

Heron Vrubel

**DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA FUNDAMENTAL DO MOLIBDÊNIO NA
MODELAGEM BIOMIMÉTICA FUNCIONAL DE MOLIBDOENZIMAS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Co-Orientadora: Prof.^a Dr^a Shirley Nakagaki

CURITIBA

2007

“The strongest arguments prove nothing so long as the conclusions are not verified by experience. Experimental science is the queen of sciences and the goal of all speculation.”

Roger Bacon (1214-1294)

Agradecimentos

Ao professor Fábio Nunes pela inestimável orientação, amizade e grande oportunidade de crescimento intelectual.

A professora Shirley Nakagaki pela co-orientação, amizade e imensa contribuição à minha formação acadêmica.

Ao meu amigo Vitor Hugo, que acompanhou durante a iniciação científica grande parte do desenvolvimento deste trabalho e cuja ajuda foi de imenso valor.

A minha amiga Angela, com a qual dividi diversas experiências de sucesso e frustrações durante o trabalho experimental.

Aos meus amigos Dayane, Kelly, Guilherme, Monique, Matilte, Fabiana, Silvana, Clóvis, Fábio, Fernanda e Núbia pelos excelentes momentos vividos deste o meu ingresso na iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma pela colaboração é inestimável apoio ao nosso grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner pela contribuição com a determinação da estrutura cristalográfica.

A Prof^a. Dr^a Kátia J. Ciuffi pela contribuição com as análises térmicas.

Ao Paulo Andrade, pelos excelentes serviços de hialotecnia.

A Prof^a Dr^a Sueli M. Dreschel e ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer pelas contribuições durante o exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner e ao Prof. Dr. Alfredo R. Marques de Oliveira pela participação na banca de argüição da defesa desta dissertação.



Sumário

Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras.....	x
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1 Molibdênio – Um breve histórico.....	1
1.2 Abundância e Obtenção.....	1
1.3 O molibdênio no meio biológico.....	2
1.4 Modelos Bioinorgânicos das Molibdoenzimas.....	5
1.5 O Processo Halcon.....	8
1.5 Desafios no Desenvolvimento da Química do Molibdênio.....	9
2. Objetivos.....	11
3. Parte Experimental.....	12
3.1 Condições de Atmosfera Inerte.....	12
3.2 Instrumental.....	12
3.2.1 Análise Elementar:.....	12
3.2.2 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho:.....	12
3.2.3 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis):.....	13
3.2.4 Análise de Cromatografia Gasosa:.....	13
3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):.....	13
3.2.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):.....	13
3.2.7 Análise termogravimétrica.....	13
3.2.8 Difractometria de Raios-X de monocristal.....	13

3.2.9 Difractometria de Raios-X de pó	14
3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
3.3 Reagentes Utilizados	14
3.4 Sínteses Orgânicas	15
3.4.1 Síntese do ligante bis-salicilaldeídoetilenodiamina (H_2Salen_{amin}):.....	15
3.4.2 Síntese do ligante bis-salicilaldeídofenilenodiamina ($H_2Salphen_{amin}$):.....	16
3.4.3 Síntese do ciclo-hexeno:	18
3.4.4 Síntese do 1,2-trans-ciclo-hexanodiol:	19
3.4.5 Síntese do ácido adípico:	20
3.4.6 Síntese do óxido de trifenilfosfina:.....	20
3.4.7 Preparo de uma solução de H_2O_2 em terc-butanol:	21
3.5 Síntese dos complexos.....	22
3.5.1 Síntese do Molibdato de Sódio - Na_2MoO_4 :	22
3.5.2 Síntese do cis- $[MoO_2(acac)_2]$:.....	22
3.5.3 Síntese do $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$:.....	23
3.5.4 Síntese do $[MoO_2Cl_2(DMF)_2]$:.....	24
3.5.5 Síntese do $[MoO_2Cl_2(PPh_3O)_2]$:.....	25
3.5.6 Síntese do $[Mo_2O_3(acac)_4]$:	25
3.5.7 Síntese do $K_3[MoCl_6]$:.....	26
3.5.8 Síntese do $[Mo(acac)_3]$:.....	27
3.5.9 Síntese do mer- $[MoCl_3(py)_3]$:	27
3.5.10 Síntese do $[Mo_2(CH_3COO)_4]$:.....	28
3.5.11 Síntese do $[MoO_2Cl_2(phen)]$:.....	29
3.5.12 Síntese do $[MoO(O_2)Cl_2(DMSO)_2]$:.....	29

3.5.13 Síntese do $[\text{MoO}_2(\text{Salen}_{\text{amin}})]$:	30
3.5.14 Síntese do $[\text{MoO}_2(\text{Salphen}_{\text{amin}})]$:	30
3.6 Preparação dos catalisadores heterogêneos à base de molibdênio.	30
3.6.1 Síntese do catalisador I:	32
3.6.2 Síntese do catalisador II:	33
3.6.3 Síntese do catalisador III:	33
3.6.3 Síntese do sólido controle :	33
3.7 Oxidação catalítica do ciclo-hexeno	34
3.7.1 Preparação do oxidante terc-butilhidroperóxido:	34
3.7.2 Ensaios de catálise:	35
3.8 Desproporcionamento catalítico da hidrazina	37
3.8.1 Ensaio de catálise de desproporcionamento da hidrazina:	37
4. Análise dos resultados	39
4.1 Síntese dos complexos:	39
4.2 Análise elementar dos compostos preparados.	44
4.3 Difractometria de raios-X de monocristal.	45
4.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	47
4.4.1 $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$:	47
4.4.2 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$	48
4.4.3 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$:	50
4.4.4 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$	51
4.4.5 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$	51
4.4.6 $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$	52
4.4.6 mer- $[\text{MoCl}_3(\text{py})_3]$	53

4.4.7 [Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄]	53
4.4.8 [MoO ₂ Cl ₂ (phen)]	54
4.4.9 [MoO ₂ (Salen _{amin})]	55
4.4.10 [MoO ₂ (Salphen _{amin})]	55
4.4.11 Catalisadores heterogêneos	56
4.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	57
4.5.1 Molibdênio(V) - [Mo ₂ O ₃ (acac) ₄]	57
4.5.2 Molibdênio(III) - K ₃ [MoCl ₆] e [MoCl ₃ (py) ₃]	59
4.6 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	61
4.5.1 [MoO ₂ (acac) ₂]	61
4.5.2 [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂]	61
4.5.3 [MoO(O ₂)Cl ₂ (DMSO) ₂]	62
4.5.4 [MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂]	63
4.5.5 [MoO ₂ Cl ₂ (PPh ₃ O) ₂]	64
4.5.6 [Mo ₂ O ₃ (acac) ₄]	65
4.5.7 K ₃ [MoCl ₆]	65
4.5.7 [Mo(acac) ₃]	66
4.5.8 [MoCl ₃ (py) ₃]	67
4.5.9 [Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄]	67
4.5.10 [MoO ₂ Cl ₂ (phen)]	67
4.5.11 [MoO ₂ (Salen _{amin})]	68
4.5.12 [MoO ₂ (Salphen _{amin})]	69
4.6 Análise Térmica	69
4.7 Difractometria de raios-X de pó	71

4.8 Microscopia eletrônica de varredura	71
4.9 Oxidação catalítica do ciclo-hexeno	72
4.9.1 Reciclabilidade dos catalisadores heterogêneos:	77
4.10 Desproporcionamento catalítico da hidrazina:	79
5. Considerações Finais	85
6. Referências Bibliográficas	88
Anexo 1 - Fórmula para Determinação da Concentração do TBHP Através da Técnica de ^1H RMN	93
Anexo 2 - Dados Cristalográficos Completos para o Complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$	94
Anexo 3 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos Catalisadores Heterogêneos	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumo das condições experimentais para oxidação do ciclo-hexeno	36
Tabela 2 - Resumo dos resultados de análise elementar dos compostos preparados	45
Tabela 3 - Principais distâncias de ligação no complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$	46
Tabela 4 - Resultados para os ensaios de oxidação do ciclo-hexeno	73

Lista de Figuras

Figura 1 -	Carl Wilhelm Scheele.	1
Figura 2 -	Esquema da extração e produção dos derivados de molibdênio.	2
Figura 3 -	Modelo do cofator FeMoco da nitrogenase.	3
Figura 4 -	Cofator Mo-Pterina.	4
Figura 5 -	Esquema da reação de oxidação da xantina catalisada pela xantina-oxidase.	4
Figura 6 -	Fritz Haber em 1918.	5
Figura 7 -	Complexo [(HIPTN ₃ N)Mo(N ₂)].	6
Figura 8 -	Esquema do ciclo catalítico da DMSO redutase.	7
Figura 9 -	Processo industrial de produção do óxido de propileno baseado na reação da clorohidrina.	8
Figura 10 -	Esquema de produção do óxido de propileno pelo processo Halcon.	9
Figura 11 -	Esquema da síntese do ligante H ₂ Salen _{amin} .	16
Figura 12 -	Esquema da síntese do ligante H ₂ Salphen _{amin} .	17
Figura 13 -	Mecanismo da reação de eliminação do ciclo-hexanol catalisada por ácido	18
Figura 14 -	Esquema da reação de hidrólise do TEOS.	31
Figura 15 -	Processos de condensação por eliminação de água ou de álcool.	31
Figura 16 -	¹ H RMN da solução de TBHP em tolueno.	35
Figura 17 -	Reação de epoxidação do ciclo-hexeno pelo TBHP.	35
Figura 18 -	Aparato utilizado na reação de desproporcionamento da hidrazina.	37
Figura 19 -	Diagrama das sínteses executadas.	44
Figura 20 -	Representação ORTEP do complexo [MoO(O ₂)Cl ₂ (DMSO) ₂].	46
Figura 21 -	Espectros de infravermelho de: a) 2,4-pentanodiona; b) Na(acac); c) [MoO ₂ (acac) ₂].	48
Figura 22 -	Espectros de infravermelho de: a) DMSO; b) [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂]; c) MoO(O ₂)Cl ₂ (DMSO) ₂].	49
Figura 23 -	Espectros de infravermelho de: a) DMF; b) [MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂].	50
Figura 24 -	Espectros de infravermelho de: a) PPh ₃ O; b) [MoO ₂ Cl ₂ (PPh ₃ O) ₂].	51
Figura 25 -	Espectros de infravermelho de: a) [MoO ₂ (acac) ₂]; b) [Mo ₂ O ₃ (acac) ₄].	52

Figura 26 - Espectros de infravermelho de: a)Na(acac); b)[Mo(acac) ₃].	52
Figura 27 - Espectros de infravermelho de: a)piridina; b) <i>mer</i> -[MoCl ₃ (py) ₃].	53
Figura 28 - Espectro de infravermelho do complexo [Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄].	54
Figura 29 - Espectros de infravermelho de: a)1,10-fenantrolina; b)[MoO ₂ Cl ₂ (phen)].	54
Figura 30 - Espectros de infravermelho de: a)H ₂ Salen _{amin} ; b)[MoO ₂ (Salen _{amin})].	55
Figura 31 - Espectros de infravermelho de: a)H ₂ Salphen _{amin} ; b)[MoO ₂ (Salphen _{amin})].	56
Figura 32 - Espectros de infravermelho dos catalisadores a) sólido controle; b)I.	56
Figura 33 - Espectro de RPE do complexo [Mo ₂ O ₃ (acac) ₄] em diclorometano à temperatura ambiente.	58
Figura 34 - Espectro de RPE de uma solução do complexo [MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂] em THF exposta durante uma semana à luz.	59
Figura 35 - Espectro de RPE do complexo K ₃ [MoCl ₆] no estado sólido à 77K.	60
Figura 36 - Espectro de RPE do complexo <i>mer</i> -[MoCl ₃ (py) ₃] em solução de diclorometano à temperatura ambiente.	60
Figura 37 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ (acac) ₂].	61
Figura 38 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂].	62
Figura 39 - Espectros eletrônicos obtidos para o complexo [MoO(O ₂)Cl ₂ (DMSO) ₂].	63
Figura 40 - Espectros eletrônicos dos complexos [MoO(O ₂)Cl ₂ (DMSO) ₂] e [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂].	63
Figura 41 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂].	64
Figura 42 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ Cl ₂ (PPh ₃ O) ₂].	64
Figura 43 - Espectro eletrônico do complexo [Mo ₂ O ₃ (acac) ₄].	65
Figura 44 - Espectros eletrônicos obtidos para o complexo K ₃ [MoCl ₆].	66
Figura 45 - Espectros eletrônicos obtidos para o complexo [Mo(acac) ₃].	66
Figura 46 - Espectro eletrônico do complexo <i>mer</i> -[MoCl ₃ (py) ₃].	67
Figura 47 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ Cl ₂ (phen)].	68
Figura 48 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ (Salen _{amin})].	68
Figura 49 - Espectro eletrônico do complexo [MoO ₂ (Salphen _{amin})].	69
Figura 50 - Análise térmica para os catalisadores heterogêneos preparados.	70
Figura 51 - Difratograma obtido para o catalisador I.	71

Figura 52 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores preparados.	72
Figura 53 -	Esquema de condensação entre um grupo silanol e a espécie MoO_2Cl_2 .	73
Figura 54 -	Ciclo catalítico para oxidação do ciclo-hexeno promovida pelo TBHP na presença dos catalisadores heterogêneos de molibdênio.	77
Figura 55 -	Resultados de reciclagem para os catalisadores heterogêneos.	78
Figura 56 -	Espectro eletrônico do indofenol.	80
Figura 57 -	Espectro de RMN de ^1H do 3,5-dimetilpirazol em CDCl_3 .	81
Figura 58 -	Espectro de infravermelho do sólido MoH_5NO_4 .	82
Figura 59 -	Ciclo de desproporcionamento catalítico proposto.	83

Resumo

O molibdênio é um elemento traço essencial à vida e pode ser encontrado em praticamente toda a biosfera. Presente no cofator da enzima nitrogenase é responsável pela redução da molécula de N_2 e sua fixação na crosta terrestre. Em outras enzimas, atua nas reações de transferência de átomos de oxigênio entre os mais diversos substratos. Neste trabalho, foi explorada a síntese de diversos complexos de molibdênio nos estados de oxidação VI, V, III e II, sendo que a maior parte deles teve sua síntese otimizada, com a melhoria de rendimentos, maior pureza dos produtos e simplificação no procedimento de preparo. Os diversos compostos sintetizados foram caracterizados através das técnicas de análise elementar, espectroscopias eletrônica, vibracional, de ressonância magnética nuclear e de ressonância paramagnética eletrônica.

O peroxo-complexo inédito $[MoO(O_2)Cl_2(DMSO)_2]$ foi preparado e teve a sua estrutura cristalina determinada através da técnica de difratometria de raios-X. Três catalisadores heterogêneos foram preparados e suas atividades catalíticas na reação de oxidação do ciclo-hexeno pelo terc-butil hidroperóxido foi estudada em condições de reação otimizadas.

Neste trabalho foi estudada também a reação catalítica entre o complexo $[MoO_2(acac)_2]$ e a hidrazina. Foram isolados, identificados e caracterizados alguns produtos e intermediários desta reação tornando possível propor um ciclo catalítico para auxiliar na compreensão do mecanismo da reação.

Abstract

Molybdenum is a trace element essential to life and can be found in almost all biosphere. It's found in the nitrogenase's cofactor where it's responsible for the reduction of gaseous N_2 and it's fixation in the crust of the Earth. The other molybdoenzymes act in oxygen atom transfer reactions to several substrates. In the present work, we explore the synthesis of several molybdenum complexes in oxidation states VI, V, III and II. Nearly all the procedures were modified producing better yields, products with high purity and simplification of synthetic procedures. The several compounds synthesized were characterized by elemental analysis, electronic, vibrational, nuclear magnetic resonance and electronic paramagnetic resonance spectroscopies.

The new peroxo-molybdenum complex $[MoO(O_2)Cl_2(DMSO)_2]$ was prepared and it's crystallographic structure was determined. Three heterogeneous catalysts were prepared and their activity towards the oxidation reaction of cyclohexene by tert-butyl hydroperoxide was studied.

We have also observed the reaction between $[MoO_2(acac)_2]$ and hydrazine, which proved to be catalytic. We've isolated, identified and characterized some products and intermediates of this reaction, allowing the proposition of a catalytic cycle and a better understanding of the mechanism of the reaction.

1. Introdução

1.1 Molibdênio - Um breve histórico

Em 1778 o químico sueco Carl Wilhelm Scheele estudava as propriedades de um mineral conhecido como molibdenita (do grego *molybdos* - como o chumbo). Fazendo reagir este mineral com ácido nítrico, observou o aparecimento de uma nova substância, um composto branco e insolúvel em água, que se dissolvia em soluções alcalinas e poderia ser re-precipitado destas soluções mediante a adição de ácido nítrico. Ele denominou esta nova substância de ácido molíbdico, e disse ser este um derivado de um elemento até então desconhecido o qual denominou de *Molybdenum*.



Figura 1: Carl Wilhelm Scheele.

Quatro anos depois, em 1782, Peter Jacob Hjelm isolou pela primeira vez o elemento na sua forma metálica, através da redução do ácido molíbdico com grafite. Após esta descoberta o elemento foi pouco estudado, talvez pela sua inércia, pois o metal não é atacado mesmo por ácidos concentrados e dissolve-se apenas em uma mistura de ácidos fluorídrico e nítrico concentrados ou em soluções de peróxido de hidrogênio.

No séc. XIX descobriu-se que quando adicionado ao aço, o molibdênio lhe confere extrema dureza, mesmo quando este é aquecido a altas temperaturas. Atualmente a indústria do aço consome 75% da produção mundial de molibdênio.

1.2 Abundância e Obtenção

A produção mundial de molibdênio no ano de 2006 foi de 179.000 toneladas¹. Dentre os maiores produtores destacam-se os EUA (33,8%), China (22,9%) e Chile

¹ U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2007.

(21,6%). A principal fonte do metal é o mineral molibdenita (MoS_2), porém o molibdênio também é obtido em grandes quantidades como subproduto da extração do cobre.

O processo de extração consiste na ustulação do mineral molibdenita resultando na obtenção do óxido MoO_3 . Em seguida o óxido é solubilizado em uma solução de hidróxido de amônio - o que permite a separação dos componentes insolúveis - e então reprecipitado na forma do óxido hidratado ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) através da reação com ácido nítrico. Depois desta etapa diversas reações podem ser efetuadas conforme ilustrado na **Figura 2**.

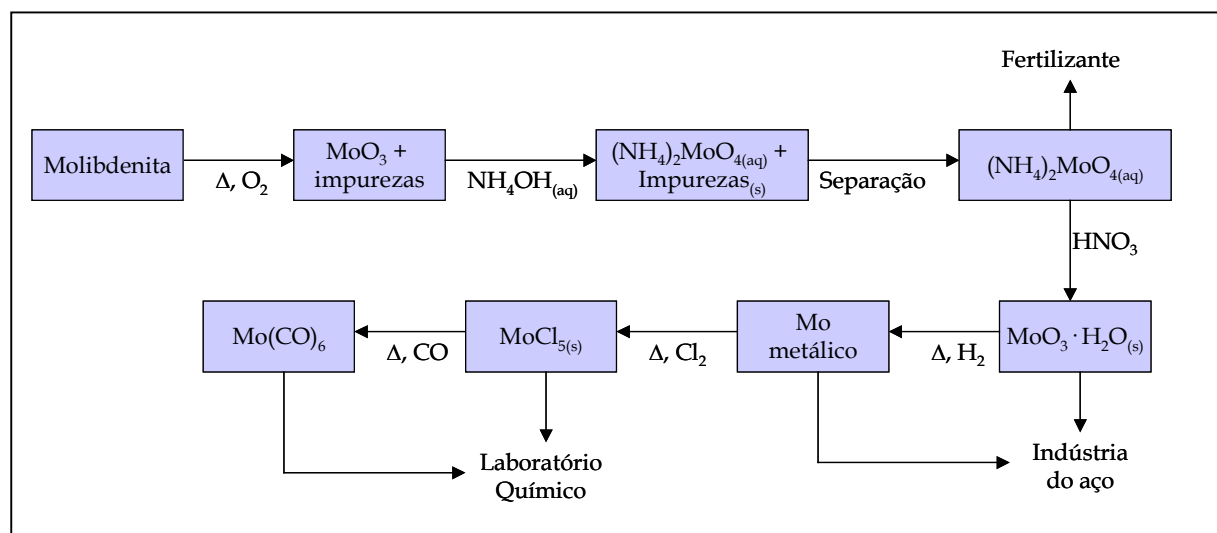


Figura 2: Esquema da extração e produção dos derivados de molibdênio.

1.3 O molibdênio no meio biológico

Enzimas contendo molibdênio já foram isoladas de praticamente toda a biosfera, desde simples bactérias até o homem. Estas enzimas catalisam reações de oxi-redução do metabolismo do carbono, nitrogênio e enxofre², podendo ser divididas em duas classes: a primeira da qual faz parte apenas o complexo da nitrogenase, responsável pela redução do nitrogênio atmosférico até amônia e a segunda classe que engloba todas as demais molibdoenzimas, as quais catalisam

² McMaster, J.; Enemark, J. H.; *Curr. Opin. in Chem. Biol.*, 2, 201 (1998).

reações de hidroxilação e transferência de átomos de oxigênio entre os mais diversos substratos.

O complexo enzimático da nitrogenase é encontrado em diversos microorganismos, denominados diazotróficos, os quais podem ser encontrados livres no ambiente ou em associações simbióticas com plantas. Durante muito tempo acreditou-se que estes microorganismos continham um único tipo de nitrogenase, dependente de molibdênio. Entretanto, estudos da década de 80 confirmaram a existência de nitrogenases alternativas, formadas em condições de ausência de molibdênio³. Dessa forma, são conhecidas hoje, além da nitrogenase clássica de molibdênio, a vanádio-nitrogenase e a ferro-nitrogenase. Além disso, existe um quarto tipo de nitrogenase, caracterizado na bactéria termofílica *Streptomyces thermoautotrophicus*, cuja propriedade mais notável é a dependência de oxigênio e do radical superóxido (ambos nocivos para a maioria das nitrogenases) para a fixação altamente eficiente do nitrogênio⁴.

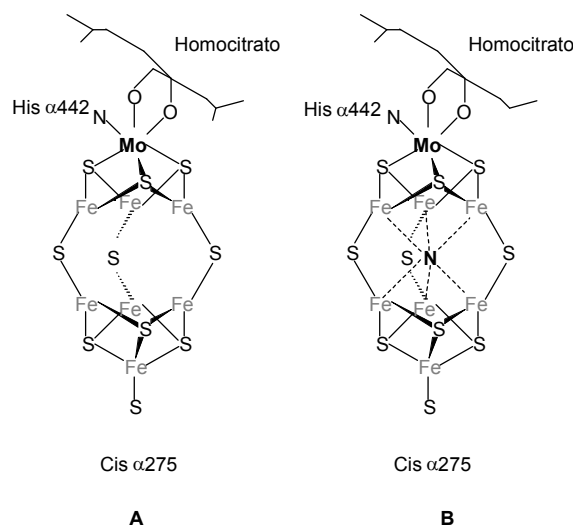


Figura 3: Modelo do cofator FeMoco da nitrogenase: **(A)** com resolução maior que 1.55 Å e **(B)** com resolução de 1.16 Å, relevando a presença de um átomo intersticial leve, possivelmente nitrogênio.

³ Bishop, P. E.; Jarlenski, D. M. L.; Hetherington, D. R.; *J. of Bacteriology*, 150, 3, 1244 (1982).

⁴ Ribbe, M.; Gadkari, D.; Meyer, O.; *J. Biol. Chem.*, 272, 26627 (1997).

A nitrogenase clássica consiste de uma ferro-proteína (Fe-proteína) e de uma molibdênio-ferro-proteína (MoFe-proteína). A Fe-proteína funciona como doadora de elétrons para a MoFe-proteína (que contém o cofator da enzima, FeMoco - **Figura 3**), num processo que requer muita energia com a hidrólise de 16 mol de MgATP para cada mol de N₂. A determinação da estrutura cristalográfica da MoFe-proteína permitiu uma visão mais detalhada da constituição da enzima e de seu provável sítio ativo⁵.

Em contraste com o cofator polimetálico encontrado na nitrogenase, as demais molibdoenzimas possuem seu sítio ativo muito mais simplificado. Algumas enzimas muito importantes como a xantina-oxidase, DMSO redutase, sulfito oxidase e nitrato redutase possuem em seu sítio ativo o cofator molibdopterina, representado na **Figura 4**.

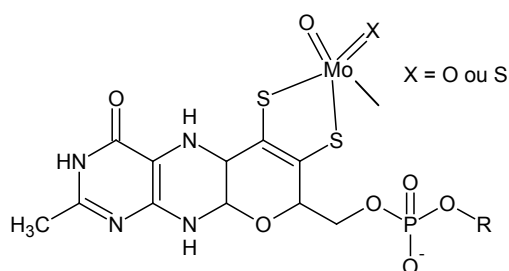


Figura 4: Cofator Mo-Pterina.

A xantina-oxidase catalisa a oxidação da xantina a ácido úrico (**Figura 5**), e sabe-se que o doador de oxigênio é a água. Estudos de RPE durante o processo catalítico indicaram a presença de molibdênio nos estados de oxidação IV, V e VI⁶.

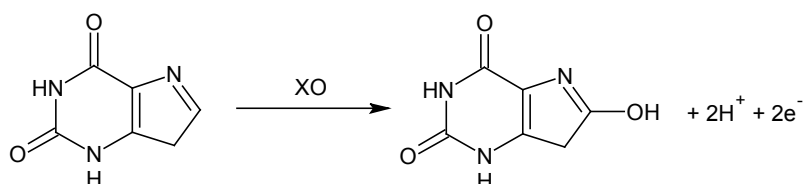


Figura 5: Esquema da reação de oxidação da xantina catalisada pela xantina-oxidase (XO).

⁵ Mayer, S. M.; Lawson, D. M.; Gormal, C. A.; Roe, S. M.; Smith, B. E.; **J. Mol. Biol.**, 292, 871 (1999).

⁶ Lippard, S. J.; Berg, J. M.; **Principles of Bioinorganic Chemistry**, University Science Books, 319 (1994).

1.4 Modelos Bioinorgânicos das Molibdoenzimas



Figura 6: Fritz Haber em 1918.

O processo industrial de produção de amônia foi desenvolvido em laboratório pelo químico alemão Fritz Haber e transposto para escala industrial pelo engenheiro químico Carl Bosch em 1909. O processo consiste na combinação entre os gases N_2 e H_2 sob pressões em torno de 200 atmosferas e temperaturas entre 450-500 °C na presença de um catalisador metálico. No desenvolvimento inicial do processo eram utilizados ósmio e urânio como catalisadores, os quais foram posteriormente substituídos por catalisadores à base de ferro. O catalisador é obtido pela redução de uma mistura de óxidos de ferro e outros elementos pelo hidrogênio, resultando em um sólido altamente poroso. Atualmente mais de 1% da produção mundial de energia é consumida no processo Haber-Bosch⁷.

Enquanto o homem se vale de condições drásticas para a produção de amônia o meio biológico realiza a fixação de nitrogênio sob condições brandas de temperatura e pressão, o que tem inspirado os químicos a criar sistemas modelo artificiais, que mimetizam a ação da nitrogenase e permitam a obtenção de amônia e outros substratos nitrogenados a custos mais baixos⁸.

Os trabalhos de Shilov^{9,10} são bons exemplos da química da fixação de N_2 . O aspecto único do trabalho de Shilov foi o desenvolvimento de sistemas que fixam N_2 em água/metanol (2-10% de água). Hidróxidos de Mo^{III} , V^{II} , Ti^{II} , Nb^{III} e Ta^{III} apresentam uma intensa atividade catalítica quando recém preparados na mistura de solventes. Este constitui um dos modelos funcionais mais simples e mais eficientes da nitrogenase, reduzindo N_2 até amônia, produzindo hidrazina como intermediário.

⁷ Schrock, R. R.; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103, 17087 (2006).

⁸ Nunes, F. S.; Raimondi, A. C.; Niedwieski, A. C.; *Quim. Nova*, 26, 872 (2003).

⁹ Shilov, A. E.; *J. Molec. Catal*, 41, (1987)

¹⁰ Shilov, A. E.; *Russ. Chem. Bull. Int*, 52, 2555 (2003).

Entretanto, poucos detalhes sobre o mecanismo da reação e espécies catalíticas ativas formadas foram estabelecidos.

Mais recentemente o modelo de Schrock¹¹ têm explorado a química de complexos mononucleares de molibdênio (III - VI) com ligantes trianiônicos do tipo triamidetoaminas (**Figura 7**). Estes complexos de molibdênio realizam a redução da molécula de dinitrogênio coordenada até amônia, usando 2,6-lutidínio como fonte de prótons e CrCp*₂ (decametilmoceno) como agente redutor. Além disso, apesar de lenta, a substituição da molécula de amônia coordenada por uma outra de N₂, ao final do processo, torna o ciclo verdadeiramente catalítico.

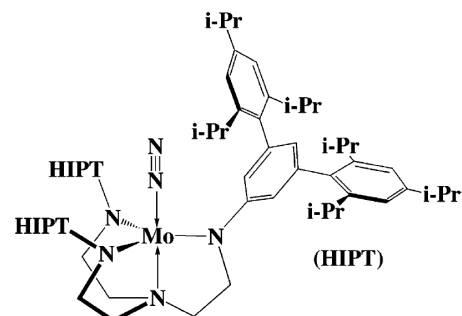


Figura 7: Complexo [(HIPTN₃N)Mo(N₂)].

O maior destaque nos trabalhos de Schrock é o fato de que a redução da molécula de dinitrogênio ocorre em um único centro de molibdênio, onde o menor estado de oxidação atingido durante o processo é o III, o que é mais esperado de ocorrer em processos biológicos. É importante ressaltar que os modelos de Shilov e Schrock são os dois únicos capazes de fixar nitrogênio de forma catalítica em condições brandas.

A molibdoenzima dimetilsulfóxido redutase é responsável pela redução do dimetilsulfóxido a dimetilsulfeto, substância que está relacionada com a nucleação de nuvens e a regulação do clima global¹². O substrato deriva da quebra do dimetilsulfonilpropionato (DMSP), principal osmólito das algas marinhas e relativamente abundante no meio ambiente¹³.

As bactérias do gênero *Rhodobacter sphaeroides* e *Rhodobacter capsulatus* possuem apenas um único cofator no complexo enzimático da DMSO redutase e que

¹¹ Schrock, R.R.; **Acc. Chem. Res.**, 38, 955 (2005).

¹² Rees, D. C.; Schindelin, H.; Kisker, C.; Hilton, Rajagopalan, J. K. V.; **Science**, 272, 1615 (1996).

¹³ Andreae, M. O.; **Limnol. Oceanogr.**, 25, 1054 (1980).

contém um átomo de molibdênio coordenado a dois anéis de pterina¹⁴. Na ausência de oxigênio e luz, estes microorganismos utilizam dimetilsulfóxido ou trimetilamina N-óxido como aceptores finais de elétrons em suas cadeias respiratórias. No processo, o meio prótico é o acceptor final de oxigênio gerando água (**Figura 8**).

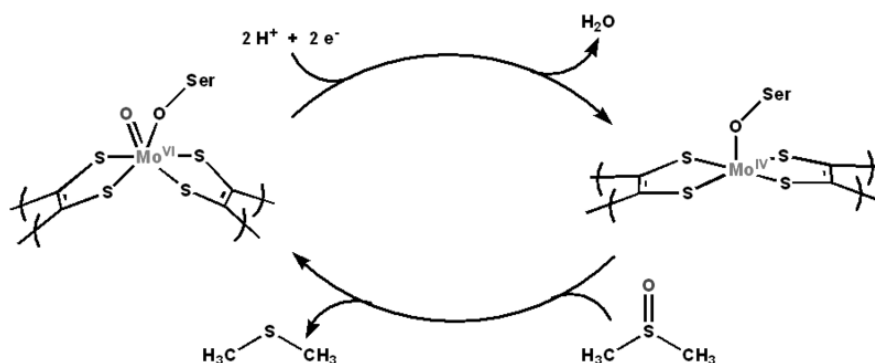
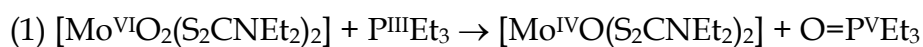


Figura 8: Esquema do ciclo catalítico da DMSO redutase.

O complexo $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, (onde S_2CNET_2 =dietilditiocarbamato) pode ser visto como um modelo bioinorgânico bastante simples da DMSO redutase¹⁵. Em uma primeira etapa o complexo pode ser reduzido com trietilfosfina (PEt_3) gerando o complexo $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$, sendo o oxigênio transferido para a fosfina, formando trietilfosfina-óxido (OPEt_3). Em uma segunda etapa o complexo de molibdênio (IV) reage com DMSO produzindo dimetilsulfeto e regenerando o complexo inicial, de forma a fechar o ciclo catalítico. As reações podem ser resumidas nas seguintes equações:



Neste modelo, a trietilfosfina serve tanto como fonte de elétrons como acceptora dos átomos de oxigênio. Esta habilidade de catalisar reações de oxidação de

¹⁴ Solomon, P. S.; Shaw, A. L.; Lane, I.; Hanson, G. R.; Palmer, T. McEwan, G. A.; **Microbiology**, 145, 1421 (1999).

¹⁵ Holm, R. H.; **Chem. Rev.**, 87, 1401 (1987).

diversos substratos tem chamado a atenção dos químicos para o desenvolvimento de catalisadores baseados em molibdênio que permitam a obtenção de produtos oxidados de alto valor agregado e de forma não agressiva ao meio ambiente.

1.5 O Processo Halcon

O óxido de propileno é um epóxido utilizado como intermediário na síntese de diversos produtos, sendo o principal o poliálcool-poliéter, amplamente utilizado na produção de poliuretanos. Até 1969 toda a produção mundial de óxido de propileno baseava-se na reação entre o propileno e uma mistura de cloro em água, gerando um intermediário cloridrina que era posteriormente hidrolisado com hidróxido de cálcio, gerando o epóxido e grandes quantidades de cloreto de cálcio dentre outros derivados clorados¹⁶. O processo industrial está resumido na **Figura 9**.

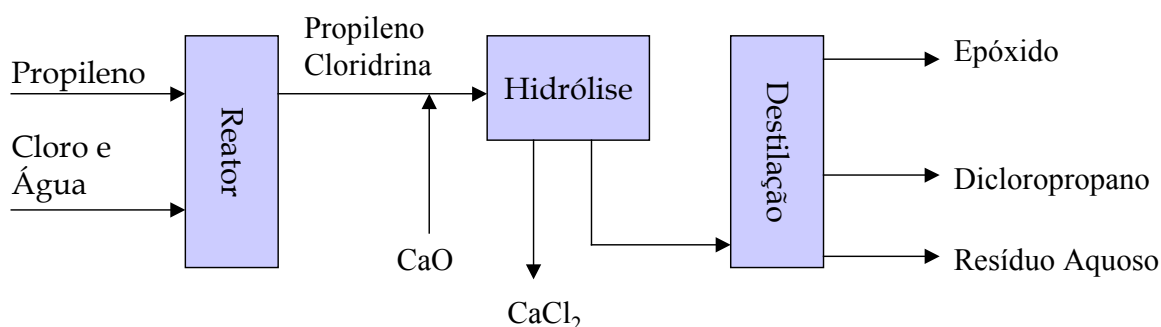


Figura 9: Processo industrial de produção do óxido de propileno baseado na reação da clorohidrina.

O processo Halcon¹⁷ (**Figura 10**) foi desenvolvido como uma alternativa ambientalmente correta ao processo clássico de obtenção do óxido de propileno. O processo Halcon utiliza o oxigênio do ar como oxidante, oxidando o etilbenzeno ao respectivo hidroperóxido, que por sua vez promove a epoxidação do propileno na presença de um catalisador homogêneo de molibdênio. O álcool gerado pela redução do hidroperóxido é então desidratado gerando estireno como co-produto da produção do epóxido.

¹⁶ Deubel, D. V.; Loschen, C.; Frenking, G.; **Topics Org. Chem.**, 12, 109 (2005)

¹⁷ J. Kollar (para Halcon International), **U.S. Patent**. 3.360.584 (1967).

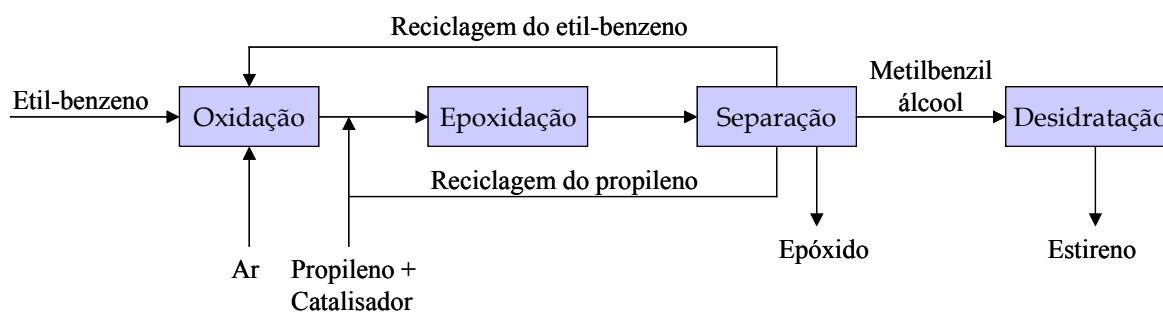


Figura 10: Esquema de produção do óxido de propileno pelo processo Halcon.

As vantagens do processo Halcon estão na diminuição da geração de resíduos e o uso do ar como oxidante. Entretanto os custos de implementação do processo são bastante elevados e é necessário fazer a separação do epóxido do álcool formado no final da reação¹⁸.

Numa época em que a natureza clama pela implementação de processos industriais menos agressivos, o desenvolvimento de catalisadores de molibdênio surge como uma alternativa para a substituição dos processos oxidativos baseados no uso estequiométrico de halogênios, dicromatos e permanganatos por processos catalíticos que empreguem oxidantes mais limpos como o oxigênio ou o peróxido de hidrogênio.

1.5 Desafios no Desenvolvimento da Química do Molibdênio

Uma das grandes dificuldades na preparação de complexos contendo molibdênio está na falta de materiais precursores simples, de baixa nuclearidade, fácil obtenção e de baixo custo. Os reagentes mais utilizados na síntese de complexos de molibdênio são o MoCl_5 e o $\text{Mo}(\text{CO})_6$. O primeiro é extremamente sensível a presença de oxigênio ou traços de umidade, sofrendo decomposição e liberando HCl. O hexacarbonil-molibdênio, apesar de mais estável, é extremamente tóxico, caro e usado geralmente na preparação do acetato de molibdênio (II)¹⁹.

¹⁸ Nijhuis, T. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Weckhuysen B. M.; **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 3447 (2006).

¹⁹ Stephenson, T. A.; Bannister, E.; Wilkinson, G.; **J. Chem. Soc.**, 2538 (1964).

A utilização de molibdato de sódio como material de partida para a preparação de outros complexos precursores surge como uma alternativa interessante ao uso do MoCl_5 e Mo(CO)_6 .

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento da química fundamental do molibdênio, explorando diferentes rotas para síntese de complexos. Temos interesse também na síntese de complexos modelos para aplicação em catálise redox, especialmente na mimetização funcional da nitrogenase e em reações de epoxidação.

Além disso, este trabalho tem por objetivos:

- Preparar e caracterizar por métodos de análise elementar, complexos simples de molibdênio do tipo -oxo e não -oxo, através de melhoramentos e simplificações de rotas já descritas na literatura, de forma a tornar sua preparação mais limpa, de bom rendimento e com a formação de menos subprodutos.
- Investigar a reatividade destes complexos frente a diferentes ligantes (N- e O-doadores), verificando se os complexos preparados anteriormente são bons precursores para síntese de complexos de molibdênio(II, III, V e VI).
- Estudar a reatividade dos complexos preparados na ativação do dinitrogênio ou hidrazina, buscando obter modelos bioinorgânicos funcionais mais simples da nitrogenase.
- Estudar as possíveis propriedades catalíticas dos complexos obtidos frente a reação de epoxidação do ciclo-hexeno, com ênfase no preparo de catalisadores heterogêneos de alta eficiência e seletividade.

3. Parte Experimental

3.1 Condições de Atmosfera Inerte

Quando necessário, as sínteses foram conduzidas sob atmosfera de argônio ou sob vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando-se técnicas de Schlenk ou ainda sob atmosfera de nitrogênio em um “glove-box” (Vacuum atmospheres). As demais preparações descritas foram efetuadas sob condições normais de laboratório.

3.2 Instrumental

3.2.1 Análise Elementar:

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no IQ-USP ou no Desert Analytics – Tucson, Arizona - USA. O teor de molibdênio foi determinado pela análise gravimétrica do óxido restante após a queima da amostra em mufla a 500°C . A massa de amostra utilizada na determinação gravimétrica foi da ordem de 0,5 grama e os ensaios realizados em duplicata. Em alguns casos o teor de molibdênio foi determinado por análise gravimétrica através da precipitação do metal com 8-hidroxiquinolina formando o complexo insolúvel $[\text{MoO}_2(\text{oxina})_2]$ conforme metodologia já descrita²⁰.

3.2.2 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho:

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bio-Rad – *Excalibur Series*, modelo FTS3500GX na região de 4000 à 400 cm^{-1} , com a amostra preparada em pastilhas de KBr.

²⁰ Vogel, A. I.; *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed., Wiley, New York (1961).

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis):

Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro HP-8952A utilizando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho óptico.

3.2.4 Análise de Cromatografia Gasosa:

As análises de cromatografia gasosa foram efetuadas em um cromatógrafo Shimadzu GC-17A montado com uma coluna capilar DB-WAX (polietileno glicol) de comprimento 30 m e diâmetro interno de 0,25 mm, com um detector de ionização de chama. Os cromatogramas foram obtidos diretamente em um microcomputador através de uma interface Shimadzu CBM-102 e tratados com o pacote de software Class-GC10.

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos com as amostras em solução, em um espectrofotômetro Bruker AVANCE de 400 MHz.

3.2.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):

As análises de RPE foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker ESP300-E de banda X ($\approx 9,75$ MHz).

3.2.7 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram efetuadas em um equipamento TA Instruments SDT Q 600 em fluxo de ar com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.8 Difractometria de Raios-X de monocristal

Um monocristal fixado em um fio de vidro foi submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$) com um difratômetro Bruker APEX II CCD,

com detector de área e radiação Mo-K α monocromatizada com monocromador de grafite.

3.2.9 Difractometria de Raios-X de pó

Os difratogramas foram coletados em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com uma fonte de Cu, $k_{\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$ e velocidade de varredura de $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$. O feixe de raios-X foram gerados com um potencial de aceleração de 40kV e uma corrente de 30 mA aplicada ao filamento do cátodo. A varredura foi feita de 3 à 60° (valores de 2θ).

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6360LV com uma voltagem de aceleração de 15 kV em vácuo de 5×10^{-6} torr. As amostras foram montadas em um suporte de alumínio circular de 3 cm de diâmetro por 1 cm de espessura com o uso de uma fita adesiva de dupla face. As amostras montadas foram metalizadas com ouro através de uma eletrodeposição sob vácuo de 0,1 torr.

3.3 Reagentes Utilizados

Acetona (Synth);	Carbonato de potássio (Synth);
Acetonitrila (Merck);	Ciclo-hexanol (Vetec);
Ácido ascórbico (Nuclear);	2-Ciclo-hexen-1-ol (Aldrich);
Ácido fórmico (Synth);	2-Ciclo-hexen-1-ona (Aldrich);
Ácido sulfúrico (Synth);	Ciclo-hexeno-óxido (Aldrich);
Ácidos clorídrico, acético, (Synth);	Cloreto de mercúrio (II) (Reagen);
Aldeído salicílico (Carlo Erba);	2,6-Diclorofenolindofenol (Nuclear);
Anidrido acético (Synth);	Diclorometano (Synth);
Boro-hidreto de sódio (Nuclear);	Dimetilformamida (Nuclear);

Dimetilsulfóxido (Synth);	2,4-pentanodiona (Vetec);
Estanho metálico 20 mesh (Synth);	Peróxido de hidrogênio 30% (Synth);
Etanol, metanol, isopropanol (Synth);	Piridina (Synth);
Éter etílico (Synth);	Sílica Gel 200-400 mesh (Aldrich);
Etilenodiamina (Nuclear);	Sulfato de cério (Merck);
Ferricianeto de potássio (Merck);	Sulfato de sódio (Merck);
Hidrazina hidratada (Acros);	Terc-butanol (Merck);
Hidreto de cálcio (Aldrich);	Terc-butil hidroperóxido (Aldrich);
Hidróxido de sódio (Synth);	Tetraetóxisilano (Acros);
8-hidroquinolina (Merck);	Tolueno, hexano, THF (Synth);
Metavanadato de amônio (Vetec);	Trifenilfosfina (Merck);
n-Octanol (Merck);	Trióxido de molibdênio (Reagen);
O-fenilenodiamina (Merck);	Zinco metálico (Synth);

3.4 Sínteses Orgânicas

3.4.1 Síntese do ligante bis-salicilaldeídoetilenodiamina (H_2Salen_{amin}):

O ligante foi preparado pela condensação do aldeído salicílico com a etilenodiamina seguida da redução do precursor imínico com boro-hidreto de sódio, numa modificação do método descrito por Hobday e Smith²¹ (**Figura 11**).

Em um béquer de 100 mL, foram dissolvidos 3,9 mL de aldeído salicílico (37,30 mmol) em 15 mL de etanol e a solução foi deixada sob agitação enquanto 1,3 mL de etilenodiamina (19,50 mmol) foram adicionados lentamente. A condensação ocorre rapidamente com o despreendimento de calor e o aparecimento de uma grande

²¹ Hobday, M. D.; Smith, T. D.; *Coord. Chem. Rev.*, 9, 311 (1973).

quantidade de um sólido amarelo. Foram adicionados 50 mL de água e o sistema deixado sob agitação por 15 minutos. O sólido foi filtrado, lavado com água e seco em um dessecador contendo hidróxido de sódio sob vácuo. Rendimento: 4,60 g (92%).

O sólido obtido na etapa anterior (4,60 g - 17,10 mmol) foi suspenso em 30 mL de etanol e então boro-hidreto de sódio foi adicionado em pequenas porções ao sistema sob agitação até que todo o sólido fosse dissolvido e a solução se tornasse amarelo pálida, cor que não se alterou mediante novas adições de boro-hidreto. O sistema foi mantido sob agitação enquanto lentamente foram adicionados 100 mL de água. O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água e seco em um dessecador sob vácuo. Rendimento: 4,22 g (90%). Anal. Elem.: %C = 70,9 (70,6); %H = 7,2 (7,4); %N = 10,3 (10,3).

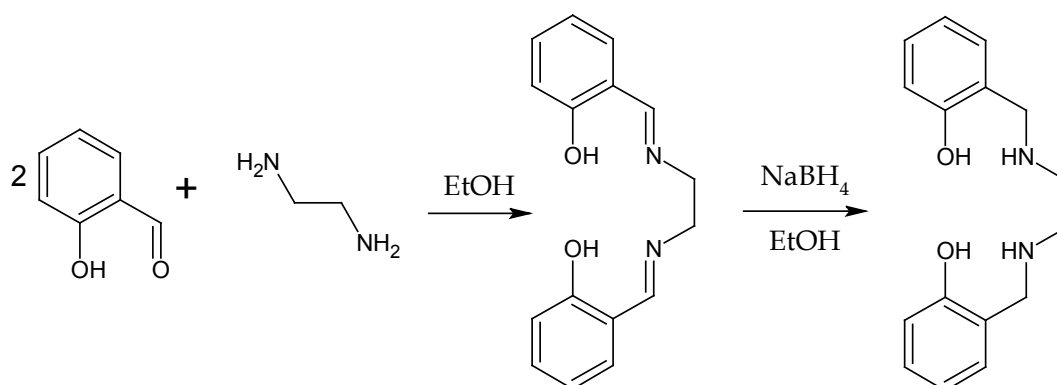


Figura 11: Esquema da síntese do ligante H₂Salen_{amin}.

3.4.2 Síntese do ligante bis-salicilaldeídofenilenodiamina (H₂Salphen_{amin}):

O ligante foi preparado (**Figura 12**) de maneira análoga ao do ligante derivado da etilenodiamina.

Em um balão de 100 mL foram adicionados 2,20 g de orto-fenilenodiamina (21,00 mmol) e 25 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação enquanto foram sendo adicionados lentamente 4,2 mL de salicilaldeído (40 mmol). Após a adição do aldeído, a solução amarelo ouro foi aquecida sob refluxo durante

aproximadamente 15 minutos, tempo no qual ocorre o aparecimento de uma grande quantidade de um precipitado laranja microcristalino. O sistema foi deixado esfriar até a temperatura ambiente e o sólido foi filtrado sob vácuo, lavado com etanol e seco na linha de vácuo. Rendimento: 6,30 g (99%).

O sólido obtido na etapa anterior (5,00 g - 15,80 mmol) foi suspenso em 50 mL de metanol em um béquer de 250 mL. A suspensão foi mantida sob agitação enquanto boro-hidreto de sódio (≈ 3 g) foi adicionado lentamente. Neste processo observamos intensa efervescência enquanto o sólido da di-imina foi dissolvido e a solução adquiriu cor amarelo-pálido. Quando todo o sólido foi dissolvido e não se observa mais mudança de cor, mediante novas adições de boro-hidreto, foram adicionados cuidadosamente 150 mL de água destilada, o que causa o aparecimento de um produto oleoso rosado, o qual solidifica após agitação com um bastão de vidro. O sólido foi filtrado e lavado com 50 mL de água destilada.

O sólido, ainda levemente úmido, foi dissolvido em 50 mL de tolueno quente (≈ 90 °C) sob agitação. A fase aquosa foi removida e a fase orgânica foi deixada esfriar até a temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação do ligante. O sólido branco foi filtrado, lavado com tolueno (2 x 10 mL) e então com hexano (2 x 10 mL) e seco na linha de vácuo. Rendimento 3,73 g (74%). Anal. Elem.: %C = 75,8 (75,0); %H = 5,9 (6,3); %N = 8,2 (8,7).

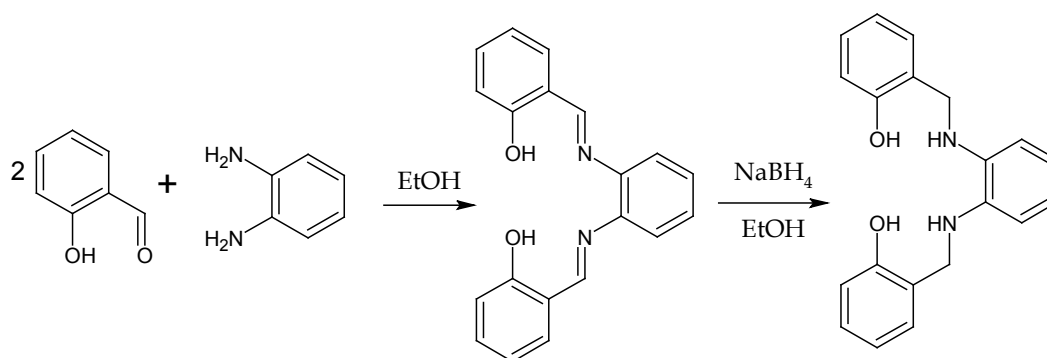


Figura 12: Esquema da síntese do ligante $H_2Salphen_{amin}$.

3.4.3 Síntese do ciclo-hexeno:

O substrato utilizado nos ensaios de catálise foi preparado através da reação de eliminação do ciclo-hexanol (**Figura 13**), numa modificação do método descrito por Coleman e Johnstone²².

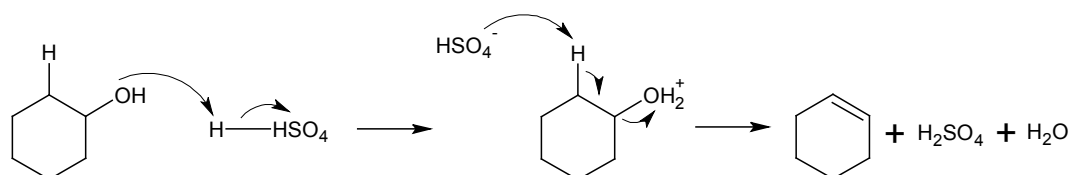


Figura 13: Mecanismo da reação de eliminação do ciclo-hexanol catalisada por ácido.

Em um balão de 1000 mL foram adicionados 400 g de ciclo-hexanol, 25 mL de ácido sulfúrico concentrado e algumas pérolas de ebulição. Ao balão foi acoplado um sistema de destilação com uma coluna de Vigreux de 30 cm de comprimento. O sistema foi aquecido gradualmente com manta até o início da destilação. A temperatura da manta foi mantida constante e o condensado foi recolhido em um erlenmeyer de 500 mL imerso em um banho de gelo. A destilação foi interrompida quando restavam aproximadamente 60 mL de líquido no balão de destilação. As duas fases do destilado foram separadas em um funil de separação e a fase orgânica lavada duas vezes com uma solução de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio e colocada para refluxar com pequenos pedaços de sódio metálico por 12 horas, de forma a eliminar traços de ciclo-hexanol e água. Após o refluxo a solução foi destilada e deixada 8 horas sob agitação com 100 g de sílica gel para cromatografia (previamente ativada em mufla a 800 °C por 4 horas). A mistura foi filtrada e o ciclo-hexeno destilado na presença de sódio metálico. Rendimento: 250 mL (62%). Após preparado, o ciclo-hexeno foi armazenado em um frasco fechado em

²² Coleman, G. H.; Johnstone, H. F.; *Org. Synth.*, Coll Vol 1, 183 (1941).

geladeira e, antes do uso, passado através de uma coluna de alumina neutra. A pureza do ciclo-hexeno foi determinada por cromatografia gasosa e foi de 99,2%.

3.4.4 Síntese do 1,2-*trans*-ciclo-hexanodiol:

O 1,2-*trans*-ciclo-hexanodiol foi preparado à partir do ciclo-hexeno através da reação com peróxido de hidrogênio na presença de ácido fórmico, numa modificação do método descrito por Roebuck e Adkins²³

Em um balão de 500 mL foram misturados 55 mL de peróxido de hidrogênio 30 % (485 mmol) e 220 mL de ácido fórmico 88%. Sobre esta mistura em agitação foram adicionados 37 mL (365 mmol) de ciclo-hexeno e um condensador de Alhin longo (\approx 50 cm) foi conectado ao balão e a mistura mantida sob forte agitação. Após aproximadamente 10 minutos o balão de reação começou a esquentar devido ao início da reação. (OBS.: neste ponto a reação acelera e pode atingir temperaturas altas o suficiente para que o ciclo-hexeno escape pelo topo do condensador. Isto deve ser evitado colocando-se um banho de gelo no momento em que a reação começa a aquecer, entretanto, não se deve esfriar o balão antes do início da reação pois dessa forma ela se processa muito lentamente). Quando a reação parou de refluxar com o próprio calor despreendido, o condensador foi removido e o balão deixado sob agitação durante 12 horas.

Após este período a solução foi concentrada em um rotoevaporador até ser obtido um resíduo oleoso amarelado. Ao balão foi então adicionada uma solução de hidróxido de sódio (40 g - 1,0 mol em 60 mL de água) e a mistura aquecida até 45 °C em um banho de água. A solução aquosa foi extraída nessa temperatura com acetato de etila (3x100 mL) e a fase orgânica foi então concentrada em um rotoevaporador até um volume final de 80 mL. Esta solução foi deixada por uma noite na geladeira e o produto cristalino obtido foi filtrado, lavado com acetato de etila gelado e seco na

²³ Roebuck, A.; Adkins, H.; **Org. Synth.**, Coll. Vol. 3, 217 (1955).

linha de vácuo. Rendimento: 35 g (82%) Anal. Elem.: %C= 61,7 (62,0); %H= 10,1 (10,4).

3.4.5 Síntese do ácido adípico:

O ácido adípico foi preparado por uma modificação do método descrito por Ellis²⁴.

Em um balão de duas bocas de 1,0 L, equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição, foram adicionados 420 mL de ácido nítrico 50% e sobre este adicionados 0,5 g (4,27 mmol) de vanadato de amônio (catalisador). A esta mistura foram adicionados 10 mL de ciclo-hexanol e a mistura deixada sobre agitação por alguns minutos até o início da reação, que pode ser observado através da liberação de óxidos de nitrogênio. A adição do ciclo-hexanol foi continuada durante um período de 1 h tomando o cuidado para não ocorrer o aquecimento demasiado da reação, a qual deve permanecer sob um refluxo brando mantido pelo próprio calor liberado pela reação. (OBS.: um banho de água deve ser utilizado para esfriar o balão e, se necessário, gelo pode ser adicionado). Após a completa adição do ciclo-hexanol (total de 100 mL - 946 mmol) o sistema foi deixado em agitação até atingir a temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação de grande quantidade de um sólido branco. Este sólido foi filtrado, lavado com ácido nítrico concentrado até estar completamente livre da cor esverdeada da solução mãe, água e então seco em um dessecador contendo KOH sob vácuo. Rendimento: 117g (84%) Anal. Elem.: %C= 49,2 (49,3); %H= 7,2 (6,9).

3.4.6 Síntese do óxido de trifenilfosfina:

O óxido de trifenilfosfina (PPh₃O) foi obtido através da oxidação da trifenilfosfina pelo peróxido de hidrogênio.

²⁴ Ellis, B. A.; *Org. Synth.*, Coll. Vol. 1, 18 (1941).

Em um béquer de 500 mL foram dissolvidos 20,0 g (76,25 mmol) de trifetilfosfina em 100 mL de metanol. Sobre esta solução foram adicionados gota à gota, 20 mL (176 mmol) de peróxido de hidrogênio 30%, causando o forte aquecimento da solução e a liberação de grande quantidade de gás (O_2). A mistura foi então deixada sob agitação enquanto foram adicionados 250 mL de água, causando a precipitação de um sólido branco microcristalino, que foi filtrado, lavado com água e seco em um dessecador sob vácuo contendo KOH. Rendimento: 20,4 g (96%). Anal. Elem.: %C= 77,5 (77,7); %H= 5,3 (5,4).

3.4.7 Preparo de uma solução de H_2O_2 em terc-butanol:

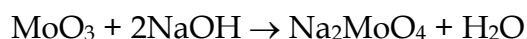
Uma solução de peróxido de hidrogênio em terc-butanol pode ser obtida a partir de uma solução 30% de H_2O_2 em água da seguinte forma:

Em um béquer de 100 mL foram misturados 20 mL (176 mmol) de peróxido de hidrogênio 30% com 20 mL de terc-butanol. A mistura foi agitada por alguns segundos com um bastão de vidro e então foram adicionados à mistura 10g de NaCl sólido e o sistema agitado continuamente com o bastão de vidro. O sistema foi deixado em repouso por alguns instantes com a formação de três fases distintas, uma constituída por NaCl sólido no fundo do béquer, uma fase líquida, aquosa, mais densa e uma fase orgânica menos densa na parte superior do béquer. As fases líquidas foram transferidas para um funil de separação e a fase aquosa foi descartada. A fase orgânica foi tratada com 5,0 g de sulfato de sódio anidro e filtrada em um funil de placa sinterizada. A concentração do peróxido de hidrogênio foi então determinada através da titulação da mistura obtida com uma solução de permanganato de potássio, em meio de ácido clorídrico diluído. (Concentração $\approx 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A solução de H_2O_2 em terc-butanol foi armazenada em geladeira e sua concentração foi periodicamente determinada pela titulação com permanganato de potássio.

3.5 Síntese dos complexos

3.5.1 Síntese do Molibdato de Sódio - Na₂MoO₄:

O molibdato de sódio foi obtido através da dissolução do trióxido de molibdênio anidro em uma solução aquosa de NaOH contendo uma quantidade de base ligeiramente superior a quantidade estequiométrica. O sal na forma di-hidratada foi precipitado mediante adição de metanol. Foi realizada a secagem do sólido em estufa para obter o sal anidro, pois com o tempo o molibdato di-hidratado tende a perder as moléculas de água de hidratação e com isso perde-se a noção da estequiometria do sólido.



Em um béquer de 250 mL foram dissolvidos 38,30 g de MoO₃ (270 mmol) em uma solução de hidróxido de sódio (25,00 g - 625 mmol dissolvidos em 50 mL de água). A solução foi deixada esfriar em um banho de gelo e então 100 mL de metanol foram sendo adicionados lentamente e sob agitação. Após 15 minutos, o sólido branco formado foi filtrado, lavado com etanol, éter etílico e seco na linha de vácuo. Rendimento: 61,80 g (96%).

O sólido anidro foi obtido através da secagem do produto obtido em estufa à 100 °C por uma noite.

3.5.2 Síntese do *cis*-[MoO₂(acac)₂]:

Duas rotas semelhantes já foram publicadas para a síntese do [MoO₂(acac)₂]. Jones²⁵, Chakravorti e Bandyopadhyay²⁶ descreveram a preparação através da acidificação com ácido nítrico de uma mistura contendo para-molibdato de amônio e acetilacetato de amônio. Entretanto os procedimentos resultam em um sólido contaminado com óxido de molibdênio e um rendimento de 72%.

²⁵ Jones, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3188 (1958).

²⁶ Chakravorti, M. C.; Bandyopadhyay, D.; *Inorg. Syn.*, 29, 129 (1992).

Nossa alternativa para a obtenção do complexo puro, com alto rendimento foi a utilização do ácido clorídrico ao invés do ácido nítrico, de forma a evitar a precipitação do óxido de molibdênio.

Em um béquer de 250 mL foram parcialmente dissolvidos 18,70 g de Na_2MoO_4 (90,81 mmol) em 15 mL de água e então foram adicionados 25 mL de ácido clorídrico concentrado seguido imediatamente da adição de 30 mL de 2,4-pentanodiona. O sistema foi deixado sob agitação ocorrendo a formação de grande quantidade de um sólido amarelo. Após 10 minutos foram adicionados 50 mL de etanol e o sólido foi filtrado, lavado abundantemente com água (a fim de remover o NaCl formado), seguidamente de etanol, éter e seco na linha de vácuo. Rendimento: 25,00 g (84%). Anal. Elem.: %C= 36,5 (36,6); %H= 4,2 (4,9); %Mo=28,9 (29,4).

O produto obtido foi então recristalizado de 2,4-pentanodiona, pois observamos que quando não era efetuada a recristalização, o sólido sofria decomposição no período de alguns dias gerando uma mistura de sólidos azuis e vermelhos, provavelmente contendo molibdênio nos estados de oxidação V e IV. Outra medida tomada além da recristalização foi o armazenamento do sólido ao abrigo da luz para minimizar o efeito de fotorredução.

3.5.3 Síntese do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$:

A preparação do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ já foi descrita na literatura²⁷ e consiste na dissolução do óxido de molibdênio em ácido clorídrico concentrado sob refluxo e a posterior precipitação do produto através da adição de dimetilsulfóxido. Entretanto a dissolução do MoO_3 em ácido clorídrico concentrado é muito lenta e mesmo após 2 horas sob refluxo o sólido não se dissolve completamente. A solução encontrada foi efetuar a síntese partindo-se do Na_2MoO_4 , que se dissolve prontamente em ácido clorídrico concentrado formando oxo-clorocomplexos

²⁷ Arnaiz, F. J.; *Inorg. Syn.* 31, 246 (1997).

solúveis de molibdênio e cloreto de sódio sólido, que é removido por simples filtração.

Em um béquer de 250 mL foram misturados 15,00 g de Na_2MoO_4 (72,85 mmol) com 50 mL de ácido clorídrico concentrado. A suspensão foi filtrada para remover o NaCl formado. Sobre a solução foram adicionados lentamente 15 mL de DMSO ocorrendo a precipitação do produto. O sólido branco formado (23,00 g) foi filtrado, lavado com acetona gelada e seco na linha de vácuo. Após seco o sólido foi recristalizado em acetonitrila e guardado ao abrigo da luz. Rendimento: 18,10 g (87%). Anal. Elem.: %C= 13,3 (13,5); %H= 3,1 (3,4); %Mo= 26,8 (27,0).

3.5.4 Síntese do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$:

Este complexo foi preparado de forma semelhante ao complexo análogo de dimetilsulfóxido, entretanto devido a incompatibilidade da dimetilformamida com ácidos fortes foi necessário proceder a extração com éter etílico dos oxo-clorocomplexos de molibdênio formados para então adicionar a dimetilformamida.

Em um béquer de 250 mL foram misturados 15,00 g de Na_2MoO_4 (72,85 mmol) com 50 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi filtrada e a solução após esfriar foi tratada com éter (2 X 50 mL). A fase orgânica foi separada e secada com sulfato de sódio, então, sob forte agitação foram adicionados lentamente 10 mL de dimetilformamida. A agitação foi continuada por alguns minutos até ocorrer a formação de grande quantidade de um sólido amarelo pálido. O sólido foi filtrado a vácuo, lavado com éter e seco na linha de vácuo. Rendimento 20,33 g (81%).

O sólido assim obtido ainda contém traços de DMF e pode ser purificado da seguinte forma: o sólido obtido (20,33 g) foi dissolvido em 30 mL de acetonitrila com um leve aquecimento. Sobre a solução ainda quente e sob agitação foram adicionados 50 mL de isopropanol e o sistema mantido sob agitação enquanto uma grande quantidade de um sólido microcristalino começou a precipitar; após a precipitação do sólido o béquer foi resfriado em um banho de gelo por 30 minutos e o sólido foi então filtrado a vácuo, lavado com isopropanol e seco na linha de vácuo. O sólido

torna-se azulado depois de poucos dias de exposição à luz. Rendimento global: 18,2 g (72,4%). Anal. Elem.: %C= 20,7 (20,9); %H= 3,9 (4,1); %N= 7,9 (8,1); %Mo= 27,4 (27,8)

3.5.5 Síntese do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$:

Este complexo foi sintetizado de forma análoga ao complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

Em um béquer de 50 mL foram misturados 2,0 g de Na_2MoO_4 (9,71 mmol) com 15 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi filtrada e ao filtrado foi adicionada uma solução de PPh_3O em metanol (5,4 g - 19,42 mmol dissolvidos em 50 mL de metanol) e a mistura amarela foi deixada sob agitação por 5 minutos e então 150 mL de água foram adicionados. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com água e seco em um dessecador contendo KOH sob vácuo. Rendimento 6,3 g (86%).

O sólido foi purificado dissolvendo o produto seco em 50 mL de diclorometano e as impurezas insolúveis foram removidas por filtração. Sobre o filtrado foram adicionados 100 mL de hexano e a mistura deixada no freezer por 2 horas. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com hexano e seco na linha de vácuo. Rendimento da purificação: 5,8g (92%). Rendimento global: 79%. Anal. Elem.: %C= 57,1 (57,2); %H= 4,0 (4,0).

3.5.6 Síntese do $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$:

Este complexo binuclear de molibdênio(V) foi preparado através da reação entre o complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ e a trifenilfosfina²⁸:

Em um balão de Schlenk de 100 mL foram suspensos 2,0 g do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (6,13 mmol) em 20 mL de THF. O sistema foi desaerado e então foram adicionados 1,6 g de trifenilfosfina (6,10 mmol) previamente dissolvidos em 20 mL de THF desaerado. A mistura adquire imediatamente uma cor avermelhada. O

²⁸ Gehrke, H.; Veal, J.; *Inorg. Chim. Acta*, 3, 623 (1969).

sistema foi aquecido em refluxo sob argônio por 1h e então o balão deixado esfriar no freezer por uma noite. O sólido foi filtrado, lavado com THF e seco sob vácuo. Rendimento: 1,5g (77%). Anal. Elem.: %C= 37,1 (37,7); %H= 4,2 (4,4); %Mo=29,7 (30,2).

3.5.7 Síntese do $K_3[MoCl_6]$:

A preparação deste complexo de molibdênio já foi descrita diversas vezes^{26,29,30}, e o princípio da síntese consiste na redução (química ou eletroquímica) de oxo-clorocomplexos de molibdênio (VI) em meio de ácido clorídrico concentrado. Nossa proposta de síntese inova na utilização do molibdato de sódio em substituição ao óxido de molibdênio e no uso de carbonato de potássio em substituição ao cloreto de potássio que é geralmente utilizado e que causa contaminação do sólido final. A redução eletroquímica apesar de ser um processo limpo não é viável para síntese em larga escala.

Em um béquer de 250 mL foram misturados 20,60 g de Na_2MoO_4 (0,10 mol) em 100 mL de ácido clorídrico concentrado. A suspensão branca foi filtrada para remover o NaCl formado. Ao filtrado foram adicionados mais 150 mL de ácido clorídrico concentrado e a solução foi deixada sob agitação com 25,00 g (0,21 mol) de estanho metálico até a formação de uma solução vermelha. A solução foi então filtrada para remover o excesso de estanho e então foram adicionados em pequenas porções, 21,00 g (0,15 mol) de carbonato de potássio sob intensa agitação. A suspensão foi deixada sob agitação por 30 minutos e então o sólido vermelho formado foi filtrado, lavado com HCl concentrado, seguidamente com metanol, acetona e seco na linha de vácuo. Rendimento: 34,40 g (81%). Anal. Elem.: %Mo=22,6 (22,5).

²⁹ Brauer, G. **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**, Acad. Press Inc., Cap 24, 1408 (1963).

³⁰ Hartmann, H.; Schmidt, H. J.; **Z. Phys. Chem.**, 11, 234 (1957).

O teor de Molibdênio (III) do sólido foi obtido através da titulação com cério (IV) de uma mistura de $K_3[MoCl_6]$ e Na_2MoO_4 em meio de ácido clorídrico concentrado³¹.

3.5.8 Síntese do $[Mo(acac)_3]$:

A síntese foi realizada de acordo com o descrito por Moore e Larson³² com pequenas modificações.

Em um balão de Schlenk de 1000 mL foram misturados 40 mL de 2,4-pentanodiona com 350 mL de água. O sistema foi desaerado e então 20,00 g de $K_3[MoCl_6]$ (46,95 mmol) foram adicionados. A mistura foi mantida em agitação sob atmosfera de argônio a uma temperatura de 50 °C durante 2h. O balão foi deixado na geladeira por 12 h e então o produto foi filtrado, lavado com água e seco na linha de vácuo. Rendimento: 17,00 g (92%). Anal. Elem.: %C= 45,5 (45,8); %H= 5,2 (5,4); %Mo= 24,7 (24,4).

3.5.9 Síntese do $mer-[MoCl_3(py)_3]$:

Este complexo foi obtido através da reação entre o complexo $K_3[MoCl_6]$ e piridina em acetonitrila seguindo uma modificação do método já descrito³³.

Em um balão de 250 mL foi preparada uma suspensão com 20,00 g (46,95 mmol) do complexo $K_3[MoCl_6]$ em uma mistura de 25 mL de piridina (309 mmol) e 75 mL de acetonitrila. Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo que foi purgado com argônio. A mistura foi aquecida em refluxo sob atmosfera de argônio por aproximadamente 12h, tempo no qual ocorre a mudança gradual da cor vermelha do complexo inicial por uma cor amarelo mostarda do produto. O sistema foi deixado esfriar até a temperatura ambiente e então o condensador de refluxo foi removido e o sólido filtrado sob vácuo, lavado inicialmente com acetonitrila e então

³¹ Birnbaum, N.; Walden Jr., G. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 64 (1938).

³² Moore, F. W.; Larson, M. L.; *Inorg. Chem.*, 1, 856 (1962).

³³ Jonassen, H. B.; Bailin, L. J.; *Inorg. Synth.*, 7, 140 (1963).

exaustivamente com água, para remover o KCl formado, e acetona e então seco na linha de vácuo. Rendimento: 14,4 g (85%). Anal. Elem.: %C= 40,3 (41,0); %H= 3,2 (3,4); %N= 9,9 (9,6).

3.5.10 Síntese do $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$:

Este complexo dimérico de molibdênio (II) é o mais importante de todos os complexos do metal neste estado de oxidação pois é material de partida para síntese de inúmeros outros complexos. Sua preparação consiste na oxidação do $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em meio de ácido acético anidro sob refluxo³⁴. Outra descrição de síntese é aquela de Bino e Gibson³⁵ onde o acetato é obtido através da redução do óxido de molibdênio, entretanto tentamos diversas vezes reproduzir esta rota em nosso laboratório mas sempre sem sucesso. Encontramos uma estratégia bastante interessante que consiste na redução de complexos de Mo (III) com amálgama de zinco em meio de ácido acético anidro, que se mostrou como uma nova alternativa para a síntese do $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.

Em um balão de 250 mL foram misturados 80 mL de ácido acético glacial e 5 mL de anidrido acético. A mistura foi aquecida em refluxo sob atmosfera de argônio por 90 minutos a fim de remover traços de umidade presentes no ácido. Em seguida, foram adicionados 10,00 g de $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ (23,48 mmol) juntamente com 10,00 g de zinco amalgamado e a mistura aquecida em refluxo sob argônio por 12 horas. O sistema foi deixado esfriar até a temperatura ambiente e então o sólido amarelo brilhante foi filtrado, lavado com acetona, água, acetona e então seco na linha de vácuo e armazenado em um tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio. Rendimento 2,7 g (53,8%). Anal. Elem.: %C= 22,2 (22,4); %H= 2,9 (2,8); %Mo= 44,2 (44,8).

A síntese do complexo $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ também foi realizada com sucesso utilizando-se como materiais de partida os complexos $[\text{MoCl}_3(\text{py})_3]$ e o $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$, entretanto como estes complexos também são produzidos à partir do

³⁴ Brignote, A. B.; Cotton, F. A.; *Inorg. Synth.*, 13, 88 (1972).

³⁵ Bino, A.; Gibson, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 12, 4277 (1980).

hexacloromolibdato de potássio seu uso na preparação do acetato de molibdênio (II) não é interessante.

3.5.11 Síntese do $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$:

Este complexo foi preparado através da reação entre a orto-fenantrolina e o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ ou $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 2,00 g do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ (5,80 mmol) em 20 mL de acetonitrila. Em um outro béquer foi preparada uma solução de o-fenantrolina dissolvendo-se 1,50 g do ligante hidratado (7,57 mmol) em 20 mL de acetonitrila sob aquecimento. As duas soluções foram misturadas causando o aparecimento imediato de um sólido branco. A suspensão foi aquecida até o início da ebulição e então deixada esfriar. O sólido formado foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco na linha de vácuo. Rendimento: 2,10 g (95%). Anal. Elem.: %C= 38,2 (38,0); %H= 2,0 (2,1); %N= 7,4 (7,4).

3.5.12 Síntese do $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$:

Este peroxo-complexo inédito, análogo ao já descrito $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ ³⁶, foi preparado através da reação entre o precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ com uma solução de peróxido de hidrogênio em terc-butanol.

Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 5,0 g do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ (15,0 mmol) em 50 mL de acetonitrila quente. Após a completa dissolução do sólido foram adicionados 7 mL (aprox. 21 mmol) de uma solução de H_2O_2 em terc-butanol de concentração aproximada de $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução laranja formada foi deixada esfriar e então deixada no freezer por uma noite, ocorrendo a formação de uma grande quantidade de cristais alaranjados. Os cristais foram filtrados, lavados com acetonitrila gelada e secos na linha de vácuo. Rendimento: 3,0g (57,5%).

³⁶ Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; *J. Organometallic Chem.*, 250, 291 (1983).

3.5.13 Síntese do [MoO₂(Salen_{amin})]:

Em um béquer de 250 mL foram dissolvidos 5,0 g de [MoO₂(acac)₂] (15,33 mmol) em 70 mL de diclorometano. Sobre esta solução foram adicionados 4,2 g (15,42 mmol) do ligante H₂Salen_{amin} previamente dissolvidos em 50 mL de diclorometano. O sistema foi deixado sob agitação e aquecimento brando por alguns minutos até a formação de um sólido amarelo. O sólido formado foi filtrado, lavado com diclorometano, éter e seco na linha de vácuo. Rendimento: 4,5 g (74%). Anal. Elem.: %C= 48,3 (48,2); %H= 4,3 (4,6); %N= 6,7 (7,0) %Mo= 24,4 (24,1).

3.5.14 Síntese do [MoO₂(Salphen_{amin})]:

Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 2,07 g (6,35 mmol) de [MoO₂(acac)₂] em 20 mL de THF. Sobre esta solução foram adicionados 2,00 g (6,24 mmol) do ligante H₂Salphen_{amin} previamente dissolvidos em 20 mL de THF. O sistema foi deixado sob agitação por alguns segundos e então em repouso por duas horas. Da solução marrom formada inicialmente ocorreu a cristalização de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado, lavado com THF e seco na linha de vácuo. Rendimento 2,72g (97%). Anal. Elem.: %C= 54,7 (53,8); %H= 4,2 (4,1); %N= 6,0 (6,3) %Mo= 22,1 (21,5).

3.6 Preparação dos catalisadores heterogêneos à base de molibdênio.

Os catalisadores heterogêneos foram obtidos através da inserção dos complexos precursores de molibdênio na matriz de sílica obtida pelo processo sol-gel, através da hidrólise do tetraetóxisilano (TEOS) catalisada por ácido. Acredita-se que a hidrólise ácida do TEOS ocorra nas seguintes etapas³⁷:

-hidrólise dos grupos alcóxidos: ocorre através da protonação do grupo alcóxido levando à retirada de densidade eletrônica do átomo de silício e com isso facilitando o ataque nucleofílico por uma molécula de água. O intermediário

³⁷ C.J. Brinker and G.W. Scherer, **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing** (Academic Press, Inc.: New York, 1990).

pentacoordenado então formado sofre um decaimento com a saída de um grupo álcool ocorrendo inversão do centro de silício tetraédrico e resultando em uma espécie silanol protonada.

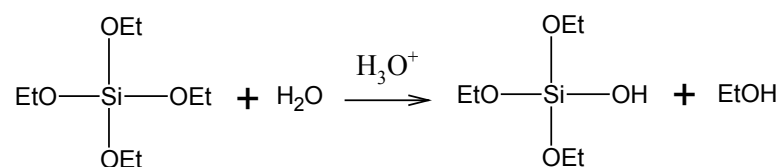
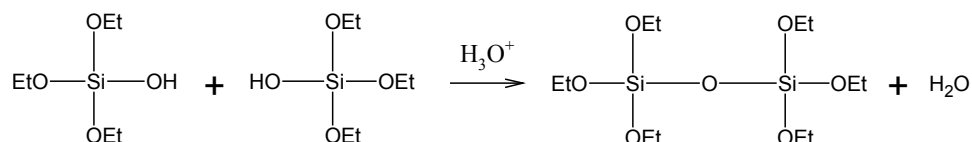


Figura 14: Esquema da reação de hidrólise do TEOS.

-condensação entre os grupos silanol: o ataque nucleofílico de um grupo silanol a outra espécie que contenha grupos silanol ou alcóxido protonados é facilitado levando a formação da rede de sílica e o aparecimento da fase gel. É importante salientar que o processo de condensação se inicia, geralmente, antes da finalização do processo de hidrólise, dessa forma podem ocorrer processos de condensação através da eliminação de uma molécula de água ou de álcool (**Figura 15**).

Eliminação de água:



Eliminação de álcool:

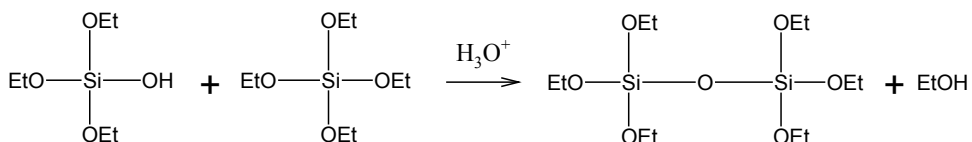


Figura 15: Processos de condensação por eliminação de água ou de álcool.

Dependendo da natureza do complexo metálico adicionado durante a hidrólise do TEOS, podemos propor a ocorrência de dois casos distintos: 1º caso: o complexo se comporta de forma inerte ao meio em que ocorrem os processos de

hidrólise/condensação do TEOS; 2º caso: o complexo participa ou sofre transformações durante estes processos.

No primeiro caso, o complexo pode ser englobado pela rede de sílica em formação ficando assim retido em seu interior. Como o complexo metálico não faz parte da rede de sílica formada ele pode ser lixiviado nas condições do processo catalítico ao qual o sólido será submetido.

No segundo caso, o complexo adicionado sofre transformações químicas no meio reacional de formação do catalisador heterogêneo, podendo ocorrer desde a troca de ligantes ou até mesmo a intercalação do metal na estrutura de sílica em formação, gerando espécies do tipo Si-O-M-O-Si (onde M é o metal presente no complexo de partida adicionado).

3.6.1 Síntese do catalisador I:

Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 0,10 g (0,31 mmol) do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ em 50 mL de THF previamente tratado. Após a dissolução do complexo foram adicionados 6,0 mL de TEOS ao sistema sob agitação e então 2,0 mL de uma solução aquosa diluída de HCl de pH 2,0. O sistema foi mantido sob agitação por alguns minutos e então deixado em repouso por 3 dias, tempo no qual ocorre a evaporação total do solvente e a formação de um sólido de aspecto vítreo de cor azul escura. A massa obtida foi de 2,17 g e após a pesagem o sólido foi macerado e armazenado em um frasco fechado.

Para facilitar os ensaios efetuados posteriormente foi realizado um cálculo dividindo-se a massa do sólido obtido pela quantidade de matéria de complexo de molibdênio utilizado, obtendo-se um valor de $7077,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Apesar deste valor não representar uma massa molar real é muito útil nos cálculos realizados nos ensaios de catálise. O catalisador preparado dessa forma possui um teor de molibdênio de 1,35% em massa.

3.6.2 Síntese do catalisador II:

Em um frasco de 20 mL foram misturados 65,00 mg de Na_2MoO_4 (0,31 mmol) com 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi extraída três vezes com um volume de 10 mL de éter etílico e a fase aquosa foi descartada. A solução orgânica foi então transferida para um béquer de 100 mL e a ela foram adicionados 30 mL de THF sob agitação. Foram então adicionados 6,0 mL de TEOS e 2 mL de uma solução aquosa de HCl de pH 2,0. A mistura foi deixada sob agitação por alguns minutos e então em repouso por 3 dias, ocorrendo a evaporação total do solvente e a formação de um sólido vítreo de cor levemente esverdeada. A massa obtida foi de 2,00 g. Após seco o sólido foi macerado e guardado em um frasco fechado. A razão da massa obtida pela quantidade de molibdato de sódio utilizada foi $6335,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teor de molibdênio: 1,51%.

3.6.3 Síntese do catalisador III:

A preparação do catalisador III consistiu na mesma descrita para o catalisador I, entretanto o sólido obtido foi, depois de macerado, aquecido em uma mufla na temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 4 horas. Após este tempo o sólido foi deixado em repouso sob a bancada durante um período de 12 horas para reincorporar parte da umidade perdida, de forma que não ocorresse variação na sua composição durante os ensaios posteriores. Após o tratamento térmico houve uma mudança de cor de azul (catalisador I) para branco. A razão da massa obtida pela quantidade de molibdênio utilizada foi de $7169 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teor de molibdênio: 1,34%.

3.6.3 Síntese do sólido controle :

Para podermos atribuir qualquer atividade catalítica à presença de espécies de molibdênio presentes no catalisador, realizamos a preparação da matriz de sílica sem a presença de molibdênio. A síntese foi realizada como descrito para o catalisador I sem a adição do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. O sólido foi obtido após três dias e

apresentou uma cor marrom clara. O sólido foi macerado e armazenado em um frasco fechado. A massa obtida foi de 2,30 g.

3.7 Oxidação catalítica do ciclo-hexeno

3.7.1 Preparação do oxidante terc-butilhidroperóxido³⁸:

Uma solução de terc-butilhidroperóxido (TBHP) em tolueno foi obtida através da extração com tolueno de uma solução aquosa comercial de TBHP 70%.

Em um béquer de 250 mL foram misturados 100,00 mL de TBHP 70% com 100,00 mL de tolueno. O sistema foi deixado sob agitação durante 5 minutos e então a fase orgânica separada em um funil de separação. A fase aquosa foi novamente extraída com 50,00 mL de tolueno. As fases orgânicas foram misturadas e secadas com Na₂SO₄ anidro. O sulfato de sódio foi removido por filtração e lavado com uma pequena porção de tolueno.

A solução de TBHP em tolueno foi armazenada durante 3 dias sob peneira molecular de 4Å (previamente ativada em mufla à 300 °C por 4 horas) à temperatura ambiente e então armazenada durante todo o tempo no freezer, ainda sob peneira molecular.

A concentração do TBHP foi determinada através do espectro de RMN de ¹H (**Figura 16**) da mistura em CDCl₃ utilizando a seguinte fórmula (vide dedução no Anexo 1):

$$[\text{TBHP}] = \frac{X}{0,1X + 0,32Y}$$

Onde X é o valor de integração do sinal do grupo terc-butil e Y o valor de integração do grupo metil. Dessa forma a [TBHP] determinada foi de 2,925 mol·L⁻¹.

³⁸ Sharpless, K. B.; Rossiter, B. E.; Hill, J. G.; *J. Org. Chem.*, 48, 3607 (1983).

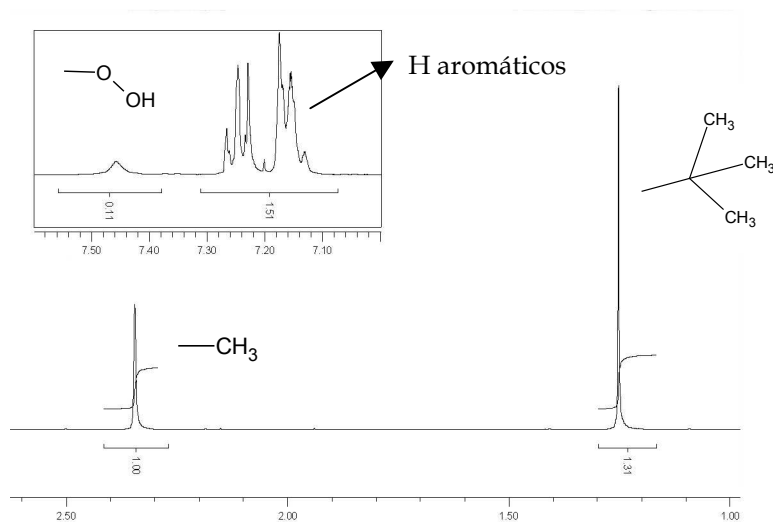


Figura 16: ^1H RMN da solução de TBHP em tolueno (0 ppm = TMS).

3.7.2 Ensaio de catálise:

Diversos produtos podem ser obtidos através da oxidação do ciclo-hexeno. O 2-ciclo-hexeno-1-ol e a 2-ciclo-hexeno-1-ona são obtidos através da oxidação do carbono vicinal ao carbono da dupla ligação, sendo por isso chamados de produtos alílicos. A oxidação da dupla ligação pode levar à formação do ciclo-hexenóxido, que por sua vez pode sofrer hidrólise gerando o 1,2-trans-ciclo-hexanodiol. Caso ocorra a oxidação posterior do diol formado, podemos obter diversos álcoois, cetonas e aldeídos. A máxima oxidação do diol leva à formação do ácido adípico, importante substrato na indústria do nylon.

A reação de epoxidação do ciclo-hexeno pelo TBHP está representada na **Figura 17**, nela podemos observar que um subproduto da reação é o terc-butanol.

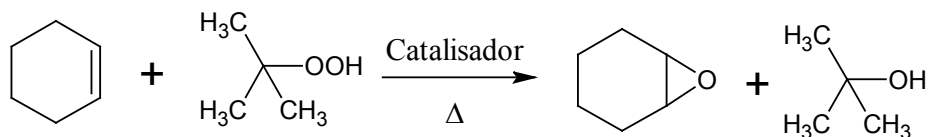


Figura 17: Reação de epoxidação do ciclo-hexeno pelo TBHP.

O procedimento experimental geral da reação consiste na pesagem da massa necessária de catalisador seguida da adição do solvente (tolueno), substrato e finalmente do oxidante. O frasco de reação foi desaerado com argônio, fechado e colocado em um banho termostatizado com agitação magnética. A partir deste momento foi então iniciado a contagem do tempo de reação (1h), visto que ela não se processa significativamente à temperatura ambiente.

Tabela 1: Resumo das condições experimentais para oxidação do ciclo-hexeno:

Relação molar*	Catalisador	Massa de catalisador (mg)	Volume de Solvente (μL)	Volume de TBHP (μL)	Volume de substrato (μL)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
1:10:1000	I	13,9	60	6,7	200	62-65	
	II	12,5					
	III	14,1					
1:100:1000	I	13,9	—	67		200	62-65
	II	12,5					
	III	14,1					
1:10:1000	I	13,9	60	6,7	200		72-75
	II	12,5					
	III	14,1					
1:100:1000	I	13,9	—	67		200	72-75
	II	12,5					
	III	14,1					

*catalisador : oxidante : substrato.

Após o tempo controlado as reações foram mantidas em um banho de gelo por alguns minutos para interromper a reação. Em seguida as misturas de reação foram centrifugadas e a fase líquida transferida quantitativamente para balões volumétricos de 2,00 mL e avolumadas com tolueno. Para a condição 1:10:1000, uma alíquota de 150 μL foi transferida para um balão de 1,00 mL e a este foi também adicionado 10 μL de solução do padrão interno (n-octanol - 4,731 mol·L⁻¹ em acetonitrila) e o balão foi então avolumado com tolueno. Esta solução foi utilizada na análise cromatográfica para a quantificação dos produtos de reação.

Para a condição 1:100:1000 e uma alíquota de 25 μL foi transferida para um balão volumétrico de 2,00 mL e 20 μL de solução do padrão interno foram adicionados. O balão foi avolumado com tolueno e a solução utilizada na análise cromatográfica.

Os ensaios de reciclabilidade dos catalisadores foram efetuados consecutivamente às primeiras reações. O sólido restante nos frascos de reação foi lavado através da adição de solvente seguida de centrifugação, sendo este processo repetido por três vezes. O sólido ainda úmido foi então utilizado no ensaio seguinte seguindo as mesmas condições usadas na reação anterior.

3.8 Desproporcionamento catalítico da hidrazina

Durante a tentativa de obtenção de complexos de molibdênio em baixo estado de oxidação através da redução do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ com hidrazina, observamos o desprendimento de amônia juntamente com grandes quantidades de gás, o que nos levou a investigar mais cuidadosamente o fenômeno.

3.8.1 Ensaio de catálise de desproporcionamento da hidrazina:

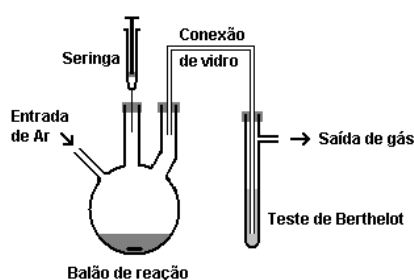


Figura 18: Aparato utilizado na reação de desproporcionamento da hidrazina.

Em um balão com duas bocas e saída lateral (**Figura 18**) foi dissolvido 1,00 g do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ em 25,00 mL de THF. O sistema foi purgado com argônio e então 2,00 mL de hidrazina hidratada foram adicionados ao sistema através de uma seringa. Os gases emanados da reação foram passados através de uma solução teste de Berthelot³⁹ para identificação de amônia. A reação se processou

rapidamente e em 5 minutos não houve mais liberação de gases. O conteúdo do balão de reação foi filtrado obtendo-se um sólido marrom e uma solução incolor; da secagem desta solução incolor, obteve-se um sólido branco microcristalino. A reação foi repetida mais 3 vezes de forma que após o final da reação a mistura do balão de reação foi filtrada, lavada com água e avolumada até 100,00 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 1,00 mL foi titulada conforme o procedimento descrito

³⁹ Ngo T. T.; Phan, A. P. H.; Yam, C. F.; Lenhoff H. M.; *Anal. Chem.*, 54, 46 (1982).

por Erdey⁴⁰ para determinação da quantidade de hidrazina consumida durante a reação.

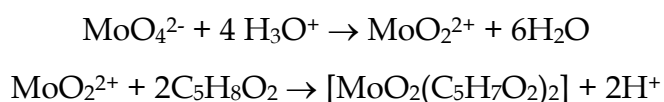
⁴⁰ Erdey, L.; Svehla, G.; Koltai, L.; *Anal. Chim. Acta*, 28, 398 (1963).

4. Análise dos resultados

4.1 Síntese dos complexos:

O material de partida utilizado como fonte de molibdênio para todas as preparações aqui descritas foi o óxido de molibdênio (VI). Devido à sua insolubilidade, o óxido foi convenientemente convertido ao molibdato de sódio através da reação com hidróxido de sódio. O sal di-hidratado foi precipitado de forma bastante eficiente do meio de reação através da adição de metanol. Como o sal $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perde gradualmente as moléculas de água de hidratação procedemos à sua secagem em estufa a fim de obter o sal anidro, que pode ser armazenado por longos períodos de tempo sem sofrer re-hidratação.

O complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ($\text{acac}^- = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) é muito utilizado como material de partida na síntese de complexos de dioxomolibdênio (VI). O complexo é um material comercial, entretanto não é produzido no Brasil, devendo ser importado. Sua síntese foi otimizada e consiste inicialmente na protonação do ânion molibdato gerando a espécie MoO_2^{2+} que então reage com a 2,4-pentanodiona para a formação do complexo de acordo com as reações abaixo:



O uso de ácido clorídrico, em substituição ao ácido nítrico usado no procedimento original, evita a precipitação do óxido de molibdênio favorecendo a obtenção de um produto mais puro.

Quando puro, observamos que o complexo pode ser armazenado por longos períodos de tempo se mantido ao abrigo da luz, entretanto quando exposto à luz solar ou mesmo a iluminação de lâmpadas fluorescentes o complexo se degrada originando um sólido azulado. Estas espécies azuis conhecidas por “azuis de molibdênio” (*molybdenum blue*) consistem em poli-oxometalatos contendo molibdênio nos estados de oxidação VI e V, sendo a cor originária nas transições de intervalência. Quantidades mínimas de impurezas já tornam o complexo

[MoO₂(acac)₂] susceptível à decomposição por redução do centro metálico. Como a intensidade da cor dos azuis de molibdênio é muito grande, traços do sólido decomposto já alteram significativamente a cor do complexo. O sólido bastante puro e estável pode ser obtido através da recristalização do complexo em 2,4-pentanodiona.

O complexo [MoO₂Cl₂(DMSO)₂] é outro material bastante utilizado no preparo de complexos contendo o centro MoO₂²⁺. Seu uso é uma alternativa interessante ao uso do [MoO₂Cl₂], que é extremamente sensível à hidrólise. A dissolução do molibdato de sódio em HCl concentrado leva a precipitação de NaCl o qual pode ser facilmente removido por filtração e a solução restante contém a espécie MoO₂²⁺ complexada com íons cloreto. Com a adição do DMSO ocorre a imediata precipitação de um sólido branco. Este sólido, após recristalizado em acetonitrila, é estável quando armazenado ao abrigo da luz. Com a exposição à luz, entretanto, ocorrem efeitos de fotoredução e o sólido branco adquire uma cor esverdeada. Se a exposição for prolongada observamos a formação de uma cor azul intensa.

Um complexo análogo é o [MoO₂Cl₂(DMF)₂] que foi obtido de maneira muito parecida, entretanto, após a dissolução do Na₂MoO₄ em HCl concentrado e a filtração do NaCl formado, os oxo-clorocomplexos de molibdênio foram extraídos com uma solução de éter, e só então o DMF foi adicionado para complexação com o metal. Esta estratégia foi empregada devido a incompatibilidade do DMF com soluções de ácido forte, onde este pode se decompor em ácido fórmico e dimetilamônio.

O sólido obtido é muito solúvel em acetonitrila, e uma alternativa de purificação consiste na dissolução do complexo em uma quantidade mínima de acetonitrila quente e então a precipitação através da adição de álcool isopropílico. O sólido puro sofre fotoredução como o análogo de DMSO.

O complexo [MoO₂Cl₂(PPh₃O)₂] foi obtido de maneira semelhante ao análogo de dimetilsulfóxido. O complexo apresenta-se na forma de um sólido amarelo e

diferentemente dos análogos de DMF e DMSO não sofre fotoredução, provavelmente devido ao forte poder doador do ligante PPh_3O , que estabiliza o centro de Mo(VI) .

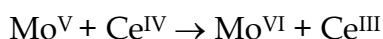
O complexo binuclear de molibdênio(V), $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$, consiste em dois centros ($\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}(\text{acac})_2$) unidos através de uma ponte μ -oxo. O acetilacetonato de dioxomolibdênio transfere facilmente um átomo de oxigênio para a trifenilfosfina, entretanto, a espécie binuclear de molibdênio(V) é formada ao invés do complexo $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{acac})_2]$.

Encontramos na síntese do $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ uma porta para os complexos não-oxo de molibdênio. O complexo é formado através da redução do molibdato de sódio em meio de ácido clorídrico concentrado por estanho metálico. Inicialmente o molibdato de sódio foi dissolvido em HCl e o NaCl formado foi filtrado. É interessante notar que a reação não se processa se o meio estiver muito concentrado em molibdênio, e portanto, uma quantidade grande de ácido deve ser utilizada. A adição de estanho metálico inicia o processo de redução que se processa lentamente no início acelerando-se com o passar do tempo. Esse comportamento da velocidade de redução pode ser explicado pelo fato de que os íons Sn^{IV} formados devem sofrer comproporcionamento na presença de Sn^0 gerando íons Sn^{II} que por sua vez promovem a redução do molibdênio⁴¹. Durante o processo de redução podemos observar inicialmente a formação de uma coloração verde (Mo^{V}) que passa para uma coloração marrom (Mo^{IV}) e finalmente para o vermelho (Mo^{III}).

A precipitação do sal de potássio do complexo é uma etapa essencial na obtenção de um sólido puro. A adição de KCl sólido leva a formação do produto, mas este cristaliza em torno dos cristais de KCl adicionados e não é possível fazer a purificação posterior devido a semelhança de solubilidade entre o $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ e o KCl. A adição de KCl dissolvido em um mínimo de água quente reduz o rendimento da reação e pode provocar a formação da espécie $\text{K}_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Uma alternativa encontrada foi a adição de carbonato de potássio sólido, em adições de pequenas

⁴¹ Bergh, A. A.; Haight Jr., G. P.; *Inorg. Chem.*, 1, 688 (1962).

quantidades sob forte agitação. Dessa forma o sólido foi obtido com um bom rendimento e com alta pureza. O conteúdo de molibdênio III pôde ser determinado por titulação cerimétrica de uma mistura de $K_3[MoCl_6]$ com excesso de Na_2MoO_4 em meio ácido. Nessas condições temos:



A reação entre o Mo^{III} e o molibdato de sódio leva a formação de uma solução contendo compostos azuis de molibdênio, de cor muito intensa e de alta estabilidade frente a oxidação pelo ar. Estes compostos azuis de molibdênio formados são titulados com Ce^{IV} até o desaparecimento da cor azul, o que indica o final da reação com a formação de espécies incolores de Mo^{VI} e Ce^{III} .

O complexo $K_3[MoCl_6]$ reage com a 2,4-pentanodiona em meio aquoso e sob atmosfera de argônio para formar o complexo $[Mo(acac)_3]$, interessante por ser solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Outro complexo que pode ser obtido à partir do hexacloromolibdato de potássio é o $[MoCl_3(py)_3]$, antes preparado à partir do $MoCl_3$.

Todos estes complexos de molibdênio (III) se mostraram bons materiais de partida para a preparação do dímero $Mo_2(CH_3COO)_4$. Este complexo consiste de duas unidades de Mo^{II} unidas fortemente por uma ligação metálica e contendo quatro grupos acetato ligados em ponte entre os centros metálicos. A redução dos complexos de $Mo(III)$ por amálgama de zinco em meio de ácido acético anidro resultou na formação do acetato de molibdênio (II). A reação se processa mais rapidamente quando utilizados $[Mo(acac)_3]$ ou $[MoCl_3(py)_3]$, provavelmente devido a maior solubilidade destes complexos em ácido acético. Entretanto, a preparação a partir do $K_3[MoCl_6]$ é mais interessante, visto que elimina uma etapa de síntese.

Os complexos $[MoO_2Salen_{amin}]$ e $[MoO_2Salphen_{amin}]$ foram obtidos através da reação dos ligantes livres com o $[MoO_2(acac)_2]$. Tentativas de se preparar os complexos utilizando $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$ e $[MoO_2Cl_2(DMF)_2]$ falharam, o que mostra

a importância dos grupos acetilacetonato, que provavelmente atuam na desprotonação dos grupos fenólicos dos ligantes levando a formação do complexo e 2,4-pentanodiona. Esta conclusão tem suporte, quando os ligantes são dissolvidos em THF anidro e desprotonados através da reação com sódio metálico. O sal de sódio formado reage prontamente com os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ levando ao mesmo produto obtido através da reação com o $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$ é obtido através da reação entre a orto-fenantrolina e os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ou $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$, onde deve ocorrer o simples deslocamento das duas moléculas de solvente coordenado por uma molécula de fenantrolina. Não foi possível obter o produto quando utilizamos o complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ como material de partida, mostrando que na ausência de uma fonte de prótons os ligantes acetilacetonato permanecem fortemente ligados ao metal.

O peroxo-complexo inédito $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ análogo ao já conhecido $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ ³⁶ foi preparado através da reação do precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ com uma solução de peróxido de hidrogênio em terc-butanol.

Um resumo das sínteses dos complexos está diagramado na **Figura 19**.

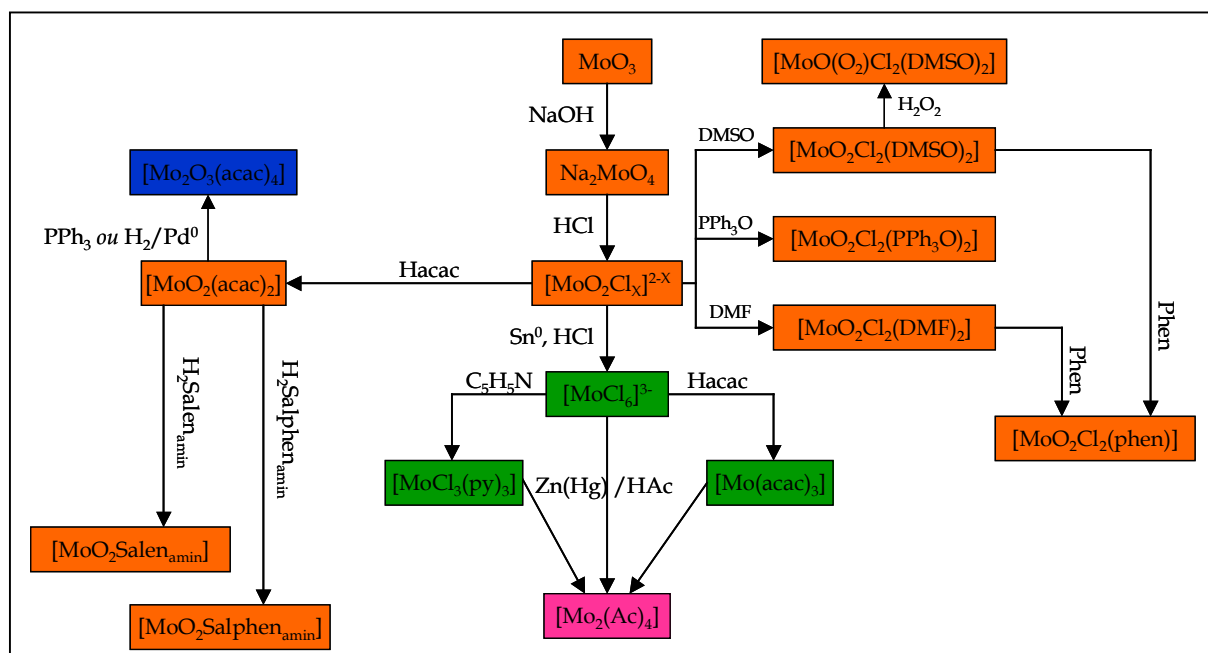


Figura 19: Diagrama das sínteses de complexos de molibdênio (VI,V,III e II) executadas.

4.2 Análise elementar dos compostos preparados

Os resultados de análise elementar e os rendimentos obtidos estão resumidos na Tabela 2, destacamos os elevados valores de rendimentos, em sua maioria acima de 70%. A dosagem de molibdênio foi determinada gravimetricamente depois da combustão da amostra à 500 °C. Para alguns compostos contendo halogênios ou fósforo este procedimento foi substituído devido a formação de outros produtos que não o MoO₃. Para o complexo K₃[MoCl₆] o teor de molibdênio foi determinado por titulação cerimétrica como descrito anteriormente.

Para os complexos [MoO₂Cl₂(DMSO)₂] e [MoO₂Cl₂(DMF)₂] o teor de molibdênio foi analisado gravimetricamente através da precipitação do metal com 8-hidroxiquinolina formando o complexo insolúvel [MoO₂(oxina)₂]²⁰. Não foi possível determinar o teor de molibdênio para os complexos [MoO₂Cl₂(PPh₃O)₂], *mer*-[MoCl₃(py)₃] e [MoO₂Cl₂(phen)] devido dificuldades na abertura e total solubilização da amostra.

Tabela 2: Resumo dos resultados de análise elementar dos compostos preparados.

Composto	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	%C	%H	%N	%Mo	Rendimento (%)
H ₂ Salen _{amin}	272,34	70,9 (70,6)	7,2 (7,4)	10,3 (10,3)	—	83
H ₂ Salphen _{amin}	320,38	75,8 (75,0)	5,9 (6,3)	8,2 (8,7)	—	74
PPh ₃ O	278,28	77,5 (77,7)	5,3 (5,4)	—	—	96
[MoO ₂ (acac) ₂]	326,15	36,5 (36,6)	4,4 (4,9)	—	28,9 (29,4)	84
[MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂]	355,11	13,3 (13,5)	3,1 (3,4)	—	26,8 (27,0)	87
[MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂]	345,03	20,7 (20,9)	3,9 (4,1)	7,9 (8,1)	27,4 (27,8)	72
[MoO ₂ Cl ₂ (PPh ₃ O) ₂]	755,41	57,1 (57,2)	4,0 (4,0)	—	—	79
[Mo ₂ O ₃ (acac) ₄]	636,31	31,1 (31,7)	4,2 (4,4)	—	29,7 (30,2)	77
K ₃ [MoCl ₆]	425,95	—	—	—	22,6 (22,5)	81
[Mo(acac) ₃]	393,26	45,5 (45,8)	5,2 (5,4)	—	24,7 (24,4)	92
[MoCl ₃ (py) ₃]	439,60	40,3 (41,0)	3,2 (3,4)	9,9 (9,6)	—	85
[Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄]	428,06	22,2 (22,4)	2,9 (2,8)	—	44,2 (44,8)	54
[MoO ₂ Cl ₂ (phen)]	379,05	38,2 (38,0)	2,0 (2,1)	7,4 (7,4)	—	95
[MoO ₂ (salen _{amin})]	398,27	48,3 (48,2)	4,3 (4,6)	6,7 (7,0)	24,4 (24,1)	74
[MoO ₂ (salphen _{amin})]	446,31	54,7 (53,8)	4,2 (4,1)	6,0 (6,3)	22,1 (21,5)	97

4.3 Difractometria de raios-X de monocristal

Na preparação do complexo inédito [MoO(O₂)Cl₂(DMSO)₂] obtivemos cristais adequados à análise por difratometria de raio-X. A **Figura 20** mostra a representação ORTEP da estrutura molecular do complexo. A geometria em torno do centro metálico se aproxima de uma bipirâmide de base pentagonal, com um ligante -oxo e

um ligante dimetilsulfóxido nas posições axiais e o plano equatorial contendo os ligantes cloretos, peróxido e dimetilsulfóxido.

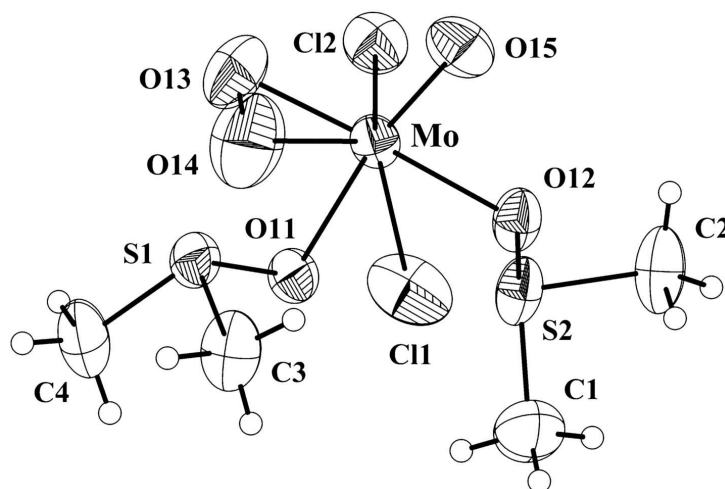


Figura 20: Representação ORTEP do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$

As principais distâncias de ligação estão listadas na Tabela 3. Os dados cristalográficos completos estão listados no Anexo 2 desta dissertação.

Tabela 3: Principais distâncias de ligação no complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

Átomos envolvidos	Distância de ligação (Å)
Mo-O(15)	1,675(3)
Mo-O(14)	1,910(4)
Mo-O(13)	1,855(3)
Mo-O(12)	2,114(3)
Mo-O(11)	2,204(3)
Mo-Cl(2)	2,4054(14)
Mo-Cl(1)	2,4197(12)
O(13)-O(14)	1,321(6)
S(1)-O(11)	1,537(3)
S(2)-O(12)	1,536(3)

É interessante observar a curta distância de ligação O-O encontrada (1,321 Å). Geralmente peroxo-complexos de molibdênio apresentam distâncias de ligação O-O entre 1,44 e 1,55 Å com exceção do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4]\text{F}$ onde a distância encontrada é de 1,36 Å⁴². Observa-se que tal distância de ligação encontra-se intermediariamente entre a distância de ligação encontrada para o H_2O_2 (1,44 Å) e a encontrada para a molécula de O_2 (1,21 Å). Outra observação interessante é a diferença nas distâncias de ligação Mo-O(13) e Mo-O(14) que mostram uma preferência do centro metálico por um dos átomos de oxigênio do ligante peróxido. Essas evidências sugerem a forma superóxido coordenada ao complexo.

4.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

As atribuições dos espectros vibracionais de infravermelho foram baseadas na comparação entre os espectros teóricos dos ligantes, gerados através do programa HyperChem 7.5 utilizando o método PM3 e os espectros coletados para os ligantes livres e os respectivos complexos.

4.4.1 $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

O espectro de infravermelho da 2,4-pentanodiona (**Figura 21a**) exibe uma banda intensa em 1624 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da carbonila. Quando a 2,4-pentanodiona reage com um equivalente de etóxido de sódio obtemos o acetilacetato de sódio, que consiste no sal sódico da forma enólica da 2,4-pentanodiona. De fato, o espectro do acetilacetato de sódio (**Figura 21b**) apresenta além da banda correspondente ao estiramento C=O, outra banda de mesma intensidade em 1510 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico da ligação C=C.

Devido ao efeito de ressonância gerado pela ligação bidentada do ligante acac ao centro metálico, o espectro do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (**Figura 21c**), exibe as bandas correspondentes aos modos $\nu_s(\text{C}\cdots\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}\cdots\text{C})$ ligeiramente deslocadas para regiões de número de onda menores (menor energia), aparecendo respectivamente

⁴² Stiefel, E. I.; *Prog. Inorg. Chem.*, 21, 1 (1977).

em 1585 e 1502 cm^{-1} . Além disso, podemos observar também o aparecimento de duas bandas intensas em 933 e 904 cm^{-1} atribuídas respectivamente aos estiramentos simétricos e antissimétricos da ligação Mo=O. O aparecimento destas duas bandas confirma a presença do centro MoO_2^{2+} em uma conformação *-cis*⁴³. Esta conformação é preferida na maioria dos complexos de molibdênio no estado de oxidação VI, sendo este fenômeno explicado pela máxima utilização dos orbitais $d\pi$ -receptores (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , com ligantes ao longo dos eixos x, y, e z) pelos grupos -oxo, fortemente π -doadores. De fato, dois ligantes -oxo dispostos em *-trans* iriam requerer por simetria o compartilhamento dos mesmos dois orbitais $d\pi$, enquanto que, em uma disposição em *-cis*, os ligantes -oxo podem utilizar os três orbitais $d\pi$ disponíveis⁴⁴.

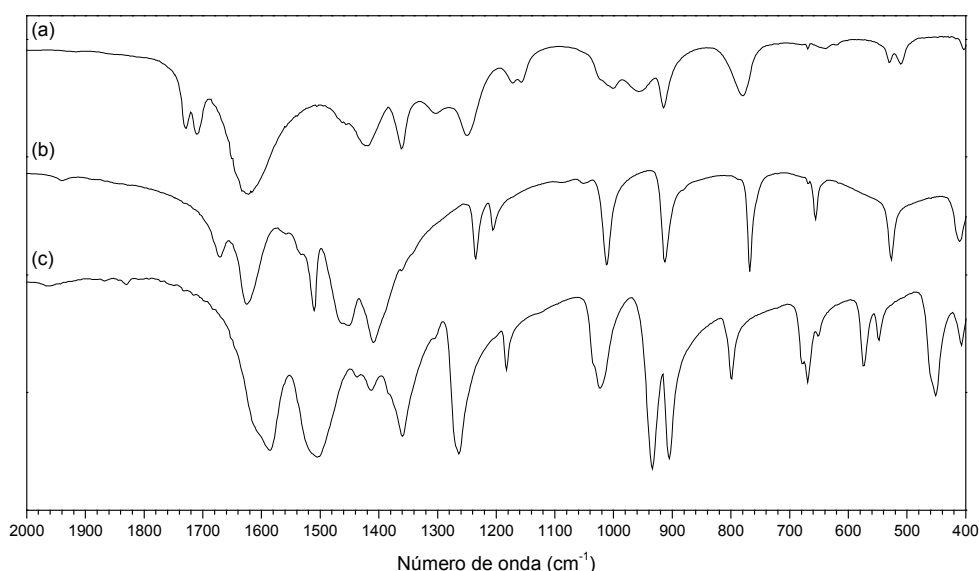


Figura 21: Espectros de infravermelho de: a) 2,4-pentanodiona; b) Na(acac); c) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

4.4.2 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$

O espectro de infravermelho do dimetilsulfóxido (**Figura 22a**) apresenta uma banda intensa em 1026 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento simétrico da ligação S=O e outra banda, de menor intensidade, em 954 cm^{-1} atribuída ao estiramento antissimétrico C-S. O espectro do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ (**Figura 22b**) exibe a

⁴³ Moore, F. W. ; Rice, R. E.; **Inorg. Chem.**, 7, 2510 (1968).

⁴⁴ Cotton, F. A.; Morehouse, S. M.; Wood, J. S.; **Inorg. Chem.**, 3, 1603 (1964)

banda referente ao modo $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ deslocada para 995 cm^{-1} . Este deslocamento para regiões de menor energia é esperado devido à retirada de densidade eletrônica do átomo de oxigênio quando da coordenação à um centro metálico de alto estado de oxidação⁴⁵. Podemos observar também que para os espectros dos complexos ocorre o aparecimento das bandas referentes aos modos ν_s e $\nu_a(\text{Mo}=\text{O})$ respectivamente em 918 e 889 cm^{-1} , tanto para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ quanto para o complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ (**Figura 22c**). Para ambos os complexos, observamos também a presença de duas bandas de média intensidade em 455 e 438 cm^{-1} que atribuímos aos modos de estiramento da ligação Mo-Cl.

É interessante observar a presença de uma banda em 1138 cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e que não está presente para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$. Trata-se da banda referente ao estiramento da ligação O-O do peróxido coordenado, entretanto, o aparecimento desta banda entre as regiões de 1200 e 1100 cm^{-1} indica a predominância de uma forma superóxido⁴⁶, que concorda com a curta ligação O-O observada na estrutura de raios-X.

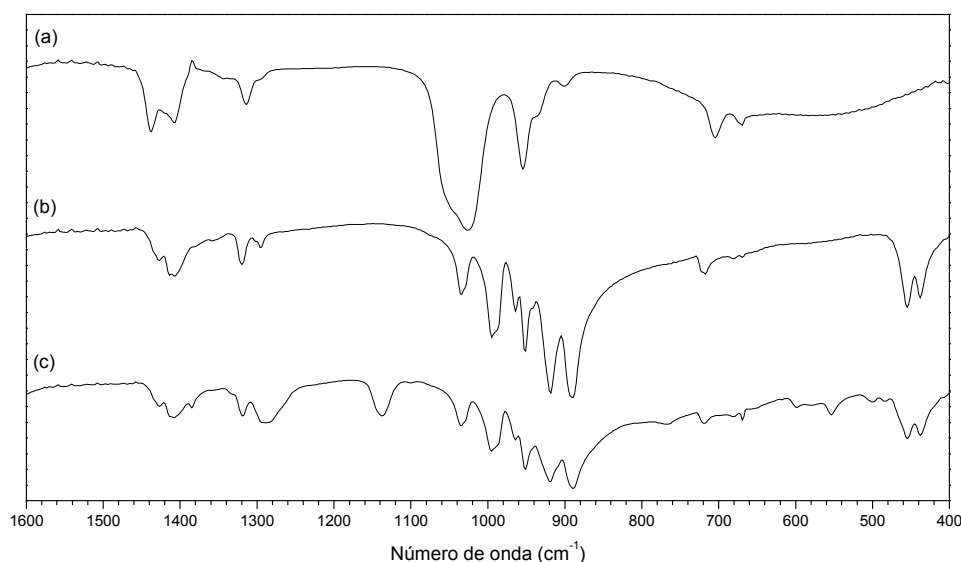


Figura 22: Espectros de infravermelho de: a) DMSO; b) $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$; c) $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

⁴⁵ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*, Part B, Wiley, 5th ed. pg 102.

⁴⁶ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*, Part B, Wiley, 5th ed. pg 155.

4.4.3 [MoO₂Cl₂(DMF)₂]

Para a dimetilformamida, o espectro de infravermelho (**Figura 23a**) mostra uma banda bastante intensa em 1670 cm⁻¹ atribuída ao modo $\nu_s(\text{C}=\text{O})$. O espectro do complexo [MoO₂Cl₂(DMF)₂] (**Figura 23b**) exibe a mesma banda deslocada para 1650 cm⁻¹ e as bandas características dos modos ν_s e $\nu_a(\text{Mo}=\text{O})$ respectivamente em 941 e 903 cm⁻¹. O deslocamento da banda referente ao estiramento C=O para região de menor energia no complexo, concorda com a coordenação da molécula de dimetilformamida pelo átomo de oxigênio, conforme a estrutura de raios-X descrita por Florian e Corey⁴⁷. Os complexos do tipo [MoO₂X₂L₂] (onde X=halogênio e L um ligante monodentado), exibem geralmente uma estrutura octaédrica distorcida com o plano equatorial ocupado pelos ligantes -oxo em uma conformação -*cis*, os ligantes L também em uma conformação -*cis* e os ligantes halogênicos ocupando as posições axiais.

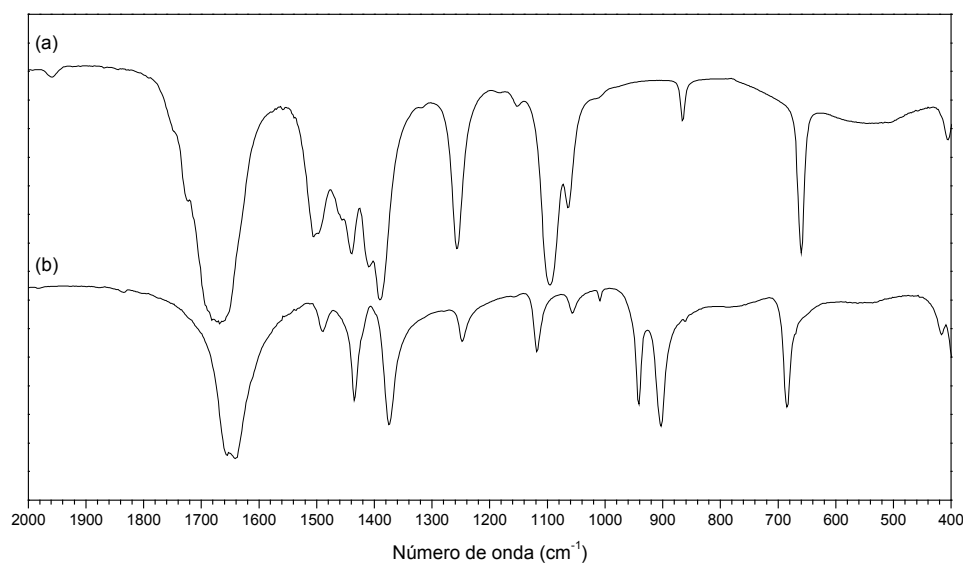


Figura 23: Espectros de infravermelho de: a) DMF; b) [MoO₂Cl₂(DMF)₂].

⁴⁷ Florian, L. R.; Corey, E. R.; *Inorg. Chem.*, 7, 722 (1968).

4.4.4 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$

Os espectros de infravermelho do óxido de trifenilfosfina (**Figura 24a**) e do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$ (**Figura 24b**) exibem um perfil muito semelhante devido ao aparecimento de diversas bandas originárias das vibrações do esqueleto carbônico. Além disso, observamos para o complexo o aparecimento das bandas referentes aos modos ν_s e $\nu_a(\text{Mo}=\text{O})$ respectivamente em 945 e 903 cm^{-1} .

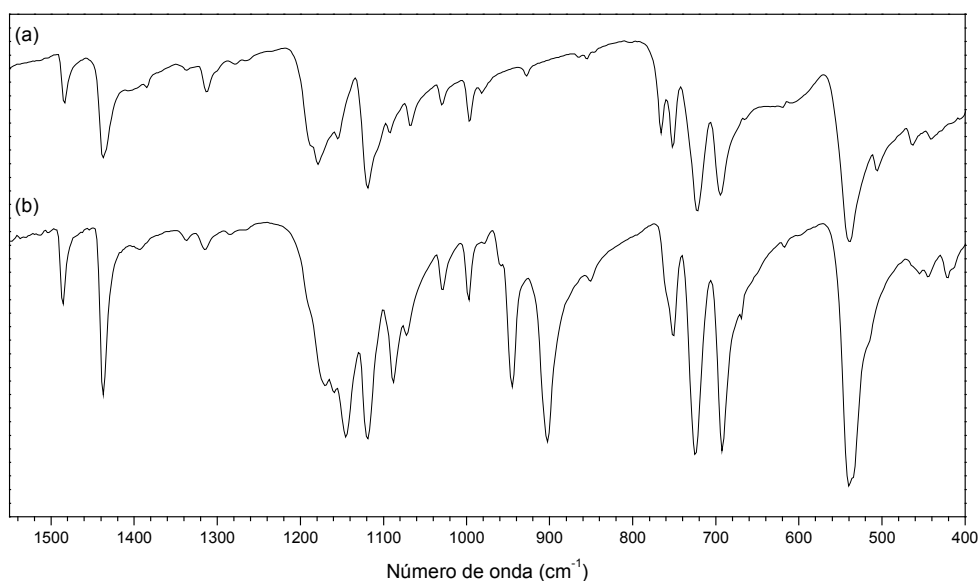


Figura 24: Espectros de infravermelho de: a) PPh_3O ; b) $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$

4.4.5 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$

O espectro de infravermelho deste complexo (**Figura 25b**) exhibe as bandas correspondentes aos modos $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ respectivamente em 1566 e 1518 cm^{-1} . Dois estiramentos $\text{Mo}=\text{O}$ aparecem em 960 e 940 cm^{-1} conforme já descrito para espécies contendo a estrutura linear $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ⁴⁸.

⁴⁸ Benemann, J. R.; *Science*, 181, 164 (1973).

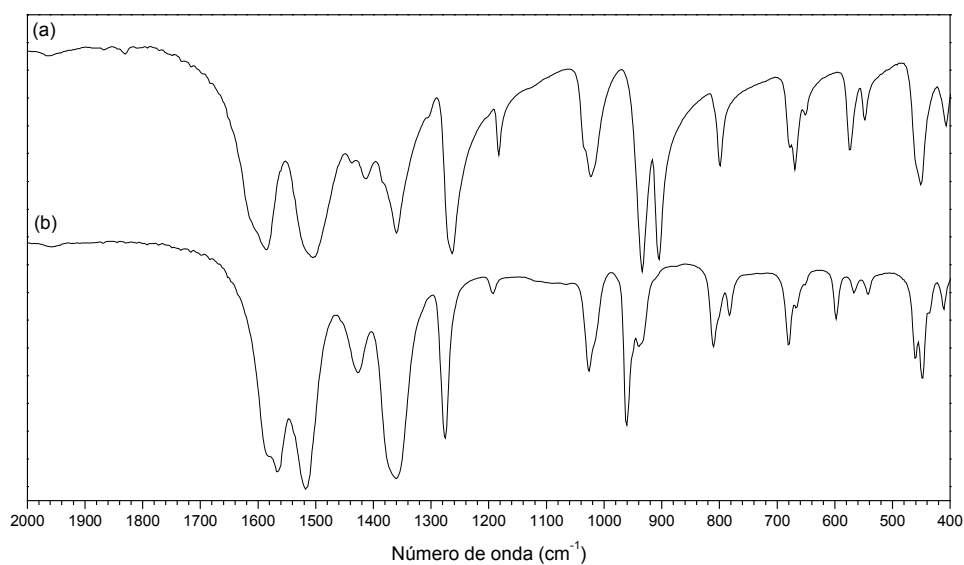


Figura 25: Espectros de infravermelho de: a) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$; b) $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$.

4.4.6 $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$

O espectro de infravermelho do complexo (**Figura 26b**) exibe as bandas correspondentes aos modos $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_s(\text{C}\equiv\text{C})$ respectivamente em 1625 e 1514 cm^{-1} .

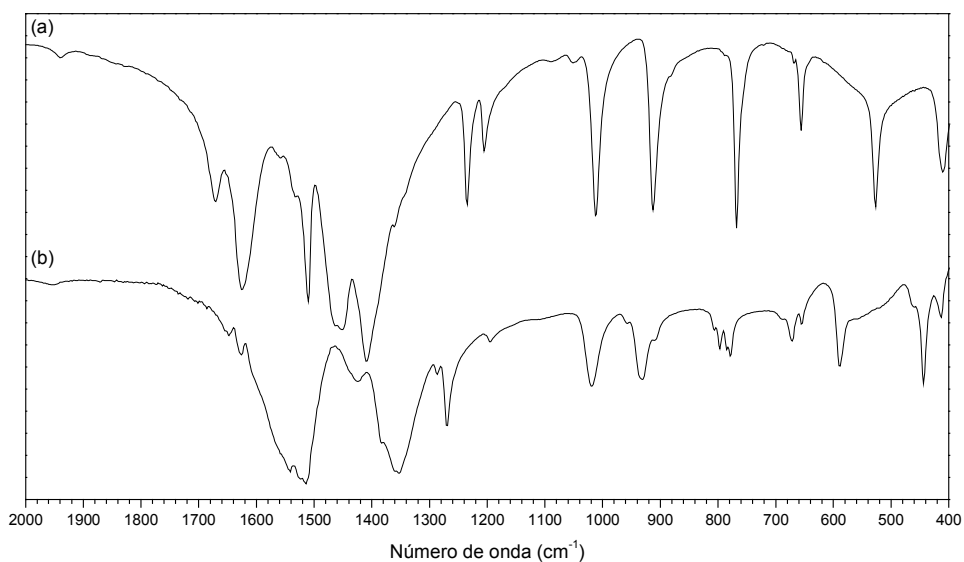


Figura 26: Espectros de infravermelho de: a) $\text{Na}(\text{acac})$; b) $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$.

4.4.6 *mer*-[MoCl₃(py)₃]

O complexo possui um espectro de infravermelho (**Figura 27b**) muito próximo àquele apresentado pela piridina livre (**Figura 27a**). Podemos observar bandas intensas entre 600 e 800 cm⁻¹ atribuídas às vibrações C=C, bandas em 1068 e 1217 cm⁻¹ atribuídas às deformações no plano das ligações C-H e ainda uma banda em 1444 cm⁻¹ atribuída ao modo de combinação ν (C=C + C=N)⁴⁹.

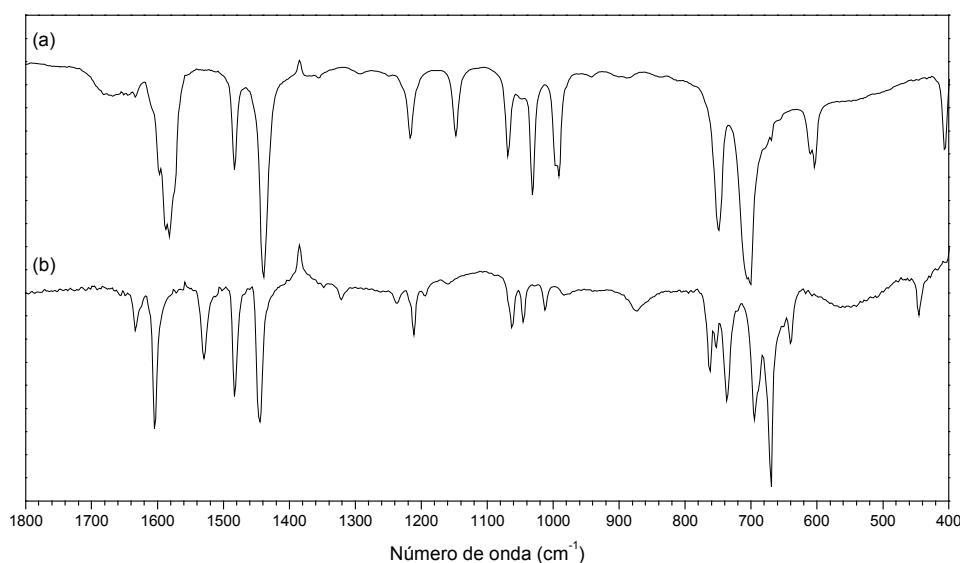


Figura 27: Espectros de infravermelho de: a)piridina; b)[MoCl₃(py)₃].

4.4.7 [Mo₂(CH₃COO)₄]

O espectro do complexo dimérico (**Figura 28**) apresenta um perfil característico de complexos de acetato, com bandas em 1520 e 1440 cm⁻¹ atribuídas respectivamente aos modos $\nu_a(\text{COO})$ e $\nu_s(\text{COO})$ com uma diferença entre bandas de 80 cm⁻¹, um valor muito baixo para complexos com grupos acetato ligados em ponte (150-190 cm⁻¹) mas coerente com uma coordenação na forma bidentada⁵⁰. Este fato pode ser justificado pela forte ligação intermetálica dos centros de molibdênio (2,09 Å). Observamos ainda uma banda em 675 cm⁻¹ atribuída ao modo $\delta(\text{OCO})$.

⁴⁹ Green, J. H. S.; Kynaston, W.; Paisley, H. M.; *Spectrochimica Acta.*; 19, 549 (1963)

⁵⁰ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*, Part B, Wiley, 5th ed. pg 60.

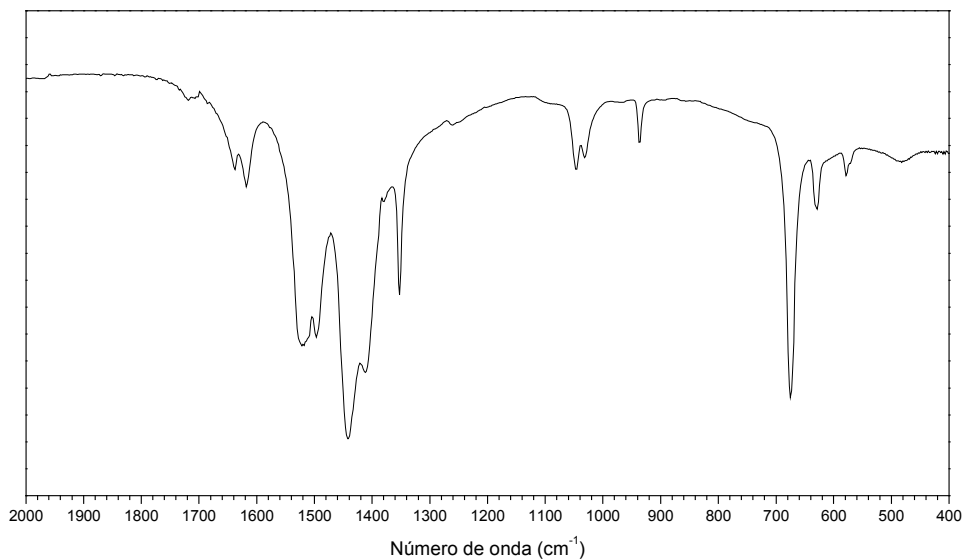


Figura 28: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

4.4.8 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$

Os espectros da 1,10-fenantrolina (**Figura 29a**) e do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$ (**Figura 29b**) exibem um perfil muito semelhante com o aparecimento de diversas bandas referentes aos estiramentos e deformações dos anéis conjugados. Para o complexo, entretanto, observamos também o aparecimento das bandas referentes aos modos ν_s e ν_a ($\text{Mo}=\text{O}$) respectivamente em 933 e 897 cm^{-1} .

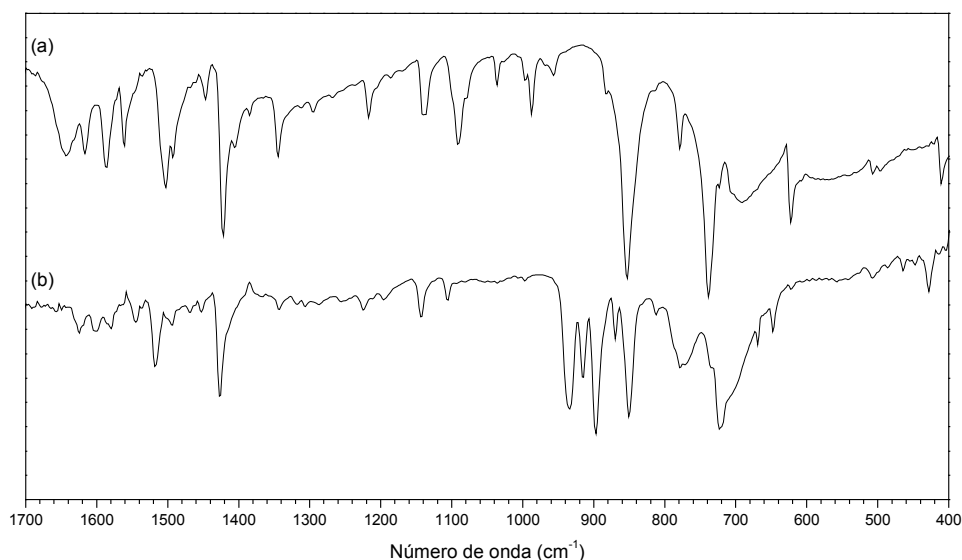


Figura 29: Espectros de infravermelho de: a) 1,10-fenantrolina; b) $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$.

4.4.9 [MoO₂(Salen_{amin})]

O espectro do ligante H₂Salen_{amin} (**Figura 30a**) apresenta uma banda em 1607 cm⁻¹ atribuída à deformação angular da ligação N-H. O mesmo modo está presente no espectro do complexo (**Figura 30b**) em 1597 cm⁻¹. Para o complexo de molibdênio, observamos ainda duas bandas em 922 e 881 cm⁻¹ atribuídas respectivamente aos modos ν_s e $\nu_a(\text{Mo}=\text{O})$ e que indicam uma conformação *-cis* dos ligantes *-oxo*.

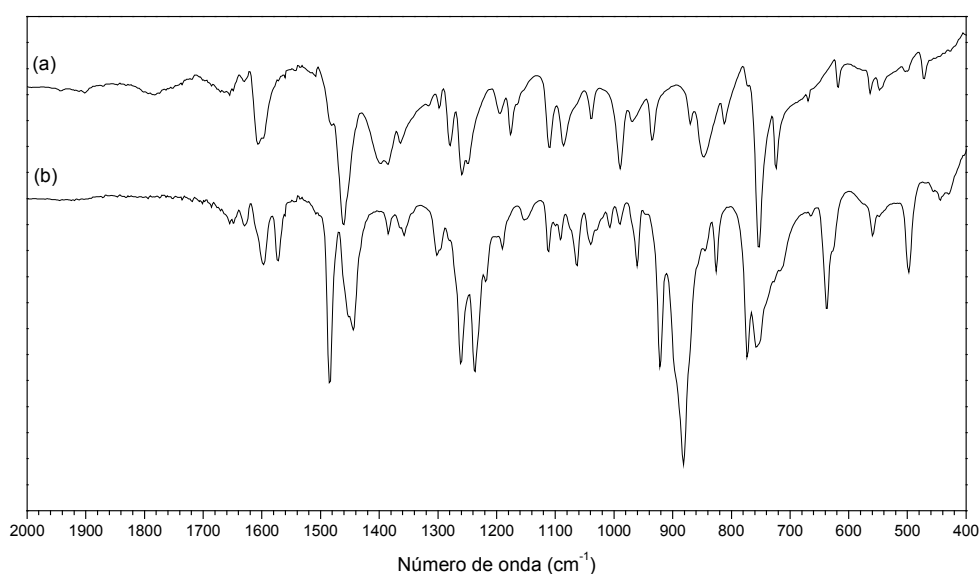


Figura 30: Espectros de infravermelho de: a) H₂Salen_{amin}; b) [MoO₂(Salen_{amin})].

4.4.10 [MoO₂(Salphen_{amin})]

O espectro de infravermelho do ligante H₂Salphen_{amin} (**Figura 31a**) apresenta uma banda em 1602 cm⁻¹ atribuída à deformação angular da ligação N-H, também presente para o complexo [MoO₂(Salphen_{amin})] (**Figura 31b**) em 1599 cm⁻¹. O espectro do complexo apresenta ainda duas bandas em 914 e 883 cm⁻¹ atribuídas aos modos ν_s e $\nu_a(\text{Mo}=\text{O})$.

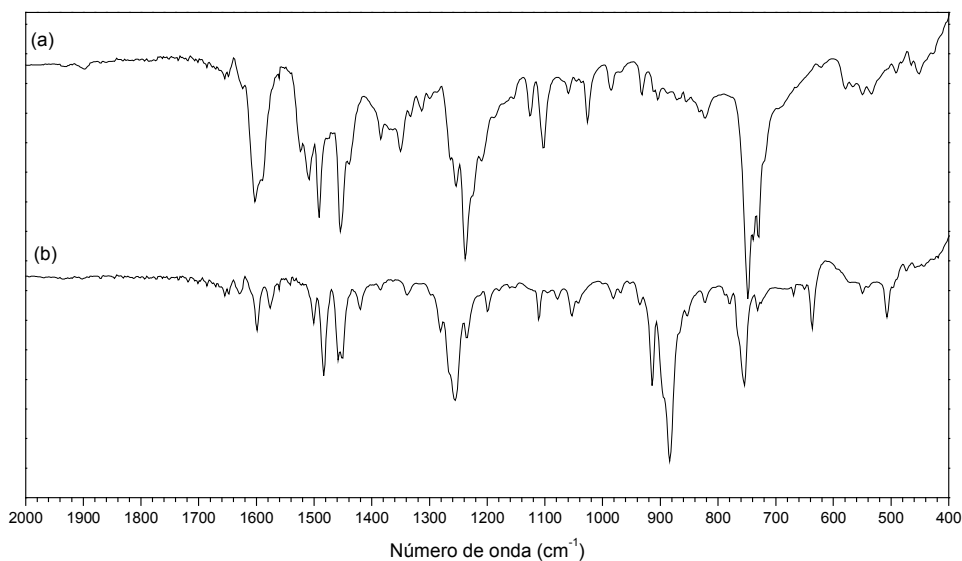


Figura 31: Espectros de infravermelho de: a) $\text{H}_2\text{Salphen}_{\text{amin}}$; b) $[\text{MoO}_2(\text{Salphen}_{\text{amin}})]$.

4.4.11 Catalisadores heterogêneos

Os espectros de infravermelho dos catalisadores heterogêneos exibiram apenas um perfil característico da matriz de sílica. Na **Figura 32** podemos comparar o espectro obtido para o catalisador I (b) com o espectro obtido para o sólido preparado sem a adição de qualquer complexo de molibdênio (sólido controle - a). A ausência de outras bandas que indiquem a presença do complexo pode ser atribuída à baixa concentração dos complexos de molibdênio na matriz.

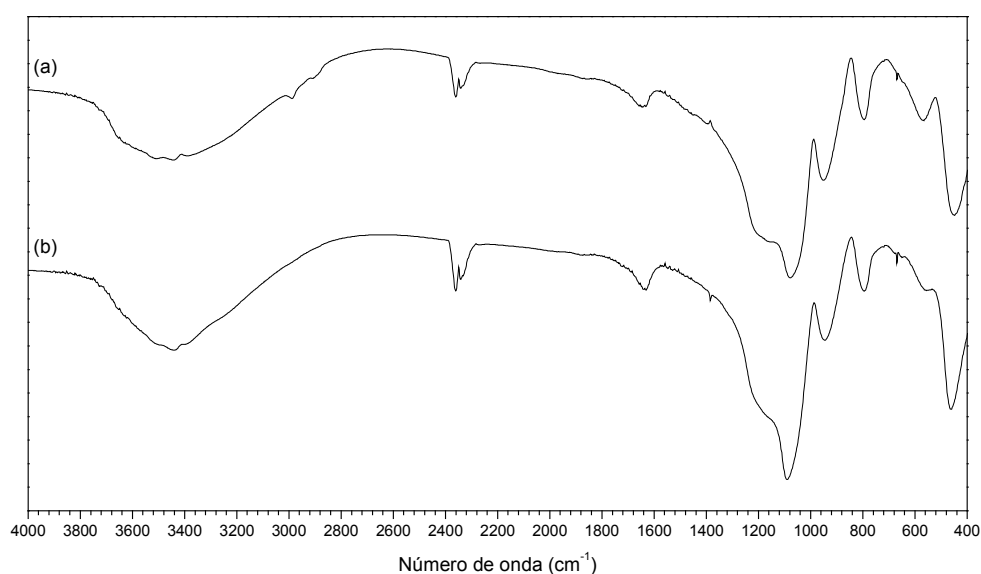


Figura 32: Espectros de infravermelho dos catalisadores: a) Sólido controle; b) Cat. I.

4.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os indícios apontados pela estrutura cristalina e pela espectroscopia vibracional de infravermelho de que o complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ consistiria de um superoxo-complexo de molibdênio(V) ao invés de um peroxo-complexo de molibdênio(VI), nos levaram a utilizar a técnica de RPE para investigar essa hipótese.

Complexos de molibdênio(V) exibem um espectro de RPE bastante característico⁴². Existem dois isótopos de molibdênio (^{95}Mo e ^{97}Mo) que possuem spin nuclear igual a 5/2 cada e que perfazem uma abundância isotópica total de 25,5%. Os demais isótopos do molibdênio possuem um spin nuclear igual a zero. Assim, para uma espécie mononuclear de molibdênio deveríamos observar a sobreposição de dois sinais: um sinal formado por 6 linhas de acoplamento hiperfino (A) e outro sinal, mais intenso, de uma única linha.

O espectro de RPE do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ mostrou-se silencioso em diversas condições experimentais de aquisição do espectro (amostra sólida, solução em acetonitrila, temperatura ambiente e 77K), o que indica tratar-se de um peroxo-complexo de molibdênio(VI), que por ser diamagnético não exibe sinais de RPE.

Investigamos também os espectros de RPE dos complexos paramagnéticos preparados que não sofrem oxidação pelo ar.

4.5.1 Molibdênio(V) - $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$

O espectro do acetilacetonato binuclear de molibdênio(V) em solução de diclorometano (**Figura 33**) exibiu o perfil característico de espécies de molibdênio(V), com um valor experimental de $g=1,939$ e $A=54 \times 10^{-4}$ T.

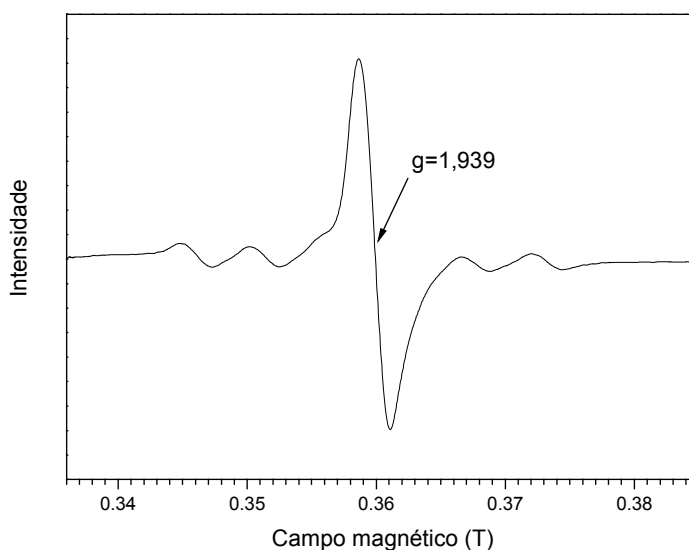


Figura 33: Espectro de RPE do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$ em diclorometano à temperatura ambiente.

Como já discutimos no início deste capítulo, alguns complexos de molibdênio(VI) sofrem fotoredução, gerando espécies polinucleares contendo centros de Mo(V) e Mo(VI) e cuja cor azul é originária de transições de intervalência.

Para confirmar a presença de molibdênio(V), nestes compostos azuis de molibdênio, realizamos o seguinte ensaio: Preparamos uma solução do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ em THF e deixamos esta solução em um frasco fechado sobre a bancada durante uma semana. A solução azul formada foi analisada através da técnica de RPE. O espectro obtido está representado na **Figura 34** e é muito semelhante àquele obtido para o complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$, com um valor experimental de $g=1,945$ e $A=54 \times 10^{-4}$ T.

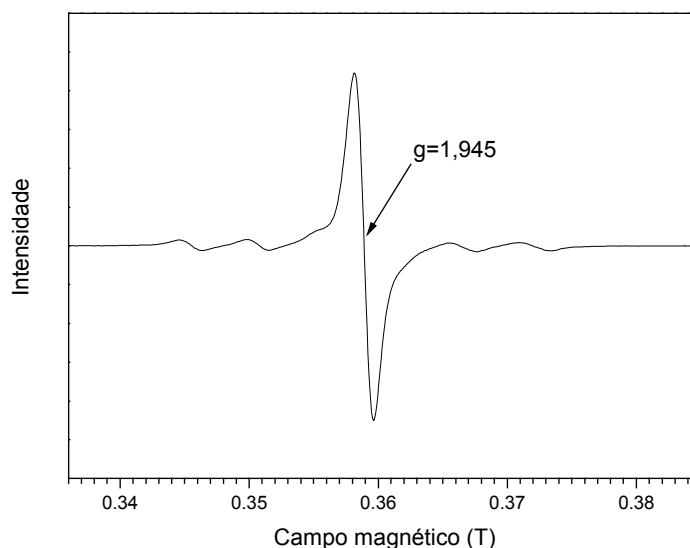


Figura 34: Espectro de RPE de uma solução do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ em THF exposta durante uma semana à luz ambiente.

4.5.2 Molibdênio(III) – $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ e $[\text{MoCl}_3(\text{py})_3]$

Ao contrário do que é observado para complexos de molibdênio(V), existem poucos estudos investigativos de RPE para complexos de molibdênio(III). Estudos com $[\text{Mo}(\text{acac})_3]$ dopado em $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ mostraram valores de g em 4,30 - 3,46 e 1,93 e a ausência de acoplamentos hiperfinos. A exposição do cristal ao ar levou imediatamente ao aparecimento do espectro característico de espécies de molibdênio(V)⁵¹.

O espectro de RPE do complexo $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ no estado sólido (**Figura 35**) mostrou um sinal largo, sem acoplamentos hiperfinos e com um valor experimental de $g=1,977$.

⁵¹ Jarrett, H. S.; *J. Chem. Phys.*, 27, 1298 (1957).

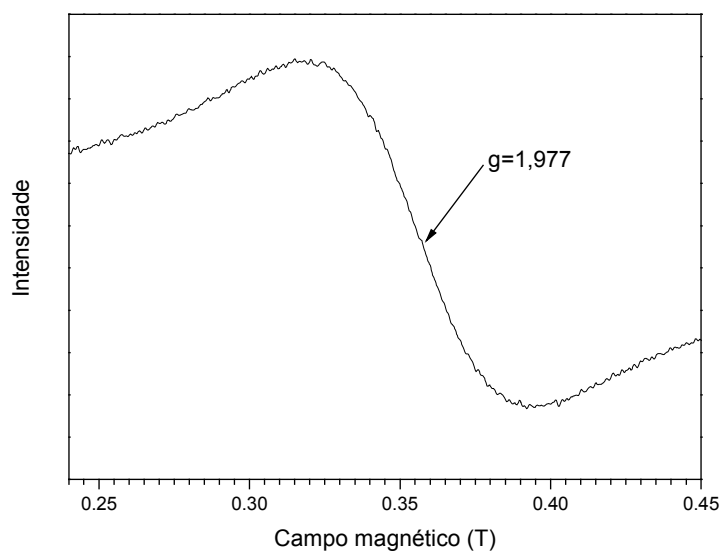


Figura 35: Espectro de RPE do complexo $K_3[MoCl_6]$ no estado sólido à 77K.

Para o complexo *mer*- $[MoCl_3(py)_3]$ em solução de diclorometano (**Figura 36**), o espectro de RPE mostrou um sinal com $g=1,933$, de acordo com o esperado para um complexo de molibdênio(III). Observamos a presença de algumas linhas laterais a este sinal, que podem ser originárias de um acoplamento hiperfino mal resolvido nestas condições experimentais.

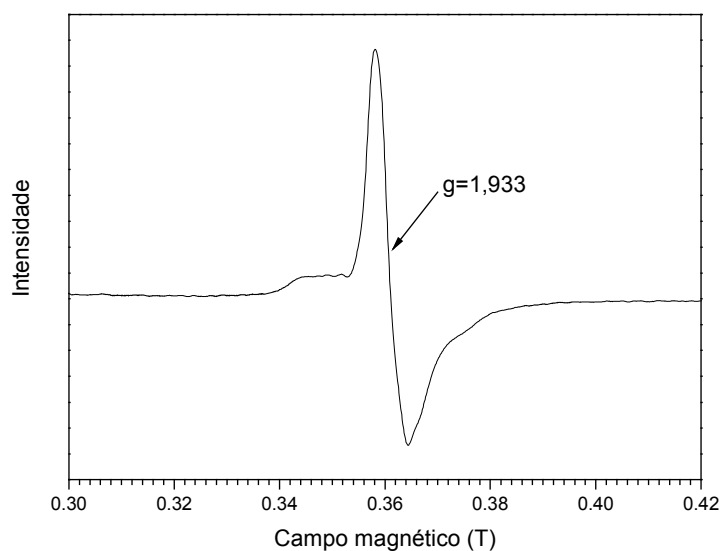


Figura 36: Espectro de RPE do complexo *mer*- $[MoCl_3(py)_3]$ em solução de diclorometano à temperatura ambiente.

4.6 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

4.5.1 $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

O espectro eletrônico do complexo em acetonitrila (**Figura 37**) exibe três bandas em 220, 266 e 320 nm. A banda em 220 nm foi atribuída à uma transição de transferência de carga do ligante acac^- para o centro de molibdênio, a banda em 266 nm atribuída à uma transição interna do ligante acac^- e a banda em 320 nm atribuída à uma transição de transferência de carga do ligante acac^- para o metal. O sólido possui cor amarela originária do efeito de "tailing" das bandas, que invade a região visível do espectro.

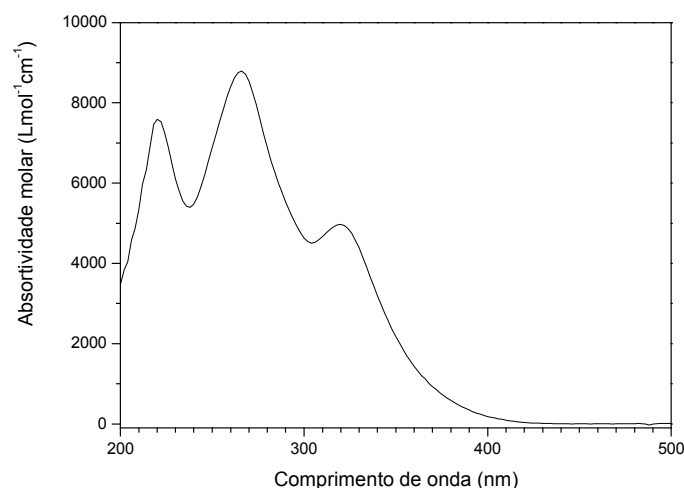


Figura 37: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

4.5.2 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$

O espectro eletrônico do complexo em acetonitrila (**Figura 38**), mostra uma banda intensa em 230 nm atribuída à uma transição de transferência de carga dos ligantes cloreto para o metal. As duas outras bandas em 256 e 304 nm foram atribuídas respectivamente à transições de transferência de carga dos ligantes DMSO para o metal e dos ligantes Cl^- para o metal. Essas atribuições tem por base os

estudos realizados por Neumann e Nancy⁵² para os espectros eletrônicos de clorocomplexos de molibdênio(VI) em meios de ácido clorídrico.

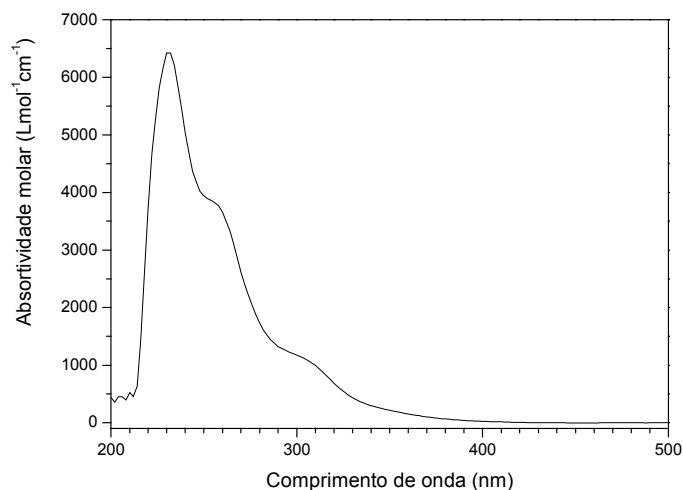
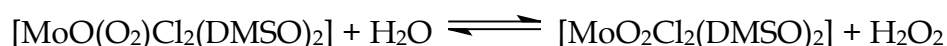


Figura 38: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$

4.5.3 $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$

O espectro do complexo em acetonitrila (**Figura 39**) apresenta uma banda de alta intensidade em 214 nm e duas outras bandas em 262 e 304 nm. Em soluções mais concentradas do complexo podemos observar o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em 400 nm. As bandas em 262 e 304 nm foram atribuídas respectivamente à transições de transferência de carga $\text{DMSO} \rightarrow \text{Mo}$ e $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mo}$. A banda em 400 nm, responsável pela cor amarela do complexo foi atribuída à uma transição de transferência de carga $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Mo}$. A baixa intensidade desta banda juntamente com a alta intensidade da banda em 214 nm nos fez propor o seguinte equilíbrio químico:



Esta proposta de equilíbrio tem por base as observações experimentais de que a adição de água à uma solução do complexo em acetonitrila leva a diminuição ou ao

⁵² Neumann, H. M.; Nancy, C. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3026 (1957).

total desaparecimento da cor amarela da solução e na existência da banda em 214 nm atribuída à presença de H_2O_2 , pois esta banda aparece também em soluções diluídas de peróxido de hidrogênio.

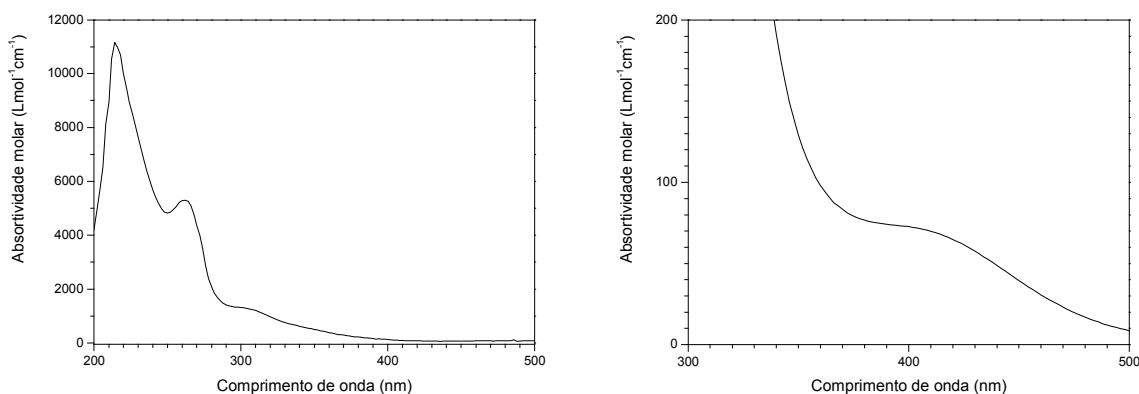


Figura 39: Espectros eletrônicos obtidos para o complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

Na **Figura 40**, observamos uma sobreposição dos espectros eletrônicos obtidos para os complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

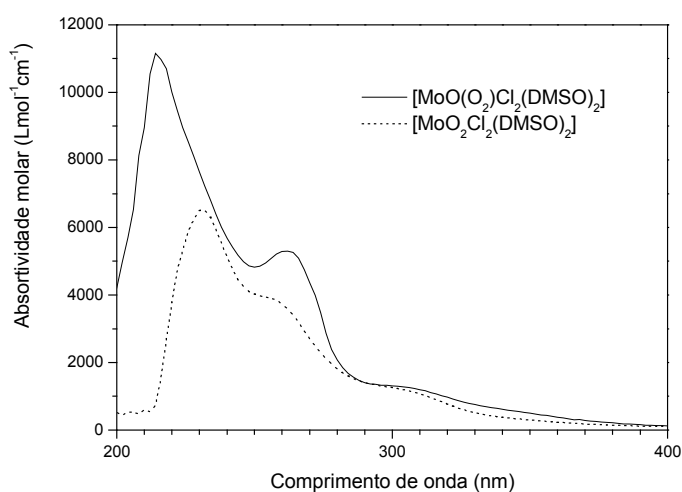


Figura 40: Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

4.5.4 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$

O espectro do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ (**Figura 41**) exibe um perfil quase idêntico ao observado para o análogo de DMSO, com bandas em 230, 256 e 304 nm atribuídas respectivamente às transições de transferência de carga $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mo}$, $\text{DMF} \rightarrow \text{Mo}$ e $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mo}$. A semelhança do espectro eletrônico pode ser atribuída ao fato

de que para os dois complexos temos um ambiente químico muito semelhante com os mesmos átomos doadores na esfera de coordenação.

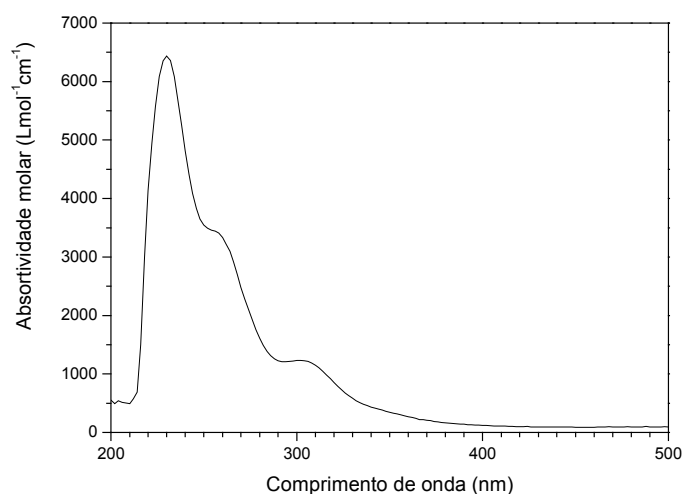


Figura 41: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$.

4.5.5 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$

O espectro eletrônico deste complexo em acetonitrila (**Figura 42**) exibe um perfil de bandas de alta intensidade idêntico ao obtido para o espectro do óxido de trifenilfosfina, assim as bandas em 226, 258 e 274 nm foram atribuídas à transições internas dos ligantes PPh_3O . A cor amarela obtida para o complexo é originária pelo efeito de "tailing" das intensas bandas na região do ultravioleta.

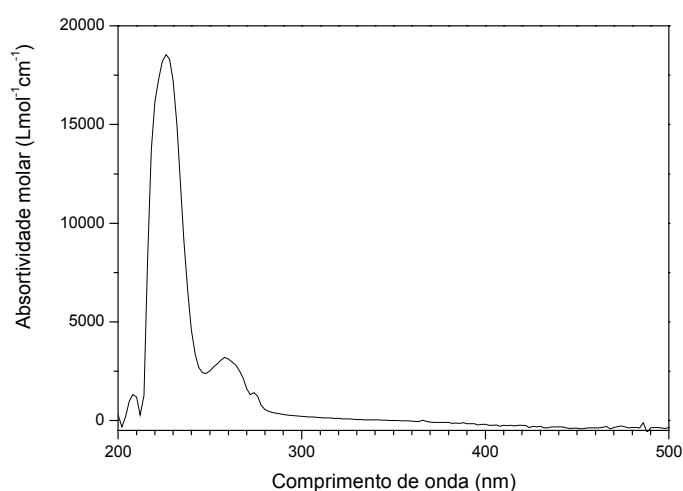


Figura 42: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3\text{O})_2]$

4.5.6 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$

O espectro eletrônico deste complexo em diclorometano (**Figura 43**) exibe duas bandas de alta intensidade em 256 e 330 nm atribuídas a transições internas dos ligantes acac⁻. Outra banda de alta intensidade aparece em 490 nm e foi atribuída a uma transição de transferência de carga envolvendo os ligantes acac⁻ e o centro de molibdênio(V).

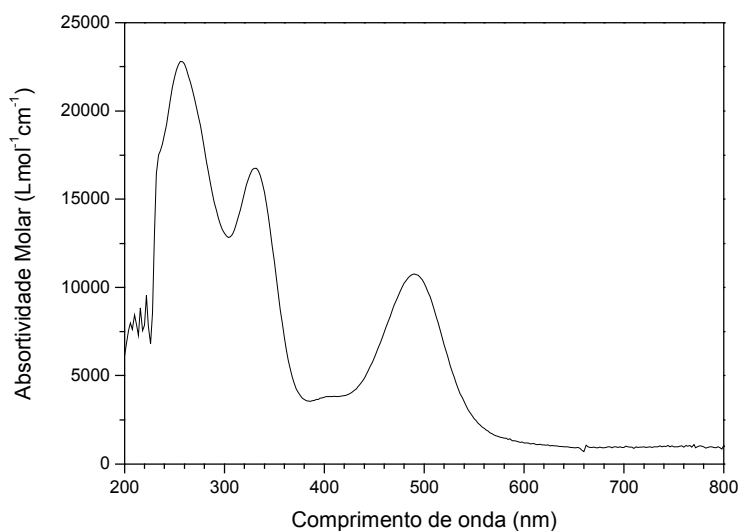


Figura 43: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$.

4.5.7 $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$

Para este complexo, observamos no espectro eletrônico obtido de uma solução em HCl $6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**Figura 44**), duas bandas de baixa intensidade em 416 e 518 nm assim como descrito por Furlani e Piovesana⁵³, que as atribuíram respectivamente às transições de campo ligante ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ e ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. Em soluções mais diluídas foi possível observar uma banda de alta intensidade em 220 nm atribuída à uma transição de transferência de carga $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mo}$.

⁵³ Furlani, C.; Piovesana, O.; *Mol. Phys.*, 9, 341 (1965).

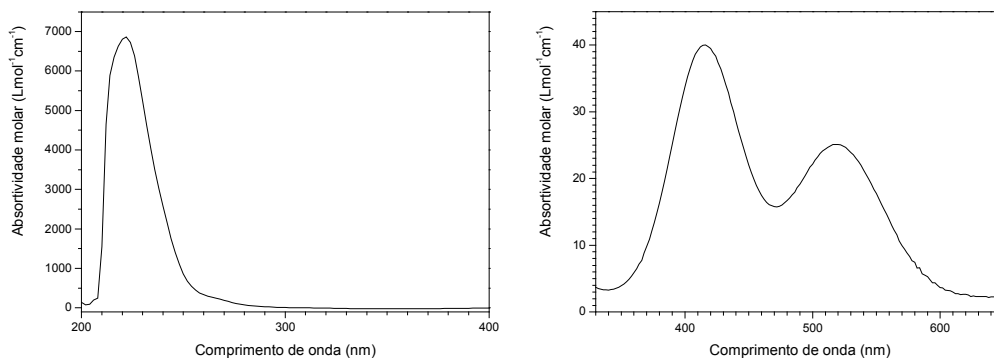


Figura 44: Espectro eletrônico do complexo $K_3[MoCl_6]$.

4.5.7 $[Mo(acac)_3]$

O espectro eletrônico em acetonitrila deste complexo (**Figura 45**) exibe três bandas em 220 276 e 292 nm. As bandas em 276 e 292 foram atribuídas as transições internas dos ligantes $acac^-$, enquanto que a banda em 220 nm pode ser atribuída à uma transição de transferência de carga $acac^- \rightarrow Mo$. Em soluções mais concentradas observamos o aparecimento de uma banda em 384 nm e um ombro em 438 nm atribuídas à transições de transferência de carga. A alta intensidade destas bandas impede a observação de possíveis transições de campo ligante se existentes nessa região do espectro.

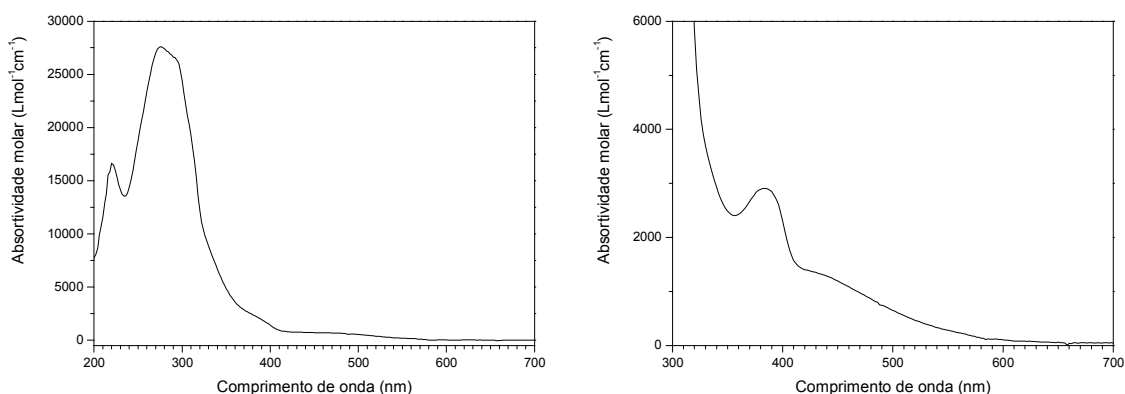


Figura 45: Espectros eletrônicos do complexo $[Mo(acac)_3]$.

4.5.8 $[\text{MoCl}_3(\text{py})_3]$

O espectro eletrônico deste complexo em acetonitrila (**Figura 46**) apresenta uma série de bandas e ombros na região do ultravioleta e do visível. As duas bandas em 236 e 250 nm foram atribuídas à transições internas dos ligantes piridina. As bandas em 308 e 388 nm, bem como os ombros observados em 360 e 418 nm foram atribuídas à transições de transferência de carga. Não foram observadas bandas de menor intensidade que poderiam ser atribuídas à transições de campo ligante, possivelmente a existência destas bandas esteja mascarada pela presença das bandas de transferência de carga.

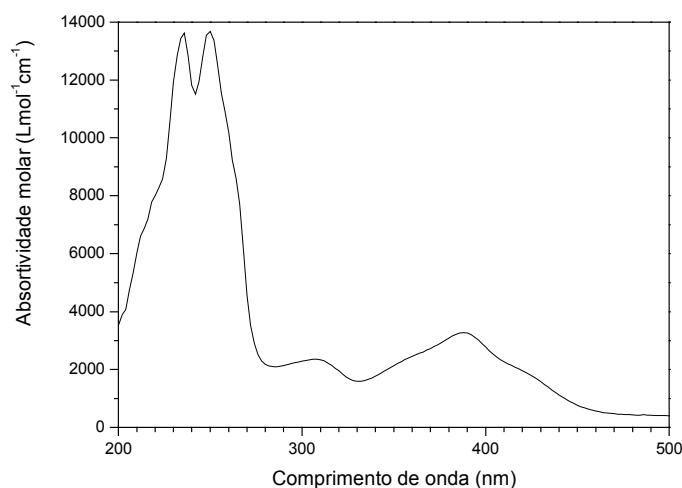


Figura 46: Espectro eletrônico do complexo *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{py})_3]$.

4.5.9 $[\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

Não foi possível registrar o espectro eletrônico do complexo devido à alta sensibilidade da solução do complexo em THF frente à oxidação pelo ar.

4.5.10 $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$

O espectro eletrônico deste complexo em acetonitrila (**Figura 47**) apresenta bandas de altíssima intensidade, iguais as observadas para o ligante livre 1,10-fenantrolina, assim, atribuímos as bandas em 228, 266 e 276 nm à transições internas do ligante.

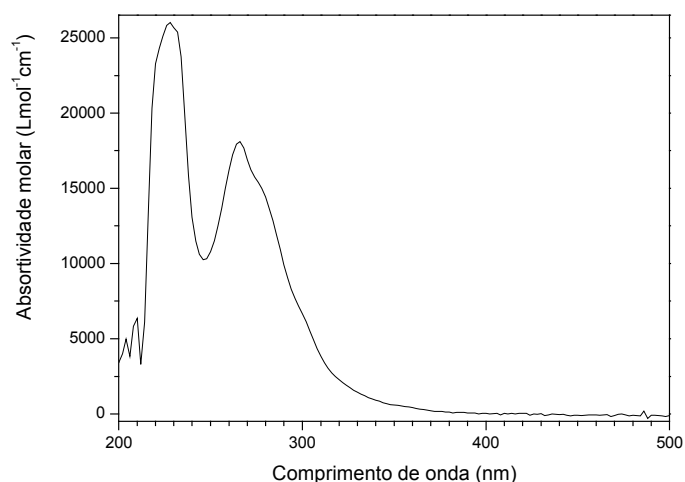


Figura 47: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$.

4.5.11 $[\text{MoO}_2(\text{Salen}_{\text{amin}})]$

O espectro eletrônico deste complexo em acetonitrila (**Figura 48**) apresenta uma banda muito intensa em 224 nm atribuída à uma transição interna do ligante, visto que esta banda também está presente no espectro do ligante livre na sua forma desprotonada. As bandas em 276 e 328 nm foram tentativamente atribuídas respectivamente a transições de transferência de carga do tipo $\text{O}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Mo}(\text{d}\pi)$ e $\text{N}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Mo}(\text{d}\pi)$ do ligante $\text{Salen}_{\text{amin}}^{2-}$ para o centro MoO_2^{2+} .

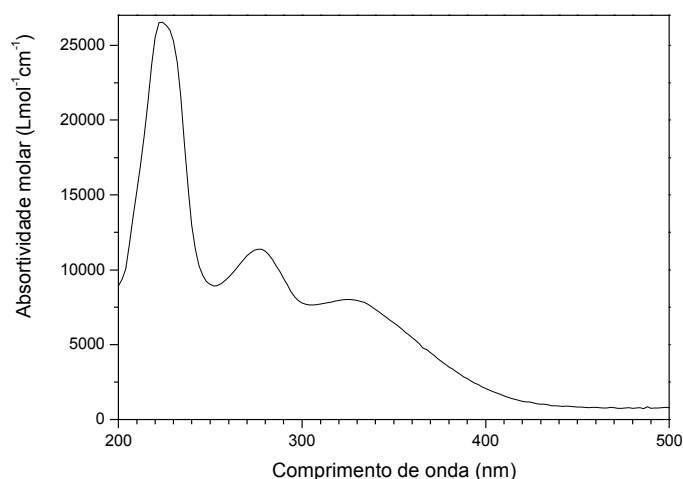


Figura 48: Espectro eletrônico do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Salen}_{\text{amin}})]$.

4.5.12 [MoO₂(Salphen_{amin})]

O espectro eletrônico do complexo [MoO₂(Salphen_{amin})] em acetonitrila (**Figura 49**) possui um perfil muito semelhante ao do complexo [MoO₂(Salphen_{amin})], com uma banda em 220 nm atribuída a uma transição interna do ligante e duas outras bandas em 274 e 326 nm atribuídas respectivamente às transições O(pπ)→Mo(dπ) e N(pπ)→Mo(dπ) do ligante Salphen_{amin}²⁻ para o centro MoO₂²⁺.

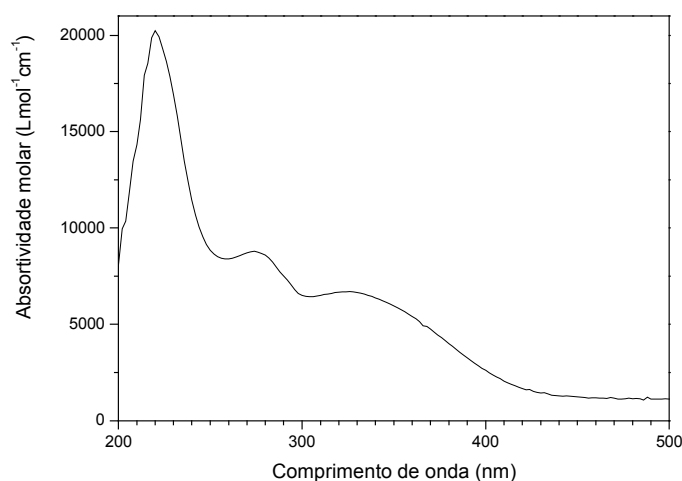


Figura 49: Espectro eletrônico do complexo [MoO₂(Salphen_{amin})]

4.6 Análise Térmica

Os resultados de análise termogravimétrica encontrados para os catalisadores heterogêneos estão resumidos na **Figura 50**. Os catalisadores I, II e III (vide páginas 32 e 33) mostram um perfil de perda de massa muito semelhante, com um processo de perda brusca ocorrendo até 130 °C e um outro processo de perda de massa mais lento, que se prolonga até 700 °C. O primeiro processo se deve a perda de moléculas de água adsorvidas na matriz do catalisador e a segunda devido à perda de moléculas de água de estrutura, devido à condensação de grupos -OH terminais. O perfil exibido pelo sólido controle (matriz de sílica porosa) é diferente do observado para os catalisadores contendo molibdênio, com um processo de perda mais acentuado ocorrendo até 220 °C e outro processo mais gradual prolongando-se até 600 °C.

A diferença no perfil de perda de massa do sólido controle comparado com os catalisadores I, II e III é um forte indício de uma conformação diferente da rede polimérica de sílica. Os catalisadores I e II apresentaram perdas de massa total até 1000 °C de aproximadamente 19,2 % enquanto que o catalisador III teve uma perda de apenas 9,2 %. Essa diferença está de acordo com o esperado pois o catalisador III é produto do tratamento térmico à 400 °C do catalisador I, e portanto, já havia perdido uma certa quantidade de água.

Além de exibir um perfil de perda de massa diferente, o sólido controle teve uma perda de massa total de 23,6 %, mostrando que na ausência de molibdênio a rede polimérica de sílica se forma em uma conformação que favorece a adsorção de uma quantidade maior de água.

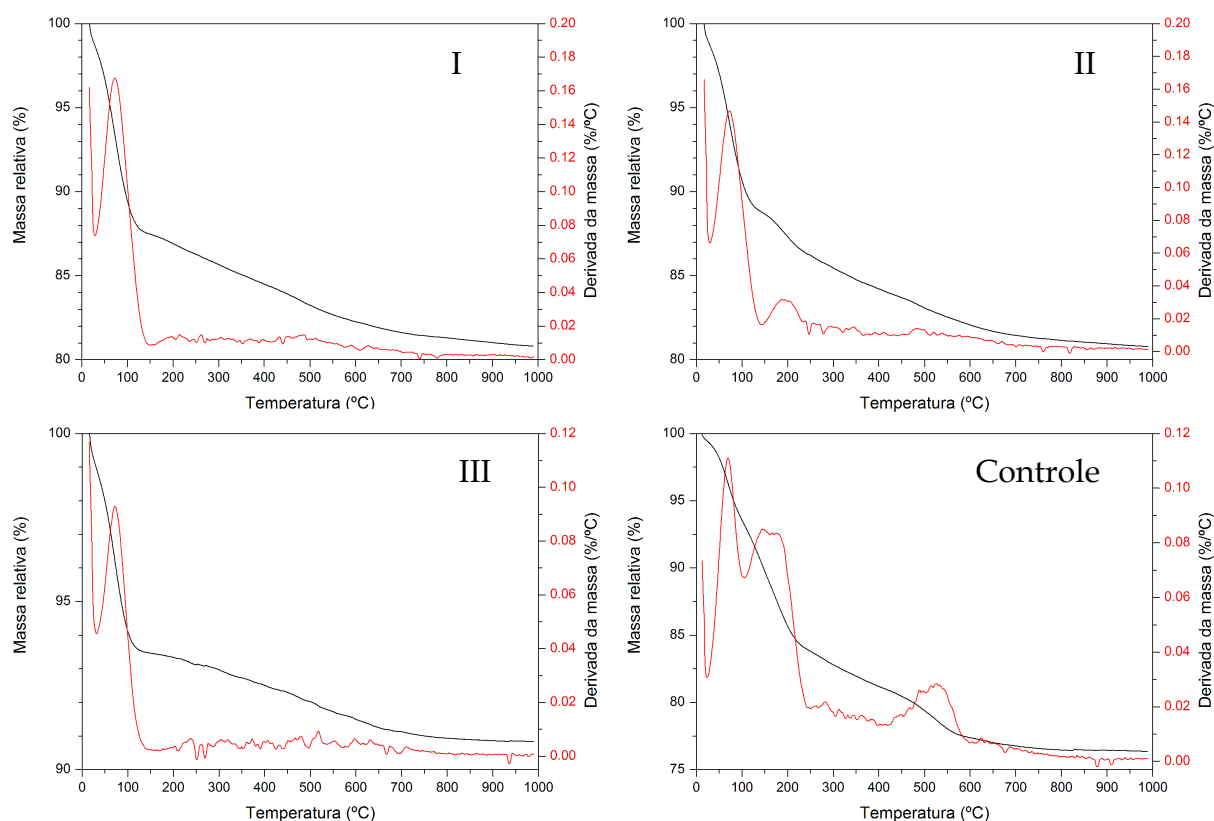


Figura 50: Análise térmica para os catalisadores heterogêneos preparados.

4.7 Difractometria de raios-X de pó

Todos os catalisadores heterogêneos preparados (I, II e III) e o sólido controle, exibiram difratogramas de raios-X apresentando o halo característico de materiais amorfos em 2θ na região de 20 a 30°. Este halo característico é resultante da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas SiO_4 que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino. A **Figura 51** mostra o difratograma obtido para o catalisador I.

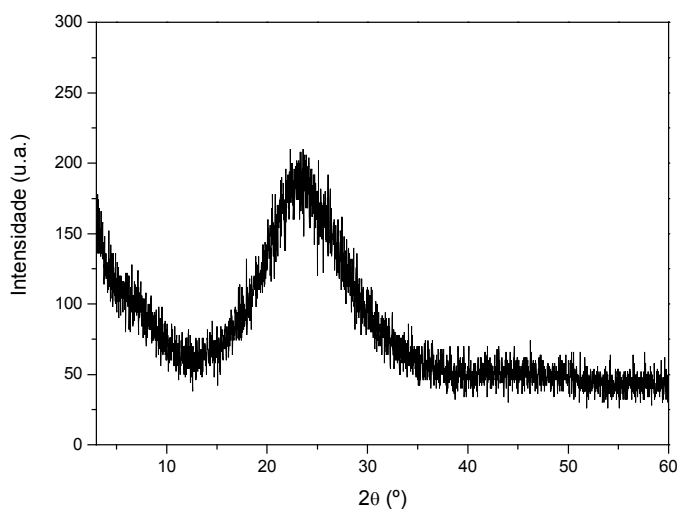


Figura 51: Difratograma obtido para o catalisador I.

4.8 Microscopia eletrônica de varredura

Como podemos observar na seqüência de imagens representada na **Figura 52** os catalisadores apresentaram uma superfície bastante irregular. É interessante notar o grande contraste das imagens para os sólidos que contém molibdênio. Esse efeito é resultante da absorção do feixe eletrônico pelo metal, que sofre redução e gera o aquecimento da amostra. Não foi possível obter imagens com um aumento maior devido ao grande aquecimento da amostra e sua movimentação no interior do microscópio, causada por correntes de convecção. Para microscopia eletrônica de transmissão, o aquecimento foi suficiente para fundir uma pequena partícula do catalisador formando uma pequena esfera.

Esse efeito de contraste bem distribuído na superfície da amostra é um indício da distribuição uniforme de molibdênio em todo o catalisador, inclusive no seu interior, pois as partículas observadas são oriundas da maceração de partículas maiores obtidas na síntese dos catalisadores.

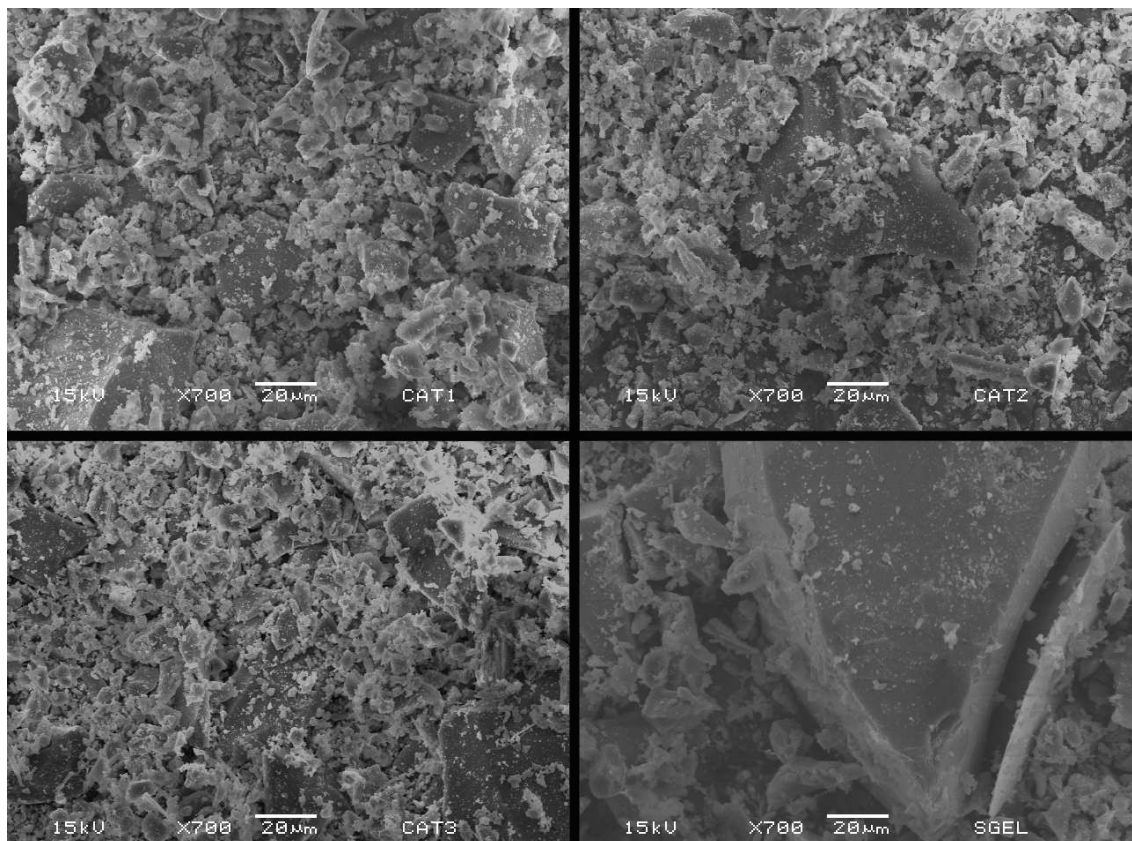


Figura 52: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores preparados.

4.9 Oxidação catalítica do ciclo-hexeno

Os resultados de reações de oxidação do ciclo-hexeno catalisadas por complexos de molibdênio imobilizados em sílica estão resumidos na Tabela 4.

Não observamos a formação de produtos derivados de uma posterior oxidação do epóxido, como o 1,2-*trans*-ciclo-hexanodiol ou o ácido adípico. Para o sólido controle, que não contém molibdênio, a formação de epóxido e produtos alílicos foi inferior a 1%.

Tabela 4: Resultados para os ensaios de oxidação do ciclo-hexeno. (1h de reação)

Relação Molar	Catalisador	[Substrato]	% de Epóxido	Número de <i>Turnover</i>	Temperatura (°C)
1:10:1000	I	7,39	27,7	2,8	62-65
	II		51,2	5,1	
	III		22,1	2,2	
1:100:1000	I		48,6	48,5	
	II		57,9	57,5	
	III		42,1	41,9	
1:10:1000	I		34,2	3,4	72-75
	II		56,2	5,6	
	III		27,1	2,7	
1:100:1000	I		81,8	81,6	
	II		91,2	90,9	
	III		74,4	74,1	

O rendimento da reação (% de epóxido) foi calculado pela razão entre a quantidade formada de epóxido e a quantidade total de oxidante adicionada.

Todos os catalisadores preparados apresentaram uma atividade catalítica na oxidação seletiva do ciclo-hexeno ao epóxido correspondente. A ordem de eficiência dos catalisadores preparados foi: II > I > III, que se manteve para todas as condições testadas.

Comparando os resultados obtidos para as condições 1:10:1000 e 1:100:1000 observamos que o aumento da concentração do oxidante levou a um aumento significativo no rendimento das reações. Esta observação sugere que o acesso do oxidante ao metal foi facilitado levando a maior quantidade da espécie catalítica ativa. Além disso, o centro ativo da catálise pode estar envolvido na estrutura de sílica formada.

Quando comparamos os resultados obtidos a 62-65 °C com aqueles a 72-75 °C podemos observar que o aumento da temperatura de reação provocou um aumento na eficiência dos catalisadores, e este aumento foi muito maior para a condição 1:100:1000 do que para a condição de razão molar 1:10:1000.

Esta observação é interessante, pois sugere que a espécie catalítica ativa contenha uma molécula de TBHP coordenada ao íon de Mo(VI) e que a formação desta espécie é favorecida na presença de excesso de oxidante e aumento da temperatura.

Apesar dos catalisadores heterogêneos preparados mostrarem alta atividade catalítica e alta seletividade para a produção de epóxido tais resultados ainda não são suficientes para inferir sobre qual a composição e a estrutura do centro catalítico ativo. Para o catalisador I, obtido a partir do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, as condições de síntese levam a concluir que o complexo de partida não está presente no catalisador heterogêneo, visto que no preparo do catalisador a condição ácida pode levar a protonação dos grupos acetilacetato gerando a espécie MoO_2^{2+} , muito reativa e que é facilmente reduzida gerando azuis de molibdênio. De fato a cor do sólido obtido está de acordo com essa hipótese.

Outra observação interessante é a atividade catalítica do catalisador III, obtido pelo tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ do catalisador I. Nesta condição quaisquer ligantes orgânicos devem ter sido decompostos e volatilizados. Além disso, observamos com o aquecimento a perda da cor azul do sólido, o que indica que ocorreu também a oxidação das espécies de Mo(V).

Para o catalisador II, que exibiu os melhores resultados para a catálise de epoxidação, acreditamos que deva ter ocorrido a inserção do molibdênio na estrutura de sílica formada, através do ataque nucleofílico de um grupo silanol ao centro de molibdênio(VI), como representado na **Figura 53**. É interessante observar que para o catalisador II não houve a formação da cor azul característica de espécies de molibdênio(V), o que indica que as espécies de molibdênio(VI) foram estabilizadas. Vale ainda ressaltar que a solução contendo os oxo-cloro-complexos em éter, na ausência do TEOS, também se decompõe gerando compostos azuis de molibdênio.

A proposta de inserção de centros de MoO_2^{2+} na rede de sílica levantada para o composto II está de acordo com os resultados de análise térmica, que mostram um perfil de perda de massa muito diferente para os catalisadores contendo molibdênio em comparação com a rede de sílica formada na ausência de molibdênio.

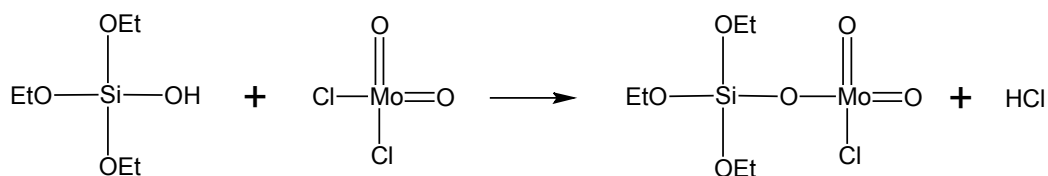


Figura 53: Esquema de condensação entre um grupo silanol e a espécie MoO_2Cl_2 .

Para o catalisador I, também pode-se supor que tenha ocorrido a intercalação de unidades MoO_2 na estrutura de sílica formada, através do ataque nucleofílico de um grupo silanol a espécie MoO_2^{2+} , ou ainda a ligação de polioxometalatos contendo vários átomos de molibdênio nos estados de oxidação V e VI à cadeia de sílica formada. Isto explicaria a atividade catalítica menor do sólido I, pois os átomos de molibdênio contidos no interior dos polioxometalatos não apresentariam posições de coordenação adequadas para a interação com o oxidante para a geração da espécie catalítica ativa e, portanto, diminuindo o rendimento catalítico. Neste caso, o tratamento térmico do catalisador I para obtenção do catalisador III deve ter levado a destruição dos poli-oxometalatos gerando pequenos centros de MoO_3 , entretanto as unidades de MoO_2 intercaladas na rede polimérica de sílica permaneceram intactas e seriam estas as responsáveis pela atividade catalítica do sólido III.

Diferentes autores têm proposto mecanismos para ação catalítica de compostos de molibdênio na presença de TBHP na epoxidação de olefinas em catálise homogênea. Tais propostas têm sido baseadas em estudos cinéticos⁵⁴, reações com diferentes substratos e hidroperóxidos⁵⁵, reações envolvendo isótopos marcados⁵⁶ dentre outros.

Mais recentemente dois mecanismos foram revisados e aceitos para a oxidação de olefinas catalisada por compostos de molibdênio⁵⁵. O primeiro baseia-se no mecanismo proposto por Mimoun⁵⁷ para a epoxidação estequiométrica de olefinas, e

⁵⁴ Chan-Cheng, S.; Reed, J. W.; Gould, E. S.; *Inorg. Chem.*, 12, 337 (1973).

⁵⁵ Bergman, R. G.; Trost, M. K.; *Organometallics*, 10, 1172 (1991).

⁵⁶ Chong, A. O.; Sharpless, K. B.; *J. Org. Chem.*, 42, 1587 (1977).

⁵⁷ Mimoun, H.; Roch, I. S.; Sajas, L.; *Tetrahedron*, 26, 37 (1970).

o segundo proposto por Sharpless⁵⁶. Ambos baseiam-se na previa desprotonação do hidroperóxido e sua coordenação ao centro metálico de molibdênio(VI) com posterior ataque do complexo metal-peróxido à olefina. A diferenciação dos mecanismos se dá nos diferentes intermediários metal-peroxo-substrato admitidos para cada mecanismo.

A oxidação seletiva do ciclo-hexeno ao epóxido com nenhuma quantidade apreciável de produtos alílicos (<2%) sugere que nas reações aqui descritas (promovidas pelos catalisadores I, II e III) reações típicas radicalares não estão envolvidas no processo. Além disso, em geral quando ciclo-hexeno é oxidado por TBHP a presença do produto 1-tert-butilperoxi-2-ciclohexeno é freqüentemente observada indicando que a espécie radicalar t-BuOO· foi gerada no meio de reação⁵⁸.

A grande seletividade da reação para o epóxido somada às propostas mecanísticas observadas na literatura sugere que o mecanismo da reação de epoxidação com os catalisadores I, II e III heterogêneos possa passar por uma direta coordenação da espécie t-BuOO· (gerada à partir da desprotonação do TBHP por um grupo -oxo do centro de molibdênio ligado à estrutura de sílica) ao centro metálico ou ainda da prévia coordenação do oxidante TBHP ao centro de molibdênio(VI) com sua posterior desprotonação gerando a espécie Mo-OO-t-Bu. Ambas as vias envolvem o metal e não são vias típicas radicalares.

Embora não possamos distinguir entre uma ou outra via inicial, visto que não foram feitos experimentos neste sentido, a segunda via parece ser mais plausível, visto que o efeito indutivo do centro positivo de Mo(VI) deve aumentar a acidez do grupo -OOH. Neste contexto, o papel da sílica também deve ser importante na ativação do centro metálico visto que a presença de grupos R₃SiO· (R = rede polimérica de sílica) podem contribuir com a remoção de densidade eletrônica do centro metálico. De fato, Sheldon⁵⁹ propôs este papel para o metal como catalisador, atuando como ácido de Lewis e influenciando a quebra da ligação O-O. Neste

⁵⁸ Nam, W.; Ho, R.; Valentine, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7052 (1991).

⁵⁹ Sheldon, R. A.; Doorn, V.; Schram, C. W. A.; De Jong, A. J.; *J. Catal.*, 31, 427 (1973).

sentido, a influência de grupos ligantes em complexos em solução, bem como o suporte em complexos metálicos heterogeneizados, no aumento da acidez do metal leva conseqüentemente a um aumento na eficiência da reação de epoxidação⁶⁰.

A **Figura 54** representa nossa proposta de mecanismo para a atuação dos catalisadores heterogêneos I, II e III preparados.

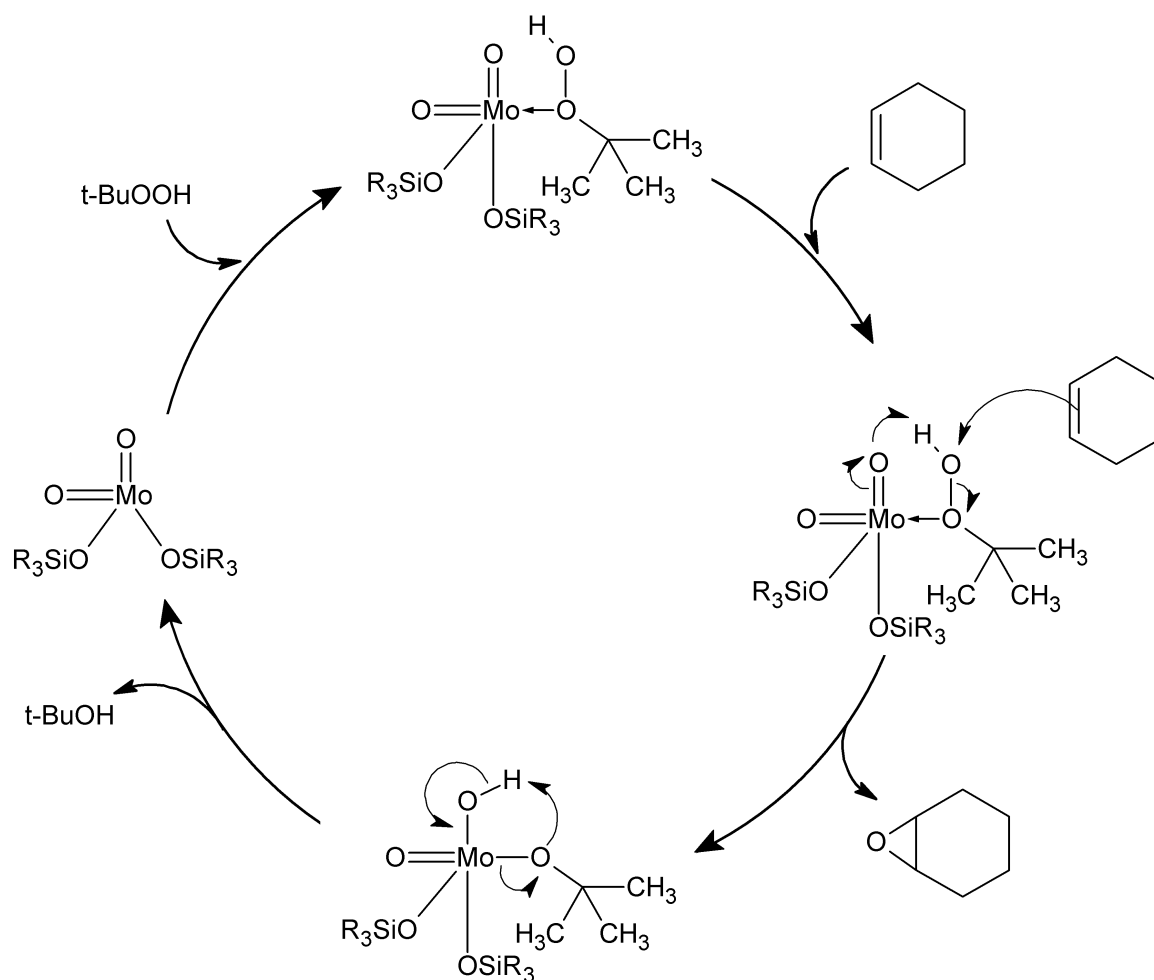


Figura 54: Ciclo catalítico para a reação de oxidação do ciclohexeno promovida pelo TBHP na presença dos catalisadores heterogêneos de molibdênio.

4.9.1 Reciclabilidade dos catalisadores heterogêneos:

Após os ensaios preliminares de catálise apontarem a condição mais favorável para a reação de epoxidação do ciclo-hexeno, procedemos ao estudo de

⁶⁰ Nagataki, T.; Ishii, K.; Tachi, Y.; Itoh, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1120 (2007).

reciclabilidade dos catalisadores preparados, já que a maior vantagem do uso de catalisadores heterogêneos está na possibilidade de reutilização do catalisador.

As reações foram executadas nas condições de razão molar 1:100:1000, com uma concentração do substrato no meio de reação de aproximadamente $7,39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma concentração do oxidante aproximada de $0,73 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A temperatura de reação foi mantida dentro de uma faixa entre 72 e $75 \text{ }^\circ\text{C}$, o tempo de reação foi de uma hora para cada ensaio de reciclagem.

Os resultados obtidos estão resumidos no gráfico apresentado na **Figura 55**. Alguns resultados ultrapassaram o valor de 100% de rendimento, porém estes valores estão dentro da variação experimental da técnica de cromatografia gasosa (cerca de 3 a 5%).

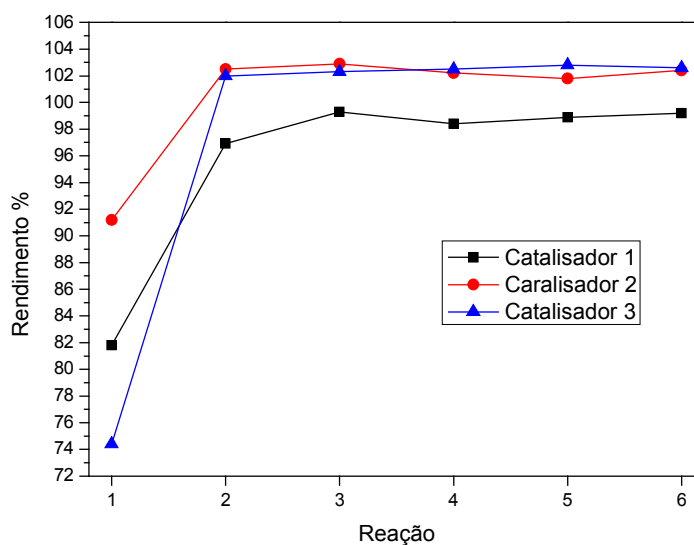


Figura 55: Resultados de reciclagem para os catalisadores heterogêneos.

Os resultados obtidos se mostraram surpreendentes, com um aumento no rendimento para todos os catalisadores, o que mostra que houve uma forte ativação do sítio catalítico durante a primeira reação de catálise. O catalisador III, que possuía o menor rendimento na primeira reação se igualou em eficiência ao catalisador II e ambos mostraram um rendimento real de cerca de 100%, que se manteve aproximadamente constante durante todas as reações subseqüentes. Ressaltamos ainda que estas altas seletividade e eficiência não são comuns e mesmo sistemas

baseados em metaloporfirinas não apresentam tal comportamento. Além disso, não foram observados no meio de reação nenhuma evidência de desancoragem de qualquer espécie de molibdênio, o que reforça a proposta de inserção do centro metálico na estrutura de sílica.

4.10 Desproporcionamento catalítico da hidrazina:

Em 1991, Schrock⁶¹ demonstrou que a hidrazina era reduzida cataliticamente na presença do complexo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cp}^*\text{Me}_3](\text{OTf})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{OTf} = \text{-OSO}_2\text{CF}_3$) utilizando amálgama de zinco ou cobaltoceno como agentes redutores e 2,6-lutidínio como fonte de prótons.

A proposta de mecanismo para esta redução consiste na coordenação de uma molécula de hidrazina, de forma bidentada, ao complexo. A transferência de um elétron proveniente do agente redutor leva à formação do complexo neutro $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cp}^*\text{Me}_3(\text{N}_2\text{H}_4)]$, que posteriormente libera uma molécula de amônia convertendo-se no intermediário $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cp}^*\text{Me}_3(=\text{NH})]$, que por sua vez aceita rapidamente um próton e um elétron gerando o complexo $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cp}^*\text{Me}_3(\text{NH}_2)]$.

A etapa final da redução consiste na transferência de um elétron do centro de molibdênio IV juntamente com um próton proveniente de outra molécula de hidrazina liberando uma molécula de amônia e gerando o complexo $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cp}^*\text{Me}_3(\text{NHNH}_2)]$ que por sua vez abstrai um próton do doador de prótons (2,6-lutidínio) retornando à espécie inicial $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cp}^*\text{Me}_3(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$.

Um ano depois, o desproporcionamento catalítico da hidrazina na presença do complexo $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-2-SC}_5\text{H}_3\text{NH-3-SiMe}_3)(2\text{-SC}_5\text{H}_3\text{NH-3-SiMe}_3)_2]\cdot\text{THF}$ foi publicado⁶², porém o mecanismo envolvido neste desproporcionamento não foi estudado.

⁶¹ Schrock, R. R.; Glassman, T. E.; Vale, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 725 (1991).

⁶² Block, E.; Ofori-Okai, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 758 (1992).

Coucouvani⁶³ estudou a redução catalítica da hidrazina até amônia em complexos cubanos do tipo $[(L)MoFe_3S_4Cl_3]$ (L= ligantes carboxilatos) na presença de cobaltoceno e 2,6-lutidínio obtendo rendimentos de 12 até 96%. Nestes sistemas 80 a 90% da produção de amônia ocorre nos primeiros cinco minutos de reação, e o sistema é desativado pelos subprodutos gerados.

Mais recentemente, Hidai⁶⁴ investigou a clivagem da ligação N-N da hidrazina e fenil-hidrazina em cubanos mistos do tipo $[(Cp^*Mo)_3(\mu_3-S)_4RuH_2(PPh_3)]PF_6$ que ocorre através de um mecanismo de desproporcionamento. Neste sistema foi observado que após a reação com hidrazina ocorria a formação de clusters cubanos com ligantes como NH_3 , NH_2 e $NHNH_2$. A investigação do possível mecanismo que ocorre nestes sistemas ainda continua.

O interesse na investigação da redução de hidrazina até amônia se deve ao fato de que a hidrazina é não apenas um produto da redução da molécula de N_2 mas também um substrato na produção de amônia pelo complexo enzimático da nitrogenase. Em contraste com os complexos de estrutura bastante sofisticada que já foram citados e que promovem a redução da hidrazina em meios anidros, nós observamos o desproporcionamento da hidrazina em meio úmido na presença de um complexo muito comum e bastante simples: o $[MoO_2(acac)_2]$.

A adição de hidrazina à uma solução do complexo $[MoO_2(acac)_2]$ em THF levou ao desprendimento de grande quantidade de gás nitrogênio e de amônia, que foi detectada através da formação de uma cor azul característica do indofenol no teste de Berthelot. O espectro eletrônico da solução teste confirmou a formação do indofenol

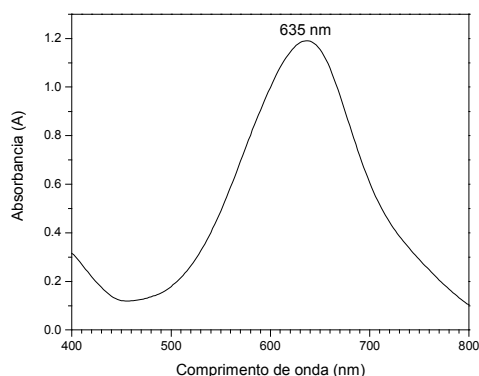


Figura 56: Espectro eletrônico do indofenol.

⁶³ Coucouvani, D.; Demadis, K. D.; Malinak, S. M.; *Inorg. Chem.*, 35, 4038 (1996).

⁶⁴ Hidai, M.; Suzuki, T.; Kobayashi, K.; Dohki, K.; Takei, I.; *Inorg. Chem.*, 44, 3768 (2005).

com uma absorvância máxima em 635 nm (**Figura 56**). Após o término da emissão de gases pela reação foram obtidos um sólido marrom e uma solução incolor, que após secagem resultou na obtenção de um sólido branco.

Para o sólido branco, os ensaios de análise elementar juntamente com o espectro de RMN de ^1H (**Figura 57**) confirmaram de que se tratava do 3,5-dimetilpirazol, produto esperado na reação de condensação entre a 2,4-pentanodiona e a hidrazina. Anal. Elem.: %C= 62,7 (62,5); %H= 8,3 (8,4); %N= 29,2 (29,1).

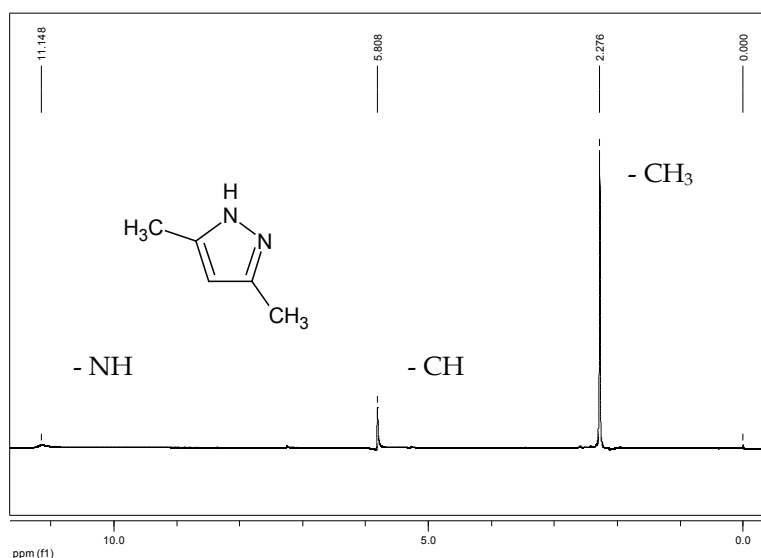


Figura 57: Espectro de RMN de ^1H do 3,5-dimetilpirazol em CDCl_3 (0 ppm = TMS)

Uma repetição da reação mostrou que a produção do 3,5-dimetilpirazol é quantitativa em relação a quantidade do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ adicionado. A análise elementar do sólido marrom está de acordo com uma composição MoH_5NO_4 . Anal. Elem.: %Mo= 54,4 (53,6); %H= 2,5 (2,8); %N= 7,6 (7,8).

O espectro de infravermelho do sólido marrom (**Figura 58**) exibiu algumas deformações que foram atribuídas como: 3416 (ν OH); 3235 (ν NH); 1617 (δ_a HNH); 1396 (δ_s HNH); 944 (ν_a Mo=O) e 879 cm^{-1} (ν_s Mo=O). A partir dessas atribuições propomos que o sólido marrom obtido trata-se da espécie $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_2\text{NH}_3]$ onde os dois grupos oxo encontram-se em uma conformação *-cis*, devido ao aparecimento dos estiramentos antissimétricos e simétricos da ligação Mo=O.

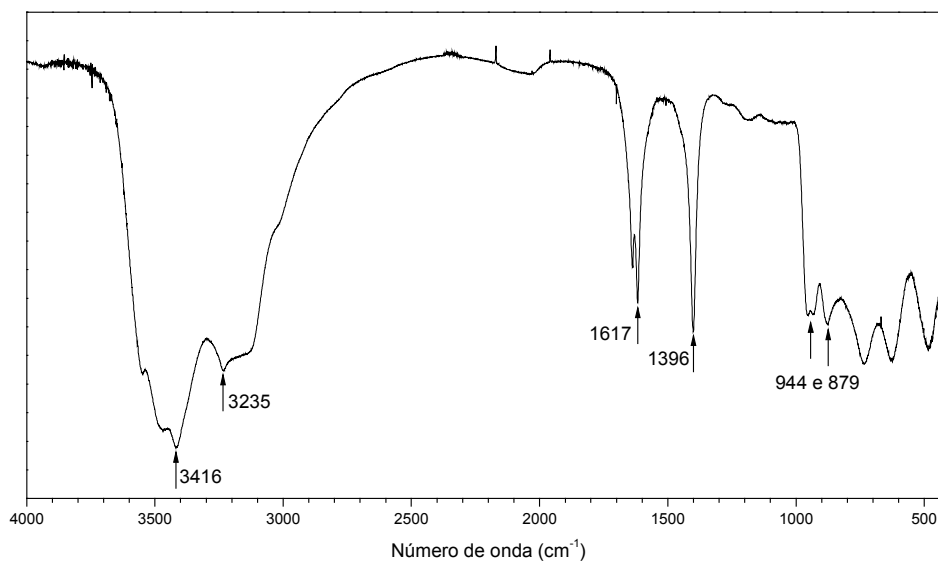
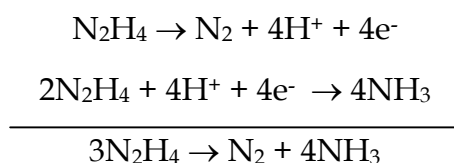


Figura 58: Espectro de infravermelho do sólido MoH_5NO_4 .

Após termos determinado todos os produtos da reação procedemos para determinação da quantidade de hidrazina que estava sendo consumida durante o processo. O processo envolvido na determinação de hidrazina consiste na adição de um excesso conhecido do sal $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ que é reduzido pela hidrazina gerando o íon ferrocianeto ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$). O excesso de ferro (III) presente no meio é titulado num processo redox com ácido ascórbico utilizando 2,6-diclorofenolindofenol como indicador. Por diferença obtém-se a quantidade de hidrazina que restou no meio de reação. Como conhecemos a quantidade de hidrazina que foi adicionada no meio podemos determinar que ocorreu um consumo de 12,5 moléculas de hidrazina para cada molécula de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ presente no meio reacional.

Esta grande quantidade de hidrazina consumida por cada molécula do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ sugere fortemente a ocorrência de um processo catalítico. As semi-reações e a reação global do desproporcionamento da hidrazina podem ser representadas por:



Fazendo a correspondência dos coeficientes estequiométricos determinados temos que 25 moléculas de hidrazina são consumidas por 2 moléculas de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Como sabemos que ocorre a formação quantitativa de 3,5-dimetilpirazol ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$) durante a reação, podemos afirmar que das 25 moléculas de hidrazina 4 são consumidas pelos ligantes acac, segundo a reação ($\text{HC}_5\text{H}_7\text{O}_2 = \text{Hacac}$):



Sendo assim, restaram 21 moléculas de hidrazina que devem sofrer desproporcionamento catalisado por dois centros de MoO_2^{2+} . Como a reação de desproporcionamento envolve 3 moléculas de hidrazina o ciclo deve se repetir 7 vezes até que o catalisador, por algum motivo ainda não esclarecido, perde sua atividade. No entanto, como sabemos que a composição do sólido marrom obtido depois do processo é $[\text{MoO}_2(\text{OH})_2\text{NH}_3]$, então a perda de atividade do catalisador pode ser causada pela coordenação de íons hidróxido ao centro de molibdênio. Nossa proposta para o processo de desproporcionamento catalítico da hidrazina está resumido no esquema representado na **Figura 59**.

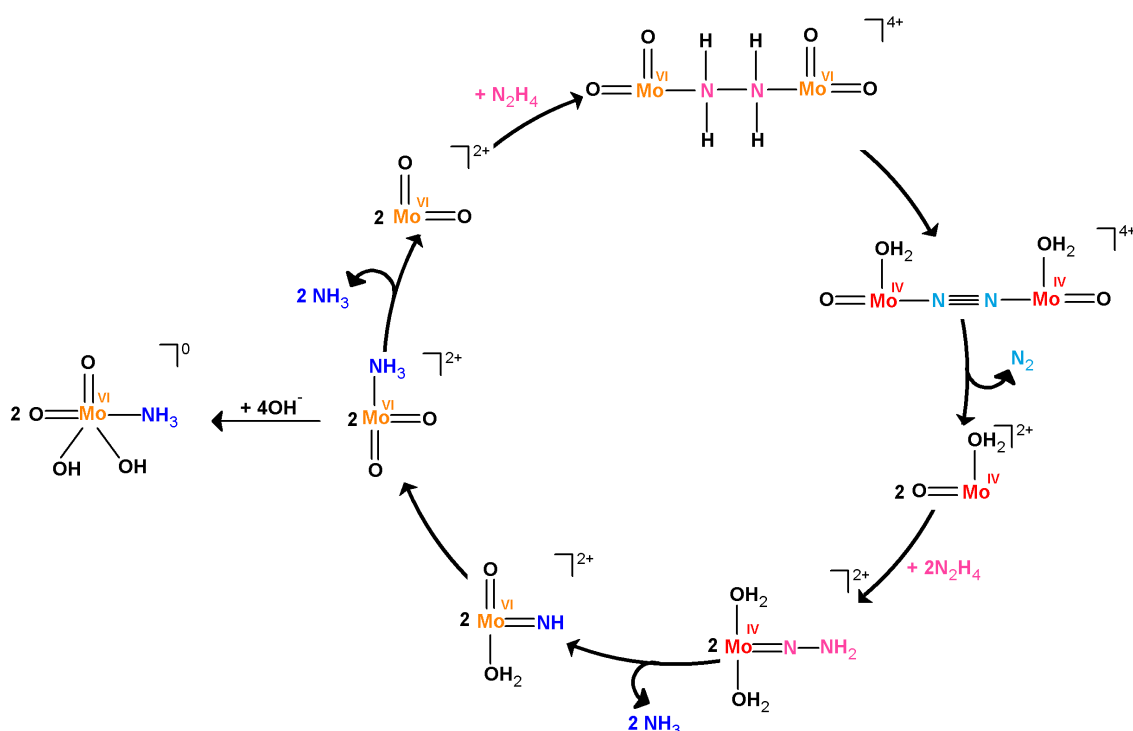


Figura 59: Ciclo de desproporcionamento catalítico proposto.

A primeira etapa do mecanismo envolve a coordenação de uma molécula de hidrazina, em ponte, entre dois centros $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ (liberados pela reação secundária de formação do 3,5-dimetilpirazol). Ocorre então a transferência de elétrons da hidrazina para o centro metálico com a concomitante protonação de um grupo -oxo ligado a cada metal. A molécula de nitrogênio proveniente da oxidação da hidrazina descoordena-se do complexo e uma nova molécula de hidrazina reage com o centro $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH}_2)^{2+}$ formando o hidrazido complexo $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{OH}_2)_2\text{NNH}_2]$. Nesta etapa ocorre a transferência de dois elétrons do centro metálico de molibdênio(IV) para o grupo hidrazido, reduzindo os dois átomos de nitrogênio. A transferência de prótons proveniente da molécula de água coordenada é facilitada devido à oxidação do centro metálico que favorece a formação da ligação $\text{Mo}=\text{O}$. Uma molécula de amônia formada deixa o meio reacional, enquanto a outra permanece coordenada ao centro metálico. Neste ponto, dois caminhos de reação são possíveis: a molécula de amônia pode ser substituída por uma nova molécula de hidrazina recomeçando o ciclo catalítico *ou*, o complexo intermediário $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ reage com íons OH^- provenientes da reação inicial de formação do 3,5-dimetilpirazol gerando o complexo insolúvel $[\text{MoO}_2(\text{OH}_2)\text{NH}_3]$ e interrompendo a continuação do ciclo catalítico.

5. Considerações Finais

Durante o trabalho de pesquisa apresentado nesta dissertação fomos capazes de preparar vários complexos de molibdênio, dentre os estados de oxidação II, III, V e VI. Todas estas preparações foram realizadas partindo-se inicialmente do óxido de molibdênio, o que mostra que é possível desenvolver a química deste metal sem a necessidade de materiais precursores caros e de difícil acesso e manipulação como o MoCl_5 e o $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Quase todos os procedimentos utilizados foram adaptados de métodos já descritos na literatura, os quais foram melhorados, seja através do aumento do rendimento das sínteses, do aumento da pureza dos produtos obtidos ou mesmo pela simplificação da metodologia, tornando o trabalho experimental mais rápido e fácil.

Pela primeira vez, foi possível obter o complexo $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ através da redução do $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$, o que cria uma alternativa para a preparação de compostos de molibdênio(II), geralmente obtidos à partir do $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Isolamos e caracterizamos também o complexo inédito $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$, que mostrou se decompor em soluções aquosas gerando o complexo precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ e peróxido de hidrogênio. Esta proposta de equilíbrio justifica o motivo porque até então o complexo não havia sido preparado: a utilização de peróxido de hidrogênio em solução de terc-butanol é essencial na obtenção do complexo, pois a quantidade reduzida de água já é suficiente para deslocar o equilíbrio químico e favorecer a espécie $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$.

A estrutura cristalina do complexo mostrou uma característica intrigante: a mais curta ligação O-O já obtida para peroxo-complexos de molibdênio. Esta forte ligação O-O gera, na espectroscopia vibracional de infravermelho, uma banda numa região de energia bastante alta, onde geralmente encontramos o modo de estiramento de superóxidos (O_2^-). Estas observações geraram a dúvida de que o complexo seria um peroxo-complexo de molibdênio(VI) ou um superoxo-complexo de

molibdênio(V). Os resultados da espectroscopia de RPE mostraram se tratar de um complexo de molibdênio(VI), o que iria de encontro com o observado para a estrutura cristalina e o espectro vibracional.

Nossa explicação para tal comportamento está no fenômeno de deformação da nuvem eletrônica do ligante (O_2^{2-}). Os elétrons do ligante são atraídos fortemente pelo centro de Mo(VI), altamente deficiente em elétrons, entretanto, a diferença de eletronegatividade entre o metal e o ligante não é suficiente para a ocorrência de um processo redox. No entanto, a densidade eletrônica no eixo da ligação Mo-O é aumentada, o que resulta em uma distância de ligação mais curta. A diminuição de densidade eletrônica gerada no ligante (O_2^{2-}) diminui os efeitos de repulsão entre os átomos de oxigênio, diminuindo assim também a distância de ligação O-O. O outro átomo de oxigênio do ligante peroxo está então mais deficiente em elétrons e portanto menos disponível para formar a ligação com o centro metálico, resultando em uma distância de ligação Mo-O mais longa.

Preparamos também três catalisadores heterogêneos de molibdênio, que mostraram uma excelente atividade catalítica na oxidação do ciclo-hexeno, com alto rendimento e seletividade exclusiva na obtenção do epóxido. Além disso, os estudos de reciclabilidade mostraram que os catalisadores não perdem a sua eficiência e podem ser reutilizados. Tais resultados são muito importantes, pois aliam as vantagens da catálise heterogênea com a alta eficiência da catálise homogênea, além disso, o suporte de sílica possui uma alta resistência mecânica, muito interessante para processos industriais e que viabiliza a utilização em larga escala destes catalisadores.

Investigamos também a reação do complexo $[MoO_2(acac)_2]$ com a hidrazina. Ficamos intrigados em como um complexo de alto estado de oxidação participa da redução de um substrato como a hidrazina. A reação se revelou ser na verdade um processo catalítico de desproporcionamento, onde o molibdênio atua como intermediário na transferência de elétrons entre moléculas de hidrazina. Através do isolamento e da identificação dos diversos produtos da reação, e correlacionando o

fenômeno com outros sistemas fomos capazes de propor um ciclo catalítico para a reação, que também considera a reação de envenenamento da espécie catalítica ativa por espécies OH^- geradas no início do processo.

Acreditamos que este trabalho contribuiu de forma expressiva para a extensão da química fundamental do molibdênio, ampliando o espectro de métodos e de materiais de partida acessíveis para a química sintética inorgânica. Os estudos de reatividade demonstraram o grande potencial de aplicação dos compostos preparados, especialmente nos processos redox, interessantes sob o ponto de vista acadêmico, na mimetização de sistemas biológicos e também industrial e tecnológico.

6. Referências Bibliográficas

1. U.S. Geological Survey, **Mineral Commodity Summaries**, January 2007.
2. McMaster, J.; Enemark, J. H.; "The active sites of molybdenum- and tungsten-containing enzymes." **Current Opinion in Chemical Biology**, 2, 201-207 (1998).
3. Bishop, P. E.; Jarlenski, D. M. L.; Hetherington, D. R.; "Expression of an Alternative Nitrogen Fixation System in *Azotobacter Vinelandii*" **Journal of Bacteriology**, 150, 3, 1244-1251 (1982).
4. Ribbe, M.; Gadkari, D.; Meyer, O.; "N₂ fixation by *Streptomyces thermoautotrophicus* involves a molybdenum-dinitrogenase and a manganese-superoxide oxidoreductase that couple N₂ reduction to the oxidation of superoxide produced from O₂ by a molybdenum-CO dehydrogenase." **Journal of Biological Chemistry**, 272, 26627-26633 (1997).
5. Mayer, S. M.; Lawson, D. M.; Gormal, C. A.; Roe, S. M.; Smith, B. E.; "New insights into structure-function relationships in nitrogenase: A 1.6 angstrom resolution X-ray crystallographic study of *Klebsiella pneumoniae* MoFe-protein." **Journal of Molecular Biology**, 292, 871-891 (1999).
6. Lippard, S. J.; Berg, J. M.; **Principles of Bioinorganic Chemistry**, University Science Books, 319 (1994).
7. Schrock, R. R.; "Reduction of Dinitrogen" **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 103, 17087 (2006).
8. Nunes, F. S.; Raimondi, A. C.; Niedwieski, A. C.; "Nitrogen fixation: Structure, function and bioinorganic modeling of the nitrogenases." **Quimica Nova**, 26, 872-879 (2003).
9. Shilov, A. E.; "Catalytic Reduction of Dinitrogen in Protic Media – Chemical Models of Nitrogenase" **Journal of Molecular Catalysis**, 41, 221-234 (1987).
10. Shilov, A. E.; "Catalytic reduction of molecular nitrogen in solutions." **Russian Chemical Bulletin International**, 52, 2555-2562 (2003).
11. Schrock, R. R.; "Catalytic reduction of dinitrogen to ammonia at a single molybdenum center." **Accounts of Chemical Research**, 38, 955-962 (2005).
12. Rees, D. C.; Schindelin, H.; Kisker, C.; Hilton, Rajagopalan, J. K. V.; "Crystal structure of DMSO reductase: Redox-linked changes in molybdopterin coordination." **Science**, 272, 1615-1621 (1996).

13. Andreae, M. O.; "Dimethylsulfoxide in Marine and Fresh-Waters." **Limnology and Oceanography**, 25, 1054-1063 (1980).
14. Solomon, P. S.; Shaw, A. L.; Lane, I.; Hanson, G. R.; Palmer, T. McEwan, G. A.; "Characterization of a molybdenum cofactor biosynthetic gene cluster in *Rhodobacter capsulatus* which is specific for the biogenesis of dimethylsulfoxide reductase." **Microbiology**, 145, 1421-1429 (1999).
15. Holm, R. H.; "Metal Centered Oxygen Atom Transfer Reactions." **Chemical Reviews**, 87, 1401-1449 (1987).
16. Deubel, D. V.; Loschen, C.; Frenking, G.; "Organometallacycles as Intermediates in Oxygen-Transfer Reactions. Reality or Fiction?" **Topics in Organometallic Chemistry**, 12, 109-144 (2005).
17. J. Kollar (para Halcon International), **U.S. Patent**. 3 360 584 (1967).
18. Nijhuis, T. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Weckhuysen B. M.; "The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments." **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45, 3447-3459 (2006).
19. Stephenson, T. A.; Bannister, E.; Wilkinson, G.; "Molybdenum(II) Carboxylates." **Journal of the Chemical Society**, 2538-2541 (1964).
20. Vogel, A. I.; **A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis**, 3rd ed., Willey, New York (1961).
21. Hobday, M. D.; Smith, T. D.; "N,N'-Ethylenebis(Salicylideneiminato) Transition-Metal Ion Chelates." **Coordination Chemistry Reviews**, 9, 311-337 (1973).
22. Coleman, G. H.; Johnstone, H. F.; **Organic Syntheses**, Coll Vol 1, 183-184 (1941).
23. Roebuck, A.; Adkins, H.; **Organic Syntheses**, Coll. Vol. 3, 217-219 (1955).
24. Ellis, B. A.; **Organic Syntheses**, Coll. Vol. 1, 18-19 (1941).
25. Jones, M. M.; "A New Method of Preparing Some Acetylacetonate Complexes." **Journal of the American Chemical Society**, 81, 3188-3189 (1958).
26. Chakravorti, M. C.; Bandyopadhyay, D.; **Inorganic Syntheses**, 29, 129-131 (1992).
27. Arnaiz, F. J.; **Inorganic Syntheses**, 31, 246-247 (1997).
28. Gehrke, H.; Veal, J.; "Acetylacetonate Complexes of Molybdenum(V) and Molybdenum(VI)." **Inorganica Chimica Acta**, 3, 623-627 (1969).
29. Brauer, G.; **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**, Acad. Press Inc., Cap 24, 1408-1409 (1963).

30. Hartmann, H.; Schmidt, H. J.; "Absorption Spectra of Complex Compounds of Trivalent Molybdenum." **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, 11, 234-250 (1957).
31. Birnbaum, N.; Walden Jr., G. H.; "The Determination of Molybdenum with the Silver Reductor." **Journal of the American Chemical Society**, 60, 64-66 (1938).
32. Moore, F. W.; Larson, M. L.; "Syntheses and Properties of Molybdenum(III) Acetylacetonate." **Inorganic Chemistry**, 1, 856-859 (1962).
33. Jonassen, H. B.; Bailin, L. J.; **Inorganic Syntheses**, 7, 140-142 (1963).
34. Brignote, A. B.; Cotton, F. A.; **Inorganic Syntheses**, 13, 88 (1972).
35. Bino, A.; Gibson, D.; "A New, Convenient and Efficient Route to Dimolybdenum(II) Compounds from MoO₃." **Journal of the American Chemical Society**, 12, 4277-4278 (1980).
36. Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; "Peroxo and Alkylperoxidic Molybdenum(VI) Complexes as Intermediates in the Epoxidation of Olefins by Alkyl Hydroperoxides." **Journal of Organometallic Chemistry**, 250, 291-310 (1983).
37. C.J. Brinker and G.W. Scherer, **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing** (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
38. Sharpless, K. B.; Rossiter, B. E.; Hill, J. G.; "Anhydrous Tert-butyl Hydroperoxide in Toluene - the Preferred Reagent for Applications Requiring dry TBHP." **Journal of Organic Chemistry**, 48, 3607-3608 (1983).
39. Ngo T. T.; Phan, A. P. H.; Yam, C. F.; Lenhoff H. M.; "Interference in Determination of Ammonia with the Hypochlorite Alkaline Phenol Method of Berthelot." **Analytical Chemistry**, 54, 46-49 (1982).
40. Erdey, L.; Svehla, G.; Koltai, L.; "Analytical Applications of Reaction of Hexacyanoferrate(III) with Ascorbic Acid. 6. Determination of Hydrazine." **Analytica Chimica Acta**, 28, 398-399 (1963).
41. Bergh, A. A.; Haight Jr., G. P.; "Mechanism of Reduction of Molybdenum(VI) by Tin(II) in Hydrochloric Acid Solutions." **Inorganic Chemistry**, 1, 688-690 (1962).
42. Stiefel, E. I.; "The Coordination and Bioinorganic Chemistry of Molybdenum." **Progress in Inorganic Chemistry**, 21, 1-223 (1977)
43. Moore, F. W. ; Rice, R. E.; "Physicochemical and Spectral Properties of Octahedral Dioxomolybdenum(VI) Complexes." **Inorganic Chemistry**, 7, 2510-2514 (1968).

44. Cotton, F. A.; Morehouse, S. M.; Wood, J. S.; "The Identification and Characterization by X-Ray Diffraction of a New Binuclear Molybdenum(VI) Oxalate Complex." **Inorganic Chemistry**, 3, 1603-1608 (1964).
45. Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds, Part B**, Willey, 5th ed. pg 102.
46. Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds, Part B**, Willey, 5th ed. pg 155.
47. Florian, L. R.; Corey, E. R.; "Solid State Structure of Dioxodichlorobis(N,N-Dimethylformamido)Molybdenum(VI)." **Inorganic Chemistry**, 7, 722-725 (1968).
48. Benemann, J. R.; "Nitrogen-Fixation in Termites." **Science**, 181, 164-165 (1974).
49. Green, J. H. S.; Kynaston, W.; Paisley, H. M.; "Vibrational Spectra of Monosubstituted Pyridines." **Spectrochimica Acta**; 19, 549-564 (1963)
50. Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds, Part B**, Willey, 5th ed. pg 60.
51. Jarrett, H. S.; "Paramagnetic Resonance in Trivalent Transition Metal Complexes." **Journal of Chemical Physics**, 27, 1298 (1957).
52. Neumann, H. M.; Nancy, C. C.; "Species of Molybdenum(VI) in Hydrochloric Acid." **Journal of the American Chemical Society**, 79, 3026-3030 (1957).
53. Furlani, C.; Piovesana, O.; "Ligand Field Parameters of Mo(III) Complexes." **Molecular Physics**, 9, 341-347 (1965).
54. Chan-Cheng, S.; Reed, J. W.; Gould, E. S.; "Metal Ion Catalysis of Oxygen-Transfer Reactions. II. Vanadium and Molybdenum Chelates as Catalysts in the Epoxidation of Cycloalkenes" **Inorganic Chemistry**, 12, 337-342 (1973).
55. Bergman, R. G.; Trost, M. K.; "Cp*-MoO₂Cl-Catalyzed Epoxidation of Olefins by Alkyl Hydroperoxides." **Organometallics**, 10, 1172-1178 (1991).
56. Chong, A. O.; Sharpless, K. B.; "Mechanism of the Molybdenum and Vanadium Catalyzed Epoxidation of Olefines by Alkyl Hydroperoxides." **Journal of Organic Chemistry**, 42, 1587-1590 (1977).
57. Mimoun, H.; Roch, I. S.; Sajus, L.; "Epoxidation of Olefins with Covalent Peroxomolybdenum(VI) Complexes." **Tetrahedron**, 26, 37-50 (1970).
58. Nam, W.; Ho, R.; Valentine, J. S.; "Iron-Cyclam Complexes as Catalysts for the Epoxidation of Olefins by 30% Aqueous Hydrogen Peroxide in Acetonitrile and Methanol." **Journal of the American Chemical Society**, 113, 7052-7054 (1991).

59. Sheldon, R. A.; Doorn, V.; Schram, C. W. A.; De Jong, A. J.; "Metal-Catalyzed Epoxidation of Olefins with Organic Hydroperoxides. I. Comparison of Various Metal Catalysts." **Journal of Catalysis**, 31, 427-437 (1973).
60. Nagataki, T.; Ishii, K.; Tachi, Y.; Itoh, S.; "Ligand Effects on Ni(II) Catalysed Alkane-Hydroxylation with *m*-CPBA." **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, 1120-1128 (2007).
61. Schrock, R. R.; Glassman, T. E.; Vale, M. G.; "Cleavage of the N-N Bond in a High-Oxidation-State Tungsten or Molybdenum Hydrazine Complex and the Catalytic Reduction of Hydrazine." **Journal of the American Chemical Society**, 113, 725-726 (1991).
62. Block, E.; Ofori-Okai, G.; "Catalytic disproportionation and Reduction of Hydrazine by Sulfur-Ligated Molybdenum(IV) Complexes - Characterization of the Catalytic Precursor [(2-SC₅H₃N-3-SiMe₃)Cl₂Mo(μ-S₂)(μ-2-SC₅H₃NH-3-SiMe₃)MoCl₂(2-SC₅H₃N-3-SiMe₃)].THF." **Journal of the American Chemical Society**, 114, 758-759 (1992).
63. Coucouvanis, D.; Demadis, K. D.; Malinak, S. M.; "Catalytic reduction of hydrazine to ammonia with MoFe₃S₄-polycarboxylate clusters. Possible relevance regarding the function of the molybdenum-coordinated homocitrate in nitrogenase." **Inorganic Chemistry**, 35, 4038-4046 (1996).
64. Hidai, M.; Suzuki, T.; Kobayashi, K.; Dohki, K.; Takei, I.; "Cleavage of hydrazine N-N bonds by RuMo₃S₄ cubane-type clusters." **Inorganic Chemistry**, 44, 3768-3770 (2005).

**Anexo 1 - Fórmula para Determinação da Concentração do TBHP
Através da Técnica de ^1H RMN**

Considerando:

X= valor da integração do grupo t-butil (9H)

Y= valor da integração do grupo metil (3H)

Tolueno:

$$\text{MM} = 92,138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d = 0,865 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

TBHP:

$$\text{MM} = 90,121 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d = 0,911 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

$$[\text{TBHP}] = \frac{n_x}{V_{total}} = \frac{n_x}{V_x + V_y}$$

$$[\text{TBHP}] = \frac{n_x}{\frac{m_x}{d_x \times 1000} + \frac{m_y}{d_y \times 1000}} = \frac{n_x}{\frac{n_x \times \text{MM}_x}{d_x \times 1000} + \frac{n_y \times \text{MM}_y}{d_y \times 1000}}$$

$$[\text{TBHP}] = \frac{\frac{X}{9}}{\frac{X \times \text{MM}_x}{d_x \times 1000 \times 9} + \frac{Y \times \text{MM}_y}{d_y \times 1000 \times 3}} = \frac{X}{\frac{X \times \text{MM}_x}{d_x \times 1000} + \frac{Y \times \text{MM}_y \times 3}{d_y \times 1000}}$$

$$[\text{TBHP}] = \frac{X}{0,989X + 0,319Y}$$

**Anexo 2 - Dados Cristalográficos Completos para o Complexo
[MoO(O₂)Cl₂(DMSO)₂]**

Crystal data and structure refinement for C₄H₁₂Cl₂MoO₅S₂.

Identification code	mhcuritiba49606_0ma
Empirical formula	C ₄ H ₁₂ Cl ₂ Mo O ₅ S ₂
Formula weight	371.10
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca (61)
Unit cell dimensions	a = 12.987(5) Å α = 90.000(5)° b = 12.085(5) Å β = 90.000(5)° c = 16.123(5) Å γ = 90.000(5)°
Volume	2530.5(16) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.948 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.782 mm ⁻¹
F(000)	1472
Crystal size	0.56 x 0.23 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	3.56 to 25.50°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	19800
Independent reflections	2345 [R(int) = 0.0201]
Completeness to theta = 25.50°	99.6 %
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.4374
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2345 / 0 / 131
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0321, wR ₂ = 0.0834
R indices (all data)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0851
Largest diff. peak and hole	1.233 and -0.893 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{MoO}_5\text{S}_2$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo	9384(1)	2372(1)	6305(1)	38(1)
S(2)	10943(1)	2946(1)	4767(1)	48(1)
S(1)	11664(1)	1182(1)	6680(1)	45(1)
Cl(2)	10632(1)	3717(1)	6779(1)	56(1)
Cl(1)	8555(1)	1077(1)	5390(1)	77(1)
O(11)	10763(2)	1354(2)	6076(2)	44(1)
O(15)	8407(2)	3276(3)	6315(2)	60(1)
O(13)	9463(3)	1945(3)	7409(2)	72(1)
O(12)	9856(2)	2992(2)	5140(2)	47(1)
C(3)	12761(3)	1225(4)	6026(3)	65(1)
O(14)	8877(4)	1225(4)	7012(3)	107(2)
C(1)	10866(4)	1883(5)	4019(3)	75(1)
C(2)	10934(4)	4124(4)	4105(3)	70(1)
C(4)	11632(4)	-250(4)	6897(3)	67(1)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{MoO}_5\text{S}_2$.

Mo-O(15)	1.675(3)
Mo-O(13)	1.855(3)
Mo-O(14)	1.910(4)
Mo-O(12)	2.114(3)
Mo-O(11)	2.204(3)
Mo-Cl(1)	2.4054(14)
Mo-Cl(2)	2.4197(12)
S(2)-O(12)	1.536(3)
S(2)-C(1)	1.764(6)
S(2)-C(2)	1.779(4)
S(1)-O(11)	1.537(3)
S(1)-C(4)	1.765(5)
S(1)-C(3)	1.774(5)
O(13)-O(14)	1.321(6)
O(15)-Mo-O(13)	102.39(16)
O(15)-Mo-O(14)	102.0(2)
O(13)-Mo-O(14)	41.05(18)
O(15)-Mo-O(12)	89.79(13)
O(13)-Mo-O(12)	159.20(14)
O(14)-Mo-O(12)	152.51(19)
O(15)-Mo-O(11)	168.91(13)
O(13)-Mo-O(11)	87.78(14)
O(14)-Mo-O(11)	88.60(17)
O(12)-Mo-O(11)	79.21(10)
O(15)-Mo-Cl(1)	95.25(12)
O(13)-Mo-Cl(1)	115.63(13)

O(14)-Mo-Cl(1)	74.92(17)
O(12)-Mo-Cl(1)	79.36(9)
O(11)-Mo-Cl(1)	84.11(8)
O(15)-Mo-Cl(2)	93.79(12)
O(13)-Mo-Cl(2)	81.19(12)
O(14)-Mo-Cl(2)	122.00(17)
O(12)-Mo-Cl(2)	81.24(8)
O(11)-Mo-Cl(2)	83.30(8)
Cl(1)-Mo-Cl(2)	158.53(5)
O(12)-S(2)-C(1)	104.0(2)
O(12)-S(2)-C(2)	101.5(2)
C(1)-S(2)-C(2)	99.9(3)
O(11)-S(1)-C(4)	103.9(2)
O(11)-S(1)-C(3)	103.31(19)
C(4)-S(1)-C(3)	99.5(2)
S(1)-O(11)-Mo	125.97(15)
O(14)-O(13)-Mo	71.7(2)
S(2)-O(12)-Mo	127.01(15)
O(13)-O(14)-Mo	67.2(2)

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C4 H12 Cl2 Mo O5 S2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo	31(1)	41(1)	44(1)	6(1)	7(1)	4(1)
S(2)	33(1)	68(1)	41(1)	19(1)	-1(1)	1(1)
S(1)	42(1)	53(1)	41(1)	2(1)	-5(1)	11(1)
Cl(2)	54(1)	50(1)	64(1)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
Cl(1)	52(1)	61(1)	117(1)	-19(1)	-10(1)	-9(1)
O(11)	37(1)	51(2)	44(1)	2(1)	-5(1)	12(1)
O(15)	43(2)	60(2)	77(2)	-3(2)	8(1)	14(1)
O(13)	83(2)	86(2)	46(2)	11(2)	8(2)	-13(2)
O(12)	36(1)	62(2)	42(1)	14(1)	2(1)	6(1)
C(3)	36(2)	89(3)	69(3)	22(3)	-2(2)	-4(2)
O(14)	110(4)	120(4)	91(3)	31(3)	11(3)	-13(3)
C(1)	75(3)	86(4)	63(3)	-7(3)	12(3)	19(3)
C(2)	64(3)	79(3)	66(3)	37(3)	-7(2)	-11(3)
C(4)	63(3)	63(3)	76(3)	31(2)	5(2)	10(2)

*Anexo 3 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos
Catalisadores Heterogêneos*

