

Correlação entre descritores da reatividade química e parâmetros de ativação das reações de oxidação mediadas por complexos de Mimoun

Guilherme C. Campese (IC), Fabricio R. Sensato (PQ) *.

Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, R. Artur Riedel 275, 09972-270, Diadema. e-mail fabricio.sensato@unifesp.br

Palavras Chave: Reatividade química, DFT conceitual, Oxidação de sulfetos, Cálculo de estrutura eletrônica.

Introdução

Compostos de Mimoun são diperoxos complexos de metais de transição de fórmula geral $MO(O_2)_2L_{eq}$, $MO(O_2)_2L_{eq}L_{ax}$ ou $MO(O_2)_2L-L$ ($M = Mo$ ou W ; L_{eq} e L_{ax} são ligantes eletrodoadores equatorial e axial, respectivamente; $L-L$ é um ligante quelato), nos quais o íon metálico é equatorialmente circunvizinhado por dois grupos peroxos e um ligante L_{eq} e, axialmente, por um grupo oxo e um ligante L_{ax} . Estes compostos são utilizados na oxidação de uma ampla variedade de substratos orgânicos, a saber, alquenos, sulfetos, aminas, entre outros. Neste estudo, o mecanismo de transferência de oxigênio mediado por estes compostos foi investigado em nível DFT/B3LYP no âmbito da teoria do estado de transição [1]. Parâmetros físico-químicos de ativação foram calculados (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger) e os correspondentes valores foram confrontados com parâmetros estruturais e eletrônicos dos complexos isolados de modo a estabelecer correlações que permitam a identificação das propriedades moleculares que determinam o poder oxidante destes complexos.

Resultados e Discussão

Como substrato modelo, empregou-se neste estudo o dimetilsulfeto, DMS. Um conjunto de 15 complexos de Mimoun comumente empregados na oxidação de sulfetos foi selecionado. Tais complexos diferem entre si pela natureza do ligante segundo sua identidade química, coordenação (quelato ou não), carga e volume.

Geometrias de equilíbrio destes complexos foram inicialmente calculadas e os correspondentes parâmetros geométricos foram comparados aos experimentais, quando disponíveis. Boa concordância entre os parâmetros experimentais e teóricos foi encontrada.

Parâmetros de ativação calculados estão intervalados, como segue: ΔH^\ddagger : 6,7 a 25,3 kcal/mol; ΔG^\ddagger : 17,9 a 36,4 kcal/mol. Os valores de $-T\Delta S^\ddagger$ ($T = 298,15$ K) estão compreendidos entre 9,3 e 11,2 kcal/mol e revelam similar reorganização molecular na formação dos correspondentes estados de transição.

Características comuns aos estados de transição calculados incluem: i) aumento da distância O-O do grupo peroxo atacado com a aproximação do substrato e ii) transferência de carga do substrato ao orbital $\sigma^*(O-O)$ do grupo peroxo. A alongação da distância (O-O) e a quantidade de carga transferida aumentam linearmente com a barreira de ativação.

Em conformidade com o caráter eletrofílico do oxidante, maiores barreiras de ativação são observadas para os complexos contendo ligantes, L_{eq} aniônicos, a saber, picolinato e *N*-óxido-picolinato.

Dentre os parâmetros eletrônicos investigados, destacam-se os descritores de reatividade química (cálculos no esquema NBO e Hirshfeld) baseados na DFT conceitual: função de Fukui para ataque nucleofílico, f^+ , eletrofilicidade relativa, f^+/f ; e maciez, S , e o índice eletrofilicidade, ω , em suas formas local e global. Em particular, descritores locais foram calculados para o átomo de oxigênio atacado (oxigênio transferido) no processo de oxidação.

Dentre as correlações obtidas entre os parâmetros de ativação e os índices de reatividade, destaca-se a diminuição da barreira de ativação com o aumento dos valores dos índices locais f^+ , f^+/f , $f^+\omega$ e f^+S , revelando que as características eletrônicas do oxigênio atacado exerce importante influência sobre a cinética do processo. Outrossim, nossos resultados também apontam para uma saturação a partir da qual o aumento no valor desses índices não mais se reflete na alteração dos parâmetros cinéticos da reação.

Conclusões

As características eletrônicas – refletidas nos índices de reatividade local f^+ , f^+/f , $f^+\omega$ e f^+S – do oxigênio do grupo peroxo atacado, influenciam marcadamente a cinética do processo de oxidação de sulfetos mediado por complexos de Mimoun

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ, GENAPAD/SP, CNPQ/PIBIC

¹ Berski, S.; Sensato, F. R.; Polo, V.; Andrés, J. e Safont, V.S. *J. Chem. Phys. A.* **2011**, *115*, 514.