ é mais negativo para o complexo substituído na posição 4 (posição *meta*) e mais positivo para o complexo substituído com grupo hidroxilo na posição 5 (posição *para*), sofrendo mais facilmente redução. Isto deve-se ao facto de a posição 5 estar em ressonância com a ligação ao metal e o grupo –OH funcionar como atractor de densidade electrónica σ, estabilizando estados de oxidação mais baixos, enquanto que a posição 4 não está em ressonância com a ligação ao catião metálico.

Comparando os complexos dissubstituidos nas posições 3 e 5, [Mn(3,5-ditBusalhd)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], observa-se que o complexo com grupos *terc*-butilo possui um valor de $E_{1/2}$ mais positivo que o complexo com grupos cloro nas mesmas posições, sendo mais fácil a sua redução. Este resultado é inesperado para o complexo [Mn(3,5-ditBusalhd)Cl], mas no caso do complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], que poderá ser explicado se se considerar que o efeito dominante do grupo cloreto é dador π.

Foram estudados em *dmf* três complexos substituídos na posição *para* com diferentes grupos. Obteve-se a seguinte ordenação crescente dos valores de potencial de meia onda: [Mn(5-Mesalhd)Cl]<<[Mn(5-MeOsalhd)Cl]<[Mn(5-Brsalhd)Cl]. O bromo funciona como atractor de densidade σ, facilitando a redução do ião central, enquanto que o complexo substituído pelo grupo metilo é mais difícil de reduzir devido ao efeito dador σ do grupo.

5.4- Conclusões

Nos estudos electroquímicos realizados detectaram-se para todos os complexos (excepto para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl]) pelo menos um processo electroquímico (redução de Mn(III) a Mn(II)); na generalidade dos complexos detectou-se um segundo processo (provavelmente oxidação de Mn(III) a Mn(IV)) e, para alguns complexos, detectou-se um terceiro complexo (provavelmente oxidação de Mn(IV) a Mn(V)).

Verificou-se que a adição de Me_2Im introduziu, para alguns dos complexos, diferenças no processo electroquímico de redução de Mn(III) a Mn(II). No entanto, existiram casos de complexos para os quais a adição desta base de Lewis não introduziu qualquer efeito no processo electroquímico.

Para todos os processos em que foi possível estudar o processo de redução de Mn(III) a Mn(II) verificou-se que o processo é controlado por difusão, reversível e unielectrónico, com as excepções dos complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(saldMe)Cl] e [Mn(salophen)Cl], cujos resultados sugerem processos electroquímicos com controlo misto.

A maior/menor facilidade de redução do ião metálico central em complexos do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2 é modelada pelas propriedades electrónicas e estereoquímicas dos grupos substituintes na ponte diimina e pelas propriedades electrónicas dos grupos substituintes nos fragmentos de aldeído: genericamente, grupos doadores π e/ou σ dificultam a redução do ião central, uma vez que a densidade electrónica doada estabiliza números de oxidação mais elevados; por outro lado aceitadores de densidade electrónica facilitam números de oxidação mais baixos para o ião central.

CAPÍTULO 6- Actividade Catalítica de Complexos de [Mn(*salen*)]

O interesse dos complexos de manganês(III) reside na possibilidade de estes puderem ser usados como catalisadores em reacções de epoxidação de alcenos. [20, 42] A actividade catalítica destes catalisadores é influenciada pela introdução de grupos nos fragmento de aldeído e pontes diimina.

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização da actividade catalítica de uma série de complexos de manganês(III) do tipo [Mn(*salen*)Cl], com diferentes pontes diimina e diferentes substituintes nos fragmentos de aldeído. A reacção utilizada (figura 6.1) é a reacção de epoxidação de estireno (substrato), um alceno com grande importância industrial e disponível comercialmente.

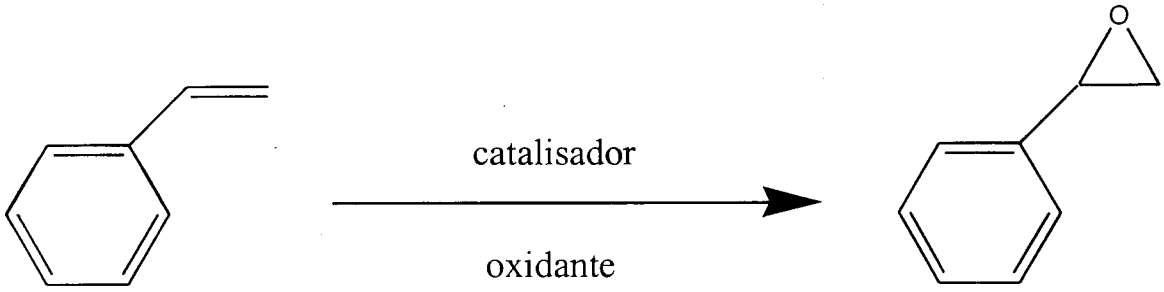


Figura 6.1- Representação esquemática da reacção de epoxidação do estireno realizada.

Os ensaios foram feitos usando dois oxidantes diferentes: hipoclorito de sódio e iodosilbenzeno em dois solventes com diferentes polaridades. Uma vez que os complexos apresentam comportamentos distintos nos dois oxidantes, os estudos da

actividade catalítica dos complexos são apresentados em duas secções, dependendo do oxidante utilizado.

O estudo da actividade catalítica de uma série de complexos de manganês(III) com ligandos do tipo *salen* na epoxidação de estireno permite avaliar a influência de substituintes na ponte diimina e nos fragmentos de aldeído, do oxidante e do solvente na actividade catalítica dos complexos.

6.1- Hipoclorito de Sódio como Oxidante

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais relativamente ao estudo da actividade catalítica dos complexos do tipo [Mn(*salen*)Cl], utilizando como oxidante o hipoclorito de sódio. Os complexos estudados usando este oxidante foram: [Mn(saldMe)Cl], [Mn(salophen)Cl], [Mn(3-MeOsalhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(5-Mesalhd)Cl], [Mn(5-Brsalhd)Cl], [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] e [Mn(5-OHsalhd)Cl]. Todos os complexos estudados conduziram a conversão de estireno em epóxido de estireno, excepto os complexos [Mn(5-OHsalhd)Cl] e [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e por esse motivo, não são apresentados os resultados para estes últimos complexos.

6.1.1- Perfil reaccional

Para cada complexo [Mn(*salen*)Cl] acompanhou-se a evolução da reacção de epoxidação do estireno em CH_2Cl_2 por determinação cromatográfica das quantidades de reagentes e produtos formados ao longo do tempo: epóxido de estireno, benzaldeído e *outros*.

Na figura 6.2 estão representados os vários perfis de reacção, obtidos para cada complexo, em diclorometano. Como se pode verificar, os perfis de reacção obtidos para os complexos estudados apresentam uma grande variedade de formas, o que mostra que os complexos apresentam uma grande variedade de velocidades de conversão de estireno.

Obtiveram-se valores de percentagens de conversão de estireno no intervalo de 50 a 100 %. O complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl] é o complexo que converte maiores quantidades de estireno em epóxido, enquanto que o complexo [Mn(salophen)Cl] converte a menor percentagem de estireno.

É possível observar que só na reacção catalisada pelo complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl] a conversão do estireno em epóxido de estireno se pode considerar

completa, e só ao fim de um longo tempo de 80 horas; todos os outros complexos apresentam valores de conversão do estireno mais baixos.

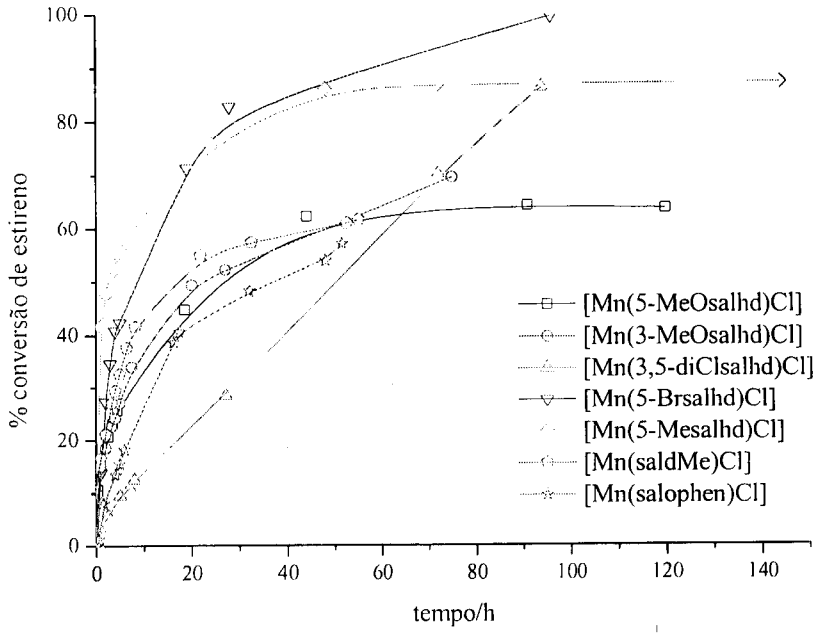


Figura 6.2: Representação da conversão de estireno em função do tempo para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

Os complexos estudados apresentam perfis de reacção distintos entre si, indicando que as velocidades de conversão são diferentes. É possível agrupar os complexos em dois grupos dependendo do seu perfil reaccional.

Grupo A- constituído pelos complexos [Mn(5-Mesalhd)Cl], [Mn(5-MeOsalhd)Cl], [Mn(3-MeOsalhd)Cl] e [Mn(saldMe)Cl] e que se caracterizam por uma velocidade elevada nos primeiros momentos da reacção, tornando-se cada vez mais lenta, até se atingir um patamar onde a percentagem de conversão do estireno em epóxido de estireno se mantém constante com o tempo. Estes perfis de reacção aproximam-se das curvas cinéticas normalmente observadas para reacções deste tipo.[42]

Grupo B- constituído pelos complexos: [Mn(5-Brsalhd)Cl], [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] e [Mn(salophen)Cl], que possuem perfis reaccionais em que não se observa patamar.

Na figura 6.3 apresentam-se os valores da selectividade em epóxido de estireno para a reacção de cada um dos catalisadores.

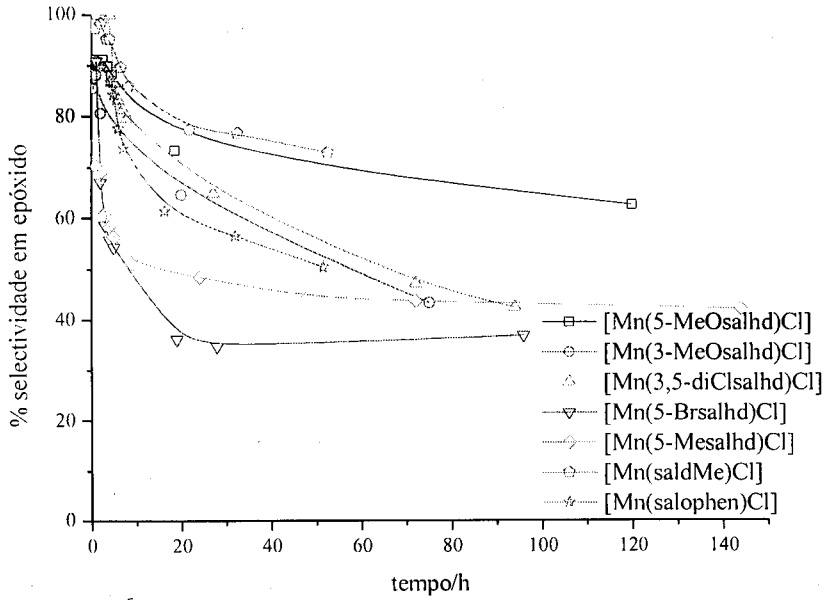


Figura 6.3: Representação da percentagem de selectividade em epóxido de estireno, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

As percentagens de selectividade em epóxido de estireno sofrem, para todos os complexos, um abaixamento mais pronunciado no início da reacção até se atingir um patamar, que é diferente para cada um dos complexos. Registaram-se valores para as percentagens de selectividade em epóxido no intervalo entre os 30 e os 80 %. O complexo [Mn(saldMe)Cl] é o complexo cujos valores de selectividade apresentam menor decréscimo com o tempo, e por consequência, é o complexo que apresenta valores mais elevados para a selectividade em epóxido. No extremo oposto encontra-se o complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl], que apresenta a menor selectividade em epóxido de estireno desde o início da reacção. Verifica-se que o complexo com maior selectividade em epóxido de estireno está incluído no grupo A, e o complexo com menor selectividade neste produto se encontra no grupo B.

Na figura 6.4 apresentam-se os valores das percentagens de selectividade em benzaldeído em função do tempo para todos os complexos.

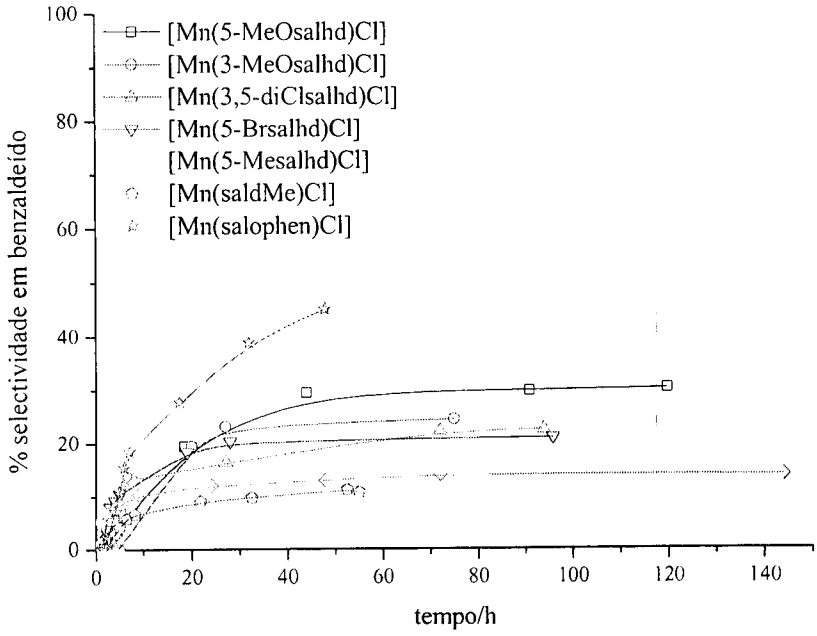


Figura 6.4: Representação da percentagem de selectividade em benzaldeído, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

A selectividade em benzaldeído para todos os complexos aumenta com o tempo reaccional, sendo o início da reacção onde os incrementos são maiores, e para tempos reaccionais maiores, a selectividade tende a atingir patamares mais ou menos bem definidos.

Os valores da selectividade em benzaldeído encontram-se no intervalo de 10 a 45 %, sendo [Mn(salophen)Cl] o complexo que apresenta o maior valor de selectividade em benzaldeído, e o [Mn(saldMe)Cl] o complexo que origina o menor valor de selectividade em benzaldeído. Mais uma vez é possível constatar que os complexos que se encontram nos limites superior e inferior do crescimento pertencem, respectivamente, ao grupo B e grupo A.

Na figura 6.5 representa-se a evolução das percentagens da selectividade em *outros* em função do tempo.

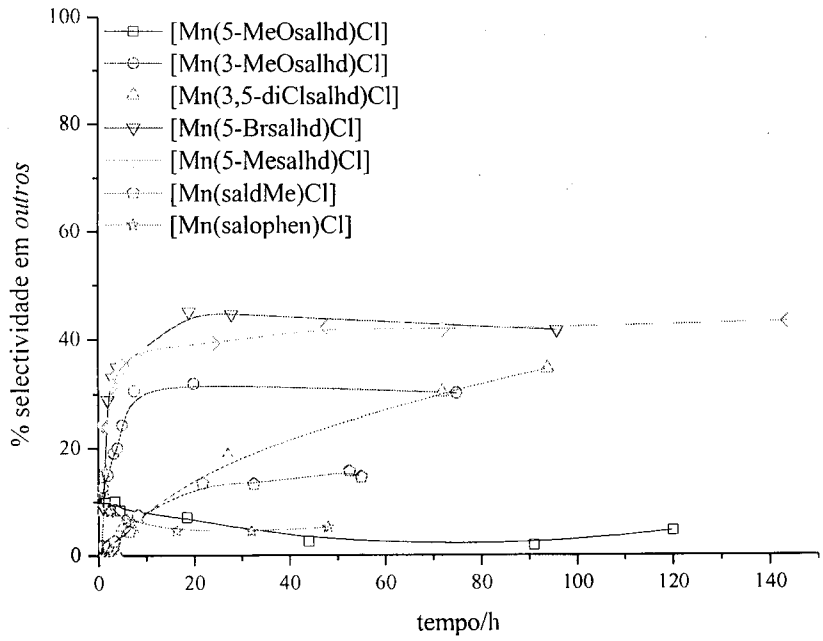


Figura 6.5: Representação da percentagem de selectividade em *outros*, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

Os valores da selectividade em *outros* para os complexos estudados aumentam nas primeiras horas de reacção, atingindo-se depois um patamar entre os valores 5 e 45 %, excepto para os complexos [Mn(5-MeOsalhd)Cl] e [Mn(salophen)Cl] para os quais existe uma diminuição gradual dos valores da selectividade em *outros* com o tempo de reacção.

Os maiores valores de selectividades em *outros* obtiveram-se para a reacção com o complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl], pertencente ao grupo B, enquanto que os valores mais baixos de selectividades foram obtidos para o complexo [Mn(5-MeOsalhd)Cl], pertencente ao grupo A.

Para se poder comparar directamente a eficácia dos catalisadores e estudar o efeito do solvente nas reacções de catálise, seleccionou-se um tempo reaccional com base no critério de se obter a maior percentagem de conversão em epóxido de estireno, mantendo a selectividade em epóxido a mais alta possível. Assim, obtiveram-se os valores das percentagens de rendimento em epóxido em função do tempo, que se representam na figura 6.6.

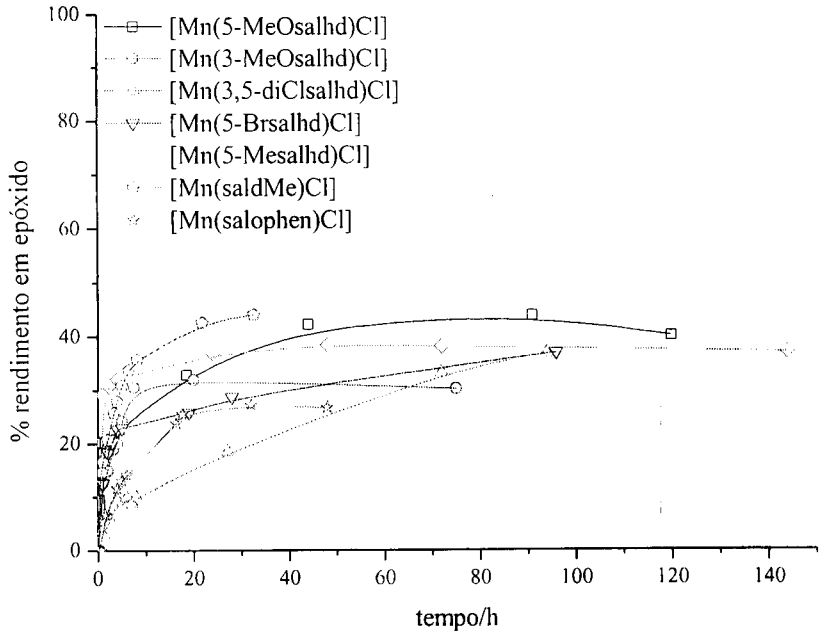


Figura 6.6: Representação da percentagem de rendimento em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

No que diz respeito à percentagem de rendimento em epóxido, todos os complexos seguem a mesma tendência de aumento do valor do rendimento com o tempo reaccional, até se atingir patamares para tempos longos de reacção.

Como para todos os complexos a percentagem de conversão em epóxido aumenta com o tempo reaccional, e simultaneamente, a percentagem de selectividade em epóxido diminui com o decorrer da reacção, estabeleceu-se como tempo reaccional escolhido para fazer os ensaios a tempo fixo, o tempo em que se obtém uma selectividade em epóxido de estireno na ordem dos 90%. Na tabela 6.1 estão registados os vários tempos reaccionais escolhidos para cada complexo.

Tabela 6.1: Tempo reaccional seleccionado para cada complexo para os ensaios a tempo fixo.

Catalisador	t/h
[Mn(saldMe)Cl]	5
[Mn(salophen)Cl]	2,5
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	5
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	5
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	2,5
[Mn(5-Brsalhd)Cl]	1
[Mn(5-Mesalhd)Cl]	2

6.1.2- Ensaios catalíticos a tempo fixo

Os ensaios foram realizados em CH_2Cl_2 e CH_3CN utilizando os tempos de reacção da tabela 6.1 e o procedimento descrito na secção 3.3.3.2, fazendo-se injecções de uma amostra inicial e de uma amostra final, retirada no tempo reaccional escolhido. Deste estudo obtiveram-se os resultados que se encontram resumidos na tabela 6.2 e figura 6.7, usando hipoclorito de sódio como oxidante e nos dois solventes usados.

Tabela 6.2: Resultados dos ensaios catalíticos realizados utilizando hipoclorito de sódio como oxidante.

Catalisador	t/h	Solvente	% conversão	%rendimento epóxido	% selectividade			TOF /h^{-1}
					epóxido	benzaldeído	*outros*	
[Mn(saldMe)Cl]	5	CH_2Cl_2	31,2	28,6	91,6±0,9	4,6±0,1	3,8±0,8	0,9
		CH_3CN	51,8	46,7	90,1±0,5	5,6±0,8	4,3±0,3	1,8
[Mn(salophen)Cl]	2,5	CH_2Cl_2	11,6	9,5	81,8±0,0	2,4±0,4	15,9±0,4	0,3
		CH_3CN	22,9	19,2	83,8±1,0	7,6±0,9	8,6±1,1	0,2
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	5	CH_2Cl_2	9,10	7,8	86,2±0,3	8,3±0,2	5,5±0,1	0,2
		CH_3CN	37,70	28,2	74,7±2,1	7,1±0,7	18,2±1,4	0,2
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	5	CH_2Cl_2	23,90	19,0	79,5±0,8	12,4±0,3	8,1±2,0	0,4
		CH_3CN	34,50	18,2	52,7±0,2	23,8±1,0	23,4±0,2	0,2
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	2,5	CH_2Cl_2	21,10	20,1	95,3±0,8	0,0±0,0	4,7±0,8	0,9
		CH_3CN	30,80	26,8	86,9±0,7	12,2±0,1	0,9±0,9	0,7
[Mn(5-Mesalhd)Cl]	2	CH_2Cl_2	48,3	32,9	68,1±0,8	4,8±0,8	27,1±0,1	1,7
		CH_3CN	71,6	36,7	51,3±1,0	5,9±0,0	42,8±1,0	1,7
[Mn(5-Brsalhd)Cl]	1	CH_2Cl_2	14,1	12,7	90,2±0,2	0,0±0,0	9,8±0,2	0,7
		CH_3CN	62,2	38,6	62,1±0,2	7,2±0,0	30,7±0,1	2,3

As reacções catalisadas pelos complexos de [Mn(*salen*)] usando como oxidante hipoclorito de sódio, apresentam, geralmente, conversões baixas de estireno em epóxido de estireno e, por consequência, o rendimento em epóxido é baixo. Por um lado, a mudança de solvente de CH_2Cl_2 para CH_3CN conduz a uma melhoria notória na percentagem de conversão de estireno, mas, por outro lado, leva a uma diminuição da selectividade em epóxido. Este resultado sugere que o solvente tem um papel importante na reacção de epoxidação: o solvente mais polar desloca a reacção no sentido de uma maior conversão do estireno e numa diminuição da selectividade em epóxido de estireno.

Em CH_2Cl_2 o complexo [Mn(3,5-ditBusalhd)Cl] é o que apresenta a menor percentagem de conversão e o rendimento em epóxido mais baixo. O complexo com maior conversão de estireno e o maior rendimento em epóxido é o [Mn(5-Mesalhd)Cl]. Mas em CH_3CN existe uma alteração na ordenação dos complexos, e o complexo [Mn(salophen)Cl] torna-se o complexo com menor conversão em estireno, e o complexo [Mn(5-Mesalhd)Cl] mantém-se com a maior conversão de estireno nos produtos da reacção.

Na figura 6.7 estão representadas, para os vários complexos, as percentagens de selectividade nos vários produtos da reacção de epoxidação do estireno em CH_2Cl_2. Para os complexos [Mn(5-Brsalhd)Cl] e [Mn(5-MeOsalhd)Cl] não se detectou a presença de benzaldeído, (provavelmente a quantidade em solução está abaixo do limite de detecção). O complexo com maior selectividade em epóxido é o [Mn(5-MeOsalhd)Cl] e no outro extremo, o complexo com a menor selectividade, o [Mn(5-Mesalhd)Cl].

Na figura 6.8 estão representadas para os vários complexos, as percentagens de selectividade nos vários produtos da reacção de epoxidação do estireno, em CH_3CN: verifica-se que o complexo [Mn(saldMe)Cl] é o que apresenta maior selectividade em epóxido e a menor selectividade é observada para o complexo [Mn(3-MeOsalhd)Cl]. É de salientar a grande selectividade em *outros* que os complexos [Mn(5-Mesalhd)Cl], [Mn(5-Brsalhd)Cl] e [Mn(3-MeOsalhd)Cl] apresentam neste solvente.

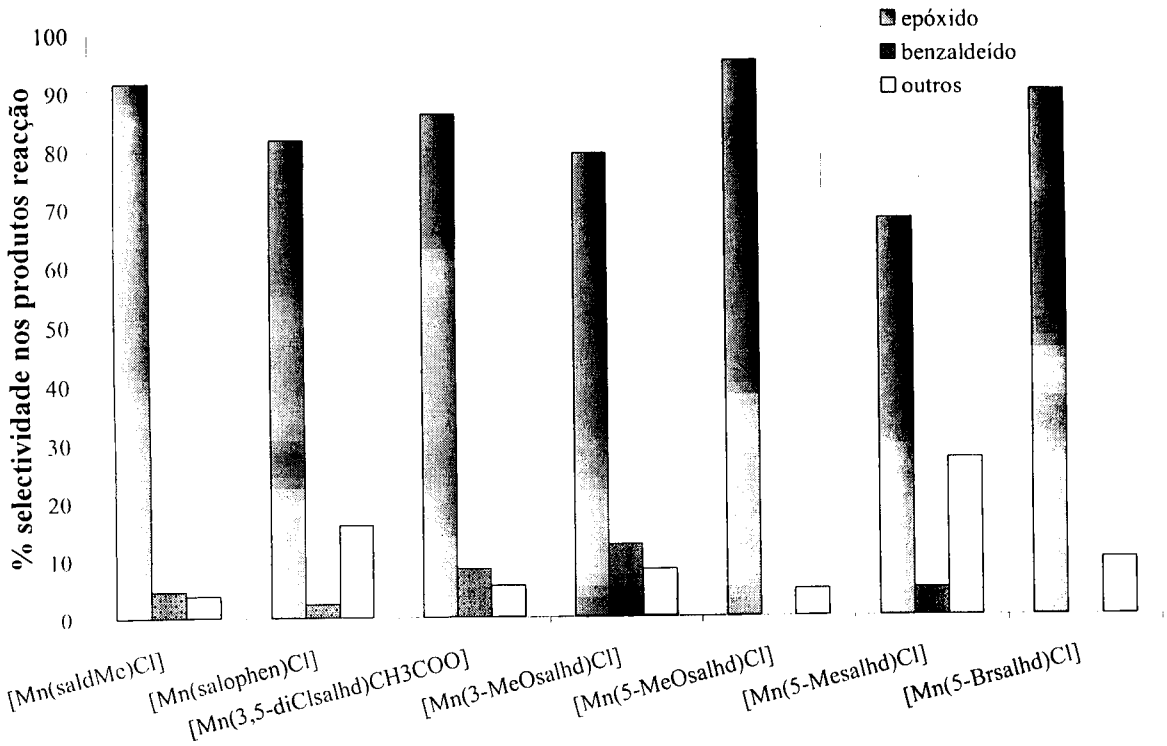


Figura 6.7: Percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando hipoclorito de sódio como oxidante.

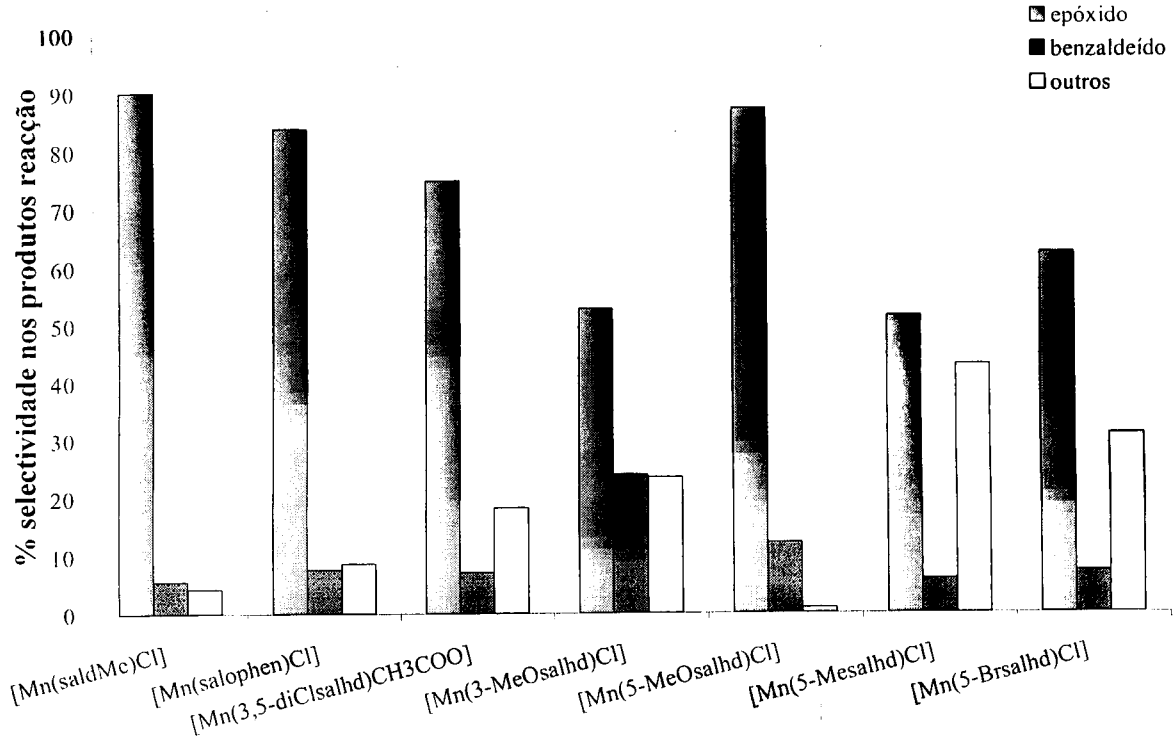


Figura 6.8: Percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_3CN usando hipoclorito de sódio como oxidante.

6.2- Iodosilbenzeno como Oxidante

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos no estudo da actividade catalítica dos complexos de [Mn(*salen*)], utilizando como oxidante o iodosilbenzeno. Os complexos estudados neste oxidante foram os mesmos que os estudados em hipoclorito, mas neste caso, todos os complexos, incluindo os complexos substituídos nas posições 4 e 5 do fragmento de aldeído com grupos hidroxilo, mostraram elevada actividade catalítica na reacção de epoxidação do estireno.

6.2.1- Perfil reaccional

Para cada complexo de [Mn(*salen*)] acompanhou-se a evolução da reacção de epoxidação do estireno por determinação cromatográfica das quantidades de reagentes e produtos formados ao longo do tempo. Na figura 6.9 estão representados os vários perfis da reacção, obtidos para cada complexo, em CH_2Cl_2 e usando como oxidante o iodosilbenzeno.

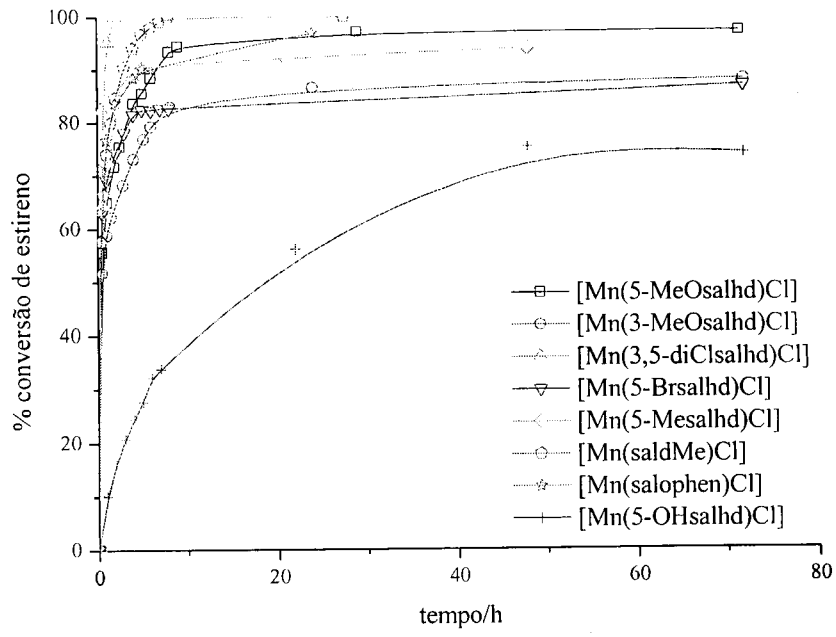


Figura 6.9: Representação da conversão de estireno, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

Os perfis de evolução das percentagens de conversão de estireno são semelhantes para todos os complexos, excepto para o complexo [Mn(5-OHsaldPh)Cl] que apresenta valores de conversão mais baixos e fora do intervalo definido pelos outros complexos. A velocidade de conversão é maior nos primeiros momentos da reacção, diminuindo até valores constantes e que dependem do complexo.

Os valores das percentagens de conversão de estireno são elevados, de 80 a 100 %, sendo o complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] aquele que conduz a valores de conversão mais elevados num intervalo de tempo muito curto: 100 % em duas horas. Por outro lado, o complexo [Mn(5-OHsaldPh)Cl] apresenta valores de conversão mais baixos, cerca de 70 % ao fim de um longo tempo de reacção, 50 horas.

Na figura 6.10 apresentam-se os valores da selectividade em epóxido de estireno para a reacção com cada um dos catalisadores.

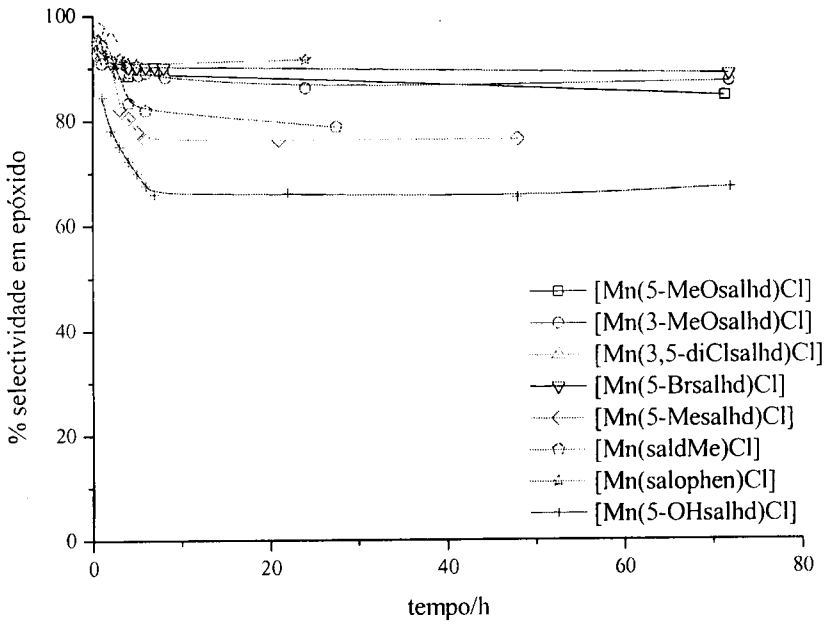


Figura 6.10: Representação da percentagem de selectividade em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

Os catalisadores apresentam selectividades em epóxido elevadas que diminuem gradualmente com o tempo, sendo esta diminuição mais acentuada nos primeiros instantes da reacção e muito menor para tempos reaccionais superiores. Este fenómeno leva à formação de patamares onde a selectividade em epóxido se mantém constante com o

tempo, excepto para o complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], para o qual a selectividade em epóxido aumenta com o tempo reaccional. Este facto pode ser explicado pela grande velocidade a que se dá a epoxidação com este catalisador (reacção completa ao fim de ≈2 horas), que não permite a obtenção de um número de pontos suficientes para se ter um perfil reaccional bem definido.

As selectividades em epóxido mais elevadas foram obtidas para a reacção de epoxidação catalisado pelo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO], ~95%, enquanto para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] obtiveram-se os valores mais baixos de selectividade, na ordem dos 65 %.

Na figura 6.11 apresentam-se os valores das percentagens de selectividade em benzaldeído para todos os complexos em função do tempo.

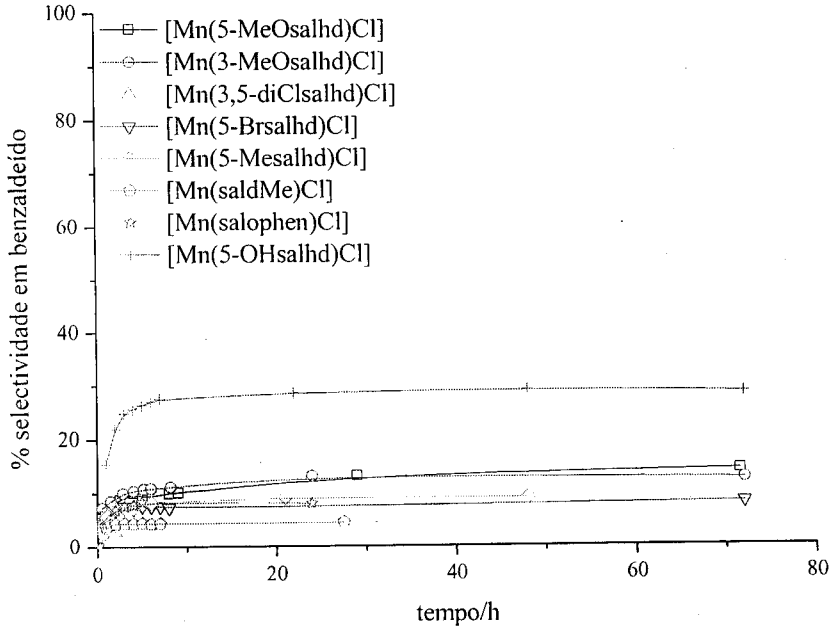


Figura 6.11: Representação da percentagem de selectividade em benzaldeído, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

De uma maneira geral, os valores da selectividade em benzaldeído para os complexos estudados são baixos, no intervalo de 3 a 13 %, excepto para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl], que apresenta valores ligeiramente mais elevados, na ordem dos 30 %.

A selectividade em benzaldeído aumenta com o tempo reaccional e para tempos reaccionais mais elevados, as selectividades tendem a atingir patamares, cujo valor depende do complexo. No entanto esta tendência não é seguida pelo complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]], para o qual o valor sofre uma pequena diminuição ao longo do tempo reaccional, tornando-se no mais baixo de todas as selectividades.

Salienta-se também, que os perfis das reacções são muito semelhantes entre si, excepto para a reacção de epoxidação catalisada pelo [Mn(5-OHsalhd)Cl], que se destaca por um maior crescimento dos valores de selectividade com o tempo reaccional.

Na figura 6.12 apresenta-se a evolução das percentagens da selectividade em *outros* em função do tempo.

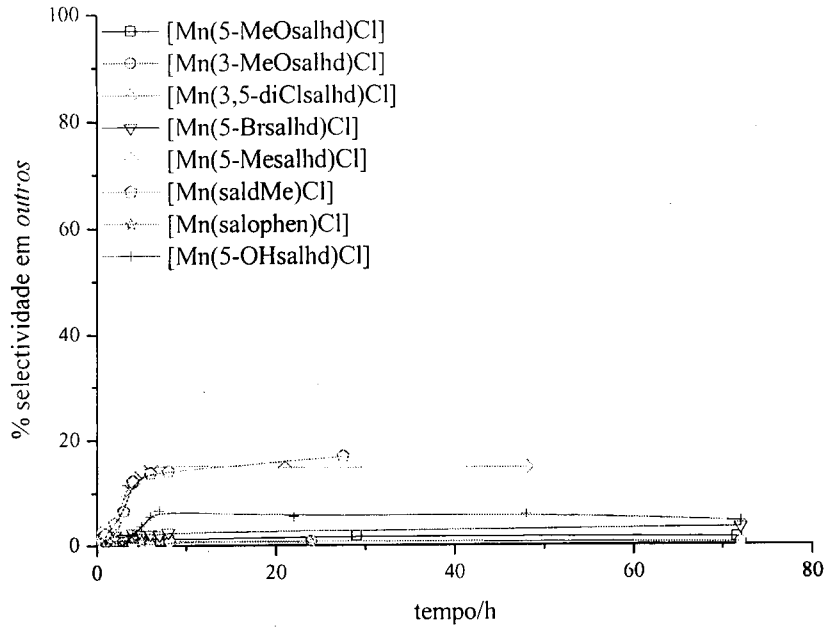


Figura 6.12: Representação da percentagem de selectividade em *outros*, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

As percentagens de selectividade em *outros* são, de uma forma global, baixas, não ultrapassando os 15 %, excepto para o complexo [Mn(5-MeOsalhd)Cl], cujos valores de selectividades chegam aos 30 %. Observa-se a formação de patamares a tempos longos de reacção, sendo o complexo [Mn(3-MeOsalhd)Cl] aquele que apresenta menores valores, próximos de zero, de selectividade em *outros*. No entanto, a selectividade em *outros* para o complexo [Mn(5-MeOsalhd)Cl], depois de um período inicial em que se manteve

constante e próxima de zero, aumenta quase linearmente até valores elevados e não atinge qualquer patamar.

Para se comparar a eficácia dos complexos de Mn(III) como catalisadores e estudar o efeito do solvente nestas reacções de catálise homogénea, foi igualmente seleccionado um tempo reaccional com base no mesmo critério utilizado na secção anterior. O parâmetro que, assim, ganha importância na análise comparativa da actividade catalítica destes catalisadores é o rendimento em epóxido. Na figura 6.13 estão representados os valores do rendimento em epóxido de estireno em função do tempo de reacção para os vários complexos.

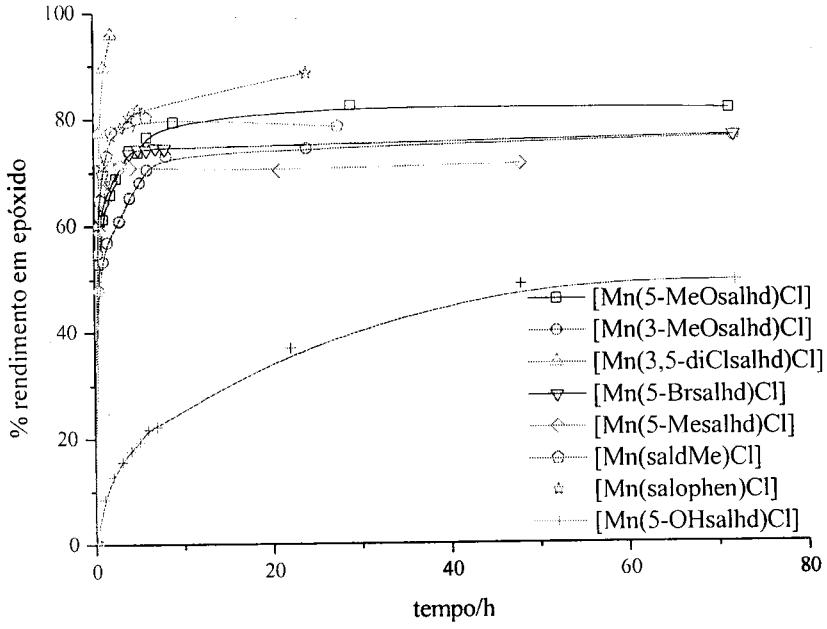


Figura 6.13: Representação da percentagem de rendimento em epóxido, em função do tempo, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

A percentagem de rendimento em epóxido para todos os complexos segue a mesma tendência: aumento do valor do rendimento com o tempo reaccional, sendo maior o aumento no início da reacção e para tempos de reacção mais elevados o rendimento atinge valores constantes. Há, no entanto, a salientar a curva do rendimento em epóxido do complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl], que apesar de seguir a tendência das outras curvas, apresenta valores de rendimento em epóxido bastante baixos.

Tal como para os estudos a tempo fixo realizados usando hipoclorito de sódio como oxidante, foi também seleccionado o tempo reaccional para o qual se efectuaram os ensaios nos dois solventes, tendo-se usado o mesmo critério. Na tabela 6.3 apresentam-se resumidos, os valores dos tempos reaccionais escolhidos.

Tabela 6.3: Tempo reaccional escolhido a partir dos resultados dos perfis reaccionais para reacções em que se usou iodosilbenzeno.

Catalisador	**t/h**
[Mn(saldMe)Cl]	3
[Mn(salophen)Cl]	2
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]	2
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	3
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	2,5
[Mn(5-Brsalhd)Cl]	2
[Mn(5-Mesalhd)Cl]	2
[Mn(5-OHsalhd)Cl]	4

6.2.2- Ensaios catalíticos a tempo fixo

Os ensaios catalíticos a tempo fixo foram realizados utilizando as mesmas condições experimentais que as usadas na determinação do perfil de reacção (secção 6.1.1), retirando-se amostras correspondentes ao tempo reaccional t=0 horas e ao fim do tempo reaccional previamente escolhido.

Os resultados obtidos para as reacções de epoxidação em dois solventes diferentes, usando iodosilbenzeno como oxidante, encontram-se na tabela 6.4.

As reacções catalisadas pelos complexos [Mn(*salen*)] usando como oxidante iodosilbenzeno, apresentam conversões de estireno em epóxido de estireno altas e, por consequência, o rendimento em epóxido para a maioria dos complexos, é igualmente alto, [60-100 %], excepto para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] que apresenta rendimentos na ordem dos 30 %.

Quando se muda de solvente de CH_2Cl_2 para CH_3CN há uma melhoria notória na percentagem de conversão de estireno apenas para os complexos [Mn(5-Brsalhd)Cl] e [Mn(5-OHsalhd)Cl]. Para todos os restantes complexos, o valor da percentagem de conversão do estireno em epóxido aumenta com a mudança de solventes de CH_3CN para CH_2Cl_2. Os resultados sugerem que o solvente tem um papel importante no mecanismo de epoxidação, visto que há uma alteração clara no decorrer da reacção com a troca de solventes: o solvente mais polar desloca a reacção no sentido de uma menor conversão do estireno, apesar de não existir uma alteração da selectividade em epóxido de estireno. Em ambos os solventes, o complexo que conduz a maiores valores de percentagens de conversão de estireno e de selectividade em epóxido é o [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]. No extremo oposto, o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] é o que apresenta os valores de conversão mais baixos e as selectividades em epóxido mais baixas, nos dois solventes estudados. É de salientar a baixa selectividade em *outros* apresentada por todos os complexos sem excepção, podendo-se afirmar que das reacções de epoxidação do estireno em iodosilbenzeno resultam apenas benzaldeído e epóxido de estireno.

Tabela 6.4: Resultados dos ensaios catalíticos realizados utilizando iodosilbenzeno como oxidante.

Catalisador	tempo/h	solvente	% conversão	% rendimento	%selectividade			TOF /h^{-1}
					epóxido	benzaldeído	outros	
[Mn(salophen)Cl]	2	CH_2Cl_2	83,8	76,7	91,5±0,3	7,0±0,1	1,5±0,2	4,7
		CH_3CN	80,5	58,9	73,2±1,2	26,5±1,2	0,2±0,0	4,6
[Mn(saldMe)Cl]	3	CH_2Cl_2	90,0	82,5	91,7±0,4	4,9±0,8	3,4±0,8	3,9
		CH_3CN	82,0	76,8	93,7±0,7	6,3±0,7	0,0±0,0	6,0
[Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO]]	2	CH_2Cl_2	100,0	95,5	95,5±0,0	2,9±0,2	1,6±0,3	6,1
		CH_3CN	98,3	94,7	96,3±0,0	3,1±0,6	0,6±0,6	6,0
[Mn(3-MeOsalhd)Cl]	3	CH_2Cl_2	76,8	70,0	91,1±1,0	8,9±0,9	0,1±0,1	2,3
		CH_3CN	62,8	56,6	90,2±0,0	9,7±0,1	0,1±0,1	2,3
[Mn(5-MeOsalhd)Cl]	2,5	CH_2Cl_2	77,2	71,7	92,9±0,1	6,9±0,2	0,2±0,2	3,9
		CH_3CN	61,5	56,0	91,1±0,1	8,9±0,1	0,0±0,0	2,7
[Mn(5-Brsalhd)Cl]	2	CH_2Cl_2	74,3	67,6	91,0±0,5	8,5±0,7	0,4±0,2	4,2
		CH_3CN	86,1	79,0	91,7±0,4	8,3±0,4	0,0±0,0	4,0
[Mn(5-Mesalhd)Cl]	2	CH_2Cl_2	81,1	74,7	92,1±0,5	7,1±0,3	0,7±0,1	4,2
		CH_3CN	64,3	58,0	90,2±0,2	9,2±0,0	0,7±0,3	2,7
[Mn(5-OHsalhd)Cl]	4	CH_2Cl_2	23,3	18,7	80,1±0,6	19,9±0,6	0,0±0,0	0,5
		CH_3CN	45,4	35,4	78,0±0,8	22,0±0,8	0,0±0,0	1,0
[Mn(4-OHsaldPh)Cl][a)]		CH_2Cl_2	---	---	---	---	---	
		CH_3CN	96,2	90,0	93,6±0,5	5,5±0,3	0,9±0,2	

[a)] valores da actividade catalítica fornecidos pela Doutora Ana Rosa Silva

Na figura 6.14 estão representadas, para os vários complexos, as percentagens de selectividade nos vários produtos da reacção de epoxidação do estireno.

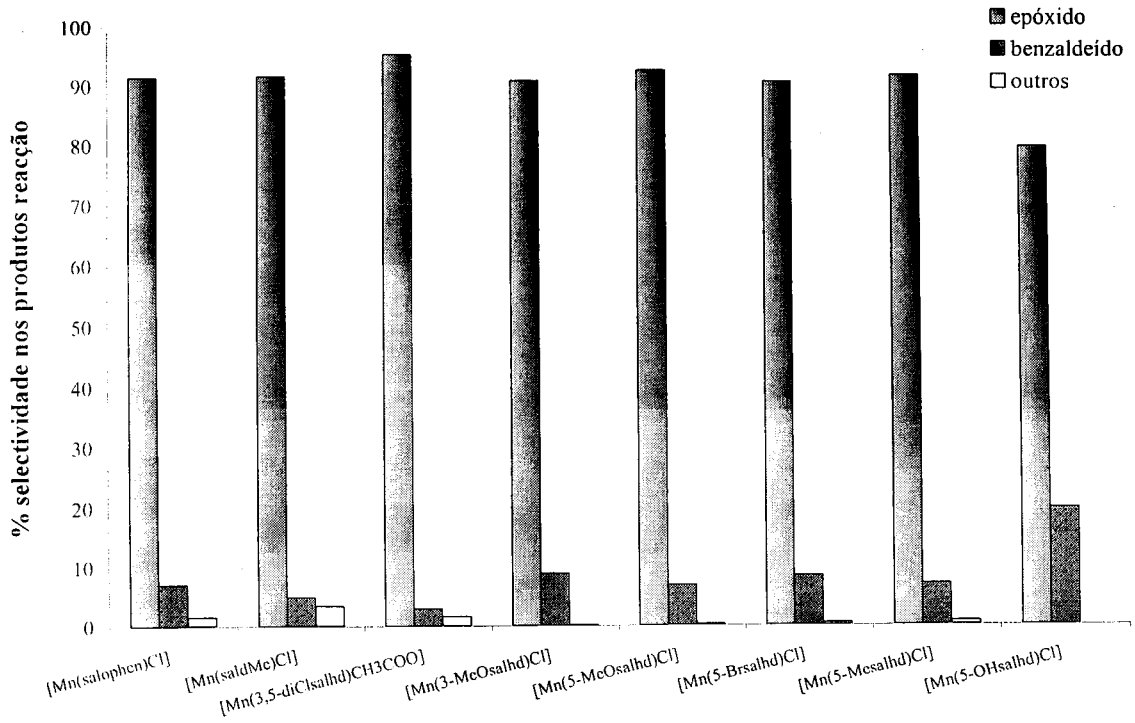


Figura 6.14: Representação das percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando iodosilbenzeno como oxidante.

As selectividades em epóxido são, para todos os complexos, bastante elevadas (≈90%), com excepção do complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] que apresenta um valor de selectividade ligeiramente mais baixo, 80%. Relativamente às percentagens de selectividades em benzaldeído, estas são baixas (<10%) excepto para o complexo [Mn(5-OHsalhd)Cl] que apresenta uma selectividade ligeiramente superior, ~20%. Por fim, as selectividades em *outros* são muito baixas para todos os complexos, mantendo-se abaixo dos 5%.

Na figura 6.15, apresentam-se as percentagens de selectividades dos produtos de reacção de epoxidação usando como solvente o CH_3CN.

Quando se muda de solvente de diclorometano para CH_3CN verifica-se uma diminuição na selectividade em epóxido e em *outros* e o aumento da selectividade em benzaldeído. O complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] continua a ser o complexo que origina a maior selectividade em epóxido, e o [Mn(salophen)Cl] é o complexo com menor selectividade em epóxido e a maior selectividade em benzaldeído.

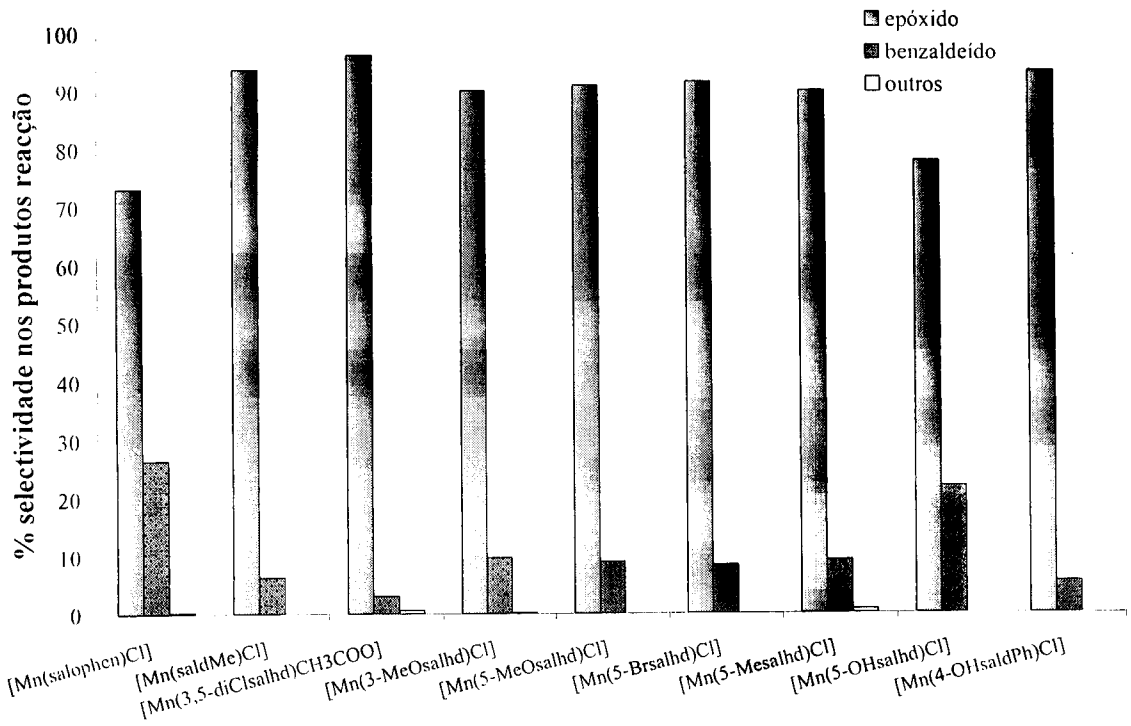


Figura 6.15: Representação das percentagens de selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* para os complexos estudados em soluções de CH_3CN usando iodosilbenzeno como oxidante.

O complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] apresenta valores de conversão de estireno muito elevados, > 90 %, selectividade em epóxido elevada e selectividade nos restantes produtos de reacção muito baixos.

Por estes dois complexos, [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] terem os melhores índices de actividade catalítica em fase homogénea, foram escolhidos para imobilização em carvões activados e estudos de actividade catalítica em fase heterogénea.

6.3-Comparação dos Resultados Obtidos em Iodosilbenzeno e Hipoclorito de Sódio

De seguida faz-se a comparação dos resultados obtidos nas duas secções anteriores, comparando-se a actividade catalítica dos complexos de [Mn(*salen*)] estudados, nos dois oxidantes utilizados e as diferenças obtidas para os dois solventes usados.

6.3.1- Perfil reaccional

Todas as reacções de epoxidação catalisadas pelos complexos de [Mn(*salen*)] usando PhIO como oxidante originam o epóxido de estireno como produto principal, enquanto que nas reacções catalisadas usando o hipoclorito de sódio como oxidante, os complexos com grupos hidroxilo nas posições 4 e 5 não mostraram actividade catalítica na epoxidação de estireno.

As reacções catalisadas usando PhIO como oxidante originam, geralmente, valores mais elevados de conversão de estireno do que as reacções realizadas com NaOCl como oxidante, ou seja, os complexos de [Mn(*salen*)] estudados demonstraram maior eficácia como catalisadores usando iodosilbenzeno como oxidante relativamente ao hipoclorito de sódio.

6.3.2-Ensaios a tempo fixo

Na figura 6.16 encontram-se resumidos os resultados da reacção de epoxidação de estireno realizadas em CH_2Cl_2, usando os dois oxidantes: NaOCl e PhIO.

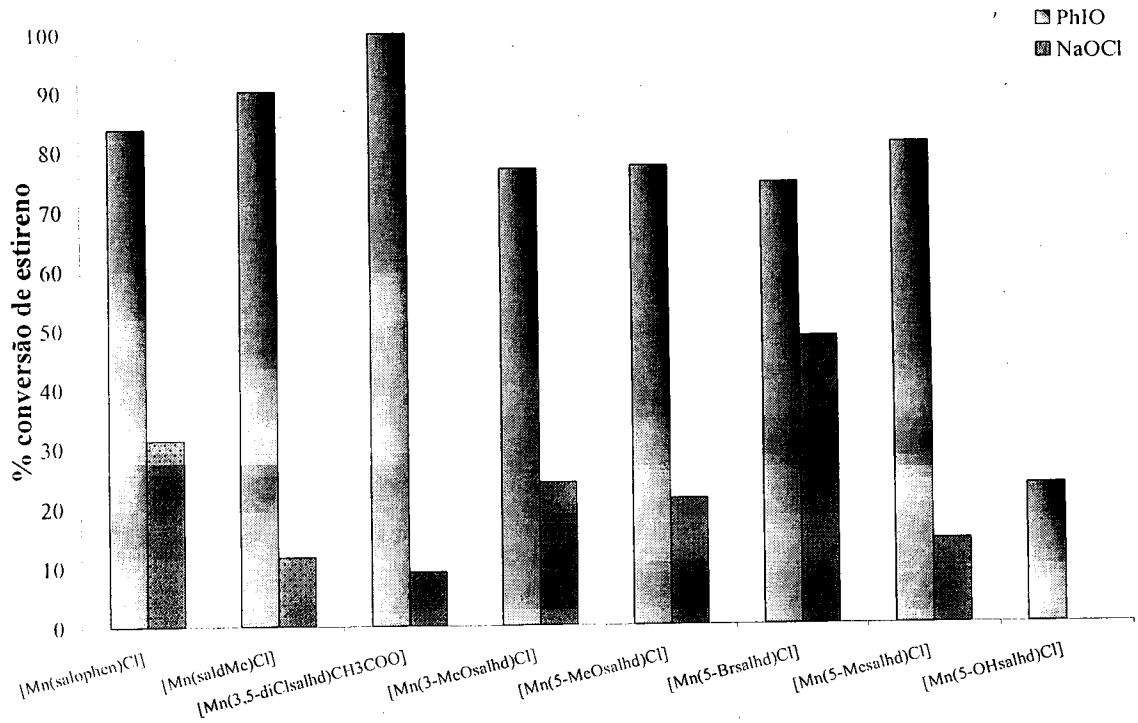


Figura 6.16: Representação das percentagens de conversão de estireno nos vários produtos da reacção, para os complexos estudados em soluções de CH_2Cl_2 usando PhIO e NaOCl como oxidantes.

Os resultados obtidos mostram diferenças significativas nos valores das conversões de estireno dependendo do oxidante utilizado: nas condições experimentais usadas, obtém-se maior quantidade de estireno usando PhIO do que o NaOCl.

O complexo [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] é o exemplo da grande diferença de actividade catalítica com o oxidante, pois é o catalisador que converte menor quantidade de estireno quando se usa o NaOCl e o catalisador que converte a maior quantidade de estireno na presença de PhIO. Por outro lado, o complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl] apresenta valores de conversão muito semelhantes para as reacções realizadas com os dois oxidantes.

Na figura 6.17 encontram-se resumidos os resultados a tempo fixo obtidos para as reacções realizadas em CH_3CN, usando-se os dois oxidantes diferentes: NaOCl e PhIO.

Nas reacções catalíticas realizadas em CH_3CN verifica-se a mesma tendência observada nas reacções em CH_2Cl_2, isto é, em todas as reacções efectuadas usando PhIO, a conversão de estireno é maior do que nas reacções em que se usa o outro oxidante, NaOCl. No entanto, as diferenças nos valores de conversão são inferiores às diferenças observadas em CH_2Cl_2. Os complexos [Mn(saldMe)Cl] e [Mn(3,5-diClsalhd)CH_3COO] são os catalisadores que apresentam maiores diferenças de comportamento quando se usam os dois oxidantes diferentes. O complexo [Mn(5-Brsalhd)Cl] é um catalisador para o qual os valores de conversão para as reacções usando os dois oxidantes são muito semelhantes.

O solvente tem também um papel muito importante na actividade catalítica dos complexos: quando se usa em hipoclorito de sódio como oxidante a mudança de solvente de CH_2Cl_2 para o CH_3CN, provoca um aumento significativo na percentagem de conversão e uma ligeira diminuição na selectividade em epóxido, o que leva a um aumento no rendimento em epóxido. Quando se usa o iodosilbenzeno o comportamento é oposto: a mudança para um solvente mais polar origina um aumento na percentagem de conversão (excepto para os dois complexos já referidos), não havendo, no entanto, alterações significativas na percentagem de selectividade em epóxido.

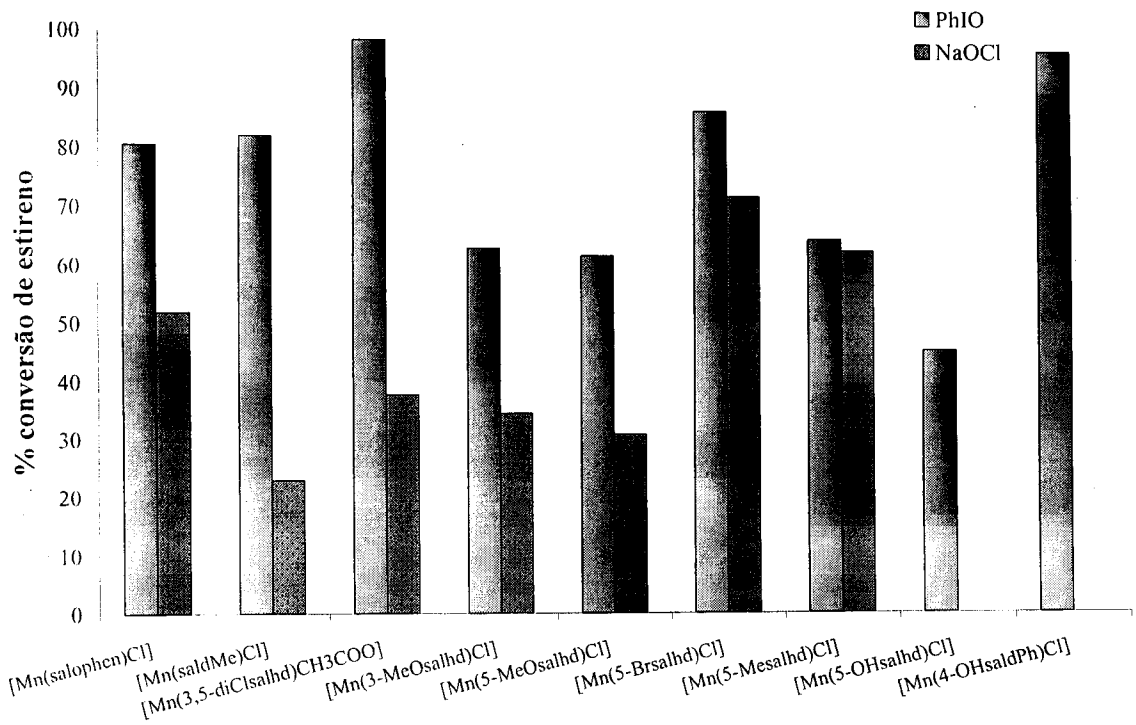


Figura 6.17: Representação das percentagens de conversão de estireno nos vários produtos da recção dos complexos estudados em soluções de CH_3CN usando PhIO e NaOCl como oxidantes.

6.4- Conclusões

Apesar das desvantagens económicas e ambientais do iodosilbenzeno, este demonstrou ser, para o sistema reaccional em estudo, um oxidante muito mais eficaz do que o hipoclorito de sódio e permite o estudo da actividade catalítica de complexos com grupos hidroxilos que não mostraram actividade catalítica na epoxidação de estireno quando se usa o hipoclorito de sódio.

Em NaOCl, os rendimentos em epóxido são muito baixos (~30 %) devido à selectividade em *outros* ser relativamente elevada (~20 %) e selectividades na ordem dos ~10 % para o benzaldeído.

Usando o PhIO como oxidante obtiveram-se valores de selectividade em *outros* muito baixos, ~0%, valores de selectividades em benzaldeído também muito baixos ~8 % e os valores de selectividade em epóxido elevados ~90% que conjuntamente com elevadas conversões conduzem a rendimentos em epóxido elevados.

CAPÍTULO 7- Imobilização dos Complexos de [Mn(*salen*)] em Carvão Activado

No capítulo anterior fez-se o estudo da actividade catalítica de vários complexos de Mn(III) com diferentes pontes diiminas e diferentes grupos substituintes nos fragmentos de aldeído. Foi possível observar que estes complexos apresentam bons resultados de conversão do estireno em epóxido de estireno e elevados valores de percentagens de selectividades em epóxido o que permite afirmar que os complexos de Mn(III) com esfera de coordenação do tipo N_2O_2 catalisam eficazmente a reacção de epoxidação do estireno nas condições experimentais utilizadas.

No entanto, em fase homogénea há dificuldades em separar o catalisador e neste caso particular, ocorre também desactivação do centro activo pelo que a heterogeneização destes catalisadores em diversos suportes tem vindo a ser efectuada. [60, 62, 64] Neste capítulo descreve-se a imobilização em carvão activado dos complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl], esquematizados na figura 7.1.

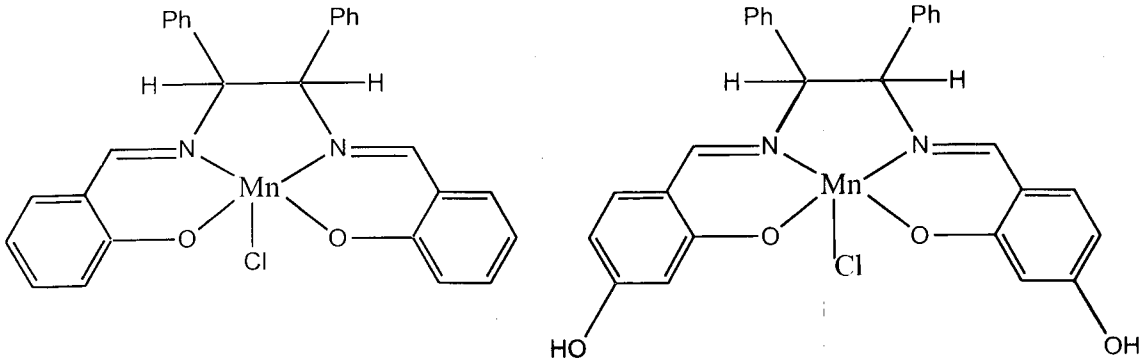


Figura 7.1: Esquema das estruturas dos dois complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão activado

Um método simples de imobilizar os complexos de [Mn(*salen*)] em carvão activado, consiste no refluxo duma solução de complexo de [Mn(*salen*)] com o carvão que irá servir de suporte.

Como suporte para ancoragem dos complexos de Mn(III) foram utilizados três carvões diferentes: carvão activado inicial, $C_{inicial}$, carvão oxidado em fase gasosa com O_2, $C_{ox}^{O_2}$ e carvão oxidado em fase líquida com HNO_3, $C_{ox}^{HNO_3}$. Com o objectivo de se estudar o efeito da matriz nas propriedades catalíticas do catalisador e da carga metálica, imobilizou-se o mesmo complexo, [Mn(4-OHsaldPh)Cl] nos três materiais diferentes e com três cargas metálicas diferentes.

7.1- Oxidação do Carvão Activado

O carvão adquirido comercialmente foi purificado, por extracção Soxhlet, com uma solução de ácido clorídrico 2 mol dm^{-3} durante 6 horas. Depois, foi lavado com água desionizada até que o pH do eluente de lavagem estivesse contido no intervalo 6-7. Finalmente, o material foi seco num forno horizontal a 150 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O carvão designou-se por $C_{inicial}$.

Este carvão foi oxidado com uma solução de ácido nítrico 5 mol dm^{-3} durante 6-7H por refluxo. Como condições experimentais típicas usou-se 200 cm^3 da solução de ácido nítrico por cada 7 g de carvão activado. O material foi posteriormente lavado com água desionizada até que o pH do eluente se situasse entre 6-7 horas, e seco num forno horizontal a 150 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O carvão foi designado por $C_{ox}^{HNO_3}$.

O carvão $C_{inicial}$ foi igualmente oxidado à temperatura de 698 K, num tubo de sílica inserido num forno vertical. A mistura gasosa oxidante foi 75 cm^3 min^{-1} de azoto para 25 cm^3 min^{-1} de ar, contendo 5% de oxigénio durante 10 horas. A percentagem de perda de massa foi de 11%. Este carvão foi designado $C_{ox}^{O_2}$.

7.2- Imobilização dos Complexos Metálicos em Carvão Activado

7.2.1- Imobilização de [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$

Com este suporte foram preparados três catalisadores, utilizando condições experimentais semelhantes, mas em que se variou a carga de catião metálico. Tipicamente, refluxou-se 200 cm^3 de uma solução de acetona, contendo a quantidade

molar necessária do complexo, com 2,0 g de carvão $C_{ox}^{O_2}$, (Tabela 7.1), previamente seco durante 2 horas a 120°C, sob vácuo, durante 30 horas.

A solução inicial de [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em acetona possuía uma cor castanha escura que é típica de soluções deste tipo de complexos de manganês(III). Quando se juntou a solução ao carvão activado observou-se a libertação de bolhas gasosas, indicativo da difusão da solução de complexo pelos poros do material. Após o início do refluxo, observou-se o desaparecimento progressivo da cor castanha da solução, sendo a cor final da solução, um amarelo muito leve.

A adsorção do complexo foi monitorizada através do traçado de espectros electrónicos de amostras retiradas da solução em refluxo em intervalo de tempo regulares.

Tabela 7.1: Condições experimentais usadas na adsorção do complexo de Mn(III) no $C_{ox}^{O_2}$.

%Mn	$n_{complexo}$ (mmol)	Concentração do complexo (mmol dm^{-3})	designação do catalisador sintetizado
2%	0,728	3,64	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 2%
1%	0,364	1,82	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%
0,4%	0,146	0,728	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 0,4%

No fim de 30 horas de refluxo, procedeu-se à purificação do material resultante, por extracção Soxhlet, durante 7 horas, com acetona e, depois, mais 7 horas de extracção com CH_3CN, traçando-se os espectros electrónicos de amostras retiradas no final de cada fase de purificação. O material obtido foi seco durante 12 horas, à temperatura de 150 °C.

Na figura 7.2 apresentam-se os espectros electrónicos das amostras retiradas durante a adsorção do complexo e no final das fases de purificação por extracção Soxhlet com acetona.

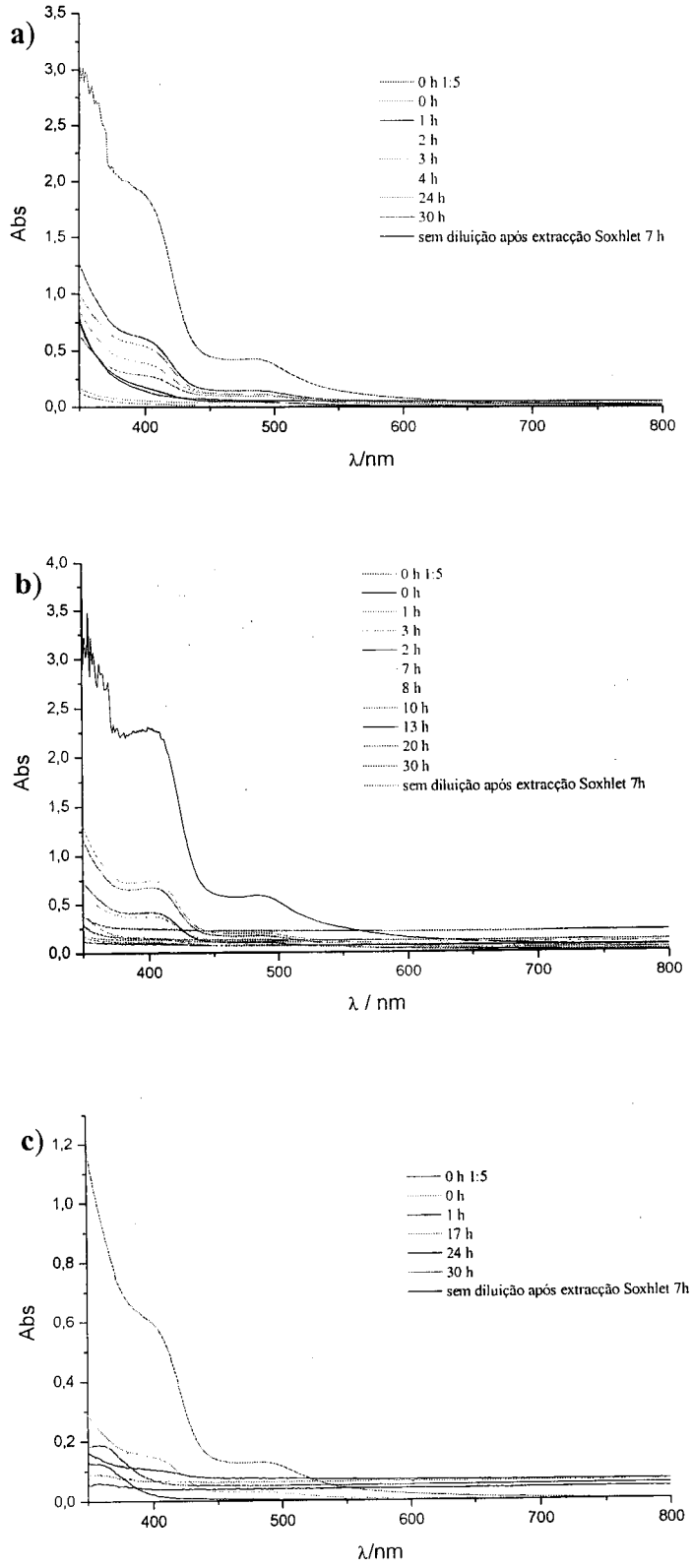


Figura 7.2: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%.

Na imobilização do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$, verifica-se, através dos espectros electrónicos obtidos, que grande parte da adsorção se verifica nas primeiras horas de refluxo, atingindo-se rapidamente uma situação de equilíbrio onde a quantidade de complexo presente em solução é muito pequena, abaixo do limite de detecção do espectrómetro de Uv-Vis.

7.2.2- Imobilização do [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{HNO_3}$

Tal como anteriormente, também com este suporte foram preparados três catalisadores em que se variou a percentagem em massa do metal em relação à matriz usada. Tipicamente, refluxou-se durante 30 horas, 200 cm^3 de uma solução de acetona contendo a quantidade molar necessária do complexo (Tabela 7.2) com 2,0 g de carvão $C_{ox}^{HNO_3}$, previamente seco durante 2 horas a 120°C, sob vácuo.

Tabela 7.2: Condições experimentais usadas na síntese de novos materiais, usando como matriz $C_{ox}^{HNO_3}$.

%Mn	$n_{complexo}$ (mmol)	Concentração do complexo (mmol dm^{-3})	designação do catalisador sintetizado
2%	0,728	3,64	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 2%
1%	0,364	1,82	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 1%
0,4%	0,146	0,728	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 0,4%

A solução de [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em acetona possui uma cor castanha escura típica de soluções deste tipo de complexos de manganês(III). Quando se adicionou o carvão activado verificou-se a libertação de bolhas gasosas, indicativas da difusão da solução de complexo pelos poros do material. Após o início do refluxo observou-se o desaparecimento progressivo desta coloração castanha, sendo a cor final da solução, um amarelo muito leve.

De forma análoga ao descrito em 7.2.1, monitorizou-se o desaparecimento da cor de solução por espectroscopia electrónica, tendo-se obtido os espectros electrónicos das amostras retiradas do meio reaccional a tempos de refluxo diferentes (figura 7.3).

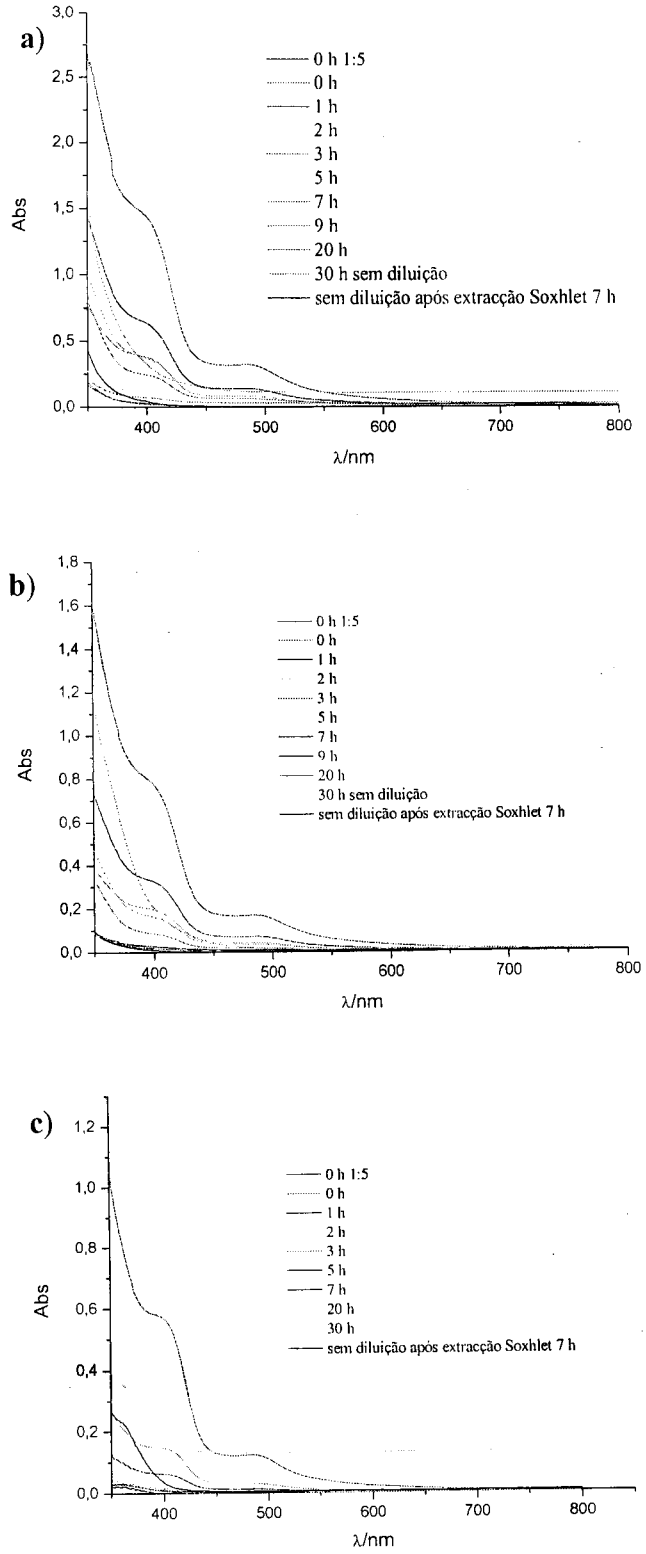


Figura 7.3: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%.

Verifica-se também, através dos espectros electrónicos, que a imobilização do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{ox}^{HNO_3}$ ocorre em grande parte nas primeiras horas de refluxo.

Após a síntese de cada um dos materiais, fizeram-se os respectivos estudos de dessorção, por extracção Soxhlet dos materiais durante 7 horas com acetona. Para os três materiais preparados, verificou-se que no final da extracção Soxhlet não houve lixiviação do complexo, uma vez que os espectros electrónicos não apresentam bandas de absorção correspondentes ao complexo. Finalmente, secaram-se os materiais a 120°C durante 13 horas num forno horizontal sob vácuo.

7.2.3- Imobilização do [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em $C_{inicial}$

Prepararam-se três materiais por imobilização do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] à matriz $C_{inicial}$, usando três cargas de catião metálico diferentes. Tipicamente, refluxou-se, durante 30 horas, 150 cm^3 de uma solução de acetona contendo a quantidade molar necessária do complexo (Tabela 7.3) com 2,0 g de carvão $C_{inicial}$, previamente seco durante 2 horas a 120°C, sob vácuo.

Tabela 7.3: Condições experimentais usadas na síntese de novos materiais, usando como matriz $C_{inicial}$.

%Mn	$n_{complexo}$ (mmol)	Concentração do complexo (mmol dm^{-3})	nome do catalisador sintetizado
2%	0,728	3,64	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 2%
1%	0,364	1,82	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%
0,4%	0,146	0,728	[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 0,4%

Tal como nos casos anteriores, também na adsorção do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] se observou o desaparecimento progressivo da cor escura característica das soluções destes complexos, apresentando a solução final uma cor muito ténue.

Fez-se a monitorização por espectroscopia de Uv-Vis do desaparecimento da cor da solução de manganês(III), utilizando amostras retiradas a vários tempos de refluxo; os espectros electrónicos obtidos apresentam-se na figura 7.4. Os materiais sintetizados

foram igualmente purificados por extracção Soxhlet com acetona, durante 7 horas, tendo-se também monitorizado a eventual dessorção do complexo metálico.

Através dos espectros obtidos, é possível afirmar que a reacção de adsorção ocorre com uma velocidade elevada nas primeiras horas de reacção, atingindo-se rapidamente um equilíbrio com a presença na solução de quantidades muito baixas de complexo.

Após a purificação do material por extracção Soxhlet verificou-se que não foi possível detectar bandas electrónicas devidas ao complexo na solução de lavagem e no eluente, facto que indica uma dessorção do complexo muito pequena ou inexistente.

7.2.4- Imobilização do [Mn(saldPh)Cl] em $C_{ox}^{O_2}$

O complexo não funcionalizado foi apenas imobilizado no carvão $C_{ox}^{O_2}$. Refluxaram-se 200 cm^3 de uma solução de 0,364 mmol de complexo [Mn(saldPh)Cl] juntamente com 2,0 g de carvão activado oxidado em fase gasosa, previamente seco a 120 °C durante 13 horas. Após a adição ao carvão, verificou-se, igualmente, a libertação de bolhas gasosas.

Durante o refluxo, observou-se também que a cor castanha escura característica de soluções de complexos de manganês diminuiu até ficar com uma coloração amarela muito ténue. O desaparecimento da cor da solução foi monitorizado através de espectros electrónicos das amostras retiradas durante refluxo, para tempos reaccionais diferentes.

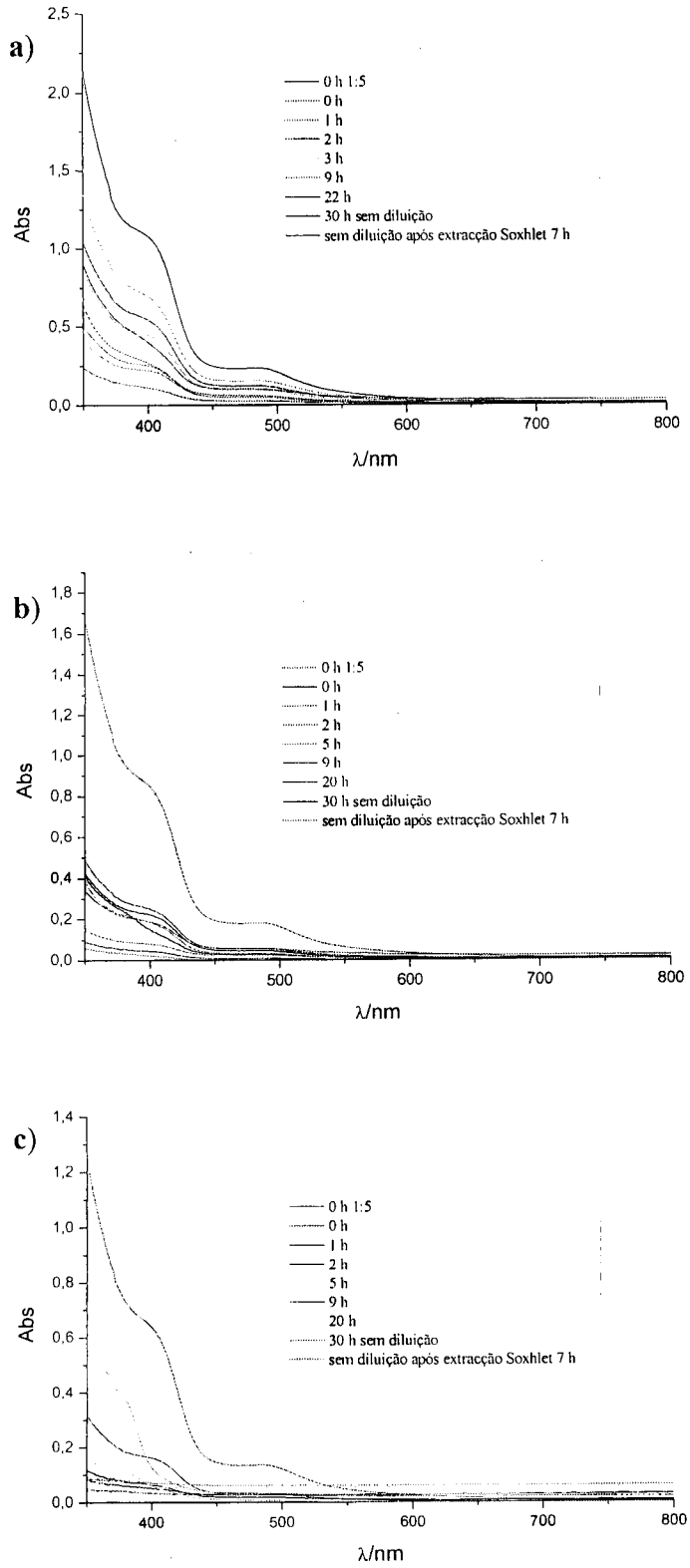


Figura 7.4: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção no carvão e na extracção Soxhlet de [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$, para as diferentes cargas metálicas: a) 2%, b) 1% e c) 0,4%.

Na figura 7.5 apresentam-se os espectros electrónicos obtidos onde se pode observar uma grande diminuição nas intensidades das bandas electrónicas nas primeiras horas de refluxo, mostrando a adsorção do complexo ao carvão activado.

O novo material foi purificado por extracção Soxhlet com acetona, durante 7 horas, monitorizando-se a eventual dessorção do complexo de catião metálico por Uv-Vis. Finalmente, secou-se o material [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% durante 13 horas, num forno horizontal a 150 °C, sob vácuo.

Os espectros electrónicos obtidos durante a adsorção e após a lavagem por extracção Soxhlet, permitem concluir que houve adsorção de grande parte do complexo existente na solução de acetona e que não houve dessorção significativa do mesmo complexo de Mn(III) para a solução de eluição durante a extracção Soxhlet, já que não se consegue detectar a presença das bandas de adsorção do complexo.

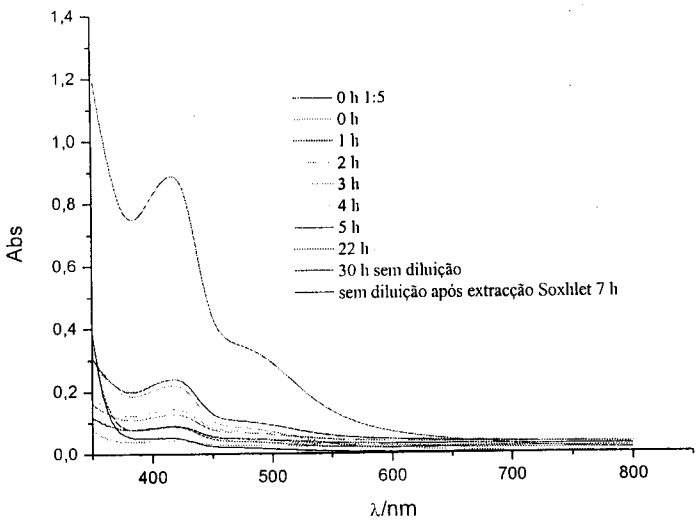


Figura 7.5: Espectros electrónicos de amostras retiradas durante a adsorção do complexo [Mn(saldPh)Cl] no carvão $C_{ox}^{O_2}$ e na extracção Soxhlet.

7.3-Caracterização Elementar dos Materiais

Determinou-se por ICP-AES a quantidade de catião metálico que foi imobilizado nas respectivas matrizes. Usando os valores da massa de complexo usada na preparação das soluções é possível calcular o rendimento de imobilização dos complexos nos vários materiais. Os resultados obtidos após 30 horas de adsorção para cada um dos materiais encontram-se resumidos na tabela 7.4.

Tabela 7.4: Estimativa dos rendimentos de imobilização do metal de transição no carvão activado

Material	Inicial		ICP-AES		η^c
	m^a(g)	n^a(μmol)	$\%m^b$	n^b(μmol)	
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 2%	0,2350	434,5	1,31	238,4	55
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%	0,0982	181,6	0,56	101,9	56
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 0,4%	0,0370	68,4	0,31	56,4	82
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 2%	0,1972	364,6	0,85	154,7	42
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 1%	0,0998	184,5	0,89	162,0	88
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 0,4%	0,0490	90,5	0,45	81,9	90
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 2%	0,2680	495,5	1,49	271,2	55
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%	0,0989	182,9	0,86	156,5	90
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 0,4%	0,0395	73,0	0,37	67,3	92
[Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%	0,2156	398,6	1,27	231,1	58

m^a- massa de complexo inicial/grama de carvão.
n^a– nº de moles de ião metálico/grama de carvão.
m^b- percentagem em massa de complexo/grama de carvão(determinada por ICP-AES).
n^b- nº moles de ião metálico existente nos novos materiais/grama de carvão.
η^c- rendimento de adsorção: n^b/n^ax100

Verifica-se que ocorre adsorção significativa dos complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] nos três suportes. Pelos valores apresentados na tabela 7.4, observa-se que o rendimento da imobilização depende fortemente da concentração da solução de complexo usada, aumentando em qualquer um dos três suportes à medida que diminui a concentração do complexo em solução. Este resultado sugere que o processo de adsorção é limitado pela difusão dos complexos nos poros do material; o constrangimento difusional aumenta quando se aumenta a concentração da solução de complexo.

Comparando as quantidades de complexo adsorvidas nos diferentes suportes, verifica-se que os rendimentos de imobilização são diferentes para os vários carvões activados, sendo o carvão $C_{ox}^{O_2}$ aquele que apresenta menores quantidades de complexo metálico. Por outro lado, obtiveram-se as maiores percentagens de imobilização para o

carvão activado C_{incial}. Torna-se possível seriar os carvões por ordem crescente de percentagem de rendimento de imobilização: $C_{ox}^{O_2} < C_{ox}^{HNO_3} < C_{inicial}$.

7.4-Caracterização dos Novos Materiais Preparados por XPS

A caracterização dos materiais preparados foi feita por espectroscopia fotoelectrónica de raios X, XPS. Obtiveram-se apenas espectros de XPS das amostras com carga metálica de 1% e espectros das matrizes sem terem nenhum complexo ancorado. Apresentam-se apenas os espectros das regiões C1s e O1s, porque apenas nestas regiões se verificou a existência de diferenças entre o suporte e o suporte com complexo ancorado; na região de Mn (630-650 eV) o sinal obtido era de muito fraca intensidade, o que impediu a sua análise.

Na figura 7.6 apresentam-se os espectros de XPS nas regiões C1s e O1s para os complexos preparados em $C_{ox}^{O_2}$, [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% em comparação com os espectros nas mesmas regiões para a matriz sem complexo ancorado.

Os espectros XPS na região de C1s para os nanocompósitos preparados são semelhantes entre si e semelhantes ao espectro da matriz sem complexos ancorados. Em comparação com o material precursor existe apenas, um ligeiro deslocamento do pico máximo para regiões relativas a átomos de carbono em estados de oxidação mais elevados relativamente ao carbono grafítico (energias de ligação mais elevadas) no caso do complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$, e um desvio para regiões de valores mais baixos de energia que os encontrados no carvão sem complexo, no caso do complexo não funcionalizado [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$. Este comportamento diferente pode ser explicado através do tipo de interacção existente entre a superfície do carvão activado e o complexo. Assim, no complexo funcionalizado com o grupo hidroxilo admite-se que a ancoragem do complexo à matriz ocorre por reacção entre os átomos de oxigénio do ligando e os grupos superficiais do carvão o que altera o número de grupos superficiais de oxigénio. Por outro lado, a imobilização do complexo não funcionalizado deverá ocorrer entre o sistema aromático da grafite e os grupos fenilo do complexo o que vai alterar predominantemente o sistema grafítico do carvão activado. [101]

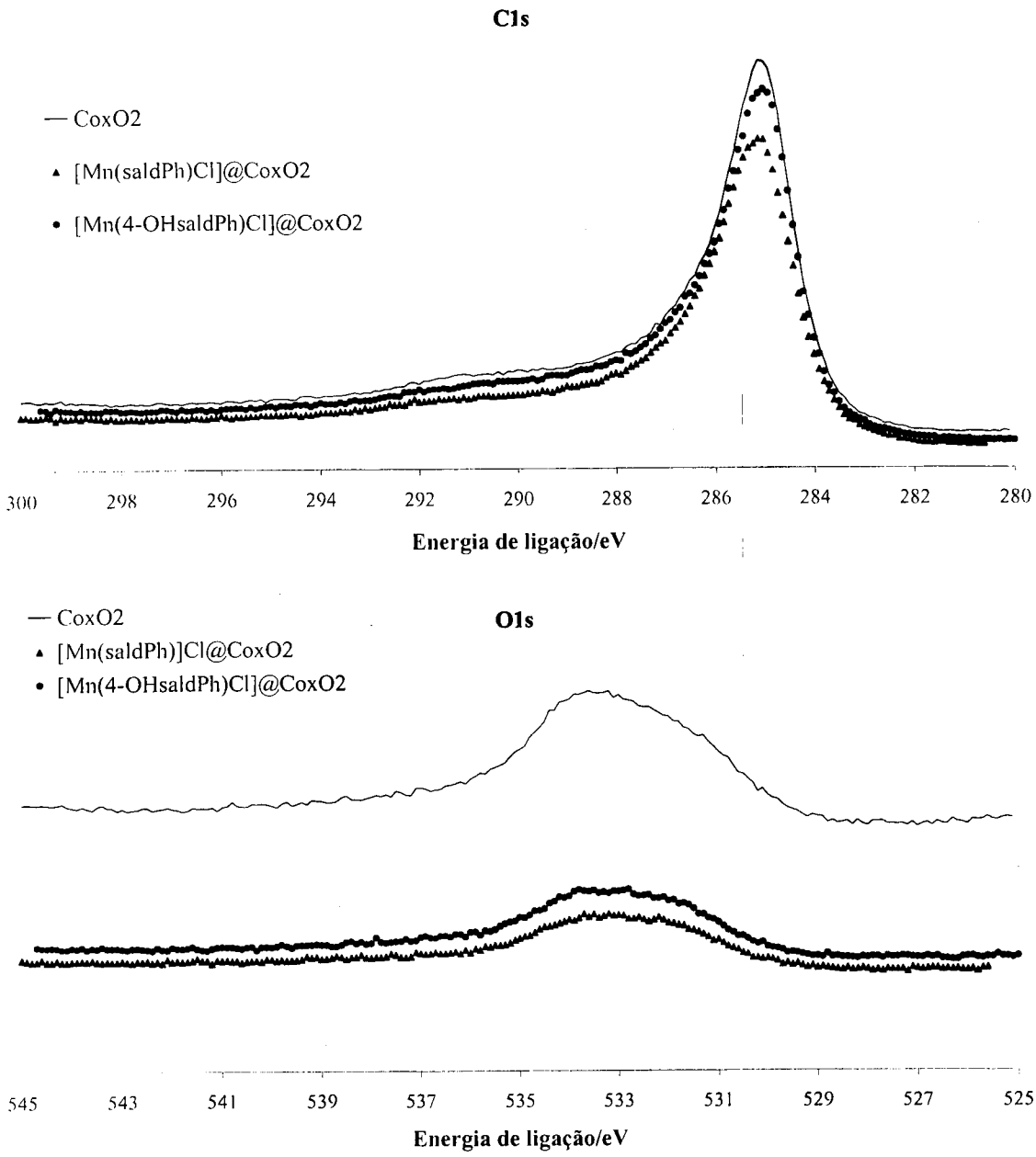
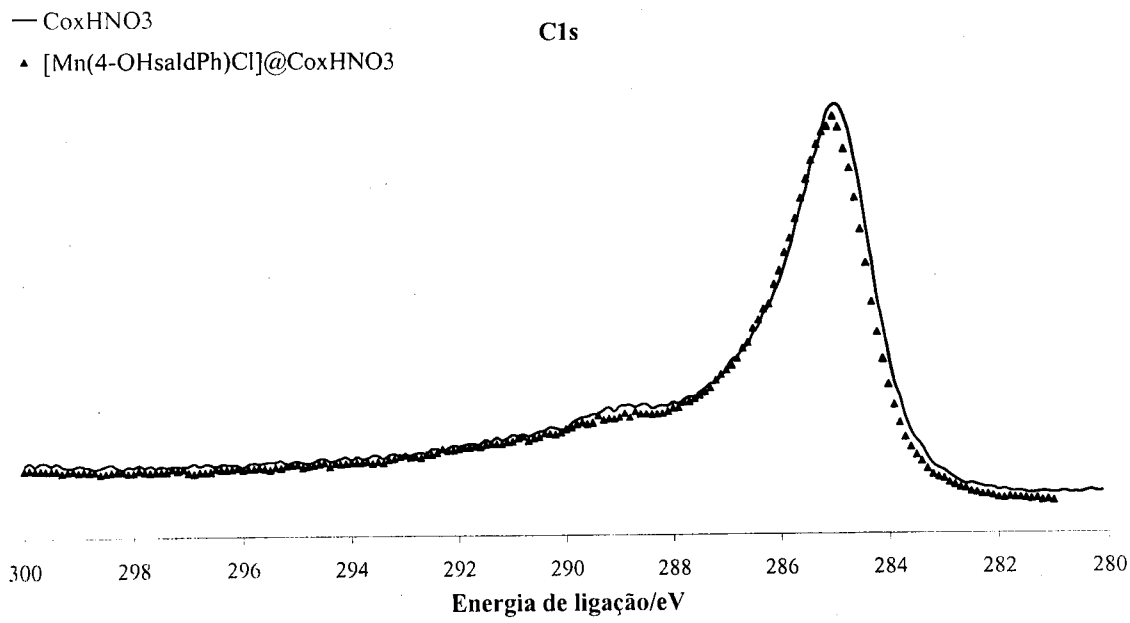


Figura 7.6: Espectros XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{ox}^{O_2}$, [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$.

Os espectros na região O1s nos materiais com complexo apresentam um aumento de intensidade na região de baixa energia. Este aumento de intensidade pode ser atribuído aos átomos de oxigénio do ligando do complexo, em ambos os complexos.

Na figura 7.7 apresentam-se os espectros XPS nas regiões C1s e O1s para o complexo preparado em $C_{ox}^{HNO_3}$, [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 1% em comparação com os espectros, nas mesmas regiões, para a matriz sem complexo ancorado.



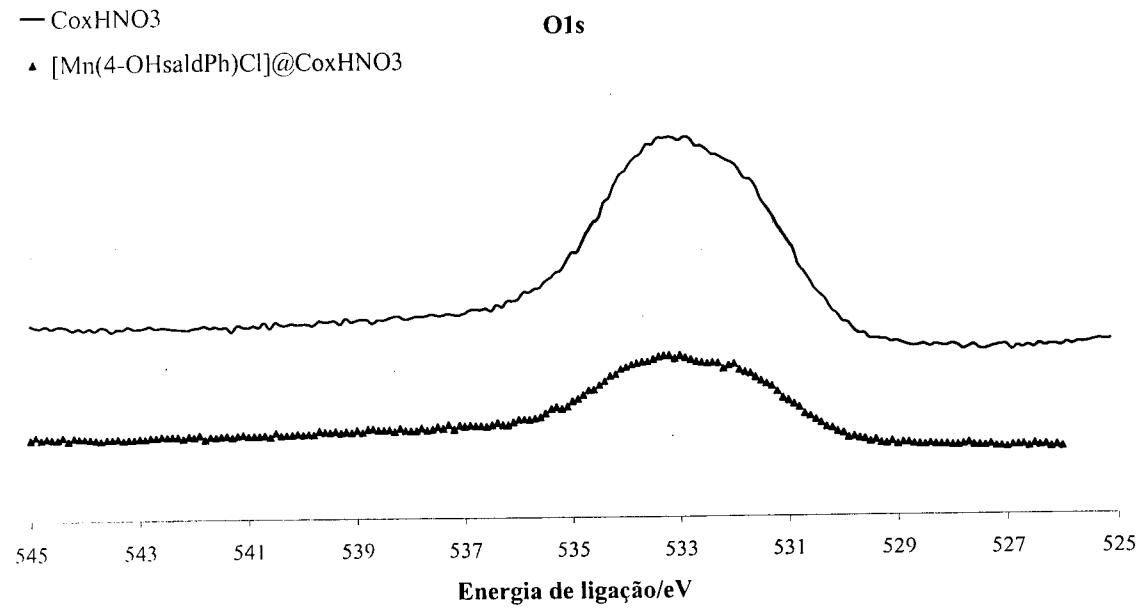


Figura 7.7: Espectros de XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{ox}^{HNO_3}$ e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$.

O espectro de XPS obtido para o carvão modificado com o complexo em comparação com o espectro da matriz exibe as mesmas alterações que foram observadas anteriormente, para os carvões activados oxidados com O_2: nos espectros de C1s regista-se um pequeno deslocamento do pico para energias de ligação mais altas para o carvão modificado com o complexo de manganês, indicando a presença de um maior número de átomos de carbono em estados de oxidação maiores.

Por outro lado, o espectro de XPS na regoão O1s mostra que a ancoragem do complexo torna o pico mais simétrico e ligeiramente mais largo. O ligeiro aumento na intensidade a energias mais baixas (530 eV) pode ser atribuída aos átomos de oxigénio do ligando do complexo de manganês ancorado.

Por último, na figura 7.8 apresentam-se os espectros de XPS nas regiões C1s e O1s para o carvão $C_{inicial}$, e para [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%.

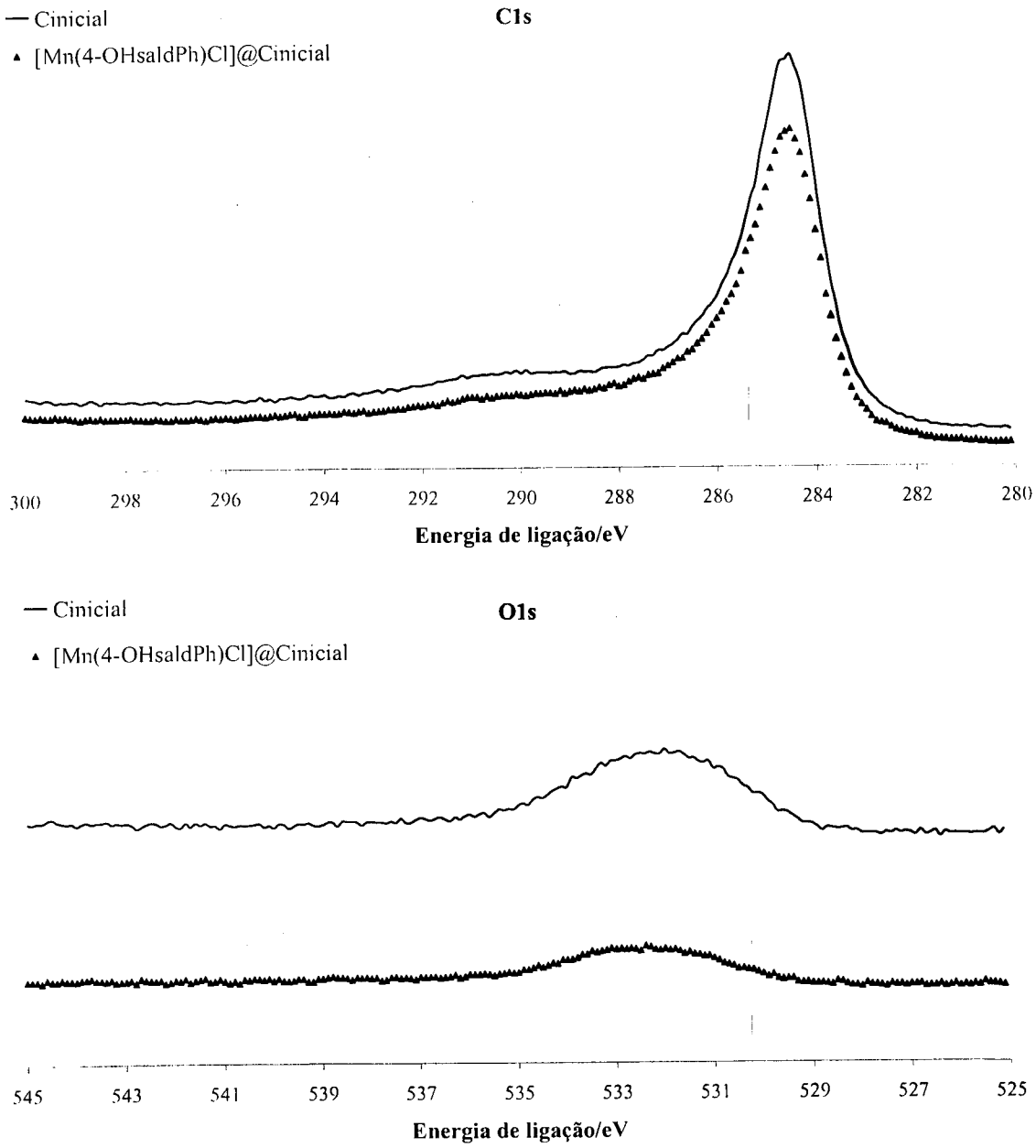


Figura 7.8: Espectros de XPS nas regiões C1s e O1s para os materiais $C_{inicial}$ e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{inicial}$.

Como se pode ver não existe alteração do máximo do pico em ambas as regiões (C1s e O1s), registando-se apenas um ligeiro alargamento do pico na região O1s, induzido pela existência dos átomos de oxigénio do ligando do complexo ancorado.

Na tabela 7.5 apresentam-se as percentagens atómicas de alguns elementos presentes nos materiais obtidas por XPS.

Tabela 7.5- Percentagens atómicas e superfície dos catalisadores heterogéneos de manganês(III), obtidas por XPS.

Catalisador	% atómica			
	O	N	C	Mn
$C_{ox}^{O_2}$	9,94	0,35	89,28	a)
[Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%	9,37	1,04	89,17	0,18
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%	10,28	0,56	88,67	0,22
$C_{ox}^{HNO_3}$	17,62	0,80	81,39	a)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 1%	16,83	0,81	81,66	0,20
$C_{inicial}$	7,66	0,58	90,41	a)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%	6,59	0,49	91,80	0,32

a)- não se detectou sinal.

Verifica-se a presença de manganês nos materais modificados bem como um aumento da percentagem atómica de azoto relativamente à dos percursores, excepto para o [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1% o que indica que houve imobilização do complexo.

7.5- Conclusões

Por refluxo de soluções de complexos de manganês com diferentes concentrações juntamente com carvões activados com diferentes tratamentos químicos, foi possível imobilizar os complexos de manganês nos vários materiais de carbono, com diferentes cargas metálicas.

A imobilização do complexo foi confirmada pelo desaparecimento da cor da solução de complexo e posteriormente por análise de Mn por ICP-AES e XPS dos materiais preparados.

Observou-se que o rendimento da imobilização dos complexos depende da concentração da solução inicial de complexo de Mn, em qualquer uma das três matrizes, diminuindo à medida que a concentração do complexo em solução aumenta.

O carvão $C_{ox}^{O_2}$ foi o suporte que apresentou menores valores de percentagem de imobilização de complexo e obtiveram-se as maiores percentagens de imobilização para o carvão activado $C_{inicial}$.

CAPÍTULO 8- Actividade Catalítica dos Complexos de [Mn(*salen*)] em Fase Heterogénea

Neste capítulo são apresentados os resultados da actividade catalítica dos complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvões activados descritos no capítulo anterior, na reacção de epoxidação do estireno, à temperatura ambiente.

Utilizando condições experimentais fixas para todas as reacções, compararam-se os resultados obtidos com os diferentes catalisadores, dando-se ênfase aos seguintes efeitos: i) matriz; ii) carga metálica; iii) reutilização.

Depois, seleccionou-se o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% e realizaram-se estudos relativos:

iv) ao tamanho das partículas de catalisador; v) ao envelhecimento e vi) à velocidade de agitação

8.1-Perfil Reaccional da Epoxidação de Estireno

Todos os ensaios de catálise com os materiais preparados nos três carvões activados ($C_{ox}^{O_2}$, $C_{ox}^{HNO_3}$ e $C_{inicial}$) foram realizados em CH_3CN e em todos foram utilizadas as mesmas condições experimentais: 0,50 mmol de substrato (estireno), 0,50 mmol de padrão interno (clorobenzeno) e 0,100 g de carvão com o complexo de manganês(III). Como oxidante usou-se 0,25 mmol de iodosilbenzeno, quantidade 50 % em defeito em relação ao substrato. O volume total de solução foi sempre de 5,00 cm^3 e os ensaios foram realizados sempre à temperatura ambiente e com a mesma velocidade de agitação, excepto os ensaios em que se estudou o efeito da velocidade de agitação (8.7).

8.1.1- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{ox}^{O_2}$

Para os três materiais preparados em $C_{ox}^{O_2}$ obtiveram-se os perfis reaccionais das reacções de epoxidação do estireno. Na figura 8.1 representam-se as percentagens de conversão de estireno, as selectividades em epóxido e os rendimentos em epóxido em função do tempo.

Os perfis reaccionais apresentados na figura 8.1 são muito semelhantes entre si quanto à forma geral de variação dos valores representados, e muito próximos entre si quanto aos valores representados em função do tempo.

Os valores das percentagens de conversão do estireno em epóxido para os materiais utilizados são, relativamente aos valores obtidos nos ensaios catalíticos em fase homogénea, mais baixos e têm um maior incremento nas primeiras 10 horas de reacção, ao fim das quais os valores de conversão mantêm-se constantes.

As percentagens de selectividades em epóxido também variam de forma análoga para os três materiais: os seus valores sofrem um pequeno incremento nas primeiras 10 horas a partir das quais começam a diminuir sempre, de uma forma contínua sem se atingir nenhum valor constante. Como a percentagem de rendimento em epóxido é obtida a partir dos valores da conversão de estireno e da selectividade em epóxido, os valores deste parâmetro aumentam muito nas primeiras horas de reacção e depois começam a sofrer uma ligeira diminuição com o tempo.

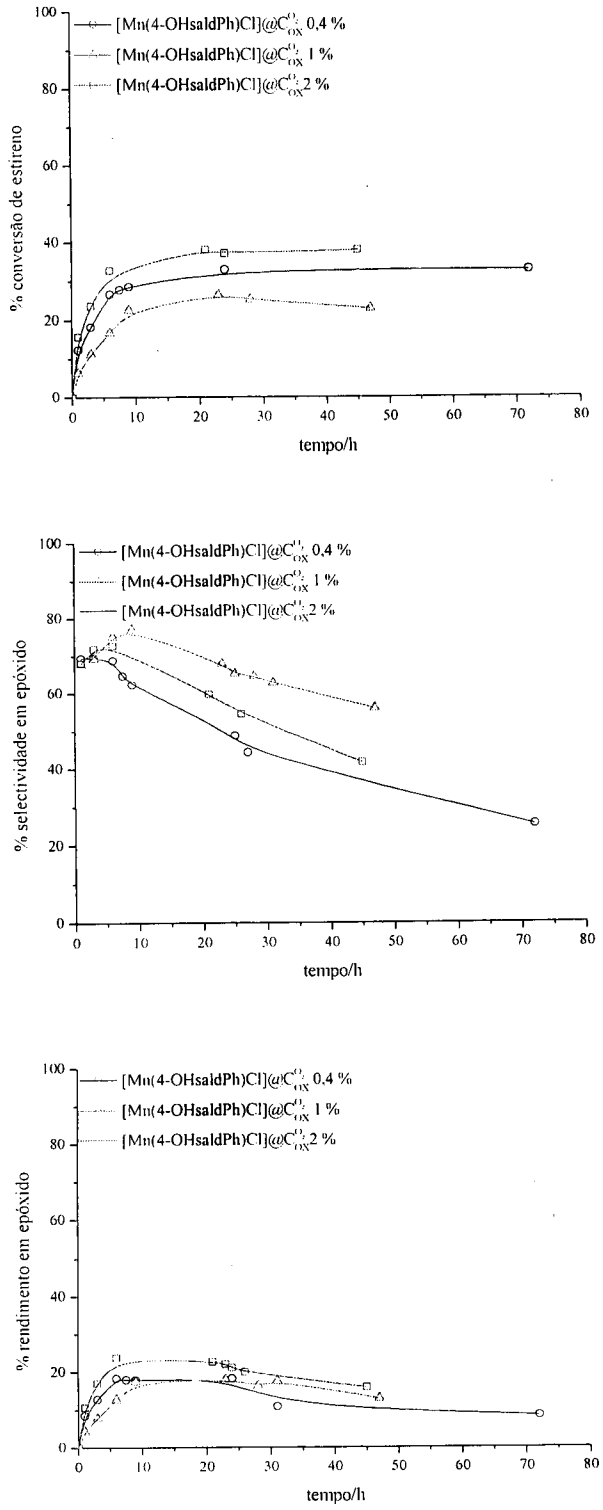


Figura 8.1- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{O_2}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo.

O material com maior carga de catião metálico, [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 2% é o que origina maiores valores de percentagens de conversão do estireno, maiores valores de selectividades em epóxido e maiores valores de percentagens de rendimento em epóxido.

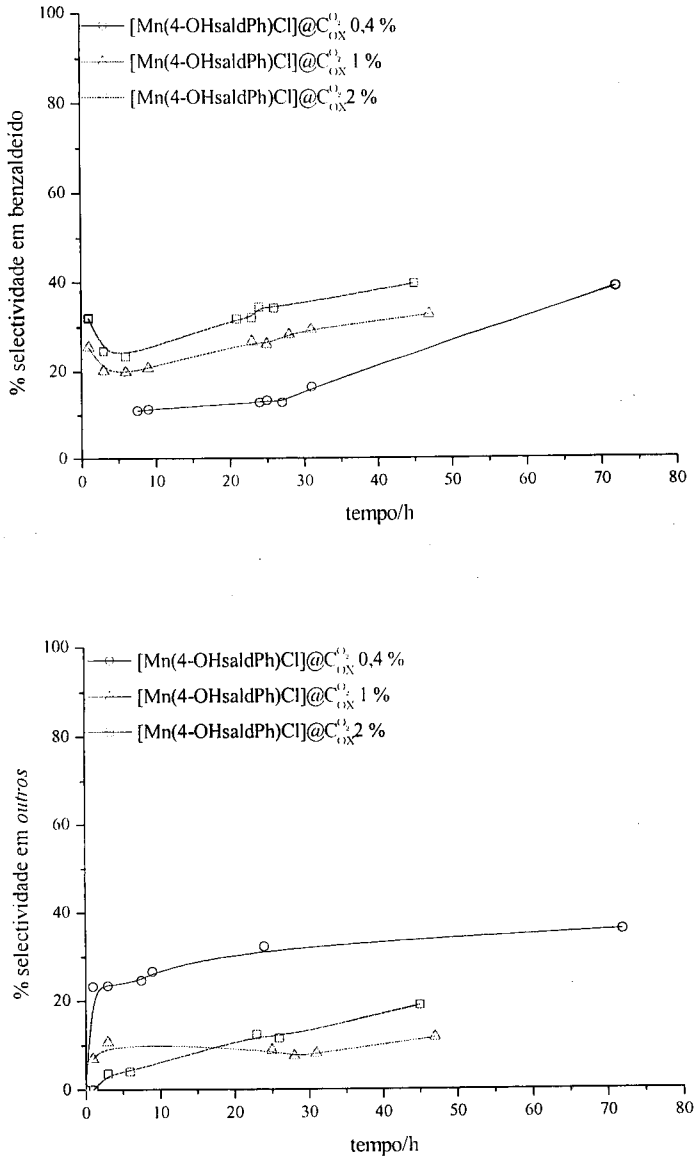


Figura 8.2- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{O_2}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo.

O material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% é o catalisador que converte menos estireno em epóxido de estireno, apesar de ser o catalisador que conduz a maiores valores de percentagem de selectividade em epóxido. Apesar de ser o material mais selectivo em epóxido, não é o material que origina melhor percentagem de rendimento em epóxido, visto originar pequenos valores de conversão.

O composto com menor carga metálica [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 0,4%, actua de forma intermédia aos seus homólogos anteriores: origina valores intermédios de percentagem de conversão de estireno, menores valores de percentagem de selectividade em epóxido e, por consequência, percentagens de rendimento em epóxido intermédias no início da reacção, tornando-se progressivamente nos mais baixos.

Com estes perfis reaccionais pode-se afirmar que ao fim de 25 horas a reacção chegou ao fim. Como todos os perfis reaccionais obtidos são muito semelhantes, as 25 horas passaram a ser o tempo pré-definido para o final da reacção de epoxidação do estireno.

Na figura 8.2 representam-se as percentagens de selectividades em benzaldeído e em *outros* para as reacções de epoxidação do estireno, em função do tempo de reacção. Observa-se que as percentagens de selectividades em benzaldeído e em *outros* aumentam gradualmente com o tempo de reacção, de igual forma para os três materiais. É de salientar, no entanto, que é o material com menor carga metálica que origina menores valores de selectividade em benzaldeído e maiores valores de selectividade em *outros*. Os valores de selectividade em benzaldeído mais elevados obtém-se na reacção com o catalisador que possui maior quantidade de catião manganês (III) por grama de carvão activado.

Apesar dos três materiais terem um comportamento catalítico semelhante, pode considerar-se que o catalisador preparado com maior carga metálica apresenta melhor actividade catalítica.

8.1.2- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{inicial}$

Os estudos foram realizados nas mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios apresentados em 8.1.1. Estudaram-se os três materiais preparados com o carvão activado inicial e com diferentes quantidades de catião metálico por grama de carvão activado.

Na figura 8.3 apresentam-se os perfis reaccionais para a epoxidação do estireno em PhIO, nomeadamente as percentagens de conversão de estireno, percentagens de selectividades em epóxido e percentagens de rendimento em epóxido em função do tempo.

A velocidade de conversão é muito semelhante nas três reacções estudadas, sendo mais elevada nas primeiras horas de reacção diminuindo progressivamente com o tempo de reacção até atingir um valor constante de ~20 % ao fim de 25 horas de reacção. Os valores das conversões são muito semelhantes entre si, observando-se que a percentagem de conversão de estireno é directamente proporcional à quantidade complexos de manganês(III) adsorvido no material.

No entanto, não foi possível detectar nenhuma relação entre os valores de percentagens de selectividade em epóxido e a carga de catião metálico: as percentagens de selectividades em epóxido são semelhantes para os dierentes materiais e diminuem de uma forma gradual com o tempo de reacção. O composto [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$2% é o que apresenta o valor de selectividade mais alta.

Na figura 8.4 estão representados os perfis das percentagens de selectividade em benzaldeído e em *outros* para as três reacções anteriores. O composto [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$2% é o que apresenta maiores valores de rendimento em epóxido, ao longo do tempo reaccional e os menores valores são atingidos na reacção catalisada pelo material que apresenta menor carga de catião metálico. Nestes casos é também possível afirmar, que a actividade catalítica do material depende directamente da quantidade de complexo imobilizado.

Através da figura 8.4 é possível constatar que a percentagem de selectividade em benzaldeído mantém-se mais ou menos constante ao longo do tempo de reacção, apresentando os vários materiais valores próximos de 20 %. Por outro lado, os valores de selectividades em *outros* são, também, semelhantes para os vários materiais, sendo baixos nos primeiros tempo de reacção, aumentando com o tempo reaccional.

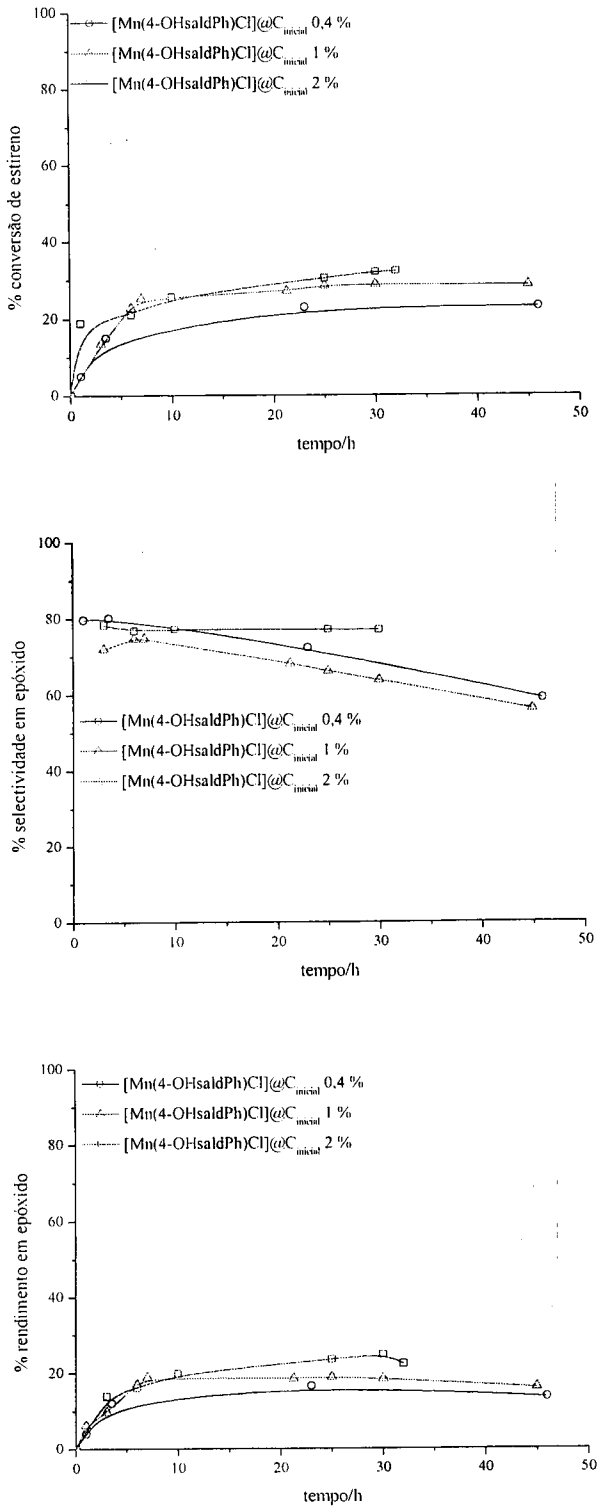


Figura 8.3- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{inicial}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo.

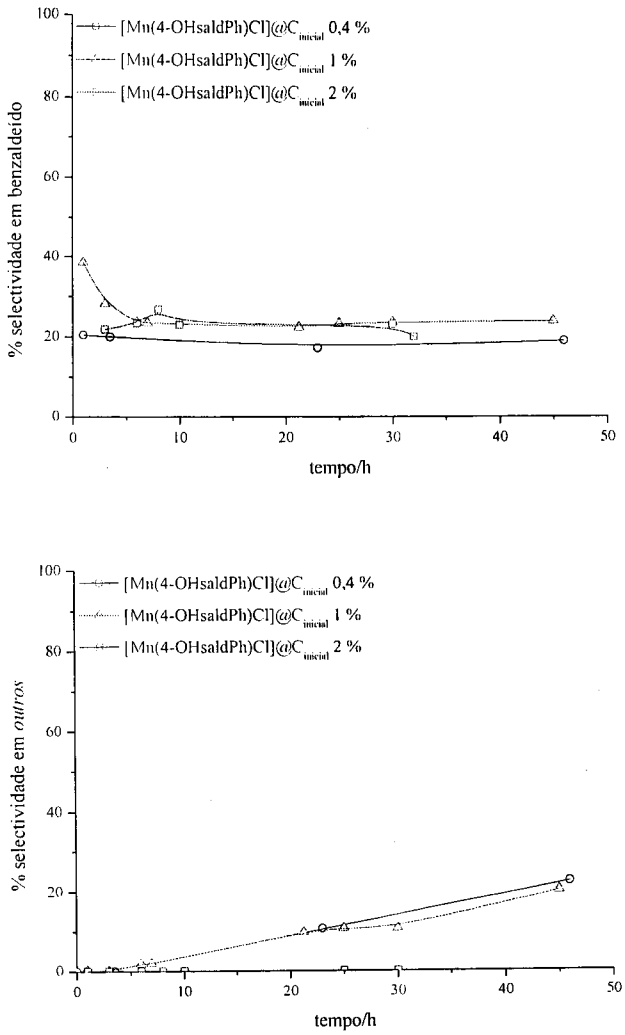


Figura 8.4- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{inicial}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo.

8.1.3- Reacções catalíticas na presença de materiais preparados com $C_{ox}^{HNO_3}$

Para os três materiais preparados em $C_{ox}^{HNO_3}$ obtiveram-se os perfis reaccionais das reacções de epoxidação do estireno. Na figura 8.5 representam-se as percentagens de conversão de estireno, as selectividades em epóxido e os rendimentos em epóxido em função do tempo.

A percentagem de conversão de estireno nos produtos de reacção, nas três reacções de epoxidação, apresenta algumas pequenas diferenças de reacção para reacção.

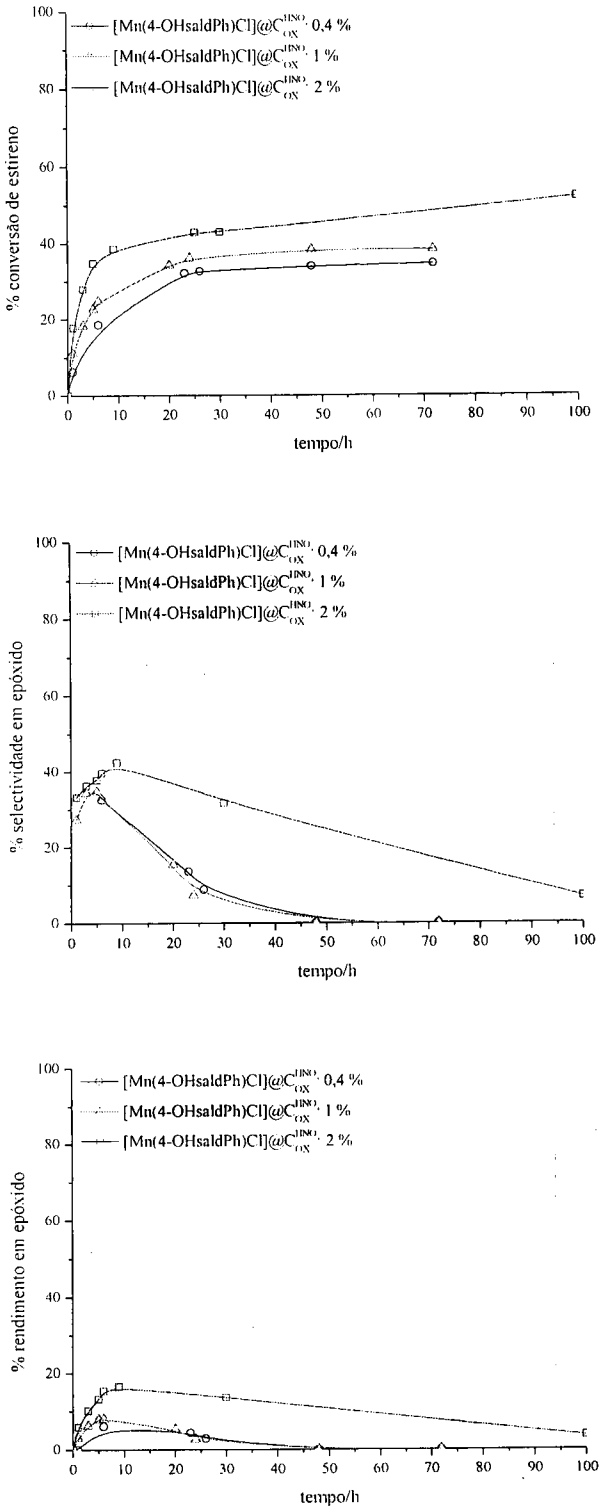


Figura 8.5- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{HNO_3}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo.

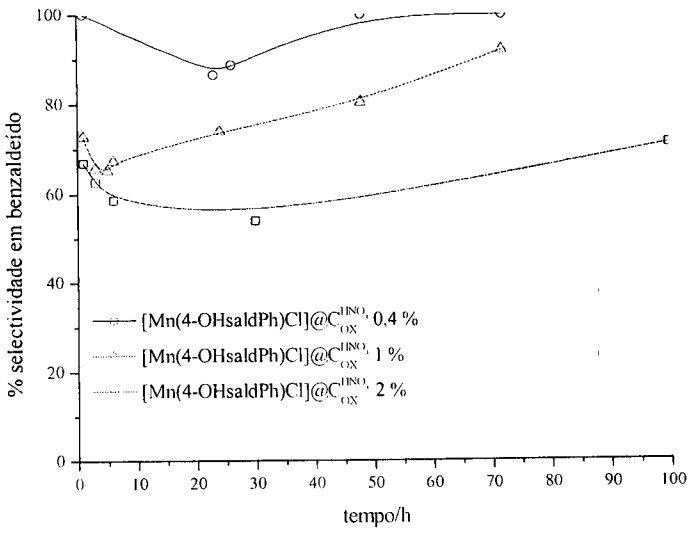
Os perfis de variação dos valores das percentagens de conversão com o tempo são muito semelhantes, observando-se um aumento progressivo com o decorrer da reacção até se atingirem valores constantes.

O material com maiores valores de conversão de estireno é o [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 2%, e à medida que diminui a quantidade de complexo metálico imobilizado no carvão, diminui a percentagem de conversão de epóxido em estireno.

Os valores das percentagens de selectividades em epóxido aumentam durante as primeiras 5-7 horas de reacção, começando depois a diminuir até atingir valores muito próximos de zero. É possível verificar que a percentagem de selectividade em epóxido depende da quantidade de complexo metálico presente na reacção, sendo maior para as reacções que ocorrem com carvões que possuem maior quantidade de complexo de manganês(III). A observação de que a selectividade em epóxido aumenta e depois diminui até zero sugere que deve haver degradação do epóxido de estireno devido à elevada quantidade de grupos ácidos neste carvão activado. Como consequência da degradação do epóxido, à medida que decorre a reacção, o rendimento em epóxido torna-se muito baixo, não ultrapassando os 20 % e anula-se ao fim de algum tempo de reacção.

Na figura 8.6 encontram-se representadas as percentagens de selectividade em benzaldeído e *outros* em função do tempo para as três reacções de epoxidação estudadas nesta subsecção. Observa-se que as percentagens de selectividade em benzaldeído, após uma ligeira diminuição nas primeiras 5 a 7 horas, sofrem um aumento gradual ao longo do tempo de reacção, chegando mesmo aos 100 % para o catalisador com menor carga de catião metálico; com o material com maior quantidade de complexo metálico adsorvido atinge-se 70 % de percentagem de selectividade.

Para o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 0,4 %, não foi detectado nenhum produto designado por *outros*, enquanto que para os outros materiais os valores obtidos variam entre 15 a 20 %.



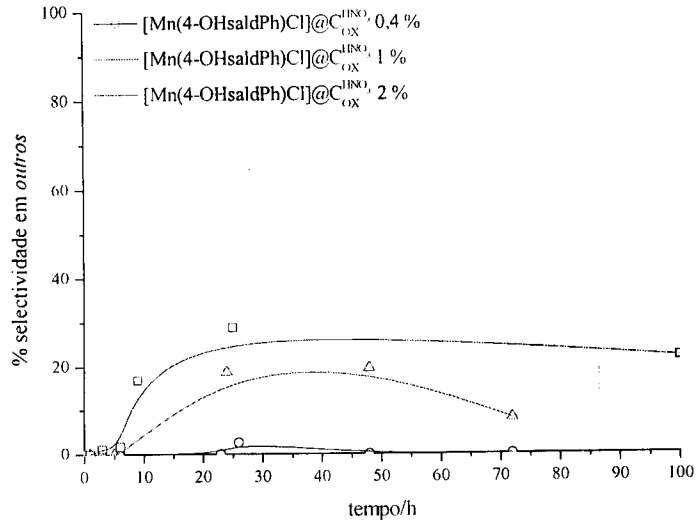


Figura 8.6- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em $C_{ox}^{HNO_3}$ com diferentes percentagens em massa de complexo de manganês (III). Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo.

8.1.4- Efeito da matriz na actividade catalítica dos materiais preparados

Para o estudo do efeito da matriz na actividade catalítica dos materiais, seleccionaram-se os catalisadores com 1 % de carga metálica. Na figura 8.7 apresentam-se as representações gráficas para os três materiais com matrizes diferentes, das

percentagens de conversão de estireno nos produtos de reacção, das percentagens de selectividade em epóxido e das percentagens de rendimento em epóxido, em função do tempo.

O comportamento do catalisador preparado com carvão activado oxidado com ácido nítrico é distinto do apresentado pelos outros dois materiais preparados com carvão activado $C_{ox}^{O_2}$ e $C_{inicial}$. Em termos de valores de percentagens de conversão do estireno os três materiais apresentam perfis reaccionais muito próximos entre si, por volta dos 30 % ao fim de 30 horas de reacção. O catalisador de carvão activado oxidado com ácido nítrico é o que apresenta maiores valores de conversão e, no outro extremo, temos o catalisador de carvão activado oxidado em fase gasosa.

Mas é em termos de percentagem de selectividade em epóxido que se começa a distinguir a actividade catalítica dos três catalisadores. O catalisador de carvão oxidado com ácido nítrico apresenta percentagens de selectividade em epóxido muito inferiores às obtidas pelos outros catalisadores, tornando-se zero ao fim de 45 horas de reacção. Os materiais preparados com a matriz carvão inicial e carvão oxidado em fase gasosa apresentam percentagens de selectividade em epóxido muito maiores (em comparação com o primeiro) e muito semelhantes entre si.

Como consequência dos comportamentos apresentados pelos três materiais, o material preparado do $C_{ox}^{HNO_3}$ apresenta os menores valores de rendimento em epóxido, enquanto os outros apresentam valores semelhantes.

Na figura 8.8 apresentam-se os perfis das reacções de epoxidação do estireno, referentes às percentagens de selectividades em benzaldeído e *outros* em função do tempo.

Verifica-se também que o material preparado a partir do $C_{ox}^{HNO_3}$ apresenta um comportamento diferente relativamente aos outros materiais observando-se valores de selectividade em benzaldeído substancialmente maiores.

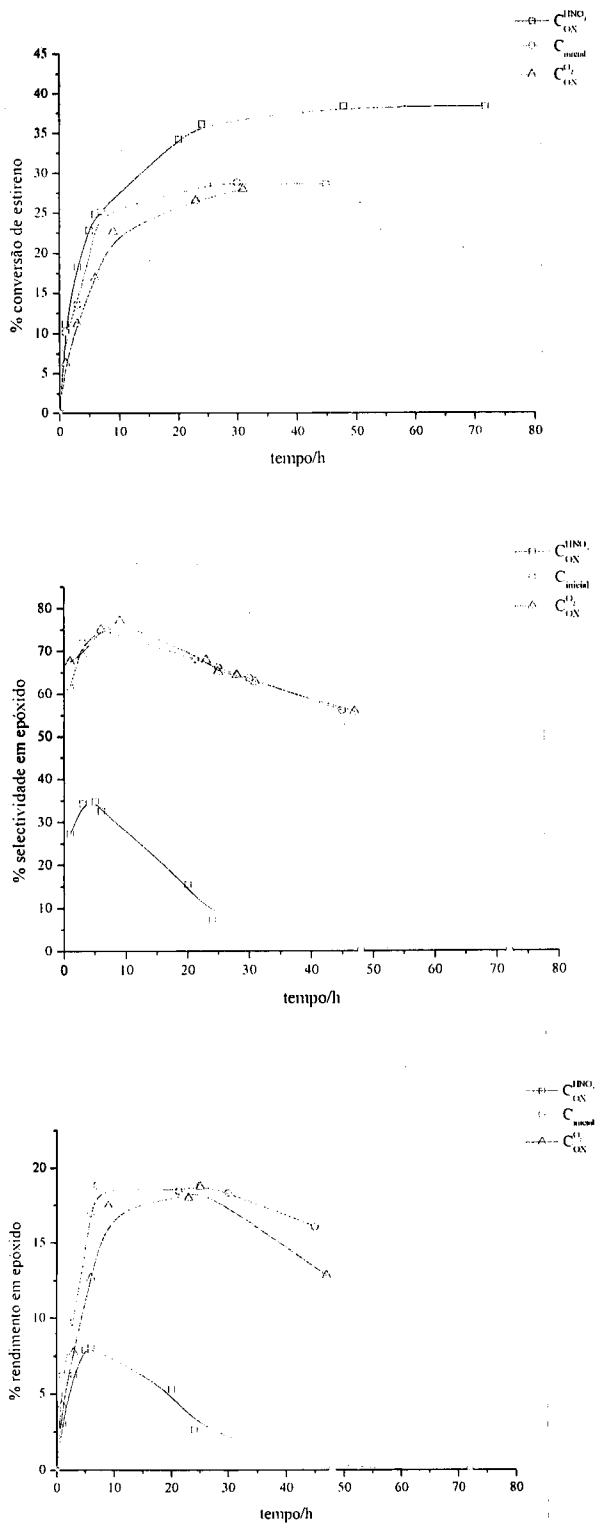


Figura 8.7- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em três carvões activados, $C_{ox}^{O_2}$, $C_{ox}^{HNO_3}$. $C_{inicial}$, com a mesma carga metálica. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo.

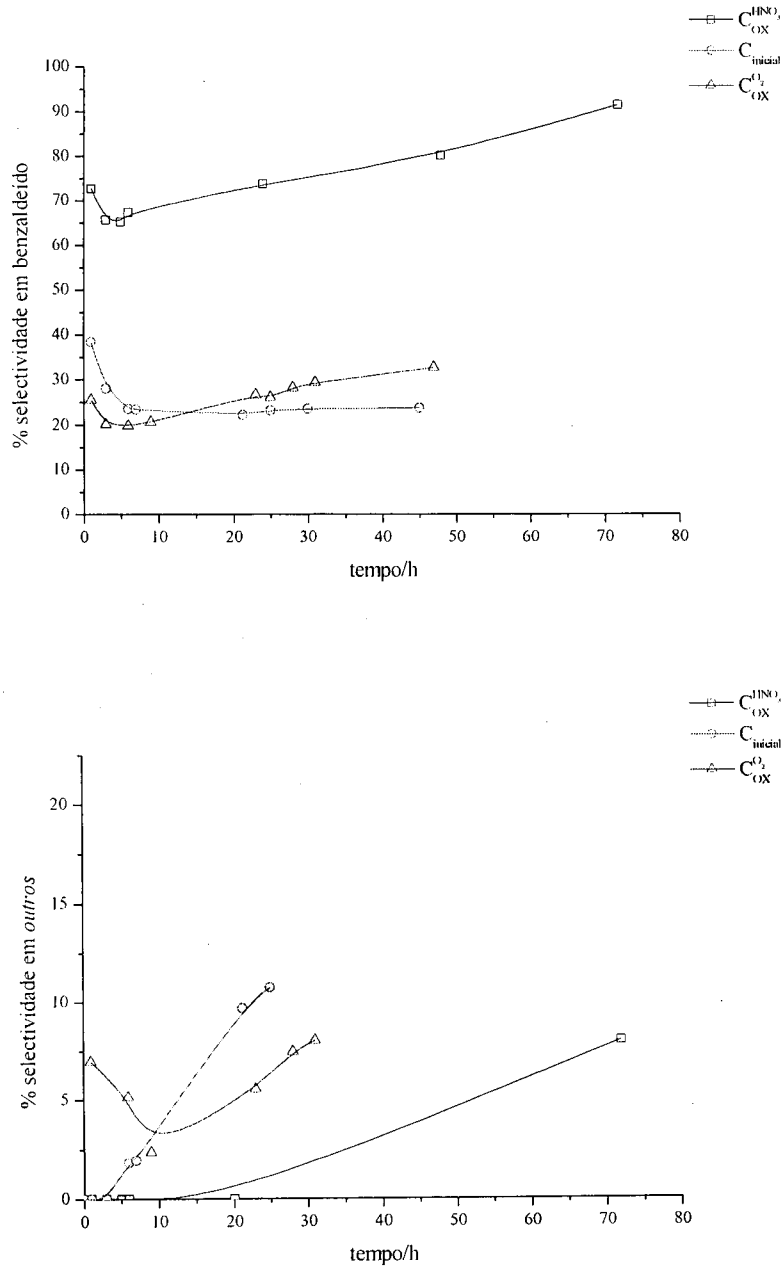


Figura 8.8- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os materiais preparados em três carvões activados, $C_{ox}^{O_2}$, $C_{ox}^{HNO_3}$. $C_{inicial}$, com a mesma carga metálica. Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de selectividade em *outros* em função do tempo.

Em relação aos valores das percentagens de selectividade em *outros*, a diferença entre os três catalisadores é muito menor que nos casos anteriores. É possível, no entanto, afirmar que o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{HNO_3}$ 1% só apresenta selectividade em *outros* ao fim de 20 horas de reacção.

8.2- Comparação da Actividade Catalítica de Materiais com Diferentes Complexos

Na figura 8.9 e 8.10 faz-se a representação dos parâmetros da actividade catalítica obtidos para a reacção de epoxidação do estireno utilizando os catalisadores [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% e [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%.

Os resultados apontam, na generalidade, para uma diferença de actividade catalítica dos dois materiais. O material preparado com o complexo sem substituição no fragmento de aldeído, [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, foi o que apresentou melhor actividade catalítica: maior conversão de estireno, maior percentagem de selectividade em epóxido e maior percentagem de rendimento em epóxido, ao longo de toda a reacção. Por apresentar a maior percentagem de selectividade em epóxido, este material originou menores valores de selectividade em benzaldeído. Os dois catalisadores apenas apresentam um comportamento semelhante em termos de valores de selectividades em *outros*, cujos valores estão muito próximos uns dos outros, ao longo de todo o tempo de reacção.

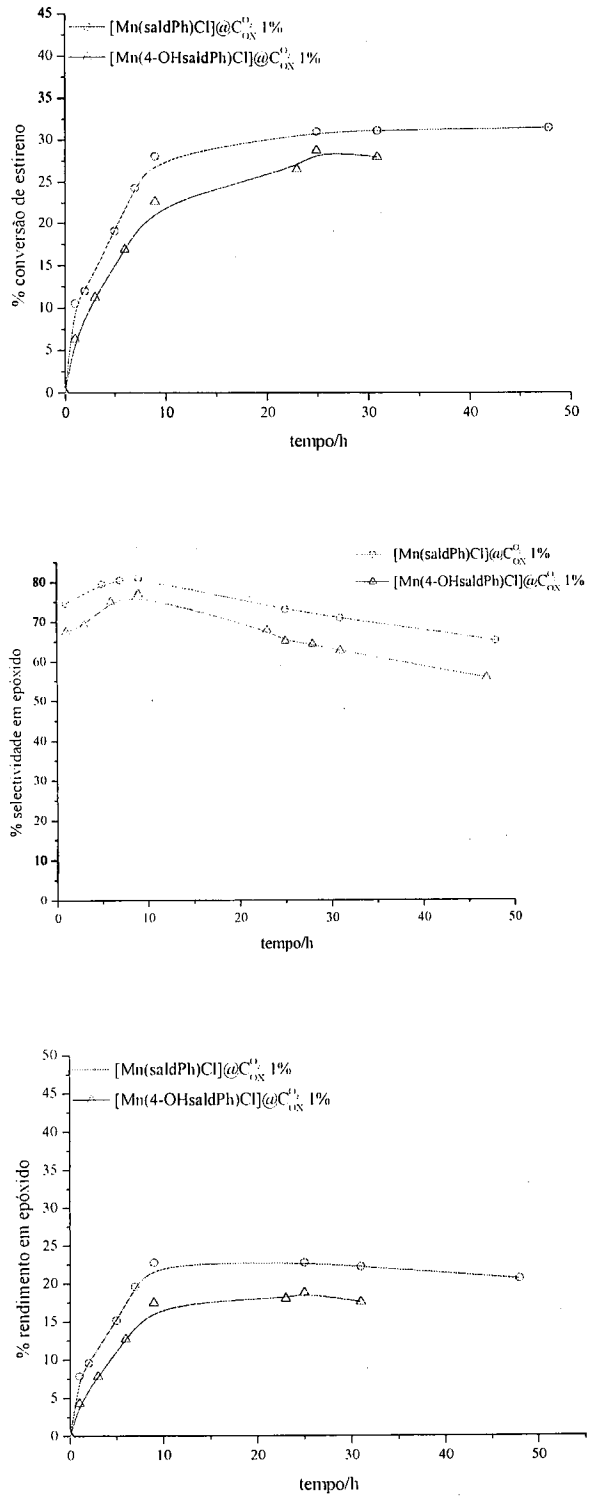


Figura 8.9- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] imobilizados em $C_{ox}^{O_2}$ com a mesma carga metálica. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e da % de rendimento em epóxido em função do tempo.

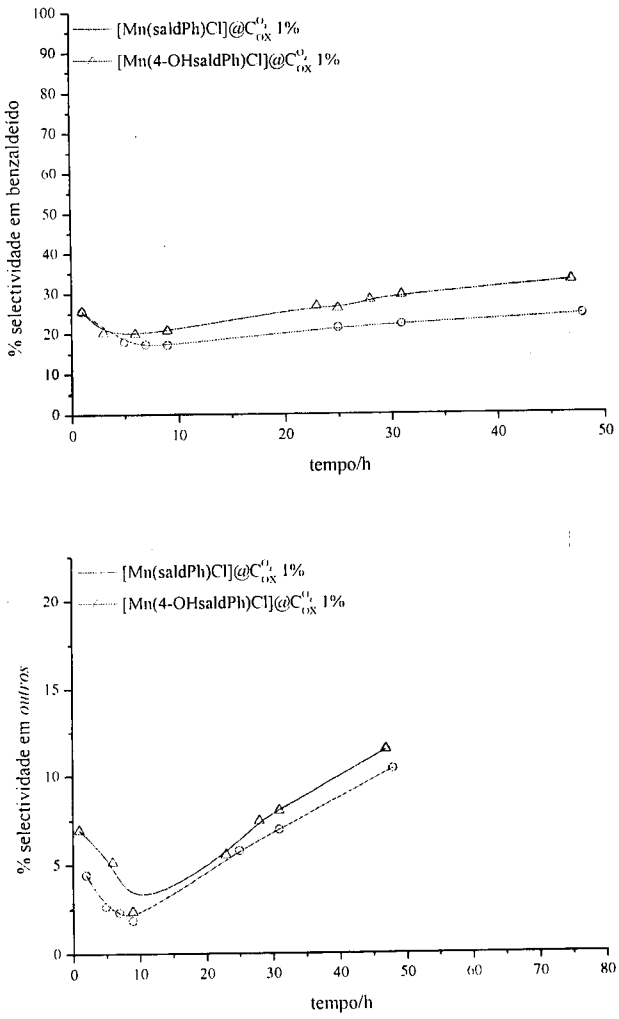


Figura 8.10- Perfis reaccionais de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, para os complexos [Mn(4-OHsaldPh)Cl] e [Mn(saldPh)Cl] imobilizados em $C^{O_2}_{ox}$ com a mesma carga metálica. Representação da % de selectividade em benzaldeído e % de selectividade em *outros* em função do tempo.

8.3- Actividade Catalítica dos Complexos de [Mn(*salen*)] em Fase Heterogénea:

Tempo Fixo

Os resultados das reacções de epoxidação de estireno catalisadas pelos materiais preparados, das correspondentes reacções em fase homogéneas (realizadas em condições muito próximas das reacções em fase heterogénea) e dos vários suportes usados (efectuadas com as condições experimentais descritas no capítulo da execução experimental) encontram-se reunidos na tabela 8.1.

Os três carvões activados usados como matrizes na preparação dos materiais apresentam alguma actividade catalítica. Os carvões $C_{ox}^{O_2}$ e $C_{inicial}$ convertem o estireno em epóxido de estireno e benzaldeído em percentagens de selectividades semelhantes. O carvão activado oxidado com ácido nítrico apesar de ter uma percentagem de conversão de estireno semelhante ao carvão activado inicial, origina benzaldeído e *outros*. Apesar das matrizes utilizadas actuarem, também como catalisadores, os rendimentos em epóxido de estireno são muito baixos, quando se comparam com os obtidos nas reacções usando os carvões activados modificados com complexos metálicos.

Tabela 8.1- 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/h^{-1})[i]
$C_{ox}^{O_2}$	25		15	45(7)	55(8)	0	---
$C_{inicial}$	70	---	30	48(14)	53(16)	0	---
$C_{ox}^{HNO_3}$	24		31	0(0)	88(27)	12	---
[Mn(saldPh)Cl]	6	4,53	63	63(40)	19(12)	18	2(0,3)
[Mn(saldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%	25		30	74(23)	21(6)	5	1(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]	26	1,09	50	76(38)	22(11)	2	9(0,3)
	10	1,82	37	75(28)	17(7)	8	6(0,6)
	6	2,96	45	76(34)	16(7)	6	4(0,7)
	2	4,73	56	70(39)	14(8)	16	2(0,8)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 0,4%		1,04	34	63(22)	18(6)	19	3(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 0,4%	25	1,78	23	73(17)	17(4)	10	2(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 0,4%		1,28	33	0(0)	100(32)	0	0(0)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%		1,59	28	65(19)	26(7)	9	3(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%	25	2,89	28	66(18)	23(6)	11	2(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 1%		2,85	36	7(3)	74(28)	19	0.1(0)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 2%		4,53	37	74(27)	24(7)	2	1(0,04)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 2%	25	5,08	30	84(26)	16(4)	0	3(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 2%		2,82	42	2	73(31)	25	0(0)

[a] Tempo necessário para o consumo total de PhIO.
[b] Percentagem molar de manganês relativamente ao estireno.
[c] Percentagem de conversão de estireno, determinada por GC-FID de acordo com o descrito no capítulo 3.
[d] Determinada directamente por GC-FID; valores entre parêntesis referem-se ao rendimento.
[e] E = epóxido de estireno.
[e] B = benzaldeído.
[g] O = *outros* produtos de reacção.
[h] TON = razão do número de moles de epóxido formadas pelo número de moles de Mn(III).
[i] TOF = razão entre o valor de TON e o número de horas([a]).

Os catalisadores heterogéneos de manganês (III) com matriz $C_{ox}^{O_2}$ mostraram eficiência na epoxidação de estireno, com as conversões de estireno a variarem entre 29 e 36 % e as selectividades em epóxido de estireno a variarem entre 49-74 %.

Por outro lado, os complexos imobilizados em carvão activado inicial, apresentam os menores valores de conversão de estireno (23-30 %) e os maiores valores de selectividade em epóxido (72-85 %). Os resultados obtidos para os materiais preparados com carvão activado oxidado em ácido nítrico apresentam, simultaneamente, os maiores valores de percentagem de conversão de estireno e valores de percentagens de selectividade em epóxido próximos de zero.

Em geral, a selectividade em benzaldeído é mais elevada nos ensaios em fase heterogénea do que nos ensaios em fase homogénea, provocando uma diminuição nos valores da selectividade em epóxido.

Uma vez que os ensaios heterogéneos para todos os materiais foram realizados nas mesmas condições experimentais e as medições foram efectuadas ao mesmo tempo de reacção, 25 horas, a comparação da eficácia dos vários materiais pode ser feita comparando os valores da tabela 8.1.

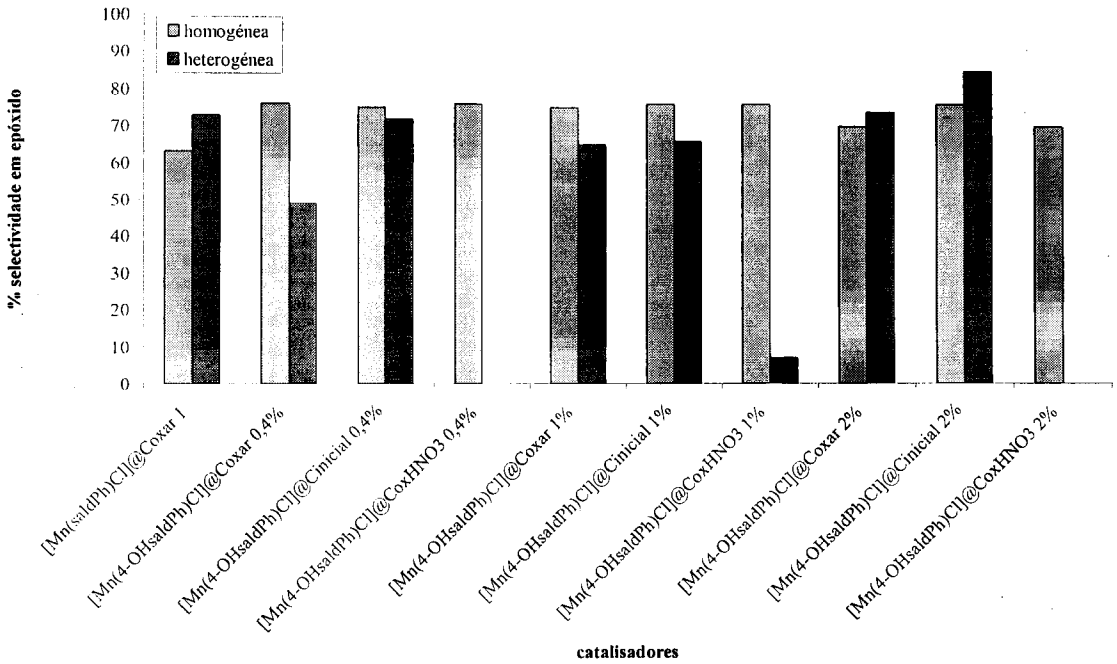
Comparando os materiais preparados com a mesma matriz, observam-se que as maiores percentagens de conversão de estireno se obtêm nos materiais com maior carga de complexo metálico. O aumento da conversão é acompanhado por aumentos significativos nas percentagens de selectividades em epóxido (excepto para os materiais preparados em carvão activado oxidado em ácido nítrico, que apresentam valores próximos de zero).

Na figura 8.11 comparam-se os resultados das reacções realizadas em CH_3CN com PhIO, usando complexos de manganês(III) como catalisadores homogéneos e heterogéneos após imobilização em carvão activado modificado.

Em todas as reacções em fase homogénea a percentagem de conversão do estireno em epóxido de estireno é relativamente mais elevada quando comparada com a obtida nas reacções catalisadas pelos mesmos complexos imobilizados em carvão activado modificado.

Os valores de percentagens de selectividade em epóxido de estireno são geralmente inferiores nas reacções de catálise heterogénea, com escepção dos catalisadores [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% , [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 2 % e [Mn(4-

OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 2 % que apresentam maiores selectividades em epóxido relativamente aos valores em fase homogénea.



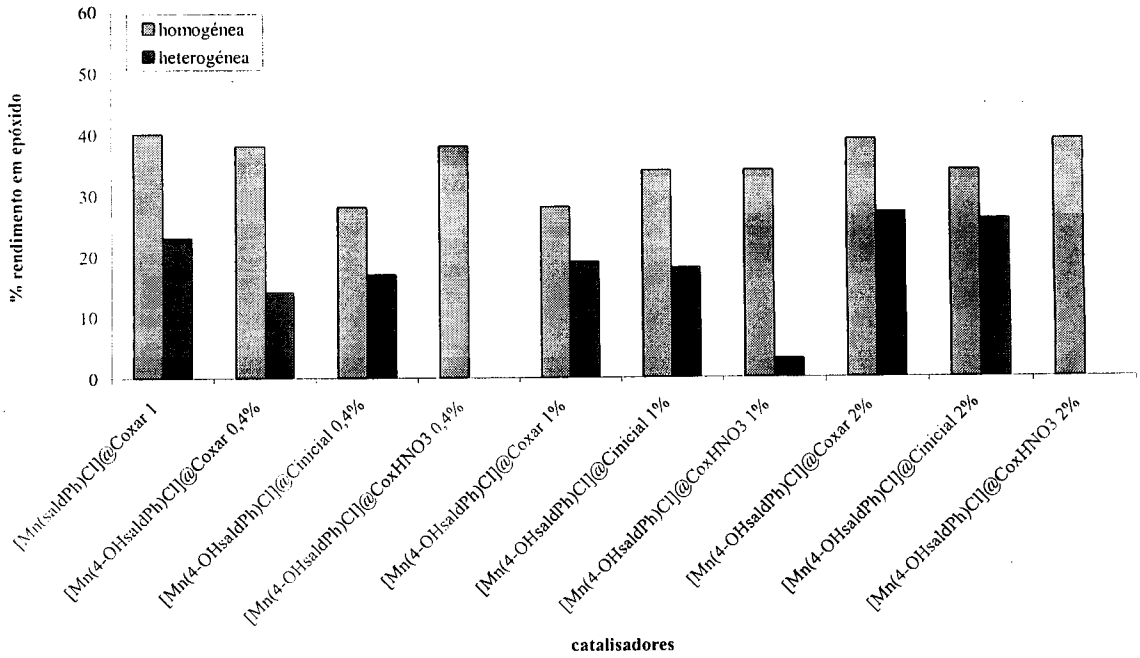


Figura 8.11- Comparação dos resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, usando os complexos de [Mn(*salen*)] como catalisadores em fase homogénea e heterogénea, utilizando as mesmas condições experimentais. Representação % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido para cada catalisador.

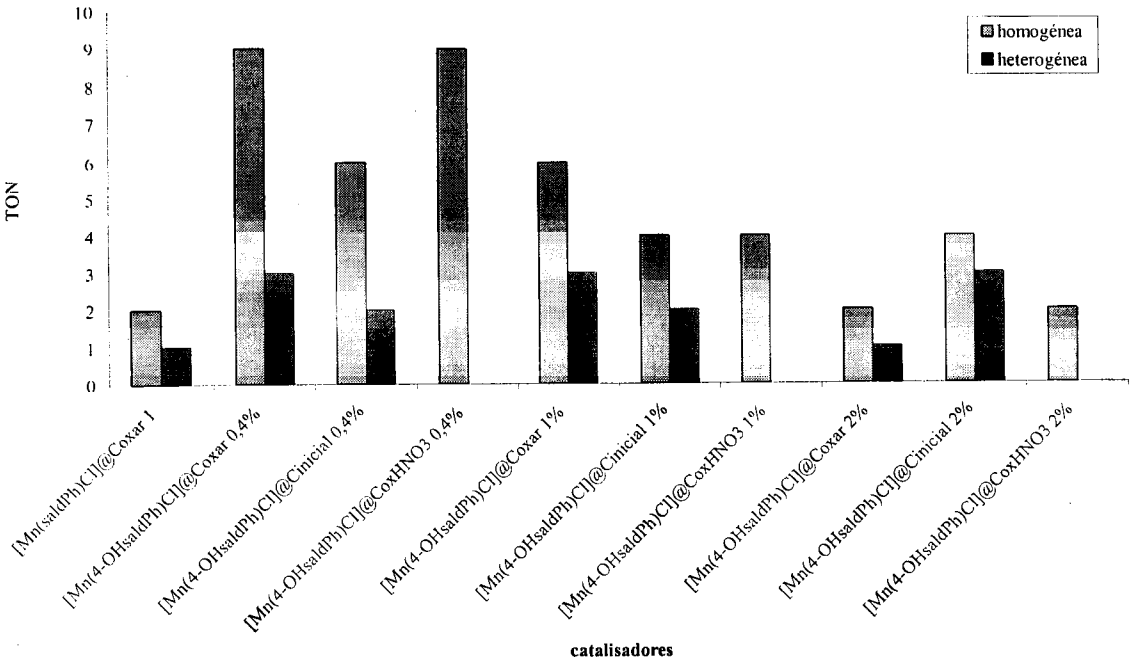
Como as reacções realizadas em fase homogénea apresentam, genericamente, valores mais elevados de percentagens de conversão de estireno nos produtos da reacção, e as selectividades em epóxido são relativamente altas, são estas reacções que apresentam valores mais elevados de rendimento em epóxido.

Os valores das selectividades em epóxido de estireno são menores nas reacções de epoxidação heterogéneas devido à actividade catalítica da matriz que produz benzaldeído. Na catálise heterogénea existem dois mecanismos de conversão do estireno diferentes em concorrência: conversão provocada pelo catião de manganês(III) com uma selectividade de epóxido relativamente elevada (70 a 80 %) e a conversão resultante da actividade catalítica da matriz, com selectividades em benzaldeído (50 a 80 %).

Na figura 8.12 representam-se os valores de TON e TOF para as reacções de catálise heterogénea e homogénea.

Os valores de TON para as reacções de catálise homogénea (2-9) são superiores aos valores obtidos nas reacções correspondentes realizadas em fase heterogénea (0-3). Nas reacções em fase homogénea, o TON varia de forma inversa com a percentagem de catião manganês enquanto que nas reacções em fase heterogénea observam-se comportamentos diferentes, dependendo da matriz: os catalisadores heterogéneos preparados a partir de carvão activado oxidado com ácido nítrico apresentam valores de TON nulos, enquanto os valores de TON dos catalisadores de carvão activado inicial aumentam com o aumento da carga metálica e nos materiais preparados com $C_{ox}^{O_2}$ o TON vai diminuindo com o aumento de carga metálica.

Como consequência de em todas as reacções realizadas em fase heterogénea se ter seleccionado as 25 horas, como tempo necessário para se consumir todo o PhIO presente na solução, os valores de TOF dependem linearmente dos valores de TON, sendo tanto maiores quanto maiores forem os valores de TON. São as reacções em fase homogénea que continuam a ter os maiores valores de TOF, aumentando o valor desta grandeza de uma forma mais ou menos contínua com o aumento da quantidade de manganês (III) presente em solução, uma vez que diminui o tempo de reacção.



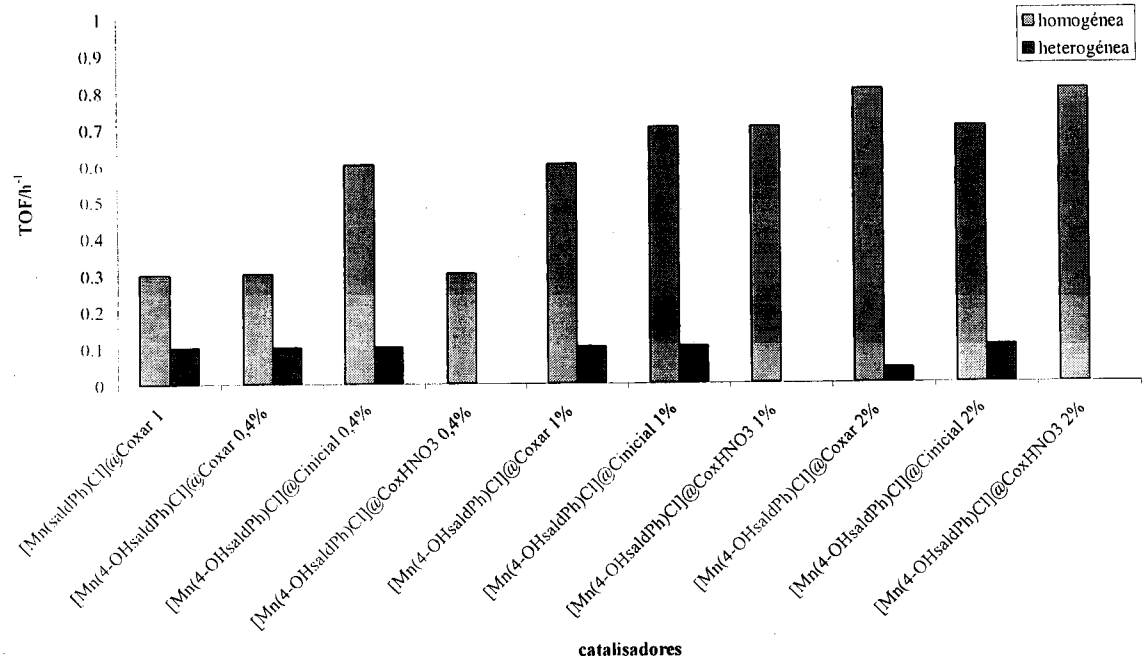


Figura 8.12- Comparação dos resultados das reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN, usando os complexos de [Mn(*salen*)] como catalisadores em fase homogénea e heterogénea, utilizando as mesmas condições experimentais. Representação dos valores de TON e TOF para cada catalisador.

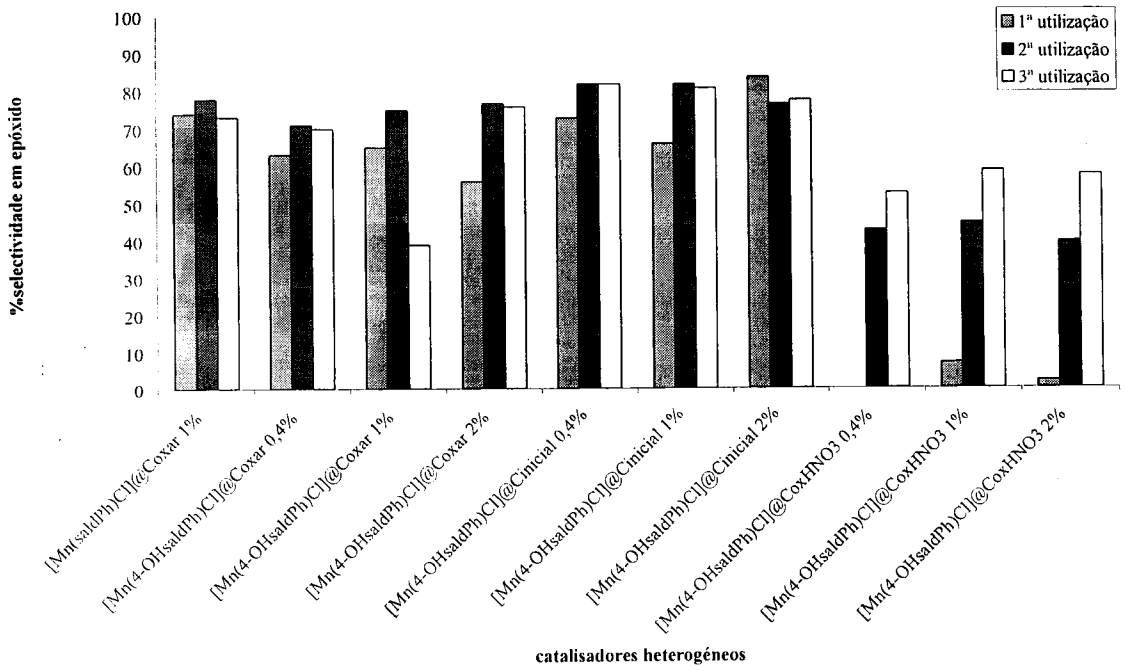
8.4- Estudo da Reutilização dos Catalisadores Heterogéneos

Após terem sido usados numa primeira reacção de epoxidação de estireno, todos os catalisadores foram usados mais duas vezes, nas mesmas condições experimentais e após purificação por extracção Soxhlet. Na tabela 8.2 e na figura 8.13 encontram-se resumidos os resultados catalíticos obtidos na reutilização dos catalisadores nas reacções de epoxidação de estireno, com PhIO e em CH_3CN.

Tabela 8.2- Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogéneos de manganês(III)

Catalisador	ciclo	%C	%selectividade			TON
			E	B	O	(TOF/h^{-1})
[Mn(saldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%	1º	30	74	21	5	1(0,1)
	2º	28	78	20	2	1(0,1)
	3º	30	73	21	6	1(0,03)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 0,4%	1º	34	63	18	19	3(0,1)
	2º	29	71	22	7	6(0,2)
	3º	23	70	23	7	6(0,2)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 1%	1º	28	65	26	9	3(0,1)
	2º	31	75	22	3	4(0,2)
	3º	32	76	24	0	5(0,2)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{O_2}$ 2%	1º	37	74	24	2	1(0,04)
	2º	31	77	22	1	1(0,1)
	3º	28	76	22	2	2(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 0,4%	1º	23	73	17	10	2(0,1)
	2º	19	82	18	0	2(0,1)
	3º	20	82	18	0	3(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 1%	1º	28	66	23	11	2(0,1)
	2º	18	82	18	0	2(0,1)
	3º	17	81	19	0	2(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{inicial}$ 2%	1º	30	84	16	0	3(0,1)
	2º	30	77	23	0	1(0,1)
	3º	27	78	22	0	1(0,1)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 0,4%	1º	33	0	100	0	0(0)
	2º	22	43	57	0	1(0,02)
	3º	16	53	47	0	1(0,02)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 1%	1º	36	7	74	19	0.1(0)
	2º	20	45	55	0	0,1(0,003)
	3º	3	59	41	0	0(0,001)
[Mn(4-OHsaldPh)Cl]@ $C_{ox}^{HNO_3}$ 2%	1º	42	2	73	25	0(0)
	2º	28	40	60	0	0,3(0,01)
	3º	3	58	42	0	0,5(0,02)

[a] Ciclo de utilização.
[b] Conversão de estireno determinada por GC-FID.
[c] Selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros* determinadas directamente por GC-FID.



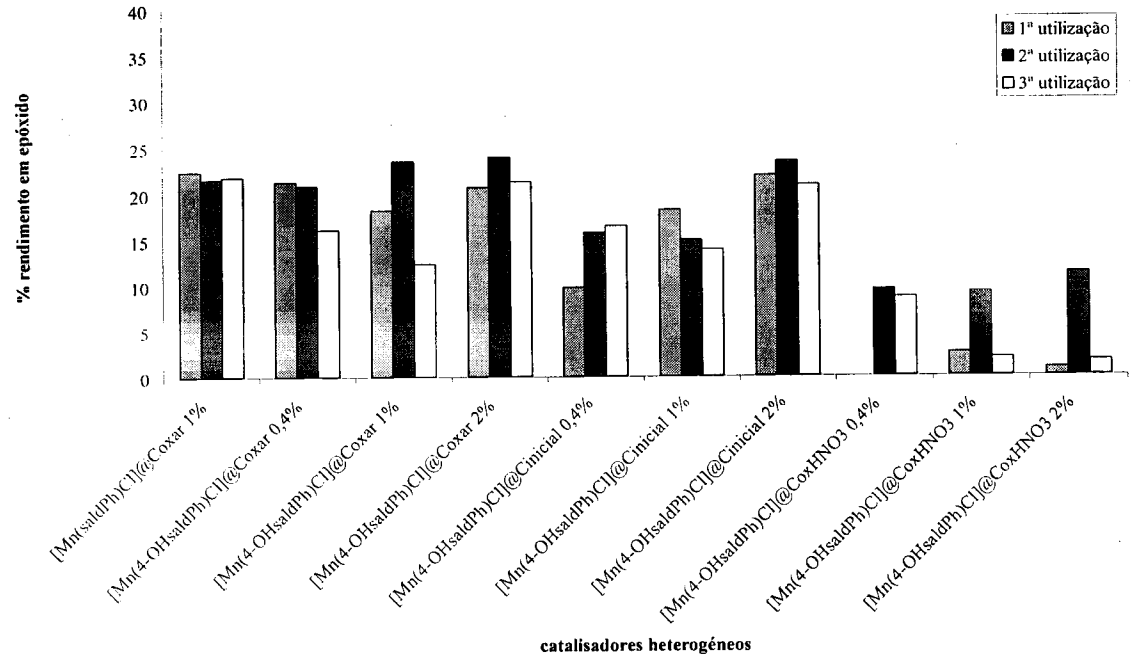


Figura 8.13- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN de complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão actividado. Representação da % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido para cada catalisador.

Os catalisadores heterogéneos comportam-se de forma diferente com a reutilização, distinguindo-se pelo tipo de matriz onde foi imobilizado o complexo metálico e pela carga metálica.

O [Mn(saldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1 %, ao longo das três utilizações, não perde eficiência catalítica em termos de conversão de estireno, mantendo a selectividade em epóxido e em benzaldeído aproximadamente constante após cada utilização.

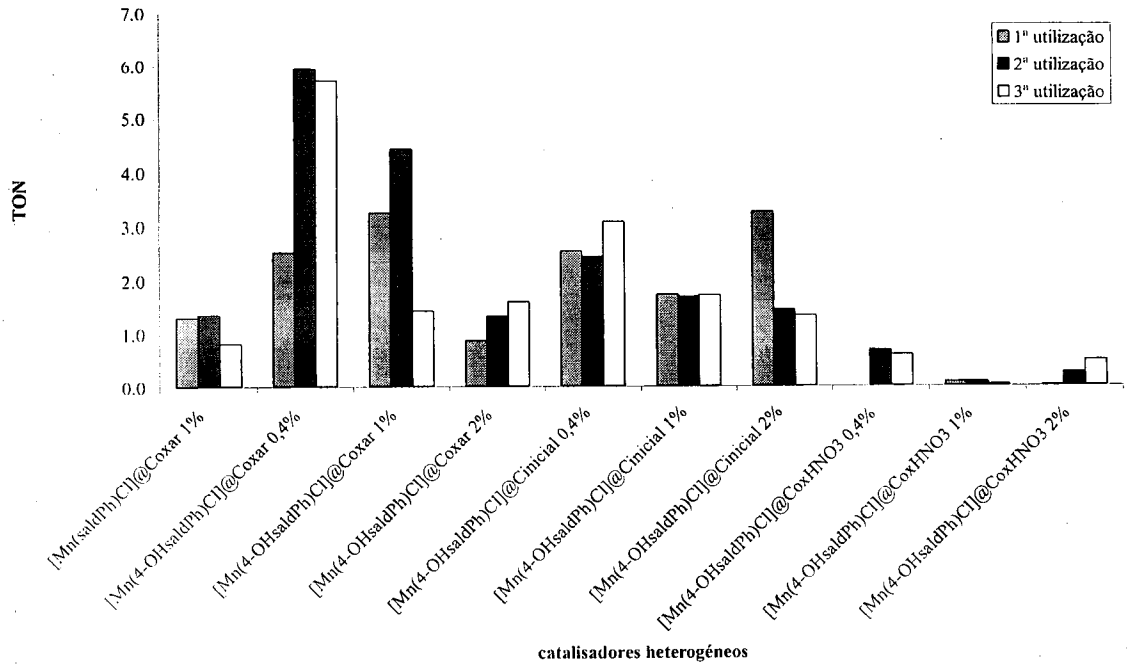
Os materiais preparados a partir de $C_{ox}^{HNO_3}$ perdem bastante eficiência catalítica com as novas utilizações em termos de percentagens de conversão de estireno, sendo maior a diminuição nos valores obtidos para o material de maior carga metálica. Apesar de a conversão diminuir bastante com a reutilização, estes materiais tornaram-se muito mais selectivos em epóxido.

Os materiais derivados do $C_{inicial}$ apresentam comportamento distinto, dependendo da carga metálica. Não existe estabilização dos valores de percentagem de conversão com as reutilizações, mas os valores de selectividade em epóxido e benzaldeído estabilizam ao fim da primeira utilização e mantém-se constantes nas duas utilizações seguintes.

Na figura 8.14 encontram-se os valores calculados de TON e TOF para a reutilização dos catalisadores heterogéneos estudados em CH_3CN, na presença de PhIO.

Os complexos funcionalizados com hidroxilos imobilizados em $C_{ox}^{O_2}$ apresentam também um comportamento diversificado. Pode considerar-se, de uma forma genérica, que estes materiais, ao fim da primeira utilização, estabilizam a sua eficiência catalítica, aumentando na primeira reutilização a percentagem de selectividade em epóxido de estireno e diminuindo ligeiramente a percentagem de conversão de estireno.

Os menores valores de TON e TOF foram obtidos nos ensaios de reutilização realizados com materiais preparados a partir de $C_{ox}^{HNO_3}$, enquanto que os maiores valores observam-se para os materiais preparados com o carvão $C_{ox}^{O_2}$. Os materiais preparados com $C_{inicial}$ apresentam comportamento intermédio e os valores de TON e TOF diminuem com o aumento da carga metálica.



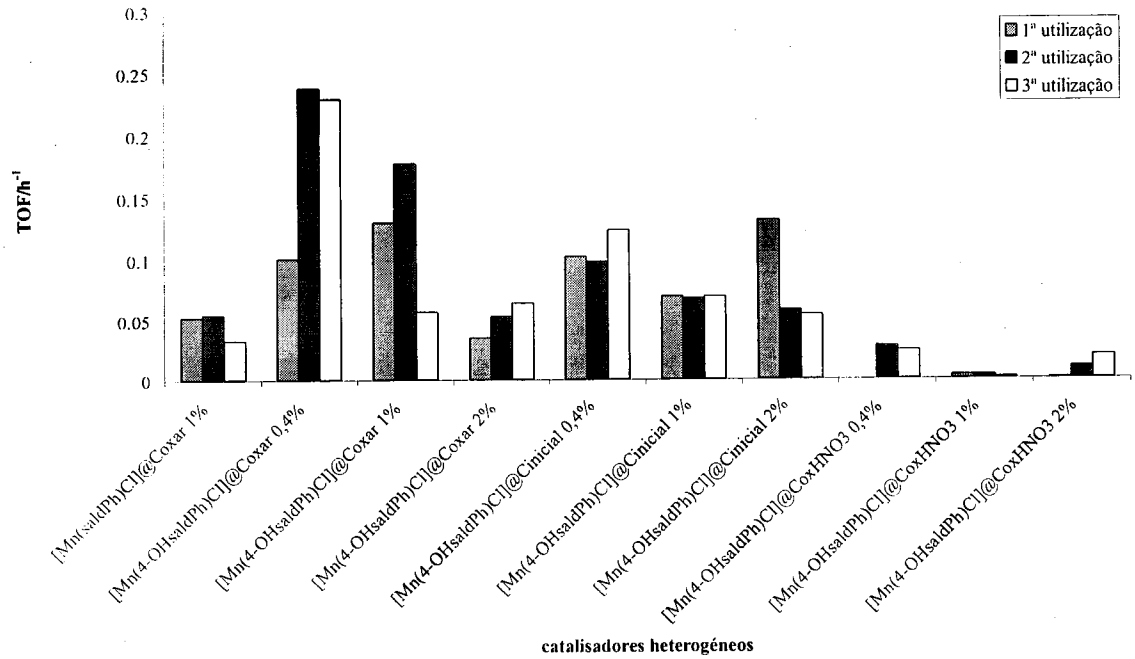


Figura 8.14- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN de complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão actividado. Representação dos valores de TON e TOF para cada catalisador.

Depois deste estudo seleccionou-se o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% e efectuou-se um estudo de reutilização mais exaustivo, realizando-se mais dez utilizações, todas elas nas mesmas condições experimentais. Este catalisador foi seleccionado pois foi o que apresentou maiores valores de TON e TOF.

Na figura 8.15 apresentam-se os resultados da percentagem de conversão de estireno, percentagem de selectividade em epóxido e percentagem de rendimento em epóxido, em função do tempo, obtidos em cada uma das reutilizações. Apresentam-se, igualmente os valores da percentagem de selectividade em benzaldeído em função do tempo e os valores de TON e TOF.

Os perfis das dez reacções de epoxidação realizadas com o mesmo catalisador são muito semelhantes. Em todos os ensaios os valores das percentagens de conversão de estireno em epóxido aumentam com o tempo de reacção, sendo o aumento mais elevado nas primeiras horas de reacção (~5 horas) ao fim das quais, os valores de conversão continuam a aumentar, mas a uma velocidade muito menor, até que atingiu valores constantes.

Os valores das percentagens de conversão de estireno são relativamente baixos, não ultrapassando os 20% ao fim de 25 horas. No entanto, estes valores dependem do ciclo de uso a que se referem: as primeiras 7 utilizações são muito semelhantes em termos de percentagens de conversão, distinguindo-se as quatro últimas reutilizações com valores mais baixos. Este abaixamento poderá ser atribuido à diminuição da massa de catalisador devido a perdas inerentes à execução experimental.

As percentagens de selectividades em epóxido variam entre 70 e 80% para todas as utilizações e mantém-se mais ou menos constantes ao longo do tempo de reacção; os valores dos rendimentos em epóxido apresentam um aumento considerável nas primeiras horas, seguindo-se um período de estabilização dos valores com o tempo reaccional. Estes resultados sugerem que não existe perda significativa da actividade deste catalisador após os dez ciclos de reuso. Os valores das percentagens de selectividades em benzaldeído mantêm-se aproximadamente constantes.

Não foram detectados em nenhum dos ensaios realizados neste estudo picos de outros produtos de reacção de epoxidação, além do epóxido de estireno e benzaldeído.

Os valores de TON e TOF obtidos para os vários ciclos são muito próximos entre si embora se observe um aumento gradual ciclo após ciclo.

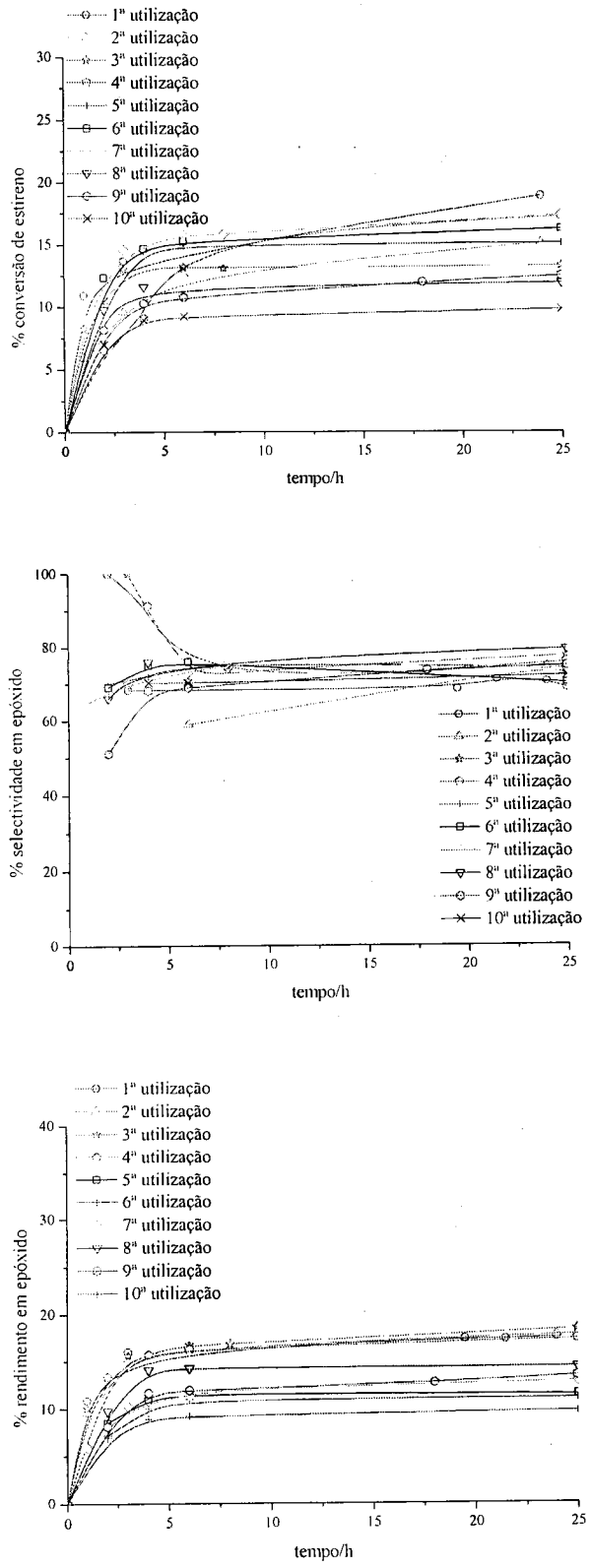
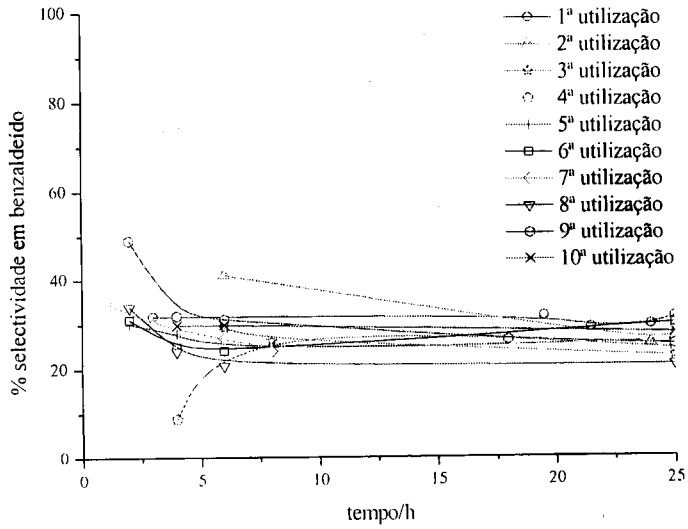


Figura 8.15- Perfis da reacção catalitica para as reutilizações do catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e % de rendimento em epóxido em função do tempo.



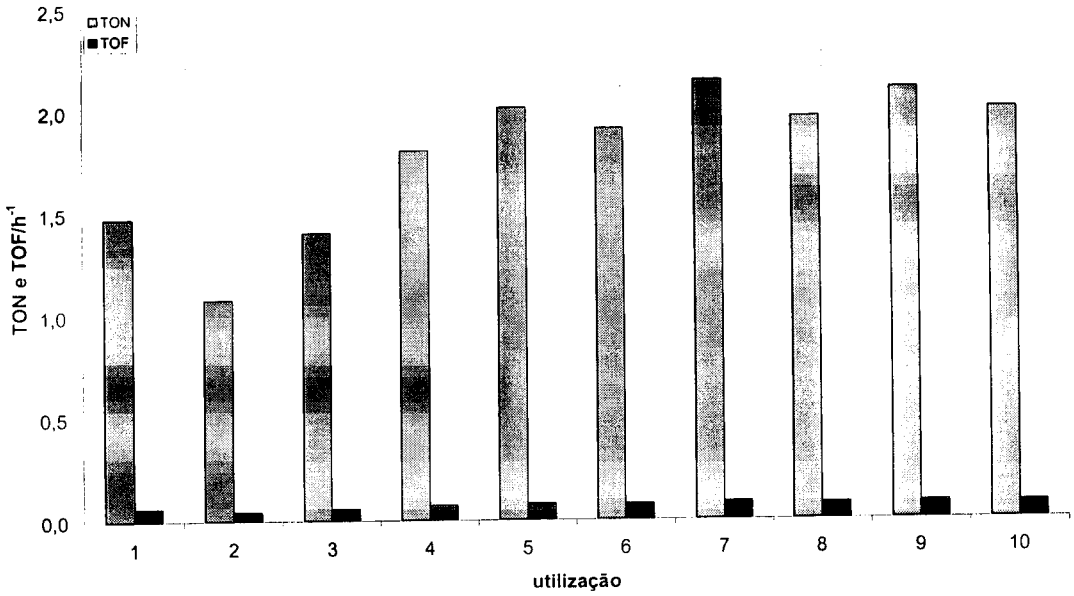


Figura 8.15- Perfis da reacção catalitica para as reutilizações do catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%. Representação da % de selectividade em benzaldeído e dos valores de TON e TOF.

8.5- Estudo do Tamanho das Partículas de Catalisador

Com o mesmo material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, fez-se um estudo sobre a influência do tamanho das partículas do catalisador heterogéneo na sua eficiência catalítica.

Na figura 8.16 apresentam-se os perfis de percentagens de conversão de estireno, das percentagens de selectividades em epóxido e benzaldeído e rendimento em epóxido,

para a reacção de epoxidação em que se usou o catalisador com partículas de diferentes tamanhos.

Os valores obtidos para as percentagens de conversão do estireno em epóxido de estireno são diferentes bem como a velocidade das duas reacções. O catalisador pulverizado converte, nos primeiros momentos de reacção uma quantidade maior de estireno do que o catalisador não pulverizado, apresentando uma velocidade de reacção maior devido à sua maior área (área superficial) de contacto com a solução. A partir das 10 horas observa-se que a percentagem de conversão relativamente ao catalisador não pulverizado passa a ser superior à do catalisador pulverizado. No final da reacção a percentagem de conversão do catalisador pulverizado é apenas de 18%, enquanto que a conversão de estireno pelo catalisador não pulverizado é de 25%.

As diferenças nas actividades catalíticas dos dois catalisadores estendem-se também aos valores de percentagens de selectividade em epóxido. O catalisador com partículas de menor tamanho é o que apresenta maiores valores de selectividades em epóxido, ~80%, valor que se mantém constante desde os primeiros momentos da reacção de epoxidação. O outro catalisador, com partículas consideravelmente maiores, apresenta menores valores de percentagens de selectividades em epóxido; ocorre um aumento nas primeiras ~10 horas de reacção após as quais sofre uma diminuição até ao fim da reacção.

Assim, o rendimento em epóxido irá ser maior para o catalisador pulverizado nas primeiras horas de reacção e na parte final da reacção, porque o rendimento em epóxido para o catalisador não pulverizado ao fim de ~25 horas começa a diminuir até ao final da reacção.

O perfil de evolução dos valores das percentagens de selectividades em benzaldeído são também diferentes para as dois ensaios realizados, sendo o catalisador com partículas de maiores dimensões aquele que origina maiores valores de selectividades em benzaldeído. Para o outro catalisador, as percentagens de selectividade em benzaldeído mantém-se constantes ao longo de toda a reacção de epoxidação.

O catalisador pulverizado, apesar de conduzir a conversões mais baixas, apresenta maior eficácia catalítica que o catalisador não pulverizado, quer em termos de rendimento em epóxido, quer em velocidade de reacção, quer mesmo na própria selectividade em epóxido.

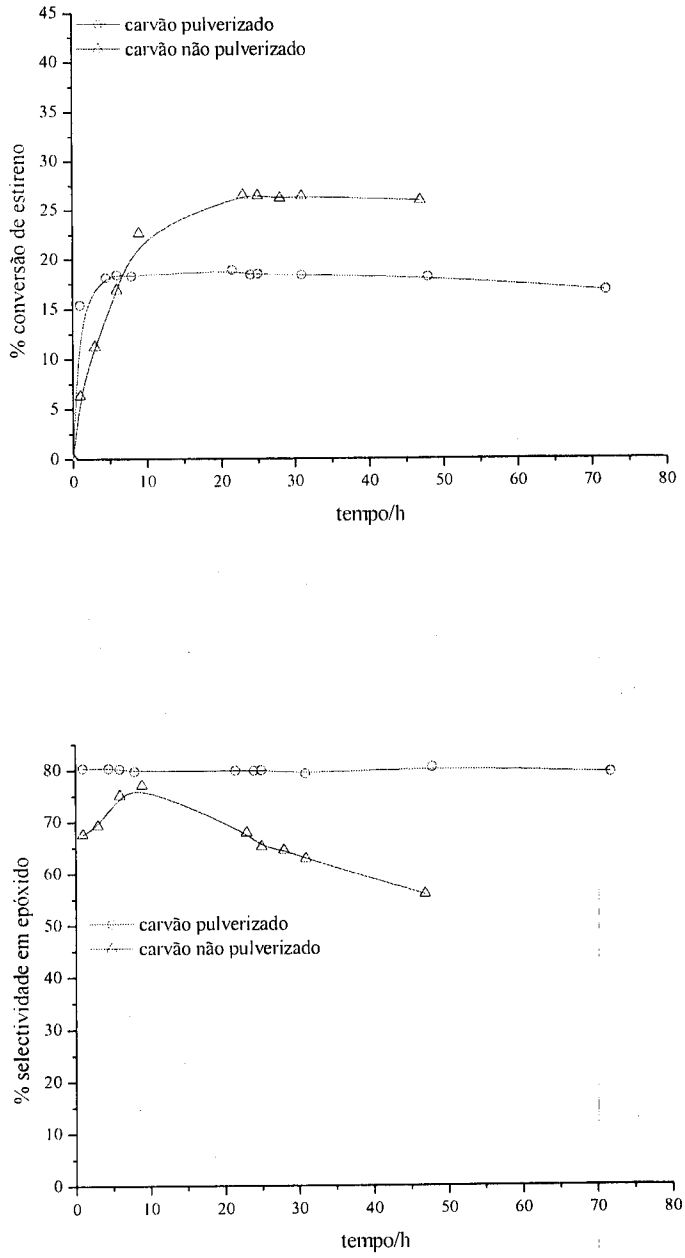
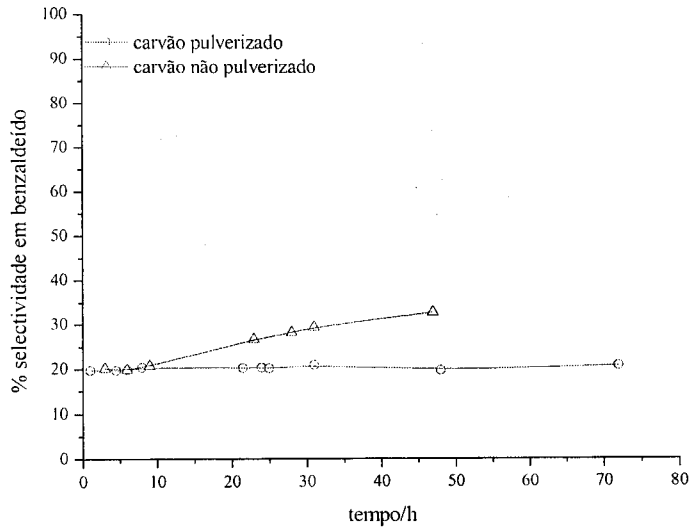


Figura 8.16- Perfis das reacções de epoxidação catalisadas pelo material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de conversão do estireno e da % da selectividade em epóxido.



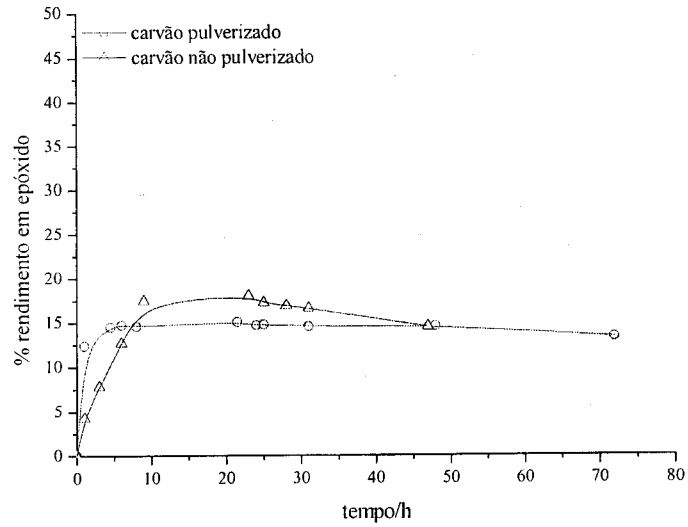


Figura 8.16- Perfis das reacções de epoxidação catalisadas pelo material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de selectividade em benzaldeído e da % de rendimento em epóxido.

Os dois catalisadores foram ainda reutilizados em mais duas reacções. O catalisador pulverizado apresenta grandes desvantagens em termos de manipulação, já que é mais difícil de separar do meio reaccional; foi separado por centrifugação purificado por extracção líquido-sólido com o solvente de purificação seguindo-se novamente a centrifugação.

Na figura 8.17 apresentam-se os resultados das reacções de epoxidação do estireno na presença de catalisadores com partículas de diferentes dimensões, nomeadamente a percentagem de conversão de estireno, a percentagem de selectividade em epóxido, a percentagem de selectividade em benzaldeído, a percentagem de rendimento em epóxido e valores de TON e TOF.

O mesmo catalisador com tamanhos de partículas diferentes apresenta comportamentos diferentes na reutilização. Enquanto que o catalisador com partículas de maiores dimensões origina, com a reutilização, conversões de estireno sucessivamente maiores, o mesmo catalisador pulverizado conduz a conversões que são sucessivamente menores à medida que se vai reutilizando. No entanto, esta diminuição na eficácia como catalisador pode estar associada à perda de massa que todo o processo de separação do meio reaccional e purificação provoca.

A diferença entre os dois catalisadores é menos acentuada nos valores das percentagens de selectividades em epóxido, visto que os dois catalisadores apresentam flutuações semelhantes, não sendo possível salientar diferenças. No entanto, importa referir que o catalisador pulverizado apresenta sempre, maiores valores de selectividades em epóxido.

O carvão pulverizado origina um rendimento em epóxido inferior ao catalisador não pulverizado, e os seus valores diminuem à medida que se fazem as reutilizações.

As percentagens de selectividades em benzaldeído são muito semelhantes para os dois complexos, apesar deste valor sofrer uma grande subida na terceira utilização, para o material pulverizado.

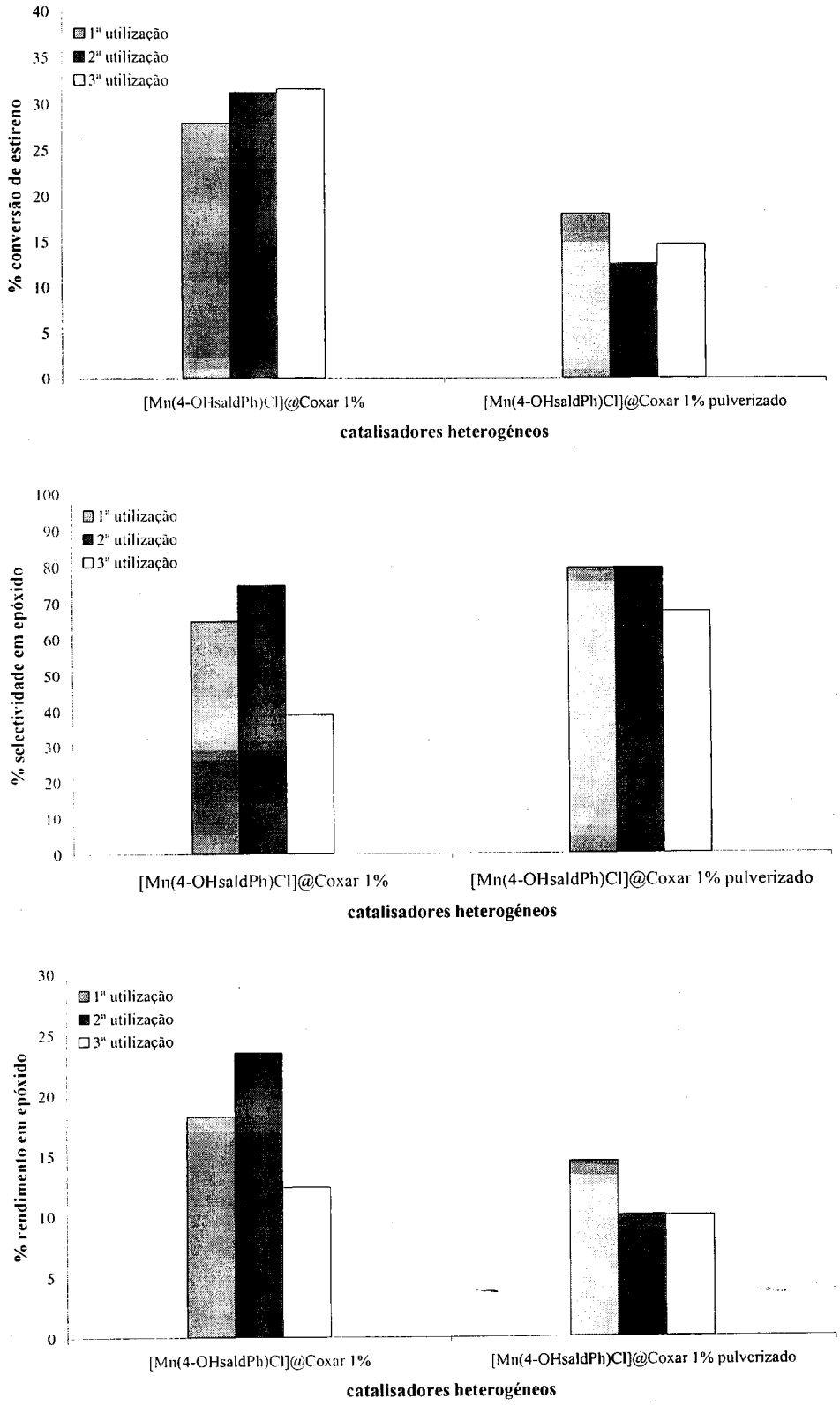


Figura 8.17- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN do material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividades em epóxido e % de rendimento em epóxido.

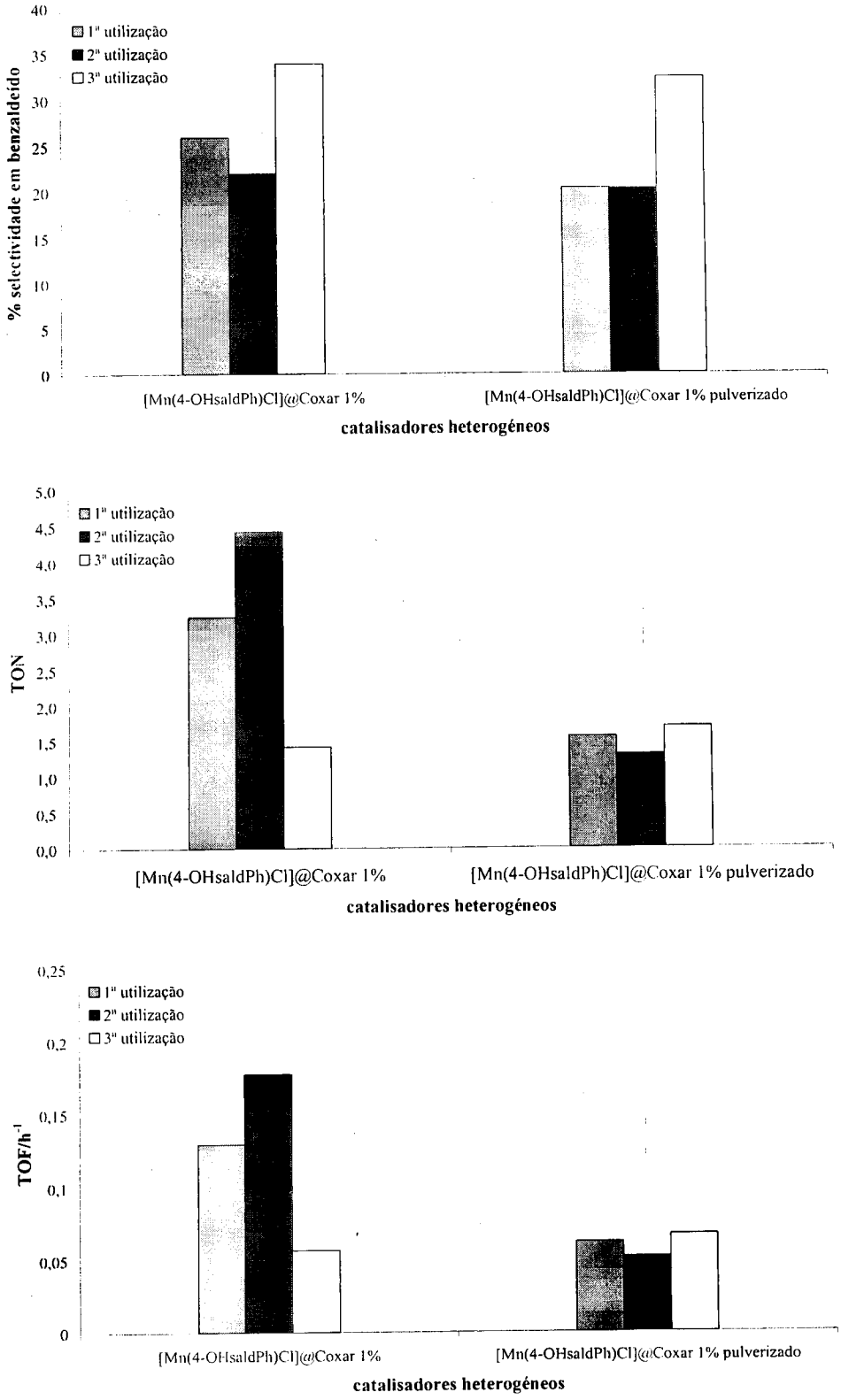


Figura 8.17- Resultados da reutilização em reacções de epoxidação de estireno com PhIO, em CH_3CN do material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% com diferentes tamanhos de partículas. Representação da % de selectividade em benzaldeído e os valores de TON e TOF.

8.6- Estudo do Envelhecimento do Catalisador Heterogéneo

Com o catalisador [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1% , foram também realizados estudos de envelhecimento que correspondem a estudos de reutilização em intervalos de tempo de 7 dias durante dez vezes.

Na figura 8.18 apresentam-se, resumidos, os resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento e representam-se as percentagens de conversão de estireno, selectividade em epóxido, rendimento em epóxido, selectividade em benzaldeído e TON e TOF ao longo do tempo de reacção.

Os resultados mostram que não houve desactivação do catalisador durante 67 dias pois as percentagens de conversão de estireno são muito próximas umas das outras, na ordem dos ~20 % e o perfil de evolução dos diferentes parâmetros com o tempo reaccional muito idênticos.

Os valores das percentagens de selectividades em epóxido não variam de utilização para utilização, nem sofrem grandes variações durante o tempo de duração da reacção.

As percentagens de selectividades em benzaldeído são muito idênticas para todas as utilizações, não se tendo verificado que o tempo tenha uma influência directa na formação de benzaldeído durante a reacção de epoxidação.

Verifica-se também uma ligeira flutuação nos valores de TON e TOF de ciclo para ciclo que não são significativas no tempo de estudo utilizado.

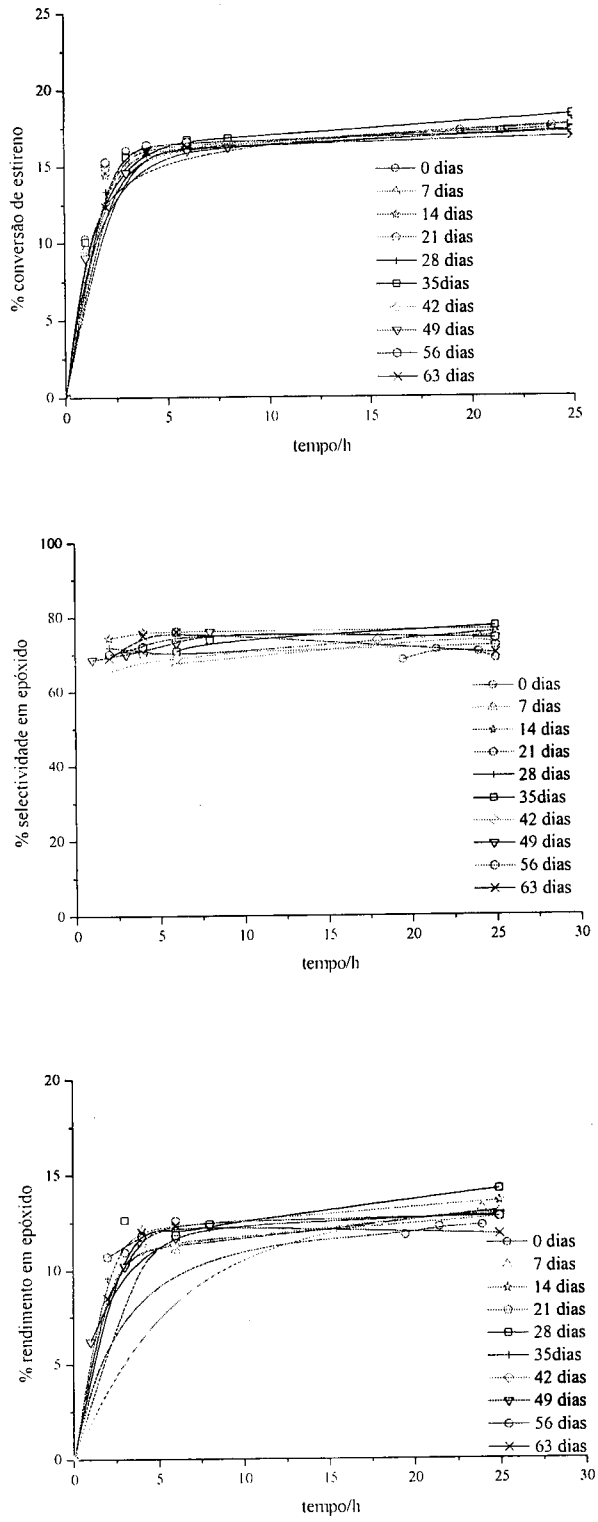
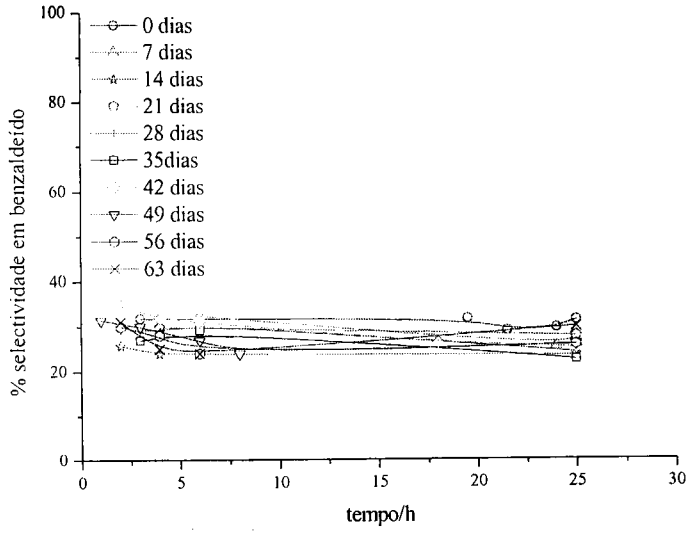


Figura 8.18- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas em intervalos de tempo de 7 dias. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e rendimento em epóxido em função do tempo.



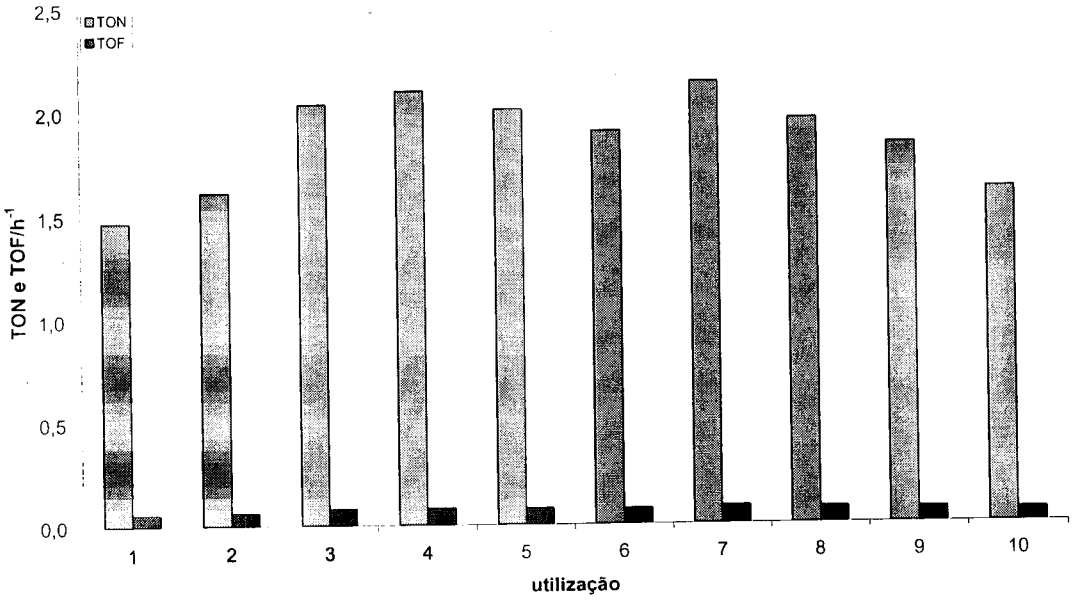


Figura 8.18- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas em intervalos de tempo de 7 dias. Representação da % de selectividade em benzaldeído e valores de TON e TOF para cada ciclo de reuso.

8.7- Estudo do Efeito da Velocidade de Agitação

Fez-se também o estudo da influência da velocidade de agitação na reacção de epoxidação utilizando as mesmas condições experimentais utilizadas nos estudos anteriores.

Os resultados obtidos no estudo da influência da velocidade de agitação na reacção de epoxidação de estireno apresentam-se na figura 8.19, onde se representam os perfis das reacções da percentagem de conversão de estireno, selectividade em epóxido, rendimento em epóxido, selectividade em benzaldeído e TOF.

Os valores das percentagens de conversão de estireno nos vários produtos evoluem de forma idêntica para todas as velocidades de agitação usadas, com os valores a aumentarem rapidamente nas primeiras horas de reacção e progressivamente, aproximando-se de valores próximos dos 25%. No entanto, observa-se que existe maior conversão de estireno na reacção em que se usa menor velocidade de agitação e as menores conversões de estireno nas reacções em que se usa velocidades de agitação maiores.

Este fenómeno pode estar relacionado com o fenómeno de difusão da mistura reaccional pelos poros do catalisador heterogéneo e com a degradação do oxidante, que é maior para velocidades de agitação maiores.

Os valores das percentagens de selectividade em epóxido, após um período inicial de alguma variação, são mais ou menos constantes ao longo do tempo de reacção, com um ligeiro abaixamento ao fim de 25 horas de reacção.

Não se detectou uma dependência da actividade catalítica do catalisador com a velocidade de agitação com que é realizada a reacção. No entanto os maiores rendimentos de epoxidação obtiveram-se nas reacções realizadas a velocidades mais baixas, sendo, portanto, maior a eficácia catalítica do catalisador heterogéneo nas reacções em que a agitação magnética induzida seja menor.

As selectividades em benzaldeído são baixas, na ordem dos 20~30 % e são muito idênticas para as quatro reacções realizadas, fazendo prever que a agitação não influencia o mecanismo de formação do benzaldeído durante a epoxidação.

Observa-se que os valores de TON são baixos para todas as reacções de conversão do estireno (1~3) e que este valor vai aumentando de uma forma geral com a velocidade de agitação magnética, apesar de na reacção realizada a maiores velocidades se ter obtido um valor de TON mais baixo.

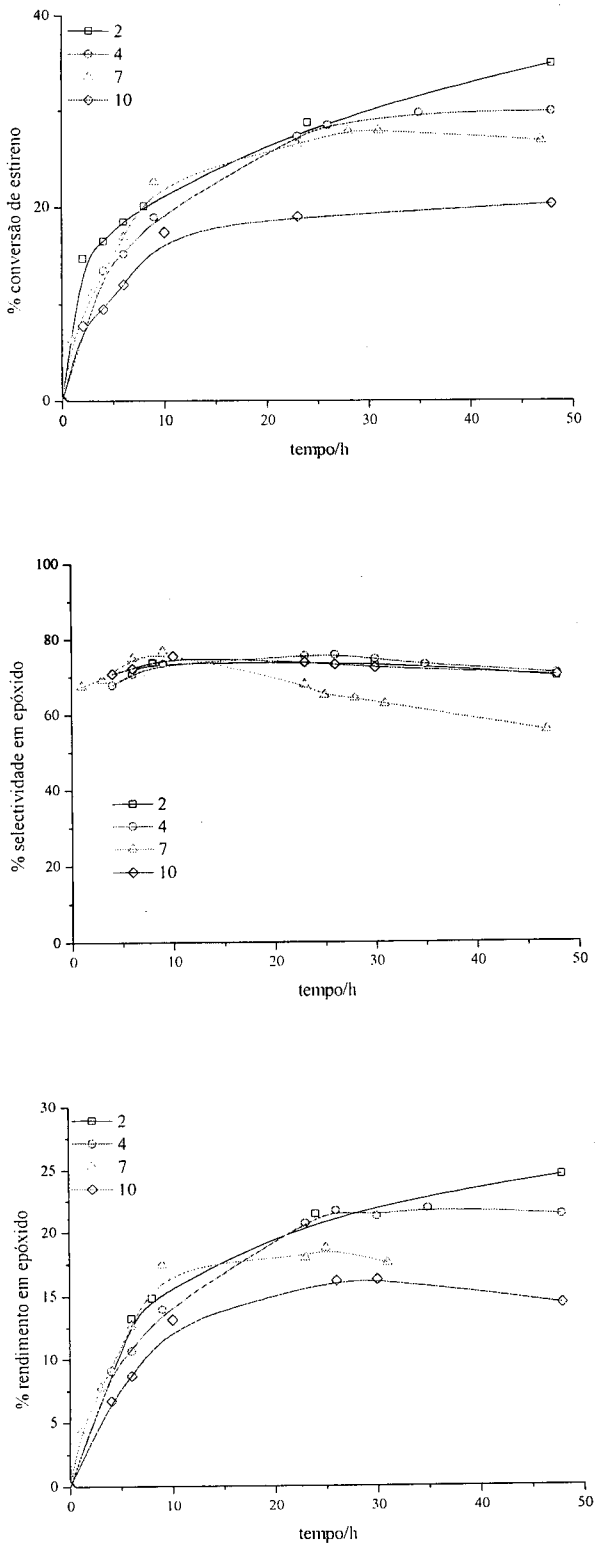
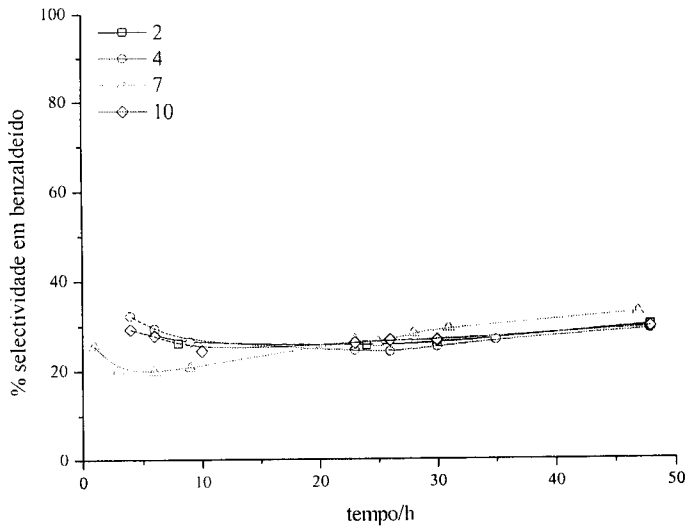


Figura 8.19- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas a diferentes velocidades de agitação. Representação da % de conversão de estireno, % de selectividade em epóxido e rendimento em epóxido em função do tempo.



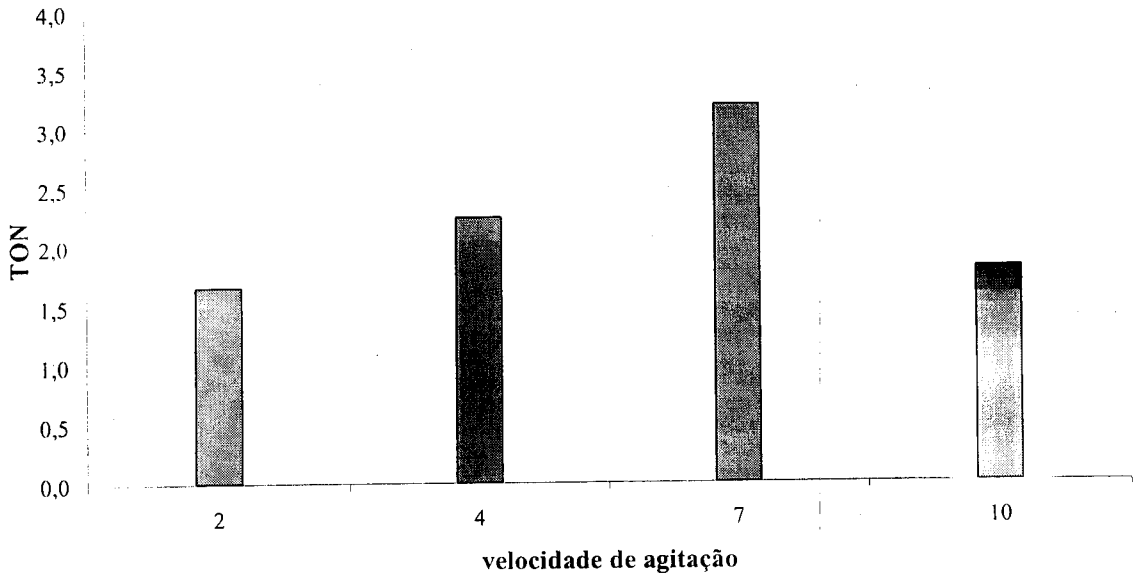


Figura 8.19- Perfis das reacções de epoxidação com o material [Mn(4-OHsaldPh)Cl]@$C_{ox}^{O_2}$ 1%, realizadas a diferentes velocidades de agitação. Representação da % de selectividade em benzaldeído em função do tempo e dos TON para cada velocidade de agitação.

8.8- Conclusões

Os resultados obtidos permitem tirar algumas conclusões acerca da influência de alguns factores na actividade catalítica de complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvões activados: i) tipo de tratamento do suporte; ii) carga metálica imobilizada na matriz; iii) do complexo de manganês; iv) da reutilização sucessiva; v) do tamanho das partículas do material; vi) da velocidade de agitação; vii) do tempo de vida dos catalisadores.

Concluí-se que os complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão activado oxidado em ácido nítrico originam maiores conversões de estireno. No entanto, são os compostos preparados em carvão activado oxidado com ar e inicial que apresentam maiores valores de rendimento em epóxido.

As cargas metálicas existentes no catalisador heterogéneo têm uma ligeira influência na actividade catalítica do catalisador, aumentando, geralmente, a conversão de estireno com o aumento da carga metálica, em qualquer uma das matrizes estudadas. As maiores diferenças foram encontradas nas reacções com carvão activado oxidado pelo ar e oxidado com ácido nítrico, sendo menor a influência da carga metálica no carvão activado inicial.

O material preparado com o complexo não funcionalizado com grupos hidróxilo na posição 4 possui uma actividade catalítica ligeiramente superior ao material preparado com o seu derivado substituído na posição 4 com um grupo hidróxilo.

Os carvões activados oxidados com ácido nítrico com complexos de manganês(III) ganham eficiência catalítica com a reutilização devido ao elevado aumento na selectividade em epóxido. Os catalisadores heterogéneos com carvão activado oxidado pelo ar apenas começam a perder a eficiência catalítica ao fim de 7 reutilizações, mostrando uma grande capacidade de reutilização e estabilidade.

O tamanho das partículas do catalisador tem influência na actividade catalítica, aumentando a selectividade em epóxido com a diminuição do tamanho médio das partículas em que o catalisador se encontra dividido; no entanto, as conversões obtidas são mais baixas, resultando valores de TON mais baixos.

Nas condições experimentais utilizadas, verificou-se que a velocidade de agitação não tem influência significativa na actividade catalítica de complexos imobilizados em carvão activado.

CAPÍTULO 9- Considerações Finais

O trabalho desenvolvido nesta dissertação centrou-se em três vertentes. A primeira consistiu em sintetizar e caracterizar electroquimicamente uma série de complexos de manganês(III) com bases de Schiff do tipo N_2O_2, com o objectivo de se avaliar a acessibilidade dos vários números de oxidação para o átomo de manganês. A segunda englobou o estudo e avaliação das propriedades catalíticas dos complexos [Mn(*salen*)] em fase homogénea com dois oxidantes diferentes (PhIO e NaOCl), em dois solventes distintos (acetonitrilo e diclorometano). Por fim, na última vertente imobilizaram-se dois complexos em carvões activados e estudou-se a actividade catalítica dos novos materiais sintetizados em fase heterogénea, dando-se igualmente, ênfase à reutilização dos catalisadores.

9.1- Propriedades Electroquímicas

Realizou-se um estudo sistemático das propriedades electroquímicas dos complexos de [Mn(*salen*)] usando a voltametria cíclica. Devido às diferentes solubilidades dos complexos, alguns foram estudados em acetonitrilo e os outros (nomeadamente complexos com grupos substituídos na posição 5 do fragmento de aldeído) foram estudados em *dmf*.

Alguns dos complexos estudados apresentaram três processos electroquímicos distintos, enquanto que outros apenas apresentaram dois processos. Para todos os complexos só o processo electroquímico a potenciais mais negativos foi estudado, tendo-se verificado que se tratava do processo de redução reversível de Mn(III) a Mn(II). Os outros processos de oxidação-redução a potenciais mais positivos apresentaram carácter irreversível, pelo que não foram caracterizados. Foram também determinados os coeficientes de difusão das espécies electroactivas, que mostraram ser dependentes da estrutura do complexo.

Finalmente verificou-se que o tipo de ponte diimina e os grupos substituintes nos fragmentos de aldeído têm influência no comportamento electroquímico dos complexos: de uma forma geral grupos substituintes doadores de densidade electrónica (π e/ou σ) na ponte diimina e/ou nos fragmentos de aldeído tornam mais difícil a redução do catião manganês, enquanto que grupos aceitadores de densidade electrónica estabilizam números de oxidação mais baixos: o complexo que apresentou o valor de $E_{1/2}$ mais negativo foi o [Mn(salTMe)Cl], e o valor mais positivo foi obtido para o [Mn(salophen)Cl].

9.2- Catálise Homogénea

Fizeram-se estudos da actividade catalítica dos complexos [Mn(*salen*)] na epoxidação de estireno, usando dois oxidantes diferentes, NaOCl e PhIO em dois solventes distintos, acetonitrilo e diclorometano. Todos os catalisadores mostraram ser quimicamente muito selectivos na reacção de epoxidação do estireno à temperatura ambiente.

Em geral, os rendimentos em epóxido obtidos quando se utilizou o PhIO como oxidante foram superiores aos obtidos quando se utilizou o NaOCl. Por outro lado, obtiveram-se maiores rendimentos em epóxido quando, usando PhIO, se realizaram os

ensaios em diclorometano enquanto que quando se usou o NaOCl como oxidante, obtiveram-se maiores valores de selectividades em epóxido em CH_3CN.

Verificou-se que a ponte diimina e os grupos substituintes nos fragmentos de aldeído têm uma influência directa na actividade catalítica dos complexos de [Mn(*salen*)] em fase homogénea: a presença de grupos substituintes volumosos na ponte diimina e a introdução de substituintes atractores de densidade electrónica nas posições 5 do fragmento de aldeído melhoram a actividade catalítica em PhIO, enquanto que em NaOCl fazem diminuí-la.

Não foi detectada, para o grupo de complexos estudados, relação ente o valor de $E_{1/2}$ do processo de redução de Mn(III) a Mn(II) para cada complexo e a actividade catalítica em fase homogénea.

9.3- Catálise Heterogénea

Realizaram-se com sucesso as imobilizações dos complexos [Mn(saldPh)Cl] e [Mn(4-OHsaldPh)Cl] em carvão activado.

Com o complexo [Mn(4-OHsaldPh)Cl] fizeram-se imobilizações em três carvões activados diferentes (carvão oxidado em fase gasosa, em fase líquida e inicial) e com três cargas metálicas diferentes (0,4, 1 e 2%). Observou-se que o rendimento da imobilização aumenta, em qualquer uma das três matrizes, à medida que se diminuiu a concentração do complexo em solução. O carvão $C_{ox}^{O_2}$ foi aquele que apresentou menores rendimentos de imobilização do complexo e obtiveram-se as maiores percentagens de adsorção para o carvão activado $C_{inicial}$.

O estudo da actividade catalítica dos materiais preparados permitiu concluir que os complexos de [Mn(*salen*)] imobilizados em carvão activado oxidado em ácido nítrico originam maiores conversões de estireno (embora não se forme epóxido de estireno), e que são os compostos preparados em carvão activado e e carvão activado com ar que apresentam maiores valores de rendimento em epóxido. As cargas metálicas do catalisador heterogéneo influenciam ligeiramente a actividade catalítica do catalisador, aumentando, geralmente, a conversão de estireno com o aumento da carga metálico, em qualquer uma das matrizes estudadas.

Observou-se que o material preparado com o complexo não funcionalizado com grupos hidróxido na posição 4 possui uma actividade catalítica ligeiramente superior ao

material preparado com o seu derivado substituído na posição 4 com um grupo hidróxido.

Observou-se também que o tamanho das partículas que constituem o catalisador heterogéneo afecta a sua actividade catalítica e que a velocidade de agitação não tem influência na actividade catalítica de complexos imobilizados em carvão activado, nas condições experimentais utilizadas.

As reacções de epoxidação utilizando complexos de [Mn(*salen*)] heterogeneizados necessitam de tempos de reacções mais elevados e originam conversões mais baixas. No entanto, os catalisadores heterogéneos apresentam valores de selectividades em epóxido muito semelhantes aos obtidos em fase homogénea, reduzindo a quantidade de *outros* como produtos.

Verificou-se ainda que os catalisadores heterogéneos com carvão activado oxidado pelo ar não perdem eficiência catalítica ao fim de 7 reutilizações, mostrando uma grande capacidade de reutilização e estabilidade, não havendo destruição do catalisador por formação de espécies diméricas, como acontece em fase homogénea, nem lixiviação apreciável do complexo para o seio da mistura reaccional. Os catalisadores heterogéneos estudados apresentam-se, assim, como alternativas vantajosas aos catalisadores homogéneos, podendo ser utilizados em vários ciclos reaccionais, não se degradando com a reutilização.

9.4- Perspectivas de Trabalho Futuro

Uma vez que as reacções de catálise com os complexos imobilizados em carvão activado são mais lentas que as correspondentes em fase homogénea devido aos problemas difusionais impostos pela estrutura microporosa, é necessário fazer a imobilização destes complexos em carvões cuja percentagem de macroporos seja superior à dos carvões utilizados neste estudo.

Por outro lado, e após os estudos da velocidade de agitação, de reutilização, de carga metálica, de matriz e do tamanho das partículas do catalisador heterogéneo utilizando um complexo aquiral imobilizado em carvão activado, poder-se-á avançar para a síntese de novos materiais utilizando catalisadores quirais e realizar um estudo sobre as propriedades de catálise enantioselectiva que estes materiais possam ter. Poder-se-ão fazer, igualmente, diferentes sínteses destes materiais, usando, por exemplo,

outras moléculas para ligar o catalisador à matriz (espaçadores), ou técnicas de síntese do complexo dentro do carvão activado (método de síntese *in situ*).

CAPÍTULO 10- Bibliografia

1 J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, *editorial.*

2 T. Watanabe, R. D. Archer, *J. Mol. Catal.*, 1994, **93**, 253-267.

3 A. S. Hay, H. S. Stafford, G. F. Endres, J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6335.

4 P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **135**, 273-283.

5 A. Naidja, P. M. Huang, *Surface Sci.*, 2002, **506**, 243-249.

6 S. Hamoudi, K. Belkacemi, A. Sayari, F. Larachi, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 1275-1283.

7 G. Ragagnin, B. Betzemeier, S. Quici, P. Knochel, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 3985-3991.

8 K. S. Ravikommar, J-P. Bégué, D. Bonnet-Delfon, M. Ourévitch, *J. of Fluorine Chem.*, 2000, **102**, 52-53.

9 L-H. Chen, L-Z. Liu, H-X Shen, *Ana. Chim. Acta*, 2003, **480**, 143-150.

10 M. M. T. Khan, D. Chatterjee, S. D. Bhatt, P. Rao, *J. Mol. Catal.*, 1992, **77**, 23-28.

11 F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, *J. Mol. Catal.*, 1991, **68**, 269-275.

12 A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3837-3892.

13 D. Rechavi, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3467-3494.

14 R. R. L. Martins, M. G. P. M. S. Neves, A. J. D. Silvestre, M. M. Q. Simões, A. M. S. Silva, A. G. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, P. Tagliatesta, C. Cristini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **172**, 33-42.

15 L. Canali, D. C. S. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 85-93.

16 A. R. A. N. da Silva, *Desenho de novos catalisadores: nanocompósitos preparados por imobilização de complexos de metais de transição com bases de Schiff em carvão activado*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2002.

17 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.

18 X-D. Du, X-D. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **126**, 109-113.

19 C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. Gilheany, *Top. Catal.*, 1998, **5**, 75-91.

20 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, 649-677.

21 H. Yoon, T. R. Wagler, K. J. O'Connor, C. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4568-4570.

22 M. M. T. Khan, R. S. Shukla, *J. Mol. Catal.*, 1991, **70**, 129-140.

23 Z. Li, C.-G. Xia, *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, 2069-2071.

24 S. Banfi, C. Cavalieri, M. Cavazzini, A. Trebicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **151**, 17-28.

25 M. T. Rispens, A. Manfredi, G. Pozzi, S. Banfi, S. Quiei, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **136**, 13-22.

26 M. Louloudi, V. Nastopoulos, S. Gourbatsis, S. P. Perlepes, N. Hadjiliadis, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 479-483.

27 A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreins, A. Steinmetz, G. Braun, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 321-342.

28 S. Yan, D. Klenn, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 10065-10071.

29 J. Brinksma, L. Schmieder, G. van Vliet, R. Boaron, R. Hage, D. E. De vos, P. L. Alsters, B. L. Feringa, *Tetrahedron Letters*, 2002, **43**, 2619-2622.

30 F. Campaci, S. Campestrini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **140**, 121-130.

31 J. Skarzewski, A. Gupta, A. Vogt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **103**, 63-68.

32 J. H. Koek, E. W. M. J. Kohen, S. W. Russell, L. van der Wolf, P. ter Steeg, J. C. Hellomons, *Inorg. Chimi. Acta*, 1999, **295**, 189-199.

33 T. G. Garrell, S. Cohen, G. C. Dismukes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **187**, 3-15.

34 R. I. Kureshy, N.-U. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, R. V. Jasra, *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**, 2915-2918.

35 J. Chen, L. K. Woo, *Polyhedron*, 1999, **18**, 825-830.

36 J. Chen, L. K. Woo, *J. Organometal. Chem.*, 2000, **601**, 57-68.

37 M. Hoogenraad, K. Ramkisoeusing, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chimi. Acta*, 1998, **279**, 217-220.

38 R. Krishnan, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **157**, 15-24.

39 K. Srinivsan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2309.

40 K. Srinivsan, S. Perrier, J. K. Kochi, *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 297.

41 K. Srinivasan, S. Perrier, J. K. Kochi, *J. Mol. Catal.*, 1996, **36**, 297-317.

42 T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 189-214.

43 D. A. Plattner, D. Feichtinger, J. El-Baharoui, O. Wiest, *Inter. J. of Mass Spectro.*, 2000, **195/196**, 351-362.

44 J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6269.

45 J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3812.

46 K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2309-2320.

47 H. Jacobsen, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 800-807.

48 T. Hashimayata, Y. Ho, T. Katsuki, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 9541-9552.

49 R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 1991, **32**, 1055-1058.

50 R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, **2**, 481-494.

51 N. Hosaya, A. Hatayama, R. Irie, H. Sasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 4311-4322.

52 N. S. Finney, P. J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R. G. Konsler, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1720-1722.

53 M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Giiler, T. Ishida, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 948-954.

54 C. T. Dalton, K. M. Ryan, I. J. Langon, É. J. Coyne, D. G. Gilheany, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **187**, 179-187.

55 J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667-3692.

56 A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3589-3614.

57 M. J. Alcón, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194**, 137-152.

58 K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, J. C. Biazzotto, E. A. Vidoto, O. R. Nascimento, C. A. P. Leite, O. A. Seraa, Y. Iamamoto, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 2000, **273**, 100-108.

59 J. A. C. Alves, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Colloids and Surfaces: Phsicochem. and Eng. Aspects*, 2001, **189**, 75-84.

60 Q.-H. Fan, Y.-M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3385-3466.

61 P. E. F. Neys, A. Severeyns, I. F. J. Vankelecom, E. Ceulemans, W. Dehaen, P. A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**, 373-377.

62 E. Brulé, Y. R. de Miguel, *Tetrahedron Letters*, 2002, **43**, 8555-8558.

63 N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3217-3274.

64 L. Canali, D. C. Sherington, H. Deleuze, *React. Func. Poly.*, 1999, **40**, 155-168.

65 Z. Li, C-G. Xia, X.-M. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **185**, 47-56.

66 F. C. Skrobot, A. A. Valente, G. Neves, I. Rosa, J. Rocha, J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, in press.

67 A. B. Sorokin, A. Tuel, *Catalysis Today*, 2000, **57**, 45-59.

68 V. Caps, S. C. Tsang, *Catalysis Today*, 2000, **61**, 19-27.

69 D. Goumis, M. Louloudi, M. A. Karakassides, C. Kolokyha, K. Mitopoulou, N. Hadjiliadis, *Mat. Sci. And. Eng. C*, 2002, **22**, 113-116.

70 D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 329-344.

71 L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Höft, R. Fricke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **123**, 179-187.

72 P. E. F. Neys, I. F. J. Vankelecom, M. L' abbé, R. F. Parton, E. Ceulemans, W. Dehaen, G. L'abbé, P. A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **134**, 209-214.

73 C. E. Song, S.-L. Lu, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3495-3524.

74 F. G. Doro, J. R. L. Smith, A. G. Ferreira, M. D. Assis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **164**, 97-108.

75 H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, J. C. Biazzotto, M. R. Zuccki, C. A. P. Leite, O. R. Nascimento, O. A. Serra, Y. Iamamoto, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 2000, **273**, 150-158.

76 F. S. Vinhado, C. M. C. Prado-Manso, H. C. Sacco, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **174**, 279-288.

77 A. K. Kakkar, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3579-3588.

78 Y. Kim, S. K. Choi, S.-M. Park, W. Nam, S.-J. Kim, *Inorg. Chimi. Commun.*, 2002, **5**, 612-615.

79 J.-I. Yoshida, K. Itami, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3693-3716.

80 Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **188**, 189-200.

81 F. Minutolo, D. Pini, A. Petri, P. Salvadori, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, **7**, 2293-2302.

82 Z.-L. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3543-3578.

83 D. E. De Vos, M. Dans, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3615-3640.

84 T. Riley, C. Tomlinson, *Principles of Electoanalytical Methods (Analytical Chemistry by Open Learning)*, John Willey&Sons, London, 1987.

85 M. Vilas-Boas, *Redução electroquímica de complexos de Níquel(II) com bases de Schiff e estudos de reactividade das espécies formadas*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 1991.

86 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley: Nova Iorque, 1980.

87 Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, 1990.

88 P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker: Nova Iorque, 1984.

89 P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 701.

90 A. C. M. Freire, *Electrosíntese de complexos de Níquel(III) com bases de Schiff*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 1991.

91 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.

92 P. A. Sewell, B. Clarke, *Chromatografic Separations (Analytical Chemistry by Open Learning)*, John Willey&Sons, London, 1987.

93 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7ª edição, Saunders College Publishing, 1991.

94 M. L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções – Análise Quantitativa*, 3ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

95 A. J. L. O. Pombeiro, Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

96 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.

97 H. Almadfa, A. A. Said, E. M. Nour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1991, **128**, 137-140.

98 L. J. Boucher, C. G. Goe, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 1289-1295.

99 L. J. Boucher, M. O. Farrell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 3731-3738.

100 J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: an Introduction.*, VCH: Weinheim, 1995.

101 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, 2008-2015.

102 J.-C. Moutet, A. Ourari, *Electrochimi. Acta*, 1997, **42**, 2525-2531.

103 H. Tanaka, M. Kerobshi, H. Takeda, H. Kaneda, S. Torii, *J. Electroanalyti. Chem.*, 2001, **507**, 75-81.

104 J. Pécaut, C. Pérollier, R. Ramasseul, J-C. Marchon, *C. R. Acad. Sci. Paris, séries II c, Chemie*, 2000, **3**, 743-746.

105 Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Kamaguchi, S. Matsmi, T. Komura, I. Nishigushi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **138**, 145-153.

106 M. Hoogenraad, K. Ramkisoensing, W. L. Drienssen, H. Kooijman. A. L. Spek, E. Bouwman, J. G. Hassmoot, J. Reedjik, *Inorg. Chimi. Acta*, 2001, **320**, 117-126.

107 P. Jego-Evanno, C. Moinet, G. Simonneaux, *C. R. Acad. Sci. Paris, séries II c, Chemie*, 2000, **3**, 711-726.

108 P. Guo, K-Y. Wong, *Electrochimi. Commun.*, 1999, **1**, 559-563.

109 A. M. Daly. D. G. Gilheany, *Tetrahedron: asymmetry*, 2003, **14**, 127-137.

110 D. Monti, A. Pastorini, G. Mancini, S. Barocci, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **179**, 125-131.

111 G. Argouarch, C. L. Gibson, G. Stons, D. C. Sherington, *Tetrahedron Letters*, 2002, **43**, 3795-3798.

112 M. Louloudi, C. Kalokytha, N. Hadjiliadis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **180**, 19-24.

113 I. Fernandez, J. R. Pedro. R. de la Salud, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 12031-12038.

114 C. H. Senanayake, G. B. Smith, K. M. Ryan, L. E. Fredenbergh, J. Liu, F. E. Roberts, D. L. Hughes, R. D. Larsen, T. R. Verthoeven, P. J. Reidse, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**, 3271-3274.

115 D. Bell, M. R. Davies, F. J. L. Finney, G. R. Geen, P. M. Kincey, I. S. Mann, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**, 3895- 3898.

116 S.-H. Zhao, P. R. Ortiz, B. A. Keys, K. G. Davenport, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**, 2725-2728.

117 W.-Y. Hsieh, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chimi. Acta*, 2002, **341**, 113-117.

118 S. V. Barkanova, E. A. Makarova, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **174**, 89-105.

119 K. P. Bryliakov, D. E. Babushkin. E. P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **158**, 19-35.

120 B. M. Choudary, M. L. Kantann, B. Bharathi, C. R. V. Reddy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **168**, 69-73.

121 M. L. Merlau, W. J. Grande, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **156**, 79-84.

122 A. Robert, B. Meunier, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc*, 2000, **3**, 771-775.

123 A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Letters*, 1999, **40**, 7965-7968.

124 R. Krishman, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **142**, 377-382.

125 C. A. Sureshan, P. K. Bhattacharya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **136**, 47-53.

126 K. P. Bryliakov, O. A. Kholdeeva, M. P. Vanina, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **178**, 47-53.

127 W. A. Reiter, A. Georges, S. Lee, T. Deffo, T. Clifford, A. Danby, K. Browman-James, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **174**, 343-359.

128 G. A. Morris, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **174**, 15-20.

129 C. Poriel, Y. Ferrand, P. Le Manx, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, 1739-1761.

130 D. Disalvo, D. B. Dellinger, J. W. Cohdes, *React. Func. Poly.*, 2002, **53**, 103-112.

131 I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212**, 175-187.

132 Y. N. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 1998, **39**, 4325-4328.

133 H. Imanishi, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 1997, **38**, 215-254.

134 Y. Noguchi, R. Irie, T. Fukuda, T. Katsuki, *Tetrahedron*, 1996, **37**, 4533-4536.

135 K. Noda, N. Hosoya, K. Yanai, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 1994, **35**, 1887-1890.

136 T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 87-107.

137 T. Hamada, T. Fukuda, H. Imanishi, T. Katsuki, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 515-530.

138 S. P. Varkey, C. Ratnasamy, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **135**, 295-306.

139 I. Neves, C. Freire, A. N. Zakhárov, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Colloids and Surfaces: Phsicochem. and Eng. Aspects*, 1996, **115**, 249-256.

140 D. L. Hughes, G. 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.

141 A. Garcia-Deibe, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, P. McGlynn, P. T. Ndifon, R. G. Pritchard, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 1605-1610.

142 W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 2296-2298.

143 A. R. Oki, D. J. Hodgson, *Inorg. Chimi. Acta*, 1990, **170**, 65-73.

144 V. L. Pecoraro, W. M. Buttler, *Acta Cryst.*, 1996, **42**, 1151-1154.

145 I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: general*, 2001, **212**, 175-187.

146 P. Guo, K-Y. Wong, *Electrochem. Commun.*, 1999, **1**, 559-563.

147 M. Maneiro, M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, A. Sousa-Pedrares, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, 2000, **19**, 47,54.

148 H. Yoon, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **110**, 4087-4089.

149 A. R. Silva, M. M. A. Freitas, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Langmuir*, 2002, **18**, 8017-8024.

150 A. R. Silva, M. Martins, M. M. A. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 275-284.

151 R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2387-2394.

152 A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M. M. A. Freitas, J. L. Figueiredo, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2001, **46**, 211-221.

153 R. Ferreira, M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2000, **30**, 391-401.

154 M. Bermejo, A. Castiñeiras, J. Gargia-Monteagudo, M. Rey, A. Sousa, M. Waltkinson, C. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. L. Beddoes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2935-2944.

155 A. Deménech, P. Formentin, H. García, M. J. Sabater, Eur. *J. Inorg. Chem.*, 2000, 1339-1344.

156 C. P. Horwitz, P. J. Winslow, J. T. Warden, C. A. Lisek, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 82-88.

157 C. Horwitz, Y. Ciringh, C. Liu, S. Parck, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5951-5956.

158 H. Nishiara, K. Pressprich, R. W. Murray, J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1000-1006.

159 J-C. Moutet, A. Ourari, *Electrochemi. Acta*, 1997, **42**, 2525-2531.

160 T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 87-107.

161 L. G. Marzilli, F. Bayo, M. F. Summers, L. B. Thomas, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, M. Mari, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6045-6052.

162 M. M. T. Khan, R. S. Shukla, *J. Mol. Catal.*, 1992, **72**, 361-372.

163 I. Spasojević, Inês Batinić-Haberle, *Inorg. Chemi. Acta*, 2001, **317**, 230-242.

164 R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano, *Wat. Res.*, 2002, **35**, vol 1, 109-120.

165 T. G. Carrell, Shari Cohen, G. C. Dismukes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **187**, 3-15.

166 P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 974-980.

167 J. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 1939-1942.

168 W. Adam, K. J. Roshmann, C. R. Saha-Möller, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5068-5073.

169 L-C. Song, Q-S. Li, Q-M. Hu, Y-B. Dong, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **619**, 194-203.

170 Y. Abashkin, J. R. Collins, S. K. Burt, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4040-4048.

171 M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2002, **7**, 136-145.

172 R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano, *Appl. Catal. A: General*, 1996, **138**, 75-61.

173 A. Reller, G. Danoodabaey, H. R. Oswald, *Thermochimi. Acta*, 1995, **83**, 121-124.

174 J. Haber, R. Iwanejko, J. Poltowicz, P. Battioni, D. Mansey, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **152**, 117-120.

175 R. Neumann, M. Dahan, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3557-3564.

176 A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3811-3836.

177 R. Duchateau, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3525-3542.

178 A. G. M. Barrett, B. H. Hopkins, J. Köbberling, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3301-3324.

179 I. F. J. Vankelecom, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3779-3810.

180 T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3641-3666.

181 C. A. McNamara, M. J. Dixon, M. Bradley, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3275-3300.

182 R. van Heebeek, P. C. J. Kaner, P. W. N. M. van Leewen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3717-3756.

183 T. J. Dikerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3325-3344.

184 A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757-3778.

185 D. E. Bergbuiter, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3345-3384.