

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Complexos de Vanádio Contendo Bases de Schiff como  
Catalisadores na Oxidação do Cicloexano**

**Leonardo Baltazar Cantanhede\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

**Orientadora: Profa. Dra Clelia Mara de Paula Marques**

**\*bolsista FAPEMA**

**São Carlos  
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C229cv Cantanhede, Leonardo Baltazar.  
Complexos de vanádio contendo bases de Schiff como catalisadores na oxidação do cicloexano / Leonardo Baltazar Cantanhede. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
137 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

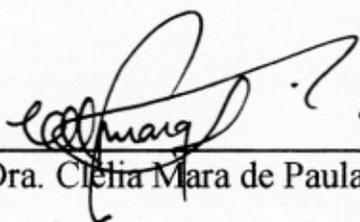
1. Catálise. 2. Complexos de vanádio. 3. Hidrocarbonetos - oxidação. 4. Cicloexano. I. Título.

CDD: 541.395 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

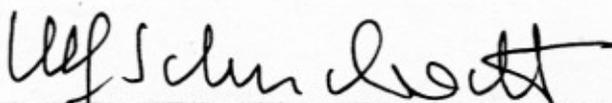
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Leonardo Baltazar Cantanhede**, realizada em 28 de março de 2013:*



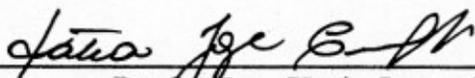
---

Prof. Dra. Clélia Mara de Paula Marques



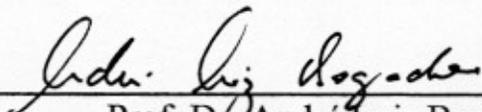
---

Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt



---

Prof. Dra. Katia Jorge Ciuffi



---

Prof. Dr. André Luiz Bogado



---

Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon

*“A descrição da realidade é apenas uma aproximação indireta que sempre precisa de um observador no meio da própria descrição. Observador e observado fazem parte do mesmo experimento e é impossível dissociá-lo.”*

*Niels Bohr*

## DEDICATÓRIA

*Em especial a minha esposa Severina Cantanhede, ao meu filho Leonardo Segundo e a pequena Rafaela Cantanhede (in memoriam). Toda a minha vida é verdadeiramente de vocês.*

## AGRADECIMENTOS

- À Deus, aquele que é meu porto seguro, meu Deus maravilhoso e fiel em quem eu deposito toda a minha confiança, sem Ele nada disso seria possível;
- À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela estrutura concedida;
- À minha orientadora, Professora Clelia Mara de Paula Marques, pela orientação, compreensão e confiança;
- Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pela acolhida e por todos os anos de muito aprendizado e contribuições para que este trabalho fosse desenvolvido;
- À Secretaria Estadual de Educação do Maranhão, por ter proporcionado a liberação total das minhas funções de professor durante o período de realização deste trabalho;
- À FAPEMA (Processo 00126/09), pela bolsa de estudos concedida;
- Ao Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon e ao agora Prof. Dr. Pedro Ivo Maia pelo apoio durante a realização do trabalho;
- Ao Prof. Dr. Dalmo Mandelli pelas contribuições importantes durante o trabalho;
- Ao Dr. Edson Crusca pela disponibilidade e parceria nos estudos de espectroscopia de massas;

- Aos professores Antônio Gilberto e Thiago Venâncio, assim como os técnicos do laboratório de ressonância magnética nuclear, Luciana Vizotto e Paulo Lambertucci pelas importantes contribuições e disponibilidade nas análises de RMN de vanádio;
- Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel pela grande contribuição nos estudos de espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética – EPR;
- À direção, coordenação pedagógica e professores do Centro de Ensino Médio e Fundamental Maria do Socorro Almeida, pelo apoio e compreensão na etapa final deste trabalho;
- A minha esposa Severina Cantanhede, pela paciência, apoio, carinho e disposição dedicados sempre;
- Ao meu filho Leonardo Segundo, companheiro inocente e fiel de todas as horas;
- À minha mãe, Lindalva Baltazar, meu pai Antônio José Cantanhede (*in memoriam*) e meus irmãos, Fabianne Cantanhede e Antônio Cantanhede Filho pelo apoio incondicional durante toda essa caminhada;
- À família, minha avó, Francisca Borges, meu avô Lucas Baltazar (*in memoriam*), Rosa Altiva, Lindinalva, Rosa Maria, em especial Rosa Lúcia, pela mão sempre estendida;
- Aos meus tios, tias, primos, primas e agregados de Campinas – SP, em especial a José Luis Cantanhede, pela acolhida sempre muito calorosa, pelas conversas sempre muito relevantes e agradáveis;

- Aos amigos do Laboratório de Síntese e Reatividade dos Compostos Inorgânicos – LERCI: Angélica Graminha, Claudia Rodrigues, João Paulo Barolli, Lucas Pozzi e Rodrigo Corrêa;
  
- Aos amigos Benedicto Augusto, José Wilmo, André Bogado, Marcio Aurélio, Gustavo, Marília Imaculada, Fábio Nascimento e Camila Camelli, pelas importantes contribuições no início do desenvolvimento de minha pesquisa e pelos bons momentos de estudo, troca de experiências e conversas compartilhadas na cozinha (só os fortes entenderão);
  
- Aos amigos de condomínio em São Carlos: Içamira, Rose, Cris e Carlos, Moacir e Kennedy;
  
- Aos amigos de São Luis, em especial Márcio Henrique Louzeiro pelo apoio e incentivo sempre dedicados;
  
- Finalmente, a todos aqueles amigos que torceram pelo sucesso deste trabalho e que, injustamente, não foram lembrados.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Acac: acetilacetato

Hapftsc: 2-acetilpiridil-N(4)-fenil-tiossemicarbazona

Hapmtsc: 2-acetilpiridina-N(4)-metil-tiossemicarbazona

Haptsc: 2-acetilpiridil-tiossemicarbazona

Hapf: 2-Acetilpiridina-2-furanoil-hidrazona

PPh<sub>3</sub>: trifenilfosfina

OL = cicloexanol

ONA = cicloexanona

DMPO: 5,5 dimetil-1-pirrolina-N-óxido

CG = cromatografia gasosa

EPR = Espectroscopia de Ressonância Paramagnética

IV = espectroscopia de absorção na região do infravermelho

ESI+ MS= Espectrometria de massas em modo positivo

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

cm<sup>-1</sup> = frequência de estiramento

$\nu$  = frequência de estiramento

$m/z$  = razão carga / massa

PPM = partes por milhão

md = média

ft = forte

MeOH -  $d_4$  = metanol deuterado

HOMO = do inglês, *highest occupied molecular orbital*

LUMO = do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*

$\Delta H^\#$  = variação de entalpia

$\Delta G^\#$  = variação da energia livre de Gibbs

$\Delta S^\#$  = variação de entropia

$E_{ap}$  = Energia de ativação aparente

FID = Flame Ionization Detector

Cat = Catalisador

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Teor de oxigênio ativo e principal subproduto de reação para alguns oxidantes. ....	16
TABELA 2: Condições cromatográficas, rampa cromatográfica com os tempos e temperaturas de eluição dos componentes analisados. ....	26
TABELA 3: Concentração dos padrões utilizados para a construção da curva analítica. ....	31
TABELA 4: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e peróxido de hidrogênio, utilizadas nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano, para verificar o efeito da razão molar oxidante/catalisador na atividade catalítica. ....	33
TABELA 5: número de mols dos complexos de vanádio (V) e peróxido de hidrogênio, utilizadas nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano, para verificar o efeito da razão molar oxidante/catalisador na atividade catalítica. ....	34
TABELA 6: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e do substrato, utilizadas para verificar o efeito da razão molar substrato/catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano. ....	35
TABELA 7: número de mols dos complexos de vanádio (V) e do substrato, utilizadas para verificar o efeito da razão molar catalisador/substrato nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano. ....	35
TABELA 8: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e de ácido nítrico, utilizadas para verificar o efeito da razão molar $\text{HNO}_3$ /catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano. ....	36
TABELA 9: número de mols dos complexos de vanádio (V) e de ácido nítrico, utilizadas para verificar o efeito da razão molar $\text{HNO}_3$ /catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano. ....	36

TABELA 10: Quantidades molares dos compostos utilizados no experimento CONTROLE e as razões molares. ....	42
TABELA 11: Quantidades molares dos compostos utilizados no experimento referente ao efeito do aumento da concentração do DMPO e às razões molares utilizadas.....	43
TABELA 12: Quantidades molares de cada componente da reação utilizadas no experimento referente ao efeito da concentração do DMPO no sistema reacional. ....	44
TABELA 13: Melhores condições experimentais para a reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (IV): conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total). ....	55
TABELA 14: Melhores condições experimentais para a reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (V): conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total). ....	55
TABELA 15: Melhores condições experimentais para o efeito da razão HNO <sub>3</sub> /catalisador na reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (V), [VO <sub>2</sub> (apftsc)] e vanádio (IV), [VO(acac)(apf)] e [VO(acac)(aptsc)] para a conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total). ....	59
TABELA 16: Resultado geral, para a oxidação do cicloexano, catalisada por complexos de vanádio (IV) e (V). Conversão do substrato e seletividade de cada catalisador para os produtos de interesse, cicloexanol e cicloexanona. ....	60
TABELA 17: Tentativa de atribuição das principais bandas (cm <sup>-1</sup> ) do ligante Hapftsc e seus complexos com vanádio no estado de oxidação IV e V.....	66
TABELA 18: Valores de concentração e velocidade inicial para determinar as ordens de reação para o sistema cicloexano/[VO(acac)(apftsc)]......	90

TABELA 19: Parâmetros de ativação determinados para a oxidação do cicloexano utilizando com precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)].....	92
TABELA 20: Otimização experimental para a oxidação do cicloexano catalisada pelo complexo [VO(acac)(apftsc)] – rendimento e seletividade.....	93

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Diagrama do orbital molecular para a molécula de Oxigênio (O <sub>2</sub> ). .....	5
FIGURA 2: Estrutura do íon complexo [VO(L) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> .....	9
FIGURA 3: Estrutura do íon complexo [V(O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .....	10
FIGURA 4: Estrutura do íon complexo trans [V(O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .....	10
FIGURA 5: (a) na configuração <i>cis</i> o metal vanádio tem apenas um orbital <i>d</i> com simetria adequada com o orbital $\pi$ do átomo de oxigênio. (b) na configuração <i>trans</i> o metal vanádio tem dois orbitais <i>d</i> com simetria adequada com os orbitais $\pi$ dos dois átomos de oxigênio. ....	11
FIGURA 6: Proposta de mecanismo para a formação de radicais hidroperoxi e hidróxi a partir de dioxovanadatos, (KIRILLOVA et al., 2009).....	14
FIGURA 7: Fórmula geral de hidrazonas (a), semicarbazonas (b) e tiossemicarbazonas (c). ....	18
FIGURA 8: Perfil cromatográfico para a eluição dos componentes reacionais: (1) cicloexano, (2) CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , (3) cicloexanona e (4) cicloexanol.....	26
FIGURA 9: Esquema geral de rota de síntese para os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes (DA S. MAIA et al., 2009).....	28
FIGURA 10: Esquema geral de rota sintética para os complexos de vanádio (IV e V) contendo semicarbazonas e hidrazonas como ligantes (Deflon et al., 2002).....	29
FIGURA 11: Estrutura proposta para o complexo [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)].....	30
FIGURA 12: Modelo reacional para oxidação catalítica do cicloexano. ....	32
FIGURA 13: Esquema do sistema utilizado nas reações de oxidação do cicloexano.....	32

FIGURA 14: Modelo reacional para oxidação catalítica do cicloexano a partir do efeito da adição de trifetilfosfina. ....	37
FIGURA 15: Um típico espectro anisotrópico de EPR de um oxovanádio (IV) em solução congelada.....	40
FIGURA 16: Fórmula estrutural do DMPO - 5,5 dimetil-1-pirrolina-N-óxido e seu respectivo aduto. ....	41
FIGURA 17: Espectro de EPR do aduto DMPO-OH característico da reação do radical hidróxi ( $\bullet\text{OH}$ ) com o “ <i>spin-trap</i> ”, DMPO em solução aquosa. ....	41
FIGURA 18: Efeito da razão oxidante/catalisador na conversão do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona (totais), para os complexos de vanádio (IV). ....	48
FIGURA 19: Efeito da razão oxidante/catalisador na conversão em cicloexano em cicloexanol e cicloexanona (totais), para os complexos de vanádio (V).....	48
FIGURA 20: Efeito da razão substrato/catalisador para os complexos de vanádio (IV). ....	50
FIGURA 21: Efeito da razão substrato/catalisador para os complexos de vanádio (V).....	50
FIGURA 22: Efeito da razão $\text{H}_2\text{O}_2$ /catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (IV). ....	52
FIGURA 23: Efeito da razão $\text{H}_2\text{O}_2$ /catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (V).....	52
FIGURA 24: Efeito da razão substrato/catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (IV). ....	53
FIGURA 25: Efeito da razão substrato/catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (V).....	54
FIGURA 26: Efeito da razão $\text{HNO}_3$ /catalisador na formação de cicloexanol e cicloexanona para os complexos de vanádio (IV).....	58

FIGURA 27: Efeito da razão HNO <sub>3</sub> /catalisador na formação de cicloexanol e cicloexanona para os complexos de vanádio (V).....	58
FIGURA 28: Efeito da adição de trifenilfosfina no rendimento da reação em função dos produtos de interesse: cicloexanol, cicloexanona e cicloexil hidroperóxido. Catalisador, [VO(acac)(apftsc)] 2,3 μmol (1,0 mg); Cicloexano 0,23 mmol (25 μL); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (29%): 4,6 mmol (500 μL); V = 10 mL; solvente: CH <sub>3</sub> CN; T = 40° C.....	63
FIGURA 29: Proposta de mecanismo para o efeito da trifenilfosfina no ciclo catalítico do complexo de vanádio. Onde (L) = ligante apftsc – 2-acetilpiridina-N(4)-fenil-tiossemicarbazona, adaptada de (MAURYA et al., 2002a).....	64
FIGURA 30: Espectro de infravermelho do complexo proposto, [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)], em pastilha de KBr. ....	66
FIGURA 31: Espectro de massas ESI(+) para o complexo proposto [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)], <i>m/z</i> 391 [M + Na] <sup>+</sup> . ....	67
FIGURA 32: Espectro de massas ESI(+) para o complexo proposto [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)], com abundância isotópica relativa calculada em relação ao pico em 391 <i>m/z</i> .....	68
FIGURA 33: Estruturas descritas a partir do espectro de massas ESI <sup>+</sup> para as moléculas com <i>m/z</i> 353 [M + H] <sup>+</sup> (a) C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> SV e 375 [M + Na] <sup>+</sup> (b) C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>2</sub> SV. ....	68
FIGURA 34: Estruturas descritas a partir do espectro de massas ESI <sup>+</sup> para as moléculas com <i>m/z</i> 391 [M + K] <sup>+</sup> C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> KN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> SV e 391 [M + Na] <sup>+</sup> C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> NaO <sub>3</sub> SV. ....	69
FIGURA 35: Espectro de <sup>51</sup> VD <sub>2</sub> O-RMN do complexo proposto, [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)] em solução de MeOH/D <sub>2</sub> O. ....	70
FIGURA 36: Espectro de <sup>51</sup> V-RMN do [VO <sub>2</sub> (apftsc)] em solução de MeOH- <i>d</i> <sub>4</sub> . ....	71

FIGURA 37: Efeito da concentração inicial do substrato na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “ <i>turnover number</i> ” – TON total (cicloexanol + cicloexanona). Volume reacional 10 mL. 1,0 mg do catalisador (2,3 $\mu$ mol). ....	73
FIGURA 38: Efeito da adição de trifetilfosfina no sistema catalítico após 24 h de reação na variação da concentração inicial do cicloexano.....	75
FIGURA 39: Efeito da variação da concentração inicial de cicloexano na velocidade inicial de reação (curva 1); dependência linear da concentração do cicloexano com a velocidade inicial da reação (curva 2).....	76
FIGURA 40: Efeito da concentração inicial do oxidante na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “ <i>turnover number</i> ” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ; 2,3 x 10 <sup>-3</sup> mmol de catalisador. Solvente: CH <sub>3</sub> CN.....	78
FIGURA 41: Efeito da adição de trifetilfosfina no sistema catalítico após 24 de reação na variação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. ...	79
FIGURA 42: Efeito da variação da concentração inicial do peróxido de hidrogênio na velocidade inicial de reação (curva 1); dependência linear da concentração do peróxido de hidrogênio com a velocidade inicial da reação (curva 2).....	80

FIGURA 43: Efeito da concentração inicial de catalisador na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “ <i>turnover number</i> ” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ; 4,77 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (29%).....	82
FIGURA 44: Efeito da adição de trifenilfosfina na oxidação peroxidativa do cicloexano após 24 de reação na variação da concentração inicial do catalisador. Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ; 4,77 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (29%).....	83
FIGURA 45: Reação genérica de decomposição catalítica do cicloexil-hidroperóxido para a formação de cicloexanol e cicloexanona. ....	84
FIGURA 46: Efeito da variação da concentração inicial do catalisador na velocidade inicial de reação do cicloexano (curva 1); dependência linear da concentração do catalisador com a velocidade inicial da reação do cicloexano (curva 2).....	85
FIGURA 47: Efeito da variação de temperatura na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “ <i>turnover number</i> ” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ; 4,77 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (29%); 2,3 μmol de catalisador. ....	86
FIGURA 48: Velocidade inicial do cicloexano (V <sub>0</sub> ) em função da temperatura da reação.....	87
FIGURA 49: Ordem de reação em relação ao cicloexano, utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como precursor catalítico.....	89

FIGURA 50: Ordem da reação em relação ao catalisador, [VO(acac)(apftsc)], na oxidação peroxidativa do cicloexano.....	89
FIGURA 51: Parâmetros de Arrhenius para a oxidação do cicloexano utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como precursor catalítico.....	91
FIGURA 52: Espectro de EPR da solução contendo o complexo [VO(acac)(apftsc)], o cicloexano e o DMPO em solução de acetonitrila a 25°C.....	94
FIGURA 53: Espectro de EPR da solução contendo o complexo [VO(acac)(apftsc)], o cicloexano, o DMPO e o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (29%) em solução de acetonitrila a 25°C. Efeito da concentração do spin-trap (DMPO).....	95
FIGURA 54: Espectro de EPR da solução contendo o complexo [VO(acac)(apftsc)], H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e o DMPO em solução de acetonitrila a 25°C.....	96
FIGURA 55: Espectro de massas do catalisador [VO(acac)(apftsc)] – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% e proposta de mecanismo de formação do aduto DMPO-Acac.....	98
FIGURA 56: Os espectros de EPR experimental do sistema reacional com o complexo de vanádio [VO(acac)(apftsc)]. Simulação destes espectros foram realizados utilizando o programa EasySpin.....	99
FIGURA 57: Espectro de massas dos catalisadores [VO <sub>2</sub> (apftsc)] – Solução A e [VO(acac)(apftsc)] – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% - identificação do composto [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)]. .....	101
FIGURA 58: Espectro de massas dos catalisadores [VO <sub>2</sub> (apftsc)] – Solução A e [VO(acac)(apftsc)] – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% - identificação do composto [VO <sub>2</sub> (apftsc)].....	102
FIGURA 59: Proposta de mecanismo para a formação do oxo(peroxo)vanadato, [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)], a partir dos complexos oxo [VO(acac)(apftsc)] e dioxo [VO <sub>2</sub> (apftsc)] vanadatos. ....	104
FIGURA 60: Proposta de mecanismo para a oxidação do cicloexano.....	105

## Resumo

### Complexos de vanádio como catalisadores na oxidação do cicloexano.

Os complexos de vanádio do tipo [VO(acac)<sub>2</sub>], [VO(acac)(apftsc)], [VO(acac)(apmtsc)], [VO(acac)(aptsc)], [VO(acac)(apf)] de vanádio (IV) e [VO<sub>2</sub>(apftsc)], [VO<sub>2</sub>(apmtsc)], [VO<sub>2</sub>(aptsc)] e [VO<sub>2</sub>(apf)] de vanádio (V), foram utilizados como catalisadores para a oxidação do cicloexano, utilizando o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30% como oxidante, em acetonitrila a 40°C. O cicloexanol (OL) e a cicloexanona (ONA), foram quantificados por Cromatografia a Gás, por padronização interna. Variações nas razões molares entre oxidante, substrato e ácido nítrico com o catalisador, bem como o efeito da adição de trifenilfosfina nas propriedades catalíticas foram estudadas para todos os complexos. Para o complexo [VO(acac)(apftsc)], obteve-se os parâmetros cinéticos de constante de velocidade ( $k = 3,87 \times 10^{-1} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ), ordem de reação em relação ao catalisador ( $n_{\text{Cat}} = 0,8$ ) e ao substrato ( $n_{\text{S}} = 0,6$ ); os parâmetros termodinâmicos de ativação de  $E_{\text{ap}} = 11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^{\#} = + 0,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^{\#} = + 10,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\Delta S^{\#} = + 30,8 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Os espectros de EPR, utilizando 5,5 dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como “spin trap” confirmam um mecanismo radicalar. Os radicais ( $\bullet\text{acac}$ ) e ( $\bullet\text{OH}$ ) provenientes do acetilacetato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, foram identificados através da formação dos respectivos adutos DMPO-Acac e DMPO-OH. A partir dos resultados de espectrometria de massas em modo positivo (ESI+) foi sugerida uma rota de síntese para o complexo oxo(peroxo)vanadato, intermediário importante no ciclo catalítico. Foi proposto também um mecanismo para a oxidação do cicloexano.

## Abstract

**Vanadium complexes as catalysts for the oxidation of cyclohexane.** The vanadium complexes of the type  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apmtsc})]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{aptsc})]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apf})]$ , vanadium (IV) and  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ ,  $[\text{VO}_2(\text{apmtsc})]$ ,  $[\text{VO}_2(\text{aptsc})]$  e  $[\text{VO}_2(\text{apf})]$ , vanadium (V), were used as catalysts for cyclohexane oxidation using 30% hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) as oxidizing agent in acetonitrile at  $40^\circ\text{C}$ . The cyclohexanol (OL) and cyclohexanone (ONA) were quantified by means of gas chromatography by the internal padronization method. Variation in the molar ratio of oxidizing, substrate and nitric acid with catalyst, as well as the effect of the addition of triphenylphosphine in catalytic properties were studied for all complexes. For the complex  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ , yielded the kinetic parameters with rate constant ( $k = 3,87 \times 10^{-1} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ), reaction order relative to catalysts ( $n_{\text{Cat}} = 0,8$ ) and to substrate ( $n_{\text{S}} = 0,6$ ); the thermodynamic parameters of activation  $E_{\text{ap}} = 11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = + 0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = + 10.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = + 30.8 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . The EPR spectrum data using 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) as “spin trap” confirm that the mechanism the formation of radicals. The radicals ( $\bullet\text{acac}$ ) and hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) from the acetylacetonate e and hydrogen peroxide, respectively, was identified by forming the respective adduct, DMPO-Acac and DMPO-OH. From the mass spectrometry data it was possible to suggest a synthetic route for the formation of the oxo(peroxo)vanadate complex, an important intermediate in the catalytic cycle. It has been proposed also a mechanism for cyclohexane oxidation.

# SUMÁRIO

<b>1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 - Oxidação de Hidrocarbonetos .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 - Complexos metálicos como catalisadores.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 - O Vanádio.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 - Utilização de complexos de vanádio em catálise.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5 - Peróxido de hidrogênio como oxidante.....</b>	<b>15</b>
<b>1.6 - Oxidação do cicloexano .....</b>	<b>17</b>
<b>1.7 - Ligantes: base de Schiff.....</b>	<b>18</b>
<b>1.8 - Complexos de vanádio IV e V com ligantes tipos Base de Schiff.....</b>	<b>19</b>
<b>2 - Objetivos .....</b>	<b>23</b>
<b>3 - Metodologia .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 - Materiais.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 - Instrumentos: quantificação e caracterização.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 - Síntese dos complexos.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 - Síntese dos complexos de vanádio (IV) e (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes. ....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2 - Síntese dos complexos de vanádio (IV) e (V) contendo hidrazonas como ligantes.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.3 - Síntese do oxoperoxovanadato, [VO(O<sub>2</sub>)(apftsc)] .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4 - Identificação e quantificação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.1 - Curva analítica.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5 - Sistema Catalítico .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.1 - Otimização experimental .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.1.2 - Efeito do substrato.....</b>	<b>34</b>

3.5.1.3 - Efeito do ácido nítrico .....	35
3.5.2 - Efeito da adição de Trifenilfosfina (PPh <sub>3</sub> ).....	37
3.5.3 - Determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos .....	38
3.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	39
3.6.1 - EPR (CONTROLE).....	42
3.6.2 - Efeito da concentração de “ <i>spin trap</i> ” .....	42
3.6.3 - Efeito do tempo de reação na formação de radicais .....	43
3.7 - Espectrometria de massas.....	44
3.7.1 - Identificação do oxoperoxovanadato .....	45
3.7.2 - Identificação de adutos (DMPO – <i>Radical</i> ).....	45
4 - Resultados e Discussão .....	47
4.1 - Otimização Experimental .....	47
4.1.1 - Efeito do Oxidante.....	47
4.1.2 - Efeito do Substrato .....	50
4.1.3 - Turnover Number (TON) .....	51
4.1.4 - Efeito da razão HNO <sub>3</sub> /Catalisador.....	57
4.1.5 - Adição de fosfina (Trifenilfosfina – PPh <sub>3</sub> ) ao sistema catalítico.....	60
4.2 - Síntese do Oxoperoxovandato, [VO(O <sub>2</sub> )(apftsc)] .....	65
4.2.1 - Espectrometria de Massa por ionização em modo positivo .....	67
4.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de <sup>51</sup> V.....	69
4.3 - Estudo Cinético para a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos na oxidação do cicloexano .....	72
a) Efeito do Substrato .....	72
b) Efeito do Oxidante .....	77
c) Efeito do Catalisador .....	81

<b>d) Efeito da Temperatura .....</b>	<b>85</b>
<b>4.3.1 - Ordem de reação.....</b>	<b>88</b>
<b>4.3.2 - Parâmetros Termodinâmicos de ativação .....</b>	<b>91</b>
<b>4.4 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR..</b>	<b>93</b>
<b>4.4.1 - EPR (CONTROLE).....</b>	<b>93</b>
<b>4.4.2 - Influência da concentração do “<i>spin trap</i>” .....</b>	<b>95</b>
<b>4.4.3 - Influência do tempo reacional na formação de radicais.....</b>	<b>96</b>
<b>4.4.4 - Proposta de mecanismo para a oxidação cicloexano .....</b>	<b>100</b>
<b>5 - Considerações Finais .....</b>	<b>109</b>
<b>6 - Referências bibliográficas.....</b>	<b>113</b>
<b>Informações Suplementares</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO B</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO C</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO D</b>	<b>134</b>
<b>ANEXO E</b>	<b>137</b>

## 1 - Introdução

A funcionalização de matéria-prima relativamente abundante e de baixo custo, como alcanos, em produtos mais valiosos, como álcoois, cetonas e aldeídos, é ainda um desafio científico. Os produtos do alcano oxidado são mais reativos do que o “*alcano-mãe*”, quando a sua concentração se aproxima do alcano remanescente, assim, os produtos de interesse são envolvidos em reações paralelas que produzem compostos indesejáveis, reduzindo, portanto, o seu rendimento na reação (SHUL'PIN, 2010).

As enzimas, catalisadores biológicos, promovem com eficiência a oxidação de alcanos, utilizando o oxigênio molecular e em condições brandas. Esta característica constitui o estado da arte na oxidação de alcanos. Entretanto, apesar das enzimas conduzirem a melhores sistemas catalíticos para a ativação da ligação carbono-hidrogênio, elas ainda são caras e facilmente desativadas, por conta e inspiração da própria natureza (SILVA et al., 2013).

Assim, vários ligantes biomiméticos têm sido descritos como modelos para o *heme*, contendo enzima do citocromo P450, incluindo metaloporfirinas. Estes sistemas são caracterizados por mediar a transferência de átomos de oxigênio, promovendo a oxidação de hidrocarbonetos (BOLZON et al., 2013).

O desenvolvimento de novos ligantes e/ou complexos de metais de transição com seletividade e também com características estruturais específicas, que podem torná-los como possíveis compostos capazes de imitar as características catalíticas de enzimas, continua sendo de grande interesse de muitos grupos de pesquisa na área de síntese orgânica e inorgânica na atualidade (SILVA et al., 2013).

No entanto, a busca destes compostos permeia a estabilidade em um meio reacional fortemente oxidante e a sua síntese com rendimentos elevados a

partir de precursores prontamente disponíveis e de baixo custo. As propriedades eletrônicas desses compostos também podem ser facilmente ajustadas pela introdução ou remoção de grupos doadores e/ou retiradores de elétrons na estrutura do ligante e/ou do complexo (ROSA SILVA et al., 2004).

Diante desta perspectiva, complexos de vanádio têm sido extensivamente estudados como possíveis compostos modelo, tanto para a mimetização de enzimas quanto na oxidação de hidrocarbonetos. Complexos peroxovanadatos, por exemplo, possibilitam a interação do centro metálico com peróxido de hidrogênio e, dependendo da natureza dos ligantes coordenados ao metal e das condições experimentais, podem atuar tanto como reagentes de transferência de oxigênio ou eletrófilos, como radicais oxidantes (COLETTI et al., 2012).

Tiossemicarbazonas e hidrazonas são ligantes muito versáteis que formam complexos estáveis com diferentes centros metálicos. Essa característica tem despertado muito interesse de grupos de pesquisa tanto para fins farmacológicos quanto na sua aplicabilidade como catalisadores voltados para a síntese de compostos em química fina (BERALDO, 2004).

Assim, este trabalho tem por objetivo realizar estudos sobre a oxidação do cicloexano, catalisada por complexos de vanádio, contendo ligantes tiossemicarbazonas e hidrazonas em condições brandas. Além disso, tem a intenção de contribuir, através de variações da concentração dos reagentes e de temperatura, na otimização experimental da reação de oxidação do cicloexano, procurando assim compreender a funcionalização deste substrato, sob o ponto de vista de mecanismo de reação e, buscando superar as limitações apresentadas pelo processo industrial de preparação da mistura de cicloexanol/cicloexanona (usado na produção de Nylon-6), que utiliza as espécies de cobalto como catalisadores e oxigênio molecular como oxidante, em temperatura e pressão consideravelmente elevadas 150°C e 15 bar, respectivamente, gerando produtos,

com um rendimento baixo (cerca de 4%) para atingir uma boa seletividade (85%) (RETCHEER et al., 2008).

## 1.1 - Oxidação de Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos representam a principal matéria prima obtida pela indústria do petróleo. Os processos catalíticos de oxidação seletiva de hidrocarbonetos representam cerca de  $\frac{1}{4}$  (um quarto) da produção industrial de monômeros e produtos químicos intermediários (LEFFERTS et al., 2005). Entretanto, devido à baixa reatividade desses compostos, o setor industrial não dispõe de uma utilidade adequada, em termos quantitativos e de eficiência (alto rendimento e alta seletividade), para a geração de produtos manufaturados e de consumo. Desta forma, o aproveitamento de hidrocarbonetos pelo setor petroquímico, acaba ficando quase que exclusivamente voltado para a produção de combustíveis e solventes (SHILOV e SHUL'PIN, 2000).

A grande dificuldade no estudo das reações envolvendo hidrocarbonetos está na clivagem das ligações carbono-carbono (C – C) e carbono-hidrogênio (C – H), de forma seletiva em condições normais e brandas, ou seja, que exijam pequenas quantidades de energia (temperatura e pressão). As ligações C – H, que são do tipo sigma ( $\sigma$ ), por exemplo, apresentam uma grande diferença de energia entre os orbitais ligantes – HOMO e os orbitais antiligantes – LUMO (Crabtree, 1985). Este fato contribui para que as substâncias que apresentem esse tipo de ligação não se comportem como ácidos ou bases de Lewis, dificultando assim a funcionalização da ligação. Além da baixa polaridade,  $pK_a$  entre 45 e 60, os dados de entalpia de dissociação da ligação C – H representam outra característica importante desse tipo de ligação, pois os valores, que se encontram na faixa de 90 a 110 Kcal.mol<sup>-1</sup>, indicam a grande

estabilidade desses compostos e conseqüentemente a dificuldade de inserir diferentes grupos funcionais, como hidroxila (-OH) por exemplo (SHILOV e SHUL'PIN, 1997). Portanto, a busca por diferentes formas de ativação das ligações dos hidrocarbonetos saturados continuam sendo um grande desafio para a indústria química.

Desta forma, as reações em presença de catalisadores surgem como umas das principais alternativas para o melhor aproveitamento de derivados de petróleo. Os catalisadores à base de metais de transição podem contribuir para a ativação seletiva dessas ligações, gerando uma série ilimitada de diferentes compostos, a partir de hidrocarbonetos, que podem ser empregados para os mais diversos fins (NAKAYAMA et al., 2007).

Dentre os mais diversificados tipos de reações que os hidrocarbonetos podem participar, destacam-se as reações oxidativas. A funcionalização oxidativa de alcanos, por exemplo, apresenta um papel fundamental tanto na degradação de polímeros (TSHENTU et al., 2010), quanto na produção dos mais diferentes tipos de compostos orgânicos como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, que são matéria prima para a produção de fármacos, fibras e novos materiais (MIZUNO e KAMATA, 2011, KIRILLOVA et al., 2007).

Apesar das reações envolvendo a oxidação de compostos orgânicos datarem do século XVIII, com o químico francês Laurent Lavoisier, somente em meados do século XIX e, principalmente, início do século XX, com o advento da revolução industrial, que estudos mais elaborados sobre a participação do oxigênio molecular nas reações oxidativas começaram a ser desvendadas (MANDELLI, 1999).

O desenvolvimento das teorias de ligação, principalmente, a teoria do orbital molecular, pôde contribuir para o entendimento da participação do oxigênio molecular em processo de oxidação de hidrocarbonetos (PEREIRA, 1997).

No estado fundamental, o oxigênio molecular é um dirradical, triplete, pois o par de orbitais moleculares ocupados ( $2p\pi^*$ , degenerados), são os de maior energia (FIGURA 1). Os elétrons ocupam esses orbitais ( $\pi^*$ ) degenerados com spins paralelos, obedecendo a Regra de Hund (MANDELLI, 1999).

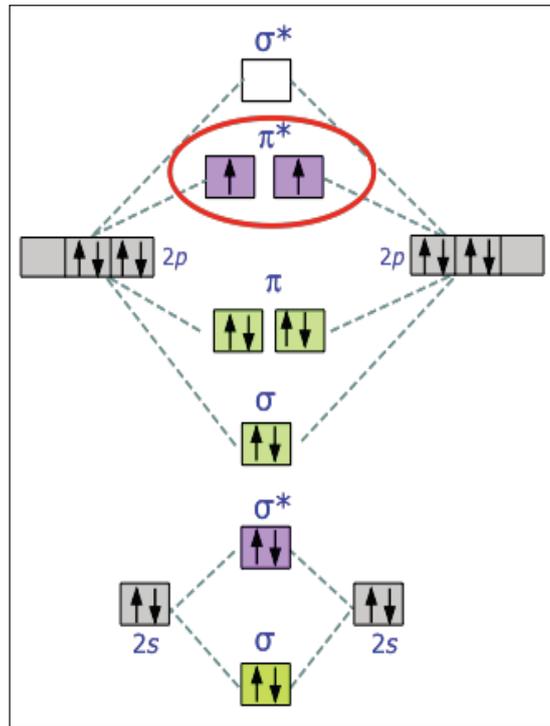


FIGURA 1: Diagrama do orbital molecular para a molécula de Oxigênio ( $O_2$ ).

Apesar das reações de oxidação, utilizando o oxigênio molecular como oxidante, serem termodinamicamente favoráveis, elas não ocorrem espontaneamente, pois para poder reagir com os compostos orgânicos, em especial hidrocarbonetos saturados, que são singlete o  $O_2$  precisa estar no estado ativado ou excitado. Essa ativação pode ocorrer através de calor, luz ou catalisadores (KRUK, 1998).

## 1.2 - Complexos metálicos como catalisadores

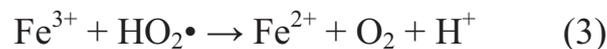
O Azul da Prússia,  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , sintetizado acidentalmente em 1704, pelo químico e pintor Heinrich Diesbach, foi o primeiro complexo de coordenação oficialmente reconhecido. Entretanto, a descoberta destes grupos de íons complexos de metais de transição é frequentemente creditada ao Tassaert, em 1798, que sintetizou o primeiro íon complexo de cobalto e amônia conhecido,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , muito embora ele não soubesse como esses grupos de átomos estariam distribuídos ao redor do centro metálico (MARUSAK et al., 2007).

Somente no final do século XIX e início do século XX que a química de coordenação passou por uma grande revolução de ideias e conceitos. Os trabalhos de Alfred Werner, propondo diferentes interpretações sob o ponto de vista estrutural dos compostos, a partir da condutividade elétrica dessas substâncias, proporcionaram um avanço sem precedentes na história da química moderna, influenciando e incentivando a busca de novos compostos de coordenação, com propriedades diversificadas, a partir da substituição de diferentes ligantes, coordenados ao centro metálico (CONSTABLE e HOUSECROFT, 2013). Tais características proporcionaram, durante o século XX e até os dias atuais, a síntese de uma grande quantidade de compostos de coordenação objetivando os mais diferentes fins, como a produção de fármacos (BERNERS-PRICE e SADLER, 1996) e catalisadores (ADAM et al., 2002).

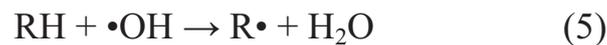
Um dos primeiros sistemas catalíticos de oxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, como os ácidos tartárico e málico, utilizando metais de transição como catalisadores, foi proposto por Henry John Horstman Fenton, no final do século XIX (GOLDSTEIN et al., 1993). Esse sistema era formado por sais de ferro (II) em presença de peróxido

de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esta combinação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ficou conhecida como reagente Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).

Anos depois, foi sugerido que o sistema Fenton conduzia à formação de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), que reagem prontamente com hidrocarbonetos, levando-os à formação de álcoois. As equações 1 a 4 descrevem o sistema Fenton, adaptado (RETCHEER et al., 2008).



Na presença de substratos orgânicos, os radicais hidróxi produzem radicais orgânicos livres, conforme a equação 5, que podem sofrer oxidação por  $\text{Fe}^{3+}$  (equação 7) ou redução por  $\text{Fe}^{2+}$  (equação 8).



Além de existir uma competitividade entre as reações 2, 4 e 5 a equação 4 descreve ainda, a decomposição indesejável do peróxido de hidrogênio. Assim, os rendimentos obtidos a partir dos substratos oxidados são geralmente baixos, este fato limita severamente a utilização do reagente Fenton como rota sintética de álcoois e cetonas como produtos da oxidação de hidrocarbonetos saturados, por exemplo (CARVALHO, 1992).

Ainda sob o ponto de vista da utilização de metais de transição como catalisadores, em 1955, Ziegler e Natta e seus colaboradores desenvolveram um catalisador a base de titânio, que polimerizava alcenos, à pressão atmosférica e temperatura ambiente (HAGEN, 2006). Este trabalho culminou com o Prêmio Nobel em química de 1963 para os autores e despertou enorme interesse na área da química inorgânica e catálise, principalmente com a possibilidade de modificação da esfera de coordenação dos centros metálicos pelos mais diferentes tipos de ligantes, propiciando propriedades estruturais específicas para determinados tipos de sistemas catalíticos.

Nos últimos anos, um número considerável de compostos de coordenação, dentre eles complexos de vanádio, é sintetizado especificamente para fins catalíticos. Dependendo do tipo de catálise; hidrogenação (WANG et al., 2011), oxidação (CONTE e FLORIS, 2010), polimerização (MEPPELDER et al., 2009), hidroformilação (YAMAMOTO et al., 1993), isomerização (SEMIKOLENOV et al., 2003), entre outras, os complexos metálicos são modelados a partir da coordenação de ligantes que atendam aos diferentes tipos de mecanismo que, possivelmente, conduzirão à formação do(s) produto(s) de interesse (DELMON e YATES, 1993, LICINI et al., 2011).

Os compostos de vanádio destacam-se, principalmente, na oxidação de hidrocarbonetos. O óxido de vanádio,  $V_2O_5$ , por exemplo, é um catalisador eficaz e versátil, que é largamente utilizado em processos industriais, como na oxidação de benzeno e naftaleno (HAGEN, 2006), enquanto os peroxovanadatos são usados principalmente como catalisadores em reações de síntese orgânica (DA SILVA et al., 2011).

### 1.3 - O Vanádio

O estado de oxidação mais comum do vanádio é o (IV), devido a sua maior estabilidade. Entretanto, os estados de oxidação III e V são também bastante comuns. Nesses estados, inclusive o IV, o vanádio forma facilmente ligações V–O e se liga também, de forma eficiente, com o nitrogênio e enxofre, para formar compostos de coordenação bastante diversificados (MAURYA, 2003). Muitos complexos de vanádio são conhecidos por apresentarem o grupo vanadilo,  $\text{VO}^{2+}$ . Nestes compostos o vanádio se encontra no estado de oxidação (IV), podendo conter cinco ligantes adicionais, o que lhe confere uma geometria do tipo octaédrica conforme (FIGURA 2). A ligação V–O no íon vanadilo varia entre 1,56 – 1,59 Å, sendo esta mais curta do que uma ligação simples, podendo ser representada como V=O (TRACEY et al., 2007a). A ligação  $\pi$  ocorre da interação de um orbital  $p$  preenchido do oxigênio, com um orbital  $d$  do vanádio. Os complexos de  $\text{VO}^{2+}$  são obtidos como produto nas hidrólises de outros complexos de vanádio (IV). Uma característica desse íon é a possibilidade de formar complexos com ligantes doadores, por exemplo, F (especialmente), Cl, O, e N. Os complexos vanadilo são geralmente azuis, devido à transição  $d-d$  e podem permitir um sexto ligante ligado fracamente na posição *trans* ao ligante *oxo*. Ainda pode-se obter complexos verdes, que de forma geral podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros (LEE, 2003).

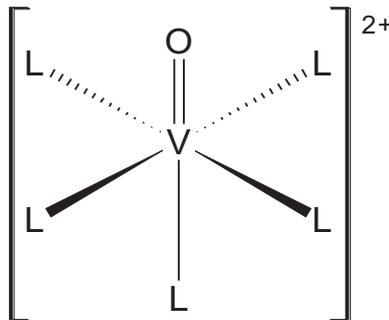


FIGURA 2: Estrutura do íon complexo  $[\text{VO}(\text{L})_5]^{2+}$

O vanádio forma uma série de complexos *oxo*, quando está em seu estado de oxidação mais elevado. O mais simples destes complexos é o  $[\text{V}(\text{O})_2(\text{OH}_2)_4]^+$  (FIGURA 3), que existe em solução ácida e é formado quando o pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , pouco solúvel, é dissolvido em meio ácido. Esse complexo amarelo pálido possui geometria *cis* (ATKINS e SHRIVER, 2003).

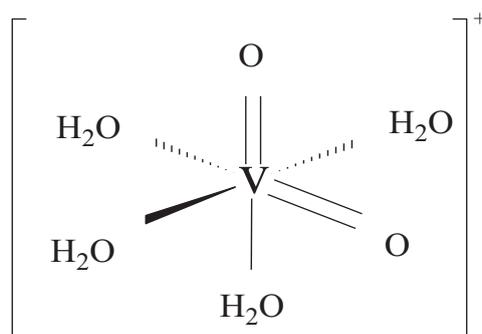


FIGURA 3: Estrutura do íon complexo  $[\text{V}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

Nos complexos dioxovanadatos ( $\text{VO}_2$ ), a geometria *cis* é sugerida, pois ela minimiza a competição entre os dois ligantes *oxo* pela ligação  $\pi$  com o átomo de vanádio, pois nesta configuração os ligantes *oxo* ( $\text{O}^{2-}$ ) podem fazer uso dos três orbitais *d* disponíveis. Já para o isômero *trans* (FIGURA 4) os dois ligantes *oxo*, que são fortemente  $\pi$  doadores, competem pela ligação  $\pi$  dos orbitais *d* ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) do metal (REHDER, 2008a).

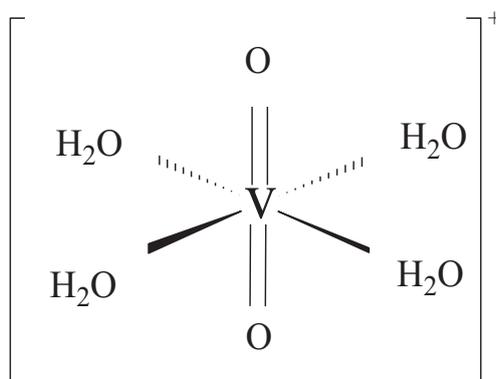


FIGURA 4: Estrutura do íon complexo *trans*  $[\text{V}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

Na configuração *cis*, essa competição não ocorre, pois o centro metálico possui somente um orbital *d* ( $d_{yz}$ ) com simetria adequada com os orbitais  $\pi$  dos átomos de oxigênio (REHDER, 2008a) (FIGURA 5).

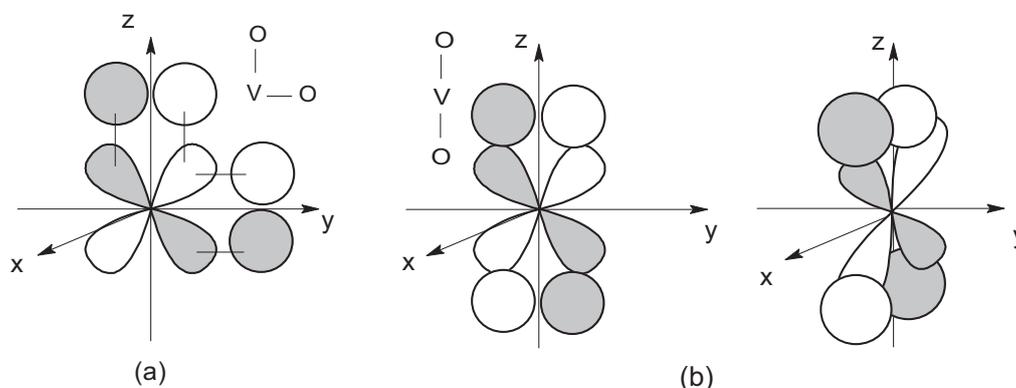


FIGURA 5: (a) na configuração *cis* o metal vanádio tem apenas um orbital *d* com simetria adequada com o orbital  $\pi$  do átomo de oxigênio. (b) na configuração *trans* o metal vanádio tem dois orbitais *d* com simetria adequada com os orbitais  $\pi$  dos dois átomos de oxigênio.

Assim, a química do vanádio é dominada basicamente pela estabilidade do cátion  $\text{VO}^{2+}$ , oxovanádio(IV). A oxigenação deste cátion gera um aumento na reatividade da espécie formada. Outra característica do cátion  $\text{VO}^{2+}$  é a possibilidade de sua utilização como catalisador em diversas reações, como a eletro-redução de  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}$  em diclorometano acidificado (TSUCHIDA et al., 1999), na epoxidação de olefinas (MOHEBBI et al., 2006) e na oxidação de sulfitos com peróxidos (MAURYA et al., 2007).

Complexos de vanádio constituem um importante papel na catálise de substratos orgânicos e em organismos vivos. Como exemplo, pode-se citar a capacidade que alguns complexos de vanádio apresentam em mimetizar a insulina (THOMPSON et al., 1999) e ainda agir através de certos aminoácidos como agentes anti-tumorais (BISHAYEE et al., 2010). Estes fatos aumentam ainda mais o interesse pelos compostos de vanádio, devido à possibilidade da aplicação farmacológica desses complexos (ZORZANO et al., 2009). Já nos organismos, a ação desses compostos pode se dar pela produção de radicais

hidróxi. Esses radicais formados sob a ação de oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio, podem atacar vários componentes em células cancerígenas, destruindo-as (LU et al., 2012). Desta forma, a utilização desses complexos nas reações de oxidação de hidrocarbonetos pode servir como modelos biométricos para posteriormente serem aplicados *in vivo*.

#### **1.4 - Utilização de complexos de vanádio em catálise**

O elemento vanádio pode existir em estados de oxidação que variam de -3 a +5 e, geralmente, converte-se entre esses estados de oxidação através de processos redox de transferência de elétrons. Essa característica confere aos complexos de vanádio, uma variedade de configurações, dependendo do seu estado de oxidação e do número de coordenação do composto. A versatilidade desse elemento permite o desenvolvimento de uma ampla gama de reações orgânicas que podem ser conduzidas a partir de um controle do potencial redox dos compostos de vanádio (TRACEY et al., 2007a).

Nos seus estados de oxidação mais elevados (+4 e +5) os compostos de vanádio podem induzir transformações oxidativas. É sabido, por exemplo, que compostos de vanádio nesses estados de oxidação estão presentes nos sítios ativos de várias enzimas, tais como algumas peroxidases (VILTER, 1984) e nitrogenases (ROBSON et al., 1986). Assim, a motivação pela possibilidade de compreensão da função do vanádio nos organismos vivos tem conduzido diversos grupos de pesquisa a estudar os efeitos da modificação estrutural, pela substituição de diferentes tipos de ligantes, na reatividade, propriedades espectroscópicas e, principalmente, na atividade catalítica desses compostos (DA SILVA et al., 2011).

Os compostos de vanádio (V), assim como outros metais de transição, apresentam uma grande capacidade de atuarem como ácidos de Lewis (LEE, 2003). Essa característica torna esses complexos adequados para a ativação de oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Assim, muitos complexos de vanádio (V) são sintetizados para atuarem como precursores de catalisadores em reações de oxidação. Nestes tipos de reações oxidativas, oxo-peroxo-vanadatos podem atuar como espécies intermediárias na produção de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ). Compostos de vanádio (IV) também podem ser utilizados como precursores nestas reações de oxidação, pois na presença de excesso de peróxido, podem ser prontamente convertidos em complexos, oxo-peroxo-vanadatos (LIGTENBARG et al., 2003).

O uso de complexos de oxovanádio em catálise oxidativa tem sido relatado nos últimos anos (COLETTI et al., 2012, KIRILLOVA et al., 2009, DA SILVA et al., 2011). Vários substratos orgânicos podem ser oxidados por peróxidos em presença de *oxo* ou *dioxo* complexos de vanádio (CONTE et al., 1997, KWIATKOWSKI et al., 2007).

SILVA e colaboradores relatam uma série de complexos de vanádio (IV ou V) com ligantes N, O-doadores que atuam como catalisadores (ou precursores catalítico) na oxidação de hidrocarbonetos, à temperatura ambiente, utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante, em meio ácido (SILVA et al.). Estes trabalhos relatam que o ciclo catalítico para a oxidação de hidrocarbonetos catalisada por complexos de vanádio, envolve a formação dos radicais hidroperoxil ( $HOO\bullet$ ) e hidroxil ( $HO\bullet$ ), bem como os complexos de peroxovanadato  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ . Complexos peroxovanadatos, dependendo da natureza dos ligantes coordenados ao metal e das condições experimentais, podem atuar tanto como reagentes de transferência de oxigênio eletrofílico ou como radicais oxidantes (LICINI et al., 2011).

As reações catalíticas envolvendo complexos de vanádio com  $H_2O_2$  têm sido extensivamente estudadas e vários complexos peroxovanadatos *mono*,

*di* e *poli*-nucleares apresentaram resultados satisfatórios de rendimento e seletividades (LIU et al., 2010, CONTE e FLORIS, 2011). Porém o entendimento das etapas que regem tais reações ainda é alvo de muitas pesquisas, pois estes mecanismos reacionais de natureza radicalar, por serem muito complexos, não estão bem compreendidos e conseqüentemente geram muita controvérsia dentro da área de catálise oxidativa de hidrocarbonetos (KHALIULLIN et al., 2005).

A FIGURA 6 mostra uma proposta de mecanismo para a formação de radicais hidroperoxil e hidroxil (KIRILLOVA et al., 2009).

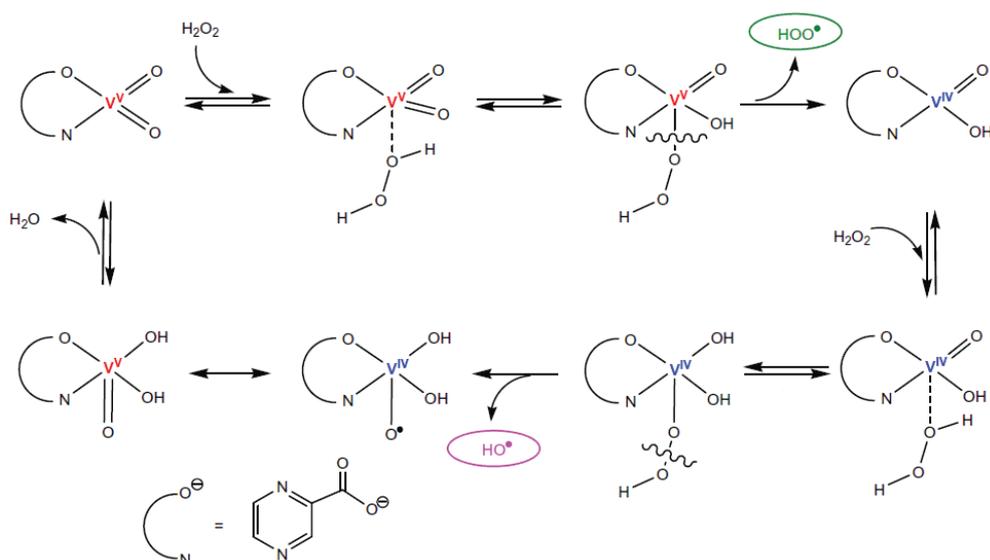


FIGURA 6: Proposta de mecanismo para a formação de radicais hidropoxil e hidróxi a partir de dioxovanadatos, (KIRILLOVA et al., 2009).

Desta forma, a formação de radicais hidroperoxil e hidroxil representam etapas fundamentais para a funcionalização de hidrocarbonetos (SHUL'PIN et al., 2011).

## 1.5 - Peróxido de hidrogênio como oxidante

As reações envolvendo peróxido de hidrogênio com íon vanadato, por exemplo, têm sido de interesse nas últimas décadas, tanto pela possibilidade de compreender a função dos peroxovanadatos como agentes de transferência de oxigênio, quanto pelo crescente e necessário apelo de órgãos competentes, no que se diz respeito à busca de uma química mais sustentável e menos prejudicial ao meio ambiente, pois as reações envolvendo o peróxido de hidrogênio como oxidante levam a formação de água com produto secundário durante os processos catalíticos (SAMANTA, 2008, SHUL'PIN, 2003).

Outra vantagem importante do peróxido de hidrogênio, em relação a outros agentes oxidantes como o ozônio ( $O_3$ ), *terc-butil*-hidroperóxido (*t*-BuOOH), perclorato de sódio ( $NaClO_4$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e iodosobenzeno (PhIO), por exemplo, está na quantidade do teor de oxigênio ativo, quantidade esta que exprime a reatividade ou capacidade de transferência do oxigênio ao substrato. O teor de oxigênio ativo pode ser calculado como a razão entre a massa molar de oxigênio que pode ser transferido ao substrato e a massa molecular do oxidante. A TABELA 1 representa tanto o teor de oxigênio ativo quanto o principal subproduto de reação, para os oxidantes citados anteriormente (STRUKUL, 1992).

TABELA 1: Teor de oxigênio ativo e principal subproduto de reação para alguns oxidantes.

Oxidante	Oxigênio ativo (%)	Subproduto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
O <sub>3</sub>	33,3	O <sub>2</sub>
NaClO <sub>4</sub>	21,6	NaCl
t-BuOOH	17,8	t-BuOH
HNO <sub>3</sub>	25,4	NO <sub>x</sub>
PhIO	7,3	PhI

Uma desvantagem do uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante em reações com o uso de catalisadores é a presença de água no meio reacional, que pode ser indesejável, devido à sua ação como inibidor catalítico. Outra desvantagem do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser associada à atividade de alguns centros metálicos como Fe<sup>2+</sup> que podem atuar de forma análoga à enzima *catalase*, decompondo o oxidante em água e gás oxigênio (TACHIEV et al., 2000).

A estabilidade do peróxido de hidrogênio em solução torna necessária a presença de uma espécie orgânica ou de um metal para a ativação deste oxidante. É sabido que apenas a presença do peróxido de hidrogênio nas reações de oxidação de hidrocarbonetos não é suficiente para a ativação da ligação C–H ou C–C. Desta forma a presença de metais de transição, atuando como catalisadores, pode levar à formação de metal-*peroxo* ou metal-*hidroperoxo*, ativando assim, o peróxido de hidrogênio e levando a formação de espécies radicalares como •OH e •OOH que podem, apesar de pouco seletivos, reagirem prontamente com substratos orgânicos propiciando a cisão de ligações C – H ou C–C (STRUKUL, 1992).

Assim, é notório nos dias de hoje, o desafio de encontrar sistemas catalíticos capazes de oxidar seletivamente os mais diversos tipos de hidrocarbonetos utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, o que levaria a reações muito mais limpas e ecologicamente corretas.

## **1.6 - Oxidação do cicloexano**

O cicloexano é um importante hidrocarboneto que apresenta alto valor agregado, pois a partir da oxidação desse substrato se obtém como produtos principais o cicloexanol e a cicloexanona que são matérias-primas essenciais para a fabricação de substâncias como: poliamidas, nylon-6 e aditivos lubrificantes (FISCHER et al., 2010). O nylon-6 é de crescente importância dentro do setor industrial e atualmente é usado para uma grande variedade de propósitos: na indústria têxtil (vestuário, pára-quadras, guarda-chuvas, tendas e sacos de dormir), revestimentos de pavimentos (tapetes e carpetes), fios industriais (pneus, cordas, redes, linhas de pesca e lonas), plásticos de engenharia (tampas de motor e janelas de aeronave) e em filmes (alimentos e embalagens industriais). Sua produção em todo o mundo está estimada em cerca de 4.000 milhões de quilogramas (THOMAS e RAJA, 2006).

Atualmente, o setor industrial que trabalha com oxidação do cicloexano dispõe de catalisadores, principalmente de Co(III), que apresentam conversões na ordem de 4 %, com 85 % de seletividade, em condições “extremas” de pressão (12 atm) e temperatura (150 °C) (ALEGRIA et al., 2007, FISCHER et al., 2010). Assim, o estudo do desenvolvimento e da aplicabilidade de novos catalisadores que possam agir como precursores catalíticos nas reações de oxidação do cicloexano continuam sendo alvo de pesquisas em muitos laboratórios de química, com ênfase em catálise, pelo mundo.

## 1.7 - Ligantes: base de Schiff

As bases de Schiff possuem a fórmula geral  $R_1R_2C=N-R_3$ , onde  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são radicais aril, alquil ou até mesmo o hidrogênio. Essa característica faz da base de Schiff uma imina estável. As diferentes classes desses ligantes são caracterizadas pela modificação de grupos R das moléculas através de reações de condensação, que possibilitam a síntese de três classes de compostos de bases de Schiff, que são as hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas, FIGURA 7 (BERALDO, 2004, MAIA, 2007).

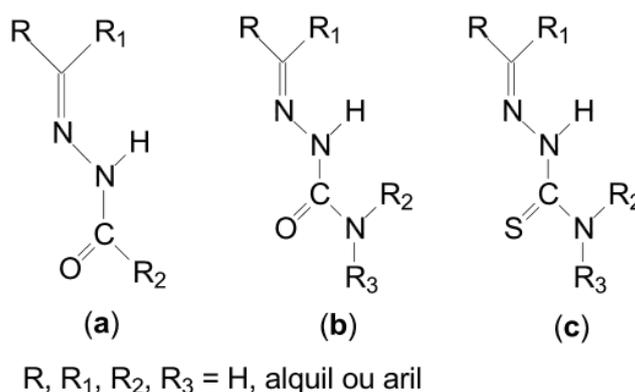


FIGURA 7: Fórmula geral de hidrazonas (a), semicarbazonas (b) e tiossemicarbazonas (c).

Atualmente, as bases de Schiff, apresentam resultados animadores, tanto quanto à sua ação farmacológica, pois podem coordenar-se a metais existentes nas estruturas das enzimas (YANARDAG et al., 2009), quanto à sua capacidade catalítica (PAUL et al.), quando complexados a metais de transição, entre eles o vanádio (HOSSEINI MONFARED et al., 2011).

O uso dessas classes de bases de Schiff coordenadas aos mais diferentes tipos de íons metálicos, são extensivamente estudadas, principalmente por estes compostos apresentarem um amplo perfil farmacológico e catalítico. Estudos recentes mostraram complexos de coordenação, com diferentes centros

metálicos, que apresentaram propriedades biológicas como antibacteriana e antitumoral (GRAMINHA et al., 2008b, GRAMINHA et al., 2008a). Além dessas características farmacológicas, compostos de metais de transição contendo ligantes hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas coordenadas ao centro metálico, vem sendo aplicados como catalisadores ou pré-catalisadores das mais diversas reações de compostos orgânicos (HOSSEINI MONFARED et al., 2011, DATTA et al., 2012).

Dentre os diferentes tipos de reações catalíticas, utilizando bases de Schiff complexadas a centros metálicos como catalisadores, destacam-se as reações de oxidação de hidrocarbonetos (RODIONOVA et al., 2012). A substituição de diferentes ligantes nas posições R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> nas bases de Schiff podem influenciar na estabilização do estado de oxidação do centro metálico, ou seja, exercer a influencia na acidez ou basicidade do centro metálico (LESSA, 2012) e essa característica pode, dependendo do tipo de catálise, influenciar na capacidade catalítica do complexo, propiciando um maior rendimento ou seletividade para o produto de interesse.

Considerando os ligantes (hidrazonas e tiossemicarbazonas) utilizados neste trabalho, destaca-se à sua capacidade farmacológica, principalmente quando coordenados ao vanádio. Entretanto, sob o ponto de vista catalítico, esses complexos ainda não foram estudados.

## **1.8 - Complexos de vanádio IV e V com ligantes tipos Base de Schiff**

Vanádio haloperoxidases são enzimas que catalisam a oxidação de haletos de ácidos e que, posteriormente, podem ser facilmente submetidos à halogenação de substratos orgânicos ou de conversão de peróxido de hidrogênio a oxigênio singlete. Uma compreensão mais profunda das funções catalíticas de

vanádio haloperoxidasas tem motivado a síntese e investigação de moléculas pequenas para atuarem como modelos para os locais ativos da enzima (ROMANOWSKI e WERA, 2010). Recentemente, complexos de vanádio (V) com bases de Schiff tem sido sintetizados com perfil estrutural específico para atuarem com esta finalidade (ROMANOWSKI et al., 2008). Por exemplo, a seletividade das reações oxidativas por peroxocomplexos com heteroligantes pode ser melhorada se heteroligantes apropriados são utilizados. De fato, tal funcionalidade é conhecida para peroxocompostos e um bom exemplo é fornecido pelo tiantreno 5-óxido, em que a oxidação de sulfeto a sulfóxido pode ser dirigida através da escolha de heteroligante (LIGTENBARG et al., 2003).

A partir dessa perspectiva, neste trabalho procurou-se investigar a capacidade catalítica de compostos de vanádio (IV e V) contendo tiossemicarbazonas e hidrazonas como ligantes. Nesses complexos, suas estruturas foram modeladas para atender as características de compostos potencialmente aplicáveis tanto para fins farmacológicos quanto catalíticos.

Quando oxidados, os complexos de vanádio IV contendo o acetilacetato (acac) como um dos ligantes, apresentam como característica a liberação uma molécula acetilacetona, formando dioxocomplexos, em um processo irreversível. Estudos de voltametria cíclica em solução de dimetilformamida (DMF) desses compostos mostram que o voltamograma satisfaz a hipótese de saída do acetilacetato. Estes voltamogramas apresentam um pico de oxidação, mas não apresentam o pico de redução correspondente com a mesma intensidade, indicando assim que o composto liberou o ligante acetilacetona durante a varredura anódica, processo de oxidação (MAIA, 2007, DA S. MAIA et al., 2009). Tal característica é muito importante quando pensamos na utilização desses complexos com catalisadores, pois a saída do ligante acetilacetato garante, para os complexos de vanádio IV, principalmente, a liberação de um sítio livre de coordenação.

Sob o ponto de vista estrutural, os complexos de vanádio (V)  $[\text{VO}_2(\text{apmtsc})]$ ,  $[\text{VO}_2(\text{aptsc})]$  e  $[\text{VO}_2(\text{apfsc})]$  apresentam geometria em torno do átomo de vanádio definida como uma pirâmide de base quadrada distorcida, onde os ligantes *oxo* ( $\text{V}=\text{O}$ ) ocupam o quarto vértice basal e o ápice da pirâmide, respectivamente. Enquanto que o Complexo  $[\text{VO}_2(\text{apf})]$  pode ser descrito como uma coordenação trigonal bipiramidal bastante distorcida para os átomos de vanádio, com N, O e S ocupando posições equatoriais (MAIA, 2007, DEFLON et al., 2002). Desta forma, todos os complexos de vanádio no estado de oxidação cinco utilizados neste trabalho, também apresentam ainda um sítio de coordenação livre para atuarem como possíveis doadores de oxigênio para o substrato em um processo de oxidação de hidrocarbonetos e essa característica, os tornam compostos em potencial para fins catalíticos, o que justifica a sua utilização como catalisadores neste trabalho.

Já os complexos de vanádio (IV), apesar de apresentarem geometria octaédrica distorcida com os seus orbitais *d* totalmente preenchidos, apresentam o ligante acetilacetonato lábil, o que resulta na saída total ou parcial deste ligante e permitindo assim, a formação de sítios de coordenação livres para doação de oxigênio e possível oxidação do cicloexano, por exemplo. Um dado importante a ser considerado sobre a labilidade do acetilacetonato, é que a distância da ligação entre o centro metálico e o átomo de oxigênio ( $\text{V}-\text{O}$ ) do acetilacetonato que está *trans* à ligação *oxo* ( $\text{V}=\text{O}$ ) é claramente mais longa do que a outra ligação ( $\text{V}-\text{O}$ ) do acetilacetonato, mostrando uma acentuada influência *trans* do grupo *oxo*. Este fato corrobora com a saída ou labilidade do acetilacetonato, quando o metal é oxidado (MAIA, 2007).



## 2 - Objetivos

1) Estudar as reações de oxidação de hidrocarbonetos, utilizando como catalisadores complexos de vanádio IV, do tipo:  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{aptsc})]$ ;  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apmtsc})]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apf})]$  e complexos de vanádio V do tipo:  $[\text{VO}_2(\text{aptsc})]$ ;  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ ;  $[\text{VO}_2(\text{apf})]$ .  
Onde:

**acac:** (diacetilacetato)

**aptsc:** (2-acetilpiridina tiossemicarbazona)

**apftsc:** (2-acetilpiridina-N(4)-fenil-tiossemicarbazona)

**apmtsc:** (2-acetilpiridina-N(4)-metil-tiossemicarbazona)

**apf:** (2-acetilpiridina-2-furanoil-hidrazona)

- 2) Otimizar os sistemas catalíticos: verificar o rendimento das reações, em diferentes condições reacionais, como a variação da concentração do substrato, do agente oxidante, do catalisador, além da variação da temperatura de reação;
- 3) Realizar um estudo cinético, a partir dos complexos de vanádio, com o objetivo de analisar o mecanismo de transferência de oxigênio do agente oxidante ao substrato;
- 4) Determinar os parâmetros termodinâmicos de ativação como energia de ativação aparente ( $E_{ap}$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\ddagger$ ), variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\ddagger$ ), variação de entropia ( $\Delta S^\ddagger$ ), envolvidos no processo catalítico da reação de oxidação do cicloexano;
- 5) Sintetizar e caracterizar possíveis intermediários reacionais, frequentemente citados nas reações envolvendo a oxidação do cicloexano;



### 3 - Metodologia

#### 3.1 - Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificações adicionais. Os principais reagentes utilizados foram: acetonitrila, cicloexano, cicloexanol e cicloexanona HPLC; trifenilfosfina e nitrometano de pureza analítica.

#### 3.2 - Instrumentos: quantificação e caracterização.

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo de fase gasosa da Shimadzu, modelo GC-17A acoplado a uma interfase gráfica, software GC-Glass versão 2.0 em uma coluna cromatográfica Carbowax, 100% polietilenoglicol, com 30 metros, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura da fase líquida (NT-100).

A identificação e quantificação do substrato e eventuais produtos foi feita por cromatografia a gás (CG), pelo método da padronização interna (padrão interno: nitrometano -  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Detalhes sobre as condições cromatográficas (*Rampa*) encontram-se listados na TABELA 2.

TABELA 2: Condições cromatográficas, rampa cromatográfica com os tempos e temperaturas de eluição dos componentes analisados.

<i>Sistema</i>	<i>Rampa</i>	<i>Temperatura do Injetor</i>	<i>Temperatura do Detector</i>
Cicloexano	80°C – 2 min		
Cicloexanol	20°C/min – 100°C – 3 min		
Cicloexanona	30°C/min – 200°C – 1 min	200°C	250°C
Padrão Interno	min		

<i>Cicloexano; Padrão Interno; Cicloexanona; Cicloexanol</i> →			
<i>Gases</i>	<i>Razão de Split</i>	<i>Condições de Integração</i>	<i>Velocidade Linear do Gases</i>
<i>N<sub>2</sub> (75 kPa)</i>	<i>1/30</i>	Width (5)	<i>Purga (3 mL/min)</i> <i>Coluna (1 mL/min)</i>
<i>H<sub>2</sub> (60 kPa)</i>		slope (2000)	
<i>Ar sintético (50 kPa)</i>		atenuação (7)	
		Mínima área (300)	
		TDBL (0)	

A FIGURA 8 mostra o perfil cromatográfico da eluição dos constituintes reacionais.

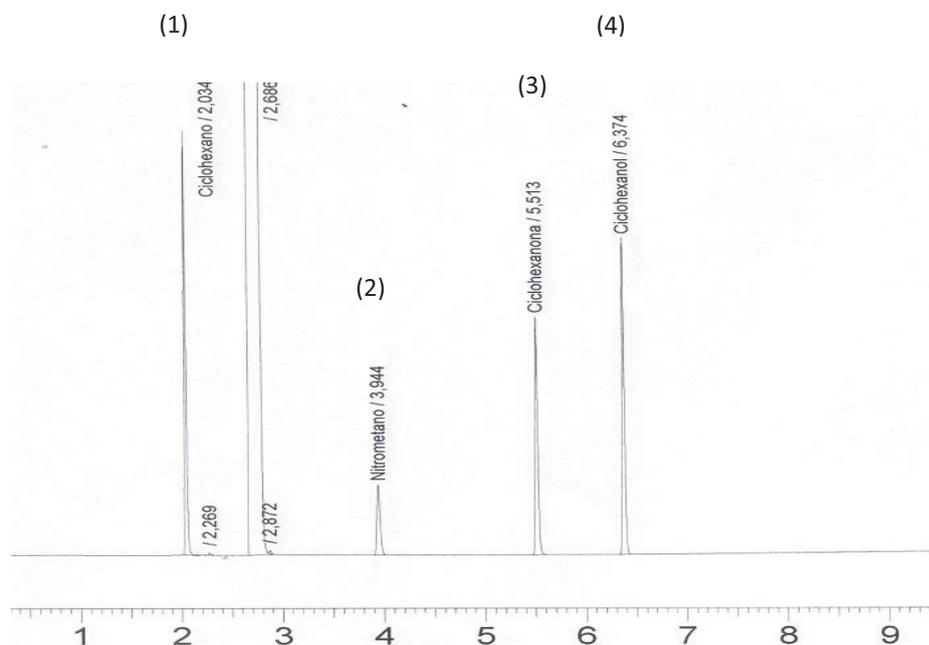


FIGURA 8: Perfil cromatográfico para a eluição dos componentes reacionais: (1) cicloexano, (2) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, (3) cicloexanona e (4) cicloexanol.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem modelo MB – Séries. Os dados foram tratados no software Win – Bomem Easy versão 3.02. As amostras foram diluídas em KBr e analisadas em forma de pastilhas.

Os espectros de massa por ionização em modo positivo (ESI<sup>+</sup> - MS) para a caracterização do oxoperoxovanadato, foram medidos com um equipamento Agilent 6210 ESI-TOF (Time of Flight) na Universidade de Berlin e as análises por espectrometria de massas para os adutos formados durante processo catalíticos foram realizadas no laboratório de Espectrometria de Massas do grupo de Biofísica Molecular “*Sérgio Mascarenhas*” no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos. Foi utilizada a ionização por “*eletrospray*” (ESI) para complexos catiônicos, com inserção direta das amostras (faixa de concentração:  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) solubilizadas em CH<sub>3</sub>CN. Todos os dados dos espectros de massa são apresentados na forma: massa/carga ( $m/z$ ), atribuição.

Espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro Oxford de baixa temperatura, modelo ER-580 Bruker X-Band do Instituto de Física de São Carlos, grupo de Biofísica Molecular “*Sergio Mascarenhas*” da Universidade de São Paulo - USP. Os espectros foram simulados com o programa EasySpin.

Os espectro de RMN para o núcleo de vanádio <sup>51</sup>V, foram adquiridos utilizando-se um espectrofotômetros Bruker DRX 400 (9,4 T) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos UFSCar, referenciado externamente ao VOCl<sub>3</sub> ( $\delta = 0$ ), usando um capilar com solução aquosa de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (– 541,2 ppm para VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) como referência secundária externa.

### 3.3 - Síntese dos complexos

#### 3.3.1 - Síntese dos complexos de vanádio (IV) e (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes.

Todos os complexos de vanádio utilizados neste trabalho foram sintetizados e caracterizados de acordo com a literatura (DA S. MAIA ET AL., 2009). A FIGURA 9 apresenta o esquema de síntese para os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes, a partir do diacetilacetonato vanadato,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ .

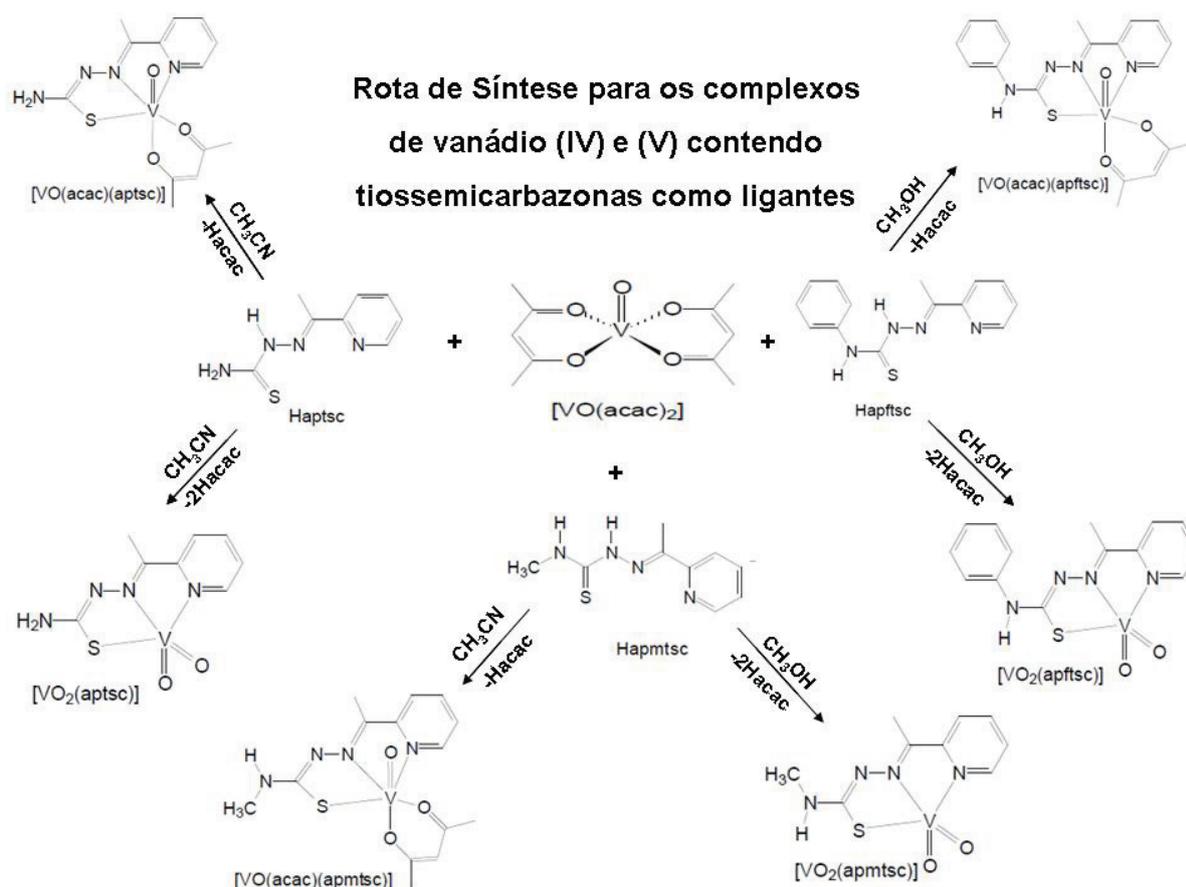


FIGURA 9: Esquema geral de rota de síntese para os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes (DA S. MAIA et al., 2009).

### 3.3.2 - Síntese dos complexos de vanádio (IV) e (V) contendo hidrazonas como ligantes.

Os complexos de vanádio, contendo hidrazonas com ligantes, utilizados neste trabalho foram sintetizados e caracterizados de acordo com a literatura (DEFLON et al., 2002). A FIGURA 10 mostra o esquema de síntese para os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo hidrazonas como ligantes.

#### Rota de Síntese para os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo hidrazonas como ligante

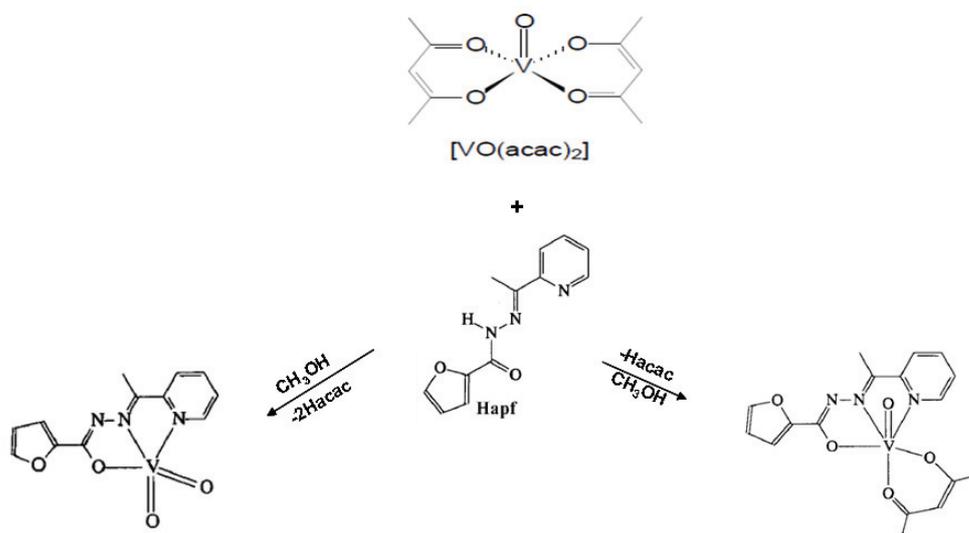


FIGURA 10: Esquema geral de rota sintética para os complexos de vanádio (IV e V) contendo semicarbazonas e hidrazonas como ligantes (Deflon et al., 2002).

As estruturas referentes aos complexos de vanádio (IV) e (V) utilizados nesse trabalho encontram-se dispostas no ANEXO A. Uma vez que complexos de vanádio contendo tiossemicarbazonas ou hidrazonas como ligantes ainda não foram devidamente explorados com catalisadores para reação de oxidação do cicloexano.

### 3.3.3 - Síntese do oxoperoxovanadato, [VO(O<sub>2</sub>)(apftsc)]

Reagiu-se 70 μmol (30 mg) do complexo [VO(acac)(apftsc)] com 140 μmol (75 μL) do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 70%, em acetonitrila, com volume reacional de 5 mL e a temperatura ambiente. Após 4 horas de reação reduziu-se o volume, filtrou-se o precipitado e o produto foi seco a vácuo. A FIGURA 11 representa a estrutura sugerida para o oxoperoxovanadato sintetizado.

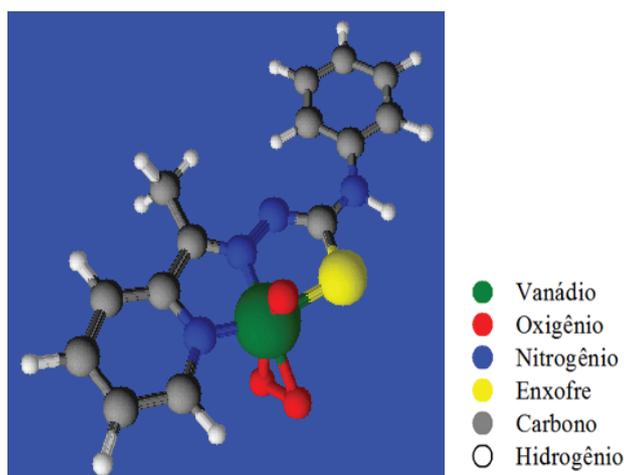


FIGURA 11: Estrutura proposta para o complexo [VO(O<sub>2</sub>)(apftsc)].

**Dados para [VO(O<sub>2</sub>)(apftsc)],** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>3</sub>SV. Cor: marrom. Rendimento: 72% (18 mg). IV ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 1578, 1632 ft (C=C + C=N), 1044 md (N–N), 764 md (C–S), 939 md (O–O), 979 md (V=O). <sup>51</sup>V RMN (MeOH-*d*<sub>4</sub>, ppm):  $\delta = -535$ . ESI<sup>+</sup> MS (*m/z*, atribuição): 391 [M + Na]<sup>+</sup>.

## 3.4 - Identificação e quantificação.

### 3.4.1 - Curva analítica

Para construção da curva analítica foi preparada inicialmente uma solução estoque do substrato (cicloexano) e seus respectivos produtos

(cicloexanol e cicloexanona) na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir da solução estoque foram feitas diluições para a obtenção dos padrões, segundo a TABELA 3.

TABELA 3: Concentração dos padrões utilizados para a construção da curva analítica.

Padrão	Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ )
P (estoque)	0.1
P <sub>1</sub>	0.01
P <sub>2</sub>	0.005
P <sub>3</sub>	0.001
P <sub>4</sub>	0.0005
P <sub>5</sub>	0.0001
P <sub>6</sub>	0.00005
P <sub>7</sub>	0.00002

A curva analítica serve para testar a linearidade de resposta do detector cromatográfico (FID). Desta forma, preparou-se soluções de concentrações conhecidas, na faixa de interesse dos experimentos catalíticos ( $10^{-5}$  até  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), para eventuais produtos de oxidação dos substratos e para os próprios substratos. O nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) foi escolhido como padrão interno por ser uma molécula pouco reativa, não volátil, totalmente solúvel no meio reacional. Foi mantida a concentração do padrão interno em  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  em todas as soluções padrões. Em seguida, essas soluções foram injetadas no cromatógrafo, em triplicata.

A linearidade de resposta foi obtida plotando-se um gráfico da média aritmética das razões concentração do substrato (ou produto) e a concentração do padrão interno,  $(C_x)/(C_{is})$ , vs área do substrato e a área do padrão interno,  $(A_x)/(A_{is})$ . As curvas de calibração para o cicloexano, cicloexanol e cicloexanona estão dispostas no ANEXO B.

### 3.5 - Sistema Catalítico

#### 3.5.1 - Otimização experimental

O modelo reacional está disposto na FIGURA 12.

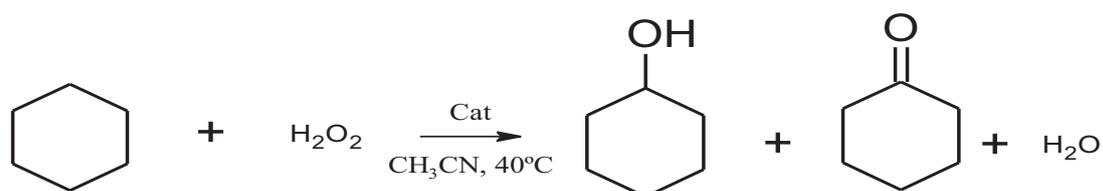


FIGURA 12: Modelo reacional para oxidação catalítica do cicloexano.

A FIGURA 13 representa o esquema geral utilizado para as reações de oxidação do cicloexano.

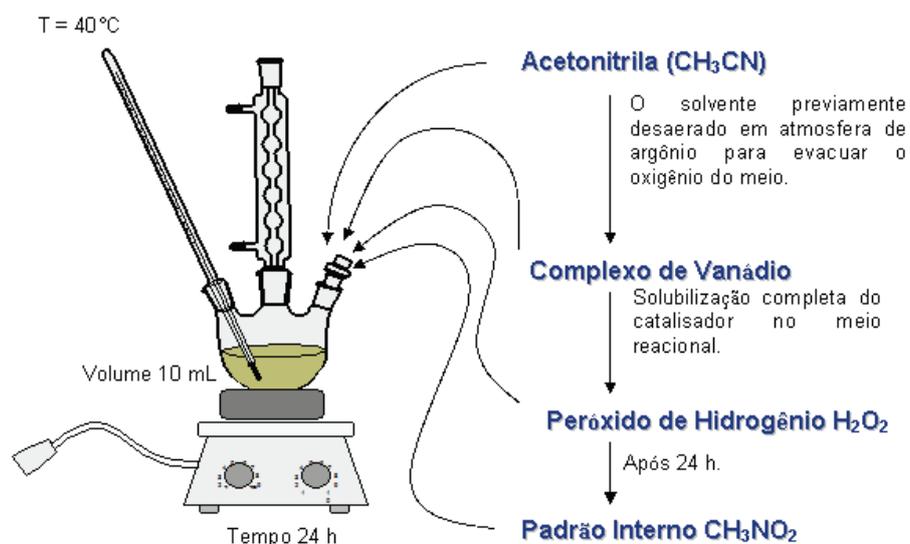


FIGURA 13: Esquema do sistema utilizado nas reações de oxidação do cicloexano.

Foram feitas variações experimentais envolvendo as quantidades molares do oxidante, substrato e ácido nítrico em relação ao catalisador, para que se pudesse verificar a eficiência dos complexos quando as concentrações dessas substâncias fossem variadas.

### 3.5.1.1 - Efeito do oxidante

Em um balão de três bocas, foi adicionado o substrato, em um volume de solvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) suficiente para 10 mL de solução. O solvente foi previamente desaerado em atmosfera de argônio durante 10 minutos para evacuar o oxigênio do meio. Após completa dissolução do substrato foi adicionado o complexo de vanádio e o agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O sistema resultou-se homogêneo e a temperatura foi ajustada para  $40^\circ\text{C}$ . Após 24 h de reação, adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) nitrometano ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  na amostra) para quantificar os produtos da reação. As quantidades experimentais utilizadas na otimização experimental, efeito do oxidante, para todos os complexos então dispostas nas TABELAS 4 e 5 para os complexos de vanádio (IV e V), respectivamente.

TABELA 4: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e peróxido de hidrogênio, utilizadas nas reações catalíticas de oxidação do ciclohexano, para verificar o efeito da razão molar oxidante/catalisador na atividade catalítica.

Catalisador	Número de mols (mmol)		Razão Molar $\text{H}_2\text{O}_2$ /Catalisador					
			100	200	500	1000	2000	5000
	Catalisador	Ciclohexano	Número de mols do $\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)					
[VO(acac) <sub>2</sub> ]	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$9,4 \times 10^{-1}$	2,35	4,7	9,4	-
[VO(acac)(aptsc)]	$3,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	$7,4 \times 10^{-1}$	1,85	3,7	7,4	-
[VO(acac)(apmtsc)]	$2,8 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-1}$	1,40	2,8	5,6	-
[VO(acac)(apftsc)]	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-1}$	1,15	2,3	4,6	11,5
[VO(acac)(apf)]	$3,3 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-3}$	1,65	3,3	6,6	16,5

TABELA 5: número de mols dos complexos de vanádio (V) e peróxido de hidrogênio, utilizadas nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano, para verificar o efeito da razão molar oxidante/catalisador na atividade catalítica.

Catalisador	Número de mols (mmol)		Razão Molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Catalisador					
			100	200	500	1000	2000	4000
	Catalisador	Cicloexano	Número de mols do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol)					
[VO <sub>2</sub> (aptsc)]	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	4,7 x 10 <sup>-1</sup>	3,7 x 10 <sup>-1</sup>	7,4 x 10 <sup>-1</sup>	1,85	3,7	7,4	14,8
[VO <sub>2</sub> (apmtsc)]	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	9,2 x 10 <sup>-1</sup>	2,3	4,6	9,2	-
[VO <sub>2</sub> (apftsc)]	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	4,7 x 10 <sup>-1</sup>	3,7 x 10 <sup>-1</sup>	7,4 x 10 <sup>-1</sup>	1,85	3,7	7,4	14,8
[VO <sub>2</sub> (apf)]	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	9,2 x 10 <sup>-1</sup>	2,3	4,6	9,2	-

### 3.5.1.2 - Efeito do substrato

Em um balão de três bocas, foi adicionado o substrato, em um volume de solvente (CH<sub>3</sub>CN) suficiente para 10 mL de solução. O solvente foi previamente desaerado em atmosfera de argônio durante 10 minutos para evacuar o oxigênio do meio. Após completa dissolução do substrato foi adicionado o complexo de vanádio e o agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O sistema resultou-se homogêneo e a temperatura foi ajustada para 40°C. Após 24 h de reação, adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) nitrometano (0,01 mol.L<sup>-1</sup> na amostra) para quantificar os produtos da reação. As quantidades molares utilizadas nos experimentos para se verificar o efeito da razão substrato/catalisador, tanto para os complexos de vanádio (IV), quanto compostos de vanádio (V), encontram-se dispostas nas TABELAS 6 e 7, respectivamente.

TABELA 6: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e do substrato, utilizadas para verificar o efeito da razão molar substrato/catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano.

Catalisador	Número de mols (mmol)		Razão Molar C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Catalisador				
			20	50	100	200	500
	Catalisador	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Número de mols do C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (mmol)				
[VO(acac) <sub>2</sub> ]	4,7 x 10 <sup>-3</sup>	4,7	9,4 x 10 <sup>-2</sup>	2,3 x 10 <sup>-1</sup>	4,7 x 10 <sup>-1</sup>	9,4 x 10 <sup>-1</sup>	2,3
[VO(acac)(aptscl)]	3,3 x 10 <sup>-3</sup>	3,3	6,6 x 10 <sup>-2</sup>	1,6 x 10 <sup>-1</sup>	3,3 x 10 <sup>-1</sup>	6,6 x 10 <sup>-1</sup>	1,6
[VO(acac)(apmtsc)]	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	2,8	5,6 x 10 <sup>-2</sup>	1,4 x 10 <sup>-1</sup>	2,8 x 10 <sup>-1</sup>	5,6 x 10 <sup>-1</sup>	1,4
[VO(acac)(apftsc)]	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	4,6	4,6 x 10 <sup>-2</sup>	1,1 x 10 <sup>-1</sup>	2,3 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	1,1
[VO(acac)(apf)]	3,3 x 10 <sup>-3</sup>	3,3	6,6 x 10 <sup>-2</sup>	1,6 x 10 <sup>-1</sup>	3,3 x 10 <sup>-1</sup>	6,6 x 10 <sup>-1</sup>	1,6

TABELA 7: número de mols dos complexos de vanádio (V) e do substrato, utilizadas para verificar o efeito da razão molar catalisador/substrato nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano.

Catalisador	Número de mols (mmol)		Razão Molar C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Catalisador				
			20	50	100	200	500
	Catalisador	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Número de mols do C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (mmol)				
[VO <sub>2</sub> (aptscl)]	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	3,7	7,4 x 10 <sup>-2</sup>	1,8 x 10 <sup>-1</sup>	3,7 x 10 <sup>-1</sup>	7,4 x 10 <sup>-1</sup>	1,8
[VO <sub>2</sub> (apmtsc)]	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	4,6	9,2 x 10 <sup>-2</sup>	2,3 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	9,2 x 10 <sup>-1</sup>	2,3
[VO <sub>2</sub> (apftsc)]	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	3,7	7,4 x 10 <sup>-2</sup>	1,8 x 10 <sup>-1</sup>	3,7 x 10 <sup>-1</sup>	7,4 x 10 <sup>-1</sup>	1,8
[VO <sub>2</sub> (apf)]	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	4,6	9,2 x 10 <sup>-2</sup>	2,3 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-1</sup>	9,2 x 10 <sup>-1</sup>	2,3

### 3.5.1.3 - Efeito do ácido nítrico

Em um balão de três bocas, foi adicionado o substrato, em um volume de solvente (CH<sub>3</sub>CN) suficiente para 10 mL de solução. O solvente foi previamente desaerado em atmosfera de argônio durante 10 minutos para evacuar o oxigênio do meio. Após completa dissolução do substrato foi adicionado o complexo de vanádio, o ácido nítrico e o agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). O sistema resultou-se homogêneo e a temperatura foi ajustada para 40°C. Após 24 h de reação, adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) nitrometano (0,01 mol.L<sup>-1</sup> na amostra) para quantificar os produtos da reação. Nas

TABELAS 8 e 9 encontram-se as quantidades molares de catalisador e ácido nítrico utilizadas para verificar o efeito da razão  $\text{HNO}_3$ /catalisador no rendimento catalítico.

TABELA 8: número de mols dos complexos de vanádio (IV) e de ácido nítrico, utilizadas para verificar o efeito da razão molar  $\text{HNO}_3$ /catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano.

Catalisador	Número de mols (mmol)			Razão Molar $\text{HNO}_3$ /Catalisador			
				10	20	50	100
	Catalisador	Cicloexano	$\text{H}_2\text{O}_2$	Número de mols do $\text{HNO}_3$ (mmol)			
[VO(acac)(aptsc)]	$3,3 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-1}$	3,3	$3,3 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$
[VO(acac)(apmtsc)]	$5,6 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-1}$	2,8	$5,6 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-1}$
[VO(acac)(apftsc)]	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-1}$	4,6	$2,3 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-1}$
[VO(acac)(apf)]	$3,3 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-1}$	3,3	$3,3 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$

TABELA 9: número de mols dos complexos de vanádio (V) e de ácido nítrico, utilizadas para verificar o efeito da razão molar  $\text{HNO}_3$ /catalisador nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano.

Catalisador	Número de mols (mmol)			Razão Molar $\text{HNO}_3$ /Catalisador			
				10	20	50	100
	Catalisador	Cicloexano	$\text{H}_2\text{O}_2$	Número de mols do $\text{HNO}_3$ (mmol)			
[VO <sub>2</sub> (aptsc)]	$3,7 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-1}$	3,7	$3,7 \times 10^{-2}$	7,4 x	1,8 x	$3,7 \times 10^{-1}$
[VO <sub>2</sub> (apmtsc)]	$4,6 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$	4,6	$4,6 \times 10^{-2}$	9,2 x	2,3 x	$4,6 \times 10^{-1}$
[VO <sub>2</sub> (apftsc)]	$3,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-1}$	3,7	$3,7 \times 10^{-2}$	7,4 x	1,8 x	$3,7 \times 10^{-1}$
[VO <sub>2</sub> (apf)]	$4,6 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$	4,6	$4,6 \times 10^{-2}$	9,2 x	2,3 x	$4,6 \times 10^{-1}$

A partir dos cromatogramas obtidos durante o processo oxidativo do cicloexano determinaram-se as quantidades, em porcentagem, dos produtos principais, após 24 h do início da reação. O efeito de cada constituinte em relação ao catalisador foi plotado, para que as melhores condições fossem determinadas.

### 3.5.2 - Efeito da adição de Trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>)

O modelo reacional para o estudo do efeito da adição de trifenilfosfina está disposto na FIGURA 14.

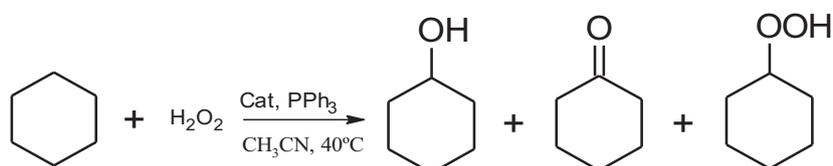


FIGURA 14: Modelo reacional para oxidação catalítica do cicloexano a partir do efeito da adição de trifenilfosfina.

O efeito da adição de trifenilfosfina foi estudado para o complexo de vanádio [VO(acac)(apftsc)]. Em um reator Schlenk, foi adicionado o substrato (0,23 mmol), em um volume de solvente (CH<sub>3</sub>CN) suficiente para 10 mL de solução. Após completa dissolução do substrato foi adicionado o complexo catalítico de vanádio (2,3 μmol). A temperatura foi ajustada para 40°C e o agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) foi adicionado à reação (4,6 mmol). O sistema resultou homogêneo e os intervalos de tempo utilizados para o estudo do efeito da adição de trifenilfosfina foram: 0 – 4 – 20 – 40 – 60 – 80 – 100 – 120 – 140 – 160 – 180 – 360 – 480 – 720 – 1440 minutos.

Após cada tempo de reação, retirou-se uma alíquota do sistema reacional e adicionou-se quantidade suficiente de PPh<sub>3</sub>, com o objetivo de parar a reação através do consumo de peróxido de hidrogênio remanescente na reação. Em seguida adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) nitrometano (0,01 mol.L<sup>-1</sup> na amostra) para quantificar os produtos de interesse, cicloexanol, cicloexanona e cicloexil-hidroperóxido.

A partir dos cromatogramas obtidos durante o processo oxidativo do cicloexano determinaram-se as quantidades, em porcentagem, dos produtos

principais, assim como a seletividade do catalisador para a formação desses produtos após os tempos estabelecidos durante a reação.

### **3.5.3 - Determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**

Em catálise homogênea o estudo cinético dessas reações é complexo, mesmo se apenas uma única reação está envolvida, pois o ciclo catalítico pode consistir de várias reações estequiométricas. Entretanto, existem técnicas que permitem determinar a ordem das reações em relação ao catalisador e ao substrato. O método do isolamento em conjunto com o método das velocidades iniciais pode ser perfeitamente aplicável para este intuito.

Nesta metodologia, uma série de variações experimentais é necessária para, a partir do coeficiente angular da reta obtida da variação na concentração de um determinado reagente no início da reação, determinar a velocidade inicial de um componente a partir de suas diferentes concentrações iniciais. A vantagem da utilização do método das velocidades iniciais se dá na possibilidade de seu uso para o entendimento cinético de reações complexas (BOGADO, 2002, ATKINS, 1997, BOGADO et al., 2003). Já o método do isolamento permite uma simplificação da lei de velocidade envolvida no sistema reacional.

O estudo cinético da oxidação do cicloexano, utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como catalisador, foi realizado a partir da otimização experimental realizada com as variações nas razões molares de catalisador/oxidante (2000), catalisador/substrato (100), solvente (acetonitrila), volume reacional de 10 mL, temperatura de 40°C e agitação magnética constante.

### 3.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma ferramenta muito utilizada para a identificação de espécies paramagnéticas. A técnica está baseada na capacidade que o spin eletrônico apresenta em adotar duas orientações possíveis sob a ação de campo magnético  $H$ . A equação  $\Delta E = g \cdot \mu \cdot H$ , representa a diferença de energia entre os valores de  $m_s = +1/2$  e  $-1/2$ . Onde  $\mu$  é momento magnético e  $g$  que é o fator de spin (giromagnético), intrínseco à identidade da espécie.

O valor de  $g$  para um elétron livre é de 2,0023. Assim, os desvios nos valores de  $g$ , referentes às diferentes espécies analisadas, podem nos dar informações quanto à estrutura eletrônica da espécie.

Outra componente importante é o parâmetro  $A$ , que representa a constante de interação hiperfina (interação entre o elétron e o núcleo), ou seja, a distância entre duas linhas do espectro dada em unidades de campo magnético. Como as constantes hiperfinas ( $A$ ) são anisotrópicas, ou seja, possuem valores diferentes dependendo do tipo de simetria do composto paramagnético, os espectros irão apresentar muitas linhas. Para o íon de vanádio, por exemplo,  $V^{4+}$ , cujo spin nuclear é  $I = 7/2$ , o espectro de EPR apresentará 8 linhas hiperfinas em cada direção principal da simetria (REHDER, 2008b). A FIGURA 15, adaptada (REHDER, 2008b), representa um espectro anisotrópico típico de EPR de um oxovanadato em solução congelada, onde a abscissa corresponde à intensidade do campo magnético (G) e a ordenada é a intensidade em unidade arbitrária.

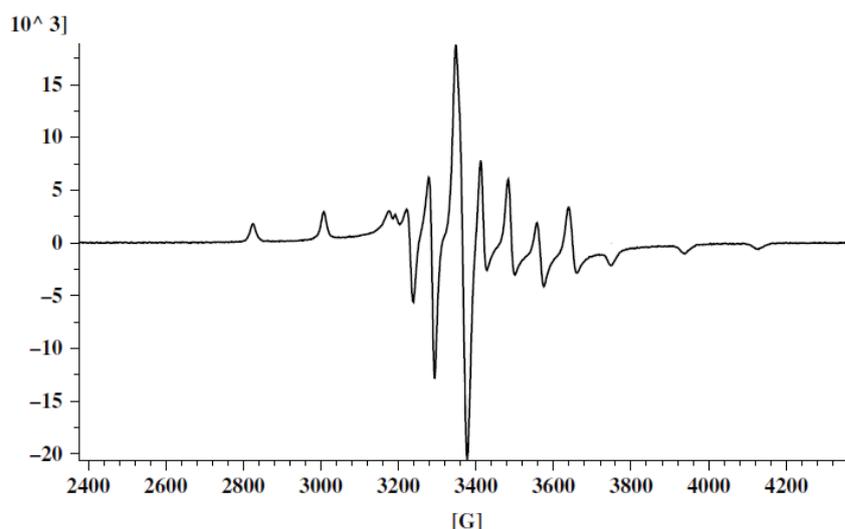


FIGURA 15: Um típico espectro anisotrópico de EPR de um oxovanádio (IV) em solução congelada.

São esperadas oito hiperfinas, uma vez que o número de linhas é dado pela equação,  $N = (2nI + 1)$ , onde  $n$  é o número de elétrons desemparelhados.

Os sistemas que governam as reações catalíticas podem ocorrer através de dois tipos de mecanismos possíveis (LIGTENBARG et al., 2003): processos radicalares (SILVA et al., 2011) ou processos de oxi-redução (SI et al., 2004). Entretanto, sabe-se que quando se utiliza peróxido de hidrogênio como agente oxidante de reações catalíticas, catalisadas por metais de transição, este centro metálico atua na decomposição do peróxido, sendo, portanto agente fundamental na geração de radicais hidroxila (KOZLOV et al., 2005). Os sistemas Fenton de formação de radicais hidroxilas a partir da reação de íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) com peróxido de hidrogênio exemplificam bem esse processo (LLOYD et al., 1997).

A técnica de EPR foi utilizada com o objetivo de se tentar identificar possíveis radicais formados durante o ciclo catalítico quando utilizou-se o complexo  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  como catalisador para a reação de oxidação do cicloexano, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. A presença de

radicais nesses sistemas corroboram para o descarte de possíveis processos de oxidação ao longo das etapas catalíticas. Para tanto, a técnica de “*spin trap*” foi utilizada para a identificação de possíveis radicais formados durante as reações. Como o tempo de vida útil de radicais livres é muito curto, nessa técnica, utilizam-se compostos que apresentam grande afinidade por radicais e que mesmo após a abstração dos radicais durante a reação continuam espécies paramagnéticas, portanto, possíveis de serem identificadas por EPR. Tais espécies são, na verdade, adutos com um elétron desemparelhado e que tem como principal característica, o seu prolongado tempo de vida útil (SANTOS et al., 2009).

Neste trabalho foi utilizado o composto 5,5 dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO), como “*sequestrador*” de radicais. O DMPO, ao reagir com o radical hidróxi, por exemplo, forma um aduto estável e com um espectro de EPR característico, apresentado 4 linhas espectrais bem definidas e com intensidades relativas de 1:2:2:1,  $A_N = 14,8$  G. A reação genérica e o espectro característico de formação do aduto DMPO-OH em solução aquosa estão representados nas FIGURA 16 e FIGURA 17, respectivamente (TOGASHI et al., 2000).

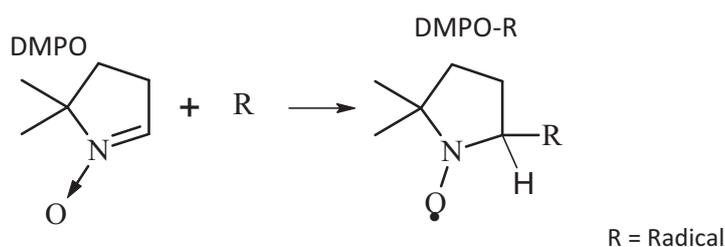


FIGURA 16: Fórmula estrutural do DMPO - 5,5 dimetil-1-pirrolina-N-óxido e seu respectivo aduto.



FIGURA 17: Espectro de EPR do aduto DMPO-OH característico da reação do radical hidróxi ( $\bullet$ OH) com o “*spin-trap*”, DMPO em solução aquosa.

### 3.6.1 - EPR (CONTROLE)

A partir de uma solução estoque, 1,0 mg de catalisador (2,3  $\mu\text{mol}$ ) e 25  $\mu\text{L}$  do cicloexano (230  $\mu\text{mol}$ ) para 10 mL de solução em acetonitrila foram realizados experimentos iniciais para verificar a formação de possíveis radicais durante a reação catalítica.

O primeiro passo foi à realização de um experimento CONTROLE, onde teriam-se todos os reagentes iniciais (catalisador, substrato e “*spin-trap*”) menos o agente oxidante. O objetivo deste experimento era verificar a relação entre a formação dos radicais e a adição do peróxido de hidrogênio no meio reacional. Para tanto, a solução mãe foi diluída 10 vezes e retirou-se uma alíquota de 195,0  $\mu\text{L}$ . Adicionou-se a essa alíquota, 5,0  $\mu\text{L}$  de uma solução 10,2  $\text{mol.L}^{-1}$  de DMPO. Na TABELA 10 estão descritas as quantidades molares de cada componente da reação utilizadas no experimento CONTROLE.

TABELA 10: Quantidades molares dos compostos utilizados no experimento CONTROLE e as razões molares.

Composto	Número de Mols	Proporção
[VO(acac)(apftsc)]*	0,23 $\mu\text{mol}$	1* :100:26000 ↓
Cicloexano	23 $\mu\text{mol}$	
DMPO	5,8 mmol	

### 3.6.2 - Efeito da concentração de “*spin trap*”

Em 130  $\mu\text{L}$  de acetonitrila, adicionou-se 20  $\mu\text{L}$  da solução estoque, 40  $\mu\text{L}$  do DMPO (10,2  $\text{mol.L}^{-1}$ ) e 10  $\mu\text{L}$  do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (29 %). As leituras espectrais que foram feitas de tempo em tempo (0, 1, 10, 30 e 50 min) após a adição do

peróxido de hidrogênio à amostra. Na TABELA 11 estão descritas as quantidades molares de cada componente da reação utilizadas no experimento referente ao efeito da concentração do DMPO no sistema reacional.

TABELA 11: Quantidades molares dos compostos utilizados no experimento referente ao efeito do aumento da concentração do DMPO e às razões molares utilizadas.

Composto	Quantidades analisadas	Proporção
[VO(acac)(apftsc)]*	0,23 $\mu\text{mol}$	$1^*:100:200000:13000$ 
Cicloexano	23 $\mu\text{mol}$	
DMPO	46 mmol	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,2 mmol	

### 3.6.3 - Efeito do tempo de reação na formação de radicais

Preparou-se uma solução 230  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  do catalisador em acetonitrila. Retirou-se então uma alíquota de 20  $\mu\text{L}$  dessa solução e adicionou-se 40  $\mu\text{L}$  de DMPO (10,2 mol.L<sup>-1</sup>) e diluiu-se a solução com 130  $\mu\text{L}$  de CH<sub>3</sub>CN. As leituras espectrais que foram feitas de tempo em tempo (0, 3, 6, 9, 14 e 24 min) após a adição de 10  $\mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29 %) à amostra. Após cada leitura, a amostra era congelada em N<sub>2(l)</sub> com o intuito de cessar o processo catalítico e assim observar o comportamento da reação em um tempo específico. Na TABELA 12 estão descritas as quantidades molares de cada componente da reação utilizadas no experimento referente ao efeito do tempo de reação na formação de radicais na reação.

TABELA 12: Quantidades molares de cada componente da reação utilizadas no experimento referente ao efeito da concentração do DMPO no sistema reacional.

Composto	Quantidade	Proporção
[VO(acac)(apftsc)]*	0,23 $\mu$ mol	1*:20000:14000 ↓
DMPO	45,3 mmol	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,2 mmol	

### 3.7 - Espectrometria de massas

Um espectrômetro de massa pode ser entendido, basicamente, como um instrumento contendo uma fonte de íons, um separador ou filtro de massas, massa/carga ( $m/z$ ), e um detector. Embora seja normalmente considerada como uma fonte de ionização, o “*eletrospray*” é, na realidade, um processo de transferência de íons pré-existentes em solução para a fase gasosa. Pode-se dizer que a efetiva ionização (transformação de uma espécie neutra em um íon) é um efeito (MORAES e LAGO, 2003).

Assim, os analisadores dos espectrômetros de massas não analisam massa propriamente, mas sim a razão massa/carga ( $m/z$ ) dos íons (MORAES e LAGO, 2003). Os íons obtidos de moléculas maiores carregam um grande número de cargas devido a possuírem vários sítios ionizáveis. O espectro de massa de macromoléculas corresponde a distribuição de sinais consecutivos que correspondem a populações de íons com diferentes cargas obtidas por protonação  $[M+zH]^{z+}$ , ou desprotonação  $[M-zH]^{z-}$  (CROTTI et al., 2006).

A técnica de espectroscopia de massas por ionização é uma técnica bastante conveniente para estudos de compostos pouco voláteis, como complexos metálicos de metais de transição. Embora, em geral, os íons pré-existentes em fase líquida sejam observados através dos espectros, outros íons podem ser produzidos durante o “*eletrospray*” (MORAES e LAGO, 2003, Crotti et al., 2006).

### 3.7.1 - Identificação do oxoperoxovanadato

As análises foram realizadas a partir da solubilização completa de 1,0 mg do complexo oxoperoxovanadato em uma mistura DCM/MeOH a 50% v/v. Os parâmetros de análises foram: ESI<sup>+</sup>, 43 Scans (0,054 – 0,765 min) e Frag = 100,0 V.

### 3.7.2 - Identificação de adutos (DMPO – *Radical*)

Para a identificação dos adutos formados após a adição do DMPO ao sistema reacional, foram realizados experimentos envolvendo os complexos [VO<sub>2</sub>(apftsc)] e [VO(acac)(apftsc)].

Primeiramente foram preparadas soluções estoque (v = 10 mL) para o complexo [VO<sub>2</sub>(apftsc)] ( $2,85 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) e 5 mL para o complexo [VO(aca)(apftsc)] ( $6,32 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), em acetonitrila. Em seguida, foram preparadas amostras contendo ora o complexo + “*spin trap*” e ora o complexo + “*spin trap*” + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- a) **Amostra 1:** foram retirados 50 μL das soluções estoque ( $2,85 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, e  $6,32 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) e adicionado 40 μL da solução aquosa de DMPO (10,2 mol.L<sup>-1</sup>) e diluída para 200 μL de solução em acetonitrila.
- b) **Amostra 2:** foram retirados 50 μL da solução estoque ( $2,85 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, e  $6,32 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) e adicionado 40 μL da solução aquosa de DMPO (10,2 mol.L<sup>-1</sup>), 50 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%) e diluída para 200 μL de solução em acetonitrila.

Alíquotas dessas amostras foram analisadas por espectrometria de massas em modo positivo a partir de injeção direta da amostra, a partir de diluições necessárias levando-se em conta os limites de detecção do equipamento.

## **4 - Resultados e Discussão**

### **4.1 - Otimização Experimental**

Em todos os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho, optou-se pela utilização da acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) como solvente. Algumas características desse solvente colaboraram para a sua escolha, dentre elas pode-se citar: a solubilização dos complexos metálicos, do substrato (cicloexano) e dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) nesse solvente; a sua alta estabilidade oxidativa, para as condições reacionais estudadas, quando comparada a outros solventes como a acetona, metanol e etanol e também, tendo em vista bons resultados anteriores em sistemas semelhantes ao deste trabalho, obtidos com este solvente (SCHUCHARDT et al., 2001, KOPYLOVICH et al., 2003).

#### **4.1.1 - Efeito do Oxidante**

Apesar da importância do peróxido de hidrogênio no sistema reacional, pois sem ele não ocorre a conversão do substrato em produtos, à sua quantidade precisar ser otimizada. O excesso do oxidante pode inibir a atividade do catalisador e uma das causas que contribui para essa inibição é devido, principalmente, a elevada quantidade de água no sistema catalítico (CAERO et al., 2005). As FIGURA 18 e FIGURA 19 expressam o efeito da quantidade de peróxido em relação aos catalisadores de vanádio (IV) e vanádio (V), respectivamente.

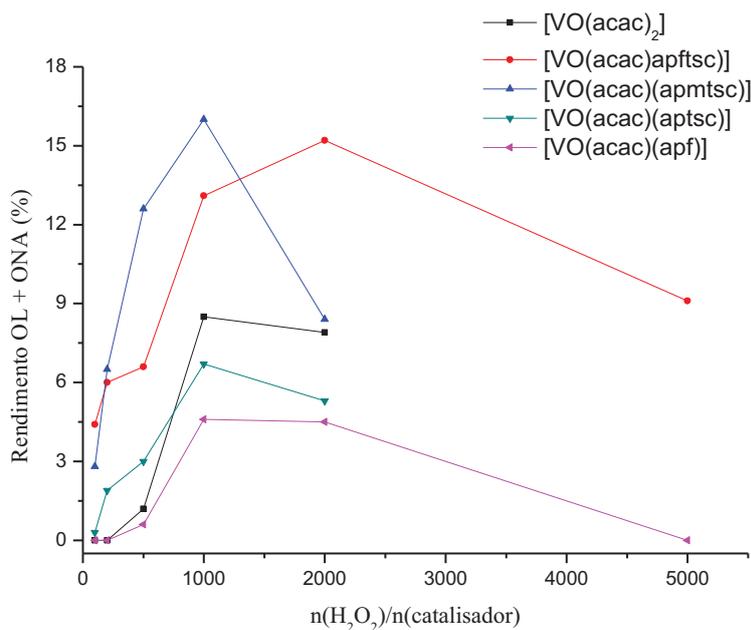


FIGURA 18: Efeito da razão oxidante/catalisador na conversão do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona (totais), para os complexos de vanádio (IV).

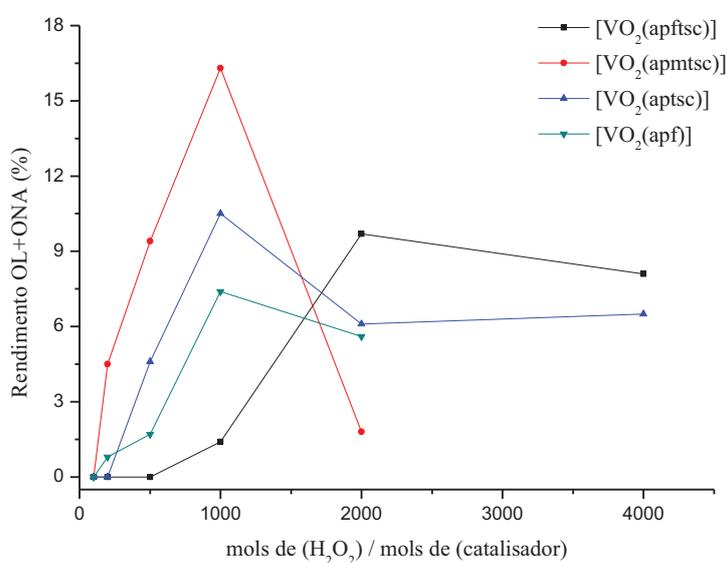


FIGURA 19: Efeito da razão oxidante/catalisador na conversão em cicloexano em cicloexanol e cicloexanona (totais), para os complexos de vanádio (V).

Cabe salientar, que as reações de oxidação de hidrocarbonetos, envolvendo peróxido de hidrogênio como oxidante, já são bem conhecidas. Na presença de catalisadores eficientes, tendem a formar radicais hidróxi. Em outras

palavras, moléculas de peróxido de hidrogênio podem ser decompostas em íons e/ou radicais hidroxil livres. Além disso, as interações entre os radicais presentes no meio reacional podem levar a recombinação de peróxido de hidrogênio, refazendo assim o oxidante primário (TOLVANEN et al., 2009).

Entretanto, a quantidade de peróxido de hidrogênio pode ter um efeito importante dentro do ciclo catalítico, pois, com um aumento significativo na concentração do peróxido, a atividade catalítica e, conseqüentemente, as conversões em cicloexanol e cicloexanona diminuem consideravelmente. Este fato pode estar relacionado a diversos fatores, pois o peróxido espontaneamente se decompõe em água e oxigênio e essa taxa de decomposição é dependente da concentração, temperatura e impurezas (TOLVANEN et al., 2009). Deve-se considerar ainda que o aumento demasiado da quantidade de oxidante resulta em uma queda de rendimento, devido ao aumento da quantidade de água na mistura reacional, proveniente tanto da decomposição do agente oxidante quanto pela quantidade de água já presente da solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  a 29%), o que resulta na diminuição da solubilidade do alcano (FERNANDES et al., 2009). Segundo KIRILLOV e colaboradores, essa diminuição da atividade também pode estar associada a uma diminuição na concentração de acetonitrila (KIRILLOV et al., 2006).

Para os complexos estudados, as razões molares entre peróxido de hidrogênio e catalisador que obtiveram melhores conversões foram de 1000 para o [VO(acac)(apmtsc)] e de 2000 para o [VO(acac)(apftsc)].

O complexo [VO(acac)<sub>2</sub>], foi utilizado apenas como parâmetro para comprovar o efeito dos ligantes tiosemicarbazônicos e hidrazonas no processo catalítico. As conversões aumentaram satisfatoriamente, de 8,5% para aproximadamente 16%, quando se tem a troca de uma molécula de acetilacetato, por uma molécula de tiosemicarbazona, indicando um possível efeito desses ligantes no centro metálico, e conseqüentemente na atividade catalítica.

#### 4.1.2 - Efeito do Substrato

O efeito da quantidade de substrato em relação aos complexos de vanádio (IV) e (V) estudados no rendimento reacional é observado nas FIGURA 20 e FIGURA 21, respectivamente.

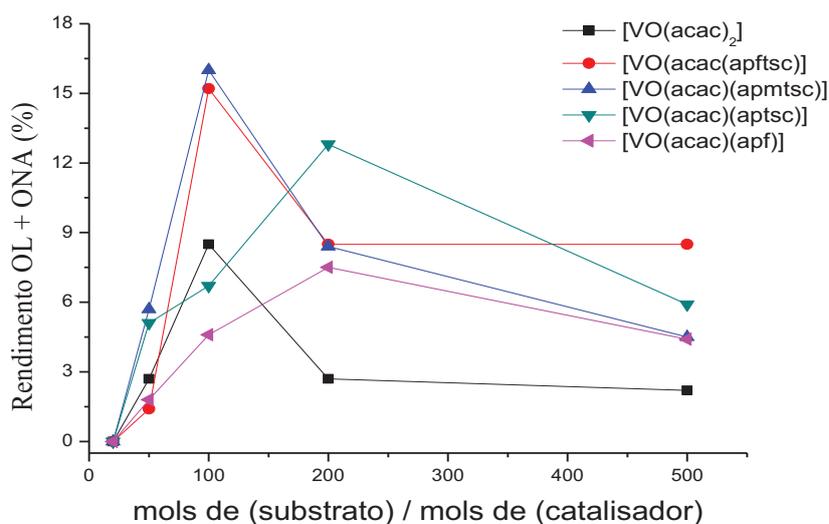


FIGURA 20: Efeito da razão substrato/catalisador para os complexos de vanádio (IV).

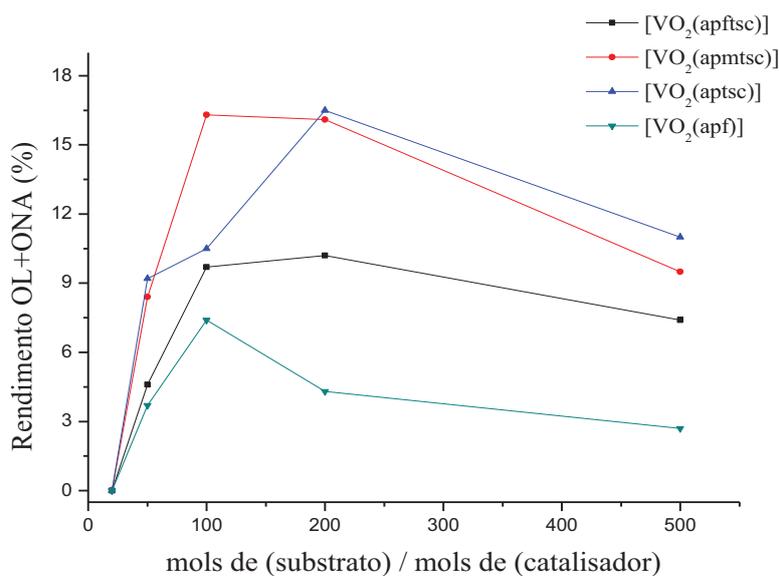


FIGURA 21: Efeito da razão substrato/catalisador para os complexos de vanádio (V).

A razão molar que corresponde a melhor conversão em cicloexanol e cicloexanona para a maioria dos complexos de vanádio (IV) está na ordem de 100, com exceção do composto [VO(acac)(aptsc)] que ficou na ordem de 200. Já para os complexos de vanádio (V), a melhor razão substrato/catalisador ficou na ordem de 200, com exceção do complexo [VO<sub>2</sub>(apf)], onde essa mesma razão ficou na ordem de 100. Para concentrações maiores de substrato as conversões diminuem consideravelmente, principalmente para os complexos de vanádio (IV). Isso pode ser atribuído ao “envenenamento” do catalisador pelo próprio substrato, ou seja, a concentração do substrato é tão elevada que inibe a atividade do catalisador (KIRILLOV et al., 2006). Essa inibição pode ser melhor compreendida como um estado de saturação atingido pelo sistema, ou seja, a quantidade de produtos formados não depende mais da concentração do substrato.

#### 4.1.3 - Turnover Number (TON)

A atividade catalítica pode ser expressa como o número de ciclos que são realmente efetuados em presença do catalisador, ou “*turnover number*” (TON = mol de produto/mol de catalisador). A partir das variações experimentais realizadas anteriormente, procurou-se observar o efeito das diferentes concentrações de substrato e oxidante em relação à quantidade de catalisador na atividade catalítica do complexo.

As FIGURA 22 e FIGURA 23 mostram o efeito no TON em função da razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Catalisador após 24 h de reação para os complexos de vanádio (IV) e (V), respectivamente.

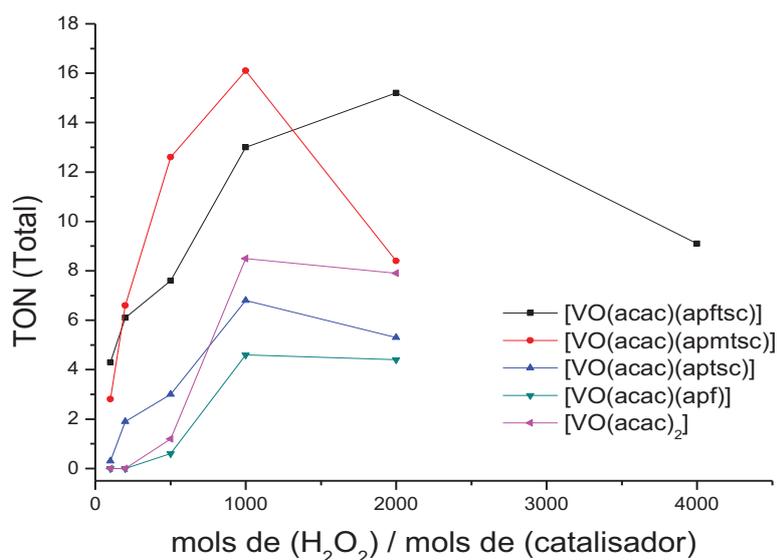


FIGURA 22: Efeito da razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalisador}$  no TON (Total) para os complexos de vanádio (IV).

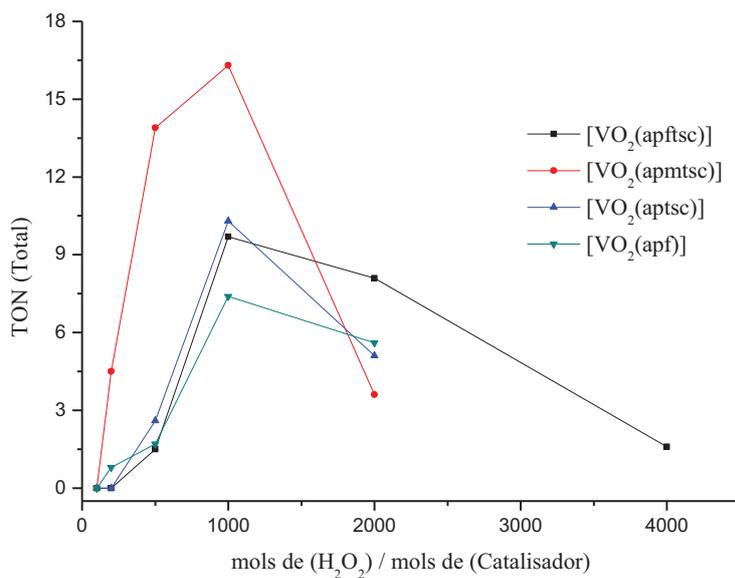


FIGURA 23: Efeito da razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalisador}$  no TON (Total) para os complexos de vanádio (V).

Conforme o substrato vai sendo consumido, produtos e reagentes começam a competir pelo sítio de coordenação do vanádio ( $\text{V}=\text{O}$ ), e a taxa de conversão diminui.

A influência da quantidade de peróxido sob o TON, mostra que o aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalisador}$  até 1000, resulta em uma maior atividade. Como exemplo, pode-se citar o complexo  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apmtsc})]$ , que apresentou uma elevação de 2,8 para 16,8, no valor do TON.

Quanto a relação substrato/catalisador na atividade catalítica, deve-se considerar que, a princípio, o aumento da eficiência do sistema é proporcional à disponibilidade do substrato. As FIGURA 24 e FIGURA 25 apresentam o TON em função da razão molar substrato/catalisador, após 24 h de reação.

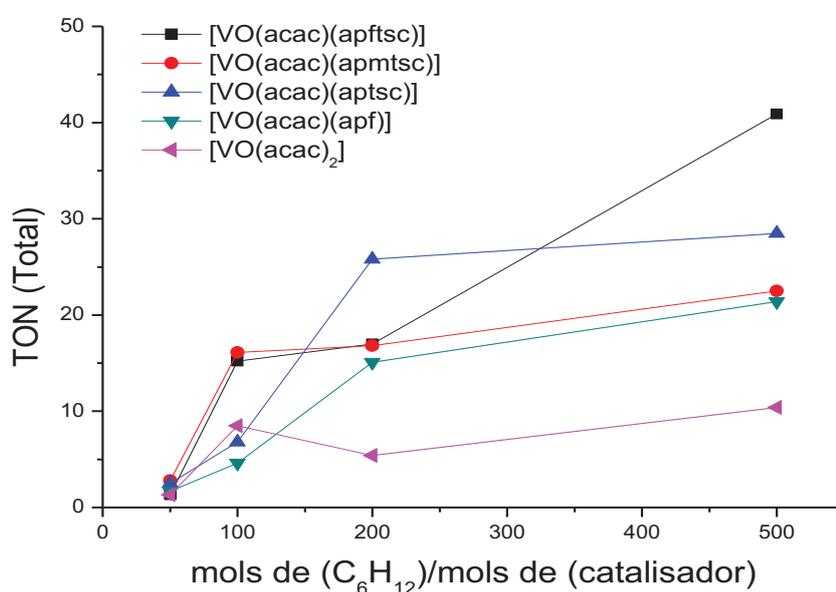


FIGURA 24: Efeito da razão substrato/catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (IV).

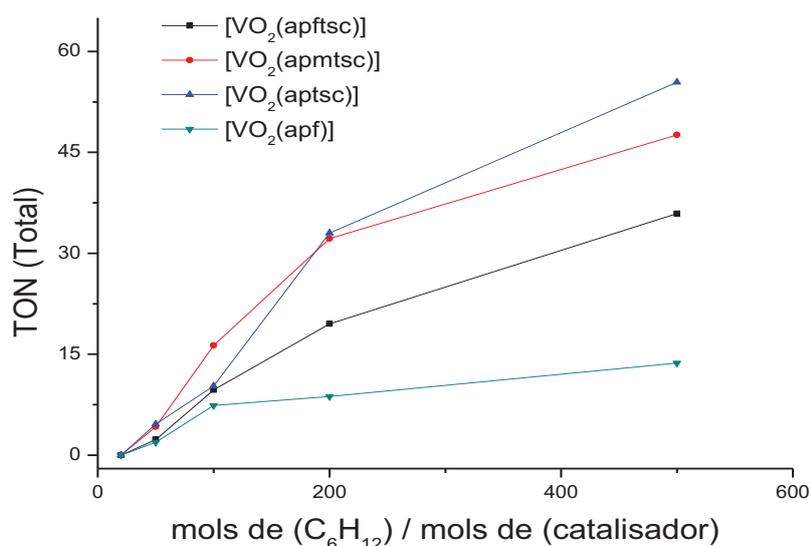


FIGURA 25: Efeito da razão substrato/catalisador no TON (Total) para os complexos de vanádio (V).

Todos os complexos exibiram um aumento significativo no número de ciclos realizados quando a quantidade de cicloexano foi aumentada. Entretanto, tais resultados, mostrando uma maior atividade catalítica, já eram esperados devido ao aumento tanto da quantidade de peróxido, quanto de substrato, em função do catalisador. Como a atividade de todo o sistema catalítico depende do tempo de reação, os resultados obtidos nos valores de TON podem estar refletindo o tempo de reação escolhido para a leitura dos cromatogramas, 24 h. Somente com os dados cinéticos da oxidação do cicloexano por parte desses complexos é possível determinar em que tempo reacional se obtém as maiores conversões, pois, ao longo de 24 h pode ocorrer que, espécies contaminantes formadas no meio reacional, geradas pela própria decomposição do catalisador ou por reações paralelas indesejáveis, possam reagir com os produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona), diminuindo assim a sua quantidade real (ALEGRIA et al., 2007, MISHRA e POMBEIRO, 2006).

Tanto compostos de vanádio (IV), quanto de vanádio (V) podem levar à formação de radicais hidróxi (HO•), quando entram em contato com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esses radicais hidróxi são espécies fortemente oxidantes e reagem rapidamente com o substrato para a formação dos produtos desejados, como o cicloexanol e a cicloexanona (PERKINS, 1996, DE LA CRUZ et al., 2003, CURCI. e EDWARDS, 1992). A percentagem de conversão do substrato, a seletividade catalítica para a formação desses produtos, TON (Total), assim como as melhores condições experimentais para todos os complexos estudados estão apresentadas nas TABELAS 13 e 14, respectivamente.

TABELA 13: Melhores condições experimentais para a reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (IV): conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total).

Complexo	n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / n(cat)	n(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) / n(cat)	Conversão (%) do C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Seletividade			TON (Total)
				OL	ONA	Total	
[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1000	100	40,4	14,2	6,8	21,0	8,5
[VO(acac)(apmtsc)]	1000	100	72,1	12,9	9,4	22,3	16,1
[VO(acac)(apftsc)]	2000	100	72,6	10,8	10,2	20,1	15,2
[VO(acac)(aptsc)]	1000	200	80,3	10,0	6,0	16,0	25,8
[VO(acac)(apf)]	1000	200	75,8	6,8	3,2	10,0	15,1

TABELA 14: Melhores condições experimentais para a reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (V): conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total).

Complexo	n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / n(cat)	n(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) / n(cat)	Conversão (%) do C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Seletividade			TON (Total)
				OL	ONA	Total	
[VO <sub>2</sub> (apftsc)]	2000	200	83,8	7,3	4,3	11,6	19,5
[VO <sub>2</sub> (apmtsc)]	1000	100	89,8	9,2	9,0	18,2	16,3
[VO <sub>2</sub> (aptsc)]	1000	200	86,7	11,2	7,5	18,7	33
[VO <sub>2</sub> (apf)]	1000	100	82,4	0,4	0,19	0,6	8,7

Sob o ponto de vista estrutural dos complexos estudados, os dados de atividade dos catalisadores de vanádio no estado de oxidação (IV) contendo tiossemicarbazonas como ligantes, demonstram que a substituição do hidrogênio

do grupo amino, tanto por um grupo metil, [VO(acac)(apmtsc)], quanto por um grupo aril, [VO(acac)(apftsc)], proporcionaram melhores “*turnovers*” (16,1 e 15,2), respectivamente, quando comparados com o complexo sem substituição de hidrogênio no nitrogênio do grupo amino, [VO(acac)(aptsc)], que apresentou “*turnover*” de 25,8. Apesar do baixo “*turnover*”, esses complexos mostraram ser mais seletivos para os produtos de interesse deste trabalho (cicloexanol e cicloexanona), 22,3 % e 20,1 %, respectivamente.

Dados cristalográficos (DA S. MAIA et al., 2009) mostram que nos complexos de vanádio (V) contendo tiossemicarbazonas como ligantes, o comprimento de ligação entre os átomos de vanádio e enxofre aumentam de 236,50 para 237,58 pm quando ocorre a substituição de um hidrogênio do grupo amino por um grupo metila, por exemplo. Apesar desse aumento no comprimento de ligação, a mudança do hidrogênio do grupo amino tanto por grupos retiradores quanto doadores de elétrons pouco influenciam na atividade catalítica do complexo ao longo de 24 horas. Esses dados podem estar refletindo que a seletividade catalítica pode estar associada à formação do oxo(peroxo)vanadato no meio reacional e não ao grupo substituinte que diferencia os complexos contendo tiossemicarbazonas como ligantes.

Desta forma, conclui-se a partir dos dados de atividade catalítica, expressa em “*turnover*”, que a importância dos complexos de vanádio contendo tiossemicarbazonas como ligantes, dentro do sistema catalítico, se dá na capacidade e/ou eficiência desses compostos em se converterem no oxo(peroxo)vanadato. Este sim, constituinte fundamental na oxidação de hidrocarbonetos a partir de espécies *oxo* e *dioxo* vanadatos.

Os complexos de vanádio (IV) e (V) contendo hidrazonas como ligantes, apresentaram tanto seletividades, quanto números de “*turnover*” inferiores aos complexos contendo ligantes tiossemicarbazonas.

Sob o ponto de vista estrutural, os dados cristalográficos obtidos por DEFLON e colaboradores, mostram que apesar do efeito indutivo e de

ressonância ocasionados pelo grupo furanoil, a distância da ligação V–O (196,3 pm) no complexo, que possui o ligante hidrazona [VO<sub>2</sub>(apf)] (DEFLON et al., 2002), é menor que a distância da ligação V–S nos complexos contendo ligantes tiossemicarbazonas [VO<sub>2</sub>(apmtsc)] (237,6 pm) (MAIA, 2007). Como consequência, os compostos contendo tiossemicarbazonas como ligantes tornam o centro metálico mais ácido e por tanto, mais suscetível a ataques nucleofílicos.

#### 4.1.4 - Efeito da razão HNO<sub>3</sub>/Catalisador

O efeito da razão ácido nítrico/catalisador foi estudado, pois as reações de oxidação do cicloexano catalisadas por complexos de metais de transição como: Mn, Cr, Pd e Pt, procedem de maneira mais eficaz em meio ácido. KIRILLOV e colaboradores (KIRILLOV et al., 2006) acreditam que a adição de pequenas quantidades de ácido nítrico no meio racional podem levar a maiores conversões dos produtos desejados devido ao aumento significativo na atividade dos precursores catalíticos. Este efeito pode ser atribuído, além da acidificação do meio reacional, também a fatores como: 1) envolvimento do HNO<sub>3</sub> em etapas de transferência de prótons no ciclo catalítico; 2) o aumento das propriedades oxidativas dos complexos metálicos; 3) auxilia uma diminuição na decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular e 4) aumenta a seletividade para a formação de cicloexanona através da desidrogenação do cicloexanol que pode ser convertido a cetona de forma mais eficaz em meio ácido (KIRILLOV et al., 2006, ALEGRIA et al., 2007, MISHRA e POMBEIRO, 2006). As FIGURA 26 e FIGURA 27 apresentam o efeito da quantidade de ácido nítrico em função do catalisador para os complexos estudados.

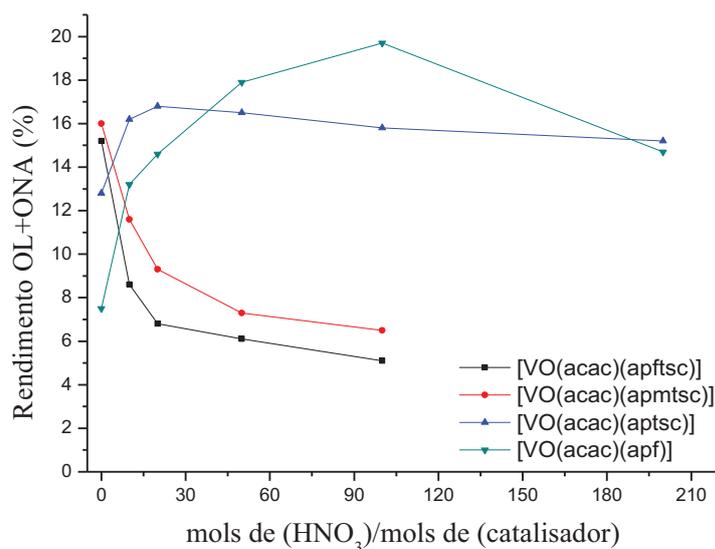


FIGURA 26: Efeito da razão HNO<sub>3</sub>/catalisador na formação de cicloexanol e cicloexanona para os complexos de vanádio (IV).

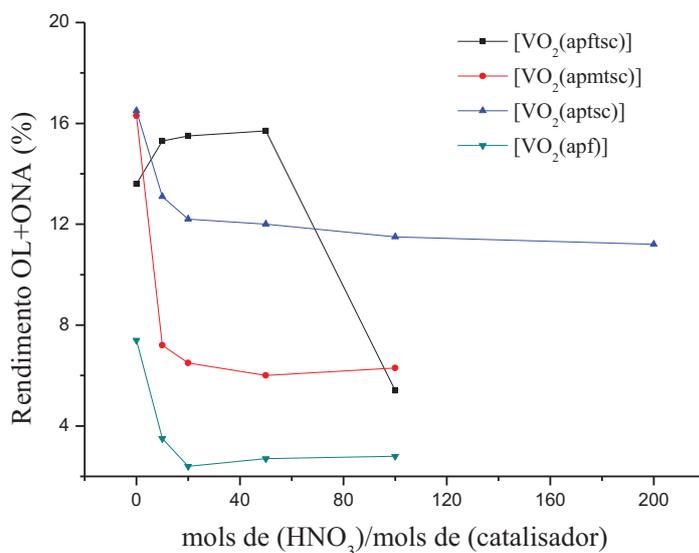


FIGURA 27: Efeito da razão HNO<sub>3</sub>/catalisador na formação de cicloexanol e cicloexanona para os complexos de vanádio (V).

Para a grande maioria dos complexos de vanádio (IV) e (V) estudados, a adição de HNO<sub>3</sub> no meio reacional não proporcionou aumentos significativos na formação de álcool e cetona, com exceção dos complexos

[VO(acac)(apf)] e [VO(acac)(aptsc)] de vanádio (IV) e [VO<sub>2</sub>(apftsc)] de vanádio V que conduziram a uma diminuição na conversão do substrato e como conseqüência aumentaram a seletividade em até 3 vezes do valor, sem o HNO<sub>3</sub>, para cicloexanol e cicloexanona.

Apesar de ALEGRIA e colaboradores atribuírem o aumento da atividade, com a presença do ácido nítrico, a uma maior velocidade de formação do peroxocomplexo (ALEGRIA et al., 2007). Contudo, este efeito ainda precisa melhor entendido, pois alguns trabalhos nos últimos anos indicam a dependência do ácido com o tipo de precursor catalítico empregado (KIRILLOVA et al., 2007). A TABELA 15 mostra as melhores condições para a razão HNO<sub>3</sub>/catalisador, as percentagens de conversões, seletividade para álcool e cetona e o TON (Total).

TABELA 15: Melhores condições experimentais para o efeito da razão HNO<sub>3</sub>/catalisador na reação de oxidação do cicloexano com complexos de Vanádio (V), [VO<sub>2</sub>(apftsc)] e vanádio (IV), [VO(acac)(apf)] e [VO(acac)(aptsc)] para a conversão do substrato, seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona e TON (Total).

Complexo	n(HNO <sub>3</sub> ) / n(cat)	Conversão (%) do C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Seletividade			TON (Total)
			OL	ONA	Total	
[VO <sub>2</sub> (apftsc)]	50	73,0	10,5	10,7	21,2	31,1
[VO(acac)(aptsc)]	10	71,2	13,2	9,6	22,8	32,4
[VO(acac)(apf)]	100	63,6	18,8	12,1	30,9	39,4

A partir das variações experimentais estudadas, procurou-se sistematizar as melhores condições reacionais para nível de estudo cinético e de mecanismo envolvendo a oxidação do cicloexano por peróxido de hidrogênio utilizado os complexos de vanádio (IV) e (V) como precursores catalíticos. A TABELA 16 mostra o resultado geral (percentagem de conversão do substrato e de seletividade aos produtos de interesse) obtido para todos os compostos de vanádio (IV) e (V), propostos como precursores catalíticos para a oxidação peroxidativa do cicloexano.

TABELA 16: Resultado geral, para a oxidação do ciclohexano, catalisada por complexos de vanádio (IV) e (V). Conversão do substrato e seletividade de cada catalisador para os produtos de interesse, cicloexanol e cicloexanona.

Catalisador	Cicloexano		Seletividade (%)	
	$[\text{C}_6\text{H}_{12}]_{\text{inicial}}^{\text{a}}$	Conversão (%) <sup>b</sup>	Cicloexanol	Cicloexanona
$[\text{VO}(\text{acac})_2]^*$	47	40,4	14,2	6,8
$[\text{VO}(\text{acac})(\text{aptsc})]^*$	66	56,5	16,6	12,1
$[\text{VO}(\text{acac})(\text{apmtsc})]^*$	28	72,1	12,9	9,4
$[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]^*$	23	72,6	10,8	10,2
$[\text{VO}(\text{acac})(\text{apf})]$	66	63,6	18,8	12,1
$[\text{VO}_2(\text{aptsc})]^*$	75	86,7	11,2	7,5
$[\text{VO}_2(\text{apmtsc})]^*$	46	89,8	9,2	9,0
$[\text{VO}_2(\text{apftsc})]^*$	74	85,1	9,7	8,1
$[\text{VO}_2(\text{apf})]$	46	87,4	5,7	2,7

<sup>a</sup>Concentração em  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

<sup>b</sup>Conversão Total.

\*CANTANHEDE, L.B.; BATISTA, A.A.; BOGADO, A.L.; DEFLOM, V.M.; MAIA, P.I da S.; Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise/5º Congresso de Catálise do Mercosul. 2009.

#### 4.1.5 - Adição de fosfina (Trifenilfosfina – $\text{PPh}_3$ ) ao sistema catalítico

A oxidação de alcanos, quando catalisada por complexos de metais de transição, forma como produtos de maior interesse econômico o cicloexanol e a cicloexanona. Entretanto, estes produtos são formados em pequenas quantidades, principalmente quando comparados com o alquilperóxido, cicloexil hidroperóxido –  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OOH}$  (SHUL'PIN, 2009).

O uso da cromatografia em fase gasosa é comum para a quantificação desses produtos. Mas, a análise direta das amostras reacionais gera problemas nos resultados finais de quantidade de matéria dos produtos gerados na reação catalítica. Tais problemas são decorrentes da decomposição dos peróxidos orgânicos no injetor do cromatógrafo (SHUL'PIN, 2009). Desta forma, fica claro que a quantidade de álcool gerado na reação pode não corresponder à quantidade calculada a partir dos cromatogramas obtidos.

Para se calcular a quantidades “reais” dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) e ainda a quantidade do cicloexil hidroperóxido (CHHP) formado na reação, utiliza-se o método proposto por Shul’pin (Shul’pin, 2009), que quantifica esses produtos a partir da injeção, no cromatógrafo, de alíquotas da reação, antes e após a adição de  $PPh_3$ .

Na literatura (SHULPIN et al., 1993), a quantidade de cicloexanona, cicloexanol e cicloexil hidroperóxido é calculada, assumindo que a decomposição do alquilperóxido no injetor cromatográfico produz o álcool e a cetona em quantidades aproximadamente iguais. Entretanto, a razão ( $f$ ) cicloexano/cicloexanona gerada a partir dessa decomposição pode variar de 0,7 a 3,2 dependendo das condições cromatográficas (tipo de coluna e temperatura do injetor) utilizadas (MANDELLI, 1999, GALIMOVA et al., 1980). Normalmente, para colunas carbowax capilar com fase estacionária em polietilenoglicol, a decomposição do CHHP ocorre em uma razão ONA/OL de 2,1 (MANDELLI, 1999).

Quando adicionamos excesso de  $PPh_3$  nas alíquotas, além de consumir todo o peróxido de hidrogênio remanescente no meio reacional, parando a reação, reduz o CHHP quantitativamente em cicloexanol. Assim, as quantidades de cicloexanol e cicloexanona determinados no CG após a redução com  $PPh_3$  podem ser expressas como:  $C_{OL}^{C/PPh_3}$  e  $C_{ONA}^{C/PPh_3}$ .

Como a cicloexanona não sofre influência da adição de trifetilfosfina na alíquota, então, a quantidade de cicloexanona real na reação,  $C_{ONA}^{reação}$  é obtida através da simples leitura do cromatograma gerado após a adição de  $PPh_3$ . A quantidade de CHHP formado na reação pode ser calculada através da expressão:

$$C_{CHHP}^{reação} = C_{OL}^{C/PPh_3} - \left[ C_{OL}^{S/PPh_3} - \left( \frac{C_{ONA}^{S/PPh_3} - C_{ONA}^{C/PPh_3}}{f} \right) \right]$$

Onde  $f$  = razão OL/ONA na decomposição do cicloexil hidroperóxido.

Por fim, a quantidade de cicloexanol obtida na reação pode ser expressa através da equação:

$$C_{OL}^{criação} = C_{OL}^{S/PPh_3} - \left( \frac{C_{ONA}^{S/PPh_3} - C_{ONA}^{C/PPh_3}}{f} \right)$$

O efeito da adição de trifenilfosfina, nas reações catalíticas de oxidação do cicloexano, foi verificado para o complexo [VO(acac)(apftsc)]. O acompanhamento da cinética de formação dos principais produtos (CHHP, cicloexanol e cicloexanona) durante 24 h de reação, foi realizado seguindo a metodologia proposta por Shul'pin (SHUL'PIN, 2009), ou seja, retirar e depois injetar no cromatógrafo, duas alíquotas da reação de tempo em tempo (20 – 40 – 60 – 80 – 100 – 120 – 140 – 160 – 180 – 360 – 480 – 720 e 1440 min), sendo que uma alíquota com e outra sem a adição de PPh<sub>3</sub>.

Desta forma foi possível acompanhar a cinética de formação do CHHP, após a adição de PPh<sub>3</sub> ao sistema que, além de converter todo o alquiperóxido em álcool, também tem a função de consumir todo o oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) remanescente e como consequência parar a reação.

A FIGURA 28 representa o rendimento da reação para os produtos de interesse cicloexanol, cicloexanona e cicloexil hidroperóxido, determinado para um mesmo tempo de reação, em amostra com e sem a adição de trifenilfosfina.

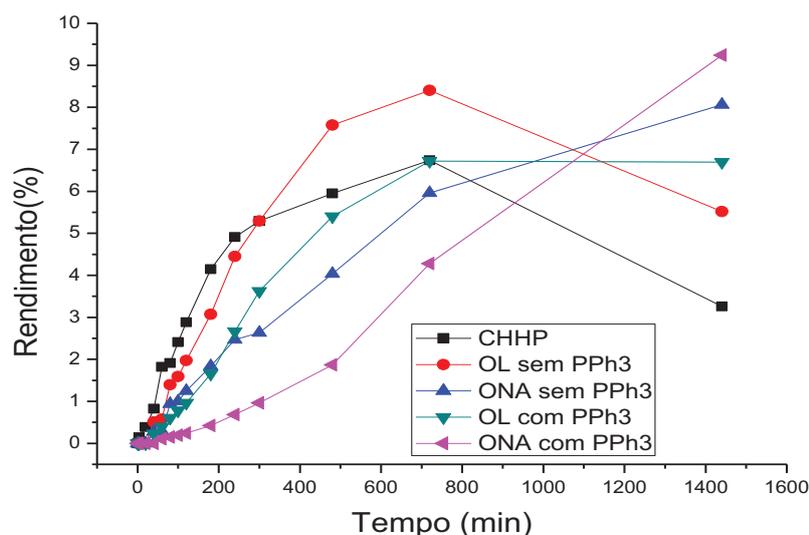


FIGURA 28: Efeito da adição de trifetilfosfina no rendimento da reação em função dos produtos de interesse: cicloexanol, cicloexanona e cicloexil hidroperóxido. Catalisador,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$   $2,3 \mu\text{mol}$  ( $1,0 \text{ mg}$ ); Cicloexano  $0,23 \text{ mmol}$  ( $25 \mu\text{L}$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  (29%):  $4,6 \text{ mmol}$  ( $500 \mu\text{L}$ );  $V = 10 \text{ mL}$ ; solvente:  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ .

A quantidade de cicloexanol formado é maior na amostra sem  $\text{PPh}_3$ , (8,5 % após 12 h) devido à decomposição do CHHP no injetor cromatográfico. Nas amostras com  $\text{PPh}_3$ , a quantidade de álcool na amostra é menor (6,7 % após 12 h), apesar da área correspondente ao cicloexanol no cromatograma da amostra com  $\text{PPh}_3$  ser maior. Este fato está coerente com o efeito da adição de trifetilfosfina na amostra. Pois, quando adiciona-se  $\text{PPh}_3$ , a quantidade de CHHP formado na reação é completamente reduzida para o álcool correspondente (cicloexanol), produzindo um aumento na área do pico associado à quantidade desse álcool no meio reacional. O aumento da quantidade de cicloexanona no meio reacional após 24 h, tanto na amostra com  $\text{PPh}_3$  (9,2 %), quanto na amostra sem  $\text{PPh}_3$  (8,0 %), está relacionado com a oxidação do cicloexanol presente na reação, à cicloexanona. Possivelmente, a razão OL/ONA da decomposição do CHHP remanescente na reação conduz a formação de cicloexanona ao final de 24 h.

Deve-se salientar que quando adiciona-se trifenilfosfina na reação de formação do complexo  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  é intensificada pela redução do oxo(peroxo)vanadato presentes no meio reacional. O dioxovanadato,  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ , que faz parte dos complexos estudados neste trabalho, também apresenta atividade catalítica em reações de oxidação do cicloexano (CANTANHEDE et al., 2009). Como a oxidação deste hidrocarboneto ocorre via mecanismo radicalar possíveis moléculas de peróxido de hidrogênio podem ser regeneradas ao longo da reação, possibilitando assim, a doação de oxigênio ao substrato a partir do efeito catalítico do complexo de vanádio (V),  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ .

A reação de formação do  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  a partir do  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  pela adição de  $\text{PPh}_3$  está representada na FIGURA 29 (MAURYA et al., 2002a).

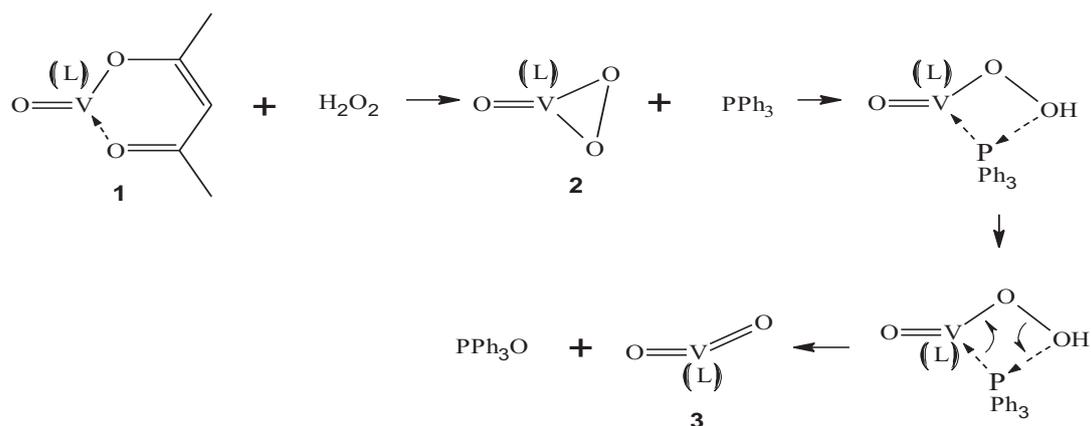


FIGURA 29: Proposta de mecanismo para o efeito da trifenilfosfina no ciclo catalítico do complexo de vanádio. Onde (L) = ligante apftsc – 2-acetilpiridina-N(4)-fenil-tiossemicarbazona, adaptada de (MAURYA et al., 2002a)

O agente oxidante pode provocar a oxidação do oxovanádio (IV) - complexo (1) - formando a espécie oxoperoxovanádio (V) – complexo (2), que reage com a trifenilfosfina adicionada ao sistema, provocando a sua completa oxidação ( $\text{PPh}_3\text{O}$ ) e levando à formação do complexo de dioxovanádio (V) - complexo (3). Essa reação já é conhecida na literatura (MAURYA et al., 2002a), pois o peroxovanádio pode transferir o grupo oxo para a fosfina (MAURYA et

al., 2005, MAURYA et al., 2002b). Assim, podemos inferir que a reação não cessa com a adição de  $\text{PPh}_3$  ao sistema, pois pode haver a formação do dioxovanádio (V) que já se mostrou ativo para a oxidação do cicloexano (CANTANHEDE et al., 2009).

#### 4.2 - Síntese do Oxoperoxovandato, $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$

Para verificar se realmente ocorre a formação do oxoperoxovanádio(V) após a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , buscou-se isolar e caracterizar esse intermediário reacional.

Compostos oxovanadatos já são conhecidos da literatura (KANAMORI et al., 2001, Si et al., 2008), suas aplicabilidades vão desde mimetizadores de insulina (CUMMINGS et al., 1996) até compostos com grande potencial catalítico (LIGTENBARG et al., 2003).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi usada para verificar os estiramentos característicos às ligações  $\nu(\text{V}=\text{O})$  e  $\nu(\text{O}-\text{O})$  do complexo sintetizado,  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$ . O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo sintetizado encontra-se na FIGURA 30.

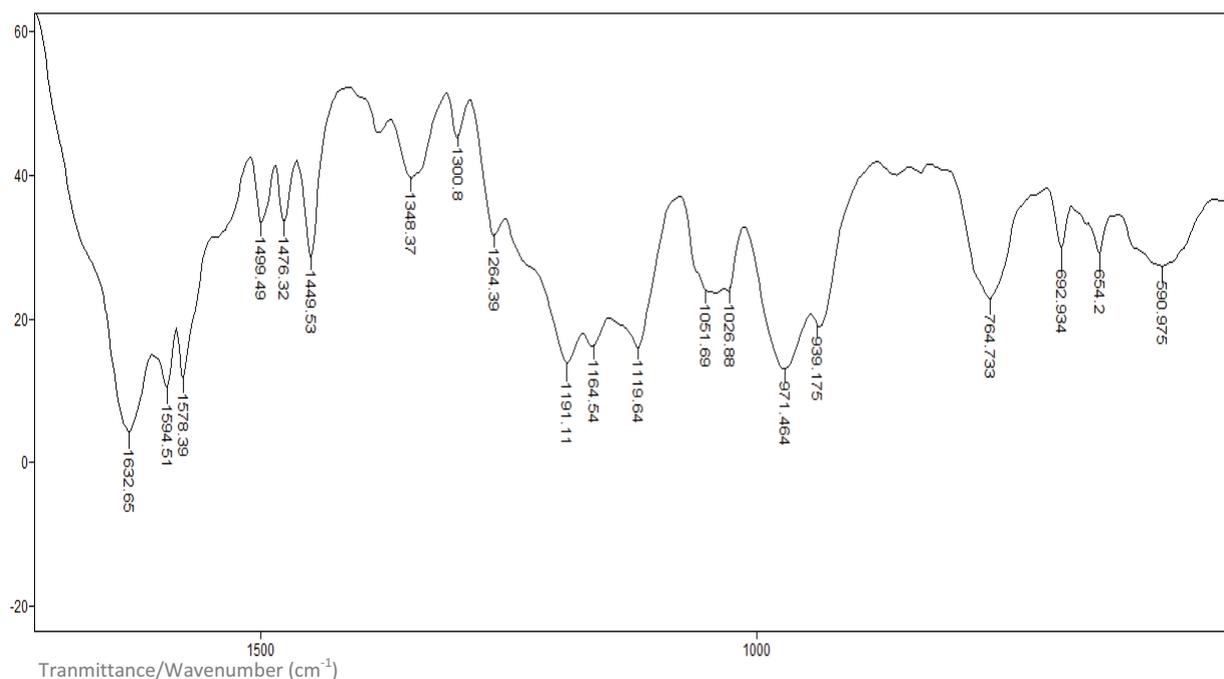


FIGURA 30: Espectro de infravermelho do complexo proposto,  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$ , em pastilha de KBr.

As bandas características do ligante (Hapftsc) livre e complexado, tanto no estado de oxidação IV,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ , quanto no estado de oxidação V,  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ , já são conhecidos da literatura (DA S. MAIA et al., 2009), assim como o estiramento  $\nu(\text{O}-\text{O})$  para complexos de oxo(peroxo)vanadatos (MAURYA et al., 2002a). A TABELA 17 mostra as principais bandas de absorção do infravermelho presente nestes compostos.

TABELA 17: Tentativa de atribuição das principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) do ligante Hapftsc e seus complexos com vanádio no estado de oxidação IV e V.

Composto	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	V = O	O - O	C - S	N - N	(C = C + C = N)
Hapftsc	-	-	801	970	1598, 1587, 1527
$[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$	952	-	781	1024	1594, 1536
$[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$	916	-	776	1050	1600, 1550
$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{acpy-bhz})]**$	972	921	-	1022	1565, 1598
$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]*$	971	939	764	1044	1578, 1632

\*Complexo sintetizado neste trabalho.

\*\*Complexo da Literatura

Cabe salientar, que o complexo sintetizado apresentou três modos vibracionais (IR) ativos, associados ao grupo  $[V(O_2)]^{2+}$ : 590, 693 e 935, os quais são atribuídos aos estiramentos simétrico, assimétrico e a ligação entre os oxigênios, respectivamente. A presença dessas bandas confirma a coordenação do grupo *peroxo*  $(O - O)^{2-}$  de forma bidentada ao centro metálico de vanádio.

#### 4.2.1 - Espectrometria de Massa por ionização em modo positivo

Para o oxoperoxocomplexo de vanádio proposto, os espectros de massa  $ESI^+$  exibem os picos dos íons moleculares esperados relativos à  $[M+H]^+$ . As FIGURAS 31 e 32 apresentam os espectros de massa e a abundância isotópica relativa calculada em relação ao pico em 391  $m/z$ , para o complexo proposto, do complexo proposto,  $[VO(O_2)(apftsc)]$ .

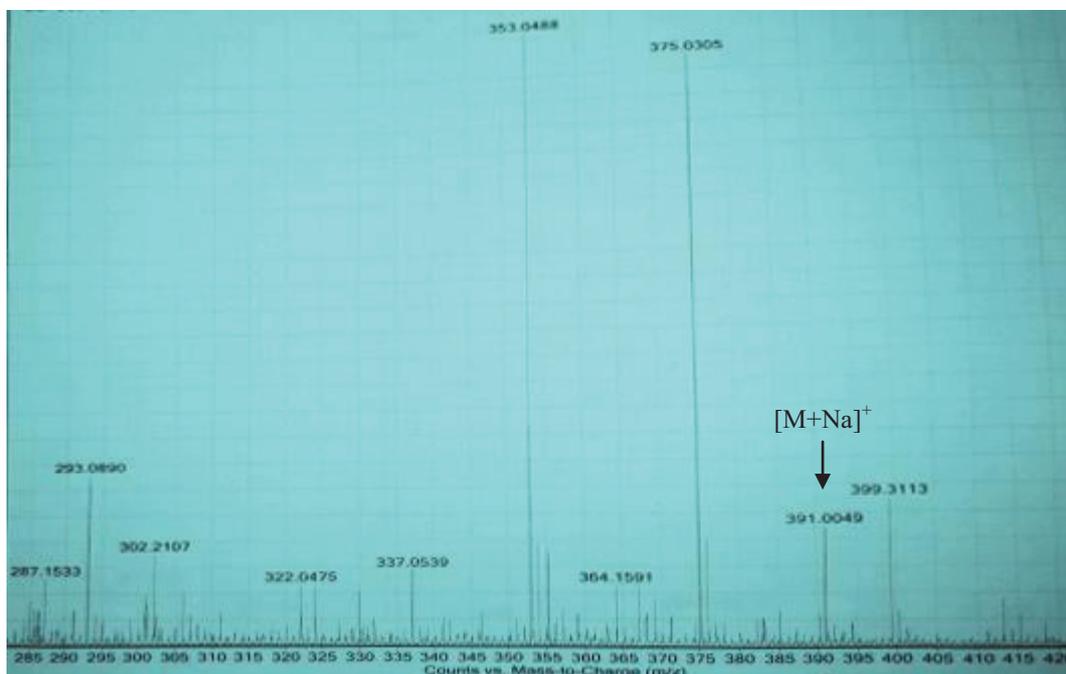


FIGURA 31: Espectro de massas  $ESI(+)$  para o complexo proposto  $[VO(O_2)(apftsc)]$ ,  $m/z$  391  $[M + Na]^+$ .

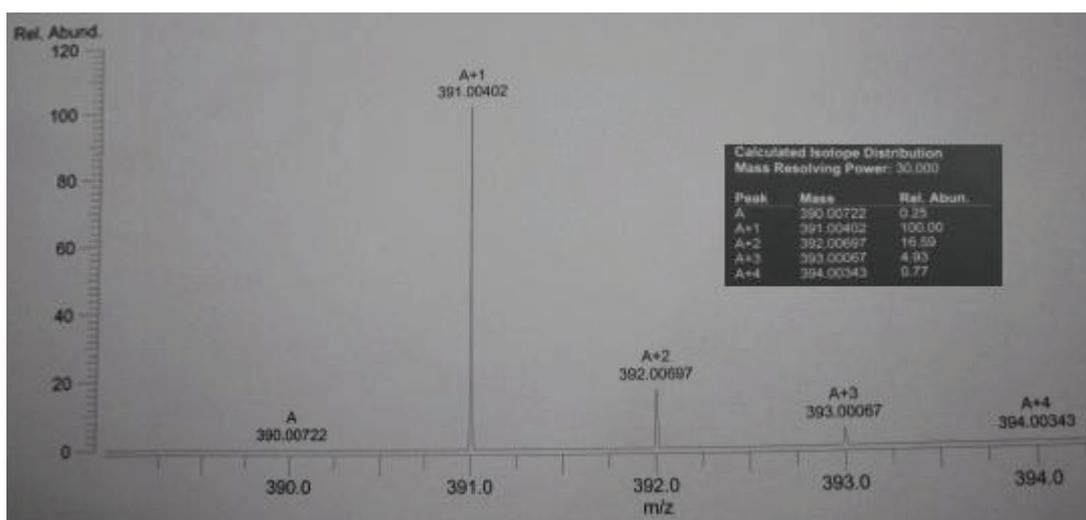


FIGURA 32: Espectro de massas ESI(+) para o complexo proposto  $[VO(O_2)(apftsc)]$ , com abundância isotópica relativa calculada em relação ao pico em  $391\ m/z$ .

A FIGURA 33, mostra as descrições do espectro de massas referente às moléculas com  $m/z\ 353\ [M+H]^+$ ,  $375\ [M + Na]^+$ .

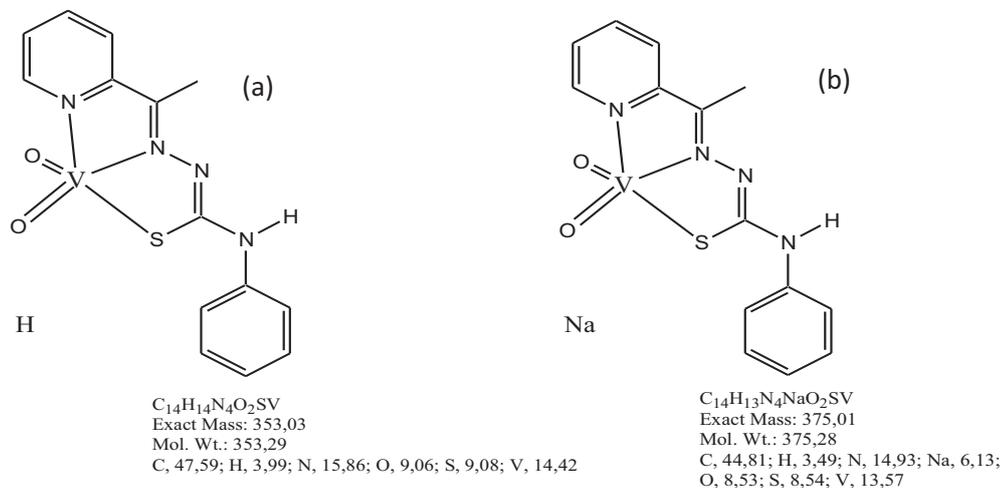


FIGURA 33: Estruturas descritas a partir do espectro de massas ESI<sup>+</sup> para as moléculas com  $m/z\ 353\ [M + H]^+$  (a)  $C_{14}H_{14}N_4O_2SV$  e  $375\ [M + Na]^+$  (b)  $C_{14}H_{13}N_4NaO_2SV$ .

A alta resolução confirma que este pico é da espécie com *peroxo* + Na,  $[M + Na]^+$ , que possui massa exata 391. A espécie com dioxo mostrada abaixo (FIGURA 34) pode ter sido formada pela quebra da ligação O – O do

peróxido nas condições do experimento. Os picos  $A + 2 = 392$  e  $A + 3 = 393$  são referentes a outros isótopos do Vanádio, porém o  $A + 1$  é o isótopo com abundância relativa de 100%. Assim, o pico  $m/z$  (calcd) = 391,0049 é condizente com a massa esperada para o oxo(peroxo)vanadato sintetizado.

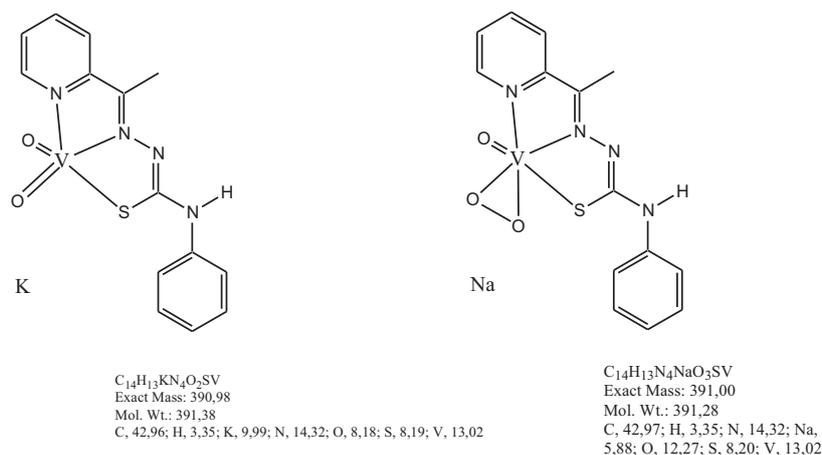


FIGURA 34: Estruturas descritas a partir do espectro de massas  $ESI^+$  para as moléculas com  $m/z$  391  $[M + K]^+$   $C_{14}H_{13}KN_4O_2SV$  e 391  $[M + Na]^+$   $C_{14}H_{13}N_4NaO_3SV$ .

#### 4.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de $^{51}V$

A partir dos dados de ressonância magnética nuclear do núcleo de vanádio ( $^{51}V$ ) procurou-se identificar os deslocamentos químicos característicos, para o complexo de vanádio proposto. A FIGURA 35 apresenta o espectro de RMN para o núcleo de vanádio ( $^{51}V$ ), usando capilar contendo  $D_2O$  como referência, em solução de metanol ( $CH_3OH$ ).

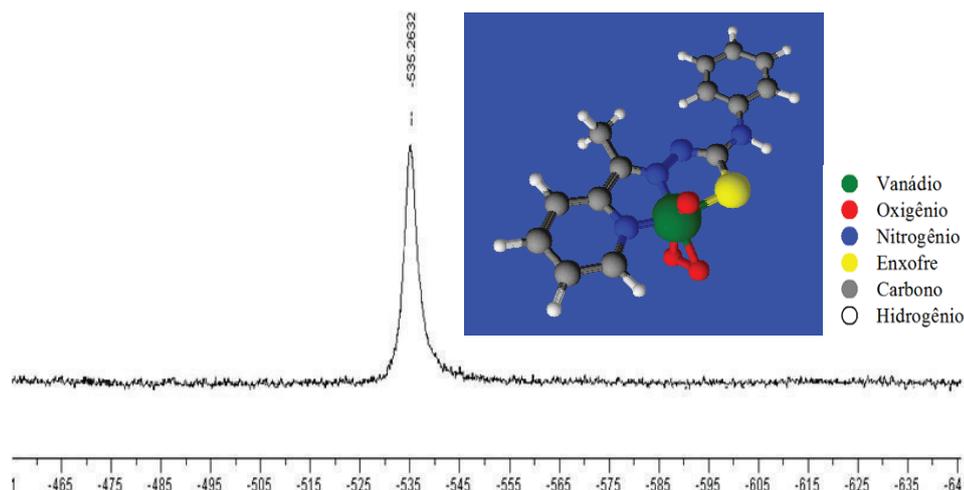


FIGURA 35: Espectro de  $^{51}\text{V}\text{D}_2\text{O}$ -RMN do complexo proposto,  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$  em solução de  $\text{MeOH}/\text{D}_2\text{O}$ .

O deslocamento químico para o vanádio  $^{51}\text{V}$  apresentado pelo complexo proposto ( $\delta = -535$  ppm) está condizente com a literatura (TATIERSKY et al., 2009), pois valores de deslocamento químico para complexos monoperóxidos de vanádio(V) podem ser observados em intervalos de -520 a -650 ppm (TATIERSKY et al., 2009).

Deve-se considerar que, em geral, os deslocamentos químicos para os oxo(peroxo)vanadatos não são afetados durante o tempo de análise de RMN em solução, pois, as condições experimentais não contribuem para modificações estruturais ocasionada pela saída ou coordenação de ligantes na escala de tempo de RMN em solução (COLPAS et al., 1996). Para temperaturas variando de 300 a 1700 K, o tempo de relaxamento do núcleo de vanádio ( $^{51}\text{V}$ ) pode variar de  $1,25 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  a  $0,95 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (TIERS e CHABRE, 1981).

Pode-se sugerir a atribuição desse deslocamento químico para o dioxovanadato,  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ , que está presente nos dados obtidos por ESI(+). Entretanto, deve-se considerar que, muito provavelmente, como já foi mencionado anteriormente, a espécie dioxo pode ser formada a partir da fragmentação da espécie oxo, ao se fazer a análise de espectroscopia de massa

(ESI<sup>+</sup> - MS). Assim, para ter certeza de que o deslocamento químico não correspondia à espécie *dioxo*, foi realizado outro experimento de RMN do complexo dioxovanadato nas mesmas condições do experimento com a espécie oxo(peroxo)vanadato sintetizada. A FIGURA 36, mostra apenas um pico em  $\delta$  - 549,6 ppm, consistente com a estrutura do complexo de dioxovanádio(V) mononuclear, com apenas uma espécie de vanádio em solução.

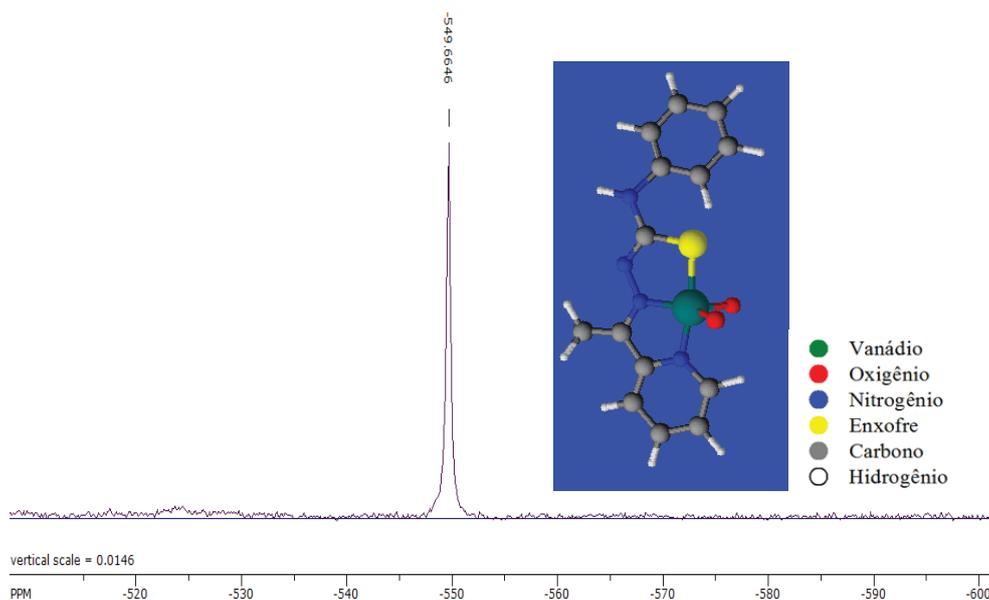


FIGURA 36: Espectro de <sup>51</sup>V-RMN do [VO<sub>2</sub>(apftsc)] em solução de MeOH-d<sub>4</sub>.

Embora a diferença entre os números de coordenação dos complexos de vanádio (número de coordenação 5 para a espécie *dioxo* e 6 para a espécie *peroxo*) não influenciam na capacidade de blindagem do núcleo de vanádio, existe uma relação direta entre a eletronegatividade dos ligantes coordenados com o núcleo de vanádio e os deslocamentos químicos. Essa relação é semelhante para complexos de vanádio com diferentes números de coordenação (4, 5 ou 6), com o deslocamento químico mudando para campos mais altos com o aumento da eletronegatividade do ligante. Desta forma, os subníveis pi ( $\pi$ ) dos grupos *oxo* (O = V = O) blindam com menor eficiência o núcleo de vanádio na espécie *dioxo*, proporcionando aos elétrons do vanádio

ficarem mais próximo ao metal e como consequência no espectro, observa-se uma diminuição no deslocamento químico (REHDER et al., 1988, TRACEY et al., 2007b).

### **4.3 - Estudo Cinético para a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos na oxidação do cicloexano**

Nesta etapa do trabalho, foram realizadas novas variações experimentais em termos de quantidades molares de substrato, agente oxidante e catalisador, assim como variações de temperatura. Com essas variações é possível determinar os parâmetros cinéticos, como por exemplo, a constante de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação, como a energia de ativação aparente ( $E_{ap}$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia ( $\Delta S^\ddagger$ ). Os estudos cinéticos foram realizados utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)].

#### **a) Efeito do Substrato**

A reação catalítica foi realizada por adição de quantidades diferentes de cicloexano, mantendo as outras condições, como temperatura, quantidade de catalisador e quantidade de oxidantes, já otimizada anteriormente, constantes. O objetivo desses experimentos foi verificar qual a concentração inicial do substrato ideal para se obter maiores rendimentos ao longo de 24 horas e determinar a velocidade inicial de reação da oxidação do cicloexano a partir da adição de peróxido de hidrogênio e catalisada pelo complexo de vanádio [VO(acac)(apftsc)].

A influência da concentração inicial do cicloexano na conversão do substrato, no rendimento e seletividade dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona), assim como no “*turnover number*” – TON, da reação para o complexo [VO(acac)(apftsc)] está representada na FIGURA 37 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

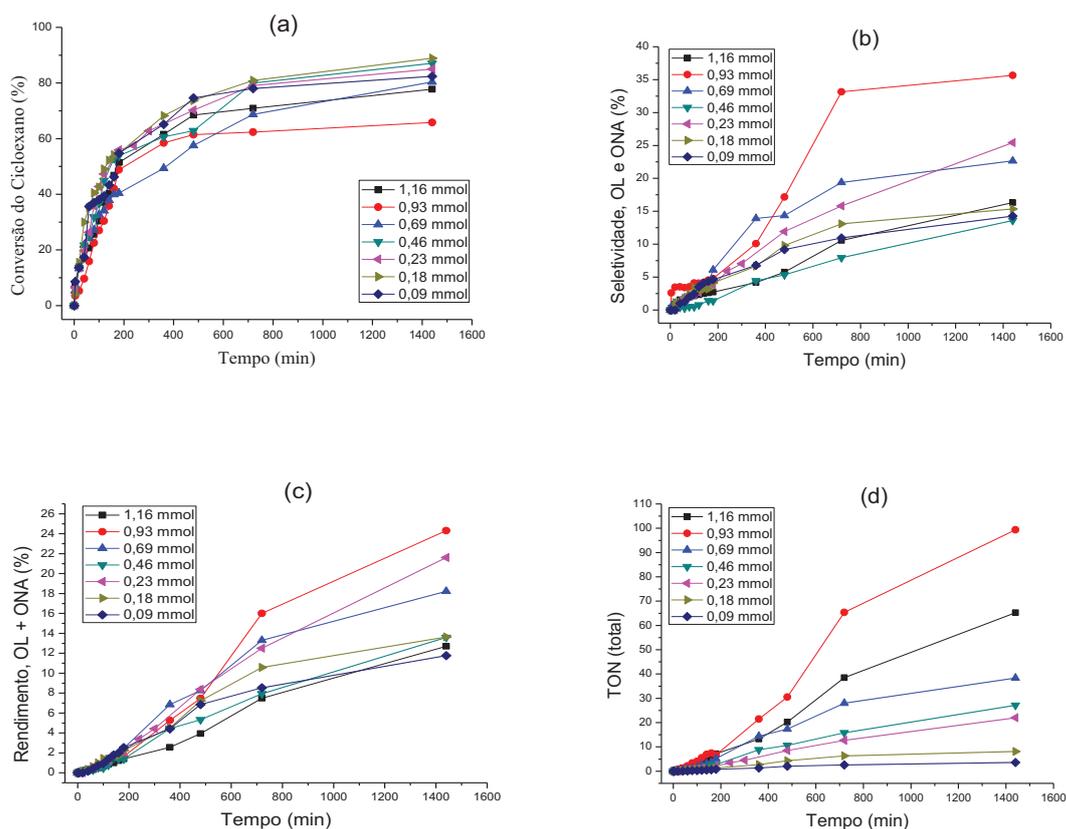


FIGURA 37: Efeito da concentração inicial do substrato na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “*turnover number*” – TON total (cicloexanol + cicloexanona). Volume reacional 10 mL. 1,0 mg do catalisador (2,3  $\mu$ mol).

É sabido que o rendimento reacional, assim como o “*turnover*” do sistema catalítico ao longo do tempo pode ser influenciado pela concentração inicial do cicloexano, pois apesar do aumento significativo na concentração do substrato no início da reação conduzir o percentual de conversão do alcano a um “*platô*” em comum, a partir de um determinado tempo de reação, o rendimento

dos produtos de interesse é afetado diretamente com essa variação de concentração inicial. Sugerindo assim, que a partir desse “*platô*” o controle cinético da reação é prejudicado e conseqüentemente, o rendimento tende a diminuir ou permanecer constante (MANO, 1990). Indicando desta forma, que existe uma quantidade “*ideal*” de substrato para uma determinada quantidade inicial de catalisador.

O aumento na concentração do substrato pode influenciar significativamente na atividade do precursor catalítico. A faixa de concentração inicial do cicloexano estudada ficou entre 0,09 a 1,16 mmol. As diferentes concentrações iniciais do substrato levam a conversões de cicloexano com ordem de grandeza, entre 77 % e 87 % de conversão do cicloexano após 24 h de reação. A única exceção ocorreu quando se partiu de uma concentração inicial de cicloexano de 0,93 mmol, a qual proporcionou uma menor conversão, aproximadamente 65 %.

A diminuição na conversão do cicloexano, com essa concentração inicial (0,93 mmol), proporcionou um rendimento, seletividade e “*turnover number*” (TON) maiores quando comparados aos demais sistemas estudados. Portanto, foi fixada essa concentração inicial para as variações experimentais seguintes.

O efeito da adição de  $\text{PPh}_3$  também foi verificado para as diferentes concentrações iniciais de cicloexano. A FIGURA 38 representa os diferentes rendimentos para os produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) e da quantidade de CHHP formado a partir diferentes concentrações iniciais do cicloexano utilizadas após 24 h de reação.

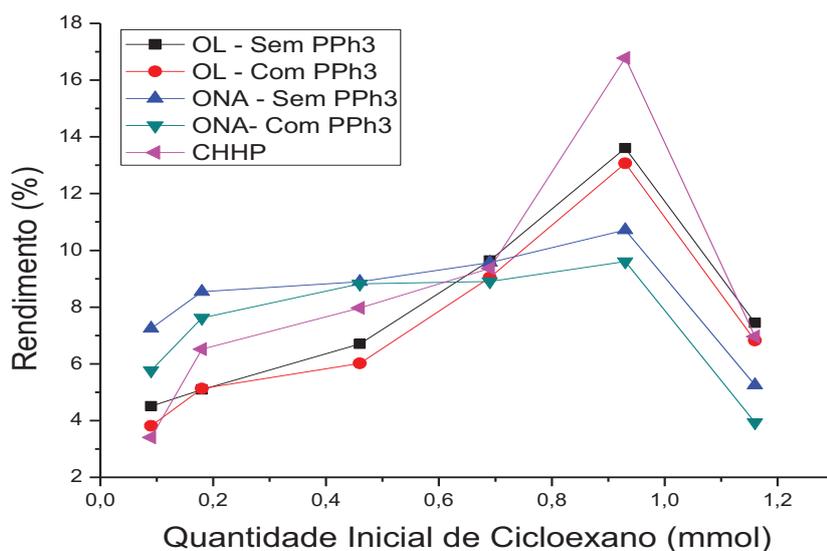


FIGURA 38: Efeito da adição de trifenilfosfina no sistema catalítico após 24 h de reação na variação da concentração inicial do cicloexano.

A adição de  $\text{PPh}_3$  após 24 h de reação no sistema, pode nos informar a respeito da quantidade de cicloexilhidroperóxido (CHHP) ainda presente no meio reacional. É de se esperar que o aumento da concentração inicial de cicloexano conduz a uma maior formação do alquilperóxido, pois a sua formação está diretamente relacionada com a quantidade do alcano presente no meio reacional. A concentração inicial de cicloexano que gerou maiores rendimentos de cicloexanol, cicloexanona e CHHP foi de  $0,093 \text{ mol.L}^{-1}$ . A partir dessa concentração obtivemos uma queda significativa nos rendimentos dos produtos de interesse, apesar no aumento na conversão do substrato. Cabe salientar que grandes conversões associadas a baixos rendimentos dos produtos de interesse, conduzem a baixas seletividades.

Não foi possível estudar a cinética de formação do CHHP durante as 24 h de reação. Desta forma, não podemos nos certificar do comportamento deste composto ao longo da reação - a quantidade de CHHP formado está associada ao tempo reacional (24 h) escolhido para a quantificação do CHHP. É conhecido na literatura que, além do CHHP ser decomposto no injetor

cromatográfico, formando como principal produto da sua decomposição o cicloexanol, ele também pode ser decomposto homoliticamente no meio reacional pelo próprio catalisador (ALEGRIA et al., 2007) podendo gerar radicais alquilperoxil (ROO•) e alcóxil (RO•) que podem ser catalisados pelo complexo de vanádio (MISHRA et al., 2007).

A velocidade de formação do complexo ativado em relação à quantidade de substrato presente no meio reacional, na maioria dos sistemas catalíticos, obedece a uma relação linear. A FIGURA 39 representa o efeito da variação da concentração inicial de cicloexano na velocidade inicial, ( $V_0$ ) de reação desse substrato (curva 1) e a dependência linear dessa concentração com a velocidade inicial da reação (curva 2).

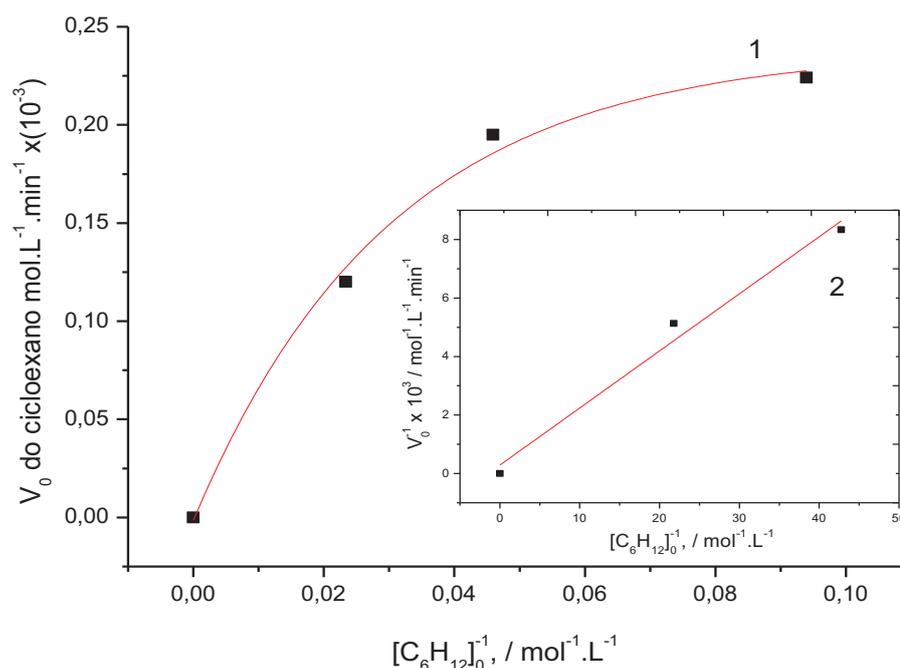


FIGURA 39: Efeito da variação da concentração inicial de cicloexano na velocidade inicial de reação (curva 1); dependência linear da concentração do cicloexano com a velocidade inicial da reação (curva 2).

O aumento da velocidade inicial da reação do cicloexano proporcionada pelo aumento da concentração do substrato, nas condições

reacionais onde as concentrações iniciais de catalisador e de peróxido de hidrogênio permanecem constantes, sugere que existe uma dependência de primeira ordem entre concentrações iniciais relativamente baixas do substrato com a velocidade de oxidação do próprio substrato. Já em concentrações maiores, a dependência da velocidade de reação do cicloexano com a sua concentração inicial é de ordem zero (SHUL'PIN et al., 2003).

### **b) Efeito do Oxidante**

Foram realizados experimentos com diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio. A FIGURA 40 representa o efeito das diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio ao longo de 24 h de reação, na conversão do cicloexano (a), no rendimento (b) e seletividade dos produtos de interesse (c) e no “*turnover number*” – TON (d) do catalisador estudado.

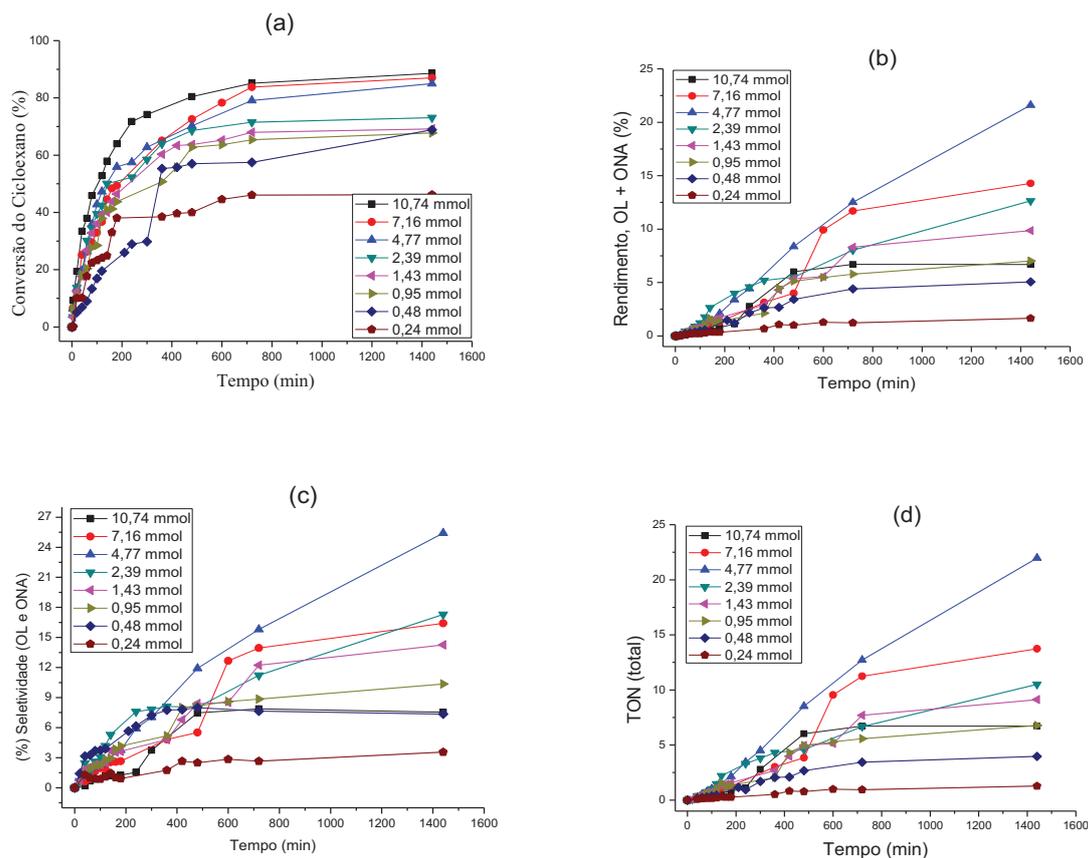


FIGURA 40: Efeito da concentração inicial do oxidante na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ . (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “*turnover number*” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $2,3 \times 10^{-3}$  mmol de catalisador. Solvente:  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

A faixa de concentração do peróxido de hidrogênio estudada ficou entre, aproximadamente, 0,24 – 10,74 mmol. Em relação à conversão do cicloexano, podemos observar que a partir de certa concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4,77 mmol) a quantidade de conversão do substrato não se altera. Assim, como nesta concentração inicial obtivemos os melhores rendimentos (21,61 %), seletividade (25,42 %) para os produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) e melhor “*turnover number*” do catalisador (21,98) ao longo de 24 h, podemos inferir que a partir desta concentração, uma série de reações

paralelas, como a conversão de álcoois e cetonas em aldeídos ou ácidos carboxílicos podem influenciar na quantidade observada de cicloexanol e cicloexanona ao longo de 24 h de reação. Outro efeito importante quando se aumenta significativamente a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional está relacionado ao aumento do teor de água no sistema, que tem um efeito relevante na catálise (FERNANDES et al., 2009, ALEGRIA et al., 2007); à competição entre as moléculas de peróxido e água pelo complexo oxovanádio e a mudança (diminuição) na solubilidade do alceno no meio reacional (FERNANDES et al., 2009).

O efeito da adição de  $\text{PPh}_3$  adicionado ao final da reação (após 24 h) também foi verificado, quando se variou a concentração inicial do  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado à reação. A FIGURA 41 representa o efeito dessa variação.

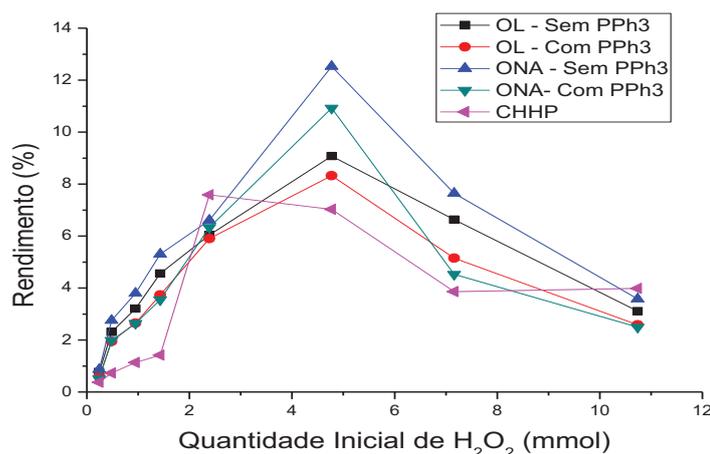


FIGURA 41: Efeito da adição de trifetilfosfina no sistema catalítico após 24 de reação na variação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

O aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na reação pode influenciar diretamente na quantidade inicial de alquilperóxido formado. A partir da variação da quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado à reação verifica-se que ocorre um aumento na velocidade inicial de conversão do cicloexano, até atingir um platô, conforme a FIGURA 42. Como o cicloexil hidroperóxido é o primeiro produto a ser formado a partir da oxidação

do cicloexano, então, quanto maior a velocidade de conversão do substrato, provavelmente, maior será a quantidade do alquilperóxido formado no início da reação. Como a quantificação do CHHP foi feita somente após 24 h de reação, então, a probabilidade de ocorrer a sua rápida decomposição em meio extremamente oxidante ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \geq 0,48 \text{ M}$ ) é muito alta. Assim, ao final de 24 h a quantidade de CHHP tende a diminuir quando se utiliza concentrações iniciais de peróxido muito elevadas.

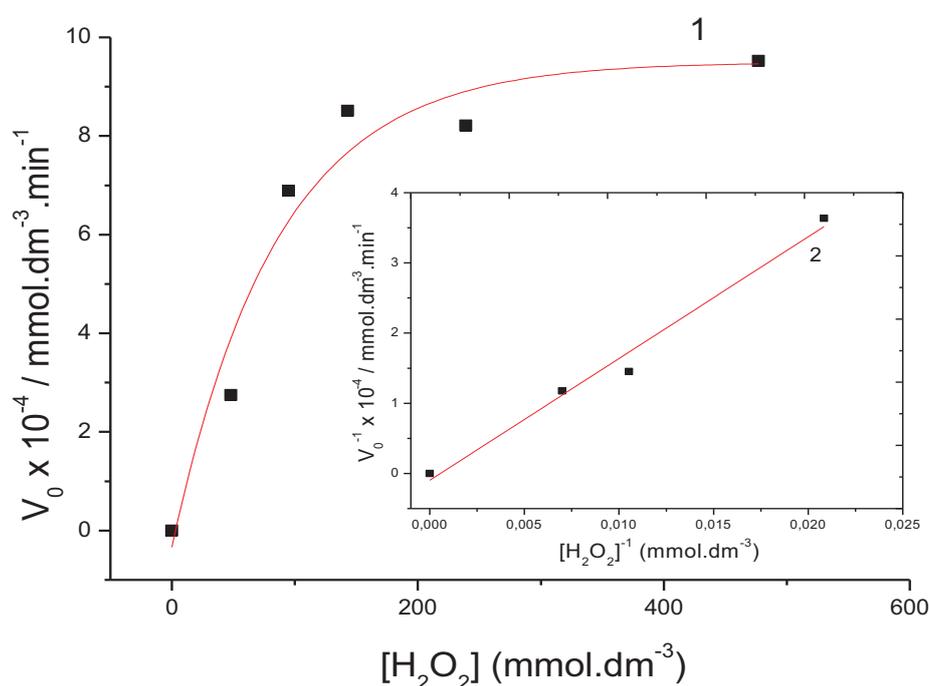


FIGURA 42: Efeito da variação da concentração inicial do peróxido de hidrogênio na velocidade inicial de reação (curva 1); dependência linear da concentração do peróxido de hidrogênio com a velocidade inicial da reação (curva 2).

A adição de maiores quantidades de peróxido de hidrogênio no início da reação aumenta a velocidade de conversão do substrato. Após atingir o platô de velocidade, a velocidade de reação do cicloexano, a partir de uma certa concentração de peróxido de hidrogênio, não depende mais da concentração desse oxidante. Desta forma, em concentrações relativamente baixas, o efeito da

concentração inicial de peróxido de hidrogênio na velocidade de reação do cicloexano segue uma cinética de primeira ordem e a partir de concentrações iniciais mais elevadas de peróxido de hidrogênio, sugere-se que a não dependência da velocidade de reação do cicloexano conduz a uma cinética de ordem zero (SHUL'PIN et al., 2003).

DE LA CRUZ e colaboradores atribuem a diminuição da velocidade de oxidação do substrato, em relação ao aumento na concentração de peróxido de hidrogênio, devido à influência de água introduzida na reação (DE LA CRUZ et al., 2003). Este fato pode estar relacionado também com a diminuição apreciável, tanto do rendimento quanto da seletividade para os produtos de interesse, o que não é objetivo de nenhum sistema catalítico.

### **c) Efeito do Catalisador**

As conversões dos alcanos nos diferentes produtos costumam ser promovidos pelo aumento da quantidade do catalisador utilizado no início da reação (MISHRA e POMBEIRO, 2006). A eficiência do catalisador foi analisada a partir da variação da concentração inicial do complexo no sistema catalítico. A faixa de concentração inicial estudada ficou entre 1,15 a 4,6  $\mu\text{mol}$ . A FIGURA 43 representam o efeito da quantidade inicial do complexo foi verificado na percentagem de conversão do cicloexano (a), no rendimento (b) e seletividade (c) para os produtos de interesse e no “*turnover number*” – TON (d) do catalisador estudado, durante 24 h de reação.

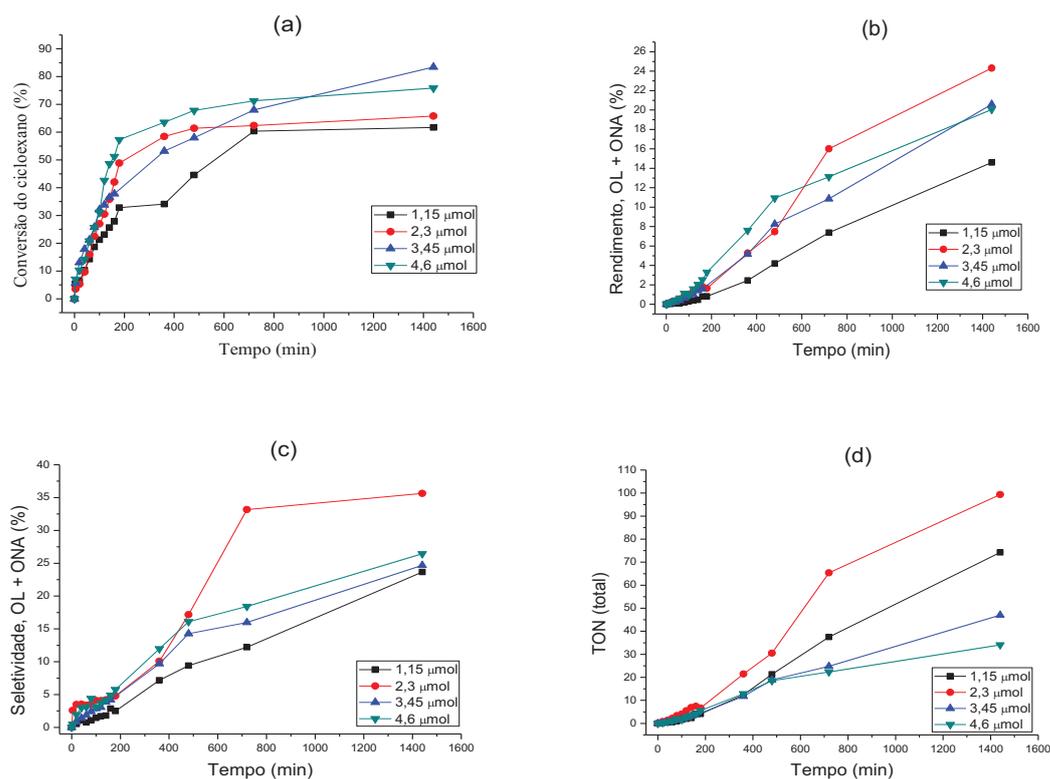


FIGURA 43: Efeito da concentração inicial de catalisador na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)]. (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “turnover number” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de  $C_6H_{12}$ ; 4,77 mmol de  $H_2O_2$  (29%).

Aumentando a quantidade de catalisador adicionado no início da reação, observou-se que a conversão do substrato aumenta de 61,7 % para 83,4 % quando triplicamos a concentração do catalisador ( $115 \mu\text{mol.L}^{-1}$  para  $345 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Entretanto, esse aumento apesar de ser significativo, conduz a uma diminuição no rendimento e seletividade dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona). Este fato pode ser atribuído à capacidade de ocorrência de reações secundárias catalisadas pelo complexo de vanádio, quando se encontra em maior quantidade no meio reacional. Assim, podemos verificar que a oxidação pode ser eficiente mesmo quando realizada com uma pequena quantidade do catalisador, satisfazendo assim uma premissa básica da catálise,

aquela onde o catalisador deve, preferencialmente, está em quantidades muito pequenas, em relação aos outros compostos da reação.

O efeito da adição de trifenilfosfina também foi avaliado nas variações experimentais de concentração inicial do catalisador. A FIGURA 44 representa esse efeito nas quantidades de cicloexanol, cicloexanona e cicloexilhidroperóxido presentes no meio reacional após 24 h de reação.

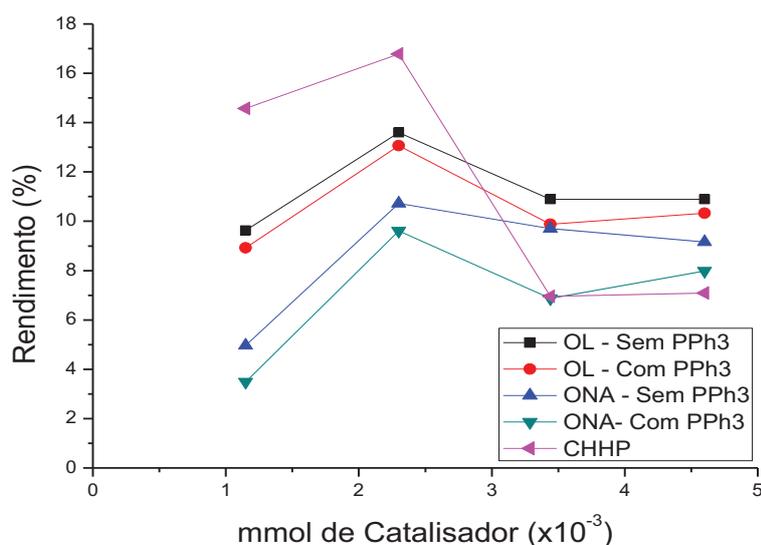


FIGURA 44: Efeito da adição de trifenilfosfina na oxidação peroxidativa do cicloexano após 24 de reação na variação da concentração inicial do catalisador. Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de  $C_6H_{12}$ ; 4,77 mmol de  $H_2O_2$  (29%).

Para uma menor quantidade de catalisador (1,15  $\mu$ mol) adicionada ao sistema, o rendimento do alquilperóxido após 24 h de reação é bem maior (14,8 %) que os seus próprios produtos de decomposição álcool e cetona, que tiveram rendimento de 8,9 % e 3,5 %, respectivamente. Este fato pode estar relacionado à própria concentração inicial do catalisador, pois a decomposição do alquilperóxido pode também ser catalisada pelo precursor catalítico (LIMA, 2006), conforme a reação genérica presente na FIGURA 45.

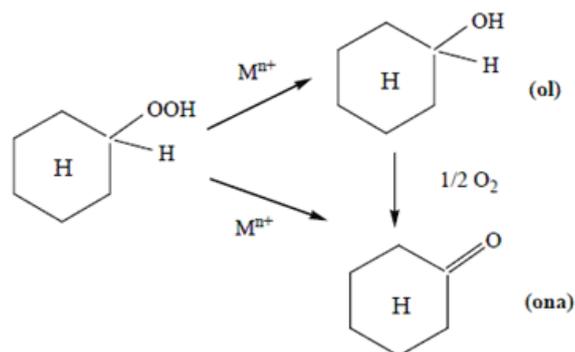


FIGURA 45: Reação genérica de decomposição catalítica do cicloexil-hidroperóxido para a formação de cicloexanol e cicloexanona.

Quando analisa-se as quantidades de álcool e cetona com e sem a adição de trifenilfosfina, o efeito da fosfina na quantidade álcool produzindo é muito pequena indicando assim, que a quantidade de cicloexanol praticamente não se altera com a adição de excesso de  $\text{PPh}_3$ , após 24 h de reação. Dobrando-se a quantidade inicial de catalisador ( $2,3 \mu\text{mol}$ ) este efeito ainda é evidenciado, só que em menor proporção.

Para quantidades maiores que  $3,44 \mu\text{mol}$  de catalisador, o rendimento do alquilperóxido diminui drasticamente, pois, como já comentamos anteriormente, o complexo de vanádio pode atuar como catalisador na decomposição do alquilperóxido durante a reação. Portanto, após 24 h de reação a quantidade do cicloexil hidroperoxil presente no sistema é muito baixa quando comparada aos seus respectivos produtos de decomposição, cicloexanol e cicloexanona.

Quando variamos a quantidade de catalisador na reação observa-se que ocorre um aumento na velocidade inicial de conversão do cicloexano, até atingir um platô. A FIGURA 46 representa o efeito na velocidade de reação do cicloexano a partir da variação da concentração inicial do catalisador.

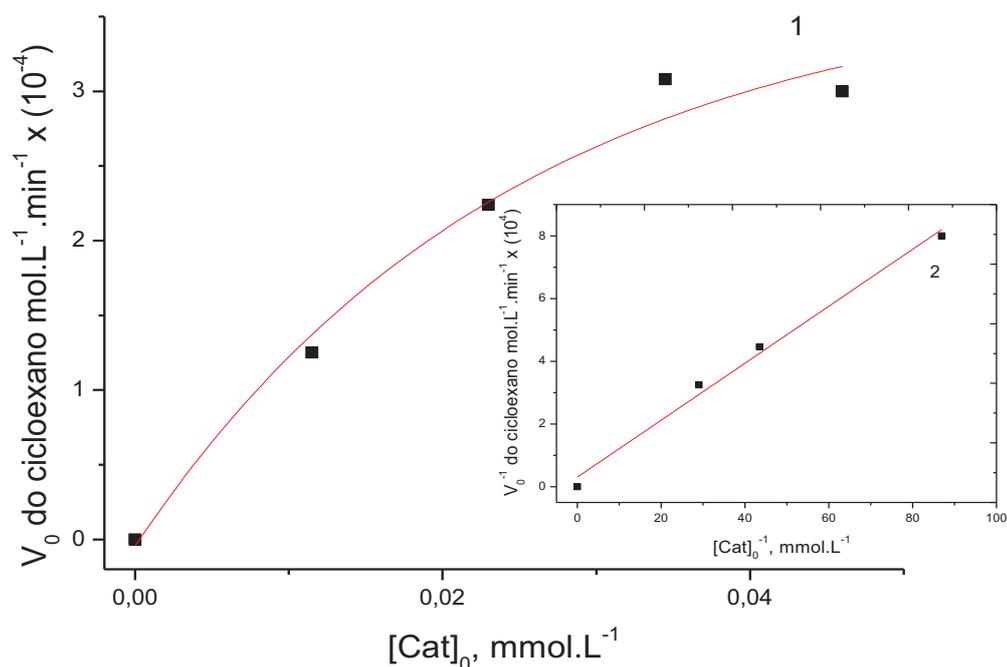


FIGURA 46: Efeito da variação da concentração inicial do catalisador na velocidade inicial de reação do cicloexano (curva 1); dependência linear da concentração do catalisador com a velocidade inicial da reação do cicloexano (curva 2).

A dependência da velocidade de oxidação do cicloexano a partir da variação da concentração inicial do catalisador segue uma cinética de primeira ordem, principalmente em baixas quantidades do complexo ( $n < 0,35\mu\text{mol}$ ). Este comportamento está de acordo com a literatura quando se trata de reações envolvendo oxidação peroxidativa de hidrocarbonetos (SHUL'PIN et al., 2003, BORDOLOI et al., 2007).

#### d) Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura da reação foi investigado para o complexo [VO(acac)(apftsc)]. Os testes catalíticos foram realizados em diferentes

temperaturas, entre 30 e 80° C a fim de observar sua influência sobre a atividade catalítica. A FIGURA 47 mostra os resultados obtidos para as reações de oxidação do cicloexano nas diferentes temperaturas durante 24 h em função da conversão do cicloexano (a), do rendimento (b) e seletividade (c) para os produtos de interesse e “*turnover number*” – TON (d) do catalisador.

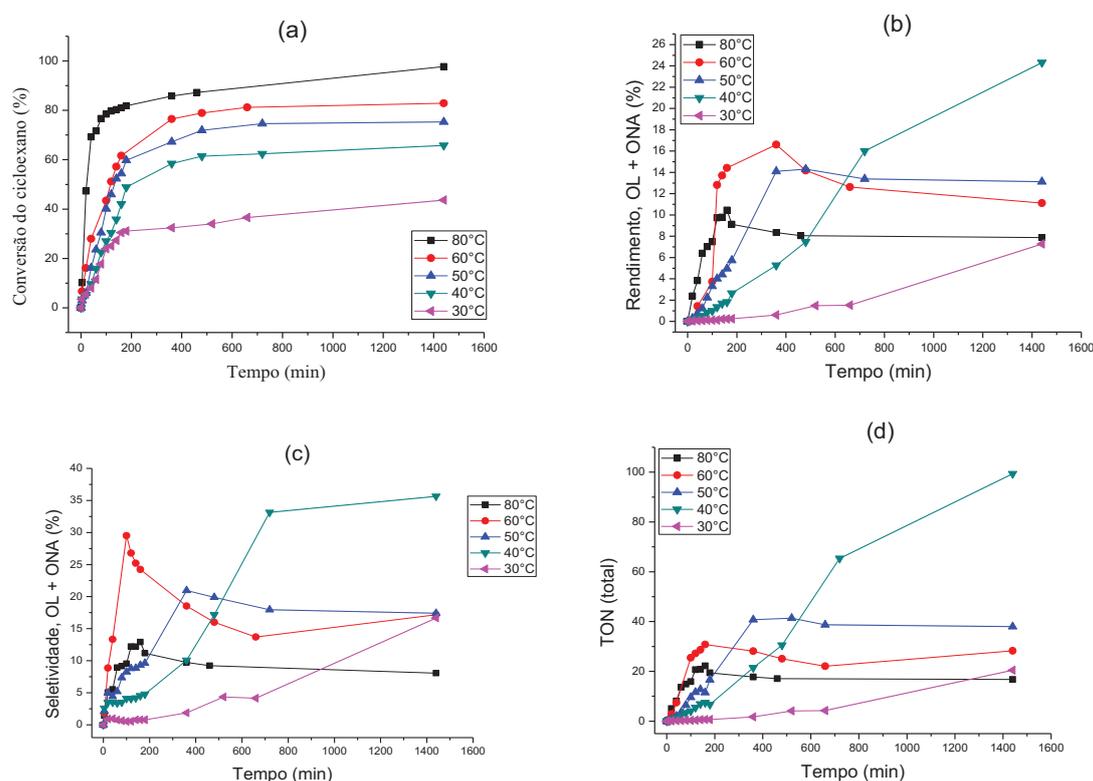


FIGURA 47: Efeito da variação de temperatura na oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando como precursor catalítico o complexo  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ . (a) conversão do cicloexano; (b) rendimento total (cicloexanol + cicloexanona); (c) seletividade total (cicloexanol + cicloexanona); (d) “*turnover number*” – TON total (cicloexano + cicloexanona). Volume reacional 10 mL; 0,93 mmol de  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; 4,77 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (29%); 2,3  $\mu\text{mol}$  de catalisador.

O aumento da temperatura proporciona maiores conversões do substrato, entretanto, os rendimentos e seletividades para os produtos de interesse diminuem consideravelmente com a elevação da temperatura, 24,3% para 7,9% e 35,6% para 8,0%, respectivamente. As maiores conversões podem ser evidenciadas pelo aumento na velocidade inicial de conversão do cicloexano

quando varia-se a temperatura, FIGURA 48. O aumento da temperatura também acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio (ALEGRIA et al., 2007) (FERNANDES et al., 2009).

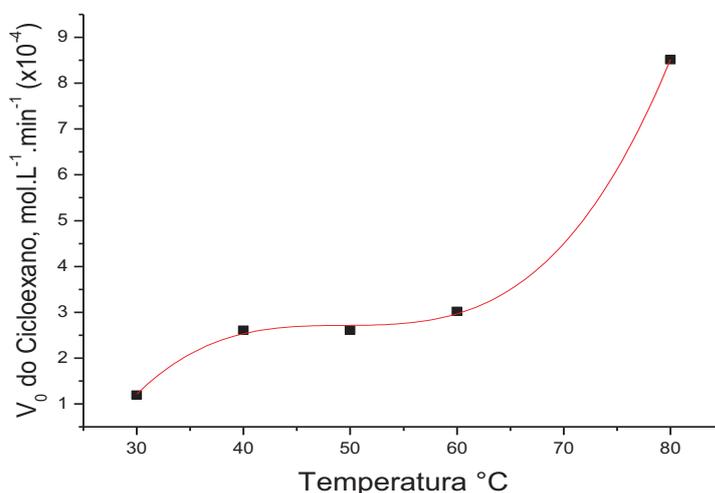


FIGURA 48: Velocidade inicial do cicloexano ( $V_0$ ) em função da temperatura da reação.

Quando observa-se o comportamento da velocidade inicial de reação do cicloexano em função da temperatura, percebe-se que entre as temperaturas de 40 a 60 °C a velocidade de reação do substrato não é dependente da temperatura do sistema. Entretanto, em temperaturas maiores que 60 °C, a velocidade de reação do cicloexano é influenciada pela temperatura.

Apesar do aumento na conversão do cicloexano em temperaturas elevadas, de 43,6 % a 30 °C para 97,7 % a 80 °C, o rendimento e a seletividade diminuem consideravelmente neste intervalo de temperatura. Uma das razões possíveis para essa diminuição é a decomposição do catalisador em temperaturas elevadas de reação (TONG et al., 2005).

### 4.3.1 - Ordem de reação

A partir dos dados experimentais, foram determinadas as velocidades iniciais de consumo do cicloexano e de atividade do catalisador. Para tanto foram utilizados quatro níveis de concentrações do cicloexano e quatro níveis para as concentrações do complexo de vanádio, mantendo constante ora a concentração do complexo, ora a concentração do substrato. Com isso é possível aproximar as reações para uma lei de velocidade de “*pseudo*” primeira ordem. Assim, a velocidade inicial de um determinado componente X, pode ser obtida partir de sua concentrações inicial,  $V_0 = k.[X]^a$ . Aplicando o logaritmo na equação de pseudo-primeira ordem e plotando o gráfico  $\log(V_0)$  vs  $\log[X]_{\text{inicial}}$ , obtêm-se a ordem da reação em relação a X.

Assim, para o nosso caso em questão, admitindo uma lei de velocidade do tipo  $V_0 = k.[Catalisador]^a.[Substrato]^b$ , pode-se encontrar os valores de  $a$  e  $b$  através do método do isolamento. O coeficiente angular para o gráfico da FIGURA 49 refere-se ao valor de  $a$  na lei de velocidade acima. O valor de  $b$  para os quatro níveis de concentração do complexo de vanádio estudado é mostrado na FIGURA 50. As velocidades das reações foram estimadas a partir dos coeficientes angulares de retas tangentes aos decaimentos exponenciais das concentrações do substrato, método das velocidades iniciais.

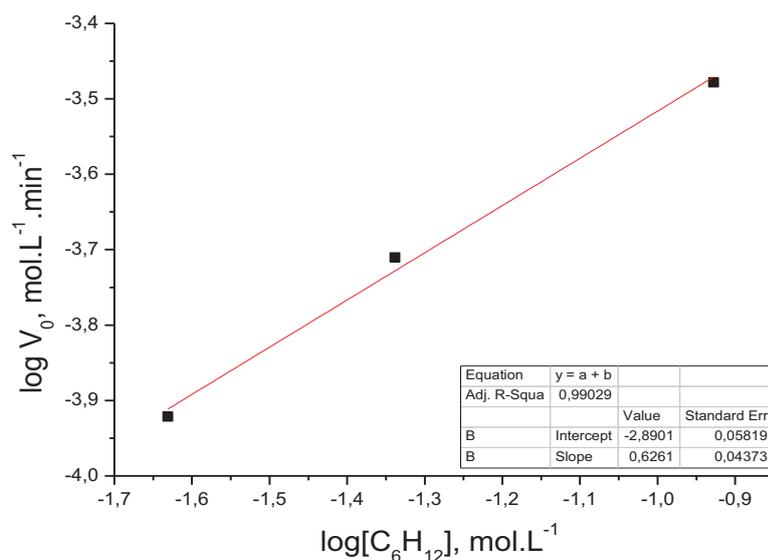


FIGURA 49: Ordem de reação em relação ao cicloexano, utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como precursor catalítico.

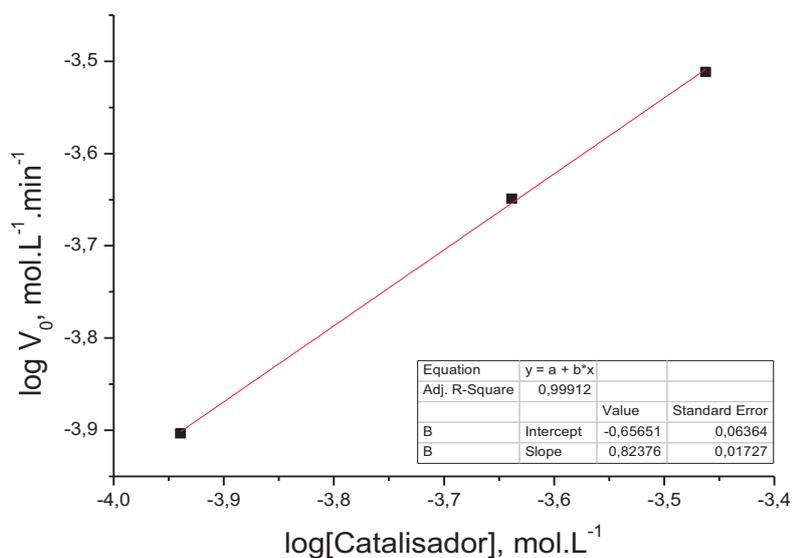


FIGURA 50: Ordem da reação em relação ao catalisador, [VO(acac)(apftsc)], na oxidação peroxidativa do cicloexano.

Quatro níveis de concentração, tanto para o substrato quanto para o catalisador foram utilizados para a determinação das ordens de reação em relação ao complexo de vanádio e ao cicloexano. A TABELA 18 apresenta as

concentrações iniciais de cicloexano e de complexo utilizadas além de suas respectivas velocidades de reação determinadas experimentalmente.

TABELA 18: Valores de concentração e velocidade inicial para determinar as ordens de reação para o sistema cicloexano/[VO(acac)(apftsc)].

$[C_6H_{12}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$[Cat]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
0,02339	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$
0,0459	$1,95 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$
0,09395	$2,24 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	$3,08 \times 10^{-4}$
0,11813	$3,32 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$

Os valores da ordem de reação para o sistema estudado foram de 0,6 para o cicloexano e de 0,8 para o catalisador. Estes valores nos permitem fazer uma aproximação para cinéticas de primeira ordem em relação ao catalisador. Cinéticas de primeira ordem em relação ao precursor catalítico nas reações de oxidação do cicloexano já são conhecidas na literatura (SHUL'PIN et al., 2002, SHUL'PIN et al., 2003, SHUL'PIN, 2003). Quanto ao substrato, cinéticas de primeira ordem são observadas para concentrações de ciclohexano relativamente baixas, porém em concentrações relativamente elevadas de ciclohexano a cinética obedece a sistemas de ordem zero (SHUL'PIN et al., 2003).

Diferentemente dos casos em que utilizamos equações integradas para ordens inteiras, as variações nas concentrações iniciais do complexo estudado demonstram que a ordem de reação não se ajustam a números inteiros e simples. A ocorrência de equilíbrios rápidos envolvendo as espécies que participam da reação é comum em sistemas catalíticos e, portanto, a ocorrência de ordens não inteiras são relativamente comuns em estudos experimentais de processos oxidativos envolvendo formação de radicais. O surgimento de ordens não inteiras pode estar associado a uma indicação de que mecanismos mais complexos podem estar regendo o sistema (OLIVEIRA e FARIA, 2010).

A partir dos valores das ordens de reação para o catalisador e para o substrato, podemos agora calcular a constante de velocidade da reação a temperatura de 40° C. Para isso, se fez necessária a abordagem da equação de Arrhenius ( $k = A.e^{-E_a/RT}$ ).

O valor de k pode ser obtido pela equação de Arrhenius, desde que a equação de velocidade dada por  $V_0 = k.[Catalisador]^a.[Substrato]^b$ , e todas as quantidades tenham sido obtidas empiricamente ou calculadas.

#### 4.3.2 - Parâmetros Termodinâmicos de ativação

Se uma determinada reação seguir a equação de Arrhenius, então podemos dizer que um gráfico de  $\ln k$  em função de  $1/T$  (temperatura em Kelvin), para a lei de velocidade acima deve ser uma reta com coeficiente angular =  $-E_a/R$  e coeficiente linear =  $\ln A$ , FIGURA 51.

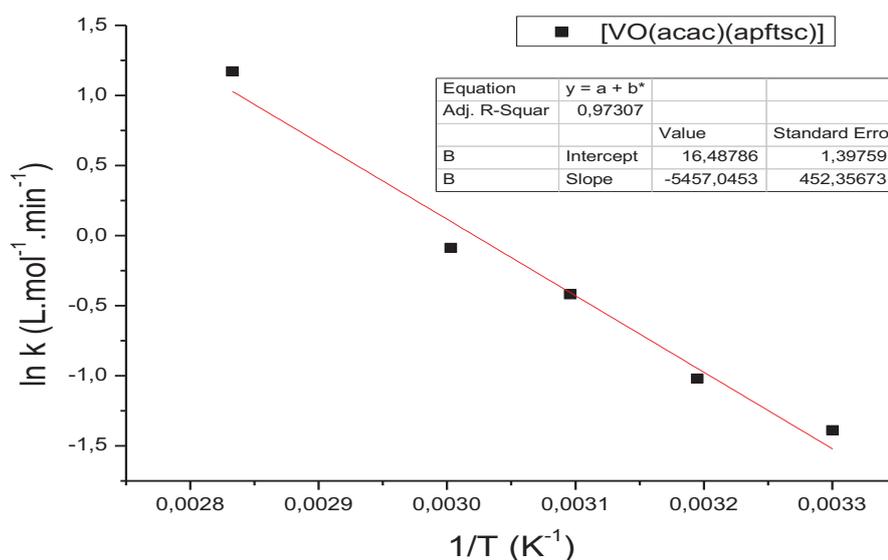


FIGURA 51: Parâmetros de Arrhenius para a oxidação do cicloexano utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como precursor catalítico.

Pode-se verificar que a oxidação peroxidativa do cicloexano utilizando o complexo de vanádio, [VO(acac)(apftsc)] como precursor catalítico obedece a equação de Arrhenius, apesar da pequena variação de pontos na linearidade da reta, com o valor de  $k = 3,87 \times 10^{-1} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Essa pequena variação pode estar indicando que o mecanismo da reação muda em diferentes faixas de temperatura (30, 40, 50, 60 e 80° C). A TABELA 19 apresenta os outros parâmetros de ativação que foram obtidos a partir dos dados experimentais.

TABELA 19: Parâmetros de ativação determinados para a oxidação do cicloexano utilizando com precursor catalítico o complexo [VO(acac)(apftsc)].

Energia de ativação aparente ( $E_{ap}$ )	A ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$\Delta G^\#$ (kcal/mol)	$\Delta H^\#$ (kcal/mol)	$\Delta S^\#$ ( $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
11 kcal/mol	$1,45 \times 10^7$	+ 0,6	+ 10,2	+ 30,8

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados para o complexo [VO(acac)(apftsc)] estão na mesma ordem de grandeza de outras reações catalíticas peroxidativas de oxidação do cicloexano (SHUL'PIN et al., 2004) e até mesmo de outros hidrocarbonetos como o adamantano (BORDOLOI et al., 2007) e benzeno (ALEKAR et al., 2000).

Os valores de variação de entalpia, energia livre e entropia de ativação demonstram que a funcionalização do cicloexano ocorre com absorção de energia na forma de calor (reação endotérmica); não ocorre espontaneamente e apresenta grau de desordem característico de soluções envolvendo misturas de diferentes compostos ( $\Delta S^\# > 0$ ), pois é conhecido na literatura que nas reações oxidativas de hidrocarbonetos com peróxido de hidrogênio, a quantidade de subprodutos formados ao longo da reação é muito alta, apesar das baixas concentrações desses compostos (WEN et al., 1997, SILVA et al., 2013).

Os resultados das melhores condições catalíticas encontradas a partir de todas as variações experimentais utilizadas na deterparâmetros

cinéticos e termodinâmicos para a conversão do substrato, rendimento dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona) e seletividade catalítica para esses produtos encontram-se dispostas na TABELA 20. O volume reacional utilizado para todas as reações foi de 10 mL.foi de 10 mL.

TABELA 20: Otimização experimental para a oxidação do cicloexano catalisada pelo complexo [VO(acac)(apftsc)] – rendimento e seletividade.

Complexo	Razão		Temp (°C)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	Tempo (h)
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /Cat <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Cat <sup>2</sup>		OL + ONA	OL + ONA	
[VO(acac)(apftsc)]	400	2000	40	16,0	33,2	12

1. 0,93 mmol de cicloexano (100µL) / 2,3x10<sup>-3</sup> mmol de catalisador (1,0 mg)

2. 4,77 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 µL) / 2,3x10<sup>-3</sup> mmol de catalisador (1,0 mg)

#### 4.4 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR

##### 4.4.1 - EPR (CONTROLE)

Um experimento inicial, o qual chamamos de CONTROLE, foi realizado a fim de nos certificarmos que a oxidação do cicloexano não ocorre sem a presença do peróxido de hidrogênio. Observamos também que o vanádio, no início da reação, se encontra no estado de oxidação IV (espécie paramagnética), sugerindo assim que não ocorre a troca do ligante acetilacetato pela acetonitrila, utilizada como solvente na reação. Para tanto, a amostra foi preparada com a adição do complexo metálico (catalisador), do cicloexano (substrato) e do DMPO (“*spin trap*”). A FIGURA 52 representa o espectro referente ao experimento CONTROLE.

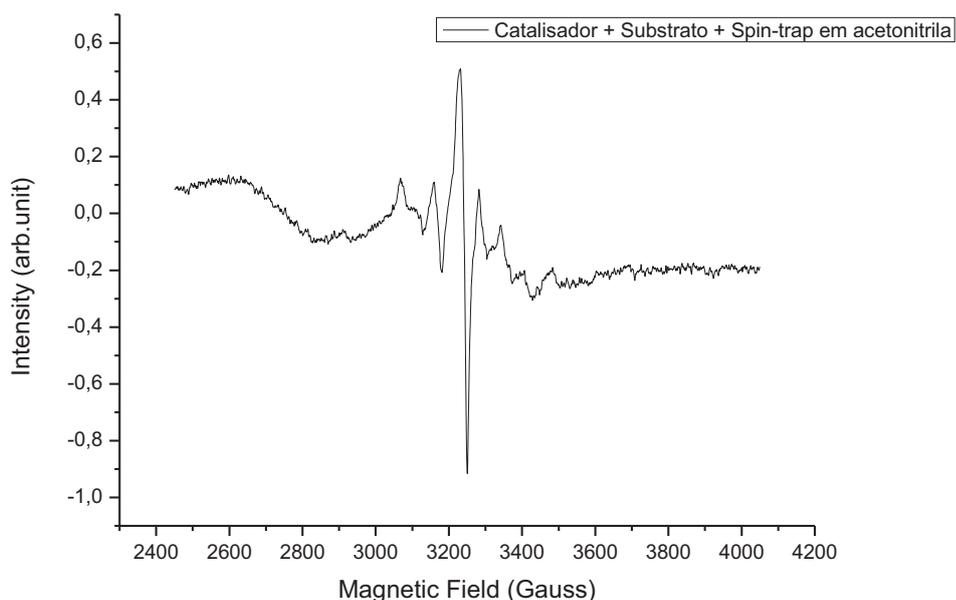


FIGURA 52: Espectro de EPR da solução contendo o complexo  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ , o cicloexano e o DMPO em solução de acetonitrila a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Como pode-se observar, o espectro de ressonância paramagnética eletrônica apresenta as interações hiperfinas (8 linhas) características do vanádio no estado de oxidação (IV) em solução. Para o complexo estudado,  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$ , o perfil espectral observado neste trabalho está de acordo com o espectro de EPR deste mesmo complexo existente na literatura (DA S. MAIA et al., 2009). Assim, pode-se inferir que, como já era esperado, não ocorre a formação de radicais, espécies intermediárias frequentemente citadas nas reações peroxidativas de hidrocarbonetos (STRUKUL, 1992), sem a presença do oxidante.

#### 4.4.2 - Influência da concentração do “*spin trap*”

Verificou-se a influência da concentração do “*spin-trap*” no meio reacional. A concentração do DMPO deve ser suficientemente alta em relação ao peróxido de hidrogênio para que todo o radical formado no início da reação possa ser abstraído e, portanto, identificado pelo seu respectivo sinal espectroscópico. Na FIGURA 53, pode-se verificar tanto o efeito da concentração do DMPO na formação do aduto DMPO-R, onde R é um radical, quando o seu tempo de vida útil após, aproximadamente, 60 minutos de reação.

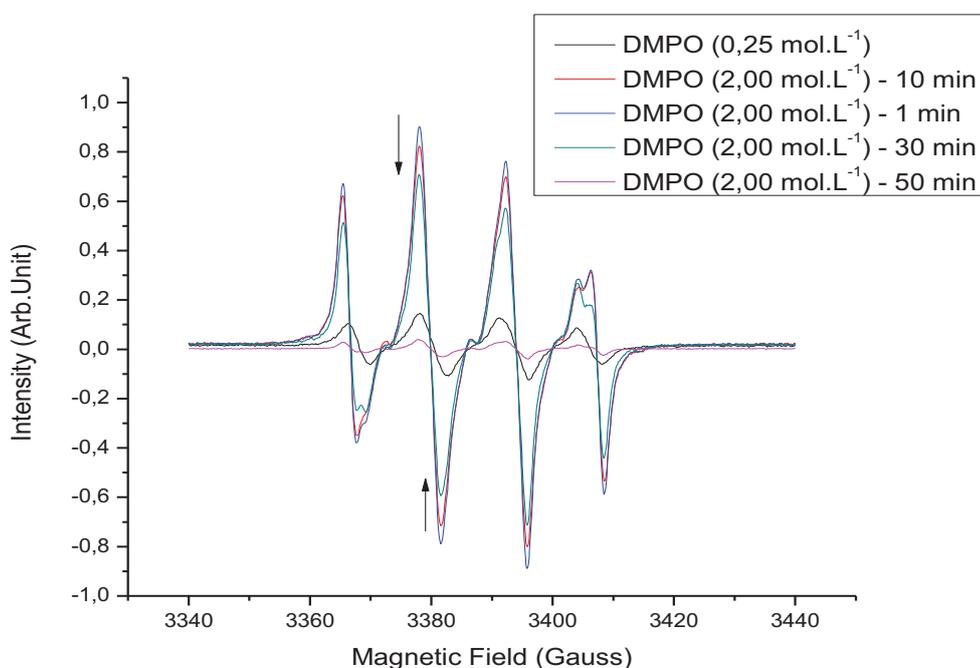


FIGURA 53: Espectro de EPR da solução contendo o complexo [VO(acac)(apftsc)], o cicloexano, o DMPO e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%) em solução de acetonitrila a 25°C. Efeito da concentração do spin-trap (DMPO).

Quando a razão DMPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 2,5 ([DMPO] = 0,25 mol.L<sup>-1</sup>), a quantidade de aduto formado foi muito pequena e portanto, as linhas espectrais não ficaram bem definidas. Aumentando a concentração de DMPO (2,0 mol.L<sup>-1</sup>) de forma que a razão spin-trap/peróxido de hidrogênio ficasse em torno de 15,

foi suficiente para que as linhas espectrais pudessem ser melhor observadas. Desta forma foi possível a observação de dois adutos formados, um com características semelhantes à formação do aduto DMPO-OH, portanto, evidenciando a formação do radical hidroxila no meio reacional e outro que, a princípio, poderia está associado a formação do aduto DMPO-OOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, pois o radical cicloexil hidroperoxil é freqüentemente citado na literatura como intermediário no ciclo catalítico de oxidações peroxidativas do cicloexano (MODÉN et al., 2006, SHUL'PIN, 2002).

#### 4.4.3 - Influência do tempo reacional na formação de radicais

A FIGURA 54 representa as leituras espectrais realizadas de tempo em tempo (0, 3, 6, 9, 14 e 24 min).

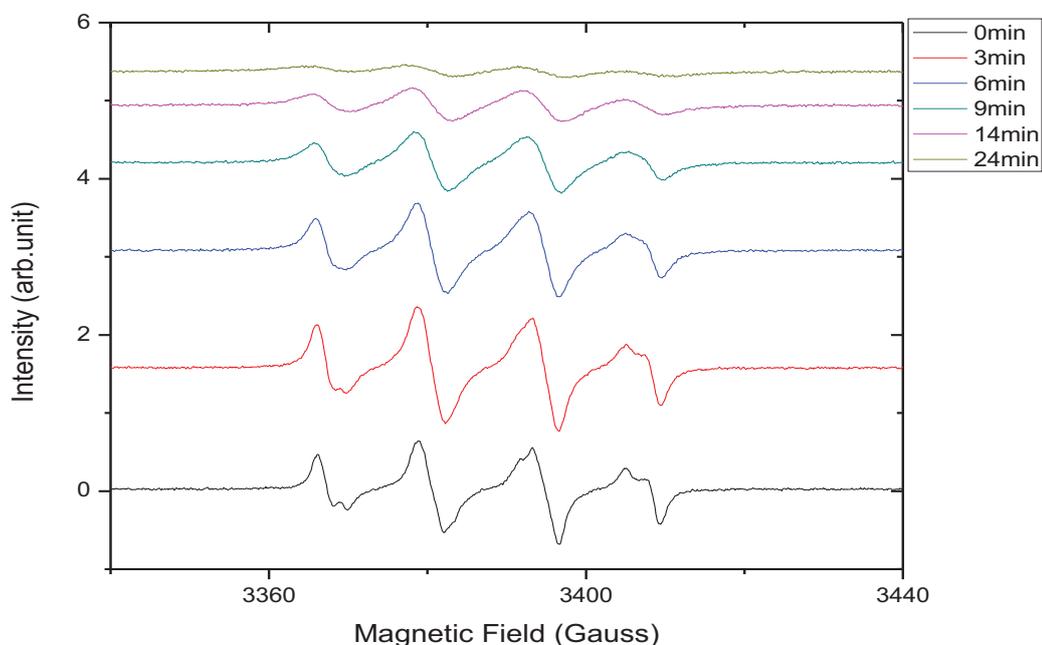


FIGURA 54: Espectro de EPR da solução contendo o complexo [VO(acac)(apftsc)], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o DMPO em solução de acetonitrila a 25°C.

O aduto formado com os radicais presentes no meio reacional apresentam um tempo de vida útil que é característico do próprio “*spin trap*”. Pois, ao longo do tempo o aduto perde a sua característica paramagnética.

Na reação apresentada (catalisador + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + DMPO), esta decomposição do aduto ocorre ao longo do tempo, evidenciando a perda de sinal paramagnético no EPR, principalmente, após 24 min de reação.

A partir dos dados experimentais, pode-se observar que além do aduto formado (DMPO-OH), que indica a presença de radicais hidroxilas no meio reacional, pode-se perceber que o segundo aduto formado não provém do substrato para a formação do radical alquilperoxil (ROO•), visto que este não se encontrava presente na reação.

Experimentos envolvendo espectrometria de massas em modo positivo “*electrospray*” foram realizados para a identificação do segundo radical formado após a adição de peróxido de hidrogênio. A partir dos dados experimentais foi possível identificar o segundo aduto formado.

A labilidade do ligante acetilacetato (acac), influenciada pelo efeito trans do grupo *oxo* dos complexos de vanádio (IV) estudados neste trabalho já é conhecida na literatura (DEFLON et al., 2002, DA S. MAIA et al., 2009). Portanto, a adição de peróxido de hidrogênio no meio racional proporciona a saída do ligante acetilacetato conduzindo à formação do complexo dioxovanadato. Dados de EPR confirmam que após a adição do peróxido de hidrogênio, todo o complexo de vanádio (IV) é completamente oxidado a vanádio (V), devido ao desaparecimento das hiperfinas características do íon vanádio no estado de oxidação (IV).

Assim, o acetilacetato coordenado ao centro metálico é atacado pelo radical hidróxi (•OH) originado da decomposição do peróxido de hidrogênio e sua saída ocorre via radicalar. Com a adição do “*spin trap*”, DMPO, no meio reacional foi possível observar a formação do aduto formado

pelo radical proveniente do acetilacetonato ligado ao DMPO. Experimentos envolvendo espectrometria de massas em modo positivo (ESI+) confirmaram a presença do aduto DMPO-Acac (211,4  $m/z$ ). A FIGURA 55 representa o espectro de massas para o catalisador [VO(acac)(apftsc)] – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29 % e a proposta de mecanismo de formação do aduto DMPO-Acac.

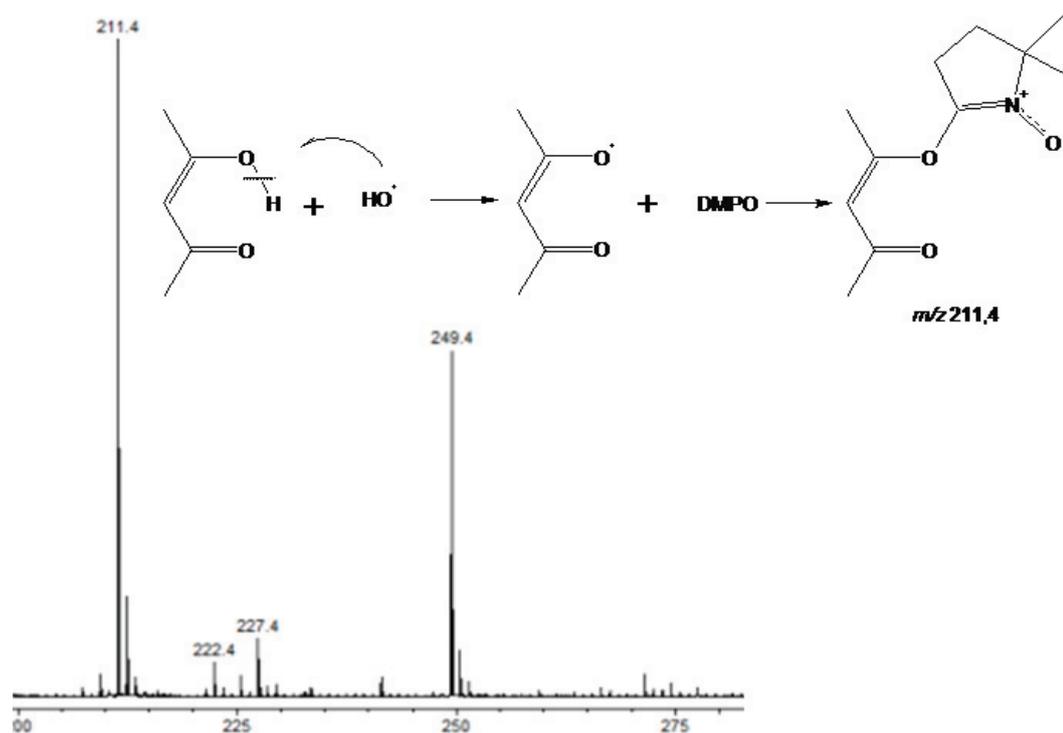


FIGURA 55: Espectro de massas do catalisador [VO(acac)(apftsc)] – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% e proposta de mecanismo de formação do aduto DMPO-Acac.

A FIGURA 56 representa os espectros de EPR obtidos experimentalmente e simulados para os dois radicais identificados por EPR.

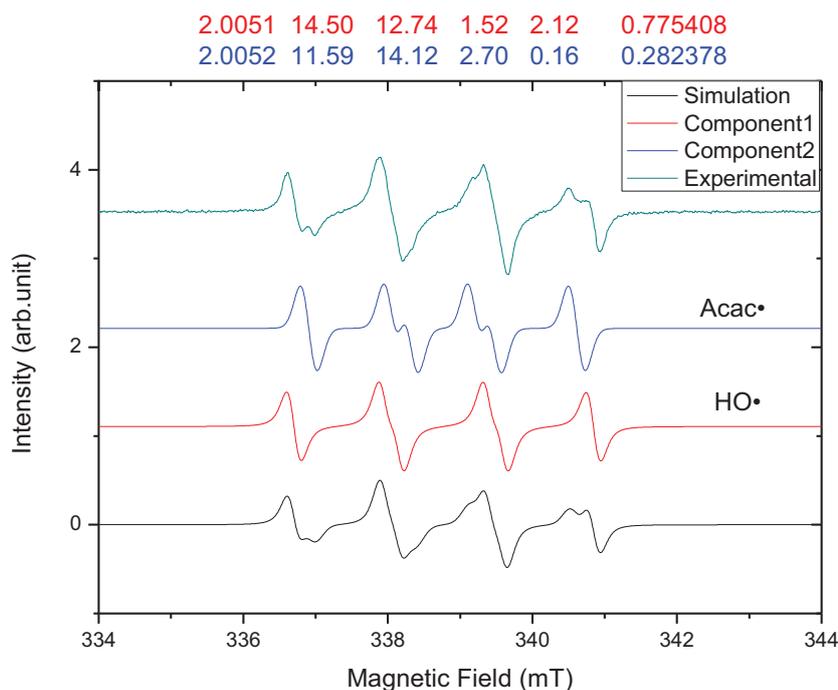


FIGURA 56: Os espectros de EPR experimental do sistema reacional com o complexo de vanádio [VO(acac)(apftsc)]. Simulação destes espectros foram realizados utilizando o programa EasySpin.

Os parâmetros da constante de acoplamento das hiperfinas para o nitrogênio e hidrogênio da molécula paramagnética de DMPO ligado ao radical hidroxil em solventes menos polares como a acetonitrila podem sofrer pequena variação, pois a polaridade do meio faz mudar a densidade eletrônica do elétron desemparelhado presente na ligação N – O• do DMPO-OH. Em solvente polar como a água, esses parâmetros de acoplamento para o nitrogênio ( $A_N$ ) ficam entre de 15.0 e 15.2 Gauss e para o hidrogênio ( $A_H$ ) em torno de 14.8 Gauss (LLOYD et al., 1997). Já em solvente de média polaridade, como a acetonitrila, esses valores, podem apresentar uma pequena diminuição para o nitrogênio e uma diminuição um pouco mais acentuada para o hidrogênio.

No sistema proposto os valores das constantes de acoplamento para o nitrogênio e para o Hidrogênio do DMPO ligado ao radical hidroxil foram  $A_N = 14.5$  e  $A_H = 12.7$  Gauss, respectivamente. Já os valores dessas constantes de acoplamento para o segundo radical identificado, proveniente do acetilacetato

(Acac•) foram de 11.59 Gauss, para o nitrogênio ( $A_N = 11.59$ ) e 14.12 Gauss para o hidrogênio ( $A_H = 14.12$ ).

A partir dos espectros simulados é possível determinar a proporção com que os radicais encontram-se um em relação ao outro. Essa determinação é realizada a partir das integrais (1ª e 2ª integral – ANEXO B) do espectro simulado para os dois radicais. Em termos de percentual quantitativo com que cada radical está presente no meio reacional, o radical hidroxil se encontra em uma proporção 3,3 maior que o radical proveniente do acac.

#### **4.4.4 - Proposta de mecanismo para a oxidação cicloexano**

A partir dos dados de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), que comprovaram a presença de radicais durante o processo catalítico e das análises de Espectrometria de Massas em modo positivo (ESI<sup>+</sup>-MS), foi possível discutir sobre um provável mecanismo para oxidação do cicloexano utilizando complexos de vanádio (IV) e (V) como catalisadores.

Cabe salientar que na literatura, diversos modelos de mecanismo envolvendo reações peroxidativas envolvendo complexos de metais de transição estão disponíveis. Entretanto, a grande maioria desses mecanismos são baseados em dados cinéticos e cálculos teóricos de densidade funcional (DFT) (KIRILLOVA et al., 2009).

A proposta de mecanismo para as reações de oxidação peroxidativas, envolve basicamente a formação de peroxo-metal  $V(O_2)$  derivados de oxo-metal ( $V=O$ ) ou dioxo-metal ( $O=V=O$ ), que promovem a formação de radicais hidróxi (HO•) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, seguido pela abstração do hidrogênio do alcano e posterior formação de um grupo de radicais alquil (R•).

Quanto à formação do oxoperoxovanadato, foi possível identificar esse composto como um participante importante dentro do ciclo catalítico tanto para os complexos de vanádio IV quanto para os compostos de vanádio V. Os dados de ESI(+) confirmam a formação do  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$ , com pico carga/massa ( $m/z$ ) igual a 369,3  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , condizente com a massa esperada para o oxoperoxovanadato (368,3 g/mol). A FIGURA 57 representa o espectro de massas dos catalisadores  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  e  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  em solução de acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29%.

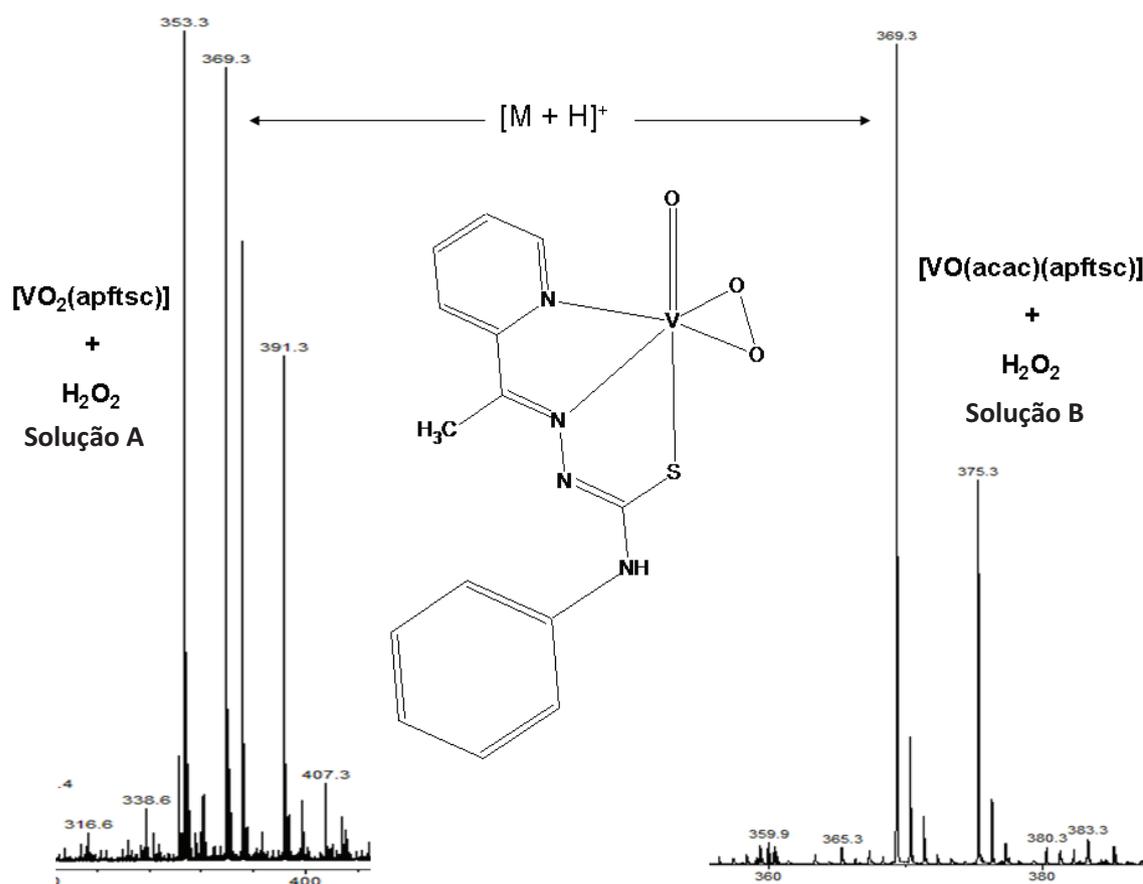


FIGURA 57: Espectro de massas dos catalisadores  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  – Solução A e  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% - identificação do composto  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$ .

Parece ser bastante coerente que, como já está descrito na literatura, a formação do oxoperovanadato, tanto partindo do complexo de vanádio no estado de oxidação IV quanto do V é uma etapa importante dentro do ciclo catalítico (CONTE e FLORIS, 2010, CONTE et al., 2011).

A partir a sua formação, o oxoperoxovanadato, interage com moléculas de peróxido de hidrogênio presentes no meio reacional, perdendo um oxigênio e formando a espécie dioxo,  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ . Os picos de razão massa/carga ( $m/z$ ) de 353,3  $[\text{M}+\text{H}]^+$  é condizente com a massa esperada para o dioxovanadato, 352,3 g/mol. A FIGURA 58 representa o espectro de massas dos catalisadores  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  e  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  em solução de acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29%.

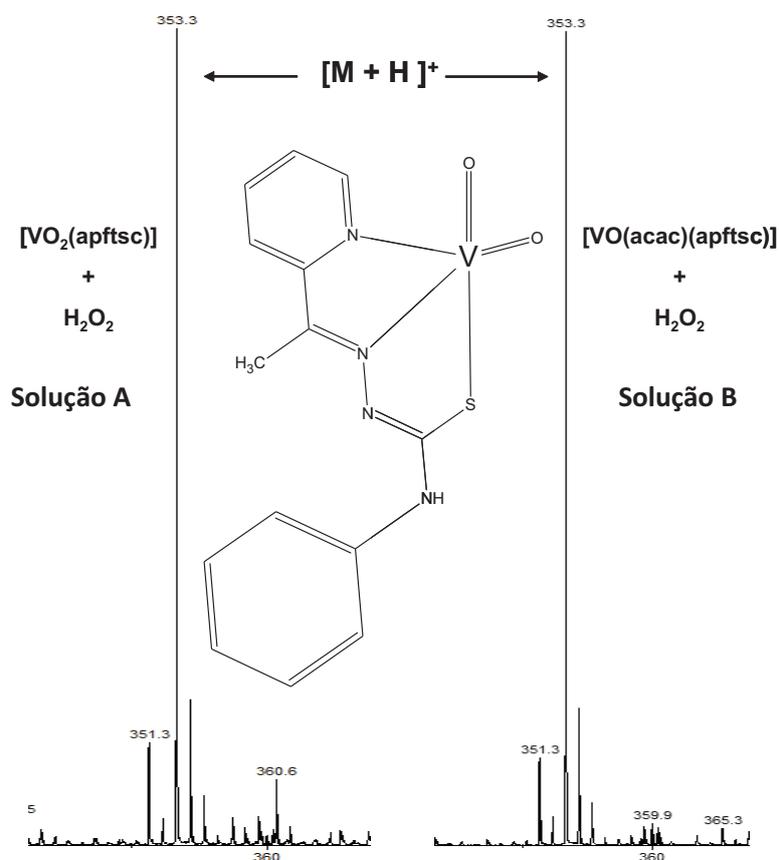


FIGURA 58: Espectro de massas dos catalisadores  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$  – Solução A e  $[\text{VO}(\text{acac})(\text{apftsc})]$  – Solução B, em acetonitrila após a adição de peróxido de hidrogênio a 29% - identificação do composto  $[\text{VO}_2(\text{apftsc})]$ .

A partir dos resultados acima, percebe-se que quando partimos do complexo de vanádio IV, ocorre primeiramente a formação do oxo(peroxo)vanadato para em seguida ocorrer a formação do dioxovanadato. Já quando o composto de partida é o dioxovanadato, sugere-se a coordenação de uma molécula de água, presente no meio reacional e posteriormente, o oxigênio

do grupo peróxido abstrai um próton  $H^+$  com a formação da molécula de oxo(peroxo)vanadato. A FIGURA 59 representa a proposta de mecanismo para a formação do oxo(peroxo)vanadato,  $[VO(O_2)(apftsc)]$ , a partir dos complexos *oxo* e *dioxo* vanadatos.

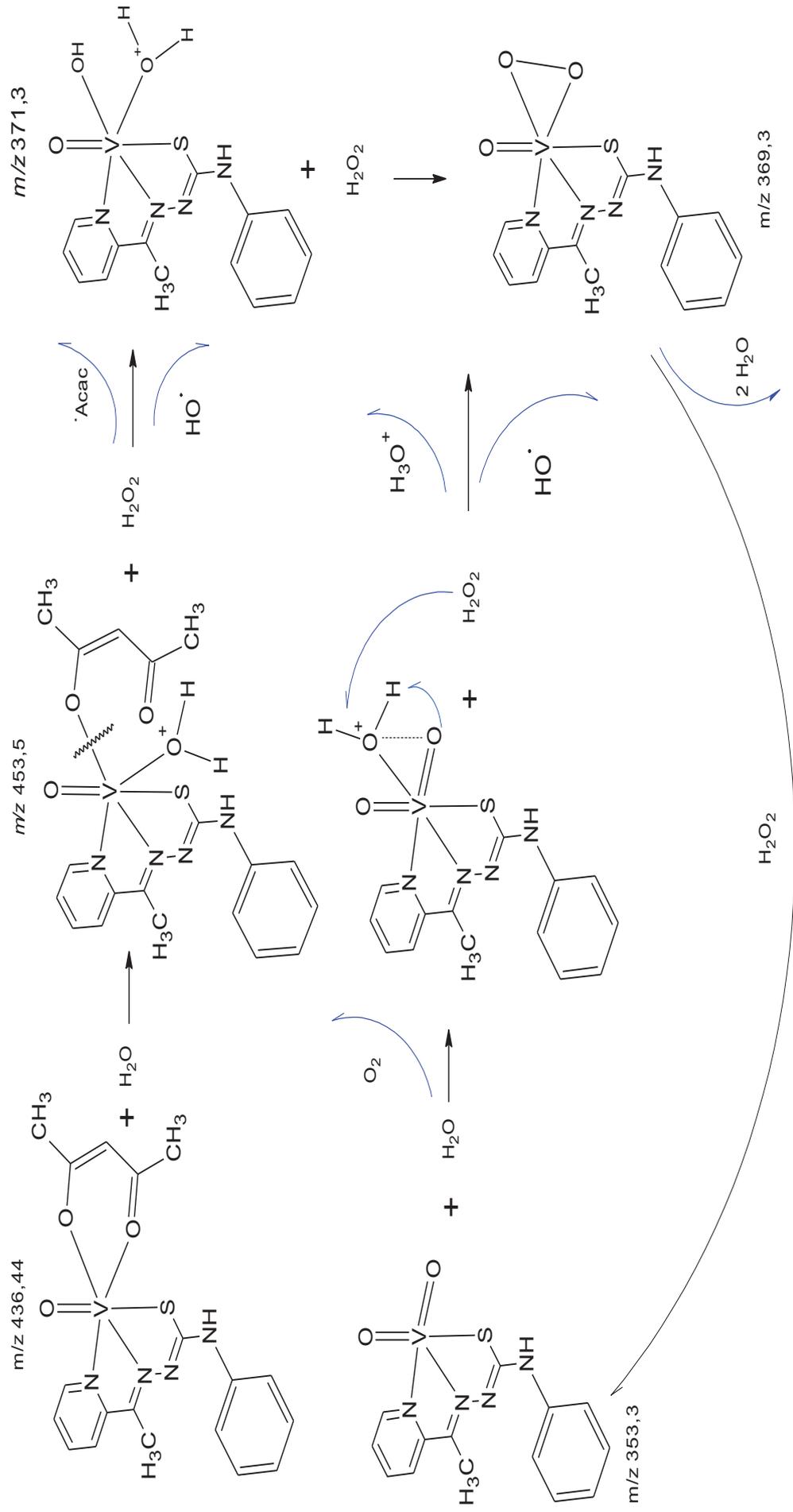


FIGURA 59: Proposta de mecanismo para a formação do oxo(peroxo)vanadato,  $[VO(O_2)(apftsc)]$ , a partir dos complexos oxo  $[VO(acac)(apftsc)]$  e dioxo  $[VO_2(apftsc)]$  vanadatos.

O ciclo catalítico envolvendo as espécies *dioxo* e *oxo(peroxo)* sustenta a atividade do catalisador ao longo do tempo, sendo assim, parte fundamental na oxidação do cicloexano. Este ciclo catalítico é conhecido da literatura em estudos envolvendo haloperoxidases com peroxocomplexos de vanádio como catalisadores (COLPAS et al., 1996). Assim, pode-se afirmar que o mecanismo de formação do oxo(peroxo)vanadato conduz à formação de radicais hidroxil, tanto a partir dos complexos de vanádio (IV) como vanádio (V). Esses radicais prontamente reagirão com o alcano e promoverão a sua funcionalização.

O ciclo catalítico proposto para a oxidação do cicloexano, a partir da formação de radicais hidroxil, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e o complexo [VO(acac)(apftsc)] como catalisador em acetonitrila está disposto na FIGURA 60.

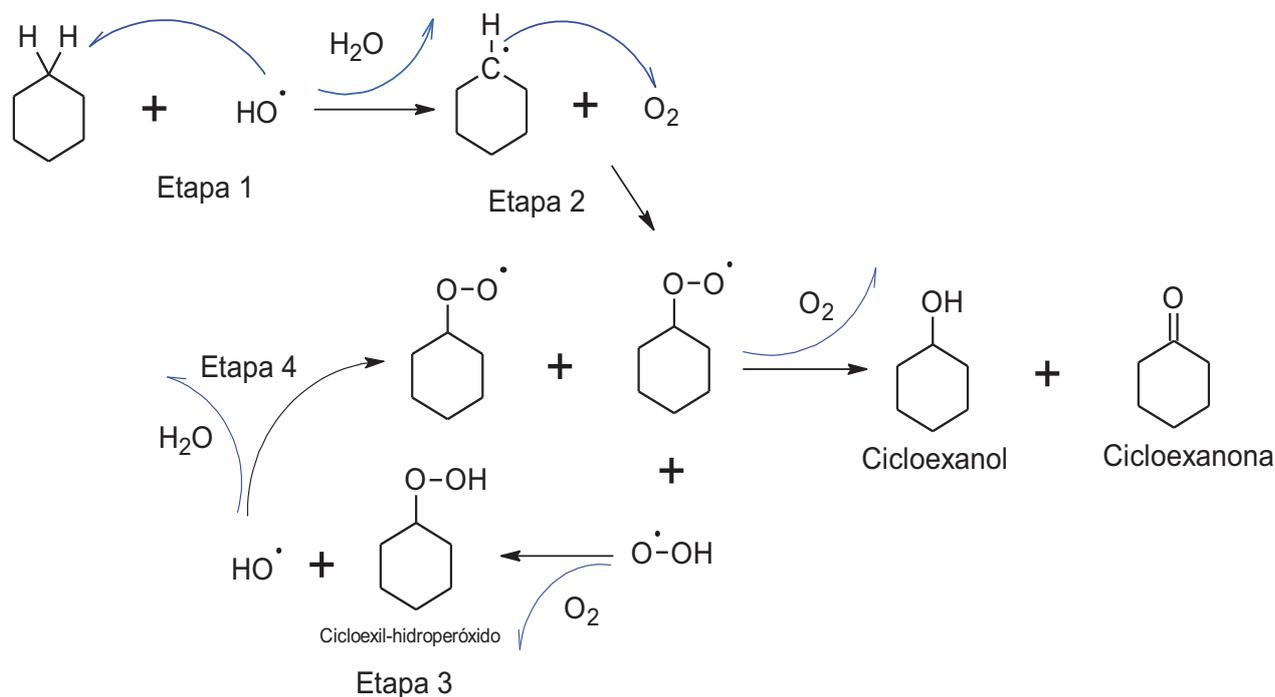
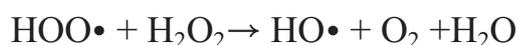
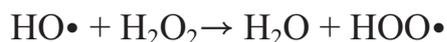


FIGURA 60: Proposta de mecanismo para a oxidação do cicloexano.

Sabe-se que em solução aquosa, o peróxido de hidrogênio se decompõe fotoquimicamente, assim como sob a ação de íons e de complexos de metais de transição produzindo cadeias de radicais (KOZLOV et al., 2005). Etapas da cadeia de propagação do processo fotoquímico podem ser representadas a partir das seguintes reações:



Algumas substâncias orgânicas, quando adicionados a estes sistemas podem diminuir a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio. Essa diminuição é devido à mudança do mecanismo de terminação de cadeia, porque a interação entre os radicais hidroxil e o substrato orgânico, conduz à formação de radicais secundários que são menos reativos na fase de propagação, mas eficiente no passo de terminação da cadeia (KOZLOV et al., 2005).

Assim, pode-se deduzir que o radical hidroxil abstrai o átomo de hidrogênio a partir do cicloexano (etapa 1) e o radical alquil formado reage rapidamente com uma molécula de oxigênio (etapa 2). Para fechar o ciclo, temos a formação do cicloexil-hidroperóxido como um produto (etapa 3). Pode ser visto neste sistema que a oxidação do cicloexano requer duas moléculas de peróxido de hidrogênio para uma molécula de hidrocarboneto. Já a formação de cicloexanol e cicloexanona ao logo do tempo (etapa 4) é atribuída à reação entre duas moléculas de radicais cicloexil-peroxil ( $\text{ROO}\cdot$ ), conforme a proposta de funcionalização do cicloexano descrita na literatura (HEREIJGERS and WECKHUYSSEN, 2010, HERMANS et al., 2007).

Apesar do radical hidropoxi ( $\cdot\text{OOH}$ ) ser formado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio e, portanto, se encontrar presente no

meio reacional no início da reação, o “*spin trap*” (DMPO) apresenta certa desvantagem para o “*sequestramento*” de radicais hidropéroxí, pois o produto formado (DMPO-OOH) decai espontaneamente para o produto DMPO-radical hidróxi (DMPO-OH) (ZHANG et al., 2000).



## 5 - Considerações Finais

Este trabalho de tese é uma importante ilustração sobre a atividade catalítica de complexos de vanádio (IV) e (V) contendo ligantes bases de Schiff (tiossemicarbazonas e hidrazonas) com aplicação direta em reações de oxidação do cicloexano, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Neste trabalho, procurou-se otimizar o sistema catalítico, determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação, além de buscar compreender o mecanismo pelo qual ocorre a transferência de oxigênio do agente oxidante para o substrato, assim como a participação dos catalisadores nesse processo oxidativo.

Com a realização deste trabalho, chegou-se as seguintes conclusões sobre a eficiência dos complexos de vanádio quanto a sua utilização como catalisadores para a reação de oxidação do cicloexano:

### *a. Otimização experimental*

- ✓ O efeito da Razão Molar  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Catalisador ficou na ordem de 1000 a 2000 para todos os complexos estudados;
- ✓ O efeito da Razão Molar  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ /Catalisador ficou na ordem de 100 a 200 para todos os complexos estudados;
- ✓ O efeito da Razão Molar  $\text{HNO}_3$ /Catalisador só foi evidenciado para os complexos de Vanádio (IV) como os ligantes acetilpiridilfurano (apf) e acetilpiridiltiossemicarbazona (aptsc);
- ✓ Para os complexos de Vanádio (IV), apenas o complexo com o ligante acetilpiridilfeniltiossemicarbazona (apftsc) apresentou um efeito significativo com a adição de  $\text{HNO}_3$  no meio reacional ( $\text{HNO}_3/\text{Cat} = 10$ );

- ✓ O efeito da adição de trifetilfosfina foi estudado e conversão do cicloexano aumentou consideravelmente de 7% para 30% na primeira hora de reação;
- ✓ O efeito da adição de trifetilfosfina no rendimento da reação foi evidenciado com o aumento na formação de cicloexanol e cicloexanona nas primeiras horas de reação.

### ***b. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos***

- ✓ Os valores da ordem de reação para o sistema estudado foram de 0,6 para o cicloexano e de 0,8 para o catalisador (aproximação para cinéticas de 1ª ordem);
- ✓ A partir da equação de Arrhenius foi determinada a constante de velocidade da reação  $k = 3,87 \times 10^{-1} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ;
- ✓ Foram determinados os parâmetros termodinâmicos para o complexo [VO(acac)(apftsc)]:  $E_{ap} = 10,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ;  $A = 1,45 \times 10^{-7} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ;  $\Delta G^\ddagger = + 0,59 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = + 10,22 \text{ kcal .mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = + 30,77 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;

### ***c. Síntese, caracterização e estudos de espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica..***

- ✓ Um intermediário reacional, o complexo oxoperóxido vanadato com ligante acetilpiridil-fenil-tiossemicarbazona [VO(O<sub>2</sub>)(apftsc)] foi sintetizado e caracterizado;
- ✓ Análises de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética indicaram o mecanismo radicalar para a oxidação do cicloexano utilizando o complexo [VO(acac)(apftsc)] como catalisador;
- ✓ Os dados de EPR revelaram a formação de dois radicais presentes no meio reacional, sendo que um deles é o radical hidróxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e o outro proveniente do ligante lábil acetilacetona (HAcac);

***d. Mecanismo de reação.***

- ✓ A partir dos dados de espectrometria de massas, foi proposta uma rota de mecanismo para a formação do oxo(peroxo)vanadato a partir tanto do complexo de vanádio IV, quanto do complexo de vanádio V;
  
- ✓ Radicais hidróxi, são formados tanto a partir dos complexos de vanádio IV como vanádio V. Esses radicais reagem com o alceno e promovem a sua funcionalização;
  
- ✓ Foi proposto um mecanismo para a funcionalização do cicloexano a partir da formação dos radicais hidróxi.



## 6 - Referências bibliográficas

- ADAM, W., MALISCH, W., ROSCHMANN, K. J., SAHA-MÖLLER, C. R. & SCHENK, W. A. 2002. Catalytic oxidations by peroxy, peroxo and oxo metal complexes: an interdisciplinary account with a personal view. *Journal of Organometallic Chemistry*, 661, 3-16.
- ALEGRIA, E. C. B., KIRILLOVA, M. V., MARTINS, L. M. D. R. S. & POMBEIRO, A. J. L. 2007. Pyrazole and trispyrazolymethane rhenium complexes as catalysts for ethane and cyclohexane oxidations. *Applied Catalysis A: General*, 317, 43-52.
- ALEKAR, N. A., INDIRA, V., HALLIGUDI, S. B., SRINIVAS, D., GOPINATHAN, S. & GOPINATHAN, C. 2000. Kinetics and mechanism of selective hydroxylation of benzene catalysed by vanadium substituted heteropolymolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 164, 181-189.
- ATKINS, P. W. 1997. *Físico-Química*, Oxford, Oxford University Press.
- ATKINS, P. W. & SHRIVER, D. F. 2003. *Química Inorgânica*, Porto Alegre, Bookman.
- BERALDO, H. 2004. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. *Química Nova*, 27, 461-471.
- BERNERS-PRICE, S. J. & SADLER, P. J. 1996. Coordination chemistry of metallodrugs: insights into biological speciation from NMR spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 151, 1-40.
- BISHAYEE, A., WAGHRAY, A., PATEL, M. A. & CHATTERJEE, M. 2010. Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The in vivo evidence. *Cancer Letters*, 294, 1-12.
- BOGADO, A. L. 2002. *Catálise de epoxidação utilizando a 1,4-bis(difenilfosfina)butano como ligante*. Mestrado, Universidade Federal de São Carlos.
- BOGADO, A. L., DE SOUZA, R. F., SCHUCHARDT, U. & BATISTA, A. A. 2003. On the kinetics of epoxidation of olefins by cis and trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,2'-bipy)] complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203, 129-135.
- BOLZON, L. B., AIROLDI, H. R., ZANARDI, F. B., GRANADO, J. G. & IAMAMOTO, Y. 2013. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 37-45.
- BORDOLOI, A., VINU, A. & HALLIGUDI, S. B. 2007. Oxyfunctionalisation of adamantane using inorganic-organic hybrid materials based on isopoly and heteropoly anions: Kinetics and mechanistic studies. *Applied Catalysis A: General*, 333, 143-152.

- CAERO, L. C., HERNÁNDEZ, E., PEDRAZA, F. & MURRIETA, F. 2005. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today*, 107–108, 564-569.
- CANTANHEDE, L. B., BATISTA, A. A., BOGADO, A. L., DEFLON, V. M. & MAIA, P. I. D. S. 2009. Complexos de Vanádio IV e V contendo tiossemicarbazonas aplicados na oxidação do cicloexano. *15 ° Congresso Brasileiro de Catálise / 5° Congresso de Catálise do Mercosul*. Armação dos Búzios, RJ: Anais.
- CARVALHO, W. A. 1992. *Oxidação catalítica do cicloexano com peróxido de hidrogênio em condições ambientais*. Mestrado Mestrado, Universidade de Campinas.
- COLETTI, A., GALLONI, P., SARTOREL, A., CONTE, V. & FLORIS, B. 2012. Salophen and salen oxo vanadium complexes as catalysts of sulfides oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Mechanistic insights. *Catalysis Today*, 192, 44-55.
- COLPAS, G. J., HAMSTRA, B. J., KAMPF, J. W. & PECORARO, V. L. 1996. Functional Models for Vanadium Haloperoxidase: Reactivity and Mechanism of Halide Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 3469-3478.
- CONSTABLE, E. C. & HOUSECROFT, C. E. 2013. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. *Chemical Society Reviews*.
- CONTE, V., COLETTI, A., FLORIS, B., LICINI, G. & ZONTA, C. 2011. Mechanistic aspects of vanadium catalysed oxidations with peroxides. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2165-2177.
- CONTE, V., DI FURIA, F. & LICINI, G. 1997. Liquid phase oxidation reactions by peroxides in the presence of vanadium complexes. *Applied Catalysis A: General*, 157, 335-361.
- CONTE, V. & FLORIS, B. 2010. Vanadium catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1935-1946.
- CONTE, V. & FLORIS, B. 2011. Vanadium and molybdenum peroxides: synthesis and catalytic activity in oxidation reactions. *Dalton Transactions*, 40, 1419-1436.
- CRABTREE, R. H. 1985. The organometallic chemistry of alkanes. *Chemical Reviews*, 85, 245-269.
- CROTTI, A. E. M., VESSECCHI, R., LOPES, J. L. C. & LOPES, N. P. 2006. Espectrometria de massas com ionização por "electrospray": processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. *Química Nova*, 29, 287-292.
- CUMMINGS, C., ZHU, L., SORISKY, A. & LIU, X. J. 1996. A Peroxovanadium Compound Induces Xenopus Oocyte Maturation: Inhibition by a Neutralizing Anti-insulin Receptor Antibody. *Developmental Biology*, 175, 338-346.

- CURCI, R. & EDWARDS, J. O. 1992. Activation of hydrogen peroxide by organic compounds. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. London: Kluwer Academic Publishers.
- DA S. MAIA, P. I., PAVAN, F. R., LEITE, C. Q. F., LEMOS, S. S., DE SOUSA, G. F., BATISTA, A. A., NASCIMENTO, O. R., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., NIQUET, E. & DEFLON, V. M. 2009. Vanadium complexes with thiosemicarbazones: Synthesis, characterization, crystal structures and anti-*Mycobacterium tuberculosis* activity. *Polyhedron*, 28, 398-406.
- DA SILVA, J. A. L., DA SILVA, J. J. R. F. & POMBEIRO, A. J. L. 2011. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2232-2248.
- DATTA, S., SETH, D. K., GANGOPADHYAY, S., KARMAKAR, P. & BHATTACHARYA, S. 2012. Nickel complexes of some thiosemicarbazones: Synthesis, structure, catalytic properties and cytotoxicity studies. *Inorganica Chimica Acta*, 392, 118-130.
- DE LA CRUZ, M. H. C., KOZLOV, Y. N., LACHTER, E. R. & SHUL'PIN, G. B. 2003. Oxidations by the reagent "O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid". Part 13. Kinetics and mechanism of the benzene hydroxylation. *New Journal of Chemistry*, 27, 634-638.
- DEFLON, V. M., DE OLIVEIRA, D. M., DE SOUSA, G. F., BATISTA, A. A., DINELLI, L. R. & CASTELLANO, E. E. 2002. Oxovanadium(IV, V) Complexes with 2-Acetylpyridine-2-furanoylhydrazone (Hapf) as Ligand. X-Ray Crystal Structures of [VO<sub>2</sub>(apf)] and [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(apf)<sub>2</sub>]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628, 1140-1144.
- DELMON, B. & YATES, J. T. 1993. Chapter 6 Homogeneous catalysis with transition metal complexes. In: J.A. MOULIJN, P. W. N. M. V. L. & SANTEN, R. A. V. (eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier.
- FERNANDES, R. R., KIRILLOVA, M. V., DA SILVA, J. A. L., FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R. & POMBEIRO, A. J. L. 2009. Oxidations of cycloalkanes and benzene by hydrogen peroxide catalyzed by an {FeIIIN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>} centre. *Applied Catalysis A: General*, 353, 107-112.
- FISCHER, J., LANGE, T., BOEHLING, R., REHFINGER, A. & KLEMM, E. 2010. Uncatalyzed selective oxidation of liquid cyclohexane with air in a microcapillary reactor. *Chemical Engineering Science*, 65, 4866-4872.
- GALIMOVA, L. G., MASLENNIKOV, S. I. & NIKOLAEV, A. I. 1980. Kinetics, products, and mechanism of the photochemical oxidation of cyclohexane. *Russian Chemical Bulletin*, 29, 1731-1735.
- GOLDSTEIN, S., MEYERSTEIN, D. & CZAPSKI, G. 1993. The Fenton reagents. *Free Radical Biology and Medicine*, 15, 435-445.

- GRAMINHA, A. E., RODRIGUES, C., BATISTA, A. A., TEIXEIRA, L. R., FAGUNDES, E. S. & BERALDO, H. 2008a. Ruthenium(II) complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones with cytotoxic activity against human tumor cell lines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, 1073-1076.
- GRAMINHA, A. E., VILHENA, F. S., BATISTA, A. A., LOURO, S. R. W., ZIOLLI, R. L., TEIXEIRA, L. R. & BERALDO, H. 2008b. 2-Pyridinoformamide-derived thiosemicarbazones and their iron(III) complexes: Potential antineoplastic activity. *Polyhedron*, 27, 547-551.
- HAGEN, J. 2006. *Industrial Catalysis*, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- HEREIJGERS, B. P. C. & WECKHUYSSEN, B. M. 2010. Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis. *Journal of Catalysis*, 270, 16-25.
- HERMANS, I., JACOBS, P. & PEETERS, J. 2007. The Formation of Byproducts in the Autoxidation of Cyclohexane. *Chemistry – A European Journal*, 13, 754-761.
- HOSSEINI MONFARED, H., KHEIRABADI, S., ASGHARI LALAMI, N. & MAYER, P. 2011. Dioxo- and oxovanadium(V) complexes of biomimetic hydrazone ONO and NNS donor ligands: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity. *Polyhedron*, 30, 1375-1384.
- KANAMORI, K., NISHIDA, K., MIYATA, N., OKAMOTO, K.-I., MIYOSHI, Y., TAMURA, A. & SAKURAI, H. 2001. Syntheses, structures, stability, and insulin-like activities of peroxovanadium(V) complexes with a heteroligand. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 86, 649-656.
- KHALIULLIN, R. Z., BELL, A. T. & HEAD-GORDON, M. 2005. A Density Functional Theory Study of the Mechanism of Free Radical Generation in the System Vanadate/PCA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 17984-17992.
- KIRILLOV, A. M., KOPYLOVICH, M. N., KIRILLOVA, M. V., KARABACH, E. Y., HAUKKA, M., DA SILVA, M. F. C. G. & POMBEIRO, A. J. L. 2006. Mild Peroxidative Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Mono-Di-, Tri-, Tetra- and Polynuclear Copper Triethanolamine Complexes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348, 159-174.
- KIRILLOVA, M. V., KIRILLOV, A. M., REIS, P. M., SILVA, J. A. L., FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R. & POMBEIRO, A. J. L. 2007. Group 5–7 transition metal oxides as efficient catalysts for oxidative functionalization of alkanes under mild conditions. *Journal of Catalysis*, 248, 130-136.
- KIRILLOVA, M. V., KUZNETSOV, M. L., ROMAKH, V. B., SHUL'PINA, L. S., FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R., POMBEIRO, A. J. L. & SHUL'PIN, G. B. 2009. Mechanism of oxidations with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by vanadate anion or oxovanadium(V) triethanolamine (vanadatrane) in combination with pyrazine-2-carboxylic acid (PCA): Kinetic and DFT studies. *Journal of Catalysis*, 267, 140-157.

- KOPYLOVICH, M. N., KIRILLOV, A. M., BAEV, A. K. & POMBEIRO, A. J. L. 2003. Heteronuclear iron(III)–chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206, 163-178.
- KOZLOV, Y. N., NIZOVA, G. V. & SHUL'PIN, G. B. 2005. Oxidations by the reagent "O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid": Part 14. Competitive oxidation of alkanes and acetonitrile (solvent). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 247-253.
- KRUK, I. 1998. *Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species Handbook of Environmental Chemistry*, New York, Hutzinger.
- KWIATKOWSKI, E., ROMANOWSKI, G., NOWICKI, W., KWIATKOWSKI, M. & SUWIŃSKA, K. 2007. Chiral dioxovanadium(V) complexes with single condensation products of 1,2-diaminocyclohexane and aromatic o-hydroxycarbonyl compounds: Synthesis, characterization, catalytic properties and structure. *Polyhedron*, 26, 2559-2568.
- LEE, J. D. 2003. Grupo 5 - O Grupo do Vanádio. *Química Inorgânica não tão concisa*. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher.
- LEFFERTS, L., SESHAN, K., MOJET, B. & VAN OMMEN, J. 2005. Non-conventional oxidation catalysis. *Catalysis Today*, 100, 63-69.
- LESSA, J. A. 2012. *Novos complexos metálicos bioativos com tiossemicarbazonas: investigação do perfil farmacológico e de mecanismos de ação*. . Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- LICINI, G., CONTE, V., COLETTI, A., MBA, M. & ZONTA, C. 2011. Recent advances in vanadium catalyzed oxygen transfer reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2345-2357.
- LIGTENBARG, A. G. J., HAGE, R. & FERINGA, B. L. 2003. Catalytic oxidations by vanadium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 237, 89-101.
- LIMA, L. S. D. 2006. *Oxidação Aeróbica do cicloexano e cicloexeno usando carvão ativado como catalisador*. Mestrado Dissertação, Universidade Estadual de Campinas.
- LIU, Q., ZHU, L., LI, L., GUO, B., HU, X. & HU, C. 2010. Selective activation of C–H bonds on the ring of ethylbenzene catalyzed by several diperoxovanadate complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331, 71-77.
- LLOYD, R. V., HANNA, P. M. & MASON, R. P. 1997. The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction. *Free Radical Biology and Medicine*, 22, 885-888.
- LU, J., GUO, H., ZENG, X., ZHANG, Y., ZHAO, P., JIANG, J. & ZANG, L. 2012. Synthesis and characterization of unsymmetrical oxidovanadium complexes: DNA-binding, cleavage studies and antitumor activities. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 112, 39-48.

- MAIA, P. I. D. S. 2007. *Síntese e Caracterização de Complexos de Vanádio(IV) e (V) com Semicarbazonas, Tiosemicarbazonas e Hidrazonas como Ligantes*. Mestrado Mestrado, Universidade de Brasília - UNB.
- MANDELLI, D. 1999. *Oxidação de Hidrocarbonetos com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Rênio em Fase Homogênea e Heterogênea*. TESE, Universidade de Campinas.
- MANO, V. 1990. *Estudo da oxidação do cicloexano catalisada pelo sistema GIF*. Mestre em Ciências Mestrado, Universidade de Campinas.
- MARUSAK, R. A., DOAN, K. & CUMMINGS, S. D. 2007. *Experimental Inorganic Chemistry: A History of Dazzling Color! Integrated approach to coordination chemistry: an inorganic laboratory guide*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- MAURYA, M. R. 2003. Development of the coordination chemistry of vanadium through bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV): synthesis, reactivity and structural aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, 237, 163-181.
- MAURYA, MANNAR R., AGARWAL, S., BADER, C. & REHDER, D. 2005. Dioxovanadium(V) Complexes of ONO Donor Ligands Derived from Pyridoxal and Hydrazides: Models of Vanadate-Dependent Haloperoxidases. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 147-157.
- MAURYA, M. R., CHANDRAKAR, A. K. & CHAND, S. 2007. Zeolite-Y encapsulated metal complexes of oxovanadium(VI), copper(II) and nickel(II) as catalyst for the oxidation of styrene, cyclohexane and methyl phenyl sulfide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, 192-201.
- MAURYA, M. R., KHURANA, S., ZHANG, W. & REHDER, D. 2002a. Biomimetic oxo-, dioxo- and oxo-peroxo-hydrazonato-vanadium(IV/V) complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3015-3023.
- MAURYA, MANNAR R., KHURANA, S., ZHANG, W. & REHDER, D. 2002b. Vanadium(IV/V) Complexes Containing [VO]<sup>2+</sup>, [VO]<sup>3+</sup>, [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [VO(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> Cores with Ligands Derived from 2-Acetylpyridine and S-Benzyl- or S-Methyldithiocarbamate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 1749-1760.
- MEPPELDER, G.-J. M., HALBACH, T. S., SPANIOL, T. P., MÜLHAUPT, R. & OKUDA, J. 2009. A vanadium(V) complex with a tetradentate [OSSO]-type bis(phenolato) ligand: Synthesis, structure, and ethylene polymerization activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1235-1237.
- MISHRA, G. S., FRAÚSTO DA SILVA, J. J. R. & POMBEIRO, A. J. L. 2007. Supported bis(maltolato)oxovanadium complexes as catalysts for cyclopentane and cyclooctane oxidations with dioxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265, 59-69.
- MISHRA, G. S. & POMBEIRO, A. J. L. 2006. Oxyfunctionalization of n-pentane and n-hexane by oxovanadium complexes supported on carbamated modified silica gel. *Applied Catalysis A: General*, 304, 185-194.

- MIZUNO, N. & KAMATA, K. 2011. Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2358-2370.
- MODÉN, B., ZHAN, B.-Z., DAKKA, J., SANTIESTEBAN, J. G. & IGLESIA, E. 2006. Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation on MnAPO-5 catalysts. *Journal of Catalysis*, 239, 390-401.
- MOHEBBI, S., NIKPOUR, F. & RAIATI, S. 2006. Homogeneous green catalyst for epoxidation of cyclooctene by mono oxovanadium(IV) complexes of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donate ligand system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256, 265-268.
- MORAES, M. C. B. & LAGO, C. L. D. 2003. Espectrometria de massas com ionização por "electrospray" aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. *Química Nova*, 26, 556-563.
- NAKAYAMA, N., TSUCHIYA, S. & OGAWA, S. 2007. Hydrocarbon oxidation with hydrogen peroxide and pentafluoroiodosylbenzene catalyzed by unusually distorted macrocycle manganese complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277, 61-71.
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A. D., VILLA, R. D. & OLIVEIRA, M. C. D. 2007. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, 30, 400-408.
- OLIVEIRA, A. P. & FARIA, R. B. 2010. Ordens não inteiras em cinética química. *Química Nova*, 33, 1412-1415.
- PAUL, P., SENGUPTA, P. & BHATTACHARYA, S. Palladium mediated C-H bond activation of thiosemicarbazones: Catalytic application of organopalladium complexes in C-C and C-N coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*.
- PEREIRA, R. 1997. *Oxidação do cicloexano por terc-butil hidroperóxido catalisada por complexos de ferro (II) e cobre (II) solúveis em cicloexano*. Tese, Universidade de Campinas.
- PERKINS, M. J. 1996. A radical reappraisal of Gif reactions. *Chemical Society Reviews*, 25, 229-236.
- REHDER, D. 2008a. Inorganic and Coordination Compounds of Vanadium. *Bioinorganic Vanadium Chemistry*. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, Ltd.
- REHDER, D. 2008b. Physico-chemical Methods for the Characterisation of Native and Model Vanadium Compounds. *Bioinorganic Vanadium Chemistry*. Hamburg, Germany: John Wiley & Sons, Ltd.
- REHDER, D., WEIDEMANN, C., DUCH, A. & PRIEBSCHE, W. 1988. Vanadium-51 shielding in vanadium(V) complexes: a reference scale for vanadium binding sites in biomolecules. *Inorganic Chemistry*, 27, 584-587.
- RETCHEK, B., COSTA, J. S., TANG, J., HAGE, R., GAMEZ, P. & REEDIJK, J. 2008. Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286, 1-5.

- ROBSON, R. L., EADY, R. R., RICHARDSON, T. H., MILLER, R. W., HAWKINS, M. & POSTGATE, J. R. 1986. The alternative nitrogenase of *Azotobacter chroococcum* is a vanadium enzyme. *Nature*, 322, 388-390.
- RODIONOVA, L. I., SMIRNOV, A. V., BORISOVA, N. E., KHRUSTALEV, V. N., MOISEEVA, A. A. & GRÜNERT, W. 2012. Binuclear cobalt complex with Schiff base ligand: Synthesis, characterization and catalytic properties in partial oxidation of cyclohexane. *Inorganica Chimica Acta*, 392, 221-228.
- ROMANOWSKI, G., KWIATKOWSKI, E., NOWICKI, W., KWIATKOWSKI, M. & LIS, T. 2008. Chiral dioxovanadium(V) Schiff base complexes of 1,2-diphenyl-1,2-diaminoethane and aromatic o-hydroxyaldehydes: Synthesis, characterization, catalytic properties and structure. *Polyhedron*, 27, 1601-1609.
- ROMANOWSKI, G. & WERA, M. 2010. Mononuclear and dinuclear chiral vanadium(V) complexes with tridentate Schiff bases derived from R(-)-1,2-diaminopropane: Synthesis, structure, characterization and catalytic properties. *Polyhedron*, 29, 2747-2754.
- ROSA SILVA, A., FREIRE, C. & DE CASTRO, B. 2004. Modulation of the catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. *New Journal of Chemistry*, 28, 253-260.
- SAMANTA, C. 2008. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, 350, 133-149.
- SANTOS, A. B. D., SILVA, D. H. S., BOLZANI, V. D. S., SANTOS, L. Á., SCHMIDT, T. M. & BAFFA, O. 2009. Antioxidant properties of plant extracts: an EPR and DFT comparative study of the reaction with DPPH, TEMPOL and spin trap DMPO. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, 1483-1492.
- SCHUCHARDT, U., CARDOSO, D., SERCHELI, R., PEREIRA, R., DA CRUZ, R. S., GUERREIRO, M. C., MANDELLI, D., SPINACÉ, E. V. & PIRES, E. L. 2001. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. *Applied Catalysis A: General*, 211, 1-17.
- SEMIKOLENOV, V. A., ILYNA, I. I. & MAKSIMOVSKAYA, R. I. 2003. Linalool to geraniol/nerol isomerization catalyzed by (RO)<sub>3</sub>VO complexes: studies of kinetics and mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205, 201-210.
- SHILOV, A. E. & SHUL'PIN, G. B. 1997. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews*, 97, 2879-2932.
- SHILOV, A. E. & SHUL'PIN, G. B. 2000. *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes.*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- SHUL'PIN, G. B. 2002. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189, 39-66.
- SHUL'PIN, G. B. 2003. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations. *Comptes Rendus Chimie*, 6, 163-178.

- SHUL'PIN, G. B. 2010. Selectivity enhancement in functionalization of C-H bonds: A review. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 8, 4217-4228.
- SHUL'PIN, G. B., GRADINARU, J. & KOZLOV, Y. N. 2003. Alkane hydroperoxidation with peroxides catalysed by copper complexes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 1, 3611-3617.
- SHUL'PIN, G. B., NIZOVA, G. V., KOZLOV, Y. N., GONZALEZ CUERVO, L. & SÜSS-FINK, G. 2004. Hydrogen Peroxide Oxygenation of Alkanes Including Methane and Ethane Catalyzed by Iron Complexes in Acetonitrile. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 346, 317-332.
- SHUL'PIN, G. B., NIZOVA, G. V., KOZLOV, Y. N. & PECHENKINA, I. G. 2002. Oxidations by the "hydrogen peroxide-manganese(IV) complex-carboxylic acid" system. Part 4. Efficient acid-base switching between catalase and oxygenase activities of a dinuclear manganese(IV) complex in the reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and an alkane. *New Journal of Chemistry*, 26, 1238-1245.
- SHUL'PIN, G. B. 2009. Hydrocarbon Oxygenations with Peroxides Catalyzed by Metal Compounds *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 6, 9.
- SHUL'PIN, G. B., KIRILLOVA, M. V., KOZLOV, Y. N., SHUL'PINA, L. S., KUDINOV, A. R. & POMBEIRO, A. J. L. 2011. Decamethylsmocene-catalyzed efficient oxidation of saturated and aromatic hydrocarbons and alcohols with hydrogen peroxide in the presence of pyridine. *Journal of Catalysis*, 277, 164-172.
- SHULPIN, G. B., ATTANASIO, D. & SUBER, L. 1993. Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of Alkanes and Arenes to Alkyl Peroxides and Phenols Catalyzed by the System Vanadate-Pyrazine-2-Carboxylic Acid. *Journal of Catalysis*, 142, 147-152.
- SI, T. K., CHAKRABORTY, S., MUKHERJEE, A. K., DREW, M. G. B. & BHATTACHARYYA, R. 2008. Novel supramolecular network in tri- and mono-nuclear oxovanadium(V)-salicyl-hydroximate: Synthesis, structure and catalytic oxidation of hydrocarbons using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as terminal oxidant. *Polyhedron*, 27, 2233-2242.
- SI, T. K., CHOWDHURY, K., MUKHERJEE, M., BERA, D. C. & BHATTACHARYYA, R. 2004. Homogeneous selective peroxidic oxidation of hydrocarbons using an oxovanadium based catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219, 241-247.
- SILVA, A. R., MOURÃO, T. & ROCHA, J. 2013. Oxidation of cyclohexane by transition-metal complexes with biomimetic ligands. *Catalysis Today*, 203, 81-86.
- SILVA, T. F. S., GUEDES DA SILVA, M. F., MISHRA, G. S., MARTINS, L. M. D. R. S. & POMBEIRO, A. J. L. 2011. Synthesis and structural characterization of iron complexes with 2,2,2-tris(1-pyrazolyl)ethanol ligands: Application in the peroxidative oxidation of cyclohexane under mild conditions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 1310-1318.

- SILVA, T. F. S., LEOD, T. C. O. M., MARTINS, L. M. D. R. S., GUEDES DA SILVA, M. F. C., SCHIAVON, M. A. & POMBEIRO, A. J. L. Pyrazole or tris(pyrazolyl)ethanol oxo-vanadium(IV) complexes as homogeneous or supported catalysts for oxidation of cyclohexane under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- STRUKUL, G. 1992. *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- TACHIEV, G., ROTH, J. A. & BOWERS, A. R. 2000. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with complexed and “free” iron catalysts. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32, 24-35.
- TATIERSKY, J., PACIGOVÁ, S., SIVÁK, M. & SCHWENDT, P. 2009. Monoperoxidovanadium (V) Complexes: Synthesis, Structure and Solution Properties. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 97, 181-198.
- THOMAS, J. M. & RAJA, R. 2006. Innovations in oxidation catalysis leading to a sustainable society. *Catalysis Today*, 117, 22-31.
- THOMPSON, K. H., MCNEILL, J. H. & ORVIG, C. 1999. Vanadium Compounds as Insulin Mimics. *Chemical Reviews*, 99, 2561-2572.
- TIERS, J. F. & CHABRE, Y. 1981. High-temperature nuclear spin relaxation in 51V metal: self-diffusion and interstitial-impurity diffusion effects. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 11, 1943-1964.
- TOGASHI, H., SHINZAWA, H., MATSUO, T., TAKEDA, Y., TAKAHASHI, T., AOYAMA, M., OIKAWA, K. & KAMADA, H. 2000. Analysis of hepatic oxidative stress status by electron spin resonance spectroscopy and imaging. *Free Radical Biology and Medicine*, 28, 846-853.
- TOLVANEN, P., MÄKI-ARVELA, P., SOROKIN, A. B., SALMI, T. & MURZIN, D. Y. 2009. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 154, 52-59.
- TONG, J., LI, Z. & XIA, C. 2005. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231, 197-203.
- TRACEY, A. S., WILLSKY, G. R. & TAKEUCHI, E. S. 2007a. Introduction. In: PRESS, C. (ed.) *Vanadium: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications* New York: Taylor & Francis Group, LLC.
- TRACEY, A. S., WILLSKY, G. R. & TAKEUCHI, E. S. 2007b. Vanadate Speciation. *Vanadium : chemistry, biochemistry, pharmacology, and practical applications*. New York: Taylor & Francis Group.
- TSHENTU, Z. R., TOGO, C. & WALMSLEY, R. S. 2010. Polymer-anchored oxovanadium(IV) complex for the oxidation of thioanisole, styrene and ethylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 318, 30-35.
- TSUCHIDA, E., OYAIZU, K., DEWI, E. L., IMAI, T. & ANSON, F. C. 1999. Catalysis of the Electroreduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O by Vanadium–salen Complexes in Acidified Dichloromethane. *Inorganic Chemistry*, 38, 3704-3708.

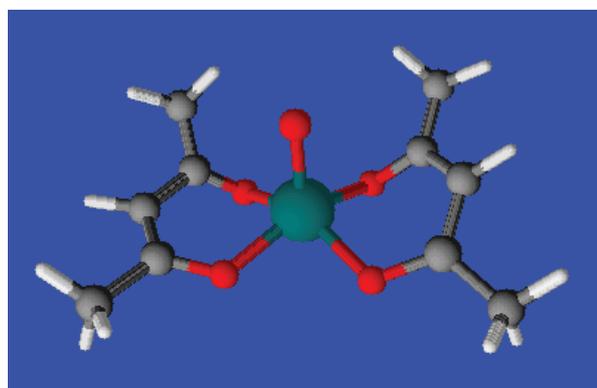
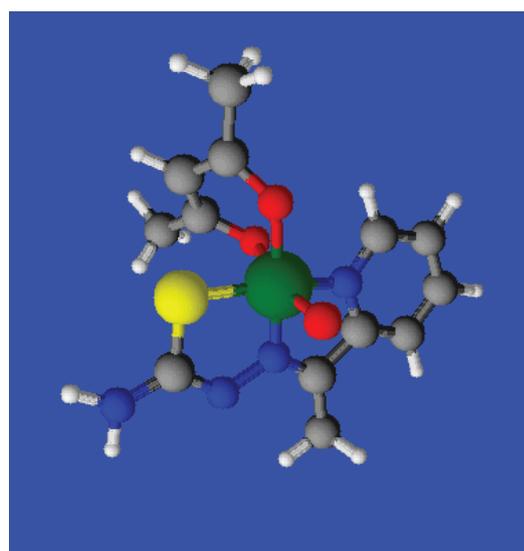
- VILTER, H. 1984. Peroxidases from phaeophyceae: A vanadium(V)-dependent peroxidase from *Ascophyllum nodosum*. *Phytochemistry*, 23, 1387-1390.
- WANG, L., YANG, Q., CHEN, H. & LI, R.-X. 2011. A novel cationic dinuclear ruthenium complex: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones. *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1884-1888.
- WEN, Y., POTTER, O. E. & SRIDHAR, T. 1997. Uncatalysed oxidation of cyclohexane in a continuous reactor. *Chemical Engineering Science*, 52, 4593-4605.
- YAMAMOTO, K., TSUCHIDA, E., NISHIDE, H., JIKEI, M. & OYAIZU, K. 1993. Oxovanadium-catalyzed oxidative polymerization of diphenyl disulfides with oxygen. *Macromolecules*, 26, 3432-3437.
- YANARDAG, R., DEMIRCI, T. B., ÜLKÜSEVEN, B., BOLKENT, S., TUNALI, S. & BOLKENT, S. 2009. Synthesis, characterization and antidiabetic properties of N1-2,4-dihydroxybenzylidene-N4-2-hydroxybenzylidene-S-methyl-thiosemicarbazidato-oxovanadium(IV). *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 818-826.
- ZHANG, H., JOSEPH, J., VASQUEZ-VIVAR, J., KAROUI, H., NSANZUMUHIRE, C., MARTÁSEK, P., TORDO, P. & KALYANARAMAN, B. 2000. Detection of superoxide anion using an isotopically labeled nitron spin trap: potential biological applications. *FEBS Letters*, 473, 58-62.
- ZORZANO, A., PALACÍN, M., MARTI, L. & GARCÍA-VICENTE, S. 2009. Arylalkylamine vanadium salts as new anti-diabetic compounds. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 559-566.

## **INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES**

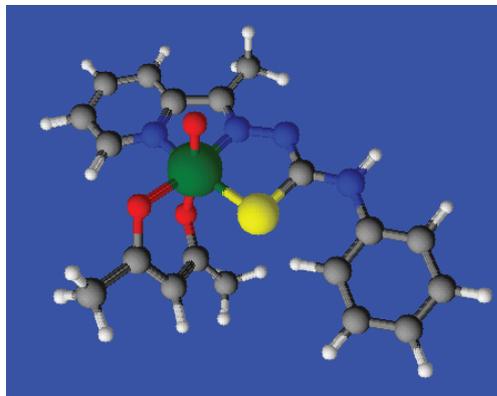
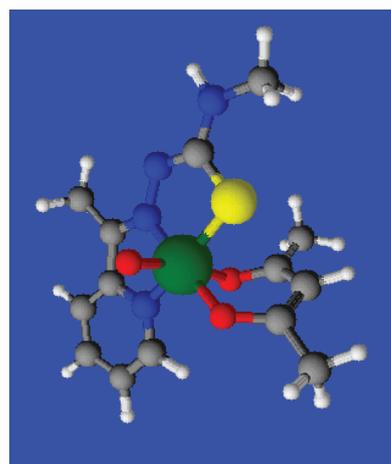
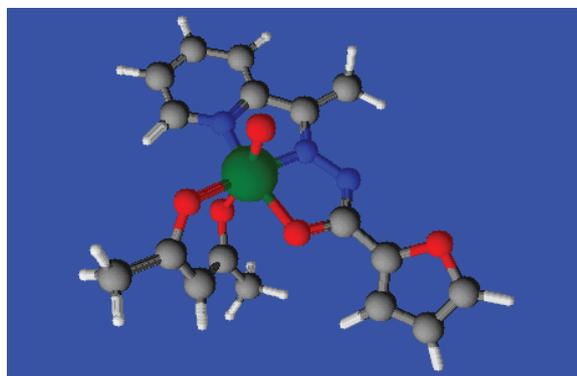
**Fórmulas Estruturais dos complexos de Vanádio (IV) e (V)****(Anexo A)**

- Vanádio
- Oxigênio
- Nitrogênio
- Enxofre
- Carbono
- Hidrogênio

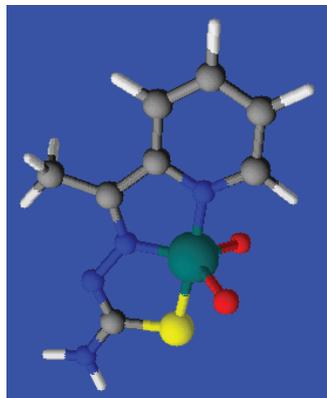
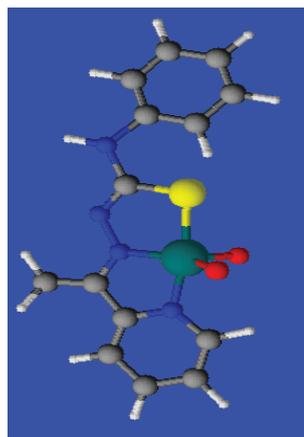
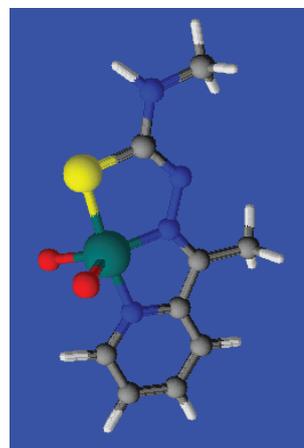
Complexo	Estrutura
----------	-----------

**[VO(acac)<sub>2</sub>]****[VO(acac)(aptsc)]**

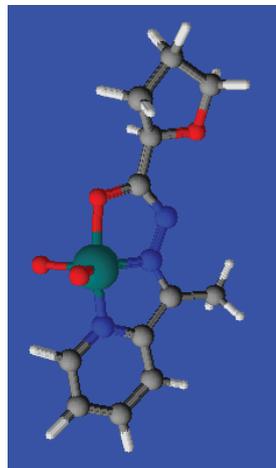
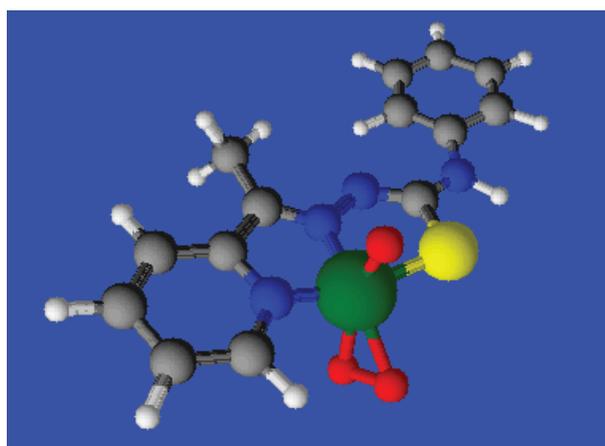
---

**Complexo****Estrutura****[VO(acac)(apftsc)]****[VO(acac)(apmtsc)]****[VO(acac)(apf)]**

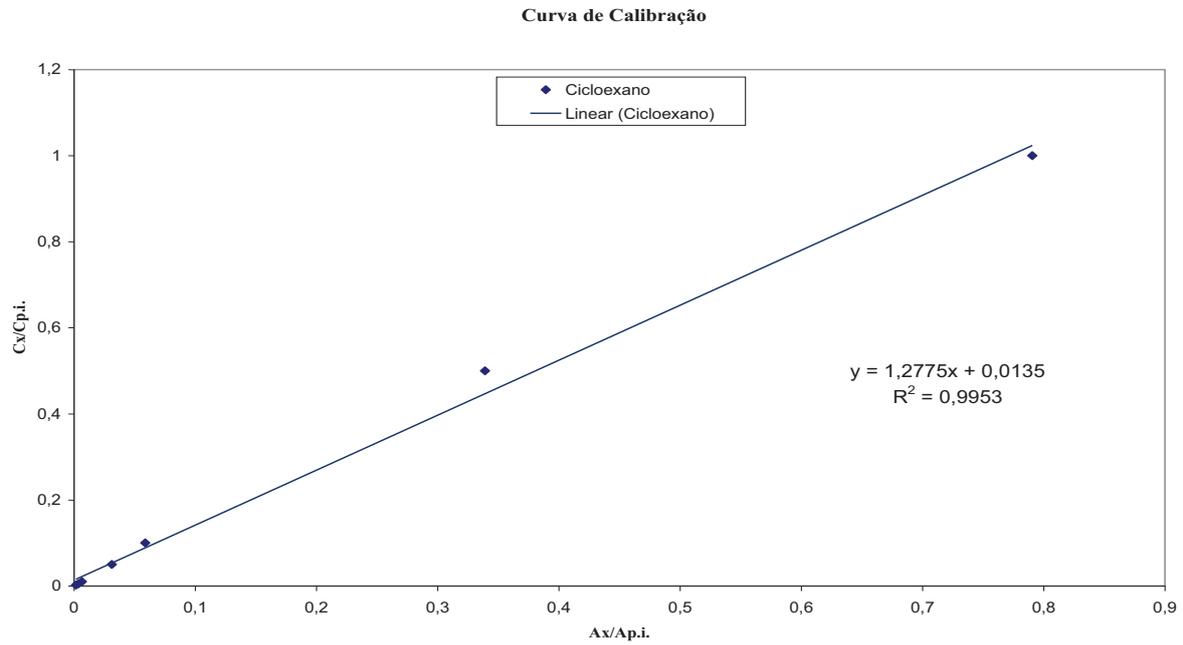
---

**Complexo****Estrutura****[VO<sub>2</sub>(aptsc)]****[VO<sub>2</sub>(apftsc)]****[VO<sub>2</sub>(apmtsc)]**

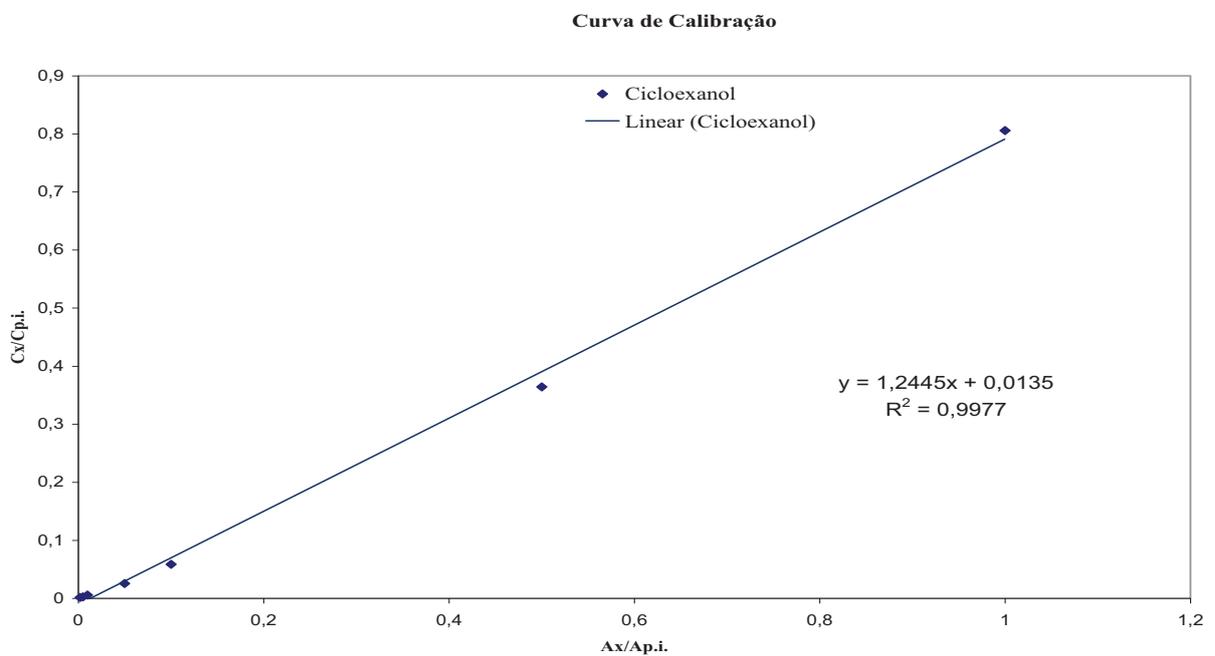
---

**Complexo****Estrutura****[VO<sub>2</sub>(apf)]****[VO(O)<sub>2</sub>(apftsc)]**

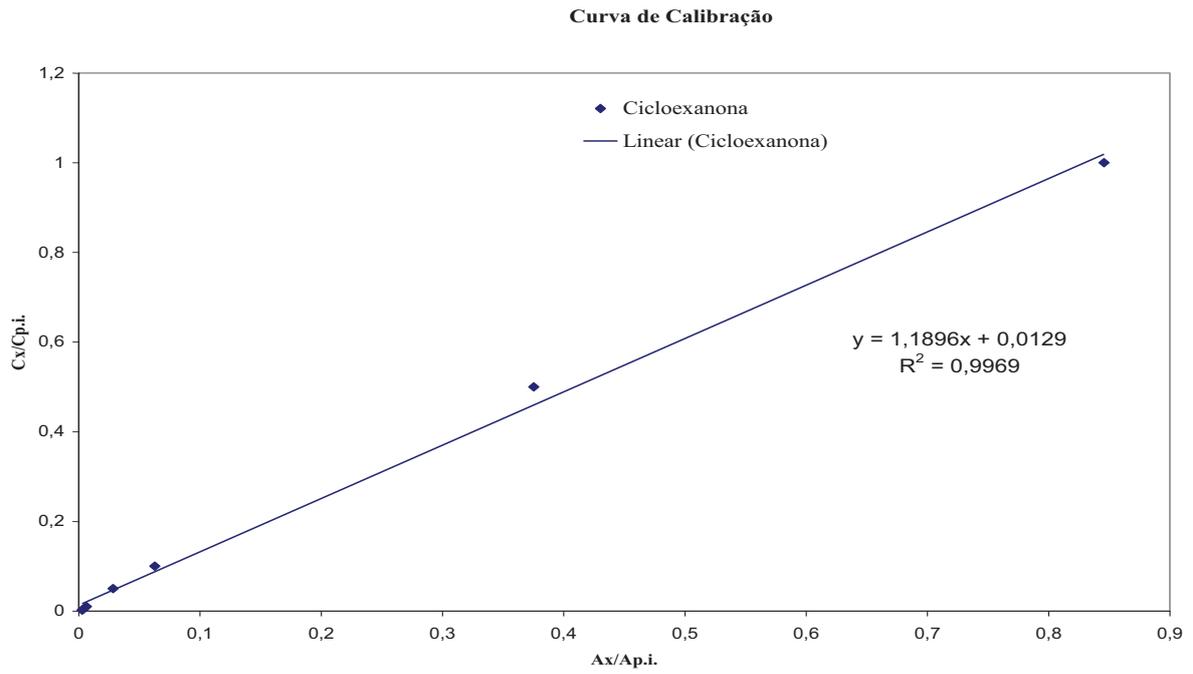
## Curvas analíticas – (Anexo B)



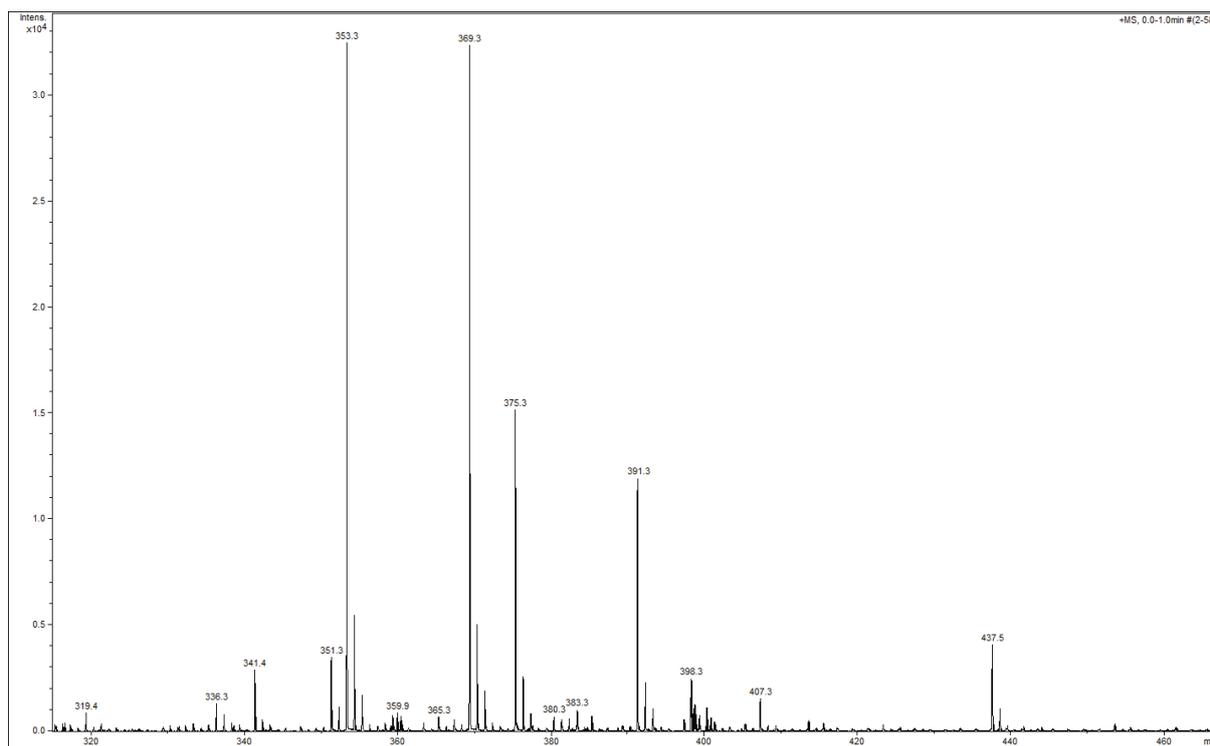
**Figura B1:** Curva de calibração do cicloexano ( $R = 0,9953$ ).



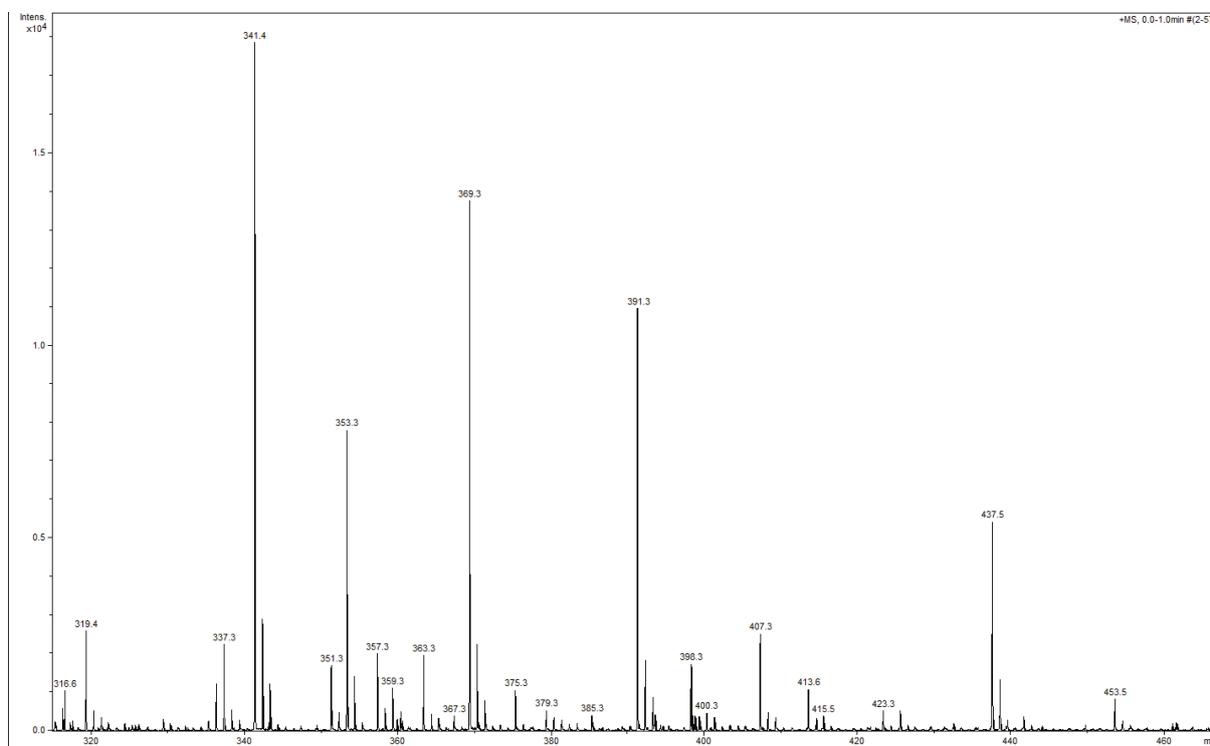
**Figura B2:** Curva de calibração do cicloexanol ( $R = 0,9977$ ).



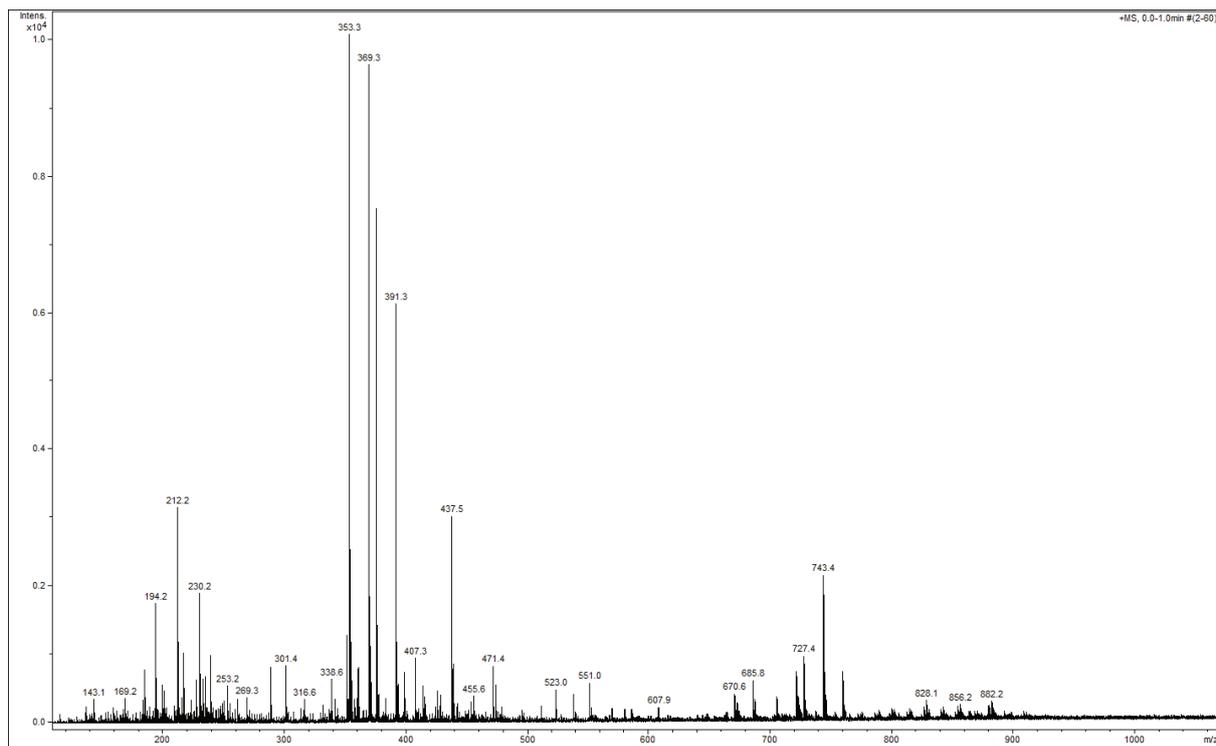
**Figura B3:** Curva de calibração do ciclohexanona ( $R = 0,9969$ ).

**Espectros de massa (ESI<sup>+</sup>) – (Anexo C)**

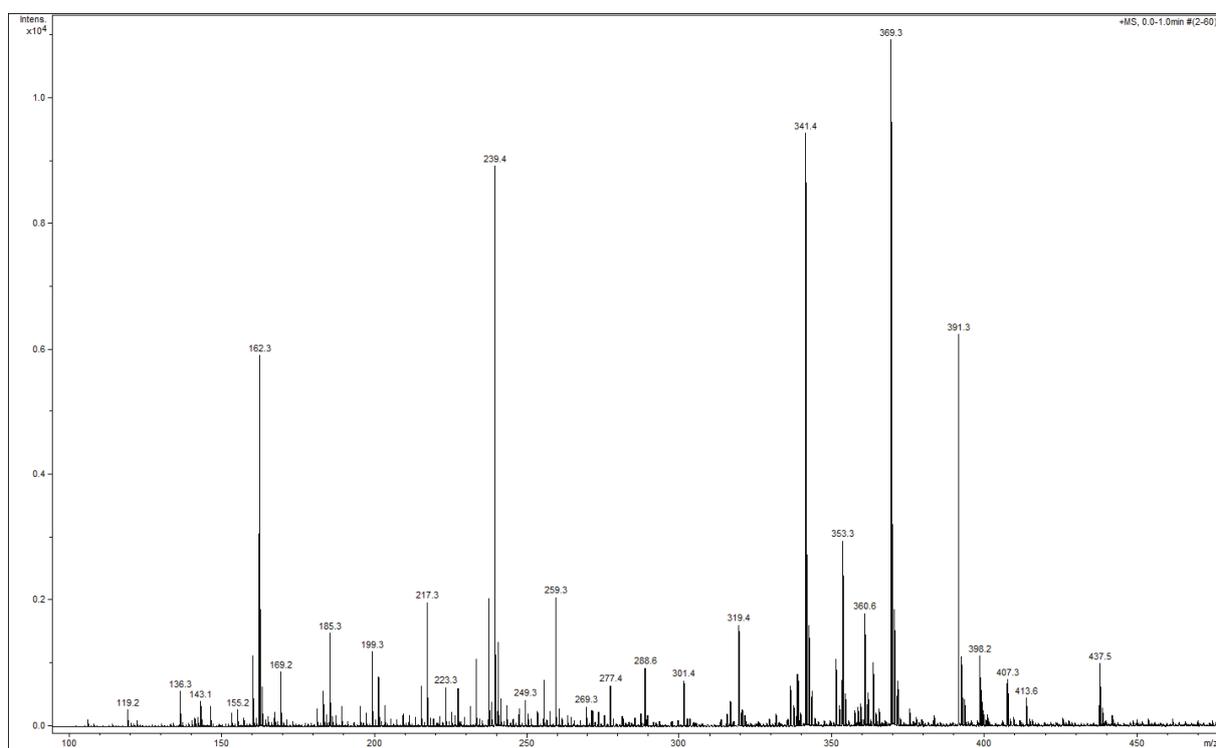
**Figura C1:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO(acac)(apftsc)] em solução de acetonitrila após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%).



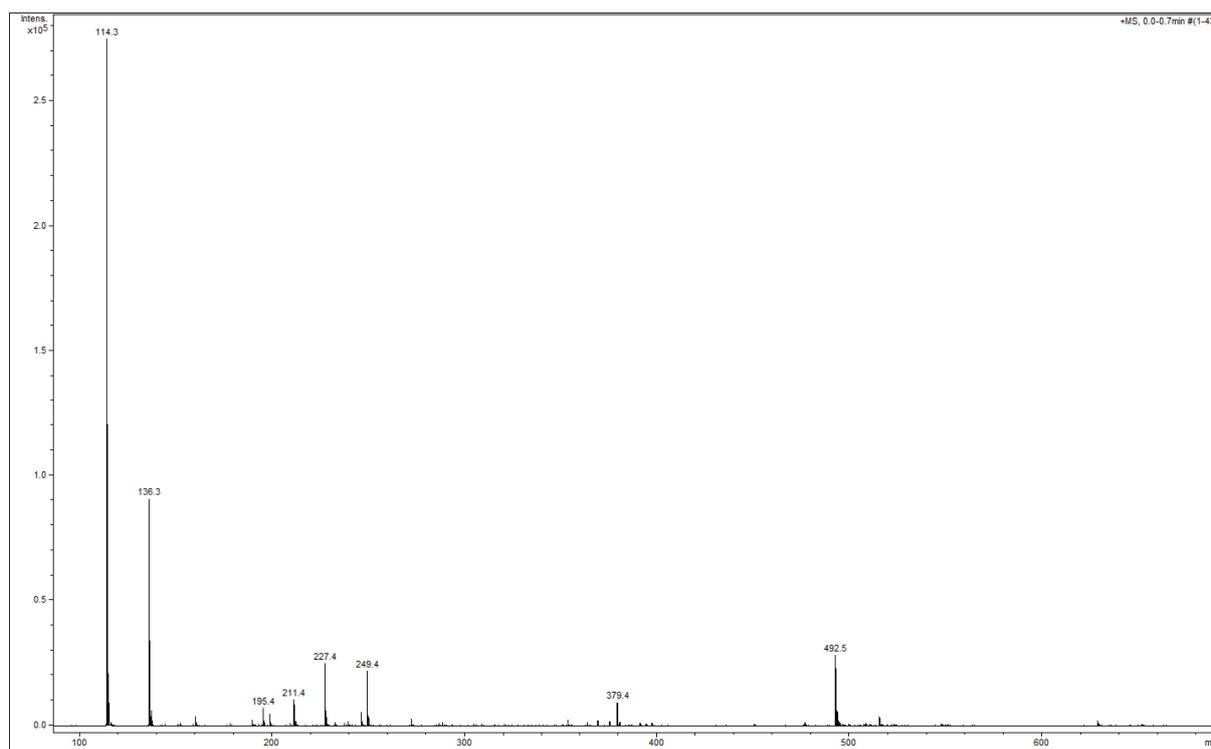
**Figura C2:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO(acac)(apftsc)] em solução de acetonitrila após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%) em 2 h de reação.



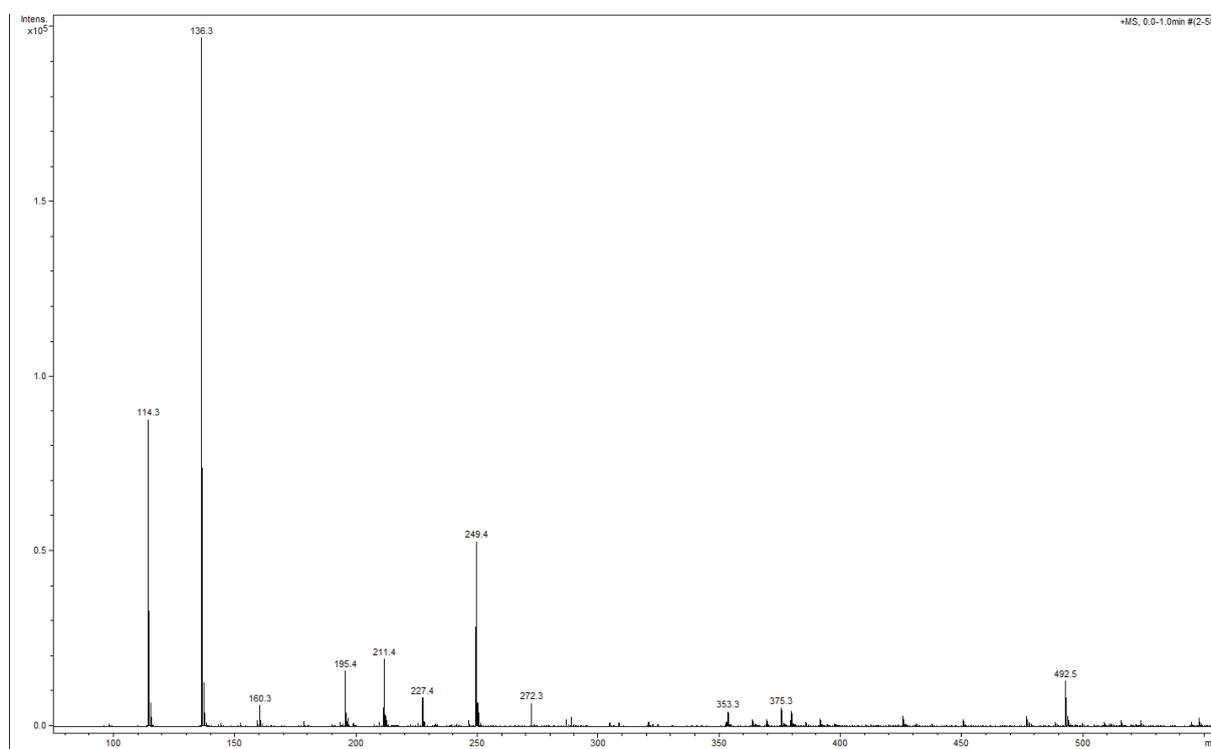
**Figura C3:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO<sub>2</sub>(apftsc)] em solução de acetonitrila após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%).



**Figura C4:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO<sub>2</sub>(apftsc)] em solução de acetonitrila após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%) em 2 h de reação.

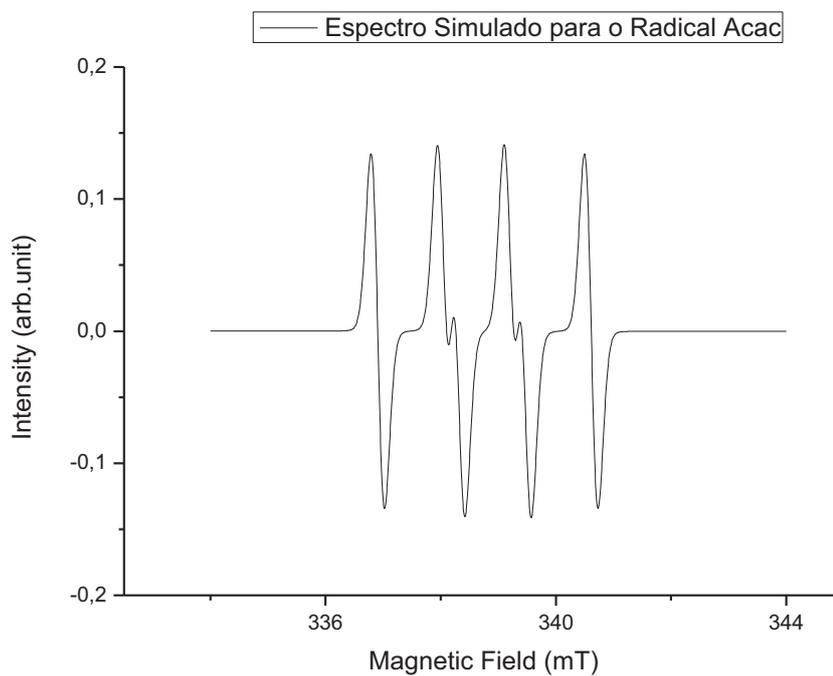


**Figura C5:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO(acac)(apftsc)] em solução de acetonitrila e DMPO após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%).

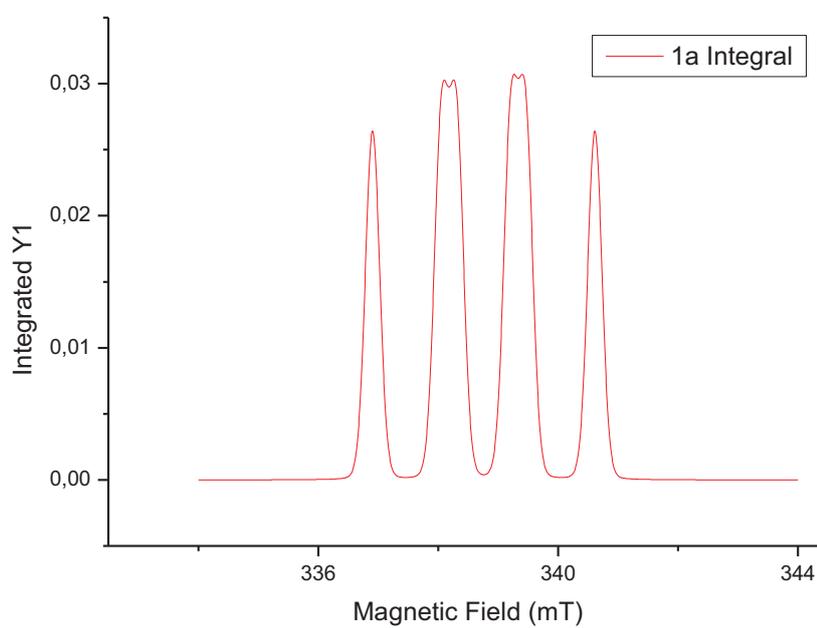


**Figura C5:** Espectro de massa ESI (+) do complexo [VO<sub>2</sub>(apftsc)] em solução de acetonitrila e DMPO após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29%).

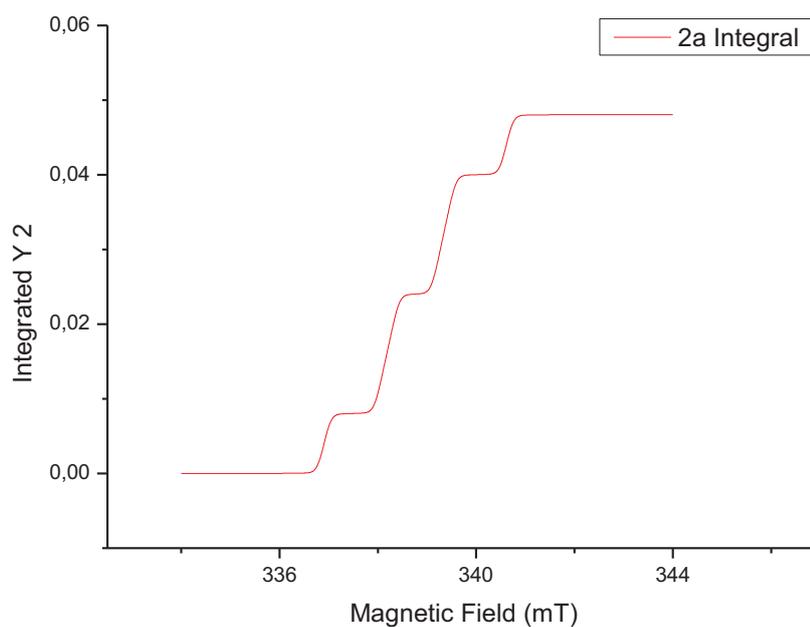
## Espectros de EPR – (Anexo D)



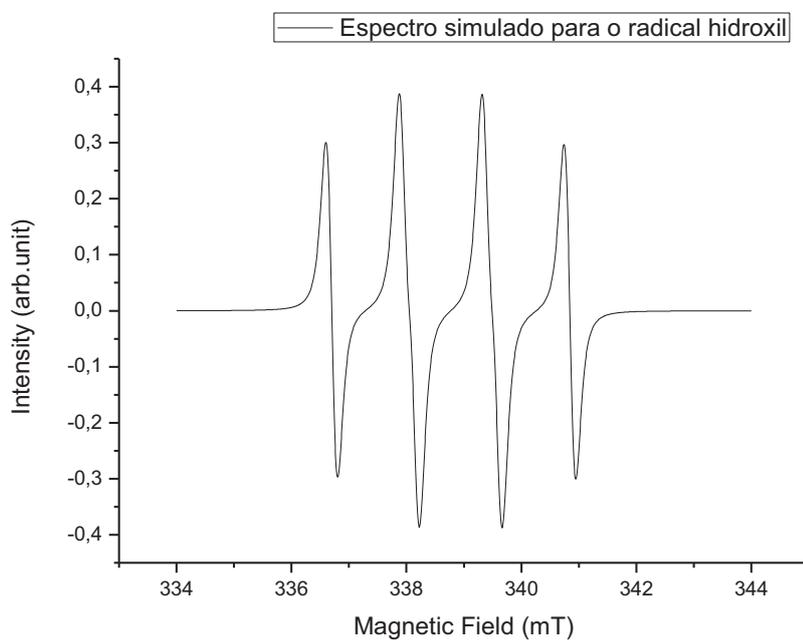
**Figura D.1:** Espectro simulado para o aduto Acac-DMPO.



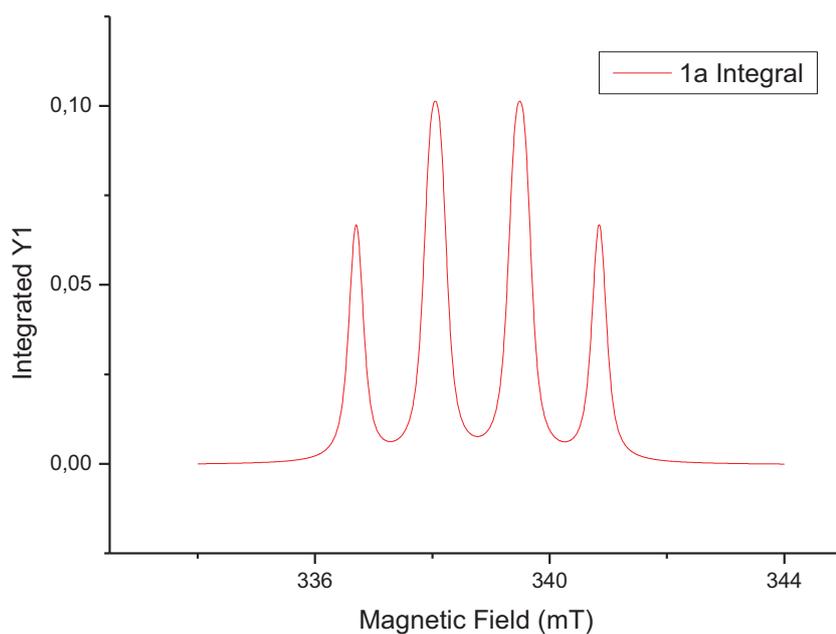
**Figura D.2:** 1ª integral para o espectro simulado para o aduto Acac-DMPO.



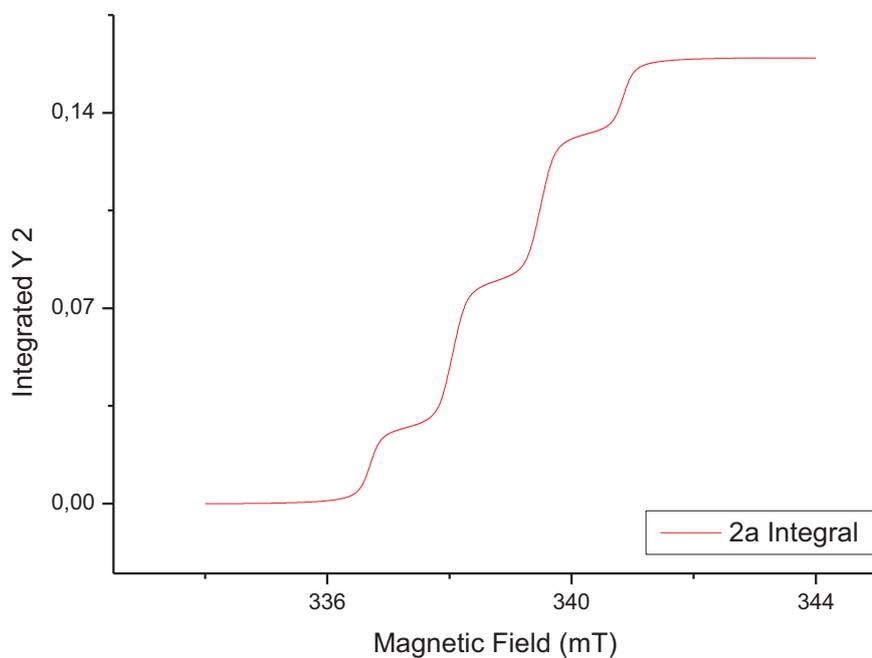
**Figura D.3:** 2<sup>a</sup> integral para o espectro simulado para o aduto Acac-DMPO. Área calculada (0,048).



**Figura D.4:** Espectro simulado para o aduto HO-DMPO.

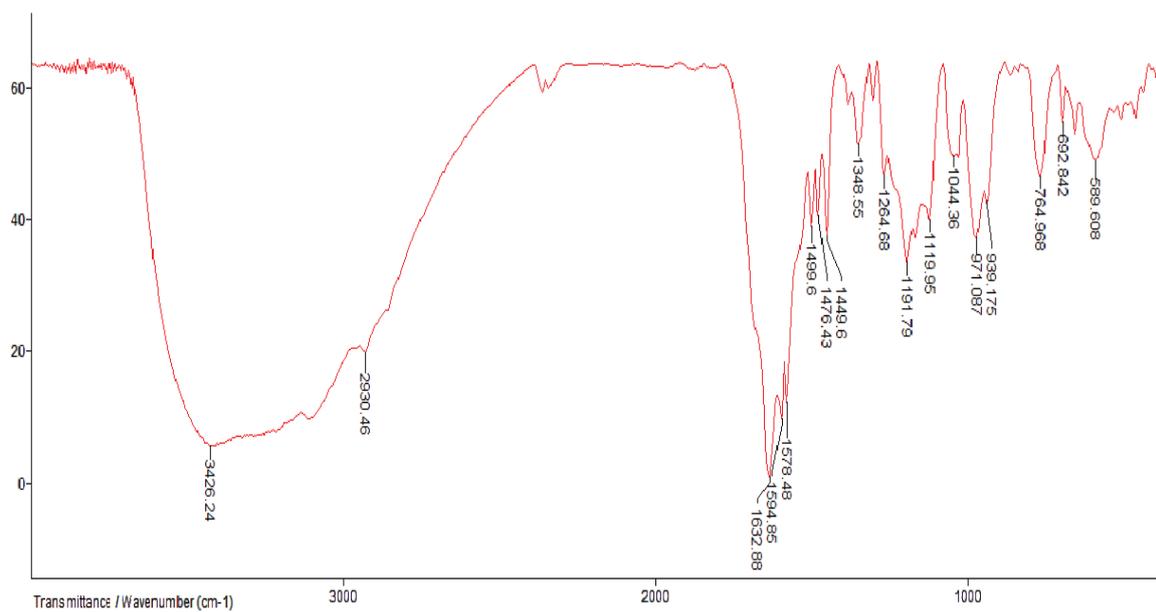


**Figura D.5:** 1ª integral para o espectro simulado para o aduto HO-DMPO.



**Figura D.6:** 2ª integral para o espectro simulado para o aduto HO-DMPO. Área calculada (0,1596)

## Espectros de Infravermelho – (Anexo E)



**Figura E.1:** Espectro de infravermelho do complexo proposto,  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{apftsc})]$ .