



**Isabel Cristina Maia da
Silva Santos Vieira** **Novos compostos com polioxometalatos: síntese,
caracterização e aplicação em catálise oxidativa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Ana Maria Viana Cavaleiro, Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Prof. Doutora Maria da Graça Pinho Morgado da Silva Neves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

*Ao Tona
Aos meus pais*

o júri

presidente

Doutor Sushil Kumar Mendiratta
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos José Rodrigues Crispim Romão
Professor Catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa

Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Cristina Moreira Freire
Professora Associada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutora Maria da Graça de Pinho Morgado da Silva Neves
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Como seria de esperar, o trabalho apresentado nesta tese teve a preciosa colaboração de várias pessoas, a quem eu gostaria de manifestar o meu sentido e profundo agradecimento. Assim, gostaria de agradecer, em primeiro lugar, às minhas orientadoras, a Professora Ana Cavaleiro e a Doutora Maria da Graça Neves, pela orientação científica, pela disponibilidade permanente para o esclarecimento de dúvidas e resolução de problemas, pelos inestimáveis conselhos durante a elaboração da presente dissertação e pelo seu excelente apoio nos momentos mais difíceis.

Ao Doutor Mário Simões desejo expressar o meu agradecimento pela disponibilidade, colaboração constante e sentido crítico durante todas as etapas do trabalho.

À Doutora Cristina Freire quero agradecer o apoio na aquisição e interpretação dos resultados de ressonância paramagnética electrónica; ao Professor João Rocha e à Dra. Ana Paula Esculcas a aquisição e interpretação dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{11}B no estado sólido; ao Doutor Filipe Paz a resolução da estrutura cristalina por difracção de raios-X de mono-cristal; ao Professor Artur Silva e ao Dr. Hilário Tavares a aquisição de espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{11}B e ^{31}P em solução; ao Doutor Armando Silvestre a disponibilidade demonstrada na utilização da técnica de GC-MS; à Doutora Rosário Soares pela ajuda com os difractogramas de raios-X de pós; à Doutora Anabela Valente pela ajuda com os cromatógrafos de gás.

Agradeço à Susana Rebelo, à Rosália Martins e à Manuela Pereira a frequente entreaajuda durante o trabalho com as porfirinas e metaloporfirinas.

Aos meus queridos colegas de trabalho na Universidade de Aveiro, José Gamelas, Filipa Sousa, Ana Estrada e Isabel Vale o meu obrigado pelos desabafos científicos. À Salete Balula, o meu sentido agradecimento pelas frutuosas discussões mantidas ao longo destes anos de trabalho, sem esquecer a inestimável amizade.

Agradeço também a todas as pessoas que passaram pelo laboratório, proporcionando excelente ambiente de trabalho, ajuda na resolução de algumas dificuldades e pela amizade, e a todas as pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para que mais esta etapa académica fosse alcançada e que aqui não são nomeadas. Desejo ainda expressar um agradecimento especial à Susana Quintal e ao Luís Silva.

Um enorme agradecimento aos meus amigos e a toda a minha família, em especial aos meus irmãos, Becas e Hugo, aos meus sogros e cunhados, que me acompanharam ao longo desta caminhada. Aos meus Pais, por todo o apoio, incentivo e confiança depositada.

Por fim, um obrigado cheio de carinho para o Tona, que compartilhou comigo todo este trabalho, pela paciência e carinho sempre presentes durante os momentos mais difíceis.

Agradeço o apoio financeiro da FCT e do FSE, através da bolsa PRAXIS XXI/BD/21641/99, dos projectos POCTI/QUI/38377/2001 e PRAXIS/2/2.1/QUI/145/94 e dos subsídios para deslocações a congressos internacionais e às Fundações Calouste Gulbenkian e Luso-Americana pelo apoio financeiro que possibilitou a participação em encontros científicos internacionais. Agradeço finalmente ao Departamento de Química da

Universidade de Aveiro e ao CICECO por todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

*Não importa o que um homem diz ou como o diz,
importa o que faz e como o faz.*

Nada ao Acaso, Richard Bach

palavras-chave

Polioxometalatos, peroxocomplexos, borotungstos, oxidação, catálise, peróxido de hidrogénio, *cis*-cicloocteno, monoterpenos, cicloalcanos

resumo

Os polioxometalatos constituem uma classe de compostos inorgânicos que têm vindo a atrair considerável atenção em vários campos como a catálise, medicina e ciências de materiais, visto serem, em geral, acessíveis, económicos e versáteis, com propriedades moleculares que podem ser controladas sinteticamente, incluindo as que afectam a catálise.

Os objectivos deste trabalho envolveram a preparação de novos compostos de polioxotungstos e peroxocomplexos associados a moléculas orgânicas e à sua utilização no desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes que possibilitem o uso do peróxido de hidrogénio em transformações oxidativas de compostos orgânicos.

Prepararam-se novos compostos com borotungstos do tipo Keggin, nomeadamente os sais de tetra-*n*-butilamónio (TBA) dos aniões de Keggin, $TBA_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$, lacunar $TBA_5H_4[BW_{11}O_{39}] \cdot 6H_2O$ e mono-substituídos, $TBA_xH_y[BW_{11}M(L)O_{39}] \cdot nH_2O$, onde $M = Cu^{II}, Zn^{II}, Mn^{III}, Fe^{III}$ e Ru^{III} e $L = H_2O$ ou inexistente. Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia electrónica, em sólido e em solução, de absorção no infravermelho, de difusão de Raman, de ressonância magnética nuclear de ^{11}B e paramagnética electrónica, por difracção de raios-X de pós, análise elementar e termogravimetria. Verificou-se que os compostos com quatro catiões TBA são isoestruturais, apresentando a mesma estrutura que os fosfotungstos e silicotungstos análogos. Estes foram os primeiros borotungstos incluídos neste conjunto de sais isoestruturais. O estudo por espectroscopia electrónica e por ressonância paramagnética electrónica do sal de TBA do $[BW_{11}CuO_{39}]^{7-}$ permitiu concluir que o cobre apresenta geometria piramidal quadrada, em contraste com a geometria octaédrica distorcida anteriormente conhecida para o sal de potássio.

Preparou-se um sal de um novo peroxocomplexo, a que se atribuiu a fórmula $BTBA_4H[BO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ (BTBA = benziltributilamónio) a partir das análises elementar e termogravimétrica, e que foi caracterizado por meio de técnicas espectroscópicas. Das tentativas de síntese de peroxocomplexos contendo boro resultou a obtenção de cristais de $THA_2[W_2O_3(O_2)_4]$, THA = tetra-*n*-hexilamónio, o que permitiu a determinação da sua estrutura cristalina por meio de difracção de raios-X de mono-cristal, que não era conhecida.

Os compostos preparados (exceptuando os que contêm Cu e Zn) foram utilizados na oxidação catalítica com H_2O_2 de *cis*-cicloocteno, vários terpenos e vários cicloalcanos, em acetonitrilo. Nos estudos catalíticos utilizaram-se, igualmente, alguns polioxotungstos do tipo sanduíche: $TBA_6[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, $TBA_7H_3[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, $M = Mn^{II}$ ou Co^{II}

e o fosfo- e silicotungstato de Fe^{III} , $\text{TBA}_4\text{H}_y[\text{XW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$.

Todos os compostos testados catalisaram a epoxidação do *cis*-cicloocteno, tendo-se obtido 100% de conversão e número de turnovers (TON) igual a 600, após 4 horas de reacção, com o peroxocomplexo $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$. Alguns borotungstatos e aniões do tipo sanduíche deram origem, também, a valores elevados de conversão (> 93%), com eficiência de utilização do H_2O_2 acima dos 99%.

Os terpenos estudados foram geraniol, nerol, (+)-3-careno, carvacrol e timol. Verificou-se que o geraniol foi completamente oxidado após 70 minutos de reacção na presença do anião de sanduíche $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, com elevada selectividade para a formação de 2,3-epoxigeraniol. Obtiveram-se resultados semelhantes com o anião de sanduíche contendo Mn. A oxidação do (+)-3-careno na presença de $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ originou α -3,4-epoxicarano com 100% de selectividade e 37% de conversão. No caso da oxidação do carvacrol e do timol obtiveram-se valores de conversão moderados, na presença quer do anião $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ quer do anião $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, com obtenção de várias benzoquinonas como produtos de reacção.

Estudou-se a actividade catalítica dos diversos compostos na oxidação de ciclooctano, ciclo-hexano e ciclododecano. Os resultados obtidos foram globalmente muito promissores. No caso do borotungstato $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ observou-se a oxidação de 95% de ciclooctano após 6 horas de reacção com 77% de selectividade para o hidroperóxido de ciclooctilo. Com o anião $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ obteve-se 79% de conversão, ao fim de 30 minutos, com 65% de selectividade para aquele hidroperóxido. De um modo geral, os produtos de reacção foram ciclooctanona, ciclooctanol e hidroperóxido de ciclooctilo. Uma das novidades deste trabalho residiu na actividade catalítica apresentada pelos peroxocomplexos na oxidação do ciclooctano, tendo-se obtido 73 e 83% de conversão na presença de $\text{BTBA}_4\text{H}[\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$ e $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$, respectivamente, com a formação de ciclooctanona, ciclooctanol e hidroperóxido de ciclooctilo. Este tipo de compostos é geralmente usado como catalisador de reacções de epoxidação e não se encontram relatos da sua aplicação na oxidação de alcanos.

Na oxidação do ciclo-hexano e do ciclododecano estudaram-se apenas os aniões de ferro $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$, $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$, $[\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$ e $[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$. No caso do ciclo-hexano observou-se a obtenção de 1307 TON para o anião $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ e 1333 para o anião $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ após 12h de reacção, com boa selectividade para o hidroperóxido de ciclo-hexilo (57 e 70%, respectivamente).

Na oxidação do ciclododecano os produtos de reacção foram ciclododecanol, ciclododecanona, hidroperóxido de ciclododecilo e dodecanal, para todos os catalisadores estudados. Observaram-se resultados muito semelhantes para os aniões $[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]^{6-}$ e $[PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]^{4-}$ com 467 e 487 TON, respectivamente, após 12 horas de reacção. Com o anião $[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ obteve-se 547 TON após 6h de reacção.

Foram igualmente sintetizados novos compostos envolvendo porfirinas ou metaloporfirinas e os polioxometalatos de Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$, X = P ou Si e M = W ou Mo, que se destinaram a estudos catalíticos realizados fora do âmbito desta tese. As associações preparadas basearam-se na combinação dos heteropolianiões escolhidos com porfirinas ou metaloporfirinas catiónicas (com grupos *N*-metilpiridínio) ou susceptíveis de formar catiões (com grupos piridilo). Os novos compostos foram caracterizados através de várias técnicas espectroscópicas e analíticas. Da análise dos resultados concluiu-se que tanto os aniões de Keggin como as porfirinas catiónicas usadas estão presentes nos novos compostos sem alterações significativas.

keywords

Polyoxometalates, peroxocomplexes, borotungstates, oxidation, catalysis, hydrogen peroxide, *cis*-cyclooctene, monoterpenes, cycloalkanes

abstract

Polyoxometalates represent an important class of inorganic compounds that are attracting the attention of researchers for application in several areas such as catalysis, medicine and materials science. This is due to their accessibility, low cost preparation and structural versatility.

Two objectives were pursued in this work: (1) the preparation of new compounds resulting from polyoxotungstate- or peroxocomplex-organic associations; (2) the development of catalytic systems for the oxidation of alkene, alkane and terpene substrates with hydrogen peroxide, using polyoxotungstates or peroxocomplexes as catalysts.

New Keggin type borotungstate compounds were prepared, namely tetra-*n*-butylammonium (TBA) salts of the parent Keggin anion, $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, the lacunar anion, $\text{TBA}_5\text{H}_4[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and mono-substituted anions, $\text{TBA}_x\text{H}_y[\text{BW}_{11}\text{M}(\text{L})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Mn^{III} , Fe^{III} and Ru^{III} , and $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ or not present. These compounds were characterized by spectroscopic techniques (electronic and infrared absorption, Raman scattering, ^{11}B nuclear magnetic and electronic paramagnetic resonance), powder X-ray diffraction, elemental analysis and thermogravimetry. Isostructurality was observed for compounds with four TBA cations. The same behaviour had been found previously for similar phosphotungstates and silicotungstates. These were the first borotungstates included in this series of isostructural TBA salts. Characterization of the TBA salt of $[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}]^{7-}$ by electronic and paramagnetic resonance spectroscopy showed that in this compound the geometry around copper is square pyramidal, instead of the expected distorted octahedral geometry already known for the potassium salt.

A new peroxocomplex salt, with possibly the molecular formula $\text{BTBA}_4\text{H}[\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$, $\text{BTBA} = \text{benzyltributylammonium}$ (determined by elemental analysis and thermogravimetry), was prepared and characterized by spectroscopic techniques. The crystalline structure of $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$, $\text{THA} = \text{tetra-}n\text{-hexylammonium}$, was determined. This crystalline compound was obtained during attempts to prepare the boroperoxocomplexes.

All the prepared new compounds, with the exception of those mono-substituted by Cu and Zn, were used as catalysts in the oxidation of several organic substrates (alkenes, monoterpenes and alkanes) with H_2O_2 . The following sandwich-type polyoxotungstates were also used as catalysts for the same purpose: $\text{TBA}_6[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$, $\text{TBA}_7\text{H}_3[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ and $\text{TBA}_7\text{H}_3[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ and the phospho- and silicotungstate of Fe^{III} , $\text{TBA}_4\text{H}_y[\text{XW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$.

The epoxidation of *cis*-cyclooctene occurred with 100% conversion (600 turnover number, TON) after 4 hours of reaction when the peroxocomplex $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ was used as catalyst. Some borotungstates and

sandwich-type polyoxotungstates also afforded high *cis*-cyclooctene conversion (> 93%), with H₂O₂ efficiency above 99%.

The geraniol, nerol, (+)-3-carene, carvacrol and thymol were the terpene substrates studied. Complete oxidation of geraniol, with high selectivity for 2,3-epoxygeraniol, was observed after 70 minutes of reaction when the sandwich anion [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ was used. Similar results were obtained with other Mn-containing anions. The oxidation of (+)-3-carene, with H₂O₂/substrate = 6, in the presence of [BW₁₁Mn(H₂O)O₃₉]⁶⁻ produced α -3,4-epoxycarane with 100% selectivity and 37% conversion. Moderate conversion values were obtained for the oxidation of carvacrol and thymol when [BW₁₁Mn(H₂O)O₃₉]⁶⁻ and [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ were used. In these cases several benzoquinones were obtained as reaction products.

The catalytic activity of different polyoxotungstates was studied for the oxidation of cyclooctane, cyclohexane and cyclododecane. The oxidation of cyclooctane afforded cyclooctanone, cyclooctanol and cyclooctyl hydroperoxide as main products. When [BW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁶⁻ was used, a 95% conversion of cyclooctane was obtained after 6 hours of reaction, with 77% selectivity for cyclooctyl hydroperoxide. With [Fe₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻ a conversion of 79% and a selectivity of 65% for cyclooctyl hydroperoxide were achieved after 30 minutes of reaction. This work showed, for the first time, that cyclooctane could be oxidized by H₂O₂, with high conversion, when peroxocomplexes BTBA₄H[BO₄{WO(O₂)₂]₄] and THA₂[W₂O₃(O₂)₄] were used as catalysts (73% and 83%, respectively). The products obtained were again cyclooctanone, cyclooctanol and cyclooctyl hydroperoxide. These peroxocomplexes are usually used for epoxidation and no alkane oxidation results were known.

For the oxidation of cyclohexane and cyclododecane the iron anions [BW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁶⁻, [Fe₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻, [PW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁴⁻ and [SiW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁵⁻ were used. When [BW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁶⁻ and [Fe₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻ were used as catalysts in the oxidation of cyclohexane TONs of 1307 and 1333 (57% and 70% selectivity) were obtained, respectively, after 12 hours of reaction. Reaction products were cyclohexanol, cyclohexanone, and cyclohexyl hydroperoxide. Cyclododecanol, cyclododecanone, cyclododecyl hydroperoxide and dodecanal were obtained as reaction products in the oxidation of cyclododecane, in the presence of all catalysts. Similar catalytic results were observed for the anions [BW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁶⁻ and [PW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁴⁻ (TON = 467 and 487, respectively), after 6 hours of reaction.

New compounds resulting from the association of cationic porphyrin and metaloporphyrin (with N methylpyridinio or pyridyl groups) with Keggin polyoxometalates were prepared with the aim of obtaining new by-functional

catalysts. The new compounds had the general formula (porphyrin)_xH_y[XM₁₂O₄₀]_z solv, x = 0.75 or 1, X = P or Si and M = W or Mo, and were characterized by different spectroscopic and analytical techniques. The catalytic studies with these compounds were described elsewhere.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	XI
ABSTRACT	XV
ABREVIATURAS	XXV

CAPÍTULO 1

OS POLIOXOTUNGSTATOS E AS SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE

1.1 POLIOXOMETALATOS.....	3
1.1.1 OS ANIÕES DE KEGGIN.....	5
1.1.2 OS POLIOXOTUNGSTATOS LACUNARES DO TIPO KEGGIN	8
1.1.3 OS ANIÕES MONOLACUNARES SUBSTITUÍDOS	10
1.1.4 OS ANIÕES TRILACUNARES E SEUS DERIVADOS	12
1.1.5 OUTROS ANIÕES RELACIONADOS COM OS ANIÕES DE KEGGIN	14
1.1.6 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO	15
1.2 APLICAÇÕES	17
1.2.1 APLICAÇÕES DOS POLIOXOTUNGSTATOS EM CATÁLISE OXIDATIVA	18
1.2.1.1 CATÁLISE OXIDATIVA	19
1.2.1.2 OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H ₂ O ₂	21
1.2.1.3 OS ANIÕES DE KEGGIN E MONOLACUNAR COMO CATALISADORES	25
1.2.1.4 OS ANIÕES MONO-SUBSTITUÍDOS COMO CATALISADORES.....	26
1.2.1.5 OS ANIÕES DO TIPO SANDUÍCHE COMO CATALISADORES.....	29
1.2.2 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO COMO CATALISADORES	33
1.3 PLANO GERAL DA TESE	35
1.4 REFERÊNCIAS.....	37

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BOROTUNGSTATOS E PEROXOTUNGSTATOS

2.1 INTRODUÇÃO	45
2.1.1 SÍNTESE DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	45

2.1.2 SÍNTESE DE PEROXOCOMPLEXOS DE W ^{VI}	47
2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	48
2.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	48
2.1.3.2 ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS.....	51
2.1.3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA.....	52
2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS BOROTUNGSTATOS.....	53
2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SAIS DE TBA DE BOROTUNGSTATOS	53
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS BOROTUNGSTATOS	54
2.2.3. OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
2.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROXOCOMPLEXOS.....	67
2.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS	67
2.3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS PEROXOCOMPLEXO	67
2.3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	70
2.4 CONCLUSÕES	74
2.5 REFERÊNCIAS	76

CAPÍTULO 3

OXIDAÇÃO DE *CIS*-CICLOCTENO

3.1 INTRODUÇÃO.....	83
3.1.1 REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALÍTICA.....	83
3.1.2 OXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS.....	86
3.1.2.1 OXIDAÇÃO DE <i>CIS</i> -CICLOCTENO COM H ₂ O ₂	88
3.1.3 OXIDAÇÃO DE <i>CIS</i> -CICLOCTENO CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	92
3.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE <i>CIS</i> -CICLOCTENO.....	94
3.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	95
3.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	100
3.2.3 PEROXOCOMPLEXOS.....	103
3.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	105
3.3 CONCLUSÕES	108
3.4 REFERÊNCIAS	109

CAPÍTULO 4

OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS

4.1 INTRODUÇÃO	115
4.1.1 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS	117
4.1.1.1 OXIDAÇÃO DOS TERPENOS COM H ₂ O ₂ CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS....	117
4.1.2 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	120
4.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL	120
4.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	121
4.2.1.1 OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL NAS CONDIÇÕES A	121
4.2.1.2 OXIDAÇÃO DO GERANIOL NAS CONDIÇÕES B.....	126
4.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE.....	128
4.2.3 PEROXOCOMPLEXOS	130
4.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	132
4.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE (+)-3-CARENO.....	134
4.3.1 REACÇÕES CATALÍTICAS.....	134
4.3.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	137
4.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL.....	137
4.4.1 REACÇÕES CATALÍTICAS.....	137
4.4.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	140
4.5 CONCLUSÕES.....	141
4.6 REFERÊNCIAS.....	143

CAPÍTULO 5

OXIDAÇÃO DE ALCANOS

5.1 INTRODUÇÃO	149
5.1.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS	149
5.1.2 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO	152
5.1.3 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS COM H ₂ O ₂	155
5.1.3.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS.....	156
5.1.3.1.1 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO.....	157
5.1.3.1.2 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO	159

5.1.3.1.3 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO	163
5.1.3.2 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	164
5.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLOOCTANO	165
5.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN.....	166
5.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	171
5.2.3 PEROXOCOMPLEXOS.....	175
5.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	178
5.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLO-HEXANO	182
5.3.1 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS.....	183
5.3.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	185
5.3.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	188
5.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLODODECANO	190
5.4.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	191
5.4.2 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS.....	195
5.4.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	199
5.5 CONCLUSÕES	201
5.6 REFERÊNCIAS	203

CAPÍTULO 6

ASSOCIAÇÃO DE PORFIRINAS E POLIOXOMETALATOS

6.1 INTRODUÇÃO	211
6.1.1 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.....	211
6.1.2 METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES.....	213
6.1.3 ASSOCIAÇÃO DE PORFIRINAS E POLIOXOMETALATOS.....	215
6.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES.....	216
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	219
6.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	220
6.3.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	221
6.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	225
6.3.4 OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	229
6.4 CONCLUSÕES	232

6.5 REFERÊNCIAS.....	234
----------------------	-----

CAPÍTULO 7

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

7.1 SÍNTESE DOS BOROTUNGSTATOS.....	239
7.1.1 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (BW ₁₂)	239
7.1.2 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_5H_4[BW_{11}O_{39}] \cdot 6H_2O$ (BW ₁₁)	239
7.1.3 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_3[BW_{11}CuO_{39}] \cdot 4H_2O$ (BW ₁₁ Cu).....	240
7.1.4 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_3[BW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 3H_2O$ (BW ₁₁ Zn).....	241
7.1.5 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW ₁₁ Mn).....	241
7.1.6 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW ₁₁ Fe).....	241
7.1.7 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Ru(H_2O)O_{39}] \cdot 2H_2O$ (BW ₁₁ Ru).....	242
7.1.8 SÍNTESE DE $C_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 10H_2O$, C = HDTMA E BTBA.....	243
7.2 SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS.....	243
7.2.1 SÍNTESE DE $[(C_6H_{13})_4N]_2[W_2O_3(O_2)_4]$ (P-THA).....	243
7.2.2 SÍNTESE DE $[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_4H[BO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ (P-BTBA).....	243
7.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES POLIOXOMETALATO/PORFIRINA	244
7.3.1 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 1XM.....	244
7.3.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 2XM.....	244
7.3.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 3XW	245
7.3.4 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 4XW	245
7.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DAS REACÇÕES DE OXIDAÇÃO.....	247
7.4.1 OXIDAÇÃO DO CIS-CICLOCTENO.....	247
7.4.2 OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL.....	248
7.4.3 OXIDAÇÃO DO (+)-3-CARENO	248
7.4.4 OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL	249
7.4.5 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO.....	249
7.4.6 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO	250
7.4.7 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO.....	250
7.4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS.....	251
7.4.9 CALCULO DA EFICIÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO	251

7.4.10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR.....	252
7.5 INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS	252
7.6 REFERÊNCIAS	256
CONCLUSÕES FINAIS	257

ABREVIATURAS

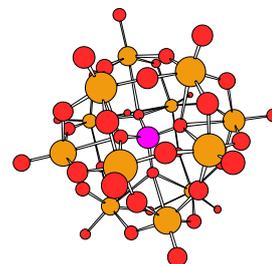
ϵ	absortividade molar
acac	acetilacetato
acn	acetonitrilo
BHT	2,6-di- <i>t</i> -butil-4-metilfenol
BTBA	benziltributilamónio
BTBABW ₁₁ Mn	$[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_2H_4[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 11H_2O$
λ	comprimento de onda
C _{bal}	constante de calibração da balança
δ	desvio químico em ppm
D	correção diamagnética
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DO	dador de átomos de oxigénio
DRX	difracção de raios-X
Eq.	equivalentes molares
GC	cromatografia gasosa
GC-MS	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
h	horas
HDTMA	hexadeciltrimetilamónio
HDTMABW ₁₁ Mn	$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 10H_2O$
HPA	heteropolioxoanião(s), heteropolianião(s)
ICP	emissão de plasma induzido
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	infravermelho
L	ligando
<i>m</i> -CPBA	ácido <i>m</i> -cloroperoxibenzóico
min	minuto
MTO	metiltrioxorénio
μ_{eff}	momento magnético
P-BTBA	$[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_4H[BO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$

PFIB	pentafluoriodosilbenzeno
PhIO	iodosilbenzeno
POM	polioxometalato(s), polioxotungstato(s)
ppm	partes por milhão
P-THA	$[(C_6H_{13})_4N]_2[W_2O_3(O_2)_4]$
py	piridina
Ox	oxidante
RMN	ressonância magnética nuclear
RPE	Ressonância paramagnética electrónica
S ou sub	substrato
salen	N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamina
solv	solvente
T	temperatura
t	tempo
TBA	tetra- <i>n</i> -butilamónio
TBABW ₁₁ Mn	$[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$
TBABW ₁₂	$[(C_4H_9)_4N]_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$
TBHP	hidroperóxido de <i>t</i> -butilo
Temp. amb.	temperatura ambiente
TFA	ácido trifluoracético
THA	tetra- <i>n</i> -hexilamónio
TPP	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina
TOF	frequência do número de turnover
TON	número de turnover
UV	ultravioleta
χ_g	susceptibilidade magnética específica
χ_M	susceptibilidade magnética molar
χ_A	susceptibilidade molar corrigida
BW ₁₁ Cu	anião $[BW_{11}CuO_{39}]^{7-}$
XM ₁₂	anião de Keggin α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, X = B, P, Si, etc e M = W, Mo
XW ₁₁	anião lacunar $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$, X = B, P, Si, etc

XW ₉	anião trilacunar [XW ₉ O ₃₄] ⁽ⁿ⁺⁶⁾⁻ , X = B, P, Si, etc
XW ₁₁ M	anião mono-substituído [XW ₁₁ M(H ₂ O)O ₃₉] ^{m-} , X = B, P e Si, etc e M = metais de transição
XW ₉ M ₃	anião trissubstituído [XW ₉ {M(H ₂ O)} ₃ O ₃₇] ^{m-} , X = P, Si, etc e M = metais de transição
WM ₃ (XW ₉) ₂	anião de sanduíche [WM ₃ (H ₂ O) ₂ (XW ₉ O ₃₄) ₂] ^{m-} , X = P, Si, etc e M = metais de transição
M ₄ (XW ₉) ₂	anião de sanduíche [M ₄ (H ₂ O) ₂ (XW ₉ O ₃₄) ₂] ^{[2(n+6)-4m]-} , X = P, Si, etc e M = metais de transição
1XM	[(M'TPyP)H ₄] _n [XM ₁₂ O ₄₀].z Solv, M' = 2H, Zn, MnCl, M = Mo, W, X = P, Si
2XM	[M'TMePyP] _n [XM ₁₂ O ₄₀].z Solv, M' = 2H, MnCl, M = Mo, W, X = P, Si
3XM	[(M'TDCPPyP)H] _n [XM ₁₂ O ₄₀].z Solv, M' = 2H, MnCl, X = P, Si
4XM	[(M'TDCPMePyP)H] _n [XM ₁₂ O ₄₀].z Solv, M' = 2H, MnCl, X = P, Si

Capítulo 1

OS POLIOXOTUNGSTATOS E AS SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE



1.1 POLIOXOMETALATOS	3
1.1.1 OS ANIÕES DE KEGGIN	5
1.1.2 OS POLIOXOTUNGSTATOS LACUNARES DO TIPO KEGGIN	8
1.1.3 OS ANIÕES MONOLACUNARES SUBSTITUÍDOS	10
1.1.4 OS ANIÕES TRILACUNARES E SEUS DERIVADOS	12
1.1.5 OUTROS ANIÕES RELACIONADOS COM OS ANIÕES DE KEGGIN	14
1.1.6 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO	15
1.2 APLICAÇÕES	17
1.2.1 APLICAÇÕES DOS POLIOXOTUNGSTATOS EM CATÁLISE OXIDATIVA	18
1.2.1.1 CATÁLISE OXIDATIVA	19
1.2.1.2 OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H ₂ O ₂	21
1.2.1.3 OS ANIÕES DE KEGGIN E MONOLACUNAR COMO CATALISADORES	25
1.2.1.4 OS ANIÕES MONO-SUBSTITUÍDOS COMO CATALISADORES	26
1.2.1.5 OS ANIÕES DO TIPO SANDUÍCHE COMO CATALISADORES	29
1.2.2 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO COMO CATALISADORES	33
1.3 PLANO GERAL DA TESE	35
1.4 REFERÊNCIAS	37

Este primeiro capítulo tem como principal objectivo a apresentação dos *polioxotungstatos* e também referir algumas das suas aplicações. Assim, começa-se com uma introdução geral sobre os *polioxometalatos* (POMs), indicando-se em seguida os tipos de famílias que foram estudadas ao longo deste trabalho e algumas das suas características mais relevantes. Apresenta-se também uma introdução geral sobre a sua utilização como catalisadores, principalmente em reacções de oxidação.

1.1 POLIOXOMETALATOS

Os *polioxometalatos* são agregados de certos metais de transição e oxigénio que pertencem a uma classe de compostos que se encontra em rápido desenvolvimento. Alguns polioxometalatos são conhecidos desde a primeira metade do século XIX, mas a compreensão da sua química apenas foi possível com o desenvolvimento de instrumentação de alta resolução. O interesse recente nestes compostos está directamente relacionado com as suas aplicações em áreas tão diversas como a química de coordenação, passando pela medicina até à aplicação como catalisadores¹⁻⁶.

Estruturalmente, os polioxometalatos são aniões que se podem visualizar como formados a partir de sub-unidades MO_x ($M = Mo, W, V, Nb, Ta$), octaédricas, bipiramidais pentagonais ou piramidais quadrangulares. Em cada sub-unidade, o átomo M está rodeado de átomos de oxigénio, constituindo um poliedro de coordenação MO_x , e estas sub-unidades vão partilhar vértices, arestas ou faces, determinando assim a estrutura^{3,7,8}. Estes aniões resultam de combinações favoráveis de raio iónico e carga do metal M , bem como da acessibilidade das orbitais d disponíveis para a ligação π $M-O$ ^{1,3,4}.

Os polioxometalatos podem pertencer a dois tipos de famílias representativas, os isopolianiões (IPA), $[M_mO_y]^{n-}$, e os heteropolianiões (HPA), $[X_xM_mO_y]^{q-}$. Como se pode ver pela sua fórmula, os isopolianiões são compostos mais simples contendo apenas dois elementos diferentes, sendo um deles o oxigénio e o outro um elemento metálico M , que pode ser Mo, W, V, Nb ou Ta em estados de oxidação elevados. Já no caso dos heteropolianiões aparece pelo menos mais um elemento, o heteroátomo primário X . A importância deste heteroátomo deve-se ao facto de ele ser imprescindível à manutenção da estrutura do heteropolianião, já que caso este seja retirado da estrutura há a destruição da mesma. Para além do heteroátomo primário pode também existir um ou mais heteroátomos secundários (M'), dos quais não depende a estrutura do anião, e que, por

isso, podem ser retirados, originando assim uma lacuna na estrutura do polioxometalato ^{1,2}.

Os heteropolioxoaniões apresentam variados valores de carga, conforme a estrutura e o tipo de elementos que os constituem. Em geral os seus sais apresentam uma energia de rede baixa. Os POMs apresentam uma energia de solvatação baixa, resultando disso que a solubilidade dos sais é essencialmente determinada pelo tipo de contra-catião. Assim, os sais de K^+ , Na^+ , NH_4^+ são solúveis em água e os de tetrabutylamônio ou de outros catiões orgânicos em solventes orgânicos (o tipo de solvente vai depender do catião orgânico que se está a usar). Os ácidos são geralmente solúveis em água e numa grande variedade de solventes orgânicos ⁹.

Os polioxometalatos em geral apresentam uma classificação, nomenclatura e formulação bastante complexa. A sua classificação é baseada em relações estruturais, o que elimina a distinção entre isopoli- e heteropolianiões. A nomenclatura destes compostos adoptada pela IUPAC é bastante complexa e dela resultam nomes de compostos muito grandes e pouco práticos de usar ^{1,10}. Devido a este facto vão-se tratar os heteropolianiões como sendo compostos de coordenação, tornando assim a nomenclatura e a escrita das fórmulas mais acessíveis ^{1,2}. Para a escrita das fórmulas utilizam-se neste trabalho as seguintes convenções, onde n é a carga do anião, m a carga do metal M' e l a carga do ligando L :

- ✚ X , que é o heteroátomo primário, é colocado antes dos restantes átomos; ex: $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, $[XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$;
- ✚ M , o ião metálico em maior número, é colocado logo após o heteroátomo primário; ex: $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, $[XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$;
- ✚ M' , que é o heteroátomo secundário, é colocado após o átomo M , independentemente de haver mais do que um átomo M' , e estes poderem ser átomos diferentes, ex: $[XM_{11}M'O_{39}]^{(n+4-m)-}$, $[XM_9M'_3O_{34}]^{(n+6-3m)-}$; no caso de se estar na presença de mais do que uma unidade principal o átomo M' é colocado antes dessas unidades; ex: $[M'(XM_{11}O_{39})_2]^{[2(n+4)-m]-}$, $[M'_4(XM_9O_{34})_2]^{[2(n+6)-4m]-}$;

- ✚ L, que é um ligando coordenado ao heteroátomo secundário, é colocado entre parêntesis após o átomo M'; ex: $[XM_{11}M'(L)O_{39}]^{(n+4-m+1)-}$; $[M'_4(L)_2(XM_9O_{34})_2]^{[2(n+6)-4m+2]-}$.

Após o estudo de vários POMs foi possível concluir que a combinação de unidades octaédricas MO_6 , por partilha de vértices, arestas e ocasionalmente faces, se verificava em grande parte deles. Uma das características mais observadas nestas estruturas é o facto de os octaedros MO_6 não possuírem, em geral, mais de dois átomos de oxigénio não compartilhados (terminais). Pope introduziu a seguinte classificação de POMs com base no número de átomos de oxigénio terminais ligados ao átomo M ¹:

- ✚ **Tipo I:** cada átomo M tem apenas um oxigénio terminal;
- ✚ **Tipo II:** cada átomo M tem dois átomos de oxigénio terminais em posição *cis*;
- ✚ **Tipo III:** existem ambos os tipos de átomos M.

1.1.1 OS ANIÕES DE KEGGIN

Entre os heteropolianióes mais estudados estão incluídos os *aniões de Keggin* (nome do autor responsável pela sua primeira caracterização estrutural ¹¹), cuja fórmula geral é $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, M = Mo^{VI}, W^{VI}; X = P^V, As^V, Ge^{IV}, Si^{IV}, B^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Al^{III}, entre outros (neste trabalho representa-se este anião pela abreviatura XM_{12}). Conhecem-se muitos aniões de Keggin, incluindo heteropolioxoaniões mistos $\alpha-[XM_{12-x}M'_xO_{40}]^{n-}$, em que M e M' são Mo, W, V e Nb.

O início do estudo de compostos com os aniões de Keggin deu-se no princípio do século dezanove, com Berzelius, ao descobrir o composto $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$. No entanto, apenas em 1862, com Marignac, foi determinada com precisão a composição química dos heteropolitungstatos, através da descoberta do ácido dodecatungstosilícico ($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) e dos seus sais. A partir desta altura a química dos heteropolianióes desenvolveu-se muito rapidamente, seguindo-se então várias propostas para a sua estrutura. Pauling propôs pela primeira vez uma estrutura para complexos 12:1 (M:X), baseada em arranjos de 12 octaedros, MO_6 , em torno do tetraedro central, XO_4 , em que a ligação dos octaedros entre si se efectuava por cantos ^{1,3,4}.

No entanto, foi só em 1933 que *Keggin*, através da análise de um difractograma de raios-X de pó do composto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mostrou que a estrutura do polioxoanião era realmente baseada em unidades octaédricas MO_6 . Keggin verificou que neste POM o grupo central XO_4 se encontrava rodeado por doze octaedros MO_6 , reunidos em quatro grupos de três octaedros (M_3O_{13} , Figura 1.1). Cada grupo MO_6 partilha três átomos de oxigénio dentro do mesmo grupo M_3O_{13} e outros dois com octaedros de grupos M_3O_{13} vizinhos. O sexto oxigénio está ligado apenas ao M por uma ligação de carácter múltiplo (oxigénio terminal). Os três átomos de oxigénio partilhados dentro do mesmo grupo M_3O_{13} estabelecem, dois deles, as pontes de ligação entre átomos M de diferentes MO_6 e o terceiro a ponte de ligação entre os átomos M do grupo M_3O_{13} e o heteroátomo primário (átomos de oxigénio localizados nos vértices do tetraedro XO_4). O átomo metálico M está deslocado da posição central do octaedro MO_6 , em direcção ao átomo de oxigénio não partilhado (oxigénio terminal) ¹¹.

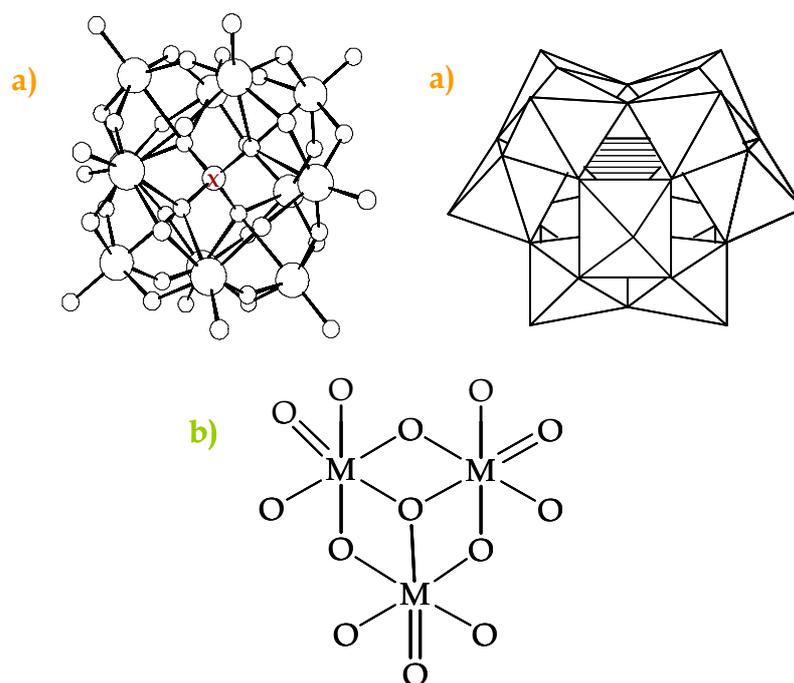


Figura 1.1. (a) Estrutura do anião de Keggin (isómero α); (b) grupo M_3O_{13} .

Na Figura 1.1 pode-se observar uma representação poliédrica do isómero mais estável dos aniões $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (isómero α). A forma isómerica α é a mais comum mas, no entanto, aquele anião pode apresentar cinco isómeros diferentes (Figura 1.2), de acordo

com o proposto por Baker e Figgis ¹². Estes isómeros podem ser obtidos por rotação de 60° dos grupos M_3O_{13} , relativamente ao isómero α . Conhecem-se os isómeros α e β dos dodecametalatos $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, $X = P$ ou Si e $M = Mo$ ou W ¹³, e o isómero γ do $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ¹⁴. Este isómero é menos estável do que os outros, o que pode dever-se ao facto de haver um maior número de repulsões metal-metal entre os octaedros MO_6 que partilham arestas. Os isómeros δ e ϵ nunca foram observados ⁸.

Para o caso em que $X = B$, em que se inclui a maior parte dos compostos estudados neste trabalho, só se conhece o isómero α . A química dos POM de boro está menos estudada do que a dos análogos com $X = P, Si$ e outros. É importante ter em conta que a versatilidade estereoquímica deste elemento (trigonal-tetraédrica) pode influenciar o comportamento que o átomo de boro tem na reacção com o tungstato.

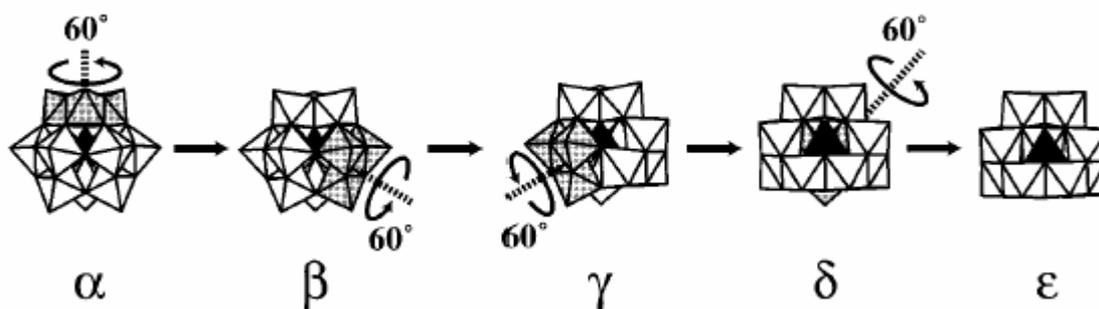


Figura 1.2. Estruturas dos isómeros Keggin (α - ϵ) que correspondem à rotação de 60° de cada uma das quatro unidades M_3O_{13} ¹⁵.

Para o anião $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ foram referidas na literatura mais antiga duas possíveis formas isoméricas, a espécie α e a espécie h ¹. A espécie α tem a estrutura de Keggin apresentando características estruturais semelhantes a todas as espécies α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. A estrutura da espécie h só foi conhecida quando Tézé e seus colaboradores caracterizaram uma nova espécie de borotungstato ¹⁶, $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$, que hoje pode ser considerada como a referida anteriormente por h - $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$.

Como já foi indicado, o ião metálico M dos aniões α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ pode ser molibdénio ou tungsténio (mais frequentemente) e ainda vanádio ou nióbio. No trabalho descrito nesta dissertação usaram-se maioritariamente os aniões de tungsténio, pelo que a partir deste ponto da introdução apenas se vão referir os polioxotungstatos, recorrendo-se aos polioxomolibdatos apenas para fins de comparação.

1.1.2 OS POLIOXOTUNGSTATOS LACUNARES DO TIPO KEGGIN

As estruturas de muitos polioxotungstatos podem ser representadas em termos de subunidades baseadas em fragmentos lacunares do anião de Keggin ou dos seus isómeros. A partir do anião de Keggin pode-se obter, por hidrólise alcalina, os *polioxoaniões lacunares* através da remoção de um ou mais grupos MO^{4+} . A remoção de apenas um grupo WO^{4+} (um tungsténio com o seu oxigénio terminal) do $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ origina uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes. Este polioxoanião monolacunar apresenta a fórmula geral $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$, que será referida neste trabalho pela abreviatura XW_{11} . A partir do anião α - $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ obtém-se o ião α - $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$ (Figura 1.3).

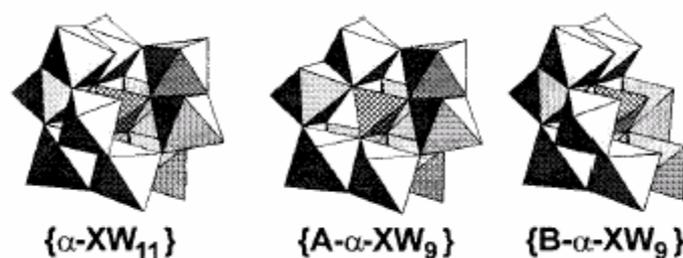
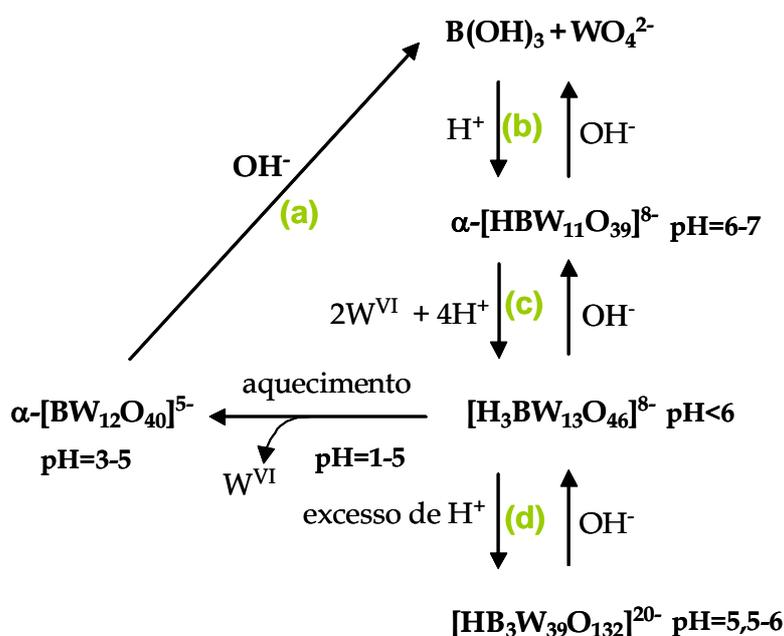


Figura 1.3. Representação poliédrica de três derivados lacunares ⁸.

Existe mais do que um método de síntese dos aniões monolacunares XW_{11} . Um dos métodos consiste na alcalinização de uma solução aquosa que contém o anião Keggin, XW_{12} . Outra possibilidade é a acidificação de uma solução aquosa que contém uma espécie com o elemento X e o anião tungstato, obtendo-se geralmente o isómero α . É importante ter em atenção o pH da solução resultante, visto o valor de pH adequado para a formação do anião lacunar depender do heteroátomo primário, sendo recomendados os seguintes valores ¹⁷: X = P, pH = 5,0 - 5,5; X = Si, pH = 6,0 - 6,7; X = B, pH = 6,0 - 6,5; X = Zn, pH = 6,3.

Os heteropolitungstatos que contêm boro como heteroátomo primário são dos menos estáveis e, portanto, há maior dificuldade na sua obtenção. Recentemente, através dos estudos efectuados pelo grupo de Tézé ¹⁶ foi possível esclarecer alguns aspectos importantes respeitantes ao comportamento e métodos de síntese de algumas espécies de borotungstatos, que se encontram resumidos no Esquema 1.1 ¹⁶. Este esquema põe em

evidência que os borotungstatos apresentam um comportamento diferente de outros aniões de Keggin, já que não é possível obter a espécie lacunar partindo do anião BW_{12} . De facto, a alcalinização deste provoca a degradação directa do BW_{12} em tungstato e boratos (Esquema 1.1 a). Para sintetizar o anião lacunar $\alpha-[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ deve-se acidificar lentamente misturas de ácido bórico (ou boratos) e tungstato até $pH \cong 6,5$ (Esquema 1.1 b). O anião lacunar foi isolado na forma de sal de potássio, embora seja difícil de obter puro^{18,19}. Por acidificação da espécie lacunar obtêm-se as novas espécies $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ e $[HB_3W_{39}O_{132}]^{20-}$ (Esquema 1.1 c e d). Como já foi mencionado, a espécie anteriormente denominada como $h-[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ é, de facto, o anião $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$. O ácido $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ apresenta um anião que corresponde à condensação de três unidades $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ (Figura 1.4).



Esquema 1.1. Condições para a formação dos vários borotungstatos¹⁶.

Como derivados dos aniões XW_{12} podem ainda considerar-se os polioxoaniões obtidos por remoção de três átomos de tungsténio, denominados *trilacunares*, que apresentam a fórmula geral $[XW_9O_{34}]^{(n+6)-}$, onde X pode ser P, Si ou As, abreviada neste trabalho por XW_9 (Figura 1.3). Nestas circunstâncias, observa-se a perda de um grupo W_3O_6 . Partindo do anião $\alpha-XW_{12}$ e dependendo de como se efectua a partilha dos átomos de oxigénio dentro do grupo, vai-se obter o anião $A-\alpha-XW_9$ (partilha por vértices) ou

B- α - XW_9 (partilha por arestas). Nestes aniões e devido à perda de um grupo maior vai-se passar a estar na presença de uma lacuna de 6 ou 7 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes, respectivamente. No caso do anião tipo B, o heteroátomo central, tetraedricamente coordenado, tem um átomo de oxigénio não partilhado.

Como já foi referido os polioxometalatos podem apresentar diversos isómeros. No âmbito deste trabalho apenas se usaram isómeros α . Assim, não haverá, neste texto, mais referências aos outros tipos de isómeros e será omitido daqui para a frente o prefixo α -, excepto quando relevante.

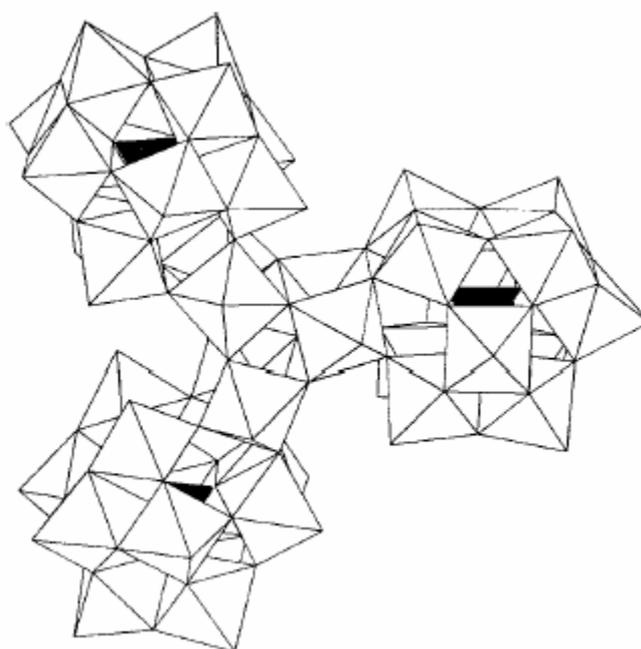


Figura 1.4. Estrutura do anião $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$. Os três tetraedros a preto contêm os átomos de boro ¹⁰.

1.1.3 OS ANIÕES MONOLACUNARES SUBSTITUÍDOS

As espécies lacunares $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ podem reagir facilmente com catiões de metais de transição e outros, que estabeleçam coordenação octaédrica, na proporção molar de 1:1. Neste caso, o catião metálico deve ter uma dimensão que lhe permita “entrar” na lacuna do anião XW_{11} formando-se os *polioxoaniões mono-substituídos* de fórmula geral $[XW_{11}M(L)O_{39}]^{(n+4-m+1)-}$, M = metal de transição, que será abreviado neste trabalho por $XW_{11}M$. Neste caso os cinco átomos de oxigénio potencialmente coordenantes do XW_{11} ligam-se ao metal e, para completar a esfera de coordenação

octaédrica do metal, vai ocorrer geralmente também a adição de um ligando monodentado L, sendo os mais comuns H_2O , OH^- , O^{2-} ou uma amina (Figura 1.5).

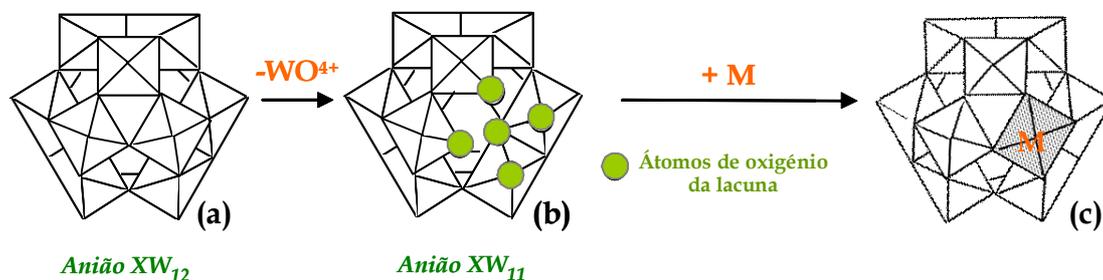


Figura 1.5. Representação poliédrica da estrutura dos diferentes tipos de polioxoaniões estudados: XW_{12} (a), XW_{11} (b) e XW_{11}M (c).

Se o catião metálico tiver uma dimensão maior do que a lacuna pode obter-se outro tipo de complexos de estequiometria 2:1 (XW_{11} : metal). Normalmente este tipo de compostos forma-se com os elementos da família dos lantanídeos (Ln) ou actinídeos e a sua fórmula geral é $[\text{Ln}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$. Aqui, ao contrário do que acontece com os aniões mono-substituídos, em que o XW_{11} actua como ligando pentadentado, o XM_{11} vai actuar como ligando tetradentado, resultando geralmente uma geometria de anti-prisma quadrado em torno do elemento metálico. Neste caso o metal vai apresentar um número de coordenação de 8 (Figura 1.6).

Foi o grupo de Baker que, nos anos 60, começou a trabalhar pela primeira vez com os polioxoaniões mono-substituídos²⁰. Os primeiros complexos foram obtidos com $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}$, $\text{Co}^{\text{II,III}}$, $(\text{H}^+)_2$ e $\text{M} = \text{Co}^{\text{II,III}}$, Ga^{III} e identificados como pertencendo a uma nova categoria de aniões que apresentavam uma estrutura análoga à do anião de Keggin. Após este trabalho, surgiu nos finais dos anos sessenta e princípios dos anos setenta um largo número de estudos sobre os polioxoaniões monolacunares substituídos.

Já foram descritos na literatura muitos polioxometalatos monolacunares substituídos, os quais apresentam na lacuna elementos como Al^{III} , $\text{Co}^{\text{II,III}}$, $\text{Cr}^{\text{III,V}}$, Cu^{II} , $\text{Fe}^{\text{II,III}}$, Ga^{III} , Ge^{IV} , In^{III} , Ir^{IV} , $\text{Mn}^{\text{II,III,IV}}$, Ni^{II} , Os^{VI} , $\text{Pb}^{\text{II,IV}}$, Pd^{II} , $\text{Re}^{\text{V,VI,VII}}$, Rh^{III} , $\text{Ru}^{\text{II,III,IV}}$, $\text{Sb}^{\text{III,V}}$, $\text{Sn}^{\text{II,IV}}$, Tc^{V} , Ti^{IV} , Tl^{III} , V^{III} , Zn^{II} ^{1,2,21,22}. Os elementos X que mais se encontram referidos na literatura são o As, P, Si, Ge e B, embora também já se tenham observado complexos com $\text{X} = \text{Zn}^{\text{II}}$, Co^{II} , Fe^{III} , Ti^{IV} e outros²¹. Também já foram observados alguns

HPAs substituídos em que o elemento X e o elemento M são o mesmo. Normalmente, nestes casos X e M são elementos metálicos como Fe^{III}, Co^{II}, Zn^{II}, Al^{III} e Ga^{III} 1,2,23.

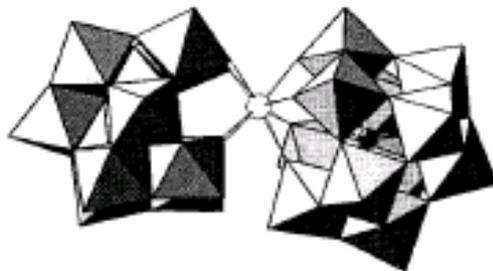


Figura 1.6. Representação poliédrica dum complexo $[Ln(XW_{11}O_{39})_2]^{m-}$ 8.

1.1.4 OS ANIÕES TRILACUNARES E SEUS DERIVADOS

Se se verificar a remoção de um fragmento $W_3O_6^{6+}$ de um anião de Keggin vai-se então obter um anião trilacunar, como já foi referido anteriormente. Da mesma forma que o anião mono-lacunar, também o trilacunar é uma espécie potencialmente coordenante (um ligando). No entanto, neste caso há 6 ou 7 átomos de oxigênio coordenantes, um dos quais pode pertencer ao grupo XO_4 (Figura 1.7).

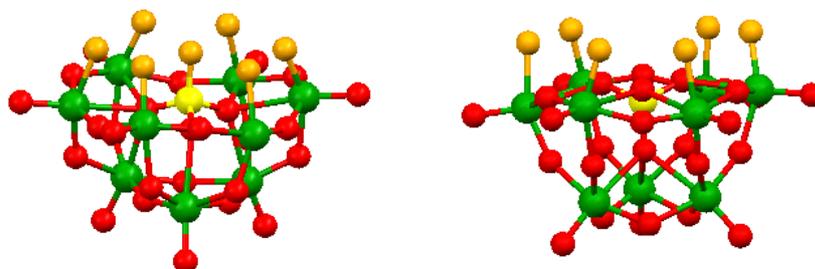


Figura 1.7. Estrutura do anião trilacunar (a) na forma A, com 7 átomos de oxigênio coordenantes e (b) na forma B, com 6 átomos de oxigênio coordenantes.

O tipo de composto que se pode obter quando a espécie trilacunar reage com elementos metálicos vai depender muito do heteroátomo primário X. Na presença de elementos como Si ou Ge na posição X, vão obter-se compostos *trissubstituídos* do tipo Keggin (Figura 1.8 a) com fórmula geral $[SiW_9\{M(H_2O)\}_3O_{37}]^{m-}$, $M = Co^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, Al^{III}, Ga^{III}$ e In^{III} 24,25 e $[GeW_9\{M(H_2O)\}_3O_{37}]^{7-}$, $M^{III} = Al, Ga$ e In 25,26 (XW_9M_3). Já foi encontrado este tipo de compostos tanto com o isómero α como com o isómero β e

na forma A e B ²⁷⁻²⁹. Outro tipo de anião que se pode formar encontra-se representado na Figura 1.8 **b**, em que dois fragmentos XW_9 se ligam a uma cintura de três metais M. Este tipo de aniões inclui-se nos denominados aniões do tipo *sanduíche*.

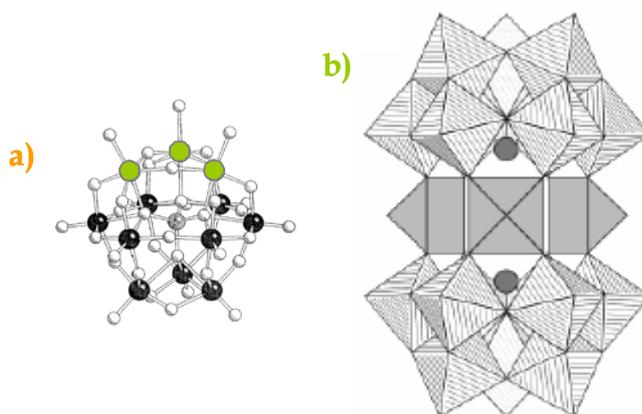


Figura 1.8. (a) Estrutura do anião trissubstituído β -[SiW₉O₃₇{Cu(H₂O)}₃]¹⁰⁻ (círculos a preto correspondem aos átomos de tungstênio e os azuis aos átomos de cobre) ³⁰; **(b)** estrutura do anião [Zn(H₂O)₃(α -A-SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻ ³¹.

Se o heteroátomo primário for $X = P, Zn$ ou Co , os compostos obtidos vão pertencer a uma outra família de POMs sanduíche, que apresentam uma “cintura” de quatro metais M (Figura 1.9). Entre estes destacam-se os que têm fórmula geral $[M_4(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{[2(n+6)-4m]-}$ $[M_4(XW_9)_2]$. O primeiro POM sanduíche registado na literatura foi o composto $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ ³². Em alguns casos, principalmente quando $X = Zn$ ou Co , há a substituição de um dos M por um W obtendo-se compostos sanduíche de fórmula geral $Na_{12}[WM_3(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$ $[WM_3(XW_9)_2]$ ³³, em que M pode não ser apenas um único metal. Pode-se assim ver que, no conjunto dos POMs sanduíche, existem muitas variedades de compostos. O grupo de Neumann tem estudado exhaustivamente os POMs de fórmula geral $WZnM_2(ZnW_9)_2$, $M^{II} = Mn, Pt, Pd$ e $M^{III} = Ru, Rh$, devido à sua grande aplicabilidade em catálise oxidativa ³⁴⁻³⁶. Alguns compostos com aniões sanduíche do tipo $M_4(PW_9)_2$ foram aplicados em catálise oxidativa no âmbito do nosso trabalho, sendo os resultados apresentados no capítulo 3, 4 e 5.

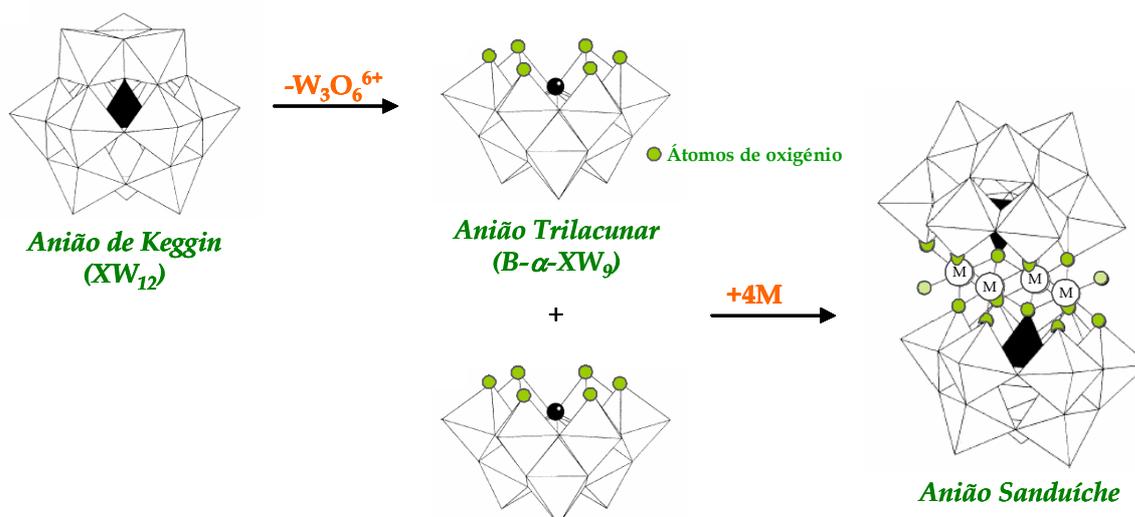


Figura 1.9. Representação poliédrica do método de obtenção dos polioxometalatos de sanduíche. Nas estruturas encontra-se representado a preto o tetraedro XO_4 .

1.1.5 OUTROS ANIÕES RELACIONADOS COM OS ANIÕES DE KEGGIN

Um tipo de polioxoaniões que apresenta uma estrutura mais complexa são os aniões de *Wells-Dawson*, que apresentam a fórmula geral $[X^{(n+)}_2W_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$. Estes aniões têm uma estrutura que resulta da fusão de duas unidades $A-XW_9$. Também neste caso é possível obter vários isómeros dependendo da origem das suas semi-unidades, isto é, dependendo de que isómero (α ou β) do anião Keggin as unidades $A-XW_9$ são originárias. Com este tipo de aniões também vai haver a existência de aniões lacunares, da mesma forma que existem para os aniões de Keggin. Estes aniões lacunares derivam principalmente do isómero α (Figura 1.10, $\alpha-X_2W_{18}$), podendo ser mono- (α_1 e α_2) e

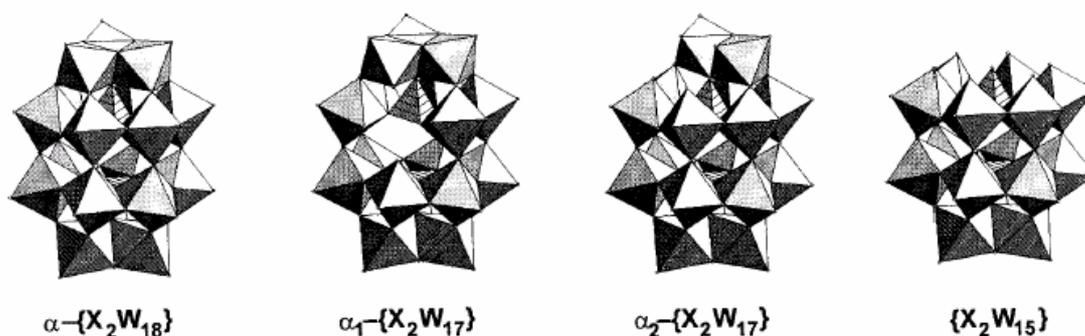


Figura 1.10. Estrutura α -Wells-Dawson e os seus derivados lacunares. Os derivados mono-lacunares têm lacunas nas posições equatoriais α_1 e α_2 ⁸.

trilacunares. Estes aniões lacunares podem também reagir com metais de transição, podendo obter-se aniões mono-substituídos, $[X_2W_{17}M(H_2O)O_{61}]^{m-}$, e sanduíche, como os de fórmula geral $[M_4(H_2O)_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{m-}$ 8,37.

1.1.6 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO

Os polioxometalatos são usados frequentemente em catálise oxidativa com peróxido de hidrogénio como oxidante. Devido a este facto, é importante estudar o comportamento dos POMs na presença de H_2O_2 . De facto, verificou-se que alguns polioxometalatos reagem com este oxidante, com formação de *peroxocomplexos* de tungsténio ou de molibdénio. Os peroxocomplexos são espécies em que o W(VI) ou o Mo(VI) se encontra coordenado a ligandos peroxo (O_2^{2-}).

O primeiro peroxocomplexo descrito, um peroxocromato, foi identificado pelo grupo de Barreswill em 1847. Desde então vários trabalhos surgiram sobre este tipo de complexos mas apenas em 1994 Pope *e seus colaboradores* caracterizaram a maior parte dos peroxocomplexos de tungsténio conhecidos³⁸. Conhecem-se actualmente diversos peroxocomplexos de tungsténio, desde complexos com relações estequiométricas 4:1 (4 O_2^{2-} para um W) até 1:1³⁹, em compostos do tipo $K_2[W(O_2)_4]$ ³⁸, $K_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ⁴⁰, $[CpWO(O_2)CH_2SiMe_3]$ ³⁸, entre outros.

A adição de H_2O_2 a soluções aquosas contendo polioxoaniões pode levar à destruição destes com formação de espécies mononucleares e dinucleares. No entanto, se a concentração de peróxido de hidrogénio for relativamente baixa, é possível isolar-se, por esta via, peroxocomplexos de maior nuclearidade. Nestes casos, o molibdénio⁴¹⁻⁴³ foi muito mais estudado do que o tungsténio. Dos poucos complexos polinucleares contendo tungsténio e grupos peroxo podem-se referir $[W_4O_8(O_2)_6(CO_3)]^{6-}$ ⁴⁴, $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ ⁴⁵ e $\beta_3-[(Co^{II}O_4)W_{11}O_{31}(O_2)_4]^{10-}$ ⁴⁶. Este último é um derivado do anião de Keggin e é o único peroxocomplexo com a estrutura de Keggin caracterizado estruturalmente (Figura 1.11). Este peroxocomplexo é um anião lacunar que contém quatro grupos peroxo (Figura 1.11).

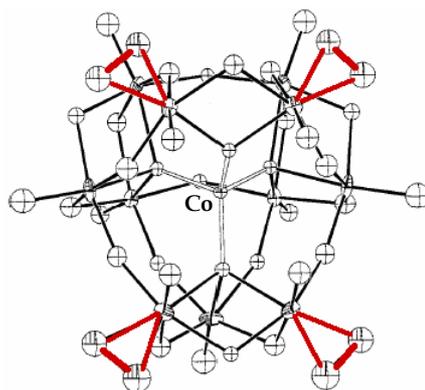


Figura 1.11. Estrutura cristalina do composto $\beta_3\text{-}[\text{CoW}_{11}\text{O}_{35}(\text{O}_2)_4]^{10-}$. A vermelho vêem-se os grupos peroxo ⁴⁶.

O anião $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (Figura 1.12), denominado de *Venturello* ⁴⁵, pode ser obtido através da decomposição do anião de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ na presença de H_2O_2 ⁴⁷, em soluções aquosas ou em meios bifásicos. Nestes meios, no entanto, a decomposição vai depender da quantidade de H_2O presente ⁴⁸ e do modo de preparar a solução. A adição de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ directamente à solução aquosa de H_2O_2 é favorável à formação dos peroxocomplexos. Para evitar a decomposição do anião, o peróxido de hidrogénio deve ser adicionado a soluções não aquosas do POM. Para além do complexo de Venturello pode-se também obter, a partir do anião $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ e peroxofosfotungstatos PW_nO_x com $n = 2, 3$ e 4 ^{47,49}. Estes compostos de Venturello só foram obtidos até agora a partir dos aniões com fósforo e arsénio ⁵⁰, o que pode dever-se ao facto de os polioxoaniões com outros heteroátomos serem mais estáveis estruturalmente ⁴⁸.

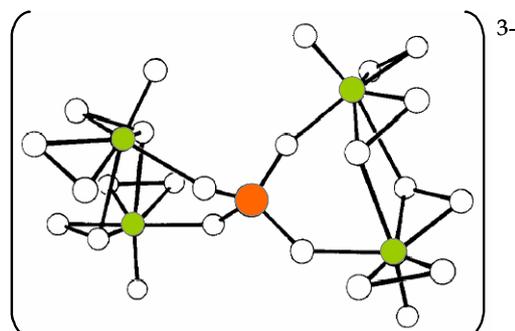


Figura 1.12. O anião $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$. O círculo azul corresponde ao fósforo, os círculos a roxo correspondem aos tungsténios, todos os outros representam o oxigénio ⁴⁵.

1.2 APLICAÇÕES

A aplicação dos polioxometalatos do tipo Keggin e relacionados, em catálise, área em que se centraram os nossos estudos, é um assunto actual, em constante desenvolvimento. No entanto, ao fazer-se uma pesquisa bibliográfica abrangente, é possível verificar que a utilização destes polioxometalatos continua a crescer em muitas áreas, o que é devido não só às suas propriedades únicas como à possibilidade de serem integrados em associações multi-componentes para aproveitar as suas propriedades em sinergia com as de outros componentes⁵¹. Nestes aniões é possível incorporar mais de 50 elementos como heteroátomos, incluindo muitos não-metals e metais de transição, podendo assim obter-se um enorme número de combinações químicas e estruturais⁹. Para além disso os aniões podem ter valores de carga muito diferentes, desde os -3 a -17, que também dependem muito do número de oxidação do átomo adenda (os átomos Mo, W e V), já que este pode variar⁵¹.

Uma das vantagens do uso dos POMs do tipo Keggin é o facto deles serem geralmente estáveis em água na presença do oxigénio atmosférico e sob temperaturas comparativamente elevadas⁵¹. Os ácidos são, na sua maioria, solúveis em água e numa grande variedade de solventes orgânicos, principalmente se esses solventes contiverem oxigénio, como éteres, álcoois, cetonas⁵¹. Como já foi referido anteriormente, o contra-catião dum POM vai ser um factor determinante no que diz respeito à solubilidade. No caso de se pretender usar o POM num solvente orgânico polar então deve-se usar um contra-catião orgânico, enquanto os sais de catiões do tipo K^+ ou NH_4^+ serão solúveis em água. Assim, dependendo da aplicação que se pretende, deverá escolher-se o contra-catião indicado para a situação⁹.

O interesse na utilização de muitos POMs em várias áreas é cada vez maior devido à sua síntese poder ser realizada em grandes quantidades, utilizando-se reagentes comuns e relativamente baratos, e com boa reprodutibilidade. Para além disso são obtidos facilmente com uma grande variedade de contra-catiões, tanto orgânicos como inorgânicos. Estes compostos apresentam geralmente os seus átomos adenda no seu estado de oxidação mais elevado (p. ex^o, W^{VI}), mas podem ser preparadas espécies reduzidas (incorporando, p. ex^o, W^V ou W^{IV}). Em muitos casos a forma oxidada e reduzida

apresentam cor diferente. Para além disso, são compostos que se reduzem na presença da luz, principalmente os POMs de molibdénio⁵¹.

Assim, após termos em conta todas estas propriedades pode-se dizer que as aplicações dos POMs derivam, principalmente, da sua estabilidade, carga iónica e massa molar elevadas, propriedades redox e resposta fotoquímica, entre outras^{51,52}.

Algumas destas propriedades levam a que os POMs possam ser utilizados em campos tão vastos como a *química analítica*, na determinação de P, Si, As, em *revestimentos de superfícies metálicas* resistentes à corrosão, no *tratamento de soluções radioactivas*, na preparação de *eléctrodos selectivos*, *sensores de gás* (por exemplo CO), em *pigmentos para tintas* ou na obtenção de *materiais com propriedades ópticas*. Muitos autores acreditam que os POMs se irão desenvolver em áreas como a tecnologia de formação de *filmes*, de *modificação de eléctrodos* e incorporação de POMs em *matrizes sol-gel*, algumas das quais já com estudos iniciados^{51,53,54}.

Os POMs começam também a ser reconhecidos em *medicina*. A principal vantagem que os polioxometalatos apresentam é que quase todas as suas propriedades moleculares que têm impacto no reconhecimento e reactividade dos POMs em macromoléculas biológicas podem ser alteradas. Para além disso, as possibilidades tanto de substituição de metais como de derivatização orgânica aumentaram consideravelmente o número de polioxometalatos que estão potencialmente acessíveis. A principal desvantagem é que estes compostos não são espécies orgânicas e as espécies que dominam a indústria farmacêutica são espécies orgânicas de baixo peso molecular. No entanto, os fármacos baseados nos POMs são muito mais baratos e mais fáceis de obter do que a maioria desses compostos orgânicos, podendo assim o seu desenvolvimento ter um impacto positivo nesta grande área em crescimento. Na literatura podem-se encontrar diversos resultados sobre a sua acção contra o HIV (vírus da imunodeficiência adquirida), RSV (vírus respiratório sinicial), FLuV (vírus da influenza, várias estirpes), vários tipos de vírus relacionados com a leucemia, herpes, entre outros^{4,55}.

1.2.1 APLICAÇÕES DOS POLIOXOTUNGSTATOS EM CATÁLISE OXIDATIVA

Uma das aplicações mais importante dos polioxotungstos é em catálise de transformações de compostos orgânicos. Dada a sua versatilidade, os POMs estão

envolvidos em diversos tipos de catálise, nomeadamente em catálise ácida⁵⁶, fotocatalise⁵⁷⁻⁵⁹ e catálise oxidativa^{23,34,60}, tanto homogénea como heterogénea.

O uso dos POMs como catalisadores começou há aproximadamente 25 anos quando se verificou que os heteropoliácidos com a estrutura de Keggin, $H_x[XM_{12}O_{40}]$, onde $X = B, As$ e Ge mas principalmente P ou Si e $M = W$ ou Mo , são ácidos de Brønsted bastante fortes, com pK_a menores do que os do ácido sulfúrico^{34,56,60}, potencialmente aplicáveis em catálise ácida. Por outro lado, os POMs exibem transformações redox rápidas e reversíveis de vários electrões sob condições suaves. As propriedades redox dos polioxotungstos podem ser alteradas de forma a permitir certas aplicações, bastando para isso alterar a sua composição química. A exibição destas propriedades redox por parte dos POMs leva a que estes sejam considerados bons catalisadores de oxidação. Assim, o estudo de oxidações homogéneas e heterogéneas de substratos orgânicos catalisadas por POMs é uma área que continua em grande desenvolvimento⁵⁶. Neste capítulo vamos focar os estudos de *catálise oxidativa* realizados com POMs na presença de H_2O_2 , já que neste trabalho apenas foi usado este oxidante. Quando se tornar relevante far-se-á referência a estudos envolvendo outros oxidantes.

1.2.1.1 CATÁLISE OXIDATIVA

A importância da catálise oxidativa na síntese orgânica é reconhecida desde há muito^{61,62}. Geralmente, as oxidações catalíticas podem ser divididas em três categorias, baseadas no tipo de mecanismo envolvido^{63,64}:

- ✚ *auto-oxidação*, onde o catalisador induz a formação de radicais capazes de favorecer a reacção do substrato com o oxigénio no estado fundamental;
- ✚ *oxidações envolvendo substratos coordenados ao metal*, como é o caso do processo de Wacker para a oxidação do etileno a acetaldeído;
- ✚ *reacções de transferência de oxigénio*, onde o dador de átomos de oxigénio (DO) cede pelo menos um átomo de oxigénio a um metal de transição, originando intermediários do tipo $O=Metal$ que transferem o átomo de oxigénio para um substrato (Equação 1.1 e Equação 1.2).



Ao contrário de outros tipos de transformações de substâncias orgânicas, normalmente as oxidações são bastante exotérmicas, o que pode afectar a *selectividade* ⁶⁵. Quando se fala em selectividade, nos processos de síntese, pode-se estar a falar de três tipos, quimio-, regio- e estereosselectividade ⁶⁶. A procura de catalisadores selectivos é um dos objectivos dos estudos catalíticos. A catálise oxidativa pode ter lugar tanto em meio homogéneo como heterogéneo. Em qualquer caso deve-se ter em atenção certos requisitos quando se pretende encontrar compostos que possam funcionar como catalisadores de oxidação ⁶⁴:

- ✚ o catalisador deve ser capaz de activar selectivamente o oxidante, devendo este ser não poluente, tal como o H₂O₂ e o O₂;
- ✚ deve ser estável em condições fortemente oxidantes;
- ✚ a reciclagem do catalisador deve ser um processo simples e quantitativo;
- ✚ no caso de se usar peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição;
- ✚ no caso de se usar oxigénio, deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não selectiva.

A aplicação dos POMs em catálise oxidativa é relativamente recente e tem vindo a ser muito estudada, principalmente devido à sua versatilidade e compatibilidade para sistemas catalíticos “amigos” do ambiente. Os POMs podem ser usados tanto em catálise homogénea como heterogénea. Nos primeiros trabalhos em catálise com POMs do tipo Keggin substituídos por metais da 1^a série de transição, Katsoulis e Pope sugeriram que os POMs apresentavam propriedades semelhantes às metaloporfirinas ^{67,68}, dando origem à denominação “análogos inorgânicos de porfirinas” ou até “porfirinas inorgânicas” ^{2,23,34,66,68}. De facto, estes dois tipos de espécies apresentam um centro metálico (Mn, Fe, etc) inserido numa estrutura estável. Assim, os POMs surgiam como catalisadores com propriedades potencialmente análogas às das metaloporfirinas mas apresentando maior estabilidade no que diz respeito à degradação oxidativa ⁶⁹.

O primeiro artigo de revisão com maior ênfase em catálise oxidativa homogénea e usando os POMs como catalisadores foi publicado por Griffith em 1991, já que antes disso

muito pouca coisa tinha sido feita nesta área (esta revisão contém apenas cerca de 50 artigos sobre o assunto) ⁷⁰. Antes desta publicação as revisões tratavam todas de catálise ácida ou heterogénea, com algumas referências a pequenos trabalhos em sistemas homogéneos (estes trabalhos foram apresentados nos anos 80 pelo grupo de Kozhevnikov ⁷¹ e Misono ⁷²). Só no início dos anos 90 a aplicação dos POMs como catalisadores oxidativos em sistemas homogéneos teve o seu grande “salto”, como pode ser observado pela consulta da obra *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* ⁴, dos artigos de revisão de um volume completo do *Chemical Reviews* ⁷³, dos artigos de uma edição especial do *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ⁷⁴, entre outros ^{23,34,64-66}.

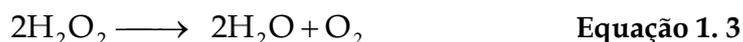
1.2.1.2 OXIDAÇÃO NA PRESENÇA DE H₂O₂

O oxidante ideal deve ter baixo custo, elevada selectividade e rapidez de reacção. Além disso, a percentagem de oxigénio activo, a facilidade de manuseamento e a segurança ambiental do processo também são factores muito importantes. O teor em oxigénio activo é calculado pela relação entre a massa de oxigénio que pode ser transferida para um substrato apropriado e a massa molar do oxidante ⁶⁵.

Existem vários oxidantes possíveis de usar como dadores de átomos de oxigénio, podendo-se destacar o O₂, o H₂O₂, o O₃, o *t*-BuOOH, o NaClO, o KHSO₅, o NaIO₄, PhIO, entre outros. Todos estes têm percentagens de oxigénio activo diferentes e produzem, durante a sua redução, tipos de produtos diferentes, alguns deles indesejáveis.

O oxidante mais atraente, em princípio, é o O₂ (100% de oxigénio activo). No entanto, este apresenta uma química muito complexa, já que as reacções em cadeia envolvendo radicais, associadas aos processos de oxidação de compostos orgânicos com O₂, conduzem geralmente a uma selectividade baixa. Após o O₂ o oxidante mais atractivo é o H₂O₂. Isto porque, dos vários dadores de oxigénio, o *peróxido de hidrogénio* é dos que apresenta maior teor de oxigénio activo (47%), para além de ser um oxidante comparativamente barato e o seu produto de redução ser apenas a H₂O. Pode-se assim dizer que o peróxido de hidrogénio apresenta uma toxicidade mínima e a química envolvida é inócua para o ambiente, não produzindo grandes quantidades de efluentes. No entanto, uma das desvantagens do H₂O₂ é, tal como o O₂, a complexidade da sua

química^{23,65,66}. O peróxido de hidrogénio, usualmente comercializado em soluções aquosas, é termodinamicamente instável e decompõe-se lentamente em água e oxigénio (Equação 1.3). Devido à sua instabilidade é extremamente importante que haja grande cuidado na sua manipulação, já que a sua decomposição leva à formação de gases e libertação de calor⁷⁵. Esta decomposição é muitas vezes catalisada na presença de alguns complexos de metais de transição⁷⁰.



A água está sempre presente nas reacções com H_2O_2 quer porque se usam soluções aquosas deste oxidante quer porque a água se forma no decorrer da reacção. A presença da água nas reacções com H_2O_2 pode não ser conveniente para a catálise, pois a água pode afectar grupos funcionais do substrato ou dos produtos e, mais vulgarmente, pode interferir com o catalisador. A H_2O pode inactivar os catalisadores com metais de transição ou torná-los menos selectivos, pelo simples facto de competir com o substrato ou com o próprio H_2O_2 na ligação ao sítio activo do catalisador⁶⁶.

Para além das várias vantagens já referidas, pode-se também referir que o H_2O_2 é um bom agente oxidante, quer em meio ácido, quer em meio básico. No entanto, em geral reage lentamente com determinados substratos, como alcenos e hidrocarbonetos aromáticos. Para que haja um aumento do seu poder oxidante é necessário activar a sua função peróxido, sendo uma das possibilidades a adição de compostos com metais de transição. Estes vão converter o H_2O_2 em espécies químicas diferentes, mais activas⁶⁶.

Assim, para aumentar a reactividade de H_2O_2 podem-se utilizar vários métodos:

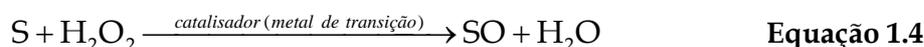
- ✚ reacção de H_2O_2 com complexos metálicos contendo Ti^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} (centros d^0) ou Pd^{II} e Pt^{II} (centros d^8), dando origem a grupos peroxo ou hidropoxo coordenados, em que a ligação O–O permanece intacta⁷⁶;
- ✚ formação de complexos com grupos oxo altamente reactivos, através da aplicação de H_2O_2 como dador de oxigénio a metais como Fe^{III} , Ru^{III} e Mn^{III} ^{76,77};

- decomposição do H_2O_2 e formação de radicais na presença de metais como Fe^{II} e Ti^{III} . Esta é a base do sistema de Fenton, no qual ocorre a formação de OH^\bullet , altamente reactivo ⁷⁶.

Quando se pretende realizar reacções de oxidação, um factor importante a ter em conta é o solvente a usar, já que alguns solventes podem trazer problemas quando misturados com o H_2O_2 . Quando se usa peróxido de hidrogénio em reacções de oxidação utilizam-se normalmente solventes miscíveis com a água, como álcoois ou acetonitrilo. A acetona não é um solvente apropriado já que forma peróxidos explosivos. Os éteres e o dimetilsulfóxido não são convenientes pois são passíveis de oxidação. A dimetilformamida não é aconselhável quando se usam catalisadores metálicos já que há interacção entre eles. Assim, os solventes adequados serão aqueles que tenham uma natureza não reactiva, tais como o acetonitrilo, o benzeno, o diclorometano ou o dicloroetano. No entanto, a escolha do solvente depende do tipo de reacção que se pretende ⁷⁸. Por exemplo, em casos de reacções envolvendo radicais não se devem usar éteres e álcoois ⁷⁸ ou solventes clorados ⁷⁹.

Apesar do H_2O_2 apresentar algumas limitações, este oxidante tem sido utilizado em reacções de epoxidação, oxidação de álcoois, aldeídos, cetonas, cadeias laterais de arenos, hidroxilação de alcenos e alcanos e funcionalização de compostos orgânicos naturais, entre outros ⁸⁰.

A oxidação de um substrato com H_2O_2 catalisada por complexos metálicos (Equação 1.4) pode ocorrer por diversos mecanismos, envolvendo a cisão da ligação peroxo por via *homolítica* ou *heterolítica*, dependendo do complexo de metal de transição e também, em menor extensão, das condições reaccionais ⁶⁶.

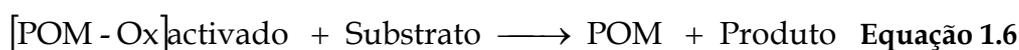


Os *mecanismos homolíticos* envolvidos na oxidação de substratos orgânicos, com peróxido de hidrogénio, catalisada por metais de transição são análogos aos descritos por Fenton ⁸¹⁻⁸⁴. Este tipo de mecanismos envolve a alteração em um electrão no estado de oxidação do complexo metálico. Os metais que facilitam este tipo de mecanismo são, por exemplo, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. Os processos de oxidação que ocorrem por via homolítica envolvem radicais livres como intermediários, sendo

mecanicamente complexos, difíceis de controlar e, muito frequentemente, não selectivos ⁶¹.

Nos *mecanismos heterolíticos*, o centro metálico facilita a ruptura heterolítica da ligação peróxido O-O e o substrato é, muitas das vezes, oxigenado na esfera de coordenação do complexo metálico. Estes mecanismos heterolíticos não envolvem alteração do estado de oxidação do metal, ou havendo alteração esta corresponde a uma variação de dois electrões. Além disso, ao contrário dos mecanismos homolíticos, também não ocorre a formação de espécies radicalares. Os principais metais envolvidos neste tipo de reacção são Cr, Mo, V, Ti e W, normalmente em estados de oxidação que correspondem a configurações electrónicas d^0 ⁶⁶. As reacções de transferência de oxigénio mais significativas a nível comercial são obtidas através de mecanismos heterolíticos e que têm peroxocomplexos como espécies intermediárias ²³.

No que diz respeito aos *polioxometalatos*, a oxidação de substratos orgânicos com H₂O₂ pode dar-se tanto por via homolítica como por via heterolítica, dependendo do tipo de oxidante usado e também do tipo de substrato. No caso de se usar peróxido de hidrogénio ou compostos análogos como oxidante, há referência à possibilidade de se obter o catalisador activado como espécie intermediária, como por exemplo espécies oxo, peroxo ou hidroperoxo, que vão depois oxidar o substrato orgânico (Equações 1.5 e 1.6) ³⁴. Muitas vezes observa-se este tipo de comportamento na oxidação de alcenos com H₂O₂ na presença dos POMs.



No caso da oxidação de alcanos, deve-se ter em atenção que apesar do mecanismo de reacção ter uma natureza radicalar, os detalhes do mesmo variam consoante o catalisador e as condições catalíticas. Isto porque podem ocorrer diversas reacções, como a hidroperoxidação, a decomposição do hidroperóxido e a dismutação do H₂O₂. Estas reacções são catalisadas por metais como Fe ou Mn.

No caso de se estar na presença de *POMs substituídos por metais de transição*, como XW₁₁M ou WM₃(XW₉)₂, a activação do peróxido de hidrogénio pode ocorrer simultaneamente no W e no M, quer por via homolítica quer heterolítica ⁸⁵.

1.2.1.3 OS ANIÕES DE KEGGIN E MONOLACUNAR COMO CATALISADORES

Os heteropolioxoaniões do tipo Keggin mais simples, XW_{12} e XW_{11} , têm sido usados em diversos tipos de reacções catalíticas usando peróxido de hidrogénio como oxidante³⁴. No início dos anos 80, Ishii *e seus colaboradores* oxidaram vários substratos, principalmente alcenos e álcoois alifáticos, num sistema bifásico, usando H_2O_2 aquoso e sais de cetilpiridínio dos aniões $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, $M = W$ ou Mo ^{41,42}. Ishii *e seus colaboradores* também referiram que os POMs de fósforo eram melhores catalisadores do que os de silício, sem no entanto apresentarem qualquer explicação para esta afirmação⁴². No fim dos anos 80 e princípio dos anos 90, foi dada muita atenção à identificação do composto cataliticamente activo, tendo-se verificado que este parecia depender das condições reaccionais (sistemas bi- ou monofásicos) e também da oxidabilidade dos substratos³⁴. Em sistemas bifásicos, van Bekkum concluiu que os aniões lacunares eram mais reactivos do que os aniões de Keggin, sugerindo que o sítio activo do catalisador seria a sua lacuna⁸⁶.

Foi já nos anos noventa que Brégeault *e seus colaboradores* sugeriram que o composto activo seria o complexo de Venturello, $\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ ($M = W$ ou Mo), que se forma pela interacção do anião de Keggin com o peróxido de hidrogénio^{43,47}. Estes complexos já tinham sido sintetizados antes e aplicados em catálise e sobre eles falaremos mais à frente (1.2.2)⁴⁵. No entanto, só são conhecidos complexos de Venturello de tungsténio e molibdénio com fósforo e com arsénio⁸⁷. Como o complexo de silício não é conhecido pode estar aí a explicação para a menor actividade dos compostos com silício referida por Ishii⁴².

O grupo de Hill foi outro dos que estudou os aniões de Keggin e lacunares em meio bifásico na oxidação de alcenos com H_2O_2 . Neste estudo verificou-se que o peroxotungstato se formava na fase aquosa por interacção do POM com o H_2O_2 e que, por acção de um agente de transferência de fase, era transferido para a fase orgânica de forma a reagir com o substrato⁸⁸.

Com base nestes estudos concluiu-se que o fosfotungstato de Keggin (PW_{12}) é instável na presença de peróxido de hidrogénio em solução aquosa. Também se verificou que os aniões lacunares (PW_{11}) são mais reactivos pois a sua lacuna activa os átomos de tungsténio adjacentes para a transformação em estruturas peroxo^{34,86}. Kuznetsova *e seus*

colaboradores estudaram a oxidação do ciclo-hexeno num sistema monofásico, usando CH_3CN como solvente e H_2O_2 como oxidante. Ao estudar os aniões PW_{12} e PW_{11} verificou-se que o anião de Keggin era praticamente inactivo e o lacunar, pelo contrário, bastante activo e selectivo; a formação possível do peroxocomplexo foi observada apenas na presença do anião lacunar⁸⁹. Já foram efectuados estudos em solvente orgânico dos POMs na presença de peróxido de hidrogénio, verificando-se que a decomposição do POM pode não ocorrer. Sabe-se hoje que, em acetonitrilo, o PW_{12} é estável, mesmo na presença de grande excesso de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{PW}_{12} = 1300$, quando o conteúdo de água é igual ou inferior a 60%)⁴⁸.

Os heteropolioxoaniões de Keggin foram também usados na oxidação de fenol, anilina, aminas e sulfitos com peróxido de hidrogénio²³. No que diz respeito aos borotungstatos de Keggin (BW_{12} e BW_{11}) antes do nosso trabalho não existiam estudos de catálise oxidativa quer com H_2O_2 quer com outros oxidantes, nem estudos sobre a sua estabilidade na presença do peróxido de hidrogénio²³.

1.2.1.4 OS ANIÕES MONO-SUBSTITUÍDOS COMO CATALISADORES

Nos anos 80, Pope e seus colaboradores mostraram a importância da acessibilidade do metal de transição substituído no que diz respeito ao uso destes compostos como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos^{67,68}. Nos primeiros estudos publicados, os POMs mono-substituídos foram utilizados na oxidação de alcenos usando iodosilbenzeno ou pentafluoriodosilbenzeno como oxidante⁹⁰. Nestes ensaios, Hill e Brown usaram os aniões $[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ e Co , sugerindo que ocorreu inicialmente uma transferência de oxigénio do oxidante para o POM substituído, ficando desta forma o polioxoanião activado, havendo depois a transferência do oxigénio para o substrato orgânico⁹⁰. Hill e seus colaboradores também apresentaram os primeiros resultados envolvendo a oxidação de alcanos, mas usando hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante e utilizando os mesmos POMs substituídos com $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$, Cu , Mn e Fe ⁹¹.

Mizuno e seus colaboradores estudaram a actividade catalítica de vários POMs mono-substituídos, $\text{TBA}_5[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ com $\text{M} = \text{Co}$, Mn , Cu , Ni e Fe na presença de O_2 na oxidação de alcenos, obtendo o epóxido como produto principal. Neste trabalho foi

estudado o efeito de solventes diferentes e da presença de vários aldeídos como co-catalisadores, verificando-se que a presença destes aumenta a actividade catalítica. Observou-se que o catalisador mais activo foi o $[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]^{5-}$; no entanto, a sua actividade depende muito do solvente usado diminuindo na seguinte ordem: clorofórmio > diclorometano > 1,2-dicloroetano > acetonitrilo > *N,N*-dimetilformamida > dimetilsulfóxido⁹². Hill e Zhang usaram também este catalisador na epoxidação do *cis*-estilbeno, usando PhIO como oxidante⁹³. No entanto, neste caso o catalisador foi sintetizado *in situ* adicionando os seus precursores, Co^{2+} , $H_2PO_4^-$ e WO_4^{2-} .

Neumann e seus colaboradores foram os primeiros a usar um polioxoanião de Ru^{III} , $[SiW_{11}Ru(H_2O)O_{39}]^{5-}$, na oxidação catalítica de alcenos e alcanos^{94,95}. Com este POM substituído com Ru^{III} foram usados vários oxidantes: iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, hidroperóxido de *t*-butilo ou clorato de potássio, na oxidação de alcanos, álcoois e aldeídos^{96,97}. Em 1992, Pope sintetizou o composto $[PW_{11}Ru(H_2O)O_{39}]^{4-}$, mas apenas se centrou na sua preparação e química de coordenação⁹⁸, já que havia quem pusesse em causa a pureza do composto sintetizado por Neumann³⁴.

Para além destes trabalhos, os aniões *mono-substituídos* $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{m-}$, onde X = P ou Si e $M^{II} = Co, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni$ ou Ru (**XW₁₁M**), foram estudados na oxidação de uma grande gama de substratos, usando diversos solventes ou misturas de solventes e também uma variedade de oxidantes²³. De uma maneira geral pode-se dizer que a oxidação de alcanos catalisada por POMs substituídos dá origem ao álcool e à cetona correspondentes, enquanto no caso dos alcenos, numa grande variedade de condições reaccionais, se obtêm vários produtos como epóxidos, álcoois alílicos, cetonas alílicas, ácidos carboxílicos e aldeídos²³.

A utilização dos POMs substituídos como catalisadores e usando H_2O_2 como oxidante teve o seu início no fim da década de 80. A maioria dos trabalhos publicados envolve o uso de condições bifásicas e de catálise de transferência de fase. van Bekkum e seus colaboradores foram dos primeiros a utilizar o H_2O_2 como oxidante, tendo verificado que a adição de um metal de transição à estrutura do POM provoca uma elevada taxa de decomposição do peróxido de hidrogénio⁸⁶. Também foi observado por Hill e seus colaboradores que o H_2O_2 pode provocar a formação de espécies catiónicas metálicas

separadas do esqueleto do POM que reduzem muito a selectividade da reacção, como por exemplo na epoxidação do 1-octeno ⁹⁹.

O grupo de Kuznetsova foi outro dos que estudaram a catálise oxidativa de ciclo-hexeno e benzeno com peróxido de hidrogénio, na presença dos polioxoaniões substituídos, $PW_{11}M$ com $M = Co^{II}, Cu^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}, Cr^{III}, Fe^{III}, Ti^{IV}$ e Ru^{IV} . Kuznetsova dividiu os POMs substituídos em três grupos ^{89,100}:

- aqueles que decompõem rapidamente o H_2O_2 (Co^{II}, Cu^{II} e Ru^{IV});
- aqueles com valores de decomposição moderada (Mn^{II}, Cr^{III} e Fe^{III});
- aqueles com pequena ou nenhuma decomposição (Ni^{II} e Ti^{IV}).

Assim, um dos principais objectivos na catálise oxidativa na presença de H_2O_2 é o uso de POMs substituídos estáveis que, para além de não se decomporem na presença do peróxido de hidrogénio, também não o decomponham.

Outro factor que pode influenciar a actividade catalítica de um polioxoanião mono-substituído com metais de transição são os diversos ligandos que podem estar coordenados ao metal. Para estudar este efeito Kuznetsova utilizou o $PW_{11}Fe(L)$, $L =$ vários ligandos como H_2O ou OH^- , como catalisador na oxidação do benzeno na presença de H_2O_2 . Dependendo do ligando coordenado ao ferro, a velocidade de oxidação do benzeno a fenol varia e, além disso, também varia a velocidade de decomposição do oxidante. Desta forma, neste sistema reaccional a natureza do ligando determina não só a actividade catalítica mas também o mecanismo da reacção. Assim, quando o ligando era H_2O , verificou-se um mecanismo radicalar com formação de espécies $\cdot OH$ e $\cdot OOH$ a partir da decomposição do H_2O_2 , ao passo que no caso do ligando OH^- se verificou a substituição deste por OOH^- na estrutura do $PW_{11}Fe$ ¹⁰⁰. Também foi observado o mesmo tipo de comportamento quando se usou $PW_{11}Cr^{III}$ como catalisador na oxidação do benzeno com H_2O_2 ¹⁰¹.

Outro factor que pode influenciar a actividade catalítica dos POMs na presença de H_2O_2 é a existência de protões na estrutura do polioxometalato. O grupo de Kholdeeva estudou este efeito na oxidação do sulfito de fenilmetilo com o composto de Ti^{IV} , $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$. Além disso, verificaram também que este composto forma peroxocomplexos na presença do peróxido de hidrogénio e que são estes que vão ser os catalisadores, mas não catalisam a decomposição do H_2O_2 . Outra observação efectuada

por este grupo foi a alteração da actividade catalítica na presença de vários contra-catiões ¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Pode-se assim dizer que, na presença de peróxido de hidrogénio, os polioxometalatos do tipo Keggin mono-substituídos podem funcionar como catalisadores na oxidação de diversos substratos orgânicos (alcenos, alcanos, aldeídos, entre outros). A sua actividade catalítica vai depender de vários factores, sendo um dos mais importantes a natureza do metal de transição presente na estrutura do polioxoanião. Para além disso, também vai depender do ligando que está coordenado a esse metal, do solvente que se vai usar, da existência ou não de protões na estrutura do POM e também do contra-catião utilizado.

1.2.1.5 OS ANIÕES DO TIPO SANDUÍCHE COMO CATALISADORES

O primeiro *polioxoanião de sanduíche* utilizado em catálise oxidativa foi o $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, usado na epoxidação de alcenos em acetonitrilo, obtendo-se valores de número de turnover razoáveis e baixa decomposição do peróxido ¹⁰⁵. Desde então este tipo de compostos tem sido alvo de bastante investigação na oxidação de vários substratos orgânicos ³⁴. Os compostos de sanduíche que mais têm sido estudados são $[\text{WZnM}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ e $[\text{M}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{[18-4m]-}$. Assim, Neumann utilizou o composto $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ (Figura 1.13) em reacções oxidativas de alcenos com H_2O_2 , em sistema bifásico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$), verificando-se, a temperaturas baixas, a epoxidação selectiva do ciclo-hexeno com valores de número de turnover altos (1450); além disso, a decomposição do peróxido de hidrogénio foi mínima. O aumento da temperatura origina a formação de produtos de oxidação alílica ¹⁰⁶. Este autor estudou também o composto $[\text{WZnRh}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, obtendo resultados idênticos ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Para além destes dois composto estudaram-se os POMs da mesma família mas com $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$ e Fe , mas a sua actividade catalítica foi bastante inferior. Outro factor importante a notar, já que a actividade dos compostos de manganês neste tipo de complexos é considerada única ^{107,109}, é que, quando se substituiu o Zn existente na cintura do polioxoanião sanduíche por Mn , obtendo-se $[\text{WMn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, a actividade catalítica diminui drasticamente (o número de turnovers obtidos na oxidação do cicloocteno foi de 2300 para o anião com dois Mn e de 385 para o trissubstituído) ¹⁰⁶.

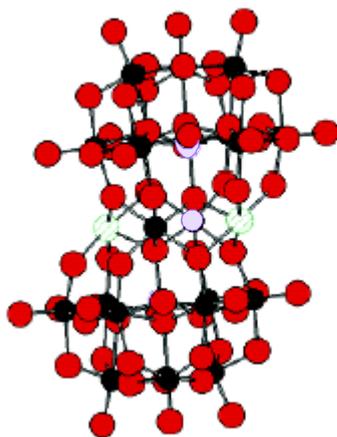
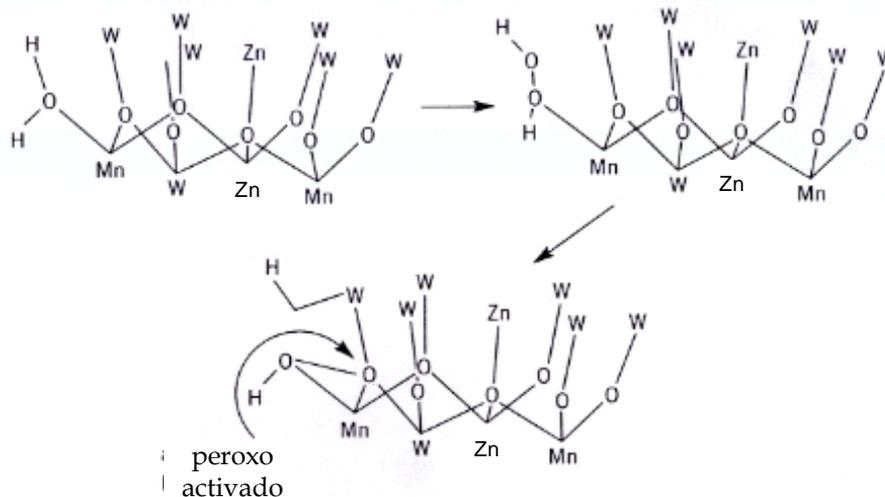


Figura 1.13. Representação da estrutura molecular do composto $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, onde \bullet corresponde ao zinco, \circ ao metal M, \bullet ao tungsténio e \bullet ao oxigénio.

A estabilidade destes compostos na presença de peróxido de hidrogénio também foi estudada, verificando-se que, após adição de H_2O_2 a compostos do tipo $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, o espectro de infravermelho se modifica, isto é, aparecem outros picos que são identificados como correspondentes a peroxocomplexos. No entanto, após decomposição do peróxido de hidrogénio há uma quase reestruturação do espectro de IV ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Assim, o mecanismo das reacções catalíticas que envolvem estes polioxoaniões como catalisadores apresenta um peroxocomplexo como composto intermediário da reacção. Os autores propõem que uma molécula de H_2O_2 se coordena ao metal Mn adjacente ao átomo de W, substituindo a molécula de H_2O existente, que é depois responsável pela formação do grupo peroxo (Esquema 1.2) ³⁴. Este tipo de mecanismo explica a inactividade do composto $[WZn_3(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, já que com este não há formação do peroxocomplexo intermediário ¹⁰⁸.

Após este estudo efectuado com diversos alcenos, o composto $[WZnMn^{II}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ foi utilizado na oxidação de álcoois, álcoois alílicos, dienos, dióis e sulfitos com diversos oxidantes. Foram bastante estudadas a estereo- e a regioselectividade de compostos multifuncionais como o geraniol e o limoneno ^{110,111}. Este catalisador foi também usado na oxidação de dióis e aminas secundárias com peróxido de hidrogénio, obtendo-se cetonas e hidroxilaminas, respectivamente ¹¹¹. Também testaram este catalisador na oxidação de alcanos com H_2O_2 mas, no entanto, não se observou qualquer actividade catalítica ¹⁰⁷. Devido a esse facto, utilizaram os

compostos $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{n-}$, $M = Pd^{II}$, Pt^{II} e Ru^{III} , que apresentaram resultados idênticos aos do composto com $M = Mn^{II}$ na oxidação de alcenos e com o hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante na oxidação de alcanos, obtendo-se valores de conversão de 7% e 45% (ciclo-hexano e adamantano, respectivamente), mas que correspondem a valores de turnover elevados (740 e 5250, respectivamente) ¹¹².



Esquema 1.2. Activação do peróxido de hidrogénio com os aniões do tipo sanduíche, $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{n-}$, $M = Mn^{II}$ ou Rh^{III} ³⁴.

Mais recentemente, o grupo do Neumann tem estudado a oxidação de álcoois alifícos quirais na presença de H_2O_2 , com $[WZnM_2(ZnW_9O_{34})_2]^{q-}$, $M = V^{IV}$, Mn^{II} , Ru^{III} , Fe^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} e Zn^{II} , $q = 10 - 12$, como catalisadores, em meio bifásico ¹¹³⁻¹¹⁶. A importância do estudo dos álcoois quirais deve-se ao facto de, apesar de não serem muito conhecidos como precursores quirais naturais, os álcoois quirais podem servir como intermediários ou como blocos de construção quirais ("chiral building blocks") na síntese de diversos compostos quirais de importância biológica. Entre vários exemplos, o (*S*)-(-)-3-hidroxi-butanoato de etilo, opticamente activo, é um dos compostos quirais mais utilizados como precursor quiral em síntese orgânica ¹¹⁷. Neumann *e seus colaboradores* têm efectuado o estudo da reactividade, quimiosselectividade e estereosseletividade, verificando-se que estes compostos catalisam selectivamente a epoxidação dos álcoois alifícos quirais ¹¹³⁻¹¹⁶. Neumann também estudou a oxidação de álcoois com H_2O_2 em meio aquoso, usando $Na_{12}[WZnZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]$, tendo verificado que, com este

sistema, é possível oxidar diversos álcoois e que, após a reacção o produto obtido é imediatamente separado já que não é solúvel em meio aquoso ¹¹⁸.

Krebs e seus colaboradores estudaram outros tipos de compostos sanduíche com Mn (Figura 1.14) na epoxidação de dienos, como o limoneno, com H₂O₂. Com todos os catalisadores obtiveram os epóxidos *cis*-1,2-limoneno e *trans*-1,2-limoneno. Na primeira fase da reacção o composto *cis* foi obtido em maior quantidade, no entanto com o decorrer da reacção este transformou-se no álcool alílico *cis*. A estabilidade destes catalisadores foi verificada observando-se que não houve degradação dos mesmos no meio reaccional, verificando-se apenas a oxidação do metal Mn^{II} a Mn^{III} ¹¹⁹.

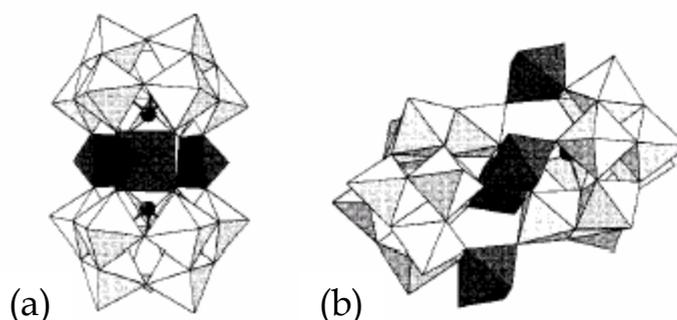


Figura 1.14. Representação poliédrica dos compostos (a) [(Mn^{II}(H₂O))₃(SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻ e (b) [(Mn^{II}(H₂O))₃]₂(Mn^{II}(H₂O))₂(TeW₉O₃₃)₂⁸⁻. Os octaedros a negro contêm o metal Mn ¹¹⁹.

Mais recentemente, Hill e seus colaboradores utilizaram outro tipo de aniões nos quais duas unidades trissubstituídas são unidas por uma unidade PW₆O₂₆, com a fórmula geral {[(MOH₂)M₂PW₉O₃₄]₂(PW₆O₂₆)¹⁷⁻, M^{II} = Mn e Co (Figura 1.15). Com estes aniões como catalisadores, verificaram a epoxidação selectiva de vários alcenos na presença de peróxido de hidrogénio e à temperatura ambiente, em 1,2-dicloroetano (1852, 172 e 20 são os números de turnover (TON) para *cis*-cicloocteno, ciclo-hexeno e 1-hexeno, respectivamente). Estes compostos mostraram ser estáveis nas condições usadas, não se observando produtos de decomposição através da espectroscopia de absorção no infravermelho após 24h de reacção ¹²⁰.

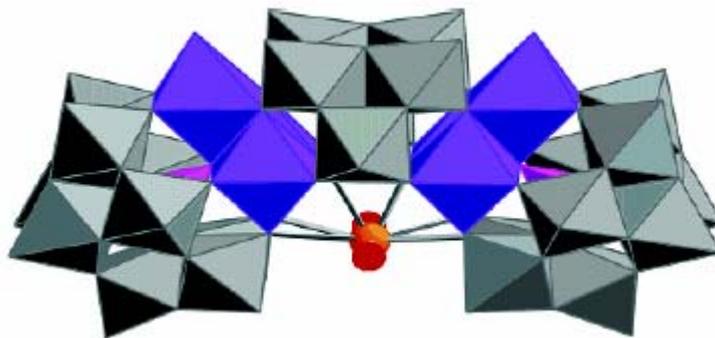


Figura 1.15. Representação poliédrica de $\{[(\text{MOH}_2)\text{M}_2\text{PW}_9\text{O}_{34}]_2(\text{PW}_6\text{O}_{26})\}^{17-}$. Os octaedros cinzentos correspondem ao tungstênio, os azuis ao metal M e o lilás ao fósforo ¹²⁰.

1.2.2 OS PEROXOCOMPLEXOS DE TUNGSTÊNIO COMO CATALISADORES

Como já foi referido, nalguns casos em que se utiliza *peróxido de hidrogénio* e alguns dos fosfotungstatos de Keggin, em meio aquoso ou bifásico, obtém-se o *peroxocomplexo* de Venturello (Figura 1.12) e outros peroxocomplexos. Sabe-se, actualmente, que nestes casos os verdadeiros catalisadores são estes peroxocomplexos e que o anião de Keggin é apenas um precursor. Os grupos de Brégeault ⁴⁹, Griffith ⁸⁷ e Hill ⁸⁸ estudaram em detalhe a síntese e caracterização estrutural de peroxocomplexos considerados como intermediários em sistemas bifásicos, já que o anião de Venturello não é o único a formar-se na reacção de H_2O_2 com, por exemplo, o anião PW_{12} .

O peroxocomplexo de Venturello, $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, é um oxidante forte, cataliticamente activo através de um mecanismo heterolítico e capaz de oxidar diversos substratos. Venturello e seus colaboradores testaram-no na epoxidação de alcenos com H_2O_2 , verificando que esta era estereoespecífica, chegando assim à conclusão que o uso destes peroxocomplexos em catálise pode fornecer um caminho simples e eficiente para a síntese de epóxidos ^{45,121}. Também estudaram a oxidação de dióis, solúveis em água, a ácidos carboxílicos, obtendo conversões acima dos 90%. Estes resultados dependem do pH da solução, tendo-se obtido os melhores resultados a $\text{pH} = 2$ e verificado que a reacção não ocorria por via radicalar ⁵⁰. Mais recentemente, além do grupo de Venturello, houve outros grupos que também usaram o complexo $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ em catálise oxidativa com H_2O_2 . Brégeault ⁴⁷ utilizou este complexo na oxidação do 1-octeno, Griffith ⁸⁷ na oxidação de vários alcenos cíclicos e lineares e de álcoois primários e Hill ⁸⁸ na epoxidação

do 1-octeno que utilizou para o estudo da cinética da reacção. Em 1998, Kozhevnikov testou a epoxidação do ácido oleico na presença deste peroxocomplexo ¹²².

O grupo de Griffith, para além deste peroxocomplexo de Venturello estudou, em catálise oxidativa com H₂O₂, outros complexos do tipo [M₂O₃(O₂)₄]²⁻, M = W ou Mo. Este estudo foi efectuado utilizando contra-catiões do tipo tetra-alkilamónio e outros catiões, como fosfónio ou arsónio. Estes complexos foram estudados num sistema bifásico benzeno-água na oxidação de diversas aminas terciárias, obtendo-se o *N*-óxido em qualquer dos casos. Verificou-se que o composto [N(C₆H₁₃)₄]₂[W₂O₃(O₂)₄] não melhora os resultados obtidos com o composto de Venturello, conduzindo na melhor das hipóteses a resultados na mesma ordem de grandeza. Foi também estudada a epoxidação de alcenos e a oxidação de álcoois, comparando os vários contra-catiões, apurando-se que os contra-catiões contendo fósforo ou arsénio não trazem nenhuma melhoria a nível de conversão, observando-se apenas a não alteração dos valores de conversão, em alguns casos. Apenas no caso da oxidação do 1,2,3,4-tetra-hidronaftol houve um aumento de conversão com o complexo [PPh₄]₂[M₂O₃(O₂)₄] ⁴⁰. Também Brégeault, em 1991, usou o complexo [W₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻ na oxidação do 1-octeno, obtendo melhores resultados do que com o próprio complexo de Venturello ⁴⁷.

O único peroxocomplexo com estrutura do anião de Keggin, representado na Figura 1.11, foi testado como catalisador na oxidação do 2-ciclo-hexanol na presença de H₂O₂ num meio bifásico, heterogéneo. Os resultados obtidos revelam que este anião é um catalisador bastante eficiente na oxidação de alcenos e de álcoois, obtendo-se valores de turnover bastante bons à temperatura ambiente ⁴⁶.

Muito recentemente, no início deste ano, Gao e seus colaboradores, partindo do composto [C₅H₅N(CH₂)₁₅CH₃]₃[PW₄O₁₆], verificaram que este apenas se solubilizava no meio reaccional, uma mistura do substrato (ciclo-hexeno) e CHCl₃, quando se adicionava peróxido de hidrogénio, já que se transformava em vários peroxocomplexos, [PO₄{WO(O₂)₂]₄]³⁻, [PO₄{WO(O₂)₂]₂{WO(O₂)₂(H₂O)}]³⁻ e [PO₃(OH){WO(O₂)₂]₂]²⁻. Os autores observaram ainda que, após consumo completo do H₂O₂, este catalisador precipita, podendo assim ser reutilizado no fim da reacção. Assim, utilizaram o ciclo-hexeno como substrato modelo para estudar este catalisador, verificando que se obtêm bons valores de conversão e selectividade para o epóxido. Na sua reutilização

apenas se observa um ligeiro abaixamento na actividade catalítica. Foi também caracterizado o catalisador que precipitou no fim da reacção, concluindo-se que se observava uma reestruturação do mesmo regenerando o anião de Keggin lacunar¹²³.

1.3 PLANO GERAL DA TESE

Neste trabalho sintetizaram-se novos compostos com polioxotungstos ou peroxocomplexos e moléculas orgânicas e procurou-se desenvolver sistemas catalíticos eficientes que possibilitassem a utilização do peróxido de hidrogénio na oxidação de alcenos, terpenos e alcanos.

A síntese e caracterização dos sais de tetra-*n*-butilamónio dos borotungstos do tipo Keggin BW₁₂, BW₁₁ e BW₁₁M, M = Cu^{II}, Zn^{II}, Mn^{III}, Fe^{III} e Ru^{III}, encontram-se descritas no capítulo 2. Destes compostos apenas o sal de BW₁₂ se encontra referido na literatura. Procurou-se também preparar peroxocomplexos que contivessem o elemento boro, por analogia com o conhecido anião de Venturello⁴⁵, obtendo-se os compostos THA₂[W₂O₃(O₂)₄] e BTBA₄H[BO₄{WO(O₂)₂}]₄. O primeiro já se encontrava descrito na literatura, mas foi possível, no nosso trabalho, determinar a sua estrutura cristalina que não se encontra publicada. A síntese e caracterização dos peroxocomplexos são também apresentadas no capítulo 2. Num outro âmbito, foram sintetizados novos compostos envolvendo porfirinas ou metaloporfirinas e os polioxometalatos de Keggin, [XM₁₂O₄₀]^{m-}, X = P ou Si e M = W ou Mo (capítulo 6).

Os compostos referidos no capítulo 2 (com excepção dos contendo Cu ou Zn) foram utilizados como catalisadores na oxidação com H₂O₂ de vários tipos de compostos orgânicos, em acetonitrilo. Realizaram-se também ensaios catalíticos com sais de TBA de alguns polioxotungstos do tipo sanduíche ([Fe₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]⁶⁻, [Mn₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ e [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻) e de outros aniões do tipo Keggin ([PW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁴⁻ e [SiW₁₁Fe(H₂O)O₃₉]⁵⁻). Estes compostos foram preparados pelos colegas de Laboratório José Gamelas e M. Salette Balula. Os estudos de oxidação de *cis*-cicloocteno, como possível rampa para a aplicação noutros alcenos, são apresentados no capítulo 3. No capítulo 4 descrevem-se os estudos catalíticos de oxidação de monoterpenos, nomeadamente geraniol, nerol, (+)-3-careno, carvacrol e timol. A oxidação de ciclo-hexano, ciclooctano e ciclododecano é descrita no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 7 são referidos os procedimentos experimentais utilizados na síntese,

caracterização de compostos e nos ensaios catalíticos. Os compostos com polioxometalatos e porfirinas foram usados em estudos catalíticos realizados fora do âmbito desta tese ^{124,125}.

1.4 REFERÊNCIAS

1. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlim, 1983.
2. M. T. Pope em *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson (ed.), Pergamon Press, 1987, cap. 3, 1023.
3. M. T. Pope e A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 34.
4. M. T. Pope e A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, 1994.
5. C. L. Hill, *Chem. Rev.*, 1998, **98**,1.
6. M. T. Pope e A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry*, Kluwer, 2001.
7. K. Nomiya, *Polyhedron*, 1987, **6**, 309.
8. A. Müller, F. Peters, M. T. Pope e D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 239.
9. L. C. Baker e D. C. Glick, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 3.
10. I. P. Jeannin, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 51.
11. J. F. Keggin, *Nature*, 1933, **131**, 908.
12. L. C. W. Baker e J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3794.
13. S. Himeno, M. Takamoto e T. Ueda, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **465**, 129.
14. A. Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot e G. Hervé, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1001.
15. T. Yamase e E. Ishikawa, *Langmuir*, 2000, **16**, 9023.
16. A. Tézé, M. Michelon e G. Hervé, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 505.
17. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik e T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3875.
18. C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, **4**, 1124.
19. P. Souchay, *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 96.
20. L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang e L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2329.
21. A. M. V. Cavaleiro, J. D. P. de Jesus e H. I. S. Nogueira em *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braustein, L. A. Oro e P. R. Raithby (eds.), Wiley-VCH, 1999, **1**, 444.
22. H. Liu, W. Sun, B. Yue, S. Jin, J. Deng e G. Xie, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1997, **27**, 551.
23. C. L. Hill e C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **143**, 407.
24. J. Liu, F. Ortéga, P. Sethuraman, D. E. Katsoulis, C. E. Costello e M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1901.

25. M. Lu, L. Jingfu, W. Yijie, Z. Daqing e X. Yanwen, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2127.
26. F. Xin, M. T. Pope, G. J. Long e U. Russo, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1207.
27. G. Hervé e A. Tézé, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2115.
28. F. Robert e A. Tézé, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1981, **37**, 318.
29. A. Tézé e G. Hervé, *Inorg. Synth.*, 1990, **27**, 85.
30. H. Y. Woo, H. So e M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 621.
31. D. Volkmer, B. Bredenkötter, J. Tellenbröker, P. Kögerler, D. G. Kurth, P. Lehmann, H. Schnablegger, D. Schwahn, M. Piepenbrink e B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10489.
32. T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné e C. M. Tourné, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 139.
33. C. M. Tourné, G. F. Tourné e F. Zonnevillage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 143.
34. R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, 1998, **47**, 317.
35. G. Maayan, R. H. Fish e R. Neumann, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 3547.
36. M. V. Vasylyev e R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 884.
37. L. E. Briand, G. T. Baronetti e H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **256**, 37.
38. M. H. Dickman e M. T. Pope, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 569.
39. O. W. Howarth, L. Pettersson e I. Andersson em *Polyoxometalate Chemistry*, M. T. Pope e A. Müller (eds), Kluwer, 2001, 145.
40. A. J. Bailey, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1833.
41. Y. Matoba, H. Inoue, J.-I. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii e M. Ogawa, *Synth. Commun.*, 1984, **14**, 865.
42. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida e M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587.
43. L. Salles, C. Aubry, F. Robert, G. Chottard, R. Thouvenot, H. Ledon e J. M. Brégeault, *New J. Chem.*, 1993, **17**, 367.
44. R. Stomberg, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1985, **A39**, 507.
45. C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart e M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, 1985, **32**, 107.
46. J. S. Carrió, J. B. Serra, M. E. G. Núñez, A. G. Gastaldi, G. B. Jameson, L. C. W. Baker e R. Acerete, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 977.
47. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J. M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet e H. Ledon, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4409.

48. M. S. S. Balula, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2004.
49. L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin e J. M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 871.
50. C. Venturello e M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 1599.
51. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 359.
52. W. G. Klemperer e C. G. Wall, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 297.
53. E. Coronado e C. Gómez-Garcia, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 273.
54. T. Yamase, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 307.
55. J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd e R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 327.
56. I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 171.
57. A. Maldotti, A. Molinari, G. Varani, M. Lenarda, L. Storaro, F. Bigi, R. Maggi, A. Mazzacani e G. Sartori, *J. Catal.*, 2002, **209**, 210.
58. A. Mylonas, A. Hiskia e E. Papaconstantinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 191.
59. A. Troupis, A. Hiskia e E. Papaconstantinou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1911.
60. N. Mizuno e M. Misono, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 199.
61. R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, Nova Iorque, 1981.
62. M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, Am. Chem. Soc., Washington, 1990.
63. R. A. Sheldon, *Chemtech.*, 1991, 566.
64. R. Neumann em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, **2**, 331.
65. C. L. Hill, A. M. Khenkin, M. S. Weeks e Y. Hou em *Catalytic Selective Oxidation*, S. T. Oyama, J. W. Hightower (eds.), ACS Symposium Series 523, Washington, 1993, cap. 6, 67.
66. C. L. Hill em *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant: Introduction and Activation Principles*, G. Strukul (ed.), Kluwer, Dordrecht, 1992, cap. 8, 253.
67. D. E. Katsoulis e M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2737.
68. D. E. Katsoulis e M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1186.
69. C. L. Hill, G.-S. Kim, C. M. Prosser-McCartha e D. Judd em *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, M. T. Pope e A. Müller (eds), Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, 1994, 359.
70. W. P. Griffith, *Transition Met. Chem.*, 1991, **16**, 548.

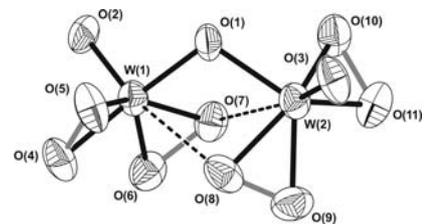
-
71. I. V. Kozhevnikov e K. I. Matveev, *Russ. Chem. Rev.*, 1982, **51**, 1075.
 72. M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1987, **29**, 269.
 73. C. L. Hill (ed.), *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1-389.
 74. C. L. Hill (ed.), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 1-365.
 75. W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1289.
 76. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant: Introduction and Activation Principles*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
 77. D. Mansuy e P. Battioni em *Activation and Functionalization of Alkanes*, C. L. Hill (Ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, cap. 6, 195.
 78. Y. Ogata e Y. Sawaki em *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, W. J. Mijs e C. R. H. I de Jonge (eds.), Plenum, 1986, cap. 16.
 79. D. H. R. Barton, F. Launay, V. N. Le Gloahec, T. Li e F. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 8491.
 80. S. Wilson, *Chem. Ind.*, 1994, 255.
 81. C. Walling e S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4275.
 82. C. Walling e G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 844.
 83. C. Walling e G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 848.
 84. C. Walling, G. M. El-Taliawi e R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 133.
 85. M. S. S. Balula, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **222**, 159.
 86. M. Schwegler, M. Floor e H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 823.
 87. A. C. Dengel, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2683.
 88. D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht e C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 681.
 89. N. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedetov e V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, 1992, **33**, 415.
 90. C. L. Hill e R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 536.
 91. M. Faraj e C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1487.
 92. N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi e M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 1993, 1839.
 93. C. L. Hill e X. Zhang, *Nature*, 1995, **373**, 324.
 94. R. Neumann e C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1324.
 95. R. Neumann e C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6025.
 96. M. Bressan, A. Morvillo e G. Romanello, *J. Mol. Catal.*, 1992, **77**, 283.

-
97. L. I. Kuznetsova, V. A. Likholobov e L. G. Detusheva, *Kinet. Catal.*, 1993, **34**, 914.
98. C. Rong e M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2932.
99. D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht e C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 681.
100. L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Fedotov e V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **111**, 81.
101. N. I. Kuznetsova, L. I. Kuznetsova e V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **108**, 135.
102. O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov e K. I. Zamaraev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1998, **63**, 95.
103. O. A. Kholdeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, L. A. Kovaleva e M. A. Fedotov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1999, **66**, 311.
104. O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov e L. A. Kovaleva, *Kinet. Catal.*, 2001, **42**, 217.
105. A. M. Khenkin e C. L. Hill, *Mendeleev Commun.*, 1993, 140.
106. R. Neumann e M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5509.
107. R. Neumann e M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5066.
108. R. Neumann e A. M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 169.
109. M. M. Q. Simões, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2000
110. R. Neumann e D. Juwiler, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 8781.
111. R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Müller e M. Gara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 169.
112. R. Neumann e A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5753.
113. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. S.-Möller, D. S.-Rozner e R. Zhang, *Synlett*, 2002, 2011.
114. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. S.-Möller, D. S.-Rozner e R. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1721.
115. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. S.-Möller, D. Seebach e R. Zhang, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 725.
116. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. S.-Möller, D. Seebach, A. K. Beck e R. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8222.
117. E. S. C. Temba, I. M. F. Oliveira e C. L. Donnici, *Química Nova*, 2003, **26**, 112.
118. D. S.-Rozner, P. L. Alsters e R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5280.

119. M. Bösing, A. Nöh, I. Loose e B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7252.
120. M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 44.
121. C. Venturello e R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1553.
122. I. V. Kozhevnikov, G. P. Mulder, M. C. Steverink-de Zoete e M. G. Oostwal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **134**, 223.
123. J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gao e Z. Xi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **210**, 197.
124. S. L. H. Rebelo, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2004.
125. I. C. M. S. Santos, S. L. H. Rebelo, M. S. S. Balula, R. R. L. Martins, M. M. M. S. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **231**, 35.

Capítulo 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BORTUNGSTATOS E PEROXOTUNGSTATOS



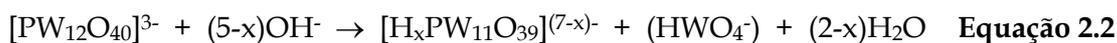
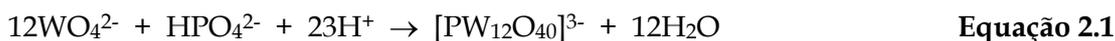
2.1 INTRODUÇÃO	45
2.1.1 SÍNTESE DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	45
2.1.2 SÍNTESE DE PEROXOCOMPLEXOS DE W ^{VI}	47
2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	48
2.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	48
2.1.3.2 ESTUDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS	51
2.1.3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA	52
2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS BOROTUNGSTATOS	53
2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SAIS DE TBA DE BOROTUNGSTATOS	53
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS BOROTUNGSTATOS	54
2.2.3. OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
2.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROXOCOMPLEXOS	67
2.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS	67
2.3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS PEROXOCOMPLEXOS	67
2.3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	70
2.4 CONCLUSÕES	74
2.5 REFERÊNCIAS	76

2.1 INTRODUÇÃO

A preparação e a caracterização de um conjunto de sais de TBA com aniões do tipo $[BW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ foram efectuadas pela primeira vez no âmbito do trabalho descrito nesta tese e constituem o tema principal deste capítulo, que inclui também a descrição de dois novos peroxotungstatos. O capítulo começa com uma breve revisão bibliográfica sobre síntese e caracterização de compostos relacionados.

2.1.1 SÍNTESE DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN

Geralmente, os polioxotungstatos do tipo Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ e $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$ são preparados por acidificação controlada de soluções aquosas que contêm o oxoanião simples (WO_4^{2-}) e uma espécie com o heteroátomo principal (por exemplo, HPO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , H_3BO_3 , etc) (Equação 2.1). No caso de se utilizar uma mistura de WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ou VO_4^{3-} , formam-se compostos com vários átomos adenda, como, por exemplo $[PV_2W_{10}O_{40}]^{5-}$. Por este método obtêm-se, geralmente, aniões na forma isomérica α , já que esta é a mais estável em meio aquoso. Em muitos casos é possível preparar as espécies lacunares por simples alcalinização das soluções aquosas contendo os compostos de Keggin (Equação 2.2). No entanto, no caso do heteroátomo X ser igual a B este procedimento não se pode aplicar, como já foi referido no capítulo 1.



A obtenção de compostos sólidos com polioxoaniões é alcançada, normalmente, pela adição de contra-catiões apropriados, como os catiões dos metais alcalinos (ex. K^+ , Na^+ , Cs^+) ou catiões alquilamónio (ex. tetra-*n*-butilamónio). Os sais dos metais alcalinos mais leves são geralmente solúveis em água. Os sais que contêm catiões alquilamónio são frequentemente insolúveis em água, podendo no entanto ser recristalizados em solventes orgânicos. Muitos polioxometalatos são de difícil obtenção na forma de sal, pelo que pode ser necessário encontrar o contra-catião ou combinações de contra-catiões adequados, principalmente para a possível obtenção de cristais desses POMs, próprios para estudos por difracção de raios-X.

Os sais de potássio dos heteropolitungstatos mono-substituídos são os mais utilizados em estudos em solução aquosa. São conhecidos vários métodos genéricos para a síntese destes sais ¹⁻³:

- ✚ **Método 1:** partindo do sal de potássio do anião lacunar XW_{11} , faz-se reagir este, com o catião metálico M^{m+} pretendido, em solução aquosa, a quente e numa razão ligeiramente superior ao valor estequiométrico para o catião;
- ✚ **Método 2:** a uma solução aquosa contendo o anião de Keggin, XW_{12} e o catião metálico pretendido, adiciona-se KCH_3COO ou $KHCO_3$, lentamente, a quente, até ao valor de pH necessário para converter totalmente XW_{12} em XW_{11} (pH = 5.0-5.5 para $X = P$, 6.0-6.7 para $X = Si$ e Ge). Este método não se aplica quando $X = B, As$ ou Zn ;
- ✚ **Método 3 (método directo):** acidifica-se uma solução aquosa contendo uma espécie com o elemento X e tungstato, na proporção molar de 1:11, respectivamente, até aos valores de pH indicados para o método 2. No caso de $X = B$ a acidificação é efectuada na solução contendo apenas o tungstato até valores de pH = 6.3 e só depois se adiciona o H_3BO_3 . Em seguida adiciona-se, lentamente, uma solução aquosa do metal substituinte (M^{m+}) pretendido e, finalmente, um sal de potássio.

Em qualquer dos casos os compostos sólidos são obtidos por evaporação lenta e recristalizados em água morna repetidas vezes. A escolha do método vai depender do heteropolioxotungstato pretendido. Para alguns aniões os dois primeiros métodos são os mais eficazes. Se o heteroátomo primário, X , for um elemento metálico utiliza-se, normalmente, o último método descrito. No caso do heteroátomo primário ser $X = B$, o método 2 não é aplicável e normalmente obtêm-se melhores resultados quando se utiliza o método directo ².

A estabilidade dos heteropolianiões substituídos, em solução aquosa, vai estar dependente do heteroátomo primário, X , de maneira análoga ao referido para os aniões $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ e $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ no capítulo 1. A estabilidade dos iões $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{(n+4-m)-}$, depende também do heteroátomo secundário M . Por exemplo, se M for trivalente o heteropolioxoanião tem tendência a ser mais estável do que se M for divalente ⁴⁻⁶. Devido a este facto, é possível preparar soluções mais ácidas quando se tem um heteroátomo secundário (M) trivalente, sendo por vezes possível obter os respectivos

ácidos, isto é compostos do tipo $H_n[XW_{11}M(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$. Todos estes aniões não são estáveis em meio alcalino, decompondo-se nas espécies WO_4^{2-} , XO_n^{p-} ou $X(OH)_n$ e $M(OH)_m$.

Para preparar sais de TBA dos aniões mono-substituídos pode efectuar-se a adição do catião a uma solução aquosa do anião (tirando partido da insolubilidade em água de muitos destes compostos) ou usar métodos de transferência de fase para um solvente orgânico a partir do qual se isola o composto pretendido. Neste último caso, pode haver coordenação do solvente ao M, substituindo a molécula de água, ou pode ocorrer a desidratação completa dos aniões^{7,8}. Para qualquer destas possibilidades pode-se partir de um sal de potássio do anião mono-substituído ou usar o método 3 para a sua obtenção. Os sais de tetra-butilamónio (TBA) de $PW_{11}M$, com $M^{II} = Co, Ni, Mn, Cu$ ou Fe^{III} , foram preparados por precipitação directa com rendimentos finais elevados^{9,10}. No caso dos sais de TBA dos aniões com o heteoátomo primário $X = Si$ usou-se a transferência de fase^{11,12}. Até ao início da realização deste trabalho de doutoramento havia poucas referências a sais de TBA de aniões com o heteroátomo primário $X = B$ ^{13,14}.

2.1.2 SÍNTESE DE PEROXOCOMPLEXOS DE W^{VI}

De uma maneira geral, obtêm-se peroxotungstatos por reacção de tungstato de sódio, ácido túngstico e outros com H_2O_2 em solução aquosa^{15,16}. Na presença de uma fonte de fosfato obtêm-se o peroxocomplexo de Venturello. Efectivamente, Venturello sintetizou pela primeira vez o anião $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ dissolvendo ácido túngstico em H_2O_2 (30%) e adicionando ácido fosfórico à solução resultante. O primeiro contra-catião utilizado foi o tetra-hexilamónio (THA) que foi dissolvido em benzeno e adicionado à solução aquosa anterior, obtendo-se um precipitado na mistura. Após recristalização obtiveram-se os primeiros cristais deste composto¹⁷. Posteriormente, outros grupos, nomeadamente Griffith e seus colaboradores, fizeram pequenas alterações a este método de síntese como, por exemplo, a utilização de Na_2HPO_4 em vez de H_3PO_4 ¹⁸.

O anião $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ pode ser obtido, ainda, através da degradação de $[PW_{12}O_{40}]^{n-}$ ou $[PW_{11}O_{39}]^{n-}$ na presença de peróxido de hidrogénio em solução aquosa^{15,16}. Diversos estudos mostraram que a decomposição do anião de Keggin origina a formação de vários peroxotungstatos, consoante as condições usadas: o complexo de

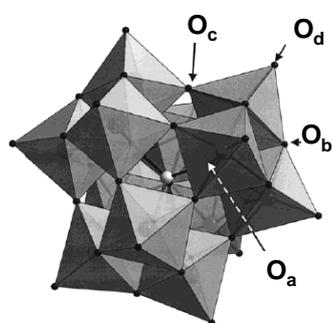
Venturello, $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ e três peroxofosfotungstatos PW_nO_x com $n = 2, 3$ e 4 ^{16,19}.

2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN

Os compostos do tipo Keggin, $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ e os seus derivados lacunares e lacunares substituídos apresentam um conjunto de propriedades espectroscópicas, muitas vezes independentes de X , que permitem a identificação destes aniões nos compostos que os contêm, sendo particularmente utilizadas as espectroscopias electrónica e vibracional, de ressonância magnética ou paramagnética e também a espectroscopia de reflectância difusa. Neste contexto, apresenta-se agora uma breve revisão destas propriedades, assim como alguns resultados do uso de outras técnicas, como a análise térmica e a difracção de raios-X, em compostos relacionados com os apresentados neste capítulo.

2.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Geralmente, os *espectros electrónicos* dos aniões do tipo Keggin apresentam, duas bandas de absorção na região do ultra-violeta. Uma destas bandas é atribuída a transições de transferência de carga $\text{O}_b \rightarrow \text{W}$ ou $\text{O}_c \rightarrow \text{W}$, sendo O_b e O_c os átomos de oxigénio de octaedros que partilham arestas e cantos, respectivamente (Figura 2.1). Em solução aquosa, esta banda aparece a valores de $\lambda = 245 - 256$ nm para os complexos XW_{11} e $255 - 270$ nm para os complexos XW_{12} . A segunda banda é observada no limite inferior do ultra-violeta, na zona dos 190 nm, e corresponde a transferência de carga dos átomos de oxigénio terminal para o tungsténio, $\text{O}_d \rightarrow \text{W}$ ^{20,21}.



$\text{O}_a \Rightarrow$ oxigénio partilhado entre cada três octaedros do grupo W_3O_{13} e com o grupo XO_4
 $\text{O}_b \Rightarrow$ oxigénio partilhado entre octaedros do mesmo grupo W_3O_{13}
 $\text{O}_c \Rightarrow$ oxigénio partilhado entre octaedros de diferentes grupos W_3O_{13}
 $\text{O}_d \Rightarrow$ oxigénio do grupo WO_6 não partilhado, oxigénio terminal.

Figura 2.1. Representação dos diferentes tipos de átomos de oxigénio na estrutura dos aniões de Keggin e seus derivados ¹³.

Nos espectros dos aniões $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$, em que **M** é um metal de transição, observam-se ainda bandas na zona do visível e do infravermelho próximo, devido à presença do grupo $MO_5(H_2O)$, correspondentes a transições $d-d$. A intensidade destas bandas é pelo menos quatro vezes maior do que a dos respectivos aquaiões, devido à inexistência de centro de simetria resultante da deformação do octaedro MO_6 , que contém o metal M. Para além disso, o desdobramento de campo de ligando é mais pequeno nos heteropolioxoaniões do que nos respectivos aquaiões²². Em certos casos, com iões reduzidos, como o Fe^{II} , observam-se bandas de transferência de carga $M \rightarrow O$ de baixa energia, que se sobrepõem parcial ou totalmente às bandas $d-d$ ¹. Os espectros electrónicos em solução aquosa dos complexos $XW_{11}M$ ($X = P, Si, B$), com $M =$ metal da primeira série de transição, encontram-se bem caracterizados na literatura^{1-3,22-24}.

Os *espectros de reflectância difusa* obtidos a partir dos compostos na forma sólida são geralmente idênticos aos obtidos em solução. Neste tipo de espectro apenas se observam diferenças entre o sólido e a solução em casos particulares, devido a arranjos estruturais no estado sólido, tal como no caso das estruturas de aniões de Keggin ligados em cadeia²⁵.

As técnicas de espectroscopia vibracional (absorção no *infravermelho* e difusão de *Raman*) têm sido muito usadas na caracterização estrutural deste tipo de compostos, já que, para além de fornecerem informação útil acerca da estrutura dos aniões, também fornecem informação relativa à dinâmica do sistema em estudo²⁶. Existem estudos com estas duas técnicas desde o trabalho pioneiro efectuado em 1974 por Rocchiccioli-Deltcheff para vários aniões XW_{12} ^{27,28}.

Os *espectros de infravermelho* dos aniões de Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ apresentam um conjunto de bandas características, na região dos $600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ^{13,27-31}. Estas bandas correspondem às vibrações de distensão assimétrica $\nu_{as}(W - O_d)$, $\nu_{as}(W - O_b - W)$ e $\nu_{as}(W - O_c - W)$; destas bandas, apenas a vibração correspondente à ligação $W - O_d$ é considerada pura¹³. Também é possível observar as vibrações correspondentes às ligações $X - O_a$, verificando-se que estas aparecem nos seguintes valores: $\nu_{as}(P - O) = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(Si - O) = \sim 930 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(B - O) = \sim 910 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(As - O) = 911 \text{ cm}^{-1}$ (estes valores correspondem a sais de potássio ou sódio, apenas se verificando ligeiras alterações nalguns casos com o tipo de contra-catião)¹³. Os espectros de IV dos aniões lacunares,

$[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)}$, apresentam um desdobramento de algumas bandas quando comparadas com as do anião de Keggin, XW_{12} , devido à menor simetria global do polioxoanião, que passa de T_d , para XW_{12} , para C_s , no caso de XW_{11} ³¹. No entanto, os espectros de IV dos aniões substituídos $XW_{11}M$ são idênticos aos dos aniões de Keggin, já que a introdução de um metal M no anião XW_{11} leva a um restabelecimento parcial da simetria do anião. Os sais de potássio com $X = P$ ou Si e $M =$ metal da 1ª série de transição foram estudados exhaustivamente por espectroscopia de IV e Raman ^{27,31}. Também já foram publicados estudos para os sais de TBA dos aniões $PW_{11}M$ ¹⁰. Na Tabela 2.1 comparam-se as posições das bandas que são observadas nos espectros de infravermelho e de *Raman* destes compostos ²⁷.

Tabela 2.1. Atribuição das bandas dos polioxometalatos nos espectros de infravermelho e de Raman.

Bandas	Infravermelho	Raman
$\nu_s(W - O_d)$	----	1000 - 960 cm^{-1} intensidade forte
$\nu_{as}(W - O_d)$	1000 - 950 cm^{-1} intensidade forte	1000 - 950 cm^{-1} intensidade média/fraca
$\nu_{as}(W - O_c - W)$	800 - 750 cm^{-1} intensidade forte	---
$\nu_s(W - O_c - W)$	---	650 - 500 cm^{-1} intensidade média/fraca
$\nu_{as}(W - O_b - W)$	920 - 850 cm^{-1}	920 - 850 cm^{-1}

A *espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)* apresenta-se como uma das técnicas mais importantes na caracterização estrutural de heteropolioxoaniões em *solução* ^{4,32,33}. Os aniões de Keggin, os mono-lacunares e alguns substituídos, XW_{12} , XW_{11} e $XW_{11}M$, respectivamente, foram estudados em solução por RMN de ^{183}W ³⁴⁻³⁷. Para além deste núcleo também é possível usar os núcleos correspondentes aos elementos X, tais como ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al e, mais recentemente, ^{11}B ³⁸⁻⁴², assim como o núcleo ^{17}O ³⁵.

O núcleo de ^{183}W tem spin nuclear $1/2$ e uma abundância natural isotópica não muito baixa (14,27%). De acordo com considerações de simetria, o anião XW_{12} apenas leva ao aparecimento de um único sinal. Já o anião mono-lacunar XW_{11} apresenta seis sinais, devido à perda de simetria associada à remoção de um WO_4^{4-} ^{36,43}. Os complexos de fórmula geral $XW_{11}M$, se M for um catião metálico diamagnético, originam espectros de

RMN de ^{183}W com um único sinal. Se M for paramagnético não se observam, em princípio, os sinais dos W vizinhos deste ^{35,43}.

A *espectroscopia de RMN* no estado *sólido* não tem sido muito utilizada na caracterização dos polioxometalatos ³⁸. Pode-se mesmo dizer que até à data existem muito poucos estudos publicados de RMN ^{11}B no estado sólido, para os aniões de Keggin, monolacunar e substituído. O primeiro trabalho estudou a família Keggin principal, efectuando um estudo com os sais de potássio de BW_{12} , BW_{11} e BW_{11}Co ⁴¹. Mais recentemente, foram publicados estudos com alguns borotungstatos substituídos com lantanídeos ⁴⁴.

A *espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE)* é uma técnica útil para a identificação da geometria de coordenação à volta do metal M ou para determinar o estado de oxidação de M ⁴. Vários estudos têm sido realizados, quer em solução (aquosa ou orgânica), quer no estado sólido, envolvendo elementos como ferro ⁴⁵, cobre (um dos trabalhos publicados refere-se a trabalho apresentado neste capítulo) ^{46,47}, manganês ^{7,14} e crómio ^{48,49}. Em particular, foi confirmado que o Cu^{II} aparece hexacoordenado com geometria pseudo-octaédrica nos sais de potássio dos compostos $\text{XW}_{11}\text{Cu}^{\text{II}}$ com $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$ e B , apresentando, no entanto, geometria piramidal quadrada nos sais de TBA ($\text{X} = \text{P}, \text{B}$) com o cobre pentacoordenado ⁴⁷.

2.1.3.2 ESTUDOS POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS

Até à data, o número de publicações referentes à estrutura cristalina de compostos com aniões mono-lacunares e mono-substituídos é pequeno ^{38,50}. Isto deve-se a que, na maioria dos compostos, a lacuna ou a posição do metal M está desordenada, como, por exemplo, nos compostos $\text{Rb}_6\text{H}_2[\text{CoW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ⁴ e $\text{Ba}_{3,5}[\text{BW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ⁵¹. Mais recentemente, foram publicadas duas estruturas cristalinas de polioxoaniões ligados entre si, ambas apresentando cadeias de aniões ligados pelos átomos de oxigénio ^{25,52}.

O estudo de *difracção de raios-X de pós* publicado por Tourné e Tourné é a referência principal para os aniões de Keggin substituídos ^{6,24,53}. Este estudo foi efectuado com os sais de K^+ , Rb^+ e NH_4^+ , verificando-se que os compostos cristalizam num pequeno

número de famílias estruturais, dependendo do número de catiões na fórmula molecular. Para além desta dependência, também dependem do número de moléculas de água de cristalização, já que estas aumentam a coesão cristalina e influenciam a orientação dos aniões. A perda das moléculas de água pode mesmo levar à perda de cristalinidade e pode alterar os parâmetros de rede.

Os sais de potássio e amónio dos polioxotungstatos substituídos por um metal cristalizam com estruturas pertencentes a grupos de maior simetria do que os correspondentes lacunares, sendo mesmo, em muitos casos, isomorfas com os aniões de Keggin. Os sais de TBA de aniões da família $XW_{11}M$, com $X = P, Si$ e $M^{II,III}$ = metais da 1ª série de transição, apresentam uma fórmula molecular idêntica e pertencem a outra série isomorfa^{11,12,38,47,50,52}. Nesta tese mostra-se, secção 2.2.3, que compostos análogos de boro são igualmente isomorfos daqueles.

2.1.3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

Os sais de potássio dos compostos do tipo $XW_{11}M$, com $X = P, Si$ ou B e M = metal da 1ª série de transição, são extremamente hidratados. Estas águas de cristalização são perdidas por aquecimento até aos 200-220 °C. Alguns destes aniões podem ser estáveis a temperaturas até aos 500 °C dependendo do X e, em menor escala, do M . Através de alguns estudos efectuados pode-se chegar à conclusão que a estabilidade destes compostos segue a seguinte ordem:

fosfotungstatos > silicotungstatos > bortungstatos

Têm sido publicados alguns estudos de análise térmica e calorimetria de varrimento diferencial dos sais de potássio de $[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]^{5-}$,⁵⁴ $[SiW_{11}Ni(H_2O)O_{39}]^{5-}$,⁵⁵ e de uma série de aniões com Al^{III} com diferentes elementos metálicos X ⁵⁶.

Os sais de TBA seguem um comportamento diferente no que diz respeito à decomposição térmica. O estudo de uma série de sais de TBA mostrou que os aniões $[PW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ se transformam no anião de Keggin a 300 °C¹⁰. Foram observados resultados semelhantes para a série de compostos com $X = Si$ ¹¹.

2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS BOROTUNGSTATOS

Na Tabela 2.2 apresentam-se as fórmulas dos novos compostos com borotungstatos mono-substituídos sintetizados e estudados no âmbito desta tese. O sal $(\text{TBA})_4\text{HBW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ já era conhecido, mas os métodos preparativos usados neste trabalho são ligeiramente diferentes dos descritos na literatura¹³. Estas substâncias foram preparadas para utilizar nos estudos apresentados nos capítulos seguintes. Alguns dados de caracterização foram obtidos neste trabalho, já que não se encontravam referidos na literatura científica. No nosso trabalho prepararam-se alguns sais de potássio de borotungstatos (BW_{12} , BW_{11}M , $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$, Cu^{II} , Zn^{II}) segundo métodos descritos na literatura^{2,57}. Usaram-se também alguns sais de TBA de fosfotungstatos mono-substituídos e de aniões sanduíche, preparados no nosso laboratório no âmbito de outros trabalhos e gentilmente cedidos. A sua síntese e a caracterização não serão referidas nesta tese.

Tabela 2.2. Fórmulas dos novos borotungstatos preparados.

Sais de tetrabutylamónio	Sais de outros catiões*
$(\text{TBA})_5\text{H}_4\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{HDTMA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{BTBA})_2\text{H}_4\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
$(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot \text{H}_2\text{O}$	
$(\text{TBA})_4\text{H}_3\text{BW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

* HDTMA = hexadeciltrimetilamónio, BTBA = benziltributylamónio.

2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS SAIS DE TBA DE BOROTUNGSTATOS

A síntese dos compostos apresentados na Tabela 2.2 foi efectuada a partir de soluções aquosas dos correspondentes aniões $[\text{BW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^n$, preparados a partir de tungstato de sódio, ácido bórico e um sal do catião M, de modo análogo ao usado na síntese dos sais de potássio pelo método directo². No caso dos sais de TBA, após a obtenção dos aniões, efectuiu-se a sua transferência para uma fase orgânica contendo brometo de tetrabutylamónio dissolvido em 1,2-dicloroetano. A evaporação da fase

orgânica levou à formação de um óleo que se dissolveu em acetonitrilo, sendo obtido um precipitado após evaporação do solvente ou mediante adição lenta de uma quantidade mínima de água. Nalguns ensaios partiu-se de soluções aquosas de sais de potássio do anião pretendido. Não se verificou qualquer vantagem neste procedimento em relação ao que se descreveu anteriormente. Efectuaram-se algumas tentativas de obtenção dos sais de TBA dos borotungstos substituídos por meio da adição directa de brometo de TBA a soluções de $[BW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$. No entanto, por este método os rendimentos obtidos são menores e, nalguns casos, não se conseguiu obter o composto pretendido ou só se observou o aparecimento de algum precipitado após alguns meses.

Quando se usaram catiões orgânicos maiores do que o TBA, como o hexadeciltrimetilamónio (HDTMA) e o benziltributilamónio (BTBA), verificou-se a precipitação imediata de um composto quando o catião foi adicionado à solução aquosa do anião. Para a síntese destes compostos seguiu-se exactamente o procedimento referido como método 3 para os sais de potássio², usando um sal do catião orgânico em vez do cloreto de potássio.

As fórmulas apresentadas na Tabela 2.2 foram obtidas a partir das análises elementar (C, N, H, B, W e M) e termogravimétrica.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS BOROTUNGSTATOS

Todos os compostos com aniões mono-substituídos sintetizados apresentam as cores características do ião metálico substituinte. Os *espectros electrónicos* em acetonitrilo dos aniões $BW_{11}Cu$, $BW_{11}Mn$ e $BW_{11}Ru$ apresentam na região do visível as bandas esperadas tendo em conta o metal M presente (Tabela 2.3, Figura 2.2 I). Assim, no espectro do anião $BW_{11}Mn$ observam-se as bandas *d-d* características do cromóforo $Mn^{III}O_5(OH_2)$. Para o anião $BW_{11}Cu$ observa-se uma banda larga, que se atribuiu à presença do grupo $Cu^{II}O_5(CH_3CN)$, por comparação do valor do comprimento de onda do máximo em acetonitrilo com o do correspondente sal de potássio em água, retirado da literatura². No caso do $BW_{11}Ru$, a intensidade da banda observada perto de 460 nm indicia que esta tem origem numa transição de transferência de carga $O \rightarrow Ru^{III}$. O espectro electrónico do composto $BW_{11}Fe$ apresenta igualmente uma banda de

transferência de carga de baixa energia atribuída a uma transição $O \rightarrow Fe^{III}$ ^{1,4,38}. Neste caso não se esperam bandas $d-d$, como é característico dos complexos de Fe^{III} de spin alto.

Tabela 2.3. Valores do comprimento de onda dos máximos de absorção (nm) obtidos por espectroscopia electrónica para os sais de TBA preparados ^a.

Polioxoanião	Visível (acetonitrilo)	Ultra-violeta (acetonitrilo)	Visível (sólido)	Visível (água) ^b
BW ₁₂	-----	267	-----	-----
BW ₁₁	-----	259	-----	-----
BW ₁₁ Cu	754	256	798	781
BW ₁₁ Mn	473	260	477	476
	511*		524*	515*
BW ₁₁ Ru	464	259	-----	-----
BW ₁₁ Fe	-----	258	-----	-----
BW ₁₁ Zn	-----	257	-----	-----

a) os valores de λ indicados referem-se a máximos, excepto quando indicado (*);

b) valores encontrados na literatura 1, 3, 24.

Na Figura 2.2 **II** observa-se o espectro de ultra-violeta característico de polioxotungstato e na Tabela 2.3 encontram-se os correspondentes valores dos máximos de absorção. O composto BW₁₂ apresenta uma banda com máximo a 267 nm, valor

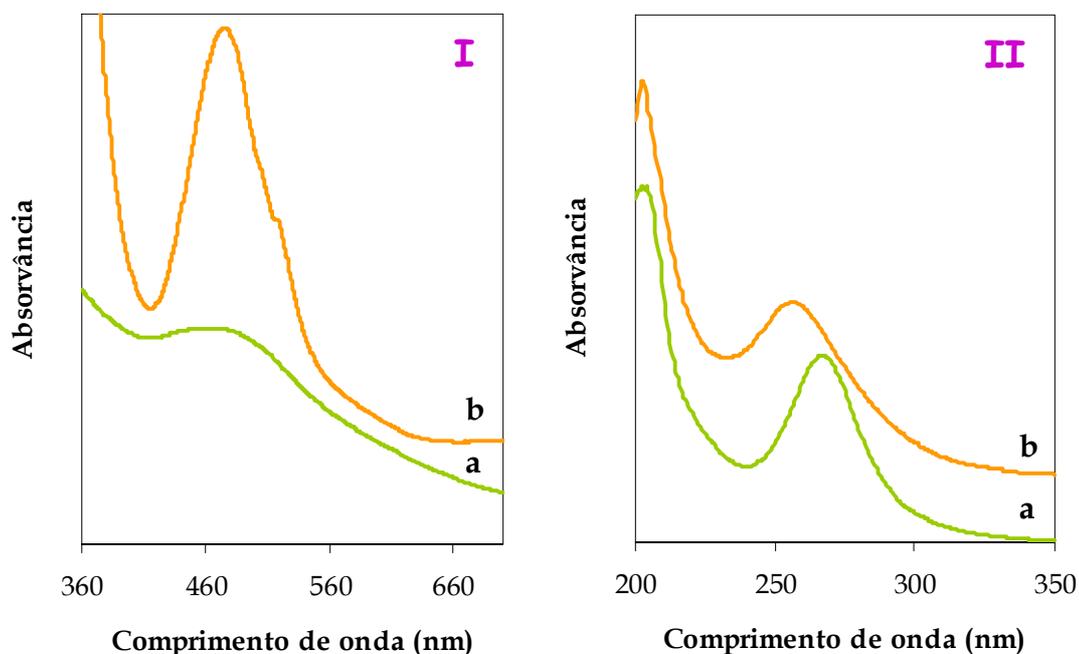


Figura 2.2. Espectro de absorção electrónica de sais de TBA em acetoneitrilo, **I**) na zona do visível dos compostos **(a)** BW₁₁Ru e **(b)** BW₁₁Mn; **II**) na zona do ultra-violeta dos compostos **(a)** BW₁₂ e **(b)** BW₁₁Zn.

idêntico ao observado para o sal de potássio^{20,21}. Os espectros de UV dos restantes aniões também são essencialmente idênticos aos espectros obtidos em solução aquosa a partir dos correspondentes sais de potássio².

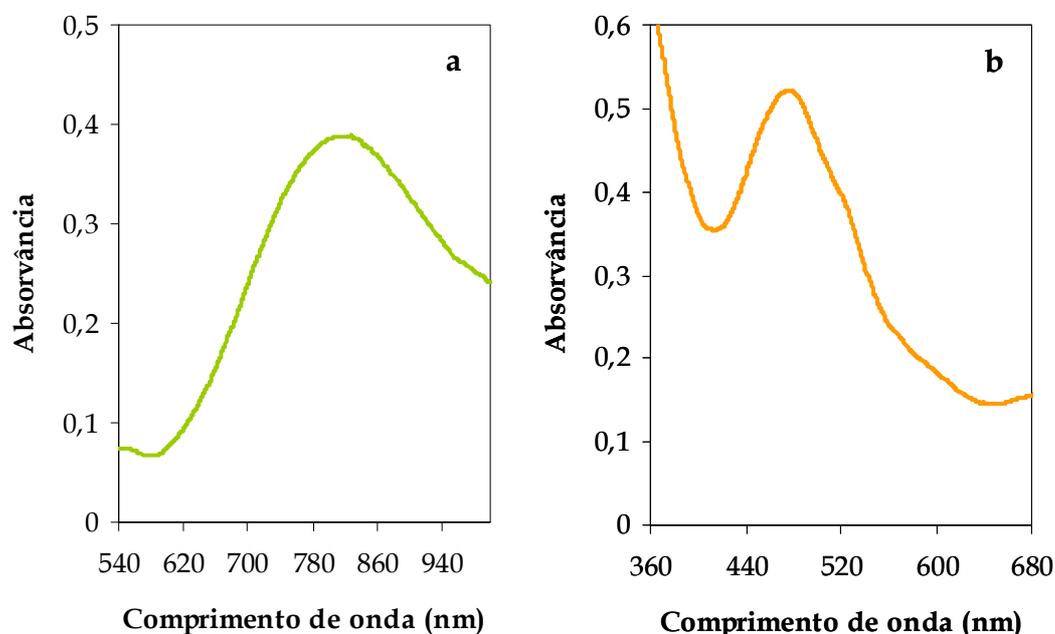


Figura 2.3. Espectros de reflectância difusa de a) sal de TBA de $BW_{11}Cu$ e b) sal de HDTMA de $BW_{11}Mn$.

Os *espectros de reflectância difusa* dos vários compostos sintetizados não apresentam diferenças significativas em relação ao número e posição das bandas comparativamente aos espectros em solução (Figura 2.2 I e Figura 2.3), observando-se tanto as bandas no ultra-violeta, características dos compostos do tipo Keggin, como as bandas no visível, características do metal M (Tabela 2.3). No entanto, verificou-se que o formato da única banda observada no espectro do sal de TBA do $BW_{11}Cu$ não era idêntico ao das bandas dos espectros deste anião em solução aquosa ou em acetonitrilo. Este facto foi atribuído, com base nos resultados de espectroscopia de RPE que se descrevem a seguir, a diferentes geometrias de coordenação do cobre. A desconvolução dos espectros de reflectância difusa correspondentes aos sais de potássio (idêntico aos espectros em solução) e de TBA (Figura 2.4) revelou que a banda observada corresponde a três transições *d-d* não resolvidas, características de Cu^{II} hexacoordenado em ambiente tetragonalmente distorcido ou de Cu^{II} pentacoordenado⁵⁸. As diferentes formas de banda estão associadas

ao facto do máximo estar associado a diferentes transições nos dois casos, como se vê na Figura 2.4.

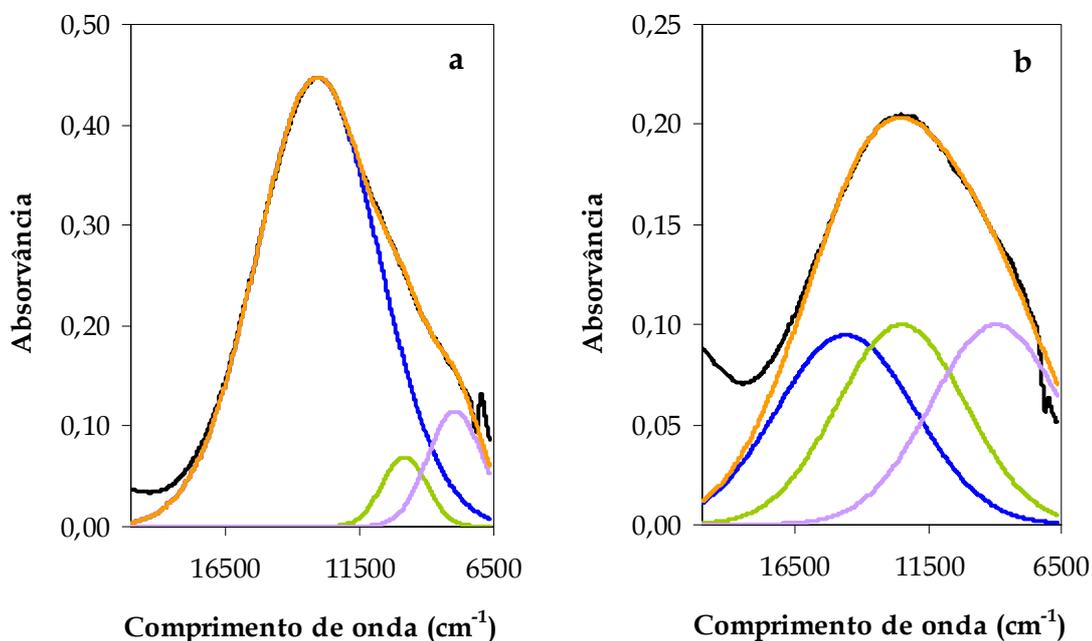


Figura 2.4. Espectros de reflectância difusa (linha *preta*) dos sais de K (a) e de TBA (b) do composto $BW_{11}Cu$. A desconvolução do espectro revela três bandas (*azul*, *verde* e *roxo*), a *laranja* apresenta-se o espectro da soma das três bandas.

Na Tabela 2.4 apresentam-se as bandas de *absorção no infravermelho* relativas às vibrações dos polioxoaniões nos compostos preparados. A atribuição destas bandas foi efectuada de acordo com os dados disponíveis na literatura para os aniões de Keggin nos compostos α - $K_5[BW_{12}O_{40}]$, $K_8[HBW_{11}O_{39}]$ e $K_6[BW_{11}Co(H_2O)O_{39}]$ ^{13,14,27-31,41}. Através da Figura 2.5 I verifica-se que os espectros de IV dos sais de TBA dos aniões $BW_{11}M$ são idênticos entre si, para além de serem também idênticos ao espectro do anião do tipo Keggin, BW_{12} . Os espectros dos compostos $BW_{11}M$ e BW_{12} apresentam quatro bandas de absorção na região dos $960 - 800\text{ cm}^{-1}$. O sinal que geralmente aparece na zona dos 900 cm^{-1} é atribuído às vibrações $\nu_{as}(B - O_a)$ e $\nu_{as}(W - O_b - W)$, que se encontram sobrepostas. No entanto, pode também aparecer uma banda na zona dos 1250 cm^{-1} que também é atribuída à vibração $\nu_{as}(B - O_a)$ ^{59,60}. Já o espectro do composto lacunar evidencia um maior número de sinais nesta região, o que é atribuído à menor simetria do anião BW_{11} ⁶¹. Quando se comparam os resultados obtidos com os sais de potássio com os obtidos com os sais de TBA, aqui apresentados, verifica-se que as diferenças não são

significativas, havendo, apenas, de um modo geral, um ligeiro deslocamento para menores números de onda ⁶².

Tabela 2.4 Bandas de absorção de infravermelho (cm⁻¹) dos polioxoaniões sintetizados ^a.

Polioxoanião	$\nu_{as}(B - O_a)$	$\nu_{as}(W - O_d)$	$\nu_{as}(W - O_b - W)$	$\nu_{as}(W - O_c - W)$	$\delta_{as}(O-B-O)$
BW ₁₂	901	949	901	825	530
BW ₁₁	1236	947omb	887	833	512
	912		870	811	
BW ₁₁ Mn ^{III}	895	951	895	823	524
BW ₁₁ Fe ^{III}	901	957	901	825	528
BW ₁₁ Ru ^{III}	903	951	903	825	530
BW ₁₁ Cu ^{II}	899	947	899	825	532
BW ₁₁ Zn ^{II}	900	949	900	830	530
^b BW ₁₁ Mn ^{III}	893	943	893	802	507
^c BW ₁₁ Mn ^{III}	893	947	893	809	508

a) todos os compostos referenciados na tabela são sais de TBA excepto quando se especifica o sal;
b) sal de HDTMA; c) sal de BTBA.

Todos os espectros de IV dos sais de tetrabutilamónio apresentam, como se pode ver pela Figura 2.5 I, vários sinais nas regiões dos 1100 - 1550 cm⁻¹ e dos 2800 - 3000 cm⁻¹ característicos do contra-catião tetrabutilamónio. Também é possível identificar, em todos os espectros, as bandas características da água estrutural: uma banda larga perto dos 3500 cm⁻¹, atribuída à elongação assimétrica da ligação O-H e outra banda perto de 1600 cm⁻¹, atribuída à deformação angular das ligações H-O-H ⁶³.

Tabela 2.5. Atribuição das bandas de Raman (cm⁻¹) de alguns dos sais de TBA sintetizados.

Polioxoanião	$\nu_{as}(B - O_a)^a$	$\nu_{as}(W - O_d)$	$\nu_s(W - O_d)$	$\nu_s(W - O_a)$
BW ₁₂	901	950	971	209
BW ₁₁ Mn ^{III}	900	948omb	969	207
BW ₁₁ Fe ^{III}	905	954omb	975	209

a) a atribuição desta banda foi baseada nas referências 60 e 64.

Na Tabela 2.5 apresentam-se as bandas de difusão de *Raman* relativas às vibrações do polioxoanião para os compostos preparados, cujas atribuições foram efectuadas de acordo com os dados disponíveis na literatura para o composto $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ ^{13,28}. Não se encontrou nenhuma referência a estudos de difusão de Raman de borotungstatos mono-substituídos. Através da Figura 2.5 **II** pode-se verificar que, da mesma forma que os espectros de infravermelho, também os espectros de Raman dos compostos BW_{11}M são semelhantes ao espectro obtido para o composto de Keggin, BW_{12} .

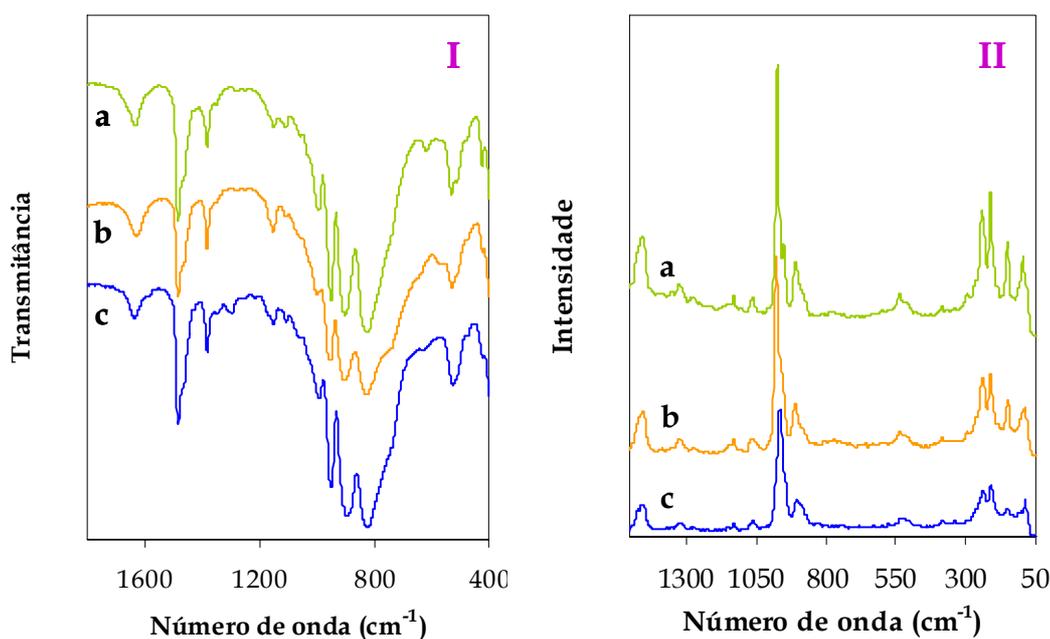


Figura 2.5. Espectros vibracionais dos aniões **a)** BW_{12} , **b)** BW_{11}Fe e **c)** BW_{11}Mn , **I)** espectros de infravermelho (KBr), **II)** espectros de Raman (sólido).

O espectro de RMN de ^{11}B no estado sólido do sal de TBA do composto BW_{12} apresenta um único sinal estreito e bem definido a $-7,6$ ppm (Figura 2.6). O aparecimento de apenas este sinal evidencia a existência de gradiente de campo eléctrico altamente simétrico à volta do átomo central, devido aos quatro átomos de oxigénio que se encontram tetraedricamente coordenados ao boro. O núcleo ^{11}B tem spin nuclear $I = 3/2$ (há que ter em conta a ocorrência de uma interacção quadrupolar) o que permite recolher informação sobre a geometria em torno do átomo de boro.

No espectro do composto BW_{11} observa-se um alargamento do sinal (Figura 2.6), o que reflecte um afastamento da simetria cúbica devido a uma distorção no tetraedro central BO_4 , provocada pela saída de um grupo WO^{4+} . O desvio isotrópico obtido por

simulação do espectro do sal de TBA do composto BW_{11} foi de -6,9 ppm. Os resultados de RMN de ^{11}B obtidos com estes compostos estão de acordo com o obtido anteriormente para os sais de potássio dos mesmos aniões, apenas se observando nos sais de TBA uma ligeira alteração no desvio químico para valores mais negativos ⁴¹. A espectroscopia de RMN de sólidos de ^{11}B é, de entre as técnicas espectroscópicas referidas até aqui, a que permite distinguir mais claramente, nos sólidos, os aniões BW_{12} e BW_{11} , podendo ser utilizada para verificar a pureza dos compostos ⁴¹.

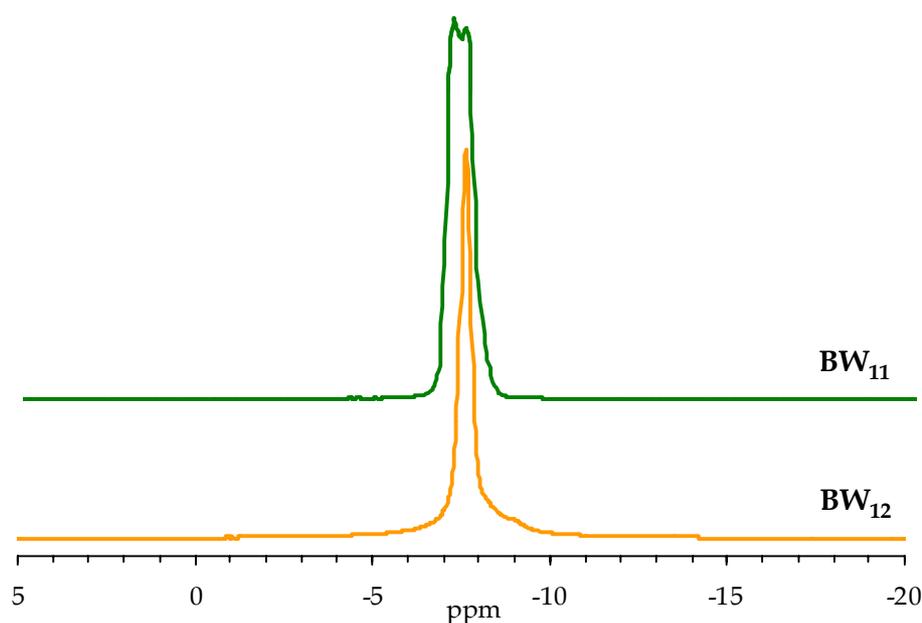


Figura 2.6. Espectro de RMN de sólidos de ^{11}B dos sais de TBA de BW_{12} e de BW_{11} .

O espectro de RMN de ^{11}B do sal de TBA de BW_{12} em solução de acetonitrilo (20% deuterado) apresenta um sinal extremamente aguçado ($\Delta\nu < 1$) com desvio químico a -18.0 ppm, enquanto que para o composto $K_5[BW_{12}O_{40}].11H_2O$, em solução aquosa (20% D_2O) se obteve também um sinal extremamente aguçado ($\Delta\nu < 1$) centrado a -17.4 ppm. O valor de $\Delta\nu$ está de acordo com o obtido por Tézé e seus colaboradores para o sal de potássio do anião BW_{12} ⁵⁷.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrónica (RPE) poderia ser utilizada, em princípio, para caracterizar os compostos paramagnéticos. No entanto, apenas foi usada, neste trabalho, para caracterizar os compostos de Cu^{II} , pois para os compostos com Mn^{III} apenas é possível observar algum sinal na região de campos magnéticos elevados,

que não foi usada ⁶⁵. Os espectros de RPE dos sais de TBA e de potássio de $BW_{11}Cu$, à temperatura ambiente, exibem duas regiões de valores de g , não sobreponíveis, e evidenciam acoplamento hiperfino com o núcleo de Cu ($^{63}Cu/^{65}Cu$, $I = 3/2$) na região de campos magnéticos baixos, como se pode ver na Figura 2.7. Os espectros obtidos a 77K são praticamente idênticos.

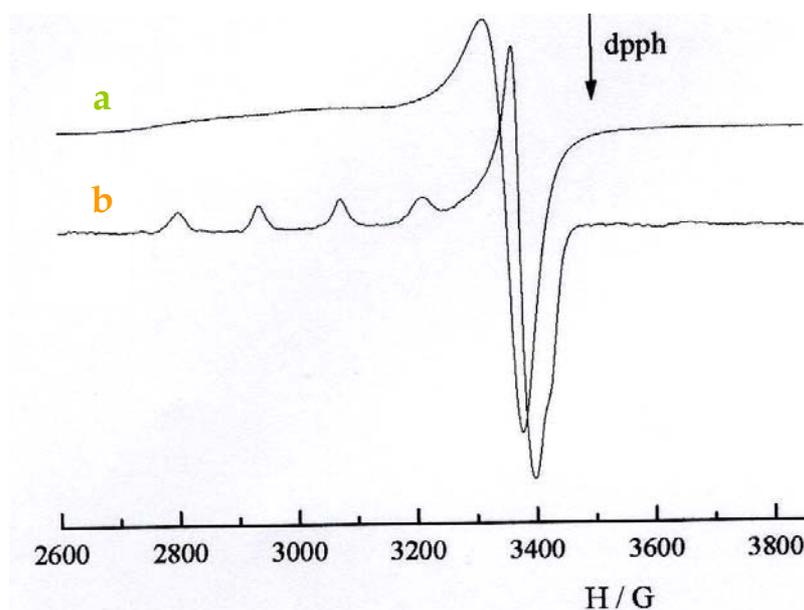


Figura 2.7. Espectros de RPE do anião $BW_{11}Cu$, à temperatura ambiente, de (a) sal de potássio e (b) sal de TBA.

Na Tabela 2.6 podem ver-se os parâmetros correspondentes aos espectros obtidos por simulação para o anião $BW_{11}Cu$ com os sais de potássio e de TBA, em sólido e em solução, quer aquosa, quer orgânica. No caso do sal de potássio do $BW_{11}Cu$ sólido, os valores indicados sugerem que o Cu^{II} se apresenta em geometria de coordenação O_h , alongada tetragonalmente, embora os valores de g e $|A_{\perp}|$ sejam ligeiramente inferiores e os de $|A_{\parallel}|$ ligeiramente superiores aos observados para os sais de potássio dos aniões $XW_{11}Cu$, $X = P$ ou Si , para os quais aquela geometria foi indiscutivelmente estabelecida para o cobre ^{46,66}.

O sal de TBA de $BW_{11}Cu$ apresenta um espectro com valores de g e $|A_{\perp}|$ mais baixos e $|A_{\parallel}|$ mais elevado do que os observados para o sal de potássio. Os parâmetros obtidos encontram-se na gama observada em compostos que contêm Cu^{II} em ambiente de coordenação O_5 -piramidal quadrado ⁶⁷: $g_{\parallel} = 2,33 - 2,34$, $g_{\perp} = \sim 2,07$, $|A_{\parallel}| = \sim 140$ G,

$|A_{\perp}| = \sim 18$ G. Assim, estes resultados levam à proposta de uma esfera de coordenação O_5 com geometria piramidal quadrada à volta do cobre no sal de TBA. Os resultados já descritos, obtidos por espectroscopia electrónica, confirmam esta suposição.

Tabela 2.6. Resultados de RPE e espectroscopia electrónica para o sal de potássio e de TBA de $BW_{11}Cu$, no sólido e em várias soluções ^a.

Composto	g_z	g_x	g_y	$ A_z $	$ A_x $	$ A_y $	λ_{max} (nm) ^b
$KBW_{11}Cu$ sólido, T_{amb}	2.388	2.085	2.085	90	10	10	769
$TBABW_{11}Cu$ sólido, T_{amb}	2.328	2.067	2.065	135	8	8	798
$KBW_{11}Cu$ em H_2O , 77 K	2.366	2.075	2.075	114	12	12	781 ^c
$TBABW_{11}Cu$ em dmsO, 77 K	2.371	2.068	2.060	125	9	9	789
$TBABW_{11}Cu$ em dmf, 77 K	(A) 2.373	2.070	2.064	121	9	9	710
	(B) 2.332	2.078	2.063	135	5	5	
$TBABW_{11}Cu$ em acn, 77 K	(A) 2.372	2.065	2.062	125	10	9	754
	(B) vestígios						

(a) Os valores de A estão expressos em Gauss. Os valores de g_x , g_y ou $|A_x|$, $|A_y|$ são menos precisos, devido à sua dependência nas larguras das linhas usadas na simulação. Quando a simetria é axial $g_z = g_{\parallel}$ e $g_x = g_y = g_{\perp}$ e o mesmo se aplica aos valores de A ; (b) os espectros electrónicos foram todos efectuados à temperatura ambiente; (c) valor da referência 2.

O espectro de RPE do sal de potássio de $BW_{11}Cu$ em solução aquosa foi obtido a 77K e é semelhante ao correspondente espectro do sólido (Tabela 2.6). A semelhança dos espectros sugere-nos a mesma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente para o Cu quando em solução aquosa. Para além disso, através da espectroscopia electrónica pode-se corroborar esta ideia, já que o espectro obtido em solução aquosa é idêntico ao obtido a partir do sólido. Foram também obtidos espectros de RPE a 77K do sal de TBA de $BW_{11}Cu$ em acetonitrilo (acn), dimetilsulfóxido (DMSO) e *N,N*-dimetilformamida (dmf), que apresentam globalmente um padrão idêntico ao do sólido, mas com diferenças no número de sinais e nos valores dos parâmetros obtidos, que dependem do solvente (Tabela 2.6). Para o sal de TBA de $BW_{11}Cu$ em DMSO obtêm-se parâmetros semelhantes aos obtidos para o sal de potássio em sólido e em solução aquosa (Figura 2.8 a), implicando assim um ambiente O_6 -octaédrico distorcido à volta do Cu^{II} . Verifica-se igualmente que o correspondente espectro electrónico é idêntico ao do sal de potássio em água. Pode-se assim dizer que o anião $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ actua como ligando pentadentado e

que a sexta posição é ocupada por uma molécula de solvente orgânico. Tal comportamento já foi observado para casos relacionados⁷.

No caso de dissolver o sal de TBA de $BW_{11}Cu$ em dmf (Figura 2.8 - **b** e **c**) ou acetonitrilo verifica-se que o espectro apresenta dois sinais sobrepostos, com parâmetros de g e A diferentes, em que um deles apresenta parâmetros idênticos ao do sal de TBA no sólido (*espécie B*) e o outro corresponde a parâmetros idênticos ao do sal de potássio tanto no sólido como em solução (*espécie A*). Este comportamento pode ser explicado pela presença em solução de dois tipos de espécies, uma com geometria piramidal quadrada à volta do cobre, e outra com uma molécula de solvente coordenada axialmente.

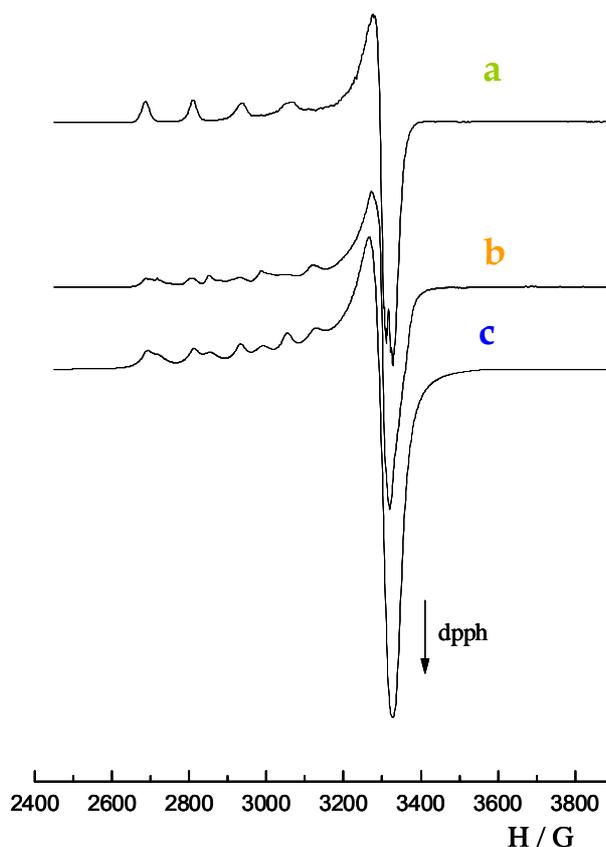


Figura 2.8. Espectros de RPE, a 77K, de $BW_{11}Cu$ em (a) dmso; (b) dmf [(c) simulação do espectro de RPE em dmf].

É possível observar perfeitamente uma distinção entre as espécies de Cu^{II} pentacoordenadas e hexacoordenadas através do gráfico de $|A_{||}|$ versus $g_{||}$ (Figura 2.9). Neste gráfico é possível identificar duas regiões diferentes, sendo uma delas (região 1) definida pelos parâmetros correspondentes ao sal de potássio (tanto do sólido como da solução aquosa) e aos sais de TBA em solvente orgânico (espectros que apresentam

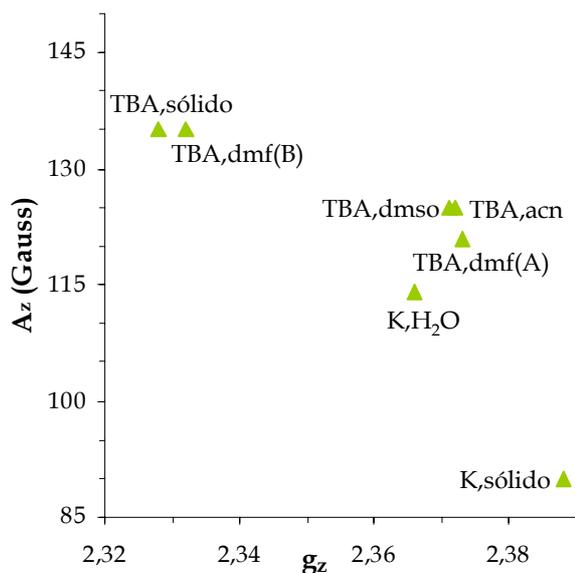


Figura 2.9. Gráfico de A_z versus g_z para os complexos $BW_{11}Cu$. Os valores foram obtidos a 77K, excepto para os sólidos.

apenas uma espécie) e a outra (região 2) definida pelo sal de TBA no sólido. No caso dos espectros que apresentam duas espécies, verifica-se que a *espécie A* pertence à região 1 e a *espécie B* à região 2. Este gráfico evidencia o facto do Cu^{II} aparecer nestes aniões em duas geometrias de coordenação diferentes. Consoante os parâmetros obtidos a partir dos espectros de RPE estejam na região 1 ou 2, o Cu^{II} será hexacoordenado, numa geometria octaédrica com distorção tetragonal, ou pentacoordenado, com uma geometria piramidal quadrada.

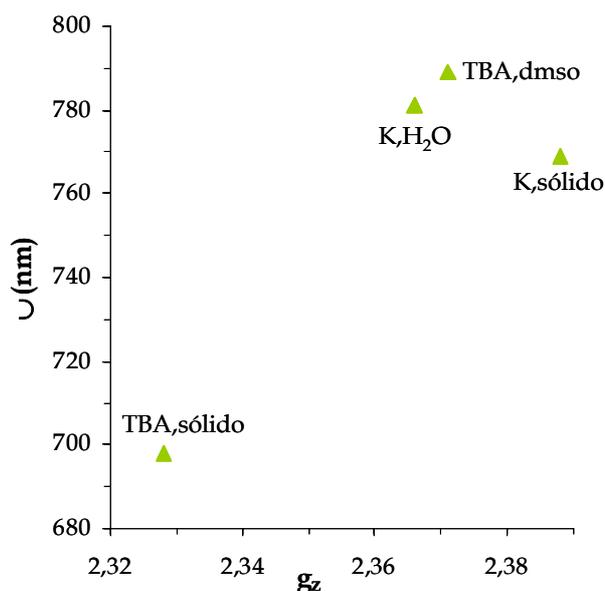


Figura 2.10. Gráfico de λ_{max} versus g_z para os complexos $BW_{11}Cu$.

Pode-se também obter uma informação semelhante através do gráfico de λ versus g_{\parallel} apresentado na Figura 2.10, onde λ é o comprimento de onda correspondente à transição $d-d$ de maior energia. Para todos os casos $\lambda = \lambda_{\max}$, excepto para o sal de TBA, em que a transição a maior energia ocorre a $\lambda \approx 685$ nm e não coincide com o máximo da banda no espectro ($\lambda_{\max} = 798$ nm), como se observa na Figura 2.4. Neste gráfico verifica-se igualmente a obtenção de duas regiões distintas, correspondendo a espécies com Cu^{II} em geometria octaédrica distorcida e em geometria piramidal quadrada.

2.2.3. OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Todos os sais de TBA de BW_{11}M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ru}$ e Fe) preparados neste trabalho foram analisados por *difracção de raios-X de pós*. Os correspondentes difractogramas (Figura 2.11) mostraram que estes compostos são isomorfos, cristalizando no sistema cúbico com parâmetros de rede $a = 17,6\text{-}17,7$ Å, da mesma forma que outros sais de TBA de silicotungstatos e fosfotungstatos mono-substituídos com fórmulas moleculares idênticas^{11,50,52}. O difractograma do polioxoanião de Keggin, BW_{12} , também é idêntico aos apresentados na figura. O composto lacunar apresentou baixa cristalinidade.

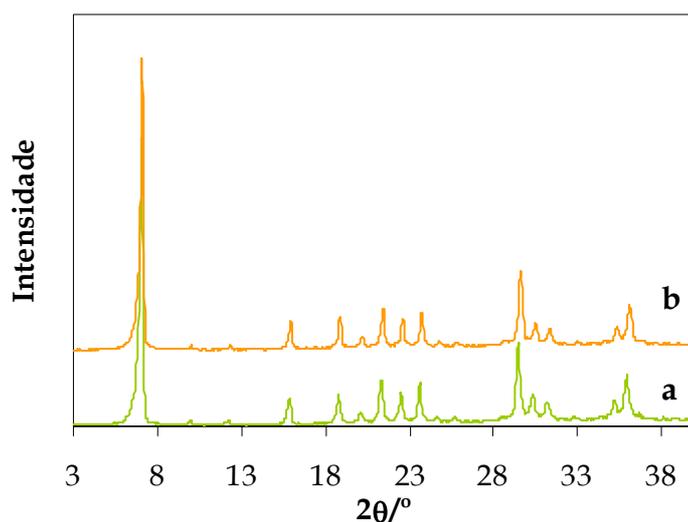


Figura 2.11. Difractogramas de raios-X de pós dos sais de tetrabutylamónio de a) BW_{11}Cu e b) BW_{11}Mn .

A existência de séries isomorfas envolvendo sais de polioxotungstatos do tipo Keggin e catiões de metais alcalinos de tamanho médio, em que o factor mais importante na determinação da estrutura cristalina parecia ser o número desses mesmos catiões, é conhecida desde há muitos anos⁶. O estudo de sais de TBA desenvolvido em Aveiro identificou já um conjunto de silicotungstatos e fosfotungstatos que cristalizam com a mesma estrutura^{11,50,52}. O estudo dos borotungstatos apresentado nesta tese veio acrescentar mais alguns compostos a esta série isomorfa. Todos os compostos que a constituem apresentam a proporção estequiométrica de quatro catiões para um anião.

A *análise termogravimétrica* foi utilizada principalmente com o objectivo de auxiliar na determinação da fórmula molecular de cada um dos compostos. A análise dos termogramas permite calcular o número de moléculas de água de hidratação, para além da determinação do número de catiões orgânicos existentes no composto preparado. A análise termogravimétrica foi feita no intervalo de temperatura entre 0 e 800°C, verificando-se um número menor de moléculas de água para os compostos de tetrabutílamónio preparados em relação aos sais de potássio. Para se quantificar a água de hidratação teve-se em conta a perda de massa obtida entre 40 e 200 °C. O intervalo de temperatura de decomposição dos compostos foi observado entre 240 e 650 °C. Admitiu-se, para o cálculo do número de catiões nos compostos, que os produtos de decomposição dos polioxoaniões seriam provavelmente trióxido de tungsténio, óxido de boro e o óxido do metal de transição. Os resultados obtidos concordaram com os da análise elementar de C, H, N. Na Tabela 2.7 apresentam-se os valores do intervalo de temperatura de decomposição dos sais de tetrabutílamónio preparados.

Tabela 2.7. Intervalos de temperatura de decomposição dos sais de TBA preparados.

Composto	Intervalo de temperatura de decomposição (°C)
(TBA) ₄ HBW ₁₂ O ₄₀ ·7H ₂ O	235 - 640
(TBA) ₅ H ₄ BW ₁₁ O ₃₉ ·6H ₂ O	249 - 645
(TBA) ₄ H ₃ BW ₁₁ CuO ₃₉ ·4H ₂ O	242 - 653
(TBA) ₄ H ₂ BW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉ ·2H ₂ O	220 - 649
(TBA) ₄ H ₂ BW ₁₁ Ru(H ₂ O)O ₃₉ ·2H ₂ O	222 - 651
(TBA) ₄ H ₂ BW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉ ·H ₂ O	233 - 647
(TBA) ₄ H ₃ BW ₁₁ Zn(H ₂ O)O ₃₉ ·2H ₂ O	239 - 651

2.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROXOCOMPLEXOS

2.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS

Actualmente conhecem-se compostos com aniões análogos ao de Venturello, $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, em que existe arsénio em vez de fósforo¹⁸. Pretendia-se, neste trabalho, preparar um análogo do anião de Venturello em que existisse boro, já que nenhuma espécie deste tipo se encontra referida na literatura. Assim, seguiu-se um procedimento semelhante ao descrito na literatura para o anião com fósforo, fazendo reagir, em solução aquosa, peróxido de hidrogénio, $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e H_3BO_3 , com adição de HCl para acidificar a solução. Procurou-se isolar qualquer espécie aniónica formada por adição dos catiões tetrabutilamónio, benziltributilamónio (BTBA) e tetra-hexilamónio (THA). Por este processo obtiveram-se sólidos brancos de fórmulas $(\text{BTBA})_4\text{H}[\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$ (**P-BTBA**, fórmula proposta) e $(\text{THA})_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ (**P-THA**), obtidas por análise elementar (C, N, H, B e W) e termogravimétrica. Não se obteve qualquer composto com o catião TBA. O produto obtido na presença de cloreto de tetra-hexilamónio foi cristalizado pela combinação do efeito de abaixamento de temperatura a 4°C e evaporação lenta do solvente, permitindo a determinação da sua estrutura por difracção de raios-X de cristal único.

Os compostos $(\text{THA})_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ e $(\text{THA})_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ já se encontram descritos na literatura⁶⁸. Este último foi preparado por um método análogo ao usado na síntese do (P-THA), exceptuando a presença de ácido bórico na solução.

2.3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS PEROXOCOMPLEXOS

Na Figura 2.12 podem-se observar os espectros de *absorção no infravermelho* e de *difusão de Raman* dos peroxocomplexos sintetizados, enquanto na Tabela 2.8 se apresentam os valores do número de onda das bandas correspondentes. A atribuição destas bandas foi efectuada com base nos dados disponíveis na literatura para os compostos de Venturello e para o peroxocomplexo $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ ^{16-19,68,69}. No caso do peroxocomplexo P-BTBA, Figura 2.12 **I** e **II a**, a banda observada a 920 cm^{-1} no espectro de IV e a 911 cm^{-1} no espectro de Raman foi atribuída à vibração $\nu(\text{B} - \text{O})$, por comparação com o observado em polioxometalatos contendo B^{44,59,60}.

Tabela 2.8. Bandas de absorção de IV e de difusão de Raman (cm^{-1}) dos peroxocomplexos sintetizados.

Peroxocomplexo	$\nu(B - O)$	$\nu(W = O)$	$\nu(O - O)$	$\nu_{as}(W_2O)$	$\nu_s[W(O_2)]$	$\nu_{as}[W(O_2)]$
P-THA IV	---	970	846	725	615	570
		956	833			
Raman	---	955	849	---	---	569
P-BTBA IV	920	954	868	---	640	569
			840			
Raman	911	962	849	---	---	566

Os espectros da Figura 2.12 I e II b, correspondentes ao composto P-THA, são idênticos aos referidos na literatura para $(\text{THA})_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$, sugerindo que se trata do mesmo composto, apesar do método de preparação não ter sido igual⁶⁸. É de notar, no entanto, que a espectroscopia vibracional não permite distinguir os aniões $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ e $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, em que a única diferença é a existência de duas moléculas de água coordenadas aos átomos de tungstênio^{16,68}.

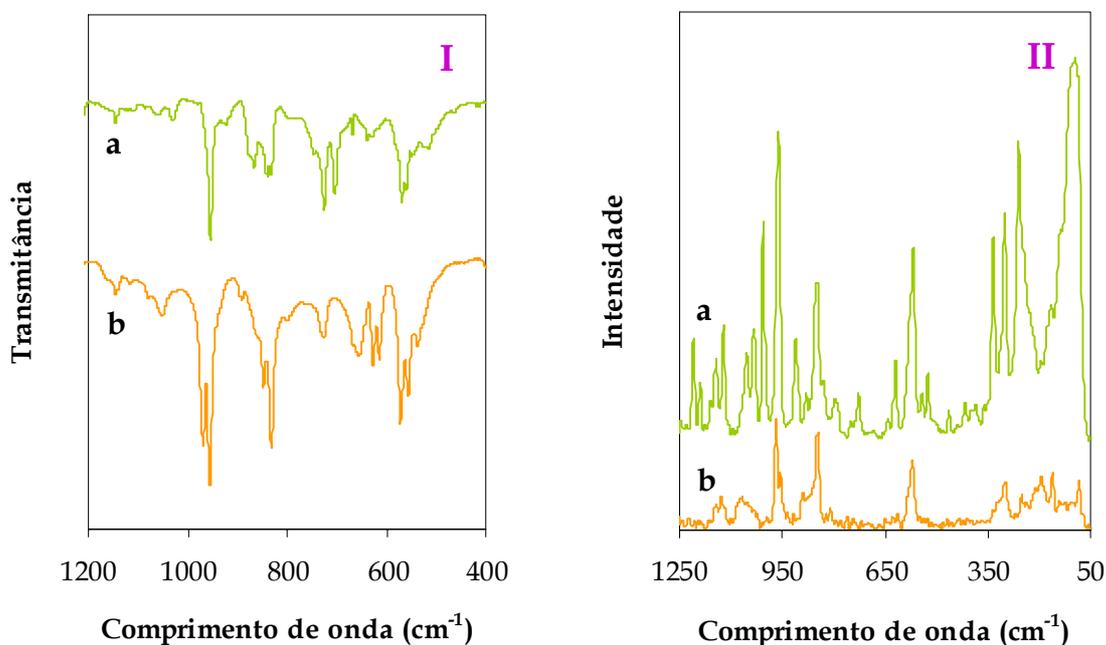


Figura 2.12. Espectros vibracionais dos compostos P-BTBA (a), P-THA (b), I) espectros de infravermelho (KBr), II) espectros de Raman (sólido).

Para além das bandas referidas na Tabela 2.8, os espectros de IV dos compostos preparados apresentam várias bandas na região dos 1100 - 1550 cm^{-1} e na região dos 2800 - 3000 cm^{-1} , características do contra-catião.

No *espectro de ressonância magnética nuclear de ^{11}B* , no estado *sólido*, do composto P-BTBA, observou-se um sinal bastante largo, como se pode ver na Figura 2.13, característico de um espectro quadropolar de segunda ordem. A partir deste, por meio de simulação, obtiveram-se os valores do desvio isotrópico ($\delta_{\text{iso}} = 10,4$ ppm) e da constante C_Q (1,201 MHz). Estes resultados mostram que o boro está num ambiente relativamente distorcido, embora os valores de δ_{iso} e o C_Q sejam característicos de unidades BO_4 tetraédricas^{41,70}. Por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{11}B no estado sólido verificou-se, ainda, que o composto P-THA não apresentava qualquer sinal de boro.

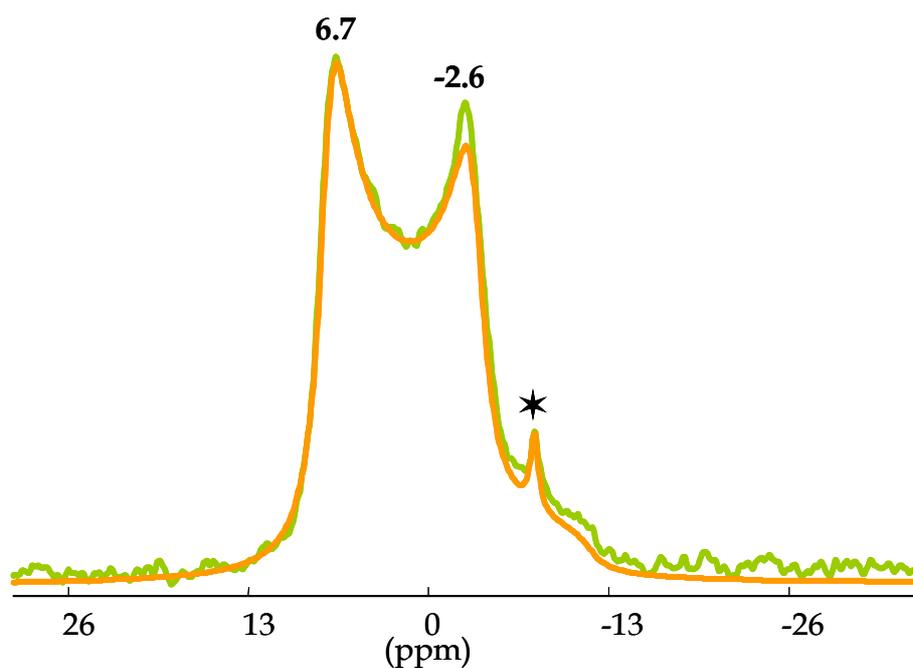


Figura 2.13. Espectro de RMN de sólidos de ^{11}B do composto P-BTBA. A linha laranja é a simulação do espectro obtido. O sinal de fraca intensidade a -7,6 ppm (assinalado na figura com \star) poderá ser devido à existência de uma impureza, muito provavelmente de BW_{12}

2.3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

O produto que se designou por P-THA foi cristalizado por evaporação lenta do solvente a 4°C. Os cristais foram colectados manualmente e estruturalmente analisados por *difracção de raio-X de cristal único* (Tabela 2.9), levando à obtenção da seguinte fórmula $(C_{24}H_{52}N)_2[W_2O_{11}]$ (onde $C_{24}H_{52}N^+ = THA$).

Tabela 2.9. Dados cristalográficos e informações de refinamento do complexo $(C_{24}H_{52}N)_2[W_2O_{11}]$.

Fórmula	$C_{48}H_{104}N_2O_{11}W_2$
Massa Molecular	1253.01
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> /Å	34.827(7)
<i>b</i> /Å	39.028(8)
<i>c</i> /Å	17.041(3)
Volume /Å ³	23163(8)
<i>Z</i>	16
<i>D_c</i> /gcm ⁻³	1.437
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	4.021
F(000)	10272
Tamanho do cristal /mm	0.18×0.16×0.12
Tipo de cristal	Blocos sem cor
Intervalo de θ	3.53 to 25.02
Índice final R [I>2σ(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0524 <i>wR</i> 2 = 0.1279
Índice final R (dados completos)	<i>R</i> 1 = 0.0661 <i>wR</i> 2 = 0.1395

A estrutura cristalina contém dois únicos centros metálicos de tungsténio, cada um heptacoordenado a dois grupos peroxo e três grupos oxo (Figura 2.14), $\{W(O_2)_2O_3\}$, num ambiente de coordenação bipiramidal-pentagonal distorcido muito semelhante ao descrito por Venturello e colaboradores para o anião $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ ($[PW_4O_{24}]^{3-}$)¹⁷. De facto, o ambiente de coordenação de cada centro de tungsténio pode ser visto como um arranjo típico de 1+3+1, no qual as ligações mais curtas W=O [W(1)–O(2) de 1.715(8) Å; W(2)–O(3) de 1.704(8) Å] são *trans* em relação às ligações mais longas W–O [W(1)–O(8) de 2.578(8) Å; W(2)–O(7) de 2.655(8) Å] dos ligandos peroxo do $\{W(O_2)_2O_3\}$ vizinho (Figura 2.14 e Tabela 2.10). O plano equatorial de cada bipirâmide-pentagonal é composto

por dois ligandos peroxo [distância das ligações num intervalo de 1.921(9)-1.982(8) Å; Tabela 2.10] e uma ponte oxo, a qual impõe uma separação de 3.1332(7) Å aos tungsténios W(1)··W(2) com um ângulo W(1)–O(1)–W(2) aproximadamente de valor tetragonal [107.0(4)°].

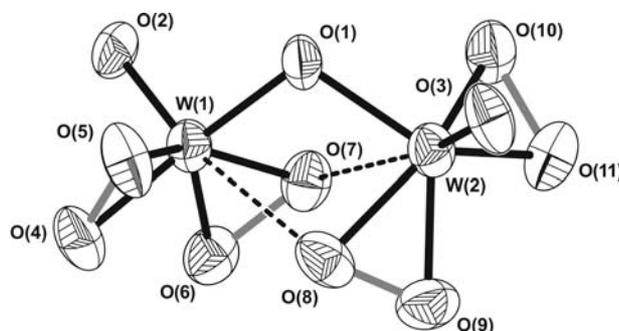


Figura 2.14. Complexo aniónico $[W_2O_{11}]^{2-}$ representado com elipsóides térmicas desenhado com um grau de 30% de probabilidade. A ligação longa W–O entre bipirâmides-pentagonais $\{W(O_2)_2O_3\}$ vizinhas estão desenhadas a tracejado: W(1)–O(8) 2.578(8) Å; W(2)–O(7) 2.655(8) Å.

Tabela 2.10. Comprimento das ligações (Å) e ângulos (em graus) para o peroxocomplexo aniónico $[W_2O_{11}]^{2-}$.

W(1)–O(1)	1.941(7)	W(2)–O(1)	1.955(7)
W(1)–O(2)	1.715(8)	W(2)–O(3)	1.704(8)
W(1)–O(4)	1.932(8)	W(2)–O(8)	1.965(9)
W(1)–O(5)	1.921(9)	W(2)–O(9)	1.929(9)
W(1)–O(6)	1.923(9)	W(2)–O(10)	1.959(9)
W(1)–O(7)	1.982(8)	W(2)–O(11)	1.931(10)

O(4)–O(5)	1.530(14)	O(8)–O(9)	1.486(15)
O(6)–O(7)	1.508(13)	O(10)–O(11)	1.510(13)

W(1)–O(1)–W(2)	107.0(4)		
O(1)–W(1)–O(7)	82.1(3)	O(1)–W(2)–O(8)	80.7(4)
O(2)–W(1)–O(1)	102.1(4)	O(1)–W(2)–O(10)	87.1(4)
O(2)–W(1)–O(4)	102.4(4)	O(3)–W(2)–O(1)	103.0(5)
O(2)–W(1)–O(5)	105.9(5)	O(3)–W(2)–O(8)	103.7(4)
O(2)–W(1)–O(6)	104.7(4)	O(3)–W(2)–O(9)	105.0(5)
O(2)–W(1)–O(7)	104.5(4)	O(3)–W(2)–O(10)	106.5(5)
O(4)–W(1)–O(1)	132.3(4)	O(3)–W(2)–O(11)	103.6(4)
O(4)–W(1)–O(7)	129.1(4)	O(9)–W(2)–O(1)	123.0(4)
O(5)–W(1)–O(1)	87.3(4)	O(9)–W(2)–O(10)	129.0(5)
O(5)–W(1)–O(6)	128.1(5)	O(9)–W(2)–O(11)	88.5(5)
O(5)–W(1)–O(7)	149.2(4)	O(10)–W(2)–O(8)	149.3(4)
O(6)–W(1)–O(1)	125.3(4)	O(11)–W(2)–O(1)	130.7(4)
O(6)–W(1)–O(4)	86.3(4)	O(11)–W(2)–O(8)	130.6(5)

É interessante notar que o arranjo geométrico do complexo aniônico $[W_2O_{11}]^{2-}$ é muito idêntico ao relatado para $[PW_4O_{24}]^{3-}$ ¹⁷, $[SW_2O_{14}]^{2-}$ ⁷¹, $[SiW_2C_{12}H_{10}O_{12}]^{2-}$ ⁷², $[PW_2C_{12}H_{10}O_{12}]^{2-}$ ⁷³, $[HPW_2O_{14}]^{2-}$ ¹⁹, $[HAsW_2O_{14}]^{2-}$ e $[CH_3AsW_2O_{13}]^{2-}$ ⁷⁴, mas com a ponte entre os dois centros de tungsténio a ser estabelecida por um grupo oxo (Figura 2.14), em vez de coordenada tetraedricamente ao heteroátomo (P, Si, S or As). Em todos estes se observa uma ligação longa entre um átomo de tungsténio e um oxigénio de um grupo peróxido coordenado ao tungsténio vizinho.

O balanço de carga e o enchimento espacial é efectuado pelos catiões THA na estrutura cristalina à volta de cada complexo aniônico $[W_2O_{11}]^{2-}$ (Figura 2.15). Para além das interacções electrostáticas e de van der Waals, os catiões THA e os aniões $[W_2O_{11}]^{2-}$ interagem via um certo número típico de ligações de hidrogénio C-H...O (não se mostram).

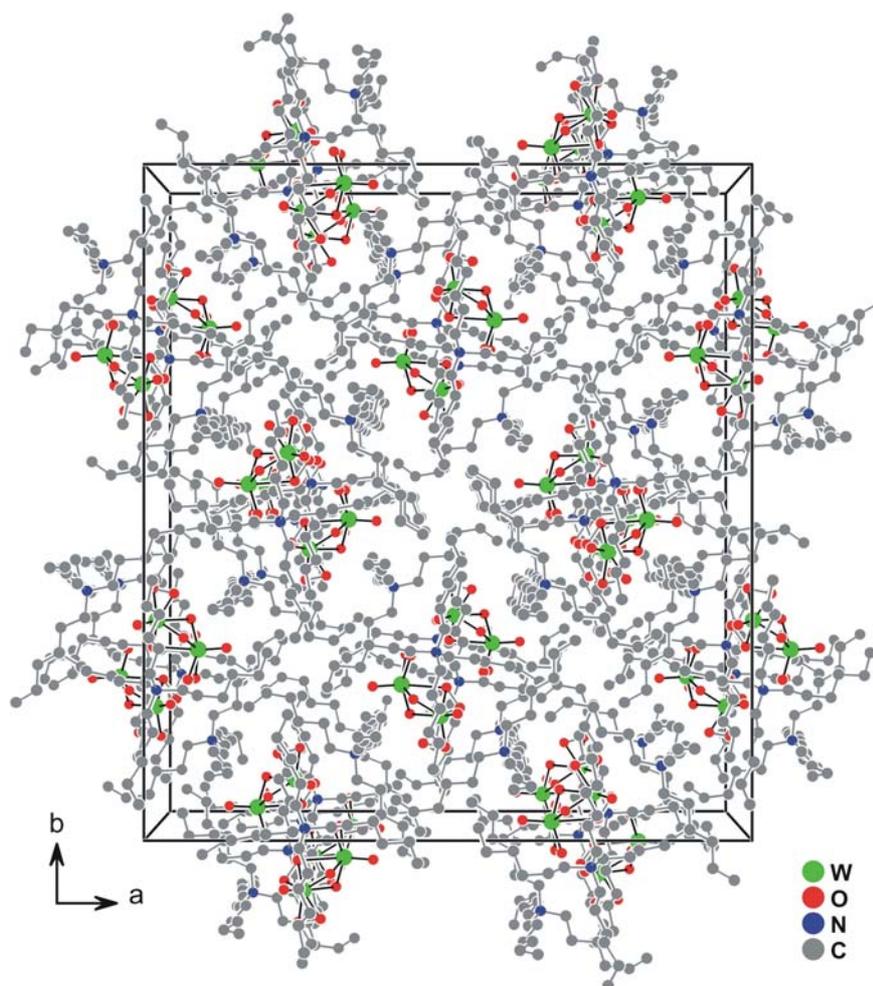


Figura 2.15. Estrutura cristalina do $(THA)_2[W_2O_{11}]$ vista em perspectiva ao longo da direcção c . Os átomos de hidrogénio foram omitidos para efeitos de clareza.

Griffith e colaboradores descreveram um composto de fórmula $(\text{THA})_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ propondo, com base em microanálises e espectros vibracionais, um ambiente de coordenação à volta do W análogo ao obtido neste estudo para o anião $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$ ⁶⁸. Os resultados aqui apresentados parecem indicar que o composto preparado neste trabalho (P-THA) e o composto estudado por Griffith são o mesmo. Assim sendo, a determinação da estrutura cristalina aqui descrita vem confirmar a proposta feita por Griffith, que sugeriu que o anião no composto com tetra-hexilamónio seria $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ e não $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, apesar da síntese ser efectuada em solução aquosa. A estrutura molecular do $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ foi determinada por cristalografia de raios-X no correspondente sal de K^+ , que mostrou um ambiente de coordenação octaédrico distorcido à volta dos átomos de tungsténio ⁷⁵.

Não foi possível obter cristais do composto P-BTBA. O correspondente difractograma de raios-X de pós evidencia a elevada cristalinidade da amostra, uma vez que a maioria dos picos observados encontram-se bem definidos e apresentam elevada intensidade, como se pode ver na Figura 2.16. Não foi possível identificar o composto por comparação do difractograma com os indexados na base de dados ⁷⁶.

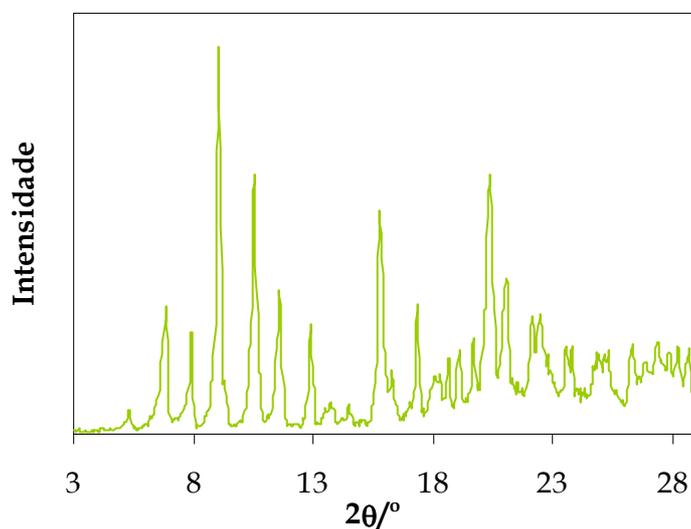


Figura 2.16. Difractograma do peroxocomplexo P-BTBA.

2.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentaram-se a síntese e a caracterização dos polioxotungstatos que foram utilizados neste trabalho como catalisadores, cujos resultados serão apresentados nos capítulos seguintes. Deu-se uma atenção considerável aos sais de TBA dos borotungstatos mono-substituídos, quer a nível da síntese quer a nível de caracterização, já que estas não se encontram descritas na literatura.

Foram estudados os compostos $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{TBA}_5\text{H}_4[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e os compostos mono-substituídos $\text{TBA}_4\text{H}_x[\text{BW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}$, Fe e Ru e $x = 2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ e $x = 3$ e $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos foram caracterizados por comparação com os respectivos sais de potássio referidos na literatura. De uma maneira geral, as técnicas de caracterização usadas permitiram verificar a presença dos aniões do tipo Keggin nos novos compostos preparados, sem alterações significativas em relação aos sais de potássio já conhecidos. Apenas no caso do anião com Cu^{II} , BW_{11}Cu , se verificou, por meio de estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética, que o ambiente de coordenação do cobre(II) no polioxoanião depende do contra-catião do sal. O sal de potássio apresenta o cobre com uma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente, enquanto no sal de TBA o metal se encontra numa geometria piramidal quadrada, estando em ambos os casos ligado aos cinco átomos de oxigénio dadores de $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}]^{9-}$. Estes resultados indicam que os aniões presentes nos sais de TBA e de K^+ são $[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}]^{7-}$ e $[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$, respectivamente. Em solução, o cobre pode estar coordenado a uma molécula do solvente (caso da água e do DMSO) ou podem coexistir as espécies $[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{solv})\text{O}_{39}]^{7-}$ e $[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}]^{7-}$.

Neste estudo verificou-se ainda que todos os compostos que continham quatro catiões de TBA na sua fórmula são isomorfos, cristalizando em sistema cúbico, com uma estrutura análoga à de outros sais de TBA de silicotungstatos e fosfotungstatos com o mesmo número de catiões. Esta estrutura é diferente da dos correspondentes sais de potássio ou dos sais de potássio de outros aniões que originem compostos com quatro iões K^+ na fórmula. Pode-se assim concluir que a natureza do heteroátomo principal X e do metal substituinte M não influenciam o modo de cristalização destes compostos e que, por outro lado, a natureza e número de catiões é muito provavelmente o factor determinante para esta isoestruturalidade. É de notar que os sais de potássio apresentam um número elevado de águas de cristalização, o que não se verifica nos sais de TBA.

Também se descrevem, neste capítulo dois peroxocomplexos que foram utilizados posteriormente em estudos catalíticos, desenvolvidos nos capítulos seguintes. Um dos compostos, P-THA, é análogo ao descrito anteriormente por Griffith, tendo sido obtido acidentalmente quando se pretendia preparar um peroxotungstato análogo ao composto de Venturello com boro. Assim, foi sintetizado por um método ligeiramente diferente ao descrito na literatura⁶⁸. A determinação da sua estrutura cristalina, nunca antes publicada, mostrou a ocorrência de um ambiente de coordenação à volta do tungstênio mais frequentemente encontrado nos heteropoliperoxocomplexos, como o de Venturello¹⁷.

Já para o novo composto P-BTBA, a não obtenção de cristais apenas nos permite uma fórmula molecular a partir das análises elementar e termogravimétrica. A fórmula proposta, $(BTBA)_4H\{BO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}$, está de acordo com os diversos dados espectroscópicos obtidos, nomeadamente com os obtidos por RMN de ¹¹B, mas não exclui a possibilidade de outros aniões de maior nuclearidade. A confirmar-se esta proposta, ter-se-à acrescentado um novo elemento à série de compostos relacionados com o de Venturello.

2.5 REFERÊNCIAS

1. C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, **4**, 1124.
2. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik e T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3875.
3. T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 341.
4. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlim, 1983.
5. F. Zonnevillle, C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1198.
6. F. Zonnevillle, C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2742.
7. D. E. Katsoulis e M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2737.
8. D. E. Katsoulis, V. S. Tausch e M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 215.
9. M. M. Q. Simões, C. M. M. Conceição, J. A. F. Gamelas, P. M. D. N. Domingues, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, A. J. V. Ferrer-Correia e R. A. W. Johnstone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**, 461.
10. J. A. Gamelas, F. A. S. Couto, M. C. N. Trovão, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro e J. D. P. de Jesus, *Thermochim. Acta*, 1999, **326**, 165.
11. M. S. S. Balula, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2003.
12. M. S. S. Balula, J. A. Gamelas, H. M. Carapuça, A. M. V. Cavaleiro e W. Schlindwein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 619.
13. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck e R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 207.
14. X. Zhang, M. T. Pope, M. R. Chance e G. B. Jameson, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1381.
15. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida e M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587.
16. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J. M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet e H. Ledon, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4409.
17. C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart e M. Ricci, *J. Mol. Catal.*, 1985, **32**, 107.
18. A. C. Dengel, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2683.
19. L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 871.
20. H. So e M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1441.
21. K. Nomiya, Y. Sugie, K. Amimoto e M. Miwa, *Polyhedron*, 1987, **6**, 519.
22. C. M. Tourné, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect. C*, 1968, **266**, 702.

23. T. J. R. Weakley e S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 2935.
24. F. Zonnevijlle, C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2751.
25. H. T. Evans, T. J. R. Weakley e G. B. Jameson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2537.
26. R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck e C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 598.
27. R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff e P. Souchay, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect. C*, 1974, **278**, 455.
28. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot e R. Franck, *Spectrochim. Acta*, 1976, **32A**, 58.
29. D. H. Brown, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 585.
30. C. Rocchiccioli-Deltcheff e R. Thouvenot, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect. C*, 1974, **278**, 857.
31. C. Rocchiccioli-Deltcheff e R. Thouvenot, *J. Chem. Res. (S)*, 1977, 46; C. Rocchiccioli-Deltcheff e R. Thouvenot, *J. Chem. Res. (M)*, 1977, 546.
32. M. T. Pope e A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
33. O. W. Howarth, L. Pettersson e I. Andersson em *Polyoxometalate Chemistry*, M. T. Pope e A. Müller (eds.), Kluwer, 2001, 145.
34. R. Acerete, C. F. Hammer e L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 267.
35. M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Kemplerer e W. Shum, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 93.
36. R. Acerete, C. F. Hammer e L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5384.
37. M. Sveshnikov e M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 591.
38. A. M. V. Cavaleiro, J. D. P. de Jesus e H. I. S. Nogueira em *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro e P. R. Raithby (eds.), Wiley-VHC, 1999, **1**, 442.
39. M. A. Fedotov, B. Z. Pertsikov e D. K. Danovich, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1249.
40. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya e I. V. Kozhevnikov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1992, **37**, 1180.
41. A. R. Couto, C. N. Trovão, J. Rocha, A. M. V. Cavaleiro e J. D. P. de Jesus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2585.
42. N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira e B. C. Parkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 185.
43. C. Brevard, R. Schimpf, G. F. Tourné e C. M. Tourné, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7059.

44. F. L. Sousa, A. C. A. S. Ferreira, R. A. S. Ferreira, A. M. V. Cavaleiro, L. D. Carlos, H. I. S. Nogueira, J. Rocha e T. Trindade, *J. Nanosci. Nanotechno.*, 2004, **4**, 214.
45. P. Rigny, L. Pinsky e J. M. Weulersse, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect. C*, 1973, **276**, 1223.
46. G. Scholtz, R. Luck, R. Stosser, H. J. Lunk e F. Ritschl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 717.
47. J. A. Gamelas, I. S. Santos, C. M. Freire, B. Castro e A. M. V. Cavaleiro, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1163.
48. C. L. Hill e R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 536.
49. C. Rong e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1064.
50. J. A. F. Gamelas, M. R. Soares, A. Ferreira e A. M. V. Cavaleiro, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **342**, 16.
51. T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1984, **40**, 16.
52. J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, J. Gomez-Garcia, E. Coronado e L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 1995, **34**, 1460.
53. C. M. Tourné e G. F. Tourné, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect. C*, 1968, **266**, 1363.
54. A. Komura, M. Hayashi e H. Imanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, **49**, 87.
55. V. I. Spitsyn, I. D. Kolli, O. L. Shakhnovskaya e G. A. Gordeeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1986, **31**, 508.
56. E. Wang, Q. Wu, B. Zhang e R. Huang, *Trans. Met. Chem.*, 1991, **16**, 478.
57. A. Tézé, M. Michelon e G. Hervé, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 505.
58. B. J. Hathaway em *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson (ed.), Pergamon Press, 1987, **5**, 533.
59. F. L. Sousa, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2003.
60. C. Y. Panicker, H. T. Varghese, A. John, D. Philip e H. I. S. Nogueira, *Spectrochim. Acta*, 2002, **58A**, 1545.
61. M. Rusu, D. Rusu, C. Rosu, C. Craciun, L. David, A. R. Tomsa e Gh. Marcu, *J. Radio. Nucl. Chem.*, 2000, **245**, 363.
62. A. Tézé e G. Hervé, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sect C*, 1974, **278**, 1417.
63. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*, Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1997.
64. E. Dumas, C. Debiemme-Chouvy e S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 908.

65. A. L. Barra, G. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti e M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2329.
66. J. A. F. Gamelas, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2000.
67. A. V. Kucherov e A. A. Slinkin, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 864.
68. A. J. Bailey, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1833.
69. C. Venturello e R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1553.
70. K. F. M. G. J. Scholle e W. S. Veeman, *Zeolites*, 1985, **5**, 118.
71. L. Salles, F. Robert, V. Semmer, Y. Jeannin e J. M. Brégeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1996, **133**, 319.
72. J. Y. Piquemal, C. Bois e J. M. Brégeault, *Chem. Commun.*, 1997, 473.
73. N. M. Gresley, W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White e D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2039.
74. J. Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, F. Robert e J. M. Brégeault, *C R. Acad. Sci. Paris, Serie II*, 1994, **319**, 1481.
75. F. W. B. Einstein e B. R. Penfold, *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 1127.
76. International Centre for Diffraction Data PDF-04/Full File 2004.

Capítulo 3

OXIDAÇÃO DE CIS-CICLOOCTENO



3.1 INTRODUÇÃO	83
3.1.1 REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALÍTICA.....	83
3.1.2 OXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS.....	86
3.1.2.1 OXIDAÇÃO DE CIS-CICLOOCTENO COM H ₂ O ₂	88
3.1.3 OXIDAÇÃO DE CIS-CICLOOCTENO CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	92
3.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CIS-CICLOOCTENO	94
3.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN.....	95
3.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE.....	100
3.2.3 PEROXOCOMPLEXOS.....	103
3.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	105
3.3 CONCLUSÕES	108
3.4 REFERÊNCIAS	109

3.1 INTRODUÇÃO

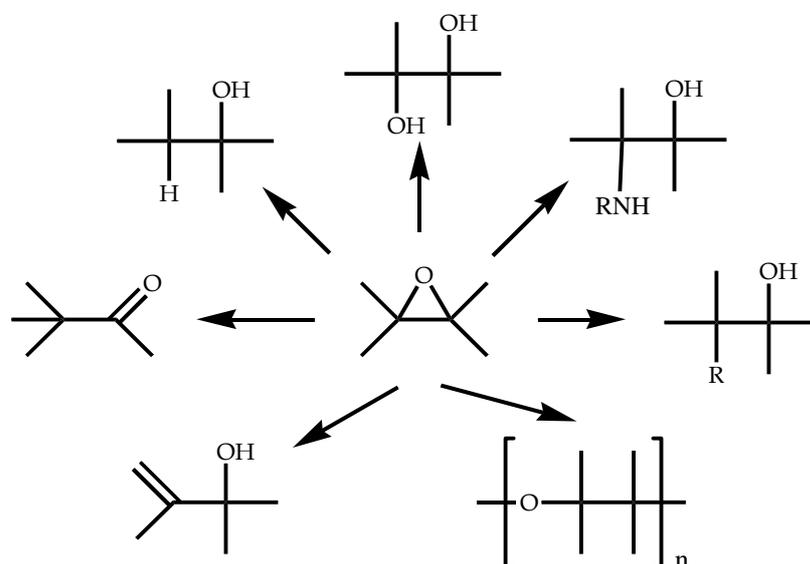
A oxidação de *cis*-cicloocteno é muitas vezes utilizada como referência de forma a procurar as melhores condições reaccionais de epoxidação catalítica, as quais serão depois utilizadas para oxidar outro alcenos, já que este é um dos substratos mais reactivos e pouco sensível à oxidação de posição alílica. Os alcenos são “peças” importantes na síntese orgânica e a sua conversão em derivados contendo oxigénio, constitui um importante exemplo da utilidade das oxidações catalíticas na presença de metais ¹. Os alcenos podem sofrer, entre outras transformações oxidativas, epoxidação, oxidação alílica, clivagem, carbonilação e dimerização oxidativa. Visto os alcenos serem substratos reactivos, nalguns casos pode ocorrer auto-oxidação mesmo em condições relativamente suaves e na ausência de catalisadores. De facto, os alcenos mais reactivos, como o 2,3-dimetil-2-buteno, o estireno e o ciclo-hexeno, deterioram-se rapidamente ao ar, à temperatura ambiente, a menos que se adicione um antioxidante. O fenómeno de auto-oxidação dificilmente ocorre naquelas condições para alcenos terminais como o 1-octeno ou o propeno, já que estes são menos reactivos. Os principais produtos de auto-oxidação de alcenos são epóxidos, hidroperóxidos alílicos, peróxidos, álcoois, aldeídos e cetonas, dependendo principalmente da pressão de oxigénio usada nas reacções. Normalmente obtêm-se misturas reaccionais bastante complexas, mesmo para conversões muito baixas, pelo que a auto-oxidação apresenta geralmente baixo valor a nível de síntese orgânica ¹.

Neste capítulo apresentam-se estudos catalíticos de oxidação de *cis*-cicloocteno com H₂O₂, na presença de borotungstatos com a estrutura de Keggin, fosfotungstatos com a estrutura sanduíche e peroxocomplexos. O sistema aplicado é um sistema homogéneo, monofásico, em acetonitrilo. Os compostos usados foram os referidos no capítulo 2, com excepção dos aniões de Cu e Zn, os sais (TBA)₆[Fe₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] e (TBA)₇H₃[M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂], M = Mn e Co. Estes foram cedidos por um colega de laboratório do departamento de Química da Universidade de Aveiro.

3.1.1 REACÇÕES DE EPOXIDAÇÃO CATALÍTICA

A *epoxidação catalítica* é uma das reacções mais importantes em química fina, já que os epóxidos são intermediários susceptíveis de posterior manipulação sintética, indispensáveis à introdução de grupos funcionais em esqueletos de carbono. Em

particular, os epóxidos podem ser reduzidos, rearranjados e sofrer reacções de abertura de anel com vários nucleófilos (Esquema 3.1)². Encontram-se descritos na literatura numerosos métodos para obtenção de epóxidos, quer em condições estequiométricas quer catalíticas, e a investigação neste campo continua em pleno desenvolvimento. Deve-se ter em conta que os epóxidos podem-se apresentar em duas formas enantioméricas. Para além do desenvolvimento de métodos ambientalmente sustentáveis (um grande problema a nível industrial), o controlo enantiosselectivo da epoxidação continua a ter um importante papel neste tópico de investigação. Para a obtenção de epóxidos por via catalítica não existe um método geral específico, pois o melhor método depende de vários factores, como a natureza do alceno, o oxidante e a dimensão do processo³.



Esquema 3.1. Conversões possíveis de epóxidos².

O uso directo do oxigénio permanece limitado a alguns exemplos, já que os alcenos simples podem ter um comportamento perigoso em atmosfera de O_2 ⁴. Estudaram-se já vários sistemas usando peróxido de hidrogénio mas, apesar da obtenção de excelente actividade catalítica, continuam a falhar no que diz respeito à enantiosselectividade^{1,5}. Os sistemas que usam hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP) parecem ser os mais versáteis⁶. Nos sistemas de Jacobsen-Katsuki para a epoxidação enantiosselectiva de alcenos usam-se PhIO e NaClO como oxidantes³.

Os catalisadores usados em processos de catálise homogénea são geralmente complexos metálicos capazes de activar os alcenos ou a molécula do oxidante e controlar a

sua reactividade em termos energéticos e/ou estereoquímicos. Conhece-se uma grande variedade de complexos de metais de transição com actividade catalítica em processos de epoxidação, como peroxocomplexos de Mo e W em estado de oxidação elevado⁴, metaloporfirinas⁷⁻¹¹, complexos de salen de Mn^{III} (Figura 3.1)^{3,4,12} e o complexo organometálico CH₃ReO₃ (metiltrioxorénio, MTO)^{3,4,13,14}. Diversos artigos de revisão sumarizam o conhecimento actual sobre a catálise homogénea de reacções de epoxidação^{4,7,13}. Encontra-se igualmente descrito o uso de catalisadores heterogéneos^{4,13} como zeólitos^{15,16} e argilas¹⁷. Estes sistemas têm sido geralmente testados em alcenos simples não funcionalizados⁴.

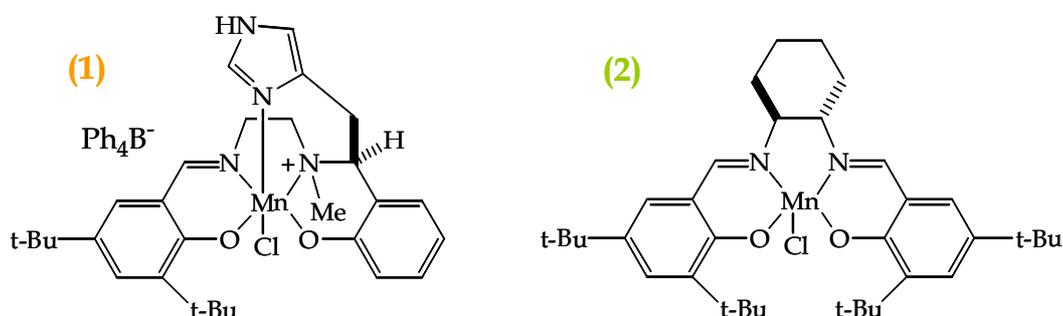


Figura 3.1. Dois exemplos de complexos de salen utilizados na epoxidação de alcenos: (1) complexo de Berkessel e (2) complexo de Jacobsen.

Para se entender bem o processo de epoxidação é importante saber como é transferido o oxigénio para o alceno. No entanto, é difícil apresentar um mecanismo geral, uma vez que depende do tipo de oxidante e da natureza do centro metálico. Surpreendentemente, mesmo para um determinado oxidante e centro metálico, podem-se encontrar diferenças no mecanismo de transferência de oxigénio, devido a outros factores, relacionados, por exemplo, com a presença de aditivos, com a estrutura do alceno, ou com pequenas alterações na esfera de coordenação do metal.

Em termos gerais, podem-se considerar três tipos de espécies metálicas adequadas para a transferência de oxigénio (Figura 3.2): complexos com grupos peroxo [(3) L_nM(η²-O₂)], hidropoxo ou alquilperoxo [(4) L_nM-O-OH(R)] e oxo [(5) L_nM=O]. O mecanismo mais simples corresponde a uma transferência directa ou concertada do átomo de oxigénio destas espécies para o alceno, Figura 3.2 a, sem coordenação deste ao metal. Se o alceno coordenar ao metal a transferência pode ocorrer através de um intermediário de “4-centros”, como representado na Figura 3.2 b³.

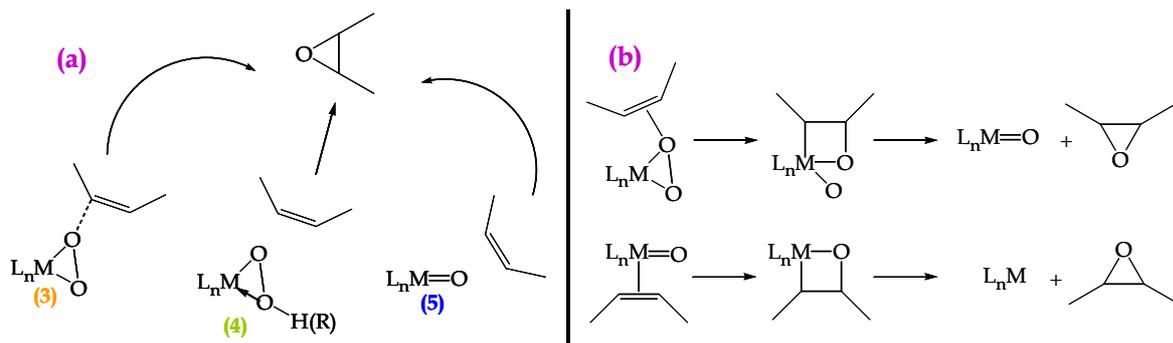
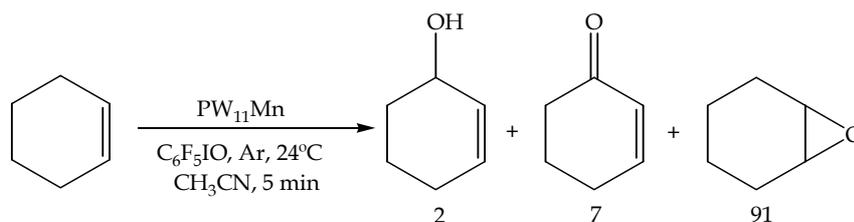


Figura 3.2. Mecanismo de transferência de oxigênio: (a) transferência directa, (b) transferência com coordenação do alceno.

3.1.2 OXIDAÇÃO DE ALCENOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS

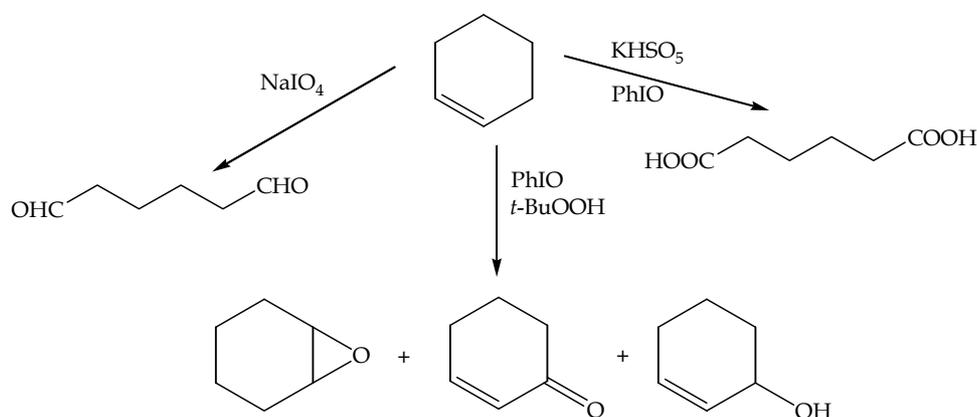
A primeira referência à utilização dos heteropolianíons do tipo Keggin mono-substituídos na epoxidação de alcenos data de 1986¹⁸. Neste trabalho, Hill e Brown estudaram a epoxidação de ciclo-hexeno, 1-hexeno, norborneno e *cis*-cicloocteno com PhIO ou pentafluoriodosilbenzeno (PFIB) na presença de TBA₄HPW₁₁MO₃₉, M^{II} = Mn e Co. Para qualquer destes alcenos observaram a formação dos epóxidos com bons rendimentos mas, para além do epóxido, formaram-se ainda o álcool e a cetona (Esquema 3.2). Após este primeiro estudo efectuado por Hill, seguiram-se diversos trabalhos com outros oxidantes como *t*-BuOOH, KHSO₅ ou NaIO₄. O uso de O₂ ou H₂O₂ em reacções de epoxidação apenas se verificou mais recentemente.



Esquema 3.2. Oxidação do ciclo-hexeno; os valores correspondem à selectividade¹⁸.

Neumann e Abu-Gnim efectuaram um estudo de oxidação de alcenos com diversos oxidantes (*t*-BuOOH, KHSO₅, NaIO₄ e PhIO) de forma a observar as diferenças de selectividade para os vários compostos obtidos. Para isso utilizaram o sal de tetra-hexilamónio (THA) do polioxotungstato mono-substituído, [SiW₁₁Ru(H₂O)O₃₉]⁵⁻, verificando que, na presença de NaIO₄, KHSO₅ e PhIO se dá a clivagem selectiva dos alcenos a aldeídos e a ácidos carboxílicos (Esquema 3.3). Na presença de PhIO e *t*-BuOOH

há a formação de produtos de epoxidação e de oxidação alílica (Esquema 3.3) ^{19,20}. Quando testaram a mesma reacção utilizando o peróxido de hidrogénio como oxidante, verificaram que não houve qualquer oxidação do substrato, observando-se apenas a decomposição do H₂O₂ em água e oxigénio.



Esquema 3.3. Oxidação do ciclo-hexeno na presença de [SiW₁₁Ru(H₂O)O₃₉]⁵⁻ com diversos oxidantes ¹⁹.

Um dos trabalhos recentes em que se utilizou o O₂ como oxidante foi efectuado por Mizuno *e seus colaboradores*. Neste trabalho estudaram a oxidação de diversos alcenos, ciclododeceno, cicloocteno, entre outros, na presença de γ -[SiW₁₀{Fe^{III}(OH₂)₂O₃₈}]⁶⁻ como catalisador. Para qualquer destes alcenos observou-se a formação dos epóxidos como produtos maioritários, e a de álcool e cetona como produtos minoritários ²¹.

O peróxido de hidrogénio, o único oxidante utilizado neste trabalho, foi, até finais dos anos oitenta, apenas utilizado com POMs contendo metais em estado de oxidação d⁰ ²². A partir dessa altura surgiram os primeiros trabalhos referindo a activação do H₂O₂ por polioxometalatos substituídos por metais de transição ^{23,24}. O primeiro desses trabalhos descreve a oxidação de ciclo-hexeno pelo H₂O₂ na presença dos sais de tetra-alkilamónio de [PW₁₂O₄₀]³⁻, [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ e dos correspondentes aniões mono-substituídos com metais de transição (M = Co^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} e Fe^{III}). Utilizando 1,2-dicloroetano como solvente, verificou-se que os aniões lacunares e os mono-substituídos PW₁₁Ni e PW₁₁Fe mostraram ser os mais eficientes. No entanto, o epóxido obtido inicialmente era rapidamente convertido no correspondente diol ²⁵.

A grande novidade do trabalho apresentado nesta tese reside na utilização de borotungstos como catalisadores, na oxidação de alcenos e alcanos já que na literatura

existem poucos estudos de reacções de oxidação usando borotungstatos. Apenas se conhecem estudos utilizando $[BW_{11}Mn^{IV}(OH)O_{39}]^{6-}$ na oxidação de ciclo-hexeno e do *cis*-estilbeno pelo PhIO²⁶, ou utilizando $K_7[BW_{11}Mn^{II}(H_2O)O_{39}]$ e $H_5BW_{12}O_{40}$ como precursores no sistema Ishii-Venturello na oxidação de 1-octeno^{27,28}.

Os polioxotungstatos do tipo Dawson substituídos por metais de transição foram também estudados, em condições semelhantes às apresentadas por Hill e seus colaboradores¹⁸, observando-se para o composto $P_2W_{17}Mn^{III}$ um rendimento similar ao observado para o anião mono-substituído $PW_{11}Mn^{II}$, que provavelmente sofre oxidação a $PW_{11}Mn^{III}$ nas condições reaccionais²⁹.

Em 1993, o polioxoanião tetra-substituído do tipo sanduíche $[Fe_4(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ foi referido pela primeira vez na epoxidação de alcenos na presença de H_2O_2 , utilizando acetonitrilo como solvente, obtendo-se assim um meio monofásico. Este polioxometalato deu origem a 90% de selectividade para o 1,2-epoxiciclo-hexano ao fim de 3 horas³⁰. Outro POM do tipo sanduíche, preparado pela primeira vez por Tourné e seus colaboradores³¹, $[WZnMn^{II}_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, foi utilizado na epoxidação de alcenos num sistema bifásico, apresentando elevada selectividade (>99%). Este catalisador apresentou uma característica peculiar, já que num meio monofásico mostrou ser completamente inactivo. Se em vez de Mn^{II} se utilizar Ru^{III} ou Rh^{III} obtêm-se POMs do tipo sanduíche que apresentam uma excepcional actividade na epoxidação de alcenos³²⁻³⁸.

3.1.2.1 OXIDAÇÃO DE CIS-CICLOOCTENO COM H_2O_2

Após o primeiro trabalho efectuado por Hill e seus colaboradores¹⁸, a oxidação de *cis*-cicloocteno foi estudada por vários grupos de investigação, em sistemas catalíticos muito diferentes e utilizando uma grande variedade de oxidantes. Como neste trabalho apenas se usou o peróxido de hidrogénio, apenas se vão referir os trabalhos efectuados na presença deste oxidante, referindo apenas a utilização de outros oxidantes quando necessário, para comparação. Assim, na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 apresentam-se, de forma resumida e cronologicamente, os trabalhos existentes na literatura para a oxidação de *cis*-cicloocteno catalisada por polioxotungstatos do tipo Keggin e por POMs do tipo sanduíche, respectivamente.

Dos vários trabalhos referidos na Tabela 3.1 deve-se ter em conta, por diversas razões, os trabalhos efectuados por Mizuno *e seus colaboradores* ^{39,40}. Uma das razões é a utilização de acetonitrilo como alternativa aos solventes clorados, que, apesar de muitas vezes serem mais efectivos para as reacções de epoxidação, são também suficientemente tóxicos de forma que é preferível o uso de solventes menos prejudiciais para o ambiente. Outra é que, apesar das conversões obtidas serem baixas, a selectividade é elevada. No entanto, o principal factor a reter deste sistema, com γ -[SiW₁₀{Fe(OH₂)₂O₃₈}]⁶⁻, é a elevada eficiência (>99%) de utilização do peróxido de hidrogénio, desde que usado numa razão substrato:oxidante igual a 5. Se houver um aumento na quantidade de oxidante a sua eficiência cai bastante (sub/oxi = 1, 41% de eficiência de H₂O₂), não se verificando uma grande variação na selectividade para o 1,2-epoxiciclooctano ³⁹. Se em vez do catalisador de ferro se utilizar o composto γ -[SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻, a conversão obtida na epoxidação de *cis*-cicloocteno é bastante elevada (99%), após 2 horas, e a eficiência de uso do H₂O₂ é superior a 99%. Verificou-se ainda que este catalisador é bastante estável, sendo possível recuperá-lo após a reacção, continuando a obter-se bons resultados de conversão e selectividade após cinco reutilizações na epoxidação de *cis*-cicloocteno ⁴⁰.

A oxidação de *cis*-cicloocteno é também conseguida com valores de conversão elevados, após 3h de reacção, com os polioxoaniões [XW₁₀O₃₆]⁹⁻, para X = Gd, Lu, Th, entre outros. No entanto, os bons resultados catalíticos obtidos com estes polioxoaniões são apenas conseguidos na presença de um grande excesso de H₂O₂, o que provoca a decomposição do polioxoanião ao peroxocomplexo [W₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻, que é o catalisador activo na reacção ⁴⁶.

Tabela 3.1. Reacções de oxidação de *cis*-cicloocteno, em sistemas homogéneos, catalisadas por polioxotungstatos do tipo Keggin, ou lacunares ou mono-substituídos, na presença de H₂O₂ a 30%.

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ou TON ^a	Observações	Ref.
	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	TON	<i>Catal.</i> : 0.2 μmol	[32]
[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	1 mL	370	<i>Oxid.</i> : 2 mmol	[33]
[PW ₁₁ MnO ₃₉] ⁵⁻		0	<i>Sub.</i> : 1 mmol	
		Select. ^b ≈ 100%	Após 20h	
		epóxido	T = 22 °C	

Continua 

[PW ₁₁ PdO ₃₉] ⁵⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 1 mL	Conversão 81% Select. ≈ 100% epóxido	Catal.: 0.2 μmol Oxid.: 2 mmol Sub.: 0.7 mmol Após 24h T = 25 °C	[34]
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂	Conversão	Catal.: 20 μmol	[41]
[PW ₁₁ TiO ₄₀] ⁵⁻	1:1	12% (32)	Oxid.: 12 mmol	[42]
[PW ₁₀ Ti ₂ O ₄₀] ⁷⁻	30 mL	58% (161)	Sub.: 6 mmol	[43]
[PW ₁₀ Ti ₂ (O ₂) ₂ O ₃₈] ⁷⁻		59% (169) 94% (264) Select. > 90% epóxido	Após 10 h T = 50 °C	
[HoW ₁₀ O ₃₆] ⁹⁻	CHCl ₃ 10 mL	Conversão 95% Select. ≈ 100% epóxido	Catal.: 0.1 mmol Oxid.: 30 mmol Sub.: 5 mmol Após 3 h T = 60 °C (N ₂)	[44]
α-[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	CH ₃ CN 6 mL	Conversão ^c 1%	Catal.: 8 μmol Sub.: 1 mmol	[39]
α-[SiW ₁₁ Fe(OH ₂)O ₃₉] ⁵⁻		1%	Oxid.: 0.2 mmol	[45]
α-[SiW ₉ {Fe(OH ₂) ₃ O ₃₇] ⁷⁻		10%	T = 32 °C	
γ-[SiW ₁₀ {Fe(OH ₂) ₂ O ₃₈] ⁶⁻		19%	Após 24 h	
γ-[SiW ₁₀ {Cu(OH ₂) ₂ O ₃₈] ⁸⁻		3%	Select. ≈ 96%	
γ-[SiW ₁₀ {Mn(OH ₂) ₂ O ₃₈] ⁶⁻		0%	epóxido	
[LnW ₁₀ O ₃₆] ⁹⁻	CHCl ₃ 20 mL	Conversão entre 60% (Ce) e 96% (Th) TON entre 38 (Ce) e 60 (Th)	Catal.: 80 μmol Sub.: 5 mmol Oxid.: 176 mmol T = 60 °C Após 3 h	[46]
Ln = Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Lu e Th				
γ-[SiW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂] ⁴⁻	CH ₃ CN 6 mL	Conversão 99% Select. ≈ 99% epóxido	Catal.: 8 μmol Sub.: 5 mmol Oxid.: 1 mmol Após 2 h T = 32 °C	[40]

(a) **Conversão** determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de TON** (turnover) determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador; (b) **Selectividade** corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente consumido; (c) Valores baseados no oxidante (20% no máximo).

Para os polioxometalatos do tipo sanduíche os melhores resultados na epoxidação de *cis*-cicloocteno foram obtidos por Neumann e seus colaboradores utilizando os polioxoaniões [WZnM₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻, M = Mn^{II}, Rh^{II} e Pd^{II}. A elevada actividade

catalítica é devida à formação de um complexo intermediário, um peroxocomplexo, originado através da interação dos átomos de W (localizados na cintura do anião sanduíche) e M, destes polioxoaniões, e o H₂O₂. Os valores apresentados na tabela para o catalisador [WZnMn₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻ são obtidos à temperatura ambiente mas, no entanto, se se baixar a temperatura (2°C) não se observa uma grande diferença no valor de TON obtido. No caso de se aumentar a temperatura (70°C), verifica-se um aumento substancial no valor de TON (~4300) ^{32-34,36}.

Tabela 3.2. Reacções de oxidação de *cis*-cicloocteno, em sistemas homogéneos, catalisadas por polioxotungstatos do tipo sanduíche, na presença de H₂O₂ a 30%.

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ou TON ^a	Observações	Ref.
[Fe ₄ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	TON	<i>Catal.</i> : 0.2 μmol	[32]
[Mn ₄ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻	1 mL	0	<i>Oxid.</i> : 2 mmol	[33]
[WZnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		2300	<i>Sub.</i> : 1 mmol	
[WMnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		385	Após 20h	
[WCoMn ₂ (CoW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		0	T = 22 °C	
[WZnNi ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		88	<i>Select.</i> ^b ≈ 100%	
[WZnCu ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		100	epóxido	
[WZnCo ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		195		
[WZnFe ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		45		
[WCoCo ₂ (CoW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		0		
[WZnZn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		0		
[WZnPd ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	Conversão	<i>Catal.</i> : 0.2 μmol	[34]
[WZnPt ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	1 mL	76%	<i>Oxid.</i> : 2 mmol	
[WZnRu ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹¹⁻		71%	<i>Sub.</i> : 0.7 mmol	
		17%	Após 24h	
		<i>Select.</i> ^b ≈ 100%	T = 25 °C	
		epóxido		
[WZnRh ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹¹⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	Conversão	<i>Catal.</i> : 0.2 μmol	[36]
	1 mL	75%	<i>Oxid.</i> : 2 mmol	
		<i>Select.</i> ≈ 100%	<i>Sub.</i> : 0.7 mmol	
		epóxido	Após 24h	
			T = 25 °C	
[Fe ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹²⁻	CH ₃ CN	--	<i>Catal.</i> : 4 μmol	[47]
	1 mL		<i>Sub.</i> : 0.9 mmol	
		<i>Select.</i> = 88%	<i>Oxid.</i> : 0.2 mmol	
		epóxido	T = 25 °C (Ar)	

Continua 

$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$	CH ₃ CN 1 mL	-- Select. = 45% epóxido	Catal.: 4 μmol Sub.: 0.9 mmol Oxid.: 0.2 mmol T = 25 °C (Ar)	[48]
$[\text{Fe}_2(\text{NaOH})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	CH ₃ CN 1 mL	Conversão ^c 22% Select. = 98% epóxido	Catal.: 4 μmol Sub.: 0.9 mmol Oxid.: 0.2 mmol T = 25 °C (Ar)	[49]
$[\text{WZnMn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	Tolueno 1 mL	Conversão 52% Select. = 100% epóxido	Catal.: 29 μmol Sub.: 1 mmol Oxid.: 2 mmol Após 13h T = 60 °C	[50]

(a) **Conversão** determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de TON** determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador usado; (b) **Selectividade** corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente que reagiu; (c) Valores baseados no oxidante (22% no máximo).

3.1.3 OXIDAÇÃO DE *CIS*-CICLOOCTENO CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS

Como já foi referido no capítulo 1 (ponto 1.1.6), os peroxocomplexos podem ser obtidos por síntese directa e a partir dos vários elementos ou por decomposição dos aniões de Keggin ou seus derivados. Assim, na Tabela 3.3 apresentam-se, de forma resumida e cronologicamente, os trabalhos existentes na literatura para a oxidação de *cis*-cicloocteno com H₂O₂ catalisada por peroxocomplexos sintetizados directamente. Ao analisar esta tabela verifica-se que os resultados obtidos na oxidação de *cis*-cicloocteno com os vários peroxocomplexos, apesar da obtenção de 100% de selectividade para o epóxido, apresentam todos aspecto menos positivo. Isto é, todos estes trabalhos foram efectuados na presença de solventes pouco “amigos” do ambiente ⁵¹⁻⁵⁴.

No caso dos estudos em que há decomposição dos aniões de Keggin pelo peróxido de hidrogénio, estudos estes efectuados em meios bifásicos, verificou-se a formação de um peroxocomplexo como espécie activa, isto é, que funciona como verdadeiro catalisador. Estes estudos catalíticos foram realizados com vários alcenos, principalmente 1-octeno ^{22,27,28}. No entanto, não se encontrou nada publicado utilizando estes sistemas catalíticos na oxidação de *cis*-cicloocteno, substrato estudado neste trabalho.

Tabela 3.3. Reacções de oxidação de *cis*-cicloocteno, em sistemas homogêneos, catalisadas por peroxocomplexos, na presença de H₂O₂ a 30%.

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ou TON ^a	Observações	Ref.
[W ₂ O ₁₁] ²⁻ (sal de Ph ₃ PCH ₂ PH)	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 2 mL	Conversão 88 % Select. ^b = 100% epóxido	Catal.: 0.2 mmol Oxid.: 9.8 mmol Sub.: 2 mmol Após 15h T = 50 °C	[51]
[W ₂ O ₁₁] ²⁻ (sal de Ph ₃ PCH ₂ PH)	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 100 mL	Conversão 89 % Select. = 100% epóxido	Catal.: 1 mmol Oxid.: 19.5 mmol Sub.: 100 mmol Após 18h T = 50 °C	[51]
{PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } ³⁻ (sal de THA)	C ₆ H ₆ 5 mL	TON 1080 Select. = 100% epóxido	Catal.: 0.07 mmol Oxid.: 34.3 mmol ^c Sub.: 20 mmol Após 3h T = 75 °C	[52]
{AsO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } ³⁻ (sal de THA)	C ₆ H ₆ 5 mL	TON 1080 Select. = 100% epóxido	Catal.: 0.07 mmol Oxid.: 49 mmol ^c Sub.: 50 mmol Após 3h T = 75 °C	[52]
[W ₂ (O) ₃ (O ₂) ₄] ²⁻ (sal de THA)	C ₆ H ₆ 5 mL	TON 300 Select. = 100% epóxido	Catal.: 0.06 mmol Oxid.: 29 mmol ^c Sub.: 25 mmol Após 3h T = 70 °C	[53]
[W ₂ (O) ₃ (O ₂) ₄] ²⁻ (sal de PPh ₄)	C ₆ H ₆ 5 mL	TON 346 Select. = 100% epóxido	Catal.: 0.06 mmol Oxid.: 29 mmol ^c Sub.: 25 mmol Após 3h T = 70 °C	[53]
{(Ph ₂ PO ₂)[WO(O ₂) ₂] ₄ } ⁻ (sal de TBA)	C ₆ H ₆ 8 mL	TON 128 Select. = 100% epóxido	Catal.: 0.01 mmol Oxid.: 49 mmol ^c Sub.: 15 mmol Após 3h T = 75 °C	[54]

(a) **Conversão** determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de TON** determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador usado; (b) **Selectividade** corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente que reagiu; (c) nestes casos o H₂O₂ usado foi a 15%.

propriedades epoxidantes, como o ácido peroximídico⁵⁵, formado pela reacção entre o H₂O₂ e o acetonitrilo. No entanto, através das análises cromatográficas, não se observou a presença de acetamida nas reacções efectuadas, produto que se deveria observar caso o ácido peroximídico estivesse envolvido na epoxidação de *cis*-cicloocteno.

Nas secções seguintes apresentam-se os resultados obtidos, organizados por tipo de catalisador.

3.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN

Na Tabela 3.4 encontram-se descritas as condições testadas na oxidação de *cis*-cicloocteno com H₂O₂ em acetonitrilo sob refluxo (T = 80°C), na presença do sal de TBA do **BW₁₁Mn**. Na Figura 3.3 e Figura 3.4 apresentam-se os valores de conversão obtidos, ao longo do tempo, nessas condições.

Tabela 3.4. Condições testadas na oxidação do *cis*-cicloocteno na presença de **BW₁₁Mn**

	Catalisador (μmol)	Substrato (mmol)	Razão Molar Sub/Cat	CH ₃ CN (mL)	H ₂ O ₂ 30% (mmol)
Mn1	1.5	1	667	5	6
Mn2	1.5	1	667	5	3
Mn3	5	2	400	1.5	3
Mn4	5	3	600	1.5	4
Mn5	5	3	600	1.5	3
Mn6	5	6	1200	1.5	6
Mn7	5	12	2400	1.5	12
Mn8	5	18	3600	1.5	18
Mn9	5	18	3600	1.5	24

Para estudos com razão substrato/catalisador menores que 700, verifica-se, da análise da Figura 3.3, que os melhores resultados foram os obtidos para as condições **Mn4** e **Mn5**, já que se obtêm sensivelmente a mesma percentagem de conversão e valores de TON (aproximadamente 95%, 576 e 558 TON, respectivamente) num tempo idêntico. Verificou-se que no caso da experiência **Mn1** também se observaram bons resultados (96%, 640 TON). No entanto, neste caso a conversão na ausência de catalisador é de cerca de 15%. Assim, decidiu-se utilizar as condições da experiência **Mn5** nos estudos com

outros catalisadores. Efectuaram-se ainda alguns estudos com uma relação molar sub/H₂O₂ = 1:3 (1 mmol de substrato em 1.5 mL de acetonitrilo) e quantidades de catalisador iguais a 0, 1.5, 2.8 e 5 μmol, tendo sido obtidos valores de conversão de 50, 89, 89 e 97%, respectivamente. Em qualquer dos casos, a presença do catalisador provocou um aumento significativo da conversão em relação ao branco, para o mesmo tempo de reacção.

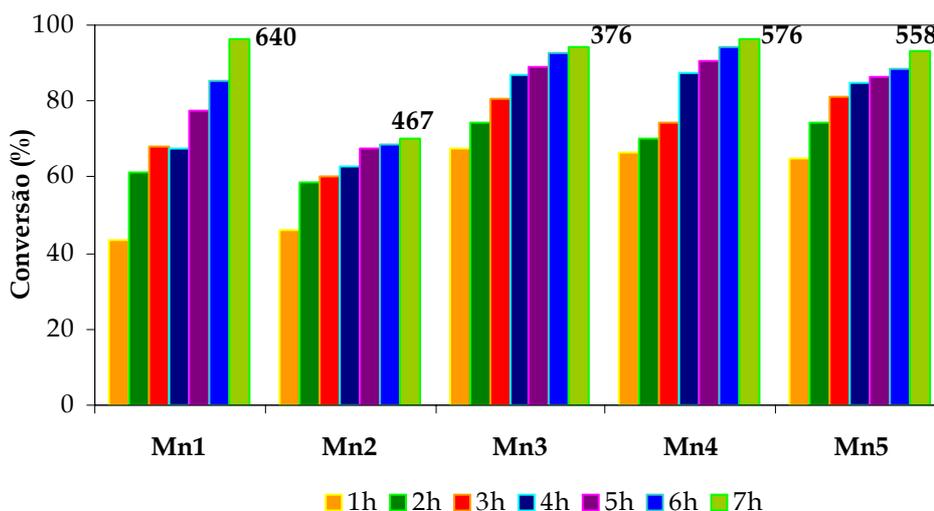


Figura 3.3. Reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno nas várias condições testadas, ao longo do tempo, na presença do catalisador BW₁₁Mn; os valores que se apresentam correspondem ao número de TON de cada um dos ensaios ao fim de 7h.

Quando se usam maiores razões sub/cat (condições Mn6 - Mn9), utilizando as mesmas condições da experiência Mn5 no que diz respeito ao catalisador (5 μmol, em 1.5 mL de CH₃CN), mas aumentando a quantidade de substrato e mantendo a mesma proporção de H₂O₂/sub = 1 ou então H₂O₂/sub = 1.33 (Tabela 3.4), verifica-se um aumento de TON em relação às experiências Mn1 a Mn5, embora este não seja acompanhado de aumento de conversão. Por observação da Figura 3.4 verifica-se que, até à razão molar sub/cat = 2400, se obtiveram bons resultados (conversões aproximadas de 70% num tempo de 6 horas) o que equivale a 1680 TON (experiência **Mn7**). No caso da experiência **Mn8** e **Mn9** os valores de TON são ainda elevados, mas acompanhados de um decréscimo na conversão.

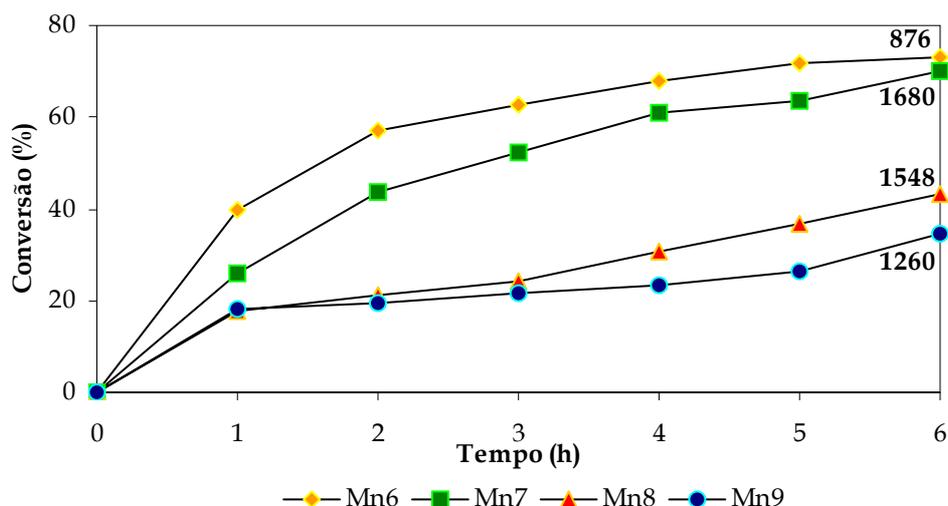


Figura 3.4. Evolução da reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno com razões sub/cat entre 1200 e 3600, na presença do catalisador $BW_{11}Mn$; os valores que se apresentam correspondem ao valor de TON de cada um dos ensaios ao fim de 6h.

Os resultados obtidos na oxidação do *cis*-cicloocteno usando os sais de TBA dos aniões BW_{12} , BW_{11} , $BW_{11}Mn$, $BW_{11}Fe$ e $BW_{11}Ru$ como catalisadores, nas mesmas condições da experiência Mn5 da Tabela 3.4, encontram-se na Tabela 3.5 e na Figura 3.5 I e II. Verifica-se que os catalisadores BW_{12} , BW_{11} e $BW_{11}Mn$ apresentam actividade semelhante, praticamente com 100% de conversão, atingindo 588 TON ao fim de 7h. Assumindo que a reacção de epoxidação corresponde à transferência de um átomo de oxigénio para o *cis*-cicloocteno, sendo por isso a estequiometria de uma mole de H_2O_2 consumido por cada mole de epóxido formado, pode concluir-se que, na presença de qualquer destes três catalisadores, a eficiência do catalisador na utilização de H_2O_2 foi acima dos 98% e atingiu-se mesmo os 100% para BW_{11} . Já no caso de $BW_{11}Ru$ foram atingidos apenas 348 TON com uma eficiência de utilização do H_2O_2 de 60% e no do $BW_{11}Fe$, 138 TON com 26% de eficiência de utilização do H_2O_2 , após 7h de reacção.

Os polioxoaniões mono-substituídos estudados também podem funcionar como catalisadores da decomposição do H_2O_2 , diminuindo assim a quantidade de oxidante envolvido na reacção de epoxidação. É conhecido da literatura que os aniões $[PW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$, $M = Fe^{III}$, Mn^{II} e Ru^{III} catalisam a decomposição de H_2O_2 durante a reacção de oxidação de ciclo-hexeno por H_2O_2 , em acetonitrilo⁵⁶. Para as reacções de oxidação catalisadas por estes polioxoaniões de fosforo não foi possível relacionar os valores de conversão com a velocidade de decomposição do H_2O_2 ²⁵.

Tabela 3.5. Resultados obtidos na reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno catalisada por diferentes POMs, ao fim de 7 horas^(a).

Catalisador	Conversão (%)	H ₂ O ₂ (%) ^(b)	TON
BW ₁₂	97	2	582
BW ₁₁	98	2	588
BW ₁₁ Mn	93	5	558
BW ₁₁ Fe	23	10	138
BW ₁₁ Ru	58	3	348
Nenhum	4	---	---

(a) 3 mmol de *cis*-cicloocteno, 5 μmol de POM, num sistema homogéneo com 1.5 mL de CH₃CN, 3 mmol de H₂O₂ (30%), sob refluxo; (b) quantidade de H₂O₂ existente na reacção ao fim de 7h, em percentagem, relativamente ao H₂O₂ adicionado.

A reacção de decomposição catalítica do H₂O₂ por alguns metais de transição ocorre através da quebra homolítica da ligação O-O ou O-H do H₂O₂, formando-se radicais hidroxilo (\cdot OH) ou hidroperoxilo (\cdot OOH), que reagem entre si e com H₂O₂, acelerando a sua decomposição não produtiva e originando produtos orgânicos com baixa selectividade^{33,35}. Embora os metais de transição referenciados sejam conhecidos por promoverem estes mecanismos homolíticos, no presente trabalho não se observaram

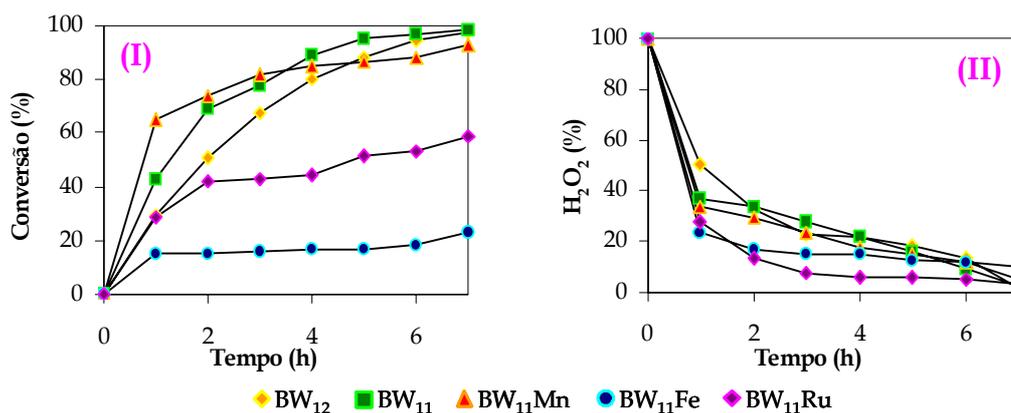


Figura 3.5. (I) Evolução da reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (3 mmol) catalisada por vários POMs (5 μmol), com 1.5 mL de CH₃CN e na presença de H₂O₂ 30% (3 mmol); (II) Decomposição do H₂O₂ na oxidação de *cis*-cicloocteno na presença de vários POMs.

outros produtos para além do 1,2-epoxiciclooctano. Quando se efectuaram as reacções na presença de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT), um caçador de radicais, obtiveram-se os mesmos valores de conversão e selectividade que na sua ausência, o que sugere que não há radicais que interfiram na evolução da reacção. No caso do BW₁₁Mn não se observou a decomposição do H₂O₂, já que a eficiência de uso do peróxido de hidrogénio foi de 98%. Já para o caso de BW₁₁Ru e BW₁₁Fe, verificou-se uma eficiência muito mais baixa. Apesar dos polioxoaniões com Mn^{III} serem bons catalisadores de decomposição do H₂O₂, neste caso a reacção de epoxidação de *cis*-cicloocteno deve ser mais favorável, daí a eficiência tão elevada, não acontecendo o mesmo com os outros dois metais, podendo haver uma competição entre os dois tipos de reacção possíveis. Na Figura 3.5 II verifica-se que no caso de BW₁₁Ru e BW₁₁Fe, a destruição do H₂O₂ é muito rápida, o que dá indicação da decomposição do mesmo por estes dois polioxoaniões, já que a evolução da reacção [Figura 3.5 I] não é proporcional ao gasto de H₂O₂.

Não se encontra na literatura nenhuma informação sobre a *estabilidade* dos borotungstatos na presença de H₂O₂ em acetonitrilo, o que não acontece com os fosfotungstatos^{27,56,57} e os silicotungstatos^{22,57}. Neste trabalho efectuaram-se alguns ensaios na ausência de substrato em condições idênticas às condições de catálise. Por meio de espectroscopia de RMN de ¹¹B verificou-se que as soluções contendo BW₁₂ originaram apenas um pico na zona dos -18.3 ppm, o que significa que não houve decomposição do anião. Para qualquer dos polioxoaniões mono-substituídos não se observou nenhum pico no espectro de RMN de ¹¹B, visto que todos os aniões com metais de transição aqui estudados são paramagnéticos, podendo-se assim dizer que, provavelmente, não houve decomposição em BW₁₂ ou em qualquer outra espécie contendo boro.

Efectuou-se igualmente, após os estudos de catálise, a análise dos catalisadores, por espectroscopia de infravermelho, colocando uma gota da mistura reaccional numa pastilha de KBr e deixando-a secar. Ao analisar o espectro obtido (Figura 3.6) verificou-se que este mantém o aspecto inicial. Portanto, nestas condições não se observou qualquer espécie intermediária com H₂O₂ coordenado, o que não exclui a possibilidade de esta poder existir durante a reacção^{33,58}. No entanto, a decomposição do catalisador em BW₁₂ não poderia ser observada por esta técnica já que os espectros de IV de BW₁₂ e de BW₁₁Mn serem muito semelhantes²⁶.

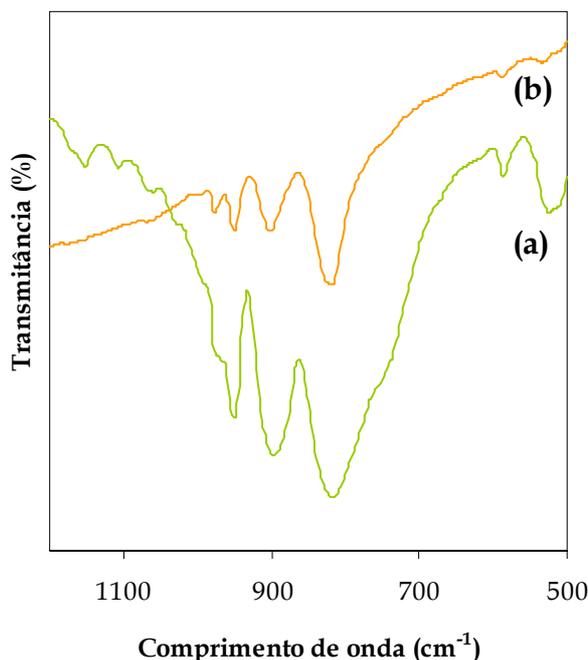


Figura 3.6. Espectro de infravermelho de $BW_{11}Mn$ ($5 \mu mol$) antes (a) e depois (b) da oxidação de *cis*-cicloocteno ($3 mmol$) pelo H_2O_2 30% ($3 mmol$), em $1.5 mL$ de acetonitrilo em refluxo durante $6h$.

3.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE

Nos estudos efectuados com aniões do tipo sanduíche utilizaram-se os compostos $Fe_4(PW_9)_2$, $Co_4(PW_9)_2$ e $Mn_4(PW_9)_2$, em condições semelhantes às usadas com os catalisadores já referidos. Na Tabela 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8 podem-se observar os resultados obtidos em três condições.

No caso das reacções com $sub/cat = 250$, verificou-se que, ao fim de 6 horas, para a razão molar $H_2O_2/sub = 1$, se obteve 66% e 72% de conversão para o $Co_4(PW_9)_2$ e para o $Mn_4(PW_9)_2$, respectivamente, o que corresponde a 165 e 180 TON. No caso de se utilizar uma razão molar $H_2O_2/sub = 2$ obtém-se 100% de conversão (250 TON) para ambos os catalisadores. Estas reacções ocorreram com um aumento gradual da conversão até às 6h de reacção, para a razão molar $H_2O_2/sub = 1$, enquanto para $H_2O_2/sub = 2$ a oxidação de *cis*-cicloocteno é extremamente rápida com ambos os catalisadores, obtendo-se valores acima dos 86% de conversão ao fim de 1h de reacção [Figura 3.7 - $M_4(PW_9)_2$]. No caso de

$\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ observa-se a formação de 100% de 1,2-epoxiciclooctano ao fim de 2h de reacção.

Tabela 3.6. Resultados obtidos na reacção de oxidação do *cis*-cicloocteno catalisada por diferentes POMs de sanduíche, ao fim de 6 horas^(a).

Catalisador	POM ^(b) (μmol)	Substrato ^(b) (mmol)	H_2O_2 ^(b) (mmol)	Conversão (%)	H_2O_2 ^(c) (%)	TON
$\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$	4	1	1	66	25	165
	4	1	2	100 ^(d)	40	250
	5	3	3	85	9	504
$\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$	4	1	1	72	18	180
	4	1	2	100	32	250
	5	3	3	70	15	420
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$	5	3	3	68	18	408

(a) reacção realizada sob refluxo e com 1 mL de CH_3CN quando $\text{POM} = 4 \mu\text{mol}$ ou 1.5 mL de CH_3CN quando $\text{POM} = 5 \mu\text{mol}$; (b) quantidades utilizadas na reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno; (c) quantidade de H_2O_2 existente na reacção ao fim de 6h, em percentagem; (d) ao fim de 2h.

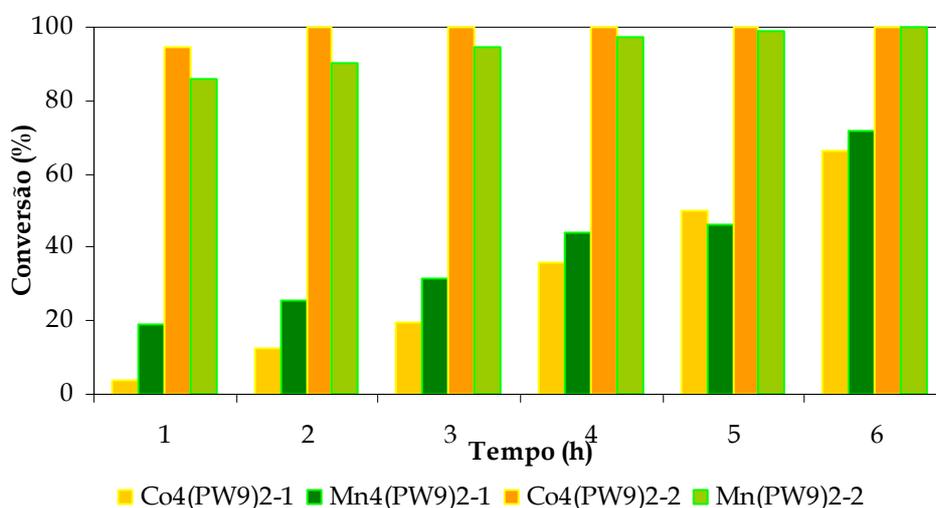


Figura 3.7. Reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (1 mmol) usando como catalisadores os POMs de sanduíche (4 μmol), com 1 mL de acetonitrilo e a 80°C. $\text{M}_4(\text{PW}_9)_2\text{-n}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$; $n = 1$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 1$), $n = 2$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$).

Quando se utilizou a razão molar $\text{sub}/\text{cat} = 600$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 1$ (Tabela 3.6) obtiveram-se valores de conversão entre os 68 e os 85%, o que corresponde a 504, 420 e

408 TON para $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ e $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, respectivamente, ao fim de 6h de reacção. Verificou-se que $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ e $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ originam o maior valor de conversão ao fim de 1h de reacção, não se observando um aumento significativo até às 6 horas. No caso do $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$, após a obtenção de 52% ao fim de uma hora, a conversão aumenta gradualmente até à obtenção de 85% ao fim de 6h de reacção (Figura 3.8).

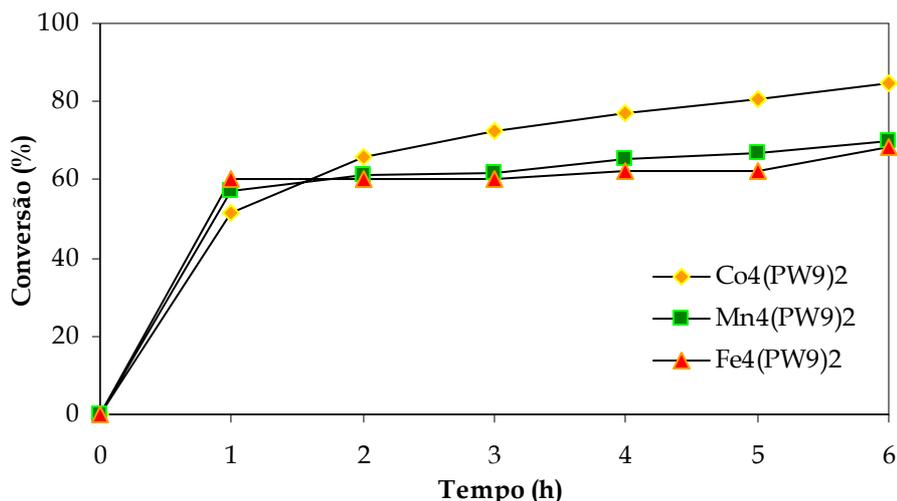


Figura 3.8. Reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (3 mmol) catalisada por vários POMs de sanduíche (5 μmol), com 1.5 mL de CH_3CN e na presença de H_2O_2 30% (3 mmol).

As reacções com $\text{sub}/\text{cat} = 600$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 1$ tiveram lugar com eficiência para o uso de H_2O_2 bastante elevada, acima dos 82%, para todos os catalisadores, chegando a atingir 93% no caso do $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$. Para reacções em que $\text{sub}/\text{cat} = 250$, obtêm-se valores da eficiência do uso do H_2O_2 acima de 74%, maiores para a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 1$ do que para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$ (com 1 mmol de H_2O_2 , 88% de eficiência para ambos os catalisadores, com 2 mmol de H_2O_2 , 83 e 74% para $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ e $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$, respectivamente).

Efectuaram-se alguns ensaios com os catalisadores $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ e $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$, em condições semelhantes às referidas na literatura num estudo com o $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ ⁴⁸, em que os autores usaram uma relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 0.25$ ($\text{sub}/\text{cat} = 250$), à temperatura ambiente, não se tendo observado qualquer actividade catalítica ao fim de 24h, com ambos os compostos. Se, nas mesmas condições, se aumentar a quantidade de peróxido de hidrogénio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 1$), verifica-se que ao fim de 24h o $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ e o $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$, apresentam apenas 2% e 13% de conversão, respectivamente. Concluiu-se, assim, que os

resultados obtidos à temperatura ambiente não eram muito promissores. Efectuaram-se, ainda alguns ensaios, à temperatura de refluxo, nas condições com deficiência de H_2O_2 acima indicadas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 0.25$ e $\text{sub}/\text{cat} = 250$), verificando-se que para o $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$ se obtém uma conversão de 19% ao fim de 6h, o que corresponde a uma eficiência de 76% no uso de H_2O_2 . Já para o $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ obteve-se uma conversão de 22% ao fim de 6h, correspondendo a 88% de eficiência no uso de H_2O_2 . Este valores de conversão são relativamente bons já que o oxidante apenas permitia atingir no máximo 25% de conversão.

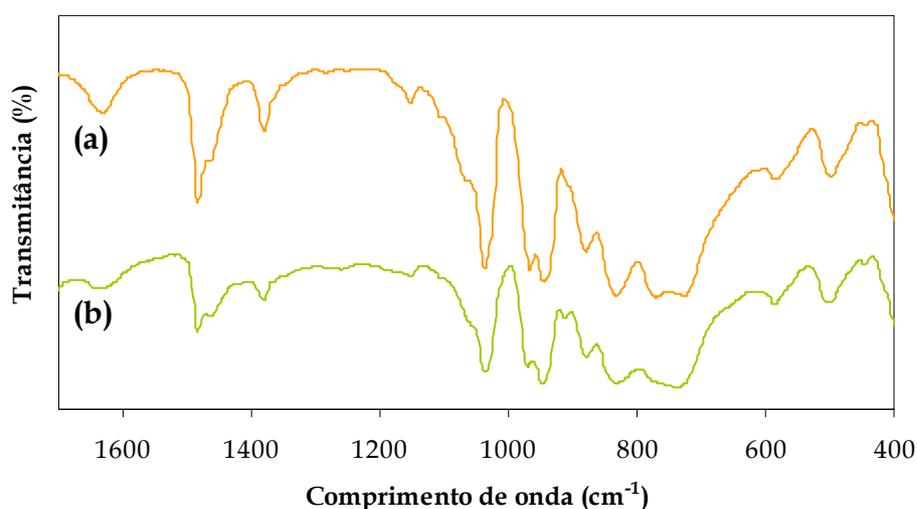


Figura 3.9. Espectro de infravermelho do POM de sanduíche $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ (5 μmol) antes (a) e depois (b) da oxidação do *cis*-cicloocteno (3 mmol) pelo H_2O_2 30% (3 mmol), em 1.5 mL de acetonitrilo, a 80°C.

Tal como com os borotungstatos, também se efectuou a análise por espectroscopia de infravermelho dos catalisadores, no final da reacção. Verifica-se que o traçado do espectro do catalisador permanece inalterado (Figura 3.9). Não se efectuando mais nenhuma análise quanto à estabilidade destes catalisadores. No caso do $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ observou-se mudança na cor da solução, que passou de amarelo a rosa, o que deve corresponder à oxidação do manganês a Mn^{III} .

3.2.3 PEROXOCOMPLEXOS

No estudo dos peroxocomplexos preparados, como catalisadores de epoxidação, efectuaram-se ensaios utilizando as condições do ensaio Mn5 (Tabela 3.4), de forma a

possibilitar a comparação de resultados com os borotungstatos e com os polioxoaniões de sanduíche (5 μmol de catalisador, sub/cat = 600, 3 mmol de oxidante, H_2O_2 /sub = 1, 1.5 mL de acetonitrilo, temperatura de refluxo). Observando a Figura 3.10 pode-se dizer que o peroxocomplexo **P-THA** [$\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$] apresenta bons resultados, obtendo-se 100% de conversão após 4h de reacção, correspondendo a 600 TON. A sua evolução mostra um rápido aumento do valor de conversão durante a primeira hora de reacção, correspondente a 68%. Depois da primeira hora, o aumento da conversão torna-se mais lento. No caso do peroxocomplexo **P-BTBA** [$\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4^{5-}$] regista-se a obtenção de 76% de conversão ao fim de 6h de reacção (456 TON), sendo o aumento da conversão ao longo do tempo bastante gradual.

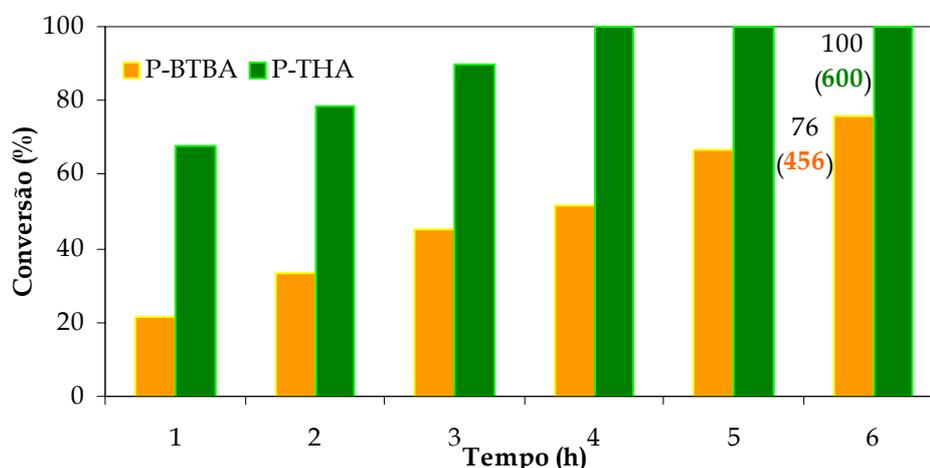


Figura 3.10. Evolução da percentagem de conversão na reacção de oxidação de *cis*-cicloocteno (3 mmol) catalisada pelos peroxocomplexos (5 μmol) P-THA e P-BTBA, com 1.5 mL de CH_3CN e na presença de H_2O_2 30% (3 mmol). Entre parêntesis apresentam-se os resultados em TON.

Está descrito que os peroxocomplexos podem, eles próprios, ser bons agentes oxidantes, não sendo por isso necessária a adição de um oxidante para que a reacção de oxidação ocorra⁵⁹. Daí ter-se efectuado experiências para cada um dos peroxocomplexos sem a adição de H_2O_2 mas mantendo todas as outras condições. No entanto, verificou-se que não houve formação de qualquer produto da oxidação de *cis*-cicloocteno. Para estes compostos não se efectuou qualquer estudo de estabilidade durante e após os ensaios de catálise oxidativa.

3.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

Na Tabela 3.7 reuniram-se os valores de conversão, TON e eficiência de H₂O₂ obtidos na oxidação de *cis*-cicloocteno nas mesmas condições para todos os catalisadores testados. Verifica-se que o melhor resultado foi obtido com o peroxocomplexo **P-THA**, obtendo 600 TON ao fim de 4h de reacção. No entanto, todos os outros catalisadores, com excepção de BW₁₁Ru e BW₁₁Fe, apresentaram bons resultados incluindo a eficiência de uso do H₂O₂, já que os valores obtidos são superiores a 60%⁶⁰. Nas condições estudadas, os aniões de Keggin (exceptuando BW₁₁Ru e BW₁₁Fe) mostraram ser melhores catalisadores do que os aniões sanduíche. O maior valor de TON (1680) foi obtido para o anião BW₁₁Mn nas condições referidas na Figura 3.4. Além disso, verificou-se que tanto os borotungstatos como os polioxoaniões sanduíche mantêm a sua estrutura inalterada após a catálise.

Tabela 3.7. Resultados obtidos nas mesmas condições com todos os catalisadores utilizados na oxidação do *cis*-cicloocteno, após 6h de reacção^(a).

Catalisador	Conversão	TON	Eficiência do H ₂ O ₂ (%)
BW ₁₂	97	570	> 99
BW ₁₁	98	582	> 99
BW ₁₁ Mn	93	528	> 99
BW ₁₁ Ru	58	318	56
BW ₁₁ Fe	23	114	22
Co ₄ (PW ₉) ₂	85	504	93
Mn ₄ (PW ₉) ₂	70	420	82
Fe ₄ (PW ₉) ₂	68	408	83
P-THA ^(b)	100	600	---
P-BTBA	76	456	---

(a) Condições: 3 mmol de *cis*-cicloocteno, 5 μmol de POM, num sistema homogéneo com 1.5 mL de CH₃CN, 3 mmol de H₂O₂ (30%), sob refluxo;

(b) resultado ao fim de 4h.

Nas Tabela 3.1, Tabela 3.2 e Tabela 3.3 apresentou-se um resumo dos trabalhos publicados sobre o uso de polioxotungstatos dos tipos Keggin e sanduíche e dos

peroxotungstos na catálise de transformações oxidativas do *cis*-cicloocteno com H₂O₂. Comparando estes resultados com os apresentados nesta dissertação, pode-se dizer que os resultados obtidos no nosso trabalho são muito bons, já que, dos trabalhos publicados e que apresentam melhores valores de TON^{32-34,36,40,52}, apenas o de Mizuno *e seus colaboradores*⁴⁰ (com γ -[SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻, TON = 125, obtido com mais de 99% de eficiência de H₂O₂ ao fim de 2h, em CH₃CN e a 32°C) se pode verdadeiramente comparar com estes. Os outros trabalhos, apesar de apresentarem bons valores de TON, até mesmo à temperatura ambiente, utilizam solventes com um grau de toxicidade elevado e, assim, tal como Hill *e seus colaboradores* afirmaram, essa toxicidade anula qualquer “boa intenção” no uso de um agente oxidante benéfico para o ambiente, como o H₂O₂⁴⁷.

Os valores de TON na oxidação de *cis*-cicloocteno obtidos pelo grupo de **Neumann**, tanto com compostos mono-substituídos como de sanduíche dependem da natureza dos metais de transição presentes, quer na lacuna quer na cintura dos aniões de sanduíche. Os melhores resultados foram obtidos com o anião mono-substituído [PW₁₁PdO₃₉]⁵⁻ (2835 TON ao fim de 24h) e com o de sanduíche [WZnM^{II}₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻ (M = Mn, 2300 TON ao fim de 20h; M = Pd, 2660 TON ao fim de 24h; M = Rh, 2625 TON ao fim de 24h)³²⁻³⁴. No entanto, estes resultados apenas se obtêm em sistemas bifásicos, com solventes clorados, não sendo reproduzíveis em solventes como o acetonitrilo^{32-34,36}. Neumann *e seus colaboradores* sugerem que a elevada actividade destes polioxoaniões de sanduíche se deve à interacção do metal M e do W vizinho com o H₂O₂, obtendo-se um composto intermediário com um grupo hidroperóxido ou peroxo coordenado ao W e um grupo óxido ou peroxo coordenado ao M^{18,22,27,28,32,61-63}. O mesmo não deve acontecer no caso de se substituir o W ou o Zn por outro metal M, já que nestes casos a actividade catalítica decresce significativamente^{33,36}. Verificou-se também que os compostos [M^{III}₄(PW₉O₃₄)₂]¹²⁻ com M = Fe ou Mn, dois dos que se testaram neste trabalho, não apresentaram qualquer actividade catalítica nas condições usada por Neumann^{32,33}. Assim, pode-se concluir que os resultados obtidos no nosso trabalho apresentam valores de TON promissores, uma vez que foram obtidos após 6h de reacção, enquanto que os apresentados por Neumann *e seus colaboradores* foram obtidos após 20 a 24h de reacção. Além disso, eles apresentam a grande desvantagem de usar solventes clorados.

O grupo de **Mizuno** efectuou os ensaios usando tanto o oxigénio como o peróxido de hidrogénio como oxidantes. Quando efectuaram os ensaios com os compostos γ -[SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻ e γ -[SiW₁₀{Fe(OH₂)₂O₃₈]⁶⁻, utilizando H₂O₂ como oxidante, em CH₃CN, obtiveram valores de TON na ordem dos 125 (2h) e 24 (24h), respectivamente. No entanto, estes valores são bons, porque a quantidade de oxidante usada foi baixa e, assim, a eficiência de H₂O₂ foi superior a 99% para ambos os casos ^{45,39,40}. Comparando com os resultados apresentados no nosso trabalho, verifica-se que com alguns borotungstatos se obtiveram resultados comparáveis, quer a nível de TON, quer a nível de eficiência de H₂O₂ (por exemplo, na presença de BW₁₁ obtêm-se 588 TON após 6h com 99% de eficiência), mas exigindo uma temperatura de reacção mais elevada. Posteriormente, Mizuno e seus colaboradores realizaram ensaios semelhantes usando O₂ como oxidante, obtendo valores de TON bastante elevados (10000). No entanto, estes resultados com O₂ foram obtidos a 83°C, após 385h de reacção e utilizando uma mistura de 1,2-C₂H₄Cl₂ (1.5 mL)/CH₃CN (0.1 mL) como solvente ²¹.

O grupo de **Griffith** tem efectuado muitos estudos utilizando peroxocomplexos, e os mais estudados na oxidação do cis-cicloocteno foram [W₂(O₃)(O₂)₄]²⁻ e {XO₄[W(O)(O₂)₄]³⁻, X = P e As, variando o catião para estudar o seu efeito na actividade catalítica dos aniões na presença de H₂O₂. No caso do peroxocomplexo [W₂(O₃)(O₂)₄]²⁻ obtiveram valores de TON de 300 e 346 com sais de THA e PPh₄, respectivamente, após 3h de reacção ⁵³. Utilizando o complexo de Venturello, com X = P ou As, obtiveram 1080 TON, ao fim de 3h de reacção ⁵². Comparando com os resultados apresentados no nosso trabalho, verifica-se que apenas os obtidos pelo grupo de Griffith com os compostos de Venturello dão melhores valores de TON. No entanto, para o caso do sal de THA do peroxocomplexo [W₂(O₃)(O₂)₄]²⁻ (P-THA) os resultados obtidos no nosso trabalho são melhores, já que se obtiveram 600 TON após 4 horas de reacção, enquanto Griffith descreve 300 TON ao fim de 3h de reacção. De referir ainda que a grande desvantagem do trabalho de Griffith e seus colaboradores é o solvente usado, o benzeno, que apresenta reconhecida toxicidade elevada.

3.3 CONCLUSÕES

Um dos objectivos do estudo apresentado nesta parte da dissertação, capítulos de catálise, era o desenvolvimento dum sistema catalítico eficiente que possibilitasse a utilização do peróxido de hidrogénio na oxidação de compostos orgânicos, neste caso, de alcenos. Assim, efectuaram-se estudos de forma a testar o potencial catalítico dos vários polioxotungstatos e também de alguns peroxocomplexos. Estes ensaios foram realizados em sistema homogéneo, usando acetonitrilo como solvente e H₂O₂ como oxidante.

Na epoxidação do *cis-cicloocteno* obteve-se, com qualquer dos catalisadores testados, 100% de selectividade para o 1,2-epoxiciclooctano. Nesta reacção o catalisador mais activo foi o peroxocomplexo **P-THA**, com 600 TON ao fim de 4 horas de reacção. Os borotungstatos apresentaram uma actividade catalítica bastante boa, obtendo-se valores de conversão acima dos 90% (TON>540) e eficiência do uso do H₂O₂ acima dos 99%, com os catalisadores **BW₁₂**, **BW₁₁** e **BW₁₁Mn**. Além disso, obteve-se um valor de TON de 1680 após 6 horas de reacção com **BW₁₁Mn**, alterando as condições reaccionais, no que diz respeito à razão molar sub/cat, mas mantendo todas as outras condições. Dos estudos efectuados sobre a estabilidade dos catalisadores, pode-se dizer que tanto os borotungstatos como os polioxoaniões do tipo sanduíche mantêm a sua estrutura inalterada após as reacções de catálise nas condições de reacção do *cis-cicloocteno*.

3.4 REFERÊNCIAS

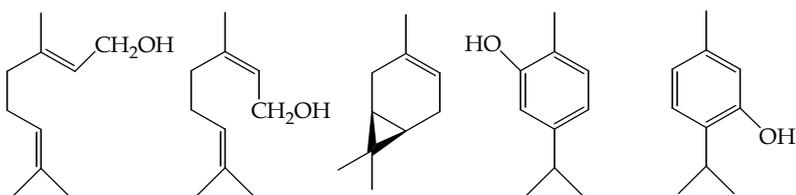
1. R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, Nova Iorque, 1981.
2. M. G. P. M. S. Neves, M. M. Q. Simões e J. A. S. Cavaleiro, *Homogeneous Catalysis Coimbra Course*, Universidade de Coimbra, 2004, 89.
3. C. Romão, *Homogeneous Catalysis Coimbra Course*, Universidade de Coimbra, 2004, 65.
4. B. S. Lane e K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2457.
5. G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
6. K. B. Sharpless e T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta*, 1979, **12**, 63.
7. R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994.
8. A. M. A. R. Gonsalves e M. M. Pereira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 209.
9. D. Dolphin, T. G. Taylor e L. Y. Xie, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 251.
10. B. Meunier, *Biomimetic Oxidation Catalysed by Transition metal Complexes*, Imperial College Press, Londres, 2000.
11. B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel e J. Bernadou, em *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilard (eds.), Academic Press, Nova Iorque, 2000, **4**, 119.
12. A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum e D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 321.
13. G. Grigoropoulou, J. H. Clark e J. A. Elings, *Green Chem.*, 2003, **5**, 1.
14. R. W. Fischer e W. A. Herrmann, em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, cap. 8, 341.
15. Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido e K. Takehira, *J. Catal.*, 2002, **209**, 186.
16. H. Munakata, Y. Oumi e A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 3493.
17. D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, U. Arnold, R. A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **168**, 165.
18. C. L. Hill e R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 536.
19. R. Neumann e C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1324.
20. R. Neumann e C. Abu-Gnim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6025.
21. Y. Nishiyama, Y. Nakagawa e N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2369.

22. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida e M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587.
23. C. L. Hill, A. M. Khenkin, M. S. Weeks e Y. Hou, em *Catalytic Selective Oxidation*, S. T. Oyama e J. W. Hightower (eds.), ACS Symposium Series 523, Washington, 1993, cap.6.
24. C. L. Hill e C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **143**, 407.
25. M. Schwegler, M. Floor e H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 823.
26. X. Zhang e M. T. Pope, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 201.
27. D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht e C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 681.
28. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J. M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet e H. Ledon, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4409.
29. D. Mansuy, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon e R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7222.
30. A. M. Khenkin e C. L. Hill, *Mendeleev Commun.*, 1993, 140.
31. C. M. Tourné, G. F. Tourné e F. Zonnevillje, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 143.
32. R. Neumann e M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5509.
33. R. Neumann e M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5066.
34. R. Neumann e A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5753.
35. R. Neumann e D. Juwiler, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 8781.
36. R. Neumann e A. M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 169.
37. R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller e M. Gara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 169.
38. R. Neumann, em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, cap. 2, 331.
39. N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kyoto e M. Misono, *J. Catal.*, 1999, **182**, 285.
40. K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi e N. Mizuno, *Science*, 2003, **300**, 964.
41. T. Yamase, E. Ishikawa, Y. Asai e S. Kanai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 237.
42. T. Yamase, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 307.
43. E. Ishikawa e T. Yamase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **142**, 61.

-
44. R. Siozaki, A. Inagaki, H. Kominami, S. Yamaguchi, J. Iihara e Y. Kera, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **124**, 29.
 45. N. Mizuno, *Catal. Surveys Jpn.*, 2000, **4**, 149.
 46. W. P. Griffith, N. Morley-Smith, H. I. S. Nogueira, A. G. F. Shoair, M. Suriaatmaja, A. J. P. White e D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **607**, 146.
 47. X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, C. F. Campana e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4208.
 48. X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, R. J. Lachicotte e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4381.
 49. X. Zhang, T. M. Anderson, Q. Chen e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 418.
 50. G. Maayan, R. H. Fish e R. Neumann, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 3547.
 51. J. Prandi, H. B. Kagan e H. Mimoun, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 2617.
 52. A. C. Dengel, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2683.
 53. A. J. Bailey, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1833.
 54. N. M. Gresley, W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White e D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2039.
 55. L. A. Arias, S. Adkins, C. J. Nagel e R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 888.
 56. N. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov e V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, 1992, **33**, 415.
 57. M. S. S. Balula, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2004.
 58. R. B.-Daniel, A. M. Khenkin e R. Neumann, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3722.
 59. F. P. Ballistreri, E. Barbuzzi, G. A. Tomaselli e R. M. Toscano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 229.
 60. U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé e E. L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **211**, 1.
 61. N. I. Kuznetsova e E. N. Yurchenko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989, **39**, 399.
 62. M. K. Harrup e C. L. Hill, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 5448.
 63. X. Zhang, K. Sasaki e C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4809.

Capítulo 4

OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS

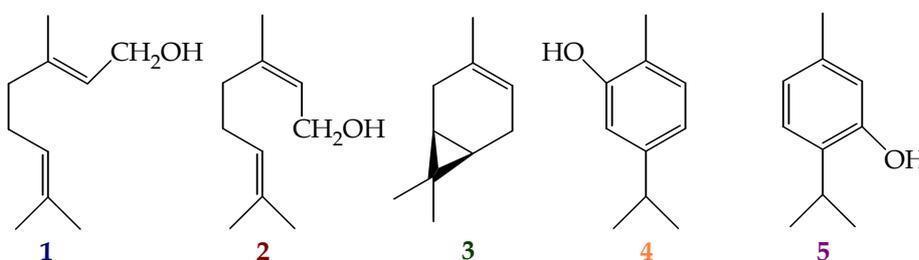


4.1 INTRODUÇÃO	115
4.1.1 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS	117
4.1.1.1 OXIDAÇÃO DOS TERPENOS COM H ₂ O ₂ CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS.....	117
4.1.2 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	120
4.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL	120
4.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN	121
4.2.1.1 OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL NAS CONDIÇÕES A.....	121
4.2.1.2 OXIDAÇÃO DO GERANIOL NAS CONDIÇÕES B	126
4.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	128
4.2.3 PEROXOCOMPLEXOS.....	130
4.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	132
4.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE (+)-3-CARENO	134
4.3.1 REACÇÕES CATALÍTICAS.....	134
4.3.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	137
4.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL	137
4.4.1 REACÇÕES CATALÍTICAS.....	137
4.4.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA.....	140
4.5 CONCLUSÕES	141
4.6 REFERÊNCIAS	143

4.1 INTRODUÇÃO

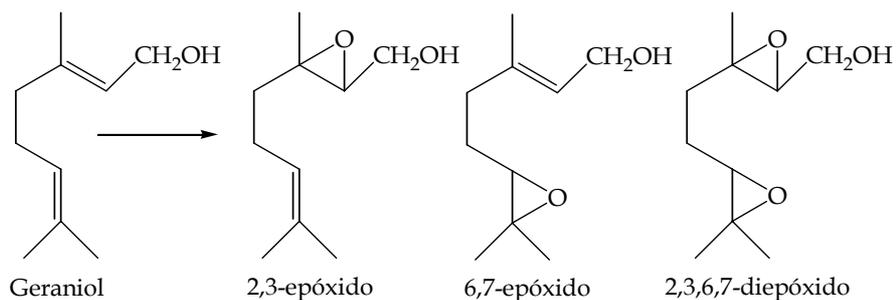
Os **terpenos** podem ser encontrados em todas as partes das plantas e ocorrem ainda em musgos, algas e líquenes. Tais compostos têm sido usados desde a antiguidade como aromatizantes, conservantes, perfumes e medicamentos, tanto na forma de extractos como de óleos¹⁻³. Os terpenos são considerados uma das fontes mais abundantes de compostos quirais que podem ser transformados em outros produtos com interesse comercial para a indústria, por exemplo de perfumes e farmacêutica^{4,5}. Estes compostos apresentam estruturas diversas, que podem sofrer vários tipos de reacções de oxidação. A funcionalização de terpenos insaturados ocorre geralmente via epóxido, que pode sofrer rearranjo a álcoois, compostos carbonílicos e outros produtos resultantes de rearranjo do esqueleto carbonado⁶.

Neste capítulo apresentam-se, como aplicação prática dos estudos anteriores com o *cis*-cicloocteno, os resultados obtidos na oxidação catalítica de geraniol (**1**), nerol (**2**) e (+)-3-careno (**3**) (Esquema 4.1), com H₂O₂, na presença dos sais de TBA de BW₁₂, BW₁₁ e BW₁₁M, M^{III} = Mn, Fe e Ru. Realizaram-se ainda estudos de oxidação dos monoterpenos aromáticos carvacrol (**4**) e timol (**5**) (Esquema 4.1), com alguns borotungstatos.



Esquema 4.1. Estruturas dos monoterpenos estudados.

O *geraniol* e o *nerol* são substratos muitas vezes utilizados no estudo da regioselectividade associada a um sistema catalítico. Ambos apresentam duas ligações duplas capazes de receber um átomo de oxigénio, formando-se o monoepóxido 2,3 ou o 6,7. Em alguns sistemas catalíticos pode mesmo haver a formação do diepóxido (Esquema 4.2)^{5,7-11}. Em sistemas em que pode ocorrer a coordenação do grupo álcool com o catalisador, facilitando a transferência de oxigénio, verifica-se muitas vezes a formação do 2,3-epoxigeraniol como produto preferencial (Figura 4.1.)¹²⁻¹⁴.



Esquema 4.2. Estruturas dos possíveis produtos de epoxidação de geraniol.

O grupo de Sharpless foi o primeiro a descrever a epoxidação regioselectiva de álcoois alílicos, nomeadamente do geraniol, com um sistema envolvendo $\text{VO}(\text{acac})_2$, um ligando opticamente activo e TBHP como oxidante^{15,16}. Katsuki observou o mesmo comportamento com catalisadores de titânio; no entanto, o grau de regioselectividade depende do catalisador de titânio usado¹⁷.

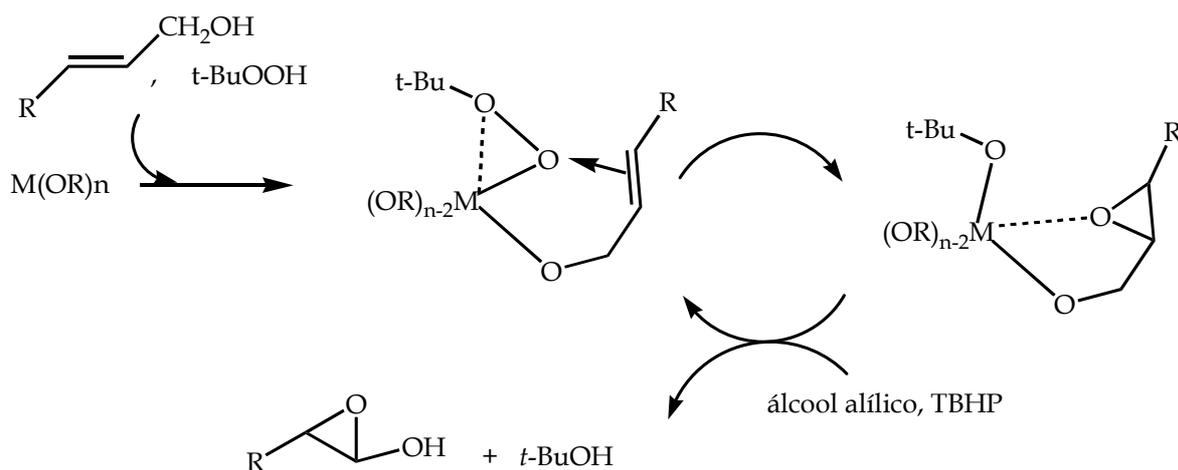


Figura 4.1. Mecanismo de transferência de oxigénio electrofílico do intermediário do tipo peroxo para a dupla ligação de um álcool alílico¹⁴

O (+)-3-careno é um monoterpeneo com apenas uma ligação dupla, onde a transferência de oxigénio será idêntica ao referido para outros alcenos (Figura 3.2), mas que pode dar informações importantes sobre a estereoselectividade da reacção de epoxidação.

No caso dos monoterpeneos fenólicos, *carvacrol* e *timol*, a transformação oxidativa mais comum destes compostos é a sua conversão em quinonas. Em geral a preparação de quinonas requer o uso de quantidades estequiométricas de alguns oxidantes ambientalmente inaceitáveis, que passam por substâncias como óxido de mercúrio,

trifluoroacetato de mercúrio, dióxido de chumbo, trióxido de crómio, 2,3-diciano-5,6-dicloro-*p*-benzoquinona (DDQ), nitrato ou sulfato de cério e amónio, dióxido de manganês, sulfato de manganês(III) ou ácido periódico¹⁸⁻²⁰. Na tentativa de se obterem condições catalíticas ambientalmente mais limpas, têm sido feitos ensaios com peróxido de hidrogénio aquoso^{21,22}. No entanto, os rendimentos obtidos em catálise com H₂O₂ ainda estão muito longe de permitir o uso deste oxidante a nível industrial^{23,24}.

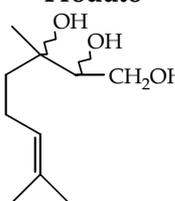
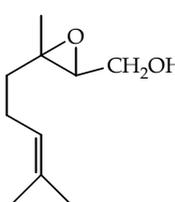
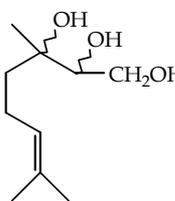
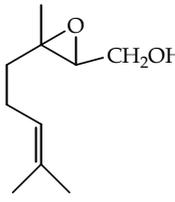
4.1.1 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS

Conhece-se uma grande variedade de complexos metálicos capazes de, na presença de vários oxidantes, catalisar a oxidação de terpenos, quer em fase homogénea, quer heterogénea. No entanto, na presença de H₂O₂, existem poucos trabalhos publicados, merecendo referência os estudos realizados com metaloporfirinas²⁵⁻²⁸, com complexos de Salen e Mn^{III}^{11,29} e com o complexo organometálico MTO⁵. No que diz respeito à catálise heterogénea, usando o peróxido de hidrogénio como oxidante, encontra-se também uma variedade de complexos com metais, como o MTO³⁰, sílicas contendo titânio³¹, alumina³²⁻³⁴ e, recentemente, uma metaloporfirina de Mn^{III} suportada num zeólito³⁵.

4.1.1.1 OXIDAÇÃO DOS TERPENOS COM H₂O₂ CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS

A primeira reacção de oxidação de *geraniol* com polioxotungstos que se conhece foi publicada por Finke e Droege em 1991, utilizando como agente oxidante o H₂O₂. O polioxotungstato utilizado (Tabela 4.1) é referido pelos autores como um precursor do catalisador activo³⁶. Nessa tabela referem-se ainda, de forma resumida e por ordem cronológica, os trabalhos publicados na literatura para a oxidação de *geraniol* (e/ou *nerol*), utilizando os polioxotungstos do tipo Keggin, lacunares ou mono-substituídos e os do tipo sanduíche como catalisadores ou precursores do catalisador activo. Não se inclui na tabela o trabalho apresentado nesta tese embora já tenha sido em parte publicado³⁷. Até à data não se encontraram quaisquer referências sobre a oxidação catalítica de *geraniol* e *nerol* com H₂O₂ na presença de aniões do tipo Keggin, lacunares ou mono-substituídos, excepto algum trabalho efectuado pelo nosso grupo^{38,39}, no qual foram utilizados os

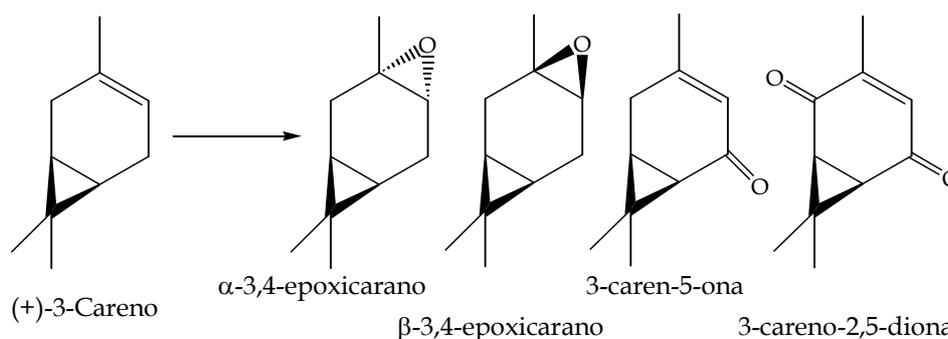
Tabela 4.1. Reacções de oxidação de geraniol, em sistemas homogêneos, catalisadas por polioxotungstos na presença de H₂O₂ a 30%.

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ou TON ^a	Observações	Ref.
[SiW ₉ (NbO ₂) ₃ O ₃₇] ⁷⁻	CH ₃ CN 10 mL	TON 97	<i>Catal.</i> : 0.15 mmol <i>Oxid.</i> : 44 mmol <i>Sub.</i> : 29 mmol Após 1h T = 82 °C	[36]
		Produto 		
[WZnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 1 mL	Conversão 97 %	<i>Catal.</i> : 1 μmol <i>Oxid.</i> : 2 mmol <i>Sub.</i> : 1 mmol T = ambiente	[40] [41]
		Produto: 		
		Select.^b = 96 %		
[PW ₉ (NbO ₂) ₃ O ₃₇] ⁶⁻	CH ₃ CN 5 mL	Conversão 94 %	<i>Catal.</i> : 0.15 mmol <i>Oxid.</i> : 22.5 mmol <i>Sub.</i> : 15 mmol Após 1h T = 80 °C	[42]
		Produto: 		
[WZnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻ [WZnZn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 1 mL	Conversão > 95 % > 95 %	<i>Catal.</i> : 0.5 μmol <i>Oxid.</i> : 1 mmol <i>Sub.</i> : 0.5 mmol Após 3h T = 20 °C	[43]
		Produto: 		
		Select. > 95 %		

(a) **Conversão** determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de turnover** determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador; (b) **Selectividade** corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente consumido.

fosfotungstatos PW_{12} , PW_{11} e $PW_{11}M$ ($M = Ni^{II}$, Co^{II} , Mn^{II} , Mn^{III} , Fe^{III} e Ru^{III}) e os silicotungstatos SiW_{12} , SiW_{11} e $SiW_{11}M$ ($M^{III} = Mn$, Fe e Ru), verificando-se para qualquer destes catalisadores que o produto principal obtido foi o 2,3-epoxigeraniol, independentemente das condições testadas. Assim, na presença de H_2O_2 a 30%, os melhores resultados obtiveram-se com ambos os aniões mono-substituídos de Mn^{III} ($PW_{11}Mn$ e $SiW_{11}Mn$), obtendo-se **328 TON** com valores de 82 e 73% de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol, respectivamente, ao fim de 3 horas, em acetonitrilo, à temperatura ambiente.

Até à data não temos conhecimento de qualquer trabalho publicado sobre a oxidação de (+)-3-careno pelo H_2O_2 na presença de polioxometalatos, excepto o trabalho efectuado no nosso grupo ³⁸, no qual foram utilizados os fosfotungstatos PW_{11} e $PW_{11}M$ ($M = Ni^{II}$, Co^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} e Fe^{III}). Este trabalho foi realizado em paralelo com trabalho efectuado no mesmo laboratório utilizando metaloporfirinas de Mn^{III} . Com as metaloporfirinas verificou-se a obtenção de α -epóxido e β -epóxido, bem como de cetonas alílicas (Esquema 4.3) ^{26,27}. No caso do trabalho efectuado na presença dos fosfotungstatos o (+)-3-careno foi oxidado pelo peróxido de hidrogénio principalmente ao α -3,4-epoxicarano, dependendo da quantidade de oxidante usado. No caso de usar até 4 equivalentes de H_2O_2 a selectividade para o α -3,4-epoxicarano é de 100%, excepto para $PW_{11}Ni$; no entanto, a conversão não ultrapassa os 20%, excepto para o PW_{11} , que apresenta um valor de conversão perto dos 80%. No caso de usar 6 equivalentes de H_2O_2 a selectividade baixa consideravelmente mas a conversão aumenta; apenas no caso do $PW_{11}Co$ a selectividade se mantém nos 100% para o α -3,4-epoxicarano, embora a conversão não seja muito significativa (18%) ³⁸.



Esquema 4.3. Estrutura dos produtos de oxidação do (+)-3-careno obtidos com as porfirinas de Mn^{III} ^{26,27}.

Tanto quanto nos é possível saber, não há nada publicado sobre a oxidação catalítica de *carvacrol* e de *timol* na presença de POMs, excepto um trabalho efectuado no nosso grupo ³⁸. Neste trabalho foram utilizados apenas os fosfotungstatos PW₁₁ e PW₁₁M (M = Ni^{II}, Mn^{II}, Co^{II} e Fe^{III}) e, para ambos os substratos, verificou-se a formação de mais do que um produto de reacção (todos quinonas), quando esta foi efectuada à temperatura de refluxo do acetonitrilo. Assim, na presença de H₂O₂ a 30% observou-se que o *carvacrol* apresenta conversões na ordem dos 24 a 57% e o *timol* na ordem dos 37 a 70%, após 6 a 8 horas de reacção ³⁸.

4.1.2 OXIDAÇÃO DE TERPENOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS

O único trabalho encontrado sobre a oxidação de geraniol na presença de peroxotungstatos, em meio homogéneo, foi publicado pelo grupo de Ishii em 1996. Nesse trabalho utilizaram o sal de cetilpiridínio do complexo de Venturello, {PO₄[W(O)(O₂)₂]₄}³⁻, e H₂O₂ como oxidante, obtendo 83% de conversão ao fim de 1h à temperatura ambiente. Registaram a obtenção preferencial de 2,3-epoxigeraniol, com 61% de selectividade, tendo a reacção sido realizada em CHCl₃ ¹³.

Para além deste trabalho, Mizuno e seus colaboradores efectuaram também um estudo com peroxotungstatos na oxidação de geraniol, mas em meio heterogéneo, usando o complexo [W₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻. Num primeiro estudo, verificaram que, utilizando o sal de dodeciltrimetilamónio do peroxotungstato em água, obtinham 85% de conversão ao fim de 12h de reacção e à temperatura de 32°C, com 100% de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol ⁴⁴. No caso de imobilizarem este mesmo peroxotungstato em sílica modificada com um líquido iónico baseado em di-hidro-imidazol, observaram 95% de conversão, após 4h de reacção a 60°C, mas utilizando uma razão molar H₂O₂/sub = 0.2, o que quer dizer que, efectivamente, a conversão real é de 19%, mas com elevada eficiência de uso do peróxido de hidrogénio e com selectividade para o 2,3-epoxigeraniol acima dos 95% ⁴⁵.

4.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL

A reacção de oxidação de geraniol e de nerol (Esquema 4.2 e Esquema 4.4) com H₂O₂ foi estudada utilizando como catalisadores os polioxotungstatos do tipo Keggin, do

deste POM, quer para o geraniol quer para o nerol, com valores de conversão de 96%; no caso do geraniol, a selectividade para o 2,3-epóxido também aumentou (86%), enquanto para o nerol não se observou qualquer alteração na selectividade do epóxido com este aumento na razão H_2O_2 /sub.

Com o HDTMABW₁₁Mn observou-se, para a razão molar H_2O_2 /sub = 3, uma conversão baixa (25 e 17% para geraniol e nerol, respectivamente), após 3h de reacção, apesar de apresentar resultados de selectividade para o 2,3-epóxido semelhantes às apresentadas pelo TBABW₁₁Mn (85 e 79%, respectivamente). Com o BW₁₂, nas mesmas condições, os resultados da oxidação de ambos os substratos atingiram valores de conversão na ordem dos 80% após 3h de reacção e com valores de selectividade para o principal produto de reacção, 2,3-epóxido, da mesma ordem de grandeza das obtidas com TBABW₁₁Mn.

Tabela 4.2. Oxidação de geraniol e de nerol com H_2O_2 após 3h (a).

Substrato	Catalisador	Razão molar H_2O_2 /sub	Conversão (%)	2,3-epóxido	
				Rendimento (%)	Selectividade (%)
Geraniol	TBABW ₁₁ Mn	1	0	0	0
	TBABW ₁₁ Mn	2	33	25	75
	TBABW ₁₁ Mn	3	96	83	86
	HDTMABW ₁₁ Mn	3	25	21	85
	BW ₁₂	3	80	70	87
	Nenhum	3	0	0	0
Nerol	TBABW ₁₁ Mn	1	0	0	0
	TBABW ₁₁ Mn	2	43	33	76
	TBABW ₁₁ Mn	3	96	73	76
	HDTMABW ₁₁ Mn	3	17	13	79
	BW ₁₂	3	82	62	76
	Nenhum	3	0	0	0

(a) 0.34 mmol de substrato, 5.06×10^{-3} mmol de POM, num sistema homogéneo com 1.5 mL de CH_3CN , utilizando H_2O_2 (30%) diluído em acetonitrilo (1:10), à temperatura ambiente e protegido da luz.

Verificou-se assim que o geraniol e o nerol apresentam reactividade semelhante. Este facto não é inesperado e até já foi observado antes com outro tipo de catalisadores ²⁸.

Na Figura 4.2 pode-se ver a evolução da reacção de oxidação e da selectividade para o 2,3-epóxido com os sais de TBA de BW₁₁Mn e BW₁₂. No caso do TBABW₁₁Mn não se observaram alterações significativas para a conversão e para a selectividade, entre 1 e 7h de reacção, obtendo-se mesmo 62 TON (num máximo de 67 TON), o que corresponde a 247 TOF, após 15 minutos de reacção. Para BW₁₂ verifica-se que a oxidação de geraniol ocorre mais lentamente, conseguindo atingir 94% de conversão, embora após 7h de reacção. Os dois aniões apresentam comportamento idêntico no que respeita à selectividade para o 2,3-epóxido.

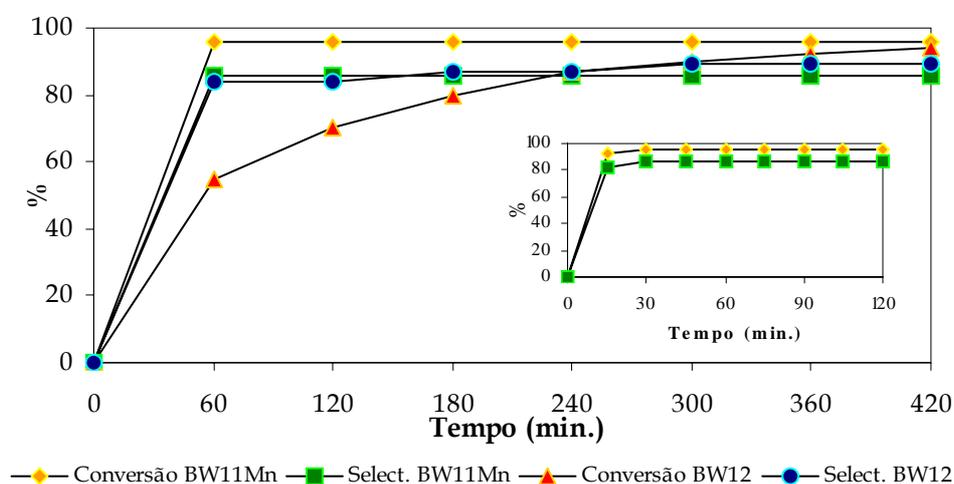


Figura 4.2. Oxidação de geraniol (0.34 mmol) com H₂O₂ na presença dos sais de TBA de BW₁₁Mn e BW₁₂ (5.06x10⁻³ mmol), com 1.5 mL de CH₃CN, utilizando H₂O₂ (30%) diluído em acetonitrilo (1:10) numa razão molar H₂O₂/sub = 3. Os valores do gráfico menor correspondem a TBABW₁₁Mn, em intervalos de tempo menores.

Após obtenção destes resultados, em que o TBABW₁₁Mn originou boa conversão ao fim de 30 minutos, apesar do valor de TON ser baixo (64), efectuaram-se experiências preliminares, apenas com geraniol, de forma a testar a possibilidade de se reutilizar o catalisador. Quando a reacção deixou de evoluir, (após 1h, 96% de conversão) adicionou-se mais geraniol e H₂O₂ à mistura reaccional, em proporções idênticas às iniciais. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. A conversão total do geraniol e a selectividade para o 2,3-epoxigeraniol não sofreram alterações significativas em cada um dos quatro ciclos efectuados, o que mostra que o BW₁₁Mn continua activo em solução.

A concentração de H_2O_2 presente em solução foi monitorizada, nas reacções de oxidação de geraniol e de nerol, para uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 3$, obtendo-se resultados idênticos para ambos os substratos. No caso do $\text{TBABW}_{11}\text{Mn}$ apenas existia 8% da quantidade inicial de H_2O_2 após 60 minutos de reacção (Figura 4.3 a). Assim, a eficiência de utilização do H_2O_2 foi de aproximadamente 35%. Já para o BW_{12} e após 7h de reacção, ainda se encontravam 45-48% do H_2O_2 adicionado inicialmente, obtendo-se 60% de eficiência do uso de H_2O_2 (Figura 4.3 b). Esta diferença pode ser atribuída à influência do manganês na decomposição do peróxido de hidrogénio. Este efeito dos centros de manganês na dismutação do H_2O_2 já foi estudado anteriormente com outros polioxometalatos ⁴⁶.

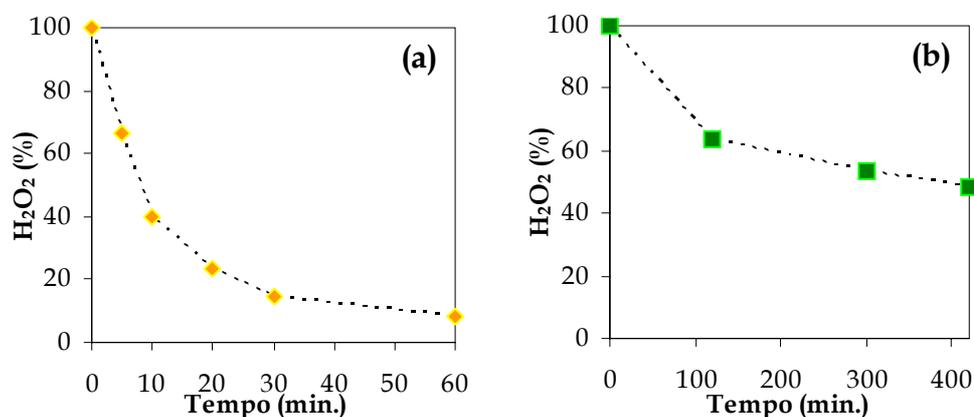


Figura 4.3. Decomposição do H_2O_2 na oxidação de nerol na presença dos sais de TBA de BW_{11}Mn (a) e BW_{12} (b) com uma fracção molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 3$.

De forma a avaliar a estabilidade dos catalisadores, os sólidos recuperados no fim da reacção, após evaporação do solvente, foram analisados utilizando técnicas espectroscópicas. Este estudo foi efectuado para algumas reacções catalisadas pelos sais de TBA de BW_{11}Mn e BW_{12} . O espectro de infravermelho dos resíduos obtidos mostra que a unidade de Keggin ainda está presente (Figura 4.4). Como já se referiu, este espectro não pode ser usado para distinguir o sal de TBA do anião de Mn^{III} (ou do correspondente Mn^{IV}) ⁴⁷ do anião BW_{12} , já que eles são muito semelhantes. No entanto, os sólidos obtidos apresentam cores diferentes (laranja para os provenientes das reacções com BW_{11}Mn e branco para os provenientes das reacções com BW_{12}), o que permite distinguir os dois aniões.

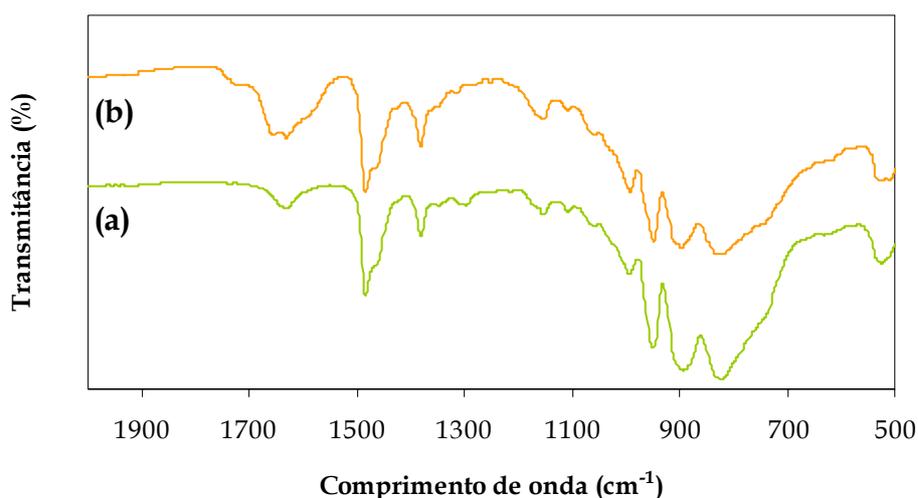


Figura 4.4. Espectro de infravermelho do POM substituído com manganês (BW₁₁Mn) antes (a) e depois (b) da catálise.

A Figura 4.5 mostra os espectros de visível do catalisador TBABW₁₁Mn obtidos antes e durante a reacção catalítica de oxidação de geraniol, com uma razão molar H₂O₂/sub = 3. Na presença de H₂O₂ a banda *d-d* na zona dos 460 nm, característica da presença de Mn^{III}, desaparece e obtém-se o espectro correspondente ao heteropolioxoanião de Mn^{IV}, já publicado^{47,48}. Assim, as alterações observadas foram

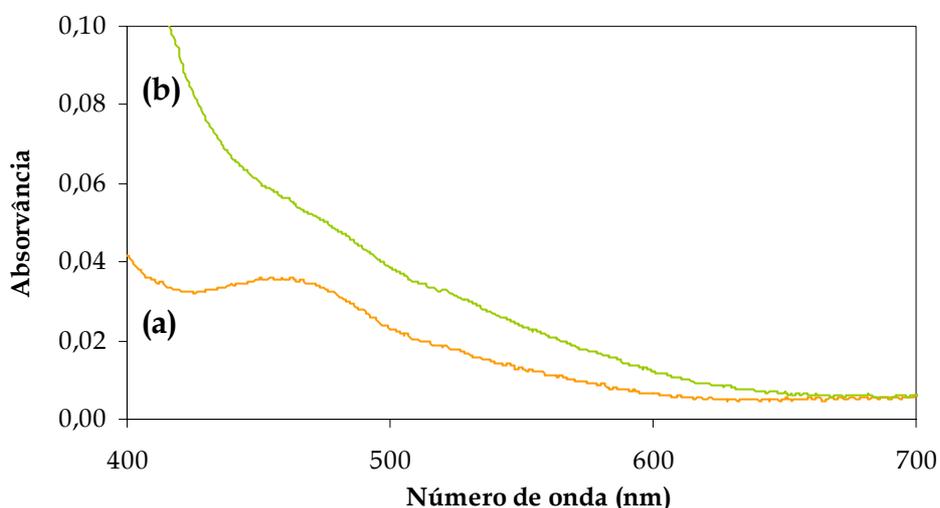


Figura 4.5. Espectro de visível de TBABW₁₁Mn, em condições de oxidação de geraniol (H₂O₂/sub = 3), antes (a) e 30 minutos depois (b) da adição de H₂O₂. Os espectros obtidos 60 e 120 minutos depois da adição de H₂O₂ coincidem com a curva b.

interpretadas como correspondentes à oxidação de Mn^{III} a Mn^{IV}. Além disso, os espectros electrónicos dos sólidos recuperados após catálise sugerem que o centro de manganês não regressou ao seu estado inicial de Mn^{III}.

4.2.1.2 OXIDAÇÃO DO GERANIOL NAS CONDIÇÕES B

A principal diferença entre este sistema e o anterior é a utilização do peróxido de hidrogénio não diluído em acetonitrilo. Além disso, a razão H₂O₂/sub é ligeiramente superior. Estas condições foram usadas de forma a comparar a actividade catalítica dos borotungstatos com a dos fosfotungstatos e silicotungstatos³⁹. A Tabela 4.3 apresenta os resultados de conversão, de H₂O₂ residual e de selectividade para o 2,3-epóxido, correspondentes à reacção de oxidação de geraniol catalisada pelos sais de TBA dos borotungstatos preparados.

Tabela 4.3. Oxidação de geraniol catalisada por diferentes POMs, com H₂O₂ a 30%, após 3h de reacção (a).

Catalisador	Conversão (%)	H ₂ O ₂ ^(b) (%)	TON	Selectividade (%) 2,3-epoxigeraniol
BW ₁₂	82	27	273	85
BW ₁₁	96	46	320	85
BW ₁₁ Mn	98	52	327	88
BW ₁₁ Fe	38	39	126	84
BW ₁₁ Ru	87	73	290	76
Nenhum	0	---	0	0

(a) reacção realizada à temperatura ambiente, sob protecção da luz, com 1 mmol de geraniol, 3 μmol de POM, 4.5 mmol de H₂O₂ a 30% e 1.5 mL de CH₃CN; (b) quantidade de H₂O₂ gasta ao fim de 3h de reacção.

Analisando os valores de conversão e TON apresentados na Tabela 4.3 observa-se que os catalisadores com maior actividade catalítica são o anião mono-substituído BW₁₁Mn e o lacunar BW₁₁. O BW₁₂ e o BW₁₁Ru são igualmente catalisadores bastante activos. A Figura 4.6 I mostra a evolução da reacção de oxidação de geraniol catalisada pelos vários polioxoaniões. Verifica-se que, para todos os catalisadores, se atingem conversões acima dos 90%, embora alguns necessitem de mais tempo de reacção do que

outros. O $BW_{11}Mn$ apresenta uma evolução bastante rápida, uma vez que, após 15 minutos de reacção, se obtiveram 94% de conversão, correspondentes a 313 TON e 1253 TOF, verificando-se que esta reacção termina ao fim de 30 minutos. Para o caso de BW_{11} , BW_{12} e $BW_{11}Ru$ a conversão de geraniol ocorre de uma forma progressiva. Já para o caso de $BW_{11}Fe$ observa-se um período de indução de cerca de 3h de reacção, no qual se verifica um aumento relativamente lento, após o qual se observa um aumento brusco obtendo-se um valor de conversão (91%, 303 TON) idêntico ao de todos os outros catalisadores, mas após 5h de reacção. Esta diferença de comportamento observada para os aniões de Mn^{III} e Fe^{III} pode dar indicação do envolvimento do centro metálico na reacção de oxidação e que o mecanismo da reacção em estudo poderá ser diferente na presença dos polioxoaniões de Mn^{III} ou Fe^{III} . Já Neumann tinha sugerido que diferentes centros metálicos nos polioxoaniões substituídos podem originar diferentes mecanismos de reacção ⁴⁹. No que diz respeito à selectividade para o 2,3-epóxido, verificou-se que todos os catalisadores apresentam valores na ordem dos 85%, excepto no caso do $BW_{11}Ru$, em que a selectividade cai para 76%.

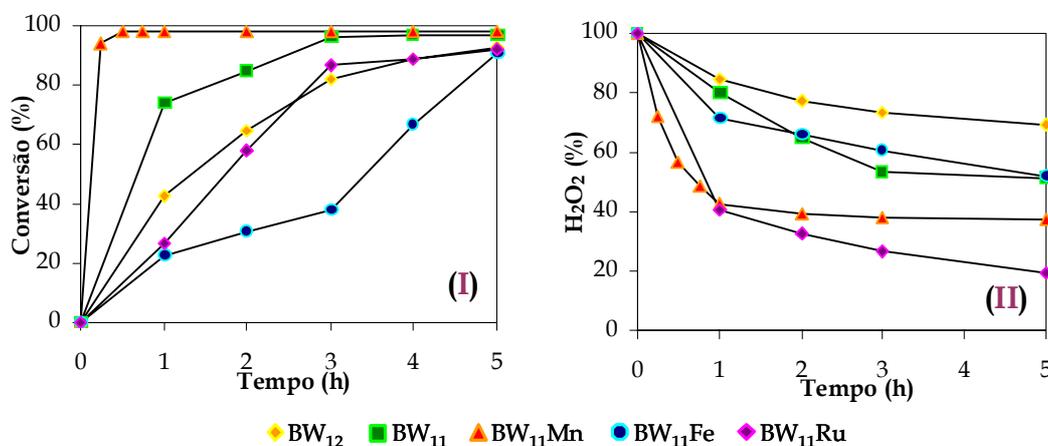


Figura 4.6. (I) Evolução da reacção de oxidação de geraniol (1 mmol) catalisada pelos vários POMs (3 μ mol), com 1.5 mL de CH_3CN e na presença de H_2O_2 30% (4.5 mmol); (II) Decomposição do H_2O_2 na oxidação de geraniol na presença dos vários POMs.

A Figura 4.6 II apresenta a quantidade de H_2O_2 presente, em percentagem, durante a reacção de oxidação de geraniol. No caso do $BW_{11}Mn$, o catalisador mais activo, após 60 minutos de reacção ainda se encontrava presente 43% do H_2O_2 adicionado inicialmente, apresentando assim 38% de eficiência de uso do peróxido de hidrogénio. Já

para o BW₁₁, com o qual se obtiveram resultados semelhantes aos obtidos com o BW₁₁Mn, mas apenas após 3h de reacção, verificou-se a existência de 54% de H₂O₂ ainda em solução, o que corresponde a 46% de eficiência do H₂O₂. No caso do BW₁₂ obteve-se uma eficiência de uso do peróxido de hidrogénio de 67% após 5h de reacção. Como já se referiu anteriormente, o ruténio é um metal que decompõe muito facilmente o H₂O₂ e, neste caso, o catalisador BW₁₁Ru é o que da origem a maior decomposição do peróxido de hidrogénio, originando apenas 25% de eficiência do H₂O₂, ao fim de 5h de reacção. No caso do BW₁₁Fe observa-se um aumento aparente da eficiência do H₂O₂, tendo-se calculado 22% após 3h de reacção e 42 % após 5h de reacção, o que provavelmente se deve ao facto de o BW₁₁Fe apresentar um período de indução de cerca de 3h.

Em comparação com os resultados obtidos para a eficiência de utilização do H₂O₂ nas condições A, verificaram-se resultados semelhantes, já que a percentagem de eficiência do peróxido de hidrogénio obtida, quer para o BW₁₁Mn, quer para o BW₁₂, é idêntica em ambos os sistemas.

4.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE

No caso dos polioxotungstatos do tipo sanduíche, Mn₄(PW₉)₂, Co₄(PW₉)₂ e Fe₄(PW₉)₂, realizaram-se as reacções de oxidação do geraniol nas condições B referidas em 4.2.1.2. Na Tabela 4.4 podem ver-se os resultados obtidos. Com os catalisadores Mn₄(PW₉)₂ e Co₄(PW₉)₂ obteve-se 100% de conversão, o que corresponde a 333 TON, após 90 minutos de reacção. Já para o catalisador de ferro, Fe₄(PW₉)₂, os resultados são bastante inferiores, pois após 90 minutos de reacção apenas se obteve 30% de conversão, sendo necessário bastante mais tempo de reacção (24h) para se obter um resultado acima dos 90% de conversão. A Figura 4.7 mostra a evolução da reacção de oxidação do geraniol catalisada pelos vários polioxotungstatos do tipo sanduíche. A partir da análise desta figura pode-se ver que, com o catalisador Co₄(PW₉)₂, a reacção é completa aos 70 minutos, enquanto que o Mn₄(PW₉)₂ origina 98% de conversão ao fim desse tempo. Em qualquer dos casos a evolução da reacção de oxidação de geraniol é progressiva até aos 90 minutos.

Tabela 4.4. Oxidação de geraniol catalisada pelos diferentes POMs do tipo sanduíche, com H₂O₂ a 30% , após 90 minutos^(a).

Catalisador	Conversão (%)	H ₂ O ₂ ^(b) (%)	TON	2,3-epoxigeraniol	
				Rendimento (%)	Selectividade (%)
Mn ₄ (PW ₉) ₂	100	56	333	92	92
Co ₄ (PW ₉) ₂	100	45	333	91	91
Fe ₄ (PW ₉) ₂	30	23	100	22	74
Fe ₄ (PW ₉) ₂ ^(c)	93	57	310	65	70

(a) reacção realizada à temperatura ambiente, sob protecção da luz, com 1 mmol de geraniol, 3 μmol de POM, 4.5 mmol de H₂O₂ a 30% e 1.5 mL de CH₃CN; (b) quantidade de H₂O₂ gasta ao fim de 90 minutos de reacção, em percentagem; (c) resultado obtido ao fim de 24h.

Quanto à selectividade para o 2,3-epoxigeraniol, obtiveram-se resultados na ordem dos 90% para os catalisadores Mn₄(PW₉)₂ e Co₄(PW₉)₂ e na ordem dos 70% para Fe₄(PW₉)₂, quer ao fim de 90 minutos, quer ao fim de 24h. No entanto, verificou-se uma diminuição de selectividade ao longo do tempo, para todos os catalisadores, como se pode ver na Figura 4.8. Para Mn₄(PW₉)₂ e Co₄(PW₉)₂ obteve-se 100% de selectividade para o 2,3-epóxido ao fim de 10 minutos de reacção, diminuindo a partir daí.

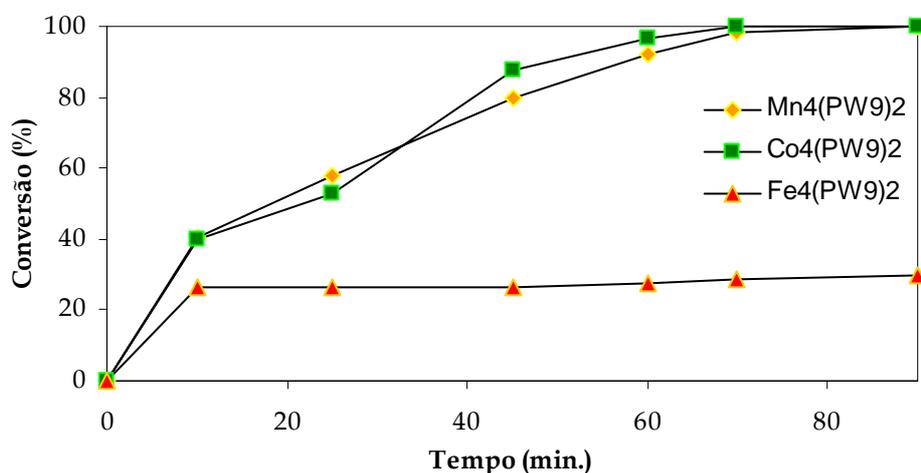


Figura 4.7. Reacção de oxidação do geraniol (1 mmol) na presença dos catalisadores (3 μmol) Mn₄(PW₉)₂, Co₄(PW₉)₂ e Fe₄(PW₉)₂, com 1.5 mL de CH₃CN, utilizando H₂O₂ a 30% (4.5 mmol), à temperatura ambiente e protegida da luz.

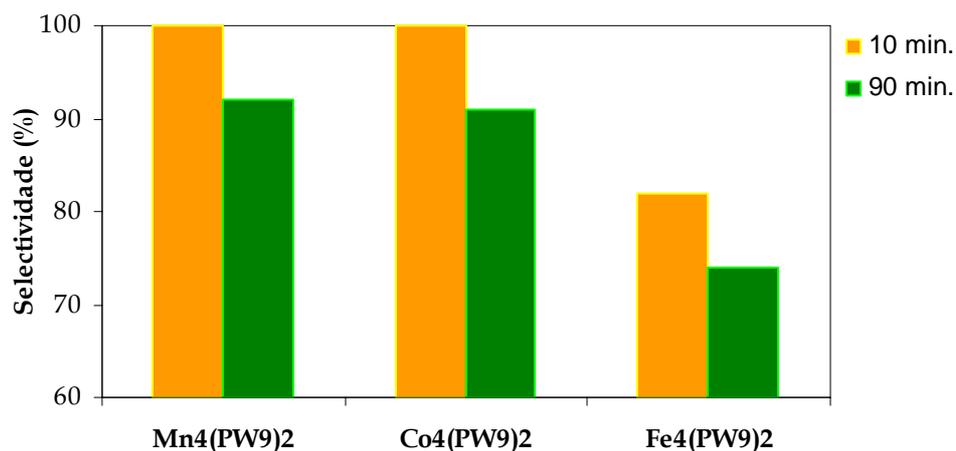


Figura 4.8. Valores de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol obtidos na reacção de oxidação de geraniol (1 mmol), catalisada pelos diferentes POMs de sanduíche (3 μ mol), com 1.5 mL de CH₃CN, 4.5 mmol H₂O₂ a 30%, à temperatura ambiente.

Na Tabela 4.4 apresenta-se igualmente a percentagem de peróxido de hidrogénio gasta durante as reacções. Verificou-se a existência de 44% de H₂O₂ no fim da reacção na presença do catalisador Mn₄(PW₉)₂, o que corresponde a 40% de eficiência no uso do peróxido de hidrogénio. Já para Co₄(PW₉)₂ obteve-se uma eficiência de 49%. No caso do Fe₄(PW₉)₂ observou-se 29% de eficiência após 90 minutos de reacção e 36% de eficiência do uso de H₂O₂ após 24 horas de reacção. Este aumento registado para a eficiência de uso do peróxido de hidrogénio deve-se ao facto de a reacção ocorrer muito lentamente até às 5h de reacção (44%), tempo que se pode denominar como período de indução e, portanto, a decomposição do H₂O₂ ser aparentemente mais rápida neste período do que a conversão do geraniol.

Também neste caso se efectuou, no final da reacção, a análise por espectroscopia de infravermelho dos polioxoaniões, utilizando o mesmo método de evaporação do solvente sobre a pastilha de KBr. O espectro obtido é idêntico ao apresentado na Figura 3.9 b, verificando-se que o traçado do espectro após a reacção permanece inalterado.

4.2.3 PEROXOCOMPLEXOS

Os peroxocomplexos P-THA e P-BTBA preparados durante este trabalho foram igualmente usados na oxidação de geraniol nas condições B referidas em 4.2.1.2, apresentando-se os resultados na Tabela 4.5 e na Figura 4.9. Obtiveram-se valores de TON

muito semelhantes, 293 e 286 para **P-THA** e **P-BTBA**, após 5h de reacção, respectivamente. Além disso, o comportamento da reacção na presença destes dois catalisadores também é muito semelhante (evolução da conversão na Figura 4.9), contrariamente ao que foi observado na oxidação de *cis*-cicloocteno, em que o P-THA apresentou maior actividade catalítica do que o P-BTBA. No que diz respeito à selectividade para o 2,3-epoxigeraniol, observaram-se resultados acima dos 90%.

Tabela 4.5. Oxidação de geraniol catalisada pelos peroxocomplexos P-THA e P-BTBA, com H₂O₂ a 30%, após 5h à temperatura ambiente^(a).

Catalisador	Conversão (%)	H ₂ O ₂ ^(b) (%)	TON	2,3-epoxigeraniol	
				Rendimento (%)	Selectividade (%)
P-THA	88	31	293	83	94
P-BTBA	86	27	286	79	92

(a) reacção realizada à temperatura ambiente, sob protecção da luz, com 1 mmol de geraniol, 3 μmol de POM, 4.5 mmol de H₂O₂ a 30% e 1.5 mL de CH₃CN; (b) quantidade de H₂O₂ gasta ao fim de 5h de reacção.

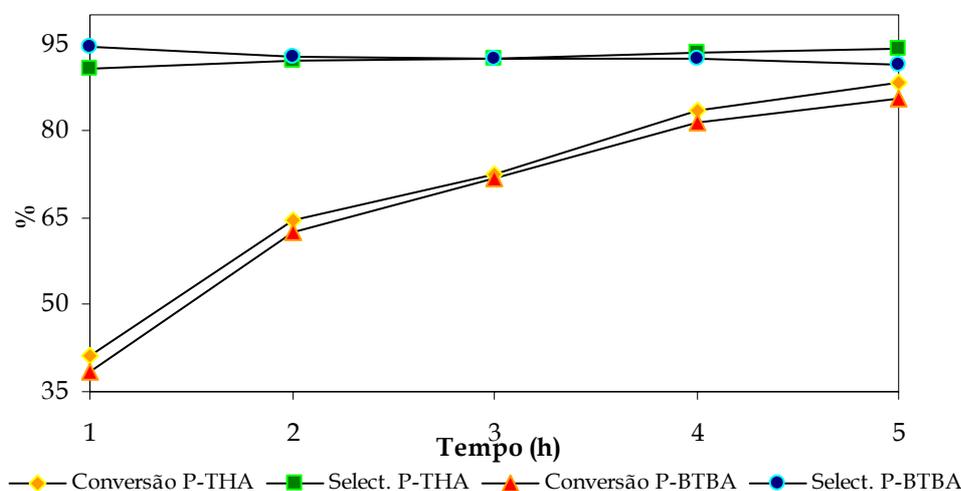


Figura 4.9. Evolução observada (conversão e selectividade) durante a reacção de oxidação de geraniol (1 mmol) catalisada pelos peroxocomplexos (3 μmol), com 1.5 mL de CH₃CN, 4.5 mmol H₂O₂ a 30%, à temperatura ambiente.

No fim da reacção, após 5h, verificou-se a existência de 69% de peróxido de hidrogénio com o composto P-THA e 73% com P-BTBA. A estes valores correspondem valores de eficiência de uso do H₂O₂ de 63% e 71%, respectivamente. Estes valores de

eficiência dão indicação de que, pelo menos à temperatura ambiente, estes peroxocomplexos não decompõem significativamente o peróxido de hidrogénio.

4.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

Antes de qualquer comparação com resultados já publicados, é importante comparar os resultados obtidos neste trabalho, com os diversos catalisadores, nas mesmas condições (condições B). Observando a Tabela 4.6 verifica-se que o catalisador que apresenta maior actividade catalítica é o **BW₁₁Mn** com 327 TON ao fim de apenas 30 minutos de reacção, seguido dos catalisadores do tipo sanduíche, **Co₄(PW₉)₂** e **Mn₄(PW₉)₂** com 333 TON após 70 e 90 minutos, respectivamente. No entanto, pode-se também dizer que todos os outros catalisadores apresentaram bons resultados na oxidação de geraniol, uma vez que quase todos apresentam valores de TON perto dos 300 (para um máximo de

Tabela 4.6. Resumo dos resultados obtidos com todos os POMs utilizados como catalisadores na oxidação de geraniol^(a).

Catalisador	TON	Tempo	Eficiência do H ₂ O ₂ (%)
BW₁₂	273	3h	67
	310	5h	67
BW₁₁	320	3h	46
BW₁₁Mn	327	30 min.	51
BW₁₁Ru	290	3h	26
	307	5h	25
BW₁₁Fe	126	3h	22
	303	5h	42
Co₄(PW₉)₂	333	70 min.	49
Mn₄(PW₉)₂	333	90 min.	40
Fe₄(PW₉)₂	100	90 min.	29
	310	24h	36
P-THA	293	5h	63
P-BTBA	286	5h	71

(a) Condições reaccionais: temperatura ambiente, sob protecção da luz, com 1 mmol de geraniol, 3 µmol de POM, 4.5 mmol de H₂O₂ a 30% e 1.5 mL de CH₃CN.

333 TON), dependendo do tempo de reacção. No que diz respeito à eficiência de uso do H_2O_2 verificou-se que apenas o BW_{12} e os peroxocomplexos originaram valores de eficiência acima de 60%⁵⁰. Além disso, verificou-se que tanto os borotungstos como os polioxoaniões do tipo sanduíche mantêm a sua estrutura inalterada após a reacção de catálise.

O geraniol e o nerol apresentam duas ligações duplas, ambas tri-substituídas, mas a densidade electrónica da dupla ligação nos carbonos $\text{C}_2\text{-C}_3$ é significativamente menor, devido à capacidade aceitadora de electrões do grupo hidroxilo¹³. Em muitos trabalhos a distribuição dos produtos parece ser dominada pela densidade electrónica relativa das duas ligações duplas, o que favorece a epoxidação na posição $\text{C}_6\text{-C}_7$ ^{13,28}. Quando a epoxidação ocorre preferencialmente na posição $\text{C}_2\text{-C}_3$, pode-se explicar este facto pela formação de um complexo envolvendo o metal central, o oxidante e o substrato, que pode coordenar através do grupo OH^{12-14,17,51}. A formação deste tipo de complexos não parece ser muito provável no caso dos aniões do tipo Keggin estudados (Keggin, lacunar, mono-substituídos, sanduíche), já que nenhum dos metais presentes (M ou W) tem mais do que uma posição de coordenação livre. Contudo, parece que neste caso se está na presença de um novo exemplo de epoxidação directa. A possível associação do substrato com o anião através de pontes de hidrogénio na proximidade do centro metálico, em vez da coordenação directa, pode levar a um mecanismo similar ao proposto para os sistemas com epoxidação selectiva para o 2,3-epoxigeraniol.

Comparando estes resultados de oxidação de geraniol e nerol com outros realizados utilizando o mesmo oxidante (Tabela 4.1 e secção 4.1.2), pode-se dizer que os resultados obtidos neste trabalho são bons, já que dos trabalhos que utilizam polioxotungstos como catalisadores^{36,40-43}, apenas os trabalhos de **Neumann e seus colaboradores** apresentam valores de TON mais elevados. Efectivamente, com o composto $[\text{WZnM}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, M = Mn e Zn, foram descritos 970 e 950 TON com 96% de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol à temperatura ambiente, após 3h de reacção^{40,41,43}. No entanto, estes resultados foram obtidos em sistemas bifásicos, com solventes clorados.

Outro grupo que estudou a oxidação de geraniol e de nerol foi o grupo de **Ishii**. Este grupo estudou estas reacções usando como catalisador o composto de Venturello, $\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ e obtiveram como produto principal o 2,3-epóxido, para ambos os

substratos. Obtiveram valores na ordem dos 166 TON, após 1h de reacção, mas utilizaram peróxido de hidrogénio a 35% e fizeram a adição do mesmo à mistura reaccional por duas vezes. Quando a adição do H₂O₂ foi realizada de uma só vez obtiveram 182 TON e foram necessárias 24h de reacção. Além disso, este grupo efectuou o estudo da oxidação de geraniol e nerol usando um solvente clorado, tal como o grupo de Neumann. Apesar de obterem como produto principal o 2,3-epóxido, a selectividade foi moderada, o que pensam dever-se ao facto de poder haver decomposição do epóxido por continuação da oxidação pelo sistema Venturello-H₂O₂¹³. Neste trabalho não se verificou o mesmo, já que se obtiveram valores de selectividade acima dos 90% para o 2,3-epóxido com os peroxocomplexos estudados.

Nas reacções catalisadas pelos polioxoaniões tri-substituídos por nióbio, [SiW₉(NbO₂)₃O₃₇]⁷⁻ e [PW₉(NbO₂)₃O₃₇]⁶⁻, os autores utilizaram como solvente o acetoneitrilo e efectuaram a reacção a uma temperatura de 80°C. Em ambos os trabalhos obtiveram como produto principal o “1,2,3-geranotriol” com TON inferiores aos obtidos neste trabalho^{36,42}.

Além destes resultados utilizando polioxometalatos, já tinha sido observada a epoxidação regioselectiva ao 2,3-epóxido na presença de alguns catalisadores metálicos^{17,51}. Foram também observados outros comportamentos no que diz respeito à selectividade dos produtos obtidos. A oxidação de geraniol e nerol catalisada por metaloporfirinas de Mn^{III} dá origem aos dois mono-epóxidos e ao diepóxido^{27,28}, enquanto os complexos de Salen de Mn^{III} dão origem principalmente ao 6,7-epoxigeraniol¹¹.

4.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE (+)-3-CARENO

4.3.1 REACÇÕES CATALÍTICAS

O (+)-3-careno difere dos substratos referidos em 4.2 por ter apenas uma ligação dupla (Esquema 4.3) e não apresentar nenhum grupo OH em posição alílica. A oxidação de (+)-3-careno foi estudada na presença de BW₁₁Mn (sais de TBA e HDTMA) e BW₁₂ e os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 4.7.

O principal produto de oxidação de (+)-3-careno na presença de TBABW₁₁Mn e BW₁₂ foi o estereoisómero α-3,4-epoxicarano (Esquema 4.3), que foi obtido com valores

Tabela 4.7. Oxidação de (+)-3-careno com H₂O₂ após 2 horas sob refluxo^(a).

Catalisador	Razão molar H ₂ O ₂ /Sub	Conversão (%)	Rendimento α -epóxido (%)	Selectividade α -epóxido (%)
TBABW ₁₁ Mn	3	13	13	100
TBABW ₁₁ Mn	4	19	19	100
TBABW ₁₁ Mn	5	21	21	100
TBABW ₁₁ Mn	6	37	37	100
TBABW ₁₁ Mn	7	76	47	62
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
HDTMABW ₁₁ Mn	7	0	0	0
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
BW ₁₂ ^(b)	5	67	44	65
BW ₁₂ ^(b)	6	75	38	50
BW ₁₂ ^(b)	7	79	35	39
Sem catalisador	7	0	0	0

(a) 0.34 mmol de (+)-3-careno, 5.06x10⁻³ mmol de POM, num sistema homogêneo com 1.5 mL de CH₃CN, utilizando H₂O₂ (30%) diluído em acetonitrilo (1:10); (b) após 6h.

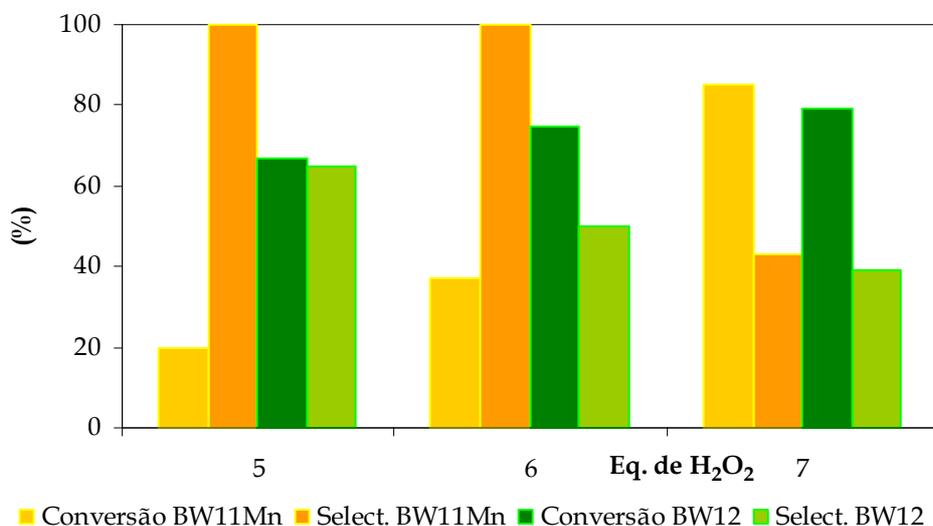


Figura 4.10. Conversão de (+)-3-careno (0.34 mmol) e selectividade para o α -epóxido relacionadas com a quantidade de H₂O₂ variável (diluído em acetonitrilo 1:10) usada, com os sais de TBA (5.06x10⁻³ mmol) de BW₁₁Mn (2h) e BW₁₂ (6h), em 1.5 mL de CH₃CN, em refluxo.

de selectividade que variam entre 62 - 100% e os 39 - 65%, respectivamente, dependendo da razão molar H₂O₂/sub usada. A conversão de (+)-3-careno aumentou com a

quantidade de peróxido de hidrogénio adicionada, quer para BW₁₁Mn, quer para BW₁₂, mas este aumento foi acompanhado de uma diminuição de selectividade para o epóxido α (Figura 4.10 e Tabela 4.7). Quando a razão molar H₂O₂/sub é maior do que 6, ou no caso de se estar na presença do catalisador BW₁₂, formam-se vários produtos, em pequenas quantidades, pelo que não se efectuou a sua identificação. Verificou-se também que, com o catalisador TBABW₁₁Mn, não se observou uma variação significativa nos resultados para tempos de reacção entre as 2 e as 6h de reacção (Figura 4.11). No caso de BW₁₂, houve um aumento regular da conversão até às 6 horas de reacção.

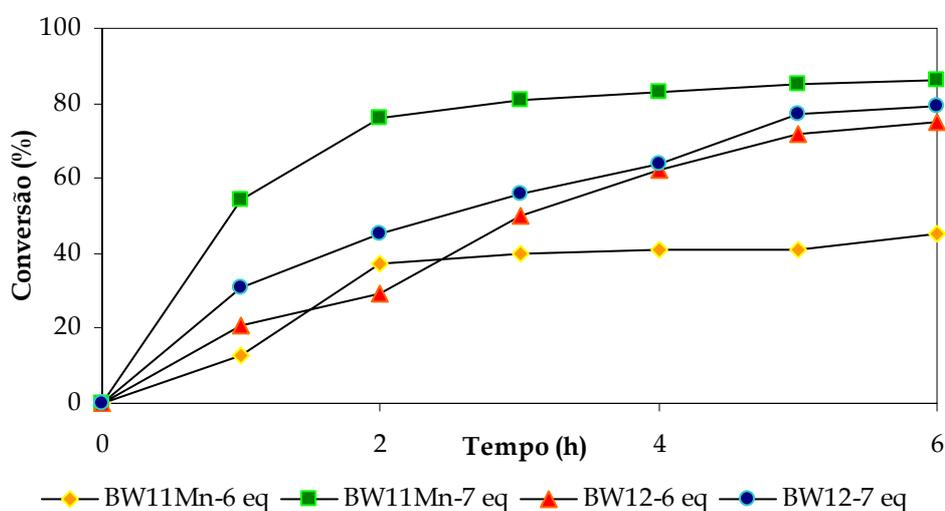


Figura 4.11. Evolução da reacção de oxidação de (+)-3-careno (0.34 mmol) com H₂O₂ variável (diluído em acetonitrilo 1:10) na presença dos sais de TBA de BW₁₁Mn e BW₁₂ (5.06×10^{-3} mmol), com 1.5 mL de CH₃CN, em refluxo.

A Figura 4.10 põe em evidência a perda de selectividade que acompanha a melhoria dos resultados a nível de conversão, para ambos os catalisadores TBABW₁₁Mn e BW₁₂. Assim, o α -3,4-epoxicarano pode ser obtido com 100% de selectividade em condições em que a conversão não ultrapasse 37%.

Na presença de HDTMABW₁₁Mn não se detectaram quaisquer produtos de reacção durante as primeiras 6h, o que foi atribuído ao facto do composto ter uma solubilidade muito baixa neste meio reaccional.

4.3.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

Ao tentar comparar estes resultados com alguns já publicados verificou-se que, para além de um estudo realizado no nosso grupo ³⁸, não existem nenhuns trabalhos de oxidação de (+)-3-careno na presença de POMs. Naquele trabalho utilizaram-se os fosfotungstatos PW₁₁ e PW₁₁M (M^{II} = Ni, Fe, Mn, Cu e Co) em condições análogas às descritas nesta tese. Verificou-se que o aumento da quantidade de H₂O₂ (razão molar H₂O₂/sub = 6) conduz à diminuição de selectividade para o α -3,4-epoxicarano. Assim, o melhor resultado foi obtido usando PW₁₁ como catalisador e a razão molar H₂O₂/sub = 4 (87% de conversão, 100% de selectividade, após 5h de reacção) ³⁸. No entanto, os resultados aqui apresentados utilizando BW₁₁Mn são melhores do que os obtidos com qualquer dos aniões PW₁₁M usados.

Verificou-se ainda que não existe muito trabalho publicado sobre a oxidação de (+)-3-careno, na presença de outro tipo de catalisadores. Existem alguns trabalhos em que se usa H₂O₂ como oxidante, nomeadamente com metaloporfirinas de Mn^{III} como catalisadores, com as quais se obtém 100% de conversão após 1.5h de reacção à temperatura ambiente, mas com menor selectividade para o α -3,4-epoxicarano ^{27,28}. Outro grupo que estudou a oxidação de (+)-3-careno foi o grupo de **Schuchardt e Sheldon**, que utilizou aluminas obtendo 87% de conversão ao fim de 3h de reacção, a 80°C ³². Sheldon também efectuou ensaios usando TBHP como oxidante, obtendo neste caso 95% de conversão ao fim de 24h de reacção a 80°C, mas não obteve nenhum dos epóxidos ⁵². Existe ainda um trabalho utilizando o H₂O₂ como oxidante, embora se trate de catálise heterogénea, usando um sistema com metiltrioxorénio suportado num polímero e obtendo valores de conversão acima dos 98% após 2.5h à temperatura ambiente ³⁰.

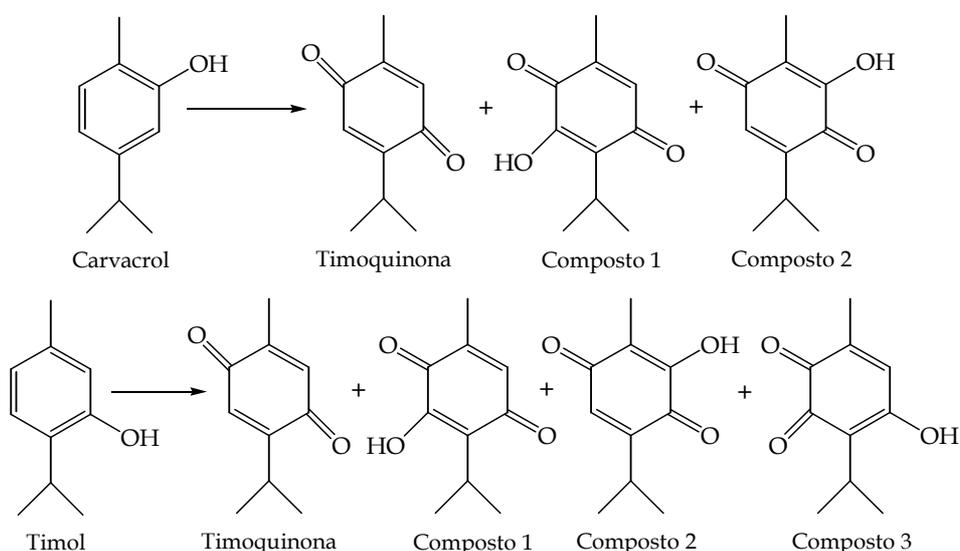
4.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL

4.4.1 REACÇÕES CATALÍTICAS

Neste trabalho estudaram-se as reacções de oxidação de carvacrol e de timol (Esquema 4.5) catalisadas por POMs BW₁₁Mn (TBA e HDTMA) e BW₁₂, na presença de peróxido de hidrogénio a 30%. Estas reacções foram efectuadas em acetonitrilo, um solvente diferente do que geralmente se usa na oxidação de fenóis pelo H₂O₂. Nesses

trabalhos geralmente utilizam-se solventes como ácido acético, DMF, clorofórmio, acetona ou metanol, de forma a garantir a solubilidade, tanto dos catalisadores, como do substrato ³⁸.

Ambos os substratos deram origem a várias benzoquinonas. No Esquema 4.5 indicam-se os produtos de oxidação obtidos: 2-isopropil-5-metil-1,4-benzoquinona (**timoquinona**), 2-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,4-benzoquinona (**composto 1**), 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona (**composto 2**) e 4-hidroxi-3-isopropil-6-metil-1,2-benzoquinona (**composto 3**).



Esquema 4.5. Reações de oxidação de carvacrol e de timol.

Na Tabela 4.8 apresentam-se os valores de conversão obtidos na reacção de oxidação do carvacrol bem como a selectividade para os três produtos obtidos. Os valores de conversão rondam os 35% após 3h para os catalisadores de Mn^{III} , chegando-se a obter 90 TON para o sal de HDTMA. Na presença de BW_{12} a reacção é muito mais lenta e, ao fim de 9h, apenas se oxidou 22% do carvacrol (TON = 55). Verificou-se que a benzoquinona 2 é sempre o produto maioritário. No entanto, qualquer dos três produtos aparece desde o início da reacção. Daí poder-se concluir que tanto a benzoquinona 1 como a benzoquinona 2 não se formam por hidroxilação da timoquinona, uma vez que há um aumento ligeiro destes dois compostos ao longo da reacção, não se verificando decréscimo da timoquinona. Como se pode ver na Figura 4.12, o aumento da conversão ao longo do

tempo não é significativo para BW₁₁Mn, depois de 3h de reacção. Já para o BW₁₂ a cinética da reacção é mais lenta, já que se observa um aumento contínuo da conversão até às 9h.

Tabela 4.8. Oxidação de carvacrol pelo H₂O₂ a 30% na presença dos vários POMs^(a).

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Selectividade (%)		
			Timoquinona	Composto 1	Composto 2
TBABW ₁₁ Mn	3	33	14	33	53
HDTMABW ₁₁ Mn	3	36	9	39	51
BW ₁₂	9	22	13	30	57

(a) 12 μmol do POM; 3 mmol de carvacrol; 9.8 mmol de uma solução aquosa de H₂O₂ a 30%; 5 mL de CH₃CN, a 80°C.

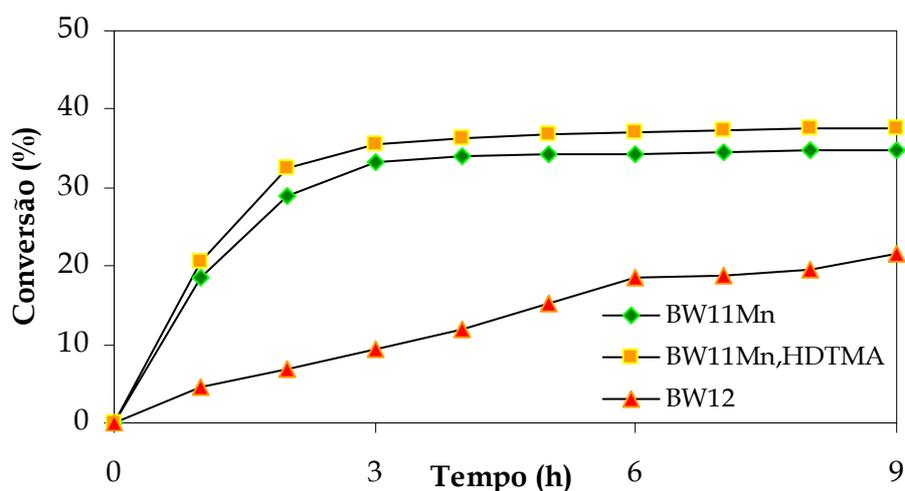


Figura 4.12. Evolução da reacção de oxidação de carvacrol (3 mmol) catalisada por diferentes POMs (12 μmol), com 5 mL de CH₃CN na presença de H₂O₂ 30% (9.8 mmol).

No caso da oxidação de timol, onde se verificou o aparecimento de quatro produtos de reacção (Esquema 4.5), os valores de conversão obtidos para os catalisadores de Mn^{III} rondam os 40% após 3h de reacção (Tabela 4.9); com o sal de HDTMA chegou-se mesmo a obter 102 TON. No caso do BW₁₂ a oxidação do timol é mais lenta, convertendo-se apenas 34% (TON = 85) após 11h de reacção. Em qualquer dos casos o composto 2 também é o maioritário, observando-se o aparecimento de todos os produtos desde o início da reacção (Figura 4.13). Observou-se também, tal como no caso do

carvacrol, que o resultado obtido ao fim de 3h, com ambos os sais de $BW_{11}Mn$, não varia significativamente com o decorrer do tempo (Figura 4.13 – apenas para o sal de HDTMA).

Tabela 4.9. Oxidação de timol pelo H_2O_2 a 30% na presença dos vários POMs^(a).

Catalisador	Tempo (h)	Conv. (%)	Selectividade (%)			
			Timoquinona	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
TBABW ₁₁ Mn	3	40	17	25	38	20
HDTMABW ₁₁ Mn	3	41	12	28	39	22
BW ₁₂	11	34	29	19	36	16

(a) 12 μ mol do POM; 3 mmol de timol; 9.8 mmol de uma solução aquosa de H_2O_2 a 30%; 5 mL de CH_3CN , a 80°C.

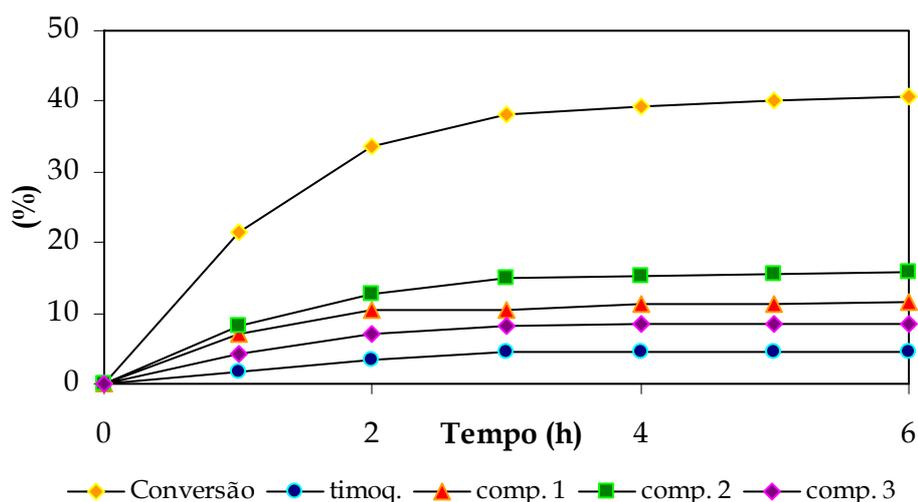


Figura 4.13. Reacção de oxidação do timol com H_2O_2 na presença do sal de HDTMA do $BW_{11}Mn$. Conversão e rendimento dos vários produtos.

4.4.2 COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

O único trabalho sobre a oxidação de carvacrol ou de timol na presença de POMs foi efectuado por Simões³⁸ utilizando alguns fosfotungstos, nomeadamente PW_{11} e $PW_{11}M$ ($M = Ni, Fe, Mn$ e Co), como já se tinha verificado para a oxidação do 3-careno. Neste estudo verificou-se que o melhor catalisador na oxidação de carvacrol, $PW_{11}Ni$, apresentava um valor de TON (88) idêntico ao observado para o $HDTMABW_{11}Mn$ (90).

No entanto, estes valores foram obtidos após 6h de reacção para o caso dos fosfotungstatos, enquanto no nosso caso apenas se precisou de 3h de reacção. Verificou-se também, contrariamente ao obtido no trabalho apresentado nesta tese, que o composto obtido maioritariamente foi a 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona (**composto 2**), excepto para o $PW_{11}Mn$, que foi a timoquinona. No caso da oxidação de timol, os resultados obtidos com os fosfotungstatos também são inferiores (conversão e selectividade) aos obtidos neste trabalho, tal como na oxidação do carvacrol³⁸.

Também se encontra descrita a oxidação de carvacrol e de timol na presença de metaloporfirinas de Mn^{III} , em condições análogas às usadas para os POMs, excepto no facto de ter sido realizada à temperatura ambiente. Com estes catalisadores foi possível a conversão completa quer do carvacrol quer do timol, após 2.5h, com 100% de selectividade para a timoquinona^{26,27}. Estes foram os únicos trabalhos encontrados sobre a oxidação destes compostos.

4.5 CONCLUSÕES

Embora tenhamos apresentado conclusões parciais na discussão dos resultados ao longo deste capítulo, pretende-se neste ponto fazer um exercício comparativo de forma a ter a percepção rápida quanto ao melhor catalisador, para este tipo de substratos, no que se refere à conversão máxima obtida, mas principalmente no que se refere à selectividade obtida em cada caso.

Na oxidação do *geraniol* os catalisadores mais activos foram o $Co_4(PW_9)_2$, $Mn_4(PW_9)_2$ e o $BW_{11}Mn$, com os quais se obtiveram 333 TON (ao fim de 70 minutos), 333 TON (ao fim de 90 minutos) e 327 TON (ao fim de 30 minutos), respectivamente. Todos os catalisadores testados atingiram valores de TON na gama dos 300, dependendo para isso do tempo de reacção. A nível de eficiência de uso do H_2O_2 os mais eficientes foram o BW_{12} , o P-THA e o P-BTBA, com valores de 67, 63 e 71%, respectivamente. Verificou-se também, que o catalisador $BW_{11}Mn$ nas condições A permanecia activo após 4 ciclos de oxidação. Efectuaram-se ainda alguns estudos de estabilidade dos catalisadores, verificando-se que a sua estrutura permanece inalterada, observando-se apenas a oxidação do metal, de Mn^{III} a Mn^{IV} . Este tipo de comportamento, no que diz respeito à estabilidade, é idêntico ao observado para os mesmos fosfotungstatos e silicotungstatos³⁹.

Na oxidação do (+)-3-careno observou-se que a selectividade para o α -3,4-epoxicarano depende da quantidade de H_2O_2 utilizada na presença de **TBABW₁₁Mn**, já que se obtém 100% de selectividade para o α -epóxido se se utilizar uma razão molar H_2O_2 /sub ≤ 6 ; no entanto, os valores de conversão com estas razões molares são relativamente baixos. Quando se aumenta a conversão, a selectividade diminui. Este comportamento também foi observado usando **BW₁₂** como catalisador.

Na oxidação do *carvacrol* e do *timol* obtiveram-se conversões baixas, observando-se várias benzoquinonas como produtos de reacção. Tanto no caso do *carvacrol* como no do *timol* o produto principal foi a 2-hidroxi-6-isopropil-3-metil-1,4-benzoquinona (composto 2), com qualquer dos catalisadores testados, nomeadamente **TBABW₁₁Mn**, **HDTMABW₁₁Mn** e **BW₁₂**.

4.6 REFERÊNCIAS

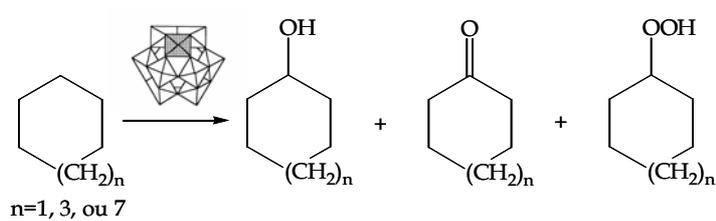
1. D. V. Banthorpe, *Natural Products, Their Chemistry and Biological Significance*, Longman, Edimburgo, 1994, 289.
2. T.-L. Ho, *Enantioselective Synthesis, Natural Products from Chiral Terpenes*, Wiley, Nova Iorque, 1992.
3. *Dictionary of Organic Compounds*, 6ª edição, Chapman & Hall, Londres, 1996, 4.
4. J. L. F. Monteiro e C. O. Veloso, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 169.
5. A. L. Villa de P., D. E. De Vos, C. Montes de C. e P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8521.
6. J. G. Smith, *Synthesis*, 1984, 629.
7. G. Cicala, R. Curci, M. Florentino e O. Laricchiuta, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 2670.
8. O. Bortolini, F. Di Furia e G. Modena, *J. Mol. Catal.*, 1985, **33**, 241.
9. M. Quenard, V. Bonmarin e G. Gelbard, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 2237.
10. I. Tabushi e K. Morimitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6871.
11. M. Garcia, A. Méou e P. Brun, *Synlett*, 1996, 1049.
12. R. A. Sheldon, em *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils e W. A. Herrmann (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1996, **1**, 411.
13. S. Sakaguchi, Y. Nishiyama e Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 5307.
14. M. G. P. M. S. Neves, M. M. Q. Simões e J. A. S. Cavaleiro, *Homogeneous Catalysis Coimbra Course*, Universidade de Coimbra, 2004, 89.
15. K. B. Sharpless e R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6136.
16. M. Beller e C. Bolm (eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
17. T. Katsuki, em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, **2**, 260.
18. R. W. Fisher, em *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils e W. A. Herrmann (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1996, **1**, 430.
19. M. Húdlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, 1990, 163.
20. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, Nova Iorque, 1992, 1171.
21. S. Yamaguchi, M. Inoue e S. Enomoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 2881.
22. G. M. S. R. O. Rocha, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1996.

23. W. Adam e P. A. Ganeshpure, *Synthesis*, 1993, 280.
24. R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, Nova Iorque, 1981, cap.12.
25. J. A. S. Cavaleiro, G. M. S. Nascimento, M. G. P. M. S. Neves, A. J. D. Silvestre e M. G. H. Vicente, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 1893.
26. R. R. L. Martins, M. G. P. M. S. Neves, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva e J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **137**, 41.
27. R. R. L. Martins, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2000.
28. R. R. L. Martins, M. G. P. M. S. Neves, A. J. D. Silvestre, M. M. Q. Simões, A. M. S. Silva, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, P. Tagliatesta e C. Crestini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **172**, 33.
29. A. Meou, M.-A. Garcia e P. Brun, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **138**, 221.
30. R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia e E. Mincione, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 7403.
31. L. J. Schofield, O. J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, S. Ellwood e G. J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, 1475.
32. M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt e R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2001, **3**, 243.
33. D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon e U. Schuchardt, *Applied Catal. A: Gen.*, 2001, **219**, 209.
34. R. G. Cesquini, J. M. S. Silva, C. B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi e U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 911.
35. F. C. Skrobot, A. A. Valente, G. Neves, I. Rosa, J. Rocha e J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **201**, 211.
36. M. W. Droege e R. G. Finke, *J. Mol. Catal.*, 1991, **69**, 323.
37. I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. M. M. S. Pereira, R. R. L. Martins, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **195**, 253.
38. M. M. Q. Simões, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2000.
39. M. S. S. Balula, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2004.
40. R. Neumann e D. Juwiler, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 8781.

41. R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller e M. Gara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 169.
42. M. K. Harrup, G. S. Kim, H. D. Zeng, R. P. Johnson, D. VanDerveer e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5550.
43. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner e R. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1721.
44. K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi e N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 1193.
45. K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida e N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 530.
46. A. Kishida, A. Taguchi e N. Mizuno, *Chem. Lett.*, 2000, 1374.
47. X. Zhang, M. T. Pope, M. R. Chance e G. B. Jameson, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1381.
48. M. Sadakane e E. Steckhan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 221.
49. R. Neumann, em *Progress in Inorganic Chemistry*, K. D. Karlin (ed.), John Wiley & Sons Nova Iorque, 1998, **47**, 317.
50. U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé e E. L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **211**, 1.
51. W. R. Thiel, em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, **2**, 290.
52. H. E. B. Lempers e R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1996, **143**, 137.

Capítulo 5

OXIDAÇÃO DE ALCANOS



5.1 INTRODUÇÃO	149
5.1.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS.....	149
5.1.2 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO	152
5.1.3 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS COM H ₂ O ₂	155
5.1.3.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS.....	156
5.1.3.1.1 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO	157
5.1.3.1.2 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO	159
5.1.3.1.3 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO.....	163
5.1.3.2 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS.....	164
5.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLOOCTANO	165
5.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN.....	166
5.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	171
5.2.3 PEROXOCOMPLEXOS.....	175
5.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	178
5.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLO-HEXANO	182
5.3.1 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS	183
5.3.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE	185
5.3.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	188
5.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLODODECANO	190
5.4.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE.....	191
5.4.2 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS.....	195
5.4.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA	199
5.5 CONCLUSÕES	201
5.6 REFERÊNCIAS	203

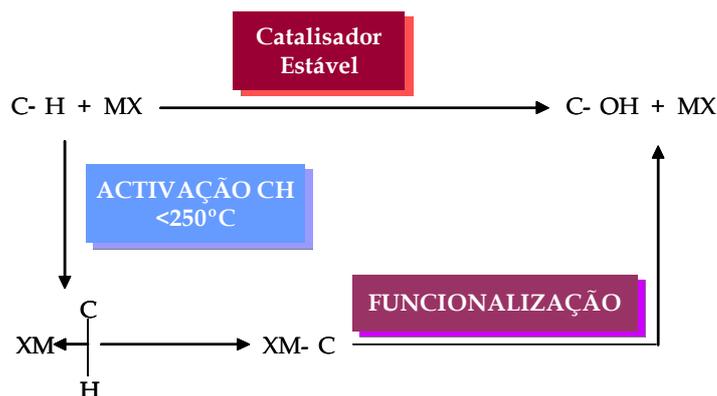
5.1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos saturados são compostos muito abundantes na natureza, sendo os principais constituintes do petróleo e do gás natural e, conseqüentemente, importantes reservas para a síntese química. No entanto, os *alcanos* são conhecidos como sendo compostos orgânicos pouco reactivos, permanecendo inertes perante um número muito elevado de reagentes e condições reaccionais. Assim, o grande interesse prático das suas possíveis transformações tornou a chamada activação C—H num tema importante da química orgânica, inorgânica e bioquímica. O principal interesse da activação C—H, e também a principal razão para o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores de reacções de oxigenação, é a necessidade de funcionalizar alcanos a produtos químicos contendo oxigénio, uma vez que os alcanos constituem um dos recursos com maior potencial como precursores em síntese orgânica¹⁻³.

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos em estudos catalíticos de oxidação de cicloalcanos (ciclo-hexano, ciclooctano e ciclododecano) com H₂O₂, em acetonitrilo, à temperatura de refluxo. Para além dos borotungstatos com a estrutura de Keggin, os aniões sanduíche e os peroxotungstatos, já referidos nos capítulos anteriores, usaram-se também como catalisadores os sais de TBA dos aniões [XW₁₁Fe(H₂O)₃₉]ⁿ⁻ (X = P, Si). Estes foram cedidos por uma colega de laboratório do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

5.1.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS

No que diz respeito à activação e funcionalização de alcanos, o problema central reside no desenvolvimento de “*caminhos*” para a substituição dos átomos de H por qualquer outro grupo funcional X (C—H → C—X). A expressão “activação de alcanos” refere-se muitas vezes à ligação de um metal ao alcano, normalmente com clivagem da ligação por adição oxidativa. Já a funcionalização de alcanos envolve a substituição do H por outro grupo funcional X, que é essencialmente uma reacção química na qual a activação tem de ser seguida de um passo de funcionalização, sendo este passo o mais difícil de conseguir (Esquema 5. 1)^{4,5}.



Esquema 5. 1. Esquema geral da oxidação catalítica baseada na activação CH⁵.

A activação da ligação C–H pode constituir, do ponto de vista industrial, uma via alternativa para a obtenção, a partir de alcanos, de uma grande variedade de produtos e de intermediários, como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Estrategicamente, esta alternativa é particularmente interessante se tivermos em conta a mudança que se tem processado nas matérias-primas da indústria química, a qual, após o domínio do acetileno e do etileno, tende actualmente para a utilização de alcanos, a maior fonte de carbono orgânico existente na Terra. Para além disso, é possível a reutilização e consequente valorização dos resíduos de hidrocarbonetos, que são dificilmente degradáveis¹.

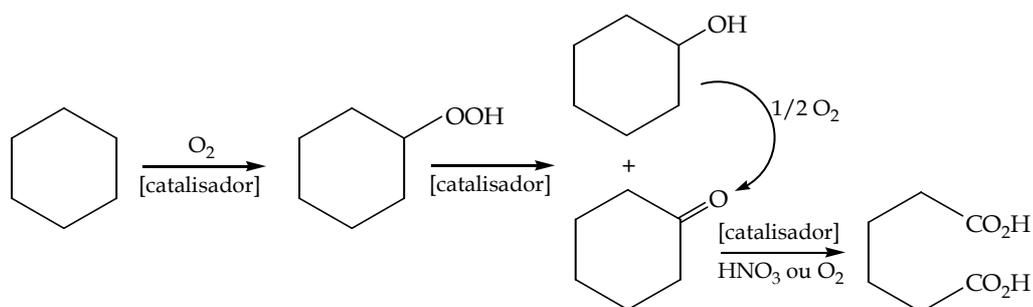
Actualmente e por razões económicas, a escolha do oxidante a nível industrial está limitada ao oxigénio molecular. Todas as oxidações industriais de alcanos em fase líquida se baseiam em reacções de auto-oxidação. A oxidabilidade da ligação C–H decresce no sentido da ligação terciária > secundária > primária, como consequência do aumento da energia de ligação. Devido às inúmeras condicionantes, as auto-oxidações são geralmente limitadas a conversões inferiores a 20%^{2,6,7}.

Entre os reagentes ou catalisadores necessários para a activação de ligações C–H, os derivados de metais de transição desempenham um papel importante. Estes derivados podem ser, por exemplo, de natureza organometálica ou bioquímica, como o citocromo P-450, entre outros. O primeiro sistema inorgânico capaz de hidroxilar alcanos foi o reagente de Fenton, que é constituído por um sal de Fe^{II} e H₂O₂, ocorrendo a formação de radicais OH• que hidroxilam os hidrocarbonetos, sendo por isso os verdadeiros oxidantes do processo⁸⁻¹¹. Como estes substratos apresentam baixa reactividade, é necessário aplicar temperaturas relativamente elevadas de forma a oxidar alcanos por processos

homolíticos catalisados por metais. O uso destas temperaturas elevadas pode provocar uma extensa degradação dos intermediários em fragmentos mais pequenos. Para além disso, as pequenas diferenças de reactividade das várias ligações C–H pode levar ao ataque indiscriminado ao longo da cadeia do alcano. Desta forma, o melhoramento da selectividade na conversão de alcanos, em condições mais suaves, continua a ser um objectivo essencial para a indústria, nomeadamente para a petrolífera ⁵.

O ciclo-hexano é comercialmente oxidado a ciclo-hexanol e a ciclo-hexanona, sendo esta oxidação extremamente importante, já que estes compostos são intermediários na produção de nylon 6 e de nylon 6,6, entre outros. No entanto, este deve ser o menos eficiente dos grandes processos industriais ¹²⁻¹⁴. Além disso, os álcoois e cetonas obtidos por oxidação de cicloalcanos podem ser posteriormente oxidados a ácidos carboxílicos por clivagem das ligações C–C; o ácido adípico, HOOC–(CH₂)₄–COOH, é o ácido dicarboxílico mais importante do ponto de vista comercial, seguindo-se o ácido dodecanodióico, C₁₂H₂₂O₄.

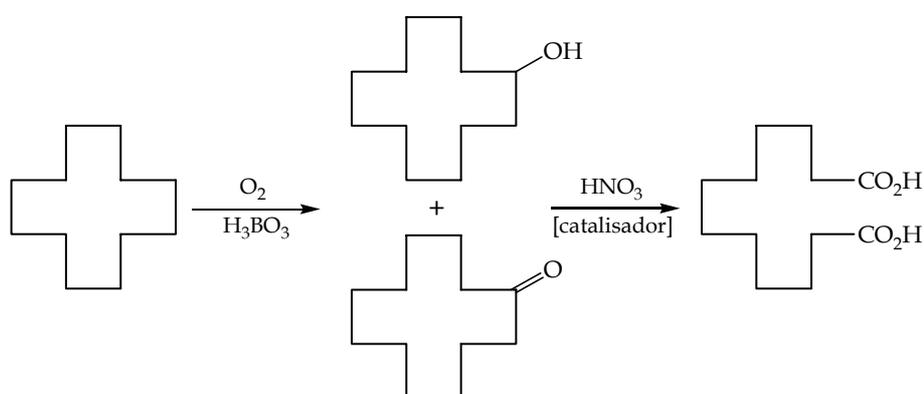
Comercialmente, o caminho mais propício para a produção de ácido adípico seria a clivagem oxidativa de ciclo-hexano. O ácido adípico é produzido num processo em duas etapas, com os intermediários ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Assim, num primeiro passo o ciclo-hexano é oxidado à mistura ciclo-hexanol/ciclo-hexanona tendo-se verificado que a adição de ácido bórico melhora a selectividade, apesar de não alterar o valor da conversão. Posteriormente, esta mistura é oxidada com O₂ ou HNO₃ a 60%, a 50-80°C, na presença de um catalisador, verificando-se que o ciclo-hexanol é primeiro oxidado a ciclo-hexanona e só depois convertido no ácido (Esquema 5.2) ¹⁵. A sequência reaccional é bastante complexa e, nestas condições, o rendimento em ácido adípico é superior a 90% ¹⁶. Como se pode ver há formação do hidroperóxido de ciclo-hexilo, produto primário desta reacção radicalar, que é convertido posteriormente na presença de um catalisador em



Esquema 5.2. Oxidação do ciclo-hexano para obtenção de ácido adípico ¹⁵.

álcool e cetona. Nesta altura formam-se também pequenas quantidades de ácido adípico em conjunto com os ácidos glutárico e succínico por degradação oxidativa. Para além do hidroperóxido de ciclo-hexilo, foram identificados muitos outros hidroperóxidos, mas em pequena quantidade ⁶.

O ácido dodecanodióico é produzido em dois passos (Esquema 5.3) a partir do ciclododecano, de forma semelhante à descrita para a conversão de ciclo-hexano a ácido adípico, mas esta transformação é ainda mais complexa, pois o ciclododecano é um sólido e os produtos resultantes da sua oxidação apresentam pontos de ebulição muito elevados ¹⁶. Devido a estes problemas, a oxidação de ciclododecano é preferencialmente realizada na presença de ácido bórico e levada até à conversão de 30-35%, originando 80% de ciclododecanol, 10% de ciclododecanona e 10% de produtos secundários. A desidrogenação catalítica da mistura ciclododecanol/ciclododecanona a 220°C dá origem à ciclododecanona pura. Neste caso a oxidação do ciclododecano é menos estudada uma vez que o ciclododecano é muito menos reactivo do que o ciclo-hexano e a oxidação com concentrações elevadas de acetato de Co^{II} em ácido acético não é selectiva ¹⁷.



Esquema 5.3. Oxidação do ciclododecano para obtenção de ácido dodecanodióico.

5.1.2 MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÉNIO

Barton e seus colaboradores desenvolveram, em 1983, um sistema catalítico para a oxidação de alcanos em condições suaves. Este sistema é composto por um catalisador de ferro e ácido acético, utilizando piridina como solvente. O primeiro alcano estudado utilizando este sistema foi o adamantano, obtendo-se a 2-adamantanona ¹⁸. Esta reacção foi a primeira de uma família de reacções designadas como “*Química de Gif*”, química esta que foi desenvolvida principalmente pelo grupo de Barton ¹⁹⁻²⁶, conjuntamente com

outros grupos^{13,27-31}. Assim, os sistemas de Gif são sempre formados por um complexo com um metal de transição [principalmente de Fe II ou III] como catalisador, usando piridina como solvente, um ácido orgânico como dador de prótons e O₂ ou H₂O₂ como oxidante. No caso de se utilizar o oxigénio como oxidante é necessário adicionar um agente redutor de forma a activar o oxigénio molecular.

Todos os sistema de Gif e os sistemas aparentados desenvolvidos posteriormente, na oxidação de hidrocarbonetos saturados às correspondentes cetonas, apresentam as mesmas particularidades químicas^{21,32}:

- a invulgar oxidação selectiva de ligações C–H secundárias a cetonas, notando que os álcoois não são intermediários da reacção, para conversões entre 20 e 30%;
- a presença de excesso de álcoois ou outros compostos facilmente oxidáveis não altera significativamente a oxidação dos alcanos;
- os alcenos cíclicos não sofrem epoxidação, antes originam cetonas alílicas;
- a ordem de selectividade das ligações C–H decresce no sentido das ligações secundárias > terciárias ≥ primárias;
- a adição de diferentes reagentes caçadores de radicais não inibe a reacção.

Apesar dos vários estudos efectuados com o sistema de Gif, o seu mecanismo não é ainda claro^{22,29}. O mecanismo mais aceitável envolve a oxidação pelo H₂O₂ da espécie Fe^{III} a uma espécie oxoFe^V (Figura 5.1)³³. Apesar de várias tentativas para substituir a piridina por um solvente menos caro e menos tóxico, este parece continuar a ser o principal problema a contornar neste sistema até que possa ser usado industrialmente³⁴.

A activação da ligação C–H por *via radicalar* pode ser dividida em dois processos, nomeadamente a interacção do complexo metálico com a ligação C–H por via do ligando ou a situação em que o complexo metálico gera uma espécie reactiva, independente, que depois ataca a ligação C–H³⁵.

No primeiro caso, quando há interacção via ligando, a função do complexo metálico consiste normalmente na subtracção de um electrão ou de um átomo de hidrogénio do hidrocarboneto R–H. Os iões radicais RH^{+•} ou os radicais R[•] que são

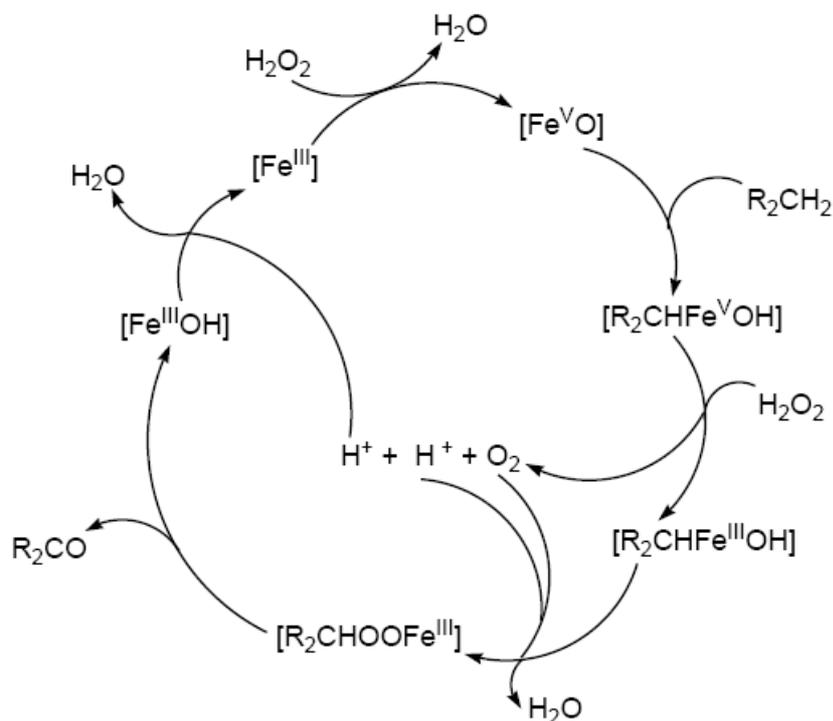
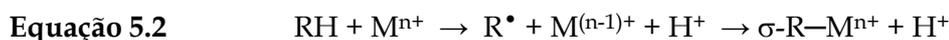
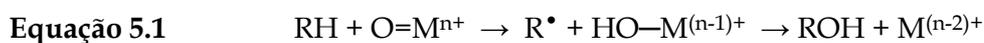


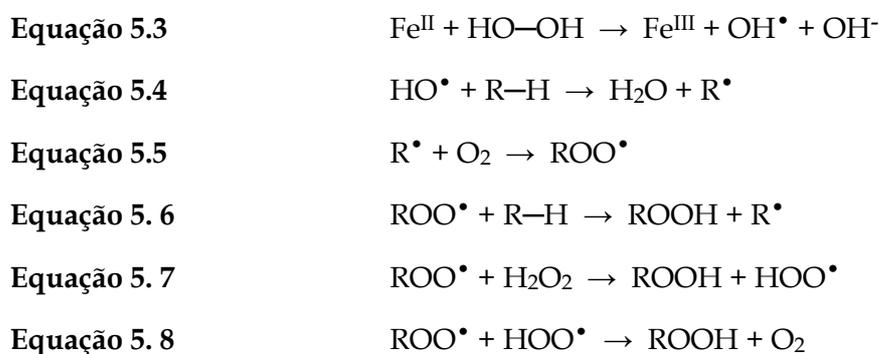
Figura 5.1. Mecanismo proposto, na presença do sistema Gif GoAgg^{II}, para a oxidação de alcanos ³³.

formados interagem posteriormente com outras espécies presentes em solução, por exemplo com o O₂. Outro exemplo deste tipo de reacção é a hidroxilação de um alcano por um complexo oxo-metálico (Equação 5.1) e este oxo-complexo pode ser, por exemplo, um dos estados do ciclo do citocromo P-450. Deve-se ter em atenção que a reacção com a participação de radicais como intermediários pode levar à formação de complexos σ -alquilo (Equação 5.2). No entanto, como o σ -alquilo é normalmente instável, é difícil demonstrar a sua formação ³⁵.



No segundo caso, o complexo activa inicialmente não o hidrocarboneto mas o outro reagente (H₂O₂ ou O₂). A espécie reactiva formada ataca depois a molécula do hidrocarboneto, sem qualquer participação do complexo metálico que gerou esta espécie. O radical contendo oxigénio mais reactivo é o radical hidroxilo, OH[•], que pode ser facilmente obtido por um processo conhecido por reacção de Fenton (Equação 5.3), isto

porque em 1894 Fenton verificou que os sais de Fe^{II} conseguiam oxidar ácido maleico na presença de H_2O_2 ³⁶ e, mais tarde, Haber e Weiss propuseram a formação neste sistema de um radical hidroxilo, a espécie oxidante³⁷. Na presença de qualquer substrato R-H , o radical hidroxilo, obtido pela acção do H_2O_2 e Fe^{II} , pode induzir a formação de um radical R^\bullet do substrato, passo iniciador para a oxidação do R-H , que reage depois com oxigénio dando origem a um radical alquilperoxo, obtendo-se o hidroperóxido de alquilo correspondente. Assim, foi proposto um mecanismo para este tipo de oxidação utilizando sais de Fe^{II} (Equação 5.3 - Equação 5. 8)^{8-11,35,38}.



O campo de acção da reacção de Fenton é extensível ao uso de outros iões metálicos de transição de baixa valência e/ou substituindo H_2O_2 por R-O-OH , o qual irá produzir o correspondente radical alcoxílo³⁹. Foi recentemente publicada uma revisão da cinética e dos mecanismos de decomposição do H_2O_2 por complexos de Cu^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Mn^{III} , Ru^{III} , Ru^{IV} , V^{V} e Ti^{IV} ⁴⁰.

5.1.3 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR COMPLEXOS METÁLICOS COM H_2O_2

A par da oxidação com oxigénio molecular, as reacções de alcanos com peróxidos, em particular com H_2O_2 , são de grande importância para a síntese química orgânica. Estas reacções podem ser a base para a criação de novas tecnologias para a transformação directa e selectiva de alcanos em produtos bastante importantes contendo oxigénio. Existem vários complexos metálicos que catalisam eficientemente a oxidação de compostos orgânicos, em particular os hidrocarbonetos⁴¹.

Dos compostos que têm sido mais estudados como catalisadores na oxidação de alcanos, encontram-se vários complexos de vanádio ⁴²⁻⁴⁵, de ósmio ^{44,46}, de níquel ^{44,47}, de platina ^{44,47} e de ferro ⁴⁸. Para além destes, um dos complexos de manganês que apresenta melhores resultados é o $[L_2Mn_2O_3](PF_6)_2$ (Figura 5.2), onde L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ^{44,49,50}, com o qual alguns alcanos podem ser facilmente oxidados, à temperatura ambiente, conseguindo alcançar 3300 TON com rendimentos de 46% em produtos oxigenados. Outro complexo que também foi estudado na oxidação de alcanos foi o complexo de rênio (MTO), não se obtendo, no entanto, bons resultados quando na presença de H_2O_2 aquoso a 30% ^{44,51}. Para além de todos estes complexos metálicos também as metaloporfirinas de ferro e manganês já foram estudadas na oxidação de alcanos ⁵².

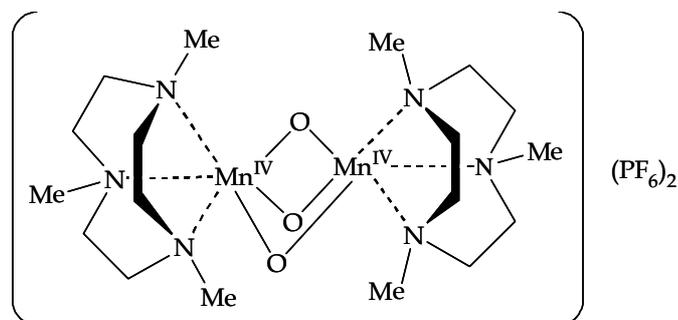


Figura 5.2. Composto $[L_2Mn_2O_3](PF_6)_2$.

5.1.3.1 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR POLIOXOMETALATOS

No que diz respeito à oxidação de alcanos catalisada por polioxometalatos, Hill resume muito bem o que foi publicado até 1995 ⁵³. Até esta data estudou-se a oxidação de alcanos na presença de polioxometalatos mono-substituídos por metais de transição utilizando doadores de oxigénio como o PhIO (ou PFIB) ⁵⁴, O_2 ⁵⁵ e TBHP ^{56,57}, não se registando nenhum trabalho com H_2O_2 como oxidante. O primeiro trabalho efectuado na oxidação de alcanos utilizando peróxido de hidrogénio como oxidante foi apresentado por Mizuno e *seus colaboradores* que usaram o POM $[\gamma-SiW_{10}\{Fe(OH_2)\}_2O_{38}]^{6-}$ na oxidação de ciclo-hexano, *n*-hexano, *n*-pentano e adamantano ⁵⁸. Os primeiros trabalhos foram efectuados com polioxotungstatos, no entanto também foram efectuados alguns trabalhos de oxidação de alcanos na presença de polioxomolibdatos ^{53,59-61}. Para além dos POMs do

tipo Keggin também existe algum trabalho efectuado utilizando compostos do tipo Dawson-Wells⁶², de fórmula geral $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, e de sanduíche⁶³ $[WZnM_2(XW_9O_{34})_2]^{n-}$, com $M = Mn^{II}, Ru^{III}, Pd^{II}$ e Pt^{II} , onde $X = Zn^{II}$ e Co^{II} .

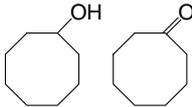
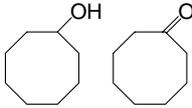
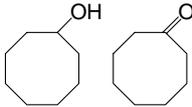
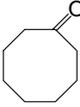
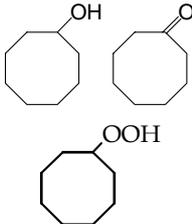
5.1.3.1.1 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO

Do que se conhece da literatura sobre a oxidação de *ciclooctano*, catalisada por polioxotungstatos, em sistemas homogêneos mas não fotoquímicos, pouco trabalho foi realizado. Em 1991, Hill e seus colaboradores apresentaram a oxidação deste alcano aos correspondentes álcool e cetona, catalisada pelo anião $[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]^{5-}$, na presença de TBHP, em benzeno. Nesta reacção observou-se uma inibição acentuada do processo oxidativo, devido à formação de álcool *t*-butílico (*t*-BuOH), que corresponde ao principal produto derivado do TBHP⁶⁴. Também com este POM de cobalto, o grupo de Nam efectuou a oxidação do ciclooctano mas utilizando o ácido *m*-cloroperoxibenzóico (MCPBA) como oxidante, obtendo valores de conversão baixos e com formação da ciclooctanona e do ciclooctanol em quantidades semelhantes, tal como Hill tinha observado⁶⁵.

Conhece-se apenas um trabalho publicado sobre oxidação de ciclooctano com H_2O_2 na presença de POMs, trabalho esse efectuado no nosso grupo utilizando fosfotungstato e silicotungstato, obtendo valores de TON de 593 e 414 para $PW_{11}Fe$ e $SiW_{11}Fe$ após 6h, respectivamente. Tanto num caso como no outro obtiveram-se três produtos de reacção, designadamente a ciclooctanona, o ciclooctanol e o hidroperóxido de ciclooctilo. Com a maior parte dos catalisadores testados verificou-se que o hidroperóxido de ciclooctilo era o produto principal no início da reacção, observando-se depois a sua decomposição parcial em ciclooctanona e ciclooctanol. Quando o mesmo estudo foi realizado utilizando quantidades estequiométricas de H_2O_2 verificou-se um abaixamento na percentagem de conversão e uma diminuição da quantidade de hidroperóxido de ciclooctilo obtido⁶⁶.

A Tabela 5.1 apresenta, de forma resumida e por ordem cronológica, os trabalhos apresentados na literatura para a oxidação de ciclooctano, utilizando polioxotungstatos como catalisadores ou precursores do catalisador activo, em sistemas homogêneos, não fotoquímicos.

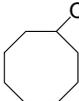
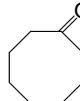
Tabela 5.1. Reações de oxidação do ciclooctano, em sistemas homogêneos, catalisadas por polioxotungstos.

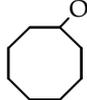
Catalisador	Oxidante	Solvente	Conversão (%) ou TON ^(a)	Observações	Ref.
[PW ₁₁ Co ^{II} (H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	Benzeno	TON 157	<i>Catal.</i> : 0.32 mM <i>Oxid.</i> : 3.55 M <i>Sub.</i> : 1.86 M Após 1h T = 65°C	[64]
		Produtos obtidos 			
[PW ₁₁ Ru ^{II} (H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 5 mL/10 mL	Conversão 20	<i>Catal.</i> : 0.02 mmol <i>Oxid.</i> : 20 mmol <i>Sub.</i> : 6.65 mmol Após 10h T = 22°C	[57]
		Produtos obtidos 			
[PW ₁₁ Co ^{II} (H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	MCPBA	CH ₃ CN 5 mL	Conversão 4.4	<i>Catal.</i> : 0.01 mmol <i>Oxid.</i> : 0.4 mmol <i>Sub.</i> : 2.5 mmol Após 2h T = ambiente Atm. inerte	[65]
		Produtos obtidos  Select.^b 55% 45%			
[WZnMn ^{II} ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	O ₃	40% <i>t</i> -BuOH /H ₂ O 2.5 mL	Conversão 38	<i>Catal.</i> : 10 μmol <i>Oxid.</i> : 22.5 mmol <i>Sub.</i> : 1 mmol Após 45 min. T = 2°C	[67]
		Produtos obtidos  Select.^b >98%			
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁴⁻ [PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉] ⁴⁻ [PW ₁₁ VO ₄₀] ⁴⁻	H ₂ O ₂	CH ₃ CN 1.5 mL	TON 469 497 593* 465 580	<i>Catal.</i> : 1.5 μmol <i>Oxid.</i> : 9.8 mmol <i>Sub.</i> : 1 mmol Após 9h (* 6h) T = 80°C	[66]
		Produtos obtidos 			

Continua 

	H ₂ O ₂	CH ₃ CN	TON	Catal.: 1.5 μmol [66]
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻		1.5 mL	329	Oxid.: 9.8 mmol
[SiW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻			469	Sub.: 1 mmol
[SiW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻			414*	Após 9h (* 6h)
[SiW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻			464	T = 80°C
[SiW ₁₁ VO ₄₀] ⁵⁻			460	

Produtos obtidos



(a) **Conversão:** determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de TON** (turnover): determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador (em mmol); (b) **Selectividade:** corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente consumido (em mmol).

5.1.3.1.2 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO

A oxidação do *ciclo-hexano* na presença de polioxometalatos foi apresentada pela primeira vez por Hill *e seus colaboradores* em 1987, onde também apresentaram a oxidação do adamantano⁵⁶. Neste primeiro trabalho foram utilizados os sais de tetra-hexilamónio dos fosfotungstatos [PW₁₁MO₃₉]⁵⁻, com M^{II} = Mn, Fe, Cu e Co, usando TBHP como oxidante em benzeno, acetonitrilo ou 1,2-dicloroetano a 65°C. O ciclo-hexano foi oxidado a ciclo-hexanona e ciclo-hexanol, obtendo-se o melhor resultado em benzeno com o PW₁₁Mn (125 TON), enquanto em acetonitrilo o melhor resultado foi obtido com o catalisador PW₁₁Cu (30 TON), após 5h de reacção. Os possíveis produtos de degradação do POM lacunar substituído, como [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ e [WO₄]²⁻, bem como os sais de [PW₁₂O₄₀]³⁻, mostraram pouca reactividade ou mesmo nenhuma, para a oxidação de alcanos com TBHP. A adição de vários equivalentes da ratoeira de radicais, BHT, não alterou o resultado das reacções, o que faz supor que a componente radicalar nestas reacções será, provavelmente, pequena ou negligenciável⁵⁶.

Após este primeiro trabalho efectuado por Hill *e seus colaboradores*⁵⁶ seguiram-se vários outros com diversos oxidantes. Um dos trabalhos que apresentou melhores resultados foi efectuado por Neumann *e seus colaboradores*, utilizando polioxotungstatos de sanduíche, [WZnM₂(ZnW₉O₃₄)₂]ⁿ⁻, com M = Mn^{II}, Ru^{III}, Pd^{II} e Pd^{II}, que se mostraram muito eficientes na epoxidação de alcenos com peróxido de hidrogénio, mas completamente inactivos na oxidação do ciclo-hexano com este oxidante^{63,68,69}. No

entanto, quando usados na presença de oxigénio ou de TBHP, estes POMs de sanduíche parecem ser bastante eficazes na hidroxilação de alcanos. O complexo $[\text{WZnRu}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$ mostrou ser um excelente catalisador de oxidação de alcanos a 80°C na presença de oxigénio molecular; por exemplo, no caso do adamantano e do congressano, a oxidação ocorre preferencialmente nos carbonos terciários, originando os respectivos álcoois. O mesmo catalisador na presença de ligações C–H secundárias, tal como no ciclo-hexano, é totalmente inactivo⁶⁹. No entanto, quando utilizaram TBHP como oxidante verificaram um aumento substancial na actividade dos complexos $[\text{WZnRu}^{\text{III}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$ e $[\text{WZnM}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Pd}$ e Pt), chegando a obter, com o catalisador de Mn, 741 e 5250 TON na oxidação de ciclo-hexano e adamantano, respectivamente⁶³.

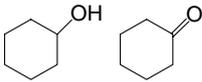
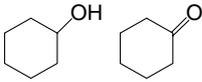
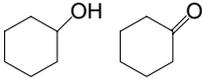
No que diz respeito à oxidação do ciclo-hexano com H_2O_2 não existem, até ao momento, muitos trabalhos publicados com a utilização de POMs como catalisadores. O grupo de Mizuno foi dos primeiros a publicar algum trabalho utilizando os POMs como catalisadores e o peróxido de hidrogénio como oxidante, na oxidação do ciclo-hexano a ciclo-hexanona e ciclo-hexanol. Assim, e utilizando o composto $[\text{PW}_9\text{O}_{37}\{\text{FeNi}(\text{OAc})_3\}]^{10-}$, nas condições em que já tinham verificado a completa inactividade dos sais de TBA de PW_{11}M ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ e Ni^{II}), verificaram um aumento considerável no valor de TON quando mudaram o oxidante de O_2 para H_2O_2 , obtendo 1,9 e 87 TON, respectivamente^{70,71}. Posteriormente, Misono e Mizuno publicaram um sistema baseado na utilização de peróxido de hidrogénio e polioxometalatos de tipo Keggin dissubstituídos por ferro e aplicado à oxidação de ciclo-hexano (25% de conversão ao fim de 96 horas a 32°C em acetonitrilo) e outros alcanos com elevada eficiência (99%) de utilização de H_2O_2 . Quando comparado com outros catalisadores de Keggin em reacções realizadas a 83°C e mantendo as outras condições, $\text{SiW}_{10}\text{Fe}_2$ deu origem a 66% de conversão (120 TON) e 95% de eficiência de utilização de H_2O_2 , contra 7 (14 TON) e 41% para SiW_{11}Fe e 5 (10 TON) e 8% para SiW_9Fe_3 , respectivamente^{58,72,73}.

Foi também efectuado algum trabalho na oxidação do ciclo-hexano com H_2O_2 no nosso grupo, utilizando fosfotungstato⁷⁴. Verificou-se a obtenção do hidroperóxido de ciclo-hexilo como produto maioritário, em vez da mistura ciclo-hexanona e ciclo-hexanol, como se verificara em praticamente todos os outros trabalhos que usaram os POMs como

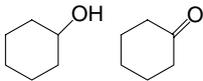
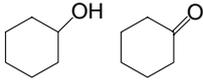
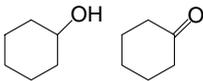
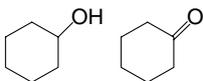
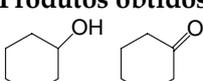
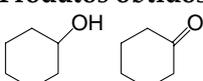
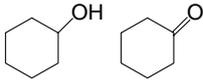
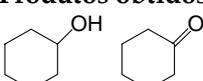
catalisadores, à excepção de um trabalho posterior de Mizuno *e seus colaboradores*, em que usaram O₂ como oxidante ⁷⁵. Observaram-se valores de TON de 335 para PW₁₁Fe, após 9h de reacção, com uma eficiência de uso do H₂O₂ praticamente de 100%. A adição de BHT, conhecida ratoeira de radicais, inibiu a formação de qualquer produto da oxidação, o que faz supor que se tratará de um processo radicalar ⁷⁴.

Na Tabela 5.2 podem-se ver, de forma resumida e por ordem cronológica, os diferentes trabalhos apresentados na literatura para a oxidação de ciclo-hexano, utilizando polioxotungstos como catalisadores ou precursores do catalisador activo, em sistemas homogéneos.

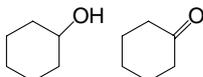
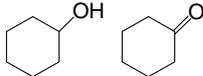
Tabela 5.2. Reacções de oxidação do ciclo-hexano, em sistemas homogéneos, catalisadas por polioxotungstos

Catalisador	Oxidante	Solvente	Conversão (%) ou TON ^(a)	Observações	Ref.
[PW ₁₁ Co ^{II} O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Mn ^{II} O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Cu ^{II} O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Fe ^{II} O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	CH ₃ CN 15 mL	TON 11 16 30 7	<i>Catal.</i> : 1.6 μmol <i>Oxid.</i> : 0.284 mmol <i>Sub.</i> : 17 mmol Após 5h T = 65°C (Ar)	[56]
[SiW ₁₁ Ru ^{III} (H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 5 mL Produtos obtidos  e outros	Conversão 23.5	<i>Catal.</i> : 2 μmol <i>Oxid.</i> : 5 mmol <i>Sub.</i> : 1 mmol Após 3h T = 60°C	[54]
[PW ₁₁ Ru ^{II} (H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 5 mL/10 mL Produtos obtidos 	Conversão 9	<i>Catal.</i> : 0.02 mmol <i>Oxid.</i> : 20 mmol <i>Sub.</i> : 6.65 mmol Após 5h T = 22°C	[57]
[P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Mn ^{III} Br)] ⁸⁻ [PW ₁₁ Mn ^{II} O ₃₉] ⁴⁻ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Co ^{II} Br)] ⁹⁻ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Cu ^{II} Br)] ⁹⁻ [P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Ni ^{II} Br)] ⁹⁻ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	PhIO	CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂ 1:1 (2 mL) Produtos obtidos 	Conversão 27 46 6 2 2 2	<i>Catal.</i> : 4.4 μmol <i>Oxid.</i> : 0.09 mmol <i>Sub.</i> : 8.8 mmol Após 2h T = 20°C	[62]

Continua 

[WZnRu ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹¹⁻ [WZnPd ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻ [WZnPt ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻ [WZnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻ [PW ₁₁ Mn ^{II} O ₃₉] ⁴⁻	TBHP (70%)	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ 1 mL Produtos obtidos 	TON 720 623 483 741 79	Catal.: 0.085 μmol [63] Oxid.: 2.3 mmol Sub.: 0.93 mmol Após 24h T = 75°C
[PW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	MCPBA	CH ₃ CN 5 mL Produtos obtidos  Select.^b 51% 49%	Conversão 2.8%	Catal.: 0.01 mmol [65] Oxid.: 0.4 mmol Sub.: 2.5 mmol Após 2h T = ambiente Atm. inerte
[SiW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [SiW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [SiW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] ⁶⁻ [SiW ₁₁ Ru(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [SiW ₁₁ Rh(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻	TBHP (70%)	Benzeno 20 mL (1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ no caso do cat. de Co) Produtos obtidos 	TON 20 (2h) 67 (6h) 22 (2h) 72 (2h) 53 (3h)	Catal.: 0.01 μmol [76] Oxid.: 2 mmol Sub.: 18.5 mmol T = 60°C
[PW ₉ O ₃₇ {Fe ₂ Ni(OAc) ₃ }] ¹⁰⁻	O ₂ 1 atm	CH ₃ CN Produtos obtidos 	TON 0	Catal.: 2 μmol [71] Sub.: 200 μmol Após 12h T = 30°C
[PW ₉ O ₃₇ {Fe ₂ Ni(OAc) ₃ }] ¹⁰⁻	O ₂ 1 atm	Nenhum Produtos obtidos 	TON 5.2	Catal.: 12 μmol [71] Sub.: 18.5 mmol Após 118h T = 82°C
[PW ₉ O ₃₇ {Fe ₂ Ni(OAc) ₃ }] ¹⁰⁻	H ₂ O ₂	CH ₃ CN Produtos obtidos 	TON 87	Catal.: 2 μmol [71] Oxid.: 1.8 mmol Sub.: 1.8 mmol Após 119h T = 50°C
[γ-SiW ₁₀ {Fe(OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁶⁻ [α-SiW ₁₁ Fe(OH ₂)O ₃₉] ⁵⁻ [α-SiW ₉ {Fe(OH ₂) ₃ O ₃₇ }] ⁷⁻ [γ-SiW ₁₀ Mn ₂ O ₃₈] ⁶⁻ [α-SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	H ₂ O ₂	CH ₃ CN 6 mL Produtos obtidos 	TON 120 14 10 <2 <2	Catal.: 8 μmol [58] Oxid.: 1 mmol Sub.: 1 mmol Após 96h T = 83°C (Ar)
[γ-SiW ₁₀ {Fe(OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁶⁻	H ₂ O ₂	CH ₃ CN 6 mL Produtos obtidos 	TON 53	Catal.: 8 μmol [58] Oxid.: 1 mmol [72] Sub.: 1 mmol [73] Após 96h T = 32°C (Ar)

 Continua 

[WZnMn ^{II} ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	O ₃	40% <i>t</i> -BuOH /H ₂ O 2.5 mL	Conversão 41%	<i>Catal.</i> : 10 μmol <i>Oxid.</i> : 22.5 mmol <i>Sub.</i> : 1 mmol Após 45 min. T = 2°C	[67]
		Produtos obtidos 			
		Select.^b > 98%			
[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ [PW ₁₁ CuO ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Ni(H ₂ O)O ₃₉] ⁵⁻ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁴⁻	H ₂ O ₂	CH ₃ CN 10 mL	TON 166 51 24 40 48 335*	<i>Catal.</i> : 40 μmol <i>Oxid.</i> : 29.4 mmol <i>Sub.</i> : 18.5 mmol Após 12h (* 9h) T = 80°C	[74]
		Produtos obtidos 			
					
[α-SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ [α-SiW ₁₁ Mn ^{III} (OH ₂)O ₃₉] ⁵⁻ [γ-SiW ₁₀ {Mn ^{III} (OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁶⁻ [γ-SiW ₁₀ {Mn ^{II} (OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁸⁻ [α-SiW ₉ {Mn ^{III} (OH ₂) ₃ O ₃₇ }] ⁷⁻ [γ-SiW ₁₀ {Cu ^{II} (OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁸⁻ [γ-SiW ₁₀ {Fe(OH ₂) ₂ O ₃₈ }] ⁶⁻ [α-SiW ₉ {Fe(OH ₂) ₃ O ₃₇ }] ⁷⁻ [α-SiW ₁₁ Fe(OH ₂)O ₃₉] ⁵⁻	O ₂ 1 atm	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ /CH ₃ CN 1.5 mL/0.1 mL	TON 0 295 789 0 0 0 135 39 0	<i>Catal.</i> : 1.5 μmol <i>Sub.</i> : 18.5 mmol Após 96h T = 83°C (Ar)	[73] [75]
		Produtos obtidos 			

(a) **Conversão**: determinada com base na área dos picos obtidos por cromatografia gasosa; **número de TON** (turnover): determinado pela quantidade de produtos/quantidade de catalisador (em mmol); (b) **Selectividade**: corresponde à % do produto, em relação à quantidade de reagente consumido (em mmol).

5.1.3.1.3 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO

A oxidação do *ciclododecano* deve a sua importância aos produtos da sua oxidação, ciclododecanol e ciclododecanona, para a produção do ácido dodecanodióico e da lauril lactama, já que estes são intermediários chave na produção de polímeros, como o nylon-6,12. Actualmente, como já foi referido, o processo usado envolve a oxidação do ciclododecano com oxigénio, obtendo a mistura de ciclododecanona e ciclododecanol. No entanto, o processo não é selectivo, apesar de a quantidade de produtos não desejáveis poder ser minimizada por esterificação do álcool com ácido bórico. A separação e

destilação do produto é bastante difícil e é necessário adicionar mais um passo (hidrólise do éster). Daí a necessidade de desenvolvimento de um processo mais selectivo^{17,77,78}.

Apesar da importância da oxidação do ciclododecano na indústria, existe muito pouco trabalho publicado na oxidação deste composto. No que diz respeito à utilização dos polioxometalatos apenas existe um trabalho publicado, efectuado pelo nosso grupo, na presença de fosfotungstatos e silicotungstatos, para além de algum trabalho efectuado no âmbito desta tese com borotungstatos. Nestes casos, verificou-se a obtenção da mistura de ciclododecanona e ciclododecanol^{79,80}. O grupo de Barton utilizou o sistema GoAgg^{II} para a oxidação do ciclododecano, em fase homogénea. Assim, utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em piridina e ácido acético, com H_2O_2 a 30% e à temperatura ambiente, verificou-se a obtenção de 24% de ciclododecanona⁸¹⁻⁸³. Com este sistema mas usando $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}$ em vez de H_2O_2 , obtiveram 32% de conversão, com o aparecimento de ciclododecanol, além de ciclododecanona²³.

Para além destes trabalhos em fase homogénea, foram também efectuados alguns ensaios em fase heterogénea^{77,78,84-89}. O grupo de Selvam utilizou materiais mesoporosos (HMA e MCM-41) e microporosos (APO-5 e S-1) substituídos com vanádio e titânio para a oxidação do ciclododecano. Assim, utilizando 50 mg de catalisador, a 100°C, uma razão molar $\text{Sub}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1$, em ácido acético e diclorometano, obtiveram conversões na ordem dos 90% com os materiais mesoporosos e dos 20% com os materiais microporosos, quer para o caso dos vanadatos quer dos titanatos. Em qualquer caso obtiveram sempre o ciclododecanol como produto principal, além da ciclododecanona^{78,88,89}.

5.1.3.2 OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR PEROXOCOMPLEXOS

Existem alguns *peroxocomplexos* com vários metais de transição que são capazes de oxidar diversos compostos orgânicos, incluindo alcanos^{90,91}. Um exemplo é um peroxocomplexo de crómio, $(\text{Ph}_3\text{PO})\text{Cr}(\text{O})(\text{O}_2)_2$ (Figura 5.3 a), que oxida estequiometricamente o ciclo-hexano. A interacção deste complexo com o ciclo-hexano em $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$ (1:1) à temperatura ambiente dá origem a 9.3% de ciclo-hexanol e 1.6% de ciclo-hexanona^{92,93}. O complexo de vanádio $(\text{pic})\text{V}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figura 5.3 b), que contém picolinato (pic), é também um peroxocomplexo capaz de oxidar alcanos. A

oxidação do ciclo-hexano em acetonitrilo deu origem ao hidroperóxido de ciclo-hexilo, ao ciclo-hexanol e à ciclo-hexanona, numa razão 2:1:1 ^{92,93}.

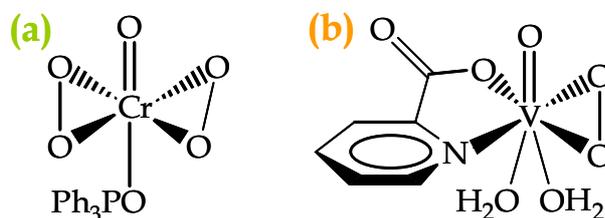


Figura 5.3. Exemplos de peroxocomplexos de crómio (a) e de vanádio (b).

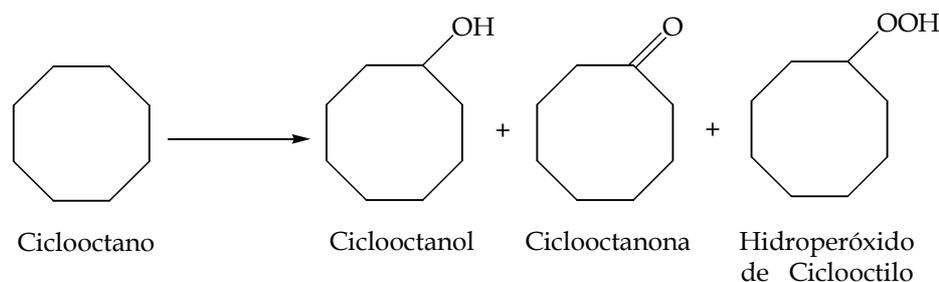
As reacções descritas acima são ambas processos radicalares. No entanto, existem evidências de que os peroxocomplexos metálicos podem também oxidar alcanos via mecanismos não radicalares. Os peroxocomplexos que são formados pela reacção do H₂O₂ com compostos metálicos de elevada valência, em soluções ácidas, podem reagir com alcanos, tal como o ciclo-hexano, dando origem ao álcool e à cetona. Esta reacção não parece depender da formação de radicais livres ⁹⁴. Um exemplo deste tipo de mecanismo são os peroxocomplexos de vanádio produzidos na reacção do VO(acac)₂ ou KVO₃ com H₂O₂ que reagem com o ciclo-hexano, em ácido acético, originando ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Foram usados inibidores de radicais, de forma a confirmar a ausência de radicais livres e verificou-se que a reacção progredia normalmente ⁹⁴.

Como já foi referido no capítulo 1, alguns POMs na presença de H₂O₂ podem-se decompor formando peroxocomplexos de tungsténio, espécies em que o W^{VI} se encontra coordenado a ligandos peroxo (O₂²⁻). No entanto, em nenhum dos trabalhos de catálise efectuados por decomposição de POMs foi testada a oxidação de alcanos. Até à data não se encontrou qualquer trabalho de catálise na presença de peroxocomplexos de tungsténio na oxidação de alcanos.

5.2 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLOOCTANO

A reacção de oxidação de ciclooctano (Esquema 5.4), catalisada por diferentes POMs e alguns peroxocomplexos de tungsténio, foi estudada para duas razões molares H₂O₂/substrato diferentes. Esta diferença nas condições reaccionais originou, essencialmente, valores de selectividade diferentes para os produtos da reacção.

Na ausência de catalisador, e para qualquer das condições estudadas, não se observou qualquer produto resultante da oxidação do ciclooctano. Ocorreu, no entanto, a decomposição de peróxido de hidrogénio, à temperatura de refluxo, que se observou ser de 33% para o sistema com mais H_2O_2 , após 9h de reacção e de 36%, após 12h, para o sistema com menos H_2O_2 .



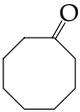
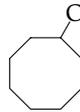
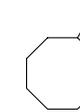
Esquema 5.4. Reacção de oxidação do ciclooctano.

5.2.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO KEGGIN

A oxidação de ciclooctano catalisada pelos polioxotungstatos do tipo Keggin foi estudada usando as razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$ (sistema com menos peróxido) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 9.8$ (sistema com mais peróxido). Na Tabela 5.3 encontram-se descritos os resultados obtidos nos estudos de oxidação de ciclooctano com excesso de H_2O_2 , catalisada por borotungstatos do tipo Keggin, incluindo selectividade, TON e quantidade de peróxido de hidrogénio consumida durante a reacção.

Na presença dos aniões usados (BW_{12} , BW_{11} , BW_{11}Fe , BW_{11}Mn e BW_{11}Ru), formou-se ciclooctanona e hidroperóxido de ciclooctilo como produtos principais, só se observando a formação de uma pequena quantidade de ciclooctanol no caso do catalisador BW_{11}Fe . Verifica-se que, de uma maneira geral, o principal produto da reacção é o *hidroperóxido de ciclooctilo*, excepto no caso do catalisador BW_{11}Ru , provavelmente devido ao facto do centro metálico Ru ser um dos melhores metais de transição a catalisar a decomposição dos grupos peróxido em solução⁹⁵. Por esta razão, o hidropéroxido de ciclooctilo que se pode formar será rapidamente decomposto na presença de um POM com Ru. O catalisador que mostrou *maior selectividade* para o hidroperóxido foi o BW_{12} (90%) e o *menos selectivo* foi o BW_{11}Ru , originando ciclooctanona como produto maioritário (64%).

Tabela 5.3. Resultados das reacções de oxidação de ciclooctano, catalisadas por POMs do tipo Keggin, na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 9.8$ (a).

POM	Tempo (h)	Conversão (%)	TON ^(b)	H_2O_2 (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
							
BW ₁₂	9	59	393	5.4	10	0	90
BW ₁₁	9	63	420	7.9	28	0	72
BW ₁₁ Fe	6	95	633	8.6	21	2	77
BW ₁₁ Mn	9	92	613	5.8	32	0	68
BW ₁₁ Ru	9	38	253	7.9	64	0	36
Nenhum	9	0	----	----	----	----	----

(a) 1 mmol de ciclooctano, 1.5 μmol de POM, num sistema homogéneo, com 1.5 mL de CH_3CN , 9.8 mmol de H_2O_2 a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H_2O_2 gasta durante o tempo de reacção, em mmol.

Dos polioxotungstatos estudados, o *catalisador mais activo* foi o **BW₁₁Fe** que originou 95% de conversão, atingindo 633 TON após 6h de reacção e o máximo de 653 (98% de conversão) após 9h de reacção, como se pode ver pela Figura 5.4. Todos os catalisadores atingem mais de 75% de conversão ao fim de 12h de reacção, com excepção do BW₁₁Ru. O **BW₁₁Mn** atinge praticamente o mesmo valor que o BW₁₁Fe mas demora mais tempo a atingir esse mesmo valor (95% ao fim de 12h com 633 TON, contra as 6h para o BW₁₁Fe).

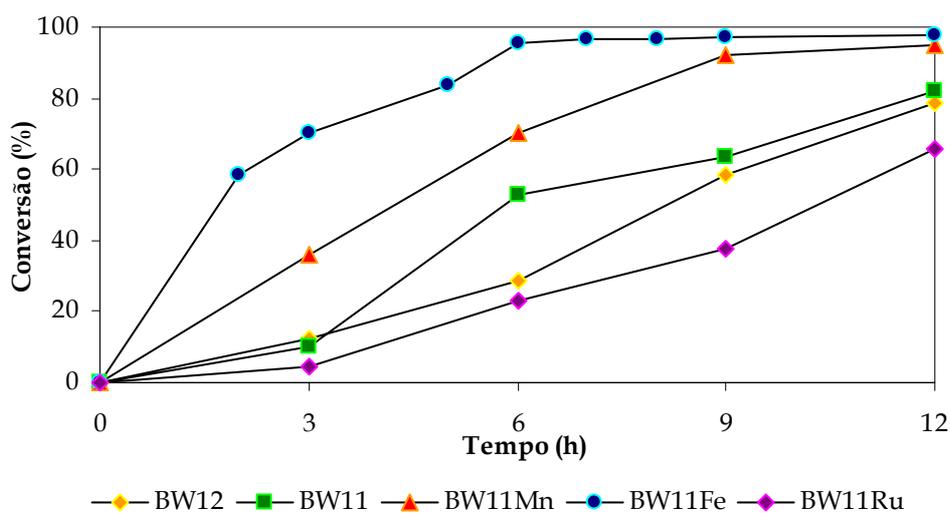
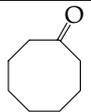
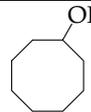
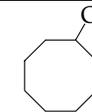


Figura 5.4. Evolução da reacção de oxidação de ciclooctano (1 mmol) catalisada por vários POMs (1.5 μmol), com 1.5 mL de CH_3CN e na presença de 9.8 mmol de H_2O_2 a 30%, sob refluxo.

Para as reacções com a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$ (Tabela 5.4) os três produtos da reacção apresentados no Esquema 5.4 foram obtidos com todos os catalisadores estudados, ao contrário do observado para a relação molar 9.8. Excepto para BW_{11}Fe e BW_{11} , obtém-se a ciclooctanona como produto principal. O ciclooctanol foi o produto minoritário em todos os casos. O catalisador mais activo foi o BW_{11}Fe , com 99% de conversão após 9h de reacção, chegando aos 660 TON. No entanto, comparando a Figura 5.4 e Figura 5.5, verifica-se que a evolução da reacção na presença deste catalisador é significativamente diferente nos dois casos. Quando se utilizam 2.0 mmol de H_2O_2 , por mmol de substrato, o valor de conversão não aumenta tão rapidamente nas primeiras horas de reacção como foi observado na presença de 9.8 mmol de H_2O_2 , parecendo observar-se um período de indução nas primeiras 6h de reacção. Nas condições da Tabela 5.4 tanto o composto BW_{11} como o BW_{11}Mn apresentam bons valores de conversão ao fim de 12 h, 95% (633 TON) e 88% (587 TON), respectivamente.

Tabela 5.4. Resultados das reacções de oxidação de ciclooctano, catalisadas por diferentes POMs do tipo Keggin na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$ (a).

POM	Tempo (h)	Conversão (%)	TON ^(b)	H_2O_2 (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
							
BW_{12}	12	78	520	1.78	58	10	32
BW_{11}	12	95	633	1.98	44	6	50
BW_{11}Fe	9	99	660	1.95	28	7	65
BW_{11}Mn	12	88	587	1.92	71	10	19
BW_{11}Ru	12	63	420	1.99	77	14	9
Nenhum	12	0	----	----	----	----	----

(a) 1 mmol de ciclooctano, 1.5 μmol de POM, num sistema homogéneo, com 1.5 mL de CH_3CN , 2 mmol de H_2O_2 a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H_2O_2 gasta durante o tempo de reacção, em mmol.

Ao comparar os valores de conversão, após 9h de reacção, obtidos para os vários catalisadores na presença de razões $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$ iguais a 9.8 e 2.0 (Figura 5.4 e Figura 5.5), verifica-se que estes são superiores quando se usa maior quantidade de oxidante, excepto para o BW_{11} . No entanto, para cada catalisador, os valores de conversão

após 12h são praticamente iguais, tirando o caso do BW₁₁Mn que apresenta sempre melhores resultados com maior quantidade de H₂O₂.

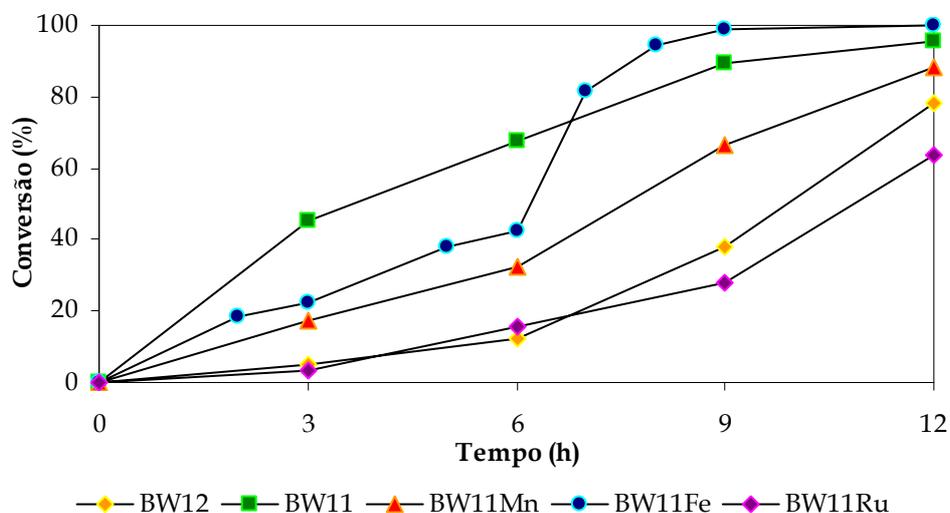


Figura 5.5. Evolução da reacção de oxidação do ciclooctano (1 mmol) catalisada por vários POMs (1.5 μ mol), com 1.5 mL de CH₃CN e na presença de 2.0 mmol de H₂O₂ a 30%, sob refluxo.

A *selectividade* da reacção para a formação de hidroperóxido de ciclooctilo na presença de menor quantidade de H₂O₂ é inferior à registada para o sistema com maior quantidade de H₂O₂, como se pode ver na Figura 5.6 - I. No entanto, no caso do BW₁₁Fe e do BW₁₁ o hidroperóxido de ciclooctilo é o produto maioritário para ambas as relações molares estudadas. No presente trabalho, o maior valor de selectividade para o hidroperóxido foi observado logo após as primeiras horas de reacção, verificando-se a sua diminuição com o aumento do tempo de reacção (Figura 5.6 - II). O decréscimo no rendimento em hidroperóxido é acompanhado pelo aumento do rendimento em cetona. Nos casos em que se observou a formação de álcool o seu rendimento não é praticamente alterado ao longo da reacção. A decomposição do hidroperóxido ao fim de algumas horas de reacção foi referida por Shul'pin e seus colaboradores para a oxidação de ciclooctano com H₂O₂. No entanto, a distribuição de produtos que observámos é diferente das relatadas por Shul'pin ⁶⁰.

A *eficiência de utilização do H₂O₂* varia com a razão molar H₂O₂/sub. Para o sistema com menos peróxido, com o BW₁₁Fe, o catalisador mais activo em ambas as condições, apenas 2.7% do peróxido de hidrogénio inicial permanece em solução após 9h de

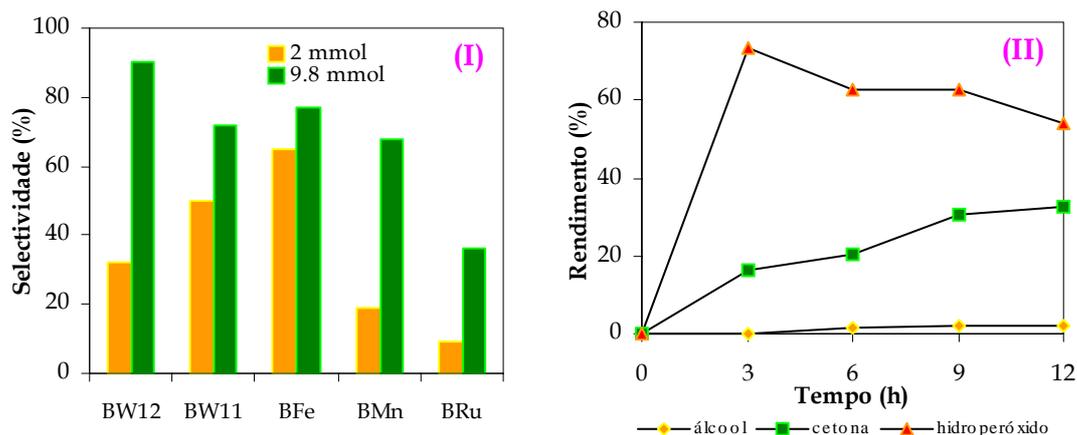


Figura 5.6. (I) Selectividade para a formação do hidroperóxido de ciclooctilo com 2 mmol de H₂O₂ após 12h (9h para BW₁₁Fe) ou 9.8 mmol de H₂O₂ após 9h (6h para BW₁₁Fe) na reacção de oxidação do ciclooctano; (II) Rendimento de cada um dos produtos durante a reacção de oxidação de ciclooctano catalisada por BW₁₁Fe com 9.8 mmol de H₂O₂ a 30%.

reacção (Figura 5.7), sendo a eficiência 65%. Para o sistema com mais peróxido, a eficiência é menor, já que após 6h de reacção apenas 12% do H₂O₂ estava presente, correspondendo a 14% de eficiência. Com os outros catalisadores verificou-se um comportamento semelhante. Para a razão H₂O₂/sub = 9.8 não se registaram valores de eficiência de uso do peróxido de hidrogénio acima dos 21%, valor obtido no caso do BW₁₁Mn. Já no caso de se usar H₂O₂/sub = 2.0, a eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio é sempre superior a 56%, obtendo-se mesmo 78% de eficiência no caso do

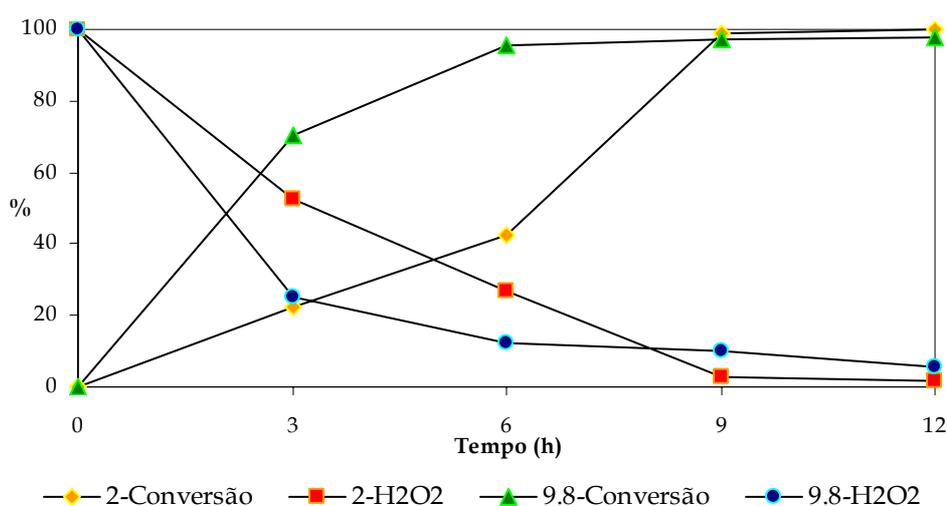


Figura 5.7. Comparação da evolução da reacção de oxidação do ciclooctano com a percentagem de decomposição do H₂O₂ na presença do BW₁₁Fe, usando 2.0 ou 9.8 mmol de H₂O₂.

BW₁₁Mn. Constata-se então que há uma maior eficiência de uso de peróxido de hidrogénio no caso da reacção aproximadamente estequiométrica. Aparentemente, a vantagem de se usar um largo excesso de H₂O₂ é a maior selectividade observada na formação do hidroperóxido de ciclooctilo.

Efectuaram-se também alguns estudos de oxidação do ciclooctano sob atmosfera de N₂, verificando-se a obtenção de resultados semelhantes aos obtidos ao ar. Também se efectuaram ensaios, com todos os catalisadores e com ambas as condições, utilizando I₂, um caçador de radicais⁸², e verificou-se sempre a completa inibição da formação de qualquer produto de oxidação do ciclooctano. Estes resultados apontam para que estas reacções sejam processos radicalares, embora não se tratem de processos de auto-oxidação dependentes do O₂ atmosférico.

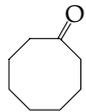
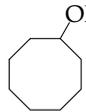
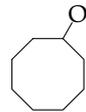
5.2.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE

Na Tabela 5.5 encontram-se descritos os resultados obtidos, incluindo selectividade, TON e quantidade de peróxido de hidrogénio gasta, no estudo da reacção de oxidação de ciclooctano com H₂O₂, catalisada por polioxotungstos sanduíche M₄(PW₉)₂, com M = Fe^{III}, Mn^{II} e Co^{II}. Através da Figura 5.8 pode-se observar a evolução da reacção de oxidação do ciclooctano catalisada pelo POM sanduíche Fe₄(PW₉)₂.

De modo a optimizar as condições reaccionais para estes catalisadores, efectuaram-se estudos com o POM Fe₄(PW₉)₂ (três primeiras linhas da Tabela 5.5). Verificou-se que, quer com 9.8 mmol, quer com 4.0 mmol de H₂O₂ por mmol de substrato, a reacção é extremamente rápida, atingindo 64% e 59% de conversão, respectivamente, após 1h de reacção. Os 98% e os 97% de conversão foram atingidos após 7h e 9h, o que corresponde a 651 e 647 TON, respectivamente. Quando se usou 2.0 mmol de peróxido de hidrogénio por mmol de substrato observou-se uma evolução muito mais gradual, atingindo-se os 96% de conversão, 645 TON, após 12h de reacção.

Após obtenção destes resultados decidiu-se verificar se seria possível melhorar o valor de TON aumentando a quantidade de substrato mas mantendo a mesma proporção de H₂O₂/sub = 2.0, nas mesmas condições no que diz respeito ao catalisador (1.5 μmol de

Tabela 5.5. Resultados das reacções de oxidação de ciclooctano com H₂O₂, catalisada por diferentes POMs sanduíche (a).

POM	Tempo (h)	H ₂ O ₂ /Sub	Conversão (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
								
Fe ₄ (PW ₉) ₂	7	9.8	98	651	7.92	45	14	6
Fe ₄ (PW ₉) ₂	9	4.0	97	647	2.87	41	6	53
Fe ₄ (PW ₉) ₂	12	2.0	96	645	1.83	41	2	57
Fe ₄ (PW ₉) ₂	12	2.0 ^(d)	96	1284	3.99	58	1	16
Fe ₄ (PW ₉) ₂	12	2.0 ^(e)	96	1930	5.98	64	1	16
Mn ₄ (PW ₉) ₂	12	9.8	91	605	6.44	64	12	13
Mn ₄ (PW ₉) ₂	12	2.0	68	452	1.62	49	16	5
Co ₄ (PW ₉) ₂	12	9.8	92	616	6.23	83	13	4
Co ₄ (PW ₉) ₂	12	2.0	85	567	1.76	63	32	5

(a) 1 mmol de ciclooctano, 1.5 μmol de POM, num sistema homogéneo, com 1.5 mL de CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção; (d) H₂O₂/sub = 2 e sub = 2 mmol; (e) H₂O₂/sub = 2 e sub = 3 mmol.

Fe₄(PW₉)₂ em 1.5 mL de CH₃CN). Assim, efectuaram-se ensaios em mais duas condições em que a quantidade de substrato e consequentemente a de H₂O₂ foram aumentadas de maneira a obter as razões molares sub/cat = 1333 e 2000. Através da Figura 5.8 pode-se ver que todos os ensaios com razão molar H₂O₂/sub = 2 e diferentes razões molares sub/cat apresentam uma evolução semelhante, obtendo-se valores de conversão acima dos 90%, após 12h de reacção. Foram atingidos **1930 TON** após 12h de reacção quando se usou uma razão molar sub/cat = 2000, para uma razão H₂O₂/sub = 6:3. É de notar que foi possível, com este catalisador, atingir valores de conversão perto de 100%.

Considerando a *selectividade* para os produtos obtidos, na presença de Fe₄(PW₉)₂ (Tabela 5.5), pode-se ver que apenas no caso de se usar 1 mmol de substrato e razões molares H₂O₂/sub = 2.0 ou 4.0 (sub/cat = 667) se verificou a formação do hidroperóxido de ciclooctilo como produto maioritário. Nos outros casos a ciclooctanona aparece sempre em maior quantidade, tanto maior quanto maior o tempo de reacção. Para além dos produtos indicados no Esquema 5.4 formou-se, nalguns casos, o que se presume ser uma ciclooctadiona, apenas observada após algum tempo de reacção. No início da reacção, após 1h, obtém-se sempre o hidroperóxido de ciclooctilo como produto maioritário,

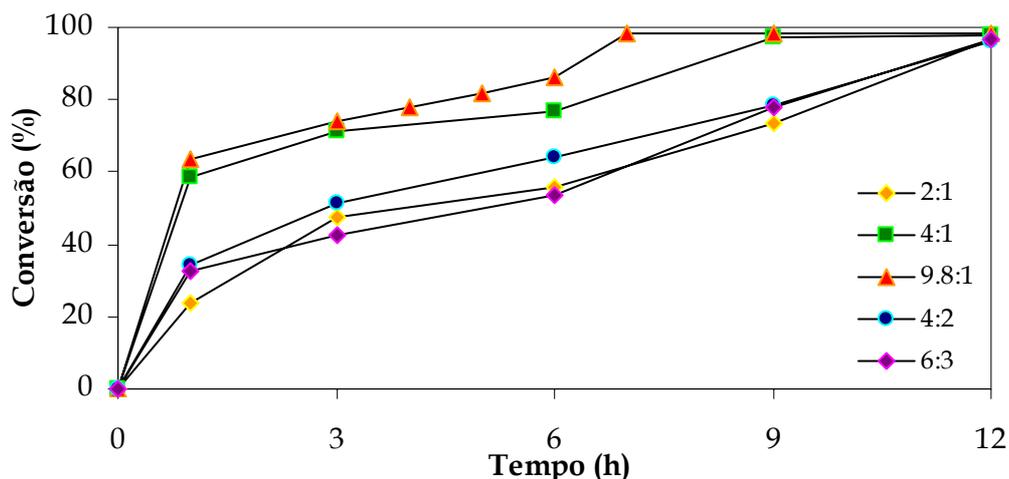


Figura 5.8. Evolução da reacção de oxidação do ciclooctano catalisada pelo $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ ($1.5 \mu\text{mol}$), com 1.5 mL de CH_3CN , para as razões H_2O_2 :Sub indicadas.

qualquer que seja a razão molar H_2O_2 /sub e/ou sub/cat usadas (Figura 5.9) verificando-se diminuição da selectividade para aquele produto com o aumento do tempo de reacção. Os POMs de sanduíche parecem promover a decomposição do hidroperóxido de ciclooctilo muito mais rapidamente do que os POMs de Keggin mono-substituídos com Fe^{III} , o que deve ser devido ao facto de conterem mais átomos de ferro do que os aniões do tipo Keggin. O hidroperóxido transforma-se quase sempre em ciclooctanona e ciclooctadiona. Apenas no caso de se usar uma razão molar H_2O_2 /sub = 9.8 se observa

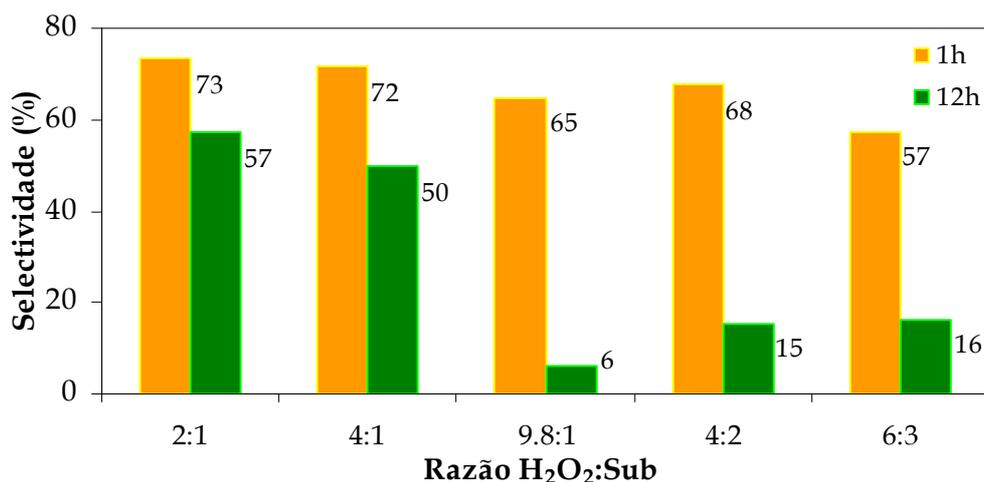


Figura 5.9. Selectividade para a formação do hidroperóxido de ciclooctilo obtida na reacção de oxidação do ciclooctano catalisada pelo $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ ($1.5 \mu\text{mol}$), com 1.5 mL de CH_3CN e na presença das razões H_2O_2 :Sub indicadas, após 1 e 12h de reacção (7h para 9.8:1).

um aumento no rendimento do ciclooctanol depois de se iniciar a decomposição do hidroperóxido. Quando isto não acontece, é possível que o ciclooctanol tenha sido oxidado a ciclooctanona ⁶⁵.

Testaram-se também como catalisadores os polioxotungstatos $M_4(PW_9)_2$, $M = Mn^{II}$ e Co^{II} , utilizando condições de H_2O_2 /sub iguais a 2.0 e 9.8 (Tabela 5.5). No caso de se utilizar H_2O_2 /sub = 9.8 obtiveram-se valores de conversão acima dos 90%, após 12h de reacção, sendo a evolução da reacção semelhante para os dois catalisadores (Figura 5.10). Com H_2O_2 /sub = 2.0, os valores de conversão obtidos foram mais baixos, 68 e 85%, com $Mn_4(PW_9)_2$ e $Co_4(PW_9)_2$, respectivamente, após 12 horas de reacção. Para além disso o composto $Mn_4(PW_9)_2$ parece apresentar um período de indução mais acentuado (Figura 5.10). No que diz respeito à selectividade verificou-se que, em qualquer dos ensaios, a ciclooctanona foi sempre o produto maioritário, chegando mesmo a obter-se 83% de selectividade (71% de rendimento) com $Co_4(PW_9)_2$. A quantidade de hidroperóxido nunca se forma em grande quantidade durante a reacção.

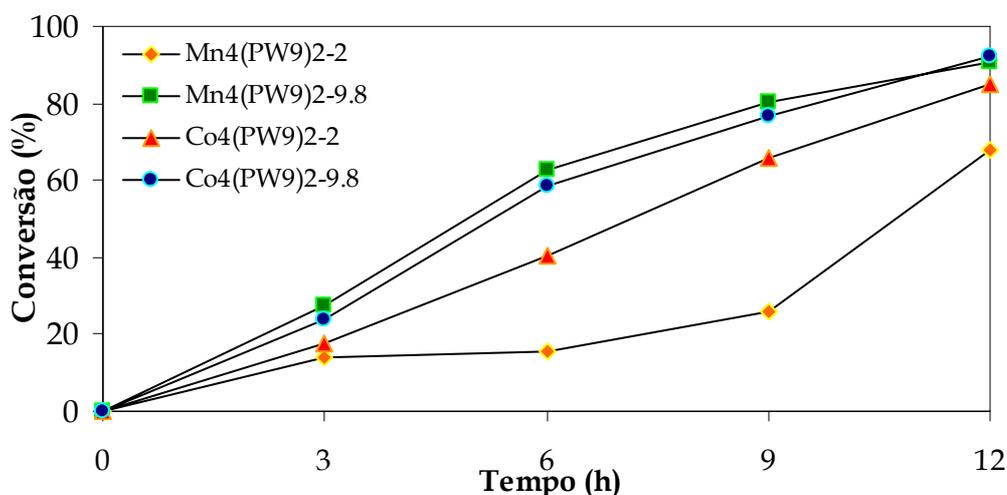


Figura 5.10. Evolução das reacções de oxidação de ciclooctano catalisadas por $M_4(PW_9)_2$, $M = Mn$ e Co ($1.5 \mu mol$), com $1.5 mL$ de CH_3CN e para as razões H_2O_2 /sub = 2.0 e 9.8.

Quanto à *eficiência de utilização do H_2O_2* , obtiveram-se resultados muito promissores quando se usou a razão molar H_2O_2 /sub = 2.0 já que, com todos os POMs sanduíche, se atingiram valores de eficiência de H_2O_2 acima dos 60%. Obtiveram-se valores de 74, 62 e 79% com os polioxotungstatos $Fe_4(PW_9)_2$, $Mn_4(PW_9)_2$ e $Co_4(PW_9)_2$, respectivamente, após 12 horas de reacção e para a razão molar sub/cat = 667. Na

presença de razões molares superiores, sub/cat = 1333 e 2000, com o catalisador $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, a eficiência de utilização do H_2O_2 atingiu valores superiores a 99%. Quando se utilizaram 9.8 mmol de peróxido de hidrogénio obtiveram-se valores significativamente mais baixos, não ultrapassando os 30% de eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio.

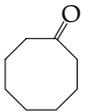
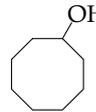
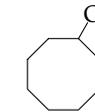
Também com estes polioxotungstatos de sanduíche $\text{M}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Mn^{II} e Co^{II} se verificou a completa inibição da reacção na presença de um caçador de radicais, neste caso o I_2 ⁸², podendo-se assim dizer que a oxidação do ciclooctano na presença dos POMs de sanduíche parece ser um processo radicalar.

5.2.3 PEROXOCOMPLEXOS

Os peroxocomplexos de tungsténio preparados, P-THA [$\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$] e P-BTBA [$\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4^{5-}$], mostraram ser bons catalisadores em reacções de epoxidação e, até à data, nunca foram testados na oxidação de alcanos. Assim, e utilizando as mesmas condições que as usadas para os polioxotungstatos estudados, sub/cat = 667 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$ e 9.8, fizeram-se os primeiros ensaios de que temos conhecimento utilizando estes peroxocomplexos de tungsténio na oxidação do ciclooctano. Na Tabela 5.6 encontram-se resumidos os resultados obtidos e na Figura 5.11 apresenta-se a evolução da conversão das reacções.

Quando se usou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 9.8$ verificaram-se elevados valores de conversão com ambos os peroxocomplexos, atingindo 646 e 667 TON, após 12 horas de reacção, com o **P-THA** e **P-BTBA**, respectivamente. Através da Figura 5.11 verifica-se que, após 6 horas de reacção com o peroxocomplexo P-THA, se atinge 90% de conversão (600 TON), enquanto com o peroxocomplexo P-BTBA se observa uma evolução mais gradual, chegando a 100% de conversão após 12h de reacção. Já para o caso de se usar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$, os resultados de conversão são ligeiramente mais baixos, 83 (551 TON) e 72% (480 TON) para P-THA e P-BTBA, respectivamente. Neste caso a evolução da reacção é semelhante para os dois peroxocomplexos (Figura 5.11), observando-se um aumento gradual, ao longo do tempo.

Tabela 5.6. Resultados da oxidação de ciclooctano com H₂O₂ catalisada por peroxocomplexos, após 12h (a).

CAT	H ₂ O ₂ usado (mmol)	Conversão (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
							
P-THA	9.8	97	646	3,86	24	11	65
P-THA	2	83	551	1,76	59	12	29
P-BTBA	9.8	100	667	3,43	28	2	70
P-BTBA	2	72	480	1,56	64	12	24

(a) 1 mmol de ciclooctano, 1,5 μmol de catalisador, num sistema homogêneo, com 1,5 mL de CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C; (b) mol de produtos/mol de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção, em mmol.

Em todos os ensaios, verificou-se a formação dos três produtos já referidos no Esquema 5.4. No que diz respeito à *selectividade*, obtiveram-se valores elevados para o hidroperóxido de ciclooctilo quando se usou excesso de H₂O₂ (66 e 70% com P-THA e P-BTBA, respectivamente, após 12h de reacção). Na presença do catalisador P-THA, verifica-se que o hidroperóxido tem um aumento até às 6h de reacção (Figura 5.12), atingindo o valor máximo (79%), após o qual se observa uma ligeira decomposição do mesmo em álcool e cetona. Na presença do P-BTBA houve também um aumento na selectividade para o hidroperóxido até às 9h de reacção (76%), decompondo-se

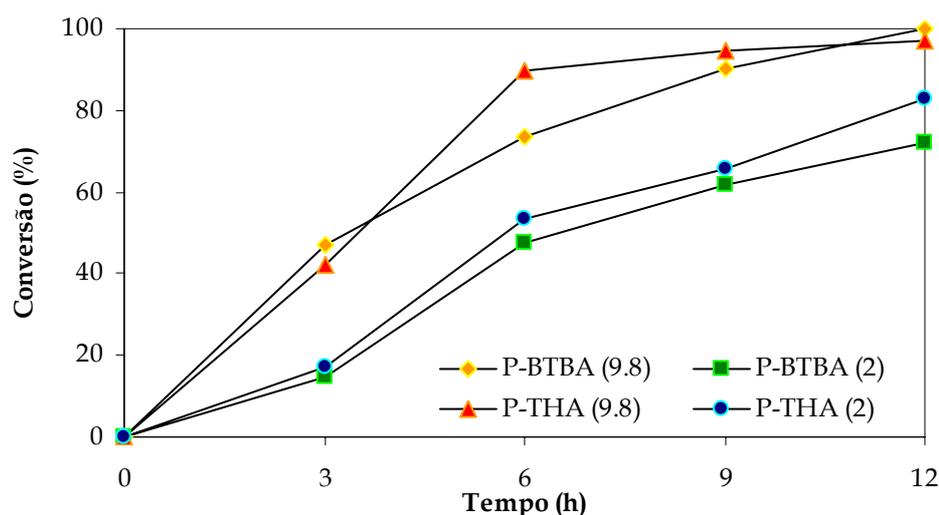


Figura 5.11. Evolução das reacções de oxidação do ciclooctano catalisada pelos peroxocomplexos P-BTBA e P-THA (1,5 μmol), com 1,5 mL de CH₃CN, para as razões molares H₂O₂/sub = 2.0 e 9.8.

depois em álcool e cetona. No entanto, verifica-se que esta decomposição, com os dois peroxocomplexos, é menor do que no caso dos polioxotungstatos mono-substituídos e sanduíche. Para razões $H_2O_2/sub = 2.0$, o produto maioritário foi a ciclooctanona, com ambos os catalisadores, durante toda a reacção (Figura 5.12).

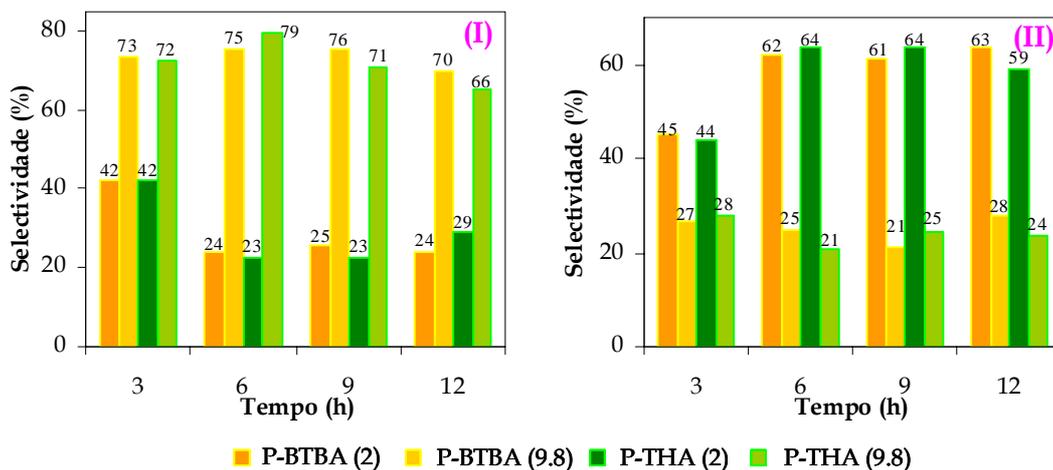


Figura 5.12. Selectividade para a formação de (I) hidroperóxido de ciclooctilo e (II) ciclooctanona obtida na reacção de oxidação do ciclooctano (1 mmol) catalisada pelos peroxocomplexos P-BTBA e P-THA (1.5 μ mol), com 1.5 mL de CH_3CN e H_2O_2 a 30% (2.0 ou 9.8 mmol), para diferentes tempos de reacção.

Quanto à eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio verificou-se que, para ambas as condições, o composto P-BTBA apresenta valores mais elevados do que o P-THA. No entanto, ambos apresentam valores bastante bons quando se usa 2.0 mmol de H_2O_2 , 75 e 76% para P-THA e P-BTBA, respectivamente. Como já se referiu no capítulo 3, os peroxocomplexos podem eles próprios ser considerados bons agentes oxidantes, não sendo por isso necessária a adição de um oxidante para que a reacção de oxidação ocorra⁹⁶. Daí ter-se efectuado um ensaio para cada um dos peroxocomplexos sem a adição de H_2O_2 , mas mantendo todas as outras condições. Verificou-se contudo que não houve qualquer oxidação do ciclooctano. Efectuou-se também um ensaio com um caçador de radicais, o I_2 , verificando-se a completa inibição da reacção, podendo-se assim dizer que se deverá tratar de um processo radicalar.

5.2.4 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

Neste ponto, pretende-se comparar os resultados da oxidação do ciclooctano obtidos neste trabalho, com o dos principais grupos de investigação que têm utilizado os polioxotungstatos (Tabela 5.1). Na Tabela 5.7 encontra-se um resumo dos nossos resultados. Verificou-se que, em condições de excesso de H₂O₂, todos os catalisadores apresentam bons resultados na oxidação do ciclooctano, com valores de TON acima dos 430. Além disso, praticamente todos os catalisadores apresentam o hidroperóxido de ciclooctilo como produto maioritário. Nestas condições, os catalisadores que apresentam maior actividade catalítica na oxidação do ciclooctano são o **BW₁₁Fe** e o **Fe₄(PW₉)₂** com

Tabela 5.7. Resumo dos resultados obtidos com todos os catalisadores utilizados na oxidação do ciclooctano, após 12h de reacção.

Catalisador	H ₂ O ₂ /sub	TON	Eficiência do H ₂ O ₂ (%)
BW₁₂	9.8	525	12
BW₁₁		547	10
BW₁₁Mn		632	21
BW₁₁Ru		438	8
BW₁₁Fe^(a)		648	14
Co₄(PW₉)₂		616	27
Mn₄(PW₉)₂		605	23
Fe₄(PW₉)₂^(b)		651	31
P-THA		646	31
P-BTBA		667	37
BW₁₂		2.0	520
BW₁₁	633		58
BW₁₁Mn	587		78
BW₁₁Ru	420		56
BW₁₁Fe^(a)	660		65
Co₄(PW₉)₂	567		79
Mn₄(PW₉)₂	452		62
Fe₄(PW₉)₂	645		74
P-THA	551		75
P-BTBA	480		76
Fe₄(PW₉)₂^(c)	1930		99

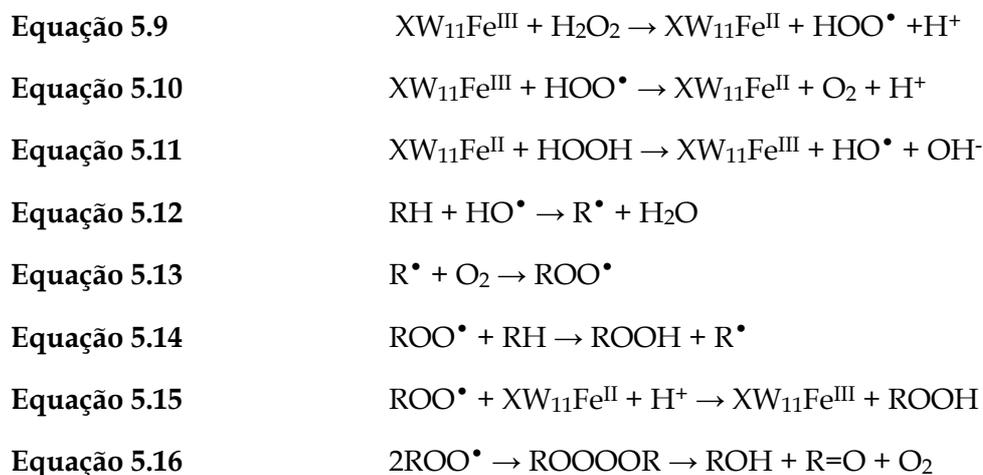
Condições: 1 mmol de ciclooctano, 1.5 μmol de catalisador, num sistema homogéneo, com 1.5 mL de CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C; (a) após 9h; (b) após 7h; (c) sub = 3 mmol.

648 e 651 TON após 9 e 7h, respectivamente. O valor máximo de TON (667) foi obtido com o composto **P-BTBA**, mas ao fim de 12h de reacção. Com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$, os mesmos catalisadores de Fe apresentaram 660 e 645 TON, respectivamente, após 12 horas de reacção. O BW_{11}Ru é o composto que apresenta piores resultados em ambas as condições. O maior valor de TON (1930) foi obtido com o catalisador $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, ao fim de 12h de reacção, quando se utilizou a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$ e 3 mmol de substrato, mantendo a quantidade de catalisador e de solvente das experiências referidas na Tabela 5.7 (TON máximo = 2000).

No que diz respeito à eficiência de utilização do H_2O_2 verificou-se que, com excesso de peróxido de hidrogénio, não se obtêm valores de eficiência acima dos 37%, já que em quase todos os casos o peróxido não consumido na reacção se decompôs significativamente. No entanto, quando se usa a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2.0$, a eficiência de utilização de H_2O_2 é bastante boa, com quase todos os catalisadores a apresentarem valores acima de 60% (com a excepção do BW_{11}Ru e BW_{11}). Obtêm-se valores de eficiência de uso do H_2O_2 superiores a 70% com os compostos BW_{11}Mn , $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, P-THA e P-BTBA e acima dos 99% no caso dos ensaios com $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ e $\text{sub} = 2$ ou 3 mmol. Para além disso, e apesar de não se terem efectuado estudos específicos, pressupõe-se que tanto os borotungstatos como os polioxoaniões de sanduíche mantêm a sua estrutura inalterada após a catálise, já que as condições reaccionais são idênticas às utilizadas na oxidação do *cis*-cicloocteno.

Tendo em atenção os resultados obtidos neste trabalho, pode-se dizer que, apesar de o mecanismo reaccional ser radicalar, alguns dos seus detalhes podem variar, dependendo do catalisador e das condições usadas. Isto pode ser resultado da existência de várias reacções possíveis em simultâneo, nomeadamente hidroperoxidação ou hidroxilação do alcano, decomposição do hidroperóxido e dismutação do H_2O_2 , catalisadas por metais como Fe ou Mn. Além disso, e tendo em conta os resultados obtidos com os aniões BW_{11} e BW_{12} , é bastante provável que, na presença dos aniões BW_{11}M e sanduíche a activação do peróxido de hidrogénio possa ocorrer simultaneamente nos átomos de W e M. Quando se usa um excesso de H_2O_2 , obtêm-se mais hidroperoxidação. Na presença dos catalisadores de ferro pressupõe-se que a formação do hidroperóxido ocorra, com iniciação pelo Fe^{III} , pela geração de radicais

hidroxilo, HO•⁹⁷, como foi descrito recentemente para vários complexos de ferro em acetonitrilo⁹⁸ e que se resume pelas Equação 5.9 a Equação 5.16⁶⁶:



A Equação 5.9 e a Equação 5.10 mostram a redução do Fe^{III} dos POMs na presença de H₂O₂ em acetonitrilo^{66,97,99,100}, não se verificando esta redução quando se usa água como solvente¹⁰¹. O oxigénio molecular necessário para se obter ROO• (Equação 5.13) pode ter origem, pelo menos em parte, no H₂O₂, formando-se *in situ* através da Equação 5.10 ou por dismutação do HOO•⁹⁷. Outros autores já sugeriram que os sistemas que envolvem complexos de ferro, com excesso de H₂O₂, podem produzir a sua própria atmosfera de O₂^{39,102}. Isto pode explicar o maior rendimento em hidroperóxido que se obteve quando se usou excesso de H₂O₂ e também o facto de as reacções efectuados sob N₂ não sofrerem grandes alterações a nível de conversão e de selectividade. A formação do álcool e da cetona pode ser explicada considerando também outras reacções do processo de Fenton (Equação 5.16)^{39,97}. Possivelmente, este mecanismo é aplicável também à oxidação do ciclo-hexano e do ciclododecano que se descreve em 5.3 e 5.4.

No caso dos aniões BW₁₁ e BW₁₂, onde só existe tungsténio, a activação do H₂O₂ ocorre provavelmente nos átomos de W através de uma sequência de reacções similares às descritas na presença dos POMs com vanádio⁶⁰, [PMo₁₁VO₄₀]⁴⁻ e [PMo₆V₅O₃₉]¹²⁻. Neste caso, assume-se que o primeiro passo é a coordenação da molécula de peróxido de hidrogénio ao V^V, com a formação de um POM com V^{IV} e HOO•, seguido da reoxidação

do POM e formação de radicais HO• através de reacções idênticas às descritas pela Equação 5.9 e Equação 5.11⁶⁰. A formação de complexos peroxo (ou hidropoxo) com estruturas de Keggin, ou relacionadas, com o grupo peroxo coordenado ao W, já foi sugerida antes, de forma a explicar os resultados catalíticos¹⁰³⁻¹⁰⁵. No entanto, este tipo de complexos raramente tem sido caracterizado estruturalmente¹⁰⁶.

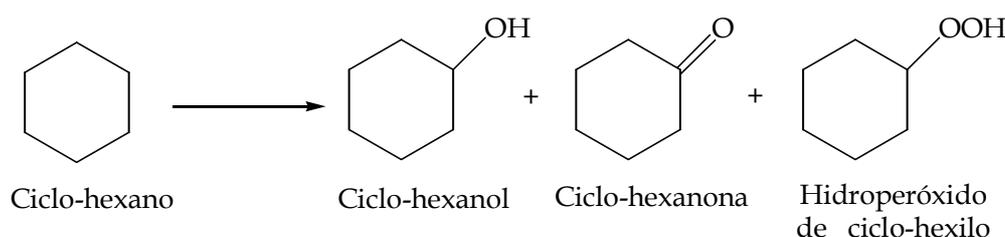
Parte do trabalho sobre a oxidação do ciclooctano descrito nesta tese encontra-se publicado¹⁰⁷. Para além deste, encontra-se publicado um outro estudo sobre a oxidação daquele substrato com H₂O₂ na presença de polioxotungstatos, efectuado no nosso grupo de trabalho, em que se utilizaram fosfotungstatos e silicotungstatos^{66,80}. Neste trabalho obtiveram-se resultados idênticos aos apresentados no trabalho descrito nesta tese, encontrando-se o melhor resultado com o composto PW₁₁Fe, que originou, após 6h de reacção, 500 e 598 TON com 2.0 e 9.8 mmol de peróxido de hidrogénio, respectivamente. Os resultados apresentados neste trabalho com os borotungstatos e, particularmente, com Fe₄(PW₉)₂ são, em geral, melhores do que os obtidos com os fosfotungstatos e os silicotungstatos. Verifica-se apenas que os silicotungstatos apresentam os melhores resultados de selectividade para o hidropéroxido, obtendo-se mesmo 100% de selectividade na presença do SiW₁₁, para uma conversão de 55%. Existe ainda um estudo de oxidação de ciclooctano com H₂O₂ e POMs em que foram usados polioxomolibdatos⁶⁰.

Comparando os nossos resultados de oxidação do ciclooctano com outros já publicados com outros oxidantes e na presença de polioxotungstatos (Tabela 5.1)^{57,64,65,67}, verificou-se que os resultados aqui apresentados são extremamente promissores. Isto porque, além dos turnovers referidos na literatura serem mais baixos do que o apresentado pelos catalisadores estudados neste trabalho, os sistemas descritos utilizam solventes com um grau de toxicidade elevado, o que é desaconselhado¹⁰⁸. Em nenhum destes trabalhos se observa o aparecimento do hidropéroxido, obtendo quase sempre a cetona e o álcool, mas sendo o principal produto a cetona. O grupo de **Shul'pin** foi dos poucos a observar a formação do hidropéroxido de ciclooctilo como produto da oxidação do ciclooctano. Com base no trabalho que tem sido publicado por este grupo pode também constatar-se que a oxidação de outros substratos originaram igualmente o hidropéroxido como produto principal na presença de H₂O₂; por exemplo, o *n*-heptano, o 2 e o 3-metil-hexano e o ciclo-hexano^{7,47,92}.

O grupo de **Neumann** estudou a oxidação de ciclooctano utilizando o anião do tipo sanduíche $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{ZnW}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ e ozono como oxidante, numa mistura de 50% de álcool *t*-butílico e água. Esta reacção ocorreu a 2°C e, após 45 minutos de reacção, este grupo obteve 38% de conversão do ciclooctano em ciclooctanona. Apesar do valor de conversão ser inferior a qualquer um dos sistemas catalíticos aqui estudados, é importante notar que este resultado de 38% de conversão é obtido ao fim de 45 minutos de reacção ⁶⁷.

5.3 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLO-HEXANO

A reacção de oxidação de ciclo-hexano (Esquema 5.5) foi estudada inicialmente com BW_{11}Fe e com $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ já que foi com estes que se obtiveram os melhores resultados na oxidação do ciclooctano. Depois de se efectuarem estes ensaios testaram-se outros catalisadores, incluindo fosfotungstatos e silicotungstatos.



Esquema 5.5. Reacção de oxidação do ciclo-hexano.

Assim, estudou-se a oxidação catalítica do ciclo-hexano variando a quantidade de substrato e a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub}$ (Tabela 5.8). Esta diferença nas condições reaccionais originou, essencialmente, valores de selectividade diferentes para os produtos da reacção. Na *ausência de catalisador*, e para qualquer das condições estudadas, não se observou qualquer produto de oxidação do ciclo-hexano, ocorrendo, no entanto, a decomposição do peróxido de hidrogénio que, após 12h de reacção, chegou aos 27%.

Tabela 5.8. Condições testadas na oxidação do ciclo-hexano em acetonitrilo e a 80°C.

Condições	Substrato (mmol)	Sub/Cat	H_2O_2 30% (mmol)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sub}$
Cat-1	1	667	2	2
Cat-2	1	667	4	4
Cat-3	2	1333	4	2

5.3.1 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS

No estudo da reacção de oxidação de ciclo-hexano, catalisada por vários POMs do tipo Keggin mono-substituídos com Fe^{III} e Mn^{III}, todas as condições indicadas na Tabela 5.8 foram usadas com o catalisador BW₁₁Fe enquanto que, para os restantes, apenas se testaram as condições cat-1. Na Tabela 5.9 encontram-se descritos os resultados obtidos, incluindo selectividade, TON e quantidade de peróxido de hidrogénio gasta durante a reacção.

Tabela 5.9. Oxidação do ciclo-hexano com peróxido de hidrogénio catalisada por POMs mono-substituídos, após 12h de reacção ^(a).

	Conversão (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
						
BW ₁₁ Fe-1	87	580	1.97	49	19	32
BW ₁₁ Fe-2 ^(d)	99	660	3.59	32	15	53
BW ₁₁ Fe-3	98	1307	3.86	26	17	57
PW ₁₁ Fe-1	99	660	1.98	15	4	81
SiW ₁₁ Fe-1	94	627	1.86	18	2	80
BW ₁₁ Mn-1	43	284	1.36	69	0	31
SiW ₁₁ Mn-1	97	647	1.95	51	15	34

(a) ciclo-hexano, 1.5 μmol de catalisador dissolvidos em 1.5 mL de CH₃CN, H₂O₂ a 30%, sob refluxo; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção; (d) após 6h de reacção.

Através da Figura 5.13 pode-se ver a evolução da oxidação do ciclo-hexano na presença do catalisador BW₁₁Fe. Verifica-se que, em qualquer das condições testadas, a evolução da oxidação do ciclo-hexano é gradual, atingindo *valores de conversão* acima dos 87%, após 12 horas de reacção. Para a razão molar sub/cat = 667 (cat-1 e cat-2) atinge-se 580 TON para 2 mmol de H₂O₂ e 660 TON no caso de se usar 4 mmol de peróxido de hidrogénio, observando-se neste caso que a reacção é relativamente rápida. Nas condições cat-3 verificou-se que, após 12h de reacção, se atinge 98% de conversão, o que equivale a 1307 TON. Na presença dos catalisadores XW₁₁Fe, com X = P e Si e XW₁₁Mn, com X = B e Si, utilizando as condições cat-1, registaram-se para todos bons resultados a nível de

conversão, com a obtenção de conversões acima dos 94%, após 12h de reacção, com excepção do BW₁₁Mn (Tabela 5.9).

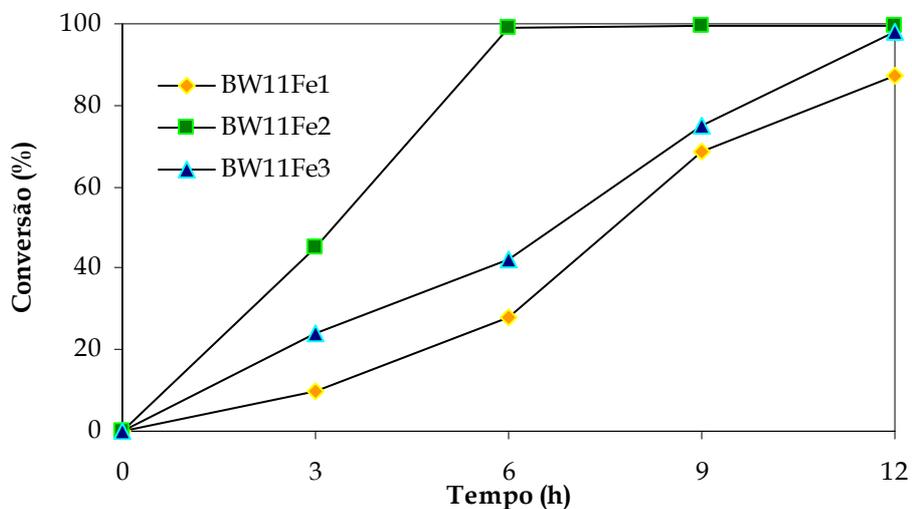


Figura 5.13. Reacção de oxidação do ciclo-hexano na presença do catalisador BW₁₁Fe (1.5 μ mol) em 1.5 mL de CH₃CN, utilizando H₂O₂ a 30%.

Verificou-se a obtenção de três produtos de reacção, ciclo-hexanol, ciclo-hexanona e hidroperóxido de ciclo-hexilo (Esquema 5.5), com todos os catalisadores testados e em todas as condições, excepto na presença do BW₁₁Mn em que não se obteve ciclo-hexanol. Como se pode ver através da Figura 5.14, nas condições cat-1 e na presença de BW₁₁Fe o produto maioritário é a ciclo-hexanona, enquanto nas condições cat-2 e cat-3, com maior concentração de H₂O₂, se passa a obter o hidroperóxido como produto maioritário. Isto é, quando se utilizaram 4 mmol de H₂O₂, independentemente da quantidade de substrato usado, atingiu-se valores de selectividade para o hidroperóxido de ciclo-hexilo de 53% e 57%, após 12h de reacção. Na presença dos catalisadores PW₁₁Fe e SiW₁₁Fe, nas condições cat-1, o produto maioritário é o hidroperóxido de ciclo-hexilo, atingindo valores de 81 e 80%, respectivamente, após 12h de reacção. Nestes casos verifica-se que, diferentemente do que se observou no caso da oxidação do ciclooctano, não parece haver uma decomposição tão rápida do hidroperóxido em relação à possível formação do composto. Já no caso dos catalisadores de manganês(III), BW₁₁Mn e SiW₁₁Mn, também nas condições cat-1, o produto maioritário é a ciclo-hexanona com 69 e 51%, respectivamente.

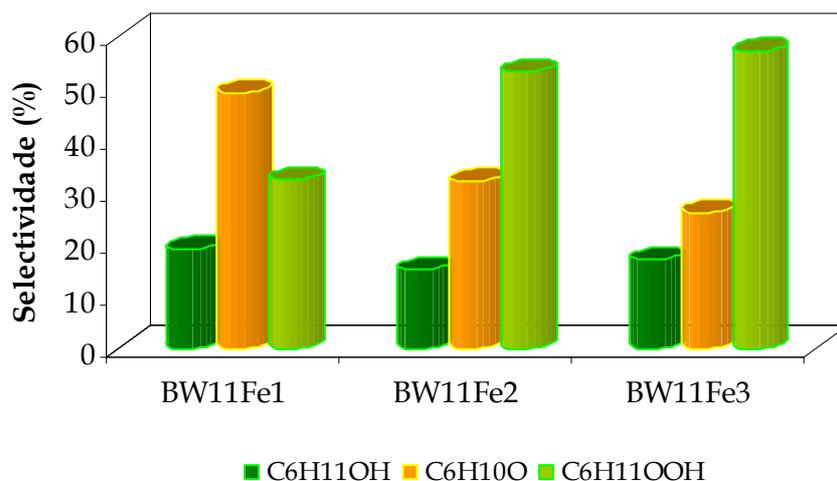


Figura 5.14. Valores de selectividade obtidos na reacção de oxidação do ciclo-hexano catalisada pelo $BW_{11}Fe$ ($1.5 \mu\text{mol}$) nas várias condições testadas, com 1.5 mL de CH_3CN , ao fim de 12h (6h para $BW_{11}Fe_2$).

Tal como se verificou na oxidação do ciclooctano, quando se usa H_2O_2 em excesso a sua *eficiência de utilização* é relativamente baixa. No caso da oxidação do ciclo-hexano observou-se o mesmo, já que na presença de uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 4$ e do composto $BW_{11}Fe$ apenas se obteve uma eficiência de 36%. No entanto, em qualquer dos casos em que se usou uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$ e $\text{sub}/\text{cat} = 667$ a eficiência é mais elevada, sempre acima dos 53%. Com os catalisadores $BW_{11}Fe$, $\text{SiW}_{11}Fe$ e $\text{SiW}_{11}Mn$ obtêm-se mesmo eficiências acima dos 60%, mais precisamente 66, 60 e 75%, respectivamente. No caso de estar na presença de uma razão molar $\text{sub}/\text{cat} = 1333$ e do catalisador $BW_{11}Fe$, a eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio chega aos 64%.

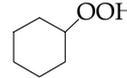
Também no caso da oxidação do ciclo-hexano se verificou o envolvimento de radicais livres na reacção através da utilização de um caçador de radicais, I_2 , que inibiu por completo a reacção de oxidação, o que sugere que, muito provavelmente, o mecanismo reaccional deverá ser idêntico ao sugerido no ponto 5.2.4 para a oxidação do ciclooctano.

5.3.2 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE

Na Tabela 5.10 encontram-se descritos os resultados obtidos no estudo da reacção de oxidação de ciclo-hexano, catalisada pelos POMs sanduíche $M_4(\text{PW}_9)_2$, com $M = \text{Fe}$,

Mn e Co, e na Figura 5.15 pode-se observar a correspondente variação da conversão ao longo do tempo.

Tabela 5.10. Oxidação do ciclo-hexano com peróxido de hidrogénio catalisada pelos POMs sanduíche, após 12h de reacção (a).

	Conversão (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)		
						
Fe ₄ (PW ₉) ₂ -1 ^(d)	94	628	1.92	41	6	53
Fe ₄ (PW ₉) ₂ -2 ^(d)	98	657	3.94	34	14	52
Fe ₄ (PW ₉) ₂ -3	100	1333	3.85	20	10	70
Co ₄ (PW ₉) ₂ -1	83	549	1.86	62	38	0
Co ₄ (PW ₉) ₂ -2	91	609	3.23	60	40	0
Mn ₄ (PW ₉) ₂ -1	68	453	1.51	59	41	0
Mn ₄ (PW ₉) ₂ -2	98	654	3.05	55	45	0

(a) ciclo-hexano, 1,5 μmol de catalisador em 1,5 mL de CH₃CN, H₂O₂ a 30%, sob refluxo; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção; (d) após 6h de reacção.

Utilizou-se o catalisador Fe₄(PW₉)₂ para testar as condições referidas na Tabela 5.8. Verificou-se que, para as condições cat-1 e cat-2, a reacção é relativamente rápida, atingindo 94 e 98% de conversão, ao fim de 6h de reacção, o que corresponde a 628 e 657 TON, respectivamente. Através da Figura 5.15-I verifica-se que, para ambas as condições, a evolução da reacção ao longo do tempo é idêntica, atingindo 100% de conversão (667 TON) ao fim de 12h de reacção. Com uma razão molar sub/cat = 1333, mas mantendo H₂O₂/sub = 2, a evolução é mais gradual, atingindo 100% de conversão ao fim de 12h de reacção, o que corresponde a 1333 TON. Com os catalisadores M₄(PW₉)₂, M = Mn e Co, nas duas condições utilizadas (condições cat-1 e cat-2), a evolução da reacção é idêntica com ambos os POMs (Figura 5.15-II). Após 12h de reacção registaram-se 98 e 91% de conversão com Mn₄(PW₉)₂ e Co₄(PW₉)₂, respectivamente, sendo necessário para isso usar a razão H₂O₂/sub = 4; caso contrário, os valores de conversão são ligeiramente inferiores (Tabela 5.10).

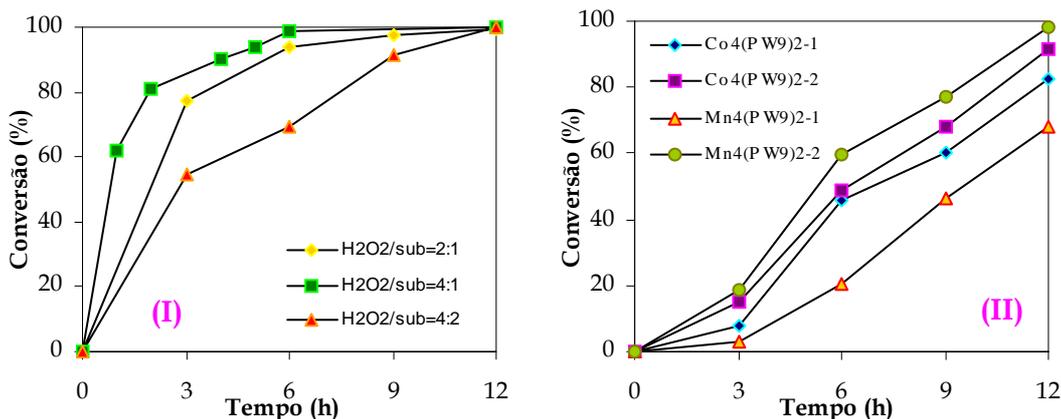


Figura 5.15. Evolução da reacção de oxidação do ciclo-hexano catalisada pelos POMs sanduíche (I) Fe₄(PW₉)₂ e (II) M₄(PW₉)₂M = Mn e Co (1.5 μmol), com 1.5 mL de CH₃CN e na presença das várias razões molares H₂O₂/sub (2:1, 4:1 e 4:2).

No que diz respeito à *selectividade* (Tabela 5.10), verificou-se a formação dos três produtos referidos anteriormente (Esquema 5.5). No caso de se usar o composto Fe₄(PW₉)₂, verificou-se sempre o aparecimento do hidroperóxido de ciclo-hexilo como produto maioritário no início da reacção (Figura 5.16-I). No entanto, observa-se em todos os casos a diminuição da selectividade para o hidroperóxido com o aumento do tempo de reacção. O aumento da ciclo-hexanona é maior do que o do ciclo-hexanol (Figura 5.16-II). Na presença dos POMs de sanduíche M₄(PW₉)₂, M = Mn e Co, ao fim de 12h de reacção

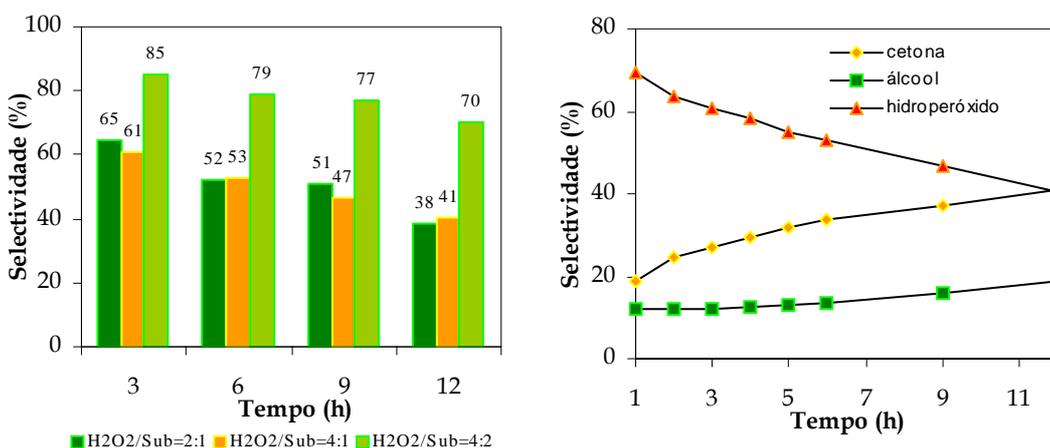


Figura 5.16. (I) Selectividade para a formação do hidroperóxido de ciclo-hexilo na reacção de oxidação do ciclo-hexano catalisada pelo Fe₄(PW₉)₂ (1.5 μmol), com 1.5 mL de CH₃CN e H₂O₂ a 30%; (II) Evolução da selectividade obtida com os vários produtos de reacção no caso de se estar na presença do composto Fe₄(PW₉)₂ e uma razão molar H₂O₂/Sub = 4:1.

não se verifica a existência do hidroperóxido de ciclo-hexilo, sendo o produto maioritário a ciclo-hexanona. Forma-se hidroperóxido de ciclo-hexilo, no início da reacção, na presença de $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$, mas nunca como produto maioritário, enquanto no caso do catalisador $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$ nunca se observa o aparecimento do hidroperóxido, quaisquer que sejam as condições utilizadas.

Obtiveram-se bons resultados de *eficiência de utilização do H_2O_2* quando se usou uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$. Com todos os POMs de sanduíche atingiram-se valores de eficiência acima dos 60%¹⁵. Quando se utilizou uma razão molar $\text{sub}/\text{cat} = 667$, atingiram-se valores de 69, 72 e 72% com os polioxotungstatos $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{Mn}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2$, respectivamente, após 12 horas de reacção. Na presença da razão molar $\text{sub}/\text{cat} = 1333$, com o catalisador $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, a eficiência de utilização do H_2O_2 atingiu o valor de 62%. Quando se utilizou uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 4$ obtiveram-se valores significativamente mais baixos, não ultrapassando os 50% de eficiência e com $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ a eficiência de uso do H_2O_2 foi mesmo muito mais baixa, não ultrapassando 33%.

Também com estes polioxotungstos de sanduíche $\text{M}_4(\text{PW}_9)_2$, $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Mn^{II} e Co^{II} , se verificou a completa inibição da reacção na presença de um caçador de radicais, I_2 ⁸², podendo-se assim sugerir que a oxidação do ciclo-hexano na presença dos POMs sanduíche é um processo radicalar.

5.3.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

A oxidação do ciclo-hexano com H_2O_2 , nos sistemas descritos neste capítulo, deu origem à formação de ciclo-hexanol, ciclo-hexanona e hidroperóxido de ciclo-hexilo, tendo-se verificado a produção deste último como produto maioritário apenas na presença dos catalisadores com Fe. No caso dos compostos sanduíche com Mn e Co, a quantidade de hidroperóxido identificada nos produtos de reacção foi sempre pequena ou nula.

Na Tabela 5.11 apresentam-se os valores de TON e eficiência de peróxido de hidrogénio nas melhores condições observadas para cada catalisador. Verifica-se que os catalisadores que apresentam maior actividade catalítica são $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, PW_{11}Fe , SiW_{11}Fe e SiW_{11}Mn com 667, 660, 627 e 647 TON após 12h, respectivamente, com uma razão molar

$H_2O_2/sub = 2$. No entanto, nestas condições, todos os catalisadores apresentam valores de TON acima dos 450, com exceção do $BW_{11}Mn$. No caso do catalisador $BW_{11}Fe$ foi possível obter 660 TON após 6h (Tabela 5.9), mas em condições de menor eficiência de H_2O_2 . Ao tentar obter melhores resultados a nível de turnover verificou-se que quer o $BW_{11}Fe$ quer o $Fe_4(PW_9)_2$ atingem valores bastante promissores, com 1307 e 1333 TON (de um máximo possível de 1333), respectivamente.

Tabela 5.11. Resumo dos resultados obtidos com todos os POMs utilizados como catalisadores na oxidação do ciclo-hexano, após 12h de reacção e na presença de uma razão molar $H_2O_2/sub = 2$.

Catalisador	Razão Molar sub/cat	TON	Eficiência do H_2O_2 (%)
$BW_{11}Fe$	667	580	66
$PW_{11}Fe$		660	57
$SiW_{11}Fe$		627	60
$BW_{11}Mn$		284	53
$SiW_{11}Mn$		647	75
$Fe_4(PW_9)_2$		667	69
$Co_4(PW_9)_2$		549	72
$Mn_4(PW_9)_2$		453	72
$BW_{11}Fe$	1333	1307	64
$Fe_4(PW_9)_2$		1333	62

Condições: ciclo-hexano, 1.5 μ mol de catalisador, num sistema homogéneo, com 1.5 mL de CH_3CN , H_2O_2 a 30%, sob refluxo.

No que diz respeito à eficiência de utilização do H_2O_2 verificou-se que, para a razão molar $H_2O_2/sub = 2$, aquela é bastante boa com quase todos os catalisadores (com exceção de $BW_{11}Mn$), apresentando valores acima dos 60% (Tabela 5.11). Obtiveram-se mesmo valores de eficiência de uso do H_2O_2 acima dos 70% com os compostos $SiW_{11}Mn$, $Co_4(PW_9)_2$ e $Mn_4(PW_9)_2$. No caso dos ensaios na presença do $Fe_4(PW_9)_2$ e $BW_{11}Fe$ com razão molar $H_2O_2/sub = 2$, mas com sub = 2 mmol, obtiveram-se também valores de eficiência de uso do H_2O_2 acima dos 60%, com 62 e 64%, respectivamente.

Comparando estes resultados de oxidação do ciclo-hexano com outros já publicados, pode-se dizer que os resultados obtidos neste trabalho são bastante bons já que, com conversão do substrato total ou quase total, com TON acima dos 1300 e com eficiência de uso de H_2O_2 acima dos 62%, estes resultados mostram ser dos melhores que

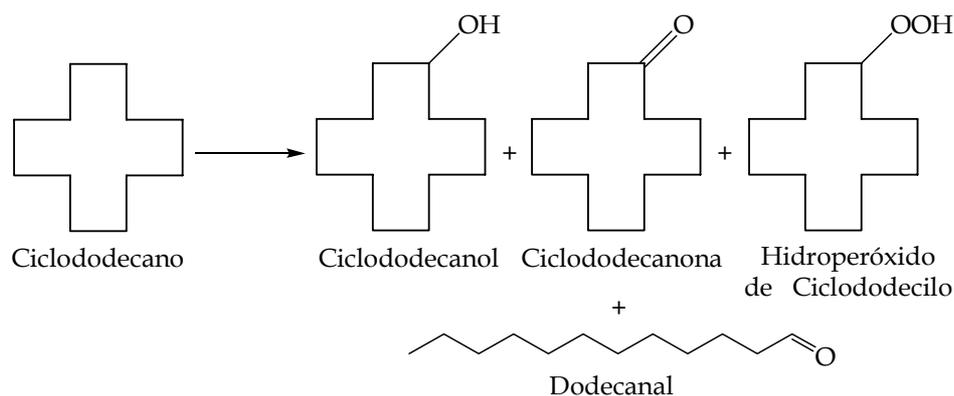
conhecemos para a oxidação do ciclo-hexano¹⁵. Apenas cinco estudos utilizam um sistema idêntico ao apresentado neste trabalho, com a utilização de H₂O₂ como oxidante, acetonitrilo como solvente e polioxotungstos como catalisadores^{58,71-74}. Para além disso, comparando com os trabalhos publicados com outros oxidantes, na presença de polioxotungstos (Tabela 5.2)^{54,56,57,62,63,65,67,71,75,76}, verificou-se que os resultados aqui apresentados são extremamente promissores. Tirando outro trabalho efectuado no nosso grupo⁷⁴, em mais nenhum se observa o aparecimento do hidroperóxido, obtendo-se quase sempre a cetona e o álcool, sendo o principal produto a cetona.

Um dos trabalhos que apresenta bons resultados é o de **Mansuy e seus colaboradores**, já que atingiram 920 TON, após 2h de reacção, na presença do composto [PW₁₁MnO₃₉]⁴⁻ e à temperatura de 20°C, utilizando PhIO como oxidante. A nível de selectividade, o resultado obtido por este grupo é bastante diferente do apresentado neste trabalho, já que o produto maioritário é o ciclo-hexanol⁶². No entanto, este grupo utiliza um oxidante mais tóxico e um solvente clorado.

5.4 NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO DE CICLODODECANO

A oxidação do ciclododecano com H₂O₂ na presença de um conjunto de polioxotungstos substituídos com ferro foi estudada neste trabalho, pela primeira vez, de maneira sistemática. Os polioxometalatos usados foram Fe₄(PW₉)₂ e XW₁₁Fe, X = B, P e Si. Já tinha sido realizado no nosso grupo um estudo com PW₁₁ e PW₁₁Fe^{79,80}. Usaram-se apenas os aniões substituídos com Fe^{III} por estes serem os que apresentaram melhores resultados na oxidação de ciclooctano e ciclo-hexano. O ciclododecano só é significativamente solúvel em acetonitrilo quando a temperatura é elevada, o que dificulta o estudo desta reacção. Para além dos três produtos obtidos na oxidação dos outros alcanos, o álcool, a cetona e o hidroperóxido, obteve-se também um aldeído (Esquema 5.6).

Na *ausência de catalisador*, e para qualquer das condições estudadas, não se observou qualquer produto de oxidação do ciclododecano, ocorrendo, no entanto, a decomposição do peróxido de hidrogénio que, após 12h de reacção, se observou ser de 13%.



Esquema 5.6. Reacção de oxidação do ciclododecano.

5.4.1 POLIOXOTUNGSTATOS DO TIPO SANDUÍCHE

Começou-se pelos estudos catalíticos com o composto sanduíche $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, já que este apresentou sempre os melhores resultados na oxidação de ciclooctano e ciclo-hexano. As reacções de oxidação do ciclododecano foram realizadas usando 1 mmol de substrato em acetonitrilo e à temperatura de 80°C . As condições testadas encontram-se apresentadas na Tabela 5.12. Procurou-se obter condições reaccionais de forma a minimizar os problemas resultantes da baixa solubilidade do ciclododecano no espaço de tempo que

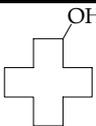
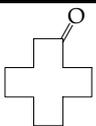
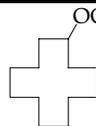
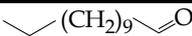
Tabela 5.12. Condições testadas na oxidação do ciclododecano.

Condições	Catalisador (μmol)	Sub/Cat	CH_3CN (mL)	H_2O_2 30% (mmol)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sub}$
Cat-1	1.5	667	3	2	2
Cat-1a	1.5	667	3	4	4
Cat-1b	1.5	667	3	6	6
Cat-2	5	200	3	2	2
Cat-2a	5	200	3	4	4
Cat-2b	5	200	3	6	6
Cat-3	5	200	5	2	2
Cat-3a	5	200	5	4	4
Cat-3b	5	200	5	6	6
Cat-4a	1.5	667	5	4	4
Cat-4b	1.5	667	5	6	6

decorre entre a recolha e a injeção da amostra. As condições testadas podem-se dividir em duas distintas, em que se varia a quantidade de catalisador obtendo-se assim razões molares sub/cat = 667 (com cat = 0.0015 mmol) ou 200 (com cat = 0.005 mmol). Para cada uma destas variou-se a quantidade de acetonitrilo (3 ou 5 mL) e a quantidade de peróxido de hidrogénio (entre 2 e 6 mmol).

Na Tabela 5.13 encontram-se descritos os resultados obtidos, incluindo selectividade, TON e quantidade de peróxido de hidrogénio gasta durante a reacção, na oxidação de ciclododecano, catalisada pelo POM sanduíche $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$. Na presença de uma razão molar sub/cat = 200, verifica-se que se obtiveram valores de *conversão* acima dos 72%, o que equivale a valores superiores a 144 TON, excepto no caso de se usar 2 mmol de H_2O_2 , com 5 mL de CH_3CN , onde se obteve 55% de conversão.

Tabela 5.13. Resultados obtidos na reacção de oxidação do ciclododecano com H_2O_2 catalisada pelo composto sanduíche $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, ao fim de 12 horas^(a).

Catalisador	Conv. (%)	TON ^(b)	H_2O_2 (mmol) ^(c)	Selectividade (%)			
							
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-1}$	68	453	1.72	28	45	21	6
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-1a}$	75	487	3.04	18	51	27	4
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-1b}$	86	573	4.93	16	51	29	4
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-2}$	72	144	1.81	18	58	16	8
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-2a}$	76	152	3.18	20	53	20	7
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-2b}$	80	161	4.98	17	54	22	7
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-3}$	55	110	1.69	7	59	18	16
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-3a}$	72	144	3.01	8	51	23	18
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-3b}$	78	156	4.83	7	51	20	22
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-4a}$	65	432	3.12	19	61	16	4
$\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2\text{-4b}$	69	458	4.65	15	48	34	3

(a) 1 mmol de ciclododecano, num sistema homogéneo, com CH_3CN e H_2O_2 a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H_2O_2 gasta durante o tempo de reacção.

No caso de se estar na presença de uma razão molar sub/cat = 667 verificou-se a obtenção de conversões acima dos 65%, em qualquer das condições utilizadas, com

valores de TON acima dos 432. Verifica-se também que, no caso de utilizar mais solvente, 5 mL de CH_3CN , os valores de conversão obtidos são ligeiramente mais baixos, provavelmente devido à menor concentração da solução. Assim, o melhor resultado foi obtido com esta razão molar, na presença de 3 mL de acetonitrilo e de 6 mmol de H_2O_2 , atingindo 573 TON (86% de conversão), ao fim de 12h de reacção.

Na Figura 5.17 pode-se ver que a evolução da reacção de oxidação do ciclododecano ao longo do tempo para as várias condições testadas é muito semelhante. Isto é, obtêm-se bons valores de conversão logo após 3h de reacção, acima dos 62%, verificando-se depois um aumento muito ligeiro em qualquer das condições usadas. No caso da reacção que apresenta melhores resultados, condições cat-1b, verifica-se a obtenção de 77% de conversão após 3h de reacção (516 TON), valor superior ao obtido com quase todas as outras condições ao fim de 12h de reacção.

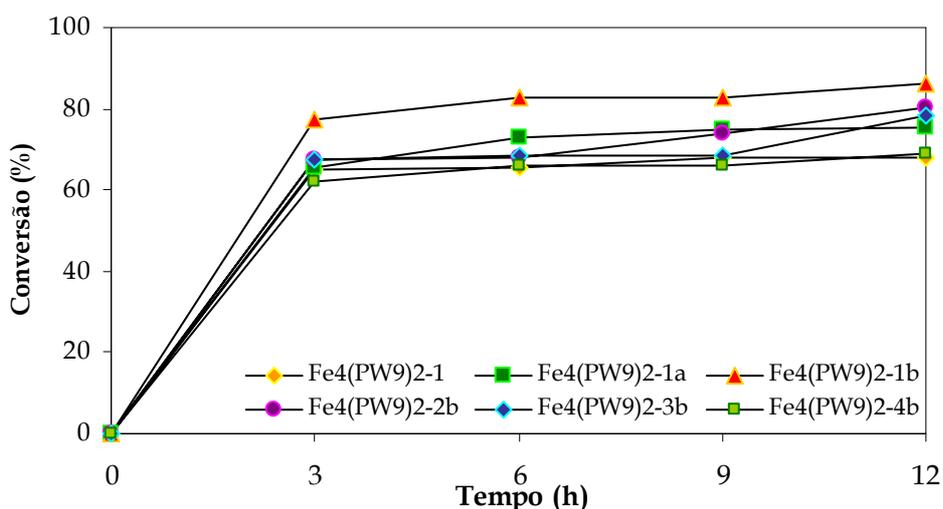


Figura 5.17. Evolução da reacção de oxidação do ciclododecano (1 mmol) catalisada por $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, utilizando algumas das condições testadas.

Nestes estudos com o catalisador $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ verificou-se sempre a obtenção dos quatro produtos referidos no Esquema 5.6, o ciclododecanol, a ciclododecanona, o hidroperóxido de ciclododecilo e também o dodecanal. No entanto, em qualquer das condições, a ciclododecanona foi o produto maioritário ao fim de 12h, obtendo-se quase sempre valores acima dos 50% de selectividade. Contudo, estes resultados não espelham o que se observa durante a reacção, pois, como se pode ver através da Figura 5.18, no caso de se usar uma razão molar sub/cat = 667 e 4 ou 6 mmol de peróxido de hidrogénio, verifica-se que, no início da reacção, o hidroperóxido de ciclododecilo é o produto

maioritário. No caso de se pretender obter o dodecanal deve-se utilizar as condições menos concentradas (5 mL de CH_3CN), com uma razão molar sub/cat = 200, condições cat-3, cat-3a e cat-3b, com as quais se obtiveram valores de selectividade para este composto acima dos 16%.

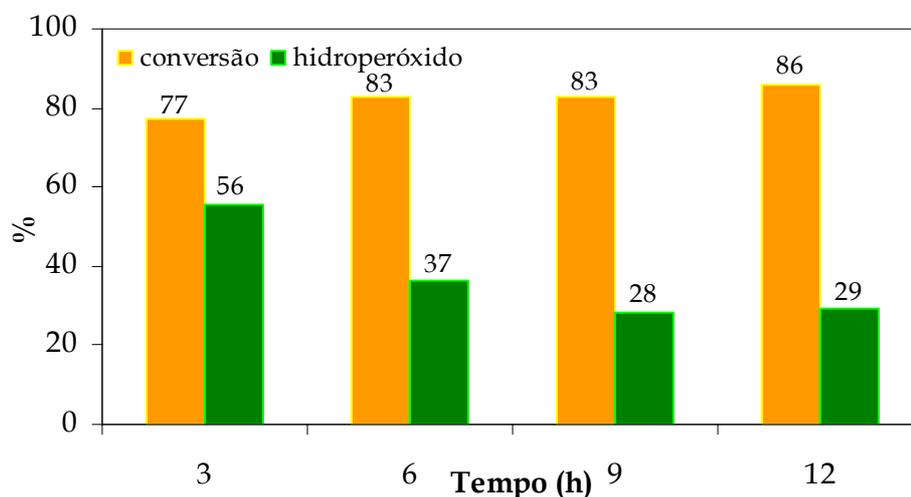


Figura 5.18. Comparação da evolução de conversão do ciclododecano (1 mmol) versus selectividade para o hidroperóxido de ciclododecilo, na presença de $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ (1.5 μmol), com 3 mL de CH_3CN e H_2O_2 a 30% (6 mmol).

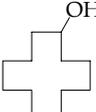
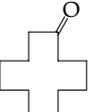
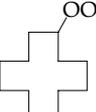
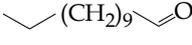
De forma semelhante ao que se observou na oxidação do ciclooctano e do ciclo-hexano, também neste caso a eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio é relativamente baixa quando se utilizam razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub}$ superiores a 2, obtendo-se valores na ordem dos 38% com uma razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 4$ e na ordem dos 25% com uma razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 6$, independentemente da quantidade de catalisador e de solvente usada. Quando na presença de uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$, verificam-se melhores valores de eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio, normalmente acima dos 55%.

Como para os outros cicloalcanos, não ocorreu a oxidação do ciclododecano na presença de um caçador de radicais. Pode-se assim dizer que a oxidação do ciclododecano na presença do POM de sanduíche $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$ é um processo radicalar, tal como já tinha sido observado para a oxidação do ciclooctano e do ciclo-hexano.

5.4.2 POLIOXOTUNGSTATOS MONO-SUBSTITUÍDOS

Os polioxotungstos mono-substituídos por Fe^{III} (borotungstato, fosfotungstato e silicotungstato) foram estudados como catalisadores na oxidação do ciclododecano nalgumas das condições usadas com o anião sanduíche Fe₄(PW₉)₂. Na Tabela 5.14 encontram-se descritos os resultados obtidos na presença de BW₁₁Fe, incluindo selectividade, TON e quantidade de peróxido de hidrogénio gasta durante a reacção.

Tabela 5.14. Resultados obtidos na reacção de oxidação do ciclododecano catalisada por BW₁₁Fe, ao fim de 12 horas (a).

Catalisador	Conv. (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)			
							
BW ₁₁ Fe-1	61	407	1.91	32	58	3	7
BW ₁₁ Fe-1a	67	447	3.95	29	59	4	8
BW ₁₁ Fe-1b	70	467	5.03	22	52	17	9
BW ₁₁ Fe-2b	42	84	4.93	29	46	18	7
BW ₁₁ Fe-3b	36	72	4.82	33	44	16	7
BW ₁₁ Fe-4b	31	207	4.91	23	50	21	6

(a) 1 mmol de ciclododecano, num sistema homogéneo, com CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção.

Na presença de uma razão molar sub/cat = 667 e 3 mL de CH₃CN verifica-se a obtenção de *conversões* acima dos 60%, o que equivale a valores de TON superiores a 407, após 12h de reacção. Com todas as outras condições as conversões obtidas são relativamente mais baixas. Pode-se mesmo ver, através da Figura 5.19-I, que mostra a evolução da oxidação do ciclododecano na presença do catalisador BW₁₁Fe nas várias condições estudadas, que nas condições cat-1, cat-1a e cat-1b se verifica um aumento gradual da conversão ao longo do tempo até à obtenção de 61, 67 e 70%, respectivamente, após 12h de reacção. No entanto, verifica-se que o aumento entre as 9h e as 12h de reacção é inferior ao observado nos outros intervalos de tempo, podendo isto indicar que mesmo com mais tempo de reacção o valor da conversão não iria aumentar substancialmente.

Para todas as outras condições estudadas parece observar-se um período de indução até às 9h de reacção, após o qual se verifica um aumento bastante maior.

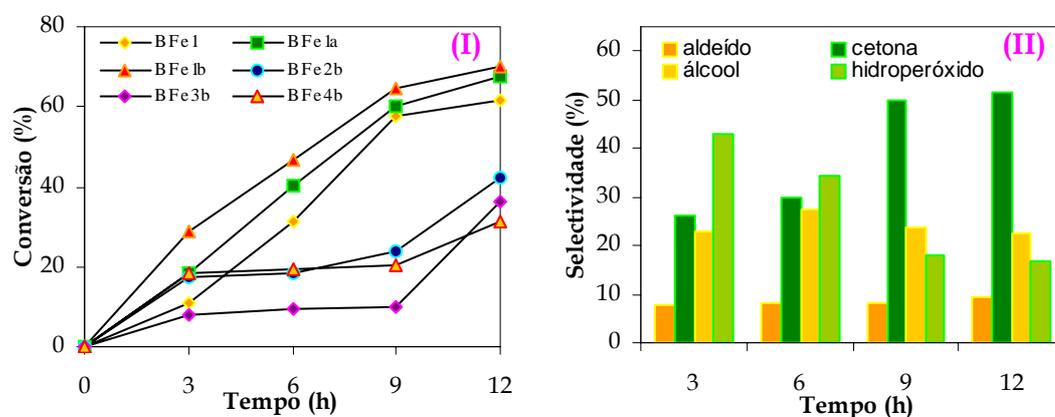


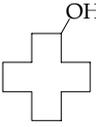
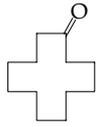
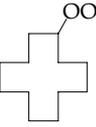
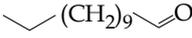
Figura 5.19. (I) Evolução da reacção de oxidação do ciclododecano catalisada por $BW_{11}Fe$, utilizando as várias condições testadas, em CH_3CN e com H_2O_2 a 30%; (II) Selectividade para os produtos de reacção obtidos nas condições $BW_{11}Fe-1b$.

Em relação à *selectividade*, os resultados são idênticos aos já observados na presença do catalisador $Fe_4(PW_9)_2$, obtendo-se também os quatro produtos (Esquema 5.6) e a ciclododecanona como produto maioritário após 12h de reacção, com valores de selectividade acima dos 44% (Tabela 5.14). No entanto, nas melhores condições (cat-1b) verifica-se que, no início da reacção, se obtém o hidroperóxido de ciclododecilo como produto maioritário, Figura 5.19-II. O seu desaparecimento posterior é acompanhado de um aumento da quantidade de ciclododecanona, verificando-se também, após algum tempo, uma diminuição da quantidade de ciclododecanol, que possivelmente também se transforma em ciclododecanona. Nas outras condições estudadas a ciclododecanona forma-se logo no início da reacção como produto maioritário.

Após trabalho efectuado com o composto $BW_{11}Fe$, realizaram-se os mesmos estudos com os compostos $PW_{11}Fe$ e $SiW_{11}Fe$. Assim, e observando a Tabela 5.15 e a Tabela 5.16, pode-se observar que, com o fosfotungstato se obtém melhores resultados do que com o $SiW_{11}Fe$, atingindo *conversões* acima dos 54%, para qualquer das condições. Na presença do silicotungstato o melhor resultado foi obtido nas condições cat-1b, alcançando 273 TON (41%), ao fim de 12h de reacção. Ao comparar estes resultados com os obtidos com $BW_{11}Fe$, verifica-se que na presença do $PW_{11}Fe$ se registaram conversões

ligeiramente superiores nas condições cat-1b, atingindo os 487 TON versus 467 TON para o $BW_{11}Fe$, mas bastante mais elevadas nas condições cat-2b, cat-3b e cat-4b.

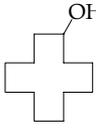
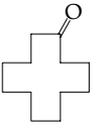
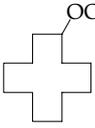
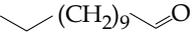
Tabela 5.15. Resultados obtidos na reacção de oxidação do ciclododecano catalisada por $PW_{11}Fe$, ao fim de 12 horas (a).

Catalisador	Conv. (%)	TON ^(b)	H_2O_2 (mmol) ^(c)	Selectividade (%)			
							
$PW_{11}Fe-1$	57	380	1.48	38	42	10	10
$PW_{11}Fe-1a$	67	447	3.45	31	45	17	7
$PW_{11}Fe-1b$	73	487	4.53	18	44	25	13
$PW_{11}Fe-2b$	69	138	4.61	21	52	19	8
$PW_{11}Fe-3b$	65	130	4.49	28	51	14	7
$PW_{11}Fe-4b$	54	360	4.43	16	47	29	8

(a) 1 mmol de ciclododecano, num sistema homogéneo, com CH_3CN e H_2O_2 a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H_2O_2 gasta durante o tempo de reacção.

No que diz respeito à *selectividade* observa-se o mesmo comportamento para os três polioxotungstatos do tipo Keggin mono-substituídos com Fe, com formação de quatro produtos de reacção (Esquema 5.6) e ciclododecanona como produto maioritário, após 12h de reacção, com valores de selectividade acima dos 42%. No entanto, também na presença de fosfotungstato ou de silicotungstato se verificou a obtenção do hidroperóxido de ciclododecilo como produto maioritário no início da reacção, nas condições cat-1b, como se pode ver na Figura 5.20. No caso do $PW_{11}Fe$, em praticamente todos os ensaios se observou a obtenção do hidroperóxido como produto principal no início da reacção, havendo posteriormente a sua decomposição em ciclododecanona e ciclododecanol. No entanto, também se observa, posteriormente, a oxidação do ciclododecanol, como se verificou na presença do $BW_{11}Fe$. Com qualquer dos três compostos mono-substituídos se verifica a obtenção do dodecanal com selectividade idêntica.

Tabela 5.16. Resultados obtidos na reacção de oxidação do ciclododecano catalisada por SiW₁₁Fe, ao fim de 12 horas ^(a).

Catalisador	Conv. (%)	TON ^(b)	H ₂ O ₂ (mmol) ^(c)	Selectividade (%)			
							
SiW ₁₁ Fe-1	25	167	0.64	32	56	4	8
SiW ₁₁ Fe-1a	32	213	2.07	33	50	9	8
SiW ₁₁ Fe-1b	41	273	2.88	25	52	18	5
SiW ₁₁ Fe-2b	24	48	2.36	27	48	18	7
SiW ₁₁ Fe-3b	23	46	2.73	21	54	17	8
SiW ₁₁ Fe-4b	20	133	2.67	23	50	19	8

(a) 1 mmol de ciclododecano, num sistema homogéneo, com CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C; (b) moles de produtos/moles de catalisador; (c) quantidade de H₂O₂ gasta durante o tempo de reacção.

De modo idêntico ao observado na presença do composto de sanduíche, também nestes casos a eficiência de utilização do peróxido de hidrogénio é relativamente baixa quando se utilizam razões molares H₂O₂/sub superiores a 2, obtendo-se valores na ordem dos 25% com uma razão H₂O₂/sub = 4 e abaixo dos 22% com uma razão H₂O₂/sub = 6, independentemente da quantidade de catalisador e de solvente usadas. Os melhores

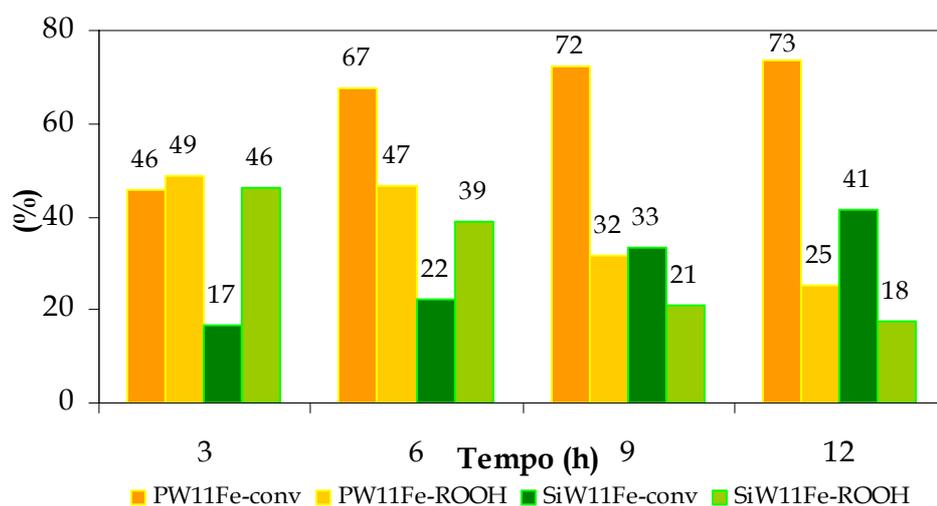


Figura 5.20. Comparação da evolução da reacção de oxidação do ciclododecano e da selectividade para o hidroperóxido na presença dos POMs mono-substituídos XW₁₁Fe (1.5 μmol), X = P e Si, com 3 mL de CH₃CN e 6 mmol de H₂O₂ a 30%.

valores de eficiência de utilização do H_2O_2 verificam-se para a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 2$, com percentagens acima dos 52%. Entre os três POMs mono-substituídos verificou-se, nas condições cat-1, que o SiW_{11}Fe é o anião que menos decompõe o peróxido de hidrogénio, apresentando 63% de eficiência de uso do H_2O_2 . Assim, não se pode dizer que valores baixos de conversão sejam devidos à dismutação do H_2O_2 , isto é, o fraco rendimento na oxidação do ciclododecano não se deve à concorrência entre as duas reacções.

Para os três polioxotungstatos mono-substituídos, na presença de I_2 , verificou-se a completa inibição da reacção, tal como já tinha sido observado na presença do composto de sanduíche, $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, e para a oxidação dos outros cicloalcanos, podendo-se assim sugerir também neste caso que a oxidação do ciclododecano é um processo radicalar.

5.4.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM A BIBLIOGRAFIA

Antes de fazer qualquer comparação com outros resultados publicados é importante comparar entre si os resultados obtidos neste trabalho. Assim, ao observar a Tabela 5.17 verifica-se que os melhores resultados em termos de número de turnover foram obtidos nas condições **cat-1b**, que correspondem a razões molares $\text{sub}/\text{cat} = 667$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub} = 6$, utilizando 1 mmol de substrato em 3 mL de acetonitrilo. No entanto, nestas condições a eficiência do uso de peróxido de hidrogénio é bastante baixa, inferior a 27%. Para obter bons valores de eficiência do uso de H_2O_2 é necessário utilizar uma razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub}$ mais baixa. Nas condições **cat-1**, que correspondem a condições idênticas às cat-1b mas usando apenas 2 mmol de peróxido de hidrogénio, obtêm-se valores de eficiência entre 53 e 64%. No que diz respeito à conversão do ciclododecano verificou-se que o catalisador que apresentou melhores resultados foi o $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, com 573 TON após 12h. Quanto à selectividade verificou-se que todos os compostos estudados na oxidação do ciclododecano apresentam um comportamento idêntico, com obtenção da ciclododecanona como produto maioritário após 12h de reacção, mas com a possibilidade de obter o hidroperóxido de ciclododecilo como produto maioritário caso se termine a reacção ao fim de 3h. Além disso, caso se pretenda obter o dodecanal com rendimento razoável, deve utilizar-se as condições menos concentradas (5 mL de CH_3CN), com uma razão molar $\text{sub}/\text{cat} = 200$ e na presença do composto $\text{Fe}_4(\text{PW}_9)_2$, condições cat-3b, com as quais se obtiveram valores de selectividade para este composto na ordem dos 22%.

Tabela 5.17. Resumo dos melhores resultados obtidos com os POMs utilizados como catalisadores na oxidação do ciclododecano, após 12h de reacção.

Catalisador	TON	Eficiência do H ₂ O ₂ (%)
Fe ₄ (PW ₉) ₂ -1	453	60
BW ₁₁ Fe-1	407	53
PW ₁₁ Fe-1	380	59
SiW ₁₁ Fe-1	167	64
Fe ₄ (PW ₉) ₂ -1b	573	27
BW ₁₁ Fe-1b	467	22
PW ₁₁ Fe-1b	487	25
SiW ₁₁ Fe-1b	273	22

Condições: 1 mmol de ciclododecano, num sistema homogéneo, com 1.5 µmol de catalisador, com 3mL de CH₃CN e H₂O₂ a 30%, a 80 °C.

Excepto o trabalho realizado no nosso laboratório^{79,80}, até à data não se conhece nenhum trabalho efectuado com polioxometalatos na oxidação deste substrato. Assim, apenas se podem fazer comparações com os trabalhos conhecidos efectuados na presença de outros catalisadores e/ou de outros oxidantes, que não o peróxido de hidrogénio. Dos poucos trabalhos publicados, em sistemas homogéneos, com peróxido de hidrogénio, o que apresenta melhores resultados é o de *Chavasiri e seus colaboradores*, que apenas obtiveram 7,5 TON após 24h de reacção, à temperatura ambiente. Estes autores usaram FeCl₃.6H₂O como catalisador e uma mistura piridina/ácido acético como solvente, o que significa elevada toxicidade deste sistema⁸³. *Barton e seus colaboradores* efectuaram também um estudo de oxidação do ciclododecano mas usando O₂, na presença de H₂S e de ácido picolínico, obtendo 128 TON após 6h de reacção²³. O grupo de *Selvam* efectuou também alguns estudos sobre a oxidação do ciclododecano, mas em fase heterogénea, na presença de H₂O₂, em que obteve 90% de conversão a uma temperatura de 100°C, após 12h de reacção. No entanto, utilizaram um solvente com elevado grau de toxicidade (mistura de ácido acético + CH₂Cl₂), o que por si só condiciona o resultado que se obtém^{78,88,89}. Além disso, dos trabalhos publicados sobre a oxidação do ciclododecano o apresentado neste trabalho é o único a obter hidroperóxido de ciclododecilo e algum dodecanal.

5.5 CONCLUSÕES

Embora tenhamos apresentado conclusões parciais na discussão dos resultados elaborada ao longo deste capítulo, pretende-se neste ponto fazer um exercício comparativo de forma a ter a percepção rápida quanto ao melhor catalisador, para este tipo de substratos, no que se refere à conversão máxima obtida, mas principalmente no que se refere à selectividade obtida em cada caso.

Na oxidação de *ciclooctano* os catalisadores mais activos foram **BW₁₁Fe** e **Fe₄(PW₉)₂** com 648 e 651 TON após 9 e 7h, respectivamente, na presença de excesso de H₂O₂. O composto **P-BTBA** deu origem também a resultados muito promissores, já que registou 667 TON após 12h de reacção. Este resultado é extremamente importante, já que foi pela primeira vez observada a utilização de peroxocomplexos de tungsténio na oxidação de alcanos. Na presença de quantidades praticamente estequiométricas de peróxido de hidrogénio obtiveram-se resultados semelhantes no que diz respeito à conversão, mas precisando de mais tempo de reacção, enquanto a nível de eficiência de utilização do H₂O₂ os valores obtidos foram melhores. O maior valor de TON (1930) foi obtido com o catalisador **Fe₄(PW₉)₂**, ao fim de 12h de reacção, quando se utilizou a razão molar H₂O₂/sub = 2.0 e 3 mmol de substrato, com valores de eficiência de uso do peróxido de hidrogénio superiores a 99%. Praticamente todos os catalisadores apresentam o hidroperóxido de ciclooctilo como produto maioritário. No entanto, para assegurar este facto, deve-se utilizar as condições de H₂O₂/sub = 9.8.

Na oxidação de *ciclo-hexano* verificou-se que os catalisadores mais activos foram **Fe₄(PW₉)₂**, **PW₁₁Fe**, **SiW₁₁Fe** e **SiW₁₁Mn** com 667, 660, 627 e 647 TON após 12h, respectivamente, com uma razão molar H₂O₂/sub = 2, obtendo também bons valores de eficiência de H₂O₂, acima dos 60%. Com **BW₁₁Fe** foi possível obter também 660 TON após 6h, mas em condições de menor eficiência de H₂O₂. Os maiores valores de TON foram obtidos para **BW₁₁Fe** e **Fe₄(PW₉)₂**, que atingiram valores bastante promissores, com **1307** e **1333** TON, respectivamente. Na presença dos catalisadores de ferro, o hidroperóxido de ciclo-hexilo foi obtido como produto maioritário.

Os melhores resultados na oxidação do *ciclododecano* observaram-se com razões molares sub/cat = 667 e H₂O₂/sub = 6, utilizando 1 mmol de substrato em 3 mL de acetonitrilo. O catalisador mais activo foi o **Fe₄(PW₉)₂**, com 573 TON após 12h de reacção,

mas apresentando valores de eficiência do H_2O_2 relativamente baixas. Verificou-se também que todos os compostos estudados na oxidação do ciclododecano apresentam um comportamento idêntico, com obtenção da ciclododecanona como produto maioritário após 12h de reacção. No entanto, no caso de se pretender obter maior quantidade de hidroperóxido de ciclododecilo deve-se terminar a reacção ao fim de 3h.

5.6 REFERÊNCIAS

1. C. C. Romão, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 1994, **53**, 19.
2. B. Meunier, em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, vol. **2**, 173.
3. C. L. Hill (ed.), *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley, Nova Iorque, 1989.
4. R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2437.
5. R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. J. Jones e V. R. Ziatdinov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **220**, 7.
6. C. A. Tolman, J. D. Druliner, M. J. Nappa e N. Herron, em *Activation and Functionalization of Alkanes*, C. L. Hill (ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, cap. **10**.
7. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
8. C. Walling e S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4275.
9. C. Walling e G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 844.
10. C. Walling e G. M. El-Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 848.
11. C. Walling, G. M. El-Taliawi e R. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 133.
12. K. U. Ingold, *Aldrichim. Acta*, 1989, **22**, 69.
13. U. Schuchardt, W. A. Carvalho e E. V. Spinacé, *Synlett*, 1993, **10**, 713.
14. R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Nova Iorque, 1981, cap. **11**.
15. U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé e E. L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **211**, 1.
16. G. W. Parshall e S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1992, 237.
17. K. Weissmehl e H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3ª edição, VCH, Weinheim, 1997, 191.
18. D. H. R. Barton, M. J. Gastiger e W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 41.
19. D. H. R. Barton e N. Ozbalik, em *Activation and Functionalization of Alkanes*, C. L. Hill (ed.), Wiley, Nova Iorque, 1989, cap. **9**.
20. D. H. R. Barton, *Aldrichim. Acta*, 1990, **23**, 3.

21. D. H. R. Barton, S. D. Bévière, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller e W.-G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2147.
22. D. H. R. Barton, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, **25**, 237.
23. D. H. R. Barton, T. Li e J. MacKinnon, *Chem. Commun.*, 1997, 557.
24. D. H. R. Barton e N. C. Delanghe, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 4471.
25. D. H. R. Barton, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 5805.
26. D. H. R. Barton e T. Li, *Chem. Commun.*, 1998, 821.
27. U. Schuchardt, C. E. Z. Krähebühl e W. A. Carvalho, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 955.
28. R. Pereira, M. Rufo e U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1994, **5**, 83.
29. M. J. Perkins, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, **25**, 229.
30. B. Singh, J. R. Long, G. C. Papaefthymiou e P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5824.
31. P. Stavropoulos, R. Çelenligil-Çetin e A. E. Tapper, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 745.
32. D. H. R. Barton e D. Doller, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 1567.
33. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000, cap. 9, 371.
34. U. Schuchardt, W. A. Carvalho, R. Pereira e E. V. Spinacé, em *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, D. H. R. Barton, A. E. Martell e D. T. Sawyer (eds.), Plenum, Nova Iorque, 1993, pág. 243.
35. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000, cap. 1, 8.
36. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 1894, **65**, 899.
37. F. Haber e J. J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 1934, **147**, 332.
38. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8**, 125.
39. F. Gozzo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **171**, 1.
40. I. A. Salem, M. El-Maazawi e A. B. Zaki, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2000, **32**, 643.
41. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000, cap. 10, 430.

42. M. H. C. Cruz, Y. N. Kozlov, E. R. Lachtera e G. B. Shul'pin, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 634.
43. M. Vennat, P. Herson, J.-M. Brégeault e G. B. Shul'pin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 908.
44. G. B. Shul'pin, *C. R. Chimie*, 2003, **6**, 163.
45. L. G. Cuervo, Y. N. Kozlov, G. Süß-Fink e G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **218**, 171.
46. G. B. Shul'pin, G. Süß-Fink e L. S. Shul'pina, *Chem. Commun.*, 2000, 1131.
47. G. B. Shul'pin, *J. Chem. Res. (S)*, 2002, 351.
48. K. Chen, M. Costas e L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 672.
49. G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov e I. G. Pechenkina, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1238.
50. G. V. Nizova, C. Bolm, S. Ceccarelli, C. Pavan e G. B. Shul'pin, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, 1238.
51. U. Schuchardt, D. Mandelli e G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 6487.
52. D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **125**, 129.
53. C. L. Hill e C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **143**, 407.
54. R. Neumann e C. A.-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1324.
55. J. E. Lyons, P. E. Ellis Jr., H. K. Myers Jr., G. Suld e W. A. Langdale, U. S. Patente 4.804.187, Feb. 7, 1989.
56. M. Faraj e C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1487.
57. M. Bressan, A. Morvillo e G. Romanello, *J. Mol. Catal.*, 1992, **77**, 283.
58. N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto e M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9267.
59. A. M. Khenkin e R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6437.
60. G. Süß-Fink, L. Gonzalez e G. B. Shul'pin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **217**, 111.
61. N. V. Kirilova, N. I. Kuznetsova, L. I. Kuznetsova, V. I. Zaikovskii, S. V. Koscheev e V. A. Likholobov, *Catal. Lett.*, 2002, **34**, 163.
62. D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. K. Lyon e R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7222.
63. R. Neumann e A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5753.
64. C. L. Hill, R. F. Renneke e M. Faraj, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **66**, 21.
65. W. Nam, S. J. Yang e H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1996, **17**, 625.

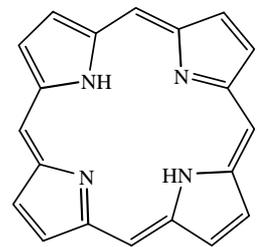
-
66. M. S. S. Balula, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **222**, 159.
67. R. Neumann e A. M. Khenkin, *Chem. Commun.*, 1998, 1967.
68. R. Neumann e M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5066.
69. R. Neumann, A. M. Khenkin e M. Dahan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1587.
70. N. Mizuno, M. Tateishi, T. Hirose e M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 1993, 2137.
71. N. Mizuno, C. Nozaki, T. Hirose, M. Tateishi e M. Iwamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 159.
72. N. Mizuno, I. Kiyoto, C. Nozaki e M. Misono, *J. Catal.*, 1999, **181**, 171.
73. N. Mizuno, *Catal. Surveys Jpn.*, 2000, **4**, 149.
74. M. M. Q. Simões, C. M. M. Conceição, J. A. F. Gamelas, P. M. D. N. Domingues, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, A. J. V. Ferrer-Correia e R. A. W. Johnstone, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**, 461.
75. T. Hayashi, A. Kishida e N. Mizuno, *Chem. Commun.*, 2000, 381.
76. Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto e M. Misono, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 161.
77. M. Stockenhuber, R. W. Joyner, J. M. Dixon, M. J. Hudson e G. Grubert, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2001, **44**, 367.
78. P. Selvam e S. E. Dapurkar, *J. Catal.*, 2005, **229**, 64.
79. M. M. Q. Simões, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2000.
80. M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, M. S. S. Balula, J. A. F. Gamelas, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, *Catal. Today*, 2004, **91-92**, 211.
81. E. A.-Jaudet, D. H. R. Barton, E. Csuhai e N. Ozbalik, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1657.
82. D. H. R. Barton, F. Launay, V. N. Le Gloahec, T. Li e F. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 8491.
83. W. Chavasiri e D. O. Jang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2000, **21**, 353.
84. M. A. Cambor, A. Corma e J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 1993, **13**, 82.
85. J. Tateiwa, H. Horiuchi e S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1995, 2013.
86. D. Satoh, H. Matsushashi, H. Nakamura e K. Arata, *Catal. Lett.*, 2003, **89**, 105.
87. X. Baucherel, L. Gonsalvi, I. W. C. E. Arends, S. Ellwood e R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 286.

88. S. K. Mohapatra e P. Selvam, *Catal. Lett.*, 2004, **93**, 47.
89. P. Selvam e S. K. Mohapatra, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 137.
90. H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 734.
91. A. Butler, M. J. Clague e G. E. Meister, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 625.
92. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2879.
93. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000, cap. 8, 318.
94. A. E. Gekhman, I. P. Stalarov, N. I. Moiseeva, V. L. Rubajlo, M. N. Vargaftik e I. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **275-276**, 453.
95. N. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, V. A. Likhobolov, *Kinet. Catal.*, 1992, **33**, 415.
96. F. P. Ballistreri, E. Barbuzzi, G. A. Tomaselli e R. M. Toscano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 229.
97. C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, 1999.
98. G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov, L. G. Cuervo e G. Süß-Fink, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 317.
99. L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Fedotov e V. A. Likhobolov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **111**, 81.
100. L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Kuznetsova, M. A. Fedotov e V. A. Likhobolov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 389.
101. J. E. Toth, J. D. Melton, D. Cabelli, B. H. J. Bielski e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1952.
102. D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **165**, 297.
103. E. Ishikawa e T. Yamase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **142**, 61.
104. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner e R. Zhang, *Synlett*, 2002, 2011.
105. W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner e R. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1721.

106. J. Server-Carrió, J. Bas-Serra, M. E. González-Nunez, A. Garcia-Gastaldi, G. B. Jameson, L. C. W. Baker e R. Acerete, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 977.
107. I. C. M. S. Santos, M. S. S. Balula, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *Synlett*, 2003, 1643.
108. X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, C. F. Campana e C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4208.

Capítulo 6

ASSOCIAÇÃO DE PORFIRINAS E POLIOXOMETALATOS



6.1 INTRODUÇÃO	211
6.1.1 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.....	211
6.1.2 METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES.....	213
6.1.3 ASSOCIAÇÃO DE PORFIRINAS E POLIOXOMETALATOS	215
6.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES	216
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	219
6.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	220
6.3.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	221
6.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	225
6.3.4 OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	229
6.4 CONCLUSÕES	232
6.5 REFERÊNCIAS	234

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreve-se a síntese e a caracterização de um conjunto de compostos resultantes da associação de *porfirinas* ou *metaloporfirinas* com polioxometalatos. Desta associação esperava-se obter um novo tipo de catalisadores bi-funcionais, em que a acção catalítica das duas espécies se reforçasse. Os estudos catalíticos envolvendo estas associações foram efectuados no grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro ^{1,2} e não serão descritos nesta tese.

6.1.1 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS

Os complexos de macrociclos tetrapirrólicos naturais, dos quais se destacam as metaloporfirinas (Figura 6.1), desempenham um papel de importância vital em vários processos biológicos. A sua presença nas células é indispensável em processos fundamentais à existência e manutenção da vida, como transporte de oxigénio, transferência de electrões e catálise de importantes reacções metabólicas ³.

As porfirinas são compostos que apresentam uma estrutura macrocíclica aromática constituída por quatro pirróis unidos por quatro pontes metínicas (Figura 6.1). Esta estrutura foi proposta pela primeira vez em 1912 por Küster, mas no entanto, só em 1929 foi confirmada por Hans Fischer quando ele e os seus colaboradores conseguiram sintetizar o heme (Figura 6.1), complexo de ferro (II) da protoporfirina IX ^{4,5}.

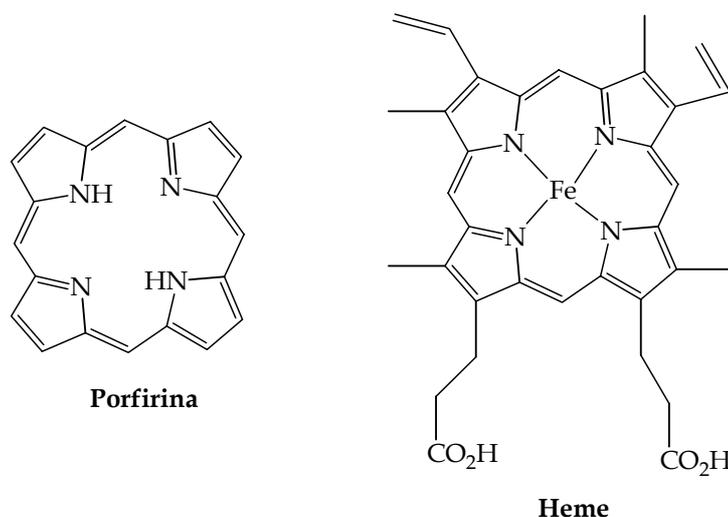


Figura 6.1. Estrutura base do núcleo porfirínico e do heme (uma metaloporfirina).

Os derivados porfirínicos são constituídos por um núcleo base - porfirina - podendo depois apresentar uma grande diversidade de substituintes quer nas posições pirrólicas quer nas posições metínicas. No sistema de nomenclatura introduzido por Hans Fisher, a chamada de nomenclatura clássica, as posições “interpirrólicas” são designadas por posições *meso* e são representadas pelas letras gregas α , β , γ e δ , os carbonos pirrólicos adjacentes aos átomos de azoto são designados por posições α -pirrólicas e não são numerados, enquanto os carbonos pirrólicos periféricos são designados por posições β -pirrólicas e numerados de 1 a 8 (Figura 6.2)⁵. As metaloporfirinas são compostos de coordenação formados a partir de aniões derivados de porfirinas, após a perda dos prótons ligados aos átomos de N, com iões metálicos.

Na nomenclatura de Hans Fisher o nome atribuído aos compostos porfirínicos estava, muitas vezes, relacionado com alguma disfunção a que se encontravam associados tais derivados, ou então com o organismo de onde tinham sido isolados pela primeira vez. Daí, por vezes, ser um pouco limitada, principalmente quando os substituintes eram diferentes, pois passavam a existir isómeros. Assim foi necessário adoptar uma nomenclatura que permitisse sistematizar os nomes destes macrociclos. A IUPAC introduziu um sistema no qual todos os átomos de carbono e de azoto são numerados de 1 a 24 (Figura 6.2)⁵. No presente trabalho será adoptada a nomenclatura clássica.

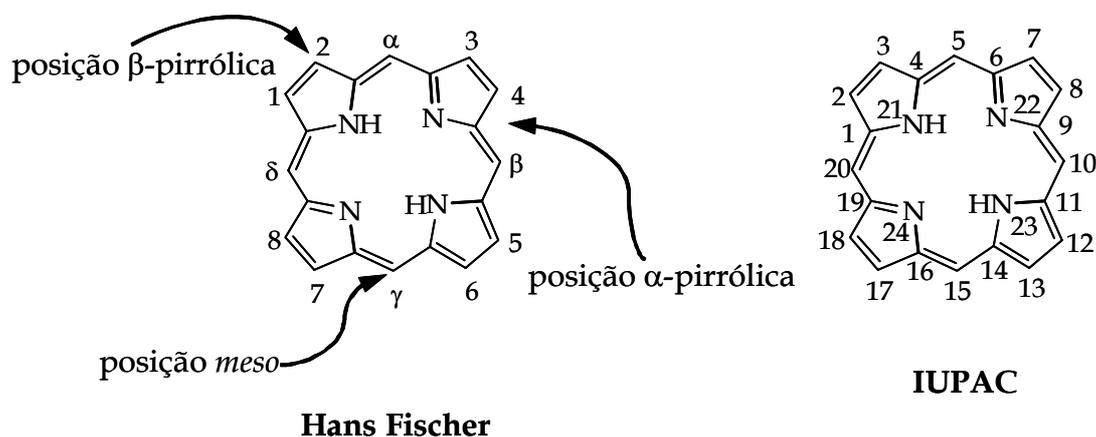
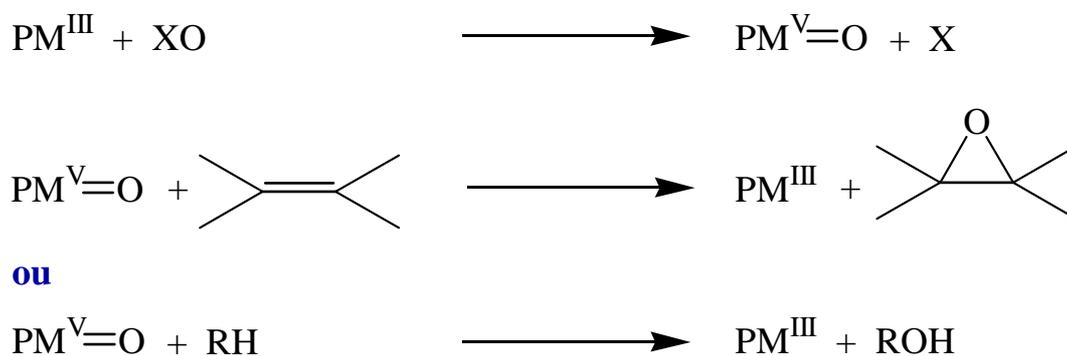


Figura 6.2. Sistema de numeração do macrociclo porfirínico segundo Hans Fisher e segundo a IUPAC⁵.

6.1.2 METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES

Nas últimas décadas tem-se procurado compreender a acção de determinadas metaloporfirinas naturais, como o citocromo P-450, como catalisadores de reacções de oxidação que se desenrolam em processos biológicos. O uso de modelos sintéticos tem a vantagem de permitir ultrapassar o problema do isolamento da estrutura biológica, que se pode tornar moroso e complicado. Surgiu, assim, a partir de 1979, um conjunto de estudos envolvendo complexos metálicos da *meso*-tetrafenilporfirina (TPP - Figura 6.3) ⁶⁻¹⁰. Uma grande variedade de metaloporfirinas, principalmente de Fe^{III} ou Mn^{III}, em sistemas apropriados, demonstrou capacidade para catalisar reacções de oxidação (Esquema 6.1) com vários dadores de oxigénio, como iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, hidroperóxidos de alquilo, peróxido de hidrogénio, monopersulfato de potássio, perácidos, *N*-óxidos de aminas, monoperóxifalatos de manganês, periodato de tetrabutylamónio, ozono e oxigénio molecular, mas sendo necessária neste último caso a presença de um agente redutor (NaBH₄, H₂ + Pt, Zn) ⁹.



P = porfirina

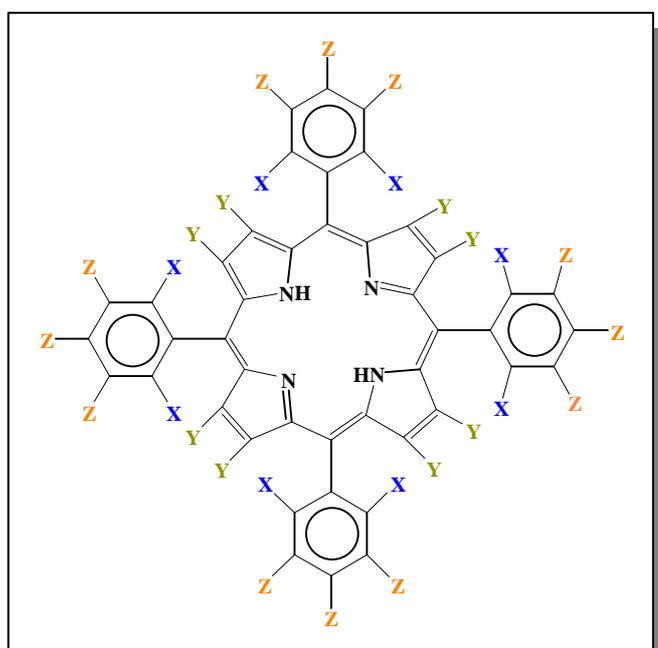
M = Fe, Mn, Cr

XO = PhIO, NaOCl, RO₂H, H₂O₂, KHSO₅, R₃NO

Esquema 6.1. Reacções de transferência de oxigénio catalisadas por metaloporfirinas ³.

Um problema fundamental nas oxidações catalisadas pelas metaloporfirinas é a tendência para a destruição dos ligandos porfirínicos quando na presença de agentes oxidantes. Portanto, para além de estudos relacionados com a selecção dos dadores de oxigénio mais aconselháveis, foi também necessário desenvolver metaloporfirinas estáveis nos meios reaccionais utilizados ³.

Os complexos de porfirinas sem qualquer grupo substituinte, como é o caso da TPP (X , Y ou Z igual a H - Figura 6.3), são designados como catalisadores de primeira geração e apresentam uma actividade catalítica baixa. Esta ineficiência deve-se ao facto de haver a formação de espécies com pontes de oxigénio $[P-M^n-O-M^n-P]$, que são cataliticamente inertes, ou à destruição do ligando. Quando os grupos fenilo do macrociclo porfirínico apresentam substituintes nas posições *orto*, como é o caso da TDCPP (Figura 6.3), a sua estabilidade e actividade catalítica aumentam. Estes complexos, designados catalisadores de segunda geração, apresentam ainda ligações β -pirrólicas vulneráveis à oxidação ³.



Ligando	X	Y	Z
TPP	H	H	H
TF ₅ PP	F	H	F
TDCPP	Cl	H	H
β -Br ₈ TDCPP	Cl	Br	H
β -Cl ₈ TDCPP	Cl	Cl	H
β -Br ₈ TF ₅ PP	F	Br	F
β -F ₈ TF ₅ PP	F	F	F

Figura 6.3. Estruturas de ligandos porfirínicos halogenados ^{3,11}.

Os catalisadores de terceira geração, como é o caso dos complexos da β -Br₈TDCPP (Figura 6.3), possuem ainda substituintes atractores de electrões nas posições β -pirrólicas, o que lhes vai conferir uma maior estabilidade nas condições do meio reaccional e assim uma maior actividade catalítica⁸. A sua estabilidade oxidativa pode ainda ser significativamente aumentada quando há uma substituição total dos 28 átomos de hidrogénio das posições β -pirrólicas e dos grupos fenilo por halogéneo, como β -Br₈TF₅PP (Figura 6.3). Pelo menos em parte, isto pode dever-se ao facto de, nos complexos de ferro(III), haver um aumento da electrofilicidade e acessibilidade das espécies oxidáveis activas. As porfirinas de terceira geração foram consideradas eficientes na hidroxilação de alcanos e, em alguns casos, observa-se mesmo uma boa selectividade para a obtenção do álcool¹².

Outra estratégia usada para evitar a decomposição das porfirinas durante o ciclo catalítico consiste na imobilização das metaloporfirinas num suporte sólido. Estes sistemas podem prevenir a destruição do catalisador, permitindo obter superior selectividade devido ao ambiente local proporcionado pelo suporte. Para além disso, visto tratar-se de catálise heterogénea, é possível recuperar o catalisador e assim reutilizá-lo^{9,13,14}.

6.1.3 ASSOCIAÇÃO DE PORFIRINAS E POLIOXOMETALATOS

O interesse no desenvolvimento de materiais mistos orgânicos/inorgânicos com propriedades que possam levar a novas aplicações tem vindo a aumentar. Em particular, os polioxometalatos foram, recentemente, associados a vários tipos de moléculas orgânicas de forma a preparar novos compostos com propriedades ópticas, magnéticas e eléctricas interessantes^{15,16}. Os compostos com POMs do tipo Keggin e porfirinas têm sido pouco considerados neste contexto^{17,18}, apesar de as associações resultantes poderem apresentar um conjunto de propriedades físicas e químicas potencialmente interessantes para diversas aplicações. De facto, a associação de polioxometalatos e metaloporfirinas pode originar sistemas em que as propriedades catalíticas das duas espécies se reforçam e em que se pode verificar uma estabilização das metaloporfirinas em relação à sua desactivação durante os ciclos catalíticos. Apesar de, individualmente, tanto as metaloporfirinas como os polioxometalatos serem bastante estudados, são raros os

estudos catalíticos que referem a associação dos polioxometalatos com as porfirinas. O único trabalho publicado envolvendo catálise relata estudos de oxidação fotocatalítica homogénea na presença de porfirinas de Fe^{III} e sais de TBA de [PW₁₂O₄₀]³⁻¹⁹⁻²¹ ou [W₁₀O₃₂]⁴⁻²².

Apenas dois artigos relatam a preparação de compostos com porfirinas e heteropolianiões. Attanasio e Bachechi prepararam compostos de transferência de carga a partir do complexo de Zn^{II} da *meso*-tetrafenilporfirina e heteropolioxoaniões de Keggin¹⁷. Durante o nosso trabalho²³⁻²⁷, foi publicada a síntese de um composto derivado da *meso*-tetraquis(*N*-benzil-4-piridínio)porfirina e do anião [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻¹⁸. Vários estudos relataram, ainda, a preparação de eléctrodos de carbono vítreo modificados com associações entre metaloporfirinas e aniões de Keggin, que foram utilizados na electrocatálise da redução do oxigénio^{18,28-30}.

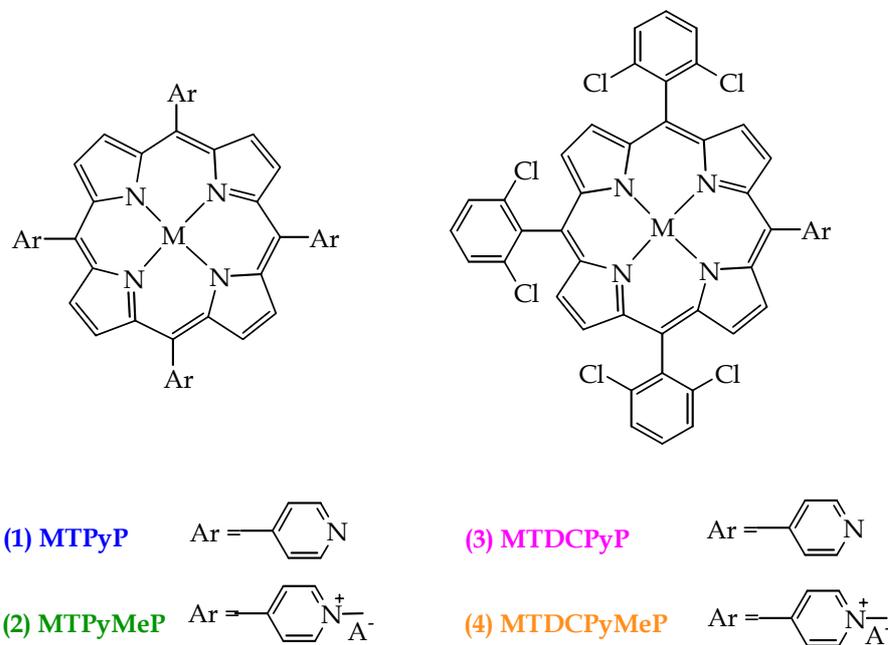
6.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES

Os compostos descritos neste capítulo foram preparados pela reacção dos heteropoliácidos H₃PM₁₂O₄₀·*n*H₂O e H₄SiM₁₂O₄₀·*n*H₂O, M = W e Mo, com porfirinas ou metaloporfirinas contendo um ou quatro grupos substituintes 4-piridilo ou *N*-metil-4-piridínio nas posições *meso* (Esquema 6.2). Para os estudos catalíticos desenvolveram-se compostos com metaloporfirinas de Mn^{III}. Embora as porfirinas livres, M = 2H, e o complexo de zinco, M = Zn, não tenham interesse catalítico, as suas associações com os POMs também foram sintetizadas, para comparação, de forma a contribuírem para a caracterização destes novos materiais orgânico-inorgânicos.

As porfirinas utilizadas neste trabalho foram as seguintes (Esquema 6.2):

- ↳ *meso*-tetraquis(4-piridil)porfirina (**H₂TPyP**), para além do seu complexo de Mn^{III} e Zn^{II};
- ↳ *meso*-tetraquis(*N*-metil-4-piridínio)porfirina (**H₂MeTPyP**), para além do seu complexo de Mn^{III};
- ↳ *meso*-tris(2,6-diclorofenil)-(4-piridil)porfirina (**H₂TDCPPyP**), para além do seu complexo de Mn^{III};
- ↳ *meso*-tris(2,6-diclorofenil)-(*N*-metil-4-piridínio)porfirina (**H₂TDCPMePyP**), para além do seu complexo de Mn^{III}.

A maior parte das porfirinas e metaloporfirinas usadas foram cedidas por colegas do grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. No entanto, algumas das metaloporfirinas foram preparadas pelo autor desta dissertação.



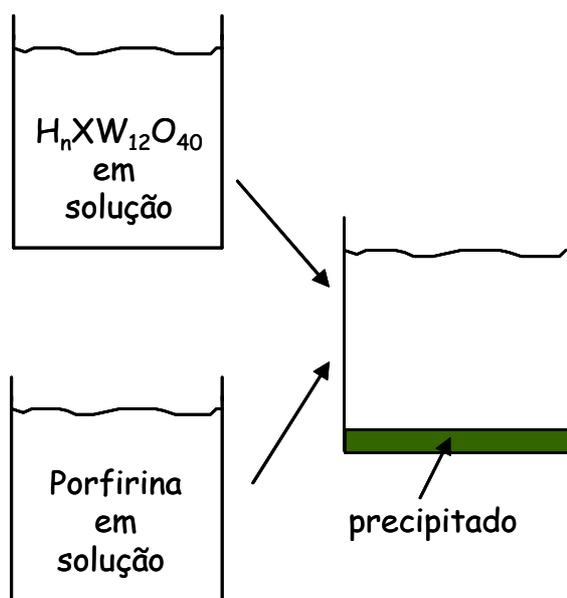
a) M = 2H b) M = Zn c) M = Mn(Cl)

A = I quando 2a e 4a A = Cl quando 2c e 4c

Esquema 6.2. Porfirinas usadas neste trabalho.

As associações preparadas baseiam-se na combinação dos heteropolianíões escolhidos, com porfirinas ou metaloporfirinas catiónicas ou susceptíveis de formar catíões. Assim, as porfirinas escolhidas tinham grupos piridilos ou *N*-metilpiridínios. Recorreu-se a um método de síntese directo, isto é, adição dos dois tipos de compostos dissolvidos em solventes adequados (Esquema 6.3). As reacções tiveram lugar em solução aquosa ou em solventes orgânicos, dependendo da solubilidade das porfirinas envolvidas, e ao abrigo da luz.

Os heteropoliácidos $H_3PM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ e $H_4SiM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, M = W e Mo, foram escolhidos como fonte dos aniões de Keggin porque são solúveis tanto em água como nalguns solventes orgânicos e porque são ácidos fortes, que podem dar os protões para protonar as porfirinas quando necessário.



Esquema 6.3. Método de síntese das associações.

As metaloporfirinas de manganês(III) são obtidas por oxidação espontânea ao ar das correspondentes com Mn^{II}. No caso das porfirinas usadas neste trabalho, com grupos substituintes atratores de electrões, as metaloporfirinas obtidas podem apresentar uma mistura de estados de oxidação. Assim, para garantir a presença de Mn^{III}, fez-se borbulhar oxigénio na solução da metaloporfirina durante cerca de 30 minutos antes de proceder à síntese das associações.

As fórmulas dos compostos resultantes da associação dos POMs com as porfirinas ou metaloporfirinas, obtidas a partir dos resultados das análises elementar e termogravimétrica, encontram-se na Tabela 6.1, juntamente com as abreviaturas usadas para os referir. Todos os compostos se apresentam solvatados. Nalguns casos os compostos são hidratados mesmo quando o solvente usado não foi a água. Isto deve-se ao facto dos heteropoliácidos serem muito hidratados (H₃PW₁₂O₄₀·23H₂O, H₃PMo₁₂O₄₀·28H₂O, H₄SiW₁₂O₄₀·24H₂O e H₄SiMo₁₂O₄₀·13H₂O), introduzindo água no meio reaccional.

Os compostos obtidos são solúveis em DMSO e DMF, ligeiramente solúveis em água e acetonitrilo e são insolúveis noutros solventes orgânicos comuns. Estes compostos apresentam uma cor verde escura ou verde acastanhado escuro, dependendo da ausência ou presença do metal M, respectivamente. Além disso, a maior parte é amorfa ou apresenta uma cristalinidade muito baixa. Devido ao facto dos compostos obtidos só

serem solúveis em dimetilsulfóxido ou em *N,N'*-dimetilformamida, não se conseguiu fazer a sua recristalização.

Tabela 6.1. Fórmula dos compostos resultantes da associação dos polioxometalatos com as porfirinas ou metaloporfirinas e abreviaturas usadas.

$[(\text{H}_2\text{TPyP})\text{H}_4]_{0.75}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].6\text{H}_2\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1aPW
$[(\text{MnClTPyP})\text{H}_4]_{0.75}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1cPW
$[(\text{ZnTPyP})\text{H}_4]_{0.75}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$	1bPW
$[(\text{H}_2\text{TPyP})\text{H}_4]_{0.75}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].9\text{H}_2\text{O}$	1aPMo
$[(\text{MnClTPyP})\text{H}_4]_{0.75}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].8\text{H}_2\text{O}$	1cPMo
$[(\text{H}_2\text{TPyP})\text{H}_4][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1aSiW
$[(\text{MnClTPyP})\text{H}_4][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1cSiW
$[(\text{H}_2\text{TPyP})\text{H}_4][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1aSiMo
$[(\text{MnClTPyP})\text{H}_4][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].8\text{H}_2\text{O}$	1cSiMo
$[\text{H}_2\text{TMePyP}]_{0.75}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].6\text{H}_2\text{O}$	2aPW
$[\text{MnClTMePyP}]_{0.75}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].9\text{H}_2\text{O}$	2cPW
$[\text{H}_2\text{TMePyP}]_{0.75}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}$	2aPMo
$[\text{MnClTMePyP}]_{0.75}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].8\text{H}_2\text{O}$	2cPMo
$[\text{H}_2\text{TMePyP}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].8\text{H}_2\text{O}$	2aSiW
$[\text{MnClTMePyP}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].11\text{H}_2\text{O}$	2cSiW
$[\text{H}_2\text{TMePyP}][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].14\text{H}_2\text{O}$	2aSiMo
$[\text{MnClTMePyP}][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$	2cSiMo
$[(\text{H}_2\text{TDCPPyP})\text{H}][\text{H}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].4\text{H}_2\text{O}.2\text{CH}_3\text{OH}$	3aPW
$[(\text{MnClTDCPPyP})\text{H}][\text{H}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].4\text{H}_2\text{O}.3\text{CH}_3\text{OH}$	3cPW
$[(\text{H}_2\text{TDCPPyP})\text{H}][\text{H}_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$	3aSiW
$[(\text{MnClTDCPPyP})\text{H}][\text{H}_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].6\text{H}_2\text{O}.3\text{CH}_3\text{OH}$	3cSiW
$[\text{H}_2\text{TDCPMePyP}][\text{H}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}.2\text{CH}_3\text{OH}$	4aPW
$[\text{MnClTDCPMePyP}][\text{H}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].3\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$	4cPW
$[\text{H}_2\text{TDCPMePyP}][\text{H}_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].7\text{H}_2\text{O}.3\text{CH}_3\text{OH}$	4aSiW
$[\text{MnClTDCPMePyP}][\text{H}_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].4\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$	4cSiW

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os compostos obtidos foram estudados usando várias técnicas que permitem identificar a presença dos polioxometalatos e das metaloporfirinas catiónicas, tanto em solução como no estado sólido. Estes resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

6.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção no infravermelho apresentam as bandas características dos polioxoaniões entre 700-1000 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_d)$, $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$ ^{31,32}. A designação dos átomos de oxigênio, O_a , O_b , O_c e O_d , foi apresentada na Figura 2.1. Na Tabela 6.2 apresentam-se os valores do número de onda e a atribuição das bandas observadas nos espectros de alguns compostos. Os resultados são idênticos para os restantes compostos preparados. É possível distinguir entre os compostos de molibdênio e os de tungstênio, através das bandas correspondentes à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_a)$. Assim, a vibração $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_a)$ aparece perto de 1015 cm^{-1} , no caso dos compostos de tungstênio, e perto de 990 cm^{-1} , no caso das associações com molibdênio. Já nos compostos que têm fósforo a banda correspondente à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ aparece perto de 1080 cm^{-1} ou de 1060 cm^{-1} no caso de se estar na presença de tungstênio ou molibdênio, respectivamente. Os polioxometalatos também apresentam uma vibração a 500 cm^{-1} atribuída à ligação O-X-O, que vai igualmente depender do heteroátomo tungstênio ou molibdênio ^{31,32}.

Tabela 6.2. Frequências de vibração no IV (cm^{-1}) para algumas das associações obtidas.

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{X}-\text{O})$
1aPW	978	1078	895	806	516
1bPW	980	1078	895	807	515
1cPMo	958	1063	879	791	505
1cSiW	951	1016	900	783	523
2aPMo	956	1061	894	796	507
2aSiW	970	1014	885	782	523
2cPW	978	1080	895	802	511
2cSiMo	949	989	899	783	505
3aPW	975	1079	897	806	513
3cSiW	961	1015	899	784	525
4aPW	977	1081	891	805	514
4cPW	980	1078	894	800	520

Todas as bandas dos heteropolioxoaniões foram observadas nos espectros, encontrando-se apenas uma ligeira mudança no número de onda destas bandas em comparação com as dos heteropoliácidos de partida, como já tinha sido descrito para outros sais destes aniões com contra-catiões grandes³². Os modos de alongação e de deformação da água aparecem na zona dos 3500 e 1630 cm^{-1} , respectivamente. As bandas correspondentes às vibrações da parte orgânica surgem entre os 1100 e os 1600 cm^{-1} e também entre os 2900 e os 3000 cm^{-1} , com fraca intensidade (Figura 6.4). Verifica-se que, com esta técnica, não se consegue distinguir quando se está na presença de uma porfirina livre ou de um complexo metálico, já que os espectros de infravermelho não são sensíveis à presença do metal (Figura 6.4 espectro 2aPW e 2cPW).

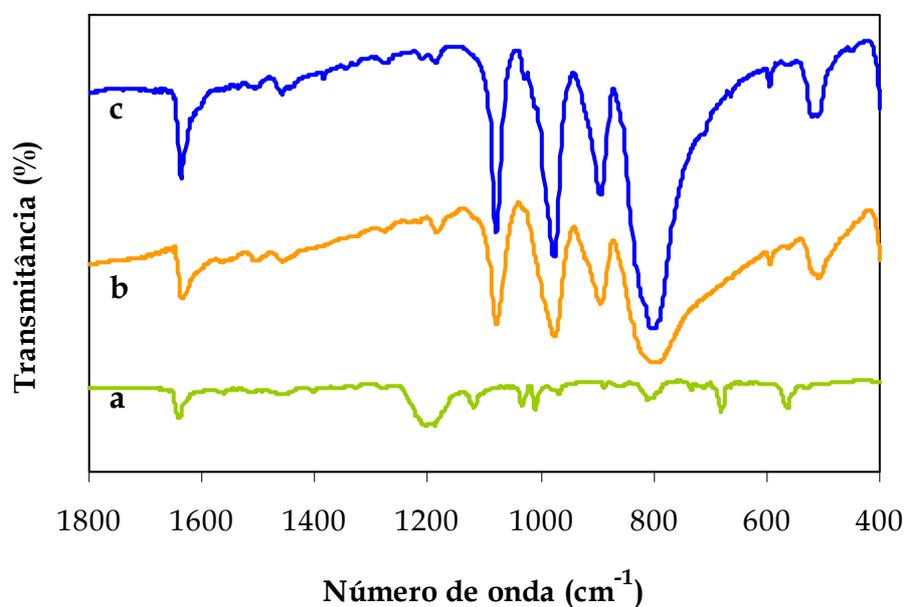


Figura 6.4. Espectros de absorção no infravermelho de a) 2a, b) 2aPW e c) 2cPW.

6.3.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Os macrociclos porfirínicos são sistemas aromáticos a que corresponde um certo número de bandas características nos espectros electrónicos³³. Um macrociclo porfirínico apresenta 22 electrões π , dos quais 18 são responsáveis pela aromaticidade associada ao anel. É devido a esta elevada conjugação que os macrociclos tetrapirrólicos são altamente corados. Os espectros de visível das porfirinas apresentam uma banda de absorção à volta dos 400 nm, conhecida por banda Soret, para além de quatro bandas de absorção, a

comprimentos de onda superiores, que se denominam bandas Q. A banda Soret é a banda mais intensa, com absorvidade molar na ordem dos $10^5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ e só se observa nos espectros dos macrociclos tetrapirrólicos que contenham um núcleo completamente conjugado. No caso dos complexos metálicos esta banda é menos intensa⁴. As quatro bandas satélite, as bandas Q, de intensidade bastante inferior à da banda Soret, podem ter posição e intensidades relativas diferentes, consoante a natureza do macrociclo ou dos seus substituintes. Os espectros electrónicos das porfirinas encontram-se muito bem estudados, sendo possível distinguir, a partir deles, se uma porfirina se encontra na forma livre, coordenada a um metal, ou numa forma catiónica devida à protonação dos azotos do macrociclo⁴.

O estudo aqui apresentado refere-se a soluções em DMSO, em que também são solúveis as porfirinas e metaloporfirinas de partida. Em todos os casos verificou-se que os espectros de visível das porfirinas e metaloporfirinas são idênticos aos espectros das associações preparadas a partir delas (Figura 6.5 e Figura 6.6). Também não se observaram diferenças significativas entre os espectros das porfirinas estudadas (1a-4a), pondo em evidência que as modificações dos grupos substituintes não alteram, nos casos estudados, o espectro do anel macrociclo.

Da observação dos espectros de visível dos novos compostos preparados podem-se tirar algumas conclusões importantes. É fácil ver que as porfirinas não se encontram protonadas nos azotos do anel porfirínico já que, caso isso acontecesse, se observaria uma banda muito intensa, quase tão intensa como a Soret, na zona dos 650 nm³⁴, o que não se verifica (Figura 6.5 e Figura 6.6). No caso da porfirina 1a (Figura 6.5) e 3a não é possível tirar conclusões sobre a protonação dos resíduos piridínicos, pois esta não afecta o espectro de visível da porfirina.

Os espectros da Figura 6.6 são representativos dos estudos efectuados com metaloporfirinas de Mn^{III} . Observa-se nesta figura que o espectro obtido para os compostos preparados com as metaloporfirinas não apresenta alteração significativa em relação ao espectro da metaloporfirina inicial. As principais diferenças entre o espectro de um complexo de manganês e o da correspondente porfirina são as seguintes: a banda Soret do complexo ocorre para valores de comprimento de onda mais elevados; o espectro do complexo apresenta menor número de bandas Q e evidencia bandas entre os 300 e os 400 nm^{7,35}.

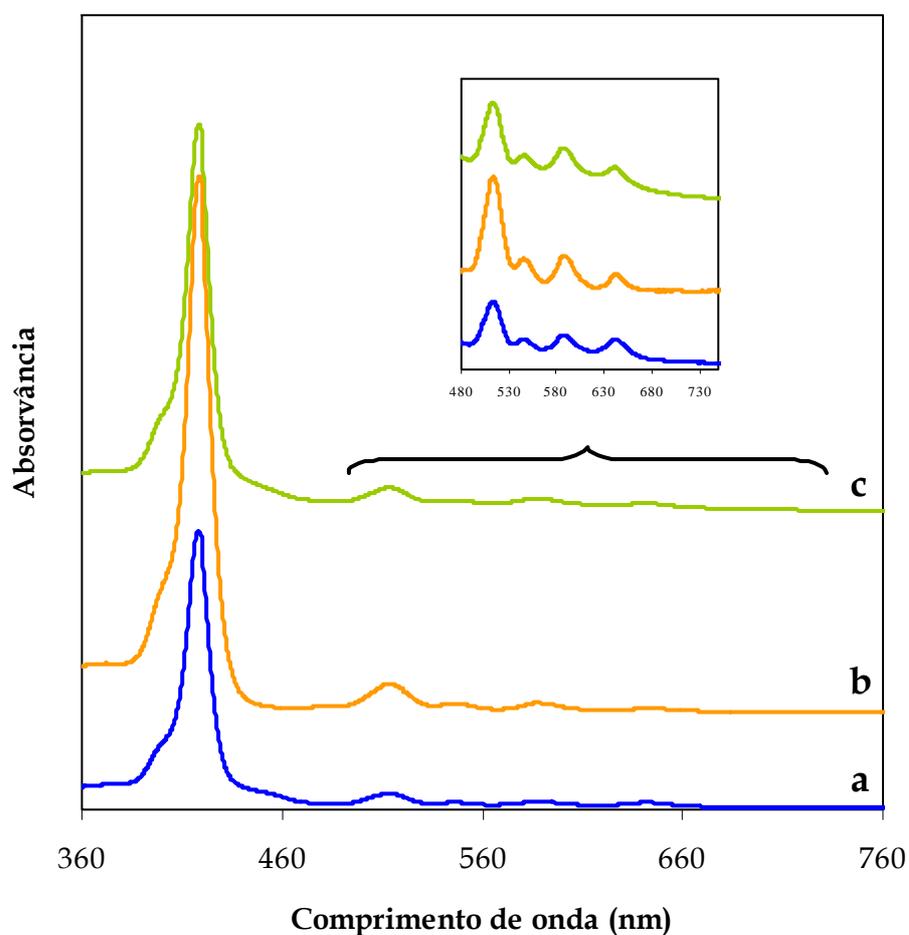


Figura 6.5. Espectros de absorção electrónica em DMSO de a) **1a**, b) **1aPW** e c) **1aSiMo**.

Nos espectros da Figura 6.6 consegue-se ainda observar uma banda na zona dos 260 nm correspondente ao POM³⁶, evidenciando a presença do polioxometalato nas soluções de DMSO dos compostos preparados. Os espectros de ultra-violeta podem ser usados para confirmar a presença dos aniões em solução.

Também no caso da porfirina de zinco e da associação obtida com esta, 1bPW, os espectros obtidos são semelhantes. O espectro da porfirina 1b apresenta uma única banda na zona dos 560 nm, com o mesmo tipo de intensidade das bandas Q e a Soret muda para valores de comprimento de onda ligeiramente mais elevado (428 nm).

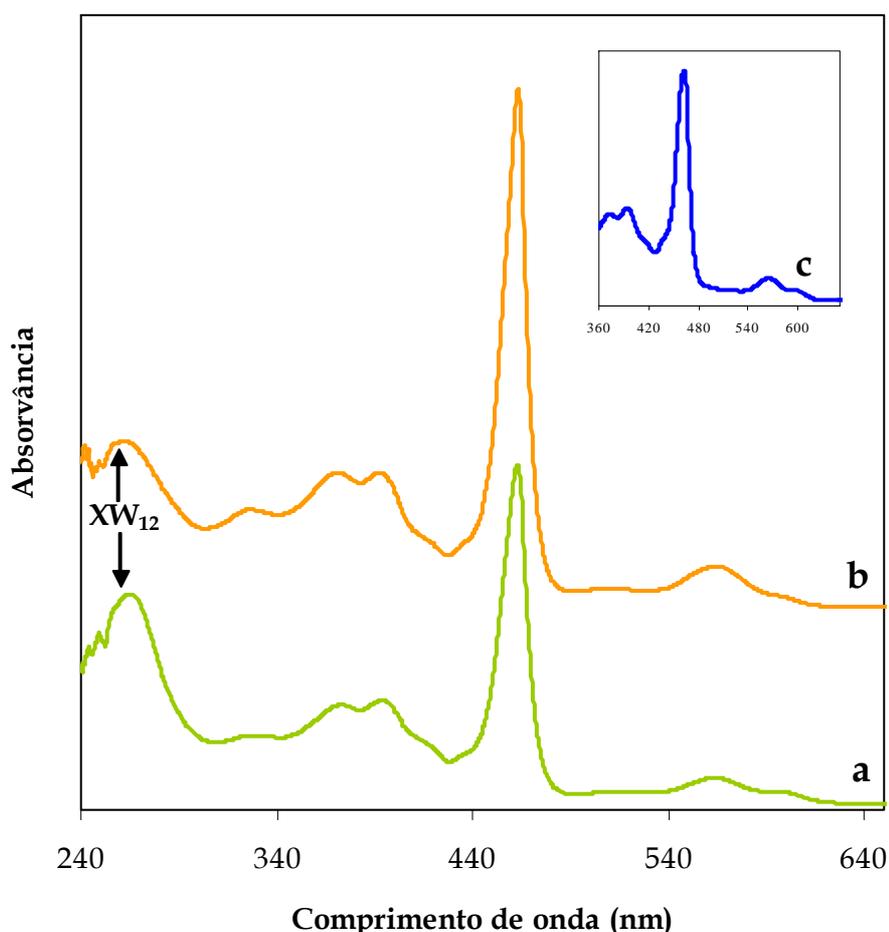


Figura 6.6. Espectros de absorção electrónica em DMSO a) **3cPW**, b) **3cSiW** e c) **3c**.

Os espectros de reflectância difusa dos sólidos preparados apresentam as bandas características tanto da parte catiónica (porfirinas) como da parte aniónica (POMs) dos compostos. No caso das porfirinas livres utilizadas (1a a 4a), os espectros de reflectância difusa são similares aos correspondentes espectros em solução, apresentando as mesmas cinco bandas. No entanto, a intensidade da banda Soret aparece significativamente diminuída em relação às restantes (Figura 6.7 - I). O mesmo padrão de espectro foi observado para as associações das porfirinas 1a a 4a com os POMs. Também nos sólidos obtidos é possível verificar a presença dos POMs através da sua banda característica no ultravioleta (Figura 6.7 - I).

Quando se está na presença das metaloporfirinas e das associações obtidas com as mesmas, observa-se o mesmo comportamento, ou seja, os espectros de reflectância difusa obtidos são idênticos aos obtidos em solução, com a particularidade de a intensidade da banda Soret ser bastante menor. Além disso, não se encontraram diferenças significativas

entre os espectros das metaloporfirinas de partida (1c a 4c) e das associações obtidas com os vários POMs (Figura 6.7 - II).

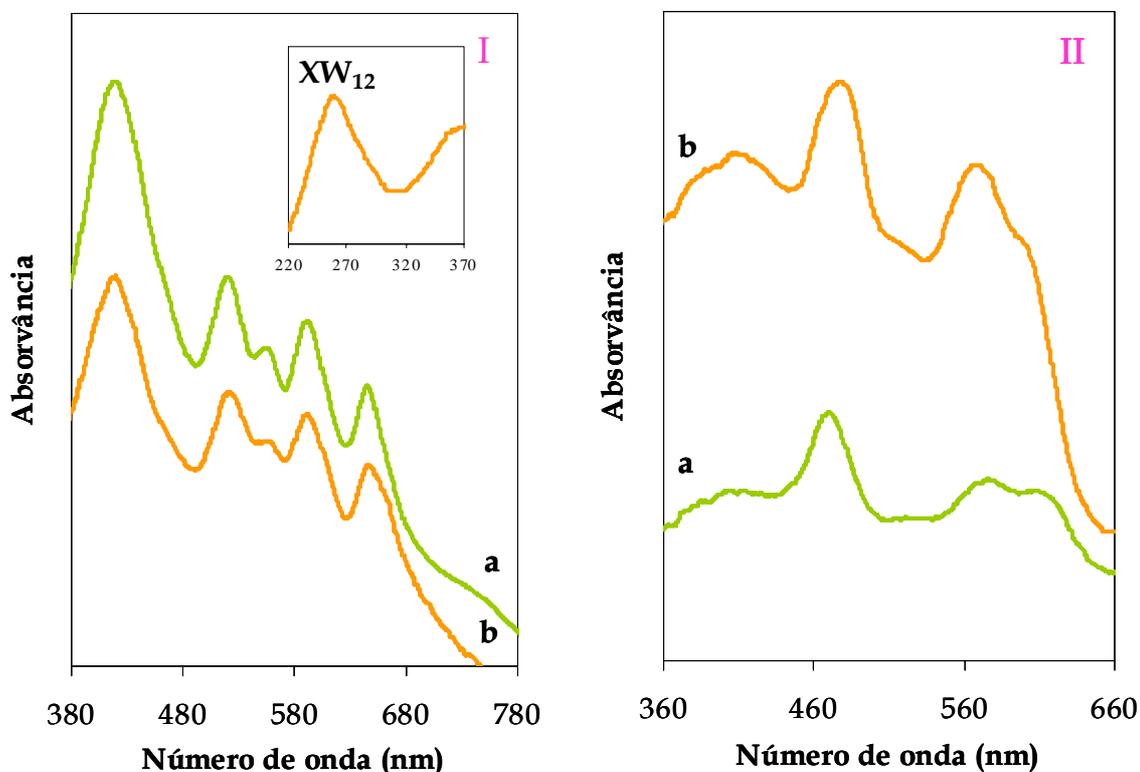


Figura 6.7. Espectros de reflectância difusa de I: a) 1a e b) 1aSiMo; II) a) 1c e b) 1cPW.

6.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H permite obter informação relativamente precisa quanto à presença das porfirinas nas soluções dos compostos estudados. Também foi possível identificar a presença dos polioxometalatos de fósforo através do RMN de ^{31}P .

Os espectros de RMN de ^1H ou de ^{31}P foram obtidos em soluções de DMSO- d_6 , excepto quando indicado (Tabela 6.3), para todos os compostos diamagnéticos. No caso da porfirina livre 1a, o espectro de RMN de ^1H em dimetilsulfóxido apresentou um padrão complicado através do qual não foi possível fazer qualquer tipo de atribuição. Este comportamento pode dever-se ao facto de as moléculas da porfirina se agregarem neste solvente. Por esta razão obteve-se o espectro em CDCl_3 , que apresentava quatro sinais: um singuleto, correspondente aos prótons β -pirrólicos, dois multipletos, devido aos

protões dos resíduos piridínicos ($H_{2,6}$ e $H_{3,5}$) e um singuleto, a valores de δ negativos, correspondente aos protões N-H do anel porfirínico ³⁷.

Tabela 6.3. Desvios químicos dos sinais nos espectros de RMN de 1H e ^{31}P (a).

Composto ^(b)	H_{β} ^(c)	$H_{2,6}$ ^(d)	$H_{3,5}$ ^(d)	H-(N)	H-(CH ₃)	P
1a (CDCl ₃)	8.87s	9.06d	8.17d	-2.92s	-	-
1a (TFA)	9.00s	9.41d	9.10d	1.05s	-	-
1a + TFA ^(e)	9.12s	9.38d	8.85d	-3.13s	-	-
1aPW	9.01s	9.19d	8.51d	-3.06s	-	-14.5s
1aPW + TFA ^(f)	9.16s	9.44d	8.86d	-3.00s	-	-14.5s
1aPMo	9.09s	9.31d	8.72d	-3.07s	-	-3.0s
1aSiW	9.09s	9.30d	8.73d	-3.08s	-	-
1aSiW + TFA ^(f)	9.12s	9.40d	8.89d	-3.02s	-	-
1aSiMo	9.04s	9.21d	8.59d	-3.07s	-	-
1b	8.82s	9.01d	8.21d	-	-	-
1b + TFA ^(f)	9.00s	9.32d	8.86d	-	-	-
1bPW	8.87s	9.05d	8.29d	-	-	-14.5s
2a	9.19s	9.48d	8.99d	-3.11s	4.72s	-
2aPW	9.19s	9.48d	8.99d	-3.11s	4.74s	-14.5s
2aSiW	9.20s	9.47d	9.01d	-3.10s	4.75s	-
3a	8.75s, 8.81d, 8.89d	9.36d	9.01d	-2.84s	-	-
3aPW	8.77s, 8.80d, 8.89d	9.39d	9.04d	-2.85s	-	-14.5s
3aSiW	8.77s, 8.82d, 8.90d	9.40d	9.07d	-2.84s	-	-
4a	8.81s, 8.90d, 9.01d	9.46d	9.08d	-2.83s	4.70s	-
4aPW	8.78s, 8.86d, 9.00d	9.41d	9.04d	-2.83s	4.70s	-14.5s
4aSiW	8.78s, 8.87d, 9.05d	9.42d	9.05d	-2.86s	4.69s	-

(a) ppm relativamente a TMS ou H₃PO₄ conc., s = singuleto, d = duplete, m = multiplete; (b) soluções em DMSO-d₆, excepto quando indicado (solvente entre parêntesis); (c) protões pirrólicos; (d) protões do anel piridínico; (e) TFA/porf = 4,9 (f) adição de 3-4 gotas de TFA às soluções em DMSO nos tubos de RMN.

Verificou-se que era possível destruir a agregação observada para a porfirina 1a em DMSO por meio de adição de ácido trifluoracético (TFA). Neste caso foi possível

identificar no espectro o mesmo conjunto de sinais que no espectro em CDCl_3 , embora os sinais correspondentes aos prótons piridínicos não apareçam tão bem resolvidos como em CDCl_3 , observando-se dois dupletos em vez de dois multipletos. A agregação foi, assim, destruída após a protonação dos resíduos piridínicos. Verificou-se, ainda, que a posição de todos os sinais se alterava consoante a quantidade de TFA adicionado (Tabela 6.3). Provavelmente, em solução estabelece-se um equilíbrio entre os grupos piridínicos protonados e desprotonados, o que justifica a modificação nas posições dos vários picos por adição de TFA à solução em DMSO. Quando se dissolveu a porfirina 1a apenas em TFA, sem adição de outro solvente, o singuleto observado a valores negativos (perto dos -3 ppm) deslocou-se para perto de 1 ppm. Esta mudança deve-se ao facto de haver a protonação dos azotos do anel porfirínico, o que só se observou em meio altamente ácido.

As associações 1aPW, 1aPMo, 1aSiW e 1aSiMo apresentam todas o mesmo tipo de espectro em DMSO, com quatro sinais, tal como a porfirina 1a (Tabela 6.3). Em todos os casos o sinal dos prótons ligados aos azotos interiores do anel porfirínico foi observado na zona dos -3 ppm, mostrando que a protonação da porfirina se deu apenas nos grupos piridínicos.

Com o fim de observar qual a influência do metal nas associações, através da espectroscopia de RMN, sintetizou-se também o complexo de zinco. Tanto o espectro de RMN de ^1H da porfirina complexada (1b) como o da sua associação com PW_{12} (1bPW) são idênticos ao da porfirina 1a livre (Tabela 6.3). Obviamente o pico correspondente aos prótons dos azotos interiores (na zona dos -3 ppm) não é observado, já que os dois átomos de hidrogénio ligados ao azoto foram substituídos pelo zinco.

O espectro de RMN de próton da porfirina 2a, em DMSO, mostra os sinais dos prótons pirrólicos e piridínicos a 9.19, 9.48 e 8.99 ppm (H_β , $\text{H}_{2,6}$ e $\text{H}_{3,5}$, respectivamente³³). São também observados mais dois singuletos, com δ igual a -3.11 e 4.72 ppm, atribuídos aos prótons dos azotos do anel porfirínico e aos dos grupos metilo ligados ao azoto dos resíduos piridínicos, respectivamente (Tabela 6.3). Com os compostos obtidos com este catião (2aPW, 2aPMo, 2aSiW e 2aSiMo) também se obteve o mesmo tipo de espectro sem grandes alterações na posição dos picos (Figura 6.8).

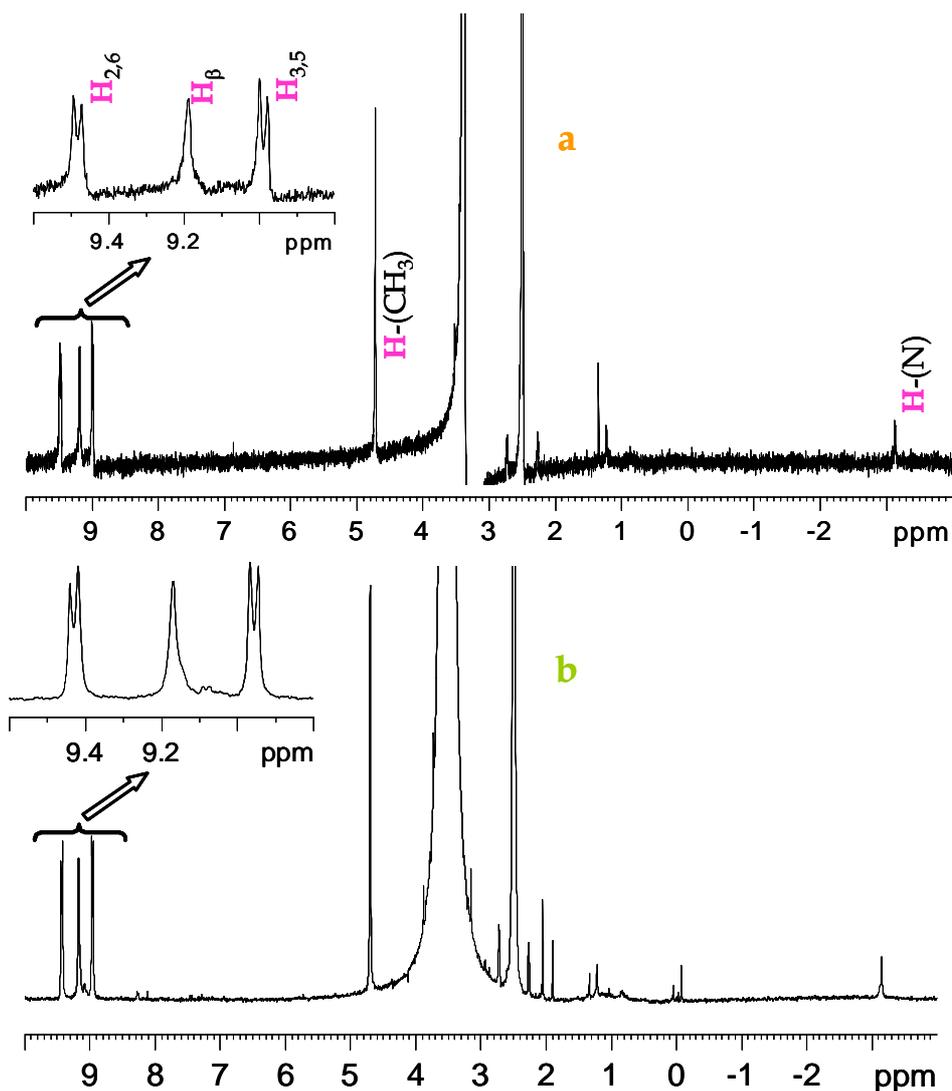


Figura 6.8. Espectros de RMN de ¹H, em DMSO-d₆, de (a) 2a e (b) 2aPW.

No caso das porfirinas 3a e 4a, identificam-se no espectro os sinais correspondentes aos prótons dos resíduos 2,6-diclorofenilo entre 7.93 e 8.06 ppm (Figura 6.9), além dos restantes sinais característicos (Tabela 6.3). É possível observar ainda que o sinal dos prótons pirrólicos aparece desdobrado em três sinais, dois dupletos e um singuleto, visto esta porfirina não ser simétrica (Figura 6.9). Todas as associações obtidas com estes dois catiões apresentam o mesmo tipo de espectro (Tabela 6.3). Para além disso, através dos espectros de RMN de ¹H foi possível identificar a solvatação dos compostos preparados.

Os espectros de RMN de ³¹P dos compostos preparados, em DMSO, apresentam dois singletos a -14.5 e a -3.0 ppm característicos dos aniões [PW₁₂O₄₀]³⁻ e [PMo₁₂O₄₀]³⁻,

respectivamente³⁸. Através destes estudos foi possível confirmar que os vários cátions e aniões estão presentes nas soluções sem grandes alterações, como é esperado para sólidos com ligações iônicas entre as unidades orgânicas catiónicas e os heteropolianiões.

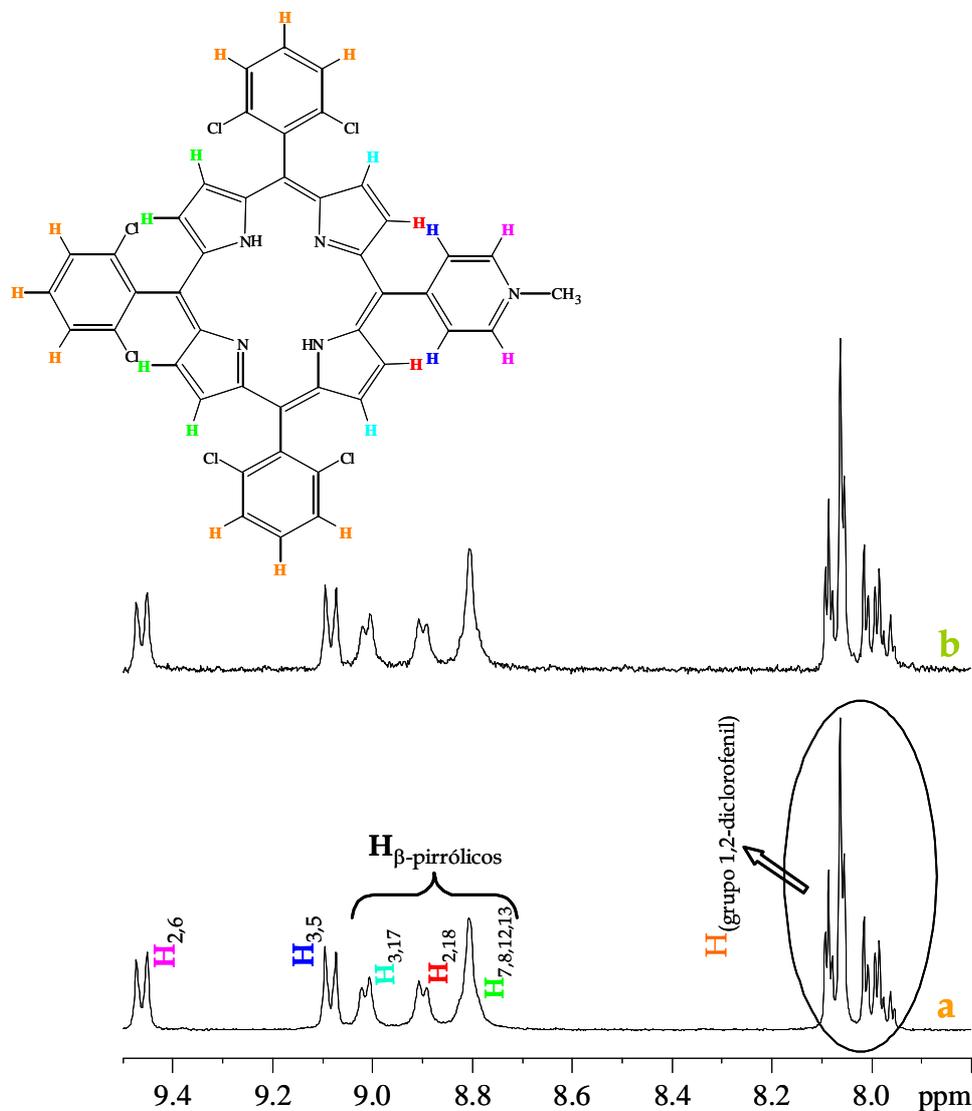


Figura 6.9. Espectros de RMN de ^1H , em DMSO- d_6 , de (a) 4a e (b) 4aPW.

6.3.4 OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Além de fornecer informação sobre a estabilidade térmica dos compostos, a *análise termogravimétrica* permite detectar e quantificar o solvente de cristalização e confirmar a fórmula molecular obtida através da *análise elementar* (os resultados são apresentados no capítulo 7). Os termogramas foram registados, para todos os compostos, na gama de 25-800 °C, a 5°C/min. Todos os compostos apresentam uma perda de massa para

$T < 200^{\circ}\text{C}$, que foi atribuída à existência de solvatação. Começa-se a observar a decomposição das porfirinas a uma temperatura inicial variável entre os 250 e os 450°C e até aos 620°C .

A *difracção de raios-X de pós* revelou-se pouco informativa neste estudo, já que não existe muita informação disponível sobre as porfirinas no estado sólido. Apesar disso, verificou-se que as diversas porfirinas e metaloporfirinas de partida eram cristalinas, enquanto as associações preparadas não eram cristalinas ou apresentavam uma cristalinidade relativamente baixa.

Nos casos em que o metal era o manganês, a determinação do *momento magnético* forneceu evidência sobre o seu estado de oxidação. Os valores obtidos para alguns compostos encontram-se na Tabela 6.4. O valor apresentado para o complexo $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ foi determinado para comparação e para testar a fiabilidade do método. Os cálculos são apresentados na parte experimental (capítulo 7). Procurou-se confirmar se os valores das correcções diamagnéticas obtidos a partir dos valores tabelados para as constantes de Pascal^{39,40} seriam fiáveis, por estes valores serem relativamente elevados. Sabe-se que, para um dado complexo, este valor pode ser determinado medindo a susceptibilidade magnética de um composto idêntico, em que se substitui o metal paramagnético por um diamagnético³⁹. Assim, usou-se um composto com a metaloporfirina de zinco com este fim. A susceptibilidade magnética experimental obtida para a associação 1bPW foi -920.14×10^{-6} cgs. O cálculo da correcção diamagnética através dos valores tabelados para cada elemento deu um valor perto de -950×10^{-6} cgs que, como se pode ver, não está muito afastado do valor obtido com a associação 1bPW. A pequena diferença pode dever-se ao facto da solvatação não ser igual nas várias associações com as metaloporfirinas de Mn^{III} .

Tabela 6.4. Valores do momento magnético à temperatura ambiente.

Composto	μ_{eff}
1c	5.15
1cPW	4.04
$\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}^{\text{a}}$	4.33
2cPW	4.58

(a) complexo de manganês(III) da *meso*-tetraquis (2,6-diclorofenil)porfirina

Os valores dos momentos magnéticos conhecidos da literatura científica estão compilados na Tabela 6.5. Comparando os valores das Tabela 6.4 e Tabela 6.5 conclui-se que os primeiros estão de acordo com a presença de Mn^{III} nos compostos estudados.

Tabela 6.5. Intervalo de valores do momento magnético retirados da literatura para compostos de manganês.

	Compostos não porfirínicos ^{39,40}	Compostos porfirínicos ^{41,42}
Mn^{2+}	5.20 – 6.00	6.20 – 6.60
Mn^{3+}	4.80 – 5.06	4.20 – 4.90
Mn^{4+}	3.68 – 4.00	-----

Recorreu-se à *espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica* para confirmar estes dados. As primeiras análises utilizando esta técnica foram efectuadas com as metaloporfirinas de manganês de partida. Verificou-se que, nalguns casos, se observava um padrão na gama de campo magnético baixo correspondente a compostos que contêm manganês no estado de oxidação II (Figura 6.10) ^{43,44}. Nestes espectros observa-se um sinal evidenciando acoplamento hiperfino com o núcleo de Mn (^{55}Mn , $I = 5/2$), resultando num sexteto com $A_{\text{Mn}} \approx 90$ gauss. Foi devido a este facto que a síntese das associações usando estas metaloporfirinas de manganês foi efectuada após oxigenação prolongada das soluções das metaloporfirinas utilizadas nas sínteses. Depois de efectuar este tratamento nas soluções contendo metaloporfirinas de manganês usadas nas sínteses não

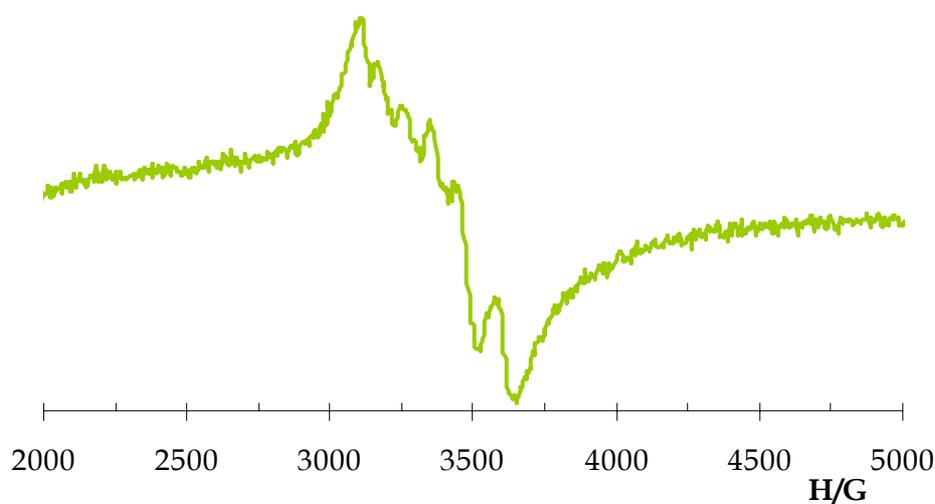


Figura 6.10. Espectro de RPE da metaloporfirina de partida de manganês (1c).

se observou qualquer sinal nos espectros de RPE dos compostos sintetizados, na zona de campos baixos, onde não se espera observar qualquer sinal do Mn^{III} 43,45. Testou-se esta técnica tanto para as várias porfirinas como para as associações obtidas, tendo-se realizado as experiências à temperatura ambiente e a baixa temperatura (77 K), tanto para os sólidos como para as soluções em DMSO. Assim, parece ser possível concluir que o manganês está no estado de oxidação III nos diversos compostos.

6.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentado neste capítulo permitiu obter um conjunto de novos compostos fazendo reagir polioxometalatos do tipo Keggin com porfirinas e metaloporfirinas contendo substituintes com carga positiva nas posições *meso*. As porfirinas usadas têm um ou quatro grupos positivos (resíduos N-metil-4-piridínio ou resultantes da protonação do grupo piridilo nas condições reaccionais). Foi necessário formular métodos diferentes de preparação para as várias combinações polioxometalato/porfirina, explorando as características de solubilidade de reagentes e produtos.

Através da análise da caracterização dos vários compostos sólidos pode-se concluir que tanto os aniões de Keggin como as porfirinas catiónicas usadas estão presentes nos compostos, sem alterações significativas. Após o estudo dos compostos em solução, principalmente em DMSO, também se pode tirar o mesmo tipo de conclusão. No entanto não foi possível obter informação estrutural, visto as associações obtidas não serem cristalinas.

Através da análise elementar e termogravimétrica deduziram-se as fórmulas moleculares apresentadas para as várias associações. Os compostos obtidos apresentam uma razão estequiométrica polioxometalato/porfirina de 0.75 ou 1, consoante a porfirina e o POM. Verificou-se que todas as associações são fortemente solvatadas, variando o número de águas de hidratação e/ou de moléculas de solvente com o método de preparação.

O facto de as propriedades espectroscópicas descritas para os aniões e catiões não terem sido substancialmente alteradas pode indicar uma simples interacção iónica entre eles. No entanto, não se conseguiu observar qualquer indicação, a partir das várias técnicas de caracterização usadas, no que diz respeito à protonação dos resíduos

piridínicos necessária para a formação das associações. Apesar disso, pode-se concluir que esta protonação existiu e que só se deu nestes resíduos e nunca nos azotos interiores das porfirinas, já que se isso acontecesse seria possível observá-lo através das espectroscopias de ressonância magnética nuclear e electrónica.

No caso das associações com as metaloporfirinas conseguiu-se verificar que o estado de oxidação do manganês se mantém inalterado após a reacção destas com os POMs. Além disso, apesar da solução de síntese ser um meio bastante ácido, não se verificou a perda de metal nas associações, quer no caso das de manganês, quer no caso da de zinco.

As associações obtidas com os complexos de manganês foram testadas como catalisadores em reacções de epoxidação de *cis*-cicloocteno, geraniol e (+)-3-careno na presença de peróxido de hidrogénio e usando acetato de amónio como co-catalisador. (esta parte do trabalho foi efectuada por uma colega do grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro ^{1,2}). Nas condições estudadas, a associação 3cPW apresentou os melhores resultados, obtendo-se (a 60 °C) conversões significativamente mais elevadas do que as obtidas com a porfirina livre correspondente, sem grandes alterações na região, quimio e estereoselectividade das reacções de oxidação. Os polioxoaniões contribuíram para a estabilização das metaloporfirinas em relação à degradação durante os ciclos catalíticos, mas o seu efeito como catalisadores não foi observado, exceptuando o caso do geraniol, no qual a conversão triplicou na presença do heteropolianião. No entanto, observou-se um efeito protector do POM na estabilidade da porfirina. Neste trabalho, as metaloporfirinas associadas puderam ser utilizadas a temperaturas mais elevadas do que normalmente são usadas quando não associadas. Verificou-se, assim, que as associações metaloporfirina/POM são catalisadores mais eficientes do que as correspondentes metaloporfirinas sozinhas. Estes resultados encontram-se descritos na referência 2.

6.5 REFERÊNCIAS

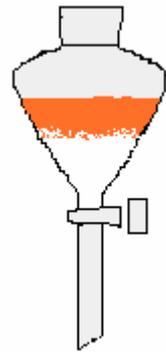
1. S. L. H. Rebelo, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2004.
2. I. C. M. S. Santos, S. L. H. Rebelo, M. S. S. Balula, R. R. L. Martins, M. M. M. S. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro e A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **231**, 35.
3. R. A. Sheldon (ed.), *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1994, p.1.
4. K. M. Smith (ed.), *Porphyryns and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdão, 1975, p.3.
5. L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
6. J. T. Groves, T. E. Nemo e R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1032.
7. C. L. Hill e B. C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **102**, 6374.
8. B. Meunier, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1414.
9. A. M. A. R. Gonsalves e M. M. Pereira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 209.
10. V. Maraval, J.-E. Ancel e B. Meunier, *J. Catal.*, 2002, **206**, 349.
11. R. R. L. Martins, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2000.
12. D. Dolphin, T. G. Traylor e L. Y. Xie, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 251.
13. S. Evans e J. R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2001, **2**, 174.
14. D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 741.
15. M. T. Pope e A. Müller (eds.), *Polyoxometalate Chemistry. From topology via self-assembly to applications*, Kluwer, Dordrecht, 2001.
16. C. L. Hill (guest ed.), *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1.
17. D. Attanasio e F. Bachechi, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 145.
18. S. Liu, J. Xu, H. Sun e D. Li, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **306**, 87.
19. A. Maldotti, A. Molinari, P. Bergamini, R. Amadelli, P. Battioni e D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **113**, 147.
20. A. Maldotti, A. Molinari, R. Argazzi, R. Amadelli, P. Battioni e D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**, 141.
21. A. Molinari, A. Maldotti, R. Amadelli, A. Sgobino e V. Carassiti, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **272**, 197.
22. A. Molinari, R. Amadelli, V. Carassiti e A. Maldotti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 91.

23. A. M. V. Cavaleiro, I. C. M. S. Santos, R. R. L. Martins, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, em XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Florença, Itália, Livro de Resumos - P348, 1998.
24. I. C. M. S. Santos, R. R. L. Martins, M. M. M. S. Pereira, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, em 17th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Vienna University of Technology, Viena, Áustria, Livro de Resumos - PO-466, 1999.
25. S. L. H. Rebelo, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, em First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Dijon, França, Livro de Resumos - POST 356, 2000.
26. I. C. M. S. Santos, M. S. S. Balula, M. M. M. S. Pereira, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, em 34th International Conference on Co-ordination Chemistry, University of Edinburgh, Escócia, Livro de Resumos - PO831, 2000.
27. S. L. H. Rebelo, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves e J. A. S. Cavaleiro, em XIV Encontro Luso-Galego de Química, Braga, Portugal, Livro de resumos - O4.46, 2000.
28. L. Gurban, A. Tézé e G. Hervé, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC*, 1998, 397.
29. Y. Shen, J. Liu, J. Jiang, B. Liu e S. Dong, *Electroanalysis*, 2002, **14**, 1557.
30. Y. Shen, J. Liu, J. Jiang, B. Liu e S. Dong, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 9744.
31. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot e R. Franck, *Spectrochim. Acta*, 1976, **32A**, 587.
32. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck e R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 207.
33. K. M. Kadish, B. G. Maiya e C. Araullo-McAdams, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 427.
34. K. M. Smith (ed.), *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, p.24.
35. J. T. Groves, J. Lee e S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6269.
36. K. Nomiya, Y. Sugie, K. Amimoto e M. Miwa, *Polyhedron*, 1987, **6**, 519.
37. E. Alessio, M. Macchi, S. L. Heath e L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5614.
38. J. A. F. Gamelas, A. M. V. Cavaleiro, E. M. Gomes, M. Belsley e E. Herdtweck, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2537.
39. B. N. Figgis e J. Lewis, *Techniques of Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 137.
40. L. N. Mulay, *Handbook of Analytical Chemistry*, 1963, 7-39.

41. B. Gonzalez, J. Kouba, S. Yee, C. A. Reed, J. F. Kirner e W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3247.
42. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Ruhbock e H. H. Schneehage, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 2710.
43. D. E. de Vos, B. M. Weckhuysen e T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9615.
44. J. Subramanian, em *Porphyrins and Metalloporphyrins*, K. M. Smith (ed.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdão, 1975, p.3.
45. A. L. Barra, G. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti e M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2329.

Capítulo 7

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS



7.1 SÍNTESE DOS BOROTUNGSTATOS	239
7.1.1 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (BW ₁₂)	239
7.1.2 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_5H_4[BW_{11}O_{39}] \cdot 6H_2O$ (BW ₁₁)	239
7.1.3 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_3[BW_{11}CuO_{39}] \cdot 4H_2O$ (BW ₁₁ Cu)	240
7.1.4 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_3[BW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 3H_2O$ (BW ₁₁ Zn)	241
7.1.5 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW ₁₁ Mn)	241
7.1.6 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW ₁₁ Fe)	241
7.1.7 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Ru(H_2O)O_{39}] \cdot 2H_2O$ (BW ₁₁ Ru)	242
7.1.8 SÍNTESE DE $C_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 10H_2O$, C = HDTMA E BTBA	243
7.2 SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS	243
7.2.1 SÍNTESE DE $[(C_6H_{13})_4N]_2[W_2O_3(O_2)_4]$ (P-THA)	243
7.2.2 SÍNTESE DE $[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_4H[BO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ (P-BTBA)	243
7.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES POLIOXOMETALATO/PORFIRINA	244
7.3.1 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 1XM	244
7.3.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 2XM	244
7.3.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 3XW	245
7.3.4 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 4XW	245
7.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DAS REACÇÕES DE OXIDAÇÃO	247
7.4.1 OXIDAÇÃO DO CIS-CICLOOCTENO	247
7.4.2 OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL	248
7.4.3 OXIDAÇÃO DO (+)-3-CARENO	248
7.4.4 OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL	249
7.4.5 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO	249
7.4.6 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO	250
7.4.7 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO	250
7.4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS	251
7.4.9 CALCULO DA EFICIÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO	251
7.4.10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR	252
7.5 INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS	252
7.6 REFERÊNCIAS	256

7.1 SÍNTESE DOS BOROTUNGSTATOS

Nesta parte da dissertação são apresentados os procedimentos de síntese de sais de TBA desenvolvidos ou adaptados neste trabalho. Não se descrevem os métodos seguidos na preparação dos sais de potássio de borotungstatos que já se encontram publicados (Tabela 7.1). Os dados analíticos correspondentes aos compostos cuja síntese se descreve a seguir encontram-se compilados na Tabela 7.2.

Tabela 7.1. Compostos preparados por métodos publicados.

Composto	Referência
$K_5BW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$	[1]
$K_6BW_{11}Mn(H_2O)O_{39} \cdot nH_2O$	[2]
$K_7BW_{11}Cu(H_2O)O_{39} \cdot 12H_2O$	[2]
$K_7BW_{11}Zn(H_2O)O_{39} \cdot nH_2O$	[2]

7.1.1 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (BW₁₂)

A preparação de $TBA_4H[BW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ foi efectuada por um procedimento adaptado do descrito na literatura ¹. Assim, dissolveram-se 25 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ e 1 g de H_3BO_3 em 25 mL de água, ajustou-se o pH a cerca de 6 através de adição lenta e com agitação (para evitar a formação de ácido túngstico) de HCl 6M. A solução resultante foi mantida a 90°C (refluxo), sob agitação vigorosa, durante 7h. Observou-se a formação de um sólido branco, o qual foi separado por filtração, visto tratar-se de paratungstato de sódio ($Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$) ¹. O filtrado foi então acidificado com HCl 6M até pH = 2 e aquecido a refluxo durante mais 30 minutos. A precipitação do BW₁₂ foi obtida por adição de uma solução aquosa saturada de TBABr, obtendo-se um sólido branco que foi filtrado e lavado sucessivamente com H₂O, etanol e éter etílico. O composto foi recristalizado por meio de dissolução em acetonitrilo e reprecipitação com éter etílico e seco em exsiccador evacuado.

7.1.2 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_5H_4[BW_{11}O_{39}] \cdot 6H_2O$ (BW₁₁)

O anião lacunar foi preparado de acordo com o procedimento (com ligeiras modificações) utilizado por Tézé e seus colaboradores na síntese do sal de potássio ³: 10 g de

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0.67 g de H_3BO_3 foram dissolvidos em 20 mL de água e o pH ajustado a 6 com HCl 6M. Após aquecimento em refluxo (90°C , 1h) a solução foi deixada em repouso a 4°C durante 24h. O precipitado obtido foi separado e o pH reajustado (quando necessário) a 6. Adicionou-se 20 g de TBABr à solução resultante, verificando-se a precipitação do composto pretendido, que foi filtrado, lavado sucessivamente com água quente, etanol e éter etílico, e colocado a secar em exsiccador evacuado.

7.1.3 SÍNTESE DE $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_3[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BW_{11}Cu)

Este composto foi preparado por dois métodos: a partir do anião $[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$ preparado *in situ* em solução aquosa e a partir do sal de potássio $\text{K}_7[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, obtido pelo método descrito por Tourné e Tourné ².

Método 1. O anião $[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$ foi preparado em solução aquosa com base em método já publicado ². A uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7.25 g, 30 mL) adicionou-se gota a gota HCl 6M até se obter um valor de pH próximo de 6.5 e, seguidamente, 0.5 g de H_3BO_3 . A solução resultante foi aquecida e mantida a $80\text{-}90^\circ\text{C}$, com agitação vigorosa, durante 10 minutos, após o que se adicionou lentamente (≈ 15 min) uma solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol em 10 mL). Mantendo sempre a solução a $80\text{-}90^\circ\text{C}$ e sob agitação, adicionou-se 30 mL de uma solução aquosa saturada de TBABr. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico, e colocado a secar num exsiccador evacuado.

Método 2. Numa ampola de decantação colocou-se uma solução aquosa de $\text{K}_7[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2 g, 10 mL) e uma solução de TBABr em 1,2-dicloroetano (10 g em 20 mL). Após agitação vigorosa, seguida de repouso, a fase orgânica foi removida e evaporada num evaporador rotativo até à obtenção de um óleo. Este óleo foi dissolvido na mínima quantidade possível de acetonitrilo e o sal $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi precipitado por meio de adição lenta de água. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol e éter etílico e seco em exsiccador evacuado. Este método originou valores de rendimento menores do que o anterior.

7.1.4 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_3[BW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 3H_2O$ (BW₁₁Zn)

Este composto foi igualmente preparado por dois processos. Um dos métodos é inteiramente idêntico ao descrito em 7.1.3 (método 1), usando-se $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ em lugar do sal de cobre². O segundo método é análogo ao método 2 de 7.1.3, mas partindo da solução do anião $[BW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{7-}$, preparado *in situ* (e não do sal de potássio). Neste caso preparou-se o $[BW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{7-}$ a partir de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, H_3BO_3 e $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, em solução aquosa, pelo processo usado para o anião de cobre (7.1.3, método 1). Esta solução foi colocada, numa ampola de decantação, em contacto com uma solução de TBABr em 1,2-dicloroetano (10 g em 20 mL). Após agitação vigorosa e separação das fases, preparou-se o composto a partir da fase orgânica pelo processo descrito em 7.1.3 (método 2).

7.1.5 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW₁₁Mn)

A preparação do anião $[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}]^{6-}$ foi efectuada com base no procedimento descrito para a síntese do sal de potássio $K_6[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 17H_2O$ ². Assim, prepararam-se três soluções aquosas: (a) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (7.25 g, 20 mL); (b) $KMnO_4$ (0.10 g) e HNO_3 (3.28 mmol) em 10 mL; (c) $Mn(CH_3COO)_2$ (0.30 g) em 10 mL. Acidificou-se a solução (a) até à obtenção de $pH \approx 6$ com HCl 6M, em seguida adicionou-se H_3BO_3 (0.5 g) e aqueceu-se à temperatura de 80-90°C durante 4h. À solução resultante e mantendo a temperatura de 80-90°C, juntaram-se as soluções (b) e (c), simultaneamente e gota a gota, tendo o cuidado de terminar de adicionar a solução (c) primeiro do que a solução (b), de forma a garantir a oxidação completa do Mn^{II} a Mn^{III} . A preparação do sal $TBA_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ foi efectuada pelo método de transferência de fase descrito para o anião de zinco (7.1.4).

7.1.6 SÍNTESE DE $[(C_4H_9)_4N]_4H_2[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot H_2O$ (BW₁₁Fe)

A preparação do anião $[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]^{6-}$ em solução aquosa foi efectuada pelo processo usado por Tourné e seus colaboradores na síntese do sal de potássio $K_6[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot 14H_2O$ ^{4,5}. É de notar que neste caso a solução do anião BW₁₁

(preparado a partir de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e H_3BO_3) deve ser adicionada de uma só vez à solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, devido à relativa instabilidade do anião BW_{11} ⁶. A preparação do sal $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi efectuada pelo método de transferência de fase descrito para o anião de zinco (7.1.4).

7.1.7 SÍNTESE DE $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\text{BW}_{11}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BW_{11}Ru)

Este composto foi preparado por ambos os métodos descritos em 7.1.4 para o sal de zinco, usando-se $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ruténio.

Tabela 7.2. Resultados das análises ^(a) e valores do momento magnético ^(b) dos borotungstatos preparados

Composto ^(c)	W	B	C	H	N	M	H ₂ O	TG	μ
BW_{12}	56.3 (55.8)	0.31 (0.27)	19.2 (19.4)	3.85 (4.05)	1.46 (1.42)	-----	3.5 (3.2)	30.6 (28.3)	-----
BW_{11}	49.7 (50.8)	0.29 (0.27)	24.9 (24.1)	5.03 (4.96)	1.44 (1.41)	-----	2.9 (2.7)	36.3 (35.1)	-----
BW_{11}Cu	52.3 (53.7)	0.33 (0.29)	20.5 (20.4)	4.09 (4.15)	1.56 (1.49)	1.50 (1.69)	1.80 (1.9)	29,5 (29.2)	2.16
BW_{11}Zn	54.0 (53.7)	0.25 (0.29)	20.7 (20.4)	4.11 (4.15)	1.52 (1.49)	1.69 (1.74)	1.5 (1.4)	29.8 (29.2)	-----
BW_{11}Mn	55.2 (54.4)	0.25 (0.29)	22.0 (20.7)	4.18 (4.06)	1.69 (1.51)	1.50 (1.48)	0.5 (0.5)	30.0 (28.4)	4.86
BW_{11}Fe	55.0 (54.4)	0.30 (0.29)	20.5 (20.6)	4.09 (4.06)	1.56 (1.50)	1.48 (1.50)	0.5 (0.5)	30.6 (28.4)	-----
BW_{11}Ru	54.2 (53.4)	0.26 (0.28)	20.6 (20.3)	4.11 (4.05)	1.76 (1.48)	2.56 (2.67)	1.0 (0.95)	30.3 (28.4)	1.99
BW_{11}Mn , sal de HDTMA	48.6 (49.9)	0.24 (0.27)	22.6 (22.5)	4.38 (4.78)	1.44 (1.38)	1.30 (1.36)	4.40 (4.45)	33.5 (34.2)	4.94
BW_{11}Mn , sal de BTBA	57.3 (58.0)	0.28 (0.31)	12.8 (13.1)	2.69 (2.78)	1.64 (1.61)	1.53 (1.58)	5.45 (5.69)	22.5 (23.6)	4.90

(a) em percentagem. Entre parênteses os valores calculados; (b) em Magnetão de Bohr; (c) sais de TBA, excepto quando indicado.

7.1.8 SÍNTESE DE $C_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 10H_2O$, C = HDTMA E BTBA

A preparação do anião $[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}]^{6-}$ foi efectuada como está descrito em 7.1.5. Após a obtenção do anião $[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}]^{6-}$ adicionou-se directamente, gota a gota e mantendo a solução a 80-90°C, 30 mL de uma solução aquosa saturada de HDTMABr ou de BTBACl. Observa-se a formação imediata de um precipitado que foi depois filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e seco em exsiccador evacuado. Compostos preparados: $[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]_4H_2[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 10H_2O$ (**BW₁₁Mn, sal de HDTMA**); $[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_2H_4[BW_{11}Mn(H_2O)O_{39}] \cdot 11H_2O$ (**BW₁₁Mn, sal de BTBA**).

7.2 SÍNTESE DOS PEROXOCOMPLEXOS

Os dados analíticos correspondentes aos compostos cujas sínteses se descrevem a seguir encontram-se compilados na Tabela 7.3.

7.2.1 SÍNTESE DE $[(C_6H_{13})_4N]_2[W_2O_3(O_2)_4]$ (P-THA)

A síntese deste composto já foi descrita por Griffith *e seus colaboradores*⁷. No entanto, ao preparar este composto adaptou-se o método descrito acrescentando a adição de boro. Assim, a síntese deste composto foi efectuada adicionando, a uma solução aquosa de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ [3.37 g (10 mmol) 20 mL], 12 mL de H_2O_2 a 30%. O pH da solução foi ajustado por adição de HCl 6M até se obter uma solução incolor (pH = 2,78). Seguidamente adicionou-se, gota a gota, 10 mL duma solução de H_3BO_3 0.26M e deixou-se em agitação, à temperatura ambiente durante 30 minutos, adicionando-se posteriormente uma solução aquosa de THACl (5 g, 15 mmol). Após uns minutos observou-se a formação de um precipitado, que foi filtrado, lavado com várias porções de água e seco em exsiccador evacuado. Conseguiu-se obter o composto na forma de cristais quando se deixou a água mãe, resultante da filtração, em repouso durante vários dias no frigorífico a uma temperatura de 4°C.

7.2.2 SÍNTESE DE $[(C_7H_7)(C_4H_9)_3N]_4H[BO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ (P-BTBA)

A síntese deste composto foi efectuada pelo processo descrito em 7.2.1 mas usando uma solução aquosa de BTBACl (6.5 g, 20 mmol) em lugar da solução de THACl.

Tabela 7.3. Resultados das análises dos peroxocomplexos preparados (a).

Composto	W	B	C	H	N	TG
P-THA	29.0 (29.3)	-----	48.5 (46.0)	9.64 (8.37)	2.40 (2.24)	61.7 (63.0)
P-BTBA	33.4 (32.9)	0.48 (0.48)	40.0 (40.8)	6.62 (6.13)	2.53 (2.50)	56.8 (55.9)

(a) em percentagem. Entre parênteses os valores calculados.

7.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES POLIOXOMETALATO/PORFIRINA

Na Tabela 7.4 apresentam-se os resultados analíticos correspondentes aos compostos obtidos pelos procedimentos que a seguir se descrevem. As abreviaturas usadas são as apresentadas no Capítulo 6 (Tabela 6.1). Nas sínteses em que se usaram metaloporfirinas com manganês(III), após a dissolução destas no solvente ou mistura de solventes seleccionados fez-se borbulhar oxigénio durante cerca de 30 minutos. Isto foi feito para garantir a passagem de todo o manganês ao estado de oxidação III. Para além disso, e porque alguns heteropoliácidos na presença de álcoois e de luz podem sofrer fotorredução, e também porque as porfirinas são fotossensíveis, as sínteses foram efectuadas sob protecção da luz.

7.3.1 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 1XM

Estas associações apresentam a fórmula geral $[(M'TPyP)H_4]_n[XM_{12}O_{40}] \cdot z \text{ Solv}$, $M' = 2H, Zn^{II}, Mn^{III}Cl$, $M = Mo, W$, $X = P$ ($n = 0.75$) ou Si ($n = 1$). Prepararam-se soluções das porfirinas **1a**, **1b** ou **1c** (2 mL, 0.02 M) em CH_2Cl_2/CH_3OH (5:1) e dos ácidos $H_3[PM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ ou $H_4[SiM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ em etanol absoluto (2 mL, 0.04 M). Por mistura de uma solução de porfirina com uma solução de ácido, com agitação, observa-se a imediata formação de um precipitado escuro. A reacção foi deixada a agitar durante a noite e o precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco num exsiccador sob vácuo.

7.3.2 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 2XM

Estas associações apresentam a fórmula geral $[M'TMePyP]_n[XM_{12}O_{40}] \cdot z \text{ Solv}$, $M' = 2H, Mn^{III}Cl$, $M = Mo, W$, $X = P$ ($n = 0.75$) ou Si ($n = 1$). O método de preparação é

idêntico ao referido em 7.3.1, partindo-se de soluções aquosas (0.02 M) da porfirina catiónica **2a** (sal de iodeto) ou **2c** (sal de cloreto) e dos ácidos $H_3[PM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ ou $H_4[SiM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ (0.04 M). Os precipitados obtidos foram lavados com água e etanol.

7.3.3 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 3XW

Estas associações apresentam a fórmula geral $[(M'TDCPPyP)H]H_n[XW_{12}O_{40}] \cdot zSolv$, $M' = 2H$, $Mn^{III}Cl$, $X = P$ ($n = 2$) ou Si ($n = 3$). Prepararam-se soluções das porfirinas **3a** ou **3c** (5 mL, 0.02 M) em 1,2- $C_2H_4Cl_2/CH_3OH$ (5:2) e dos ácidos $H_3[PM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ ou $H_4[SiM_{12}O_{40}] \cdot zH_2O$ em etanol absoluto (5 mL, 0.04 M) e seguiu-se o procedimento descrito em 7.3.1.

7.3.4 SÍNTESE DAS ASSOCIAÇÕES DO TIPO 4XW

Estas associações apresentam a fórmula geral $[(M'TDCPMepyP)]H_n[XW_{12}O_{40}] \cdot zSolv$, $M' = 2H$, $Mn^{III}Cl$, $X = P$ ($n = 2$) ou Si ($n = 3$). Para a síntese destas associações aplicou-se o mesmo método utilizado para as associações do tipo 3XW, usando as porfirinas **4a** (sal de iodeto) ou **4c** (sal de cloreto) no lugar de **3a** e **3c**.

Tabela 7.4. Dados analíticos das associações sintetizadas^(a).

Composto	Rend.	C	H	N	X ^(b)	M ^(b)	M' ^(b)	TG ^(c)
1aPW	76	10.5 (11.0)	1.08 (1.16)	2.29 (2.40)	0.82 (0.88)	62.5 (63.1)	---	18.0 (18.4)
1cPW	68	9.94 (10.1)	1.12 (1.17)	2.11 (2.28)	0.79 (0.84)	59.2 (60.1)	1.06 (1.12)	20.3 (20.2)
1bPW	73	10.1 (10.1)	1.13 (1.15)	2.20 (2.35)	0.86 (0.87)	61.1 (61.8)	1.27 (1.34)	19.9 (19.8)
1aPMo	93	14.3 (14.5)	1.61 (1.64)	3.32 (3.39)	1.20 (1.25)	47.1 (47.5)	---	26.8 (26.6)
1aSiW	67	13.4 (13.1)	1.38 (1.38)	2.94 (2.98)	0.69 (0.74)	58.3 (58.7)	---	24.8 (24.4)
1cSiW	73	13.2 (13.7)	1.45 (1.50)	2.81 (2.90)	0.70 (0.73)	56.9 (57.3)	1.31 (1.43)	23.8 (24.3)
1aSiMo	82	18.5 (18.7)	2.06 (2.04)	4.12 (4.16)	1.01 (1.04)	41.9 (43.7)	---	33.6 (33.0)
1cSiMo	70	17.1 (17.8)	1.51 (1.63)	4.10 (4.15)	0.99 (1.04)	42.1 (43.6)	1.89 (2.04)	29.4 (30.2)
2aPW	65	11.2 (11.3)	1.10 (1.16)	2.35 (2.40)	0.81 (0.89)	61.6 (63.2)	---	18.2 (18.4)
2cPW	61	10.5 (11.0)	1.22 (1.24)	2.29 (2.32)	0.82 (0.86)	60.8 (61.1)	1.09 (1.14)	19.0 (18.9)
2aPMo	51	15.9 (16.2)	1.48 (1.57)	3.35 (3.43)	1.21 (1.27)	49.6 (48.1)	---	25.8 (25.7)
2cPMo	62	14.7 (15.4)	1.62 (1.68)	3.19 (3.27)	1.13 (1.21)	44.2 (45.8)	1.58 (1.61)	25.4 (26.1)
2aSiW	71	13.9 (14.3)	1.41 (1.46)	2.99 (3.03)	0.72 (0.76)	59.3 (59.7)	---	22.6 (23.1)
2cSiW	66	13.4 (13.8)	1.47 (1.51)	2.89 (2.92)	0.69 (0.73)	57.3 (57.5)	1.30 (1.43)	23.3 (23.9)
2aSiMo	56	18.8 (19.0)	2.30 (2.38)	4.05 (4.04)	0.98 (1.01)	41.6 (42.4)	---	34.7 (35.0)
2cSiMo	69	18.3 (18.9)	1.98 (2.01)	3.99 (4.01)	0.99 (1.00)	40.9 (42.2)	1.88 (1.97)	33.2 (32.5)
3aPW	59	13.8 (14.1)	1.01 (1.07)	1.78 (1.82)	0.79 (0.81)	56.9 (57.6)	---	25.6 (25.7)
3cPW	63	13.2 (13.9)	1.02 (1.08)	1.69 (1.77)	0.75 (0.78)	54.9 (55.8)	1.29 (1.39)	25.3 (25.9)
3aSiW	56	13.2 (13.8)	0.99 (1.05)	1.81 (1.83)	0.70 (0.73)	57.1 (57.8)	---	25.1 (25.6)
3cSiW	69	13.0 (13.8)	1.17 (1.20)	1.72 (1.75)	0.68 (0.70)	54.9 (55.3)	1.30 (1.38)	26.1 (26.8)
4aPW	67	13.9 (14.3)	1.15 (1.19)	1.78 (1.81)	0.77 (0.80)	56.8 (57.1)	---	26.0 (26.3)
4cPW	57	13.1 (13.9)	0.89 (0.92)	1.77 (1.80)	0.76 (0.79)	56.2 (56.8)	1.33 (1.41)	24.2 (24.6)
4aSiW	61	14.1 (14.3)	1.37 (1.40)	1.71 (1.78)	0.69 (0.71)	55.4 (56.1)	---	27.5 (27.8)
4cSiW	52	13.0 (13.8)	0.96 (1.00)	1.76 (1.79)	0.70 (0.72)	55.9 (56.5)	1.36 (1.41)	24.8 (25.2)

(a) em percentagem. Entre parênteses os valores calculados; (b) X = P ou Si; M = W ou Mo; M' = Mn ou Zn;
(c) TG = perda total até 700°C.

7.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DAS REACÇÕES DE OXIDAÇÃO

Os produtos das reacções e o substrato que não reagiu foram quantificados por GC (caso do *cis*-cicloocteno e dos terpenos) ou por GC-MS (cicloalcanos) e identificados por GC-MS, através da comparação do espectro de massa com os referidos na base de dados do equipamento (NIST) ou ainda através da comparação dos tempos de retenção, obtidos por GC em trabalhos anteriores^{8,9}. A percentagem de cada um dos componentes foi estimada directamente através da área dos picos obtidos no cromatograma. Cada reacção, para todos os catalisadores estudados, foi realizada pelo menos três vezes. Assim, os resultados apresentados são valores médios obtidos com pelo menos três resultados concordantes.

7.4.1 OXIDAÇÃO DO *CIS*-CICLOOCTENO

Para preparar a mistura reaccional dissolveu-se o catalisador (5 μmol) em 1.5 mL de CH_3CN , num balão de duas tubuladuras. A esta solução adicionou-se 3 mmol de *cis*-cicloocteno e 3 mmol da solução aquosa de H_2O_2 a 30%. A reacção decorreu sob agitação constante, à temperatura de refluxo (80°C). A evolução da reacção foi controlada analisando-se, periodicamente, pequenas alíquotas do meio reaccional, transportadas em porta-amostras, até ao cromatógrafo gasoso. Depois de injectado no cromatógrafo (1 μL da solução reaccional), o restante conteúdo da alíquota foi utilizado para a quantificação de H_2O_2 ainda presente em solução (secção 7.4.8). Os tempos de retenção encontrados para os componentes da reacção foram: **2.2 minutos** para *cis*-cicloocteno e **4.2 minutos** para **1,2-epoxiciclooctano**.

As condições usadas na análise por cromatografia gasosa foram as seguintes:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:	80°C durante 2 min
Velocidade do aumento de temperatura:	20°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	200°C durante 2 min
Temperatura do detector:	220°C
Temperatura do injector:	220°C

7.4.2 OXIDAÇÃO DE GERANIOL E DE NEROL

O estudo das reacções de oxidação de geraniol e de nerol foi efectuado em duas condições diferentes. Nas **condições A** a preparação da mistura reaccional iniciou-se pela dissolução do catalisador escolhido (5 μmol) em 1.5 mL de acetonitrilo, num balão de fundo redondo. A esta solução adicionou-se 0.34 mmol de substrato (geraniol ou nerol) e uma quantidade variável de oxidante (H_2O_2 a 30% diluído em acetonitrilo, 1:10, v/v). A reacção decorreu sob agitação constante, à temperatura ambiente e sob protecção da luz ^{8,9}. A evolução da reacção e a quantificação de H_2O_2 ainda presente em solução foram realizadas seguindo-se o procedimento apresentado para o *cis*-cicloocteno (7.4.1). Nas **condições B** a reacção teve lugar como descrito acima, sendo os reagentes misturados nas seguintes proporções: catalisador (3 μmol em 1.5 mL de CH_3CN), geraniol (1 mmol) e H_2O_2 a 30% (4.5 mmol). O tempo de retenção encontrado para o **2,3-epoxigeraniol** foi **5.9 minutos**.

As condições usadas na análise por cromatografia gasosa foram as seguintes:

Temperatura inicial:	100°C
Velocidade do aumento de temperatura:	5°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	220°C durante 2 min
Temperatura do detector:	250°C
Temperatura do injector:	250°C

7.4.3 OXIDAÇÃO DO (+)-3-CARENO

Neste estudo usaram-se as seguintes condições reaccionais: catalisador (5 μmol em 1.5 mL de acetonitrilo), (+)-3-careno (0.34 mmol) e quantidades variáveis de H_2O_2 a 30% diluído 1:10 (v/v, em acetonitrilo). A mistura resultante foi aquecida a 80°C sob agitação. A reacção decorreu e foi monitorizada como descrito para a oxidação do geraniol (7.4.2). O tempo de retenção encontrado para o **(+)-3-careno** foi **4.80 minutos** e para o **α -3,4-epoxicarano** foi **7.49 minutos**.

As condições usadas na análise por cromatografia gasosa foram as seguintes:

Temperatura inicial:	60°C
Velocidade do aumento de temperatura:	5°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	220°C durante 2 min

Temperatura do detector:	250°C
Temperatura do injecto:	250°C

7.4.4 OXIDAÇÃO DE CARVACROL E DE TIMOL

O procedimento típico nas reacções de oxidação de carvacrol ou de timol foi o seguinte: num balão de duas tubuladuras colocou-se o catalisador escolhido (12 μmol), o substrato (3 mmol), a solução aquosa de H_2O_2 a 30% (9.8 mmol) e o acetonitrilo (5 mL). A mistura resultante foi aquecida a 80°C sob agitação⁸. A evolução da reacção foi acompanhada seguindo-se o procedimento apresentado para o *cis*-cicloocteno. O tempo de retenção encontrado para o **carvacrol** foi **5.40 minutos**, para o **timol**, **5.30 minutos** e para a **timoquinona**, **4.88 minutos**.

As condições usadas na análise por cromatografia gasosa foram as seguintes:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:	100°C durante 3 min
Velocidade do aumento de temperatura:	20°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	220°C durante 1 min
Temperatura do detector:	250°C
Temperatura do injecto:	250°C

7.4.5 OXIDAÇÃO DO CICLOOCTANO

O estudo das reacções de oxidação do ciclooctano foi efectuado em dois sistemas distintos. O **sistema com mais H_2O_2** foi preparado dissolvendo-se o catalisador (1.5 μmol) em 1.5 mL de CH_3CN num balão de duas tubuladuras. A esta solução adicionou-se 1 mmol de ciclooctano e 9.8 mmol de H_2O_2 (da solução aquosa a 30%). A solução foi depois aquecida a 80 °C, permanecendo em refluxo durante várias horas e sob agitação constante. A preparação do **sistema com menos H_2O_2** foi semelhante, com excepção do volume da solução de H_2O_2 , que foi o correspondente a 2 mmol de oxidante. O controlo da evolução da reacção foi realizado seguindo-se o procedimento já apresentado para o *cis*-cicloocteno. Para este substrato utilizou-se a técnica de GC-MS para quantificação dos produtos da reacção porque o gás de arrasto (hélio) não promove a decomposição do principal produto da reacção, o hidroperóxido de ciclooctilo, ao contrário do hidrogénio, utilizado no GC¹⁰. Este facto trouxe alguns problemas na quantificação e na

reprodutibilidade das análises. Os tempos de retenção encontrados foram, para o **ciclooctano 3.25 minutos**, para a **ciclooctanona 5.10 minutos**, para o **ciclooctanol 5.33 minutos** e para o **hidroperóxido de ciclooctilo 6.55 minutos**.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com as seguintes condições:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:	80°C durante 2 min
Velocidade do aumento de temperatura:	20°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	220°C durante 2 min
Temperatura do detector:	250°C
Temperatura do injector:	250°C

7.4.6 OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXANO

Numa reacção típica de oxidação do ciclo-hexano dissolveu-se o catalisador (1.5 μmol) em 1.5 mL de CH_3CN num balão de duas tubuladuras. A esta solução adicionou-se o ciclo-hexano e o H_2O_2 a 30%, numa razão molar H_2O_2 /substrato variável entre 2 ou 4. O restante procedimento foi idêntico ao descrito para o ciclooctano. Os tempos de retenção encontrados foram: para o **ciclo-hexano, 2.58 minutos**, para a **ciclo-hexanona, 7.74 minutos**, para o **ciclo-hexanol, 7.62 minutos** e para o **hidroperóxido de ciclo-hexilo, 10.71 minutos**.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com as seguintes condições:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:	40°C durante 4 min
Velocidade do aumento de temperatura:	10°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	200°C durante 2 min
Temperatura do detector:	230°C
Temperatura do injector:	220°C

7.4.7 OXIDAÇÃO DO CICLODODECANO

Na oxidação do ciclododecano usou-se o método descrito para o ciclo-hexano (7.4.6). À solução do catalisador (1.5 μmol ou 5 μmol em 1.5 mL ou 5 mL de CH_3CN) adicionou-se o ciclododecano (1 mmol) e o oxidante (H_2O_2 a 30%). Utilizaram-se

quantidades de oxidante variáveis com razões molares H_2O_2 /substrato = 2, 4 ou 6. Os tempos de retenção encontrados foram: para o **ciclododecano**, **4.20 minutos**, para a **ciclododecanona**, **5.99 minutos**, para o **ciclododecanol**, **6.34 minutos** e para o **hidroperóxido de ciclododecilo**, **7.95 minutos**.

As reacções foram controladas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com as seguintes condições:

Temperatura inicial:	120°C
Velocidade do aumento de temperatura:	10°C/minuto
Temperatura final e subsequente período isotérmico:	230°C durante 10 min
Temperatura do detector:	250°C
Temperatura do injector:	250°C

7.4.8 QUANTIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS

A quantificação dos peróxidos em solução foi feita por titulação com uma solução aquosa 0.1 M de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, usando ferroína como indicador¹¹. A solução 0.1 M de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ foi preparada adicionando 28 mL de uma solução de H_2SO_4 0.1 N à solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, antes de completar o volume com a adição de água (até perfazer 250 mL) e padronizada com uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M. A solução de padrão primário foi preparada a partir de 10 mL da solução 0.1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 10 mL de H_2SO_4 0.1 N. Uma alíquota da solução reaccional, previamente pesada num porta-amostras, é adicionada a 150 mL de uma solução de H_2SO_4 0.1 N, com duas gotas de ferroína. Esta solução é depois titulada com a solução padronizada 0.1 M de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ e a zona de viragem é indicada pelo aparecimento da cor azul.

7.4.9 CALCULO DA EFICIÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO

Nos estudos de oxidação de alcanos, para determinar a quantidade de H_2O_2 que permanece em solução no final da reacção deduz-se a quantidade de ROOH formada, em cada caso, da quantidade total do peróxido obtida por titulação (7.4.8). O cálculo da eficiência do peróxido de hidrogénio foi efectuado utilizando a fórmula:

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{moles de H}_2\text{O}_2 \text{ convertidas em produtos}}{\text{moles de H}_2\text{O}_2 \text{ consumidas}} \%$$

No caso da oxidação do *cis*-cicloocteno, geraniol e nerol efectuou-se o cálculo tendo em conta que 1 mol de H₂O₂ dá origem a 1 mol de epóxido. Já para o caso dos cicloalcanos o cálculo foi efectuado admitindo o consumo de 1 mol H₂O₂ por cada mol de álcool ou hidroperóxido formado e de 2 mol de H₂O₂ por mol de cetona.

7.4.10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

Para verificar se o catalisador permanecia intacto ou era destruído durante as reacções procedeu-se da maneira que se descreve a seguir. No fim das reacções colocou-se uma gota da mistura reaccional numa pastilha de KBr, deixou-se secar, e registou-se o espectro de infravermelho. Nalgumas reacções catalizadas pelo (TBA)₄H₂[BW₁₁Mn(H₂O)O₃₉].H₂O colocou-se a solução resultante num exsiccador à temperatura ambiente de forma a recuperar o catalisador por evaporação de toda a solução. Nestes casos os sólidos obtidos foram posteriormente analisados por espectroscopia de infravermelho e de visível.

7.5 INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS

As análises dos elementos **W, B, Fe, Mn, Cu, Zn e Ru** foram efectuadas por ICP (emissão de plasma induzido) num espectrómetro Jobin Yvon, JY70 plus, no Laboratório Central de Análises, na Universidade de Aveiro. A preparação das amostras mostrou-se, por vezes, difícil. As amostras correspondentes aos sais de potássio foram dissolvidas em água e estabilizadas com umas gotas de HNO₃. As amostras dos sais de TBA foram atacadas com uma solução alcalina de sal dissódico de EDTA (0.1M)/KOH (1M), para a análise dos elementos B e W, ou com HF/HNO₃, para a análise dos metais de transição. No caso dos compostos em que os catiões são porfirinas, as soluções para análise foram preparadas numa mistura de HCl (2 mL), HNO₃ (2 mL) e HF (1 mL), sujeitas a aquecimento durante 30 minutos num sistema de microondas fechado, seguido de adição de 2 mL de HCl e 0.1 mL HClO₄ e novamente com aquecimento.

As análises dos elementos **C, N e H** foram realizadas num aparelho Leco CHNS-932, no departamento de Química da Universidade de Aveiro.

As **análises termogravimétricas** foram efectuadas em atmosfera de ar ou azoto, utilizando-se uma balança TGA-50 Shimadzu. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 5°C/minuto. Os valores de perda de peso total (TG) foram calculados a partir das análises termogravimétricas obtidas até 700°C, assumindo-se que os compostos se decompõem numa mistura de óxidos

Os **espectros de absorção electrónica de visível/UV (solução)** foram registados num espectrofotómetro Jasco V-560, utilizando células de quartzo de 1 cm de percurso óptico. Todas as análises foram efectuadas utilizando como solução de referência o CH₃CN. Os espectros de **reflectância electrónica difusa** (visível/UV/IV próximo) foram registados num espectrofotómetro Shimadzu 3100, usando MgO como referência. A largura da fenda usada dependeu da gama de comprimento de onda varrida: para $\lambda > 830$ nm usou-se uma fenda com 20 nm; para $\lambda < 830$ nm usaram-se geralmente fendas de 2 ou de 8 nm.

Os **espectros de IV** dos compostos foram adquiridos em pastilhas de KBr, na gama de números de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, usando uma resolução de 1 cm⁻¹ e 64 acumulações. O aparelho usado foi um espectrómetro com transformadas de Fourier, Mattson 7000. Os **espectros de difusão de Raman** foram registados utilizando um espectrómetro com transformadas de Fourier, Brüker RFS100/S (laser Nd:YAG, excitação 1064 nm) numa gama de varrimento de 50 - 3600 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 150 varrimentos.

Os **espectros de RMN em solução** de ¹¹B, ¹H e ³¹P foram registados num espectrómetro Brüker AMX 300, em tubos de 10 mm (¹¹B) e de 5 mm (¹H e ³¹P). As referências usadas para as experiências de RMN de ¹¹B, ³¹P e ¹H foram, respectivamente, H₃BO₃, H₃PO₄ a 85% e tetrametilsilano. Os **espectros de RMN no estado sólido** de ¹¹B foram obtidos num espectrómetro Brüker MSL, 400 MHz, usando como referência o composto K₅BW₁₂O₄₀.

Os **espectros de RPE** foram realizados num espectrómetro Brüker ESP 300 E (departamento de Química da Universidade do Porto ou departamento de Física da Universidade de Aveiro). Os espectros foram calibrados com difenilpicril-hidrazina de $g = 2.0037$. O campo magnético foi calibrado com o uso de Mn^{II} em MgO. Condições típicas de aquisição de espectros: frequência de microondas, 9.53 GHz; frequência de modulação, 100 KHz; amplitude de modulação, 0.1 - 0.5 mT; potência de microondas de

5 mW e 15 mW para amostras em pó e soluções, respectivamente. Os parâmetros de RPE foram obtidos por simulação, usando o programa Win EPR Simfonia (Brüker).

Os **difractogramas de raios-X de pós** foram registados num difractorímetro Rigaku D/Max III (departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro) ou num Philips X'Pert MPD (Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro), usando radiação Cu K α , na gama de 3°<2 θ <50°, com velocidade angular de 3°/minuto. A determinação cristalográfica por **DRX de monocristal** foi efectuada a 180(2) K num difractorímetro detector de área Nonius Kappa, equipado com um monocromador de grafite usando radiação Mo K α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), e com um crio-fluxo Oxford Cryosystems. A estrutura foi resolvida utilizando o programa SHELXS-97 e refinada utilizando o programa SHELXL-97 (Departamento de Química da Universidade de Cambridge).

Os valores dos momentos magnéticos de amostras sólidas foram determinados à temperatura ambiente com base em leituras de susceptibilidade magnética feitas numa balança de susceptibilidade magnética Sherwood Scientific MK I. A balança foi calibrada com tetratiocianatocobaltato(II) de mercúrio¹². Os cálculos foram efectuados seguindo as equações 7.1 a 7.4:

$$\text{Equação 7.1} \quad \chi_g = [C_{bal} \times l \times (R - R_0)] / [10^9 \times m]$$

$$\text{Equação 7.2} \quad \chi_M = \chi_g \times M$$

$$\text{Equação 7.3} \quad \chi_A = \chi_M - D$$

$$\text{Equação 7.4} \quad \mu_{eff} = 2.828 \times \sqrt{\chi_A \times T}$$

χ_g corresponde à susceptibilidade magnética específica, C_{bal} a constante de calibração da balança, l o comprimento da amostra no tubo (tem de ser superior a 1.5 cm), R a leitura da balança com amostra no tubo, R_0 a leitura da balança com o tubo vazio, χ_M a susceptibilidade magnética molar, M a massa molar do composto, χ_A a susceptibilidade molar corrigida, D a correcção diamagnética, μ_{eff} o momento magnético e T a temperatura em Kelvin¹²⁻¹⁴.

A **quantificação dos compostos orgânicos voláteis** por cromatografia gasosa foi efectuada nos cromatógrafos de gás Varian Star 3400CX, Varian CP-3800 e Varian Star 3900, equipados com detectores de ionização de chama (FID). Os estudos efectuados por GC com acoplamento a uma unidade de espectrometria de massa (GC-MS) realizaram-se

num equipamento Finnigan Trace GC/MS (Thermo Quest CE Instruments). O gás de arraste usado em GC foi o hidrogénio (55 cm/s) e em GC-MS foi o hélio (35 cm/s). As colunas capilares de fase líquida utilizadas foram do tipo SPB-5, marca Supelco, com 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e 0.25 μm de espessura de filme.

7.6 REFERÊNCIAS

1. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck e R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 207.
2. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik e T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3875.
3. A. Tézé, M. Michelon e G. Hervé, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 505.
4. C. Tourné e G. Tourné, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 1124.
5. F. Zonnevjlle, C. Tourné e G. Tourné, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1198.
6. F. Zonnevjlle, C. Tourné e G. Tourné, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2742.
7. A. J. Bailey, W. P. Griffith e B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1833.
8. M. M. Q. Simões, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2000.
9. M. S. S. Balula, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2004.
10. A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
11. A. I. Vogel, *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, 3rd Edition, Longmans, London, 1961, 325.
12. B. N. Figgis e J. Lewis, *Techniques of Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 137.
13. R. Joyner, Magnetic Susceptibilidade Balance Instructions.
14. L. N. Mulay em *Handbook of Analytical Chemistry*, Sec. 7, L. Meites (ed.), McGraw-Hill, Nova Iorque, 1963, 39.

Conclusões Finais



Os polioxometalatos representam um tema de grande actualidade em virtude de terem sido descobertas variadas aplicações destes compostos nas últimas décadas. Sendo a catálise oxidativa uma das principais aplicações dos polioxometalatos, esta dissertação empenhou-se na preparação de novos compostos de polioxotungstatos, envolvendo a associação a moléculas orgânicas, para o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes que possibilitem a utilização do peróxido de hidrogénio na oxidação de alcenos, terpenos e alcanos. Paralelamente, efectuaram-se alguns estudos envolvendo peroxocomplexos de tungsténio.

Um dos conjuntos de compostos sintetizados abrangeu os sais de tetra-*n*-butilamónio dos aniões de Keggin $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, lacunar $\text{TBA}_5\text{H}_4[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mono-substituídos, $\text{TBA}_4\text{H}_x[\text{BW}_{11}\text{M}(\text{L})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Ru^{III} , Mn^{III} e Fe^{III} e $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ (quando presente), e ainda alguns sais de outros catiões amónio tetra-substituídos. Com excepção do sal do anião $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, todos estes compostos foram preparados pela primeira vez e caracterizados neste trabalho. Demonstrou-se que os borotungstatos mono-substituídos, preparados pelo método desenvolvido, são isomorfos e cristalizam em sistema cúbico, tal como os fosfo- e silicotungstatos análogos. Todos estes compostos apresentam quatro catiões de TBA nas suas fórmulas moleculares e este parece ser um factor determinante para a formação desta família isoestrutural. O estudo por espectroscopia electrónica e ressonância paramagnética electrónica do sal de TBA do anião com Cu^{II} permitiu concluir que o cobre apresenta geometria piramidal quadrada, em contraste com a geometria octaédrica distorcida anteriormente conhecida para o sal de potássio, pelo que lhe deve corresponder a fórmula $[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}]^{7-}$.

Preparou-se o peroxocomplexo $\text{BTBA}_4\text{H}[\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$, que se presume ser o primeiro peroxocomplexo contendo boro e cuja fórmula se deduziu a partir das análises elementar e termogravimétrica. A confirmar-se a estrutura proposta, este será um análogo do composto de Venturello, apresentando B em lugar de P ou As. O peroxocomplexo $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ foi obtido durante as tentativas de síntese de peroxocomplexos contendo boro, numa forma que permitiu a determinação da sua estrutura cristalina por meio de difracção de raios-X de monocristal. Esta estrutura não era conhecida, apesar do composto ter sido referido anteriormente na literatura.

Sintetizaram-se também novos compostos envolvendo porfirinas ou metaloporfirinas e polioxometalatos de Keggin, que se destinaram a estudos catalíticos realizados fora do âmbito desta tese. As associações preparadas basearam-se na combinação dos heteropolianiões escolhidos com porfirinas ou metaloporfirinas catiónicas (com grupos *N*-metilpiridínio) ou susceptíveis de formar catiões (com grupos piridilo). Os novos compostos têm a fórmula geral (porfirina)_xH_y[XM₁₂O₄₀]_z solv, $x = 0.75$ ou 1, X = P ou Si e M = W ou Mo. Tanto os aniões de Keggin como as porfirinas catiónicas usadas estão presentes nos novos compostos sem alterações significativas.

Embora os aniões do tipo Keggin sejam conhecidos há bastante tempo, tem-se assistido, nos últimos anos, ao aparecimento de novos compostos com este tipo de aniões e entidades orgânicas. As preparações desenvolvidas nesta tese mostram que os métodos de síntese a usar vão depender das unidades consideradas. Os compostos com os aniões XW₁₂ e catiões orgânicos são frequentemente obtidos por precipitação a partir de soluções dos correspondentes heteropoliácidos, como descrito nesta tese para os compostos derivados de porfirinas. Já a síntese de compostos com os aniões mono-substituídos não se apresenta, geralmente, tão simples. Neste trabalho verificou-se que o método mais eficaz para os aniões em estudo envolvia a transferência do anião para uma fase orgânica a partir da qual se isola o composto sólido.

Os borotungstos (exceptuando os que contêm Cu e Zn) e os peroxocomplexos preparados foram utilizados na oxidação catalítica com H₂O₂ de vários compostos orgânicos, em acetonitrilo. Nos estudos catalíticos utilizaram-se, igualmente, alguns polioxotungstos do tipo sanduíche: TBA_xH_y[M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂], com M = Fe^{III}, Mn^{II} e Co^{II}. Os catalisadores mais eficientes para a oxidação de cada um dos substratos estudados (*cis*-cicloocteno, geraniol, nerol, (+)-3-careno, carvacrol, timol, ciclooctano, ciclo-hexano e ciclododecano) variaram com a natureza do substrato.

Todos os compostos referidos catalisaram a epoxidação do *cis*-cicloocteno. Com o peroxocomplexo THA₂[W₂O₃(O₂)₄], obteve-se 100% de conversão e número de turnovers igual a 600, após 4 horas de reacção. Alguns borotungstos e aniões do tipo sanduíche deram origem a valores elevados de conversão (> 93%), com eficiência de utilização do H₂O₂ acima dos 99%. Com o [BW₁₁Mn(H₂O)O₃₉]⁶⁻, obteve-se mesmo 1680 TON após 6h de reacção.

Verificou-se que o geraniol foi completamente oxidado (333 TON) após 70 minutos de reacção na presença do anião de sanduíche $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, com elevada selectividade para a formação de 2,3-epoxigeraniol. Todos os catalisadores testados atingiram valores de TON na gama dos 300, dependendo para isso do tempo de reacção. Nas condições A verificou-se que o $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ continua a apresentar actividade catalítica após 4 ciclos de reacção. A oxidação do (+)-3-careno na presença de $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ originou α -3,4-epoxicarano com 100% de selectividade e 37% de conversão. No caso da oxidação do carvacrol e do timol obtiveram-se valores de conversão não muito elevados, na presença quer do anião $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ quer do anião $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, com obtenção de várias benzoquinonas como produtos de reacção.

Na oxidação dos vários cicloalcanos utilizaram-se todos os compostos já referidos e também os compostos do tipo Keggin com Fe^{III} , $\text{TBA}_4\text{H}_y[\text{XW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$, com $\text{X} = \text{P}$ e Si . Verificou-se que, para os vários sistemas estudados, praticamente não se obtiveram valores de conversão abaixo de 50%, ocorrendo nalguns casos conversão praticamente total. No caso do borotungstato $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ observou-se a oxidação de 95% de ciclooctano após 6 horas de reacção com 77% de selectividade para o hidroperóxido de ciclooctilo. Com o anião $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ obteve-se 79% de conversão, ao fim de 30 minutos, com 65% de selectividade para aquele hidroperóxido. De um modo geral, os produtos de reacção foram ciclooctanona, ciclooctanol e hidroperóxido de ciclooctilo. O maior valor de TON (1930) foi obtido com o catalisador $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, ao fim de 12h de reacção, e com valores de eficiência de uso do peróxido de hidrogénio superiores a 99%. Neste trabalho usou-se, pela primeira vez, peroxotungstatos na catálise de oxidação de cicloalcanos, constituindo novidade a actividade catalítica que apresentaram, tendo-se obtido 73 e 83% de conversão do ciclooctano, na presença de $\text{BTBA}_4\text{H}[\text{BO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$ e $\text{THA}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$, respectivamente, com a formação de ciclooctanona, ciclooctanol e hidroperóxido de ciclooctilo.

No caso da oxidação de ciclo-hexano e ciclododecano apenas se estudaram como catalisadores os aniões de ferro, $[\text{XW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{B}$, P e Si) e $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. Na oxidação do ciclo-hexano observou-se a obtenção de 1307 TON para o anião $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ e 1333 para o anião $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ após 12h de reacção, com boa selectividade para o hidroperóxido de ciclo-hexilo (57 e

70%, respectivamente). Na oxidação do ciclododecano os produtos de reacção foram ciclododecanol, ciclododecanona, hidroperóxido de ciclododecilo e dodecanal, para todos os catalisadores estudados. Observaram-se resultados muito semelhantes para os aniões $[\text{BW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$ com 467 e 487 TON, respectivamente, após 12 horas de reacção. Com o anião $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ obteve-se 573 TON após 6h de reacção. Verificou-se que, no caso de se pretender obter maior quantidade de hidroperóxido de ciclododecilo, se deve terminar a reacção ao fim de 3h.

Dos estudos efectuados sobre a estabilidade dos catalisadores concluiu-se que tanto os borotungstatos como os polioxoaniões do tipo sanduíche mantêm a sua estrutura inalterada após as reacções de catálise, nas condições estudadas. Verificou-se, no entanto, que nos casos estudados se recuperou no final da reacção o anião com Mn^{IV} , em lugar do $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ de partida.

Apesar de não se terem efectuado estudos específicos para a compreensão dos mecanismos das reacções de oxidação estudadas, verificou-se que o mecanismo destas reacções não é igual para todos os substratos. No caso dos cicloalcanos o mecanismo de reacção foi radicalar, ao contrário do observado nas reacções de epoxidação do *cis*-cicloocteno e do geraniol. Os resultados obtidos estão de acordo com a participação quer do tungsténio quer dos metais M no processo catalítico. Assim, é possível que os átomos de tungsténio e/ou do metal de transição M coordenem com o peróxido de hidrogénio, formando complexos intermediários, já referidos na literatura.

Verificou-se que os complexos de Mn são bons catalisadores de epoxidação. No caso do geraniol a formação preferencial do 2,3-epóxido sugere a possibilidade de interacção do geraniol ao catalisador, através do grupo hidroxilo. Para a oxidação de cicloalcanos, a elevada eficiência catalítica dos aniões substituídos por Fe^{III} deve-se, com certeza, à facilidade de interacção com o H_2O_2 , que levam à obtenção de radicais hidroxilo, HO^\bullet , que posteriormente reagem com o alcano.

Os estudos catalíticos com aniões do tipo Keggin descritos até ao início deste trabalho não utilizavam borotungstatos, mas sim, principalmente, compostos análogos com fósforo e ocasionalmente, silício. Ao desenvolver os novos catalisadores usados nos estudos apresentados nesta tese, procurava-se encontrar espécies mais estáveis em presença do H_2O_2 do que os fosfotungstatos, embora a sua preparação fosse mais difícil do que a dos análogos de fósforo. Os resultados obtidos com os catalisadores de boro

mostraram que estes podiam efectivamente ser usados na catálise de oxidação de diversos tipos de substratos, o que se relaciona, necessariamente, com a presença dos metais de transição substituintes. No final do trabalho, a importância do uso destes aniões deu origem a um artigo sobre borotungstos, incluído na *e-EROS, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, New Reagent Release, 2005, John Wiley & Sons, Ltd.

Os polioxotungstos do tipo sanduíche com uma cintura de quatro átomos de M todos iguais não aparentavam, de acordo com a literatura à data do início deste trabalho, ser catalisadores de reacções de oxidação de hidrocarbonetos. Há actualmente, muito trabalho publicado com aniões em que parte dos átomos da cintura são W. No entanto, nós pudemos constatar a actividade catalítica dos aniões sanduíche nos sistemas aqui descritos. É conhecido da literatura que, nos estudos catalíticos com POMs, a escolha do oxidante e do solvente condiciona fortemente o desenrolar das reacções. Os resultados que descrevemos nesta tese, nomeadamente a nível de produtos obtidos, conversão e selectividade, são, assim, consequência do sistema H₂O₂/acetonitrilo utilizado.