

# SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE ADUTO DE ÍNDIO METILENO COM LIGANTE DO GRUPO 15

Clóvis Peppe

Universidade Federal da Paraíba

Departamento de Química

e-mail: caf@openline.com.br

Carlos Alberto F. de Oliveira

Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba

e-mail: peppe@quimica.ufpb.br

## Resumo

A reação de  $\text{InX}$  com  $\text{CH}_2\text{X}_2$  em 1,4-dioxano ou acetonitrila forma o correspondente  $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$  solvatado, o qual reage com  $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) para formar  $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . A estrutura cristalina do composto  $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  foi determinada por cristalografia de raios-X onde, as constantes de célula  $a = 12.01222(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.8526(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.4180(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.933(1)^\circ$ ; grupo espacial  $\text{P}2_1/m$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0481$ ,  $R_w = 0.0431$ .

A caracterização do organoíndio  $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  foi feita através de espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio e carbono-13 e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A presença da ilida  $\text{H}_2\text{C}^{\delta-} - \delta^+\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  no composto organoíndio foi confirmada. O espectro de massa e a análise termogravimétrica sugerem que a decomposição térmica do composto ocorre através da quebra da ligação índio-carbono, levando a correspondente ilida, que pode ser trapeada pela reação do composto  $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  com  $\text{HX}$  para produzir o derivado aniônico  $[\text{CH}_3\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^- [\text{InX}_4]^+$ . Essas reações e análises foram realizadas num estudo posterior.

Palavras-chave: Índio(III). Organoíndio. Ilidas.

## 1. Introdução

Durante muitos anos, o interesse na química de compostos organometálicos de índio esteve relacionado com a utilização destes na preparação de materiais semicondutores, largamente empregados na indústria eletrônica.

Na última década, contudo, a descoberta de que é possível utilizar compostos organoíndio na produção de ligações carbono-carbono em meio aquoso atraiu a atenção de diversos químicos orgânicos que se dedicaram ao estudo destes processos almejando, principalmente:

1. Utilizar a água solvente ecologicamente adequado, em metodologias de síntese;
2. Eliminar a necessidade de utilização de recursos de proteção-desproteção de grupos funcionais;
3. Melhorar a seletividade dos processos no aspecto químico, régio e estereo, em comparação com reagentes convencionais até então utilizados.

Como consequência do trabalho destes pesquisadores, foram desenvolvidas metodologias de síntese orgânica para algumas classes de compostos que são comparáveis ou mesmo melhores que as técnicas preexistentes que se utilizavam de reagentes tradicionais.



Entre as principais reações, citam-se:

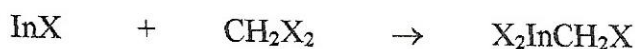
- Reação de alilação do tipo Barbier e
- Reação de Reformatsky.

Uma terceira categoria de compostos organoíndio, que vem sendo estudada num grau de interesse menor, é a dos compostos  $\alpha$ -halo-alquilíndio(III), que potencialmente podem ser utilizados como transferidores de carbenos.

Haleto de índio (I) participam de reações de adição oxidativa com uma grande variedade de substratos, tais como: haleto de alquila<sup>1,2</sup>, haleto metálicos<sup>3</sup>, dissulfetos, disselenetos e compostos com ligação metal-metal<sup>4</sup>. Complexos halometílicos de índio foram preparados através de um processo eletroquímico<sup>2,5</sup> envolvendo índio metálico e di-haleto de metileno.

Os compostos halo-metílicos de índio apresentam semelhanças estruturais com outros compostos halo-alquílicos metálicos, de estrutura geral  $L_nM-CR_2X$  ( L= ligante, M= metal, R= grupo alquila, hidrogênio ou halogênio e X= halogênio ). Entre estes, encontra-se o derivado de zinco, iodo-iodometileno-zinco (II),  $I_2ZnCH_2I$ , que é historicamente importante e que foi inicialmente preparado por Emschwiller<sup>6</sup> em 1929. Contudo, a contribuição mais significativa para o desenvolvimento da química dos compostos halo-alquílicos metálicos vem do trabalho de Seyferth, que preparou vários destes compostos<sup>7</sup> a partir da reação do correspondente haleto metálico com diazoalcanos.

Verificou-se, também, que compostos  $X_2InCH_2X$ , podem ser preparados através de mono-haleto de índio e di-haleto de metileno por um processo de inserção oxidativa em solventes como THF, 1,4-dioxano e acetonitrila.



A primeira propriedade relevante apresentada por compostos di-halo-halometil-índio (III),  $X_2InCH_2X$ , foi verificada quando se submeteu  $Br_2InCH_2Br$  a um refluxo em THF<sup>8</sup>. Deste experimento foi isolado  $InBr_3$  sob a forma de sal de tetraetilamônio,  $(Et_4N)^+ (InBr_4)^-$ , com 83% de rendimento. Esta observação sugere que  $Br_2InCH_2Br$  elimina metileno  $[ :CH_2 ]$ , de acordo com a equação:



Este fato sugere a utilização deste composto como um reagente transferidor de metileno.

## 2. Resultados e Discussões

### 2.1 A síntese do reagente de partida $I_2InCH_2I$ .

A adição de  $CH_2I_2$  a uma suspensão de  $InI$  ( 1:1 ), em THF, a 0° C, promove a dissolução completa do monoiodeto de índio. A retirada do solvente, sob alto vácuo, conduz à formação de um óleo. Este material não é estável ao ar.

Como as reações foram realizadas “*in situ*”, não se utilizou excesso de  $CH_2I_2$ , devido à dificuldade de retirada do mesmo sob alto vácuo, e a solução deste, em THF, foi utilizada para a preparação de seu derivado.

### 2.2 A síntese e a caracterização de um novo complexo: $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

$I_2InCH_2I$  reage com um equivalente molar de trifenilarsênio  $[As(C_6H_5)_3]$ , em THF, sob

agitação magnética e temperatura ambiente. Após a retirada dos voláteis, sob alto vácuo, obtém-se um óleo, o qual tratado com uma mistura acetona/etanol ( 1:1; v/v ), leva ao isolamento de monocristais de  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ . A estrutura cristalina deste novo aduto foi resolvida por técnicas de difração de raios-X. Os resultados analíticos encontrados para o novo composto foram: Valores calculados (%): In= 14,1 ; I= 46,7 . Valores encontrados (%): In= 13,0 ; I= 46,9.

Reação:



A estrutura do novo complexo de índio (figura 1),  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ , é essencialmente, análoga às dos derivados de bromo  $Br_3InCH_2L$  (  $L = P(C_6H_5)_3^2$ ,  $As(C_6H_5)_3^9$ ,  $Sb(C_6H_5)_3^9$ , sintetizados anteriormente.

A geometria ao redor do átomo de índio é tetraédrica distorcida, com a soma dos ângulos de  $656,14^\circ$ . A distância de ligação In-C de  $2,184(7)$  Å, compara-se bem com os valores de  $2,18(4)$ ,  $2,177(5)$  e  $2,16(3)$  observados para  $Br_3InCH_2P(C_6H_5)_3$ ,  $Br_3InCH_2As(C_6H_5)_3$  e  $Br_3InCH_2Sb(C_6H_5)_3$ , respectivamente.

O comprimento da ligação índio-iodo observado de  $2,7241(7)$  Å (médio) é típico de iodetos de índio (III) e compara-se bem com as médias observadas de  $2,730(4)$ ,  $2,714(2)$  e  $2,710(1)$  para ânions  $InI_4^-$  encontradas nos seguintes compostos:  $H_2CS[N(CH_3)_2]_2 (InI_4)^{10}$ ,  $In[InI_4]^{11}$  e  $[InI_2(dmsO)_4] [InI_4]^{12}$ .

O ângulo de ligação In-C(19)-As é, obviamente, muito maior do que o ângulo tetraédrico e isto é resultante de interações estéricas entre os grupos volumosos  $InI_3$  e  $As(C_6H_5)_3$  que estão ligados a este carbono.

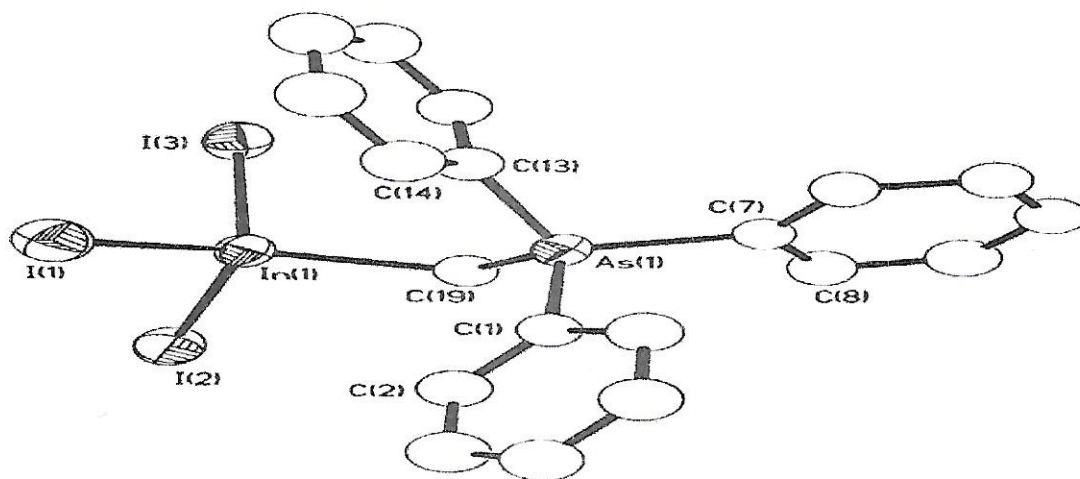


FIGURA 1: ESTRUTURA MOLECULAR DO NOVO COMPLEXO SINTETIZADO:  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

OBS. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA MAIOR CLAREZA.

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, representado na figura 2, é simples: apresenta um sinal a  $2,45$  ppm dos hidrogênios metilênicos (  $2H$  ) e um multipletto entre  $7,60$  e  $7,70$  ppm dos hidrogênios dos anéis aromáticos (  $15H$  ).



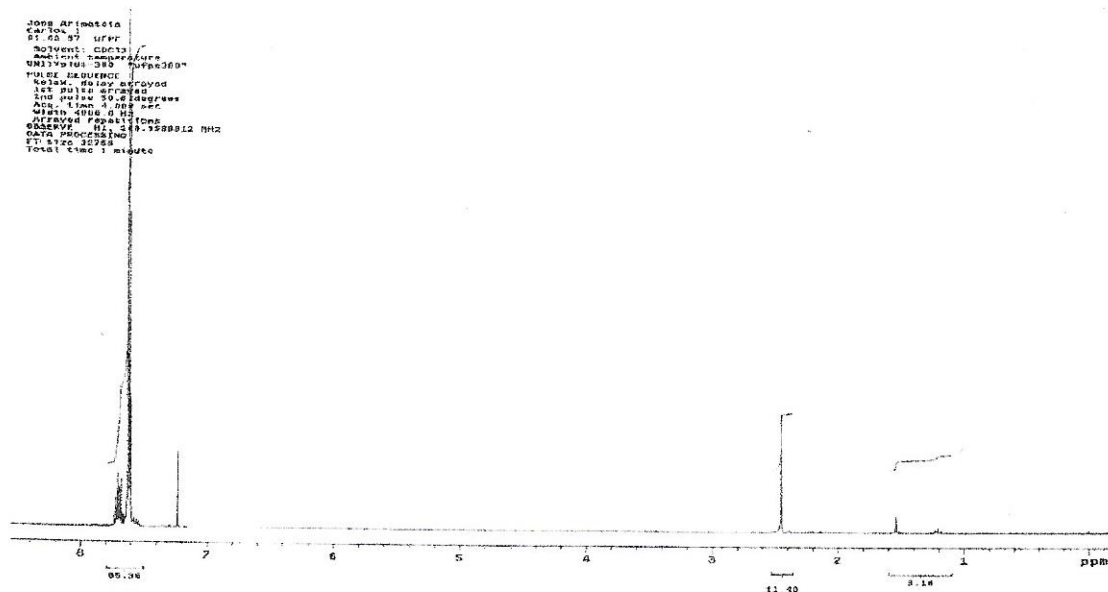


FIGURA 2: ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO DO  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

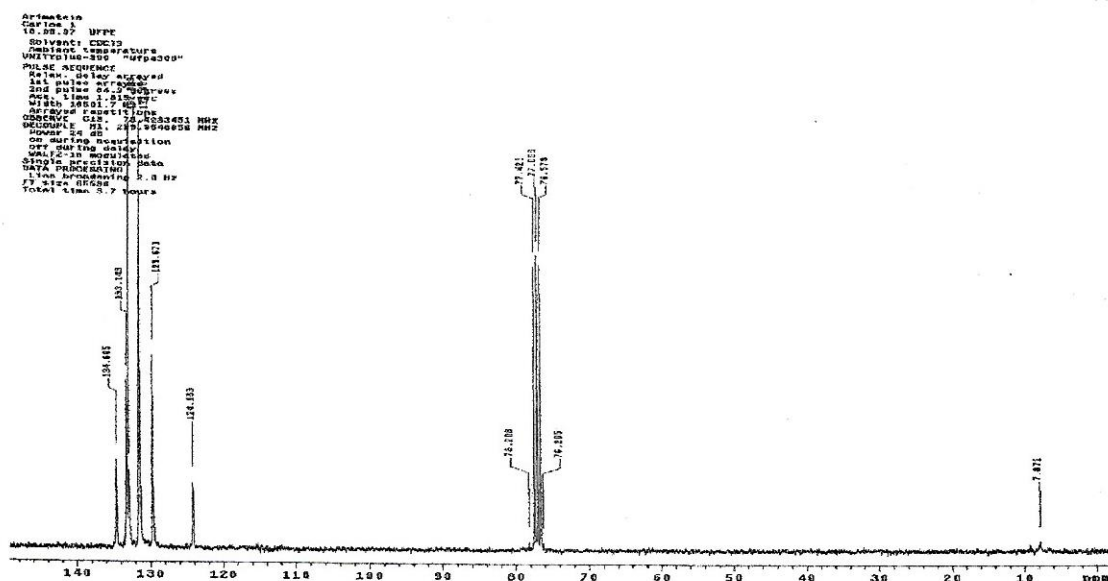


FIGURA 3: ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE  $C^{13}$  DESACOPLADO DE HIDROGÊNIO DE  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

O espectro de ressonância magnética nuclear de  $C^{13}$  desacoplado de hidrogênio é apresentado na figura 3, em que vemos um sinal a 7,87 ppm do carbono  $InCH_2As$  e um conjunto de 6 sinais entre 129,6 e 134,6 ppm, correspondentes aos carbonos aromáticos. Na figura 4, temos o espectro na região do infravermelho do composto  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ , que é coerente com a presença do ligante  $As(C_6H_5)_3$ . As absorções mais relevantes encontram-se a  $685,59\text{ cm}^{-1}$  e  $739,39\text{ cm}^{-1}$ , que confirmam a presença de anéis aromáticos.

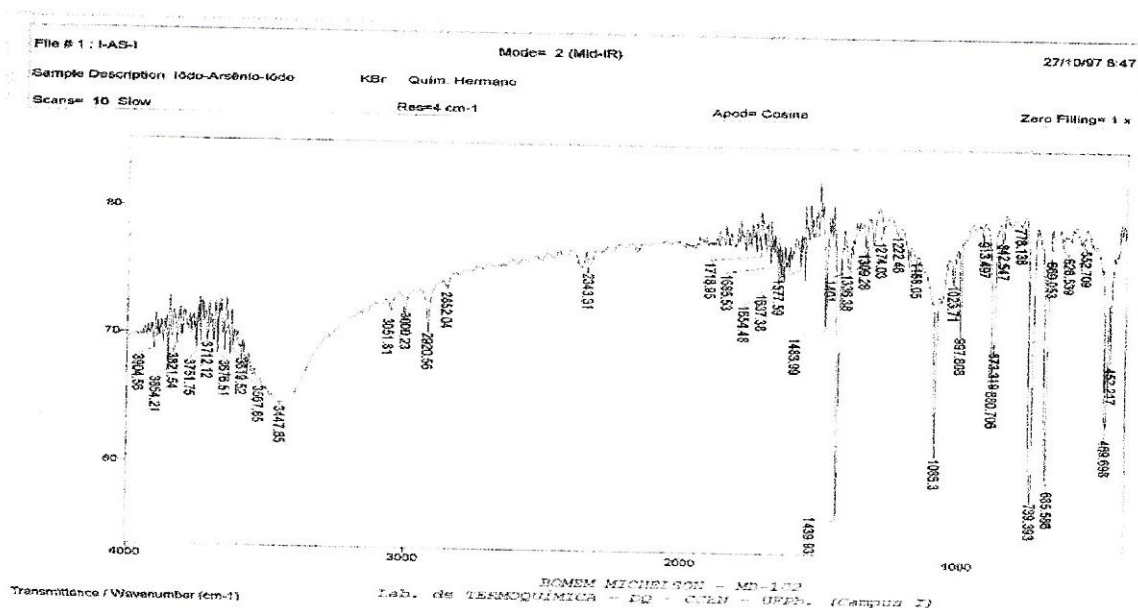


FIGURA 4: ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

### 3. Considerações Finais

Os resultados das análises apresentados confirmaram a obtenção do organoíndio  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ .

Com o intuito de testar a viabilidade de aplicação dos carbenóides de índio de estruturas  $X_3InCH_2L$  como fonte de carbono nucleofílico, no nosso caso  $I_3InCH_2As(C_6H_5)_3$ , efetuamos estudos da reação deste composto com alguns eletrófilos selecionados, como: 4-cloro-benzaldeído, haletos de alila e benzila, num trabalho posterior.

### 4. Referências Bibliográficas

- [1] PEPPE, C.; VICTORIANO, L.; TUCK, D. G.; *J. Chem. Soc. Danton Trans.*, 2165 (1982).
- [2] ANNAN, T. A.; TUCK, D. G.; KHAN, M. A.; PEPPE, C.; *Organometallics*, 10, 2159 (1991).
- [3] PEPPE, C.; TUCK, D. G.; *Canadian J. Chem.*, 62, 2793 (1984).
- [4] PEPPE, C.; TUCK, D. G.; *Canadian J. Chem.*, 62, 2798 (1984).
- [5] TIAN, Z.; TUCK, D. G.; SOUZA, A. C.; PEPPE, C.; *Organometallics*, 12, 3354 (1993).
- [6] EMSHWILLER, G.; *Compt. Rend.*, 188, 1555 (1929)
- [7] SEYFERT, D.; *Chem. Rev.*, 55, 1155 (1955).
- [8] ARAKAKI, L. N. H.; *Dissertação de Mestrado*. UFPB (1994).
- [9] FÉLIX, L. A.; PEPPE, C.; BROWN, M. A.; TUCK, D. G.; HERNANDES, M. Z.; LONGO, E.; SENSATO, F. R.; OLIVEIRA, C. A.; KROSS, R. K.; *J. Organometallic Chem.* Submetido à publicação. (1999).
- [10] SOUZA, A. C.; PEPPE, C.; TIAN, Z.; TUCK, D. G.; *Organometallic*, 12, 3354 (1993).
- [11] KHAN, M. A.; TUCK, D. G.; *Inorg. Chim. Acta.*, 97, 73 (1985).
- [12] EINSTEIN, F. W. B.; TUCK, D. G.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1782 (1970).