

Síntese, caracterização e estudo catalítico de novos oxo-complexos de vanádio (V)

Natália da Matta L. da Silva (PG)^{1*}, Tatiana L. Fernández (PG)², Marciela Scarpellini (PQ)², Octavio A. C. Antunes² (PQ), Carlos B. Pinheiro (PQ)³ e Maurício Lanznaster (PQ) *natalia.mls@hotmail.com

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Al. Barros Terra S/N, CEP: 24020-150, Centro, Niterói, RJ

² Instituto de Química, Univ. Fed. Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

³ Instituto de Física, Univ. Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 662, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG

Palavras Chave: vanádio, oxidação de ciclohexano, catálise

Introdução

Recentemente, a química de coordenação do vanádio vem sendo investigada devido à sua presença em sistemas biológicos. Centros de vanádio (V) são fortes ácidos de Lewis devido a sua alta relação carga raio e, por esse motivo, complexos de vanádio (V) vêm sendo amplamente empregados como catalisadores em reações de oxidação.^{1,2} Dentro deste contexto, este trabalho apresenta dois complexos de vanádio como candidatos promissores para estudos de catálise e atividade biológica.

Resultados e Discussão

A reação de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ com os ligantes HLA e HLAox³ (Figura 1), em metanol, produziu os complexos $[\text{VO}_2\text{LA}]$ (**1**) e $[\text{VO}_2\text{LAox}]$ (**2**), respectivamente (Figura 2). A caracterização de **1** foi apresentada recentemente.⁴

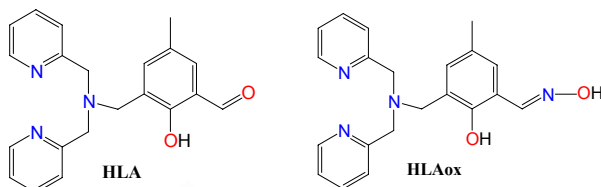


Figura 1. Desenho esquemático de HLA e HLAox.

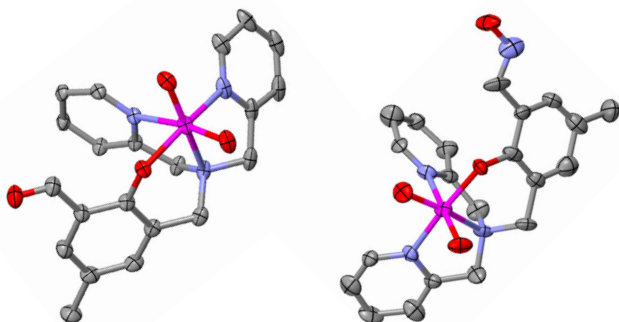


Figura 2. ORTEP de **1** (esquerda) e de **2** (direita).

IV de **2** (KBr), cm^{-1} : ν (C=C, C=N) 1596, 1473 e 1440, ν (C-O) 1231, ν (O=V=O) 895 e 854 e ν (C-H) 763. **RMN** ¹H de **2** (CDCl_3), ppm: 2,11 (s, 3H); 3,73 (d, 1H); 3,90 (d, 1H); 4,09 (d, 1H), 4,33 (d, 1H), 4,40 (d, 1H), 5,10 (d, 1H), 6,85-6,98 (m, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,23 (t, 1H), 7,43-7,61 (m, 3H); 7,96-8,00 (m, 2H), 8,65 (d, 1H), 9,20 (d, 1H).

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Foi avaliada a atividade catalítica dos complexos **1** e **2** na oxidação de ciclohexano⁵, sob atmosfera de argônio, por 24 horas, em acetonitrila, à temperatura ambiente, utilizando-se H_2O_2 ou $t\text{-buOOH}$ como oxidantes. A relação catalisador/substrato/oxidante utilizada foi 1/1000/1000. Os produtos (Figura 3) foram analisados por CG (Tabela 1).

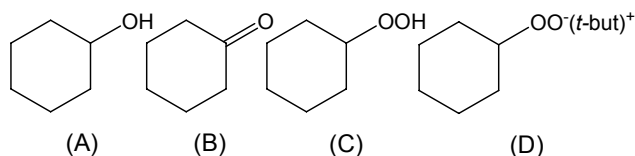


Figura 3. Produtos de oxidação do ciclohexano.

Tabela 1. Resultados das reações de oxidação de ciclohexano, catalisadas pelos complexos **1** e **2**.

Cat.	Oxidante	Produto	Conversão total	Turnover	Seletividade
1	H_2O_2	A	12,5 %	137	12,6 %
		B			14,2 %
		C			73,2 %
	$t\text{-buOOH}$	A	1,4 %	15	0 %
		B			14,3 %
		C			85,7 %
2	H_2O_2	A	5,7 %	62	16,7 %
		B			12,5 %
		C			70,8 %
	$t\text{-buOOH}$	A	2,1 %	23	0 %
		B			0 %
		C			42,5 %
		D			57,5 %

Conclusões

Os testes catalíticos mostram que os complexos **1** e **2** são ativos na oxidação de ciclohexano. Apesar das baixas taxas de conversão, esses complexos mostraram boa seletividade com respeito aos produtos gerados.

Agradecimentos

Ao LDRX/UFRJ, CNPq, FAPERJ e FAPEMIG.

¹ Plitt, P.; Pritzkow, H. e Kramer, R. *Dalton Trans.* 2004, 2314.

² Feringa, B. L.; Hage, R. et al. *Inorganic Chemistry* 2006, 45(7), 2903.

³ Bustamante, F. L. S.; et al. 31ª - Reunião Anual da SBQ, 2008.

⁴ Silva, N. M. L.; Lanznaster, M. 30ª - Reunião Anual da SBQ, 2007.

⁵ Silva, A.C. et al. *Applied Catalysis A*, 2007, 317, 154.