

Síntese e caracterização teórico-experimental de um novo *cis*-díoxo complexo de molibdênio contendo o ligante quirál DMLA

Fabricio R. Sensato¹ * (PQ), Quézia B. Cass² (PQ), Bianca R. Lopes² (PG), Tiago C. Lourenço (PG)² e Julio Zukerman-Schpector² (PQ)

¹ Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, R. Artur Riedel, 275; 09972-270, Diadema. e-mail: fabricio.sensato@unifesp.br

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, CP 676, 13565-905, São Carlos

Palavras Chave: díoxo complexo, reações de transferência de oxigênio, caracterização estrutural, DFT, molibdênio

Introdução

Cis-díoxo complexos de molibdênio contendo o fragmento $[\text{MoO}_2]^{2+}$ são catalisadores ou precursores de catalisadores empregados em reações de transferência de oxigênio em sistemas químicos ou biológicos. Nós recentemente sintetizamos e caracterizamos experimentalmente por difração de raios-X, ^{13}C -RMN e IV, bem como computacionalmente por cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP um novo *cis*-díoxo complexo, a saber, $\text{MoO}_2(\text{DMLA})_2$ – em que DMLA representa o ligante quirál dimetilactamida – e os resultados deste esforço são reportados na presente divulgação.

Resultados e Discussão

O *cis*-díoxo complexo $\text{MoO}_2(\text{DMLA})_2$ foi obtido a partir da dissolução do molibdato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em água seguido da adição de uma solução etanólica de dimetilactamida e, então, cristalizado de uma mistura diclorometano/*n*-hexano. O rendimento da síntese foi de 72%.

O $\text{MoO}_2(\text{DMLA})_2$ se cristaliza na estrutura ortorrômbica e os correspondentes parâmetros cristalográficos são: $a = 6.9357 \text{ \AA}$, $b = 11.8761 \text{ \AA}$, $c = 17.7251 \text{ \AA}$. O complexo apresenta uma estrutura octaédrica distorcida (Figura 1) com duas ligações longas Mo-O (2.2532 \AA and 2.2567 \AA) *trans* a cada grupo Mo=O e duas ligações Mo-O menores (1.9422 \AA and 1.9421 \AA) *cis* a cada um deles. Cada ligante DMLA é bidentado e se coordena ao átomo de molibdênio em sua forma desprotonada. O oxigênio carbonílico do ligante ocupa a posição *trans* ao fragmento Mo=O, enquanto o oxigênio hidroxílico em sua forma desprotonada está localizado *cis* a ele. Tal arranjo exibe o padrão *cis*-*oxo*, *trans*-X, *cis*-L (em detrimento da configuração *cis*-*oxo*, *cis*-X, *cis*-L) encontrada em complexos d^0 do tipo $\text{MO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (M = metal, X e L são ligantes aniônico e neutro, respectivamente) com o oxigênio hidroxílico não protonado correspondendo ao ligante aniônico, X, e o oxigênio carbonílico ao ligante neutro, L.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

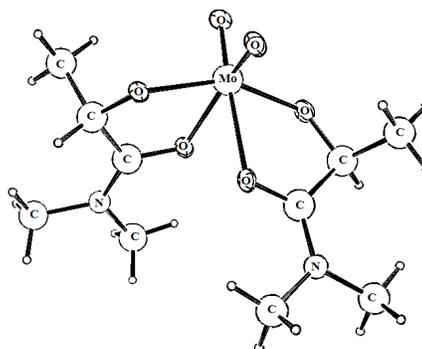
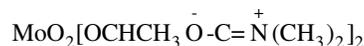


Figura 1. Estrutura molecular do complexo $\text{MoO}_2(\text{DMLA})_2$.

Cálculos DFT em nível B3LYP consistentemente reproduzem os parâmetros moleculares determinados por raios-X e são, assim, empregados para a indexação acurada dos modos vibracionais, bem como para a elucidação da estrutura eletrônica do complexo

As características das ligações químicas ao redor do átomo de molibdênio são avaliadas pelo índice de Wiberg no âmbito do esquema NPA (*natural population analysis*), o qual revela que o metal se liga mais fortemente ao oxigênio hidroxílico que ao oxigênio carbonílico do ligante.

A estrutura do ligante DMLA é alterada como resultado da complexação. Uma comparação entre os parâmetros eletrônicos e estruturais do ligante DMLA livre e complexado revela que no complexo há um aumento da contribuição da forma zwitteriônica:



Conclusões

Neste estudo são reportados a síntese e a caracterização do inédito composto $\text{MoO}_2(\text{DMLA})_2$. Os resultados experimentais são complementados por cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP.

Agradecimentos

CNPq