

# Complexos de vanádio IV e V com ligantes semicarbazônicos ou hidrazonas aplicados na oxidação catalítica do cicloexano.

Leonardo Baltazar Cantanhede<sup>1\*</sup> (PG), Alzir Azevedo Batista<sup>1</sup> (PG), Pedro Ivo da S. Maia<sup>2</sup> (PG), Victor Marcelo Deflon<sup>2</sup> [leocantanhede@iris.ufscar.br](mailto:leocantanhede@iris.ufscar.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos – Rod. Washington Luiz, km 235 – São Carlos – SP. <sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – Av. Trabalhador São Carlense, 400 – São Carlos - SP.

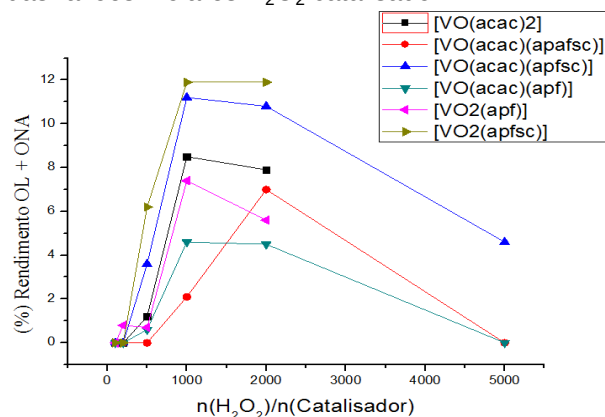
Palavras Chave: Vanádio, Catálise, Oxidação

## Introdução

A partir da oxidação do cicloexano obtém-se como produtos principais o cicloexanol e a cicloexanona que são matérias-primas essenciais para a fabricação de poliamidas, nylon 6,6' e aditivos lubrificantes<sup>1</sup>. As reações de oxidação do cicloexano continuam sendo alvo de pesquisas em muitos laboratórios de química com ênfase em catálise pelo mundo. O presente trabalho tem como objetivo estudar as reações de oxidação do cicloexano, utilizando como catalisadores complexos de vanádio, do tipo: **1.** [VO(acac)<sub>2</sub>], **2.** VO(acac)(apfsc), **3.** [VO(acac)(apafsc)], **4.** [VO(acac)(apf)], **5.** [VO<sub>2</sub>(apfsc)] e **6.** [VO<sub>2</sub>(apf)]. Onde: (acac) – acetilacetato, (apfsc) – 2-acetilpiridina-N4-fenilsemicarbazona, (apafsc) – 2-acetilpiridina-N4-aminofenilsemicarbazona e (apf) – 2-acetilpiridina-2-furanoil hidrazona. As reações de oxidação do cicloexano foram feitas por 24 horas, em H<sub>3</sub>CCN, à temperatura de 40°C e utilizando-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% como oxidante. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, pelo método de padronização interna (padrão interno: n-octanol).

## Resultados e Discussão

**Otimização Experimental:** A otimização dos sistemas catalíticos, se deu a partir de variações experimentais da razão molar C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>:catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:catalisador.. A **Figura 1** mostra as variações das razões molares H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:catalisador.



**Figura 1.** Efeito da razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Cat. na formação de cicloexano (OL) e cicloexanona (ONA) a partir da oxidação do C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> pelos complexos de vanádio IV e V.

Para a grande maioria dos sistemas catalíticos, a razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:catalisador que proporcionou maiores rendimentos dos produtos desejados, ficou na ordem de 1000, com exceção do [VO(acac)(apafsc)], que foi de 2000. A razão molar substrato:catalisador ficou entre 100 a 200. A **Tabela 1** mostra os resultados de conversão do substrato e seletividade para os produtos de interesse, cicloexanol e cicloexanona.

**Tabela 1:** Conversão total do cicloexano e seletividade para os produtos de cicloexanol (OL) e cicloexanona (ONA).

| Catalisador | Cicloexano                                            |            | Seletividade |      |
|-------------|-------------------------------------------------------|------------|--------------|------|
|             | a[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ] <sub>inicial</sub> | bConv. (%) | OL           | ONA  |
| 1           | 47                                                    | 40,4       | 14,2         | 6,8  |
| 2           | 23                                                    | 83,0       | 7,8          | 5,8  |
| 3           | 46                                                    | 89,3       | 9,5          | 7,8  |
| 4           | 66                                                    | 63,6       | 18,8         | 12,1 |
| 5           | 74                                                    | 79,7       | 11,0         | 10,3 |
| 6           | 46                                                    | 87,4       | 5,7          | 2,7  |

<sup>a</sup>concentração em mmol.L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> conversão total

Todos os catalisadores mostraram melhores conversões do cicloexano que o complexo [VO(acac)<sub>2</sub>]. Quanto à seletividade, apenas o complexo **6** mostrou uma diferença significativa, quando comparados com o [VO(acac)<sub>2</sub>].

## Conclusões

Observar-se que a substituição de um ou mais grupos (acac) por uma semicarbazona ou hidrazona resulta em um aumento da conversão total do substrato. Os diferentes ligantes no nitrogênio terminal da semicarbazona: fenil (**2**) e 2-aminofenil (**3**) e da carbonila na hidrazona: 2-furanoil (**4**) podem, eventualmente, por meio de ressonância, influenciar no processo redox do centro metálico, que por sua vez, está diretamente ligado ao poder catalítico desses sistemas.

## Agradecimentos

À FAPEMA (processo nº 126/09): auxílio financeiro.

<sup>1</sup>Kirillov, M. A.;Kopylovich, M. N. ;Kirillova, M. V.;Karabach, E. Y.;Haukk, M.; Silva, M. F. C. G. da e Pombeiro, A. J. L., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 159.