

Imp. Este exemplar corresponde à redação final de Tese
defendida por Sandra Terezinha de Farias Furtado
e Aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas 7 de dezembro de 1988

Jul 27

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

"Síntese e Estudos dos Efeitos Eletrônicos dos
Complexos Ferrotricarbonil e Ferrodicarboniltri-
fenilfosfito com Benzilidenoacetona para Substi-
tuída com $N(CH_3)_2$, Cl, Br, OCH_3 e NO_2 "

Sandra Terezinha de Farias Furtado *fl*

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi *fl*

Agosto 88

F984s

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

10197/BC

Banca Examinadora: Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi

Profª. Dra. Anita J. Marsaioli

Profª. Dra. Maria Vargas

Prof. Dr. Cláudio Airoidi

Prof. Dr. Antônio E. Mauro

Ao *Senhor*, meu *Deus*, que tem estado presente em todos os instantes de minha vida (mesmo quando me senti só), que me tem dado forças para continuar a caminhar, principalmente quando estas me faltam a ponto de quase desanimar, agradeço pela sua benignidade, misericórdia, ..., agradeço por tudo.

Dedico este trabalho ao meu marido, Tarcísio, e as minhas filhas, Cintia e Lillian, em cujos corações Deus, na sua imensa misericórdia, colocou a paciência, o amor, o carinho, E lhes foram dadas forças para me ajudarem a passar os duros momentos que este trabalho nos requereu.

Aos meus pais e irmãos, com carinho.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi, não só pela orientação dada a este trabalho mas principalmente pelo apoio e incentivo dados nos momentos necessários e pela paciência que teve nos momentos em que falhei.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho e à Comissão de Pós Graduação - CPG - deste Instituto.

Ao Prof. Dr. Edison Stein pelo constante auxílio no início deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Anita J. Marsaioli e Fred Fujiwara pela orientação na análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13.

Ao Carlos Kaiser pela obtenção dos espectros de RMN¹³C e ¹H e a Paula Pilli pela obtenção dos espectros de RMN¹H.

Ao Centro de Pesquisa da Rhodia, Campinas, pelas análises elementares.

Ao Departamento de Estatística do Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Sr. Paulo Rehder, pelas análises estatísticas.

Ao Edson, Neusa, Claudete e Dna. Nena pelo auxílio durante o trabalho experimental.

A Eliane pelo trabalho dos desenhos.

As técnicas de Apoio Administrativo da CPG do Instituto de Química, Eliene, Eliete e Roseli.

Ao Laurindo pelo trabalho de xerox e encadernação.

A Fátima (Fatiminha), Vânia Lambert, Vânia Nogueira, Armando, Maria Aparecida (Hyu-Hyu), Humberto, Ziza, Delma, Lolly e Nádia pela convivência, apoio e compreensão durante todos estes anos.

Ao Prof. Dr. Carlos A. Caetano e Dna. Mafalda pelo apoio e incentivo.

Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pela atenção dispensada.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	Página
ABREVIACÕES	I
RESUMO	III
ABSTRACT	V
OBJETIVO	VII
 INTRODUÇÃO	 1
1- Compostos de Metais Zerovalente	2
1.1- As propriedades doadoras- σ dos ligantes	4
1.2- As propriedades aceitadoras- π dos ligantes	5
1.3- Espectroscopia infravermelho (i.v.)	6
1.3.1- A ligação metal-fósforo	7
1.3.2- A ligação metal-hidrocarboneto insaturado	8
1.4- Espectroscopia ressonância magnética nuclear (RMN)	10
1.4.1- Deslocamentos Químicos	10
1.4.2- Constantes de Acoplamento	12
2- Dienos e Heterodienos	13
2.1- Complexos ferro-carbono π -ligado	13
2.2- Complexos ferro-dieno conjugados	16
2.3- Complexos heterodienos	19
2.3.1- Complexos benzilidenoacetona (BDA) com Ferro(0)	21
3- O ligante Benzilidenoacetona	28
4- Análise de Correlação	31

PARTE EXPERIMENTAL

1- Métodos Gerais	38
2- Síntese dos Ligantes ρ -RBenzilidenoacetona	39
2.1- Ligante ρ -metoxibenzilidenoacetona (L_{CH_3O})	41
2.2- Ligante ρ -clorobenzilidenoacetona (L_{Cl})	42
2.3- Ligante ρ -bromobenzilidenoacetona (L_{Br})	43
2.4- Ligante ρ -nitrobenzilidenoacetona (L_{NO_2})	45
2.4.1- Síntese do ρ -nitrobenzaldeído (ρ -NO ₂)	45
2.4.2- Síntese do ligante propriamente dita	45
2.5- Ligante ρ -dimetilaminobenzilidenoacetona ($L_{N(CH_3)_2}$)	46
3- Síntese dos complexos (ρ -RBenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)	48
3.1- Complexo (ρ -metoxibenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) (complexo- L_{CH_3O})	48
3.2- Complexo (ρ -clorobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) (complexo- L_{Cl})	49
3.3- Complexo (ρ -bromobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) (complexo- L_{Br})	50
3.4- Complexo (ρ -nitrobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) (complexo- L_{NO_2})	51
3.5- Complexo (ρ -dimetilaminobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) - (complexo- $L_{N(CH_3)_2}$)	52
4- Síntese dos complexos (ρ -RBenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)	54
4.1- Complexo (ρ -clorobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) - (complexo- L_{Cl} -P(OPh) ₃)	54

4.2- Complexo (p-metoxibenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfos- fitoferro(O) - (complexo- $L_{CH_3O}-P(OPh)_3$)	55
4.3- Complexo (p-bromobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfos- fitoferro(O) - (complexo- $L_{Br}-P(OPh)_3$)	57
4.4- Complexo (p-dimetilaminobenzilidenoacetona)dicarboniltri- fenilfosfitoferro(O) - (complexo- $L_{N(CH_3)_2}-P(OPh)_3$)	58
4.5- Complexo (p-nitrobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfos- fitoferro(O) - (complexo- $L_{NO_2}-P(OPh)_3$)	59
5- Das Análises de Correlação	59
 <i>DISCUSSÃO E CONCLUSÃO</i>	 66
 <i>BIBLIOGRAFIA</i>	 87
 <i>ESPECTROS</i>	 96

ÍNDICE DE GRÁFICOS E TABELAS

	Página
Tabela 1- Constantes de substituintes de Hammett	61
Tabela 2- Deslocamentos químicos induzidos pelos substituintes (DIS) dos compostos (benzilidenoacetona)dicarbonil-trifenilfosfitoferro(0), (benzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) e benzilidenoacetona (ppm).	62
Tabela 3- Parâmetros das correlações entre os DIS dos deslocamentos químicos de prótons e carbono dos ligantes benzilidenoacetona para substituídas e as constantes de substituintes (ppm).	63
Tabela 4- Parâmetros das correlações entre os DIS dos deslocamentos químicos e complexos de prótons dos complexos (benzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) para substituídas e as constantes de substituintes (ppm).	64
Tabela 5- Parâmetros das correlações entre os DIS dos deslocamentos químicos e complexos de carbonos dos complexos (benzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) para substituídas e as constantes de substituintes (ppm).	65
Gráfico 1- DIS dos δC_3 em função de σ_p para benzilidenoacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl , Br , NO_2 , H	72
Gráfico 2- DIS dos δC_3 em função de σ_p^+ para benzilidenoacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl , Br , NO_2 , H	73

- Gráfico 3- DIS dos δH_3 em função de σ_p para benzilideno-
acetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br,
 NO_2 , H 75
- Gráfico 4- DIS dos δH_3 em função de σ_p^+ para benzilideno-
acetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br,
 NO_2 , H 76
- Gráfico 5- DIS dos ΔH_3 em função de σ_p^+ para (benzilideno-
acetona)tricarbonilferro(0) para-substituída com
 $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, NO_2 , H 81
- Gráfico 6- DIS dos ΔC_3 em função de σ_p para (benzilideno-
acetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) para-subst-
ituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, H 84
- Gráfico 7- DIS dos ΔC_3 em função de σ_p^+ para (benzilideno-
acetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) para-subst-
ituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, H 85

ABREVIACÕES

BDA - benzilidenoacetona

p-BDA - benzilidenoacetona para substituído

LCH_3O^- - p-metoxibenzilidenoacetona

LC_1 - p-clorobenzilidenoacetona

LNO_2 - p-nitrobenzilidenoacetona

p- NO_2 - p-nitrobenzaldeído

LBr - p-bromobenzilidenoacetona

$\text{LN}(\text{CH}_3)_2$ - p-dimetilaminobenzilidenoacetona

complexo- LCH_3O^- - complexo (p-metoxibenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

complexo- LC_1 - complexo (p-clorobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

complexo- LNO_2 - complexo (p-nitrobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

complexo- LBr - complexo (p-bromobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

complexo- $\text{LN}(\text{CH}_3)_2$ - complexo (p-dimetilaminobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

complexo- $\text{LC}_1\text{-P}(\text{OPh})_3$ - complexo (p-clorobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)

complexo- $\text{LCH}_3\text{O}^-\text{P}(\text{OPh})_3$ - complexo (p-metoxibenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)

complexo- $\text{LBr}\text{-P}(\text{OPh})_3$ - complexo (p-bromobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)

complexo- $\text{L-N(CH}_3)_2\text{-P(OPh)}_3$ - complexo (β -dimetilaminobenzilideno)acetona
dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)

complexo- $\text{L-NO}_2\text{-P(OPh)}_3$ - complexo (β -nitrobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0)

DIS - deslocamento induzido pelo substituinte

H - Hammett

BO - Brown e Okamoto

YTS - Yukawa, Tsuno e Sawada

SL - Swain e Lupton

EBT - Ehrenson, Browlee e Taft

i.v. - infravermelho

P.F. - ponto de fusão

RMN - ressonância magnética nuclear

s - singleto

d - dubleto

t - tripleto

RESUMO

"Síntese e Estudos dos Efeitos Eletrônicos dos Complexos Ferrottricarbonil e Ferrodicarboniltrifenilfosfito com Benzilidenoacetona para Substituída com $N(CH_3)_2$, Cl, Br, OCH_3 e NO_2 ".

autor: Sandra Terezinha de Farias Furtado

orientador: Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi

Instituto de Química - UNICAMP

Agosto 1988

Os ligantes benzilidenoacetona (BDA) para substituídos ($R = NO_2$, Cl, Br, OCH_3 , $N(CH_3)_2$) são sintetizados pela condensação aldólica dos correspondentes derivados de benzaldeído com acetona em meio básico. Estes ligantes são caracterizados por i.v., RMN de ^{13}C e 1H . Os ligantes *p*-BDA formam complexos com ferrottricarbonil pela reação térmica, em THF ou benzeno, entre os ligantes e $Fe_2(CO)_9$. Os complexos *p*-BDAFe(CO)₃ são caracterizados por i.v., RMN de 1H e análise elementar. Esses complexos, reagem com trifenilfosfito em benzeno sob refluxo, produzindo os complexos *p*-BDAFe(CO)₂P(OPh)₃ que são caracterizados por i.v., RMN de ^{13}C e ^{31}P e análise elementar. Os ligantes livres, complexos tricarbonil e dicarboniltrifenilfosfito são purificados em coluna de sílica gel e placa preparativa usando como eluente benzeno ou *n*-hexano/acetato de etila com polaridade que varia com o substituinte. Tanto os complexos tricarbonil quanto os dicarboniltrifenilfosfito são inéditos. Os efeitos eletrônicos dos substituintes na ligação Fe-dieno são estudados através de análises de cor-

relações usando as constantes de Hammett dos substituintes e os valores observados dos deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C nas equações de Hammett, Brown e Okamoto e Yukawa, Tsuno e Sawada. O efeito dos substituintes também é observado utilizando o deslocamento complexo relativo $\Delta C_4/\Delta C_3$. Chega-se a conclusão de que o ligante *p*-BDA é melhor complexado com substituintes cujo efeito é de doar eletrons. Os substituintes atuam por efeito de ressonância e indutivo livremente por toda a molécula de BDA livre, sendo que o efeito de ressonância parece ser o predominante. Na complexação com $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ o efeito de ressonância no fragmento $\text{O}-\text{C}_2=\text{C}_3-\text{C}_4$ é interrompido, prevalecendo o efeito indutivo, que é uma somatória da influência dos substituintes e dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$.

ABSTRACT

The benzylideneacetone ligands (BDA) substituted in the para-position ($R = NO_2, Cl, Br, OCH_3, N(CH_3)_2$) are prepared by aldol condensation of the corresponding benzaldehyde derivatives with acetone under basic conditions. These ligands are characterized by i.r. and ^{13}C and 1H NMR. The iron tricarbonyl complexes of the *p*-BDA ligands are prepared by thermal reaction of the ligands with $Fe_2(CO)_9$ in THF or benzene. The complexes *p*-BDAFe(CO)₃ are characterized by i.r., 1H NMR and elemental analysis. These complexes react with triphenylphosphite in refluxing benzene producing the complexes *p*-BDAFe(CO)₂P(OPh)₃, which are characterized by i.r., ^{13}C and ^{31}P NMR and elemental analysis. The free ligands, the tricarbonyl complexes and the dicarbonyltriphenylphosphite complexes are purified by chromatography in silica gel column and preparative plates with benzene or *n*-hexane/ethyl acetate as eluents. The tricarbonyl and the dicarbonyltriphenylphosphite complexes are original ones. The electronic effects of the substituents in the Fe-diene bonds are studied by linear correlation analyses using the Hammett constant of the substituents and the observed values of the 1H and ^{13}C NMR chemical shifts. The Hammett, Brown and Okamoto and Yukawa, Tsuno and Sawada equations were used. The free ligands are studied by the same method. The substituents effects are also studied using the relative complex shift $\Delta C_4/\Delta C_3$. The results show that the complexation is more effective when the *p*-substituent is an electron releaser. Resonance and inductive effects are operative in the free ligands, the resonance ef-

fect being the predominant one. After complexation with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ or $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ the inductive effect becomes predominant. This inductive effect is a combination of the influences of the substituents in the organic molecule and the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ moieties.

OBJETIVO

Para verificar a influência dos substituintes $N(CH_3)_2$, CH_3O , Cl , Br e NO_2 na ligação ferro-dieno, foram sintetizados os complexos benzilidenoacetona-tricarbonilferro(0) e benzilidenoacetona-dicarbonil-trifenilfosfito-ferro(0) para substituídos com os substituintes acima citados. A influência destes substituintes foi observada através dos deslocamentos químicos nos espectros RMN ^{31}P , 1H , ^{13}C e espectro i.v.. Também foram feitos estudos fazendo-se correlações entre os deslocamentos químicos e deslocamentos complexos e as constantes de substituintes de Hammett através das equações de Hammett, Brown e Okamoto e Yukawa, Tsuno e Sawada.

I N T R O D U C Ç Ã O

1. Compostos de metais zerovalentes

Em 1890, Langer isolou o Ni(CO)_4 , considerado o primeiro composto de coordenação de um metal em baixo estado de oxidação [1]. Mond [2] e Berthelot [3], independentemente, isolaram em 1891 o Fe(CO)_5 . Até então, a estrutura destes derivados era desconhecida; até mesmo no início do século XX, a teoria de Werner não havia sido estendida aos carbonilos metálicos [4]. Antes de 1942, a idéia de número de oxidação zero não era muito considerada, impedindo que estes compostos fossem considerados como derivados de metais zerovalente. A idéia de estado de oxidação zero só foi considerada em 1942 [5], com a descoberta dos compostos $\text{K}_4[\text{Ni(CN)}_4]$ [6] e $\text{K}_4[\text{Pd(CN)}_4]$ [7].

"Metal zerovalente" ou "metal no estado de oxidação zero" significa que de algum modo a carga que fica no metal na formação do complexo com o ligante é aproximadamente zero. Isto é possível considerando-se a ressonância entre ligações simples e duplas segundo a teoria da ligação de valência [4]. Segundo a teoria do orbital molecular, ligações com pequena (ou nenhuma) transferência de carga negativa (pequena ou nenhuma) do átomo doador do ligante para o metal, dá-se devido à retrodoação π do metal para um orbital vazio, adequado, do ligante, e doação σ do ligante para o metal, com uma ordem de ligação maior que um. Isto está esquematizado na Figura 1 [4].

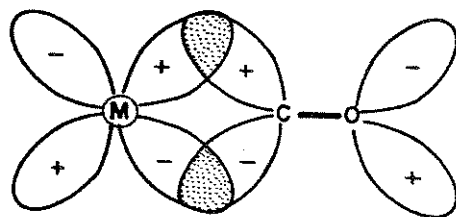


Figura 1: retrodoação π formada entre um orbital $d\pi$ ocupado do metal para o orbital antiligante π^* do CO [4].

Quando se define número de oxidação zero de um metal num composto, não implica que a densidade eletrônica no metal é a mesma que no metal em seu estado fundamental, mas é apenas uma aplicação formal da regra que define número de oxidação como a carga que fica no átomo central dum composto de coordenação quando se remove os ligantes nas suas configurações eletrônicas de camada cheia, isto é, CO, CN^- , I^- , NH_3 , H_2O , OH^- , NH_2^- , etc. [4].

A ligação em compostos zerovalente é, o mais possível, do tipo covalente, uma vez que na ausência de uma carga no metal não há atração eletrostática considerável [4].

Para se discutir a "estabilidade" de um composto zerovalente, assumindo-se que um composto é "estável" quando seu tempo de vida é longo o suficiente para que ele seja isolado e caracterizado, deve-se observar os fatores que afetam a força das ligações σ e π entre o metal e o ligante. Elas não são independentes: a ligação σ é

reforçada pela remoção da carga no metal através da ligação π ; uma ligação σ mais forte implica numa ligação π metal-ligante mais forte. Isto é chamado de interação "sinérgica" entre os dois tipos de ligação [8].

1.1 As propriedades doadoras- σ dos ligantes

As propriedades doadoras σ dos ligantes aniônicos seguem a eletronegatividade do átomo doador. Para moléculas, mede-se o potencial de ionização (P.I.), que pode ser visto como a tendência de uma molécula em doar eletrons quando influenciada pelos efeitos indutivos e de ressonância, mas não influenciada pelos efeitos estéricos e solvente [4]. O P.I. também pode também ser tomado como uma medida da força "absoluta" da base de Lewis.

Uma capacidade doadora σ pobre está associada a grandes P.I.. Em ligantes tais como fosfinas substituídas PR_3 , os P.I. refletem a influência dos grupos R na energia do par de eletrons isolado do átomo de fósforo. Os P.I. destes ligantes, são, em grande parte, determinados pelos efeitos parcialmente mesoméricos, os quais são medidos pela somatória das constantes eletrofílicas dos substituintes de Brown, com R na posição para ($\Sigma\rho^+$ de Brown) [9a,b]

Mede-se também a capacidade de ligação de pares eletrônicos de átomos doadores a um próton; o pK_a de um grande número de fosfinas, determinados por titulação potenciométrica em nitrometano [10], correlaciona-se linearmente com a soma das constantes polares de Taft ($\Sigma\sigma^*$) [11] dos grupos R ligados ao fósforo, que é uma medida do poder indutivo dos substituintes R. Os P.I. de fosfinas alifáticas também apresentam boas correlações com seus valores $\Sigma\sigma^*$ [9b].

Observando-se os valores de P.I. para os diferentes tipos de ligantes [4] N_2 (1505,40 KJ/mol), CO (1360,65 KJ/mol), $\text{CH}=\text{CH}$ (1101,07 KJ/mol), NO (907,10 KJ/mol), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (754,63 KJ/mol) [4] vê-se que, em geral, os ligantes aptos para estabilizar os complexos de baixo estado de oxidação, tem uma capacidade doadora σ pobre. Por exemplo, o monóxido de carbono CO, uma base pouco eficaz, como indicado pelo seu momento dipolar, tamanho do orbital que contém o par isolado e P.I. muito alto, é um dos ligantes que mais estabiliza os complexos de metais de baixo estado de oxidação. O PF_3 que tem P.I. de 1254,5 KJ/mol (próximo ao CO), troca facilmente monóxido de carbono em complexos de baixo estado de oxidação.

1.2 As propriedades aceitadoras- π dos ligantes

A habilidade acceptora π dos ligantes pode ser definida como acidez (ou acidez) π [4]. A representação diagramática dos orbitais que podem estar envolvidos na retrodoação $\pi \text{ Md}\pi \rightarrow \text{L}\pi$, assumindo que os orbitais do metal são orbitais d puro, está representada na Figura 2 [4].

Para se explicar nos complexos em baixo estado de oxidação a sua estabilidade e também o mecanismo pelo qual a carga negativa acumulada no metal pela ligação σ é dissipada e como, apesar da baixa basicidade dos ligantes, ligações fortes poderiam ser formadas nestes compostos, foi introduzida a idéia de retrodoação π [4]. As evidências, embora indiretas para a retrodoação π são: (a) nos compostos zerovalentes, as distâncias interatômicas entre o metal e o ligante são mais curtas que o esperado para uma simples ligação; a geometria do

ligante coordenado pode variar de acordo com a quantidade de retrodoação π [12]; (b) assim como para ligações aproximadamente apolares do tipo sinérgico, os momentos de ligação são muito baixos [13]; (c) metais zerovalentes apresentam baixa configuração spin desde d^6 até d^{10} e podem oferecer três orbitais d ocupados para retrodoação. O espectro i.v. destes compostos também pode dar informações a respeito da intensidade da retrodoação π metal-ligante.

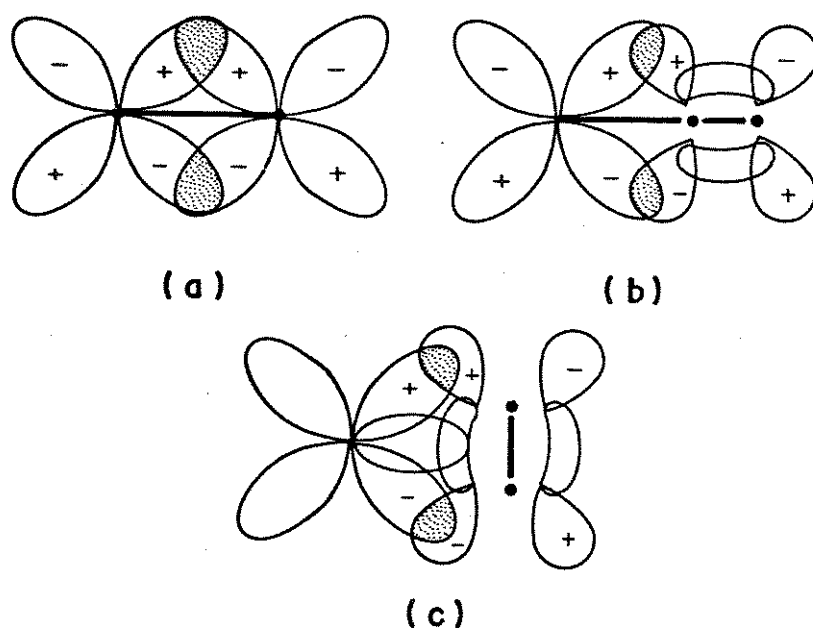


Figura 2: (a) recobrimento $d\pi-d\pi$; (b) recobrimento $d\pi-\pi^*\pi$; (c) recobrimento $d\pi-\pi^*\pi$ [4].

1.3. Espectroscopia Infravermelho (i.v.)

Quanto mais forte a retrodoação π do metal para os orbitais antiligantes de ligantes tais como N_2 , NO , CN^- , O_2 , alcenos, alcinos, etc., menor a ordem de ligação $N-N$, $C-O$, $N-O$, $C-N$, $O-O$ ou $C-C$ [4].

Comparando-se os ligantes coordenados ao metal com os ligantes livres, experimentalmente, encontra-se ligações maiores e frequências de estiramento menores nos ligantes coordenados. Porém, para ligantes tais como alcenos e alcinos, um aumento no comprimento da ligação C-C não prova uma retrodoação, porque uma forte doação do ligante para o metal dá resultado semelhante. Em casos onde ocorre adsorção de CO, somente a ligação σ com o ligante monóxido de carbono, aumenta ligeiramente as frequências de estiramento C-O (ν_{CO}) [14]. Porém também ocorre um abaixamento ν_{CO} quando se tem a adsorção de CO em metais de transição d; considera-se então que há uma eficiente interação da ligação π com os orbitais d do metal [4].

As bandas de absorção metal-ligante são difíceis de serem atribuídas no i.v. e isto dificulta qualquer relação entre a diminuição da frequência de estiramento dos ligantes, com a "energia" da ligação e as frequências de força das ligações metal-ligante. As fosfinas, com exceção das fluorofosfinas, não contém qualquer vibração que possam estar relacionadas com a quantidade de retrodoação π no i.v. [4].

1.3.1. A ligação metal-fósforo

Para compostos zerovalente o intervalo de frequências $\nu(P-M)$ se restringe a cerca de $300-150\text{ cm}^{-1}$ [4]. Porém a existência da retrodoação π metal-fosfina pode ser concluída de um modo indireto, pela substituição da fosfina num complexo metal-carbonilo e observando-se estes efeitos nas frequências $\nu_{C=O}$.

Kettle, através do gráfico das integrais de recobrimento para as ligações σ e π em $C=O$ contra a distância internuclear $C-O$, mostrou que a interação σ é relativamente insensível à vibração [81a]; portanto, as mudanças no espectro i.v. do CO seriam atribuídas principalmente aos efeitos dentro do sistema de eletrons π . Os cálculos semiempíricos de OM na série $[V(CO)_6]^-$, $Cr(CO)_6$ e $[Mn(CO)_6]^+$ [81b], que mostram que a ligação $\sigma(CO)$ é aproximadamente constante na série e que a densidade de carga nos ligantes muda somente nos orbitais π , comprovam este fato.

Porém, Bigorgne [15] trabalhando com os compostos $Ni(CO)_4-n(PR_3)_n$ ($R = Me, Et, Ph, CF_3, Ph-C\equiv C-C(CH_3OHCH_3), (C\equiv C-Ph)_3$), fez a correlação linear entre $\nu_{C=O}$ e as constantes polares de Taft dos substituintes R , concluiu que a ligação $d\pi-L\pi$ ou não é importante ou tem um valor negligenciável, independente da natureza de R . Ele também concluiu através do estudo da competição de ligantes em uma série de complexos metálicos, que ligantes coordenados não podem ser caracterizados por capacidades doadoras-aceptoras definitivas, porque estas capacidades são também dependentes da densidade eletrônica total do complexo [16].

1.3.2. A ligação metal-hidrocarboneto insaturado

Dewar [17] e Chatt e Duncanson [18] foram os primeiros a dar uma explicação para a estabilidade dos complexos prata(I)-alceno e platina(II)-alceno, um pouco difícil de ser entendida em termos de ligação σ pura. Eles explicaram esta estabilidade em termos de uma retrodoação π adicional do metal para o orbital π^* antiligante da ole-

fina. Eles chegaram a esta explicação porque observaram uma diminuição das absorções $\nu_{C=C}$ em complexos de platina e paládio(II) de cerca de 150-160 cm^{-1} [18].

Observou-se através do i.v. que substituintes retiradores de elétrons no alceno tais como $C=O$ ou $C\equiv N$, não estão diretamente envolvidos na coordenação π . A diminuição das frequências $\nu(C=O)$ e $\nu(C\equiv N)$ foi atribuída a alta perturbação da dupla ligação do alceno coordenado e relacionada com a densidade eletrônica real no metal [19].

Nos complexos butadieno [12], em termos da ligação de valência, postula-se a formação de ligação metal-ligante num complexo butadieno, como as da Figura 3.

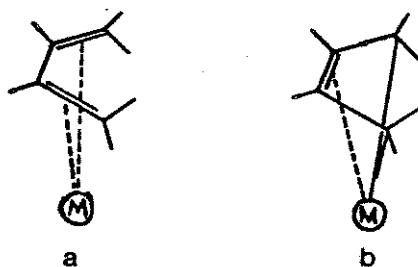


Figura 3: estruturas π -ligado (a) e σ - π ligado (b) num complexo butadieno [4]

Substituintes diferentes no ligante butadieno podem afetar a energia do orbital molecular que corresponde ao primeiro estado excitado do butadieno favorecendo a estrutura (b) com substituintes retira-

dores de eletrons, e a estrutura (a) com substituintes como alquilas. A quantidade de participação deste orbital molecular na ligação depende também da natureza dos outros ligantes ligados ao metal no complexo [12].

No espectro i.v. dos complexos $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{N}_4)$ não foi detectada nenhuma banda $\nu(\text{N}=\text{N})$ enquanto que $\nu(\text{CO})$ é semelhante ao complexo análogo ferro-butadieno [20]. É provável que a retrodoação π dos orbitais $d\pi$ do ferro para os orbitais π antiligantes do ligante tetrarazadieno seja importante, aliviando o excesso de carga negativa do metal.

1.4. Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

1.4.1. Deslocamentos Químicos

Tem-se usado RMN^1H como uma medida indireta da retrodoação π do metal para os ligantes como alcenos [19] e quinonas [21] em compostos tais como $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{alceno}$, quinona).

Espectroscopia RMN^{19}F também tem sido usada, observando-se um desprotegimento dos núcleos ^{19}F em complexos metal-fluoroolefinas com relação aos ligantes livres [22].

Assim como ^{19}F e ^1H , RMN^{31}P tem sido bastante importante no estudo de compostos de coordenação e compostos organometálicos - com ligantes de fósforo trivalente [4].

O deslocamento químico de fósforo (δ_p) em compostos de fósforo trivalente onde o fósforo é ligado a um átomo eletronegativo tal como O, N, S ou halogênio, situa-se entre -95 e -250 ppm (H_3PO_4 85%

aquoso como referência) [23] (δ_p em ppm para $P(OC_6H_5)_3 = -126,8$) [4]. Não se observou nenhuma correlação quantitativa conveniente entre δ_p e a natureza dos átomos ou grupos ligados ao fósforo [4], embora para uma série de fluorofosfinas PF_2X , δ_p aumenta (para campo maior) com aumento da eletronegatividade do átomo X ligado diretamente ao átomo de fósforo, sendo que este comportamento não está relacionado a qualquer hipótese simples [24,25]. Variações irregulares foram observadas quando se tentou uma correlação usando os parâmetros σ^* de Taft para X, mesmo em compostos bastante relacionados [26].

Uma ligação σ pura do fósforo para o metal diminuiria a proteção dos núcleos de fósforo devido a diminuição da densidade eletrônica no átomo. O efeito da ligação $d\pi-d\pi$ do metal para o fósforo no δ_p é considerado a partir de dois pontos de vista opostos. Meriwether e Leto [27] afirmaram que uma ligação π aumenta a proteção do fósforo devido a um movimento de elétrons do metal para o fósforo. Reddy e Schmutzler [25] afirmaram que este tipo de ligação fornece uma contribuição negativa para δ_p , sinergicamente reforçada pela ligação σ , devido a um aumento no termo paramagnético. A anisotropia do átomo metálico e a polarização dos pares eletrônicos isolados tem menor importância sobre o δ_p [25].

Aumentando-se o número de coordenação do fósforo (fluorofosfinas ou fosfinas com substituintes orgânicos) normalmente ocorre um aumento no δ_p [25,26].

Não é muito fácil separar claramente o efeito de uma ligação $d\pi-d\pi$ metal-fósforo e outros fatores que possam influenciar δ_p . Ligantes que são fracos doadores σ e fortes aceptores π (PCl_3 , $P(OC_2H_5)_3$) causam uma pequena variação no δ_p com aumento da substituição.

Com ligantes que são melhores doadores σ e aceptores π mais fracos como PPh_3 e PEt_3 , observa-se efeitos mais fortes, indicando provavelmente que a ligação σ é mais importante que a ligação π na interação eletrônica metal-fósforo [4].

Em complexos com metais com configuração d^{10} (Ni^0 , Cu^1 , Ag^1 , Hg^2) tendo como ligantes fosfitos, os δ_p apresentam uma correlação qualitativa com o metal [28], tendo o δ_p um aumento progressivo do estado +1 para +2. É provável que houve uma diminuição dos efeitos indutivos do oxigênio, causando estas proteções, em consequência de uma doação σ pura para o metal no estado de oxidação alto.

1.4.2. Constantes de Acoplamento

Quando se considera núcleos envolvidos diretamente na ligação metal-ligante, tais como ^{31}P , ^{13}C , ^{183}W ou ^{195}Pt , as constantes de acoplamento podem dar informação direta acerca da interação σ entre o metal e o ligante. Uma vez que somente as funções de onda tem um valor finito nos núcleos, pode-se considerar que as constantes de acoplamento, são uma função da participação do orbital s na ligação; um acoplamento entre dois átomos envolvidos numa ligação, pode ser transmitido somente através da interação eletrônica σ , onde participam os orbitais s [4].

No composto $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PEt}_n\text{Ph}_{3-n})$ ($n=1-3$), as constantes de acoplamento $J_{^{57}\text{Fe}-^{31}\text{P}}$ aumentam de 25,9 Hz ($n=3$) para 27,4 Hz ($n=1$), estando de acordo com os dados publicados para derivados análogos de tungstênio [29] (ferro contém 2,19% de ^{57}Fe com $I=1/2$).

2. DIENOS E HETERODIENOS

2.1 Complexos ferro-carbono π -ligados

Três observações principais devem ser feitas em relação a teoria de ligação de alcenos e alcinos com metais de transição. Na primeira delas, que o sistema de eletrons π do alceno está ligado vertical (a) ou horizontal (b) ao plano de coordenação do metal de transição (Figura 4).

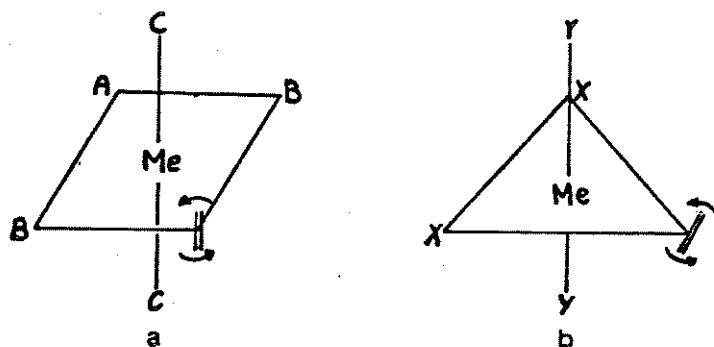


Figura 4: posição da ligação do sistema de eletrons π do alceno em relação ao metal de transição [30].

Somente a forma (b) (e ligeiros desvios desta forma) da Figura 4 é formada pelo ferro(0).

O ataque equatorial da olefina na forma (b) da Figura 4, em complexos ferro(0) bipirâmide trigonal proporciona uma ligação π melhor que num ataque apical, devido a simetria dos orbitais d no plano equatorial [30].

Numa segunda observação, vê-se que sob coordenação, a distância de ligação olefínica aumenta de 0,03 a 0,07 Å em relação a olefina livre, cujo valor é de 1,337 Å [30].

Quando 1,3-dienos são complexados, ocorre uma modificação da ligação alternada do ligante livre, e a extensão desta modificação depende do estado de oxidação do metal de transição e da natureza dos ligantes. A mudança no comprimento de ligação deve ser devido a reibridação dos átomos de carbono dos alcenos e alcinos complexados, sendo que esta reibridação é próxima da hibridação sp^3 nos alcenos complexados e próxima da sp^2 nos alcinos complexados [30].

A terceira observação que deve ser feita é em relação ao modelo de ligação σ - π de Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) para complexação olefínica, que é baseado no princípio da eletronegatividade e argumentos de simetria [30].

Neste modelo ocorre uma interpenetração do orbital π cheio (ψ_1) da olefina com um orbital híbrido vazio do metal de transição, formando uma ligação σ . A ligação π é formada pela interpenetração do orbital π^* vazio (ψ_2) da olefina de simetria apropriada, com um orbital d cheio do metal [30] (Figura 5). O modelo de ligação DCD é remanescente ao desenvolvido para a ligação de grupos carbonilos com metais de transição; há somente um orbital antiligante na dupla ligação olefínica disponível para ligação π , enquanto que no monóxido de carbono a retrodoação se dá através de dois orbitais antiligantes or-

togonais. Isto explica a grande quantidade de retrodoação em compostos carbonílos, onde as distâncias de ligação metal-carbono (carbonílo) são mais curtas.

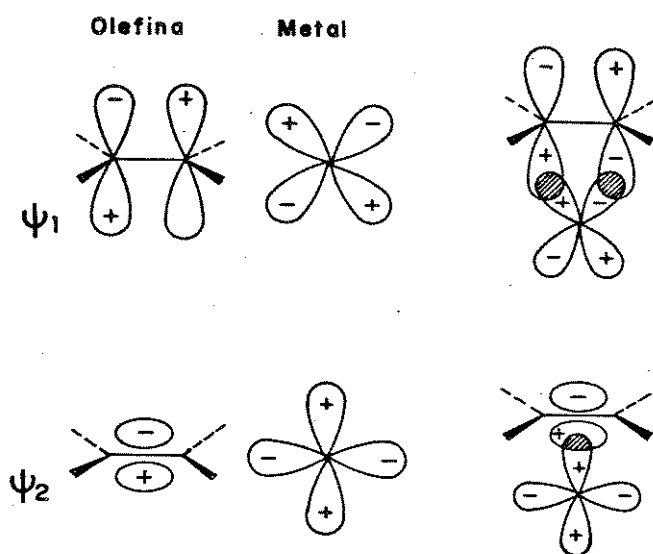


Figura 5: modelo Dewar-Chatt-Duncanson para complexação de olefinas com metais de transição [30].

Metal e olefina, segundo DCD, atuam simultaneamente como ácidos e bases de Lewis, sendo que estas propriedades doadoras e receptoras dependem dos ligantes, dos substituintes da olefina e do estado de oxidação do metal. Em complexos octaédricos e quadrado planar, os ligantes na posição trans tem efeitos eletrônicos pronunciados [30].

2.2. Complexos ferro-dieno conjugados

Ligantes cíclicos ou de cadeia aberta com fragmentos cis-1,3-dieno formam complexos π com metais de transição, e foram propostos dois arranjos de ligação (Figura 6). A doação π do ligante para o metal é indicada na forma A; as contribuições das ligações σ dos átomos terminais e π do carbono central é indicada na forma B, e indica, provavelmente, uma interação mais forte que em A [30].

Os orbitais π cheios do ligante e os orbitais híbridos vazios dos metal formam dois orbitais moleculares (Figura 6) e os dois orbitais π^* do ligante e orbitais d cheios do metal formam dois orbitais moleculares para retrodoação. As formas A e B podem ser combinadas, ocorrendo uma transição livre entre elas [31,32,33]. Quando os ligantes que são ligados ao metal permitem uma retrodoação maior para o dieno, a estabilidade dos complexos η^4 -1,3-dienos é aumentada, o que favorece a forma B. Ligantes ligados ao metal, que são aceptores pobres como η^5 -C₅H₅, favorecem a forma B, e os que são bons aceptores, como os carbonilos, favorecem a forma A [30]. Na ligação metal-dieno a doação de eletrons ocorre dos orbitais π (HOMO) do dieno para os orbitais híbridos sp vazios (LUMO) do metal e retrodoação dos orbitais d (HOMO) do metal para os orbitais π^* (LUMO) do dieno [17,18,30,32,34,62].

O $\langle \eta^4$ -butadieno)tricarbonilferro foi estudado por difração de eletrons em fase gasosa [35] e difração de raio-X de monocristal [36a,b], observando-se que a geometria de coordenação é pirâmide quadrada, com o plano basal definido pelos dois átomos de carbono carbo-

nílicos e pelo ponto médio das duplas ligações do dieno. Ele foi sintetizado em 1930 por Reihlen e colaboradores [37]. A 0 °C o complexo (butadieno) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ apresenta apenas um pico de ressonância para os carbonilos em 213,2 ppm. Abaixando-se a temperatura para -80 °C,

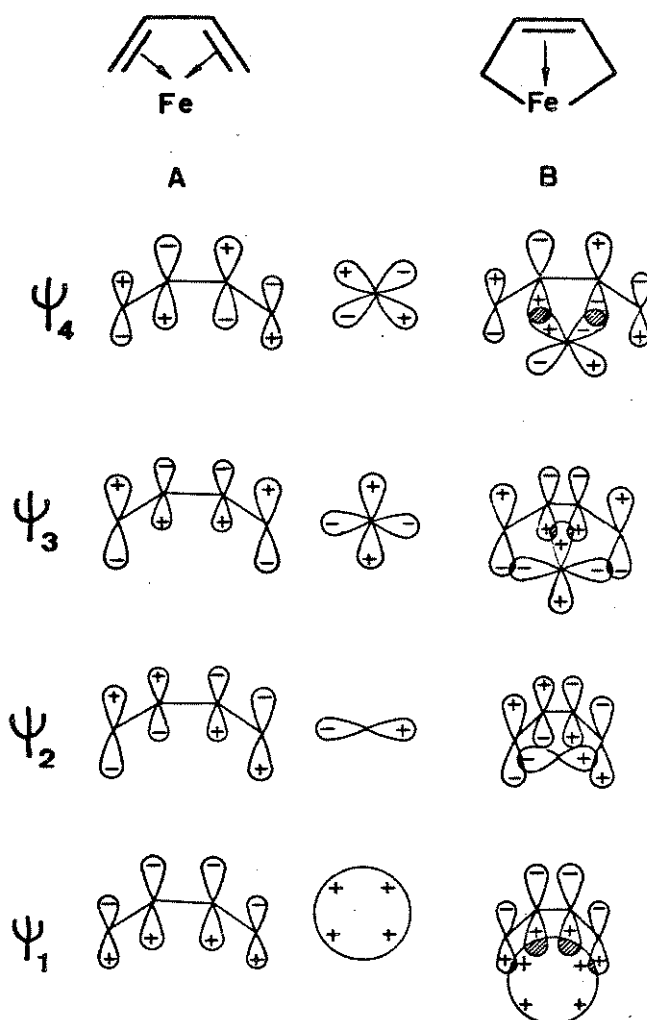


Figura 6: Ligação em sistemas metal-doadores de 4 elétrons [30].

este pico se divide em dois picos de ressonância de intensidades relativas 1:2 atribuídos para o carbonilo apical em 217,4 ppm e 211,3 ppm para os carbonilos basais [38].

Nos complexos 1,3-dieno-tricarbonilferro todos os quatro átomos de carbono do 1,3-dieno estão coordenados à unidade tricarbonilferro [39]. Várias reações químicas podem ser feitas nestes sistemas sem ruptura da ligação dieno-tricarbonilferro, devido a sua estabilidade [39].

Os complexos tricarbonilferro de 1-fenil-1,3-butadienos para substituídos foram estudados e fez-se a correlação linear das frequências de estiramento $C\equiv O$ no espectro i.v. contra as constantes de substituintes para σ_p de Hammett [40].

Sintetizou-se dois derivados de ácidos carbonílicos a partir do ciclobutadienotricarbonilferro e foram medidos os valores de pK_a ; este complexo apresenta um fraco efeito retirador de eletrons por indução e um efeito doador de eletrons por ressonância [41].

Estudando-se a reatividade e as propriedades físicoquímicas dos ligantes arênico [42] e ciclopentadienílico [43] em complexos carbonilo metálico, encontrou-se que há uma transferência de carga positiva do metal para o ligante. O mesmo foi observado quando se mediu os momentos de dipolo de complexos carbonílicos dienoferro [44], onde o dieno é o polo positivo do dipolo.

Deve-se considerar o fragmento $Fe(CO)_3$ como um doador de eletrons em relação ao dieno coordenado [45] devido os seguintes experimentos: o anel fenil na posição para de 1-fenilbutadienoferrotricarbonil pode ser facilmente acilado [40,46]; a acidez do ácido sórbico diminui em relação ao ácido livre [46] e medidas da basicidade de com-

postos de anilina contendo substituintes para-1-butadienotricarbonilferro [47].

Nos complexos butadienotricarbonilferro, análise de Raio-X [36b] e estudos RMN [48,49], indicaram que os carbonos internos no sistema butadieno tem hibridação sp^2 (ângulo $C_1-C_2-C_3$ é igual a 118° e os deslocamentos químicos dos respectivos prótons estão na região olefínica).

Conhece-se complexos 1,3-dienotricarbonilferro de 1,3-dienos acíclicos, ciclopentadienos, ciclopentadienonas, 1,3-ciclohexadienos, ciclohexadienonas, cicloheptadienos, vinilcetenos, fosfolenos, dióxidos tiofeno, silaheptadienos, vinilcetenos, fosfolenos, dióxidos tiofenos, silaciclopentadienos e perfluoro-ciclohexa-1,3-dieno [39].

2.3. Complexos Heterodienos

Compostos heterodienos, considerados como derivados da unidade básica de butadieno, trocando-se um ou mais átomos de carbono pelo oxigênio ou nitrogênio, formam complexos com metais de transição [50].

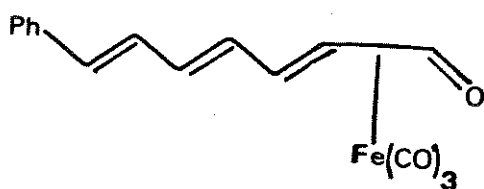
Foi observado por raio-X que o ligante em (cinamaldeídoanilina)ferrotricarbonil está ligado de maneira análoga aos complexos π -(1,3-dienos), e que o par isolado no nitrogênio não contribui para a ligação de modo significativa [51].

Dados espectrais confirmam a participação tanto da ligação $-C=C-$ quanto $-C=N-$ na coordenação das duplas ligações acumuladas com ferrocarbonilos em complexos ceteniminahexacarbonildiferro. Preparou-se também (cinamaldeideanil)tricarbonilferro(1), (crotonaldeído-n-butilimina)tricarbonilferro (2), (cinamaldeideanil)trifenilfosfinadicar-

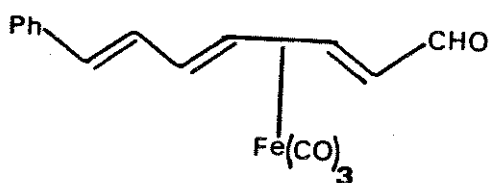
bonilferro (3), (diacetilnil)tricarbonilferro (4) e (diacetil-n-butilimina)tricarbonilferro (5). Concluiu-se, através do espectro RMN, que a coordenação dos ligantes enimina em 1, 2 e 3 devem ser do tipo π -1,3-dieno, análogo ao butadienotricarbonilferro, e que as α -diiminas (4 e 5) coordena-se através do par isolado do nitrogênio, formando um anel quelato semelhante aos complexos quelatos α -diiminaFe(II) [52].

O complexo $(\text{CH}_2=\text{CHCOCl})\text{Fe}(\text{CO})_4$, formado pela reação do (ácido acrílico)tetracarbonilferro com PCl_3 , reage com aminas dando derivados de amidas [53].

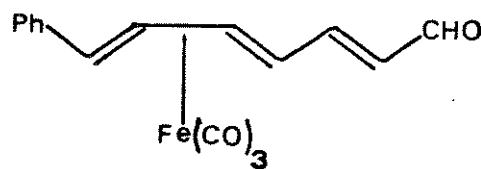
Reagindo-se ω -fenilpolienais com dodecacarboniltriferro ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$), forma-se misturas isoméricas de compostos com a estequiometria geral $[\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}]\text{Fe}(\text{CO})_3$, $n=2-5$, sendo que o maior produto é o isômero onde o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ está ligado ao fragmento butadieno adjacente a função aldeído. A unidade (dieno)tricarbonilferro interrompe de forma considerável a transmissão de efeitos conjugativos ao longo da cadeia polieno, como indicado pelo espectro de absorção u.v. dos complexos. A reação de $\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$ com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ produziu três compostos cristalinos que foram separados por cromatografia em alumina e identificados como [54]:



4%



27%



7%

Não há muita diferença entre as constantes de dissociação dos ácidos complexados $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCOOH})]$ ($\text{X}=3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 3\text{-O-CH}_3, \text{H}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-OCH}_3$) e as do ácido livre; é provável que isto aconteça porque o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ pode doar elétrons, o que é desfavorável para a dissociação do ácido, e este fragmento quando se liga ao ácido, ocorre o rompimento da conjugação na molécula do ácido [88b]. O rompimento da conjugação foi também observado nos sistemas $[(\eta^4\text{-polieno})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ [54] e complexos $[(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ [55], através da espectroscopia u.v.

2.3.1. Complexo Benzilidenoacetona (BDA) com Ferro(0)

Vários complexos ferrocarbonilos com heterodienos foram sintetizados e caracterizados, cujos complexos envolvem as unidades -C=C-C=O ou -C=C-C=N . Foram preparados os compostos de fórmula geral $\text{LFe}(\text{CO})_3$ ($\text{L}=\text{benzilidenoacetona}, \text{chalcona}, 2'\text{-hidroxichalcona}, 2,6\text{-dibenzilidenociclohexanona}$ e *cinamilidenoanilina* para substituída) e os de fórmula geral $\text{L}'\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\text{L}'=\text{chalcona}, 2'\text{-hidroxichalcona}$). Em seu espectro i.v., os compostos $\text{LFe}(\text{CO})_3$ em ciclohexano apresentam três fortes bandas $\nu(\text{CO})$ na região $2200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, típica de sistemas $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Sob coordenação, as bandas fortes de cetonas α,β -insaturadas, que se encontram na região $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, desaparecem [56]. No espectro de (cinamaldeído)ferrotricarbonil(II) foi atribuída uma banda em 1477 cm^{-1} para vibração de estiramento C=O do grupo cetônico [57]. Os compostos $\text{LFe}(\text{CO})_3$ apresentam bandas nesta região porém, a complexidade do espectro impede a atribuição definitiva. Os espec-

tros RMN ^1H podem fornecer fortes evidências para um sistema π -ligado [56]. Em complexos π -(1,3-dieno)tricarbonilferro, os prótons internos ressonam na região de δ 6-5 e os prótons externos na região δ 3-1; estes sinais estão deslocados, em relação ao dieno livre, para campo mais alto por cerca de $\Delta\delta$ 0-0,5 e 2-4 respectivamente [58a].

O espectro RMN ^1H do (benzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) ($\text{BDaFe(CO)}_2\text{L}$, $\text{L}=\text{CO}$; em CDCl_3) apresentam dois sinais em δ 3,10 (dublete) e δ 6,02 (dublete) assinalados para os prótons olefínicos H_4 e H_3 respectivamente (ver Figura 7 para marcação dos prótons) [56,91].

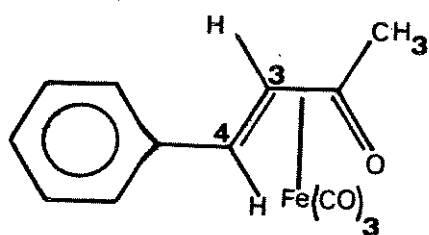


Figura 7: complexo (benzilidenoacetona)tricarbonilferro(0)

A constante de acoplamento J_{12} que era de 17 Hz no ligante livre cai para 9 Hz no complexo e isto concorda com o observado para (cinamaldeído)tricarbonilferro(0) [56,91]. O seu i.v. em ciclohexano, apresenta as bandas de estiramento $\nu(\text{CO})$ do fragmento Fe(CO)_3 em 2065, 2005 e 1985 cm^{-1} [56]. O RMN ^{13}C em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ a -40°C , apresenta os valores dos deslocamentos químicos em ppm para C_1 60,30; C_2 77,70; C_3 140,40; CO 202,40, 208,10, 209,10; para o grupo fenila 128,60-136,60 e para o grupo metila 20,20. A 25°C δ ^{13}C para CO é 208,20 (largo) ppm [59].

O ligante BDA, em BDAFe(CO)_3 com ponto de fusão $88-90^\circ\text{C}$, pode ser facilmente trocado, em condições suaves (cerca de 30°C) por trifenilfosfina dando $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Fe(CO)}_3$ [56].

Quando se irradia $[\text{Fe(CO)}_4(\text{PPh}_3)]$ na presença de BDA, ocorre a eliminação de CO e a formação do derivado $(\text{BDA})\text{Fe(CO)}_2\text{PPh}_3$ e a irradiação de $[\text{Fe(CO)}_3(\text{PPh}_3)_2]$ e BDA em benzeno leva a formação do mesmo produto. Porém o complexo $\text{BDAFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ não é produzido fotoliticamente, mas sim tratando-se $(\text{BDA})\text{Fe(CO)}_3$ com P(OPh)_3 em benzeno, sob refluxo [60]; esta reação é rápida (ver Parte Experimental, seção 4) e a troca por fosfito pode ser seguida por espectroscopia i.v., observando-se o desaparecimento de uma das bandas C=O relacionadas ao fragmento Fe(CO)_3 [60].

O espectro RMN ^1H do complexo $[\text{Fe(BDA)(CO)}_2\text{P(OPh)}_3]$ em CDCl_3 , apresentou um tripleto em δ 2,82 (intensidade relativa 1), um dubleto de dubleto em δ 5,77 (intensidade relativa 1), um dubleto em δ 2,48 (intensidade relativa 3) e um multiplete complexo em δ 7,40-7,00 (intensidade relativa 20). Estes deslocamentos foram assinalados para H_4 , H_3 , o grupo metila, e o grupo fenila e trifenilfosfito respectivamente. O espectro i.v. em ciclohexano exibiu duas frequências de estiramento de carbonilos em 2015 e 1958 cm^{-1} correspondente ao fragmento Fe(CO)_2 (ver Figura 8 para marcação dos prótons) [60].

O RMN ^{13}C a 25°C em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, a partir do TMS, apresenta os valores dos deslocamentos químicos em ppm para o C_1 59,10; C_2 78,20; C_3 140,30; CO 205,90 e 210,40 ($J_{\text{PC}} = 16,20\text{ Hz}$); para o grupo metila 20,90; e para o grupo fenila 121,00-129,30 e 151,00. O RMN ^{31}P em solução de tolueno- d_8 , a partir do H_3PO_4 (85%), apresenta um pico em 167,60 ppm e a -60°C apresenta dois picos em 162,70 e 170,30 ppm [59].

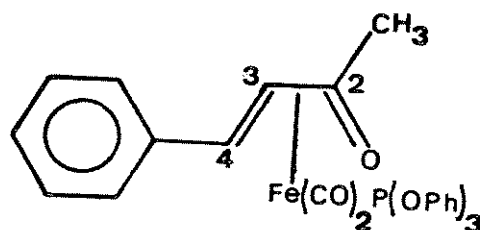
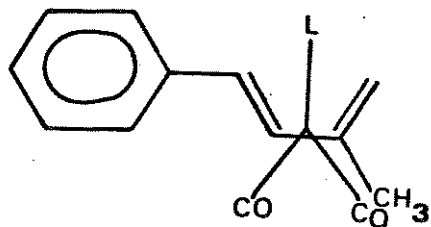
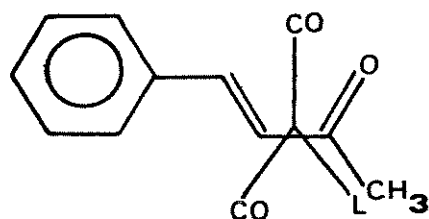


Figura 8: complexo (benzilidenoacetona)dicarbonil-trifenilfosfitoferro(0).

O espectro i.v. de $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$, quando comparado com $(BDA)Fe(CO)_2L$ ($L = PMe_2Ph$, $PMePh_2$, PPh_3) mostra que no complexo com $P(OPh)_3$ há uma menor retrodoação ($\nu_{C=O} = 2014$ e 1961 cm^{-1} $(P(OPh)_3)$; 2000 e 1942 (PPh_3) ; 1995 e 1931 $(PMePh_2)$; 1994 e 1930 (PMe_2Ph)). Os resultados indicam que há uma mistura isomérica e o isômero em maior quantidade é aquele onde o $P(OPh)_3$, um bom aceptor π , ocupa a posição axial de pirâmide quadrada [59].



posição axial de L



posição basal de L

Em $(BDA)Fe(CO)_3$ e a $32^\circ C$, os carbonilos apresentam um deslocamento químico médio de 207,00 ppm (deslocado 6 ppm para campo mais alto em relação ao $(butadieno)Fe(CO)_3$). A $-39^\circ C$ este simples pico de ressonância se divide em tres 209,60, 208,70 e 202,90 ppm [61]. Os deslocamentos químicos em 209,60 ou 208,70 ppm são assinalados para o carbonilo na posição apical; 202,90 ppm assinalado para posição basal *cis* ao átomo de oxigênio da BDA (aproximadamente 6 ppm menor que o deslocamento na posição apical, que é o que geralmente ocorre com complexos dienos); o outro carbonilo da posição basal, trans ao átomo de oxigênio da BDA é desprotegido de aproximadamente 6 ppm devido ao efeito do heteroátomo na posição trans (deslocamento químico em 208,7 ou 209,6 ppm) [61]. Quando se substitui um carbonilo por um ligante de fósforo nos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ os carbonilos restantes ressonam cerca de 5 a 7 ppm para campo mais baixo.

Fazendo-se a diferença entre os deslocamentos químicos de ^{13}C do BDA complexado e livre (Δ - deslocamento complexo) e comparando-se estes valores com os observados para $(butadieno)Fe(CO)_3$, encontra-se que ΔC_4 aumenta de -75,50 ppm (para $(butadieno)Fe(CO)_3$) para -81,10 ppm (para $(BDA)Fe(CO)_3$), o que está de acordo com o aumento da habilidade acceptora π do ligante. Fazendo-se o deslocamento complexo relativo $\Delta C_4/\Delta C_3$, observa-se um aumento de 1,47 $(butadieno)Fe(CO)_3$, para 1,62 $(BDA)Fe(CO)_3$, o que também está de acordo com o aumento na polarização da dupla ligação C_4-C_3 [61].

Comparando-se os orbitais do butadieno com os correspondentes do ligante BDA, as energias dos orbitais moleculares tanto do HOMO quanto do LUMO no BDA são menores, provavelmente devido a presença do átomo de oxigênio (retirador de eletrons) no sistema conjugado do BDA

[61]. Em vista disso, a energia do LUMO do BDA está bastante próxima da energia dos orbitais d cheios (HOMO) do metal, o que faz do BDA um acceptor melhor que o butadieno em relação ao fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [61].

Como o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ atua como um doador líquido de elétrons para os ligantes dienos, os átomos de carbono do BDA envolvidos na ligação, com $\text{Fe}(\text{CO})_3$ apresentam grandes deslocamentos para campo mais alto (mais protegido) quando comparados com BDA livre. Uma explicação para isto, baseando-se no modelo DCD, é que a interação metal com orbitais π^* do ligante BDA causa um aumento na densidade eletrônica total dos carbonos olefínicos tornando-os mais protegidos e portanto caem em campo mais alto, ou causa uma redução na ordem de ligação π carbono-carbono, diminuindo o caráter π destes carbonos. Por outro lado, a ligação ligante com orbitais dsp do metal diminui o caráter π e a densidade eletrônica no carbono olefínico, sendo este último um efeito de desproteção, levando a conclusão de que na verdade ocorre um efeito líquido de proteção que correlaciona a densidade eletrônica no metal com a interação metal-olefina [61]. O fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$, C_{3v} , possui três níveis de baixa energia, descendente do t_{2g} que são, em ordem crescente: e , a_1 e e . Os níveis e são degenerados. Na contagem de elétrons, este fragmento que é d^8 , os níveis e e a_1 são preenchidos utilizando-se para isso seis elétrons. O par de elétrons restantes é colocado no nível de mais alta energia e . O butadieno conjugado é um bom acceptor frente a $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Os níveis de energia π_2 (HOMO - orbital doador) e π_3^* (LUMO - orbital acceptor) do butadieno possuem uma simetria certa para dividir o nível e do $\text{Fe}(\text{CO})_3$, estabilizando assim uma distorção deste fragmento causada pelas suas propriedades doadoras de elétrons e pelo seu problema de degenerescência

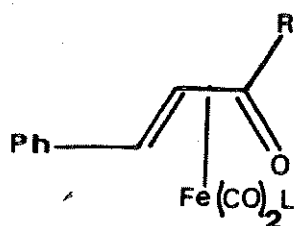
do orbital. Isto pode explicar a preferência deste fragmento por olefinas conjugadas [62].

As energias dos orbitais HOMO e LUMO do butadieno são maiores que as correspondentes aos mesmos orbitais no BDA, o que faz do BDA um aceptor de eletrons melhor [61].

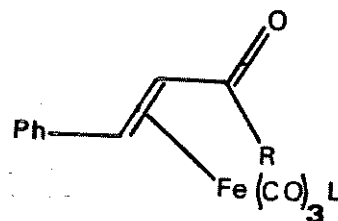
As interações dos orbitais metálicos com os HOMO e LUMO da BDA e com os σ e π do monóxido de carbono e ligantes fósforo, controlam a densidade eletrônica total no átomo metálico. Porém, observou-se que não há uma tendência significativa nos deslocamentos químicos dos carbonilos numa série de complexos BDA com fosfinas e fosfitos. É provável que as mudanças na densidade eletrônica no átomo metálico são controladas principalmente pelas interações dos orbitais do ferro com os orbitais do BDA e ligantes fósforo [61].

Tanto $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ quanto $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, L = fosfina ou fosfito, representam uma conveniente fonte das unidades $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]$ onde L = CO, fosfina ou fosfito, como por exemplo em reações destes compostos com ciclohexa-1,3-dieno ou ciciclohepta-1,3-dieno dando os produtos $(\text{dieno})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = fosfina ou fosfito) [60].

Quando se reage complexos tricarbonil com fosfinas e fosfitos forma-se geralmente o complexo monoolefina ou ocorre a troca do ligante heterodieno. Quando se reage o complexo I (L = CO; R = H, CH_3 ou C_6H_5) com PMe_2Ph em temperatura ambiente, produz-se o complexo monoolefina II (L = PMe_2Ph) e é termicamente estável em benzeno [63].



I



II

Quando $L = P(OPh)_3$ [63] a conversão de II para I é satisfatória, porém, ela é bastante lenta quando $L = P(OMe)_3$ [63], ocorrendo inclusive decomposição térmica.

3. O LIGANTE BENZILIDENOACETONA

Os compostos carbonílicos α,β -insaturados podem ser preparados com bons rendimentos, através da reação de Claisen-Schmidt. Esta reação é utilizada no reconhecimento dos grupos $-CH_2-CO-$ em moléculas orgânicas, usando-se derivados benzilideno [64] e na obtenção de diversos produtos como derivados de cromona e compostos heterocíclicos [65a,b,c].

Usando-se $Ba(OH)_2$ ativado como catalisador da reação de Claisen-Schmidt, em fase heterogênea (sólido-líquido), foram sintetizados derivados de benzilidenoacetona e *p*-metoxibenzilidenoacetona [66].

Benzilidenoacetona também pode ser sintetizada pela reação do ácido cinâmico com dois equivalentes de metilítio [67,68]. Benzili-

denoacetona também foi usada na síntese de uma base Mannich morfolina, encontrando-se que esta base apresenta atividade em infecções modelos de herpes simplex [68].

Beaupere e colaboradores estudaram a redução do sistema etilênico de benzilidenoacetonas para substituídas ($R = NO_2$, $N(Me)_2$ e OCH_3) por 1-fenil etanol usando-se como catalisador $RhH(PPh_3)_4$. A reação de hidrogenação foi feita a 50 °C e observou-se os efeitos dos substituintes nesta temperatura. A velocidade inicial de redução aumenta para grupos retiradores de elétrons e ocorre o efeito inverso para grupos doadores de elétrons [69a].

Beaupere e outros estudaram também a transferência de hidrogênio entre um álcool e BDA não substituída na presença de $RhH(PPh_3)_4$ como catalisador, observando-se que a quebra da ligação OH é o passo determinante da velocidade e observando também a transferência do hidrogênio hidroxílico para o carbono α da cetona [69b]. Foi observada através de i.v. a formação de um complexo entre o álcool e o catalisador [69c] e efeitos de isótopos e espectroscopia RMN 1H foram empregadas para esclarecer novos detalhes no mecanismo da transferência de hidrogênio pelos álcoois para BDA [69d].

Usando-se platina como catalisador, determinou-se o potencial do estado estacionário da hidrogenação catalítica de BDA para substituídas ($R = OCH_3$, OH); estes potenciais foram determinados a partir da curva de polarização da redução eletroquímica de BDA e da curva de polarização geral da ionização de hidrogênio [70].

Observou-se que o deslocamento químico em RMN ^{13}C do fragmento $C=O$ da BDA na conformação E apresenta uma baixa sensibilidade a mudanças no substituinte arila, embora se obteve uma boa correlação

com σ_I, σ_R^+ , onde o efeito de campo é bem maior que o efeito mesomérico. Os valores dos deslocamentos químicos de ^{13}C para o fragmento $\text{C}=\text{O}$ (em CDCl_3 e Me_4Si como padrão interno) para as *p*-BDA foram 198,20 ($\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$), 198,20 ($\text{R} = \text{H}$), 198,00 ($\text{R} = \text{Cl}$), 198,00 ($\text{R} = \text{NO}_2$), em DMSO-d_6 devido sua insolubilidade frente a CDCl_3 [71].

Os deslocamentos químicos em δ dos prótons H_1 , H_3 e H_4 para BDA foram assinalados como sendo 2,35, 6,70 e 7,48 ppm respectivamente [72]. Porém observando-se melhor o espectro RMN ^1H da referência [72], pode-se atribuir o valor de 6,64 ppm para o deslocamento químico em δ do próton H_3 . Em RMN ^{13}C , os deslocamentos químicos dos carbonos C_3 e C_4 foram 127,50 ppm e 142,50 ppm respectivamente [61].

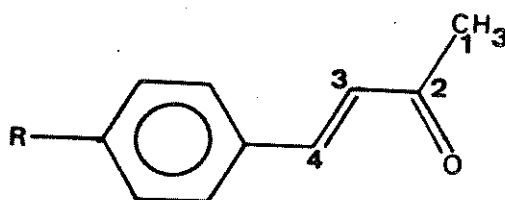


Figura 9 : benzilidenoacetona

Traçando-se o gráfico de $\log K_{ap}$ da reação de hidrocianação conjugada de *p*-BDA ($\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, CH_3O , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, H , $m\text{-CH}_3\text{O}$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-CN}$) contra as constantes σ de Hammett, observa-se que os dados cinéticos exibem uma excelente correlação [73].

Quando BDA é para substituído com grupos retiradores de elétrons mais fortes são obtidas frequências de estiramento dos carbonílos maiores e vice-versa [76].

As correlações das $\nu_{C=O}$ com σ^+ , obtidas para *p*-BDA com $R = N(CH_3)_2, CH_3O, C_6H_5, H, Cl, Br, CN, NO_2$, são boas tanto para o isômero *s*-cis ($r=0,995$) quanto para o isômero *s*-trans ($r=0,984$). O valor de $\rho = 5,38$ para o isômero *s*-cis e $\rho = 6,22$ para *s*-trans (a razão $\rho_{cis}/\rho_{trans} = 0,86$), o que mostra que suas habilidades na transmissão dos efeitos eletrônicos são muito semelhantes. Como o grau de coplanaridade destes confôrmeros são semelhantes, também são semelhantes suas habilidades em retransmitir efeitos eletrônicos. É provável que a ressonância seja um importante modo na transmissão dos efeitos eletrônicos [74].

Num sistema conjugado do tipo $X-Ph-CH=CH-CO-R$, a transmissão dos efeitos de X sobre a ligação vinílica é a mesma qualquer que seja a natureza de R e se a conformação é *s*-cis ou *s*-trans [75].

A correlação entre os resultados de RMN e as constantes de substituintes de Hammett foi feita para *p*-BDA [76].

4. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

No fim da metade do século, mediram-se muitas constantes de velocidade e equilíbrio de reações orgânicas em solução. No resumo e análise de todos estes resultados foram usadas correlações empíricas, relacionando os resultados entre si. A análise destes dados revelaram fatores fundamentais que formam a base da reatividade orgânica. Esta aproximação geral é chamada "análise de correlação" e ela é importante não só pela explicação qualitativa da reatividade orgânica mas também para objetivos mais quantitativos da química teórica [82]. Muitas relações entre logaritmos de velocidade ou constantes de equilíbrio de reações orgânicas, envolvendo reações de cadeia lateral de derivados

de benzeno *meta* ou *para* substituídos, são sumarizados em uma equação simples descrita por Hammett

$$\log k = \log k^0 + \rho\sigma \quad \text{Equação 1.}$$

onde k é a constante de velocidade (também pode ser empregada para constante de equilíbrio) para uma reação de cadeia lateral de um derivado de benzeno *meta* ou *para* substituído, k^0 é a aproximação quantitativa de k para o composto não substituído. A constante de substituinte σ , mede o efeito polar do substituinte em relação ao hidrogênio na posição *meta* ou *para* e é, em princípio, independente da natureza da reação. O efeito polar de um substituinte compreende todos os processos pelos quais o substituinte pode modificar as forças eletrostáticas que operam num centro de reação em relação a um substituinte padrão como por exemplo um átomo de hidrogênio. Em princípio, são distinguidos como efeito polar os efeitos de campo, indutivo (através de polarização da ligação envolvendo elétrons σ ou π) e conjugativo. A constante de reação ρ , depende da natureza da reação (incluindo condições tais como solvente e temperatura) e mede a sensibilidade da reação a efeitos polares [82].

Em reações eletrofílicas, ocorre forte interação de ressonância entre os substituintes doadores de elétrons e os centros dos sistemas reagentes deficientes de elétrons [9a].

A constante de substituinte de Hammett pode falhar se há forte interação de ressonância entre o sítio de reação e o substituinte.

Hammett [83] e mais tarde Brown e Okamoto [9a], tentaram contornar este problema fixando uma segunda constante de substituinte,

calculada a partir de diferentes reações eletrofílicas [9a] (σ^+ para substituintes retiradores de elétrons por ressonância, -R; σ^- para substituintes doadores de elétrons por ressonância, +R).

Yukawa e Tsuno [84] propuseram um novo método de trabalhar com substituinte -R e sua influência em reações que são mais "necessitadas de eletrons" ("electron-demanding") que a ionização do ácido benzóico. Eles representaram os efeitos dos substituintes como uma combinação linear de dois termos, usando a constante de substituinte original de Hammett (σ_m ou σ_p) e a constante de Brown e Okamoto (σ_p^+) como variáveis independentes [86].

O efeito do substituinte pode ser considerado como a soma de contribuições independentes de componentes indutivas e de ressonância. Taft e Lewis [85] propuseram que a constante σ comum de Hammett pode ser representada por:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R \quad \text{Equação 2}$$

onde σ_I = efeito indutivo e σ_R = efeito polar de ressonância.

Atribui-se a variação do efeito do substituinte somente a mudanças da componente de ressonância; a componente indutiva permanece essencialmente constante [84].

A constante σ^+ de Brown e Okamoto é representada por

$$\sigma^+ = \sigma_I + \sigma_R^+ \quad \text{Equação 3}$$

onde σ_R^+ = efeito de ressonância na reação de referência de Brown e Okamoto.

Uma vez que σ_I permanece constante, combina-se as equações 2 e 3 obtendo-se

$$\sigma^+ - \sigma = \sigma_R^+ - \sigma_R \quad \text{Equação 4}$$

A quantidade $\sigma^+ - \sigma$ é função somente do efeito de ressonância [88].

Correlacionando-se $\sigma^+ - \sigma$ para várias séries de constantes σ chega-se a

$$(\sigma_A^+ - \sigma) = r(\sigma_B^+ - \sigma) \quad \text{Equação 5}$$

onde r é um parâmetro que permanece constante em uma série de reação mas é uma variável de reações.

Então, os valores σ^+ podem ser representados como:

$$\sigma^+ = \sigma + r\Delta\sigma_R^+ \quad \text{Equação 6} \quad \text{onde}$$

$$\Delta\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma \quad \text{Equação 7}$$

A equação de Hammett segundo Yukawa, Tsuno e Sawada [84] fica então, para reações eletrofílicas em geral

$$\log k = \log k^0 + \rho [\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)] \quad \text{Equação 8}$$

onde r é uma medida da importância da interação de ressonância e $\sigma^+ - \sigma = \Delta\sigma_R^+$ mede a capacidade dos substituintes em fornecer elétrons por ressonância.

Uma outra constante σ^0 foi derivada estatisticamente por Taft [85] de reações, livres da interação de conjugação mútua entre o substituinte e o sítio de reação, onde $\sigma^0 = \sigma_R^0 + \sigma_I$ (só há ressonância com o anel).

Yukawa e Tsuno [84c] passaram então, a usar os valores de σ^0 ao invés dos valores de σ , mantendo os princípios essenciais inalterados, fornecendo a relação

$$\log k/k^0 = \rho(\sigma^0 + r\Delta\sigma_R^+)$$
 Equação 9

onde $\Delta\sigma_R^+$ é definido como $\sigma^+ - \sigma^0$ na escala de Brown e Okamoto.

Porém, cada variável independente, ainda é uma mistura de efeitos (ressonância + indutivo) [86].

Das outras modificações de Hammett onde se usou um parâmetro adicional, as mais importantes, segundo Happer e col. [88] são as de Swain e Lupton [86] e Ehrenson, Browlee e Taft [87]. Elas se assemelham no que tentam resolver o efeito dos substituintes em componente indutiva invariável e componente ressonância variável.

A equação de Hammett então é expressa nas formas

$$\log k/k^0 = \rho F + r R$$
 Equação 10 Swain e Lupton [86]

onde F e R são as constantes de campo e de ressonância diferentes para cada substituinte e ρ e r são sensibilidades empíricas ou fatores de peso, independentes do substituinte.

$$\log k/k^0 = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad \text{Equação 11} \quad \text{Ehrenson, Brown, Lee e Taft}$$

[87]

onde a escala σ_I de efeitos polares tem uma larga aplicabilidade geral e a escala σ_R depende do tipo e das condições de reação e da posição da substituição.

A escala σ_R é subdividida em $\sigma_R(\text{BA})$, σ_R^+ , σ_R^- e σ_R^0 .

As constantes de substituintes também são aplicadas a deslocamentos químicos ou constantes de acoplamento principalmente RMN¹H ou ¹⁹F. Também se tem feito correlação de frequências ou intensidades de bandas de absorção com constante de substituintes em espectroscopia infravermelho [82].

Desenvolvendo-se as equações de correlação para frequências infravermelho, troca-se os termos $\log k$ e $\log k^0$ por ν e ν^0 e a equação de Hammett pode ser reescrita como

$$\nu = \nu^0 + \rho \sigma \quad \text{Equação 12}$$

onde ν^0 é uma quantidade estatística que corresponde a frequência do membro origem da série. O mesmo é feito para RMN¹H e ¹³C.

De uma modo geral e mais precisamente para os casos estudados nesta Tese, as equações apresentadas tomam a forma

$$\text{Hammett} \quad \rho - \rho^0 = \rho \sigma_p \quad \text{Equação 13}$$

$$\text{Brown e Okamoto} \quad \rho - \rho^0 = \rho \sigma_p^+ \quad \text{Equação 14}$$

Taft e Ehrenson

$$P - P^0 = \rho \sigma_I + \rho \sigma_R^+ \quad \text{Equação 15}$$

Yukawa Tsuno e Sawada

$$P - P^0 = \rho (\sigma^0 + r \Delta \sigma_R^+) \quad \text{Equação 16}$$

Swain e Lupton

$$P - P^0 = \rho F + \rho R \quad \text{Equação 17}$$

onde P é a propriedade do composto a ser estudada e que sofre a influência do substituinte e P^0 é a propriedade do composto a ser estudada não substituído.

P A R T E
E X P E R I M E N T A L

1- MÉTODOS GERAIS

Os espectros de absorção no infravermelho (i.v.) foram registrados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 399 B, em pastilhas de KBr (1-2% da amostra para os ligantes e 0,5-1% da amostra para os complexos) ou em nujol. Como referência foi utilizada a absorção em 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN^1H) foram registrados em espectrômetros Bruker WP-80 (80 MHz) ou Varian XL-100 (100 MHz). Os solventes utilizados foram tetracloreto de carbono (CCl_4) ou clorofórmio deuterado (CDCl_3)/tetracloreto de carbono com o CDCl_3 em quantidade suficiente para a dissolução completa da amostra. A referência interna utilizada foi o tetrametilsilano (TMS). O desvio das medidas para os espectros obtidos no Bruker é de $\pm 0,025$ ppm e no XL-100 é de $\pm 0,01$ ppm.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono - 13 (RMN^{13}C) foram obtidos em um instrumento Varian XL-100 (25,2 MHz) utilizando benzeno como solvente.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de fósforo - 31 (RMN^{31}P) foram obtidos em um instrumento Varian XL-100 (40,5 MHz) utilizando benzeno ou tolueno como solvente. A referência interna utilizada foi o ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%.

Os pontos de fusão foram determinados com a ajuda de uma placa aquecedora Reichert acoplada a um microscópio (complexo- LCH_3O) ou no Thomas Hoover Capillary Melting Point Apparatus da Unimelt (ligantes livres), ou no Mettler FP5+FP52 acoplado a um microscópio da Carl Zeiss Kpl8xpol (todos os outros complexos).

As análises elementares foram realizadas no Centro de Pesquisas da Rhodia, Campinas, SP.

Foram feitos estudos de solventes para todos os compostos em cromatografia de placas analíticas; para alguns espectros de RMN¹³C e ¹H os compostos foram purificados em placas preparativas; todos os compostos foram purificados em colunas de sílica gel. A descrição do uso de cromatografia em placas analítica e preparativa e colunas é feita a seguir.

As cromatografias em camada delgada analíticas foram efetuadas em sílica gel GF₂₅₄ da Merck sobre suporte de vidro (espessura de 0,25 mm). Os compostos foram detectados por irradiação com lâmpada ultra-violeta (254 nm).

As cromatografias em escala preparativa foram realizadas em sílica gel PF₂₅₄ ou GF₂₅₄ (espessura de 1 mm) da Merck. Os compostos foram detectados por irradiação com lâmpada ultra-violeta a 254 nm.

As cromatografias em coluna foram realizadas em sílica gel 60 (0,06-0,20 mm) da Merck. A proporção de sílica foi aproximadamente segundo Taber [95], observando-se a relação peso da amostra, diâmetro da coluna e peso da sílica.

A purificação e tratamento dos solventes foram efetuados segundo T. Morita [77].

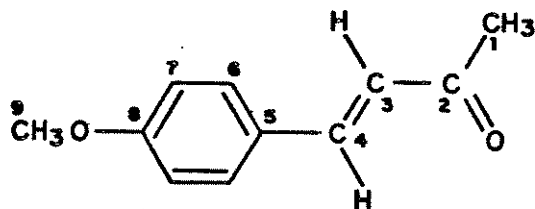
Os cálculos das correlações lineares foram feitos no pacote de programas de estatística SAS do computador VAX/VMS versão V4.5.

2- SÍNTESE DOS LIGANTES *p*-RBENZILIDENOACETONA

2.1- Ligante *p*-metoxibenzilidenoacetona (L_{CH_3O}).

Usou-se uma modificação de Drake e Allen [78].

Em um erlenmeyer de 250,0ml foram colocados 63,5g (1,1mol) de acetona p.a., 54,0g ($4,0 \times 10^{-1}$ mol) de anisaldeído e 40,0ml de água. Agitou-se esta mistura rigorosamente com um agitador magnético e adicionou-se lentamente através de um conta-gota 10,0ml de uma solução de NaOH 10,0%. Fez-se com que a temperatura da solução subisse até 45,0 °C e então foi resfriada a 30,0 °C sendo mantida assim por 2h15min. Após esse tempo neutralizou-se com HCl 10,0% precipitando o *p*-metoxibenzilidenoacetona; o ligante foi recristalizado em etanol p.a. Rendimento: 72,8%. Posteriormente, após o estudo de solvente em placa analítica, o ligante foi purificado em coluna de sílica gel com *n*-hexano/acetato de etila 20,0%. P.F. 70,0-71,9 °C (lit. 72-73° [74]).



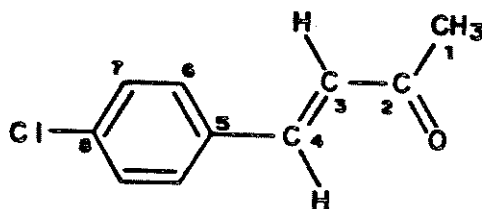
E1- i.v. pastilha KBr: δ_{as} CH₃ 1421; δ_s CH₃ 1357; ν C=O s-trans 1631; ν C=O s-cis 1655; ν C=C 1601 e 1625; ν_{as} C-O-C (CH₃O) 1245; ν_s C-O-C (CH₃O) 1028 (cm⁻¹).

E2- RMN¹H δ (CCl₄): 2,25 (s, H₁); 6,50 (d, J=16,50, H₃); 7,37 (d, J=16,50, H₄); 7,45 (d, J=9,00, H₆); 6,87 (d, J=9,00, H₇); 3,83 (s, H₉); J(Hz) e δ (ppm).

E3- RMN¹³C δ (CHCl₃): C₁ (27,53); C₂ (198,26); C₃ (125,02); C₄ (143,21); C₅ (127,05); C₆ (129,9); C₇ (114,48); C₈ (161,55); C₉ (55,48); δ (ppm).

2.2- Ligante *p*-clorobenzilidenoacetona (L_{C1}).

Este ligante foi preparado da mesma forma que na seção 2.1 com as seguintes variantes: 270,0ml de acetona (3,7moles) foram misturados a 19,7g (1,4x10⁻⁴mol) do *p*-clorobenzaldeído 460,0ml de água. Após a neutralização com HCl 10,0%, a fase orgânica foi separada com o uso de um funil de separação e destilada a vácuo. Porém, após um pouco de vácuo o óleo cristalizou-se no balão. Estudo de solventes em placa analítica com sílica gel, indicou que o ligante é purificado em coluna de sílica gel com éter de petróleo/acetato de etila 5,5%.P.F. 52,7-55,0 °C (lit. 58-59 °C [74]).



E4- i.v. pastilha KBr: δ_{as} CH₃ 1405; δ_s CH₃ 1361; ν C=C 1590 e 1610; ν C=O s-trans 1625; ν C=O s-cis 1657 (cm⁻¹),

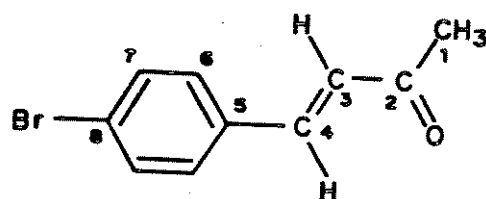
E5- RMN¹H δ (CCl₄): 2,30 (s, H₁); 6,62 (d, J=16,50, H₃); 7,39 (d, J=16,50, H₄); 7,49 (d, J=8,50, H₆); 7,35 (d, J=8,50, H₇); J(Hz) e δ (ppm)

E6- RMN¹³C δ (CHCl₃): C₁ (27,77); C₂ (197,87); C₃ (127,46); C₄ (141,89); C₅ (136,39); C₆ (129,42); C₇ (129,24); C₈ (132,93); δ (ppm)

2.3- Ligante *p*-bromobenzilidenoacetona (L_{Br}).

Fez-se uma modificação de Lutz e col [89]. Fez-se uma solução A com 1,2x10⁻¹g de NaOH (3,1x10⁻³mol), 1,7ml acetona (2,3x10⁻²mol), 70,0ml de etanol e 94,0ml de água. Fez-se uma outra solução B com 4,0g de bromobenzaldeído (2,2x10⁻²mol) e 27,0ml de etanol. A

solução A foi adicionada à solução B lentamente, num tempo de 4h40min sob agitação. Esta mistura reacional permaneceu sob agitação por 14h10 min; após esse tempo a mistura foi acidificada com ácido acético concentrado. Filtou-se e reduziu-se o volume no rotavapor, a temperatura ambiente, e deixou-se cristalizar lentamente. O ligante foi purificado em coluna de sílica gel com n-hexano/acetato de etila 15,0%. Rendimento: 41,2%. P.F. 75,2-78,0 °C (lit. 83-84 °C).



E7- i.v. pastilha KBr: δ_{as} CH₃ 1402; δ_s CH₃ 1362; ν C=O s-trans 1623; ν C=O s-cis 1657; ν C=C 1584; ν C=C 1608; cm⁻¹

E8- RMN¹H δ (CCl₄): 2,25 (s, H₁); 6,60 (d, J=17,00, H₃); 7,35 (d, J=17,00, H₄); 7,35 (d, J= 9,00, H₆); 7,50 (d, J=9,00, H₇); J(Hz) e δ (ppm)

E9- RMN¹³C δ (CCl₄): C₁ (27,26); C₂ (199,59); C₃ (127,48); C₄ (140,47); C₅ (133,49); C₆ (129,24); C₇ (131,94); C₈ (124,29); δ (ppm)

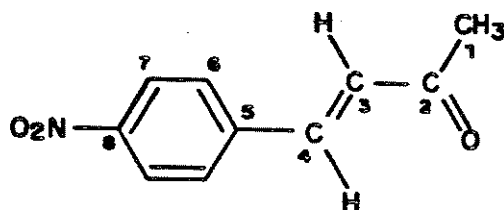
2.4- Ligante *p*-nitrobenzilidenoacetona (L_{NO_2}).

2.4.1- Síntese do *p*-nitrobenzaldeído ($p\text{-NO}_2$)

O $p\text{-NO}_2$ foi preparado segundo Lieberman e Connor [79], tratando-se *p*-nitrotolueno com trióxido de crômio num meio de ácido acético glacial, anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado; o sólido obtido (*p*-nitrobenzaldiacetato) foi refluxado por 30 min na presença de água, álcool e ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se *p*-nitrobenzaldeído.

2.4.2- Síntese do ligante propriamente dita

Fez-se uma modificação de Nishimura [80]. Adicionou-se 30,2g (0,2mol) de $p\text{-NO}_2$ a 60,0ml (0,8mol) de acetona e 60,0ml de água. Alcalinizou-se esta mistura lentamente com NaOH 20,0%. Esta mistura foi agitada por 1h25min em temperatura ambiente. Após esse tempo a solução foi neutralizada com HCl 10,0% e filtrou-se. Fez-se duas extracções com éter etílico (120,0ml e 60,0ml); as soluções foram combinadas e concentradas em banho-maria. Adicionou-se 60,0ml de etanol e 40,0ml de HCl 10,0% e aqueceu-se por 4,0 h em banho de vapor. Se durante este tempo for necessário adicione mais etanol/HCl. Após este tempo, deixou-se a mistura de reação em temperatura ambiente por toda a noite. Cristalizou-se em etanol p.a.; foi purificado em coluna de sílica gel com benzeno/acetato de etila 18,0%. Rendimento 49,7%. P. F. 101,4-105,0 °C (lit. 107,0-108,0 °C).



E10- i.v. pastilha KBr: δ_{as} CH₃ 1412; δ_s CH₃ 1360; ν C=O s-trans 1670; ν C=O s-cis 1692; ν C=C 1595 e 1615; ν_{as} N-O 1512; ν_s N-O 1342; ν C-N 861; cm⁻¹

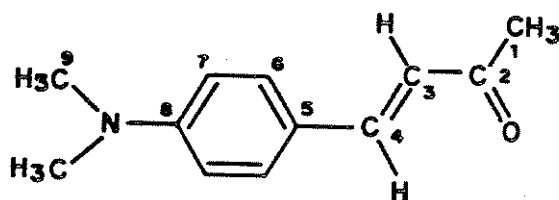
E11- RMN¹H δ (CDCl₃/CCl₄): 2,39 (s, H₁); 6,79 (d, J=16,00, H₃); 7,34 (d, J=16,00, H₄); 7,69 (d, J=9,00, H₆); 8,24 (d, J=9,00, H₇); J(Hz) e δ (ppm).

E12- RMN¹³C δ (CCl₄): C₁ (28,04); C₂ (197,28); C₃ (130,24); C₄ (139,89); C₅ (140,54); C₆ (128,68); C₇ (124,07); C₈ (148,44); δ (ppm)

2.5- Ligante *p*-dimetilaminobenzilidenoacetona (L_N(CH₃)₂).

Foi feito segundo Picus e Spoerri [90]. 12,0g de NaOH (0,3mol) foi dissolvido em 98,0ml de água e adicionou-se a 61,2ml de etanol contido em um béquer. 73,4ml de acetona (1,0mol) foi adicionada e a mistura mantida a cerca de 25,0°C. 29,8g de *p*-dimetilaminobenzal-

deído (0,2mol) foi adicionado e a mistura agitada mecanicamente. A cristalização começou em cerca de 30min e a agitação continuou por mais 2h. Manteve-se a mistura a 0°C por toda a noite e então filtrou-se. Os cristais laranja foram lavados com água fria até que a água de lavagem ficasse neutra. Rendimento: 89,9%. Na purificação em coluna de sílica gel o composto é eluído com n-hexano/acetato de etila 10,0%. P.F. 72,0-73,0 °C (lit. 133-135 °C).



E13- i.v. pastilha KBr: δ_{as} CH₃ 1432; δ_s CH₃ 1360; ν C=O s-trans 1655; ν C=O s-cis 1675; ν C=C 1600; ν C=C 1615; ν C-N 1335; cm⁻¹

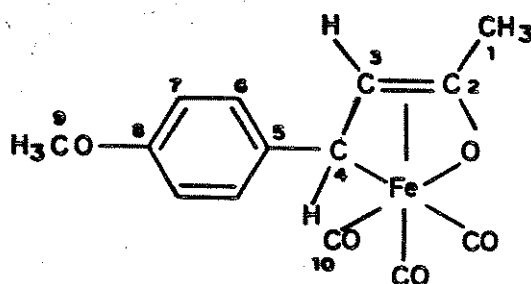
E14- RMN¹H δ (CCl₄): 2,20 (s, H₁); 6,38 (d, J=17,00, H₃); 7,30 (d, J=18,00, H₄); 7,33 (d, J=9,00, H₆); 6,58 (d, J=8,00, H₇); 3,03 (s, H₉); J(Hz) e δ (ppm)

E15- RMN¹³C δ (CCl₄/CHCl₃): C₁ (27,03, ¹J_{CH}=138,23); C₂ (196,76); C₃ (122,32, ¹J_{CH}=163,36); C₄ (143,62, ¹J_{CH}=169,64); C₅ (122,16); C₆ (129,72, ¹J_{CH}=163,36); C₇ (112,71, ¹J_{CH}=169,64); C₈ (151,53); C₉ (39,98, ¹J_{CH}=144,51); ¹J_{CH}(Hz) e δ (ppm)

3- SÍNTESE DOS COMPLEXOS (p-RBENZILIDENOACETONA)TRICARBONIFERRO(O).

3.1- Complexo (p-metoxibenzilidenoacetona)tricarbonilferro(O). (complexo-L_{CH₃O}).

A síntese do complexo-L_{CH₃O} foi feita segundo Howell e col [91]. 35,0mmoles de L_{CH₃O} e 35,0mmoles de Fe₂(CO)₉ [92] foram aquecidos em aproximadamente 50,0ml de tolueno (degasado por 20min por nitrogênio) em um balão de 100,0ml conectado a um condensador de refluxo por 4h45min a 50-60 °C ; a mistura de reação foi mantida em atmosfera de nitrogênio. A mistura vermelha foi filtrada e o solvente, juntamente com Fe(CO)₅ formado na reação, removidos no rotavapor. O complexo foi purificado em coluna de sílica gel com n-hexano/acetato de etila 10,0%; a sílica usada na coluna foi degasada por gás nitrogênio durante pelo menos 30min com agitação constante. Rendimento 6,3%.P.F. 111-113 °C.



a.e.: C 52,4%; H 3,8% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{14}H_{12}O_5Fe$: C 53,2%; H 3,8%).

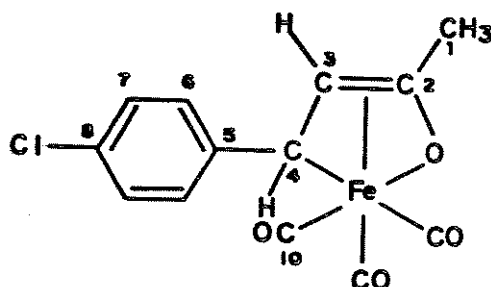
E16- i.v. pastilha KBr: ν_{as} C-O-C (CH_3O) 1255; ν_s C-O-C (CH_3O) 1040; ν C=O 2077, 1997 e 1987; cm^{-1}

E17- RMN¹H δ ($CDCl_3$): 2,56 (s, H_1); 6,05 (d, $J=9,40$, H_3); 3,19 (d, $J=9,40$, H_4); 7,30 (d, $J=9,00$, H_6); 6,86 (d, $J=9,00$, H_7); 3,82 (s, H_9); δ (ppm), J (Hz).

3.2- Complexo (*p*-clorobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0). (complexo- L_{C1}).

O procedimento da síntese do complexo- L_{C1} foi semelhante ao do complexo- L_{CH_3O} (seção 3.1), sendo usado 11,0 mmoles de $Fe_2(CO)_9$ e 11,0 mmoles de L_{C1} . O complexo é purificado em coluna de sílica gel com éter de petróleo/acetato de etila 5,3%. A sílica gel da coluna foi

degasada por gás nitrogênio por pelo menos 30min. Rendimento: 9,2%. P.
F. 114,5-117,9 °C.



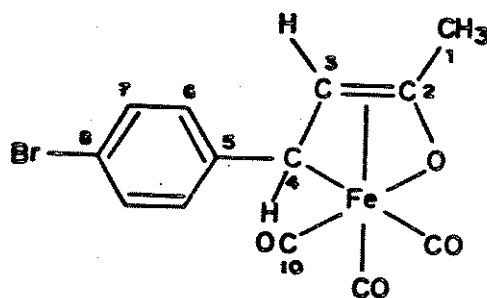
a.e.: C 48,5%; H 3,0% - (valores calculados segundo a fórmula
molecular $C_{13}H_9O_4ClFe$: C 48,7%; H 2,8%)

E18- i.v. pastilha KBr (0,3%): ν C-Cl 1088; ν C=O 2036,
1996 e 1976; cm^{-1} .

E19- RMN¹H δ (CDCl₃): 2,42 (s, H₁); 6,03 (d, J=9,00, H₃); 3,08
(d, J= 9,00, H₄); devido as vizinhanças diferentes dos prótons σ e π em
relação ao cloro, conclui-se que o próton em σ está mais desprotegido
que em π aparecendo um dublete em δ 7,35 para o σ (J=13,00); o hidro-
gênio δ aparece em 7,25; δ (ppm), J(Hz).

3.3- Complexo (p-bromobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0). (complexo-L_{Br}).

Trabalhou-se de forma semelhante a seção 3.1 usando-se 8,0mmol de L_{Br} e 8,0mmol de $Fe_2(CO)_9$ e um tempo de 4h30min. A purificação foi feita em coluna de sílica gel com o eluente n-hexano/acetato etila 15,0%. Rendimento: 22,7%. P.F. 85,0-93,6 °C.



a.e.: C 43,1%; H 2,7% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{13}H_9O_4BrFe$: C 42,8%; H 2,6%).

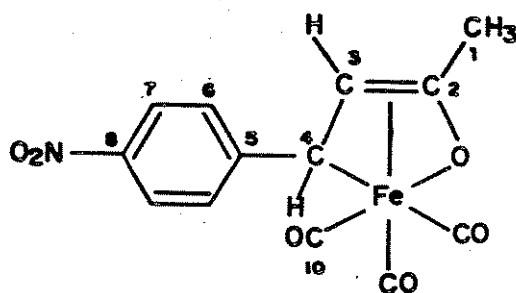
E20- i.v. nujol: ν C=O 2070, 1992 e 1972; cm^{-1} .

E21- RMN¹H δ ($CDCl_3$): 2,50 (s, H_1); 5,95 (d, $J=9,00$, H_3); 3,00 (d, $J=9,00$, H_4); 7,13 (d, $J=9,00$, H_6); 7,38 (d, $J=9,00$, H_7); δ (ppm), J (Hz).

3.4- Complexo (*p*-nitrobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0). (complexo- L_{NO_2}).

Foi sintetizado de acordo com a seção 3.1, usando-se 16,5mmol de L_{NO_2} e 16,5mmol de $Fe_2(CO)_9$ em benzeno degasado. A purificação foi

feita em coluna de sílica gel degasada com o eluente benzeno/acetato de etila 3,0%. Rendimento 0,46%. Na tentativa de se melhorar o rendimento da síntese trabalhou-se com 5,2mmol de LNO_2 e 5,2mmol de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ em THF por 4h15min. Purificação em coluna de sílica gel eluída com n-hexano/acetato de etila 15,0%. Rendimento 1,6%. P.F. 101,4-105,0 °C.



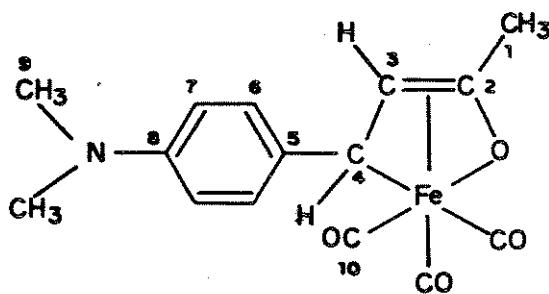
a.e.: Primeira análise - C 51,5%; H 3,1%; N 3,0%. Segunda análise - C 52,2%; H 3,9%; N 4,4% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{NFe}$: C 47,0%; H 3,0%; N 4,2%)

E22— i.v. pastilha KBr: ν_{as} N-O 1511; ν_{s} N-O 1337; ν C-N 875; ν C=O 2082, 2002 e 1985 (um ombro); cm^{-1} .

E23— RMN^1H $\delta(\text{CDCl}_3)$: 2,58 (s, H_1); 6,08 (d, $J=9,10$, H_3); 3,06 (d, $J=9,10$, H_4); 7,45 (d, $J=9,00$, H_6); 8,19 (d, $J=9,00$, H_7); $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$.

3.5- Complexo (β -dimetilaminobenzilidenoacetona)tricarbonilferro(0) - (complexo- $\text{LN}(\text{CH}_3)_2$).

Esta síntese também foi feita segundo a seção 3.1, utilizando-se 2,7mmol de $\text{LN}(\text{CH}_3)_2$ e 2,7mmol de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com um tempo de reação de 3h45min em THF. O complexo foi purificado em coluna de sílica gel eluído com n-hexano/acetato de etila 15,0%. Rendimento: 13,9%. P.F. 94,9-100 °C.



a.e.: C 54,7%; H 4,6%; N 4,3% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NFe}$: C 54,6%; H 4,6%; N 4,3%).

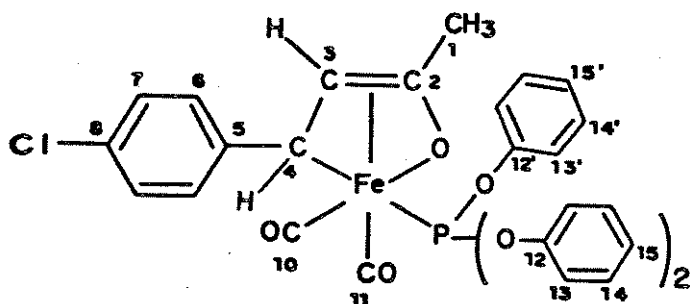
E24- i.v. (KBr): ν $\text{C}\equiv\text{O}$ 2056, 2005 e 1966; ν C-N 1354; cm^{-1} .

E25- RMN^1H δ (CDCl_3): 2,50 (s, H_1); 5,99 (d, $J=10,40$, H_3); 3,21 (d, $J=10,40$, H_4); 6,60 (d, $J=8,00$, H_6); 7,18 (d, $J=8,00$, H_7); 2,90 (s, H_9); δ (ppm), J (Hz).

4- Síntese dos complexos (*p*-Benzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0).

4.1- Complexo (*p*-clorobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) - (complexo- L_{C1} - $P(OPh)_3$).

Esta síntese foi feita segundo Johnson e col [60]. Em um balão de 100ml acoplado a um condensador de refluxo colocou-se 35,0ml de benzeno, degasado por 20min, 0,2g (0,6mmol) de complexo- L_{C1} e $1,20 \times 10^{-4}$ ml (0,5mmol) de trifenilfosfito dissolvido em 5,0ml de benzeno também degasado e deixou-se reagir na temperatura de refluxo por 20 min. Após esse tempo, adicionou-se mais $4,4 \times 10^{-2}$ ml (0,2mmol) de trifenilfosfito dissolvido em 5,0ml de benzeno degasado e deixou-se reagir por mais 40min. Após extração do solvente em linha de vácuo, o composto foi purificado em coluna de sílica gel eluído com benzeno. Rendimento: 36,2%. P.F. 92,0-97,0 °C.



a.e.: C 59,7%; H 3,90% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{30}H_{24}O_6ClPFe$: C 59,8%; H 4,0%).

E26- i.v. pastilha KBr: ν C $\equiv$ O 1940 e 2015; ν P-O-C 1190 e 892; cm^{-1} .

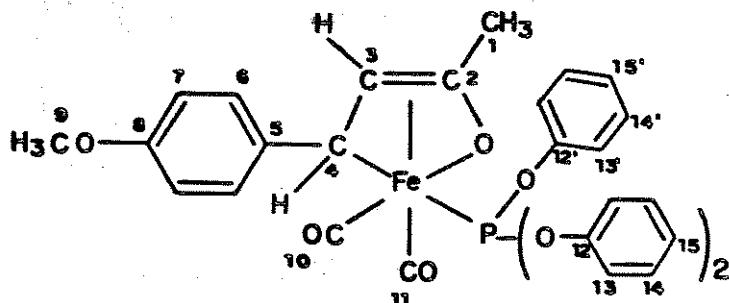
E27- RMN ^{13}C δ (benzeno): C $_1$ (21,00); C $_2$ (140,98); C $_3$ (77,78); C $_4$ (58,24); C $_5$ (140,13); C $_6$ (128,90); C $_8$ (131,47); *C $_{10}$ (212,06 ou 211,47); *C $_{11}$ (206,90); *C $_{12}$ (151,90, $^1J_{\text{C-H}}=8,50$); C $_{13}$ (121,85, $^1J_{\text{C-H}}=4,40$); C $_{14}$ (128,90); C $_{15}$ (125,20); $\delta(\text{ppm})$, J(Hz).

E28- RMN ^{31}P δ (tolueno): 165,84; $\delta(\text{ppm})$.

Os complexos seguintes foram preparados da mesma forma que na seção 4.1 com as seguintes variantes:

4.2- Complexo (*p*-metoxibenzilidenoacetona)dicarboniltrifenil-fosfitoferro(0) - (complexo- $\text{L}_{\text{CH}_3\text{O}}\text{-P(OPh)}_3$.

Foram usados 40,0ml de benzeno degasado, $27,6 \times 10^{-2}\text{g}$ (0,9 mmol) do complexo- $\text{L}_{\text{CH}_3\text{O}}$, $1,5 \times 10^{-4}\text{ml}$ (0,6mmol) do fosfito na primeira adição e $8,0 \times 10^{-2}\text{ml}$ (0,3mmol) na segunda adição. O complexo foi purificado em coluna de sílica gel eluído com n-hexano/acetato de etila 10,0%. Rendimento: 44,6%. P.F. 95,7-98,3 °C.



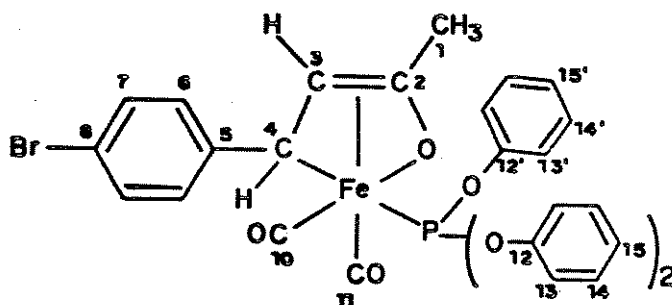
a.e. = : C 64,5%; H 4,7% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{31}H_{27}O_7PFe$: C 62,2%; H 4,5%).

E29— i.v. pastilha KBr: ν C=O 1952 e 2010; ν_{as} C-O-C (CH₃O) 1255; ν_s C-O-C (CH₃O) 1030; ν P-O-C 1190 e 895; cm⁻¹.

E30— RMN¹³C δ (benzeno): C₁ (20,90); C₂ (139,70); C₃ (78,30); C₄ (60,10); C₅ (132,80); C₆ (129,60); C₇ (114,10); C₈ (158,40); C₉ (54,70); *C₁₀ (211,20 ou 210,90); *C₁₁ (206,90); *C₁₂ (151,80; J_{CP}=7,70); C₁₃ (121,80; J_{CP}=3,90); *C₁₄ (129,60); C₁₅ (124,90); *C_{12'} (151,80 - é possível que haja um pico sobreposto); C_{13'} (120,30; J_{C-H}=4,50); *C_{14'} 126,40; C_{15'} 125,30; δ (ppm), J(Hz).

4.3- Complexo (p-bromobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) - (complexo- L_{Br} - $P(OPh)_3$).

A 35,0ml de benzeno degasado foram adicionados 0,2g (0,6mmol) do complexo- L_{Br} e 0,1ml (0,4mmol) do fosfito na primeira adição e $4,4 \times 10^{-2}$ ml (0,2mmol) na segunda adição. Purificou-se o complexo em coluna de sílica gel com o eluente n-hexano/acetato de etila 20,0%. Rendimento: 94,5%. P.F. 115,6-120,0 °C.



a.e.: C 55,5%; H 3,7% - (valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{30}H_{24}O_6BrPFe$: C 55,7%; H 3,7%).

E31- i.v. pastilha KBr: $\nu C\equiv O$ 1945 e 2015; $\nu P-O-C$ 1172 e 887; cm^{-1} .

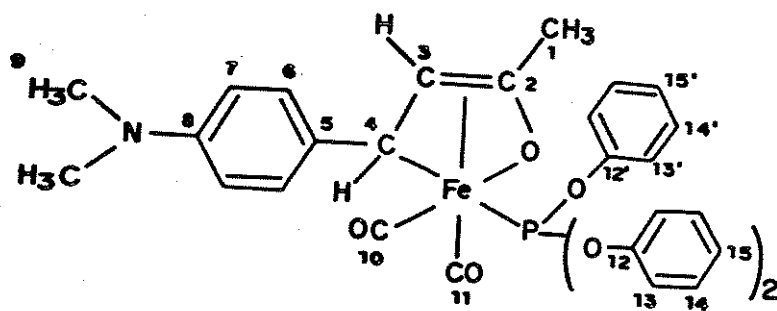
E32- RMN ^{13}C δ (benzeno): C_1 (21,04); C_2 (141,09); C_3 (77,67); C_4 (58,21); C_5 (140,61); C_6 (130,28); C_7 (131,66); C_8 (119,51); $*C_{10}$ (211,20 ou 210,90); $*C_{11}$ (206,90); $*C_{12}$ (151,90);

$^1J_{C-H} = 7,70$; C_{13} (121,82; $^1J_{CH} = 4,10$); $*C_{14}$ (130,30); C_{15} (125,20); $*C_{14}'$ (129,30); C_{15}' (127,60); δ (ppm), J(Hz).

E33- RMN ^{31}P (benzeno): 165,82; δ (ppm).

4.4- Complexo (*p*-dimetilaminobenzilidenoacetona)dicarboniltri-
fenilfosfitoferro(0) - (complexo- $L_N(CH_3)_2-P(OPh)_3$).

Utilizou-se 35,0ml de benzeno degasado, 0,2g (0,6mmol) do complexo- $L_N(CH_3)_2$ e $1,0 \times 10^{-4}$ ml (0,4mmol) de fosfito na primeira adição e $5,9 \times 10^{-2}$ ml (0,2mmol) na segunda adição. O complexo foi purificado em coluna de sílica gel eluída com *n*-hexano/acetato de etila 18,0%. Rendimento: 53,9%. P.F. 92,6-96,0 °C.



a.e.: C 64,6%; H 4,8%; N 2,7% (2,3%) - valores calculados segundo a fórmula molecular $C_{32}H_{30}O_6NPFe$: C 62,9%; H 4,9%; N 2,3%.

E34- i.v. pastilha KBr: $\nu C \equiv O$ 1947 e 2002; $\nu C-N$ 1345; $\nu P-O-C$ 1195 e 887; cm^{-1} .

E35- RMN¹³C δ (benzeno): C₁ (19,87); C₂ (137,65); C₃ (77,09); C₄ (61,13); C₅ (115,66); C₇ (111,73); C₈ (148,06); C₉ (39,03); *C₁₀ (212,41 ou 211,81); *C₁₁ (206,54); *C₁₂ (150,90; $J_{CH}=11,90$); C₁₃ (120,82; $J_{C-H}=4,00$); C₁₅ (123,72); C_{13'} (119,20; $J_{C-H}=4,60$); C_{15'} (124,30); δ (ppm), J(Hz).

E36- RMN³¹P (benzeno): 166,47 e -18,41; δ (ppm).

4.5- Complexo (*p*-nitrobenzilidenoacetona)dicarboniltrifenilfosfitoferro(0) - (complexo-LNO₂-P(OPh)₃).

Devido ao baixo rendimento do complexo-LNO₂ que é o composto de partida para a formação do complexo em questão, não foi possível, muito embora se tenha tentado, realizar esta síntese.

5. DAS ANÁLISES DE CORRELAÇÃO

Na tabela 1 encontram-se as constantes de substituintes para as equações das quais foi possível se obter algum resultado estatístico. Na Tabela 2 encontram-se os deslocamentos induzidos pelos substituintes (DIS) dos complexos *p*-BDAFe(CO)₃ e *p*-BDAFe(CO)₂P(OPh)₃ e do ligante *p*-BDA. Os DIS são obtidos pela diferença entre o deslocamento químico (ou deslocamento complexo) do composto substituído e o não substituído. Por deslocamento complexo entende-se a diferença entre os deslocamentos químicos dos ligantes complexados e dos ligantes livres [61].

Nas tabelas 3, 4 e 5 encontram-se os parâmetros das correlações obtidos entre os DIS dos deslocamentos químicos (ou deslocamento complexo quando for o caso) de próton e carbono dos ligantes livres BDA e dos complexos ρ -BDAFe(CO)₃ e ρ -BDAFe(CO)₂P(OPh)₃ e as constantes de substituintes de Hammett, respectivamente.

As equações discutidas serão as seguintes:

1- Hammett [82]

$$\text{DIS} = \rho \sigma_p$$

2- Brown e Okamoto [9a]

$$\text{DIS} = \rho \sigma_p^+$$

3- Yukawa, Tsuno e Sawada [84c]

$$\text{DIS} = \rho(\sigma^0 + r\Delta\sigma_R^+)$$

Tabela 1- Constantes de substituintes de Hammett

substi- tuintes	Equações			
	Hammett (1)	Brown e Okamoto (2)	Yukawa, Tsuno e Sawada (3)	
	σ_p	σ_p^+	σ°	σ_R^+
$N(CH_3)_2$	-0,830	-1,700	-0,480	-1,300
OCH_3	-0,268	-0,778	-0,100	-0,678
Cl	0,227	0,114	0,281	-0,167
Br	0,232	0,150	0,300	-0,150
NO_2	0,778	0,790	0,808	-0,018
H	0,000	0,000	0,000	0,000

(1) e (2) da referência [9a]

(3) da referência [84c]

Tabela 2- Deslocamentos químicos induzidos pelos substituintes (DIS*) dos compostos benzilidenoacetona dicarboniltrifenilfosfitoferro(0), benzilidenoacetona tricarbonilferro(0) e benzilidenoacetona (ppm).

composto	DIS	Substituintes					
		$N(CH_3)_2$	OCH_3	Cl	Br	NO_2	H (1)
$P-BDAFe(CO)_2P-(OPh)_3$	C_3	-1,21	0,00	-0,52	-0,63	-	0,00
	C_4	1,23	0,20	-1,66	-1,69	-	0,00
	$\Delta C_3^{\oplus}$	3,97	2,48	-0,48	-0,61	-	0,00
	$\Delta C_4^{\oplus}$	0,11	-0,51	-1,05	0,34	-	0,00
$P-BDAFe(CO)_3$	H_3	-0,03	0,03	0,01	-0,07	0,06	0,00
	H_4	0,11	0,09	-0,02	-0,10	-0,04	0,00
	$\Delta H_3^{\oplus}$	0,23	0,17	0,03	-0,03	-0,09	0,00
	$\Delta H_4^{\oplus}$	0,31	0,22	0,09	0,05	0,12	0,00
$P-BDA$	C_3	-5,18	-2,48	-0,04	-0,02	2,74	0,00
	C_4	1,12	0,71	-0,61	-2,03	-2,61	0,00
	H_3	-0,26	-0,14	-0,02	-0,04	0,15	0,00
	H_4	-0,20	-0,13	-0,11	-0,15	-0,16	0,00

* DIS (deslocamento induzido pelo substituinte) = $\delta_{\text{substituído}} - \delta_{\text{não substituído}}$.

⊕ Δ (deslocamento complexo) = $\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligante livre}}$ [61].

(1) os deslocamentos químicos de ^{13}C para $BDAFe(CO)_2P(OPh)_3$ foram obtidos da referência [61], 1H para $BDAFe(CO)_3$ da referência [56], para BDA livre das referências [61 (^{13}C), e 72 (1H)].

Tabela 3- Parâmetros das correlações entre os DIS dos deslocamentos químicos de prótons e carbono dos ligantes benzilidenoacetonas para substituídos e as constantes de substituintes (ppm).

	EQUAÇÕES	n	R ²
Hammett	$\delta C_3 = (4,90 \pm 4,28 \times 10^{-1}) \sigma_p + (-9,44 \times 10^{-1} \pm 2,12 \times 10^{-1})$	6	0,9704
	$\delta C_4 = (-2,51 \pm 5,67 \times 10^{-1}) \sigma_p + (-5,12 \times 10^{-1} \pm 2,81 \times 10^{-1})$	6	0,8302
	$\delta H_3 = (2,48 \times 10^{-1} \pm 3,13 \times 10^{-2}) \sigma_p + (-5,74 \times 10^{-2} \pm 1,55 \times 10^{-2})$	6	0,9400
	$\delta H_4 = (2,31 \times 10^{-2} \pm 6,20 \times 10^{-2}) \sigma_p + (-1,26 \times 10^{-1} \pm 3,07 \times 10^{-2})$	6	0,0337
Brown e Okamoto	$\delta C_3 = (3,07 \pm 1,68 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-1,02 \times 10^{-1} \pm 1,40 \times 10^{-1})$	6	0,9882
	$\delta C_4 = (-1,49 \pm 4,12 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-9,25 \times 10^{-1} \pm 3,43 \times 10^{-1})$	6	0,7670
	$\delta H_3 = (1,54 \times 10^{-1} \pm 1,85 \times 10^{-2}) \sigma_p^+ + (-1,51 \times 10^{-2} \pm 1,54 \times 10^{-2})$	6	0,9453
	$\delta H_4 = (2,67 \times 10^{-2} \pm 3,68 \times 10^{-2}) \sigma_p^+ + (-1,19 \times 10^{-1} \pm 3,06 \times 10^{-2})$	6	0,1160
Yukawa,	$\delta C_3 = (3,48 \pm 6,41 \times 10^{-1}) \sigma^0 + (2,55 \pm 5,47 \times 10^{-1}) \Delta \bar{\sigma}_R^+ + (-3,17 \times 10^{-1} \pm 3,23 \times 10^{-1})$	6	0,9886
Tsuno e	$\delta C_4 = (-3,30 \pm 1,19) \sigma^0 + (1,21 \times 10^{-1} \pm 1,01) \Delta \bar{\sigma}_R^+ + (-7,85 \times 10^{-2} \pm 5,99 \times 10^{-1})$	6	0,8711
Sawada	$\delta H_3 = (1,92 \times 10^{-1} \pm 7,03 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (1,13 \times 10^{-1} \pm 6,00 \times 10^{-2}) \Delta \bar{\sigma}_R^+ + (-3,39 \times 10^{-2} \pm 3,54 \times 10^{-2})$	6	0,9477
	$\delta H_4 = (-1,94 \times 10^{-1} \pm 5,05 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (2,11 \times 10^{-1} \pm 4,31 \times 10^{-2}) \Delta \bar{\sigma}_R^+ + (-1,74 \times 10^{-2} \pm 2,54 \times 10^{-2})$	6	0,8893

Tabela 4 - Parâmetros das correlações entre os DIS dos deslocamentos químicos e deslocamentos complexos de prótons dos complexos benzilidenoacetona-tricarbonilferro(o) para substituídos e as constantes de substituintes (ppm).

	EQUAÇÕES	n	R ²
Hammett	$\delta H_3 = (3,38 \times 10^{-2} \pm 3,86 \times 10^{-2}) \sigma_p + (-7,82 \times 10^{-4} \pm 1,91 \times 10^{-2})$	6	0,1689
	$\delta H_4 = (-1,19 \times 10^{-1} \pm 4,33 \times 10^{-2}) \sigma_p + (9,43 \times 10^{-3} \pm 2,15 \times 10^{-2})$	6	0,6548
	$\Delta H_3 = (-2,14 \times 10^{-1} \pm 3,83 \times 10^{-2}) \sigma_p + (5,66 \times 10^{-2} \pm 1,90 \times 10^{-2})$	6	0,8863
	$\Delta H_4 = (-1,43 \times 10^{-1} \pm 7,80 \times 10^{-2}) \sigma_p + (1,35 \times 10^{-1} \pm 3,86 \times 10^{-2})$	6	0,4551
Brown e Okamoto	$\delta H_3 = (1,72 \times 10^{-2} \pm 2,46 \times 10^{-2}) \sigma_p + (4,09 \times 10^{-3} \pm 2,05 \times 10^{-2})$	6	0,1687
	$\delta H_4 = (-7,77 \times 10^{-2} \pm 2,42 \times 10^{-2}) \sigma_p + (-1,18 \times 10^{-2} \pm 2,01 \times 10^{-2})$	6	0,7298
	$\Delta H_3 = (-1,37 \times 10^{-1} \pm 1,68 \times 10^{-2}) \sigma_p + (1,92 \times 10^{-2} \pm 1,40 \times 10^{-2})$	6	0,9428
	$\Delta H_4 = (-1,04 \times 10^{-1} \pm 3,96 \times 10^{-2}) \sigma_p + (1,07 \times 10^{-1} \pm 3,30 \times 10^{-2})$	6	0,6341
Yukawa	$\delta H_3 = (6,98 \times 10^{-2} \pm 9,00 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (-2,77 \times 10^{-2} \pm 7,68 \times 10^{-2}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (-2,01 \times 10^{-2} \pm 4,54 \times 10^{-2})$	6	0,2094
Tsuno e	$\delta H_4 = (-5,59 \times 10^{-2} \pm 9,38 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (-9,12 \times 10^{-2} \pm 8,00 \times 10^{-2}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (-2,10 \times 10^{-2} \pm 4,73 \times 10^{-2})$	6	0,7299
Sawada	$\Delta H_3 = (-1,22 \times 10^{-1} \pm 6,87 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (-1,41 \times 10^{-1} \pm 5,86 \times 10^{-2}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (-1,38 \times 10^{-2} \pm 3,46 \times 10^{-2})$	6	0,9368
	$\Delta H_4 = (1,38 \times 10^{-1} \pm 4,86 \times 10^{-2}) \sigma^0 + (-3,03 \times 10^{-1} \pm 4,15 \times 10^{-2}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (-3,57 \times 10^{-3} \pm 2,45 \times 10^{-2})$	6	0,9634

DIS - Deslocamentos induzidos pelos substituintes.

Δ = Deslocamento complexo = deslocamento químico complexo - deslocamento químico do ligante

Tabela 5 - Parâmetros das correlações entre os deslocamentos químicos e deslocamentos complexos de carbonos dos complexos benzilidenoacetonedicarboniltrifenilfosfito-ferro(o) para substituídos e as constantes de substituintes (ppm).

	EQUAÇÕES	n	R ²
Hammett	$\delta C_3 = (5,59 \times 10^{-1} \pm 5,73 \times 10^{-1}) \sigma_p + (-4,01 \times 10^{-1} \pm 2,38 \times 10^{-1})$	5	0,2409
	$\delta C_4 = (-2,66 \pm 6,06 \times 10^{-1}) \sigma_p + (-7,24 \times 10^{-1} \pm 2,52 \times 10^{-1})$	5	0,8654
	$\Delta C_3 = (-4,49 \pm 6,27 \times 10^{-1}) \sigma_p + (4,98 \times 10^{-1} \pm 2,61 \times 10^{-1})$	5	0,9448
	$\Delta C_4 = (-3,26 \times 10^{-1} \pm 7,02 \times 10^{-1}) \sigma_p + (-2,64 \times 10^{-1} \pm 2,92 \times 10^{-1})$	5	0,0671
Brown e Okamoto	$\delta C_3 = (3,37 \times 10^{-1} \pm 3,09 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-3,23 \times 10^{-1} \pm 2,59 \times 10^{-1})$	5	0,2838
	$\delta C_4 = (-1,39 \pm 4,45 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-9,99 \times 10^{-1} \pm 3,74 \times 10^{-1})$	5	0,7643
	$\Delta C_3 = (-2,53 \pm 2,42 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-4,81 \times 10^{-2} \pm 2,04 \times 10^{-1})$	5	0,9732
	$\Delta C_4 = (-1,37 \times 10^{-1} \pm 3,95 \times 10^{-1}) \sigma_p^+ + (-2,83 \times 10^{-1} \pm 3,32 \times 10^{-1})$	5	0,0387
Yukawa,	$\delta C_3 = (-1,11 \pm 1,64) \sigma^0 + (1,17 \pm 9,77 \times 10^{-1}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (6,28 \times 10^{-2} \pm 5,02 \times 10^{-1})$	5	0,5004
Ysuno e	$\delta C_4 = (-5,17 \pm 6,93 \times 10^{-1}) \sigma^0 + (8,90 \times 10^{-1} \pm 4,14 \times 10^{-1}) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (2,56 \times 10^{-2} \pm 2,13 \times 10^{-1})$	5	0,9858
Sawada	$\Delta C_3 = (-2,82 \pm 1,70) \sigma^0 + (-2,20 \pm 1,02) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (6,50 \times 10^{-2} \pm 5,23 \times 10^{-1})$	5	0,9672
	$\Delta C_4 = (-1,04 \pm 2,42) \sigma^0 + (3,87 \pm 1,45) \Delta \overline{\sigma}_R^+ + (-4,41 \times 10^{-2} \pm 7,43 \times 10^{-1})$	5	0,1065

DIS = Deslocamentos induzidos pelos substituintes.

Δ = Deslocamento complexo = deslocamento químico complexo - deslocamento químico do ligante.

D I S C U S S Ã O
E
C O N C L U S Ã O

Sabe-se que em ressonância magnética nuclear de carbono-13 para sistemas aromáticos, a deslocalização de carga através do sistema de elétrons π produz grandes alterações nos deslocamentos químicos dos carbonos, devido ao fato do termo paramagnético de proteção depender da carga nuclear efetiva. A densidade de carga local de um carbono aromático depende de vários mecanismos tais como: efeitos mesoméricos, efeito de repulsão de orbitais, efeito de polarização π , efeitos indutivos π [93].

No formalismo da ligação de valência, os efeitos mesoméricos podem ser descritos em termos de contribuição das estruturas canônicas. Assim, substituintes que doam elétrons como NH_2 , OH , deslocalizam o par de elétrons não compartilhado no sistema π aumentando as densidades eletrônicas dos carbonos nas posições *orto* e *para*. Substituintes que retiram elétrons como $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, etc., reduzem as densidades eletrônicas das posições *orto* e *para*. Assim os deslocamentos químicos dos carbonos em posição *para* podem ser correlacionados com as suas densidades totais de carga. Entretanto, os carbonos *orto* não podem ser facilmente correlacionados com suas densidades de carga devido as interferências de outros efeitos tais como interações espaciais, anisotropia, etc [93].

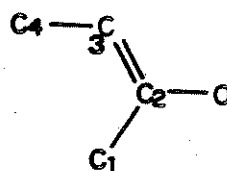
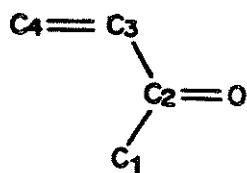
Estudos feitos em sistemas aromáticos revelaram que no mecanismo de proteção ou desproteção predominam os efeitos mesoméricos (exceto nas posições *ipso* e *orto*, onde há uma interferência dos efeitos indutivos). Assim, as estruturas canônicas de ressonância são bastante úteis para estimar os deslocamentos químicos em sistemas aromáticos [93].

Nos compostos estudados, observando-se os deslocamentos químicos dos prótons H_3 e H_4 nos ligantes orgânicos livres e complexados observa-se que o δH_4 se desloca de aproximadamente 7 ppm nos ligantes livres para aproximadamente 3 ppm nos ligantes complexados. O próton H_4 que anteriormente tinha um deslocamento numa região olefínica (sp^2) passa para a região de sp^3 . O próton H_3 permanece com seus deslocamentos na região sp^2 sofrendo porém pequenos deslocamentos para campo mais alto. Esta mudança de região dos prótons H_3 e H_4 indicam a complexação do fragmento $Fe(CO)_3$ ao ligante livre, sendo isto reforçado quando se observa o i.v. tanto dos ligantes livres quanto dos complexados. Ocorre o desaparecimento das bandas relativas a $-C=C-$ e $-C=O$ e surgem as bandas na região de 2000 cm^{-1} respectivas ao estiramento das carbonilas $-C\equiv O$ ligadas ao Fe.

O fato do δH_3 se deslocar para campo mais alto nos complexos provavelmente reforça a idéia de que o fragmento $Fe(CO)_3$ é um doador de eletrons [17,18]. Fazendo-se a diferença entre os deslocamentos químicos dos H_3 dos ligantes livres e complexados, chega-se a: $N(CH_3)_2=0,39$; $CH_3O=0,45$; $Br=0,65$; $Cl=0,59$ e $NO_2=0,71$. Quando se observa $N(CH_3)_2$, CH_3O , Br , Cl e NO_2 vê-se que quanto maior o caráter doador de eletrons menor a diferença indicando provavelmente que o fragmento $Fe(CO)_3$ tem uma capacidade doadora menor para substituintes que doam eletrons e uma capacidade maior para substituintes que retiram eletrons. A doação de eletrons ocorre dos orbitais π -ligantes (HOMO) do dieno para os orbitais sp híbridos (LUMO) do metal e retrodoação dos orbitais d (HOMO) do metal para os orbitais π^* antiligantes (LUMO) do dieno [17,18,30,32,34,62]. É razoável supor que se é aumentada a retrodoação dos orbitais d do

metal para os orbitais π^* antiligantes do dieno, também deve ser aumentada a doação de elétrons dos orbitais π ligantes do dieno para os orbitais sp do metal. Se o substituinte for um doador de elétrons, então os orbitais π ligantes do dieno terão densidade de carga suficiente para doar. Porém, quando o substituinte é um retirador de elétrons, os orbitais π ligantes do dieno terão uma baixa densidade eletrônica, dificultando a doação, podendo isto ser refletido no rendimento da reação, como é o caso com o substituinte $-\text{NO}_2$ cujo rendimento é de 1,6% em THF.

A troca de um carbonilo por fragmento trifenilfosfito pode ser observada no i.v. pelo desaparecimento de uma das bandas carbonilos na região 2000 e o aparecimento de bandas de estiramento ν P-O na região de 1190 e 895 cm^{-1} . A complexação do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com o ligante livre pode ser evidenciado observando-se o deslocamento para campo mais alto dos carbonos C_2 , C_3 e C_4 . O fragmento composto por C_1 , C_2 , C_3 e C_4 nos ligantes livres, apresentam deslocamentos característicos de sistemas α - β -insaturados (a) enquanto que nos complexos correspondentes observamos uma alteração radical, onde os deslocamentos destes carbonos estão mais concernentes com os de sistema enólico (b) no qual o carbono C_4 apresenta-se com caráter sp^3 [93].



Os fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{CO}$, fosfina, fosfito) tem habilidade em doar densidade eletrônica para o ligante BDA e esta habilidade depende das propriedades π -aceptor/ π -doador dos ligantes fósforo, que podem ser medidos pelo parâmetro eletrônico de Tolman [61]. Observando-se os deslocamentos de ^{31}P vê-se que não há uma diferença razoável de deslocamentos com o poder doador ou retirador de elétrons dos substituintes em relação ao não substituído. Como se verá mais a seguir, com o rompimento da ressonância no fragmento $\text{O}-\text{C}_2=\text{C}_3-\text{C}_4$ devido a complexação, deve restar apenas o efeito indutivo dos substituintes e do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ que devido a distância do substituinte ao fósforo, o δ P não é alterado significativamente ($\text{N}(\text{CH}_3)_2=166,47$, $\text{Cl}=165,84$, $\text{Br}=165,82$, $\text{CH}_3\text{O}=166,01$, $\text{H}=166,60$ [94])

As mudanças na densidade eletrônica no átomo metálico são controladas principalmente pelas interações dos orbitais do ferro com os orbitais do ligante livre e ligantes de fósforo; como o átomo de oxigênio é o maior centro doador e o átomo de carbono C_4 o maior centro π -aceptor do ligante, $\Delta\text{C}_4/\Delta\text{C}_3$ pode refletir uma transferência líquida de densidade eletrônica do átomo de oxigênio para o carbono C_4 através do átomo de ferro [61].

$\Delta\text{C}_4/\Delta\text{C}_3$ para $\text{N}(\text{CH}_3)_2=1,82$; $\text{CH}_3\text{O}=1,78$; $\text{Br}=1,65$; $\text{Cl}=1,68$; $\text{H}=1,68$ [61]; isto indica que provavelmente a transferência de densidade eletrônica é melhor para substituintes que doam elétrons com $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ que para substituintes como Cl que doam elétrons por efeito mesomérico mas retiram por efeito indutivo.

Portanto, o ligante benzilidenoacetona para substituído sofre uma melhor complexação com substituintes na posição para do ligante cujo efeito seja de doar elétrons.

Também foram feitas análises estatísticas, tomando os valores dos DIS em função das constantes de substituintes, usando as equações de Hammett (H), Brown e Okamoto (BO), Ehrenson, Browlee e Taft (EBT), Yukawa, Tsuno e Sawada (YTS) e Swain e Lupton (SL). Infelizmente porém, devido ao pequeno número de pontos para a variável dependente (5 pontos para os complexos p -BDAFeP(OPh)₃ e 6 pontos para os complexos p -BDAFe(CO)₃ e para os ligantes p -BDA, gerados pelos substituintes estudados) os valores de x_1 e x_2 para as equações de EBT e SL são tomadas pelo programa SAS do computador VAX/VMS versão V4.5, como combinações lineares dependentes, o que torna inadequado, para este trabalho, o estudo estatístico para estas equações.

Para as equações de H, BO e YTS foi possível realizar alguns estudos entre os quais se destacam cálculo dos parâmetros estimados (estimativa do valor para intercepto e coeficientes angulares com seus desvios padrões) e soma de quadrados de onde se obteve o coeficiente de regressão.

Todavia para se discutir os resultados neste trabalho serão tomados as estimativas dos valores dos interceptos e coeficientes angulares com seus desvios padrões e o coeficiente de regressão.

Observando-se na Tabela 3 os coeficientes de regressão obtidos para δC_3 dos ligantes livres para as equações H, BO e YTS são 0,9704, 0,9882 e 0,9886 respectivamente. Estes coeficientes são considerados bons melhorando da equação H para a de YTS. Os gráficos 1 e 2 mostram as correlações obtidas para H e BO respectivamente. Estes resultados podem ser devido ao melhor acordo entre os DIS e as constantes de substituintes. A constante de substituinte para a equação H, σ_p , é geral, englobando uma somatória de efeitos, podendo se con-

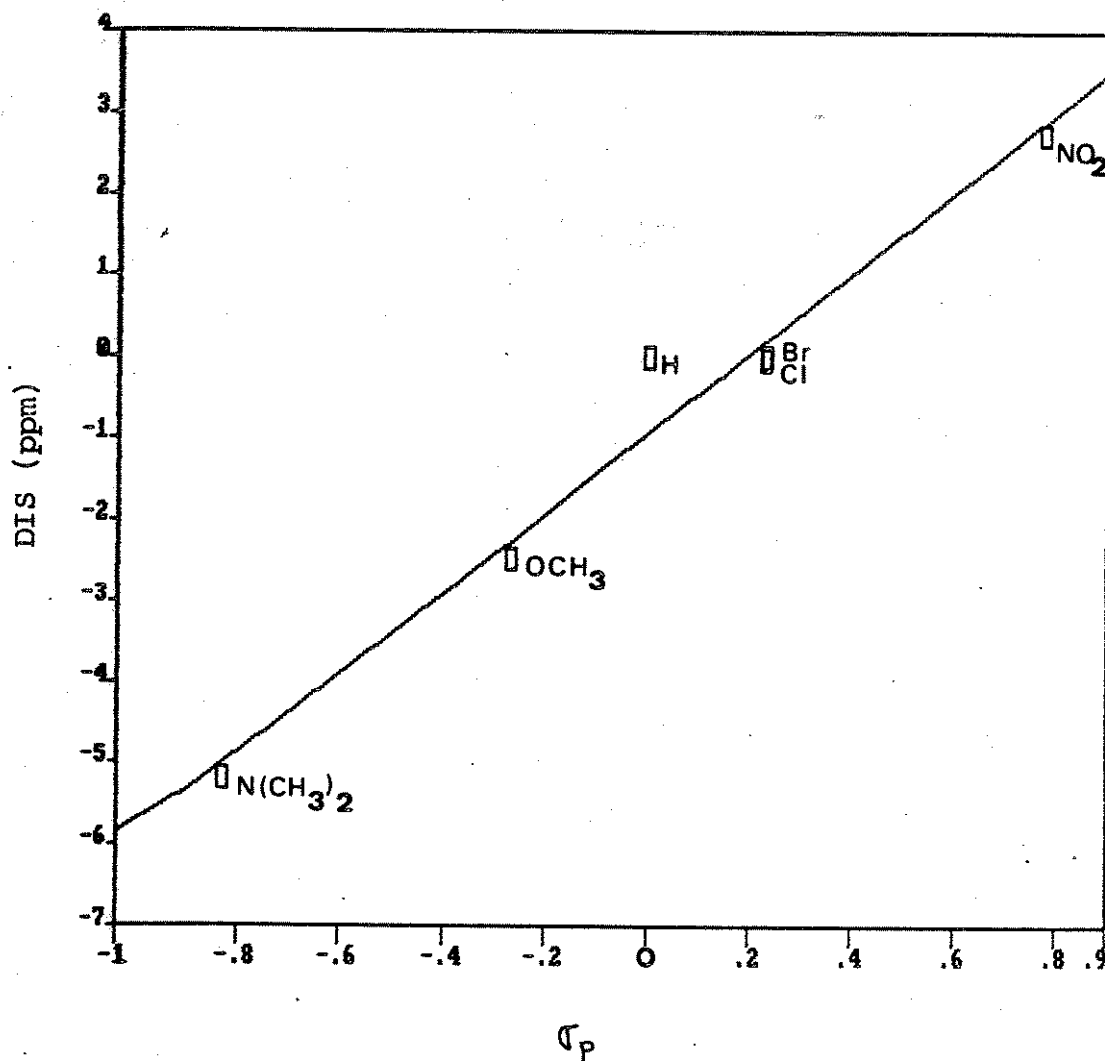


Gráfico 1- DIS dos δC_3 em função de σ_p para benzilidenoacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, NO_2 , H.

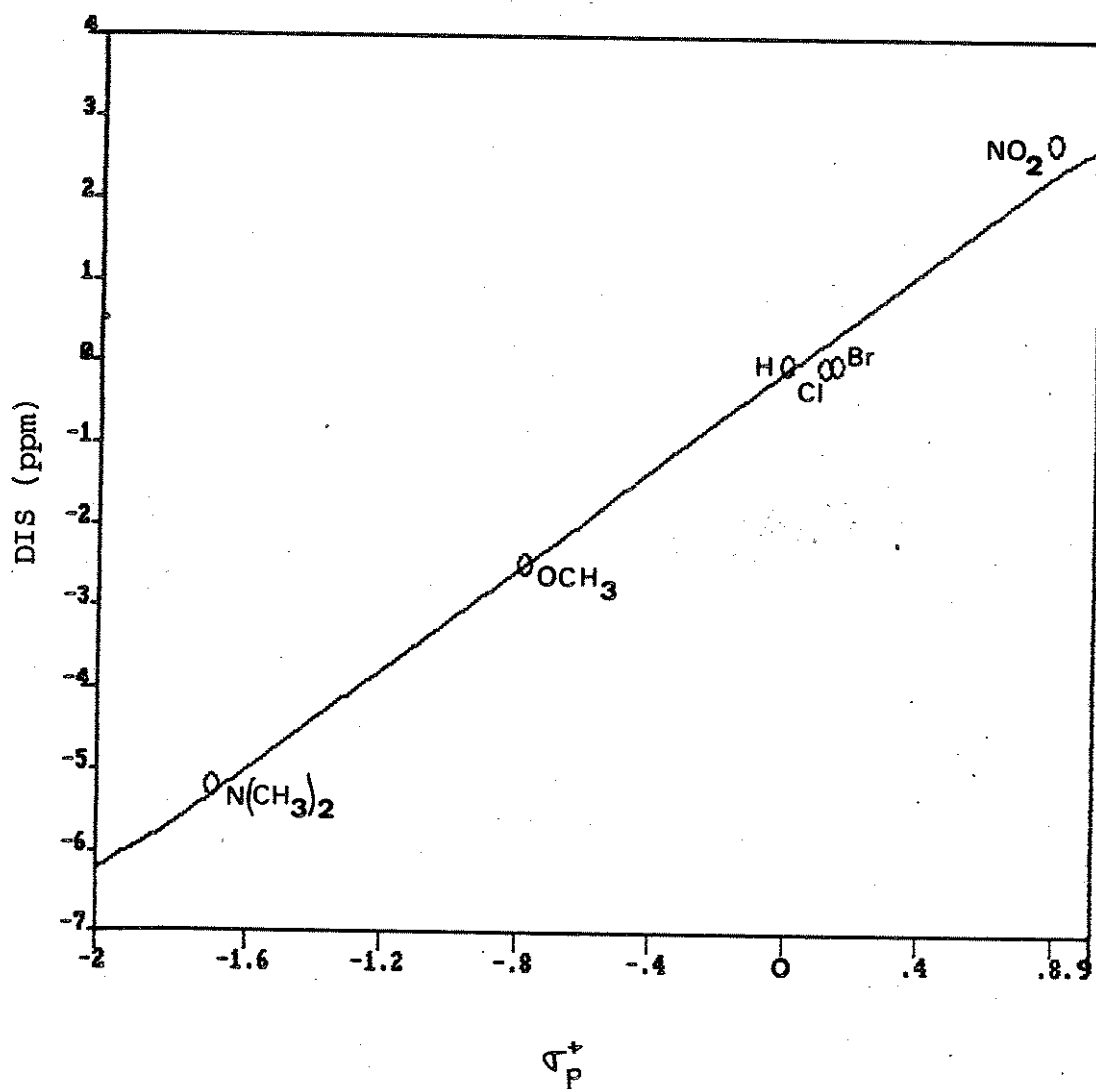


Gráfico 2- DIS dos δC_3 em função de σ_p^+ para benzilide-
noacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl,
Br, NO_2 , H.

cluír apenas que os substituintes influenciam o deslocamento químico no carbono C_3 . A constante de substituinte para a equação B0 σ_p^+ , calculada a partir de reações eletrofílicas, aprimora um pouco a constante de substituinte de Hammett, porque foi obtida de reações onde havia forte interação de ressonância entre o substituinte e o centro de reação [9a], porém, ela ainda é uma mistura de efeitos, chegando-se a mesma conclusão que na equação H.

A equação YTS é a que apresenta melhor coeficiente de regressão com o termo de ressonância $\Delta\bar{\sigma}_R^+$ apresentando um coeficiente angular de 2,55 ppm e o termo indutivo σ_I com coeficiente angular de $3,48 - 2,55 = 1,13$ ppm. O efeito dos substituintes no carbono C_3 portanto, é melhor correlacionado pela equação YTS, pela qual se observa que os substituintes influenciam mais por ressonância que pelo efeito indutivo.

Para δC_4 os coeficientes de regressão obtidos (0,8302 para H, 0,7670 para B0 e 0,8711 para YTS) são medíocres e indicam que pode ser considerado que os substituintes não afetam, ou talvez, afetam tão pouco o deslocamento do carbono C_4 que não pode ser detectado pelo tratamento destas equações.

Para δH_3 os coeficientes de regressão foram 0,9400 para H, 0,9453 para B0 e 0,9477 para YTS; estes coeficientes são considerados razoáveis e melhoram de acordo com a ordem de aprimoramento dos valores das constantes de substituintes. Os gráficos 3 e 4 mostram as correlações obtidas para H e B0 respectivamente. Pela equação YTS observa-se que o termo de ressonância $\Delta\bar{\sigma}_R^+$ possui um coeficiente angular de $1,13 \times 10^{-4}$ ppm sendo maior que o coeficiente angular do efeito indutivo $\sigma_I = 1,92 \times 10^{-4} - 1,13 \times 10^{-4} = 7,90 \times 10^{-5}$ ppm.

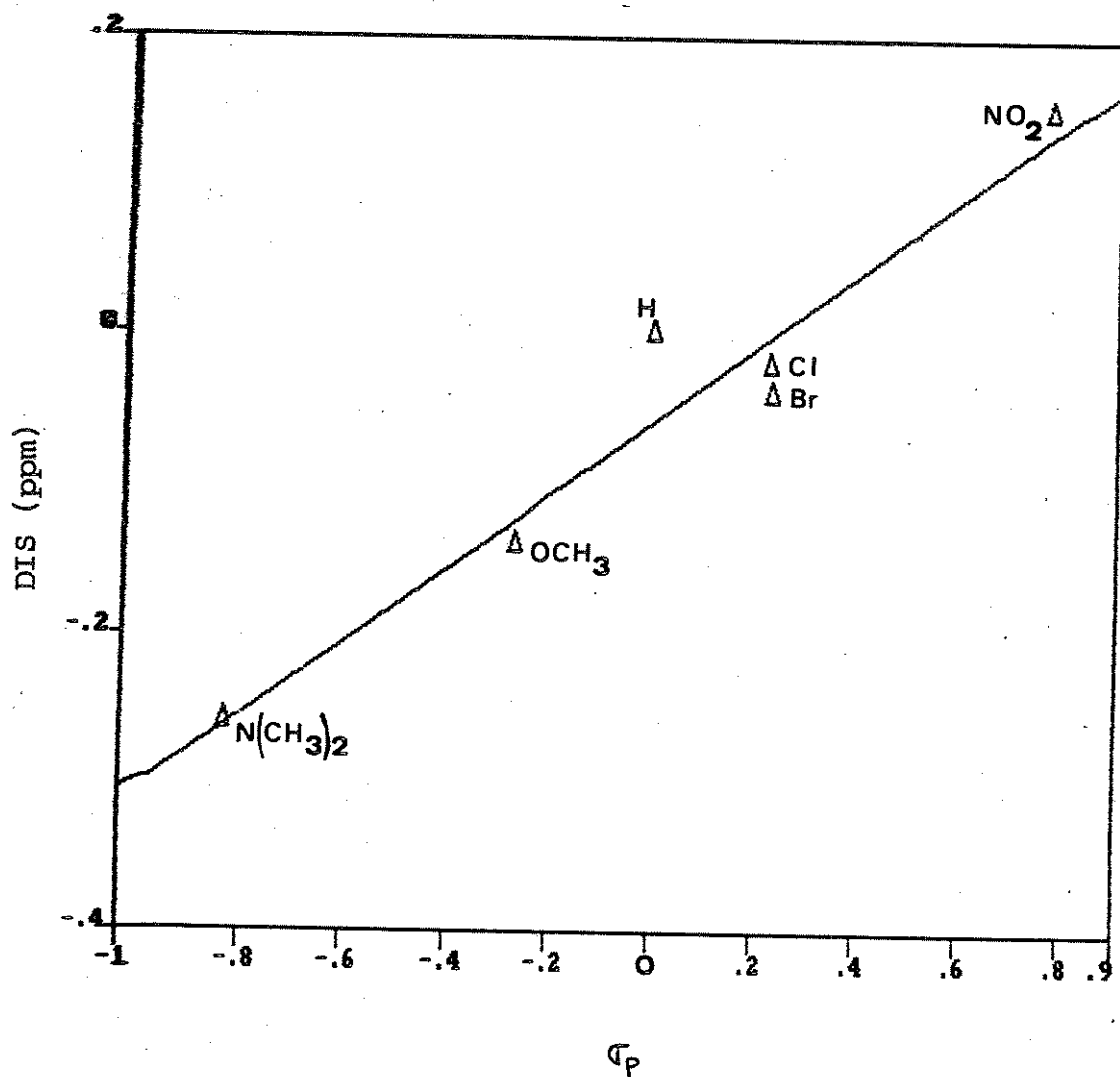


Gráfico 3- DIS dos δH_3 em função de σ_p para benzilidenoacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, NO_2 , H.

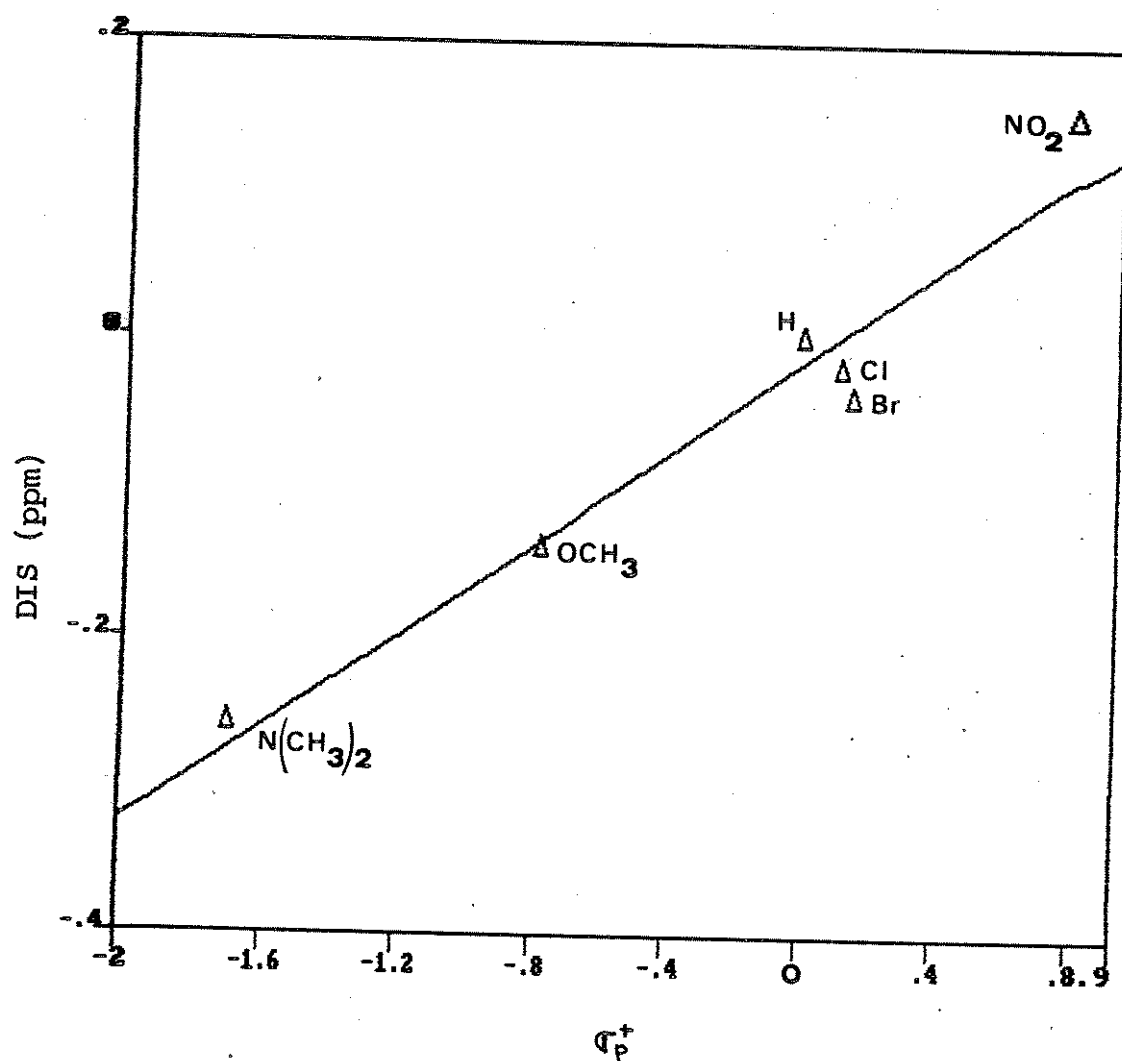


Gráfico 4- DIS dos δH_3 em função de σ_p^+ para benzilide-noacetona para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, NO_2 , H.

É óbvio que se o deslocamento para o carbono C_3 sofre a influência dos substituintes mais por ressonância que pelo efeito indutivo, o mesmo deve acontecer com o deslocamento do próton H_3 ligado a este carbono.

O deslocamento químico para o próton H_4 , segundo os coeficientes de regressão obtidos (0,0337 para H, 0,1160 para BO e 0,8893 para YTS) não sofre a influência dos substituintes, pelo menos não num grau que pode ser correlacionado com as constantes de substituintes destas equações.

Tomando-se a equação YTS (porque foi a que se obteve melhor correlação) para os δ_{C_3} e δ_{H_3} e fazendo-se os cálculos dos deslocamentos químicos para cada substituinte, obtém-se

para $N(CH_3)_2$

$$\delta_{C_3} = (3,48 - 6,41 \times 10^{-4})(-0,480) + (2,55 - 5,47 \times 10^{-4})(-1,300) + (-3,17 \times 10^{-4} - 3,23 \times 10^{-4}) = -5,30 \text{ ppm}$$

para OCH_3

$$\delta_{C_3} = (3,48 - 6,41 \times 10^{-4})(-0,100) + (2,55 - 5,47 \times 10^{-4})(-0,678) + (-3,17 \times 10^{-4} - 3,23 \times 10^{-4}) = -2,40 \text{ ppm}$$

para Cl

$$\delta_{C_3} = (3,48 - 6,41 \times 10^{-4})(0,281) + (2,55 - 5,47 \times 10^{-4})(-0,167) + (-3,17 \times 10^{-4} - 3,23 \times 10^{-4}) = 0,24 \text{ ppm}$$

para Br

$$\delta_{C_3} = (3,48 - 6,41 \times 10^{-4})(0,300) + (2,55 - 5,47 \times 10^{-4})(-0,150) + (-3,17 \times 10^{-4} - 3,23 \times 10^{-4}) = 0,35 \text{ ppm}$$

para NO_2

$$\delta_{C_3} = (3,48 - 6,41 \times 10^{-4})(0,808) + (2,55 - 5,47 \times 10^{-4})(-0,018)$$

$$+ (-3,17 \times 10^{-4} - 3,23 \times 10^{-4}) = 2,45 \text{ ppm}$$

DIS = deslocamento químico substituído - não substituído

Deslocamento químico substituído = deslocamento químico não substituído + DIS

$$\delta_{C_3} (N(CH_3)_2) = 127,50 - 5,30 = 122,20 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C_3} (OCH_3) = 127,50 - 2,40 = 125,10 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C_3} (Cl) = 127,50 + 0,24 = 127,74 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C_3} (Br) = 127,50 + 0,35 = 127,85 \text{ ppm}$$

$$\delta_{C_3} (NO_2) = 127,50 + 2,45 = 129,95 \text{ ppm}$$

Valor calculado - Valor experimental = D

para $N(CH_3)_2$	122,20	-	122,32	=	0,12 ppm
------------------	--------	---	--------	---	----------

para OCH_3	125,10	-	125,02	=	-0,08 ppm
--------------	--------	---	--------	---	-----------

para Cl	127,74	-	127,46	=	-0,28 ppm
---------	--------	---	--------	---	-----------

para Br	127,85	-	127,48	=	-0,37 ppm
---------	--------	---	--------	---	-----------

para NO_2	129,95	-	130,24	=	0,29 ppm
-------------	--------	---	--------	---	----------

onde D é a diferença entre o valor calculado dos deslocamentos químicos e o valor experimental dos deslocamentos químicos para cada substituinte.

para $N(CH_3)_2$

$$\delta_{H_3} = (1,92 \times 10^{-4} - 7,03 \times 10^{-2})(-0,480) + (1,13 \times 10^{-4} - 6,00 \times 10^{-2})(-1,300) + (-3,39 \times 10^{-2} - 3,54 \times 10^{-2}) = -0,27$$

para OCH_3

$$\delta_{H_3} = (1,92 \times 10^{-4} - 7,03 \times 10^{-2})(-0,100) + (1,13 \times 10^{-4} - 6,00$$

$$\times 10^{-2})(-0,678) + (-3,39 \times 10^{-2} - 3,54 \times 10^{-2}) = -0,13$$

para Cl

$$\delta_{H_3} = (1,92 \times 10^{-4} - 7,03 \times 10^{-2})(0,281) + (1,13 \times 10^{-4} - 6,00 \times 10^{-2})(-0,167) + (-3,39 \times 10^{-2} - 3,54 \times 10^{-2}) = 0,00$$

para Br

$$\delta_{H_3} = (1,92 \times 10^{-4} - 7,03 \times 10^{-2})(0,300) + (1,13 \times 10^{-4} - 6,00 \times 10^{-2})(-0,150) + (-3,39 \times 10^{-2} - 3,54 \times 10^{-2}) = 0,00$$

para NO₂

$$\delta_{H_3} = (1,92 \times 10^{-4} - 7,03 \times 10^{-2})(0,808) + (1,13 \times 10^{-4} - 6,00 \times 10^{-2})(-0,018) + (-3,39 \times 10^{-2} - 3,54 \times 10^{-2}) = 0,12$$

$$\delta_{H_3} (N(CH_3)_2) = 6,64 - 0,27 = 6,37$$

$$\delta_{H_3} (OCH_3) = 6,64 - 0,13 = 6,51$$

$$\delta_{H_3} (Cl) = 6,64 + 0,00 = 6,64$$

$$\delta_{H_3} (Br) = 6,64 + 0,01 = 6,65$$

$$\delta_{H_3} (NO_2) = 6,64 + 0,12 = 6,76$$

Valor calculado - Valor Experimental = 0

para N(CH ₃) ₂	6,37	-	6,38	=	0,01
para OCH ₃	6,51	-	6,50	=	-0,01
para Cl	6,64	-	6,62	=	-0,02
para Br	6,65	-	6,60	=	-0,05
para NO ₂	6,76	-	6,79	=	0,03

Provavelmente, em relação ao carbono C₃ o substituinte N(CH₃)₂ apresenta um efeito doador de elétrons mais fraco que o esperado (valor calculado 122,20 ppm; valor experimental 122,32 ppm) de

0,12 ppm. O substituinte OCH_3 apresenta um efeito doador de elétrons maior que o esperado de 0,08 ppm (valor calculado 125,10 ppm; valor experimental 125,02 ppm). O Cl deveria segundo nossos resultados calculados desproteger, todavia ocorre uma proteção em relação ao valor calculado de 0,28 ppm. Com o Br acontece o mesmo sofrendo uma proteção em relação ao valor calculado de 0,37 ppm. O NO_2 apresenta um efeito retirador de elétrons mais forte que o calculado de 0,29 ppm.

Em relação ao próton H_3 observa-se os mesmos resultados obtidos para o carbono C_3 ; com exceção dos substituintes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e OCH_3 , onde os valores de D (valor calculado menos valor experimental) caem dentro do erro de medidas.

Na Tabela 4, onde são indicados os parâmetros das correlações para os complexos $\rho\text{-BDAFe}(\text{CO})_3$, para todas as equações, os coeficientes de regressão para os deslocamentos químicos do próton H_4 são medíocres e para o próton H_3 acontece o mesmo indicando que não há correlação entre os deslocamentos químicos dos prótons e as constantes dos substituintes. Este é um resultado esperado, uma vez que na complexação do $\rho\text{-BDA}$ com $\text{Fe}(\text{CO})_3$, espera-se um rompimento na ressonância com os substituintes. A correlação obtida para os deslocamentos complexos do próton H_3 (ΔH_3) apresenta um coeficiente de regressão de 0,8863 para H, 0,9428 para BO e 0,9368 para YTS.

O deslocamento complexo está melhor correlacionado com as constantes de substituintes calculadas por Brown e Okamoto (9a), enquanto que para Hammett a correlação é medíocre e para Yukawa, Tsuno e Sawada a correlação é um pouco menor que para Brown e Okamoto. O gráfico 5 mostra a correlação obtida na equação BO para o ΔH_3 .

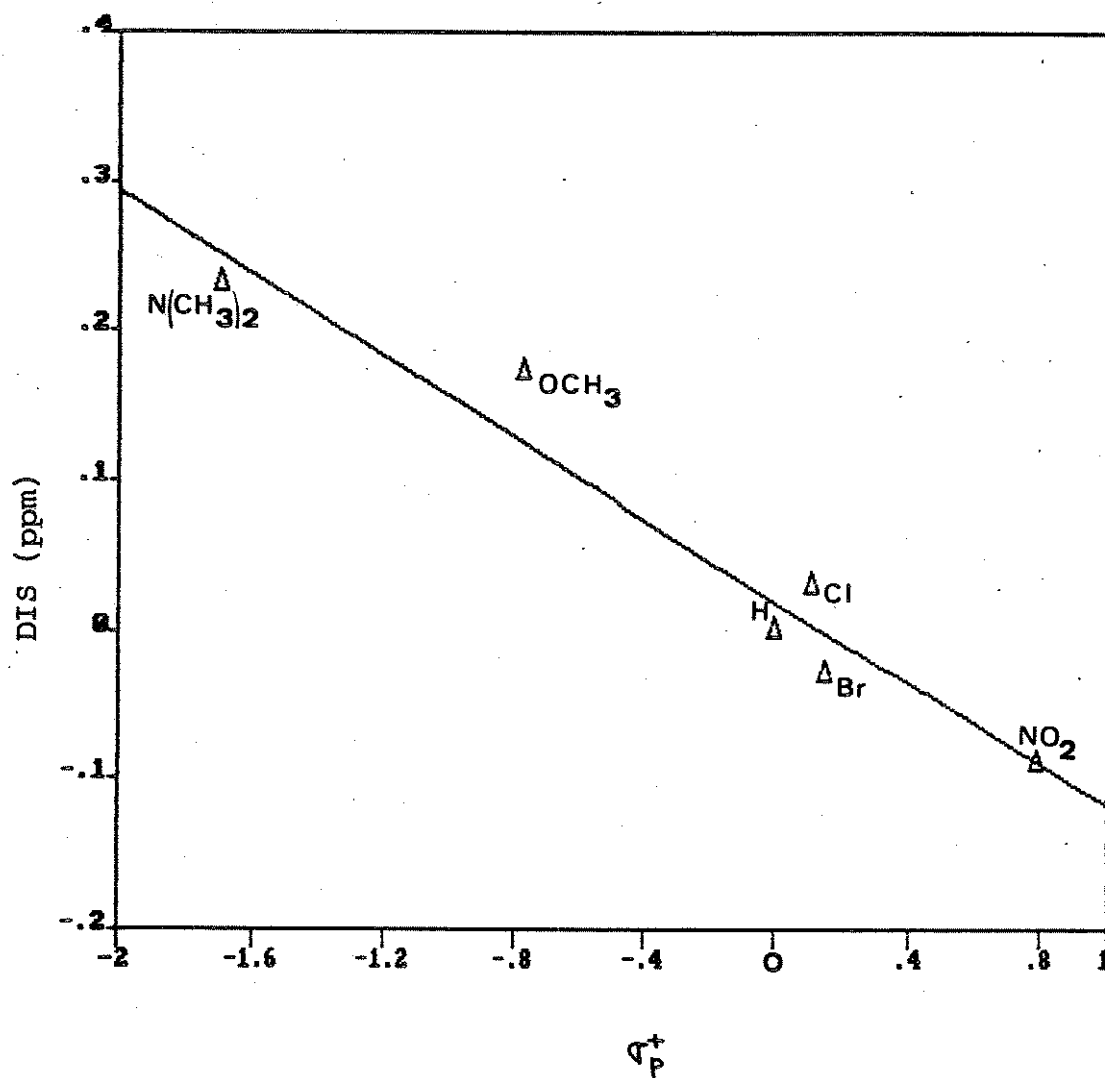


Gráfico 5- DIS dos ΔH_3 em função de ρ_p^+ para (benzilide-
noacetona)tricarbonilferro(0) para-substituída com
 $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl , Br , NO_2 , H .

Os deslocamentos químicos utilizados nos cálculos dos deslocamentos complexos são uma combinação dos efeitos dos substituintes e do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

O deslocamento complexo Δ (a diferença entre o deslocamento químico do complexo e o do ligante), observando-se a equação YTS para o H_3 , é influenciado pelo efeito indutivo de 0,019 ppm e pelo de ressonância de -0,141 ppm, o que mostra que na complexação é cortado o efeito de ressonância.

O deslocamento complexo do proton H_4 não apresentou correlação nas equações H e BO mas houve uma boa correlação na equação YTS, indicando pelos coeficientes angulares de σ^0 e $\Delta\sigma_R^+$ que o termo de ressonância também é menor (-0,303) que o termo indutivo (+0,441), comprovando mais uma vez que na complexação de BDA com $\text{Fe}(\text{CO})_3$ o efeito de ressonância é interrompido. Todavia, deve ser levado em conta que este efeito indutivo não é um efeito somente do substituinte pois o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ é doador de elétrons.

Na Tabela 5, onde são mostrados os resultados das correlações para os complexos $p\text{-BDAFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ os deslocamentos químicos dos carbonos C_3 e C_4 não apresentam correlação com as constantes dos substituintes para as equações de H, BO, YTS, fazendo exceção o δC_4 na equação de YTS com um bom coeficiente de regressão de 0,9858. Esta boa correlação para o δC_4 não era esperada, uma vez que na complexação é interrompido o efeito de ressonância dos substituintes. Porém, no fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$, o trifenilfosfito deve estar atuando de maneira a "irrigar" o carbono C_4 com mais elétrons através de um efeito indutivo, o que não acontece, com a mesma intensidade, no caso dos complexos $p\text{-BDAFe}(\text{CO})_3$.

Os coeficientes angulares fornecem para o termo de ressonância um valor de 0,89 ppm e para o termo indutivo um valor de -6,06 ppm. Comporta-se como se houvesse ressonância. Na verdade o fosfito é um doador σ melhor que CO, aumentando a densidade eletrônica no ferro, comparado ao $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Esse efeito indutivo do fósforo portanto, provoca uma expansão dos elétrons d do ferro melhorando a interação π desses orbitais com os LUMO da p-BDA.

A retrodoação d- π para os fosfitos na ligação com ferro aumenta ainda mais a doação σ esperada por um efeito sinérgico aumentando a proteção no carbono C₄ [61].

Nas correlações obtidas para o deslocamento complexo ΔC_3 os coeficientes de regressão foram para H 0,9448, para BO 0,9732 e para YTS 0,9672. As correlações de ΔC_3 para as equações H e BO são mostradas no gráfico 6 e 7 respectivamente.

Na equação YTS o termo de ressonância apresenta um valor de -2,20 e o termo indutivo de 0,62. Portanto, na complexação de BDA com $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ ocorre o rompimento do efeito de ressonância e o efeito indutivo deve ser a somatória do efeito indutivo dos substituintes e do efeito do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ onde o grupo $\text{P}(\text{OPh})_3$ favorece um aumento sinérgico maior na ligação σ [61] que CO.

Concluimos então, que os substituintes doadores ou retiradores de elétrons atuam por efeito de ressonância e indutivo livremente por toda a molécula de BDA livre, sendo que o efeito de ressonância parece ser o mais dominante. Quando BDA é complexado com $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ o efeito de ressonância com os substituintes é interrompido no fragmento O-C₂=C₃-C₄, passando a ser dominante o efeito indutivo, que é uma somatória da influência dos substituintes e dos

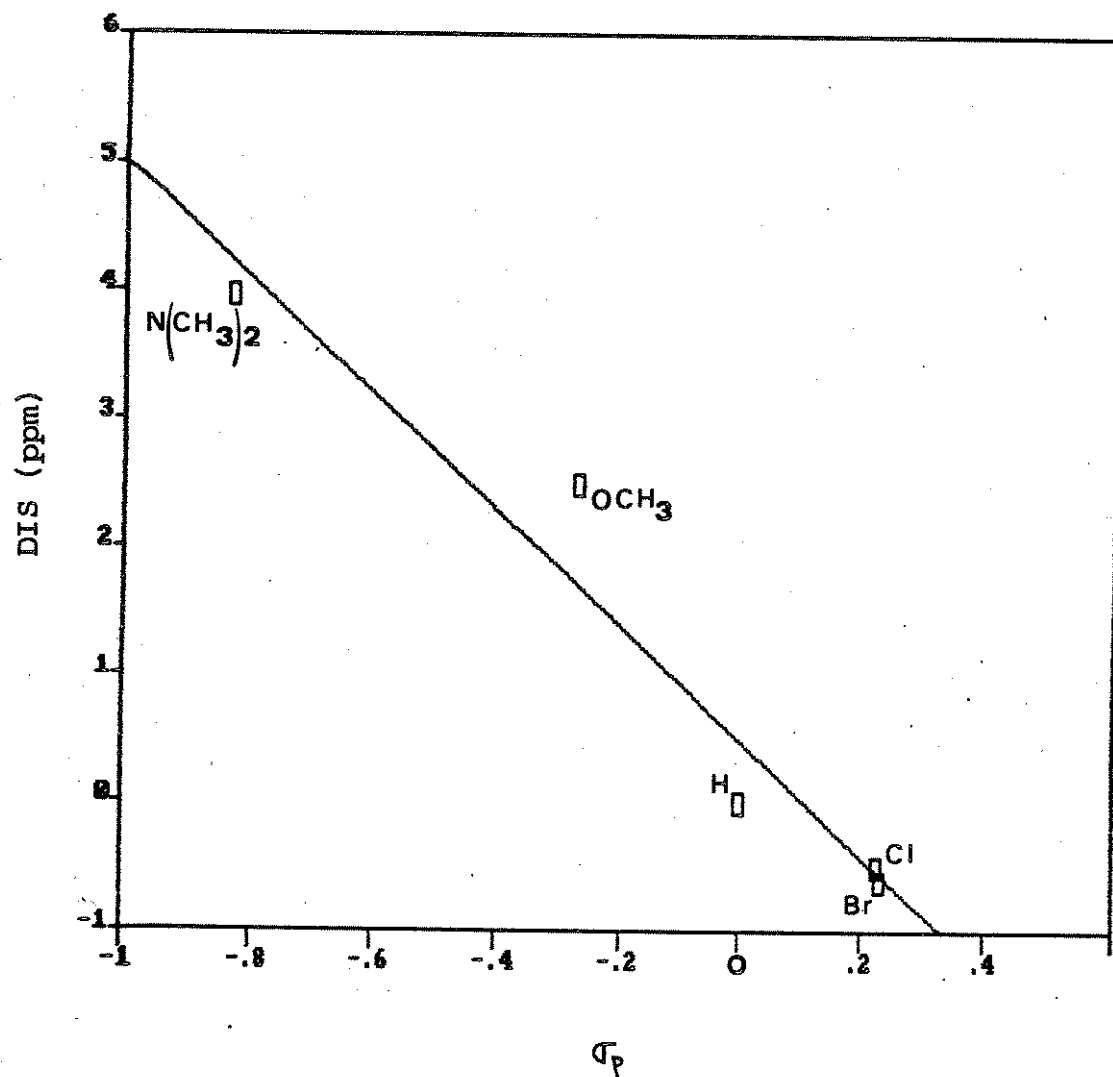


Gráfico 6- DIS do ΔC_3 em função de σ_p para (benzilidenoacetonadicarboniltrifenilfosfito)ferro(0) para-substituída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, H.

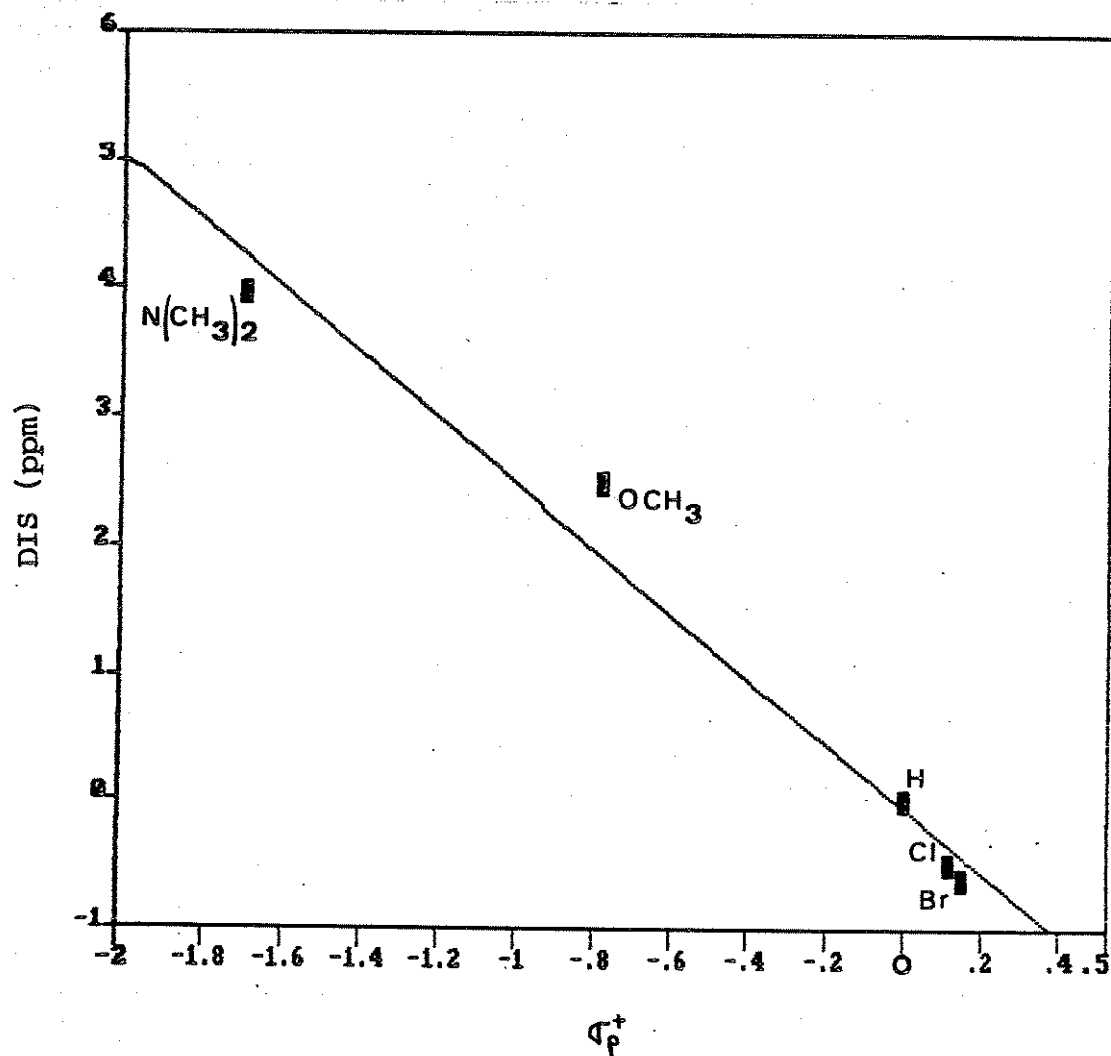


Gráfico 7- DIS dos ΔC_3 em função de σ_p^+ para (benzilide-
noacetona)dicarbonilfosfitoferro(0) para-substi-
tuída com $N(CH_3)_2$, OCH_3 , Cl, Br, H.

efeitos dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$. No caso da complexação com este último fragmento, o grupo $\text{P}(\text{OPh})_3$ favorece um aumento do efeito indutivo, aumentando a proteção do carbono C_4 em relação ao complexo com o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

B I B L I O G R A F I A

1. Mond, L.; Langer, C.; Quinke, F.; J. Chem. Soc. (1890), 52, 749
2. Mond, L.; Quinke, F.; J. Chem. Soc. (1891), 52, 604
3. Berthelot, M.; Compt. Rend. (1891), 112, 1343
4. Malatesta, L.; Cenini, S.; "Zenivalent Compounds of Metal", Academic Press; Londres, Nova Iorque, San Francisco (1974).
5. Malatesta, L.; Endeavour (1969), 28, 30
6. Eastes, J.W.; Burgess, W.M.; J. Amer. Chem. Soc. (1942), 64, 1187
7. Burbage, J.J.; Fernelius, W.C.; J. Amer. Chem. Soc. (1943), 65, 1484
8. Orgel, L.E.; "An Introduction to Transition Metal Chemistry", Methuen e Co.; Londres (1960)
9. (a) Brown, H.C.; Okamoto, Y.; J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 4979.
(b) Distefano, G.; Innorta, G.; Pignataro S.; Foffani, A.; J. Organometal. Chem. (1968), 14, 165.
10. Henderson, W.A., Jr.; Streuli, C.A.; J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 5791.
11. Taft, R.W. Jr; "Steric Effects in Organic Chemistry", Newman, M.S. (ed.), John Wiley e Sons Inc; Nova Iorque (1956).
12. Churchill, M.R.; Mason, R; Adv. Organomet. Chem. (1967), 5, 93.
13. Chatt, J.; Hart, F.A.; J. Chem. Soc. (1960), 1378.
14. Brown, T.L.; Darensbourg, D.J.; Inorg. Chem. (1967), 6, 971.
15. Bigorgne, M.; J. Inorg. Nucl. Chem. (1964), 26, 107.
16. Bigorgne, M.; J. Organometal. Chem. (1964), 2, 68.

17. Dewar, M.J.S.; Bull Soc. Chim. France (1951), 18, C71.
18. Chatt, J.; Duncanson, L.A.; J. Chem. Soc. (1953), 25, 2939.
19. Cenini, S.; Ugo, R.; La Monica, G.; J. Chem. Soc. (A) (1971), 409.
20. Dekker, M.; Knox, G.R.; J.C.S. Chem. Comm. (1967), 1243.
21. Cenini, S.; Ugo, R.; La Monica, G.; J. Chem. Soc. (A) (1971), 416.
22. Parshall, G.W.; Jones, F. N.; J. Amer. Chem. Soc. (1965), 87, 5356.
23. Muller, N.; Lanterbur, P.C.; Goldenson, J.; J. Amer. Chem. Soc. (1956), 78, 3557.
24. Reddy, G.S.; Schmutzler, R.; Z. Naturforsch. (1965), 20b, 104
25. Reddy, G.S.; Schmutzler, R.; Inorg. Chem. (1967), 6, 823.
26. Nixon, J.F.; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. (1970), 13, 364.
27. Meriwether, L.S.; Leto, L.R.; J. Amer. Chem. Soc. (1961), 83, 3192.
28. Shupack, S.I.; Wagner, B.; J.C.S. Chem. Comm. (1966), 547.
29. Mann, B.E.; J. Chem. Soc. (D) (1971), 1173.
30. Kruger, C.; Barnett, B.L.; Brawer, D.; "The Organic Chemistry of Iron"; von Gustorf, E.A.K.; Grevels, F.-W.; Fischler, I. (ed.); Academic Press; Nova Iorque, San Francisco, Londres (1978), 1.
31. Bailey, N.A.; Mason, R.; Acta Cryst. (1966), 21, 652.
32. Churchill, M.R.; Mason, R.; Advan. Organometal. Chem. (1967), 5, 93.
33. Kettle, S.F.A.; Mason, R.J.; Organometal. Chem. (1966), 5, 573.

34. (a) Connor, J.A.; Derrick, L.M.R.; Hall, M.B.; Hillier, I.H.; Guest, M.F.; Higginson, B.R.; Lloyd, D.R.; Mol. Phys. (1974), 28, 1193. (b) Mingos, D.M.P.; J.C.S. Dalton (1977), 20.
35. Davis, M.I.; Speed, C.S.; J. Organomet. Chem. (1970), 21, 401.
36. (a) Mills, O.S.; Robinson, G.; Proc. Chem. Soc. (1960), 421. (b) Mills, O.S.; Robinson, G.; Acta, Cryst. (1963), 16, 758.
37. Reihlen, H.; Gruhl, A.; v. Hessling, G.; Pfrengle, O.; Justus Liebigs Ann. Chem. (1930), 482, 161.
38. Kruczynski, L.; Takats, J.; Inorg. Chem. (1976), 15, 3140.
39. King, R.B.; "The Organic Chemistry of Iron"; von Gustorf, E.a.K.; Grevels F.-W.; Fischler, I. (ed.); Academic Press, Nova Iorque, San Francisco, London, (1978), 1.
40. Landesberg, J.M.; Katz, L.; J. Organometal. Chem. (1972), 35, 327.
41. Stierle, D.; Biehl, E.R.; Reeves, P.C.; J. Organometal. Chem. (1974), 72, 221.
42. Gubin, S.P.; Klandkarova, V.S.; J. Organometal. Chem. (1970), 22, 449.
43. Gubin, S.P.; Koridze, A.A.; Ogorodnikova, N.A.; Kvasov, B.A.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR (1972), 205, 346.
44. Murdoch, N.D.; Weiss, E.; Helv. Chim. Acta (1962), 45, 1156 e (1963), 46, 1588.
45. Nametkin, N.S.; Gubin, S.P.; Nekhaev, A.I.; Tyurin, U.D.; J. Organometal. Chem. (1976), 114, 299.
46. Pettit, R.; Emerson, G.F.; Advan. Organometal. Chem. (1964), 1, 1.

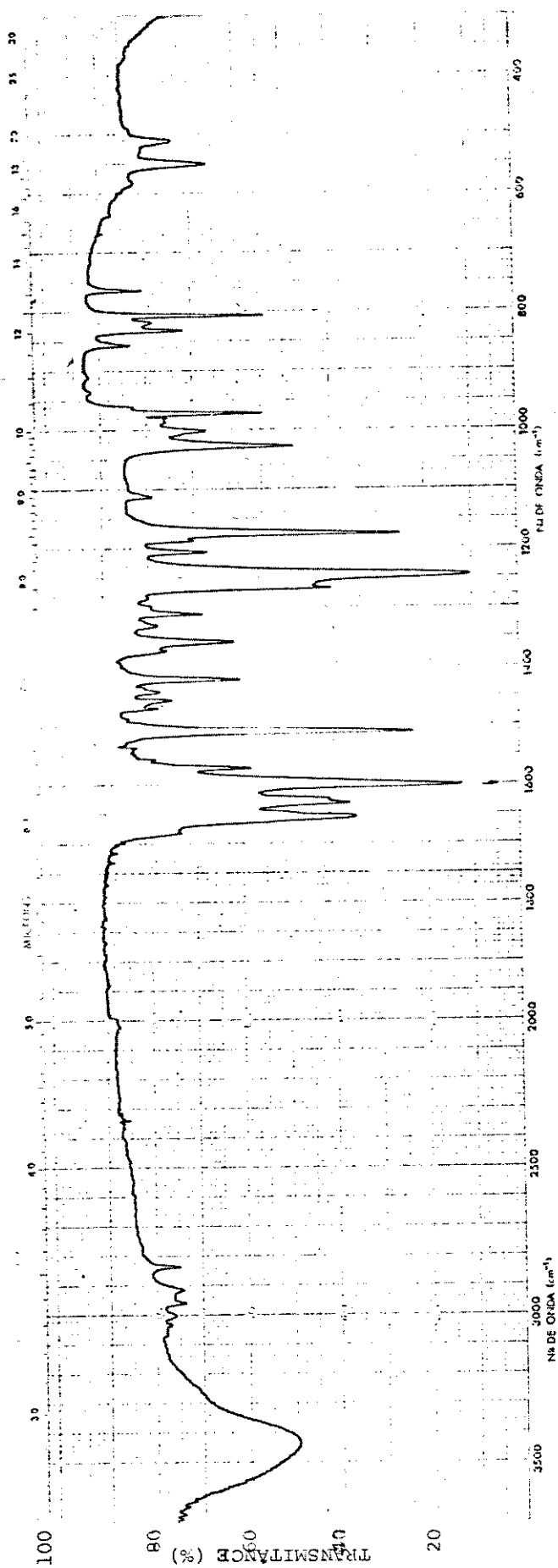
47. Landesberg, J.M.; Katz, L.; J. Organometal. Chem. (1971), 33, C 15.
48. Green, M.L.H.; Pratt, L.; Wilkinson, G.; J. Chem. Soc. (1959), 3753.
49. Preston, H.G.; Davis, J.C.; J. Am. Chem. Soc. (1966), 88, 1585.
50. Dieck, H.T.; Bock, H.; J.C.S. Chem. Comm. (1968), 678.
51. deCian, A.; Weiss, R.; J.C.S. Chem. Comm. (1968), 348.
52. Otsuka, S.; Yoshida, T.; Nakamura, A.; Inorg. Chem. (1967), 6, 20.
53. Darensbourg, D.J.; Tappan, J.E.; Marwedel, B.J.; J. Organometal. Chem. (1973), 54, C 39.
54. Brodie, A.M.; Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; J.C.S. Dalton (1973), 1977.
55. (a) Luxmoore, A.R.; Trutter, M.R.; Acta Cryst. (1962), 15, 1117.
(b) Pedone, C.; Sirigu, A.; Inorg. Chem. (1977), 6, 971.
56. Brodie, A.M.; Johnson, B.F.G.; Josty, P.L.; Lewis, S.J.; J.C.S. Dalton (1972), 2031.
57. Stark, K.; Lancaster, J.E.; Murdoch, H.D.; Weiss, E.; Z. Naturforsch. (1963), 19b, 284.
58. (a) Maddox, M.L.; Stafford, S.L.; Kaez, H.D.; Adv. Organometallic Chem. (1965), 3, 92.
(b) *ibid*, pag. 65.
59. Howell, J.A.S.; Dixon, D.T.; Kola, J.C.; J. Organometal. Chem. (1984), 266, 69.

60. Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Stephenson, G.R.; Vichi, E.J.S.; J.C.S. Dalton (1978), 369.
61. Vichi, E.J.S.; Fujiwara, F.Y.; Stein, E.; Inorg. chem. (1985), 24, 286.
62. Elian, M.; Hoffmann, R.; Inorg. Chem. (1975), 14, 1058.
63. Vessieres, A.; Dixneuf, P.; Tetrahedron Lett. (1974), 1499 e J. Organometal. Chem. (1976), 108, C5.
64. Barton, D.H.R.; McCapra, F.; May, P.J.; Thuchinn, F.; J. Chem. Soc. (1960), 1297.
65. (a) Iwata, M.; Emoto, S.; Chem. Lett. (1974), 959.
 (b) Misra, S.S.; Kushwaha, S.C.; J. Indian Chem. Soc. (1977), 54, 640.
 (c) Bennett, P.; Donnelly, J.A.; Meaney, D.C.; O'Boyle, P.; J.C.S. Perkin I (1972), 1554.
66. Garcia-Raso, A.; Campaner, B.; Sinisterra, J.V.; Marinas, J.M.; Anal. Quim. (1981), 77, 222.
67. Gilman, H.; Van Ess, P.R.; J. Am. Chem. Soc. (1933), 55, 1258.
68. Edwards, M.L.; Ritter, H.W.; Stemerick, D.M.; Stewart, K.T.; J. Med. Chem. (1983), 26, 431.
69. (a) Beaupere, D.; Bauer, P.; Uzan, R.; Can. J. Chem. (1979), 57, 218.
 (b) *ibid*; J. Organometal. Chem. (1982), 238, C 12.
 (c) Beaupere, D.; Nadjo, L.; Uzan, R.; Bauer, P.; J. Molec. Catal. (1983), 18, 73.
 (d) *ibid*, (1983), 20, 185.

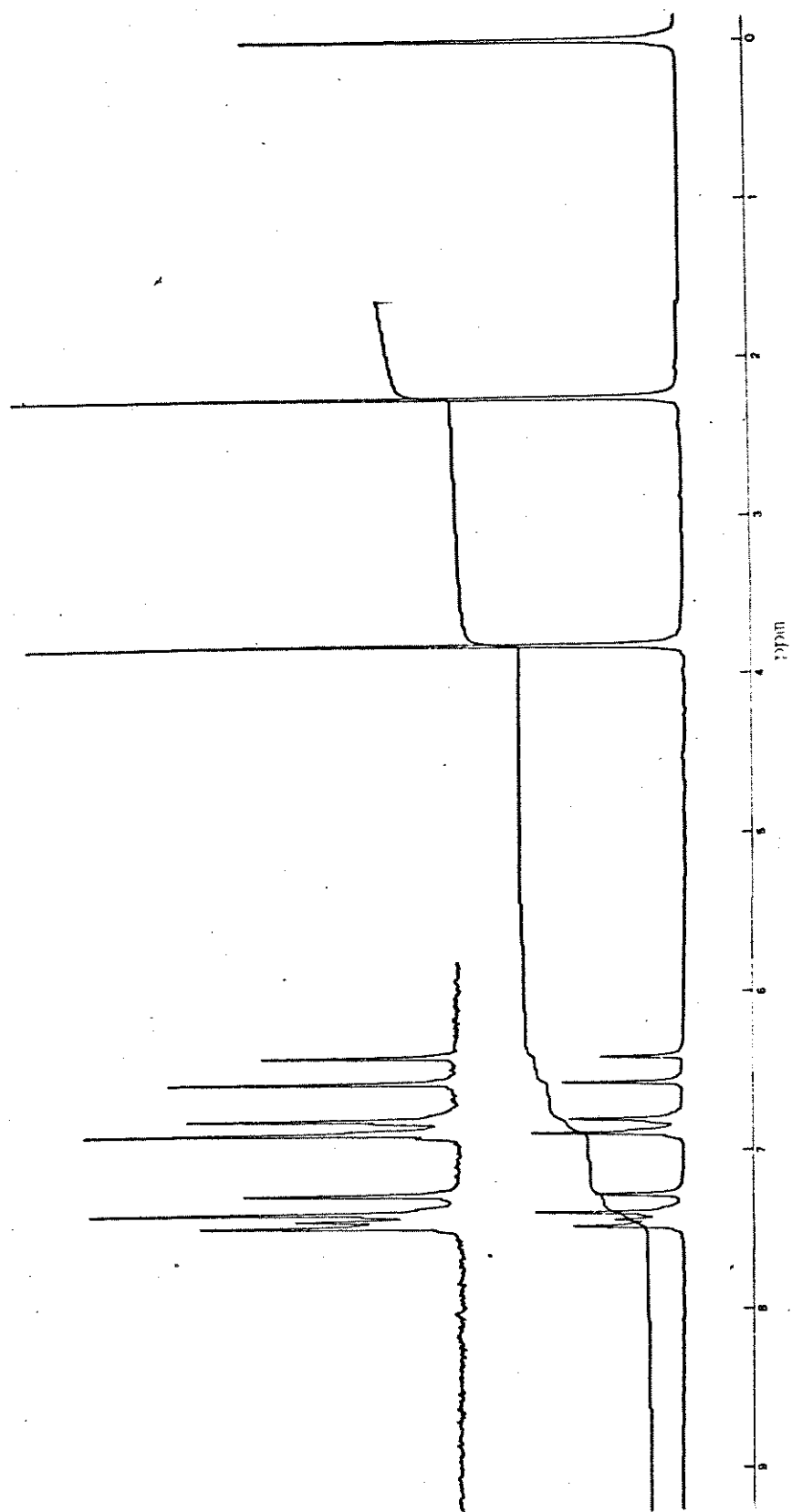
70. Filkel'shtein, A.V.; Rybintsev, V.V.; Tarbeeva, N.A.; Belimov, P.K.; kinetics and Catalysis (1983), 24, 419.
71. Gregory, B.; Hinz, U.; Jones, R.A.; Arques, J.S.; J. Chem. Research (M) (1984), 2801.
72. Catálogo da Varian; Vol. 1, espectro 251.
73. Agami, C.; Levisalles, J.; Puchot, C.; J. Org. Chem. (1982), 47, 3561.
74. Winecoff, W.F., III; Kin, D.W.B., Jr.; J. Org. Chem. (1972), 37, 674.
75. Seguin, J.P.; Beaupere, D.; Bauer, P.; Uzan, R.; Bull. Soc. Chim. France (1974), 167.
76. Medina, H.; Thèse, Nice (1973).
77. Assumpção, R.M.V.; Morita, T.; "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes - Padronização - Preparação - Purificação"; Edgard Blucher Ltda, e Universidade de São Paulo, São Paulo, (1968)
78. Drake, N.L.; Allen, P. Jr.; "Organic Synthesis Collective"; Gilmar, H.; Blatt, A.H. (ed.); John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque, London, Sidney (1967), 1, 77.
79. Lieberman, S.V.; Connon, R.; "Organic Syntheses Collective"; Blatt, A. H. (ed.); John Wiley & Sons, Inc.; Nova Iorque, Sidney (1969), 2, 441.
80. Nishimura, T.; Bull. Chem. Soc. Japan (1953), 26, 253.
81. (a) Kettle, S.F.A.; Spectrochim. Acta (1966), 22, 1388.
(b) Caulton, K.G.; Fenske, R.F.; Inorg. Chem. (1968), 7, 1273.

82. Shorter, J.; "Correlation Analysis in Organic Chemistry: an introduction to linear free - energy relationships"; Atkins, P.W.; Hoelker, J.S.E.; Holliday, A.K.; série Oxford Chemistry, Oxford University Press, Ely House, London (1973).
83. Hammett, L.P.; J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 96.
84. (a) Yukawa, Y.; Tsuno, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan (1959), 32, 971.
(b) Yukawa Y.; Tsuno, Y.; Sawada, M.; *ibid* (1966), 39, 2274.
(c) *ibid* (1972), 45, 1198.
(d) Yukawa, Y.; Tsuno Y.; *ibid* (1959), 32, 965.
85. (a) Taft, R.W.; J. Phys. Chem. (1960), 64, 1805
(b) Taft, R.W.; Lewis, I.C.; J. Am. Chem. Soc. (1958), 80, 2436.
(c) *ibid*; J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 5343.
86. Swain, C.G.; Lupton, E.C., Jr.; J. Am. Chem. Soc. (1968), 90, 4328.
87. Ehrenson, S.; Brownlee, R.T.C.; Taft, R.W.; "Progr. Phys. Org. Chem."; Streitwieser, A.S., Jr.; Taft, R.W. (ed.); John Wiley; Nova Iorque (1973), 10, 1.
88. (a) Happer, D.A.R.; McKerrow, S.M. Wilkinsn, A.L.; Aust. J. Chem. (1977), 30, 1715.
(b) Reichenbach, G.; Cardaci, G.; Aloisi, G.G.; J. Organometal. Chem. (1977), 134, 47.
89. Lutz, R.E.; Martin, T.A.; Codington, J.F.; Amacker, T.M.; Allinson, R.K.; Leake, N.H.; Rowlett, R.S., Jr.; Smith, J.D.; Wilson, J.W., III; J. Org. Chem. (1949), 14, 982.

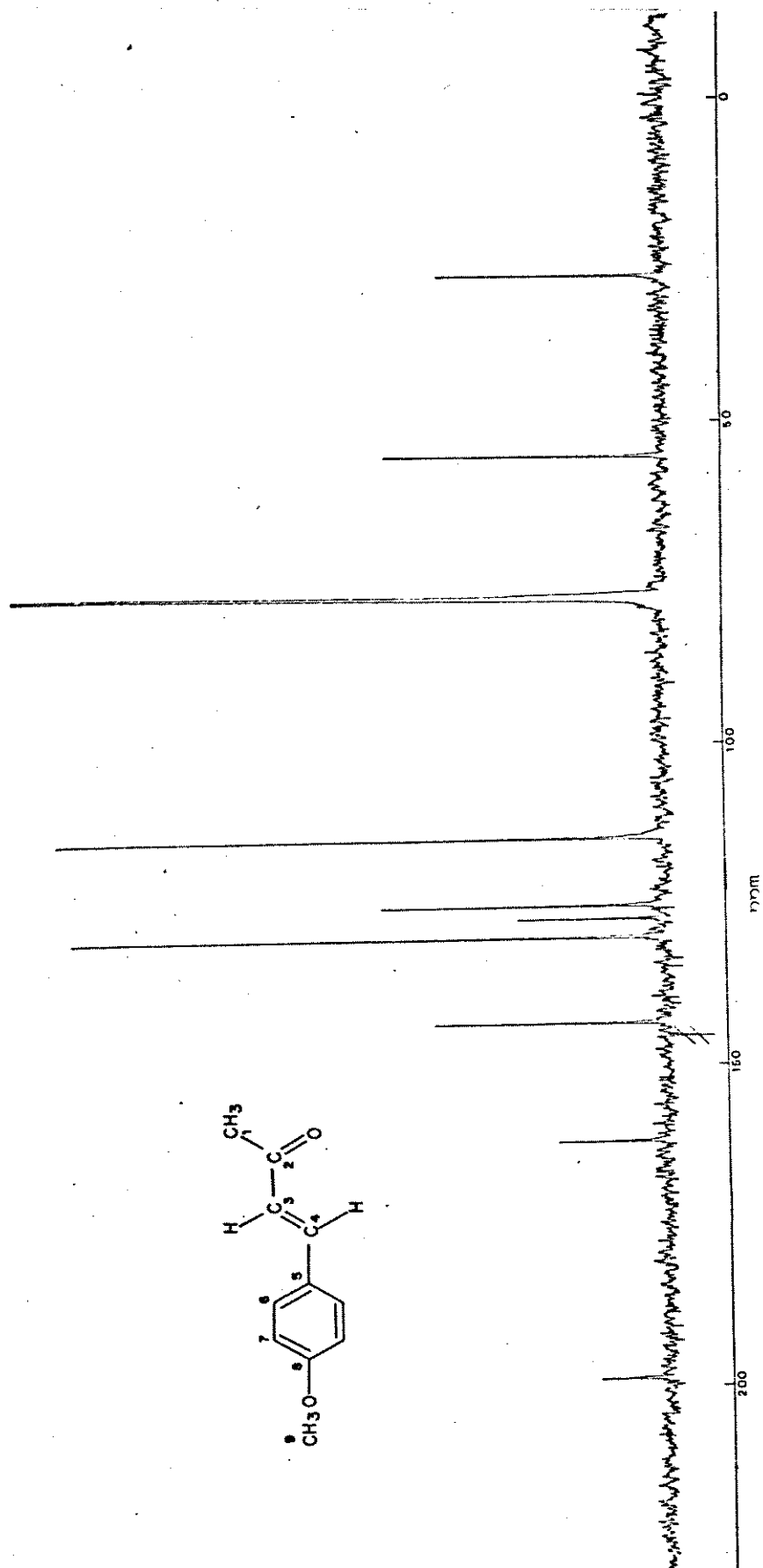
90. Picus, N.; Spoerri, P.E.; J. Amer. Chem. Soc. (1948), 70, 3073.
91. Howell, J.A.S.; Johnson, B.F.C.; Josty, P.L.; Lewis, J.; J. Organometal. Chem. (1972), 32, 329.
92. Braye, E.H.; Hubel, W.; "Inorg. Syntheses"; Henry, F.H., Jr. (ed.); Mc Graw Hill Book Company; Nova Iorque, San Francisco, Toronto, London, Sydney (1966), 8.
93. Comunicação escrita pessoal da Prof^a. Dr^a Anita J. Marsaioli, Instituto de Química, UNICAMP.
94. Stumpf, H.; Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (1988).
95. Taber, D.F.; J. Org. Chem. (1982), 47, 1351.

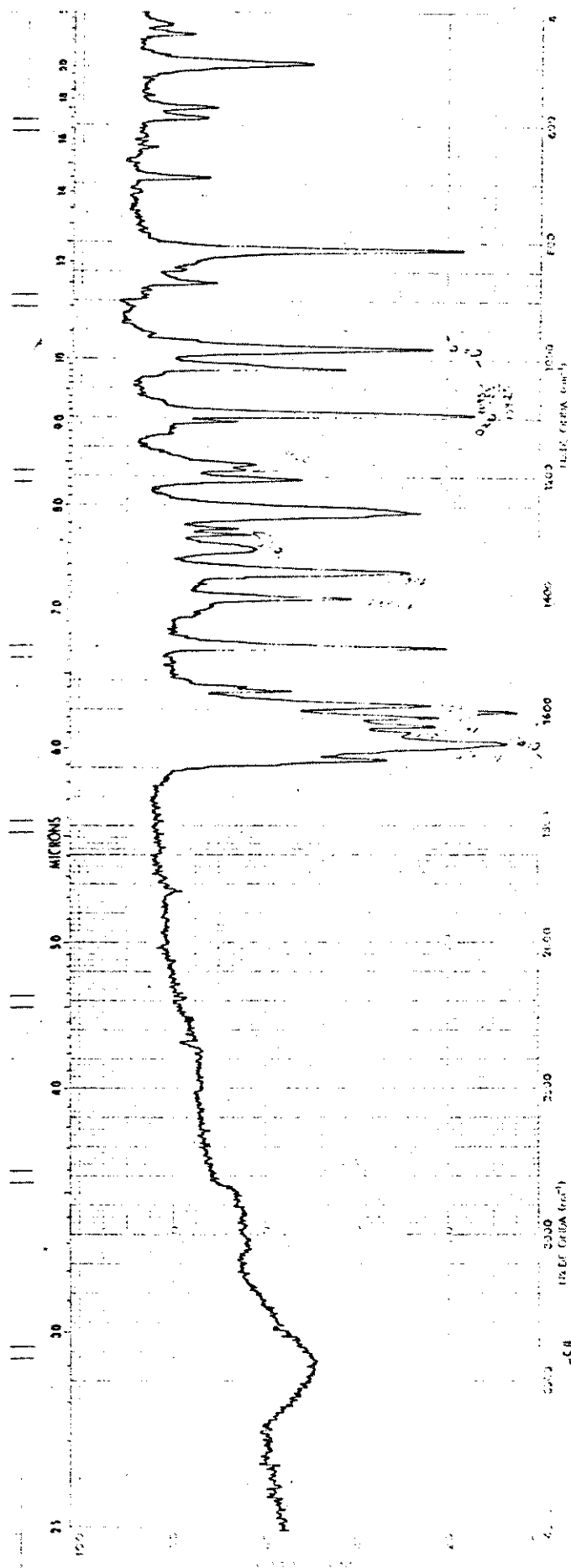


El- Espectro de i.v. (KBr) do composto $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$

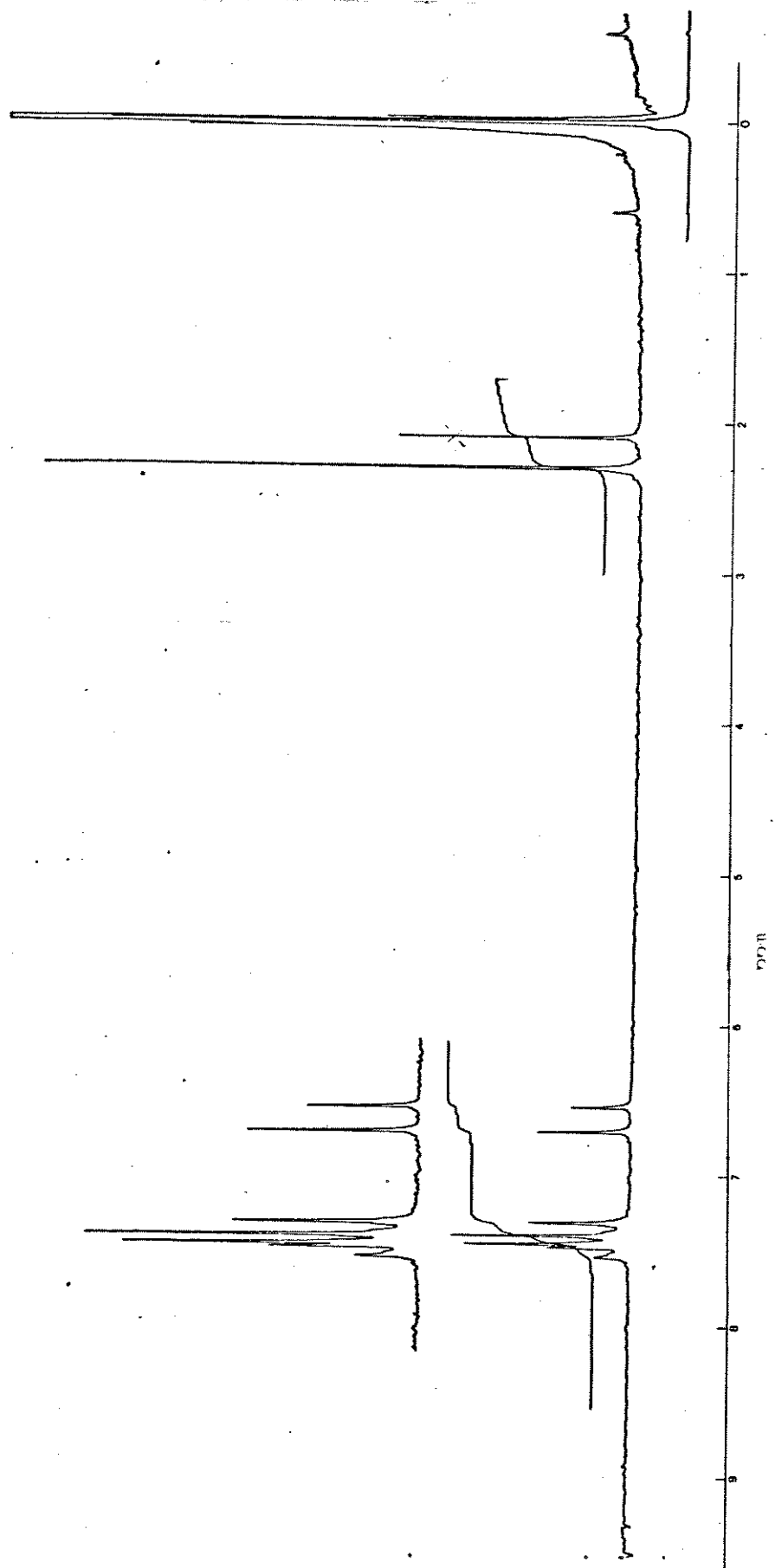


E2- Espectro de RMN ^1H (100,1 MHz, CCl_4) do composto LCH_3O

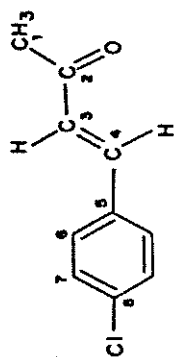
E3- Espectro de RMN ^{13}C (25.2 MHz, CHCl_3) do composto LCH_3O



E4- Espectro de i.v. (KBr) do composto L_{Cl}

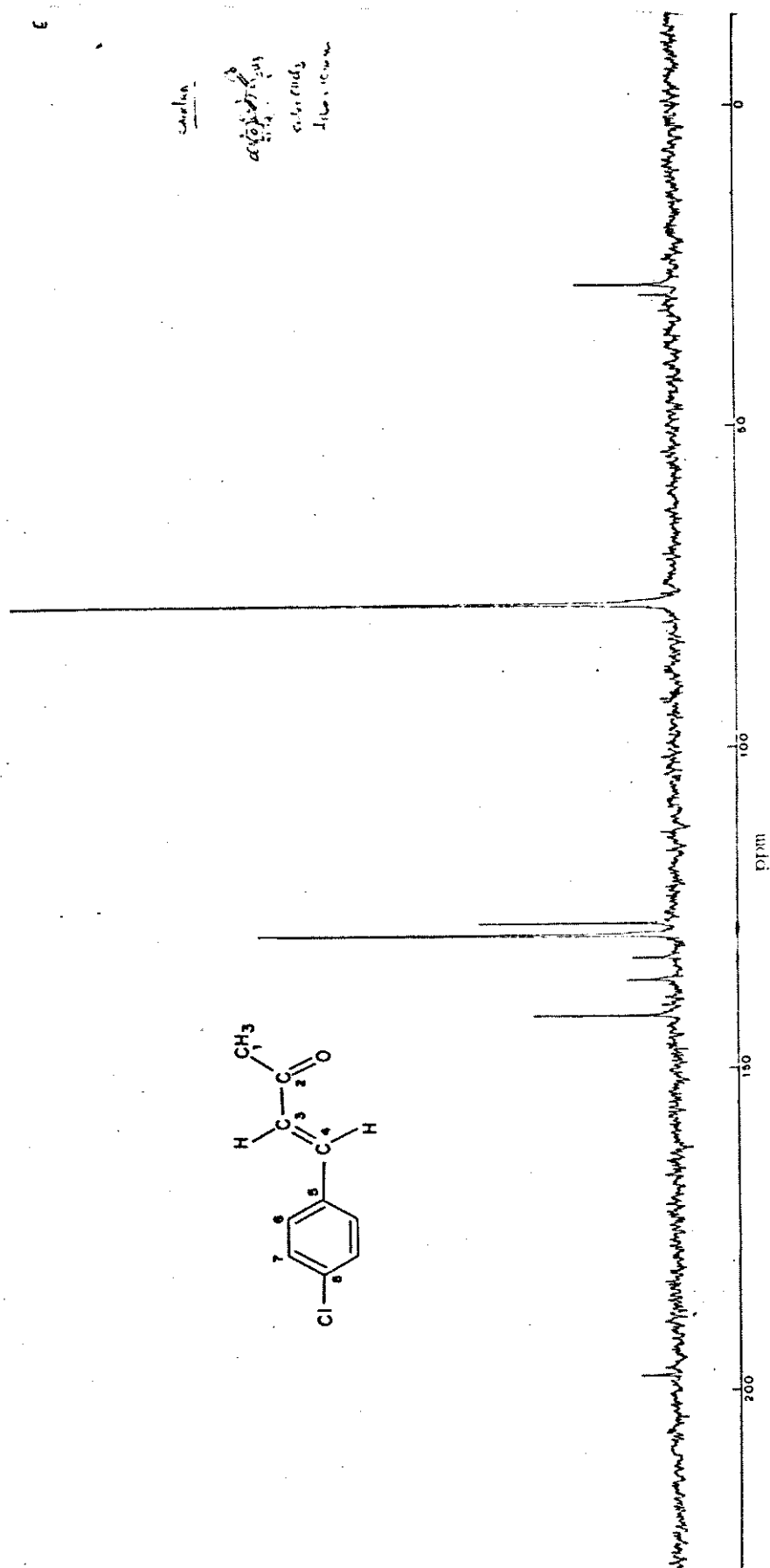


E5- Espectro de RMN^1H (100,0 MHz; CCl_4) do composto LCl

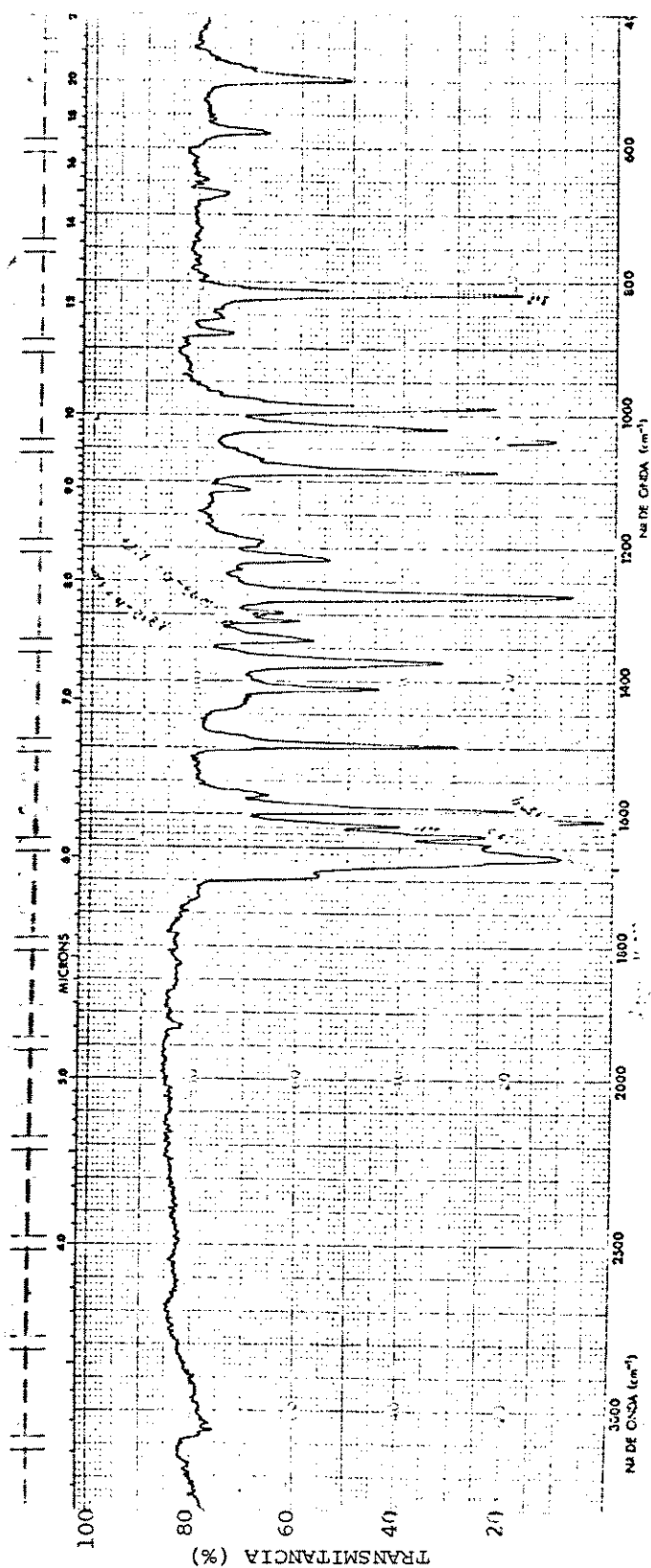


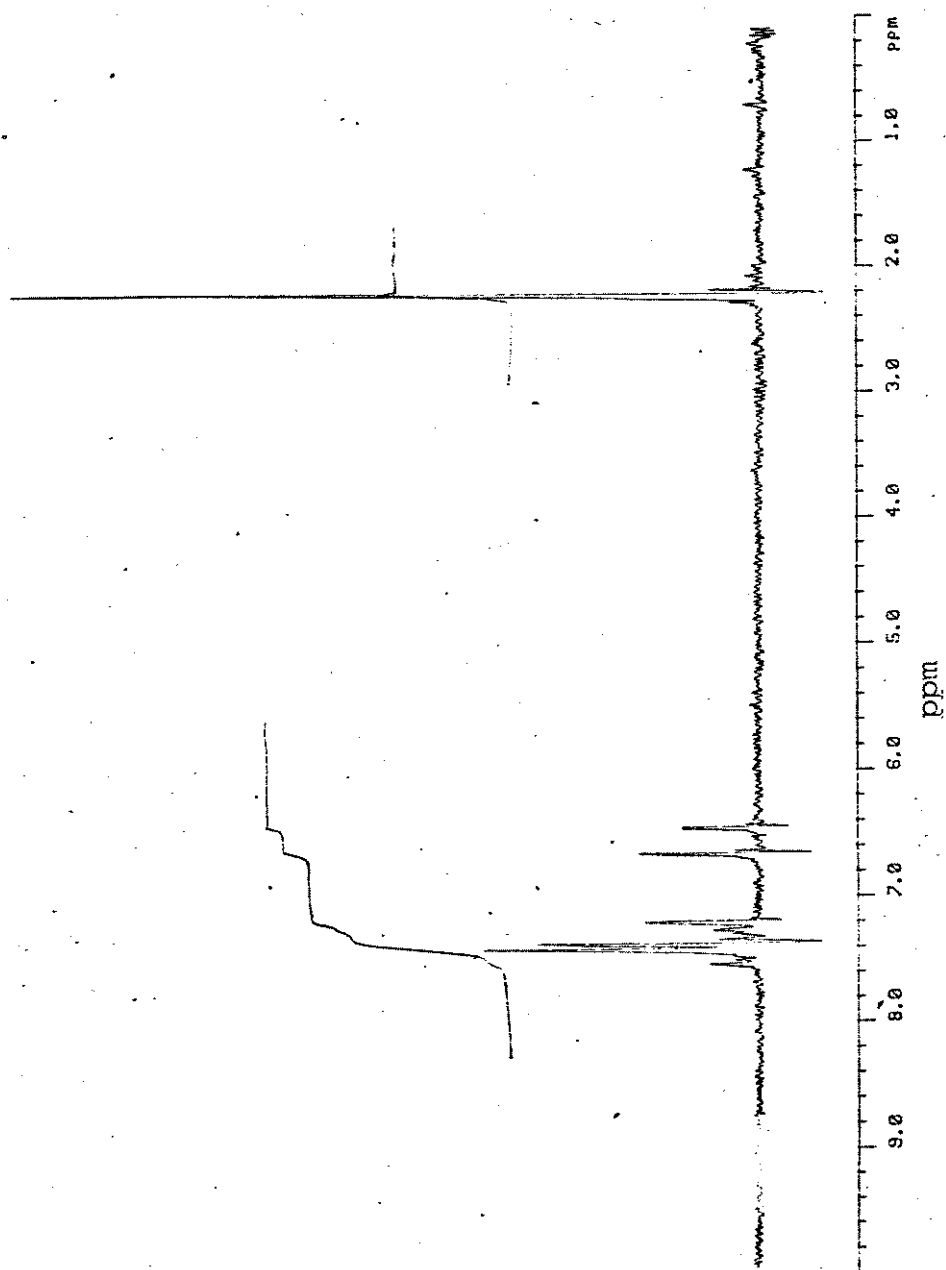
caso 1a

caso 1b
caso 1c
caso 1d
caso 1e

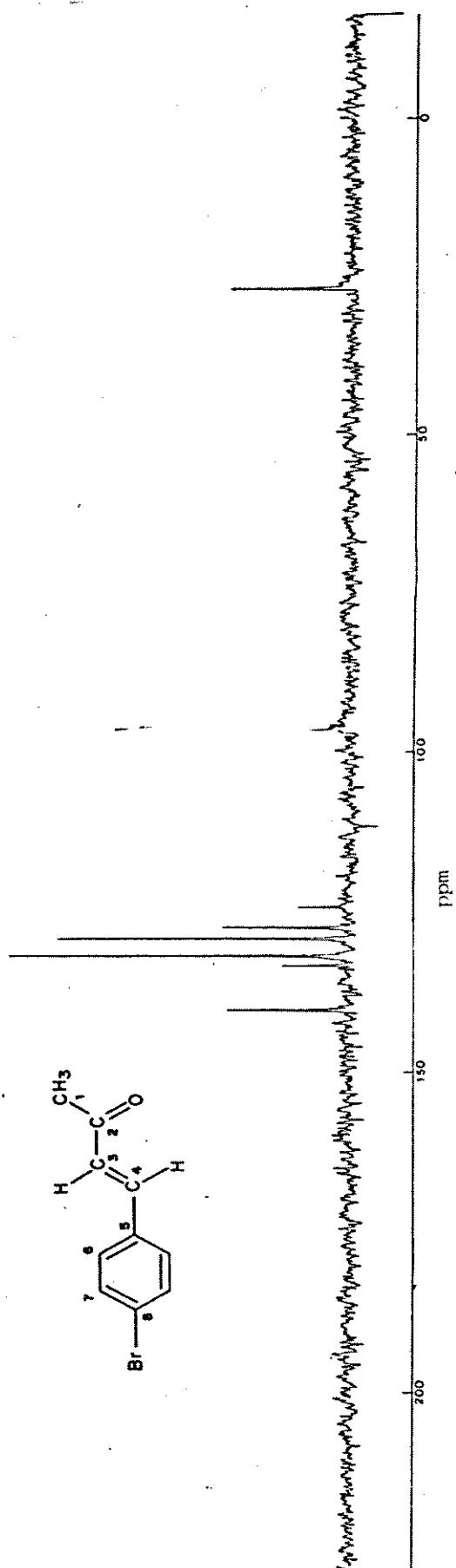


E6- Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, CHCl_3) do composto 1a

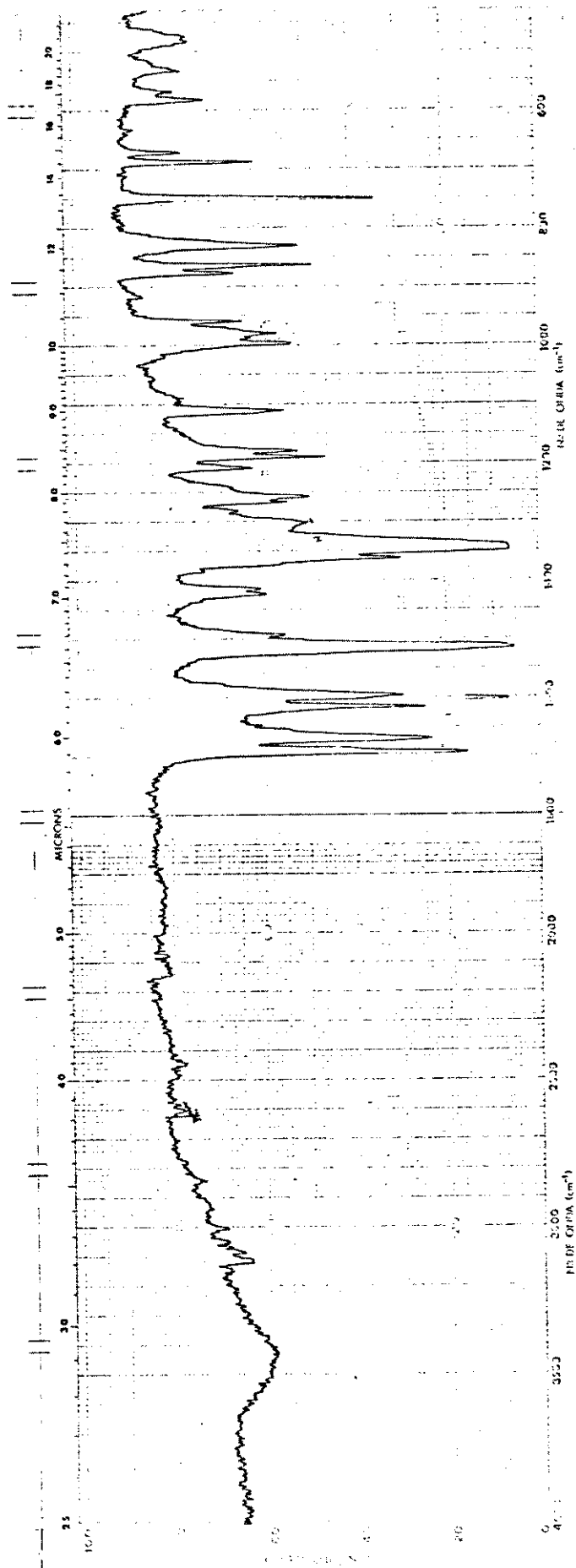
E7- Espectro de i.v. (KBr) do composto L_{Br}



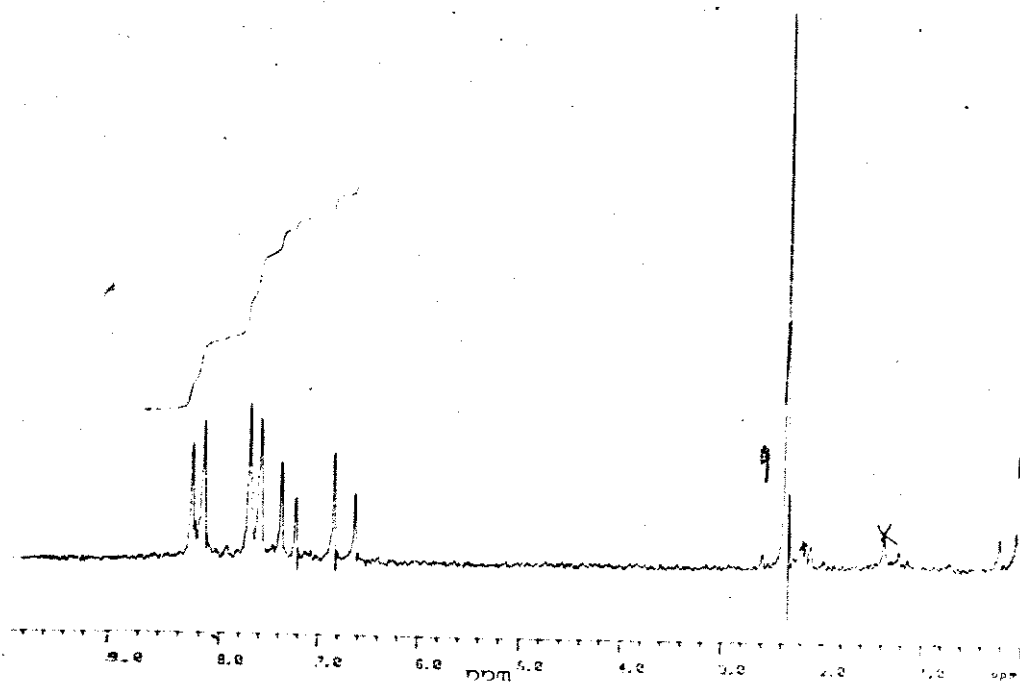
E8- Espectro de RMN^1H (80 MHz, CCl_4) do composto LBr



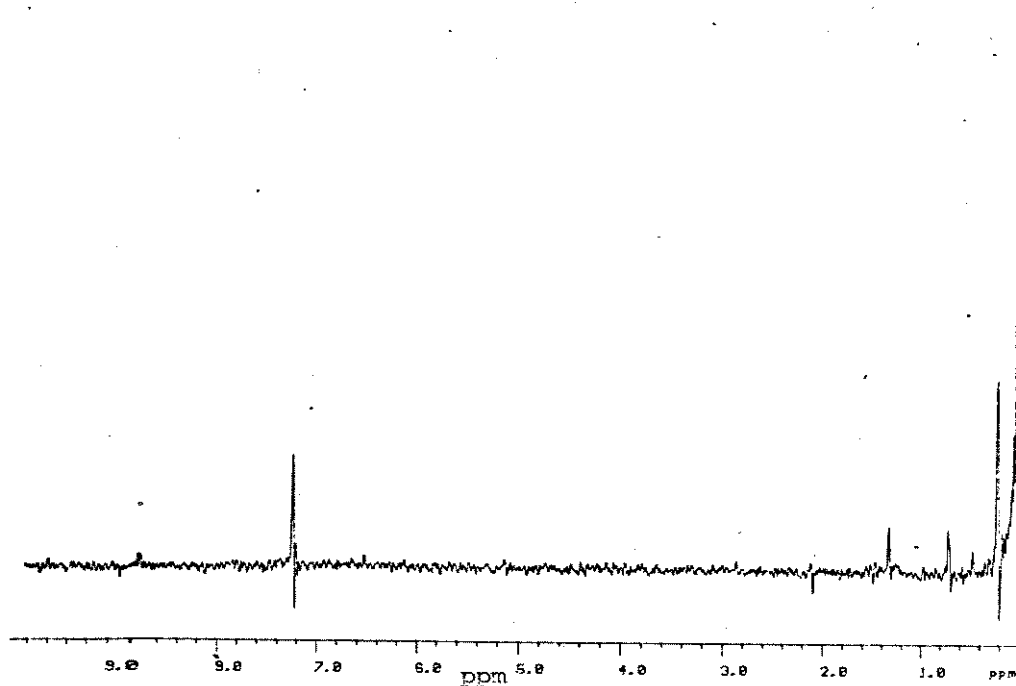
E9- Espectro de RMN ¹³C (25,2 MHz, CCl₄) do composto L_{Br}



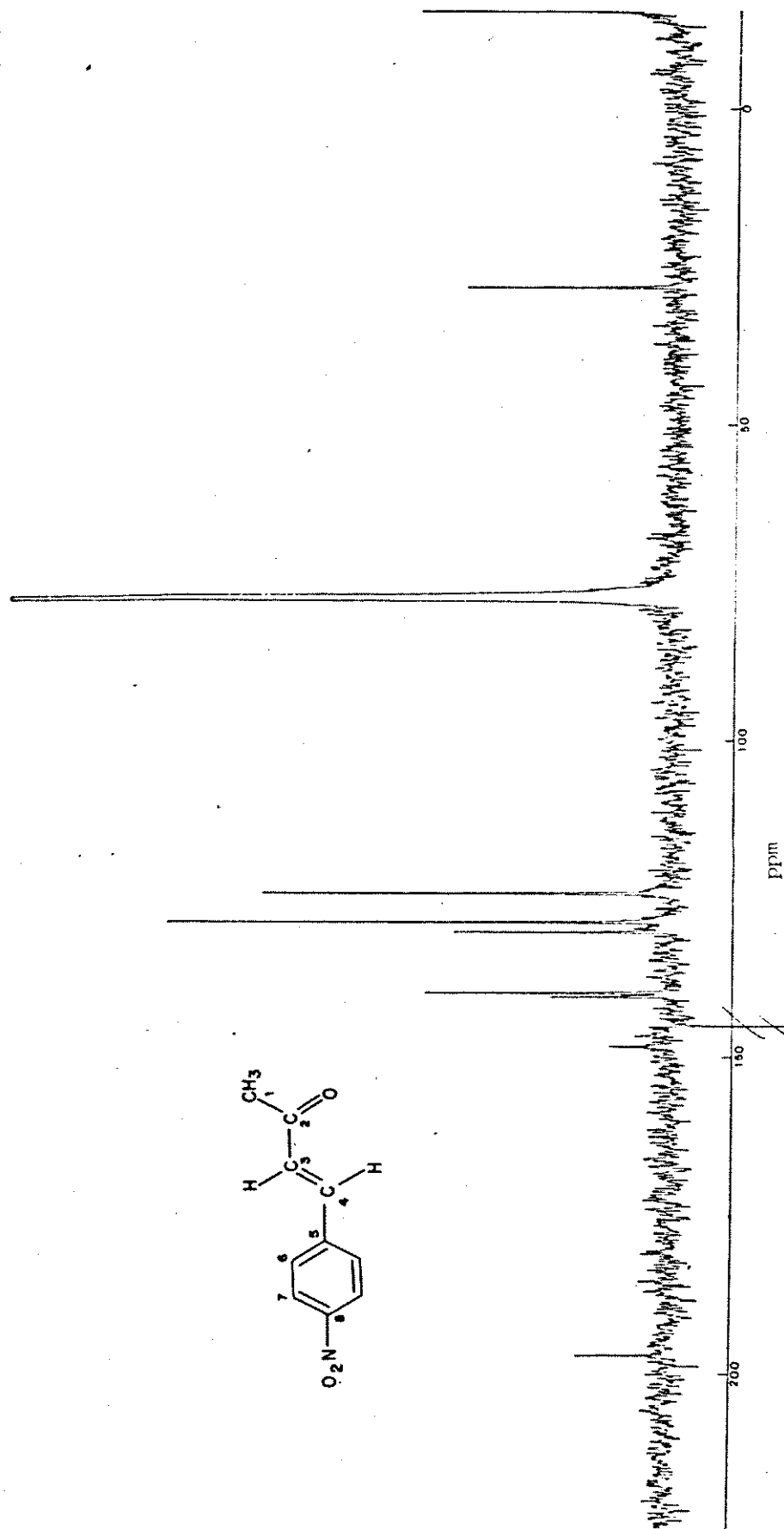
E10- Espectro de i.v. (KBr) do composto LNO_2



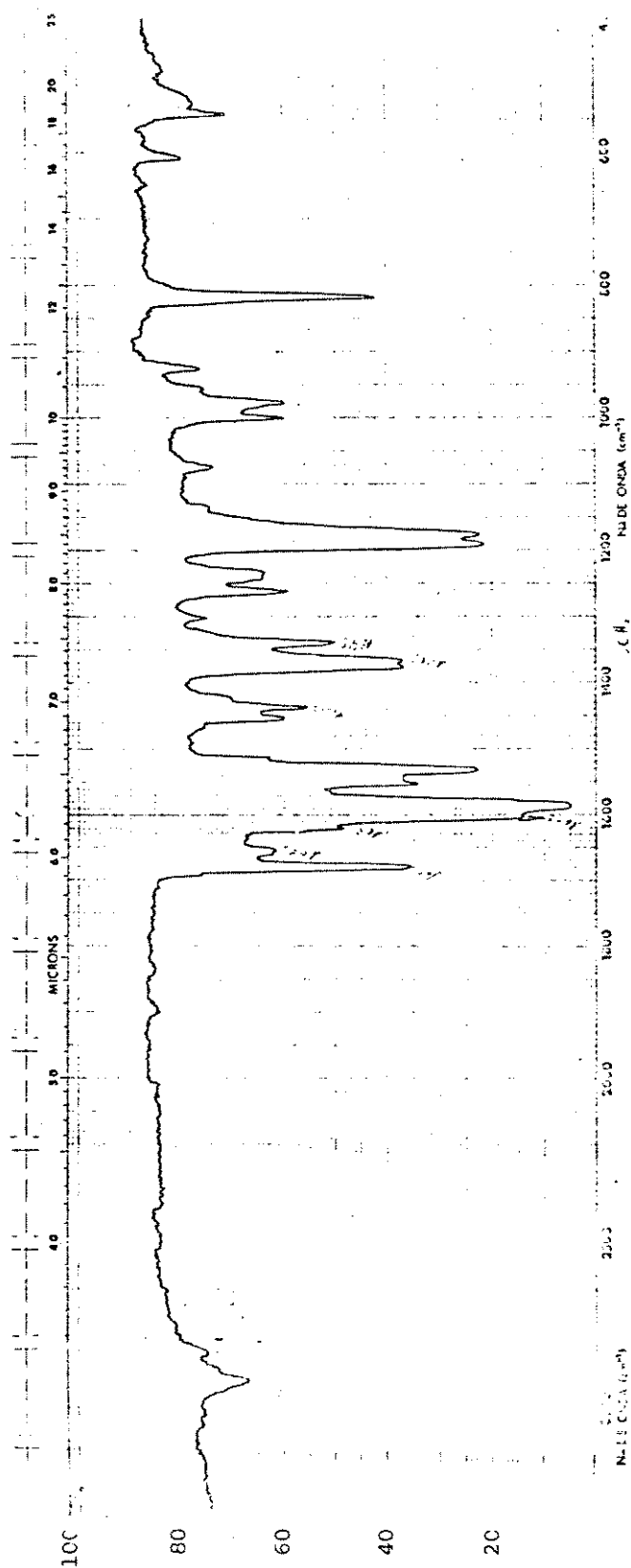
El1- Espectro RMN¹H (80 Mhz, CDCl₃/CCl₄) do comp. NC



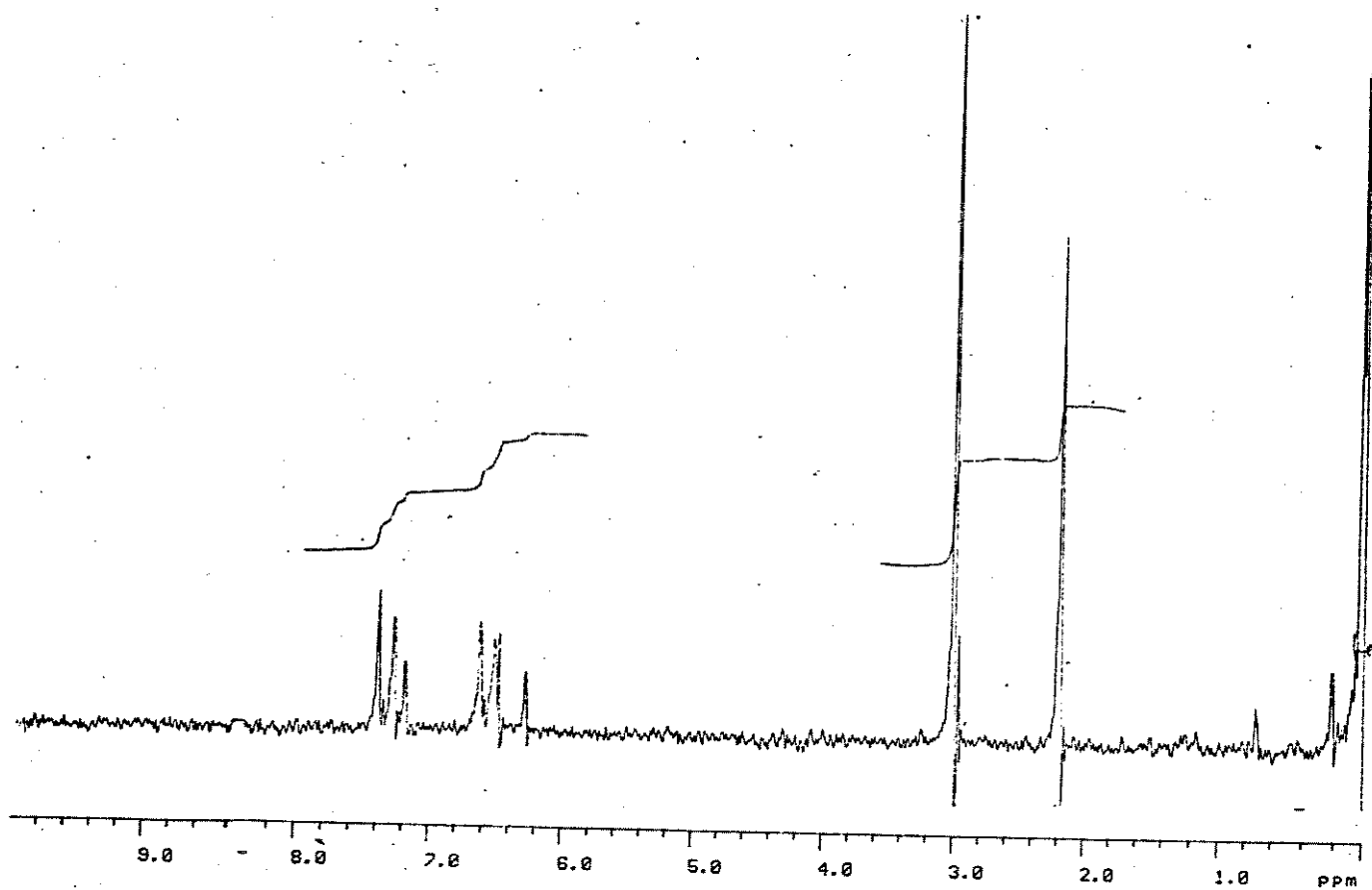
El1' - Espectro do solvente CDCl₃/CCl₄



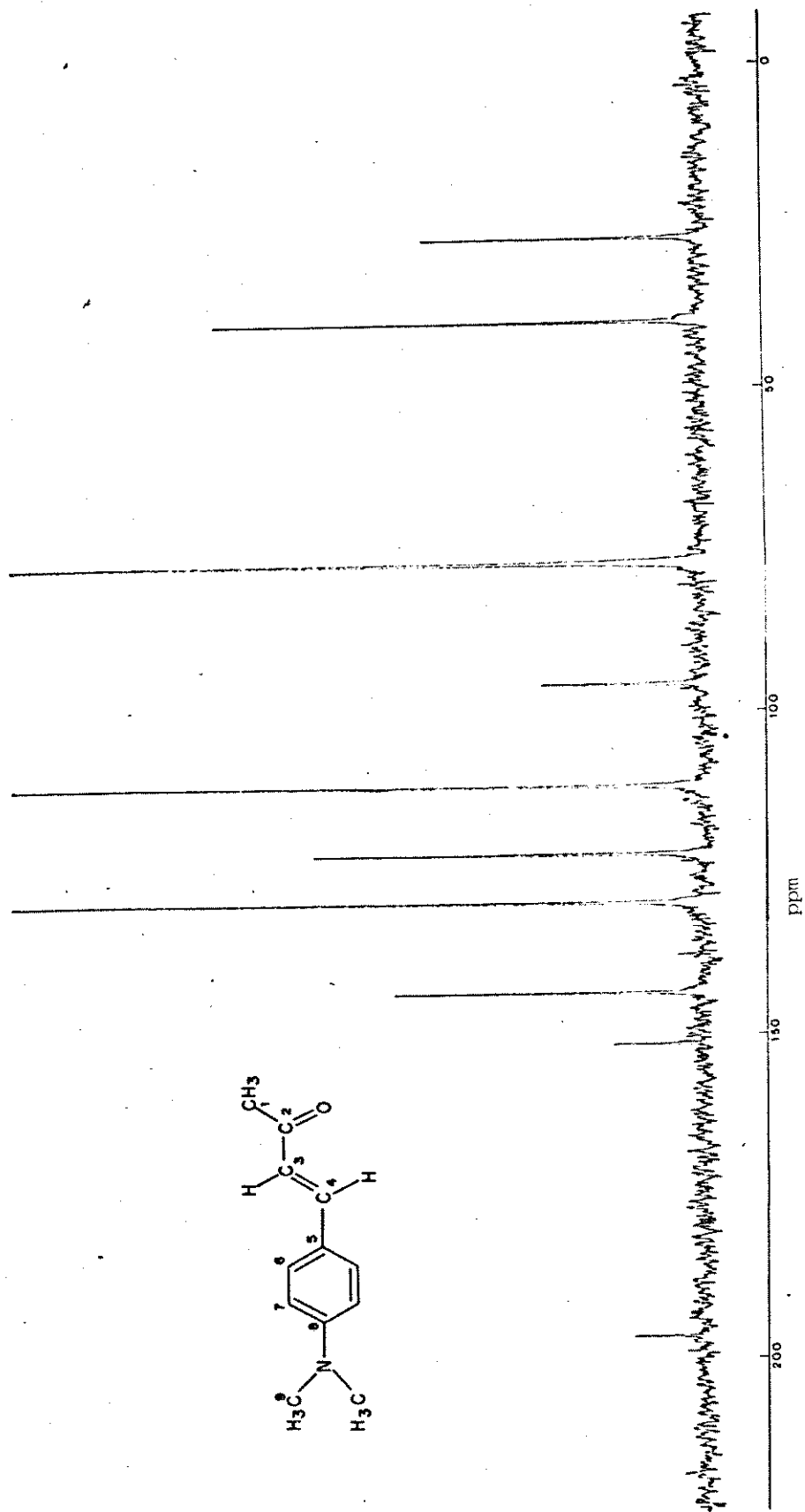
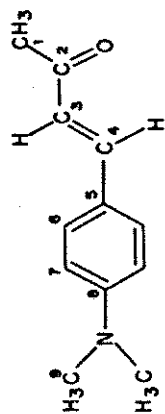
E12- Espectro RMN ^{13}C (201,2 MHz, CCl_4) do composto 1,NO₂



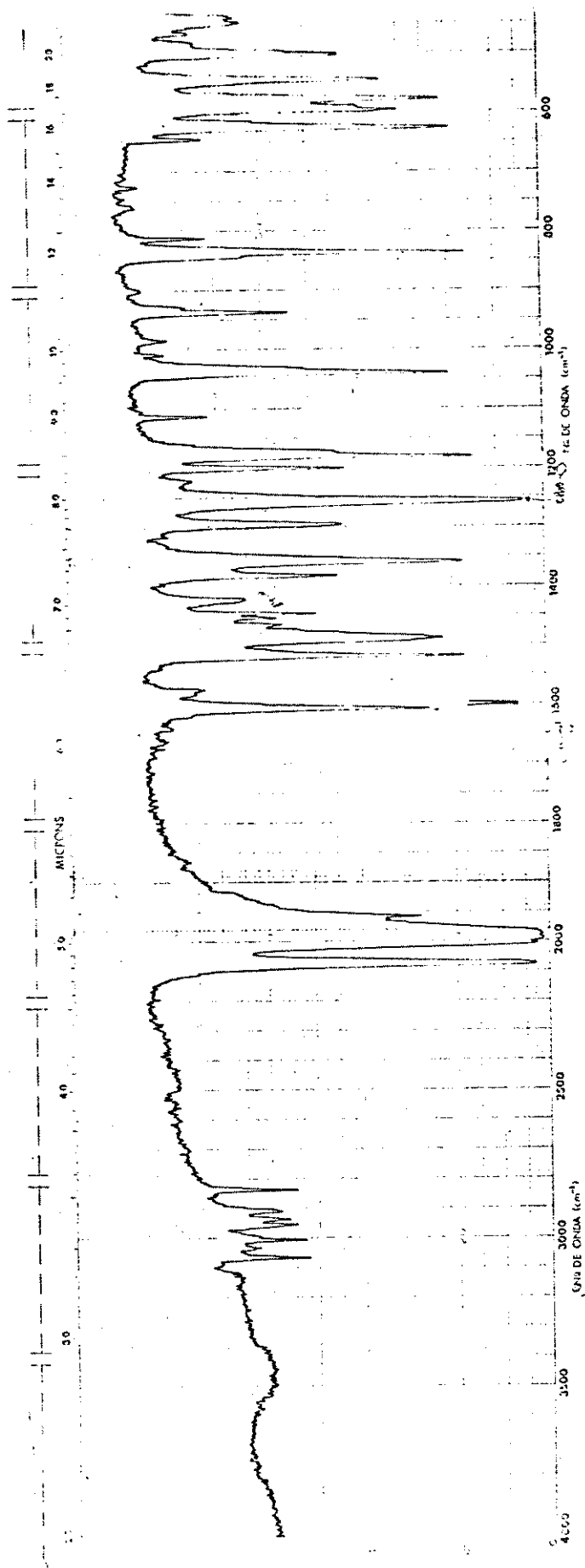
E13- Espectro de i.v. (KBr) do composto $I_N(CH_3)_2$



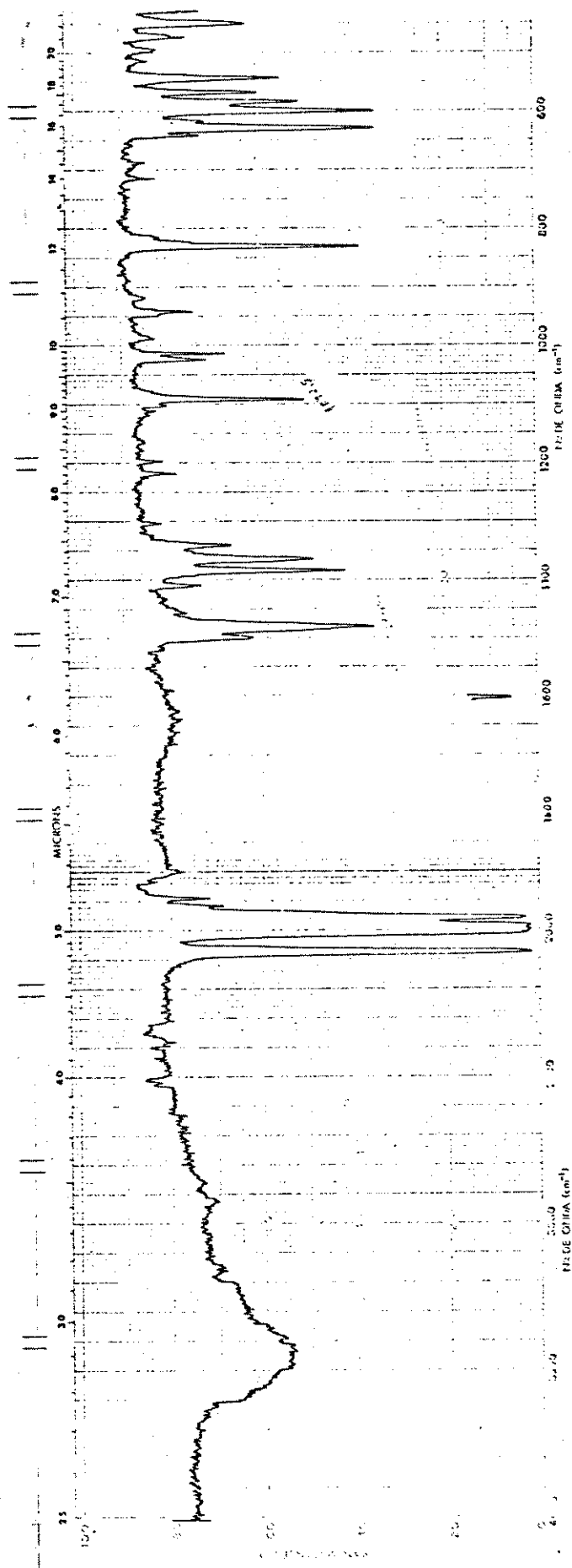
E14- Espectro RMN^1H (80 MHz, CCl_4) do composto $\text{L}_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$



E15- Espectro RMN ¹³C (25,2° MHz, CCl₄/CHCl₃) do composto L_N(CH₃)₂

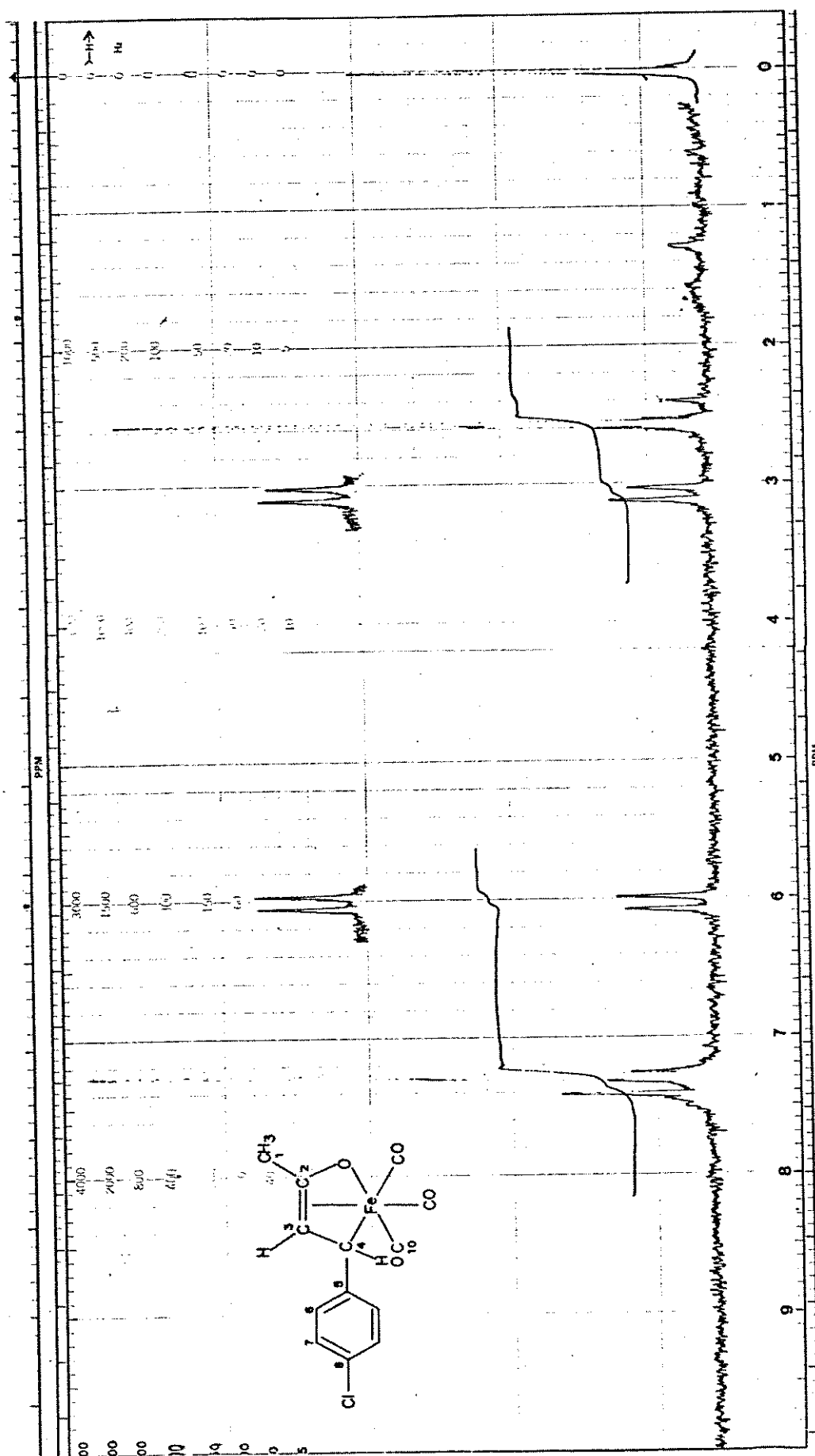


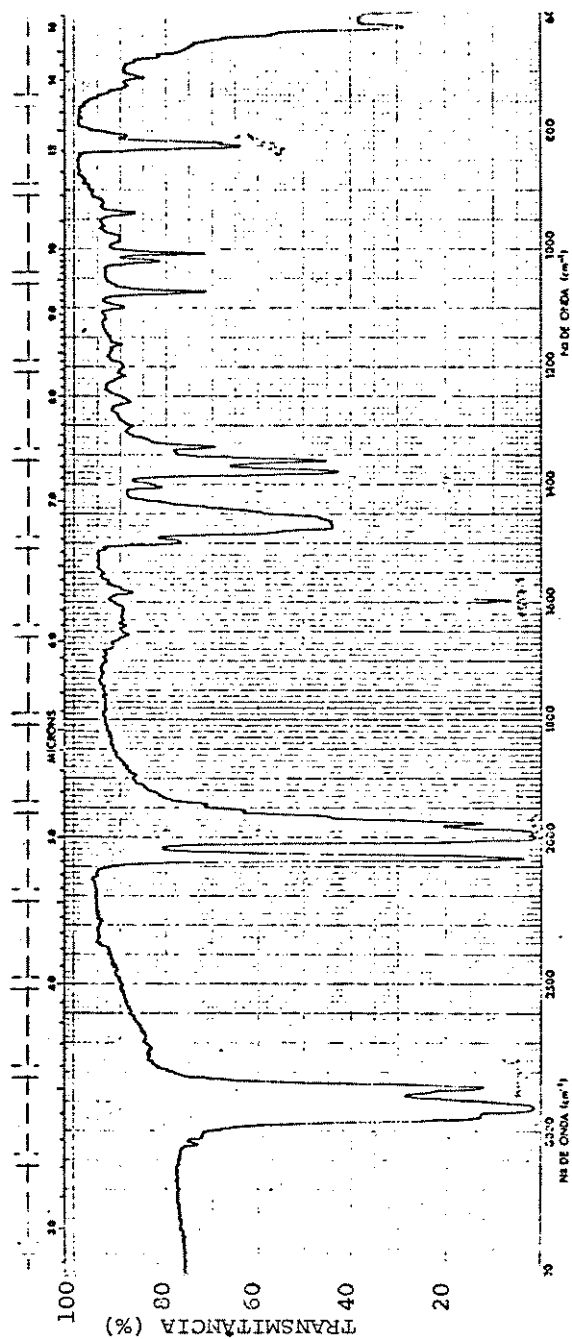
El6- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo-LCl₃.₀



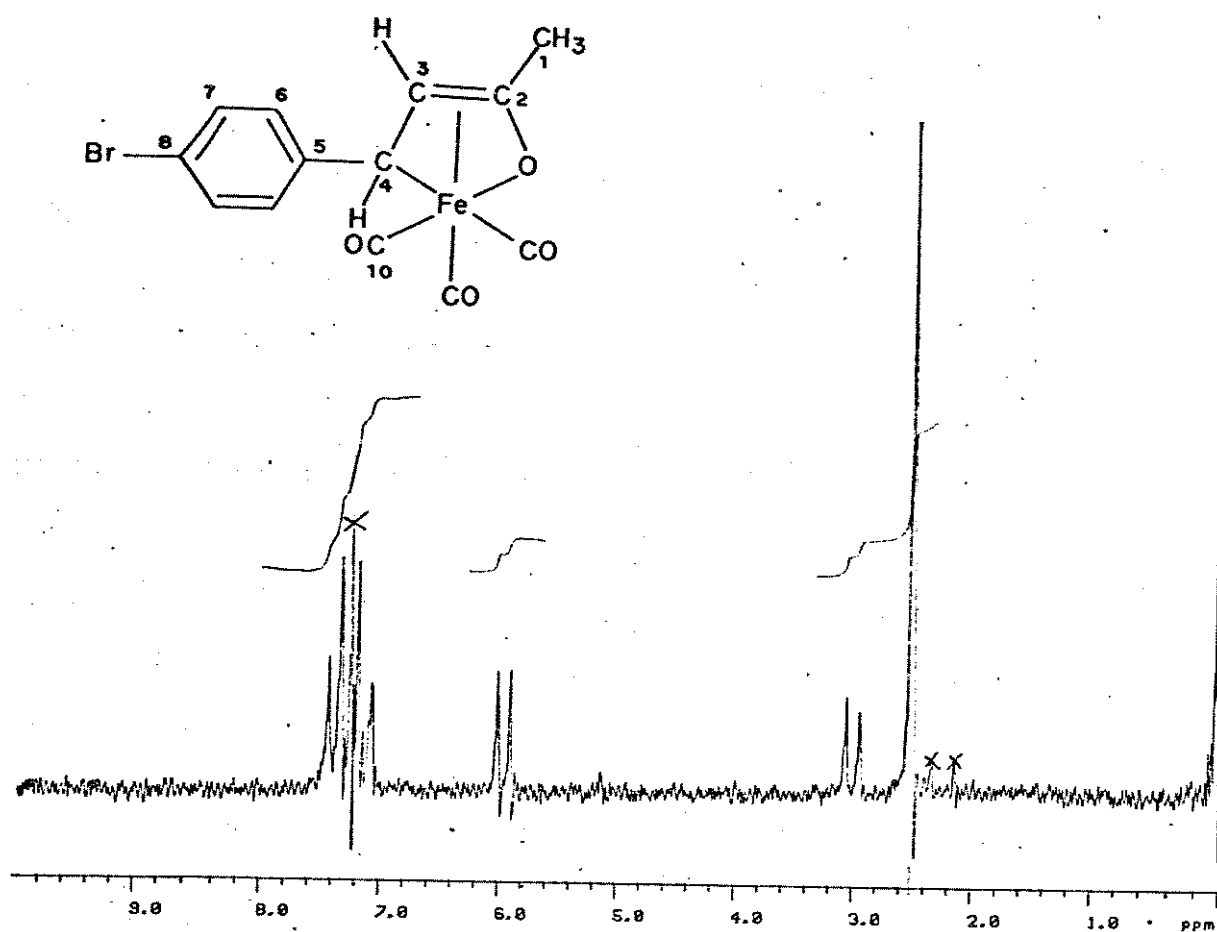
E18- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo-LCl

El9- Espectro RMN¹H (100,1 MHz, CDCl₃) do composto complexo-L_{Cl}

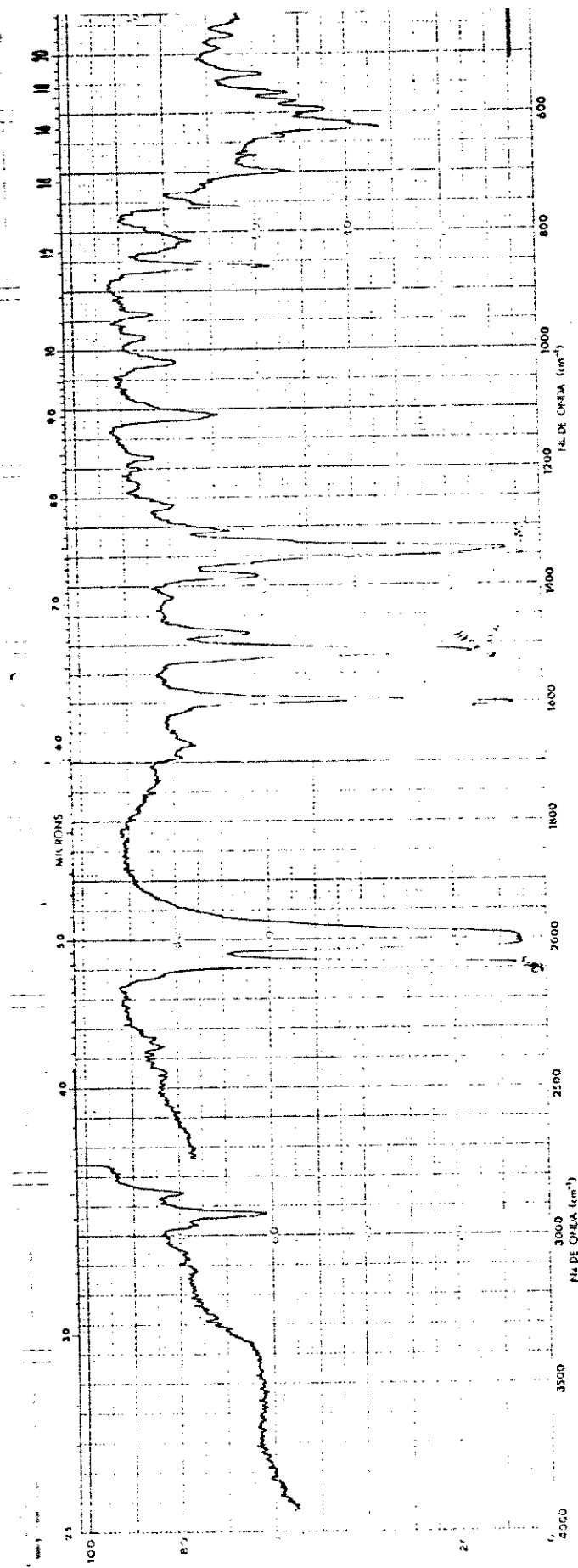




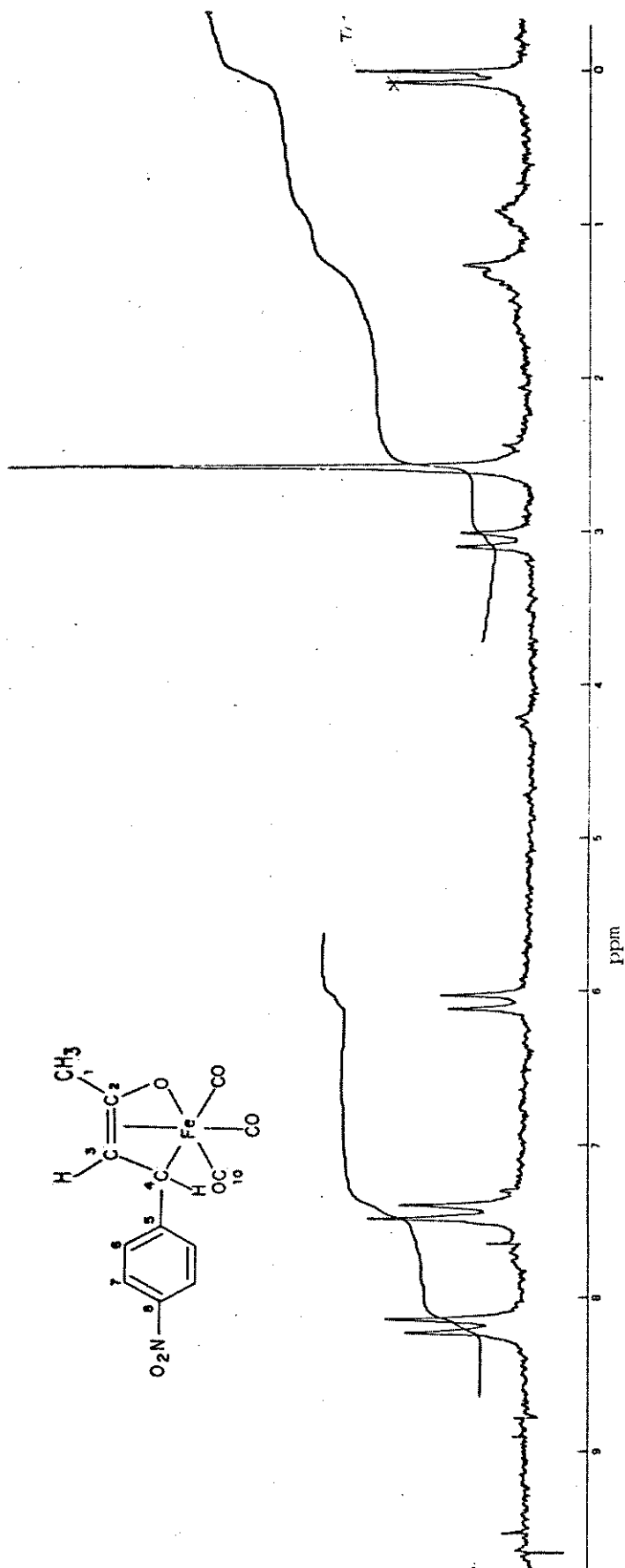
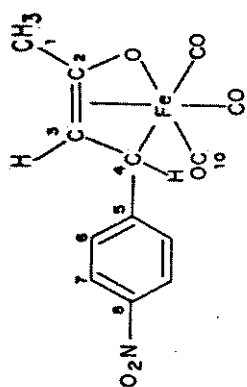
E20- Espectro i.v. (nujol) do composto complexo- L_{Br}



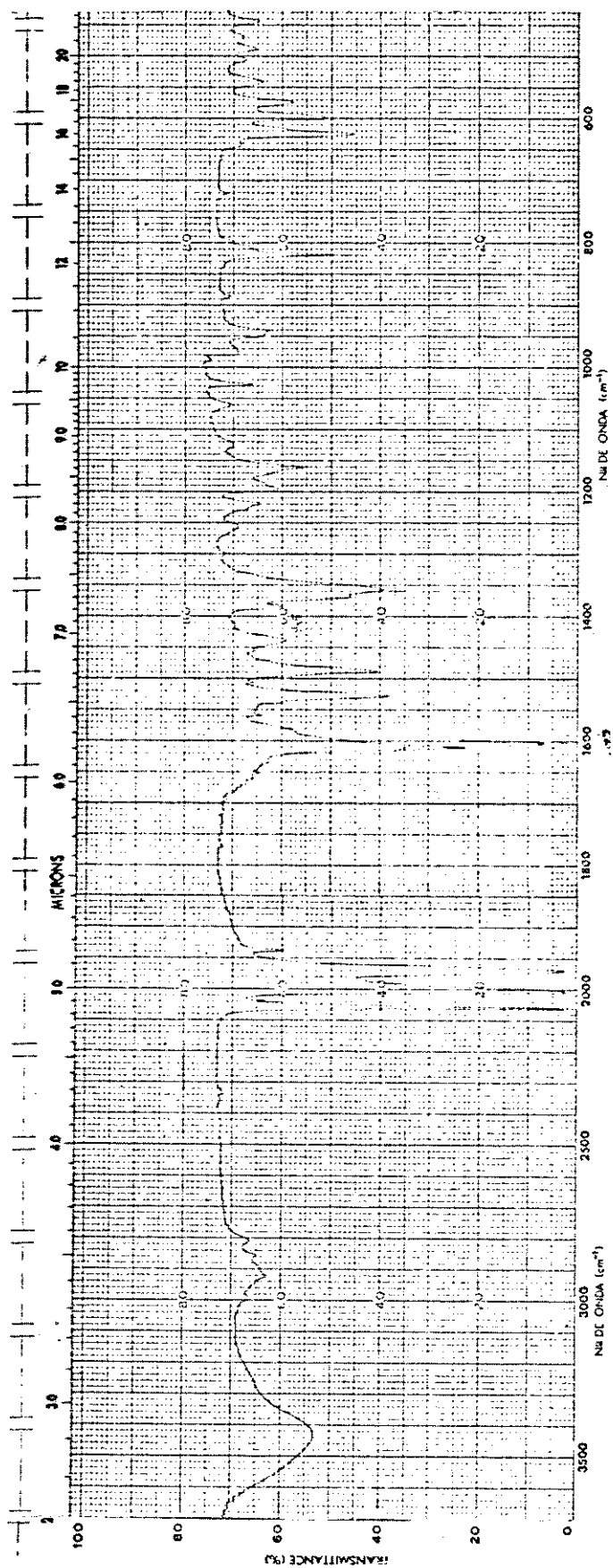
E21- Espectro RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) do composto
complexo-L_{Br}



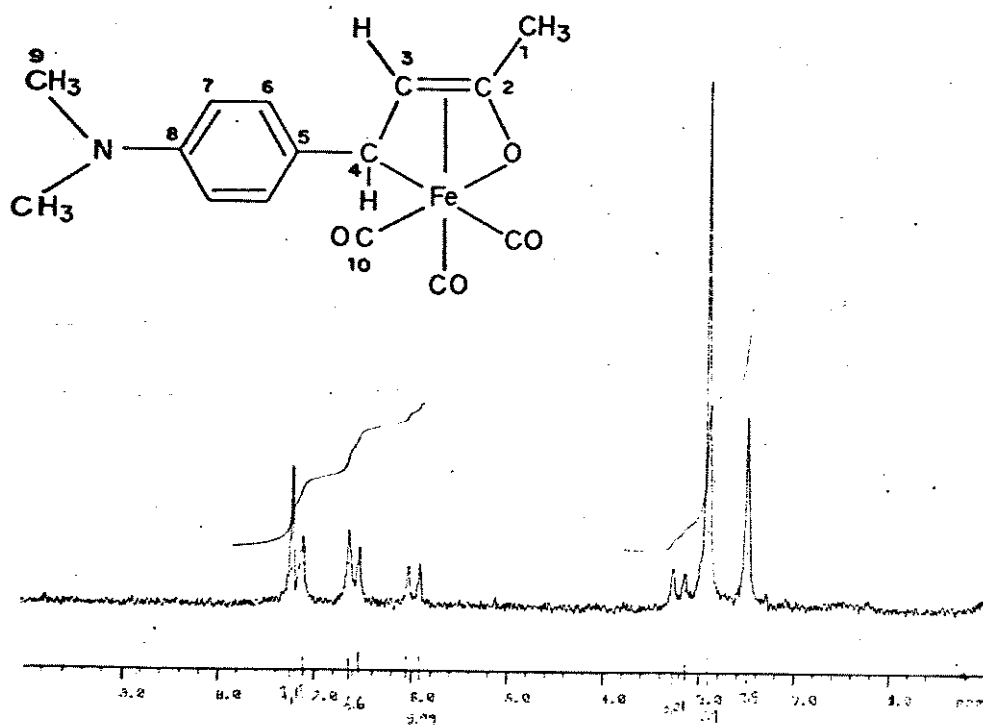
E22- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- I_{NO_2}



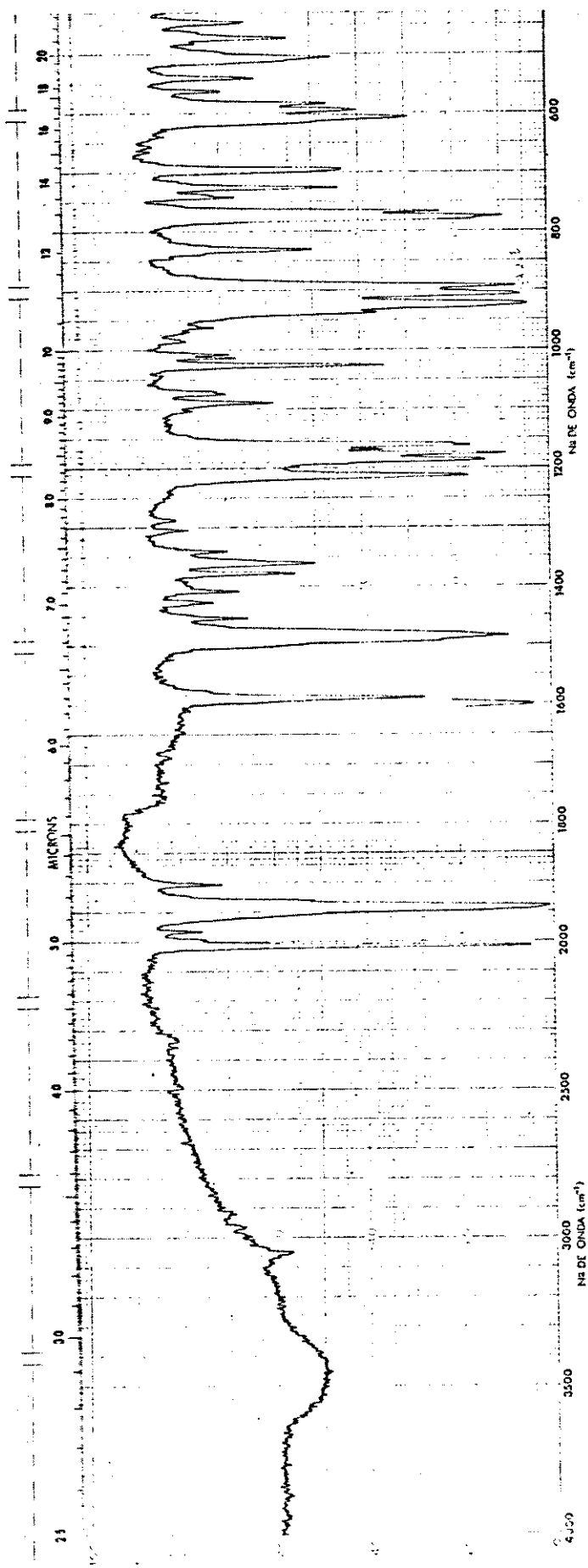
E23- Espectro RMN¹H (100,1 MHz, CDCl₃) do composto complexo-L_{NO}₂



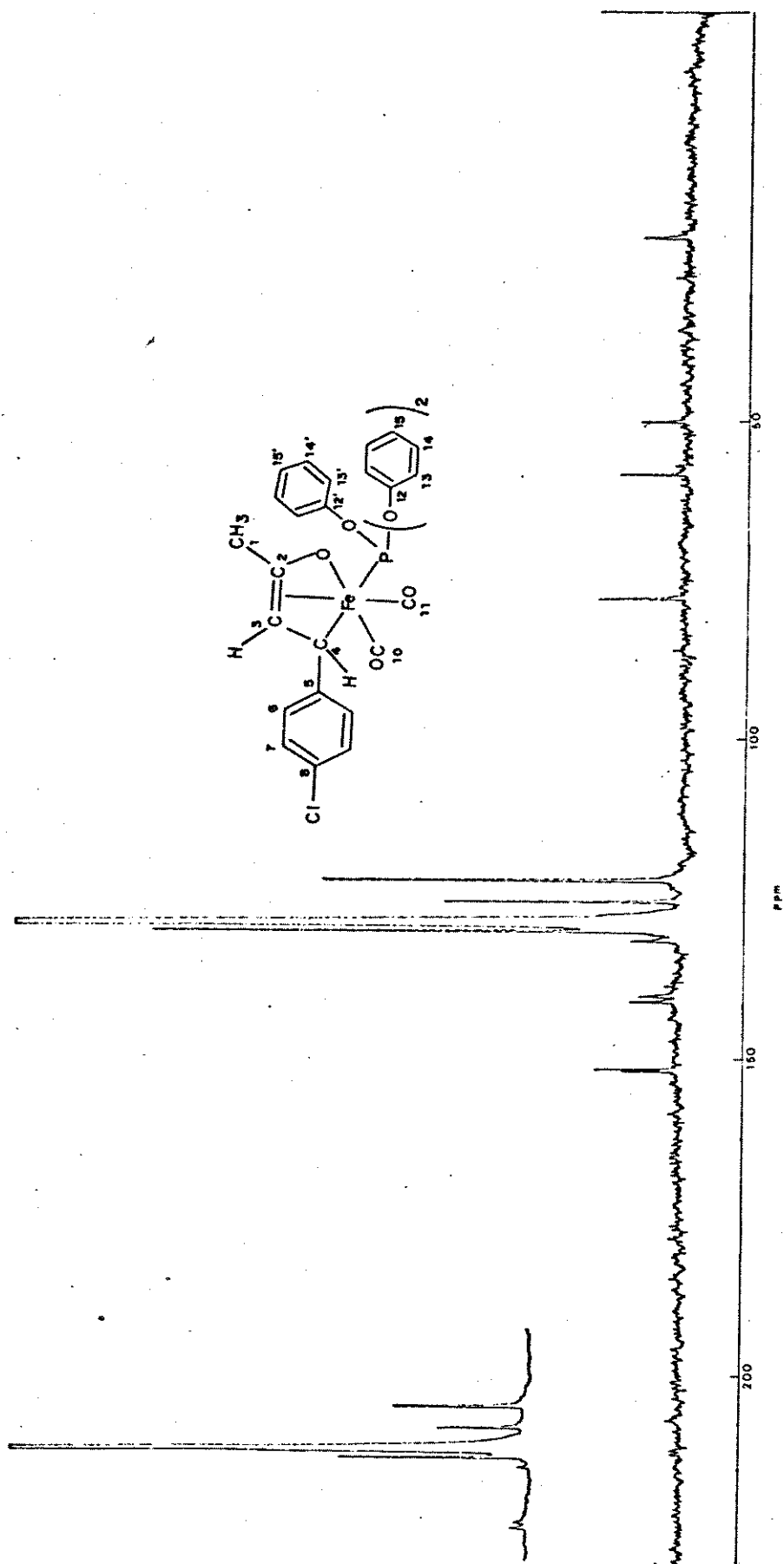
E24- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- $\text{L}_2(\text{Cl}_3)_2$



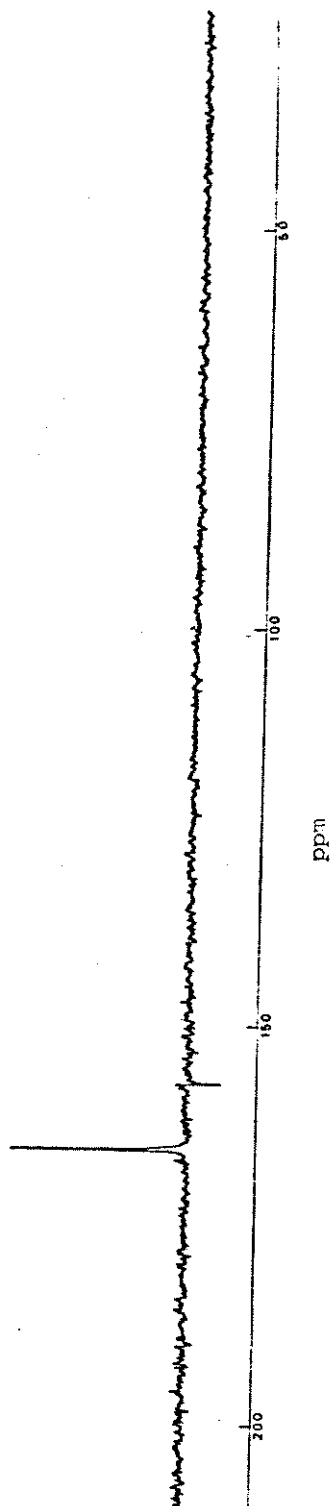
E25- Espectro de RMN^1H (80 MHz, CDCl_3) do composto
complexo- $\text{L}_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$



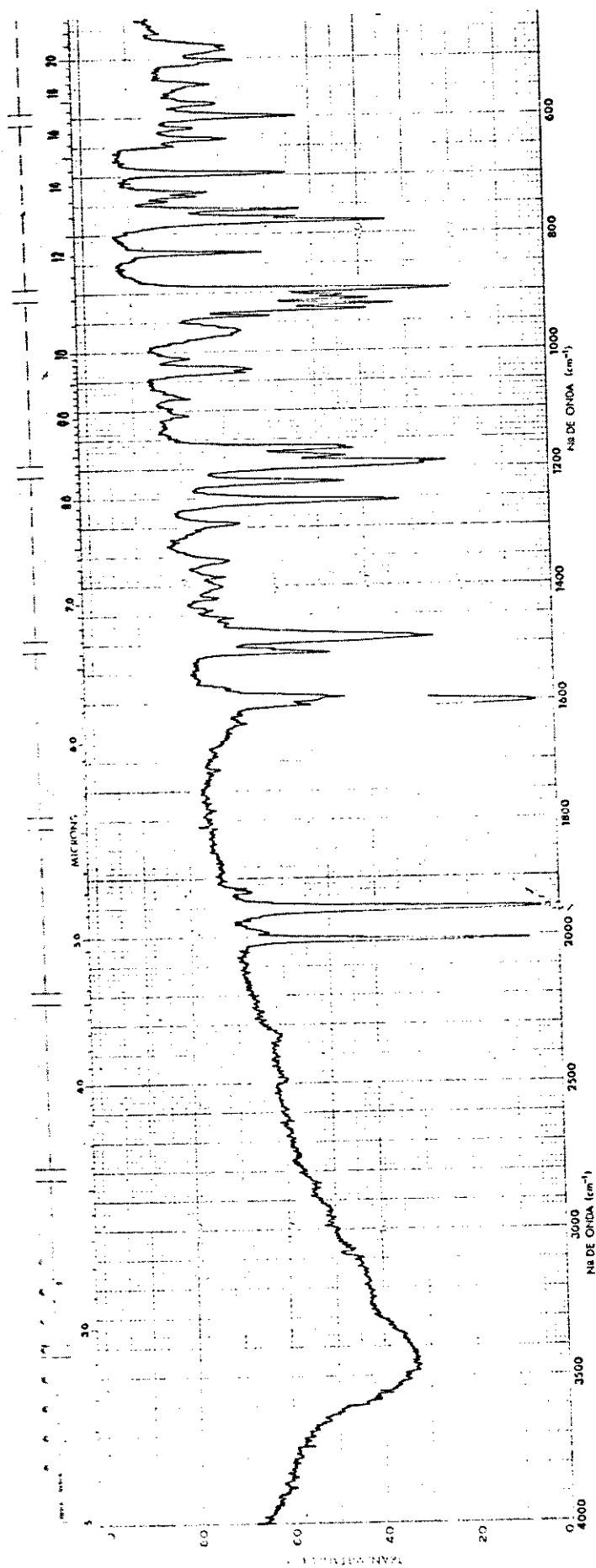
E26- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- $\text{L}_{\text{Cl}}\text{-P(OPh)}_3$



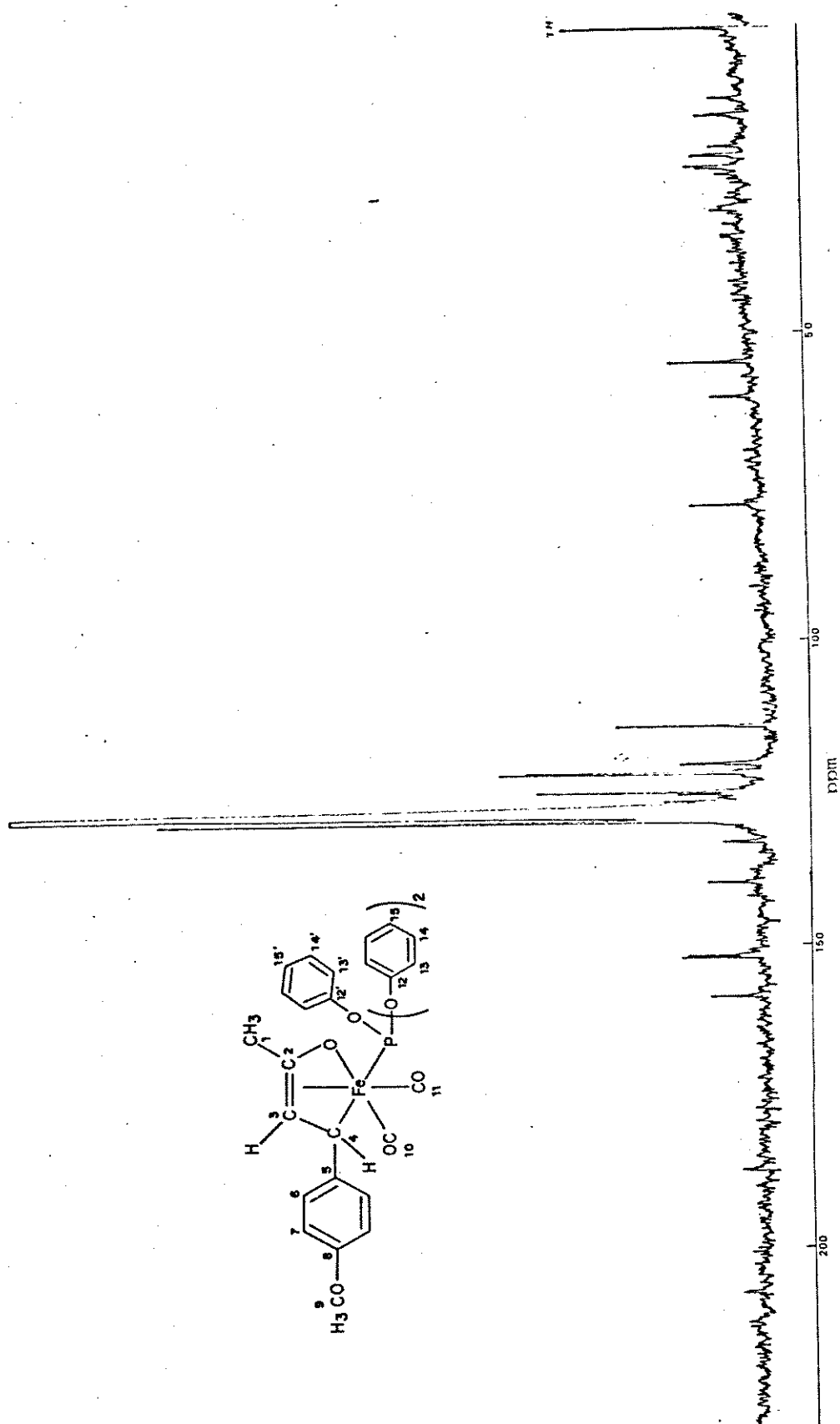
E27- Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, benzene) do composto complexo-L_{Cl}-P(OPh)₃



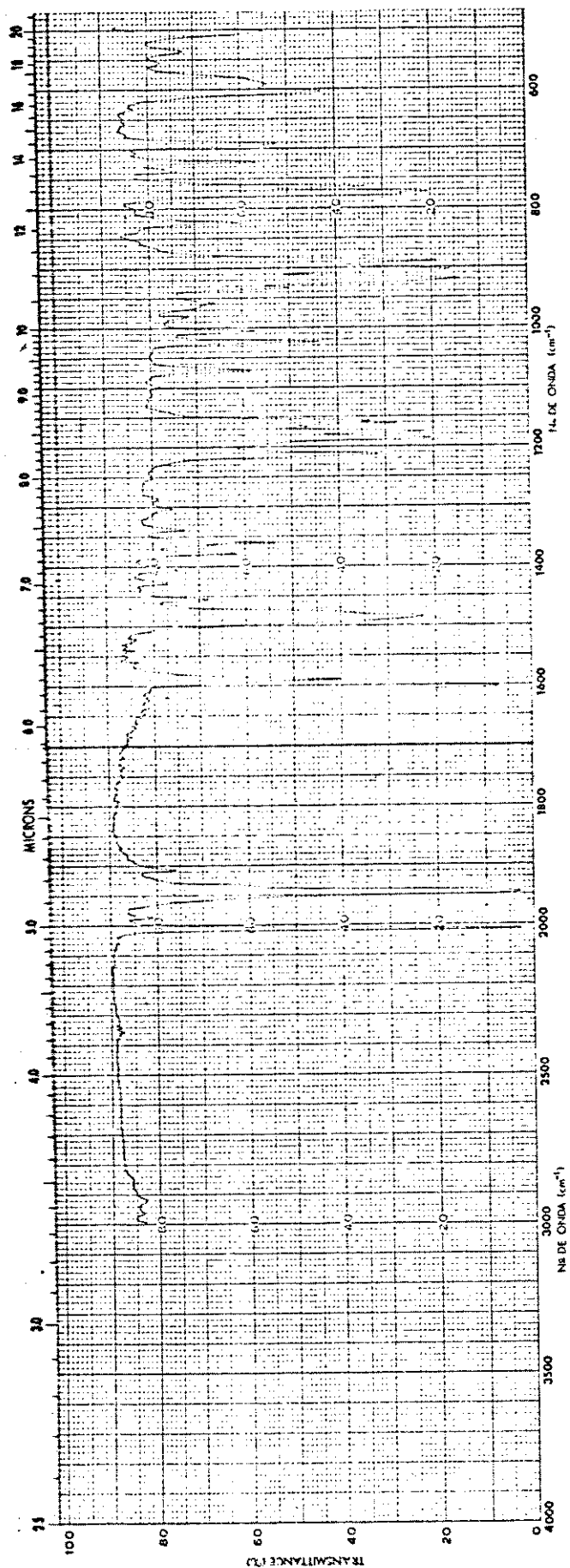
E28- Espectro RMN^{31}P (40,5 MHz, tolueno) do composto $\text{complexo-L}_{\text{Cl}}\text{-P(OPh)}_3$



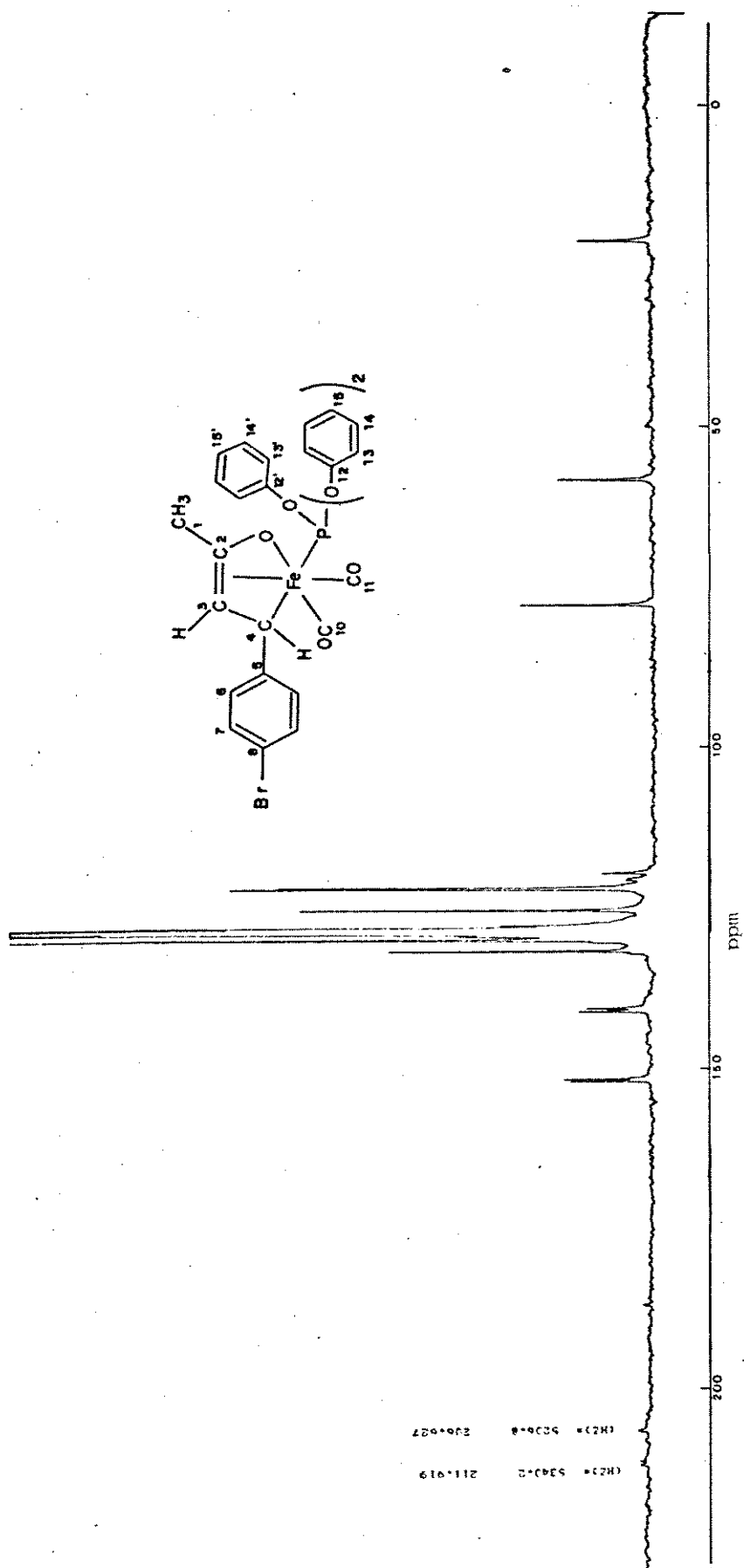
E29- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- $\text{LCl}_3\text{O}^-\text{P(OPh)}_3$



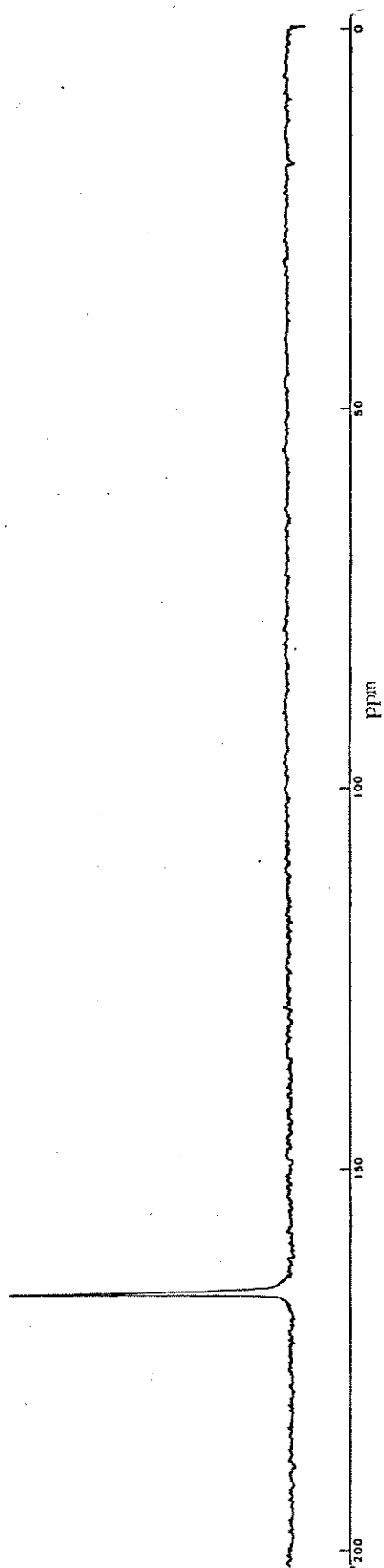
F30- Espectro RMN ^{13}C (25,2 MHz, benzene) do composto complexo- $\text{L}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}}-\text{P}(\text{O}^-\text{Ph})_3$



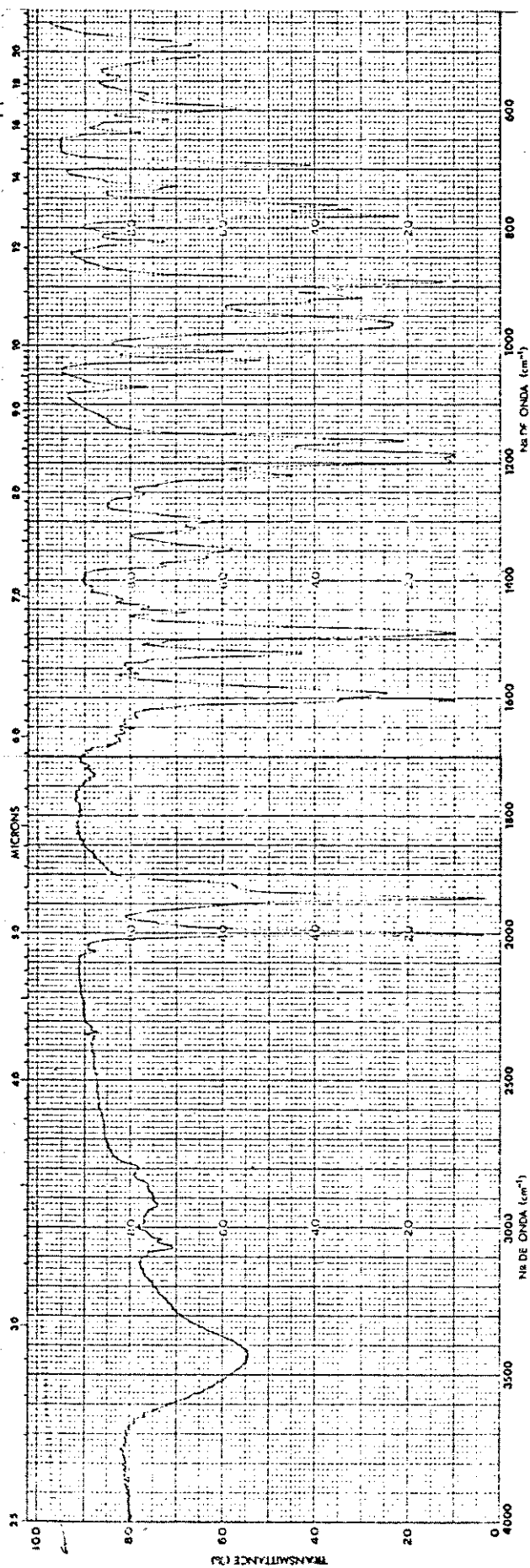
E31- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- $\text{L}_{\text{Br}}-\text{P}(\text{OPh})_3$



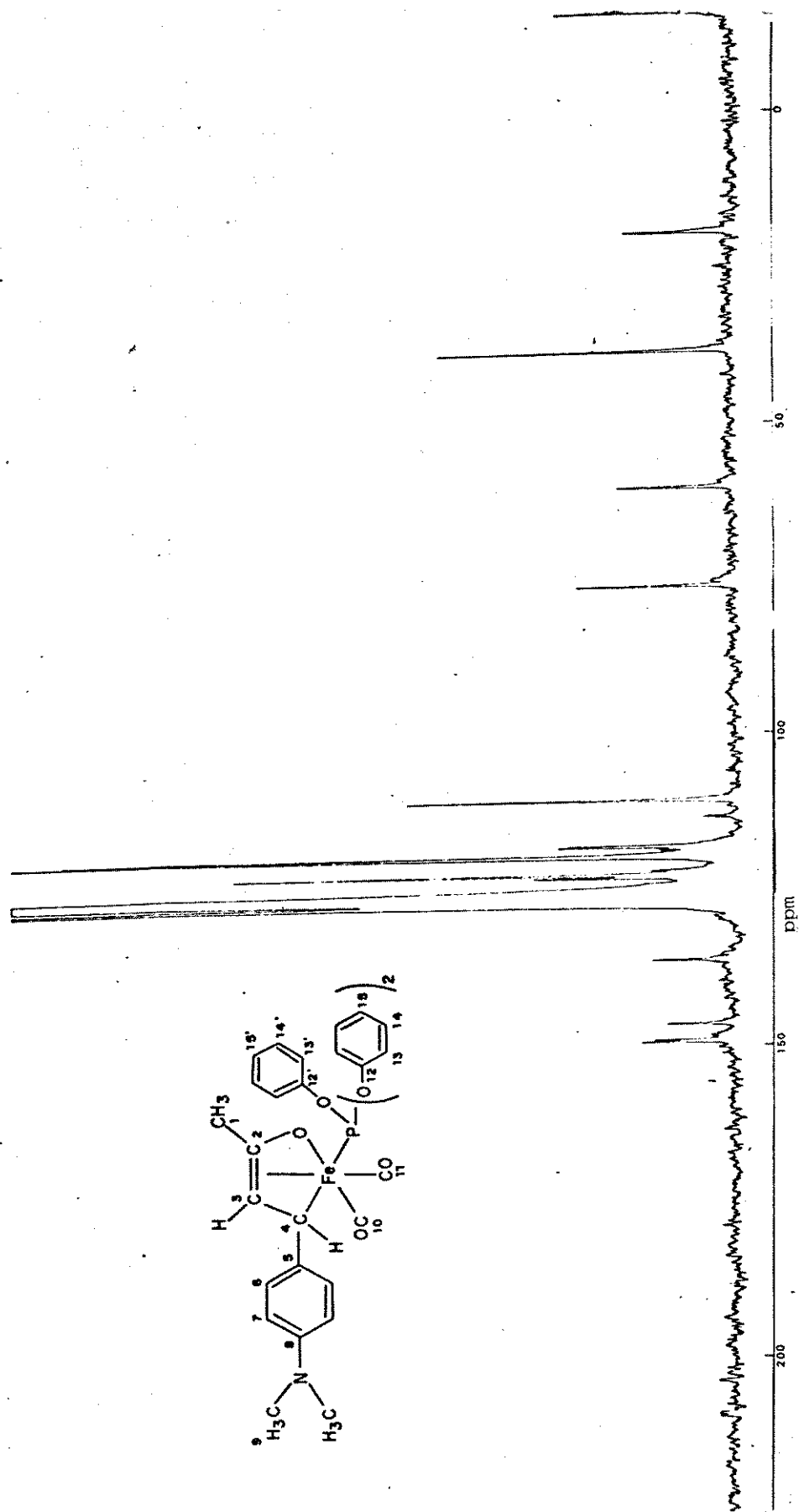
E32- Espectro RMN^{13}C (25,2 MHz, benzene) do composto complexo- $\text{L}_{\text{Br}}-\text{P}(\text{O}^-\text{Ph})_3$



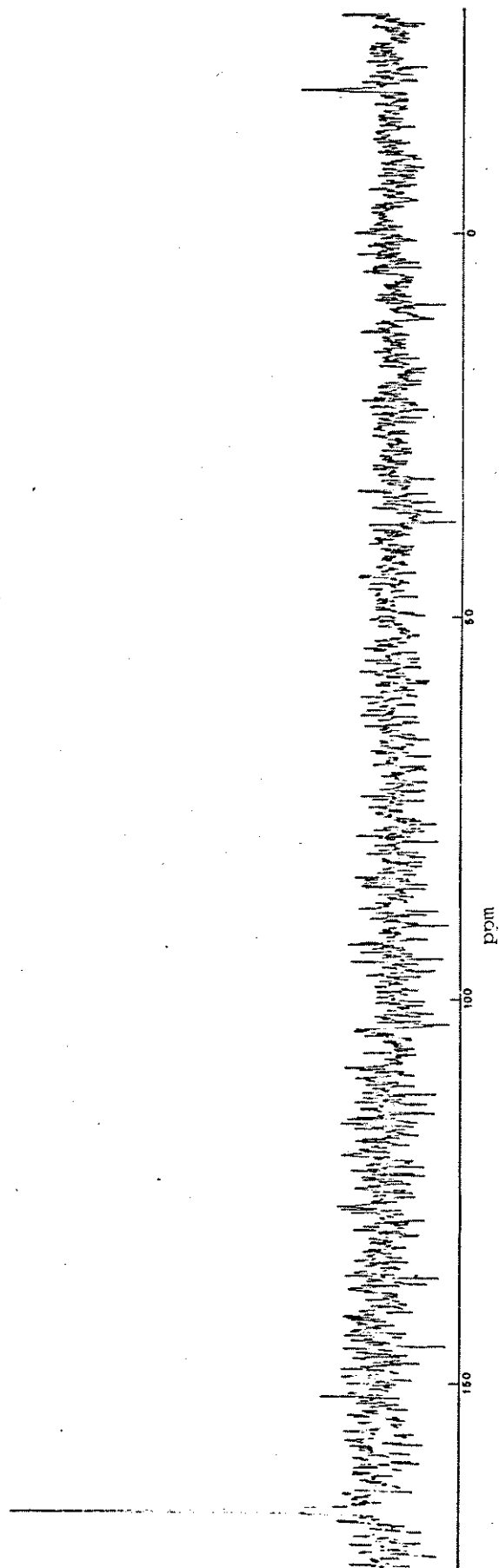
E33- Espectro RMN ^{31}P (40,5 MHz, benzene) do composto $\text{complexo-L}_{\text{Br}}\text{-P(OPh)}_3$



E34- Espectro i.v. (KBr) do composto complexo- $L_N(CH_3)_2-P(OPh)_3$



E35- Espectro Rn^{13}C (25,2 MHz, benzene) do composto complexo- $\text{L}_\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{OPh})_3$



E36- Espectro RMN^{31}P (40,5 MHz, benzeno) do composto complexo- $\text{L}_\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{OPh})_3$