TMUP
220
2008

Helena Maria Barbosa Alves

Imobilização de Complexos Metálicos em Argilas e suas Aplicações Catalíticas

U.PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
OUTUBRO/2008

QD505
ALVh I
2008

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
D000119977

Helena Maria Barbosa Alves

Imobilização de Complexos Metálicos em Argilas e suas Aplicações Catalíticas

U.PORTO

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

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

De acordo com a versão aprovada pelo Júri.
Porto dos Dias Ribeiro de Sá
28/Janeiro/2009

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. TMUP-220
N.º 10172
Depart. Química

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
OUTUBRO/2008

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, todos os ensinamentos e atenção demonstrada ao longo destes dois anos de colaboração.

Ao Professor Doutor João Pires e à Professora Doutora Ana Paula Carvalho pela colaboração com os materiais fornecidos.

À Clara, à Susana e à Sónia, companheiras de laboratório, pela companhia, ajuda e compreensão.

Ao Pedro, à Dani e à Sílvia que, mesmo sem saberem, tornam mais alegres as minhas manhãs... e as tardes também!

À Guida pelas suas histórias e pela paciência para me aturar! (Guida, preciso de tiiiiiii...)

À Iwona pelo tempo que me dispensou, entre apresentações e provas dos nove , e pela informação partilhada!

À minha família emprestada , Tia Gé e Pedro, por me receberem sempre tão bem e com um sorriso!

Ao Hélio, o meu mais recente vizinho, pelas piadas que me fazem rir até nas horas de pior humor! (sim, eu confesso... tens piada! ;p)

Às minhas princesas, Maf, Inês, Nonô, Joana, Sílvia e Elsa, pela amizade, gargalhadas e lágrimas partilhadas... sempre e para sempre!

Aos meus macacos , novos e velhos, por todos os momentos de aventura e emoção. Mesmo estando uns aqui e outros acolá, o vosso (nosso) espírito está sempre presente!

Ao Zé por todo o carinho, mimo e incentivo, tão preciosos nos momentos mais difíceis!

Aos meus pais, à Marta e ao Acácio por aturarem o meu mau humor... sem vocês nada disto seria possível!

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados quatro novos catalisadores heterogéneos, sintetizados por ancoragem/encapsulação de complexos de oxovanádio(IV) e manganês(III) em argilas e argilas com pilares. O complexo 5-bromomaltolato de vanadilo(IV), $[VO(Brma)_2]$, foi imobilizado numa argila sintética, a laponite, previamente funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) e o complexo cloreto de [*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III), ([Mn(4-OHsalhd)Cl]), foi imobilizado numa argila com pilares, AL2, previamente funcionalizada com 3-bromopropiltrimetoxissilano (BrPTMS). O complexo quiral cloreto de [(*R,R*)-*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III), (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl], foi encapsulado na argila com pilares Al-WYO por duas metodologias diferentes de encapsulação com formação simultânea de pilares. Os materiais preparados foram caracterizados por análises químicas, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS), adsorção de azoto a -196 °C e difracção de raios X (XRD).

O material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap foi testado como catalisador heterogéneo na epoxidação do geraniol, à temperatura ambiente, utilizando o *terc*-butilidroperóxido (TBHP) como fonte de oxigénio. A reacção foi monitorizada por cromatografia gasosa (GC) e os resultados obtidos mostram que o processo de heterogeneização fez diminuir a actividade catalítica do complexo.

No caso do material [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2, este foi testado como catalisador heterogéneo na epoxidação do α-metilestireno, a 0 °C, utilizando o ácido *meta*-cloroperoxibenzóico (*m*-CPBA) e o *N*-óxido de 4-metilmorfolina (NMO) como oxidante e co-oxidante, respectivamente. A formação dos produtos de reacção foi igualmente monitorizada por GC, tendo-se obtido valores de percentagem de conversão (%C) de 35% e percentagem de selectividade em epóxido ($\%S_{ep}$) de 92%.

A actividade catalítica dos catalisadores heterogéneos preparados com base no catalisador de *Jacobsen* e argilas com pilares (M13 e M14) foi testada nas reacções de epoxidação de três alcenos, o estireno, o α-metilestireno e o 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, a 0 °C, utilizando *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante. Todas as reacções foram seguidas por GC e os resultados obtidos mostram que, apesar de os catalisadores apresentarem elevadas selectividades, há uma diminuição da actividade catalítica do complexo após o processo de imobilização.

ABSTRACT

In this work, four new heterogeneous catalysts were evaluated, after synthesis by anchoring/encapsulating oxovanadium(IV) and manganese(III) complexes onto clays and pillared clays. The complex vanadyl(IV) 5-bromomaltolate, [VO(Brma)$_2$], was immobilized onto a synthetic clay, laponite, previously functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and the complex chloro-[*N,N*-bis-(4-hydroxysalicylaldehyde)cyclohexanediiminate] manganese(III), [Mn(4-OHsalhd)Cl], was immobilized onto a pillared clay, AL2, previously functionalized with 3-bromopropyltrimethoxysilane (BrPTMS). The chiral complex (*R,R*)-chloro-[*N,N*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde)cyclohexanediaminate]manganese(III),(*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl], was encapsulated into a pillared clay, Al-WYO, by two different methodologies of simultaneous encapsulation/pillaring. The materials were characterized by chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), nitrogen adsorption at -196 °C and X-ray diffraction (XRD).

The material [VO(Brma)$_2$]APTES@Lap was tested as heterogeneous catalyst in the epoxidation of geraniol, at room temperature, using *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) as oxygen source. The reaction was followed by gas chromatography (GC) and the results obtained show that the catalytic activity of this complex has decreased after the immobilization.

In the case of the material [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2, is was tested as heterogeneous catalyst in the epoxidation of α-methylstyrene, at 0 °C, using *meta*-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) and 4-methylmorpholine *N*-oxide (NMO) as oxidant and co-oxidant, respectively. The formation of reaction products was monitorized by GC and it was obtained 35% of conversion and 92% of selectivity towards the epoxide.

The catalytic activity of the heterogeneous catalysts based on the *Jacobsen* catalyst and pillared clays (M13 and M14) was tested in the epoxidation of three alkenes, styrene, α-methylstyrene and 4-cyano-2,2-dimethylchromene, at 0 °C, using *m*-CPBA/NMO as ooxidant system. All the reactions were followed by GC and the obtained results reveal that, although the heterogeneous catalysts show high selectivities, the catalytic activity of the complex decreases after the immobilization process.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons évalué quatre nouveaux catalyseurs hétérogènes, synthétisé pour l ancrage/encapsulation de complexes de oxovanadium(IV) et manganèse (III) sur des argiles et argiles à piliers. Le complexe [VO(Brma)$_2$] a été immobilisé dans une argile synthétique, la laponite, fonctionnalisée auparavant avec 3-aminopropiltrietoxissilane (APTES) et le complexe [Mn(4-OHsalhd)Cl] a été immobilisé dans une argile à piliers, AL2, fonctionnalisée auparavant avec 3-bromopropiltrimetoxissilane (BrPTMS). Le complexe chiral *(R,R)*-[Mn(Jacobsen)Cl] a été encapsulé dans l argile à piliers Al-WYO a travers deux méthodologies différentes du procédé d encapsulement avec formation simultanée de piliers. Les matériaux préparés ont été caractérisés par une analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage couplé à une spectroscopie à dispersion d énergie de rayons X (SEM-EDS), adsorption de l azote a -196 °C et diffraction de rayons X (XRD).

Le matériel [VO(Brma)$_2$]APTES@Lap a été testé comme catalyseur hétérogène dans l époxydation du géraniol, à température ambiante, en utilisant le *terc*-butilidropéroxide (TBHP) comme source d oxygène. La réaction à été accompagnée par chromatographie gazeuse (GC) et les résultats obtenus montrent que l'activité catalytique de ce complexe a diminué après l'immobilisation.

Dans le cas du matériel [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2, il a été testé comme catalyseur hétérogène dans l époxydation de l α-metilestyrène, á 0 °C, en utilisant l acide *meta*-cloroperoxybenzoique (*m*-CPBA) et la 4-Metilmorpholine *N*-oxyde (NMO) comme oxydants et co-oxydant, respectivement. La formation des produits de réaction à été monitorisée par GC et il a été obtenu 35% de conversion et de 92% de la sélectivité à l'époxyde.

L activité catalytique des catalysateurs hétérogènes sur la base du catalyseur Jacobsen et argiles à piliers (M13 et M14) a été testée dans les réactions d époxydation de trois alcènes, le styrène, l α-metilestyrène et le 4-ciano-2,2-dimetilchromene, à 0 °C, en utilisant *m*-CPBA/NMO comme système oxydant. Toutes les réactions ont été suivies par GC et les résultats obtenus montrent que, bien que les catalyseurs présentent des sélectivités élevées, il y a une diminution de l activité catalytique du complexe après le processus d immobilisation.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS iii

RESUMO v

ABSTRACT vi

RÉSUMÉ vii

ÍNDICE GERAL ix

ÍNDICE DE FIGURAS xi

ÍNDICE DE TABELAS xiii

LISTA DE ABREVIATURAS xiv

CAPÍTULO I COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, ARGILAS E HETEROGENEIZAÇÃO: GENERALIDADES 1

1.1- Generalidades Sobre Complexos de Metais de Transição 2

1.1.1- Complexos de Manganês(III) 2

1.1.2- Complexos de Oxovanádio(IV) 4

1.2- Heterogeneização de Complexos de Metais de Transição em Argilas 6

1.2.1- Argilas Naturais 6

1.2.2- Argilas com Pilares 7

1.2.3- Imobilização de Complexos de Metais de Transição 10

CAPÍTULO II DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS 11

2.1- Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196 °C 12

2.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier 13

2.3- Difracção de Raios X 14

2.4- Microscopia Electrónica de Varrimento Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X 15

CAPÍTULO III EXECUÇÃO EXPERIMENTAL 17

3.1- Reagentes e Solventes 18

3.2- Instrumentação 19

3.3- Reacções de Catálise: Condições Experimentais Típicas Usadas 20

3.3.1- Reacções em Fase Homogénea 20

3.3.1.1- Epoxidação do Estireno, α-Metilestireno e 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno 20

3.3.1.2- Epoxidação do Geraniol 20

3.3.2- Reacções em Fase Heterogénea 21
3.3.2.1- Epoxidação do Estireno, α-Metilestireno e 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno 21
3.3.2.2- Epoxidação do Geraniol 21
3.3.3- Identificação e Quantificação de Reagentes e Produtos 21

CAPÍTULO IV IMOBILIZAÇÃO DE 5-BROMOMALTOLATO DE VANADILO(IV) EM LAPONITE: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO GERANIOL 23
4.1- Imobilização de 5-Bromomaltolato de Vanadilo(IV) em Laponite 24
4.2- Caracterização dos Materiais Obtidos 25
4.2.1- Análise Elementar 25
4.2.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier 26
4.3- Actividade Catalítica do Complexo Imobilizado na Epoxidação do Geraniol 27
4.4- Conclusões 29

CAPÍTULO V IMOBILIZAÇÃO DE UM COMPLEXO DE Mn(III)*SALEN* EM AL2: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO α-METILESTIRENO 31
5.1- Síntese do Complexo Cloreto de [*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] Manganês(III) 32
5.2- Imobilização do [Mn(4-OHsalhd)Cl] em AL2 32
5.3- Caracterização dos Materiais Obtidos 33
5.3.1- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier 33
5.3.2- Microscopia Electrónica de Varrimento Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X 35
5.4- Actividade Catalítica do Complexo Mn(III)*salen* Imobilizado na Epoxidação do α-Metilestireno 38
5.5- Conclusões 39

CAPÍTULO VI IMOBILIZAÇÃO DE UM COMPLEXO DE Mn(III)*SALEN* QUIRAL NUMA ARGILA COM PILARES: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS 40
6.1- Encapsulação de (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] na Argila Al-WYO 41
6.2- Caracterização dos Materiais Obtidos 42
6.2.1- Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196 °C 42
6.2.2- Difracção de Raios X 43

6.2.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier 44
6.3- Actividade Catalítica do Complexo Mn(III)*salen* na Epoxidação de Alcenos 45
6.3.1- Epoxidação do Estireno 45
6.3.2- Epoxidação do α-Metilestireno 48
6.3.3- Epoxidação do 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno 51
6.4- Conclusões 53

CAPÍTULO VII CONSIDERAÇÕES FINAIS 54

CAPÍTULO VIII BIBLIOGRAFIA 57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática de uma base de Schiff do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2, onde R_1 e R_2 representam grupos substituintes da fracção do aldeído e R_3 representa a ponte diimina. 2

Figura 1.2. Representação esquemática do catalisador de *Jacobsen*.[10] 3

Figura 1.3. Representação esquemática da epoxidação de um alceno catalisada por Mn(III)*salen*.[11] 3

Figura 1.4. Representação esquemática do complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl].[12] 3

Figura 1.5. Representação esquemática do complexo $[VO(acac)_2]$. 4

Figura 1.6. Representação esquemática do maltol. 5

Figura 1.7. Representação esquemática de da reacção de formação do complexo $[VO(Brma)_2]$. 5

Figura 1.8. Modelo estruturado das esmectites.[33] 7

Figura 1.9. Representação esquemática da obtenção de argilas com pilares.[39] 9

Figura 1.10. Imobilização de um complexo metálico de Mn(III) numa PILC.[13] 10

Figura 2.1. Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC.[54] 12

Figura 2.2. Representação esquemática do fenómeno de histerese numa isotérmica do tipo IV. 13

Figura 2.3. Difractograma de raios X típico de uma argila com pilares. 15

Figura 2.4. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de uma argila com pilares. 16

Figura 4.1. Representação esquemática da ancoragem do $[VO(Brma)_2]$ na laponite previamente funcionalizada com APTES. 24

Figura 4.2. Espectros de infravermelho dos materiais preparados (a) Lap, (b) APTES@Lap, (c) $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap e (d) $[VO(Brma)_2]$ nas regiões (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-800 cm^{-1}. 26

Figura 4.3. Epoxidação do geraniol catalisada pelo complexo $[VO(Brma)_2]$ em fase homogénea e imobilizado em APTES@Lap: (a) %C *vs* tempo de reacção, (b) %S em 2,3-epóxido *vs* catalisador e (c) TON *vs* catalisador. 28

Figura 5.1. Representação esquemática da ancoragem do [Mn(4-OHsalhd)Cl] em AL2 previamente funcionalizada com BrPTMS. 32

Figura 5.2. Espectros de infravermelho dos materiais preparados (a) AL2, (b) BPTMS@AL2, (c) [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2 e (d) [Mn(4-OHsalhd)Cl] nas regiões (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-900 cm^{-1}. 33

Figura 5.3. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS da AL2. 35

Figura 5.4. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de BrPTMS@AL2. 36

Figura 5.5. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2. 37

Figura 5.6. Epoxidação do α-metilestireno catalisada pelo complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl] imobilizado em BrPTMS@AL2: %S e %η em epóxido *vs* tempo de reacção. 38

Figura 6.1. Métodos utilizados na encapsulação do (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em Al-WYO.[53] 41

Figura 6.2. Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C dos materiais preparados: (a) M13 e (b) M14. 42

Figura 6.3. Difractogramas de raios X dos materiais preparados: (a) Al-WYO, (b) M14 e (c) M13. 43

Figura 6.4. Espectros de infravermelho dos materiais (a) M13, (b) M14 e (c) do complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] nas gamas (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-900 cm^{-1}. 44

Figura 6.5. Epoxidação do estireno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: (a) %η *vs* catalisador e (b) %S_{ep} *vs* catalisador. 47

Figura 6.6. Epoxidação do α-metilestireno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: (a) %η *vs* catalisador e (b) %S_{ep} *vs* catalisador. 50

Figura 6.7. Epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: %η *vs* catalisador. 52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Quantidade total de azoto obtida por EEA e eficiência de funcionalização do material APTES@Lap. 25

Tabela 4.2. Análise elementar de vanádio do material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap obtida por ICP-AES. 25

Tabela 4.3. Epoxidação do geraniol catalisada por $[VO(Brma)_2]$ em fase homogénea e heterogénea. 27

Tabela 5.1. Epoxidação do α-metilestireno a 0 °C catalisada por [Mn(4-OHsalhd)Cl] em fase heterogénea. 38

Tabela 6.1. Propriedades texturais e quantidade de manganês dos materiais preparados. 43

Tabela 6.2. Epoxidação do estireno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea. 46

Tabela 6.3. Epoxidação do α-metilestireno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea. 49

Tabela 6.4. Epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea. 51

LISTA DE ABREVIATURAS

%C percentagem de conversão de alceno/álcool alílico

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

%ee percentagem de excesso enantiomérico de um produto

APTES 3-aminopropiltrietoxissilano

BrPTMS 3-bromopropiltrimetoxissilano

m-CPBA ácido *meta*-cloroperoxibenzóico

CH_2Cl_2 diclorometano

EEA espectroscopia de emissão atómica

FTIR espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC cromatografia gasosa

ICP-AES espectroscopia de emissão atómica com indução de plasma acoplado

NMO *N*-óxido de 4-metilmorfolina

PhCl clorobenzeno

SEM-EDS microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X

TBHP *terc*-butilidroperóxido

TOF actividade do catalisador

TON número de ciclos do catalisador

XRD difracção de raios X

CAPÍTULO I

COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, ARGILAS E HETEROGENEIZAÇÃO: GENERALIDADES

1.1- Generalidades Sobre Complexos de Metais de Transição

1.1.1- Complexos de Manganês(III)

O estado de oxidação mais importante e mais estável, em condições normais, do manganês é o +2, mas são conhecidos compostos com estados de oxidação formais que vão de -3 a +7. Em soluções ácidas ou neutras o catião Mn^{2+} existe sob a forma do ião hexaidratado, $Mn(H_2O)_6{}^{2+}$, que é muito estável à oxidação; em soluções básicas o hidróxido de manganês, $Mn(OH)_2$, precipita e é sensível à oxidação pelo oxigénio atmosférico.[1,2]

A química do manganês(III) não é muito extensa e, nos estados de oxidação mais elevados, o dióxido de manganês e o permanganato de potássio são os compostos mais importantes. Os estados de oxidação mais baixos são geralmente encontrados em carbonilos, nitrosilos e complexos organometálicos.[1,2]

De todos os complexos conhecidos de Mn(III), aqueles que suscitam maior interesse em catálise são os complexos cujos ligandos são bases de Schiff tetradentadas com uma esfera de coordenação do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído (Figura 1.1) que são genericamente designados por Mn(III)*salen*.[3-6] Estes complexos estão descritos na literatura como sendo catalisadores eficientes, estereosselectivos e altamente enantiosselectivos na epoxidação de alcenos, utilizando uma vasta gama de oxidantes.[5,7,8]

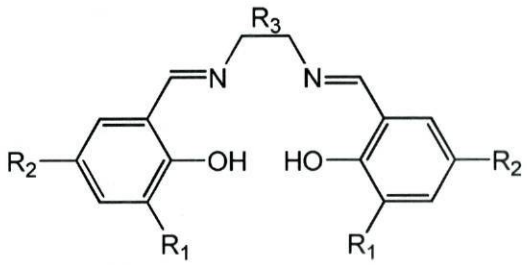


Figura 1.1. Representação esquemática de uma base de Schiff do tipo *salen* com esfera de coordenação N_2O_2, onde R_1 e R_2 representam grupos substituintes da fracção do aldeído e R_3 representa a ponte diimina.

No início de 1990, Jacobsen e seus colaboradores prepararam um complexo Mn(III) *salen*, o cloreto de [(*R,R*)-*N,N*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III) (Figura 1.2), também conhecido como catalisador de *Jacobsen*, que actualmente é o catalisador mais eficiente na epoxidação enantiosselectiva de alcenos não funcionalizados.[9]

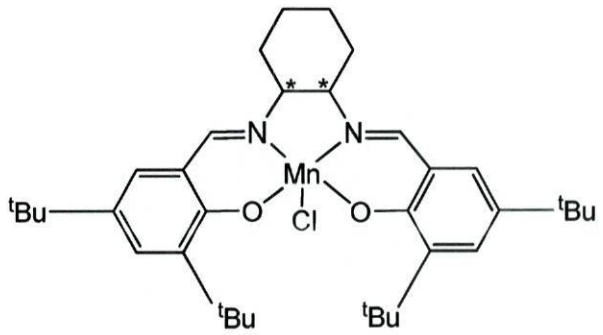


Figura 1.2. Representação esquemática do catalisador de *Jacobsen*.[9]

Este catalisador resultou de uma série de modificações lógicas e sequenciais do ligando, envolvendo mais de 50 complexos. Dependendo do substrato utilizado, as epoxidações de alcenos simples (Figura 1.3) atingem rendimentos superiores a 97% e excessos enantioméricos próximos de 98% quando se utiliza o catalisador de *Jacobsen*.[9]

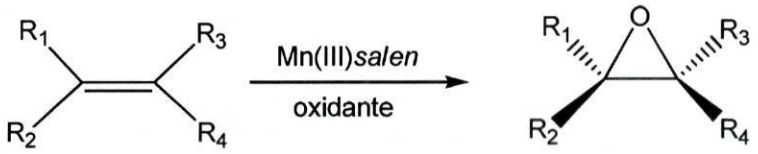


Figura 1.3. Representação esquemática da epoxidação de um alceno catalisada por Mn(III)*salen*.[10]

Neste trabalho, para além do catalisador de *Jacobsen*, também foi testada a actividade catalítica de outro complexo de Mn(III)*salen*, o cloreto de [*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III), [Mn(4-OHsalhd)Cl] (Figura 1.4). A literatura sobre este complexo é escassa, embora estejam já descritos estudos com complexos muito semelhantes a este, como por o exemplo o [Mn(4-OHsalhd)CH_3COO][11] e o [Mn(4-OHsalophen)Cl][12].

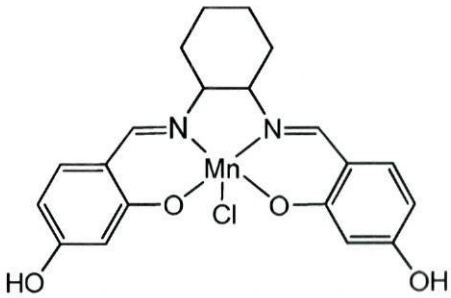


Figura 1.4. Representação esquemática do complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl].[11]

1.1.2- Complexos de Oxovanádio(IV)

Existem compostos de vanádio com estados de oxidação formais que vão de -3 a +5, com excepção de -2. A química de coordenação do vanádio é fortemente influenciada pelas propriedades de oxidação/redução do centro metálico, e a química dos iões vanádio em solução está limitada aos estados de oxidação +2, +3, +4 e +5, embora o V^{2+} consiga reduzir a água.[13]

Em condições normais, o estado de oxidação mais estável é o +4 e a maioria dos compostos de vanádio(IV) contêm o ião vanadilo (VO^{2+}), que pode persistir ao longo de uma grande variedade de reacções. Forma complexos aniónicos, catiónicos e neutros estáveis com todos os tipos de ligandos, adquirindo normalmente uma geometria piramidal quadrada ou bipiramidal (com o oxigénio do grupo vanadilo em posição apical e o átomo de vanádio posicionado ligeiramente acima do plano equatorial definido pelos ligandos).[13]

A primeira aplicação de compostos de oxovanádio(IV) como catalisadores de reacções de oxidação remonta a 1980, por Sharpless, na epoxidação regiosselectiva de álcoois alílicos e olefinas usando acetilacetonato de vanadilo(IV) (Figura 1.5). Este complexo é um dos catalisadores de vanádio mais estudados na epoxidação de álcoois alílicos.[14-16] Existem descritos na literatura estudos sobre vários sistemas catalisador/oxidante, que apresenta maior regio- e estereosselectividade é a combinação $[VO(acac)_2]$/*terc*-butilidroperóxido (TBHP).[14,17,18]

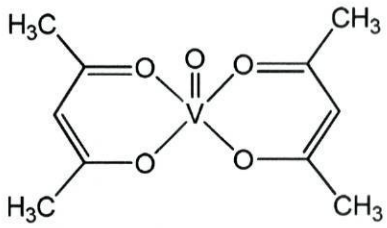


Figura 1.5. Representação esquemática do complexo $[VO(acac)_2]$.

Neste trabalho, numa tentativa de descobrir novos compostos de vanádio(IV) com elevada actividade catalítica, utilizou-se um complexo de VO(IV) com um ligando derivado das 3-hidroxi-4-pironas, o 5-bromomaltol.

Os complexos do tipo 3-hidroxi-4-pironas constituem uma importante classe de ligandos que quando complexados a catiões metálicos originam compostos biologicamente activos. As 3-hidroxi-4-pironas são compostos heterocíclicos que possuem um grupo hidroxilo em posição *orto* relativamente ao grupo cetona e por isso podem coordenar eficientemente com uma grande variedade de metais di- e trivalentes formando anéis estáveis de 5 lados.[19] Existem vários exemplos descritos na literatura que ilustram a importância das 3-hidroxi-4-pironas e análogos como eficientes quelantes para iões

metálicos como o Fe(III), Al(III), Ga(III), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Ru(II) e $[VO]^{2+}$.[19-21] Em resultado desta elevada afinidade para iões metálicos, alguns complexos de hidroxipironas, como é exemplo a 3-hidroxi-2-metil-4-pirona também designada por maltol (Figura 1.6), têm sido utilizadas como fármacos em química inorgânica medicinal.

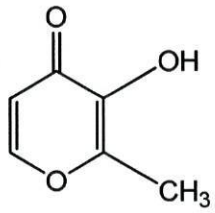


Figura 1.6. Representação esquemática do ligando maltol.

O maltol é um composto aromático que possui duplas ligações conjugadas com o grupo carbonilo e por isso pode participar num grande número de transformações químicas incluindo adições de Michael com aminas primárias,[20] acoplamentos na posição 3,[22] entre outras. A reacção de bromação do maltol, com *N*-bromossuccinimida, permite sintetizar selectivamente o derivado bromado na posição 5, com rendimentos moderados de 50% (Figura 1.7). Deste modo, consegue-se introduzir num só passo um grupo funcional no maltol, grupo este que pode ser posteriormente usado para ligar os complexos com ligandos maltol a argilas. Posteriormente tal derivado é tratado com sulfato de vanadilo(II) de modo a ser convertido no respectivo complexo de oxovanádio(IV), o 5-bromomaltolato de vanadilo(IV), $[VO(Brma)_2]$.

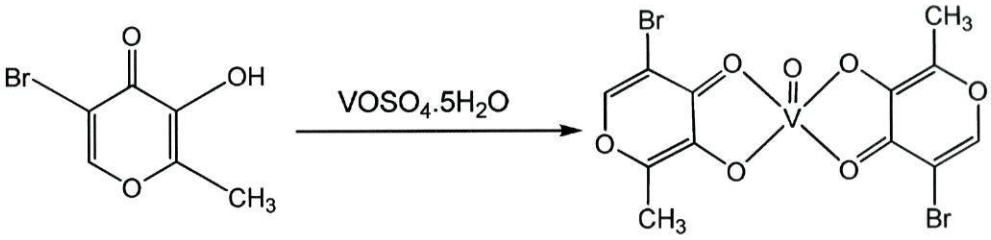


Figura 1.7. Representação esquemática da reacção de formação do complexo $[VO(Brma)_2]$.

As potenciais aplicações destes compostos incluem o tratamento de desequilíbrios no balanço do ferro provocados por doenças como a β-talassemia,[23] tratamento de *Diabetes Mellitus*,[24] remoção do alumínio na doença de Alzheimer,[25] utilização como agentes de contraste para Imagiologia[26] e regulação da actividade de metalo-enzimas.[27]

1.2- Heterogeneização de Complexos de Metais de Transição em Argilas

A crescente procura das indústrias química e farmacêutica por compostos enantiomericamente puros impulsionou o desenvolvimento de processos quirais. Devido à importância dos epóxidos quirais, a epoxidação assimétrica tornou-se num método de síntese orgânica muito útil. Os complexos quirais desenvolvidos por Jacobsen, Katsuki e seus colaboradores são catalisadores eficientes na epoxidação assimétrica de olefinas com elevados níveis de enantiosselectividade. Contudo não é possível recuperar estes catalisadores no final da reacção de catálise para reutilização.[28]

A imobilização de catalisadores homogéneos em suportes sólidos tem como principal objectivo aliar as elevadas selectividades dos catalisadores homogéneos com a facilidade de separação dos produtos do meio reaccional no final da reacção e o aumento da estabilidade da espécie activa.[29,30]

A aplicação dos materiais com catalisadores homogéneos imobilizados, em catálise heterogénea, tem grande importância em processos industriais verdes , uma vez que são desenvolvidos com o objectivo de realizar reacções sob condições suaves e sem a produção de resíduos/produtos perigosos. Estes catalisadores são facilmente recuperados do meio reaccional e são mais estáveis quando comparados com os seus análogos homogéneos.[31]

1.2.1- Argilas Naturais

As primeiras aplicações das argilas remontam há 25.000 anos, quando eram usadas pelos povos primitivos para o fabrico de cerâmicas e olaria. Actualmente são importantes materiais com uma ampla aplicação em áreas como a extracção petrolífera, a indústria metálica e do papel, entre outras.[32]

As argilas são geralmente cristalinas, podendo conter outros minerais não argilosos, como o quartzo, o feldspato e a hematite, e impurezas de natureza orgânica. Os elementos constituintes dos materiais argilosos mais comuns são o oxigénio, o silício, o alumínio, o ferro, o magnésio, o potássio e o sódio. Os materiais argilosos encontram-se divididos em dois grandes grupos: minerais cristalinos e minerais não cristalinos ou francamente cristalinos. Os minerais argilosos cristalinos podem apresentar duas estruturas: em camada, designados de filossilicatos (do grego *phyllon*, folha) ou em pseudo-camada em forma de fita.[33,34]

Neste trabalho foram utilizadas duas argilas pertencentes ao grupo da esmectite: uma montemorilonite (argila natural proveniente do Wyoming, E.U.A.), que será designada por WYO, e a laponite, argila sintética análoga da hectorite que será designada por Lap. A

montemorilonite e a laponite apresentam uma estrutura lamelar do tipo 2:1 e são constituídas pela repetição de camadas estruturais formadas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha octaédrica intermédia (Figura 1.8).[33,34]

A principal diferença entre estas duas argilas está relacionada com a constituição da camada intermédia: a laponite é uma argila trioctaédrica com a maioria dos locais octaédricos ocupados por iões Mg^{2+}, enquanto a montemorilonite é uma argila dioctaédrica com cerca de dois terços dos locais octaédricos ocupados principalmente por catiões Al^{3+}. Podem ocorrer algumas substituições parciais dos catiões metálicos em ambas as argilas, principalmente na camada octaédrica, sendo o Mg^{2+} substituído por Li^{+} na laponite e o Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+}/Fe^{3+} na montmorilonite.[14,34]

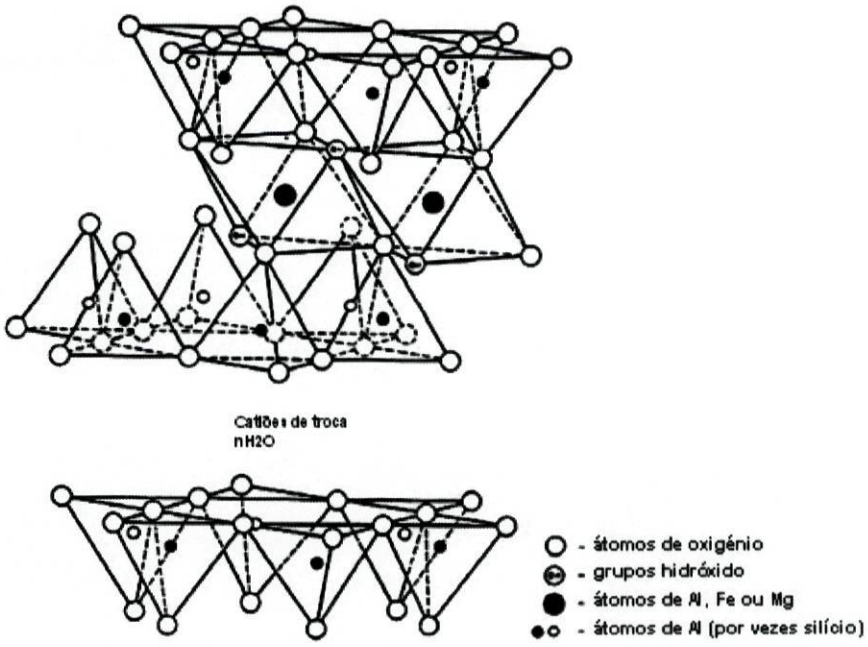


Figura 1.8. Representação esquemática da estrutura das esmectites.[33]

Estas substituições isomórficas criam uma carga negativa que é contrabalançada por catiões permutáveis hidratados (p.e., Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}) existentes no espaço intermédio adjacente às folhas 2:1, conferindo a estas argilas uma elevada capacidade de troca iónica.[35]

1.2.2- Argilas com Pilares

Desde o início do desenvolvimento da indústria petroquímica que materiais em camadas têm sido utilizados como catalisadores. O primeiro processo de hidrofragmentação, desenvolvido há cerca de 80 anos, baseou-se em argilas tratadas com

ácido, mas mais tarde, e ainda agora, são utilizados outros materiais como zeólitos e aluminossilicatos. Contudo, em alguns casos, como no tratamento de fracções pesadas, as argilas ainda são usadas.[36] Na década de 1950 surge o primeiro processo de intercalação de argilas, com os trabalhos de Barrer *et al.*, que efectuaram a intercalação de uma montemorilonite com os catiões $N^+(CH_3)_4$ e $N^+(C_2H_5)_4$.[37] Contudo, foi apenas na década de 1970 que a intercalação suscitou maior interesse, com vista à obtenção de materiais com actividade catalítica e elevadas estabilidades térmica e hidrotérmica, estando as suas potencialidades relacionadas com a possibilidade de obtenção de catalisadores com poros de maiores dimensões do que os existentes até esse período.[32,38]

As PILCs (*pillared interlayered clays*) constituem uma das famílias mais amplamente estudadas entre os novos grupos de materiais microporosos desenvolvidos pela Engenharia Molecular.[39] São obtidas por intercalação de argilas do tipo 2:1, principalmente montmorilonites devido à sua relativa abundância natural e à sua densidade de carga, que lhes conferem importantes características, tais como, capacidade de permuta catiónica adequada e expansibilidade.[40,41]

Já foi demonstrado que os pilares possuem centros ácidos do tipo Lewis, que provêm principalmente dos grupos hidroxilo da estrutura lamelar, predominando em relação aos do tipo Brönsted.[39,42] A par destas propriedades ácidas, as PILCs apresentam uma porosidade permanente, sendo por isso estáveis e rígidas, constituídas maioritariamente por microporos que apresentam maiores dimensões (5-20 Å) em relação a outros materiais microporosos com estruturas regulares, tais como os zeólitos (3-11 Å).[43]

No processo de intercalação das argilas utilizam-se espécies inorgânicas polihidroxocatiónicas, tais como catiões oligoméricos de grandes dimensões. Geralmente, este processo ocorre em sistemas diluídos, com suspensões argilosas inferiores a 2 wt% e soluções de agentes de intercalação com concentrações inferiores a 0,5 M. Após a conclusão do processo de intercalação, o material é lavado e calcinado a temperaturas acima dos 300 °C, originando os pilares de óxidos. O esquema da Figura 1.9 ilustra globalmente este processo.[39]

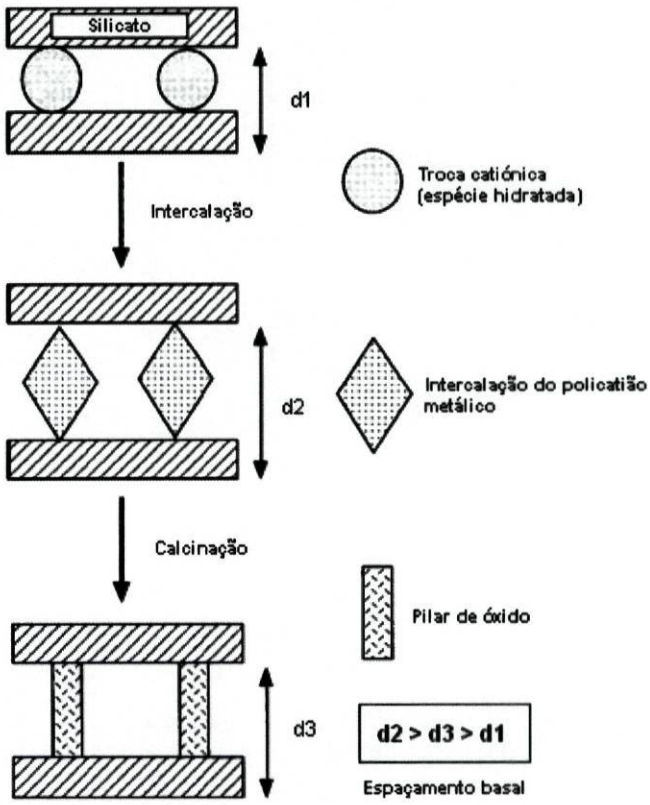


Figura 1.9. Representação esquemática da obtenção de argilas com pilares.[39]

Uma das espécies mais utilizadas para servir de agente de intercalação é o polioxocatião Al_{13}, de fórmula geral $[AlO_4Al_{12}(OH)_{(24)}(H_2O)_{(12)}]^{7+}$, também referido como ião de Keggin, devido à sua fácil preparação e variedade de aplicações catalíticas.[38,44] Recentemente tem sido testada a intercalação com oligómeros mistos, por adição de outras espécies à solução contendo o catião Keggin, tais como, oligómeros de alumínio e cério, ferro[45], cobre[46,47] ou gálio[39,48].

Apesar de o polioxocatião de alumínio ser o mais estudado, também se tem feito a intercalação com oligómeros de outros metais, sendo o zircónio e o titânio os mais estudados e aqueles que originam PILCs mais estáveis.[32,42,47,49-51]

O processo de intercalação de policatiões metálicos pode ser facilitado através do uso de surfactantes, pois estes actuam como alavancas, aumentando o espaçamento entre as camadas da argila e facilitando a entrada dos policatiões. O primeiro registo da utilização de surfactantes na síntese de PILCs remonta a 1989, por Fahey *et al.*, tendo sido seguido por outros autores, como Srinivasan e Fogler e Michot *et al.*. Os estudos destes autores mostram que o uso de surfactantes no processo de obtenção de PILCs melhora significativamente as suas propriedades, nomeadamente, melhora a estabilidade hidrotérmica do oligómero intercalado e aumenta o espaçamento basal de 18,5 para 23 Å.[39]

1.2.3- Imobilização de Complexos de Metais de Transição

Por terem porosidade controlada, as PILCs conseguem alojar complexos moleculares volumosos na região entre as camadas sem afectar a estrutura dos complexos, o que é um factor importante para a sua aplicação como suportes em catalisadores heterogéneos.[44]

Na literatura encontram-se descritos estudos sobre a imobilização de complexos metálicos de Mn(III) em PILCs por formação simultânea de pilares e encapsulação do complexo[52], e através da funcionalização prévia das PILCs com *spacers* seguida da imobilização do complexo[13,53], como exemplificado na Figura 1.10.

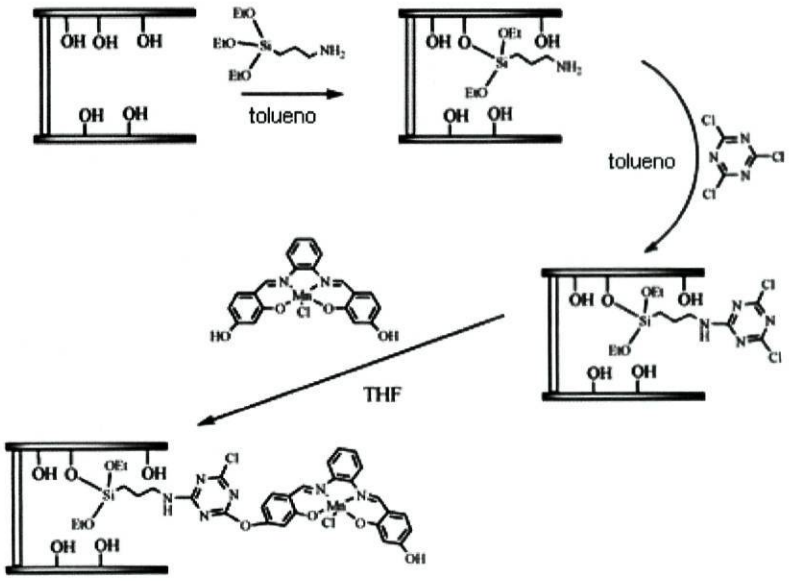


Figura 1.10. Imobilização de um complexo metálico de Mn(III) numa PILC.[13]

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Neste capítulo apresentam-se alguns aspectos básicos das técnicas usadas na caracterização dos materiais obtidos. Encontram-se aqui descritas as técnicas de adsorção de azoto a -196 ºC, FTIR, XRD e SEM-EDS.

2.1- Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196 °C

A adsorção física de azoto a -196 °C é a técnica mais utilizada para a determinação da área superficial de um catalisador e para a caracterização da sua estrutura porosa.

Uma isotérmica de adsorção é a relação entre quantidades adsorvidas e pressão de equilíbrio, que pode ser definida entre $p = 0$ e $p = p^0$, sendo p^0 a pressão de saturação do adsorvível à temperatura de adsorção, isto é, pressão à qual o vapor passa ao estado líquido independentemente da presença do adsorvente. As isotérmicas podem ser agrupadas em 6 classes de acordo com o sistema de classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (Figura 2.1).[54]

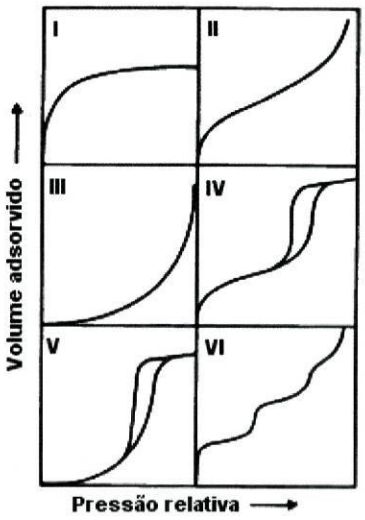


Figura 2.1. Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC.[54]

A isotérmica do tipo I, também conhecida como isotérmica de Langmuir, é típica da adsorção química ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos. A isotérmica do tipo II é a curva mais característica da adsorção física e corresponde à adsorção num material não poroso ou macroporoso. A isotérmica do tipo III é característica de sólidos não porosos ou macroporosos. A sua curva é convexa em relação ao eixo das abcissas; corresponde a interacções gás-sólido fracas, aumentando assim que as primeiras moléculas são adsorvidas adsorção cooperativa. A curva da isotérmica do tipo IV tem uma parte inicial semelhante à do tipo II e um patamar de adsorção a pressões relativas elevadas; caracteriza-se pelo aparecimento de um ciclo de histerese associado à condensação capilar nos mesoporos, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção (Figura 2.2). Embora seja uma isotérmica pouco comum, a isotérmica do tipo V é obtida em alguns materiais micro e mesoporosos cujo mecanismo de adsorção se

caracteriza por uma interacção gás-sólido fraca, tal como no caso da isotérmica do tipo II. Finalmente, a isotérmica do tipo VI corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada; ocorre em sólidos não porosos de superfícies uniformes e cada patamar define o preenchimento completo de uma camada.[54]

Figura 2.2. Representação esquemática do fenómeno de histerese numa isotérmica do tipo IV.

A área superficial específica (área por unidade de massa) é calculada a partir do modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET)[55] e, por isso, é designada normalmente por A_{BET}. É um parâmetro de extrema importância na caracterização textural dos materiais preparados.

Através do método empírico proposto por Lippens e de Boer, o método *t*, é possível determinar a microporosidade dos sólidos, comparando graficamente as isotérmicas das amostras em estudo com uma curva t .[56,57]

2.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das argilas apresentam as seguintes bandas características: uma banda larga, na zona 3500-3400 cm^{-1}, devida às vibrações de estiramento O-H dos grupos hidroxilo superficiais, uma banda de intensidade fraca devida às vibrações de estiramento dos grupos isolados SiO-H, na região 3800-3600 cm^{-1}, uma banda forte atribuída às vibrações de estiramento Si-O, na zona 1100-1000 cm^{-1} e as bandas devidas às vibrações de deformação Si-O-Si a 460-450 cm^{-1}.[12,14,35]

A característica mais relevante dos espectros de infravermelho de complexos de vanadilo(IV), a presença é uma banda muito forte a 985 ± 50 cm^{-1}. Esta banda é atribuída à vibração de estiramento V=O.[58]

Nos espectros de infravermelho dos complexos Mn(III)*salen* as bandas que importam destacar são as bandas atribuídas às vibrações de estiramento C-H situadas na região 2960-2850 cm^{-1}, a banda devida à vibração de estiramento da ligação imina (C=N) a ≈1600 cm^{-1} e as bandas devidas às vibrações de estiramento C=C dos anéis aromáticos situadas na região 1600-1500 cm^{-1}.

No espectro do organossilano 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), são de destacar as bandas devidas às vibrações de estiramento N-H e C-H, situadas a 3400-3000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}, respectivamente, e as correspondentes bandas devidas às vibrações de deformação H-N-H e H-C-H, situadas nas regiões 1700-1500 cm^{-1} e 1500-1300 cm^{-1}, respectivamente. A banda atribuída à vibração de estiramento C-N encontra-se a ≈ 1300 cm^{-1}.[14]

Por último, no espectro do 3-bromopropiltrimetoxissilano (BrPTMS), destacam-se a banda devida às vibrações de estiramento C-H, situada a 3000 cm^{-1}, e a banda devida às vibrações de deformação H-C-H, situada na região 1500-1300 cm^{-1}. São de referir, ainda, a banda devida às vibrações de estiramento Si-O, situada a ≈ 2700 cm^{-1}, e a banda devida às vibrações de deformação Si-O-C, situada na região 1400-1000 cm^{-1}. A banda relativa às vibrações de estiramento CH_2-Br situa-se na região 1300-1200 cm^{-1}.

2.3- Difracção de Raios X

A difracção de raios X (XRD) é uma técnica versátil e não destrutiva que revela informação detalhada acerca da composição química e da estrutura cristalina tanto de materiais naturais como de materiais sintéticos e baseia-se na interferência construtiva entre raios X monocromáticos e uma amostra cristalina.[59]

As amostras são analisadas sob a forma de pó, cujos grãos possuem orientações aleatórias, para assegurar que todas as direcções cristalográficas são percorridas pelo feixe. Quando se satisfazem as condições da lei de Bragg ($n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$), é produzida uma "reflexão", e geralmente a altura relativa do pico é proporcional ao número de grãos numa orientação preferencial.[59]

A Figura 2.3 mostra o padrão típico de XRD de uma argila.

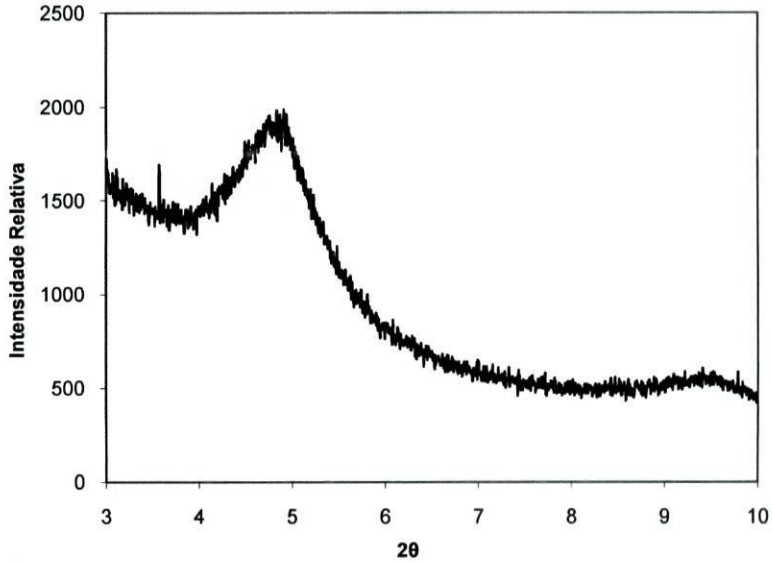


Figura 2.3. Difractograma de raios X típico de uma argila com pilares.

2.4- Microscopia Electrónica de Varrimento Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A microscopia electrónica de varrimento (*scanning electronic microscopy*, SEM) é um tipo de microscopia electrónica que produz imagens tridimensionais de alta resolução da superfície da amostra (Figura 2.4(a)). Os electrões interactuam com os átomos superficiais produzindo sinais que contêm informação sobre a topografia da superfície da amostra, a sua composição e outras propriedades, tais como a condutividade eléctrica.[60,61]

Para uma análise mais efectiva das amostras, geralmente é necessário identificar os diferentes elementos presentes na área analisada, recorrendo-se para isso à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Esta técnica baseia-se na detecção dos raios X emitidos pelos átomos superficiais da amostra e no princípio fundamental de que cada elemento emite raios X com uma energia característica.[60,61] A Figura 2.4(b) mostra o espectro de EDS de uma argila.

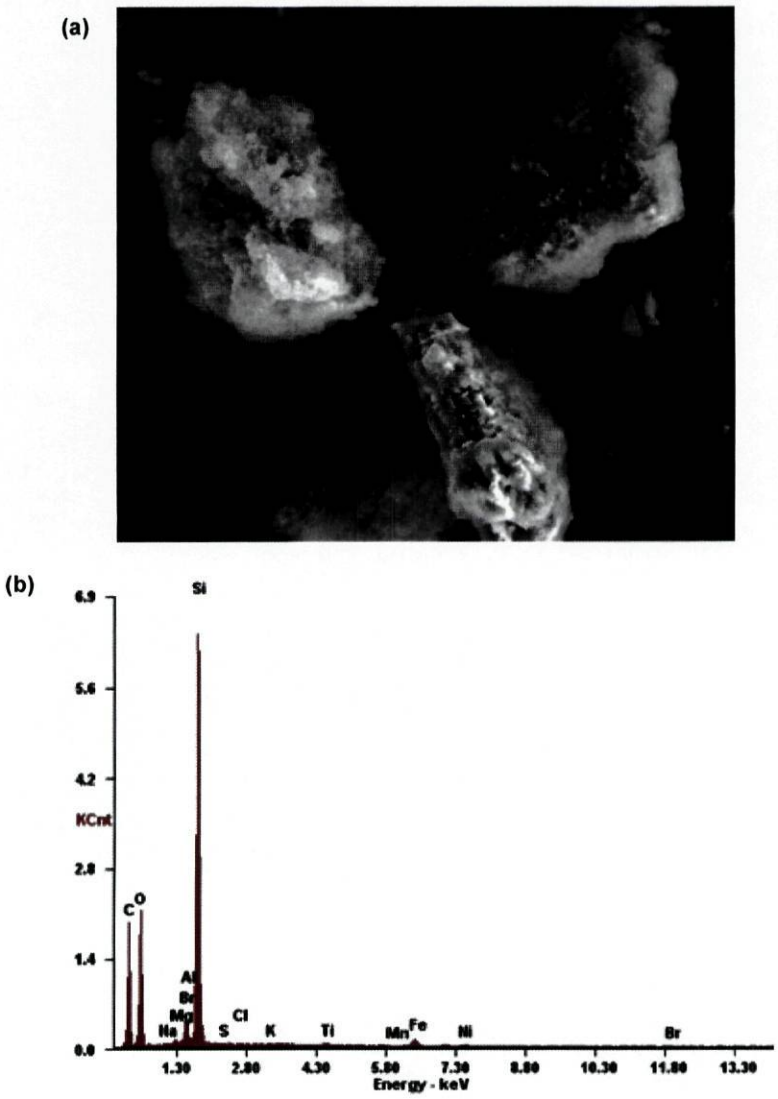


Figura 2.3. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de uma argila com pilares.

CAPÍTULO III

EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são indicados os reagentes, os solventes e a instrumentação utilizada 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 e solventes utilizados foram obtidos comercialmente e usados sem pré-tratamento. O 3-aminopropiltrietoxissilano (99%) (APTES), o estireno (99+%), o clorobenzeno (99,5%) (PhCl), o geraniol (98%), o *terc*-butilidroperóxido (solução 5,0-6,0 *M* em decano) (TBHP), a *N*-óxido de 4-metilmorfolina (97%) (NMO), o ácido *meta*-cloroperbenzóico (77% máx) (*m*-CPBA), o *α*-metilestireno (99%) e o 4-ciano-2,2-dimetilcromeno (97%) foram adquiridos à Aldrich. Os solventes diclorometano (CH_2Cl_2) e tolueno, de qualidade *pro analysi*, foram adquiridos à Merck. O 3-bromopropiltrimetoxissilano (≥97%) (BrPTMS) foi adquirido à Fluka e o etanol absoluto foi adquirido à Panreac. A acetona e o acetonitrilo foram adquiridos à Pronalab e o dioxano à Riedel-de Häen. O tolueno seco (≥99,8%) foi adquirido à Aldrich e o diclorometano usado como solvente nas reacções de catálise (qualidade *Super Purity Solvent*) foi adquirido à Romil.

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

O ligando *N,N*-bis(4-hidroxisalicilaldeído)-ciclohexanodiimina (H_2-4-OHsalhd) foi previamente preparado e gentilmente cedido pela Dra. Iwona Kuźniarska-Biernacka. O [VO(Brma)$_2$], foi previamente preparado e gentilmente cedido pela Dra. Ana Margarida Silva.

O complexo metálico cloreto de [(*R,R*)-*N,N*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III) (98%), (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl], foi adquirido à Aldrich.

3.2- Instrumentação

As análises elementares de vanádio foram obtidas por espectrometria de emissão atómica com indução de plasma acoplado (ICP-AES), bem como as análises elementares de azoto, obtidas por espectroscopia de emissão atómica (EEA), foram realizadas no Laboratório de Análises, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K das argilas utilizadas neste trabalho foram obtidas no Departamento de Química e Bioquímica e CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

As análises por microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Os espectros de infravermelho 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.

As análises por cromatografia gasosa (GC) foram efectuadas num cromatógrafo Varian Star 3800 CX equipado com um detector FID (ar puro e hidrogénio Praxair), usando hélio (Praxair 99,999%) como gás arrastador e numa coluna Varian Chrompack capillary column CP-Sil 8 Low Bleed / MS (30 m x 0,25 mm i.d.; 0,25 μm film thickness) . Para cada substrato testado foi utilizado um método de detecção diferente. As condições cromatográficas foram as seguintes:

- estireno: 60 °C (3 min), 5 °C/min, 110 °C (2 min), 20 °C/min, 200 °C (5 min); temperatura do injector: 200 °C, temperatura do detector: 300 °C.

- α-metilestireno: 40 °C (1 min), 15 °C/min, 100 °C (2 min), 20 °C/min, 200 °C (3,5 min); temperatura do injector: 200 °C, temperatura do detector: 300 °C.

- 4-ciano-2,2-dimetilcromeno: 40 °C (1 min), 25 °C/min, 150 °C (0 min), 15 °C/min, 200 °C (8 min); temperatura do injector: 200 °C, temperatura do detector: 300 °C.

3.3- Reacções de Catálise: Condições Experimentais Típicas Usadas

3.3.1- Reacções em Fase Homogénea

3.3.1.1- Epoxidação do Estireno, α-Metilestireno e 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno

As reacções de catálise destes substratos foram realizadas em CH_2Cl_2 com agitação constante a 0 °C, sendo a mistura reaccional colocada num balão de 50 cm^3, de duas tubuladuras. A composição da mistura reaccional foi: 0,500 mmol de alceno (subtrato), 0,500 mmol de PhCl (padrão interno) e 2,50 mmol de NMO (co-oxidante) em 5,00 cm^3 de solvente.

Primeiro adicionou-se o substrato, o PhCl, o NMO e o solvente. 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.

O catalisador (0,0200 mmol), e o oxidante, *m*-CPBA (1,00 mmol) foram adicionados de seguida, dando-se assim início à reacção. O tempo de reacção correspondente ao máximo de rendimento de conversão de alceno foi determinado retirando periodicamente alíquotas de 0,1 cm^3 da mistura reaccional e injectando 1,00 μL desta solução no cromatógrafo.

3.3.1.2- Epoxidação do Geraniol

A reacção de catálise do geraniol foi realizada em CH_2Cl_2 com agitação constante à temperatura ambiente, sendo a mistura reaccional colocada num balão de 50 cm^3, de duas tubuladuras. A composição da mistura reaccional foi: 1,00 mmol de geraniol, 0,500 mmol de PhCl (padrão interno), 0,0200 mmol de $[VO(Brma)_2]$ em 5,00 cm^3 de solvente.

Primeiro adicionou-se o geraniol, o PhCl, o $[VO(Brma)_2]$ e o solvente. 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.

O oxidante, TBHP (1,50 mmol), foi adicionado progressivamente à mistura reaccional através de uma bomba peristáltica Bioblock Scientific Syringe Pump, a um fluxo de 3,05 cm^3/h, dando-se início à reacção na adição da primeira gota. O tempo de reacção correspondente ao máximo de rendimento de conversão de geraniol foi determinado retirando periodicamente alíquotas de 0,1 cm^3 da mistura reaccional e injectando 1,00 μL desta solução no cromatógrafo.

Para se avaliar o efeito do solvente na catálise realizou-se uma reacção de epoxidação do geraniol utilizando o dioxano como solvente. Todas as outras condições experimentais são semelhantes às utilizadas na reacção anterior.

3.3.2- Reacções em Fase Heterogénea

3.3.2.1- Epoxidação do Estireno, α-Metilestireno e 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno

O procedimento seguido nas reacções em fase heterogénea foi semelhante ao seguido em fase homogénea. As misturas reaccionais usadas em fase heterogénea continham 0,50 mmol de substrato, 0,50 mmol de PhCl como padrão interno, 1,00 mmol de *m*-CPBA e 2,50 mmol de NMO, como sistema oxidante, e 0,100 g de catalisador heterogéneo. O volume de CH_2Cl_2 utilizado foi sempre de 5,00 cm^3.

3.3.2.2.- Epoxidação do Geraniol

Também para as reacções de epoxidação do geraniol em fase heterogénea, o procedimento seguido foi semelhante ao seguido em fase homogénea. As misturas reaccionais usadas em fase heterogénea continham 1,00 mmol de geraniol, 0,500 mmol de PhCl como padrão interno e 0,100 g de catalisador heterogéneo. Como oxidante usou-se 1,50 mmol de TBHP (1,5 equivalentes em relação ao álcool alílico). O volume de CH_2Cl_2 foi sempre de 5,00 cm^3.

Em todas as experiências adicionou-se o PhCl ao geraniol, depois o catalisador heterogéneo seguido da adição do CH_2Cl_2. 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.

3.3.3- Identificação e Quantificação de Reagentes e Produtos

Os susbtratos, o padrão interno, os epóxidos dos alcenos/álcool alílico e subprodutos resultantes das reacções de epoxidação foram identificados por cromatografia gasosa e quantificados pelo método do padrão interno (PhCl). Com este método a quantidade das espécies é calculada usando a relação das áreas de pico de cada uma das espécies com a área de pico do padrão interno, cuja quantidade na mistura reaccional se admite constante ao longo de toda a reacção. A integração dos picos cromatográficos foi feita digitalmente, usando-se para tal o programa Varian Star Workstation 5.0.

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

$$\%C = \frac{\left(\frac{A_{substrato}}{A_{clorobenzeno}}\right)_0 - \left(\frac{A_{substrato}}{A_{clorobenzeno}}\right)_t}{\left(\frac{A_{substrato}}{A_{clorobenzeno}}\right)_0} \times 100$$

Calcularam-se também o excesso enantiomérico, relativamente aos epóxidos de alceno e as selectividades em epóxido de alceno/álcool e em aldeído.

$$\%S_{epóxido\ de\ alceno} = \frac{A_{epóxido\ de\ alceno}}{\sum A_{cada\ produto}} \times 100$$

$$\%ee = \frac{A_{enantiómero\ maioritário} - A_{enantiómero\ minoritário}}{A_{enantiómero\ maioritário} + A_{enantiómero\ minoritário}} \times 100$$

$$\%S_{2,3-epoxigeraniol} = \frac{A_{2,3-epoxigeraniol}}{A_{2,3-epoxigeraniol} + A_{geranial}} \times 100$$

$$\%S_{geranial} = \frac{A_{geranial}}{A_{2,3-epoxigeraniol} + A_{geranial}} \times 100$$

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.

Para a reacção de epoxidação do geraniol, foi possível calcular o número de moles de 2,3-epoxigeraniol formadas por moles de complexo de vanadilo(IV) existente no meio reaccional/catalisador heterogéneo:

$$TON = \frac{mmol\ 2{,}3 - epoxigeraniol}{mmol\ V} = \frac{\%C \times \%S_{2,3-epoxigeraniol} \times n(geraniol)_{inicial}}{mmol\ V}$$

CAPÍTULO IV

IMOBILIZAÇÃO DE 5-BROMOMALTOLATO DE VANADILO(IV) EM LAPONITE: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO GERANIOL

Como suporte para a ancoragem do 5-bromaltolato de vanadilo(IV), $[VO(Brma)_2]$, utilizou-se uma argila sintética, a laponite, funcionalizada com APTES. Caracterizaram-se os novos materiais por FTIR e as quantidades de azoto e vanádio foram determinadas por espectroscopia de emissão atómica (EEA) e por espectroscopia de emissão atómica com indução de plasma acoplado (ICP-AES), respectivamente. A actividade catalítica do catalisador heterogéneo foi testada à temperatura ambiente, na epoxidação do geraniol em diclorometano e usando o TBHP como fonte de oxigénio.

4.1- Imobilização de 5-Bromomaltolato de Vanadilo(IV) em Laponite

O complexo $[VO(Brma)_2]$ foi ancorado na laponite (Lap) previamente funcionalizada com APTES, de acordo com a metodologia esquematizada na Figura 4.1.

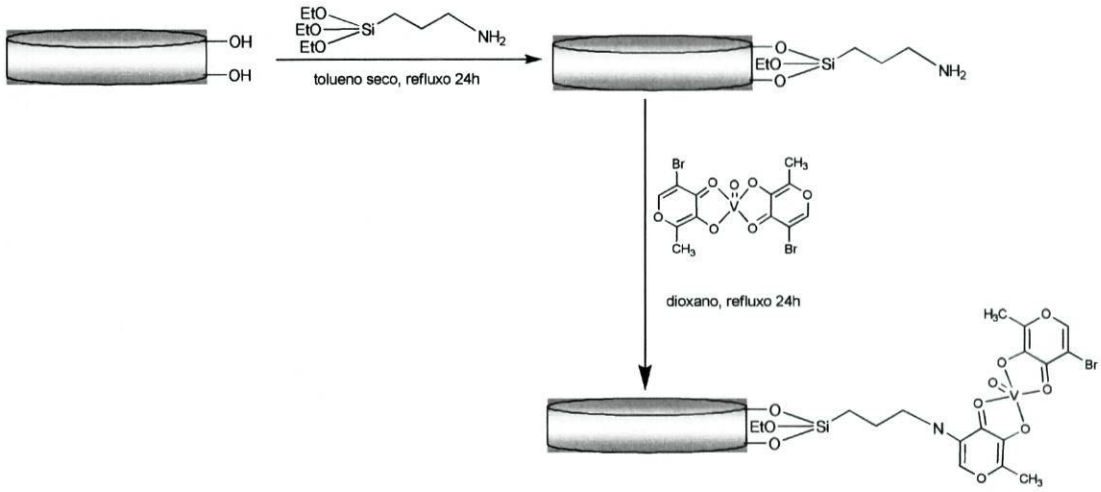


Figura 4.1. Representação esquemática da ancoragem do $[VO(Brma)_2]$ na laponite previamente funcionalizada com APTES.

Funcionalização da Lap com APTES: Fez-se refluxar uma suspensão contendo 12,5 mmol de APTES e 5,06 g de laponite, em 250 cm^3 de tolueno seco, durante 24 horas. De seguida filtrou-se o material resultante e lavou-se exaustivamente com tolueno seco por refluxo. Finalmente, secou-se num forno a 120 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O material resultante será designado por APTES@Lap.

Ancoragem do $[VO(Brma)_2]$ em APTES@Lap: Colocaram-se 125 cm^3 de dioxano sob atmosfera inerte durante alguns minutos. De seguida adicionaram-se 97 μmol de $[VO(Brma)_2]$ e deixou-se em agitação, sob atmosfera inerte, até dissolução completa do complexo. Por fim, adicionaram-se 1,50 g de APTES@Lap e iniciou-se o refluxo, de 24 horas, sob atmosfera inerte. O material filtrado foi depois lavado exaustivamente com dioxano, por refluxo, e seco num forno a 120 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O material resultante será designado abreviadamente por $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap.

4.2- Caracterização dos Materiais Obtidos

4.2.1- Análise Elementar

A quantidade total de azoto do material APTES@Lap foi determinada por EEA e permitiu determinar a quantidade de organossilano imobilizado e, consequentemente, a eficiência de funcionalização (η_1). Estes valores encontram-se resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Quantidade total de azoto obtida por EEA e eficiência de funcionalização do material APTES@Lap.

Material	N (%)	n_i [a] (mmol g^{-1})	n_f [b] (mmol g^{-1})	η_1 [c] (%)
APTES@Lap	1,3	2,47	0,93	38

[a] n_i = mol APTES inicial (solução) / massa Lap. [b] n_f = mol APTES adsorvido / massa APTES@Lap.
[c] Eficiência de funcionalização: $\eta_1 = n_f \times 100 / n_i$.

Como se pode observar na Tabela 4.1 a funcionalização da Lap com APTES foi bem sucedida, estando o valor do rendimento obtido (38%) de acordo com o descrito na literatura.[14]

No caso do material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap, a análise elementar de vanádio foi determinada por ICP-AES, permitindo calcular a quantidade de complexo ancorado e, consequentemente, a eficiência da sua imobilização (η_2). Estes valores encontram-se resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Análise elementar de vanádio do material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap obtida por ICP-AES.

Material	V (%)	n_i [a] (μmol g^{-1})	n_f [b] (μmol g^{-1})	η_2 [c] (%)
$[VO(Brma)_2]$APTES@Lap	1,2	65,1	49,1	75

[a] n_i = mol $[VO(Brma)_2]$ inicial (solução) / massa APTES@Lap. [b] n_f = mol $[VO(Brma)_2]$ adsorvido / massa $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap. [c] Eficiência de imobilização: $\eta_2 = n_f \times 100 / n_i$.

Os resultados da Tabela 4.2 mostram que se conseguiu ancorar o complexo metálico com um rendimento bastante elevado quando comparado com valores obtidos com outros complexos de vanadilo(IV).[14]

4.2.2- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 4.2 apresentam-se os espectros vibracionais de infravermelho dos materiais Lap, APTES@Lap e $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap e do complexo $[VO(Brma)_2]$.

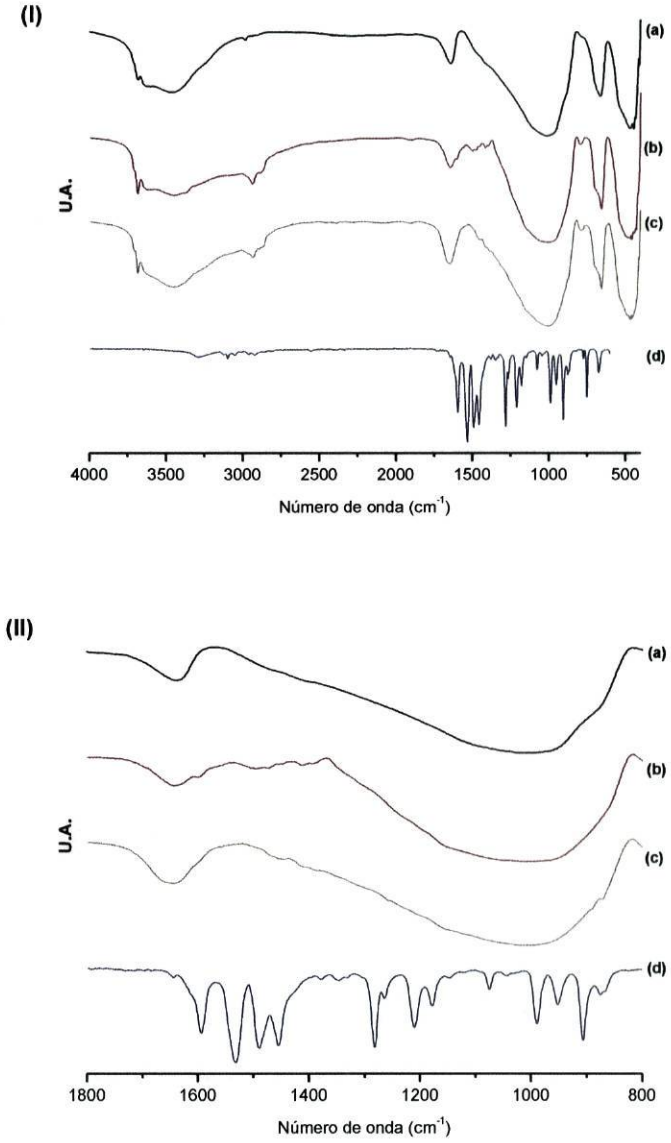


Figura 4.2. Espectros de infravermelho dos materiais preparados (a) Lap, (b) APTES@Lap, (c) $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap e (d) $[VO(Brma)_2]$ nas regiões (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-800 cm^{-1}.

No espectro da Lap é possível observar uma banda a 3680 cm^{-1},de intensidade muito fraca, devido às vibrações de estiramento dos grupos isolados Si-OH. A banda larga a 3466 cm^{-1} e a banda situada a 1638 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento O-H e deformação H-O-H, respectivamente, de moléculas de água adsorvidas fisicamente.[14,35] Na zona 1100-400 cm^{-1} observam-se as bandas devidas às vibrações da estrutura cristalográfica da argila.[14]

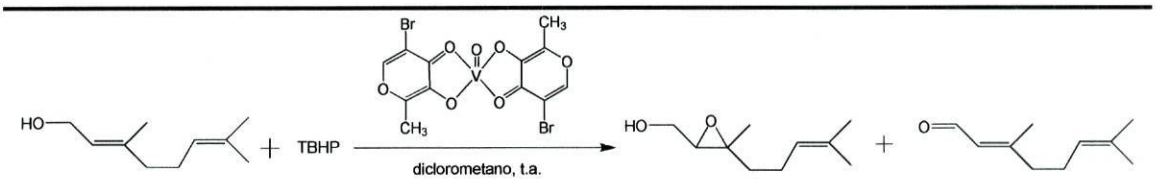
Comparando os espectros da Lap e da APTES@Lap, é possível observar a diminuição da intensidade das bandas associadas à água intercalar da argila, na zona 3680-3000 cm^{-1}, assim como da banda a 1638 cm^{-1}. Estes factos são consequência da ocorrência da reacção, catalisada pela água intercalar, entre os grupos silanol da superfície da argila e as funcionalidades etoxilo do organossilano.[36]

No espectro da APTES@Lap observa-se ainda o aparecimento de duas bandas de muito fraca intensidade na zona 3000-2840 cm^{-1} que se devem às vibrações de estiramento N-H e C-H do organossilano e as bandas atribuídas às vibrações de deformação H-N-H e H-C-H na zona 1600-1400 cm^{-1}.

4.3- Actividade Catalítica do Complexo Imobilizado na Epoxidação do Geraniol

Os resultados obtidos na epoxidação do geraniol, usando o material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap como catalisador heterogéneo e TBHP como fonte de oxigénio em diclorometano, encontram-se resumidos na Figura 4.3 e na Tabela 4.3; os dados das reacções em fase homogénea, utilizando diclorometano e dioxano como solventes, estão também incluídos.

Tabela 4.3. Epoxidação do geraniol catalisada por $[VO(Brma)_2]$ em fase homogénea e heterogénea[a].



Catalisador	Solvente	tempo (h)	C (%)[b]	Selectividade (η)[c] (%)		TON[d]
				2,3-E	geranial	
$[VO(Brma)_2]$	CH_2Cl_2	0,25	98	99 (97)	1 (1)	488
		0,5	100	99 (99)	1 (1)	498
		1	100	99 (99)	1 (1)	498
	dioxano	0,25	83	98 (81)	2 (2)	274
		0,5	97	98 (95)	2 (2)	320
		1	99	99 (98)	1 (1)	330
$[VO(Brma)_2]$APTES@Lap	CH_2Cl_2	1	13	41 (5)	49 (2)	112
		2	12	44 (5)	54 (2)	111
		4	9	43 (4)	57 (2)	81
		6	14	46 (6)	54 (2)	135
		24	12	45 (5)	52 (2)	113

[a] Condições reaccionais usadas: 1,00 mmol geraniol, 0,50 mmol clorobenzeno (padrão interno), 1-2 % mol $[VO(Brma)_2]$ ou 0,100 g catalisador heterogéneo, 1,50 mmol TBHP. [b] % Conversão baseada no consumo de geraniol. [c] Regiosselectividade relativa em 2,3-epoxigeraniol (2,3-E) e geranial; os valores indicados entre parêntesis referem-se ao rendimento: η = (%C x %S) / 100. [d] TON = (%C × %S × $n(geraniol)_{inicial}$) / mmol (V).

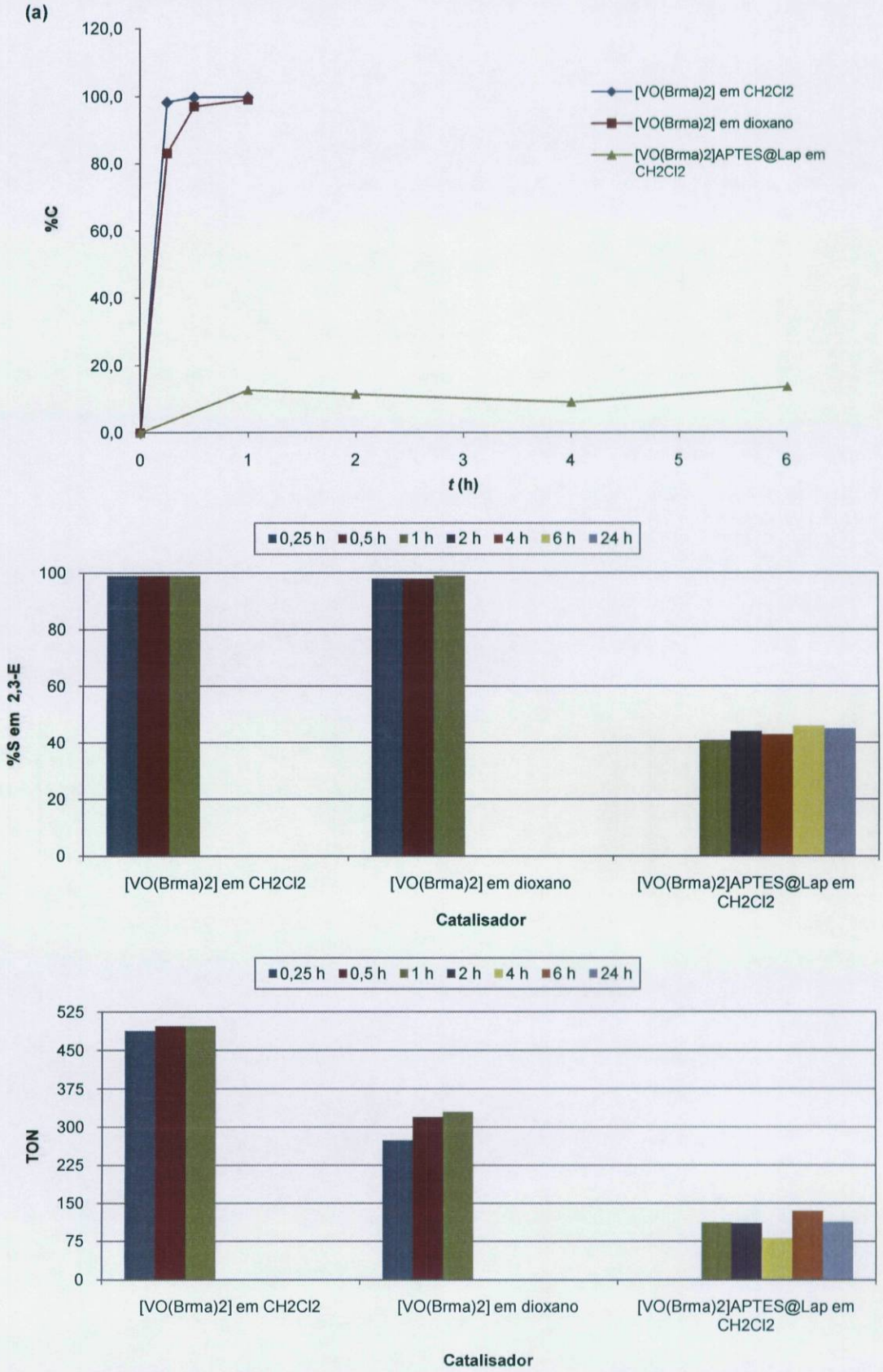


Figura 4.3. Epoxidação do geraniol catalisada pelo complexo $[VO(Brma)_2]$ em fase homogénea e imobilizado em APTES@Lap: (a) %C *vs* tempo de reacção, (b) %S em 2,3-E *vs* catalisador e (c) TON *vs* catalisador.

Na reacção de epoxidação do geraniol em fase heterogénea obteve-se uma percentagem de conversão baixa (14%) e com TON muito inferior ao das reacções em fase homogénea, indicando que a actividade catalítica do complexo diminui após o processo de ancoragem.

A diminuição na percentagem de epoxidação na 4ª hora de reacção pode estar relacionada com o facto de o meio reaccional não ser homogéneo e, consequentemente, a amostra recolhida não ser representativa do total da reacção.

Comparando as reacções em fase homogénea, nos diferentes solventes, observa-se uma diminuição significativa e não esperada do TON, uma vez que os valores de percentagem de conversão e de selectividade obtidos nas duas reacções são muito semelhantes. Na origem desta alteração poderá estar a diferença nas massas pesadas de geraniol e catalisador.

Os valores obtidos para a selectividade e para o rendimento na reacção em fase heterogénea sugerem a formação de outros produtos de reacção para além do 2,3-epoxigeraniol e do geranial, como por exemplo o 6,7-epoxigeraniol.

No que diz respeito ao tempo de reacção (t = 1h), tempo para o qual o rendimento em epóxido é máximo, não se observa um grande aumento quando se passa das reacções em fase homogénea para a reacção em fase heterogénea. Tal facto não era esperado uma vez que, após a heterogeneização, a localização espacial dos centros activos é limitada e, por isso, impõe limitações difusionais aos substratos e aos reagentes.[12]

4.4- Conclusões

Foi sintetizado um novo catalisador através da heterogeneização do $[VO(Brma)_2]$ numa argila sintética funcionalizada com grupos amina.

A combinação dos dados obtidos por EEA e FTIR mostra que a funcionalização da argila com APTES foi conseguida por reacção dos grupos silanol da superfície da argila com as funcionalidades etoxilo do organossilano, com uma eficiência de ancoragem de 38%. Os dados obtidos através da análise de vanádio por ICP-AES revelam que o $[VO(Brma)_2]$ foi imobilizado com sucesso na argila, tendo-se obtido um rendimento bastante elevado (75%), em relação à quantidade de vanádio usado na imobilização.

Testou-se a actividade catalítica do novo material na reacção de epoxidação do geraniol e verificou-se que a percentagem de conversão, a regiosselectividade e o TON diminuem significativamente, quando comparados com a reacção em fase homogénea. O tempo de reacção não sofre alterações com a passagem da fase homogénea para a fase heterogénea.

Apesar do novo material ter sido usado num único ciclo catalítico, é possível concluir que o processo de ancoragem é razoavelmente eficaz, uma vez que se registam notórias diferenças entre a reacção em fase homogénea e a reacção em fase heterogénea.

CAPÍTULO V

IMOBILIZAÇÃO DE UM COMPLEXO Mn(III)*SALEN* EM AL2: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO α-METILESTIRENO

Uma argila natural previamente sujeita a intercalação com pilares de óxido de alumínio (AL2) e funcionalizada com BrPTMS foi utilizada como suporte para a ancoragem do complexo cloreto de [*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III), [Mn(4-OHsalhd)Cl]. Os novos materiais foram caracterizados por FTIR e SEM-EDS. A actividade catalítica do catalisador heterogéneo foi testada a 0 °C, na epoxidação do α-metilestireno em diclorometano e usando o *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante.

5.1- Síntese do Complexo Cloreto de [*N,N*-bis(4-hidroxisalicilideno)-1,2-diamino] Manganês(III)

A uma solução de H_2-4-OHsalhd (0,2006 g; 0,5660 mmol) em etanol (30,0 cm^3) adicionou-se uma solução etanólica (10,0 cm^3) de $MnCl_2$ (0,0563 g; 0,6229 mmol) e refluxou-se a mistura durante 2 horas. Após o refluxo formou-se um sólido amarelo no fundo do balão, filtrou-se e guardou-se o filtrado etanólico a 0 °C durante dois dias. Evaporou-se à secura e recristalizou-se o sólido em acetonitrilo. Obtiveram-se cristais castanhos ([Mn(4-OHsalhd)Cl]) com um rendimento de 28%.

5.2- Imobilização do [Mn(4-OHsalhd)Cl] em AL2

O [Mn(4-OHsalhd)Cl] foi ancorado na argila AL2 previamente funcionalizada com BrPTMS, de acordo com o esquema apresentado na Figura 5.1.

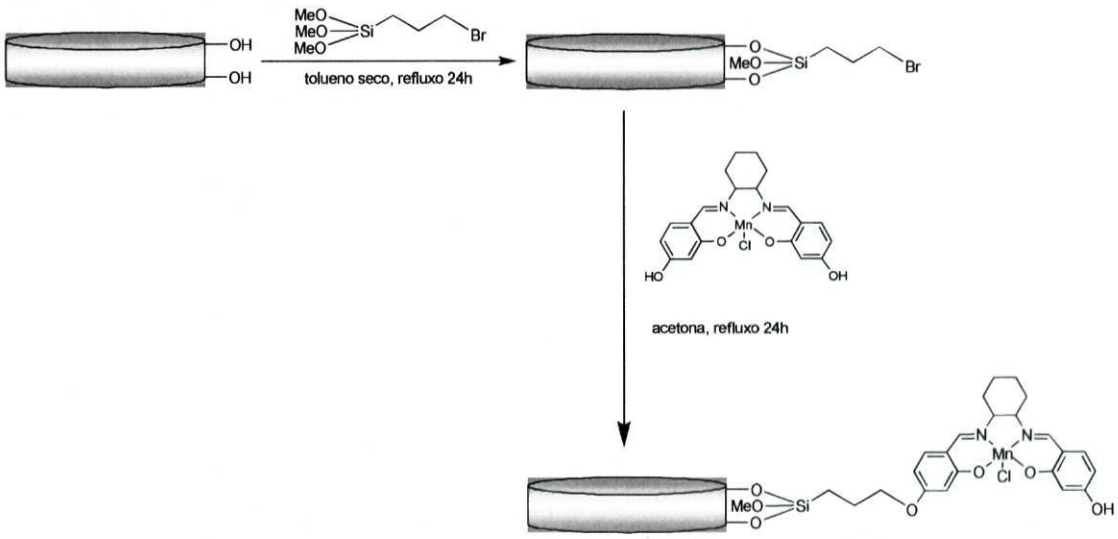


Figura 5.1. Representação esquemática da ancoragem do [Mn(4-OHsalhd)Cl] em AL2 previamente funcionalizada com BrPTMS.

Funcionalização da argila AL2 com BrPTMS: Fez-se refluxar uma suspensão contendo 7,08 mmol de BrPTMS e 2,67 g de AL2, em 140 cm^3 de tolueno seco, durante 24 horas. De seguida filtrou-se o material e lavou-se exaustivamente com tolueno seco, sob refluxo. Finalmente, secou-se num forno a 120 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O material resultante será designado por BrPTMS@AL2.

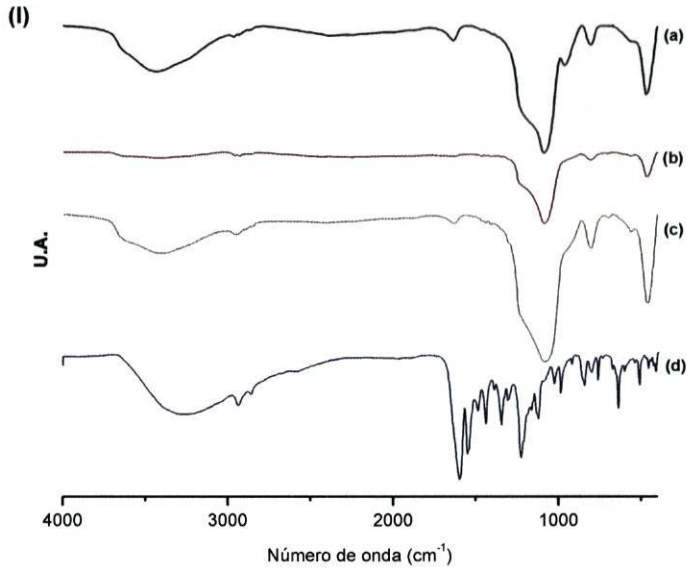
Ancoragem do [Mn(4-OHsalhd)Cl] em BrPTMS@AL2: Colocaram-se 150 cm^3 de acetona sob atmosfera inerte durante alguns minutos. De seguida adicionaram-se 0,18 mmol de [Mn(4-OHsalhd)Cl] e deixou-se em agitação, sob atmosfera inerte, até dissolução

completa do complexo. Por fim, adicionaram-se 1,19 g de BrPTMS@AL2 e iniciou-se o refluxo, de 24 horas, sob atmosfera inerte. O material filtrado foi depois lavado exaustivamente com acetona, sob refluxo, e seco num forno a 120 °C, durante 13 horas, sob vácuo. O material resultante será designado por [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2.

5.3- Caracterização dos Materiais Obtidos

5.3.1- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 5.2 apresentam-se os espectros vibracionais de infravermelho dos materiais AL2, BrPTMS@AL2, [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2 e do complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl].



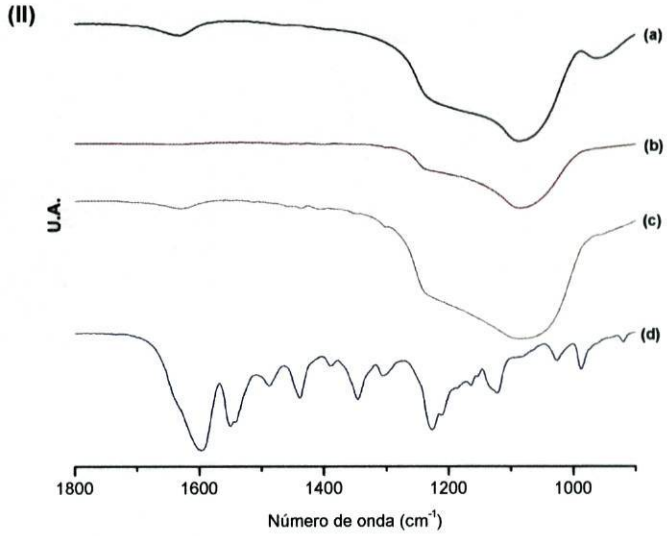


Figura 5.2. Espectros de infravermelho dos materiais preparados (a) AL2, (b) BPTMS@AL2, (c) [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2 e (d) [Mn(4-OHsalhd)Cl] nas regiões (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-900 cm^{-1}.

No espectro da argila AL2 é possível observar uma banda larga a 3450 cm^{-1}, atribuída às vibrações de estiramento O-H e uma banda a 3740 cm^{-1}, de intensidade muito fraca, devido às vibrações de estiramento dos grupos isolados SiO-H. A banda situada a 1636 cm^{-1} é atribuída às vibrações de deformação H-O-H de moléculas de água adsorvidas fisicamente.[15,36] Na zona 1300-400 cm^{-1} observam-se as bandas devidas às vibrações da estrutura cristalográfica da argila (estiramento e deformação Si-O-Si).[14]

Comparando os espectros da AL2 e de BrPTMS@AL2, é possível observar a diminuição da intensidade das bandas a 3450 cm^{-1} e a 1636 cm^{-1}, indicando que ocorreu a reacção esperada entre os grupos silanol da superfície da argila e as funcionalidades metoxilo do organossilano, catalisada pela água intercalar.[36] No espectro de BrPTMS@AL2, observam-se ainda as bandas de fraca intensidade devidas às vibrações de estiramento C-H do organossilano entre 3000 e 2900 cm^{-1}.

Tal como esperado, observa-se a influência do complexo no espectro do material [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2, nomeadamente na intensidade das bandas. As bandas mais afectadas são as bandas relativas às vibrações de estiramento e deformação O-H e as bandas devidas às vibrações de estiramento e deformação Si-O-Si. Na zona 1500-1300 cm^{-1} observam-se ainda algumas inflexões que poderão ser devidas ao complexo.

5.3.2- Microscopia Electrónica de Varrimento Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Nas Figuras 5.3-5.5 apresentam-se as micrografias de SEM e respectivos espectros de EDS dos materiais AL2, BrPTMS@AL2 e [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2.

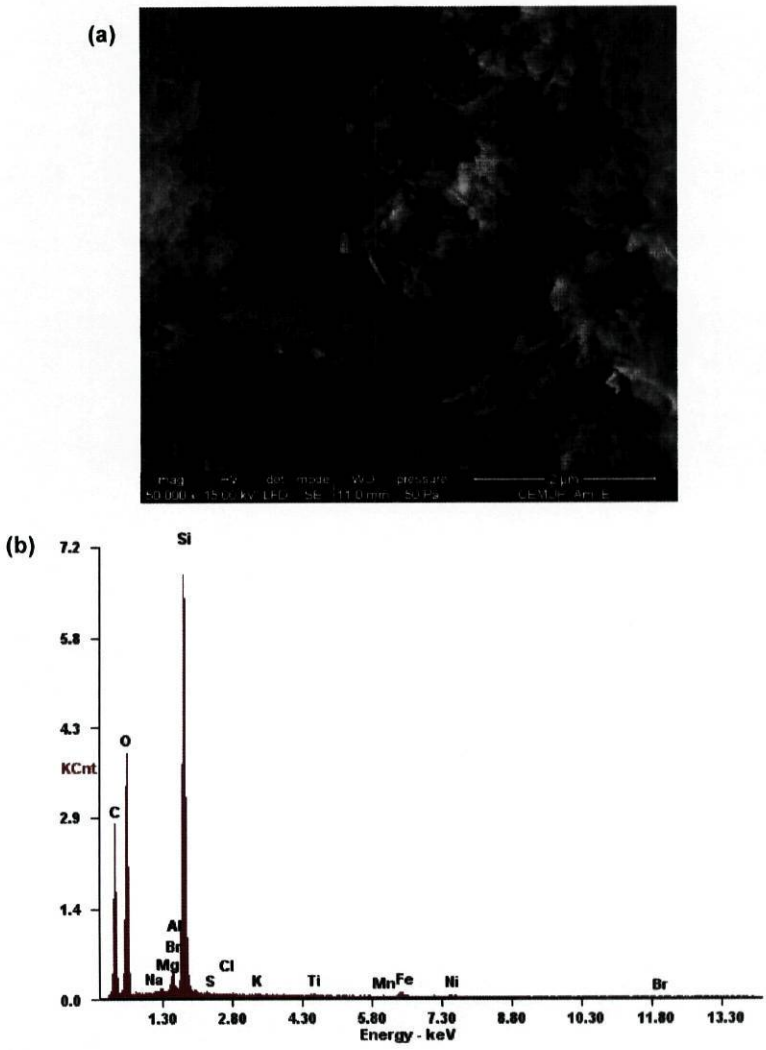


Figura 5.3. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS da AL2.

O espectro de EDS da argila inicial revela, tal como esperado, um grande teor em silício, principal constituinte da argila, e em oxigénio, proveniente da estrutura da argila e dos grupos hidroxilo superficiais. A presença de carbono no espectro pode provir do suporte onde se colocou a amostra. Observam-se também pequenas quantidades de magnésio e ferro, constituintes da argila na camada intermédia (subsecção 1.2.1).

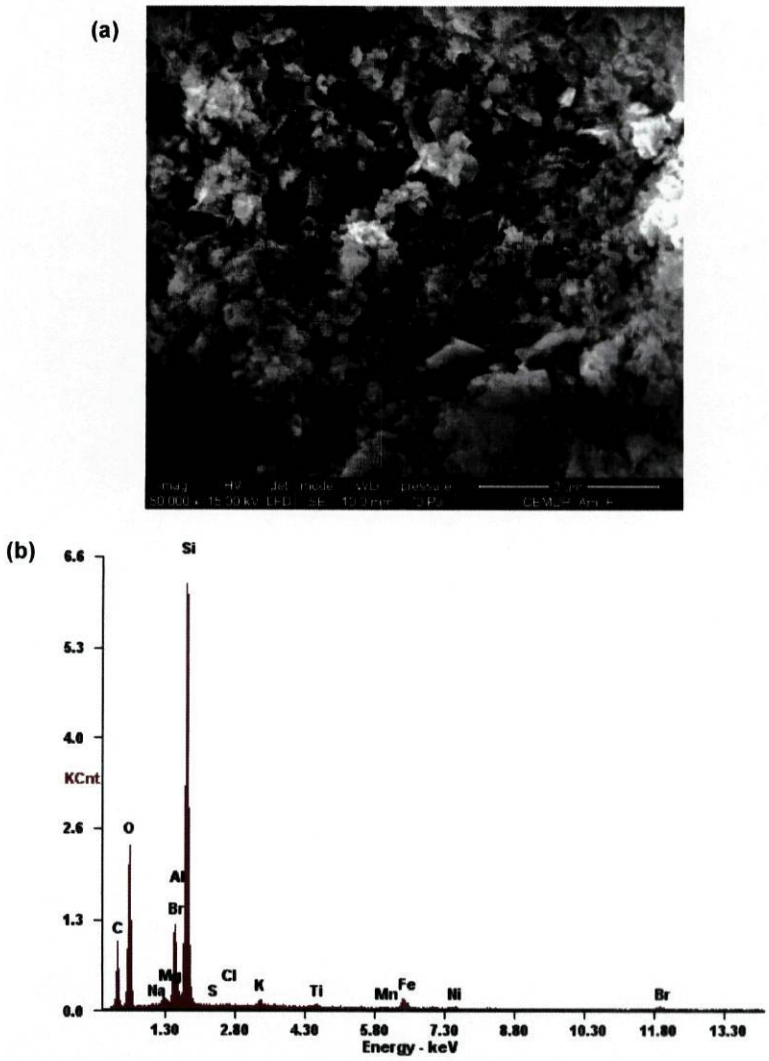


Figura 5.4. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de BrPTMS@AL2.

Também no caso do material BrPTMS@AL2 o espectro de EDS mostra a existência de um elevado teor de silício, embora o teor em oxigénio diminua. Este facto vai de encontro àquilo que era esperado, uma vez que a quantidade de água intercalar diminui ao catalisar a reacção entre os grupos superficiais da argila e as funcionalidades metoxilo do organossilano. A imobilização do organossilano é confirmada pelo aparecimento de um pico de bromo.

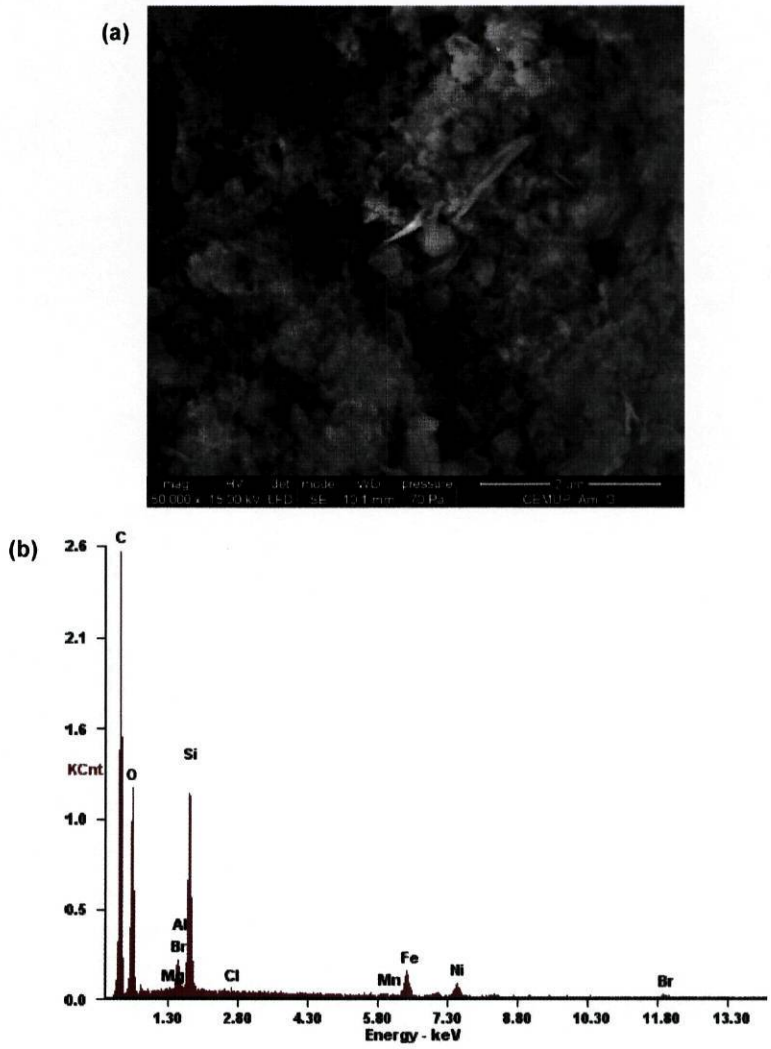


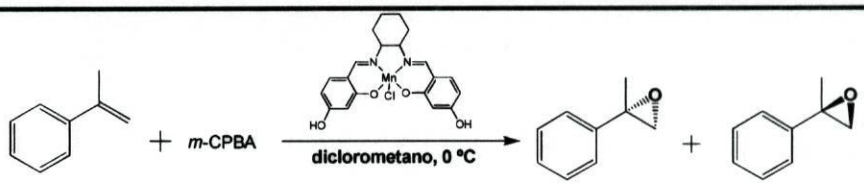
Figura 5.5. (a) Micrografia de SEM e (b) espectro de EDS de [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2.

No espectro de EDS do material [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2 observa-se um aumento do teor em carbono, o que sugere que o complexo metálico foi imobilizado com sucesso na superfície da argila, uma vez que o ligando do complexo é uma base orgânica constituída por dois anéis aromáticos e um anel hexagonal. A diminuição do teor de bromo pode confirmar a imobilização do complexo metálico, uma vez que, de acordo com as estruturas propostas na Figura 5.1, ocorre a substituição do átomo de bromo do organossilano.

5.4- Actividade Catalítica do Complexo Mn(III)*salen* Imobilizado na Epoxidação do α-Metilestireno

Os resultados obtidos na epoxidação do α-metilestireno, usando o material [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2 como catalisador heterogéneo e *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante em diclorometano, a 0 °C, encontram-se resumidos na Figura 5.6 e na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Epoxidação do α-metilestireno a 0 °C catalisada por [Mn(4-OHsalhd)Cl] em fase heterogénea[a].



Catalisador	tempo (h)	C (%)[b]	Selectividade (η)[c] (%)	
			Epóxido	Outros
	1	31	91 (28)	9 (3)
	2	35	92 (32)	8 (3)
[Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2	4	34	92 (31)	8 (3)
	6	33	93 (30)	7 (2)
	24	70	39 (27)	61 (42)

[a] Condições reaccionais usadas: 0,500 mmol α-metilestireno, 0,500 mmol clorobenzeno (padrão interno), 1: 2,5 mmol *m*-CPBA/NMO e 0,100 g catalisador heterogéno. [b] Percentagem de conversão baseada no consumo de α-metilestireno. [c] Percentagem de selectividade em epóxido; os valores indicados entre parêntesis referem-se aos rendimentos em epóxido: η = (%C x %S) / 100. [d] TON = (%C × %S × n(α-metilestireno)$_{inicial}$) / mmol (Mn).

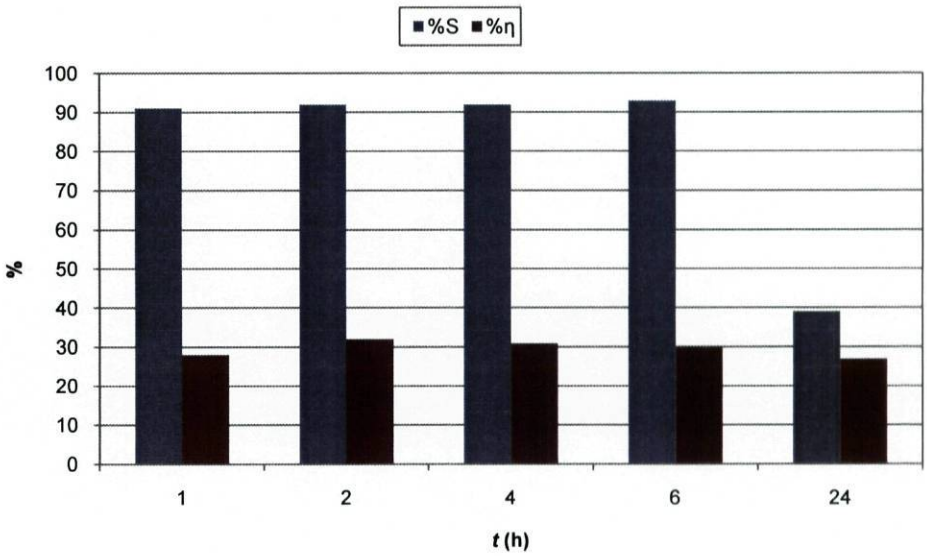


Figura 5.6. Epoxidação do α-metilestireno catalisada pelo complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl] imobilizado em BrPTMS@AL2: %S e %η em epóxido *vs* tempo de reacção.

A conversão do α-metilestireno atinge os 70% ao fim de 24 horas, embora a selectividade em epóxido diminua significativamente ao fim deste tempo.

Para a determinação do tempo de reacção foi utilizado o critério do rendimento máximo em epóxido, o que neste caso revela que a reacção terminou ao fim de duas horas, com um rendimento de 32% e uma selectividade de 92%. Nas reacções em fase heterogénea são pouco comuns os tempos reaccionais tão baixos, uma vez que a localização espacial limitada dos centros activos impõe limitações difusionais aos substratos e reagentes.[12] Contudo, não é possível determinar se há um aumento do tempo reaccional quando se passa da reacção em fase homogénea para a reacção em fase heterogénea, uma vez que a primeira não foi efectuada.

Desta forma, não é possível inferir acerca da eficácia do processo de heterogeneização.

5.5- Conclusões

Sintetizou-se um novo catalisador através da imobilização do [Mn(4-OHsalhd)Cl] numa argila com pilares funcionalizada com BrPTMS.

Os dados obtidos por FTIR e SEM-EDS mostram que a funcionalização com o organossilano e a imobilização do complexo metálico foram bem sucedidas. Não é possível calcular a eficiência de imobilização pois não foram realizadas análises quantitativas aos materiais.

A actividade catalítica do novo material foi testada na reacção de epoxidação do α-metilestireno e verificou-se que o valor máximo de rendimento em epóxido (32%) foi obtido ao fim de 2 horas, com uma selectividade de 92%. Apesar de estes valores serem elevados não é possível formular conclusões acerca do processo de imobilização do complexo, uma vez que a reacção em fase homogénea não foi realizada.

CAPÍTULO VI

IMOBILIZAÇÃO DE UM COMPLEXO Mn(III)*SALEN* QUIRAL NUMA ARGILA COM PILARES: ACTIVIDADE CATALÍTICA NA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS

Neste capítulo descreve-se a encapsulação de um complexo de *Jacobsen* quiral na argila com pilares Al-WYO, pela metodologia de encapsulação com formação simultânea de pilares, o que deu origem a dois materiais, que se designaram por M13 e M14. Os novos materiais foram caracterizados por adsorção de azoto a -196 °C, XRD e FTIR e a determinação da quantidade de manganês foi realizada por ICP-AES. A actividade catalítica dos catalisadores heterogéneos foi testada a 0 °C, na epoxidação de três alcenos (estireno, α-metilestireno e 4-ciano-2,2-dimetilcromeno) em diclorometano e usando o *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante.

Os materiais referidos neste capítulo (M13 e M14) foram preparados, caracterizados (adsorção de azoto a -196°C e XRD) e gentilmente cedidos pelo Prof. Doutor João Pires e pela Prof. Doutora Ana Paula Carvalho, do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

6.1- Encapsulação de (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] na Argila Al-WYO

Foram preparados dois materiais, por encapsulação do complexo cloreto de [(*R,R*)-*N,N*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)-1,2-diamino] manganês(III), (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl], na argila Al-WYO, por duas metodologias diferentes (métodos A e B) de encapsulação com formação simultânea de pilares (Figura 6.1).[52]

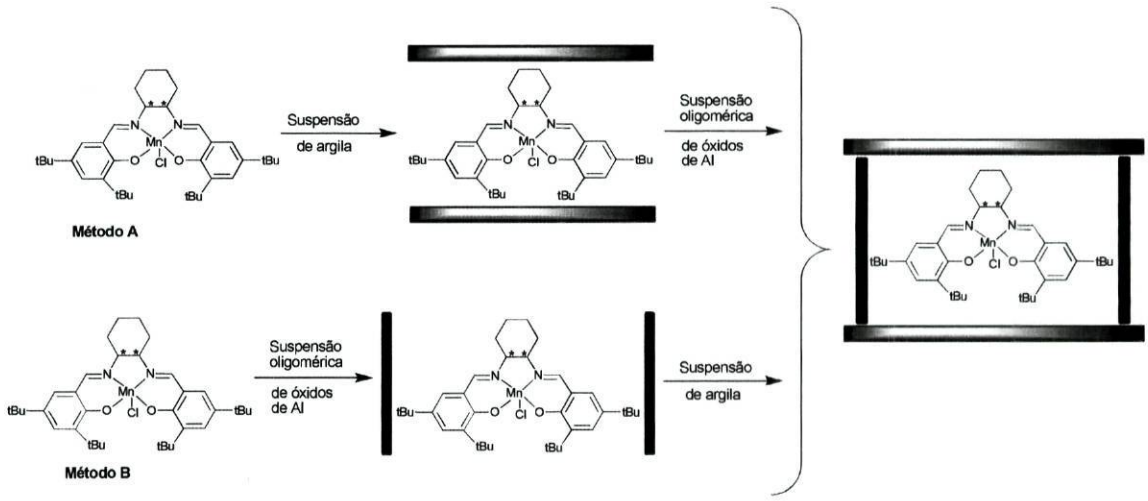


Figura 6.1. Métodos utilizados na encapsulação do (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em Al-WYO.[52]

No método A, o complexo foi dissolvido em etanol, adicionado à suspensão de argila e posteriormente procedeu-se à formação dos pilares. O material resultante será designado por M13. No método B, o complexo foi dissolvido em etanol e adicionado à solução oligomérica de óxidos de alumínio, que posteriormente foi adicionada à suspensão de argila, tendo-se designado o material resultante por M14.

Método A: Dissolveram-se 1,03 mmol de (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em etanol e adicionou-se esta solução a uma suspensão de 2 g de WYO em 200 cm^3 de água. De seguida preparou-se a solução oligomérica de óxidos de alumínio responsável pela introdução de pilares na argila. Para isso, misturaram-se soluções aquosas (0,2 M) de $AlCl_3$ e NaOH (razão OH/Al igual a 2) e após um envelhecimento de 2 horas, a 60 °C, aumentou-se o seu pH até 6. O sólido foi recuperado por centrifugação, lavado em mangas de diálise até a condutividade ser menor que 1 mS m^{-1} e calcinado a 200 °C durante 2 horas com uma rampa de aquecimento de 1°C min^{-1}. Após a calcinação, a amostra foi extraída pelo método de Soxhlet, para remover o excesso de complexo, primeiro com etanol e depois com diclorometano, até não ser detectada a presença do complexo na fase líquida por UV-Vis.

Método B: Dissolveram-se 1,03 mmol de (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em etanol e adicionou-se a uma solução oligomérica de óxidos de alumínio preparada da mesma forma que no método anterior. A solução resultante foi então adicionada à suspensão de 2 g de WYO em 200 cm^3 de água. Tal como no método A, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado em mangas de diálise até a conductividade ser menor que 1mS m^{-1} e calcinado a 200 °C durante 2 horas com uma rampa de aquecimento de 1 °C min^{-1}. Após a calcinação, a amostra foi extraída pelo método de Soxhlet, para remover o excesso de complexo, primeiro com etanol e depois com diclorometano, até não ser detectada a presença do complexo na fase líquida por UV-Vis.

6.2- Caracterização dos Materiais Obtidos

6.2.1- Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196 °C

Na Figura 6.2 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de N_2 a -196 °C das argilas modificadas e na Tabela 6.1 as propriedades texturais, nomeadamente, as áreas superficiais específicas e os volumes de micro e mesoporos, calculados pelo método *t*.

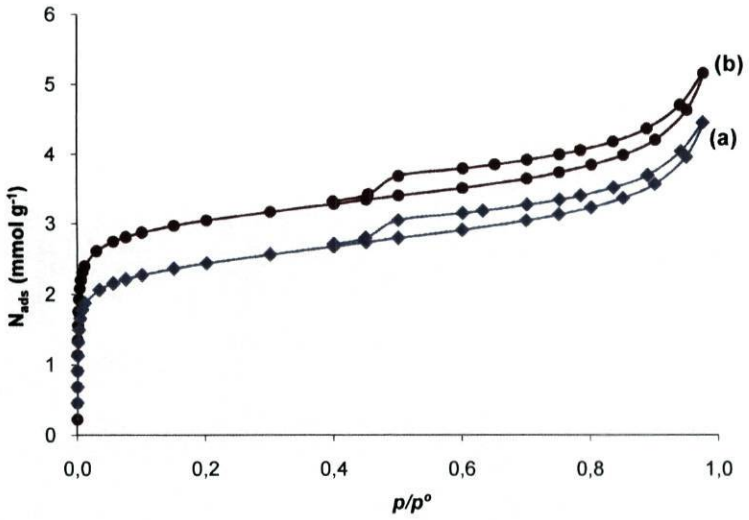


Figura 6.2. Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C dos materiais preparados: (a) M13 e (b) M14.

As isotérmicas obtidas para os dois materiais são do tipo II, segundo o sistema de classificação BDDT.[54] Apresentam fenómenos de histerese bem definidos, associados à condensação capilar nos mesoporos, apesar de as isotérmicas do tipo II serem características de materiais não porosos ou macroporosos.

Tabela 6.1. Propriedades texturais e quantidade de manganês dos materiais preparados.

Material	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} [a] ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} [a] ($cm^3\ g^{-1}$)	Teor Mn [b] ($\mu mol\ g^{-1}$)	η (%)[c]
M13	194	0,060	0,079	45,2	4,4
M14	213	0,081	0,081	46,7	4,5

[a] Determinado pelo método *t*. [b] Determinado por ICP-AES. [c] Eficiência de encapsulação: $\eta = n_f$ (Mn) x 100 / n_i (Mn).

Os resultados expressos na Tabela 6.1 mostram que a encapsulação do (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em Al-WYO foi conseguida através dos dois métodos utilizados, apesar de os rendimentos serem inferiores aos esperados.[53] Contudo, e comparando os valores obtidos para os dois materiais preparados, verifica-se que o método B é mais eficaz na encapsulação do complexo metálico pois o material M14 apresenta maiores valores em todos os parâmetros determinados.

6.2.2- Difracção de Raios X

A Figura 6.3 mostra os difractogramas dos materiais Al-WYO, M13 e M14.

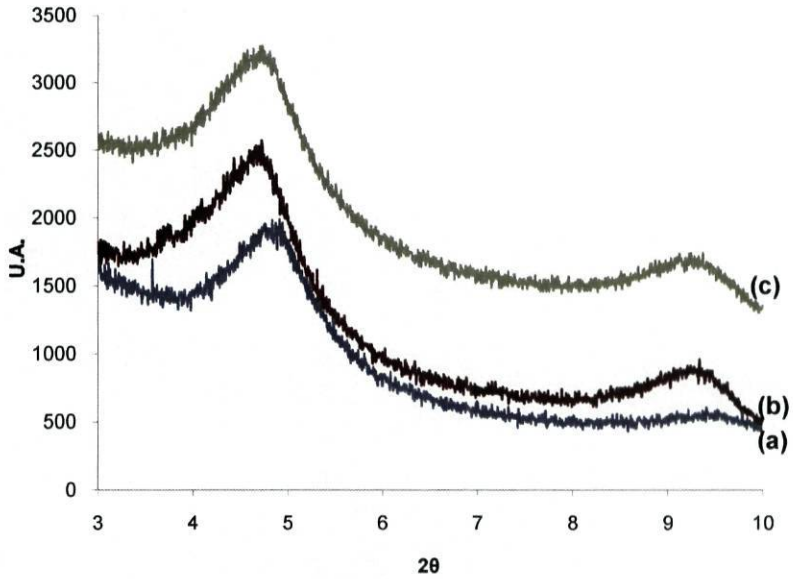


Figura 6.3. Difractogramas de raios X dos materiais preparados: (a) Al-WYO, (b) M14 e (c) M13.

O padrão de difracção da Al-WYO é o esperado para este tipo de materiais, apresentando um espaçamento basal d_{001} de 1,93 nm. No caso dos difractogramas dos materiais M13 e M14, para além do pico a 2θ ≈ 4,7 °, observa-se o aparecimento de uma banda larga a 2θ ≈ 9,5 ° que é atribuída à dilatação da argila provocada pela encapsulação do complexo metálico. Tal como esperado, os espaçamentos basais dos materiais

preparados são menores (1,84 e 1,86 nm, respectivamente) do que o espaçamento basal da argila inicial.[52]

6.2.3- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 6.4 são apresentados os espectros vibracionais de infravermelho dos materiais M13 e M14.

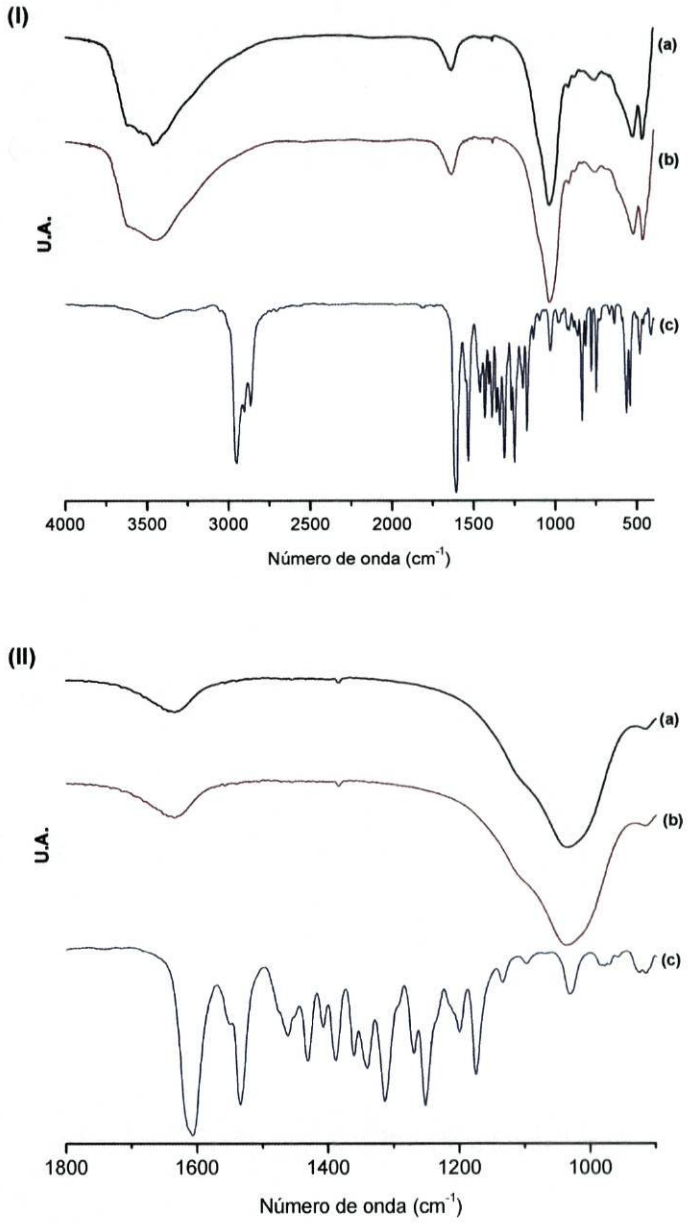


Figura 6.4. Espectros de infravermelho dos materiais (a) M13, (b) M14 e (c) do complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] nas gamas (I) 4000-400 cm^{-1} e (II) 1800-900 cm^{-1}.

No espectro do material M13 é possível observar a presença de uma inflexão a 3620 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento dos grupos isolados Si-OH. A banda larga a 3460 cm^{-1} e a banda situada a 1636 cm^{-1} devem-se às vibrações de estiramento O-H e de deformação H-O-H, respectivamente, de moléculas de água adsorvidas fisicamente.[15,36] As bandas situadas na zona 1300-400 cm^{-1} devem-se às vibrações da estrutura cristalográfica da argila.[14]

O espectro do material M14 é muito semelhante ao do material M13, apresentando também as bandas características dos espectros das argilas: uma inflexão a 3620 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento dos grupos Si-OH, uma banda larga a 3456 cm^{-1} devida às vibrações de estiramento O-H e uma banda a 1633 cm^{-1} devida às vibrações de deformação H-O-H das moléculas de água adsorvidas fisicamente.[15,36] Na zona 1300-400 cm^{-1} observam-se as bandas relativas às vibrações da estrutura cristalográfica.[14]

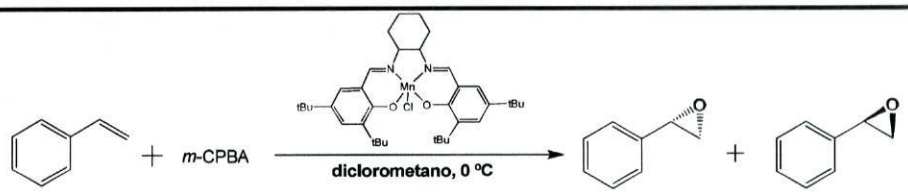
A inflexão a ≈ 1384 cm^{-1} visível nos espectros dos dois materiais preparados poderá ser devida ao complexo metálico.

6.3- Actividade Catalítica do Complexo Mn(III)*salen* na Epoxidação de Alcenos

6.3.1- Epoxidação do Estireno

Os resultados obtidos na epoxidação do estireno, usando os materiais M13 e M14 como catalisadores heterogéneos e *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante em diclorometano a 0 °C, encontram-se resumidos na Tabela 6.2 e na Figura 6.5; os dados da reacção em fase homogénea estão também incluídos.

Tabela 6.2. Epoxidação do estireno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea[a].



Catalisador	Ciclo	tempo (h)	C (%)[b]	S_{ep} (η)[c] (%)	ee (%)[d]	TON[e]
(*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl]	1º	0,25	65	91 (59)		4587
		1	72	92 (67)		5137
		2	71	92 (65)		5065
		3	73	90 (66)		5095
M13	1º	1	6	100 (6)	92	68
		2	40	100 (40)	4	450
		4	41	100 (41)	2	462
		6	41	100 (41)	4	462
		24	41	100 (41)	2	462
	2º	1	11	100 (11)		125
		2	40	100 (40)	6	455
		4	42	100 (42)	10	478
		6	42	100 (42)	6	478
		24	42	100 (42)	6	478
M14	1º	1	18	100 (18)	13	210
		2	19	100 (19)	6	222
		6	20	100 (20)	3	233
		52	20	100 (20)	15	233
	2º	1	18	100 (18)	14	352
		2	19	100 (19)	15	372
		4	20	100 (20)	12	391
		6	21	100 (21)	11	411
		24	21	100 (21)	14	411
		48	21	100 (21)	8	411

[a] Condições reaccionais usadas: 0,500 mmol estireno, 0,500 mmol clorobenzeno (padrão interno), 1: 2,5 mmol *m*-CPBA/NMO, 0,000656 mmol (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] ou 0,100 g catalisador heterogéneo. [b] Percentagem de conversão baseada no consumo de estireno. [c] Percentagem de selectividade em epóxido; os valores indicados entre parêntesis referem-se ao rendimento: η = (%C x %S) / 100. [d] Percentagem de excesso enantiomérico. [e] TON = (%C × %S × $n(\text{estireno})_{\text{inicial}}$) / mmol (Mn).

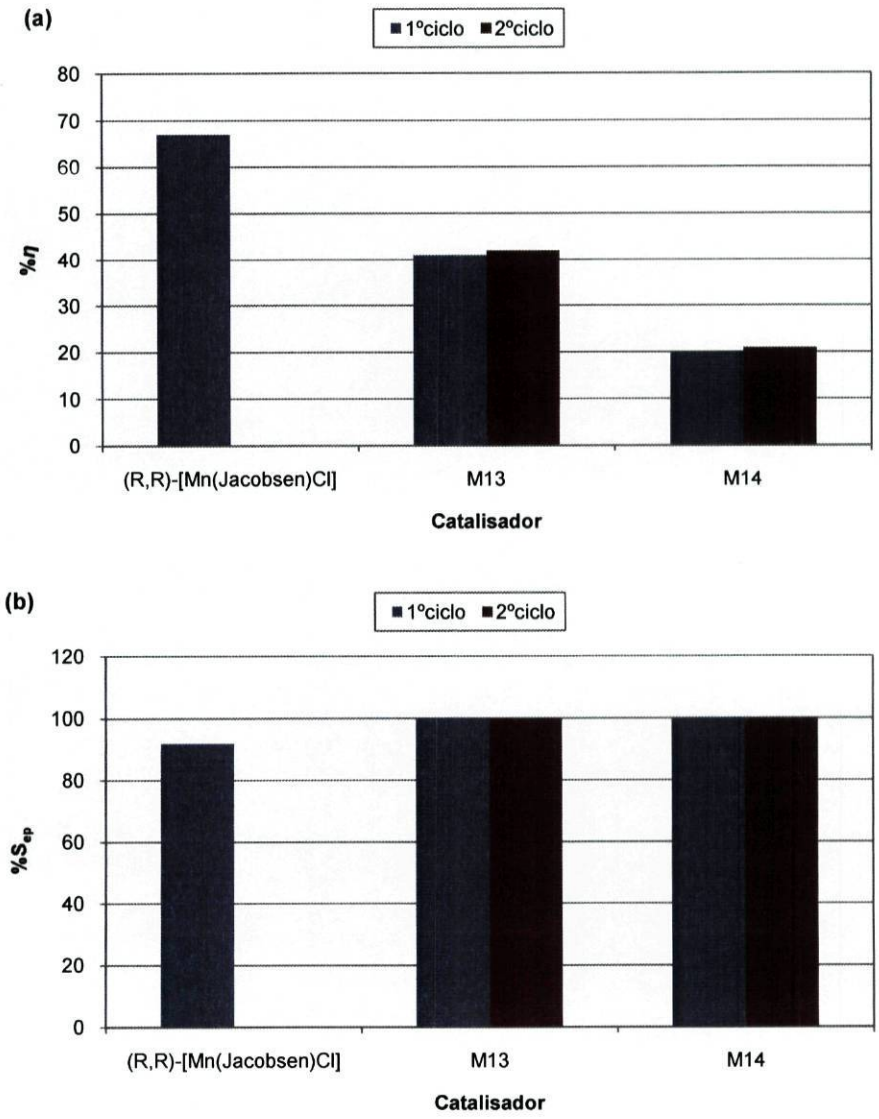


Figura 6.5. Epoxidação do estireno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: (a) %η *vs* catalisador e (b) %S_{ep} *vs* catalisador.

A conversão do estireno atinge os 73% na fase homogénea mas diminui consideravelmente quando se passa para fase heterogénea, rondando os 40% quando a reacção é catalisada por M13 e os 20% quando a reacção é catalisada por M14. Estes resultados, associados à diminuição do TON nas reacções em fase heterogénea, indicam que a actividade catalítica do complexo diminuiu após o processo de encapsulação. Contudo, há um aumento da selectividade em epóxido, passando de 92% na fase homogénea para 100% na fase heterogénea, o que significa que nas reacções em fase heterogénea não se formam produtos de reacção secundários.

Embora não seja possível determinar se há um aumento ou uma diminuição das percentagens de excesso enantiomérico quando se passa a reacção em fase homogénea para as reacções em fase heterogénea, verifica-se que os valores obtidos são baixos.

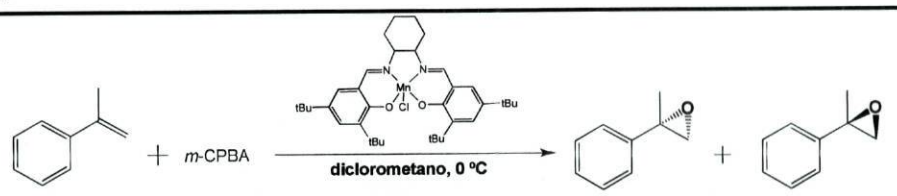
No que respeita aos tempos de reacção, observa-se um aumento quando se passa da fase homogénea para a fase heterogénea, nas mesmas condições experimentais. Este efeito é comum após a heterogeneização de complexos metálicos em matrizes porosas, e é atribuído a limitações difusionais impostas aos substratos e reagentes pela rede porosa da matriz.[12]

A reutilização é uma das grandes vantagens dos catalisadores heterogéneos e pode, também, fornecer informações úteis sobre o processo de ancoragem e sobre a estabilidade do catalisador durante o ciclo catalítico. Como pode ser visto através da Tabela 6.2 e da Figura 6.5, os materiais M13 e M14 mantêm a sua eficiência catalítica ao longo de dois ciclos catalíticos, o que indica que ambos os processos de encapsulação são bastantes eficazes, evitando a desactivação do complexo e fenómenos de lixiviação, pelo menos durante dois ciclos.

6.3.2- Epoxidação do α-Metilestireno

Os resultados obtidos na epoxidação do α-metilestireno, usando os materiais M13 e M14 como catalisadores heterogéneos e *m*-CPBA/NMO como sistema oxidativo em diclorometano, a 0 °C, encontram-se resumidos na Tabela 6.3 e na Figura 6.6; os dados da reacção em fase homogénea estão também incluídos.

Tabela 6.3. Epoxidação do α-metilestireno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea[a].



Catalisador	Ciclo	tempo (h)	C (%)[b]	S_{ep} (η)[c] (%)	ee (%)[d]	TON[e]
		0,25	38	95 (37)	34	2731
		1	49	96 (47)	30	3736
		2	50	95 (48)	28	3773
(*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl]	1°	3	50	95 (47)	27	3773
		4	51	95 (48)	28	3848
		5	51	95 (48)	27	3848
		1	6	100 (6)	78	67
		2	5	100 (5)	34	56
		4	6	100 (6)	45	67
	1°	24	43	100 (43)	24	479
		30	43	100 (43)	26	479
		72	41	100 (41)	35	456
M13		1	3	100 (3)		51
		2	5	100 (5)		85
		4	17	100 (17)		288
	2°	6	19	100 (19)	70	322
		24	26	100 (26)	45	441
		30	20	100 (20)	63	339
		48	21	100 (21)	70	356
		1	5	100 (5)		55
		4	9	100 (9)	30	99
		6	8	100 (8)	29	88
	1°	25	12	100 (12)	44	132
		30	21	100 (21)	43	231
		48	20	100 (20)	66	220
		1	9	100 (9)		143
M14		2	11	100 (11)	54	174
		4	18	100 (18)	74	285
		6	16	100 (16)	79	254
	2°	24	19	100 (19)	75	301
		30	19	100 (19)		301
		48	21	100 (21)	72	333
		49	19	100 (19)	63	301

[a] Condições reaccionais usadas: 0,500 mmol α-metilestireno, 0,500 mmol clorobenzeno (padrão interno), 1: 2,5 mmol *m*-CPBA/NMO, 0,000656 mmol (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] ou 0,100 g catalisador heterogéneo. [b] Percentagem de conversão baseada no consumo de α-metilestireno. [c] Percentagem de selectividade em epóxido; os valores indicados entre parêntesis referem-se ao rendimento: η = (%C x %S) / 100. [d] Percentagem de excesso enantiomérico. [e] TON = (%C × %S × n(α-metilestireno)$_{inicial}$) / mmol (Mn).

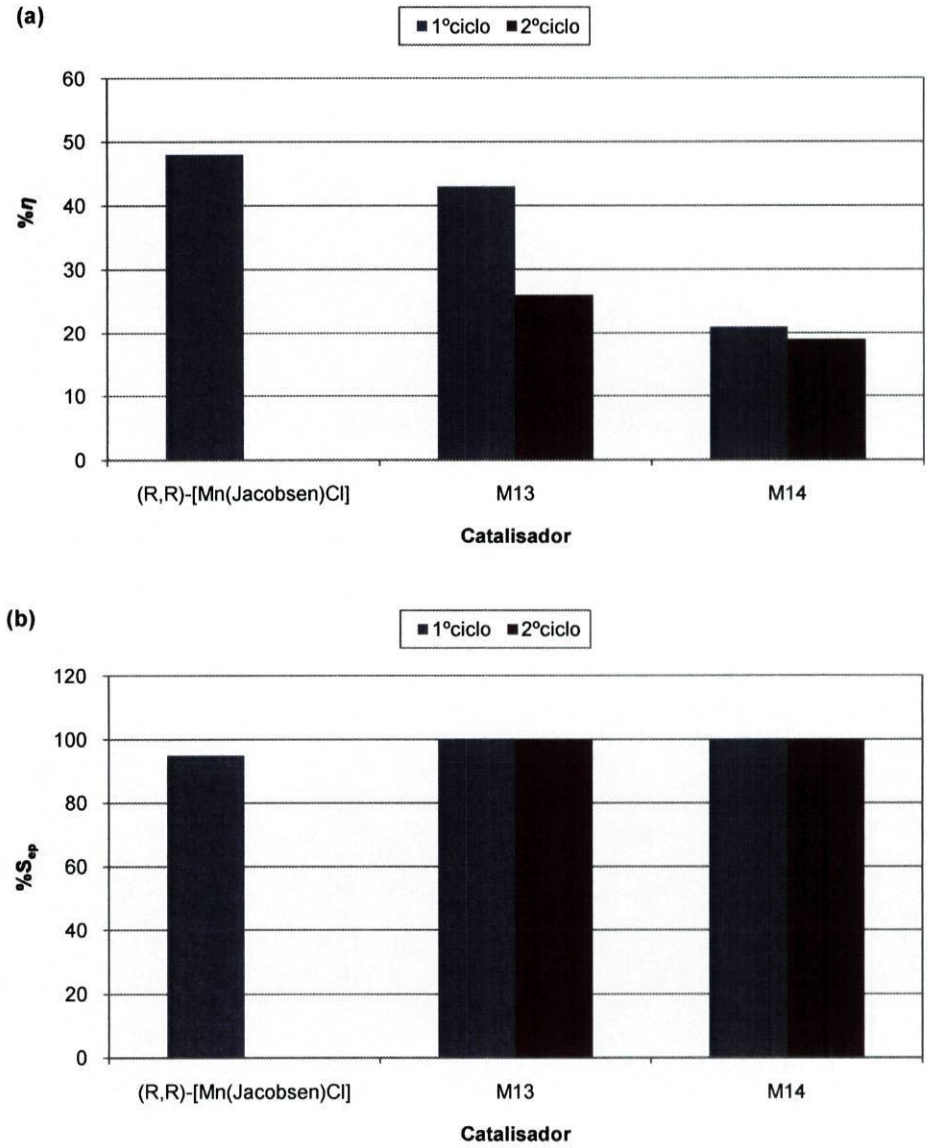


Figura 6.6. Epoxidação do α-metilestireno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: (a) %*η* *vs* catalisador e (b) $\%S_{ep}$ *vs* catalisador.

A conversão do α-metilestireno atinge os 51% na fase homogénea mas diminui consideravelmente nas reacções em fase heterogénea (≈ 20%), exceptuando no primeiro ciclo do catalisador M13, onde a conversão atinge os 43%. Também o TON sofre uma diminuição significativa quando se passa da reacção em fase homogénea para as reacções em fase heterogénea, indicando que a actividade catalítica do complexo diminuiu após o processo de encapsulação. Porém, a selectividade do epóxido aumenta de 95% na fase homogénea para 100% na fase heterogénea, revelando que nas reacções em fase heterogénea não há formação de produtos de reacção secundários.

No que diz respeito à percentagem de excesso enantiomérico, e quando comparamos a reacção em fase homogénea com as reacções em fase heterogénea, observa-se um aumento destes valores. Percentagens de excesso enantiomérico elevadas podem ser vantajosas quando o objectivo final é isolar os enantiómeros.

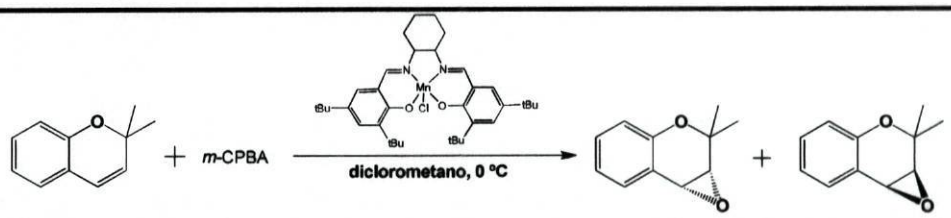
Relativamente aos tempos de reacção, observa-se um grande aumento quando se passa da fase homogénea para a fase heterogénea, usando as mesmas condições reaccionais. Tal como na reacção de epoxidação do estireno, este aumento pode ser explicado por limitações difusionais.[12]

A Tabela 6.3 e a Figura 6.6 mostram que o material M13 diminui a sua eficiência catalítica no segundo ciclo para metade e o material M14 mantêm a sua eficiência catalítica ao longo dos dois ciclos catalíticos. Este resultado revela que ambos os processos de encapsulação são bastantes eficazes, evitando a desactivação do complexo e fenómenos de lixiviação, pelo menos durante dois ciclos.

6.3.3- Epoxidação do 4-Ciano-2,2-Dimetilcromeno

Os resultados obtidos na epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, usando os materiais M13 e M14 como catalisadores heterogéneos e *m*-CPBA/NMO como sistema oxidativo em diclorometano, a 0 °C, encontram-se resumidos na Figura 6.7 e na Tabela 6.4; os dados da reacção em fase homogénea estão também incluídos.

Tabela 6.4. Epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno a 0 °C catalisada por (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e heterogénea[a].



Catalisador	Ciclo	tempo (h)	C (%)[b]	S_{ep} (η)[c] (%)	ee (%)[d]	TON[e]
(*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl]	1°	0,25	55	100 (55)	23	4522
		1	57	100 (57)	27	4687
		3	54	100 (54)	38	4440
		4	61	100 (61)	88	5015
M13	1°	24	3	100 (3)	56	34
	2°	24	14	100 (14)	42	219
M14	1°	30	3	100 (3)	37	33
	2°	24	9	100 (9)	23	155

[a] Condições reaccionais usadas: 0,500 mmol 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, 0,500 mmol clorobenzeno (padrão interno), 1: 2,5 mmol *m*-CPBA/NMO, 0,000656 mmol (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] ou 0,100 g catalisador heterogéneo. [b] Percentagem de conversão baseada no consumo de 4-ciano-2,2-dimetilcromeno. [c] Percentagem de selectividade em epóxido; os valores indicados entre parêntesis referem-se ao rendimento: η = (%C x %S) / 100. [d] Percentagem de excesso enantiomérico. [e] TON = (%C × %S × n(4-ciano-2,2-dimetilcromeno)$_{inicial}$) / mmol (Mn).

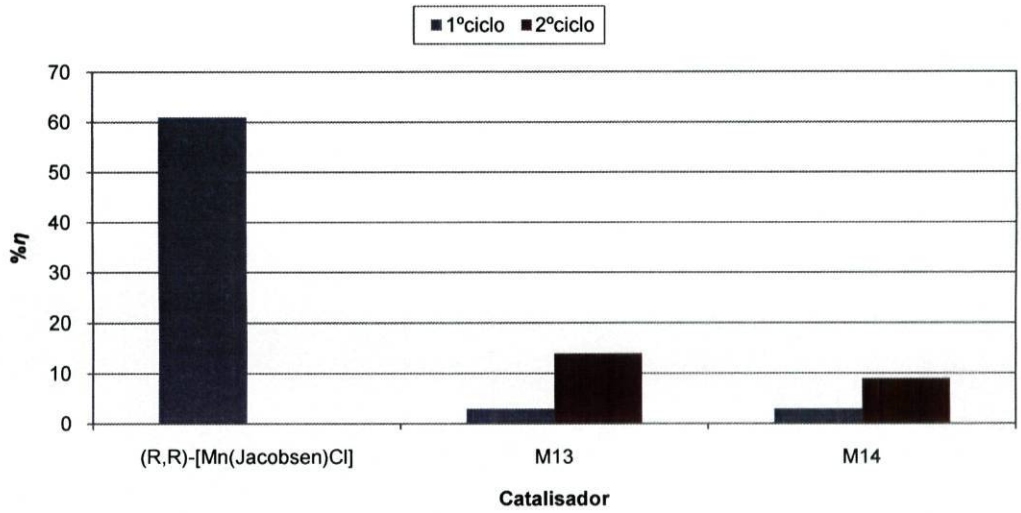


Figura 6.7. Epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno catalisada pelo complexo (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] em fase homogénea e encapsulado em Al-WYO: %η *vs* catalisador.

No caso da epoxidação do substrato 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, a conversão em epóxido atinge os 61% na reacção em fase homogénea, diminuindo significativamente quando se passa para as reacções em fase heterogénea, onde se obtêm valores de conversão entre 3 e 14%. Tal como nas reacções anteriores, há uma diminuição significativa do TON, o que indica que a actividade catalítica do complexo diminui após o processo de encapsulação.

Não se observam alterações na selectividade do epóxido que é de 100% tanto em fase homogénea como em fase heterogénea, o que significa que não há formação de produtos de reacção secundários, independentemente da fase em que a reacção ocorre. Quando comparamos a reacção em fase homogénea com as reacções em fase heterogénea, observa-se um aumento dos valores de percentagem de excesso enantiomérico.

Tal como esperado, há um aumento dos tempos de reacção quando se passa da fase homogénea para a fase heterogénea, nas mesmas condições reaccionais, devido às limitações difusionais impostas pela rede porosa da matriz.[12]

Os resultados expressos na Tabela 6.4 e na Figura 6.7 revelam que os materiais M13 e M14 são pouco eficientes na reacção de epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, embora pareça haver um aumento da sua eficiência catalítica quando se reutilizam os catalisadores, ou seja, durante o 2º ciclo catalítico.

6.4- Conclusões

Foram preparados dois novos catalisadores por heterogeneização de um complexo de *Jacobsen* quiral numa argila com pilares, segundo duas metodologias de encapsulação na argila com formação simultânea de pilares. No método A, o complexo é adicionado à suspensão de argila e posteriormente procede-se à formação dos pilares e no método B, o complexo é adicionado à solução de oligómeros, que posteriormente se adiciona à suspensão de argila.

Os dados obtidos por adsorção de azoto a -196 ºC, XRD e FTIR mostram que a encapsulação do (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] foi conseguida em ambos os métodos, ainda que com baixas eficiências de encapsulação (4,4% no método A e 4,5% no método B).

A actividade catalítica dos novos materiais foi testada na reacção de epoxidação de três alcenos, o estireno, o α-metilestireno e o 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, e verificou-se que, nos três casos, há uma diminuição da percentagem de conversão em epóxido e um aumento da selectividade, relativamente aos observados nas reacções em fase homogénea. Os tempos reaccionais das três reacções de epoxidação sofrem um aumento significativo devido às limitações difusionais impostas pela matriz porosa.

Apesar dos materiais preparados apresentarem actividades catalíticas muito semelhantes, as conclusões que se podem retirar dos resultados obtidos dependem do substrato a que nos referimos. Assim, os materiais M13 e M14 parecem ser catalisadores eficientes nas reacções de epoxidação do estireno e do α-metilestireno e com elevadas selectividades. Na reacção de epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno estes materiais não são tão eficientes como catalisadores, embora apresentem também uma elevada selectividade.

CAPÍTULO VII

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Assistimos nos últimos anos, a uma procura crescente de novos processos de síntese para o fabrico dos inúmeros produtos que são usados no dia-a-dia. A esta procura surgem associados conceitos como sustentabilidade e química verde . Dado que mais de 90% das reacções de síntese industrial de produtos químicos são processos catalíticos, a procura de novos catalisadores que permitam aumentar velocidades de reacção e selectividades é actualmente uma área em grande expansão. Em geral, os catalisadores baseados em complexos de metais de transição exibem, em fase homogénea, elevada selectividade química e actuam como indutores de enantiosselectividade, recebendo por isso especial atenção.

A heterogeneização dos complexos de metais de transição em suportes sólidos permite a combinação das suas propriedades catalíticas homogéneas com as propriedades dos catalisadores heterogéneos, tais como a facilidade de remoção do meio reaccional, selectividade de forma e reutilização.

Avaliaram-se quatro novos catalisadores heterogéneos por ancoragem/encapsulação de complexos de VO(IV) e Mn(III) em argilas e argilas com pilares.

O complexo $[VO(Brma)_2]$ foi imobilizado na laponite previamente funcionalizada com APTES, com um rendimento de 75%, dando origem ao material designado por $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap. Os materiais preparados foram caracterizados por análises químicas e FTIR e o material $[VO(Brma)_2]$APTES@Lap foi testado como catalisador heterogéneo na epoxidação do geraniol, à temperatura ambiente, utilizando o TBHP como fonte de oxigénio. Verificou-se que houve uma diminuição nos valores de percentagem de conversão, regiosselectividade e TON e um aumento do tempo de reacção, quando comparados com os valores obtidos na reacção em fase homogénea, pelo que se conclui que o processo de ancoragem não foi eficaz. Apesar disso, futuramente, seria interessante testar o catalisador heterogéneo na epoxidação de outros álcoois alílicos, ao longo de vários ciclos catalíticos para avaliar a sua capacidade de reutilização.

O complexo [Mn(4-OHsalhd)Cl] foi imobilizado na AL2 previamente funcionalizada com BrPTMS, originando o material designado por [Mn(4-OHsalhd)Cl]BrPTMS@AL2. Os materiais foram caracterizados por SEM-EDS e FTIR e a actividade catalítica do catalisador heterogéneo foi testada na epoxidação do α-metilestireno, a 0 °C, utilizando *m*-CPBA e NMO como oxidante e co-oxidante, respectivamente. Foram obtidos valores elevados de rendimento em epóxido (32%) e de selectividade (92%). Seria importante, no futuro, realizar testes de reutilização deste catalisador heterogéneo.

O complexo quiral (*R,R*)-[Mn(Jacobsen)Cl] foi encapsulado na Al-WYO por duas metodologias diferentes de encapsulação com formação simultânea de pilares, dando origem aos materiais designados por M13 e M14 com rendimentos de encapsulação de 4,4

e 4,5%, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados por adsorção de azoto a -196 °C, XRD e FTIR. Foram também testados como catalisadores heterogéneos nas reacções de epoxidação do estireno, do α-metilestireno e do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno, a 0 °C, utilizando *m*-CPBA/NMO como sistema oxidante. Verificou-se que os materiais preparados apresentam actividades catalíticas muito semelhantes, embora as conclusões a retirar dos resultados obtidos dependam do substrato utilizado. Assim, na epoxidação do estireno e do α-metilestireno, os materiais M13 e M14 parecem ser catalisadores eficientes e com elevadas selectividades; na reacção de epoxidação do 4-ciano-2,2-dimetilcromeno estes materiais não são catalisadores eficientes, apesar de também apresentarem uma selectividade elevada. Futuramente, seria interessante testar os catalisadores heterogéneos ao longo de vários ciclos catalíticos, para avaliar a sua capacidade de reutilização, assim como utilizá-los nas reacções de epoxidação de outros alcenos.

CAPÍTULO VIII

BIBLIOGRAFIA

1 *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, 1ª edição (1973), Vol.3, pp. 491-497 e 771-782.

2 G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McClenerty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press (1987) Vol.4, pp. 2-95.

3 P. S. Dixit, K. Srinivasan, *Inorganic Chemistry*, **27** (1988) 4507.

4 P. G. Cozzi, *Chemical Society Reviews*, **33** (2004) 410.

5 A. R. Silva, K. Wilson, J. H. Clark, C. Freire, *Microporous and Mesoporous Materials*, **91** (2006) 128.

6 C. Baleizão, H. Garcia, *Chemical Reviews*, **106** (2006) 3987.

7 R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, I. Ahmad, S. Singh, R. V, Jasra, *Journal of Catalysis*, **221** (2004) 234.

8 D. Wang, M. Wang, R. Zhang, X. Wang, A. Gao, J. Ma, L. Sun, *Applied Catalysis A: General*, **315** (2006) 120.

9 L. Canali, D. Sherrington, *Chemical Society Reviews*, **28** (1999) 85.

10 C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany, *Topics in Catalysis*, **5** (1998) 75.

11 A. R. Silva, J. L. Figueiredo, C. Freire, B. Castro, *Microporous and Mesoporous Materials*, **68** (2004) 83.

12 I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **278** (2007) 82.

13 G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McClenerty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press (1987) Vol.3, pp. 454-505.

14 C. Pereira, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **283** (2008) 5.

15 K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta*, **12** (1979) 63.

16 G. M. Lobmaier, H. Trauthwein, G. D. Frey, B. Sharbert, E. Herdtweck, W. A. Hermann, *Journal of Organometallic Chemistry*, **691** (2006) 2291.

17 R. B. Pellegrino, R. Buffon, *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, **15** (2004) 527.

18 T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *Journal of the American Chemical Society*, **101** (1979) 159.

19 K. H. Thompson, C. A. Barta, C. Orvig, *Chemistry Society Reviews,* **35** (2006) 545.

20 M. A. Santos, *Coordination Chemistry Reviews*, **228** (2002) 187.

21 J. A. Lewis, B. L. Tran, D. T. Puerta, , E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, S. M. Cohen, *Dalton Transactions* (2005) 2588.

22 O. D. Lopez, J. T. Goodrich, F. Yang, L. B. Snyder, *Tetrahedron Letters*, **48** (2007) 2063.

23 Z. D. Liu, R. C. Hider, *Medical Research Reviews*, **22** (2002) 26.

24 M. Rangel, A. Leite, M. J. Amorim, E. Garribba, G. Micera, E. Lodyga-Chruscinska, *Inorganic Chemistry*, **45** (2006) 8086.

25 M. M. Finnegan, T. G. Lutz, W. O. Nelson, A. Smith, C. Orvig, *Inorganic Chemistry*, **26** (1987) 2171.

26 D. T. Puerta, M. Botta, C. J. Jocher, E. J. Werner, S. Avedano, K. N. Raymond, S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006) 2222.

27 J. A. Lewis, J. Mongan, J. A. McCammon, S. M. Cohen, *ChemMedChem*, **1** (2006) 694.

28 B. M. Choudary, T. Ramani, H. Maheswaran, L. Prashant, K. V. S. Ranganath, K. V. Kumar, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **348** (2006) 493.

29 I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Applied Catalysis A: General*, **212** (2001) 175.

30 H. Zhang, Y. M. Wang, L. Zhang, G. Gerritsen, H. C. L. Abbenhius, R. A. van Santen, C. Li, *Journal of Catalysis*, **256** (2008) 226.

31 M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **258** (2006) 327.

32 J. T. Kloprogge, *Journal of Porous Materials*, **5** (1998) 5.

33 K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *Advances in Colloid and Interface Science*, **140** (2008) 114.

34 M. A. Osman, M. Ploetze, U. W. Suter, *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 2359.

35 C. Pereira, S. Patrício, A. R. Silva, A. L. Magalhães, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** (2007) 570.

36 G. Centi, S. Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials*, **107** (2008) 3.

37 R. M. Barrer, J. S. S. Reay, *Transactions of the Faraday Society*, **53** (1957) 1253.

38 J. T. Kloprogge, L. V. Duong, R. L. Frost, *Environmental Geology*, **47** (2005) 967.

39 A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catalysis Reviews*, **42** (2000) 145.

40 J. Pires, M. B. de Carvalho, A. P. Carvalho, *Zeolites*, **19** (1997) 107.

41 P. Salerno, S. Mendioroz, *Applied Clay Science*, **22** (2002) 115.

42 D. Jerónimo, J. M. Guil, B. M. Corbella, H. Vasques, A. Miranda, J. M. Silva, A. Lobato, J. Pires, A. P. Carvalho, *Applied Catalysis A: General*, **330** (2007) 89.

43 M. E. Gyftopoulou, M. Millan, A. V. Bridgwater, D. Dugwell, R. Kandiyoti, J. A. Hrijac, *Applied Catalysis A: General*, **282** (2005) 205.

44 P. Das, I. Kuzniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **248** (2006) 135.

45 P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou, C. B. Molina, *Microporous and Mesoporous Materials*, **29** (1999) 267.

46 S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Applied Catalysis B: Environmmental*, **70** (2007) 437.

47 M. R. Sun Kou, S. Mendioroz, P. Salerno, V. Muñoz, *Applied Catalysis A: General*, **240** (2003) 273.

48 F. González, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, S. Mendioroz, *Inorganic Chemistry*, **31** (1992) 727.

49 P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Materials*, **6** (1996) 27.

50 L. Chmielarz, P. Kustrowski, M. Zbroja, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Applied Catalysis B: Environmmental*, **45** (2003) 103.

51 J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69** (2008) 1121.

52 B. Cardoso, J. Pires, A. P. Carvalho, I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, B. Castro, C. Freire, *Microporous and Mesoporous Materials*, **86** (2005) 295.

53 I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Langmuir*, **21** (2005) 10825.

54 S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **62** (1940) 1723.

55 S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60** (1938) 309.

56 B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Journal of Catalysis*, **4** (1965) 319.

57 J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th. J. Osinga, *Journal of Colloid and Interface Science*, **21** (1966) 405.

58 T. A. Fernandes, C. D. Nunes, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, P. Brandão, J. Rocha, I. S. Gonçalves *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **112** (2008) 14.

59 G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination: A Pratical Guide*, Wiley Interscience, 2ª edição (1989) pp. 23-25.

60 I. M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press (1989), pp. 39-54.

61 http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (último acesso no dia 29/10/2008).