

## Atividade catalítica de complexos de vanádio(IV) com ligantes bases de Schiff na oxidação de sulfetos.

Ricardo A. Alves de Couto\* (PG), Joelson de Souza (PG), Ana Maria da Costa Ferreira (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo – [ricardo1@iq.usp.br](mailto:ricardo1@iq.usp.br)

Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Bloco 2 T, 05508-900 São Paulo, SP.

Palavras Chave: vanádio, bases de Schiff, caracterização espectroscópica, atividade catalítica.

### Introdução

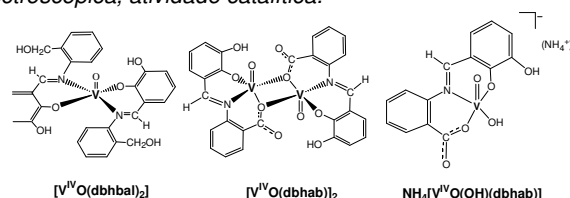
A importância bioinorgânica de complexos de vanádio está relacionada às haloperoxidases, enzimas encontradas em algas e em fungos, sendo responsáveis pela halogenação de substratos orgânicos e pela oxidação de compostos alifáticos e aromáticos, em presença de hidroperóxidos ou oxigênio molecular [1,2]. Vanádio também está presente no sítio ativo de algumas nitrogenases, em bactérias fixadoras de nitrogênio. Adicionalmente, alguns complexos de vanádio apresentaram interesse farmacológico, com atividade antitumoral ou mimética de insulina [3]. Em todos esses sistemas, os íons de vanádio se coordenam a átomos de N ou O especialmente em grupos aminas, iminas ou carboxilatos, nos estados de oxidação (IV) ou (V), em diferentes configurações geométricas.

Nosso interesse em complexos de vanádio diz respeito, entretanto, à sua atuação como catalisadores de diversos processos oxidativos, particularmente na oxidação de sulfetos [4,5]. Alguns complexos de vanádio(IV) foram anteriormente preparados e caracterizados, através de técnicas espectroscópicas (UV/Vis, IV, EPR) e termogravimétricas. Estudamos aqui suas atividades catalíticas na oxidação de sulfetos aos correspondentes sulfóxidos ou sulfonas, em comparação com complexos clássicos, [VO(salen)] e [VO(acac)<sub>2</sub>].

### Resultados e Discussão

Os complexos de vanádio estudados foram preparados por reação de condensação entre 2,3-dihidroxibenzaldeído e álcool antranílico ou ácido antranílico (ácido 2-aminobenzóico), seguido de metalação com acetilacetato de vanadila, em acetonitrila e sob atmosfera de nitrogênio.

A caracterização destes complexos, realizada anteriormente [6], indicou resultados compatíveis com as estruturas mostradas na Figura 1. Dois dos compostos, [VO(dbhbal)<sub>2</sub>] e NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>(dbhab)] são mononucleares, enquanto um outro, [VO(dbhab)]<sub>2</sub>, mostrou ser dinuclear, com grupos carboxilatos atuando como ponte entre os centros de vanádio.



**Figura 1.** Esquema dos complexos de vanádio estudados. Estudos adicionais para verificar a atividade catalítica destes complexos na oxidação de difenilsulfeto (**S1**) ou metilfenilsulfeto (**S2**) foram então realizados, à temperatura ambiente, usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e analisando os produtos de reação através de cromatografia a gás. Os melhores resultados foram obtidos com metilfenilsulfeto, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados da atividade catalítica de complexos de vanádio na oxidação de sulfetos

Complexo	Rendimento o sulfóxido <b>S1</b>	Rendimento o sulfóxido <b>S2</b>	Rendimento o sulfona <b>S2</b>
[VO(acac) <sub>2</sub> ]	42	97	-
[VO(salen)]	9	15	15
[VO(dbhbal) <sub>2</sub> ]	9	67	-
[VO(dbhab)] <sub>2</sub>	3	54	-
NH <sub>4</sub> [VO(OH)(dbhab)]	8	20	20

\*No caso de S1 a quantidades obtidas de sulfona foram desprezíveis (1-3%).

### Conclusões

Os novos complexos estudados foram menos ativos que o [VO(acac)<sub>2</sub>], porém mais ativos que o [VO(salen)]. Para dois dos complexos, isto é, as espécies neutras, a oxidação foi seletiva ao correspondente sulfóxido (no caso de S2), enquanto para o terceiro complexo, aniônico, obteve-se tanto sulfóxido como sulfona.

### Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP, por bolsas e apoio financeiro.

<sup>1</sup> Rehder, D. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 604.

<sup>2</sup> Baran, E.J. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 80, 1.

<sup>3</sup> Benitez, J. et al. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 303.

<sup>4</sup> Ligtienberg, A.G.J.; Hage, R.; Feringa, B.L. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 89.

<sup>5</sup> Ando, R.; Yagyu, T.; Maeda, M. *Inorg. Chem.* **2004**, 357, 2237.

<sup>6</sup> de Souza, J.; Ferreira, A.M.D.C., 29<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBQ, **2006**, QI-170.