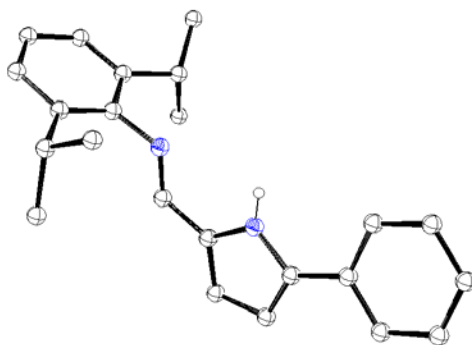




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
INSTITUTO POLITÉCNICO DE LISBOA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Síntese de Precursores de Ligando do Tipo 5-aryl-2- iminopirrole e sua Aplicação na Preparação de Complexos de Níquel

Cláudia Alexandra Carica Figueira

(Licenciada em Engenharia Química)

TRABALHO FINAL DE MESTRADO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM ENGENHARIA QUÍMICA

Orientador: Doutor Pedro Manuel Machado Teixeira Gomes

Co-Orientador: Doutora Maria Paula Alves Robalo

Júri-Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais: Doutora Maria Paula Alves Robalo

Doutor Pedro Manuel Machado Teixeira Gomes

Doutor José Virgílio Coelho Prata

Novembro de 2008

RESUMO

O trabalho apresentado nesta dissertação centrou-se na síntese e caracterização de novos precursores de ligandos do tipo iminopirrolilo, usando como molécula de partida a 2-fenil-1-pirrolina. Estes ligandos foram posteriormente usados em tentativas de síntese de complexos de Ni(II).

Em termos experimentais, este trabalho foi iniciado pelo estudo da síntese do 2-fenilpirrole a partir da 2-fenil-1-pirrolina, na tentativa de obter um produto puro, através de um processo competitivo em termos de eficiência e custo em relação aos descritos anteriormente pelo grupo de trabalho e pela literatura. Numa segunda fase, estudou-se a síntese de dois novos precursores de ligandos iminopirrolilo e, por fim, tentou-se sintetizar dois novos complexos de Ni(II) com base nos referidos ligandos, com vista ao seu uso como catalisadores de polimerização de olefinas.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao desenvolvimento dos complexos de metais de transição como catalisadores de polimerização de olefinas, dando-se ênfase especial aos catalisadores de níquel contendo ligandos α -diimina, fenoxi-imina, anilitropona e iminopirrolilo. Focam-se ainda os métodos de síntese de pirroles substituídos na posição 2, devido à importância que apresentam para os objectivos deste trabalho.

No Capítulo 2 estuda-se a reacção de desidrogenação catalítica de 2-fenil-1-pirrolina a 2-fenilpirrole, catalisada por paládio suportado em carvão ou alumina activados. Posteriormente descreve-se a reacção de formilação do 2-fenilpirrole que origina o novo composto 5-fenil-2-formilpirrole. Este é transformado em novos precursores de ligando do tipo iminopirrolilo, mais especificamente 2-arilimino-5-fenilpirrolilo, por condensação com a dimetil- e diisopropilanilina.

No Capítulo 3 discute-se as tentativas de síntese de novos complexos de Ni(II) contendo os ligandos iminopirrolilo sintetizados, a partir da reacção dos correspondentes sais de sódio com o complexo $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$.

O Capítulo 4 apresenta as conclusões gerais e o Capítulo 5 os detalhes experimentais, as sínteses e as caracterizações dos ligandos e dos complexos.

ABSTRACT

The work presented in this thesis is concerned with the synthesis and characterisation of new iminopyrrolyl ligands based on 2-phenylpyrrole. These ligands were further used in attempts to synthesise organometallic nickel(II) complexes.

The experimental work started with a detailed study of the synthesis of 2-phenylpyrrole, in order to obtain a pure product with better yields than those reported previously in the literature. In a second part, two iminopyrrolyl ligand precursors were synthesised and characterised, being used in attempts to synthesise new nickel(II) complexes that are potential olefin polymerisation catalysts.

Chapter 1 presents an introduction to the development of transition metal complexes as olefin polymerisation catalysts, giving special emphasis to nickel complexes containing α -diimine, phenoxy-imine, anilinetropone and iminopyrrolyl ligands. General methods for the syntheses of pyrroles substituted in position 2 are also focused due their relevance in the present work.

In Chapter 2, the catalytic dehydrogenation of 2-phenyl-1-pyrroline to 2-phenylpyrrole, in the presence of palladium supported on activated carbon or alumina, is described. The formylation of 2-phenylpyrrole to give the new compound 5-phenyl-2-formylpyrrole is further presented. The latter compound is transformed into new iminopyrrolyl ligand precursors, 2-arylimine-5-phenylpyrroles ligands, by condensation reaction with dimethyl- and diisopropylanilines.

Chapter 3 illustrates the attempts of synthesis of new organometallic nickel(II) complexes containing the 2-arylimine-5-phenylpyrrolyl ligands. The corresponding sodium salts were either isolated or obtained *in situ* prior to its reaction with complex $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$.

Chapter 4 presents the general conclusions and Chapter 5 the experimental details concerning the synthesis and characterisation of the ligand precursors and the complexes obtained in this work.

PALAVRAS-CHAVE

2-Fenil-1-pirrolina

2-Fenilpirrole

Complexos de Ni(II)

Desidrogenação catalítica

Ligandos iminopirrolilo

KEYWORDS

2-Phenyl-1-pyrroline

2-Phenylpyrrole

Catalytic Dehydrogenation

Iminopyrrolyl ligands

Ni(II) complexes

AGRADECIMENTOS

O trabalho de investigação apresentado nesta dissertação foi realizado entre Novembro de 2007 e Julho de 2008, no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, sob a supervisão do Doutor Pedro Teixeira Gomes e com o suporte financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (projecto POCI/QUI/59025/2004, co-financiado pela FEDER). Desde já manifesto o meu agradecimento pelo apoio e pelos meios disponibilizados.

Para além dos meios técnicos, a colaboração de inúmeras pessoas foi essencial para a realização deste trabalho. Em primeiro lugar, agradeço ao Doutor Pedro Teixeira Gomes pela orientação, pelo empenho e dedicação, por me encorajar a fazer sempre mais e melhor, por todos os ensinamentos transmitidos e pela amizade demonstrados.

À Doutora Maria Paula Robalo agradeço a co-orientação deste trabalho, as sugestões efectuadas e a permanente disponibilidade.

Agradeço à Dra. Clara Gomes e à Doutora Maria Teresa Duarte pelo tempo dedicado à resolução de todas as estruturas de raios-X dos meus compostos.

Ao Doutor Joaquim Marçalo do ITN e à Doutora Conceição Oliveira pelas caracterizações de alguns dos meus compostos por Espectrometria de Massa.

À Doutora Ana Margarida Martins e à Doutora Maria das Mercês Marques pela partilha do espaço e dos recursos do laboratório.

Aos meus colegas Clara Gomes, Sónia Carabineiro, Sónia Barroso, Sónia Namorado, Lidong Li, Rui Munhá, Luís Alves, Maria Augusta Antunes e Ana Catarina Trindade pela ajuda, pela partilha de ideias, pelo companheirismo, pelo bom ambiente de trabalho e por toda a companhia e força diárias que tornaram possível este trabalho. Um agradecimento muito especial à Clara Gomes por estar sempre presente, pela incansável ajuda, por toda a disponibilidade demonstrada e por todos os ensinamentos ao longo destes meses.

Um agradecimento muito especial aos meus amigos que me acompanham há anos e à minha família que esteve presente em todos os momentos, por todo o apoio e dedicação, por toda a força e por acreditarem sempre em mim.

Um muito obrigado a todos os que tornaram este trabalho possível.

Cláudia Figueira

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
PALAVRAS-CHAVE.....	v
KEYWORDS.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vii
ÍNDICE GERAL.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxiii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Complexos de Metais de Transição como Catalisadores de Polimerização de Olefinas.....	3
1.2. Catalisadores de Oligo- e Polimerização de Olefinas à Base de Níquel(II)...	5
1.3. O Anel de Pirrole e seus Derivados Substituídos.....	11
1.4. Objectivos da Dissertação.....	17
CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS DO TIPO IMINOPIRROLILO	19
2.1. Síntese de 2-fenil-1-pirrolina.....	21
2.1.1. Caracterização por Difrakção de Raios-X.....	21
2.1.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	24
2.2. Síntese de 2-fenilpirrole.....	25
2.2.1 Estudos Cinéticos.....	26
2.2.1.1. Desidrogenação Catalítica usando Pd/Carvão Activado.....	26
2.2.1.2. Desidrogenação Catalítica usando Pd/Alumina Activada.....	29
2.2.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	32
2.3. Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole.....	33
2.3.1. Caracterização por Difrakção de Raios-X.....	33

2.3.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	36
2.4. Síntese de 2-imino-5-fenilpirroles.....	39
2.4.1. Síntese de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole.....	40
2.4.1.1. Caracterização por Difraccção de Raios-X.....	41
2.4.1.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	45
2.4.1.3. Caracterização por Espectrometria de Massa de Alta Resolução.....	49
2.4.2. Síntese de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole.....	50
2.4.2.1. Caracterização por Difraccção de Raios-X.....	50
2.4.2.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	55
2.4.2.3. Caracterização por Espectrometria de Massa de Alta Resolução.....	58
CAPÍTULO 3. TENTATIVA DE SÍNTESE DE NOVOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE Ni(II) CONTENDO LIGANDOS DO TIPO 2-ARILIMINO-5- FENILPIRROLILO	63
3.1. Tentativa de Síntese do Complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	65
3.1.1. Caracterização por Difraccção de Raios-X.....	66
3.2. Tentativa de Síntese do Complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	72
3.2.1. Síntese do Sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$	73
3.2.1.1. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear.....	73
3.2.2. Tentativa de Síntese do Complexo de Ni(II).....	77
CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES GERAIS	81
CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL	87
5.1. Generalidades.....	89
5.2. Técnicas de Caracterização.....	89
5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear.....	89

5.2.2. Difracção de Raios-X.....	90
5.2.3. Análise Elementar.....	90
5.2.4. Espectrometria de Massa.....	91
5.3. Sínteses de Compostos Orgânicos.....	91
5.3.1. Síntese de 2-fenil-1-pirrolina.....	91
5.3.2. Procedimento Geral para a Síntese de 2-fenilpirrole.....	92
5.3.3. Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole.....	93
5.3.4. Síntese de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole.....	94
5.3.5. Síntese de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole.....	96
5.4. Tentativas de Síntese de Compostos Organometálicos.....	97
5.4.1. Tentativa de Síntese de $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	97
5.4.2. Síntese do Sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$	98
5.4.3. Tentativa de Síntese de $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	99
 ANEXO. CURVAS CINÉTICAS DE DESIDROGENAÇÃO DA 2-FENIL-1-PIRROLINA A 2-FENILPIRROLE	 101
 BIBLIOGRAFIA.	 109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Comprimentos e ângulos de ligação do composto 3	22
Tabela 2.	Relação entre a quantidade de catalisador Pd/C-10% e a conversão máxima de 2-fenil-1-pirrolina atingida.....	26
Tabela 3.	Relação entre a quantidade de catalisador Pd/Al-10% (Fluka) e a conversão máxima de 2-fenil-1-pirrolina atingida.....	29
Tabela 4.	Comprimentos e ângulos de ligação do composto 5	34
Tabela 5.	Comprimentos e ângulos de ligação do composto 8	42
Tabela 6.	Comprimentos e ângulos de ligação do composto 9	51
Tabela 7.	Comprimentos e ângulos de ligação do complexo 11	67

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Síntese dos complexos α -diimina de níquel de Brookhart.....	6
Esquema 2.	Mecanismo da polimerização de olefinas catalisada pelo sistema de Brookhart.....	6
Esquema 3.	Síntese de salicilaldiminas.....	7
Esquema 4.	Síntese dos complexos de níquel de Grubbs.....	7
Esquema 5.	Síntese dos complexos de níquel de Brookhart à base de ligandos anilino-tropona.....	9
Esquema 6.	Síntese de complexos organometálicos de níquel contendo o ligando iminopirrolilo.....	10
Esquema 7.	Síntese de 2-fenilpirrole a partir da fenilacroleína.....	11
Esquema 8.	Método de Moreau <i>et al.</i> para a síntese de 2-fenilpirrole.....	12
Esquema 9.	Síntese de 2-fenilpirrole a partir da 4-clorobutirofenona.....	12
Esquema 10.	Método de Quast <i>et al.</i> para a síntese de 2-fenilpirrole.....	12
Esquema 11.	Método de Taylor <i>et al.</i> para a síntese de 2-fenilpirrole.....	13
Esquema 12.	Síntese de 2-fenilpirrole a partir da acetofenona.....	13
Esquema 13.	Método de Filippini <i>et al.</i> para a síntese de 2-fenilpirrole.....	14
Esquema 14.	Síntese de 2-fenilpirrole pelo acoplamento directo do iodobenzeno ao pirrole.....	14
Esquema 15.	Desidrogenação catalítica da 2-fenilpirrolidina e da 2-ciclohexilpirrolidina para formar o 2-fenilpirrole.....	15
Esquema 16.	Método de Hansen <i>et al.</i> para a síntese de 2-fenilpirrole.....	15
Esquema 17.	Síntese da 2-fenil-1-pirrolina por Kirsch <i>et al.</i>	16
Esquema 18.	Via sintética estudada anteriormente pelo nosso grupo de investigação.....	16
Esquema 19.	Desidrogenação do 2,2'-pirrolidinilpirrole com Pd/C.....	17
Esquema 20.	Síntese de 2-fenil-1-pirrolina.....	21
Esquema 21.	Síntese catalítica de 2-fenilpirrole.....	26
Esquema 22.	Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole segundo a reacção de Vilsmeier-Haack.....	33
Esquema 23.	Síntese geral da formação de 2-imino-5-fenilpirroles.....	39

Esquema 24.	Tentativa de síntese <i>in situ</i> do complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	65
Esquema 25.	Síntese do sal de sódio $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$	73
Esquema 26.	Tentativa de síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura molecular do composto 3 . Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	22
Figura 2.	Interacções do tipo C-H...N e C-H... π efectuadas pela molécula 3 ..	23
Figura 3.	Vista dos pseudo-dímeros observados na estrutura cristalina, com uma rotação de cerca de 90° entre si. As linhas ponteadas representam interacções C-H...N, C-H... π e π - π (a azul, vermelho e laranja, respectivamente).....	23
Figura 4.	Empacotamento da estrutura cristalina ao longo do eixo <i>a</i>	24
Figura 5.	Espectro de RMN ¹ H do composto 3 , em CDCl ₃	24
Figura 6.	Conversão de 3 em 4 durante <i>ca.</i> 3 h com diferentes quantidades molares de Pd.....	28
Figura 7.	Conversão de 3 em 4 durante <i>ca.</i> 1 h com diferentes quantidades molares de Pd.....	30
Figura 8.	Espectro de RMN ¹ H de 2-fenilpirrole 4 , em CDCl ₃	32
Figura 9.	Estrutura molecular do composto 5 . Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 50%.Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	33
Figura 10.	Representação das interacções por pontes de hidrogénio no composto 5	34
Figura 11.	Representação das interacções π - π (linhas ponteadas a vermelho) e das interacções C-H...O e N-H...O (linhas ponteadas a azul), as quais mostram um empacotamento paralelo na estrutura cristalina do composto 5 , bem como a formação de dímeros.....	35
Figura 12.	Duas representações das interacções totais efectuadas por cada molécula. As linhas ponteadas a roxo mostram as interacções C-H... π (C), perpendiculares em relação à molécula base.....	35
Figura 13.	Empacotamento da estrutura cristalina do composto 5	36
Figura 14.	Espectro de RMN ¹ H de 2-formil-5-fenilpirrole 5 , em CDCl ₃	37
Figura 15.	Espectro de ¹ H- ¹ H NOESY de 2-formil-5-fenilpirrole 5 , em CDCl ₃	37

Figura 16.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2-formil-5-fenilpirrole 5 , em CDCl_3	38
Figura 17.	Espectro de HSQC de 2-formil-5-fenilpirrole 5 , em CDCl_3	39
Figura 18.	Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto 8 , mostrando duas moléculas de iminopirrole e uma molécula de água. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio das moléculas de iminopirrole foram omitidos por motivos de clareza.....	41
Figura 19.	Estrutura molecular do composto 8 (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	41
Figura 20.	Interacções por pontes de hidrogénio entre as duas moléculas do composto 8 e a molécula de água.....	43
Figura 21.	Interacções $\text{C-H}\cdots\pi(\text{C})$ entre carbonos contrários da molécula A na estrutura cristalina do composto 8	43
Figura 22.	Interacções $\text{C-H}\cdots\pi(\text{C})$ totais sentidas pela molécula A na estrutura cristalina do composto 8	43
Figura 23.	Interacções $\text{H}\cdots\text{H}$ e $\text{C}\cdots\text{H}$ sentidas pela molécula B (linhas ponteadas a azul e a vermelho, respectivamente) na estrutura cristalina do composto 8	44
Figura 24.	Interacções totais sentidas pela molécula B (linhas ponteadas a laranja) na estrutura cristalina do composto 8	44
Figura 25.	Empacotamento da estrutura cristalina do composto 8	45
Figura 26.	Espectro de RMN ^1H de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8 , em CDCl_3	46
Figura 27.	Espectro de ^1H - ^1H COSY de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8 , em CDCl_3	46
Figura 28.	Espectro de ^1H - ^1H NOESY de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8 , em CDCl_3	47
Figura 29.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8 , em CDCl_3	48
Figura 30.	Espectro de HSQC de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8 , em CDCl_3	48

Figura 31.	Espectro de HRMS (EI) de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole 8	49
Figura 32.	Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto 9 . Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	51
Figura 33.	Estrutura molecular do composto 9 (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	51
Figura 34.	Dois perspectivas das interações por pontes de hidrogénio entre as duas moléculas do composto 9 , denotando o acentuado impedimento estereoquímico existente entre as duas moléculas componentes do dímero.....	53
Figura 35.	Interações C··H e H··H complementares entre moléculas A vizinhas na estrutura cristalina do composto 9	54
Figura 36.	Interações C-H··π(C) entre uma molécula A e uma molécula B do composto 9 , não dimerizadas entre si.....	54
Figura 37.	Malha cristalina do composto 9 vista segundo o eixo <i>c</i>	54
Figura 38.	Espectro de RMN ¹ H de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9 , em CDCl ₃	55
Figura 39.	Espectro de ¹ H- ¹ H COSY de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9 , em CDCl ₃	56
Figura 40.	Espectro de ¹ H- ¹ H NOESY de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9 , em CDCl ₃	56
Figura 41.	Espectro de RMN ¹³ C{ ¹ H} de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9 , em CDCl ₃	57
Figura 42.	Espectro de HSQC de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9 , em CDCl ₃	58
Figura 43.	Espectro de HRMS (EI) de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole 9	59
Figura 44.	Unidade assimétrica da estrutura cristalina do co-cristal obtido entre o composto 9 e o reagente 2,6-dimetilanilina 7 . Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	59

Figura 45.	Interacções C-H \cdots π (C) e N-H \cdots N entre moléculas do co-cristal.....	60
Figura 46.	Empacotamento da estrutura cristalina, segundo duas perspectivas	60
Figura 47.	Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto 11 . Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	66
Figura 48.	Estrutura molecular do composto 11 (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza.....	67
Figura 49.	Interacções C-H \cdots π (C) existentes apenas nas moléculas B da estrutura cristalina do complexo 11	70
Figura 50.	Interacções C-H \cdots π (C) sentidas por moléculas A e B do complexo 11	71
Figura 51.	Parte da disposição espacial das moléculas B de 11	71
Figura 52.	Interacções H \cdots H e C-H \cdots π (C) entre moléculas A e B de 11 , vistas segundo os eixos <i>a</i> * (esquerda) e segundo <i>c</i> (direita).....	71
Figura 53.	Interacções totais para moléculas A de 11 , visto segundo o eixo <i>c</i> .	72
Figura 54.	Empacotamento da estrutura cristalina do complexo 11 visto segundo os eixos <i>a</i> (esquerda) e <i>c</i> (direita).....	72
Figura 55.	Espectro de RMN ^1H do sal Na[5-Ph-NC $_4$ H $_2$ -2-C(H)=N-2,6- <i>i</i> Pr $_2$ C $_6$ H $_3$] 12 , em CD $_3$ CN.....	74
Figura 56.	Espectro de ^1H - ^1H COSY do sal Na[5-Ph-NC $_4$ H $_2$ -2-C(H)=N-2,6- <i>i</i> Pr $_2$ C $_6$ H $_3$] 12 , em CD $_3$ CN.....	75
Figura 57.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do sal Na[5-Ph-NC $_4$ H $_2$ -2-C(H)=N-2,6- <i>i</i> Pr $_2$ C $_6$ H $_3$] 12 , em CD $_3$ CN.....	75
Figura 58.	Espectro de HSQC do sal Na[5-Ph-NC $_4$ H $_2$ -2-C(H)=N-2,6- <i>i</i> Pr $_2$ C $_6$ H $_3$] 12 , em CD $_3$ CN.....	76
Figura 59.	Espectro de RMN ^{23}Na do sal Na[5-Ph-NC $_4$ H $_2$ -2-C(H)=N-2,6- <i>i</i> Pr $_2$ C $_6$ H $_3$] 12 , em CD $_3$ CN.....	76
Figura 60.	Espectro de RMN ^1H do produto isolado, onde presumivelmente constará o complexo 13 , em C $_6$ D $_6$	78
Figura 61.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto isolado, onde presumivelmente constará o complexo 13 , em C $_6$ D $_6$	78

Figura A.1.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 10% molar Pd/C. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	103
Figura A.2.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/C. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	103
Figura A.3.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.1% molar Pd/C. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	104
Figura A.4.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.4% molar Pd/C. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	104
Figura A.5.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1.25% molar Pd/C. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	105
Figura A.6.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/C (“scale-up”). Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 100$ mmol (14.52 g); $V_{\text{xileno}} = 100$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	105
Figura A.7.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/Al. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	106
Figura A.8.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.4% molar Pd/Al. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	106
Figura A.9.	Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.1% molar Pd/Al. Condições reacionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8$ mmol (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40$ ml; $T = 150^{\circ}\text{C}$	107

LISTA DE ABREVIATURAS

An	1,2-acenaften-diilo
<i>br</i>	<i>Broad</i>
C ₆ D ₆	Benzeno deuterado
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CD ₃ CN	Acetonitrilo deuterado
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	<i>COrrrelated SpectroscopY</i>
Cp	Ciclopentadienilo
d	Dobleto
δ	Desvio químico (em ppm)
DMF	Dimetilformamida
EI	<i>Electronic Impact</i>
Et	Etilo
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propilo
ⁿ J _{AB}	Constante de acoplamento (em Hz) entre os átomos A e B separados por n ligações
m	Multiplete
MAO	Metilaluminoxana
MMAO	Metilaluminoxana modificada
Me	Metilo
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
Pd/Al	Paládio suportado em alumina activada
Pd/C	Paládio suportado em carvão activado
Ph	Fenilo
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por milhão
q	Quadruplete
quint	Quintuplete

RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RMN ¹³ C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
RMN ²³ Na	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sódio 23
RMN ³¹ P	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo 31
s	Singuleto
sept	Septeto
t	Tripleto
T	Temperatura
TMEDA	Tetrametiletilenodiamina
THF	Tetra-hidrofurano
w/w	Peso/peso

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

-
-
- 1.1. Complexos de Metais de Transição como Catalisadores de Polimerização de Olefinas
 - 1.2. Catalisadores de Oligo- e Polimerização de Olefinas à Base de Níquel(II)
 - 1.3. O Anel de Pirrole e seus Derivados Substituídos
 - 1.4. Objectivos da Dissertação

1.1. COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COMO CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A indústria de poliolefinas representa vários milhares de milhões de dólares anuais, com produções mundiais na ordem das megatoneladas, mais de metade correspondendo apenas ao polietileno. Apesar de apresentarem um elevado volume de negócio, as poliolefinas continuam a ser a parcela com maior expansão na indústria de polímeros. Mesmo após ter decorrido mais de meio século desde o início da comercialização do polietileno, a indústria das poliolefinas mantém-se altamente dependente da evolução da tecnologia.¹

Como na maior parte dos processos industriais, a produção deste tipo de polímeros necessita do recurso a catalisadores. Em 1953, K. Ziegler e colaboradores descobriram acidentalmente que o níquel catalisava a reacção “aufbau” (oligomerização de etileno em presença de compostos de alquil-alumínio), surgindo assim um dos primeiros catalisadores de coordenação.



Ziegler estudou a acção de várias misturas de sais de metais de transição com alquil-alumínios e concluiu que os sais de metais dos grupos 4 a 6 polimerizavam o etileno a pressões e temperaturas suaves (10-20 atm; 50-75 °C), sendo o titânio particularmente activo, e o polietileno assim produzido era constituído por cadeias lineares. Um ano mais tarde, G. Natta e colaboradores descobriram que este tipo de catalisadores promovia também a polimerização de olefinas- α a poliolefinas estereo-regulares.

Estes sistemas catalíticos ficaram assim conhecidos por catalisadores de Ziegler-Natta e, desde 1955, pode considerar-se a existência de 3 gerações destes catalisadores, sempre baseados em titânio.

Os catalisadores clássicos de 1^a e 2^a geração são heterogéneos, dando-se a polimerização nos defeitos e arestas dos cristais de TiCl_3 . Já os catalisadores de 3^a geração são formados por misturas de TiCl_4 e uma base de Lewis, suportados em substâncias como MgCl_2 , sendo posteriormente tratados com AlEt_3 . Estes catalisadores de 3^a geração são mais versáteis que os anteriores visto conseguirem aliar características de boa actividade na polimerização de etileno e propileno e boa estereo-selectividade, copolimerizando ainda eficazmente o etileno e olefinas- α superiores.²

As dificuldades encontradas nos estudos mecanísticos destas reacções heterogéneas despertaram o interesse para o estudo de sistemas homogéneos por parte de químicos organometálicos. Assim, nos 50 anos seguintes à descoberta da catálise de polimerização de olefinas com metais de transição por Ziegler e Natta, muitas foram as actividades de investigação dirigidas aos sistemas catalíticos homogéneos. Estes estudos foram fundamentais para o progresso no conhecimento dos sistemas homogéneos e conduziram à obtenção de novos polímeros e, principalmente, copolímeros com propriedades nunca antes observadas, os quais não podem ser obtidos com a tecnologia Ziegler-Natta tradicional.²

Como resultado inicial desta pesquisa deu-se a revolução dos metallocenos. Estes são compostos organometálicos cujo metal se situa entre dois fragmentos aromáticos do tipo ciclopentadienilo (Cp). O primeiro catalisador desta natureza surgiu em 1955, descrito por Breslow e Natta, e foi o Cp_2TiCl_2 activado por alquil-alumínios **I**. Este apenas polimerizava etileno com baixa actividade, mas a adição de pequenas quantidades de água aumentava-a. Em 1980, Kaminsky e Sinn apuraram que a adição de água ao sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ **II** aumentava efectivamente em cerca de 10^5 vezes a actividade de polimerização do etileno, sendo a razão para este fenómeno a formação de metilaluminoxana (MAO), que é o produto da hidrólise controlada do AlMe_3 .



Os zirconocenos e outros catalisadores de metais de transição da esquerda da tabela periódica (“early-transition metals”) tornaram-se assim extremamente activos na polimerização do etileno após a activação com metilaluminoxana (MAO).^{1,2}

Estes catalisadores apresentavam contudo o inconveniente de serem sensíveis à presença de ar, de humidade e de grupos polares, para além de que a elevada oxofilia dos centros metálicos de Ti e Zr tornava-os facilmente envenenáveis face à maioria das olefinas funcionalizadas. Assim, a procura de novos catalisadores parecia estar longe do fim. Para além da indústria querer obter um maior controlo face às propriedades dos polímeros resultantes bem como aumentar a família de produtos com novas

combinações monoméricas, nomeadamente polares, e novas ramificações estruturais, a busca prendia-se ainda com a pesquisa duma nova família de catalisadores altamente activa, selectiva e tolerante à mudança de grupos funcionais.^{1,3}

Na primeira metade dos anos 90 cresceu o interesse na investigação duma nova geração de catalisadores não-metalocenos, em parte para evitar o crescente número de patentes existentes para os sistemas ciclopentadienílicos do Grupo 4, mas também para analisar a potencialidade de outros metais na polimerização do etileno e de outras olefinas.⁴ A baixa oxofilia e uma maior tolerância a grupos funcionais por parte dos metais da direita da tabela periódica (“late-transition metals”), quando comparados com os da esquerda, tornou-os uma hipótese viável para o desenvolvimento de novos catalisadores.^{1,5a}

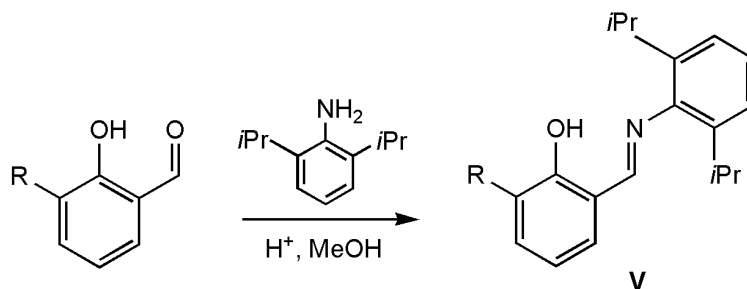
1.2. CATALISADORES DE OLIGO- E POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS À BASE DE NÍQUEL(II)

A área da polimerização do etileno com catalisadores de metais de transição da direita da tabela periódica ganhou importância quando, em 1995, Brookhart e colaboradores reportaram uma nova família de catalisadores catiónicos de Pd(II) e Ni(II) contendo ligandos quelantes α -diimina com substituintes volumosos **III**. Estes, na presença de MAO, polimerizavam etileno, propileno e 1-hexeno, e apresentavam como características-chave: centros metálicos catiónicos altamente electrofílicos, ligandos α -diimina estereoquimicamente volumosos e o uso de contraíões não coordenantes.^{2,6,7}

Alternativamente, sintetizaram e usaram directamente os correspondentes catiões mono-alkilo **IV**, que se revelaram igualmente activos na ausência de co-catalisadores de alumínio (Esquema 1).

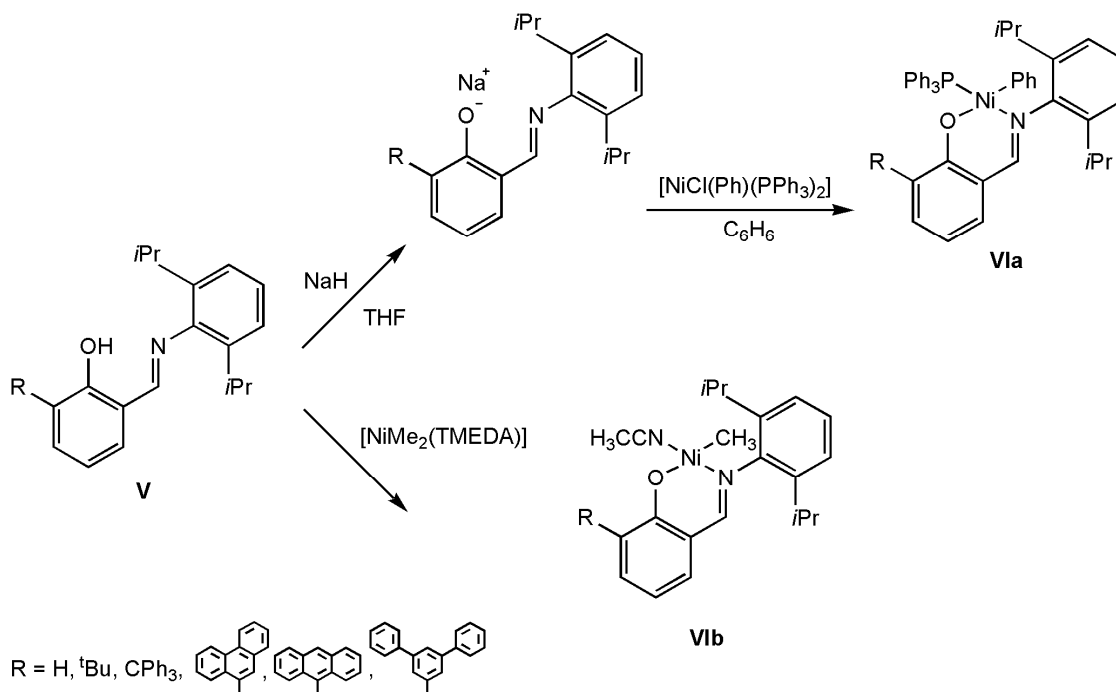
Nestes complexos, a electrofiliidade do centro metálico resultava em elevadas taxas de inserção das olefinas, o uso de contraíões não coordenantes providenciava um local de coordenação acessível para a entrada das olefinas e o uso de ligandos volumosos favorecia a reacção de inserção migratória das olefinas coordenadas na cadeia polimérica em crescimento (propagação de cadeia) face à etapa de eliminação de hidrogénio- β seguida de deslocamento associativo (transferência de cadeia) – ver Esquema 2. As propriedades estereoquímicas e electrónicas deste tipo de ligandos eram ainda importantes características para os sistemas catalíticos de níquel uma vez que estes ligandos conferem robustez aos complexos organometálicos sintetizados.¹

salicilaldeídos correspondentes e da 2,6-diisopropilanilina, com excelentes rendimentos (Esquema 3).⁵



Esquema 3 – Síntese de salicilaldiminas⁵

Os correspondentes sais de sódio foram obtidos por tratamento dos ligandos com NaH, em THF e, por fim, a reacção destes sais com o complexo *trans*-[NiCl(Ph)(PPh₃)₂] originou o complexo **Via** (L=PPh₃; R'=Ph), com bons rendimentos (Esquema 4). Alternativamente, os mesmos autores fizeram reagir directamente o complexo [NiMe₂(TMEDA)] com o precursor de ligando salicilaldimina, em acetonitrilo, dando origem ao complexo **Vib** (L=CH₃CN; R'=CH₃).



Esquema 4 – Síntese dos complexos de níquel de Grubbs⁵

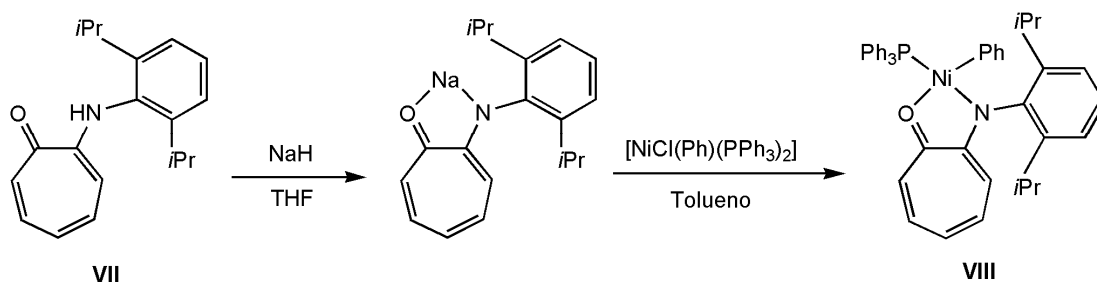
Estes complexos comportam-se como catalisadores de polimerização de etileno, na ausência de co-catalisadores de alumínio, apresentando actividades semelhantes às

obtidas com os catalisadores à base de metais da esquerda da tabela periódica, através do uso de condições reaccionais suaves de temperatura ambiente e pressões moderadas, dando origem a polietilenos pouco ramificados e de elevado peso molecular. O grau de ramificação e o peso molecular médio dos polietilenos obtidos dependem directamente do volume dos substituintes usados no anel salicilaldiminato. O volume dos ligandos, variável quer através da substituição da posição *orto* do anel fenoxi quer através do uso de diferentes anilinas 2,6-substituídas, influencia ainda de forma positiva a actividade destes catalisadores, sendo esta característica atribuída a uma maior facilidade na dissociação do ligando L (PPh₃ ou CH₃CN) que, deste modo, permite a coordenação e inserção da molécula de etileno. Para além disso, o volume dos ligandos diminui a taxa de desactivação do catalisador, apresentando assim um tempo de vida elevado, devido a uma maior protecção do centro metálico. Estes catalisadores apresentam ainda como vantagem uma grande tolerância a grupos funcionais, podendo a polimerização de etileno decorrer na presença de impurezas polares como éteres, cetonas, ésteres, alcoóis, aminas ou água, os quais são grandes venenos para os catalisadores de Ziegler-Natta.^{2,5}

Este trabalho de Grubbs e colaboradores motivou a procura de novos catalisadores de níquel de componente único (“single-component”), ou seja, que não requeressem a adição de co-catalisadores de alumínio, menos electrofilicos que os sistemas catiónicos de Ni e Pd de Brookhart. Este decréscimo de electrofilicidade conduz a catalisadores com maior capacidade para produzir copolímeros funcionais, ou seja, materiais resultantes da copolimerização de olefinas- α com olefinas contendo grupos funcionais polares.

Pouco após a publicação do trabalho de Grubbs *et al.*, Brookhart e colaboradores desenvolveram um ligando que incorporasse os elementos chave do quelato salicilaldimina de 6 membros, mas que conduzisse a um quelato de 5 membros. A 2-anilino-tropona foi a molécula escolhida para esta finalidade por conter o azoto aniónico, o átomo doador oxigénio, um grupo volumoso N-arilo e uma conjugação entre o azoto e o oxigénio. A 2-(2,6-diisopropil-anilino)tropona **VII** foi usada com sucesso como precursor de ligando na síntese de um novo catalisador altamente activo, que não necessita de qualquer activador.

O processo de síntese dos complexos seguiu o mesmo esquema de preparação efectuado por Grubbs *et al.*, com a reacção do precursor de ligando **VII** com NaH, em THF, para originar o sal de sódio correspondente, e posterior combinação com *trans*-[NiCl(Ph)(PPh₃)₂], em tolueno, para gerar o complexo **VIII** (Esquema 5).⁸



Esquema 5 – Síntese dos complexos de níquel de Brookhart à base de ligandos anilinoipropona⁸

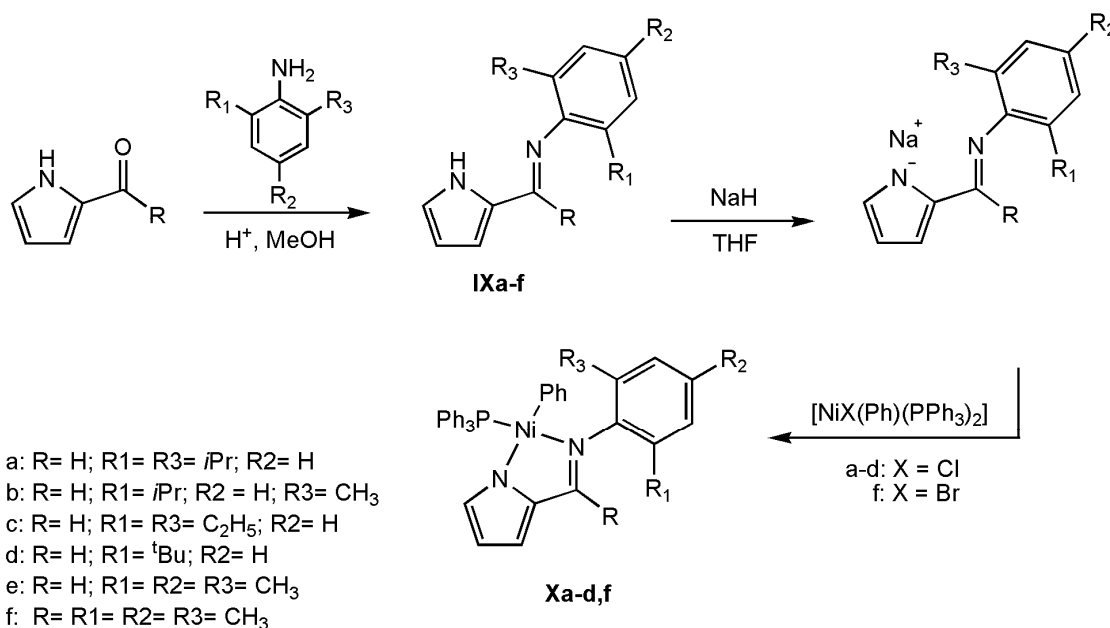
Vários sistemas à base de complexos metálicos com ligandos quelantes, geralmente bidentados, contendo uma função imina e outro grupo doador neutro ou mono-negativo foram estudados por vários autores.^{1,3,4} De entre estes havia poucos exemplos de ligandos bidentados iminopirrolilo mono-negativo e uma função imina (substituída da posição adjacente ao azoto do anel pirrolilo). Com efeito, os ligandos iminopirrolilo são isoelectrónicos com os ligandos fenoxi-imina ou 2-anilinoipropona anteriormente descritos, conduzindo a quelatos de níquel de 5 membros. Praticamente em simultâneo, o nosso grupo de trabalho⁹ bem como o de Li e colaboradores,¹⁰ sintetizaram novos complexos neutros de níquel contendo ligandos iminopirrolilo (Esquema 6).

Li *et al.* usando os ligandos iminopirrolilo **IXa-d** sintetizaram os complexos **Xa-d**. Estes complexos foram testados na presença de metilaluminoxana modificada (MMAO) para a polimerização de norborneno, tendo revelado altas actividades catalíticas na produção de polinorborneno de elevado peso molecular.¹⁰

Em simultâneo, o nosso grupo de investigação sintetizou dois ligandos ariliminopirrolilo **IXe-f**, por condensação do 2-formilpirrole e do 2-acetilpirrole com a mesitilanilina. A síntese da formimina **IXe** seguiu as condições típicas anteriormente aplicadas, mas a síntese da acetimina **IXf** requereu condições forçadas e resultou em baixos rendimentos (*ca.* 35%). De igual forma, tratou-se os ligandos com NaH, formando-se os sais de sódio de iminopirrolilo, tendo-se usado neste caso o complexo *trans*-[NiBr(Ph)(PPh₃)₂] para formar o complexo **Xf** (R=Me).

O complexo **X** foi testado em polimerização de etileno, revelando-se inactivo. Contudo, na presença de 1 equivalente de [Ni(COD)₂] (um “scavenger” de fosfinas), conseguiu-se promover a oligomerização do etileno, a temperaturas moderadas (25 e 50 °C), em tolueno, com actividades entre 5.5×10^4 e 6.2×10^5 g oligómeros.(mol Ni)⁻¹. h⁻¹.bar⁻¹.⁹ Salienta-se que as condições reaccionais de oligomerização (temperatura,

pressão e razão complexo/[Ni(COD)₂] não foram optimizadas. Experiências em branco revelaram que o [Ni(COD)₂] sozinho era inactivo a ambas as temperaturas.



Esquema 6 – Síntese de complexos organometálicos de níquel contendo o ligando iminopirrolilo^{9,10}

Tendo em conta estes resultados, o nosso grupo continuou a trabalhar nesta área, encontrando-se esta dissertação incluída neste âmbito.

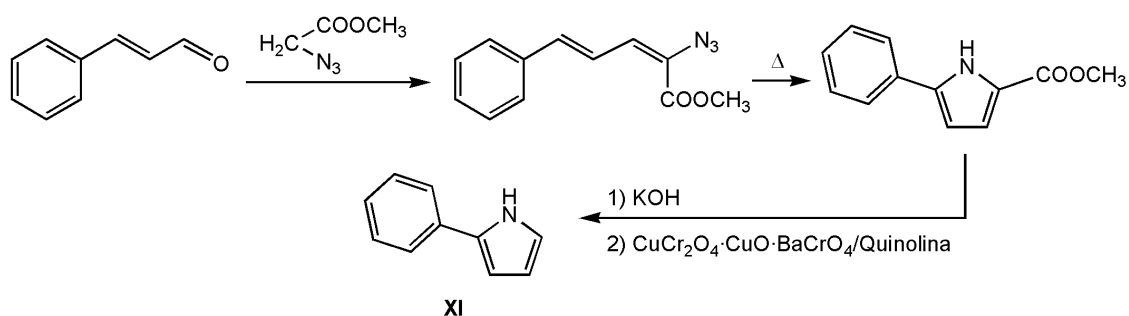
A maior parte dos sistemas catalíticos descritos neste subcapítulo corresponde a avanços significativos na área da polimerização de olefinas. Para além da simplicidade dos métodos de síntese envolvidos e do menor custo dos metais e condições experimentais empregues em relação aos metais da esquerda da Tabela Periódica, a analogia entre os mecanismos reaccionais destes catalisadores com os sistemas catalíticos de Ziegler-Natta e metallocenos permitem a racionalização de alguns requisitos necessários a um catalisador de polimerização eficaz. São eles: a) a necessidade de ter duas posições de coordenação *cis* que permitam a reacção de inserção migratória (propagação da cadeia polimérica), b) os complexos serem electronicamente insaturados tendo o seu centro metálico um carácter ácido e, c) ligandos de suporte capazes de proteger o centro metálico através da sua acção estereoquímica e influenciar a estereoregularidade, regio-selectividade e controle de peso molecular dos polímeros.²

1.3. O ANEL DE PIRROLE E SEUS DERIVADOS SUBSTITUÍDOS

Dum modo geral, a química de complexos metálicos com ligandos bidentados do tipo iminopirrolilo gerou algum interesse devido à sua aplicabilidade como catalisadores activos de polimerização de olefinas.¹¹ As características que estes ligandos exibem, em termos de flexibilidade de “design” e boa acessibilidade sintética, tornam-nos moléculas com potencial no desenvolvimento da sua química de coordenação bem como na área de actuação catalítica dos seus complexos. Os trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo nesta área,^{9,12} levaram à procura dum método sintético eficaz de obtenção de derivados do pirrole substituídos na posição adjacente do azoto.

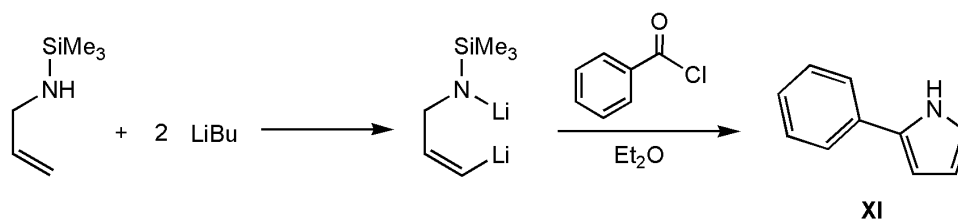
Em particular, o 2-fenilpirrole (**XI**) tem sido sintetizado por vários autores, embora a sua síntese envolva vários passos, em geral, com baixos rendimentos.

Guilard *et al.*, usando uma sequência de 4 passos partindo da reacção da fenilacroleína e do azidoacetato de metilo, seguido de ciclização, hidrólise básica e descarboxilação (catalisada por “copper chromite” tratado com óxido de bário e quinolina), sintetizaram o 2-fenilpirrole com um rendimento global de 35% (Esquema 7).¹³



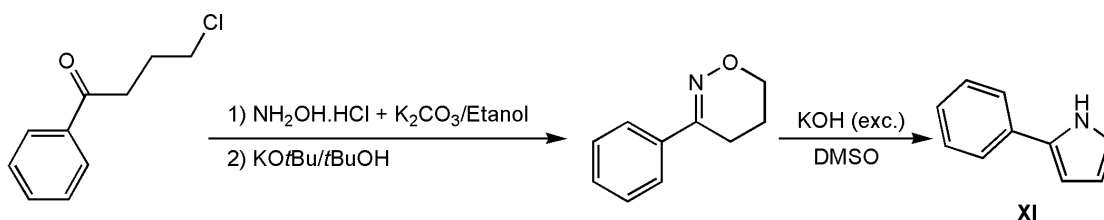
Esquema 7 – Síntese de 2-fenilpirrole a partir da fenilacroleína¹³

Este composto foi sintetizado com um rendimento de 50% por Moreau *et al.* pela reacção do cloreto de benzoílo com o produto da dilitiação da (trimetilsilil)(alil)amina, em éter dietílico (Esquema 8), efectuando a adição a -78 °C e deixando a reacção correr durante 24h, até atingir a temperatura ambiente.¹⁴



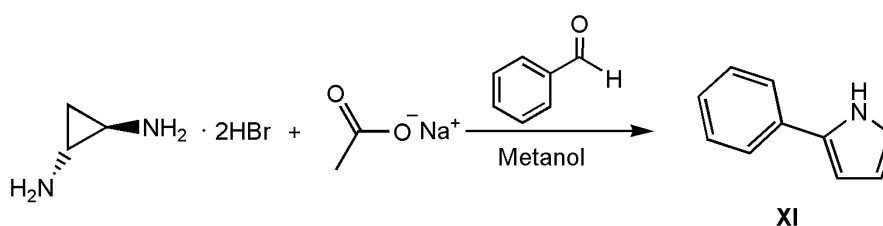
Esquema 8 – Método de Moreau *et al.* para a síntese de 2-fenilpirrole¹⁴

Ellames *et al.* fizeram reagir a oxima derivada da reacção da 4-clorobutirofenona com KO*t*Bu, em *t*BuOH, a 20 °C, originando a 3-fenil-5,6-dihidro-(4*H*)-1,2-oxazina, a qual foi tratada com excesso de KOH/DMSO, por 1 h, a 100 °C, obtendo-se o 2-fenilpirrole com um rendimento de 44%, como está representado no Esquema 9.¹⁵



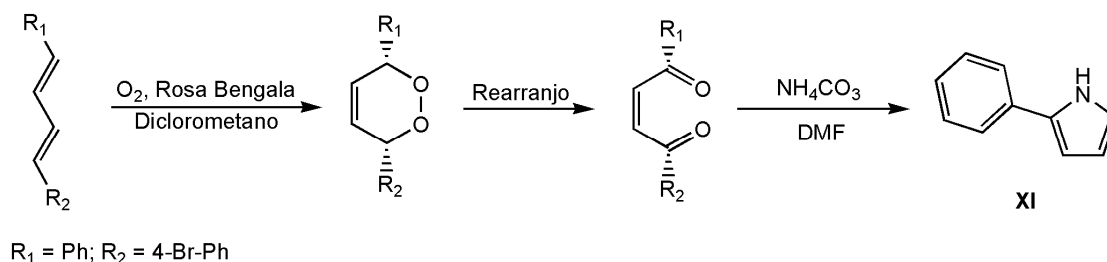
Esquema 9 – Síntese de 2-fenilpirrole a partir da 4-clorobutirofenona¹⁵

Quast *et al.* adicionaram uma solução de benzaldeído em metanol a uma solução de dibrometo de *trans*-ciclopropanodiamónio e acetato de sódio, também em metanol (Esquema 10), obtendo um rendimento em 2-fenilpirrole de 64%, após 16 h.¹⁶



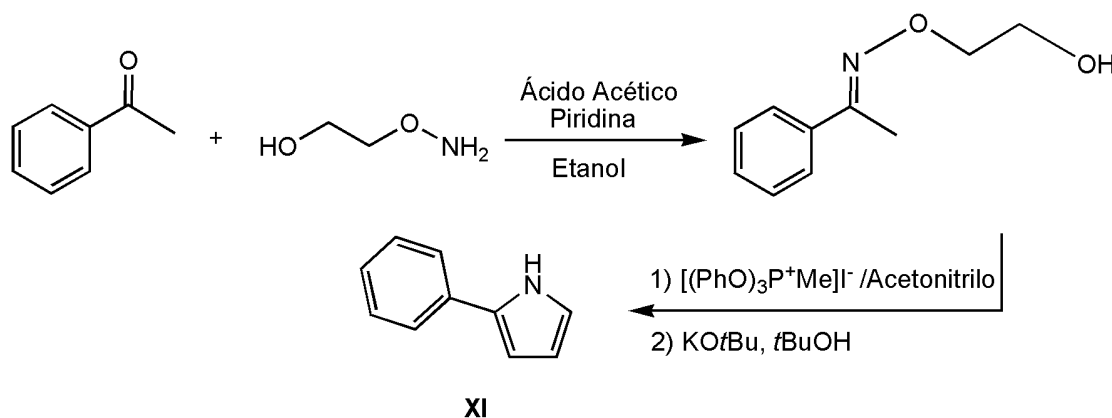
Esquema 10 – Método de Quast *et al.* para a síntese de 2-fenilpirrole¹⁶

Taylor *et al.* usaram uma síntese num só passo a partir de 3,5-dihidro-1,2-dioxinas, as quais por sua vez foram preparadas a partir da foto-oxidação de 1-fenil-1,3-butadieno. Este método baseia-se inicialmente num rearranjo de Kornblum-de la Mare da 3,5-dihidro-1,2-dioxina à sua correspondente 1,4-cetona isomérica e subsequente condensação *in situ* desta espécie com NH₄CO₃, em DMF ao refluxo (Esquema 11). O rendimento em 2-fenilpirrole foi de 70%.¹⁷



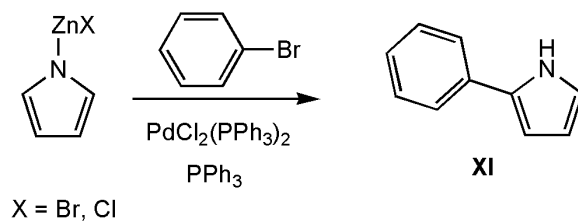
Esquema 11 – Método de Taylor *et al.* para a síntese de 2-fenilpirrole¹⁷

Apesar de algumas sínteses até aqui referidas apresentarem bons rendimentos, muitos dos materiais de partida não são acessíveis comercialmente. Contudo, também foram publicadas preparações de 2-fenilpirrole envolvendo materiais de partida mais comuns. Por exemplo, Reese *et al.* desenvolveram um processo de conversão de cetonas em derivados do pirrole, tendo convertido a acetofenona, através da sua *o*-(2-hidroxiethyl)-oxima em 2-fenilpirrole, durante 5 h, com um rendimento global de 59%, fazendo reagir a oxima com KO*t*Bu, em *t*BuOH ao refluxo (Esquema 12).¹⁸



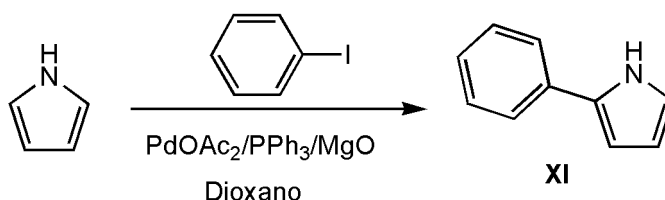
Esquema 12 – Síntese de 2-fenilpirrole a partir da acetofenona¹⁸

Outros autores seguiram a via catalítica para obter o 2-fenilpirrole. O acoplamento do pirrole com halobenzenos, catalisado por complexos de paládio, conduz a uma síntese directa de 2-fenilpirrole. Por exemplo, o acoplamento do bromobenzeno com halogenetos de *N*-pirrolilzinco preparados *in situ*, na presença do sistema catalítico [PdCl₂(PPh₃)₂] (10% molar), durante 2 h, a 140 °C originaram um rendimento de 40-75% (Esquema 13).¹⁹



Esquema 13 – Método de Filippini *et al.* para a síntese de 2-fenilpirrole¹⁹

No ano de 2003, Sames *et al.*²⁰ desenvolveram um método onde o acoplamento de pirrole e iodobenzeno era feito directamente usando um sistema catalítico de Pd(OAc)₂/PPh₃/MgO, em dioxano, com um rendimento elevado de 86% (Esquema 14). Este método aparentava ser bastante eficaz e acessível, contudo, em 2006 o artigo foi retirado por não ser possível a reprodução dos resultados.²¹

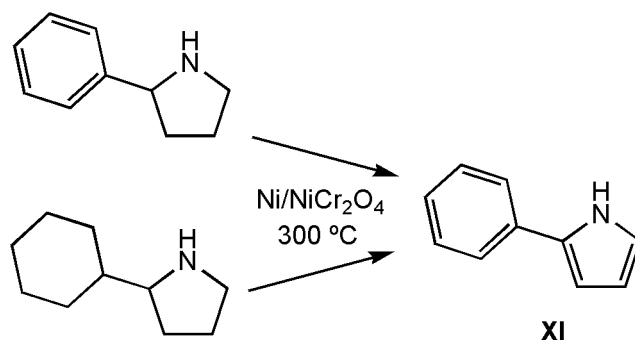


Esquema 14 – Síntese de 2-fenilpirrole pelo acoplamento directo do iodobenzeno ao pirrole²⁰

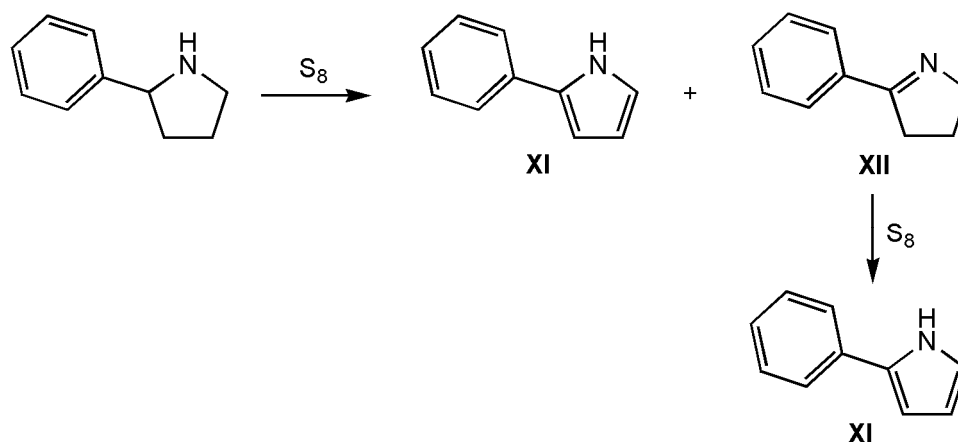
De qualquer forma, apesar destes métodos de acoplamento com paládio serem os mais eficientes entre os reportados até ao momento, apresentam a desvantagem de se tornarem dispendiosos quando é necessário produzir quantidades significativas de 2-fenilpirrole.

Segundo um processo publicado em 1949 por Lundsted *et al.*, a síntese de 2-fenilpirrole pode ainda ser obtida pela desidrogenação catalítica da 2-fenilpirrolidina e da 2-ciclohexilpirrolidina usando um catalisador heterogéneo de níquel suportado em NiCr₂O₄ (“nickel chromite”), a 300 °C, originando um rendimento de, respectivamente, 46 e 16%, como mostra o Esquema 15.²²

Alternativamente, Wawzonek e Hansen, ao estudarem a desidrogenação da 2-fenilpirrolidina com enxofre, obtiveram o 2-fenilpirrole e a 2-fenil-1-pirrolina (**XII**) com rendimentos de 22 e 43%, respectivamente. Esta última pode ser posteriormente desidrogenada a 2-fenilpirrole com enxofre, com um rendimento de 39% (Esquema 16).²³



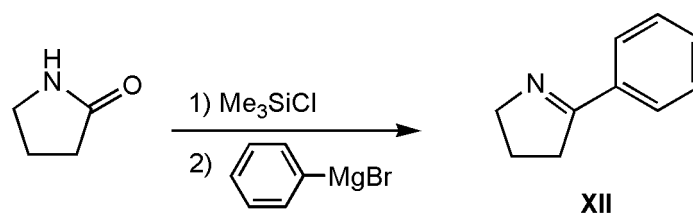
Esquema 15 – Desidrogenação catalítica da 2-fenilpirrolidina e da 2-ciclohexilpirrolidina para formar o 2-fenilpirrole²²



Esquema 16 – Método de Hansen *et al.* para a síntese de 2-fenilpirrole²³

Este método despertou o interesse do nosso grupo de investigação, que considerou a desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina a 2-fenilpirrole uma possível via económica para obtenção deste material.

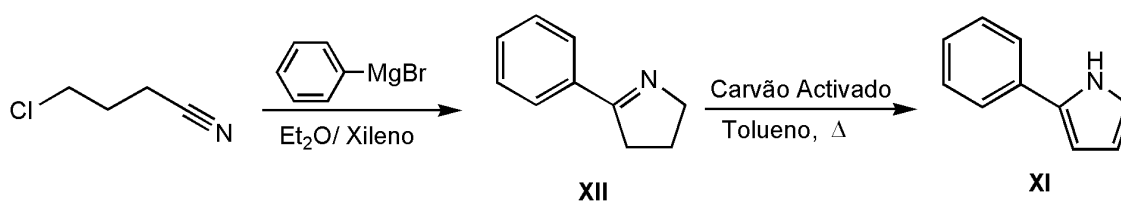
Em 2001, Kirsch²⁴ e colaboradores reportaram uma síntese de 2-fenil-1-pirrolina que conduz a um rendimento de 90%. Partindo da 2-pirrolidinona, fazendo a protecção do átomo de azoto com cloreto de trimetilsilano e adicionando posteriormente o reagente de Grignard PhMgBr (Esquema 17), estes autores obtiveram a referida pirrolina após desprotecção e hidrólise da mistura com HCl 1N, sem ter de se recorrer a purificação adicional. Este método pode ser feito num só passo devido à escolha do cloreto de trimetilsilano como agente protector. Este transforma a lactama inicial numa pirrolina, com o grupo de saída SiMe₃, actuando como protector numa primeira fase mas, posteriormente, permitindo a formação da ligação dupla por desprotecção espontânea, dado ser um intermediário compatível com o reagente organometálico.



Esquema 17 – Síntese da 2-fenil-1-pirrolina por Kirsch *et al.*²⁴

Este método torna-se atraente por não ser necessário seguir os procedimentos morosos de protecção e desprotecção tradicionais, por usar reagentes acessíveis e fáceis de manusear e originar um elevado rendimento na pirrolina desejada. Apesar de não ter sido usado para este trabalho em particular, é uma boa via a ser explorada futuramente, no caso da síntese de 2-aryl-1-pirrolinas.

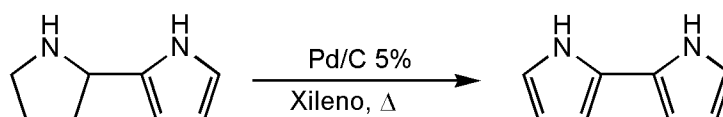
Anteriormente, o nosso grupo de investigação estudou a obtenção do 2-fenilpirrole a partir da desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina. O método seguido para a preparação da 2-fenil-1-pirrolina foi o de Craig *et al.*²⁵, no qual se procede à reacção de ciclização entre o reagente de Grignard PhMgBr e o 4-clorobutironitrilo, ambos disponíveis comercialmente. A posterior desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina foi efectuada usando apenas carvão activado comercial, sob condições reaccionais suaves (Esquema 18).²⁶



Esquema 18 – Via sintética estudada anteriormente pelo nosso grupo de investigação²⁶

O carvão activado sofria apenas um pré-tratamento, sendo lavado abundantemente com água destilada e seco na estufa a 120 °C. O carvão era adicionado a uma solução de 2-fenil-1-pirrolina em tolueno e a mistura era refluxada a 120-130 °C, durante 30 min. Este processo originava elevadas conversões no produto desejado e sem outro tipo de sub-produtos. Contudo, o rendimento máximo obtido foi de 45%, o que pressupõe e existência de adsorção física ou química irreversível do reagente ou produto na superfície do carvão, uma vez que a razão pirrolina:carvão activado era de 1:50 (w/w).²⁶

Para além dos catalisadores já referidos, foram usados outros agentes desidrogenantes em 1-pirrolinas substituídas, como é o caso de Pd suportado em carvão activado, reportado por Rapoport e Castagnoli, que desidrogenaram o 2,2'-pirrolidinilpirrole, em xileno ao refluxo, usando 5% de Pd/carvão activado (Esquema 19), com um rendimento de 25%.²⁷



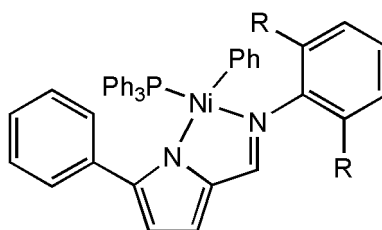
Esquema 19 – Desidrogenação do 2,2'-pirrolidinilpirrole com Pd/C²⁷

1.4. OBJECTIVOS DA DISSERTAÇÃO

O procedimento de desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina utilizado pelo nosso grupo de investigação não se podia considerar como catalítico, já que empregava grandes quantidades de carvão e gerava rendimentos moderadamente baixos em 2-fenilpirrole, embora fosse este o único produto da reacção.²⁶ Deste modo, um dos principais objectivos desta dissertação foi desenvolver um processo alternativo que conduzisse à obtenção de 2-fenilpirrole com elevados rendimentos a partir da desidrogenação catalítica de 2-fenil-1-pirrolina.

Posteriormente, pretendeu-se usar o 2-fenilpirrole como molécula base para o desenvolvimento de dois novos precursores de ligandos iminopirrolilo substituídos na posição 5 com um grupo fenilo. Num primeiro passo, projectou-se a formilação do anel pirrole substituído, dando origem ao 2-formil-5-fenilpirrole, e num segundo passo condensou-se este composto na presença de anilinas volumosas, tais como a 2,6-dimetilanilina e a 2,6-diisopropilanilina.

Um outro objectivo foi a coordenação destes precursores de ligando iminopirrolilo resultantes a um centro de Ni(II) semelhante aos dos complexos **X** (Esquema 6).



Os complexos projectados neste trabalho diferem dos compostos **X** por terem a posição 5 do anel pirrolilo substituída por um grupo fenilo. O objectivo é o de aumentar o impedimento estereoquímico junto ao centro metálico e assim, criar catalisadores de polimerização de olefinas de um só componente, mais activos do que **X**, e com maior capacidade de produzir poliolefinas de peso molecular mais elevado.

CAPÍTULO 2

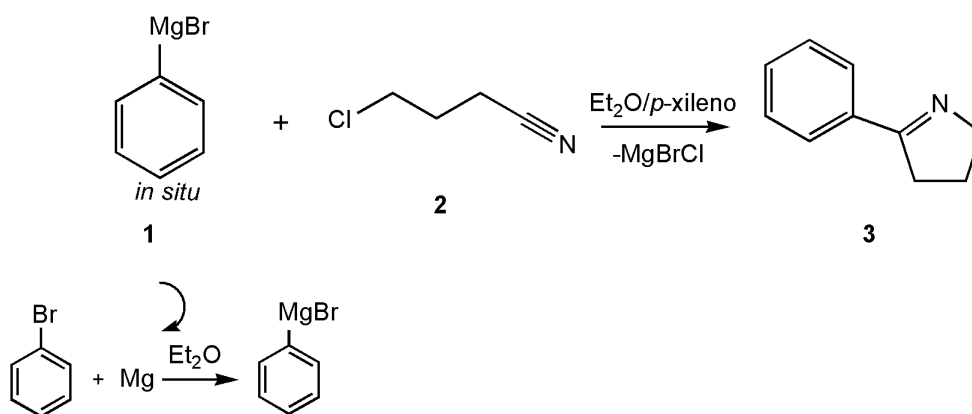
SÍNTESE DE NOVOS COMPOSTOS DO TIPO IMINOPIRROLILO

-
- 2.1. Síntese de 2-fenil-1-pirrolina
 - 2.2. Síntese de 2-fenilpirrole
 - 2.3. Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole
 - 2.4. Síntese de 2-imino-5-fenilpirroles

2.1. SÍNTESE DE 2-FENIL-1-PIRROLINA

A síntese da 2-fenil-1-pirrolina foi adaptada de um método descrito na literatura por Craig *et al.*²⁵ e já tinha sido anteriormente estudada no nosso grupo de trabalho.¹⁶ Contudo a preparação deste material de partida levou à aquisição de mais um parâmetro de caracterização, a sua estrutura por cristalografia de raio-X.

O método sintético empregue consiste na preparação *in situ* do reagente de Grignard PhMgBr **1** a partir do bromobenzeno e de aparas de magnésio em éter etílico e posterior reacção deste com o 4-clorobutironitrilo **2**, efectuando-se a mudança de solvente de éter para *p*-xileno por destilação fraccionada em “trap” de Dean-Stark e originando a ciclização do composto **3** (Esquema 20).



Esquema 20 – Síntese de 2-fenil-1-pirrolina

Após tratamento e extracção, a purificação deste composto por destilação “trap-to-trap” originou um óleo amarelo que a 0 °C, formou cristais incolores e brilhantes com um rendimento de 47%.

2.1.1. Caracterização por Difracção de Raios-X

Os cristais obtidos foram lidos por difracção de raio-X, a uma temperatura de 150 K e com $R=0.04$. A estrutura representada na Figura 1 mostra uma pirrolina monosubstituída com uma conformação planar, apesar de no estado sólido o anel da pirrolina existir normalmente numa conformação tipo envelope, com um átomo de carbono desviado significativamente do plano formado pelos restantes quatro átomos do heterociclo.^{28,29}

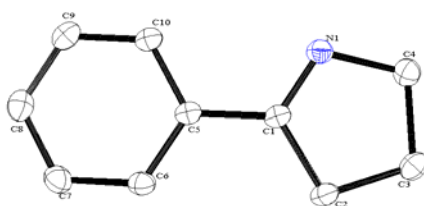


Figura 1 – Estrutura molecular do composto **3**. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Na Tabela 1 estão listados os principais comprimentos e ângulos de ligação. O composto cristalizou num sistema ortorrômbico, num grupo espacial *Pbca* e com uma molécula por célula unitária ($a=18.326(3)$ Å, $b=10.388(14)$ Å, $c=8.262(12)$ Å; $V=1572.8(4)$ Å³).

Apesar de ter um substituinte fenilo na posição imínica C1, a estrutura possui uma conformação planar, onde o maior desvio está no átomo C3, apenas com 0.0258 Å de diferença do plano do anel de pirrolina. Aliás, a geometria de toda a estrutura está muito próxima da planaridade, pois o ângulo diedro entre os dois anéis é apenas de 3.34°. A soma dos ângulos internos do heterociclo é de 539.83°, valor muito próximo dos 540° dum pentágono regular.

O comprimento da ligação imínica é de 1.2771 Å e as restantes ligações do anel de pirrolina correspondem a valores típicos de ligações simples C-C e C-N. Já os ângulos internos são mais pequenos do que os definidos para átomos Nsp^2 , Csp^2 e Csp^3 , o que é consistente com a existência de uma certa tensão de anel bem como de alguma conjugação da ligação C=N com o substituinte fenilo.^{28,30}

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos de ligação do composto **3**

Comprimento das ligações (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N1-C1	1.2771(12)	C4-N1-C1	109.58(8)
C1-C2	1.5076(12)	N1-C1-C2	115.65(9)
C2-C3	1.5275(15)	C1-C2-C3	102.79(8)
C3-C4	1.5378(15)	C2-C3-C4	104.37(8)
C4-N1	1.4678(13)	C3-C4-N1	107.43(8)

Não existem ligações por pontes de hidrogénio mas é possível observar a existência de interações intermoleculares C-H \cdots N e C-H \cdots π , que explicam o empacotamento da estrutura cristalina. Cada pirrolina mostra quatro interações com quatro moléculas vizinhas: duas ligações do tipo C2-H2B \cdots N1 [C2 \cdots N1=3.594 Å, H2B \cdots N1=2.63 Å e

C2-H2B...N1=172°] e duas do tipo C7-H7... π (C10) [$C7\cdots\pi(C10)$ =3.678 Å, H7... $\pi(C10)$ =2.89 Å e $C7-H7\cdots\pi(C10)$ =143°] (Figura 2).

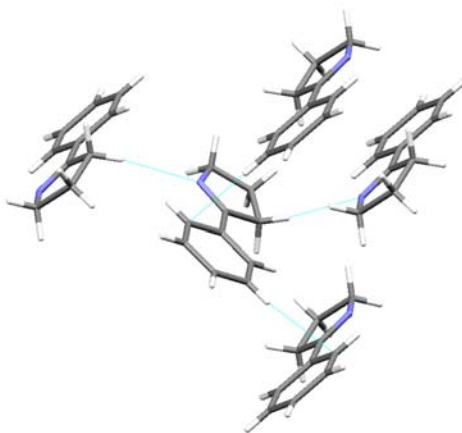


Figura 2 – Interações do tipo C-H...N e C-H... π efectuadas pela molécula **3**

Estas interações permitem a formação de pseudo-dímeros com interações π - π [$\pi(C1)\cdots\pi(C1)$ =3.636 Å], como mostra a Figura 3, onde as moléculas correspondentes são anti-paralelas entre si.

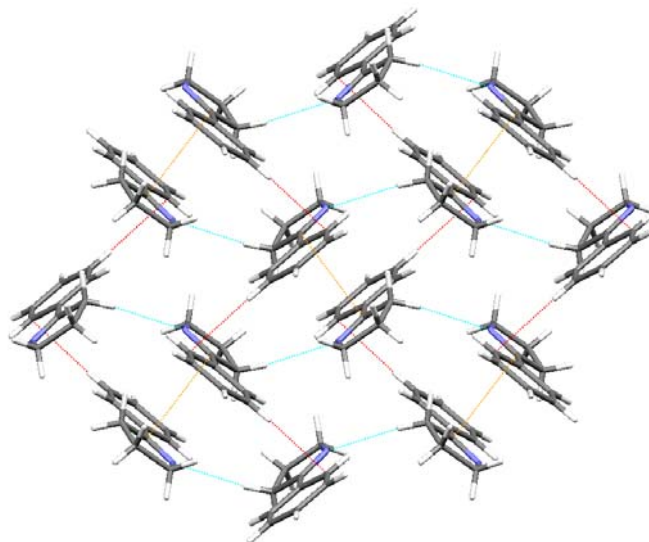


Figura 3 – Vista dos pseudo-dímeros observados na estrutura cristalina, com uma rotação de cerca de 90° entre si. As linhas pontilhadas representam interações C-H...N, C-H... π e π - π (a azul, vermelho e laranja, respectivamente)

Devido às interações acima descritas, o empacotamento cristalino mostra um arranjo tipo zig-zag quando visto segundo o eixo *a*, como mostra a Figura 4.

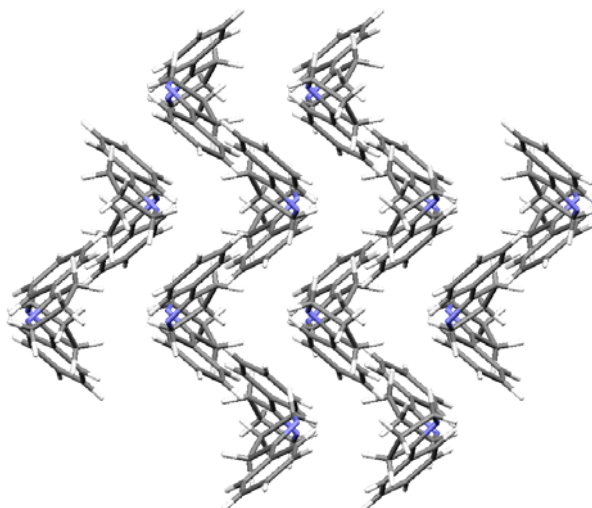


Figura 4 – Empacotamento da estrutura cristalina ao longo do eixo *a*

2.1.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

Analisou-se o produto por RMN ^1H para verificar a pureza do mesmo e, como se pode ver pelo espectro na Figura 5, a 2-fenil-1-pirrolina está pura.

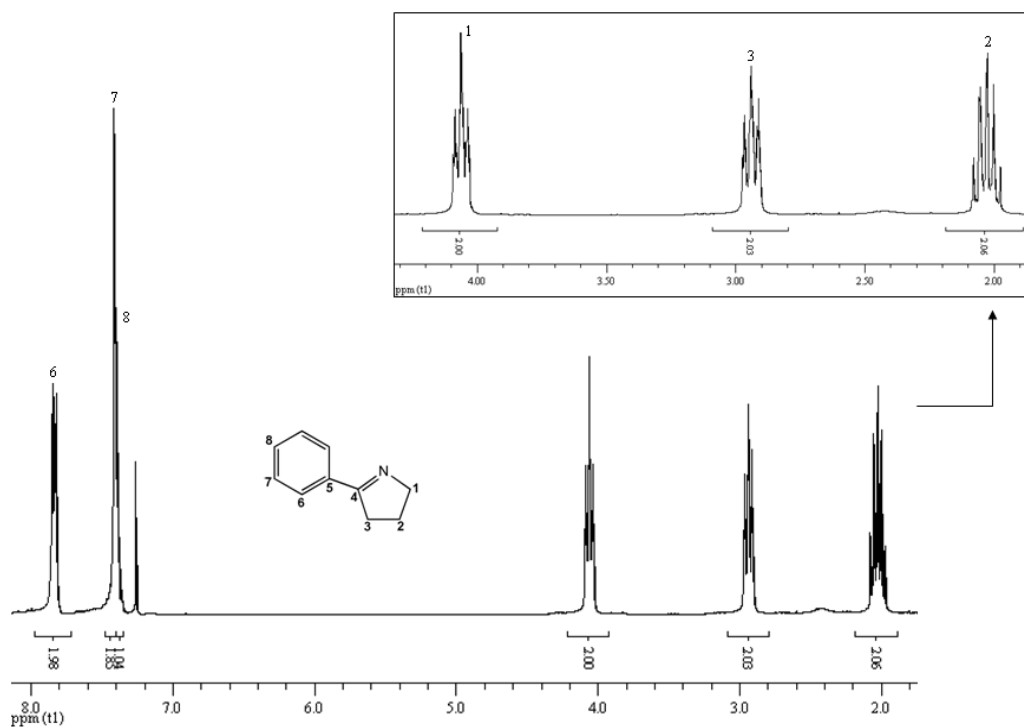


Figura 5 – Espectro de RMN ^1H do composto **3**, em CDCl_3

A maiores desvios químicos encontram-se os picos do substituinte fenilo, com uma relação de integração 2:2:1, *orto:meta:para*. Entre os 2 e 4 ppm estão os picos dos prótons do anel de pirrolina, integrando 2:2:2 na ordem H₁:H₃:H₂. Os prótons H₁ e H₃ desdobram-se em tripletos, sendo o primeiro mais desblindado por se encontrar junto do átomo de azoto, enquanto os prótons H₂ se desdobram num quintuplo.

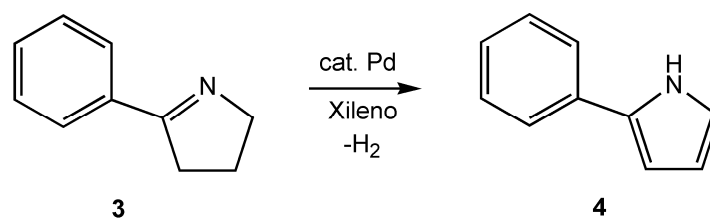
2.2. SÍNTESE DE 2-FENILPIRROLE

Após preparação da 2-fenil-1-pirrolina estudou-se a sua reacção de desidrogenação catalítica, na tentativa de obter o 2-fenilpirrole com rendimento e pureza elevados.

As reacções foram efectuadas em atmosfera de azoto, usando-se paládio suportado em carvão activado comercial (Pd/C-10% da Merck, Acrös e ainda Fluka) como catalisador heterogéneo de desidrogenação. Numa tentativa preliminar de desidrogenação, usando como solvente tolueno ao refluxo (T=120 °C) e uma razão 10% molar entre o catalisador de Pd e o substrato 2-fenil-1-pirrolina, obteve-se uma conversão de *ca.* 40% em 2-fenilpirrole ao fim de 10 dias. Para que o refluxo ocorresse a uma temperatura elevada, na ordem dos 140 °C, empregou-se como solvente uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos comercial (J. M. Vaz Pereira), constituída maioritariamente por *m*-xileno 62.8% (v/v) e ainda por etilbenzeno 25.74% (v/v), *o*-xileno 7.53% (v/v) e *p*-xileno 3.02% (v/v), a qual daqui em diante será designada por xileno.

Para estudar o avanço da reacção foram retiradas alíquotas do meio reaccional, filtrando as mesmas sob algodão para reter o catalisador, e analisando-as por RMN ¹H após evaporação do solvente. Este passo permitiu analisar não só a evolução da reacção ao longo do tempo como a conversão máxima consoante a quantidade de catalisador empregue.

Fez-se o estudo inicial da reacção com uma relação 10% molar de catalisador face à quantidade inicial do substrato 2-fenil-1-pirrolina **3** ($= [n_{Pd}/n_{pirrolina}] \times 100$; n_{Pd} = moles de Pd contido no catalisador Pd/C; $n_{pirrolina}$ = moles iniciais de 2-fenil-1-pirrolina), tendo-se observado a conversão total deste composto em 2-fenilpirrole **4** (Esquema 21) ao fim de 3 h.



Esquema 21 – Síntese catalítica de 2-fenilpirrole

A mistura reaccional, inicialmente amarela clara, manteve-se sem alteração de cor ao longo dos 100 min iniciais, tornando-se laranja aos 120 min e a tender para vermelho ao fim de 160 min.

Após filtração da solução e evaporação do solvente obteve-se um sólido vermelho, o qual foi lavado com hexano a frio (-40 °C) para minimizar a solubilidade do produto e retirar o máximo de reagente que não se converteu. Após filtração e secagem, purificou-se o sólido por sublimação (40 °C, $\approx 10^{-1}$ mbar), obtendo-se um sólido branco e brilhante.

2.2.1. Estudos Cinéticos

2.2.1.1. Desidrogenação Catalítica usando Pd/Carvão Activado

Posteriormente foram efectuadas novas reacções, reduzindo a quantidade de catalisador e avaliando o comportamento reaccional ao longo do tempo, para otimizar a relação catalisador/tempo/conversão, como é demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre a quantidade de catalisador Pd/C-10% e a conversão máxima de 2-fenil-1-pirrolina atingida^a

Pd (% molar) ^b	Fabricante	Tempo de reacção (h)	Conversão máxima ^c (%)	Rendimento antes sublim. ^d (%)	Rendimento ^e (%)
10.00	Merck	3.5	94	86	38
1.25	Acrös	4.5	94	61	53
1.00	Merck	4.5	93	88	66
0.40	Acrös	30.8	90	66	49
0.10	Acrös	120.0	53	24	22

^a Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}}$ = moles iniciais de 2-fenil-1-pirrolina = 13.8 mmol (2 g); V_{xileno} = 40 ml; $T = 150^\circ\text{C}$. ^b % molar Pd = $[n_{\text{Pd}}/n_{\text{pirrolina}}] \times 100$; n_{Pd} = moles de Pd contido no catalisador Pd/C. ^c Conversão de 2-fenil-1-pirrolina, calculado por RMN, através da equação 1 da Parte Experimental (pág. 93). ^d Rendimento em 2-fenilpirrole impuro (corado), calculado por pesagem do produto obtido antes da sublimação. ^e Rendimento em 2-fenilpirrole puro, calculado por pesagem do produto obtido após sublimação.

A cinética da reacção (Anexo – Figura A.1, pág. 103) revela que na primeira reacção existia um período de indução de cerca de 1h, com conversões abaixo dos 10%, seguido dum período de mais 1h no qual a conversão aumentava rapidamente até aos 90% e a partir deste momento atingia-se um patamar de conversão máxima no qual esta permanecia praticamente constante. Após esta primeira reacção reduziu-se a quantidade catalítica para 1% molar de Pd e observou-se que existia uma certa reprodutibilidade na conversão final da reacção (Anexo – Figura A.2, pág. 103), mas com período de indução mais curto. Apesar de neste caso se atingir mais tarde o patamar dos 90% de conversão, sensivelmente ao fim de 3 h, a redução da quantidade de catalisador era compensatória. Numa terceira fase reduziu-se em dez vezes a massa de agente catalítico (0.1% molar Pd) e neste caso a quantidade tornou-se insuficiente para desidrogenar toda a pirrolina presente. Deixou-se a mistura reaccional em refluxo num total de 5 dias, a conversão não ultrapassou os 50% e, segundo os dados experimentais (Anexo – Figura A.3, pág. 104), este patamar foi atingido ao fim de 2 dias de reacção. Assim, escolheu-se um valor intermédio entre os dois últimos casos (0.4% molar Pd) e esta quantidade revelou-se suficiente para atingir conversões elevadas, entre os 85 e os 90%, e aromatizar praticamente todo o composto **3** presente no meio reaccional, mas apenas após 10h de reacção (Anexo – Figura A.4, pág. 104). O refluxo foi mantido durante 1.5 dias, mas sem alterações na conversão da reacção.

Tendo em conta que se utilizou catalisadores Pd/C de fabricantes diferentes nas reacções com menores quantidades (por questões logísticas) e se observou que nestes casos o comportamento cinético alterou-se ligeiramente, pois não houve qualquer tipo de período de indução e as curvas obtidas apresentavam um aspecto de uma curva logarítmica, fez-se um último estudo usando uma quantidade de 1.25% molar de Pd (Anexo – Figura A.5, pág. 105) para comparar com o segundo estudo, efectuado com a quantidade de 1% molar de Pd (Anexo – Figura A.2, pág. 103). Efectivamente, as curvas apresentavam um comportamento ligeiramente diferente no que diz respeito ao início da reacção, mas em termos globais ao fim das 3 h a aromatização da pirrolina encontrava-se no patamar dos 90%.

Em suma, quantidades inferiores a 1% molar de Pd traduzem-se em velocidades muito lentas e/ou conversões baixas. Quantidades superiores a 1% molar não induzem aumentos significativos na conversão ou no tempo de reacção, conduzindo apenas ao uso de excesso de catalisador.

Durante os diversos estudos realizados teve-se igualmente em conta as mudanças de cor da mistura reaccional. Observou-se que quanto mais tempo a reacção estivesse em refluxo, mais corada a mistura ficava e, conseqüentemente, o produto final antes da sublimação. Assim, tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, considera-se como tempo óptimo para esta reacção cerca de 3 h, uma vez que quanto menor for o tempo ao qual a mistura está sujeita a refluxo, menor é a formação de impurezas, atestado pela menor intensidade de coloração vermelha do produto final e dispensando, em alguns casos, o recurso à purificação por sublimação.

De realçar que, para além da obtenção de conversões muito elevadas em 2-fenil-1-pirrolina, os rendimentos em 2-fenilpirrole são muitíssimo superiores aos obtidos em estudos anteriores do grupo usando como agente desidrogenante apenas o carvão activado,¹⁶ empregando-se no presente estudo quantidades verdadeiramente catalíticas do catalisador de Pd/C.

Desta forma, conclui-se que as condições óptimas para esta reacção de desidrogenação são um tempo de reacção de 3 h, usando um catalisador comercial Pd/C-10% numa relação 1% molar em relação ao substrato 2-fenil-1-pirrolina. A Figura 6 representa a conversão do composto **3** em **4** ao longo de cerca das 3 h de reacção, para as diferentes quantidades catalíticas.

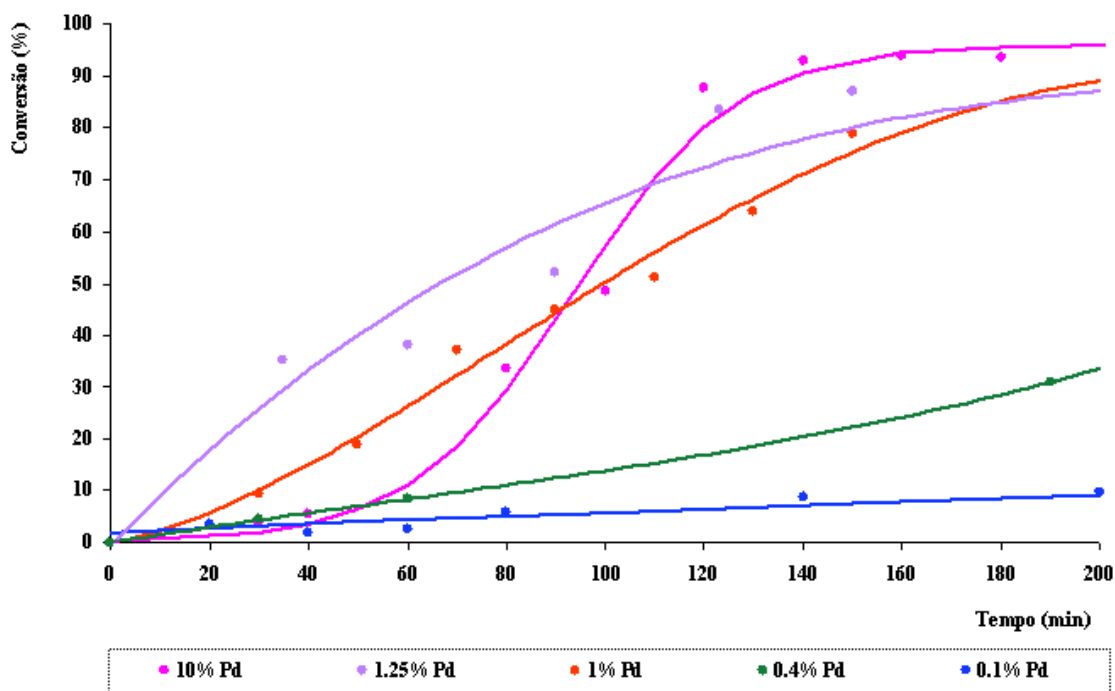


Figura 6 – Conversão de **3** em **4** durante *ca.* 3 h com diferentes quantidades molares de Pd

As condições reaccionais óptimas foram aplicadas num “scale-up” da reacção, partindo-se de 0.1 mol de 2-fenil-pirrolina e obteve-se um rendimento de 56%. O estudo cinético deste caso está representado na Figura A.6 do Anexo (pág. 105).

O 2-fenilpirrole obtido apresentava um grau de pureza razoavelmente elevado (no espectro de ^1H RMN) e uma cor branco “sujo”, indicativa da ausência das impurezas vermelhas anteriormente observadas. Nestas condições, a sublimação deste produto tornou-se dispensável, podendo prosseguir para o passo seguinte da sequência reaccional (formilação do 2-fenilpirrole – ver 2.3).

2.2.1.2. Desidrogenação Catalítica usando Pd/Alumina Activada

Estudo semelhante foi efectuado variando a natureza do suporte do Pd, tendo-se empregue um catalisador heterogéneo comercial, composto por Pd suportado em alumina activada (Pd/Al-10% da Fluka). Partindo das condições óptimas encontradas para o caso Pd/C (3 h e 1% molar Pd em relação ao substrato), observou-se uma melhoria em termos de conversão em 2-fenilpirrole (Anexo – Figura A.7, pág. 106), com valores superiores aos anteriormente obtidos para o catalisador Pd/C em menores tempos de reacção. Desta forma, foram ainda efectuados outros testes com quantidades inferiores de catalisador, como se pode observar na Tabela 3.

Realizou-se ainda um ensaio em branco usando apenas alumina activada do Tipo I (Acrös) e não se registou qualquer indício de desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina durante as 3.5 h em que se deixou a reacção a decorrer. A análise por RMN revelou uma total inactividade da alumina activada neste processo, concluindo-se que o agente responsável pelo processo de desidrogenação é o paládio, servindo a alumina apenas de suporte.

Tabela 3 – Relação entre a quantidade de catalisador Pd/Al-10% (Fluka) e a conversão máxima de 2-fenil-1-pirrolina atingida^a

Pd (% molar)^b	Tempo de reacção (h)	Conversão máxima^c (%)	Rendimento^d (%)
1.0	3	97	58
0.4	2	99	74
0.1	73	76	41

^a Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}}$ = moles iniciais de 2-fenil-1-pirrolina = 13.8 mmol (2 g); V_{xileno} = 40 ml; $T = 150^\circ\text{C}$. ^b % molar Pd = $[n_{\text{Pd}}/n_{\text{pirrolina}}] \times 100$; n_{Pd} = moles de Pd contido no catalisador Pd/Al. ^c Conversão de 2-fenil-1-pirrolina, calculado por RMN, através da equação 1 da Parte Experimental (pág. 93). ^d Rendimento em 2-fenilpirrole puro, calculado por pesagem do produto obtido (que dispensou sublimação).

Uma vez que para 1% molar de Pd, ao fim de 30 min já se tinha convertido 78% do reagente e, ao fim de 1h, a reacção entrava no patamar dos 90%, testou-se a relação catalítica de 0.4%. Como se pode observar pela Figura A.8 do Anexo (pág. 106), a reacção foi muito rápida e ao fim de 20 min estava praticamente completa, atingindo valores da ordem dos 99% em 1h. Face a estes resultados, diminuiu-se a quantidade para os 0.1% molar de Pd e, apesar de mais lenta, ao fim de 1 dia converteu-se cerca de 70% da pirrolina, valor que se manteve praticamente inalterado nos restantes dois dias de reacção (Anexo – Figura A.9, pág. 107).

Assim, para este agente catalítico, as condições óptimas reaccionais resumem-se a cerca de 1h de reacção e a uma razão catalítica de apenas 0.4%, como se pode observar pela Figura 7.

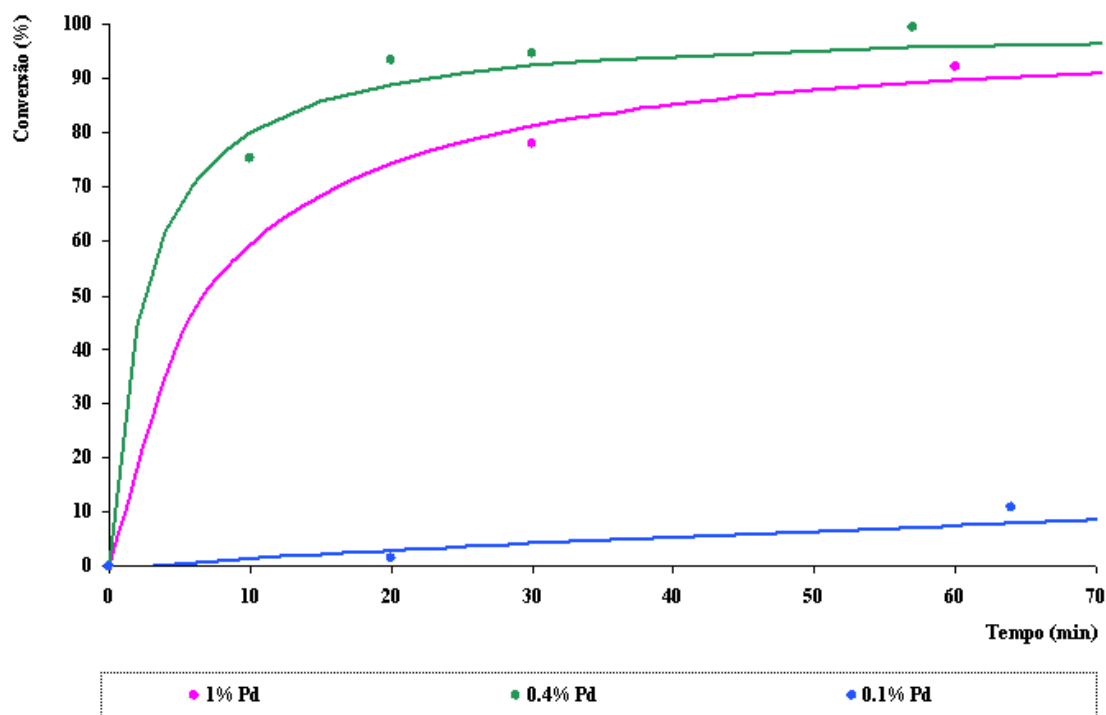


Figura 7 – Conversão de 3 em 4 durante *ca.* 1 h com diferentes quantidades molares de Pd

Comparativamente há uma maior eficiência do catalisador Pd/Al face aos resultados obtidos com Pd/C. Para além de atingir conversões superiores para a mesma quantidade de catalisador, a reacção é mais rápida e ocorre com maiores rendimentos em 2-fenilpirrole, o que se traduz globalmente na obtenção de menores quantidades de impurezas. De facto, o 2-fenilpirrole obtido nos dois primeiros casos era praticamente

incolor ou, no máximo, ligeiramente beije, dispensando purificação adicional (por sublimação) para a prossecução dos objectivos deste trabalho.

Os resultados obtidos no presente trabalho na desidrogenação catalítica de 2-fenil-1-pirrolina a 2-fenilpirrole (rendimentos até 75% em composto puro) podem ser considerados como excelentes quando comparados com os resultados de desidrogenação reportados na literatura (ver 1.3) da própria 2-fenil-1-pirrolina (rendimentos de 39-45% antes de purificação)^{26,22,23} ou de compostos relacionados, tais como a 2-fenilpirrolidina (rendimentos de 22-46% antes de purificação)^{22,23} ou pirrolidinilpirrole (rendimento de 25% antes de purificação),²⁷ sendo ainda possível fazer o “scale-up” da reacção para uma escala de 0.1 mol sem perdas de rendimento. De entre estes métodos da literatura, apenas o último é baseado em catalisadores de Pd/C, sendo, no entanto, o correspondente rendimento muito aquém dos valores obtidos nas nossas condições reaccionais.

Comparativamente aos restantes métodos descritos em 1.3, é de salientar que os novos métodos de síntese de 2-fenilpirrole aqui descritos se apresentam bastante vantajosos ao reunirem materiais de partida facilmente acessíveis, não necessitarem de recurso a purificações difíceis e com rendimentos elevados em 2-fenilpirrole.

Em relação aos processos catalíticos de síntese por acoplamento directo de pirrole e halobenzenos, realizados por Filippini *et al.*¹⁹ ou por Sames *et al.*,^{20,21} estes novos métodos apresentam catalisadores mais acessíveis do ponto de vista comercial e de fácil separação da mistura reaccional (por serem heterogéneos), empregam quantidades de Pd na ordem de 1 ou 0.4% em relação ao substrato, ao contrário dos 10 ou 5% dos casos anteriores e não há formação de subprodutos, como acontece no método de Filippini. O rendimento de 86% da reacção de acoplamento directo de Sames é um ponto a seu favor, contudo este método necessita de 12 a 15 h de reacção e, como foi referido anteriormente o artigo foi retirado, não se sabendo até ao momento se os resultados são passíveis de reprodução.

Uma vez que na origem deste método está a formação da 2-fenil-1-pirrolina segundo o método de Craig, pode ter-se em conta que o rendimento deste primeiro passo é de cerca de 50%, reduzindo o rendimento global da síntese de 2-fenilpirrole. Contudo, o método alternativo de Kirsh *et al.* para a síntese de 2-fenil-1-pirrolina (rendimento de 90%)²⁴ é uma via a explorar em procedimentos futuros, com vista à obtenção de um rendimento global mais atraente.

2.2.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

Uma vez que o 2-fenilpirrole não é um composto novo, apenas se caracterizou por RMN ^1H para analisar o grau de pureza do mesmo no novo método sintético. E como se pode ver pelo espectro na Figura 8, o produto não apresenta subprodutos ou impurezas associados.

A 8.45 ppm apresenta-se o pico correspondente ao próton NH , o qual é alargado devido a permuta química com a água residual do solvente deuterado e/ou efeito quadrupolar do átomo ^{14}N ($I=1$). Os picos do substituinte fenilo são facilmente identificáveis, não só pela distribuição em termos de integração, pois o próton *para* integra de 1:2:2 prótons *orto* e *meta*, mas também pelos acoplamentos observados a 3 ligações. Os prótons *para* e *meta* desdobram-se em tripletos enquanto os prótons *orto* são doubletos. Os picos do anel de pirrole apresentam-se sob a forma de multipletos, a frequências superiores às dos picos do anel da pirrolina e integrando 1:1:1, de onde se pode concluir a perda de prótons e a consequente passagem para um anel aromático.

O próton H_1 é o correspondente aos 6.87 ppm pois é o próton mais próximo do átomo mais electronegativo da molécula e segue-se o próton H_3 por estar junto do substituinte fenilo.

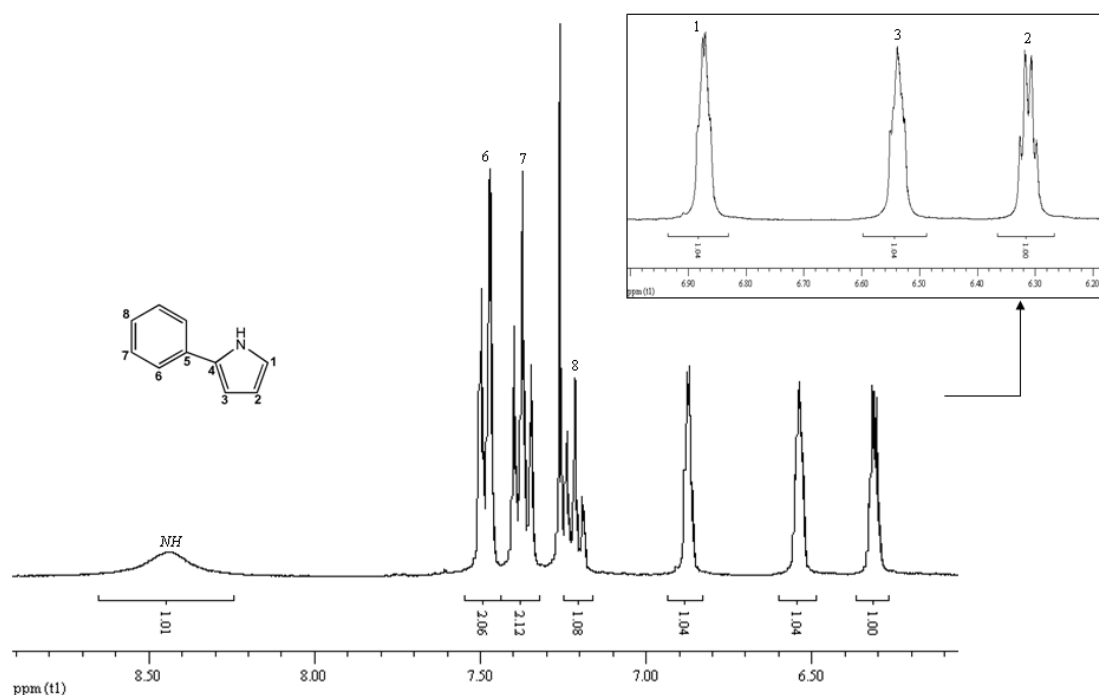
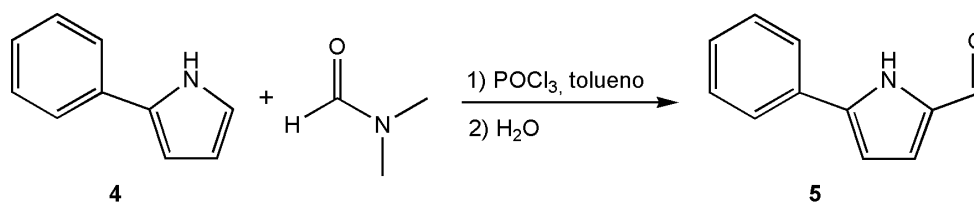


Figura 8 – Espectro de RMN ^1H de 2-fenilpirrole **4**, em CDCl_3

2.3. SÍNTESE DE 2-FORMIL-5-FENILPIRROLE

O passo seguinte para a formação do precursor do ligando iminopirrolilo final consistiu na introdução dum grupo formilo na restante posição adjacente ao azoto do anel pirrole. A reacção ocorreu em condições de acilação de Vilsmeier-Haack³¹ entre o composto **4**, a DMF e o oxiclreto de fósforo, em tolueno, obtendo-se o composto 2-formil-5-fenilpirrole **5** (Esquema 22), também designado por 5-fenilpirrole-2-carbaldeído (nome IUPAC).



Esquema 22 – Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole segundo a reacção de Vilsmeier-Haack

Após tratamento e purificação em hexano ao refluxo, obteve-se um sólido cor-de-laranja claro com um rendimento de 96%.

2.3.1. Caracterização por Difraccção de Raios-X

Recristalizou-se parte do produto em éter etílico, armazenando-o a -20°C e formaram-se cristais vermelhos, os quais foram lidos por raios-X e cuja estrutura está representada na Figura 9.

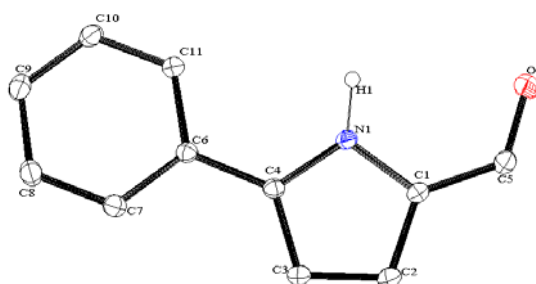


Figura 9 – Estrutura molecular do composto **5**. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 50%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Os cristais obtidos foram lidos a uma temperatura de 150 K, com R= 0.04, estando os principais comprimentos e ângulos de ligação listados na Tabela 4. O composto cristalizou num sistema monoclinico, num grupo espacial *P*2₁/*c* e com uma molécula

por unidade assimétrica ($a=11.328(5)$ Å, $b=5.042(2)$ Å, $c=15.578(7)$ Å; $\alpha=90^\circ$, $\beta=109.947(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$; $V=836.4(6)$ Å³).

Tabela 4 – Comprimentos e ângulos de ligação do composto **5**

Comprimento das ligações (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N1-C1	1.3733(12)	C4-N1-C1	109.66(8)
C1-C2	1.3836(14)	N1-C1-C2	107.73(9)
C2-C3	1.3939(15)	C1-C2-C3	107.30(9)
C3-C4	1.3919(14)	C2-C3-C4	107.86(9)
C4-N1	1.3575(13)	C3-C4-N1	107.45(8)
C4-C6	1.4606(13)	C6-C4-N1	123.82(8)
C1-C5	1.4264(14)	N1-C1-C5	124.03(9)
C5-O1	1.2186(13)	C1-C5-O1	125.75(10)

Tal como no caso da 2-fenil-1-pirrolina, esta estrutura mantém uma conformação praticamente planar apesar da introdução dum novo substituinte. A diferença no ângulo formado entre os planos do anel do pirrole e do anel do fenilo aumentou para 11.14° e o grupo carbonilo tem apenas um desvio de 1.41° em relação ao anel de pirrole.

A introdução dum átomo de oxigénio na molécula permite a sua dimerização na estrutura cristalina através de duas interações complementares fortes entre cada par de moléculas através de pontes de hidrogénio N1-H1...O1 (Figura 10). A distância N1-H1...O1 é de 2.005 Å e o ângulo N1-H1...O1 é de 170.49° [N1-H1= 0.938 Å e N1...O1= 2.934 Å]. De notar que os fragmentos 2-formilpirrole dos componentes do dímero são virtualmente coplanares (ângulo diedro de 0.00° entre os respectivos planos).

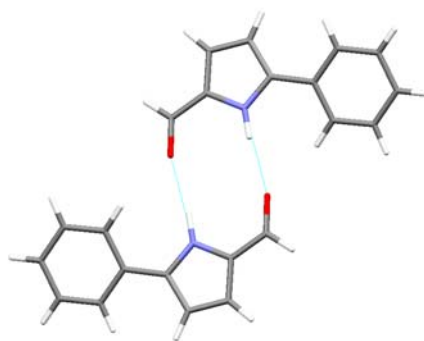


Figura 10 – Representação das interações por pontes de hidrogénio no composto **5**

Existem ainda várias interações intermoleculares do tipo C-H... π , C-H...O, N-H...O e π - π , que permitem o empacotamento da estrutura cristalina. Cada molécula tem um

total de 10 interacções de Van der Waals, para além das 2 interacções por pontes de hidrogénio, relacionando-se com um total de sete moléculas vizinhas.

O átomo de oxigénio interage ainda com um C-H fenílico da molécula com a qual estabelece a ponte de hidrogénio, C11-H11...O1 [C11...O1=2.276 Å, H11...O1=2.328 Å e C11-H11...O1=160.9°]. Cada molécula tem ainda duas interacções π - π [π (C4)... π (C5)=3.246 Å], com duas moléculas distintas, como se pode ver na Figura 11.

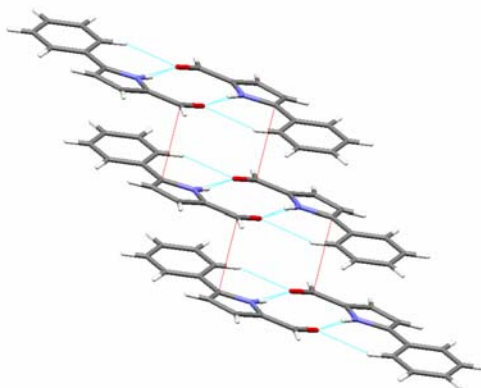


Figura 11 – Representação das interacções π - π (linhas ponteadas a vermelho) e das interacções C-H...O e N-H...O (linhas ponteadas a azul), as quais mostram um empacotamento paralelo na estrutura cristalina do composto **5**, bem como a formação de dímeros

Há ainda quatro ligações do tipo C-H... π (C) com quatro moléculas diferentes, as quais ocorrem quer entre dois substituintes fenilo, quer entre um anel fenilo e um anel de pirrole (Figura 12): C9-H9... π (C8) [C9... π (C8)=3.778 Å, H9... π (C8)=2.819 Å e C9-H9... π (C8)=162.5°] e C10-H10... π (C3) [C10... π (C3)=3.610 Å, H10... π (C3)=2.865 Å e C10-H10... π (C3)=132.1°].

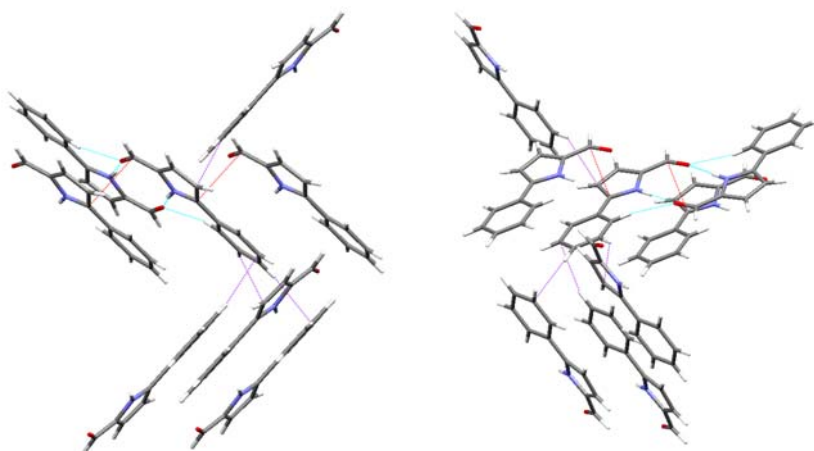


Figura 12 – Duas representações das interacções totais efectuadas por cada molécula. As linhas ponteadas a roxo mostram as interacções C-H... π (C), perpendiculares em relação à molécula base

A estrutura cristalina forma assim uma rede compacta, como é visível na Figura 13.

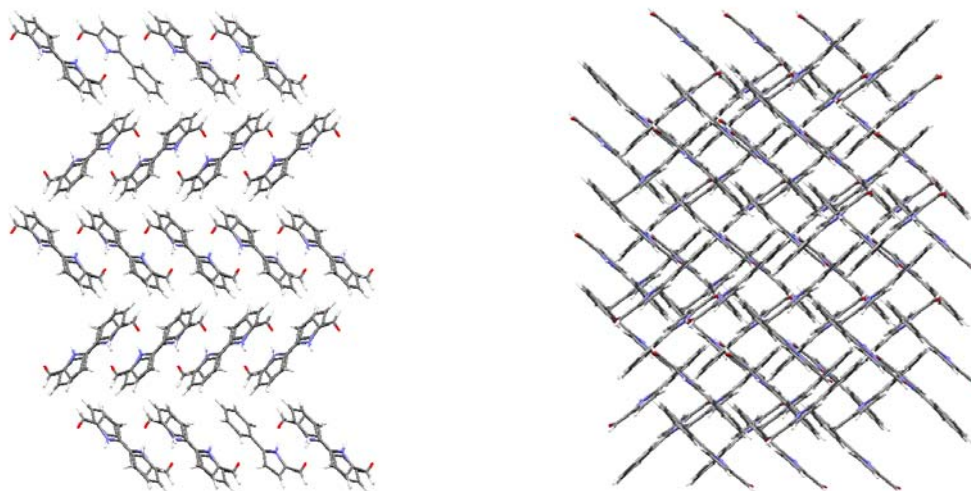


Figura 13 – Empacotamento da estrutura cristalina do composto **5**

2.3.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

Sendo o 2-formil-5-fenilpirrole um composto novo, procedeu-se à sua caracterização por RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, para identificação e correspondência dos prótons e carbonos.

Como se pode verificar pela Figura 14, quando comparado com o espectro do reagente, a 9.52 ppm apresenta-se um novo pico referente ao próton do grupo aldeído CHO e a conseqüente ausência do pico do próton onde se formou a nova ligação.

Uma vez que a atribuição dos prótons do anel de pirrole não era óbvia apenas pela observação do espectro de ^1H , realizou-se uma experiência de RMN bidimensional ^1H - ^1H NOESY (*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) que correlaciona as ressonâncias dos prótons que se encontram próximos no espaço (acoplamento dipolar), mesmo que não estejam ligados quimicamente entre.

Como se pode observar na Figura 15, há uma relação entre a ressonância do próton CHO e a ressonância a 7.04 ppm, concluindo-se então que esta corresponde ao próton H_3 . De igual forma é possível ver que há uma relação entre os prótons *orto* do fenilo com o outro próton do anel de pirrole, o próton H_4 .

A introdução deste novo grupo substituinte altera assim a disposição inicial dos prótons do pirrole no espectro devido à electronegatividade do átomo de oxigénio.

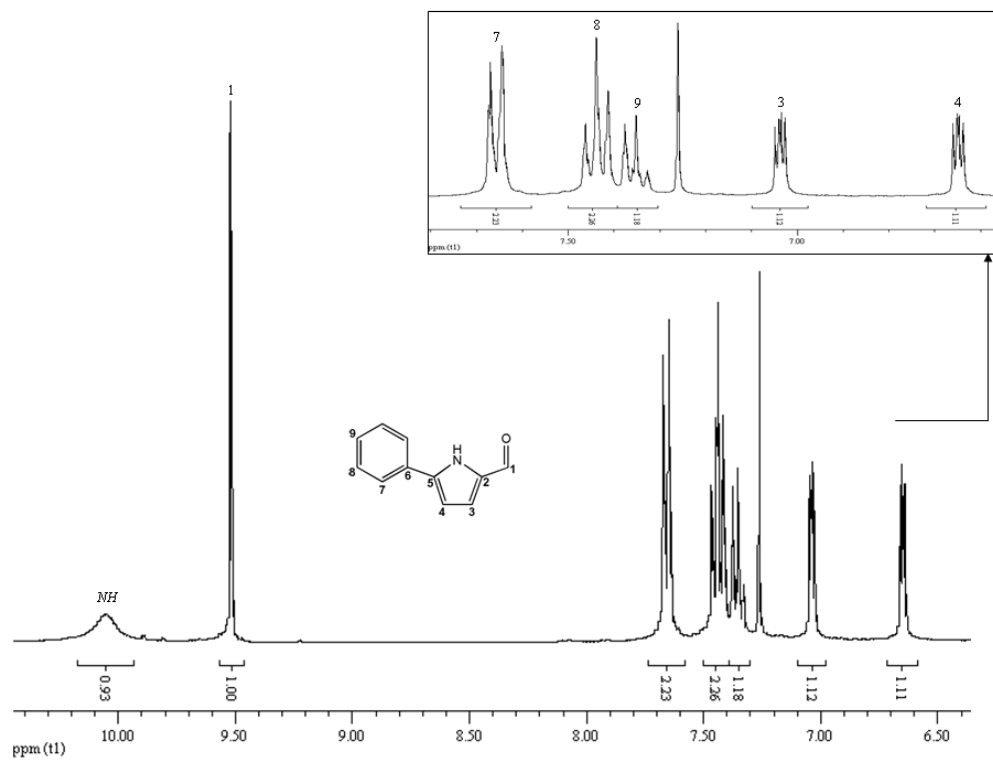


Figura 14 – Espectro de RMN ^1H de 2-formil-5-fenilpirrole **5**, em CDCl_3

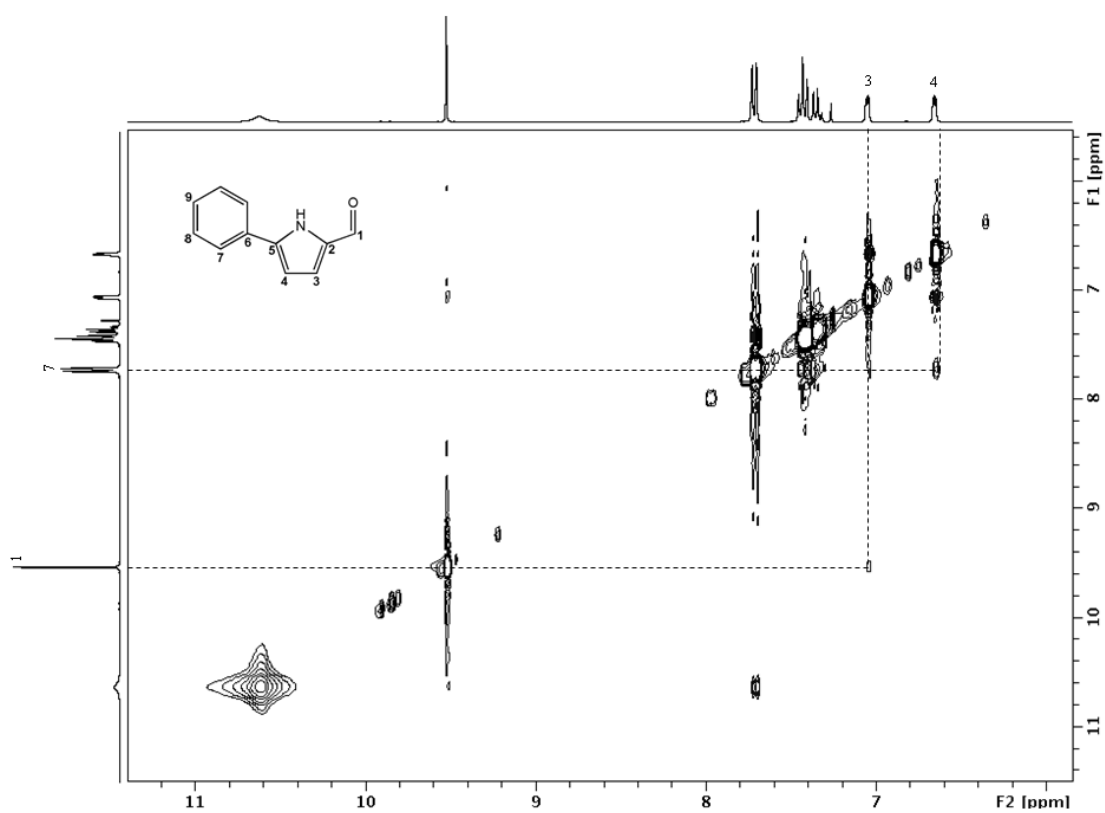


Figura 15 – Espectro de ^1H - ^1H NOESY de 2-formil-5-fenilpirrole **5**, em CDCl_3

O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ apresentado na Figura 16 mostra um composto igualmente puro, no qual é possível atribuir as ressonâncias e relacioná-las com os prótons anteriormente descritos. Para tal recorre-se também a outra experiência de RMN-2D, a sequência HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*), que relaciona os sinais dos prótons com os do heteroátomo a eles directamente ligados, neste caso o ^{13}C (Figura 17). É também possível identificar os carbonos quaternários, tendo em conta as intensidades relativas dos picos, a análise do espectro de próton e ainda a simulação do espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ efectuada com software comercial.³²

Tal como no caso do próton, a baixos campos (178.9 ppm) encontra-se o carbono da ligação $\text{C}=\text{O}$, entre os 130 e 140 ppm estão os 3 carbonos quaternários da molécula, seguidos dos carbonos (*meta*, *para*, *orto*) do substituinte fenilo e por fim os 2 carbonos CH do anel de pirrole.

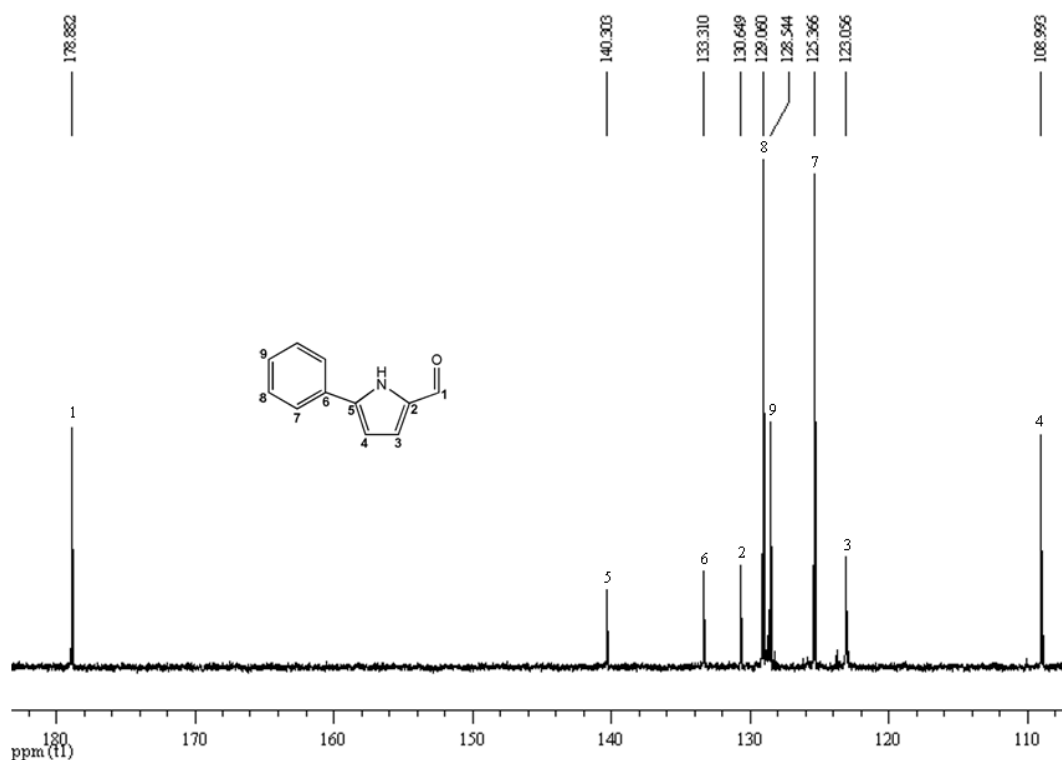


Figura 16 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2-formil-5-fenilpirrole **5**, em CDCl_3

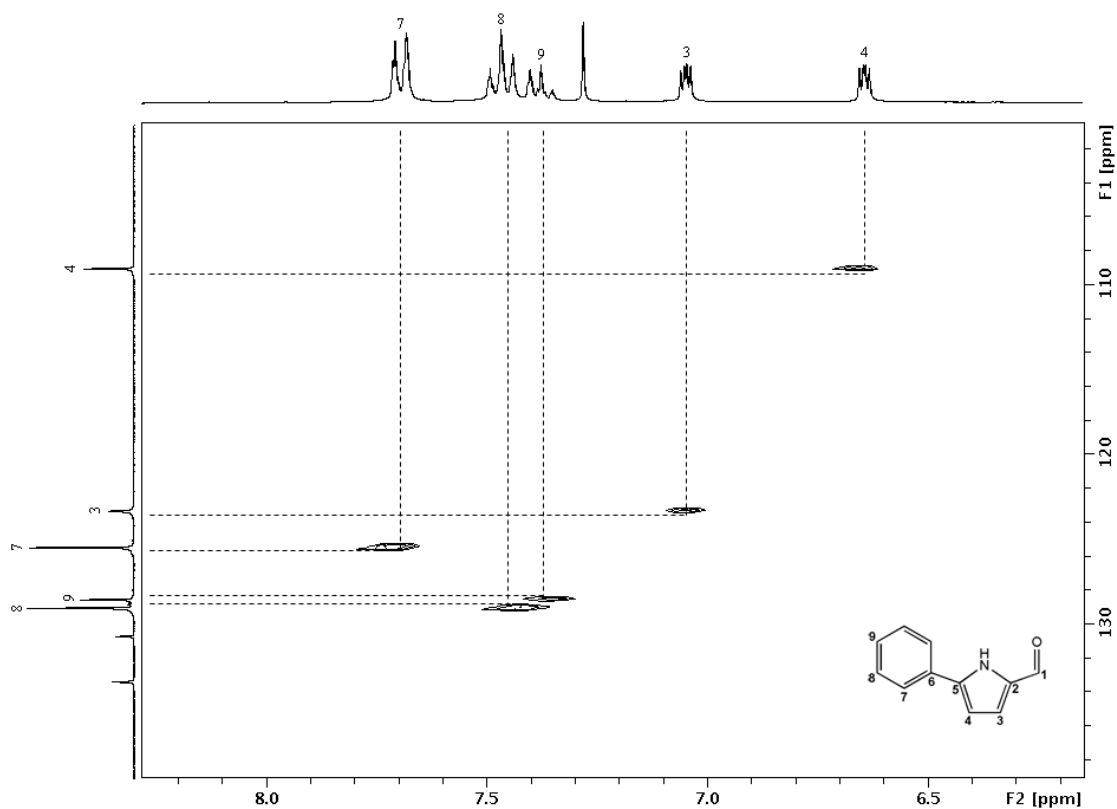
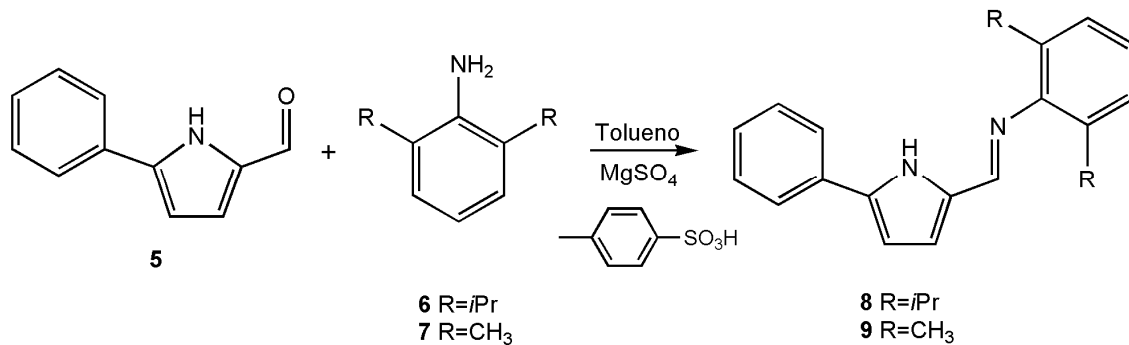


Figura 17 – Espectro de HSQC de 2-formil-5-fenilpirrole **5**, em CDCl_3

2.4. SÍNTESE DE 2-IMINO-5-FENILPIRROLES

Numa fase posterior, usando o composto **5** como material de partida, prepararam-se dois compostos iminopirrole através da condensação do 2-formil-5-fenilpirrole com a 2,6-diisopropilanilina e 2,6-dimetilanilina (Esquema 23).



Esquema 23 – Síntese geral da formação de 2-imino-5-fenilpirroles

Esta reacção de condensação foi adaptada de procedimentos correntes no laboratório pelo grupo de trabalho, por sua vez adaptados da literatura,^{9,33} no qual o 2-formilpirrole reage com a respectiva anilina em etanol, na presença de quantidades catalíticas de ácido *p*-toluenosulfónico. Contudo, provavelmente devido à presença do substituinte fenilo na posição 5 verificou-se a necessidade de condições experimentais mais drásticas em termos de aquecimento, fazendo-se uma mudança de solvente para tolueno. Estudos efectuados mostraram que a realização do refluxo a uma temperatura inferior a 120 °C produzia baixos rendimentos.

2.4.1. Síntese de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole

Procedeu-se à condensação com uma anilina volumosa, a 2,6-diisopropilanilina, e a suspensão inicialmente vermelha forte tornou-se castanha escura após refluxar durante a noite. Após evaporação do solvente o produto foi extraído em hexano e separado do material de partida que não se converteu.

Uma vez que há formação de água nesta reacção, passível de originar equilíbrios condensação/hidrólise e gerar baixos rendimentos, foi necessário retirá-la para deslocar a reacção para a formação de produtos. A adição de MgSO₄ no início da reacção é uma forma de retenção da água formada, embora talvez não muito eficiente. Durante o tratamento do produto deixou-se a respectiva solução de hexano a secar durante uma noite na presença de “molecular sieves” 4Å activados.

Posteriormente, a evaporação do hexano deu lugar a um sólido amorfo do tipo “goma”, castanho claro, o qual foi seco sob vácuo com aquecimento, recolhendo-se por destilação “trap-to-trap” o excesso de reagente. O produto purificado foi seco em vácuo, formando uma espuma típica de sólido amorfo, que foi quebrada a frio (mergulhando o respectivo tubo de Schlenk em azoto líquido), obtendo-se um pó solto castanho claro, de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, que também se designa por (2,6-diisopropilfenil)-(5-fenil-1*H*-pirrol-2-ilmetileno)amina (nome IUPAC), com um rendimento de 53%.

Solubilizou-se uma pequena fracção de produto em hexano e deixou-se evaporar lentamente ao ar, formando-se cristais incolores.

2.4.1.1. Caracterização por Difracção de Raios-X

A análise por cristalografia de raio-X revelou que o produto co-cristalizou com moléculas de água, na proporção 1:2 (água:iminopirrole), como se pode ver na Figura 18.

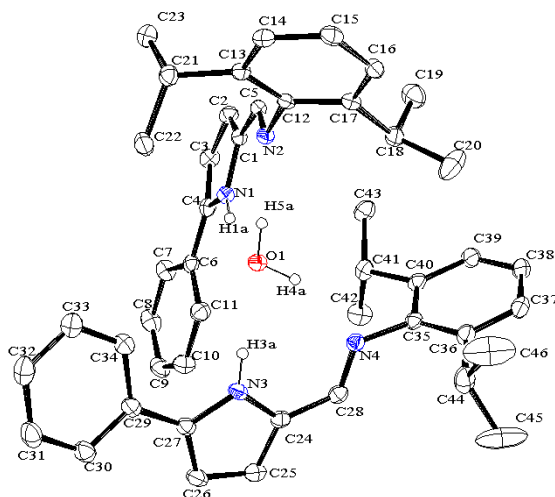


Figura 18 – Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto **8**, mostrando duas moléculas de iminopirrole e uma molécula de água. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%.

Os átomos de hidrogénio das moléculas de iminopirrole foram omitidos por motivos de clareza

Os cristais foram lidos a uma temperatura de 150 K, com $R = 0.05$ e o composto cristalizou num sistema triclinico, num grupo espacial $P-1$ ($a = 10.7581(8)$ Å, $b = 11.5604(9)$ Å, $c = 16.0156(12)$ Å; $\alpha = 81.3(4)^\circ$, $\beta = 88.8(4)^\circ$, $\gamma = 86.3(5)^\circ$; $V = 1964.6(3)$ Å³). A estrutura molecular do composto **8** encontra-se representada na Figura 19 e os principais comprimentos e ângulos de ligação estão listados na Tabela 5.

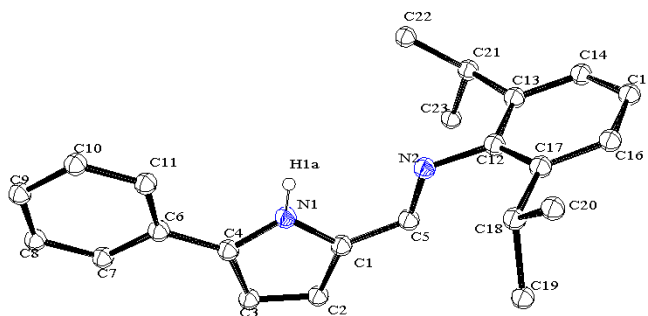


Figura 19 – Estrutura molecular do composto **8** (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligação do composto **8**

	Comprimento das ligações (Å) ^a		Ângulos de ligação (°) ^a		
	Molécula A	Molécula B	Molécula A	Molécula B	
N1-C1	1.370(2)	1.373(2)	C4-N1-C1	110.43(15)	110.86(15)
C1-C2	1.379(2)	1.379(2)	N1-C1-C2	106.84(15)	106.85(16)
C2-C3	1.394(3)	1.395(3)	C1-C2-C3	107.97(16)	107.78(17)
C3-C4	1.383(2)	1.391(3)	C2-C3-C4	107.90(16)	108.31(16)
C4-N1	1.363(2)	1.363(2)	C3-C4-N1	106.87(15)	106.20(17)
C4-C6	1.464(2)	1.468(3)	C6-C4-N1	122.29(16)	121.31(16)
C1-C5	1.431(2)	1.429(2)	N1-C1-C5	122.99(15)	122.60(16)
C5-N2	1.275(2)	1.279(2)	C1-C5-N2	123.11(15)	123.80(17)
N2-C12	1.430(2)	1.426(2)	C5-N2-C12	119.57(14)	120.85(15)

^a numeração dos átomos indicada apenas para a molécula A, sendo os valores apresentados para a molécula B correspondentes às ligações e ângulos análogos.

Os átomos de carbono dos anéis pirrole de ambas as moléculas da unidade assimétrica apresentam distâncias máximas de 0.001 e 0.002 Å, respectivamente para as moléculas A e B, em relação ao respectivo plano, e o átomo C5 tem desvios de 0.057 e 0.040 Å. Na molécula A, os átomos C6 e C9 assentam no plano do anel, com desvios de 0.001 Å e 0.003 Å, respectivamente, enquanto que na molécula B se afastam do plano em 0.038 Å e 0.261 Å. Os restantes carbonos do substituinte fenilo desviam-se do plano na ordem dos 0.200 Å (molécula A) e entre 0.174-0.561 Å (molécula B). O ângulo diedro entre os planos dos anéis pirrole e fenilo é de 10.94 e 18.67°, respectivamente.

Os átomos N das ligações imínicas C=N, bem como os anéis fenilos contendo substituintes isopropilo encontram-se em planos perpendiculares aos anteriores, com ângulos diedros de 86.6 e 87.2°, muito próximos dos 90°. Os comprimentos de ligação C=N, 1.275(2) e 1.279(2) Å, situam-se na gama dos valores normais de ligações imínicas. Por outro lado, os comprimentos das ligações do anel pirrole ao substituinte fenilo e ao grupo imina (respectivamente, 1.464(2)/1.468(3) Å e 1.431(2)/1.429(2)) são mais curtos do que os típicos para ligações simples C-C, o que é consistente com a extensão da deslocalização π do anel pirrole a estes grupos.

Em termos de interações intermoleculares, cada molécula estabelece duas ligações por pontes de hidrogénio com a molécula de água, como se pode ver na Figura 20.

Para a molécula A as ligações de hidrogénio estabelecem-se entre N1-H1A...O1 [N1-H1A...O1=2.129 Å, N1-H1A...O1=164.9°, N1-H1A=0.843 Å e N1...O1=2.951 Å] e entre N2...H5A-O1 [N2...H5A-O1=1.926 Å, N2...H5A-O1=160°, O1-H5A=0.891 Å e N2...O1=2.780 Å]. No caso da molécula B as ligações são entre os átomos N3-H3A...O1 [N3-H3A...O1=2.035 Å, N3-H3A...O1=150.3°, N3-H3A=0.887 Å e

$N3 \cdots O1 = 2.840 \text{ \AA}$] e entre $N4 \cdots H4A-O1$ [$N4 \cdots H4A-O1 = 1.989 \text{ \AA}$, $N4 \cdots H4A-O1 = 157.7^\circ$, $O1-H4A = 0.910 \text{ \AA}$ e $N4 \cdots O1 = 2.852 \text{ \AA}$].

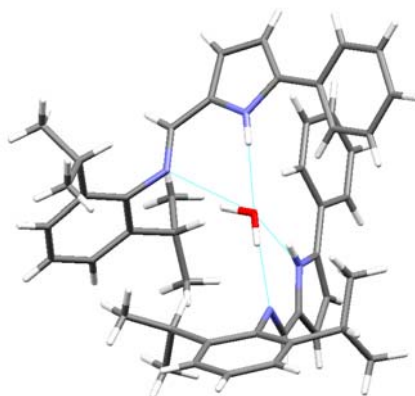


Figura 20 – Interações por pontes de hidrogénio entre as duas moléculas do composto **8** e a molécula de água

Para além destas interações fortes, existem ainda interações fracas entre alguns átomos de ambas as moléculas A e B com a água. Entre a molécula A e a água existe uma interação $H \cdots H$ e duas interações $O-H \cdots C$. Já a molécula B estabelece duas interações $H \cdots H$, uma $C-H \cdots O$ e uma $O-H \cdots C$ com a água.

Entre moléculas iminopirrole vizinhas, a molécula A estabelece quatro interações $C-H \cdots \pi(C)$, das quais duas são estabelecidas com a mesma molécula entre carbonos contrários, como se pode ver na Figura 21. A Figura 22 mostra a totalidade das interações $C-H \cdots \pi(C)$ para esta molécula.

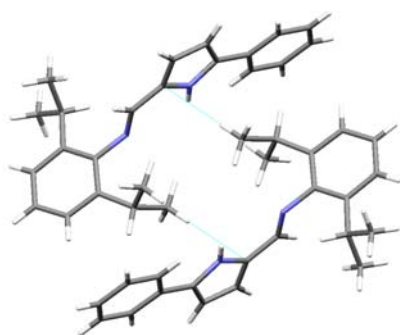


Figura 21 – Interações $C-H \cdots \pi(C)$ entre carbonos contrários da molécula A na estrutura cristalina do composto **8**

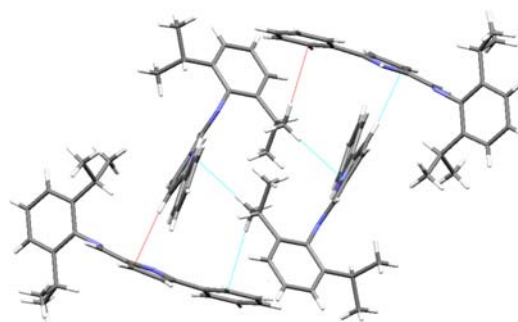


Figura 22 – Interações $C-H \cdots \pi(C)$ totais sentidas pela molécula A na estrutura cristalina do composto **8**

Por outro lado, a molécula B estabelece mais de um tipo de interações com moléculas adjacentes. Para além de duas interações do tipo $C-H \cdots \pi(C)$ com duas

moléculas distintas, cria ainda duas ligações $H\cdots H$ com outra molécula, que com ela está relacionada através de um centro de inversão, e duas interações $C\cdots H$ com duas moléculas diferentes, sendo que tanto o C como o H de cada molécula interagem, ficando as moléculas empilhadas paralelamente, como se pode ver na Figura 23.

Em suma, para além das ligações e interações com a molécula de água, a molécula A faz 4 ligações com 3 moléculas vizinhas. Já a molécula B faz um total de 6 ligações com 5 moléculas vizinhas (ver Figura 24).

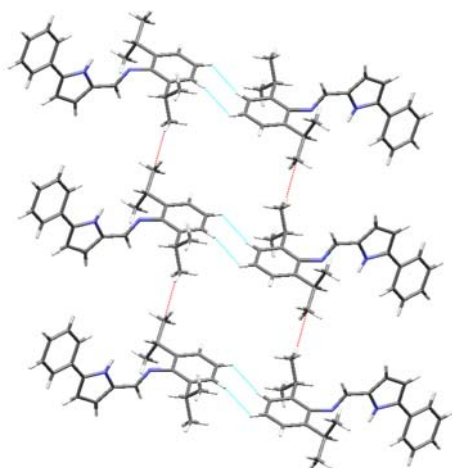


Figura 23 – Interações $H\cdots H$ e $C\cdots H$ sentidas pela molécula B (linhas ponteadas a azul e a vermelho, respectivamente) na estrutura cristalina do composto **8**

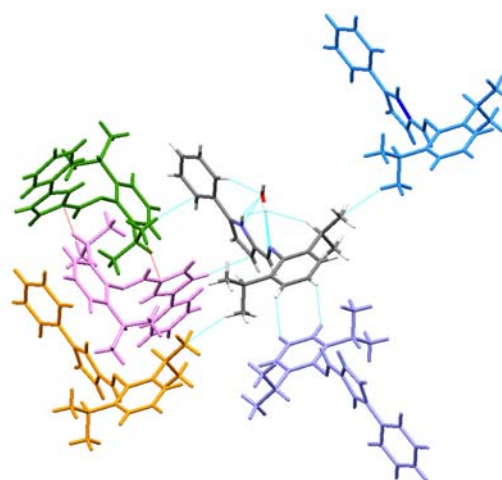


Figura 24 – Interações totais sentidas pela molécula B (linhas ponteadas a laranja) na estrutura cristalina do composto **8**

A literatura demonstra que a força motriz determinante da cristalização das moléculas do tipo 2-iminopirrole não-substituídos é a sua capacidade para a formação de dímeros através do estabelecimento de pontes de hidrogénio intermoleculares complementares entre o NH pirrólico e o azoto imínico ($N-H\cdots N(Ar)=C$).^{34,35} Com efeito, a impossibilidade de obter cristais verificada nas várias tentativas de cristalização de **8** efectuadas em atmosfera inerte pode ser explicada pelo impedimento estereoquímico adicional introduzido pelo grupo substituinte fenilo na posição 5 do pirrole, bem como pelo elevado volume estereoquímico dos grupos isopropilo, ambos impedindo a aproximação entre duas destas moléculas e, conseqüentemente, a referida dimerização. Deste modo, a facilidade de cristalização observada ao expor o produto ao ar, deve-se à captação de água da humidade atmosférica, que serve de “template” de cristalização, fornecendo os seus 2 hidrogénios e 2 pares electrónicos para o

estabelecimento das pontes de hidrogénio requeridas para a formação da unidade assimétrica.

A rede cristalina global pode ser observada na Figura 25.

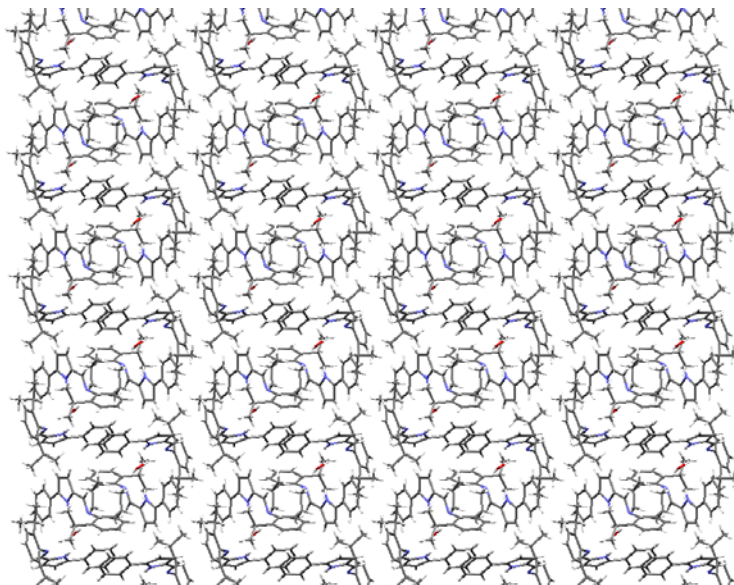


Figura 25 – Empacotamento da estrutura cristalina do composto **8**

2.4.1.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

Tal como no caso do produto **5**, caracterizou-se este composto por RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, identificando todos os prótons e carbonos da molécula.

Dum modo geral ambos os espectros encontram-se limpos, mostrando um produto livre de impurezas.

O espectro de RMN ^1H do 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8** (Figura 26) apresenta os dois picos típicos dos prótons isopropilo CH_3 e $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ nas baixas frequências características, com multiplicidades de duplete e septeto, respectivamente, e o pico correspondente ao próton imínico $\text{N}=\text{CH}$ encontra-se a 7.92 ppm. A 7.16 ppm estão os multipletos dos prótons *meta* e *para* do grupo 5-arilo, que se encontram sobrepostos.

Para identificar os prótons dos vários anéis aromáticos de **8** recorreu-se a NMR bidimensional, à sequência ^1H - ^1H COSY (*CORrelation Spectroscopy*), que correlaciona prótons acoplados entre si através das ligações (Figura 27).

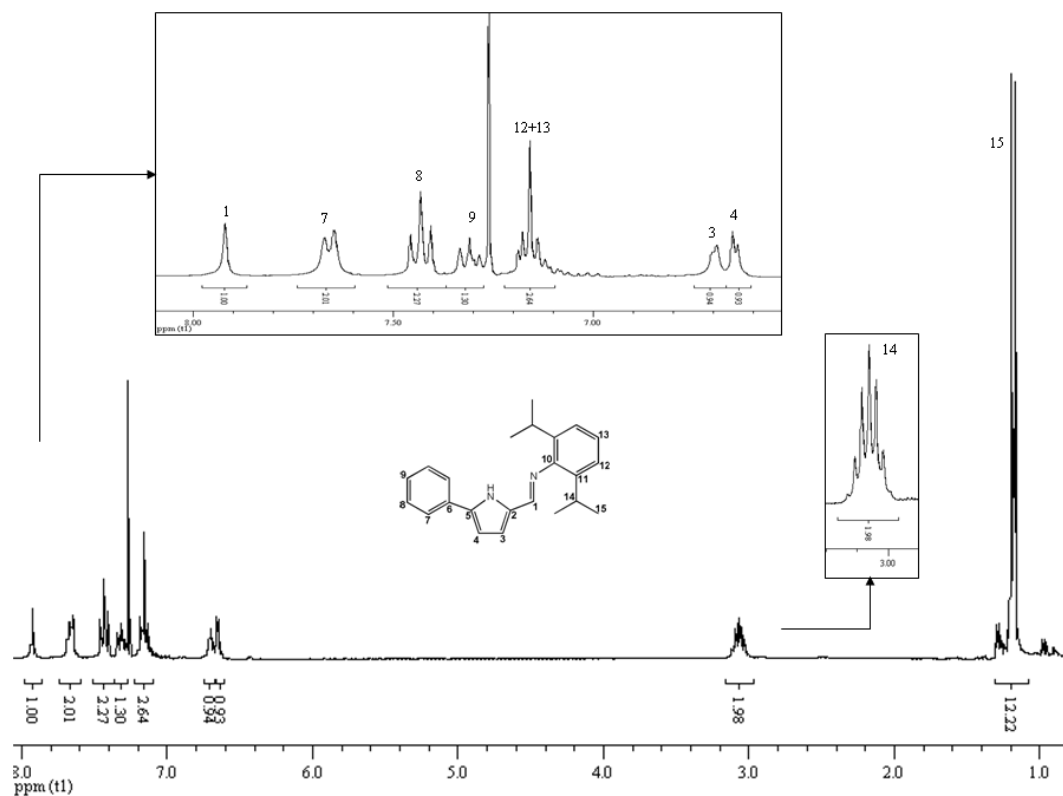


Figura 26 – Espectro de RMN ^1H de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, em CDCl_3

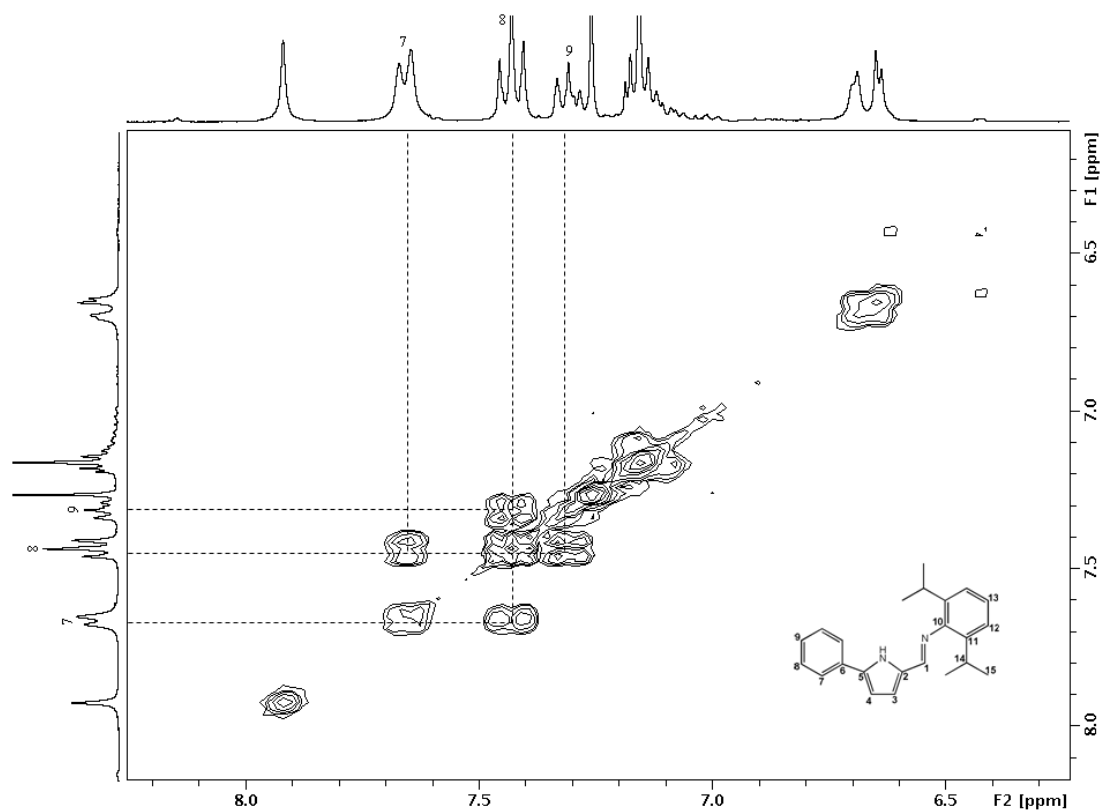


Figura 27 – Espectro de ^1H - ^1H COSY de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, em CDCl_3

A quase sobreposição dos picos dos prótons referentes ao anel de pirrole tornou necessária a realização duma experiência ^1H - ^1H NOESY, Figura 28, a qual explicita que o próton H_3 mantém-se a uma frequência superior em relação ao H_4 , provavelmente devido à maior proximidade dos átomos de azoto.

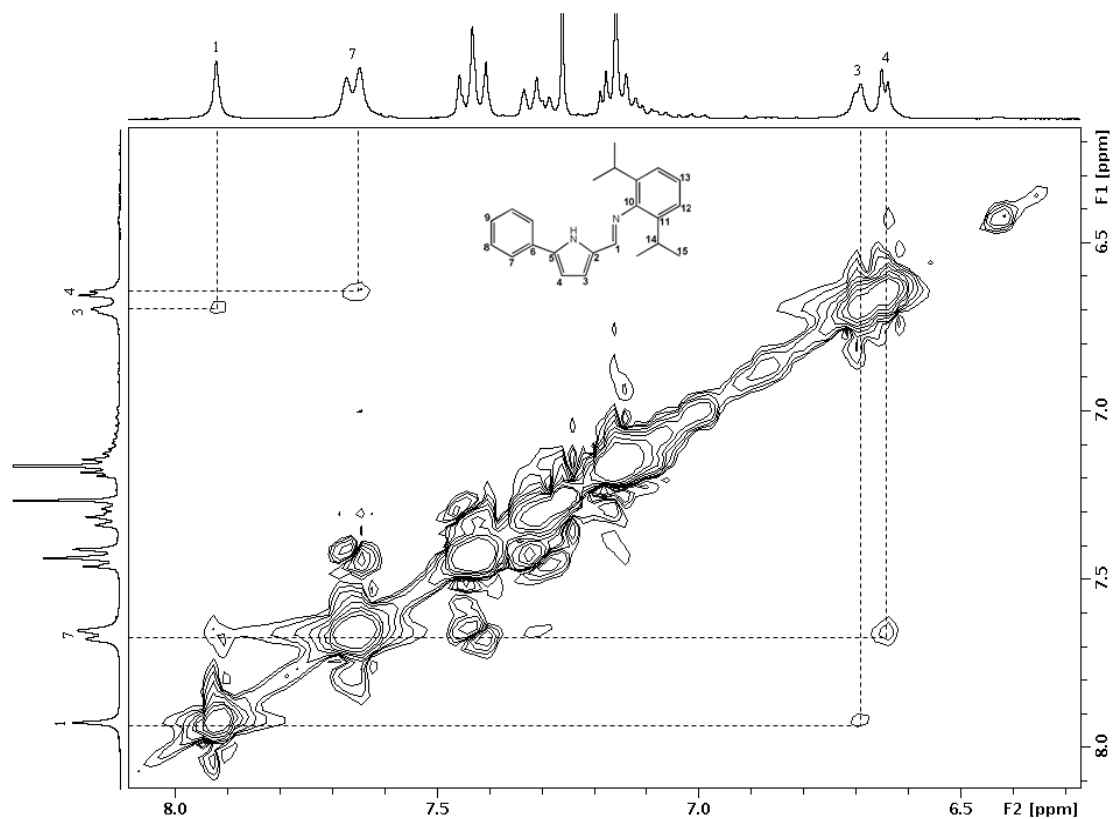


Figura 28 – Espectro de ^1H - ^1H NOESY de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, em CDCl_3

A análise de carbono (Figura 29), em conjunto com o espectro de HSQC (Figura 30), permitiu a atribuição dos carbonos deste novo composto.

Com efeito, os carbonos dos substituintes isopropilo CH_3 e $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ são facilmente identificáveis a 23.67 e 27.85 ppm, respectivamente. A ligação imínica $\text{N}=\text{CH}$ tem o correspondente pico a 151.75 ppm e o $\text{C}_{\text{ipso}_{10}}$ a 148.68 ppm. Seguem-se os restantes 4 carbonos quaternários da molécula (C_{11} , C_{ipso_6} , C_2 e C_5), os carbonos (*meta*, *para*, *orto*) do substituinte fenilo, os carbonos C_{13} e C_{12} do arilo e por fim os dois carbonos CH do anel de pirrole (C_3 e C_4).

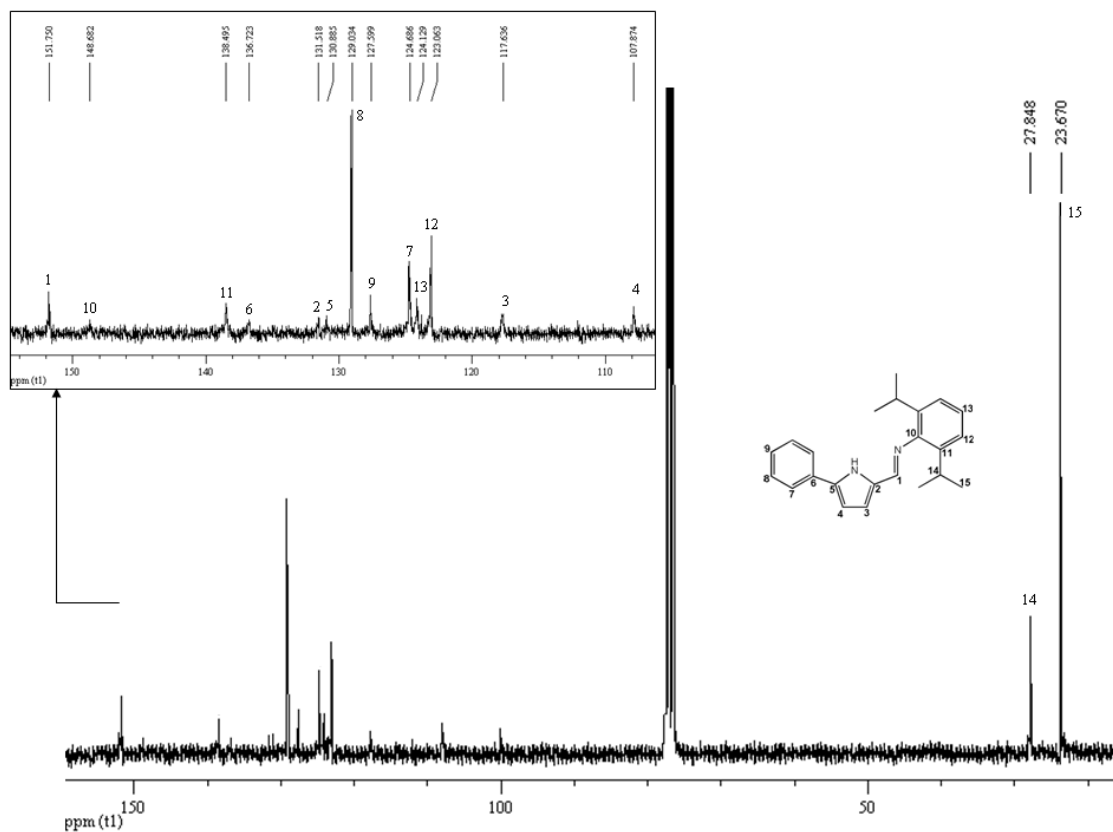


Figura 29 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, em CDCl_3

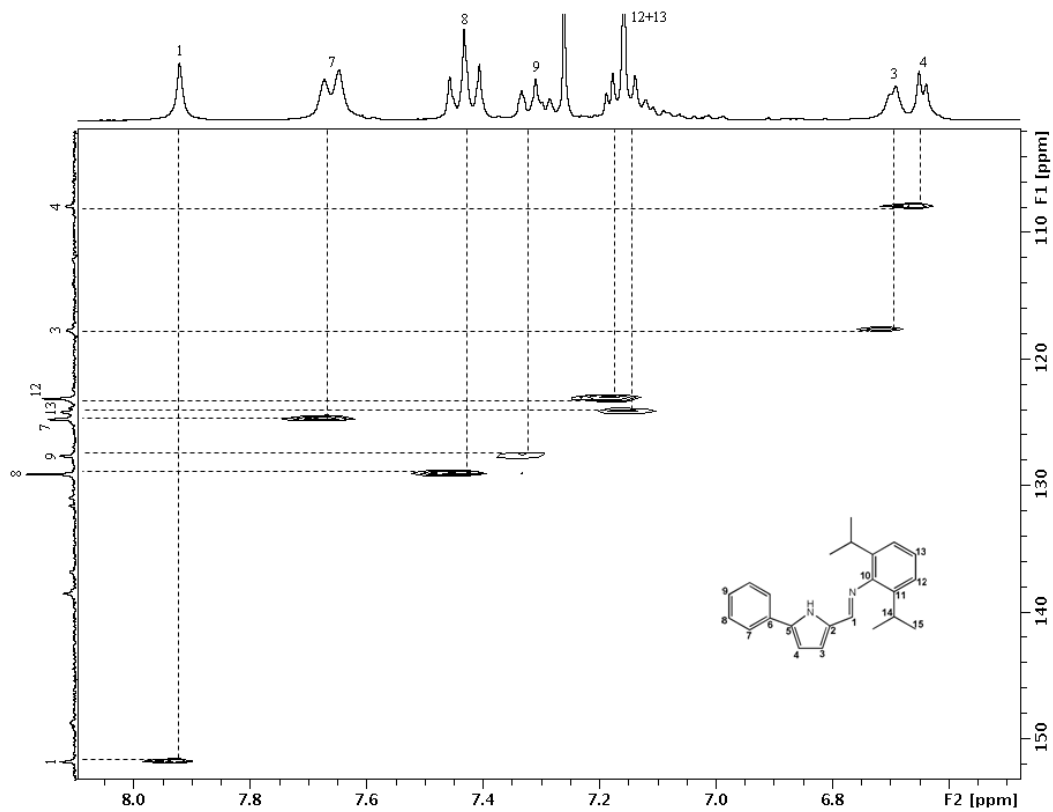


Figura 30 – Espectro de HSQC de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**, em CDCl_3

2.4.1.3. Caracterização por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Apesar de apresentar bons espectros de RMN, a análise elementar deste composto apresenta um erro considerável face aos valores teóricos esperados, sendo os valores obtidos inferiores aos esperados teoricamente (ver Parte Experimental). Uma vez que as pesagens para a realização das análises são efectuadas ao ar e este composto é altamente higroscópico, tal como se pode verificar pela estrutura de raio-X, uma explicação para estes resultados é precisamente a absorção de humidade do ar e eventual hidrólise.

Devido a esta instabilidade ao ar, recorreu-se à espectrometria de massa de alta resolução (HRMS), usando ionização por impacto electrónico (EI) para comprovar a formação do precursor de ligando desejado.

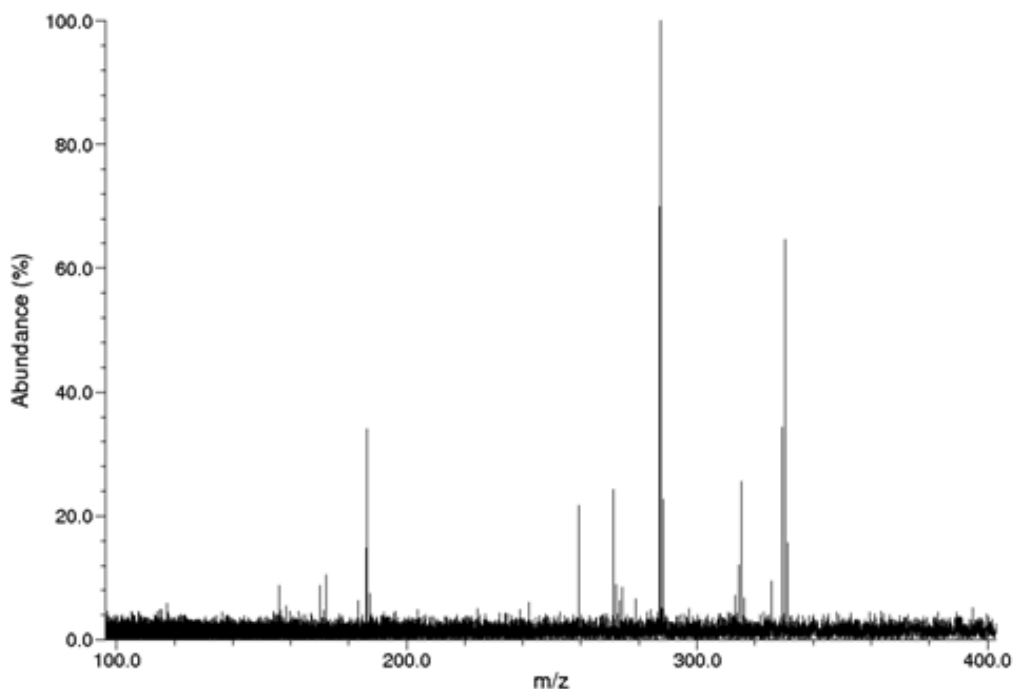


Figura 31 – Espectro de HRMS (EI) de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8**

Efectivamente o espectro da Figura 31 apresenta dois sinais correspondentes ao pico do ião molecular $[C_{23}H_{26}N_2]^+$ a m/z 330.20891, seguindo-se os picos referentes a fragmentos do mesmo. A m/z 315.18576 encontra-se o pico do fragmento $[M - CH_3]^+$ e a m/z 287.15423 apresentam-se ainda dois sinais referentes ao pico dum fragmento do tipo $[M - C_3H_7]^+$. A m/z 271.12404 encontra-se o pico do fragmento $[M - CH_3 - C_3H_7 - H]^+$.

2.4.2. Síntese de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole

Num estudo posterior foi usada uma anilina menos volumosa que a anterior, a 2,6-dimetilanilina, para avaliar a reacção do 2-formil-5-fenilpirrole **5** com moléculas estereoquimicamente menos impedidas. Neste, caso a suspensão inicial era laranja acastanhada e ficou castanha escura após refluxar durante a noite. Após evaporação do solvente, o produto foi extraído em hexano e separado do material de partida que não se converteu. A evaporação do hexano deu lugar a um sólido amorfo vermelho escuro, o qual foi seco sob vácuo com aquecimento, recolhendo-se por destilação “trap-to-trap” o excesso de reagente 2,6-dimetilanilina. O produto purificado foi seco em vácuo, formando uma espuma que foi quebrada a frio (mergulhando o respectivo tubo de Schlenk em azoto líquido), obtendo-se um pó solto vermelho claro, 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, que também se designa por (2,6-dimetilfenil)-(5-fenil-1*H*-pirrol-2-ilmetileno)amina (nome IUPAC), com um rendimento de 61% em relação à anilina, que neste caso é o reagente limitante, já que o 2-formil-5-fenilpirrole foi usado num excesso de 10%, dado a tendência de co-cristalização indesejada do produto final **9** com a 2,6-dimetilanilina.

Numa reacção posterior, introduziu-se um passo intermédio no isolamento do produto final, deixando-se a solução de hexano, de cor laranja, a secar durante uma noite na presença de “molecular sieves” 4Å activados. Obteve-se cristais incolores de produto à temperatura ambiente, num processo de cristalização lento que demorou vários dias.

2.4.2.1. Caracterização por Difracção de Raios-X

A análise por cristalografia de raio-X mostrou que o composto **9** cristalizou com duas moléculas de produto na unidade assimétrica, como se pode ver na Figura 32.

Os cristais foram lidos a uma temperatura de 150 K, com $R=0.06$, tendo o composto cristalizado num sistema monoclinico, num grupo espacial $P2_1/c$, ($a=14.8246(15)$ Å, $b=13.5546(15)$ Å, $c=15.4910(16)$ Å; $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.9(6)^\circ$, $\gamma=90^\circ$; $V=3046.1$ Å³). A estrutura molecular do composto **9** encontra-se representado na Figura 33 e os principais comprimentos e ângulos de ligação estão listados na Tabela 6.

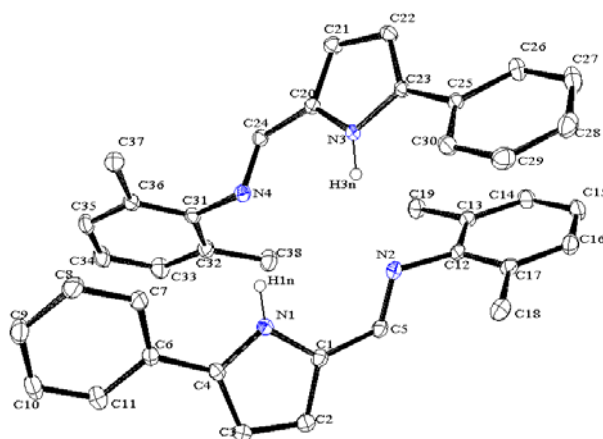


Figura 32 – Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto **9**. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

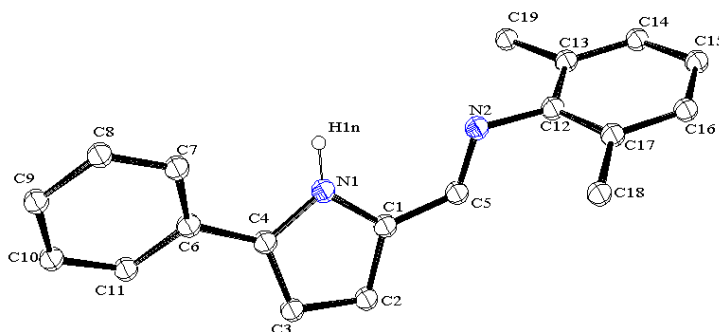


Figura 33 – Estrutura molecular do composto **9** (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligação do composto **9**

	Comprimento das ligações (Å)		Ângulos de ligação (°)		
	Molécula A	Molécula B	Molécula A	Molécula B	
N1-C1	1.374(2)	1.375(2)	C4-N1-C1	109.25(14)	109.26(13)
C1-C2	1.381(2)	1.383(2)	N1-C1-C2	107.61(15)	108.16(14)
C2-C3	1.394(2)	1.407(2)	C1-C2-C3	107.86(16)	107.00(15)
C3-C4	1.388(2)	1.385(2)	C2-C3-C4	107.47(15)	107.90(14)
C4-N1	1.365(2)	1.370(2)	C3-C4-N1	107.81(15)	107.66(14)
C4-C6	1.465(2)	1.463(2)	C6-C4-N1	123.71(15)	122.83(14)
C1-C5	1.430(2)	1.438(2)	N1-C1-C5	125.58(15)	123.96(15)
C5-N2	1.277(2)	1.279(2)	C1-C5-N2	125.70(15)	123.95(15)
N2-C12	1.430(2)	1.433(2)	C5-N2-C12	116.78(14)	115.42(14)

^a numeração dos átomos indicada apenas para a molécula A, sendo os valores apresentados para a molécula B correspondentes às ligações e ângulos análogos.

Em termos de comprimentos e de ângulos de ligação a estrutura das moléculas A e B da unidade assimétrica de **9** são parecidas entre si e relativamente semelhantes às da estrutura do composto **8** apresentado acima.

Os átomos de carbono dos anéis pirrole de ambas as moléculas da unidade assimétrica apresentam distâncias máximas de 0.003 e 0.008 Å, respectivamente para as moléculas A e B, em relação ao respectivo plano. Por sua vez, os átomos C5 e C6 têm desvios de 0.109 e 0.092 Å (molécula A) e 0.047 e 0.058 Å (molécula B). O ângulo diedro entre os planos dos anéis pirrole e fenilo é de 27.76 e 28.89°, respectivamente, bastante superiores aos observados na estrutura de **8**.

Os átomos N das ligações imínicas C=N, bem como os anéis fenilos contendo substituintes metilo encontram-se em planos ligeiramente afastados da perpendicularidade em relação aos anteriores, com ângulos diedros de 70.6 e 81.8°. Os comprimentos de ligação C=N, 1.277(2) e 1.279(2) Å, situam-se na gama dos valores normais de ligações imínicas. Por outro lado, os comprimentos das ligações do anel pirrole ao substituinte fenilo e ao grupo imina (respectivamente, 1.465(2)/1.463(2) Å e 1.430(2)/1.438(2)) são mais curtos do que os típicos para ligações simples C-C, o que é consistente com a extensão da deslocalização π a estes grupos.

Em termos de interacções intermoleculares, cada molécula estabelece duas ligações por pontes de hidrogénio complementares com a molécula vizinha, como se pode ver na Figura 34, N1-H1N...N4 [N1-H1N...N4=2.343 Å, N1-H1N...N4=152.19°, N1-H1N= 0.858 Å e N1...N4= 3.127 Å] e N3-H3N...N2 [N3-H3N...N2=2.219 Å, N3-H3N...N2= 152.76°, N3-H3N= 0.871 Å e N3...N2= 3.020 Å], à semelhança do observado com **5** e da quase totalidade das estruturas existentes de iminopirrole não substituídos.^{34,35}

Contudo, os fragmentos 2-iminopirrole dos componentes do dímero afastam-se fortemente da característica coplanaridade destes dímeros, apresentando um ângulo diedro de 58.16° entre os planos de cada uma das moléculas componentes do dímero.

Esta observação revela um já considerável grau de impedimento estereoquímico existente entre as duas moléculas do dímero devido à influência do grupo fenilo substituinte da posição 5 do pirrole, contrastando com a coplanaridade observada no dímero da molécula análoga não substituída de 2-(2,4,6-trimetilfenil)acetiminopirrole (ângulo diedro entre fragmentos iminopirrole do dímero= 0.00°).⁹ Como reflexo, o ângulo diedro entre os planos dos anéis pirrole e fenilo é bastante superior aos observados na estrutura de **8**, pela forte aproximação entre as duas moléculas e, em

particular, entre o grupo fenilo de uma molécula e o grupo 2,6-dimetilfenil da molécula adjacente, que passam a ter uma relação próxima do empilhamento. Esta molécula apresenta-se quase como um caso limite do estabelecimento de pontes de hidrogénio intermoleculares complementares, situando-se entre os casos de **5** (ver 2.3.1) e de **8** (ver 2.4.1.1).

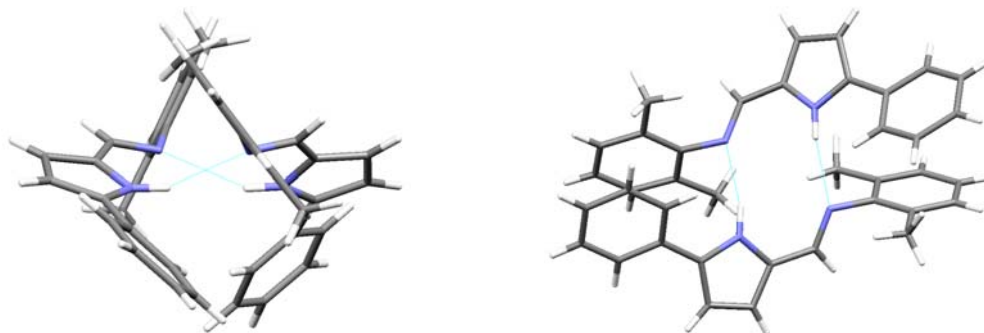


Figura 34 – Duas perspectivas das interações por pontes de hidrogénio entre as duas moléculas do composto **9**, denotando o acentuado impedimento estereoquímico existente entre as duas moléculas componentes do dímero

A proximidade entre as duas moléculas cria várias interações fracas entre ambas, para além das ligações por pontes de hidrogénio, sendo cinco do tipo $C\cdots H$ e uma $H\cdots H$.

Para além disso cada molécula interage ainda com moléculas na sua vizinhança. No caso da molécula A, esta forma duas interações $C-H\cdots\pi(C)$ e uma $H\cdots H$ com uma molécula vizinha, num total de três interações. Por outro lado, tem quatro interações com uma segunda molécula, duas $C\cdots H$ e duas $H\cdots H$ complementares, como se pode ver na Figura 35.

Por fim estabelece ainda três interações do tipo $C-H\cdots\pi(C)$ no anel de pirrole com um único átomo duma terceira molécula do tipo B, como mostra a Figura 36.

Já cada molécula B estabelece então três interações do tipo $C-H\cdots\pi(C)$ com o anel de pirrole duma molécula vizinha e outras três com outra, sendo duas do tipo $C-H\cdots\pi(C)$ e uma $H\cdots H$. Por outro lado, um grupo metilo forma ainda duas interações $C-H\cdots\pi(C)$ com o anel fenilo do grupo substituinte imina, sendo estas complementares (4 no total). Existem ainda interações do tipo $C\cdots H$ e $H\cdots H$ (uma e duas, respectivamente) de um protão com uma quarta molécula e o inverso com uma quinta.

Desta forma a molécula A interage com 4 moléculas e a B com 6 moléculas, incluindo o dímero que se forma entre ambas.

A malha cristalina é visível na Figura 37.

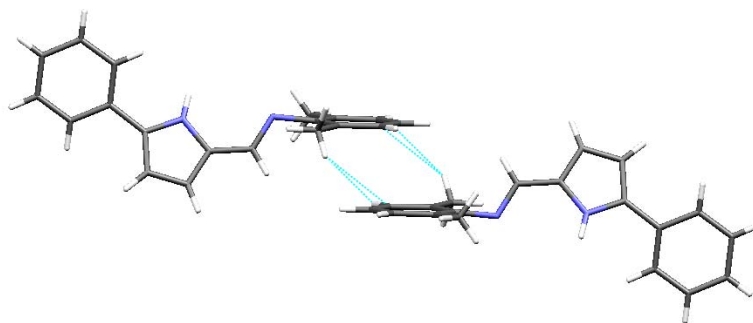


Figura 35 – Interações C...H e H...H complementares entre moléculas A vizinhas na estrutura cristalina do composto **9**

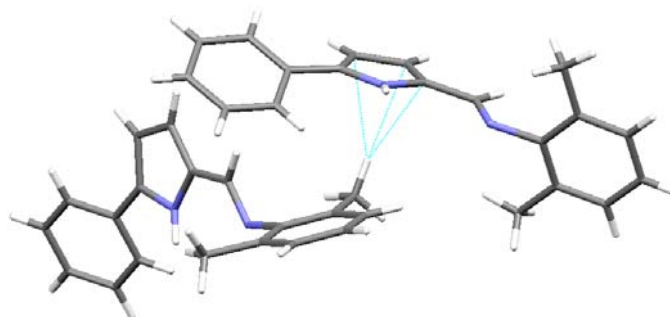


Figura 36 – Interações C-H... π (C) entre uma molécula A e uma molécula B do composto **9**, não dimerizadas entre si

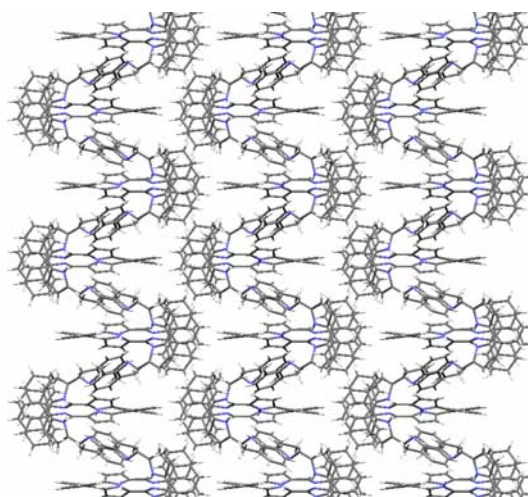


Figura 37 – Malha cristalina do composto **9** vista segundo o eixo *c*

2.4.2.2. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

O 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9** apresenta espectros de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ praticamente puros e muito semelhantes aos do composto **8**.

No espectro de ^1H (Figura 38), o pico característico dos prótons metilo CH_3 apresenta-se a 2.19 ppm, sob a forma de um singuleto. Os restantes picos apresentam-se a frequências semelhantes às do composto **8**, excepto no caso dos prótons *meta* e *para* do novo grupo arilo que, neste caso, se encontram a frequências distintas, sendo um dobleto a 7.09 e um tripleto a 6.97 ppm, respectivamente, como se pode comprovar através do espectro de ^1H - ^1H COSY (Figura 39).

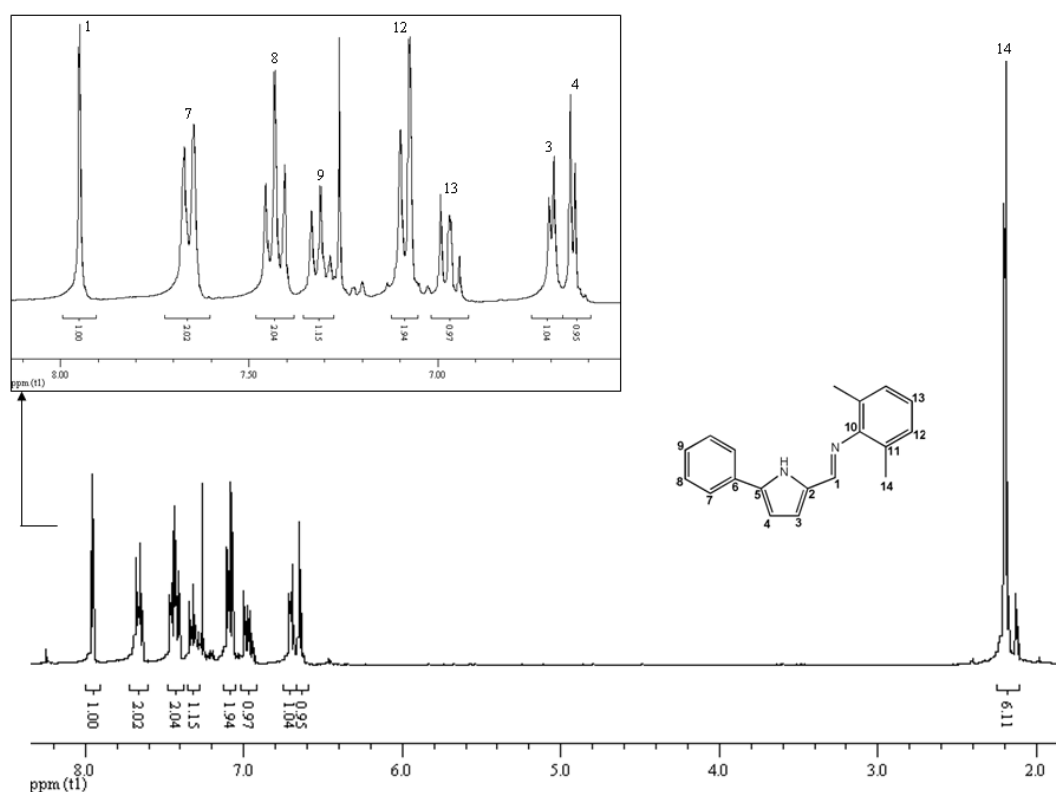


Figura 38 – Espectro de RMN ^1H de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, em CDCl_3

Os prótons H_3 e H_4 mantêm a mesma ordem com a introdução do “braço” formil ou formimino (compostos **5** e **8**, respectivamente) tal como é visível no espectro de ^1H - ^1H NOESY (Figura 40).

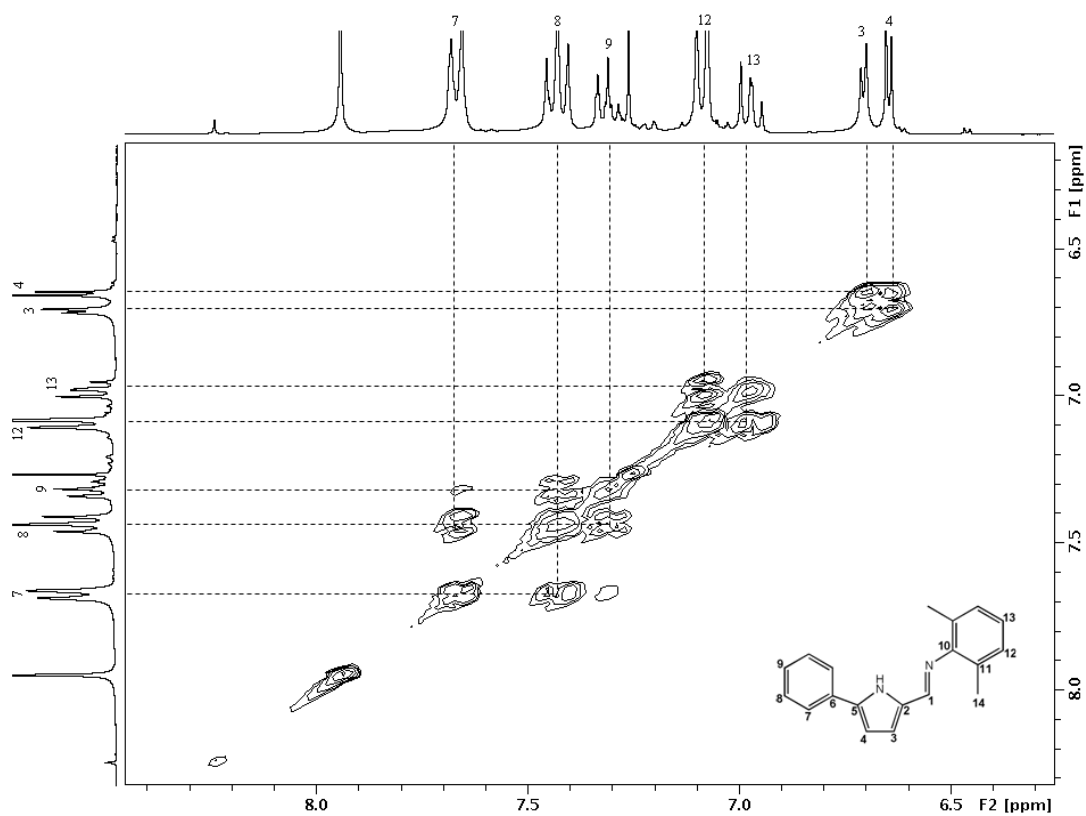


Figura 39 – Espectro de ¹H-¹H COSY de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, em CDCl₃

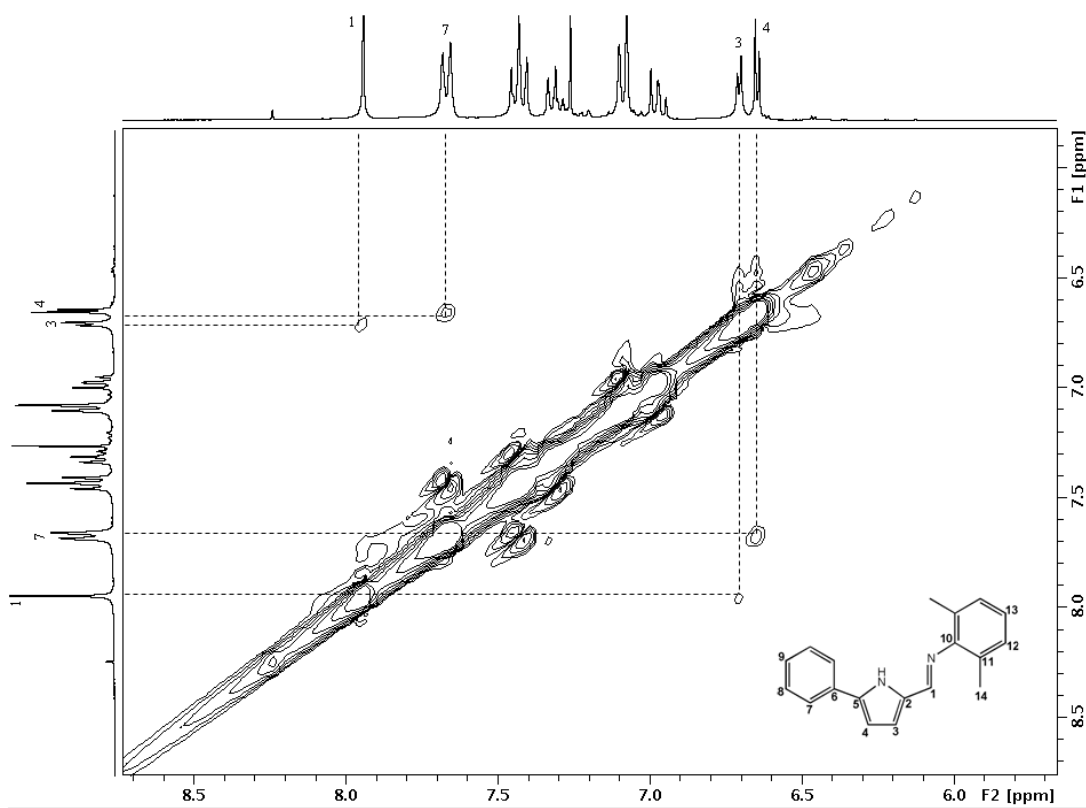


Figura 40 – Espectro de ¹H-¹H NOESY de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, em CDCl₃

Tal como no caso anterior, para além do espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 41), estudou-se esta nova molécula recorrendo também à experiência de HSQC (Figura 42), para fazer a atribuição das ressonâncias de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e sua relação com as ressonâncias de ^1H .

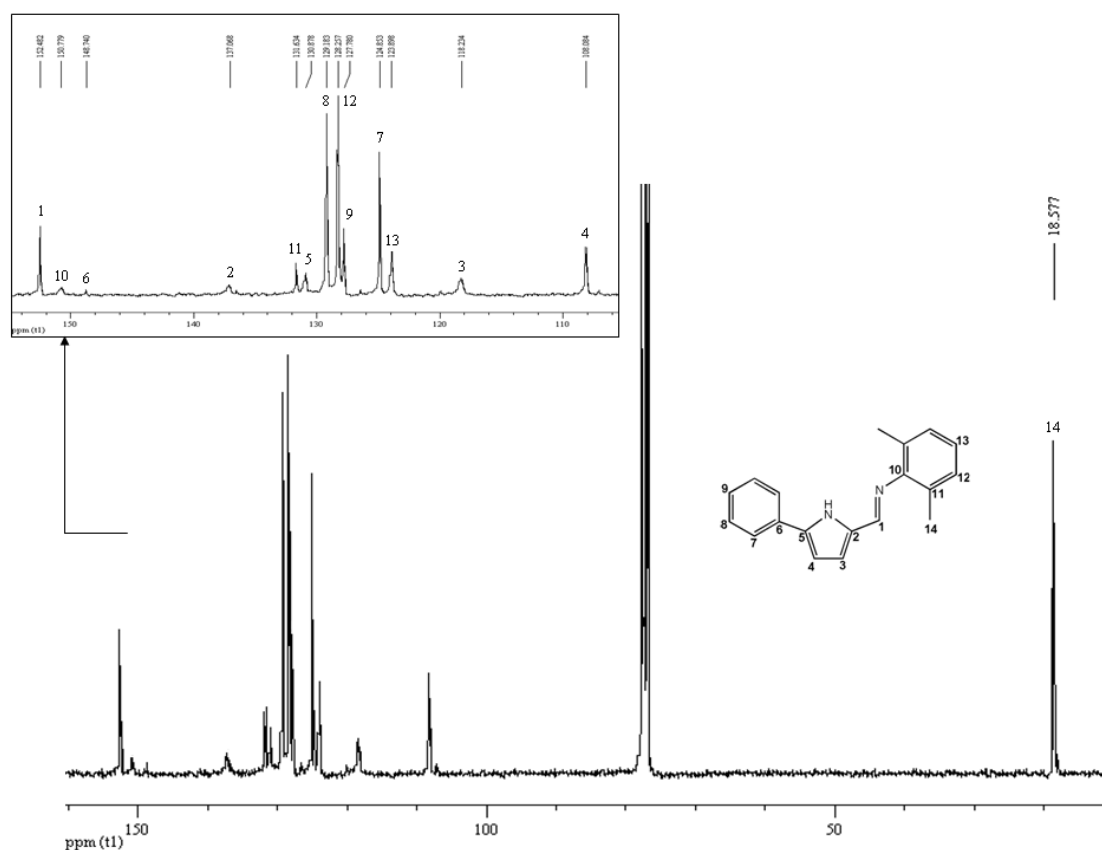


Figura 41 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, em CDCl_3

Também neste caso, os carbonos dos grupos substituintes metilo CH_3 são facilmente identificáveis a 18.58 ppm. A ligação imínica $\text{N}=\text{CH}$ tem o correspondente pico a 152.48 ppm e o $C_{\text{ipso}_{10}}$ a 150.78 ppm. A ordem das frequências dos restantes carbonos quaternários altera-se ligeiramente para C_{ipso_6} , C_2 , C_{11} e C_5 , bem como se verificam ligeiras alterações na ordem dos carbonos dos dois anéis aromáticos substituintes. Neste composto o carbono *meta* do grupo 2,6-dimetilfenilo (C_{12}) encontra-se a uma frequência superior, entre os carbonos *meta* e *para* do fenilo, mantendo-se os restantes na mesma ordem e às mesmas frequências do composto **8**.

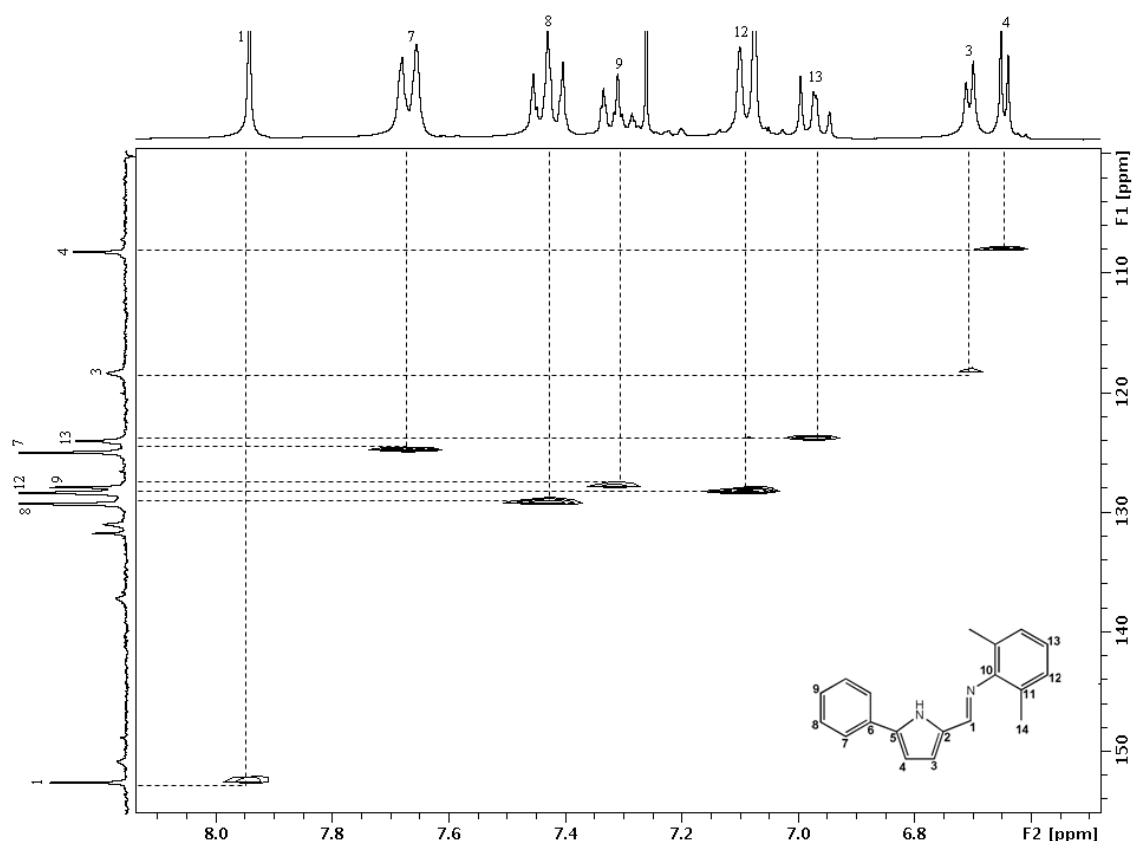


Figura 42 – Espectro de HSQC de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**, em CDCl₃

2.4.2.3. Caracterização por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Similarmente ao composto **8**, a análise elementar do 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9** apresenta um erro considerável (valores de CHN mais baixos) face aos valores teóricos esperados.

Assim, recorreu-se ainda à espectrometria de massa de alta resolução (EI) para comprovar a formação e pureza do precursor de ligando desejado.

Também neste caso o espectro de massa (Figura 43) corrobora a pureza do ligando obtido com a atribuição de dois sinais correspondentes ao pico do ião molecular [C₁₉H₁₈N₂]⁺ a *m/z* 274.14651. A *m/z* 259.12291 encontra-se o pico do fragmento [M – CH₃]⁺ e a *m/z* 243.09045 apresenta-se o pico do fragmento [M – CH₃ – CH₃ – H]⁺.

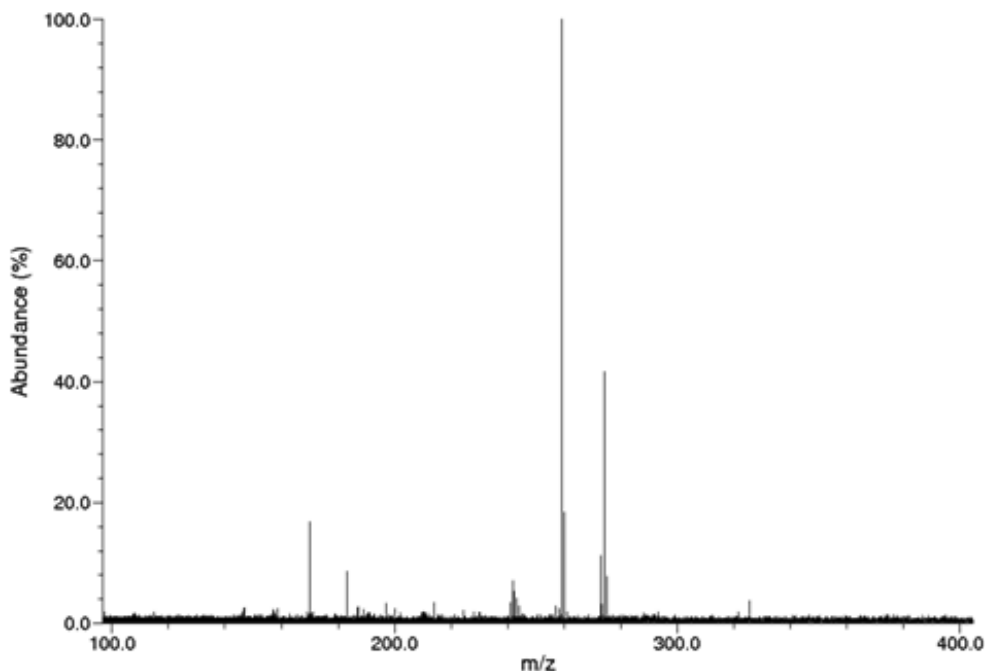


Figura 43 – Espectro de HRMS (EI) de 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **9**

Apesar de, neste caso, os resultados de difracção raios-X mostrarem na estrutura cristalina apenas o composto desejado (ver 2.4.2.1.), estando ausentes quaisquer solvatos, durante a realização de experiências preliminares da correspondente reacção de síntese obteve-se co-cristais deste produto contendo uma molécula de reagente, na proporção de 1:1, como se pode ver na Figura 44.

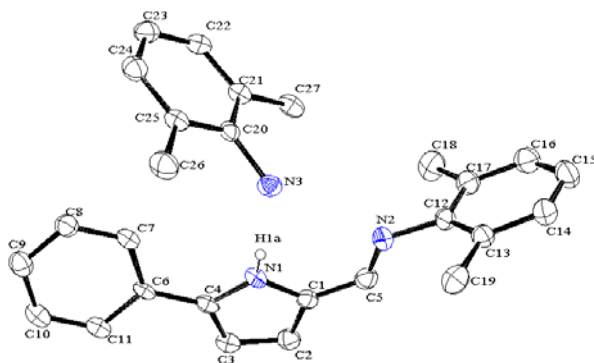


Figura 44 – Unidade assimétrica da estrutura cristalina do co-cristal obtido entre o composto **9** e o reagente 2,6-dimetilanilina **7**. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Nesta estrutura cristalina existem 2 ligações por pontes de hidrogénio do tipo N-H \cdots N, sendo N3-H3B \cdots N2 [N3-H3B \cdots N3=2.572 Å, N3-H3B \cdots N2=134.59°, N3-H3B= 1.009 Å e N3 \cdots N2= 3.358 Å] e N1-H1A \cdots N3 [N1-H1A \cdots N3=2.316 Å,

$N1-H1A \cdots N3 = 177.97^\circ$, $N1-H1A = 0.857 \text{ \AA}$ e $N1 \cdots N3 = 3.173 \text{ \AA}$] e uma ligação de Van der Waals do tipo $C-H \cdots \pi(C)$ entre cada um dos compostos do co-cristal (Figura 45). A estrutura do composto **9** não apresenta aqui grandes variações em relação à estrutura descrita em 2.4.2.1. De facto, os comprimentos e ângulos de ligação do iminopirrole neste co-cristal são em geral semelhantes aos de 2.4.2.1. notando-se distâncias ligeiramente superiores ($\Delta = 0.063 - 0.080 \text{ \AA}$). Por outro lado, regista-se uma diferença no ângulo diedro formado pelos planos dos anéis pirrole e fenilo, estando mais próximos da coplanaridade no caso do co-cristal, com um ângulo de 13.73° , em comparação com os $27.76/28.89^\circ$ da estrutura do cristal puro de **9**.

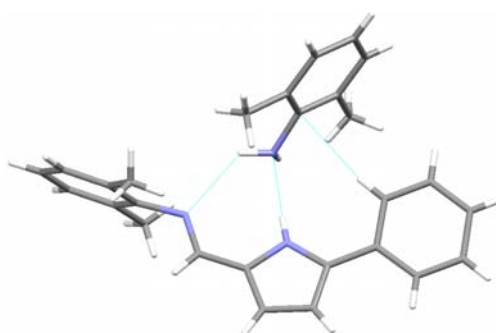


Figura 45 – Interações $C-H \cdots \pi(C)$ e $N-H \cdots N$ entre moléculas do co-cristal

Não existe outro tipo de interações entre as diversas moléculas, contudo a forma como estas emparelham gera uma estrutura compacta onde as moléculas de reagente ficam como que retidas, como se pode ver na Figura 46.

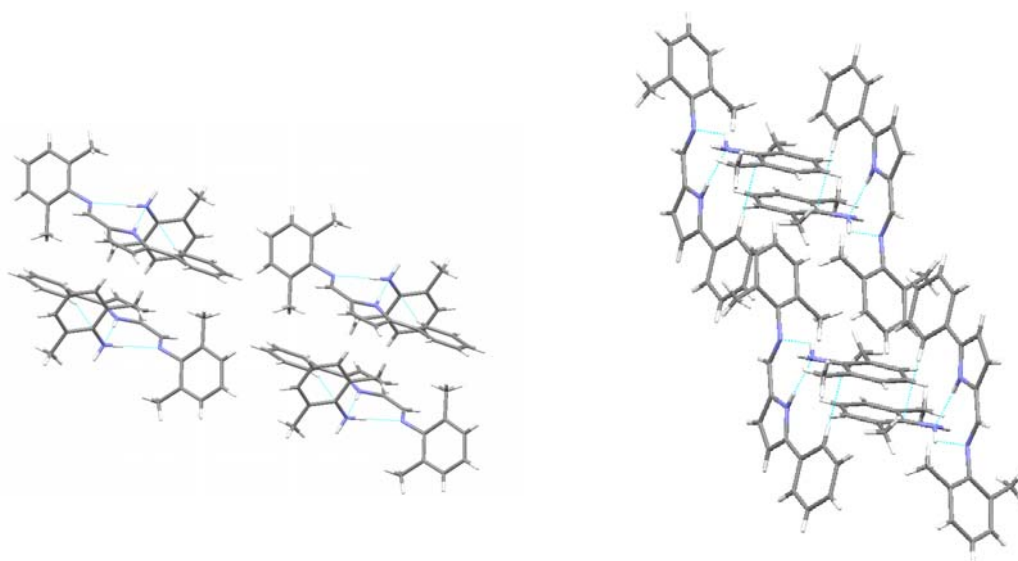


Figura 46 – Empacotamento da estrutura cristalina, segundo duas perspectivas

Assim, também neste caso o produto apresenta elevada afinidade para estabelecer ligações com moléculas circundantes. Consequentemente, pode pressupor-se que, durante a realização das análises elementares, tenha ocorrido absorção de água da humidade do ar, conduzindo a valores de teores de CHN inferiores aos esperados.

CAPÍTULO 3

TENTATIVA DE SÍNTESE DE NOVOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE Ni(II) CONTENDO LIGANDOS DO TIPO 2-ARILIMINO-5-FENILPIRROLILO

-
-
- 3.1. Tentativa de Síntese do Complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2N,N'-5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$
- 3.2. Tentativa de Síntese do Complexo $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2N,N'-5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$

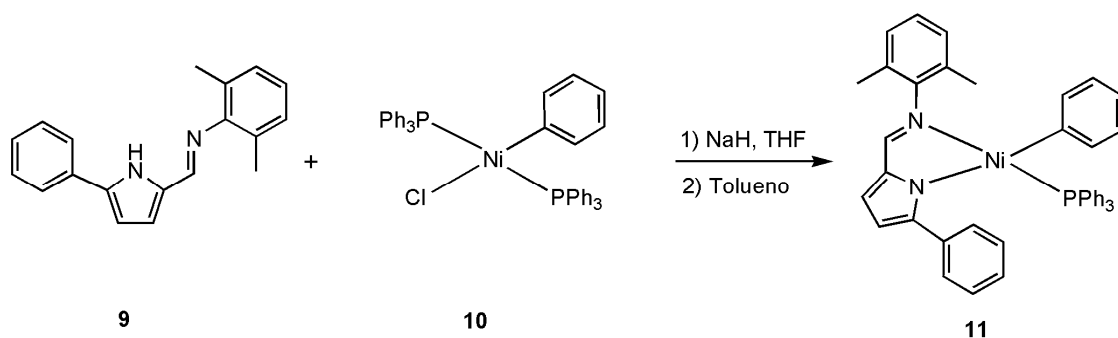
Após obtenção dos dois precursores de ligandos do tipo iminopirrolilo, fizeram-se reacções de síntese organometálica preliminares, na tentativa de obter os almejados complexos quadrangulares planos de níquel(II), contendo o correspondente ligando quelante iminopirrolilo, um ligando arilo e um ligando neutro PPh₃.

Os métodos empregues tiveram como base métodos sintéticos já aplicados pelo grupo de trabalho^{9,33} e um método da literatura,¹⁰ introduzindo-se pequenas modificações.

Contudo, devido a limitações de tempo, apenas se fez uma reacção para cada ligando e, conseqüentemente, as condições reaccionais e de isolamento não foram totalmente exploradas nem optimizadas. Desta forma, a maior parte dos resultados apresentados de seguida apenas poderão ser considerados como preliminares.

3.1. TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO [Ni(Ph){κ²N,N'-5-Ph-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-ME₂C₆H_{3}}}(PPh₃)

Assim, numa primeira tentativa, usou-se o precursor de ligando **9** e preparou-se o correspondente sal de sódio *in situ* fazendo a desprotonação do protão NH pirrólico com NaH em THF. Seguiu-se a adição directa de uma solução deste sal ao complexo de níquel(II) [NiCl(Ph)(PPh₃)₂] **10** (Esquema 24).



Esquema 24 – Tentativa de síntese *in situ* do complexo [Ni(Ph){κ²N,N'-5-Ph-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-ME₂C₆H_{3}}}(PPh₃)

A desprotonação *in situ* ocorreu com a libertação de gás e formação de espuma à superfície da mistura, indicativo da libertação de hidrogénio. A solução adquiriu cor castanha alaranjada e deixou-se em agitação por 3 h à temperatura ambiente. Evaporou-se o THF à securo e solubilizou-se o sal em tolueno para fazer a adição directa ao

complexo **10**. A adição foi feita a frio (-23 °C) e a reacção decorreu até atingir a temperatura ambiente. Os processos seguintes de evaporação, lavagem e extracção também foram feitos a frio, na ordem dos -5 °C, pois estes complexos tendem a ser instáveis nesta fase do processo. Após concentrar a solução, por redução de volume do solvente, fez-se dupla camada com hexano e deixou-se cristalizar a -20 °C. Houve formação de 2 tipos de cristais, sendo a maioria castanhos e alguns vermelhos. Isolou-se ambos e procedeu-se à sua análise por difracção de raios-X. Os cristais castanhos revelaram corresponder ao reagente **10**, cuja estrutura cristalina tinha já sido determinada,^{36,37} enquanto que os vermelhos eram os do produto desejado, $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2N,N'-5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$ **11**.

Reduziu-se o volume da solução filtrada por evaporação parcial do solvente e, após nova dupla camada, a uma temperatura de cristalização mais baixa, -80 °C, obteve-se 251 mg de um sólido castanho esverdeado.

3.1.1. Caracterização por Difracção de Raios-X

Apesar do produto **11** ser minoritário, este co-cristalizou com uma molécula de hexano, na proporção 2:1, como se pode ver na Figura 47.

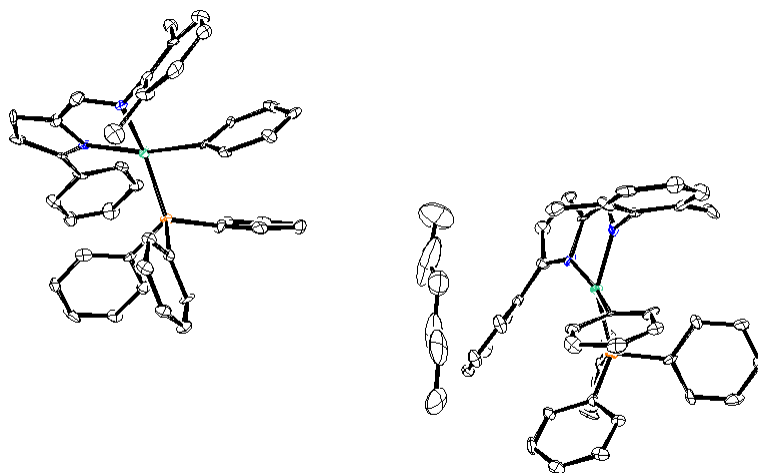


Figura 47 – Unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto **11**. Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Os cristais vermelhos foram lidos a uma temperatura de 150 K, com $R = 0.08$, tendo o composto cristalizado num sistema monoclinico, num grupo espacial $P2_1$, ($a = 10.3715(15)$ Å, $b = 33.585(5)$ Å, $c = 10.5727(17)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.572(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$;

$V = 3671.0(10) \text{ \AA}^3$). A estrutura molecular do composto **11** encontra-se representada na Figura 48 e os principais comprimentos e ângulos de ligação estão listados na Tabela 7.

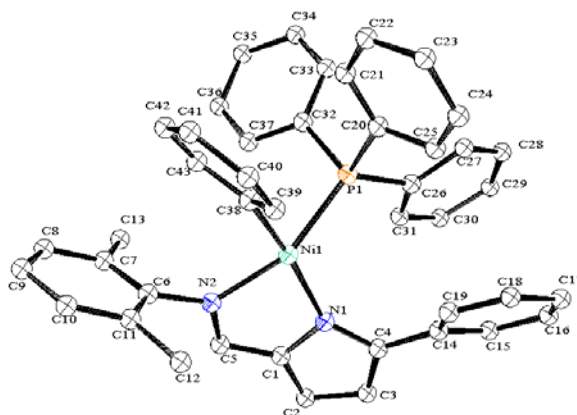


Figura 48 – Estrutura molecular do composto **11** (molécula A). Os elipsóides foram desenhados com uma probabilidade de 30%. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por motivos de clareza

Tabela 7 – Comprimentos e ângulos de ligação do complexo **11**

	Comprimento das ligações (Å)		Ângulos de ligação (°)		
	Molécula A	Molécula B	Molécula A	Molécula B	
Ni1-N1	1.933(10)	1.971(10)	Ni-N1-C1	111.6(8)	108.6(8)
N1-C1	1.392(16)	1.395(16)	N1-C1-C5	113.4(12)	116.0(12)
C1-C5	1.424(17)	1.381(19)	C1-C5-N2	117.3(12)	119.5(13)
C5-N2	1.293(16)	1.319(16)	C5-N2-Ni1	112.5(8)	109.6(9)
N2-Ni1	1.964(11)	1.984(10)	N2-Ni1-N1	82.7(4)	84.0(4)
N1-C4	1.382(16)	1.331(16)	C1-N1-C4	102.8(11)	107.7(11)
C4-C14	1.475(19)	1.448(18)	N1-C4-C14	120.7(12)	124.9(12)
N2-C6	1.437(15)	1.440(17)	C5-N2-C6	118.2(11)	120.7(11)
Ni1-C38	1.917(12)	1.888(12)	N2-Ni1-C38	93.5(5)	90.8(5)
Ni1-P1	2.1720(3)	2.1720(3)	C38-Ni1-P1	84.1(3)	84.9(3)
P1-C20	1.820(13)	1.861(13)	Ni1-P1-C20	117.2(4)	108.2(4)
P1-C26	1.852(13)	1.831(13)	Ni1-P1-C26	119.7(5)	121.2(4)
P1-C32	1.814(14)	1.823(13)	Ni1-P1-C32	107.7(4)	118.7(4)
C4-C3	1.384(19)	1.404(18)	P1-Ni1-N1	106.1(3)	106.2(3)
C3-C2	1.400(2)	1.374(19)	N2-Ni1-P1	152.1(3)	152.6(3)
C2-C1	1.400(2)	1.390(19)	N1-Ni1-C38	164.8(5)	164.7(5)

^a numeração dos átomos indicada apenas para a molécula A, sendo os valores apresentados para a molécula B correspondentes às ligações e ângulos análogos.

Comparando os comprimentos e os ângulos de ligação das estruturas A e B da unidade assimétrica de **11**, conclui-se que estas são semelhantes entre si.

O ligando iminopirrolilo coordenado de forma bidentada sofreu ligeiras alterações face à estrutura do respectivo precursor de ligando iminopirrole **9**. Uma das maiores

diferenças encontra-se nos ângulos formados na zona N1-C1-C5-N2. Enquanto o precursor de ligando **9** apresentava ângulos acima dos 120° (N1-C1-C5=125.58/123.96° e C1-C5-N2=125.70/123.95°, respectivamente para A e B), o ligando iminopirrolilo após coordenação ao átomo de níquel apresenta ângulos consideravelmente mais fechados de N1-C1-C5=113.4/116.0° e C1-C5-N2=117.3/119.5° (A/B). O ângulo em torno do azoto do anel pirrole C4-N1-C1 diminuiu de 109.25/109.26° para 102.8/107.7° no anel pirrolilo, com o conseqüente aumento dos ângulos adjacentes C1 e C4. Em termos de comprimentos de ligação, no anel pirrole há ligeiros aumentos ou diminuições nas ligações, que globalmente se compensam. No caso da ligação imínica C5-N2, o ângulo C5-N2-C_{ipso} aumenta ligeiramente de 116.78/115.42° para 118.2/120.7° e o comprimento da ligação aumenta de 1.277/1.279 Å para 1.293/1.319 Å, respectivamente para os anéis pirrole de **9** e pirrolilo de **11**. Estas ligeiras diferenças no comprimento das ligações C=N são indicativas de que há alguma retrodoação π das orbitais preenchidas do centro metálico para a orbital π^* C=N.

No caso da molécula A, há uma ligeira distorção do anel pirrolilo, com uma distância máxima dos seus átomos ao seu plano médio de 0.022 Å, ao contrário da molécula B que apresenta como valor máximo um desvio de 0.005 Å, valor muito próximo dos 0.003/0.008 Å observados nos precursor **9**. É no átomo de carbono da ligação imínica, C5, que se observa a maior diferença, com distâncias acima dos 0.200 Å (0.232 Å para A e 0.213 Å para B), ao contrário dos correspondentes desvios observados no precursor de ligando **9** de 0.109 e 0.047 Å. Os ângulos diedros formados entre os planos dos anéis pirrolilo e 2,6-dimetilfenilo são semelhantes aos observados em **9** (74.70°, no caso da molécula A, e 75.77°, no caso da B, face aos 70.6 e 81.8° observados em **9**). O anel substituinte 5-fenilo apresenta ângulos diedro de 36.05 e 34.23° em relação ao anel pirrolilo, cerca de 6° acima do observado para o precursor **9** (27.76 e 28.89°), provavelmente devido a uma maior proximidade da PPh₃ coordenada.

Considerando o plano criado pelos os átomos N1-Ni1-N2 da molécula A, os átomos C1-C3 do anel pirrolilo do ligando e o átomo C5 da ligação imínica encontram-se todos acima desse plano, com desvios compreendidas entre 0.114 e 0.415 Å, e o átomo C4 encontra-se 0.158 Å abaixo. Os restantes átomos coordenantes do complexo desviam-se consideravelmente desse plano: 0.951 Å para o átomo de fósforo e 0.487 Å para o C_{ipso} do fenilo. De forma análoga, na molécula B, os átomos acima referidos apresentam

desvios entre 0.122 e 0.389 Å no caso dos átomos de carbono, 0.916 Å para o átomo de fósforo e 0.470 Å para o C_{ipso} do fenilo.

O ligando fenilo coordenado ao átomo de Ni apresenta ângulos diedro acentuados (ca. 66.12° e 72.77°, para as moléculas A e B, respectivamente) face ao plano do ligando iminopirrolilo. Por outro lado, os ângulos diedros entre os planos formados pelos átomos C38-Ni1-P1 e N1-Ni1-N2 são de 32.05 e 30.67°, para as moléculas A e B, respectivamente, mostram que a geometria em torno do átomo de níquel apresenta uma acentuada distorção tetraédrica em relação à esperada geometria quadrangular plana típica deste género de complexos de Ni(II). Com efeito, Li *et al.*¹⁰ prepararam o complexo [Ni(Ph){κ²N,N'-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃}(PPh₃)] (**A**), apenas diferindo do presente complexo **11** pelo anel pirrole não ter a posição 5 substituída por um anel Ph. Simultaneamente, foi sintetizado no nosso laboratório o complexo [Ni(Ph){κ²N,N'-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,4,6-Me₃C₆H₃}(PPh₃)]⁹ (**B**), também não contendo o substituinte 5-fenilo e possuindo o grupo mesitilo como substituinte do azoto imínico. Em ambos os casos, a geometria é quadrangular plana, encontrando-se o grupo arilimino, de maior volume, em posição *trans* em relação ao ligando PPh₃ e, consequentemente, o ligando fenilo ocupando uma posição *trans* em relação ao anel pirrolilo. Esta disposição origina ângulos diedros de 17.55 e 13.48° entre os planos definidos por N1-Ni1-N2 e P1-Ni1-C_{ipso}, respectivamente, que corresponde a distorções tetraédricas normais em complexos quadrangulares planos relativamente desimpedido estereoquimicamente. No caso do complexo **11** as posições *trans* entre os grupos mencionados acima mantêm-se, mas a inclusão de um substituinte fenilo na posição 5 do anel pirrolilo cria um elevado impedimento estereoquímico na zona de coordenação da PPh₃, que já por si é volumosa. Tal facto, aumenta o ângulo formado entre N1-Ni1-P1 em 6 a 8° face aos complexos anteriores (106.1/106.2° **11**, 100.1° **A**, 98.8° **B**) e consequentemente diminui o ângulo adjacente P1-Ni1-C_{ipso} (84.1/84.9° **11**, 85.7° **A**, 88.1° **B**). O comprimento da ligação Ni-P aumenta do valor típico de 2.148 Å dos complexos **A** e **B** para 2.172 Å e a conjugação de todos estes parâmetros distorce a posição de coordenação da fosfina. Deste modo, como foi referido acima, a distorção tetraédrica aumenta significativamente para 32.1/30.7°, originando assim um complexo com uma das geometrias quadrangulares planas mais distorcidas em relação aos dados conhecidos na literatura.

Uma pesquisa efectuada numa base de dados cristalográficos,³⁸ procurando estruturas de complexos de Ni(II) contendo um ligando bidentado mononegativo com átomos doadores de azoto, um ligando fosfina e um ligando alquilo ou arilo, revelou que os ângulos diedro entre os planos formados pelos átomos C-Ni-P e N-Ni-N variam normalmente entre 3.94 e 17.55°, havendo apenas um caso em que aquele ângulo diedro é superior aos aqui encontrados para o complexo **11** (32.05 e 30.67°). Trata-se do complexo de Ni(II) contendo um ligando α -iminocarboxamidato, [Ni(CH₂Ph){ κ^2 N,N'-2,6-*i*Pr₂C₆H₃-N=C(Me)C(=O)-N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃}(PMe₃)], que tem uma distorção bastante elevada de 42.16°.³⁹

Em termos de interacções intermoleculares, estabelecem-se várias em redor de cada molécula. A molécula A interage com 6 moléculas distintas, sendo uma a molécula do solvato hexano, e existindo um total de 9 interacções. Já a molécula B tem 10 interacções com 5 moléculas diferentes, mas sem que nenhuma seja uma molécula de solvato. As interacções são maioritariamente do tipo C-H \cdots π (C) existindo ainda algumas H \cdots H. As interacções das duas moléculas da unidade assimétrica são praticamente análogas, exceptuando a interacção H \cdots H da molécula A com o solvato e duas interacções C65-H65 \cdots π (C83) entre moléculas B (Figura 49).

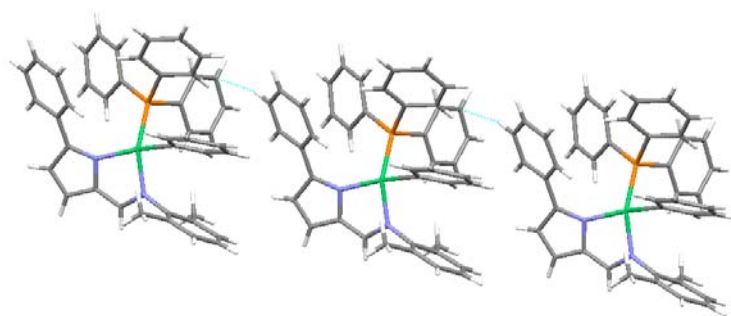


Figura 49 – Interacções C-H \cdots π (C) existentes apenas nas moléculas B da estrutura cristalina do complexo **11**

Em ambas estabelecem-se ainda 4 ligações C-H \cdots π (C) (as quais se repetem 2 a 2) para moléculas do tipo A-A e do tipo B-B (Figura 50).

Assim, como se pode ver pela Figura 51, no caso das moléculas B, estas organizam-se linearmente segundo duas perspectivas, entre um fenilo da PPh₃ de uma molécula e os dois substituintes do ligando doutra e assim sucessivamente.

Por fim estabelecem-se ainda duas ligações H \cdots H e duas ligações C-H \cdots π (C) entre moléculas A e B, as quais estão representadas na Figura 52.

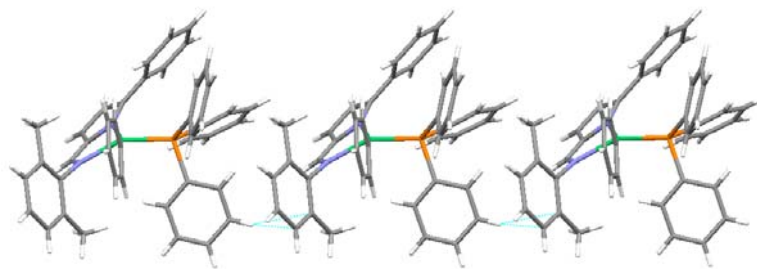


Figura 50 – Interações C-H... π (C) sentidas por moléculas A e B do complexo **11**

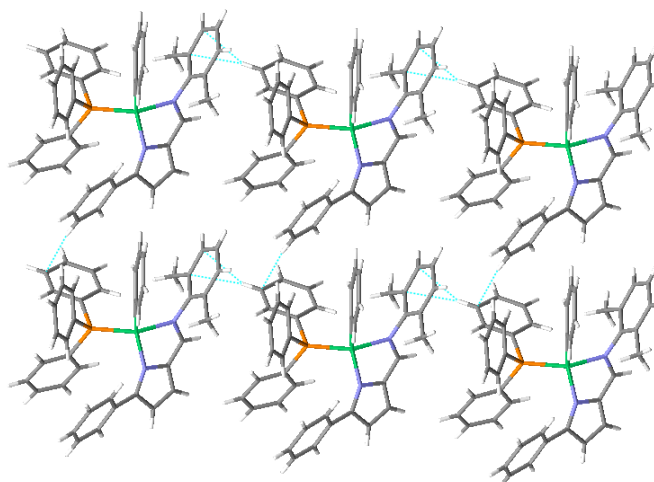


Figura 51 – Parte da disposição espacial das moléculas B de **11**

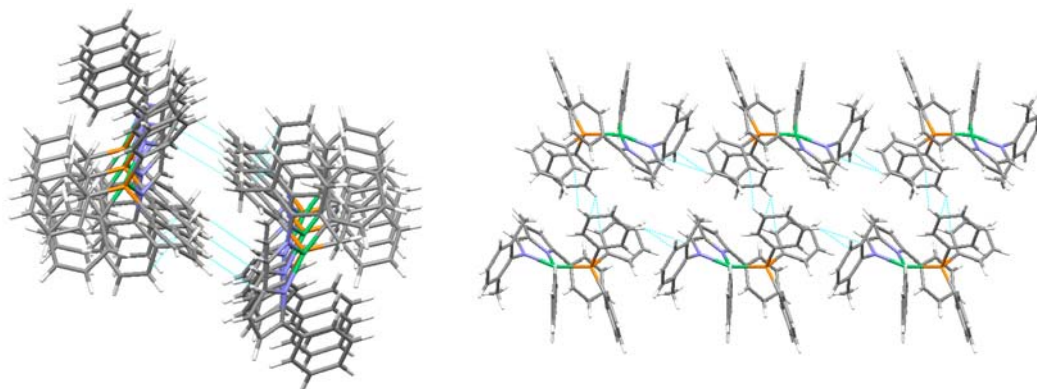


Figura 52 – Interações H...H e C-H... π (C) entre moléculas A e B de **11**, vistas segundo os eixos a^* (esquerda) e segundo c (direita)

Como foi referido atrás, as moléculas de solvente ficam retidas na estrutura apenas por uma ligação H...H com a molécula A, como se pode observar na Figura 53, na qual estão representadas as interações globais para uma molécula A.

A rede cristalina global pode ser observada na Figura 54.

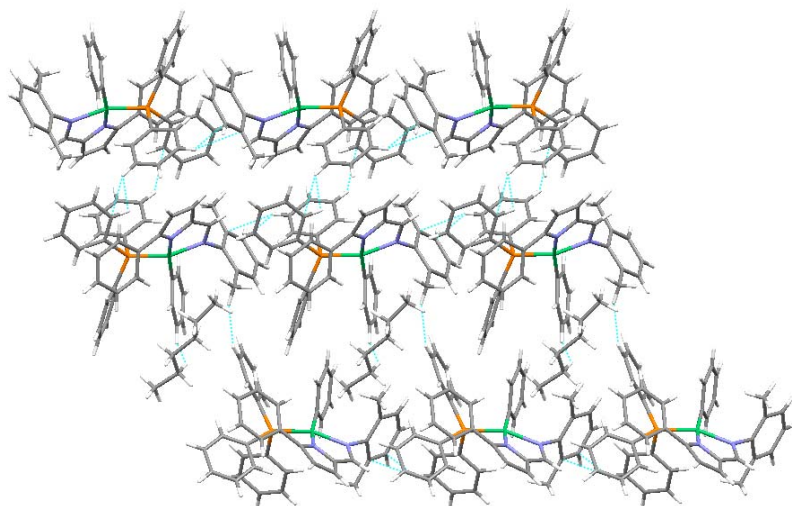


Figura 53 – Interações totais para moléculas A de **11**, visto segundo o eixo *c*

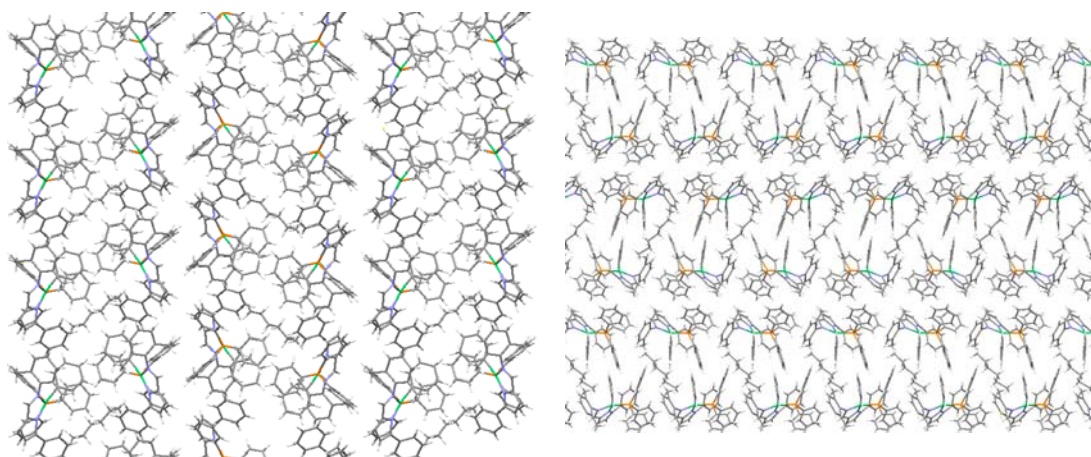


Figura 54 – Empacotamento da estrutura cristalina do complexo **11** visto segundo os eixos *a* (esquerda) e *c* (direita)

3.2. TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Ni}(\text{PH})\{\text{K}^2\text{N},\text{N}'\text{-5-PH-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{PR}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$

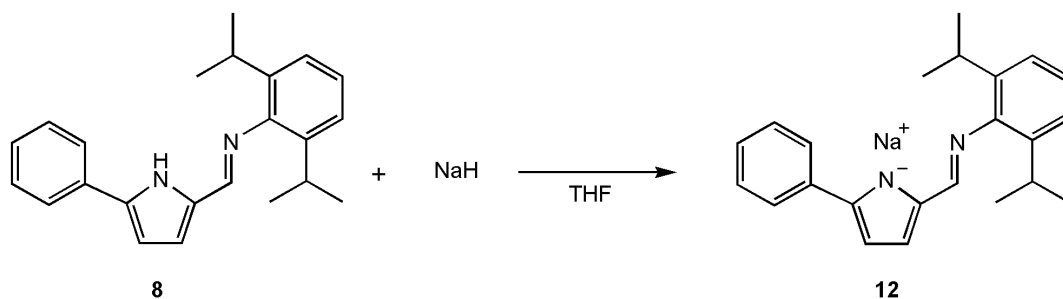
Uma vez que a reacção anterior deu origem a uma mistura de produtos com baixo rendimento, sendo maioritário o reagente de partida $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$, colocou-se a questão da desprotonação poder ter decorrido de forma essencialmente ineficaz na eventualidade da existência de água no meio reaccional (proveniente do precursor de ligando), tendo-se formado *in situ* apenas uma pequena quantidade do sal de sódio do precursor de ligando **9**.

Assim, para contornar esta possível dificuldade, optou-se por fazer o processo em dois passos, sendo o primeiro correspondente ao isolamento e caracterização do sal de sódio do precursor de ligando **8**, e o segundo à reacção de complexação entre este e o reagente $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$.

3.2.1 Síntese do Sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$

Tal como anteriormente, desprotonou-se o precursor de ligando **8**, com excesso de hidreto de sódio, em THF, à temperatura ambiente (Esquema 25). Observou-se a libertação de hidrogénio à superfície e deixou-se a reacção correr durante 90 minutos.

No final da reacção separou-se o produto do excesso de NaH, evaporou-se o solvente, lavou-se com hexano e extraiu-se com éter dietílico. Removeu-se o solvente por evaporação e obteve-se uma espuma castanho-clara, que deu lugar a um pó fino e solto da mesma cor de $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12** com um rendimento de 80%. Tentativas de recristalização em hexano a baixa temperatura (desde -20 a -80 °C) foram infrutíferas.



Esquema 25 – Síntese do sal de sódio $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$

3.2.1.1. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear

A análise por RMN do sal **12** prova que efectivamente ocorreu desprotonação com a formação do produto desejado.

Numa primeira análise, em CDCl_3 , não foi possível distinguir os picos na zona dos aromáticos por estarem muito sobrepostos. Assim, usou-se CD_3CN e neste solvente a distinção entre picos é visível tanto no espectro de ^1H como no de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figuras 55 e 57, respectivamente.

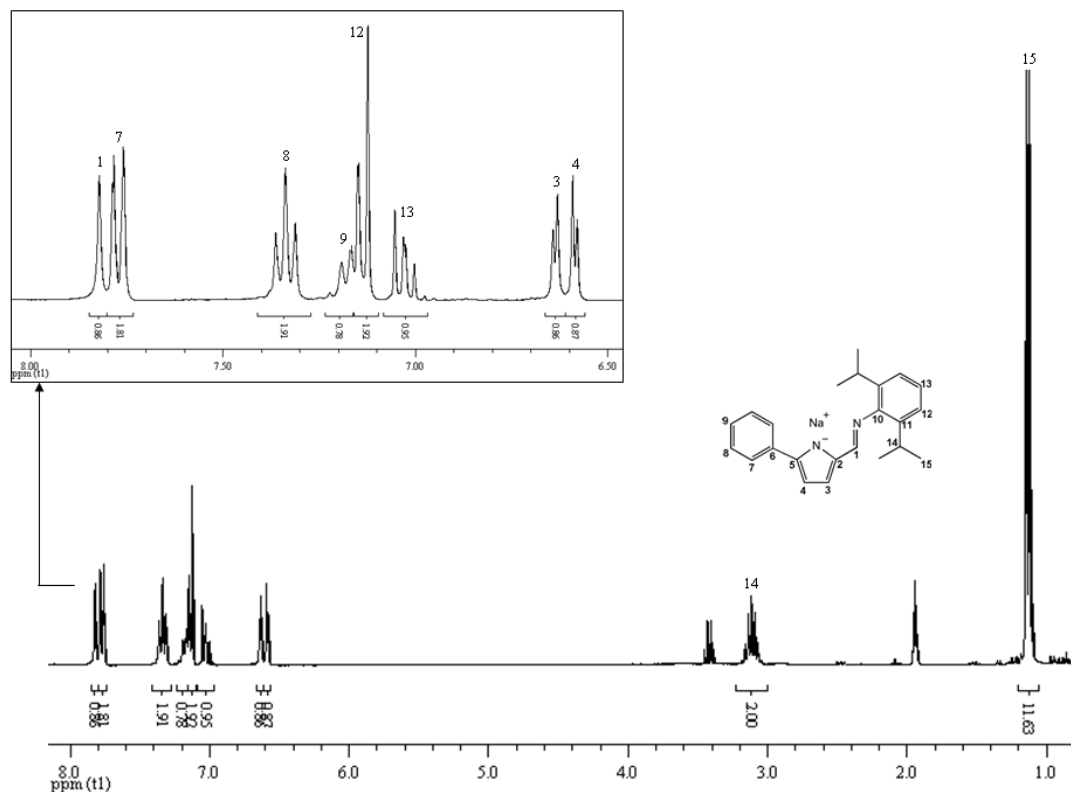


Figura 55 – Espectro de RMN ^1H do sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12**, em CD_3CN

Apesar da mudança de solvente, não se registaram alterações na ordem das ressonâncias em relação ao espectro do precursor **8**, sendo as frequências praticamente idênticas. As duas maiores diferenças residem no facto de, neste caso, os picos dos prótons arilo estarem a frequências distintas e não sobrepostos como no caso anterior, ocorrendo uma ligeira sobreposição entre os picos correspondentes ao próton *para* do grupo 5-fenilo e *meta* do grupo 2,6-*i*Pr₂C₆H₃. Através de uma experiência de ^1H - ^1H COSY é possível distingui-los pela correlação existente entre cada um destes prótons e os prótons a eles acoplados a 3 ligações (Figura 56).

No espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, não foi possível identificar todos os carbonos quaternários do sal, provavelmente devido à baixa concentração da amostra. Os restantes carbonos e a correlação com os prótons foram atribuídos através de uma experiência de HSQC (Figura 58). Também não se registou qualquer alteração na ordem das ressonâncias visíveis e os desvios químicos são praticamente os mesmos dos do precursor **8**.

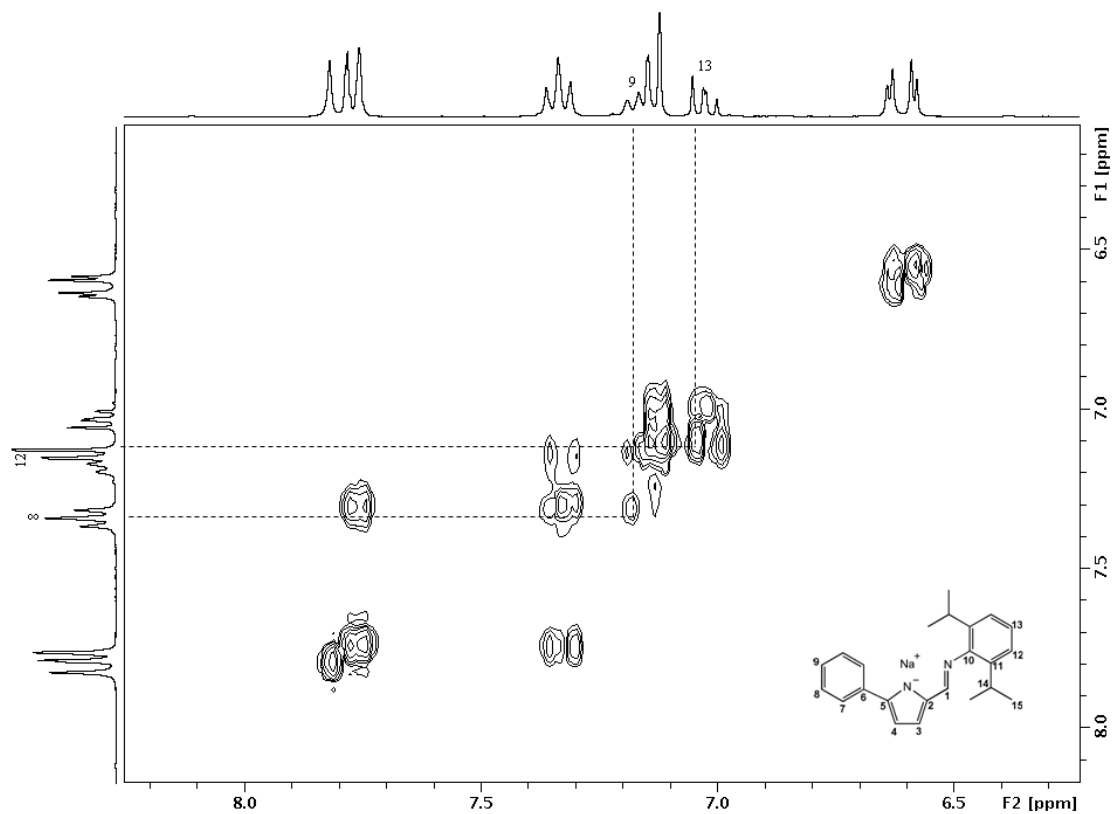


Figura 56 – Espectro de ^1H - ^1H COSY do sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12**, em CD_3CN

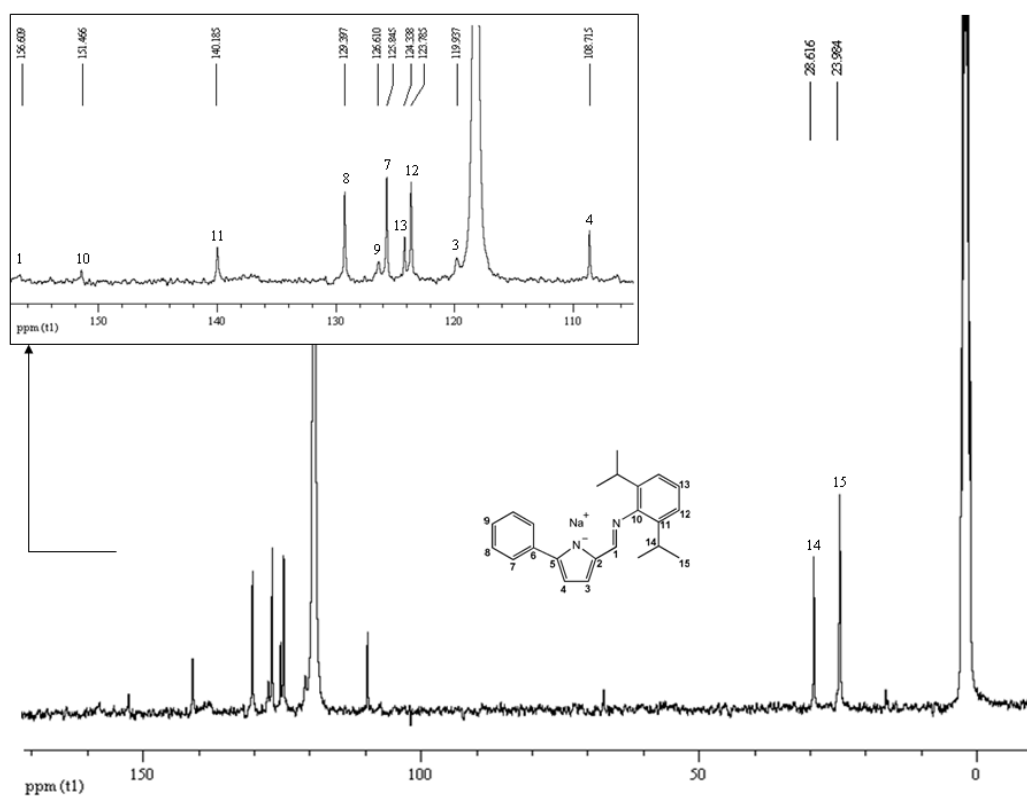


Figura 57 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12**, em CD_3CN

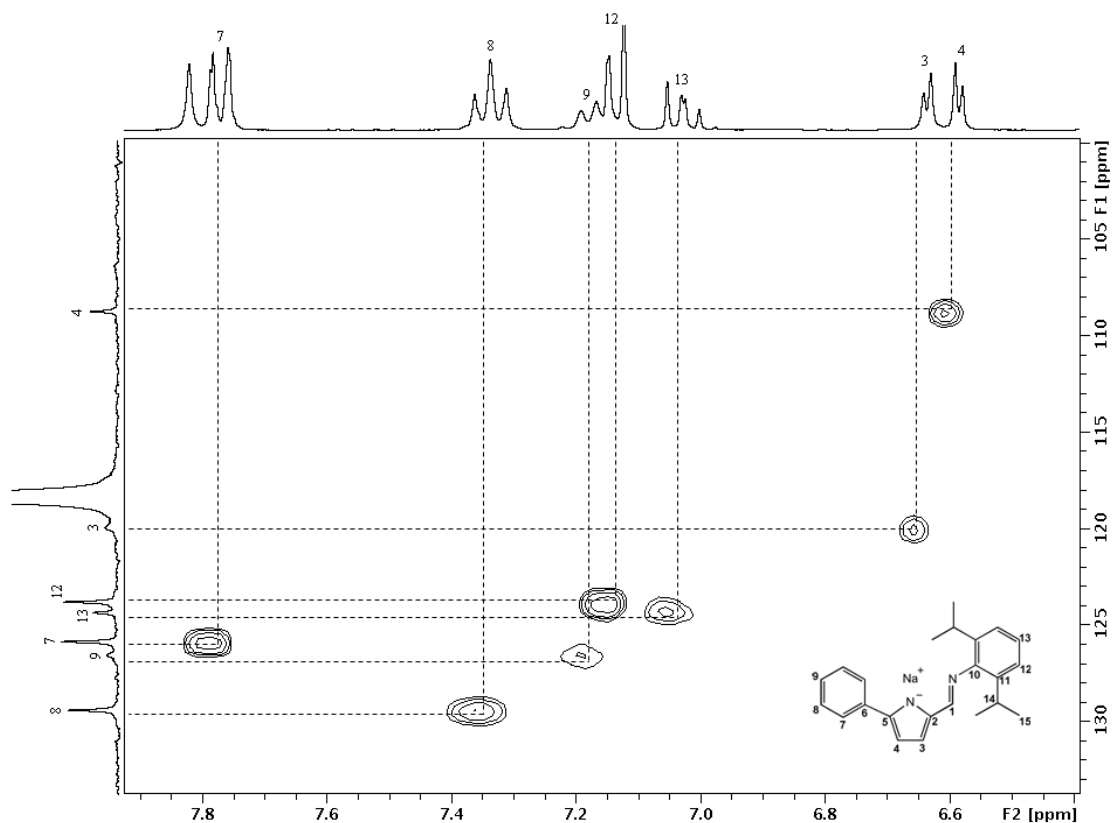


Figura 58 – Espectro de HSQC do sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12**, em CD_3CN

Uma vez que esta molécula apresenta sódio na sua constituição, traçou-se o espectro de RMN de ^{23}Na , Figura 59, onde se pode observar a presença deste ião na solução.

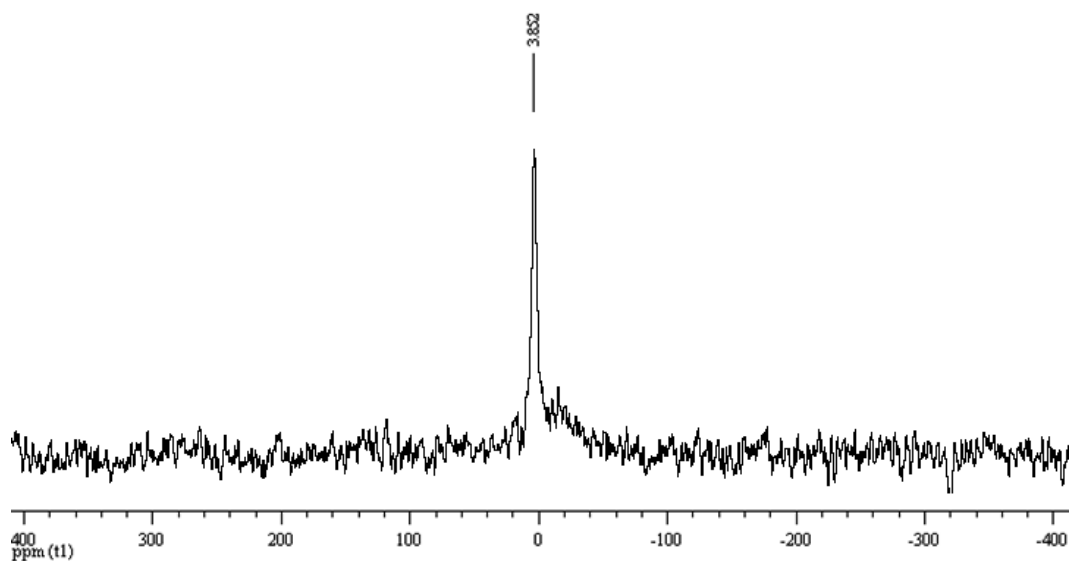


Figura 59 – Espectro de RMN ^{23}Na do sal $\text{Na}[5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]$ **12**, em CD_3CN

ressonâncias entre 150 e -250 ppm, mesmo que alargadas, o que não significa que não exista fosfina coordenada a uma espécie paramagnética de níquel.

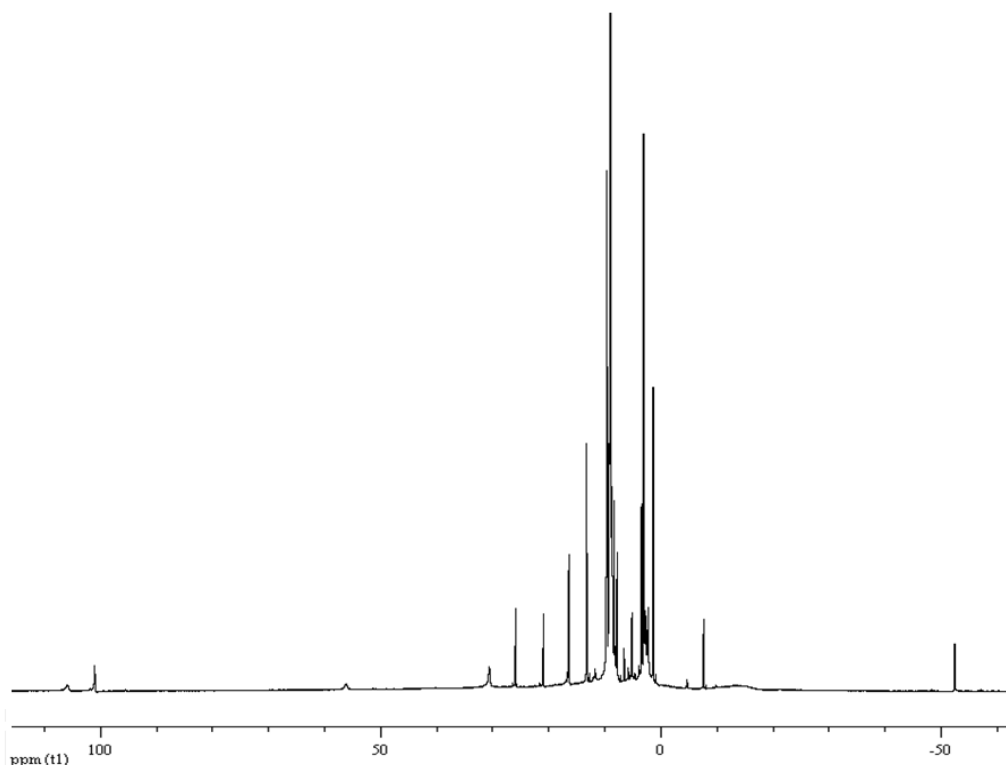


Figura 60 – Espectro de RMN ^1H do produto isolado, onde presumivelmente constará o complexo **13**, em C_6D_6

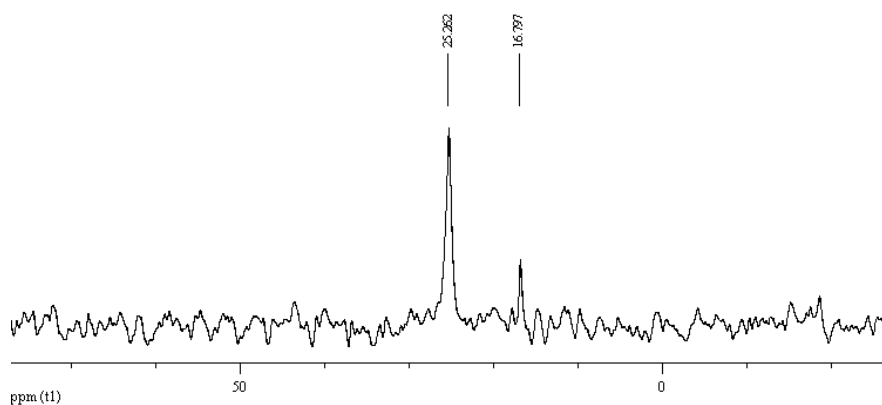


Figura 61 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto isolado, onde presumivelmente constará o complexo **13**, em C_6D_6

A análise elementar CHN do complexo **13** apresenta valores com um teor em carbono algo inferior ao valor esperado para esta formulação, o que pode ser atribuído à instabilidade deste tipo de complexos ao ar (as amostras não são analisadas em

atmosfera de azoto), e/ou também devido à presença de impurezas. Uma possibilidade é que não se tenha formado o complexo desejado, eventualmente devido a que o tratamento da mistura reaccional não tenha sido efectuado a temperaturas suficientemente baixas, tendo ocorrido a cisão homolítica da ligação Ni-Ph. Com a saída do radical fenilo, e a consequente redução do centro metálico a Ni(I), pode ter-se formado o composto trigonal plano contendo o ligando bidentado e a trifenilfosfina, $[\text{Ni}\{\kappa^2N,N'-5\text{-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{(PPh}_3\text{)}]$. Este composto é necessariamente paramagnético, o que está de acordo com o espectro de RMN e a análise elementar é compatível com uma mistura do complexo **13** e o complexo de Ni(I), sendo a presença deste maioritária.

Esta discussão tem carácter algo especulativo, tendo que repetir-se as reacções e o isolamento dos produtos descritos neste capítulo em condições mais adequadas.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES GERAIS

Após realização de todo o trabalho experimental e posterior análise e discussão dos resultados obtidos salientam-se algumas conclusões importantes:

- O 2-fenilpirrole pode ser sintetizado a partir da desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina por um método catalítico muito eficiente, usando catalisadores de paládio suportado (Pd/carvão activado ou Pd/alumina activada) usando percentagens molares na ordem dos 1% e 0.4%.
- Em ambos os casos a reacção não apresenta produtos secundários e em condições controladas de tempo é possível obter um produto puro que dispensa purificação posterior.
- É possível fazer o “scale-up” da reacção anterior para uma escala de 0.1 mol sem perdas de rendimento.
- A inserção dum novo grupo substituinte na restante posição adjacente ao azoto do anel de pirrole em condições de acilação de Vilsmeier-Haack origina o 2-formil-5-fenilpirrole puro com 96% de rendimento.
- A estrutura de raios-X deste composto mostra uma estrutura com uma conformação praticamente planar, com um ângulo diedro entre os planos dos anéis de 11.14°.
- A reacção de condensação de 2-formil-5-fenilpirrole com anilinas volumosas gera dois novos precursores de ligandos do tipo 2-imino-5-fenilpirrolilo. A presença do substituinte fenilo pressupõe a necessidade de condições experimentais mais drásticas em relação a reacções semelhantes com o 2-formilpirrole, tendo de se realizar a reacção a temperaturas *ca.* 120 °C para se obter rendimentos na ordem dos 50-60%.
- A introdução do substituinte fenilo na posição 5 do anel de 2-formilpirrole impossibilita a formação de dímeros por pontes de hidrogénio intermoleculares complementares entre o NH pirrólico e o azoto imínico ($\text{N-H}\cdots\text{N}(\text{Ar})=\text{C}$) quando os grupos substituintes da imina são muito volumosos, tal como no caso do 2,6-diisopropilfenil, apresentando estas moléculas grande afinidade para captação de

moléculas mais pequenas (*e.g.* água, amina) que permitam a criação de pontes de hidrogénio e conseqüente cristalização.

- A dimerização do 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole apresenta-se como um caso limite no estabelecimento de pontes de hidrogénio intermoleculares complementares, com um ângulo diedro entre os planos dos anéis pirrole e fenilo bastante superior aos anteriormente observados (na ordem dos 28-29°) e com o grupo fenilo dum molécula e o arilo da molécula adjacente a terem uma relação muito próxima do empilhamento. Este caso contrasta com a coplanaridade observada no dímero da molécula análoga não substituída de 2-(2,4,6-trimetilfenil)acetiminopirrole (ângulo diedro entre fragmentos iminopirrole do dímero de 0° ao contrário dos 58.16° deste caso).
- Tentativas preliminares de síntese de complexos quadrangulares planos de níquel(II), contendo os ligandos quelantes iminopirrolilo, um ligando arilo e um ligando neutro PPh₃, seguindo os métodos anteriormente aplicados pelo grupo de investigação, resultaram em misturas de produtos.
- No caso do complexo com o ligando 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole, a reacção resultou na formação do complexo desejado, [Ni(Ph){κ²N,N'-5-Ph-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-Me₂C₆H₃}(PPh₃)] (**11**), como produto minoritário, sendo o reagente de partida [NiCl(Ph)(PPh₃)₂] a fracção maioritariamente isolada.
- O cristal do complexo **11** apresenta uma acentuada distorção tetraédrica em relação à esperada geometria quadrangular plana típica deste género de complexos de Ni(II). Complexos idênticos, que diferem pela ausência de substituição na posição 5 do anel de pirrole, apresentam distorções bastante menores, típicas das observadas em complexos de geometria quadrangular plana, por não apresentarem o impedimento estereoquímico do substituinte fenilo.
- Na tentativa de sintetizar o complexo contendo o ligando 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole, [Ni(Ph){κ²N,N'-5-Ph-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃}(PPh₃)] (**13**), optou-se por isolar primeiramente o correspondente sal de sódio. Para este efeito, procedeu-se à desprotonação do precursor de ligando,

tendo-se obtido o referido sal com um rendimento de 80%. Contudo, a reacção de complexação originou pelo menos uma espécie paramagnética, detectável no espectro de RMN ^1H e, de acordo com o espectro de RMN ^{31}P , duas espécies diamagnéticas contendo PPh_3 coordenada, sendo o complexo desejado presumivelmente a maioritária destas.

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

-
-
- 5.1. Generalidades
 - 5.2. Técnicas de Caracterização
 - 5.3. Sínteses de Compostos Orgânicos
 - 5.4. Tentativas de Síntese de Compostos Organometálicos

5.1. GENERALIDADES

Todas as manipulações de materiais sensíveis ao ar e/ou misturas foram feitas sob atmosfera inerte usando uma linha dual vácuo/azoto e técnicas standard utilizando tubos de Schlenk. O azoto gasoso foi fornecido em cilindros pela Air Liquide e purificados pela passagem através de peneiros moleculares 4Å. Os solventes e as soluções foram transferidos usando pressão positiva de azoto através de cânulas de aço inoxidável e as misturas foram filtradas de forma semelhante usando cânulas modificadas que podem ser munidas com filtros de disco de fibra de vidro.

Os solventes deuterados foram secos por armazenamentos sob peneiros moleculares 4Å, tendo sido desgaseificados através de 3 ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento (“freeze-pump-thaw”).

Todos os solventes foram pré-secos com peneiros moleculares de 4Å activados e posteriormente destilados.

Nos casos do éter dietílico, do tetra-hidrofurano (THF), do tolueno e do xileno, a destilação ocorreu em atmosfera de azoto, usando sódio/benzofenona como agente secante. Já no caso do *n*-hexano e do diclorometano, a destilação também ocorreu em atmosfera de azoto, mas usando hidreto de cálcio.

Os catalisadores Pd/carvão activado-10% (Merck, Acrös e Fluka) e Pd/alumina activada-10% (Fluka) foram usados sem tratamento adicional.

O complexo $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ estava disponível no laboratório, tendo sido preparado (pelo Doutor Lidong Li) de acordo com a literatura.³⁶

Reagentes como a dimetilformamida (DMF), o oxicloreto de fósforo, a 2,6-diisopropilanilina e a 2,6-dimetilanilina foram destilados “trap-to-trap”.

Os restantes reagentes empregues nas sínteses orgânicas foram usados sem tratamento adicional.

5.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As experiências de RMN foram realizadas usando um espectrómetro Bruker Avance III 300 (^1H , 300.130 MHz; ^{13}C , 75.468 MHz; ^{31}P , 121.495 MHz; ^{23}Na , 79.390 MHz) ou

um espectrómetro Bruker Avance III 400 (^1H , 400.130 MHz; ^{13}C , 100.613 MHz; ^{31}P , 161.976 MHz; ^{23}Na , 105.842 MHz), utilizando como referência interna as ressonâncias residuais, respectivamente, de protão (^1H) e de carbono (^{13}C) do solvente usado relativamente ao tetrametilsilano ($\delta=0$). Os espectros de ^{31}P e ^{23}Na foram referenciados externamente em relação ao H_3PO_4 85% ($\delta=0$) e a uma solução aquosa de NaCl 1M ($\delta=0$), respectivamente. Todas as experiências foram realizadas a uma temperatura média ambiente de 22 °C.

As ressonâncias são caracterizadas pelos seus desvios químicos (δ), expressos em ppm, e pelas suas constantes de acoplamento (J), dadas em Hz. A multiplicidade das ressonâncias é abreviada da forma que se segue: singuleto (s), dobleto (d), tripleto (t), quadrupletto (q), septeto (sept), multipletto (m), dobleto de dobletos (dd), tripleto de tripletos (tt), dobleto de tripletos (dt), sinal alargado (br) e sinal muito alargado (v br).

5.2.2. Difraccção de Raios-X

As leituras de cristais por difracção de raios-X foram feitas usando uma radiação monocromática de grafite Mo-K α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) num difractómetro Bruker AXS-KAPPA APEX II, equipado com um criostato Oxford Cryosystem, com corrente contínua de azoto, que permitiu fazer as leituras a 150 K em todos cristais medidos. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando métodos directos com os programas SIR97⁴⁰ e SHELXL⁴¹.

Todos os dados foram recolhidos e tratados pela Dr.^a Clara Gomes e Prof. M. Teresa Duarte (IST).

As figuras das estruturas moleculares foram geradas utilizando os programas ORTEP-3⁴² ou Mercury 1.4.2 distribuído por Cambridge Crystallographic Data Centre.

5.2.3. Análise Elementar

As análises elementares foram efectuadas num equipamento Fisons Instrument Mod EA-1108 no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

5.2.4. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa de alta resolução foram obtidos por ionização electrónica (EI) num espectrómetro de massa Finnigan FT/MS 2001 – DT FTICR, equipado com um magnete supercondutor de 3 T. Os dados foram recolhidos pelo Doutor Joaquim Marçalo (ITN) e pela Doutora Conceição Oliveira (IST).

5.3. SÍNTESES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

5.3.1. Síntese de 2-fenil-1-pirrolina (3)

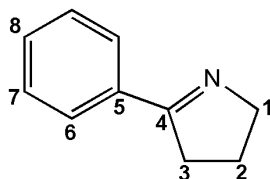
Pesou-se aparas de magnésio (9.24 g, 380 mmol), que seguidamente que foram activadas por moagem em almofariz, transferindo-se para um balão de 2 tubuladuras de 1 L. Juntou-se alguns cristais de iodo (meia espátula) e éter etílico (250 mL). Adicionou-se *ca.* 40 gotas de bromobenzeno (39.5 mL, 375 mmol) via funil de adição, sem agitação, iniciando a síntese do reagente de Grignard PhMgBr *in situ*. Após turvação ligou-se a agitação e adicionou-se o restante reagente gota a gota. Após alguns minutos, iniciou-se o refluxo espontâneo devido à exotermicidade da reacção. No final da adição, a mistura reaccional era castanha escura. Deixou-se a agitar por 2 h, durante as quais terminou o refluxo.

No funil de adição preparou-se uma solução de 4-clorobutironitrilo (23.2 mL, 375 mmol) em éter etílico (250 mL) e adicionou-se à mistura reaccional, gota a gota (duração da adição *ca.* 30 min). Esta ficou bege e entrou em refluxo. Colocou-se o balão em banho de óleo mantendo o refluxo mais 1 h.

Adaptou-se uma “trap” de Dean-Stark à montagem e colocou-se *p*-xileno no funil de adição. Fez-se a substituição de solvente, destilando-se o éter etílico, e controlando a entrada de *p*-xileno para manter o volume total aproximadamente constante. Terminou-se o aquecimento logo após todo o éter ter sido destilado. A mistura final era uma solução bege forte opaca.

Procedeu-se ao tratamento desta com uma solução saturada de NH₄Cl. Extraiu-se a fase orgânica, lavou-se a fase aquosa com éter etílico e esta nova fase orgânica foi adicionada à de *p*-xileno. A fracção orgânica resultante foi extraída com uma solução de HCl a 10% e a nova fase aquosa foi neutralizada com uma solução de NaOH concentrada, em banho de gelo e sob agitação. Adicionou-se éter etílico e extraiu-se

novamente a fase orgânica, lavou-se com água destilada e após nova separação secou-se a fase orgânica com MgSO₄ anidro. Filtrou-se e evaporou-se no rota-vapor. Ficou um óleo castanho-escuro, o qual foi purificado por destilação “trap-to-trap” (80 °C, 10⁻¹ mbar). O óleo amarelo resultante foi guardado no frio, originando cristais incolores que foram secos em vácuo (25.8 g, 47.3%). Foram obtidos monocristais apropriados para leitura por difracção de raios-X.

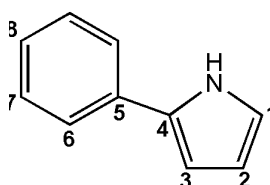


RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (m, 2H, *o*-Ph H₆), 7.41 (m, 2H, *m*-Ph H₇), 7.40 (m, 1H, *p*-Ph H₈), 4.06 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, H₁ pirrolina), 2.94 (t, ³J_{HH}=7.8 Hz, 2H, H₃ pirrolina), 2.03 (quint, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, H₂ pirrolina).

5.3.2. Procedimento Geral para a Síntese de 2-fenilpirrole (4)

Num tubo de Schlenk preparou-se uma solução de 2-fenil-1-pirrolina (2 g, 13.8 mmol) em xileno (40 mL). Adicionou-se uma quantidade pré-determinada (entre 1.47 mg e 1.47 g) de catalisador Pd/C-10% ou Pd/Al-10% (tipicamente entre os 0.1 e 10% molar de Pd em relação à 2-fenil-1-pirrolina) e levou-se a mistura a refluxo num banho de óleo termostatizado a 150 °C. Após arrefecer à temperatura ambiente, filtrou-se, lavou-se o resíduo de catalisador com xileno fresco e evaporou-se o solvente da solução resultante. Obteve-se um sólido vermelho alaranjado que foi lavado com hexano frio (-40 °C). Filtrou-se e secou-se o sólido resultante sob vácuo. Sublimou-se o produto (40° C, 0.8 mbar) obtendo-se um sólido branco e brilhante. Nalguns casos, dependendo do catalisador, o sólido obtido era branco “sujo”, tendo o produto um razoável grau de pureza.

Análise elementar experimental (teórica para C₁₀H₉N): C 83.38 (83.88) H 6.45 (6.34) N 9.70 (9.78)



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 8.45 (br, s, 1H, NH), 7.49 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, 2H, *o*-Ph H₆), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 2H, *m*-Ph H₇), 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 1H, *p*-Ph H₈), 6.87 (m, 1H, H₁ pirrole), 6.54 (m, 1H, H₃ pirrole), 6.31 (m, 1H, H₂ pirrole).

Em todos os casos seguiu-se a cinética da conversão de 2-fenil-1-pirrolina retirando alíquotas do meio reaccional e filtrando-as em filtro de algodão. Evaporou-se o solvente sob vácuo e analisou-se por RMN ^1H . Quando a reacção atingiu o seu máximo de conversão terminou-se o aquecimento e procedeu-se ao tratamento da mistura. A conversão de 2-fenil-1-pirrolina foi calculada com base nas integrações das ressonâncias deste composto e do 2-fenilpirrole usando a seguinte expressão:

$$\% \text{ Conversão de 2-fenil-1-pirrolina} = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i^{\text{pirrole}}}{\sum_{i=1}^3 A_i^{\text{pirrole}} + \sum_{i=1}^3 (A_i^{\text{pirrolina}})/2} \times 100 \quad (1)$$

em que A_i^{pirrole} é a área de cada uma das 3 ressonâncias do anel pirrole e $A_i^{\text{pirrolina}}$ é a área de cada uma das 3 ressonâncias do anel pirrolina.

Realizou-se um ensaio em branco para os ensaios com o catalisador Pd/alumina activada-10%, usando apenas alumina activada do Tipo I (Acrös). Neste caso, preparou-se uma solução de 2-fenil-1-pirrolina (1.5 g, 10.3 mmol) em xileno (40 mL) e adicionou-se alumina activada numa quantidade 10% molar (106 mg). Levou-se a mistura a refluxo num banho de óleo termostaticado a 150 °C durante 3.5 h e retirou-se alíquotas do meio reaccional a cada 30 min, segundo o método anteriormente descrito, não se verificando qualquer produto de desidrogenação da 2-fenil-1-pirrolina.

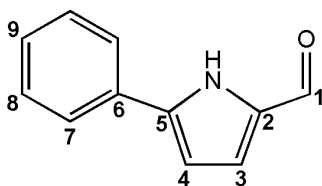
5.3.3. Síntese de 2-formil-5-fenilpirrole (5)

Preparou-se uma solução de dimetilformamida (4.6 mL, 59.4 mmol) em tolueno (20 ml) e colocou-se em banho de gelo. Preparou-se uma solução de POCl_3 (4.76 mL, 51 mmol) em tolueno (20 mL) e adicionou-se lentamente à solução de DMF iniciando a agitação. Retirou-se o banho de gelo, deixando a mistura reaccional ir à temperatura ambiente.

Preparou-se uma solução de 2-fenilpirrole (7.16 g, 50 mmol) em tolueno (170 mL), solubilizando todo o sólido e adicionou-se lentamente à mistura reaccional após colocá-la novamente em banho de gelo. A mistura reaccional adquiriu um tom amarelo forte,

formou-se um precipitado amarelo e ocorreu libertação gasosa. Após estabilizar deixou-se reagir durante a noite. A mistura reaccional apresentava-se como uma solução laranja com algum precipitado amarelo alaranjado no fundo e nas paredes do balão. Colocou-se um novo banho de gelo e adicionou-se água+gelo à mistura reaccional ocorrendo ligeira libertação gasosa com efervescência da mistura. Formaram-se 2 fases, a aquosa é amarela e a orgânica é roxa com precipitado. Adicionou-se NaHCO_3 até a mistura atingir $\text{pH}=7$ e em seguida adicionou-se uma solução de NaOH 40% (m/v) (50 mL) ficando a mistura final com $\text{pH}=12$. Deixou-se em agitação cerca de 3 h e separou-se as fases. Extraiu-se a fase aquosa com CHCl_3 (3×150 mL) até ser praticamente incolor. A fase orgânica resultante, vermelha, foi seca com MgSO_4 anidro. Filtrou-se à trompa de água, evaporou-se os solventes orgânicos e obteve-se um sólido vermelho alaranjado. Lavou-se com hexano ao refluxo, filtrou-se após arrefecer à temperatura ambiente e secou-se em vácuo o sólido laranja claro resultante (8.19 g, 96%). Recristalizou-se parte do produto num mínimo de éter etílico, a -20 °C, obtendo-se cristais vermelhos que foram lidos por raios-X.

Análise elementar experimental (teórica $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$): C 77.11 (77.17) H 5.34 (5.30) N 8.20 (8.18).



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 10.05 (br, s, 1H, NH), 9.52 (s, 1H, CHO), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 2H, *o*-Ph H₇), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 2H, *m*-Ph H₈), 7.35 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 1H, *p*-Ph H₉), 7.04 (m, 1H, H₃ pirrole), 6.65 (m, 1H, H₄ pirrole).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 178.88 (C=O), 140.30 (C₅), 133.31 (C_{ipso}), 130.65 (C₂), 129.06 (*m*-Ph C₈), 128.54 (*p*-Ph C₉), 125.37 (*o*-Ph C₇), 123.06 (C₃ pirrole), 108.99 (C₄ pirrole).

5.3.4. Síntese de 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole (8)

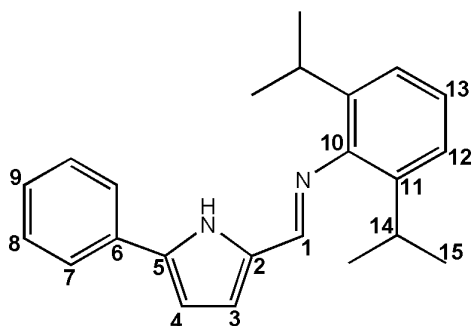
Num balão reaccional juntou-se o 2-formil-5-fenilpirrole (1.71 g, 10 mmol), ácido *p*-toluenosulfónico (96 mg, 0.5 mmol), MgSO_4 anidro (1 espátula), tolueno (19 mL) e por fim adicionou-se 2,6-diisopropilanilina (1.79 mL, 9.5 mmol). Adaptou-se um

condensador com um tubo de CaCl₂ no topo e ainda um borbulhador com óleo de silicone. Ligou-se o aquecimento até *ca.* 120 °C e deixou-se reagir durante a noite.

Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente, filtrou-se e lavou-se o sólido residual com CH₂Cl₂ (20 mL). Evaporou-se a solução castanha esverdeada, opaca, originando um sólido tipo goma que foi lavado com hexano (3 × 60 mL) e filtrado. O filtrado castanho alaranjado, ficou a secar durante uma noite em “molecular sieves” pré-activados e foi novamente filtrado e evaporado. Obteve-se um sólido tipo goma, castanho claro, o qual foi seco sob vácuo com aquecimento, recolhendo-se por destilação “trap-to-trap” o excesso de reagente (2,6-diisopropilanilina). O produto purificado foi seco em vácuo, formando uma espuma típica de sólido amorfo que foi quebrada a frio (azoto líquido), obtendo-se um pó solto castanho claro (516 mg, 53%).

Análise elementar experimental (teórica para C₂₃H₂₆N₂(H₂O)_{0.3}): C 82.30 (82.24) H 8.45 (7.99) N 8.40 (8.34).

HRMS (EI): Valor calculado para [C₂₃H₂₆N₂]⁺ *m/z* = 330.20905. Valor obtido para *m/z* (abundância relativa): 330.20891 (64.7%) [M]⁺; 287.15423 (100%) [M – C₃H₇]⁺



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.92 (s, 1H, N=CH), 7.66 (d, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *o*-Ph H₇), 7.43 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *m*-Ph H₈), 7.31 (t, ³J_{HH}=7.4 Hz, 1H, *p*-Ph H₉), 7.16 (m, 3H, *m*- e *p*-H arilo), 6.69 (d, ³J_{HH}=3.0 Hz, 1H, H₃ pirrole), 6.64 (d, ³J_{HH}=3.6 Hz, 1H, H₄ pirrole), 3.06 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂) 1.18 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃): δ 151.75 (N=CH), 148.68 (C_{ipso10}), 138.50 (C₁₁), 136.72 (C_{ipso6}), 131.52 (C₂), 130.89 (C₅), 129.03 (*m*-Ph C₈), 127.60 (*p*-Ph C₉), 124.69 (*o*-Ph C₇), 124.13 (*p*-Ar C₁₃), 123.06 (*m*-Ar C₁₂), 117.64 (C₃ pirrole), 107.87 (C₄ pirrole), 27.85 (CH(CH₃)₂), 23.67(CH(CH₃)₂).

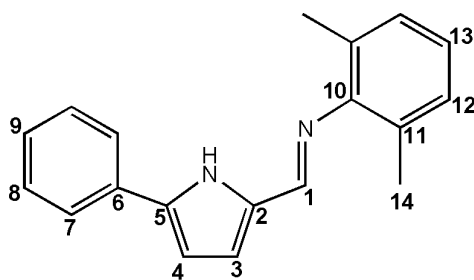
5.3.5. Síntese de 2-(2,6-dimetilfenil)formimimino-5-fenilpirrole (9)

Num balão reaccional juntou-se o 2-formil-5-fenilpirrole (1.71 g, 10 mmol), ácido *p*-toluenosulfónico (94.6 mg, 0.5 mmol), MgSO₄ anidro (1 espátula), tolueno (19mL) e por fim adicionou-se 2,6-dimetilanilina (1.17 mL, 9.5 mmol). Adaptou-se um condensador com um tubo de CaCl₂ no topo e ainda um borbulhador com óleo de silicone. Ligou-se o aquecimento até *ca.* 120 °C e deixou-se reagir durante a noite.

Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente, filtrou-se e lavou-se o sólido residual com CH₂Cl₂ (20 mL). Evaporou-se a solução castanha alaranjada, opaca, originando um sólido tipo goma que foi lavado com hexano (3 × 60 mL) e filtrado. O filtrado laranja ficou a secar em “molecular sieves” pré-activados por uma noite e foi novamente filtrado e evaporado. Obteve-se um sólido tipo goma, vermelho escuro, o qual foi seco sob vácuo com aquecimento, recolhendo-se por destilação “trap-to-trap” o excesso de reagente. O produto purificado foi seco em vácuo, formando uma espuma que foi quebrada a frio (azoto líquido), obtendo-se um pó solto vermelho claro (448 mg, 61%).

Análise elementar experimental (teórica para C₁₉H₁₈N₂(H₂O)_{0.225}): C 81.96 (81.95) H 7.22 (6.68) N 10.27 (10.07).

HRMS (EI): Valor calculado para [C₁₉H₁₈N₂]⁺ *m/z* = 274.14645. Valor obtido para *m/z* (abundância relativa): 274.14651 (41.7%) [M]⁺; 259.12291 (100%) [M – CH₃]⁺



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (s, 1H, N=CH), 7.66 (d, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *o*-Ph H₇), 7.43 (t, ³J_{HH}=7.7 Hz, 2H, *m*-Ph H₈), 7.31 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 1H, *p*-Ph H₉), 7.09 (d, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *m*-H arilo), 6.97 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 1H, *p*-H arilo), 6.70 (d, ³J_{HH}=3.6 Hz, 1H, H₃ pirrole), 6.64 (d, ³J_{HH}=3.6 Hz, 1H, H₄ pirrole), 2.19 (s, 6H, CH₃).

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃): δ 152.48 (N=CH), 150.78 (C_{ipso10}), 148.74 (C_{ipso6}), 137.07 (C₂), 131.63 (C₁₁), 130.88 (C₅), 129.18 (*m*-Ph C₈), 128.26 (*m*-Ar C₁₂), 127.78 (*p*-Ph C₉), 124.85 (*o*-Ph C₇), 123.90 (*p*-Ar C₁₃), 118.23 (C₃ pirrole), 108.08 (C₄ pirrole), 18.58 (CH₃).

5.4. TENTATIVAS DE SÍNTESE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

5.4.1. Tentativa de Síntese de $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$ (11)

Na caixa de luvas pesou-se NaH (25.3 mg, 1.05 mmol) para um tubo de Schlenk e posteriormente adicionou-se THF (20 mL) por intermédio de cânula. Adicionou-se o 2-(2,6-dimetilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8** (330.3 mg, 1.20 mmol) em contra-corrente de azoto e a solução, inicialmente branca, tornou-se castanha alaranjada, observando-se a libertação de hidrogénio à superfície, com a formação de espuma.

Deixou-se a mistura reaccional em agitação sob azoto durante 3 h, evaporou-se o solvente e obteve-se um sólido espuma castanho-claro. Solubilizou-se em tolueno (20 mL) e adicionou-se a solução gota-a-gota ao complexo de $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ previamente pesado e imerso num banho frio (-23 °C). Adicionou-se mais tolueno (20 mL) e deixou-se a mistura reaccional em agitação, sob azoto, durante 4 h (2 h até o banho frio atingir 0 °C e mais 2h fora do banho, até a mistura reaccional atingir a temperatura ambiente).

Evaporou-se o solvente e obteve-se um sólido tipo “goma” castanho alaranjado. Lavou-se com hexano a frio e quebrou-se a goma, ficando um pó solto. Filtrou-se a solução castanha escura e repetiu-se o processo por 3 vezes.

O sólido castanho alaranjado foi extraído com éter dietílico frio e filtrou-se a solução castanho alaranjada. Repetiu-se o processo por 3 vezes, até o solvente sair incolor. Concentrou-se a solução, fez-se dupla camada com hexano e guardou-se na arca -20°C. Formou-se cristais de 2 tipos, sendo a maioria castanhos e alguns vermelhos. Filtrou-se a solução a frio (-30 °C) e evaporou-se o filtrado, obtendo-se um pó castanho. Fez-se nova dupla camada, mais concentrada, e colocou-se a -80°C. Obteve-se um sólido castanho esverdeado (251 mg).

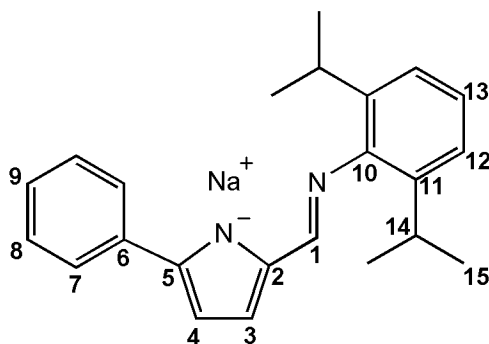
Como seria de esperar, a análise elementar obtida encontra-se bastante distante do valor teóricos esperado.

Análise elementar experimental (teórica para $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{NiP}$): C 72.15 (76.92) H 5.39 (5.55) N 2.39 (4.17).

5.4.2. Síntese do Sal Na[5-Ph-NC₄H₂-2-C(H)=N-2,6-*i*Pr₂C₆H₃] (12)

Na caixa de luvas pesou-se NaH (26.9 mg, 1.12 mmol) para um tubo de Schlenk e posteriormente adicionou-se THF (20 mL) por intermédio de cânula. Adicionou-se o 2-(2,6-diisopropilfenil)formimino-5-fenilpirrole **8** (358.4 mg, 1.09 mmol) em contra-corrente de azoto e a solução, inicialmente branca, tornou-se castanha alaranjada, observando-se a libertação de hidrogénio à superfície, com a formação de espuma.

Deixou-se a mistura reaccional em agitação sob azoto durante 90 min e filtrou-se, para separação do excesso de NaH. Evaporou-se o solvente, lavou-se o sólido com hexano e filtrou-se a solução amarela escura. Após evaporar o hexano obteve-se um sólido oleoso que, ao secar sob vácuo, formou uma espuma castanho-clara. Extrauiu-se com éter dietílico, evaporou-se e, quando seco, quebrou-se a espuma, obtendo-se um pó fino, solto (282 mg, 80%).



RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN): δ 7.82 (s, 1H, N=CH), 7.77 (d, ³J_{HH}=7.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.34 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.18 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.14 (d, ³J_{HH}=8.1 Hz, 2H, *m*-ArH), 7.03 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 1H, *p*-ArH), 6.64 (d, ³J_{HH}=3.6 Hz, 1H, H₃ pirrole), 6.59 (d, ³J_{HH}=3.6 Hz, 1H, H₄ pirrole), 3.12 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CD₃CN): δ 156.61 (N=CH), 151.47 (C_{ipso10}), 140.19 (C₁₁), C_{ipso6} + C₂ + C₅ ausentes, 129.40 (*m*-Ph C₈), 126.54 (*p*-Ph C₉), 125.85 (*o*-Ph C₇), 124.34 (*p*-Ar C₁₃), 123.79 (*m*-Ar C₁₂), 119.94 (C₃ pirrole), 108.72 (C₄ pirrole), 28.62 (CH(CH₃)₂), 23.98 (CH(CH₃)₂).

RMN ²³Na (79 MHz, CD₃CN): δ 3.85

5.4.3. Tentativa de Síntese de $[\text{Ni}(\text{Ph})\{\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-5-Ph-NC}_4\text{H}_2\text{-2-C(H)=N-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{PPh}_3)]$ (13)

Preparou-se uma solução de $[\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ em tolueno (40 mL) e THF (algumas gotas) e colocou-se esta num banho frio (-25 °C). Adicionou-se uma solução do sal de sódio **12** (148 mg, 0.42 mmol) em tolueno (20 mL) gota-a-gota. Deixou-se a mistura reaccional em agitação, sob azoto. Ao fim de 2 h o banho atingiu os 0° C, retirou-se a reacção do banho e deixou-se atingir a temperatura ambiente nas condições anteriores.

Após 3.5 h totais, evaporou-se o solvente e obteve-se um sólido do tipo “goma” verde-escuro. Lavou-se com hexano e quebrou-se a goma, ficando um pó solto. Filtrou-se a solução verde escura e repetiu-se o processo por 3 vezes (30 mL no total). Concentrou-se a solução até obter-se um mínimo de hexano e armazenou-se a -80°C. Filtrou-se a frio e obteve-se um pó castanho (281 mg) que foi seco em vácuo.

Análise elementar experimental (teórica para $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{NiP}$): C 75.85 (77.59) H 6.27 (6.23) N 4.75 (3.85); experimental (teórica para $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NiP}$): C 75.85 (75.71) H 6.23 (6.20) N 4.75 (4.31).

ANEXO

CURVAS CINÉTICAS DE DESIDROGENAÇÃO DA 2-FENIL-1- PIRROLINA A 2-FENILPIRROLE

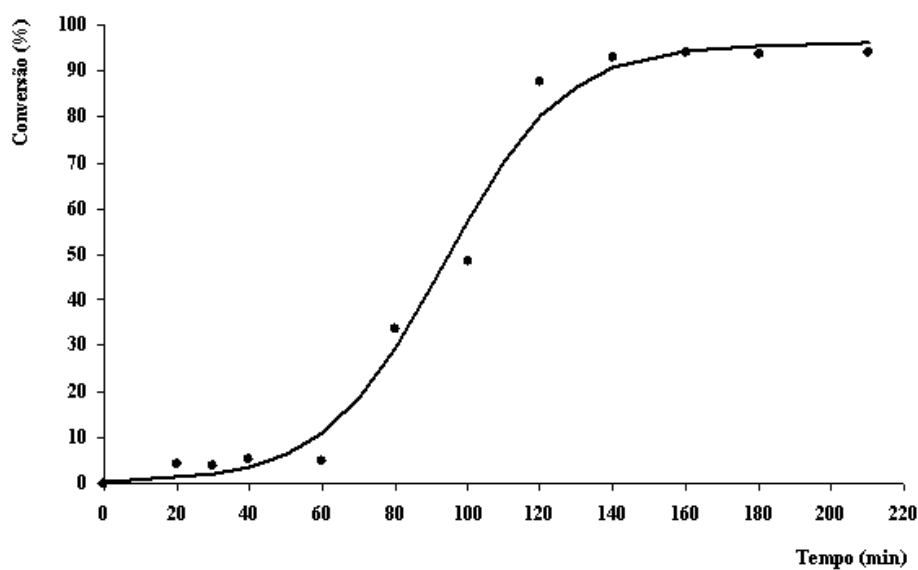


Figura A.1 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 10% molar Pd/C. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

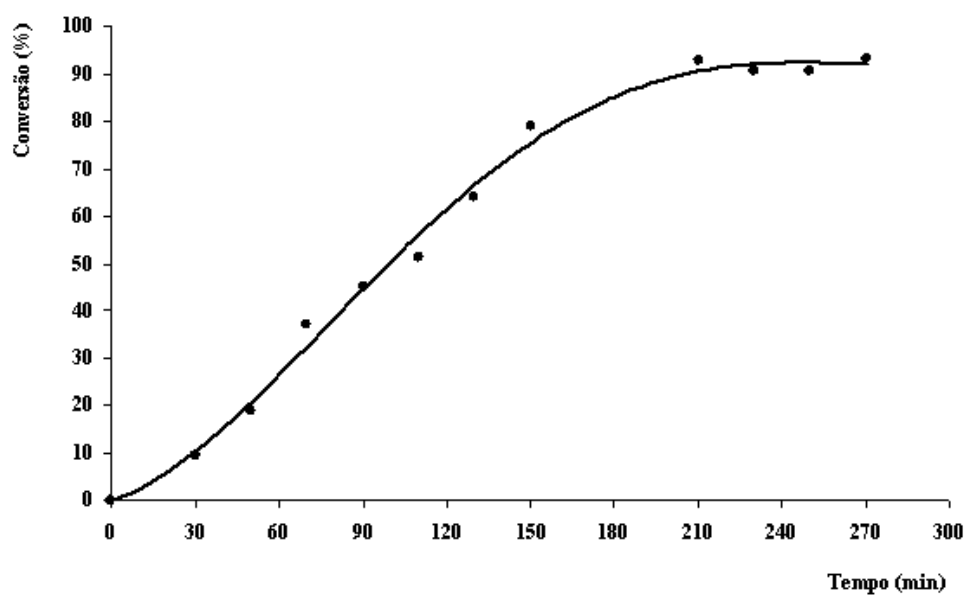


Figura A.2 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/C. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

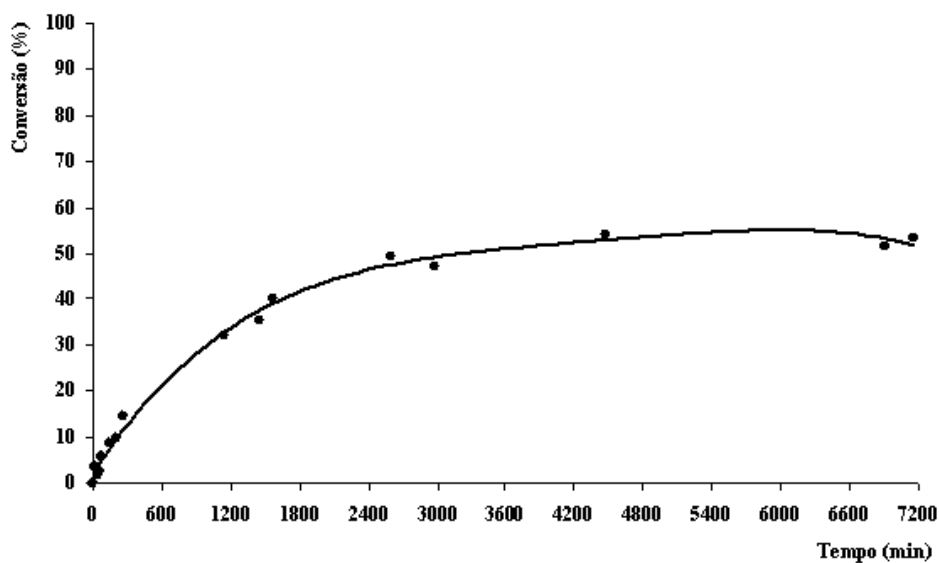


Figura A.3 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.1% molar Pd/C. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

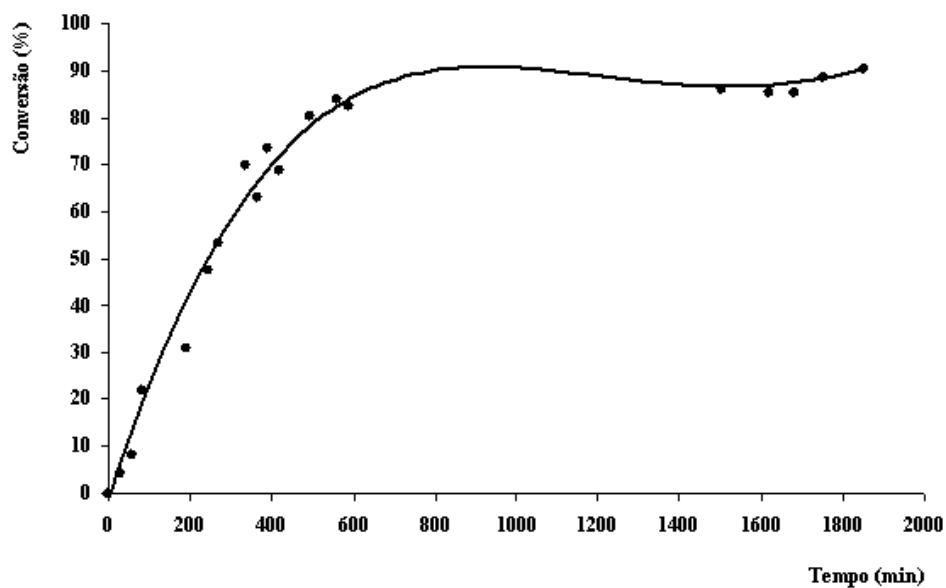


Figura A.4 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.4% molar Pd/C. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

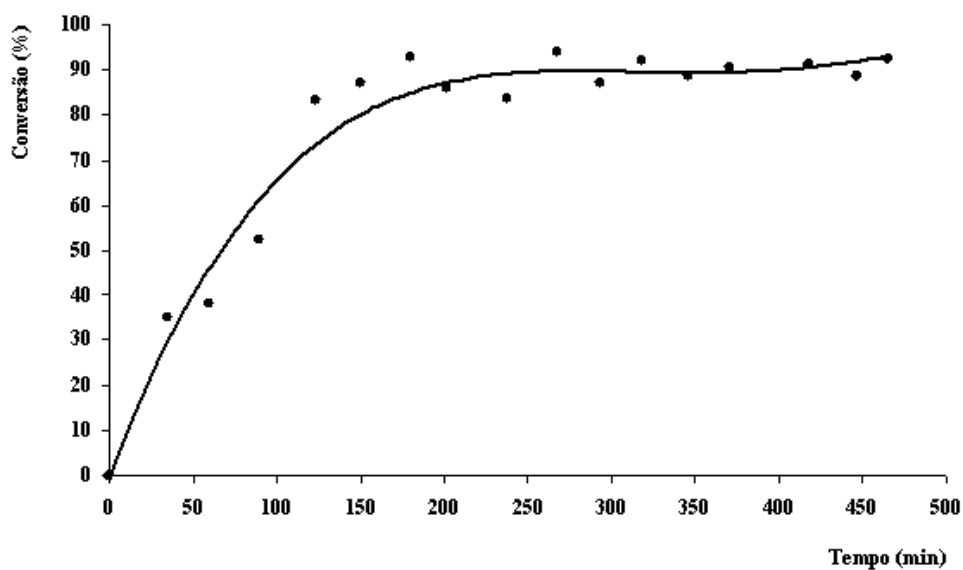


Figura A.5 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1.25% molar Pd/C. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

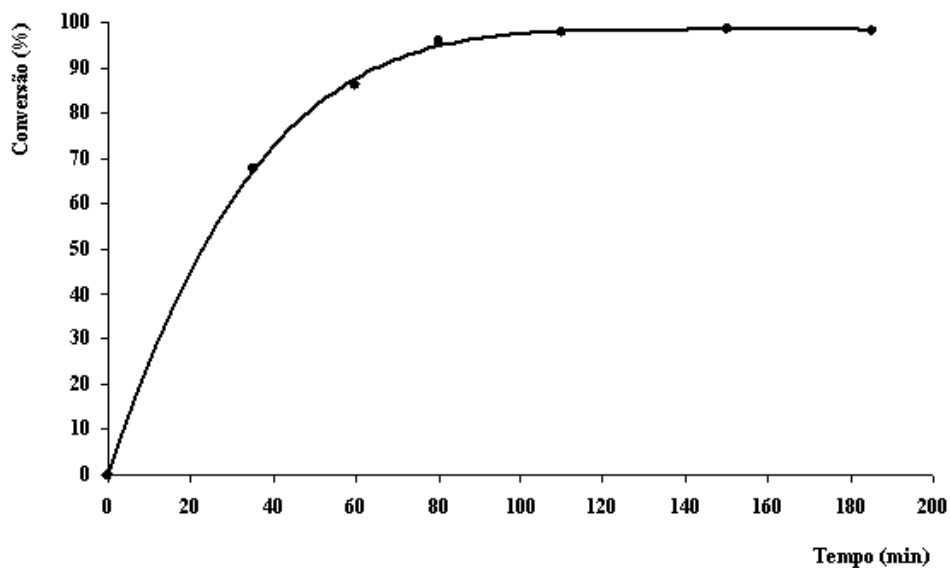


Figura A.6 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/C (“scale-up”). Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = n \text{ 100 mmol}$ (14.52 g); $V_{\text{xileno}} = 100 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

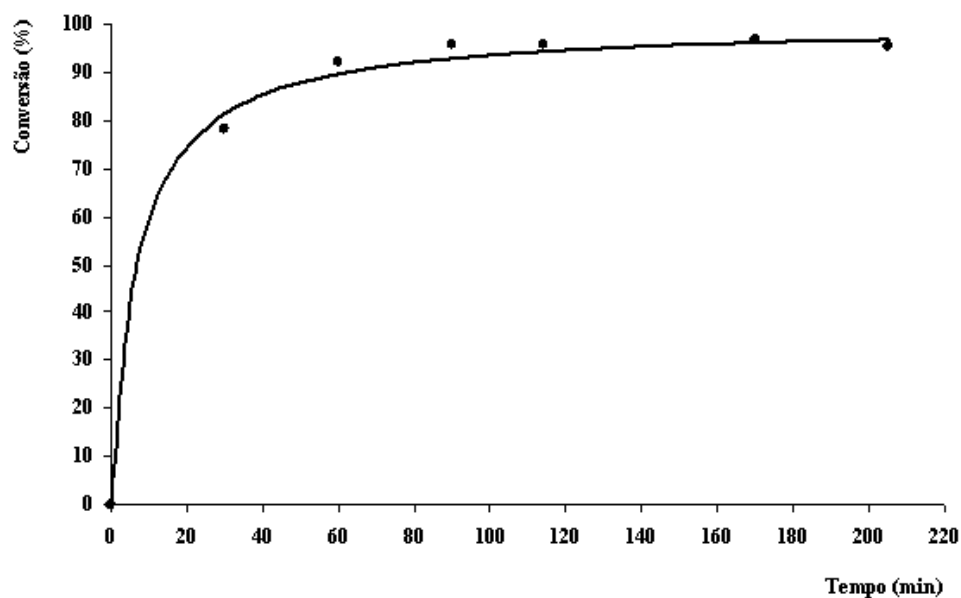


Figura A.7 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 1% molar Pd/Al. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

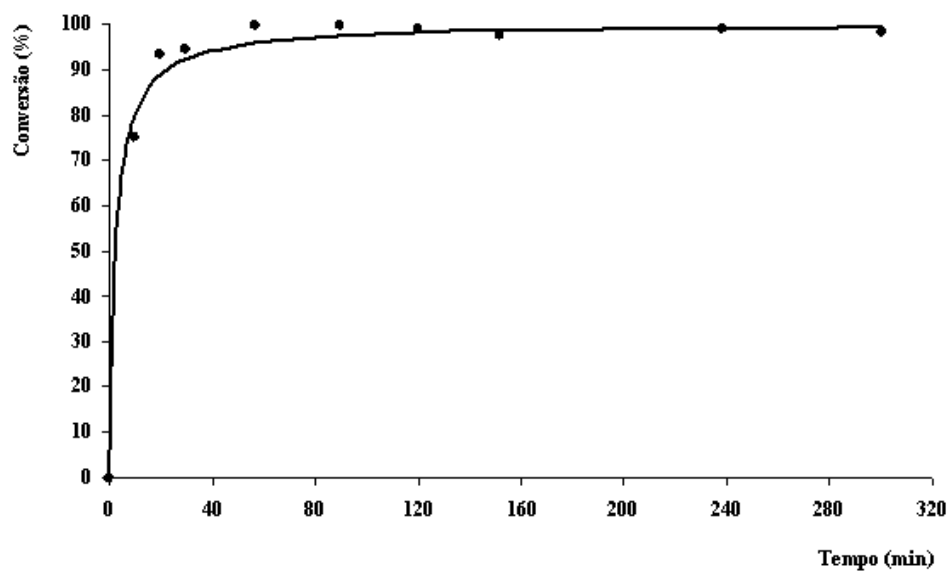


Figura A.8 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.4% molar Pd/Al. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

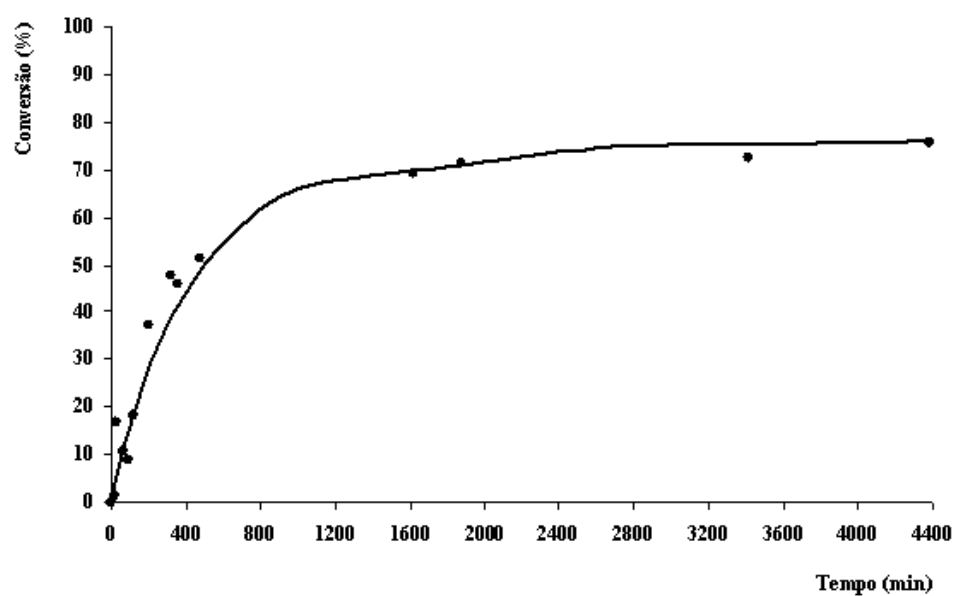


Figura A.9 – Conversão de 3 em 4 para uma quantidade de catalisador 0.1% molar Pd/Al. Condições reaccionais: $n_{\text{pirrolina}} = 13.8 \text{ mmol}$ (2 g); $V_{\text{xileno}} = 40 \text{ ml}$; $T = 150^\circ\text{C}$

BIBLIOGRAFIA



- [1] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [2] P. T. Gomes in L. A. Oro y E. Sola, Eds., *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, 2^a ed., CYTED, Zaragoza, **2000**, 93-113.
- [3] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 428-447.
- [4] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- [5] (a) C. Wang, S. Frederic, T. R. Younker, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Banshee, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149-3151. (b) T. R. Younker, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Frederic, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, *287*, 460-462.
- [6] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [7] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
- [8] F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3217-3219.
- [9] R. M. Bellabarba, P. T. Gomes, S. I. Pascu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4431-4436.
- [10] Y. S. Li, Y. R. Li, X. F. Li, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 185-191.
- [11] K. Mashima, H. Tsurugi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4414-4423.
- [12] (a) S. A. Carabineiro, L. C. Silva, P. T. Gomes, L. C. J. Pereira, L. F. Veiros, S. I. Pascu, M. T. Duarte, S. Namorado, R. T. Henriques; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6880-6890. (b) S. A. Carabineiro, P. T. Gomes, L. F. Veiros, C. Freire, L. C. J. Pereira, R. T. Henriques, J. E. Warren, S. I. Pascu; *Dalton Trans.* **2007**, 5460-5470. (c) S. A. Carabineiro, R. M. Bellabarba, P. T. Gomes, S. I. Pascu, L. F. Veiros, C. Freire, L. C. J. Pereira, R. T. Henriques, M. C. Oliveira, J. E. Warren; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8896-8911.
- [13] J.P. Boukou-Poba, M. Farnier, R. Guillard, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 1717-1720.
- [14] S.A. Burns, R.J.P. Corriu, V.H. Huynh, J.J.E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 281-290.
- [15] G.J. Ellames, C.T. Hewkin, R.F.W. Jackson, D.I. Smith, S.P. Standen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3471-3472.

- [16] W. Von der Saal, R. Reinhardt, J. Stawitz, H. Quast, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 8, 1645-1652.
- [17] C. E. Hewton, M. C. Kimber, D. K. Taylor, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 3199–3201.
- [18] D. Dhanak, C.B. Reese, S. Romana, G. Zappia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 903-904.
- [19] L. Filippini, M. Gusmeroli, R. Riva, *Tetrahedron. Lett.* **1992**, 33, 1755-1758.
- [20] B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5274-5275.
- [21] B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8364.
- [22] H. Adkins, L.G. Lundsted, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2964-2965.
- [23] S. Wawzonek, G.R. Hansen, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3580-3582.
- [24] C. Coindet, A. Comel G. Kirsch, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 6101–6104.
- [25] L. C. Craig, H. Bellbrook, R. M. Hixson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 1831-1835.
- [26] S. A. Carabineiro, R. M. Bellabarba, P. T. Gomes, I. M. Fonseca. *Catal. Lett.* **2006**, 111, 221-225 e referências aqui citadas.
- [27] H. Rapoport, N. Castagnoli Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2178-2181.
- [28] C. S. B. Gomes, C. A. Figueira, P. T. Gomes, M. T. Duarte, *Acta Crystallogr. C* **2008**, 64, o303-o305.
- [29] P. J. Steel, A. R. Katritzky, J. V. Greenhill, G. J. Hitchings, X. Zhao, *Acta Crystallogr. C* **1992**, 48, 325–328.
- [30] F. H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.
- [31] D. O. Garrido, G. Buldain, B. Frydman, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2619-2622.
- [32] ChemDraw Ultra 9.0 – ChemOffice 2005.
- [33] S. A. Carabineiro, L. C. Silva, P. T. Gomes, L. C. J. Pereira, L. F. Veiros, S. I. Pascu, M. T. Duarte, S. Namorado, R. T. Henriques, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6880-6890 e referências aí citadas.
- [34] O. Q. Munro, S. D. Joubert, C. D. Grimmer, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7987-7999.
- [35] S. A. Carabineiro, R. M. Bellabarba, P. T. Gomes, Sofia I. Pascu, L. F. Veiros, C. Freire, L. C. J. Pereira, Rui T. Henriques, M. C. Oliveira, J. E. Warren, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8896-8911.
- [36] A. Zeller, E. Herdtweck, T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1802-1806.

- [37] De facto, a estrutura identificada foi a de um polimorfo da estrutura descrita na literatura:³⁶ C. S. B. Gomes, comunicação pessoal, **2008**.
- [38] Resultados de uma pesquisa efectuada na *Cambridge Structural Database* usando o programa ConQuest™, desenvolvido pela CCDC.
- [39] B. Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z. J. A. Komon, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5352-5353.
- [40] SIR97: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni; G. Polidori; R. Spagna *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELX97 –Programs for Crystal structure Analysis (Release 97-2)*. Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
- [42] ORTEP3 for Windows – L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.