

**RITA ISABEL SIMÕES PINTO FERREIRA**

(LICENCIADA EM ENGENHARIA QUÍMICA – U.P.)



**COMPLEXOS DE METAIS IMOBILIZADOS  
EM ALUMINO-SILICATOS POROSOS –  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM CATÁLISE**

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



**FC**

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
2002

**RITA ISABEL SIMÕES PINTO FERREIRA**

(LICENCIADA EM ENGENHARIA QUÍMICA – U.P.)



**COMPLEXOS DE METAIS IMOBILIZADOS  
EM ALUMINO-SILICATOS POROSOS –  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM CATÁLISE**

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



**FC**

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
2002

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à contribuição de pessoas e instituições às quais dirijo o meu sincero agradecimento:

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, a concessão de uma bolsa de doutoramento.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, a aceitação como aluna de doutoramento.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, meu orientador, o acolhimento no seu grupo, a proposta do tema da dissertação e o empenho na realização deste trabalho.

À Doutora Cristina Freire, minha co-orientadora, a permanente e dedicada disponibilidade para esclarecimento de questões e o encorajamento em todos os momentos da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, o acolhimento no seu laboratório, bem como o partilhar da sua grande experiência na caracterização dos materiais.

Ao Professor Doutor Avelino Corma, o acolhimento gentil no Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, Espanha.

Ao Professor Doutor Hermenegildo García, do Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, a preciosa orientação nos ensaios catalíticos.

Ao Doutor Joaquim Faria, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, o auxílio na utilização do espectrofotómetro de infra-vermelho.

Ao Doutor João Pires e à Doutora Ana Paula Carvalho, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela argila com pilares BENAVIDA.

Ao Professor Doutor Vicente Fornés e ao seu grupo do Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, a possibilidade de realizar alguns estudos de caracterização e análise dos materiais.

À Doutora María José Sabater, do Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, o apoio na realização das primeiras reacções de catálise.

A todos meus colegas de laboratório do Departamento de Química, o apoio essencial e o companheirismo ao longo dos últimos quatro anos.

Aos meus colegas do Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, a simpatia e o acompanhamento durante os seis meses passados em Espanha, em especial, ao Carlos Baleizão, pela sua amizade.

Ao Uwe Pischel, as correções, a ajuda nos desenhos das figuras e as valiosas discussões científicas.

Aos meus amigos, em especial, à Patrícia, à Isabel e à Helena, as longas conversas que contribuíram para o nosso crescimento individual.

À Maria do Céu, o seu apoio e amizade, sempre presentes e imprescindíveis em tantas ocasiões.

À Ana Claudia, minha irmã, o ânimo indispensável oferecido incondicionalmente em todos os momentos da minha vida, bem como a sua ajuda e conselhos e ao Carlos Jorge, a revisão do texto e o auxílio sempre disponível.

Ao Uwe, muito especialmente, o seu carinho, a paciência e a motivação transmitida durante a escrita desta dissertação.

Aos meus pais, pela sua preciosa ajuda, incentivo e amparo continuamente presentes ao longo dos anos, em particular, nos que incluíram a realização deste trabalho.

## RESUMO

### *COMPLEXOS DE METAIS IMOBILIZADOS EM ALUMINO-SILICATOS POROROS – CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES EM CATÁLISE*

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como objectivo a preparação e caracterização de materiais compósitos baseados em complexos de metais de transição com bases de Schiff e alumino-silicatos, e aplicações em catálise.

Foram sintetizados complexos de cobre(II) com bases de Schiff pentadentadas de esfera de coordenação  $N_3O_2$  derivadas da acetilacetona e complexos de níquel(II), cobre(II) e manganês(III) com bases de Schiff tetradentadas de esfera de coordenação  $N_2O_2$  derivadas do salicilaldeído. No grupo dos complexos de níquel(II) foram preparados complexos com ligandos que apresentavam diferentes pontes diimina e substituintes no fragmento de aldeído e ainda dois complexos quirais com os centros estereogénicos situados nos carbonos da ponte diimina.

Os complexos de metais de transição foram caracterizados por análises elementares, técnicas de ressonância magnética (RMN de  $^1H$  no caso dos complexos de níquel e RPE no caso dos complexos de cobre(II)) e por técnicas espectroscópicas (infra-vermelho e ultra-violeta/visível).

Os complexos de cobre(II) com bases de Schiff pentadentadas  $N_3O_2$  foram encapsulados no zeólito NaX e na argila com pilares BENA VILA pelo *método da síntese do complexo in situ*. Os complexos de cobre(II), níquel(II) e manganês(III) com bases de Schiff tetradentadas de esfera de coordenação  $N_2O_2$  foram encapsulados nos zeólitos NaX e NaY pelo *método do ligando flexível*.

Os novos materiais compósitos foram caracterizados por técnicas de análise elementar, morfológica e estrutural (espectroscopia de emissão atómica com plasma induzido, microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia fotoelectrónica de raios-X e difracção de raios-X), técnicas espectroscópicas moleculares (infra-vermelho, ultra-violeta/visível e ressonância paramagnética electrónica — no caso dos zeólitos com

complexos de cobre) e técnicas de análise superficial (isotérmicas de adsorção de azoto e termogravimetria). As técnicas de caracterização mostraram que os complexos foram encapsulados com sucesso e sem alteração da morfologia e estrutura das matrizes.

Os resultados fornecidos pelas diferentes técnicas espectroscópicas permitiram verificar que, de um modo geral, os complexos encapsulados apresentam pequenas distorções relativamente aos complexos livres.

Os complexos de níquel(II) preparados foram testados como catalisadores em fase homogénea na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl, verificando-se que estes são activos nesta reacção. Os complexos de níquel(II) quirais foram testados na mesma reacção assimétrica e mostraram ser enantioselectivos na presença de bases de Lewis. Com base em diversos estudos efectuados, foi proposto um ciclo catalítico para a reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl catalisada por complexos de níquel(II) em fase homogénea.

A actividade catalítica dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de níquel(II) encapsulados foi avaliada na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl. Os catalisadores heterogéneos mostraram ser eficientes na reacção de epoxidação, podendo, em alguns casos, ser reutilizados com sucesso, sem perda da suas propriedades catalíticas (conversão e selectividade química).

## ABSTRACT

### *METAL COMPLEXES IMMOBILISED IN POROUS ALUMINOSILICATES – CHARACTERISATION AND APPLICATIONS IN CATALYSIS*

The aim of this work was the preparation and characterisation of composite materials based on transition metal complexes with Schiff bases and aluminosilicates. It was also the interest of this work to investigate the materials as potential heterogeneous catalysts.

Copper(II) complexes with five-co-ordinate Schiff base ligands derived from acetylacetone and with a  $N_3O_2$  co-ordination sphere and copper(II), nickel(II), and manganese(III) complexes with four-co-ordinate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and with a  $N_2O_2$  co-ordination sphere were synthesised. Among the nickel(II) complexes, a variety of ligands with different amine bridges and several substituents in the aldehyde part were used. Also, two chiral nickel(II) complexes were synthesised. All transition metal complexes were characterised by chemical analysis, magnetic resonance spectroscopy ( $^1H$  NMR for nickel complexes and EPR for copper complexes) and other spectroscopic techniques (infrared and UV-Vis).

The copper complexes with five-co-ordinate Schiff base ligands derived from acetylacetone were immobilised in zeolite NaX and in BENAVIDA pillared clay by the *in situ complex synthesis method*, while the copper(II), nickel(II) and manganese(III) complexes with four-co-ordinate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde were entrapped in NaX and NaY zeolites by the *flexible ligand method*. The new materials were characterised in respect to their chemical composition, their structure and morphology by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. The materials were also examined by molecular spectroscopic techniques (infrared and UV-Vis) as well as physical adsorption isotherm measurements and thermogravimetry. The different techniques showed that the immobilisation process occurred without damage to the matrix framework and the entrapped complexes exhibit structural and electronic properties that are slightly different from those of the free complexes.

In the second part of the work, nickel(II) complexes were proven to be active as homogeneous catalysts in the epoxidation reaction of *trans*- $\beta$ -methylstyrene using NaOCl as oxidant and the chiral catalysts were enantioselective when used in the same reaction in the presence of Lewis bases. A mechanistic approach to the epoxidation reaction by nickel(II) complexes has been formulated based on several experiments.

The catalytic activity of the NaX and NaY zeolites with the entrapped nickel(II) complexes was also investigated in the epoxidation reaction of *trans*- $\beta$ -methylstyrene using NaOCl as oxidant. The materials were efficient heterogeneous catalysts in this reaction and, in some cases, could be re-used without loss of their activity or selectivity.



## RÉSUMÉ

### *COMPLEXES METALLIQUES IMMOBILISÉS EN ALUMINOSILICATES POREUX – CARACTÉRISATION ET APPLICATIONS EN CATALYSE*

L'objectif de ce travail était la préparation et caractérisation des matériaux composites basés en complexes de métaux de transition avec des bases de Schiff et des aluminosilicates, et leur utilisation comme catalyseurs. Des complexes de cuivre(II) ont été préparés avec des bases de Schiff de sphère de coordination  $N_3O_2$  dérivées de la acétylacétone et des complexes de nickel(II), cuivre(II) et manganèse(III) avec des bases de Schiff de sphère de coordination  $N_2O_2$  dérivées du salicyaldéhyde. Dans le groupe des complexes de nickel(II), complexes avec des ligands différents et deux complexes chiraux ont été préparés.

Les complexes de métaux de transition ont été caractérisés par analyse chimique, résonance magnétique ( $^1H$  RMN, les complexes de nickel(II) et RPE, les complexes de cuivre(II)) et méthodes spectroscopiques moléculaires (infrarouge et UV-Vis).

Les complexes de cuivre(II) avec des bases de Schiff de sphère de coordination  $N_3O_2$  ont été immobilisés dans la zeolithe NaX et dans l'argile à piliers BENAVIDA, par la *méthode de la synthèse du complexe in situ*. Par ailleurs, les complexes de cuivre(II), nickel(II) et manganèse(III) avec des bases de Schiff de sphère de coordination  $N_2O_2$  ont été immobilisés par la *méthode du ligand flexible*.

Les nouveaux matériaux composites ont été caractérisés par des techniques d'analyse élémentaire, morphologique et structurale (spectroscopie d'émission atomique, microscopie électronique, spectroscopie des photoélectrons et diffraction des rayons X) et par des techniques spectroscopiques (infrarouge, UV-Vis et résonance paramagnétique électronique) et techniques d'analyse superficielle (mesures d'adsorption physique et thermogravimétrie). Celles-ci ont permis vérifier que les complexes immobilisés présentent des petites distorsions relativement aux complexes isolés.

Les complexes de nickel(II) préparés ont été expérimentés comme catalyseurs homogènes de la réaction d'époxydation de *trans*- $\beta$ -méthylstyrène pour NaOCl. Les complexes de nickel(II) chiraux étudiés dans cette réaction sont énantiosélectifs en

## RÉSUMÉ

présence de bases de Lewis. Un mécanisme de la réaction catalytique basé en études divers a été proposé dans ce travail.

L'activité catalytique des zéolithes NaX e NaY avec les complexes de nickel(II) immobilisés a été étudiée dans la réaction d'époxydation de *trans*- $\beta$ -méthylstyrène pour NaOCl. Les catalyseurs hétérogènes sont efficaces dans la réaction et peuvent être réutilisés sans perte de leur activité et sélectivité.

# ZUSAMMENFASSUNG

## *IN PORÖSEN ALUMINOSILIKATEN IMMOBILISIERTE METALLKOMPLEXE – CHARAKTERISIERUNG UND VERWENDUNGEN IN KATALYTISCHEN REAKTIONEN*

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Kompositmaterialien basierend auf Übergangsmetallkomplexen mit Schiffschen Basen und Aluminosilikaten. Ein spezielles Interesse bestand in der Untersuchung dieser Materialien als potentielle heterogene Katalysatoren.

Es wurden Kupfer(II)-komplexe mit fünfzähligen Schiffbasenliganden ( $N_3O_2$ -Koordinationsphäre) abgeleitet von Acetylaceton und Kupfer(II)-, Nickel(II)- sowie Mangan(III)-komplexe mit vierzähligen Schiffbasenliganden ( $N_2O_2$ -Koordinationsphäre) abgeleitet von Salicylaldehyd synthetisiert. Innerhalb der Nickel(II)-Reihe wurden Liganden mit verschiedenen Aminbrücken und unterschiedlichen Substitutionsmustern im Aldehydteil benutzt. Weiterhin wurden zwei chirale Nickel(II)-komplexe dargestellt. Die Übergangsmetallkomplexe wurden durch Elementaranalyse, magnetische Resonanzspektroskopie ( $^1H$  NMR-Spektroskopie [Nickel(II)-komplexe], ESR-Spektroskopie [Kupfer(II)-komplexe]) und optische Spektroskopie (IR und UV/Vis) charakterisiert.

Die Kupfer(II)-komplexe mit fünfzähligen Schiffbasenliganden wurden in NaX-Zeolithen und Pillared Clays (BENAVILA) immobilisiert, wofür die *in situ* Methode benutzt wurde. Währenddessen wurden die Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Mangan(III)-komplexe mit vierzähligen Schiffbasenliganden mit Hilfe der Methode der *flexiblen Liganden* in NaX und NaY-Zeolithe eingeschlossen. Die neuen Materialien wurden in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, Struktur und Morphologie mit Hilfe von induzierter Plasmaatomemissionsspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Röntgen-beugung untersucht. Weiterhin wurde eine Charakterisierung durch Infrarot- und UV/Vis-Spektroskopie, als auch physikalische Adsorptionsisothermenmessungen und Thermogravimetrie durchgeführt. Die verschiedenen Techniken zeigten, dass der Einschlussvorgang ohne Veränderung der Matrixstruktur erfolgte, und die eingeschlossenen Komplexe leicht veränderte

strukturelle und elektronische Eigenschaften gegenüber den „freien“ Verbindungen aufweisen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde demonstriert, dass die Nickel(II)-komplexe katalytische Aktivität in der Epoxidierung von *trans*- $\beta$ -Methylstyren in homogener Phase mit NaOCl als Oxidationsmittel zeigen. Mit chiralen Nickel(II)-komplexen wurde für dieselbe Reaktion unter Einsatz von Lewisbasen eine enantioselektive Steuerung beobachtet. Ein Vorschlag für einen Mechanismus der Nickel(II)-katalysierten Epoxidierung wurde auf der Basis der experimentellen Ergebnisse formuliert. Die katalytische Aktivität von NaX- und NaY-Zeolithen mit eingeschlossenen Nickel(II)-komplexen wurde für die oben erwähnte Epoxidierung von *trans*- $\beta$ -Methylstyren mit NaOCl ebenfalls untersucht. Die Materialien erwiesen sich als effiziente heterogene Katalysatoren für diesen Reaktionstyp und konnten in einigen Fällen ohne Verlust von Aktivität oder Selektivität in mehreren Zyklen genutzt werden.

# ÍNDICE GERAL

	PÁGINA
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
RESUME	vii
ZUSAMMENFASSUNG	ix
ÍNDICE GERAL	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxvii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxxii

## PARTE I TEORIA

<b>CAPÍTULO 1 ALUMINO-SILICATOS COMO SUPORTES DE CATALISADORES</b>	<b>1</b>
1.1 OS ZEÓLITOS	1
1.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA	1
<i>a) A faujasite</i>	3
<i>b) Outras estruturas de zeólitos</i>	4
<i>b) Breve descrição da síntese de zeólitos</i>	6
1.1.2 APLICAÇÕES DOS ZEÓLITOS	7
1.1.3 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITOS	8
<i>a) Retenção dos complexos em suportes porosos</i>	8
<i>b) Métodos de imobilização de complexos de metais em zeólitos</i>	9
<i>c) Aplicações dos complexos de metais imobilizados em zeólitos</i>	11
1.2 AS ARGILAS	12
1.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA	12
1.2.2 APLICAÇÕES DAS ARGILAS	13
1.2.3 AS ARGILAS COM PILARES (PILCS)	14

<b>CAPÍTULO 2 OS COMPLEXOS DE METAIS COMO CATALISADORES</b>	17
2.1 COMPLEXOS DE METAIS COMO CATALISADORES	17
2.2 REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE METAIS	18
2.2.1 IMPORTÂNCIA DOS EPÓXIDOS	18
2.2.2 AS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALISADAS POR COMPLEXOS DE METAIS	19
a) <i>As metaloporfirinas</i>	20
b) <i>Complexos de metais com ligandos salen</i>	21
c) <i>Oxidantes utilizados</i>	24
d) <i>Solventes e temperaturas</i>	25
2.3 MECANISMO DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE METAIS	25
2.4 OS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES NA EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS	31
<b>CAPÍTULO 3 BREVE DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS USADAS</b>	35
3.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS MOLECULARES	36
3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO	36
a) <i>Complexos de metais</i>	36
b) <i>Zeólitos e argilas</i>	37
3.1.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA	38
a) <i>Complexos de metais</i>	38
b) <i>Complexos tetracoordenados de níquel(II)</i>	39
c) <i>Complexos de cobre(II)</i>	40
d) <i>Complexos de manganês(III)</i>	42
e) <i>Zeólitos e argilas</i>	42
3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	43
a) <i>Complexos de cobre(II)</i>	43
b) <i>Zeólitos</i>	44
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE SUPERFICIAL	44
3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)	45
3.2.2 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	45
3.2.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS-X (XPS)	46

3.2.4	ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE AZOTO	47
3.2.5	TERMOGRAVIMETRIA	50
<b>PARTE II EXECUÇÃO EXPERIMENTAL</b>		
<b>CAPÍTULO 4 EXECUÇÃO EXPERIMENTAL</b>		<b>51</b>
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	51
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	53
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E SUPERFICIAL	53
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA MOLECULAR	54
4.2.3	CROMATOGRAFIA GASOSA	54
4.3	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS USADAS	55
4.3.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS-X	55
4.3.2	ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE AZOTO	55
4.3.3	TERMOGRAVIMETRIA	55
4.3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO	56
4.3.5	ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA	56
4.3.6	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	56
4.4	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS UTILIZADAS NAS REACÇÕES DE CATÁLISE	57
4.4.1	CATÁLISE HOMOGÉNEA	57
4.4.2	CATÁLISE HETEROGÉNEA	57
4.4.3	DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E DA SELECTIVIDADE POR CROMATOGRAFIA GASOSA	58
<b>CAPÍTULO 5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DOS LIGANDOS E COMPLEXOS DE METAIS</b>		<b>61</b>
5.1	PREPARAÇÃO DOS LIGANDOS	61
5.2	PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS	67
5.2.1	COMPLEXOS COM BASES DE SCHIFF DO TIPO $N_2O_2$	67
5.2.2	COMPLEXOS DE COBRE(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO $N_3O_2$ DERIVADAS DA ACETILACETONA	71

### PARTE III RESULTADOS

<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS LIGANDOS E COMPLEXOS DE METAIS</b>	<b>75</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANDOS E COMPLEXOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO	75
6.1.1	BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO $N_2O_2$	75
6.1.2	COMPLEXOS DE METAIS	79
	<i>a) Complexos de Níquel(II), Cobre(II) e Manganês(III) com bases de Schiff do tipo <math>N_2O_2</math> derivadas do salicilaldeído</i>	79
	<i>b) Complexos de Cobre(II) com bases de Schiff do tipo <math>N_3O_2</math> derivadas da acetilacetona</i>	86
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANDOS E COMPLEXOS POR ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA	88
6.2.1	BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO $N_2O_2$	88
6.2.2	COMPLEXOS DE METAIS	91
	<i>a) Complexos de Níquel(II), Cobre(II) e Manganês(III) com bases de Schiff do tipo <math>N_2O_2</math> derivadas do salicilaldeído</i>	91
	<i>b) Complexos de Cobre(II) com bases de Schiff do tipo <math>N_3O_2</math> derivadas da acetilacetona</i>	97
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ZEÓLITO NaX E NUMA ARGILA COM PILARES</b>	<b>99</b>
7.1	IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS PELO MÉTODO DA SÍNTESE DO COMPLEXO <i>IN SITU</i>	99
7.2	ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ZEÓLITO NaX	101
7.3	IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(II) NA ARGILA COM PILARES BENAVIDA.	101
7.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
7.4.1	CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	102
	<i>a) Composição elementar por Espectroscopia de Emissão Atômica (EAA) e Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS)</i>	102
	<i>b) Microscopia Electrónica de Varrimento</i>	104
	<i>c) Difracção de raios-X</i>	106
7.4.2	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL	108
	<i>a) Isotérmicas de Adsorção de Azoto</i>	108



b) <i>Termogravimetria</i>	110
7.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	111
a) <i>Espectroscopia de infra-vermelho</i>	111
b) <i>Espectroscopia Electrónica</i>	117
c) <i>Ressonância Paramagnética Electrónica</i>	119
7.5 CONCLUSÕES	123
<b>CAPÍTULO 8 ENCAPSULAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II), COBRE(II) E MANGANÊS(III) EM ZEÓLITOS NaX e NaY</b>	125
8.1 ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE METAIS PELO MÉTODO DO LIGANDO FLEXÍVEL	125
8.2 PROCEDIMENTO GERAL UTILIZADO NA ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE METAIS NOS ZEÓLITOS	126
8.3 ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)	128
8.3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	128
a) <i>Composição por EAA e XPS</i>	128
b) <i>Difracção de raios-X</i>	133
8.3.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL	137
a) <i>Termogravimetria</i>	137
8.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	140
a) <i>Espectroscopia de infra-vermelho</i>	140
b) <i>Espectroscopia electrónica</i>	144
8.4. ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE COBRE(II)	148
8.4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	148
a) <i>Composição por EAA e XPS</i>	148
b) <i>Difracção de raios-X</i>	151
8.4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	152
a) <i>Espectroscopia de infra-vermelho</i>	152
b) <i>Espectroscopia electrónica</i>	156
c) <i>Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica</i>	157
8.5. ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE MANGANÊS(III)	162
8.5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	162
a) <i>Composição por EAA e XPS</i>	162

	<i>b) Difracção de raios-X</i>	165
8.5.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	166
	<i>a) Espectroscopia de infra-vermelho</i>	166
	<i>b) Espectroscopia electrónica</i>	169
	<i>c) Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica</i>	171
8.6	CONCLUSÕES	174
<b>CAPÍTULO 9 ACTIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA</b>		175
9.1	A REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS	176
9.2	EPOXIDAÇÃO DE <i>trans</i> - $\beta$ -METILESTIRENO COM NaOCl CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA	176
9.2.1	PERFIL DAS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO	177
	<i>a) Atmosfera normal</i>	177
	<i>b) Atmosfera inerte</i>	180
9.2.2	CONVERSÃO E SELECTIVIDADE DAS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALISADAS PELOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)	183
9.3	OUTROS ESTUDOS RELATIVOS À ACTIVIDADE CATALÍTICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA	186
9.3.1	ACTIVIDADE CATALÍTICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) QUIRAIS E EFEITO DA ADIÇÃO DE BASES DE LEWIS	187
9.3.2	ESTEREOSELECTIVIDADE E ISOMERIZAÇÃO <i>cis-trans</i>	190
9.3.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE UMA ARMADILHA DE RADICAIS DE CARBONO (TEMPO)	191
9.3.4	EFEITO DA ADIÇÃO DE UMA ARMADILHA DE RADICAIS DE OXIGÉNIO (BHA)	191
9.3.5	CARACTERIZAÇÃO E REACTIVIDADE DO PRECIPITADO DE COR ESCURA	193
9.4	ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O MECANISMO DA REACÇÃO EM FASE HOMOGÉNEA	196
9.5	EPOXIDAÇÃO DE <i>trans</i> - $\beta$ -METILESTIRENO COM NaOCl CATALISADA PELOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NOS ZEÓLITOS (FASE HETEROGÉNEA)	199
9.5.1	EPOXIDAÇÃO DE <i>trans</i> - $\beta$ -METILESTIRENO CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NO ZEÓLITO NAX	199
9.5.2	EPOXIDAÇÃO DE <i>trans</i> - $\beta$ -METILESTIRENO CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NO ZEÓLITO NAY	201

9.5.3	REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES	203
9.6	COMPARAÇÃO DAS REACÇÕES EM FASE HETEROGÉNA COM AS REACÇÕES EM FASE HOMOGÉNEA	204
9.7	CONCLUSÕES	209

#### **PARTE IV CONSIDERAÇÕES FINAIS E BIBLIOGRAFIA**

<b>CAPÍTULO 10</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>211</b>
10.1	CONCLUSÕES FINAIS	211
10.1.1	IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS EM SUPORTES	211
10.1.2	COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS EM FASE HOMOGÉNEA	212
10.1.3	ACTIVIDADE CATALÍTICA DE ZEÓLITOS COM COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS	213
10.2	PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	214
<b>CAPÍTULO 11</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>217</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
<b>Figura 1.1</b> As unidades primárias dos zeólitos: tetraedros de $\text{SiO}_4$ e $\text{AlO}_4$	2
<b>Figura 1.2</b> Ácidos de Brönsted e ácidos de Lewis presentes nos zeólitos	2
<b>Figura 1.3</b> Célula unitária da estrutura da <i>faujasite</i> .	3
<b>Figura 1.4</b> Representação esquemática da estrutura da <i>faujasite</i> .	4
<b>Figura 1.5</b> Representação esquemática da estrutura do zeólito ZSM-5.	4
<b>Figura 1.6</b> Esquema da síntese e estrutura do zeólito MCM-41.	5
<b>Figura 1.7</b> Esquema da síntese e estrutura do zeólito ITQ-2.	6
<b>Figura 1.8</b> Esquema simplificado da síntese de zeólitos.	6
<b>Figura 1.9</b> Esquema da estrutura de uma argila <i>kaolinite</i> .	13
<b>Figura 1.10</b> Representação esquemática do processo de intercalação de pilares na argila e da imobilização de complexos de metais.	15
<b>Figura 2.1</b> Conversão de alcenos em epóxidos catalisada por monooxigenases.	19
<b>Figura 2.2</b> Mecanismo concertado de aproximação lateral do alceno à espécie oxo-metálica. Alceno <i>cis</i> , <b>A</b> (mais favorável) e alceno <i>trans</i> , <b>B</b> (menos favorável).	21
<b>Figura 2.3</b> Representação de um complexo de metal com ligando do tipo <i>salen</i> .	22
<b>Figura 2.4</b> Efeito do ligando axial na estrutura da espécie oxo-metálica de crómio. Sem coordenação axial ( <b>A</b> ) e coordenado axialmente com um <i>N</i> -óxido ( <b>B</b> ).	23
<b>Figura 2.5</b> Complexo de Jacobsen.	23
<b>Figura 2.6</b> Esquema do ciclo catalítico das reacções de epoxidação catalisadas por complexos de metais.	26
<b>Figura 2.7</b> Hipóteses consideradas para o intermediário formado entre a espécie oxo-metálica e o substrato.	27

<b>Figura 2.8</b>	Formação de epóxidos <i>cis</i> e <i>trans</i> através do <i>mecanismo concertado</i> (A), <i>mecanismo passo-a-passo</i> (B) e <i>mecanismo via metaloxoetano</i> (C).	28
<b>Figura 2.9</b>	Modelo teórico apresentado pelo grupo de Norrby, mostrando a evolução da coordenada da reacção partindo da espécie no estado <i>quintuplete</i> ou <i>triplete</i> .	29
<b>Figura 2.10</b>	Mecanismo <i>via</i> radical.	32
<b>Figura 3.1</b>	Grupos hidroxilo presentes nos zeólitos.	37
<b>Figura 3.2</b>	Desdobramento das orbitais <i>d</i> para complexos quadrangulares planos com ligandos de diferentes capacidades dadoras $\pi$ .	40
<b>Figura 3.3</b>	A difracção dos raios-X incidentes numa partícula cristalina.	45
<b>Figura 3.4</b>	Fotoemissão de um electrão causado pela incidência de fótons de raios-X.	47
<b>Figura 3.5</b>	Tipos de isotérmicas de adsorção física.	48
<b>Figura 5.1</b>	Esquema da preparação das bases de Schiff do tipo $N_2O_2$ e ligandos não quirais.	62
<b>Figura 5.2</b>	Ligandos quirais preparados.	63
<b>Figura 5.3</b>	Complexos de níquel(II) preparados.	68
<b>Figura 5.4</b>	Complexos de cobre(II) e manganês(III) preparados.	68
<b>Figura 5.5</b>	Esquema da síntese dos complexos de cobre(II): $[Cu(acac_2trien)]$ , R = H e $[Cu(acac_2Metrien)]$ , R = $CH_3$ .	72
<b>Figura 6.1</b>	Espectros de infra-vermelho dos ligandos com ponte etilenodiamina: $H_2(salen)$ (A), $H_2(\alpha,\alpha'-Me_2salen)$ (B), $H_2(3-MeOsalen)$ (C), $H_2(4-OHsalen)$ (D) e $H_2(5-NO_2salen)$ (E).	77
<b>Figura 6.2</b>	Espectros de infra-vermelho dos ligandos com ponte ciclo-hexanodiamina: $H_2(salhd)$ (F) e $H_2(3,5-tBusalhd)$ (G).	77
<b>Figura 6.3</b>	Espectros de infra-vermelho dos ligandos quirais: $H_2(1S,2S-salhd)$ (H) e $H_2(1R,2R-naphd)$ (I).	79
<b>Figura 6.4</b>	Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) com ponte etilenodiamina: $[Ni(salen)]$ (A), $[Ni(\alpha,\alpha'-Me_2salen)]$ (B), $[Ni(3-MeOsalen)]$ (C), $[Ni(4-OHsalen)]$ (D) e $[Ni(5-NO_2salen)]$ (E).	82
<b>Figura 6.5</b>	Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) com ponte ciclo-hexanodiamina: $[Ni(salhd)]$ (F) e $[Ni(3,5-tBusalhd)]$ (G).	82

<b>Figura 6.6</b>	Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) quirais: [Ni(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)] (H) e [Ni(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)] (I).	83
<b>Figura 6.7</b>	Espectros de infra-vermelho dos complexos de cobre(II) e manganês(III): [Cu(salen)] (J), [Cu(salhd)] (L) e [Mn(salen)].CH <sub>3</sub> COO (M).	86
<b>Figura 6.8</b>	Espectros de infra-vermelho dos complexos de cobre(II): [Cu(acac) <sub>2</sub> ] (A), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)] (B) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)] (C).	88
<b>Figura 6.9</b>	Espectros electrónicos de H <sub>2</sub> (salen) (A), H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen) (B), H <sub>2</sub> (3-MeOsalen) (C), H <sub>2</sub> (4-OHsalen) (D) e H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen) (E).	89
<b>Figura 6.10</b>	Espectros electrónicos de H <sub>2</sub> (salhd) (F) e H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd) (G).	89
<b>Figura 6.11</b>	Espectros electrónicos dos ligandos quirais: H <sub>2</sub> (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd) (H), H <sub>2</sub> (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd) (I).	90
<b>Figura 6.12</b>	Espectros electrónicos de [Ni(salen)] (A), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (B), [Ni(3-MeOsalen)] (C), [Ni(4-OHsalen)] (D) e [Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)] (E).	92
<b>Figura 6.13</b>	Espectros electrónicos de [Ni(salhd)] (F) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (G).	92
<b>Figura 6.14</b>	Espectros electrónicos dos complexos quirais: [Ni(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)] (H) e [Ni(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)] (I).	93
<b>Figura 6.15</b>	Espectros electrónicos de [Cu(salen)] (A) e [Cu(salhd)] (B).	95
<b>Figura 6.16</b>	Espectro electrónico de [Mn(salen)].CH <sub>3</sub> COO em diclorometano.	97
<b>Figura 6.17</b>	Espectros electrónicos de [Cu(acac) <sub>2</sub> ] (A), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)] (B) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)] (C).	98
<b>Figura 7.1</b>	Esquema da síntese do complexo <i>in situ</i> numa <i>supercavidade</i> do zeólito NaX.	100
<b>Figura 7.2</b>	Micrografias obtidas por MEV para o [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX (A), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (B) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (C).	105
<b>Figura 7.3</b>	Micrografias da argila inicial BENAVIDA (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN (B) [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN (B).	106
<b>Figura 7.4</b>	Difractogramas de raios-X do zeólito NaX (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX (B), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (D).	107
<b>Figura 7.5</b>	Difractogramas de raios-X da BENAVIDA (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN (B), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN (D).	107
<b>Figura 7.6</b>	Isotérmicas de adsorção dos zeólitos NaX (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX (B), [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (D).	108

<b>Figura 7.7</b>	Isotérmicas de adsorção da BENAVIDA inicial (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN (B), [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN (D).	109
<b>Figura 7.8</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito NaX inicial (A) e dos zeólitos com os complexos: [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX (B), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (D): (I), região 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (II), região dos 1800 a 1100 cm <sup>-1</sup> .	112
<b>Figura 7.9</b>	Espectros na região do infravermelho da argila BENAVIDA inicial (A), do [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN (B), do [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN (C) e do [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN (D): (I), região 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (II), região dos 1800 a 1100 cm <sup>-1</sup> .	113
<b>Figura 7.10</b>	Espectros electrónicos de NaX inicial (A), [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX (B), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (C) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (D).	117
<b>Figura 7.11</b>	Espectros electrónicos da argila BENAVIDA inicial (—) e de [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN (—), [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN (—) e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN (—).	119
<b>Figura 7.12</b>	Espectros de RPE do [Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX: I, experimental e II, simulado.	120
<b>Figura 7.13</b>	Espectros de RPE do [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX (A) e do [Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX (B): I, espectros experimentais e simulados, II.	120
<b>Figura 8.1</b>	Esquema geral da síntese de um complexo de [M(salen)] no interior da <i>supercavidade</i> de um zeólito, pelo <i>método do ligando flexível</i> .	126
<b>Figura 8.2</b>	Difractogramas de raios-X dos zeólitos NaX (A), Ni@NaX (B) e [Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX(C).	133
<b>Figura 8.3</b>	Difractogramas de raios-X dos zeólitos NaY (A), Ni@NaY (B) e [Ni(salhd)]@NaY(C).	134
<b>Figura 8.4</b>	Difractograma de raios-X de [Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)].	137
<b>Figura 8.5</b>	Termogramas dos zeólitos Ni@NaX (A) e [Ni(4-OHsalen)]@NaX (B).	138
<b>Figura 8.6</b>	Termogramas dos zeólitos Ni@NaY (A) e [Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY (B).	138
<b>Figura 8.7</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Ni@NaX (A), do zeólito [Ni(salen)]@NaX (B) : (I) região 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (II) região 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> , juntamente com o complexo [Ni(salen)] (C).	141
<b>Figura 8.8</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Ni@NaY (A), do zeólito [Ni(salhd)]@NaY (B): (I), região 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (II), região 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> , juntamente com o complexo [Ni(salhd)] (C).	142
<b>Figura 8.9</b>	Espectros electrónicos de Ni@NaX (A) e Ni@NaY (B).	145
<b>Figura 8.10</b>	Espectro electrónico de [Ni(4-OHsalen)]@NaX (A) e [Ni(4-OHsalen)]@NaY (B).	146

<b>Figura 8.11</b>	Espectro electrónico de [Ni(salen)]@NaX(A) e [Ni(salen)]@NaY (B) e complexo [Ni(salen)] livre (C).	147
<b>Figura 8.12</b>	Difractogramas de raios-X de Cu@NaX (A) e de [Cu(salen)]@NaX (B).	151
<b>Figura 8.13</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Cu@NaX (A), do zeólito [Cu(salen)]@NaX (B): (I) região 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ e (II) região 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o complexo [Cu(salen)] (C).	153
<b>Figura 8.14</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Cu@NaY (A), do zeólito [Cu(salen)]@NaY (B): (I) região 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ e (II) região 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o complexo [Cu(salen)] (C).	154
<b>Figura 8.15</b>	Espectros electrónicos de Cu@NaX (A) e [Cu(salen)]@NaX.	156
<b>Figura 8.16</b>	Espectros de ressonância paramagnética electrónica de Cu@NaX (A) e do Cu@NaY (B): espectros experimentais, I e respectivas simulações, II.	159
<b>Figura 8.17</b>	Espectros de ressonância paramagnética electrónica de [Cu(salen)] (A), [Cu(salen)]@NaX (B) e [Cu(salen)]@NaY (C).	160
<b>Figura 8.18</b>	Espectro de ressonância paramagnética electrónica de [Cu(salhd)]@NaX (I) espectro experimental, I e respectiva simulação, II.	161
<b>Figura 8.19</b>	Difractogramas de raios-X dos zeólitos Mn@NaX <sub>11</sub> (A) e [Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub> (B).	165
<b>Figura 8.20</b>	Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Mn@NaY <sub>11</sub> (A), do zeólito [Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub> (B): (I), região 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ e (II), região 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o complexo [Mn(salen)].OCOCH <sub>3</sub> (C).	167
<b>Figura 8.21</b>	Espectros electrónicos de Mn@NaX <sub>11</sub> (A) e [Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub> (B), e espectro electrónico do complexo livre, [Mn(salen)].OCCH <sub>3</sub> (C).	169
<b>Figura 8.22</b>	Espectro de RPE de Mn@NaY <sub>15</sub> . Experimental (I) e respectiva simulação (II).	171
<b>Figura 8.23</b>	Espectros de RPE de Mn@NaX <sub>15</sub> e [Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>15</sub> (espectro de menor intensidade).	172
<b>Figura 9. 1</b>	Esquema da reacção de epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno por NaOCl, catalisada por complexos metálicos.	176
<b>Figura 9. 2</b>	Perfil da reacção de epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl em atmosfera normal, catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha$ , $\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -): conversão <i>versus</i> tempo de reacção.	177



<b>Figura 9.3</b>	Selectividade em epóxido na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera normal.	178
<b>Figura 9.4</b>	Selectividade em benzaldeído na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera normal.	179
<b>Figura 9.5</b>	Selectividade em <i>outros produtos</i> na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera normal.	179
<b>Figura 9.6</b>	Perfil da reacção na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl em atmosfera inerte, catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -): conversão <i>versus</i> tempo de reacção.	181
<b>Figura 9.7</b>	Selectividade em epóxido na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera inerte.	181
<b>Figura 9.8</b>	Selectividade em benzaldeído da epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera inerte.	182
<b>Figura 9.9</b>	Selectividade em <i>outros produtos</i> da epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (- $\times$ -), [Ni(salhd)] (- $\circ$ -) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera inerte.	182
<b>Figura 9.10</b>	Formação de benzaldeído através de um radical intermediário e oxigénio molecular.	185
<b>Figura 9.11</b>	Rendimento em epóxido das reacções catalisadas pelos diferentes complexos de níquel, em atmosfera normal e em atmosfera inerte.	186
<b>Figura 9.12</b>	Isomerização de um alceno <i>cis</i> em epóxido <i>trans</i> .	190
<b>Figura 9.13</b>	2+3- <i>tert</i> -butil-hidroxianisola (BHA).	191
<b>Figura 9.14</b>	Conversão de alceno para cada concentração de BHA.	192
<b>Figura 9.15</b>	Selectividade em epóxido, benzaldeído e outros produtos em função da quantidade de BHA adicionada.	193

<b>Figura 9.16</b>	Perfil da reacção de epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno no <i>ensaio</i> 1 (—□—) e no <i>ensaio</i> 2 (—□—). Conversão <i>versus</i> tempo de reacção.	195
<b>Figura 9.17</b>	Perfis de selectividade dos produtos da epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno no <i>ensaio</i> 1: epóxido (—▲—), benzaldeído (—■—) e <i>outros produtos</i> (—●—) e no <i>ensaio</i> 2: epóxido (—△—), benzaldeído (—□—) e <i>outros produtos</i> (—○—).	195
<b>Figura 9.18.</b>	Mecanismo proposto para a reacção de epoxidação de alcenos catalisada pelos complexos de níquel(II).	198
<b>Figura 9.19</b>	Conversão e selectividade dos produtos da reacção de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno catalisada pelos zeólitos [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, na primeira e na segunda utilização, em atmosfera normal.	203
<b>Figura 9.20</b>	Conversão de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera normal.	205
<b>Figura 9.21</b>	Conversão de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera isenta de oxigénio.	206
<b>Figura 9.22</b>	Selectividade em epóxido na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera normal.	208
<b>Figura 9.23</b>	Selectividade em epóxido obtida na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera isenta de oxigénio.	208

## ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA	
<b>Tabela 4.1</b>	Programas de temperaturas adoptados em GC. Programa 1: determinação da conversão e produtos da reacção, programa 2: determinação do <i>ee</i> (coluna quiral).	59
<b>Tabela 5.1</b>	Lista de ligandos preparados.	64
<b>Tabela 5.2</b>	Complexos de cobre(II) com bases de Schiff derivadas da acetilacetona.	73
<b>Tabela 6.1</b>	Número de onda das bandas de vibração dos ligandos.	76
<b>Tabela 6.2</b>	Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de níquel(II) com ponte etilenodiamina.	80
<b>Tabela 6.3</b>	Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de níquel(II) com ponte ciclo-hexanodiamina, incluindo os complexos de níquel(II) quirais	81
<b>Tabela 6.4</b>	Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de cobre, [Cu(salen)] e [Cu(salhd)], e do complexo [Mn(salen)].CH <sub>3</sub> COO.	84
<b>Tabela 6.5</b>	Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos [Cu(acac) <sub>2</sub> ], [Cu(acac <sub>2</sub> trien)] e [Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)].	87
<b>Tabela 6.6</b>	Valores de $\lambda_{\max}$ observados para os ligandos.	91
<b>Tabela 6.7</b>	Valores de $\lambda_{\max}$ observados para os complexos de níquel(II).	93
<b>Tabela 6.8</b>	Valores de $\lambda_{\max}$ observados para os complexos de cobre(II).	95
<b>Tabela 7.1</b>	Razões Si/Al e Cu/Al (determinadas por EAA e XPS) e N/Cu (determinada por XPS) para o zeólito NaX e argila BENAVIDA, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II).	103
<b>Tabela 7.2</b>	Quantidade de cobre, determinada por EEA, dos materiais com os complexos de cobre(II) imobilizados.	104
<b>Tabela 7.3</b>	Volume de microporos e área superficial do zeólito NaX e da argila BENAVIDA, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II).	110
<b>Tabela 7.4</b>	Perdas de massa determinadas por termogravimetria do zeólito NaX inicial e do zeólito com os complexos de cobre.	111

<b>Tabela 7.5</b>	Número de onda das bandas de vibração dos complexos imobilizados no zeólito NaX e na argila BENAVIDA.	114
<b>Tabela 7.6</b>	Valores de $g$ e $ A $ obtidos para os complexos livres e para os zeólitos NaX e NaY com os complexos de cobre encapsulados.	121
<b>Tabela 8.1</b>	Zeólitos permutados, sais dos metais utilizados nas permutas e número de cátions metálicos introduzidos por cavidade.	127
<b>Tabela 8.2</b>	Energia de ligação ( $BE$ ) Ni $2p_{3/2}$ para os complexos de níquel(II).	128
<b>Tabela 8.3</b>	Energia de ligação ( $BE$ ) Ni $2p_{3/2}$ dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados. Entre parêntesis indicam-se os valores do pico satélite.	129
<b>Tabela 8.4</b>	Razões Si/Al e Ni/Si (determinadas por EAA e XPS) e razão N/Ni, (determinada por XPS) dos zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação dos complexos de níquel(II).	131
<b>Tabela 8.5</b>	Quantidade de níquel, determinada por EEA, dos zeólitos permutados e zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.	132
<b>Tabela 8.6</b>	Intensidade das reflexões 331, 311 e 220 dos zeólitos iniciais, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.	135
<b>Tabela 8.7</b>	Perdas de massa dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados e correspondente intervalo de temperatura. Entre parêntesis indica-se a origem da perda de massa — água ou matéria orgânica (mat. org.).	139
<b>Tabela 8.8</b>	Número de onda das bandas de vibração dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de níquel encapsulados, na região entre 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.	143
<b>Tabela 8.9</b>	Valores de $\lambda_{\text{max}}$ dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.	147
<b>Tabela 8.10</b>	Energias de ligação ( $BE$ ) Cu $2p_{3/2}$ dos zeólitos permutados, dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados e dos complexos livres.	148
<b>Tabela 8.11</b>	Razões Si/Al e Cu/Si (determinadas por EAA e XPS) e razão N/Cu (determinada por XPS) dos zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação dos complexos de cobre(II).	150
<b>Tabela 8.12</b>	Quantidade de cobre(II), determinada por EEA, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.	150
<b>Tabela 8.13</b>	Número de onda das bandas de vibração dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de cobre encapsulados, na região entre 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.	155

<b>Tabela 8.14</b>	Valores de $\lambda_{\max}$ dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.	157
<b>Tabela 8.15</b>	Parâmetros de RPE obtidos para os zeólitos permutados Cu@NaX e Cu@NaY, para os zeólitos com os complexos [Cu(salen)] e [Cusalhd)] encapsulados e para o complexo livre [Cu(salen)].	158
<b>Tabela 8.16</b>	Energias de ligação ( <i>BE</i> ) Mn 2p <sub>3/2</sub> obtidas por XPS para os zeólitos permutados, para os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado e para o complexo de [Mn(salen)].OCOCH <sub>3</sub> .	162
<b>Tabela 8.17</b>	Razões Si/Al e Mn/Si (determinadas por EAA e XPS) e razão N/Mn (determinada por XPS) para os zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação do complexo de manganês(III).	163
<b>Tabela 8.18</b>	Quantidade de manganês, determinada por EEA, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de manganês(III) encapsulado.	164
<b>Tabela 8.19</b>	Intensidade relativa das reflexões 330, 311 e 220 dos zeólitos iniciais, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de manganês encapsulado.	166
<b>Tabela 8.20</b>	Número de onda das bandas de vibração do complexo de manganês encapsulado nos zeólitos NaX e NaY na região entre 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.	168
<b>Tabela 8.21</b>	Valores de $\lambda_{\max}$ dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de [Mn(salen)] <sup>+</sup> encapsulado.	170
<b>Tabela 8.22</b>	Valores de $g_{\text{iso}}$ , $A_{\text{iso}}$ e $D$ determinados para os zeólitos permutados, os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado.	173
<b>Tabela 9.1</b>	Reacção de epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno catalisada pelos diferentes complexos de níquel(II), em atmosfera normal.	183
<b>Tabela 9.2</b>	Reacção de epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno catalisada pelos diferentes complexos de níquel(II), em atmosfera inerte.	184
<b>Tabela 9.3</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por [Ni(1S,2S-salhd)], 0-4 °C.	188
<b>Tabela 9.4</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por [Ni(1R,2R-naphd)], 0-4 °C.	188
<b>Tabela 9.5</b>	Conversão de alceno e selectividade dos produtos obtidos no <i>ensaio</i> 1 e no <i>ensaio</i> 2.	196

<b>Tabela 9.6</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaX, em atmosfera normal.	200
<b>Tabela 9.7</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaX, em atmosfera inerte.	200
<b>Tabela 9.8</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaY, em atmosfera normal.	201
<b>Tabela 9.9</b>	Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de <i>trans</i> - $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaY, em atmosfera inerte.	202

## LISTA DE ABREVIATURAS

### LISTA DE ABREVIATURAS DE COMPOSTOS E MATERIAIS

<i>acacen</i>	ligandos derivados de <i>bis</i> (acetilacetona)etilenodiamina
BHA	3- <i>terc</i> -butil-4-hidroxianisola
BINAP	2,2'- <i>bis</i> (difenilfosfanil-1,1'-binaftil)
<i>bpy</i>	2,2'-bipiridina
<i>ciclam</i>	ligandos derivados de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecane
<i>m</i> -CPBA	ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico
<i>dpph</i>	difenilpicrilidrazilo
H <sub>2</sub> (salen)	<i>bis</i> (salicilaldeído)etilenodiamina
H <sub>2</sub> (salhd)	<i>bis</i> (salicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina
H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)	<i>bis</i> 2-(2-hidroxiacetofenona)-1,2-etilenodiamina
H <sub>2</sub> (3-MeOsalen)	<i>bis</i> (3-metoxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina
H <sub>2</sub> (4-OHsalen)	<i>bis</i> (4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina
H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen)	<i>bis</i> (5-nitrossalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina
H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd)	<i>bis</i> (3,5-di- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina
H <sub>2</sub> (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)	<i>bis</i> (salicilaldeído)-1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -ciclo-hexanodiamina
H <sub>2</sub> (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)	<i>bis</i> (2-hidroxi-1-naftaldeído)-1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -ciclo-hexanodiamina
[Ni(salen)]	<i>bis</i> (salicilaldeído)etilenodiamina
[Ni(salhd)]	<i>bis</i> (salicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	<i>bis</i> 2-(2-hidroxiacetofenona)-1,2-etilenodiamina de níquel(II)
[Ni(3-MeOsalen)]	<i>bis</i> (3-metoxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina de níquel(II)
[Ni(4-OHsalen)]	<i>bis</i> (4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina de níquel(II)
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]	<i>bis</i> (5-nitrossalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina de níquel(II)
[Ni(3,5-tBusalhd)]	<i>bis</i> (3,5-di- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina de níquel(II)
[Ni(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)]	<i>bis</i> (salicilaldeído)-1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -ciclo-hexanodiamina de níquel(II)
[Ni(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)]	<i>bis</i> (2-hidroxi-1-naftaldeído)-1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -ciclo-hexanodiamina de níquel(II)
NaOCl	hipoclorito de sódio
NMO	<i>N</i> -óxido de 4-metilmorfolina
NBA	álcool 3-nitrobenzílico
PhIO	iodosilbenzeno
<i>pyren</i>	ligandos derivados de <i>bis</i> (piridinacarboxaldeído)etilenodiamina
<i>salen</i>	ligandos derivados de <i>bis</i> (salicilaldeído)etilenodiamina
TEMPO	2,2',6,6'-tetrametilpiperidinoxil
<i>terc</i> -BuOOH	<i>terc</i> -butilhidroperóxido
<i>tmtacn</i>	ligandos derivados de triazaciclononano
AlPO	alumino-fosfatos
BEN	argila com pilares BENAVIDA
FAU	<i>faujasite</i>
ITQ-2	zeólito lamelar
NaX	zeólito X com catiões de compensação de carga Na <sup>+</sup>
NaY	zeólito Y com catiões de compensação de carga Na
MCM-21 e MCM-41	zeólitos mesoporosos
PILC	argilas com pilares ( <i>pillared clay</i> )
SAPO	silico-alumino-fosfatos
USY	zeólito NaY ultra-estável
X	zeólito do tipo <i>faujasite</i>
Y	zeólito do tipo <i>faujasite</i>
ZSM-5	zeólito mesoporoso desenvolvido pela Mobil ( <i>zeolite Socony Mobil</i> )

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

*Infra-vermelho e ultra-violeta/visível*

UV-Vis	ultra-violeta/visível
$\delta$	modo de vibração – deformação
$\lambda$	comprimento de onda (em nm)
$\lambda_{max}$	comprimento de onda máximo (em nm)
$\nu$	modo de vibração – alongamento

*Ressonância paramagnética electrónica e ressonância paramagnética nuclear*

<b>A</b>	tensor de acoplamento hiperfino
$a_{x,y,z}$	componente de acoplamento hiperfino
$A_{x,y,z}$	acoplamento hiperfino segundo a direcção x, y, z
$A_{\parallel}$	acoplamento hiperfino segundo a direcção paralela ao campo magnético
$A_{\perp}$	acoplamento hiperfino segundo a direcção perpendicular ao campo magnético
<b>D</b>	valor de desdobramento de campo nulo
<b>g</b>	tensor g
$g_{iso}$	factor g isotrópico
$g_{x,y,z}$	factor g segundo a direcção x, y, z
$g_{médio}$	factor g médio
$g_{\parallel}$	factor g segundo a direcção paralela ao campo magnético
$g_{\perp}$	factor g segundo a direcção perpendicular ao campo magnético
<b>H</b>	Hamiltoniano de spin
<b>H</b>	campo magnético
$H_{x,y,z}$	componente do campo magnético segundo a direcção x, y, z
<b>I</b>	momento de spin nuclear
$I_{x,y,z}$	componente do momento de spin nuclear segundo a direcção x, y, z
<b>RMN</b>	ressonância magnética nuclear
<b>RPE</b>	ressonância paramagnética nuclear
<b>S</b>	momento de spin electrónico
$S_{x,y,z}$	componente do momento de spin electrónico segundo a direcção x, y, z
$\beta_e$	magnetão de Bohr
$\delta$	desvio químico
$\emptyset$	diâmetro (dos tubos de RPE)

*Difracção de raios-X*

<b>d</b>	distância entre dois átomos de uma rede cristalina
<b>DRX</b>	difracção de raios-X
<b>hkl</b>	índices (reflexões)
<b>I</b>	intensidade dos picos do difractograma
$\theta$	ângulo entre a radiação incidente e o plano

*Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X*

<b>BE</b>	energia de ligação
$E_c$	energia cinética do electrão emitido
<b>ESCA</b>	espectroscopia electrónica para análise química
<b>h</b>	constante de Plank
<b>XPS</b>	espectroscopia fotoelectrónica de raios-X
$\varphi_{esp}$	função do espectrofotómetro
$\nu$	Frequência da radiação incidente



*Isotérmicas de adsorção de azoto e termogravimetria*

$a_m$	área ocupada por uma molécula de $N_2$
BET	Brunauer, Emmett e Teller
$b_t$	Coefficiente angular utilizado no método -t
$n$	quantidade adsorvida
$n_m$	capacidade da monocamada
$N_A$	número de Avogrado
$p/p^0$	pressão relativa
$S$	área superficial
$t$	coeficiente utilizado no método -t
TG	termogravimetria
$V_{micro}$	volume de microporos
$V_M$	volume molar
$\alpha_s$	Coefficiente utilizado no método - $\alpha_s$

*Cromatografia gasosa*

$A_{reagente}$	área do pico do reagente
$A_{padrão}$	área do pico do padrão.
$ee$	excesso enantiomérico
FID	detector de ionização de chama
GC	cromatografia gasosa
TCD	detector de condutividade térmica
$t_R$	tempo de retenção

*Outros*

EEA	espectroscopia de emissão atómica com plasma induzido
FAB	espectrometria de massa
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MEV	microscopia electrónica de varrimento
PTN	condições de pressão e temperatura normais
$\eta$	rendimento da reacção
MM	massa molecular



## ALUMINO-SILICATOS COMO SUPORTES DE CATALISADORES

Os zeólitos e argilas pertencem ao grupo dos alumino-silicatos de elevada porosidade e possuem características físico-químicas e estruturais que os tornam materiais com potenciais aplicações industriais, das quais se salientam as utilizações como adsorventes, permutadores iónicos e catalisadores [1-4].

Neste capítulo faz-se uma breve descrição da composição e estrutura destes materiais, sublinhando a utilização como suportes para complexos de metais de transição utilizados como catalisadores.

### 1.1 OS ZEÓLITOS

Os zeólitos são materiais nanoporosos policristalinos com um sistema de poros rígido que adsorve moléculas com base no seu tamanho, o que impõe selectividade de forma e originou a sua designação de *peneiros moleculares* [5].

#### 1.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

Os zeólitos são macromoléculas inorgânicas e cristalinas constituídas por tetraedros  $TO_4$ , em que T pode ser um átomo de silício ou alumínio, de fórmula geral  $[(M^{n+1})_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-x}] \cdot wH_2O$ , em que  $M^{n+1}$  corresponde ao catião de compensação de carga, x pode tomar valores entre 0 e 0,5 e w é o conteúdo de água presente nos espaços livres dos poros e cavidades ou canais. A presença de catiões de compensação

permutáveis é necessária para compensar a carga negativa criada por cada um dos tetraedros  $\text{AlO}_4$ .

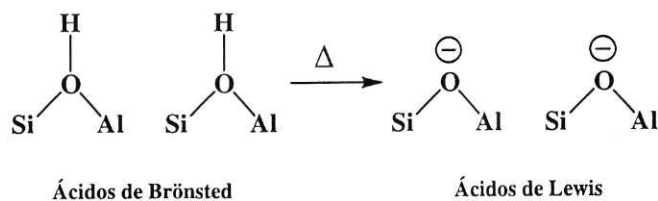
Os tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Al}$  ou  $\text{Si}$ ), as *unidades primárias* dos zeólitos, podem unir-se pela partilha de todos os seus átomos de oxigénio (Figura 1.1), o que permite a ordenação dos tetraedros em diferentes estruturas, como por exemplo, anéis de 4, 5, 6 ou 8 lados e anéis duplos de 4-4, 6-6 ou 8-8.

As estruturas formadas pelas *unidades primárias* são designadas por *unidades secundárias* do zeólito, que podem conter até 16 átomos T e se agrupam formando a *célula unitária* do zeólito, que se repete ao longo da rede e representa o menor volume da estrutura do zeólito que contém toda a informação estrutural e cristalográfica do material.



**Figura 1.1** As unidades primárias dos zeólitos: tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ .

A razão entre o conteúdo em silício e em alumínio condiciona o balanço hidrofílico/hidrofóbico do zeólito (sendo os zeólitos mais ricos em silício os mais hidrofóbicos) e o carácter ácido, que tende a aumentar com a razão  $\text{Si}/\text{Al}$  [6]. A acidez do zeólito é devida principalmente à presença de ácidos de Brønsted, embora por aquecimento se formem ácidos de Lewis, como se indica na Figura 1.2.



**Figura 1.2** Ácidos de Brønsted e ácidos de Lewis presentes nos zeólitos.

A composição dos alumino-silicatos pode também ser variada pela substituição dos átomos de silício e alumínio da rede por outros metais, o que faz com que os zeólitos

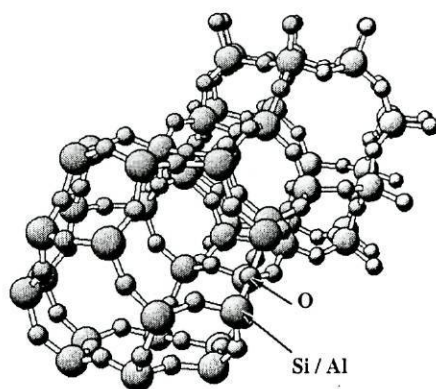
existam numa variedade quase ilimitada, com diferentes propriedades físicas e químicas (tamanho, distribuição dos poros, composição, acidez e outras) [7].

Os zeólitos são classificados pela sua topologia e distinguem-se uns dos outros pelas *unidades secundárias* e arranjos estruturais. Entre as topologias mais utilizadas encontra-se a do grupo da *faujasite*, designada por FAU, à qual pertencem os zeólitos utilizados neste trabalho.

### a) A *faujasite*

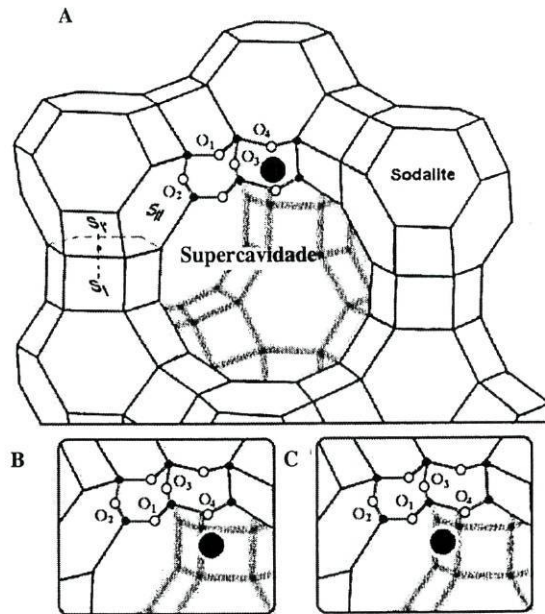
Este é um zeólito de ocorrência natural embora também possa ser obtido por processos sintéticos e na Figura 1.3 está representada a célula unitária da *faujasite*, um aluminosilicato de composição:  $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+)_29[Al_{58}Si_{134}O_{234}] \cdot (H_2O)_{240}$ .

Os zeólitos X e Y têm a estrutura da *faujasite* e apenas diferem na quantidade de átomos de silício e alumínio; enquanto o zeólito X possui uma razão Si/Al de cerca de 1,5, para o zeólito Y esta razão é cerca de 2.



**Figura 1.3** Célula unitária da estrutura da *faujasite*.

As *unidades secundárias* formam uma cavidade característica denominada *sodalite*, que se unem através dos anéis de seis lados, originando a estrutura da *faujasite*. Esta estrutura, representada na Figura 1.4, possui uma *supercavidade* com um diâmetro de cerca de 12 nm, mas que é apenas acessível por poros com um diâmetro de cerca de 7 nm (Figura 1.4 – A), características que permitem ao zeólito actuar como hospedeiro para moléculas de tamanho máximo bem definido o que lhe confere um comportamento de *peneiro molecular*.

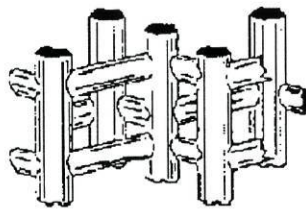


**Figura 1.4** Representação esquemática da estrutura da *faujasite*.

Por cada catião  $\text{Si}^{4+}$  que é substituído na estrutura por um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  é criada uma carga negativa que tem que ser compensada por um catiões exteriores à estrutura (Figura 1.4 – B e C), normalmente catiões alcalinos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ . Deste modo, o zeólito X, como possui mais catiões de alumínio, possui também mais catiões compensadores de carga do que o zeólito Y.

### **b) Outras estruturas de zeólitos**

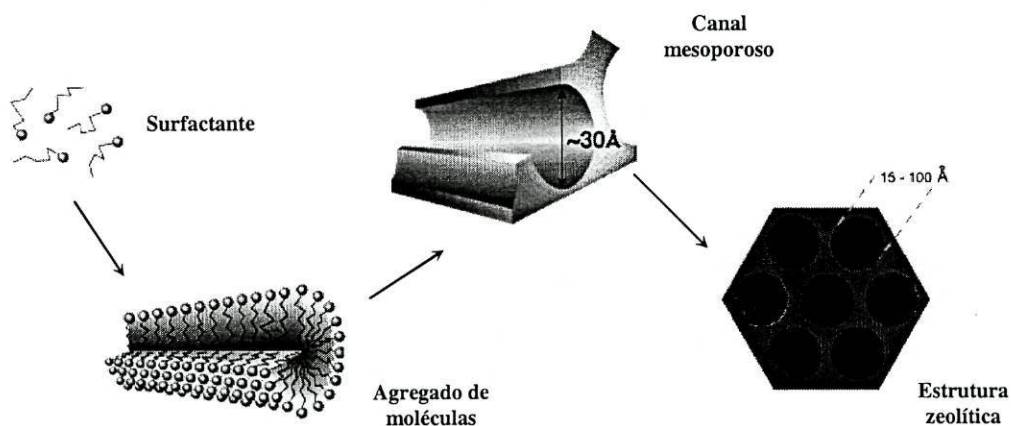
Para além de estruturas com um sistema de poros interno composto por cavidades interligadas, como é o caso dos zeólitos do tipo *faujasite*, existem outros zeólitos que apresentam um sistema de poros constituído por canais e túneis, como o zeólito ZSM-5 (Figura 1.5) e os zeólitos MCMs.



**Figura 1.5** Representação esquemática da estrutura do zeólito ZSM-5.

Existem zeólitos com poros pequenos (diâmetros entre 0,30 e 0,45 nm, como o zeólito A), com poros médios (diâmetro entre 0,45 a 0,60 nm, como o ZSM-5), com poros grandes (diâmetro de cerca de 0,8 nm, como os zeólitos X e Y) e os zeólitos com mesoporos (como os MCMs). Os mesoporos são geralmente formados por *dealuminação* (retirada de catiões de alumínio da rede), processo utilizado na obtenção de diversos zeólitos mesoporosos como o zeólito USY [4,8].

Os zeólitos mesoporosos também podem ser obtidos por síntese directa, utilizando um surfactante como unidade de cristalização, como esquematizado na Figura 1.6 para o zeólito mesoporoso MCM-41. As moléculas de surfactante formam agregados de moléculas à volta dos quais o zeólito cristaliza; os surfactantes são depois eliminados, obtendo-se canais mesoporos que constituem a estrutura do zeólito. Este método permite obter poros de diâmetros entre 15 e 100 Å.



**Figura 1.6** Esquema da síntese e estrutura do zeólito MCM-41.

Recentemente Corma e colaboradores [9,10] apresentaram pela primeira vez um zeólito do tipo lamelar (ITQ-2) cujas camadas se encontram orientadas aleatoriamente e que se mostrou um catalisador eficiente em reacções de isomerização e de hidro-alquilação. Na Figura 1.7 apresenta-se um esquema da síntese do ITQ-2 a partir do zeólito MCM-22.

Existem também materiais com estruturas zeolíticas, mas com composição química diferente obtida, quer pelo enriquecimento da rede em  $\text{Si}^{4+}$ , como o famoso ZSM-5 cuja síntese foi desenvolvida pela Mobil [11] e a *silicalite*, um zeólito unicamente composto por silício, quer pela substituição isomórfica dos catiões de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  por catiões como

$\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Este processo contribuiu para o aparecimento de uma variedade considerável de materiais de tipo zeolítico designados metalo-silicatos (dos quais se destacam os titano-silicatos) [12,13], alumino-fosfatos (como a família dos AlPO) e silico-alumino-fosfatos (como a família do SAPO) [14].

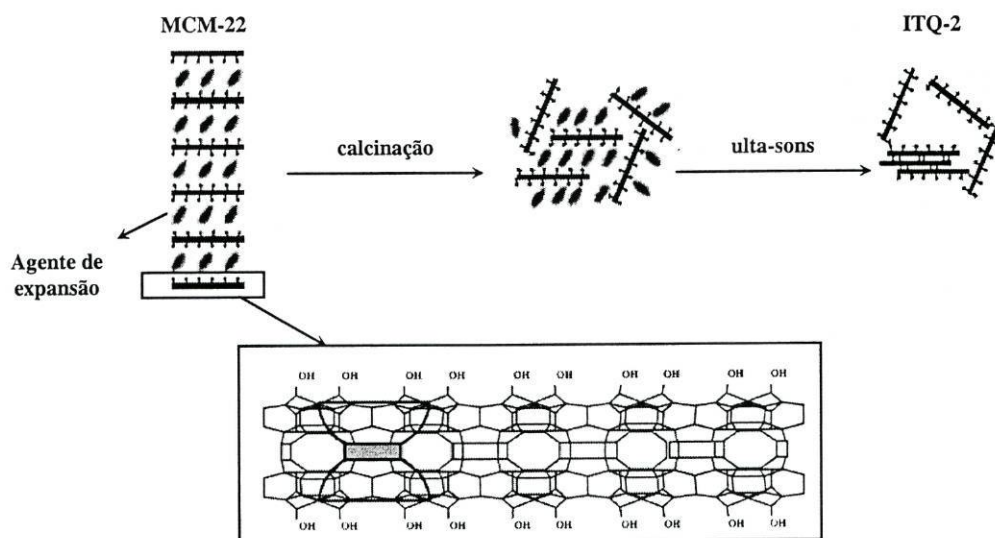


Figura 1.7 Esquema da síntese e estrutura do zeólito ITQ-2.

### c) Breve descrição da síntese de zeólitos

A metodologia seguida na síntese laboratorial ou industrial de zeólitos tem vindo a evoluir nos últimos anos e na Figura 1.8 apresenta-se um esquema simplificado da síntese tradicional destes materiais.

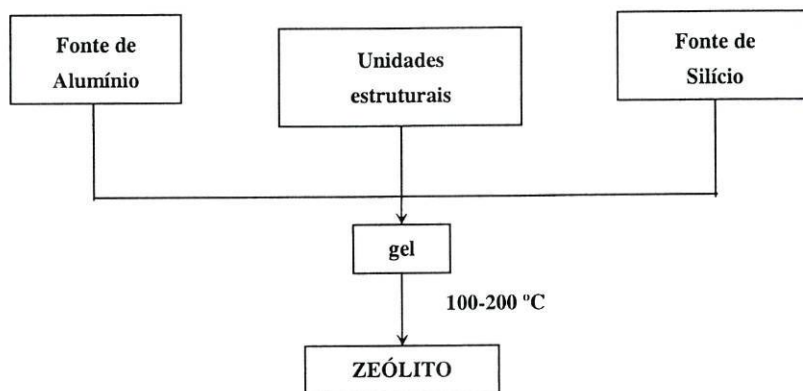


Figura 1.8 Esquema simplificado da síntese de zeólitos.



De um modo geral, a síntese envolve os seguintes passos:

(i) reacção hidrotérmica, realizada a temperatura e pH controlados (100 e 200 °C, pH = 6-14), em que os reagentes utilizados são uma fonte de silício (silicatos), uma fonte de alumínio (óxidos de alumínio), unidades estruturais (*template*), catiões OH<sup>-</sup> e água, como solvente [15] e que resulta na obtenção de um gel;

(ii) cristalização/precipitação em *autoclave* e

(iii) isolamento do material cristalino [16].

As unidades estruturais orientam a estrutura do zeólito e podem ser catiões alcalinos, catiões de alquil-amónio, aminas e éteres-coroa [15,17] e condicionam o tipo de zeólito obtido [17,18].

### 1.1.2 APLICAÇÕES DOS ZEÓLITOS

Os zeólitos possuem propriedades que possibilitam a sua utilização em detergentes, como sensores ópticos e armazenadores de informação óptica, eléctrodos modificados e semicondutores [2]. De facto, os zeólitos permitem:

(i) incorporar selectivamente espécies carregadas ou neutras (como corantes, complexos de metais, polímeros, aglomerados metálicos e nanoaglomerados semicondutores);

(ii) isolar individualmente uma molécula hóspede num ambiente inorgânico de dimensões moleculares;

(iii) proporcionar fotoestabilidade e tempos de vida mais longos a determinadas espécies radiculares [19,20].

Uma das aplicações mais importantes dos zeólitos é a sua utilização como catalisadores heterogéneos, nomeadamente em reacções catalisadas por protões ácidos e por ácidos de Lewis [21,22], em que os diversos tipos de zeólitos permitem que seja possível seleccionar um zeólito específico para cada reacção, sejam reacções de substituição, isomerização, adição e eliminação, sejam reacções de oxidação [18].

Uma das áreas recentes de possível aplicação dos zeólitos, é a sua utilização como catalisadores em reacções de Química Fina, o que tem motivado vários estudos de modificação de zeólitos de modo a torná-los mais selectivos como, por exemplo, a encapsulação de complexos de metais com propriedades catalíticas.

### 1.1.3 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITOS

Como referido anteriormente, a crescente expansão da utilização de zeólitos em variados processos físicos e químicos obrigou ao desenvolvimento de novos sistemas com propriedades específicas, obtidos pela alteração da estrutura zeolítica ou pela incorporação de novas espécies nessas estruturas.

Três métodos principais têm sido utilizados na modificação dos zeólitos: (i) permuta iónica dos catiões compensadores de carga por catiões de metais de transição que tenham actividade catalítica; (ii) a substituição isomórfica dos catiões da rede por outros catiões e (iii) a imobilização de complexos de metais com actividade catalítica.

A permuta iónica e a substituição isomórfica por catiões de metais de transição estão limitadas aos locais de coordenação disponíveis, ou seja, exclusivamente à coordenação por átomos de oxigénio da rede ou por moléculas de água, o que limita as potencialidades dos zeólitos modificados como catalisadores. Esta limitação pode ser superada na imobilização de catalisadores homogéneos, pois neste caso não é necessário que ocorra a ligação do complexo à superfície e o complexo é livre para se mover dentro das restrições impostas pela cavidade ou canal e assim reter algumas das propriedades de catalisador homogéneo que passa a funcionar num micro reactor (as cavidades ou canais do zeólito) [8]. Além disso, a reactividade deste tipo de catalisador heterogéneo é beneficiada pelas características de *peneiro molecular* do zeólito, que introduz na reacção a selectividade de forma imposta pela dimensão dos poros. De facto, o comportamento dos complexos de metais encapsulados em zeólitos pode ser considerado como intermédio entre o dos sistemas catalíticos homogéneos e o dos heterogéneos [23].

#### *a) Retenção dos complexos em suportes porosos*

A retenção de um complexo de metal num suporte poroso ocorre normalmente por um dos três processos descritos de seguida:

(i) *Interações electrostáticas*: como a rede do zeólito tem carácter aniónico, a adição de um complexo catiónico é energeticamente favorável. Quando são apenas interações electrostáticas que imobilizam um complexo no zeólito deve-se ter em atenção a vulnerabilidade deste tipo de ligação; não só a formação de catiões compensadores de carga no meio onde se encontra o zeólito pode provocar a repermuda do complexo, como a introdução em fluídos reaccionais pode levar à sua lixiviação

(como acontece, por vezes, nas reacções de oxidação) [7].

(ii) *Restrições espaciais*: os complexos são imobilizados porque o seu tamanho é superior aos dos poros que dão acesso às cavidades ou canais dos zeólitos, processo que está na base do conceito da síntese *ship-in-a-bottle*.

(iii) *Ligações covalentes*: a imobilização do complexo ocorre pela formação de ligações químicas com o suporte; este tipo de imobilização têm vindo a aumentar com a utilização de novos zeólitos mesoporosos, pois a dimensão das cavidades não permite que o complexo fique imobilizado por restrições espaciais [24].

De entre os vários factores que influenciam a retenção dos complexos no suporte, destaca-se a hidrofiliidade do zeólito (condicionada pela razão Si/Al), a polaridade do solvente, as dimensões e polaridade do zeólito e a solubilidade e dimensões do complexo de metal. O conhecimento da actuação destes factores pode auxiliar no processo de imobilização dos complexos, por exemplo, a imobilização de complexos com bases de Schiff em zeólitos é mais favorável em solventes pouco polares, como o diclorometano, do que em solventes polares, como o etanol, que provocam a sua dissociação do interior das cavidades [7].

#### **b) Métodos de imobilização de complexos de metais em zeólitos**

Têm sido desenvolvidos vários métodos de heterogenização dos complexos de metais no zeólito, alguns dos quais se descrevem de seguida [7,25]:

(i) *Método da síntese assistida*. Este método é utilizado quando os complexos a imobilizar são maiores que o tamanho dos poros de acesso às cavidades e consiste na síntese do zeólito em presença do complexo, que direcciona o tamanho e forma dos poros, ficando no final incorporado no interior do zeólito. Este método tem o inconveniente de exigir que os complexos sejam estáveis durante todas as fases da síntese do zeólito, que normalmente exige valores de pH extremos e tratamentos hidrotérmicos. Além disso, complexo encapsulado pode ser destruído se a síntese envolve unidades estruturais, uma vez que estas têm de ser removidas à *posteriori* por calcinação. Um exemplo da utilização deste método é a síntese de metaloporfirinas e metaloftalocianinas em zeólitos do tipo *faujasite* [26-28] e no zeólito mesoporoso MCM-41 [29].

(ii) *Método da permuta iónica*. Quando o complexo é catiónico e suficientemente pequeno para ser introduzido através dos poros, este pode ser imobilizado por permuta

iônica com os catiões de compensação de carga, método que foi utilizado para encapsular complexos de  $[\text{Cu}(\text{etilenodiamina})_2]^{2+}$  em zeólitos do tipo *faujasite* [30].

(iii) *Método da síntese do ligando ou do complexo in situ*. Este método, que envolve a síntese do ligando e do complexo no interior das cavidades ou canais do zeólito, é utilizado quando o tamanho dos complexos ou ligandos é superior ao dos poros ou túneis de acesso às cavidades ou canais [31,32]. Neste método utilizaram-se reagentes precursores com tamanho e geometria que permitem a sua difusão pelos poros ou túneis e que reagem entre si dando origem ao complexo pretendido no interior das cavidades ou canais. A síntese de metalofteralocianinas no interior de zeólitos constituiu um exemplo da *síntese de complexos in situ* [33-35], mais recentemente Tanmura *et al.* relataram a preparação de ftalocianinas de cobre no zeólito MCM-41 por incorporação de 1,2-dicianobenzeno realizada por deposição química de vapor no zeólito previamente permutado com íons cobre [36].

(iv) *Método do ligando flexível*. Outro método que também pode ser utilizado quando os complexos são demasiados grandes para difundirem pelos poros, mas que requer que o ligando seja pequeno, consiste na difusão do ligando, em solução ou no estado sólido (por fusão ou sublimação) até ao interior da cavidade do zeólito que foi previamente permutado com catiões do metal pretendido e após a formação do complexo, este fica imobilizado pois o seu tamanho é superior aos dos poros de acesso. Este método foi utilizado por Herron na encapsulação de complexos de cobalto com ligandos do tipo *salen* no zeólito Y [37] e foi seguido por vários outros autores na encapsulação, não só de complexos de metais com este tipo de ligando, mas também de outros complexos com ligandos de tamanho adequado como *pyren*, *acacen*, *tmtacn* e derivados da *bipiridina* [38-43].

(v) *Ancoragem de complexos de metais*. Um método que é utilizado comumente em zeólitos mesoporosos em que as cavidades ou canais são suficientemente grandes para proporcionar a entrada mas também a saída do complexo de metal. Neste caso os complexos e/ou a matriz são funcionalizados com grupos que ao reagirem formam a ligação entre o complexo e o zeólito. Os grupos utilizados são normalmente o *trimetoxissilano* ou *trietoxissilano* e derivados de aminas. Este método foi utilizado para imobilizar complexos quirais de manganês e de cobalto com ligandos derivados do *salen*

no zeólito MCM-41 [44,45] e complexos de crómio com ligandos derivados do *salen* no zeólito ITQ-2 e MCM-41 [24].

### ***c) Aplicações dos complexos de metais imobilizados em zeólitos***

O primeiro interesse da utilização de zeólitos com complexos de metais encapsulados consistiu no uso destes nanocompósitos como sistemas míméticos de enzimas, o que originou o termo *zeozimas* (zeólito + enzimas) [25].

Existem várias vantagens na utilização das *zeozimas*: (i) são mais fáceis de manipular que as enzimas biológicas isoladas, (ii) contribuem para o desenvolvimento de catalisadores industriais com propriedades semelhantes às das enzimas naturais e (iii) o seu estudo permite aumentar a informação acerca do funcionamento das enzimas e a possibilidade de prever os metabolismos de reacção de drogas com interesse farmacológico.

Mas o interesse actual na utilização de complexos de metais de transição tem residido na sua utilização como catalisadores em reacções de oxidação de alcanos e alcenos, aziridinação de alcenos, hidrogenação de alcenos e abertura selectiva de epóxidos.

Herron *et al.* [26] apresentaram a primeira encapsulação de uma porfirina de ferro no zeólito Y, como sistema mímético do citocromo P-450 e testaram a sua utilização como catalisador da oxidação de hidrocarbonetos com iodosilbenzeno, enquanto Jacobs e colaboradores [25,46,47] testaram a utilização de ftalocianinas de ferro encapsuladas no zeólito Y na mesma reacção, mas utilizando *terc*-butil hidroperóxido como oxidante. Ambos os autores verificaram que a estrutura do zeólito, tal como a estrutura proteica, proporciona o isolamento do sítio activo o que impede a degradação dos complexos e a formação de oxo-dímeros não activos. Apesar dos produtos obtidos serem os mesmos que na reacção realizada com os complexos em solução, o tempo de reacção era superior e a reacção terminava antes da conversão total, devido ao bloqueio dos poros pelos produtos formados. Balkus *et al.* mostraram que porfirinas de manganês suportadas no zeólito Y são selectivas na oxidação electroquímica de *terc*-butilfenol, enquanto diversas metaloporfirinas foram encapsuladas em zeólitos e a sua actividade catalítica testada, nomeadamente em reacções de oxidação [27,46,47].

De Vos *et al.* [48,49] verificaram que complexos de cobalto com ligandos *salen* encapsulados no zeólito NaY possuem a capacidade de coordenar reversivelmente oxigénio e podem funcionar como seu transportador. Balkus e colaboradores mostram que a encapsulação de complexos de paládio com ligandos *salen* nos zeólitos X e Y aumenta a selectividade da reacção de hidrogenação de diversos alcenos [50]. Esta reacção é também catalisada pelo complexo [Ni(*salen*)] encapsulado no zeólito NaY [51]. Recentemente, Ernst *et al.* [52,53] mostraram que os complexos quirais de paládio com ligandos do tipo *salen* encapsulados nos zeólitos Y e EMT, são catalisadores enantioselectivos na hidrogenação de alcenos. Por outro lado, complexos de ruténio com ligandos derivados da *bipiridina* encapsulados no zeólito Y demonstram ser capazes de induzir transferência electrónica por irradiação fotoquímica da amostra [54,55].

A utilização de complexos encapsulados em zeólitos como catalisadores heterogéneos tem sido extensivamente estudada em reacções de oxidação de alcanos e de alcenos [14,43]. Expressamente referida tem sido a utilização de complexos de peroxovanádio encapsulados no zeólito Y [56-58], de complexos de cobre ou manganês com ligandos do tipo *salen* encapsulados nos zeólitos Y [59] e de complexos de cobalto e de ruténio com ligandos do tipo *salen* e de ftalocianinas de ferro encapsulados em *faujasites* [60,61].

A utilização de complexos de manganês com ligandos do tipo *salen* immobilizados em zeólitos microporosos e mesoporosos como catalisadores na reacção de epoxidação de alcenos está amplamente descrita na literatura [44,62-70].

Actualmente a utilização de complexos immobilizados em zeólitos estende-se à catálise assimétrica, em que os complexos immobilizados são complexos quirais capazes de induzir quiralidade aos produtos [22,24,71].

## 1.2 AS ARGILAS

### 1.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

As argilas são alumino-silicatos hidratados constituídos por camadas de tetraedros SiO<sub>4</sub> e octaedros de AlO<sub>6</sub> (Figura 1.9), que originam estruturas lamelares, quer do tipo 2:1, constituídas por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica (por exemplo, a *montmorilonite*), quer do tipo 1:1, constituídas por uma folha tetraédrica e uma octaédrica (por exemplo, a *kaolinite*) [72]. De referir que em algumas argilas alguns dos

átomos de alumínio podem ser substituídos por outros metais: por exemplo, Mg(II), no caso da *montmorilonite*.

Tal como nos zeólitos, a carga negativa é compensada por cátions que não pertencem à estrutura e que portanto são permutáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ..). As camadas da argila estão ligadas por ligações fracas do tipo Van der Waals e a distância entre as camadas, designada distância basal, que pode ser determinada por difracção de raios-X, depende do número de moléculas de água e dos cátions no espaço interlamelar. As argilas possuem características especiais de permuta iónica e de intercalação e expansão de volume que as tornam populares como adsorventes.

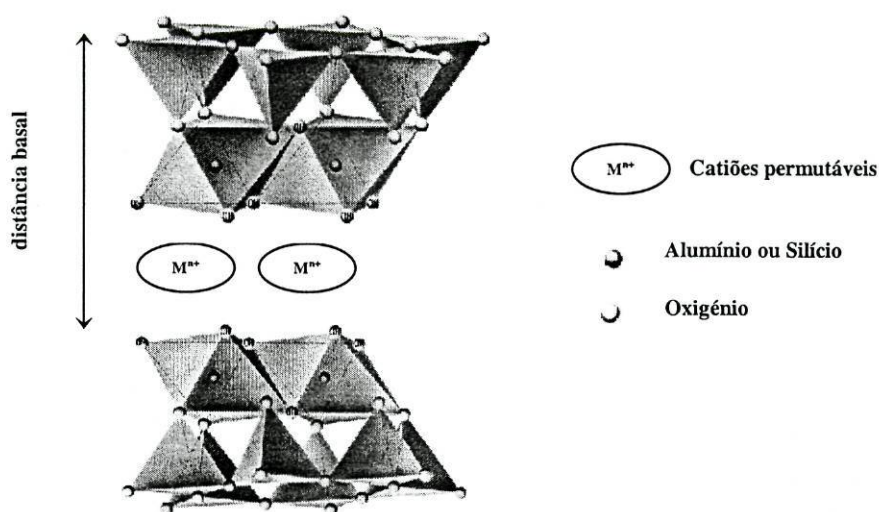


Figura 1.9 Esquema da estrutura de uma argila *kaolinite*.

### 1.2.2 APLICAÇÕES DAS ARGILAS

A principal aplicação das argilas reside na sua utilização como adsorvente, embora existam alguns estudos em que as argilas com complexos de metais imobilizados são sejam utilizadas como catalisadores heterogéneos [73], nomeadamente com metaloporfirinas e metaloftalocianinas [1].

O processo de imobilização dos complexos baseia-se essencialmente na permuta iónica [32] e este processo foi utilizado por Dixit e Srinivasan [74] na preparação de um complexo de manganês com ligandos do tipo *salen* suportado na argila *kaolinite*, cuja eficiência como catalisador heterogéneo na oxidação de alcenos foi demonstrada, verificando-se que o catalisador também retarda a decomposição do oxidante utilizado (peróxido de hidrogénio).

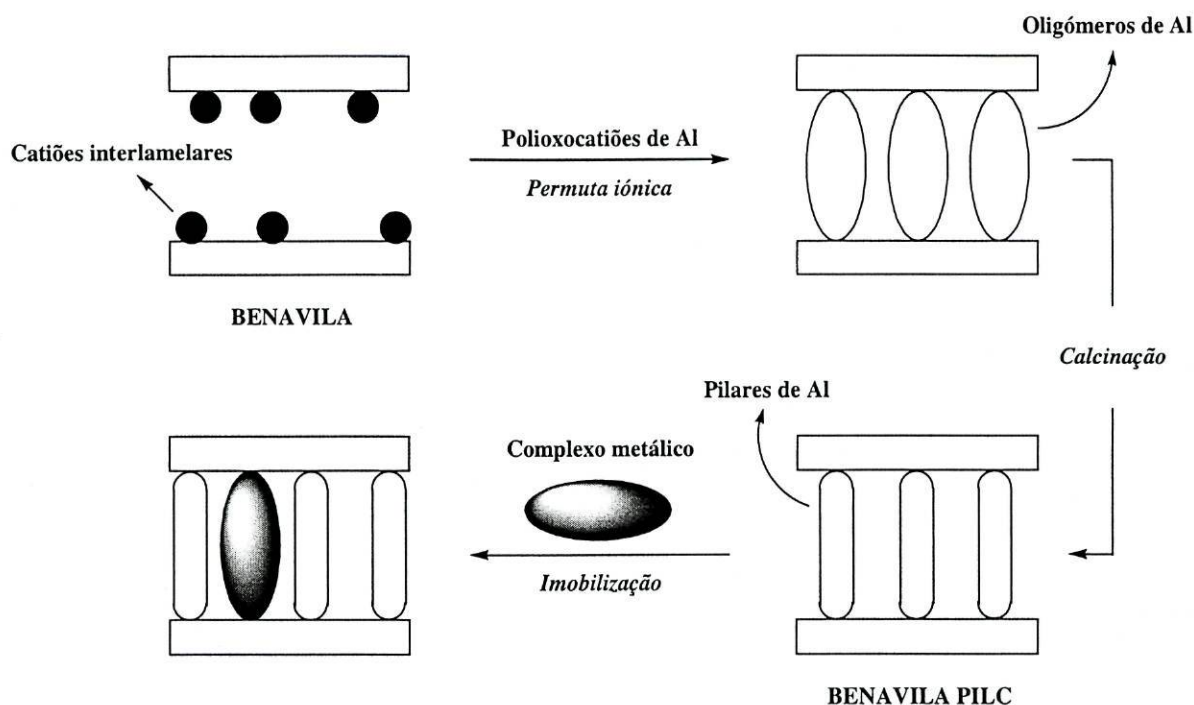
Mayoral e colaboradores [75] imobilizaram complexos de manganês quirais e não-quirais, por permuta iónica e pelo *método da síntese do ligando flexível*, na argila *laponite* e testaram esses materiais na epoxidação de ciclo-hexeno, verificando que, no caso de catalisadores quirais, há apenas uma pequena perda de enantioselectividade relativamente à reacção em solução. Fernández *et al.* [76] procederam à imobilização de complexos de cobre com ligandos derivados da *oxazolina* na argila *laponite* que utilizaram como catalisadores em reacções de ciclopropanação.

### 1.2.3 AS ARGILAS COM PILARES (PILCS)

Recentemente tem sido desenvolvida uma nova classe de sólidos lamelares: as argilas com pilares (PILCs), que são preparadas por permuta dos iões interlamelares da argila com polioxocatiões que, por aquecimento, originam pilares moleculares de óxidos metálicos que mantêm as camadas separadas, mesmo na ausência de solvente. Como resultado, forma-se um sólido poroso em que o espaço interlamelar é rígido e com dimensões moleculares. Existem vários tipos de agentes de formação dos pilares, como os iões de tetra alquil-amónio, complexos de metais e polioxocatiões [3]. As argilas com pilares mais comuns possuem pilares de alumínio (Al-PILCs), embora existam na literatura exemplos de pilares baseados noutros metais [3].

As PILCs intercaladas com polioxocatiões demonstraram ter características muito atractivas para serem utilizadas como catalisadores heterogéneos, pois associam uma elevada estabilidade térmica à possibilidade de controlar o tamanho dos pilares e a porosidade, permitindo obter microporos de tamanho superior aos dos zeólitos [72,77,78]. Uma característica importante das argilas com pilares, que decorre da sua estrutura, é a sua possível utilização como *peneiros moleculares* [72] e como suportes de catalisadores, situações que apresentam evidentes semelhanças com os zeólitos. A argila BENAVIDA, utilizada neste trabalho, provem do solo argiloso da região de Benavila, no Alentejo. Para se obter a argila com pilares BENAVIDA, o solo argiloso é submetido a sucessivas operações de peneiração, descarbonatação e sedimentação, seguindo-se a intercalação dos pilares que é realizada por permuta iónica dos catiões interlamelares com polioxocatiões oligoméricos de  $[Al_{13}O_4(OH)_{(24+x)}(H_2O)_{(12-x)}]^{(7-x)+}$  [79]. O processo de intercalação de pilares e de encapsulação de complexos de metais encontra-se representado esquematicamente na Figura 1.10.





**Figura 1.10** Representação esquemática do processo de intercalação de pilares na argila e da imobilização de complexos de metais.

Recentemente, Ramaswamy *et al.* [80] procederam à imobilização de cloroftalocianinas de cobre na argila *montmorilonite* com pilares de alumínio, em que uma solução contendo o complexo e uma suspensão da argila com pilares foi submetida a agitação e um tratamento com ultra-sons; os materiais obtidos mostraram ser catalisadores eficientes na reacção de hidroxilação de fenol.

Embora o processo de imobilização e utilização de complexos imobilizados em argilas com pilares não se encontre exhaustivamente estudado, é possível estender às argilas com pilares os métodos utilizados na encapsulação de complexos em zeólitos, nomeadamente os métodos *da permuta iónica*, *da síntese do complexo in situ* e *do ligando flexível*, que parecem ser os mais adequados para a imobilização de complexos de metais em argilas com pilares.

## OS COMPLEXOS DE METAIS COMO CATALISADORES

### 2.1 COMPLEXOS DE METAIS COMO CATALISADORES

O desenvolvimento de novos materiais como catalisadores representa provavelmente um dos objectivos mais importantes da Química dos Materiais [81].

A descoberta do mecanismo de acção de certas enzimas e da sua estrutura tem fomentado a procura de compostos com estruturas semelhantes, que possam mimetizar a acção catalítica das enzimas [82]. Os complexos de metais de transição são compostos que se assemelham aos catalisadores biológicos e consequentemente podem ser utilizados em numerosas reacções que ocorrem a nível biológico, como oxidações e hidrogenações. Na realidade, estudos catalíticos efectuados com complexos de metais de transição mostram que estes podem agir como catalisadores numa variedade significativa de reacções utilizadas em síntese orgânica [83,84].

A epoxidação aeróbica de alcenos catalisada por complexos de metais de transição é uma reacção importante na indústria farmacêutica. Complexos de cobalto e manganês com ligandos tipo *salen*, bem como complexos de níquel com ligandos do tipo *bis*[1,3-*bis*(*p*-metoxifenil)-1,3-propanodionato] e com ligandos derivados da acetilacetona, mostraram ser catalisadores eficientes deste tipo de reacções [85].

Complexos de crómio *salen* são utilizados nas reacções de abertura de epóxidos [86]. As reacções de Diels-Alder podem também ser catalisadas por complexos de níquel [87], sendo as reacções enantioselectivas eficientemente catalisadas por complexos de paládio com ligandos BINAP e de crómio com ligandos *salen* [69,83]. Por sua vez,

alguns complexos de cobre(II) com ligandos derivados do *salen* mostraram ser eficientes na reacção assimétrica de aziridinação de alcenos [88].

Nas reacções de ciclopropanação, os complexos de cobre(I) com ligandos derivados da *oxazolina* mostraram ser os mais eficientes [89], embora os complexos de cobalto *salen* tenham sido recentemente utilizados na respectiva reacção assimétrica [90]. Na reacção de Heck a utilização de complexos de paládio com ligandos derivados de fosfinas provou ser eficiente [83].

Embora o centro metálico seja o centro de ligação ao substrato, os ligandos desempenham um papel fundamental em todo o sistema, pois impõem conformações específicas ao centro metálico, afectam a solubilidade do catalisador e as propriedades electrónicas do metal, o que influencia geralmente a selectividade das reacções [91,92]. Além disso, os ligandos podem ser os responsáveis pela formação de produtos quirais, aspecto que ocupa uma das áreas mais significativas da catálise assimétrica.

Na última década foram feitos avanços significativos no desenho de novos ligandos e complexos no sentido de criar catalisadores para um número crescente de reacções, nomeadamente na área da Química Fina. A elevada selectividade e as propriedades enantioselectivas expandiram-se à catálise heterogénea com a imobilização de complexos de metais em suportes sólidos e o desenvolvimento de estruturas poliméricas. Com a expansão da utilização de livrarias combinatoriais em sistemas catalíticos é de esperar que, num futuro próximo, surjam novos catalisadores, mais selectivos e mais abrangentes, cobrindo uma maior diversidade de reacções [81].

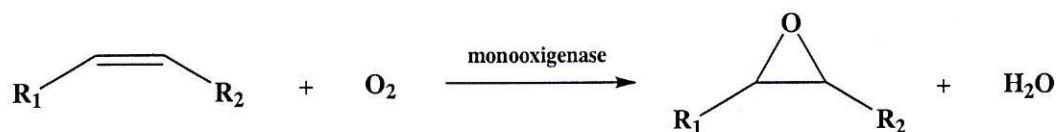
O número de reacções catalisadas pelos complexos de metais é muito grande, mas neste capítulo irão ser apenas referidos alguns aspectos associados à reacção de epoxidação de alcenos, pois foi esta a reacção utilizada para testar a actividade catalítica dos materiais preparados neste trabalho.

## **2.2 REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE METAIS**

### **2.2.1 IMPORTÂNCIA DOS EPÓXIDOS**

Os epóxidos estão envolvidos no metabolismo de vários compostos aromáticos e alifáticos em plantas e animais. A reacção de epoxidação de alcenos é também catalisada no meio biológico por enzimas que permitem a regioselectividade e a

estereoselectividade da reacção. As monooxigenases podem activar o oxigénio molecular incorporando um dos átomos no substrato e reduzindo o outro a água (Figura 2.1) [82].



**Figura 2.1** Conversão de alcenos em epóxidos catalisada por monooxigenases.

As reacções de oxidação que ocorrem em meios biológicos são frequentemente catalisadas por metaloenzimas que desempenham um papel importante nos processos bioquímicos, das quais se destaca o citocromo P-450 devido à variedade de reacções de oxidação que catalisa no corpo humano [93,94].

A utilização de epóxidos como intermediários em síntese orgânica advém da facilidade com que os epóxidos sofrem, estereoselectivamente, a abertura do anel formando compostos bi-funcionais. Os seus enantiómeros puros podem funcionar como importantes unidades de construção de compostos bioactivos ou mesmo como produtos finais [82]. Por exemplo, um dos enantiómeros do epóxido de indeno é um precursor da síntese de *cis*-aminoindanol, que foi incorporado em ligandos para a formação de catalisadores de metais e também em estruturas como os inibidores da protease-HIV [95,96].

A obtenção de epóxidos a partir de alcenos constituiu um dos métodos mais atractivos, pela disponibilidade dos substratos nas suas diferentes estereoconformações (alcenos *cis* e *trans*). No caso da catálise por complexos de metais, salientam-se ainda duas vantagens: as condições usadas nas reacções catalisadas são suaves (temperaturas moderadas e pressão ambiente) e a disponibilidade de uma variedade considerável de ligandos com diferentes propriedades electrónicas e estereoquímicas que permitem controlar a estereoselectividade e regioselectividade da reacção [97].

### 2.2.2 AS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALISADAS POR COMPLEXOS DE METAIS

O uso de derivados de metais de transição como catalisadores na epoxidação de alcenos iniciou-se nos anos 60, quando foram utilizados sais solúveis de molibdénio e um hidroperóxido de alquilo como oxidante [82]. No entanto, Katsuki e Sharpless, seguindo

o princípio deste último de criar *catalisadores feitos pelo homem que sejam tão bons ou provavelmente melhores que as enzimas, catalisadores muito específicos* [82], apresentaram o primeiro método de epoxidação assimétrica de alcenos catalisada por um complexo de metal.

O método, conhecido como *reação de Sharpless*, envolve a utilização de  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ , ácido tartárico e *terc*-butilhidroperóxido, mas o seu sucesso implica que os substratos sejam álcoois insaturados que se ligam inicialmente ao titânio [98].

As metaloenzimas serviram de inspiração para a utilização de metaloporfirinas e de complexos de metais de transição com bases de Schiff como catalisadores, pois a estrutura e as propriedades electrónicas destes compostos permitem que estes mimetizem os centros activos dos catalisadores biológicos [69,82,99].

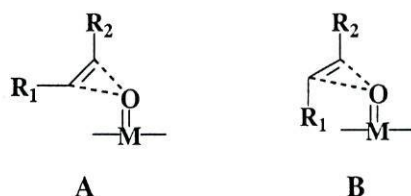
#### *a) As metaloporfirinas*

Nos anos 80, as metaloporfirinas começaram a ser utilizadas como catalisadores deste tipo de reacção. O trabalho dos grupos de Groves e de Meunier foi de extrema importância para o desenvolvimento e compreensão do mecanismo de actuação destes catalisadores [100].

Groves e colaboradores identificaram a espécie intermediária responsável pela epoxidação de alcenos na reacção catalisada por porfirinas de crómio. Tratando-se de um complexo oxoporfirinato de crómio(V), mostraram o envolvimento de uma espécie oxo-metálica com ligação  $\text{M}=\text{O}$ , como intermediário na transferência de oxigénio para o alceno [101]. Por outro lado, Guilmet e Meunier davam o seu contributo para a utilização de porfirinas de ferro como catalisadores e descobriram que a adição de pequenas quantidades de piridina ao meio reaccional aumenta o rendimento em epóxidada reacção [102].

Vários estudos relacionados com a utilização dos sistemas porfirínicos foram desenvolvidos por vários autores nos anos seguintes [103-106]. Em 1983, Groves e Nemo sugeriram um mecanismo para a etapa de transferência de oxigénio da espécie oxo-metálica para o substrato nos sistemas catalisados por porfirinas de ferro com PhIO: o mecanismo concertado proposto consistia na aproximação lateral do alceno à espécie oxo-metálica (*side-on approach*). Neste tipo de mecanismo, representado na Figura 2.2, a aproximação do alceno *cis* (Figura 2.2, A) é estericamente mais favorável que a do

alceno *trans* (Figura 2.2, **B**), o que justifica a estereoselectividade observada neste tipo de reacção (reactividade dos alcenos *cis* mais elevada em relação aos alcenos *trans*) [107].



**Figura 2.2** Mecanismo concertado de aproximação lateral do alceno à espécie oxo-metálica. Alceno *cis*, **A** (mais favorável) e alceno *trans*, **B** (menos favorável).

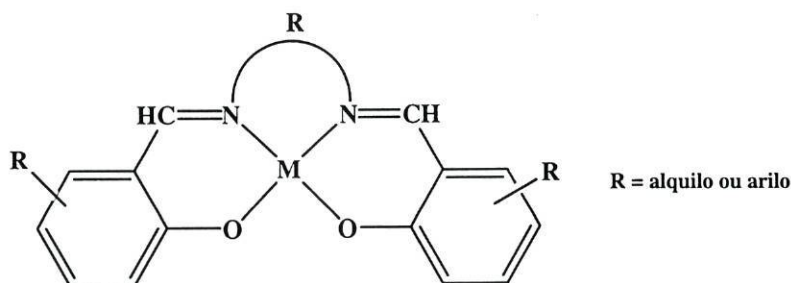
As porfirinas de ferro com substituintes quirais foram também testadas na epoxidação catalítica assimétrica de alcenos, obtendo-se excessos enantioméricos moderados mais baixos para os alcenos *trans*, o que mais uma vez foi justificado pelo modelo de aproximação lateral [108].

Por sua vez, Meunier e colaboradores introduziram um oxidante mais conveniente em termos de custo e segurança, o hipoclorito de sódio, na epoxidação de alcenos catalisada por porfirinas de manganês e verificaram igualmente que a utilização de piridina conduzia a um aumento da velocidade de reacção e da selectividade [109].

Em 1997 Groves e colaboradores, utilizando espectrofotometria, apresentaram provas da formação da espécie  $Mn(V)=O$  nos sistemas catalisados por porfirinas de manganês na presença de diversos oxidantes (*m*-CPBA,  $HSO_4^-$  e  $NaOCl$ ) [110].

### **b) Complexos de metais com ligandos salen**

Nos anos 80 Kochi e colaboradores utilizaram complexos de metais com ligandos *salen* como catalisadores na epoxidação de alcenos [111-114]. Os ligandos *salen*, obtidos por condensação de Schiff entre uma amina e um aldeído, apresentam vantagens significativas em relação às porfirinas enquanto catalisadores quirais: (i) a sua preparação é mais simples, (ii) diversidade de ligandos com diferentes propriedades electrónicas e (iii) os centros estereogénicos podem estar situados mais próximos do centro metálico do que nas porfirinas, nomeadamente na ponte diamina [92]. Na Figura 2.3 representa-se um complexo de metal com ligando do tipo *salen*.



**Figura 2.3** Representação de um complexo de metal com ligando do tipo *salen*.

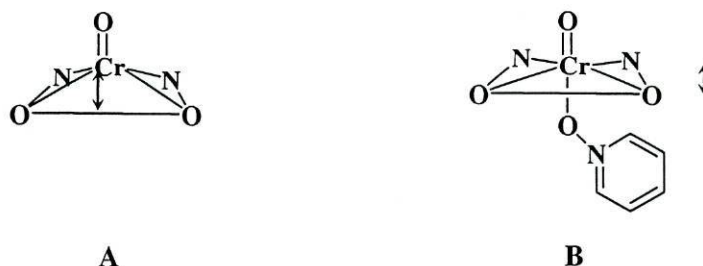
Kochi e colaboradores [111,112] apresentaram o primeiro sistema de catálise da reacção de epoxidação com iodosilbenzeno (PhIO) por um complexo de [Cr(salen)]. Ao contrário do observado para as porfirinas de ferro ou de manganês, os autores verificaram que os alcenos *trans* eram mais reactivos que os alcenos *cis*, mas que o efeito da adição de ligandos dadores como *N*-óxidos conduzia igualmente a um aumento da velocidade da reacção e do rendimento em epóxido [112].

Os autores sintetizaram independentemente a espécie oxo-metálica e mostraram que esta espécie era o intermediário responsável pela transferência de oxigénio para o alceno, na epoxidação de alcenos catalisada por complexos de crómio *salen*.

Os resultados de raios-X mostraram que o complexo oxo-metálico de crómio(V) sintetizado apresentava uma geometria aproximadamente piramidal quadrada, em que o metal se encontra acima do plano definido pelos átomos coordenados do ligando *salen* (Figura 2.4–A). A utilização de um aditivo origina a sua coordenação axial fazendo com que a geometria se aproxime da quadrangular plana. (Figura 2.4–B) [111]. Estes resultados foram fundamentais para a determinação do papel dos aditivos no ciclo catalítico.

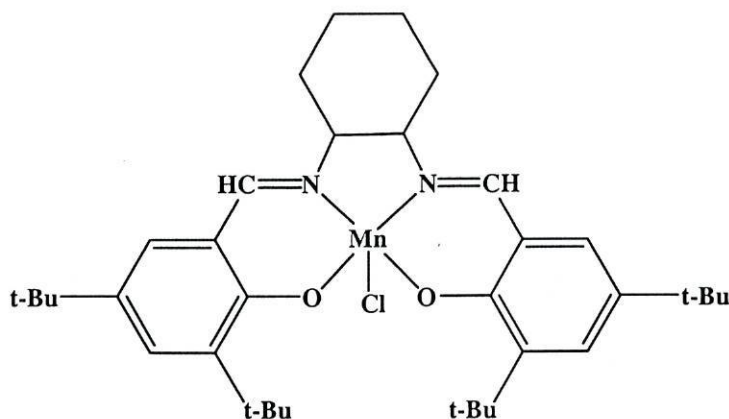
Mais tarde Srinivasan e Kochi [113] apresentaram os resultados obtidos na epoxidação catalisada por vários complexos de manganês com ligandos *salen*. Nas reacções catalisadas por complexos de manganês não foi possível isolar a espécie intermediária activa, mas a sua presença sob a forma de  $Mn^V=O$  no meio reaccional foi comprovada recentemente através de espectrometria de massa [115-118], embora tenham

vido igualmente identificadas outras espécies resultantes da oxidação do metal, nomeadamente, espécies de Mn(IV) e oxo-dímeros [115,118,119].



**Figura 2.4** Efeito do ligando axial na estrutura da espécie oxo-metálica de crómio. Sem coordenação axial (A) e coordenado axialmente com um *N*-óxido (B).

Jacobsen e colaboradores foram os primeiros, em 1991, a demonstrar que a epoxidação assimétrica de alcenos por NaOCl pode ser catalisada por um complexo de manganês com um ligando *salen* quiral, com grupos substituintes na terceira e na quinta posição do fragmento de aldeído (Figura 2.5).



**Figura 2.5** Complexo de Jacobsen.

O complexo ficou conhecido como “catalisador de Jacobsen” e é actualmente utilizado na síntese industrial de alguns epóxidos, pois as reacções apresentam elevados excessos enantioméricos (que atingem os 98 %) [120-124].



A epoxidação de alcenos *cis* catalisada pelo catalisador de Jacobsen mostra elevada enantioselectividade mas, nas mesmas condições, a epoxidação de alcenos *trans* não atinge o mesmo sucesso [125]. Katsuki e colaboradores mostraram a importância dos substituintes do ligando na enantioselectividade dos complexos de manganês com ligandos do tipo *salen* [126-128], tendo conseguido melhorar os excessos enantioméricos na epoxidação dos alcenos *trans* utilizando um catalisador cujos centros quirais se situam no fragmento de aldeído, em vez de estarem situados na ponte diamina, como no complexo de Jacobsen [129].

Devido à contribuição dos dois grupos, a epoxidação de alcenos utilizando complexos de manganês com ligandos do tipo *salen* como catalisadores é actualmente conhecida como “método de Jacobsen-Katsuki”.

Recentemente, o grupo de Jacobsen conseguiu obter epóxidos *trans* com elevado excesso enantiomérico, mas partindo de alcenos *cis* e utilizando um catalisador de transferência de fase no meio reaccional que favorece a isomerização dos alcenos iniciais *cis* em epóxidos *trans* [130].

Gilheany e colaboradores [109,131-133], seguindo o trabalho de Kochi, utilizaram complexos de crómio *salen* como catalisadores quirais por serem catalisadores mais reactivos na epoxidação de alcenos *trans*, podendo assim ultrapassar a limitação do catalisador de Jacobsen [132]. Embora não tenham obtido rendimentos em epóxido muito elevados, os autores conseguiram excessos enantioméricos superiores na epoxidação de alcenos *trans* em relação ao método Jacobsen-Katsuki [131,132].

### ***c) Oxidantes utilizados***

Os oxidantes mais comuns utilizados na epoxidação de alcenos por complexos de metais são o iodossilbenzeno (PhIO) e o hipoclorito de sódio (NaOCl), embora outros oxidantes possam ser utilizados [99].

A utilização de peróxidos (peróxido de hidrogénio ou peróxido de trimetilsililo) na epoxidação catalisada por complexos de manganês, requer a presença de aditivos porque a oxidação do complexo origina a espécie  $R-O-O-M^{III}$  que não transfere oxigénio. Esta transferência é obtida pela quebra heterolítica O-O, possibilitada pela coordenação de uma base forte como a *N*-metilimidazola.

A oxidação com ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) só é selectiva na presença de *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (NMO) e deve ser realizada de preferência a temperaturas negativas (< 0 °C), de modo a evitar a epoxidação directa pois este é um oxidante muito forte [125,134]. Excessos enantioméricos comparáveis ao sistema de Jacobsen podem também ser obtidos utilizando ácidos carboxílicos gerados *in situ* na presença de NMO [135].

Recentemente Adam e colaboradores [136] testaram um grande número de oxidantes que inclui pentafluorobenzeno, periodato, ozono, ácido peroxosulfúrico e dimetildioxirano e mostraram que a fonte de oxigénio afecta a conversão e selectividade das reacções de epoxidação de alcenos catalisadas por complexos de manganês.

O oxigénio molecular requer igualmente a presença de um aldeído (condições Mukaiyama), tanto nas reacções catalisadas por complexos de manganês [137], como nas reacções catalisadas por complexos de níquel [138,139] e por outros complexos de metais [85].

#### *d) Solventes e temperaturas*

As reacções catalisadas por complexos de manganês, crómio e níquel têm sido realizadas em vários solventes como acetonitrilo, diclorometano e acetato de etilo, embora os dois primeiros sejam utilizados com mais frequência. As temperaturas utilizadas variam entre a temperatura ambiente e -75 °C, verificando-se normalmente um aumento da enantioselectividade quando se diminui a temperatura da reacção [99].

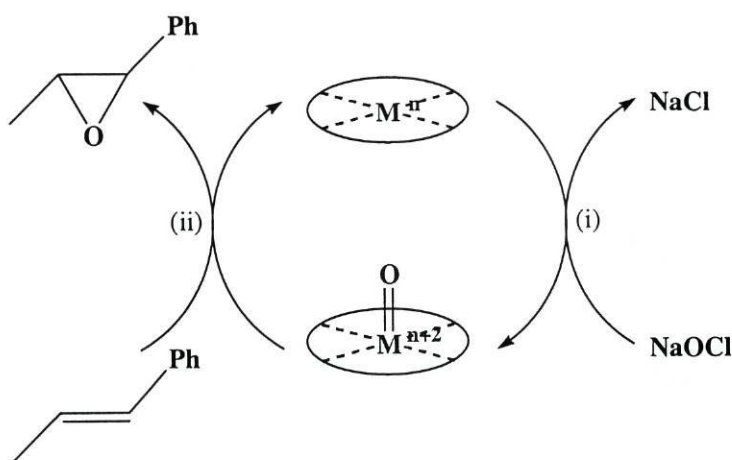
### **2.3 MECANISMO DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE METAIS**

O ciclo catalítico da transferência de oxigénio para os alcenos nas epoxidações catalisadas por complexos de manganês e de crómio encontra-se representado na Figura 2.6 e é constituído por duas etapas fundamentais [116]:

- (i) transferência do oxigénio do oxidante para o catalisador, formando-se uma espécie oxo-metálica activa;
- (ii) transferência do oxigénio activado da espécie oxo-metálica para o alceno.

A etapa de transferência de oxigénio do oxidante para o catalisador envolve a oxidação do metal (dois electrões) e a ligação deste ao átomo de oxigénio (ligação que se

considera como tendo carácter duplo), formando-se uma espécie oxo-metálica, que é a espécie activa na reacção. Esta espécie oxo-metálica é a responsável pela transferência do átomo de oxigénio para o substrato e a sua formação foi demonstrada para as reacções catalisadas pelos complexos de crómio e manganês (*vide supra*).



**Figura 2.6** Esquema do ciclo catalítico das reacções de epoxidação catalisadas por complexos de metais.

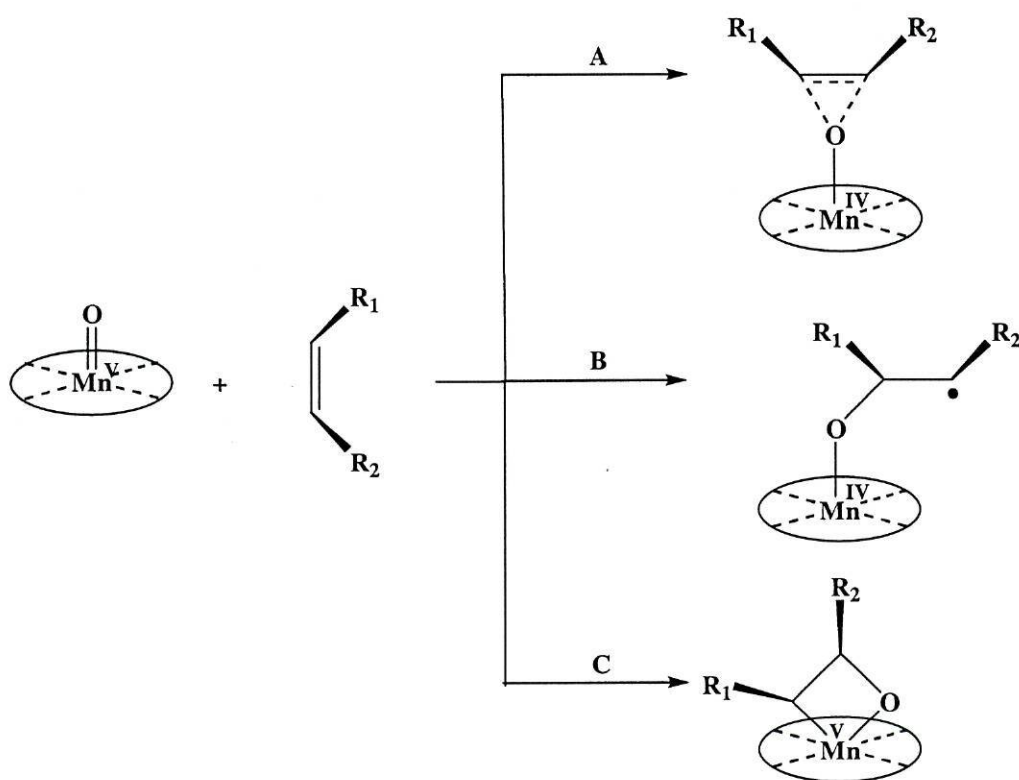
A etapa de transferência de oxigénio da espécie activa para o substrato tem sido estudada extensivamente para a epoxidação de alcenos catalisada por complexos de manganês [140] e é dependente do tipo de intermediário formado entre o substrato e a espécie oxo-metálica. Na Figura 2.7 apresentam-se as hipóteses consideradas para este intermediário.

Na hipótese **A**, designada por *mecanismo concertado*, o substrato reage directamente com a espécie oxo-metálica, seguindo-se uma quebra heteolítica que regenera o catalisador no estado de oxidação Mn(III). Este mecanismo foi defendido inicialmente por Jacobsen e colaboradores, que apresentaram várias trajectórias possíveis para a aproximação do alceno ao intermediário oxo-metálico [96]. Katsuki e colaboradores, defenderam o mesmo mecanismo, mas sugeriram uma trajectória de aproximação do alceno pelo lado da ligação azoto-manganês para justificar a elevada enantioselectividade obtida nas epoxidações catalisadas por complexos com substituintes na terceira e na sexta posição do ciclo-hexeno [141].

Na hipótese **B**, designada *mecanismo passo-a-passo (stepwise)*, forma-se um radical intermediário a partir da ligação da espécie oxo-metálica a um dos carbonos do

alceno. O radical formado permite a rotação em redor da ligação dupla inicial e a conversão de um epóxido *cis* em *trans*. Este mecanismo explica a isomerização observada na reacção catalisada pelos complexos de manganês em que se obtêm misturas *cis/trans* a partir de substratos *cis*. A formação de um radical intermediário foi também corroborada em experiências utilizando substratos que originam produtos diferentes dependendo da formação de um intermediário radical [142]. Em 1998, Jacobsen e colaboradores reconheceram a formação deste radical considerando que a sua estabilidade dependia dos substituintes do ligando [136,143].

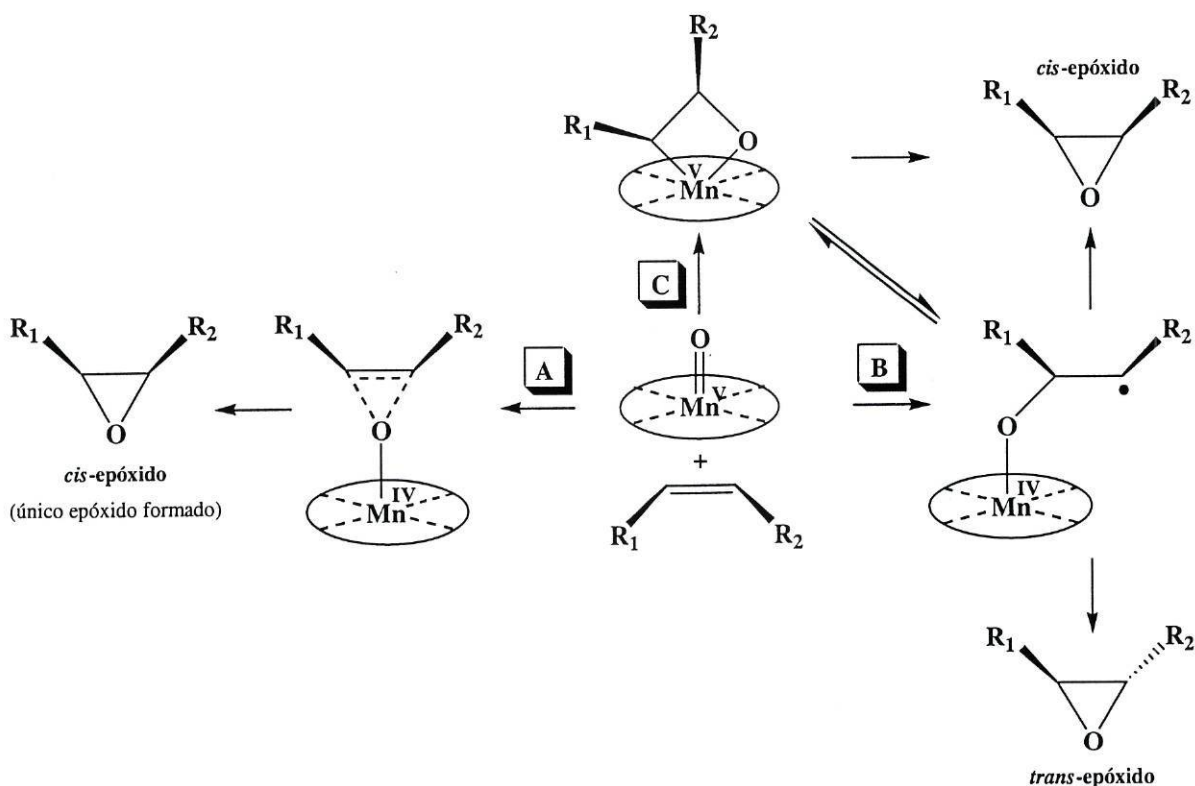
A hipótese C, designada por *mecanismo via metaloxoetano*, tem actualmente poucos defensores, pois a formação do metaloxoetano implica que existam duas posições de coordenação livres e, por conseguinte, a coordenação de um aditivo ao complexo torna inviável a sua formação porque implica que o complexo tenha número de coordenação 7 ou 8 [144].



**Figura 2.7** Hipóteses consideradas para o intermediário formado entre a espécie oxo-metálica e o substrato.

Uma das limitações do sistema de Jacobsen-Katsuki é precisamente o baixo rendimento e a enantioselectividade obtidos na epoxidação de alcenos *trans* [131] e a dependência da diastereoselectividade com o tipo de substrato. De facto, enquanto que os alcenos *cis* com substituintes alquilo são epoxidados estereoespecificamente, ou seja, obtêm-se unicamente epóxidos *cis*, na epoxidação de *alcenos cis* com substituintes arilo obtêm-se uma mistura de epóxidos *cis* e *trans* [96]. As diferentes razões *cis/trans* obtidas experimentalmente com diferentes substratos, oxidantes e contra-íão [136], têm servido para formular as opções possíveis na transferência de oxigénio para o alceno.

Numa fase inicial, defendia-se que o *mecanismo passo-a-passo* (*stepwise*) explicava a isomerização observada, pois a rotação em redor da ligação dupla inicial permitia a formação de epóxidos *trans*, enquanto que o *mecanismo concertado* seria a via de obtenção de epóxidos *cis*. Por sua vez o *mecanismo via metaloxoetano* poderia originar ambos os epóxidos *cis* (por quebra da ruptura directa) ou *trans* (por quebra homolítica e formação reversível do intermediário radical). Cada uma destas opções encontra-se representada na Figura 2.8 [96,99,144].

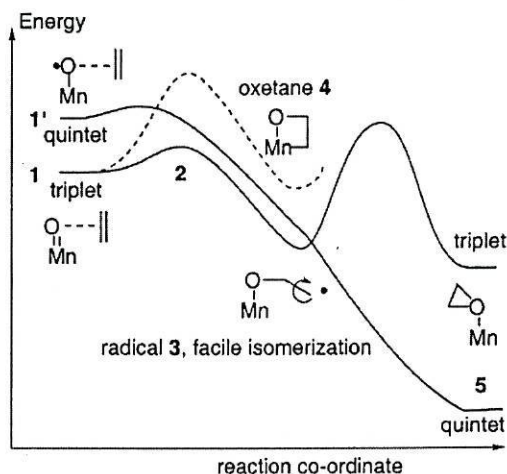


**Figura 2.8** Formação de epóxidos *cis* e *trans* através do *mecanismo concertado* (A), *mecanismo passo-a-passo* (B) e *mecanismo via metaloxoetano* (C).

Esta posição evoluiu e recentemente foram realizados vários estudos teóricos [114,143-146] com o objectivo de elucidar a estrutura electrónica da espécie activa do catalisador e de a correlacionar com o passo seguinte de transferência de oxigénio da espécie activa para o alceno.

Os estudos teóricos mostraram que a multiplicidade de *spin* associada ao estado electrónico da espécie intermediária é determinante no tipo de mecanismo pelo qual ocorre a transferência de oxigénio nos sistemas catalisados por complexos de manganês *salen* [116,145-147] e também, como demonstrado recentemente por Groves *et al.*, nos sistemas catalisados por porfirinas de manganês [148].

O modelo teórico proposto por Linde, Norrby e Åkermark, publicado em 1999 [146] sugere um modelo que engloba ambos os mecanismos *concertado* e *passo-a-passo* (*stepwise*), dependendo da multiplicidade de *spin* do estado electrónico da espécie intermediária. Na Figura 2.9 está representado o modelo proposto pelo grupo de Norrby [146], que mostra claramente a influência da multiplicidade de *spin*, associada ao estado electrónico da espécie oxo-metálica na evolução na etapa de transferência de oxigénio para o alceno.



**Figura 2.9** Modelo teórico apresentado pelo grupo de Norrby, mostrando a evolução da coordenada da reacção partindo da espécie no estado *quintuplete* ou *tripleto*. Adaptado da referência [145].

Os cálculos teóricos indicam que podem existir dois estados electrónicos com diferentes multiplicidades de *spin* para a espécie oxo-metálica: um estado *triplete*, de mais baixa energia, e um estado *quintuplete*, ligeiramente superior em energia. No caso do estado *triplete* considera-se que as duas orbitais *d* do manganês estão semi-preenchidas (sistema  $d^2$ ) e o carácter da ligação metal-oxigénio é duplo: M=O. No estado *quintuplete* considera-se que a ligação M-O tem carácter simples, com mais uma orbital *d* semi-preenchida e uma orbital do oxigénio igualmente semi-preenchida: M-O•.

O processo *via triplete* favorece, assim, o *mecanismo concertado* enquanto o processo *via quintuplete* favorece o *mecanismo passo-a-passo*. O processo *via quintuplete* (*mecanismo passo-a-passo*) explica a isomerização *cis-trans* observada nas reacções, mas o carácter simples da ligação M-O (um maior afastamento do substrato ao centro metálico) contraria as elevadas enantioselectividades obtidas experimentalmente, que são mais facilmente explicadas pelo *mecanismo concertado*.

O estado energeticamente mais favorável do aducto final (espécie oxo-metálica + substrato) é um *quintuplete*. No caso do processo *via triplete* para que esta espécie se forme terá que ocorrer uma mudança do estado de *spin* da espécie de manganês oxo-metálica. Esta alteração da multiplicidade de *spin* dá-se num determinado ponto da coordenada da reacção, que corresponde ao ponto de cruzamento dos dois sistemas. Assim a diferença de energia entre o estado *triplete* e *quintuplete*, determina se a reacção prossegue durante mais tempo por um dos mecanismos do que pelo o outro e consequentemente influencia a estereoselectividade e a enantioselectividade da reacção.

Nos estudos teóricos realizados por Linde *et al.* foi utilizado como modelo a espécie  $Mn^V=O$  sem o ião cloreto, mas Houk alargou os cálculos teóricos para a espécie de  $(Mn^V=O)Cl$ , mostrando que a diferença de energia entre os dois estados com diferentes multiplicidades é influenciada pela coordenação do ião cloreto. Como consequência a evolução da reacção pelo *mecanismos concertado* ou *passo a passo* depende da força de ligação do ião cloreto ao centro metálico [116].

Em 2001, Abashkin *et al.* [147] efectuaram cálculos com a espécie neutra (com o ião cloreto coordenado) concluindo que a energia dos estados era também dependente dos substituintes do catalisador e do tipo de substrato. No mesmo ano, Platter e colaboradores [149] mostraram que a adição de um aditivo que coordena na sexta posição, além de influenciar a conformação do ligando, contribui para uma ligação

metal-oxigénio mais fraca, diminuindo a diferença de energia entre o estado *triplete* e *quintuplete*.

Já em 2002, Adam *et al.* verificaram que o modelo teórico de Linde, Norrby e Åkermark, completado pelos estudos de Houk, explicava as razões *cis/trans* obtidas experimentalmente com diferentes iões coordenados. Este modelo teórico era ainda coerente com um mecanismo proposto pelos autores para justificar os resultados obtidos com diferentes oxidantes [136,150].

## 2.4 OS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES NA EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS

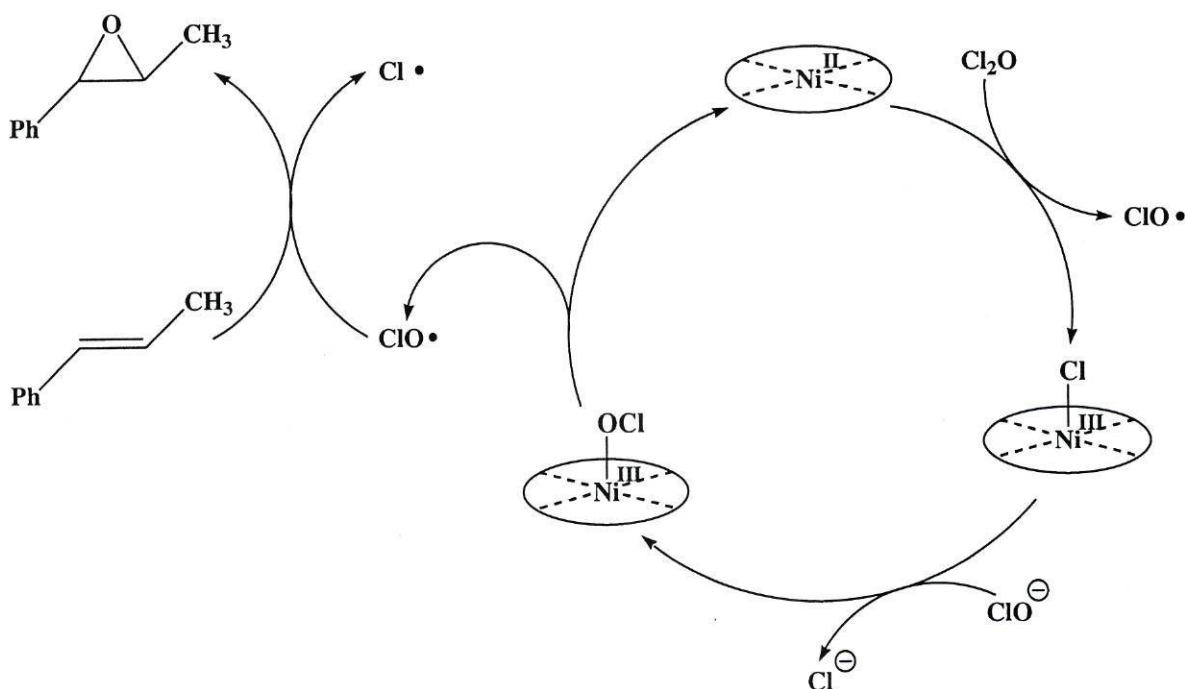
O primeiro trabalho envolvendo a utilização de complexos de níquel na epoxidação de alcenos foi publicado em 1987 por Koola e Kochi, que mostraram que complexos de níquel *ciclam* e seus derivados, bem como alguns complexos de níquel com bases de Schiff eram catalisadores eficazes na epoxidação de alcenos utilizando PhIO como oxidante. O mecanismo proposto por estes autores envolvia a formação de uma espécie oxo-metálica intermediária, de modo análogo ao que ocorre na epoxidação catalisada pelos complexos de crómio e de manganês [114].

O grupo de Burrows utilizou complexos de níquel com ligandos *ciclam* como catalisadores na epoxidação de alcenos. Inicialmente, Burrows e colaboradores sugeriram um mecanismo semelhante ao proposto por Kochi que envolvia a formação de uma espécie oxo-metálica de níquel, cujo número de oxidação seria +4 ou +3 [151,152]. No entanto, ao testarem complexos quirais de níquel *salen* e níquel *ciclam* na reacção de epoxidação de alcenos com PhIO [153] e com NaOCl em presença de um transferidor de fase [154], à temperatura ambiente, verificaram que estes não eram enantioselectivos. Para justificar esta observação, os autores propuseram um mecanismo em que não há formação de uma espécie oxo-metálica e o complexo de metal contribuí apenas para a formação de radicais de oxigénio que seriam as espécies activas na transferência de oxigénio para o substrato [155,156]. O mecanismo proposto encontra-se representado na Figura 2.10. Sem a formação de uma espécie oxo-metálica, neste mecanismo não há uma interacção directa entre o complexo quiral e o substrato, o que impossibilita a indução de quiralidade.



Foram utilizados outros oxidantes na epoxidação de alcenos catalisada por complexos de níquel mostrando que estes são cataliticamente activos na epoxidação com oxigénio molecular na presença de um aldeído (condições Mukaiyama) [138,157,158] e também com *tert*-butilhidroperóxido [159].

Recentemente o grupo de Kureshy mostrou que complexos de níquel quirais com ligandos derivados de 3-acetil-4-hidroxi-6-metil-2-pirona e da ciclo-hexanodiamina ou da difenildiamina são enantioselectivos na epoxidação de alcenos não-funcionalizados, quer por oxigénio molecular em presença de um aldeído [158], quer por NaOCl [160]. Em face aos resultados, os autores propuseram a formação de uma espécie oxo-metálica de níquel como espécie activa na reacção de epoxidação.



**Figura 2.10** Mecanismo *via* radical. Adaptado da referência [154].

Relativamente à segunda etapa da reacção, que envolve a transferência de oxigénio para o alceno, algumas observações experimentais sugerem que, neste passo, se forma um radical intermediário.

Ao contrário das reacções catalisadas por complexos de manganês, mas de modo análogo às reacções catalisadas pelos complexos de crómio, os alcenos *trans* são mais reactivos que os alcenos *cis* nas reacções de epoxidação de alcenos com NaOCl e PhIO

catalisadas quer por complexos de  $\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  [161], quer por complexos de níquel com ligandos *ciclam*. A epoxidação de alcenos *trans* origina unicamente epóxidos *trans* e a epoxidação de alcenos *cis* origina uma mistura dos dois isómeros [157,162,163].

Kinneary *et al.* sugeriram que um radical intermediário semelhante ao que se forma no *mecanismo passo-a-passo* (*stepwise*) proposto para a reacção catalisada pelos complexos manganês *salen* (Figura 2.7) poderia ser responsável pela isomerização observada na epoxidação dos alcenos *cis* catalisada por complexos de níquel(II) [162].

Os poucos estudos efectuados até ao momento em que foram utilizados complexos de níquel(II) como catalisadores na epoxidação de alcenos mostram que:

(i) os alcenos *trans* são substratos mais reactivos nas epoxidações catalisadas por complexos de níquel(II) do que nas reacções catalisadas pelos complexos de manganês(III);

(ii) os complexos de níquel(II) podem ser enantioselectivos, como verificado recentemente por Kureshy *et al.* [160];

(iii) o mecanismo da reacção catalisada por complexos de níquel(II) parece, de uma forma genérica, seguir as mesmas etapas das reacções catalisadas por complexos de manganês: transferência de oxigénio do oxidante para o catalisador seguida da transferência de oxigénio do catalisador para o substrato.

(iv) a elucidação do mecanismo de acção dos complexos de níquel como catalisadores da oxidação de alcenos pode contribuir para a compreensão mecanismo de oxidação de DNA por complexos de níquel(II) [62,164].

## BREVE DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS USADAS

O uso de complexos de metais na preparação de catalisadores heterogêneos necessita que se proceda à caracterização dos complexos bem como dos materiais compósitos resultantes. A natureza destes novos materiais impõe a utilização de um elevado número de técnicas que possam pois fornecer informação sobre os complexos de metais encapsulados e sobre os materiais de suporte.

Na caracterização dos materiais utilizaram-se essencialmente dois tipos de técnicas:

(i) *técnicas espectroscópicas moleculares*: utilizadas na caracterização dos complexos de metais, bem como dos zeólitos e argila modificados, das quais fazem parte a espectroscopia de infra-vermelho, ultra-violeta/visível e de ressonância paramagnética electrónica, no caso de complexos paramagnéticos.

(ii) *técnicas de análise de superfície, morfológicas e de análise elementar*: utilizadas na caracterização dos zeólitos e argila iniciais e após modificação com os complexos de metais e das quais fazem parte a microscopia electrónica de varrimento (MEV), a espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) e a difracção de raios-X de amostras policristalinas (DRX). A caracterização superficial dos materiais pode ser completada pelo estudo das isotérmicas de adsorção de azoto e por termogravimetria.

Neste capítulo apresenta-se um breve resumo das técnicas espectroscópicas e de caracterização morfológica e estrutural mais utilizadas, focando essencialmente a sua aplicação aos casos em estudo.

### 3.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS MOLECULARES

#### 3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

A espectroscopia de vibração de infra-vermelho é uma técnica útil na caracterização de materiais preparados por heterogeneização de complexos em suportes porosos, fornecendo informações sobre a estrutura molecular, electrónica e estrutural dos complexos de metais, bem como da matriz, antes e após o processo de heterogeneização. A espectroscopia de infra-vermelho é particularmente útil para determinar e identificar os grupos funcionais presentes numa molécula [165].

Os espectros de infra-vermelho dos complexos de metais e os espectros dos zeólitos e da argila, iniciais e modificados, foram registados a partir de amostras sólidas, em modo de transmitância ou em modo de reflectância difusa. Esta última técnica permite medir directamente as amostras sem preparação prévia ou diluídas em KBr e compactadas num porta-amostras próprio. A diluição da amostra numa matriz é preferível para evitar que a luz reflectida directamente da superfície da amostra atinja o detector provocando efeitos especulares.

##### *a) Complexos de metais*

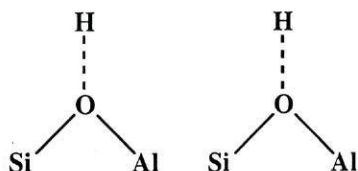
No caso dos complexos de metais a espectroscopia de infra-vermelho pode ser muito útil na identificação dos complexos, pois as vibrações das moléculas são normalmente afectadas quando o ligando coordena ao átomo central. A complexação pode alterar a densidade electrónica e a ordem da ligação de átomos do ligando, alterando o seu espectro de infra-vermelho. Para os complexos estudados, as vibrações mais significativas são devidas ao ligando, ocorrem na região do infra-vermelho de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e incluem as vibrações dos seguintes grupos funcionais:

- (i) C=C do anel aromático, entre 1650 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ ,
- (ii) C=O, entre 1800 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ ,
- (iii) C=N, entre 1650 e 1550  $\text{cm}^{-1}$ ,
- (iv) C-H, dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , entre 2500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia de infra-vermelho permite verificar, por exemplo, se ocorreu a condensação de Schiff na formação do complexo uma vez que a vibração atribuída ao alongamento da ligação C=O desaparece dando origem à vibração de alongamento da ligação C=N (Capítulo 5 e 6).

### b) Zeólitos e argilas

Os espectros de infra-vermelho dos zeólitos do tipo *faujasite* caracterizam-se essencialmente pelas bandas estruturais devidas aos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  (T-O-T) e por uma banda larga entre  $3000$  e  $3800 \text{ cm}^{-1}$  devida aos grupo hidroxilo superficiais ou localizados no interior das cavidades sob a forma de Si-OH-Al (Figura 3.1) [166].



**Figura 3.1** Grupos hidroxilo presentes nos zeólitos.

As bandas estruturais do zeólito são devidas às vibrações de [167]:

- (i) alongamento simétrico T-O-T na região  $950\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$
- (ii) alongamento assimétrico T-O-T na região  $650\text{-}820 \text{ cm}^{-1}$ ,
- (iii) do anel duplo, na região de  $500\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$
- (iv) deformação T-O, na região  $420\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$
- (v) vibrações de abertura dos poros, na região  $300\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$ .

A espectroscopia de infra-vermelho é também frequentemente utilizada na avaliação dos centros ácidos de Brönsted e de Lewis dos zeólitos, no estudo da adsorção de substratos e na monitorização de reacções que envolvem zeólitos como catalisadores heterogéneos [165,168].

Os espectros de infra-vermelho das argilas com pilares caracterizam-se igualmente pelas bandas de vibração da rede que incluem, além das vibrações dos tetraedros T-O-T (T = Al ou Si) e das vibrações dos grupos hidroxilo a cerca de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , semelhantes às dos zeólitos, as vibrações devidas aos pilares que se manifestam no aparecimento de vibrações O-H de carácter ácido na região dos  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

Esta técnica espectroscópica é de grande utilidade na síntese *ship-in-a-bottle*, pois permite confirmar a presença dos complexos encapsulados e verificar as distorções que estes sofrem através dos desvios observados nas bandas de infra-vermelho dos grupos funcionais.

### 3.1.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

A espectroscopia electrónica é uma das técnicas mais usadas na caracterização electrónica e estrutural de complexos de metais de transição e também na caracterização dos respectivos sistemas heterogéneos, dando informação sobre a coordenação dos complexos e as distorções que sofrem quando imobilizados nas matrizes.

Os espectros electrónicos dos complexos de metais foram registados em modo de reflectância difusa ou em modo de transmitância e os espectros dos zeólitos e argila (iniciais e modificados) foram registados em modo de reflectância difusa. Tal como na espectroscopia de infra-vermelho, o modo de reflectância difusa aplicado à espectroscopia electrónica permite registar espectros de amostras opacas.

Nesta secção é feita uma descrição sumária da interpretação dos espectros electrónicos de complexos de níquel(II) e cobre(II) que englobam complexos tetracoordenados, pentacoordenados e octaédricos (de cobre), bem como para complexos de Mn(III). É também referida a aplicabilidade desta técnica aos zeólitos modificados.

#### *a) Complexos de metais*

Os espectros electrónicos dos complexos de metais podem exibir três tipos de transições electrónicas [169]:

(i) Transições entre orbitais moleculares com maior contribuição do metal e que num modelo simples de ligação química correspondem às transições entre orbitais *d* do metal e por isso são designadas *transições do tipo d-d*; estas transições ocorrem geralmente na zona do visível e infra-vermelho próximo.

(ii) Transições entre as orbitais moleculares predominantemente no ligando e orbitais moleculares predominantemente metálicas. São designadas por *transições de transferência de carga* e podem ser de dois tipos, ligando-metal ou metal-ligando, dependendo do electrão estar localizado inicialmente nas orbitais do ligando ou do metal. Estas transições ocorrem normalmente a energias mais elevadas que as transições *d-d*, no ultra-violeta próximo.

(iii) Transições entre orbitais moleculares localizadas nos ligandos. Estas transições envolvem apenas as orbitais do ligando e são pouco afectadas pela coordenação ao metal. São denominadas *transições intra-moleculares*. Podem ser de dois tipos, mas as que ocorrem no ultra-violeta próximo ou longínquo são: (a)  $\pi-\pi^*$ , quando há

transição de um electrão situado numa orbital  $\pi$  ligante para uma orbital  $\pi^*$  antiligante, ou (b)  $n-\pi^*$ , quando há transição de um electrão de uma orbital não ligante ( $n$ ) para uma orbital  $\pi^*$  antiligante.

Das transições referidas, as transições  $d-d$  são as que apresentam coeficientes de extinção molares mais baixos.

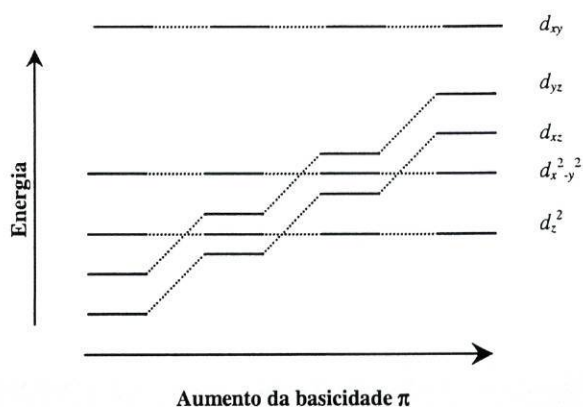
### b) Complexos tetracoordenados de níquel(II)

Os complexos de níquel(II) sintetizados neste trabalho são complexos tetracoordenados com geometria quadrangular plana. Os complexos de níquel(II) com esta geometria são geralmente diamagnéticos, com oito electrões emparelhados ocupando as quatro orbitais de menor energia, o que dá origem a um estado fundamental  $^2A_{1g}$  para simetria  $D_{4h}$ . Em geral a diferença de energia entre as quatro orbitais  $d$  de menor energia é muito pequena, observando-se apenas uma banda, que devido à elevada energia encontra-se, por vezes, sobreposta parcialmente com as bandas intensas de transferência de carga.

A atribuição das bandas dos espectros electrónicos de complexos de níquel(II) deve ser feita de acordo com o ordenamento das orbitais  $d$  que é dependente das características do ligando. A determinação da orbital de maior energia não oferece grande dificuldade podendo ser  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{xy}$ , de acordo com o referencial de eixos escolhido, no entanto, o ordenamento das outras orbitais não é fácil pois depende da intensidade do campo ligando, nomeadamente do tipo de átomos coordenantes e das interacções  $\pi$  no ligando. Na Figura 3.2 representa-se o desdobramento das orbitais  $d$  para complexos quadrangulares planos com ligandos de diferentes capacidades dadoras  $\pi$ .

De um modo geral, para complexos de níquel(II) com simetria  $D_{4h}$ , é possível considerar as seguintes ordenações das orbitais  $d$ , que dependem da força do campo de ligando:

- (i) Ligandos aceitadores de densidade electrónica do tipo  $\pi$  (ligandos fortes):  $d_{xy} \gg d_z^2 \sim d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}$ .
- (ii) Ligandos dadores de densidade electrónica do tipo  $\pi$  (ligandos fracos):  $d_{xy} \gg d_{xz}, d_{yz} > d_{x^2-y^2} > d_z^2$ .



**Figura 3.2** Desdobramento das orbitais  $d$  para complexos quadrangulares planos com ligandos de diferentes capacidades dadoras  $\pi$ .

A energia das transições  $d-d$  em complexos quadrangulares planos de Ni(II) depende igualmente da esfera de coordenação do metal e verifica-se que usualmente diminui na seguinte ordem  $N_4 > P_4 > N_2O_2 > O_4 > N_2S_2 > S_4$ . Os ligandos *salen*, utilizados neste trabalho, são ligandos de campo forte com esfera de coordenação  $N_2O_2$  e bons aceitadores  $\pi$ .

De um modo geral, os espectros electrónicos dos complexos quadrangulares planos de Ni(II) apresentam uma banda  $d-d$  larga na região dos 400-600 nm que engloba as transições:  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_z^2$ , como demonstrado por Downing e Urbach [170]. O espectro pode conter ainda várias bandas de transferência de carga ligando-metal e metal-ligando, de elevada intensidade, na região entre 200 e 400 nm.

### c) Complexos de cobre(II)

A maior parte do conhecimento que existe das transições electrónicas nos complexos de cobre(II) resulta da análise de espectros de cristal polarizado conjuntamente com espectros de ressonância paramagnética electrónica. Um dos factores que afecta a estereoquímica dos complexos de Cu(II) e torna difícil a interpretação dos espectros electrónicos é a possibilidade de haver distorções de Jahn-Teller, que removem a degenerescência das orbitais  $d$  no estado fundamental.



Os complexos de cobre(II) tetracoordenados com geometria quadrangular plana apresentam espectros electrónicos semelhantes aos complexos de níquel análogos, mas em que a banda  $d-d$  apresenta um desvio batocrómico significativo. Neste caso, o estado fundamental depende do tipo de ligando podendo ser  ${}^2B_{1g}$  ou  ${}^2B_{2g}$ .

As energias a que ocorrem as transições  $d-d$  nestes complexos dependem de factores electrónicos e factores estruturais, não sendo possível distinguir entre os dois efeitos, o que torna a espectroscopia electrónica de complexos de cobre(II) pouco informativa. Efectivamente o catião cobre(II) não possui uma preferência por geometrias quadrangulares planas, sendo comum que os complexos adoptem quer geometrias octaédricas distorcidas por coordenação axial do contra-íão ou solvente, quer geometrias com distorções tetraédricas significativas, com ligandos que formam complexos quadrangulares planos com o níquel(II) [171].

Nos espectros típicos de complexos de cobre(II) tetracoordenados com geometria quadrangular plana, a banda  $d-d$  surge na região entre 400 e 600 nm, seguida de várias bandas de transferência de carga ligando-metal e metal-ligando de elevada intensidade. A banda  $d-d$  inclui as quatro transições electrónicas:  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_z^2$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$  [172,173].

Experimentalmente verifica-se que, à medida que aumenta a distorção tetraédrica, diminui a energia da banda correspondente às transições  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}, d_{yz}$ , sendo possível em alguns casos observar mais do que uma banda no espectro electrónico.

Nos complexos pentacoordenados não existe uma relação directa entre a energia da transição  $d_z^2 \leftarrow d_{x^2-y^2}$  e o comprimento da ligação do quinto ligando, tornando difícil a sua atribuição apenas pelo espectro electrónico. Normalmente os espectros destas espécies apresentam uma banda  $d-d$  larga entre 600 e 800 nm.

A distinção entre a geometria octaédrica com distorções tetragonais e a geometria quadrangular plana torna-se difícil utilizando apenas os espectros electrónicos, pois a coordenação axial afecta apenas a energia das orbitais com componente em z.

Hathaway e colaboradores [171] concluíram que para complexos com geometria octaédrica alongada e pirâmide quadrada, a ordem das orbitais é  $d_{xy} > d_z^2 > d_{x^2-y^2} \sim d_{xz}, d_{yz}$ , embora tenham observado inversão da ordem de  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ , quando os ligandos são dadores  $\pi$ . Experimentalmente observa-se normalmente uma banda  $d-d$  a cerca de 800-900 nm, que se pode encontrar desdobrada.

#### ***d) Complexos de manganês(III)***

Os complexos de manganês(III) têm grande tendência para formar complexos hexacoordenados devido à sua carga +3 e são normalmente de *spin* alto ( $^5E$ ).

Tal como os complexos de cobre(II), os compostos hexacoordenados de Mn(III) estão sujeitos às distorções de Jahn-Teller, tornando o seu espectro difícil de interpretar. A única banda observada, geralmente de pouca intensidade, ocorre na região dos 500 nm e corresponde à transição  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ . Observam-se também bandas de transferência de carga ligando-metal na região do visível o que, em certos casos, dificulta a visualização das bandas *d-d*.

#### ***e) Zeólitos e argilas***

O zeólito inicial não apresenta bandas electrónicas na região do visível, mas apenas na região do ultra-violeta. No entanto, os zeólitos permutados com os catiões metálicos exibem bandas devidas a esses catiões, que adoptam uma geometria octaédrica por coordenação a moléculas de água livres nas cavidades e/ou átomos de oxigénio da estrutura. As bandas observadas nos espectros dos zeólitos permutados são idênticas às dos espectros dos aqua-iões correspondentes e são devidas às transições *d-d* do ião metálico.

Por exemplo, o espectro do zeólito permutado com catiões níquel(II) é típico de iões de Ni(II) coordenados octaedricamente, com três bandas *d-d* bem definidas que ocorrem a cerca de 1176, 725 e 395 nm [174] e que correspondem às transições  $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$ ,  $^3T_{1g}(^3F) \leftarrow ^3A_{2g}$  e  $^3T_{1g}(^3P) \leftarrow ^3A_{2g}$  [175].

Nos zeólitos com os complexos encapsulados as bandas observadas correspondem normalmente às bandas dos respectivos complexos de metais, embora possam apresentar desvios provocados pelas distorções que os complexos sofrem quando submetidos às restrições de tamanho das cavidades e às interacções com o suporte.

Os espectros electrónicos das argilas com pilares apresentam bandas largas na região do ultra-violeta devidas a transições entre átomos da rede (SiO<sub>2</sub>), o que dificulta a visualização das bandas dos complexos imobilizados

Nos materiais modificados pelos complexos de metais, a espectroscopia electrónica é utilizada para dar informação acerca das moléculas adsorvidas, nomeadamente acerca

da valência e estado de coordenação dos íons metálicos e, no caso da síntese *ship-in-a-bottle*, acerca das interações entre os complexos de metais e a estrutura sólida.

### 3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

A espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE) é uma técnica muito utilizada no estudo e caracterização de complexos de metais, pois permite obter informação sobre o estado fundamental de complexos de metais paramagnéticos, a distribuição de densidade electrónica e, indirectamente, sobre a geometria adoptada pelo complexo.

As diversas interacções existentes numa experiência de RPE podem ser traduzidas matematicamente pelo *Hamiltoniano de spin*,  $\mathcal{H}$ , que para além do efeito de Zeeman pode incluir as interacções entre *spin* do electrão e o *spin* nuclear do átomo metálico e dos átomos coordenantes:

$$\mathcal{H} = \beta_e (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z + a_x I_x S_x + a_y I_y S_y + a_z I_z S_z$$

em que  $\beta_e$  é o magnetão de Bohr,  $g_{x,y,z}$  são as componentes do tensor  $g$  segundo os eixos principais,  $A_{x,y,z}$  as componentes do tensor de acoplamento hiperfino nuclear  $A$  com o átomo do metal de transição e  $a_{x,y,z}$  as componentes do tensor de acoplamento hiperfino nuclear com os átomos coordenantes.

Apresentam-se em seguida alguns aspectos importantes relativos aos espectros de RPE de complexos de cobre(II) ( $S = 1/2$ ).

#### a) Complexos de cobre(II)

Os complexos de cobre(II) têm configuração electrónica  $d^9$  e  $S = 1/2$ , pelo que a interpretação teórica dos seus espectros de RPE é relativamente simples.

De um modo geral, os complexos de cobre(II) hexacoordenados, pentacoordenados ou tetracoordenados de estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{xy}$ , apresentam normalmente um espectro de RPE axial ou rômboico com  $g_z \gg g_x, g_y$ , enquanto que os complexos com estado fundamental  $d_z^2$ , o espectro é invertido passando a observar-se  $g_x, g_y > g_z \sim 2,00$ .

Para os complexos tetracoordenados, os valores de  $g_{\parallel}$  são essencialmente dependentes da esfera de coordenação e do grau de distorção tetraédrica; em geral, para

complexos com a mesma esfera de coordenação, os valores de  $g_z$  aumentam e os valores de  $A_z$  diminuem com o aumento da distorção tetraédrica. A natureza da esfera de coordenação é também determinante, verificando-se uma diminuição dos valores de  $g$  segundo a ordem dos átomos dadores:  $O > N > S$ . Esta geometria apresenta espectros do tipo axial com valores de  $g_{\parallel}$  muito próximos de 2,0 e valores de  $A_{\parallel}$  variáveis entre 130 e 200 G.

Para complexos hexacoordenados, os espectros observados podem apresentar valores de  $g$  isotrópicos devido ao efeito de Jahn-Teller [176], no caso de geometrias octaédricas quase perfeitas. Para geometrias tetragonalmente distorcidas, os valores de  $g$  são, em geral, superiores a 2,04. Os valores de  $g$  são essencialmente dependentes da interacção com os ligandos equatoriais e da distorção tetragonal dos complexos, verificando-se um aumento de  $g_z$  com o aumento da interacção axial. Esta variação é devida à diminuição do campo de ligando equatorial quando aumenta a força do campo ligando axial.

### ***b) Zeólitos***

Nos zeólitos a espectroscopia paramagnética electrónica é utilizada na caracterização das propriedades dos iões permutados e dos complexos encapsulados. O zeólito funciona como matriz diamagnética, sendo possível obter sinais bem resolvidos se não houver mais do que um complexo por cavidade, evitando assim as interacções entre dois catiões que ocorrem quando os complexos não estão magneticamente diluídos (soluções ou compostos sólidos).

## **3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE SUPERFICIAL**

A análise superficial de um material fornece informação sobre as propriedades estruturais e morfológicas desse material; propriedades que condicionam a adsorção, a reacção e a dessorção de moléculas no material [177]. Nesta secção apresenta-se uma breve descrição das técnicas superficiais utilizadas na caracterização dos zeólitos e argila iniciais e modificados, que incluem: a microscopia electrónica de varrimento, a difracção de raios-X e a espectroscopia fotoelectrónica de raios-X, bem como isotérmicas de adsorção de azoto e termogravimetria.

### 3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)

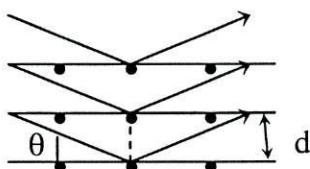
A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica que permite obter uma imagem ampliada do material e assim determinar a granulometria (distribuição do tamanho das partículas), o tamanho e a forma de algumas partículas. A técnica consiste em aplicar um feixe de electrões sobre a superfície e detectar os electrões secundários ou electrões que foram refractados. Os electrões refractados dão um sinal que varia com o número atómico, o que permite determinar a composição da amostra em determinado ponto (microanálise por raios-X). A microscopia electrónica de varrimento permite ampliações na imagem entre 20-50 000  $\times$  com uma resolução até cerca de 100 Å [166].

Embora no caso dos zeólitos e argilas modificados com complexos de metais esta técnica não permita visualizar os complexos encapsulados, é possível, no entanto, detectar alterações da morfologia do suporte e também potenciais contaminações com agregados de moléculas adsorvidos à superfície, decorrentes do processo de encapsulação.

### 3.2.2 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difracção de raios-X é utilizada frequentemente na identificação das fases cristalinas de alumino-silicatos, pois estas estruturas são policristalinas e as técnicas de monocristais não são aplicáveis. O método baseia-se no facto de todo o material cristalino ter o seu padrão de raios-X característico.

O difractograma de raios-X de uma amostra pulverizada é medido com uma fonte estacionária de raios-X incidente sobre a amostra colocada num detector móvel. Os raios-X são difractados por átomos que estejam ordenados numa matriz (cristalina) nas direcções dadas pela lei de Bragg ( $n \lambda = 2 d \sin \theta$ ) (Figura 3.3).



**Figura 3.3** A difracção dos raios-X incidentes numa partícula cristalina.

Os padrões de difracção de raios-X encontram-se publicados para a maior parte dos zeólitos conhecidos e podem ser encontrados nas bases de dados da IZA (International Zeolite Association) [167].

A intensidade dos picos do difractograma de um zeólito pode variar se, por exemplo, houver alteração da posição ou quantidade dos catiões que compensam as cargas dos tetraedros de alumínio  $AlO_4$  ou se surgirem novas partículas cristalinas, mas o difractograma não é alterado se estas partículas forem amorfas [165].

Os difractogramas de raios-X das argilas com pilares são constituídos essencialmente por um pico que corresponde ao índice  $hkl$  001, também designado reflexão basal e que pode ser utilizado para determinar a distância basal (Capítulo 1) [72].

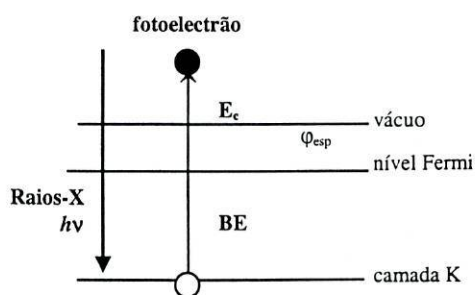
No caso dos complexos de metais imobilizados em suportes este método pode ser útil porque pode fornecer informação sobre: (i) a localização dos catiões permutados e da eficiência da permuta iónica, (ii) a localização dos complexos (interior ou exterior das cavidades) e (iii) alterações da estrutura cristalina com o processo de encapsulação [178] ou da distância basal no caso da argila com pilares.

### 3.2.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRÓNICA DE RAIOS-X (XPS)

Na espectroscopia fotoelectrónica de raios-X, um feixe de fotões atinge a amostra causando a emissão de electrões. Normalmente são utilizadas ânodos de alumínio ou magnésio utilizando as riscas  $K\alpha$  (Al: 1436,6 eV e Mg: 1253,6 eV)

A energia cinética do electrão emitido é medida e, através da equação de Bragg, a energia de ligação do electrão ( $BE$ ) pode ser determinada:  $BE = h\nu - E_c - \phi_{esp}$ , em que  $h\nu$  corresponde à energia do fotão incidente,  $E_c$  à energia cinética do electrão emitido analisada num detector apropriado e  $\phi_{esp}$  corresponde à função do espectrofotómetro, ou seja, à energia necessária para que os electrões sejam analisados no espectrofotómetro (Figura 3.4) [179].

Normalmente, a amostra fica carregada positivamente com a emissão do fotoelectrão, causando um desvio na energia de ligação do electrão que depende do estado de oxidação e dos átomos ligados ao elemento irradiado. Estes desvios na energia podem ser corrigidos através de valores que existem tabelados para cada elemento em compostos padrão.



**Figura 3.4** Fotoemissão de um electrão causado pela incidência de fótons de raios-X.

Para além dos efeitos referidos, outros podem ainda causar alteração nos picos do espectro, tal como a excitação de um electrão de valência para um sistema de energia mais elevado ao mesmo tempo que ocorre o processo de fotoionização, o que origina o aparecimento de um novo pico no espectro designado por pico satélite.

Uma vez que as energias de ligação dos electrões da camada K são características de cada átomo, a análise por XPS permite identificar o elemento presente. A intensidade de energia está também relacionada com o número de electrões, o que permite obter uma análise química da superfície da amostra analisada e, por isso, esta técnica é também designada ESCA (espectroscopia electrónica para análise química).

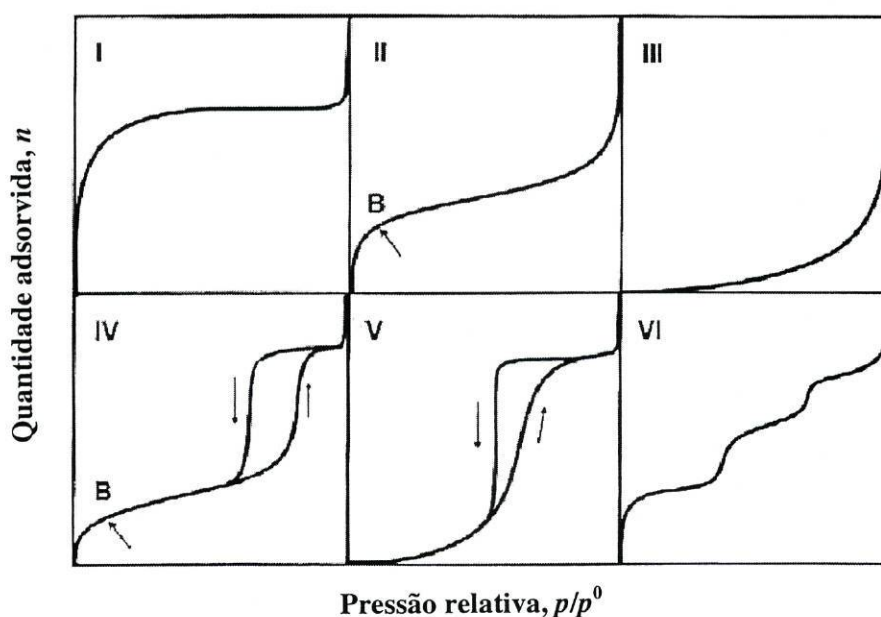
No entanto, a análise por XPS está limitada às camadas superficiais (cerca de 50 Å), pois apesar dos raios-X poderem atingir o interior da amostra, apenas os electrões que estão à superfície podem escapar e serem detectados, o que se revela de grande utilidade no estudo dos catalisadores suportados permitindo, por comparação com uma análise química total da amostra, saber se houve migração das espécies activas suportadas para as camadas mais externas do suporte [180,181].

### 3.2.4 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE AZOTO

As isotérmicas de adsorção de azoto baseiam-se na propriedade dos materiais de adsorverem fisicamente determinadas moléculas. A adsorção de azoto (a ~ 77K) é considerada actualmente uma técnica padrão na determinação da área superficial e da distribuição dos tamanho de mesoporos, embora deva ser utilizada com cuidado na determinação do volume de microporos [182].

A maior parte dos catalisadores sólidos e adsorventes são porosos e podem ser classificados pelo seu tamanho de poros, segundo a IUPAC em: (i) microporosos, até 2 nm; (ii) mesoporosos, de 2 a 50 nm e (iii) macroporosos, superior a 50 nm.

O primeiro passo na interpretação das isotérmicas consiste na inspeção da forma da isotérmica. Os tipos de isotérmica mais comuns encontram-se esquematizados na Figura 3.5.



**Figura 3.5** Tipos de isotérmicas de adsorção física.

De um modo geral, a forma da isotérmica de adsorção física está relacionada com o tipo de material. As isotérmicas do tipo I, II e IV são as mais comuns e, genericamente, podem ser associadas a vários tipos de materiais: as isotérmicas do tipo I são descritivas de sólidos microporosos como zeólitos e carvão activado, com uma área superficial relativamente pequena; já as isotérmicas do tipo II descrevem normalmente sólidos macroporosos ou não porosos (argilas não porosas, cimentos) e, por fim, as isotérmicas do tipo IV que estão associadas a sólidos mesoporosos (zeólitos mesoporos, geles de óxidos, argilas). Nestas isotérmicas observa-se um patamar que se atinge a pressões relativas elevadas e, normalmente, histerese que é atribuída ao fenómeno de condensação capilar que ocorre nos mesoporos.



O tratamento quantitativo das isotérmicas de adsorção de azoto pode ser feito recorrendo a diversos modelos, que se apresentam de seguida [183]:

(i) *Método de Langmuir*: este método é utilizado em isotérmicas do tipo I, e baseia-se na hipótese de que as espécies adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos e não interactivam entre si, cada centro activo contém apenas uma espécie (monocamada) e todos os centros activos têm o mesmo calor de adsorção. A quantidade adsorvida  $n$  corresponde neste caso ao valor quando se atinge o patamar (monocamada) (Figura 3.5 — isotérmica tipo I) [184].

(ii) *Método BET*, descrito por Brunauer, Emmett e Teller, permite determinar a área de sólidos mesoporosos se o ponto B (Figura 3.5 — isotérmica tipo II) estiver bem definido e se a contribuição para o enchimento dos microporos não for significativa. O ponto B corresponde à capacidade da monocamada e pode ser lido no gráfico no ponto de inflexão da isotérmica. A área superficial,  $S$ , é dada pela equação:  $S_{BET} = n_m N_A a_m$ , em que  $n_m$  corresponde à capacidade da monocamada (ponto B),  $N_A$  é o número de Avogrado e  $a_m$  à área ocupada por uma molécula de  $N_2$  (nas isotérmicas de adsorção de azoto).

(iii) *Método -t e o método - $\alpha_s$* , utilizados na determinação do volume de microporos, ambos os métodos baseiam-se na comparação da isotérmica obtida com uma isotérmica padrão. No *método -t*, a isotérmica é representada na forma  $t$  versus  $p/p^0$ , com  $t = 0,354 (n/n_m)$ . Se a isotérmica for idêntica, em forma, à isotérmica padrão obtém-se uma linha recta que passa na origem com coeficiente angular  $b_t = n_m/0,354$ . A área específica pode ser calculada por  $S = 0,354 a_m N b_t$ . No método  $\alpha_s$ , utiliza-se o valor de  $n$  correspondente à  $p/p^0 = 0,4$  em vez do valor  $n_m$ , assim o coeficiente utilizado neste método é  $\alpha_s = n/n_{0,4}$ . O volume de microporos pode ser determinado a partir da área e do volume molar através da equação:

$$V_{micro} = \frac{SV_M}{a_m N_A}, \text{ em que } V_M \text{ é o volume molar.}$$

A área superficial típica de um zeólito do tipo *faujasite* é cerca de  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e o volume de microporos cerca de  $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [185]. Nas argilas com pilares, a área superficial e o volume de poros dependem do tipo de pilares e do processo de intercalação [186], no entanto, valores típicos para a área superficial situam-se entre  $300$  e  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e para o volume de microporos entre de  $0,10$  e  $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [72].

Para os zeólitos e argilas modificados com complexos de metais a determinação das isotérmicas de adsorção de azoto permite verificar qual volume de poros disponível após a encapsulação de complexos de metais e se ocorreu alteração da distribuição do tamanho de poros com o processo de encapsulação (e conseqüentemente da estrutura cristalina).

A encapsulação de complexos de metais provoca uma diminuição da área superficial e do volume de poros dos materiais.

### 3.2.5 TERMOGRAVIMETRIA

Numa análise termogravimétrica mede-se a perda de massa do material com o aumento da temperatura. A técnica consiste no aquecimento lento da amostra ( $5-10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) colocada numa microbalança que vai registando as alterações na massa da amostra com a temperatura. Esta técnica permite detectar variações de massa de cerca  $10^{-8}$  gramas [166].

A perda de massa registada em amostras de zeólitos modificados está associada a dois fenómenos principais: (i) desidratação da amostra e perda de solvente (que ocorre entre  $25-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e (ii) decomposição de moléculas adsorvidas ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

No caso dos zeólitos modificados com complexos de metais, a termogravimetria permite ainda estudar a decomposição térmica dos catalisadores suportados.

---

PARTE

II

---

**EXECUÇÃO EXPERIMENTAL**

## EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo indicam-se os reagentes, os solventes e a instrumentação utilizados durante a execução deste trabalho. São ainda descritas as condições experimentais típicas usadas nas várias técnicas de caracterização e análise.

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os solventes utilizados foram obtidos comercialmente (Merck) e utilizados sem qualquer purificação adicional. Na preparação dos ligandos, dos complexos e dos zeólitos e argila modificados foram utilizados acetona, diclorometano, etanol, metanol, clorofórmio, tolueno, acetonitrilo e *N,N'*-dimetilformamida de qualidade *para síntese*. Na recristalização e caracterização dos ligandos e complexos, os solventes utilizados foram de qualidade *pro analysi*. Nas reacções de catálise, foi utilizado diclorometano de qualidade *para HPLC*.

Os seguintes reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados directamente na preparação dos ligandos, complexos e na preparação dos complexos encapsulados nos alumino-silicatos: acetilacetato de cobre(II) (Aldrich, 98%), nitrato de cobre(II) trihidratado (Merck, *pro analysi*), nitrato de níquel(II) hexaidratado (Merck, *para análise*), acetato de níquel(II) tetraidratado (Riedel-de Haën, 99%), acetato de manganês(II) tetraidratado (Aldrich,  $\geq 99\%$ ), salicilaldeído (Merck, *para síntese*), 2-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (Aldrich, 99%), 2,4-di-hidroxibenzaldeído (Aldrich, 98%), 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldeído (Aldrich, 98%), 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (Aldrich, 99%), 2-hidroxiacetofenona (Aldrich, 99%) e 2-hidroxinaftaldeído (Aldrich, 99%).

As aminas *bis*-(3-aminopropil)-amina (Aldrich, 98%), *bis*-(3-aminopropil)-metilamina (Aldrich, 98%), 1,2-etilenodiamina (Merck, *para síntese*) e 1,2-ciclo-hexanodiamina (Aldrich, mistura *cis/trans* 99%) foram destiladas antes da sua utilização. As aminas quirais 1*S*,2*S*-ciclo-hexanodiamina (Aldrich, 98%) e 1*R*,2*R*-ciclo-hexanodiamina (Aldrich, 98%), foram adquiridas comercialmente e utilizadas sem qualquer purificação.

Os zeólitos NaX e NaY, cedidos pela Grace GmbH, Alemanha, foram calcinados a 773 K durante 6 horas, sob um caudal contínuo de ar de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  antes de qualquer utilização.

A argila com pilares BENAVIDA foi gentilmente cedida pelo Doutor João Pires e Doutora Ana Paula Carvalho, do Departamento de Química e Bioquímica, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, e foi utilizada como recebida.

Nas determinações dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , utilizaram-se clorofórmio-*d* (Aldrich, 99,8% D) e dimetilsulfóxido-*d*<sub>6</sub> (Aldrich, 99,5 % D); todos os solventes utilizados continham tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Na preparação das amostras para infra-vermelho e espectroscopia electrónica foi utilizado brometo de potássio de qualidade *espectroscópica* (Aldrich). Na segunda técnica foi também utilizado sulfato de bário de *qualidade espectroscópica* (Wako Chemical Industries Ltd.).

Nas reacções de epoxidação o substrato *trans*- $\beta$ -metilestireno (Aldrich, 98%) e o oxidante hipoclorito de sódio (NaOCl, Aldrich, solução 10-13% cloro activo) foram utilizados como recebidos.

As armadilhas de radicais: 2,2',6,6'-tetrametilpiperidinoxil (TEMPO) (Aldrich, 98%) e 3-*terc*-butil-4-hidroxianisola (BHA, 98%) foram utilizados como recebidos. Do mesmo modo, o ácido *m*-cloroperoxibenzóico (*m*-CPBA) (Aldrich, 77 % máx.) utilizado na preparação do epóxido de *trans*- $\beta$ -metilestireno e o catalisador de transferência de fase, brometo de benziltributilamónio (Fluka, 99%), foram adquiridos comercialmente e também utilizados sem purificação adicional.

As bases de Lewis utilizadas nos estudos catalíticos, piridina (Aldrich, 99 %), imidazola (Aldrich, 99 %) e *N*-óxido de 4-metilmorfolina (NMO) (Aldrich, 97 %), foram utilizadas como recebidas,

A mistura *cis/trans* utilizada nos estudos catalíticos foi preparada por irradiação a  $\lambda = 300$  nm com lâmpadas de ultra-violeta de uma solução de acetona contendo *trans*- $\beta$ -metilestireno. O solvente foi evaporado e a razão *cis/trans* determinada por CG.

Os padrões internos utilizados nas análises por cromatografia gasosa foram o *n*-decano (Aldrich,  $\geq 99$  %) ou o undecano (Aldrich,  $\geq 99$  %).

## 4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Apresenta-se de seguida uma breve descrição do equipamento utilizado na caracterização dos materiais e da preparação das amostras.

### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E SUPERFICIAL

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, na Universidade Técnica de Lisboa.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ligandos foram obtidos num espectrofotómetro Bruker AC200 operando a 200 MHz, à temperatura ambiente, utilizando o tetrametilsilano como referência interna.

Os espectros de massa (FAB) foram obtidos em matriz de álcool 3-nitrobenzílico (NBA) na Unidade de Espectrometria de Massa da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha).

Os teores de silício, alumínio, cobre, níquel e manganês nos zeólitos e na argila foram determinados pelo laboratório Kingston Analytical Services, Reino Unido, utilizando espectroscopia de emissão atómica com plasma induzido (EEA). As amostras foram dissolvidas por fusão com  $\text{LiBO}_2$  e a mistura foi por sua vez dissolvida em ácido nítrico e finalmente submetida à análise.

Os pontos de fusão foram determinados num aparelho de marca Gallenkamp e não foram corrigidos relativamente à pressão.

As análises por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e por Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS) foram efectuadas num microscópio electrónico Jeol 35C e num espectrofotómetro de Raios-X VG Escalab 200A, ambos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Os difractogramas de Raios-X (DRX) das amostras pulverizadas foram obtidos usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico (Lisboa), por um difractómetro Rigaku, ou na Universidade de Aveiro, por um difractómetro *Philips X'pert MPD* equipado com um porta-amostras rotativo.

As isotérmicas de adsorção de azoto foram medidas a 77 K num aparelho Coulter Omnisorp 100CX no Laboratório de Catálise e Materiais do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

As análises de termogravimetria (TG) foram efectuadas numa microbalança METTLER, no Laboratório de Catálise e Materiais do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

#### 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA MOLECULAR

Os espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier foram obtidos num espectrómetro Nicolet 510P equipado com uma célula de reflectância difusa (Laboratório de Catálise e Materiais do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) ou, em modo de transmitância, num espectrofotómetro Biorad FTS 155.

Os espectros de ultra-violeta/visível (UV/Vis) de reflectância difusa de amostras sólidas foram registados num espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 PC, equipado com uma esfera integradora revestida com sulfato de bário. Os espectros de soluções dos complexos e ligandos foram obtidos em modo de transmitância, utilizando o mesmo espectrofotómetro equipado com um acessório de transmitância.

Os espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE) foram registados, à temperatura ambiente ou a 120 K, num espectrómetro Bruker ESP 300E de banda X, equipado com controlador de temperatura Eurotherm BV2000.

#### 4.2.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

As análises quantitativas dos produtos das reacções de catálise foram realizadas por cromatografia gasosa (GC) num cromatógrafo HP 5890 *series II*, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna DB-5 (0.25 mm × 30m) da J & W, ou num cromatógrafo Varian 3400 CX equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna CP-Sil 8CB (30m × 0,53 mm) da Supelco.

Nas reacções de catálise assimétrica, o excesso enantiomérico foi avaliado num cromatógrafo FISIONS equipado com uma coluna quirál Chiraldex B-PN ou Chiraldex T-GA (ambas com 0,25 mm × 30 m) e um detector de ionização de chama (FID). O gás de arrasto utilizado foi o He. Nos cromatógrafos equipados com FID utilizou-se H<sub>2</sub> em simultâneo com ar para a ignição da chama. Todos os cromatógrafos utilizados estavam equipados com uma pré-coluna.

### 4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS USADAS

Apresenta-se uma breve descrição das condições experimentais usadas nos estudos efectuados; as excepções são referidas directamente no texto.

#### 4.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS-X

As microfotografias de MEV foram obtidas de amostras pulverizadas dispersas numa superfície condutora, enquanto que a análise por XPS foi efectuada em amostras previamente pulverizadas, compactadas em pastilhas e cobertas com um filme de carbono.

#### 4.3.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE AZOTO

Na determinação das isotérmicas de adsorção de azoto, as amostras foram previamente desgasificadas a 150 °C até um vácuo superior a 10<sup>-5</sup> mm Hg. O volume de microporos foi determinado pelo método *t* para ambos os zeólitos e argilas e a área superficial foi estimada por  $S = V_{micro} N_A a_m V_M^{-1}$ , para os zeólitos e pelo método BET, para as argilas.

#### 4.3.3 TERMOGRAVIMETRIA

Nos ensaios termogravimétricos utilizaram-se amostras com massa aproximadamente 10 mg que foram aquecidas a uma velocidade de 10 °C min<sup>-1</sup> até à temperatura de 800 °C, sob uma corrente de azoto de 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.



#### 4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

No modo de transmitância, os espectros foram obtidos em pastilhas compactadas da amostra pulverizada e dispersa em KBr previamente seco a 100 °C.

No modo de reflectância, utilizaram-se amostras de aproximadamente 10 mg que foram dispersas em 100 mg de KBr previamente seco a 100 °C. A mistura foi finamente pulverizada e compactada num porta-amostras próprio.

Em ambos os modos de operação, os espectros foram registados à temperatura ambiente no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 ou 100 varrimentos e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , usando-se como referência o ar (em modo de transmitância) ou o KBr (em modo de reflectância). A intensidade dos picos foi expressa em % transmitância ou em unidades Kubelka-Munk, cuja função pode ser representada por  $f(R) = (1-R^2)/2R$ , em que  $R = R(\text{amostra})/R(\text{referência})$ .

Os espectros de alguns complexos foram também obtidos sob a forma de uma suspensão em *nujol* entre janelas de NaCl, utilizando o modo de transmitância e as condições descritas anteriormente.

#### 4.3.5 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Os espectros electrónicos das amostras sólidas foram obtidos em modo de reflectância difusa, à temperatura ambiente, no intervalo de comprimento de onda de 200 a 1500 nm. Utilizaram-se amostras puras pulverizadas ou dispersões da amostra em KBr ou em BaSO<sub>4</sub>. Em ambos os casos, as amostras foram compactadas num porta-amostras de *teflon* com janela de quartzo e os espectros registados utilizando uma fenda de 20 nm. A linha de base foi definida pelo sulfato de bário.

Os espectros electrónicos das amostras em solução foram obtidos em modo de transmitância, no intervalo de 200 a 1100 nm e num espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 PC, utilizando cuvetes de quartzo com um passo óptico de 1 cm.

#### 4.3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Os espectros de RPE dos complexos foram obtidos normalmente a 120 K, a partir de soluções congeladas, em tubos de quartzo ( $\varnothing \approx 0,4$  cm).

Os espectros dos zeólitos modificados foram obtidos à temperatura ambiente em amostras pulverizadas colocadas em tubos capilares de vidro, por sua vez introduzidos em tubos de quartzo ( $\varnothing \approx 0,4$  cm).

Os espectros de RPE foram registados utilizando, geralmente, as seguintes condições experimentais: modelação de frequência 100 kHz; modulação de amplitude 0,1 a 0,5 mT e potência de microondas de 15 ou de 5 mW. Utilizou-se como calibrante interno o catião difenilpicrilidrazilo (*dpph*,  $g = 2,0037$ ) e o campo magnético foi calibrado regularmente com óxido de manganês(II) diluído em óxido de magnésio.

Os parâmetros de RPE foram obtidos por simulação utilizando o programa *Win EPR Simfonia* (Bruker), admitindo um Hamiltoniano de Spin do tipo axial. Os valores de  $g_{\perp}$  and  $|A_{\perp}|$  são menos exactos devido à sua dependência com as larguras de banda aplicadas, que variaram entre 20 e 140 G.

## 4.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS UTILIZADAS NAS REACÇÕES DE CATÁLISE

### 4.4.1 CATÁLISE HOMOGÉNEA

Numa reacção típica de catálise homogénea, pesaram-se 2 mmol de *trans*- $\beta$ -metilestireno e cerca de 2 mmol de *n*-decano (padrão interno) para um tubo *Schlenk* e adicionaram-se 5,0 cm<sup>3</sup> de diclorometano. Uma alíquota foi retirada da mistura reaccional antes de se iniciar a reacção (tempo de reacção zero). Adicionou-se 2,5 % mol de catalisador quiral ou aquiral e 3 % mol de brometo de benziltributilamónio (catalisador de transferência de fase) relativamente à quantidade de substrato. Finalmente, juntou-se 2,5 cm<sup>3</sup> de solução tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH = 11) e 5,0 cm<sup>3</sup> de NaOCl (solução 10-13 % cloro activo) e promoveu-se agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. Por cloro activo entende-se a quantidade de Cl<sub>2</sub> existente na solução de NaOCl.

Periodicamente foram recolhidas do meio reaccional alíquotas de cerca de 0,1 cm<sup>3</sup>, das quais 0,01 cm<sup>3</sup> foram injectados directamente no cromatógrafo.

As reacções foram realizadas ao ar ou em atmosfera inerte (argon). Nas reacções realizadas em atmosfera inerte o solvente utilizado foi previamente desarejado por passagem de um fluxo de argon. A reacção foi realizada em tubo *Schlenk* fechado e sempre que foi necessário recolher uma amostra e abrir o tubo, fez-se circular uma

corrente de argon, para evitar a entrada de ar. Embora o método não garanta uma atmosfera sem resíduos de oxigénio, no texto, as reacções realizadas nesta atmosfera são referidas como reacções em atmosfera inerte ou em atmosfera isenta de oxigénio.

Nas reacções a 0-4 °C, o tubo *Schlenk*, contendo a mistura reaccional, foi colocado num banho de gelo cuja temperatura foi controlada periodicamente.

#### 4.4.2 CATÁLISE HETEROGÉNEA

As reacções de catálise heterogénea foram realizadas utilizando um procedimento semelhante ao adoptado para as reacções em fase homogénea, sem adição de catalisador de transferência de fase.

Neste tipo de reacção, procedeu-se previamente à activação dos catalisadores por aquecimento, sob vácuo, a 120 °C, durante 2 horas. A quantidade de catalisador utilizado foi determinada através do teor de níquel no zeólito, avaliado por espectroscopia de emissão atómica.

Numa reacção típica de catálise heterogénea, pesaram-se 2 mmol de *trans*- $\beta$ -metilestireno e cerca de 2 mmol de *n*-decano (padrão interno) para um tubo *Schlenk*, de seguida adicionaram-se 5,0 cm<sup>3</sup> de diclorometano. Uma alíquota foi retirada da mistura reaccional antes de se iniciar a reacção (tempo de reacção zero). Adicionou-se a quantidade de zeólito contendo 2,5 % mol de complexo de metal. Adicionaram-se 2,5 cm<sup>3</sup> de solução tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH = 11) e 5,0 cm<sup>3</sup> de NaOCl (solução 10-13 % cloro activo) e promoveu-se agitação à temperatura ambiente, durante 48 horas.

#### 4.4.3 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E DA SELECTIVIDADE POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

A determinação da conversão de alceno e da selectividade da reacção foi efectuada por cromatografia gasosa (GC) segundo o método do padrão interno. Neste procedimento, a evolução do consumo de reagente e a formação dos produtos é determinada através da relação entre a área do pico do reagente ou produto e a área do pico de um composto inerte (padrão) presente no meio reaccional desde o início da reacção. O padrão interno escolhido foi o *n*-decano ou o undecano.

A percentagem de conversão em alceno (% conversão) num determinado momento da reacção é dada pela seguinte relação:

$$\% \text{ conversão} = \left( 1 - \frac{\frac{A_{\text{reagente}}}{A_{\text{padrão}}}}{\left( \frac{A_{\text{reagente}}}{A_{\text{padrão}}} \right)_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

em que  $A_{\text{reagente}}$  corresponde à área do pico do reagente e  $A_{\text{padrão}}$  corresponde à área do pico do padrão.

A selectividade do produto  $a$  em relação aos restantes produtos é calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ produto } a = \frac{A_{\text{produto } a}}{\sum_i^n A_{\text{produto } i}} \times 100, n = \text{número de produtos formados na reacção}$$

Os reagentes e produtos principais (epóxido e benzaldeído) foram identificados pelos tempos de retenção ( $t_R$ ), previamente determinados por comparação com os  $t_R$  dos produtos e reagentes puros injectados na coluna, utilizando o mesmo programa de temperatura.

Apresentam-se na Tabela 4.1 os programas de temperaturas adoptados para determinação da conversão em alceno e da selectividade dos produtos (programa 1) e na avaliação do excesso enantiomérico ( $ee$ ) (coluna quiral, programa 2).

Em todas análises por GC a temperatura do detector foi 300 °C e a temperatura do injectador 200 °C.

**Tabela 4.1** Programas de temperaturas adoptados em GC. Programa 1: determinação da conversão e produtos da reacção; programa 2: determinação do  $ee$  (coluna quiral).

	Programa 1	Programa 2 (determinação do $ee$ )
Temperatura inicial	60 °C	100 °C
Tempo	3 min	60 min
Velocidade de aquecimento	5 °C min <sup>-1</sup>	1 °C min <sup>-1</sup>
Temperatura intermédia	170 °C	—
Tempo	2 min	—
Velocidade de aquecimento	5 °C min <sup>-1</sup>	—
Temperatura final	250 °C	200 °C

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DOS LIGANDOS E COMPLEXOS DE METAIS

Neste capítulo descreve-se a síntese dos ligandos e dos complexos utilizados e apresenta-se a sua caracterização elementar.

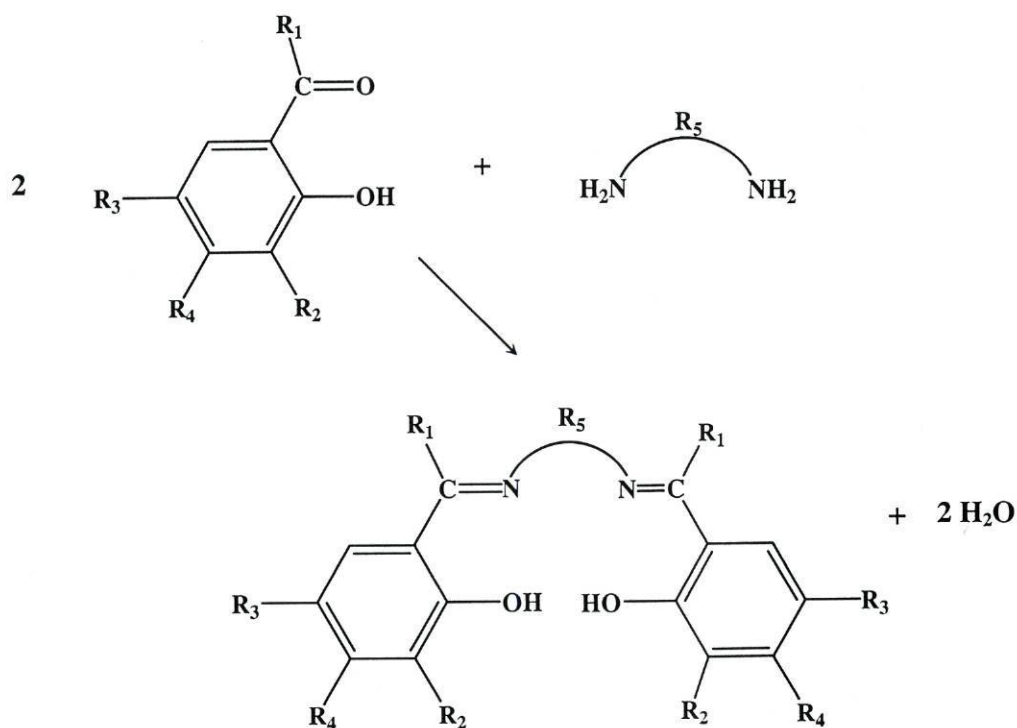
Foram preparados dois tipos de complexos: (i) complexos de níquel(II), cobre(II), e manganês(III) com bases de Schiff tetradentadas do tipo  $N_2O_2$  derivadas do salicilaldeído e (ii) complexos de cobre(II) com bases de Schiff pentadentadas do tipo  $N_3O_2$  derivadas da acetilacetona. No primeiro caso, os ligandos foram preparados previamente e os complexos foram obtidos a partir dos ligandos e dos sais dos metais respectivos. Por sua vez, os complexos com bases de Schiff do tipo  $N_3O_2$  derivadas da acetilacetona foram preparados por condensação de Schiff do acetilacetonato de cobre(II) e da correspondente triamina.

Os ligandos tetradentados foram caracterizados por análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto e por RMN de  $^1H$ . Determinaram-se ainda os pontos de fusão dos ligandos. Os complexos foram caracterizados por análises elementares (C, H, N) e espectrometria de massa. Os compostos de níquel(II) foram ainda caracterizados por de RMN de  $^1H$ .

### 5.1 PREPARAÇÃO DOS LIGANDOS

Os ligandos tetradentados com esfera de coordenação  $N_2O_2$  foram obtidos por condensação de Schiff de um aldeído com uma diamina, seguindo processos descritos na literatura [170,187-190]. A reacção foi realizada em meio etanólico, utilizando os reagentes em proporções estequiométricas, como se representa na Figura 5.1.

Numa reacção típica, 10,0 mmol de diamina foram adicionadas a 20,0 mmol do aldeído dissolvidos em 40,0 cm<sup>3</sup> de etanol. Após refluxo de cerca duas horas, o precipitado formado foi recolhido por filtração, lavado diversas vezes com etanol e seco, sob vácuo, à temperatura ambiente. De uma forma geral, os sólidos obtidos apresentam uma cor amarela ou alaranjada e um aspecto cristalino. Os ligandos foram recristalizados no solvente adequado (tipicamente etanol ou diclorometano) e secos, sob vácuo, durante várias horas.

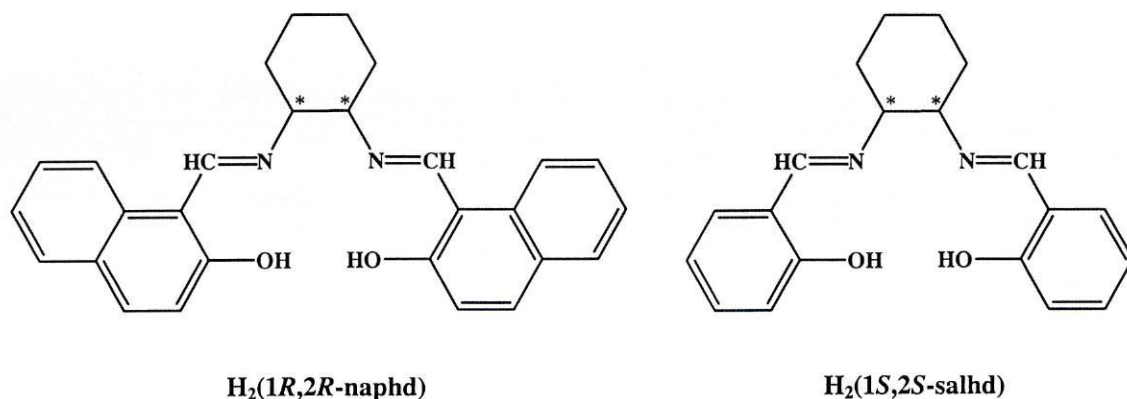


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
H <sub>2</sub> (salen)	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
H <sub>2</sub> (salhd)	H	H	H	H	- <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -
H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
H <sub>2</sub> (3-MeOsalen)	H	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
H <sub>2</sub> (4-OHsalen)	H	H	H	-OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen)	H	H	-NO <sub>2</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd)	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	- <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -

**Figura 5.1** Esquema da preparação das bases de Schiff do tipo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ligandos não-quirais.

Todos os ligandos preparados são bases de Schiff derivadas do salicilaldeído com ou sem substituintes no fragmento de aldeído, excepto o ligando quiral [ $H_2(1R,2R\text{-naphd})$ ], que foi preparado a partir do 2-hidroxi-1-naftaldeído e o ligando [ $H_2(\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{salen})$ ], preparado a partir da 2-hidroxiacetofenona. As aminas utilizadas na síntese dos ligandos não quirais foram a 1,2-etilenodiamina ou a 1,2-ciclo-hexanodiamina. Os ligandos quirais foram preparados de forma idêntica aos ligandos não quirais, mas utilizando as aminas quirais 1*S*,2*S*-ciclo-hexanodiamina ou 1*R*,2*R*-ciclo-hexanodiamina.

Na Figura 5.2 representam-se os ligandos quirais preparados. Os centros de quiralidade estão localizados nos carbonos 1 e 2, da ponte diimina e estão indicados na figura com um asterisco.



**Figura 5.2** Ligandos quirais preparados.

Na Tabela 5.1 apresenta-se a lista dos ligandos tetradentados preparados, as abreviaturas utilizadas neste trabalho, os reagentes utilizados nas suas preparações e a referência ao processo de síntese.

A caracterização elementar dos ligandos foi efectuada por análise elementar de carbono, hidrogénio e azoto, por RMN de  $^1H$  e os seus pontos de fusão foram determinados.

Tabela 5.1 Lista de ligandos preparados.

ligandos	abreviatura	reagentes utilizados	ref.
<i>Bis</i> (salicilaldeído)-1,2-etilenodiamina	H <sub>2</sub> (salen)	Salicilaldeído/ 1,2-etilenodiamina	[188]
<i>Bis</i> (salicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina	H <sub>2</sub> (salhd)	Salicilaldeído/ 1,2-ciclo-hexanodiamina	[170]
<i>Bis</i> (2-hidroxiacetofenona)-1,2-etilenodiamina	H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)	2-hidroxiacetofenona/ 1,2-etilenodiamina	[190]
<i>Bis</i> (3-metoxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina	H <sub>2</sub> (3-MeOsalen)	3-metoxissalicilaldeído/ 1,2-etilenodiamina	[189]
<i>Bis</i> (4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina	H <sub>2</sub> (4-OHsalen)	4-hidroxissalicilaldeído/ 1,2-etilenodiamina	
<i>Bis</i> (5-nitrossalicilaldeído)-1,2-etilenodiamina	H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen)	5-nitrossalicilaldeído/ 1,2-etilenodiamina	[187]
<i>Bis</i> (3,5-di- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiamina	H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd)	3,5-di- <i>terc</i> -butilsalicilaldeído/ 1,2-ciclo-hexanodiamina	
<b>ligandos quirais</b>			
<i>Bis</i> (salicilaldeído)-1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -ciclo-hexanodiamina	H <sub>2</sub> (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)	salicilaldeído/ 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -ciclo-hexanodiamina	
<i>Bis</i> (2-hidroxi-1-naftaldeído)-1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -ciclo-hexanodiamina	H <sub>2</sub> (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)	2-hidroxi-1-naftaldeído/ 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -ciclo-hexanodiamina	[191]

Apresentam-se, de seguida, a fórmula química dos ligandos, a sua massa molecular e os resultados obtidos na caracterização elementar. Nas análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto, indicam-se entre parêntesis os valores calculados com base na fórmula molecular. Os desvios químicos obtidos por RMN de <sup>1</sup>H indicam-se em unidades  $\delta$  (ppm) relativas ao tetrametilsilano ( $\delta = 0$  ppm) e entre parêntesis assinala-se a multiplicidade do sinal (s, singlete; d, duplete; m, multiplete; bl, banda larga), as intensidades relativas dos picos e as atribuições aos hidrogénios da molécula. Apresentam-se ainda os pontos de fusão determinados (p.f.) e o rendimento da reacção ( $\eta$ ).

**H<sub>2</sub>(salen)**, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 268,31 g mol<sup>-1</sup>. %C 71,8 (71,6); %H 6,0 (6,0); %N 10,4 (10,4). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm): 13,22 (s; 2H; -OH); 8,35 (s; 2 H; =CH-); 7,33-6,82 (m; 8 H; H arom.); 3,93 (m; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 123-126 °C.  $\eta$ ~78 %.



**H<sub>2</sub>(salhd)**, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 322,40 g mol<sup>-1</sup>. %C 74,7 (74,5); %H 7,0 (6,9); %N 8,7 (8,7). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13,47 (s; 2H; -OH); 8,30 (s; 2 H; =CH-); 7,27-6,84 (m; 8 H; H arom.); 3,60-3,28 (s; 2 H; >CH-); 1,96-1,57 (m; 8 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 101-105 °C. η~60 %.

**H<sub>2</sub>(α,α'-Me<sub>2</sub>salen)**, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 296,36 g mol<sup>-1</sup>. %C 72,9 (72,9); %H 9,4 (9,5); %N 6,9 (6,8). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 16,08 (s; 2H; -OH); 7,67-7,65 (m; 2 H; H arom.); 7,29-7,23 (m; 2 H; H arom.); 6,79-6,74 (m; 4 H; H arom.); 3,93 (4 H; -CH<sub>2</sub>-); 2,40 (s; 6 H; -CH<sub>3</sub>). p.f. 185-190 °C. η~90 %.

**H<sub>2</sub>(3-MeOsalen)**, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. MM = 328,36 g mol<sup>-1</sup>. %C 65,9 (65,8); %H 6,2 (6,1); %N 8,4 (8,5). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13,62 (s; 2H; -OH); 8,29 (s; 2 H; =CH-); 6,70-6,89 (m; 6 H; H arom.); 3,92 (s; 6 H; -CH<sub>2</sub>-); 3,85 (s; 4 H; -CH<sub>3</sub>). p.f. 160-163 °C. η~43 %.

**H<sub>2</sub>(4-OHsalen)**, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. MM = 300,31 g mol<sup>-1</sup>. %C 62,9 (64,0); %H 5,5 (5,4); %N 9,4 (9,3). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 13,59 (s; 2H; -OH); 9,80 (s; 2H, -OH aldeído); 8,35 (s; 2 H; =CH-); 7,16-7,14 (d; 2 H; H arom.); 6,26-6,13 (m; 4 H; H arom.); 3,76 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 185-190 °C. η~46 %.

**H<sub>2</sub>(5-NO<sub>2</sub>salen)**, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. MM = 358,31 g mol<sup>-1</sup>. %C 53,2 (53,6); %H 3,9 (3,9); %N 15,5 (15,6). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 8,78 (s; 2 H; =CH-); 8,44-8,43 (d; 2 H; H arom.); 8,11-8,06 (m; 2 H; H arom.); 6,26-6,13 (d; 2 H; H arom.); 4,02 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. > 250 °C. η~95 %.

**H<sub>2</sub>(3,5-tBusalhd)**, C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 546,83 g mol<sup>-1</sup>. %C 52,8 (79,0); %H 4,2 (9,9); %N 6,0 (5,1). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 14,89 (s; 2H; -OH); 8,64 (s; 2 H; =CH-); 7,63 (d; 2 H; H arom.); 7,51 (d; 2 H; H arom.); 3,90 (s; 2 H; >CH-); 1,83-1,57 (m; 8 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 138-139 °C. η~42 %.

**H<sub>2</sub>(1S,2S-salhd)**, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 322,40 g mol<sup>-1</sup>. %C 74,6 (74,5); %H 7,0 (6,9); %N 8,7 (8,7). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13,47 (s; 2H; -OH); 8,30 (s; 2 H; =CH-); 7,27-6,84 (m; 8 H; H arom.); 3,60-3,28 (s; 2 H; >CH-); 1,96-1,57 (m; 8 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 101-105 °C. η~65 %.

**H<sub>2</sub>(1R,2R-naphd)**, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 422,52 g mol<sup>-1</sup>. %C 79,3 (79,6); %H 6,3 (6,2); %N 6,7 (6,6). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 14,64 (s; 2H; -OH); 8,75-8,74 (d; 2 H; =CH-); 7,70-7,74 (m; 2 H; H arom.); 7,55-7,09 (m; 8 H; H arom.); 6,86-6,82 (m; 2 H; H arom.); 3,46-3,41 (d; 2 H; >CH-); 2,24-2,17 (m; 2 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,97-1,46 (m; 6 H; -CH<sub>2</sub>-). p.f. 204-205 °C. η~41 %.

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H permitiram verificar a ocorrência da condensação de Schiff entre o aldeído e a diamina e que os ligandos foram obtidos num grau de pureza elevado.

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos ligandos apresentam em comum o singlete relativo ao grupo -OH, a δ = 14,6-13,6 ppm, o singlete atribuído ao hidrogénio da ligação (H)-C=N, a δ = 8,7-8,2 ppm e os picos relativos aos hidrogénios aromáticos do fragmento de aldeído, na região de δ = 6,6-7,0 ppm. Os picos correspondentes aos hidrogénios -CH<sub>2</sub>- da ponte etilenodiimina, surgem a δ~3,8 ppm. Nas bases de Schiff com a ponte de ciclo-hexanodiimina, os hidrogénios -CH<sub>2</sub>- surgem a 2,1-1,9 ppm e os hidrogénios das ligações >CH- deste tipo de diimina originam ainda um multipletto na região δ = 3,4 ppm.

O ligando H<sub>2</sub>(3-MeOsalen) exhibe a δ = 3,92 ppm um singlete originado pelos hidrogénios do grupo -OCH<sub>3</sub>, enquanto que o ligando H<sub>2</sub>(4-OHsalen) apresenta um singlete a cerca de 9,80 ppm devido ao hidrogénio do grupo OH substituído no fragmento de aldeído. Por outro lado, no ligando H<sub>2</sub>(α,α'-Me<sub>2</sub>salen) observa-se um singlete a 2,4 ppm devido aos hidrogénios do grupo -CH<sub>3</sub>.

Apesar de no espectro de RMN de <sup>1</sup>H do ligando H<sub>2</sub>(3,5-tBusalhd) não se ter identificado os prótons dos grupos *terc*-butil, estes puderam ser atribuídos claramente no espectro do complexo de níquel preparado com este ligando (*vide infra*).

No espectro de RMN de <sup>1</sup>H do ligando H<sub>2</sub>(1R,2R-naphd), os hidrogénios aromáticos do naftaldeído surgem como multipletos entre 6,6 e 7,7 ppm.

## 5.2 PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

### 5.2.1 COMPLEXOS COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A síntese dos complexos de níquel(II) e cobre(II) foi efectuada por procedimentos descritos na literatura [187,188,190,192]. De um modo geral, a preparação dos complexos consistiu no refluxo, durante duas horas, de uma solução etanólica contendo o sal do metal e a respectiva base de Schiff em proporções estequiométricas.

Numa reacção típica, 7,0 mmol de ligando dissolvidos em etanol foram adicionados a uma solução etanólica de acetato de níquel(II) tetra-hidratado (7,0 mmol) ou de nitrato de cobre(II) tri-hidratado (7,0 mmol). A mistura resultante foi refluxada durante cerca de duas horas. Obtiveram-se rendimentos de reacção entre 70 a 90 %.

O complexo de manganês(III) foi preparado segundo o procedimento descrito por Srinivasan *et al.*[113]. Os solventes utilizados na síntese foram previamente desarejados e a reacção realizada sob atmosfera de argon. A síntese foi iniciada com a adição, gota-a-gota, de uma solução etanólica de hidróxido de potássio (1,4 mmol) a uma solução do ligando em etanol (7 mmol), à qual foi posteriormente adicionada uma solução metanólica de acetato de manganês(II) tetraidratado (7 mmol). A mistura foi refluxada durante duas horas, em atmosfera inerte, obtendo-se o complexo de manganês(II) que foi deixado oxidar a manganês(III), por exposição ao ar.

Todos os compostos de cobre(II) e níquel(II) foram recristalizados de etanol ou de diclorometano, enquanto o complexo de manganês(III) foi recristalizado de acetonitrilo. Os complexos foram secos sob vácuo durante várias horas.

As estruturas dos complexos de níquel(II) preparados apresentam-se na Figura 5.3 e, dos complexos de cobre(II) e manganês(III), na Figura 5.4.

A caracterização elementar dos compostos obtidos foi efectuada por análise elementar de carbono, hidrogénio e azoto, espectrometria de massa e, no caso dos complexos de níquel, também por RMN de <sup>1</sup>H.

Para cada complexo preparado, apresentam-se as análises químicas (entre parêntesis indicam-se os valores calculados a partir da fórmula molecular). Os desvios químicos obtidos por RMN de <sup>1</sup>H apresentam-se em unidades δ (ppm) relativas ao tetrametilsilano (δ = 0 ppm). Entre parêntesis indicam-se a multiplicidade do sinal (s, singletto; d, dupletto; m, multipletto; bl, banda larga), a intensidade relativa do pico e a atribuição aos hidrogénios da molécula. Os resultados obtidos por espectrometria de

massa (FAB) indicam-se em valores de  $m/z$  e, entre parêntesis, o íon molecular e intensidade correspondentes.

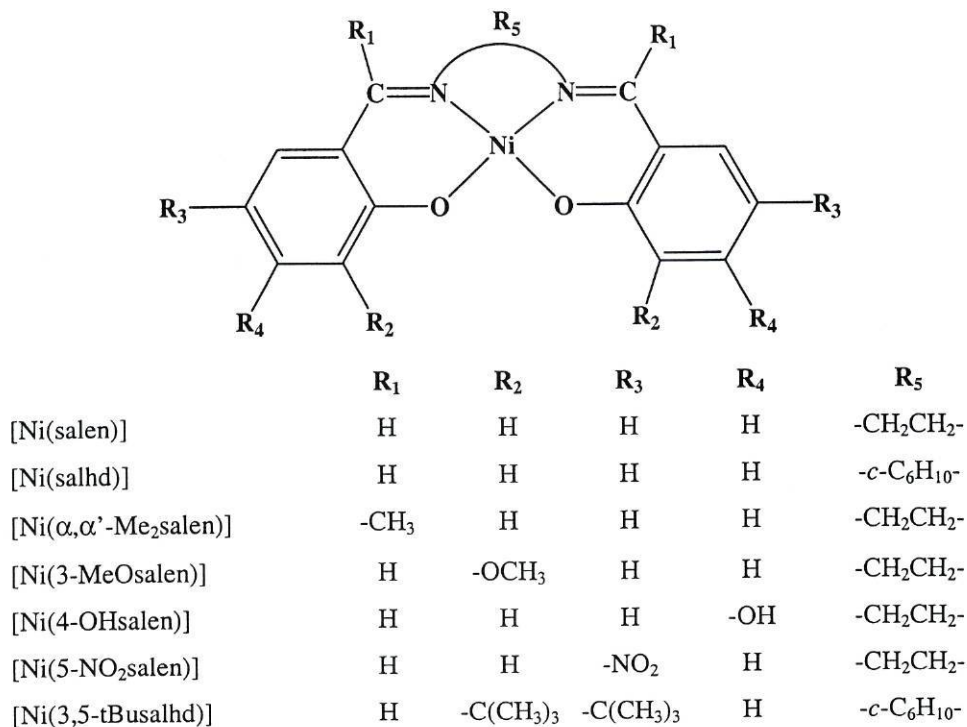


Figura 5.3 Complexos de níquel(II) preparados.

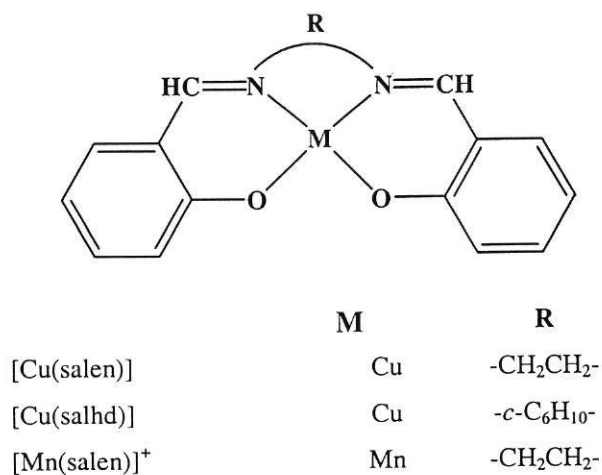


Figura 5.4 Complexos de cobre(II) e manganês(III) preparados.

**[Ni(salen)]**, [*Bis*(salicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de níquel(II) [188], NiC<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 324,99 g mol<sup>-1</sup>. %C 59,2 (59,1); %H 4,2 (4,3); %N 8,5 (8,6). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7,38 (s; 2H; =CH-); 7,22-7,16 (m; 2 H; H arom.); 7,03-6,97 (d; 4 H; H arom.); 6,50-6,23 (m; 2 H; H arom.); 3,44 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). FAB, *m/z*: 325 (M<sup>+</sup>, 100); 324 ([M-H]<sup>+</sup>, 65).

**[Ni(salhd)]**, [*Bis*(salicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiiminato] de níquel(II) [170], NiC<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 379,08 g mol<sup>-1</sup>. %C 63,4 (63,4); %H 5,4 (5,3); %N 7,3 (7,4). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7,33 (s; 2H; =CH-); 7,24-6,94 (m; 6 H; H arom.); 6,56-6,46 (m; 2 H; H arom.); 3,53 (s; 2 H; >CH-); 2,35-2,27 (bl; 2 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,34-1,31 (m; 6 H; -CH<sub>2</sub>-). FAB, *m/z*: 379 (M<sup>+</sup>, 100).

**[Ni(α,α'-Me<sub>2</sub>salen)]**, [*Bis*(2-hidroxiacetofenona)-1,2-etilenodiiminato] de níquel(II) [188], NiC<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 353,04 g mol<sup>-1</sup>. %C 60,0 (61,2); %H 7,7 (7,9); %N 5,2 (5,1). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 7,53-7,50 (m; 2 H; H arom.); 6,69-6,67 (m; 2H; H arom.); 7,12-7,06 (m; 2H; H arom.); 6,51-6,46 (m; 2H; H arom.); 3,42 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-); 2,36 (s; 6H; -CH<sub>3</sub>). FAB, *m/z*: 353 (M<sup>+</sup>, 100); 352 ([M-H]<sup>+</sup>, 65).

**[Ni(3-MeOsalen)]**, [*Bis*(3-metoxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de níquel(II) [189], NiC<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MM = 385,03 g mol<sup>-1</sup>. %C 55,7 (56,1); %H 4,7 (4,7); %N 7,2 (7,3). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7,20 (s; 2H; =CH-); 6,68-6,62 (m; 2 H; H arom.); 6,51-6,46 (m; 2 H; H arom.); 6,40-6,36 (m; 2 H; H arom.); 3,80 (s; 6 H; -CH<sub>3</sub>); 3,40 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). FAB, *m/z*: 385 (M<sup>+</sup>, 100).

**[Ni(4-OHsalen)]**, [*Bis*(4-hidroxissalicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de níquel(II), NiC<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. MM = 356,99 g mol<sup>-1</sup>. %C 53,7 (53,8); %H 4,0 (4,0); %N 7,9 (7,9). RMN de <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (ppm): 9,75 (s; 2 H; -OH aldeído); 7,61 (s; 2 H; =CH-); 7,05-7,03 (d; 2 H; H arom.); 6,04-6,00 (m; 4 H; H arom.); 3,35 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-). FAB, *m/z*: 357 (M<sup>+</sup>,100).

**[Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)]·2H<sub>2</sub>O**, [*Bis*(5-nitrossalicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de níquel(II) [187]; NiC<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O MM = 451,01 g mol<sup>-1</sup>. %C 42,7 (42,6); %H 3,3 (3,6); %N

12,1 (12,4). RMN de  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ),  $\delta$  (ppm): 8,77 (s; 2 H; =CH-); 8,56-8,06 (m; 4 H; H arom.); 6,77-6,53 (d; 2 H; H arom.); 3,96 (s; 4 H; -CH<sub>2</sub>-); FAB,  $m/z$ : 433 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 2); 415 ( $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ , 1).

[Ni(3,5-**tBusalhd**)], [*Bis*(3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiiminato] de níquel(II), NiC<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 603,50 g mol<sup>-1</sup>. %C 70,3 (71,7); %H 9,0 (8,7); %N 5,0 (4,7). RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm): 7,39 (s; 2 H; =CH-); 7,29 (d; 2 H; H arom.); 6,87 (d; 2 H; H arom.); 2,95 (s; 2 H; >CH-); 2,43 (s; 2 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,90 (s; 2 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,40 (s; 18 H; -CH<sub>3</sub>); 1,32-1,30 (m; 4 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,25 (s; 18 H; -CH<sub>3</sub>). FAB,  $m/z$ : 602 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 100)

[Ni(1*S*,2*S*-**salhd**)], [*Bis*(salicilaldeído)-1*S*,2*S*-ciclo-hexanodiiminato] de níquel(II), NiC<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 379,08 g mol<sup>-1</sup>. %C 63,3 (63,4); %H 5,3 (5,3); %N 7,3 (7,4). RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 7,33 (s; 2H; =CH-); 7,24-6,94 (m; 6 H; -H arom.); 6,56-6,46 (m; 2 H; -H arom.); 3,53 (s; 2 H; >CH-); 2,35-2,27 (bl; 4 H; -CH<sub>2</sub>-); 1,34-1,31 (m; 6 H; -CH<sub>2</sub>). FAB,  $m/z$ : 379 ( $\text{M}^+$ , 100).

[Ni(1*R*,2*R*-**naphd**)], [*Bis*(2-hidroxi-1-naftaldeído)-1*R*,2*R*-ciclo-hexanodiiminato] de níquel(II), NiC<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 479,20 g mol<sup>-1</sup>. %C 70,1 (70,1); %H 5,1 (5,1); %N 5,9 (5,9). RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm):  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 8,37 (d; 2 H; =CH-); 7,80-6,90 (m; 12 H; H arom.); 3,27-3,25 (d; 2 H; >CH-); 2,61 (m; 6 H; -CH<sub>2</sub>-); 2,02-2,01 (m; 2 H; -CH<sub>2</sub>-). FAB,  $m/z$ : 501 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 20); 479 ( $\text{M}^+$ , 100).

[Cu(**salen**)], [*Bis*(salicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de cobre(II), CuC<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 329,84 g mol<sup>-1</sup>. %C 58,5 (58,3); %H 4,3 (4,2); %N 8,5 (8,5). FAB,  $m/z$ : 330 ( $\text{M}^+$ , 100).

[Cu(**salhd**)], [*Bis*(salicilaldeído)-1,2-ciclo-hexanodiiminato] de cobre(II); CuC<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. MM = 383,93 g mol<sup>-1</sup>. %C 62,5 (62,6); %H 5,4 (5,3); %N 7,2 (7,3). FAB,  $m/z$ : 384 ( $\text{M}^+$ , 100)

**[Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO·H<sub>2</sub>O** [*Bis*(salicilaldeído)-1,2-etilenodiiminato] de manganês(III) [113]; MnC<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. MM = 398,30 g mol<sup>-1</sup>. %C 52,7 (54,3); %H 5,3 (4,8); %N 7,3 (7,0). FAB, *m/z*: 321 ([M-CH<sub>3</sub>COO-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 100)

As análises elementares e os espectros de massa permitiram verificar que os compostos indicados foram obtidos com um grau de pureza elevado.

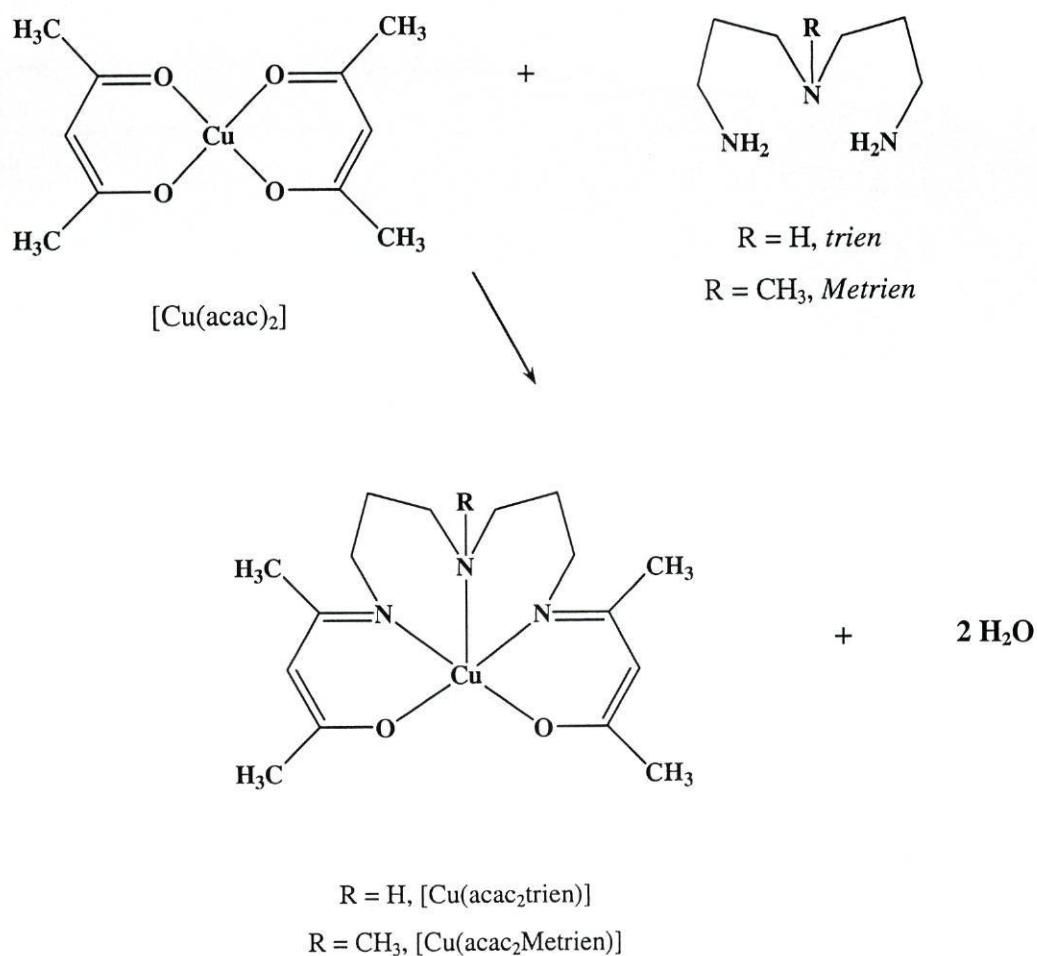
Os espectros RMN de <sup>1</sup>H dos complexos de níquel(II) são semelhantes aos espectros dos respectivos ligandos, observando-se apenas pequenos deslocamentos nos desvios químicos para maiores valores de  $\delta$  quando comparados com os espectros dos ligandos correspondentes. Os maiores desvios observam-se nos hidrogénios mais próximos do centro metálico, o que sugere uma deslocalização da densidade electrónica entre o metal e o ligando. A diferença mais significativa entre os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos complexos relativamente aos dos ligandos, é o desaparecimento da banda referente ao grupo -OH, indicando que houve desprotonação deste grupo e coordenação do oxigénio ao metal. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H obtidos para os compostos de níquel(II) mostram que estes complexos são diamagnéticos e consequentemente quadrangulares planos.

### 5.2.2 COMPLEXOS DE COBRE(II) COM BASES DE SCHIFF DO TIPO N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> DERIVADAS DA ACETILACETONA

Os complexos de cobre(II) com bases de Schiff do tipo N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> derivadas do acetilacetona, [*Bis*(acetilacetionato)-3-amino-*bis*(propildiiminato)] de cobre(II), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)], e [*Bis*(acetilacetionato)-3-metilamino-*bis*(propildiiminato)] de cobre(II), [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] foram preparados por condensação de Schiff entre o acetilacetionato de cobre(II) e a *bis*(3-aminopropil)-amina (*trien*) ou *bis*(3-aminopropil)-metilamina (*Metrien*), segundo um procedimento adoptado da literatura [193]. A reacção foi efectuada utilizando uma solução de diclorometano contendo os reagentes em proporções estequiométricas, como se ilustra a Figura 5.5.

Numa reacção típica, 1,7 mmol de amina *trien* ou de amina *Metrien* foram adicionadas a 1,7 mmol de acetilacetionato de cobre(II) dissolvidas em 40,0 cm<sup>3</sup> de diclorometano. A mistura foi refluxada durante duas horas, obtendo-se uma solução de

cor verde. Após evaporação do solvente obteve-se, em ambos os casos, um óleo de cor verde escura.



**Figura 5.5** Esquema da síntese dos complexos de cobre(II):  $[\text{Cu(acac}_2\text{trien)]}$ ,  $\text{R = H}$  e  $[\text{Cu(acac}_2\text{Metrien)]}$ ,  $\text{R = CH}_3$ .

A caracterização destes complexos foi feita por espectroscopia de infra-vermelho e de ultra-violeta/visível e apresenta-se no capítulo seguinte.

Na Tabela 5.2 apresentam-se os complexos de cobre(II) com bases de Schiff derivadas da acetilacetona, a abreviatura adoptada, a fórmula químicas e as massas moleculares.



**Tabela 5.2** Complexos de cobre(II) com bases de Schiff derivadas da acetilacetona.

<b>complexo</b>	<b>abreviatura</b>	<b>fórmula química</b>	<b>massa molecular</b>
[ <i>Bis</i> (acetilacetato)-3-amino- <i>bis</i> (propildiiminato)] de cobre(II)	[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]	CuC <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	356,95
[ <i>Bis</i> (acetilacetato)-3-metilamino- <i>bis</i> (propildiiminato)] de cobre(II)	[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]	CuC <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	370,98



## CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS LIGANDOS E COMPLEXOS DE METAIS

Neste capítulo apresenta-se para os ligandos e complexos de metais preparados a sua caracterização por espectroscopia molecular que inclui a espectroscopia vibracional de infra-vermelho e a espectroscopia electrónica de ultra-violeta/visível.

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANDOS E COMPLEXOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

#### 6.1.1 BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO $N_2O_2$

Os ligandos preparados apresentam estruturas muito semelhantes entre si, diferindo (i) nos substituintes do fragmento de aldeído, (ii) no átomo de carbono diimínico ou (iii) na ponte de diimina.

Na Tabela 6.1 apresenta-se o número de onda das principais bandas de vibração dos ligandos. Na região de 2800 a 3100  $cm^{-1}$ , observam-se as bandas referentes às vibrações de alongamento  $\nu(C-H)$  correspondentes: (i) aos grupos aromáticos; (ii) às ligações  $>CH-$  e  $-CH_2-$  (presentes, por exemplo no ciclo-hexano da ponte ciclo-hexanodiimina); (iii) aos grupos  $CH_3$  e (iv) às ligações  $=CH-$  presentes no grupo imina. Para os ligandos com ponte etilenodiamina, como o  $H_2(salen)$  e derivados, as bandas nesta região são fracas mas para os ligandos com ponte ciclo-hexanodiimina, como o ligando  $H_2(salhd)$  e derivado  $H_2(3,5-tBusalhd)$  e os ligandos quirais, as bandas devidas aos grupos  $>CH-$  e  $-CH_2-$  da ponte cíclica são de intensidade média.

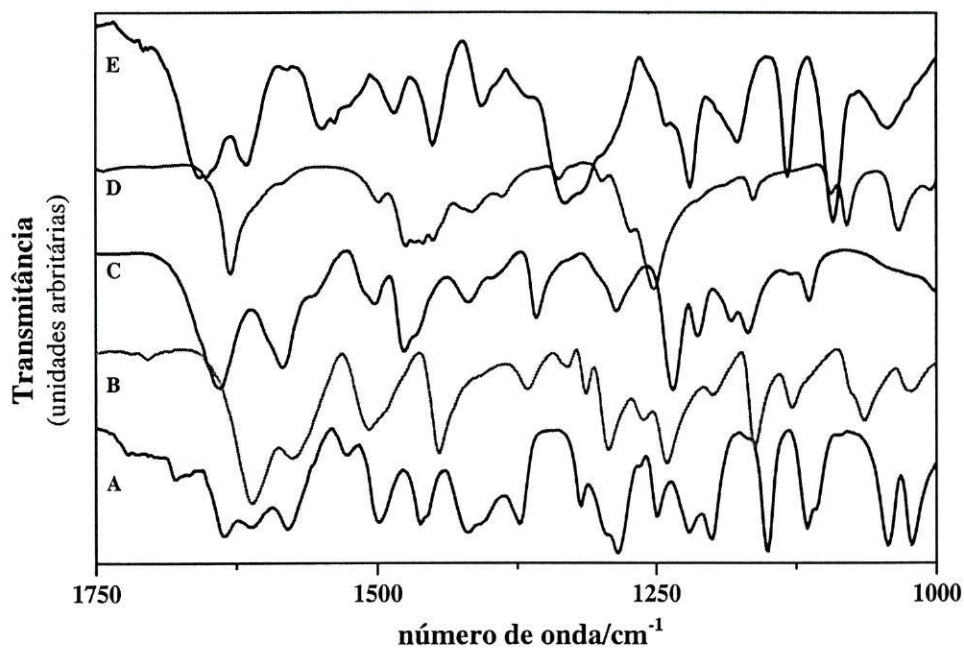
**Tabela 6.1** Número de onda das bandas de vibração dos ligandos.

ligando	número de onda/cm <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> (salen)	3047 f, 3017 f, 2957 f, 2938 f, 2897 f, 2850 m, 1632 i, 1611 m, 1582 i, 1530 f, 1499 i, 1462 i, 1420 i, 1374 m, 1318 mf, 1285 i, 1250 m, 1221 m, 1200 m, 1150 i, 1115 m, 1044 i, 1022 i
H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)	3052 f, 2931 f, 2900 m, 2833 m, 1610 i, 1576 i, 1508 i, 1444 i, 1365 f, 1313 f, 1292 i, 1268 f, 1240 i, 1161 i, 1128 m, 1064 m, 1022 f
H <sub>2</sub> (3-MeOsalen)	3058 f, 3006 m, 2963 f, 2930 m, 2900 m, 2856 f, 2830 f, 1631 i, 1469 i, 1438 inf, 1410 m, 1295 m, 1250 i, 1170 m, 1132 f, 1080 i, 1054 m, 1011 m
H <sub>2</sub> (4-OHsalen)	3045 f, 2875 f, 1640 i, 1584 i, 1538i, 1502, 1476 i, 1419 m, 1358 m, 1285 m, 1235 i, 1212 m, 1182 f, 1168 f, 1114 f
H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen)	3066 f, 2961 f, 1653 i, 1613 i, 1549 i, 1488 m, 1451 m, 1405 f, 1331 i, 1240 inf, 1219 i, 1178 f, 1131 f, 1089 i, 1038 m
H <sub>2</sub> (salhd)	3053 f, 3011 f, 2938 m, 2895 m, 2852 m, 1632 i, 1610 inf, 1580 i, 1501 i, 1462 m, 1445 f, 1424 i, 1385 m, 1345 m, 1310 f, 1281 i, 1246 m, 1202 m, 1150 i, 1097 m, 1046 i
H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd)	3066 f, 2937 m, 2861 m, 1630 i, 1570 f, 1455 i, 1386 m, 1345 f, 1312 f, 1292 m, 1275 f, 1214 m, 1180 i, 1139 f, 1102 f, 1075 f, 1048 f
H <sub>2</sub> (1S,2S-salhd)	3048 f, 3014 f, 2921 m, 2896 m, 2860 m, 1629 i, 1579 m, 1500 m, 1460 m, 1446 f, 1421 i, 1383 f, 1342 f, 1309 f, 1280 i, 1244 f, 1203 f, 1149 m, 1095 f, 1045 f
H <sub>2</sub> (1R,2R-naphd)	3050 f, 2940 m, 2857 m, 1626 i, 1543 i, 1521m, 1491m, 1444 f, 1401 m, 1351 i, 1330 m, 1289 f, 1210 m, 1183 m, 1141 f, 1075 f, 1034 f

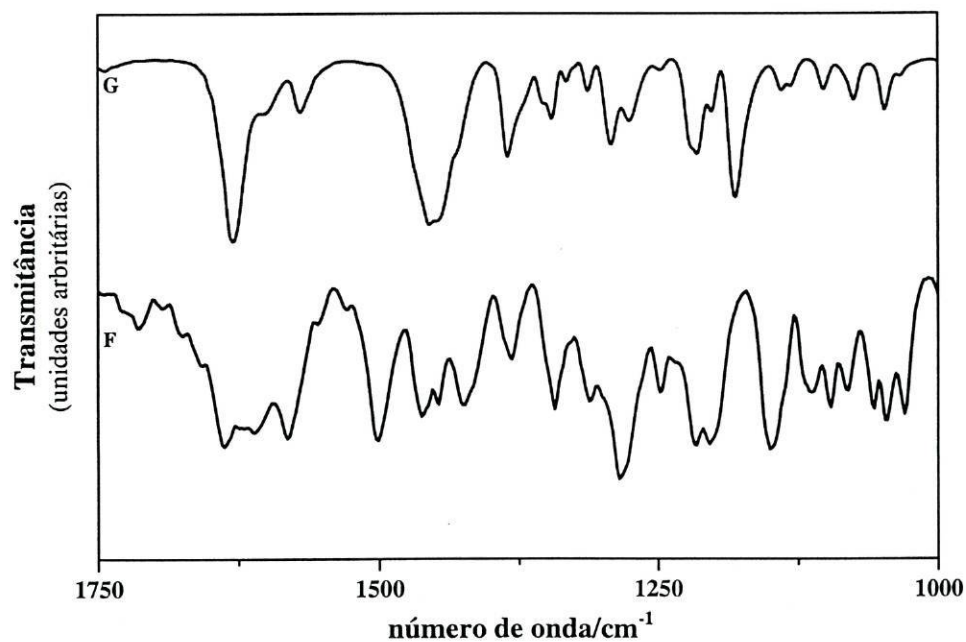
<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca; bl, banda larga.

A introdução de grupos metilo nos ligandos H<sub>2</sub>( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen) e H<sub>2</sub>(3-MeOsalen) origina o aparecimento de bandas de intensidade média na região dos 2900 cm<sup>-1</sup>, a 2833 e 2900 cm<sup>-1</sup> no ligando H<sub>2</sub>( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen) e a 2930, 2900 e 2830 cm<sup>-1</sup> no ligando H<sub>2</sub>(3-MeOsalen) (Tabela 6.1).

Na Figuras 6.1 e 6.2 estão representados os espectros dos ligandos preparados, na região de 1750 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.1** Espectros de infra-vermelho dos ligandos com ponte etilenodiamina:  $\text{H}_2(\text{salen})$  (A),  $\text{H}_2(\alpha, \alpha'\text{-Me}_2\text{salen})$  (B),  $\text{H}_2(3\text{-MeOsalen})$  (C),  $\text{H}_2(4\text{-OHsalen})$  (D) e  $\text{H}_2(5\text{-NO}_2\text{salen})$  (E).



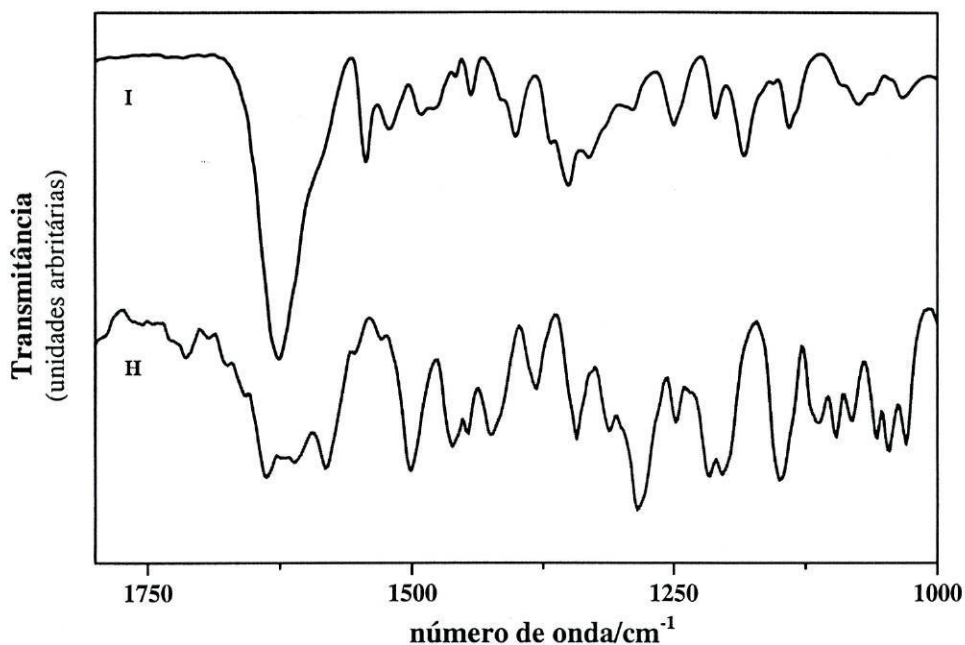
**Figura 6.2** Espectros de infra-vermelho dos ligandos com ponte ciclo-hexanodiamina:  $\text{H}_2(\text{salhd})$  (F) e  $\text{H}_2(3,5\text{-tBusalhd})$  (G).

A vibração de alongamento da ligação C=N é observada nos espectros de infra-vermelho dos ligandos a números de onda entre 1640 e 1588  $\text{cm}^{-1}$  [194].

Na região do espectro entre 1588 e 1405  $\text{cm}^{-1}$ , observam-se os modos de vibração associados às ligações que apresentam carácter duplo, que incluem os modos de alongamento relativos às ligações C=O e C=C do anel aromático, bem como as combinações das ligações C=C do anel aromático com a ligação C=N. Os modos associados ao alongamento das ligações C-C, C-N e C-O surgem na região entre 1386 e 1114  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que os modos de vibração associados às deformações das ligações O-H e das ligações C-H, surgem a cerca de 1280  $\text{cm}^{-1}$  e na região entre 1462 e 1444  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [195,196]. A banda a cerca de 1100  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento da ligação C-O quando ligada ao hidrogénio no sistema anel formado entre o ligando e o metal após a coordenação do ligando e as restantes bandas entre 1100 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  às vibrações de deformação do anel.

De um modo geral, a introdução de grupos substituintes no fragmento de aldeído provoca uma alteração das vibrações de alongamento do anel aromático entre 1588 e 1405  $\text{cm}^{-1}$ , devido à variação da densidade electrónica dos anéis aromáticos (Figura 6.1 e 6.2). Os ligandos  $\text{H}_2(3\text{-MeOsalen})$  e  $\text{H}_2(5\text{-NO}_2\text{salen})$  apresentam ainda novas bandas características dos grupos substituintes: uma banda intensa a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , devida às vibrações de deformação do grupo metoxi na posição 3 do fragmento de aldeído, no ligando  $\text{H}_2(3\text{-MeOsalen})$ ; e uma banda a 1331  $\text{cm}^{-1}$ , devida às vibrações de alongamento do grupo nitro na posição 5 do fragmento de aldeído, no ligando  $\text{H}_2(5\text{-NO}_2\text{salen})$  [187,197].

Os espectros dos ligandos quirais na região de 1750 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  apresentam-se na Figura 6.3. O espectro do ligando  $\text{H}_2(1S,2S\text{-salhd})$  é análogo ao espectro do seu homólogo aquiral. O ligando derivado do naftaldeído,  $\text{H}_2(1R,2R\text{-naphd})$ , apresenta diferenças relativamente ao ligando  $\text{H}_2(1S,2S\text{-salhd})$  no número de onda e intensidade das bandas de vibração das ligações duplas (região de 1588 a 1405  $\text{cm}^{-1}$ ). O aumento do número de ligações C=C provenientes de mais um grupo aromático origina uma banda de média intensidade a 1401  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.3** Espectros de infra-vermelho dos ligandos quirais: H<sub>2</sub>(1*S*,2*S*-salhd) (H) e H<sub>2</sub>(1*R*,2*R*-naphd) (I).

### 6.1.2 COMPLEXOS DE METAIS

#### *a) Complexos de Níquel(II), Cobre(II) e Manganês(III) com bases de Schiff do tipo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derivadas do salicilaldeído*

Na Tabela 6.2 encontram-se o número de onda e a atribuição das bandas de vibração dos complexos de níquel(II) com ponte etilenodiamina e na Tabela 6.3 apresentam-se o número de onda e a atribuição das bandas de vibração dos complexos com ponte ciclo-hexanodiamina, incluindo os complexos de níquel(II) quirais.

Verifica-se que a coordenação ao metal origina alterações no número de onda de algumas bandas, nomeadamente: (i) desvios no número de onda das bandas na região de 1600 a 1550 cm<sup>-1</sup>; (ii) desaparecimento ou diminuição de intensidade das bandas a 1500 e 1580 cm<sup>-1</sup>, (iii) aparecimento de novas bandas a 1325 e 1532 cm<sup>-1</sup> [198] e (iv) desaparecimento da banda δ(OH), a cerca de 1280 cm<sup>-1</sup>, devido à desprotonação do ligando provocada pela coordenação ao metal.

**Tabela 6.2** Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de níquel(II) com ponte etilenodiamina.

[Ni(salen)]	número de onda / $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>			modos de vibração	
	[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	[Ni(3-MeOsalen)]	[Ni(4-OHsalen)]		[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]
3053 f, 3024 f	3074 f	3053 f	3049 f	3074 m	v(C-H); aromático
3012 f	3018 f	3010 f	2973 f	3018 f	v(C-H) (=CH-)
2923 f, 2852 f	2951 f, 2927 f, 2852 f	2933 f, 2837 f	2932 f, 2859 f	2950 f, 2854 f	v(C-H) (>C-H), (-CH <sub>3</sub> ), (-CH <sub>2</sub> -)
1624 i	1621 inf	1624 i	1626 i	1632 i	v(C=N)
1599 m, 1535 i, 1452 i	1599 i, 1581 i, 1533 i, 1444 i	1604 f, 1549 m, 1452 i	1613 i, 1547 i, 1538 f, 1493 m	1601 i, 1551 i, 1495 m, 1445 f	alongamento C=C do anel aromático
1466 m	1476 inf	1473 i	1453 i	1470 m	$\delta$ (C-H) (-CH <sub>2</sub> )
1385 f, 1348 m, 1329 f, 1317 f	1385 f, 1355 m, 1342 i	1392 f, 1331 inf, 1315 i	1391 m, 1358 inf, 1341 i	1393 f	v(C-C); v(C-O); v(C-N)
				1316 i	v(N-O)
			1279 f		$\delta$ (OH)
1238 m, 1223 m, 1200 m	1279 f, 1260 f 1246 i,	1248 i, 1232 i,	1259 f, 1235 i 1183 i,	1246 inf, 1207 f, 1132 f	v(C-C); v(C-O); v(C-N)
1145 i, 1126 m	1165 f, 1140 m	1173 m	1138 m		
1088 m, 1067 inf, 1026 f	1113 f, 1024 f, 1002 f	1109 m, 1091 i, 1030 i	1127 f, 1092 f, 1063 f, 1051 f	1107 m, 1063 f	$\delta$ (CH) (>CH-), (-CH <sub>2</sub> -), (CH <sub>3</sub> )

<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca; inf, inflexão.



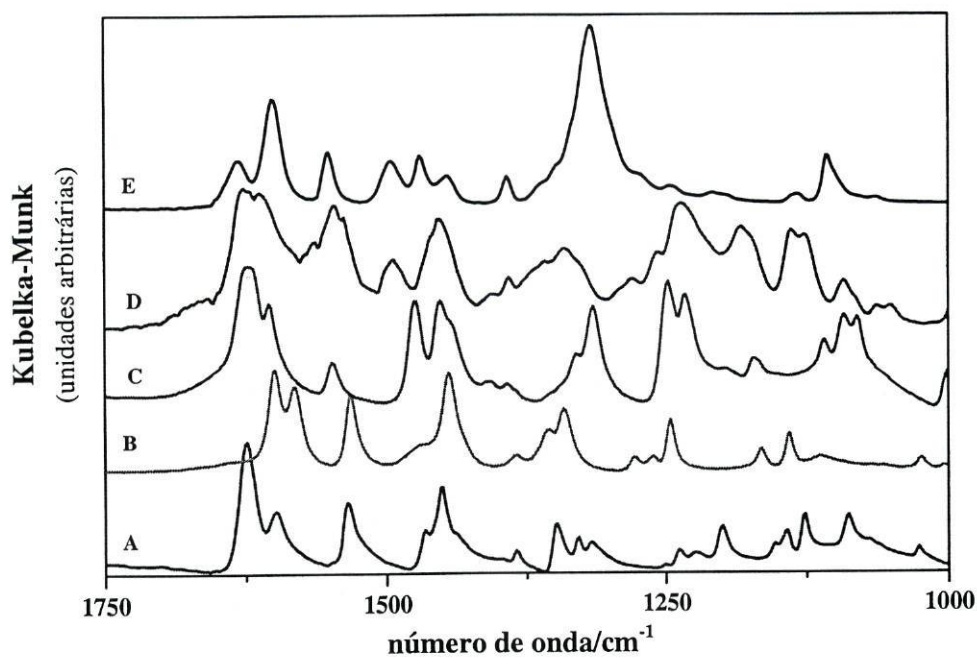
**Tabela 6.3** Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de níquel(II) com ponte ciclo-hexano, incluindo os complexos de níquel(II) quirais.

número de onda / $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>				modos de vibração
[Ni(salhd)]	[Ni(3,5-tBusalhd)]	[Ni(1S,2S-salhd)]	[Ni(1R,2R-naphd)]	
3025f	3038 f	3048 f	3057 f	$\nu(\text{C-H})$ ;
		3027 f	3035 f, 2985 m	$\nu(\text{C-H}) (= \text{CH-})$
2929 m, 2856 f	2950 i, 2906 i, 2866 i	2942 inf, 2931 m, 2854 f	2952 inf, 2858 m	$\nu(\text{C-H}) (>\text{C-H})$ , $(-\text{CH}_3)$ , $(-\text{CH}_2-)$
1621 i	1615 i	1620 i	1618 i	$\nu(\text{C=N})$
1600 m, 1539 i	1547 inf, 1530 i	1601 i, 1537 m,	1606 i, 1540 m, 1508 m	alongamento C=C do anel aromático
1469 m, 1456 i	1463 m	1470 m, 1456 i	1460 m	$\delta(\text{C-H}) (-\text{CH}_2)$
1442 inf	1435 i	1429 m,	1446 m, 1404 i	alongamento C=C do anel aromático
1390 f, 1350 m, 1331 f, 1225 m, 1200 m, 1146 i, 1124 m	1407 m, 1385 m, 1341 m, 1323 i, 1291 f, 1256 i, 1235 m, 1202 m, 1173 i, 1132 f	1392 i, 1348 m, 1325 i, 1306 m, 1246 f, 1224 m, 1204 m, 1122 m, 1147 i	1367 m, 1346 i, 1313 i, 1247 f, 1220 m, 1189 i, 1143 m	$\nu(\text{C-C})$ ; $\nu(\text{C-O})$ ; $\nu(\text{C-N})$
1089 m, 1067 inf, 1045 m, 1026 f	1104 f, 1048 m, 1026 f	1105 f, 1047 f, 1025 f	1095 m, 1037 f	$\delta(\text{CH}) (>\text{C-H})$ , $(-\text{CH}_2-)$ , $(-\text{CH}_3)$

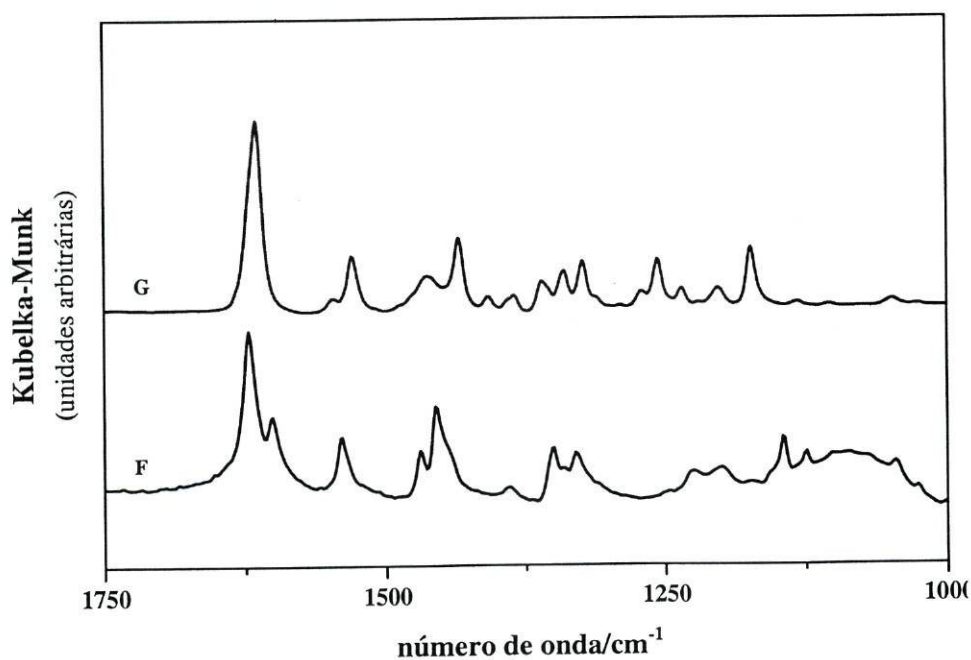
<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca; inf, inflexão.

Nas Figuras 6.4 e 6.5 apresentam-se os espectros de infra-vermelho na região de 1750 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos de níquel(II) aquirais e na Figura 6.6 os espectros dos complexos de níquel(II) quirais.

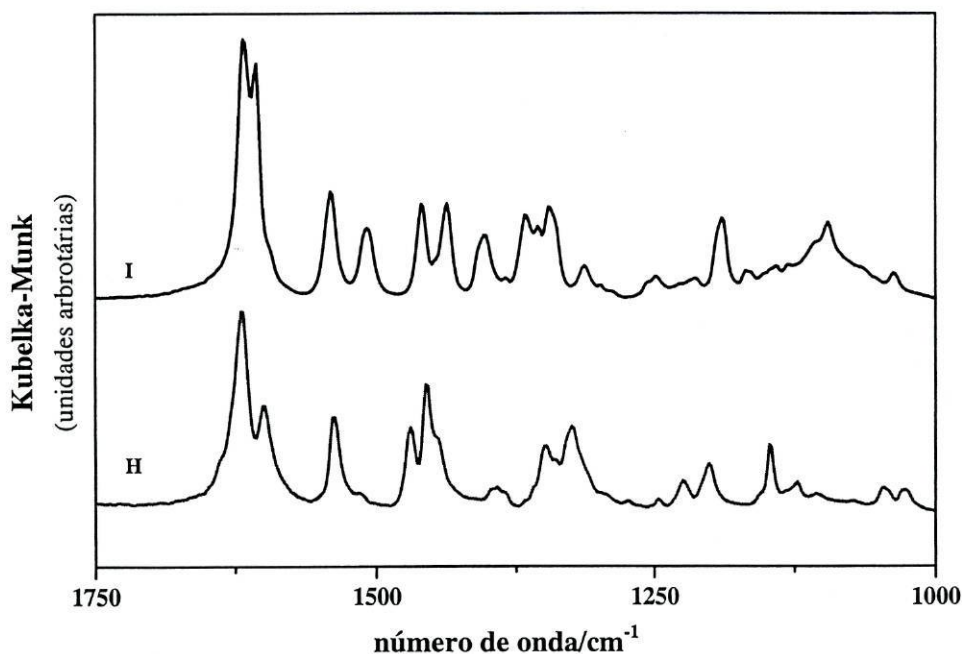
A banda devida à vibração de alongamento da ligação C=N ocorre entre 1624 e 1618  $\text{cm}^{-1}$ , o que representa um desvio de cerca de 10  $\text{cm}^{-1}$  para menores números de onda quando comparada com respectivos ligandos. Este desvio é atribuído à diminuição da ordem de ligação C=N, por coordenação ao metal [199].



**Figura 6.4** Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) com ponte etilenodiamina: [Ni(salen)] (A), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] (B), [Ni(3-MeOsalen)] (C), [Ni(4-OHsalen)] (D) e [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)] (E).



**Figura 6.5** Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) com ponte ciclo-hexanodiamina: [Ni(salhd)] (F) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (G).



**Figura 6.6** Espectros de infra-vermelho dos complexos de níquel(II) quirais: [Ni(1S,2S-salhd)] (H) e [Ni(1R,2R-naphd)] (I).

As bandas de vibração que ocorrem a cerca de 1580 cm<sup>-1</sup> observadas nos espectros dos ligandos resultam dos alongamentos da ligação C=C dos anéis aromáticos conjugados com a vibração da ligação C=N e desaparecem com a complexação, como observado por Ueno *et al.* [196]. Os mesmos autores salientam que nos ligandos, o anel aromático origina uma banda de vibração intensa a 1500 cm<sup>-1</sup>, que enfraquece ou desaparece após a coordenação. A análise das Tabelas 6.2 e 6.3 e das Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, mostra a ausência de bandas a este número de onda (ou o enfraquecimento, como no caso dos complexos [Ni(4-OHsalen)], [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)] e [Ni(1R,2R-naphd)]).

Observa-se nos espectros de todos os complexos, uma nova banda entre 1325 e 1350 cm<sup>-1</sup> que resulta da vibração associada aos átomos do anel formado entre o ligando e o metal após a coordenação [200] e outra banda entre 1530 e 1540 cm<sup>-1</sup> devida a um novo modo de alongamento dos anéis aromáticos, após a coordenação.

Os complexos com substituintes no fragmento de aldeído apresentam, tal como os seus respectivos ligandos, as bandas características do grupo substituinte: o complexo [Ni(4-OHsalen)] apresenta uma banda a 1279 cm<sup>-1</sup> devida à vibração de deformação dos grupos -OH e o complexo [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)] uma banda intensa a 1320 cm<sup>-1</sup>

correspondente à vibração  $\nu(\text{N-O})$ . De igual modo, o complexo  $[\text{Ni}(\alpha, \alpha'\text{-Me}_2\text{salen})]$  apresenta duas bandas fracas a 1279 e 1260  $\text{cm}^{-1}$ , devidas às vibrações de alongamento C-H dos grupos metilo substituídos no carbono da ligação C=N.

O espectro do complexo quiral  $[\text{Ni}(1S,2S\text{-salhd})]$  é análogo ao do seu homólogo aquiral. O espectro de  $[\text{Ni}(1R,2R\text{-naphd})]$  apresenta a banda a 1508  $\text{cm}^{-1}$  devida às vibrações no anel aromático e ainda as duas bandas intensas a 1404 e a 1189  $\text{cm}^{-1}$ , devidas a vibrações no naftaleno. Estas bandas são comuns ao ligando e não se alteraram com a formação do complexo.

Na Tabela 6.4 apresentam-se o número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de  $[\text{Cu}(\text{salen})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{salhd})]$  e  $[\text{Mn}(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{COO}$ .

**Tabela 6.4** Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos de cobre,  $[\text{Cu}(\text{salen})]$  e  $[\text{Cu}(\text{salhd})]$ , e do complexo de  $[\text{Mn}(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{COO}$ .

número de onda / $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>			modos de vibração
$[\text{Cu}(\text{salen})]$	$[\text{Cu}(\text{salhd})]$	$[\text{Mn}(\text{salen})]\cdot\text{CH}_3\text{COO}$	
3079 f	3082 f	3084 f	$\nu(\text{C-H})$ aromático
3051 f, 3023 f	3045 m, 3022 m	3019 f	$\nu(\text{C-H})$ (=CH-)
2952 f, 2928 f, 2851 f	2936 i, 2894 m, 2859 i	2965 f, 2922 f, 2848 f	$\nu(\text{C-H})$ (>CH-), (-CH <sub>3</sub> ), (-CH <sub>2</sub> -)
1649 i	1630 i	1636 i	$\nu(\text{C=N})$
		1570 i, 1559 i	$\nu_a(\text{COO})$ ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )
1634 i, 1599 i, 1539 m, 1532 m, 1468 m	1603 i, 1536 m, 1466 m	1599 i	alongamento C=C do anel aromático
1452 i, 1429 m	1443 i	1466 m, 1447 i	alongamento C=C do anel aromático
		1420 m	$\nu_s(\text{COO})$ ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )
1389 i, 1350 m, 1337 i, 1306 m, 1240 f, 1192 i, 1142 m, 1129 m	1393 i, 1379 m, 1354 m, 1344 i, 1328 i, 1312 i, 1285 f, 1246 f, 1192 m,	1387 m, 1331 i, 1294 i, 1233 f, 1208 m, 1147 m, 1129 m	$\nu(\text{C-C})$ ; $\nu(\text{C-O})$ ; $\nu(\text{C-N})$
1086 m, 1053 i, 1028 f	1069 f, 1053 f, 1028 f	1084 m, 1051 f, 1030 f	$\delta(\text{CH})$ (>CH-), (-CH <sub>2</sub> -), (-CH <sub>3</sub> )

<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca.

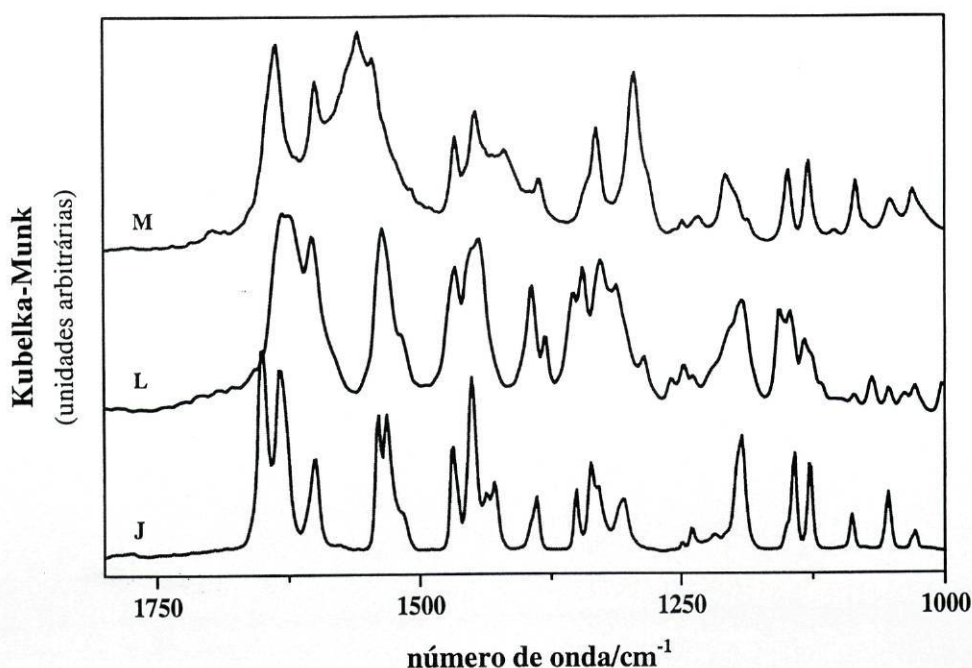
Os complexos de cobre(II) apresentam bandas a números de onda semelhantes, embora as bandas na região dos 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$  sejam mais intensas no espectro do complexo de [Cu(salhd)] do que no de [Cu(salen)], devido às ligações >CH- e -CH<sub>2</sub>- da ponte ciclo-hexanodiamina, tal como observado para os respectivos ligandos e para os complexos de níquel homólogos.

A banda de vibração da ligação C=N é ligeiramente afectada pelo tipo de metal coordenado, ocorrendo a números de onda mais elevados nos espectros dos complexos de cobre(II) e manganês(III) do que nos espectros dos complexos de níquel homólogos; nomeadamente, a 1649 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , para o [Cu(salen)] e para o [Cu(salhd)]; e a 1636  $\text{cm}^{-1}$ , para o complexo de [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO.

O contra-íão acetato coordenado axialmente [201] ao átomo de manganês no complexo [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO, origina no espectro de infra-vermelho uma banda intensa a 1559  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda média a 1420  $\text{cm}^{-1}$ , devidas às vibrações  $\nu(\text{COO})$  assimétrica e simétrica, respectivamente [202], e ainda uma banda a 1570  $\text{cm}^{-1}$  devida à vibração  $\nu(\text{C=O})$ .

Na Figura 6.7 apresentam-se os espectros de infra-vermelho de [Cu(salen)], [Cu(salhd)] e [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO, na região entre 1800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

De um modo geral, a coordenação ao metal origina igualmente um deslocamento da banda devida à vibração de alongamento  $\nu(\text{C-O})$  (a cerca de 1115  $\text{cm}^{-1}$  nos ligandos do tipo *salen*) para menores energias. Ueno e Martell [199] relacionaram este deslocamento com o enfraquecimento da ligação C-O originado pela coordenação ao metal. Nos complexos preparados a coordenação ao metal provocou um deslocamento da banda  $\nu(\text{C-O})$  para menores número de onda, embora não se observe diferenças significativas entre os diferentes tipos de complexos de metais, sendo 1088  $\text{cm}^{-1}$  para o [Ni(salen)], 1086  $\text{cm}^{-1}$  para o [Cu(salen)] e 1084  $\text{cm}^{-1}$ , para o [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO.



**Figura 6.7** Espectros de infra-vermelho dos complexos de cobre(II) e manganês(III): [Cu(salen)] (J), [Cu(salhd)] (L) e [Mn(salen)].CH<sub>3</sub>COO (M).

**b) Complexos de Cobre(II) com bases de Schiff do tipo N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> derivadas da acetilacetona**

Na Tabela 6.5 estão resumidas os números de onda das principais bandas de vibração dos complexos [Cu(acac)<sub>2</sub>], [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] e na Figura 6.8 apresentam-se os espectros de infra-vermelho na região entre 1720 e 1000 cm<sup>-1</sup>.

O espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>] apresenta bandas de fraca intensidade a cerca de 2900 cm<sup>-1</sup>, devido aos grupos CH<sub>3</sub>; duas bandas intensas e uma média, a 1577, 1552 e 1529 cm<sup>-1</sup> atribuídas às vibrações  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Observam-se ainda bandas na região 1456-1353 cm<sup>-1</sup> devidas às diferentes deformações  $\delta(\text{C}-\text{H})$  dos grupos metilo, uma banda a 1275 cm<sup>-1</sup> atribuída a vibrações  $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$  e duas bandas a 1189 e 1019 cm<sup>-1</sup> igualmente devidas da deformações  $\delta(\text{C}-\text{H})$  dos grupos -CH<sub>3</sub> [202-204].

No espectro do complexo [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] salienta-se a banda larga centrada a 3500 cm<sup>-1</sup> devido às vibrações de alongamento N-H [203] provenientes da ponte triimina e que não se observa no espectro de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)], pois neste complexo o hidrogénio da ligação N-H da propilamina foi substituído por um grupo metilo. A ligação N-H no complexo [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] origina também uma banda relativa à deformação  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , a

1477  $\text{cm}^{-1}$  [203]. Ambos os espectros apresentam bandas na região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  devidas à vibração  $\nu(\text{C-H})$  dos grupos  $>\text{CH-}$  e  $-\text{CH}_3$ , mas o grupo metilo da ponte triimina do  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  origina bandas mais intensas nesta região e o aparecimento de uma nova banda a 2856  $\text{cm}^{-1}$ .

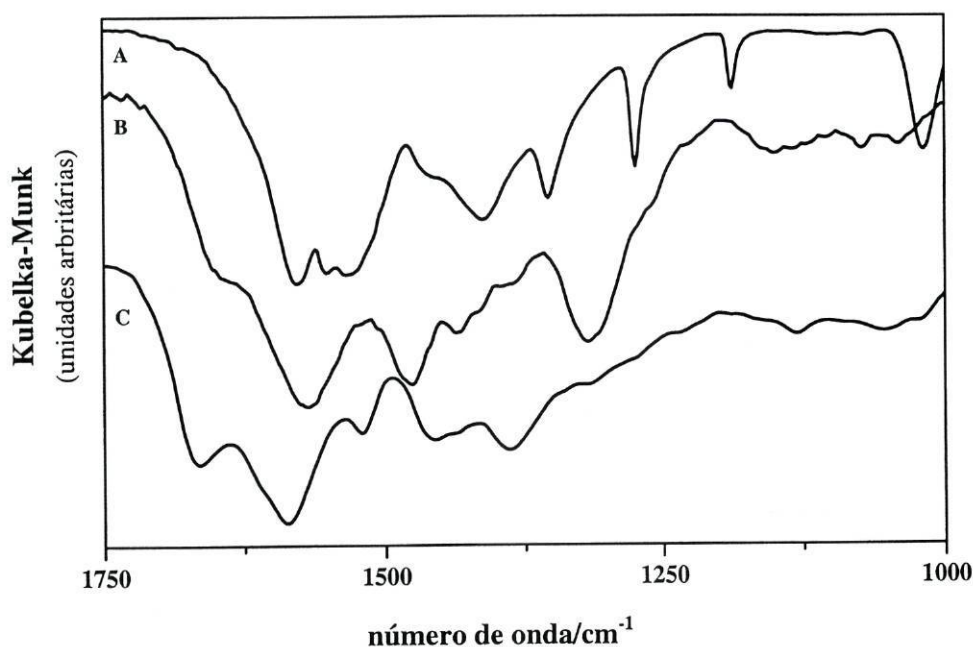
**Tabela 6.5** Número de onda e atribuição das bandas de vibração dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$ .

número de onda / $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>			modos de vibração
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	$[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$	$[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$	
-	3500 bl	-	$\nu(\text{N-H})$
2920 f, 2854 f	2939 m, 2871 m	2927 i, 2856m, 2798f	$\nu(\text{C-H})$ ( $>\text{CH-}$ ), ( $-\text{CH}_3$ ), ( $-\text{CH}_2-$ )
	1650 inf	1665 i	$\nu(\text{C=N})$
1579 i, 1552 i, 1529 m	1570 i, 1540 inf	1585 i, 1522 m,	$\nu(\text{C=O})$ , $\nu(\text{C=C})$
	1477 i		$\delta(\text{N-H})$
1456 i, 1417 i, 1353 i	1435 m	1435 inf	$\delta(\text{C-H})$
	1386 i, 1317 m	1389 m, 1319 inf	$\nu(\text{C-N})$
1275 m			$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-CH}_3)$
1189 f	1151 f	1130 f	$\delta(\text{C-H})$
1019 m	1044 f	1054 f	$\rho(\text{CH}_3)$
937 m			$\nu(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C=O})$
783 i			$\delta(\text{C-H})$
682 m			Deformação do anel e $\nu(\text{Cu-O})$

<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca; bl, banda larga; inf, inflexão.

A ligação  $\text{C=N}$  origina uma banda larga ou uma inflexão a 1650  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  e a 1665  $\text{cm}^{-1}$  no de  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$ , enquanto que as ligações  $\text{C=O}$  e  $\text{C=C}$ , originam bandas a 1570 e 1585  $\text{cm}^{-1}$  [193,205]. As bandas próximas de 1450  $\text{cm}^{-1}$  são normalmente associadas à deformação dos grupos metilo em cetoenolatos

[204] e aparecem no espectro de  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  a  $1435\text{ cm}^{-1}$  e no de  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  a  $1456\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 6.8** Espectros de infra-vermelho dos complexos de cobre(II):  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (A),  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  (B) e  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  (C).

A vibração  $\nu(\text{C-N})$  ocorre a cerca de  $1380\text{ cm}^{-1}$  e surge nos espectros dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  a  $1386$  e  $1389\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para menores números de onda, os espectros têm pouca resolução embora seja possível distinguir duas bandas fracas na região dos  $1100\text{ cm}^{-1}$  devidas a deformações das ligações C-H devido aos grupos  $-\text{CH}_3$  e  $>\text{CH}-$ .

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANDOS E COMPLEXOS POR ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

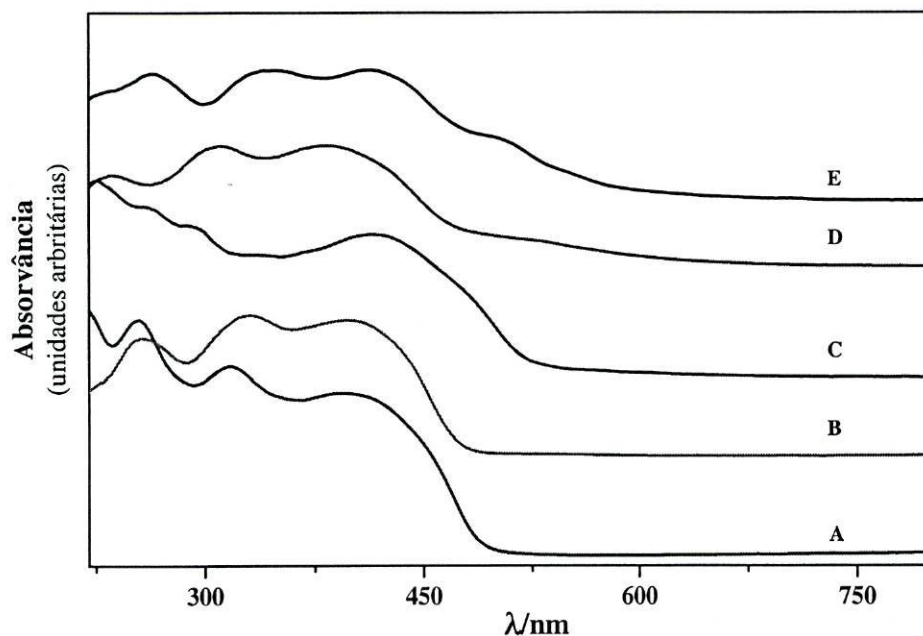
### 6.2.1 BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO $\text{N}_2\text{O}_2$

Nas Figuras 6.9 e 6.10 apresentam-se os espectros electrónicos das bases de Schiff tetradentadas do tipo  $\text{N}_2\text{O}_2$  e na Tabela 6.6 apresentam-se os valores dos comprimentos de onda correspondentes ao máximo de intensidade das bandas ( $\lambda_{\text{max}}$ ) para cada ligando.

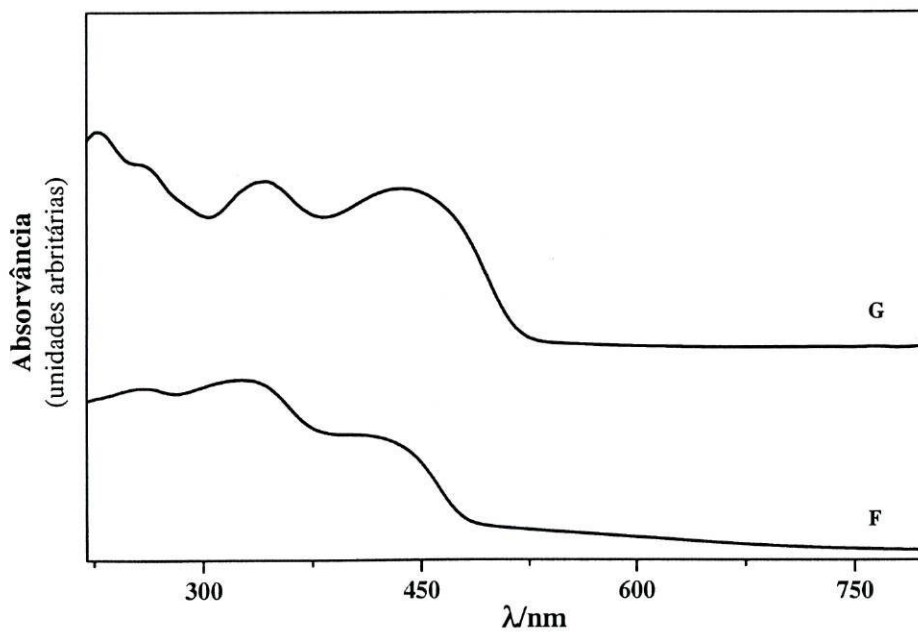
Os espectros electrónicos dos ligandos são muito semelhantes entre si sendo constituídos tipicamente por quatro bandas electrónicas na região do ultravioleta [194], a



cerca de 250, 300, 320 e 415 nm, que são atribuídas a transições electrónicas do tipo  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$  [188].



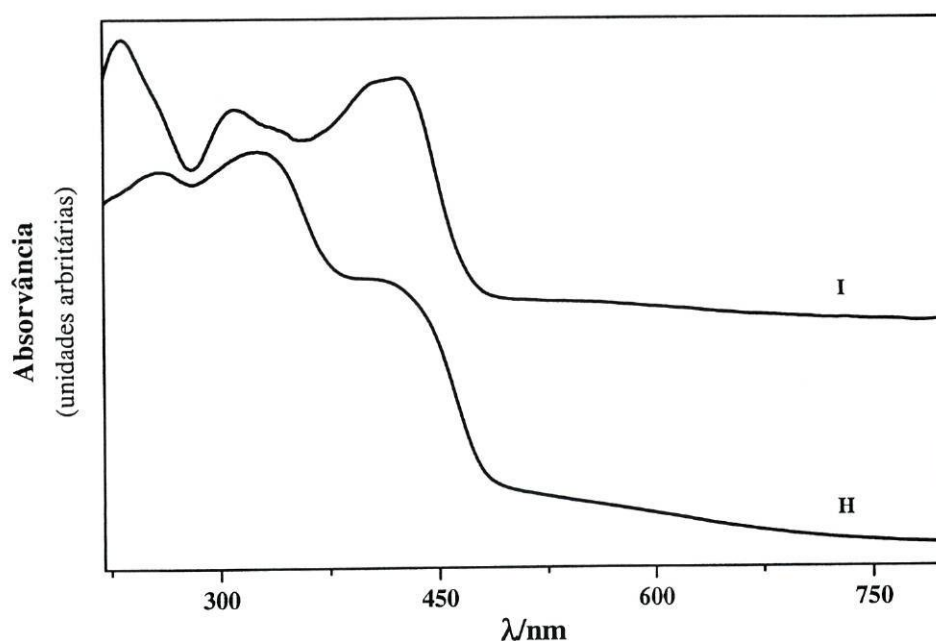
**Figura 6.9** Espectros electrónicos de  $H_2(\text{salen})$  (A),  $H_2(\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{salen})$  (B),  $H_2(3\text{-MeOsalen})$  (C),  $H_2(4\text{-OHsalen})$  (D) e  $H_2(5\text{-NO}_2\text{salen})$  (E).



**Figura 6.10** Espectros electrónicos de  $H_2(\text{salhd})$  (F) e  $H_2(3,5\text{-tBusalhd})$  (G).

As bandas na região entre 250 e 260 nm são atribuídas a transições associadas ao fragmento de aldeído e são afectadas pela existência de grupos dadores ou aceitadores electrónicos [194]. Verifica-se que a introdução de grupos dadores de densidade electrónica no fragmento de aldeído, como  $-OCH_3$ ,  $-OH$ ,  $-NO_2$ , provoca o deslocamento da banda a 247-250 nm para menores comprimentos de onda. As bandas a 320 nm são devidas às transições  $\pi-\pi^*$  que ocorrem entre orbitais moleculares essencialmente localizadas no grupo azometilo [194].

Na Figura 6.11 apresentam-se os espectros electrónicos dos ligandos quirais e na Tabela 6.6 apresentam-se os valores de  $\lambda_{max}$ .



**Figura 6.11** Espectros electrónicos dos ligandos quirais:  $H_2(1S,2S\text{-salhd})$  (H),  $H_2(1R,2R\text{-naphd})$  (I).

O aspecto geral dos espectros electrónicos dos dois ligandos é semelhante. No entanto, a presença de um grupo naftaldeído no ligando  $H_2(1R,2R\text{-naphd})$  origina uma banda a 230 nm, devida às transições que ocorrem nos anéis aromáticos do naftaleno.

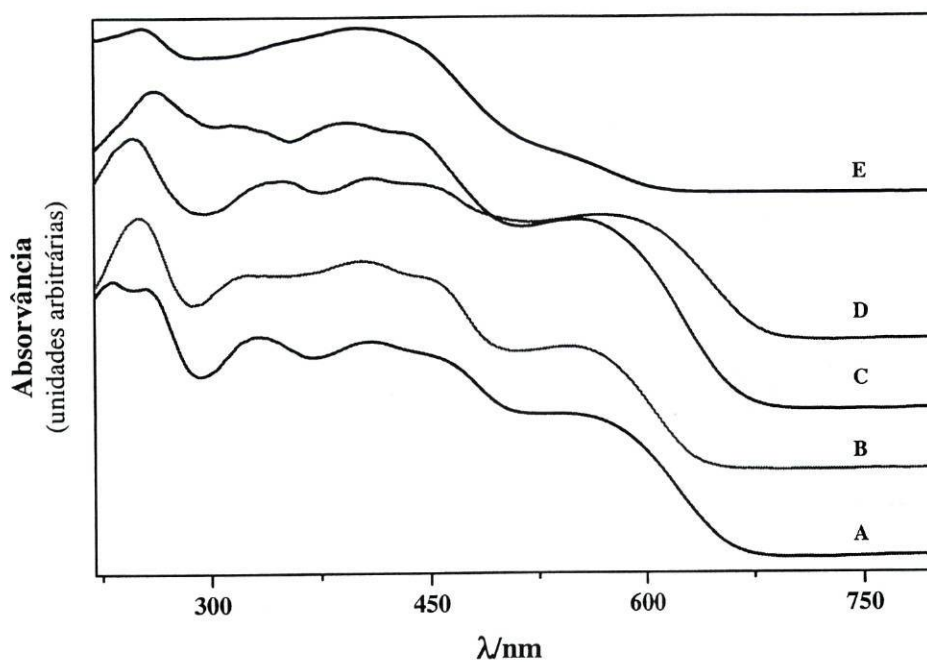
**Tabela 6.6** Valores de  $\lambda_{max}$  observados para os ligandos.

ligando	$\lambda_{max}/nm$
H <sub>2</sub> (salen)	255, 319, 400
H <sub>2</sub> ( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)	258, 330, 398
H <sub>2</sub> (3-MeOsalen)	231, 263, 296, 340, 414
H <sub>2</sub> (4-OHsalen)	236, 310, 383, 515
H <sub>2</sub> (5-NO <sub>2</sub> salen)	231, 264, 340, 410, 506
H <sub>2</sub> (salhd)	260, 325, 410
H <sub>2</sub> (3,5-tBusalhd)	256, 325, 446
H <sub>2</sub> (1S,2S-salhd)	255, 260, 325, 410
H <sub>2</sub> (1R,2R-naphd)	233, 310, 344, 402, 422

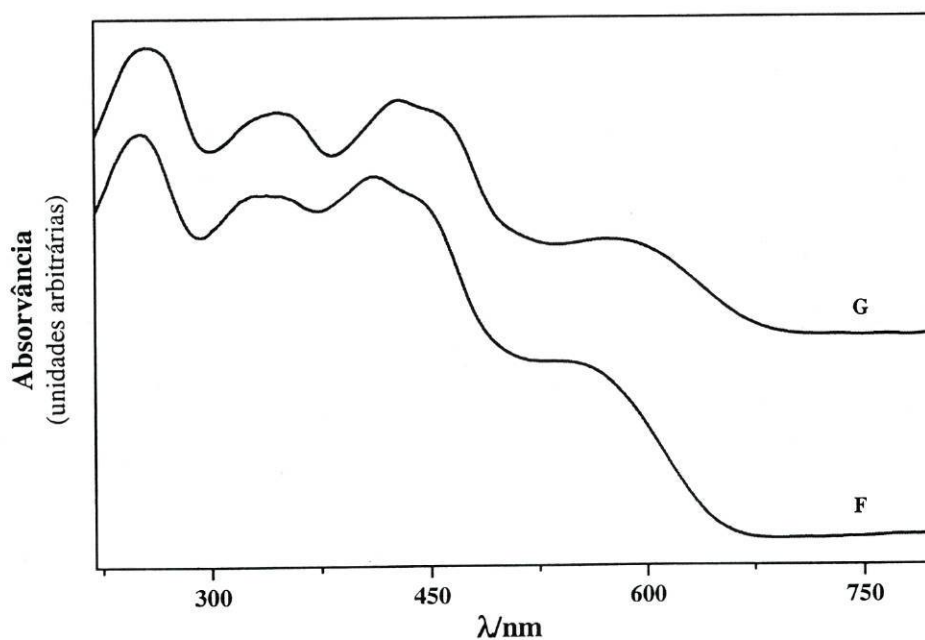
### 6.2.2 COMPLEXOS DE METAIS

#### *a) Complexos de Níquel(II), Cobre(II) e Manganês(III) com bases de Schiff do tipo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derivadas do salicilaldeído*

Nas Figuras 6.12 e 6.13 apresentam-se os espectros electrónicos dos complexos de níquel(II) sintetizados e na Figura 6.14 apresentam-se os espectros electrónicos obtidos para os complexos quirais. Os espectros electrónicos dos complexos de níquel(II) são semelhantes entre si e são análogos aos espectros dos complexos obtidos em *N,N'*-dimetilformamida, acetonitrilo ou dimetilsulfóxido [191,206]. Na Tabela 6.7 indicam-se os valores de  $\lambda_{max}$  observados para os complexos de níquel(II).



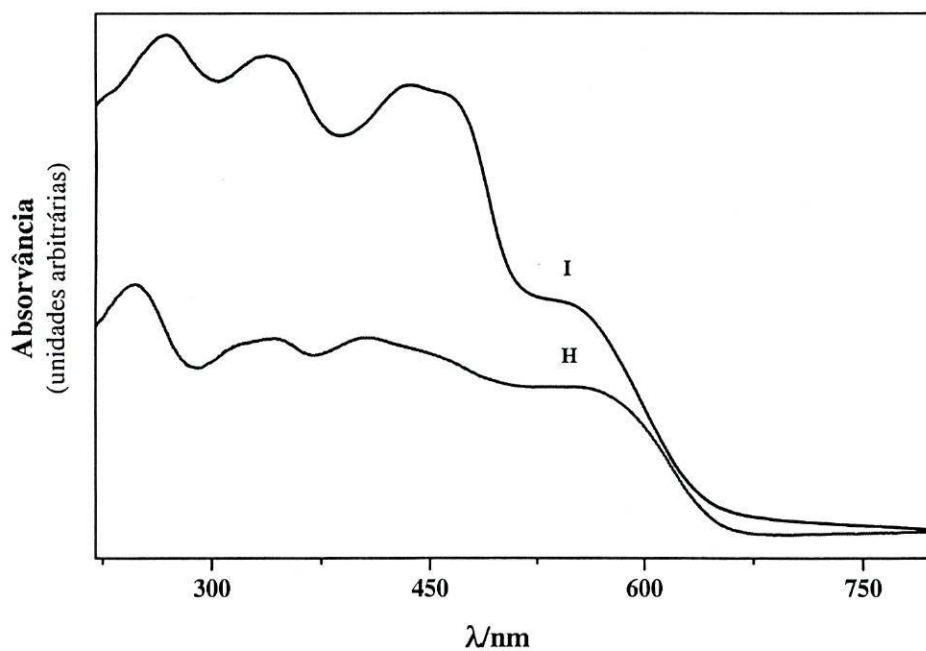
**Figura 6.12** Espectros electrónicos de  $[\text{Ni}(\text{salen})]$  (A),  $[\text{Ni}(\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{salen})]$  (B),  $[\text{Ni}(3\text{-MeOsalen})]$  (C),  $[\text{Ni}(4\text{-OHsalen})]$  (D) e  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]$  (E).



**Figura 6.13** Espectros electrónicos de  $[\text{Ni}(\text{salhd})]$  (F) e  $[\text{Ni}(3,5\text{-tBusalhd})]$  (G).

**Tabela 6.7** Valores de  $\lambda_{max}$  observados para os complexos de níquel(II).

Complexo	$\lambda_{max}/nm$
[Ni(salen)]	255, 333, 410, 469, 568
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	250, 322, 405, 455, 547
[Ni(3-MeOsalen)]	247, 350, 411, 454, 580
[Ni(4-OHsalen)]	260, 327, 391, 441, 560
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]	251, 350, 400, 420, 451, 541
[Ni(salhd)]	252, 352, 411, 445, 550
[Ni(3,5-tBusalhd)]	254, 346, 429, 458, 588
[Ni(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -salhd)]	249, 331, 407, 451, 572
[Ni(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -naphd)]	260, 338, 434, 470, 557

**Figura 6.14** Espectros eletrônicos dos complexos quirais: [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] (H) e [Ni(1*R*,2*R*-naphd)] (I).

Os espectros apresentam dois grupos de bandas: um conjunto de bandas no intervalo de  $\lambda_{max}$  entre 370 a 450 nm e outro grupo de bandas a menores energias situadas entre 540 e 600 nm. Estas bandas são geralmente largas e de intensidade mais baixa.

Os espectros electrónicos observados são típicos de complexos de níquel(II) com geometria quadrangular plana [174], de spin baixo e um estado fundamental  $^2A_1$  [172], o que está de acordo com o diamagnetismo sugerido pelos resultados de RMN de  $^1H$ .

A comparação dos espectros dos dois complexos quirais, [Ni(1S,2S-salhd)] e [Ni(1R,2R-naphd)], na Figura 6.14, mostra que o complexo com o ligando derivado do naftaldeído, apresenta as bandas de transferência de carga deslocadas para menores energias. A introdução de mais um anel aromático no ligando equatorial, aumenta o grau de insaturação e, conseqüentemente, provoca uma maior deslocalização electrónica entre o centro metálico e as orbitais do ligando, resultando numa diminuição da energia das transições.

Com base na geometria dos complexos e nos valores dos comprimentos de onda máximos observados, atribuí-se a banda larga observada a menores energias (~ 600 nm) às transições electrónicas *d-d*, enquanto que as bandas a energias mais elevadas são devidas a transições de transferência de carga metal-ligando e ligando-metal e a transições electrónicas no ligando [207]. As bandas *d-d* observadas englobam as transições:  $d_x^2-y^2 \leftarrow d_{xy}$ ;  $d_{xz} \leftarrow d_{xy}$  e  $d_{yz} \leftarrow d_{xy}$  e  $d_z^2 \leftarrow d_{xy}$ , como demonstram os estudos de Downing e Urbach [208]. As bandas mais intensas entre 250 e 411 nm são atribuídas a transições  $\pi-\pi^*$ , com a banda a 330-350 nm associada principalmente a transições envolvendo o grupo C=N [170]. Estas bandas não se alteram significativamente por coordenação ao metal. As bandas entre 411 e 470 são bandas de transferência de carga [207]. Verifica-se que os complexos com substituintes dadores de densidade electrónica como  $-OCH_3$ ,  $-CH_3$ ,  $-OH$  no fragmento aldeído, o [Ni(3-MeOsalen)], o [Ni(4-OHsalen)] e o [Ni(3,5-tBusalhd)] apresentam a banda *d-d* a energias mais baixas, relativamente ao complexo sem substituinte [Ni(salen)], uma consequência da alteração da densidade electrónica na vizinhança do metal, provocada pelos substituintes do anel aromático.

Os espectros electrónicos dos complexos de cobre(II), [Cu(salen)] e [Cu(salhd)], encontram-se representados na Figura 6.15 e os valores de  $\lambda_{max}$  das bandas encontram-se na Tabela 6.8.

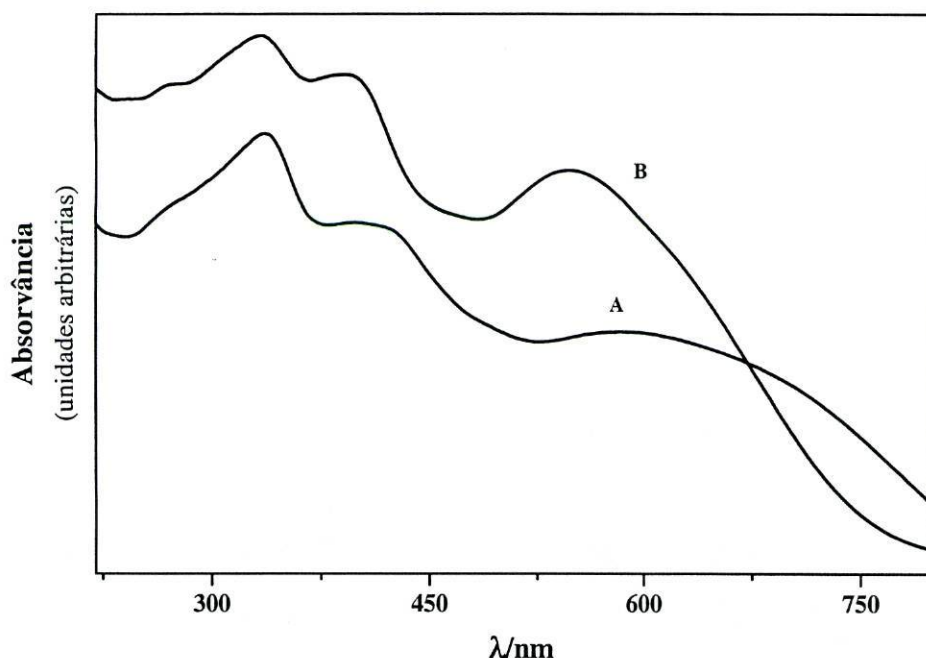


Figura 6.15 Espectros eletrônicos de [Cu(salen)] (A) e [Cu(salhd)] (B).

Tabela 6.8 Valores de  $\lambda_{max}$  observados para os complexos de cobre(II).

complexo	$\lambda_{max}/nm$
[Cu(salen)]	334, 393, 546
[Cu(salhd)]	337, 398, 580

Os espectros dos dois complexos de cobre(II) são semelhantes aos seus homólogos de níquel, caracterizando-se por dois grupos de bandas, um no intervalo  $300 < \lambda_{max} < 450$  nm e outro a menores energias com  $540 < \lambda_{max} < 600$  nm. Estas últimas bandas são largas e de intensidade mais baixa.

Os espectros são típicos de complexos de cobre(II) tetracoordenados com geometria quadrangular plana [174]. Em complexos de cobre(II) que apresentam esta geometria, a banda *d-d* surge a cerca de 580 nm, seguida de várias bandas de transferência de carga ligando-metal e metal-ligando de elevada intensidade. A banda *d-d* inclui as quatro transições eletrônicas:  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2}$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$  [172,173]. No caso dos complexos [Cu(salen)] e [Cu(salhd)] a banda *d-d* ocorre a 546 nm (e estende-se até ~ 800

nm) e a 580 nm, respectivamente. Bhadbhade e Srinivas [209] observaram nos espectros do [Cu(salen)] em soluções metanólicas uma banda de baixa intensidade na região de 564 a 573 nm que atribuíram às várias transições  $d-d$ .

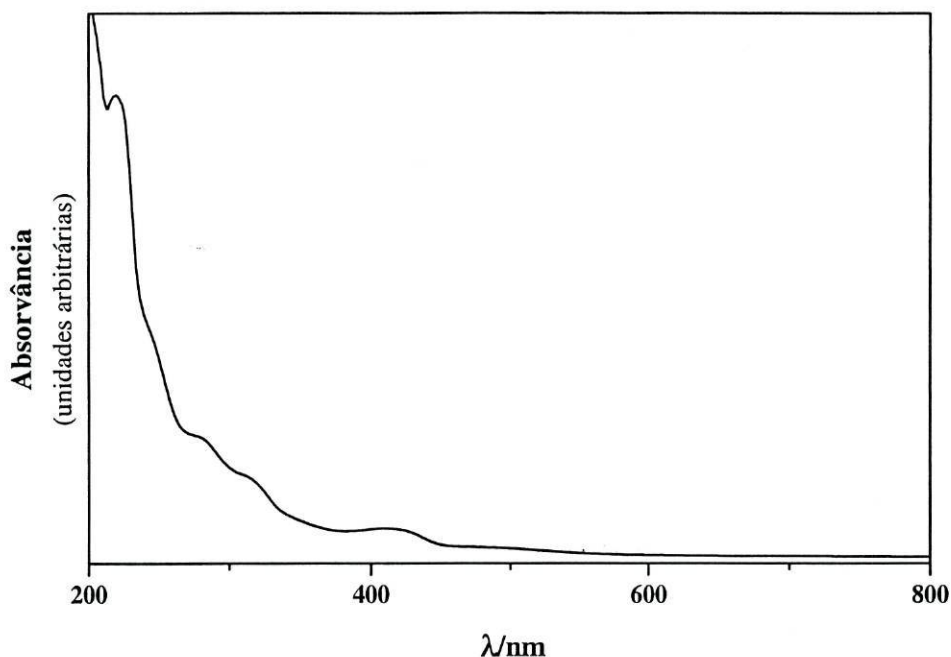
A coordenação ao metal provoca um desvio batocrômico das transições  $\pi-\pi^*$  em relação aos ligandos, tal como descrito na literatura [187]. Estas transições surgem a 334 e 393 nm, para o [Cu(salen)] e a 337 e 398 nm para o [Cu(salhd)]. Comparando ambos os complexos, verifica-se que a ponte diimina não provoca diferenças significativas no que respeita aos comprimentos de onda a que ocorrem as transições  $\pi-\pi^*$ . Downing e Urbach [208] associaram a banda que ocorre a cerca de 330 nm a transições envolvendo o grupo C=N, verificando que esta se situa a comprimentos de onda mais elevados nos espectros dos complexos de metais quando comparados com os dos respectivos ligandos (onde ocorre a cerca de 320 nm).

Nos complexos de cobre as transições de carga metal-ligando ocorrem a maiores energias quando comparadas com as dos complexos de níquel homólogos e, por conseguinte, as bandas destas transições estão mascaradas pelas bandas das transições entre orbitais do ligando de intensidade elevada [208].

No complexo de manganês sintetizado, [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO, o fragmento MnO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> é plano e o anião acetato ocupa uma posição axial. A ligação entre o acetato e o centro metálico apresenta um carácter mais polar do que a ligação Mn-O e Mn-N, como mostram os estudos de cristalografia obtidos por Davis *et al.* [201].

Devido à baixa resolução do espectro de reflectância do complexo [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO, apresenta-se na Figura 6.16 o espectro electrónico de transmitância do complexo [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO em diclorometano. O espectro é composto por quatro bandas a 220, 278, 310 e 420 nm e ainda uma banda de intensidade muito fraca a cerca de 500 nm. A banda a ~500 nm, atribuída a transições  $d-d$ , é típica de complexos de manganês(III) e as bandas a menores comprimentos de onda referem-se a transferências de carga metal-ligando e ligando-metal e a transições entre orbitais do ligando [65,210,211]. A banda  $d-d$  observada resulta da única transição electrónica no metal permitida nos complexos do tipo Mn(salen)X, que corresponde à transição  ${}^5T_{1g} \leftarrow {}^5E_g$  [174,212]. Os complexos de manganês(III) pentacoordenados exibem normalmente bandas de transferência de carga a baixa energia e de intensidade elevada, tal como observado no espectro do complexo preparado.





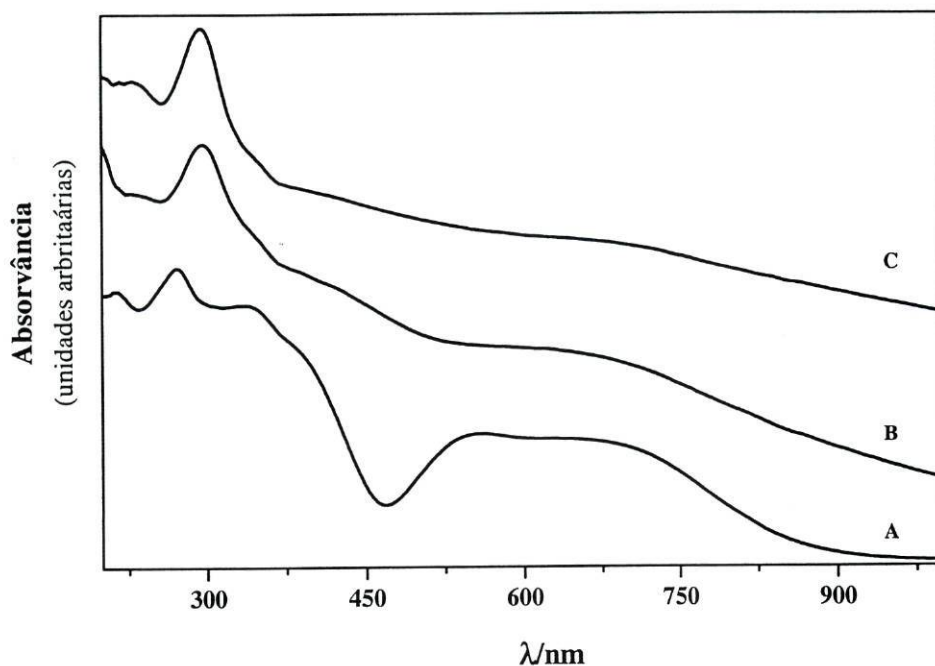
**Figura 6.16** Espectro eletrônico de  $[Mn(salen)] \cdot CH_3COO$  em diclorometano.

**b) Complexos de Cobre(II) com bases de Schiff do tipo  $N_3O_2$  derivadas da acetilacetona**

Os espectros eletrônicos dos complexos de cobre(II) com bases de Schiff derivadas da acetilacetona estão representados na Figura 6.17.

O espectro eletrônico do complexo  $[Cu(acac)_2]$  (Figura 6.17-A) apresenta uma banda a 270 nm e duas bandas a  $\lambda_{max} = 680$  e 550-530 nm. As bandas na região de maiores comprimentos de onda são devidas a transições  $d-d$  em complexos de cobre(II) quadrangulares planos e a banda a 270 nm é devida a transições  $\pi-\pi^*$  no anel [213].

Estudos de difração de raios-X mostraram que o  $[Cu(acac)_2]$  apresenta uma geometria quadrangular plana. O espectro eletrônico deste complexo foi estudado em diversos solventes por Belford *et al.* [214] e comparado por Ferguson [215] com o espectro de absorção de cristal polarizado. Ambos os trabalhos consideram que a banda a cerca de 650 nm contém as transições  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ .



**Figura 6.17** Espectros electrónicos de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (A),  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  (B) e  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  (C).

Os espectros electrónicos dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{trien})]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac}_2\text{Metrien})]$  são muito semelhantes entre si, apresentando uma banda larga de baixa energia entre 600 e 800 nm, que se estende até à região do infra-vermelho próximo. Ambos os espectros apresentam ainda uma banda a 300 nm e uma inflexão a 375 nm. As bandas na região entre 600 e 800 nm são bandas devidas a transições  $d-d$  e as restantes bandas, a menores comprimentos de onda, referem-se a transferências de carga metal-ligando e ligando-metal e a transições entre orbitais do ligando. Os espectros electrónicos destes compostos são idênticos a espectros dos mesmos complexos em tetracloreto de carbono descritos na literatura [193] e semelhantes a espectros em metanol de compostos análogos com grupos  $\text{CF}_3$  a substituir os grupos metilo [205]. Em ambos os casos, e com base igualmente em estudos de ressonância paramagnética electrónica, foi sugerida uma geometria piramidal quadrada para este tipo de complexos.

## **IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ZEÓLITO NaX E NUMA ARGILA COM PILARES**

Neste capítulo descreve-se a imobilização de complexos de cobre(II) com bases de Schiff do tipo  $N_3O_2$  derivadas da acetilacetona, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)], no zeólito NaX e na argila com pilares denominada BENAVIDA, pelo método da síntese do complexo *in situ*.

A composição dos novos materiais foi avaliada por absorção atómica e XPS e a sua caracterização morfológica foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento e por difracção de raios-X. Procedeu-se também à caracterização textural dos materiais pela análise das isotérmicas de adsorção de azoto e por termogravimetria. A caracterização espectroscópica foi efectuada por infra-vermelho, ultra-violeta/visível e ressonância paramagnética electrónica.

### **7.1 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS PELO MÉTODO DA SÍNTESE DO COMPLEXO *IN SITU***

O método da síntese do complexo *in situ* enquadra-se na genericamente designada síntese *ship-in-a-bottle* e é utilizado quando o tamanho dos complexos ou ligandos é superior aos canais de acesso ao interior da matriz onde se vai encapsular o complexo de metal [31,32]. Neste método, recorre-se a reagentes precursores cujo tamanho e geometria permitem a sua difusão pelos canais de acesso às cavidades (no caso do zeólito) e aos poros interiores (no caso da argila). Os precursores encapsulados reagem

entre si dando origem ao complexo pretendido no interior da matriz.

Neste trabalho, os reagentes precursores utilizados na síntese dos complexos foram o acetilacetato de cobre(II), [Cu(acac)<sub>2</sub>], e as triaminas, *trien* (*bis*(3-aminopropil)-amina) e *Metrien* (*bis*(3-aminopropil)-metilamina).

Na figura 7.1 apresenta-se um esquema da síntese *in situ* do complexo no interior de uma cavidade do zeólito NaX. O complexo precursor, [Cu(acac)<sub>2</sub>], difunde-se através dos poros para o interior da cavidade e após a introdução da triamina, os reagentes precursores formam os complexos [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)], que ficam imobilizados no interior da cavidade, porque têm um tamanho superior aos poros de acesso à cavidade.

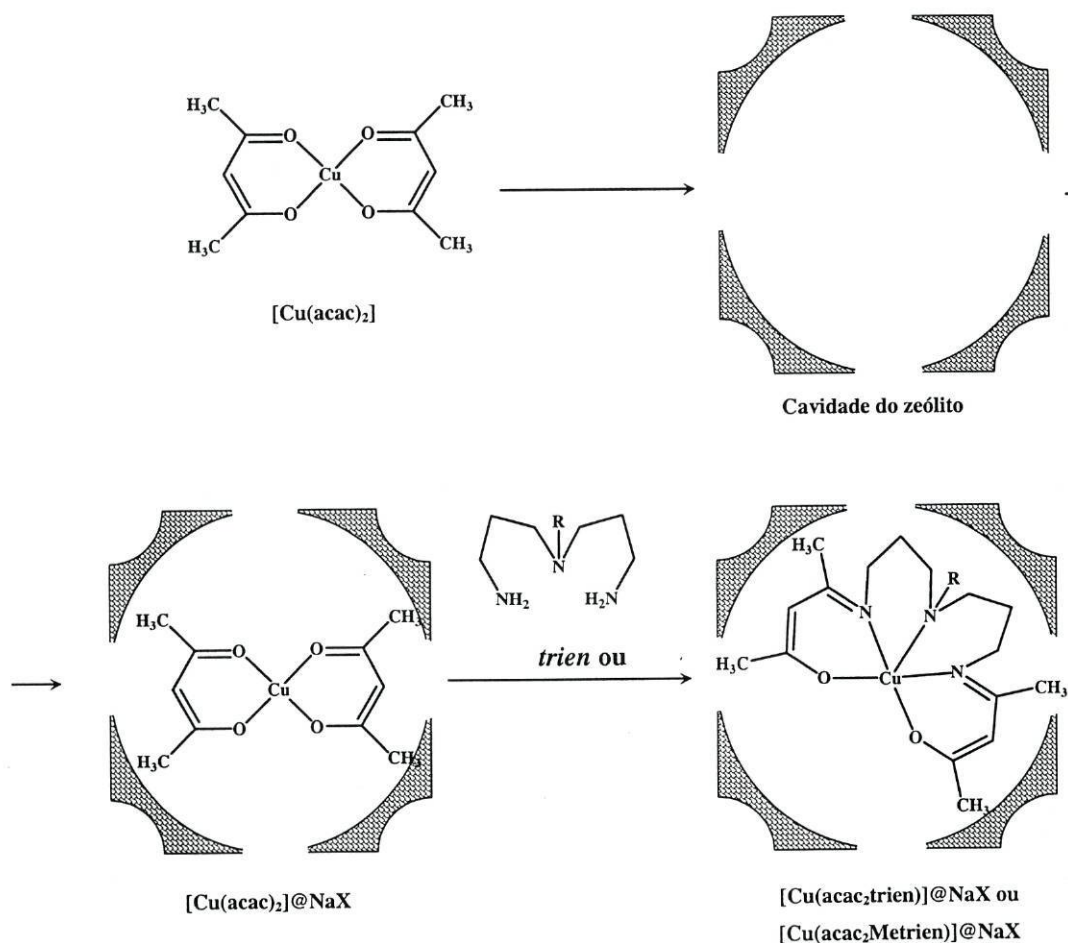


Figura 7.1 Esquema da síntese do complexo *in situ* numa cavidade do zeólito NaX.

## 7.2 ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ZEÓLITO NaX

O primeiro passo da encapsulação consistiu na introdução do complexo precursor, acetilacetato de cobre(II), [Cu(acac<sub>2</sub>)], no zeólito NaX calcinado. Dissolveram-se 1,4 mmol de complexo precursor em clorofórmio e adicionaram-se 4 gramas de zeólito NaX. A suspensão foi refluxada durante seis horas e o material obtido, de cor azul, foi filtrado e lavado diversas vezes com etanol e seco a 90 °C, sob vácuo, durante 1 hora. Este material, não foi purificado por extração Soxhlet e foi designado por [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX.

Na preparação dos complexos de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] no interior do zeólito, uma suspensão de 2 gramas de [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX em tolueno foi adicionada à amina respectiva, *bis*(3-aminopropil)-amina (*trien*) ou *bis*(3-aminopropil)-metilamina (*Metrien*), numa razão molar 3:1 em relação ao [Cu(acac<sub>2</sub>)]. A mistura foi refluxada durante seis horas e os sólidos verdes obtidos foram filtrados e posteriormente purificados por extração *Soxhlet* com *N,N'*-dimetilformamida durante cinco horas e com etanol durante duas horas para remover o excesso de amina, assim como os complexos de [Cu(acac<sub>2</sub>)] que não reagiram e complexos finais de cobre(II) adsorvidos à superfície. Os zeólitos modificados, designados por [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, foram secos a 90 °C, sob vácuo, durante oito horas.

## 7.3 IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(II) NA ARGILA COM PILARES BENAVIDA.

A imobilização dos complexos na argila seguiu um procedimento semelhante ao adoptado para o zeólito NaX: 0,2 mmol de [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] foram dissolvidos em diclorometano e adicionados a 1,2 gramas da argila com pilares BENAVIDA. A suspensão foi refluxada durante sete horas, após as quais, a cor azulada da solução do complexo precursor tinha desaparecido, indicando que o complexo tinha sido totalmente adsorvido pela argila. O sólido foi filtrado e seco a 90 °C, sob vácuo durante 1 hora, e denominado [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@BEN. Tal como na preparação do zeólito [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX, a argila [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@BEN não foi extraída.

A condensação de Schiff foi efectuada a partir de uma suspensão de 0,4 gramas do sólido anterior em diclorometano com a amina respectiva, *trien* ou *Metrien*, adicionada numa razão molar 2:1 em relação ao [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Após um refluxo de seis horas, a argila apresentava uma cor verde-acastanhada, diferente da sua cor original (castanha-clara),

sugerindo que a condensação de Schiff ocorreu e que os complexos [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] ficaram imobilizados no material. Os sólidos foram filtrados e purificados por extracção *Soxhlet* com diclorometano (quatro horas) e posteriormente com acetona (quatro horas). Os materiais obtidos, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN foram secos sob vácuo a 90 °C, durante oito horas.

## 7.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização elementar foi efectuada por espectroscopia de emissão atómica e XPS e permite obter informação sobre a matriz antes e após a imobilização dos complexos, bem como sobre os complexos imobilizados. A caracterização morfológica dos materiais efectuada por MEV e XRD dá igualmente informação sobre o suporte antes e após a imobilização.

Por fim, a caracterização espectroscópica por IV-TF, UV/Vis e RPE dá exclusivamente informação sobre os complexos imobilizados, embora no caso do infravermelho se possa retirar alguma informação sobre a matriz usada.

### 7.4.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

#### *a) Composição elementar por Espectroscopia de Emissão Atómica (EAA) e Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS)*

Na Tabela 7.1 apresentam-se as razões molares Si/Al e Cu/Al para o zeólito NaX e para a argila BENAVIDA (amostras iniciais e amostras com os complexos de metais) determinadas por espectroscopia de emissão atómica (EAA) e por XPS. Na tabela apresenta-se igualmente a razão N/Cu determinada por XPS para os materiais modificados com os complexos.

Os valores da razão Si/Al obtidos por EAA são análogos aos obtidos por XPS, tanto para o NaX como para a BENAVIDA, tendo-se mantido aproximadamente constantes após a encapsulação dos complexos de metais, o que sugere que a estrutura das matrizes não foi alterada com a imobilização, pois a razão Si/Al é característica da estrutura da rede. No que diz respeito aos zeólitos com os complexos de metais, verificou-se que apenas para o [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, a razão Cu/Al obtida por espectroscopia de emissão atómica é semelhante à obtida por XPS sugerindo uma distribuição homogénea deste complexo nas cavidades do zeólito. Para os restantes materiais, [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX

e [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX, os valores de Cu/Al são superiores por XPS indicando maior concentração dos complexos nas cavidades mais externas ou a existência de complexos à superfície do zeólito, uma vez que os valores obtidos por XPS se referem à composição nas camadas mais externas do material.

**Tabela 7.1** Razões Si/Al e Cu/Al (determinadas por EAA e XPS) e N/Cu (determinada por XPS) para o zeólito NaX e argila BENAVIDA, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II).

material	Si/Al		Cu/Al		N/Cu
	EAA	XPS	EAA	XPS	XPS
NaX	1,51	1,53	—	—	—
[Cu(acac <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]@NaX	1,57	1,77	0,022	0,059	—
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX	1,49	1,64	0,005	0,013	4,2
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX	1,57	1,71	0,019	0,019	1,8
BENAVIDA	1,16	1,17	—	—	—
[Cu(acac <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]@BEN	1,17	1,22	0,020	0,014	0,5
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN	1,18	1,19	0,020	0,012	5,1
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN	1,22	1,21	0,024	0,013	3,6

No caso da argila, os valores de Cu/Al obtidos por EEA são semelhantes aos obtidos por XPS para todas as amostras, o que sugere que os complexos não mostram preferência de localização nas camadas mais externas da matriz. Aparentemente, a estrutura da argila não introduz restrições de acesso às camadas interiores, favorecendo uma distribuição mais homogênea dos complexos, quando comparada com o NaX.

Os valores de N/Cu para os complexos [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] imobilizados, quer no zeólito, quer na argila, não são muito diferentes do valor teórico determinado pela estequiometria dos complexos, em que N/Cu = 3 (3 átomos de azoto por átomo de cobre), excepto para o complexos de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] na argila BENAVIDA, o que sugere que existe um excesso de triamina, que não reagiu com o [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Na Tabela 7.2 apresenta-se a quantidade de cobre determinada por espectroscopia de emissão atômica para cada um dos materiais. De um modo geral, a quantidade de cobre obtida por EAA para os zeólitos é inferior à obtida para a argila e diminui

ligeiramente após a condensação de Schiff, excepto para o [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX em que é significativamente menor.

Estes resultados mostram que a quantidade de complexos de metais que pode ser introduzida na argila é superior à quantidade de complexos introduzida no NaX.

**Tabela 7.2** Quantidade de cobre, determinada por EEA, dos materiais com os complexos de cobre(II) imobilizados.

material	quantidade de cobre/mmol g <sup>-1</sup>
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX	0,09
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX	0,02
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX	0,08
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN	0,12
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN	0,12
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN	0,10

A quantidade de complexos obtida por Neves *et al.* [216] na encapsulação dos mesmos complexos no zeólito NaY é superior à obtida neste trabalho para o zeólito NaX. Ambos os zeólitos são do tipo *faujasite* e, portanto, de morfologia idêntica, embora a razão Si/Al para o zeólito NaY seja superior (Si/Al ~ 2,5). O zeólito NaX, em que a razão Si/Al é ~1,5, apresenta maior quantidade de contra-íões Na<sup>+</sup> nas cavidades, que limitam o espaço para a adsorção e encapsulação de complexos [217], o que pode justificar a menor quantidade de complexos imobilizados neste zeólito.

### **b) Microscopia Electrónica de Varrimento**

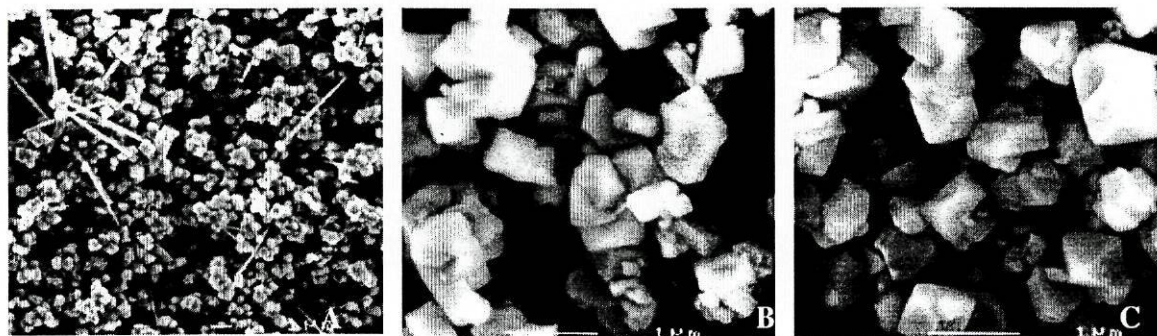
Na Figura 7.2 apresentam-se algumas micrografias obtidas para os zeólitos com os complexos de metais encapsulados.

A análise das micrografias dos zeólitos mostra que este material é constituído por partículas de forma geométrica bem definida, cúbicas ou octaédricas, de tamanho médio 1-2 µm. Esta morfologia é típica de zeólitos do tipo X, com cristalização bem sucedida [166] e foi encontrada tanto no zeólito original como no zeólito encapsulado com os complexos de cobre.

As pequenas agulhas com aspecto cristalino observadas na imagem do



[Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@NaX (Figura 7.2-A) correspondem a cristais de [Cu(acac)<sub>2</sub>] que permaneceram à superfície do zeólito, dado que esta amostra não sofreu nenhum processo de purificação. Nenhum tipo de cristais aparece nas micrografias dos restantes materiais, que foram purificados por extracção *Soxhlet* nem nas micrografias do zeólito NaX original. Os cristais de [Cu(acac)<sub>2</sub>] adsorvidos à superfície do [Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@NaX são responsáveis pelo o elevado valor Cu/Al encontrado por XPS para este material.



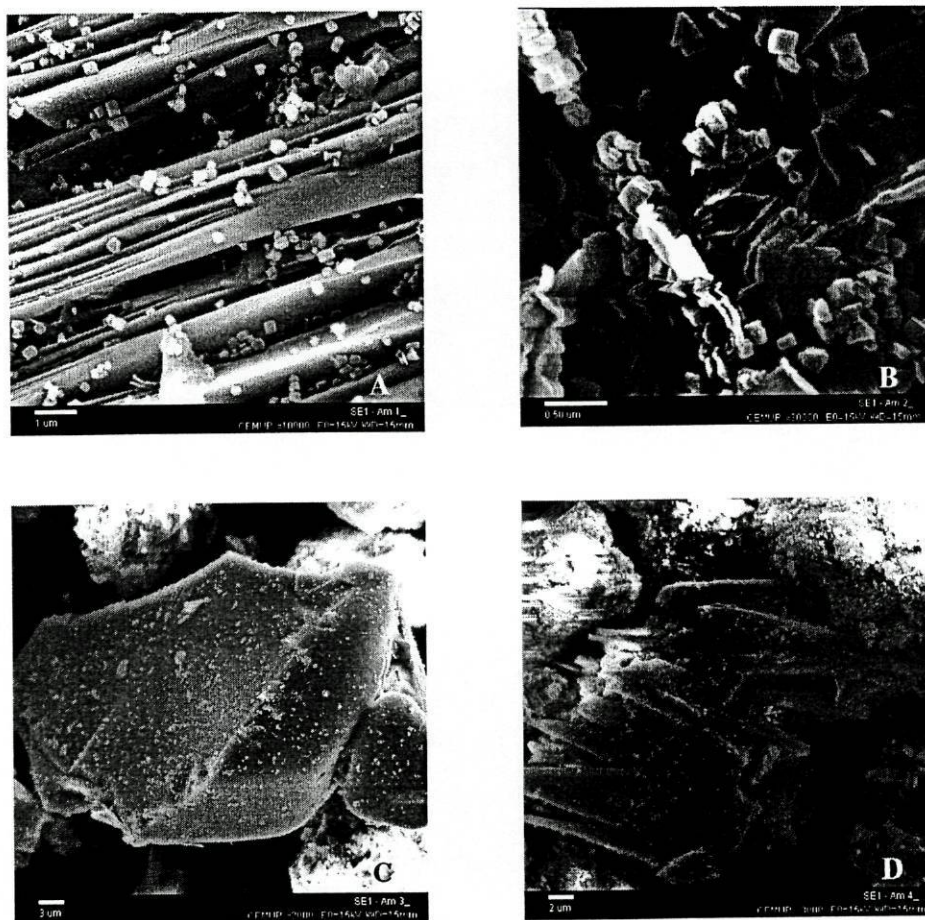
**Figura 7.2** Micrografias obtidas por MEV para o [Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@NaX (A), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (B) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (C).

Na Figura 7.3 apresentam-se algumas micrografias da argila inicial e da argila modificada com os complexos [Cu(acac)<sub>2</sub>], [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]. Em todas as amostras é possível distinguir três tipos de partículas: partículas com aspecto cristalino e forma regular (com cerca de 30 µm de tamanho); partículas mais pequenas com aspecto cristalino em formas hexagonais (inferiores a 0,5 µm) e partículas amorfas (de tamanho variável entre 3 e 30 µm). Não há diferenças a nível morfológico entre a argila original e a argila com os complexos de metais imobilizados, indicando que o processo de imobilização de complexos não provoca alterações na morfologia da argila. A micrografia 7.3-A mostra que a argila pode formar uma estrutura secundária mesoporosa com aspecto lamelar.

A microanálise de raios-X efectuada na zona onde se situam os pequenos cristais hexagonais, observados nas Figuras 7.3-A e 7.3-C, mostra que estas partículas são essencialmente compostas por alumínio e oxigénio, o que sugere que possam ser óxidos de alumínio que ficaram à superfície da argila durante o processo de construção dos pilares. Um resultado interessante é que nas micrografias da argila modificada não se

observou nenhum tipo de cristais à superfície que pudesse ser originado pelos complexos de cobre, ao contrário do que foi observado para o zeólito [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX.

De um modo geral, a análise das micrografias obtidas por MEV permite concluir que não houve alteração da morfologia das matrizes após a encapsulação dos complexos de metais.



**Figura 7.3** Micrografias da argila inicial BENAVIDA (A), [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN (B) [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN (B).

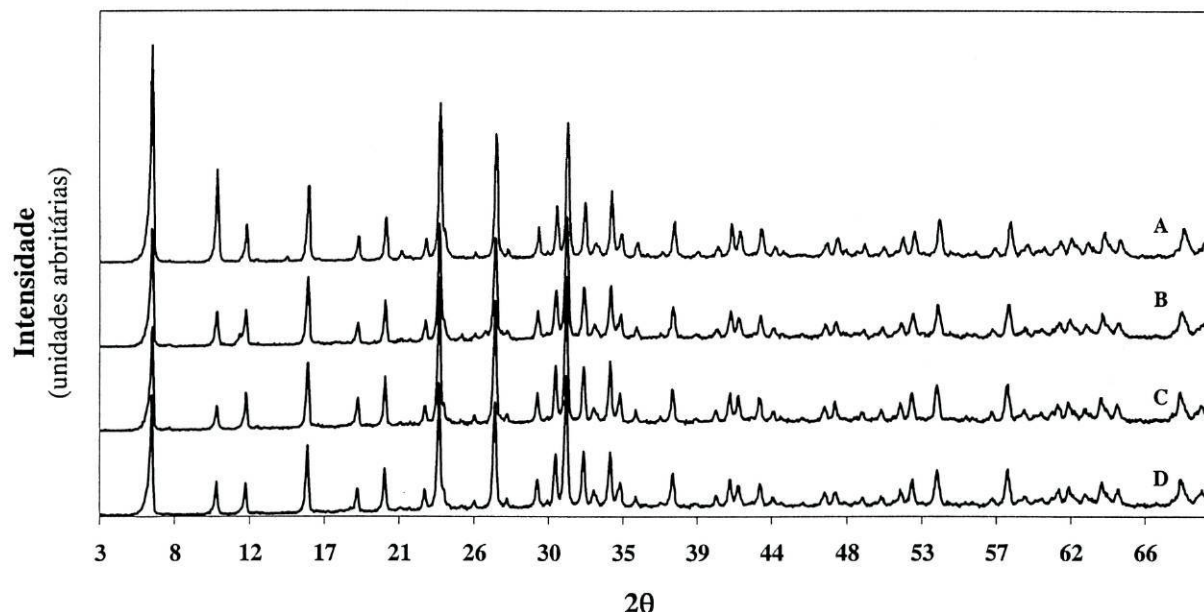
### *c) Difração de raios-X*

Os difractogramas de raios-X obtidos para o zeólito NaX inicial, assim como os difractogramas do zeólito com os diversos complexos de cobre encapsulados apresentam o padrão típico de um material com estrutura cristalina bem definida [165] (Figura 7.4).

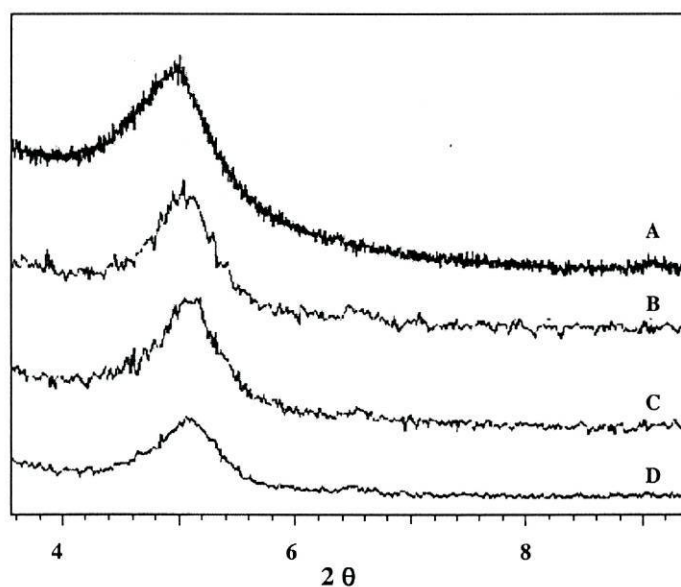
A encapsulação dos complexos não originou desvios no valor do ângulo  $2\theta$ , indicando que esta não alterou o tamanho da célula unitária [218]. No entanto, as

pequenas variações na intensidade dos picos sugerem a presença dos complexos no interior das cavidades do zeólito [219,220].

Na Figura 7.5 apresentam-se os difractogramas de raios-X obtidos para a argila BENAVIDA original e modificada, mas apenas na região de  $2\theta$  correspondente à reflexão 001 (reflexão basal).



**Figura 7.4** Difractogramas de raios-X do zeólito NaX (A), [Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@NaX (B), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (D).



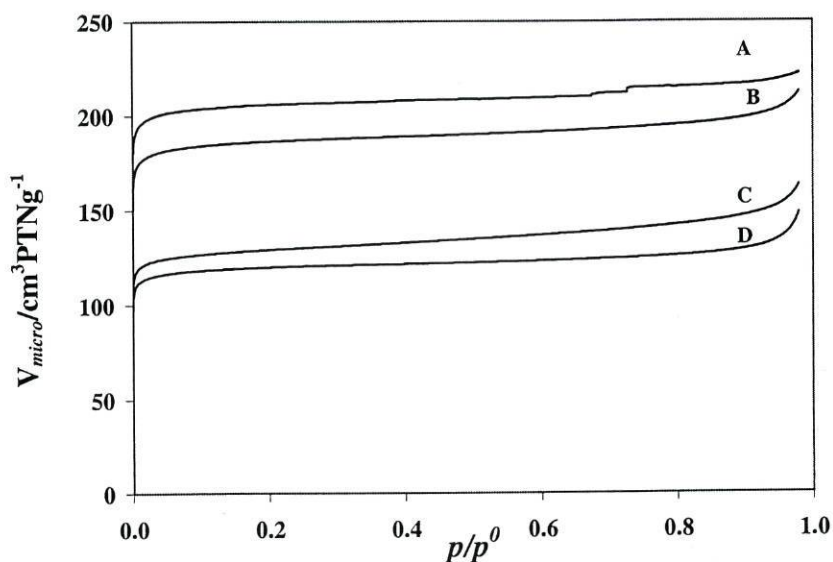
**Figura 7.5** Difractogramas de raios-X de BENAVIDA (A), [Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@BEN (B), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN (D).

A análise da Figura 7.5 mostra que não há diferenças significativas entre os difractogramas da argila antes e após imobilização dos complexos de cobre(II), indicando que a estrutura da PILC não foi afectada.

#### 7.4.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

##### a) Isotérmicas de Adsorção de Azoto

As isotérmicas de adsorção de azoto foram obtidas para os materiais antes e após encapsulação dos complexos de cobre(II). Na Figura 7.6 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> correspondentes ao zeólito NaX e na Figura 7.7 as correspondentes à argila BENAVIDA, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II).

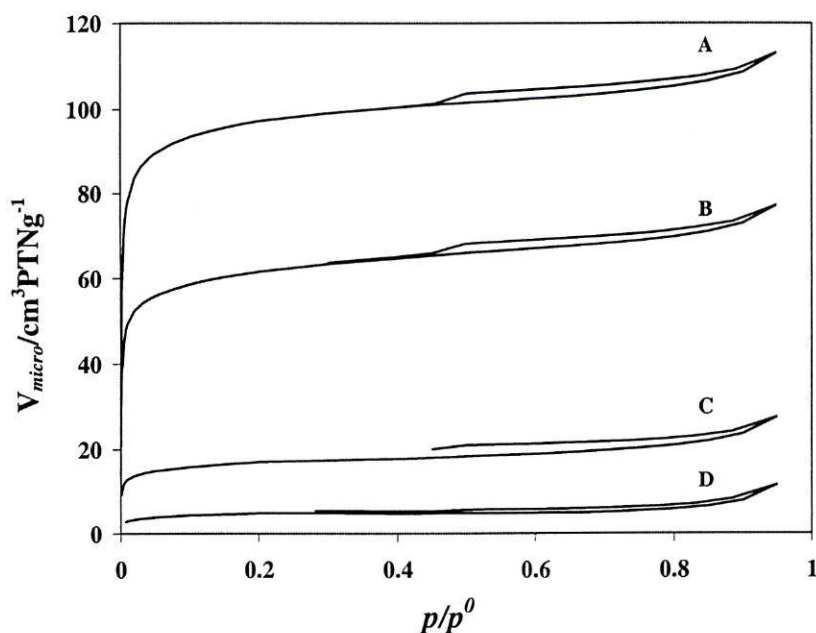


**Figura 7.6** Isotérmicas de adsorção dos zeólitos NaX (A), [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX (B), [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (D).

As isotérmicas de adsorção de azoto dos zeólitos modificados seguem o mesmo padrão da do zeólito inicial. Segundo a classificação de Brunauer [221], as isotérmicas dos zeólitos são do tipo I e são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas [184].

As isotérmicas da argila com pilares modificada com os complexos de metais exibem o mesmo padrão que a isotérmica da argila inicial. Este padrão é característico de isotérmicas do tipo II com histerese H4 — perfil típico de sólidos com mesoporos (entre

2 e 50 nm) [184]. O fenómeno de histerese é originado pela condensação capilar nos mesoporos e o tipo de histerese observado está associado com sólidos que possuem poros uniformes tipo fenda [182,183], o que está de acordo com o tipo de estrutura secundária observado nas micrografias obtidas por MEV para a argila BENAVIDA.



**Figura 7.7** Isotérmicas de adsorção da BENAVIDA inicial (A), [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]*@*BEN (B), [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]*@*BEN (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]*@*BEN (D).

Na Tabela 7.3 apresenta-se o valor do volume de microporos (determinado pelo método *t*) e a área superficial para o zeólito e para a argila, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II) (Capítulo 3).

O volume de microporos e a área superficial do zeólito e dos zeólitos modificados são superiores aos da argila inicial e aos da argila modificada. A introdução do complexo precursor [Cu(acac)<sub>2</sub>] diminui a capacidade de adsorção do zeólito e da argila, que decresce ainda mais com a formação dos complexos [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]. Esta diminuição, atribuída ao maior volume dos complexos de cobre finais, é um forte indicador da ocorrência da reacção de condensação de Schiff no interior da matriz e, conseqüentemente, da imobilização dos complexos [34].

**Tabela 7.3** Volume de microporos e área superficial do zeólito NaX e da argila BENAVIDA, antes e após imobilização dos complexos de cobre(II).

material	$V_{micro}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}{}^a$	$S/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
NaX	0.306	839 <sup>b</sup>
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX	0.274	757 <sup>b</sup>
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX	0.177	518 <sup>b</sup>
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX	0.176	485 <sup>b</sup>
BENAVIDA	0.115	350 <sup>c</sup>
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN	0.066	221 <sup>c</sup>
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN	0.003	17 <sup>c</sup>
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN	0.014	61 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> método -t

<sup>b</sup>  $S = (V_{micro}/V_M) \times N_A \times 0,162 \times 10^{-18}$  (adaptado da ref. [183]).

<sup>c</sup>  $S = S_{BET}$

O volume de microporos e a área superficial dos zeólitos [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX são semelhantes entre si e da mesma ordem de grandeza dos valores determinados em zeólitos NaX e NaY com porfirinas encapsuladas [67,222]. No entanto, para a argila, o volume de microporos de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN é significativamente inferior ao de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN, o que pode advir de no primeiro caso ter havido um bloqueio parcial dos poros por amins que não reagiram e que ficaram adsorvidas. Como se verificou pelos resultados obtidos por XPS, a razão N/Cu de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN é superior à do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN, sugerindo que o primeiro tem mais amina que não reagiu (Tabela 7.1).

### b) Termogravimetria

As análises termogravimétricas efectuadas ao zeólito inicial e aos zeólitos com os complexos de cobre(II) permitiram determinar a quantidade de água e solventes adsorvidos, bem como a matéria orgânica introduzida. Na Tabela 7.4 estão indicadas as perdas de massa devidas à água e à matéria orgânica determinadas para cada amostra.

O zeólito NaX inicial apresenta uma perda de massa numa só etapa que se prolonga até cerca de 250 °C, por dessorção da água adsorvida na matriz e o zeólito modificado

[Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>@NaX apresenta perda de massa em duas etapas, sendo a primeira correspondente a perda de água e solventes adsorvidos fisicamente e a restante à perda de matéria orgânica resultante da decomposição do [Cu(acac)<sub>2</sub>].

**Tabela 7.4** Perdas de massa determinadas por termogravimetria do zeólito NaX inicial e do zeólito com os complexos de cobre.

material	perda de massa/%	
	água	matéria orgânica
NaX	16,9	—
[Cu(acac) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> @NaX	21,2	1,6
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)] <sub>n</sub> @NaX	18,4	6,2
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)] <sub>n</sub> @NaX	12,6	6,0

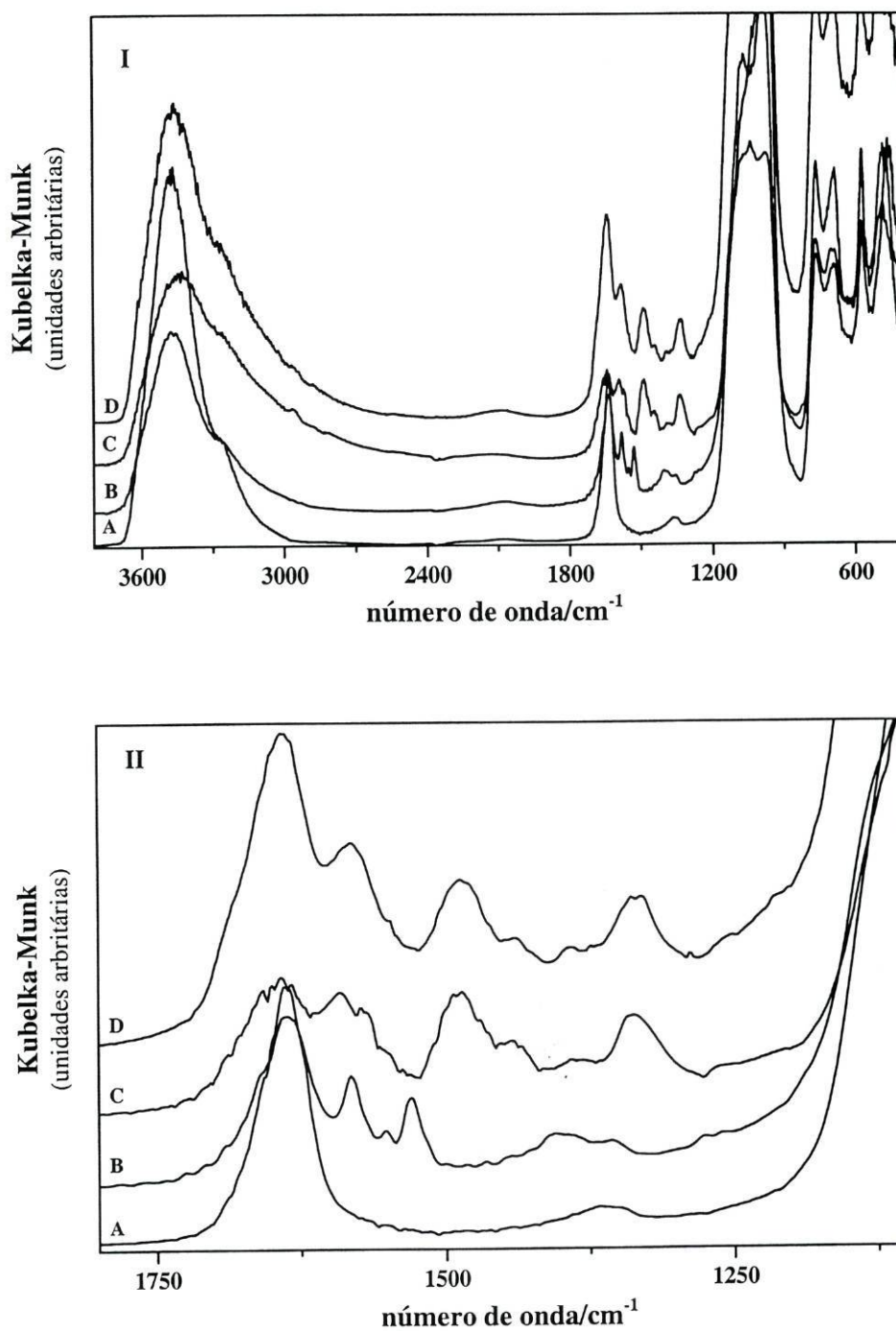
Os zeólitos modificados, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]<sub>n</sub>@NaX e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]<sub>n</sub>@NaX, seguem um padrão idêntico entre si, apresentando perdas de massa em três etapas: a primeira atribuída à água/solventes desorvidos e as seguintes à perda de matéria orgânica proveniente da decomposição dos complexos.

Como seria de esperar, os materiais finais apresentam maior perda de matéria orgânica (cerca de 6%) do que o zeólito com o complexo precursor (1,6%), embora a quantidade de água/solventes seja ligeiramente superior para o [Cu(acac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>@NaX em relação às restantes amostras, uma vez que este material foi seco durante menos tempo que os zeólitos finais, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]<sub>n</sub>@NaX e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]<sub>n</sub>@NaX.

### 7.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

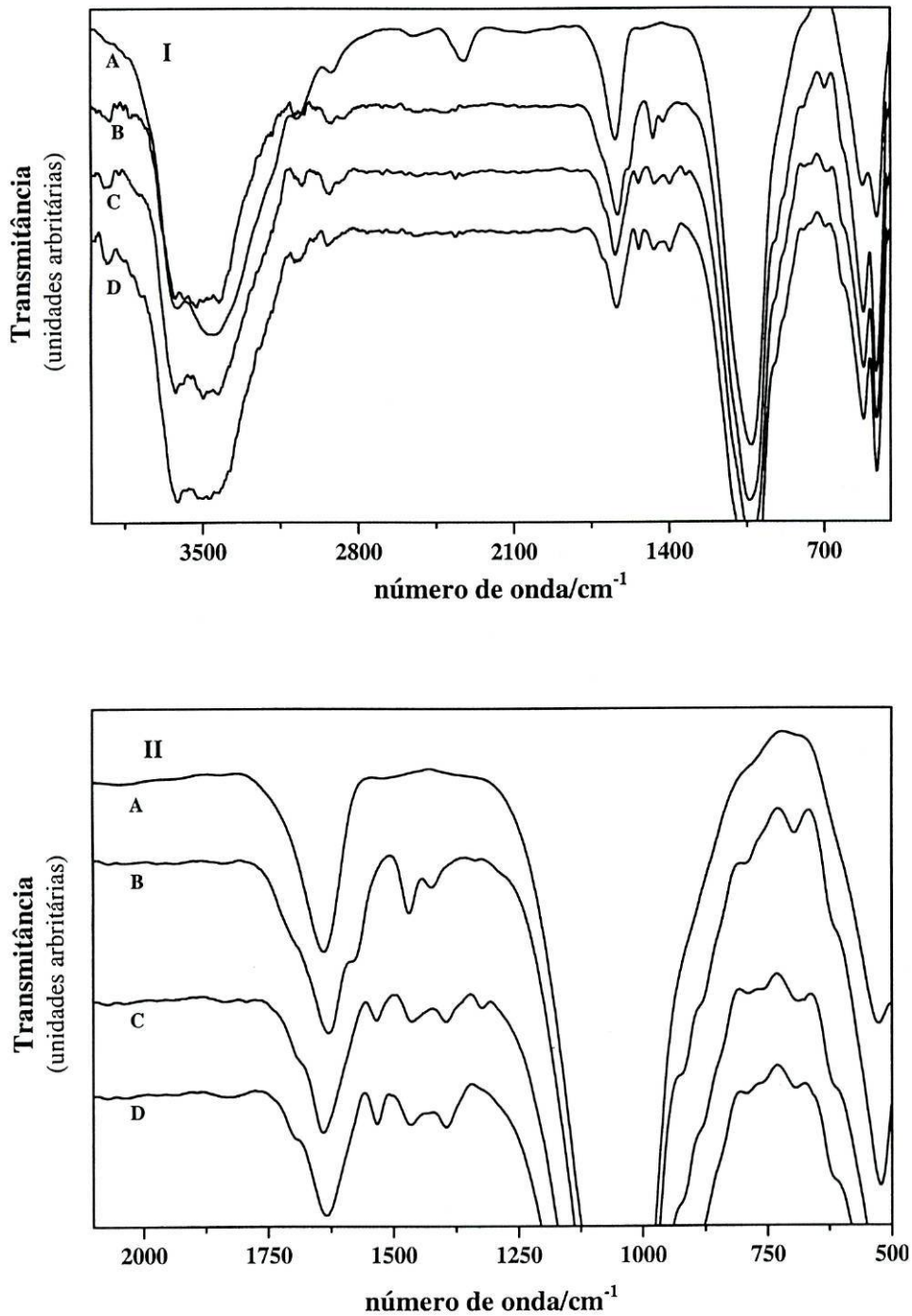
#### a) Espectroscopia de infra-vermelho

Os espectros de infra-vermelho dos zeólitos NaX original e modificados apresentam-se na Figura 7.8 e na Figura 7.9, apresentam-se os espectros de infra-vermelho da argila BENAVIDA inicial e da argila com os complexos imobilizados.



**Figura 7.8** Espectros de infra-vermelho do zeólito NaX inicial (A) e dos zeólitos com os complexos: [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX (B), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (D): (I), região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e (II), região dos 1800 a 1100 cm<sup>-1</sup>.





**Figura 7.9** Espectros de infravermelho da argila BENAVIDA inicial (A), do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN (B), do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN (C) e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN (D): (I), região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e (II), região dos 1800 a 1100 cm<sup>-1</sup>.

As bandas intensas devido ao zeólito salientam-se em todos os espectros: uma banda larga entre 3700 e 3300 cm<sup>-1</sup> atribuída às vibrações de alongamento dos grupos hidroxílo e as bandas, devido às vibrações T–O–T (T = Si, Al) da rede, que aparecem no intervalo de 1300 a 450 cm<sup>-1</sup>. Neste intervalo, as bandas a 465 e a 683 cm<sup>-1</sup> e as bandas a 1200-1100 cm<sup>-1</sup> são devidas ao SiO<sub>2</sub>, enquanto as bandas a 569 e a 758 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à vibração Al–O [223]. Os espectros são caracterizados ainda por uma banda larga a 1640 cm<sup>-1</sup> originada pelas vibrações de deformação do grupo OH da água adsorvida [223]. A comparação entre os espectros do zeólito inicial e os espectros dos zeólitos com os complexos de cobre(II) mostra que a encapsulação não provocou desvios ou alargamento das bandas características do zeólito, o que mais uma vez sugere que a estrutura da rede se manteve.

Tal como para o zeólito, as vibrações devidas à estrutura da argila originam várias bandas que ocorrem a cerca de 3500 cm<sup>-1</sup>, 1640 cm<sup>-1</sup> e 1050 cm<sup>-1</sup> [224]. Estas bandas da PILC não se alteram com o processo de imobilização sugerindo que a estrutura da argila se manteve.

As bandas dos complexos imobilizados são fracas devido à sua baixa concentração em relação às matrizes e apenas podem ser observadas no intervalo de 1600 a 1200 cm<sup>-1</sup>, para o zeólito, e no intervalo de 1600 a 690 cm<sup>-1</sup> para a argila, regiões em que as matrizes não absorvem.

Na Tabela 7.5 apresentam-se os números de onda das bandas de vibração dos complexos imobilizados no zeólito NaX e na argila BENAVIDA (as bandas de vibração da rede das matrizes não foram incluídas na tabela).

**Tabela 7.5** Número de onda das bandas de vibração dos complexos imobilizados no zeólito NaX e na argila BENAVIDA.

material	número de onda/cm <sup>-1</sup>
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX	1582 i, 1530 m, 1422 i, 1402 i, 1358 i, 1271 m
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@BEN	1580 i, 1468 i, 1420 m, 788 m, 696 m
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@NaX	1582 i, 1485 i, 1439 m, 1391 f, 1333 i
[Cu(acac <sub>2</sub> trien)]@BEN	1533 i, 1464 i, 1394 i, 1323 f, 783 m, 685 m
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@NaX	1591 i, 1550 i, 1485, 1441 m, 1391 f, 1335 i
[Cu(acac <sub>2</sub> Metrien)]@BEN	1531 i, 1464 i, 1394 I, 785 m, 692 m

<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca.

As bandas a 1582 e a 1530 cm<sup>-1</sup> no espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX são atribuídas às vibrações  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>], enquanto que as bandas a 1422 e 1358 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações  $\delta(\text{C}-\text{H})$  (CH<sub>3</sub>) e a banda a 1271 cm<sup>-1</sup> à vibração  $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ . Quando se comparam os números de onda a que ocorrem estas vibrações com os números de onda das mesmas vibrações no complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>] livre (Capítulo 6, Tabela 6.5), verifica-se que as bandas aparecem ligeiramente desviadas em cerca de 5 cm<sup>-1</sup>.

No espectro da argila [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN observam-se a banda originada pelas vibrações de alongamento do grupo C=O a 1580 cm<sup>-1</sup> [202] e as bandas a 1468 e 1420 cm<sup>-1</sup>, devidas às vibrações  $\nu(\text{C}-\text{H})$  dos grupos metilo. Também no caso da argila, as bandas estão desviadas relativamente ao complexo livre em cerca de 10 cm<sup>-1</sup>.

As bandas no intervalo 1460-1420 cm<sup>-1</sup> são normalmente associadas à vibração de deformação dos grupos metilo em cetoenolatos [204] e os desvios observados no espectro do zeólito e da argila imobilizados com o complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>] em relação ao espectro do complexo livre, sugerem que o complexo encapsulado se encontra distorcido.

No espectro de [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN, observam-se ainda a banda a 2864 cm<sup>-1</sup> (vibração associada à  $\nu(\text{C}-\text{H})$  simétrica dos grupos metilo), a banda a 788 cm<sup>-1</sup> (associada às  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ) e a banda a 696 cm<sup>-1</sup> (deformação do anel e  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ ) referentes ao [Cu(acac)<sub>2</sub>] [204].

Os espectros de infra-vermelho dos complexos [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] imobilizados no zeólito e na argila, apresentam ligeiras diferenças em relação aos espectros dos complexos livres. A presença da vibração C=N, comprovativa da ocorrência da condensação de Schiff, e que surge normalmente na região de 1680 a 1600 cm<sup>-1</sup> (Capítulo 6), não pôde ser observada nos espectros dos complexos imobilizados, quer no zeólito, quer na argila, uma vez que ambas as matrizes possuem uma banda larga nesta região. No entanto, nos espectros de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN observa-se uma pequena inflexão a 1670 cm<sup>-1</sup>, que pode ser devida a esta vibração.

A ocorrência da condensação de Schiff pode ser confirmada pela ausência da banda  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  nos espectros de infravermelho dos complexos finais, e ainda pela presença da vibração correspondente à ligação  $\nu(\text{C}-\text{N})$ . Esta vibração, esperada a cerca de 1380 cm<sup>-1</sup> [204], aparece nos espectros de infra-vermelho dos complexos

introduzidos, quer na argila BENAVIDA, quer no zeólito NaX, com desvios ligeiros em relação aos complexos livres: a 1394 cm<sup>-1</sup>, no caso do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN e a 1391 cm<sup>-1</sup> no caso do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, sugerindo que os complexos imobilizados estão distorcidos relativamente aos complexos livres.

Do mesmo modo, a vibração  $\delta(\text{C-H})$  (CH<sub>3</sub>) aparece deslocada para energias mais elevadas nos espectros dos complexos imobilizados no NaX (1333-1335 cm<sup>-1</sup>) e na BENAVIDA (1323 cm<sup>-1</sup>) em relação aos espectros dos complexos livres, o que sugere uma distorção dos grupos metilo com a imobilização. Esta distorção é igualmente comprovada pelos desvios sofridos pelas vibrações  $\nu(\text{C-H})$ . No complexo livre estas bandas surgem a 2959 e 2868 cm<sup>-1</sup>, enquanto que nos espectros do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, aparecem a 2965 e 2876 cm<sup>-1</sup> e, na argila, estas bandas aparecem igualmente desviadas para 2927 e 2872 cm<sup>-1</sup> no [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e para 2939 e 2877 cm<sup>-1</sup> no [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN.

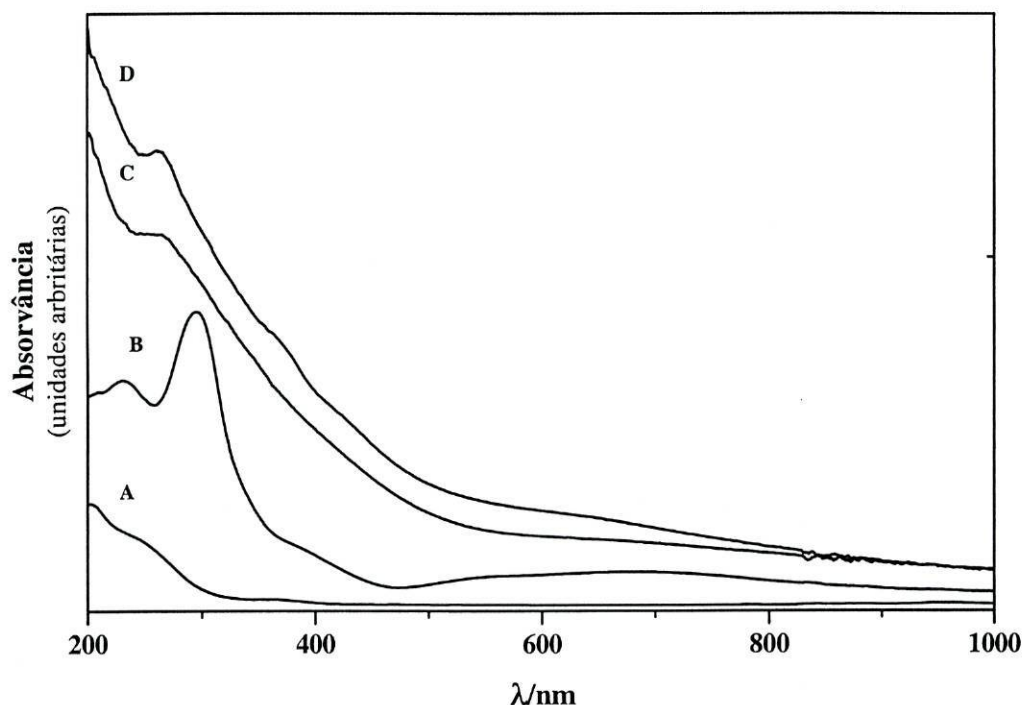
Na região de 800 a 600 cm<sup>-1</sup>, observam-se ainda nos espectros da argila com os complexos de cobre imobilizados, as bandas a 785 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{C-H})$ ) e 692 cm<sup>-1</sup> (deformação do anel +  $\nu(\text{Cu-O})$ ), sem desvios significativos relativamente aos complexos livres [203].

Com base nestes resultados, é possível concluir que os complexos imobilizados nas matrizes sólidas exibem bandas na região do infra-vermelho com desvios entre 5 a 10 cm<sup>-1</sup> e com ligeiras variações na intensidade relativa quando comparados com os espectros dos complexos livres. Estas diferenças podem ser atribuídas (i) a distorção dos complexos imposta pela estrutura rígida da matriz ou (ii) a interações com a matriz, por efeitos electrostáticos ou mesmo por coordenação do complexo de metal por átomos de oxigénio da rede.

Por análise dos espectros obtidos, verifica-se que os desvios que ocorrem nas bandas de vibração dos complexos encapsulados no zeólito são distintos dos desvios observados nos espectros dos complexos imobilizados na argila, indicando que os complexos devem sofrer distorções diferentes quando imobilizados nas diferentes matrizes.

### b) Espectroscopia Electrónica

Na Figura 7.10 apresentam-se os espectros de UV/Vis de reflectância dos diferentes complexos encapsulados no zeólito NaX.



**Figura 7.10** Espectros electrónicos de NaX inicial (A), [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX (B), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (C) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (D).

No espectro electrónico do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX observam-se quatro bandas que se podem atribuir à presença do complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>] na matriz: duas bandas de intensidade elevada a 230 e 296 nm, associadas a transições  $\pi-\pi^*$  no ligando e duas bandas de menor intensidade a 565 e 670 nm, devidas a transições  $d-d$  (capítulo 6) [173], que incluem as transições entre orbitais  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ .

O espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX é muito semelhante ao espectro do complexo livre (Capítulo 6, Figura 6.17-A), sendo característico de complexos de cobre(II) com geometria quadrangular plana [214]. A elevada definição do espectro sugere que o zeólito tem uma concentração elevada de complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>] ou que o complexo está mais concentrado à superfície, tal como foi demonstrado pelos ensaios de XPS e MEV.

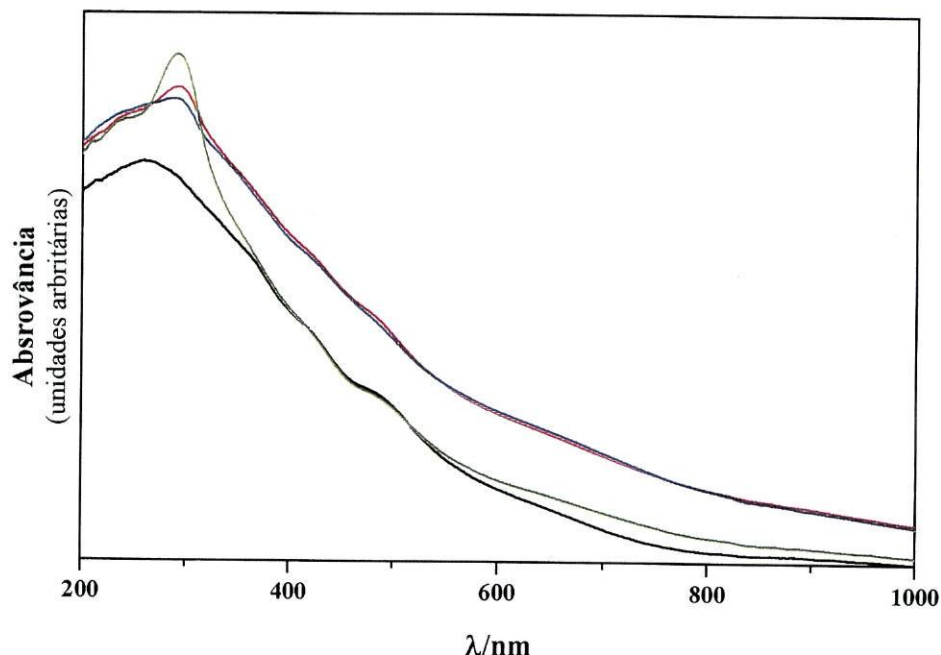
Os espectros electrónicos do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, não estão tão bem resolvidos. Ambos os espectros exibem

uma banda mais intensa a 260 nm, uma inflexão a cerca de 370 nm e uma banda larga, de baixa intensidade, com o máximo de absorção a 620-650 nm e que se estende à região de 800 nm. As bandas a menores comprimentos de onda são devidas a transições no ligando e as bandas entre 600 e 800 nm são devidas pelas transições *d-d* no metal. Os valores de  $\lambda_{max}$  encontrados são comparáveis com os valores determinados por Chen *et al.* [193] para os complexos livres em solução de tetracloreto de carbono, aos quais foi atribuída uma geometria piramidal quadrada. No entanto, a semelhança destes valores com valores de  $\lambda_{max}$  de complexos de cobre semelhantes em metanol [205] sugere também a possibilidade dos complexos se encontrarem coordenados por uma molécula de solvente ou por coordenação a um oxigénio da rede.

Os ligeiros desvios para energias mais baixas das bandas *d-d* dos complexos encapsulados no zeólito NaX, quando comparados com os espectros dos complexos livres (banda larga assimétrica a  $\lambda \sim 650$  nm) ou com os espectros dos complexos encapsulados no zeólito NaY (banda larga a  $\lambda \sim 750$  nm) [216], sugerem que os complexos encapsulados sofreram distorções impostas pelas cavidades zeolíticas ou por coordenação axial (com átomos de oxigénio da rede ou com moléculas de solvente).

Os espectros electrónicos na argila inicial e da argila modificada pelos complexos de cobre estão representados na Figura 7.11.

O espectro electrónico da argila BENAVIDA inicial apresenta três bandas largas e de intensidade média a  $\lambda_{max}$  265, 482 e 630 nm. Como a argila absorve na região de 650 nm onde são esperadas algumas transições *d-d* dos complexos de cobre, não é possível distinguir estas transições nos espectros da argila modificada. No entanto, o aparecimento de uma inflexão no espectro do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN na região dos 840-860 nm, que está ausente no espectro da BENAVIDA inicial, confirma a presença dos complexos na argila. Esta banda é devida a transições *d-d* nos complexos de cobre pentacoordenados. As argilas modificadas, [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN, apresentam também uma banda intensa a cerca de 290 nm, mais intensa no espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@BEN, que é responsável pela transição  $\pi-\pi^*$  do ligando [173] e que se encontra ligeiramente desviada para energias mais baixas relativamente aos espectros dos complexos livres (Capítulo 6).



**Figura 7.11** Espectros electrónicos da argila BENAVIDA inicial (—), [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@BEN (---), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@BEN (—) e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@BEN (—).

### c) Ressonância Paramagnética Electrónica

Os espectros de ressonância paramagnética electrónica dos complexos encapsulados no zeólito NaX: [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX foram registados à temperatura ambiente e a 120 K, verificando-se que os espectros eram independentes da temperatura utilizada. Por seu lado, os espectros de RPE dos complexos livres [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] em metanol, foram apenas registados em matriz gelada (a 120 K).

Na Figura 7.12 apresentam-se os espectros de RPE do [Cu(acac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]@NaX e a respectiva simulação e na Figura 7.13 apresentam-se os espectros experimentais e respectivas simulações do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX, respectivamente.

Os espectros dos complexos imobilizados exibem um sinal bem resolvido com quatro bandas devidas ao acoplamento hiperfino com o núcleo de cobre (<sup>63</sup>Cu/<sup>65</sup>Cu, I = 3/2) na região de campo magnético baixo e são característicos de amostras magneticamente diluídas, concluindo-se que o zeólito funciona como matriz diamagnética.

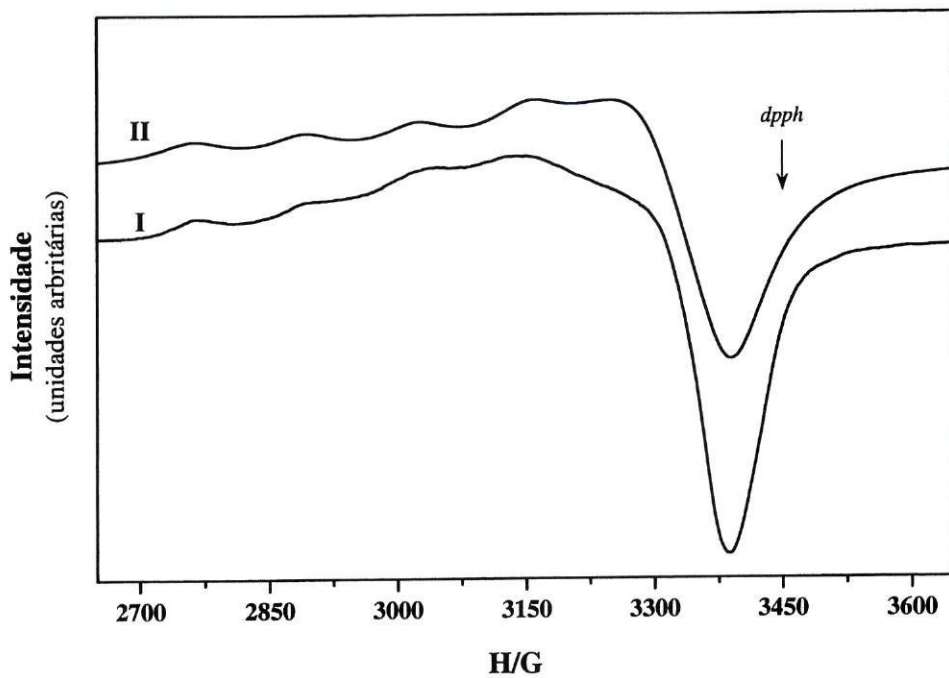


Figura 7.12 Espectros de RPE do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX: I, experimental e II, simulado.

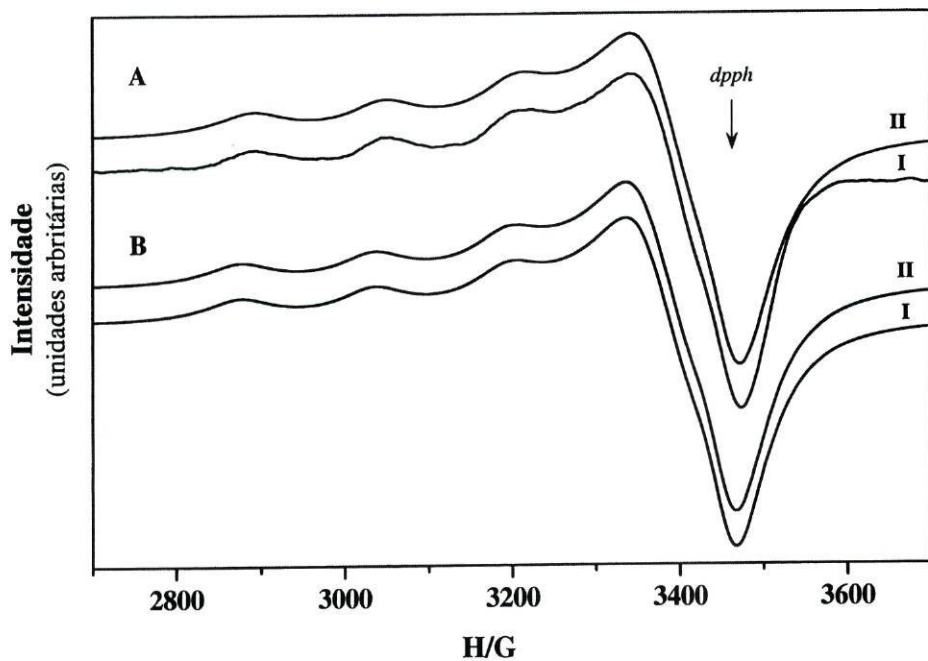


Figura 7.13 Espectros de RPE do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX (A) e do [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX (B): I, espectros experimentais e simulados, II.



Os valores de  $g$  e  $|A|$  obtidos para os complexos livres e para os complexos encapsulados no zeólito NaX apresentam-se na Tabela 7.6, bem como os valores obtidos por Neves *et al.* [216] para os mesmos complexos encapsulados no zeólito NaY.

**Tabela 7.6** Valores de  $g$  e  $|A|$  obtidos para os complexos livres e para os zeólitos NaX e NaY com os complexos de cobre encapsulados.

material	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\text{médio}}^c$	$ A_{\parallel} $ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$ A_{\perp} $ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaX	2.331	2.070	2.157	162.4	9.7
[Cu(acac) <sub>2</sub> trien]@NaX	2.245	2.057	2.120	167.2	21.1
[Cu(acac) <sub>2</sub> Metrien]@NaX	2.237	2.054	2.115	164.0	20.1
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]@NaY <sup>a</sup>	2.27	2.06	2.13	165	
[Cu(acac) <sub>2</sub> trien]@NaY <sup>a</sup>	2.21	2.03	2.09	182	
[Cu(acac) <sub>2</sub> Metrien]@NaY <sup>a</sup>	2.22	2.03	2.09	179	
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]/MeOH	2.290	2.067	2.141	165.0	15.4
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]/Pd(acac) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	2.266	2.053	2.124	160	19
[Cu(acac) <sub>2</sub> trien]/MeOH	2.243	2.050	2.144	174.9	12.0
[Cu(acac) <sub>2</sub> Metrien]/MeOH	2.244	2.051	2.155	174.5	20.1

<sup>a</sup> Valores obtidos por Neves *et al.* [216]

<sup>b</sup> Valores publicados por Maki *et al.* [225]

<sup>c</sup>  $g_{\text{médio}} = 1/3[g_{\parallel} + 2 \times g_{\perp}]$ .

Os valores dos parâmetros espectrais,  $g$  e  $|A|$ , obtidos para os complexos de cobre encapsulados em NaX, são muito próximos dos valores obtidos para os complexos livres em metanol, com  $2,23 < g_{\parallel} < 2,33$  e  $2,05 < g_{\perp} < 2,07$ , e são típicos de complexos de cobre(II) com um estado fundamental  $d_{xy}$  [176,225-227].

No entanto, o espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX exhibe valores de  $g_{\parallel}$  superiores e valores de  $|A_{\parallel}|$  inferiores quando comparados com o espectro de (i) [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaY [216]; (ii) o complexo livre, magneticamente diluído em [Pd(acac)<sub>2</sub>] [225] e (iii) soluções do complexo livre em dois solventes, com carácter de base de Lewis (metanol e *N,N'*-dimetilformamida) [225-227].

De acordo com os estudos realizados por Sakagushi *et al.* [228] um aumento de  $g_{\parallel}$  e uma diminuição de  $|A_{\parallel}|$  pode ser devida (i) a um aumento na distorção tetraédrica, (ii) a

coordenação axial de um ligando adicional ou (iii) ao aumento na carga positiva do cátion.

No caso do complexo [Cu(acac)<sub>2</sub>] encapsulado no zeólito NaY, em que os valores de  $g$  e  $|A|$  são muito semelhantes aos obtidos para o sólido magneticamente diluído e em solventes não coordenantes, considerou-se que o complexo não apresentava uma ligação química ao zeólito e que não sofria distorções significativas [216]. Contudo, é de esperar que os complexos de cobre no zeólito NaX exibam maiores distorções relativamente ao complexo encapsulado no zeólito NaY, pois a maior quantidade de alumínio no zeólito NaX favorece a interação dos átomos de carga negativa com os complexos de metais, justificando os valores dos parâmetros de RPE determinados.

Verifica-se também que os parâmetros  $g_{||}$  e  $|A_{||}|$ , observados para o [Cu(acac)<sub>2</sub>] encapsulado no NaX, são semelhantes aos obtidos em sais do tipo Keggin de tetrabutílamónio com undecatungstosfosocuprato(II) e undecatungstoborocuprato(II) [229] para os quais foi proposta uma geometria piramidal quadrada distorcida para o centro de cobre na esfera de coordenação O<sub>5</sub>. A semelhança dos valores dos parâmetros espectrais sugere que o complexo precursor encapsulado no zeólito NaX pode estar coordenado aos átomos de oxigénio da rede.

Os zeólitos com os complexos de metais encapsulados, [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e do [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX, apresentam valores de  $g$  análogos aos complexos livres em soluções metanólicas (embora com valores de  $|A_{||}|$  ligeiramente superiores), em que uma molécula de solvente está coordenada ao centro de cobre na sexta posição, sugerindo que os complexos de cobre encapsulados poderão ser hexacoordenados.

Quando comparados com o espectro do [Cu(acac)<sub>2</sub>]@NaX, os espectros de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX apresentam valores de  $g$  menores, consequência do aumento no número de coordenação e da introdução de átomos de azoto dadores na esfera de coordenação [174]. No entanto, a falta de resolução do espectro não permitiu a observação dos acoplamentos hiperfinos com os átomos de azoto do ligando nos espectros de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX ou de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX.

Quando comparados com os espectros dos mesmos complexos imobilizados no zeólito NaY, os espectros de [Cu(acac<sub>2</sub>trien)]@NaX e de [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)]@NaX apresentam maiores valores de  $g$  e menores valores de  $|A_{||}|$ , o que sugere um aumento do campo ligando axial. Este aumento pode advir de uma compressão das ligações axiais

imposta por redução do espaço disponível nas *supercavidades* FAU do zeólito NaX nos complexos pentacoordenados ou hexacoordenados (originados por ligação a uma molécula de solvente na sexta posição ou a um átomo de oxigénio da rede).

Em conclusão, os complexos imobilizados no zeólito NaX apresentam distorções e podem mesmo estar coordenados na sexta posição por uma molécula de solvente ou por átomos da rede, como foi também sugerido por outras técnicas espectroscópicas.

## 7.5 CONCLUSÕES

Face aos resultados obtidos na caracterização dos materiais, o método da síntese do complexo *in situ* mostrou ser eficaz na imobilização dos complexos de [bis(acetilacetato)-3-amino-bis(propildiiminato)] de cobre(II), [Cu(acac<sub>2</sub>trien)] e [bis(acetilacetato)-3-metilamino-bis(propildiiminato)] de cobre(II), [Cu(acac<sub>2</sub>Metrien)] no zeólito NaX e na argila com pilares BENAVIDA.

As diferentes técnicas de caracterização permitiram confirmar que tanto a argila como o zeólito não alteraram a sua estrutura porosa durante o processo de encapsulação.

A presença de mesoporos na argila, permitiu um acesso mais fácil aos poros interiores, levando a uma distribuição mais homogénea dos complexos introduzidos, bem como uma concentração mais elevada de complexos de cobre.

Apesar da informação fornecida pelas técnicas de caracterização espectroscópica molecular não ser suficiente para determinar a estrutura exacta dos complexos imobilizados, foi possível através destas técnicas confirmar a presença dos complexos de cobre(II) no interior das matrizes. Contudo, as diferentes técnicas sugerem que os complexos imobilizados apresentam-se distorcidos em relação aos complexos livres. As distorções observadas podem ser devidas ao ambiente restrito imposto pela estrutura porosa e/ou a interações dos complexos de metais com o suporte.

A caracterização espectroscópica permitiu ainda verificar que os complexos imobilizados na argila deverão apresentar conformações diferentes quando encapsulados no NaX, devido provavelmente ao ambiente químico e à diferença de estrutura entre as duas matrizes.

## ENCAPSULAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II), COBRE(II) E MANGANÊS(III) EM ZEÓLITOS NaX E NaY

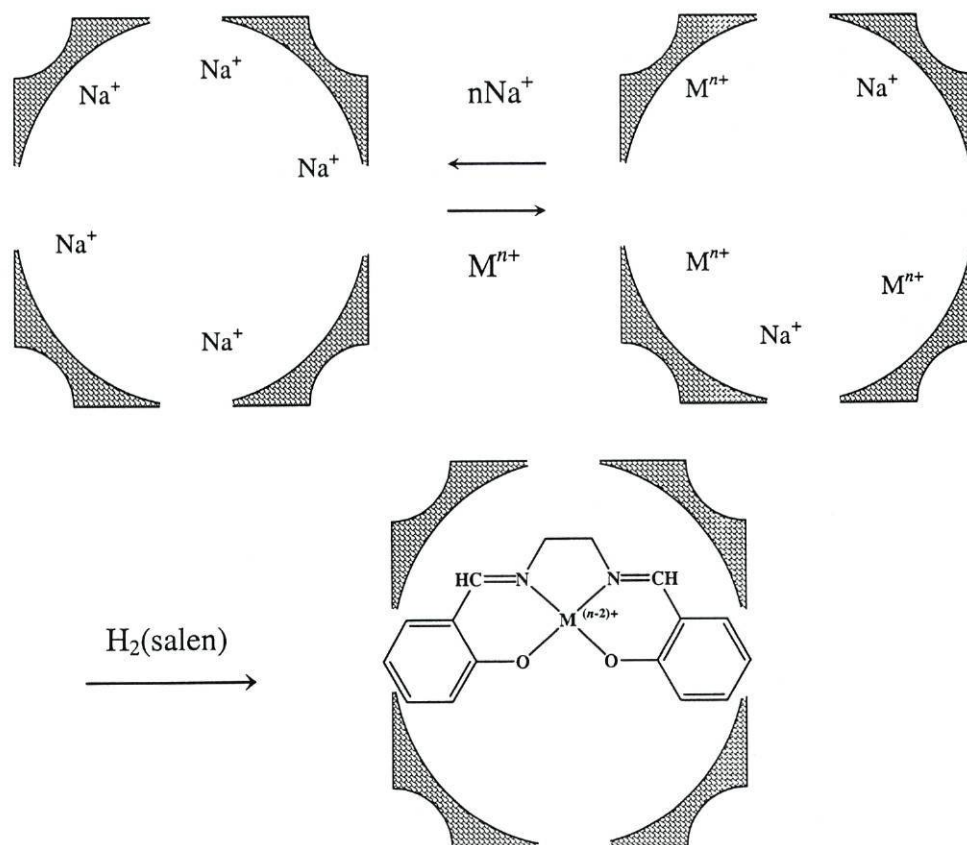
Neste capítulo descreve-se a encapsulação em zeólitos NaX e NaY de complexos de níquel(II), cobre(II) e manganês(III), com bases de Schiff do tipo  $N_2O_2$  derivadas do salicilaldeído, nos zeólitos NaX e NaY. A composição dos novos materiais foi estudada por EEA e XPS e a sua caracterização morfológica foi efectuada por difracção de raios-X. Procedeu-se também à caracterização dos materiais por termogravimetria. A caracterização espectroscópica molecular foi efectuada por espectroscopia infra-vermelho, ultra-violeta/visível e ressonância paramagnética electrónica (no caso dos complexos de cobre e manganês).

### 8.1 ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE METAIS PELO MÉTODO DO LIGANDO FLEXÍVEL

Como os complexos de metais são de tamanho superior aos poros de acesso às *supercavidades* utilizou-se o *método do ligando flexível* (Capítulo 1) na sua encapsulação em zeólitos NaX e NaY [31,32], que está esquematizado na Figura 8.1

A primeira etapa consiste na permuta iónica dos catiões sódio existentes nas cavidades por catiões do metal (que se pretende vir a complexar), utilizando uma solução aquosa de um dos seus sais. De seguida, introduz-se o ligando no interior das cavidades quer em solução num solvente adequado, quer por sublimação do ligando sólido. O

ligando difunde através dos poros até às cavidades interiores onde coordena o metal formando o complexo pretendido.



**Figura 8.1** Esquema geral da síntese de um complexo de  $[M(\text{salen})]$  no interior da *supercavidade* de um zeólito, pelo *método do ligando flexível*.

## 8.2 PROCEDIMENTO GERAL UTILIZADO NA ENCAPSULAÇÃO DOS COMPLEXOS DE METAIS NOS ZEÓLITOS

A primeira etapa da encapsulação consistiu na preparação dos zeólitos permutados com os cátions de níquel(II), cobre(II) ou manganês(II). Tipicamente numa reacção de permuta iónica 40,0 gramas de zeólito NaX ou NaY calcinado foram suspensos numa solução aquosa contendo cerca de 25 mmol (1 catião/*supercavidade*) ou 5 mmol (1 catião/5 *supercavidades*) do sal do metal. O pH da solução foi ajustado a 5-6, com uma solução de HCl. A suspensão foi aquecida a 70-80 °C, sob agitação, durante 24 a 48 horas. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água desionizada e secos a 120 °C, sob vácuo.

Na Tabela 8.1 indicam-se os zeólitos permutados preparados, para os quais se adoptou a denominação metal@zeólito, por exemplo, Ni@NaX indica zeólito NaX permutado com catiões níquel. No caso dos zeólitos permutados com manganês, foram introduzidas duas quantidades de metal diferentes: 1 ião por cavidade e 1 ião por 5 cavidades. A quantidade de ião de manganês introduzido indica-se em sub-índice, por exemplo Mn@NaX<sub>15</sub> significa zeólito NaX em que se introduziu um ião por 5 cavidades. Na tabela 8.1 indicam-se ainda os sais de metal utilizados na permuta e o correspondente número de catiões metálicos introduzidos por cavidade.

**Tabela 8.1** Zeólitos permutados, sais dos metais utilizados nas permutas e número de catiões metálicos introduzidos por cavidade.

zeólito permutado	sal do metal	catião metálico/ cavidade
Ni@NaX	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1
Ni@NaY	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1
Cu@NaX	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	1
Cu@NaY	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	1
Mn@NaX <sub>11</sub>	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1
Mn@NaX <sub>11</sub>	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1
Mn@NaY <sub>15</sub>	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1/5
Mn@NaY <sub>15</sub>	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1/5

A segunda etapa da encapsulação consistiu na reacção, em estado sólido, do zeólito permutado com o ligando. Numa reacção típica, 2 gramas de zeólito permutado foram misturados com o respectivo ligando sólido na proporção 2:1 e a mistura foi pulverizada e aquecida a 130-150 °C (dependendo do ponto de fusão do ligando) durante 2 horas. De seguida, os materiais foram purificados por extracção *Soxhlet* com solventes adequados para extrair excesso de ligando que não reagiu e complexos adsorvidos à superfície. Os zeólitos finais com os complexos de metais encapsulados foram secos sob vácuo à temperatura ambiente. Os materiais foram designados usando a nomenclatura [complexo de metal]@zeólito, por exemplo, o complexo de [Ni(salen)] encapsulado em NaX foi designado [Ni(salen)]@NaX. No caso dos zeólitos com o complexo de manganês

encapsulado, em que foram preparados zeólitos com duas quantidades de manganês diferentes, foi utilizada a notação 11 ou 15 em sub-índice, para indicar 1 íão por cavidade ou 1 íão por 5 cavidades, respectivamente. Assim,  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}_{15}$  corresponde ao complexo de  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]$  encapsulado em NaX preparado com 1 íão de manganês por 5 cavidades.

### 8.3 ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)

#### 8.3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

##### a) Composição por EAA e XPS

Na Tabela 8.2 apresentam-se as energias de ligação (*BE*) Ni 2p<sub>3/2</sub> determinadas por XPS para os complexos de níquel e na Tabela 8.3 apresentam-se as energias de ligação Ni 2p<sub>3/2</sub> determinadas por XPS para os zeólitos permutados e para os zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.

**Tabela 8.2** Energia de ligação (*BE*) Ni 2p<sub>3/2</sub> para os complexos de níquel(II).

material	<i>BE</i> Ni 2p <sub>3/2</sub> / eV
[Ni(salen)]	856,3
[Ni( $\alpha, \alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	855,7
[Ni(3-MeOsalen)]	855,6
[Ni(4-OHsalen)]	855,8
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]	855,6
[Ni(salhd)]	856,1

Os valores de *BE* Ni 2p<sub>3/2</sub> dos complexos livres, com valores entre 855,6 e 856,3 eV, são típicas de catiões de níquel no estado de oxidação +2 [230,231] e situam-se no intervalo de valores encontrado por Tolman *et al.* para complexos de níquel(II) com geometria quadrangular plana. Tal como é observado para esta geometria, os espectros de XPS dos complexos livres não apresentam nenhum pico satélite [231]. Verifica-se que os complexos com substituintes no fragmento aldeído do ligando apresentam energias de ligação ligeiramente inferiores ao complexo sem substituintes. A diminuição da energia de ligação do metal com a introdução de substituintes foi também observada por Jacob *et*

*al.* na síntese de complexos de cobre com bases de Schiff com substituintes no fragmento de aldeído [232]. Como foi verificado no Capítulo 6, os substituintes no anel aromático podem induzir deslocalização da densidade electrónica entre o metal e o ligando, o que pode diminuir a força do campo ligando e, conseqüentemente, a energia de ligação (entalpia) do metal.

**Tabela 8.3** Energia de ligação (*BE*) Ni 2p<sub>3/2</sub>, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados. Entre parêntesis indicam-se os valores do pico satélite.

<b>material</b>	<b><i>BE</i> Ni 2p<sub>3/2</sub> / eV</b>
Ni@NaX	854,4 (860,5)
[Ni(salen)]@NaX	857,2 (863,5)
[Ni(α,α'-Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	856,3 (862,4)
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	856,9 (863,0)
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	856,2 (862,4)
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	856,3 (862,5)
[Ni(salhd)]@NaX	857,0 (863,3)
Ni@NaY	857,5 (863,7)
[Ni(salen)]@NaY	856,8 (863,3)
[Ni(α,α'-Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	856,4 (862,3)
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	856,2 (862,7)
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	855,7 (862,6)
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	856,4 (862,5)
[Ni(salhd)]@NaY	856,9 (863,5)

O zeólito Ni@NaX tem uma energia de ligação Ni 2p<sub>3/2</sub> de 854,4 eV, valor próximo do observado em compostos de Ni(II) com vizinhança química de oxigénio e também da energia de ligação de compostos de níquel(II) tetraédricos [230]. O zeólito Ni@NaY apresenta uma energia de ligação Ni 2p<sub>3/2</sub> de 857,5 eV, um valor semelhante à energia de ligação do composto de níquel(II) octaédrico NiF<sub>2</sub> (857,2 eV) e a valores encontrados em zeólitos do tipo Y permutados com catiões níquel em diversas concentrações (857,2-857,5 eV) [233]. A diferença entre a energia de ligação dos zeólitos permutados



podem estar relacionadas com a localização dos cátions nas cavidades. Com efeito, no zeólito Ni@NaX os cátions localizam-se preferencialmente nos locais II e I' da cavidade sodalite, como indicam os difractogramas de raios-X apresentados na secção seguinte, favorecendo a geometria tetraédrica. No caso do zeólito Ni@NaY os cátions estão localizados nas *supercavidades*, coordenados por moléculas de água em geometria octaédrica.

Os espectros de XPS dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados apresentam um pico satélite e são ligeiramente superiores (em cerca de 0,2-1,3 eV) às energias de ligação dos complexos livres. Os valores variam entre 855,7 e 857,0 eV e situam-se no intervalo típico de complexos de níquel(II) com geometria tetraédrica [231]. A observação de um pico satélite, apenas existente em espectros de XPS de complexos com geometria tetraédrica ou octaédrica, bem como o aumento da energia de ligação do níquel sugerem que nos complexos encapsulados o metal possui uma coordenação distinta da dos complexos livres. Matienzo *et al.* verificaram que um aumento do número de coordenação ou a alteração da geometria quadrangular plana para tetraédrica ou octaédrica origina um aumento na energia de ligação em complexos de Ni(II). Neste caso presente, e atendendo aos resultados obtidos por infra-vermelho (secção seguinte), a alteração das energias de ligação deverá ser uma consequência da existência de distorções tetraédricas originadas pelas restrições espaciais a que estão submetidos os complexos encapsulados.

Na Tabela 8.4 apresenta-se as razões Si/Al, Ni/Si e N/Ni determinadas por EAA e por XPS para os zeólitos originais e para os zeólitos com os complexos de níquel(II) encapsulados.

Os valores da razão Si/Al obtidos por EAA para o NaX e para o NaY são da mesma ordem de grandeza dos valores correspondentes obtidos por XPS para os mesmos zeólitos, e não se alteram significativamente após a formação dos complexos de metais no interior dos zeólitos, o que sugere que a estrutura das matrizes não foi alterada com a encapsulação.

A razão Ni/Si obtida por EAA é sempre inferior à obtida por XPS, indicando que os complexos formados se encontram nas camadas mais externas dos zeólitos. Este fenómeno tem sido observado frequentemente na encapsulação de complexos de metais do tipo *salen* [38] e de ftalocianinas de metais de transição [222] em zeólitos NaX e NaY

quando se utiliza o método *ship-in-a-bottle*. As diferenças entre os valores obtidos por XPS e os valores obtidos por EAA para os zeólitos com diferentes complexos encapsulados mostram que a distribuição dos complexos nas matrizes depende do tipo de ligando e da sua capacidade de difusão para as cavidades mais internas.

**Tabela 8.4** Razões Si/Al e Ni/Si (determinadas por EAA e XPS) e razão N/Ni (determinada por XPS) dos zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação dos complexos de níquel(II).

material	Si/Al		Ni/Si		N/Ni
	EAA	XPS	EAA	XPS	XPS
NaX	1,510	1,525	—	—	—
Ni@NaX	1,625	1,357	0,031	0,179	—
[Ni(salen)]@NaX	1,537	1,404	0,040	0,176	0,5
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	1,519	1,538	0,033	0,196	2,2
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	1,484	1,540	0,050	0,161	0,6
[Ni(4-Ohsalen)]@NaX	1,484	1,533	0,018	0,153	2,5
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	1,484	1,520	0,031	0,169	4,7
[Ni(salhd)]@NaX	1,633	1,427	0,053	0,142	0,4
NaY	2,726	2,758	—	—	—
Ni@NaY	2,718	2,690	0,041	0,084	—
[Ni(salen)]@NaY	2,869	2,623	0,019	0,101	0,5
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	2,698	2,699	0,011	0,117	2,1
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	2,832	2,830	0,031	0,074	1,8
[Ni(4-Ohsalen)]@NaY	2,767	2,747	0,012	0,096	3,4
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	2,768	2,569	0,025	0,134	4,1
[Ni(salhd)]@NaY	2,726	2,551	0,055	0,074	1,1

Os valores de N/Ni para os zeólitos com os complexos de metais encapsulados devem ser comparados com os valores calculados a partir da fórmula molecular dos complexos, que são  $N/Ni = 4$  para o complexo [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)] e  $N/Ni = 2$  para os restantes complexos de níquel. Verifica-se que, de um modo geral, os zeólitos apresentam valores de N/Ni próximos do valor teórico, excepto os zeólitos [Ni(salen)]@NaX, [Ni(salen)]@NaY, [Ni(salhd)]@NaX, [Ni(salhd)]@NaY e

[Ni(3-MeOsalen)]@NaX, que apresentam valores de N/Ni inferiores; por seu lado, o [Ni(4-OHsalen)]@NaY apresenta valores de N/Ni ligeiramente superiores. A razão N/Ni superior à calculada pode significar que parte do ligando ficou por reagir, enquanto um valor inferior ao teórico pode significar que parte dos cátions níquel ficaram por reagir. Este último caso parece ser mais comum ao zeólito NaX, o que pode ser justificado pelo facto de este tipo de zeólitos, apesar de ter uma capacidade de permuta iónica superior e consequentemente maior quantidade de cátions níquel permutados, contêm os cátions essencialmente em locais para onde o ligando não pode difundir facilmente obrigando que os cátions se movam para as *supercavidades*. Este processo pode diminuir o número de cátions níquel disponíveis para complexar com o ligando e originar excesso de cátions níquel por reagir.

Na Tabela 8.5 apresentam-se as quantidades de níquel por grama de zeólito determinadas por EEA.

**Tabela 8.5** Quantidade de níquel, determinada por EEA, dos zeólitos permutados e zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.

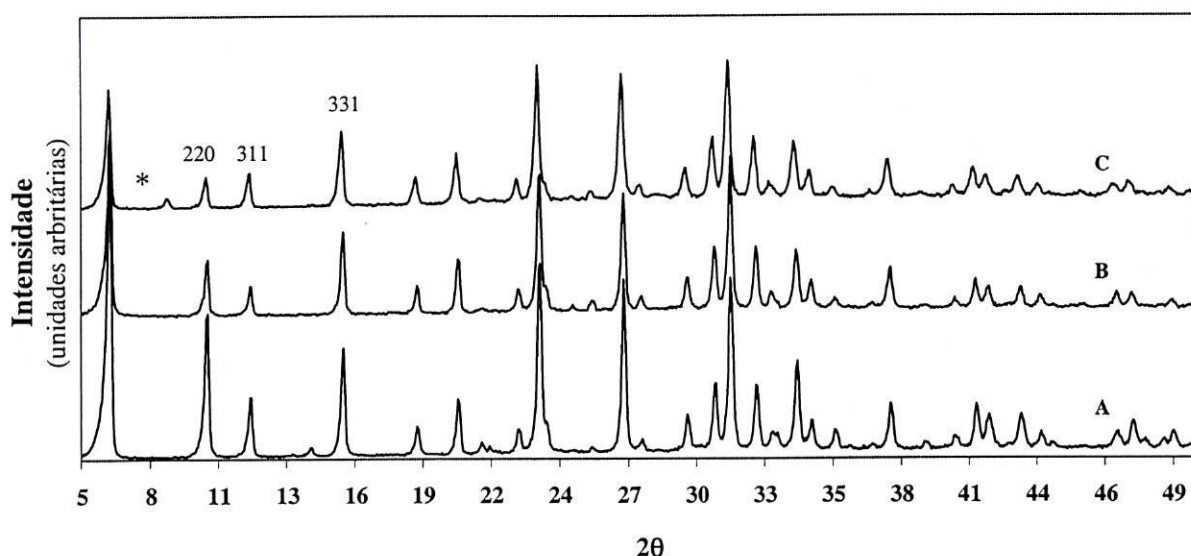
<b>material</b>	<b>quantidade de Ni/mmolg<sup>-1</sup></b>
Ni@NaX	0,19
[Ni(salen)]@NaX	0,17
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	0,17
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	0,31
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	0,11
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	0,19
[Ni(salhd)]@NaX	0,32
Ni@NaY	0,22
[Ni(salen)]@NaY	0,16
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	0,07
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	0,26
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	0,07
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	0,20
[Ni(salhd)]@NaY	0,22

De um modo geral, os zeólitos NaX modificados apresentam quantidades de níquel semelhantes aos zeólitos NaY modificados, tal como foi também sugerido pela proximidade dos valores Ni/Si encontrados para os dois zeólitos. Os valores obtidos variam com o tipo de complexo encapsulado, mas são os complexos [Ni(4-OHsalen)] e [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, os que contêm menor quantidade de complexos encapsulados.

### b) Difracção de raios-X

Os difractogramas dos zeólitos com os diversos complexos de níquel encapsulados apresentam um padrão semelhante aos difractogramas dos correspondentes zeólitos iniciais e aos dos zeólitos permutados, indicando que a estrutura do zeólito não foi alterada com a encapsulação dos complexos.

Na Figura 8.2 encontram-se os difractogramas de raios-X obtidos para NaX inicial (A), Ni@NaX (B) e [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)]@NaX (C) e na Figura 8.3 os difractogramas de raios-X obtidos para NaY inicial (A), Ni@NaY (B) e [Ni(salhd)]@NaY (C).

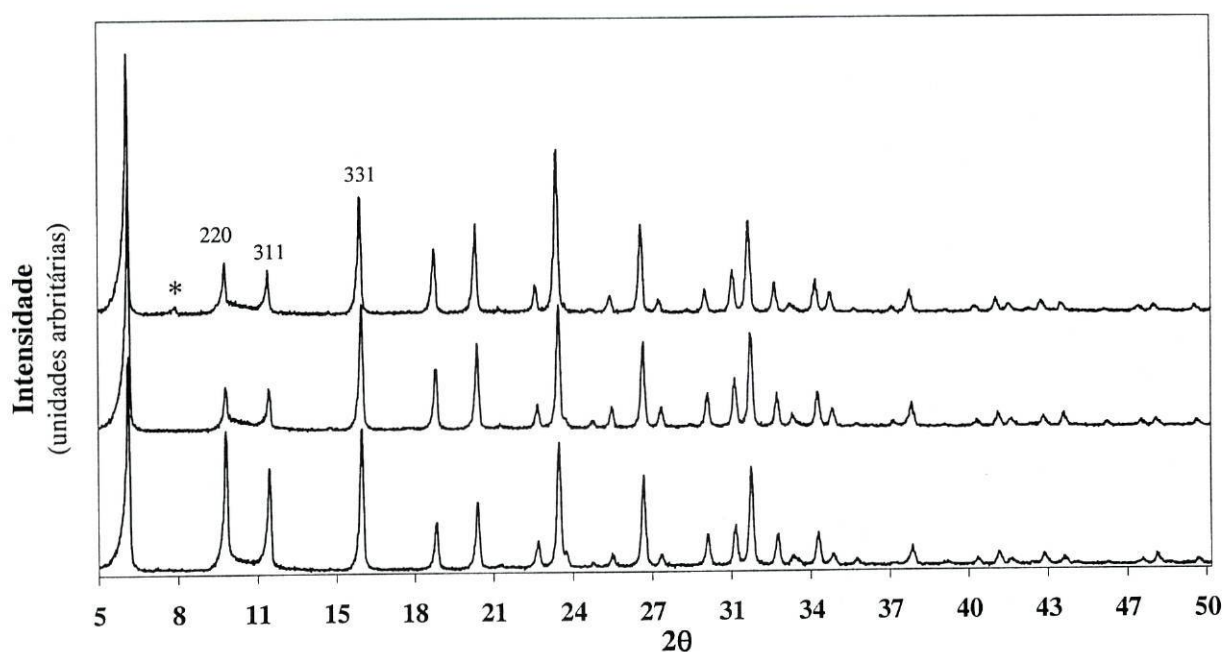


**Figura 8.2** Difractogramas de raios-X dos zeólitos NaX (A), Ni@NaX (B) e [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)]@NaX(C).

As diferenças mais significativas residem na intensidade dos picos a  $2\theta = 15,6^\circ$ ,  $10,1^\circ$  e  $11,8^\circ$ , que se referem às reflexões *hkl* 331, 311 e 220 (assinalados nas figuras)

[234]. Quayle, Lunsford *et al.* [219,220] relacionaram a intensidade destas reflexões com a posição dos cátions na cavidade e concluíram que a alteração da intensidade está associada à redistribuição dos cátions nas cavidades.

Quando se comparam os difractogramas dos zeólitos iniciais com os dos zeólitos permutados, verifica-se que existem diferenças na intensidade das reflexões *hkl* 331, 311 e 220, provocadas pela permuta dos cátions de Na<sup>+</sup> com os cátions Ni<sup>2+</sup>. Saliente-se que, por cada catião de níquel permutado, dois cátions de sódio saem da cavidade.



**Figura 8.3** Difractogramas de raios-X dos zeólitos NaY (A), Ni@NaY (B) e [Ni(salhd)]@NaY(C).

Por outro lado, existem também diferenças na intensidade destas reflexões quando se comparam os difractogramas dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados com os difractogramas dos zeólitos permutados sugerindo que a formação dos complexos no interior das cavidades provoca uma redistribuição dos cátions, sem alteração da estrutura cristalina do suporte. Estes resultados estão de acordo com estudos de Gallezot *et al.*, que mostraram que a acessibilidade aos cátions de níquel em zeólitos do tipo Y depende (i) da localização inicial dos cátions na cavidade; (ii) do conteúdo de água residual do zeólito e (iii) da força de coordenação do ligando. Os mesmos autores demonstraram que se os cátions de níquel se localizarem principalmente nas cavidades sodalite são obrigados a migrar para as *supercavidades*, para poderem reagir com

moléculas de tamanho considerável [235]. Sendo assim, é de esperar que a complexação com ligandos do tipo *salen* provoque uma redistribuição dos catiões nas cavidades dos zeólitos, originada pela migração dos catiões que se situam nas cavidades mais pequenas (*sodalite*) e/ou por rearranjo dos catiões devido à formação do complexo e à diminuição do conteúdo de água durante o processo de encapsulação. De igual modo, os complexos formados, com dimensões elevadas, passam a ocupar uma parte significativa do espaço no interior da cavidade obrigando à redistribuição dos catiões  $\text{Na}^+$ , o que normalmente é acompanhado pela diminuição da intensidade da reflexão 220 [57].

Na Tabela 8.6 apresentam-se os valores das intensidades dos picos relativos às reflexões *hkl* 331, 311 e 220 para os zeólitos originais, NaX e NaY, para os zeólitos permutados, Ni@NaX e Ni@NaY e para os zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.

**Tabela 8.6** Intensidade das reflexões 331, 311 e 220 dos zeólitos iniciais, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.

material	intensidade		
	$I_{331}$	$I_{311}$	$I_{220}$
NaX	1991	1110	2611
Ni@NaX	1593	614	1088
[Ni(salen)]@NaX	1816	1125	900
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	1684	1072	443
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	1834	1493	734
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	1353	659	612
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	1426	667	594
[Ni(salhd)]@NaX	1788	1081	1100
NaY	2422	901	649
Ni@NaY	2231	630	747
[Ni(salen)]@NaY	3379	1376	789
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	2348	975	271
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	2860	1919	502
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	2257	691	621
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	2064	649	567
[Ni(salhd)]@NaY	2548	889	877

Quayle e Lunsford [219], nos seus estudos sobre a encapsulação de complexos de rutênio em zeólitos Y, concluíram que se  $I_{331} > I_{220} > I_{311}$ , os catiões estão distribuídos aleatoriamente nas cavidades, enquanto que se  $I_{331} > I_{311} > I_{220}$ , os catiões situam-se nos locais II e I', da cavidade *sodalite* (Figura 1.4, Capítulo 1). Assim, os valores apresentados na Tabela 8.6 mostram que no zeólito NaX inicial e no zeólito Ni@NaX, os catiões situam-se principalmente nos locais II e I'. Quando se formam os complexos, os catiões de níquel movimentam-se para as *supercavidades*, enquanto os catiões sódio são empurrados para fora das cavidades. Há, assim, uma movimentação dos catiões que se reflecte na alteração da intensidade das reflexões 311 e 220. Contrariamente, o zeólito NaY apresenta sempre uma distribuição aleatória dos catiões nas cavidades, havendo de igual modo uma redistribuição dos catiões quando se formam os complexos, tal como sugere a alteração da intensidade relativa das reflexões 331, 311 e 220 [56].

A alteração da intensidade destas reflexões é um forte indicador que os complexos se formaram dentro das cavidades, pois os complexos que estão apenas adsorvidos à superfície não contribuem para a alteração da intensidade das reflexões 331, 311 e 220 [236]. Os complexos adsorvidos à superfície aparecem como picos que não fazem parte da estrutura de rede do zeólito. Nas Figuras 8.4-C e 8.5-C, o pico a cerca de  $2\theta = 8,5^\circ$ , assinalado com um asterisco (\*), é provavelmente devido a cristalites dos complexos que precipitaram ou que estão adsorvidos à superfície do zeólito [219,237], pois também foram encontrados nos difractogramas dos complexos livres. Por exemplo, o pico a  $2\theta = 8,5^\circ$  no difractograma do  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]@\text{NaX}$  (Figura 8.2-C), encontra-se presente no difractograma de raios-X de complexo livre  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]$  a  $2\theta = 8,8^\circ$  (Figura 8.4). No entanto, a fraca intensidade e, por vezes, ausência destes picos nos difractogramas dos zeólitos com os complexos encapsulados sugere que a quantidade de complexos à superfície é pouco significativa.

Os resultados obtidos por difracção de raios-X confirmam a presença dos complexos no interior das cavidades dos zeólitos e indicam que não houve alteração significativa da cristalinidade dos zeólitos com o processo de encapsulação dos complexos de metais.

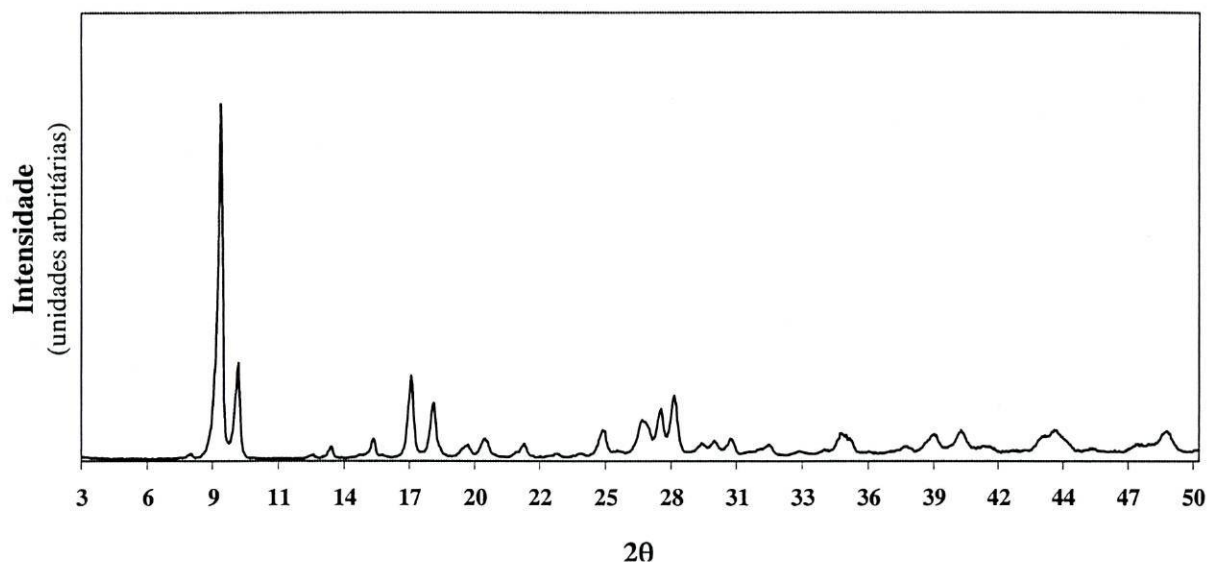


Figura 8.4 Diffractograma de raios-X de [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)].

### 8.3.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

#### a) Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram realizados para os zeólitos permutados e para os zeólitos com os complexos de metais encapsulados. Na Figura 8.5 representam-se os termogramas obtidos para o zeólito permutado Ni@NaX e para o zeólito [Ni(4-OHsalen)]@NaX e na Figura 8.6 apresentam-se os termogramas obtidos para o zeólito permutado Ni@NaY e para o zeólito [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)]@NaY.

Os zeólitos permutados, Ni@NaX e Ni@NaY, apresentam uma perda de massa de cerca de 23 % numa única etapa, entre 25 e 280 °C, que corresponde a perda de água adsorvida nos zeólitos.

Os termogramas dos zeólitos que contêm os complexos de níquel encapsulados apresentam todos um mesmo padrão típico, constituído por duas ou mais etapas. A primeira, até cerca de 260-290 °C, corresponde à perda de massa de água adsorvida, e as restantes, que se estendem até 800 °C, correspondem à perda de matéria orgânica proveniente da decomposição do complexo encapsulado [237].

Na Tabela 8.7 apresentam-se o intervalo de temperatura e a percentagem de perda de massa associada a esse intervalo para os zeólitos permutados e para os zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.



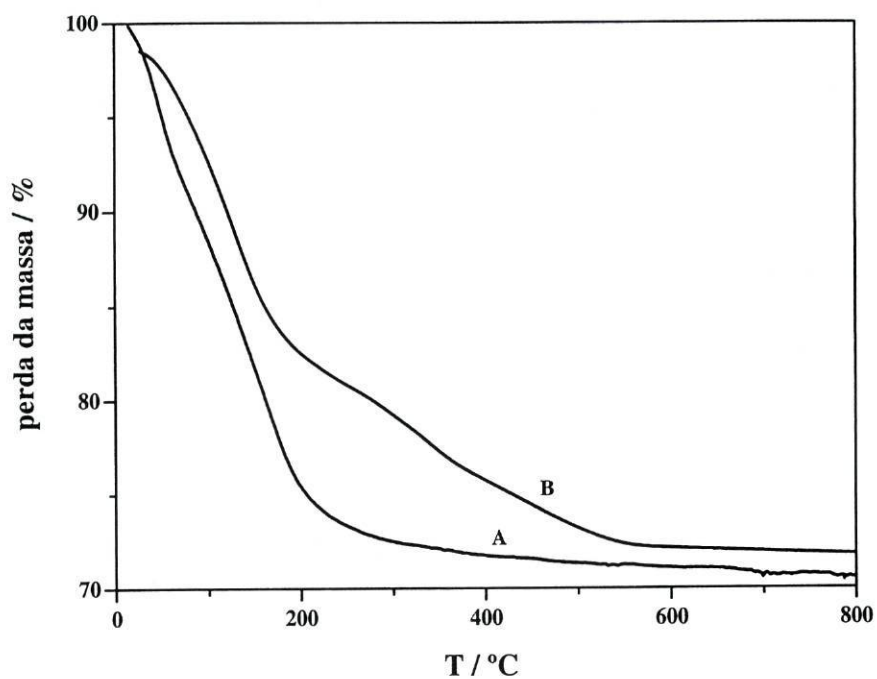


Figura 8.5 Termogramas dos zeólitos Ni@NaX (A) e [Ni(4-OHsalen)]@NaX (B).

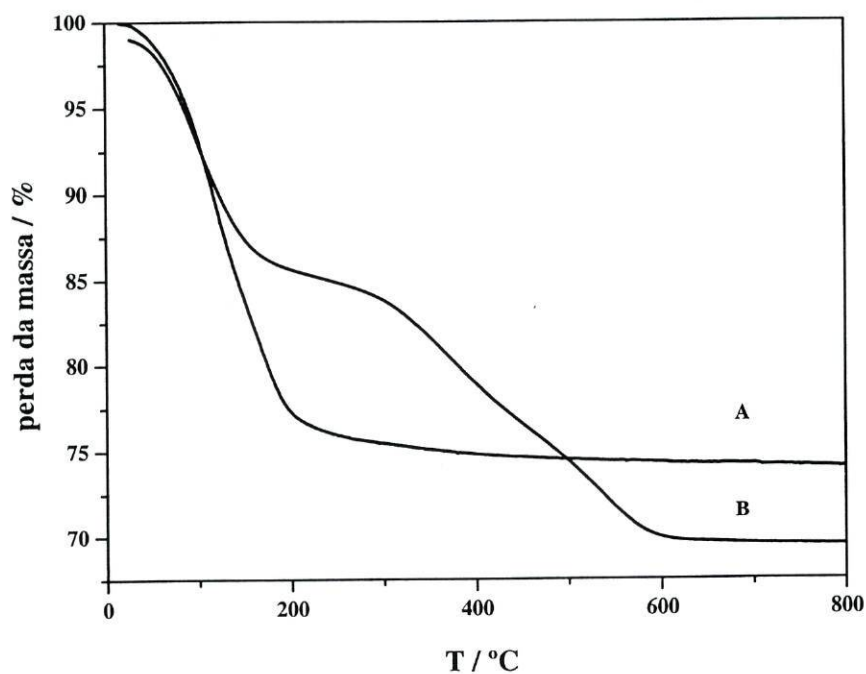


Figura 8.6 Termogramas dos zeólitos Ni@NaY (A) e [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)]@NaY (B).

**Tabela 8.7** Perdas de massa dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados e correspondente intervalo de temperatura. Entre parêntesis indica-se a origem da perda de massa — água ou matéria orgânica (mat. org.).

<b>material</b>	<b>perda de massa / %</b>	<b>intervalo de temperatura / °C</b>
Ni@NaX	29,4 (água)	25-280 °C
[Ni(salen)]@NaX	16,8 (água) 3,2 + 5,4 (mat. org.)	25-290 °C 290-800 °C
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	<i>a</i>	<i>a</i>
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	12,4 (água) 2,6 + 4,1 (mat. org.)	25-280 °C 280-600 °C
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	17,8 (água) 4,4 + 4,3 (mat. org.)	35-261 °C 261-800 °C
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	17,0 (água) 7,6 + 4,0 (mat. org.)	25-275 °C 275-800 °C
[Ni(salhd)]@NaX	17,4 (água) 3,4 + 6,5 (mat. org.)	25-250 °C 250-800 °C
Ni@NaY	25,9 (água)	25-280 °C
[Ni(salen)]@NaY	12,3 (água) 3,0 + 6,8 (mat. org.)	25-250 °C 250-800 °C
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	<i>a</i>	<i>a</i>
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	8,9 (água) 3,6 + 9,0 (mat. org.)	25-282 °C 282-800 °C
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	17,8 (água) 6,0 + 4,6 (mat. org.)	35-288 °C 288-800 °C
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	14,6 (água) 8,9 + 6,1 (mat. org.)	27-270 °C 270-800 °C
[Ni(salhd)]@NaY	14,8 (água) 11,4 (mat. org.)	27-274 °C 274-800 °C

<sup>a</sup> O ensaio não foi efectuado.

A análise das Figuras 8.5 e 8.6 mostra que a primeira perda de massa, correspondente à perda de água adsorvida, ocorre no mesmo intervalo de temperatura no zeólito permutado e no zeólito com o complexo de níquel encapsulado e consiste numa

perda de massa lenta entre os 25 e os 250 °C. Até esta temperatura, não ocorre perda de massa relativa devida à decomposição dos complexos encapsulados, o que sugere que os materiais são estáveis até cerca de 250 °C.

### 8.4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

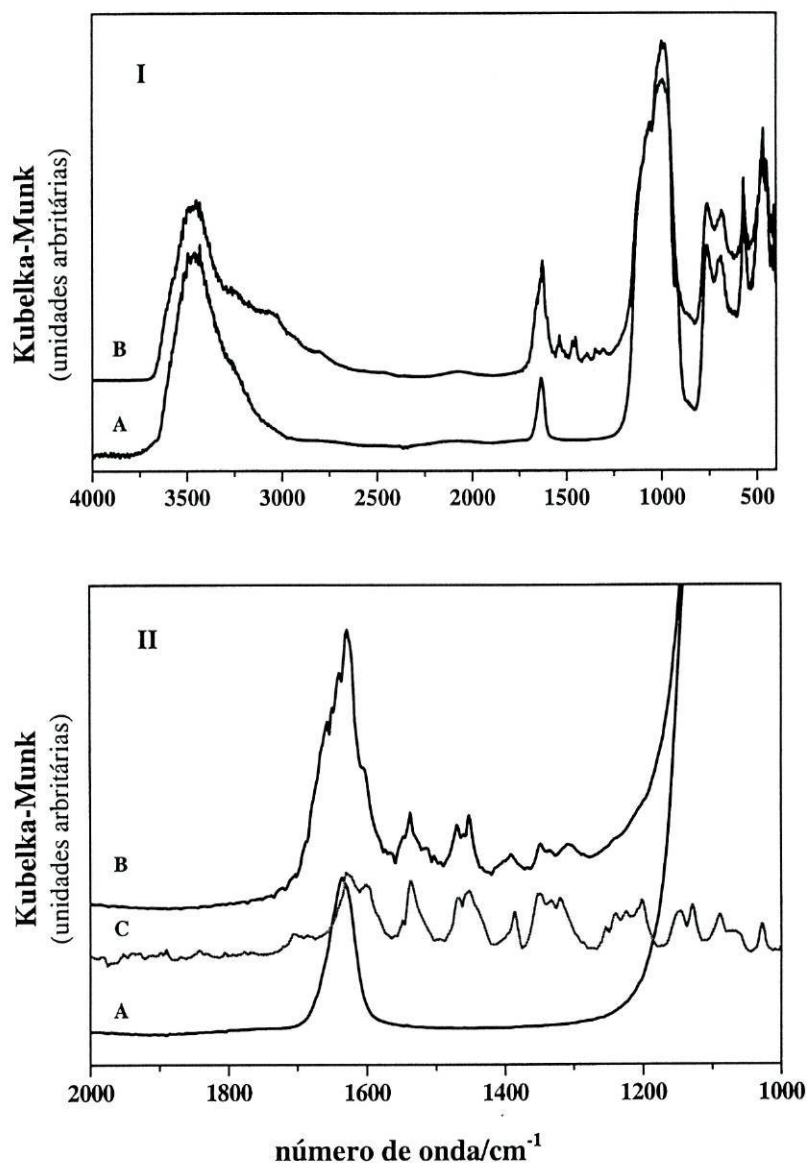
#### *a) Espectroscopia de infra-vermelho*

Na Figura 8.7 apresentam-se os espectros de infra-vermelho na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8.7-I) e na região de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , do zeólito Ni@NaX e do zeólito modificado [Ni(salen)]@NaX, juntamente com o espectro do complexo livre, [Ni(salen)] (Figura 8.7-II). Na Figura 8.8-I apresentam-se os espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Ni@NaY e do zeólito [Ni(salhd)]@NaY, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e na Figura 8.8-II, na região de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , onde se apresenta igualmente o espectro do complexo livre, [Ni(salhd)].

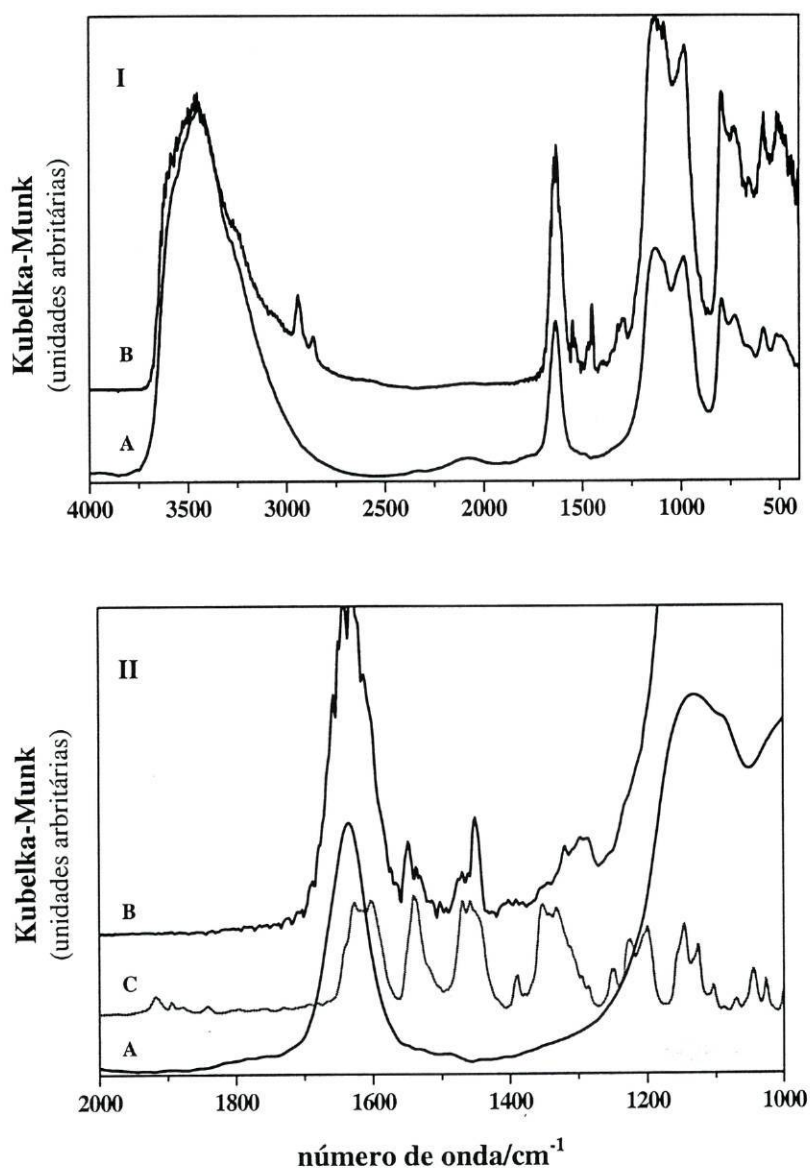
Não há diferenças significativas entre os espectros dos zeólitos permutados, Ni@NaX (Figura 8.7-A) e Ni@NaY (Figura 8.8-A).

Ambos os espectros dos zeólitos permutados apresentam uma banda larga entre 3700 e 3300  $\text{cm}^{-1}$  devida às vibrações  $\nu(\text{O-H})$  dos grupos hidróxilo da rede, uma banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  originada pelas vibrações de deformação do grupo OH da água adsorvida e as bandas devidas às vibrações de alongamento T–O–T (T = Si, Al) da rede e que aparecem no intervalo de 1300 a 450  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são típicas da estrutura do zeólito (Capítulo 3) e não se alteram após a encapsulação dos complexos de metais, o que sugere que a estrutura cristalina da matriz não se alterou com o processo de imobilização dos complexos de metais.

Na região entre 1600 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , onde o zeólito não absorve, observam-se as bandas de vibração dos complexos, embora normalmente de fraca intensidade devido à baixa concentração dos complexos em relação à matriz.



**Figura 8.7** Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Ni@NaX (A), do zeólito [Ni(salen)]@NaX (B) : (I) região 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (II) região 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o complexo [Ni(salen)] (C).



**Figura 8.8** Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Ni@NaY (A), do zeólito [Ni(salhd)]@NaY (B): (I), região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e (II), região 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup>, juntamente com o complexo [Ni(salhd)] (C).

Na Tabela 8.8 apresentam-se as principais vibrações dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de níquel encapsulados na região entre 1600 e 1000 cm<sup>-1</sup>. Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.

**Tabela 8.8** Número de onda das bandas de vibração dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de níquel(II) encapsulados, na região entre 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.

material	número de onda / $\text{cm}^{-1}$
[Ni(salen)]@NaX	1603 inf, 1537 i, 1470 m, 1453 i, 1390 f, 1349 f, 1335 f, 1308 f, 1230 m
[Ni( $\alpha, \alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	1602 i, 1534 i, 1446 i, 1335 m, 1302 f, 1245 i
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	1552 m, 1537 m, 1477 i, 1453 i, 1410 f, 1336 m, 1316 m, 1252 i, 1228 i
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	1558 i, 1541 i, 1522 f, 1507 m, 1473m, 1458 i, 1395 m, 1340 f, 1237 i
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	1607 i, 1559 i, 1501 m, 1474 m, 1449 i, 1395 m, 1320 bl
[Ni(salhd)]@NaX	1541 i, 1470 m, 1455 i, 1391 m, 1352 m, 1331 m, 1310 i
[Ni(salen)]@NaY	1603 inf, 1540 i, 1510 i, 1474 m, 1456 i, 1395 f, 1351 f, 1333 f, 1291 m
[Ni( $\alpha, \alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	1599 i, 1534 i, 1445 i, 1336 m, 1302 f, 1245 i
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	1558 m, 1540 m, 1474 i, 1456 i, 1394 f, 1331 m, 1316 m, 1252 i, 1230 i
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	1558 i, 1541, 1522, 1506, 1474, 1456, 1395, 1366, 1341, 1223
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	1607 i, 1555 i, 1503 m, 1470 m, 1447 i, 1395 m, 1320 bl
[Ni(salhd)]@NaY	1548 i, 1538 inf, 1470 m, 1451 i, 1391 m, 1348 m, 1310 i, 1221 f

<sup>a</sup> Indica-se a intensidade relativa das bandas: i, intensa; m, média; f, fraca; inf, inflexão; bl, banda larga.

Os espectros dos complexos encapsulados no zeólito NaX são semelhantes aos espectros dos complexos encapsulados no zeólito NaY. De um modo geral, as bandas de vibração dos complexos de níquel observam-se nos espectros dos zeólitos com os complexos encapsulados, embora com ligeiros desvios relativamente aos complexos livres (Tabela 6.2, Capítulo 6).

A vibração da ligação C=N responsável pela banda a 1640-1620  $\text{cm}^{-1}$  não se observa nos espectros dos complexos encapsulados porque o zeólito absorve fortemente nesta região.

Em todos os espectros observam-se, na região entre 1600 e 1540  $\text{cm}^{-1}$ , os modos de vibração de alongamento C=C do anel aromático e na região entre 1445 e 1390  $\text{cm}^{-1}$  e 1240 a 1130  $\text{cm}^{-1}$  as bandas devidas às vibrações  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

Nos zeólitos modificados com complexos que têm substituintes no fragmento de aldeído observam-se ainda as bandas responsáveis pelos grupos substituintes. Nos zeólitos  $[\text{Ni}(3\text{-MeOsalen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(3\text{-MeOsalen})]@\text{NaY}$ , a banda a 1316  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação C-H do grupo  $\text{CH}_3$ , ao mesmo número de onda que no complexo livre (1315  $\text{cm}^{-1}$ ); nos zeólitos  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]@\text{NaY}$ , a banda da vibração N-O aparece a 1315 e 1317  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, encontrando-se ligeiramente desviada em relação ao complexo livre  $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{salen})]$  (1306  $\text{cm}^{-1}$ ), o que sugere que a encapsulação provocou deformações no grupo nitro.

### **b) Espectroscopia electrónica**

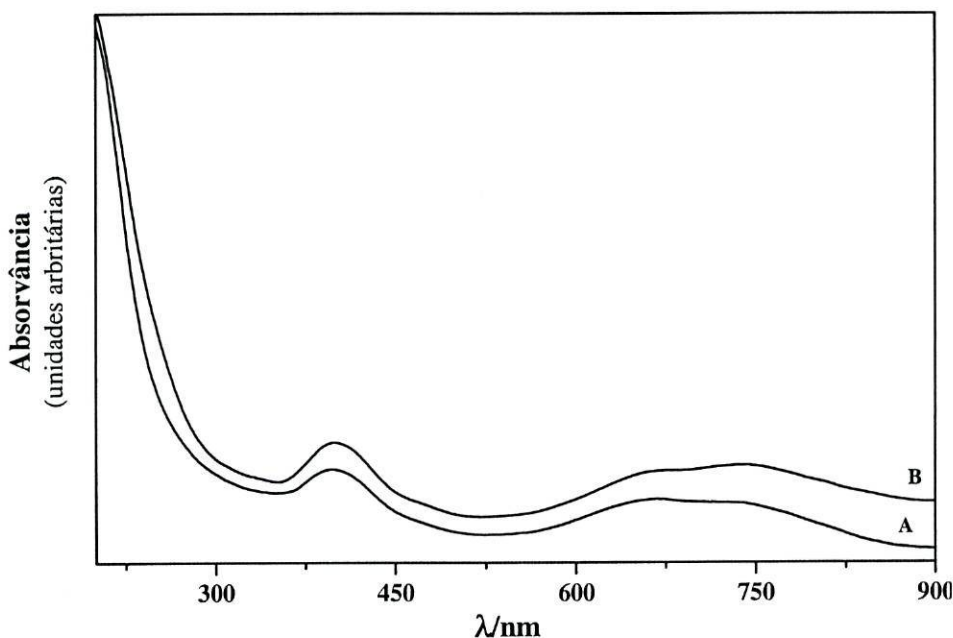
Os espectros de reflectância difusa dos zeólitos permutados,  $\text{Ni}@\text{NaX}$  e  $\text{Ni}@\text{NaY}$ , são semelhantes entre si e são típicos de zeólitos do tipo *faujasite* na forma hidratada permutados com catiões níquel.

Na Figura 8.9 encontram-se representados os espectros electrónicos de reflectância difusa dos zeólitos permutados  $\text{Ni}@\text{NaX}$  e  $\text{Ni}@\text{NaY}$ .

Como é descrito na literatura, em amostras zeolíticas hidratadas, os catiões  $\text{Ni}^{2+}$  apresentam esfera de coordenação octaédrica [238]. De facto, as bandas observadas nos espectros de  $\text{Ni}@\text{NaX}$  e  $\text{Ni}@\text{NaY}$  são muito semelhantes às observadas para o complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , cujo espectro electrónico apresenta três bandas a 1176, 725 e 395 nm [174], que são atribuídas às transições *d-d*:  ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ ,  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$  e  ${}^3\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$  [238]. No entanto, os espectros dos zeólitos permutados apresentam ainda uma banda a 664 (Ni@NaX) e 671 nm (Ni@NaY), sugerindo uma distorção da geometria octaédrica. Lambert *et al.* demonstraram que a esfera de coordenação dos catiões níquel introduzidos em zeólitos depende igualmente do grau de hidratação da amostra e que um ligeiro aquecimento origina a perda de duas moléculas de água dos catiões solvatados e a coordenação aos grupos hidroxilo da rede [238,239].

Seria de esperar que no espectro electrónico do Ni@NaX se observassem bandas originadas por espécies tetraédricas, uma vez que os resultados por XPS sugeriram a presença destas espécies, no entanto, as bandas devidas a espécies tetraédricas podem estar encobertas pelas bandas largas das espécies octaédricas.

Na Figura 8.10 apresentam-se os espectros electrónicos dos zeólitos modificados: [Ni(4-OHsalen)]@NaX e [Ni(4-OHsalen)]@NaY e na Tabela 8.9 apresentam-se os comprimentos de onda máximos dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados, obtidos por espectroscopia electrónica de reflectância.



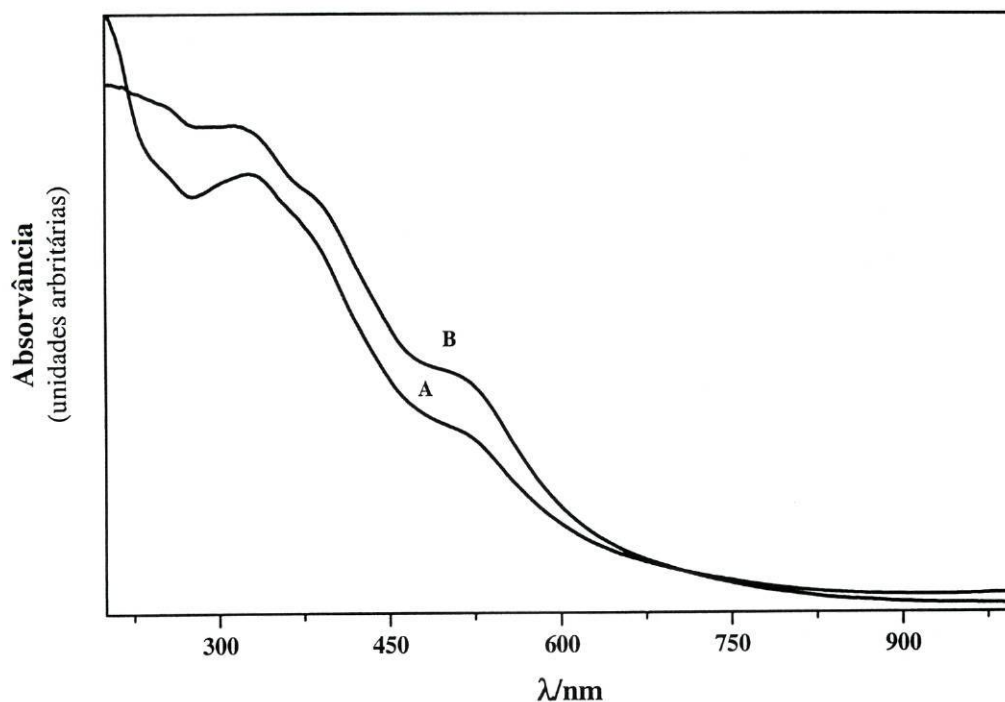
**Figura 8.9** Espectros electrónicos de Ni@NaX (A) e Ni@NaY (B).

Os espectros electrónicos do zeólito NaX com os diferentes complexos de níquel encapsulados são semelhantes aos espectros do zeólito NaY com os mesmos complexos encapsulados.

Os espectros observados caracterizam-se por um grupo de bandas a menor energia e de menor intensidade na região de 517-560 nm e outro conjunto de bandas intensas no intervalo de  $\lambda_{max}$  233 e 449 nm. Este espectro é típico de espécies de níquel(II) tetracoordenadas com geometria quadrangular plana, em que as bandas na região de  $\lambda \sim 500$  nm são atribuídas às transições  $d-d$  ( $d_{xy} \leftarrow d_x^2 - y^2$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_x^2$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$  e  $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$ ) e as



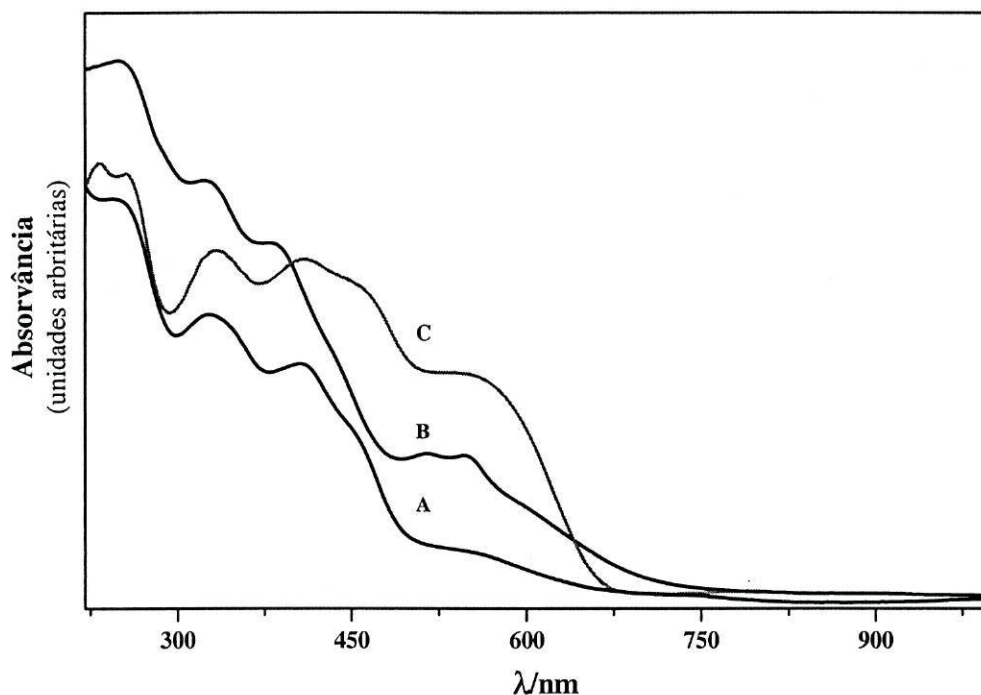
bandas com  $\lambda < 450$  nm são devidas a transições entre orbitais do ligando ou a transferências de carga ligando-metal e metal-ligando (Capítulo 6).



**Figura 8.10** Espectro eletrônico de  $[\text{Ni}(4\text{-OHsalen})]@\text{NaX}$  (A) e  $[\text{Ni}(4\text{-OHsalen})]@\text{NaY}$  (B).

As bandas observadas nos espectros dos zeólitos permutados não aparecem nos espectros dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados, sugerindo que os cátions de níquel permutados reagiram eficientemente com os ligandos formando os complexos de níquel e que a quantidade de cátions  $\text{Ni}^{2+}$  por reagir é insignificante.

A comparação das bandas dos espectros eletrônicos dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados com dos complexos livres (capítulo 6) mostra que as transições eletrônicas dos complexos de níquel nos espectros dos zeólitos modificados, aparecem ligeiramente desviadas para maiores energias e geralmente sob a forma de bandas mais largas. Na Figura 8.11 apresentam-se os espectros eletrônicos dos zeólitos  $[\text{Ni}(\text{salen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(\text{salen})]@\text{NaY}$  e do complexo  $[\text{Ni}(\text{salen})]$ .



**Figura 8.11** Espectro electrónico de [Ni(salen)]@NaX(A) e [Ni(salen)]@NaY (B) e complexo [Ni(salen)] livre (C).

**Tabela 8.9** Valores de  $\lambda_{max}$  dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados.

material	$\lambda_{max}/nm$
Ni@NaX	397, 664, 734, 1130
[Ni(salen)]@NaX	243, 327, 406, 449, 557
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	247, 323, 387, 553
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	240, 335, 406, 553
[Ni(4-OHsalen)]@NaX	251, 326, 394, 511
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaX	235, 332, 377, 530
[Ni(salhd)]@NaX	248, 329, 382, 518, 550
Ni@NaY	398, 671, 743, 1200
[Ni(salen)]@NaY	249, 324, 380, 514, 546
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	249, 326, 387, 554
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	235, 273, 344, 400, 560
[Ni(4-OHsalen)]@NaY	251, 321, 392, 517
[Ni(5-NO <sub>2</sub> salen)]@NaY	233, 281, 330, 368, 527
[Ni(salhd)]@NaY	250, 324, 375, 513, 547

O complexo livre apresenta cinco bandas a 255, 333, 410, 469 e 568 nm, que surgem nos zeólitos [Ni(salen)]@NaX e [Ni(salen)]@NaY, a comprimentos de onda 243, 327, 406, 449 e 557; e a 249, 324, 380, 514 e 546 nm, respectivamente.

Os desvios das bandas sugerem que os complexos encapsulados se apresentam distorcidos em relação aos complexos livres ou que sofrem interações com átomos da rede, tal como observado na encapsulação de porfirinas [31,240], bem como de complexos de metais [241,242] em zeólitos do tipo *faujasite*, utilizando o método *ship-in-a-bottle*.

## 8.4. ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE COBRE(II)

### 8.4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

#### a) Composição por EAA e XPS

Na Tabela 8.10 apresentam-se as energias de ligação Cu 2p<sub>3/2</sub> determinadas por XPS para os zeólitos permutados, para os zeólitos com os complexos de cobre encapsulados e para [Cu(salen)] e [Cu(salhd)].

**Tabela 8.10** Energias de ligação (*BE*) Cu 2p<sub>3/2</sub> dos zeólitos permutados, dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados e dos complexos livres. Entre parêntesis indicam-se os valores do pico satélite.

material	<i>BE</i> (eV)
Cu@NaX	933,2 (943,3)
	935,6 (944,7)
[Cu(salen)]@NaX	934,6 (944,9)
[Cu(salhd)]@NaX	934,4 (944,8)
Cu@NaY	933,4 (943,6)
	935,9 (944,5)
[Cu(salen)]@NaY	934,6 (944,9)
[Cu(salhd)]@NaY	934,4 (945,0)
[Cu(salen)]	934,8 (944,5)
[Cu(salhd)]	934,9 (944,9)

As energias de ligação apresentadas pelos complexos de cobre livres, pelos zeólitos permutados, bem como pelos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados situam-se no intervalo de 933,3 a 935,9 eV.

Os complexos livres apresentam energias de ligação do cobre típicas de espécies de cobre no estado de oxidação +2. Os valores das energias de ligação do pico principal e do pico satélite são análogos aos encontrados por Jacob *et al.* para complexos de Cu(II) com ligandos *salen* substituídos no anel aromático [59,232]

Os zeólitos permutados Cu@NaX e Cu@NaY apresentam dois picos de Cu 2p<sub>3/2</sub>, sugerindo a presença de duas espécies de cobre com diferentes vizinhanças. A espécie com energia de ligação mais elevada (935,6 para o Cu@NaX e 935,9 para o Cu@NaY) aproxima-se dos valores encontrados para espécies de cobre(II) octaédricas, como por exemplo o sal Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, que tem uma energia de ligação de 935,9 eV [243]. Os picos com valores menores da energia de ligação Cu 2p<sub>3/2</sub> podem estar associados à presença de espécies com número de coordenação inferior, tal como observado para os zeólitos permutados com cátions Ni(II).

Os zeólitos com os complexos de cobre encapsulados apresentam energias de ligação do cobre praticamente idênticas às dos complexos livres, sugerindo que não há diferenças significativas na vizinhança do metal entre os complexos livres e os complexos encapsulados, pelo que os complexos não deverão ter interações significativas com a matriz zeolítica.

Na Tabela 8.11 apresentam-se as razões Si/Al, Cu/Si e N/Cu obtidas por EAA e por XPS para os zeólitos originais e para os zeólitos com os complexos de cobre(II) encapsulados.

Os valores da razão Si/Al obtidos por EAA são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por XPS. Verifica-se que os valores obtidos por EAA não se alteram significativamente com a encapsulação, mas os valores obtidos por XPS mostram que para os zeólitos [Cu(salhd)]@NaX e [Cu(salhd)]@NaY houve um enriquecimento em silício das camadas mais externas.

A razão Cu/Si obtida por EAA para os zeólitos permutados é inferior ao valor determinado por XPS, sugerindo que houve enriquecimento em cobre das camadas mais externas dos zeólitos. No entanto, após a formação dos complexos, os valores de Cu/Si obtidos por EAA aproximam-se dos valores obtidos por XPS, sugerindo que os

complexos de cobre estão distribuídos de forma homogênea na matriz, ao contrário do que se verificou para os complexos de níquel encapsulados que, de um modo geral, se concentram nas camadas mais externas.

**Tabela 8.11** Razões Si/Al e Cu/Si (determinadas por EEA e XPS) e razão N/Cu (determinada por XPS) dos zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação dos complexos de cobre(II).

material	Si/Al		Cu/Si		N/Cu
	EEA	XPS	EEA	XPS	XPS
Cu@NaX	1,572	1,260	0,032	0,114	—
[Cu(salen)]@NaX	1,485	1,245	0,028	0,017	3,0
[Cu(salhd)]@NaX	1,484	1,601	0,017	0,036	1,9
Cu@NaY	2,851	2,625	0,030	0,101	—
[Cu(salen)]@NaY	2,780	2,745	0,014	0,014	2,6
[Cu(salhd)]@NaY	2,855	3,083	0,020	0,021	1,5

A razão N/Cu determinada para os zeólitos com os complexos de cobre encapsulados aproxima-se do valor esperado pela estequiometria dos complexos (N/Cu = 2).

Na Tabela 8.12 apresenta-se a quantidade de cobre nos zeólitos permutados e nos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.

**Tabela 8.12** Quantidade de cobre(II), determinada por EEA, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.

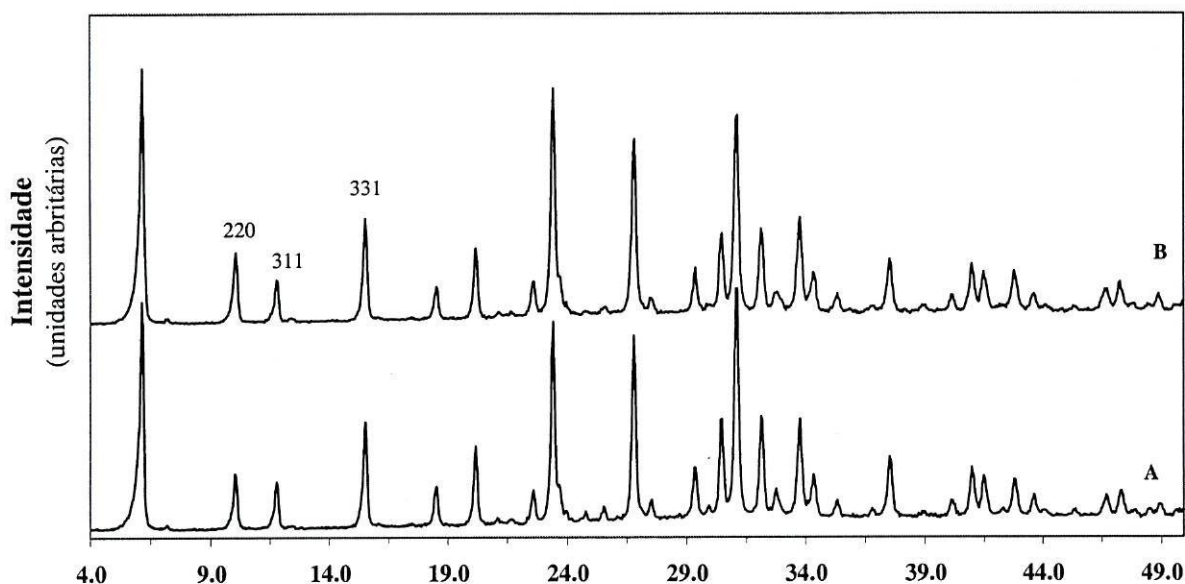
material	quantidade de Cu/mmol g <sup>-1</sup>
Cu@NaX	0,20
[Cu(salen)]@NaX	0,15
[Cu(salhd)]@NaX	0,11
Cu@NaY	0,20
[Cu(salen)]@NaY	0,11
[Cu(salhd)]@NaY	0,15

A quantidade de cobre presente nos zeólitos permutados é semelhante para os dois zeólitos e em ambos diminui ligeiramente com a formação dos complexos de metais, sugerindo que a formação dos complexos provoca a saída dos cátions cobre que não complexaram.

### *b) Difrakção de raios-X*

Os difractogramas dos zeólitos com os diferentes complexos de cobre encapsulados apresentam o mesmo padrão de picos que os difractogramas dos correspondentes zeólitos iniciais e zeólitos permutados, sugerindo que, tal como no caso dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados, não houve alteração na estrutura da rede dos zeólitos com o processo de encapsulação.

Na Figura 8.12 apresentam-se os difractogramas do zeólito permutado Cu@NaX em comparação com o zeólito [Cu(salen)]@NaX.



**Figura 8.12** Difractogramas de raios-X de Cu@NaX (A) e de [Cu(salen)]@NaX (B).

Os difractogramas dos zeólitos com os diferentes complexos de cobre encapsulados apresentam o mesmo padrão de picos que os difractogramas dos correspondentes zeólitos iniciais e zeólitos permutados, sugerindo que, tal como no caso dos zeólitos com os complexos de níquel encapsulados, não houve alteração na estrutura da rede dos zeólitos com o processo de encapsulação.

A diferença entre os difractogramas mais significativa é a intensidade dos picos relativos à reflexão 220, assinalada na Figura 8.12. A alteração da intensidade das reflexões está relacionada com a mobilidade dos cátions nas cavidades do zeólito.

Como verificado anteriormente para os complexos de níquel encapsulados nos zeólitos, a formação dos complexos no interior das cavidades provoca a movimentação dos cátions e conseqüentemente a alteração da intensidade das reflexões [57,219].

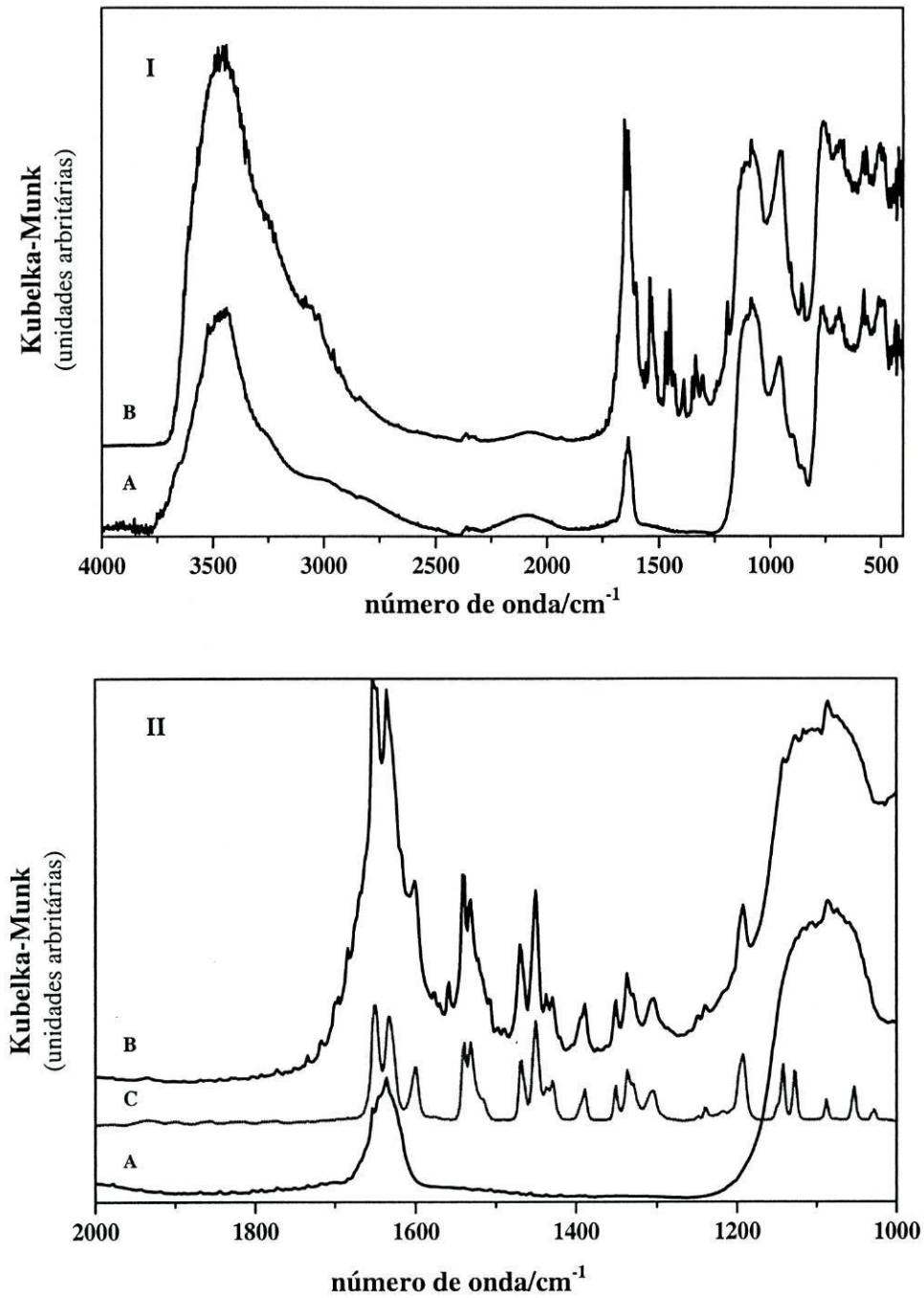
#### 8.4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

##### *a) Espectroscopia de infra-vermelho*

Na Figura 8.13 apresentam-se os espectros de infra-vermelho do zeólito Cu@NaX e do zeólito modificado [Cu(salen)]@NaX na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8.13-I) e na região de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o espectro do complexo livre [Cu(salen)] (Figura 8.13-II). Na Figura 8.14 representa-se o espectro de infra-vermelho do zeólito Cu@NaY e do zeólito modificado [Cu(salen)]@NaY na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (figura 8.16-I) e na região de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o espectro do complexo livre [Cu(salen)] (Figura 8.14-II).

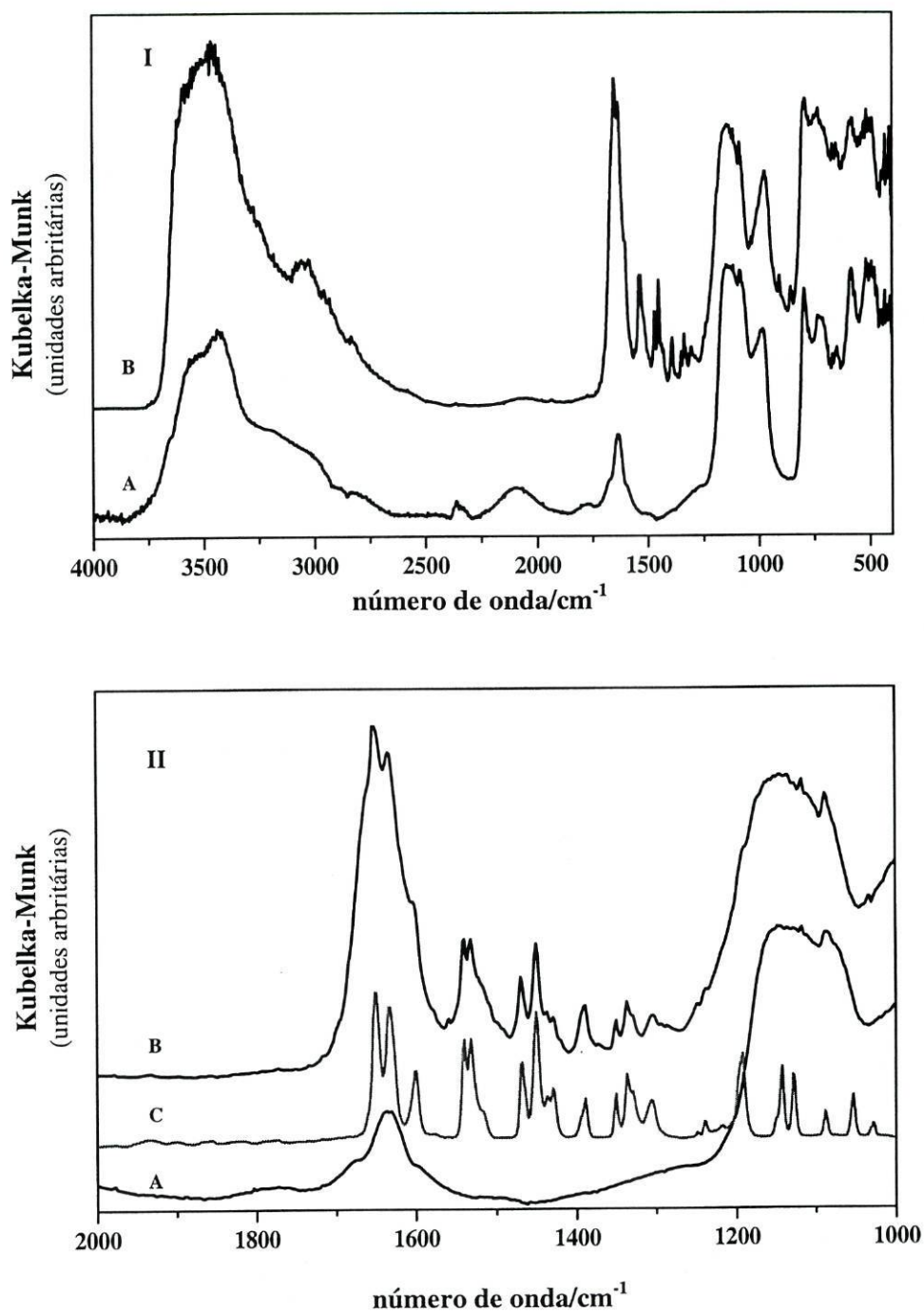
A análise das Figuras 8.13 e 8.14 mostra que os espectros dos zeólitos permutados apresentam apenas as bandas de vibração características da rede dos zeólitos e que estas bandas se mantêm inalteradas com a formação dos complexos no interior dos zeólitos, de modo análogo ao que ocorreu para os zeólitos modificados com os complexos de níquel.

No intervalo entre 1600 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , onde o zeólito não absorve, observam-se as bandas de vibração dos complexos, embora normalmente de fraca intensidade devido à baixa concentração dos complexos em relação à matriz.



**Figura 8.13** Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Cu@NaX (A), do zeólito [Cu(salen)]@NaX (B): (I) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e (II) região 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup>, juntamente com o complexo [Cu(salen)] (C).





**Figura 8.14** Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Cu@NaY (A), do zeólito [Cu(salen)]@NaY (B): (I) região 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (II) região 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com o complexo [Cu(salen)] (C).

Na Tabela 8.13 apresentam-se as principais vibrações dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de cobre encapsulados na região entre 1600 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.

**Tabela 8.13** Número de onda das bandas de vibração dos zeólitos NaX e NaY com os complexos de cobre encapsulados, na região entre 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.

material	número de onda / $\text{cm}^{-1a}$
[Cu(salen)]@NaX	1651 m, 1601 i, 1539 m, 1532 m, 1470 m, 1451 i, 1429 m, 1389 i, 1350 m, 1337 m, 1306 m
[Cu(salhd)]@NaX	1603 i, 1537 m, 1469 m, 1450 i, 1391i, 1356 m, 1345 i, 1329 im, 1308 m
[Cu(salen)]@NaY	1649 m, 1603 i, 1539 m, 1531 m, 1468 m, 1450 i, 1427 m, 1388 i, 1349 m, 1335 i, 1305 m
[Cu(salhd)]@NaY	1600 i, 1536 m, 1463 m, 1448 i, 1392 i, 1355 m, 1343 m, 1326 m, 1311m

<sup>a</sup> Intensidade relativa das bandas: i, intensa e m, média

Ao contrário dos complexos de níquel encapsulados, nos espectros dos zeólitos [Cu(salen)]@NaX e [Cu(salen)]@NaY é possível observar a banda da vibração de alongamento correspondente à ligação C=N que surge a 1651 e 1649  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e pouco desviada relativamente ao número de onda a que ocorre no espectro do complexo livre (Tabela 6.4, Capítulo6). Nos espectros dos zeólitos com o complexo [Cu(salhd)] esta banda não se observa, pois o zeólito absorve no número de onda da vibração de alongamento da ligação C=N, que no caso do complexo livre surge a 1630  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 6.4, Capítulo6).

As bandas observadas no intervalo de 1603 a 1448  $\text{cm}^{-1}$  são devidas aos alongamentos das ligações C=C do anel aromático e as bandas entre 1392 e 1305  $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

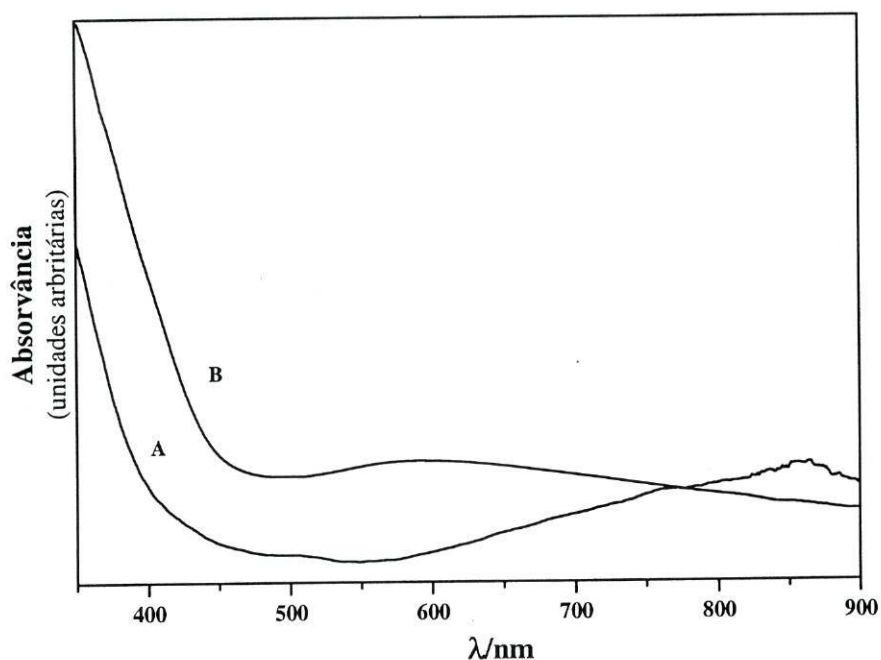
Verifica-se que as bandas do complexo [Cu(salen)] e [Cu(salhd)] encapsulados no zeólito NaX e no zeólito NaY são praticamente coincidentes com as bandas dos respectivos complexos livres (Tabela 6.4, Capítulo6), sugerindo que o complexo

encapsulado não apresenta distorções significativas relativamente ao complexo livre e não sofre interações significativas com a matriz.

### ***b) Espectroscopia electrónica***

O espectro electrónico do zeólito permutado Cu@NaY é semelhante ao espectro do Cu@NaX, representado na Figura 8.15. Os espectros apresentam uma banda larga com o máximo de absorção no intervalo 800-900 nm e são característicos de espécies de Cu<sup>2+</sup> com geometria octaédrica [171], tais como espécies [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> existentes nos zeólitos permutados [30,244].

Na Figura 8.15 apresentam-se os espectros electrónicos dos zeólitos Cu@NaX e [Cu(salen)]@NaX e na Tabela 8.14 apresentam-se os comprimentos de onda máximos a que ocorrem as transições electrónicas nos zeólitos permutados e nos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.



**Figura 8.15** Espectros electrónicos de Cu@NaX (A) e [Cu(salen)]@NaX.

**Tabela 8.14** Valores de  $\lambda_{max}$  dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados.

material	$\lambda_{max}$ / nm
Cu@NaX	850
[Cusalen]@NaX	590
[Cu(salhd)NaX	550
Cu@NaY	780
[Cu(salen)]@NaY	550
[Cu(salhd)]@NaY	546

Os espectros electrónicos dos zeólitos com os complexos de cobre(II) encapsulados são semelhantes entre si e apresentam um grupo de bandas a menor energias e de menor intensidade situado entre 546 e 640 nm e outro conjunto de bandas intensas no intervalo de  $\lambda$  entre 300 e 450 nm. Estes espectros são típicos de complexos de cobre(II) tetracoordenados com geometria quadrangular plana, em que as bandas entre 510 e 640 nm são atribuídas às transições  $d-d$  ( $d_{xy} \leftarrow d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{xy} \leftarrow d_{x^2}$ ;  $d_{xy} \leftarrow d_{xz}$ ,  $d_{xy} \leftarrow d_{yz}$ ) [173] e as bandas com  $\lambda < 450$  nm são devidas a transições no ligando ou a transferência de carga (capítulo 6) [245].

Nos espectros dos zeólitos com os complexos de cobre encapsulados os comprimentos de onda máximos a que ocorrem as transições apresentam apenas ligeiros desvios em relação aos espectros dos complexos livres. A semelhança entre os espectros electrónicos dos zeólitos com os complexos encapsulados e os espectros dos complexos livres fornece mais uma vez a indicação da encapsulação dos complexos nas matrizes zeolíticas e sugere que os complexos encapsulados não sofrem interacções significativas com a matriz.

### *c) Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica*

Os espectros de RPE dos complexos de cobre, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos encapsulados foram registados à temperatura ambiente. Todos os espectros obtidos são característicos de espécies de Cu(II) e semelhantes a espectros de RPE de espécies de cobre com estado fundamental  $d_{xy}$  ou  $d_{x^2-y^2}$ , a que correspondem geometrias quadrangular plana ou octaédrica com distorção tetragonal.

Assim, a região de campo magnético mais baixo corresponde à região de  $g_{\parallel}$  ( $g_z$ ) e a região de campo mais alto à região de  $g_{\perp}$  ( $g_x, g_y$ ); os respectivos acoplamentos hiperfinos designam-se por  $A_{\parallel}$  ( $A_z$ ) e  $A_{\perp}$  ( $A_x, A_y$ ) [171]. Na Tabela 8.15 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros espectrais de RPE e na Figura 8.16 apresentam-se os espectros de ressonância paramagnética electrónica experimentais obtidos para os zeólitos permutados Cu@NaX e Cu@NaY e as respectivas simulações.

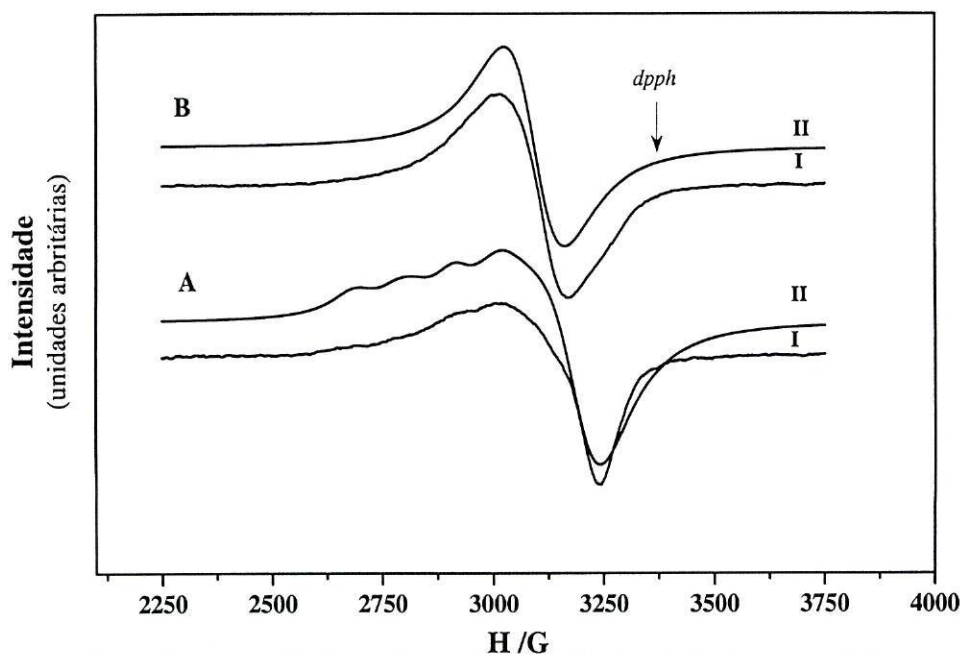
**Tabela 8. 15** Parâmetros de RPE obtidos para os zeólitos permutados Cu@NaX e Cu@NaY, para os zeólitos com os complexos [Cu(salen)] e [Cu(salhd)] encapsulados, e para o complexo livre [Cu(salen)].

material	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{\text{médio}}^a$ $g_{\text{iso}}$	$ A_{\parallel} $ G	$ A_{\perp} ^b$ G	$A_{\text{iso}}$ G
Cu@NaX	2,267	2,128	2,174	125	—	—
[Cu(salen)]@NaX	2,18 <sup>c</sup>	2,08 <sup>c</sup>	2,11	—	—	—
[Cu(salhd)]@NaX	2,230	2,052	2,115	180	20	—
Cu@NaY	—	—	2,175	—	—	120
[Cu(salen)]@NaY	2,18 <sup>c</sup>	2,09 <sup>c</sup>	2,11	—	—	—
[Cu(salhd)]@NaY	2,230	2,057	2,115	180	17	—
	2,371	2,088	2,181	165	25	—
[Cu(salen)]	2,18 <sup>c</sup>	2,08 <sup>c</sup>	2,11	—	—	—

<sup>a</sup>  $g_{\text{médio}} = 1/3[g_{\parallel} + 2 \times g_{\perp}]$ .

<sup>b</sup> Os valores de  $|A_{\perp}|$  podem não ser exactos, devido à sua dependência com as larguras de banda utilizadas.

<sup>c</sup> Valores lidos (não-simulados).



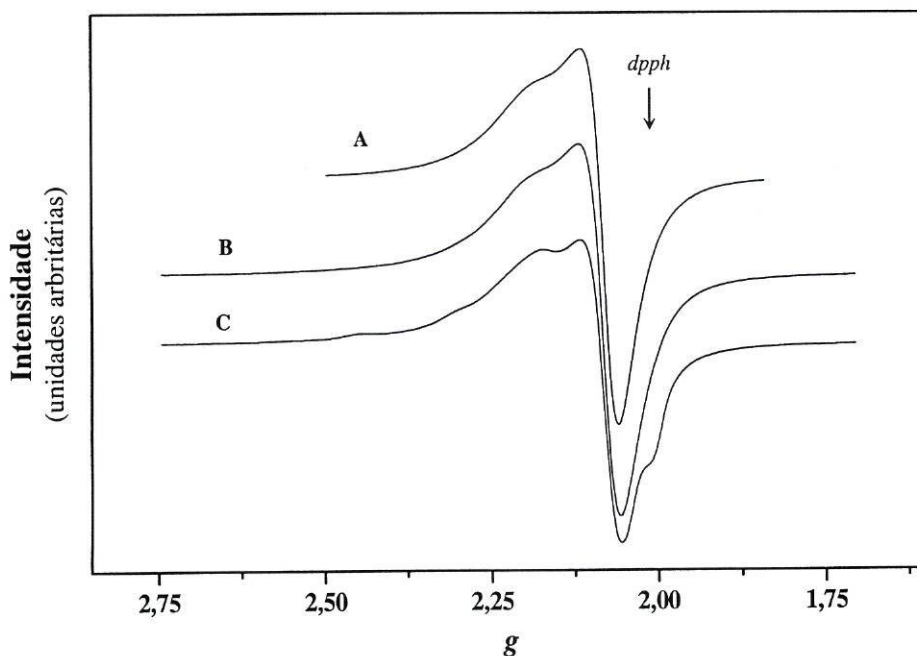
**Figura 8.16** Espectros de ressonância paramagnética electrónica de Cu@NaX (A) e do Cu@NaY (B): espectros experimentais, I e respectivas simulações, II.

O espectro do Cu@NaX, apresentado na Figura 8.16-A, é do tipo axial com estrutura hiperfina na região paralela com  $g_{\parallel} = 2,355$ ,  $g_{\perp} = 2,071$  e  $|A_{\parallel}| = 112$  G. O espectro do Cu@NaY é do tipo isotrópico (figura 8.17-B) com  $g_{iso} 2,175$  e  $A_{iso} 120$  G, e é típico de espécies de cobre(II) octaédricas [171]. Estes valores aproximam-se dos parâmetros de RPE observados para zeólitos do tipo CuH-SAPO-5 em que existem espécies de  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ( $g_{\parallel} = 2,394$ ,  $g_{\perp} = 2,074$  e  $|A_{\parallel}| = 112$  G) [246], o que permite concluir que as espécies de cobre(II) nos zeólitos permutados apresentam uma geometria octaédrica distorcida, tal como foi também sugerido pelos estudos de XPS e de espectroscopia electrónica.

Na Figura 8.17 apresentam-se os espectros de RPE dos zeólitos  $[Cu(salen)]@NaX$ ,  $[Cu(salen)]@NaY$  e do complexo livre  $[Cu(salen)]$ .

O espectro de RPE do complexo livre  $[Cu(salen)]$  e dos espectros dos zeólitos com o complexo de  $[Cu(salen)]$  encapsulado não têm resolução na região paralela e, portanto,

não é possível proceder à sua simulação: os valores de  $g$  apresentados foram lidos directamente nos espectros.



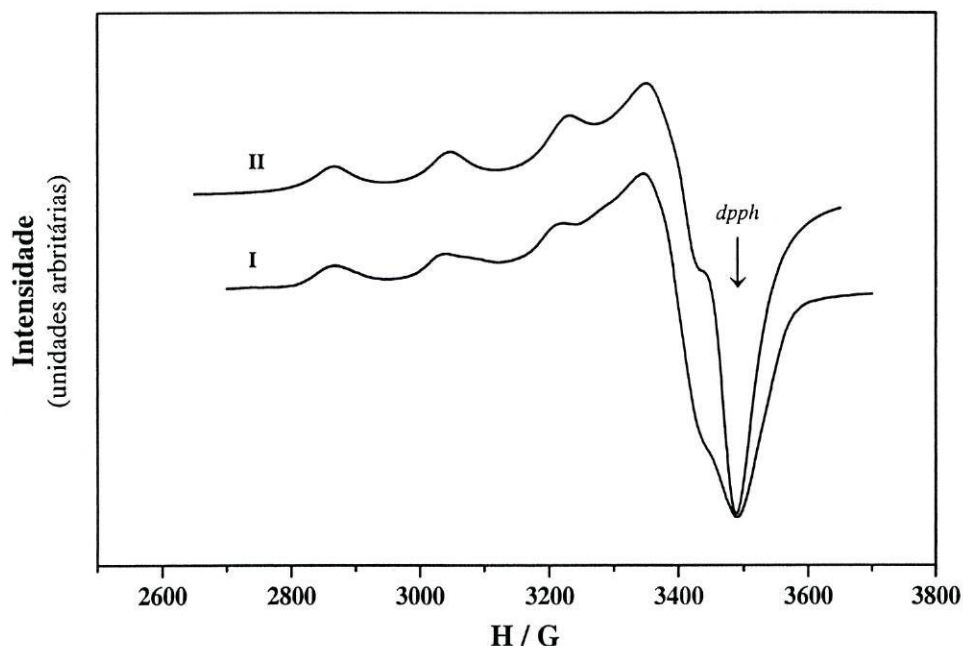
**Figura 8.17** Espectros de ressonância paramagnética electrónica de [Cu(salen)] (A), [Cu(salen)]@NaX (B) e [Cu(salen)]@NaY (C).

Os espectros de [Cu(salen)]@NaX e [Cu(salen)]@NaY são semelhantes entre si e apresentam valores de  $g_{\parallel} = 2,18$  e  $2,18$  e de  $g_{\perp} = 2,08$  e  $2,09$ , respectivamente.

Os valores de  $g_{\parallel}$  e de  $g_{\perp}$  para os zeólitos com os complexos encapsulados são praticamente coincidentes com os valores dos parâmetros do complexo livre [Cu(salen)] ( $g_{\parallel} = 2,18$  e  $g_{\perp} = 2,08$ ) e próximos dos valores observados por Deshpande *et al.* [247] e por Koner [245] para o complexo livre e encapsulado no zeólito NaY.

A falta de resolução e a semelhança dos espectros do complexo encapsulado nos zeólitos NaX e NaY com o espectro do complexo livre (em estado sólido), sugere que mais do que uma molécula de complexo existe em cada cavidade, o que poderá estar na origem do alargamento das bandas [247].

Na Figura 8.18 encontra-se o espectro obtido experimentalmente e o espectro simulado do [Cu(salhd)]@NaX.



**Figura 8.18** Espectro de ressonância paramagnética electrónica de  $[\text{Cu}(\text{salhd})]@\text{NaX}$  (I) espectro experimental, I e respectiva simulação, II.

O espectro é aparentemente do tipo axial e apresenta acoplamento hiperfino com o núcleo de cobre ( $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ,  $I = 3/2$ ) na região paralela. O espectro de  $[\text{Cu}(\text{salhd})]@\text{NaY}$  é semelhante ao espectro do seu homólogo, mas apresenta desdobramentos adicionais, o que sugere a presença de mais do que uma espécie de Cu(II). Por simulação, verificou-se que uma das espécies apresenta valores de  $g$  semelhantes aos do zeólito  $[\text{Cu}(\text{salhd})]@\text{NaX}$  e a outra espécie possui valores de  $g_{\parallel} = 2,371$  e de  $g_{\perp} = 2,088$ , e de  $|A_{\parallel}| = 165$  G e de  $|A_{\perp}| = 25$  G. Esta segunda espécie pode ser devida a complexos de  $[\text{Cu}(\text{salhd})]$  encapsulados no zeólito NaY que estão distorcidos ou coordenados à matriz zeolítica [228,247]. A observação de estrutura hiperfina nos espectros dos zeólitos com o complexo  $[\text{Cu}(\text{salhd})]$ , ao contrário do que se verificou para os zeólitos com o complexo  $[\text{Cu}(\text{salen})]$ , é um indicativo de que apenas uma molécula de complexo existe em cada cavidade, o que se deve provavelmente ao tamanho superior desta molécula.



## 8.5. ZEÓLITOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE MANGANÊS(III)

### 8.5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

#### a) Composição por EAA e XPS

Na Tabela 8.16 apresentam-se as energias de ligação Mn 2p<sub>3/2</sub> determinadas por XPS para os zeólitos permutados, Mn@NaX<sub>11</sub>, Mn@NaX<sub>15</sub>, Mn@NaY<sub>11</sub> e Mn@NaY<sub>15</sub>, para os zeólitos com os complexos de manganês encapsulados e para o complexo [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO.

**Tabela 8.16** Energias de ligação (BE) Mn 2p<sub>3/2</sub> obtidas por XPS para os zeólitos permutados, para os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado e para o complexo de [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO.

material	BE (eV)
Mn@NaX <sub>11</sub>	641,6
Mn@NaX <sub>15</sub>	641,7
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub>	642,1
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>15</sub>	641,6
Mn@NaY <sub>11</sub>	642,5
Mn@NaY <sub>15</sub>	641,7
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub>	642,5
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>15</sub>	642,1
[Mn(salen)]·CH <sub>3</sub> COO	642,5

Na Tabela 8.17 apresentam-se as razões Si/Al, Mn/Si determinadas por EAA e XPS e a razão N/Mn determinada por XPS.

As energias de ligação Mn 2p<sub>3/2</sub> para os zeólitos permutados, para os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado e para o complexo de manganês livre variam entre 641,6 e 642,5 eV. Este intervalo de energia inclui as energias típicas de Mn(II) e Mn(III) [248], pelo que esta técnica não permite diferenciar entre os dois estados de oxidação do manganês. Verifica-se que não há diferenças significativas entre o valor da energia do complexo de ligação Mn 2p<sub>3/2</sub> livre e do complexo encapsulado nos zeólitos NaX e NaY. Embora a proximidade dos valores das energias de ligação dos dois estados de oxidação

(+2 ou +3) para os compostos de manganês não permita distinguir qual o estado de oxidação da espécie formada no interior dos zeólitos, a proximidade dos valores da energia de ligação Mn 2p<sub>3/2</sub> do complexo encapsulado e do complexo livre sugere, no entanto, que a vizinhança do metal no complexo encapsulado (MnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é semelhante à do complexo livre.

**Tabela 8. 17** Razões Si/Al e Mn/Si (determinadas por EAA e XPS) e razão N/Mn (determinada por XPS) para os zeólitos NaX e NaY, antes e após encapsulação do complexo de manganês(III).

material	Si/Al		Mn/Si		N/Mn
	EEA	XPS	EEA	XPS	XPS
Mn@NaX <sub>11</sub>	1,586	1,635	0,079	0,129	—
Mn@NaX <sub>15</sub>	1,568	1,710	0,017	0,051	—
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub>	1,595	1,630	0,068	0,139	3,2
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>15</sub>	1,581	1,733	0,013	0,038	2,2
Mn@NaY <sub>11</sub>	2,748	2,843	0,072	0,075	—
Mn@NaY <sub>15</sub>	2,860	2,890	0,012	0,054	—
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub>	2,817	2,807	0,054	0,058	3,0
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>15</sub>	2,820	2,738	0,008	0,019	4,0

Os valores da razão Si/Al obtidos por EAA são da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por XPS, tanto para o NaX como para o NaY e mantiveram-se aproximadamente constantes após a encapsulação dos complexos de metais, o que sugere que a estrutura das matrizes não foi alterada com a encapsulação, tal como se verificou para os complexos de níquel e de cobre encapsulados nos zeólitos.

A semelhança dos valores de Mn/Si dos zeólitos permutados, quer com 1 ião por cavidades, quer com 1 ião por 5 cavidades, sugere que a quantidade de metal nos zeólitos NaX e NaY é da mesma ordem de grandeza.

Os valores de Mn/Si mostram que a quantidade de manganês é inferior para os zeólitos em que foi introduzido 1 ião por 5 cavidades — Mn@NaX<sub>15</sub> e Mn@NaY<sub>15</sub>. Para o zeólito Mn@NaY<sub>11</sub> os valores da razão Mn/Si determinados por EAA são semelhantes aos valores determinados por XPS, sugerindo uma distribuição homogênea dos catiões

por toda a matriz. No entanto, para os zeólitos Mn@NaY<sub>15</sub>, Mn@NaX<sub>11</sub> e Mn@NaX<sub>15</sub>, os valores Mn/Si determinados por XPS são superiores aos determinados por EEA, indicando um enriquecimento em manganês das camadas mais externas dos zeólitos. Também os zeólitos com os complexos de metais encapsulados apresentam um enriquecimento em metal nas camadas mais externas, sugerindo que os complexos encapsulados se localizam preferencialmente nesta região, tal como se verificou na encapsulação dos complexos de níquel nos zeólitos.

Os valores da razão N/Mn são ligeiramente superiores ao valor determinado pela estequiometria da reacção (N/Mn = 2), sugerindo que há um excesso de ligando não complexado.

Na Tabela 8.18 apresenta-se a quantidade de manganês determinada por EEA para os zeólitos permutados e para os zeólitos com os complexos de manganês encapsulados.

A quantidade de manganês presente nos zeólitos é independente do tipo de zeólito, sendo cerca de 0,50 mmol g<sup>-1</sup> para Mn@NaX<sub>11</sub> e Mn@NaY<sub>11</sub> e 0,11 mmol g<sup>-1</sup> para os zeólitos Mn@NaX<sub>15</sub> e Mn@NaY<sub>15</sub>. Verifica-se que a formação dos complexos no interior dos zeólitos provoca a diminuição da quantidade de manganês introduzida.

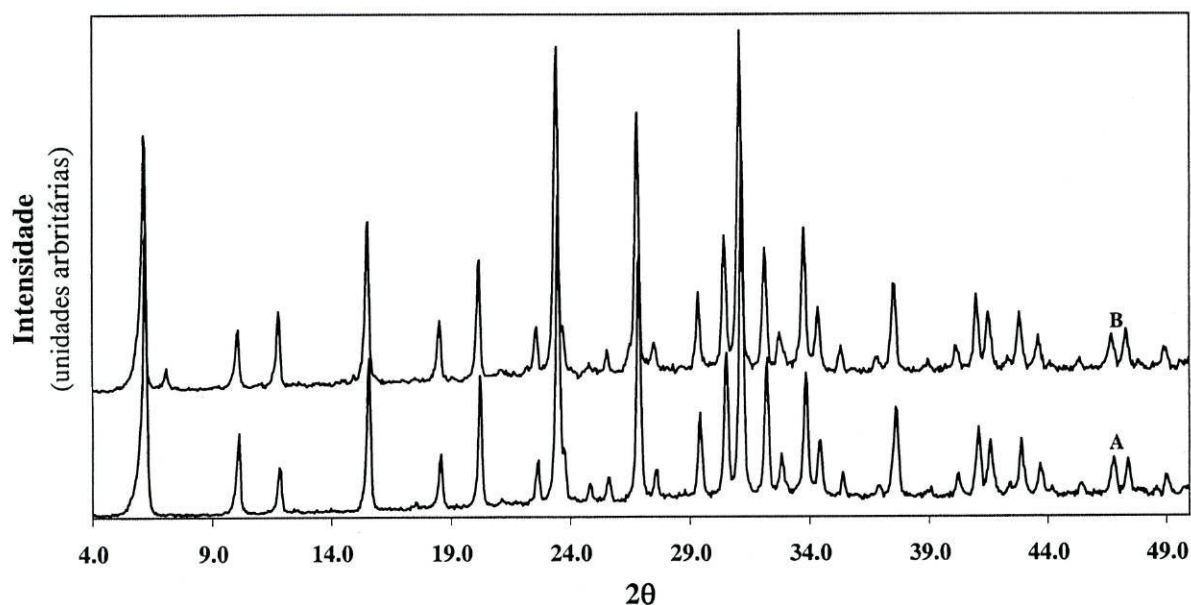
**Tabela 8.18** Quantidade de manganês, determinada por EEA, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de manganês(III) encapsulado.

material	quantidade de Mn / mmol g <sup>-1</sup>
Mn@NaX <sub>11</sub>	0,50
Mn@NaX <sub>15</sub>	0,11
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub>	0,41
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>15</sub>	0,09
Mn@NaY <sub>11</sub>	0,52
Mn@NaY <sub>15</sub>	0,11
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub>	0,42
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>15</sub>	0,07

### b) Difracção de raios-X

Os difractogramas dos zeólitos com os complexos de manganês encapsulados apresentam o mesmo padrão de picos que os difractogramas dos correspondentes zeólitos iniciais e zeólitos permutados, sugerindo que, tal como no caso dos zeólitos com os complexos de níquel e de cobre encapsulados, não houve alteração na estrutura da rede dos zeólitos com o processo de encapsulação.

Na Figura 8.19 encontram-se os difractogramas de raios-X dos zeólitos Mn@NaX<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> e na Tabela 8.19 encontram-se os valores da intensidade relativa das reflexões *hkl* 331, 311 e 220 para os zeólitos iniciais e para os zeólitos Mn@NaX<sub>11</sub>, [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub>, Mn@NaY<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub>.



**Figura 8.19** Difractogramas de raios-X dos zeólitos Mn@NaX<sub>11</sub> (A) e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> (B).

A permuta iónica e, posteriormente, a formação *in situ* dos complexos de metais provoca também alterações na intensidade das reflexões 331, 311 e 220. Como verificado anteriormente para os complexos de níquel e para os complexos de cobre encapsulados, a introdução dos cátions de manganês e a formação dos complexos provoca a redistribuição dos cátions nas cavidades e conseqüentemente a alteração da intensidade das reflexões [57,235].

A nova linha, de fraca intensidade, presente no difractograma do zeólito  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}$  a  $2\theta = 7,0$  (Figura 8.18) é provavelmente devida a uma pequena quantidade de cristalites do complexo adsorvidas à superfície do zeólito [219,237]. Verifica-se que o padrão de linhas do difractograma do zeólito com o complexo de manganês encapsulado é idêntico ao padrão do difractograma do zeólito permutado, indicando que não houve alteração da estrutura cristalina da matriz.

**Tabela 8.19** Intensidade relativa das reflexões 330, 311 e 220 dos zeólitos iniciais, dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de manganês encapsulado.

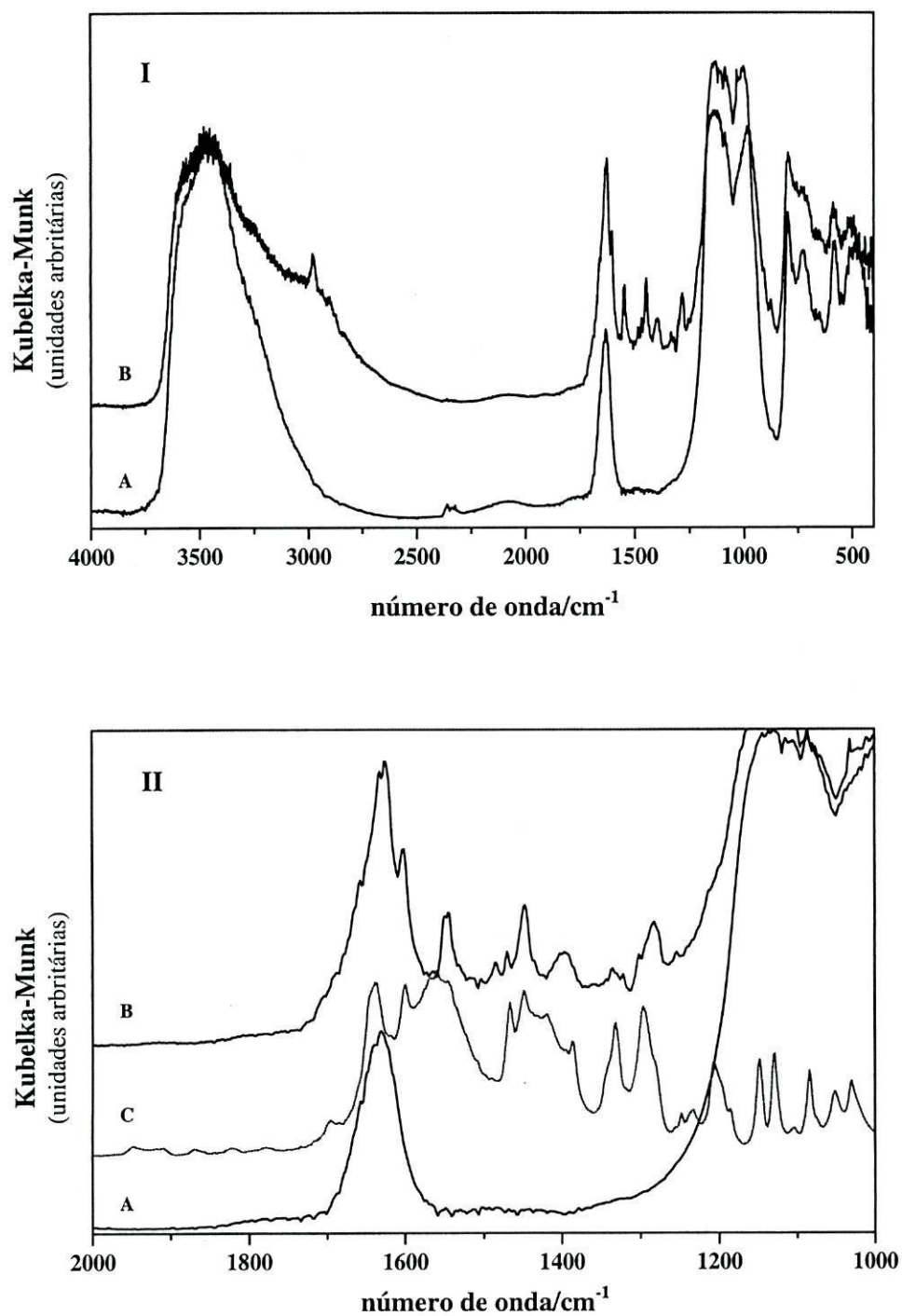
material	intensidade		
	$I_{331}$	$I_{311}$	$I_{220}$
NaX	1991	1110	2611
$\text{Mn}@ \text{NaX}_{11}$	1275	374	674
$[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}_{11}$	1355	645	505
NaY	2422	901	649
$\text{Mn}@ \text{NaY}_{11}$	1771	510	445
$[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaY}_{11}$	1993	547	551

## 8.4.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA MOLECULAR

### a) Espectroscopia de infra-vermelho

A baixa concentração do complexo nos zeólitos com 1 íon por 5 cavidades não permitiu observar as bandas devidas ao complexo, pelo que se apresentam apenas os espectros dos complexos encapsulados nos zeólitos com 1 íon por cavidade,  $\text{Mn}@ \text{NaX}_{11}$ ,  $\text{Mn}@ \text{NaY}_{11}$ ,  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}_{11}$  e  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaY}_{11}$ .

Na Figura 8.20 apresentam-se os espectros de infra-vermelho dos zeólitos  $\text{Mn}@ \text{NaY}_{11}$  e  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaY}_{11}$ , e do complexo  $[\text{Mn}(\text{salen})] \cdot \text{CH}_3\text{COO}$ .



**Figura 8.20** Espectros de infra-vermelho do zeólito permutado Mn@NaY<sub>11</sub> (A), do zeólito [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub> (B): (I), região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e (II), região 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup>, juntamente com o complexo [Mn(salen)].OCOCH<sub>3</sub> (C).

Tal como verificado anteriormente para os zeólitos com os catiões de níquel e cobre, os espectros de infra-vermelho dos zeólitos permutados, Mn@NaX<sub>11</sub> e Mn@NaY<sub>11</sub> não apresentam diferenças significativas e na Figura 8.20 apresenta-se o espectro de infra-vermelho de Mn@NaY<sub>11</sub>. Os espectros dos zeólitos permutados apresentam as bandas típicas do zeólito relativas às vibrações da matriz e que não se alteram significativamente com a formação dos complexos de manganês, sugerindo que a estrutura da rede zeolítica se manteve, tal como nos complexos de níquel e cobre encapsulados nos zeólitos.

Na região de 1600 a 1000 cm<sup>-1</sup>, onde o zeólito não absorve, é possível observar as bandas devidas ao complexo encapsulado. Os espectros de infra-vermelho dos zeólitos [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub> são muito semelhantes.

Na Tabela 8.20 apresentam-se os números de onda das bandas de vibração dos zeólitos [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub>.

**Tabela 8.20** Número de onda das bandas de vibração dos zeólitos NaX e NaY com o complexo de manganês encapsulado, na região entre 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Excluem-se as bandas de vibração da rede dos zeólitos.

material	número de onda / cm <sup>-1</sup>
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub>	1601 i, 1551 i, 1468 m, 1446 i, 1385 f, 1333 f, 1321 f, 1302 f, 1277 f, 1254 m
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub>	1601 i, 1549 i, 1470 m, 1447 i, 1392 f, 1333 f, 1320 f, 1300 f, 1284 f, 1254 f

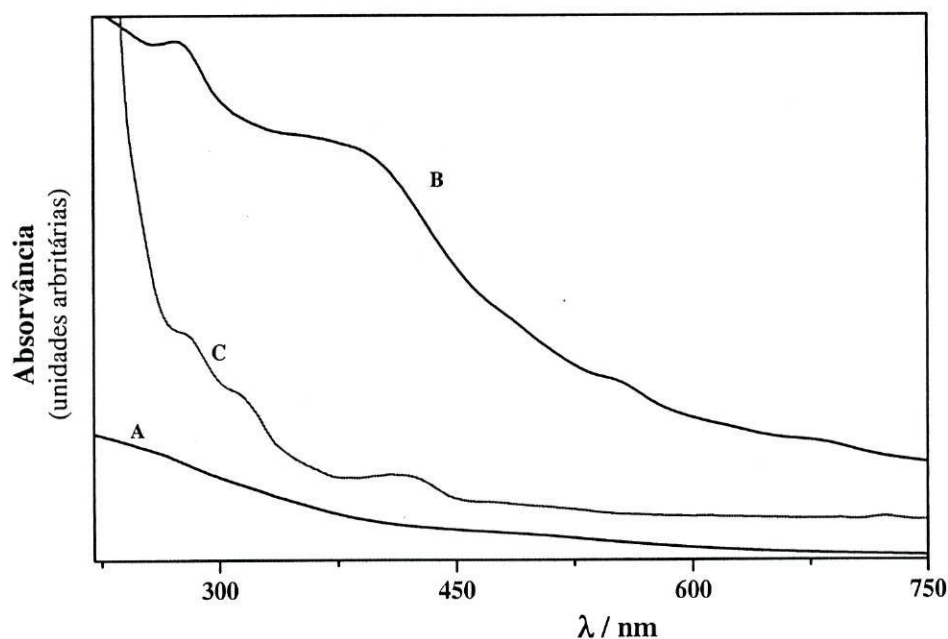
A banda originada pela vibração de alongamento da ligação C=N, que aparece no espectro do complexo livre a 1636 cm<sup>-1</sup> não pode ser observada nos espectros dos complexos encapsulados nos zeólitos pois a matriz zeolítica absorve a este número de onda. As bandas a 1601, 1551 e 1549, 1468 e 1470, 1446 e 1447 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à vibração de alongamento da ligação C=C dos anéis aromáticos, são praticamente coincidentes com as bandas do complexo livre [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO (Tabela 6.4, Capítulo 6). No entanto, a banda larga e intensa que surge no espectro do complexo livre a 1559 cm<sup>-1</sup> e a banda a 1420 cm<sup>-1</sup>, ambas devido ao contra-íão acetato, não se observam quando o complexo é formado *in situ* no interior das cavidades, indicando que o

complexo encapsulado não está coordenado ao anião acetato. Apesar de os espectros de infra-vermelho mostrarem que o complexo encapsulado não está coordenado ao contra-íon acetato, o complexo imobilizado pode apresentar uma esfera de coordenação semelhante à do complexo livre, uma vez que a coordenação a um átomo de oxigénio da rede origina igualmente a vizinhança química  $MnN_2O_3$ , sugerida pelos resultados obtidos por XPS.

Na região entre  $1320$  e  $1254\text{ cm}^{-1}$  surgem as bandas originadas pelas vibrações  $\nu(C-C)$ ,  $\nu(C-O)$  e  $\nu(C-N)$  que se encontram ligeiramente desviadas em relação ao complexo livre, sugerindo que o complexo de manganês(III) também sofreu distorções com a encapsulação ou que pode estar coordenado com oxigénios da rede.

### b) Espectroscopia electrónica

Na Figura 8.21 apresentam-se os espectros do complexo encapsulado no zeólito  $Mn@NaX_{11}$  e do zeólito modificado  $[Mn(salen)]^+@NaX_{11}$ , bem como o espectro do complexo livre  $[Mn(salen)]\cdot CH_3COO$ .



**Figura 8.21** Espectros eletrônicos de  $Mn@NaX_{11}$  (A),  $[Mn(salen)]^+@NaX_{11}$  (B) e espectro eletrônico do complexo livre,  $[Mn(salen)].OCCH_3$  em diclorometano (C).



Os espectros dos zeólitos permutados apresentam uma banda muito fraca a cerca de 460-490 nm. As bandas *d-d* observadas em espectros de complexos de Mn(II) são em geral, de fraca intensidade, porque são proibidas por spin [174] o que dificulta a sua observação no espectro do zeólito.

Na Tabela 8.21 apresentam-se as transições electrónicas observadas para os zeólitos permutados, para os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado e para o complexo livre [Mn(salen)]·CH<sub>3</sub>COO em diclorometano.

Os zeólitos [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub> exibem, na região de 250 a 600 nm, bandas a 273, 347 e 543 nm e a 275, 353 e 539 nm, respectivamente. Os espectros dos zeólitos com menor quantidade de complexos — [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>15</sub>, [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>15</sub> — apresentam menor resolução com bandas a 260, 340, 530 e a 260, 340 e 502 nm, respectivamente. As bandas entre 260 e 350 nm são devidas a transições no ligando e a transferências de carga metal-ligando ou ligando-metal e a banda fraca a 510 nm corresponde à única transição *d-d* observada (<sup>5</sup>T<sub>1g</sub>←<sup>5</sup>E<sub>g</sub>) [67,212] e é característica de complexos de manganês(III), indicando que o complexo encapsulado corresponde à espécie no estado de oxidação +3, pois esta banda não é visível nos espectros do zeólito permutado cuja espécie presente é Mn(II) [62].

**Tabela 8.21** Valores de  $\lambda_{\max}$  dos zeólitos permutados e dos zeólitos com o complexo de [Mn(salen)]<sup>+</sup> encapsulado.

material	$\lambda_{\max}$ / nm
Mn@X <sub>11</sub> e Mn@X <sub>15</sub>	460
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @X <sub>15</sub>	260, 340, 510
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @X <sub>11</sub>	273, 347, 543
Mn@Y <sub>11</sub> , Mn@X <sub>15</sub>	490
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @Y <sub>15</sub>	260, 340, 502
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @Y <sub>11</sub>	275, 353, 539

Em solução os complexos de manganês(II) são facilmente oxidados a manganês(III) por exposição ao ar, formando geralmente dímeros ou espécies poliméricas ligadas por um átomo de oxigénio ([Mn(salen)O]<sub>n</sub>) [211]. Tem sido verificado que quando se procede à encapsulação de complexos de manganês em

zeólitos, as espécies formadas e o estado de oxidação dependem do tamanho do complexo de metal e do tamanho das cavidades da matriz, levando alguns autores a concluir que o ambiente restrito imposto pelas cavidades do zeólito dificulta a formação das espécies oxo-diméricas e poderá estabilizar o estado de oxidação +2 [64,65,211].

A análise aos espectros electrónicos dos zeólitos  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}_{11}$ ,  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaY}_{11}$ ,  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaX}_{15}$  e  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+@ \text{NaY}_{15}$ , permite concluir que o complexo de manganês(III) se formou no interior dos zeólitos embora não seja clara qual a natureza dos grupos coordenados ao complexo de  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ . Bowers *et al.*, seguindo um procedimento de encapsulação do complexo de  $\text{Mn}(\text{salen})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ) no zeólito NaY semelhante ao adoptado neste trabalho, concluíram que a estrutura das cavidades do zeólito é responsável pela obtenção de espécies monoméricas no interior das cavidades e sugeriram que é possível que o complexo encapsulado no zeólito NaY se encontre na forma  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OH}$  [62].

### c) Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica

Os espectros de ressonância paramagnética electrónica dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos de manganês encapsulados foram registados a baixa temperatura (120-150 K). Na Figura 8.22 apresentam-se o espectros de  $\text{Mn}@ \text{NaY}_{15}$  e a respectiva simulação.

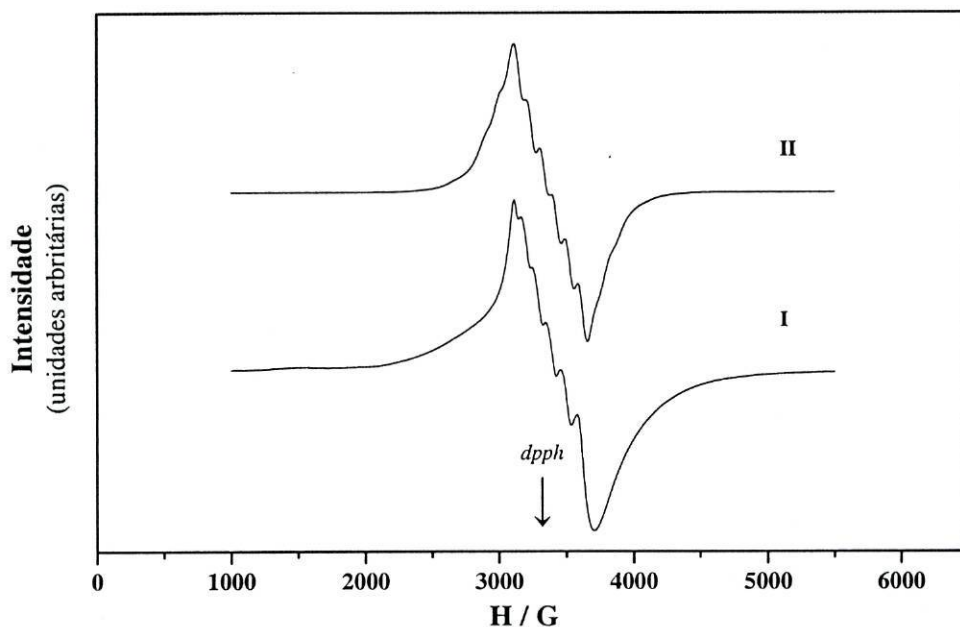
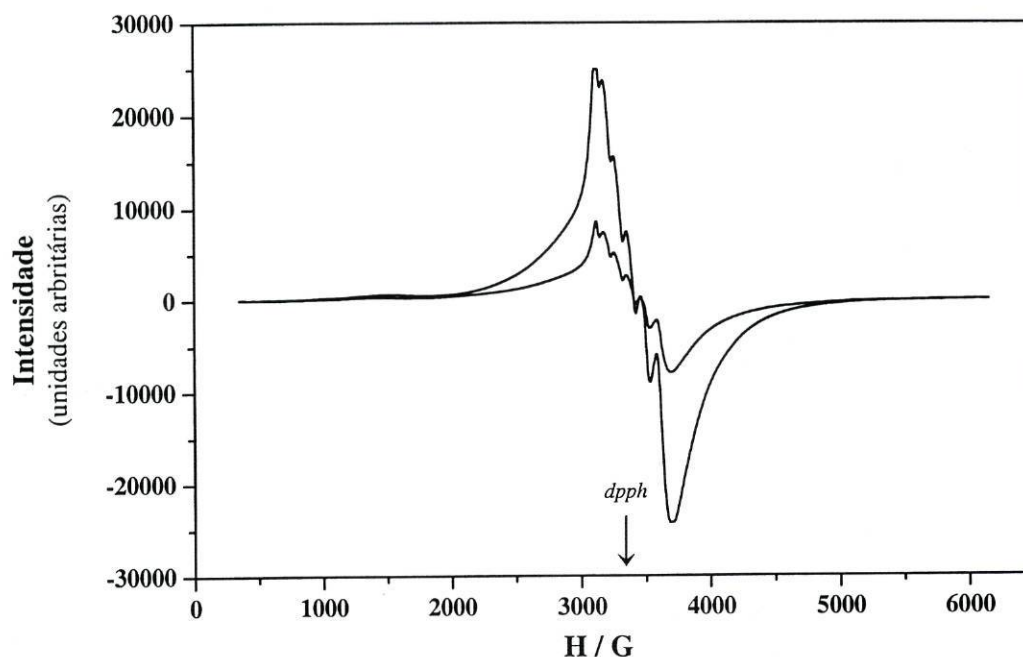


Figura 8.22 Espectro de RPE de  $\text{Mn}@ \text{NaY}_{15}$ . Experimental (I) e respectiva simulação (II).

Na Figura 8.23 apresentam-se os espectros dos zeólitos Mn@NaX<sub>15</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>15</sub>.



**Figura 8.23** Espectros de RPE de Mn@NaX<sub>15</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>15</sub> (espectro de menor intensidade).

Os espectros de RPE dos zeólitos permutados são semelhantes entre si e são do tipo isotrópico: os espectros de Mn@NaX<sub>15</sub> e Mn@NaY<sub>15</sub>, apresentam seis linhas bem definidas que resultam das transições entre os níveis de spin 1/2 e -1/2 e do acoplamento com o núcleo de <sup>55</sup>Mn (I = 5/2), com valores de  $g_{iso}$  entre 1,964 e 1,988 e de  $A_{iso}$  entre 82 e 97 G. A distorção da simetria octaédrica origina ainda em todos os espectros dos zeólitos permutados dois sinais largos, de intensidade fraca a situados a cerca de  $g \sim 2,5$  e de  $g \sim 1,6$ , que resultam das transições envolvendo os níveis 5/2, 3/2, -3/2 ou -5/2 [64]. Os espectros dos zeólitos com maior quantidade de manganês, Mn@NaX<sub>11</sub> e Mn@NaY<sub>11</sub>, são semelhantes aos dos zeólitos com menor quantidade, embora o sexteto não se encontre tão bem resolvido (Figura 2.3). Este tipo de espectro, é típico de espécies de Mn(II) coordenado com átomos de oxigénio em amostras zeolíticas [249].

Na Tabela 8.22 apresentam-se os valores dos parâmetros espectrais de RPE determinados para os zeólitos permutados, os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado.

**Tabela 8.22** Valores de  $g_{\text{iso}}$ ,  $A_{\text{iso}}$  e  $D$  determinados para os zeólitos permutados, os zeólitos com o complexo de manganês encapsulado.

material	$g_{\text{iso}}$	$A_{\text{iso}} / G$	$D / \text{cm}^{-1a}$
Mn@NaX <sub>11</sub>	1,964	95	0,012
Mn@NaX <sub>15</sub>	1,988	93	0,012
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>11</sub>	1,964	95	0,011
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaX <sub>15</sub>	1,988	94	0,008
Mn@NaY <sub>11</sub>	1,964	82	0,005
Mn@NaY <sub>15</sub>	1,971	97	0,013
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>11</sub>	1,964	95	0,011
[Mn(salen)] <sup>+</sup> @NaY <sub>15</sub>	1,988	95	0,010

<sup>a</sup>  $D$  corresponde ao valor de desdobramento de campo nulo.

De um modo geral, verificou-se que os espectros dos zeólitos [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>11</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>11</sub>, [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaX<sub>15</sub> e [Mn(salen)]<sup>+</sup>@NaY<sub>15</sub> apresentam as mesmas características dos respectivos zeólitos permutados e que os valores dos parâmetros espectrais dos zeólitos permutados e dos zeólitos com os complexos encapsulados são semelhantes, sugerindo que a espécie observada por RPE é também uma espécie de Mn(II).

A diferença fundamental entre os espectros reside na intensidade do sinal que é significativamente menor para os zeólitos modificados, indicando que a quantidade da espécie inicial de Mn(II) diminuiu. Com efeito, a introdução do ligando e a formação do complexo provoca a diminuição da quantidade de Mn(II) inicial, o que pode ser devido à diminuição da quantidade de Mn(II) por saída de cátions inicialmente introduzidos (as análises químicas mostraram uma diminuição de cerca de 0,1 mmol g<sup>-1</sup> para os zeólitos com 1 íon por cavidade), mas também poderá ser devido à formação das espécies de [Mn<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup>, que não apresentam sinal de RPE nas condições experimentais usadas [211,250]. Não se pode excluir igualmente que o fraco sinal observado nos zeólitos com o complexo encapsulado possa ser devido a espécies de [Mn<sup>II</sup>(salen)] que ainda não foram oxidadas a Mn(III) pois estas devem dar origem a um espectro de RPE semelhante à espécie presente inicialmente no zeólito permutado [211].

## 8.6 CONCLUSÕES

Os complexos de níquel(II), cobre(II) e manganês(III) com ligandos *salen* foram eficazmente encapsulados nos zeólitos NaX e NaY pelo método do ligando flexível, seguindo o processo *ship-in-a-bottle*.

Complexos de níquel(II) com vários ligandos derivados do salicilaldeído foram encapsulados no zeólito NaX e no zeólito NaY, verificando-se que o tipo de ligando influencia o processo de encapsulação e que os complexos encapsulados apresentam distorções relativamente aos complexos livres. As análises efectuadas nos zeólitos com os complexos de cobre(II) encapsulados mostram que o tamanho dos complexos pode influenciar o número de moléculas no interior da cavidade. Os zeólitos com o complexo de maior tamanho [Cu(salhd)] encapsulado apresentam apenas uma molécula de complexo por cavidade enquanto que os espectros de RPE sugerem que os zeólitos com o complexo [Cu(salen)], de tamanho inferior, podem conter mais do que uma molécula no interior de uma cavidade.

A síntese de um complexo de Mn(III) no interior dos zeólitos é possível através da síntese do complexo de Mn(II) que é oxidado no interior das cavidades a Mn(III).

A distorção que os complexos sofrem no interior das cavidades é influenciada pelo tipo de metal e ligando e independente do tipo de zeólito. O tipo de zeólito influencia ligeiramente a quantidade de complexos encapsulados, especialmente no caso do níquel, em que os catiões permutados se situam em diferentes locais da cavidade. Os complexos de Ni(II) encapsulados apresentam distorções mais significativas que os seus homólogos de Cu(II) e Mn(III).

## ACTIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA

Neste capítulo apresentam-se os estudos da actividade catalítica dos complexos de níquel(II) em fase homogénea e dos zeólitos NaX e NaY modificados com os complexos de níquel(II), na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl.

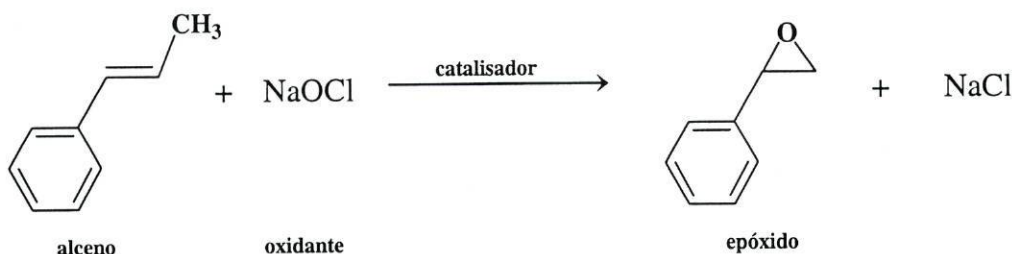
Inicia-se o capítulo com os estudos em fase homogénea descrevendo-se os resultados obtidos no estudo da actividade catalítica dos complexos: [Ni(salen)], [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], [Ni(3-MeOsalen)], [Ni(salhd)] e [Ni(3,5-tBusalhd)] na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl, realizada em atmosfera normal e em atmosfera inerte. Apresentam-se também os resultados obtidos na epoxidação enantioselectiva de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl catalisada pelos complexos quirais [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] e [Ni(1*R*,2*R*-naphd)] e estudos envolvendo armadilhas de radicais. Referem-se algumas considerações sobre o possível mecanismo da reacção catalisada por complexos de níquel(II) em fase homogénea.

Na segunda parte do capítulo apresentam-se os estudos da actividade catalítica dos zeólitos NaX e NaY modificados com os complexos [Ni(salen)], [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], [Ni(3-MeOsalen)] e [Ni(salhd)] na epoxidação do mesmo alceno, *trans*- $\beta$ -metilestireno, com NaOCl, realizada em atmosfera normal e em atmosfera inerte.

O capítulo finaliza com a comparação dos resultados obtidos em fase homogénea com os resultados obtidos em fase heterogénea.

### 9.1 A REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS

Na Figura 9.1 apresenta-se o esquema da reacção de formação de um epóxido por adição de um oxidante (NaOCl) ao alceno (*trans*- $\beta$ -metilestireno), em presença de um catalisador.



**Figura 9.1** Esquema da reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl, catalisada por complexos de metais.

Os complexos de metais de transição utilizados como catalisadores deste tipo de oxidação têm como papel fundamental actuar como agente de transferência do átomo de oxigénio [69]. No passo inicial o oxigénio do oxidante é transferido para o complexo de metal, formando-se um intermediário oxo-metálico que depois transfere o átomo de oxigénio para o alceno [251].

### 9.2 EPOXIDAÇÃO DE *trans*- $\beta$ -METILESTIRENO COM NaOCl CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA

Nas reacções de epoxidação catalisadas por complexos de níquel, a presença de oxigénio molecular pode afectar os produtos formados na reacção. Kinneary *et al.* observaram que na reacção de epoxidação de alcenos catalisada por complexos de níquel com ligandos do tipo *ciclam* a selectividade dos produtos, nomeadamente a formação de benzaldeído, é afectada pela presença de oxigénio no meio reaccional [153,162]. O oxigénio molecular existente no ar pode funcionar igualmente como oxidante ou favorecer a formação das espécies intermediárias que influenciam a selectividade dos produtos que se formam na reacção. É assim pertinente avaliar a actividade catalítica dos complexos de níquel(II) em atmosfera normal e em atmosfera isenta de oxigénio.

As reacções de epoxidação foram realizadas segundo o procedimento experimental descrito no Capítulo 4. Em ambos os casos foi efectuado um ensaio na ausência de

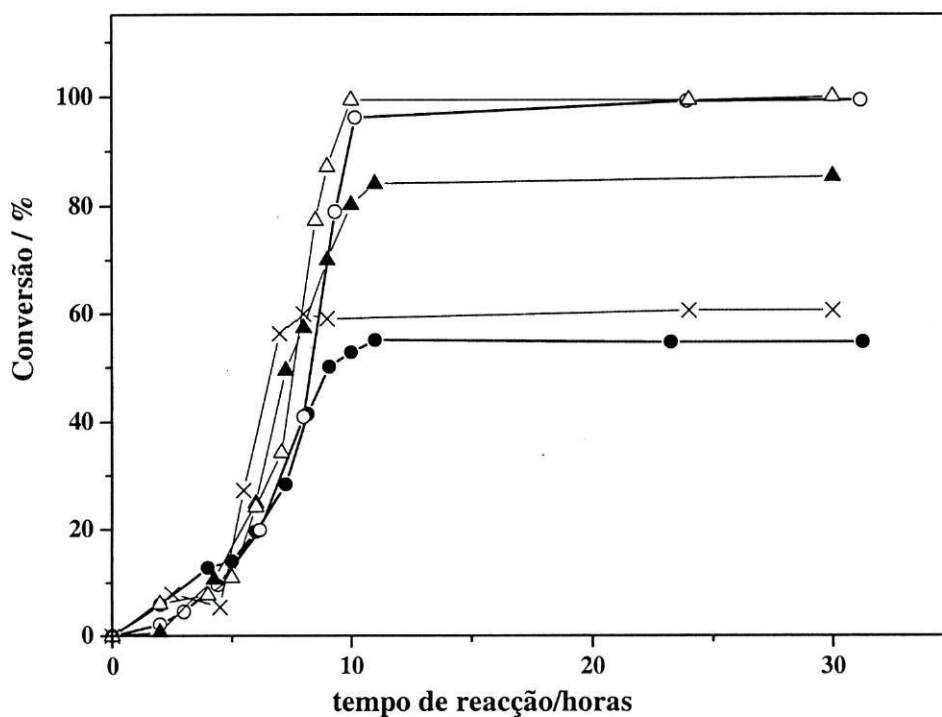
catalisador (ensaio em branco), em que se verificou que não há conversão significativa de alceno após 48 horas. Não foi testada a actividade catalítica dos complexos de [Ni(4-OHsalen)] e [Ni(5-NO<sub>2</sub>salen)] pois estes complexos são praticamente insolúveis em diclorometano, solvente utilizado nas reacções.

### 9.2.1 PERFIL DAS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

O perfil da reacção de epoxidação do *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada pelos complexos de níquel(II) foi seguido em atmosfera normal e em atmosfera inerte.

#### a) Atmosfera normal

Na Figura 9.2 encontra-se representada a evolução da conversão de alceno com o tempo para a reacção catalisada pelos complexos [Ni(salen)], [Ni(salhd)], [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], [Ni(3-MeOsalen)] e [Ni(3,5-tBusalhd)].



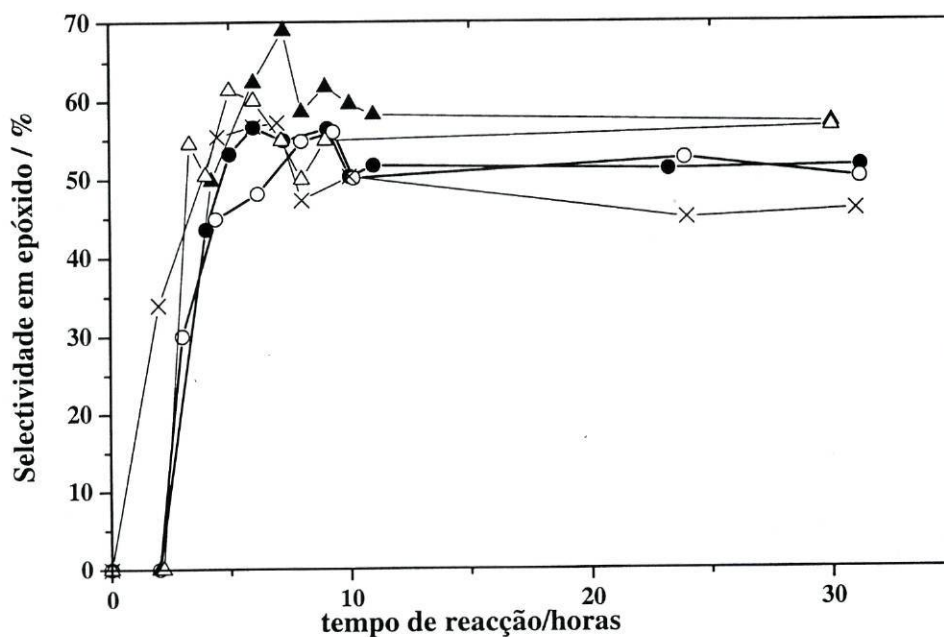
**Figura 9.2** Perfil da reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl em atmosfera normal, catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (-x-), [Ni(salhd)] (-o-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -): conversão *versus* tempo de reacção.



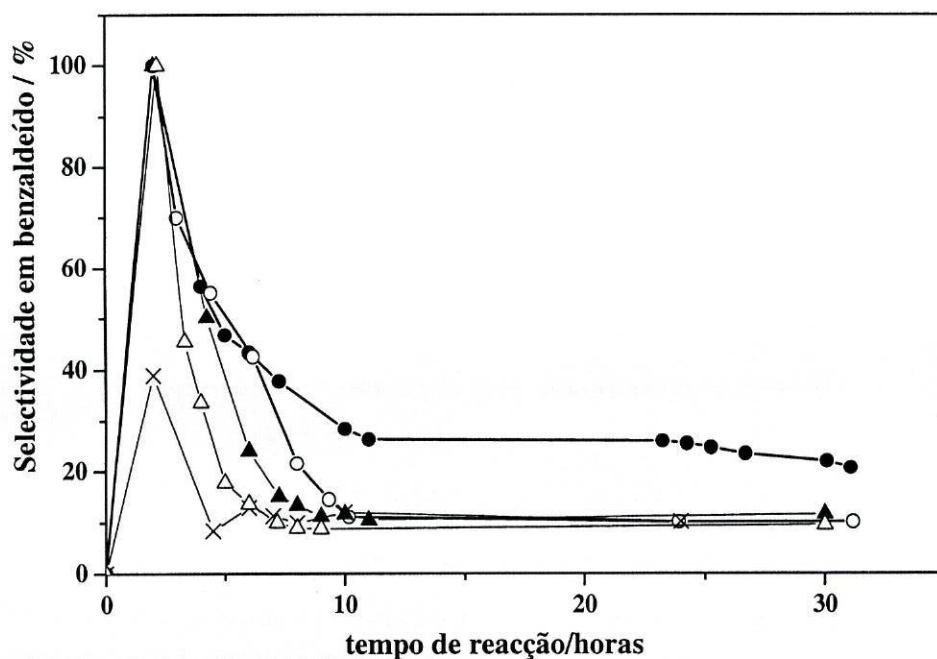
Os resultados obtidos mostram que todos os complexos apresentam actividade catalítica na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl.

O perfil da reacção de epoxidação é semelhante para todos os complexos: as primeiras 2 horas de reacção são caracterizadas por um período de indução que não depende significativamente do complexo e durante o qual não ocorre conversão significativa de alceno, o que sugere a formação lenta de uma espécie intermediária activa dependente do tempo de reacção. A maior parte da conversão de alceno ocorre entre as 2 e as 10-12 horas; após este período, a conversão mantém-se inalterada. As curvas de conversão representadas na Figura 9.2 são semelhantes à obtida por Yoon *et al.* na epoxidação de estireno em diclorometano por NaOCl catalisada por [Ni(salen)] [155].

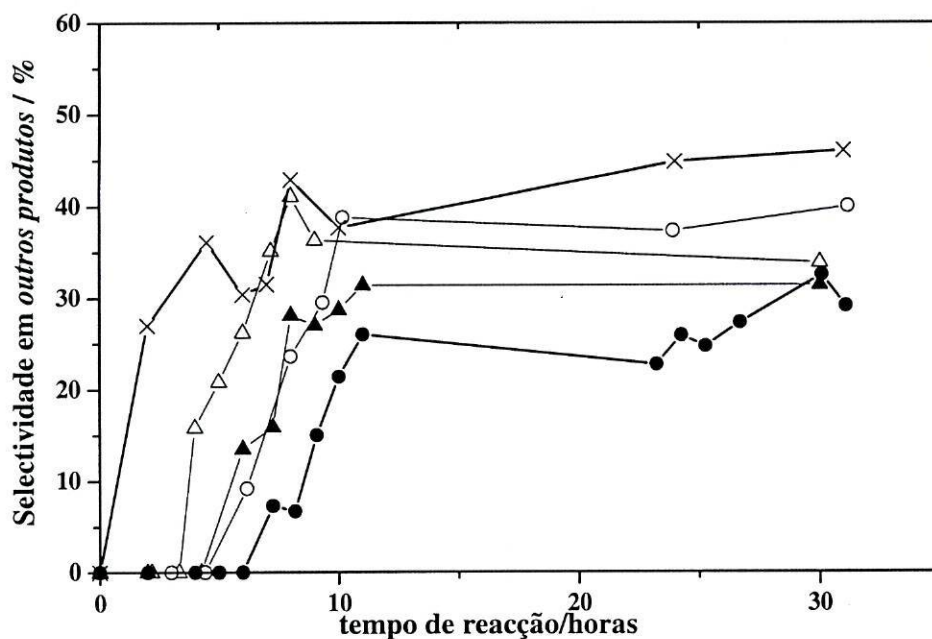
A selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros produtos*, na reacção catalisada por cada um dos complexos de níquel(II) em atmosfera normal, representa-se, respectivamente, nas Figuras 9.3, 9.4 e 9.5.



**Figura 9.3** Selectividade em epóxido na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (- $\Delta$ -), [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] (- $\blacktriangle$ -), [Ni(3-MeOsalen)] (-x-), [Ni(salhd)] (-o-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (- $\bullet$ -), em atmosfera normal.



**Figura 9.4** Selectividade em benzaldeído na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me₂salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-×-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-), em atmosfera normal.



**Figura 9.5** Selectividade em *outros produtos* na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me₂salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-×-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-), em atmosfera normal.

A selectividade evolui de modo semelhante para todos os complexos. O primeiro produto que se forma na reacção é o benzaldeído, cuja selectividade após duas horas de reacção é 100 %. À medida que a reacção prossegue a selectividade em benzaldeído diminui e a selectividade em epóxido aumenta. Decorridas 10-12 horas, quando a reacção atinge o seu máximo de conversão de alceno, a selectividade de todos os produtos estabiliza.

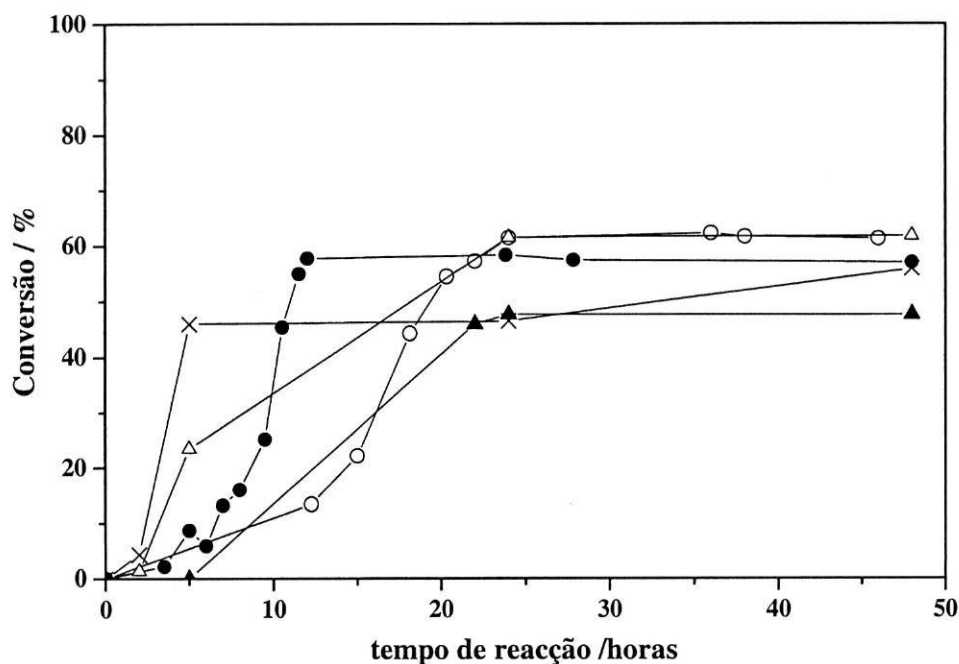
Durante as primeiras 10-12 horas da reacção observou-se a formação de um precipitado de cor escura na fase aquosa e que desapareceu no final da reacção. A formação de um precipitado negro em reacções de epoxidação de alcenos catalisadas por complexos de níquel(II) foi também observada por Yamazi *et al.* na epoxidação com NaOCl catalisada por complexos de níquel com ligandos *bipiridina* e *fenantrolina*, por Kochi *et al.* na epoxidação catalisada por complexos de níquel *ciclám* com PhIO. A composição deste composto ainda não foi claramente determinada; alguns autores sugeriram que o precipitado negro poderia ser peróxido de níquel [157,163], mas outros sugerem que este precipitado corresponde a uma espécie oxo-metálica de níquel [114] intermediária deste tipo de reacções (Capítulo 2). Na secção 9.3 apresentam-se alguns estudos realizados no sentido de caracterizar o precipitado de cor escura formado durante a reacção de epoxidação.

### ***b) Atmosfera inerte***

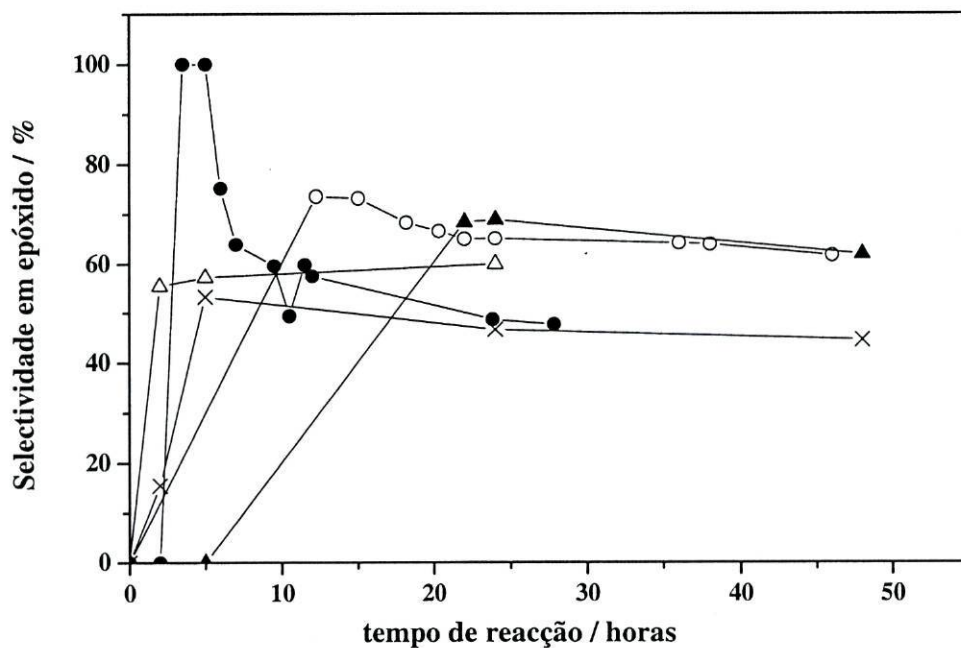
Na Figura 9.6 representa-se a evolução da conversão com o tempo de reacção para as reacções catalisadas por cada um dos complexos. A selectividade em epóxido, benzaldeído e *outros produtos*, na reacção catalisada por cada um dos complexos de níquel(II) em atmosfera inerte, representa-se, respectivamente, nas Figuras 9.7, 9.8 e 9.9.

As conversões são inferiores às obtidas nas reacções em atmosfera normal e as reacções seguem um padrão semelhante ao observado em atmosfera normal, embora sejam um pouco mais lentas. Tal como nas reacções em atmosfera normal, observa-se a formação de um precipitado negro nas primeiras horas de reacção.

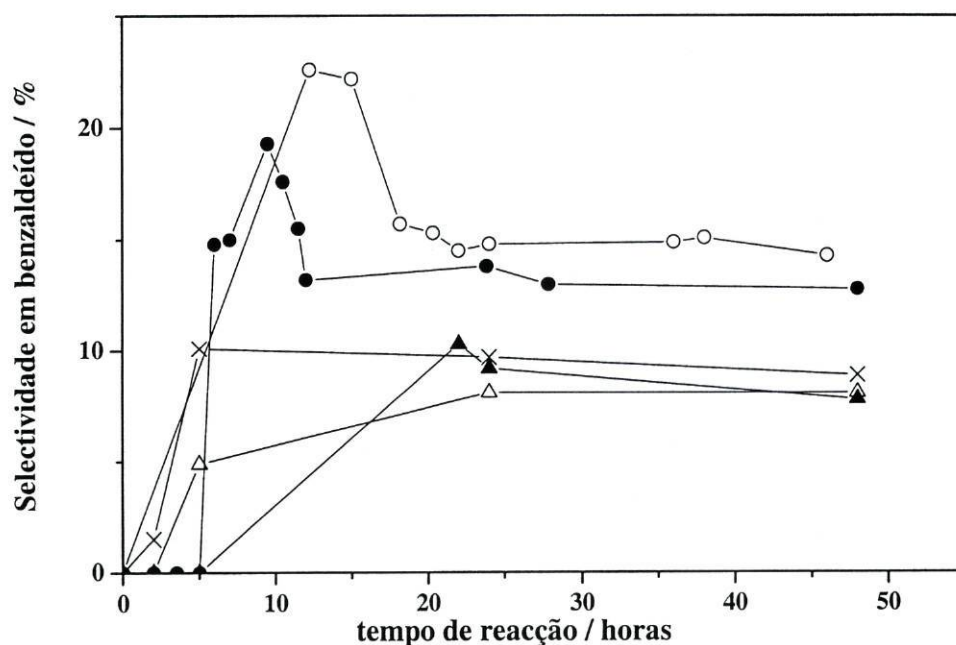
Alguns complexos apresentam um tempo de indução maior e a reacção estabiliza apenas após 24 a 30 horas, como é o caso da reacção catalisada pelo complexo [Ni(salhd)] em que a curva de conversão sofre um desvio significativo para tempos de reacção maiores em relação à reacção em atmosfera normal (Figuras 9.2 e 9.6).



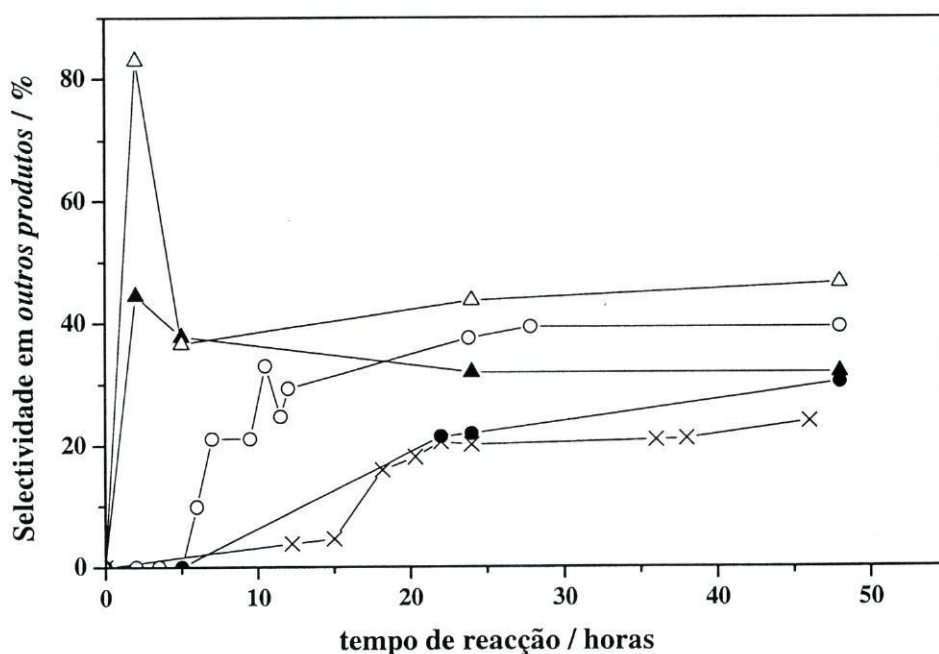
**Figura 9.6** Perfil da reacção na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl em atmosfera inerte, catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me<sub>2</sub>salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-×-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-): conversão *versus* tempo de reacção.



**Figura 9.7** Selectividade em epóxido na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me<sub>2</sub>salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-×-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-), em atmosfera inerte.



**Figura 9.8** Selectividade em benzaldeído na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me₂salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-x-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-), em atmosfera inerte.



**Figura 9.9** Selectividade em *outros produtos* da epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por: [Ni(salen)] (-Δ-), [Ni(α,α'-Me₂salen)] (-▲-), [Ni(3-MeOsalen)] (-x-), [Ni(salhd)] (-○-) e [Ni(3,5-tBusalhd)] (-●-), em atmosfera inerte.

A selectividade em epóxido é, de um modo geral, superior à obtida em atmosfera normal e a selectividade em benzaldeído inferior. Ao contrário das reacções em atmosfera normal, este produto já não é o que se forma em primeiro lugar, verificando-se inicialmente a formação de epóxido ou de *outros produtos*.

Independentemente do complexo utilizado, a selectividade dos produtos estabiliza no final da reacção, que ocorre cerca de 24 horas após o seu início.

Os ensaios realizados em atmosfera inerte mostram que o oxigénio molecular não é inerte neste tipo de reacções e que afecta tanto a conversão como a selectividade dos produtos da reacção. O papel do oxigénio na reacção de epoxidação catalisada por complexos de níquel será discutido em secções seguintes.

### 9.2.2 CONVERSÃO E SELECTIVIDADE DAS REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALISADAS PELOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)

Os valores de conversão e selectividade dos produtos obtidos na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno pelos diferentes complexos de níquel em atmosfera normal foram determinados após 24 horas de reacção e apresentam-se na Tabela 9.1.

**Tabela 9.1** Reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno catalisada pelos diferentes complexos de níquel(II), em atmosfera normal.

catalisador	conversão / %	selectividade / %		
		epóxido	benzaldeído	<i>outros</i>
[Ni(salen)]	99,7	53,5	9,5	37,0
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	83,5	58,0	10,7	31,3
[Ni(3-MeOsalen)]	60,5	52,0	12,5	35,5
[Ni(salhd)]	99,3	54,0	11,0	35,0
[Ni(3,5-tBusalhd)]	53,5	53,0	19,0	28,0

Reacção em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, substrato: catalisador: transferidor de fase 1:0,025:0,03, 24 h.

Os catalisadores mais activos são os complexos sem substituintes no fragmento de aldeído, [Ni(salen)] e [Ni(salhd)], com conversões 99,7 e 99,3 %, respectivamente. Os catalisadores com menor actividade são os que apresentam substituintes no fragmento aldeído [Ni(3-MeOsalen)] e [Ni(3,5-tBusalhd)], com conversões de 60,5 e 53,5 %, respectivamente.

A conversão é significativamente afectada pelo tipo de complexo, o que sugere que a etapa de transferência de oxigénio do oxidante para o catalisador é influenciada pela natureza dos ligandos, embora não se tenha conseguido detectar nenhum padrão de comportamento dado o número de complexos estudados.

O epóxido é o produto principal em todas as reacções. A selectividade em epóxido, situada entre 52,0 e 58,0 %, é superior à obtida recentemente na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por PhIO, catalisada por complexos de níquel com ligandos do tipo *cyclam* (selectividade em epóxido entre 32 e 43 %). A selectividade dos vários produtos não depende significativamente do tipo de complexo utilizado sugerindo que não há interferência significativa do ligando no processo de transferência de oxigénio da espécie metálica para o alceno, uma vez que esta etapa condiciona os produtos obtidos na reacção [252].

Os valores de conversão e selectividade dos produtos obtidos na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno pelos diferentes complexos de níquel em atmosfera inerte foram lidos após 48 horas de reacção e apresentam-se na Tabela 9.2.

**Tabela 9.2** Reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno catalisada pelos diferentes complexos de níquel(II), em atmosfera inerte.

catalisador	conversão / %	epóxido	selectividade / %	
			benzaldeído	outros
[Ni(salen)]	61,6	60,0	8,1	31,9
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]	47,8	61,9	7,8	30,3
[Ni(3-MeOsalen)]	48,0	47,0	8,0	43,0
[Ni(salhd)]	64,0	63,0	14,5	22,5
[Ni(3,5-tBusalhd)]	55,0	53,0	13,0	34,0

Reacção em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, substrato: catalisador: transferidor de fase 1:0,025:0,03, 48 h.

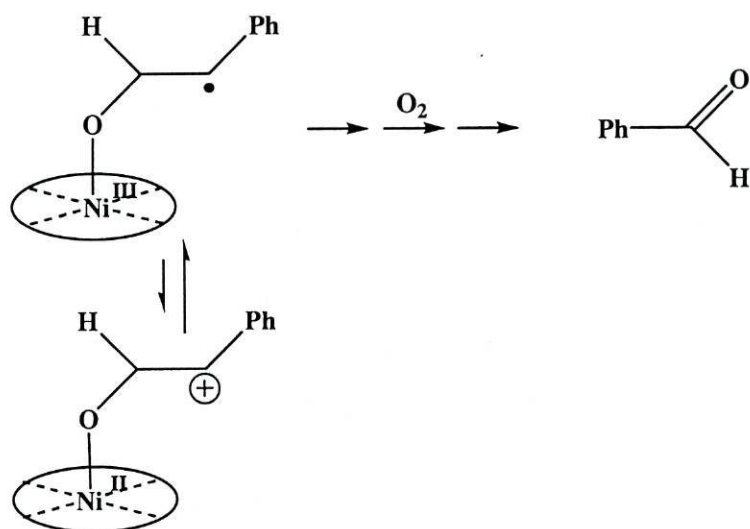
Verifica-se que, na ausência de oxigénio, os catalisadores apresentam actividade catalítica embora as conversões obtidas, entre 47,8 e 64,0 %, sejam inferiores às das reacções realizadas em atmosfera normal.

Tal como para a reacção em atmosfera normal, verifica-se a dependência da conversão com o tipo de ligando, sendo igualmente as reacções catalisadas pelos complexos sem substituintes, [Ni(salen)] e [Ni(salhd)] as que apresentam conversões

superiores. Recentemente Zsigmond *et al.* verificaram que o complexo de [Mn(salen)], sem substituintes, apresentavam maior conversão que os complexos com substituintes, [Mn(3,5-tBusalen)] e [Mn(5-Br<sub>2</sub>salen)], na epoxidação de estireno com oxigênio molecular e *tert*-BuOOH. Os autores sugeriram que os complexos com substituintes decompunham mais rapidamente o oxidante inicial (*tert*-BuOOH) [253].

A selectividade em epóxido é superior à obtida nas reacções em atmosfera normal, excepto para o complexo [Ni(3-MeOsalen)], em que a selectividade em epóxido é ligeiramente inferior na reacção em atmosfera inerte; esta reacção é a que apresenta menor selectividade em epóxido. A ausência de oxigênio do meio reaccional não impediu a formação de benzaldeído, embora, de um modo geral, a selectividade deste produto seja menor.

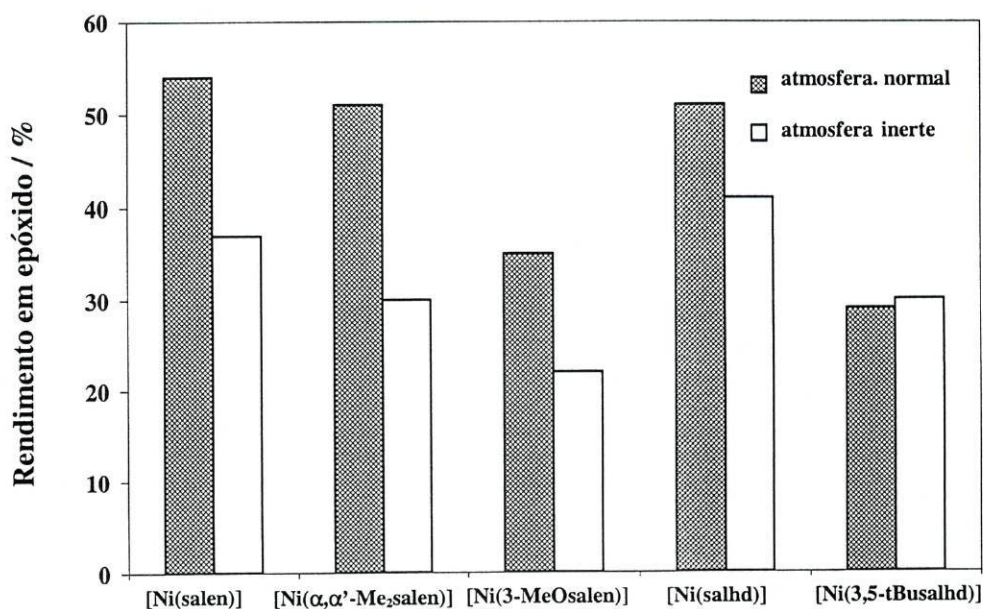
Burrows e colaboradores [153,162] observaram igualmente que as reacções de epoxidação de *trans*-β-metilestireno com iodosilbenzeno catalisadas por complexos de níquel com ligandos *ciclam* eram sensíveis à presença de O<sub>2</sub> na reacção. A diminuição do rendimento em benzaldeído nas epoxidações que foram realizadas em atmosfera isenta de oxigênio em relação às reacções realizadas em atmosfera normal, levaram os autores a propor a formação de um intermediário que é um radical na etapa de transferência de oxigênio da espécie oxo-metálica para justificar a elevada conversão em benzaldeído obtida nas reacções em atmosfera normal [162]. Na Figura 9.10 representa-se o radical intermediário (que pode existir como carbocatião) que na presença de oxigênio, origina benzaldeído [153].



**Figura 9.10** Formação de benzaldeído através de um radical intermediário e oxigênio molecular.



Na Figura 9.11 representa-se o rendimento em epóxido (conversão  $\times$  selectividade) obtido para cada uma das reacções catalisadas pelos diferentes complexos de níquel(II), realizadas em atmosfera normal e em atmosfera inerte.



**Figura 9.11** Rendimento em epóxido das reacções catalisadas pelos diferentes complexos de níquel, em atmosfera normal e em atmosfera inerte.

O rendimento em epóxido é superior nas reacções em atmosfera normal em relação às reacções efectuadas na ausência de oxigénio, devido à menor conversão de alceno nestas últimas, embora para o complexo [Ni(3,5-tBusalhd)] os valores são idênticos para os dois tipo de atmosferas.

O rendimento em epóxido obtido para as reacções catalisadas pelos complexos de níquel (30–55 %) em atmosfera normal é comparável ao rendimento obtido por Yamada *et al.* na epoxidação de estireno por NaOCl catalisada por complexos de Ni(II) com ligandos com esfera de coordenação  $N_2O_2$  (entre 21 e 42 %) [139].

### 9.3 OUTROS ESTUDOS RELATIVOS À ACTIVIDADE CATALÍTICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) EM FASE HOMOGÉNEA

Com o objectivo de conhecer melhor o ciclo catalítico associado à reacção de epoxidação catalisada pelos complexos de níquel(II) e de expandir as suas funções como

catalisadores, realizaram-se os seguintes estudos sobre a actividade catalítica dos complexos utilizados: (i) actividade catalítica de dois complexos de níquel quirais na epoxidação enantioselectiva de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl e o efeito da adição de bases de Lewis, (ii) comparação da reactividade do substrato *cis* com o substrato *trans*, (iii) ensaios da actividade catalítica na presença de armadilhas de radicais e (iv) caracterização e reactividade do precipitado de cor escura formado durante a reacção.

### 9.3.1 ACTIVIDADE CATALÍTICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) QUIRAIS E EFEITO DA ADIÇÃO DE BASES DE LEWIS

As reacções enantioselectivas têm por objectivo a produção de um dos enantiómeros ópticos em maior quantidade relativamente ao outro enantiómero, sendo necessário um indutor quiral que induza a selectividade preferencial de um dos enantiómeros. O indutor quiral pode ser o próprio catalisador, que deverá possuir um ou mais centros de quiralidade.

A percentagem de excesso enantiomérico, designado por %*ee*, é determinado pela subtracção da quantidade de um dos enantiómeros relativamente ao outro dividida pela soma da quantidade dos dois enantiómeros.

A actividade catalítica dos complexos quirais [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] e [Ni(1*R*,2*R*-naphd)] foi testada relativamente à epoxidação enantioselectiva de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl, em atmosfera normal. As reacções foram realizadas segundo o procedimento experimental descrito no Capítulo 4.

Verificou-se que à temperatura ambiente não se obtinha qualquer excesso enantiomérico, pelo que as reacções enantioselectivas foram realizadas a 4-5 °C. A diminuição de temperatura torna a reacção mais lenta, favorecendo a indução de quiralidade [99,134].

As reacções enantioselectivas foram também realizadas na presença de imidizola, 4-metilmorfilina *N*-óxido (NMO) e piridina no meio reaccional, uma vez que vários estudos sobre a epoxidação de alcenos catalisada por complexos de *salen* com manganês e por metaloporfirinas demonstraram que a utilização de uma base de Lewis pode contribuir para um aumento da conversão e da enantioselectividade [141].

Na Tabela 9.3 apresentam-se os resultados obtidos para a reacção catalisada por [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] e na Tabela 9.4 os resultados obtidos para a reacção catalisada por

[Ni(1*R*,2*R*-naphd)]; em ambas incluem-se os resultados obtidos após a adição de algumas bases de Lewis ao meio reaccional.

**Tabela 9.3** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por [Ni(1*S*,2*S*-salhd)], 0-4 °C.

aditivo	conversão / %	selectividade / %			%ee
		epóxido	benzaldeído	outros	
—	10,0	36,1	54,2	9,7	5
imidazola <sup>a</sup>	28,0	65,5	8,4	26,1	10
NMO <sup>b</sup>	43,0	44,5	36,5	19,0	30

Aditivo:catalisador: <sup>a</sup> 3:1, <sup>b</sup> 4:1.

**Tabela 9.4** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl catalisada por [Ni(1*R*,2*R*-naphd)], 0-4 °C.

aditivo	conversão / %	selectividade / %			%ee
		epóxido	benzaldeído	outros	
—	8,3	27,1	72,9	0,0	3
imidazola <sup>a</sup>	4,4	34,5	65,5	0,0	9
piridina <sup>b</sup>	52,0	40,0	29,4	30,6	12

Aditivo:catalisador: <sup>a</sup> 10:1, <sup>b</sup> 10:1.

Verifica-se que o abaixamento da temperatura da reacção catalisada por [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] origina apenas 10,0 % de conversão de alceno, apresentando igualmente um valor menor para a selectividade em epóxido e maior para a selectividade em benzaldeído, quando comparada com a reacção à temperatura ambiente catalisada pelo complexo aquiral (Tabela 9.1); o excesso enantiomérico é apenas de 5%. No entanto, a adição de imidazola ou NMO origina um aumento da conversão e da selectividade em epóxido, aumentando igualmente o excesso enantiomérico.

A reacção catalisada por [Ni(1*R*,2*R*-naphd)] apresenta igualmente conversão e selectividade em epóxido baixas, que aumentam ligeiramente com a adição de imidazola à reacção; o excesso enantiomérico obtido é 9 %, mas a conversão é igualmente baixa. A adição de piridina faz, no entanto, aumentar conversão da reacção para 52,0 %, a

selectividade em epóxido e o excesso enantiomérico aumentam também para 40,0 e 12%, respectivamente.

Os valores de %*ee* obtidos nas reacções aproximam-se dos valores obtidos recentemente por Kureshy *et al.* na utilização de complexos de níquel(II) quirais com esfera de coordenação N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do tipo *oxima* como catalisadores da epoxidação de alcenos não funcionalizados por oxigénio molecular na presença de um aldeído (condições Mukiyama) a 0°C [158] e são inferiores aos obtidos pelos mesmos autores na epoxidação com NaOCl [160].

O aumento selectividade em epóxido, da enantioselectividade e da conversão da reacção por adição de bases de Lewis foi também observado quer no sistema de Jacobsen-Katsuki em que se verificou que na epoxidação de estireno catalisada pelo complexo de Jacobsen, o rendimento químico e o excesso enantiomérico aumentam com a adição de *N*-óxidos [144,254], quer no sistema catalisado por complexos de crómio com ligandos *salen*, para o qual Gilheany e colaboradores obtiveram recentemente um aumento de cerca de 30% no excesso enantiomérico após adição de fosfites [255]. Embora o mecanismo de actuação dos aditivos na reacção não esteja totalmente clarificado, os estudos mais recentes sugerem que a base de Lewis coordena axialmente ao complexo e induz planaridade no plano equatorial, tornando-se esta conformação mais favorável à indução de quiralidade [144] (Capítulo 2). No caso dos complexos de níquel, a adição de um ligando que coordena axialmente pode favorecer igualmente a formação da espécie oxo-metálica com uma conformação mais favorável à indução de quiralidade, tal como se observa no caso dos catalisadores de manganês e crómio.

Apesar dos excessos enantioméricos serem inferiores aos obtidos em outros sistemas, nomeadamente no sistema Jacobsen-Kastuki, os resultados obtidos mostram que, nas condições utilizadas, os complexos de níquel(II) com ligandos *salen* podem efectivamente funcionar como catalisadores enantioselectivos na epoxidação de *trans*-β-metilestireno por NaOCl e que, conseqüentemente, o mecanismo da reacção deverá ser distinto do mecanismo de natureza radical proposto pelos grupos de Burrows [156] e Feringa [159] (Capítulo 2).

### 9.3.2 ESTEREOSELECTIVIDADE E ISOMERIZAÇÃO *cis-trans*

De modo a avaliar a estereoselectividade da reacção de epoxidação de alcenos catalisada pelos complexos de níquel, foi epoxidada uma mistura *cis*- $\beta$ -metilestireno:*trans*- $\beta$ -metilestireno, 60:40, com NaOCl seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4, utilizando como catalisador o complexo [Ni(salhd)].

Após 24 horas de reacção, 71 % do alceno *trans* tinha sido convertido enquanto que o alceno *cis* apresentava apenas 21% de conversão. O epóxido formado foi 100 % o isómero *trans*. Estes resultados mostram que: (i) os substratos *trans* são preferidos neste tipo de sistema e que este tipo de substrato é epoxidado estereoespecificamente, ou seja, o alceno *trans* origina apenas epóxido *trans* e (ii) quando se utiliza o substrato *cis* ocorre isomerização em epóxido *trans*. Estes resultados podem ser explicados pela formação de um radical intermediário no passo de transferência de oxigénio para o alceno, como representado na Figura 9.12.

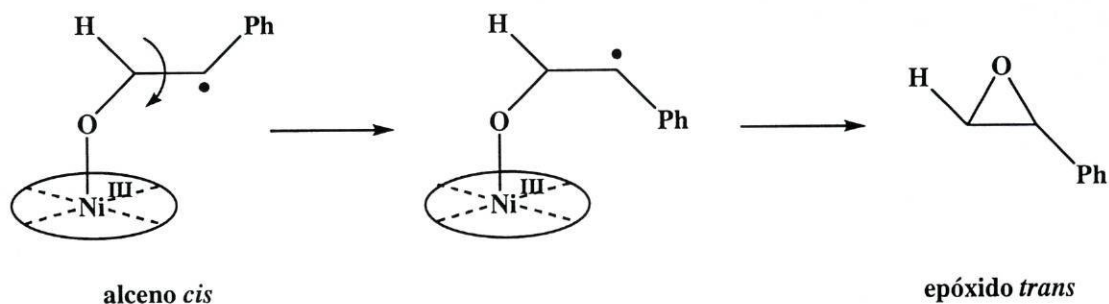


Figura 9.12 Isomerização de um alceno *cis* em epóxido *trans*.

A isomerização *cis/trans* foi também observada por Srinivasan e Kochi na epoxidação catalisada por complexos de manganês com ligandos *salen*, tendo sido explicado utilizando o argumento referido no parágrafo anterior e Figura 9.12 [113].

Note-se que, no caso dos complexos de níquel(II), a formação de um intermediário de natureza radical na etapa de transferência de oxigénio para o alceno é também corroborada pela observação da diminuição do rendimento em benzaldeído quando a reacção é realizada em atmosfera inerte (*vide supra*).

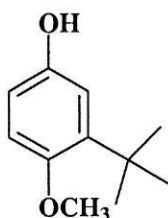
### 9.3.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE UMA ARMADILHA DE RADICAIS DE CARBONO (TEMPO)

Para testar a formação de radicais de carbono na reacção utilizou-se a armadilha de radicais 2,2,6,6-tetra-metil-piperidino *N*-óxido (TEMPO)[256] na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl catalisada por [Ni(salhd)].

A experiência foi realizada seguindo o procedimento adoptado para as reacções de epoxidação descrito no Capítulo 4 adicionando-se ao meio reaccional, em proporções equimolares com o substrato, a armadilha de radicais TEMPO. Após 18 horas de reacção ainda não tinha havido conversão significativa de alceno. Num ensaio paralelo realizado nas mesmas condições e utilizando o catalisador de Jacobsen, verificou-se que, na presença de TEMPO, a conversão da reacção diminuía drasticamente de cerca de 100 % para apenas 3%. A inibição da reacção por captura de radicais de carbono é um forte indicador de que o mecanismo da reacção envolve a formação deste tipo de espécies. Os resultados sugerem que a formação de um radical de carbono como intermediário na etapa de transferência de oxigénio para o alceno é comum ao sistema de Katsuki-Jacobsen e ao das reacções catalisadas por complexos de níquel(II) [136].

### 9.3.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE UMA ARMADILHA DE RADICAIS DE OXIGÉNIO (BHA)

O 2+3-*tert*-butil-hidroxianisola, BHA (Figura 9.13) é um reconhecido anti-oxidante utilizado frequentemente para testar a formação de radicais de oxigénio em química alimentar e farmacológica [257,258].



**Figura 9.13** 2+3-*tert*-butil-hidroxianisola (BHA).

A mesma reacção catalítica decrita em 9.3.3 foi realizada na presença de BHA seguindo o procedimento geral para as reacções de epoxidação em fase homogénea descrito no Capítulo 4, mas em que BHA foi adicionado ao meio reaccional nas quantidades 3, 25, 50, 60, 75 ou 100 % em relação ao substrato (percentagem molar).

Na Figura 9.14 representa-se a variação da conversão de *trans*- $\beta$ -metilestireno obtida após 24 horas de reacção com a percentagem de BHA no meio reaccional e na Figura 9.15 a selectividade em epóxido, em benzaldeído e *outros produtos* em função da quantidade de BHA adicionada.

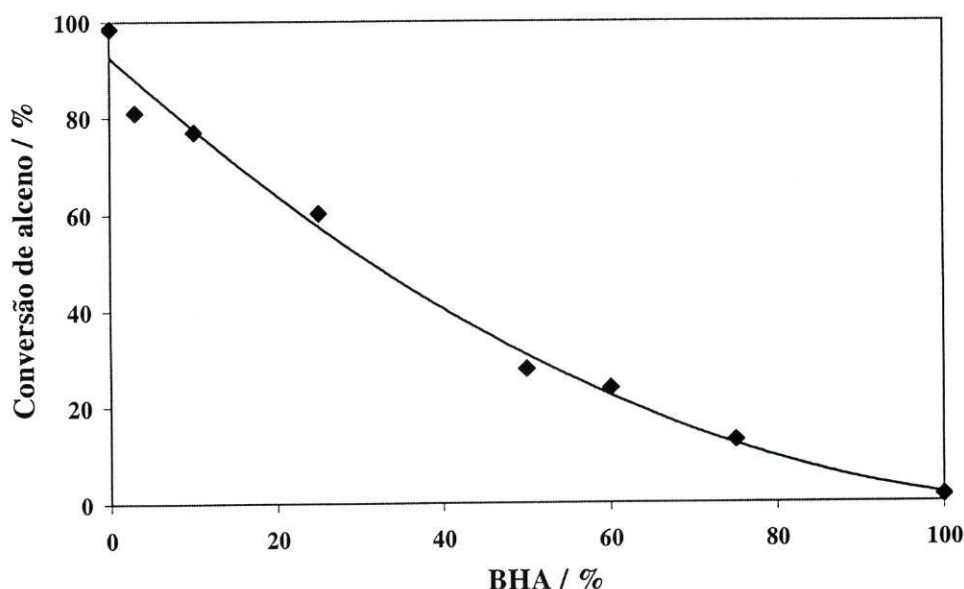
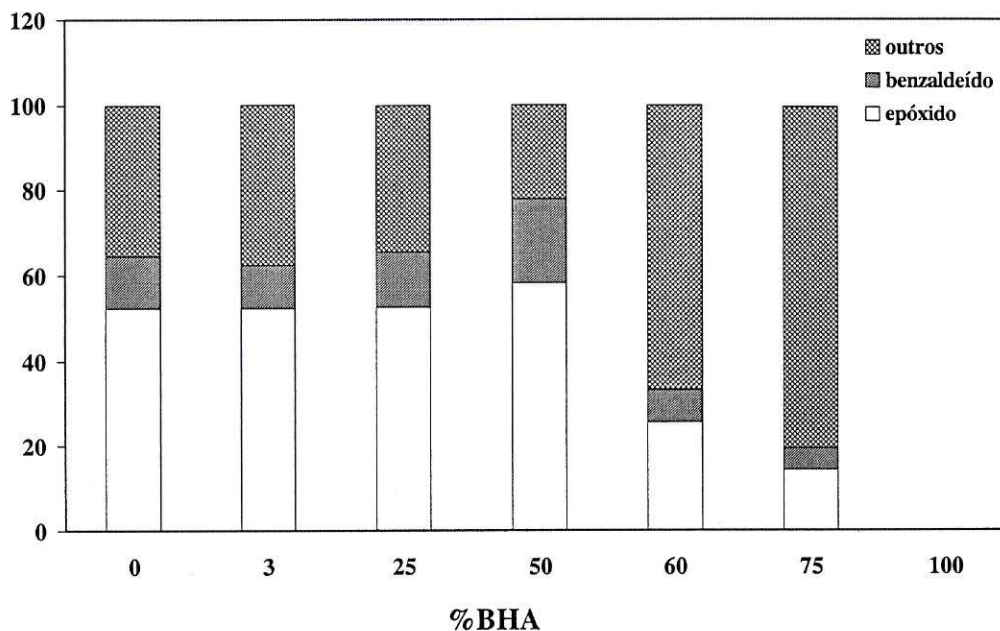


Figura 9.14 Conversão de alceno para cada concentração de BHA.

Tal como se pode verificar pela observação da Figura 9.14, a conversão de alceno diminui com a quantidade de BHA presente na reacção. Quando o BHA está presente em quantidades equimolares com o substrato (o que corresponde a 100 % de concentração de BHA na figura) a reacção é inibida totalmente.

A selectividade dos vários produtos também foi alterada pela presença de BHA na reacção. Com efeito, a selectividade em epóxido diminui quando se adiciona 60% e 75% de BHA, aumentando a selectividade em *outros produtos*. Na reacção em que se utiliza 100% de BHA, não há conversão e portanto não há formação de produtos na reacção.

Estes resultados sugerem que durante o ciclo catalítico de epoxidação poderão estar presentes espécies com oxigénio com carácter radical, assunto que será abordado na secção seguinte. A presença de BHA inibe possivelmente o mecanismo de actuação desta espécie, que deverá ser também uma das espécies responsável pela selectividade em epóxido, resultando na diminuição da conversão da reacção e da selectividade do produto desejado.



**Figura 9.15** Selectividade em epóxido, benzaldeído e outros produtos em função da quantidade de BHA adicionada.

### 9.3.5 CARACTERIZAÇÃO E REACTIVIDADE DO PRECIPITADO DE COR ESCURA

Com o objectivo de compreender o papel do precipitado de cor escura formado nas reacções, tentou-se isolá-lo da solução aquosa utilizando métodos de separação físicos, o que se mostrou impossível porque este composto se decompunha rapidamente imediatamente após a sua separação da solução aquosa.

Procedeu-se então à avaliação da reactividade desta espécie na epoxidação de alcenos utilizando o seguinte procedimento:

(i) a uma solução de diclorometano contendo o catalisador [Ni(salhd)] e o catalisador de transferência de fase nas quantidades utilizadas na reacção típica de epoxidação, foram adicionados 5 cm<sup>3</sup> de NaOCl e 2,5 cm<sup>3</sup> da solução tampão de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, nas proporções igualmente utilizadas numa reacção típica (Capítulo 4) — reacção de catálise sem substrato — e iniciou-se a agitação das duas fases. Após duas horas em agitação, a fase orgânica tinha perdido a cor típica do complexo e um precipitado de cor escura tinha-se formado na fase aquosa. A solução aquosa foi separada da fase orgânica e designada *solução 1*. Este procedimento foi repetido mas utilizando



um tempo de agitação das duas fases de três horas e meia. A fase aquosa isolada após este tempo designou-se *solução 2*.

(ii) A cada fase aquosa contendo o precipitado negro (*solução 1* e *solução 2*) adicionaram-se 5 cm<sup>3</sup> de diclorometano contendo 2,5 mmol de *trans*- $\beta$ -metilestireno e cerca de 3 mmol de *n*-decano (quantidades utilizadas numa reacção típica — Capítulo 4) e deixou-se reagir durante 24 horas, com agitação. No final das reacções o precipitado de cor escura tinha desaparecido. Os produtos formados, tanto no ensaio realizado com a *solução 1* — *ensaio 1* — como no ensaio realizado com a *solução 2* — *ensaio 2* — são os mesmos que se formam numa reacção de epoxidação típica.

(iii) um ensaio paralelo foi conduzindo com a fase orgânica preparada em (i). A esta solução adicionaram-se 2,5 mmol de *trans*- $\beta$ -metilestireno e cerca de 3 mmol de *n*-decano e deixou-se reagir, verificando-se que, após 24 horas, não ocorreu conversão significativa de alceno. Estes resultados indicam que a espécie activa não se encontra na fase orgânica.

Na Figura 9.16 apresenta-se o perfil da conversão de alceno no *ensaio 1* e no *ensaio 2* e na Figura 9.17 apresentam-se os perfis de selectividade em epóxido, benzaldeído e outros produtos para cada uma das reacções. Na Tabela 9.5 apresentam-se os resultados obtidos para cada reacção após 24 horas de reacção.

Como se pode verificar pela análise das figuras, a solução contendo o precipitado de cor escura formado a partir do complexo de níquel catalisa a reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno e o perfil das reacções não apresenta o período de indução da reacção típica de catálise.

A selectividade dos produtos também segue um perfil semelhante sendo o benzaldeído o produto que se forma primeiro e cuja selectividade vai diminuindo ao longo da reacção; por outro lado, a selectividade em epóxido aumenta com o tempo de reacção.

A análise dos resultados da Tabela 9.5, mostra que a conversão é superior utilizando a solução com o precipitado escuro que ficou mais tempo em contacto com o catalisador, mas que as selectividades são praticamente iguais nos dois casos o que sugere que a espécie activa é a mesma mas que a quantidade de espécie activa formada deve ser menor quando a fase aquosa é separada após duas horas em relação à das três horas e meia.

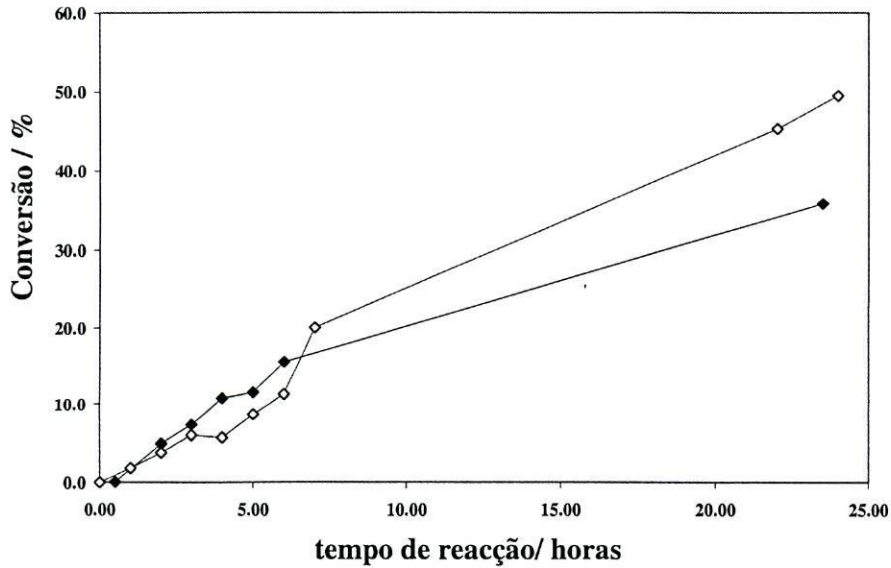


Figura 9.16 Perfil da reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno no *ensaio* 1 (—□—) e no *ensaio* 2 (—◊—). Conversão *versus* tempo de reacção.

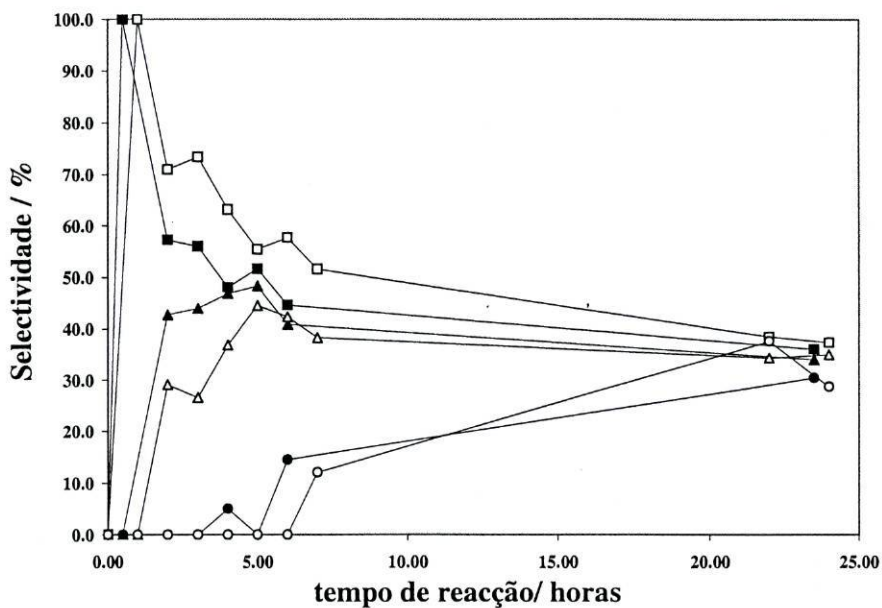


Figura 9.17 Perfis de selectividade dos produtos da epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno no *ensaio* 1: epóxido (—▲—), benzaldeído (—■—) e *outros produtos* (—●—) e no *ensaio* 2: epóxido (—△—), benzaldeído (—□—) e *outros produtos* (—○—).

**Tabela 9.5** Conversão de alceno e selectividade dos produtos obtidos no *ensaio* 1 e no *ensaio* 2.

ensaio	conversão / %	epóxido	selectividade / %	
			benzaldeído	outros
1	35,8	33,9	35,8	29,6
2	49,5	34,8	37,2	28,6

Quando se comparam as reacções realizadas com o precipitado de cor escura com a reacção de epoxidação típica, após 24 horas de reacção, verifica-se que a selectividade em epóxido é menor e a selectividade em benzaldeído é maior quando se utiliza o precipitado de cor escura.

Estes resultados indicam inequivocamente que o precipitado de cor escura é a forma activa do catalisador de níquel no ciclo catalítico (*vide infra*).

#### 9.4 ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O MECANISMO DA REACÇÃO EM FASE HOMOGÉNEA

Os resultados obtidos nas reacções catalisadas pelos complexos de níquel(II) permitem concluir que a espécie activa na reacção de catálise é uma espécie de oxo-metálica de níquel derivada do catalisador em que o estado de oxidação do níquel é superior a +2, muito embora, nas condições experimentais utilizadas, não tenha sido possível identificar sem ambiguidade o estado de oxidação do níquel.

A formação de uma espécie oxo-metálica é corroborada pelas seguintes observações:

(i) a formação de um precipitado de cor escura, activo na reacção, que sugere a formação de uma espécie oxo-metálica activa;

(ii) os complexos de níquel(II) quirais mostraram actividade catalítica em reacções enantioselectivas o que implica que haja uma interacção do complexo com o substrato, de modo a que a quiralidade seja induzida aos produtos da reacção. Essa interacção deve ser feita através de uma espécie oxo-metálica intermediária, pelo que, o mecanismo puramente radical proposto por Burrows [156], sem interacção directa do catalisador com o substrato (Capítulo 2) não justificaria os resultados obtidos;

(iii) os complexos de níquel(II) com este tipo de ligandos podem ser oxidados electroquimicamente a espécies hexacoordenadas de níquel(III) em solventes

coordenantes [259,260] e fotoquimicamente a um estado de oxidação superior a +2 [261].

Esta etapa catalítica encontra paralelo nos ciclos catalíticos propostos para a reacção de epoxidação catalisada por complexos de crómio e de manganês em que a espécie oxo-metálica de estado de oxidação elevado ( $M^V=O$ ) é definitivamente aceite como o intermediário activo na etapa de transferência de oxigénio do oxidante para o alceno (Capítulo 2).

No que respeita à etapa de transferência de oxigénio da espécie oxo-metálica de níquel para o substrato os resultados obtidos sugerem a formação de um radical intermediário, devido (i) à diminuição da selectividade de benzaldeído nos ensaios realizados em atmosfera inerte, (ii) à captura de radicais de carbono por TEMPO e (iii) à ocorrência de isomerização *cis/trans*.

Os baixos valores de %*ee* obtidos, que são consideravelmente inferiores aos obtidos no sistema de Jacobsen-Katsuki, podem ser devidos à geometria particular dos complexos de níquel *salen* que não favorece a indução de quiralidade [160]. Neste caso, a introdução de um ligando que coordena na posição axial (aditivo) proporciona uma geometria mais favorável, aumentando a enantioselectividade.

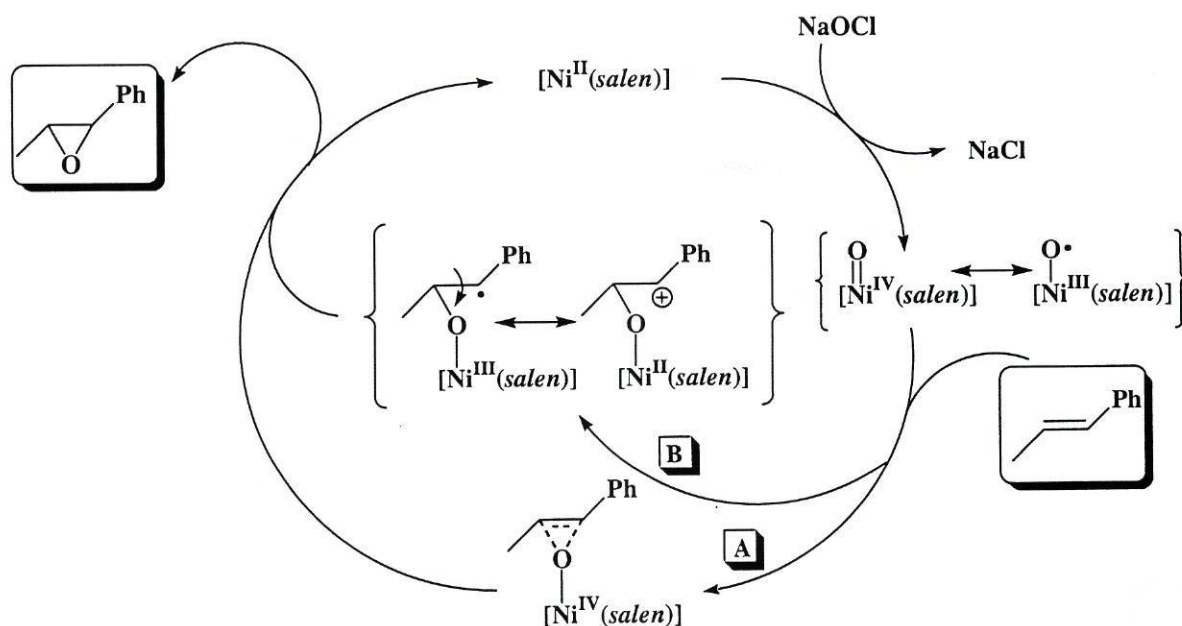
Gilheany e colaboradores [109,131-133], nos seus estudos sistemáticos realizados com os complexos de crómio, verificaram que para estes complexos o rendimento em epóxido e a enantioselectividade das reacções era significativamente menor que no sistema de Katsuki-Jacobsen e que a estereoselectividade apresentava também diferenças (alcenos-*trans* mais reactivos que alcenos-*cis*) e sugeriram que as diferenças observadas entre os dois sistemas se deviam ao complexo de crómio apresentar uma conformação diferente da dos complexos de manganês. Recentemente, Katsuki e colaboradores [262-264] demonstraram que os aspectos conformacionais e estruturais dos complexos de manganês afectam o grau de indução assimétrica (enantioselectividade) e que estes são alterados pela coordenação axial de um aditivo e pela interacção do aditivo com o ligando.

Assim, é possível propor um mecanismo para a reacção catalisada por complexos de níquel utilizados baseado essencialmente no que se encontra descrito para complexos de manganês e crómio com ligandos *salen* e que se apresenta na Figura 9.16.

No mecanismo proposto, o primeiro passo da reacção consiste na formação da espécie oxo-metálica de níquel com estado de oxidação superior, que se representa como uma espécie cuja valência provável é intermédia entre os dois casos extremos representados na Figura 9.16 ( $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$  ou  $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$ ). Segue-se a aproximação do substrato ao catalisador e o passo de transferência de oxigénio para o alceno que pode seguir dois mecanismos possíveis (A ou B, na Figura 9.18):

(A) mecanismo concertado em que a ligação dupla do alceno sofre um ataque directo da espécie oxo-metálica, seguindo-se a cisão heterolítica que dá origem ao epóxido.

(B) mecanismo passo a passo (stepwise): forma-se um intermediário de natureza radical (que pode estabilizar como carbocatião), seguindo-se a cisão homolítica que dá origem ao epóxido.



**Figura 9.18.** Mecanismo proposto para a reacção de epoxidação de alcenos catalisada pelos complexos de níquel(II).

Após a formação do epóxido, o catalisador regressa à sua forma original, embora possa haver decomposição parcial do catalisador ou formação de oxo-dímeros como observado nos sistemas catalisados por complexos de manganês [119]. De acordo com os

resultados experimentais obtidos, que sugerem a formação de um radical intermediário, o mecanismo B é preferencial.

## 9.5 EPOXIDAÇÃO DE *trans*- $\beta$ -METILESTIRENO COM NaOCl CATALISADA PELOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NOS ZEÓLITOS (FASE HETEROGÉNEA)

A utilização de catalisadores homogêneos suportados facilita o manuseamento do catalisador e aumenta a estabilidade dos centros activos. No caso do suporte ser um zeólito, os poros e canais, funcionam como peneiros moleculares introduzindo a propriedade de selectividade de forma em catalisadores baseados em complexos de metais. Os zeólitos podem também proporcionar maior estabilidade aos complexos de metais e às espécies intermediárias activas [20] que se formam no ciclo catalítico [32].

A actividade catalítica dos complexos [Ni(salen)], [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], [Ni(3-MeOsalen)] e [Ni(salhd)] encapsulados no zeólito NaX e NaY foi avaliada na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl. As reacções foram efectuadas seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4. Ao contrário das reacções em fase homogénea, não se utilizou um transferidor de fase pois neste caso o catalisador encontra-se no estado sólido.

Os produtos obtidos foram epóxido, benzaldeído e *outros produtos*, tal como na catálise homogénea, embora as reacções decorram em tempo superior (48 horas). Os ensaios em branco foram realizados utilizando os zeólitos permutados, Ni@NaX ou Ni@NaY, como catalisadores.

### 9.5.1 EPOXIDAÇÃO DE *trans*- $\beta$ -METILESTIRENO CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NO ZEÓLITO NaX

A actividade catalítica dos complexos encapsulados no zeólito NaX foi testada em atmosfera normal e em atmosfera inerte. Os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 9.6 e 9.7, respectivamente. O ensaio em branco, realizado com o Ni@NaX como catalisador, não apresenta conversão significativa de alceno, quer nas experiências realizadas em atmosfera normal, quer em atmosfera isenta de oxigénio.

**Tabela 9.6** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaX, em atmosfera normal.

catalisador	conversão / %	selectividade / %		
		epóxido	benzaldeído	outros
Ni@NaX	0,3	—	—	—
[Ni(salen)]@NaX	71,0	40,2	22,8	37,0
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	87,5	53,2	15,1	31,7
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	19,1	21,6	35,6	42,8
[Ni(salhd)]@NaX	26,8	28,1	27,2	44,7

As actividades catalíticas dos zeólitos modificados com os complexos são também dependentes do complexo encapsulado. Nas reacções em atmosfera normal, o máximo de conversão (87,5 %) obtém-se para o zeólito [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaX e é também com este catalisador que se obtém a maior selectividade em epóxido. Para os restantes zeólitos, a conversão é menor, obtendo-se para o zeólito [Ni(3-MeOsalen)]@NaX o valor mais baixo (19,1 %).

**Tabela 9.7** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaX, em atmosfera inerte.

catalisador	conversão / %	selectividade / %		
		epóxido	benzaldeído	outros
Ni@NaX	0,0	—	—	—
[Ni(salen)]@NaX	62,2	59,1	12,9	28,0
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaX	61,5	58,8	12,6	28,6
[Ni(3-MeOsalen)]@NaX	38,6	43,5	14,4	42,1
[Ni(salhd)]@NaX	12,5	40,7	7,3	52,0

Em atmosfera isenta de oxigénio, verificou-se que a conversão é inferior em relação à reacção em atmosfera normal, tal como nas reacções em fase homogénea, excepto no caso do zeólito [Ni(3-MeOsalen)]@NaX. Em todas as reacções catalisadas pelos zeólitos, a selectividade em benzaldeído é menor quando as reacções são realizadas em atmosfera

inerte favorecendo, de um modo geral, a selectividade em epóxido, de modo análogo ao observado nas reacções em fase homogénea.

Em todos os casos, excepto na reacção catalisada pelo [Ni(3-MeOsalen)]@NaX, observou-se no decorrer da reacção, que a solução foi adquirindo coloração indicando que a lixiviação dos complexos ocorreu em alguma extensão. A lixiviação dos complexos foi também comprovada pela observação da diminuição ou desaparecimento das bandas de infra-vermelho do complexo nos espectros de infra-vermelho dos catalisadores após a reacção [63].

### 9.5.2 EPOXIDAÇÃO DE *trans*- $\beta$ -METILESTIRENO CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS NO ZEÓLITO NaY

A actividade catalítica dos complexos encapsulados no zeólito NaX foi testada em atmosfera normal e em atmosfera inerte. Os resultados obtidos apresentam-se nas tabelas 9.8 e 9.9, respectivamente. Tal como na reacção catalisada pelo zeólito Ni@NaX, as reacções catalisadas pelo zeólito Ni@NaY não apresentam conversão significativa de alceno.

**Tabela 9.8** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaY, em atmosfera normal.

catalisador	conversão / %	selectividade / %		
		epóxido	benzaldeído	outros
Ni@NaY	1,0	—	—	—
[Ni(salen)]@NaY	29,9	33,6	16,0	50,4
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	62,1	44,8	22,4	32,8
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	18,7	25,3	59,5	15,2
[Ni(salhd)]@NaY	43,6	48,1	22,7	29,2

Nas reacções realizadas em atmosfera normal, a menor conversão de alceno obtém-se para o catalisador [Ni(3-MeOsalen)]@NaY (18,7 %) e a maior conversão com o zeólito [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaY (62,1 %), de modo análogo ao observado para o



zeólito NaX. Esta relação mantém-se na reacção realizada em atmosfera isenta de oxigénio.

**Tabela 9.9** Conversão e selectividade de produtos obtidas na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno com NaOCl por complexos de níquel(II) encapsulados em NaY, em atmosfera inerte.

catalisador	conversão / %	selectividade / %		
		epóxido	benzaldeído	outros
Ni@NaY	0,0	—	—	—
[Ni(salen)]@NaY	48,1	60,1	17,8	22,1
[Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me <sub>2</sub> salen)]@NaY	64,1	64,1	15,7	20,2
[Ni(3-MeOsalen)]@NaY	31,8	38,0	30,7	31,3
[Ni(salhd)]@NaY	42,7	58,8	13,7	27,5

De um modo geral, as conversões obtidas em atmosfera normal são semelhantes às reacções em atmosfera isenta de oxigénio, excepto para os zeólitos [Ni(salen)]@NaY e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, cujas conversões são superiores em atmosfera inerte. O rendimento em epóxido (conversão  $\times$  selectividade em epóxido) obtido para esta reacção em atmosfera normal é cerca de 10 %, valor semelhante ao obtido por Chatterjee *et al.* na epoxidação de ciclo-hexeno por NaOCl catalisada por [Ni(salen)] encapsulado em NaY (13 %) [68].

Em todas as reacções, a selectividade em benzaldeído é menor quando as reacções são realizadas em atmosfera inerte favorecendo, de um modo geral, a selectividade em epóxido, tal como foi verificado para as reacções catalisadas pelo zeólito NaX com os diferentes complexos.

Em todos os casos, excepto na reacção catalisada pelo [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, observou-se no decorrer da reacção, que a solução foi adquirindo coloração indicando que a lixiviação dos complexos ocorreu em alguma extensão. A lixiviação dos complexos foi também comprovada pela observação da diminuição ou desaparecimento das bandas de infra-vermelho do complexo nos espectros de infra-vermelho dos catalisadores após a reacção [63].

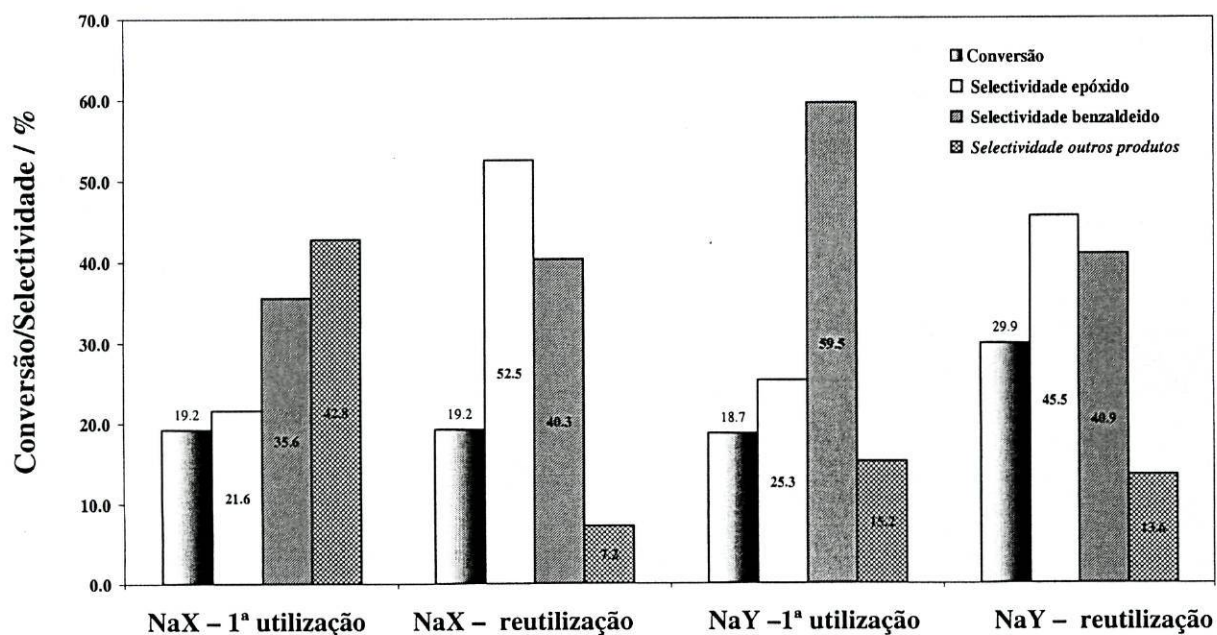
### 9.5.3 REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A lixiviação é uma das principais limitações dos catalisadores suportados, que pode ser ainda agravada quando os substratos, os oxidantes ou os produtos podem reagir com o suporte [6]. Por esta razão, torna-se necessário proceder a estudos de reutilização dos catalisadores.

Como foi referido nas secções anteriores apenas os catalisadores [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY não sofreram lixiviação, pelo que foram os catalisadores escolhidos para os estudos de reutilização.

O procedimento adoptado para a reutilização dos materiais seguiu o procedimento descrito por Sheldon e colaboradores [6]: após a reacção de epoxidação, os catalisadores foram separados do meio reaccional por filtração, lavados diversas vezes com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e secos a 120 °C durante duas horas. Os materiais foram novamente testados nas reacções de epoxidação em atmosfera normal, seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4 para as reacções heterogéneas.

Na Figura 9.19 representa-se as conversões e a selectividade dos produtos obtidas para a primeira utilização de [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY e na sua reutilização na reacção de epoxidação de *trans*-β-metilestireno com NaOCl.



**Figura 9.19** Conversão e selectividade dos produtos da reacção de *trans*-β-metilestireno catalisada pelos zeólitos [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, na primeira e na segunda utilização, em atmosfera normal.

Verifica-se que a actividade catalítica de ambos os catalisadores, [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, não se alterou significativamente. No caso da reutilização do zeólito NaY observou-se mesmo um aumento da conversão da reacção em cerca de 11 %. Este resultado é extremamente importante pois um dos aspectos mais relevantes associados aos catalisadores suportados é a estabilização do centro activo pelo suporte e a inibição da decomposição do catalisador, como acontece frequentemente nas reacções em fase homogénea. A selectividade em epóxido aumentou na reutilização de ambos os catalisadores, enquanto a quantidade de *outros produtos* diminuiu. A elevada selectividade em outros produtos observada na primeira utilização pode ser devida a efeitos da matriz nos produtos formados (por exemplo, a acidez do zeólito), efeito esse que pode ter diminuído após o acondicionamento prévio da matriz na primeira utilização (por exemplo, o contacto com a solução básica de NaOCl).

A melhoria da actividade catalítica e da selectividade da reacção com a reutilização mostra que estes são catalisadores eficientes e que a sua utilização na epoxidação em fase heterogénea pode ser vantajosa.

## 9.6 COMPARAÇÃO DAS REACÇÕES EM FASE HETEROGÉNA COM AS REACÇÕES EM FASE HOMOGÉNEA

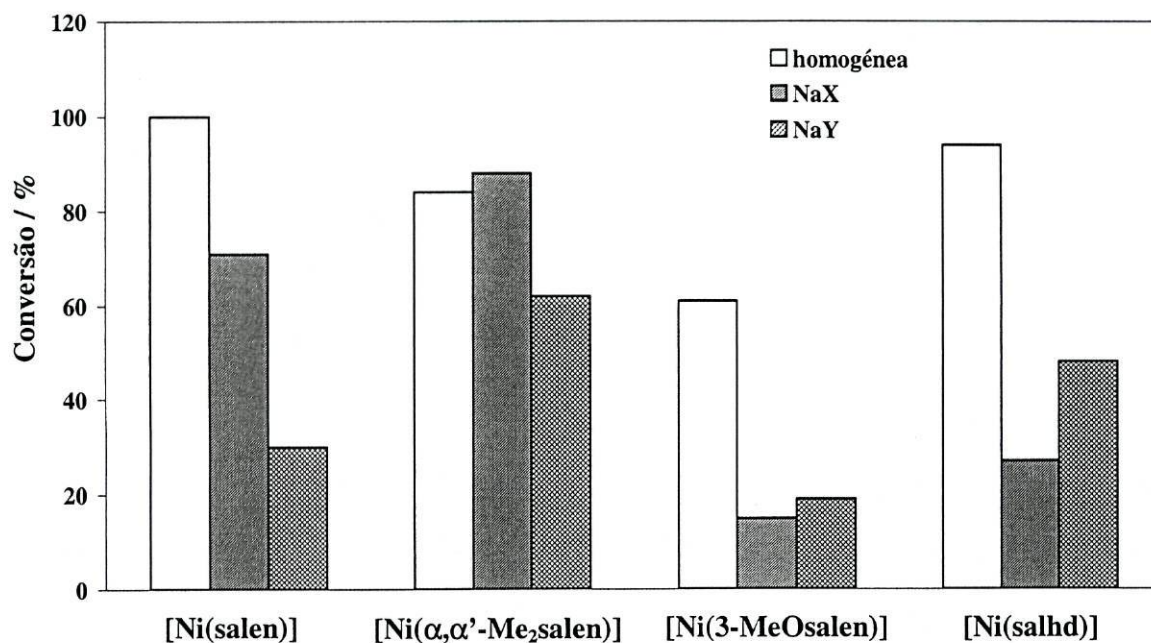
Os resultados obtidos nas reacções em fase homogénea foram comparados com os resultados obtidos nas reacções em fase heterogénea de modo a avaliar a influência da encapsulação dos complexos na sua actividade catalítica.

A primeira diferença entre os dois tipos de catalisador a referir é o tempo de reacção: as reacções em fase heterogénea são mais lentas que em fase homogénea, o que tem sido atribuído às restrições impostas pelos poros da estrutura à difusão do substrato, oxidante e produtos da reacção [265].

Na Figura 9.20 apresenta-se a conversão de *trans*- $\beta$ -metilestireno obtida nas reacções catalisadas pelos complexos [Ni(salen)], [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], [Ni(3-MeOsalen)] e [Ni(salhd)] em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera normal e na Figura 9.21, em atmosfera inerte.

Em relação às reacções em fase homogénea, as reacções catalisadas pelos complexos encapsulados nos zeólitos NaX e NaY apresentam, de um modo geral, menor conversão de alceno. As diferenças na conversão de alceno entre a reacção em fase

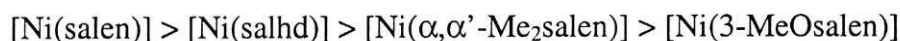
homogénea e as reacções com os zeólitos NaX e NaY modificados são mais acentuadas em atmosfera normal do que em atmosfera inerte.



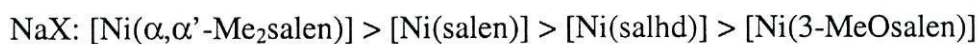
**Figura 9.20** Conversão de *trans*- $\beta$ -metilestireno na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera normal.

Tal como verificado nas reacções homogéneas, a conversão das reacções heterogéneas varia com o complexo encapsulado. Para as reacções realizadas em atmosfera normal a conversão da reacção decresce na seguinte ordem:

a) reacções homogéneas:

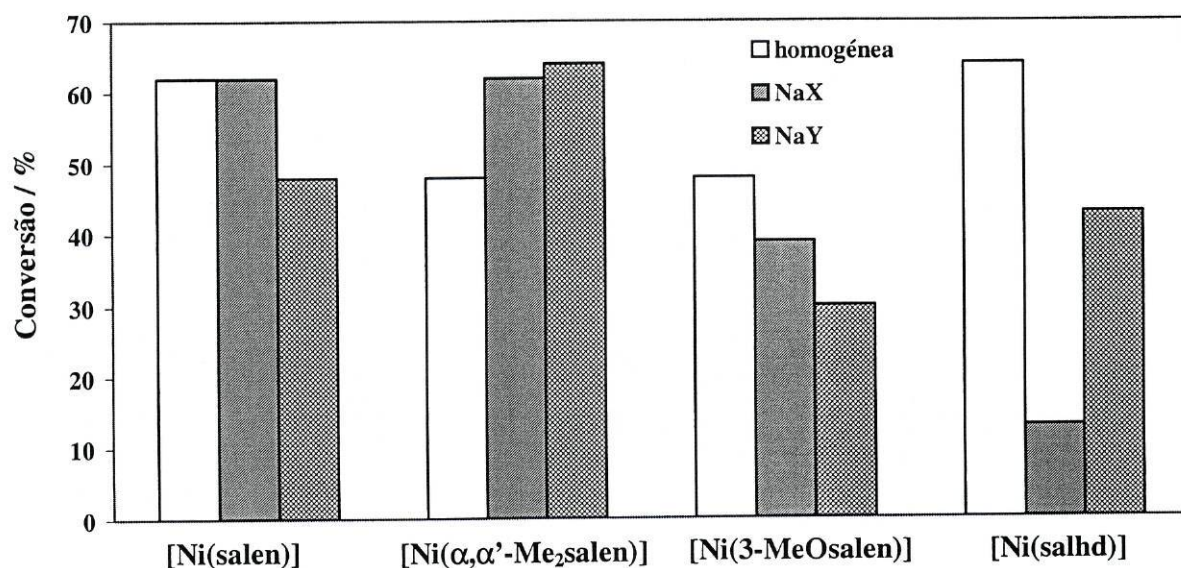


b) reacções heterogéneas:



A análise aos valores das conversões, mostra que a reacção catalisada pelo zeólito [Ni(salhd)]@NaX apresenta uma conversão significativamente menor (26,8 %) relativamente à reacção em fase homogénea (99,3 %), tanto em atmosfera normal como também em atmosfera isenta de oxigénio (12,5 % em relação a 64,0 %, em fase homogénea). O mesmo se verifica no caso do zeólito [Ni(salen)]@NaY, (29,9 %) em

relaçã o ao complexo livre (99,7 %), embora este zeólito não seja o que contém a menor quantidade de complexo. Também as reacções em atmosfera normal catalisadas pelo complexo [Ni(3-MeOsalen)], encapsulado quer no zeólito NaX quer no NaY, apresentam valores de conversão muito menores relativamente à reacção homogénea.



**Figura 9.21** Conversão de *trans*- $\beta$ -metilestireno na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera isenta de oxigénio.

Os resultados obtidos sugerem que uma quantidade elevada de complexo encapsulado pode ser prejudicial à actividade catalítica do catalisador heterogéneo, devido provavelmente ao bloqueio de poros. O fenómeno do bloqueio dos poros foi descrito por Bedioui como sendo prejudicial à difusão do substrato, tendo o autor constatado que se obtêm melhores conversões quando os complexos existem em baixa concentração na matriz [32]. Outro dos factores responsáveis pela diminuição da actividade catalítica dos complexos mais pequenos como o [Ni(salen)] e [Ni(salhd)] pode ser também a presença de mais do que uma molécula no interior de algumas cavidades o que dificulta o acesso do substrato e a diminuição da actividade catalítica. Herron verificou que os produtos formados podem bloquear os poros, e o interior do zeólito ficar saturado com produtos provocando a diminuição da sua actividade catalítica [26,266]. Se os catalisadores têm selectividades diferentes, a quantidade de produtos secundários

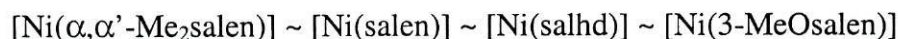
formados depende do tipo de complexo encapsulado e conseqüentemente a adsorção dos produtos e bloqueio dos poros, será também diferente para cada zeólito modificado.

Por outro lado, os zeólitos  $[\text{Ni}(\alpha, \alpha' \text{-Me}_2\text{salen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(\alpha, \alpha' \text{-Me}_2\text{salen})]@\text{NaY}$  que contém o complexo nas menores quantidades ( $0,17 \text{ mmol g}^{-1}$ , no NaX e  $0,07 \text{ mmol g}^{-1}$ , no NaY) apresentam um aumento ligeiro da conversão em relação à fase homogénea. O aumento da actividade catalítica e da selectividade de catalisadores suportados foi observado em reacções de epoxidação com NaOCl, catalisadas por complexos de manganês imobilizados em zeólitos do tipo NaY [253] e MCM-22 [267] e com complexos de manganês imobilizados em MCM-41 com *m*-CPBA como oxidante [44]. A imobilização do complexo de metal evita a sua decomposição no meio reaccional e a formação de oxo-dímeros [266].

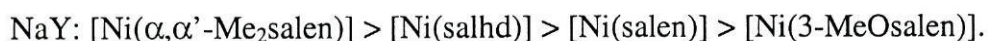
Nas Figuras 9.22 e 9.23 apresenta-se a selectividade em epóxido obtida nas reacções catalisadas pelos complexos encapsulados nos zeólitos, em atmosfera normal (Figura 9.22) e em atmosfera inerte (Figura 9.23).

Tal como verificado para a conversão em alceno, as diferenças entre a reacção em fase homogénea e em fase heterogénea são mais significativas em atmosfera normal. Para as reacções realizadas em atmosfera normal a selectividade em epóxido decresce na seguinte ordem:

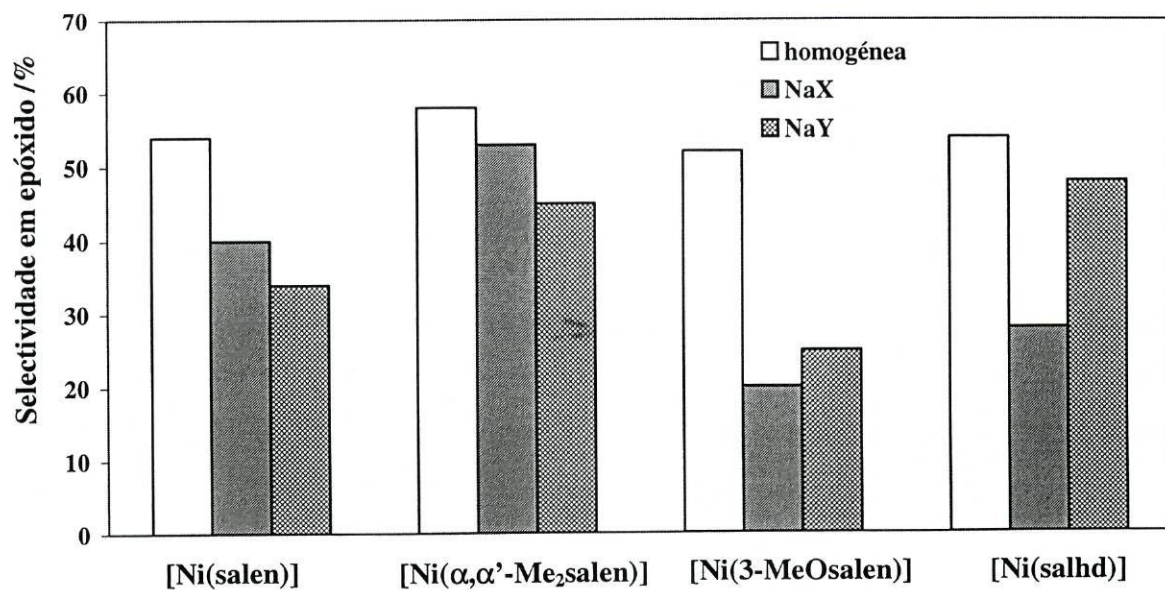
a) reacções homogéneas:



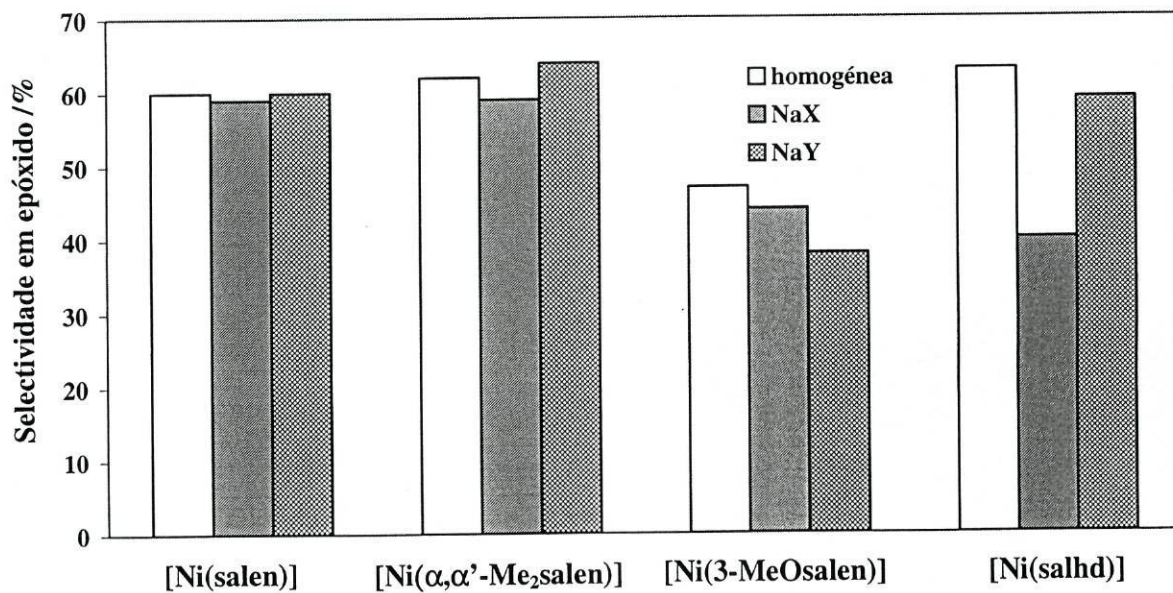
b) reacções heterogéneas:



De um modo geral, nas reacções realizadas em atmosfera normal, para cada complexo a selectividade em epóxido nas reacções heterogéneas é inferior à selectividade em epóxido obtida na reacção homogénea. Charttejee *et al.* observaram igualmente uma diminuição da selectividade em epóxido quando a reacção de epoxidação de ciclo-hexeno era efectuada por complexos de  $[\text{Ni}(\text{salen})]$  e  $[\text{Mn}(\text{salen})]$  encapsulados no zeólito NaY relativamente à reacção catalisada pelos complexos livres, que atribuíram aos pequenos poros da matriz uma vez que estes podem dificultar a difusão do substrato e oxidante até ao catalisador e a saída dos produtos [68].



**Figura 9.22** Selectividade em epóxido na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera normal.



**Figura 9.23** Selectividade em epóxido na reacção de epoxidação catalisada pelos complexos em fase homogénea e encapsulados nos zeólitos NaX e NaY, em atmosfera inerte.

Nas reacções realizadas em atmosfera isenta de oxigénio, a selectividade em epóxido é semelhante quer as reacções sejam catalisadas pelo zeólito NaX ou pelo zeólito NaY, e os valores aproximam-se dos obtidos para a reacção homogénea (excepto no caso do zeólito [Ni(salhd)]@NaY em que a selectividade em epóxido é significativamente menor).

A dependência da selectividade com o tipo de complexo será possivelmente devida às distorções que os complexos sofrem no interior das cavidades, enquanto que a dependência com o tipo de zeólito se deve provavelmente às diferenças na acidez entre os dois tipos de zeólito que podem condicionar a reacção, embora não se tenha conseguido detectar, para o conjunto de complexos estudado uma relação entre a selectividade observada, o tipo de zeólito e o complexo encapsulado (Figuras 9.22 e 9.23).

Em resumo, são vários os factores que podem estar na origem das diferenças de conversão e selectividade observadas entre a reacção em fase homogénea e as reacções em fase heterogénea[61,268]: (i) factores estéricos impostos pela estrutura porosa que dificulta o acesso às cavidades onde se encontram os complexos, (ii) a conformação distorcida que os complexos adoptam pode não ser favorável à sua actuação como catalisadores, (iii) a presença de mais do que uma molécula de catalisador no interior de cada cavidade, nomeadamente na encapsulação de complexos sem substituintes, que pode dificultar a coordenação do substrato ao catalisador, (iv) a natureza ácida e hidrofílica do zeólito que pode ser influenciar o mecanismo da reacção e alterar o tipo de produtos formados e (v) a encapsulação dos catalisadores que evita a sua decomposição e favorece o aumento da conversão.

## 9.7 CONCLUSÕES

Os complexos de níquel(II) mostram uma actividade catalítica entre moderada a elevada à temperatura ambiente. São catalisadores eficientes na conversão de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl obtendo-se conversões de alceno, em atmosfera normal, entre 53,5 e 99,7 % e a selectividade em epóxido obtida varia entre 52,5 e 58,0 %. Os complexos de Ni(II) com ligandos do tipo *salen* mostram actividade catalítica superior a complexos de níquel com ligandos do tipo *ciclam*, conseguindo-se melhor selectividade em epóxido e melhor rendimento na epoxidação do mesmo substrato



(*trans*- $\beta$ -metilestireno) no sistema testado em relação à epoxidação com iodossilbenzeno por complexos de níquel com ligandos *ciclam* e derivados [252].

Os complexos de níquel quirais [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] e [Ni(1*R*,2*R*-naphd)] mostraram ser catalisadores enantioselectivos na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno, embora os excessos enantioméricos obtidos sejam muito inferiores aos obtidos com os catalisadores de Jacobsen-Katsuki [93,96,99] e inferiores aos obtidos recentemente na epoxidação de vários alcenos com NaOCl catalisada por complexos de Ni(II) quirais com ligandos de esfera de coordenação N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derivados de 3-acetil-4-hidroxi-6-metil-2-pirona (%*ee* entre 34 e 50 %). A adição de bases de Lewis ao meio reaccional, que se supõem coordenar axialmente ao complexo de metal, origina uma melhoria dos rendimentos e da enantioselectividade.

Os estudos efectuados sugerem que o mecanismo da reacção envolve a formação de um intermediário oxo-metálico de níquel de estado de oxidação superior a +2 e a presença de uma espécie intermediária de natureza radical no passo de transferência de oxigénio para o alceno.

Os zeólitos [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaX e [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaY são os que apresentam melhor actividade catalítica, com conversões e selectividade em epóxido semelhantes ou até superiores à reacção em fase homogénea.

Na reutilização dos zeólitos [Ni(3-MeOsalen)]@NaX e [Ni(3-MeOsalen)]@NaY, verificou-se que o valor da conversão não se alterou significativamente e selectividade em epóxido aumentou, indicando que estes zeólitos podem ser catalisadores heterogéneos eficazes na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl.

---

PARTE

IV

---

**CONSIDERAÇÕES FINAIS  
E BIBLIOGRAFIA**

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentam-se as conclusões finais mais significativas do trabalho efectuado e apresentam-se algumas perspectivas para o desenvolvimento de trabalho futuro.

### 10.1 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram retirar algumas conclusões importantes no que respeita à: (i) imobilização dos complexos de metais de transição com ligandos de esfera de coordenação  $N_3O_2$  e  $N_2O_2$  no zeólito NaX e no zeólito NaY e na argila com pilares BENAVIDA, (ii) utilização de complexos de níquel(II) como catalisadores da reacção de epoxidação de alcenos em fase homogénea, bem como a proposta de um mecanismo da reacção e (iii) actividade catalítica de zeólitos com complexos de metais encapsulados. Apresentam-se, de seguida, as conclusões finais para cada uma destas vertentes.

#### 10.1.1 IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE METAIS EM SUPORTES

Utilizou-se o *método da síntese do ligando in situ* para encapsular complexos de cobre(II) pentacoordenados no zeólito NaX e, pela primeira vez, numa argila com pilares (BENAVIDA). Foi também utilizado o *método do ligando flexível* para encapsular complexos de cobre(II), níquel(II) e manganês(III) tetracoordenados de esfera de coordenação  $N_2O_2$  nos zeólitos NaX e NaY.

Ambos os métodos mostraram ser eficazes na imobilização dos respectivos complexos de metais de transição nos suportes sem que ocorresse destruição da rede estrutural das matrizes no processo de encapsulação.

Para os complexos de níquel(II) com ligandos do tipo *salen* com diferentes substituintes, verificou-se que a quantidade de complexo encapsulada é largamente dependente do ligando. O complexo com grupos metilo no carbono da ligação imina, [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)], foi encapsulado em menor quantidade tanto no zeólito NaX como no zeólito NaY.

As diferentes técnicas de caracterização mostraram que os complexos encapsulados nos zeólitos e na argila com pilares apresentam distorções relativamente aos complexos livres. Estas distorções são impostas pelas restrições de espaço a que os complexos de metais estão submetidos no interior das cavidades e/ou causadas por interações com átomos de oxigénio da rede das matrizes.

### 10.1.2 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) COMO CATALISADORES DA REACÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS EM FASE HOMOGÉNEA

A actividade catalítica de cinco complexos de níquel(II) aquirais e dois complexos de níquel(II) quirais foi estudada na epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl, tendo-se verificado que estes complexos são catalisadores activos, tanto em atmosfera normal como em atmosfera isenta de oxigénio.

As conversões de alceno, que variaram entre 47,8 e 99,7 %, são dependentes do tipo de atmosfera, sendo inferiores em atmosfera inerte. Para um mesmo tipo de atmosfera, a conversão é dependente do tipo de complexo e decresce na seguinte ordem [Ni(salen)] > [Ni(salhd)] > [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] > [Ni(3-MeOsalen)] > [Ni(3,5-tBusalhd)], em atmosfera normal e [Ni(salhd)] > [Ni(salen)] > [Ni(3,5-tBusalhd)] > [Ni( $\alpha,\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)] ~ [Ni(3-MeOsalen)], em atmosfera inerte. De sublinhar que em qualquer dos casos, são os complexos sem substituintes que apresentam a maior conversão de alceno. A selectividade em epóxido é semelhante para todos os complexos (entre 52,0 e 58,0 %) e, de um modo geral, aumenta nas reacções realizadas em atmosfera inerte.

Os estudos efectuados sobre a reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno catalisada pelos complexos de níquel(II) preparados neste trabalho permitiram ainda

avancar uma proposta para o mecanismo da reacção catalítica, que até ao momento não se encontrava bem esclarecido.

O mecanismo proposto pressupõe uma primeira etapa de transferência de um átomo de oxigénio do oxidante para o catalisador, seguida por uma etapa de transferência de oxigénio do catalisador para o substrato tal como acontece no ciclo catalítico de complexos de manganês e crómio *salen*. A primeira etapa envolve a formação de uma espécie oxo-metálica de níquel, de estado de oxidação superior a +2; e a segunda etapa, a formação de um radical intermediário constituída pela espécie oxo-metálica e o substrato.

Um dos aspectos mais relevantes deste estudo foi a observação de enantioselectividade quando se utilizaram complexos de níquel(II) quirais. Verificou-se também que o excesso enantiomérico aumenta com a adição de bases de Lewis ao meio reaccional, como acontece nas reacções de epoxidação por complexos de crómio e manganês, devido provavelmente à alteração da conformação do catalisador por coordenação axial do aditivo. O maior excesso enantiomérico (30 %ee) foi obtido na reacção catalisada pelo complexo [Ni(1*S*,2*S*-salhd)] em presença de NMO.

### 10.1.3 ACTIVIDADE CATALÍTICA DE ZEÓLITOS COM COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) ENCAPSULADOS

A actividade catalítica de quatro dos complexos de níquel(II) utilizados como catalisadores na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl, foi também testada na mesma reacção mas utilizando os complexos encapsulados os zeólitos NaX e NaY, tendo-se verificado que os catalisadores heterogéneos são catalisadores activos, tanto em atmosfera normal como em atmosfera isenta de oxigénio.

As conversões de alceno variam entre 12,5 e 87,5% e a selectividade em epóxido entre 21,6 e 64,1%. Não foi encontrada uma relação directa entre a actividade catalítica dos catalisadores e o tipo de zeólito ou o tipo de complexo encapsulado; no entanto, verificou-se que a quantidade de complexo encapsulada afecta significativamente a conversão de alceno, sendo esta mais elevada nas reacções catalisadas pelos zeólitos que contém menor quantidade de complexos encapsulados, [Ni( $\alpha$ , $\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaX e [Ni( $\alpha$ , $\alpha'$ -Me<sub>2</sub>salen)]@NaY. Um dos factores apontados para estes resultados é o bloqueio dos poros que ocorre quando há elevada quantidade de complexos nos zeólitos, dificultando a difusão dos reagentes até aos centros activos.

Quando comparados com a actividade catalítica dos complexos em fase homogénea, verifica-se que o rendimento em epóxido obtido pelos catalisadores heterogéneos é inferior, excepto no caso dos zeólitos  $[\text{Ni}(\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{salen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{salen})]@\text{NaY}$ .

Apenas os zeólitos  $[\text{Ni}(3\text{-MeOsalen})]@\text{NaX}$  e  $[\text{Ni}(3\text{-MeOsalen})]@\text{NaY}$  não sofreram lixiviação significativa durante a reacção de epoxidação e foram testados quanto à sua reutilização. Um aspecto importante ressalta deste estudo: a conversão da reacção não se alterou na reutilização e que a selectividade em epóxido aumentou, indicando claramente que estes zeólitos podem ser utilizados como catalisadores heterogéneos eficazes na reacção de epoxidação de *trans*- $\beta$ -metilestireno por NaOCl.

Vários factores podem estar na origem das diferenças observadas entre as reacções em fase homogénea e as reacções em fase heterogénea: (i) a dificuldade de difusão de reagentes e produtos, (ii) a conformação distorcida que os complexos adoptam quando encapsulados, (iii) a presença de mais do que uma molécula de catalisador no interior de cada cavidade, nomeadamente na encapsulação de complexos sem substituintes, (iv) a natureza ácida e hidrofílica do zeólito e (v) a encapsulação de uma molécula singular em cada cavidade.

## 10.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Os resultados obtidos mostraram que os complexos de níquel(II) imobilizados nos zeólitos podem funcionar como catalisadores heterogéneos em reacções de epoxidação de alcenos. Numa primeira fase seria interessante expandir a utilização dos materiais preparados a outras reacções catalisadas por complexos de níquel como as reacções de Diels-Alder, reacções de polimerização e de hidrogenação de alcenos, reacções de oxidação de alcanos e alcenos, bem como outras reacções catalisadas por ácidos de Lewis, onde se poderia combinar as propriedades ácidas dos suportes com a selectividade dos complexos de metais [269].

Numa fase posterior, uma vez que os complexos de metais de transição exibem actividade catalítica em numerosas reacções de química orgânica, poder-se-ia seguir a metodologia adoptada para imobilizar complexos de metais de transição que são bons catalisadores em fase homogénea para reacções específicas e testar o seu comportamento quando imobilizados.

A imobilização de complexos de metais em argilas com pilares é um tema que merece um estudo mais aprofundado, uma vez que estes materiais possuem características únicas e o tamanho dos seus poros pode ser controlado pelos pilares introduzidos. Paralelamente, e de modo análogo ao que tem vindo a ser feito com zeólitos, o comportamento dos complexos imobilizados nas argilas com pilares como catalisadores deve ser testado em reacções em que os compostos tenham demonstrado actividade catalítica em fase homogénea.

Por outro lado, a imobilização de complexos quirais de metais de transição, nomeadamente de compostos organometálicos, pode proporcionar a obtenção de catalisadores heterogéneos quirais que encontrarão aplicabilidade na Química Fina, em reacções de síntese assimétrica [270]. Esta é uma área de enorme interesse e actualidade e que está em grande desenvolvimento e em que a utilização de novos materiais para encapsular complexos quirais de metais de transição constituiu uma área de investigação promissora.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. M. Barrer *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, Londres, 1978.
- [2] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359-376.
- [3] A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2000**, 42, 145-212.
- [4] R. A. Sheldon, R. S. Downing *Appl. Catal. A* **1999**, 189, 163-183.
- [5] R. Schöllhorn *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1747-1757.
- [6] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144-1163.
- [7] D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.-P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1994**, 80, 157-184.
- [8] C. Heinrichs, W. F. Hölderich *Catal. Lett.* **1999**, 58, 75-80.
- [9] A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, 38, 301-309.
- [10] A. Corma, H. García, J. Miralles *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, 43, 161-169.
- [11] S. B. Kulkarni, V. P. Shiralkar, A. N. Kotasthane, R. B. Borade, P. Ratnasamy *Zeolites* **1982**, 2, 313-318.
- [12] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin *Nature* **1994**, 367, 347-351.
- [13] J. Rocha, M. W. Anderson *Eur. J. Inorg. Chem* **2000**, 801-818.



- [14] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, H. E. B. Lempers *Catal. Today* **1998**, *41*, 387-407.
- [15] E. J. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 3-21.
- [16] J. C. Jansen *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 77-136.
- [17] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina *Zeolites* **1983**, *3*, 282-291.
- [18] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226-246.
- [19] N. J. Turro *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1219-1228.
- [20] N. J. Turro *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 637-646.
- [21] J. M. Thomas, W. J. Thomas *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [22] J. M. Thomas, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, D. S. Shephard *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 139-144.
- [23] C. Schuster, W. F. Hölderich *Catal. Today* **2000**, *60*, 193-207.
- [24] C. Baleizão, B. Gigante, M. J. Sabater, H. García, A. Corma *Appl. Catal. A* **2002**, *228*, 279-288.
- [25] R. Parton, D. De Vos, P. A. Jacobs em *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*; E. G. Derouane (Eds), Kluwer Academic Publishers, Amesterdão, 1992, pág. 555-578.
- [26] N. Herron *J. Coord. Chem.* **1988**, *19*, 25-38.
- [27] K. J. Balkus Jr, A. G. Gabrielov, S. L. Bell, F. Bedioui, L. Roué, J. Devynck *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 67-72.
- [28] B.-Z. Zhan, X.-Y. Li *Chem. Commun.* **1998**, 349-350.
- [29] M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 299-309.
- [30] P. Peigneur, J. H. Lunsford, W. De Wilde, R. A. Schoonheydt *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1179-1187.

- [31] K. J. Balkus Jr., A. G. Gabrielov *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **1995**, *21*, 159-184.
- [32] F. Bedioui *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39-68.
- [33] N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman *Chem. Commun.* **1986**, 1521-1522.
- [34] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, V. Iliev, E. Ignatzek, A. Andreev em *Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergents*; H. G. Karge, J. Weitkamp (Eds), Elsevier Science Publisher, Amesterdão, 1989, pág. 315-325.
- [35] B. V. Romanovsky, A. G. Gabrielov *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 293-303.
- [36] Y. Tanamura, T. Uchida, N. Teramae, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Onodera *Nano Lett.* **2001**, *1*, 387-390.
- [37] N. Herron *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4714-4717.
- [38] K. J. Balkus Jr., A. A. Welch, B. E. Gnade *Zeolites* **1990**, *10*, 722-729.
- [39] R. A. Schoonheydt, D. van Wouwe, M. Vanhove *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, *83*, 279-288.
- [40] K. Mizuno, S. Imamura, J. H. Lunsford *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3510-3514.
- [41] P. K. Dutta, C. Bowers *Langmuir* **1991**, *7*, 937-940.
- [42] D. E. De Vos, P.-P. Knops-Gerrits, D. L. Vanoppen, P. A. Jacobs *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 49-57.
- [43] D. E. De Vos, P. A. Jacobs *Catal. Today* **2000**, *57*, 105-114.
- [44] G.-J. Kim, J.-H. Shin *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6827-6830.
- [45] G.-J. Kim, J.-H. Shin *Catal. Lett.* **1999**, *63*, 205-212.
- [46] R. F. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs em *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*; M. Guisnet (Eds), Elsevier Science Publisher, Amesterdão, 1991, pág. 395-403.
- [47] F. Thibault-Starzyk, R. F. Parton, P. A. Jacobs *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1419-1424.

- [48] D. E. De Vos, E. J. P. Feijen, R. A. Schoonheydt, P. A. Jacobs *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4746-4752.
- [49] D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 431-433.
- [50] S. Kowalak, R. C. Weiss, K. J. Balkus Jr *Chem Commun.* **1991**, 57-58.
- [51] D. Chatterjee, H. C. Bajaj, A. Das, K. Bhatt *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, L235-L238.
- [52] S. Ernst, D. Disteldorf, X. Yang *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *22*, 457-464.
- [53] S. Ernst, E. Fuchs, X. Yang *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *35-36*, 137-142.
- [54] M. Ledney, P. K. Dutta *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7687-7695.
- [55] P. K. Dutta *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **1995**, *21*, 215-237.
- [56] K. J. Balkus Jr., A. K. Khanmamedova, K. M. Dixon, F. Bedioui *Appl. Catal. A* **1996**, *143*, 159-173.
- [57] A. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasawa *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *21*, 571-579.
- [58] A. Kozlov, A. Kozlova, K. Asakura, Y. Iwasawa *J. Mol. Catal. A* **1999**, *137*, 223-237.
- [59] C. R. Jacob, S. P. Varkey, P. Ratnasamy *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *22*, 465-474.
- [60] T. Joseph, D. P. Sawant, C. S. Gopinath, S. B. Halligudi *J. Mol. Catal. A* **2002**, *184*, 289-299.
- [61] A. A. Valente, J. Vital *J. Mol. Catal. A* **2000**, *156*, 163-172.
- [62] C. Bowers, P. K. Dutta *J. Catal.* **1990**, *122*, 271-279.
- [63] P.-P. Knops-Gerrits, D. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs *Nature* **1994**, *369*, 543-546.
- [64] P.-P. Knops-Gerrits, D. E. De Vos, P. A. Jacobs *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 57-70.
- [65] S. B. Ogunwumi, T. Bein *Chem. Commun.* **1997**, 901-902.
- [66] M. J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fórnes, H. García *Chem. Commun.* **1997**, 1285-1286.

- [67] S. P. Varkey, C. Ratnasamy, P. Ratnasamy *J. Mol. Catal. A* **1998**, *135*, 295-306.
- [68] D. Chatterjee, A. Mitra *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 363-367.
- [69] L. Canali, D. C. Sherrington *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93.
- [70] M. Silva, R. Ferreira, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 3379-3386.
- [71] P. Piaggio, P. McMorn, C. Langham, D. Bethell, P. C. Bulman-Page, F. E. Hancock, G. J. Hutchings *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1167-1169.
- [72] R. A. Schoonheydt *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 201-239.
- [73] P.-P. Knops-Gerrits, P. A. Jacobs *Proc Advances and Challenges in the Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes*, NATO Advanced Studies; Vilamoura, 1997
- [74] P. S. Dixit, K. Srinivasan *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4507-4509.
- [75] J. M. Fraile, J. I. García, J. Massam, J. A. Mayoral *J. Mol. Catal. A* **1998**, *136*, 47-57.
- [76] A. I. Fernández, J. M. Fraile, J. I. García, C. I. Herrerías, J. A. Mayoral, L. Salvatella *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 165-170.
- [77] J. Pires, M. Brotas de Carvalho, A. P. Carvalho *Zeolites* **1997**, *19*, 107-113.
- [78] J. Pires, M. Machado, M. Brotas de Carvalho *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1465-1469.
- [79] M. Brotas de Carvalho, J. Pires da Silva, A. P. de Carvalho *Revista da Sociedade Portuguesa de Química* **1996**, *63*, 32-34.
- [80] V. Ramaswamy, M. S. Krishnan, A. V. Ramaswamy *J. Mol. Catal. A* **2002**, *181*, 81-89.
- [81] W. F. Maier *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1216-1218.
- [82] P. Besse, H. Veschambre *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885-8927.
- [83] L. Haughton, J. M. J. Williams *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3335-3349.
- [84] R. H. Holm *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401-1449.
- [85] T. Mukaiyama, T. Yamada *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17-35.

- [86] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.
- [87] D. Carmona, M. P. Lamata, L. A. Oro *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 717-772.
- [88] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.
- [89] A. Pfaltz em *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds), Springer, Berlim, 1999, Vol. 2, pág. 513-538.
- [90] T. Uchida, B. Saha, T. Katsuki *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2521-2524.
- [91] K. Shinozuka, J. Kohda, H. Sawai *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 260-264.
- [92] D. A. Atwood, M. J. Harvey *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37-52.
- [93] T. Katsuki *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214.
- [94] E. T. Farinas, U. Schwaneberg, A. Glieder, F. H. Arnold *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 601-606.
- [95] C. H. Senanayake, G. B. Smith, K. M. Ryan, L. E. Fredenburgh, J. Liu, F. E. Roberts, D. L. Hughes, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3271-3274.
- [96] E. N. Jacobsen, M. H. Wu em *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds), Springer, Berlim, 1999, Vol. 2, pág. 649-678.
- [97] T. Katsuki em *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds), Springer, Berlim, 1999, Vol. 2, pág. 621-648.
- [98] T. Katsuki, K. B. Sharpless *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [99] T. Katsuki *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 87-107.
- [100] B. Meunier *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [101] J. T. Groves, W. J. Kruper Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7613-7615.
- [102] E. Guilmet, B. Meunier *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2449-2452.
- [103] G. L. Hill, B. C. Schardt *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6374-6375.
- [104] J. T. Groves, M. K. Stern *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3812-3814.
- [105] S. Banfi, F. Montanari, S. Quici *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1850-1859.

- [106] K. Konishi, K. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1313-1317.
- [107] J. T. Groves, T. E. Nemo *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786-5791.
- [108] J. T. Groves, R. S. Myers *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791-5796.
- [109] C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany *Top. Catal.* **1998**, *5*, 75-91.
- [110] J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6269-6273.
- [111] T. L. Siddal, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi *Chem. Commun.* **1983**, 1185-1186.
- [112] E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606-7617.
- [113] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [114] J. D. Koola, J. K. Kochi *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 908-916.
- [115] D. Feichtinger, D. A. Plattner *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1718-1719.
- [116] T. Strassner, K. N. Houk *Org. Lett.* **1999**, *1*, 419-421.
- [117] A. Méou, M.-A. Garcia, P. Brun *J. Mol. Catal. A* **1999**, *138*, 221-226.
- [118] D. Feichtinger, D. A. Plattner *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 591-599.
- [119] W. Adam, C. Mock-Knoblauch, C. R. Saha-Möller, M. Herderich *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685-9691.
- [120] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.
- [121] W. Zhang, E. N. Jacobsen *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296-2298.
- [122] N. H. Lee, E. N. Jacobsen *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6533-6536.
- [123] E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703-6704.
- [124] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- [125] M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333-9334.

- [126] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345-7348.
- [127] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055-1058.
- [128] T. Hamada, T. Fukuda, H. Imanishi, T. Katsuki *Tetrahedron* **1996**, *52*, 515-530.
- [129] H. Nishikori, C. Ohta, T. Katsuki *Synlett* **2000**, 1557-1560.
- [130] S. Chang, J. M. Galvin, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6937-6938.
- [131] C. Bousquet, D. G. Gilheany *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7739-7742.
- [132] A. M. Daly, M. F. Renehan, D. G. Gilheany *Org. Lett.* **2001**, *3*, 663-666.
- [133] C. P. O'Mahony, E. M. McGarrigle, M. F. Renehan, K. M. Ryan, N. J. Kerrigan, C. Bousquet, D. G. Gilheany *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3435-3438.
- [134] M. Palucki, G. J. McCormick, E. N. Jacobsen *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5457-5460.
- [135] P. Pietikäinen *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 73-79.
- [136] W. Adam, K. J. Roschmann, C. R. Saha-Möller, D. Seebach *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5068-5073.
- [137] T. Yamada, K. Imagawa, T. Nagata, T. Mukaiyama *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2248-2256.
- [138] T. Yamada, T. Takai, O. Rhode, T. Mukaiyama *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2109-2117.
- [139] M. Yamada, S. Ochi, H. Suzuki, A. Hisazumi, S. Kuroda, I. Shima *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 195-202.
- [140] T. Flessner, S. Doye *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 436-444.
- [141] Y. N. Ito, T. Katsuki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 603-619.
- [142] T. Linker *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060-2062.
- [143] M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Güler, T. Ishida, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948-954.

- [144] N. S. Finney, P. J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R. G. Konsler, K. B. Hansen, E. N. Jacobsen *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1720-1723.
- [145] P.-O. Norrby, C. Linde, B. Åkermark *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11035-11036.
- [146] C. Linde, B. Åkermark, P.-O. Norrby, M. Svenson *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5083-5084.
- [147] Y. G. Abashkin, J. R. Collins, S. K. Burt *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4040-4048.
- [148] N. Jin, J. T. Groves *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2923-2924.
- [149] J. El-Bahraoui, O. Wiest, D. Feichtinger, D. A. Plattner *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2073-2076.
- [150] W. Adam, K. J. Roschmann, C. R. Saha-Möller *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3519-3521.
- [151] H. Yoon, C. J. Burrows *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4087-4089.
- [152] T. R. Wagler, Y. Fang, C. J. Burrows *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1584-1589.
- [153] J. F. Kinneary, T. R. Wagler, C. J. Burrows *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 877-880.
- [154] T. R. Wagler, C. J. Burrows *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5091-5094.
- [155] H. Yoon, T. R. Wagler, K. J. O'Connor, C. J. Burrows *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4568-4570.
- [156] C. J. Burrows, J. G. Muller, G. T. Poulter, S. E. Rokita *Acta Chem. Scan.* **1996**, *50*, 337-344.
- [157] I. Fernández, J. R. Pedro, A. L. Roselló, R. Ruiz, X. Ottenwaelder, Y. Journaux *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2869-2872.
- [158] R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, P. Iyer, A. K. Bhatt *J. Mol. Catal. A* **1998**, *130*, 41-50.
- [159] M. T. Rispens, O. J. Gelling, A. H. M. de Vries, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3521-3546.
- [160] R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, P. Iyer, E. Suresh, P. Dastidar *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 217-227.



- [161] S. Yamazaki, Y. Yamazaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3185-3187.
- [162] J. F. Kinneary, J. S. Albert, C. J. Burrows *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6124-6129.
- [163] D. Chatterjee, S. Mukherjee, A. Mitra *J. Mol. Catal. A* **2000**, *154*, 5-8.
- [164] J. N. Stuart, A. L. Goerges, J. M. Zaleski *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5976-5984.
- [165] J. W. Niemantsverdriet *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, VCH, Weinheim, 1995.
- [166] H. Lechert em *Zeolites: Science and Technology*; F. Ramôa Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollman, C. Naccache (Eds), Martinus Nijhoff Publishers, Haia, 1984, pág. 151-192.
- [167] J. H. C. van Hooff, J. W. Roelofsen *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 242-283.
- [168] W. E. Farneth, R. J. Gorte *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615-635.
- [169] V. Balzani, V. Carassiti *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, Londres, 1970.
- [170] R. S. Downing, F. L. Urbach *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5861-5865.
- [171] B. J. Hathaway, D. E. Billing *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143-207.
- [172] R. H. Holm *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5632-5636.
- [173] F. A. Cotton, J. J. Wise *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 917-924.
- [174] A. B. P. Lever *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Science Publisher, Amesterdão, 1984.
- [175] E. Garbowski, H. Praliaud em *Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*; B. Imelik, J. C. Vendirine (Eds), Plenum Press, Nova Iorque, 1994, pág. 61-89.
- [176] B. A. Goodman, J. B. Raynor *Adv. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 135-362.
- [177] V. Solinas, I. Ferino *Catal. Today* **1998**, *41*, 179-189.

- [178] G. Bergeret, P. Gallezot em *Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*; B. Imelik, J. C. Vendrine (Eds), Plenum Press, Nova Iorque, 1994, pág. 417-444.
- [179] H. Hantsche *Scanning* **1989**, *11*, 257-280.
- [180] P. C. H. Mitchell *Chem. & Ind.* **1991**, 308-311.
- [181] J. C. Vendrine em *Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*; B. Imelik, J. C. Vendrine (Eds), Plenum Press, Nova Iorque, 1994, pág. 467-496.
- [182] K. S. W. Sing *Colloids and Surfaces* **1989**, *38*, 113-124.
- [183] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli *Catal. Today* **1998**, *41*, 207-219.
- [184] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [185] E. M. Flanigen *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 13-34.
- [186] H. Y. Zhu, G. Q. Lu *J. Por. Mat.* **1998**, *5*, 227-239.
- [187] S. Zolezzi, A. Decinti, E. Spodine *Polyhedron* **1999**, *18*, 897-904.
- [188] R. H. Holm, G. W. Ewerett Jr., A. Chakravorty em *Progress in Inorganic Chemistry*; F. A. Cotton (Eds), Wiley, Nova Iorque, 1966, Vol. 7, pág. 83-214.
- [189] D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2647-2652.
- [190] D. Chen, A. E. Martell *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1026-1030.
- [191] C. Freire *Electrossíntese de Complexos de Níquel(III) com Bases de Schiff*, Faculdade de Ciências do Universidade do Porto, Porto, 1991.
- [192] R. I. Haines, A. McAuley *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 77-119.
- [193] Y.-Y. Chen, D. E. Chu, B. D. McKinney, L. J. Willis, S. C. Cummings *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1885-1892.
- [194] M. Calligaris, L. Randaccio em *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds.*; G.

Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds), Pergamon Press, Oxónia, 1987, Vol. 2, pág. 715-738.

[195] E. M. Nour, A. A. Taha, I. S. Alnaimi *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 139-144.

[196] K. Ueno, A. E. Martell *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 998-1004.

[197] L. J. Bellamy *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen & Co. Ltd, Suffolk, 1968.

[198] C. S. Marvel, S. A. Aspey, E. A. Dudley *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4905-4909.

[199] K. Ueno, A. E. Martell *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1270-1275.

[200] M. Datta, D. H. Brown, W. E. Smith *Spectrochim. Acta* **1983**, *39A*, 37-41.

[201] J. E. Davies, B. M. Gatehouse, K. S. Murray *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2523-2527.

[202] K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Applications to Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry (Vol. B)*, Wiley, Nova Iorque, 1997.

[203] A. M. A. Bennett, G. A. Foulds, D. A. Thornton *Polyhedron* **1989**, *8*, 2305-2311.

[204] D. A. Thornton *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 173-249.

[205] W. N. Wallis, S. C. Cummings *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 988-991.

[206] M. Vilas-Boas *Eléctrodos Modificados por Polimerização In Situ de Complexos de Níquel(II) com Bases de Schiff*, Faculdade de Ciências do Universidade do Porto, Porto, 2000.

[207] B. Bosnich *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 627-632.

[208] R. S. Downing, F. L. Urbach *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5977-5983.

[209] M. M. Bhadbhade, D. Srinivas *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6122-6130.

[210] C. P. Horwitz, P. J. Winslow, J. T. Warden, C. A. Lisek *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 82-88.

[211] M. J. Sabater, A. Corma, J. V. Folgado, H. García *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 57-62.

- [212] M. D. Hobday, T. D. Smith *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *9*, 311-337.
- [213] R. H. Holm, F. A. Cotton *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5658-5663.
- [214] R. L. Belford, M. Calvin, G. Belford *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1165-1174.
- [215] J. Ferguson *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1609-1613.
- [216] I. Neves, C. Freire, A. N. Zakhárov, B. de Castro, J. L. Figueiredo *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, *115*, 249-256.
- [217] R. Ferreira, M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *38*, 391-401.
- [218] C. Whiston *X-Ray Methods*, Wiley, Londres, 1987.
- [219] W. H. Quayle, J. H. Lunsford *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 97-103.
- [220] W. H. Quayle, G. Peeters, G. L. de Roy, E. F. Vansant, J. H. Lunsford *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2226-2231.
- [221] R. M. Barrer em *Zeolites: Science and Technology*; F. Ramôa Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollman, C. Naccache (Eds), Martinus Nijhoff Publishers, Haia, 1984, pág. 227-259.
- [222] E. Páez-Mozo, N. Gabriunas, F. Lucaccioni, D. D. Acosta, P. Patrono, A. La Ginestra, P. Ruiz, B. Delmon *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12819-12827.
- [223] M. W. Urban *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, Wiley, Nova Iorque, 1993.
- [224] G. Coudurier, F. Lefebvre em *Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*; B. Imelik, J. C. Ventrone (Eds), Plenum Press, Nova Iorque, 1994, pág. 11-44.
- [225] A. H. Maki, B. R. McGarvey *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 31-34.
- [226] D. Kivelson, R. Neiman *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 149-155.
- [227] H. R. Gersmann, J. D. Swalen *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3221-3233.
- [228] U. Sakaguchi, A. W. Addison *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 600-608.

- [229] J. A. Gamelas, I. C. M. S. Santos, C. Freire, B. de Castro, A. M. V. Cavaleiro *Polyhedron* **1999**, *18*, 1163-1169.
- [230] L. J. Matienzo, L. I. Yin, S. O. Grim, J. W. E. Swartz *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2762-2769.
- [231] C. A. Tolman, W. M. Riggs, W. J. Linn, C. M. King, R. C. Wendt *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2770-2778.
- [232] C. R. Jacob, S. P. Varkey, P. Ratnasamy *Appl. Catal. A* **1998**, *168*, 353-364.
- [233] R. Mariscal, R. M. Navarro, B. Pawelec, J. L. G. Fierro *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *34*, 181-194.
- [234] M. Solache, I. García, P. Bosch, S. Bulbulian, A. Blumenfeld, J. Fripiat *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *21*, 19-25.
- [235] P. Gallezot, Y. Ben Tarrit, B. Imelik *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2556-2560.
- [236] G. Vankó, Z. Homonnay, S. Nagy, A. Vértes, G. Pál-Borbély, H. K. Beyer *Chem. Commun.* **1996**, 785-786.
- [237] M. R. Maurya, S. J. J. Titinchi, S. Chand, I. M. Mishra *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 201-209.
- [238] C. Lepetit, M. Che *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3137-3143.
- [239] J.-F. Lambert, M. Hoogland, M. Che *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10347-10355.
- [240] I. L. Viana Rosa, C. M. C. P. Manso, O. A. Serra, Y. Iamamoto *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 199-208.
- [241] P.-P. H. J. M. Knops-Gerrits, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, H. Van Mingroot, X. Li, P. A. Jacobs *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 592-597.
- [242] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Höft, R. Fricke *J. Mol. Catal. A* **1997**, *123*, 179-187.
- [243] D. C. Frost, A. Ishitani, C. A. McDowell *Mol. Phys.* **1972**, *24*, 861-877.
- [244] B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, L. Fu, R. A. Schoonheydt *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9456-9461.
- [245] S. Koner *Chem. Commun.* **1998**, 593-594.

- [246] T. Muñoz Jr., A. M. Prakash, L. Kevan, K. J. Balkus Jr. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1379-1386.
- [247] S. Deshpande, D. Srinivas, P. Ratnasamy *J. Catal.* **1999**, *188*, 261-269.
- [248] J. C. Carver, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 973-982.
- [249] D. E. De Vos, J. L. Meinershagen, T. Bein *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2211-2213.
- [250] A. Doménech, P. Formentin, H. García, M. J. Sabater *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1339-1344.
- [251] B. C. Gates *Catalytic Chemistry*, Wiley, Nova Iorque, 1992.
- [252] D. Lee, H. Bang, M. P. Suh *J. Mol. Catal. A* **2000**, *151*, 71-78.
- [253] A. Zsigmond, A. Horváth, F. Notheisz *J. Mol. Catal. A* **2001**, *171*, 95-102.
- [254] J. Skarzewski, A. Gupta, A. Vogt *J. Mol. Catal. A* **1995**, *103*, L63-L68.
- [255] N. J. Kerrigan, I. J. Langan, C. T. Dalton, A. M. Daly, C. Bousquet, D. G. Gilheany *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2107-2110.
- [256] R. Braslau, L. C. Burrill II, L. K. Mahal, T. Wedeking *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 237-238.
- [257] L. R. Fukumoto, G. Mazza *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 3597-3604.
- [258] C.-Y. Hung, G.-C. Yen *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 2993-2997.
- [259] C. Freire, B. de Castro *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1491-1498.
- [260] I. C. Santos, M. Vilas-Boas, M. F. M. Piedade, C. Freire, M. T. Duarte, B. de Castro *Polyhedron* **2000**, *19*, 655-664.
- [261] B. de Castro, R. Ferreira, C. Freire, H. García, E. J. Palomares, M. J. Sabater *New J. Chem.* **2002**, *26*, 405-410.
- [262] K. Miura, T. Katsuki *Synlett* **1999**, 783-785.
- [263] T. Punniyamurthy, R. Irie, T. Katsuki, M. Akita, Y. Moro-oka *Synlett* **1999**, 1049-1052.

- [264] T. Hashihayata, T. Punniyamurthy, R. Irie, T. Katsuki, M. Akita, Y. Moro-oka *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14599-14610.
- [265] B. Gigante, A. Corma, H. García, M. J. Sabater *Catal. Lett.* **2000**, *68*, 113-119.
- [266] N. Herron *Chemtech* **1989**, 542-548.
- [267] G. Gbery, A. Zsigmond, K. J. Balkus Jr. *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 77-80.
- [268] A. K.-W. Cheng, W.-Y. Lin, S.-G. Li, C.-M. Che, W.-Q. Pang *New J. Chem.* **1999**, *23*, 733-737.
- [269] P. Lazlo *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 356-361.
- [270] H. Tye, P. J. Comina *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1729-1747.