

Reatividade Química em termos da DFT Conceitual: Aplicação às Reações de Oxidação Mediadas por Peroxos Complexos de Molibdênio

Fabrizio R. Sensato (PQ)

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Rua Artur Riedel 275, 09972-270, Diadema, email: fabrizio.sensato@pq.cnpq.br

Palavras Chave: DFT, Índices de Reatividade Química, Cálculos de Estrutura Eletrônica

Introdução

Oxo-diperoxo (ou monoperoxo) complexos de metais de transição do grupo VI de fórmula geral $MO(O_2)_2L_{eq}L_{ax}$ (ou $M(O)_2O_2L_{eq}L_{ax}$ para o monoperoxo) em que $M = Mo$ ou W ; L_{eq} , L_{ax} são ligantes eletrodoadores (equatorial e axial), são conhecidos como complexos de Mimoun (ver Fig. 1)

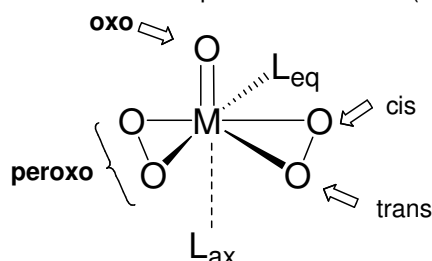


Figura 1. Estrutura molecular do complexo de Mimoun. Os oxigênios de um mesmo grupo peroxo não são equivalentes: O_{cis} e O_{trans} (ao L_{eq})

Estes complexos têm sido eficientemente empregados em reações de oxidação - catalíticas (na presença de H_2O_2 ou de um peróxido orgânico) ou estequiométrica - de uma ampla gama de substratos orgânicos, tais como alquenos, sulfetos, álcoois, aminas, entre outros. Ainda, além de economicamente viável, o uso de complexos de Mimoun contempla vários dos princípios da química verde. Uma característica importante destes complexos é que sua reatividade pode ser modulada através da criteriosa seleção do centro metálico, bem como da natureza do ligante.

Resultados e Discussão

A caracterização do mecanismo molecular é, de fato, condição *sine qua non* para a quantificação da reatividade química. Entretanto, é de particular interesse determinar a origem da reatividade sob a perspectiva das propriedades dos reagentes somente. Assim, no presente estudo, o mecanismo molecular de oxidação foi caracterizado, inicialmente, mediante cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP e teoria de estado de transição. Os correspondentes parâmetros cinéticos (propriedade do sistema) foram, então, correlacionados com descritores da reatividade

química baseados na DFT conceitual (propriedade dos reagentes), tais como índices de reatividade de Fukui, potencial químico, índice de eletrofilicidade, entre outras propriedades global ou local. Como substrato modelo, empregou-se a molécula de dimetil sulfeto.

Para uma série de complexos de Mimoun portando os ligantes óxido-fosfina, óxido-piridina, pirazol, picolinato, bipyridinas, entre outros, verificou-se mediante cálculos de estrutura eletrônica as seguintes características gerais com respeito à formação do estado de transição: i) alongação da distância da ligação O-O do grupo peroxo atacado por 0,25 a 0,40 Å; ii) transferência de 0,45-0,60 e^- do substrato para o oxidante; iii) energias de ativação intervaladas de 6,5 eV (L_{eq} = pirazol) a 25,2 eV (L_{eq} = picolinato) e iv) principal interação orbital é aquela entre o nível $\sigma^*(O-O)$ do grupo peroxo e o nível sp do átomo de enxofre do substrato.

A melhor correlação linear entre os parâmetros cinéticos (energia de ativação) calculados e um descriptor de reatividade química baseado na DFT, foi aquela encontrada em relação ao índice de eletrofilicidade local, ωf^+ sobre o átomo de oxigênio *trans* ao ligante equatorial, conforme mostrado na Fig. 2:

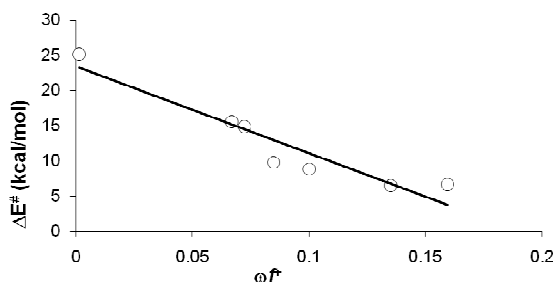


Figura 2. Correlação entre a energia de ativação e a eletrofilicidade local sobre o átomo O_{trans}

Conclusões

A energia de ativação de reação de oxidação é inversamente proporcional à eletrofilicidade local sobre o átomo de oxigênio atacado.

Agradecimentos

CNPq