Estudo de Reatividade da Reação de Oxidação de Alquil Aril sulfetos com $MoO_5(OPi)(H_2O)$ por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

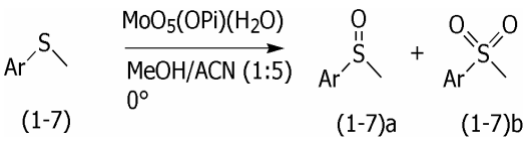
Tiago C. Lourenço[1] (IC), Bianca R. Lopes[1] (PG), Quezia B. Cass[1] (PQ)*.

*[1]Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos, SP, Tel. 16-33518087; fax-16-33518350; *e-mail:* quezia@pq.cnpq.br*

Palavras Chave: *oxodiperoxo complexos de molibdênio, oxidação de sulfetos, sulfóxidos quirais.*

Introdução

O uso dos complexos de Mimoun como agentes oxidantes é bem estabelecido e tem sido eficientemente explorado, no nosso grupo, para oxidação de uma variedade de sulfetos pro-quirias. O método desenvolvido apresenta três vantagens importantes: i) por simples variação no protocolo de obtenção são conseguidos altos rendimentos de sulfóxidos e/ou sulfonas ii) completa quimiosseletividade em relação ao átomo de enxofre para os sulfetos funcionalizados e iii) conformidade da reação quanto às regras da química verde, uma vez que os oxo-diperoxos complexos podem ser estequiometricamente recuperados por uso de água oxigenada.[1] Entretanto, só recentemente foi relatado um estudo teórico sobre o mecanismo molecular de oxidação de sulfetos a sulfóxidos/sulfonas por oxo peroxo complexos de molibdênio. Neste estudo, foi observado que a transferência do oxigênio do grupo peroxo do complexo para o sulfeto na formação do sulfóxido é controlada cineticamente; enquanto a formação da correspondente sulfona é favorecida termodinamicamente.[2] Para melhor entender a cinética das reações, o $MoO_5(OPi)(H_2O)$ foi usado para oxidar uma série de alquil aril sulfetos pró-quirais (Fig. 1) e os produtos quantificados por CLAE, no modo reverso de eluição.



Ar= 1- benzil
2- *o*-toluil
3- *p*-toluil
4- 4-(metoxifenil)
5- 4-(nitrofenil)
6- 4-(bromofenil)
7- naftil

Figura 1: Esquema de oxidação dos alquil aril sulfetos.

Resultados e Discussão

As reações de oxidação foram feitas utilizando uma razão molar de 1:1 complexo/sulfeto, partindo-se de 15mg de sulfeto em 10mL MeOH/ACN (1:5) (1,5 mg/mL), com adição lenta do oxidante e banho de gelo durante a adição. Foram retiradas do meio reacional, alíquotas de 100µL, em intervalos de 15 min., totalizando 1 hora de reação. As amostras foram analisadas utilizando-se uma coluna C_8 (Nucleosil) e ACN/H_2O (60:40) como fase móvel a 1ml/min.

Os resultados obtidos demonstraram que os sulfetos com grupos doadores de elétrons apresentaram maior reatividade, sendo o 4-(metoxifenil)metil sulfeto o mais reativo da série uma vez que em 15 minutos de reação apenas 0,027mg/mL de sulfeto foi encontrado. Já sulfetos com grupos retiradores de elétrons e/ou com maior impedimento estérico, apresentaram menor reatividade. O 4-(nitrofenil)metil sulfeto foi o menos reativo da série observando-se uma concentração de 1,146mg/mL em 15 min. de reação e 0,727mg/mL após 1 hora de reação.

Os resultados inferiram também que a energia de ativação da reação de oxidação do 4-(nitrofenil)metil sulfeto ao respectivo sulfóxido tanto com o mono quanto com o diperoxo complexo de molibdênio é alta, já a energia de ativação para a oxidação do 4-(nitrofenil)metil sulfóxido à sulfona com o diperoxo complexo de molibdênio é mais baixa, no entanto, a velocidade da reação é lenta havendo, portanto, formação de sulfona.

Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho mostrou a influência dos grupos substituintes na nucleofilicidade dos sulfetos e seu comportamento frente a um oxidante eletrofílico. Assim como, a provável participação de ambas as espécies do complexo, mono e diperoxo, no processo de oxidação.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

[1] Batigalhia F.; Tese de Doutorado; São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; **2004**. 174 p.

[2] Sensato FR, Custodio R, Longo E, Safont VS, Andres J.; J Org Chem **2003**;68(15):5870-4.