

NEW PALLADIUM(II) COMPLEXES OF 3-DIALKYLAMINE-2H-AZIRINES

Pedro Faria dos Santos Filho, Luis A. Ortelia do Zelada e Ulf Schuchardt

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, CEP 13100-Campinas-SP-Brasil

Abstract. 3-dialkylamine-2,2-dimethyl-2H-azirines form crystalline palladium dichloride complexes in a 2:1 ratio, independent of the ratios of the starting materials. With palladium acetate, however, a new type of 1:1 complex is formed whose structure is discussed.

Complexos de 2H-azirinas com dicloreto de paládio são conhecidos desde 1977^{1,2}. No início de 1978 Hassner e colaboradores publicaram a estrutura de raio X de um complexo deste tipo provando que são quadrado planares com configuração *trans*³. No mesmo artigo mostraram também que na reação de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina, 1a, com dicloreto de paládio forma-se o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina), 2a, que é o primeiro complexo de uma 3-amino-2H-azirina com dicloreto de paládio. Em 2a a azirina encontra-se coordenada ao metal através do nitrogênio anelar, mostrando assim a sua maior basicidade. Posteriormente, Heimgartner e colaboradores⁴ publicaram a preparação de dibrometo de zinco-bis(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina) 3a, no qual a azirina também encontra-se ligada ao metal através do nitrogênio anelar. Por outro lado, a basicidade de 3-amino-2H-azirinas é inferior à de amidinas não cíclicas devido ao elevado caráter \underline{s} do par de elétrons livre do nitrogênio do anel⁵; este elevado caráter \underline{s} é uma consequência da tensão que se faz presente no anel.

Em vista da diminuição da basicidade do nitrogênio anelar de 3-amino-2H-azirinas, preparamos outros complexos destes heterociclos com compostos de paládio(II) com a finalidade

de estudar a possibilidade do grupo dialquilamino ligar-se ao metal, formando complexos amidínicos bidentados. Reagimos 3-dietilamino-2,2-dimetil-2H-azirina, 1b, com dicloreto de paladiobis(benzonitrila) ou dicloreto de paladionorbornadieno na proporção de 2:1, em benzeno seco, à temperatura ambiente, e obtivemos o complexo dicloreto de paládio-*trans*-bis(3-dietil-amino-2,2-dimetil-2H-azirina), 2b, sob a forma de cristais de coloração amarela e pureza analítica, com rendimento de 76 e 80%, respectivamente. Estes rendimentos são bem superiores àquele observado na preparação de 2a (44%)³. Quando 1b reage com os mesmos complexos de dicloreto de paládio, na proporção de 1:1, forma-se também 2b, sendo que 50% do dicloreto de paládio não reage.

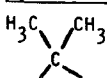
Na reação de diacetato de paládio com 1a, em acetona à temperatura ambiente, tanto na proporção de 1:2 como 1:1, forma-se o complexo diacetato de paládio(3-dimetilamino-2,2-dimetil-2H-azirina), 4a, sob a forma de cristais amarelos, com pureza analítica e rendimento de 92%. Para a determinação da estrutura de 4a, que apresenta uma relação paládio: 1a de 1:1, comparamos as absorções na região do infravermelho (Tabela 1) e os sinais de RMP (Tabela 2) com os de outros complexos já descritos e com os compostos de partida.

O aumento no número de ondas da ligação dupla C-N observado após a complexação é da mesma ordem para todos os complexos, mostrando que a azirina se encontra ligada ao paládio.

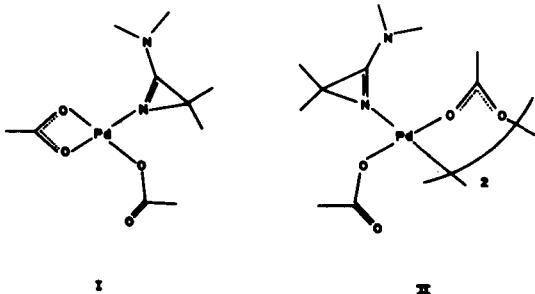
Tabela 1. Comparação entre os valores de $\nu(\text{C}=\text{N})$ para os ligantes livres e respectivos complexos de paládio(II).

C=N	1a	2a	3a	4a	1b	2b
$\nu(\text{cm}^{-1})$	1771	1813	1804	1809	1768	1813
$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	--	42	33	38	--	45

Tabela 2. Comparação entre os valores de deslocamento químico para os ligantes livres e respectivos complexos de paládio(II).

δ (ppm)	1a	2a	3a	4a	1b	2b
-NR ₂	3,06	3,00	3,15	3,10	3,30	3,31
		3,30	3,30	3,20		3,81
					1,21	1,31
	1,36	1,40	1,52	1,36	1,26	1,40

dio através do nitrogênio anelar. Este aumento é consistente com o descrito para outras bases de Schiff após a complexação⁶. Os espectros de RMP de todos os complexos mostram o desdobramento do sinal dos grupos alquila ligados ao nitrogênio, em dois sinais de mesma intensidade, sendo um deles deslocado para campo mais baixo. O sinal dos grupos metila ligados ao anel se apresenta basicamente inalterado. O desdobramento do sinal do grupo dialquilamina é explicado pela rotação parcialmente impedida deste grupo, mostrando um certo caráter de dupla na ligação deste grupo ao anel⁴. Estes dados espectroscópicos mostram que no complexo 4a o ligante 1a está ligado ao diacetato de paládio da mesma maneira que nos outros complexos, sendo assim monodentado e não bidentado como sugeriu a relação 1:1. Por outro lado, observamos em 4a um desdobramento do sinal do grupo acetato em dois sinais de mesma intensidade sendo que um deles sofre um deslocamento de 1,7 ppm para campo mais baixo. Estes dados podem ser relacionados com as possíveis estruturas I e II.



De acordo com a literatura, o grupo acetato ligado ao paládio, tanto na forma terminal como sob a forma de ponte entre dois átomos de paládio não sofre deslocamento⁷. Portanto, achamos que a estrutura I, com um acetato ligado sob a forma bidentada ao mesmo átomo de paládio, seja mais provável, embora não tenhamos encontrado deslocamento químico semelhante na literatura. Desta maneira, não podemos afirmar com certeza que esta seja a estrutura do complexo.

Nossos resultados mostram que não conseguimos ligar a 3-amino-2H-azirina ao paládio, sob a forma bidentada. Por outro lado, isolamos o complexo 4a, que apresenta a relação paládio:azirina de 1:1, com um grupo acetato ligado ao metal de uma forma não bem conhecida. Tentaremos esclarecer essa estrutura através da reação de 4a com outros ligantes para substituir o acetato e também através da determinação de raio X. Estudaremos as reações de 4a com metanol e com ácido acético em metanol com a finalidade de observar uma possível abertura do sistema anelar do heterociclo ligado ao metal.

Agradecimentos. Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP e do CNPq para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas.

1. P. Faria dos Santos Filho, FAPESP processo 76/0738, relatório nº 4 (1977).
2. K. Isomura, K. Uto e H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 664.
3. A. Hassner, C.A. Bunnell e K. Haltiwanger, *J. Org. Chem.*, **43**, 57 (1978).
4. K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller e H. Heimgartner, *Chimia*, **32**, 164 (1978).
5. S. Grabley, Dissertação de Doutorado, Universidade de Hamburgo, Alemanha (1979).
6. V.A. Kogan, N.N. Kharabaev e O.A. Osipov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **45**, 346 (1975), e referências citadas.
7. J. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 2233.