

Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Complexos de Cu(II) e VO(IV).

Sandra Romera^{1*}(PG), Edna Missae Mase¹(IC), Mirian P.dos Santos¹(PG), Edward R. Dockal¹(PQ), Lúcia H. Seron²(PG).

*sandra@dq.ufscar.

¹Lab. de Sínteses Inorgânicas, Catálises e Cinética (LSICC),²Lab. de Alimentos, DQ-UFSCar; Rod. Washington Luis, km 235 São Carlos, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: bases de Schiff, complexos de cobre, sulfóxidos.

Introdução

É sabido que a oxidação enantioseletiva de sulfetos proquiral é o método mais direto e econômico para as sínteses de sulfóxidos enantiomericamente puros. Jacobsen e Katsuki¹ desenvolveram metodologias para epoxidação assimétrica de olefinas simples e para a oxidação assimétrica de sulfetos proquirais. Em 1992, Jacobsen publicou o uso de 2 mol % do complexo quiral manganês-(salcn) para a oxidação de sulfetos com H₂O₂ como doador de oxigênio. Ao contrário dos excelentes resultados obtidos com este sistema nas reações de epoxidação com olefinas conjugadas, foi obtido para as reações de sulfoxidação dos alquil aril sulfetos uma baixa enantioseletividade (24%e.e).

Resultados e Discussão

Foram sintetizados complexos de cobre(II) e oxovanádio (IV) derivados da base de Schiff derivados de *trans*-(±)-1,2-diaminociclohexano (fig.1). Os complexos apresentaram estabilidade no estado sólido e em solução. Os rendimentos de síntese foram superiores a 70%. Os complexos foram purificados e submetidos às caracterizações: ponto de fusão, iv e UV-vis. Para os testes catalíticos a oxidação do substrato PhMeS para PhMeSO ocorreu pela ação do *t*-BuOOH aquoso ou H₂O₂ em acetonitrila à 0°C, catalisada pela adição 10 mol%do complexo. As reações de oxidação foram caracterizadas por cromatografia a gás (CG) após 5 horas de reação. Os rendimentos foram baseados pela curva padrão do sulfeto.

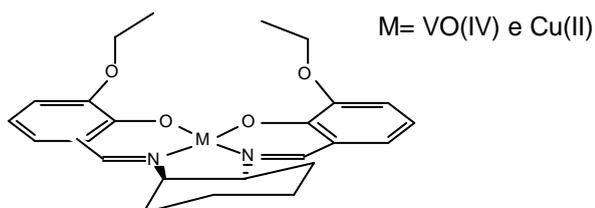


Figura 1. Representação estrutural dos complexos.

A espectroscopia na região do IV apresentou várias bandas na região de 400 a 4000 cm⁻¹, que

caracterizam os complexos. Essas bandas são: C=N (1639 - 1618 cm⁻¹), C=O (1326 - 1316 cm⁻¹), entre outras.

Os espectros eletrônicos foram adquiridos em soluções de DMSO nas concentrações de 10⁻³ e 10⁻⁴, onde observamos a presença de uma banda de baixa intensidade e acima de 450 nm atribuída à transição d-d.

Os resultados das reações de oxidação do PhMeS foram condensados na tabela 1.

Tabela 1. Comparação da eficiência (rendimento %) da oxidação do PhMeS catalisado pelos complexos de bases de Schiff.

Complexos	Doador de oxigênio	% de sulfóxido
3-EtO Cu(II)	H ₂ O ₂	27.5
3-EtO Cu(II)	<i>t</i> -BuOOH	18.5
3-EtO VO(IV)	H ₂ O ₂	33.5
3-EtO VO(IV)	<i>t</i> -BuOOH	22.5

Conclusões

Analisando os rendimentos obtidos na catálise observamos que os complexos apresentam resultados razoáveis. Observa-se também que a utilização de peróxido de hidrogênio como agente oxidante apresentou melhor resultado quando comparado com o *t*-butilhidroperóxido. Os complexos de oxovanádio (IV) apresentam ambos os sistemas maiores rendimentos, estes resultados demonstram que a utilização de complexos oxometálicos como catalisadores nas reações de sulfoxidação são mais eficientes que a utilização de complexos metálicos simples.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro, Luis A. Ramos do IQSC-USP pela disponibilidade dos equipamentos e à CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

¹ Fernández, I.; Khair, N, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3651.