

OXIDAÇÃO DE ALCANOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE COBRE(II)

Andrei Felipe Vailati¹, Fernando Roberto Xavier²

¹ Acadêmico(a) do Curso de Licenciatura em Química CCT- bolsista PROIP/UDESC.

² Orientador, Departamento de Química. CCT – fernando.xavier@udesc.br.

Palavras-chave: Catálise, Oxidação de alcanos, complexos de cobre(II).

A oxidação catalítica de alcanos é atualmente objeto de intensa pesquisa técnico-científica, pois através dela torna-se possível a obtenção de produtos de maior interesse e valor agregado em relação a suas respectivas matérias primas (MAC LEOD, 2012). Além disso, é um meio viável obtenção destes produtos, já que a inércia dos hidrocarbonetos faz com que a ativação das suas ligações C-H seja muito difícil, exigindo assim altas temperaturas e pressões quando na ausência de catalisadores. Ao longo da última década muitos estudos comprovaram que metaloenzimas são responsáveis pela catálise de vários substratos orgânicos e um dos metais encontrados em seus sítios ativos é o cobre, desta maneira a busca por complexos metálicos de cobre que imitem esta propriedade tornou-se mais intensa (CARVALHO, 2006).

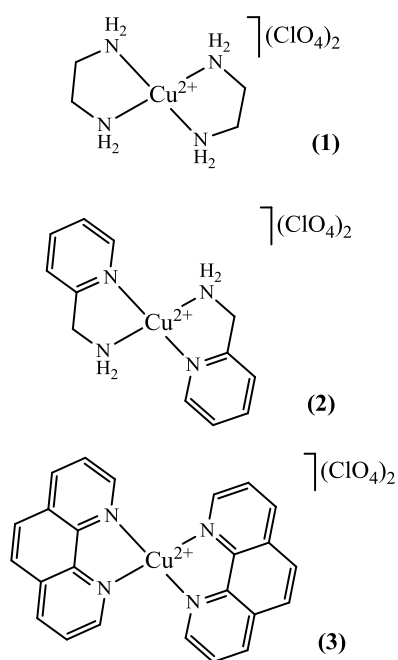


Fig. 1 Complexos sintetizados.

Com o intuito de desenvolver novos catalisadores de baixo custo e eficientes para oxidação de alcanos, foram preparados três compostos de coordenação: $[Cu(en)_2](ClO_4)_2$ (**1**), $[Cu(amp)_2](ClO_4)_2$ (**2**) e $[Cu(phen)_2](ClO_4)_2$ (**3**) que estão representados na Figura 1. A escolha dos ligantes apresentados se deu para avaliar a influência da densidade eletrônica em torno do metal no processo de oxidação do ciclohexano.

Os ligantes foram obtidos de fontes comerciais. Os complexos foram então sintetizados pela adição dos ligantes dissolvidos de solução metanólica ao perclorato de cobre(2+) também em metanol na proporção de 2:1 (ligante/metálico). Ao final das adições precipitados roxo, roxo-azulado e azul-esverdeado foram obtidos para os complexos **1** a **3**, respectivamente. Estes compostos foram caracterizados via condutometria elétrica, voltametria cíclica, infravermelho (KBr) e espectroscopia eletrônica (em solução e no estado sólido). Monocristais adequados a técnica de determinação estrutural via difração de raios X (DRX) foram obtidos para o composto **2**.

As análises de condutividade confirmaram que todos os complexos sintetizados apresentaram uma razão de eletrólitos 2:1, pois seus valores de condutividade molar (Λ_M) ficaram entre a faixa de 130 e 170 $\mu S\ cm^{-1}$ (GEARY, 1971). Este é um indicativo que dois ânions perclorato estão presentes como contraíons no composto e o átomo de cobre possui um estado de oxidação 2+.

A espectroscopia vibracional (IV) indicou a presença dos ligantes nos complexos finais bem como claramente a absorção de radiação em $\sim 1090\ cm^{-1}$ relativa ao estiramento (ν) Cl-O dos contraíons perclorato. Com estudos de voltametria cíclica foi possível encontrar os potenciais redox dos complexos **1** a **3** e, assim como o esperado, os compostos que apresentam os ligantes

de campo mais fraco apresentaram potenciais redox mais negativos, indicando um aumento na dificuldade de redução do centro metálico ($\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$). Tal fato indica que o fenômeno de retrodoação eletrônica está presente nos complexos que possuem ligantes aromáticos. Os complexos **1** e **2** apresentaram processos *quasi*-reversíveis enquanto o complexo **3** apresentou um processo reversível, quando considerado os valores de i_{pc}/i_{pa} . A Tabela 1 (abaixo) sumariza os parâmetros eletroquímicos para o par redox $\text{Cu}^{2+/+}$.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos calculados para os complexos **1-3**.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V) vs ENH	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pc}/i_{pa}
1	-0,54	-0,72	-0,63	-56,6	24,4	2,32
2	-0,28	-0,47	-0,38	-40,6	24,5	1,66
3	0,15	0,00	0,08	-44,4	41,5	1,07

Condições: ET (carbono); ER (Ag/Ag⁺); CE (Pt); TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹; [C] = 5×10⁻³ mol L⁻¹ em DMF.

A espectroscopia de reflectância difusa para os complexos **1-3** ajudaram na proposição do arranjo estrutural dos mesmos, pois a energia (λ_{max}) obedeceu a seguinte ordem: **1** (529 nm) > **2** (559 nm) > **3** (641 nm). Fica claro neste caso que não só a força do ligante exerce influência, mas sim a geometria de cada composto. Desta forma o complexo **1** provavelmente encontra-se em um ambiente quadrado-planar, **2** octaédrico (confirmado por DRX) e **3** tetraédrico. Já para a espectroscopia em solução de CH₃CN a ordem de energia obtida foi: 1(545 nm) > 2(585 nm) > 3 (731 nm e 895nm), sendo possível inferir que provavelmente os complexos **1** e **2** encontram-se em um ambiente octaédrico em solução enquanto o composto **3** que apresentou duas bandas de absorção possui geometria bipiramidal trigonal, pois devido ao desdobramento dos orbitais moleculares, compostos com esta geometria apresentam tipicamente duas bandas de absorção.

A análise de DRX em monocristal de **2** (Figura 2) revelou a presença de um cátion complexo em um ambiente octaédrico onde os íons perclorato estão na posição axial sob efeito Jahn-Teller (2,580 Å) e as picolilaminas estão na base do octaedro *trans*-posicionadas entre si (~ 2,00 Å).

Testes preliminares de atividade catalítica dos complexos **1-3** frente a oxidação de alcanos (ciclohexano) estão sendo realizados e encontram-se em processo de otimização via planejamento fatorial completo.

A caracterização e quantificação dos produtos obtidos (ciclohexanol, ciclohexanona, hidroperóxido de ciclohexila) foram feitas através de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS) e reações piloto indicaram a real formação dos produtos de interesse. Neste momento, o objetivo é encontrar a melhor condição reacional para que a conversão de ciclohexanol em produtos seja maximizada.

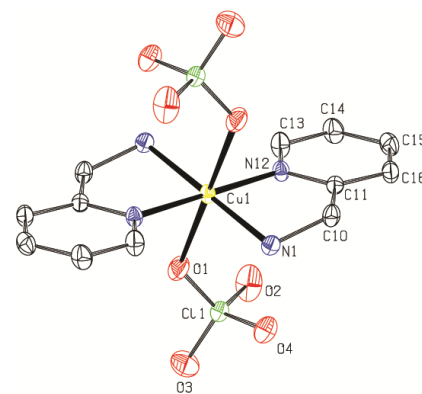


Fig. 2 Representação ORTEP de **2**.

Referências

Carvalho, N. M. F.; Horn, A.; Antunes, O. A. C. *Applied Catalysis A: General*(2006) 305, 140–145.; Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* (1971) 7, 81-122.; MAC LEOD, T. C. O. *Applied Catalysis A: General*(2012), 439-440, p. 15–23.