

REAÇÃO DE BIS-INSERÇÃO DE 1,2-DIFENILACETILENO NA LIGAÇÃO Pd-C DE CICLOMETALADOS

Sandra Regina Ananias, Anderson Martinez Santana e Antonio Eduardo Mauro*

Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Vicente Alexandre de Lucca Neto

Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Sagrado Coração, Bauru - SP

Eduardo Tonon de Almeida

Curso de Química, Universidade Católica de Brasília, CP 5490, 72030-170 Brasília - DF

Recebido em 1/3/02; aceito em 12/6/02

BIS INSERTION REACTION OF 1,2-DIPHENYLACETYLENE INTO Pd-C BOND OF CYCLOMETALLATED SPECIES. The present paper deals with the bis-insertion reactions of 1,2-diphenylacetylene into Pd-C bond of the cyclopalladated complexes $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ (**1**) and $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$ (**2**) (dmba = N,N-dimethylbenzylamine, MeCN = acetonitrile). Two new complexes $[\text{Pd}\{\text{PhC}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{CPhC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{NCO})]$ (**3**) and $[\text{Pd}\{\text{PhC}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{CPhC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{NO}_3)]$ (**4**) were obtained and characterized by IR and NMR spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: 1,2-diphenylacetylene; cyclopalladated; bis-insertion.

INTRODUÇÃO

Os últimos anos evidenciam um crescente interesse na Química de compostos organometálicos, notadamente dos ciclometalados, pelas suas vastas e diversificadas aplicações como em processos catalíticos¹, materiais mesogênicos², na área médica³ e mais recentemente na química supramolecular⁴. O termo ciclometalado, introduzido por Trofimenko⁵, descreve reações nas quais ligantes orgânicos sofrem uma reação de metalação intramolecular levando à formação de um anel quelato, com uma ligação de coordenação entre o metal M e um átomo doador Y dos grupos V(N, P, As) ou VI(O, S, Se), e uma ligação covalente metal-carbono, sendo X um halogênio ou grupo alquil, como ilustrado na Figura 1.

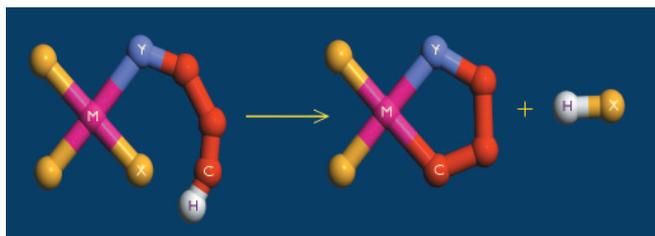


Figura 1. Representação esquemática da formação do anel ciclometalado

A labilidade da ligação M-C é de grande interesse em síntese orgânica e, nos últimos anos, várias reações de complexos orto-metalados com alcenos, alcinos, monóxido de carbono, isocianetos e halogênios forneceram rotas importantes para a obtenção de uma variedade de moléculas aromáticas 1,2-disubstituídas e heterociclos, entre outras⁶. Particularmente os ciclometalados diméricos, contendo haletos em ponte, são adequados para a síntese de novos compostos mediante reações com nucleófilos⁷, além de apresentarem inserções de alcenos⁸ e alcinos⁹ na ligação Pd-C.

É bem conhecido que a inserção de alcinos nas ligações Pd-C_{sp³} e Pd-C_{sp²} de compostos de coordenação intramolecular originam produtos contendo a incorporação de uma, duas ou três unidades de alcino na ligação Pd-C¹⁰. Recentemente, realizamos vários estudos com ciclometalados e, em dois deles, o ânion heterociclo CN₃S₂⁻ resultou da interação de CS₂ com o grupo azido coordenado ao paládio nos compostos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-N}_3)]_2$ ¹¹ e $[\text{Pd}(\text{bzan})(\mu\text{-N}_3)]_2$ ¹² (dmba=N,N-dimetilbenzilamina e bzan=N-benzilidenoanilina). A presente investigação relaciona-se com este contexto e trata da inserção de difenilacetileno (dfa) na ligação σ Pd-C de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ ¹³ (**1**) e $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$ ¹⁴ (**2**), o que propiciou a obtenção de um fragmento orgânico maior coordenado ao paládio.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se técnicas de Schlenk e atmosfera de N₂, com os reagentes, todos de grau analítico, empregados sem purificação prévia. Os produtos, depois de isolados, são estáveis ao ar e à umidade.

Preparação dos compostos

Os compostos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ (**1**) e $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$ (**2**) foram preparados como descrito na literatura^{13,14}.

$[\text{Pd}\{\text{PhC}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{CPhC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{NCO})]$ (**3**)

Uma massa de 0,100 g (0,177 mmol) de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ e 50 mL de diclorometano foram adicionados em um Schlenk sob atmosfera de N₂. Posteriormente adicionou-se à suspensão, sob agitação, 0,1292 g (0,725 mmol) de difenilacetileno. A solução permaneceu sob agitação por 9 h, tornando-se amarela escura e límpida. A solução foi então concentrada em rota-vapor a 3/4 de seu volume inicial, ocorrendo a precipitação de um composto amarelo ouro pela adição de pentano. O complexo foi filtrado, lavado com pentano e seco sob vácuo. Rendimento: 87%. Análise elemental: % calc. (% enc.): C: 71,42 (70,88); H: 5,05 (5,04); N: 4,38 (4,10).

*e-mail: mauro@iq.unesp.br



Uma massa de 0,100 g (0,260 mmol) de $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$ e 50 mL de diclorometano foram adicionados em um Schlenk sob atmosfera de N_2 . Posteriormente adicionou-se à suspensão, sob agitação, 0,180 g (1,04 mmols) de difenilacetileno (dfa). A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 9 h e então, evaporou-se o solvente até quase a secura observando-se a formação de um sólido amarelo. Este sólido foi posteriormente lavado com diclorometano e pentano e seco sob vácuo. Uma massa de 0,190 g do produto foi obtida, equivalente a aproximadamente 90% de rendimento, após a recristalização, utilizando diclorometano como solvente e pentano como agente precipitante. Análise Elemental: calc. % (enc.): C: 67,4 (68,5); H: 4,90 (5,22); N: 4,25 (4,05).

Técnicas experimentais

As análises quantitativas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas no analisador automático EA 1110 CHNS-O da CE-Instruments.

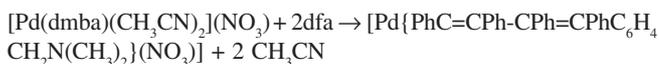
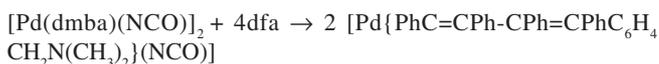
Os espectros de absorção na região do IV foram obtidos em um espectrofotômetro NICOLET FT-IR IMPACT 400, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro BRUCKER AC-200, empregando-se as frequências de 200 MHz e 51 MHz, respectivamente. O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e, como padrão interno, o tetrametilsilano (TMS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectros no IV e de RMN

Os ciclopalladados $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2] \quad (1)$ e $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3) \quad (2)$ reagem, em diclorometano e sob atmosfera de N_2 , com difenilacetileno, em excesso, originando os produtos (3) e (4) ambos amarelos e com altos rendimentos, de acordo com as equações abaixo:



Os resultados de análise elemental são consistentes com a adição de dois alquinos para cada centro metálico, sendo a regioespecificidade alcançada mediante o emprego de difenilacetileno (dfa) em excesso e longos períodos reacionais, o que impediu a formação de misturas contendo produtos de mono e bis-inserção.

Os compostos (3) e (4) foram devidamente investigados pelas espectroscopias de absorção no infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C , estando os principais aspectos apresentados a seguir.

A espectroscopia no infravermelho mostrou-se extremamente útil para esclarecer os modos de coordenação dos íons NCO^- e NO_3^- ao paládio nos compostos (3) e (4) , respectivamente. As frequências vibracionais (cm^{-1}) mais significativas para inferir aspectos estruturais dos complexos são dadas na Tabela 1.

A presença de uma banda intensa no espectro de (1) , em 2175 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, indica claramente que o grupo NCO^- encontra-se coordenado em ponte, através do átomo de nitrogênio, a dois centros metálicos¹³. Nota-se, contudo, que no espectro do composto (3) esta banda é deslocada para 2220 cm^{-1} , um valor típico referente a NCO^- terminal, $\text{N}(2)-\text{C}(8)-\text{O}$, conforme mostrado na Figura 2, coordenado via átomo de nitrogênio $\text{N}(2)$ ao centro metálico¹⁵. Este dado também indica que a espécie dinuclear (1) , ao reagir com dfa, deu origem a uma outra mononuclear; fato consubstanciado adiante por dados de RMN de ^1H e ^{13}C . No espectro IV de (3) não aparece nenhuma banda associada ao $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ do dfa. Observa-se, por outro lado, uma banda em 1595 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{C})$; fato comprobatório da inserção do dfa [carbonos $\text{C}(1)$ a $\text{C}(4)$] na ligação σ $\text{Pd}-\text{C}(5)$ do composto (1) .

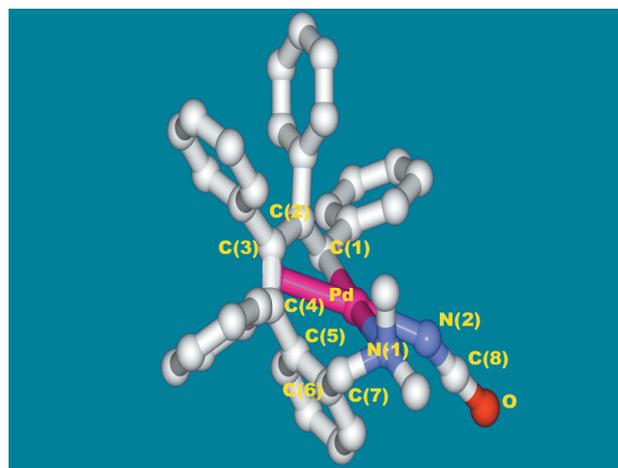


Figura 2. Produto de bis-inserção de difenilacetileno na ligação $\text{Pd}-\text{C}$ no composto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$

O espectro IV de (2) mostra bandas em 1387 e 860 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu(\text{ONO})$ e $\delta(\text{ONO})$, respectivamente, e indicativas de nitrato iônico^{14,15}.

No espectro IV de (4) aparecem bandas associadas ao NO_3^- em 1394, 1267 e 799 cm^{-1} , as duas primeiras atribuídas a modos de estiramento $\nu(\text{ONO})$ e a última assinalada à deformação $\delta(\text{ONO})$. Estas três bandas evidenciam a coordenação do grupo NO_3^- de forma monodentada ao paládio¹⁵. Nota-se também uma banda em 1590 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, sugerindo a inserção do difenilacetileno na ligação σ $\text{Pd}-\text{C}(5)$ de (2) . Nenhuma banda referente ao ligante CH_3CN , presente no complexo (2) , foi notada no espectro de (4) , comprovando

Tabela 1. Frequências vibracionais dos espectros no IV (cm^{-1}) para os compostos 1 – 4

Composto	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$\nu(\text{ONO})$	$\delta(\text{NCO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2] \quad (1)$	2175 vs	1287 w	—	683 w, 596 w	—
$[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2][\text{NO}_3] \quad (2)$	—	—	1387 vs	—	—
$[\text{Pd}\{\text{PhC}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{CPhC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{NCO})] \quad (3)$	2220 vs	1315 w	—	606 w	1595 m
$[\text{Pd}\{\text{PhC}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{CPhC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{NO}_3)] \cdot 1,5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \quad (4)$	—	—	1394 vs, 1267 w	—	1590 m

MeCN: 2308 w, 2249 w, cm^{-1}

do que o mesmo foi completamente deslocado da esfera de coordenação de paládio na reação com o difenilacetileno (dfa).

O espectro de RMN de ^{13}C do complexo (**3**) apresenta em $\delta = 151,21$ um sinal correspondente ao carbono da ligação C(1)-Pd, em $\delta = 87,02$ o sinal do carbono C(2) e entre $\delta = 140,01$ a $125,65$ sinais atribuídos aos carbonos aromáticos da dmba e dos grupos fenilas do acetileno. Em $\delta = 66,91$ verifica-se o sinal referente ao carbono do grupo (-N-CH₂-) e em $\delta = 51,71$ e $45,89$ às metilas da dmba. Em $\delta = 111,07$ observa-se um sinal atribuído aos carbonos C(3) e C(4) da dupla ligação, coordenados ao paládio, deslocados em relação ao sinal dos carbonos da tripla ligação, C≡C, do difenilacetileno livre em $\delta = 123,26$. Este fato evidencia o efeito da perda do caráter de tripla ligação do dfa pela coordenação ao metal originando o produto de bis-inserção, bem como a interação da dupla ligação resultante com o átomo de paládio.

O espectro de RMN de ^1H mostra na região de $\delta = 7,23$ a $6,53$ os sinais atribuídos aos hidrogênios da dmba e dos grupos fenilas do acetileno. Em $\delta = 2,66$ aparece um duplo duplete correspondente ao grupo (-N-CH₂-) e dois sinais em $\delta = 2,55$ e $2,25$, indicativos da perda da equivalência dos grupos metila da dmba.

Considerando os resultados anteriores, é ilustrada na Figura 2 a estrutura do composto (**3**), resultante da bis-inserção de dfa na ligação Pd-C(5) de (**1**).

O espectro de RMN de ^{13}C do composto (**4**) mostra em $\delta = 148,6$ o sinal correspondente ao carbono da ligação C(1)-Pd, em $\delta = 85,1$ o sinal do carbono C(2) e entre $\delta = 146,4$ a $125,8$ os sinais referentes aos carbonos aromáticos da dmba e dos grupos fenilas do acetileno de partida. Em $\delta = 108,0$ nota-se um sinal dos carbonos C(3) e C(4) originários do difenilacetileno em $\delta = 123,26$. Os sinais referentes ao ligante dmba não apresentam deslocamentos significativos em relação ao composto (**3**).

O espectro de RMN de ^1H mostra na região de $\delta = 7,71$ a $6,57$ os sinais atribuídos aos hidrogênios do dmba e dos grupos fenilas do acetileno. Em $\delta = 2,91$ e $\delta = 2,71$ aparecem os sinais correspondentes ao grupo (-N-CH₂-) e dois sinais em $\delta = 2,54$ e $2,35$ indicativos da perda da equivalência dos grupos metila da dmba.

A Figura 3 representa a estrutura do complexo (**4**), resultante da

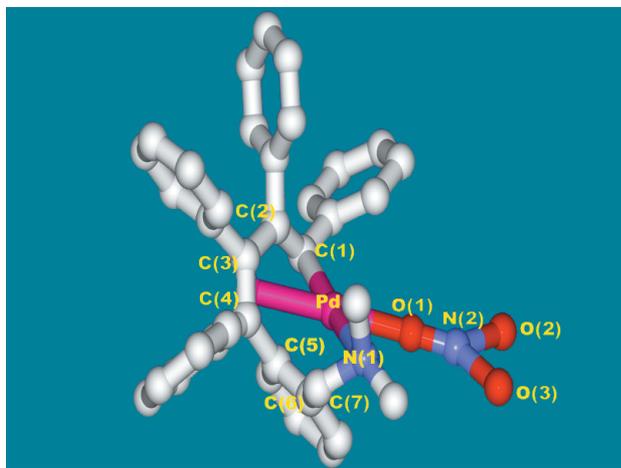


Figura 3. Produto de bis-inserção de difenilacetileno na ligação Pd-C no composto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$

reação de bis-inserção de difenilacetileno no ciclopaladado $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizadas, com sucesso, reações de inserção do 1,2-difenilacetileno na ligação Pd-C em ciclopaladados, um dimérico: o $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$ (**1**) e o outro monomérico: o $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{MeCN})_2](\text{NO}_3)$ (**2**).

A inserção de duas moléculas do alcino levou à formação de interessantes estruturas metalociclas (**3**) e (**4**), consistindo em anéis com nove átomos quelando o metal via ligações Pd-N(1) e Pd-C(1), estando os átomos N(1) e C(1) em posições *trans*. Há, também, um arranjo *trans* do grupo cianato e nitrato com relação à ligação Pd-olefina, ou seja com relação à dupla ligação C(3)=C(4) do produto de inserção. Cabe salientar que estas reações de bis-inserção constituem um método eficiente para a síntese de novos compostos orgânicos que não podem ser obtidos por métodos convencionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Yatsimirsk, A. K.; Kanzakov, G. M.; Ryabov, A. D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 8, 1295; Camargo, M.; Dani, P.; Dupont, J.; De Souza, R. F.; Pfeffer, M.; Tkatchenko, I.; *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1996**, 109, 127; Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Reinsinger, C. P.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23.
2. Ghedini, M.; Pucci, D.; Cesarotti, E.; Antonigzza, P.; Francescangeli, O.; Bartolino, R.; *Chem. Mat.* **1993**, 5, 883; Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 117, 215; Saccomando, D. J.; Black, C.; Cave, G. W. V.; Lydon, D. P.; Rourke, J. P.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 305.
3. Higgus, J. D.; *J. Inorg. Biochem.* **1993**, 49, 149; Navarro-Ranninger, C.; López-Solera, I.; González, V. M.; Pérez, J. M.; Alvarez-Valéz, A.; Martín, A.; Raibithby, P. R.; Masaguer, J. R.; Alonso, C.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5181; Caires, A. C. F.; De Almeida, E. T.; Mauro, A. E.; Hemery, J. P.; Valentini, S. R.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 329.
4. Chorodowski-Kimmes, S.; Beley, M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2963; Carina, R. F.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 45.
5. Trofimenko, S.; *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215.
6. Ryabov, A. D. Em *Perspectives in Coordination Chemistry*; Williams, A. F.; Floriani, C.; Merbach, A. E., eds.; Verlag Helvetica-Chimica Acta: Basel, 1992.
7. Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 10, 1518.
8. Câmpera, J.; Palma, P.; Carmona, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 207.
9. Ryabov, A. D.; *Synthesis* **1985**, 3, 233.
10. Pfeffer, M.; Dupont, J.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 13.
11. Mauro, A. E.; Caires, A. C. F.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; *J. Coord. Chem.* **1999**, 48, 521.
12. Santana, A. M.; Mauro, A. E.; De Almeida, E. T.; De Godoy Netto, A. V.; Klein, S. I.; Santos, R. H. A.; Zóia, J. R.; *J. Coord. Chem.* **2001**, 53, 163.
13. Lucca Neto, V. A.; Mauro, A. E.; Caires, A. C. F.; Ananias, S. R.; De Almeida, E. T.; *Polyhedron* **1998**, 18, 413.
14. Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; Nogueira, V. M.; Haddad, P. S.; De Almeida, E. T.; *Eclética Química* **2002**, 26, 86.
15. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley Interscience: New York, 1986.