

## Propriedades Eletrônicas dos Peroxo Complexos de Molibdênio e de Tungstênio e Implicações na Oxidação de Sulfetos

Camila Silva Avelar (IC) e Fabrício R. Sensato (PQ)

Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus Diadema,  
e-mail: [fabricao.sensato@unifesp.br](mailto:fabricao.sensato@unifesp.br)

Palavras-chave: Complexos de Mimoun, AIM, DFT, Reatividade Química, Química Verde,

### INTRODUÇÃO

Oxo-diperoxo complexos de Mo ou de W (Figura 1) são comumente empregados em reações OAT (*oxygen atom transfer reactions*), sobretudo na oxidação de alquenos e sulfetos. Neste estudo, a reatividade química desses complexos é racionalizada em termos das propriedades eletrônicas do próprio complexo (e não da reação). Os resultados são, então, correlacionados com as energias de ativação calculadas.<sup>1</sup>

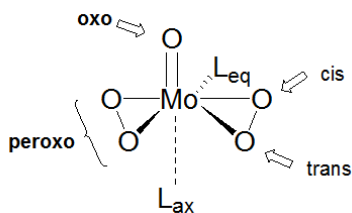


Figura 1. Estrutura molecular genérica para os peroxo complexos de molibdênio

Dentre as propriedades investigadas, destacam-se aquelas derivadas da análise topológica da densidade eletrônica (cargas atômicas e propriedades dos pontos críticos de ligação: densidade eletrônica, laplaciana da densidade eletrônica e densidade de energia), efeitos de doação e retrodoação nos complexos (CDA, *charge decomposition analysis*), e superfície molecular de potencial eletrostático.

### MÉTODOS

Todos os cálculos foram realizados em nível DFT/B3LYP. Para descrever o caroço atômico dos átomos de molibdênio e tungstênio nos cálculos de funções de ondas, empregou-se o pseudopotencial relativístico de Hay e Wadt. Os elétrons externos ao caroço foram descritos com os conjuntos de base de valência [8s6p7d2f] e [8s8p7d2f], respectivamente, para os átomos de Mo e W. O conjunto de base *standard* 6-311+G(2df,2p) foi utilizado para descrever os

centros de H, C, N, O, P. A análise topológica da densidade eletrônica no âmbito da teoria AIM foi efetuada com os programas AIMC-UC e Multiwfn. Os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos com o programa Gaussian09.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados revelam que em todos os complexos investigados o grau de covalência para as principais ligações química do complexo aumenta na seguinte ordem (M = Mo or W):  $M-O_{lig} \ll M-O_{cis} \sim M-O_{trans} < O_{cis}-O_{trans} < M-O_{oxo}$ . Em particular, a covalência do grupo peroxo nos complexos de Mo é maior que nos congêneres de W. As análises AIM e CDA indicam que a ligação química metal-ligante, em todos os complexos investigados, pertence ao tipo de interações de camada fechada. A maior reatividade do  $O_{trans}$ , em detrimento ao  $O_{cis}$ , pode ser racionalizada em termos da Laplaciana da densidade eletrônica do grupo peroxo. A energia de ativação do processo de oxidação diminui de uma maneira aproximadamente linear com as seguintes propriedades do ponto crítico da ligação M- $O_{cis}$ : i) aumento de  $\rho_b$ , ii) aumento de  $\nabla^2 \rho_b$  e iii) diminuição de  $H_b$ . A barreira de ativação também se correlaciona de uma maneira aproximadamente linear com a carga atômica do  $O_{cis}$  e com a nucleofilicidade do  $O_{trans}$ : quanto menor a carga sobre o  $O_{cis}$  e quanto menor for a nucleofilicidade do  $O_{trans}$ , mais reativo é o complexo.

### CONCLUSÃO

A reatividade dos peroxo complexos de Mo e W é fortemente influenciada pelas propriedades eletrônicas da ligação M- $O_{cis}$ .

<sup>1</sup> P. Gonzalez-Navarrete, F.R. Sensato, J. Andres, E. Longo, J. Phys. Chem. A 118, 6092, (2014).