

Este exemplar corresponde a redação final
da tese, defendida por Nádia Maria Comer
lato, e aprovada pela Comissão Julgadora

24/3/94

Yoshida

I. V.

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSSILANOS
COM As_4 E COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Nádia Maria Comerlato^t

TESE DE DOUTORADO

Orientadora: Dra. Ines Valeria Pagotto^t Yoshida

Aos meus pais Remigio (*in memoriam*)
e Maria Josephina.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Inés Valéria Pagotto Yoshida pela orientação, incentivo e apoio recebidos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Robert West pela agradável convivência e pela orientação recebida durante a realização de parte desta tese nos seus laboratórios na Universidade de Wisconsin.

Ao Prof. Gilson H. Dias pela colaboração, sugestões e pela doação de reagentes durante o desenvolvimento de uma parte deste trabalho.

Ao Prof. Douglas Powell da Universidade de Wisconsin pela contribuição através dos estudos de difração de raios-X.

Ao Prof. Célio Pasquini por ter me emprestado um microcomputador para redigir esta tese.

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas

Ao Instituto de Química pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.

Aos colegas da Universidade de Wisconsin, Robin Tan, Gary Miracle, Kunio Oka, Kirsten MacKillop, Rogerio Menescal e John Shibley pela agradável convivência e coleguismo.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos em especial ao Cléber, Maurício e Moisés pela amizade.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a reatividade do tetramesitildissileno e do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano frente a arsênio elementar (As_4) e a compostos de metais de transição, respectivamente.

Da reação do tetramesitildissileno com As_4 obteve-se uma mistura de quatro novos derivados heterocíclicos com ligação Arsênio-Silício, todos estáveis à temperatura ambiente, denominados a seguir: o arsodissilociclopropiltriarsodissilobicyclopentano [$As_4Si_4Me_8$] 19; o diarsodissilobicyclobutano [$As_2Si_2Mes_4$] 20; o bis(arsodissilociclopropano) [$As_2Si_4Mes_8$] 21 e o bis(triarsodissilobiasterano) [$As_6Si_4Mes_8$] 22. A termólise do heterociclo 19 levou à obtenção do bicyclobutano, 20, caracterizando-se como uma rota de síntese alternativa na obtenção deste último. Os produtos foram caracterizados por RMN de 1H , ^{29}Si , espectrometria de massa e análise elementar. Os heterociclos [$As_4Si_4Mes_8$] 19; [$As_2Si_4Mes_8$] 21 e [$As_6Si_4Mes_8$], 22 tiveram suas estruturas moleculares determinadas por Difração de raios-X de monocristal. Os heterociclos obtidos se comportaram como ligantes em potencial frente a diferentes complexos de metais de transição. O heterociclo [$As_2Si_2Mes_4$] 20 reagiu com $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ através da inserção da platina na ligação As-As fornecendo um complexo do tipo arsenito. Os compostos [$As_2Si_2Mes_4$] 20 e [$As_4Si_4Mes_8$] 19 reagiram com $W(CO)_5THF$ fornecendo os complexos monodentados $W(CO)_5[As_2Si_2Mes_4]$ e $W(CO)_5[As_4Si_4Mes_8]$.

Neste trabalho também foi estudada a reatividade do

alquinildissilano 27 com compostos de platina (O). O 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27 reagiu com $[Pt(C_2H_4)_2dppf]$ (dppf = 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno) fornecendo uma mistura dos complexos mono e dinucleares, estáveis à temperatura ambiente. As técnicas de caracterização como IV e RMN de 1H , ^{31}P e ^{13}C indicaram que o fragmento metálico (Pt dppf) está ligado ao dissilano através do grupo alquino, com coordenação do tipo η^2 .

ABSTRACT

The reactions of tetramesityldisilene with As_4 and of 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilane with transition metal complexes were studied. Tetramesityldisilene reacted with As_4 to give a remarkable mixture of arsadisilacyclopropyltriarsadisilabicyclopentane [$As_4Si_4Mes_8$] 19, and diarsadisilabicyclobutane [$As_2Si_2Mes_4$] 20, as well as small amounts of a bi(arsadisilacyclopropane) [$As_2Si_4Mes_8$] 21 and bi(triarsadisilabiasterane) [$As_6Si_4Mes_8$] 22. The diarsadisilabicyclobutane 20 can be alternatively synthesized by thermolysis of compound 19. All the products were characterized by 1H , ^{29}Si (1H) NMR, mass spectrometry and microanalyses. Furthermore, the structures of 19, 21, and 22 were confirmed by single crystals X-rays analyses.

The heterocycles [$As_4Si_4Mes_8$] 19 and [$As_2Si_2Mes_4$] 20, behaved as potential ligands for transition metals complexes. The compound [$As_2Si_2Mes_4$] reacted with $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ to afford an arsenide type complex by insertion of the platinum atom into the As-As bond. Furthermore [$As_2Si_2Mes_4$] and [$As_4Si_4Mes_8$] reacted with $W(CO)_5$ THF to give the mono-tungsten pentacarbonyl adducts, $W(CO)_5$ [$As_2Si_2Mes_4$] 24 e $W(CO)_5$ [$As_4Si_4Mes_8$] 25.

The reaction of the alkynylidene, 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilane 27 with the platinum (0) compound $[Pt(C_2H_4)dppf]$ was also investigated and afforded thermally stable mono and dinuclear complexes. IR and 1H , ^{31}P , ^{13}C NMR techniques suggested that the transition metal

is bonded to the disilane by the alkyne group in a $\zeta^2\eta$ -type coordination.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	01
I.1. A Química dos Dissilenos.....	02
I.2. A Química dos Organossilanos Frente a Metais de Transição	11
II. OBJETIVOS.....	16
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
III.1. Materiais e Métodos.....	17
III.2. Preparação dos Derivados de Dissilenos.....	18
III.2.1. Preparação dos Derivados de Dissilenos.....	19
III.2.1.1. Obtenção do tetramesitildissileno <u>5</u>	19
III.2.1.1.a. Preparação do Mesitilítio.....	20
III.2.1.1.b. Preparação do Dimesitildiclorossilano.....	21
III.2.1.1.c. Preparação do 2,2-dimesitil-1,1,3,3,3-hexametiltrissilano <u>4</u>	22
III.2.1.1. Preparação do Tetramesitildissileno <u>5</u>	23
III.2.1.2. Reação do Tetramesitildissileno <u>5</u> com As_4	25
III.2.1.3. Termólise do Heterociclo <u>19</u>	29
III.2.1.4. Reação do Heterociclo <u>20</u> com $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$	29
III.2.1.5. Reação do Heterociclo <u>20</u> com $W(CO)_5$.THF.....	30
III.2.1.6. Reação do Heterociclo <u>19</u> com $W(CO)_5$.THF.....	32
III.2.2. Preparação de Derivados de Dissilano.....	33
III.2.2.1. Obtenção do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)- dissilano <u>27</u>	33
III.2.2.2. Obtenção do Complexo $[Pt(C_2H_4)_2PCy_3]$	35

III.2.2.3. Reação do Dissilano <u>27</u> com $[Pt(C_2H_4)_2PCy_3]$	38
III.2.2.4. Reação do Dissilano <u>27</u> com $[Pt(C_2H_4)_2dppf]$	39
IV. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	41
IV.1. Preparação e Caracterização do tetramesitildissileno <u>5</u>	41
IV.2. A Reação do Tetramesitildissileno <u>5</u> com As_4 ; Síntese e Determinação da Estrutura de Novos Sistemas Hete- rocíclicos	42
IV.2.1. Caracterização do arsodissilociclopropiltriarsodissi- clopentano <u>19</u>	49
IV.2.2. Caracterização do diarsodissilobiciclobutano <u>20</u>	56
IV.2.3. Caracterização do bisarsodissilociclopropano <u>21</u>	57
IV.2.4. Determinação da Estrutura Molecular do Heterociclo <u>22</u> ...	62
IV.3. Estudo da Reatividade dos Heterociclos $[As_2Si_2Mes_4]$ <u>20</u> e $[As_4Si_4Mes_8]$ <u>19</u>	66
IV.3.1. Oxidação do Heterociclo <u>20</u>	66
IV.3.2. Reação dos Heterociclos <u>19</u> e <u>20</u> com Complexos de Metais de Transição.....	67
IV.3.2.1. Reação do Heterociclo <u>20</u> com etilenobis(trifenilfos- finaplatina (0).....	67
IV.3.2.2. Reação do Heterociclo <u>20</u> com $W(CO)_5 \cdot THF$	69
IV.3.2.3. Reação do Heterociclo <u>19</u> com $W(CO)_5 \cdot THF$	71
IV.4. Estudo da Reatividade do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(fe- niletinil)dissilano <u>27</u> com Complexos de Platina (0).....	73
IV.4.1. Obtenção do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dis- silano <u>27</u>	75

IV.4.8. Reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano <u>27</u> com $[Pt(C_2H_5)_2PCy_3]$ e $[Pt(C_2H_5)_2dppf]$	77
V. CONCLUSÃO.....	86
VI. BIBLIOGRAFIA.....	88
ESPECTROS.....	98
APÊNDICE I.....	117
APÊNDICE II.....	120

I. INTRODUÇÃO GERAL

A química dos organossilanos teve o seu início no ano de 1860 quando Friedel e Crafts sintetizaram o tetraetilsilano, $(C_2H_5)_4Si$, a partir de tetracloreto de silício e dietilzinco⁽¹⁾. No entanto, até a década de quarenta poucos progressos foram alcançados nesta área. O interesse científico e industrial veio com a descoberta do polímero de silicona que resultou na primeira revolução na química dos organossilanos⁽²⁾.

No entanto, anteriormente à descoberta das siliconas, Kipping e Sands já estudavam a obtenção de polissilanos, compostos análogos aos hidrocarbonetos, baseados em estruturas contendo a ligação Si-Si. Embora o primeiro dissilano, o hexaetildissilano $(Et_3Si-SiEt_3)^{(3)}$, tenha sido descoberto ainda no século passado e o primeiro polissilano cíclico, $((Ph_2Si)_n)$ ($n = 4-6$)^(4a-b), preparado há mais de 70 anos, poucos estudos foram realizados até meados dos anos cinquenta. Acreditava-se que o silício apresentava uma capacidade limitada de formação de esqueletos análogos aos de carbono.

Todavia, na década de 70, este mito foi superado a partir da obtenção de uma série de compostos cíclicos e lineares com estruturas baseadas em ligações Si-Si por Gilman⁽⁵⁾, Kumada⁽⁶⁾ e Hengge⁽⁷⁾. Esses polissilanos apresentavam propriedades eletrônicas e químicas muito interessantes, assemelhando-se aos hidrocarbonetos aromáticos e indicando a ocorrência de deslocalização de elétrons na ligação σ Si-Si⁽⁸⁾. Nesta época, foi descoberto também que a partir dos polissilanos

poderiam ser geradas, fotoquimicamente, espécies divalentes como os sililenos $\text{Si}:\text{Si}:$ ^(9a-b). Esta foi uma importante descoberta que posteriormente levaria à obtenção de organossilanos contendo ligações duplas silício-silício, os dissilenos $\text{Si}=\text{Si}$ ^(10,11).

A descoberta dos sililenos e dissilenos afetou marcadamente a química dos elementos representativos. A partir de então foram sintetizadas espécies estáveis como os silenos $\text{Si}=\text{C}$ ^(12a-c); silaiminas $\text{Si}=\text{N}$ ^(13a-b) e os silofosfenos $\text{Si}=\text{P}$ ⁽¹⁴⁾. Esta descoberta se estendeu aos demais elementos representativos, tendo sido isoladas moléculas contendo ligações tais como $\text{Ge}=\text{Ge}$ ⁽¹⁵⁾; $\text{P}=\text{P}$ ⁽¹⁶⁾, $\text{As}=\text{As}$ ⁽¹⁷⁾, $\text{P}=\text{C}$ ⁽¹⁸⁾. De grande importância também foi o desenvolvimento da química de coordenação de organossilanos de baixa valência, os quais podem ser propostos como intermediários em várias reações de organossilanos catalisadas por metais de transição ⁽¹⁹⁾. A partir destas últimas descobertas, o início dos anos 80 pode ser denominado como a segunda revolução da química dos organossilanos, que compreende a obtenção de polissilanos de alto peso molecular e organossilanos com baixo número de coordenação.

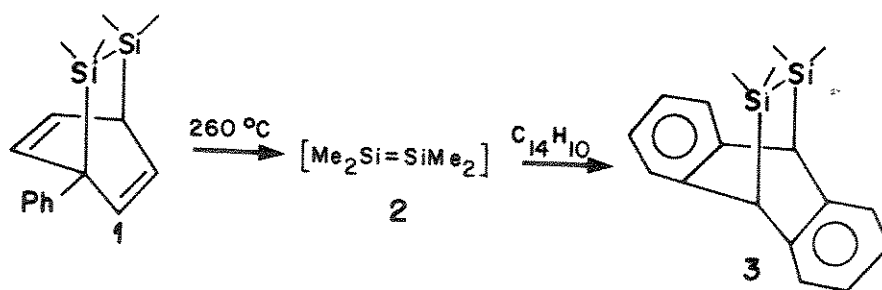
I.1. A Química dos Dissilenos

Dos elementos da tabela periódica, o silício, é aquele que mais se assemelha ao carbono. Sendo assim, não é surpreendente que tenham sido feitas várias tentativas em se preparar organossilanos insaturados, ainda no século passado e ao longo

deste século. A impossibilidade de se sintetizar tais compostos levou à crença de que elementos mais pesados do que o carbono não formariam compostos com ligações duplas alegando-se que os raios covalentes destes átomos não favoreceriam a sobreposição dos orbitais p responsáveis pela ligação dupla^(20a-b).

Por volta de 1980 já existiam algumas evidências que sugeriam a existência de tais espécies. Em 1976, os silenos (Si=C)^(21a-b) foram isolados em matrizes de hélio líquido e em 1981 no Simpósio Anual de Organossilanos, nos Estados Unidos, foi anunciada a síntese do primeiro dissileno estável (R₂Si=SiR₂) por West e colaboradores⁽²²⁾.

A existência de dissilenos como espécies transientes ficou evidente em um trabalho realizado por Roark and Peddle⁽²³⁾. Da pirólise do 7,8-dissilobiciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno 1, o bicyclo 3 foi isolado, sugerindo a formação do dissileno 2 como espécie intermediária, [Eq. 1].



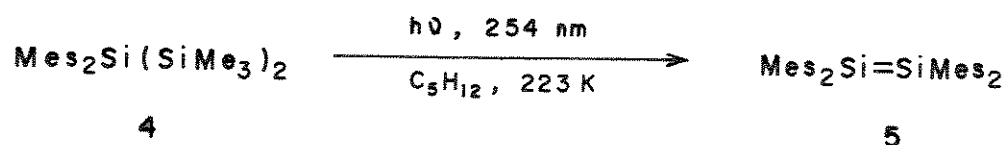
[Eq. 1]

Subsequente a este trabalho, Barton⁽²⁴⁾, Gaspar⁽²⁵⁾ e Sakurai⁽²⁶⁾ também realizaram estudos que contribuíram de forma apreciável no desenvolvimento da química dos organossilanos

divalentes.

Os primeiros estudos realizados por West e colaboradores na tentativa de se isolar o dissileno 2, a partir da desalogenação do $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ e do $\text{BrMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Br}$ não levaram a resultados satisfatórios. No entanto, quando o polissilano cíclico, $(\text{Me}_2\text{Si})_6$, foi fotolisado a 10K em matriz de argônio, foi obtido o silileno, $(\text{Me}_2\text{Si:})$, o qual foi analisado espectroscopicamente^(27a-d). O aquecimento da matriz resultava em polissilanos cíclicos e lineares em decorrência da polimerização dos grupos sililenos.

No entanto, a fotólise do trissilano 4 se comportou diferentemente, a 77K, com o aparecimento da cor azul intensa, típica do silileno, e levando à formação de uma solução amarela contendo o dissileno 5, termicamente estável, com o aquecimento da matriz a 223 K, [Eq. 2]⁽²²⁾.



(Mes = 2,4,6-trimetilfenil)

[Eq. 2]

O tetramesitildissileno foi o primeiro organossilano insaturado termicamente estável a ser sintetizado e, a conjugação da sua estabilidade térmica e de seu rendimento sintético fez com que este fosse o dissileno mais estudado. Embora tenham sido desenvolvidos outros métodos de obtenção de dissilenos⁽²⁸⁻³¹⁾, a

fotólise de trissilanos se constitui na melhor rota de síntese destes compostos. Na Tabela 1 estão reunidos alguns dissilenos obtidos a partir da fotólise dos trissilanos correspondentes.

Tabela 1. Dissilenos obtidos por fotólise dos trissilanos correspondentes ($R^1R^2Si=SiR^3R^4$).

Composto	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ref.
5	Mes	Mes	Mes	Mes	(11)
(E)-6	Mes	t-bu	Mes	t-bu	(32)
(Z)-6	Mes	t-bu	t-bu	Mes	(32)
7	Xil	Xil	Xil	Xil	(30)
8	DEP	DEP	DEP	DEP	(33)
9	Mes	1-Ad	Mes	1-Ad	(34)
(E)-10	Mes	N(SiMe ₃) ₂	N(SiMe ₃) ₂	Mes	(32)
(Z)-10	Mes	N(SiMe ₃) ₂	Mes	N(SiMe ₃) ₂	(32)
11	Mes	Mes	Xil	Xil	(35)
(E)-12	Mes	Xil	Mes	Xil	(35)
(Z)-12	Mes	Xil	Xil	Mes	(35)

Mes = 2,4,6-trimetilfenil; Xil = 2,6-dimetilfenil; DEP = 2,6-di-
etilfenil; 1-Ad = 1-adamantil

A estabilidade dos dissilenos pode ser assegurada pela presença de substituintes volumosos, mas, mesmo assim eles mantêm acentuada reatividade química.

Os dissilenos são sólidos cristalinos e apresentam coloração variando do amarelo-claro ao laranja intenso ⁽⁴¹⁾. A cor destes compostos é atribuída às transições eletrônicas entre os orbitais 3π (HOMO) e o $3\pi^*$ (LUMO) da molécula. As ligações duplas carbono-carbono em olefinas apresentam energia de transição $\pi-\pi^*$ de aproximadamente 6eV, e conseqüentemente, estas transições ocorrem na região do ultra-violeta. Para os dissilenos a energia correspondente à transição $\pi-\pi^*$ é de aproximadamente 3eV, ou seja metade do observado para uma olefina, deslocando assim a absorção para a região do visível ⁽⁴⁴⁾.

Através de um diagrama simplificado dos níveis de energia dos orbitais de fronteira (Fig 1), pode-se observar que no dissileno a energia do HOMO é mais alta e a do LUMO mais baixa que no alceno

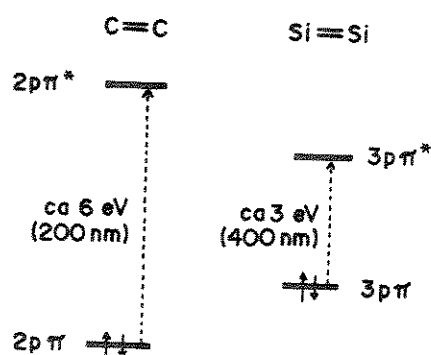
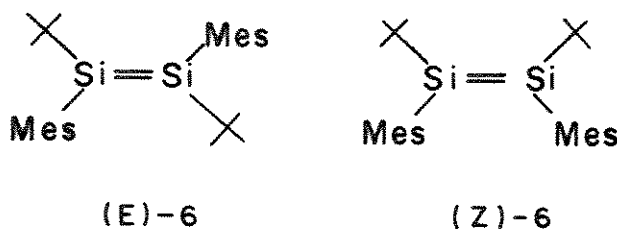


Figura 1. Diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais π e π^* dos alquenos e dissilenos.

Desta forma, comparados às olefinas, os dissilenos podem ser caracterizados como melhores aceptores e doadores de elétrons,

ou seja, melhores ácidos e melhores bases de Lewis, quando comparados aos análogos de carbono. Como consequência, os dissilenos são mais reativos do que as olefinas, mesmo quando possuem substituintes bastante volumosos.

Dissilenos que apresentam substituintes diferentes em cada átomo de silício podem existir sob as formas estereoisoméricas *cis* e *trans*^(11,92,96). O dissileno 6 foi produzido principalmente sob a forma do isômero *trans* (E)-6, porém a irradiação a 360 nm converte a forma *trans* em uma mistura fotoestacionária contendo 37% do isômero *cis* (Z)-6 e 63% do isômero *trans* (E)-6. Quando a irradiação foi interrompida o isômero *cis* sofre rearranjo para a forma *trans*, sendo que a composição final da mistura em equilíbrio foi a *trans*:*cis* 98:2.



As medidas de velocidade de isomerização em função da temperatura indicaram que a energia de ativação envolvida neste processo para os dissilenos é bem menor do que a observada para o etileno. A baixa barreira energética pode ser atribuída ao maior comprimento da ligação Si-Si, ou ainda, ao fato de que o caráter π desta ligação é menor do que nos análogos de carbono⁽⁹²⁾.

As estruturas moleculares do tetramesitildissileno 5⁽⁹⁷⁾ e do *trans*-*t*-butilmesitildissileno (E)-6⁽⁹⁸⁾ obtidas atra-

vés de cristalografia de raios-X, estão ilustradas na Figura 2.

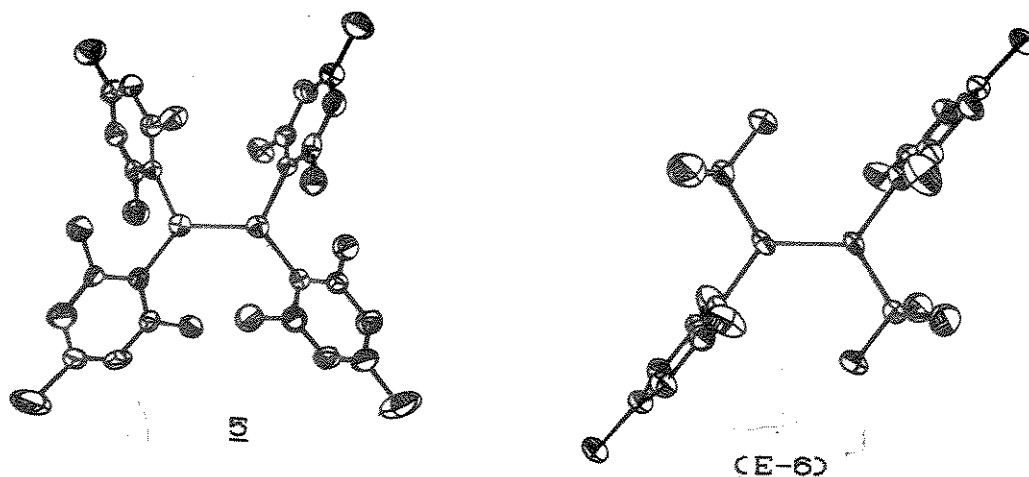


Figura 2. Estrutura Molecular dos compostos: $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ 5 [Si-Si = 216,0 pm; C-Si-C = 115,5°] e $\text{Mes}(\text{t-bu})\text{Si}=\text{Si}(\text{t-bu})\text{Mes}$ (E)-6 [Si-Si = 214,3 pm ; C-Si-C = 113,2°].

Os espectros de absorção dos dissilenos 5 e (E)-6 mostram o efeito dos substituintes ligados aos átomos de silício nas energias de transição $3\pi \rightarrow 3\pi^*$ ^(11,39). Quanto mais favorecida for a conjugação eletrônica dos substituintes com a ligação dupla Si=Si maior o λ_{max} da absorção. O dissileno (E)-6 apresenta os dois grupos mesitil em posição não favorecida para conjugação, e o seu espectro exhibe λ_{max} em 400 nm, enquanto que o do tetramesitildissileno 5 apresenta λ_{max} em 420 nm ^(11,39).

O decréscimo no comprimento da ligação Si-Si observado nos dissilenos é comparável ao das olefinas, ficando evidenciado assim o caráter π da ligação Si=Si nestes compostos ^(36a-b), conforme Tabela 2.

Tabela 2. Comparação dos comprimentos (pm) das ligações simples (X-X) e dupla (X=X).

X	X-X ^(40, 42)	X=X ^(36a-b, 41)
Si	235,0 - 236,2	216,0
C	154,0	135,5

O dissileno (E)-6 apresenta uma estrutura planar muito semelhante às olefinas. No entanto o tetramesitildissileno 5 exibe desvios da planaridade, apresentando os dois átomos de silício piramidalizados. O ângulo de torção ao longo da ligação Si-Si é de 6° e o ângulo formado entre o plano C-Si-C e o vetor definido pela ligação silício-silício é de 18°. As distorções da geometria plana para os dissilenos são consistentes com cálculos teóricos que prevêm este tipo de estrutura^(36a-b).

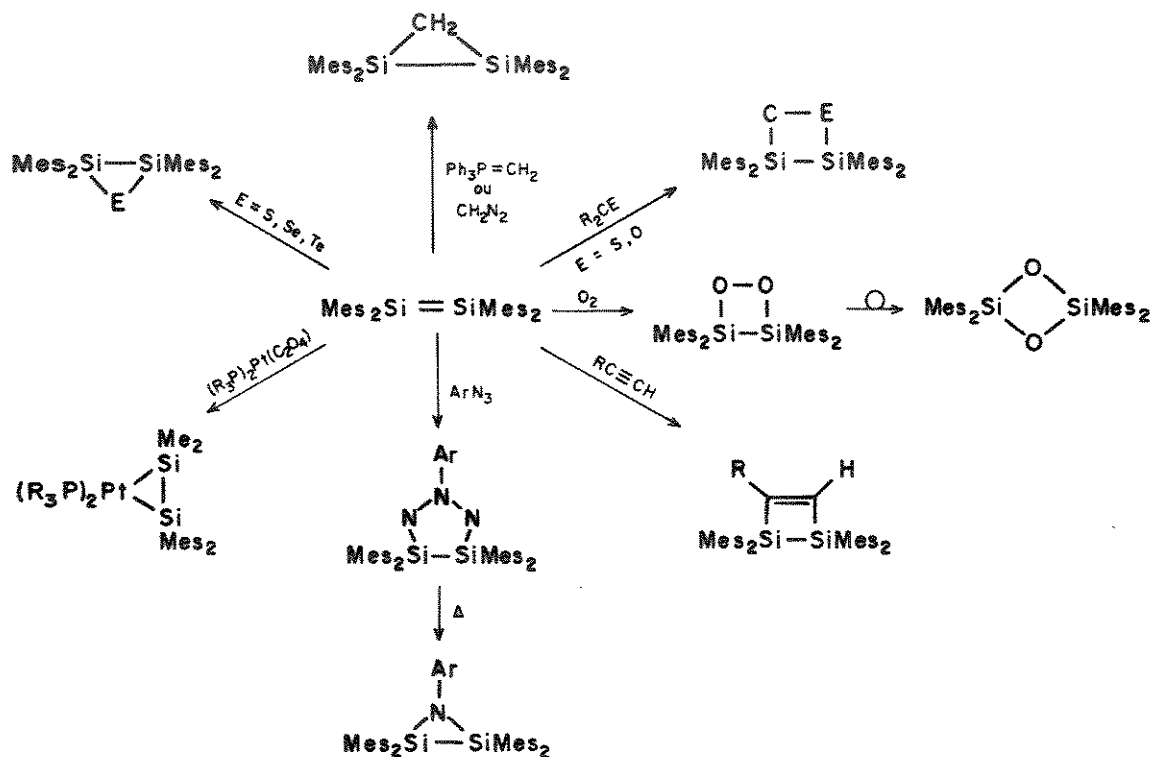
O caráter da ligação dupla silício-silício nos dissilenos pode também ser evidenciado nos espectros de RMN de ²⁹Si. O núcleo de silício se apresenta desprotegido numa faixa de 49 à 95 ppm mostrando um comportamento muito semelhante ao das olefinas. Desta forma se pode fazer um paralelo entre os alcenos e os dissilenos no que se diz respeito ao caráter da ligação π entre os átomos de silício. Além disto, os estudos de RMN-²⁹Si no estado sólido dos dissilenos revelaram grande anisotropia no tensor do deslocamento químico devido à ligação π silício-silício⁽⁴⁹⁾.

Embora os dissilenos sejam pela presença de

substituintes volumosos, observa-se que estes compostos são muito mais reativos que os sistemas olefínicos.

Tipicamente, os dissilenos sofrem reações de adição do tipo 1-2 e reações de cicloadição⁽⁴⁴⁾. Estas últimas constituem-se numa rota sintética conveniente para novos sistemas heterocíclicos contendo átomos de silício.

Vários heterociclos foram obtidos incluindo sistemas contendo átomos de carbono e outros incluindo elementos representativos e metais de transição⁽⁴⁴⁻⁵³⁾. No esquema a seguir, estão descritas de forma sucinta, algumas das principais reações do tetramesitildissileno:



Os heterociclos obtidos da oxidação dos dissilenos^(54a-g) apresentam aspectos interessantes com respeito à estrutura, à ligação química, e ao próprio mecanismo de oxidação, que até o momento não foi suficientemente esclarecido.

I.2. A Química dos Organossilanos Frente a Metais de Transição

A química dos compostos contendo ligação metal de transição-silício apresentou um progresso significativo nestas duas últimas décadas. Desde 1941, Hein⁽⁵⁵⁾ já havia demonstrado a viabilidade de se obter compostos com metais de transição (MT) e elementos do grupo 14, através da síntese de espécies com ligação Sn-Co.

O primeiro composto com ligação MT-Si, o $\text{Me}_3\text{SiFe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ foi sintetizado em 1956⁽⁵⁶⁾, e curiosamente, somente após dez anos é que novos trabalhos foram publicados. Atualmente estão descritos na literatura derivados de silanos com metais de transição abrangendo a maioria destes⁽⁵⁷⁾.

O grande interesse em estudar estes tipos de compostos se deve à potencialidade que apresentam como precursores de silicetos metálicos⁽⁵⁸⁾. Estes materiais são de grande interesse devido a sua alta estabilidade térmica, à sua resistência a corrosão e as suas propriedades eletrônicas⁽⁵⁹⁾.

Além da utilização de métodos convencionais⁽⁵⁹⁾ na preparação de silicetos metálicos, é descrita na literatura a obtenção destes materiais através da pirólise de compostos do tipo $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{SiH}_3)_m]$ (M = Co, Fe, Mn)⁽⁵⁸⁾.

O aprimoramento da qualidade dos silicetos metálicos depende de uma ampla compreensão das propriedades e características dos mesmos, e isto deve ser precedido de uma investigação cuidadosa da estrutura e reatividade de seus precursores moleculares.

A descoberta de reações de organossilanos promovidas por complexos de metais de transição também despertou um grande interesse no estudo de compostos de coordenação com ligação MT-Si. A hidrossililação é um dos processos catalíticos mais estudados e consiste na adição da ligação Si-H a um substrato insaturado na presença de um metal de transição⁽⁶⁰⁻⁶³⁾.



Através da hidrossililação também é possível introduzir grupos funcionais em silanos e preparar copolímeros do tipo silicona-polímero orgânico ou polímeros siloxanos reticulados⁽⁶⁴⁾.

O acoplamento desidrogenativo de silanos catalisado por compostos de metais de transição se constitui num método conveniente de obtenção de polissilanos, sendo que o uso de catalisadores à base Ti, Zr ou Hf tem levado a bons resultados⁽⁶⁵⁾.

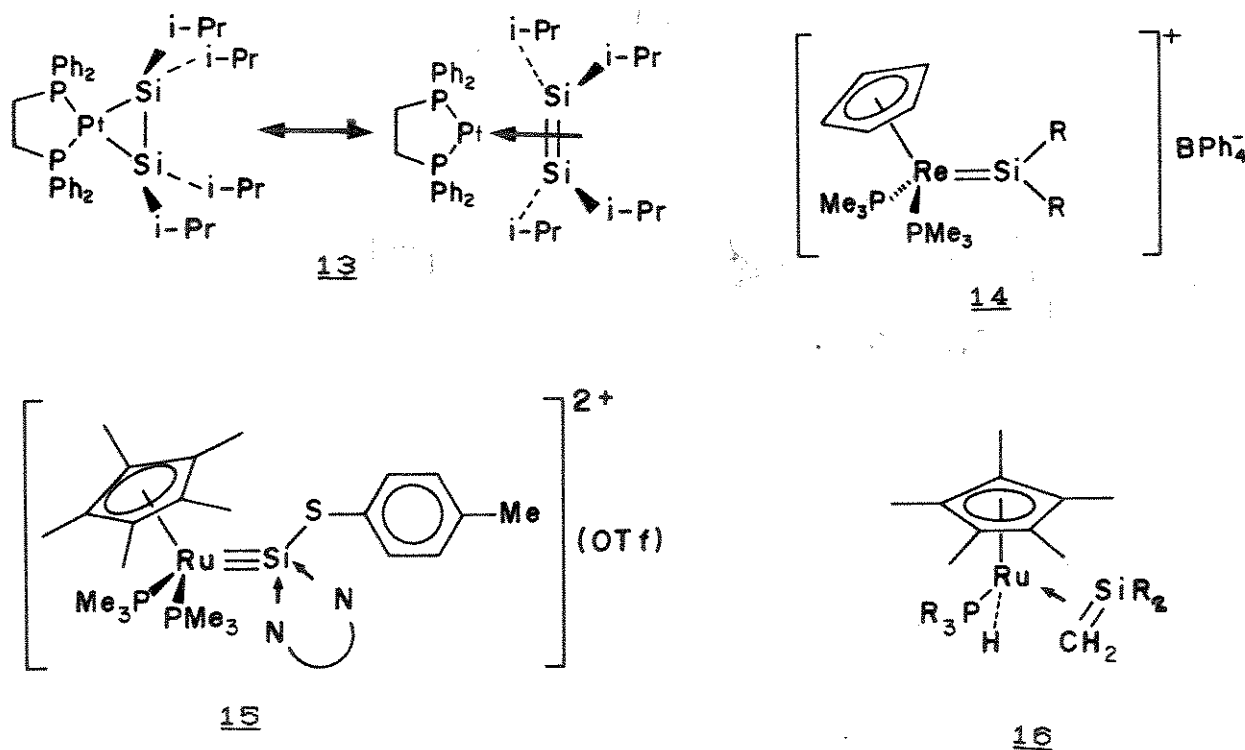
Acredita-se que compostos com ligação metal de transição-silício podem estar envolvidos, sob a forma de intermediários, nestes processos. Sendo assim a obtenção de compostos estáveis que permitam um amplo estudo estrutural e da reatividade, permitiria uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nas transformações dos organossilanos.

A aplicação tecnológica de novos materiais e cerâmicas, provenientes de polissilanos e polycarbossilanos, tem sido um incentivo para o estudo dos processos sintéticos de novos precursores. Até hoje o método usualmente empregado na obtenção de

polissilanos consiste no acoplamento tipo Wurtz de halossilanos, na presença de um metal alcalino⁽⁶⁶⁾. A utilização de metais de transição pode ser vista como uma rota alternativa na síntese destes polímeros.

Compostos de coordenação envolvendo silanos de baixa valência, também têm sido objeto de estudo^(67,68) nos últimos anos. Devido a sua instabilidade foram conhecidos, por muito tempo, como prováveis intermediários em transformações de organossilanos na presença de metais de transição.

Recentemente, vários destes compostos foram isolados como espécies termicamente estáveis, permitindo assim um estudo do seu potencial químico. Espécies como os dissilenos^(69a-b) 13, sililenos^(70a-c) 14, sililinos⁽⁷¹⁾ 15, e silenos^(72a-b) 16, podem ser estabilizadas na esfera de coordenação de um metal de transição, como pode ser observado nos exemplos a seguir:



Vários complexos bimetálicos contendo grupos silileno em ponte foram isolados como espécies estáveis e caracterizados espectroscopicamente⁽⁷³⁻⁷⁵⁾. No entanto Anderson e colaboradores⁽⁷⁶⁾ realizaram um dos raros estudos com relação às interações interatômicas destas espécies e observaram variações consideráveis. Na Figura 3 estão ilustrados os complexos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SiPh}_2)_2]$ 17 e $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\text{SiClPh})_2]$.

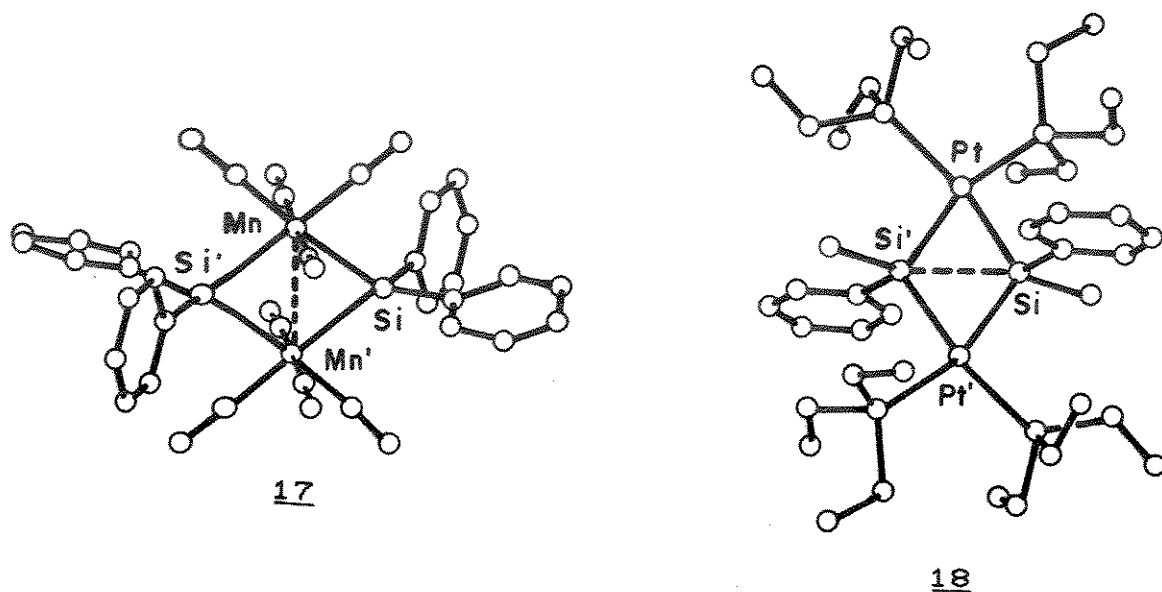


Figura 3 . Estrutura Molecular do $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SiPh}_2)_2]$ 17 [Mn-Mn = 287,1 pm; Si-Si = 385,2 pm; Si-Mn-Si = 107°; Mn-Si-Mn = 73°] ; $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\text{SiPhCl})_2]$ 18 [Pt-Pt = 397,3 pm; Si-Si = 260,2 pm; Si-Pt-Si = 67°; Pt-Si-Pt = 114°].

Comparando-se as distâncias interatômicas entre os átomos de silício e os centros metálicos nestes complexos, foram

observadas variações consideráveis. A distância Si-Si, no dímero 18, é somente 25 pm maior do que uma ligação σ Si-Si. No entanto, o composto 17 não apresenta interação entre os dois átomos de silício, mas, a distância entre os dois átomos metálicos sugere uma ligação metal-metal.

II. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção de derivados de dois compostos organossilanos: um dissileno, espécie insaturada análoga a uma olefina, o tetramesitildissileno, e um dissilano funcionalizado, o 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano.

Tendo em vista a diversidade de sistemas heterocíclicos obtidos a partir de reações de cicloadição dos dissilenos com moléculas orgânicas, inorgânicas e elementos representativos considerou-se relevante estender este estudo à reação do tetramesitildissileno com As_4 , na tentativa de se obter novos heterociclos contendo a ligação As-Si, desde que são escassos exemplos destes compostos na literatura.

Outro ponto que se considerou relevante foi observar o comportamento do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano frente a complexos de platina (0), desde que este dissilano possui ligações que podem, a princípio, serem ativadas por um fragmento metálico, como também um grupo alquinil que pode atuar como sítio de coordenação.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Materiais e Métodos

A grande maioria dos compostos preparados neste trabalho são espécies sensíveis à umidade e/ou oxigênio do ar, ou são obtidos a partir de intermediários sensíveis a estas condições. Sendo assim, todas as reações foram efetuadas em sistemas tipo Schlenck, acoplados a uma linha de vácuo/atmosfera de argônio ou em câmara seca. Em alguns casos a transferência de solventes e soluções foram efetuadas através de seringas ou cânulas.

Os solventes utilizados nas sínteses foram de grau p. a., pré-tratados segundo os métodos descritos na literatura⁽⁷⁷⁾, para se adequar à necessidade de cada rota sintética.

Os espectros de RMN de ^1H , ^{31}P e ^{29}Si realizados no Departamento de Química da Universidade de Wisconsin, Madison, WI. foram obtidos nos espectrômetros Bruker WP-200, AM-300 ou AM-500. Nos espectros de ^1H , foi utilizado benzeno deuterado como referência interna, e nos espectros de ^{31}P e ^{29}Si foram utilizados H_3PO_4 85% e polidimetilsiloxano, respectivamente, como referências externas.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e ^{31}P realizados no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, foram obtidos nos espectrômetros Bruker AM Varian 300MHz. Para os espectros de ^1H e ^{13}C foi utilizado clorofórmio deuterado como referência interna. Para o espectro de

³¹P utilizou-se como referência externa H₃PO₄ 85% .

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro JASCO-IR 700, em suspensão de Nujol entre janelas de NaCl, ou em solução, na região de 4000 a 600 cm⁻¹.

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro Kratos MS-80 no Departamento de Química da Universidade de Wisconsin, Madison, WI . Os espectros de massa FD (Field Desorption) e FAB (Fast Atom Bombardment) foram obtidos no Roger Adams Laboratory, School of Chemical Science, University of Illinois, Urbana-Champaign, Il.

As medidas de análise elementar foram efetuadas por Galbraith Laboratories, Knoxville, TN ou Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

As medidas cristalográficas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Química da Universidade de Wisconsin, Madison, WI, num difratômetro Nicolet P3/F e as estruturas moleculares foram determinadas utilizando-se um programa SHELXTL PLUS, em um computador Microvax.

III.2. Preparação dos Compostos

Com o objetivo de facilitar a descrição de todos os compostos preparados, este item foi dividido em:

III.2.1. Preparação dos derivados de dissilenos;

III.2.2. Preparação dos derivados de dissilanos.

Em cada um dos itens relacionados às etapas sintéticas, foram preparados compostos de naturezas diferentes (derivados de organossilanos e de metais de transição), e para muitos deles foi necessário se preparar uma série de precursores e/ou intermediários sintéticos. Deste modo, as preparações serão apresentada numa sequência lógica para se obter o(s) composto(s) títulos dos itens.

III.2.1. Preparação dos Derivados de Dissilenos

As preparações dos precursores do tetramesitildissileno foram acompanhadas por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo a gás Hewlet-Packard 5890A, acoplado a um integrador HP 3390A, do Departamento de Química da Universidade de Wisconsin, Madison, WI.

O tetramesitildissileno foi preparado, utilizando-se um fotoreator Rayonet equipado com seis lâmpadas ultravioleta (254 nm) resfriado com nitrogênio líquido.

O arsênio metálico foi sublimado em um forno para sistemas tubulares, sob fluxo de argônio.

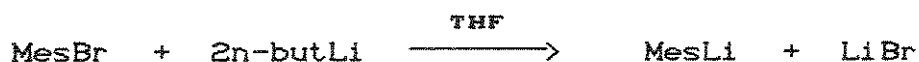
III.2.1.1. Obtenção do Tetramesitildissileno 5

O tetramesitildissileno foi preparado conforme o procedimento descrito por West e colaboradores⁽¹⁰⁾. Esta preparação requer inicialmente a obtenção do precursor trissilano

o 2,2-dimesitil-1,1,1,3,3,3-hexametiltrissilano, o qual foi preparado pelo acoplamento do dimesitildiclorossilano com trimetilclorossilano usando-se lítio metálico e THF. O dimesitildiclorossilano foi preparado a partir do mesitillítio e tetraclorossilano.

Devido à acentuada sensibilidade do dissileno frente à umidade e ao oxigênio, foram tomadas precauções extras além daquelas já descritas no início deste capítulo, como se segue: as preparações foram efetuadas sob atmosfera de argônio e a vidraria utilizada foi mantida em estufa, a 120°C, por várias horas, até o momento de serem utilizadas. Os solventes empregados na preparação dos precursores foram previamente secos e destilados sob Na/benzofenona. O pentano utilizado na fotólise do trissilano foi deolefinado com uma mistura de H₂SO₄:HNO₃ 1:1, e destilado sob LiAlH₄. Após a secagem e destilação, os solventes foram degasados em linha de vácuo.

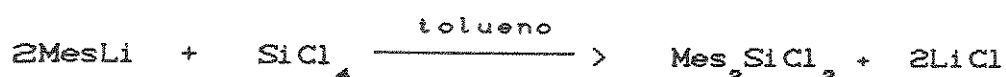
III.2.1.1a. Preparação do Mesitil-lítio



Em um balão de fundo redondo de 250 ml equipado com entrada de argônio, condensador de refluxo e funil de adição, foram colocados 20g de bromomesitileno (0,1 mol) e 100ml de éter etílico. O funil de adição foi carregado com 134 ml (0,20 mol) de n-butil-lítio 1,5M, o qual foi adicionado gota à gota por

um período de aproximadamente meia hora, à temperatura ambiente. A solução tornou-se inicialmente verde-escura, e após alguns minutos observou-se a formação de um precipitado branco. A mistura reacional foi agitada por mais ou menos 10 horas, sendo em seguida filtrada em um funil de placa porosa, sob atmosfera de argônio, e o sólido branco obtido foi lavado com algumas porções de hexano previamente destilado. O sólido foi seco por algumas horas, apresentando um rendimento de aproximadamente 80%.

III.2.1.1b. Preparação do Dimesitildiclorossilano

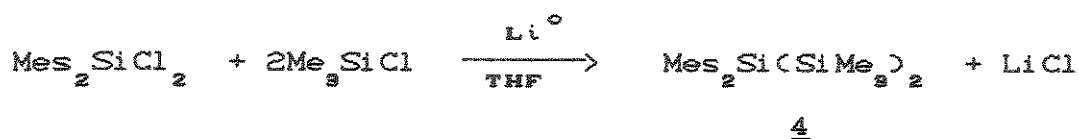


Um balão de fundo redondo de 250 ml foi equipado com barra de agitação magnética, condensador de refluxo, entrada de argônio e com um tubo de polietileno possuindo uma junta tipo macho em cada uma das extremidades. Uma das juntas foi conectada a um frasco tipo Schlenck contendo 10,0g ($6,40 \times 10^{-2}$ mol) de mesitil-lítio. O sistema foi purgado com N_2 e foram adicionados 150 ml de tolueno com o auxílio de uma seringa. Em seguida foi adicionado ao frasco principal o MesLi (sólido), através do tubo de polietileno. O mesmo foi removido e substituído por um funil de adição carregado com 50ml de tolueno e 3,7 ml (5,4g; $3,2 \times 10^{-2}$ mol) de SiCl_4 , previamente destilado. A solução do SiCl_4 foi adicionada gota à gota, por 1 hora, à temperatura ambiente. Após esta adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por um período de 24

horas. Os sais inorgânicos foram separados do restante da mistura reacional através de uma filtração, em funil de placa porosa, sob argônio. O filtrado foi concentrado sob vácuo e o sólido obtido foi recristalizado em hexano. O dimesitildiclorossilano foi obtido com 50% de rendimento.

RMN-¹H (200 MHz C₆D₆) δ ppm) 1,99(s, 6H), 2,46(s, 12H), 6,59 (s, 4H).

III.2.1.1c. Preparação do 2,2-dimesitil-1,1,1,3,3,3-hexametiltris-silano 4

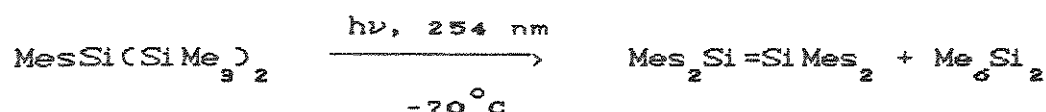


Um balão de fundo redondo de 250ml, equipado com agitador mecânico, entrada de argônio e um funil de adição, foi carregado com 15 ml de THF previamente destilado e 0,2g (3,0x10⁻²mol) de lítio metálico em fita, cortada em pequenos pedaços. O balão foi resfriado em banho de gelo e então foi carregado com 3,7 ml (3,0x10⁻²mol) de trimetilclorossilano. Em seguida foi adicionado 5,0g (1,48x10⁻²mol) de Mes₂SiCl₂ dissolvido em 15ml de THF, gôta à gôta, por um período de 1 hora. A mistura foi agitada por mais duas horas em banho de gelo, e em seguida foi mantida à temperatura ambiente até consumo total do dimesitildiclorossilano, o qual foi monitorado por cromatografia gasosa. Após esta etapa, o restante do lítio foi removido através de uma filtração da mistura reacional em um filtro de placa porosa, sob argônio e o THF foi

removido a vácuo, seguido da adição de 100ml de hexano. O sal inorgânico foi extraído pela adição de água destilada, e a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro. Após a remoção do solvente, o óleo foi dissolvido em hexano à quente, e em seguida, resfriado. Após algumas horas obteve-se o trissilano como um sólido cristalino com 70% de rendimento (4,60g).

RMN-¹H (200 MHz, C₆D₆) δ(ppm) 0,25(s, 18H), 2,11(s, 6H), 2,28(br, 12H), 6,74 (s, 4H).

III.2.1.1. Preparação do Tetramesitildissileno 5



5

Em um tubo de fotólise seco e sob atmosfera de argônio, equipado com funil de placa porosa e um balão de fundo redondo de 50ml, como ilustrado na Figura 4, foi colocado 2,0g (4,9x10⁻³ mol) do 2,2-dimesitil-1,1,1,3,3,3-hexametiltrissilano, 80 ml de pentano seco e deolefinado e 40 ml de THF seco. A solução foi degasada em uma linha de alto vácuo, visto que a ausência de oxigênio é fator determinante para um bom rendimento na obtenção do tetramesitildissileno. O tubo de quartzo foi acoplado ao reator de fotólise, conforme ilustrado na Figura 5, resfriado a -60°C e irradiado a 254 nm por 48 h. Após 1 h de irradiação foi possível observar a formação de uma solução amarela.

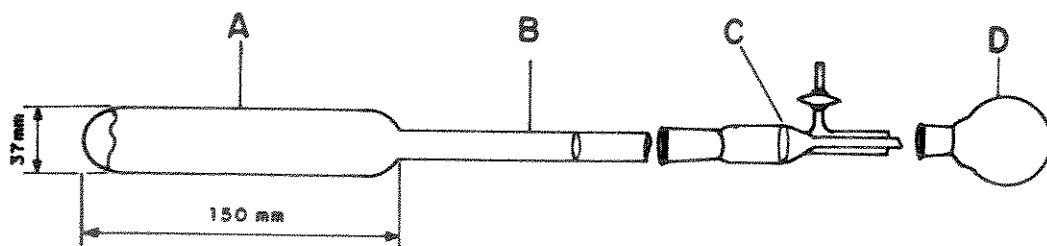


Figura 4. A. tubo de quartzo; B. juntas de quartzo 24/40 (Ace Glass); C. filtro de placa porosa (Ace Glass n° 205-18); D. balão de vidro.

Após este período, a solução foi concentrada sob vácuo até aproximadamente 15ml e resfriada a -70°C , observando-se então a precipitação do dissileno. O tubo (A) foi invertido, filtrando-se a mistura ainda resfriada, enquanto o frasco (D) foi parcialmente submerso em um banho de gelo seco/acetona facilitando assim a filtração. O sólido recolhido no funil (C) foi lavado, condensando-se o vapor do solvente que permaneceu no tubo de quartzo. Esta operação foi feita resfriando-se o tubo de fotólise com uma luva de algodão embebida em N_2 líquido, e foi repetida até que quase todo o dissileno aderido na parede do tubo tenha sido recolhido no funil.

O dissileno foi seco a vácuo por 2 horas, e o sistema de fotólise foi transferido a uma câmara seca para a manipulação do tetramesitildissileno. Este composto foi obtido com 65% de rendimento, e o produto foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{29}Si , sendo os dados concordantes com os da literatura⁽¹⁰⁾.

RMN- ^1H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm) 2,03 (s, 12H), 2,49 (s, 24H), 6,70 (s, 8H). RMN ^{29}Si (^1H) (INEPT, 99,4 Hz (C_6D_6) δ (ppm) 63,70.

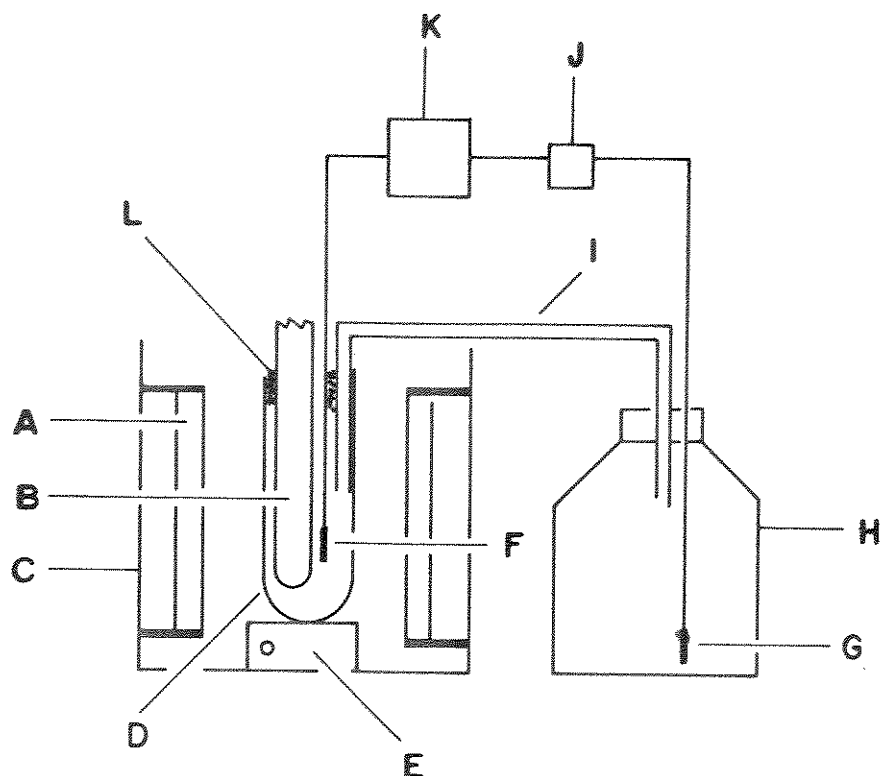
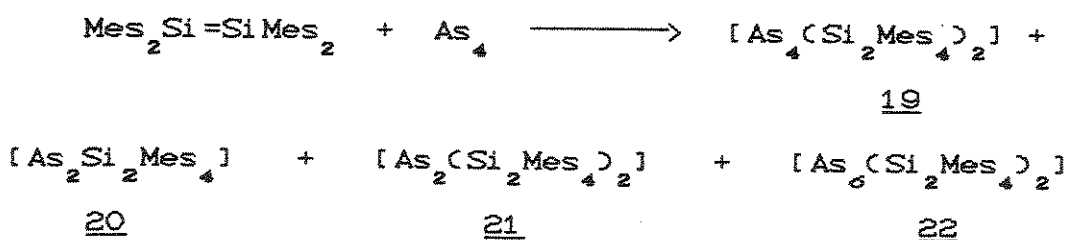


Figura 5. A. lâmpada de 240nm; B. tubo de quartzo [Fig.1]; C. fotoreator Rayonet; D. dewar de quartzo; E. agitador magnético; F. termopar (Omega Engineering, INC.No. K.G.C.-0107; G. resistência (Watlow Electric Mtg. Co. St.Louis, Missouri 63146 n° G2J46, Firerod Cartridge heater, 120V, 250W; H. dewar para N₂ líquido (30 l); I.tubo de estanho isolante; J. reostato. K. controlador de temperatura. L. fibra de vidro.

V.2.1.2. Reação do Tetramesitildissileno 5 com As₄.



A preparação do As_4 é baseada na sublimação do arsênio metálico, segundo o procedimento descrito na literatura⁽⁷⁸⁾. O forno tubular e a vidraria utilizada na sublimação estão ilustrados na Figura 6. A manipulação dos reagentes e produtos em filtrações e transferências foi realizada numa câmara seca.

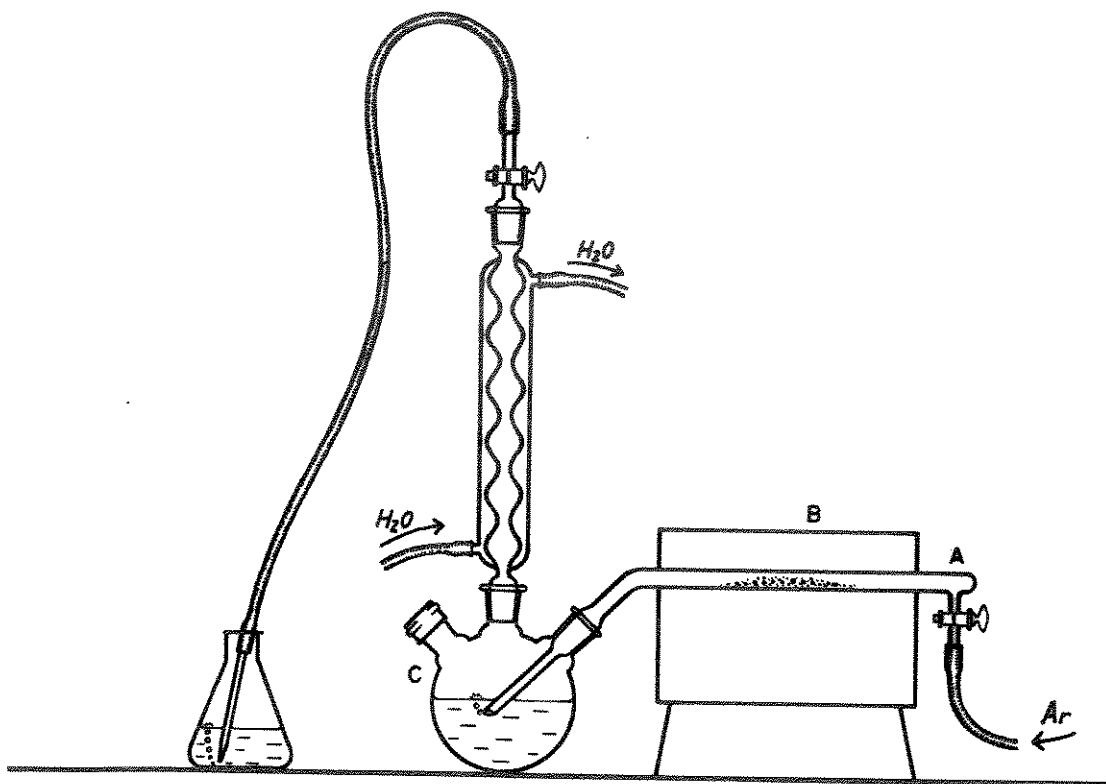


Figura 6

De 3,0 a 5,0g de arsênio metálico em grânulos foram introduzidos no tubo de vidro (A) da Figura 10, sob fluxo de argônio. O forno (B) foi aquecido a $450^{\circ}C$ e os vapores de arsênio molecular, As_4 , foram trapeados no balão (C) contendo 120ml de tolueno seco. Dados da literatura sugerem que cerca de 10% do As

metálico é trapeado em solução sob a forma de $As_4^{(85)}$. Após a completa sublimação do arsênio metálico, a solução de As_4 foi transferida "via cânula", para um frasco tipo Schlenck de 250ml, o qual foi transferido para uma câmara seca, onde se adicionou 0,50g ($9,3 \times 10^{-4}$ mol) de tetramesitildissileno.

Inicialmente observou-se a formação de uma solução alaranjada, e após a mistura ter sido agitada por um período de 15h, observou-se a precipitação do excesso de arsênio metálico. A solução foi separada e o solvente evaporado até se obter um sólido laranja, ao qual foi adicionado 15ml de hexano seco e degasado, sendo a mistura filtrada em um funil de placa porosa ($10-20\mu$). Obteve-se assim o heterociclo 19 sob a forma de um sólido branco com 35% de rendimento e ponto de fusão de 282-284 °C. O filtrado foi concentrado e dele obteve-se um sólido laranja, o composto 20, com 20% de rendimento e ponto de fusão de 158-160 °C.

Seguindo-se o mesmo procedimento que foi descrito para a obtenção dos compostos 19 e 20, mas interrompendo-se a reação após duas horas, foi possível se obter além dos heterociclos 19 e 20, um outro composto, o 21, com rendimento de aproximadamente 10%, cristalizado da mistura reacional depois da remoção do 19, após duas semanas de repouso. O ponto de fusão para este produto foi de 120 °C.

Ainda no sistema dissileno-arsênio foi possível se obter o composto 22, numa reação semelhante à descrita para os compostos 19 e 20. Após a separação do composto 19 por precipitação com hexano, o sobrenadante foi deixado em repouso por uma semana, do

qual se cristalizou o composto 22. O rendimento deste produto foi muito pequeno, motivo pelo qual não foi possível se fazer a caracterização espectroscópica e análise elementar. Os produtos, com exceção do 22, foram caracterizados inicialmente por RMN de ^1H e ^{29}Si , espectrometria de massa e análise elementar. Numa segunda fase de caracterização os compostos 19, 21 e 22. foram caracterizados por difração de raios-X de monocristal.

composto 19:

RMN- ^1H (200 MHz, C_6D_6) δ (ppm) 1,99-2,63 (m, 72H); 6,58-6,82 (m, 16H).

RMN- ^{29}Si (^1H) (99,4Hz, INEPT, C_6D_6) δ (ppm) -6,81, -64,02

Espectro de Massa FD (Field Desorption), m/z calculado para $^{12}\text{C}_{72}^{1}\text{H}_{88}^{28}\text{Si}_4^{75}\text{As}_4$: 1364,283; experimental: 1364,300.

Análise elementar calculada para $\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{Si}_4\text{As}_4$: %C: 63,3;

%H: 6,5. Análise elementar encontrada: %C: 62,9; %H: 6,5.

composto 20

RMN- ^1H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm) 2,01 (s, 6H, p- CH_3); 2,05 (s, 6H, p- CH_3); 2,43 (s, 12H, o- CH_3); 2,77 (s, 12H, o- CH_3); 6,35 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_9$); 6,68 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_9$).

RMN- ^{29}Si (^1H) (INEPT, 99,4MHz, C_6D_6) δ (ppm) -35,1

Espectro de Massa: (30 ev) m/z (intensidade relativa) 682 (94,4 % [M] $^+$), 487 (6,3%, [$\text{M} - \text{Me} - \text{As} + 1$] $^+$), valor calculado para $^{12}\text{C}_{96}^{1}\text{H}_{44}^{28}\text{Si}_2^{75}\text{As}_2$: 682; valor encontrado: 682

Análise elementar calculada para $\text{C}_{96}\text{H}_{44}\text{Si}_2\text{As}_2$: %C 63,3, %H 6,5;

Análise elementar encontrada: %C 62,5, %H 6,2.

composto 21

RMN-¹H (200MHz, C₆D₆, 80°C) δ (ppm) 2,05(s, 24H, p-CH₃); 2,48(s, 48H, o-CH₃); 6,64(s, 16H, C₆H₅Me₃).

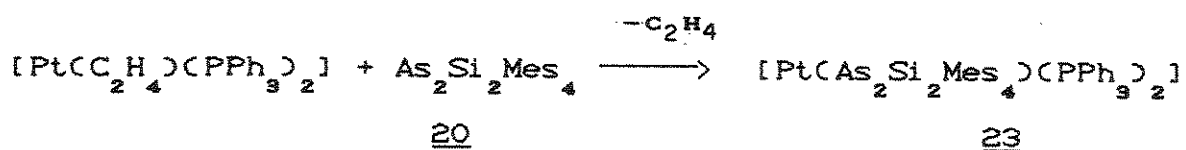
RMN-²⁹Si (99,4Hz, INEPT, C₆D₆, 80°C) δ(ppm) -59,7

Espectro de Massa FAB (Bombardeamento de Átomos Rápidos) em matriz de álcool p-nitrobenzílico. m/z calculado para C₇₂H₈₈Si₄As₂: 1215; valor encontrado: 1214 (30% [M - H]⁺); 1095(20% [M - Mes]⁺).

III.2.1.3. Termólise do Heterociclo 19

Em uma ampola de vidro foram introduzidas 100 mg do composto 19 juntamente com 30ml de tolueno sêco. Esta ampola foi selada sob atmosfera de argônio e aquecida em um banho de óleo a 110°C, por um período de 30 dias. A solução obtida foi separada do arsênio metálico e o solvente evaporado. O produto da termólise foi extraído com aproximadamente 2ml de hexano seco e degasado, dando origem ao composto 20 com 90% de rendimento que foi caracterizado por RMN de ¹H.

III.2.1.4. Reação do [As₂Si₂Mes₄] 20 com [Pt(PPh₃)₂(C₂H₄)]



Operando-se numa câmara seca introduziu-se num frasco

reacional tipo Schlenck, 50 ml de uma solução contendo 25mg ($3,8 \times 10^{-2}$ mol) do composto 20, 10 ml de tolueno seco e degasado e 28,4mg ($3,8 \times 10^{-2}$ mol) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$. A mistura foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, e após algumas horas o solvente foi evaporado dando origem a um sólido laranja, o qual foi lavado com mais uma pequena porção do solvente, gerando o produto com 45% de rendimento. Este material foi caracterizado como $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4)]$ 24, cujo ponto de fusão com decomposição ocorreu na faixa de 150-155°C.

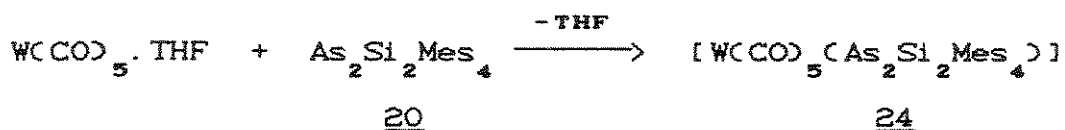
RMN- ^1H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm): 2,02(s, 6H, p- CH_3); 2,21(s, 6H, p- CH_3); 2,63(br. s, 24H, o- CH_3); 6,33(s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$); 6,76(s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$); 6,80-6,90 (m, 18H, PPh_3); 7,25-7,38(m, 12H, PPh_3).

RMN- ^{29}Si (^1H) (INEPT, 99,4Hz, C_6D_6) δ (ppm): -42,7(s, $^2\text{J}_{\text{Si-P}}$: 116Hz).

RMN- ^{31}P (^1H) (202,5Hz, C_6D_6) δ (ppm): 19,5Hz(s, PPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$: 2655 Hz).

Espectro de Massa FAB (Bombardeamento de Átomos Rápidos) em matriz constituída de uma mistura de 3:1 de 1,4-ditiotreita e 1,4-ditioeritrita. m/z calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{24}\text{Si}_2\text{As}_2\text{P}_2\text{Pt}$: 1402; valor encontrado: 1401(92 %, $[\text{M}-\text{H}]^+$), 1140 (100%, $[\text{M} - \text{PPh}_3]^+$).

III.2.1.5. Reação do $[\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4]$ 20 com $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$



O metalcarbonil $W(CO)_5$ THF foi preparado baseando-se no procedimento descrito na literatura⁽⁷⁹⁾. Num frasco de quartzo, tipo Schlenck, foi introduzido 29mg ($7,3 \times 10^{-5}$) de $W(CO)_6$ sob atmosfera de argônio seguido da adição de 6ml de THF seco. A seguir a solução foi degasada, e então fotolisada a 254nm por 2 horas, dando origem a uma solução amarela intensa. O frasco foi transferido para a câmara seca onde foram adicionados 25mg ($3,6 \times 10^{-5}$ mol) do composto 20 e então conectado à linha de vácuo/argônio. A mistura reacional foi mantida em agitação por aproximadamente 15h, à temperatura ambiente, seguido da evaporação do solvente. Foram adicionados 5 ml de benzeno obtendo-se o composto $W(CO)_5 [As_2 Si_2 Mes_4]$ 24 sob a forma de um sólido laranja, com aproximadamente 60% de rendimento.

RMN-¹H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm): 1,93(s, 6H, p-CH₃); 2,01(s, 6H, p-CH₃); 2,32(s, 12H, o-CH₃); 2,81(s, 12H, o-CH₃); 6,21(s, 8H, $C_6H_2CH_3$); 6,71(s, 4H, $C_6H_2CH_3$); 6,71(s, 4H, $C_6H_2CH_3$).

RMN-²⁹Si (<¹H> (INEPT, 99,4 MHz, C_6D_6) δ (ppm): -14,68

Espectro de Massa FAB (Bombardeamento de Átomos Rápidos) em matriz de álcool p-nitrobenzílico: m/z 978 (23%, [M-CO]⁺); 949 (67%, [M-2CO]⁺); 922 (42%, [M-3CO]⁺); 894 (12%, [M-4CO]⁺); 757 (100% [M-W(CO)₅ + As]⁺); 608 (100% [M - W(CO)₅ - As + 1]⁺).

III.2.1.6. Reação do $[\text{As}_4\text{Si}_4\text{Mes}_8]$ 19 com $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$



Da mesma forma que descrito anteriormente, uma solução contendo 56,28mg ($1,6 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{W}(\text{CO})_5$ em 10ml de THF, foi fotolizada por 2h à temperatura ambiente. Adicionou-se então 50mg ($3,66 \times 10^{-5}$ mol) do composto 19 e deixou-se sob agitação ainda à temperatura ambiente por um período de 12 horas, obtendo-se uma solução alaranjada. O solvente foi evaporado e foram adicionados aproximadamente 2ml de benzeno, fornecendo um sólido laranja com 50% de rendimento. Este sólido foi recristalizado em tolueno, fornecendo cristais com alto grau de pureza e caracterizado como $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{As}_4\text{Si}_4\text{Mes}_8)]$ 25. Ponto de fusão na faixa de 186–188°C seguido de decomposição.

RMN-¹H (200MHz, THF-d⁶) δ (ppm): 1,98–2,22 (m, 72H, CH₃); 6,57 – 6,75 (m, 16H, C₆H₂CH₃).

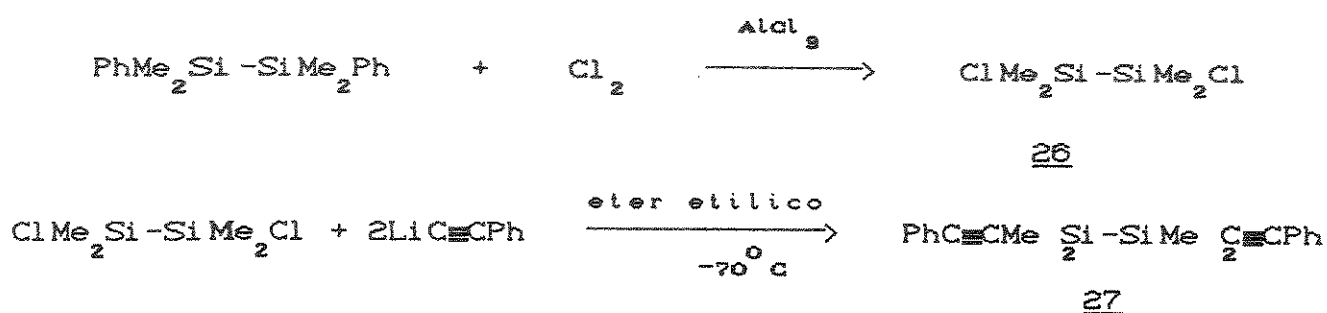
Espectro de Massa FAB (Bombardeamento de Átomos Rápidos) em matriz de álcool p-nitrobenzílico. m/z 632 (28% [M–2CO]⁺), 1605 (10% [M + 1 – 3CO]⁺), 1365 (12% [M + 1 – W(CO)₅]⁺) 833 (72% [M + 1 – W(CO)₅ – Si₂Mes₄]⁺) 757 (86% [M – W(CO)₅ – AsSi₂Mes₂]⁺) 682 (72% [M – W(CO)₅ – As₂Si₂Mes₂]⁺) 607 (100% [M – W(CO)₅ – As₃Si₂Mes₂]⁺) 532 (100% [M – W(CO)₅ – As₄Si₂Mes₂]).

Análise elementar calculado para C₇₇H₉₈O₅Si₄As₄W: C%: 54,78; 54,78; %H: 5,21. Análise elementar encontrada: %C: 54,99; %H 5,27.

III.2.2. Preparação dos Derivados de Dissilano

III.2.2.1. Obtenção do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinildissilano 27)

O feniletinildissilano foi preparado a partir do 1,2-diclorotetrametildissilano 26, o qual por sua vez foi obtido da reação:



Em um balão de três bocas de fundo redondo de 250ml, equipado com agitador magnético, condensador de refluxo e entrada de argônio, foram introduzidos 10g ($3,7 \times 10^{-2}$ mol) do 1,2-tetrametil-1,2-difenildissilano, 50 ml de benzeno seco e destilado e quantidade catalítica de AlCl_3 . Borbulhou-se cloro gasoso por aproximadamente 1h e manteve-se a mistura sob agitação por mais 3h. Após este tempo o solvente foi removido a vácuo, e o 1,2-diclorotetrametildissilano 26 foi obtido por destilação com 72% de rendimento e sua pureza foi confirmada por RMN de ^1H (80).
RMN- ^1H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm) 0,3(s, CH_3)

A partir do composto 26 foi obtido o 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27, baseando-se no procedimento descrito por Ishikawa⁽⁸¹⁾ com algumas modificações.

Um balão de 250ml de três bocas e de fundo redondo, equipado com agitador magnético, condensador de refluxo, entrada de argônio e septo de borracha, foi carregado com 4,7ml ($4,2 \times 10^{-2}$ mol) de fenilacetileno e 50ml de éter etílico previamente seco e destilado. O sistema foi resfriado em banho de gelo seco/acetona. O funil de adição foi carregado com 35ml de n-butil-lítio 1,34M ($4,7 \times 10^{-2}$ mol) o qual foi adicionado lentamente à solução, por aproximadamente 30 minutos. A mistura reacional foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente por aproximadamente 2h, sendo então adicionados lentamente, 4,0g ($2,13 \times 10^{-2}$ mol) do 1,2-diclorotetrametildissilano, seguido de um refluxo por aproximadamente 3h. Interrompeu-se a reação e a mistura reacional foi lavada com três porções de 50 ml de água destilada. A fase orgânica foi seca usando-se sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido à pressão reduzida. O produto foi cristalizado em etanol, obtido com 78% de rendimento e caracterizado por métodos espectroscópicos⁽⁸²⁾.

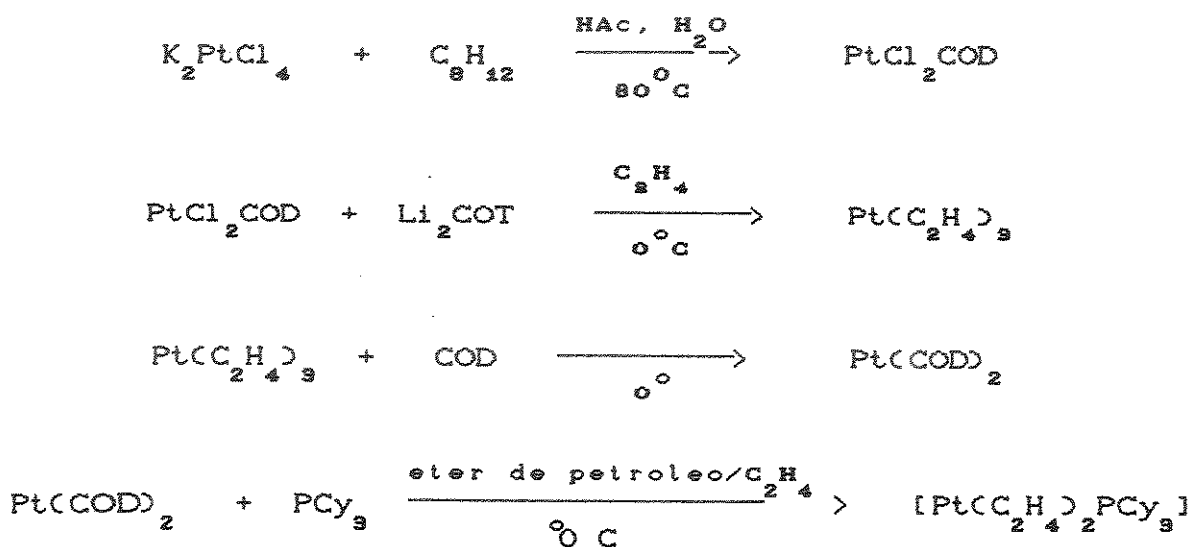
IV (cm^{-1} , Nujol): 3074 (C-H, Ph); 2950 e 2918 (C-H, Me); 2148 (C \equiv CPh); 1243 e 841 (C-H, Si-Me).

RMN-¹H (200MHz, C_6D_6) δ (ppm) 0,48(s, 12H, CH_3); 6,88-6,91(m, 6H, C_6H_5); 7,43-7,48(m, 4H, C_6H_5).

RMN¹³C(¹H) (75,4MHz, C_6D_6) δ (ppm) -3,05(s, CH_3); 92,11(-Si-C \equiv CPh)
107,84(-Si-C \equiv CPh); 123,31(s, Ph); 128,26(s, Ph); 128,52(s, Ph);
132,02(s, Ph). Ponto de Fusão: 72-73°C

III.2.2.2. Obtenção do Complexo $[Pt(C_2H_4)_2(PCy_3)]$

O composto bis(etileno)triciclohexilfosfinplatina (O) foi obtido por um método descrito por Spencer⁽⁸³⁾, com modificações, baseado nas seguintes etapas:



Em um balão de 100ml foram introduzidos 40ml de água destilada, 3,0g ($7,2 \times 10^{-3}$ mol) de K_2PtCl_4 , 20 ml de ácido acético e 3ml ($2,27 \times 10^{-2}$ mol) de 1,5-ciclooctadieno. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por aproximadamente 4h. O sólido formado foi separado por filtração em placa porosa, lavado com porções de água destilada, etanol e éter etílico, sucessivamente, e em seguida foi seco a vácuo. O produto obtido foi o $[PtCl_2COD]$ com 86% de rendimento, sob a forma de um sólido branco.

Paralelamente à preparação do $[PtCl_2COD]$ foi obtido o $Li_2C_8H_8$ (1,3,5,7-ciclooctatetraenodilítio) que foi utilizado como agente redutor de Pt(II) para Pt(0), conforme descrito a seguir:

Em um balão de 250ml com entrada de argônio foram introduzidos 80ml de éter etílico previamente seco e destilado e 1,0g (0,15 mol) de lítio metálico em pequenas lâminas. O 1,3,5,7-ciclooctatetraeno (1,8g; $1,7 \times 10^{-2}$ mol) foi adicionado lentamente a 0°C e a mistura reacional foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por aproximadamente 16 horas. Observou-se a formação de uma solução marrom e de um precipitado branco. Adicionou-se então, 40ml de éter etílico e manteve-se em agitação até dissolução total do precipitado. Uma alíquota de 1 ml desta solução foi titulada com ácido clorídrico 0,1N, utilizando-se alaranjado de metila como indicador, dosando-se assim a concentração de $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ em solução.

Tendo-se preparado o $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ e o $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ em solução de éter etílico, foi então possível se preparar o $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ da forma descrita a seguir:

Em um balão de 250ml equipado com funil de adição e entrada de argônio foram introduzidos 15ml de 1,5-ciclooctadieno, 15 ml de éter etílico seco e destilado e 4,8g ($1,28 \times 10^{-2}$ mol) do $[\text{PtCl}_2\text{COD}]$. Adicionou-se lentamente 65ml ($1,28 \times 10^{-2}$ mol) da solução de $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$, a -70°C, mantendo-se sob agitação até o banho chegar à temperatura ambiente. O solvente foi rapidamente evaporado, obtendo-se uma pasta à qual foi adicionado 500ml de uma solução saturada de etileno em éter de petróleo, a 0°C, mantendo-se a mistura ainda sob agitação por um período de aproximadamente 15 minutos. Em seguida, esta mistura foi filtrada em uma coluna (15x2

cm) empacotada com alumina neutra, sob atmosfera de etileno, e o filtrado foi coletado em um frasco tipo Schlenck, carregado com 1,6ml ($1,28 \times 10^{-2}$ mol) de 1,5-ciclooctadieno. Observou-se imediatamente a formação de uma solução amarela, da qual evaporou-se parte do solvente, obtendo-se assim um precipitado em forma de um sólido bege. A solução sobrenadante foi separada do precipitado e o mesmo foi lavado com algumas porções de éter de petróleo. O produto foi obtido com 63% de rendimento.

Em seguida preparou-se o bis(etileno)triciclohexilfosfinaplátina(O), $[Pt(C_2H_4)_2(PCy_9)]$.

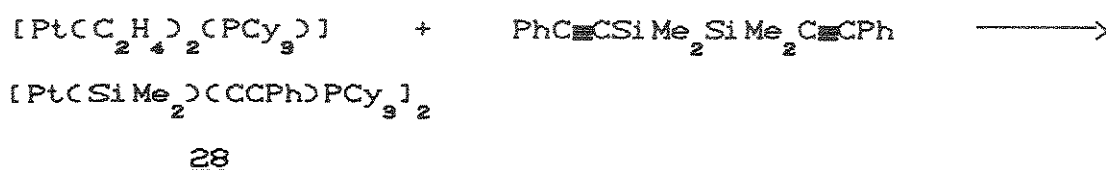
Um frasco tipo Schlenck de 100ml equipado com agitador magnético e sob atmosfera de argônio, foi carregado com éter de petróleo e resfriado em um banho de gelo. O fluxo de argônio foi substituído por etileno e então preparou-se uma solução saturada de etileno borbulhando-se este gas no solvente. A esta solução foram adicionados, lentamente, 300mg ($7,29 \times 10^{-4}$ mol) de $[Pt(COD)_2]$. A solução foi mantida sob agitação por 15 minutos e em seguida adicionou-se 259mg ($7,29 \times 10^{-4}$ mol) de triciclohexilfosfina, dissolvida em 10ml de éter de petróleo, mantendo-se a agitação por mais 15 minutos, e observou-se a solubilização total do composto de partida. Esta solução foi filtrada numa coluna (15x2cm) carregada com alumina neutra, sob atmosfera de etileno e o filtrado foi concentrado borbulhando-se um fluxo de argônio, lentamente na solução, até ocorrer a precipitação de um sólido bege. O precipitado foi lavado com pequenas porções de éter de

petróleo e então seco a vácuo por 1h. O produto foi obtido com rendimento de 50% e caracterizado por RMN-¹H⁽⁴¹⁰⁾ e RMN-³¹P

RMN-¹H (200MHz, C₆D₆) δ(ppm) 2,74 (s, 4H), J_{Pt-H} 54,0 Hz; 2,30-1,14(sinal alargado, 33H).

RMN-³¹P (121,4MHz, C₆D₆) δ(ppm) 29,97 ¹J_{P-Pt}: 3298,5 Hz

III.2.2.3. Reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(difeniletinil)dissilano 27 com [Pt(C₂H₄)₂(PCy₃)]

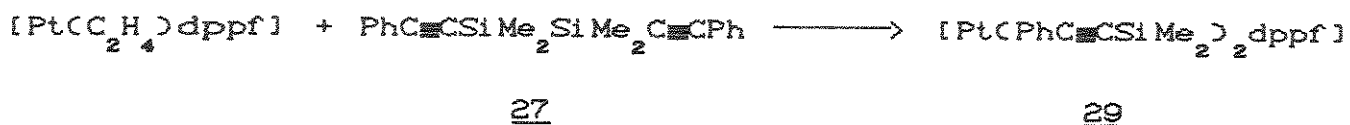


Um sistema tipo Schlenck de 100ml, sob atmosfera de argônio, foi carregado com uma solução de 71,0mg(2,25 x10⁻⁴mol) de 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(difeniletinil)dissilano em 15ml de éter de petróleo, previamente seco e degasado. A solução foi resfriada em banho de gelo e em seguida foi adicionado, lentamente, 100,0mg(1,88x10⁻⁴mol) de [Pt(C₂H₄)₂(PCy₃)]. A mistura reacional foi mantida sob agitação por aproximadamente 2h, obtendo-se uma solução de cor laranja. Em seguida o solvente foi removido a vácuo e o resíduo foi redissolvido em éter etílico, ao qual se adicionou metanol em quantidade suficiente para se obter um precipitado laranja. O sólido foi lavado com pequenas porções de metanol, e em seguida, seco à pressão reduzida.

IV (Nujol) = 2084 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{CPh}$ complexado)

Espectro de Massa FAB (Fast Atom Bombardment) em matriz de álcool p-nitrobenzílico): $m/z = 1109$ (100 %, $[\text{M} - \text{SiMe}_2 - \text{CCPh}]^+$), 1051 (37% $[\text{M} - 2(\text{SiMe}_2) - \text{CCPh} +]^+$), 950 (25% $[\text{M} - 2(\text{SiMe}_2) - 2(\text{CCPh})]^+$).

III.2.2.4. Reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27 com $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppf})]$ (dppf = 1,1'-bis(difenilfosfinoferroceno)



O complexo $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppf})]$ foi preparado baseando-se no procedimento utilizado na preparação do $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)]$, descrito no item V.2.2.2

Um frasco tipo Schlenck de 100ml, mantido sob atmosfera de argônio e equipado com agitador magnético, foi carregado com uma solução de 58mg ($1,84,6 \times 10^{-4}$ mol) do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano em 10ml de éter de petróleo previamente seco e destilado. Em seguida foi adicionada lentamente uma solução de $1,54 \times 10^{-4}$ mol de $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppf})]$ em THF. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 15h, e após este período o solvente foi removido a vácuo e ao resíduo foi adicionado 2ml de éter

etílico, formando-se um sólido amarelo que foi em seguida lavado com várias porções deste solvente e seco a vácuo. O produto foi obtido com 60% de rendimento, com ponto de fusão de 135°C.

IV (cm⁻¹, Nujol): 2148 (-C≡CPh não complexado); 1742 e 1718 (C≡CPh complexado).

RMN-¹H: (200 MHz, C₆H₆) δ (ppm) 0,28 (s, 6H, CH₃); 0,41 (s, 6H, CH₃); 3,80 (t, 2H, η⁵-C₅H₅); 3,96 (t, 2H, η⁵-C₅H₅); 3,98 (q, 2H, η⁵-C₅H₅); 4,43 (q, η⁵-C₅H₅, 2H); 6,89-8,23 (m, 34H, C₆H₅).

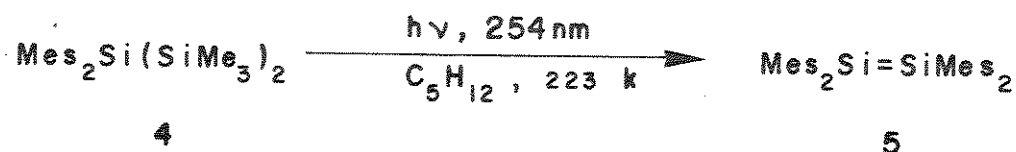
RMN-³¹P(¹H): (121,4 MHz, C₆H₆/H₃PO₄) δ (ppm) 24,14 (d, ¹J_{P-P} 25 Hz, ⁴J_{P-Pt} 3780 Hz); 22,49 (¹J_{P-P} = 25 Hz, ⁴J_{P-Pt} 3578 Hz).

RMN-¹³C(¹H): (75,4 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -2,4 (s, CH₃); 1,8 (s, CH₃); 71,57 (d, C₅H₅, ³J_{C-P} 6,4 Hz); 70,47 (d, C₅H₅, ³J_{C-P} 5,5 Hz); 74,79 (d, C₅H₅, ²J_{C-P} 11,1 Hz); 74,08 (d, C₅H₅, ²J_{C-P} 9,2 Hz); 85,0 (d, C₅H₅, ¹J_{C-P} 52,8 Hz); 82,1 (d, C₅H₅, ¹J_{C-P} 52,9 Hz); 94,8 (s, -SiMe₂C≡CPh não complexado), 107,1 (s, -SiMe₂-C≡CPh, não complexado); 118,57 (dd, -SiMe₂C≡CPh complexado, ²J_{C-P} 51,3 Hz; ²J_{C-P}' = 9,7 Hz); 149,2 Hz (dd, -SiMe₂-C≡CPh complexado, ²J_{C-P} 58,8 Hz, ²J_{C-P}' 9,7 Hz).

IV. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

IV.1. Preparação e Caracterização do Tetramesitildissileno 5

O tetramesitildissileno, $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$, 5 foi preparado através da fotólise do 2,2-dimesitil-1,1,1,3,3,3-hexametiltris-silano 4, a -78°C . Após 2 horas de reação pode-se observar a formação do dissileno pela mudança da cor da solução, de incolor para amarelo. Entretanto, para que todo o trissilano fosse consumido, a fotólise foi mantida por quarenta e oito horas, e neste caso, obteve-se o dissileno com rendimento de 80% [Eq. 3].



(Mes = 2, 4, 6 - trimetilfenil)

[Eq. 3]

A pureza do produto foi determinada por RMN de ^1H e ^{29}Si , sendo os dados concordantes com os da literatura⁽¹¹⁾. O espectro de RMN de ^1H do tetramesitildissileno apresentou dois singletos em δ 2,03 e 2,49 ppm relativos às metilas para e orto do grupo mesitil, respectivamente. Os prótons fenílicos apareceram em δ 6,70 ppm.

O espectro de RMN de ^{29}Si apresentou um sinal em δ 63,7 ppm⁽¹¹⁾. O deslocamento observado é condizente com a desproteção eletrônica do núcleo de silício em sistemas insaturados.

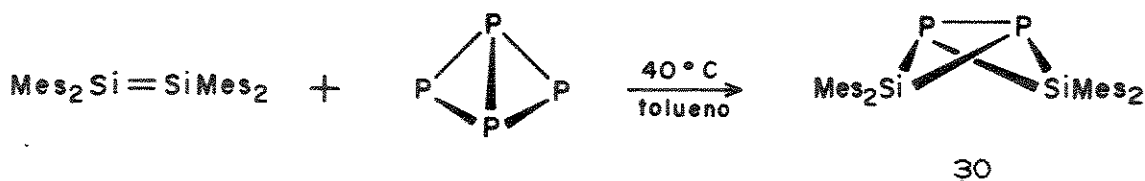
IV.2. Reação do Tetramesitildissileno 5 com As_4 : Obtenção e Caracterização de Novos Sistemas Heterocíclicos

Com o objetivo de fornecer informações obtidas na literatura relativas à química dos dissilenos, serão destacados inicialmente os dados que foram utilizados na discussão dos resultados deste item.

Os dissilenos reagem com várias espécies orgânicas e elementos inorgânicos para formar novos sistemas heterocíclicos⁽⁴⁴⁻⁵³⁾.

West e colaboradores investigaram as reações de alguns dissilenos com elementos do grupo 15, os quais se mostraram inertes frente a nitrogênio molecular N_2 , mas vários heterociclos com ligação Si-N foram sintetizados a partir de reações com compostos nitro e nitroso, azidas e diazometano^(50,84).

Em um estudo mais recente foi investigada a reatividade dos dissilenos com P_4 , obtendo-se um novo sistema heterocíclico com estrutura tipo borboleta^(85a-c). O biciclobutano 30 foi preparado a partir da reação do tetramesitildissileno 5 com P_4 [Eq. 4].

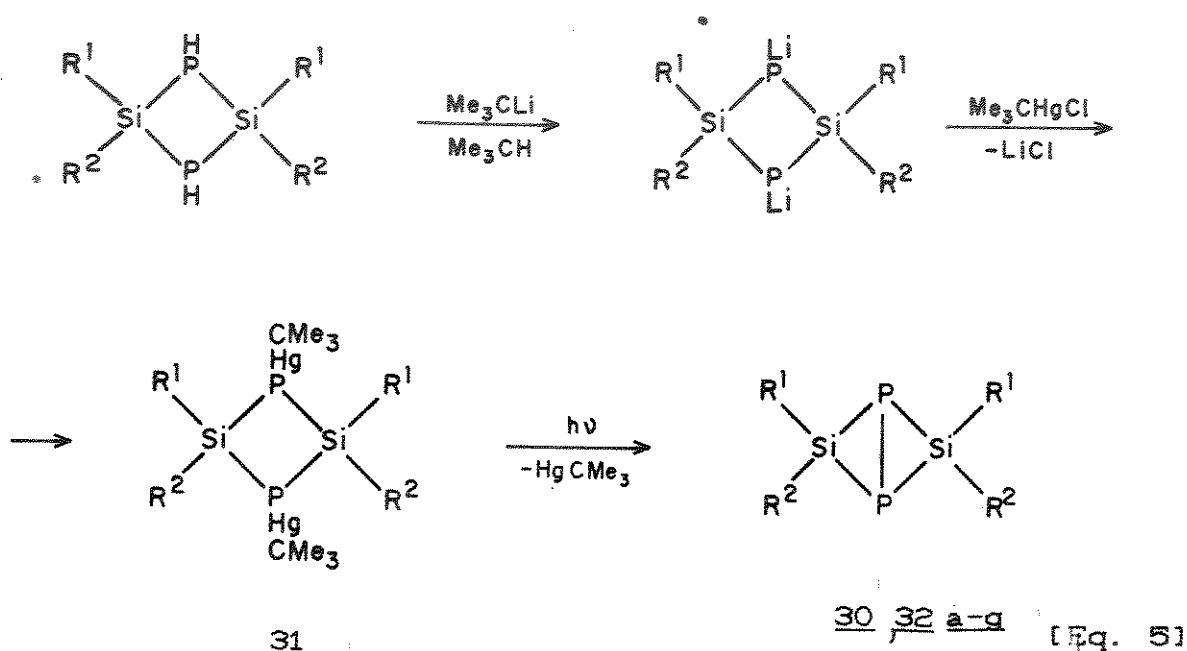


[Eq. 4]

Tipicamente, os produtos obtidos das reações de adição e cicloadição em dissilenos caracterizam-se pela ruptura da ligação

π , mantendo-se a ligação σ intacta. No entanto, a reação ilustrada anteriormente difere das demais, visto que a ligação σ e π são rompidas.

Logo após a divulgação dos estudos realizados por West e colaboradores, foi anunciada por Driess⁽⁸⁶⁾ a obtenção de uma série de dissilodifosfobiciclobutanos 30 e 32a-g, através de uma rota sintética alternativa. Esta rota consiste na eliminação de fragmentos *t*-butHg do composto 31, induzida por irradiação com luz visível [Eq. 5].



	<u>30</u>	<u>32a</u>	<u>32b</u>	<u>32c</u>	<u>32d</u>	<u>32e</u>	<u>32f</u>	<u>32g</u>
R ¹	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	Is	Is	CMe ₃
R ²	Mes	CMe ₃	CH ₂ EtMe	Xil	OCMe ₃	Is	CMe ₃	CMe ₃

Mes = 2,4,6-trimetilfenil; Is = 2,4,6-triisopropilfenil;

Xil = 2,6-dimetilfenil.

O biciclobutano 32a, quando preparado a partir do dissileno e P_4 , é obtido inicialmente como intermediário sob a forma do isômero *exo-endo*. O produto final consiste do isômero *exo-exo* como resultado de um processo irreversível de inversão dos átomos de silício devido a interações desfavoráveis dos substituintes na posição *exo-endo*^(85c). Estudos de difração de raios-X de monocristal para alguns destes compostos permitiram elucidar as suas estruturas moleculares, como é o caso do heterociclo P_2Si_2 *t-but*₂ *Mes*₂⁽⁸⁶⁾ 32a, ilustrado na Figura 7.

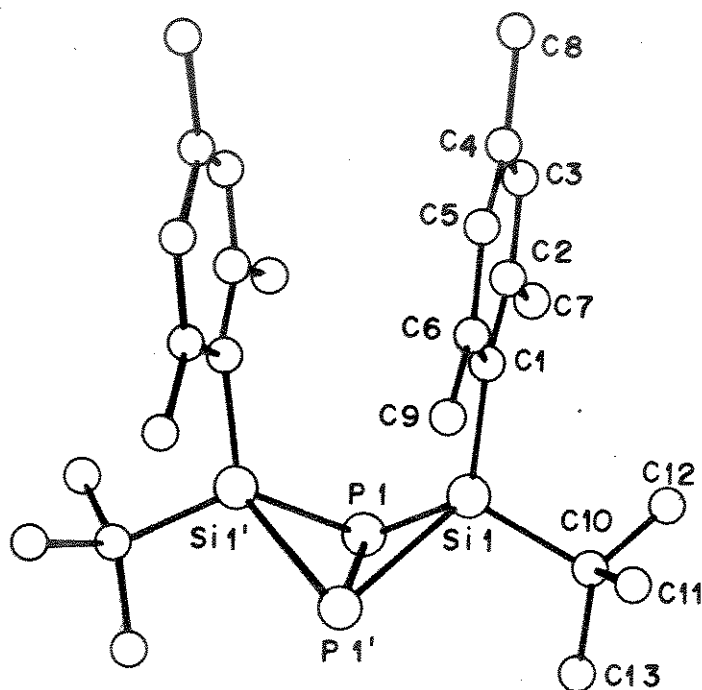
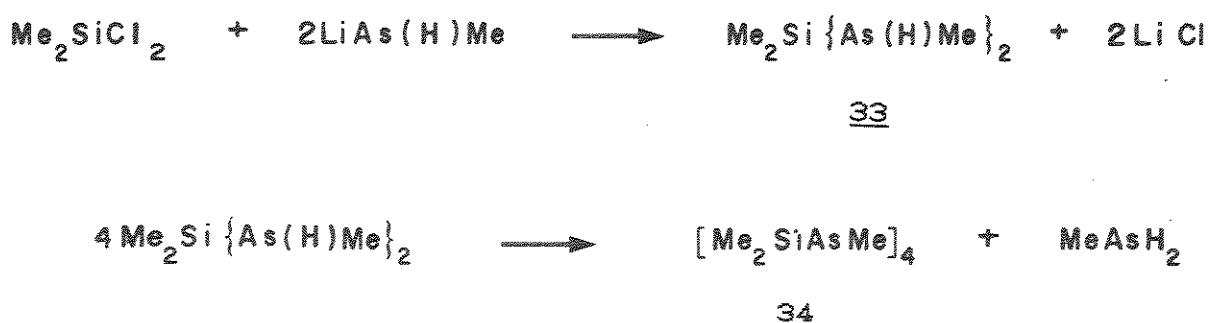


Figura 7. Estrutura Molecular do composto $[P_2Si_2Mes_2t-bu_2]$ 32a [Si1-P1 = 222,7 pm, Si1-P1' = 222,8 pm; P1-P1' = 238,4 pm, P1'-Si1-P1 = 64,7°; Si1-P1-Si1' = 86,4°; Si1-P1-P1' = 57,7°]⁽⁷⁹⁾.

Na literatura são descritos vários compostos cíclicos contendo silício e fósforo^(87,88). No entanto, raros são os

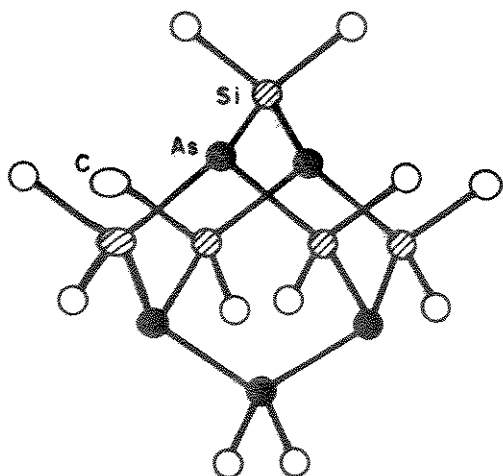
exemplos de heterociclos contendo ligações endocíclicas arsênio-silício. Em 1969, Abel e Crow⁽⁸⁹⁾ publicaram a síntese do primeiro sistema cíclico envolvendo estes elementos. O ciclo de oito membros $[\text{Me}_2\text{SiAsMe}]_4$, 34, foi obtido como produto principal do desproporcionamento da dimetilsilileno-bis(metilarsina) 33, como ilustrado abaixo [Eq. 6].



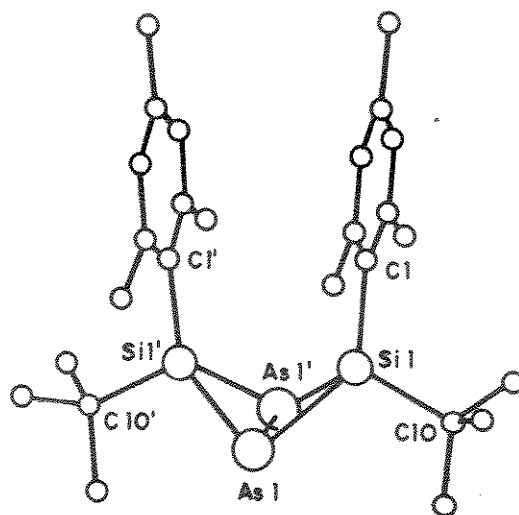
[Eq. 6]

Embora o heterociclo 34, tenha sido caracterizado pelos métodos espectroscópicos de RMN e infravermelho, não foi possível confirmar a sua estrutura por difração de raios-X devido a limitações experimentais.

Somente dois outros compostos do tipo ciclossiloarsano tiveram suas estruturas moleculares determinadas: o heterociclo $(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{As}_4$, 35,⁽⁹⁰⁾ que apresenta estrutura do tipo adamantano e o diarsodissilobicyclobutano 36, análogo ao heterociclo 32a, preparado por Driess e colaboradores⁽⁹¹⁾, como ilustrado na Figura 8.



35

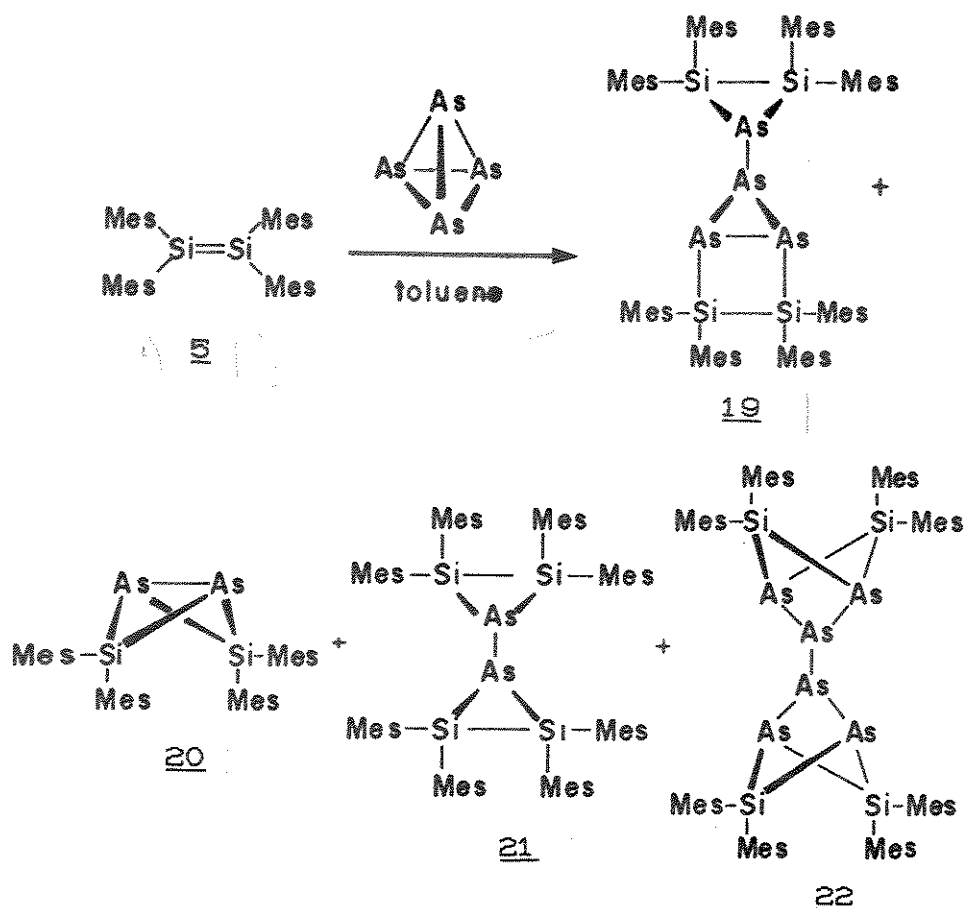


36

Figura 8. Estrutura Molecular do composto $As_4(Me_2Si)_6$, 35 [As-Si = 235,1 pm, Si-As-Si = $108,2^\circ$, As-Si-As = $121,0^\circ$].
 Diarsodissilobicyclobutano, 36 [As1-As1' = 260,2 pm, As1-Si1 = 235,5 pm, Si-C = 190,4 pm, 192,6 pm, Si1-As1-Si1' = $84,3^\circ$, As1'-As1-Si1 = $56,5^\circ$, As1-Si1-As1' = $67,1^\circ$].

Tendo em vista estes resultados, achou-se interessante dar continuidade ao estudo da reatividade de dissilenos com elementos do grupo 15, investigando-se a reação do tetramesitildissileno com As_4 com o objetivo de se obter novos heterociclos As-Si.

A reação do tetramesitildissileno 5 com $As_4^{(92)}$ é mais complexa do que a análoga com P_4 , dando origem a uma mistura de quatro heterociclos: o arsodissilociclopropiltriarso-dissilobicyclopentano 19⁽⁹³⁾; o diarsodissilobicyclobutano 20⁽⁹³⁾ o bis(arsodissilociclopropano) 21, e o bis(triarsodissilobiasterano) 22 segundo mostrado no esquema a seguir.



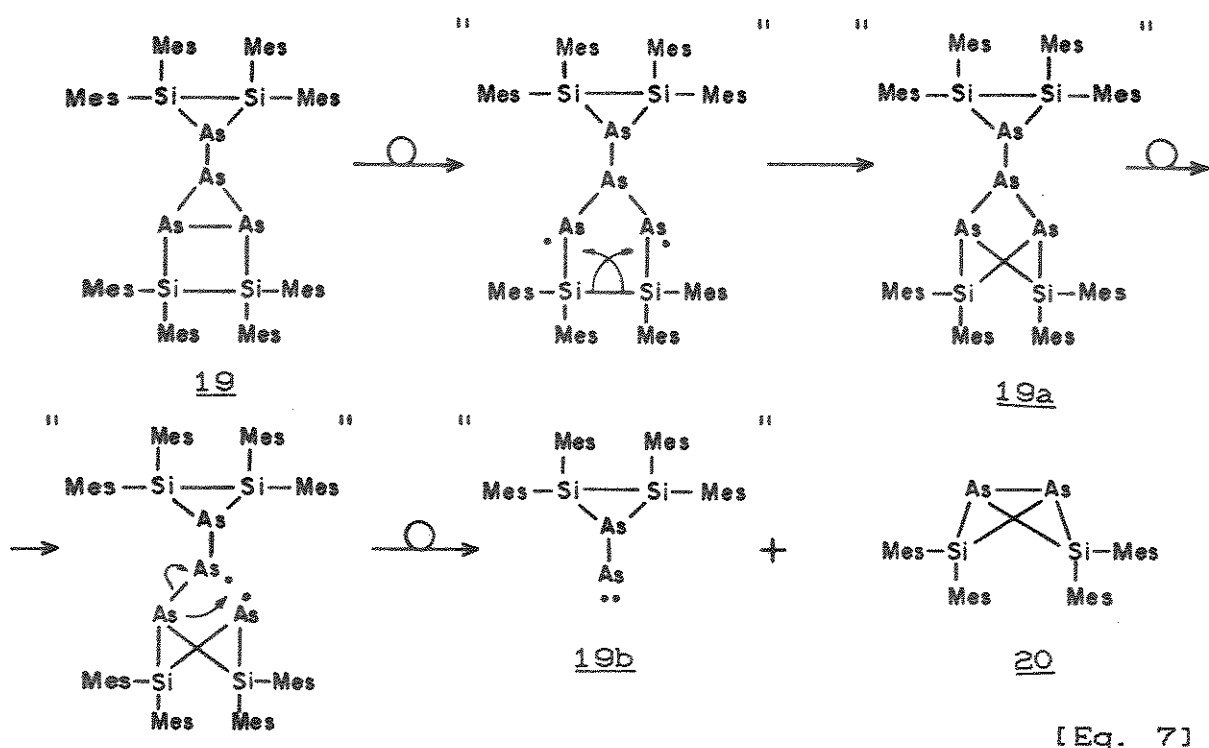
Com excessão do diarsodissilobiciclobutano 20 que possui uma estrutura análoga ao derivado de fósforo 30 e ao biciclobutano 36, obtido por Driess e colaboradores⁽⁹¹⁾, as estruturas dos demais heterociclos são inéditas. Deve-se salientar ainda que a reação descrita neste trabalho representa a primeira síntese de compostos contendo ligações Si-As a partir de arsênio elementar.

Os compostos 19, 20, e 21 foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{29}Si (INEPT = Inensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) e espectrometria de massa. Para os compostos 19 e 20 foram obtidos resultados satisfatórios nas

análises elementares. Além disto as estruturas moleculares dos heterociclos 19, 21 e 22 foram determinadas por difração de raio-X de monocristal.

O diarsodissilobiciclobutano 20, também foi obtido a partir da termólise do composto 19, em tolueno a 100°C por um período de 30 dias, numa conversão de 80%. Esta termólise foi monitorada por RMN de ^1H . Sugere-se que inicialmente ocorra a formação do intermediário 19a, pela ruptura das ligações As-As e Si-Si do heterociclo 19 [Eq. 7].

No caso da reação do dissileno E-6 com P_4 foi comprovada, por RMN de ^{31}P , a formação de um intermediário com estrutura análoga a do composto 19a^(85c). No entanto é interessante observar que da reação do tetramesitildissileno 5 com P_4 não foi detectada a formação de tal intermediário. É possível que ele se forme, mas que se transforme muito rapidamente no difosfodissilobiciclobutano 30. A ruptura subsequente de duas ligações As-As do heterociclo 19a levaria a formação do composto 20, análogo ao heterociclo 30 e justificaria a presença da espécie arsinideno, 19b, a qual poderia também gerar o biciclobutano 20 através de um rearranjo intramolecular. A passagem pelo intermediário do tipo 19b é também reforçada pelo fato de se ter descrito na literatura espécies com arsênio monovalente estabilizadas por metais de transição⁽⁹⁴⁾.



IV.2.1. Caracterização do arsodissilociclopropiltriarsodissilociclo- pentano 19

Como mencionado anteriormente, da reação do tetramesitildissileno 5 com As_4 obteve-se o composto 19 como produto majoritário, com rendimento de 30%. Este composto foi isolado da mistura reacional como sólido de cor creme, após precipitação em hexano. O produto 19 é sensível ao ar, estável à temperatura ambiente, pouco solúvel em hexano e apresenta boa solubilidade em solventes aromáticos como benzeno e tolueno.

O espectro de RMN de 1H apresentou um sinal alargado em δ 1,99-2,63 ppm relativo às metilas dos grupos mesitil ligados aos

átomos de silício e um multiplete em δ 6,58-6,82 ppm relativo aos prótons fenílicos destes mesmos grupos.

O espectro de RMN de ^{29}Si de 19 (ver Espectro 1, pg. 98) apresentou um sinal em δ -6,6 ppm e outro em δ -64,0 ppm. Este último pode ser atribuído aos átomos de silício pertencentes ao anel de três membros, uma vez que existem vários exemplos de dissilociclopropanos que apresentam sinais nesta região⁽⁵²⁾. Uma outra evidência que confirma esta atribuição é o deslocamento químico, observado em δ -59,5 ppm no espectro de RMN de ^{29}Si do heterociclo 21 no qual a presença de um ciclo de três membros foi confirmada pela determinação da estrutura molecular por difração de raios-X, que será discutida posteriormente.

O espectro de massa FD (Field Desorption) do composto 19 forneceu o pico molecular em $m/z = 1364$. Além disso, foi possível observar um pico referente ao íon molecular com perda de uma molécula de dissileno em $m/z = 832$ e o outro íon molecular do diarsodissilobicyclobutano 20 com $m/z = 682$.

Monocristais do composto 19 foram obtidos através da recristalização do sólido puro em tolueno, sob atmosfera inerte. A estrutura molecular foi determinada por análise de difração de raios-X de monocristal e está ilustrada na Fig.9. Na Tabela 3 estão descritos os dados cristalográficos, os parâmetros usados para a resolução e o refinamento da estrutura. Os comprimentos e ângulos de ligação são descritos nas Tabelas 4 e 5.

Como foi citado anteriormente, já havia sido descrita a estrutura molecular do composto do tipo ciclossiloarsano $(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{As}_4^{(50)}$ quando se iniciou este trabalho. Enquanto este

projeto estava sendo desenvolvido, Driess e colaboradores obtiveram o biciclobutano 36, sendo que a publicação das estruturas moleculares dos heterociclos 36 e 19 ocorreu quase simultaneamente.

Sob o ponto de vista estrutural, o composto 19 é muito importante pois na mesma molécula estão contidos o primeiro exemplo de anel dissilodiarsoetano Si_2As_2 e o primeiro anel dissiloarsirano Si_2As . Outro aspecto relevante é a presença de um anel ciclotriarseno.

A presença de sistemas cíclicos do tipo As_3 já haviam sido descritas no cluster policíclico $\text{As}_3\text{C}_5\text{H}_9$ ⁽⁹⁵⁾ e numa série de heptaarsanos $\text{As}_7(\text{MMe}_3)_3$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ^(96a-b), cujas estruturas foram confirmadas através de difração de raios-X. Blauder e colaboradores^(97a-b) também descreveram a obtenção de ciclotriarsanos, entretanto, a baixa estabilidade dos mesmos não permitiu a determinação de suas estruturas moleculares. Este sistema cíclico também está presente em ligantes polidentados nas estruturas de alguns compostos de metais de transição^(98a-b).

No composto 19 as ligações As-As variam de 245 a 246 pm, valores que estão um pouco acima dos observados para os compostos $\text{As}_3\text{C}_5\text{H}_9$ (241-242 pm)⁽⁹⁵⁾ e para o $\text{As}_7(\text{MMe}_3)_3$ (241-242 pm)^(96a). A ligação exocíclica As3-As4 mede 246 pm, valor esperado para uma ligação σ As-As em moléculas lineares⁽⁹⁹⁾. As ligações As-Si no anel de quatro membros medem 239 e 246 pm e as mesmas no anel de três membros são de 240 pm. Estas distâncias são mais longas do que as observadas no composto tipo adamantano $(\text{SiMe}_2)_6\text{As}_4$, e estão acima dos valores esperados que variam de 231 pm a 240 pm^(100a-e).

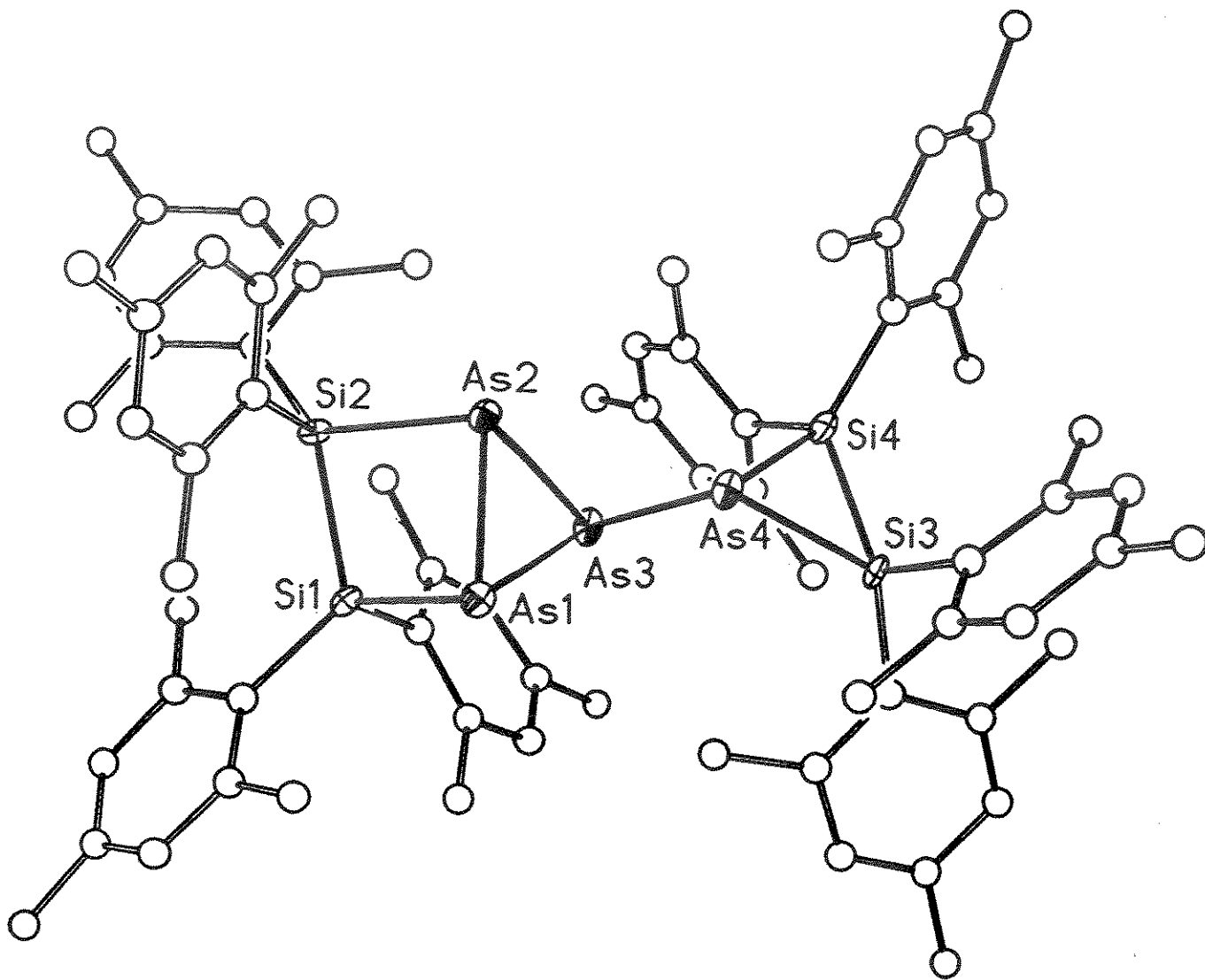


Figura 9. Estrutura Molecular do arsodisilociclopropiltriarsodis-
silobicyclopentano 19.

Tabela 3. Dados Cristalográficos do heterociclo 19.

Fórmula Empírica	$C_{72}H_{88}As_4Si_4$
Cor e Hábito	prismas amarelos
Dimensões do cristal(mm)	0,1 x 0,1 x 0,2
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensões da Cella Unitária	$a = 20,480(4) \text{ \AA}$ $b = 10,413(2) \text{ \AA}$ $c = 32,181(6) \text{ \AA}$ $\beta = 101,03(3)^\circ$
Volume	6736(2) \AA^3
Z	4
Peso Molecular	1355,5
Densidade (calc.)	1,346 g/cm^3
Coefficiente de Absorção	3,322 mm^{-1}
Coleta de Dados	
Difratômetro	Siemens P3f
Radiação	CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)
Temperatura	$-160(2)^\circ\text{C}$
Número de reflexões Coletadas	6981
Solução e Refinamento	
Sistema Utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (VMS)
R (fator de refinamento)	$R = 10,39\%$, $wR = 10,09\%$

Tabela 4 Comprimentos de Ligação (pm) do heterociclo 19.

As(1) - As(2)	245,6 (3)	As(1) - As(3)	246,3 (3)
As(1) - Si(1)	245,6 (6)	As(2) - As(3)	245,0 (3)
As(2) - Si(2)	239,2 (5)	As(3) - As(4)	245,6 (3)
As(4) - Si(3)	240,4 (6)	As(4) - Si(4)	240,1 (6)
Si(1) - Si(2)	241,7 (7)		

Tabela 5. Ângulos de Ligação ($^{\circ}$) do heterociclo 19.

As(2) - As(1) - As(3)	59,8(1)	As(2) - As(1) - Si(1)	87,9(1)
As(3) - As(1) - Si(1)	87,2(1)	As(1) - As(2) - As(3)	60,3(1)
As(1) - As(2) - Si(2)	85,7(1)	As(3) - As(2) - Si(2)	107,1(2)
As(1) - As(3) - As(2)	60,0(1)	As(1) - As(3) - As(4)	92,8(1)
As(2) - As(3) - As(4)	84,8(1)	As(3) - As(4) - Si(3)	110,5(2)
As(3) - As(4) - Si(4)	92,9(2)	Si(3) - As(4) - Si(4)	57,6(2)
As(1) - Si(1) - Si(2)	85,2(2)	As(1) - Si(1) - C(1)	103,2(5)
Si(2) - Si(1) - C(1)	120,5(5)	As(1) - Si(1) - C(10)	120,9(6)
Si(2) - Si(1) - C(10)	122,2(6)	C(1) - Si(1) - C(10)	103,5(8)
As(2) - Si(2) - Si(1)	90,3(2)	As(2) - Si(2) - C(19)	125,1(5)
Si(1) - Si(2) - C(19)	121,7(6)	As(2) - Si(2) - C(28)	92,9(5)
Si(1) - Si(2) - C(28)	120,5(5)	C(19) - Si(2) - C(28)	103,9(8)
As(4) - Si(3) - Si(4)	61,1(2)	As(4) - Si(3) - C(37)	100,6(6)
Si(4) - Si(3) - C(37)	116,7(5)	As(4) - Si(3) - C(46)	130,1(5)
Si(4) - Si(3) - C(46)	128,9(6)	C(37) - Si(3) - C(46)	109,5(8)
As(4) - Si(4) - Si(3)	61,3(2)	As(4) - Si(4) - C(55)	122,1(6)
Si(3) - Si(4) - C(55)	123,6(6)	As(4) - Si(4) - C(64)	110,6(5)
Si(3) - Si(4) - C(64)	124,6(6)		

A ligação Si-Si no anel de três membros (232 pm) é significativamente menor do que a do anel de quatro membros (242 pm). Isto não é surpreendente uma vez que vários ciclos de três membros apresentam ligações Si-Si relativamente curtas⁽⁵²⁾. A distância da ligação Si-Si no anel de quatro membros apresentou um valor muito próximo do observado no 4,4-difenil-1,1,2,2-tetra-*t*-butil-1,2,3-dissiloxaetano que é de 241 pm⁽⁴⁰⁾.

O ciclo definido por Si1-Si2-As2-As1 não é plano e o ângulo de dobradura formado entre os planos descritos por Si1-Si2-As2 e Si1-As1-As2 é de 35,7°. Embora esta característica não seja comum em ciclos de quatro membros com ligação Si-Si, a distorção da planaridade pode ser explicada, neste caso, em termos do impedimento estérico causado pelos substituintes mesitil. Alguns exemplos semelhantes estão descritos na literatura, como é o caso do 4,4-difenil-1,1,2,2-tetramesitil-1,2,3-dissilicoetano, que apresenta um ângulo de dobradura de 45,5°⁽⁴⁰⁾. No entanto, surpreendentemente o 4,4-difenil-1,1,2,2-tetramesitil-1,2,3-dissiloxetano é praticamente plano⁽⁴⁰⁾. O arranjo espacial dos ciclos na estrutura do heterociclo 19, é definido pelos ângulos diedros formados entre os planos As1,As2,Si2 e As1,As2,As3 de 112,5° e entre As1,As2,As3 e As4,Si3,Si4 de 149,7°.

IV.2.2. Caracterização do diarsodissilobicyclobutano 20

O heterociclo 20 foi isolado da mistura reacional com rendimento de aproximadamente 20%, através de sucessivas extrações com hexano. O sólido amarelo obtido é solúvel em vários hidrocarbonetos saturados e em solventes aromáticos; é extremamente sensível ao ar, mas estável à temperatura ambiente, se decompondo a 158°C.

Este composto possui estrutura análoga ao difosfodissilobicyclobutano 30, obtido através da reação do tetramesitildissileno 5 com P_4 . O conjunto de sinais relativos aos prótons dos grupos mesitil, que aparecem no espectro de RMN de 1H do heterociclo 20, é muito semelhante ao do análogo 30^(85b) mostrando um total de seis sinais em δ 2,01; 2,05; 2,43; 2,77; 6,35 e 6,68 ppm correspondentes a dois conjuntos de grupos mesitil, *exo* e *endo*, quimicamente não equivalentes. O espectro de RMN de ^{29}Si (ver Espectro 2, pg. 99) apresenta um sinal em δ -35,1 ppm, valor esperado para este tipo de heterociclo, e comparável ao encontrado para o bicyclobutano 30 em δ -25,71 ppm^(85b).

O espectro de massa (ver Espectro 3, pg. 100) forneceu o pico molecular do composto 20 em $m/z = 682$ e um pico adicional relativo a perda de um grupo mesitil e de um átomo de As, $(M - Mes - As + 1)^+$ em $m/z = 487$.

IV.2.3. Caracterização do bisarsodissilociclopropano 21

O terceiro produto da reação do tetramesitildissileno com As_4 , o heterociclo 21 foi obtido somente na presença de excesso de dissileno, com rendimento de aproximadamente 10%. Este produto cristalizou-se sob a forma de cristais vermelhos, a partir da fração solúvel em hexano. A precipitação foi lenta e ocorreu aproximadamente em 2 semanas, gerando cristais estáveis à temperatura ambiente, decompondo-se a $120^\circ C$.

No espectro de RMN de 1H do heterociclo 21 foram observados os sinais em δ 2,05 e 2,48 ppm correspondentes às metilas orto e para do grupo mesitil respectivamente, e um sinal em δ 6,64 ppm referente aos prótons fenílicos. No entanto, o sinal em δ 2,48 ppm aparece muito alargado, o que pode ser atribuído ao movimento restrito dos grupos mesitil. Esta peculiaridade afetou de forma pronunciada a aquisição dos dados no espectro de RMN de ^{29}Si tornando a técnica de transferência de polarização ineficiente. Por outro lado, a baixa solubilidade deste composto à temperatura ambiente, tornou-se impraticável a técnica de aquisição direta de dados nestas condições. No entanto, este problema foi solucionado pelo aquecimento da amostra, facilitando o movimento dos grupos mesitil. Deste modo, no espectro de RMN de 1H , a aproximadamente $80^\circ C$, (ver Espectro 4, pg. 101) os picos relativos às metilas tornaram-se mais estreitos. A esta temperatura, também foi possível detectar um sinal no espectro de RMN de ^{29}Si (ver Espectro 5, pg. 102) em δ -59,5 ppm utilizando-se a técnica de INEPT.

A análise por espectrometria de massa usando-se fonte de FAB (Bombardeamento de Átomos Rápidos), em matriz de álcool 3-nitrobenzílico, (ver Espectro 6, pg. 103), forneceu o pico molecular do composto em $m/z = 1214$. Além disso, apresentou um pico referente a $[M - \text{Mes}]^+$ devido à perda de um grupo mesitil em $m/z = 1095$.

A estrutura molecular deste composto foi determinada por análise de difração de raios-X de monocristal, e está ilustrada na Figura 10. Na Tabela 6 estão descritos os dados cristalográficos e os parâmetros usados para a resolução e o refinamento da estrutura. Os comprimentos e ângulos de ligação estão nas Tabelas 7 e 8.

A estrutura do composto 21 consiste de dois arsodissilociclopropanos conectados entre si por uma ligação As-As de 247,1 pm, valor semelhante à correspondente exocíclica no heterociclo 19. As ligações Si-Si medem 231,5 pm que também estão próximas aos valores observados no anel de três membros do composto 19. No entanto, as ligações As-Si (243,5 e 245,0 pm) são mais longas do que as observadas para este último.

A molécula do arsodissilociclopropano 21 é centrosimétrica, sendo que os dois anéis ciclopropanos As-Si-Si ocupam planos paralelos entre si separados por uma distância de 2,219 Å. O plano definido por As1-Si1-Si2 forma um ângulo de 112,2° com o vetor da ligação As-As. Os ângulos torsionais definidos por Si1-As1-As2-Si3 e Si2-As-As-Si4 são de 180° enquanto que aqueles definidos por Si1-As-As-Si4 e Si2-As-As-Si3 são de 121,1°.

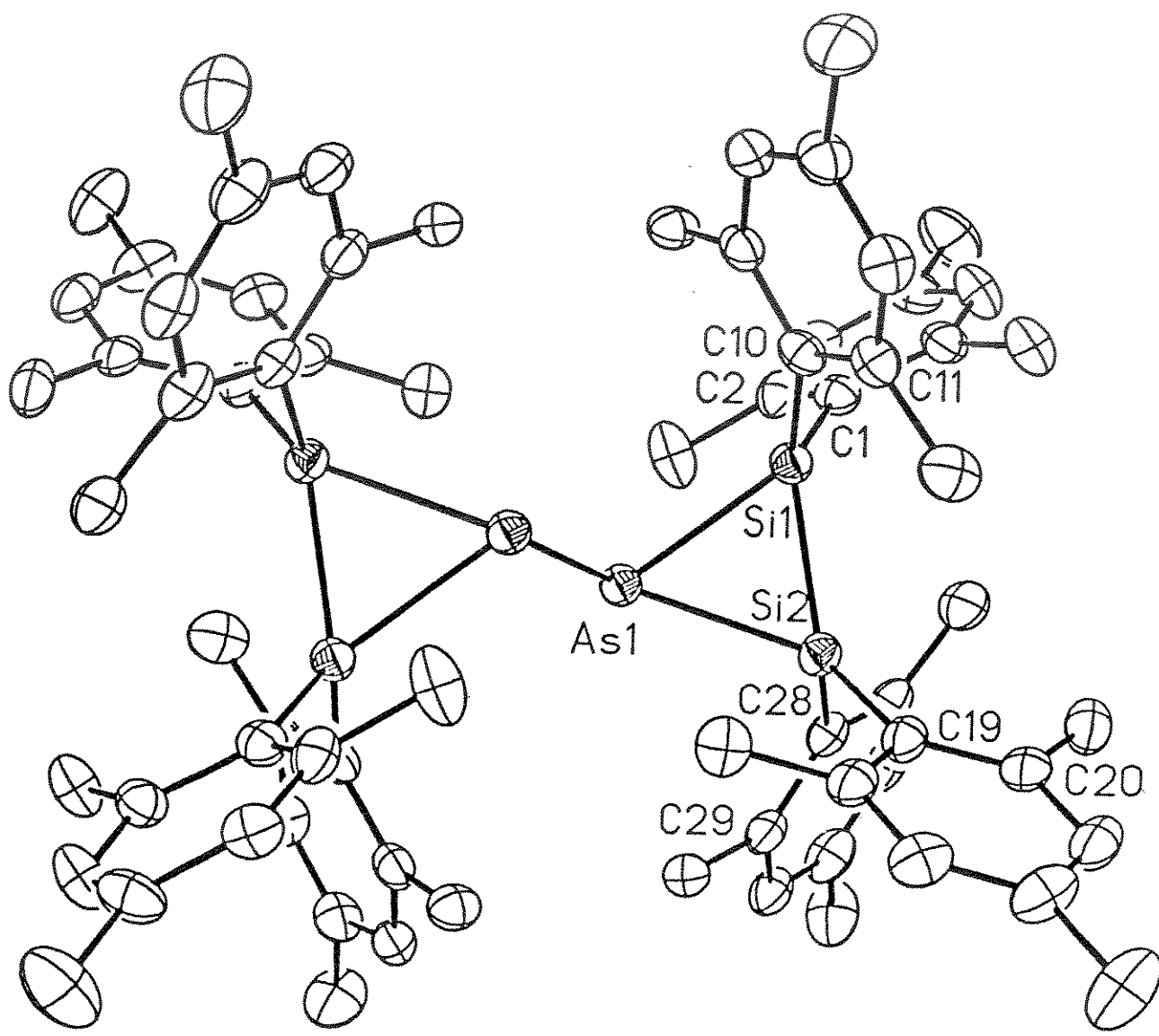


Figura 10. Estrutura Molecular do bis(carsodissilociclopropano) 21.

Tabela 6. Dados Cristalográficos do heterociclo 21.

Fórmula Empírica	$C_{96}H_{112}As_2Si_4$
Cor e Hábito	agulhas vermelhas
Dimensões do Cristal (mm)	0,1 x 0,15 x 0,5
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensões da Cella Unitária	$a = 13,233(4) \text{ \AA}$ $b = 27,588(10) \text{ \AA}$ $c = 12,056(4) \text{ \AA}$ $\beta = 105,73(2)^\circ$
Volume	4237(2) \AA^3
Z	2
Peso molecular	1528,1
Densidade(calc.)	1,198 g/cm^3
Coefficiente de Absorção	1,849 mm^{-1}
Coleta de dados	
Difratômetro	Siemens Pef
Radiação	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)
Temperatura	$-160(2)^\circ\text{C}$
Número de Reflexões Coletadas	6377
Solução e Refinamento	
Sistema utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (VMS)
R (fator de refinamento)	$R = 4,82$; $wR = 5,75\%$

Tabela 7. Comprimentos de Ligação (pm) do heterociclo 21.

As(1)–Si(1)	243,5 (2)	As(1)–Si(2)	245,0 (2)
As(1)–As(1A)	247,1 (1)	Si(1)–C(1)	189,6 (5)
Si(1)–C(10)	189,3 (5)	Si(1)–Si(2)	231,5 (2)
Si(2)–C(19)	191,2 (5)	Si(2)–C(28)	191,1 (5)

Tabela 8. Ângulos de Ligação (°) do heterociclo 21.

Si(1)–As(1)–Si(2)	56,6(1)	Si(1)–As(1)–As(1A)	103,0(1)
Si(2)–As(1)–As(1A)	116,1(1)	As(1)–Si(1)–C(1)	120,9(2)
As(1)–Si(1)–C(10)	116,1(1)	C(1)–Si(1)–C(10)	108,2(2)
As(1)–Si(1)–Si(2)	62,0(1)	C(1)–Si(1)–Si(2)	119,9(2)
C(10)–Si(1)–Si(2)	123,6(2)	Si(1)–C(1)–C(2)	125,9(3)
Si(1)–C(10)–C(15)	117,6(4)	Si(1)–C(10)–C(11)	125,2(4)
As(1)–Si(2)–Si(1)	61,4(1)	As(1)–Si(2)–C(19)	133,6(1)
Si(1)–Si(2)–C(19)	129,1(2)	As(1)–Si(2)–C(28)	98,8(2)
Si(1)–Si(2)–C(28)	116,8(2)	Si(2)–C(19)–C(24)	124,0(4)
Si(2)–C(28)–C(29)	117,2(3)	Si(2)–C(28)–C(33)	124,9(4)

IV.2.4. Determinação da Estrutura Molecular do Composto 22 [As₆Si₄Mes₈] por Difração de Raios-X de Monocristal

O composto 22 foi obtido da mistura reacional, após lenta cristalização na fração solúvel em hexano sob a forma de prismas amarelos, com rendimento muito baixo. Sendo assim, não foi possível realizar uma caracterização espectroscópica completa.

A estrutura molecular deste produto foi determinada por difração de raios-X de monocristal, e está ilustrada na Figura 11. Na Tabela 9 estão descritos os dados cristalográficos e os parâmetros usados na resolução e refinamento da estrutura. Os comprimentos e ângulos de ligação estão descritos nas Tabelas 10 e 11.

Este composto apresenta dois triarsodissilanos cíclicos conectados através de uma ligação As-As. O tipo de estrutura adotado por este sistema é semelhante ao asterano, derivado de uma geometria tipo borboleta Si₂As₂, com a inserção de um átomo de As entre as ligações As2-As1 e As5-As6. A ligação exocíclica As3-As4, que liga os dois asteranos, mede 245,9 pm, apresentando um valor muito próximo ao observado para a ligação As3-As4 do heterociclo 19 (245,6 pm) e também compatível com a ligação exocíclica As1-As1' do heterociclo 21 (247,1 pm). As quatro ligações endocíclicas As1-As3 (249,0 pm), As2-As3 (250,2 pm), As5-As4 (249,1 pm), As4-As6 (249,0 pm) são substancialmente mais longas do que as ligações endocíclicas As1-As2 (245,6 pm), As3-As2 (245,0) e As3-As1 (246,3 pm) do heterociclo 19.

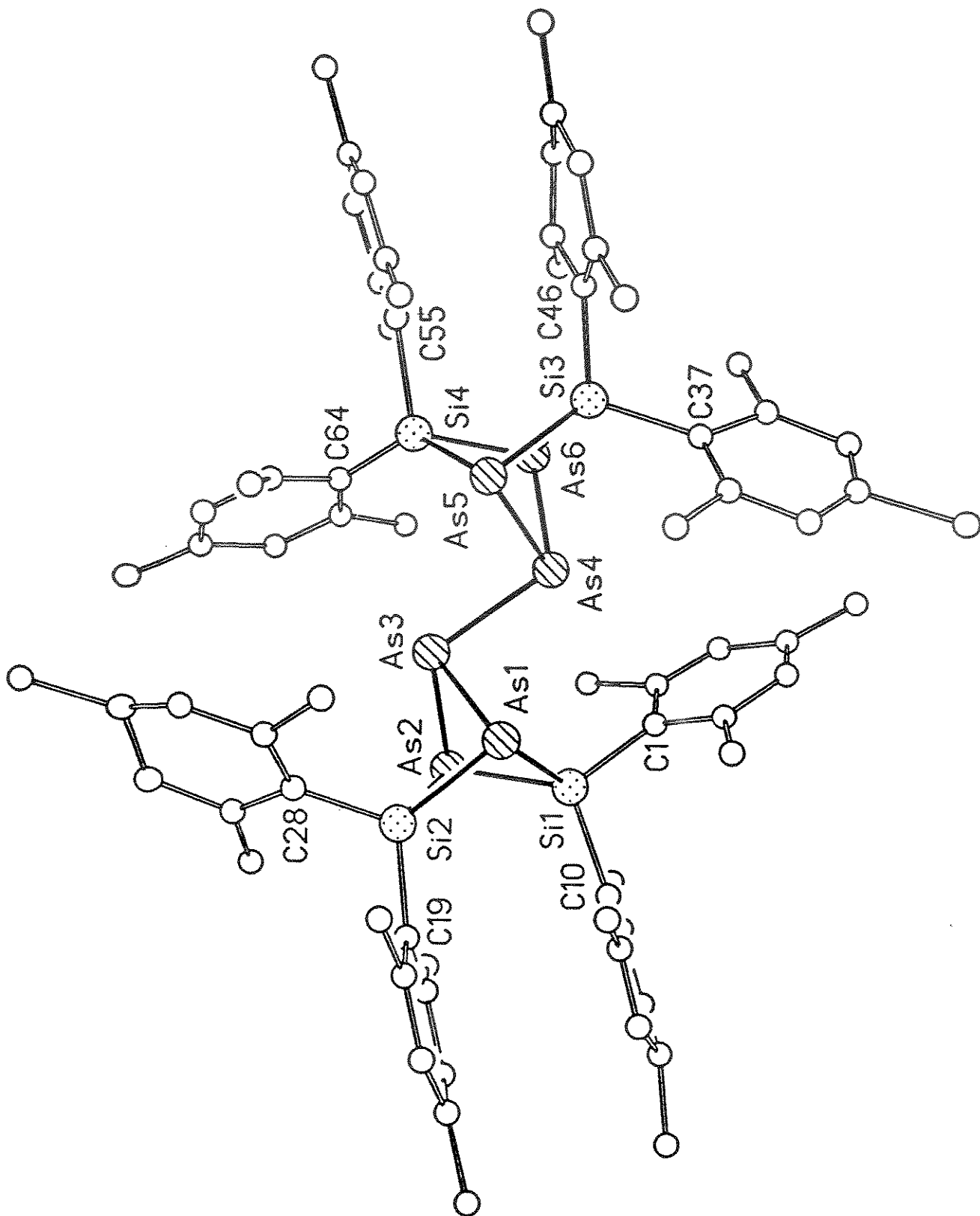


Figura 11. Estrutura Molecular do bis(triarsodissilobiasterano) 22.

Tabela 9. Dados Cristalográficos do heterociclo 22.

Fórmula Empírica	$C_{72}H_{88}As_6Si_4$
Cor e Hábito	prismas amarelos
Dimensões do Cristal (mm)	0,1 x 0,15 x 0,5
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Dimensões da Cella Unitária	$a = 17,205(3) \text{ \AA}$ $b = 13,702(3) \text{ \AA}$ $c = 29,848(6) \text{ \AA}$ $\beta = 101,61(3)^\circ$
Volume	$6892(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Peso Molecular	1515,3
Densidade (calc.)	$1,460 \text{ g/cm}^3$
Coefficiente de Absorção	$4,339 \text{ mm}^{-1}$
Coleta de Dados	
Difratômetro	Siemens P3f
Radiação	$CuK\alpha (\lambda = 1,54178 \text{ \AA})$
Temperatura	$-160(2)^\circ\text{C}$
Número de Reflexões Coletadas	11103
Solução e Refinamento	
Sistema Utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (VMS)
R (fator de refinamento)	$R = 13,80\%$, $wR = 17,12\%$

Tabela 10. Comprimentos de ligação (pm) do heterociclo 22.

As(1)-As(3)	249,0 (3)	As(1)-Si(1)	239,0 (5)
As(1)-Si(2)	241,9 (6)	As(2)-As(3)	250,2 (3)
As(2)-Si(1)	240,1 (5)	As(2)-Si(2)	242,3 (5)
As(3)-As(4)	245,9 (3)	As(4)-As(5)	249,1 (3)
As(4)-As(6)	249,0 (3)	As(5)-Si(3)	240,3 (6)
As(5)-Si(4)	238,7 (6)	As(6)-Si(3)	239,8 (7)
As(6)-Si(4)	240,0 (7)		

Tabela 11. Ângulos de Ligação (°) do heterociclo 22.

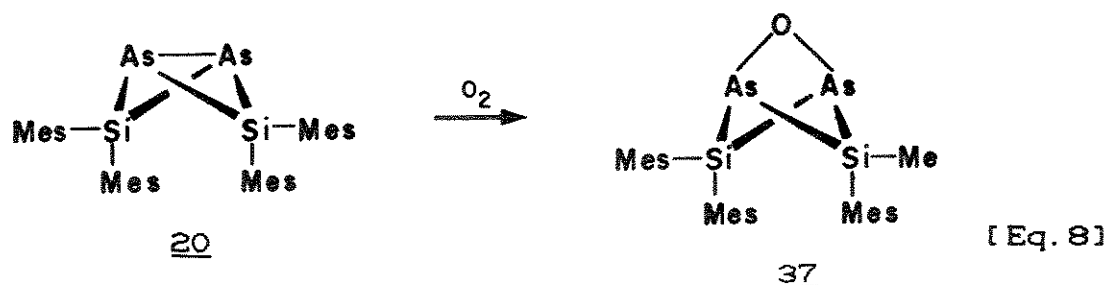
As(3)-As(1)-Si(1)	83,9(1)	As(3)-As(1)-Si(2)	74,8(1)
Si(1)-As(1)-Si(2)	79,7(2)	As(3)-As(2)-Si(1)	83,4(1)
As(3)-As(2)-Si(2)	74,5(2)	Si(1)-As(2)-Si(2)	79,4(2)
As(1)-As(3)-As(2)	82,4(1)	As(1)-As(3)-As(4)	87,8(1)
As(2)-As(3)-As(4)	111,8(1)	As(3)-As(4)-As(5)	89,0(1)
As(3)-As(4)-As(6)	112,6(1)	As(5)-As(4)-As(6)	82,4(1)
As(4)-As(5)-Si(3)	74,2(2)	As(4)-As(5)-Si(4)	83,5(2)
Si(3)-As(5)-Si(4)	79,7(2)	As(4)-As(6)-Si(3)	74,3(2)
As(4)-As(6)-Si(4)	83,3(2)	Si(3)-As(6)-Si(4)	79,5(2)
As(1)-Si(1)-As(2)	86,7(2)	As(1)-Si(2)-As(2)	85,6(2)
As(5)-Si(3)-As(6)	86,3(2)	As(5)-Si(4)-As(6)	86,6(2)

IV.3. Estudo da Reatividade dos Heterociclos $[\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4]$ 20 e $[\text{As}_4\text{Si}_4\text{Mes}_8]$ 19

IV.3.1. Oxidação do Heterociclo $[\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4]$ 20

A reação do diarsodissilobiciclobutano 20 com oxigênio, provavelmente, forneceu um novo heterociclo, através da inserção de um átomo de oxigênio na ligação As-As. Embora a formação da ligação Si-O seja muito favorecida, é importante ressaltar que a ligação As-As, ocupando a posição cabeça de ponte no heterociclo torna-se bastante tensionada, facilitando-se a sua ruptura.

Uma solução de 20 em benzeno deuterado foi exposta ao ar e, gradativamente, observou-se a descoloração da mesma. Este processo de oxidação foi monitorado por RMN de ^1H e ^{29}Si e a oxidação completou-se após 24 h de exposição [Eq. 8].



O espectro de RMN de ^1H de 37 exibiu o mesmo conjunto de sinais apresentados pelo composto 20, mas com variação nos deslocamentos químicos dos grupos mesitil, que apareceram em δ 2,07; 2,10; 2,42; 2,59; 6,58 e 6,71 ppm. O espectro de RMN de ^{29}Si , (ver Espectro 7, pg. 104) mostrou um sinal em δ -43,84 ppm.

próximo ao observado para o composto de partida (-35,1 ppm). Analisando-se estes dados sugere-se que o composto 37, provavelmente, apresenta apenas pequenas diferenças estruturais com relação ao do biciclobutano 20.

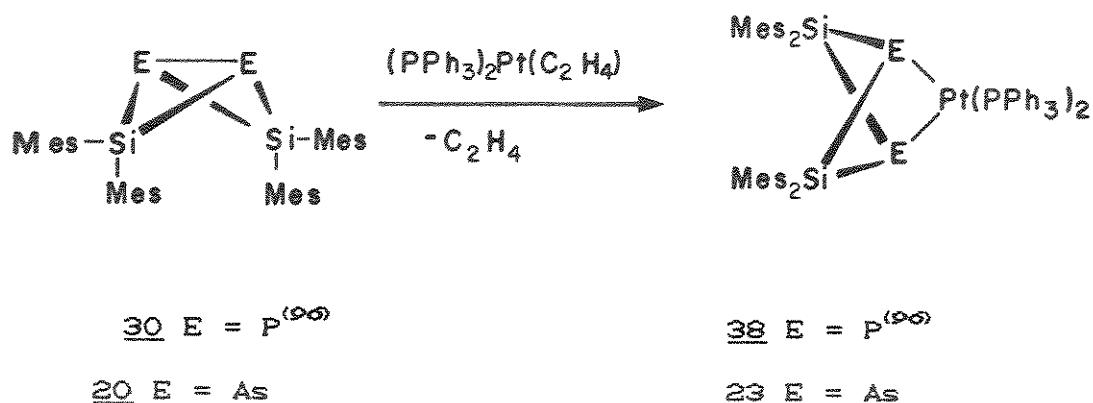
IV.3.2. Reação dos Heterociclos 19 e 20 com Complexos de Metais de Transição

A presença de ligações lábeis E-Si, E-E (E = P, As) e do par de elétrons não-ligante nos átomos de arsênio dos heterociclos 19 e 20 confere um grande potencial químico para a obtenção de novos derivados. Dados recentes da literatura ilustram que compostos do tipo $P_2Si_2^{(85\alpha-c)}$ e $P_2(BNR_2)_2^{(102)}$ podem se ligar a centros metálicos através da inserção do metal na ligação P-P, ou através da doação do par de elétrons não-ligante dos átomos de P ao centro metálico, dando origem a adutos. Desta forma, tendo-se a série dos heterociclos $[As_mSi_n]$ caracterizados deu-se continuidade a este trabalho estudando-se a reatividade dos heterociclos 19 e 20 com metais de transição.

IV.3.2.1. Reação do Heterociclo $[As_2Si_2Mes_8]$ 20 com etilenobis(trifenilfosfina)platina (0) $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$

A reação de quantidades equimolares do heterociclo 20 e $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$, à temperatura ambiente, produziu o composto 23

sob a forma de um sólido laranja, em rendimento de 45% [Eq. 9]. Este composto é sensível ao ar, estável à temperatura ambiente, e apresenta ponto de fusão na faixa de 150-155°C, seguido de decomposição.



[Eq. 9]

A espectrometria de massa com fonte de FAB, (ver Espectro 8, pg. 105) forneceu para este produto o pico molecular em $m/z = 1401$ ($\text{M} - \text{H}$)⁺ e um pico adicional relativo ao fragmento ($\text{M} - \text{PPh}_3$)⁺ em $m/z = 1140$.

O espectro de RMN de ^1H apresentou dois singletos em δ 2,02 e 2,21 ppm relativos aos prótons do grupo CH_3 em posição para, um sinal alargado em δ 2,63 ppm relativo aos prótons CH_3 em orto e dois singletos em δ 6,33 e 6,76 ppm relativos aos prótons fenílicos dos grupos mesitil ligados ao silício. Além disso, o espectro mostrou dois multipletos em δ 6,80-6,90 e 7,72-7,38 ppm relativos aos prótons fenílicos do ligante trifenilfosfina. O espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\langle^1\text{H}\rangle$, (ver Espectro 9, pg. 106) do 23 mostrou um sinal em δ -42,7 ppm com satélites relativos ao

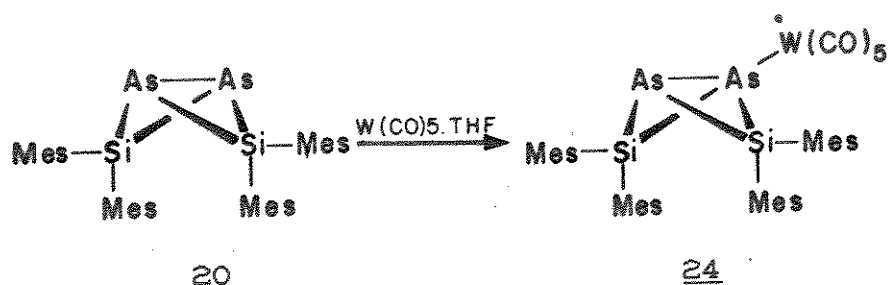
acoplamento ${}^2J_{\text{Si-Pt}}$ de 117 Hz, com um efeito de proteção no núcleo de silício de 7,6 ppm. Por sua vez, o espectro de RMN de ${}^{29}\text{Si}\langle{}^1\text{H}\rangle$ do composto 38 apresentou um efeito de desproteção de 22,5 ppm em relação ao heterociclo livre 10^(85b).

No espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\langle{}^1\text{H}\rangle$, (ver Espectro 10, pg.107) 104), do heterociclo 23 foi observado um singlete em δ 19,5 ppm referente a trifenilfosfina, com satélites relativos ao acoplamento ${}^1J_{\text{P-Pt}}$ de 2655 Hz. Estes valores são comparáveis aos observados para o complexo 39, cujo espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\langle{}^1\text{H}\rangle$ apresenta sinal em δ 22,5 ppm com ${}^1J_{\text{P-Pt}}$ de 2523 Hz^(85b).

Os valores de δ e ${}^1J_{\text{P-Pt}}$ obtidos para o composto 23 são consistentes com os valores descritos para complexos de platina (II) com geometria quadrado planar⁽⁴⁰⁸⁾. A estrutura molecular determinada por difração de raios-X de monocristal para 38^(85b) confirmou esta geometria. Uma vez que os compostos 38 e 23 apresentam dados de RMN de ${}^{31}\text{P}$ relativos à fosfina muito semelhantes, sugere-se que o este último apresenta o mesmo tipo de estrutura que o análogo de P, em decorrência da adição oxidativa da platina à ligação As-As do heterociclo 20.

III.3.2.2. Reação do Heterociclo 20 com $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$

Dando continuidade ao estudo da reatividade do heterociclo 20 com fragmentos metálicos, investigou-se a reação do mesmo com $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ à temperatura ambiente. Esta reação forneceu o aduto monodentado 24 em 60% de rendimento [Eq. 10].

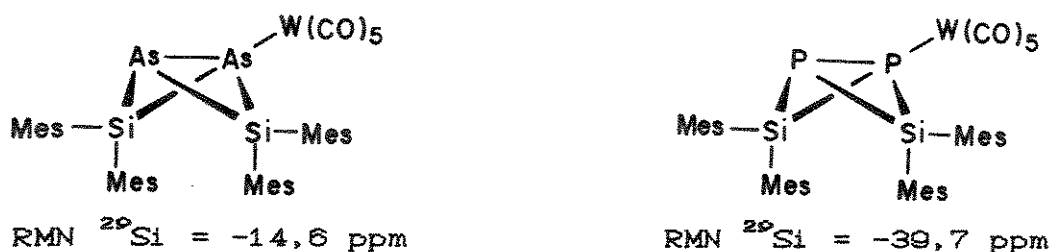


[Eq. 10]

Este aduto é estável à temperatura ambiente, entretanto, quando exposto ao ar, o produto decompõe-se rapidamente e isto fica evidenciado pelo escurecimento do sólido.

O espectro de RMN de ^1H do composto 24 mostrou quatro singletos em δ 1,93; 2,01; 2,32 e 2,81 ppm relativos às metilas, e dois singletos em δ 6,21 e 6,71 ppm referentes aos prótons fenílicos dos grupos mesitil.

O espectro de RMN de ^{29}Si (ver Espectro 11, pg. 108) 105) apresentou um singlete em δ -14,68 ppm. Observou-se que, enquanto a coordenação da platina ao heterociclo 19 causou um efeito de proteção no núcleo de silício, a coordenação ao fragmento metalcarbonil causou um efeito de desproteção, deslocando este sinal para campo mais baixo. Este efeito também foi observado para o análogo de fósforo^(85a).

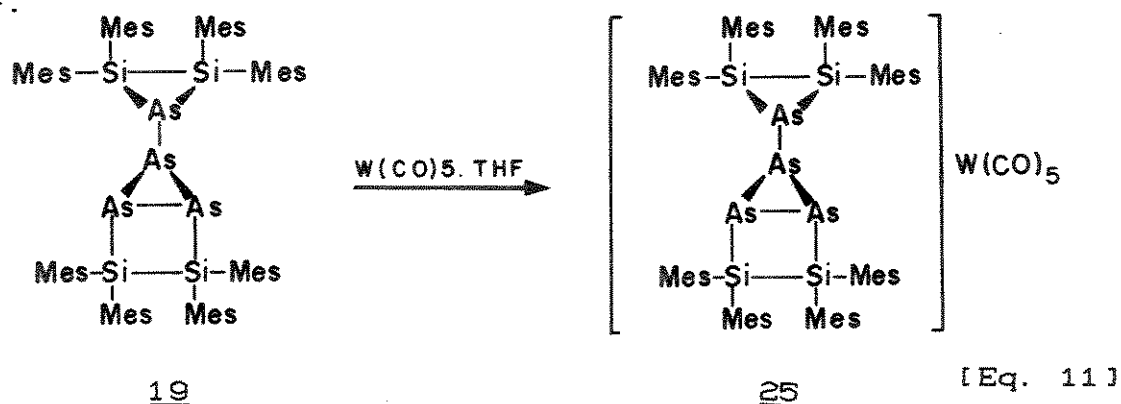


O espectro de massa com fonte de FAB, (ver Espectro 12, pg. 109) do composto 24 apresentou o pico do íon molecular e de

uma série de fragmentos relativos à perda sequencial de CO. Os picos com m/z em 978; 949; 922, 894 e 682 foram atribuídos aos fragmentos $[M - CO]^+$; $[M - 2CO]^+$; $[M - 3CO]^+$; $[M - 4CO]^+$ e $[M - W(CO)_5]^+$, respectivamente. Além disso foram observados os picos em m/z = 757 e 608 que provavelmente correspondem à fragmentação do heterociclo 19. Possivelmente a separação da mistura de 19 e 20 não foi muito efetiva e o composto 20 foi isolado com traços do composto 19.

IV.3.2.3. Reação do Heterociclo $[As_4Si_4Mes_8]$ 19 com $W(CO)_5$.THF.

A partir da reação do heterociclo 19 com $W(CO)_5$.THF em THF, à temperatura ambiente, observou-se a formação de um sólido laranja 25 em aproximadamente 50% de rendimento, [Eq. 11]. O complexo obtido é instável ao ar e decompõe-se entre 186-188°C. Após a recristalização deste em tolueno, foram obtidos cristais vermelhos em forma de agulhas, que não apresentaram características próprias para uma análise de difração de raios-X de monocristal, o que impossibilitou a elucidação da estrutura molecular.

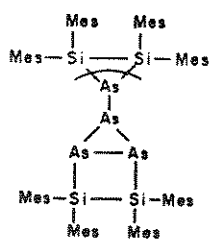


O espectro de RMN de 1H do composto 25 mostrou um sinal

alargado na região de δ 1,98-2,22 ppm relativo às metilas e três sinais alargados em δ 6,66; 6,55 e 6,48 ppm relativos aos prótons fenílicos.

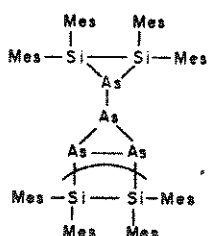
Várias tentativas foram feitas para se obter o espectro de RMN de ^{29}Si à temperatura ambiente, e com aquecimento gradual até 85°C , mas nenhum sinal foi observado.

A espectrometria de massa com fonte de FAB, (ver Espectro 13, pg. 110), confirmou que o composto 25 consiste de um derivado monometálico de tungstênio. Os picos em $m/z = 1632$ e 1605 correspondem aos fragmentos $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ e $[\text{MH} - 3\text{CO}]^+$, respectivamente. Em $m/z = 1365$ apareceu o pico referente ao íon molecular $[\text{MH}]^+$ do heterociclo 19 livre, seguido dos picos decorrente da fragmentação deste em $m/z = 833$, 757 , 682 , 607 e 532 . No esquema a seguir estão ilustrados as prováveis situações envolvidas na fragmentação do heterociclo 19.



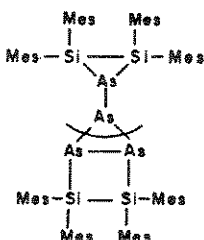
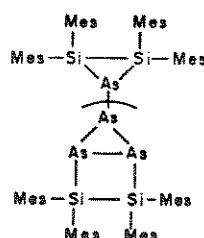
$$m/z = 833 [\text{As}_4\text{Si}_2\text{Mes}_4 + 1]$$

$$532 [\text{Si}_2\text{Mes}_4]$$



$$m/z 757 [\text{As}_3\text{Si}_2\text{Mes}_4]$$

$$607 [\text{AsSi}_2\text{Mes}_4]$$



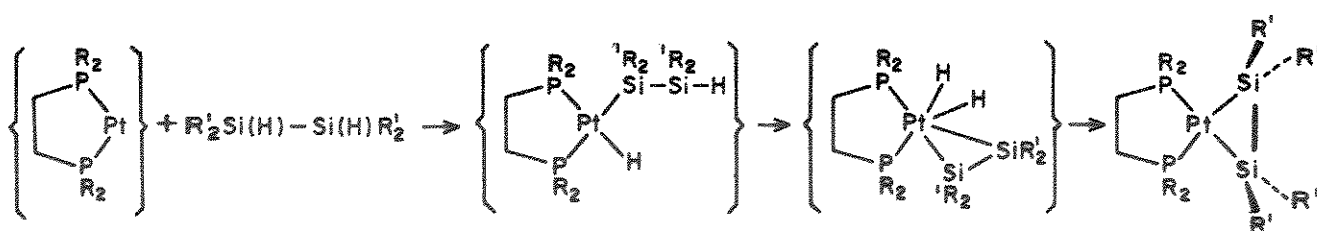
$$m/z = 682 [\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4]$$

Analisando-se a estrutura do heterociclo 19 pode-se observar a existência de vários sítios de coordenação, no entanto por não se dispor da estrutura molecular do derivado 25, não foi possível estabelecer a qual dos átomos de arsênio o átomo de tungstênio está coordenado. Outro fato importante a ser salientado é que este composto apresenta a mesma característica que alguns heterociclos do tipo $P_2(BNR_2)_2SiR_2$, descritos por Nöth^(40a,b), com relação à coordenação a centros metálicos, ou seja, mesmo reagindo-os com excesso do complexo metálico obtêm-se somente o aduto monodentado.

IV.4. Estudo da Reatividade do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(fenil-etinil)dissilano 27 frente a Complexos de Platina (O)

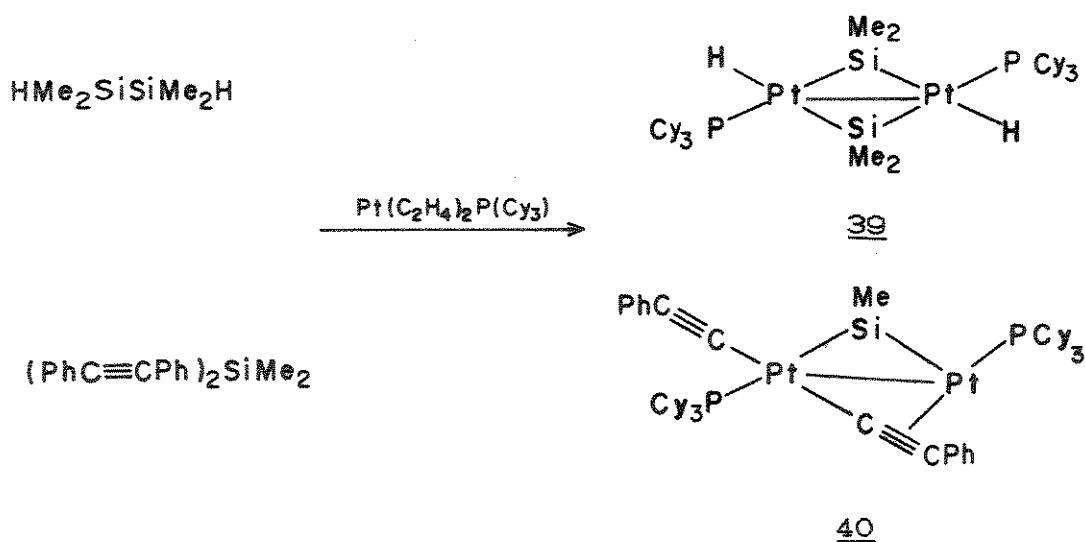
Um avanço na obtenção de complexos de dissilenos (Si=Si) e silenos (Si=C) ocorreu com a utilização de novas rotas sintéticas. A presença de substituintes volumosos nestes compostos garante a sua estabilidade, mas pode dificultar a coordenação dos mesmos a um centro metálico. Uma alternativa a este problema foi gerar estas espécies insaturadas diretamente na esfera de coordenação de um metal^(40c). Uma das estratégias utilizadas para isto foi a adição oxidativa de organossilanos saturados a compostos de platina através da inserção do metal na ligação Si-H. West e colaboradores descreveram a estabilização de um dissileno a um centro metálico pela reação de um dissilano a um metal, através de um processo de adição-oxidativa e eliminação-redutiva^(69a),

segundo apresentado na Equação 12.



[Eq. 12]

Complexos bimetálicos contendo grupos silileno em ponte também foram sintetizados e caracterizados espectroscopicamente^(73-75,106-111), e em muitos casos já tiveram as suas estruturas moleculares determinadas por difração de raios-X. Algumas destas espécies foram obtidas a partir de silanos e dissilanos em decorrência da ativação das ligações Si-C⁽¹¹²⁾, Si-H e Si-Si^(106,110,111), conforme ilustrado na obtenção dos dímeros 39 e 40 [Eq.13].

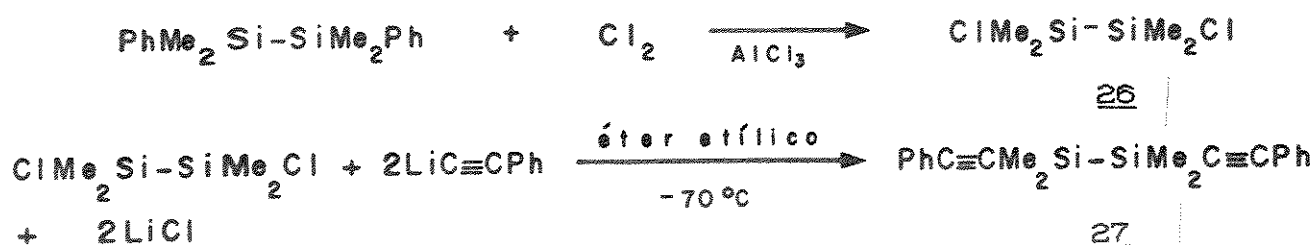


[Eq. 13]

Baseando-se no fato de não se ter informações na literatura relacionadas à reatividade do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano ($\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$) com metais de transição, optou-se por investigar o comportamento deste dissilano frente a compostos de platina (0), com o objetivo de se avaliar a capacidade deste composto como precursor de silileno. Os resultados obtidos são descritos a seguir, iniciando-se com a discussão dos dados referentes à obtenção do dissilano 27.

IV.4.1. Obtenção do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27

O dissilano 27 foi obtido através da reação de acoplamento entre o lítiofenilacetileno e diclorotetrametildissilano 26⁽⁸¹⁾. Para a obtenção deste último foram utilizadas duas rotas sintéticas: a primeira constitui na cloração do hexametildissilano com $\text{HCCl}_2/\text{AlCl}_3$ ⁽⁸⁰⁾, enquanto que a segunda se processou através da cloração do difeniltetrametildissilano com $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$. A primeira rota não apresentou boa seletividade, obtendo-se uma mistura do 1,2-diclorotetrametildissilano e do pentametildissilano. Além disso, os pontos de ebulição destes derivados são próximos, ou seja, 148-9 e 134-5°, respectivamente, dificultando a separação dos mesmos por destilação. Desta forma, optou-se pela cloração do difeniltetrametildissilano com Cl_2 na presença de quantidade catalítica de AlCl_3 , conforme ilustrado na Eq.14



[Eq. 14]

Uma vez que a ligação Si-Ph é mais reativa frente ao nucleófilo AlCl_4^- do que a ligação Si-Me^(80a), a cloração é mais rápida, evitando assim a mistura dos derivados dicloro e monoclorodissilano. O diclorotetrametildissilano 26 foi obtido sob a forma de um líquido incolor, com 72% de rendimento cujo espectro de RMN de ¹H apresentou um singlete em δ 0,33 ppm relativo aos prótons das metilas, valor este concordante com o da literatura⁽⁸²⁾.

O 1,1,2,2-tetrametilbis(feniletinil)dissilano 27 foi obtido sob a forma de cristais brancos com 78% de rendimento. O seu espectro infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} apresentou as bandas relativas ao estiramento C-H dos grupos fenila em 3074 cm^{-1} , e a dos grupos metila em 2950 e 2918 cm^{-1} ; as bandas em 1243 e 841 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de deformação C-H dos grupos metila. O grupo funcional acetileno PhC \equiv C foi caracterizado por uma banda em 2148 cm^{-1} , relativa do estiramento C \equiv C⁽⁸²⁾.

O espectro de RMN de ¹H do composto 27 mostrou um singlete em δ 0,4 ppm relativo aos prótons metílicos e um multiplete centrado em δ 7,3 ppm relativo aos prótons aromáticos.

O espectro de RMN de ^{13}C (^1H) apresentou um singlete em δ -3,05 ppm relativo às metilas, e dois outros em δ 92,1 e 107,8 ppm referentes aos carbonos quaternários dos grupos alquinil $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ e $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, respectivamente. Observou-se que o átomo de carbono ligado diretamente ao silício é mais protegido do que aquele ligado à fenila. Os deslocamentos em δ 123,3; 128,2; 128,5 e 132,0 ppm foram atribuídos aos carbonos aromáticos. Estes resultados estão de acordo com os dados descritos na literatura para este dissilano ⁽⁸²⁾.

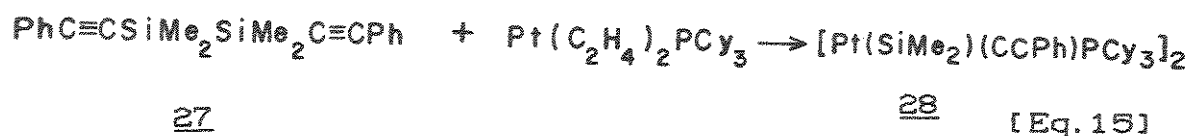
Paralelamente a obtenção do composto 27 foram preparados os complexos de platina (0). Como reagente de partida foi utilizado o complexo $\text{Pt}(\text{COD})_2$, que é muito versátil devido à labilidade do ciclooctadieno, podendo assim ser substituído por uma série de ligantes. A partir de $\text{Pt}(\text{COD})_2$ foram preparados os complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PCy}_3]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{dppf}]$, os quais foram caracterizados por RMN de ^1H ⁽⁸³⁾ e ^{31}P (^1H).

Tendo-se preparado o 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27 e os complexos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PCy}_3]$ e $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{dppf}]$, foi dada continuidade ao trabalho com o estudo da reação do dissilano 27 com bis(etileno)(tríciclohexilfosfina)platina (0).

III.4.2. Reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano 27 com $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PCy}_3)_2]$

A reação de quantidades equimolares do dissilano 27 com

$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PCy}_3]$, em éter de petróleo à temperatura ambiente produziu o sólido laranja 28 que foi isolado da mistura reacional após precipitação com metanol [Eq. 15]



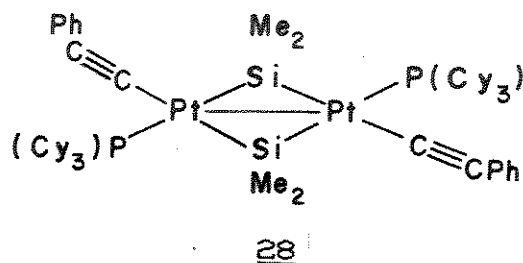
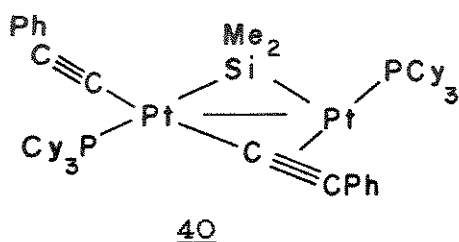
Este produto foi analisado através do espectro de absorção na região do infravermelho, de 4000 à 400 cm^{-1} , no qual se observou uma banda em 3054 cm^{-1} , característica do estiramento C-H do grupo fenila, e bandas em 2982 e 2848 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-H dos grupos SiMe_2 e CH_2 da triciclohexilfosfina. Outras absorções características do grupo SiMe_2 foram observadas em 1256 e 847 cm^{-1} correspondentes às deformações C-H deste grupo⁽¹¹²⁾.

O dado mais relevante obtido no espectro infravermelho, (ver Espectro 14, pg. 111), foi o aparecimento de uma banda em 2084 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ do grupo alquino, coordenado à platina através de uma ligação σ pelo átomo de carbono⁽¹¹³⁾.

Os alquinos são ligantes muito peculiares em complexos organometálicos, e são conhecidos por apresentarem vários modos de ligação a centros metálicos⁽¹¹⁴⁾. A coordenação deste ligante a metais de transição causa mudanças estruturais e eletrônicas, que refletem no comprimento da ligação tripla e na alteração do ângulo de ligação, pois estes parâmetros dependem da densidade eletrônica

nos orbitais moleculares dos mesmos. Como consequência destas mudanças são previstas alterações significativas nos modos vibracionais, ocasionando deslocamento das absorções destes, sugerindo de que maneira o grupo alquino está coordenado a um centro metálico.

Stone e colaboradores⁽¹¹²⁾ descreveram para o complexo 40, ilustrado anteriormente na Equação 13, o aparecimento de uma banda por volta de 2100 cm^{-1} no espectro IV que foi atribuída ao grupo acetileto terminal, e outra em 1960 cm^{-1} referente ao grupo acetileto em ponte⁽¹¹²⁾. Deste modo, atribui-se a banda em 2084 cm^{-1} , observada no espectro do composto 28, ao estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ de um alquino terminal.



A obtenção de um complexo de platina dimérico com um grupo acetileto ligado ao metal de modo terminal, implicaria na ruptura da ligação Si-C do correspondente dissilano. Este fato também foi observado por Stone e colaboradores⁽¹¹²⁾ na reação do alquinilsilano $(\text{PhCC})_2\text{SiMe}_2$ com $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PCy}_3]$ gerando o composto 40.

Como já foi mencionado anteriormente, na literatura estão descritas reações de dissilanos com ruptura da ligação Si-Si, dando origem a complexos dinucleares^(106,110,111). Além

disso, a ruptura desta ligação também foi observada em reações catalíticas de sililação de etileno e norborneno com dissilano, na presença de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ^(115a). Neste caso a ativação da ligação Si-Si é fortemente influenciada pela eletronegatividade dos substituintes do átomo de silício ^(115b).

Baseando-se inicialmente no espectro IV do composto 40 ⁽¹¹²⁾, e comparando-se com o do composto 28, pode-se levantar a hipótese de que na reação de obtenção deste último tenha ocorrido a ruptura das ligações Si-C e Si-Si, dando origem a um complexo dinuclear de platina conforme ilustrado na estrutura 28.

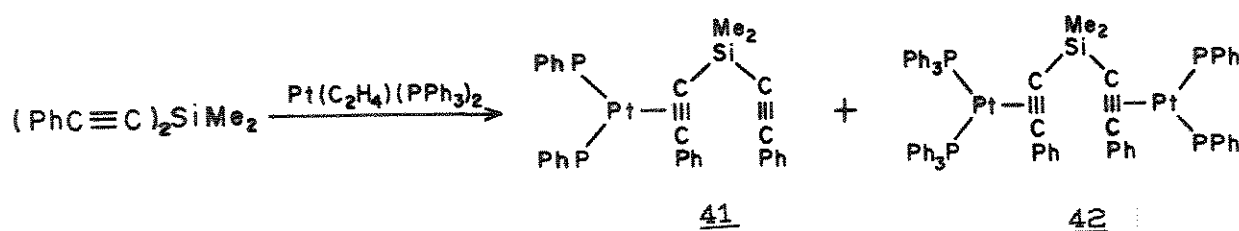
A espectrometria de massa, usando-se fonte de FAB, (ver Espectro 15, pg. 112), e matriz de álcool p-nitrobenzílico, forneceu um pico em $m/z = 1109$ que corresponde ao fragmento dimérico $[\text{M} - \text{SiMe}_2 - \text{CCPh}]$ e dois outros em $m/z = 1051$ e 950 relativos aos fragmentos $[\text{M} - 2 \cdot \text{SiMe}_2 - \text{CCPh}]^+$ e $[\text{M} - 2(\text{SiMe}_2) - 2(\text{CCPh})]^+$, respectivamente pela perda dos grupos $:\text{SiMe}_2$ e $-\text{C}\equiv\text{CPh}$.

Estes resultados reforçaram a hipótese com relação à estrutura, sugerida anteriormente, para o composto 28, ou seja trata-se provavelmente de um dímero de platina com dois grupos silileno em ponte e dois grupos acetileno terminais. Supõe-se ainda que este composto tenha se formado como parte de uma mistura, e com apenas estes resultados não foi possível se comprovar a proposição estrutural apresentada. Embora estes resultados não sejam conclusivos, eles sugerem que este dissilano pode ser um precursor de silileno, na presença de complexos de platina, desde que este metal apresente ligantes lábeis que

facilitem a adição oxidativa das ligações Si-Si e Si-C.

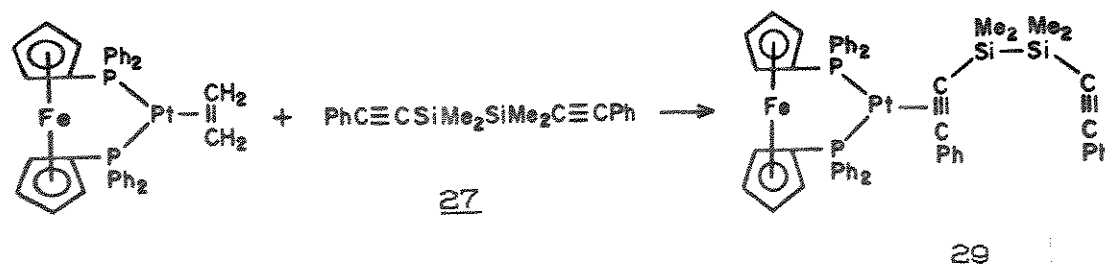
Tendo em vista as dificuldades que surgiram no estudo da reação do dissilano 27 com $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PCy}_3]$, optou-se então estudar a reatividade deste dissilano com um complexo de platina com esfera de coordenação possuindo um número menor de ligantes lábeis, no caso o etileno.

A reatividade do dissilano pode variar significativamente com a alteração da esfera de coordenação do metal. Stone e colaboradores⁽¹¹²⁾ observaram que da reação do complexo $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, o grupo alquinil se coordena ao metal sem promover a clivagem da ligação Si-C, dando origem aos compostos 41 e 42 [Eq.16]. Estes são análogos aos obtidos a partir de reações de compostos de platina (0) com 1,4-difenilbuta-1,3-diino e hexa-2,4-diino⁽¹¹⁶⁾.



[Eq. 16]

Deste modo selecionou-se o complexo $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{dppf}]$ (dppf = 1,1'-bis(difenilfosfinoferroceno), o qual reagiu com o dissilano 27, à temperatura ambiente na mistura THF/éter de petróleo, sendo então isolado um sólido amarelo pouco solúvel em éter etílico. A partir da análise dos dados espectroscópicos deste produto foi possível caracterizá-lo como sendo o complexo 29 [Eq.17].



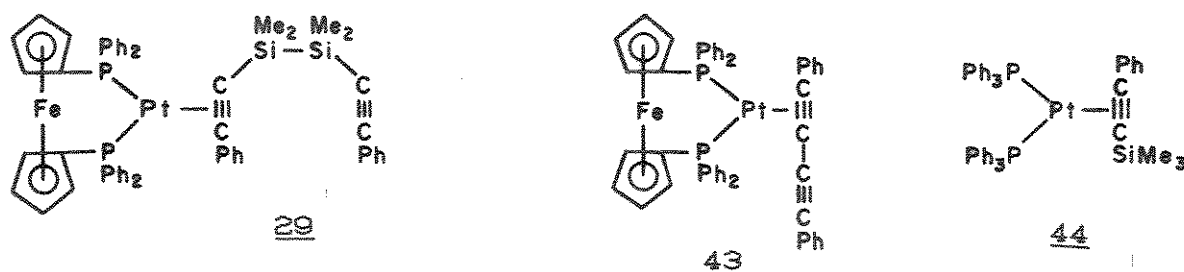
[Eq. 17]

O espectro IV (ver Espectro 16, pg. 113), deste composto apresentou uma banda em 2148 cm^{-1} que foi atribuída ao grupo alquino não-complexado do dissilano, e duas outras bandas em 1742 e 1718 cm^{-1} que foram atribuídas ao grupo do alquino coordenado à platina de modo $\eta^{2(117)}$.

O espectro de RMN de ^1H , (ver Espectro 17, pg.114) do complexo 29 apresentou dois singletos em δ 0,28 e 0,41 ppm, referentes às metilas do dissilano. A equivalência dos prótons dos dois grupos ciclopentadienil foi quebrada pela coordenação da platina a um dos grupos alquino gerando quatro singletos em δ 3,80; 3,96; 3,98 e 4,43 ppm. Os prótons aromáticos da dppf e do dissilano apareceram na forma de um multiplete em δ 6,89-8,23 ppm. A integração destes sinais foi coerente com a formulação estrutural de 29.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\langle^1\text{H}\rangle$, (ver Espectro 18, pg.115) mostrou a existência de dois núcleos não equivalentes quimicamente, provenientes da perda de simetria após complexação da platina ao dissilano. Observou-se dois dubletos em δ

22,49 e 24,14 ppm com ${}^2J_{P-P}$ de 25,5 Hz, cujos valores estão de acordo com os observados para complexos de platina com fosfinas em posição *cis*⁽¹¹⁵⁻¹¹⁶⁾. Observou-se também os satélites provenientes do acoplamento ${}^1J_{P-Pt}$ de 3780 e 3578 Hz, cujos valores são comparáveis aos apresentados para os compostos 42⁽¹¹⁷⁾ e 43⁽¹¹⁸⁾ e são mostrados a seguir:

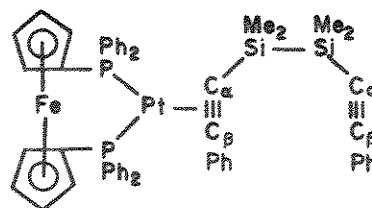


	δ (ppm)	${}^2J_{P-P}$ (Hz)	${}^1J_{P-Pt}$ (Hz)
<u>29</u>	24,1; 22,4	25,0	3578; 3780
<u>42</u>	22,9; 22,1	10,7	3370; 3630
<u>43</u>	28,0; 29,0	42,0	3534; 3784

O espectro de RMN de ${}^{13}C$ (1H) (ver Espectro 19, pg. 116) do composto 19 apresentou os sinais relativos aos carbonos quaternários dos grupos alquino coordenado e não coordenado à platina. Os carbonos α e β deste grupo não-complexado apresentaram deslocamento químico em δ 94,80 e 107,11 ppm respectivamente, e próximo aos observados para os carbonos quaternários do dissilano 27 de partida. No entanto, os carbonos análogos do grupo alquino coordenado apresentaram deslocamentos químicos de δ 118,49 e 149,12 ppm, e portanto um *e*-feito de desproteção $\Delta\delta = 23,77$ e 42,1 ppm, respectivamente⁽¹¹⁷⁾.



27



29

$$C_\alpha = 92,11 \text{ ppm}$$

$$C_\beta = 107,84 \text{ ppm}$$

$$C_\alpha \text{ complex.} = 118,57 \text{ ppm}$$

$$C_\beta \text{ complex.} = 149,20 \text{ ppm}$$

$$C_\alpha \text{ n-complex.} = 94,80 \text{ ppm}$$

$$C_\beta \text{ n-complex.} = 107,11 \text{ ppm}$$

Ainda no espectro de RMN de ^{13}C foi possível observar os acoplamentos entre os carbonos quaternários e os átomos de fósforo da fosfina, comprovando-se mais uma vez a coordenação do dissilano ao complexo de platina. O carbono α apresentou um $J_{\text{C-P}}$ de 51,3 Hz e $J_{\text{C-P}}$ de 9,8 Hz, enquanto que o carbono β , um $J_{\text{C-P}}$ de 52,8 Hz e $J_{\text{C-P}}$ de 9,8 Hz. Além dos sinais destes carbonos, o espectro apresentou dois outros de mesma intensidade em δ -2,4 e -1,8 ppm relativos às metilas do dissilano. Os átomos de carbono dos grupos ciclopentadienil apareceram como dois conjuntos distintos de três dubletos em δ 71,57; 74,49; 85,0 e 70,47; 74,08 e 82,1 ppm. Cada um destes dubletos apresentaram acoplamentos $^3J_{\text{C-P}}$; $^2J_{\text{C-P}}$; $^1J_{\text{C-P}}$ e os seus valores médios de magnitude são de 6,0; 10,0 e 52 Hz, respectivamente. Na região de δ 124,0 a 135,5 ppm observou-se um conjunto de singletos sobrepostos

relativos aos carbonos *orto*, *meta*, e *para* dos grupos fenila da fosfina e do dissilano. Destacaram-se ainda os dois duplos dubletos relativos aos dois carbonos quaternários dos quatro grupos fenilas da fosfina em δ 137,9 e 138,2 ppm com constantes de acoplamento $^1J_{C-P}$ de 41,9 e 46,7 Hz, respectivamente e $^2J_{C-P}$ de 3,5 Hz.

Analisando-se conjuntamente os dados de IV e RMN de 1H , $^{13}C(^1H)$ e $^{31}P(^1H)$ do composto 29, pode-se afirmar que o mesmo se constitui de um complexo mononuclear de platina (O) coordenada a um dos grupos alquino do dissilano.

A partir do sobrenadante desta mistura reacional obteve-se um outro sólido que consistiu de uma mistura de compostos, cujo espectro de RMN de $^{31}P(^1H)$ mostrou um conjunto de dubletos relativo ao composto 29, e outro em δ 23,26 e 25,32 ppm relativos a dois outros núcleos de fósforo não-equivalentes. Estes núcleos apresentam uma constante de acoplamento $^2J_{P-P}$ de 18,7 Hz e os satélites referente aos acoplamentos $^1J_{P-Pt} = 3456$ e 3580 Hz, respectivamente. Estes sinais podem ser atribuídos em princípio, a um derivado dinuclear de platina, com cada átomo deste metal coordenado a um dos grupos alquínil do dissilano.

V. CONCLUSÃO

A partir dos estudos desenvolvidos neste projeto de tese e dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

1.. A reação do tetramesitildissileno com As_4 produziu os seguintes heterociclos: o arsodissilociclopropiltriarsodissilobiciclopentano 19; o diarsodissilobiciclobutano 20; o bis(arsodissilociclopropa-
no) 21 e o bis(triarsodissilobiaceterano) 22.

2. O heterociclo 20 pode também ser obtido através de uma rota de síntese alternativa, ou seja, através da termólise do heterociclo 19.

3. Para os compostos 19, 21 e 22 foi possível se obter as correspondentes estruturas moleculares através de difração de raios-X de monocristal, as quais não haviam sido ainda descritas. Para o composto 20 os dados espectroscópicos sugerem que o mesmo apresenta uma estrutura do tipo biciclobutano.

4. O fato de se ter obtido uma mistura complexa de diferentes heterociclos foi possível concluir que o As_4 reage de forma característica e peculiar, diferenciando-se do comportamento observado para o P_4 frente ao tetramesitildissileno.

5. Reagindo-se o composto 20 com $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ observou-se a

ruptura da ligação As-As do heterociclo com a formação de um derivado do tipo arsenito $[Pt(As_2Si_2Me_4)(PPh_3)_2]$.

6. Reagindo-se os compostos 19 e 20 com $W(CO)_5$.THF observou-se a formação de adutos através da coordenação do arsênio ao metal. Este estudo sugeriu que estes heterociclos ainda podem se comportar como base de Lewis e cujo centro básico é o arsênio.

7. A partir dos resultados obtidos da reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano com $[Pt(C_2H_4)_2PCy_3]$ foi possível sugerir a ruptura das ligações Si-Si e Si-C do dissilano, dando origem provavelmente a um complexo dimérico de platina com grupos silileno e acetileno ligados ao metal, para o qual não foi possível se fazer uma caracterização completa.

8. A reação do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano com $[Pt(C_2H_4)_2dppf]$ levou a obtenção do complexo $[dppfPt(\eta^2-PhC\equiv CSiMe_2SiMe_2C\equiv CPh)]$ com a platina coordenada a um dos grupos alquínico do dissilano numa coordenação do tipo η^2 .

9. A partir dos resultados relacionados ao estudo da coordenação do dissilano frente a complexos de platina pode-se sugerir que um dos fatores determinantes da reatividade deste dissilano é a natureza dos ligantes na esfera de coordenação do metal.

por exemplo o tipo de fosfina e o número de grupos etileno coordenados ao metal.

Bibliografia

- (1) Friedel, C.; Crafts, J.M. *Ann.* 127, 28, 1863 em (Patai, S. & Rappoport, Z. The Chemistry of Organosilicon Compounds Part 1. John Wiley & Sons, 1989, capítulo 1, p. 20-28 .
- (2) Rouchow, E. G.; Gilliam, W.F. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 798, 1941.
- (3) Friedel, C.; Ladenburg, A. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 68, 720, 1869 em (Patai, S. & Rappoport, Z. The Chemistry of Organosilicon Compounds Part 2. John Wiley & Sons, 1990, capítulo 10, p. 1207-1240.
- (4) a. Kipping, F.S.; Sands, J.E. *J. Chem. Soc.* 119, 830, 1921.
b. Kipping, S.F. *J. Chem. Soc.* 125, 2291, 1924.
- (5) Gilman, H.; Schwebke, G. L. *Adv. Organomet. Chem.* 1, 132, 1964.
- (6) Kumada, M.; Tamao, K. *Adv. Organomet. Chem.* 6, 19, 1968.
- (7) Hengge, E. *J. Phosphorous and Sulfur* 28, 43, 1986.
- (8) West, R. *Pure and Appl. Chem.* 54, 1041, 1982.
- (9) a. Ishikawa, M.; Kumada, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 612, 1970. b. Ishikawa, M.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* 42, 325, 1972.
- (10) Fink, M.J.; Michalczyk, M.J.; Haller, K.J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics*, 3, 793, 1984.
- (11) West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, 1201, 1987.
- (12) a. Brook, A.G.; Abdesaken, F.; Gutekunst, B.; Gutekunst, G.; Kallury, R.K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 191, 1981. b. Wiberg, N.; Wagner, G.; Reber, G.; Riede, J.; Müller, G. *Organometallics*, 6, 35, 1987. c. Baines, K.M.; Brook, A.G.; Ford, R. R.; Lickiss, P. D.; Saxena, A.K.; Chatterton, W. J.; Sawyer, J. F.; Behman, A. B. *Organometallics* 8, 693, 1989.

- (13) a. Wiberg, N.; Schurz, K.; Fischer, G. *Angew. Chem. Int. Engl.* 24, 1053, 1985. b. Wiberg, N.; Schurz, K.; Reber, G.; Müller, G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 591, 1986.
- (14) Smit, C. N.; Lock, F. M.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron Lett.* 25, 3011, 1984.
- (15) Collins, S.; Murakami, S.; Snow, J. T.; Masamune, S. *Tetrahedron Lett.* 26, 1281, 1985.
- (16) Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4587, 1981.
- (17) Cowley, A. H.; Lasch, J. G.; Norman, N. C.; Palulski, M. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5506, 1983.
- (18) Becker, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 242, 1976.
- (19) Patai, S. & Rapoport, Z. The Chemistry of Organosilicon Compounds. Part 2. John Wiley & Sons, 1989, capítulo 24, p. 1415-1477.
- (20) a. Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2140, 1948. b. Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4493, 1950.
- (21) a. Chedekel, M. R.; Skoglund, M.; Kreeger, R. L.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7846, 1976. b. Chapman, O. L.; Chang, C. C.; Kole, J.; Jung, E. M.; Lowe, J. A.; Barton, T. J.; Tumey, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7844, 1976.
- (22) West, R.; Fink, J. M.; Michl, J. *Science* 214, 1343, 1981.
- (23) Roark, D. N.; Peddle, G. J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5837, 1972.
- (24) Wulff, W. D.; Goure, F.; Barton, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6236, 1978.
- (25) Conlin, R. T.; Gaspar, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 868, 1976.

- (26) Sakurai, H.; Nakadaira, Y.; Sakaba, H. *Chem. Lett.* 1379, 1984.
- (27) a. Drahnak, T. J.; Michl, J.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1845, 1983. b. Arrington, C. A.; West, R.; Michl, J. *ibid.* 105, 6176, 1983. c. Arrington, C. A.; Klingensmith, K. A.; West, R.; Michl, J. *ibid.* 106, 525, 1984. d. Raabe, G.; Vancik, H.; West, R.; Michl, J. *ibid.* 108, 677, 1986.
- (28) Masamune, S.; Hanazawa, Y.; Murakami, S.; Bally, T.; Blount, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1160, 1982.
- (29) Boudjouk, P.; Han, B. H.; Anderson, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4992, 1982.
- (30) Masamune, S.; Murakami, S.; Tobita, H. *Organometallics* 2, 1464, 1983.
- (31) Murakami, S.; Collins, S.; Masamune, S. *Tetrahedron. Lett.* 25, 1984, 2131.
- (32) Michalczyk, M. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* 4, 826, 1985.
- (33) Masamune, S.; Murakami, S.; Snow, J. T.; Williams, D. J.; Tobita, H. *Organometallics* 3, 333, 1984.
- (34) Shepperd, B. D.; Powell, D. R.; West, R. *Organometallics*, 8, 2664, 1989.
- (35) Yolkenson, H. B.; Maxka, J.; Siegel, D. A.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4239, 1986.
- (36) Michalczyk, M. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 821, 1984.
- (37) Fink, M. J.; Michalczyk, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1010, 1983.

- (38) Fink, M.J.; Michalczyk, M.J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* 3, 793, 1984.
- (39) Watanabe, H.; Kougo, Y.; Kato, M.; Kuwabara, H.; Okawa, T.; Nagai, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 3019, 1984.
- (40) Baxter, S. G.; Mislow, K.; Blount, J. F. *Tetrahedron*, 36, 605, 1980.
- (41) Hoekstra, A.; Vos, A. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 31, 1722, 1975.
- (42) Dougherty, D. A.; Mislow, K.; Blount, J. F.; Wooten, J. B.; Jacobus, J. *Am. Chem. Soc.* 99, 6149, 1977.
- (43) Zilm, K.W.; Grant, D.M.; Michl, J.; Fink, M. West, R. *Organometallics*, 2, 193, 1983.
- (44) West, R. *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, R. Steudel (Ed) *Studies in Inorganic Chemistry*, vol 14, 1992, cap. 4 pg. 35-50.
- (45) Fanta, A.D.; De Young, D.J.; Belzner, J.; West, R. *Organometallics* 10, 3466, 1991.
- (46) Kabeta, K.; Powell, D.R.; Hanson, J.; West, R. *Organometallics*, 10, 827, 1991.
- (47) Weidenbruch, M.; Flintjer, B.; Pohl, S.; Saak, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 95, 1989.
- (48) a. De Young, D. J.; Fink, M.; West, R.; Michl, J. *Main Group Metal Chem.* 10, 19, 1987.
- (49) West, R.; Gillette, G. R.; Yorkenson, H. B.; Millevolte, A. J. *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 41, 3, 1989.
- (50) Gillette, G. R.; West, R. *J. Organomet. Chem.* 394, 45, 1990.
- (51) Pham, E.K.; West, R. *Organometallics* 9, 1517, 1990.
- (52) Tan, R. P. K.; Gillette, G. R.; Powell, R.D.; West, R.

Organometallics 10, 546, 1991.

(53) Archibald, S. R.; West, R. resultados não publicados

(54) a. Michalcazyk, M. J.; Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* 5, 531, 1986. b. Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 822, 1984. c. Michalcazyk, M.; West, R.; Michl, J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1525, 1984. d. Yolkenon, H. B. Millevolte, A. J.; Gillette, G. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 4116, 1987. Michalcazyk, M.; West, R.; Michl, J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1525, 1984. e. Mc Killop, K. L.; Gillette, G. R.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5203, 1992. f. Watanabe, H.; Takeuchi, K.; Nakajima, K.; Nagai, Y.; Goto, M. *Chem. Lett.* 1343, 1988. g. Millevolte, A. J.; Powell, D. R.; Johnson, S. G.; West, R. *Organometallics*, 11, 1091, 1992.

(55) Hein, F.; Poblath, H. *Z. Anorg. Alleng. Chem.* 249, 94, 1941 em (Aylett, B. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25, 1, 1982.)

(56) Piper, T. S.; Lemal, D.; Wilkinson, G. *Naturwissenschaften*, 43, 129, 1956 em (Cundy, S. C.; Kingston, M. B.; Lappert, F. M. *Adv. Organom. Chem.* 11, 253, 1973.

(57) Aylett, B. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25, 1, 1982.

(58) Aylett, B. J., Colquhoun, H. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 2058, 1977.

(59) Murarka, S. P. *J. Vac. Sci. Technol.* 17, (4), 775, 1980.

(60) Cundy, C. S.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *Adv. Organomet. Chem.* 11, 253, 1973.

(61) Green, M.; Spender, J. L.; Stone, F. G. A.; Tshipis, C. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1525, 1977.

(62) Brown-Wensley, K. A. *Organometallics* 6, 1590, 1987

- (63) Takeuchi, R.; Tanouchi, N. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1319, 1993.
- (64) Mathias, L. J.; Carothers, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4043, 1991.
- (65) Woo, H. G. ; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8043, 1989.
- (66) West, R. J. *Organomet. Chem.* 300, 327, 1986.
- (67) Zybilla, C. *Top. Curr. Chem.* 160, 1, 1991.
- (68) Lickiss, P.D. *Chem. Soc. Rev.* 272, 1992.
- (69) a. Pham, E. K.; West, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7667, 1989.
b. Hong, P.; Damrauser, N. H.; Carrol, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* 12, 3698, 1993.
- (70) a. Straus, D. A.; Grumbine, S.D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7801, 1990. b. Grumbine, S. D. ; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7884, 1993. c. Takeuchi, T.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* 10, 835, 1991.
- (71) Grumbine, S.D.; Chadka, R. K.; Tilley, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1518, 1992.
- (72) a. Champion, B. K.; Heyn, R. H. ; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7558, 1988. b. Champion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 4079, 1990.
- (73) Hencken, G.; Weiss, E. *Chem. Ber.* 106, 1747, 1973.
- (74) Simon, G. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 783, 1973.
- (75) Cowie, M. Bennett, M.J. *Inorg. Chem.* 16, (9), 2321, 1977.
- (76) Anderson, A. B.; Shiller, P.; Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics*, 8, 2320, 1989.
- (77). Morita, T.; Assumpção, V.M.R. Manual de Soluções e Reagentes. Ed. Edgar Blucher LTDA, São Paulo, 1968.

- (78) Scherer, O. J.; Sitzman, H.; Wolmershäuser J. *Organomet. Chem.* 309, 77.
- (79) Poilblanc, R. *Inorg. Chem.* 11, 1858, 1972.
- (80) Gerval, P. "Reserche dans le domaine des disilanes" Université de Bordeaux. Tese de Doutorado, Bordeaux, 1973
- (80a) Pawlwnko, S. Organosilicon Chemistry, berlin, Copyright, 1896.
- (81) Ishikawa, M.; Sugisawa, H.; Fuchikami, T.; Kumada, M.; Yamabe, T.; Kawakami, H.; Fukui, K.; Ueki, Y.; Shisuka, H. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2872, 1982.
- (82) Horn, K.A.; Grossman, R. B.; Thorne, J. R. G.; Whitenack, A. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 4809, 1989.
- (83) Spencer, J.L. *Inorg. Synth.* 19, 213, 1979.
- (84) Gillette, G. R.; Maxka, J.; West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 54, 1989.
- (85) a. Driess, M.; Fanta, A. D.; Powell, D. R.; West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 1038, 1989. b. Fanta, A. D.; Driess, M.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7806, 1991. c. Fanta, A. D.; Tan, R. P.; Comerlato, N. M.; Driess, M. Powell, D. R.; West, *Inorg. Chim. Acta*, 198-200, 733, 1992.
- (86) Driess, M.; Pritzkov, H.; Reigys, M. *Chem. Ber.* 124, 1993, 1991.
- (87) Fritz, G. *Ad. Inorg. Chem.* 31, 171, 1987.
- (88) Fritz, G.; Biastoch, R.; Stoll, K.; Vaahs, T.; Hamke, D.; Schnieder, H. W. *Phosphorous and Sulfur* 30, 385, 1987.
- (89) Abel, E. W.; Crow, J. P. *J. Organomet. Chem.* 17, 337, 1969.
- (90) Honle, W.; Schering von G.H.; *Z. Naturforsch. Teil B* 35, 789,

1980.

- (91) Driess, M.; Janoschek, R.; Pritzkow, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 460, 1992.
- (92) Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G. *J. Organomet. Chem.* 309, 77.
- (93) Tan, R. P.; Comerlato, N. M. .; Powell, D. R.; West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 1217, 1992.
- (94) Hermann, W. A.; Koumbouris, B.; Zahm, T.; Ziefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 812, 1984.
- (95) Thiele, G.; Zoubek, G.; Linder, H. A.; Ellerman, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 135, 1978.
- (96) a. Hönle, W.; Wolf, J.; Schering, H. G. *Z. Naturforsch.* 43b, 219, 1988. b. Ellerman, J.; Schössner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 601, 1974.
- (97) a. Blauder, M.; Bachman, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 123, 1981. b. Blauder, M.; Wietfeldt-Haltenholf, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 379, 1984.
- (98) a. Bernal, J.; Brunner, H.; Meier, W.; Pfisterer, H.; Wachter, J.; Ziegler, M. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 438, 1984. b. Foust, A. S.; Foster, M. S.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5631, 1969.
- (99) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Branner, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, S1, 1987.
- (100) a. Schnering, von H. G.; Fenske, D.; Hönle, W.; Binnewies, M. Peters, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 679, 1979. b. Becker, V. G.; Gutekunst, G.; Wittnauer, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486, 90, 1982. c. Becker, V. G.; Witthauer, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492, 28, 1982. d. Holley, W. K.; Wells, R. L.; Shafieezad, S.; Mc Phail, A. T.; Pit

- C. G. J. *Organomet. Chem.* 381, 15, 1990. e. Byrne, E. K.; Parkanyi, Theopold, K. H. *Science*, 241, 332, 1988.
- (101) Schäfer, A.; Weidenbruch, M. *J. Organomet. Chem.* 282, 305, 1985.
- (102) Linti, G.; Nöth, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 593, 124, 1991.
- (103) Koie, Y.; Shinoda, S.; Saito, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1082, 1981.
- (104) a. Dou, D.; Kaufmann, B.; Duester, N.E.; Chen, T.; Paine, T.R.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* 32, 3056, 1993.; b. Dou, D.; Wood, G. L. Duesler, E.; Paine, R. T.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* 31, 3756, 1992.
- (105) Berry, D. H.; Chey, J. H.; Zipin, H. S.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 452, 1990.
- (106) Auburn, M.; Ciriano, M.; Howard, J.A.K.; Murray, M.; Push, N.J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. J. *Chem. Soc. Dalton Trans*, 659, 1980.
- (107) Eaborn, C.; Ratcliff, B.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* 65, 181, 1974.
- (108) Zarate, E.A.; Tessier-Youngs, C.A.; Youngs, W.I. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4068, 1988.
- (109) Zarate, E. A.; Tessier Youngs, C. A. ; Youngs, W. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 577, 1989.
- (110) Brookes, A.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)*, 3470, 1971.
- (111) Kummer, D.; Furrer, J. *Z. Naturforsch.* 26b, 162, 1971.
- (112) Ciriano, M.; Howard, J.A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Wadehol, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1749, 1979.
- (113) Nast, R.; Heinz, W. D. *Chem. Ber.* 95, 1478, 1962.
- (114) Sappa, E.; Tiripichio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* 83,

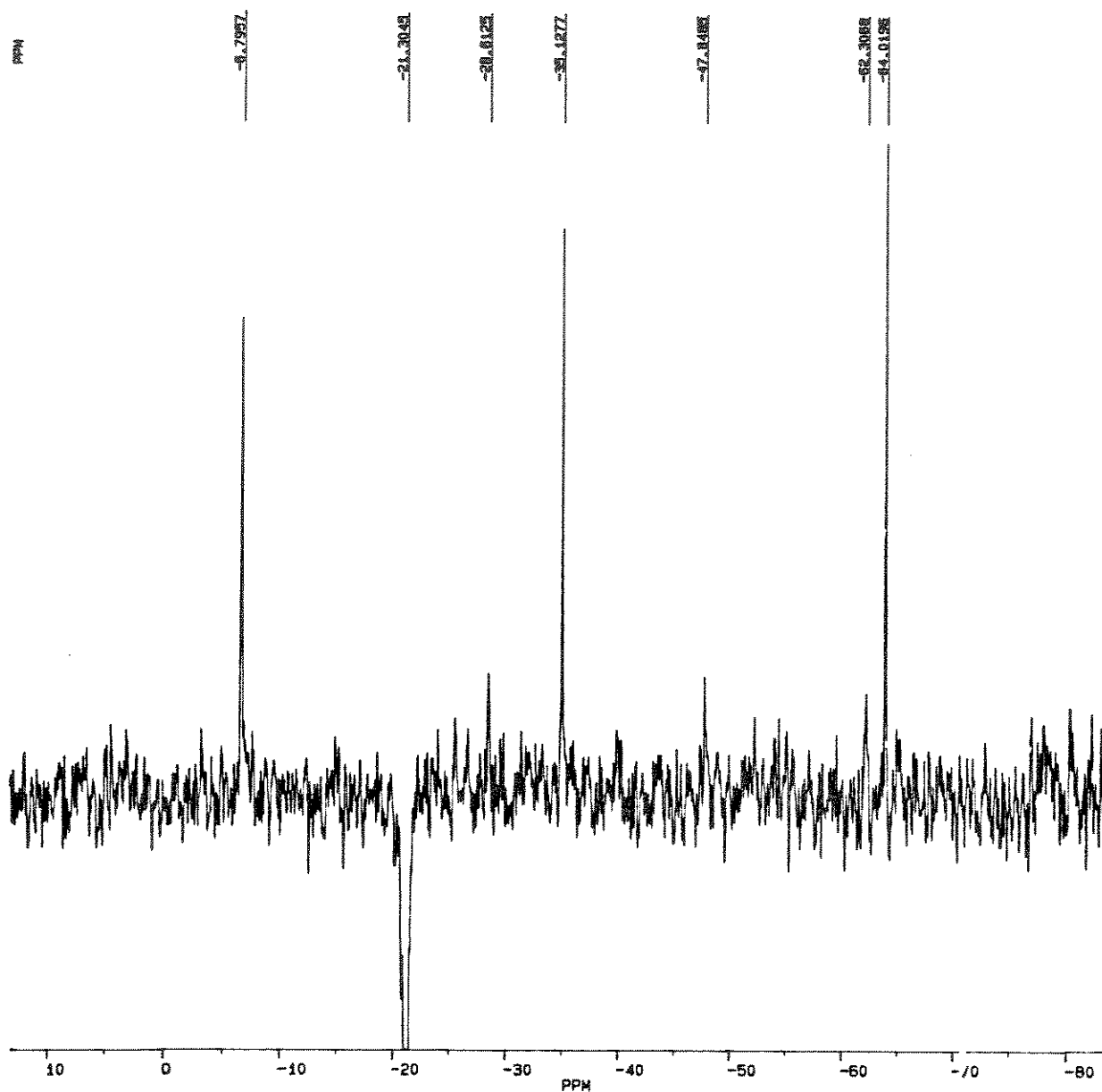
203, 1983.

(115) a. Hayashi, T.; Kobayashi, T.; Kawamoto, A. M.; Yamashita, H. Tanaka, M. *Organometallics*, 280, 1990. b. Tsuji, Y.; Lago, R. M.; Tohomiro, S.; Tsuneishi, H. *Organometallics* 11, 2353, 1992.

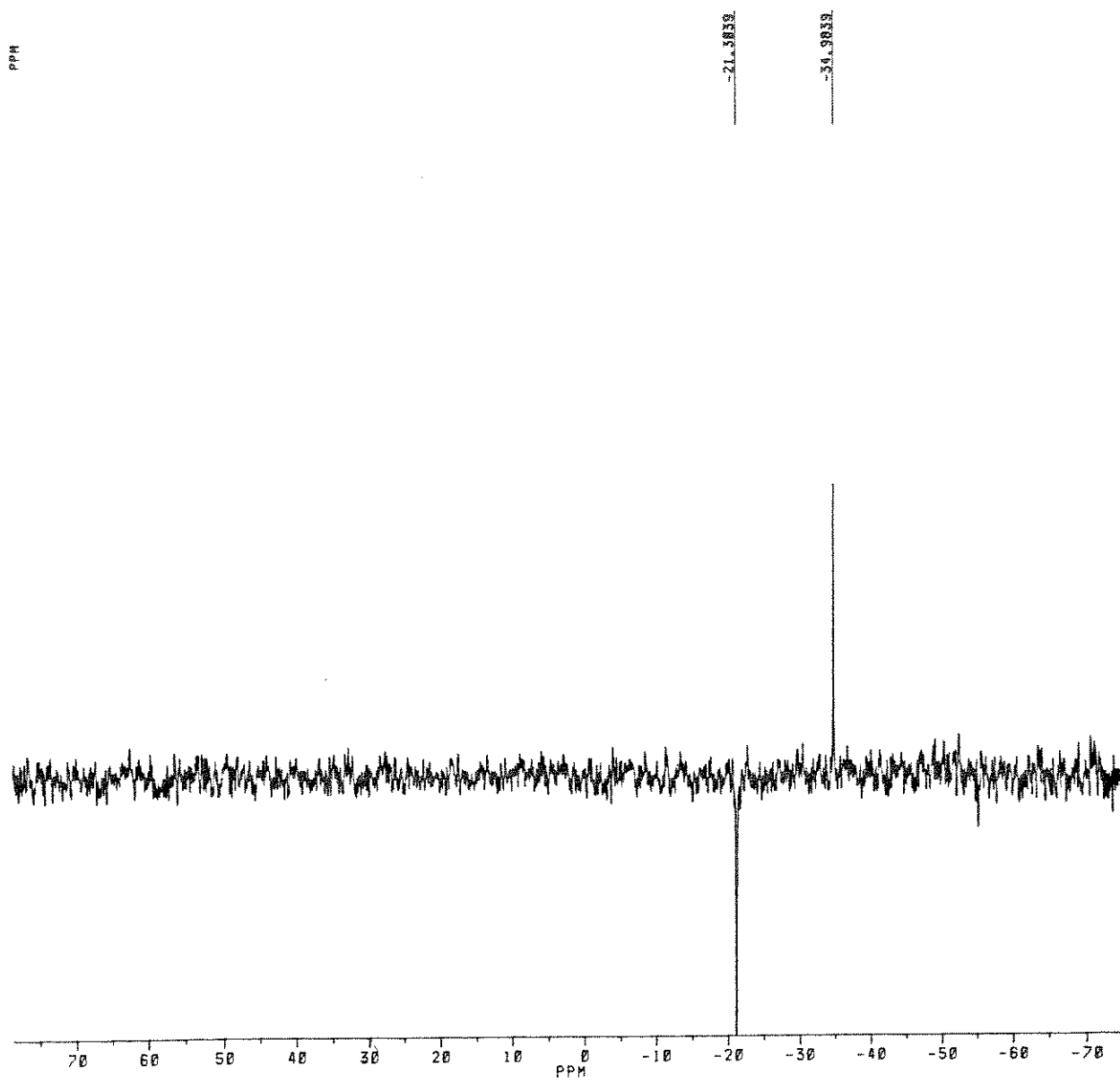
(116) Heyns, J. B. B.; Stone, G. F. A. *J. Organomet. Chem.* 160, 33, 1978.

(117) Boag, N. M.; Green, M.; Grove, D. M.; Howard, J. A. K.; Spence, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2171, 1980.

(118) Ursini, C. V.; Dias, G. H. Tese de Doutorado. resultados não publicados.

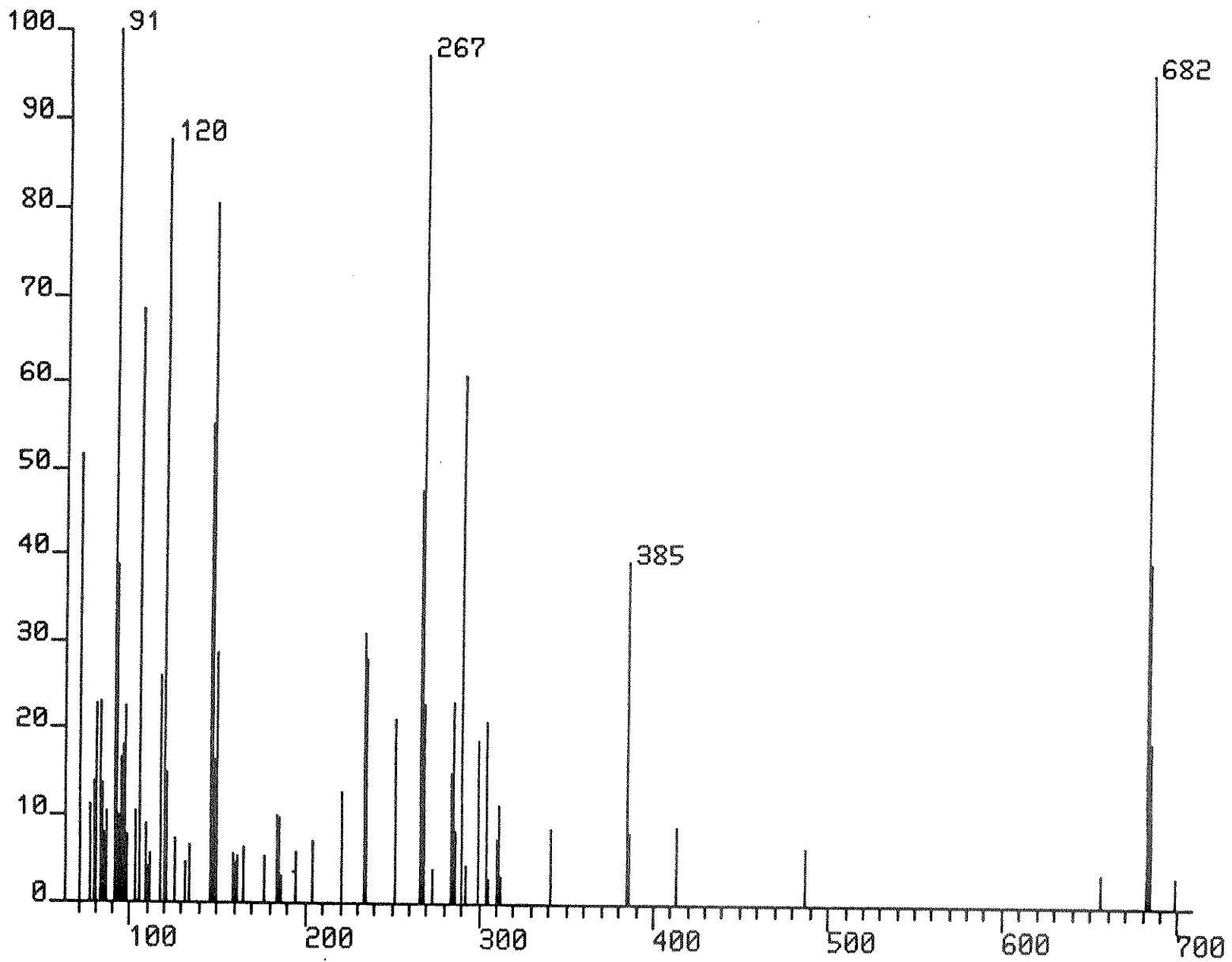


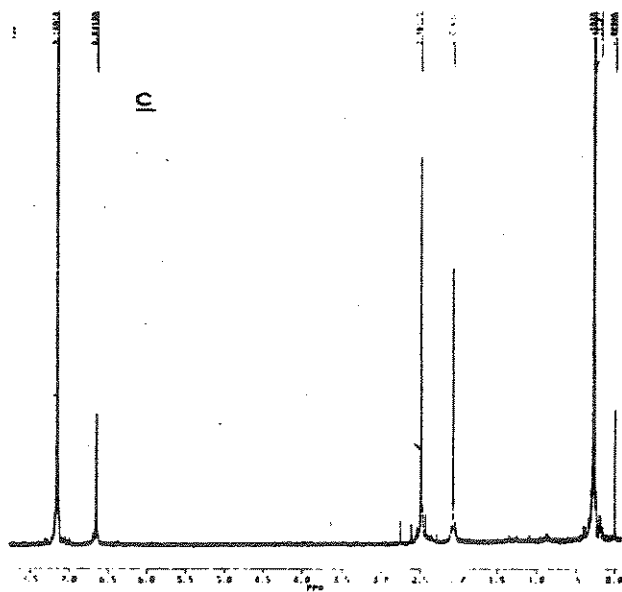
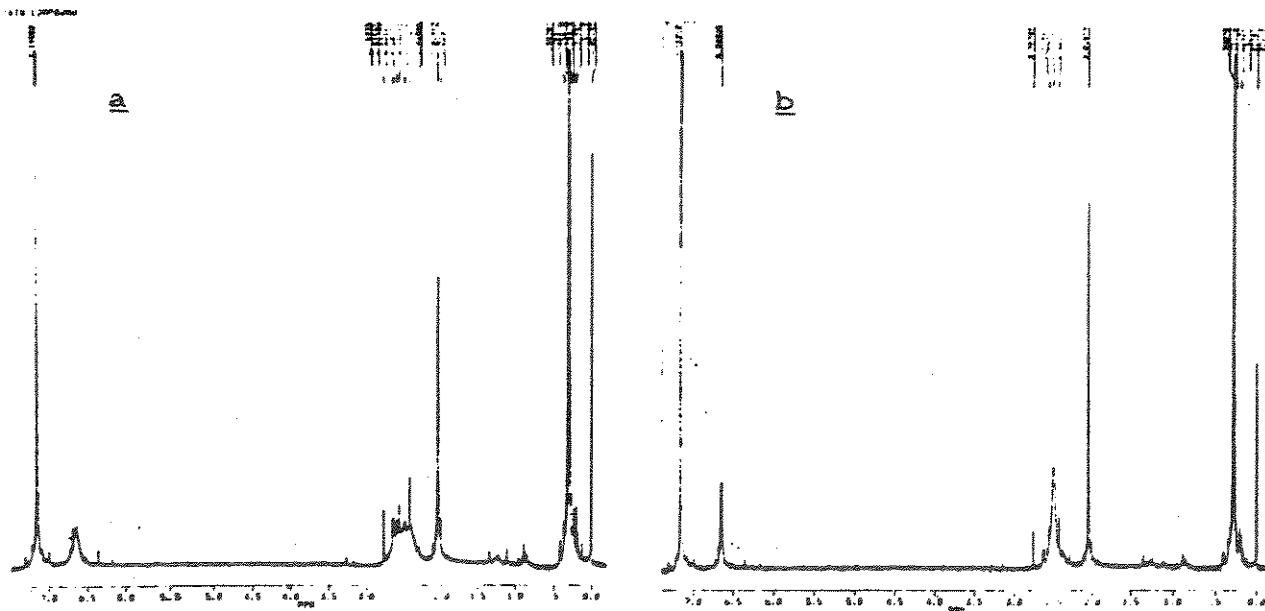
Espectro n° 1: espectro de RMN de ^{29}Si (INEPT) da mistura dos heterociclos 19, [$\text{As}_4\text{Si}_4\text{Mes}_8$] e 20, [$\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4$].



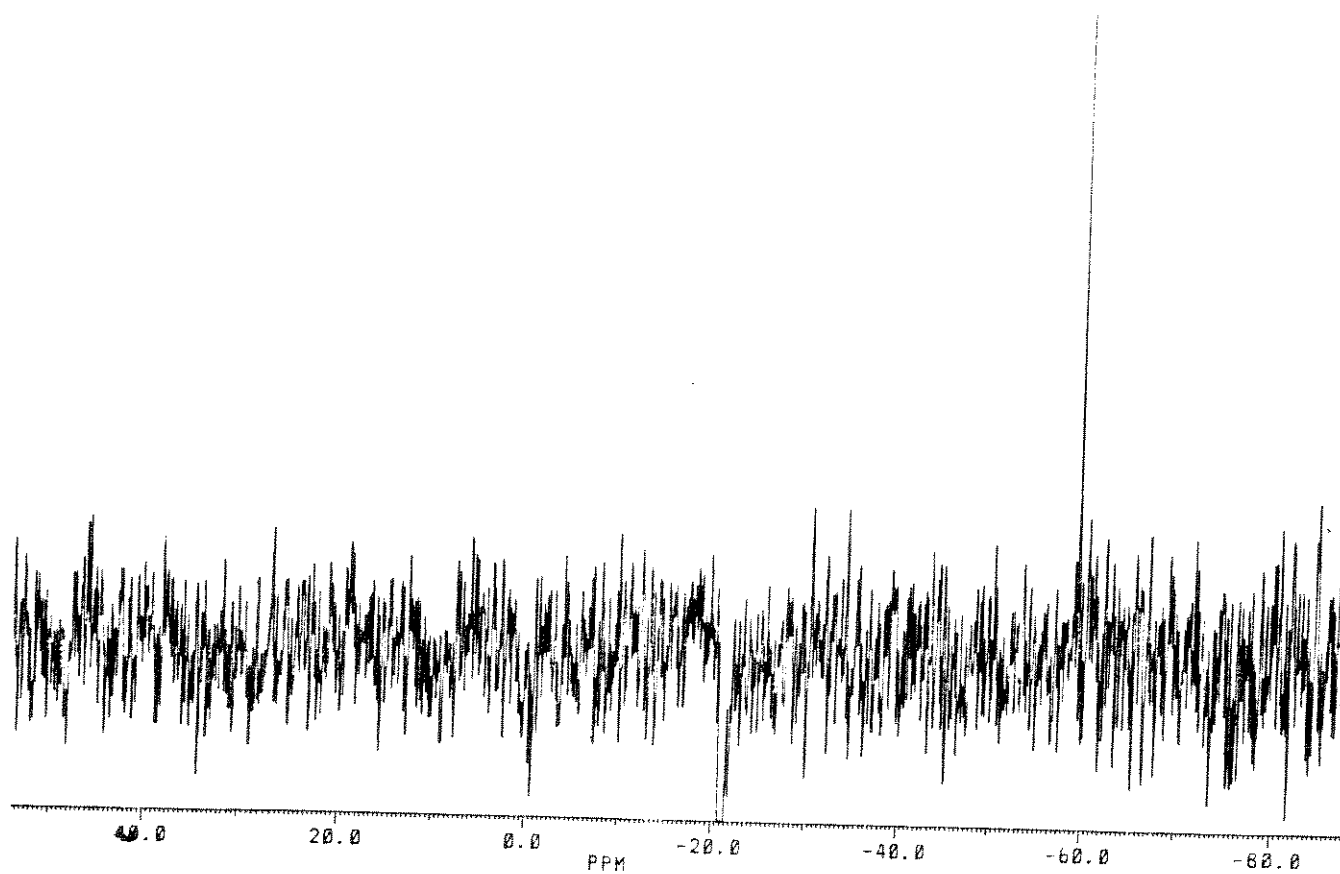
Espectro n^o 2: espectro de RMN de ^{29}Si (INEPT) do heterociclo 20,
 $[\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4]$.

Espectro n° 3: espectro de massa IE do heterociclo 20, [As₂Si₂Me₄]





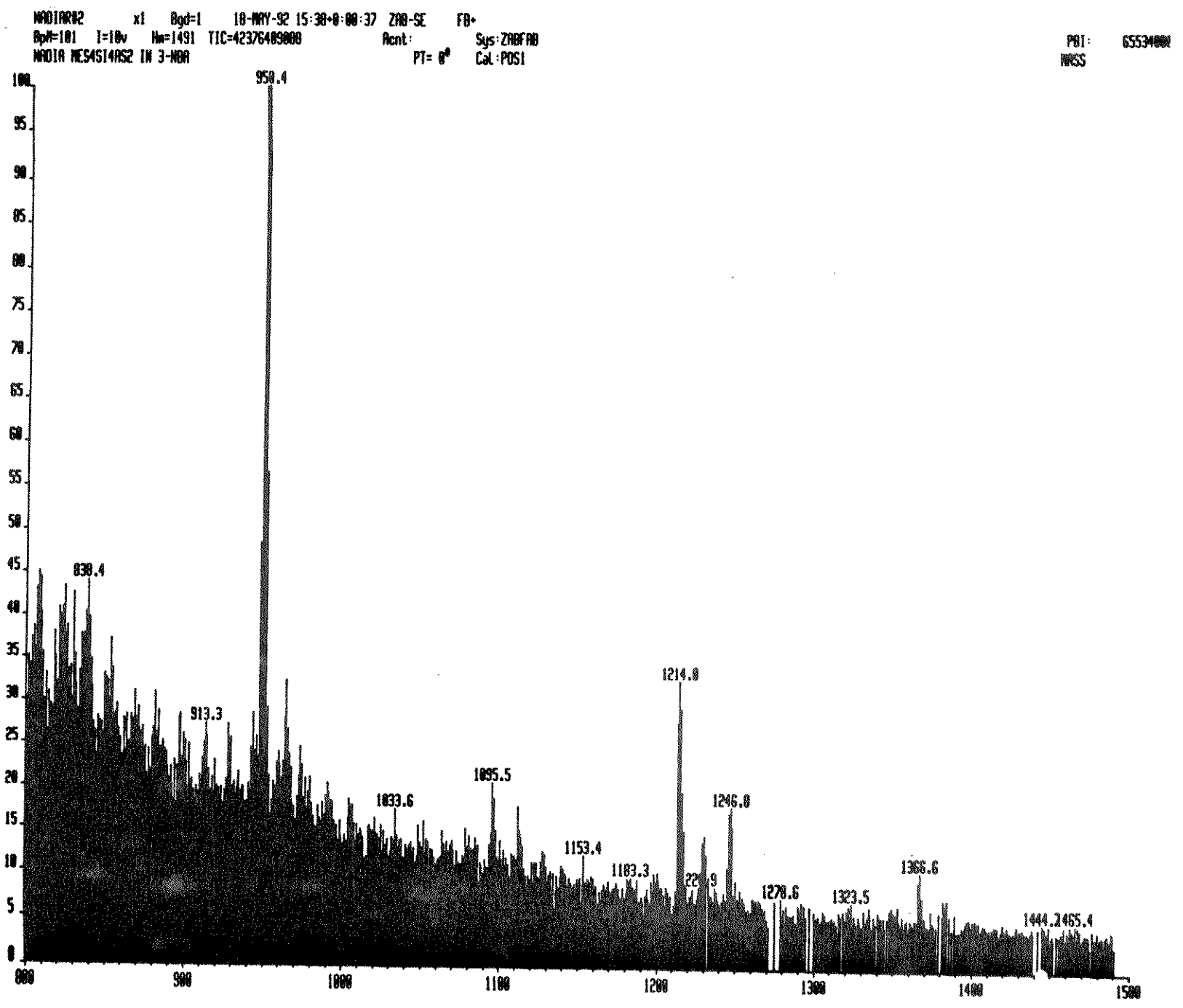
Espectro n° 4: espectro de RMN de ^1H à várias temperaturas do heterociclo 21, $[\text{As}_2\text{Si}_4\text{Mes}_8]$.

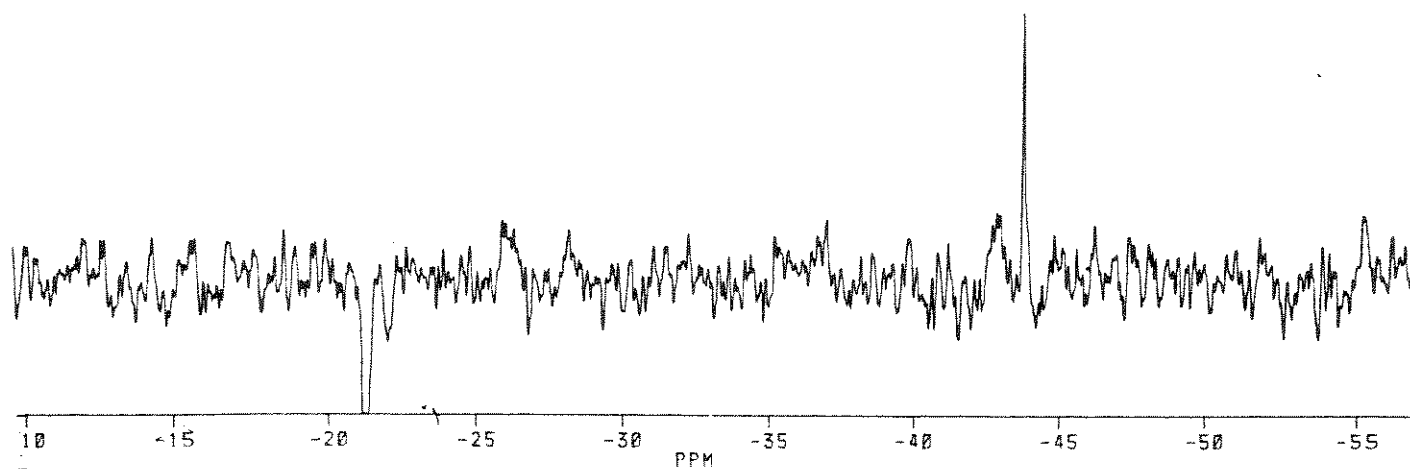


Espectro n° 5: espectro de RMN de ^{29}Si (INEPT) a 80°C do heterociclo 21, [$\text{As}_2\text{Si}_4\text{Mes}_8$].

Espectro n° 6: espectro de Massa FAB do heterociclo 21, (As₂Si₄Mes₈J).

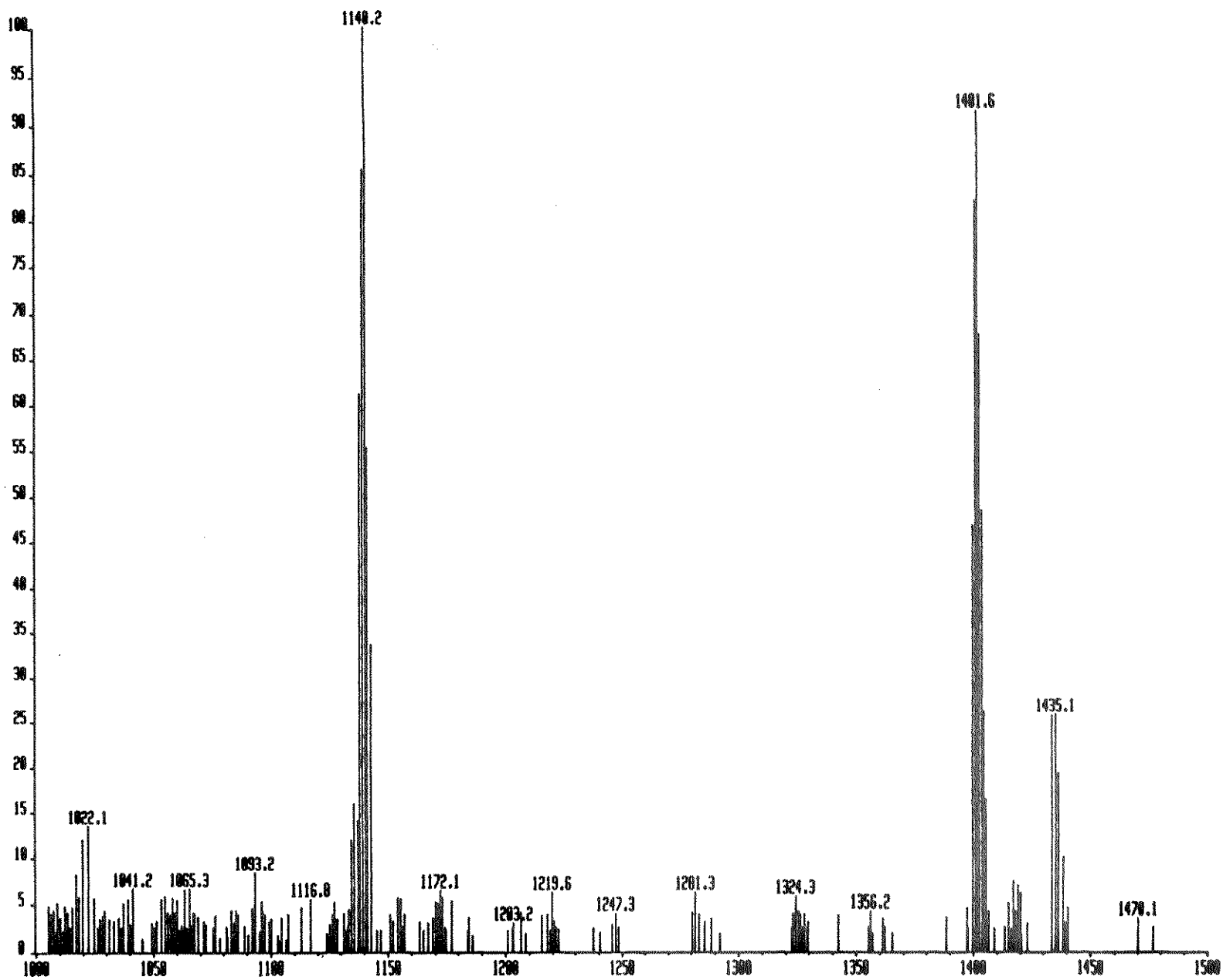
103

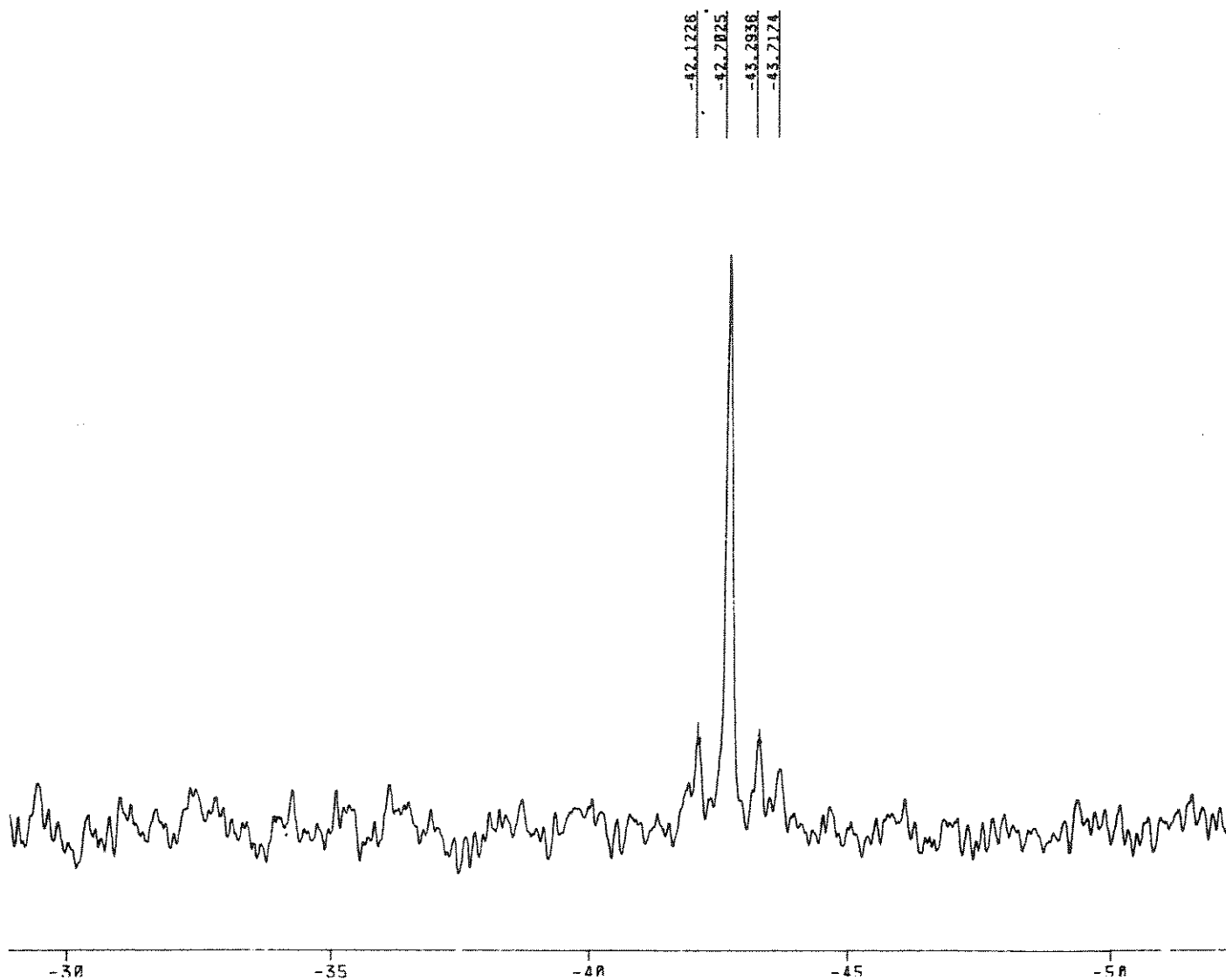




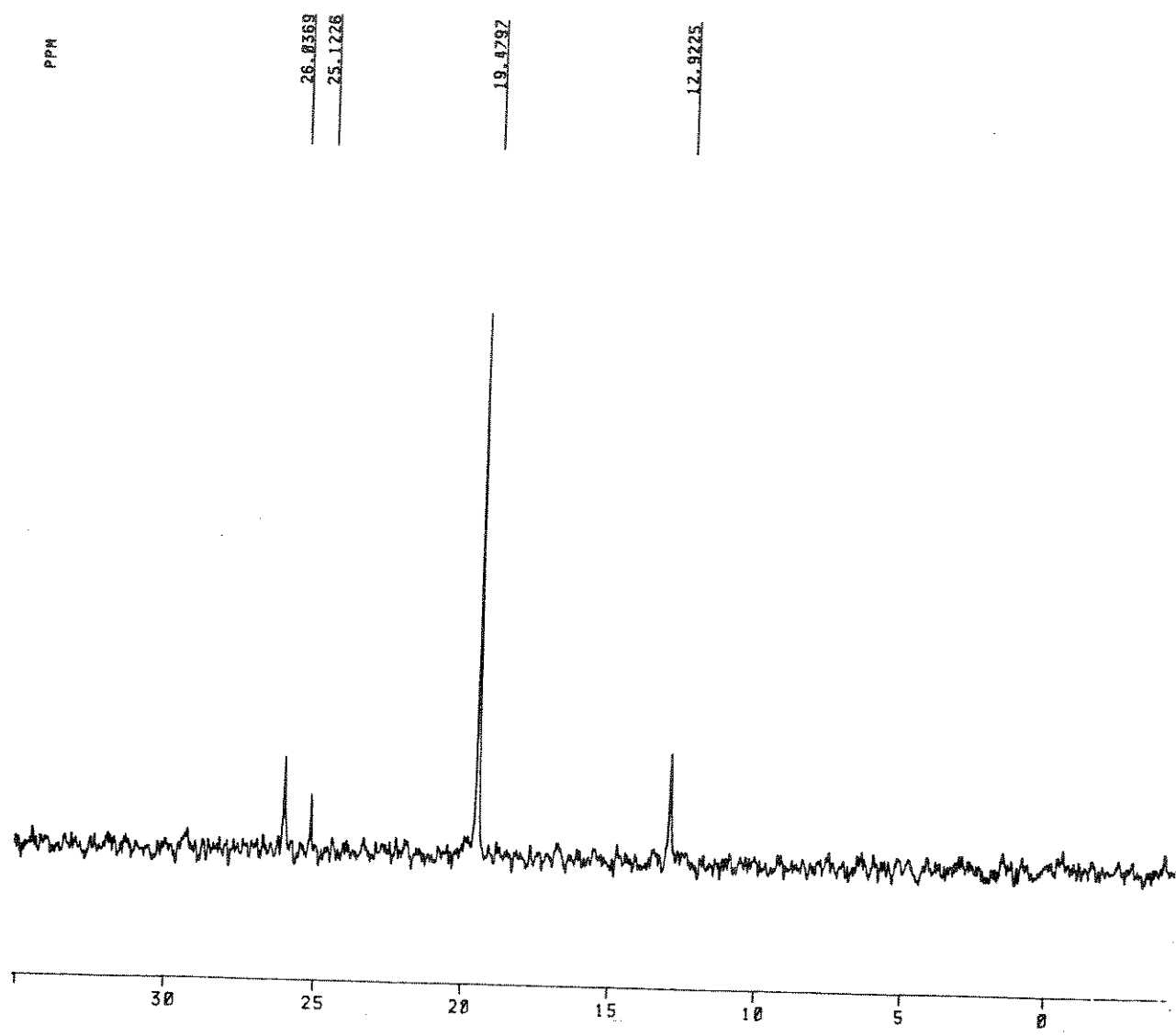
Espectro n° 7: espectro de RMN de ^{29}Si (INEPT) do composto 37, $[\text{As}_2\text{OS}]$.

Espectro n° 8: espectro de Massa FAB do composto 23
[Pt(CAs₂Si₂Mes₄)(PPh₃)₂].

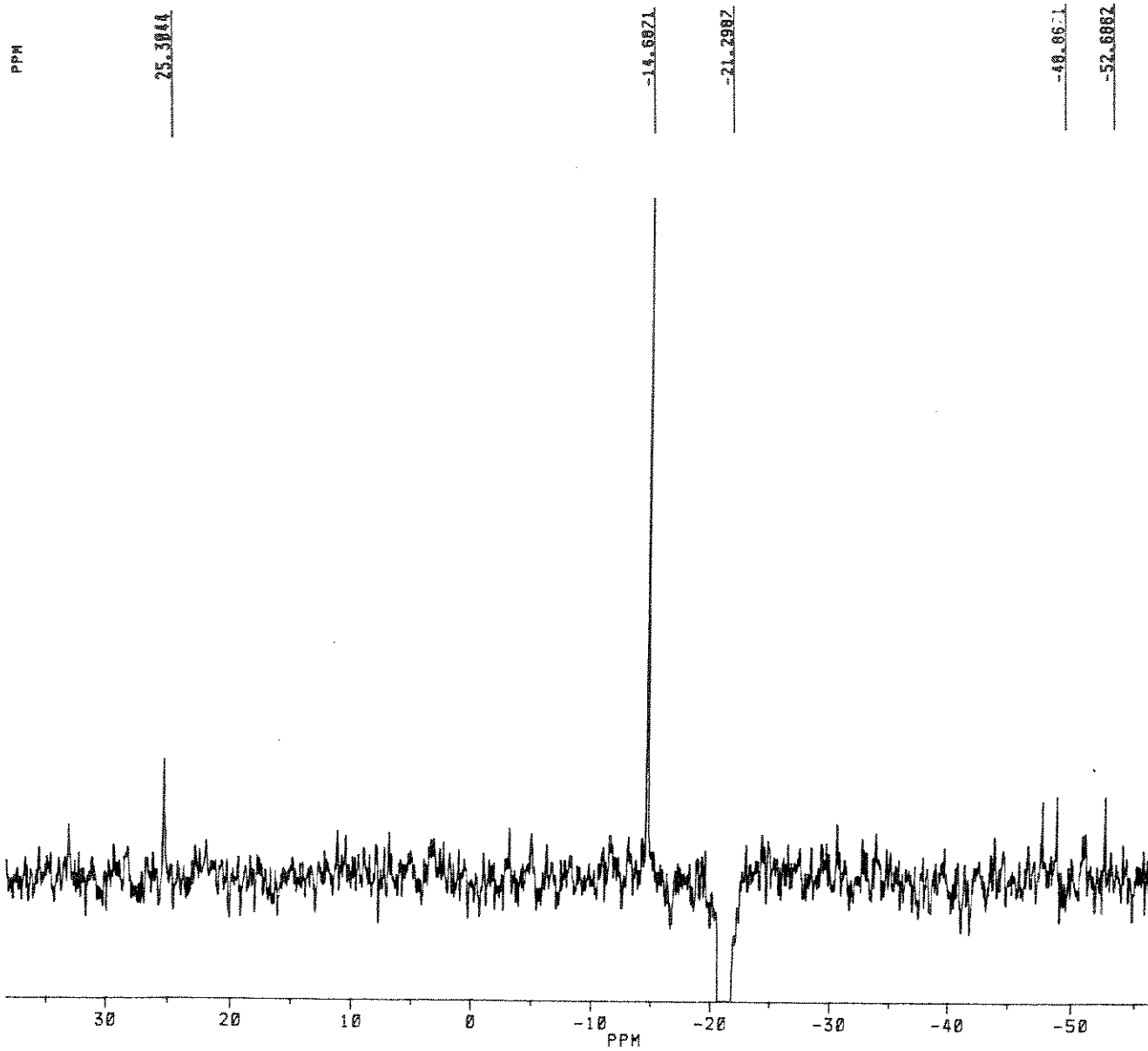




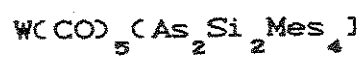
Espectro n^o 9: espectro de RMN de ²⁹Si (INEPT) do composto 23
 $[\text{Pt}(\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.



Espectro n° 10 de RMN de ^{31}P do composto 23 $[\text{Pt}(\text{As}_2\text{Si}_2\text{Mes}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

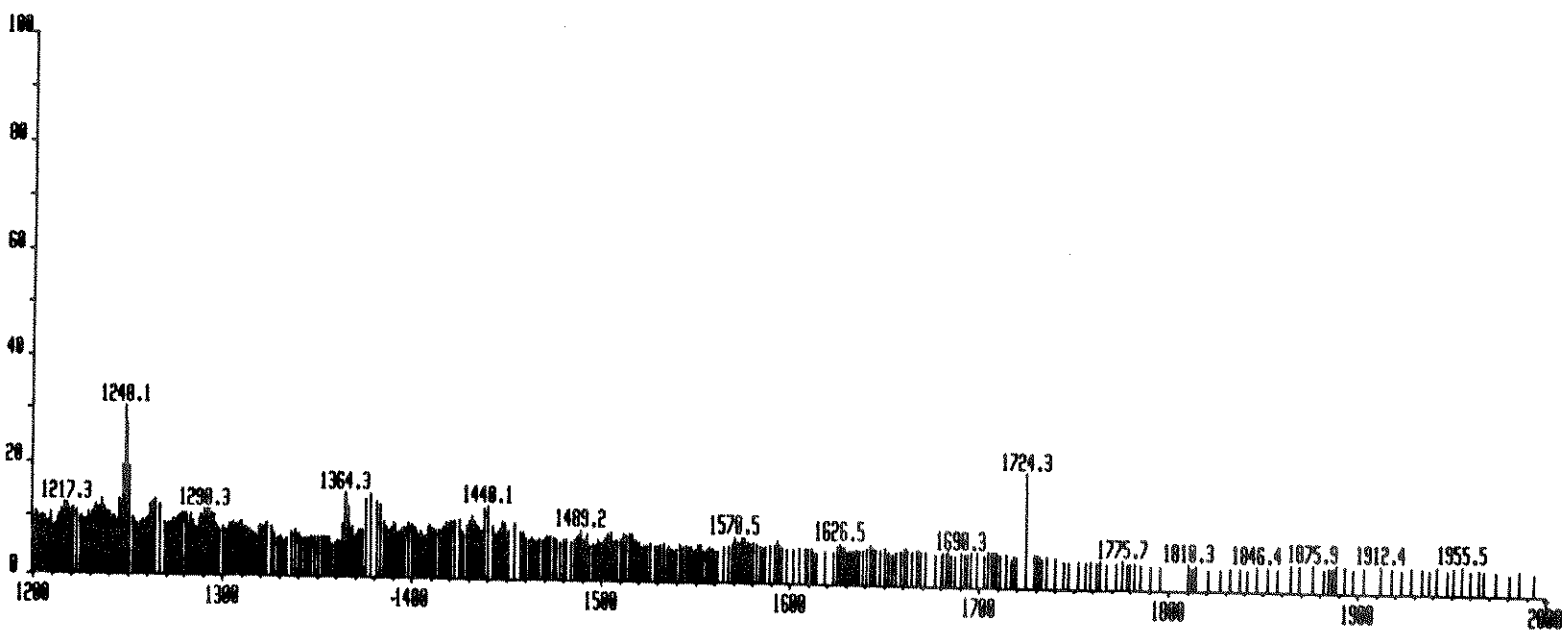
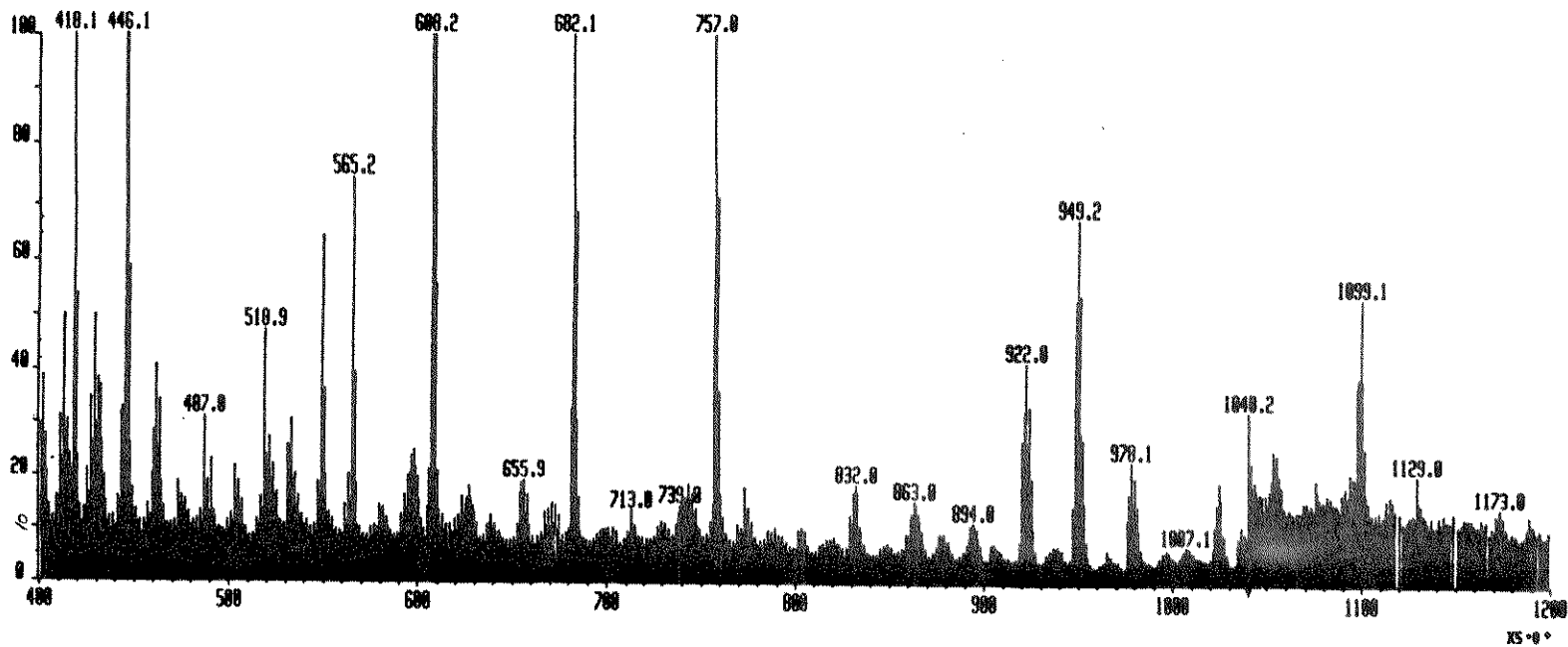


Espectro n° 11: espectro de RMN de ^{29}Si (CINEPT) do composto 24.

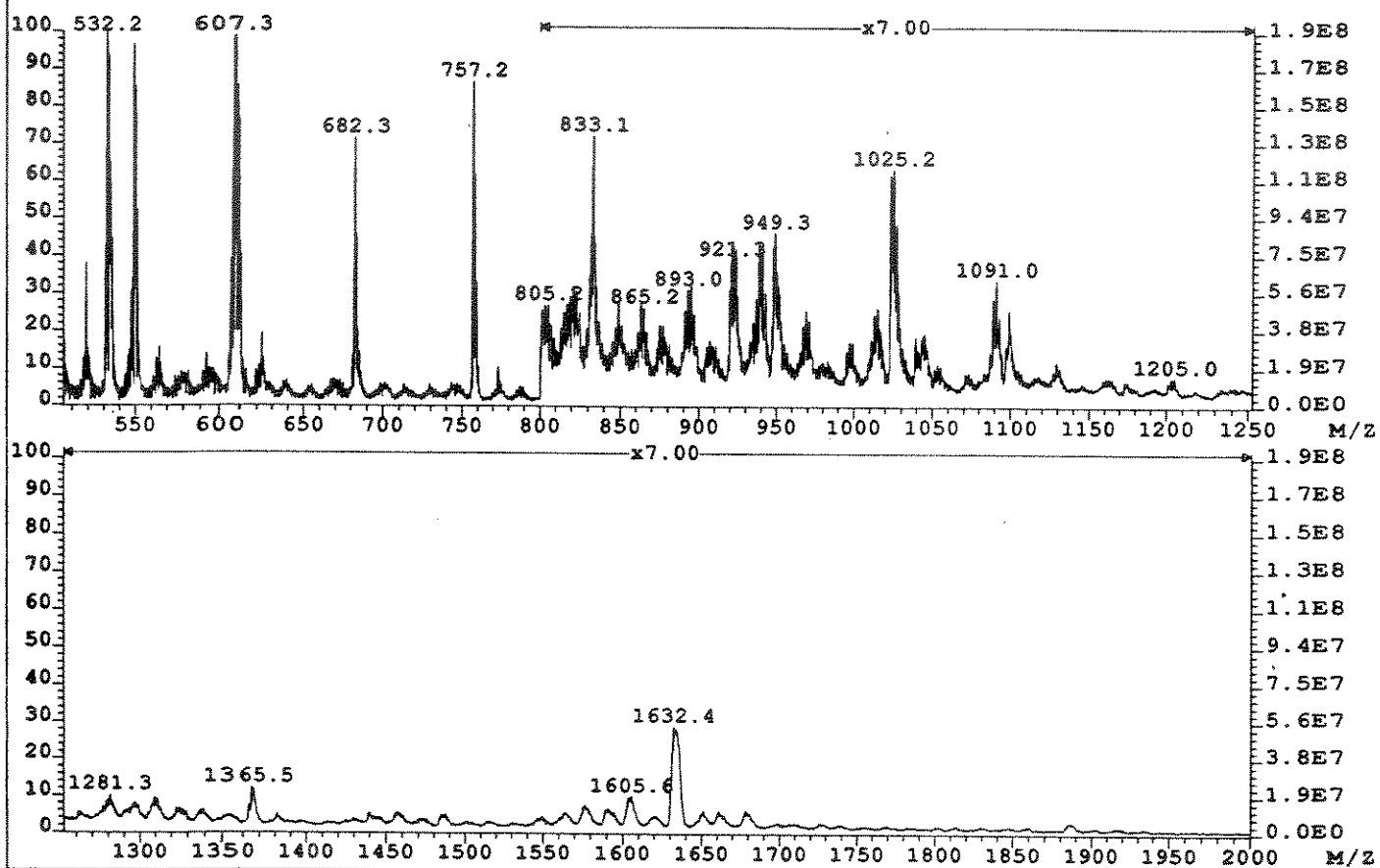


Espectro n° 12: espectro de massa FAB do composto 24, WCCO₅Ca₂Si₂Me₈

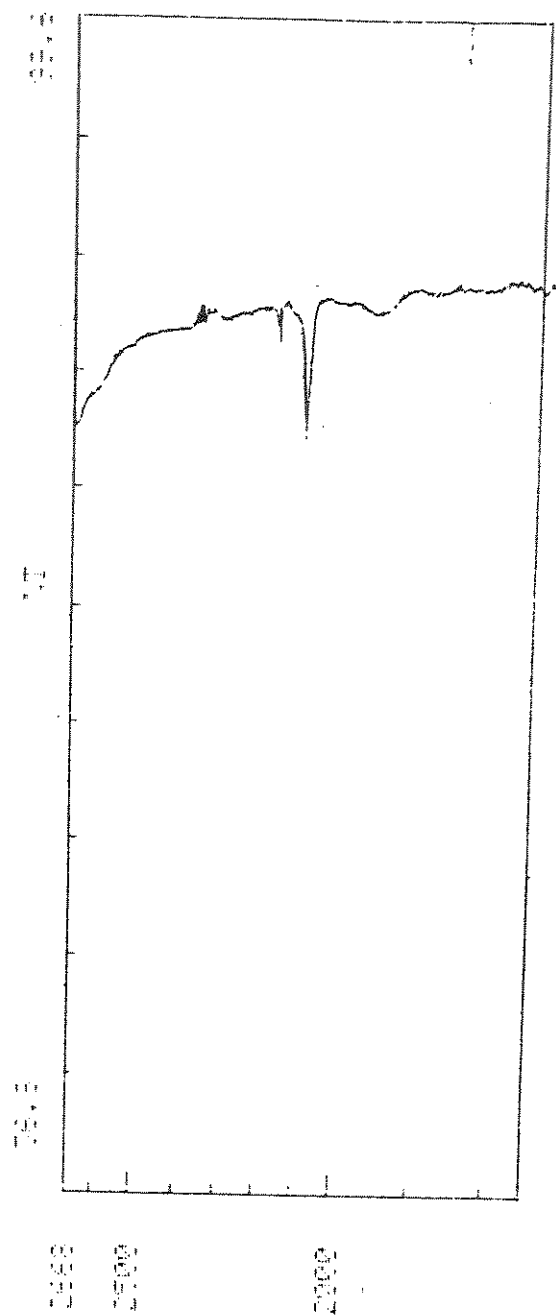
109



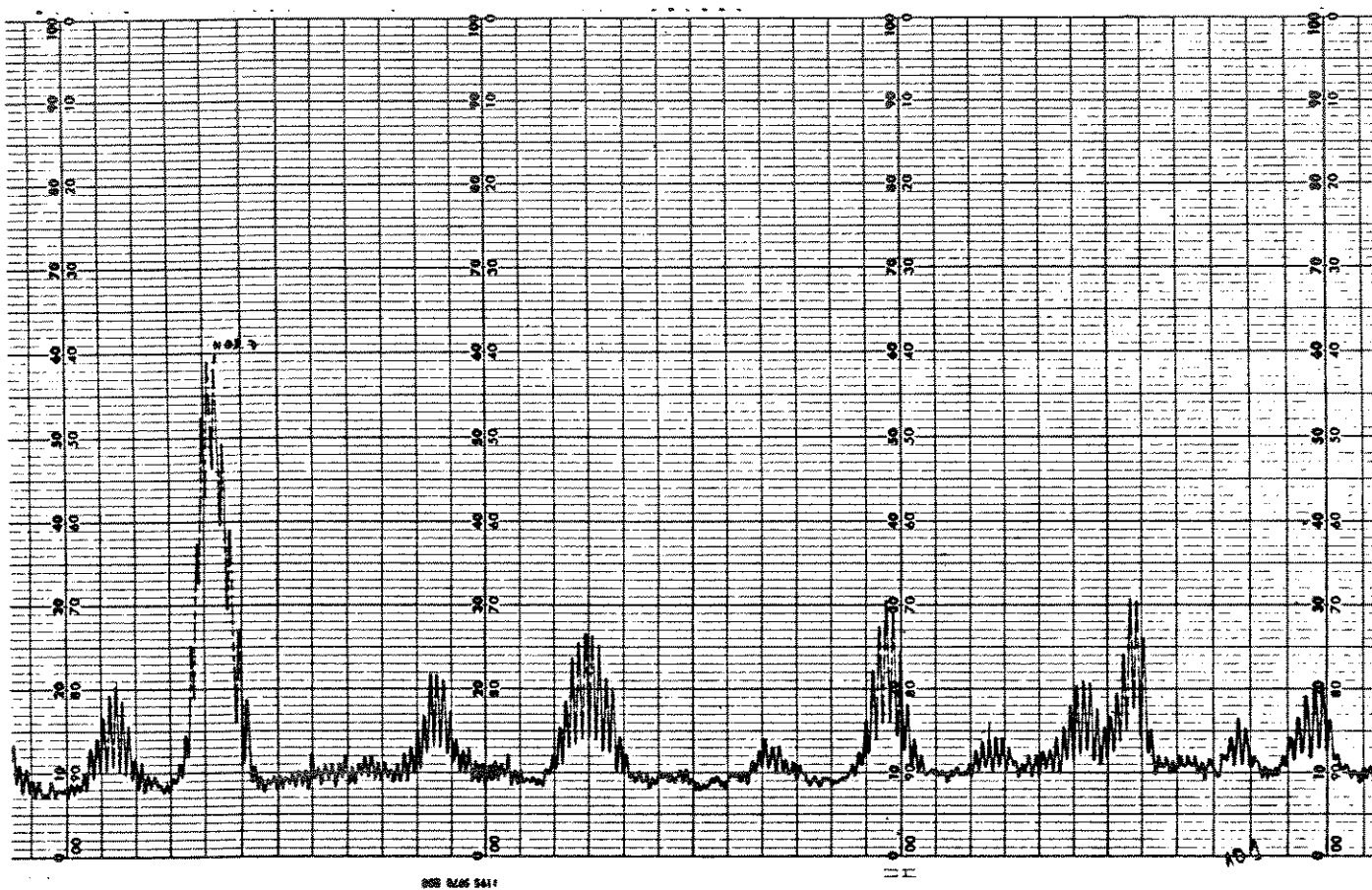
File: ZAB11982 Ident: 1_6 SMO(1,9) Acq: 28-MAY-1992 14:41:14 +3:16
 ZAB-SE FAB+ Magnet BpI: 195588096 BpV: 145.6 TIC: 132063559680



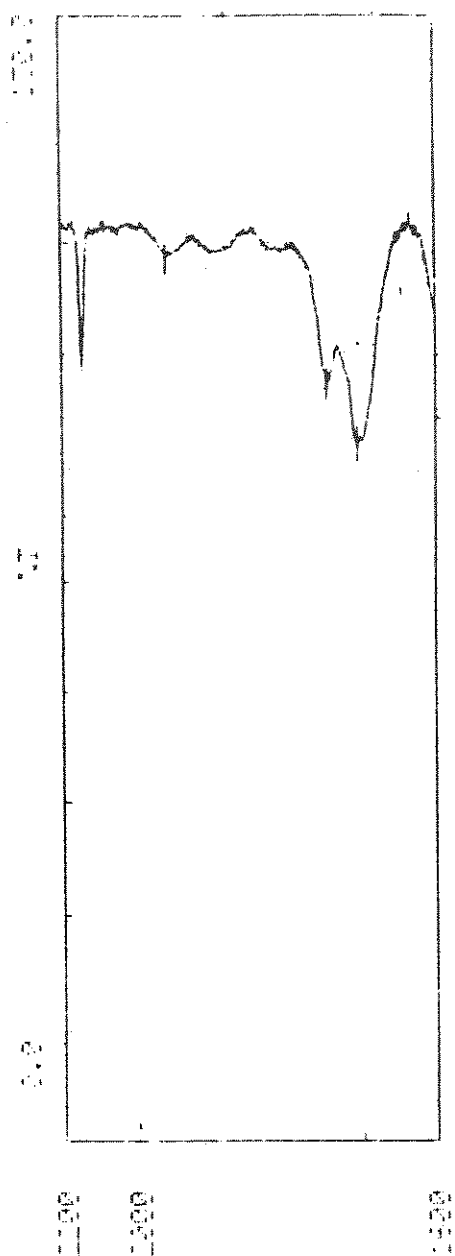
Espectro n° 13: espectro de Massa FAB do composto 25,
 $W(CO)_5(AsSiMes)_4$.



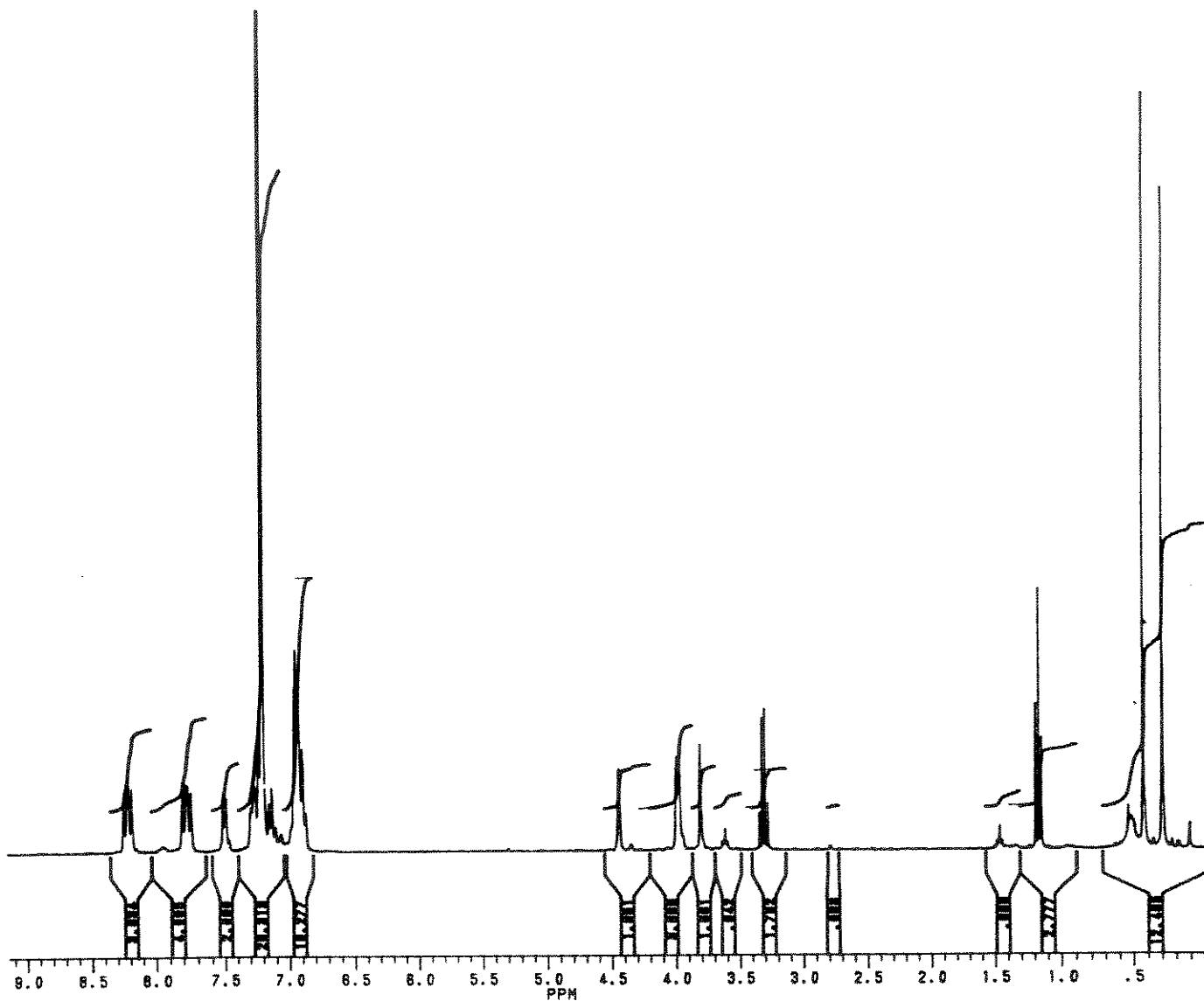
Espectro n° 14: espectro de Infravermelho do compostos 28,
 $[\text{Pt}(\text{SiMe})_2(\text{CCPh})\text{PCy}_3]_2$



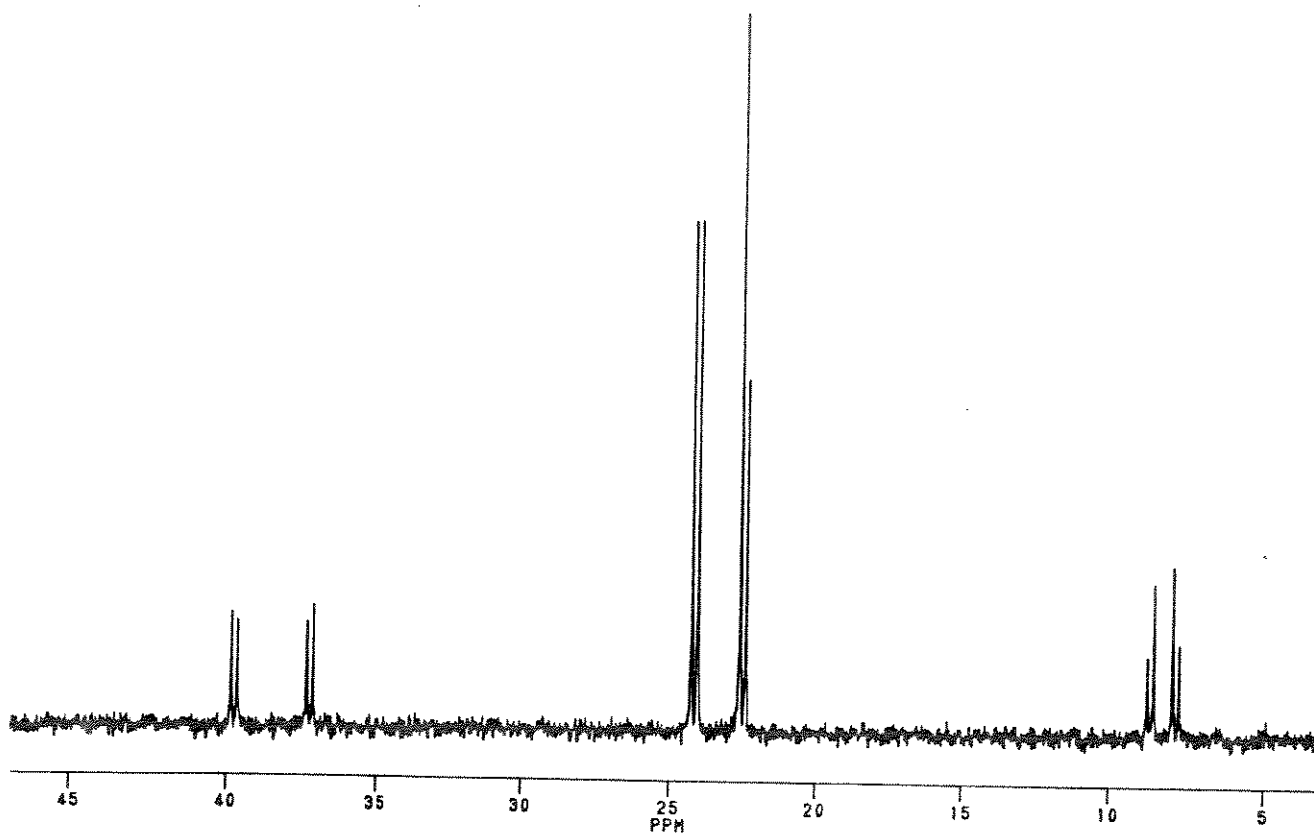
Espectro n° 15: espectro de massa FAB do composto 28,
 $[\text{Pt}(\text{SiMe}_2)(\text{CCPh})\text{PCy}_9]_2$



Espectro n° 16: espectro de Infravermelho do composto 29,
 $(Pt(Si_2Me_4(CCPH)_2)dppf)$

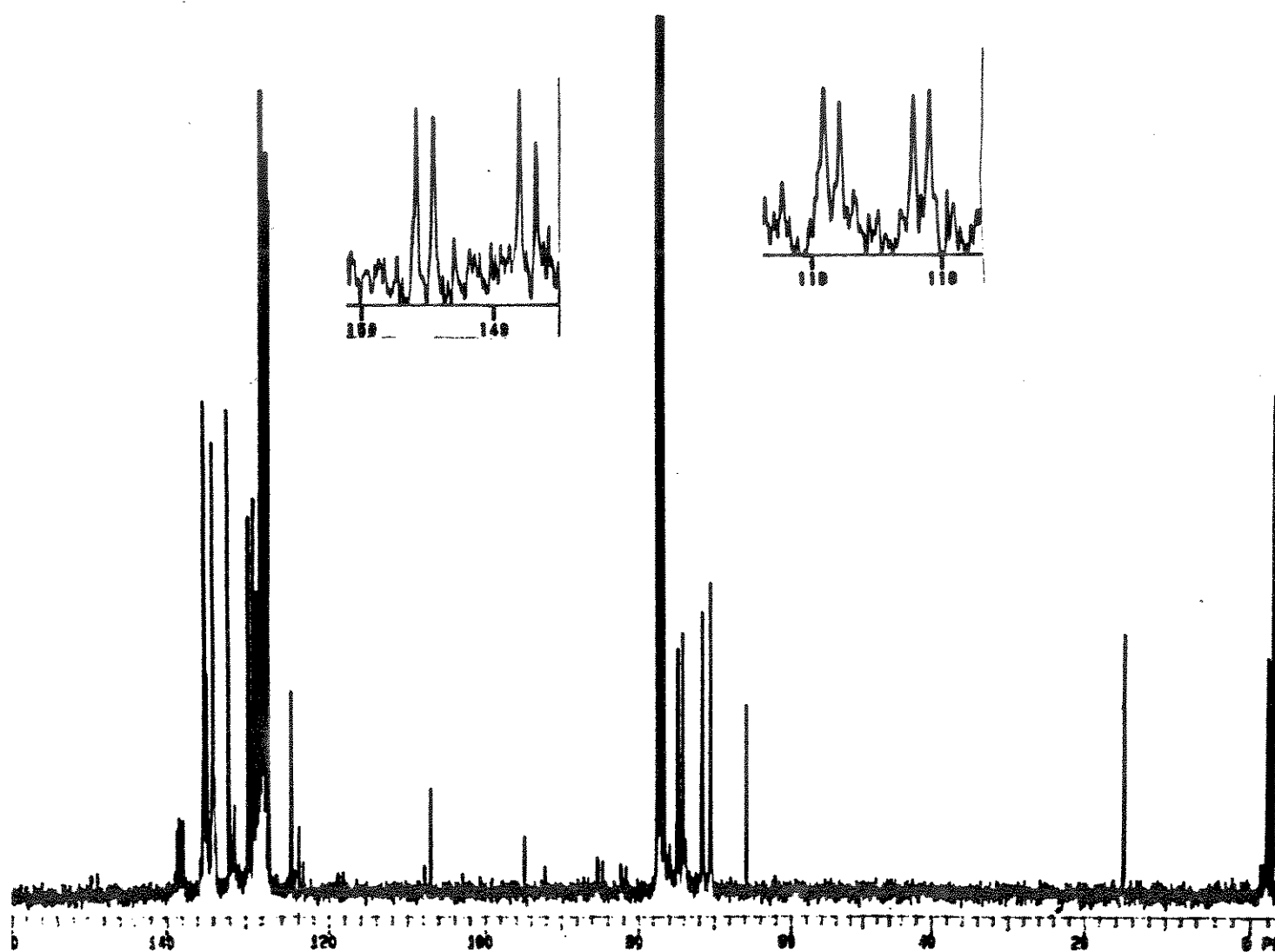


Espectro n° 17: espectro de RMN de ^1H do composto 29 $\langle \text{Pt}[\text{Si}_2\text{Me}_4(\text{CCP})_2] \rangle$



Espectro n° 18: espectro de RMN de ^{31}P do composto 20

$\langle \text{Pt}[\text{Si}_2\text{Me}_4(\text{CCPh})_2]\text{dppf} \rangle$



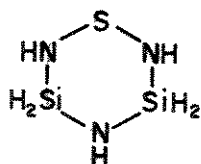
Espectro n° 19: espectro de RMN de ^{13}C do composto 29, $\langle \text{Pt}[\text{Si}_2\text{Me}_4\text{CCP}$

APÊNDICE I

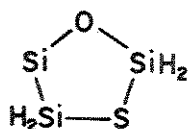
Nomenclatura de Sistemas Cíclicos Inorgânicos

Paralelamente ao desenvolvimento da química dos sistemas cíclicos inorgânicos foi necessário a criação de métodos de nomenclatura para designá-los, a qual foi desenvolvida a partir de métodos previamente definidos para sistemas cíclicos orgânicos⁽¹⁾.

A nomenclatura dos compostos sintetizados neste trabalho foi elaborada utilizando-se o método de substituição (Replacement Nomenclature)^(2,3), o qual tem sido utilizado para designar compostos organossilanos. Neste método o heterociclo inorgânico é considerado como resultado da substituição de todos os átomos de carbono do ciclo orgânico análogo. Exemplo:



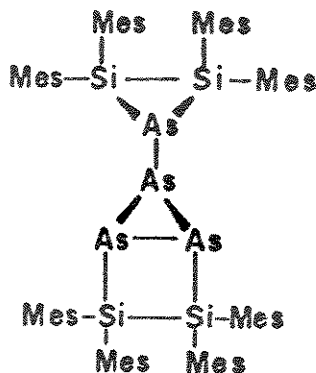
1-tio-2,4,6-triazo-3,5-dissilociclohexano



1-oxo-3-tio-2,4,5-trissilociclopentano

Deste modo os heterociclos preparados foram assim designados:

heterociclo 19:



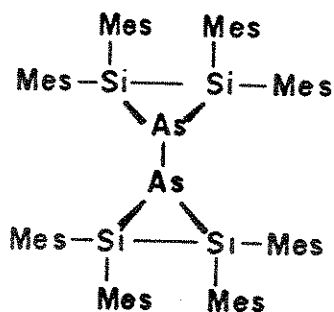
2-(2',2',3',3'-tetramesitil-1'-arso-2',3'-dissilociclopropil)-4,
4,5,5-tetramesitil-1,2,3-triarso-4,5-dissilobiciclo[2.1.0]pentano

heterociclo 20



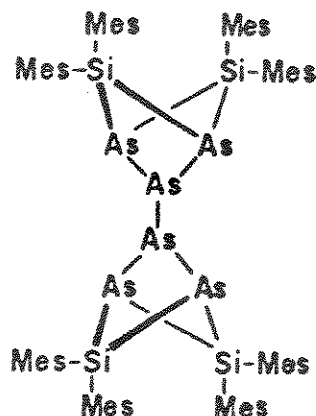
2,2,4,4-tetramesitil-1,3-diarso-2,4-dissilobiciclo[1.1.0]butano

heterociclo 21



2,2,2,2',2',2',3,3,3',3'-octamesitil-1,1'-diarso-2,2',3,3'-tetras-
sila-1,1'-biciclopropano

heterociclo 22



4,4,4',4',5,5,5',5'-octatetramesitil-1,1',2,2',3,3'-hexarso-4,4',5,5'-tetrassila-1,1'-bisbiciclo[1.1.1]pentano.

Referências:

- (1). International Union of Pure and Applied Chemistry. Organic Chemistry Division, Commission of Nomenclature of Organic Chemistry, Sec. A, B, C, D, D, E, F e H. Pergamon Press, Oxford, 1977.
- (2). Block, B. P. ; Powell, W. H. ; Fernelius, C. W. Inorganic Chemical Nomenclature. Principles and Practice. ACS. Washington, DC. 1990, pg. 85-96.
- (3). Powell, W. H. ; Sloan, T. E. *Phosphorous, Sulfur and Silica*, 41, 183, 1989.
- (4). Crane, F. J. *Chem. Eng. News* 30, 4513, 1962.

APÊNDICE II

1. Espectrometria de Massa

A utilização da espectrometria de massa para análise de compostos inorgânicos e organometálicos tem sido utilizada há bastante tempo, no entanto não de forma tão ampla quanto para compostos orgânicos. Algumas características como labilidade térmica, alto peso molecular e polaridade restringem a utilização desta técnica normalmente utilizada para compostos orgânicos.

No entanto, nas duas últimas décadas a abrangência da espectrometria de massa foi ampliada devido à introdução de novos métodos de ionização podendo assim ser utilizada como técnica de rotina na caracterização de compostos organometálicos.

Neste trabalho foram utilizadas as Espectrometrias de Massa por Bombardeamento de Átomos Rápidos, FAB (Fast Atom Bombardment)⁽¹⁾ e por Dessorção de Campo, FD (Field Desorption)⁽²⁾, na caracterização de compostos com alto peso molecular.

Estas técnicas se caracterizam, principalmente por produzirem íons moleculares e quasi-moleculares com alta abundância relativa. O nível de fragmentação é muito menor do que ocorre na espectrometria por Impacto de Elétron (EI). Enquanto que na espectrometria de massa EI as espécies neutras são ionizadas por um feixe de elétron com energia de aproximadamente 70 eV, na técnica com fonte de FAB os íons produzidos estão somente 0-3eV acima do seu estado energético fundamental. Consequentemente a

espectrometria tipo FAB produz íons do tipo $[MH]^+$ ou $[M - H]^-$ com alta abundância relativa.

O princípio da técnica é a ionização da amostra dissolvida em uma matriz líquida, inerte e volátil por um feixe de átomos rápidos. A utilização da matriz permite que a amostra fique exposta ao feixe de elétrons por um tempo relativamente prolongado.

O princípio que governa a espectrometria de massa tipo FD é fundamentalmente diferente da espectrometria que produz íons através do impacto de feixe de elétrons, íons átomos ou partículas. Neste caso os íons M^+ são produzidos pela interação das espécies neutras com um campo elétrico externo de 10^7-10^8 $V.cm^{-1}$, sendo que os elétrons são removidos por tunelamento⁽²⁾.

A espectrometria de massa FD e a espectrometria de massa por Ionização de Campo, FI (Field Ionization) se baseiam no mesmo princípio de ionização, porém diferem no método de manipulação da amostra. Enquanto que na espectrometria de massa FI a amostra é ionizada sob a forma de vapor, na espectrometria FD a amostra é depositada no estado sólido ou líquido diretamente no emissor e é desorvida por efeito do campo elétrico.

Referências:

- (1). Barber, M.; Bordoli, R. S. ; Sedgwick, R. D.; Tyler, A. N. J. *Chem. Soc. Chem. Comm.* 325, 1981.
- (2). Lattimer, R. P.; Schulten, H. R. *Anal. Chem.* 61, 1201A, 1989.
- (3) Williams, H. D.; Findeis, A. F. ; Naylor, S.; Gibson, B. W. J. *Am. Chem. Soc* 109, 1987, 1980.

2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si - INEPT.

Embora a ressonância magnética nuclear de ^{29}Si seja uma forma de espectroscopia muito importante no estudo de compostos organossilanos, somente nos últimos anos é que ela se tornou uma técnica de RMN de rotina na caracterização destes compostos.

O isótopo de ^{29}Si apresenta uma frequência de Larmour de 11, 92 MHz em um campo de 1,4T e a sua abundância isotópica natural é de 4,67%. Além disso, o núcleo de ^{29}Si apresenta uma relação magnetogírica muito pequena (-0,55477) refletindo na existência de um Efeito Nuclear Overhause negativo⁽⁴⁾. Este efeito leva à diminuição da intensidade do sinal a ponto do mesmo não ser observado no espectro⁽²⁾.

Os tempos de relaxação spín-retículo T_1 para o núcleo de ^{29}Si são normalmente longos. Desta forma a velocidade da sequência de pulsos empregada no experimento de RMN com transformada de Fourier são lentos, empregando-se assim um tempo longo para a aquisição do sinal.

Mesmo com as vantagens obtidas com a aplicação da Transformada de Fourier, tornou-se necessária a utilização de alternativas para melhorar a qualidade dos espectros. Estes métodos se baseiam na transferência de propriedades favoráveis de um núcleo abundante e sensível para um núcleo menos sensível.

Algumas técnicas previamente utilizadas na RMN de ^{29}Si como JCP (J-Cross Polarization)⁽²⁾ e SPT (Selective Polarization Transfer)⁽⁸⁾ foram substituídas por técnicas de RMN de multipulso. Neste trabalho os espectros de RMN de ^{29}Si foram obtidos

utilizando-se a técnica INEPT (Nuclei Enhancement by Polarization Transfer)⁽⁴⁾.

Esta técnica baseia-se fundamentalmente na transferência de polarização do spin nuclear dos prótons para os núcleos de silício, aumentando assim a sensibilidade dos mesmos. Como resultado deste efeito, obtêm-se um aumento significativo na intensidade do sinal no espectro. Além disso, o tempo de relaxação dos prótons, relativamente curtos, é que governam a sequência de pulsos, tornando, desta forma, a aquisição do espectro muito mais rápida do que na aquisição direta⁽⁵⁾.

A sequência de pulso INEPT, ilustrada a seguir constitui-se de dois períodos de precessão τ e Δ .

INEPT

^1H	90°_x	-	τ	-	180°_x	-	τ	-	90°_{+y}	-	$\Delta/2$	-	180°_x	-	$\Delta/2$	decouple
^{29}Si					180°_x				90°_x				180°_x			acquire

Os parâmetros τ e Δ são ajustados pelo operador, onde $\tau = 4J^{-1}$ (J é a constante de acoplamento $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$) e $\Delta = 1. \arcsen n^{1/2} \frac{\pi J}{\pi J}$ (n = número de prótons acoplados ao núcleo de silício).

As variáveis τ e Δ são inversamente relacionadas com o valor de J . A medida que o valor de J torna-se menor, τ e Δ aumentam e a sequência de pulsos torna-se mais longa. Para a maioria dos compostos organossilanos com substituintes metil são utilizadas constante de acoplamento de 3 a 7 Hz⁽⁶⁾. Por exemplo: para $J = 7$ Hz têm-se $\tau = 36\text{ms}$ e $\Delta = 15\text{ms}$.

Referências:

- (1). Marsmann, H. em NMR Basic Principles and Progress vol 17, p.65. Springer-verlag, Berlin-New York, 1981.
- (2) Murphy, P. D.; Taki, T.; Sagabe, T.; Metzler, R.; Squires, T.; Gerstein, B. J. *Am. Chem. Soc* 101, 4055, 1979.
- (3). Linde, A. S.; Jakobdsen, H. J.; Kimber, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3219, 1975.
- (4) Sorensen, O. W; Ernst, R. R. *J. Magn. Reson.* 51, 477, 1983.
Burum, D. P. ; Ernst, R. R. *J. Mag. Resn.* 39, 163, 1980.
- (5) Doddrell, D. M.; Pegg, D. T. ; Brooks, W. M.; Bendall, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 727, 1981.
- (6) Blinka, T.A.; Helmer, B. J. ; West, R. *Ad. Organom. Chem.* 23, 193, 1984.