

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2014.04.14**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2015.10.14**

(45) Data e BPI da concessão: **2018.08.06**
153/2018

(73) Titular(es):

COFAC - COOPERATIVA DE FORMAÇÃO E ANIMAÇÃO CULTURAL, CRL.

CAMPO GRANDE, Nº 376 1749-024 LISBOA

PT

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

PT

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

PT

(72) Inventor(es):

MARIA DE FÁTIMA COSTA GUEDES DA SILVA

PT

ARMANDO JOSÉ LATOURRETTE DE OLIVEIRA POMBEIRO

PT

LUÍSA MARGARIDA DIAS RIBEIRO DE SOUSA MARTINS

PT

MANAS SUTRADHAR

PT

(74) Mandatário:

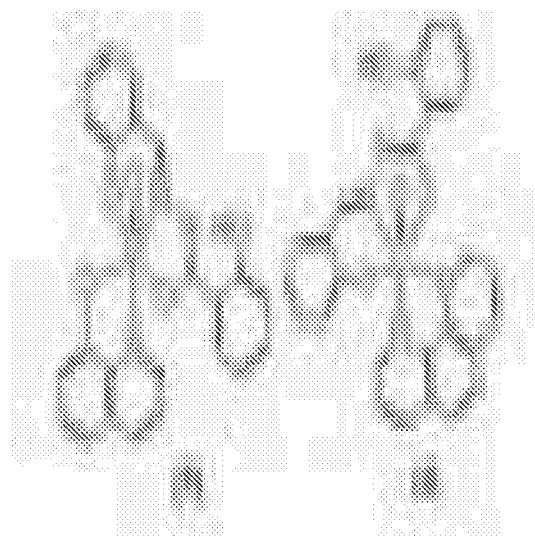
(54) Epígrafe: **OXO-COMPLEXO DE VANÁDIO(V) COM LIGANDOS 8-HIDROXIQUINOLINA E DERIVADO DE SALICILALDEÍDO-2-HIDROXIBENZOIL-HIDRAZONA E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR PARA A OXIDAÇÃO PEROXIDATIVA, ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E SEM ADIÇÃO DE SOLVENTE, DE ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS A CETONAS**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO REFERE-SE AO OXO-COMPLEXO DE VANÁDIO(V) COM LIGANDOS 8-HIDROXIQUINOLINA (HQH) E DERIVADO DE SALICILALDEÍDO-2-HIDROXIBENZOIL-HIDRAZONA (H2L) [VO(HQ)L] (1), (2-HIDROXI-N-[(2-

OXIFENIL)METILENO]BENZENOCARBOHIDRAZONAT O)(QUINOLIN-8-OLATO-N,O)-OXIDO-VANÁDIO(V), E AO SEU USO COMO CATALISADOR EFICIENTE E SELETIVO DA OXIDAÇÃO PEROXIDATIVA DE ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS ÀS CETONAS CORRESPONDENTES, ASSISTIDA POR MICRO-

ONDAS E SEM ADIÇÃO DE SOLVENTES. ESTE CATALISADOR É MUITO EFICAZ PERMITINDO RENDIMENTOS ATÉ 100% (QUANTITATIVOS) APÓS 30 MINUTOS DE REAÇÃO, E FREQUÊNCIAS DE CICLOS CATALÍTICOS, I.E., FREQUÊNCIAS DE ζ TURNOVER ζ (TOF), EXPRESSAS EM MOLES DE PRODUTO POR MOLE DE CATALISADOR E POR HORA, DE $3,6 \times 10^3$ H-1.



RESUMO

Oxo-complexos de vanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona e 8-hidroxiquinolina ou 1,10-fenantrolina e sua aplicação como catalisadores para a oxidação peroxidativa, assistida por micro-ondas e sem adição de solvente, de álcoois secundários a cetonas

A invenção refere-se a oxo-complexos de vanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H_2L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen), $[VO(hq)L]$ (1), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e $[VO(phen)L]$ (2), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV), e ao seu uso como catalisadores eficientes e seletivos da oxidação peroxidativa de álcoois secundários às cetonas correspondentes, assistida por micro-ondas e sem adição de solventes. Estes catalisadores são muito eficazes permitindo rendimentos até 100% (quantitativos) após 30 minutos de reação, e frequências de ciclos catalíticos, i.e., frequências de "turnover" (TOF), expressas em moles de produto por mole de catalisador e por hora, de $3,6 \times 10^3 h^{-1}$.

DESCRIÇÃO

Oxo-complexos de vanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona e 8-hidroxiquinolina ou 1,10-fenantrolina e sua aplicação como catalisadores para a oxidação peroxidativa, assistida por micro-ondas e sem adição de solvente, de álcoois secundários a cetonas

Campo da invenção:

A presente invenção refere-se a complexos de vanádio(IV e V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona e 8-hidroxiquinolina ou 1,10-fenantrolina, e ao uso daqueles compostos como catalisadores eficientes e seletivos para a oxidação peroxidativa de álcoois secundários às cetonas correspondentes, assistida por micro-ondas e na ausência de solventes adicionados.

Domínio técnico da invenção:

Catálise, Micro-ondas, Química de Coordenação, Química Orgânica

A técnica anterior:

Os produtos químicos funcionalizados com oxigênio, em particular as cetonas, estão na base de estratégias sintéticas industriais importantes, como solventes, precursores de polímeros e substratos para a síntese de produtos farmacêuticos, agroquímicos e fragrâncias [1-4].

Recentemente observa-se uma crescente preocupação na maximização da eficiência atômica e energética, eliminação da utilização de substâncias perigosas, redução do tempo reacional

e do envolvimento de substâncias tóxicas (e.g., solventes orgânicos) e de resíduos de metais pesados nos vários métodos sintéticos conhecidos para a preparação de cetonas [5-10]. Assim, as oxidações seletivas, aeróbica [11-15] e peroxidativa [16-19], de álcoois secundários são consideradas como os métodos de síntese mais simples e úteis para a preparação de cetonas, bem como uma das transformações fundamentais na síntese orgânica contemporânea.

Existe também um grande interesse na concepção de catalisadores para oxidação utilizando metais que não sejam escassos nem apresentem um assinalável impacto ambiental, tal como o vanádio. Os oxo-complexos de vanádio são bons candidatos como catalisadores para reações de oxidação, e.g., de alcanos [20-23]. Também foi relatado o uso de polioxovanadatos para a oxidação com ácido *p*-toluenossulfônico de álcoois benzílicos aos compostos de carbonilo correspondentes [24]. No entanto, a utilização de vanádio para catalisar a oxidação *peroxidativa* de álcoois secundários é relativamente escassa [25-35]. Alguns sistemas dizem respeito à utilização de hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) na presença de complexos de oxo-vanádio com bases de Schiff suportados em sílica [33] ou grafeno [34], ou de peróxido de hidrogénio numa mistura homogênea composta por vanadato, ácido, líquidos iónicos funcionalizados e TEMPO [35].

Persiste, assim, a necessidade de encontrar novos e eficientes sistemas sintéticos de cetonas que possam ultrapassar pelo menos algumas das relevantes limitações mencionadas acima.

Descrição das figuras:

FIG. 1 - Representação dos complexos de vanádio (no estado de oxidação IV ou V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H_2L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou

1,10-fenantrolina (phen) [VO(hq)L] (**1**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e [VO(phen)L] (**2**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV);

FIG. 2 - Representação das estruturas moleculares de difração de raios-X dos complexos **1**(a) e **2**(b);

FIG. 3 - Representação dos processos de síntese dos complexos de oxovanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H₂L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) [VO(hq)L] (**1**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e [VO(phen)L] (**2**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV);

FIG. 4 - Oxidação peroxidativa de álcoois secundários às cetonas correspondentes, assistida por micro-ondas e na ausência de solventes ou aditivos, catalisada pelos complexos **1** e **2**.

Descrição pormenorizada da invenção:

1. Objetivos e vantagens

O *objetivo* geral desta invenção consiste na obtenção de complexos de metais de transição capazes de atuar como catalisadores eficientes e seletivos da formação de cetonas por oxidação peroxidativa de álcoois secundários, e que apresentem, na sua esfera de coordenação, ligandos que não tenham ainda sido testados em estudos anteriores, na tentativa de estabelecer novos sistemas catalíticos para aquelas reações, assistidas por

micro-ondas e isentos de solventes ou aditivos, com elevados rendimento e seletividade.

Para tal, foram selecionados os ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H_2L), 8-hidroxiquinolina (hqH) e 1,10-fenantrolina (phen), como metal o vanádio (no estado de oxidação IV ou V), e os estudos desenvolveram-se no âmbito dos seguintes *objetivos* mais específicos: (i) obtenção de novos complexos de vanádio (no estado de oxidação IV ou V) com aqueles ligandos e (ii) aplicação destes novos complexos à oxidação catalítica de álcoois secundários em condições moderadas e toleráveis do ponto de vista ambiental, com elevados rendimento e seletividade.

Destes objetivos decorreu a obtenção, por um método simples, dos complexos de vanádio $[VO(hq)L]$ (**1**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e $[VO(phen)L]$ (**2**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV). Além disso, nenhum sistema baseado num complexo de vanádio com os ligandos acima utilizados fora aplicado à oxidação peroxidativa de álcoois secundários.

Como *vantagens* associadas a esta invenção, podem referir-se o recurso a catalisadores simples, ambientalmente toleráveis (de efeito poluente muito limitado), facilmente obtidos por vias simples (num só "passo") e convenientes, recorrendo a materiais de partida disponíveis comercialmente e de baixo custo, permitindo o seu isolamento e purificação sem necessidade de recurso a técnicas sofisticadas.

Outras *vantagens* residem na boa estabilidade destes catalisadores sob condições oxidantes e na sua solubilidade nos álcoois substratos, permitindo assim i) que o processo

catalítico decorra na ausência de outros solventes e com pequenas quantidades de catalisador, e *ii*) eliminar a necessidade de agentes de transferência de fase.

O desenvolvimento de processos químicos amigos do ambiente é atualmente considerado muito relevante e uma das vias mais eficientes é a substituição dos solventes orgânicos (devido, por exemplo, à sua toxicidade) por meios reacionais alternativos.

Os álcoois testados foram o ciclohexanol e o 1-feniletanol em virtude do elevado interesse comercial dos seus produtos de oxidação [3].

Além disso, o sistema catalítico que é objeto da presente invenção recorre ao uso de micro-ondas, que permitem acelerar grandemente a reação e evitar o uso de solvente, e proporcionam um processo ecológico com significado em "química verde", constituindo também uma *vantagem* do método desta invenção.

O sistema catalítico da presente invenção constitui um sistema de elevada atividade e seletividade, em condições moderadas (temperaturas até 80 °C), e sem necessidade de co-catalisadores ou aditivos. Foram atingidos números de ciclos catalíticos, *i.e.*, números de "turnover" (TON), expressos em moles de produto por mole de catalisador, até $1,8 \times 10^3$, frequências de ciclos catalíticos, *i.e.*, frequências de "turnover" (TOF), expressas em moles de produto por mole de catalisador e por hora, até $3,6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, e rendimentos até 100 % (quantitativos).

Tendo em conta as diversas vantagens acima mencionadas o sistema catalítico proposto parece bem atraente do ponto de vista económico e com potencial para ser aplicado industrialmente.

2. Características inovadoras

A invenção em análise refere-se ao uso inovador de oxo-complexos de vanádio com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoilhidrazona (H_2L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) $[VO(hq)L]$ **(1)**, (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e $[VO(phen)L]$ **(2)**, (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV) como catalisadores para a oxidação peroxidativa de álcoois secundários às cetonas correspondentes.

É de realçar que os próprios complexos de vanádio com os ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H_2L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) $[VO(hq)L]$ **(1)**, (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e $[VO(phen)L]$ **(2)**, (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarbohidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV) são novos e a sua preparação envolve novas reações.

A presente invenção reconhece, pela primeira vez, que os complexos daquele tipo catalisam eficientemente a oxidação peroxidativa de álcoois secundários às correspondentes cetonas, assistida por micro-ondas, sem requerer a presença de qualquer solvente orgânico, em condições suaves e ambientalmente toleráveis.

Os complexos de vanádio (no estado de oxidação IV ou V) desta invenção constituem, assim, os primeiros catalisadores com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H_2L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) $[VO(hq)L]$ **(1)**, (2-hidroxi-N-[(2-

oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e $[VO(phen)L]$ (**2**), (2-hidróxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV), ativos na oxidação peroxidativa, assistida por micro-ondas, de álcoois secundários às correspondentes cetonas.

A invenção refere-se ainda à obtenção de um novo tipo de sistemas catalíticos, baseados nos complexos de vanádio **1** e **2** e no uso de micro-ondas, altamente ativos em tempos reacionais muito curtos (tipicamente 30 minutos) na preparação de cetonas por oxidação peroxidativa de álcoois secundários.

De facto, os complexos de vanádio da presente invenção exibem uma atividade catalítica notável, sob condições moderadas (até 80 °C) e ambientalmente toleráveis, para aquela oxidação. São, assim, necessários apenas em muito pequenas quantidades, o que é favorável relativamente a outros exemplos acima descritos.

3. Descrição técnica

A invenção consiste na obtenção de novos oxo-complexos de vanádio com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidróxi-benzoil-hidrazona (H_2L) e 8-hidróxi-quinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) como catalisadores eficientes e seletivos da oxidação peroxidativa de álcoois secundários às cetonas correspondentes, assistida por micro-ondas e na ausência de solventes.

As sínteses dos catalisadores foram realizadas ao ar. Os solventes e os reagentes foram adquiridos comercialmente (Aldrich) e usados da forma como foram recebidos. Os espectros de 1H e ^{51}V foram efetuados em dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$)

com um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker Avance II + 300 (UltraShield™ Magnet) ou Bruker 400 UltraShield à temperatura ambiente. Os desvios químicos (δ) são expressos em ppm relativamente ao $\text{Si}(\text{Me})_4$ (protão) ou $[\text{VOCl}_3]$ (^{51}V). Os espectros de infravermelhos (IV) foram traçados entre 4000 e 400 cm^{-1} num espectrofotômetro Bio-Rad FTS 3000MX ou Jasco FT/IR-430 em pastilhas de KBr sendo os números de onda dados em cm^{-1} . A espectrometria de massa por *electrospray* foi realizada num instrumento *ion-trap* (Varian 500-MS LC Ion Trap Mass Spectrometer) com fonte de *electrospray* (ESI^+ -MS). As soluções de etanol contendo os complexos foram continuamente introduzidas na fonte do espectrômetro de massa com um fluxo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. A temperatura do gás secante foi mantida a 350 °C e o diazoto usado como nebulizador a uma pressão de 35 psi. O varrimento foi efetuado entre $m/z = 100$ e 1200.

Os espectros de absorção de UV-Vis de soluções de acetonitrilo de **1** ($1,12 \times 10^{-5}$ M) e **2** ($1,03 \times 10^{-5}$ M) em células de quartzo de 1,00 cm, foram traçados à temperatura ambiente num espectrofotômetro Lambda 35 UV-Vis (Perkin -Elmer) com varrimentos na região de 200 - 1000 nm à velocidade de 240 nm min^{-1} .

Os produtos dos testes catalíticos foram analisados por cromatografia em fase gasosa (GC) utilizando um cromatógrafo gasoso FISIONS Instruments GC série 8000 com uma coluna capilar DB-624 (J&W) (detector FID) e o *software* Jasco-Borwin v.1.50. A temperatura de injeção foi de 240 ° C. A temperatura inicial foi mantida a 120 ° C durante 1 min, em seguida aumentada a 10 ° C / min até 200 ° C e mantida a esta temperatura durante 1 min. Foi utilizado hélio como gás de transporte. Análises de GC-MS foram realizadas utilizando um instrumento Perkin Elmer Clarus 600 C (hélio como gás de transporte). A voltagem de ionização foi de 70 eV. A cromatografia gasosa foi realizada no modo de

programação de temperatura, usando uma coluna SGE BPX5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Os produtos reacionais foram identificados por comparação dos seus tempos de retenção com os compostos de referência conhecidos, e por comparação dos seus espectros de massa com os padrões de fragmentação obtidos a partir da biblioteca espectral NIST armazenada no programa de computador do espectrômetro de massa.

A obtenção dos catalisadores [VO(hq)L] (**1**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V) e [VO(phen)L] (**2**), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-óxido-vanádio(IV) e a descrição do processo catalítico são indicadas com maior detalhe através de alguns exemplos que são meramente ilustrativos, não sendo de caráter limitativo do âmbito da presente invenção.

3.1 Exemplo de síntese dos complexos de oxovanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona (H₂L) e 8-hidroxiquinolina (hqH) ou 1,10-fenantrolina (phen) **1** e **2**.

[VO(hq)L] (1), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(quinolin-8-olato-N,O)-óxido-vanádio(V): A uma suspensão de H₂L [0,256 g (1,00 mmol)] em 30 mL de acetonitrilo foram adicionados 0,265 g (1,00 mmol) de [VO(acac)₂] e a mistura reacional foi submetida a refluxo durante 1 h num banho de óleo, ao ar. A esta mistura foram adicionados 0,145 g (1,00 mmol) de 8-hidroxiquinolina (hqH) e o refluxo foi continuado durante mais uma hora. A solução violeta escuro resultante foi filtrada e o filtrado foi

mantido ao ar, formando-se um precipitado. Em seguida foram isolados cristais simples de qualidade para difração de raios-X, lavados três vezes com acetonitrilo frio e secos ao ar. Rendimento: 76%. O complexo **1** foi caracterizado por espectroscopia de IV, espectrometria de massa, análise elementar e difração de raios-X (Tabela 1). $C_{23}H_{16}N_3O_5V$ requer: C, 59,37; H, 3,47; N, 9,03. Encontrado: 59,28; H, 3,39; N, 8,91. IV (pastilha de KBr; cm^{-1}): 1599 $\nu(C=N)$, 1257 $\nu(C-O)$ enólica, 1103 $\nu(N-N)$, 955 $\nu(V=O)$. RMN: 1H (DMSO- d_6), δ : 11,12 (s, 1H, OH), 8,59 (s, 2H, -CH=N), 8,26-6,78 (m, 14H, C_6H_4 e C_9H_6NO); ^{51}V (DMSO- d_6), δ : - 478. ESI $^+$, m/z : 466 [**1**+H] $^+$ (100%). λ_{max} (CH₃CN/ nm, (ϵ , L M $^{-1}$ cm $^{-1}$)): 552 (4,480), 331 (13,440), 273 (21,280), 240 (34,720).

Tabela 1 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto [VO(hq)L] (**1**).

Comprimento de ligação	
N1–V1	2,090 (3)
N3–V1	2,385 (3)
O1–V1	1,852 (3)
O2–V1	1,948 (3)
O4–V1	1,840 (3)
O10–V1	1,580 (3)

Ângulo de ligação			
O10–V1–O4	98,68 (14)	O1–V1–N1	83,44 (12)
O10–V1–O1	100,17 (15)	O2–V1–N1	75,38 (12)
O4–V1–O1	96,55 (12)	O10–V1–N3	171,66 (14)
O10–V1–O2	95,99 (14)	O4–V1–N3	75,44 (11)
O4–V1–O2	98,74 (12)	O1–V1–N3	86,51 (13)
O1–V1–O2	155,76 (13)	O2–V1–N3	79,30 (12)
O10–V1–N1	102,94 (14)	N1–V1–N3	82,65 (12)
O4–V1–N1	158,05 (13)		

[VO(phen)L] (2), (2-hidroxi-N-[(2-oxifenil)metileno]benzenocarboidrazonato)-(1,10-fenantrolina)-oxido-vanádio(IV): Este complexo foi isolado na forma de cristais laranja avermelhados utilizando o procedimento adotado na preparação de **1** mas com 1,10-fenantrolina (phen) em vez de 8-hidroxiquinolina (hqH). Rendimento 72 %. O complexo **2** foi caracterizado por espectroscopia de IV, espectrometria de massa, análise elementar e difração de raios-X (Tabela 2). $C_{26}H_{18}N_4O_4V$ requer: C, 62,28; H, 3,62; N, 11,17. Encontrado: 61,96; H, 3,56; N, 11,09. IV (pastilha de KBr; cm^{-1}): 1603 $\nu(C=N)$, 1252 $\nu(C-O)$ enólica, 1056 $\nu(N-N)$, 961 $\nu(V=O)$. ESI⁺: m/z 502 [**2**+H]⁺ (100%). λ_{max} (CH₃CN/ nm (ϵ , L M⁻¹ cm⁻¹)): 701 (41,2), 412 (15,600), 351 (18,540), 269 (45,320).

Tabela 2 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto [VO(phen)L] (**2**).

Comprimento de ligação			
Plano A		Plano B	
N1-V1	2,029(10)	N5-V2	2,005(11)
N3-V1	2,348(11)	N7-V2	2,316(11)
N4-V1	2,157(9)	N8-V2	2,124(11)
O1-V1	1,927(8)	O4-V2	1,999(13)
O2-V1	2,027(9)	O5-V2	2,001(11)
O10-V1	1,558(9)	O20-V2	1,604(10)
Ângulo de ligação			
O10-V1-O1	103,1(4)	O20-V2-O5	101,3(5)
O10-V1-O2	98,3(4)	O20-V2-O4	99,5(6)
O1-V1-O2	155,9(4)	O5-V2-O4	156,5(4)
O10-V1-N1	107,5(4)	O20-V2-N5	105,4(5)
O1-V1-N1	86,4(4)	O5-V2-N5	81,9(5)
O2-V1-N1	76,6(4)	O4-V2-N5	82,2(5)
O10-V1-N4	92,4(5)	O20-V2-N8	94,5(5)
O1-V1-N4	93,0(3)	O5-V2-N8	96,0(4)
O2-V1-N4	97,1(3)	O4-V2-N8	93,0(5)
N1-V1-N4	159,7(5)	N5-V2-N8	160,0(5)
O10-V1-N3	165,5(4)	O20-V2-N7	166,7(4)
O1-V1-N3	81,7(3)	O5-V2-N7	82,3(4)
O2-V1-N3	80,3(4)	O4-V2-N7	79,9(4)
N1-V1-N3	86,3(4)	N5-V2-N7	87,8(4)
N4-V1-N3	73,5(4)	N8-V2-N7	72,3(4)

3.2 Exemplos dos estudos de atividade catalítica

3.2.1 Oxidação peroxidativa assistida por micro-ondas de álcoois secundários às respectivas cetonas: Num tubo cilíndrico de *pyrex* do reator de micro-ondas CEM Discover foi colocado o substrato (álcool) (5 mmol), solução aquosa a 70% de hidroperóxido de

terc-butilo (TBHP, 10 mmol) e 1-100 μmol (0,02 - 2 % mol vs. substrato) de catalisador **1** ou **2**. O sistema foi fechado, colocado sob agitação e irradiação de micro-ondas durante 15-60 min., a 80 °C, à potência de 25 W. Após a reação, deixou-se a mistura reacional arrefecer até à temperatura ambiente.

3.2.2 Análise por cromatografia gasosa: A mistura resultante da reação foi tratada com 5 mL de acetonitrilo e 300 μL de padrão interno (ex., benzaldeído). Foi agitada durante 10 min e, após repouso, foi retirada uma amostra (1 μL) a partir da fase orgânica e analisada por GC usando o método do padrão interno.

Tabela 3 - Oxidação de álcoois secundários selecionados catalisada pelos complexos **1** e **2**.^a

Catalisador	Substrato	Tempo reacional (h)	Rendimento ^b (%)	TON ^c (TOF (h ⁻¹)) ^d
1	1-feniletanol	0,5	99,3	497 (993)
	1-feniletanol ^e	0,5	36,3	1,8x10 ³ (3,6 x 10 ³)
	1-feniletanol ^f	0,5	90,9	46 (91)
	ciclohexanol	0,5	30,3	151 (303)
	ciclohexanol ^e	0,5	12,3	615 (1,2 x 10 ³)
	ciclohexanol ^f	0,5	30,1	15 (30)
2	1-feniletanol	0,5	86,4	432 (863)
	ciclohexanol	0,5	35,4	177 (354)

^a Condições reacionais: 5 mmol de substrato, 10 μmol de catalisador **1** ou **2** (0,2 % mol vs. substrato), 10 mmol de TBHP (2 eq., 70 % em H₂O), 80 °C, 30 minutos com irradiação de micro-ondas (25 W). ^b Baseado nas análises por cromatografia gasosa, moles de cetona por 100 moles de álcool, 100% de seletividade em todos os casos. ^c Número de ciclos catalíticos = número de moles de cetona por mole de catalisador. ^d Frequência de ciclos catalíticos = TON por hora (valores entre

parêntesis). ^e Foram utilizados 1 µmol (0,02 % mol vs. substrato) de **1**. ^f Foram utilizados 100 µmol (2 % mol vs. substrato) de **1**.

Todos os catalisadores são notavelmente ativos e seletivos na oxidação por hidroperóxido de *tert*-butilo de álcoois secundários a cetonas, assistida por micro-ondas.

De salientar ainda que aquelas atividade e seletividade notórias ocorrem na ausência de qualquer solvente adicionado, como ilustrado na Tabela 3.

REFERÊNCIAS

- [1] J.-E. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, (2004) pp. 83-118.
- [2] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [3] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
- [4] R.A. Smiley, H.L. Jackson, *Chemistry and the Chemical Industry*, CRC Press, (2002).
- [5] G. Tojo, M. Fernández, *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice*, Springer, New York, (2006).
- [6] G. Rothenberg, H. Wiener, Y. Sasson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 136 (1998) 253.
- [7] J. Singh, M. Sharma, M. Chhibber, J. Kaur, G.L. Kad, *Synth. Commun.* 30 (2000) 3941.
- [8] M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph 186, Washington, DC, 1990. [9] I.E. Markó, P.R. Giles, M. Tsukazaki, S.M. Brown, C.J. Urch, *Science* 274 (1996) 2044.

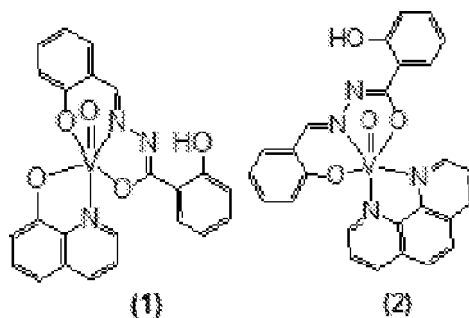
- [10] G. Rothenberg, L. Feldberg, H. Wiener, Y. Sasson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1998) 2429.
- [11] R. Chakrabarty, P. Sarmah, B. Saha, S. Chakravorty, B.K. Das, Inorg. Chem. 48 (2009) 6371.
- [12] I.E. Markó, A. Gautier, R. Dumeunier, K. Doda, F. Philippart, S.M. Brown, C.J. Urch, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1588.
- [13] S.S. Stahl, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 3400.
- [14] G.-J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Science 287 (2000) 1636.
- [15] Y. Uozumi, R. Nakao, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 194.
- [16] D.S. Bailie, G.M.A. Clendenning, L. McNamee, M.J. Muldoon, Chem. Commun. 46 (2010) 7238.
- [17] D. Sloboda-Rozner, P.L. Alsters, R. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 5280.
- [18] V.R. Choudary, D.K. Dumbre, B.S. Uphade, V.S. Narkhede, J. Mol. Catal. A: Chem. 215 (2004) 129.
- [19] J. Boudreau, M. Doucette, A.N. Ajjou, Tetrahedron Lett. 47 (2006) 1695.
- [20] M. Sutradhar, N.V. Shvydkiy, M.F.C. Guedes da Silva, M.V. Kirillova, Y.N. Kozlov, A.J. L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, Dalton Trans. 42 (2013) 11791.
- [21] M. Sutradhar, M.V. Kirillova, M.F.C. Guedes da Silva, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, Inorg. Chem. 5 (2012) 11229.
- [22] S. Gupta, M.V. Kirillova, M.F.C. Guedes da Silva, A. J.L. Pombeiro, Appl. Cat. A: Gen 460-461 (2013) 82.
- [23] G.B. Shul'pin, Dalton Trans. 42 (2013) 12794.
- [24] A. Dewan, T. Sarma, U. Bora, D.K. Kakati, Tetrahedron Lett., 52 (2011) 2563.
- [25] J.A.L. Silva, J.J.R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Cord. Chem. Rev. 255 (2011) 2232.

- [26] J.A.L. Silva, J.J.R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Cord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2388.
- [27] S. Kodama, Y. Ueta, J. Yoshida, A. Nomoto, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, *Dalton Trans.* (2009) 9708.
- [28] M. Bonchio, O. Bortolini, V. Conte, S. Primon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 763.
- [29] P.J. Figiel, J.M. Sobczak, J.J. Ziółkowski, *Chem. Commun.* 4 (2004) 244.
- [30] A.T. Radosevich, C. Musich, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1090.
- [31] B.N. Wigington, M.L. Drummond, T.R. Cundari, D.L. Thorn, S.K. Hanson, S.L. Scott, *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 14981.
- [32] B. Chen, X. Huang, B. Wang, Z. Lin, J. Hu, Y. Chi, C. Hu, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 4408.
- [33] S. Verma, M. Nandi, A. Modak, S.L. Jain, A. Bhaumik, *Adv. Synth. Catal.*, 353 (2011) 1897.
- [34] H.P. Mungse, S. Verma, N. Kumar, B. Sain, P. Khatri, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 5427.
- [35] S.-S. Wang, Z. Popovic, H.-H. Wu, Y. Liu, *ChemCatChem*, 3 (2011) 1208.

Lisboa, 9 de junho de 2014

REIVINDICAÇÕES

1ª Complexos de vanádio(IV-V) com ligandos derivados de salicilaldeído-2-hidroxibenzoil-hidrazona e 8-hidroxiquinolina ou 1,10-fenantrolina caracterizados por apresentarem as seguintes fórmulas de estrutura:



2ª Uso dos compostos de fórmulas **1** e **2**, caracterizado pela sua aplicação como catalisadores para a oxidação peroxidativa de álcoois secundários às respectivas cetonas.

3ª Processo de oxidação peroxidativa de álcoois secundários às respectivas cetonas caracterizado pela utilização dos compostos de fórmulas **1** e **2** como catalisadores, e pela aplicação de irradiação de micro-ondas à mistura reacional.

4ª Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela ausência de qualquer solvente orgânico ou outro aditivo.

5ª Processo de acordo com as reivindicações 3 e 4, caracterizado pela aplicação de hidroperóxido de *terc*-butilo como agente oxidante.

Lisboa, 9 de junho de 2014