

**Novas Unidades Multinucleares de Cobre(II) para
Funcionalização Catalítica Oxidativa de Alcanos em
Condições Suaves**

Inês Filipa Morais da Costa

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores:

Professor Alexander Kirillov (IST)

Doutora Marina Kirillova (IST)

Júri:

Presidente: Professora Maria Matilde Soares Duarte Marques (IST)

Vogal: Professora Maria Fernanda do Nascimento Neves de Carvalho (IST)

Vogal: Professor José Armando Luísa da Silva (IST)

Novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios sem os quais não teria sido possível a sua concretização, e aos quais quero exprimir o meu profundo agradecimento pelo apoio prestado no seu desenvolvimento.

Agradeço ao professor Alexander Kirillov, pela sua orientação, total apoio, disponibilidade, pelo conhecimento que transmitiu, opiniões, revisões e sugestões de melhoria, além da total colaboração na resolução de problemas que surgiram ao longo deste trabalho.

Agradeço à doutora Marina Kirillova pela ajuda prestada nos estudos catalíticos da oxidação e hidrocarboxilação de alcanos e pelo apoio oferecido na realização da tese, no esclarecimento de várias questões relativas ao trabalho experimental e na interpretação dos resultados.

Ao doutor Tiago Fernandes agradeço o apoio e disponibilidade prestados tanto na realização dos estudos de ESI-MS, como na ajuda concedida no trabalho experimental de síntese e na elaboração e revisão da tese.

Agradeço também à doutora Vânia André pela realização dos ensaios de difração raios-X, à doutora M^a. Conceição Oliveira e à mestre Ana Dias pelo serviço de ESI-MS.

Por último, dirijo um agradecimento especial à minha família e amigos pelo apoio incondicional demonstrado ao longo do curso, em especial à minha mãe e irmão pelos conselhos, motivação, paciência e total apoio na superação dos obstáculos que surgiram nas várias etapas desta longa caminhada e que culminaram com a realização desta dissertação.

RESUMO

O desenvolvimento de novos compostos metálicos que funcionem como catalisadores eficientes na funcionalização oxidativa de alcanos, em condições suaves, para a obtenção de produtos industrialmente valiosos, constitui um desafio para a química moderna. Nesse sentido, os objetivos do presente trabalho foram a síntese e caracterização de novos catalisadores de cobre e aplicação catalítica dos compostos obtidos em reações de oxidação e hidrocarboxilação de diferentes alcanos.

No primeiro capítulo contextualiza-se o campo de estudo, nomeadamente o potencial de aplicação de compostos de coordenação de cobre como catalisadores nas reações de oxidação e hidrocarboxilação de alcanos.

Inicialmente, sintetizaram-se oito novos compostos de coordenação de cobre(II), a partir do ligando principal, H₃bes, e de diferentes ácidos carboxílicos. Obtiveram-se os compostos discretos: [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O (**1**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O (**2**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O (**3**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O (**4**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fnba)]·2H₂O (**5**) e [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fcba)]·4H₂O (**6**) e os polímeros de coordenação [Cu(μ-OH)(μ-fcba)]_n (**7**) e [Cu(μ₄-hfa)(H₂O)]_n (**8**).

No capítulo 2 descreve-se o procedimento da síntese e caracterização dos compostos sintetizados pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV), espectrometria de massa (ESI-MS), difração de raios-X e análise elementar, cuja discussão de resultados e análise de estruturas encontra-se no capítulo 3.

Nos capítulos 4 e 5 apresentam-se os resultados da aplicação catalítica dos compostos obtidos nas reações de oxidação e hidrocarboxilação dos alcanos cíclicos C₅-C₈ e do propano, levando à formação de álcoois e cetonas ou ácidos carboxílicos como produtos principais (rendimentos totais até 35% e 46%, respetivamente).

No término da dissertação (capítulo 6) referem-se os principais resultados obtidos e uma abordagem alusiva às perspetivas futuras a considerar no âmbito da temática desta dissertação.

Palavras-chave: Alcanos, complexos de coordenação, polímeros de coordenação, cobre, estrutura cristalina, catálise, oxidação, hidrocarboxilação.

ABSTRACT

The development of new, highly efficient catalysts for the oxidative functionalization of alkanes under mild conditions to produce industrially valuable oxidation products represents a challenge to modern chemistry. In this sense, the objectives of the present work have been the synthesis and characterization of new multicopper(II) catalysts and evaluation of their catalytic activity in the oxidation and hydrocarboxylation reactions of different alkanes.

In the first chapter we aim to contextualize the field of study, namely the potential application of multicopper(II) coordination compounds as catalysts in the reactions of oxidation and hydrocarboxylation of alkanes.

Initially, eight new copper(II) coordination compounds have been synthesized from *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid and several carboxylic acids. The obtained compounds have been formulated as follows: $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fhba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fmba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-thba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fnba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) and $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fcba})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (discrete complexes) as well as $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$ (**7**) and $[\text{Cu}(\mu_4\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**8**) (1D coordination polymers).

In chapter 2 we describe the synthesis and characterization of the obtained compounds, while their discussion and structural analysis are present in chapter 3.

In chapters 4 and 5 we present the results of the catalytic application of the complexes in the oxidation and hydrocarboxylation reactions of different cyclic alkanes $\text{C}_5\text{-C}_8$ and propane, resulting in the formation of their alcohols, ketones or carboxylic acids as main products (total yields up to 35% and 46%, respectively).

At the end of the dissertation (chapter 6), the main results regarding the work are summarized as well as future perspectives to be considered within the scope of this dissertation.

Keywords: Alkanes, coordination complexes, coordination polymers, copper, crystal structure, catalysis, oxidation, hydrocarboxylation.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Índice	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Abreviações e Símbolos.....	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Alcanos: matérias primas abundantes para produtos químicos de valor acrescentado	1
1.2 Oxidação seletiva de alcanos	3
1.3 Complexos metálicos e polímeros de coordenação.....	3
1.4 Sistemas catalíticos e seleção da fonte de cobre	5
1.5 Tipos de ligandos	7
1.6 Objetivos.....	7
2 Parte Experimental.....	11
2.1 Reagentes	11
2.2 Equipamentos.....	11
2.3 Procedimento geral para a síntese dos compostos 1-8.....	11
2.4 Caracterização dos produtos.....	12
2.4.1 Dados de espectroscopia de infravermelho (IV)	12
2.4.2 Dados de análise elementar (AE).....	13
2.4.3 Dados de espectrometria de massa (ESI-MS).....	14
2.5 Dados de difração de raios-X	15
2.6 Oxidação catalítica de alcanos	17
2.6.1 Oxidação de cicloalcanos	17
2.6.2 Oxidação de propano	17
2.7 Hidrocarboxilação catalítica de alcanos	17
3 Síntese e Caracterização de Compostos 1-8.....	19
3.1 Síntese de compostos 1-8.....	19
3.2 Discussão de IV e ESI-MS	20

3.2.1	Caracterização por espectroscopia de infravermelho (IV)	20
3.2.2	Caracterização por espectrometria de massa (ESI-MS).....	21
3.3	Discussão de estruturas	22
4	Oxidação Catalítica de Alcanos em Álcoois e Cetonas	27
4.1	Oxidação de cicloalcanos.....	27
4.1.1	Efeito do tipo de ácido promotor.....	29
4.1.2	Efeito da quantidade de ácido promotor (TFA)	34
4.1.3	Efeito da quantidade de catalisador	36
4.1.4	Efeito do tipo de substrato.....	37
4.1.5	Efeito da quantidade de substrato (cicloalcanos).....	40
4.1.6	Efeito da quantidade de água.....	42
4.1.7	Efeito da quantidade do oxidante (peróxido de hidrogénio).....	43
4.2	Oxidação de propano	44
4.3	Seletividade e mecanismo.....	46
4.3.1	Investigação de diferentes parâmetros de seletividade na oxidação de alcanos	46
4.3.2	Mecanismo	48
5	Hidrocarboxilação Catalítica de Alcanos em Ácidos Carboxílicos	49
5.1	Hidrocarboxilação de cicloalcanos	49
5.2	Hidrocarboxilação de propano.....	51
5.3	Mecanismo	52
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	54
7	Referências.....	56
8	Anexos.....	59
8.1	Espectros de IV dos compostos.....	59
8.2	Espectros de massa dos compostos.....	63
8.3	Cromatogramas	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 – Esquema relativo à divisão de diferentes classes dos compostos de coordenação.....	4
Figura 1-2 - Esquema relativo ao conceito de síntese geral de uma rede metal-orgânica	5
Figura 1-3 - Fórmula estrutural do ligando principal multifuncional aminoálcool-ácido sulfónico (ácido N,N-bis(2-hidroxitil)-2-aminoetanosulfónico, H ₃ bes).....	7
Figura 1-4 – Fórmulas estruturais dos ácidos carboxílicos utilizados na síntese de catalisadores.....	9
Figura 1-5 - Estrutura do cristal correspondente ao composto 1 com a representação da sua unidade molecular [Cu ₄ (μ-Hbes) ₃ (μ-H ₂ bes)(μ-ba)] (a) e de um núcleo tetracobre(II) [Cu ₄ (μ-O _{bes}) ₄ (μ-COO)] (b). 9	
Figura 3-1 – Esquema da síntese <i>self-assembly</i> em meio aquoso.	20
Figura 3-2 - Fórmula geral dos compostos 1-6;.	22
Figura 3-3 - Estrutura cristalina do composto 1 com a representação da sua unidade molecular [Cu ₄ (μ-Hbes) ₃ (μ-H ₂ bes)(μ-ba)] (a) e de um núcleo tetracobre(II) [Cu ₄ (μ-O _{bes}) ₄ (μ-COO)] (b).	23
Figura 3-4 - Estruturas cristalina dos compostos 2 (a) e 6 (b) que demonstram das suas unidades moleculares [Cu ₄ (μ-Hbes) ₃ (μ-H ₂ bes)(μ-fhba)] e Cu ₄ (μ-Hbes) ₃ (μ-H ₂ bes)(μ-fcba)]	23
Figura 3-5 - Fragmentos da estrutura cristalina de [Cu(μ-OH)(μ-fcba)] _n (7): (a) ambiente de coordenação dos centros de cobre(II) e a conexão dos ligandos μ-fcba ⁻ e μ-OH ⁻ ; (b) polímero de coordenação 1D com a estrutura em cadeia tubular; (c) rede supramolecular formada através da extensão de cadeias tubulares 1D por contactos intermoleculares Cu...O _{fcba}	24
Figura 3-6 – Fórmula estrutural do composto 7.	25
Figura 3-7 – Fórmula estrutural do composto 8.	25
Figura 3-8 - Fragmentos de estrutura cristalina de [Cu(μ ₄ -hfa)(H ₂ O)] _n (8): (a) ambiente de coordenação sobre os centros de cobre(II) e a conexão de ligandos μ ₄ -hfa ²⁻ ; (b) polímero de coordenação 1D composto por um sistema tetrahomoftalato de dicobre(II) que se arranja na conformação de “ <i>paddle-wheel</i> ” [Cu ₂ (μ ₄ -hfa) ₄].....	26
Figura 4-1 – Esquemas de conversão do ciclohexano nos produtos (a) ε-caprolactama (precursor do nylon 6) e ácido adípico (b) (precursor do nylon 6,6).....	27
Figura 4-2 - Oxidação de ciclohexano a ciclohexilhidroxiperoxido (produto intermediário), ciclohexanona e ciclohexanol (produtos finais).....	28
Figura 4-3 – Curvas cinéticas de acumulação de produtos na oxidação de ciclohexano por H ₂ O ₂ catalisada por 2 na presença do promotor TFA.	30
Figura 4-4 - Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	31
Figura 4-5 – Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 1 (a) e 3 (b).	32
Figura 4-6 – Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 4.	33
Figura 4-8 – Efeito da quantidade de TFA no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	35

Figura 4-9 – Efeito da quantidade de catalisador no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	36
Figura 4-10 – Efeito da quantidade de catalisador na velocidade máxima de reação inicial na oxidação de ciclohexano através de H ₂ O ₂ catalisada pelo sistema 2/TFA	37
Figura 4-11 – Oxidação de vários alcanos cíclicos C ₅ -C ₈ por H ₂ O ₂ catalisada por 2.....	38
Figura 4-12 – Oxidação de vários cicloalcanos C ₅ -C ₈ por H ₂ O ₂ catalisada por 3 (a) e 5 (b).....	39
Figura 4-13 – Oxidação de vários cicloalcanos C ₅ -C ₈ por H ₂ O ₂ catalisada por 1 (a) e 4 (b).....	40
Figura 4-14 - Efeito da quantidade de substrato no rendimento total de produtos na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	41
Figura 4-15 – Velocidade de reação inicial máxima (W ₀) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2	41
Figura 4-16 – Efeito da quantidade de água no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	42
Figura 4-17 Efeito da quantidade de H ₂ O ₂ no rendimento total de ciclohexano na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	43
Figura 4-18 - Velocidade de reação inicial máxima (W ₀) na oxidação de ciclohexano catalisada por 2.	44
Figura 4-19 - Oxidação de propano e produtos finais formados (propanal, acetona, isopropanol e n-propanol).....	45
Figura 4-20 – Mecanismo geral da reação de oxidação de alcanos catalisada por compostos de cobre.....	48
Figura 5-1 – Hidrocarboxilação de alcanos C _n para ácidos carboxílicos C _{n+1}	49
Figura 5-2 - Hidrocarboxilação de alcanos cíclicos C ₅ -C ₈ catalisada por 1-7.....	51
Figura 5-3 – Hidrocarboxilação de propano e produtos formados (ácido butanoico e ácido 2-metilpropanóico).	52
Figura 8-1 – Espectro de IV do composto 1.....	59
Figura 8-2 – Espectro de IV do composto .Figura 8-3 – Espectro de IV do composto 1.....	59
Figura 8-4 – Espectro de IV do composto 4.Figura 8-5 – Espectro de IV do composto 2.....	59
Figura 8-6 – Espectro de IV do composto 8.Figura 8-7 – Espectro de IV do composto 7.....	61
Figura 8-8 – Espectro ESI-MS (+) do composto 1.Figura 8-9 – Espectro de IV do composto 8.	62
Figura 8-10 – Cromatograma típico correspondente à carboxilação de ciclohexano catalisada por 4.Cicloheptanona (Padrão interno GC)	68
Figura 8-11 - Cromatograma típico correspondente à oxidação do propano.....	69
Figura 8-12 - Cromatograma típico correspondente à hidrocarboxilação do ciclohexano-----	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-1 – Matérias-primas utilizadas na indústria de processos químicos.....	2
Tabela 4-1 – Oxidação de ciclohexano com H ₂ O ₂ catalisada por 1-6.	29
Tabela 4-2 - Oxidação suave de cicloalcanos C ₅ -C ₈ com H ₂ O ₂ catalisada por 2.	38
Tabela 4-3 – Rendimentos de produtos obtidos em reações de oxidação de propano catalisadas por 1-7.....	45
Tabela 4-4 - Parâmetros de seletividade na oxidação de vários alcanos catalisada por 1-5.....	47
Tabela 5-1 – Hidrocarboxilação de propano catalisada por 1-4.	52

ABREVIATURAS

- 0D – Zero-dimensional
1D – Unidimensional
2D – Bidimensional
3D – Tridimensional
AE – Análise Elementar
cis-DMCH – *cis*-dimetilciclohexano
CO – Monóxido de carbono
DRX – Difração de raios-X
ESI-MS – *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*
GC – Cromatografia Gasosa
H₃bes – Ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico
Hba – Ácido benzóico
Hfcbca – Ácido 4-clorobenzóico
Hfhba – Ácido 4-hidroxibenzóico
Hfmba – Ácido 4-metóxi-benzóico
Hfnba – Ácido 4-nitrobenzóico
Hthba – Ácido 3-hidroxibenzóico
H₂hfa – Ácido homoftálico
IV – Espectroscopia de radiação infravermelha
MM – Massa Molecular
MOFs – Redes metal-orgânicas
PC – Polímero de coordenação
pMMO – *Particulate Methane Monooxygenase*
R• – Radical alquilo
RCO• – Radical acilo
RCO⁺ – Catião acilo
TEA – Trietanolamina
TFA – Ácido trifluoroacético
TON – *Turnover number*
TOF – *Turnover frequency*
t-BuOOH – terc-butil hidróxiperoxido
W₀ – Velocidade máxima inicial de reação

1 INTRODUÇÃO

1.1 ALCANOS: MATÉRIAS PRIMAS ABUNDANTES PARA PRODUTOS QUÍMICOS DE VALOR ACRESCENTADO

Os alcanos, principais constituintes do gás natural e do petróleo, são matérias-primas relativamente abundantes e acessíveis do ponto de vista económico. Esses fatores, aliados às suas características estruturais, contribuem para que sejam considerados substratos com um grande potencial para a síntese de produtos orgânicos de valor acrescentado,^[1-8,34-41] como por exemplo: álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e derivados.

Os alcanos são utilizados fundamentalmente como combustíveis fósseis ou convertidos por diferentes processos consumidores de energia, entre os quais se destacam o *cracking*, desidrogenação ou *reforming*, em olefinas que são espécies mais comuns e reativas, e conseqüentemente favoráveis para a síntese orgânica em larga escala.^[1-8,15-16,34-36]

Inicialmente, a produção de químicos orgânicos era efetuada através do carvão e álcool da indústria de fermentação. Atualmente, mais de 90% dos químicos orgânicos são produzidos a partir do petróleo e gás natural, embora tenham surgido processos industriais que utilizem fontes de matérias-primas alternativas como a biomassa ou o gás de xisto.^[4,5]

Alguns dos produtos químicos com maior importância industrial a nível mundial, tais como os polímeros, fibras sintéticas, detergentes, elastómeros e componentes de combustíveis, têm a sua produção baseada na utilização de moléculas mais favoráveis à realização de reações mais seletivas, tais como os hidrocarbonetos insaturados alifáticos ou aromáticos.^[4-9] Como consequência, as matérias-primas fundamentais e blocos de construção com maior peso ao nível da utilização para a indústria petroquímica são as olefinas leves. Por sua vez, os derivados de etileno e propileno formam o núcleo da indústria química direcionado para as *commodities* e as olefinas na gama C₄-C₅ sofrem uma transformação em componentes mais valiosos para a produção de combustíveis. Na tabela 1-1 são referidas as principais matérias-primas utilizadas na indústria de processos químicos.^[8,9]

Tendo em consideração os benefícios económicos e ecológicos associados, a transformação de hidrocarbonetos saturados como matérias-primas básicas em produtos de valor acrescentado (através das catálises homogénea e heterogénea) tem recebido especial atenção nos últimos anos, sendo vista como um processo importante e atrativo do ponto de vista estratégico e económico.

No entanto, a inércia desta classe de compostos orgânicos sob condições suaves, constitui uma limitação considerável à sua ampla utilização como matérias-primas nos sistemas catalíticos, sobretudo no que diz respeito ao processo de oxidação seletiva de alcanos. Esta propriedade química dos alcanos deve-se à fraca polaridade das fortes ligações C-C e C-H do alcano decorrente da pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos de C e H. Desta maneira as espécies polares ou iónicas não têm capacidade de atacar estas ligações em condições normais.^[1-4,16-21,35-41]

Tabela 1-1 – Matérias-primas mais utilizadas na indústria de processos químicos.^[8,9]

Matérias-primas	
Gasosas	gás natural, condensado, gases de refinação, hidratos de gás
Líquidas	nafta, queroseno, gasóleo, destilados médios
Sólidas	carvão, coque
Biomassa	álcool, papel, energia
Sais	soda cáustica, carbonato de sódio
Enxofre	ácido sulfúrico, fertilizantes
Calcário	cimento
Intermediários básicos orgânicos	
Parafinas	metano, propano, butano e hidrocarbonetos de maior cadeia
Olefinas e derivativos	etileno, propileno, butadieno, etanol e cloreto de vinil
Aromáticos	benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, naftaleno

A inércia química dos alcanos reflete-se de alguma forma nas características das reações requeridas, condicionando o *design* dos processos industriais. Por exemplo, nos processos de oxidação seletiva, para que seja possível atingir percentagens elevadas de seletividade relativamente aos produtos desejados, obtêm-se tipicamente baixas conversões. Deste modo, as características reacionais colocam obstáculos no desenvolvimento de processos comerciais, particularmente o parâmetro da conversão que é limitada pela termodinâmica. Uma das limitações relaciona-se com a ligação C-H do alcano que é caracterizada por ser extremamente inerte, à qual se acrescentam limitações adicionais como a semelhança entre a forte resistência das ligações C-H num alcano linear, assim como a carência de grupos funcionais que possam catalisar diretamente a hidroxilação seletiva destes compostos. Mediante o exposto, a funcionalização seletiva destes hidrocarbonetos saturados em condições suaves constitui um desafio para a química moderna.^[1-14,16-21,29,35-41]

Salienta-se ainda que a síntese orgânica envolve a utilização de um elevado número de reagentes, mas apenas um pequeno número dos mesmos tem a capacidade de oxidar seletivamente os alcanos. Os desafios a que se propõem os sistemas catalíticos englobam, não só o passo de ativação, mas também o controlo da quimiosseletividade da reação para evitar a funcionalização do solvente, assim como a funcionalização excessiva sob condições rigorosas, que incluem as altas temperaturas, o meio excessivamente ácido e a utilização de fortes oxidantes.

O desafio atual engloba, desta forma, todas as limitações acima descritas. Com o intuito de encontrar soluções para o mesmo, nos últimos anos têm sido realizados estudos com alcanos como alvo e que visam a proposta de métodos mais seletivos e eficazes para ativar esta classe de compostos não reativos. Essa investigação consiste na pesquisa e proposta de sistemas catalíticos eficientes e diretos para a oxidação seletiva de alcanos sob condições suaves em produtos industrialmente valiosos

de uma forma sustentável, nomeadamente com a utilização de oxidantes não prejudiciais para o ambiente, constituindo assim um tema de alta relevância nas áreas da catálise homogénea, química bioinorgânica e química verde.^[15,28,35-41]

1.2 OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALCANOS

A oxidação de alcanos, um dos principais processos industriais à escala mundial, utiliza catalisadores tipicamente baseados em óxidos de metais de transição. A investigação destas reações constitui uma temática interessante e com potencial em termos de perspetivas económicas e ecológicas.^[16-21,31-41]

Um exemplo pertinente demonstrativo da importância da oxidação seletiva de alcanos à escala industrial, consiste no processo de oxidação do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona, que são intermediários importantes na produção de ácido adípico e ϵ -caprolactama, usados na produção de *nylon*.^[5-7,9-10]

Normalmente, os processos de oxidação seletiva têm como aspeto comum o facto de os produtos de reação desejados não serem os mais favoráveis termodinamicamente. Na oxidação seletiva de alcanos, os produtos termodinamicamente mais favoráveis são tipicamente a água e o dióxido de carbono. Por outro lado, os produtos desejáveis incluem os álcoois, cetonas, aldeídos, alcenos, entre outros.^[1-4]

Os complexos metálicos solúveis fazem parte de uma potencial estratégia para ativar as ligações C-H. No entanto, um problema geral comum à utilização dos complexos metálicos é atingir a seletividade requerida relativamente às diferentes ligações C-H na mesma molécula. Tipicamente, os processos industriais atuais de oxidação de alcanos utilizam um grande excesso de substrato para minimizar a oxidação excessiva, que se traduz numa limitação como a baixa seletividade destes processos relativamente aos produtos primários, devido à ocorrência de reações de oxidação secundárias.^[21,31-34]

1.3 COMPLEXOS METÁLICOS E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A IUPAC define polímero de coordenação como: “Um composto de coordenação em que as ligações de coordenação se repetem continuamente 1D, 2D ou 3D ao longo do espaço”.^[43] Por outras palavras, os polímeros de coordenação podem ser definidos como uma vasta rede de iões ou agrupamentos metálicos coordenados a moléculas orgânicas polidentadas, com uma estrutura porosa bem definida. As características estruturais e físico-químicas dos polímeros de coordenação podem ser influenciadas pela introdução de determinados tipos de ligandos orgânicos e dessa forma, emerge como importante e atrativa a pesquisa de novos blocos estruturais orgânicos, para formar redes metal-orgânicas que exibam propriedades funcionais desejáveis.^[35-41, 44-49]

A síntese de polímeros de coordenação constitui um dos principais temas de intensa pesquisa nas áreas de química de coordenação, inorgânica, engenharia de cristais, química supramolecular e de materiais. O crescente interesse de investigação relativamente a estes compostos baseia-se tanto na sua versatilidade estrutural, como na diversidade de potenciais aplicações. No entanto, esta temática apresenta ainda uma grande margem de crescimento, apesar de investigação se ter intensificado nos últimos anos.

Apesar da intensa investigação que tem sido realizada relativamente à oxidação seletiva de alcanos, a pesquisa de catalisadores MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), que representam uma subclasse dos polímeros de coordenação, e a sua eventual utilização neste processo constitui uma abordagem promissora e com uma grande margem de exploração, em virtude dos aspetos relativos à sua atividade catalítica ainda não serem totalmente conhecidos. O esquema da figura 1-1, representa uma referência sucinta de hierarquização geral da química de coordenação no estado sólido, com a divisão das diferentes classes de compostos de coordenação, acima referidos.^[18,25-27, 35-41]

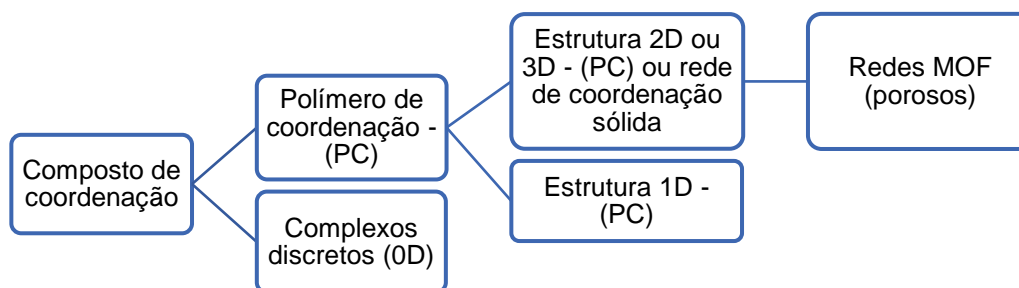


Figura 1-1 – Esquema relativo à divisão de diferentes classes dos compostos de coordenação.^[26]

Os MOFs representam uma classe de sólidos híbridos porosos, mais especificamente uma rede bidimensional ou tridimensional que contém espécies orgânicas e inorgânicas ligadas entre si por fortes ligações. São compostos cristalinos que contém espaços potencialmente vazios, designados de poros, cuja construção ocorre a partir de iões ou agregados metálicos interligados por espaçadores orgânicos. A síntese e caracterização de MOFs representam uma área da química que tem tido um grande desenvolvimento nos últimos anos devido ao seu forte interesse industrial. As características estruturais, nomeadamente a combinação do alto conteúdo metálico e da sua porosidade permite que os MOFs tenham um potencial muito atrativo particularmente no campo da catálise.^[18-22, 26, 35-40]

A principal vantagem dos MOFs relativamente a outros materiais, centra-se no ajuste dos tamanhos e forma dos poros, nos seus aspetos topológicos e na sua funcionalidade. Isto resulta diretamente da adaptação do *design* do nodo e do espaçador, nos quais os blocos de construção podem ser selecionados muito criteriosamente de forma a obter uma rede que melhor se adequa a determinada aplicação, no momento da sua síntese. O fator que sustenta a síntese dos MOFs é a ligação de coordenação entre um centro metálico e os ligandos orgânicos.^[26,27] A figura 1-2 corresponde a uma representação esquemática simples da síntese dos compostos MOFs.

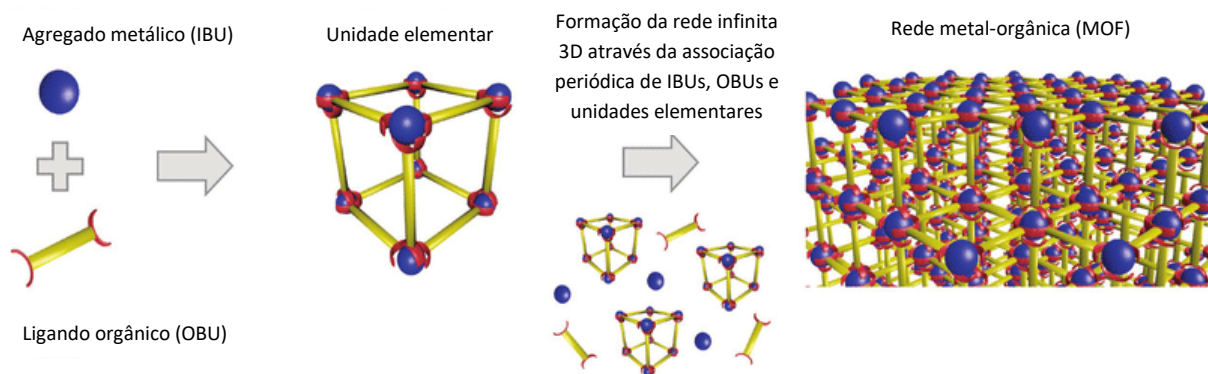


Figura 1-2 - Esquema relativo ao conceito de síntese geral de uma rede metal-orgânica. Adaptado de [26].

Apesar da intensa pesquisa que se tem verificado relativamente a este tópico, a pesquisa de catalisadores MOFs ou polímeros de coordenação e a sua aplicação no processo de oxidação seletiva de alcanos, constitui uma abordagem promissora e cuja natureza ainda é pouco conhecida, possuindo uma grande margem para a investigação da sua atividade catalítica, em processos heterogêneos. Nesse sentido, o âmbito da dissertação incluiu a síntese de compostos MOFs, no entanto, tal como referenciado nos capítulos posteriores, apenas se conseguiram obter complexos 0D e polímeros de coordenação 1D não porosos.^[18- 22, 37-41, 46-51]

1.4 SISTEMAS CATALÍTICOS E SELEÇÃO DA FONTE DE COBRE

Tal como referido anteriormente, as áreas da catálise homogênea, química de coordenação, orgânica, bioinorgânica e química verde têm como questões desafiantes o desenvolvimento de novos complexos metálicos que sejam catalisadores seletivos e altamente eficientes, assim como a pesquisa de passos sintéticos diretos e adequados para a funcionalização oxidativa em condições suaves, de vários substratos orgânicos tais como: alcanos, olefinas, compostos aromáticos ou álcoois; tendo como objetivo a obtenção de produtos industrialmente valiosos.^[35-40] Nestas reações de oxidação, a atividade dos catalisadores (complexos metálicos) aumenta drasticamente após a adição de determinados co- catalisadores ou promotores, que também podem atuar como ligandos nos sistemas catalíticos. Os ácidos 2-pirazinacarboxílicos (Hpca), picolínicos e dipolínicos, entre outros, revelaram-se como promotores muito ativos nos sistemas catalíticos compostos por complexos metálicos para a oxidação de diferentes substratos por peróxidos. Nos últimos anos, têm sido investigados outros sistemas catalíticos interessantes baseados na combinação de vários complexos de vanádio, ferro, manganês, rênio e cobre com a utilização de ácidos como o ácido 2-pirazinacarboxílico, Hpca, e outros análogos.^[36]

Entre os tipos de catalisadores estudados, tem sido dada particular importância aos compostos que contenham cobre capazes de funcionalizar eficientemente as ligações C-H de vários tipos de substratos, representando assim uma classe relevante e com um grande potencial de investigação. Diferentes compostos de cobre constituem uma grande variedade de sistemas catalíticos, tendo este elemento uma utilização frequente nas áreas de catálise homogênea e heterogênea. O cobre, sendo

um metal com função biológica reconhecida, apresenta como vantagens os custos relativamente baixos, abundância natural, baixa toxicidade, além de exibir versatilidade tanto nas suas propriedades redox como na sua química de coordenação e química inorgânica.^[19-25, 30, 35-41]

Uma abordagem promissora relativamente aos complexos com multicentros de cobre direcionada para a funcionalização de alcanos sob condições suaves, consiste no *design* e desenvolvimento de novos catalisadores bioinspirados com capacidade para converter alcanos em diferentes produtos de oxidação (álcoois, cetonas, alquilhidroxiperóxidos, aldeídos ou ácidos carboxílicos).^[22-25,30,34-40] Um dos objetivos é que essa transformação ocorra de forma eficiente utilizando ligandos simples e comercialmente disponíveis, sob temperaturas e pressões suaves, em meio aquoso e com um agente oxidante adequado.

A investigação dos tipos de sistemas catalíticos multicobre usados na oxidação de alcanos, abrange a síntese de novos complexos de Cu(II) e polímeros de coordenação que apresentam classes de compostos azo-dicetonas, bases *Schiff*, pirazolona e vários ligandos carboxilatos.^[36]

Estudos previamente realizados, revelaram que a única enzima de cobre com capacidade de catalisar a hidroxilação de alcanos e outros substratos é a enzima metano-monooxigenase (pMMO), que se caracteriza por possuir um sítio ativo composto por um grupo multicobre com ligandos que têm a possibilidade de coordenar através de átomos de azoto e oxigénio que funcionam como ligandos N,O. No entanto, a aplicação dos modelos de complexos com mais do que um centro de cobre, com ligandos polidentados projetados como modelos sintéticos da pMMO, ou outras enzimas, na catálise homogénea em relação aos alcanos é muito escassa, sendo a sua utilização unicamente direcionada para a funcionalização das ligações C-H ativadas.^[35-38]

Apesar do desenvolvimento de um número razoável de novos complexos bioinspirados com multicentros de cobre como potenciais modelos da pMMO e outras enzimas com centros ativos de cobre, a atividade catalítica desses catalisadores na oxidação de alcanos geralmente revela-se baixa, além de apresentarem baixa solubilidade em água. No entanto também foram reportados exemplos de complexos de cobre(II) com ligandos N,O que exibem solubilidade aquosa, tendo sido aplicados nas reações de oxidação de alcanos e revelado uma boa atividade catalítica.^[30, 35-38]

A maior parte dos estudos de sistemas catalíticos com cobre eficientes, biomiméticos ou bioinspirados para a oxidação da ligação C-H, apresenta como desvantagens o alto custo, elevada sensibilidade ao ar e/ou humidade e o facto de requererem uma preparação que envolve várias etapas entre as quais o *design* prévio e a síntese de ligandos e blocos estruturais complexos.^[28, 30, 35-38] Tendo em conta estes fatores desfavoráveis mencionados, a síntese de novos catalisadores (complexos de cobre) com base na utilização de ligandos polidentados simples, não tóxicos e comercialmente disponíveis, constitui uma abordagem interessante e com potencial de crescimento ao nível da investigação.

1.5 TIPOS DE LIGANDOS

Estudos anteriores revelam que vários aminoálcoois que utilizados em estudos biológicos, podem funcionar como blocos estruturais N,O no desenvolvimento de novos complexos metálicos que podem apresentar catalisadores eficientes e relativamente simples.^[36, 39-40]

Os aminoálcoois mais frequentemente utilizados como ligandos na síntese de complexos (bis(2-hidroxiethyl)amino-tris-(hidroximetil)metano (BIS-TRIS), trietanolamina (TEA), e ácido N,N-bis(2-hidroxiethyl)-2-aminoetanosulfônico (H₃bes)) podem atuar eficientemente como ligandos polidentados versáteis, na formação de redes de coordenação constituídas por núcleos multicobre, uma vez que os compostos apresentam solubilidade em água e uma aplicação eficaz na catálise oxidativa.^[36] No entanto, a sua atuação como ligandos N,O está ainda muito limitada, contrariamente ao uso frequente destes compostos como tampões biológicos.

Nesta perspectiva e considerando de forma mais específica o tampão de baixa interferência, ácido N,N-bis(2-hidroxiethyl)-2-aminoetanosulfônico (H₃bes, figura 1-3), verifica-se que tem sido amplamente utilizado nas áreas de investigação biomédica e bioquímica desde a sua descoberta na década de 60. Além disso, a disponibilidade comercial e as propriedades que apresenta, como a solubilidade aquosa, aliadas à sua estrutura caracterizada por possuir diferentes grupos funcionais, uma natureza polidentada e versatilidade de coordenação, contribuem para o interesse na sua utilização como ligando principal.^[39-41] No entanto, apesar de exibir estas propriedades atrativas e com potencial de investigação na área da síntese da química de coordenação, a aplicação do H₃bes como um ligando N,O polidentado tem sido pouco explorada.

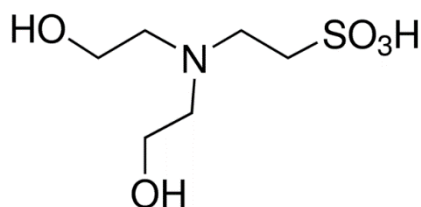


Figura 1-3 - Fórmula estrutural do ligando principal multifuncional aminoálcool-ácido sulfônico (ácido N,N-bis(2-hidroxiethyl)-2-aminoetanosulfônico, H₃bes).

1.6 OBJETIVOS

O interesse da pesquisa de novos compostos de coordenação com multicentros de cobre centra-se na possibilidade de atuarem como catalisadores na funcionalização oxidativa de alcanos em condições suaves. A síntese de compostos de coordenação de cobre(II) (incluindo complexos discretos, polímeros de coordenação e MOFs) é tipicamente realizada pelo método de *self-assembly*, através da combinação em solução aquosa e à temperatura ambiente de nitrato de cobre(II) (constitui a fonte de metal), com a amina H₃bes (funciona como fonte de ligando principal), o ácido carboxílico (fonte de ligando auxiliar) e o regulador de pH (uma base).^[35-41, 46-47, 52] O tipo e dimensão das estruturas obtidas é principalmente determinada pelo tipo de ácido carboxílico aplicado.

Relativamente à aplicação catalítica dos compostos sintetizados, as reações de oxidação mais comuns incluem a utilização de alcanos cíclicos como substratos e do peróxido de hidrogénio como oxidante de forma a originar os produtos correspondentes como os alquilhidroxiperóxidos, álcoois e cetonas. O cicloalcano mais frequentemente aplicado nas transformações oxidativas é o ciclohexano, que leva à formação de um único tipo de produtos isoméricos de álcoois e cetona, dado que é um hidrocarboneto simétrico, além de se tratar de um produto com alta relevância na produção industrial de ciclohexano e ciclohexanona que são intermediários para a obtenção do *nylon*.^[5-7,9,10,35,38] A importância destes produtos formados é amplamente reconhecida e favorece a constante utilização do ciclohexano como um substrato modelo na oxidação catalítica seletiva. No entanto, é de salientar as limitações relativamente à oxidação de ciclohexano em processos industriais, nomeadamente na dificuldade de obtenção de valores favoráveis de conversão e seletividade. Nessa medida, a pesquisa tem sido maioritariamente direcionada para o desenvolvimento de novos protocolos mais eficientes de oxidação de ciclohexano, através da implementação do processo de oxidação em condições suaves, com H₂O₂ como oxidante, assim como a investigação de sistemas catalíticos de metais de transição mais eficazes e com condições reacionais mais favoráveis.^[16-21, 31-41]

As reações de oxidação do ciclohexano ocorrem tipicamente em meio aquoso de acetonitrilo. A importância da mistura de solventes MeCN/H₂O relaciona-se com a capacidade de solubilizar tanto o substrato como o catalisador. Do ponto de vista ambiental e económico, a água é vista como o solvente ideal para a maior parte das transformações catalíticas suaves, incluindo a funcionalização oxidativa de alcanos. No entanto, a reação de oxidação de ciclohexano não ocorre favoravelmente apenas com a utilização de H₂O, e nessa medida a escolha do solvente complementar recai frequentemente sobre o MeCN, ao invés de outras possibilidades como o metanol, etanol ou acetona. Esta escolha tem em consideração fatores como a miscibilidade com a água, a solubilização do ciclohexano, catalisadores e produtos neste solvente, a estabilidade apresentada perante a oxidação nas condições reacionais aplicadas, a semelhança do seu ponto de ebulição com o do ciclohexano, além dos resultados positivos que se obtiveram em estudos prévios com este solvente.^[35, 36, 39]

A avaliação de todas as temáticas anteriormente abordadas ao nível da síntese e catálise de compostos de coordenação de cobre, serviu de base para a realização do presente trabalho. O potencial de crescimento da investigação alusivo às redes metal-orgânicas e à utilização de ligandos como o H₃bes como blocos estruturais, aliado ao possível desenvolvimento da pesquisa relativa à funcionalização oxidativa de alcanos catalisada por sistemas multicentros de cobre, constituem fatores que, interligados entre si, são favoráveis e atrativos para o desenvolvimento desta dissertação.

O presente trabalho reporta assim, a síntese, caracterização e aplicação catalítica de novos compostos de cobre, com um aminoálcool (H₃bes) e um ácido carboxílico como blocos estruturais.

Desta forma, é possível dividir os principais objetivos do presente trabalho em duas partes principais, cuja descrição é efetuada de seguida:

(1) – síntese e caracterização de novos compostos de cobre(II), utilizando o aminoálcool H₃bes como ligando principal e um ácido carboxílico como ligando auxiliar;

(2) – aplicação dos compostos obtidos como catalisadores homogéneos na oxidação e hidrocarboxilação de alcanos em condições suaves.

Relativamente à síntese dos compostos que corresponde à primeira parte do trabalho experimental, a escolha do aminoálcool H₃bes como ligando principal foi baseada, tal como explicado anteriormente, no seu potencial a nível estrutural nomeadamente a capacidade de atuar como ligando polidentado versátil, na síntese de novos compostos de coordenação de cobre, além de apresentar uma química de coordenação que ainda não se encontra totalmente explorada.

Na síntese dos sistemas catalíticos testados, foram aplicados os ácidos carboxílicos aromáticos como ligandos auxiliares, cujas fórmulas estruturais encontram-se representadas na figura 1-4.

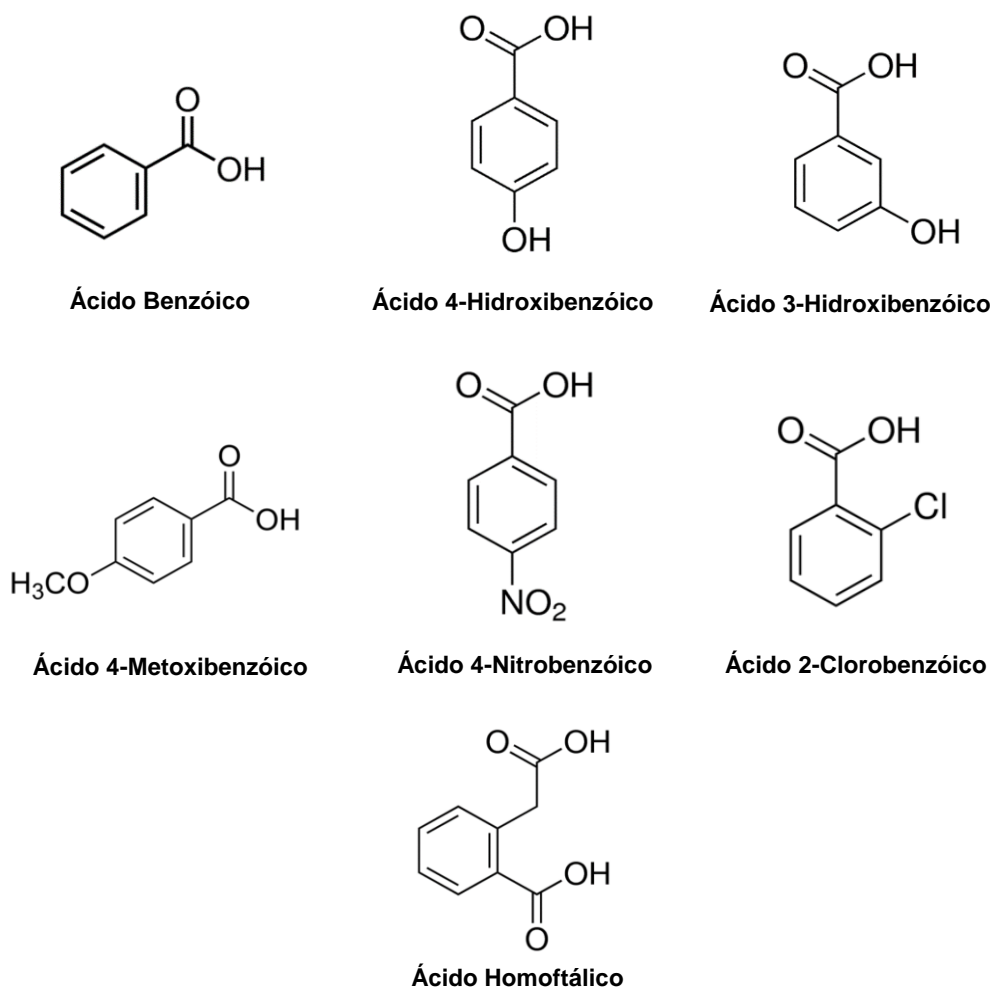


Figura 1-4 – Fórmulas estruturais dos ácidos carboxílicos utilizados na síntese de catalisadores.

Na segunda parte do trabalho, procedeu-se ao estudo e descrição dos principais aspetos destes sistemas catalíticos ao nível do mecanismo, seletividade e cinética. Especificando a utilização dos compostos sintetizados como catalisadores, foram estudadas duas situações:

- Oxidação de diferentes alcanos cíclicos C₅-C₈, com a utilização do peróxido de hidrogénio como oxidante, levando à formação de álcoois e cetonas como produtos principais;
- Hidrocarboxilação de alcanos cíclicos C₅-C₈ por monóxido de carbono, água e peroxidissulfato de potássio como oxidante, originando os respetivos ácidos carboxílicos, com um átomo de carbono adicional;

- Oxidação e hidrocarboxilação de propano como um substrato gasoso.

Para o estudo da possível atividade catalítica das espécies sintetizadas para a oxidação de alcanos em condições suaves, foram estudados os efeitos de vários parâmetros de reação, incluindo a presença/ausência de ácido promotor, os tipos de ácidos promotores, tipos e quantidade de substrato, quantidade de catalisador, quantidade de água, quantidade de oxidante e foram ainda efetuados testes de seletividade. Os testes destes vários parâmetros de reação permitiram assim identificar os requisitos preferenciais (condições ótimas) para a utilização destes catalisadores com multicentros de cobre nas transformações oxidativas de alcanos.

Na maioria dos testes catalíticos, e após a avaliação do tipo de substrato mais vantajoso a utilizar nestas reações e tendo em consideração a informação da literatura, optou-se por aplicar como substrato modelo o ciclohexano.

Consequentemente, no capítulo 2 é descrita a parte experimental do trabalho, onde se apresenta a síntese e caracterização de oito novos compostos de coordenação de cobre(II), **1-8**. No capítulo 3, é efetuada uma discussão da síntese e dos resultados experimentais relativos à caracterização, assim como a descrição dos aspetos estruturais dos compostos obtidos. Nos capítulos 4 e 5, é apresentada a avaliação da atividade catalítica dos compostos sintetizados.

Os compostos **1-6** têm como fórmula geral $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-carboxilato})]$ (carboxilato: Hba - ácido benzoico, Hfhba - ácido 4-hidroxibenzoico, Hfmba – ácido 4-metoxibenzoico, Hthba – ácido 3-hidroxibenzoico, Hfnba – ácido 4-nitrobenzoico, Hfcba – ácido 4-clorobenzoico). Os compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$ (**7**) e $[\text{Cu}(\mu_4\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (H₂hfa – ácido homoftálico) (**8**) são polímeros de coordenação.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados, nomeadamente nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amónia (NH_4OH), aminoálcool - ácido sulfónico (H_3bes), ácidos carboxílicos e solventes (MeCN , MeOH) foram obtidos a partir de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação adicional. O trabalho de síntese foi realizado à temperatura ambiente ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$), utilizando H_2O destilada como solvente principal.

Como ligandos auxiliares utilizaram-se os seguintes ácidos carboxílicos: ácido benzóico (Hba), ácido 3-hidroxibenzóico (Hthba), ácido 4-hidroxibenzóico (Hfhba), ácido 4-metoxibenzóico (Hfmba), ácido 4-nitrobenzóico (Hfnba), ácido 4-clorobenzóico (Hfcb) e ácido homoftálico (H_2hfa). O ligando principal utilizado foi o ácido *N,N*-bis(2-hidroxitil)-2-aminoetanosulfónico (H_3bes). Utilizou-se o hidróxido de amónia (NH_4OH) para ajustar o pH.

2.2 EQUIPAMENTOS

A caracterização dos novos complexos de cobre obtidos foi efetuada recorrendo às técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV), análise elementar (AE) e espectrometria de massa (ESI-MS (\pm)), procedendo-se também ao estudo da estrutura cristalina através de difração de raio-X de cristal único (DRX).

Os espectros de IV (ν , cm^{-1}) foram obtidos no espectrofotómetro JASCO FT/IR-4100 Type A com o comprimento de onda na gama $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, através da utilização de pastilhas de brometo de potássio, KBr. As frequências mencionadas nos dados experimentais descritos, correspondem às bandas características dos complexos sintetizados (abreviações: vs-muito forte; s-forte; m-média; w-frac; br- banda larga).

Os espectros de massa foram obtidos no espectrómetro LCQ Fleet equipado com uma fonte de ionização *electrospray* (ESI-MS), utilizando soluções de compostos **1-5** em meio aquoso.

As análises elementares do hidrogénio (H), carbono (C), azoto (N) e enxofre (S) foram efetuadas num equipamento Perkin Elmer PE 2400 Series II, no Serviço Microanalítico do Instituto Superior Técnico.

2.3 PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS COMPOSTOS 1-8

A uma solução aquosa 0,1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 10 mL), adicionou-se a quantidade correspondente a 1 mmol (213 mg) do ácido *N,N*-bis(2-hidroxitil)-2-aminoetanosulfónico, H_3bes (1M em H_2O , 1mL) com agitação contínua à temperatura ambiente, produzindo a mistura reacional inicial.

Seguidamente, dissolveu-se a quantidade correspondente a 1 mmol do ácido carboxílico (Hba – 122 mg para **1**, Hthba – 138 mg para **2**, Hfhba – 138 mg para **3**, Hfmba – 152 mg para **4**, Hfnba – 167 mg para **5**, Hfcba – 157 mg para **6 e 7** e H₂hfa – 180 mg para **8**) num volume até 1,87 mL de NH₄OH (25% m/m, 4-12 mmol), para regulação do pH, adicionando posteriormente e de forma gradual esta mistura à mistura reacional inicial contendo Cu(NO₃)₂ e H₃bes. O volume de NH₄OH adicionado variou para a síntese de cada composto, até que o ácido se dissolvesse totalmente.

A mistura reacional obtida foi agitada magneticamente de forma contínua à temperatura ambiente durante 25 minutos, procedendo depois com a filtração da solução resultante. A evaporação do filtrado na hotte decorreu à temperatura ambiente durante aproximadamente 1-2 semanas, obtendo-se no final cristais verdes (**1, 2, 3, 4, 5 e 6**) ou azuis (**7 e 8**). Procedeu-se à recolha e secagem dos cristais para posterior caracterização pelas técnicas de IV, DRX, AE e ESI-MS.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os compostos obtidos **1-8** foram caracterizados pelas técnicas de IV, DRX, AE e ESI-MS, cujos resultados obtidos apresentam-se de seguida.

2.4.1 DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

1 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O. IV (KBr, cm⁻¹): 3568 (m br) ν(OH/H₂O), 2872 (w) ν(CH), 1598 (s) δ(OH/H₂O), 1546 (vs) ν_{as}(COO), 1401 (s) ν_s(COO), 1241 (s) ν(C-C), 1151 (vs) ν(C-N), 1025 (vs) ν(C-S), 907 (m), 802 (m), 782 (w), 750 (m), 675 (m), 559 (w), 501 (w), 419 (w).

2 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O. IV (KBr, cm⁻¹): 3541 (m br) ν(OH/H₂O), 2880 (w) ν(CH), 1609 (s) δ(OH/H₂O), 1540 (s) ν_{as}(COO), 1398 (vs) ν_s(COO), 1242 (vs) ν(C-C), 1150 (vs) ν(C-N), 1024 (vs) ν(C-S), 905 (m), 864 (w), 794 (w), 750 (w), 676 (w), 630 (w), 567 (w), 503 (w), 460 (w), 423 (w).

3 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O. IV (KBr, cm⁻¹): 3560 (m br) ν(OH/H₂O), 2923 (w) ν(CH), 1605 (m) δ(OH/H₂O), 1537 (m) ν_{as}(COO), 1400 (s) ν_s(COO), 1242 (m) ν(C-C), 1151 (s) ν(C-N), 1024 (vs) ν(C-S), 903 (m), 793 (w), 750 (w), 677 (m), 434 (m), 418 (m).

4 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O. IV (KBr, cm⁻¹): 3568 (m br) ν(OH/H₂O), 2870 (w) ν(CH), 1600 (s) δ(OH/H₂O), 1546 (s) ν_{as}(COO), 1401 (s) ν_s(COO), 1240 (m) ν(C-C), 1151 (vs) ν(C-N), 1025 (vs) ν(C-S), 907 (m), 802 (w), 782 (w), 750 (m), 675 (w), 560 (w), 501 (w), 419 (w).

5 – $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fnba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. IV (KBr, cm^{-1}): 3542 (m br) $\nu(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 2921 (m) $\nu(\text{CH})$, 1605 (s) $\delta(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 1470 (vs) $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1384 (s) $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1234 (s) $\nu(\text{C-C})$, 1154 (m) $\nu(\text{C-N})$, 1024 (vs) $\nu(\text{C-S})$, 902 (s), 830 (w), 734 (m), 675 (m), 570 (w), 457 (w), 419 (w).

6 – $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fcba})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. IV (KBr, cm^{-1}): 3521 (m br) $\nu(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 1650 (w), 1600 (w) $\delta(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 1556 (s) $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1388 (s) $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1151 (s) $\nu(\text{C-N})$, 1069 (s) $\nu(\text{C-S})$, 904 (w), 870 (w), 762 (w), 680 (w), 560 (w), 468 (w), 425 (w).

7 – $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$. IV (KBr, cm^{-1}): 3324 $\delta(\text{OH})$, 1550 (s), 1530 (m) $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1400 (s) $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1401 (s), $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1279 (w) $\nu(\text{C-C})$, 1137 (w) $\nu(\text{C-N})$, 1100 (m) $\nu(\text{C-S})$, 1005 (m), 790 (s), 687 (w), 470 (w), 418 (w).

8 – $[\text{Cu}(\mu_4\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$. IV (KBr, cm^{-1}): 3629 (m) $\nu(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 2988 (w), 2960 (w) $\nu(\text{CH})$, 1637 (s), 1615 (s), 1595 (s) $\delta(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$, 1407 (vs) $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ e 1156 (m) $\nu(\text{C-N})$, 1093 (w) $\nu(\text{C-S})$, 925 (w), 890 (w), 867 (w), 769 (w), 735 (m), 683 (m), 638 (w), 557 (w).

2.4.2 DADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR (AE)

Análise elementar (%) calculada para **1**+1,25NH₄OH: (Cu₄C₃₁H₆₃N₄O₂₄S₄) (MM=1264): C, 29,42%; H, 5,14%; N, 5,81%; S, 10,12%. Experimental: C, 28,99%; H, 5,13%; N, 5,52%; S, 9,73%.

Análise elementar (%) calculada para **2**-H₂O: (Cu₄C₃₁H₆₃N₄O₂₅S₄) (MM=1273): C, 29,64%; H, 4,86%; N, 4,46%. Experimental: C, 30,91%; H, 4,85%; N, 4,62%.*

Análise elementar (%) calculada para **3**+NH₄OH: (Cu₄C₃₂H₆₅N₄O₂₅S₄) (MM=1286): C, 29,86%; H, 5,13%; N, 5,44%; S, 9,95%. Experimental: C, 28,49%; H, 5,03%; N, 5,69%; S, 9,81%.*

Análise elementar (%) calculada para **4**+H₂O: (Cu₄C₃₁H₆₃N₄O₂₅S₄) (MM=1273): C, 28,81%; H, 5,03%; N, 4,34%; S, 9,91%. Experimental: C, 28,86%; H, 5,09%; N, 5,23%; S, 9,70%.

Análise elementar (%) calculada para **5**+2,25NH₄OH: (Cu₄C₃₁H₆₂N₅O₂₆S₄) (MM=1331): C, 27,95%; H, 5,20%; N, 6,58%; S, 9,62%. Experimental: C, 27,71%; H, 4,85%; N, 6,10%; S, 9,88%.

Análise elementar (%) calculada para **6**+NH₄OH: (Cu₄C₃₁H₆₂N₄O₂₆S₄) (MM=1287): C, 28,90%; H, 4,90%; N, 5,44%; S, 9,95%. Experimental: C, 28,49%; H, 5,03%; N, 5,69%; S, 9,81%.

*Nota: Face ao desvio verificado entre o valor experimental e teórico, esta análise elementar irá ser repetida com uma amostra mais pura, para estudos futuros.

2.4.3 DADOS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI-MS)

1 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O

ESI-MS(±)(H₂O), fragmentos selecionados:

MS(+), m/z: 1099 (20%) [Cu₄(μ-Hbes)₄ + H]⁺, 1038 (60%) [Cu₃(μ-Hbes)₂(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 977 (42%) [Cu₂(μ-H₂bes)₄ + H]⁺, 825 (20%) [Cu₃(μ-Hbes)₃ + H]⁺, 764 (70%) [Cu₂(μ-Hbes)(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 701 (95%) [Cu(μ-H₂bes)₂(μ-H₃bes) + H]⁺, 551 (18%) [Cu₂(μ-Hbes)₂ + H]⁺, 488 (88%) [Cu(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 214 (100%) [H₃bes] + H]⁺.

MS(-), m/z: 760 (5%) [Cu₂(μ-Hbes)₂(μ-H₂bes)]⁻, 699 (8%) [Cu(μ-H₂bes)₃]⁻, 547 (5%) [Cu₂(μ-Hbes)(μ-bes)]⁻, 425 (42%) [(H₃bes)(H₂bes)]⁻, 212 (100%) [H₂bes]⁻, 121 (35%) [C₆H₅COO]⁻.

2 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O

ESI-MS(±)(H₂O), fragmentos selecionados:

MS(+), m/z: 1376 (5%) [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes){μ-Hfhba}₂ + H]⁺, 1099 (16%) [Cu₄(μ-Hbes)₄ + H]⁺, 1038 (58%) [Cu₃(μ-Hbes)₂(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 977 (50%) [Cu₂(μ-H₂bes)₄ + H]⁺, 825 (20%) [Cu₃(μ-Hbes)₃ + H]⁺, 764 (68%) [Cu₂(μ-Hbes)(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 701 (100%) [Cu(μ-H₂bes)₂(μ-H₃bes) + H]⁺, 551 (15%) [Cu₂(μ-Hbes)₂ + H]⁺, 488 (66%) [Cu(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 275 (18%) [Cu(μ-Hbes) + H]⁺, 214 (54%) [bes] + H]⁺.

MS(-), m/z: 760 (5%) [Cu₂(μ-Hbes)₂(μ-H₂bes)]⁻, 699 (8%) [Cu(μ-H₂bes)₃]⁻, 547 (5%) [Cu₂(μ-Hbes)(μ-bes)]⁻, 425 (42%) [(H₃bes)(H₂bes)]⁻, 212 (100%) [H₂bes]⁻, 137 (34%) [fhba]⁻.

3 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O

ESI-MS(±)(H₂O), fragmentos selecionados:

MS(+), m/z: 1099 (18%) [Cu₄(μ-Hbes)₄ + H]⁺, 1038 (55%) [Cu₃(μ-Hbes)₂(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 977 (44%) [Cu₂(μ-H₂bes)₄ + H]⁺, 825 (18%) [Cu₃(μ-Hbes)₃ + H]⁺, 764 (66%) [Cu₂(μ-Hbes)(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 701 (100%) [Cu(μ-H₂bes)₂(μ-H₃bes) + H]⁺, 551 (18%) [Cu₂(μ-Hbes)₂ + H]⁺, 488 (90%) [Cu(μ-H₂bes)₂ + H]⁺, 275 (10%) [Cu(μ-Hbes) + H]⁺, 214 (86%) [H₃bes] + H]⁺.

MS(-), m/z: 212 (90%) [H₂bes]⁻, 151 (8%) [fmba]⁻.

4 – [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O

ESI-MS(\pm)(H₂O), fragmentos selecionados:

MS(+), m/z: 1376 (5%) [$\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})\{\mu\text{-Hthba}\}_2 + \text{H}^+$], 1237 (1%) [$\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_4\{\mu\text{-Hthba}\} + \text{H}^+$], 1099 (20%) [$\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_4 + \text{H}^+$], 1038 (60%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 977 (55%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_4 + \text{H}^+$], 825 (30%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_3 + \text{H}^+$], 764 (90%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 701 (100%) [$\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-H}_3\text{bes}) + \text{H}^+$], 551 (18%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})_2 + \text{H}^+$], 488 (86%) [$\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 275 (18%) [$\text{Cu}(\mu\text{-Hbes}) + \text{H}^+$], 214 (47%) [$\text{H}_3\text{bes} + \text{H}^+$].

MS(-), m/z: 823 (5%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-Hbes})^-$], 760 (5%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-Hbes})^-$], 699 (8%) [$\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_3^-$], 547 (10%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})(\mu\text{-bes})^-$], 425 (32%) [$(\text{H}_3\text{bes})(\text{H}_2\text{Bbes})^-$], 274 (5%) [$\text{Cu}(\mu\text{-Hbes})^-$], 212 (100%) [H_2bes^-], 137 (22%) [Hthba^-].

5 – $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fnba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ESI-MS(\pm)(H₂O), fragmentos selecionados:

MS(+), m/z: 1372 (5%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_3\text{bes})\{\mu\text{-Hfnba}\}_2 + \text{H}^+$], 1099 (20%) [$\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_4 + \text{H}^+$], 1038 (60%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 977 (45%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_4 + \text{H}^+$], 825 (20%) [$\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_3 + \text{H}^+$], 764 (72%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 701 (95%) [$\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-H}_3\text{bes}) + \text{H}^+$], 551 (18%) [$\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})_2 + \text{H}^+$], 488 (100%) [$\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2 + \text{H}^+$], 275 (10%) [$\text{Cu}(\mu\text{-Hbes}) + \text{H}^+$], 214 (90%) [$\text{H}_3\text{bes} + \text{H}^+$].

MS(-), m/z: 425 (18%) [$(\text{H}_3\text{bes})(\text{H}_2\text{bes})^-$], 212 (15%) [H_2bes^-], 166 (100%) [fnba^-].

2.5 DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Cristais únicos de cada composto sintetizado **1–8**, foram montados num *loop* com Fomblin © e os dados cristalográficos foram recolhidos nos difratómetros Bruker AXS-KAPPA APEX II ou D8QUEST equipados com um crióstato provido de radiação monocromática de grafite (Mo K α , $\lambda=0.71073$ Å). O gerador de raios-X operou a 50 kV e 30 mA e a recolha de dados foi monitorizada pelo programa APEX2.^[53]

As correções para os efeitos de absorção, polarização e de Lorentzian, foram efetuadas recorrendo aos *softwares* SAINT e SADABS.^[53] Os programas SIR97 e/ou SHELXS-97^[54,55] foram aplicados para a resolução estrutural e o SHELXL-97 foi usado para o refinamento da matriz completa de mínimos quadrados no F^2 . Todos os átomos, com exceção do hidrogénio foram refinados anisotropicamente. Foi usado um refinamento da matriz completa de mínimos quadrados para todos os átomos, com exceção do H, com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Todos os átomos de H foram inseridos em posições ideais e refinados no seu átomo de carbono adjacente, exceto para as entidades OH/H₂O que foram localizados a partir do mapa de densidade

eletrônica. Os programas Mercury^[56] e Topos^[57] foram utilizados para a representação das estruturas cristalinas. A recolha dos dados e a resolução estrutural de **1-8** foram realizadas no Instituto Superior Técnico. Os detalhes dos dados cristalográficos são fornecidos seguidamente.

Dados cristalográficos para **1**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, monoclinico, grupo espacial $C2/c$, $a = 18.562(6) \text{ \AA}$, $b = 21.180(7) \text{ \AA}$, $c = 14.146(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.454(11)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Dados cristalográficos para **2**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, triclinico, grupo espacial $P1$, $a = 13.9678(16) \text{ \AA}$, $b = 13.9777(18) \text{ \AA}$, $c = 14.1069(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.496(5)^\circ$, $\beta = 107.510(4)^\circ$, $\gamma = 108.292(4)^\circ$.

Dados cristalográficos para **3**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, monoclinico, grupo espacial $C2/c$, $a = 17.750(5) \text{ \AA}$, $b = 21.758(6) \text{ \AA}$, $c = 14.059(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.895(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Dados cristalográficos para **4**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, monoclinico, grupo espacial $C2/c$, $a = 18.866(2) \text{ \AA}$, $b = 20.892(2) \text{ \AA}$, $c = 14.047(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117.147(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Dados cristalográficos para **5**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, monoclinico, grupo espacial $P21/c$, $a = 15.209(2) \text{ \AA}$, $b = 21.852(2) \text{ \AA}$, $c = 16.897(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 114.725(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Dados cristalográficos para **6**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, triclinico, grupo espacial $P1$, $a = 13.7903(17) \text{ \AA}$, $b = 14.2915(19) \text{ \AA}$, $c = 14.6082(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.691(6)^\circ$, $\beta = 107.072(6)^\circ$, $\gamma = 102.592(7)^\circ$.

Dados cristalográficos para **7**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$ triclinico, grupo espacial $C2/c$, $a = 33.208(11) \text{ \AA}$, $b = 3.8827(13) \text{ \AA}$, $c = 12.318(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.861(13)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Dados cristalográficos para **8**: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Mo-K α), $T = 273(2) \text{ K}$, ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$, $a = 13.992(2) \text{ \AA}$, $b = 6.692(2) \text{ \AA}$, $c = 20.966(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

2.6 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ALCANOS

2.6.1 OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS

As reações de oxidação de alcanos foram realizadas em reatores de vidro termostatizados equipados com um condensador, sob agitação vigorosa a 50 °C e utilizando acetonitrilo (MeCN) como solvente (até 2,5 mL de volume total).

Numa experiência típica, os catalisadores **1-6** (2,5 µmol) foram introduzidos na solução de MeCN, com posterior adição de um ácido promotor (50 µmol) e do nitrometano (MeNO₂, 250 µL). Seguiu-se a introdução do substrato (alcano, 1 mmol) e do oxidante peróxido de hidrogénio (50% em H₂O, 5 mmol). As reações de oxidação foram monitorizadas retirando pequenos volumes da mistura reacional após diferentes períodos de tempo. Esses volumes foram posteriormente tratados com PPh₃ para a redução dos alquilhidroxiperóxidos (que são tipicamente formados como produtos primários nas reações de oxidação de alcanos) e do H₂O₂ remanescente. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) usando MeNO₂ como padrão interno. A atribuição dos picos foi feita por comparação com cromatogramas de amostras autênticas. As análises de GC foram realizadas num cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7820A (Hélio como gás transportador) equipado com um detetor FID e uma coluna capilar BP20/SGE (30 m × 0,22 mm com um revestimento de espessura 0,25 µm). Este equipamento (GC) também foi utilizado na análise de produtos de oxidação de propano (subcapítulo 2.6.2) e hidrocarboxilação de alcanos (subcapítulo 2.6.3).

2.6.2 OXIDAÇÃO DE PROPANO

Numa experiência típica, os catalisadores **1-7** (2,5 µmol) foram introduzidos na solução de MeCN, com posterior adição do ácido promotor, TFA, (50 µmol) e do padrão interno de cromatografia gasosa, nitrometano (MeNO₂, 250 µl). Seguiu-se a adição de peróxido de hidrogénio (50% em H₂O, 5 mmol) e posteriormente o reator de aço inoxidável (20 mL de volume) foi fechado e pressurizado com 3 atm do substrato propano. A mistura reacional foi agitada durante 4 horas à temperatura de 50 °C. O volume retirado foi posteriormente tratado com PPh₃. A amostra foi analisada por cromatografia gasosa (GC), usando MeNO₂ como padrão interno^[35,37,39].

2.7 HIDROCARBOXILAÇÃO CATALÍTICA DE ALCANOS

As reações de hidrocarboxilação foram realizadas de acordo com um procedimento previamente desenvolvido.^[35,37,39,41] A mistura reacional foi preparada como se descreve seguidamente: a 2,5 µmol de catalisador contido num reator de aço inoxidável (20 mL de volume) com um agitador magnético, foram adicionados 2 mL de H₂O e 4 mL de MeCN (perfazendo um volume de solvente total

de 6 mL), 1 mmol de alcano e 1,5 mmol de $K_2S_2O_8$. Na hotte, o reator foi fechado e pressurizado três vezes com CO para remover o ar e posteriormente pressurizado com 20 atm de CO. A mistura reacional foi agitada durante 4h a 60 °C usando um agitador magnético. Após as 4h de agitação, o reator foi arrefecido com um banho de gelo, desgaseificado, aberto e a mistura reacional foi transferida para um balão com tampa (Schlenk). Foram adicionados ao balão dietiléter (9 mL) e o padrão interno de GC, tipicamente cicloheptanona numa quantidade de 45 μ L. No caso de hidrocarboxilação de cicloheptano, introduz-se como padrão interno ciclohexanona (45 μ L). Esta mistura foi agitada vigorosamente durante 10 minutos, sendo retirada a camada orgânica, para posterior análise por cromatografia gasosa. A atribuição dos picos foi efetuada por comparação com cromatogramas de amostras autênticas.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS 1-8

Este capítulo apresenta a síntese e caracterização dos seguintes compostos de cobre(II):

- [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O (Hba – ácido benzóico) (**1**);
[Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O (Hfhba – ácido 4-hidroxibenzóico) (**2**);
[Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O (Hfmba – ácido 4-metoxibenzóico) (**3**);
[Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O (Hthba – ácido 3-hidroxibenzóico) (**4**);
[Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fnba)]·2H₂O (Hfnba – ácido 4-nitrobenzóico) (**5**);
[Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fcba)]·4H₂O (Hfcba – ácido 4-clorobenzóico) (**6**);
[Cu(μ-OH)(μ-fcba)]_n (Hfcba – ácido 4-clorobenzóico) (**7**);
[Cu(μ₄-hfa)(H₂O)]_n (H₂hfa – ácido homoftálico) (**8**).

3.1 SÍNTESE DE COMPOSTOS 1-8

A síntese dos compostos **1-8** foi realizada de acordo com o método *self-assembly*, que corresponde a um procedimento aplicado para a síntese de complexos de cobre(II), polímeros de coordenação 1D e 2D, assim como redes metal-orgânicas 3D.^[35-40] Neste trabalho, aplicou-se o procedimento experimental *self-assembly* em meio aquoso para a síntese dos compostos de coordenação na base de cobre, a partir do H₃bes como bloco principal. Neste processo efetua-se a combinação, em meio aquoso e à temperatura ambiente, do nitrato de cobre(II) como fonte de metal, com o H₃bes que atua como ligando principal. Esta combinação é seguida da adição dos ácidos benzenocarboxílicos (Hba, Hfhba, Hfmba, Hthba, Hfnba, Hfcba, Hfcba, H₂hfa para **1-8**, respetivamente), que constituem a fonte de ligando auxiliar (ou ligando principal em **7** e **8**) e que foram previamente dissolvidos em hidróxido de amónia, NH₄OH, que funciona como regulador de pH, alcalinizando a mistura reacional. Na figura **3-1**, encontra-se representado um esquema geral da síntese *self-assembly* para os compostos produzidos.

A síntese é finalizada com a cristalização lenta da mistura reacional, que ocorre no período entre 1-2 semanas. O processo de cristalização é facilitado pela adição de metanol, obtendo uma elevada pureza da amostra.

Este procedimento resultou na formação dos complexos de coordenação (0D), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O (**1**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O (**2**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O (**3**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O (**4**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fnba)]·2H₂O (**5**), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fcba)]·4H₂O (**6**), e nos polímeros de coordenação 1D [Cu(μ-OH)(μ-fcba)]_n (**7**) e [Cu(μ₄-hfa)(H₂O)]_n (**8**).

O tipo de ligando auxiliar (ácido benzenocarboxílico) desempenha uma função de mediador de cristalização. O ácido é essencial para a cristalização dos compostos, uma vez que não é possível cristalizar os produtos somente a partir da mistura da fonte de metal, Cu(NO₃)₂, e do aminoálcool e na ausência do ligando auxiliar.

Os compostos **1-6** apresentam uma estrutura cristalina, cuja diferença reside no ligando carboxilato. O composto **7**, constitui um subproduto da síntese do complexo **6**. Os complexos **7 e 8** constituem polímeros de coordenação, uma vez que resultam da repetição infinita dos blocos de construção.

Os produtos foram isolados como sólidos micro-cristalinos verdes (**1, 2, 3, 4, 5 e 6**) ou azuis (**7 e 8**), e as suas fórmulas estruturais foram estabelecidas de acordo com os resultados obtidos pela difração raios-X, análise elementar, espectroscopia IV e espectroscopia de massa (ESI-MS). Os aspetos estruturais encontram-se descritos no capítulo **3.3**.

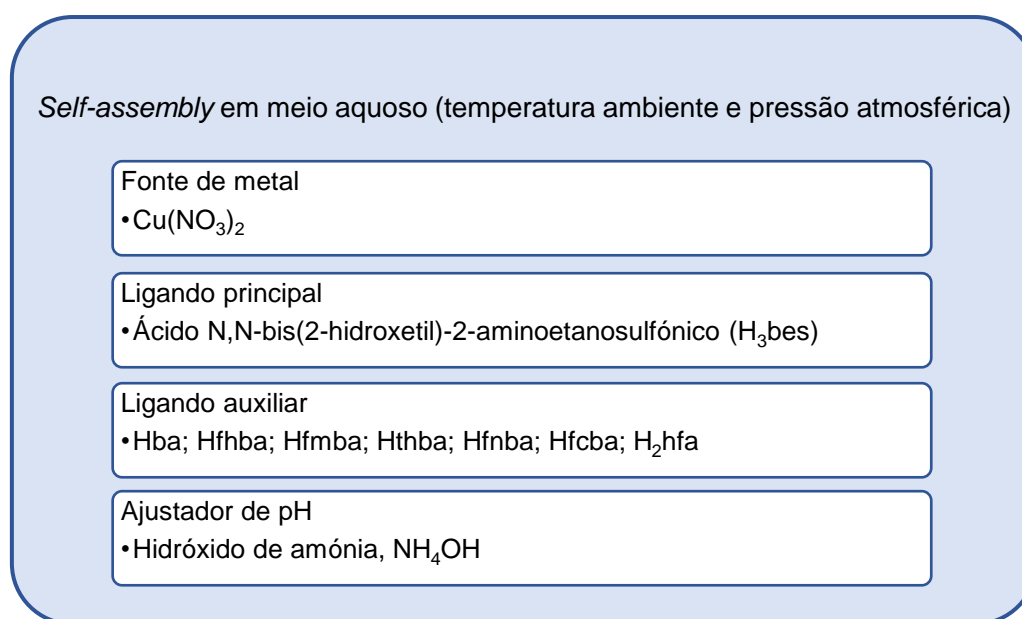


Figura 3-1 – Esquema da síntese *self-assembly* em meio aquoso.

3.2 DISCUSSÃO DE IV E ESI-MS

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de radiação de IV dos compostos **1-6** (anexo **8.1**) evidenciam aspetos que se relacionam entre si, devido à presença de núcleos semelhantes do tipo $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-carboxilato})]$.

As bandas características na gama $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ com máximos entre $3629\text{-}3324\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{H}_2\text{O})$, devido aos grupos hidroxilo dos ligandos amino-alcoolatos e às moléculas de H_2O de cristalização. A sua largura está associada às interações múltiplas das ligações de hidrogénio. Comparando os espectros obtidos, verifica-se que a banda com maior largura corresponde aos compostos **1 e 4** (máximo de 3568 cm^{-1} , figuras **8-1 a 8-4**), indicando assim que as

ligações de H são mais intensas para estes compostos relativamente aos restantes. Por outro lado, as bandas características observadas na região 1500-1700 cm^{-1} para os compostos **7** e **8**, correspondem às vibrações $\delta(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})$.

Na região 3000-2700 cm^{-1} , são observadas várias bandas ν_{as} e ν_{s} (CH), devido às ligações antissimétricas e simétricas dos grupos CH, respetivamente. Estas bandas mais fracas são facilmente identificáveis para todos os compostos **1-8**.

Para todos os compostos, também se verificam dois grupos de vibrações intensas ν_{as} (COO) e ν_{s} (COO), nas gamas 1600-1500 cm^{-1} e 1400-1300 cm^{-1} , devido aos modos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilato (COO), respetivamente, pertencentes aos ácidos aplicados como ligandos auxiliares. Por exemplo, é possível observar valores de vibrações intensas para os espectros dos compostos **1** e **4** com 1546 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} para ν_{as} (COO) e ν_{s} (COO), respetivamente, que correspondem às vibrações do carboxilato do ácido benzóico e 3-hidroxibenzóico.

Outro aspeto comum aos espectros obtidos para todos os compostos, é a presença de várias bandas fortes incluídas na gama de 1300-1000 cm^{-1} , que são associadas às vibrações ν (C-X) (X = C, N, S, O) do ligando H₃bes e/ou dos ligandos auxiliares.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI-MS)

Para obter mais informações sobre a natureza das espécies em solução, procedeu-se à caracterização das mesmas através de ESI-MS (\pm), para os compostos **1-5** (figuras **8-9** a **8-13** do anexo **8.2**), incluindo os estudos MS/MS dos fragmentos de origem.

Por exemplo, em meio aquoso, o gráfico ESI-MS(+) do complexo **4** apresenta o fragmento $[\{\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_4\}\{\mu\text{-Hthba}\} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ ($m/z = 1273$), correspondente ao ião molecular hidratado. Também podem ser identificados outros adutos relacionados: $[\{\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_4\}\{\mu\text{-Hthba}\} + \text{H}]^+$ ($m/z = 1237$), $[\{\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})\}\{\mu\text{-Hthba}\}_2 + \text{H}]^+$ ($m/z = 1376$). No modo positivo, os sinais mais intensos referem-se a fragmentos sem o ligando ácido 3-hidroxibenzóico: $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-H}_3\text{bes})\} + \text{H}]^+$ ($m/z = 701$, 100%), $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbes})(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2\} + \text{H}]^+$ ($m/z = 764$, 90%), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2\} + \text{H}]^+$, ($m/z = 488$, 86%), $[\{\text{Cu}_3(\mu\text{-Hbes})_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2\} + \text{H}]^+$, ($m/z = 1038$, 60%), $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_4\} + \text{H}]^+$ ($m/z = 977$, 55%). Os espectros ESI-MS (+) de **1**, **2**, **3**, **4** e **5** apresentam fragmentações semelhantes, sendo que a única diferença é devida ao ácido benzóico utilizado.

No modo MS(-), a fragmentação é fraca e fornece menos informações para todas as amostras (**1-5**). No entanto, as diferenças são devidas à presença de diferentes ácidos benzóicos substituídos. Foram identificados sinais intensos para **4**: $[\text{H}_2\text{bes}]^-$ ($m/z = 212$, 100%), $[\mu\text{-Hthba}]^-$ ($m/z = 137$, 40%), $[(\text{H}_3\text{bes})(\text{H}_2\text{bes})]^-$ ($m/z = 425$, 32%), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Hbes})\}^-]$ ($m/z = 274$, 5%), $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{bes})_3\}^-]$ ($m/z = 699$, 15%), $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-Hbes})\}^-]$, ($m/z = 760$, 5%), $[\{\text{Cu}_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})_2(\mu\text{-Hbes})\}^-]$ ($m/z = 822$, 5%).

3.3 DISCUSSÃO DE ESTRUTURAS

Os compostos 1-6 apresentam uma fórmula estrutural geral que se encontra representada na figura 3-2.

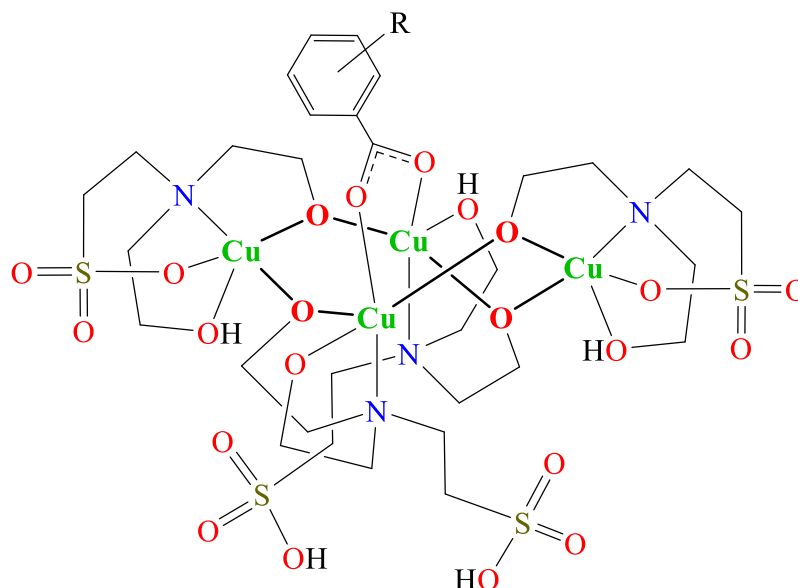


Figura 3-2 - Fórmula geral dos compostos 1-6; R = H (1), 4-OH (2), 4-OMe (3), 3-OH (4), 4-NO₂ (5), 4-Cl (6).

Todos os compostos 1-6 apresentam um tipo de estrutura de cristal semelhante (figuras 3-3 e 3-4), que é constituída por unidades moleculares neutras de tetracobre(II) discretas com a fórmula geral $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-carboxilato})]$. Seguidamente, como um exemplo representativo apresenta-se uma descrição detalhada da estrutura de cristalina do composto 1 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. A representação da estrutura obtida por difração raio-X para o composto 1 encontra-se na figura 3-3.

A estrutura de 1 apresenta uma unidade molecular discreta $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]$ e duas moléculas de água de cristalização (figura 3-3). A unidade tetracobre(II) é composta por dois átomos simétricos não equivalentes, o átomo central Cu_1 e o átomo periférico Cu_2 , quatro ligandos espaçadores derivados de aminoálcool (três $\mu\text{-Hbes}^{2-}$ e um $\mu\text{-Hbes}^-$), e um ligando μ -benzoato (figura 3-3). Os átomos centrais, Cu_1 , são penta-coordenados e possuem uma geometria piramidal quadrangular distorcida $\{\text{CuNO}_4\}$, constituída pelos átomos doadores, três de O e um de N das espécies $\mu\text{-Hbes}^{2-}/\mu\text{-H}_2\text{bes}^-$, possuindo as seguintes distâncias: $[\text{Cu}_1\text{-O } 1,929(7) - 2,309(8), \text{Cu}_1\text{-N } 2,114(8) \text{ \AA}]$. Também é constituída por um átomo de O do ligando benzoato $[\text{Cu}_1\text{-O } 2,031(6) \text{ \AA}]$. Os centros Cu_2 periféricos também são penta-coordenados e apresentam uma geometria piramidal quadrangular distorcida $\{\text{CuNO}_4\}$. Estão preenchidos por quatro átomos doadores de O e um de N dos ligandos $\mu\text{-Hbes}^{2-}$ $[\text{Cu}_2\text{-O } 1,915(7) - 2,333(8), \text{Cu}_2\text{-N } 2,054(9) \text{ \AA}]$. Estas distâncias encontram-se dentro dos valores típicos reportados para os compostos de cobre(II) relacionados.

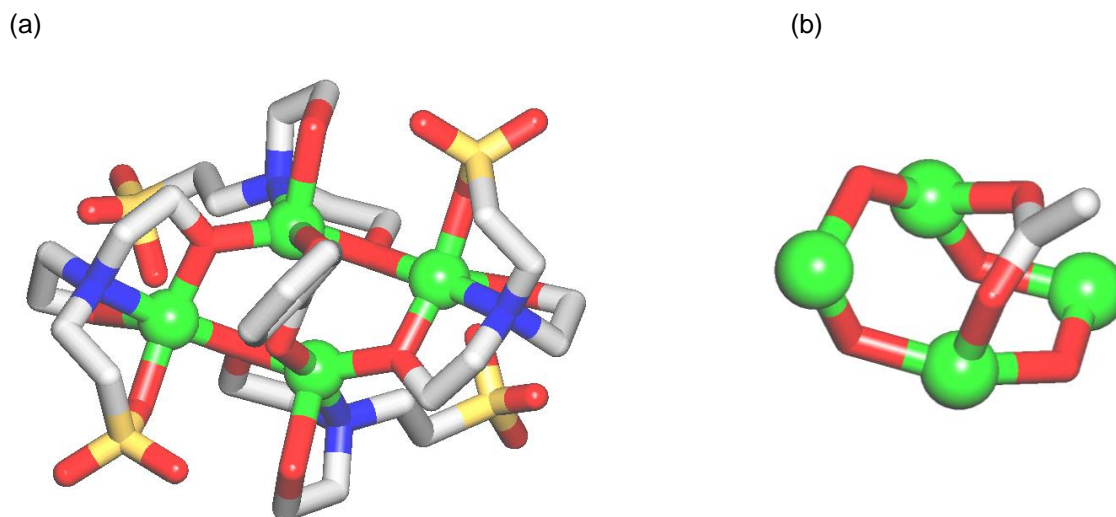


Figura 3-3 - Estrutura cristalina do composto **1** com a representação da sua unidade molecular $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]$ (a) e de um núcleo tetracobre(II) $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Obes})_4(\mu\text{-COO})]$ (b). Foram omitidos os átomos de H e moléculas de água de cristalização para maior clareza. Códigos de cor: Cu (bolas verdes), O (vermelho), N (azul), S (amarelo), C (cinzento).

O grupo carboxilato do ligando $\mu\text{-ba}^-$ adota um modo de ponte bidentada e interliga dois centros Cu_1 com uma distância de separação de 3.089 Å. As espécies $\mu\text{-Hbes}^{2-}/\mu\text{-H}_2\text{bes}^-$, que atuam como ligandos quelantes aos átomos centrais Cu_1 , têm um grupo ácido sulfônico não coordenado, enquanto que os ligandos $\mu\text{-Hbes}^{2-}$ que funcionam como ligandos quelantes aos átomos Cu_2 periféricos têm todos os “braços” coordenados.

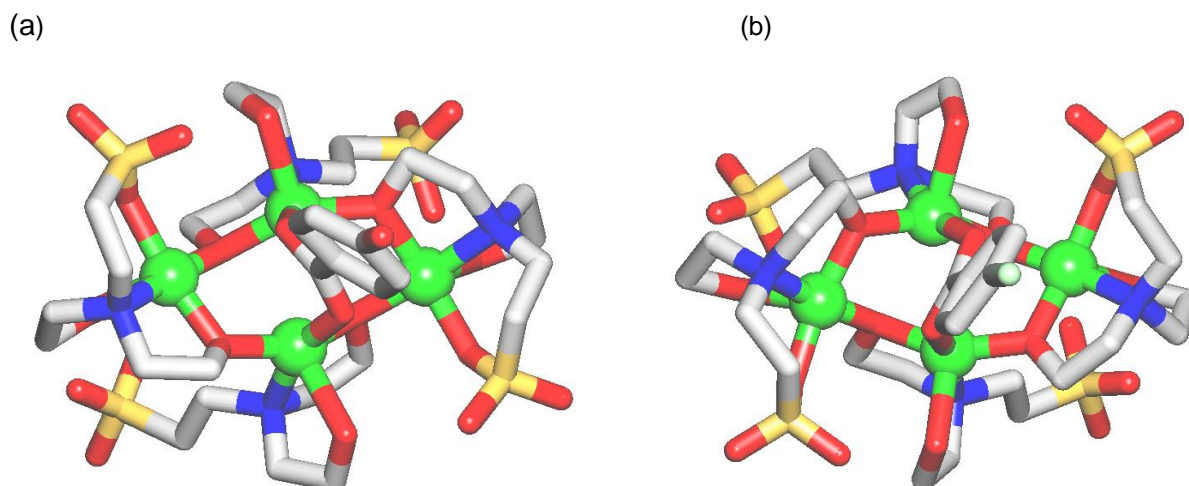


Figura 3-4 - Estruturas cristalina dos compostos **2** (a) e **6** (b) que demonstram das suas unidades moleculares $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fhba})]$ e $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fcba})]$, respectivamente. Foram omitidos os átomos de H e moléculas de água de cristalização para maior clareza. Códigos de cor: Cu (bolas verdes), O (vermelho), N (azul), S (amarelo), C (cinzento), Cl (verde pálido).

No que diz respeito à unidade molecular $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]$ correspondente ao composto **1** (figura **3-3b**), todos os centros de Cu adquirem uma geometria piramidal quadrangular que se unem através de vértices comuns num núcleo agregado cíclico $[\text{Cu}_4(\mu\text{-O}_{\text{bes}})_4(\mu\text{-COO})]$, no qual os átomos de cobre são quase coplanares com distâncias de separação $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ e $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$ de 3.344 Å e 5.919 Å, respetivamente. A unidade Cu_4 é ainda mais estabilizada pelas ligações de hidrogénio intramoleculares $\text{O-H}\cdots\text{O}$ que se verificam entre os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{OH}$ de $\mu\text{-Hbes}^{2-}/\mu\text{-H}_2\text{bes}^-$ e os átomos de O dos ligandos dos grupos aminoálcool adjacentes. Além disso, as ligações de hidrogénio intermoleculares entre as unidades $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]$ e as moléculas de água de cristalização dão origem a uma extensão da estrutura (0D→3D), com a formação de uma rede 3D ligada por ligações de hidrogénio.

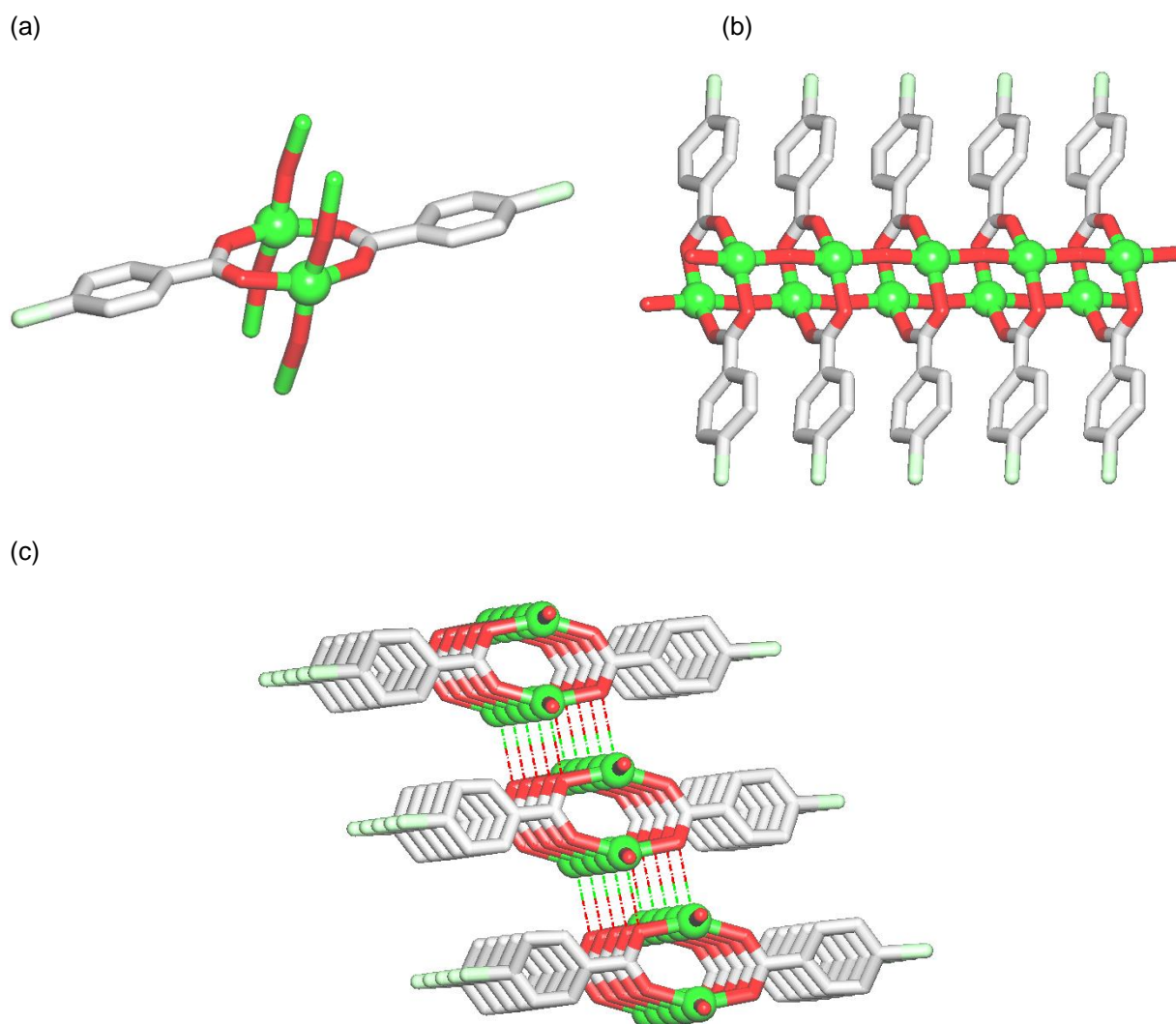


Figura 3-5 - Fragmentos da estrutura cristalina de $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$ (**7**): (a) ambiente de coordenação dos centros de cobre(II) e a conexão dos ligandos $\mu\text{-fcba}^-$ e $\mu\text{-OH}^-$; (b) polímero de coordenação 1D com a estrutura em cadeia tubular (visão ao longo do eixo c); (c) rede supramolecular formada através da extensão de cadeias tubulares 1D por contactos intermoleculares $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{fcba}}$ (linhas a tracejado). Foram omitidos os átomos de H para maior clareza. Códigos de cor: Cu (bolas verdes), O (vermelho), C (cinzento), Cl (amarelo pálido).

O composto **7**, cuja fórmula estrutural se encontra na figura 3-6, foi obtido como um segundo produto no decurso da síntese do complexo $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fcba})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (composto **6**). A estrutura do cristal de $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$ (**7**) é composta por um centro Cu_1 , um $\mu\text{-fcba}^-$ (μ -4-clorobenzoato⁻) e um ligando $\mu\text{-OH}^-$. Estes blocos de construção são infinitamente repetidos, levando à formação de um polímero de coordenação com uma estrutura em cadeia tubular, que está representada na figura 3-5.

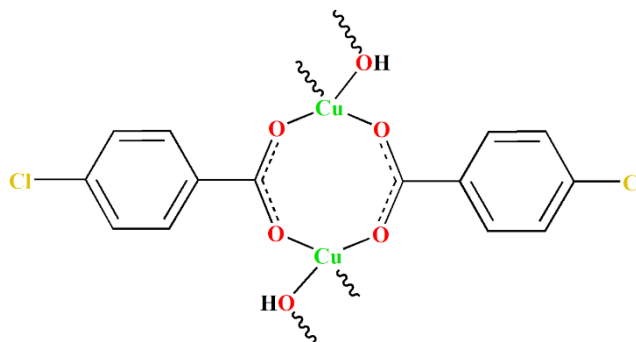


Figura 3-6 – Fórmula estrutural do composto 7.

Neste composto, cada centro Cu_1 é tetra-coordenado e exibe uma estrutura planar quadrangular distorcida $\{\text{CuO}_4\}$, que é ocupada pelos dois átomos doadores de O do $\mu\text{-fcba}^-$ [distâncias: $\text{Cu}_1\text{-O}$ 1.963(5)–2.020(5) Å] e dois ligandos $\mu\text{-OH}^-$ [distâncias: $\text{Cu}_1\text{-O}$ 1.946(5)–1.956(5) Å] (figura 3-5a).

Nos ligandos $\mu\text{-fcba}^-$, os grupos carboxilato adotam um modo bidentado de coordenação em ponte e interligam os centros Cu_1 adjacentes em anéis cíclicos $\sim\mu\text{-fcba}/\text{Cu}/\mu\text{-fcba}/\text{Cu}\sim$ com uma separação $\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_1$ correspondente a 3.038 Å. Estes anéis são mantidos juntos através dos ligandos $\mu\text{-OH}^-$ originando um polímero de coordenação 1D de cadeia tubular (figura 3-5b). A separação entre os centros de cobre adjacentes através dos grupos $\mu\text{-OH}^-$ é de 3.883 Å.

Na figura 3-5c, é possível observar a rede supramolecular 2D que corresponde à extensão das cadeias tubulares 1D por meios de interações intermoleculares $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{fcba}}$ [distância de separação de 2.932(5) Å]. Estas distâncias são ligeiramente mais longas que a soma dos raios de Van der Waals para os átomos de Cu e O cujo valor é de aproximadamente 2.92 Å].

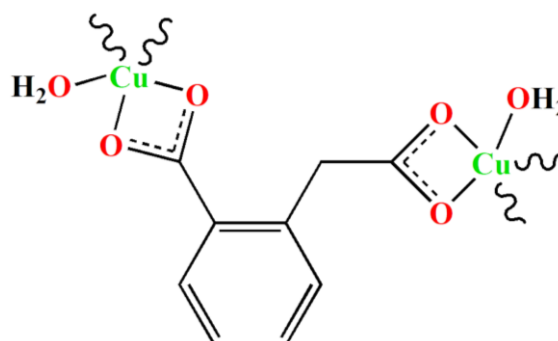


Figura 3-7 – Fórmula estrutural do composto 8.

A fórmula estrutural e a estrutura cristalina do composto **8**, $[\text{Cu}(\mu_4\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ estão representadas nas figuras 3-7 e 3-8. Esta estrutura também revela uma rede metal-orgânica 1D, que,

no entanto, apresenta diferenças relativamente à estrutura do composto **7**. A unidade estrutural de **8** é composta por um centro Cu_1 , o espaçador $\mu_4\text{-hfa}^{2-}$ e um ligando terminal H_2O (figura **3-6a**). Os átomos de Cu_1 são penta-coordenados e revelam uma geometria piramidal quadrangular distorcida $\{\text{CuO}_5\}$, que é formada por quatro doadores carboxilato O, localizados na base [distâncias: $\text{Cu}_1\text{-O}$ 1.966(4)–1.963(4) Å] e um ligando terminal H_2O numa posição apical [$\text{Cu}_1\text{-O}$ 2.229(4) Å]. Os espaçadores homoftalatos adotam um modo de coordenação $\mu_4\text{-}$ com ambos os grupos carboxilato a atuarem de modo bidentado e coordenados em ponte. Os quatro grupos carboxilatos pertencentes aos quatros blocos independentes $\mu_4\text{-hfa}^{2-}$, interligam de forma simultânea os centros adjacentes Cu_1 em rodas dentadas, resultando num bloco $[\text{Cu}_2(\mu_4\text{-hfa})_4]$ (“*paddle-wheel*”). A distância de separação $\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_1$ é desta forma muito curta, correspondendo ao valor de 2.612 Å.

A figura **3-6b** corresponde à estrutura de polímero de coordenação de dupla cadeia 1D originada pela infinita repetição das rodas dentadas dicobre(II) com um passo de 6.692 Å. Esta estrutura estende-se numa rede 2D de ligações H através de múltiplas interações de ligações de hidrogénio intermoleculares.

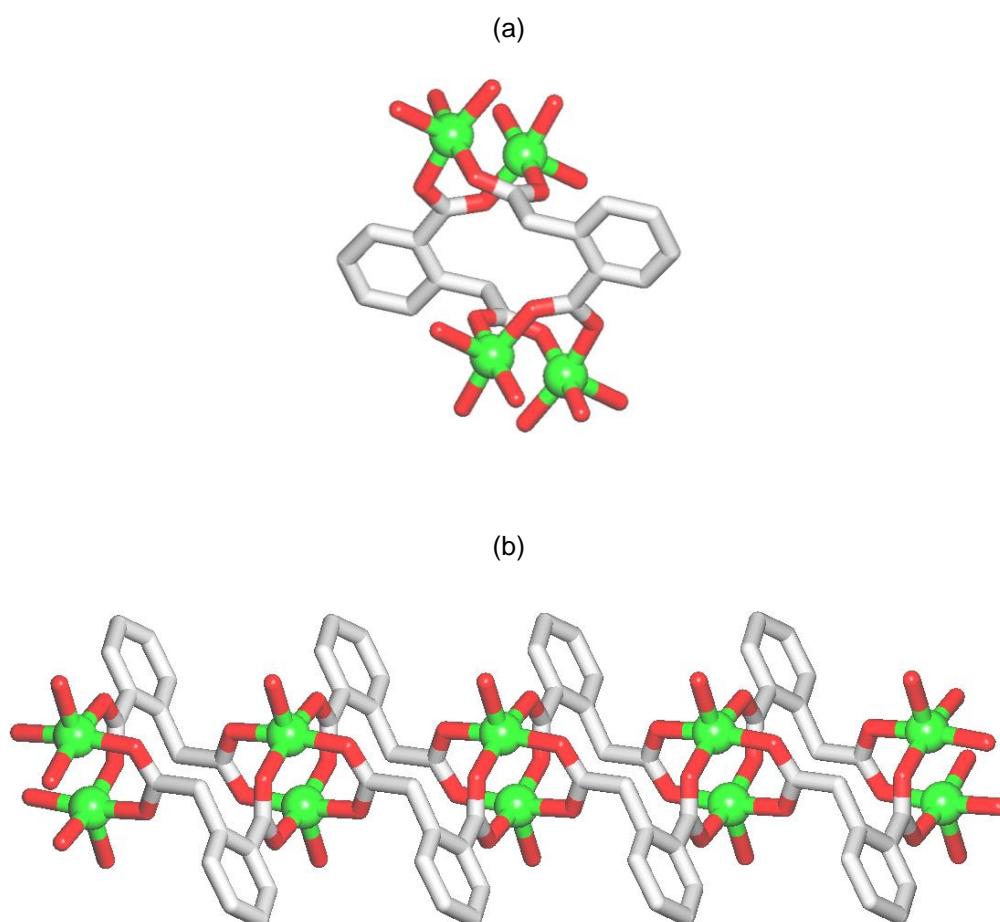


Figura 3-8 - Fragmentos de estrutura cristalina de $[\text{Cu}(\mu_4\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**8**): (a) ambiente de coordenação sobre os centros de cobre(II) e a conexão de ligandos $\mu_4\text{-hfa}^{2-}$; (b) polímero de coordenação 1D composto por um sistema tetrahomoftalato de dicobre(II) que se arranja na conformação de “*paddle-wheel*” $[\text{Cu}_2(\mu_4\text{-hfa})_4]$ (observação ao longo do eixo c). Foram omitidos os átomos de H para maior clareza. Códigos de cor: Cu (bolas verdes), O (vermelho), C (cinzento).

4 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ALCANOS EM ÁLCOOIS E CETONAS

4.1 OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS

Seguindo o interesse geral relativo à funcionalização oxidativa de alcanos em condições suaves catalisada por compostos de cobre, o ciclohexano e outros substratos podem ser oxidados pelo H_2O_2 aquoso numa mistura de ciclohexilhidroxiperoxido, que constitui o produto primário principal, ciclohexanol e ciclohexanona, que são os produtos principais maioritários.^[35,37,40,41,46,51,52] O ciclohexano foi usado como substrato modelo típico. A utilização de C_6H_{12} como substrato modelo deve-se ao facto de ser um hidrocarboneto simétrico, constituído por um único tipo de átomos de C, e à relevância industrial do ciclohexano e ciclohexanona como intermediários na produção de ϵ -caprolactam (originando a fibra sintética *nylon 6*) e do ácido adípico (intermediário na produção de *nylon 6,6*), cujos esquemas de síntese estão representados na figura 4-1.^[5,6,9,26]

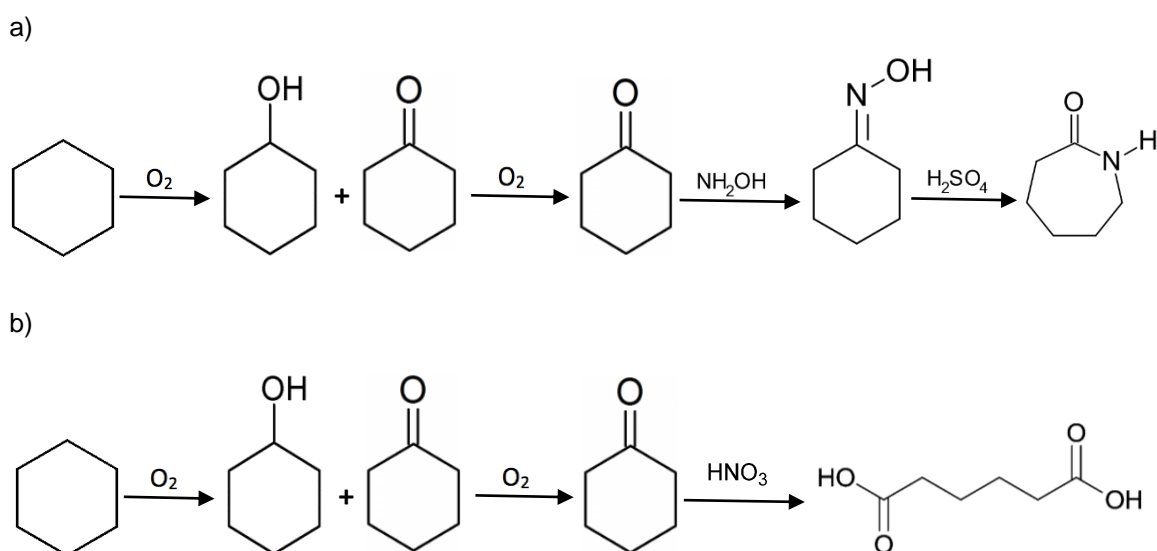


Figura 4-1 – Esquemas de conversão do ciclohexano nos produtos (a) ϵ -caprolactama (precursor do *nylon 6*) e ácido adípico (b) (precursor do *nylon 6,6*).

Tomando como exemplo a oxidação de ciclohexano no processo de *DuPont*,^[5] esta ocorre em condições de reação mais rigorosas, à temperatura aproximada de 150 °C, usando ar como oxidante (~12 atm) e naftenato de cobalto(III) como catalisador homogéneo. No entanto, opera até 5% de conversão e 85% de seletividade. Nessa medida, a investigação tem sido direcionada para o desenvolvimento de novos métodos mais eficientes para a oxidação de ciclohexano.^[5,35]

Tal como referido no procedimento experimental, a oxidação do C_6H_{12} catalisada por compostos de cobre(II) ocorre sob condições suaves, tipicamente num meio constituído pela mistura de solventes $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, à pressão atmosférica, com um ligeiro aquecimento (50 °C) e na presença ou ausência de um promotor ácido, utilizando como oxidante H_2O_2 (oxidante “verde”).^[35,37,40]

A figura 4-2 representa um esquema relativo à oxidação de ciclohexano estudado no presente trabalho, com formação dos produtos finais ciclohexanol e ciclohexanona.^[35-41]

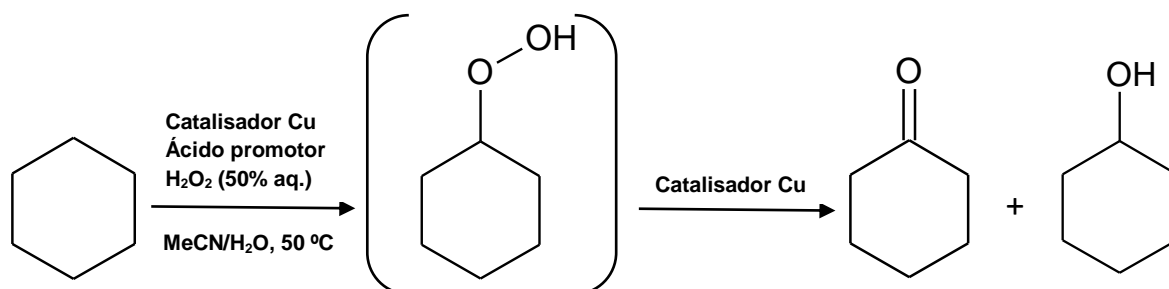


Figura 4-2 - Oxidação de ciclohexano a ciclohexilhidroxiperóxido (produto intermediário), ciclohexanona e ciclohexanol (produtos finais).

Tendo em consideração o interesse na aplicação dos compostos de coordenação de cobre(II) em catálise oxidativa, testaram-se os sistemas catalíticos de cobre na reação de oxidação suave de diferentes alcanos numa mistura dos correspondentes álcoois e cetonas, usando H₂O₂ como oxidante. Os catalisadores utilizados incluem os compostos sintetizados ([Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-ba)]·2H₂O (1), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fhba)]·2H₂O (2), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fmba)]·2H₂O (3), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-thba)]·2H₂O (4), [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fnba)]·2H₂O (5) e [Cu₄(μ-Hbes)₃(μ-H₂bes)(μ-fcba)]·4H₂O (6)), sendo que se pretendeu verificar a eficiência do seu funcionamento como espécies cataliticamente ativas nestas reações. Além do ciclohexano, foram testados outros alcanos cíclicos e lineares como substratos.

Os parâmetros estudados nas reações de oxidação incluem o tipo de ácido promotor, quantidade de TFA, quantidade de catalisador, tipo de substrato, quantidade de substrato, quantidade de água e quantidade de oxidante (peróxido de hidrogénio). Os efeitos dos vários parâmetros de reação estudados encontram-se sumarizados nas figuras 4-3 a 4-17. Globalmente, a oxidação dos vários cicloalcanos foi realizada em condições reacionais otimizadas. Foi efetuado um estudo mais detalhado relativamente ao catalisador 2, com a análise de todos os parâmetros referidos para este catalisador.

Nos resultados exibidos ao longo deste capítulo, são apresentados os rendimentos molares relativamente ao substrato (cicloalcano) [(moles de álcool e cetona cíclicos/moles de cicloalcano) x 100%]. Para todos os sistemas catalíticos 1-6/TFA, foi testada a utilização do ciclohexano como substrato modelo em condições reacionais tipicamente usadas (tabela 4-1). Na tabela, encontram-se os rendimentos totais máximos dos produtos atingidos para todos os catalisadores.

Tabela 4-1 – Oxidação de ciclohexano com H₂O₂ catalisada por **1-6**.^a

Substrato Ciclohexano	η produtos (%)			
	Catalisador	Ciclohexanol	Ciclohexanona	Total
1		10,4	5,9	15,7
2		8,8	4,6	13,4
3		8,1	7,4	14,7
4		7,8	4,3	12,1
5		14,6	4,2	18,3
6		11,5	4,8	16,3

^a Condições de reação: catalisadores **1-6** (2,5 μmol), C₆H₁₂ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

Entre os diversos catalisadores testados, a atividade mais alta (rendimento total de 18,3%) foi registrada para o sistema catalítico **5/TFA**, seguida dos complexos **6** (16,3%), **1** (15,7%), **3** (14,7%), **2** (13,4%). A reação de oxidação para o sistema **4/TFA** é a menos eficiente com um rendimento total máximo de 12,1%. Na figura **8-15** do anexo **8.3**, encontra-se representado o cromatograma típico correspondente à oxidação do ciclohexano (após 60 minutos de reação) catalisada por **5**, com identificação dos picos dos produtos formados.

4.1.1 EFEITO DO TIPO DE ÁCIDO PROMOTOR

Com o objetivo de estudar mais detalhadamente a influência dos ácidos promotores na oxidação catalítica de alcanos, procedeu-se à análise do efeito do tipo de ácido na eficiência dos sistemas catalisados pelos compostos **1-6**. Os ácidos para os quais foi estudado o efeito promotor na oxidação do ciclohexano incluem o TFA, HNO₃, H₂SO₄ e HCl, além de se ter verificado a atividade catalítica na ausência de qualquer tipo de ácido promotor.

O ácido promotor desempenha um papel importante nas reações de oxidação sendo utilizado em baixas quantidades. Ainda não sendo totalmente conhecidas, existem várias hipóteses que explicam a função do co-catalisador (promotor) ácido^[36], nomeadamente:

- (1) - Ativação do catalisador por insaturação dos centros de Cu(II);
- (2) - Capacidade de facilitar os passos de transferência de próton;
- (3) - Capacidade de acelerar a reação de oxidação;
- (4) - Prevenção da decomposição de H₂O₂ em água e oxigênio (supressão de uma hipotética atividade “*catalase*” em meio ácido);
- (5) - Aumento das propriedades oxidativas dos catalisadores de cobre e do H₂O₂, sendo que os próprios ácidos podem desempenhar as funções de oxidante;

(6) - Aumento da seletividade para a ciclohexanona na reação de oxidação de ciclohexanol, que é tipicamente catalisada por ácidos minerais fortes ou sistemas de cobre heterogêneos.

Na figura 4-3 está representada a curva cinética de acumulação dos produtos total, assim como as curvas dos ciclohexanol e ciclohexanona de forma individual, para a oxidação do ciclohexano catalisada por **2** na presença do ácido promotor TFA (20 equivalentes relativamente ao catalisador). Esta reação ocorre com um rendimento máximo total de 13,4%, que é atingido após 90 minutos de tempo de reação. É observada uma ligeira queda do rendimento devido às reações de oxidação adicionais que ocorrem com o prolongamento do tempo de reação. No início da reação, o produto ciclohexanol é predominantemente formado relativamente à ciclohexanona. No entanto, após os 90 minutos do período inicial de reação o rendimento da cetona aproxima-se do rendimento do álcool.

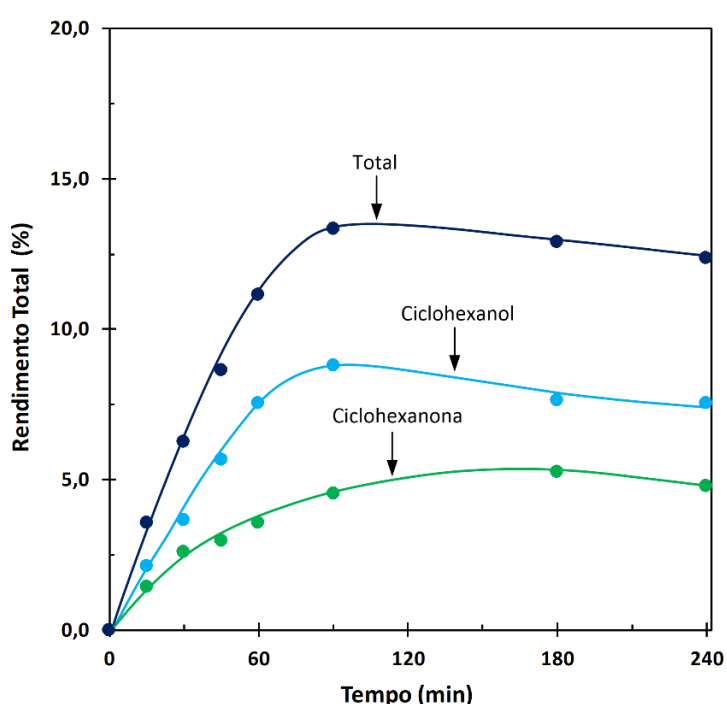


Figura 4-3 – Curvas cinéticas de acumulação de produtos na oxidação de ciclohexano por H_2O_2 catalisada por **2** na presença do promotor TFA. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), TFA (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

As curvas cinéticas que representam o rendimento total de produtos em função do tempo de reação, com a utilização do composto **2** como catalisador e na presença de vários tipos de ácidos, são apresentadas na figura 4-4. Observando a figura, é de notar que a natureza do ácido tem influência na velocidade de reação realçando o seu efeito promotor na oxidação do ciclohexano. Apesar das diferenças nos valores de rendimento atingidos, as curvas cinéticas com o catalisador **2** mostram um comportamento aproximadamente semelhante à exceção do caso do HCl, nomeadamente um crescimento de rendimento durante o tempo de reação inicial seguido de uma estabilização até ao fim dos 240 minutos. Por sua vez, na ausência de qualquer ácido promotor, o composto **2** revela pouca atividade catalítica, atingindo rendimentos muito baixos e idênticos durante todo o tempo de reação.

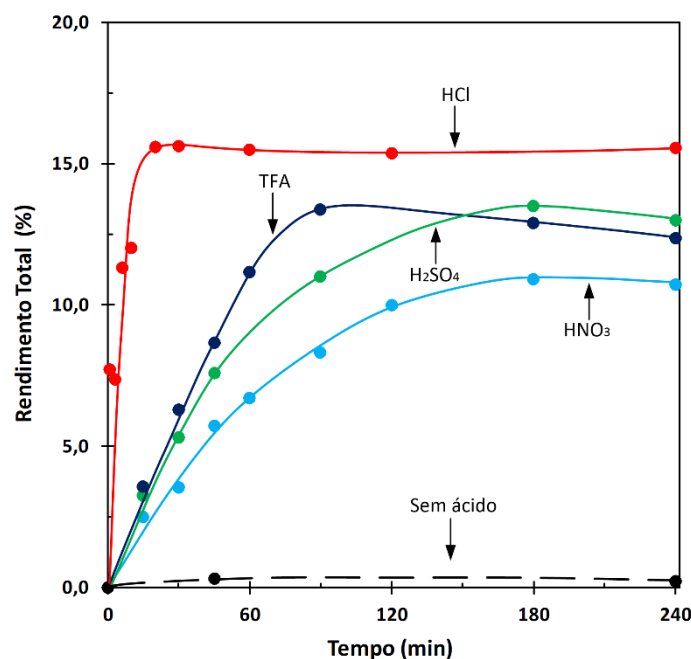


Figura 4-4 - Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), ácido promotor (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

Analisando de forma mais específica o comportamento das curvas consoante os ácidos promotores aplicados, verifica-se que a utilização de HCl aumenta significativamente a velocidade inicial da reação. Neste caso, a reação decorre mais rapidamente atingindo rendimentos máximos totais de aproximadamente 16% aos 20 minutos de reação. Apesar de ainda não serem totalmente conhecidas as razões que levam à ocorrência deste efeito promotor do HCl, é provável que tal se relacione com a capacidade que os iões cloreto têm para estabilizar o estado de oxidação de Cu(I) na geração de espécies com ligandos de cloreto terminais ou em ponte.^[35]

Os ácidos TFA, HNO_3 e H_2SO_4 têm um efeito promotor menor quando comparado com o HCl, atingindo rendimentos máximos de 13,4%, 10,9% e 13,5%, respetivamente. Esses valores máximos são atingidos em tempos de reação mais avançados relativamente ao que sucede com o HCl. Comparando estes três tipos de ácido entre si, o HNO_3 é o promotor menos ativo e o TFA é o mais ativo.

Também foi estudado o efeito dos tipos de ácido promotor para os sistemas catalíticos que incluem os catalisadores **1** e **3**, cujas curvas cinéticas para a oxidação de ciclohexano encontram-se na figura 4-5. Para estes sistemas catalíticos, é exibida uma boa atividade catalítica perante a utilização de HCl, TFA, H_2SO_4 e HNO_3 como promotores (rácio molar ácido/catalisador de 20/1). Em todos os casos, a reação com HCl continua a ser a mais rápida e os compostos revelam-se quase inativos na ausência de qualquer promotor ácido.

É possível observar o comportamento muito semelhante entre as curvas correspondentes à utilização destes catalisadores, embora os rendimentos máximos obtidos sejam ligeiramente diferentes.

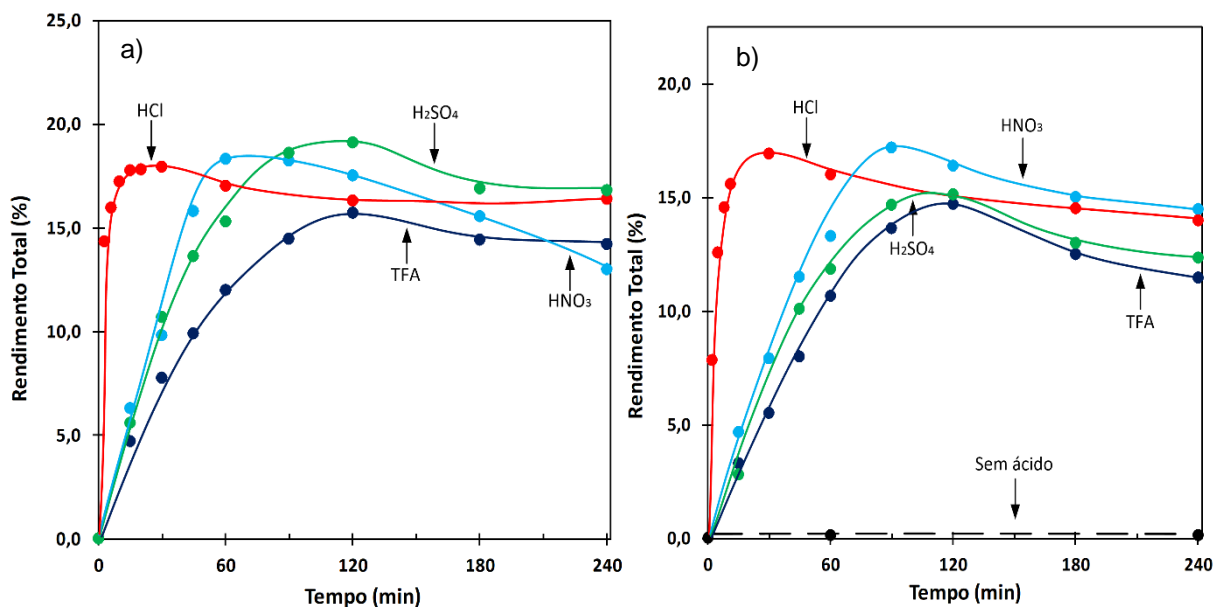


Figura 4-5 – Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **1** (a) e **3** (b). Condições de reação: catalisadores **1** e **3** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), ácido promotor (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

Na utilização do composto **1**, obteve-se um rendimento máximo de 18,3% para o HNO_3 ao fim de 60 minutos. Para o H_2SO_4 , o rendimento máximo corresponde a 19,1% ao fim de 120 minutos e para o TFA é de 15,7% ao fim de 120 minutos. É ainda importante referir que para o HNO_3 , ocorre uma descida um pouco acentuada dos rendimentos após a obtenção do rendimento máximo até ao fim dos 240 minutos, que pode ser justificada pela possível oxidação adicional dos produtos. Para o TFA e H_2SO_4 , também ocorre uma descida dos rendimentos mas esta caracteriza-se por ser ligeira, além do facto de estabilizar posteriormente, dos 180 até aos 240 minutos de reação.

No caso do catalisador **3**, os efeitos dos ácidos HNO_3 , H_2SO_4 e TFA são muito semelhantes entre si apesar de se atingir um rendimento máximo total superior no caso do HNO_3 (17,2% para 90 minutos de reação).

A figura 4-6 representa as curvas cinéticas de acumulação de produtos obtidas com a aplicação do catalisador **4**. Uma vez mais, destaca-se o comportamento da curva na presença de HCl, em que a reação ocorre com maior velocidade e o rendimento é estabilizado durante todo o tempo de reação, assim como a baixa atividade catalítica na ausência de ácido. Para HNO_3 e H_2SO_4 , obtiveram-se rendimentos máximos de 12,5% e 11,4% ao fim de 120 minutos, respetivamente. No entanto, verifica-se uma ligeira descida das curvas após a obtenção do rendimento máximo, ao contrário do que sucede com o TFA, em que a curva estabiliza até ao fim dos 240 minutos. Neste último caso, obteve-se um rendimento máximo de 12,1% após 180 minutos.

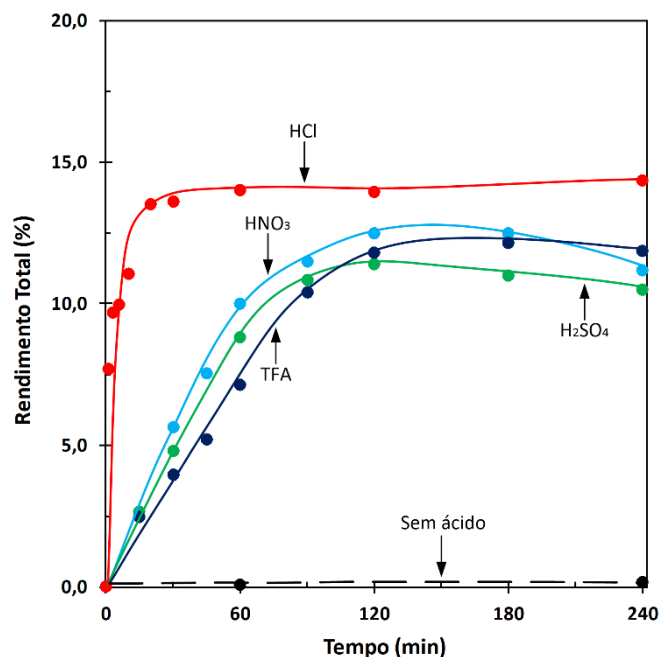


Figura 4-6 – Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **4**. Condições de reação: catalisador **4** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), ácido promotor (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

Conjugando os dados referentes a todos estes sistemas catalíticos estudados, nomeadamente no comportamento das curvas cinéticas, é possível retirar como uma conclusão global que o ácido TFA apresenta-se como o mais indicado para utilizar em condições de otimização, tal como é visível para os sistemas catalíticos **2/TFA** e **4/TFA**. Na sua generalidade não se verificam descidas de rendimento acentuadas neste caso e os rendimentos máximos que se atingem são globalmente bons. No caso do promotor ácido HCl, as reações ocorrem muito rapidamente, não sendo favorável a sua utilização em condições otimizadas.

Tendo em consideração este facto, para os catalisadores **5** e **6** apenas se verificaram os efeitos promotores do HCl e do TFA, que se encontram representados na figura **4-7**. Mais uma vez, observa-se o comportamento descrito anteriormente para estes dois tipos de ácido que melhoram a atividade catalítica do sistema. A diferença observa-se no rendimento máximo que é obtido com a utilização do HCl relativamente ao sistema catalítico do composto **5** (19% em 8 minutos) e com o TFA no caso do composto **6** (16,3% em 120 minutos).

Conclui-se que os promotores ácidos são essenciais para a eficiência de todos os sistemas de cobre estudados. O HCl caracteriza-se por ter um efeito promotor inicial acentuado, resultando num TOF máximo de 584 h^{-1} para o catalisador **5**, ou seja, 1 mmol de catalisador origina 584 ciclos para produzir 1 mmol de produto por hora. O TOF constitui um parâmetro que permite avaliar a atividade do catalisador. O valor obtido é elevado uma vez que a reação ocorre muito rapidamente no período de tempo inicial. O TON correspondente é de 78.

Mas geralmente atingem-se bons rendimentos de produtos de oxidação para a utilização de todos os ácidos em estudo, sendo que na sua ausência estes sistemas revelam-se quase inativos.

Outro aspeto a realçar, é o facto dos rendimentos aumentarem com o prolongamento do tempo de reação, e na fase final terem tendência a estabilizarem ou diminuírem ligeiramente.

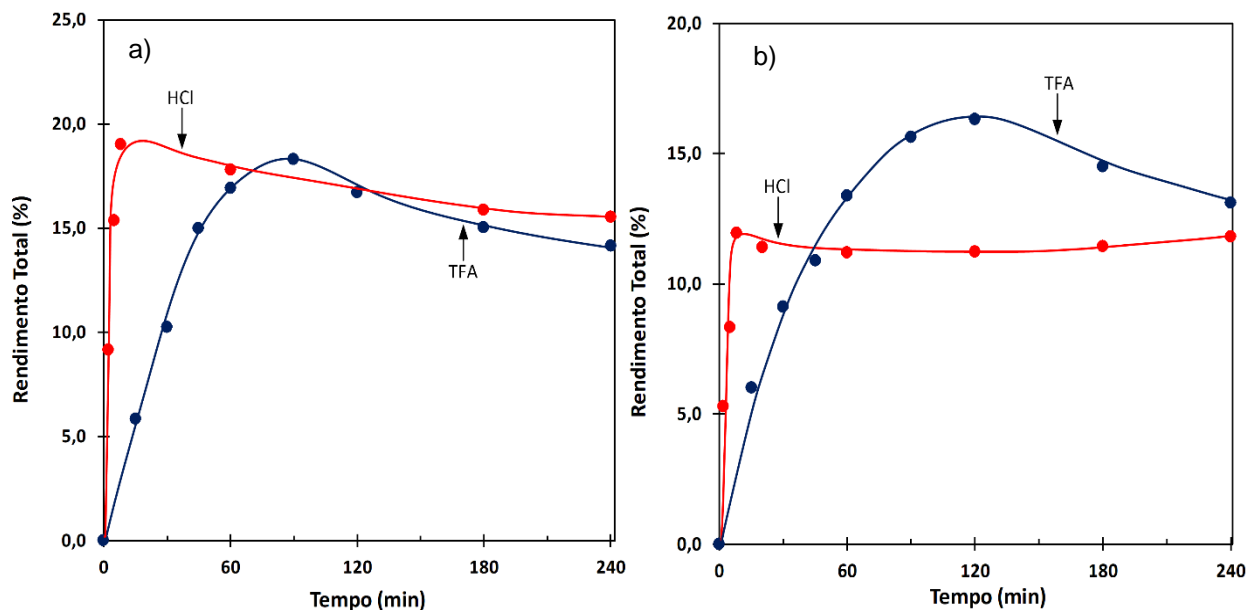


Figura 4-7 – Efeito do tipo de ácido promotor no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **5** (a) e **6** (b). Condições de reação: catalisadores **5** e **6** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), ácido promotor (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

Para o estudo dos efeitos dos vários parâmetros seguidamente descritos, procedeu-se à realização das reações com a utilização do TFA como ácido promotor.

4.1.2 EFEITO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO PROMOTOR MAIS EFICIENTE

Prosseguiu-se o estudo detalhado relativo à influência do ácido TFA na oxidação catalítica de ciclohexano, analisando o efeito da sua quantidade no sistema catalítico **2**/TFA. Estudou-se a variação do rendimento total dos produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) ao longo do tempo para as quantidades de ácido TFA de 5, 10, 20, e 30 equiv. relativamente ao catalisador, assim como na ausência de qualquer ácido promotor. Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente na figura **4-8**.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que o sistema apresenta baixa atividade catalítica na ausência de promotor ácido. Por outro lado, para a quantidade mínima de TFA testada, 5 equivalentes relativamente ao catalisador, o sistema exibe atividade catalítica razoável, atingindo um rendimento total de produto de 6,1% ao fim de 120 minutos de reação.

Nos primeiros 30 minutos de reação, é possível observar que as curvas cinéticas para as diferentes quantidades de TFA testadas apresentam um comportamento semelhante, com uma tendência de crescimento do rendimento total ao longo do tempo. Verifica-se que a quantidade de TFA não afeta praticamente a velocidade de reação inicial, mas define o rendimento máximo de produtos,

que cresce até 20 equivalentes de TFA. Aumentando ainda mais a quantidade de TFA (30 equivalentes) resulta numa queda significativa do rendimento.

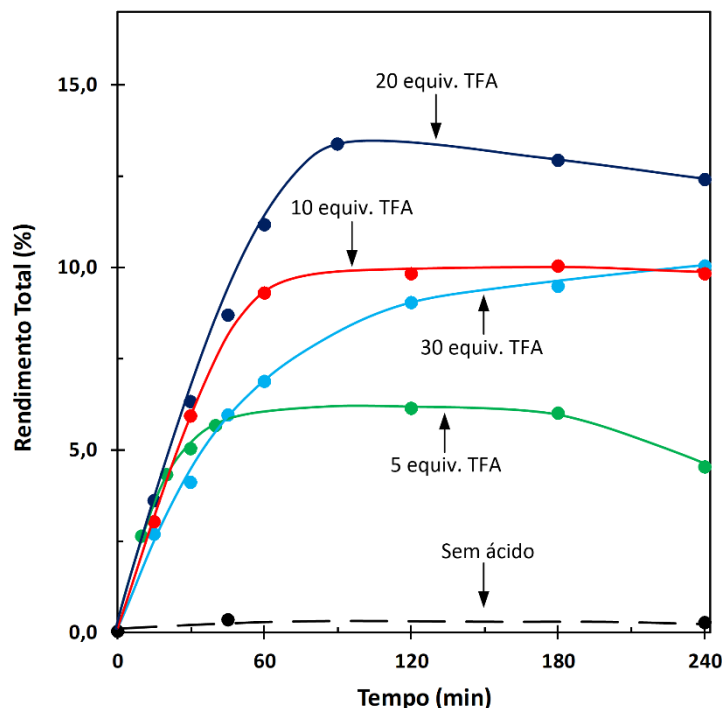


Figura 4-8 – Efeito da quantidade de TFA no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), TFA (0-75 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

Por outro lado, também pode ocorrer uma diminuição ligeira do rendimento total, como é o caso das reações com 5 e 20 equivalentes de TFA relativamente ao catalisador, dado que os produtos formados (cetonas e álcoois) podem oxidar-se e dar origem a outros produtos (ex: diálcoois, triálcoois e cetonas).

Globalmente, verifica-se que o rendimento total de produto cresce com o aumento da quantidade de TFA. No entanto, no sistema com maior quantidade de TFA (até 30 equivalentes), não se observa essa tendência, atingindo um valor máximo de 10% de rendimento total ao fim de 240 minutos.

Para o sistema catalítico de oxidação de ciclohexano com 20 equivalentes de TFA relativamente ao catalisador **2**, o valor de rendimento total máximo obtido é superior aos valores correspondentes às restantes condições testadas, revelando um nível de atividade catalítica mais elevado. Neste caso, o rendimento total dos produtos ciclohexanol e ciclohexanona tende a estabilizar com um valor de aproximadamente 13%. O rendimento máximo é obtido ao fim de 90 minutos, atingindo o valor de 13,4%. O sistema catalítico que utiliza 10 equivalentes de TFA apresenta um nível de atividade catalítica intermédio entre os sistemas com 20 e 30 equivalentes. O rendimento máximo de 10% é obtido ao fim de 180 minutos.

Para o sistema catalítico com a menor quantidade de TFA testada, 5 equivalentes, obteve-se um rendimento máximo total de 6,1% ao fim de 120 minutos, que constitui o menor valor obtido relativamente às diferentes reações efetuadas. Desta forma, trata-se do sistema com atividade catalítica mais baixa com exceção do caso em que não se utilizou ácido.

Para o estudo dos restantes parâmetros, as condições otimizadas incluem assim a utilização de TFA numa quantidade de 20 equivalentes em relação ao catalisador, uma vez que corresponde ao valor em que o sistema apresenta uma atividade catalítica superior.

4.1.3 EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR

O estudo do efeito da quantidade de catalisador relativamente ao rendimento total dos produtos e à velocidade de reação na oxidação de ciclohexano foi efetuado para o sistema catalítico **2**/TFA. Os resultados obtidos para as três situações estudadas apresentam-se na figura 4-9 e envolveram a aplicação das quantidades de 5, 2,5 e 1,25 μmol de catalisador **2**.

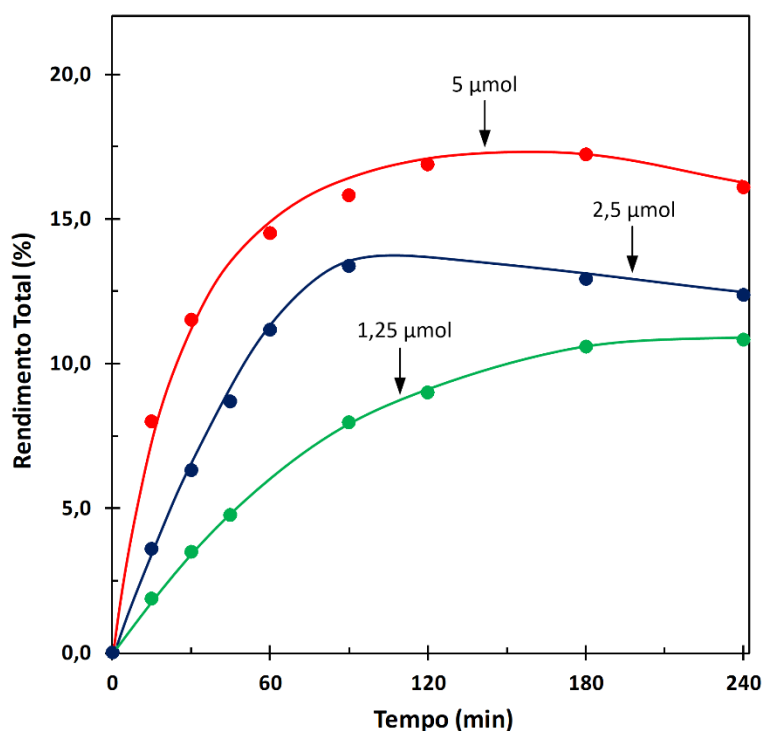


Figura 4-9 – Efeito da quantidade de catalisador no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (5 μmol , 2,5 μmol e 1,25 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), TFA (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

O comportamento das curvas revela que, aumentando a quantidade de catalisador de 1,25 μmol até 5 μmol , resulta num aumento gradual da velocidade de reação e do rendimento de produto total. Foram obtidos rendimentos superiores para a maior quantidade de catalisador (5 μmol), com um

valor de 17,2% aos 180 minutos de reação. Os rendimentos mais baixos correspondem à menor quantidade de catalisador (1,25 μmol), sendo a reação mais lenta.

Para a utilização de 2,5 μmol de catalisador, a reação revela uma boa atividade catalítica com rendimentos intermédios entre as duas situações anteriormente referidas, sendo que no período inicial a reação é mais lenta. O rendimento máximo de 13,4% é obtido ao fim de 90 minutos.

A velocidade de reação inicial máxima, W_0 , foi calculada com base nas curvas cinéticas do rendimento total do produto em função do tempo apresentadas na figura 4-9, através da determinação do declive da linha tangente a $t=0$ no intervalo inicial linear da curva cinética.

A dependência de W_0 relativamente à quantidade de catalisador, está apresentada na figura 4-10. Pelo gráfico, verifica-se que a velocidade de reação inicial (W_0) aumenta linearmente com a quantidade de catalisador ($R^2=0,98$), correspondendo desta forma a uma cinética de reação de primeira ordem e apoiando a hipótese do eventual envolvimento de uma espécie contendo Cu no passo limitante da reação de oxidação.^[16,36,38]

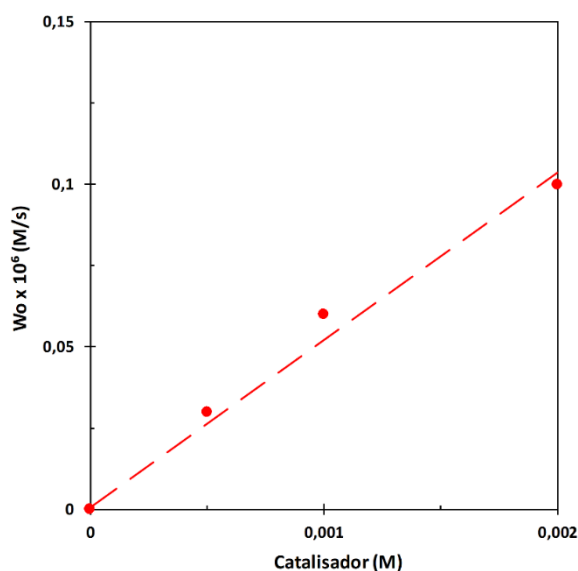


Figura 4-10 – Efeito da quantidade de catalisador na velocidade máxima de reação inicial na oxidação de ciclohexano através de H_2O_2 catalisada pelo sistema 2/TFA ($R^2=0,98$). Condições de reação: catalisador 2 (0-5 μmol), C_6H_{12} (1 mmol), TFA (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

4.1.4 EFEITO DO TIPO DE SUBSTRATO

Para testar a versatilidade do sistema catalítico e os diferentes tipos de substrato, foi estudada a oxidação dos alcanos cíclicos C_5 - C_8 (ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano e ciclooctano) para os catalisadores 1-6. Na tabela 4-2 encontram-se os rendimentos máximos obtidos na oxidação dos diferentes alcanos cíclicos utilizados como substrato modelo para o sistema catalítico 2/TFA.

O sistema **2**/TFA mostra uma atividade catalítica mais elevada para os substratos cicloheptano e ciclooctano. O valor de rendimento máximo total de produtos é superior para o cicloheptano com 27% para o tempo de reação de 180 minutos, logo seguido do ciclooctano com um valor de 24,0% para 120 minutos e do ciclohexano com 13,4% para 90 minutos. O substrato com menor atividade é o ciclopentano, com um rendimento máximo de 9,0% ao fim de 180 minutos.

Tabela 4-2 - Oxidação suave de cicloalcanos C₅-C₈ com H₂O₂ catalisada por **2**.^a

Catalisador 2	η produtos (%)		
	Álcool	Cetona	Total
Ciclopentano	4,0	5,0	9,0
Ciclohexano	8,8	4,6	13,4
Cicloheptano	14,5	12,6	27,0
Ciclooctano	9,3	19,8	24,0

^a Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), substratos C₅-C₈ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

A figura 4-11 corresponde às curvas cinéticas para o catalisador **2**, as figuras 4-12a e 4-12b para os catalisadores **3** e **5** e as figuras 4-13a e 4-13b para os catalisadores **1** e **4**.

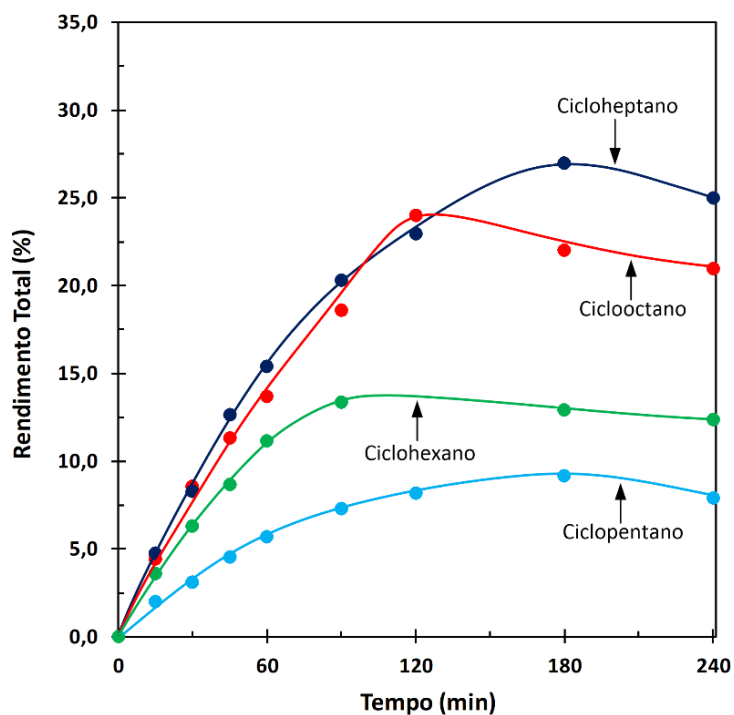


Figura 4-11 – Oxidação de vários alcanos cíclicos C₅-C₈ por H₂O₂ catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), substratos (cicloalcanos C₅-C₈) (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

O cicloheptano e o ciclooctano apresentam-se como os substratos mais reativos, sendo este um aspeto comum a todos os sistemas catalíticos em estudo. As oxidações do cicloheptano e ciclooctano ocorrem de forma mais rápida relativamente às do ciclohexano, resultando num rendimento de produto maior. A oxidação do ciclopentano ocorre mais lentamente e com menor eficiência. Este facto pode estar relacionado com a estabilidade dos radicais formados que aumenta com o tamanho do radical desde C₅ a C₈. Além disso, o ciclopentano é muito volátil (ponto ebulição de 49 °C) nas condições reacionais apresentadas (50 °C) e poderá estar parcialmente em fase gasosa.

As curvas cinéticas da figura 4-12b, evidenciam que para a utilização do catalisador 5, o sistema revelou um nível de atividade catalítica mais alto, resultando na formação dos produtos álcool e cetona com rendimentos totais até 35% e 28% atingidos na oxidação de cicloheptano e ciclooctano, respetivamente.

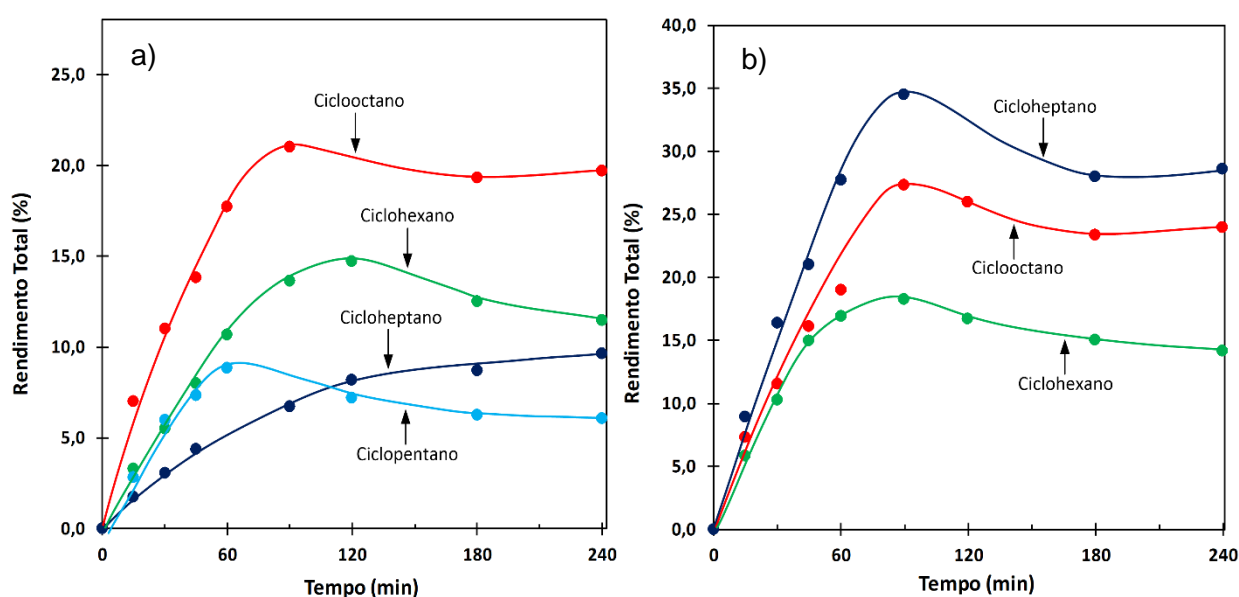


Figura 4-12 – Oxidação de vários cicloalcanos C₅-C₈ por H₂O₂ catalisada por 3 (a) e 5 (b). Condições de reação: catalisador 3 e 5 (2,5 μmol), substratos C₅-C₈ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

Todos os catalisadores mostram a mesma tendência no que diz respeito à reatividade do substrato, que aumenta desde o alcano cíclico mais pequeno, o ciclopentano, até aos substratos de maior cadeia, cicloheptano e ciclooctano, sendo que estes últimos se destacam por serem os que atingem maiores rendimentos ao longo do tempo. Por exemplo, em termos de rendimento máximo atingido, para os catalisadores 1-5 obtiveram-se os seguintes valores: C₅H₁₀ (1 - 9,2%, 3 - 8,3% e 4 - 8,8%) < C₆H₁₂ (1 - 13,4%, 2 - 15,7%, 3 - 12,1%, 4 - 14,7%, 5 - 18,3%) < C₇H₁₄ (1 - 27%, 2 - 25,9%, 3 - 24,6%, 4 - 9,6%, 5 - 34,5%) e C₈H₁₆ (1 - 24%, 2 - 21,6%, 3 - 25%, 4 - 21%, 5 - 27,3%).

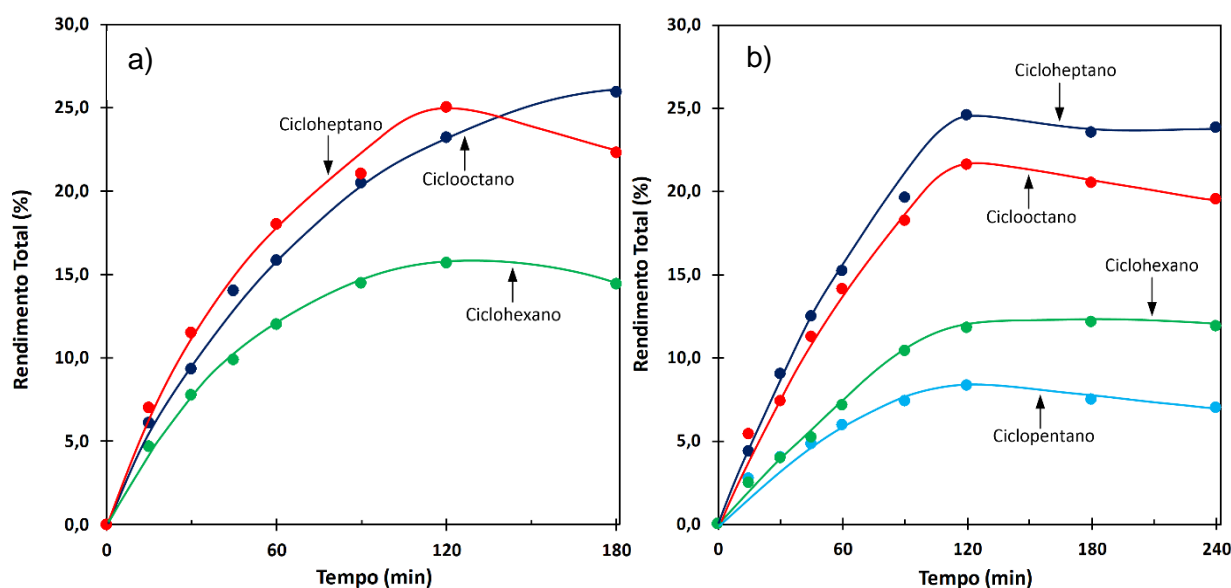


Figura 4-13 – Oxidação de vários cicloalcanos C₅-C₈ por H₂O₂ catalisada por **1** (a) e **4** (b). Condições de reação: catalisadores **1** e **4** (2,5 μmol), substratos C₅-C₈ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

4.1.5 EFEITO DA QUANTIDADE DE SUBSTRATO (CICLOALCANOS)

Procedeu-se ao estudo do efeito da quantidade de ciclohexano na velocidade de reação e no rendimento dos produtos total na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**/TFA. As reações de oxidação foram testadas para as quantidades de 0,5, 0,75, 1 e 2 mmol de substrato. As representações gráficas do rendimento total e de W_0 em função do tempo correspondem às figuras **4-14** e **4-15**.

Pela figura **4-14**, é possível observar que os rendimentos mais altos baseados no substrato C₆H₁₂ foram obtidos para 1 mmol de ciclohexano, com um valor de 13,4% para 90 minutos de reação. Esta quantidade de substrato é assim a mais adequada para o estudo dos outros parâmetros neste e nos restantes sistemas catalíticos.

Todas as curvas da figura **4-14** apresentam um comportamento semelhante, nomeadamente na fase inicial da reação. O rendimento total dos produtos, baseado no C₆H₁₂ não depende praticamente da quantidade de substrato no sistema reacional. Mas, a velocidade de reação inicial aumenta linearmente com a concentração de ciclohexano. Para 0,25 e 0,75 mmol, observa-se um crescimento contínuo do rendimento até ao tempo de reação final, contrariamente ao que acontece com a utilização das maiores quantidades de catalisador (1 mmol e 2 mmol), em que se observa uma ligeira descida do rendimento após atingir o seu valor máximo, o que indicia que o peróxido de hidrogénio já foi totalmente consumido. Os rendimentos máximos atingidos para as quantidades de 0,25, 0,75 e 2 mmol são 13,2%, 12,8% e 11,9%, respetivamente. Estes rendimentos são atingidos mais tarde relativamente ao caso de 1 mmol de substrato.

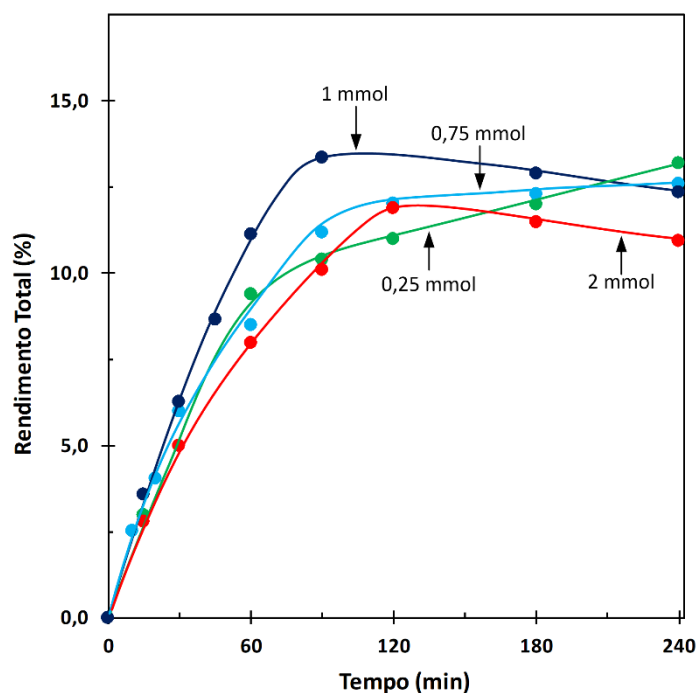


Figura 4-14 - Efeito da quantidade de substrato no rendimento total de produtos na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), C_6H_{12} (0,25-2 mmol), TFA (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

Relativamente à figura **4-15**, a velocidade de reação inicial (W_0) aumenta com o aumento da quantidade de ciclohexano de 0,5 para 2 mmol (0,2-0,8 M), apresentando uma cinética de reação de primeira ordem tal como nos casos anteriores ($R^2=0,96$).^[16,36,38]

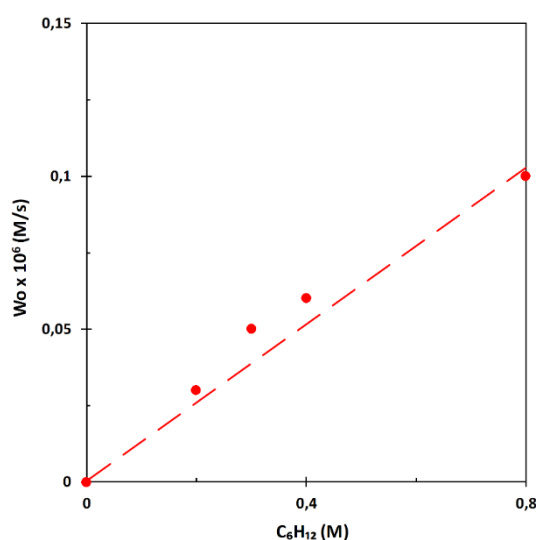


Figura 4-15 – Velocidade de reação inicial máxima (W_0) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2** ($R^2=0,96$). Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μmol), C_6H_{12} (0,25-2 mmol), TFA (50 μmol), H_2O_2 (5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 $^\circ\text{C}$).

4.1.6 EFEITO DA QUANTIDADE DE ÁGUA

Outro parâmetro alvo de estudo é a quantidade de água utilizada no sistema catalítico **2**/TFA para a oxidação do ciclohexano. Estudos realizados anteriormente mostraram que, para alguns sistemas catalisados por Cu, a H₂O tinha um enorme efeito promotor e/ou acelerador na oxidação de alcanos.^[38,46] Geralmente no processo de oxidação com peróxido de hidrogénio, a água, como parte do solvente, desempenha um papel inibidor e como tal normalmente deve ser evitada em altas concentrações.

Estudou-se a reação para uma adição de 200 µL (concentração de 4,1 M) e para 400 µL (concentração de 12,9 M) de H₂O. As curvas cinéticas dos rendimentos de produtos obtidos apresentam-se na figura 4-16 e a velocidade de reação ao longo do tempo corresponde à figura 4-16.

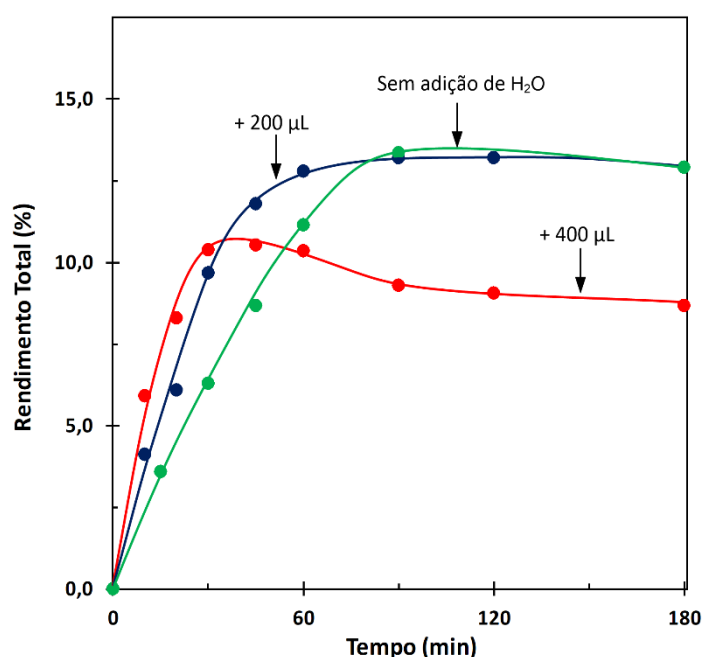


Figura 4-16 – Efeito da quantidade de água no rendimento total de produtos (ciclohexanol e ciclohexanona) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2**. Condições de reação: catalisador **2** (2,5 µmol), C₆H₁₂ (1 mmol), TFA (50 µmol), H₂O₂ (50% em H₂O, 5 mmol), H₂O adicionada (200; 400 µL), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

O aumento da concentração de água de 4,1 M (correspondente à quantidade de H₂O presente em 50% de H₂O₂ aquoso) para 12,9 M (através da introdução de H₂O adicional na mistura reacional) leva a um aumento linear da velocidade de reação inicial (W_0) em função da concentração de H₂O no sistema catalítico ($R^2=0,95$). Estes resultados indicam um envolvimento da água no passo limitante (formação de radicais hidroxilo) da oxidação de cicloalcanos.

O aumento da concentração de H₂O na mistura reacional (até 12,9 M) resulta numa queda de rendimento máximo. Este processo é mais evidente a uma alta concentração de água (12,9 M) na mistura reacional, sugerindo que uma quantidade de água adicional no sistema pode também promover reações de oxidação excessiva resultando num rendimento total mais baixo. Concentrações mais altas

de H₂O também diminuem significativamente a solubilidade do alcano na mistura reacional, afetando deste modo o rendimento de produto total.

4.1.7 EFEITO DA QUANTIDADE DO OXIDANTE (PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO)

Tal como referido anteriormente, as reações de oxidação de ciclohexano realizaram-se utilizando peróxido de hidrogénio como agente oxidante. Dessa forma, importa analisar a variação da quantidade de oxidante e a sua influência na velocidade de reação e nos rendimentos totais de produto.

De uma forma geral, em muitos sistemas catalíticos, verifica-se uma influência significativa da quantidade de peróxido de hidrogénio nos rendimentos totais de produto, que têm tendência a aumentar com o aumento da quantidade de oxidante.^[35,38,46] Dessa forma, para que se possam atingir bons rendimentos, o H₂O₂ requerido é tipicamente no dobro do excesso molar relativamente ao substrato C₆H₁₂. A utilização de elevadas quantidades de peróxido permite obter valores elevados de rendimento. No entanto, a seletividade global relativamente aos produtos principais (ciclohexanol e ciclohexanona) pode diminuir devido à utilização de um excesso de peróxido que pode ser favorável a processos de oxidação excessiva.

Estudou-se o efeito do peróxido de hidrogénio utilizando quantidades de 1,5, 3, 5 e 7,5 mmol deste oxidante, para o sistema catalítico 2/TFA. A variação do rendimento total de produtos ao longo do tempo de reação para as diferentes quantidades de H₂O₂ estudadas apresenta-se na figura 4-17.

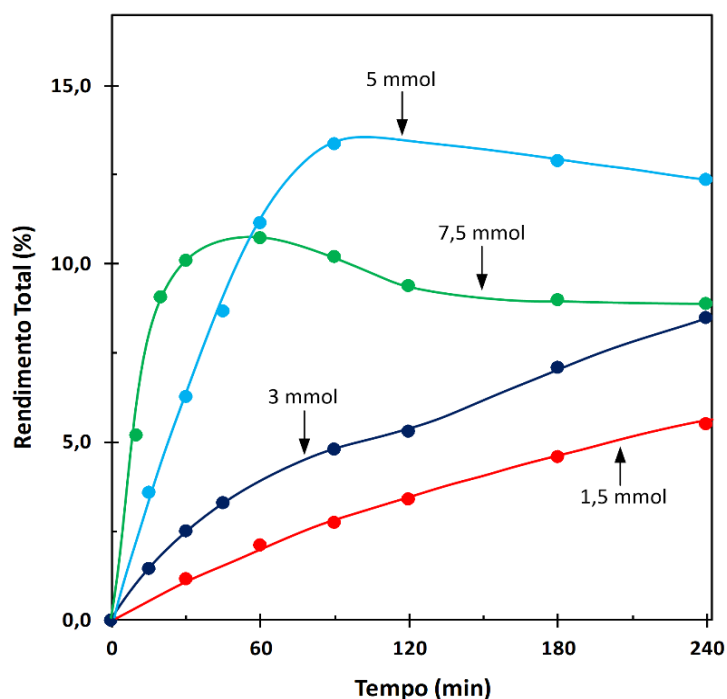


Figura 4-17 Efeito da quantidade de H₂O₂ no rendimento total de ciclohexano na oxidação de ciclohexano catalisada por 2. Condições de reação: catalisador 2 (2,5 μmol), C₆H₁₂ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (1,5-7,5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

Observando a figura 4-18, é notória a influência do peróxido de hidrogénio como oxidante nos rendimentos globais dos produtos. De uma forma geral, o aumento da quantidade de H_2O_2 traduz-se em rendimentos totais de produtos mais elevados, com uma oxidação de C_6H_{12} mais rápida e eficiente. Nos primeiros 60 minutos de reação verifica-se um crescimento mais rápido do rendimento total para as quantidades de 5 mmol e 7,5 mmol de peróxido de hidrogénio relativamente aos restantes casos. Para a quantidade de 7,5 mmol atinge-se um rendimento máximo de 10,7% ao fim de 60 minutos. Após esse período verifica-se uma diminuição do rendimento, justificada pela oxidação dos próprios produtos principais (ciclohexanol e ciclohexanona). Para a quantidade de 5 mmol de H_2O_2 atinge-se um rendimento máximo de 13,4% ao fim de 90 minutos, sendo que posteriormente esse valor estabiliza até ao fim da reação. Para as quantidades de 3 e 1,5 mmol verifica-se, de uma forma geral, um crescimento gradual do rendimento de produto durante todo o tempo de reação. Inicialmente, estas reações ocorrem mais lentamente, aumentando o seu rendimento que atinge o valor máximo de 8,5% e 6,1% ao fim de 240 minutos as quantidades de H_2O_2 de 3 e 1,5 mmol, respetivamente.

Relativamente à velocidade de reação, observa-se pela figura 4-19, que aumenta linearmente com a concentração de peróxido de hidrogénio no sistema catalítico em estudo, o que sugere uma cinética de primeira ordem ($R^2=0,95$).^[16,36,38]

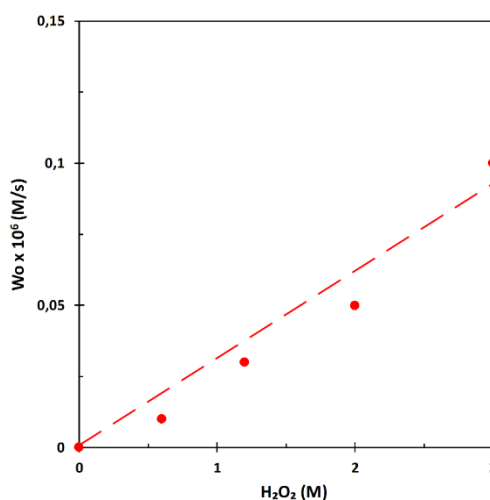


Figura 4-18 - Velocidade de reação inicial máxima (W_0) na oxidação de ciclohexano catalisada por **2** ($R^2=0,95$). Condições de reação: catalisador **2** (2,5 μ mol), C_6H_{12} (1 mmol), TFA (50 μ mol), H_2O_2 (1,5-7,5 mmol), CH_3CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

4.2 OXIDAÇÃO DE PROPANO

Avaliou-se a atividade dos mesmos sistemas catalíticos para a oxidação do alceno gasoso, propano, nos correspondentes álcoois, cetona e aldeído. A oxidação de propano constitui uma das abordagens mais promissoras e importantes na catálise devido à abundância deste hidrocarboneto

como *C₃-feedstock* e ao elevado número de produtos úteis formados.^[35,37-42] Sob determinadas condições, o propano pode ser oxidado numa mistura de isopropanol, acetona, n-propanol e propanal (figura 4-20).

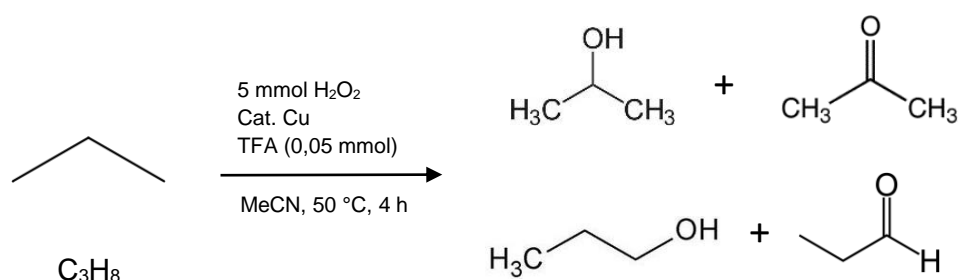


Figura 4-19 - Oxidação de propano e produtos finais formados (propanal, acetona, isopropanol e n-propanol).

A tabela 4-3 apresenta os valores dos rendimentos dos produtos obtidos na oxidação do propano para os sistemas catalíticos em estudo 1-7/TFA.

Tabela 4-3 – Rendimentos de produtos obtidos em reações de oxidação de propano catalisadas por 1-7.^a

Catalisador	η (%) - Produtos				
	Isopropanol	Acetona	n-propanol	Propanal	Total
1	1,8	3,4	1,1	0,8	7,1
2	2,7	4,2	1,4	0,9	9,1
3	5,1	3,1	2,2	0,8	11,2
4	2,8	3,4	1,2	0,6	8,0
5	4,7	2,7	2,2	0,5	10,1
6	4,2	3,0	1,9	0,7	9,8
7	2,2	3,0	1,2	0,9	7,3

^a Condições de reação: catalisadores 1-7 (2,5 μmol), TFA (50 μmol), C_3H_8 (3 atm), H_2O_2 (5 mmol), MeCN (até 2,5 mL de volume total), tempo de reação (4 h), T (50 $^\circ\text{C}$), num reator de 20 mL de capacidade.

Para os diferentes catalisadores testados, não existem diferenças muito significativas do valor do rendimento total de produtos. Verifica-se que o rendimento total dos produtos se encontra numa gama de valores próximos, entre 7% e 11%, sendo que o maior valor obtido corresponde a 11,2% com a utilização do catalisador 3.

Por outro lado, observa-se que a acetona e o isopropanol são os produtos com maiores rendimentos, justificado pela ativação do carbono secundário. O catalisador 2 permite obter um rendimento de 4,2% para a acetona. O valor mais elevado para o isopropanol é de 5,1% para o catalisador 3. Os rendimentos de propanal são inferiores a 1%.

Os sistemas em estudo apresentam assim boa atividade catalítica no que diz respeito à oxidação de propano. Os rendimentos totais obtidos (até 11%) são bastante altos para a oxidação de propano em condições suaves, dado que o propano é um substrato muito inerte.^[1-5] Na figura **8-16** do anexo **8.3**, encontra-se representado o cromatograma típico obtido para a oxidação de propano correspondente catalisada por **2**, com identificação dos picos correspondentes aos produtos formados.

4.3 SELETIVIDADE E MECANISMO

O estudo da natureza das espécies oxidantes reativas e do mecanismo de reação prosseguiu com o teste da oxidação de diferentes alcanos lineares e ramificados, na presença dos sistemas catalíticos anteriormente referenciados.

4.3.1 INVESTIGAÇÃO DE DIFERENTES PARÂMETROS DE SELETIVIDADE NA OXIDAÇÃO DE ALCANOS

Os complexos de cobre **1-5** foram testados na oxidação dos substratos *n*-heptano, metilciclohexano (MCH), adamantano e *cis*-dimetilciclohexano (*cis*-DMCH), utilizando H₂O₂ como oxidante, tendo como objetivo estudar os seguintes parâmetros de seletividade: regioseletividade, seletividade de ligação e estereoseletividade.^[35]

Para todos os casos, verifica-se que a oxidação do *n*-heptano ocorre sem preferência específica por qualquer átomo de carbono secundário da cadeia deste hidrocarboneto, o que determina parâmetros de regioseletividade relativamente baixos, C(1):C(2):C(3):C(4) = 1:4:5:8 para **1**, 1:5:5:7 para **2**, 1:5:5:8 para **3** e **4**, 1:6:6:8 para **5** (tabela **4-4**). Estes valores são típicos de sistemas que envolvem a participação de espécies oxidantes preferencialmente indiscriminadas e poderosas, tais como os radicais hidroxilo, na oxidação de alcanos.^[35, 38-40]

A oxidação de metilciclohexano, permite conferir sobre o parâmetro de seletividade de ligação normalizado. Tal como apresentado na tabela **4-4**, os resultados obtidos de 1°:2°:3° = 1:5:19, 1:5:14, 1:5:10, 1:6:15 e 1:6:13 para os sistemas catalíticos **1-5**/TFA, respetivamente, permitem concluir que o carbono secundário é cinco ou seis vezes mais ativo que o primário e o carbono terciário é ainda mais ativo que o primário (10-19 vezes). Dessa forma, sugere-se que a oxidação do átomo de C terciário ocorre com alguma preferência relativamente aos átomos de C secundários. Tal como no caso da oxidação de *n*-heptano, os valores dos parâmetros são típicos para o envolvimento dos radicais hidroxilo na oxidação de alcanos.

O parâmetro de seletividade de ligação também é determinado pela oxidação de adamantano, através do rácio entre os isómeros de álcoois secundários e terciários formados (2°:3°). Para os catalisadores **1-5** obtiveram-se os parâmetros 2°:3° = 1:4, 1:3,6, 1:4,5, 1:3,6 e 1:3,1, respetivamente. Esses valores encontram-se inseridos na gama de 1:3,6 – 1:4,5, indicando um comportamento semelhante ao registado para o parâmetro de seletividade de ligação normalizado no caso na oxidação

de metilciclohexano, ou seja, suportam a existência de um mecanismo radical com radicais hidroxilo.^[35, 39-40]

A oxidação do substrato *cis*-dimetilciclohexano dá indicação sobre a estereoselectividade através do parâmetro correspondente ao rácio *trans/cis* (tabela 4-4). Os valores obtidos para os catalisadores 1, 2, 3, 4 e 5 são 0,9, 0,8, 0,9, 1,1 e 0,9, respetivamente. Tal como nos parâmetros de seletividade anteriormente estudados, estes valores são próximos da unidade, o que indica que não é possível manter a posição *cis* e a reação ocorre com rotação. O facto de os valores serem baixos, também sugere o envolvimento de radicais hidroxilo como espécies oxidantes ativas.^[35, 38-40]

Tabela 4-4 - Parâmetros de seletividade na oxidação de vários alcanos catalisada por 1-5.^a

Parâmetro Seletividade	Catalisador				
	1	2	3	4	5
Regioseletividade ^b C(1):C(2):C(3):C(4) (n-heptano)	1:4:5:8	1:5:5:7	1:5:5:8	1:5:5:8	1:6:6:8
Seletividade de ligação ^c 1°:2°:3° (metilciclohexano)	1:5:15	1:5:19	1:5:10	1:6:13	1:5:15
2°:3° (adamantano) ^d	1:4	1:3,6	1:4,5	1:3,6	1:3,1
Estereoseletividade ^e <i>trans/cis</i> (<i>cis</i> -dimetilciclohexano)	0,9	0,8	0,9	1,1	0,8

^a Condições de reação: catalisadores 1-5 (2,5 μmol), TFA (50 μmol), alcano (1 mmol), H₂O₂ (5 mmol), MeCN (até 2,5 mL de volume total), tempo de reação (3 h), T (50 °C). Todos os parâmetros foram calculados com base nos rácios de álcoois isoméricos. Os parâmetros foram normalizados, ou seja, recalculados tendo em conta o número de átomos de hidrogénio de cada átomo de carbono.

^b Parâmetros de regioselectividade C(1):C(2):C(3):C(4) correspondem às reatividades relativas dos átomos de hidrogénio dos carbonos 1, 2, 3 e 4 da cadeia de n-heptano.

^c Parâmetros de seletividade de ligação 1°:2°:3° correspondem às reatividades relativas normalizadas dos átomos de hidrogénio nos átomos de carbono primário, secundário e terciário de metilciclohexano.

^d Parâmetros 2°/3° são as reatividades normalizadas relativas dos átomos de hidrogénio nos átomos de carbono terciário e secundário de adamantano, determinadas pelo rácio de isómeros de álcool secundário e terciário formados.

^e Parâmetro *trans/cis* definido como o rácio dos isómeros de álcool terciário formados com orientação *cis* e *trans* dos grupos metilo.

4.3.2 MECANISMO

Resumindo todos os dados analisados sobre os parâmetros de seletividade, os aspectos relativos à cinética e tendo ainda em consideração a informação obtida na literatura sobre o estudo de sistemas catalíticos de cobre,^[35-41,46] é possível propor o mecanismo de reação geral para a oxidação de alcanos catalisada por complexos de cobre através do H₂O₂, com formação de alquilhidroxiperóxidos (ROOH), álcoois (ROH) e cetonas (R=O') (figura 4-21).

Numa primeira etapa, o H₂O₂ forma um aduto com o complexo de cobre produzindo intermediários de cobre através da coordenação de H₂O₂. Seguidamente os radicais HO· (hidroxilo) são libertados e reagem com o alcano para formarem os radicais alquilo R'. Por sua vez, esses radicais reagem com O₂, proveniente por exemplo a partir do ar ou da decomposição de H₂O₂, formando os radicais organoperóxidos, ROO·. Estes são seguidamente reduzidos pela espécie LCu(I) ao anião correspondente e posteriormente transformado em alquilo hidroxiperóxido, ROOH, que constitui o produto intermediário primário. Esses produtos sofrem decomposição (no decurso da reação dos processos com complexo Cu como catalisador), fornecendo os radicais RO· (alcóxi) e ROO· (alquilperóxido). O radical RO· por reação com o alcano (RH) e o ROO· que sofre dismutação, formam os correspondentes álcoois (ROH) e cetonas (R'=O), como produtos finais.^[35-41,46]

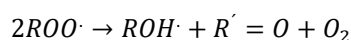
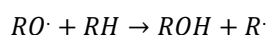
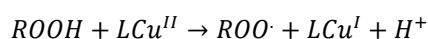
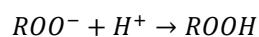
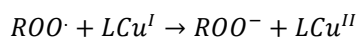
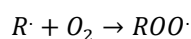
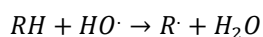
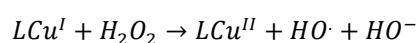
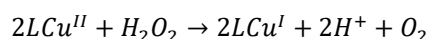


Figura 4-20 – Mecanismo geral da reação de oxidação de alcanos catalisada por compostos de cobre.

Adaptado de [37].

5 HIDROCARBOXILAÇÃO CATALÍTICA DE ALCANOS EM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Para além das reações de oxidação de cicloalcanos por H_2O_2 , também se estudou a atividade catalítica dos compostos **1-7** através da hidrocarboxilação suave de alcanos, outra reação de funcionalização de alcanos.^[1-3,17] O alcano C_n reage com o CO (fonte carbonilo) e H_2O (fonte hidroxilo) na presença de peroxidissulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), que funciona como oxidante, formando um ácido carboxílico ($\text{C}_n\text{-COOH}$) com mais um átomo de carbono, C_{n+1} , como produto principal (figura **5-1**).

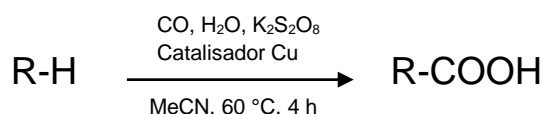


Figura 5-1 – Hidrocarboxilação de alcanos C_n para ácidos carboxílicos C_{n+1} .

Através deste método obtém-se uma conversão eficiente e direta de alcanos C_n em ácido carboxílico a temperaturas relativamente baixas, além de também apresentar como vantagens a eliminação do uso de TFA como solvente e a ocorrência da reação em meio aquoso na ausência de solvente ácido (utiliza uma mistura de solventes $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$). Foram utilizados diferentes tipos de alcanos para mostrar a versatilidade do tipo de substrato nas reações de hidrocarboxilação estudadas.

Contrariamente às reações de oxidação, as reações de hidrocarboxilação de alcanos na presença de compostos de cobre não requerem um promotor ácido. O monóxido de carbono é tipicamente introduzido na mistura reacional em excesso relativamente ao substrato de forma a gerar rendimentos de produto mais elevados. O uso de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ é também indispensável, uma vez que atua tanto como um iniciador radical como um oxidante, e as reações de hidrocarboxilação não ocorrem na sua ausência ou na sua substituição por outros compostos como o O_2 , H_2O_2 ou $t\text{-BuOOH}$.^[35,38]

Para além dos ácidos carboxílicos, também podem ser formados produtos minoritários como as cetonas cíclicas e álcoois, que resultam das reações de oxidação de alcanos que ocorrem paralelamente.

5.1 HIDROCARBOXILAÇÃO DE CICLOALCANOS

Foram utilizados diferentes tipos de alcanos para apresentar a versatilidade do substrato no processo de hidrocarboxilação. Os catalisadores multicobre **1-7** foram testados na hidrocarboxilação de alcanos cíclicos $\text{C}_5\text{-C}_8$ (ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano e ciclooctano) e do alcano gasoso (propano).

A hidrocarboxilação de cicloalcanos $\text{C}_5\text{-C}_8$ leva à formação de ácidos cicloalcanocarboxílicos. Neste caso, é detetada a formação de um único produto da hidrocarboxilação (ácido carboxílico) uma

vez que o cicloalcano contém apenas um único tipo de átomos de carbono. Além dos ácidos carboxílicos, também se observou a formação de produtos secundários (álcoois e cetonas) como produtos de oxidação.

Os resultados obtidos para as reações de carboxilação para os sistemas catalíticos estudados encontram-se na figura **5-2**. Os rendimentos dos produtos obtidos para cada catalisador são apresentados em % molar e foram calculados com base nos substratos alcanos.

O ciclopentano e o ciclohexano, considerados os substratos mais reativos utilizados nas reações de hidrocarboxilação, levam à formação maioritária dos ácidos ciclopentanocarboxílico e ciclohexancarboxílico, respetivamente. Como resultado da oxidação parcial de cicloalcanos, as cetonas cíclicas e álcoois correspondentes são formados como produtos minoritários.

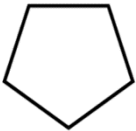
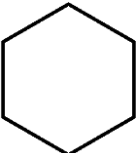

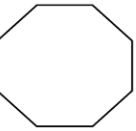
No caso das reações com o ciclopentano, são formados os produtos ácidos, álcoois e cetonas cíclicas, com rendimentos aproximados totais que variam entre os 25% e os 35%, sendo que a contribuição mais significativa para esse rendimento total pertence ao ácido ciclopentanocarboxílico. A atividade mais elevada foi obtida para o complexo **1**, atingindo um rendimento total de 35% e um rendimento de ácido C_5H_9COOH de 31%.

Para a utilização do ciclohexano como substrato, foram obtidos rendimentos globais mais elevados relativamente aos outros substratos, com uma gama que varia entre 27% e 47%, sendo que o produto que se forma em maior quantidade é indiscutivelmente o ácido ciclohexancarboxílico. Neste caso, o catalisador que apresenta maior atividade catalítica foi o **7** (rendimento total de 47%), em que o ácido é formado com um rendimento de 45%.

Para o cicloheptano e ciclooctano, os rendimentos totais são na sua generalidade superiores aos rendimentos obtidos para o ciclopentano, ou seja, todos os catalisadores apresentam uma maior atividade catalítica perante a utilização do cicloheptano e ciclohexano como substratos, do que com a aplicação do ciclopentano. Os rendimentos mais elevados foram observados para o composto **4**, com valores de 27% e 14% de $C_7H_{13}COOH$ e $C_8H_{15}COOH$, respetivamente.

Observa-se também que o rendimento dos produtos minoritários álcoois e cetonas é superior para os hidrocarbonetos de maior tamanho, cicloheptano e ciclooctano. Os valores de rendimento variam entre 0,3% e 4,1% para C_5H_{10} e C_6H_{12} , aumentando até 13% e 23% para C_7H_{14} e C_8H_{16} , respetivamente. Na figura **8.15** do anexo 8.3 encontra-se representado o cromatograma típico da carboxilação do ciclohexano catalisada por **4**.

Figura 5-2 - Hidrocarboxilação de alcanos cíclicos C₅-C₈ catalisada por 1-7.^a

Substrato	Catalisador	Rendimento (%)			
		Ácido Cicloalcanocarboxílico	Cetona Cíclica	Álcool Cíclico	Total
Ciclopentano 	1	30,9	3,1	0,8	34,7
	2	21,0	2,7	1,1	24,8
	3	21,9	4,1	0,4	26,4
	4	27,1	3,5	0,8	31,4
	5	21,9	4,1	0,4	26,4
Ciclohexano 	1	41,4	1,5	0,3	43,2
	2	42,9	2,6	0,6	46,1
	3	25,0	1,7	0,4	27,2
	4	40,0	2,4	0,5	42,8
	5	25,0	1,7	0,4	27,2
	6	30,0	1,4	0,5	31,9
	7	45,0	1,4	0,5	46,6
Cicloheptano 	1	22,5	10,9	3,6	37,1
	2	22,4	9,1	3,5	35,1
	3	21,1	9,3	2,5	32,8
	4	27,3	10,4	3,1	40,9
	5	15,1	10,0	2,0	28,0
Ciclooctano 	2	10,2	11,4	7,5	29,1
	3	7,1	6,2	9,8	23,0
	4	14,2	10,8	11,8	36,9
	5	6,6	6,9	10,9	24,5

^a Condições de reação: catalisadores 1-7 (2,5 μmol), cicloalcano (1 mmol), H₂O (2 mL)/MeCN (4 mL), p(CO) =20 atm, K₂S₂O₈ (1,5 mmol), tempo de reação (4 h), T (60 °C), num reator de 20 mL de capacidade.

5.2 HIDROCARBOXILAÇÃO DE PROPANO

Relativamente à reação de hidrocarboxilação de propano, aplicaram-se os catalisadores 1-4 para verificar a sua atividade catalítica. Os compostos catalisam a hidrocarboxilação de propano a ácido 2-metilpropanoico e ácido butanoico (figura 5-3). Os rendimentos obtidos para os produtos, ácido 2-metilpropanoico e ácido butanoico, encontram-se na tabela 5-1.

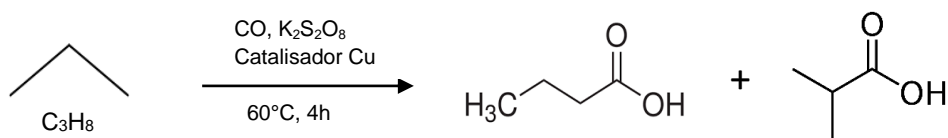


Figura 5-3 – Hidrocarboxilação de propano e produtos formados (ácido butanoico e ácido 2-metilpropanóico).

Tabela 5-1 – Hidrocarboxilação de propano catalisada por 1-4.^a

Substrato	Catalisador	Rendimento (%)		
		Ácido 2-metilpropanóico	Ácido n-butanóico	Total (%)
Propano	1	28,2	5,7	33,9
	2	23,1	4,8	27,9
	3	28,2	5,7	33,9
	4	33,3	6,7	40,1

^aCondições de reação: catalisadores **1-4** (2,5 μmol), propano (3 atm), H_2O (2 mL)/MeCN (4 mL), $p(\text{CO}) = 20$ atm, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1,5 mmol), tempo de reação (4 h), T (60 $^\circ\text{C}$), num reator de 20 mL de capacidade.

Todos os catalisadores mostraram uma boa atividade catalítica. O ácido 2-metilpropanóico é preferencialmente formado relativamente ao outro produto ácido n-butanóico, uma vez que o átomo de C secundário do propano é mais ativo relativamente aos dois carbonos primários. Os rendimentos mais elevados são atingidos para o ácido 2-metilpropanóico, com valores que variam aproximadamente entre 23% e 33%. Para o ácido n-butanóico, os valores variam entre 4,8% e 6,7%. O rendimento total mais elevado é atingido para o catalisador **4** com um valor de 40,1%, possuindo assim uma atividade catalítica mais elevada. Por sua vez, o valor mais baixo diz respeito ao catalisador **2**, com um rendimento total de 27,9%.

5.3 MECANISMO

Com base nos dados experimentais obtidos e tendo em consideração a extensa informação proveniente da literatura^[39,41] relativa aos mecanismos propostos para as reações de hidrocarboxilação de vários alcanos $\text{C}_5\text{-C}_8$ catalisadas por compostos de cobre em meio de MeCN/ H_2O , é possível propor os passos a seguir descritos para o mecanismo simplificado que envolve radicais livres (figura **5-4**):

- (1) – A hemólise de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ forma os radicais sulfato $\text{SO}_4^{\cdot-}$;
- (2) – Estes radicais retiram o átomo de H do alcano (R-H) formando os radicais alquilo R^{\cdot} ;
- (3) – Carbonilação dos radicais R^{\cdot} pelo CO formando os radicais acilo, RCO^{\cdot} ;

- (4) – Oxidação dos radicais acilo, $RCO\cdot$, pelas espécies de $Cu(II)$ para formar os catiões acilo, RCO^+ (através do par redox Cu^{II}/Cu^I) e regeneração da forma Cu^{II} após a oxidação de Cu^+ pelo $K_2S_2O_8$;
- (5) – Hidrólise dos catiões acilo, RCO^+ , para formar os correspondentes ácidos carboxílicos.

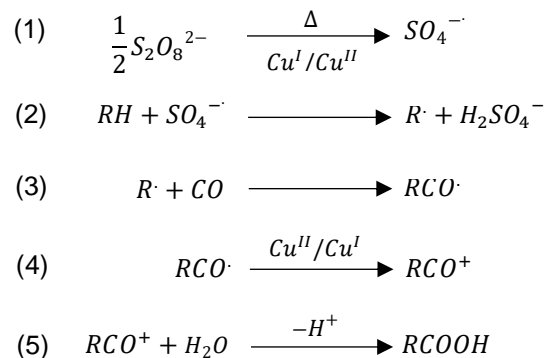


Figura 5-4 – Mecanismo simplificado para a hidrocarboxilação de alcanos (RH) a ácidos carboxílicos (RCOOH) catalisada por compostos de cobre. Adaptado de [37].

A hipótese da participação de radicais livres no mecanismo é ainda reforçada pelos parâmetros de regioseletividade obtidos anteriormente.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, foi realizada a síntese de oito novos compostos de coordenação de cobre(II): os complexos de coordenação discretos 0D: **(1)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-ba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(2)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fhba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(3)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fmmba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(4)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-thba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(5)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fnba})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e **(6)** - $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-fcba})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e os polímeros de coordenação 1D: **(7)** - $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-fcba})]_n$ e **(8)** - $[\text{Cu}(\mu\text{-hfa})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (capítulo 2).

A síntese foi efetuada com sucesso recorrendo ao método *self-assembly* a partir de um ligando principal, o ácido N,N-bis(2-hidroxi-etil)-2-amino-etanosulfónico, H₃bes, e de diferentes ácidos carboxílicos que correspondem aos ligandos auxiliares, no caso de **1-6** ou ligandos principais no caso de **7 e 8**: ácido benzóico (Hba), ácido 4-hidroxi-benzóico (Hfhba), ácido 4-metoxi-benzóico (Hfmmba), ácido 3-hidroxi-benzóico (Hthba), ácido 4-nitro-benzóico (Hfnba), ácido 4-cloro-benzóico (Hfcba) e ácido homoftálico (H₂hfa).

Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de IV, AE, ESI-MS, sendo que através da difração de raios-X de monocristais foi possível concluir que os compostos **1-6** apresentam estruturas cristalinas semelhantes, constituídas por unidades moleculares neutras de tetracobre (II), com a fórmula geral $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Hbes})_3(\mu\text{-H}_2\text{bes})(\mu\text{-carboxilato})]$. O composto **7** foi obtido como um produto secundário no decurso da síntese do complexo **6**, e cuja repetição infinita dos blocos de construção leva à formação de um polímero de coordenação 1D, com uma estrutura em cadeia tubular. O composto **8** também se apresenta com uma rede metal-orgânica 1D, embora seja constituído por um sistema tetrahomoftalato de dicobre(II) que se arranja na conformação de “*paddle-wheel*” (capítulo 3).

Foi demonstrado (capítulo 4) que os compostos discretos **1-6** atuam como catalisadores homogêneos eficientes e versáteis na oxidação suave, através de H₂O₂ aquoso e em meio MeCN/H₂O ácido, de vários alcanos cíclicos para formar os correspondentes álcoois e cetonas. Relativamente à aplicação do ciclohexano como substrato modelo em condições reacionais tipicamente usadas, o sistema catalítico **5/TFA** apresenta uma atividade mais alta (rendimento total de 18,3%).

O estudo da influência do tipo de ácido promotor permite concluir que o TFA é o mais ativo na globalidade dos casos estudados. O composto **5** exibe uma atividade superior, resultando em rendimentos máximos de produto de 34,5% e 27,3% para a oxidação do cicloheptano e do ciclooctano, respetivamente. Foram estes os substratos mais reativos para a utilização de todos os catalisadores testados.

Além da oxidação de alcanos, também se verificou a eficiência dos catalisadores **1-7** nas reações de hidrocarboxilação de cicloalcanos C₅-C₈, na presença de CO, K₂S₂O₈ e H₂O, originando como produtos principais os ácidos cicloalcanocarboxílicos e como produtos secundários as cetonas e álcoois cíclicos que resultam das reações de oxidação adicionais (capítulo 5). Todos os catalisadores apresentam uma maior atividade catalítica perante a utilização do cicloheptano e ciclohexano como substratos. No caso do ciclohexano, o catalisador que apresenta maior atividade catalítica é o **7**, sendo que o ácido ciclohexanocarboxílico é formado com um rendimento de 45%. Para o substrato cicloheptano, o rendimento mais elevado foi observado para o composto **4**, com um valor de 27% de

$C_7H_{13}COOH$. No caso da hidrocarboxilação de propano, o catalisador **4** é o que apresenta atividade catalítica mais elevada com a formação de ácido 2-metilpropanóico com um rendimento de 33%. Neste trabalho, observa-se que os rendimentos totais obtidos são muito elevados para a oxidação e hidrocarboxilação de alcanos, tendo em consideração as condições suaves (baixas temperaturas) e o facto de os substratos aplicados serem muito inertes.

Neste trabalho, além da síntese dos compostos **1-8**, foram efetuadas bastantes tentativas de síntese (cerca de 130), tendo-se obtido vários compostos que aguardam a sua caracterização. Estas tentativas envolveram a utilização de nitrato de cobre e nitrato de prata como fonte de metal, os aminoálcoois N-benziletanolamina (BAE), triisopropanolamina (IPA) ou dimetiletanolamina (DMEA) como exemplos de ligandos principais e vários ácidos carboxílicos como ligandos auxiliares, que incluem entre outros, os ácidos tereftálico, 1-adamantanocarboxílico, nicotínico, naftóico, mandélico ou aminobenzóico.

A investigação da funcionalização oxidativa de alcanos em condições suaves através de novos catalisadores derivados de cobre e outros metais de transição, sintetizados a partir de H_3bes e outros aminoálcoois simples e de baixo custo que atuem como blocos de construção N,O versáteis para a síntese por *self-assembly*, assim como a avaliação da sua atividade catalítica, é certamente uma via a ter em consideração para estudos futuros. Esta direção de investigação tem assim como foco a proposta de novas redes metal-orgânicas funcionais para aplicação como catalisadores heterogéneos na funcionalização oxidativa de alcanos em condições suaves.

7 REFERÊNCIAS

1. *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis*, ed. P. J. Pérez, Springer, 2012.
2. *C-H Bond Activation in Organic Synthesis*, ed. J. J. Li, CRC Press, 2015.
3. *Activation and Functionalization of C-H Bonds*, ed. K. I. Goldberg and A. S. Goldman, ACS Symposium Series, ACS, 2004, vol. 885.
4. G.A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, 2003.
5. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1999–2013.
6. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Wiley, New York, 2004.
7. McMurry, John. *Organic Chemistry*, 6th ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2004.
8. M. F. Ali, B. M. El Ali, J. G. Speight: *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals. Introduction: An Overview of the Chemical Process Industry and Primary Raw Materials*, McGraw-Hill Professional, 2005.
9. H. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2nd ed., Wiley, New York, 2004.
10. U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinace, E.L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001, 211, 1.
11. G.B. Shul'pin, *Mini-Rev. Org. Chem.* 2009, 6, 95.
12. M.M. Díaz-Requejo, P.J. Pérez, *Chem. Rev.* 2008, 108, 3379.
13. A.A. Fokin, P.R. Schreiner, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1551.
14. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 1997, 97, 2879.
15. Dr. James G. Speight, *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, Butterworth-Heinemann, 2017.
16. A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Acad. Publ., 2000.
17. J.J. Li (Ed.), *C-H Bond Activation in Organic Synthesis*, CRC Press, 2015.
18. R. Mukherjee, in: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 6, 2nd ed., Elsevier, Dordrecht, 2003.
19. P.J. Pérez (Ed.), *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis*, Springer, 2012.
20. G.B. Shul'pin, in: M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, vol. 2, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim/New York, 2004, p. 215.
21. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.

22. G. Evano, N. Blanchard (Eds.), *Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions*, Wiley, 2013.
23. A. Alexakis, N. Krause, S. Woodward (Eds.), *Copper-Catalyzed Asymmetric Synthesis*, Wiley, 2013.
24. *Bioinorganic Chemistry of Copper*, ed. K. D. Karlin and Z. Tyeklar, Springer, 2012.
25. K.D. Karlin, S. Itoh, S. Rokita (Eds.), *Copper-Oxygen Chemistry*, Wiley, 2011.
26. M.Lismont, L.Dreesen and S. Wuttke, *Metal-Organic Framework Nanoparticles in Photodynamic Therapy: Current Status and Perspectives*, 2017, 1606314.
27. F. Joo, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Springer, 2006.
28. *Catalysis for Sustainability: Goals, Challenges, and Impacts*, ed. T. P. Umile, CRC Press, 2015.
29. J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd edition, Wiley, 2015.
30. *Bio-inspired Catalysts*, ed. T. R. Ward, Springer, 2009.
31. D. Duprez and F. Cavani, *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, World Scientific, 2014.
32. J.-E. Bäckvall (Ed.), *Modern Oxidation Methods*, Wiley, 2011.
33. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, ed. G. Strukul, Springer, 1992.
34. P.G. Andersson (Ed.), *Innovative Catalysis in Organic Synthesis: Oxidation, Hydrogenation, and C-X Bond Forming Reactions*, Wiley, 2012.
35. A.M. Kirillov, M.V. Kirillova, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 2742.
36. A.M. Kirillov, G.B. Shul'pin, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 733.
37. M.V. Kirillova, A.M. Kirillov, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 9485.
38. T.A. Fernandes, V. André, A.M. Kirillov, M.V. Kirillova, *J. Mol. Catal. A*, 2017, 426, 357.
39. M.V. Kirillova, A.M. Kirillov, A.N.C. Martins, C. Graiff, A. Tiripicchio, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem*, 2012, 51, 5224.
40. M.V. Kirillova, C.I.M. Santos, V. André, T.A. Fernandes, S.S.P. Dias, A.M. Kirillov, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, 4, 968.
41. A.M. Kirillov, J.A.S. Coelho, M.V. Kirillova, M.F.C.G. da Silva, D.S. Nesterov, K.R.Gruenwald, M.Haukka, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6390.
42. B. M. Ahmed, B. R. Szymczyna, S. Jianrattanasawat, S. A. Surmann, G. Mezei, *Chem. – Eur. J.*, 2016, 22, 5499.
43. A. K. Kostopoulos, A. D. Katsenis, J. M. Frost, V. G. Kessler, E. K. Brechin, G. S. Papaefstathiou, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 15002.

44. E. Chalkidou, F. Perdih, I. Turel, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, 113, 55.
46. T. A. Fernandes, C. I. M. Santos, V. André, J. Kłak, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 125.
47. S. S. P. Dias, M. V. Kirillova, V. André, J. Kłak, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 5204.
48. G. B. Shul'pin, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 12794.
49. G. B. Shul'pin, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 4217.
50. G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 189, 39.
51. S. Gupta, M. V. Kirillova, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 8601.
52. A. M. Kirillov, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2071.
53. Bruker Analytical Systems: Madison, WI, 2005
54. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 115
55. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 2008, A64, 112.
56. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
57. V. A. Blatov, *IUCr Comp. Comm. Newslett.*, 2006, 7, 4

8 ANEXOS

8.1 ESPECTROS DE IV DOS COMPOSTOS

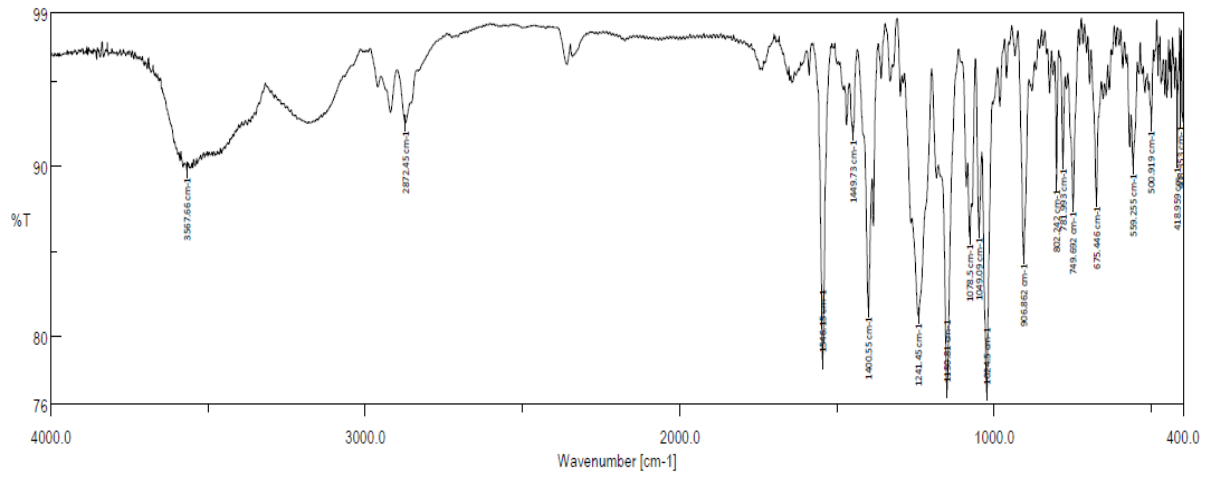


Figura 8-1 – Espectro de IV do composto 1.

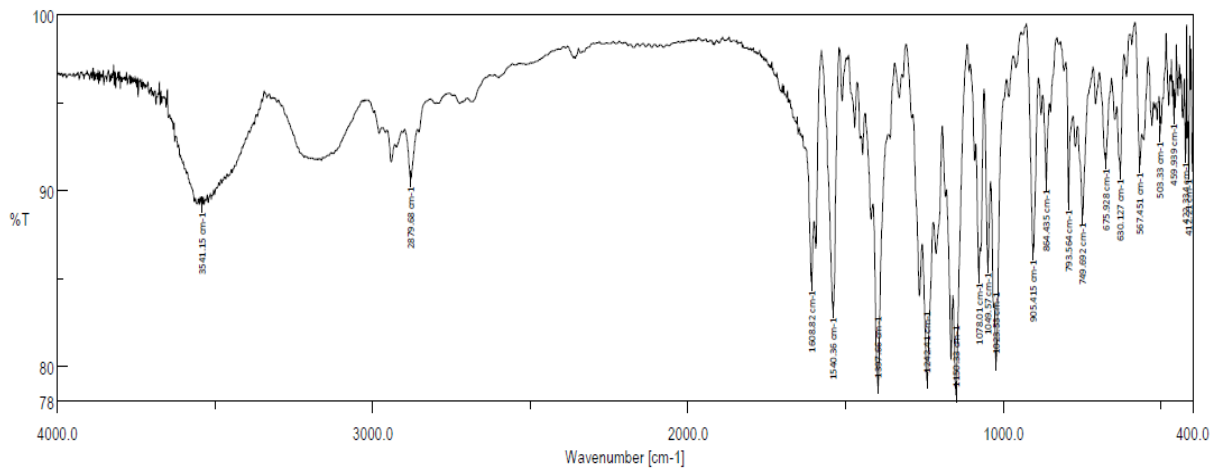


Figura 8-2 – Espectro de IV do composto 2.

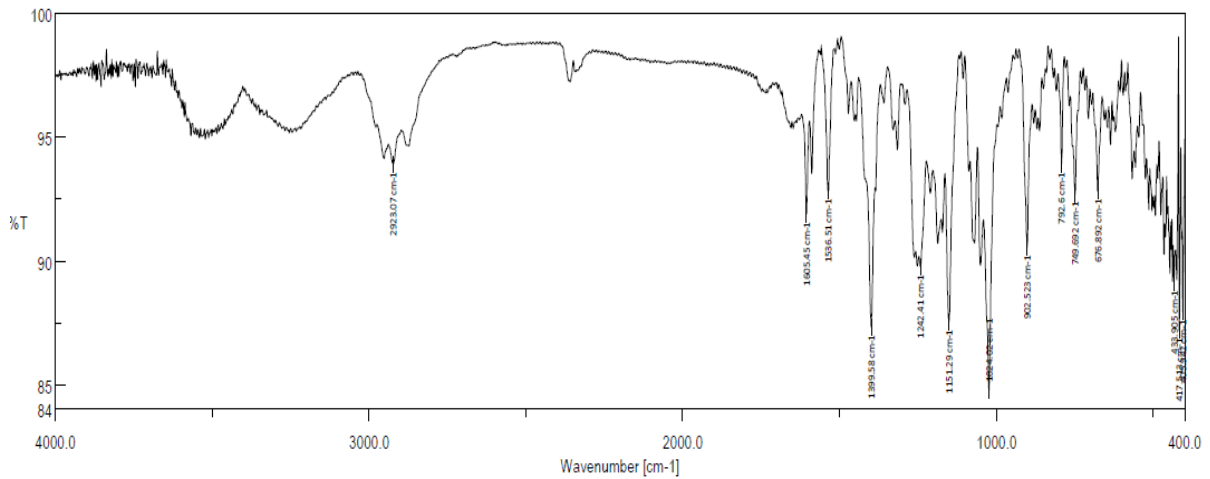


Figura 8-3 – Espectro de IV do composto 3.

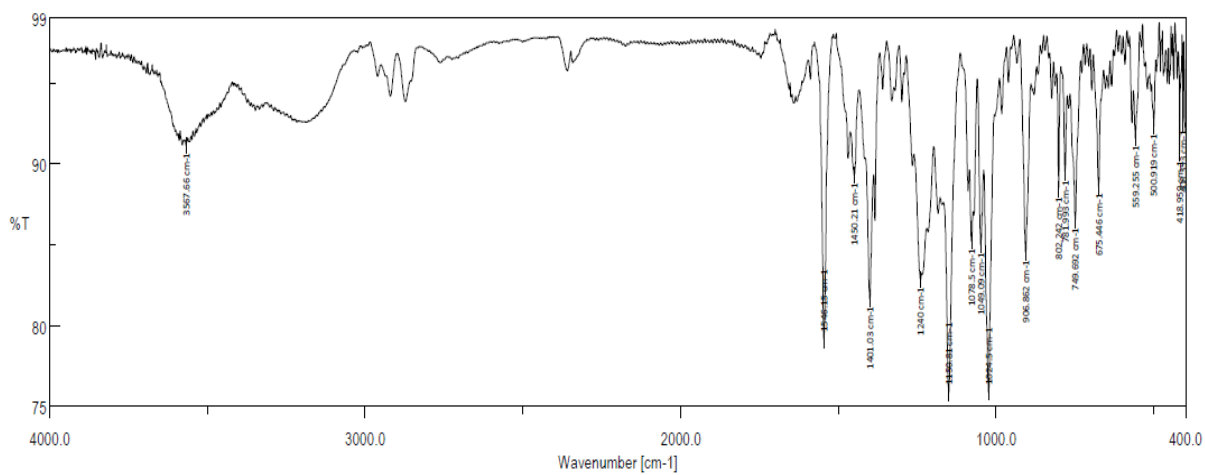


Figura 8-4 – Espectro de IV do composto 4.

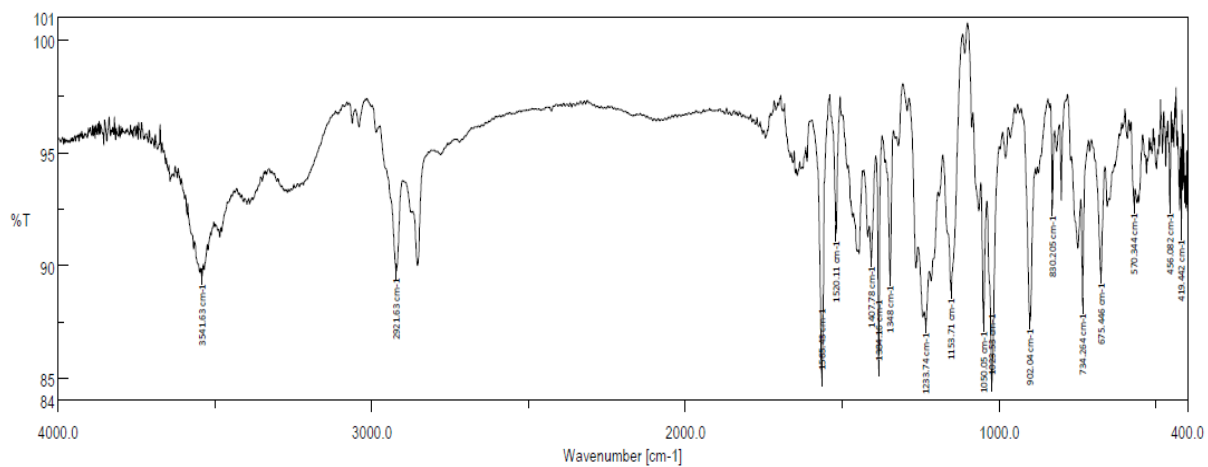


Figura 8-5 – Espectro de IV do composto 5.

Figura 8-5 – Espectro de IV do composto 5.

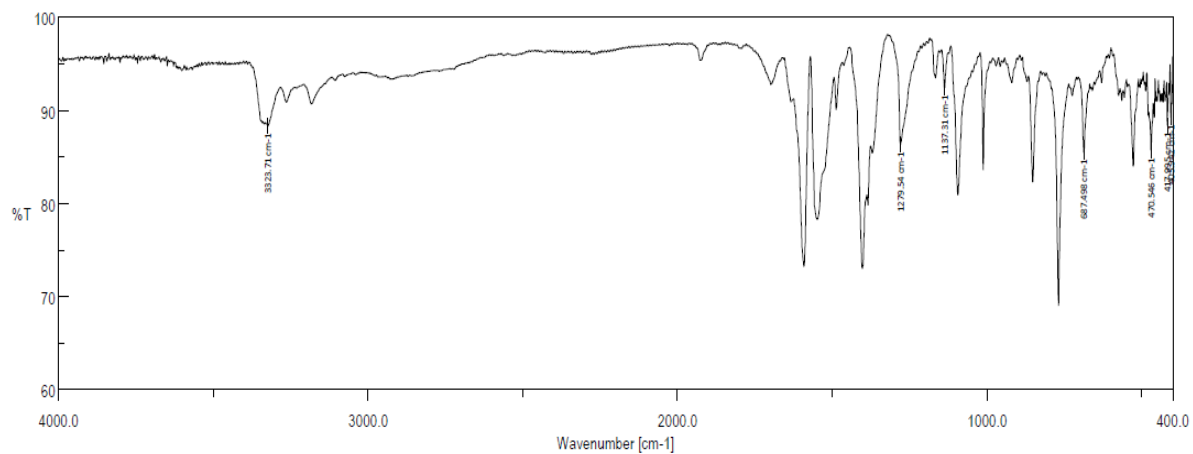


Figura 8-6 – Espectro de IV do composto 6.

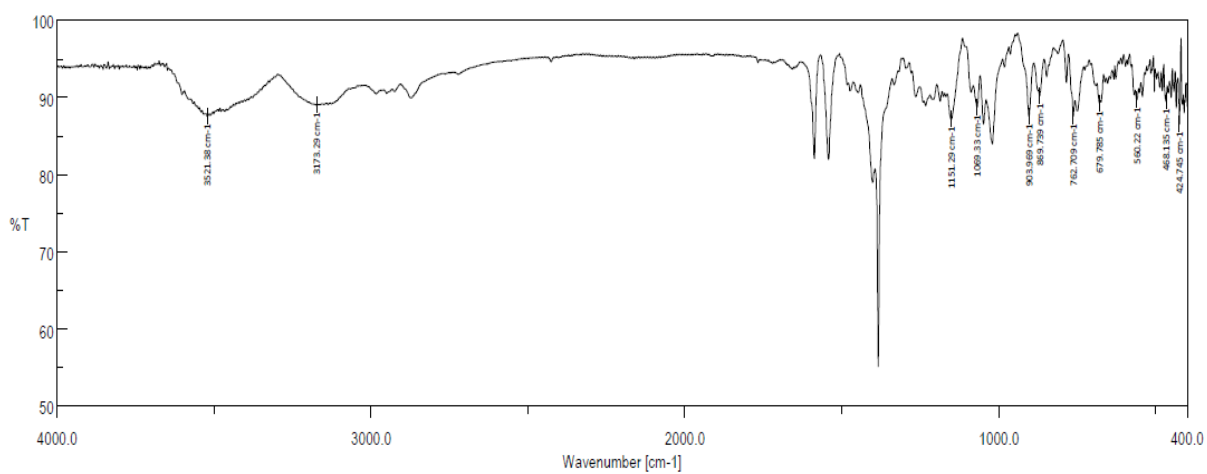


Figura 8-7 – Espectro de IV do composto 7.

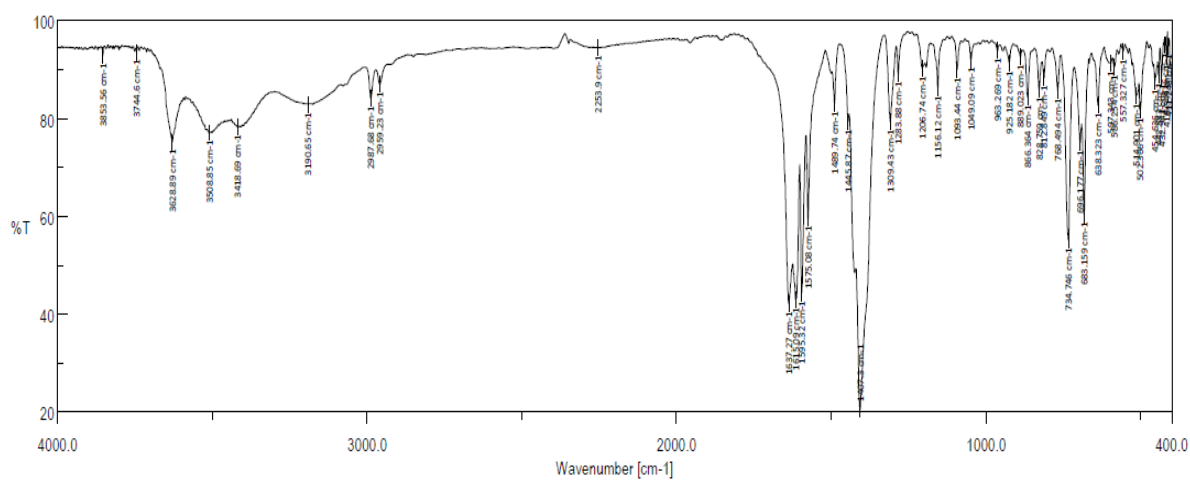
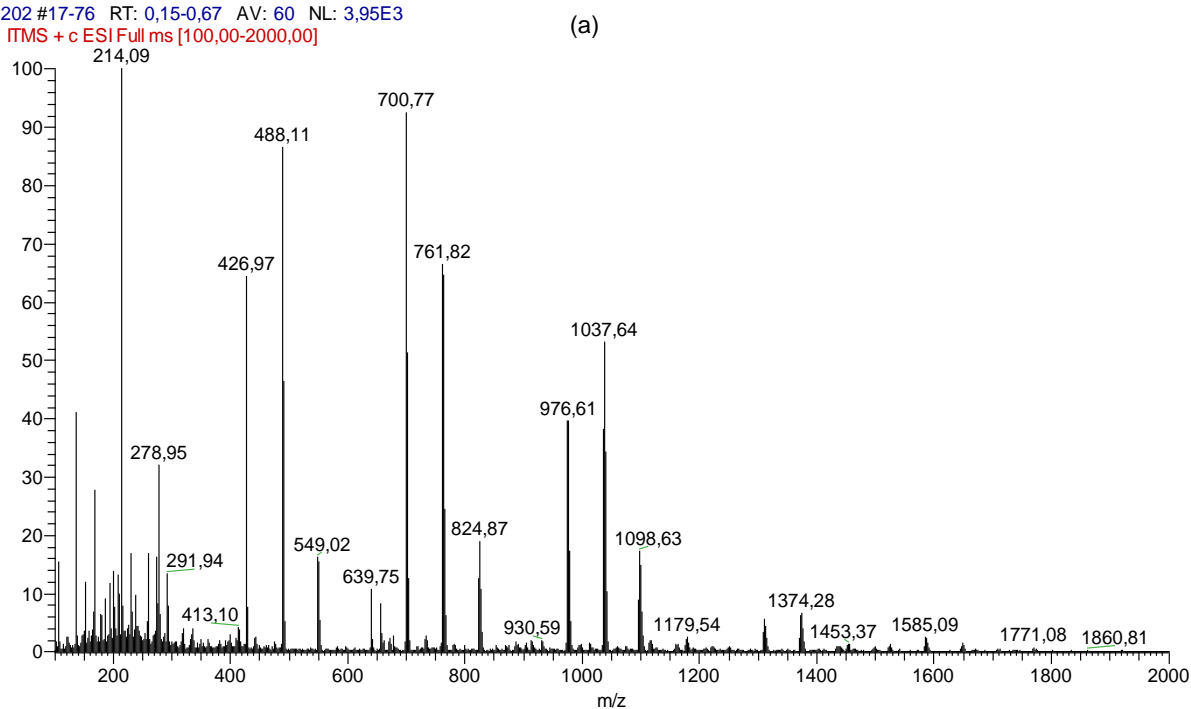


Figura 8-8 – Espectro de IV do composto 8.

8.2 ESPECTROS DE MASSA DOS COMPOSTOS

IC202 #17-76 RT: 0,15-0,67 AV: 60 NL: 3,95E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]



IC202 #17-76 RT: 0,15-0,67 AV: 60 NL: 2,61E2
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]

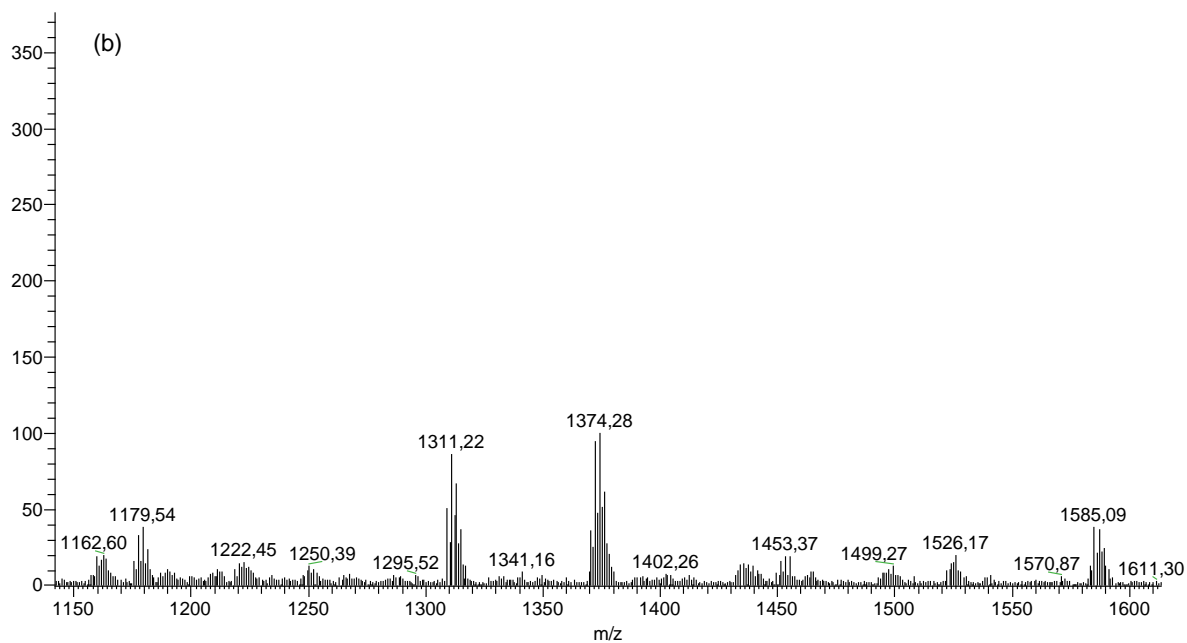
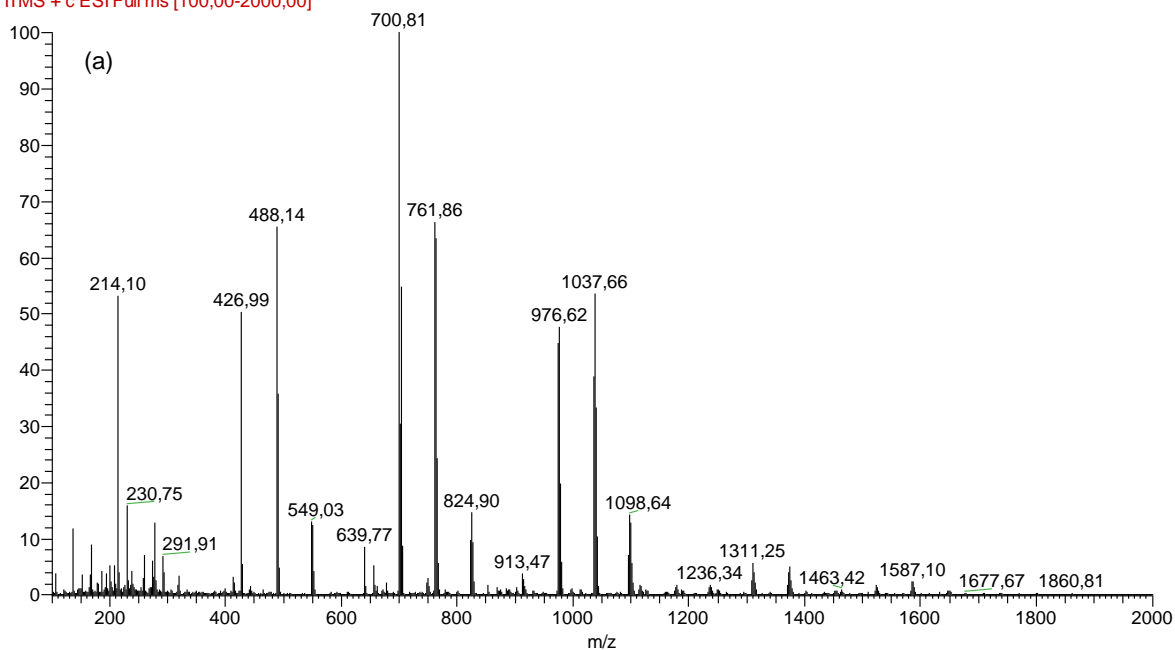


Figura 8-9 – Espectro ESI-MS (+) do composto 1 (a) com a respectiva ampliação (b)

IC203 #32-109 RT: 0,26-0,92 AV: 78 NL: 8,02E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]



IC203 #32-109 RT: 0,26-0,92 AV: 78 NL: 4,46E2
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]

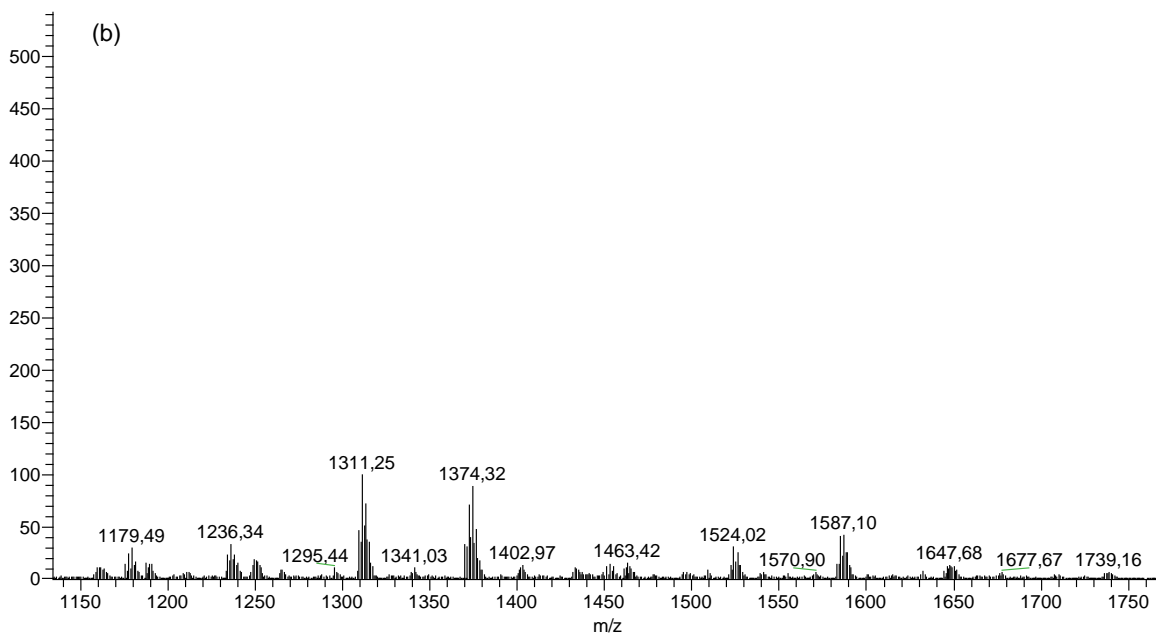


Figura 8-10 – Espectro ESI-MS (+) do composto 2 (a) com a respectiva ampliação (b).

IC205 #25-108 RT: 0,21-0,94 AV: 84 NL: 4,03E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]

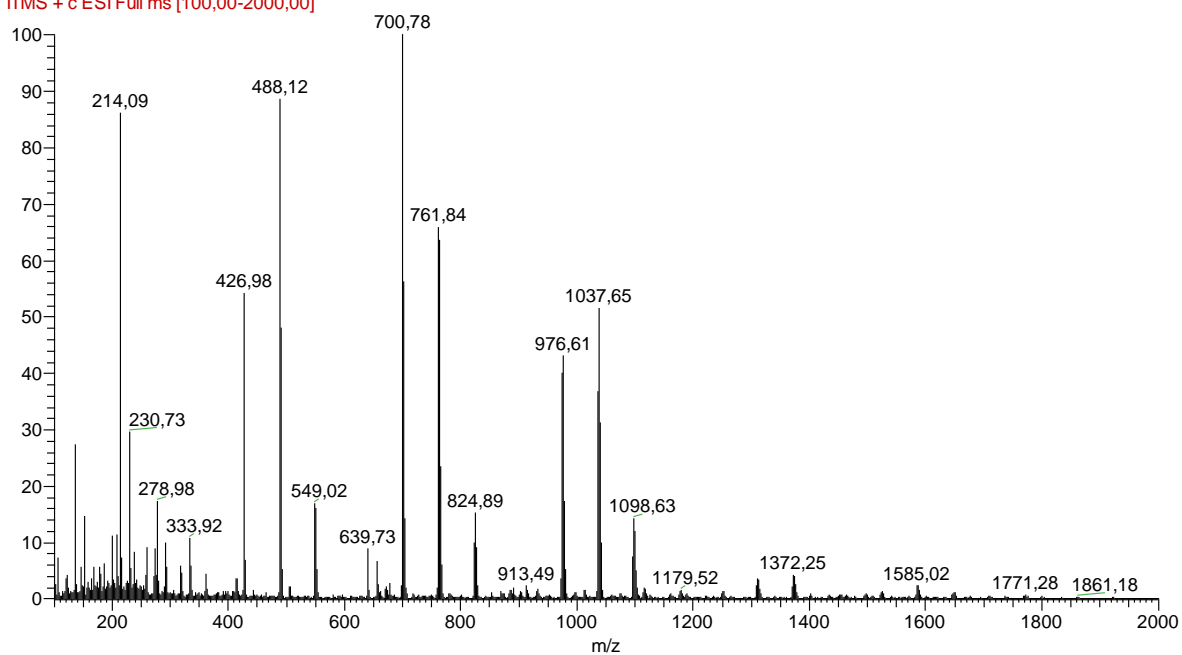
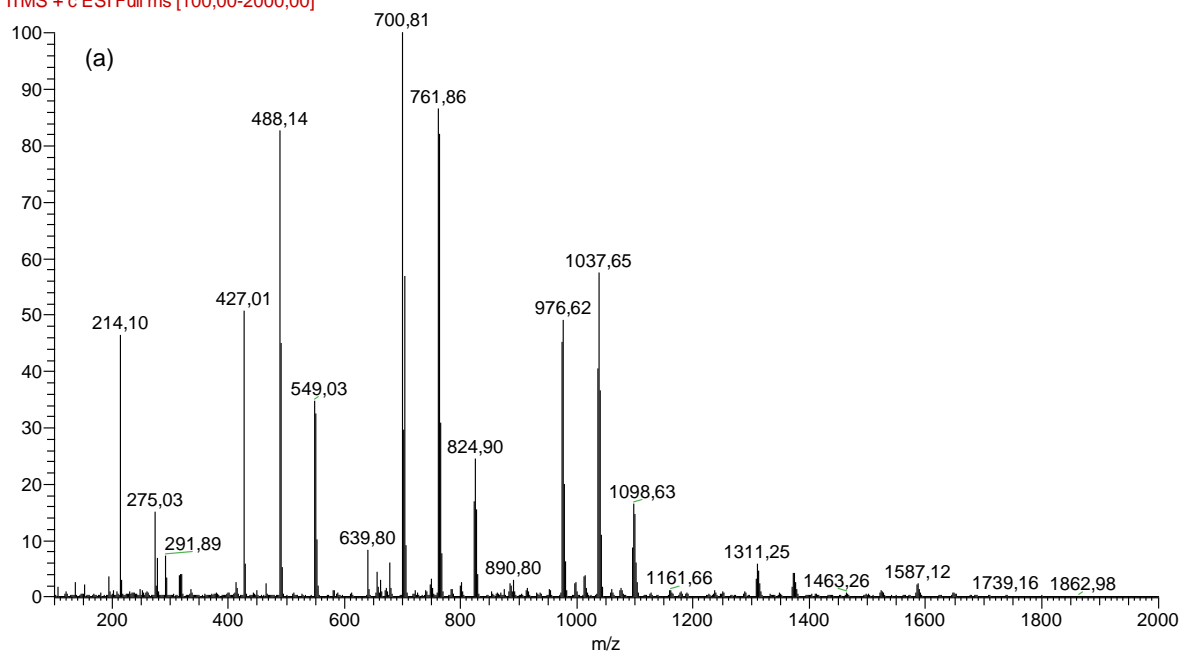


Figura 8-11 – Espectro ESI-MS (+) do composto 3.

IC201 #129-285 RT: 2,01-2,88 AV: 87 NL: 5,02E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]



IC201 #131-383 RT: 2,01-3,74 AV: 185 NL: 3,54E2
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]

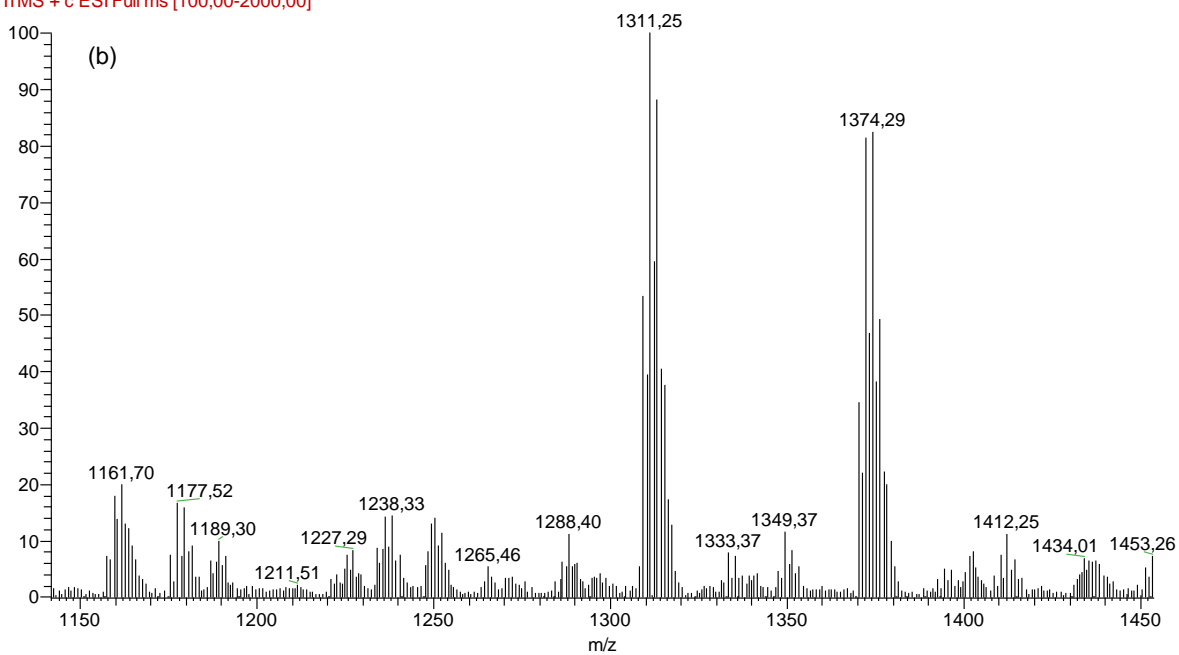
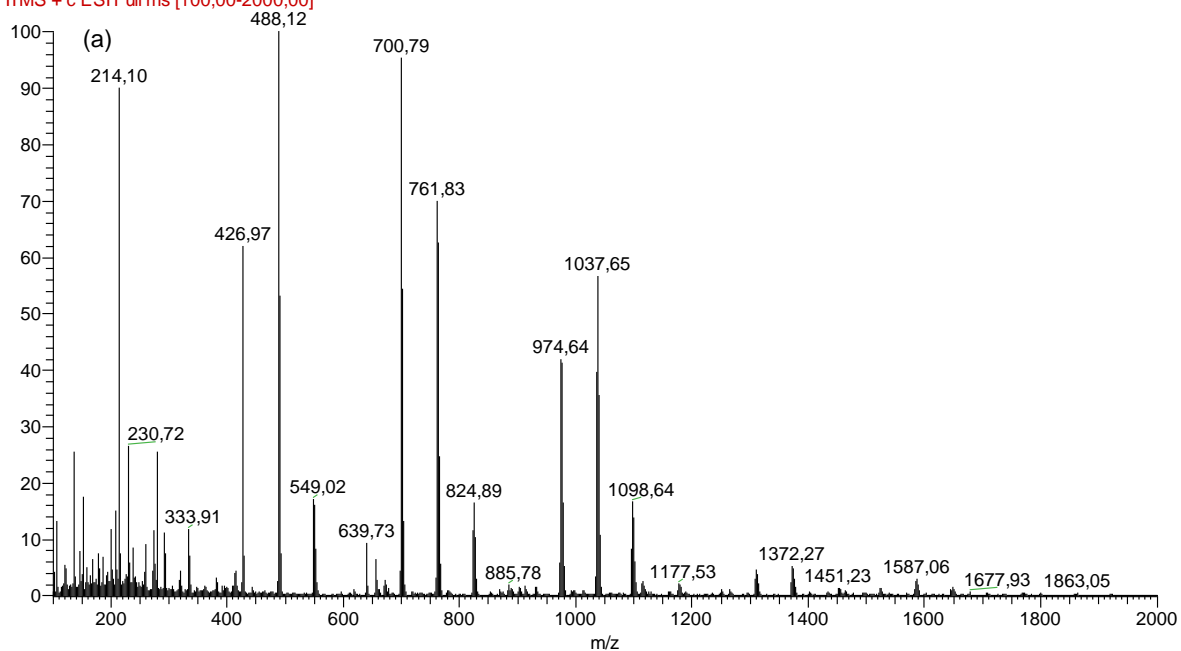


Figura 8-12 – Espectro ESI-MS (+) do composto 4 (a) com a respectiva ampliação (b).

IC204 #31-115 RT: 0,25-0,98 AV: 85 NL: 4,47E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]



IC204 #31-115 RT: 0,25-0,98 AV: 85 NL: 4,02E3
F: ITMS + c ESI Full ms [100,00-2000,00]

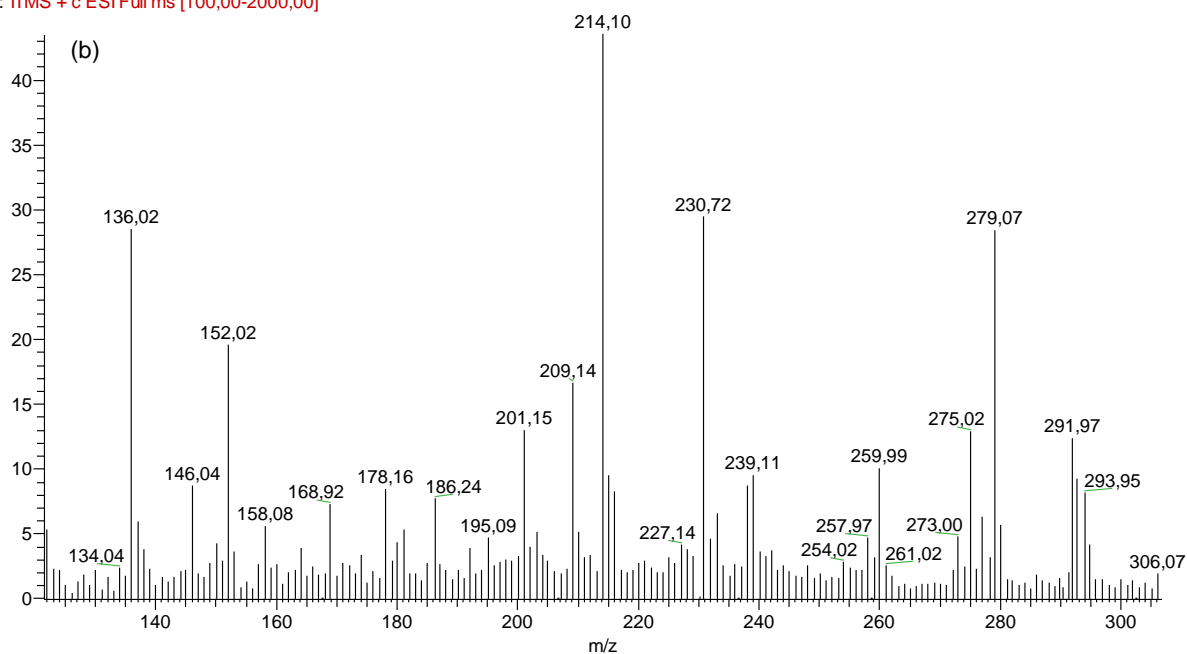


Figura 8-13 – Espectros ESI-MS (+) do composto 5 (a) com a respectiva ampliação (b).

8.3 CROMATOGRAMAS

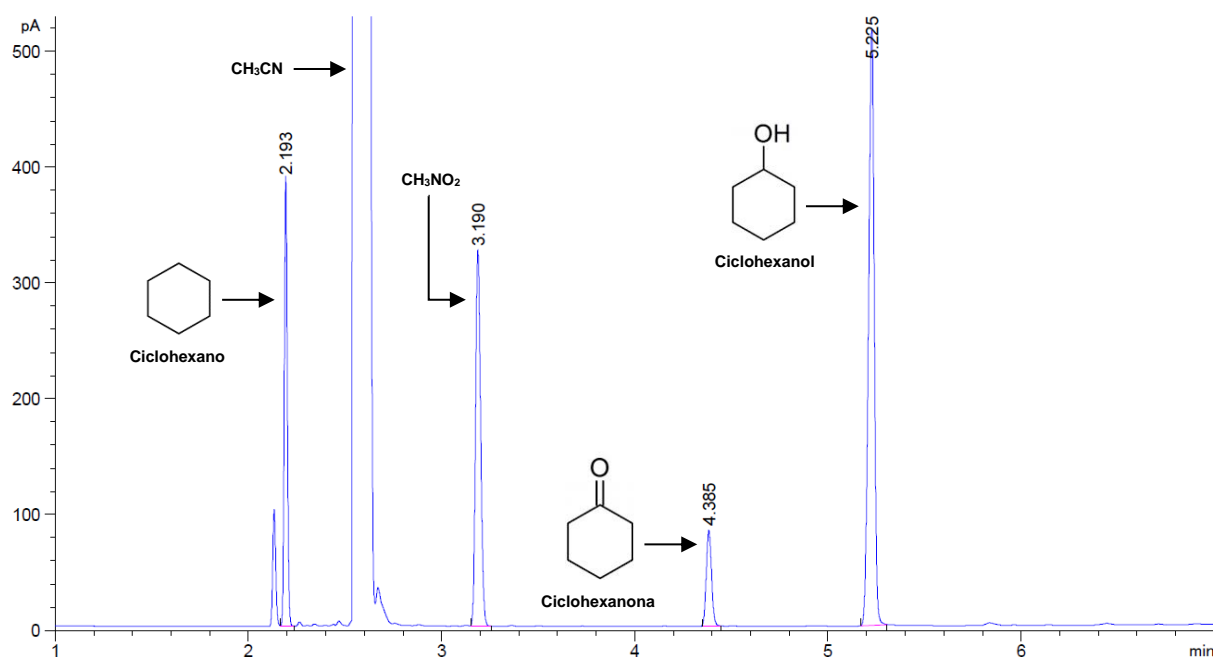


Figura 8-14 – Cromatograma típico correspondente à oxidação de ciclohexano catalisada por **5** (60 min).

Condições de reação: catalisador **5** (2,5 μmol), C₆H₁₂ (1 mmol), TFA (50 μmol), H₂O₂ (5 mmol), CH₃CN (até 2,5 mL de volume total), T (50 °C).

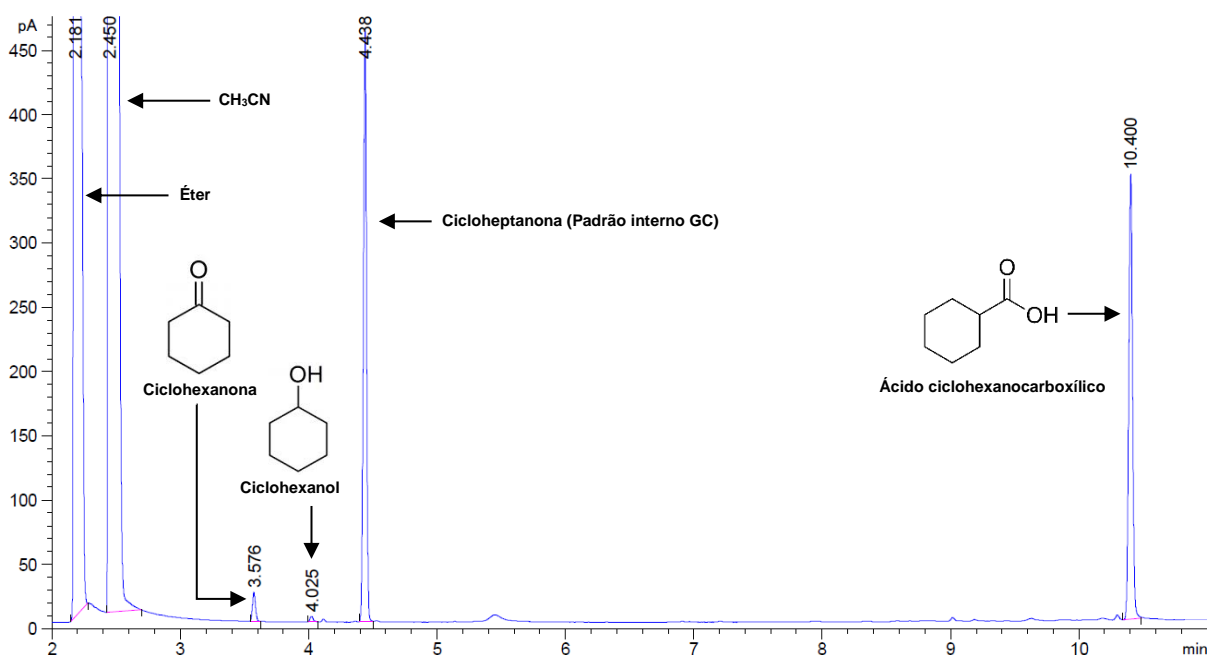


Figura 8-15 – Cromatograma típico correspondente à carboxilação de ciclohexano catalisada por **4**.

Condições de reação: catalisador **4** (2,5 μmol), cicloalcano (1 mmol), H₂O (2 mL)/MeCN (4 mL), p(CO) =20 atm, K₂S₂O₈ (1,5 mmol), tempo de reação (4 h), T (60 °C), num reator de 20 mL de capacidade.

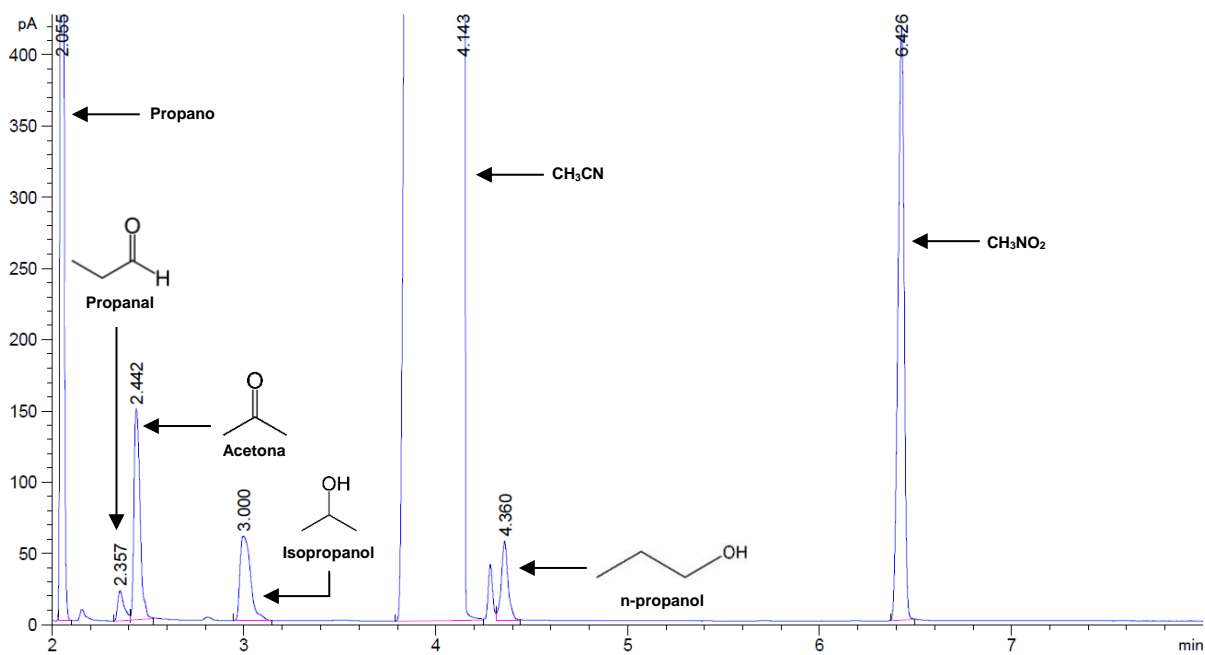


Figura 8-16 – Cromatograma típico correspondente à oxidação de propano catalisada por **2**.

Condições de reação: catalisadores **2** (2,5 μmol), TFA (50 μmol), C₃H₈ (3 atm), H₂O₂ (5 mmol), MeCN (até 2,5 mL de volume total), tempo de reação (4 h), T (50 °C), num reator de 20 mL de capacidade.