

Material nanoestruturado à base de Mo(II) como catalisador de reações de oxidação de olefinas.

Newton L. Dias Filho* (PQ), Reginaldo M. Costa (PG), Giovana L. Okajima (PG), Devaney R. do Carmo (PQ), Carolina Bresne (IC), Maria A. G. Dos Santos (IC), Camila U. Braz (IC), Tamirez R. De Amorim (IC). E-mail: nldias@dfq.feis.unesp.br

Departamento de Física e Química, UNESP/FEIS; Av. Brasil, 56-Centro; Caixa Postal 31; 15385-000 Ilha Solteira-SP.

Palavras Chave: material nanoestruturado, silsesquioxano, catalisador, complexo de Mo(II).

Introdução

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS) oferecem um enorme potencial como nano-plataformas híbridas inorgânica/orgânicas onde uma variedade de complexos organometálicos podem estar ligados visando a preparação de catalisadores heterogêneos.¹⁻³ Neste trabalho, um composto POSS foi ligado a um complexo organometálico de Mo(II) e aplicado como catalisador de reações de oxidação de olefinas.

Resultados e Discussão

Foi preparado um POSS funcionalizado com oito cadeias cloropropil (1) e, subsequentemente, dois novos derivados, um funcionalizado com uma cadeia linear pendente (dipiridilamina, L) (2) e o outro com um complexo de Mo(II) (3), conforme os arranjos estruturais mostrados na Fig. 1.

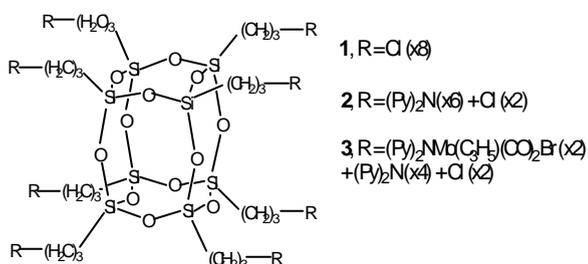


Figura 1. Representação da estrutura química dos materiais POSS funcionalizados.

Somente poucos trabalhos na literatura descrevem este tipo de substituição. O novo material organometálico (3) e os precursores (1, 2) foram caracterizados por ¹H, ¹³C NMR, FTIR, XRD e análise elementar.

No caso do POSS 1, com as cadeias cloropropil pendentes, foram obtidos cristais com boa qualidade e a estrutura cristalográfica foi resolvida por difração de raios X de cristal único (Fig. 2).

Tais resultados mostraram que o material 1 tem todos os oito grupos R com átomos cloro. As análises indicaram que no material 2 somente seis átomos de cloro foram substituídos pelo grupo dipiridilamina ((Py)₂N), enquanto para o material 3

somente duas unidades [MoBr(C₃H₅)(CO)₂] foram coordenadas (veja Fig. 1).

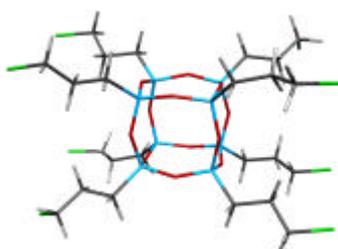


Figura 2. Estrutura de raios X de cristal único do POSS 1.

Este novo nanomaterial organometálico Mo-silsesquioxano, denominado de hexa[3(2,2-dipiridilamina)propil] [octasilsesquioxano]di[Mo (CO)₂(η³-C₃H₅) Br], foi testado na epoxidação de olefinas – cicloocteno (Fig. 3) e estireno.

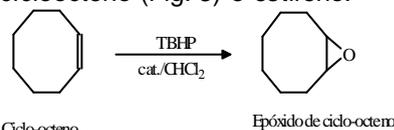


Figura 3. Esquema da reação de conversão do cicloocteno para epóxido de cicloocteno.

Conclusões

Os resultados mostram que o catalisador é menos ativo do que o complexo similar da família de precursores, [MoBr(C₃H₅)(CO)₂(L)], um complexo não suportado, recentemente descrito na literatura.⁴

Agradecimentos

Agradecimentos a FAPESP, CAPES e CNPq pelo financiamento do projeto de pesquisa.

¹ Newton Luiz Dias Filho, Reginaldo Mendonça Costa, Fabiane Marangoni, Denise Souza Pereira, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 250.

² Newton Luiz Dias Filho, Fabiane Marangoni, Reginaldo Mendonça Costa. *Journal Colloid Interface Sci.* **2007**, 313, 34.

³ Newton Luiz Dias Filho, Reginaldo Mendonça Costa, Mario Sérgio Schultz. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, no prelo.

⁴ Alonso, J. C.; Neves, P.; Pires da Silva, M. J.; Quintal S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Felix, V. Drew, M. G. B., *Organometallics* **2008**, no prelo.