

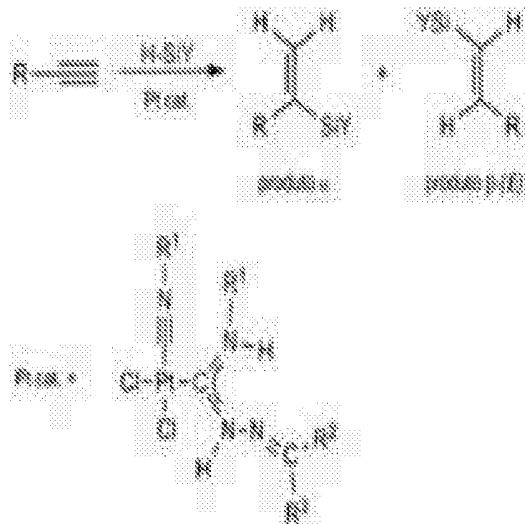
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2013.05.22	(73) Titular(es): COFAC - COOPERATIVA DE FORMAÇÃO E ANIMAÇÃO CULTURAL, CRL. CAMPO GRANDE, N° 376 1749-024 LISBOA PT INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2014.11.24	
(45) Data e BPI da concessão: /	(72) Inventor(es): ARMANDO JOSÉ LATOURRETTE DE OLIVEIRA POMBEIRO PT MARIA DE FÁTIMA COSTA GUEDES DA SILVA PT BRUNO GONÇALO MARTINS ROCHA PT ROGÉRIO SEONG CHAY PT KONSTANTIN LUZYANIN PT
	(74) Mandatário:

(54) Epígrafe: **PROCESSO CATALÍTICO PARA A HIDRO-SILILAÇÃO DE ALCINOS TERMINAIS, NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE SOLVENTE, BASEADO EM COMPLEXOS DIAMINOCARBENOS ACÍCLICOS DE PLATINA(II)**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE AO PROCESSO CATALÍTICO PARA A HIDRO-SILILAÇÃO DE ALCINOS TERMINAIS, COM FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE ORGANO-SILÍCIO, NA AUSÊNCIA OU NA PRESENÇA DE SOLVENTE (TOLUENO), BASEADO NOS COMPLEXOS DE PLATINA(II) COM LIGANDOS DOS TIPOS DE DIAMINOCARBENO ACÍCLICOS, ISONITRILOS E CLORETO, DE FÓRMULA GERAL [PTCL₂{C(NHR₁)NHN=CR₂R₃}(CNR₁)]. ESTES CATALISADORES SÃO MUITO EFICAZES PERMITINDO RENDIMENTOS DE 100% E ELEVADOS NÚMEROS DE CICLOS CATALÍTICOS (NÚMEROS DE «TURNOVER», TON) ATÉ 4,0×10⁴ MOLES DE PRODUTO POR MOLE DE CATALISADOR.



RESUMO

Processo catalítico para a hidro-sililação de alcinos terminais, na ausência e na presença de solvente, baseado em complexos diaminocarbenos acíclicos de platina(II)

A presente invenção refere-se ao processo catalítico para a hidro-sililação de alcinos terminais, com formação de compostos de organo-silício, na ausência ou na presença de solvente (tolueno), baseado nos complexos de platina(II) com ligandos dos tipos de diaminocarbeno acíclicos, isonitrilos e cloreto, de fórmula geral $[PtCl_2\{C(NHR^1)NHN=CR^2R^3\}(CNR^1)]$. Estes catalisadores são muito eficazes permitindo rendimentos de 100% e elevados números de ciclos catalíticos (números de "turnover", TON) até $4,0 \times 10^4$ moles de produto por mole de catalisador.

DESCRIÇÃO

Processo catalítico para a hidro-sililação de alcinos terminais, na ausência e na presença de solvente, baseado em complexos diaminocarbenos acíclicos de platina(II)

Campo da invenção:

A presente invenção refere-se ao processo catalítico para a hidro-sililação de alcinos terminais, na ausência e na presença de solvente, baseado nos complexos de platina(II) com ligandos diaminocarbenos acíclicos, isonitrilos e cloreto. Estes complexos atuam como catalisadores muito eficazes em reações de adição de Si-H a compostos orgânicos insaturados.

Domínio técnico da invenção:

Catálise, Química de Coordenação, Química Orgânica, Química verde.

A técnica anterior:

Compostos de platina são frequentemente usados como catalisadores de reações orgânicas, incluindo reações de hidro-sililação. Neste contexto, os complexos de platina contendo ligandos carbenos N-heterocíclicos (NHC) de diviniltetrametilsiloxano,^[1] oxazolinil,^[2] benzoxazole,^[2] bis(2,6-diisopropilfenil)imidazo-2-ilideno^[3] e éter alílico^[3], apresentam elevada atividade catalítica na reação de hidro-sililação de diferentes alcinos terminais com vários organo-silanos em solventes usuais, como tolueno, xileno e água, sob aquecimento convencional.^[1,2]

No entanto, todos os sistemas catalíticos reportados anteriormente apresentam várias desvantagens. Por exemplo,

o sistema apresentado por Poyatos *et al.*^[2] descreve uma reação de hidro-sililação em tolueno, em solventes orgânicos usuais (na presença de tolueno) usando o catalisador do tipo carbeno benzoxazol [PtCl₂(bzoxcarb)]. Apesar da reciclagem do catalisador poder ser viável, a quantidade de catalisador necessária na reação é bastante elevada (as razões típicas catalisador/substrato são de cerca de 1,0 mol %),^[2] o que é uma enorme condicionante tendo em conta o custo da platina.

Na reação de hidro-sililação de alcinos terminais é possível a formação de três produtos distintos. Por exemplo, o sistema apresentado por Poyatos *et al.*^[2] demonstra essa variedade de produtos possíveis (ver Figura 1). No entanto, no sistema agora apresentado, não observamos a formação do isómero β -(Z), o que, do ponto de vista da seletividade da reação, é mais vantajoso, uma vez que só observa a formação dos produtos α e β -(E).

Por outro lado, os sistemas catalíticos reportados requerem frequentemente um tempo de reação longo (20 h),^[2] e utilizam como catalisadores complexos de platina(0) (metal no estado de oxidação zero)^[3] que são, do ponto de vista sintético, de preparação difícil. Estes aspetos constituem limitações muito relevantes ao processo descrito.

Complexos de metais com ligandos de tipo diaminocarbenos acíclicos foram recentemente utilizados em vários tipos de catálise, em particular, em reações de acoplamento cruzado.^[4] No entanto, nenhum sistema usando como catalisador complexos com ligandos diaminocarbenos acíclicos para hidro-sililação de alcinos, foi até ao momento reportado. No prosseguimento dos estudos realizados no nosso laboratório relativos à aplicação de compostos de coordenação de paládio e de platina como catalisadores em

reações de acoplamento cruzado,^[4,5-8] foi descoberto (sendo agora reportado pela primeira vez) o primeiro sistema catalítico para a hidro-sililação de alcinos terminais com silanos utilizando como catalisadores os complexos de platina(II) com ligandos diaminocarbenos acíclicos, os quais são de fácil preparação e apresentam as vantagens adiante indicadas.

Resumo da invenção:

A presente invenção refere-se a processos catalíticos para a hidro-sililação de alcinos terminais, na ausência e na presença de solvente, baseados nos complexos diaminocarbenos acíclicos de platina(II). Estes complexos atuam como catalisadores muito eficazes em reações de hidro-sililação de alcinos terminais com organo-silanos.

Descrição pormenorizada da invenção:

1. Objetivos e vantagens

O objetivo geral desta invenção consiste na utilização de complexos de platina(II) com ligandos diaminocarbenos acíclicos como catalisadores na síntese de compostos organo-silícicos, através de reações de hidro-sililação entre alcinos terminais e organo-silanos, com recurso a tolueno como solvente, ou na ausência deste, em condições de temperatura moderada e pressão atmosférica, com rendimentos e seletividade elevados, envolvendo processos ambientalmente aceitáveis.

A reação de hidro-sililação necessita de um catalisador de platina e nela ocorre a adição de Si-H a grupos insaturados, designadamente vinílicos ou alílicos, formando-se deste modo uma ligação C-Si, que tanto pode

ocorrer no carbono α como no carbono β , constituindo um dos métodos mais versáteis e utilizados na síntese de blocos de construção essenciais para diversos processos industriais, tais como a síntese de compostos de silicone,^[9] o que atualmente constitui uma área de elevado interesse dada a aplicabilidade destes compostos como matéria prima no fabrico de diversos outros produtos, tais como óleos lubrificantes, resinas, adesivos sensíveis à pressão, produtos moldados por injeção de líquidos e revestimentos de papel.^[10]

A preparação clássica (síntese orgânica) de alguns destes compostos de organo-silício envolve normalmente elaborados métodos de síntese, diversas etapas reacionais e um elevado consumo de tempo e de energia.

Embora diversos complexos de platina(0) e platina(II) tenham já sido anteriormente sintetizados e aplicados como catalisadores neste tipo de reações,^[1-3,11-13] a sua preparação envolve usualmente diversos "passos" reacionais, condições experimentais drásticas e técnicas laboriosas de isolamento e purificação, exigindo ainda vulgarmente o recurso a atmosfera inerte.

Algumas das *vantagens* associadas a esta invenção consistem no recurso a catalisadores com boa estabilidade, ambientalmente toleráveis (de efeito poluente reduzido), de produção fácil, sendo obtidos por vias simples e convenientes, recorrendo a materiais de partida disponíveis comercialmente, permitindo ainda que o seu isolamento e purificação sejam possíveis, sem a necessidade ao recurso de técnicas sofisticadas. Todos estes processos são acessíveis aos conhecedores da arte.

Uma das principais *vantagens* associadas a esta invenção consiste no facto de os processos catalíticos cumprirem os critérios de um processo ecológico com

significado em "Química verde", em que a regio-seletividade é elevada e constitui, também do ponto de vista atômico, uma via econômica de síntese de compostos de organossilício. Além disso, o presente processo ocorre na ausência de solvente, ou em tolueno, solvente de reduzido efeito poluente, à pressão atmosférica e funciona a temperaturas baixas, sem necessidade de recurso a técnicas de gás inerte, proporcionando um sistema simples, eficaz e econômico.

É atualmente considerado muito relevante o desenvolvimento de processos químicos amigos do ambiente e uma das vias mais eficientes é a substituição dos solventes orgânicos (devido, por exemplo, à sua toxicidade) por meios reacionais alternativos, designadamente evitando o uso de um solvente orgânico. Neste contexto, o processo proposto tem a vantagem de funcionar na ausência de solvente. Outro aspecto importante prende-se com a fácil separação dos produtos reacionais no final da reação, sendo feita por simples evaporação e a sua análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

O processo catalítico da presente invenção constitui um sistema de elevada atividade e seletividade em condições moderadas (temperaturas até 120 °C e pressão atmosférica) e sem necessidade de uso de co-catalisadores. Foram atingidos elevados números de ciclos catalíticos, *i.e.*, números de "turnover" (TON), expressos em moles de produto por mole de catalisador, até $4,0 \times 10^4$, e rendimentos até 100% (quantitativos). Não obstante a elevada atividade dos catalisadores utilizados, é importante salientar que, nas condições estudadas e otimizadas, a quantidade de catalisador necessária, mantendo a eficiência do sistema, é muito pequena, o que é favorável relativamente a outros exemplos acima descritos. [2,13]

Além disso, nesta invenção, apenas se formam dois produtos, α e β -(E), não se observando a formação do isômero β -(Z), como acima referido, o que é também vantajoso em termos de maior seletividade.

Tendo em conta as diversas vantagens acima mencionadas, o processo proposto é atraente do ponto de vista económico e com potencial para ser aplicado industrialmente.

2. Características inovadoras

A presente invenção refere-se ao processo inovador da aplicação, pela primeira vez, de complexos diaminocarbenos acíclicos de platina como catalisadores na preparação de compostos organo-silícicos através de reações de hidro-sililação de alcinos terminais com organo-silanos (ver Figura 2) envolvendo processos suaves e ambientalmente aceitáveis, na ausência e na presença de solvente, sem recorrer a condições drásticas, e com o catalisador na mesma fase da reação. A eliminação da presença de solvente neste tipo de reação é também agora reportada pela primeira vez. Os catalisadores são muito ativos nas condições selecionadas e, por isso, são necessários apenas em muito pequenas quantidades, o que é favorável relativamente a outros exemplos acima descritos. [2,13]

3. Descrição técnica

A presente invenção consiste na aplicação de complexos de platina com ligandos diaminocarbenos acíclicos (alguns novos e outros já conhecidos), de fórmula geral $[PtCl_2\{C(NHR^1)NHN=CR^2R^3\}(CNR^1)]$, como catalisadores eficientes e seletivos em reações de hidro-sililação (ver Figura 2). Saliente-se que os catalisadores utilizados são de preparação fácil e, de tal forma ativos, que as

quantidades requeridas para cada ciclo catalítico são bastante reduzidas, o que torna o processo global, desde a síntese dos catalisadores à sua aplicação, bastante económico.

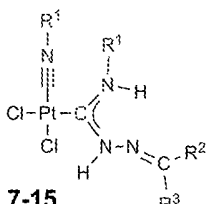
Os solventes e os reagentes foram adquiridos comercialmente (Aldrich) e usados da forma como foram recebidos. Os espectros de ^1H e ^{13}C foram traçados em CDCl_3 com um espectrómetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker Avance II 400 MHz (UltraShieldTM Magnet) à temperatura ambiente. Os desvios químicos (δ) são expressos em ppm relativamente ao $\text{Si}(\text{Me})_4$ e os valores de J são em Hz. Os espectros de infravermelhos (IV) foram traçados entre 4000 e 400 cm^{-1} num espectrofotómetro Bio-Rad FTS 3000MX em pastilhas de KBr sendo os números de onda em cm^{-1} . A espetrometria de massa por *electrospray* foi realizada num instrumento *ion-trap* (Varian 500-MS LC Ion Trap Mass Spectrometer) com fonte de *electrospray* (ESI^+ -MS). As soluções de metanol contendo os complexos eram continuamente introduzidas na fonte do espectrómetro de massa com um fluxo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. A temperatura do gás secante foi mantida a 350 $^\circ\text{C}$ e o diazoto usado como nebulizador a uma pressão de 35 psi. O varrimento foi efetuado entre $m/z = 50$ e 1500.

A obtenção dos catalisadores e a descrição do processo catalítico são indicadas com maior pormenor através de alguns exemplos que são meramente ilustrativos, não sendo de carácter limitativo do âmbito da presente invenção, mas óbvios para os conhecedores da arte.

Exemplos da síntese dos complexos de platina

Juntaram-se uma solução em CHCl_3 de $5,0 \times 10^{-4}$ moles de $\text{H}_2\text{N-N}=\text{CR}^2\text{R}^3$ e uma solução em CHCl_3 de $5,0 \times 10^{-4}$ moles de *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CNR}^1)_2]$, à temperatura ambiente. A mistura reacional foi agitada a refluxo durante 8-26 h (ver Tabela 1) tendo-se formado uma solução homogênea de cor amarelada. No fim do tempo reacional a mistura foi levada à secura sob vácuo e, em seguida, o resíduo foi extraído com três porções de 5 mL de CHCl_3 . A solução resultante em CHCl_3 levada à secura sob vácuo, sendo o resíduo posteriormente lavado com três porções de 5 mL de Pr^i_2O , e seco ao ar, obtendo-se, desta forma, os complexos de platina **7** - **15** contendo ligandos diaminocarbenos acíclicos. A caracterização destes complexos (exceto **7** e **10**, abaixo referidos) foi efetuada por análise elementar, ESI⁺-MS, IV, espectroscopias de ^1H e ^{13}C RMN, e para os compostos **11**, **13** e **14** também por difração de raios-X (ver Tabela 2 e Figura 3). A síntese e caracterização dos complexos **7** e **10** foi previamente descrita.^[8]

Tabela 1. Tempos de reação de síntese e numeração dos complexos catalisadores descritos.^a

R ¹	R ² e R ³	Tempo de reação, h	Complexo
	R ² , R ³ = Ph 4	8	7⁸
Cy 1	R ² /R ³ = 9H-fluorenilo 5	15	8
	R ² = H, R ³ = 2-(OH)C ₆ H ₄ 6	17	9
	R ² , R ³ = Ph 4	8	10⁸
Xyl 2	R ² /R ³ = 9H-fluorenilo 5	26	11
	R ² = H, R ³ = 2-(OH)C ₆ H ₄ 6	26	12
	R ² , R ³ = Ph 4	18	13
 7-15	2-Cl, 6-MeC ₆ H ₃ 3	9	14
	R ² /R ³ = 9H-fluorenilo 5	9	14
	R ² = H, R ³ = 2-(OH)C ₆ H ₄ 6	18	15

^a Reação do acoplamento entre *cis*-[PtCl₂(CNR¹)₂] (**1-3**) e H₂N-N=CR²R³ (**4-6**) obtendo-se os complexos aminocarbenos acíclicos **7-15** (ver a Figura. 4). Cy = ciclo-hexilo, Xyl = xililo, Ph = fenilo.

Utilizou-se como catalisadores complexos de platina, com ligandos cloreto, ligandos isonitrilos com o grupo orgânico R¹ do tipo ciclo-hexilo, xililo e 2-Cl,6-MeC₆H₃, e ligandos aminocarbenos acíclicos com os substituintes R² e R³ do tipo 9H-fluorenilo, fenilo e 2-(OH)C₆H₄.

Complexo **8**. Rendimento: 75%. IV (cm^{-1}): 3354 mw, 3276 mw $\nu(\text{N-H})$; 2933 s, 2857 m $\nu(\text{C-H do ciclohexilo})$; 2223 s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1608 m $\nu(\text{N=C})$; 1579 s $\nu(\text{N-C}_{\text{carbeno}})$; 734 m $\delta(\text{C-H do Ar})$. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , δ): 9,92 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$), 8,81 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NHN}$), 8,42-7,12 (m, 8H, arilos), 4,51 (s) e 4,02 (s, 2H, CH-ciclohexilo), 2,42-1,28 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{-ciclohexilo}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , δ): 165,1 e 153,6 ($\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$ e C=N), 142,3-127,3 (arilos), 59,1 e 52,2 (CH), 34,2-22,1 (CH_2). ESI⁺-MS, m/z : 642 [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 606 [$\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}$]⁺. Análise elementar: Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pt}$: C, 47,79; H, 4,75; N, 8,26. Encontrada: C, 48,10; H, 4,93; N, 8,25%.

Complexo **9**. Rendimento: 81%. IV (cm^{-1}): 3352 mw, 3232 mw $\nu(\text{N-H})$; 2962 m, 2932 s $\nu(\text{C-H do ciclohexilo})$; 2226 s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1621 s $\nu(\text{N=C})$; 1578 s $\nu(\text{N-C}_{\text{carbeno}})$; 803 m $\delta(\text{C-H do Ar})$. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , δ): 11,56 (s, 1H, OH), 9,98 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$), 9,42 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NHN}$), 8,44 (s, 1H, CH=N), 7,18-6,74 (m, 4H, arilos), 4,58 (s) e 4,12 (s, 2H, CH-ciclohexilo), 2,40-1,32 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{-ciclohexilo}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , δ): 168,6 e 155,7 ($\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$ e C=N), 152,8 (C-O), 131,6-128,1 (arilos), 58,7 e 53,2 (CH), 33,6-21,5 (CH_2). ESI⁺-MS, m/z : 584 [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 548 [$\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}$]⁺. Análise elementar: Calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{OPt}$: C, 40,65; H, 4,87; N, 9,03. Encontrada: C, 40,42; H, 8,67; N, 5,27%.

Complexo **11**. Rendimento: 76%. IV (cm^{-1}): 3309 mw, 3220 mw $\nu(\text{N-H})$; 2919-2851 m $\nu(\text{C-H})$; 2196 s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1608 s $\nu(\text{N=C})$; 1532 s $\nu(\text{N-C}_{\text{carbeno}})$; 730 m $\delta(\text{C-H do Ar})$. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , δ): 10,94 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$), 9,64 (s, 1H, $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NHN}$), 8,35-6,93 (m, 18H, arilos), 2,49 (s), 2,44 (s), 2,29 (s), e 2,16 (s, 12H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , δ): 167,0 e 151,6 ($\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-NH}$ e C=N), 151,6-120,3 (arilos), 19,5, 19,4, 18,7, e 18,6 (Me). ESI⁺-MS, m/z : 723 [$\text{M} + \text{H}$]⁺, 686 [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺. Análise

elementar: Calculada para $C_{31}H_{27}N_4Cl_2Pt$: C, 51,60; H, 3,77; N, 7,75. Encontrada: C, 51,53; H, 3,91; N, 7,27%.

Complexo **12**. Rendimento: 78%. IV (cm^{-1}): 3254 mw, 3181 mw $\nu(N-H)$; 2196 s $\nu(C\equiv N)$; 1622 s $\nu(N=C)$; 1562 s $\nu(N-C_{\text{carbeno}})$; 698 s $\nu(C-O)$, 764 m $\delta(C-H \text{ do Ar})$. 1H RMN ($CDCl_3$, δ): 11,72 (s, 1H, OH), 10,12 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NH$), 9,72 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NHN$), 8,44 (s, 1H, $CH=N$), 7,16-6,71 (m, 10H, arilos), 2,38 (s), 2,29 (s), 2,09 (s), e 2,03 (s, 12H, Me). $^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3:DMSO-d_6$, 9:1 v/v, δ): 166,2 e 153,7 ($C_{\text{carbeno}}-NH$ e $C=N$), 151,9 ($C-O$), 131,6-128,1 (arilos), 19,2, 19,0, 18,8, e 18,3 (Me). ESI⁺-MS, m/z : 665 $[M + H]^+$, 629 $[M - Cl]^+$. ESI⁻-MS, m/z : 663 $[M - H]^-$. Análise elementar: Calculada para $C_{25}H_{26}N_4Cl_2OPT$: C, 45,19; H, 3,94; N, 8,43. Encontrada: C, 45,42; H, 3,87; N, 8,27%.

Complexo **13**. Rendimento: 76%. IV (cm^{-1}): 3254 mw, 3187 mw $\nu(N-H)$; 2189 s $\nu(C\equiv N)$; 1618 m $\nu(N=C)$; 1536 s $\nu(N-C_{\text{carbeno}})$; 777 m $\delta(C-H \text{ do Ar})$. 1H RMN ($CDCl_3$, δ): 9,74 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NH$), 9,52 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NHN$), 7,65-6,92 (m, 16H, arilos), 2,70 (s) e 2,17 (s, 6H, Me). $^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, δ): 167,1 e 158,2 ($C_{\text{carbeno}}-NH$ e $C=N$), 138,9-125,5 (arilos), 20,6 e 19,2 (Me). ESI⁺-MS, m/z : 729 $[M - Cl]^+$. ESI⁻-MS, m/z : 763 $[M - H]^-$. Análise elementar: Calculada para $C_{29}H_{24}N_4Cl_4Pt$: C, 45,51; H, 3,16; N, 7,32. Encontrada: C, 45,42; H, 3,05; N, 7,27%.

Complexo **14**. Rendimento: 85%. IV (cm^{-1}): 3220 w, 3187 mw $\nu(N-H)$; 2194 s $\nu(C\equiv N)$; 1607 s $\nu(N=C)$; 1534 s $\nu(N-C_{\text{carbeno}})$; 701 s $\nu(C-O)$, 781 m $\delta(C-H \text{ do Ar})$. 1H RMN ($CDCl_3$, δ): 10,93 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NH$), 9,72 (s, 1H, $C_{\text{carbeno}}-NHN$), 8,33-6,93 (m, 14H, arilos), 2,74 (s) e 2,21 (s, 6H, Me). $^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, δ): 167,9 e 152,5 ($C_{\text{carbeno}}-NH$ e $C=N$), 133,1-120,2

(arilos), 20,7 e 19,2 (Me). ESI⁺-MS, m/z : 764 [M + H]⁺, 726 [M - Cl]⁺. Análise elementar: Calculada para C₂₉H₂₂N₄Cl₄Pt: C, 45,63; H, 2,90; N, 7,34. Encontrada: C, 45,42; H, 3,04; N, 7,27%.

Complexo **15**. Rendimento: 75%. IV (cm⁻¹): 3220 mw, 3156 mw ν (N-H); 2194 s ν (C≡N); 1622 s ν (N=C); 1561 s ν (N-C_{carbeno}); 154.6 s ν (C-O); 757 m δ (C-H do Ar). ¹H RMN (CDCl₃, δ): 12,08 (s, 1H, OH), 10,46 (s, 1H, C_{carbeno}-NH), 9,82 (s, 1H, C_{carbeno}-NHN), 8,92 (s, 1H, CH=N), 7,26-6,76 (m, 10H, arilos), 2,34 (s) e 2,12 (s, 6H, Me). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, δ): 169,2 e 157,1 (C_{carbeno}-NH e C=N), 154.6 (C-O), 138,9-125,1 (arilos), 20,4 e 19,6 (Me). ESI⁺-MS, m/z : 669 [M - Cl]⁺. ESI⁻-MS, m/z : 704 [M - H]⁻. Análise elementar: Calculada para C₂₃H₂₀N₄Cl₄OPt: C, 39,17; H, 2,86; N, 7,94. Encontrada: C, 38,98; H, 2,72; N, 7,58%.

Tabela 2. Comprimentos [Å] e ângulos [°] de ligação nos complexos **11**, **13**, e **14**.

	11	13	14
<i>Comprimentos</i>			
Pt-C1	1.995 (3)	1.96 (2)	2.00 (1)
Pt-C2	1.902 (4)	–	1.86 (2)
Pt-C11	–	1.88 (2)	–
Pt-C11	2.313 (1)	2.312 (4)	–
Pt-C12	2.3591 (8)	2.360 (5)	–
Pt-C13	–	–	2.358 (4)
Pt-C14	–	–	2.301 (3)
C1-N1	1.311 (4)	1.35 (3)	1.36 (2)
C1-N3	1.350 (4)	–	1.30 (2)
C1-N12	–	1.35 (3)	–
C2-N2	1.143 (5)	–	1.18 (2)
C11-N11	–	1.15 (3)	–
N3-N4	1.374 (4)	–	1.36 (2)
N12-N13	–	1.36 (2)	–
N1-C10	1.448 (5)	–	1.42 (2)
N1-C2	–	1.44 (3)	–
N2-C20	1.409 (5)	–	1.41 (2)
N11-C12	–	1.44 (2)	–
N4-C42	1.292 (5)	–	–
N13-C21	–	1.28 (3)	–
N4-C30	–	–	1.28 (2)
<i>Ângulos</i>			
C11-Pt1-C12	88.82 (3)	89.5 (2)	–
C13-Pt1-C14	–	–	88.4 (1)
C1-Pt1-C2	95.5 (1)	–	95.7 (6)
C1-Pt1-C11	–	96.9 (9)	–

Pt1-C1-N1	128.8 (3)	129 (2)	128 (1)
Pt1-C2-N2	172.1 (3)	-	175 (1)
Pt1-C11-N11	-	170 (2)	-
Pt1-C1-N3	115.6 (3)	-	117 (1)
Pt1-C1-N12	-	119 (1)	-
N1-C1-N3	115.6 (3)	-	116 (1)
N1-C1-N12	-	111 (2)	-
C1-N3-N4	120.9 (3)	-	122 (1)
C1-N12-N13	-	122 (2)	-
N3-N4-C30	117.1 (3)	-	119 (1)
N12-N13-C21	-	120 (2)	-
C1-N1-C10	125.8 (3)	-	125 (1)
C1-N1-C2	-	127 (2)	-

Descrição das figuras:

FIGURA 1 - Representação do sistema da reação de hidro-sililação apresentado por Poyatos *et al.*^[2].

FIGURA 2 - Reação de hidro-sililação de alcinos terminais catalisada por um catalisador de platina de fórmula geral $[PtCl_2\{C(NHR^1)NHN=CR^2R^3\}(CNR^1)]$.

FIGURA 3 - Estruturas moleculares de raios-X dos complexos **11** (a), **13** (b) e **14** (c). Todos os átomos de hidrogénio e moléculas de solvente foram omitidos de forma a tornar a representação mais clara.

FIGURA 4 - Método de síntese dos catalisadores de platina(II) com ligandos diaminocarbeno acíclico e isonitrilo, de fórmula geral $[PtCl_2\{C(NHR^1)NHN=CR^2R^3\}(CNR^1)]$.

A reação representa o acoplamento entre *cis*-[PtCl₂(CNR¹)₂] (1-3) e H₂N-N=CR²R³ (4-6) obtendo-se os complexos aminocarbenos acíclicos (7-15).

FIGURA 5 - Tipos de substratos e produtos, usando os catalisadores 14 e 15. X = Ph, 4-(*t*-Bu)C₆H₄, *t*-Bu; Y= Et₃, Pr₃, *i*-Pr₃, PhMe₂.

Exemplo dos estudos de atividade catalítica

Na presente invenção efetuaram-se vários testes visando o estudo da atividade catalítica dos complexos de platina(II) acima referidos, que atuam como catalisadores em reações de hidro-sililação. Os testes típicos de atividade catalítica foram efetuados de acordo com o procedimento geral seguinte:

O alcino ($5,0 \times 10^{-4}$ moles) e o silano ($5,0 \times 10^{-4}$ moles) foram adicionados a uma solução de tolueno contendo o catalisador de platina, em concentrações no intervalo $5,0 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-9}$ M, em atmosfera inerte, por meios óbvios para os conhecedores da arte, e o sistema agitado entre 1 e 24 h no intervalo de temperaturas 60-120 °C, à pressão atmosférica. No caso dos ensaios realizados na ausência de solvente, o procedimento usado foi o mesmo, tendo-se adicionado o catalisador no estado sólido aos restantes reagentes. Quando se dava por terminado o período reacional, no caso da presença de solvente, este era removido sob vácuo. Ao resíduo era adicionado o solvente deuterado e $1,0 \times 10^{-3}$ moles de 1,2-dimetoxietano (padrão interno) e os rendimentos molares eram determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

Os resultados e a comparação da atividade catalítica dos catalisadores são apresentados de seguida, sendo

possível verificar algumas alterações por modificações nos ligandos. Tipicamente os catalisadores **14** e **15** são os mais eficientes. Na Tabela 3 compilam-se alguns exemplos.

Tabela 3 - Comparação da atividade catalítica dos catalisadores **7-15** na hidro-sililação do fenilacetileno [Rendimento e (rácio α/β)]^a

Catalisador	Rendimento e (rácio α/β) a T = 80 °C		Rendimento e (rácio α/β) a T = 100 °C	
	tempo = 3 h	tempo = 6 h	tempo = 3 h	tempo = 6 h
	7	63 (22/78)	85 (21/79)	73 (26/74)
8	34 (18/82)	66 (19/81)	76 (22/78)	92 (22/78)
9	20 (18/82)	56 (23/77)	80 (23/77)	97 (22/78)
10	51 (34/66)	63 (41/59)	70 (27/73)	91 (30/70)
11	55 (22/78)	92 (21/79)	71 (18/82)	98 (29/71)
12	64 (20/80)	95 (21/79)	84 (19/81)	93 (15/85)
13	55 (48/52)	72 (50/50)	79 (25/75)	56 (23/77)
14	93 (22/78)	99 (19/81)	99 (25/75)	99 (24/76)
15	78 (20/80)	92 (20/80)	84 (23/77)	98 (21/79)

^a Condições reacionais (exceto se referido de outro modo): $5,0 \times 10^{-4}$ moles de fenilacetileno, $5,0 \times 10^{-4}$ moles de trietilsilano, $5,0 \times 10^{-7}$ moles de catalisador (0,1 mol%), volume de tolueno (2 mL). Os rendimentos molares (%) com base no fenilacetileno foram determinados por espectroscopia de RMN de ¹H com o padrão interno 1,2-dimetoxietano.

A presença de um solvente não é essencial para a eficiência do sistema catalítico (Tabela 4). No entanto, verificou-se um aumento no rendimento da reação após a adição de uma pequena quantidade de tolueno. Rendimentos consideravelmente mais pequenos foram obtidos na ausência de solvente.

Tabela 4 - Comparação da atividade catalítica dos catalisadores **14** e **15** na ausência e na presença de tolueno na reação da hidro-sililação do fenilacetileno [Rendimento e (rácio α/β)]^a.

Catalisador	Rendimento e (rácio α/β) a T = 100 °C			
	Com solvente		Sem solvente	
	tempo = 3 h	tempo = 6 h	tempo = 3 h	tempo = 6 h
14	99 (25/75)	99 (24/76)	24,4 (41/59)	81,3 (17/83)
15	84 (23/77)	98 (21/79)	22,1 (27/73)	70,8 (20/80)

^a Condições reacionais (exceto se referido de outro modo): $5,0 \times 10^{-4}$ moles de fenilacetileno, $5,0 \times 10^{-4}$ moles de trietilsilano, $5,0 \times 10^{-7}$ moles de catalisador (0,1 mol%), volume de tolueno (2 mL). Os rendimentos molares (%) com base no fenilacetileno foram determinados por espectroscopia de RMN de ¹H com o padrão interno 1,2-dimetoxietano.

As condições reacionais ótimas ocorrem nos intervalos de tempo de 3-6 h e de temperaturas de 80-100 °C. Na Tabela 5 apresentam-se os resultados do estudo feito com o catalisador **14**.

Tabela 5 - Comparação da atividade catalítica do catalisador **14** na reação da hidro-sililação do fenilacetileno a diferentes temperaturas e vários tempos de reação [Rendimento e (rácio α/β)]^a.

t	Rendimento e (rácio α/β)			
	T = 60°C	T = 80°C	T = 100°C	T = 120°C
1h30	17 (17/83)	67 (17/83)	85 (20/80)	89 (26/74)
3h00	37 (18/82)	93 (22/78)	99 (25/75)	95 (23/77)
4h30	49 (20/80)	99 (21/79)	99 (23/77)	95 (24/74)
6h00	53 (20/80)	99 (19/81)	99 (24/76)	93 (25/75)
12h00	85 (20/80)			

^a Condições reacionais (exceto se referido de outro modo): $5,0 \times 10^{-4}$ moles de fenilacetileno, $5,0 \times 10^{-4}$ moles de trietilsilano, $5,0 \times 10^{-7}$ moles de catalisador (0,1 mol%), volume de tolueno (2 mL). Os rendimentos molares (%) com base no fenilacetileno foram determinados por espectroscopia de RMN de ¹H com o padrão interno 1,2-dimetoxietano.

Para se comprovar a eficiência e a vasta aplicação dos catalisadores descritos em reações de hidro-sililação de compostos insaturados, foi efetuado um estudo adicional, nas condições padrão médias, usando os complexos sintetizados numa gama de substratos de impedimento estérico diferente, evidenciando a versatilidade, tanto dos catalisadores como do sistema utilizado.

Exemplos deste estudo, usando os catalisadores mais promissores **14** e **15**, são apresentados na Tabela 6. Os melhores resultados para cada par de substratos

encontram-se assinalados em corpo negro. Observa-se, que à exceção das reações do $i\text{-Pr}_3\text{SiH}$ com $t\text{-BuC}\equiv\text{CH}$ (entrada 18, 87%), e do Pr_3SiH com $4\text{-}(t\text{-Bu})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ (entrada 32, 83%), todos os restantes melhores rendimentos foram superiores a 90%.

Utilizou-se como alcinos terminais, fenilacetileno, t -butilfenilacetileno e t -butilacetileno e como organosilanos tri-substituídos: trietilsilano, tripropilsilano, triisopropilsilano e dimetilfenilsilano.

Tabela 6 - Aplicação dos catalisadores **14** e **15** em reações com diferentes substratos [Rendimento e (rácio α/β)]^a.

Entrada	Catalisador	Organo-silano	PhC≡CH	4-(<i>t</i> -Bu)C ₆ H ₄ C≡CH	<i>t</i> -BuC≡CH	
1-3	14	Et ₃ SiH	93 (22/78)	80 (17/83)	97 (6/94)	
4-6			99 (25/75)	86 (27/75)	90 (12/88)	
7-9		Pr ₃ SiH	43 (17/83)	36 (17/83)	87 (5/95)	
10-12			85 (31/69)	77 (34/66)	99 (11/89)	
13-15		<i>i</i> -Pr ₃ SiH	12 (83/17)	9 (87/13)	10 (41/59)	
16-18			99 (83/17)	94 (85/15)	87 (52/48)	
19-21		PhMe ₂ SiH	90 (28/72)	97 (24/76)	97 (3/97)	
22-24			99 (25/75)	95 (26/74)	99 (9/91)	
25-27		15	Et ₃ SiH	92 (20/80)	89 (17/83)	97 (6/94)
28-30				97 (21/79)	97 (19/81)	92 (9/91)
31-33			Pr ₃ SiH	59 (18/82)	83 (16/84)	72 (4/96)
34-36				91 (20/80)	73 (21/79)	75 (8/92)
37-39			<i>i</i> -Pr ₃ SiH	18 (99/1)	26 (99/1)	55 (51/49)
40-42				90 (81/19)	94 (85/15)	84 (52/48)
43-45			PhMe ₂ SiH	71 (29/71)	91 (25/75)	97 (4/96)
48-48				91 (30/70)	95 (26/74)	85 (6/94)

^a Condições reacionais (exceto se referido de outro modo):
5,0×10⁻⁴ moles de ambos os substratos, 5,0×10⁻⁷ moles de

catalisador (0,1mol %), volume de tolueno (2 mL). Para cada célula de entradas, os resultados foram obtidos a 80 (1ª linha) e a 100 (2ª linha) °C. O tempo de reação foi de 3 h para o catalisador **14** e 6 h para o catalisador **15**. Os rendimentos molares (%) com base no alcino foram determinados por espectroscopia de RMN de ¹H com o padrão interno 1,2-dimetoxietano.

Foi também testado o efeito da quantidade do catalisador no sistema modelo. Os resultados obtidos para os complexos **14** e **15** encontram-se compilados na Tabela 7. Observou-se que a utilização de cargas menores de catalisador (10^{-2} - 10^{-3} mol%) exige tempos de reação superiores, resultando contudo num acréscimo no número de ciclos catalíticos (TON). Verificou-se que com 24 h de reação obtiveram-se os maiores valores de TON, resultados esses que são, até à data, os melhores, entre os descritos na literatura, para catalisadores de platina usados na reação de hidro-sililação de compostos insaturados terminais.

Tabela 7 - Efeitos da quantidade do catalisador, do tempo e da temperatura no rendimento, rácio α/β e TON para os catalisadores **14** e **15**.^a

Catalisador	Quantidade do catalisador, mol% e tempo (h)	Rendimentos, (racio α/β), e <u>TON</u> ^b	
		T = 80 °C	T = 100 °C
14	0,1 (3)	93 (22/78) <u>934</u>	99 (25/75) <u>994</u>
	0,1 (6)	99 (19/81) <u>993</u>	99 (24/76) <u>991</u>
	0,01 (12)	98 (72/28) <u>9788</u>	94 (69/31) <u>9367</u>
	0,001 (24)	28 (83/17) <u>27810</u>	40 (78/22) <u>39657</u>
15	0,1 (3)	78 (20/80) <u>779</u>	84 (23/77) <u>846</u>
	0,1 (6)	92 (20/80) <u>926</u>	98 (21/79) <u>980</u>
	0,01 (12)	72 (63/37) <u>7238</u>	99 (71/29) <u>9910</u>
	0,001 (24)	19 (77/23) <u>19276</u>	33 (72/28) <u>33332</u>

^a Condições reacionais (exceto se referido de outro modo): $5,0 \times 10^{-4}$ moles de fenilacetileno, $5,0 \times 10^{-4}$ moles de trietilsilano, $5,0 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-9}$ moles de catalisador (0,1-0,001 mol %), volume de tolueno (2 mL). Rendimentos molares (%) com base no alcino, determinados por espectroscopia de ¹H-RMN com o padrão interno 1,2-dimetoxietano. ^b Número de ciclos catalíticos (número de "turnover") = número de moles de produto por mole de catalisador.

Os estudos mostraram que no sistema adotado para as reações de hidro-sililação, a solubilização dos reagentes é favorecida pela adição de pequenas quantidades de tolueno. Esse efeito foi testado para os vários catalisadores.

A utilização de tolueno não seco não influi nos rendimentos das reações até aos 90 °C, mas acima desta temperatura verifica-se um decréscimo no rendimento global

da catálise, o que sugere que a presença de humidade no solvente não afeta apreciavelmente o nosso sistema.

Todos os catalisadores são notavelmente ativos e seletivos nas reações estudadas.

Referências

- [1] Markó, I. E.; Stérin S.; Buisine O.; Berthon G.; Michaud G.; Tinant B.; Declercq J.P., Highly active and selective platinum(0)-carbene complexes. Efficient, catalytic hydrosilylation of functionalized olefins, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1429-1434
- [2] Poyatos, M.; Maise-Francüois, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H., Coordination chemistry of a modular N,C-chelating oxazole-carbene ligand and its applications in hydrosilylation catalysis, *Organometallics* **2006**, 25, 2634-2641
- [3] Berthon-Gelloz G.; Schumers J. M.; De Bo G.; Markó, I. E., Highly β -(E)-Selective hydrosilylation of terminal and internal alkynes catalyzed by a (IPr)Pt(diene) complex, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4190-4197
- [4] Boyarskiy, V. P.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Yu., Acyclic diaminocarbenes (ADCs) as a promising alternative to N-heterocyclic carbenes (NHCs) in transition metal catalyzed organic transformations, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2029-2056.
- [5] Chay, R. S.; Luzyanin K. V.; Kukushkin, V. Yu; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L., Novel palladium-aminocarbene species derived from metal-mediated coupling of isonitriles and 1,3-diiminoisoindoline: synthesis and catalytic

- application in Suzuki-Miyaura cross-coupling, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2379-2387
- [6] Chay, R. S.; Luzyanin K. V., Evaluation of catalytic properties of aminocarbene species derived from the integration between 3-iminoisoindolin-1-ones and palladium-bound isonitriles in Suzuki-Miyaura cross-coupling, *Inorg. Chim. Acta (Young Investigator Award Special Issue)*, **2012**, *380*, 322-327.
- [7] Tskhovrebov, A. G.; Luzyanin, K. V.; Kuznetsov, M. L.; Sorokoumov, V. N.; Balova, I. A.; Haukka, M. Kukushkin, V. Yu., Substituent R-dependent regioselectivity switch in nucleophilic addition of N-phenylbenzamidine to Pd(II)- and Pt(II)-complexed isonitrile RNC giving aminocarbene-like species, *Organometallics*, **2011**, *30*, 863-874.
- [8] Luzyanin, K. V.; Tskhovrebov, A. G.; Carias, M. C.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Yu., Novel metal-mediated (M = Pd, Pt) coupling between isonitriles and benzophenone hydrazone as a route to aminocarbene complexes exhibiting high catalytic activity (M = Pd) in the Suzuki-Miyaura reaction, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6559-6566.
- [9] Ojima, I., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: Patai S.; Rapoport, Z.), Wiley-Interscience, New York, **1989**, Vol 2, Ch. 25, p. 1479
- [10] Lewis, I. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G., *Platinum Met. Rev.* **1997**, *41*, 66
- [11] Lu C.; Gu, S.; Chen, W.; Qiu, H., Platinum(II) complexes with polydentate N-heterocyclic carbenes: synthesis, structural characterization and

- hydrosilylation catalysis, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4198-4204
- [12] Dunsford, J. J.; Cavell, K. J.; Kariuki, B., Expanded ring N-heterocyclic carbene complexes of zero valent platinum dtvms (divinyltetramethyldisiloxane): Highly efficient hydrosilylation catalysts, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 188-194
- [13] Silbestri, G. F.; Flores, J. C.; Jesús, E., Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Platinum(0) Complexes: Recyclable Catalysts for the Hydrosilylation of Alkynes in Water at Room Temperature, *Organometallics*, **2012**, 31, 3355-3360

Lisboa, 21 de Maio de 2013

REIVINDICAÇÕES

1ª Processo catalítico para hidro-sililação de alcinos terminais por organo-silanos, na ausência ou na presença de solvente, caracterizado pelo uso, como catalisadores, de complexos de platina(II) com ligandos dos tipos diaminocarbeno acíclico, isonitrilo e cloreto, de fórmula geral $[PtCl_2\{C(NHR^1)NHN=CR^2R^3\}(CNR^1)]$, em que R^1 , R^2 e R^3 são grupos orgânicos.

2ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso, nos catalisadores de platina, de ligandos isonitrilos com o grupo orgânico R^1 do tipo ciclo-hexilo, xililo e 2-Cl,6-MeC₆H₃.

3ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso, nos catalisadores de platina, de ligandos aminocarbenos acíclicos com os substituintes R^2 e R^3 do tipo 9H-fluorenilo, fenilo e 2-(OH)C₆H₄.

4ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso, como reagentes, de organo-silanos tri-substituídos, tais como: trietilsilano, tripropilsilano, triisopropilsilano e dimetilfenilsilano.

5ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso, como alcinos terminais, de fenilacetileno, *t*-butilfenilacetileno e *t*-butilacetileno.

6ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de tolueno como solvente.

7ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de pressão atmosférica e de temperatura no intervalo de 60 a 120 °C.

Lisboa, 21 de Maio de 2013

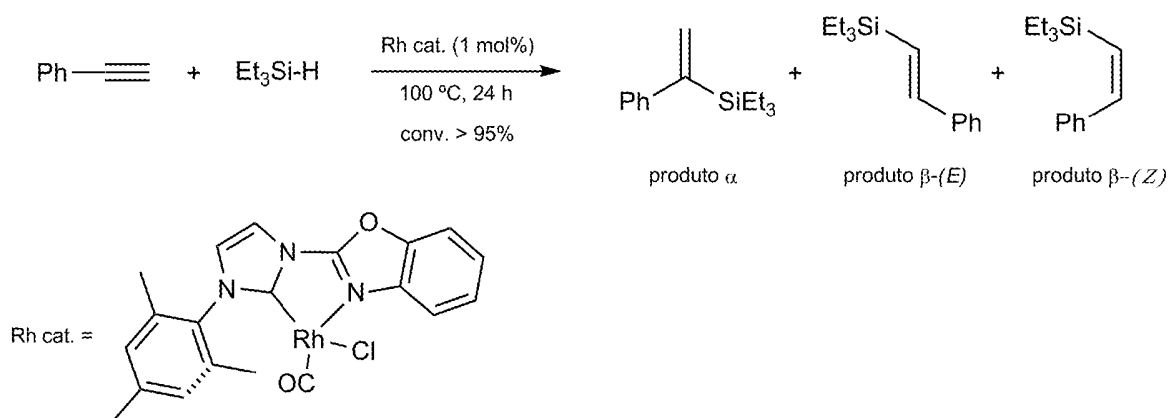


Figura 1

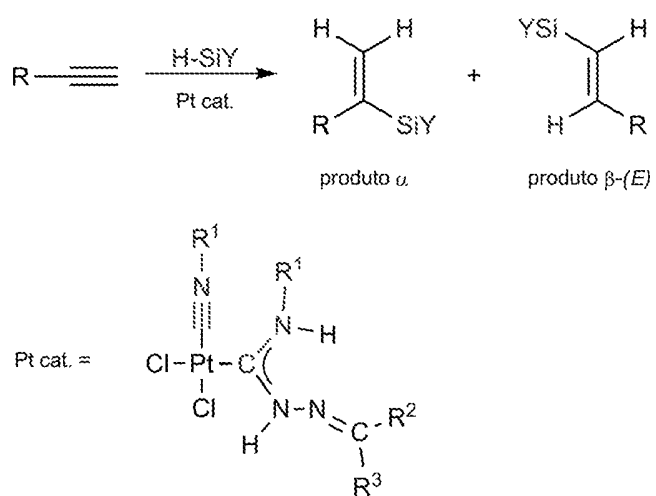


Figura 2

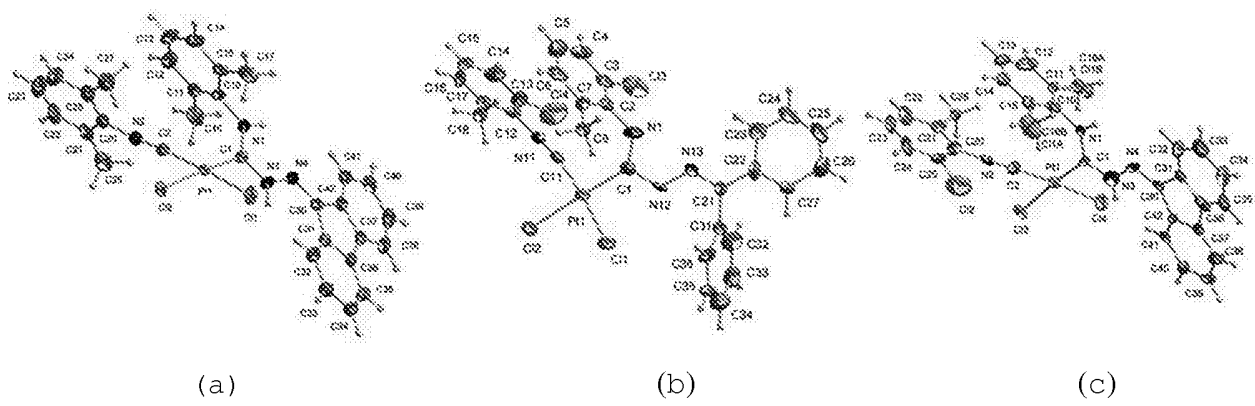


Figura 3

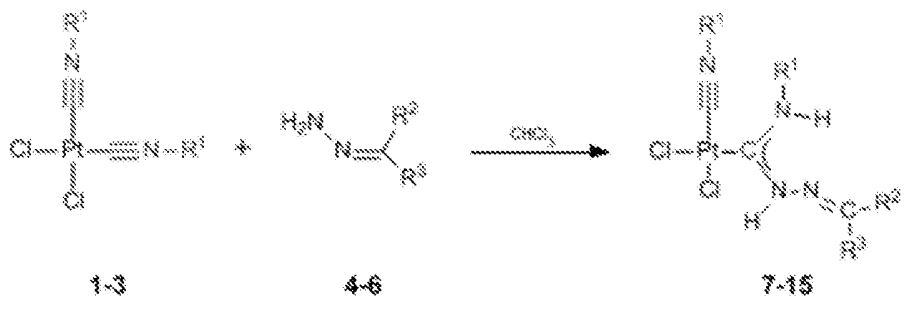


Figura 4

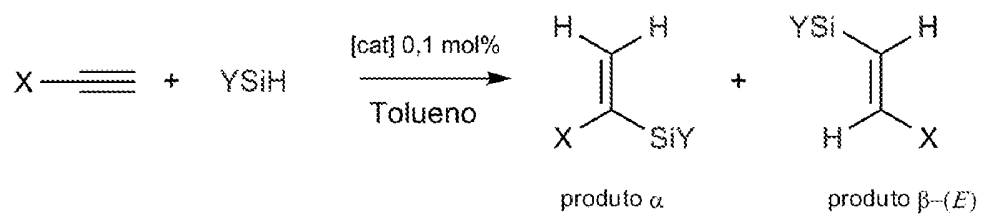


Figura 5