

Complexos $M(CO)_4$ (M= Mo e W) com α -Diiminas via Fotoquímica

Roberto de S. Martins^a *(PG), Maria de Fátima Vieira Marques^a (PQ), Letícia Quinello Pereira^a (PG), Suelem Barbosa Cordeiro^a (PG), Juliano Ramos Torres Perreira^a (IC)

^aInstituto de Macro Moléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. IMA-UFRJ, CEP21949-909, Rio de Janeiro, RJ robertosm@ima.ufrj.br

Palavras Chave: alfa-diiminas, fotoquímica.

Introdução

Os ligantes α -diiminas provaram que são úteis para as reações de complexação na química de coordenação.

Ainda mais recente com a utilização de ligantes diiminas em catalisadores de Brookhart e colaboradores, tem se destacado nas aplicações em homo e co-polimerização de alquenos². Com o objetivo de investigar as características estruturais desse tipo de sistema, neste trabalho descrevemos as sínteses e caracterizações de complexos com metais do grupo d^6 (Mo e W) via reações de substituição de CO aceleradas por radiação ultravioleta envolvendo os ligantes **1**: bis(4-(4-amina-1,3-fenilenodiisopropilideno)-2,6-diisopropilfenilimino)butano, **2**: bis(4-(4-amina-1,3-fenilenodiisopropilideno)2,6diisopropilfenilimino)ace nafteno e **3**:bis[2,6-diisopropilfenil]imino]acenafteno. A **Figura 1** mostra o esquema das sínteses dos compostos.

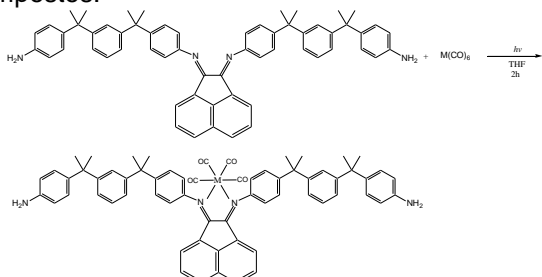


Figura 1: Esquema da síntese do composto **2a**

Resultados e Discussão

Os ligantes foram sintetizados segundo o procedimento descrito por Zhong e colaboradores³. Os produtos foram obtidos a partir da fotólise do $M(CO)_6$ (M=Mo e W) em THF seguida da adição da α -diimina. A **Figura 2** mostra as etapas irradiação hexacarbonilmetal dissolvido em THF, o intermediário $M(CO)_4(THF)$ e o complexo $M(CO)_4(BIAN)$. Os resultados obtidos na espectroscopia no IV foram demonstrados na **Tabela 1** e na **Figura 3** um perfil dos espectros na região entre 2100 e 1500 cm^{-1} onde podemos encontrar as principais bandas destes complexos. As reações *via* fotoquímica apresentam menor tempo reacional quando comparada *via* térmica. A literatura descreve 10 a 12 hs de refluxo¹, contra apenas 2 hs de radiação.

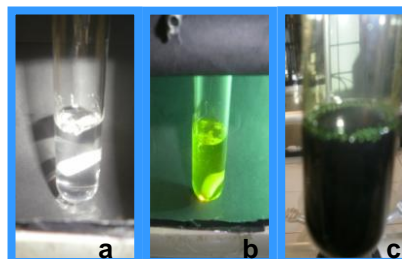


Figura 2: Etapas de irradiação hexacarbonilmetal dissolvido em THF (a), o intermediário $M(CO)_4(THF)$ (b) e o complexo $M(CO)_4(BIAN)$ (c).

Tabela 1: Dados de espectroscopia no IV.

Produto	ν_{CO} (cm^{-1})	$\nu_{C=N}$ (cm^{-1})
1a	2005,1974,1944,1911	1672,1649
1b	2001,1961,1937,1915	1672,1654
2a	2005,1910,1871,1835	1636,1592
2b	2002,1911,1895,1857	1640,1597
3a	2007,1965,1954,1910	1602,1535
3b	2008,1946,1928,1898	1634,1546

Espectros obtidos em Csl..

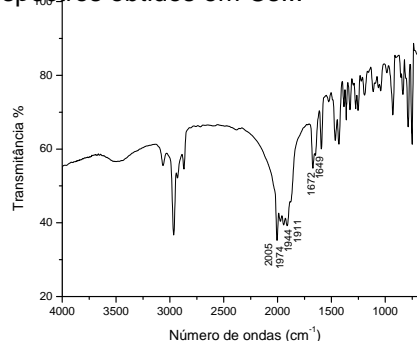


Figura 3: Perfil dos espectros no IV.

Conclusões

O uso de meios fotoquímicos para a síntese de complexos tetracarbonylicos apresenta algumas vantagens, como a rapidez, a eficiência e o alto rendimento das reações, em relação aos processos térmicos.

O perfil espectral das análises no IV é um forte indício da reação complexação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, CNPq.

- 1.FEDUSHKIN L. I. *et al.*, *Dalton Transactions*, 2009, 4689-4694.
2. Rix, F. C. & Brookhart, M. 1995. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1137-1138.
- 3.ZHONG H; *J. Am. Chem. Soc.* 1378 -1399 V.124, 7 (2002)