

## Síntese, Caracterização e Estudo Catalítico de um Complexo Trinuclear de Vanádio na Oxidação de Cicloexano

Tatiana L. Fernández<sup>1</sup> (PG), Lorenzo do C. Visentin<sup>1</sup> (PQ), Jeniffer V. Santos<sup>2</sup> (PG), Antonio S. Mangrich<sup>2</sup> (PQ), Octavio A. C. Antunes<sup>1</sup> (PQ), Marciela Scarpellini<sup>1</sup> (PQ)\* [marciela@iq.ufrj.br](mailto:marciela@iq.ufrj.br)

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, RJ

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81531-970, Curitiba, PR

Palavras Chave: Haloperoxidase, Vanádio, Imidazol

### Introdução

Recentemente, observa-se um grande interesse pelo desenvolvimento de complexos que apresentem atividade catalítica em processos de branqueamento para uso nas indústrias de detergentes, polpa, papel e têxteis.<sup>1</sup> Neste trabalho, apresentamos a síntese e a caracterização de um complexo trinuclear de vanádio, **1**, com características potenciais para um novo catalisador em processos oxidativos.

### Resultados e Discussão

O complexo **1** (Fig. 1) foi sintetizado a partir do ligante, BMIMAPY<sup>2</sup>, [(bis(1-metilimidazol-2-il)metil)(2-piridil-2-il)etil]amina], VO(acac)<sub>2</sub> e NaClO<sub>4</sub> em metanol, em estequiometria (1:1:1). Este foi caracterizado por IV, CHN, RMN <sup>51</sup>V, voltametria cíclica, UV-Vis, cristalografia de raios X e RPE. CHN calc. para (C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>ClN<sub>12</sub>O<sub>13</sub>V<sub>3</sub>): C, 45,06; H, 5,28; N, 14,07 %; Enc.: C, 44,97; H, 4,98; N, 14,07 %. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν (CH<sub>ar</sub> and CH<sub>alif</sub>) 3155-2924; ν (C=N e C=C) 1592-1431; ν (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 1092; ν (V=O) 990; δ (CH<sub>ar</sub>) 750 cm<sup>-1</sup>.

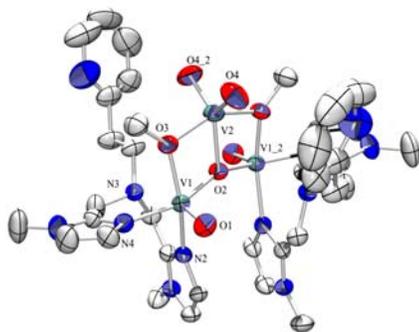


Figura 1. Estrutura do complexo

Os espectros de RPE do complexo foram obtidos em solução de acetonitrila e em estado sólido, a 77K e 300 K. Os dois centros de V<sup>IV</sup> são exatamente equivalentes; Observa-se, no estado líquido, dois espectros de 8 linhas (2I + 1; I = 7/2) superpostos. O mesmo ocorre no estado sólido, entretanto, com interação nuclear entre os vanádios. Os parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos do espectro simulado são:  $g_{\parallel} = 1,9485$ ;  $g_{\perp} = 1,9790$ ;  $A_{\parallel} = 163 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{\perp} = 65 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Foi testada a atividade catalítica do complexo na oxidação de cicloexano<sup>3</sup>, que foi feita sob atmosfera de argônio, por 24 horas, em acetonitrila, à temperatura ambiente, utilizando-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou t-BuOOH, como oxidante. A relação catalisador:substrato:oxidante utilizada foi de 1:1000:1000. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa e os resultados expressos na tabela 1.

Tabela 1. Resultados das reações de oxidação de cicloexano, catalisadas pelo complexo **1**

Entrada	Oxidante	Conversão total (%)	Turnover
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22	237
2	t-BuOOH	3	29

O complexo **1**, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentou uma conversão total de 22 % com seletividade de 39 % para o cicloexanol, 18 % para a cicloexanona e de 43 % para o cicloexilhidroperóxido enquanto que, na presença de t-BuOOH, a conversão total foi de 3 %, com seletividade de 7,5 %, 0 % e 42,5 % para os respectivos produtos citados.

### Conclusões

O uso do ligante tripodal BMIMAPY possibilitou a formação de um complexo com três centros de vanádio interligados por uma ponte oxo. As caracterizações do complexo **1** e o prévio estudo catalítico revelam que este possui propriedades adequadas para seu emprego como catalisador em processos oxidativos. Os estudos de branqueamento deverão ser realizados posteriormente.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPERJ, CNPq, PPGQ/IQ/UFRJ e LDRX-UFF.

<sup>1</sup> Ligtenbarg, A.G.J. et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 237, 89.

<sup>2</sup> Scarpellini, M. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 707-715.

<sup>3</sup> Silva, A.C. et al. *Applied Catalysis A*, **2007**, 317, 154.