

QUIMIOSSELETIVIDADE DE COMPLEXOS OXO-DIPEROXO DE MOLIBDÊNIO

Kayo Fernando da Silva¹; Juliana Angeiras Batista da Silva²

¹Estudante do Curso de Química-Licenciatura - CAA –UFPE; E-mail: kayo.fernando.silva@gmail.com,

²Docente/pesquisador do Núcleo de Formação Docente – CAA – UFPE. E-mail: juangeiras@yahoo.com.br.

Sumário: Neste trabalho foram obtidas as estruturas moleculares do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ e de substratos do tipo $\text{R}_1\text{-S-CH}_2\text{CH=CH-R}_2$, bem como os respectivos estados de transição e as energias de Gibbs de ativação para as reações de oxidação do sulfeto e da dupla ligação através de métodos de Química Quântica Computacional.

Palavras-chave: complexos oxo-diperoxo de molibdênio; oxidação; quimiosseletividade; química computacional; sulfetos

INTRODUÇÃO

A pesquisa por reagentes para a oxidação seletiva tem grande relevância devido a seus impactos em síntese e na indústria. Complexos oxo-diperoxo de molibdênio vem sendo aplicados com sucesso na oxidação de sulfetos à sulfóxidos, sem a formação de sulfonas. O interesse nas reações de oxidação de sulfetos está no fato de que sulfóxidos, um dos produtos destas reações, desempenham um importante papel em síntese orgânica. O presente trabalho teve como objetivo a determinação das estruturas moleculares e eletrônicas das principais espécies químicas envolvidas nas reações de oxidação promovidas pelo complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$. Tendo em vista que complexos deste tipo também foram utilizados com sucesso para oxidação de olefinas, também foi realizada uma investigação da quimiosseletividade do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ frente a diferentes substratos do tipo $\text{R}_1\text{-S-CH}_2\text{CH=CH-R}_2$, através da obtenção da estrutura do estado de transição para a oxidação do heteroátomo (S e Se) e também para a oxidação da dupla ligação, bem como das respectivas energias de Gibbs de ativação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o programa Gaussian09 para a determinação das estruturas moleculares do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3]$ e dos substratos isolados utilizando métodos de funcional da densidade DFT híbridos GGA (B3LYP e PBE0) e meta-GGA (M062X e ω B97XD). O conjunto de funções de base utilizado foi o LanL2DZ para o átomo de Mo e 6-31G(d) para os demais átomos. Todos os pontos críticos da superfície de energia potencial foram caracterizados pela matriz Hessiana (constantes de força) e os estados de transição pela coordenada intrínseca de reação (IRC).

As propriedades de ativação (energia, energia de Gibbs e entropia) foram obtidas através da diferença dos valores dessas propriedades no estado de transição (TS) e dos reagentes (complexo + substrato). Foram obtidos valores para as reações de oxidação da dupla ligação (TS1) e do sulfeto (TS2) nos substratos investigados, visto que ambos os grupos funcionais são suscetíveis à oxidação por complexos do tipo oxo-diperoxo de Molibdênio. O método B3LYP/6-311+G(2df,2p) foi utilizado para todos os átomos, exceto para o Mo, que empregamos os seguintes esquemas de cálculo com o intuito de se verificar a influência do conjunto de base (BS) e do pseudo potencial efetivo de caroço (ECP) nos

resultados obtidos: B3LYP/X, sendo X = LanL2DZ, Def2-SVP, Def2-TZVP, Def2-QZVP, cc-pVDZ-PP and cc-pVTZ-PP, em que X é o BS e o ECP para o átomo de Mo.

RESULTADOS

Na tabela 1 estão registradas as distâncias de coordenação ao metal obtidas utilizando diferentes funcionais para o complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3]$. Os números dos átomos que aparecem nas tabelas correspondem aos mesmos números dos átomos que aparecem na estrutura molecular mostrada nas figuras 1a. Nas figuras 1b e 1c estão mostradas as estruturas moleculares obtidas para os complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3, \text{eq})(\text{H}_2\text{O}, \text{ax})]$ e $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O}, \text{eq})(\text{OPH}_3, \text{ax})]$, respectivamente, para validação da metodologia por comparação com dados da literatura. As referências que aparecem nestas tabelas correspondem aos resultados obtidos por: Ref. [1]: Deubel *et al.*, 2000 (Estrutura obtida com nível de teoria B3LYP/ECP *small core*/6-31G(d)), Ref. [2]: Sensato *et al.*, 2003 (Estrutura obtida com nível de teoria B3LYP/GCM-RECP/6-311+G(2fd,2p)).

Distância de ligação química (Å)						
Funcional DFT	O11-Mo1	O2-Mo1	O3-Mo1	O5-Mo1	O4-Mo1	O6-Mo1
B3LYP	2,164	1,690	1,950	1,925	1,955	1,942
M062X	2,149	1,665	1,937	1,911	1,941	1,928
PBE1PBE	2,139	1,677	1,940	1,912	1,940	1,927
WB97XD	2,153	1,673	1,937	1,912	1,943	1,929
Ref. 1	2,177	1,712	1,925	1,925	1,949	1,949
Ref. 2	2,16	1,69	1,90	1,90	1,93	1,93

Tabela 1: Algumas distâncias de ligação (em Å) obtidas utilizando os diferentes funcionais para o complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3]$. Os números dos átomos que aparecem na tabela correspondem aos mesmos números dos átomos mostrados na estrutura molecular mostrada na figura 1a.

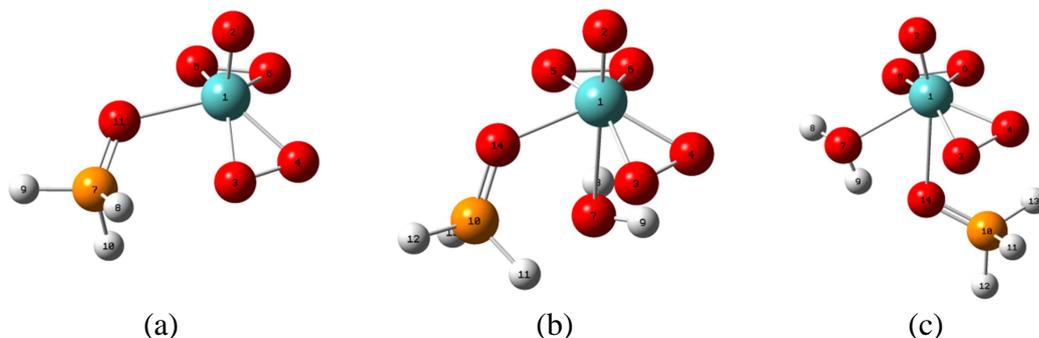


Figura 1: Estruturas moleculares obtidas após o procedimento de otimização com o nível de cálculo B3LYP/LanL2DZ/6-31G(d) para os complexos $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3]$ (a), $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3, \text{eq})(\text{H}_2\text{O}, \text{ax})]$ (b) e $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O}, \text{eq})(\text{OPH}_3, \text{ax})]$ (c).

A quimiosseletividade foi relacionada aos valores de energia de Gibbs de ativação, que é obtida através da diferença do valor de energia de Gibbs da estrutura do estado de transição (TS) e dos respectivos valores para as estruturas dos reagentes (complexo + substrato). Foram obtidos valores para as reações de oxidação da dupla ligação (TS1) e do sulfeto (TS2) nos substratos investigados, visto que ambos os grupos funcionais são suscetíveis à oxidação por complexos do tipo oxo-diperoxo de Molibdênio.

A fim de descobrir uma metodologia adequada para a investigação da quimiosseletividade do complexo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ frente a diferentes substratos, foi

utilizado o método B3LYP/6-311+G(2df,2p) para todos os átomos, exceto para o Mo, que empregamos os seguintes esquemas de cálculo com o intuito de se verificar a influência do BS/ECP nos resultados obtidos: B3LYP/X, em que X é o conjunto de base (BS) e pseudo potencial efetivo de caroço (ECP) que foi variado: X = LanL2DZ, Def2-SVP, Def2-TZVP, Def2-QZVP, cc-pVDZ-PP e cc-pVTZ-PP. Para isso, foram determinadas as estruturas dos estados de transição e obtidas as respectivas energias de Gibbs de ativação nos diferentes níveis de cálculo para a seguinte reação $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3] + \text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH=CH}_2$, através da oxidação do enxofre (via TS2). Estes resultados foram comparados aos resultados obtidos por Sensato *et al.* (2005) e todos os esquemas B3LYP/X produziram valores com ótima concordância, exceto para X = LanL2DZ. Desde que o BS/ECP Def2-SVP é o de mais baixa demanda computacional dentro os esquemas avaliados, ele foi escolhido para dar prosseguimento aos estudos. Em particular, o valor obtido para a oxidação da dupla ligação (via TS1) com o BS/ECP Def2-SVP foi de 26,2 kJ/mol, também de acordo com o resultado obtido por Sensato *et al.*² (26,4 kJ/mol). Na figura 2 estão ilustradas as estruturas dos estados de transição para o nível B3LYP/Def2-SVP/6-311+G(2df,2p) via TS1 e TS2, nas quais estão indicadas as distâncias de ligação que serão quebradas ou formadas na direção dos reagentes ou produtos, que no caso de formação de produto pela via TS1 (Fig. 2a), o respectivo epóxido e, pela via TS2 (Fig. 2b), o respectivo sulfóxido.

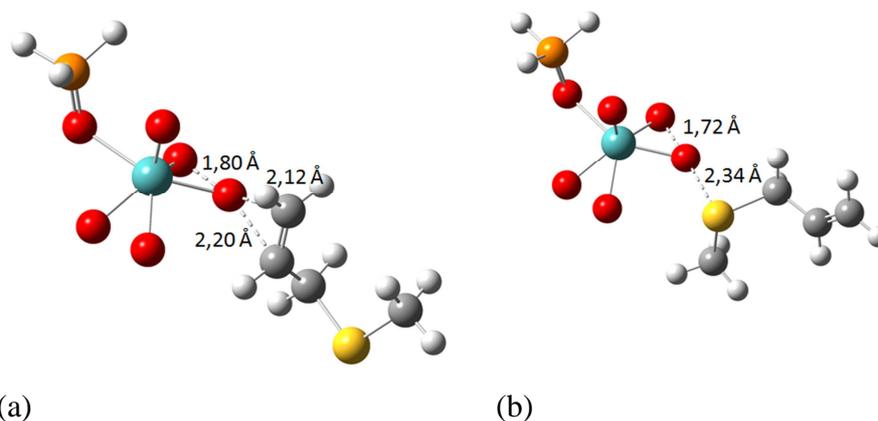


Figura 2: Estrutura molecular do estado de transição para a reação $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{OPH}_3] + \text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH=CH}_2$, através da oxidação da dupla ligação (via TS1) (a) e do enxofre (via TS2) (b) obtidas com o nível de teoria B3LYP/Def2-SVP/6-311+G(2df,2p). Na figura estão indicadas as distâncias de ligação que serão quebradas ou formadas na direção dos reagentes ou produtos, que no caso de formação de produto pela via TS1 (a), o respectivo epóxido e, pela via TS2 (b), o respectivo sulfóxido.

DISCUSSÃO

Com relação aos parâmetros geométricos, os resultados mostram que a inclusão de correção de intervalo e correção de dispersão (através do funcional WB97XD), não são essenciais para a descrição da estrutura de complexos deste tipo, superestimando as interações, e ainda que o funcional B3LYP apresentou resultados mais próximos daqueles obtidos por cristalografia de raios-x.¹ Além disso, a tendência à manutenção da simetria (estrutura C_s -assimétrica) da unidade pentacoordenada é mais bem alcançada com este funcional, visto que trabalhos anteriores já registraram que essa simetria é praticamente mantida mesmo com a presença de ligantes.^{2,3,4} Entretanto, vale ressaltar que os cálculos foram realizados para a molécula no vácuo e a estrutura de raios-x é àquela para qual a molécula se encontra no estado sólido. Conclusões similares são obtidas quando os complexos heptacoordenados são analisados. Entretanto, com o ligante H_2O coordenado na posição axial, a distância de ligação Mo-OH₂ não é bem descrita, visto que a coordenação nesta posição é mais fraca. Esta discrepância entre os resultados calculados e

experimentais foi anteriormente atribuída, pelo menos parcialmente, a efeitos de estado sólido: as ligações doador-aceitador são mais longas em fase gás (em nossa aproximação, no complexo isolado) que no estado sólido (cujos resultados de cristalografia de raios-X são obtidos) e essas diferenças tornam-se maiores quando o ligante é mais fraco, caso do ligante H₂O, que apresentou baixa energia de complexação.¹

Todos os pontos críticos da superfície de energia potencial foram caracterizados pela matriz Hessiana (constantes de força) obtendo-se todas as frequências positivas, ou seja, caracterizando as estruturas como sendo estruturas de mínimo.

As energias de Gibbs de ativação obtidas para todos os outros substratos investigados mostraram que o estado de transição para a oxidação do heteroátomo (S e Se) (via TS2), possui barreira de ativação mais baixa que àquela para a oxidação da dupla ligação (via TS1). Também foi observado que a altura da barreira não é afetada quando o tamanho da cadeia carbônica lateral do substrato é aumentada. Tais resultados estão em concordância com observações experimentais de reações de oxidação envolvendo sulfetos.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o método utilizado é adequado para o estudo de complexos do tipo oxo-diperoxo de molibdênio, uma vez que os valores dos parâmetros geométricos dos complexos estudados estão em boa concordância com os dados da literatura. Estes resultados auxiliaram na investigação das suas reatividades e quimiosseletividade, frente à substratos que continham heteroátomos (enxofre ou selênio) assim como dupla ligação em suas estruturas, visto que ambos os grupos funcionais são suscetíveis à oxidação por complexos oxo-diperoxo de molibdênio. Os resultados indicam que a quimiosseletividade em direção à reação de oxidação de sulfetos é menos afetada quando se variam os grupos funcionais R₁ e R₂ em R₁-S-CH₂CH=CH-R₂. Mesmo para substratos contendo selênio, ao invés enxofre, a oxidação do átomo heteroátomo é preferida que a oxidação da dupla ligação.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho gostariam de agradecer às agências de fomento FACEPE e CNPq, e à Universidade Federal de Pernambuco pelo suporte institucional para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Deubel, D. V.; Sundermeyer, J.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **39**, 2314 (2000).
- [2] Sensato, F. R.; Custódio, R.; Longo, E.; Safont, V.S.; Andrés, J.; *Eur. J. Org. Chem.*, 2406 (2005).
- [3] Winter, W.; Mark, C.; Schuring, V.; *Inorg. Chem.* **19**, 2045. (1980).
- [4] Silva, J. A. B. Monografia de Graduação, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2004