

Este exemplar corresponde à Avaliação Final
da Tese, defendida por Annelise Engel Gerbase,
e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 11 de Novembro de 1994



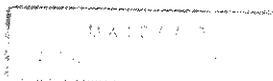
**COMPLEXOS DERIVADOS DE
1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
CATALÍTICAS**

Annelise Engel Gerbase ^{at}

TESE DE DOUTORADO ^t

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

1994



187103

**A meus pais, que me ensinaram a lutar,
A meu marido, companheiro nesta luta,
A meus filhos, para que lutem por seus sonhos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo J.S.Vichi agradeço pela orientação, por me haver recebido em seu laboratório, pelo apoio e amizade durante estes anos e, principalmente, por ter oportunizado a concretização deste meu sonho.

Aos Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro, Prof. Dr. Carlos Alberto Filgueiras, Prof. Dr. Gilson Dias e Profª. Dra. Maria D.Vargas, por haverem aceitado julgar esta tese, pela discussão e sugestões apresentadas, sempre com o objetivo de melhorar o trabalho realizado.

À Profª. Dra.Ione Maluf Baibich, por me haver introduzido na pesquisa em química de organometálicos, pelos ensinamentos, pelo incentivo constante e pela amizade ao longo de todos estes anos que temos trabalhado juntas.

Ao Prof. Dr.Edison Stein, pela orientação no estudo eletroquímico e pelas valiosas discussões sobre o trabalho realizado.

Ao Prof. Dr Lívio Amaral e Prof. Dr. Adalberto Vasquez, pela colaboração na parte de espectroscopia Mössbauer, pelo interesse e estímulo demonstrados.

Ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza, pela orientação na parte relativa aos testes catalíticos, pela sua disponibilidade e discussões que muito ajudaram na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner e Dra.Cécilia Maichle-Mössmer, pela colaboração na resolução da estrutura cristalina do composto dppfFe(NO)_2 .

À Profª. Dra.Maria do Carmo R. Peralba, pela colaboração e orientação na realização das análises cromatográficas.

À Profa. Dra. Denise S. Azambuja, Profa. Dra. Clarisse M.S. Piatinicki, Profa. Dra. Márcia Martinelli, pelas proveitosas discussões que facilitaram a compreensão e interpretação dos resultados obtidos.

À Profa. Dra. Marly M. Jacobi e Profa. Liane Freitas pelos ensinamentos e sugestões recebidos sobre o tratamento e análise do material polimérico.

Ao Prof. Dr. Valentim E.U. Costa pela disponibilidade na realização das análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Aos alunos de iniciação científica, Luciana De Toni, Leandro Zunkovski, Tatiana Göelber e Fernanda Vieira da Cunha, que compartilharam comigo as alegrias e sofrimentos inerentes ao desenvolvimento de um trabalho científico, agradeço pelo auxílio e força que recebi no dia a dia no laboratório.

Aos professores e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente, Maria, Valéria, Gilson, Celso, Nádia, Mari, Fátima, Deuma, Silvio, Edilson, Regina pela maneira carinhosa com que fui recebida, pela colaboração e disponibilidade em me ajudar sempre que precisei, pelo apoio e pela amizade demonstrados durante estes anos.

Aos professores e colegas do Laboratório de Catálise do Instituto de Química da UFRGS, Carla, Zeca, Rony, Claudia, Adriane, Leandro, João Henrique, Vania, agradeço pelo apoio constante, pela troca de experiências e pelo agradável ambiente de trabalho, baseado na ajuda e colaboração.

Ao Departamento de Química Inorgânica, agradeço pela liberação de encargos docentes durante este período e às palavras de estímulo recebidas ao longo destes anos que foram tão importantes nas horas difíceis.

Ao CNPq-RHAE, pela bolsa de doutorado.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, e, na impossibilidade de citá-las uma a uma, contribuíram com seu trabalho e apoio para a realização deste trabalho.

RESUMO

Uma parte importante da química de organometálicos atual centra-se no estudo de compostos heterobimetálicos com o propósito de avaliar de que modo as possíveis interações entre os metais podem alterar a reatividade dos centros metálicos presentes na molécula.

Os ligantes ferrocenilas tem sido bastante utilizados para obter-se compostos desta natureza. Dentro desta classe de ligantes destaca-se o 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf). Muitos trabalhos surgiram na literatura nos últimos dez anos descrevendo a síntese, caracterização estrutural, no estado sólido ou em solução, de novos complexos metálicos derivados deste metaloligante, bem como o estudo de suas propriedades catalíticas.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf) e estudá-los no estado sólido ou em solução. Desta forma, foram pela primeira vez sintetizados os compostos dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) e dppfNiCOD (3) e $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2$ (4) os quais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análise elementar de C,H e N, condutividade molar no caso do composto catiônico (2) e difração de Raios-X de monocristal, no caso do composto (1).

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe constitui-se uma técnica adequada para a análise deste metaloligante, que contém um átomo de Fe na sua molécula, pois pode fornecer informações estruturais e evidenciar eventuais efeitos interativos que ocorram entre os centros metálicos quando o ligante encontra-se complexado a outros metais. Foram, então, estudados por espectroscopia Mössbauer, à baixa temperatura, os compostos (1), (2), (3), (4) e dppfFe(CO)_3 (5) e os resultados obtidos comparados com os apresentados na literatura para compostos análogos contendo o ligante dppf.

Os complexos derivados do dppf exibem um processo de oxidação centrado no ferroceno além dos processos de oxiredução presentes nos outros centros metálicos da molécula. O estudo das alterações que podem ocorrer neste processo devido à presença de um segundo metal de transição ou dos outros ligantes é importante pois pode fornecer informações sobre como modular o potencial redox centrado no ligante ferrocenila, permitindo assim um controle de sua reatividade. Sendo assim, neste trabalho foi realizado um estudo eletroquímico, por voltametria cíclica, dos compostos (1), (2) e (5).

Compostos de Ni(0) ou Ni(II) são conhecidos catalisadores em reações de oligomerização e polimerização de olefinas e dienos. Compostos ferrodinitrosilas e cobaltodinitrosilas, na presença de redutores, apresentam alta seletividade em reações de ciclodimerização de dienos. Nestes sistemas catalíticos a atividade e seletividade dos

compostos está intimamente relacionada com a natureza dos ligantes unidos ao metal de transição do precursor catalítico. Devido às características dos compostos sintetizados e estudados neste trabalho, decidiu-se verificar a possível influência do ligante ddpf, na atividade e seletividade das reações com dienos, escolhendo-se o butadieno como substrato modelo. Estudou-se, então, a atividade catalítica dos compostos (1), (2), (3), (4), (5) e dppfNiCl₂ (6) frente ao butadieno, na ausência e presença do cocatalisador, AlEt₂Cl.

No **capítulo I**, deste trabalho, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre: i) estrutura, síntese e caracterização de derivados do dppf e de compostos metaldinitrosilas, ii) espectroscopia Mössbauer e voltametria cíclica aplicadas a compostos desta natureza e iii) polimerização e oligomerização do butadieno.

No **capítulo II** será descrita a parte experimental do trabalho, compreendendo o material, métodos e equipamentos utilizados.

Finalmente, no **capítulo III**, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas sínteses e caracterizações dos compostos, no estudo por espectroscopia Mössbauer, no estudo eletroquímico e nos testes catalíticos com butadieno.

Constam deste trabalho quatro anexos. No **anexo 1** estão compilados os principais ângulos e comprimentos de ligação de compostos derivados do dppf em diferentes modos de coordenação. No **anexo 2** estão tabelados dados de ressonância magnética nuclear de ¹H e ³¹P{¹H} para complexos quelatos do dppf. No **anexo 3** são apresentados os parâmetros cristalográficos referentes à estrutura de Raios-X do composto (1) e no **anexo 4** estão tabelados os parâmetros eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura.

ABSTRACT

An important part of the organometallic chemistry has focused on the study of heterobimetallic compounds with the purpose of evaluating how the possible interactions between the two metal atoms can modify the reactivity of the metallic centers in the molecule. In this sense, the two metal centers could act in a cooperative fashion to activate organic substrates.

The ferrocenyl ligand have been utilized to obtain such compounds, in particular, the 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf). Many papers have been published recently describing the synthesis, solid state and solution characterization of new metal derivatives of this compound as well as their catalytic properties.

The aim of this work was to synthesize new complexes with dppf and to study them in the solid state and solution. In this way, four new compounds derivatives of dppf were synthesized: dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). They were characterized by infrared spectroscopy, ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ nuclear magnetic resonance, elemental analysis, molar conductivity in the case of compound (2) and X-ray diffraction of single crystal, in the case of compound (1).

The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy is a suitable technique to analyse this metaloligand that contains an iron atom in its molecule. This technique provides structural information and shows the eventual interactive effects that can occur between the metallic centers, when the ligand complexes other metals. In this work, the compounds (1), (2), (3), (4) and dppfFe(CO)_3 (5) were studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, at low temperature, and the data obtained for these species were compared with those of analog complexes.

Complexes that incorporate the dppf ligand are expected to exhibit a ferrocene-centered oxidative process, besides the redox processes due to other metallic centers present in the molecule. The study of the extend to which the former process is perturbed by the presence of either a second transition metal or the ligands attached to the metal is important, since it may provide insight into the ways of systematically "tuning" the redox potential of the ferrocene/ferrocenium couple. With this aim, the electrochemical behavior of the compounds (1), (2) and (5) were studied by cyclic voltammetry.

Ni(0) and Ni(II) are well known catalysts in olefins and dienes oligomerization and polymerization reactions. Iron dinitrosyls and cobalt dinitrosyls, in the presence of reductive compounds, show high selectivity in dienes oligomerization reactions. In these catalytic systems the activity and selectivity are straightly related to the nature of the ligand coordinated to the transition metal. In this work, the catalytic activities of the compounds (1), (2), (3), (4),

(5) and dppfNiCl_2 (6) were essayed with 1,3-butadiene, in the presence of a cocatalyst, AlEt_2Cl .

Chapter I, describes briefly the following topics: i) structure, synthesis and characterization of dppf derivatives and of metalnitrosyls compounds, ii) Mössbauer spectroscopy and cyclic voltammetry applied to dppf derivatives and metalnitrosyls complexes, and iii) 1,3-butadiene oligomerization and polymerization reactions.

Chapter II, describes the experimental part: material, methods and equipment used in this work.

Chapter III, presents and discuss the synthesis and characterization of the compounds, the Mössbauer and electrochemical study and the catalytic performance of the complexes.

This work has four annexes. In Annex 1, the principal angles and bonding lengths are presented for many dppf complexes in different coordination modes. In Annex 2, ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data for dppf chelate compounds are tabulated. In Annex 3, the crystallographic parameters related with the X-ray structure of that compound (1) are shown, and finally, in Annex 4, the electrochemical parameters, obtained at different scans velocities, were presented.

ÍNDICE

Lista de Abreviações	xi
Lista de figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	01
1 - Compostos Heterobimetálicos	02
1.1 - Compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno	04
2 - Compostos metálicos dinitrosilas	13
2.1 - Compostos dinitrosilas	14
3 - Espectroscopia Mossbauer	22
3.1 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos metálicos dinitrosilas	23
3.2 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos derivados do dppf	24
4 - Eletroquímica de compostos organometálicos	28
4.1 - Voltametria Cíclica aplicada a compostos metálicos dinitrosilas e metálicos carbonilas	32
4.2 - Voltametria Cíclica aplicada a derivados do dppf	33
5 - Polimerização e Oligomerização do butadieno	36
CAPÍTULO II - MATERIAL E MÉTODOS	45
1 - Reagentes e Solventes	45
2 - Equipamentos	47
3 - Síntese dos compostos	53
3.1 - dppfFe(NO) ₂	53

3.2 - dppeFe(NO) ₂	55
3.3 - [dppfCo(NO) ₂][SbF ₆]	55
3.4 - [dppeCo(NO) ₂][SbF ₆]	56
3.5 - dppfNi(η ⁴ -cod)	56
3.5.1 - Reação do dppfNi(η ⁴ -cod) com P(OEt) ₃	57
3.6 - [dppfNi(MeCN) ₄][BF ₄] ₂ .3CH ₂ Cl ₂	58
3.7 - dppfNiCl ₂	58
3.8 - dppfFe(CO) ₃	58
4 - Testes catalíticos	59
4.1 - Na ausência de cocatalisador	60
4.2 - Na presença de cocatalisador	60
4.3 - Análise do polímero	61
4.4 - Teste em branco	61
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
1 - Síntese e Caracterização	62
1.1 - dppfFe(NO) ₂	67
1.1.1 - Estrutura cristalina de dppfFe(NO) ₂	70
1.2 - [dppfCo(NO) ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻	77
1.3 - dppfNi(η ⁴ -cod)	81
1.3.1 - Reação com P(OEt) ₃	84
1.4 - [dppfNi(MeCN) ₄][BF ₄] ₂ .3CH ₂ Cl ₂	87
2- Espectroscopia Mössbauer:	90
2.1 - dppfFe(NO) ₂	90
2.2 - [dppfCo(NO) ₂][SbF ₆]	91
2.3 - dppfNi(η ⁴ -cod)	91
2.4 - [dppfNi(MeCN) ₄][BF ₄] ₂ .3CH ₂ Cl ₂	91
2.5 - dppfFe(CO) ₃	92

3 - Estudo Eletroquímico:	99
3.1 - dppfFe(NO)_2	99
3.2 - $[\text{dppfCo(NO)}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	104
3.3 - dppfFe(CO)_3	109
4 - Atividade catalítica em reações com butadieno.	115
4.1 - Testes catalíticos	115
4.2 - Análise do polibutadieno	118
CONCLUSÃO GERAL	128
BIBLIOGRAFIA	130
ANEXOS	141
Anexo 1 - Principais comprimentos de ligação e ângulos de complexos derivados do dppf em diferentes modos de coordenação	142
2 - Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento nos espectros de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H de complexos quelatos do dppf	148
3 - Tabelas dos parâmetros cristalográficos referentes à estrutura de Raios-X do composto dppfFe(NO)_2	151
4 - Tabelas com os parâmetros eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura	158

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

- A₁**: modo de vibração totalmente simétrico
- acac**: acetilacetato
- B₂**: modo de vibração antissimétrico
- bipy**: bipyridina
- i-Bu**: iso-butila
- n-Bu**: n-butila
- BD**: 1,3-butadieno
- CO**: ligante carbonila
- cod**: 1,3-ciclooctadieno
- Cp**: ciclopentadienila
- dmpe**: 1,2-dimetilfosfinaetano
- dppe**: 1,2-bis(difenilfosfina)etano
- dppf**: 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno
- dppf⁺**: cátion 1,1'-bis(difenilfosfina)ferrocínio
- dppfO**: monóxido de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno
- dppfO₂**: dióxido de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno
- dppm**: difenilfosfinametano
- D**: polidispersão
- DMF**: dimetilformamida
- DMSO**: dimetilsulfóxido
- E**: grupos doadores de carga para o anel Cp.
- E_{1/2}**: potencial de meia-onda (mV ou V)
- E^o**: potencial padrão (mV ou V)
- ECS**: eletrodo de calomelano saturado
- e.e**: excesso enantiomérico
- E_i**: potencial inicial na voltametria cíclica (mV ou V)

E_λ: potencial de reversão na voltametria cíclica (mV ou V)

E_{pa}: potencial de pico anódico (mV ou V)

E_{pc}: potencial de pico catódico (mV ou V)

ΔE_p: diferença entre potencial de pico anódico e potencial de pico catódico (mV ou V)

ESTR: estireno

Et: etila

ETE: dímero *exo-trans-exo* do norbornadieno

f^{1/2}: frequência aplicada na voltametria de onda quadrada (Hz)

f_{6fos}: 1,2-bis(difenilfosfina)hexafluorciclopropeno

Fc: Ferroceno

Fc⁺: cátion ferrocínio

GPC: Cromatografia por permeação em gel

CG/EM: Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa.

H: Interação Magnética (kOe)

hν: irradiação fotoquímica

i: corrente elétrica nas medidas eletroquímicas (μA)

i_d: corrente total na polarografia (μA)

i_{pa}: corrente de pico anódico (μA)

i_{pc}: corrente de pico catódico (μA)

i_{su}: corrente de máximo na voltametria de onda quadrada (μA)

IS: Deslocamento Isomérico (mm/s)

ISPR: isopreno

IV: Espectroscopia na região do infravermelho

J: constante de acoplamento em ressonância magnética nuclear (Hz)

L: ligantes, tais como: PR₃, P(OR)₃, olefinas, CO etc

M: metal

Me: metila

MeCN: acetonitrila

M_n: massa molar numeral média

M_w: massa molar ponderal media

NBD: norbornadieno

NBR: copolímero acrilonitrila-butadieno

NO: ligante nitrosila

NR: número de rotação (número de mol de substrato convertido pelo número de mol de complexo)

PB: polibutadieno

PBC: 1,4-*cis*-polibutadieno

PBT: 1,2-*trans*-polibutadieno

PBV: 1,2-polibutadieno

***o*-phen**: *orto*-fenantrolina

Ph: fenila

PPh₂: fragmento difenilfosfino

PPN⁺: cátion bis(difenilfosfina)- μ -nitrogênio

PR₃: fosfinas

P(OR)₃: fosfitos

py: piridina

QS: Acoplamento Quadrupolar (mm/s)

R: radical alquila ou arila ou substituinte

RMN ¹³C{¹H}: Ressonância magnética nuclear de carbono

RMN ¹H: Ressonância magnética nuclear de próton

RMN ³¹P{¹H}: Ressonância magnética nuclear de fósforo

RPE: Ressonância paramagnética eletrônica.

S: solvente

sacsac: ditioacetilacetato

SBR: copolímero estireno-butadieno

T: Temperatura (°C ou K)

THF: tetra-hidrofurano

TMNO: óxido de trimetilamina

TMS: tetrametilsilano

UV-VIS: espectroscopia na região do ultravioleta-visível

v: velocidade de varredura de potencial (mV/s)

VCH: 4-vinilciclohexeno

VOQ: Voltametria de onda quadrada

VPN: Voltametria de pulso normal

$W_{1/2}$: largura de pico à meia altura na voltametria de onda quadrada (mV)

Δ : reação térmica

\angle : ângulo

δ : deslocamento químico (ppm)

Λ_M : condutividade molar ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)

Γ : largura de linha na espectroscopia Mössbauer

X: ligantes, tais como: haletos, η^3 -alilas etc

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Exemplo de ligante heterofuncional	2
Figura I.2: Exemplo de complexo contendo um ligante heterofuncional	2
Figura I.3: Estrutura de ligantes ferrocenilas	3
Figura I.4: Estrutura do ligante 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno	4
Figura I.5: Possíveis configurações do dppf devido a rotação dos anéis Cp em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2, "twisting".	5
Figura I.6: Possíveis conformações do dppf devido ao desvio de coplanaridade dos anéis Cp, "tilt".	5
Figura I.7: Formas de coordenação do dppf a metais.	6
Figura I.8: Deslocamento dos átomos de fósforo em relação ao plano dos anéis Cp.	7
Figura I.9: Processos fluxionais que podem ocorrer em complexos quelatos do dppf.	10
Figura I.10: Modos de coordenação do NO a centros metálicos.	13
Figura I.11: Relação linear entre o ângulo N-M-N e o ângulo O-M-O em complexos metaldinitrosila.	15
Figura I.12: Configurações "atracto" e "repulso" em complexos metaldinitrosilas.	15
Figura I.13: Diagrama de Orbitais Moleculares para uma molécula pseudotetraédrica do tipo $ML_2(NO)_2$.	16
Figura I.14: Contribuição do orbital π^* para o orbital molecular $1b_1$ de uma molécula $ML_2(NO)_2$.	17
Figura I.15: Intervalos de frequências de estiramento característicos de complexos nitrosilas.	18
Figura I.16: Interconversão da forma linear na forma angular do ligante NO.	19
Figura I.17: Arranjos de "tilt" para metalocenos.	25
Figura I.18: Diagrama de ligação da molécula do ferroceno.	25
Figura I.19: (A) Onda de potencial de forma triangular. (B) Voltamograma Cíclico típico de um composto.	29
Figura I.20: Voltamogramas típicos de um processo reversível, um processo quasi-reversível e um processo irreversível.	30

Figura I.21: Diferentes modos de formação de compostos η^3 -alílicos a partir do butadieno.	37
Figura I.22: Arranjos estéricos de formação do complexo η^3 -alila.	37
Figura I.23: Produtos principais da oligomerização do butadieno.	38
Figura I.24: Produtos da adição 1,2 do butadieno.	40
Figura I.25: Produtos da adição 1,4 do butadieno.	40
Figura I.26: Polimerização 1,4- <i>cis</i> e <i>trans</i> .	43
Figura I.27: Isomeria 1,4- <i>cis</i> e <i>trans</i> . Coordenação "back-biting".	43
Figura II.1: Reator de aço onde foram realizados os testes catalíticos na ausência do catalisador.	60
Figura II.2: Reator de vidro onde foram realizados os testes catalíticos na presença do cocatalisador.	61
Figura III.1: Espectro na região do infravermelho do ligante dppf, em suspensão de nujol.	63
Figura III.2: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do ligante ddpf.	63
Figura III.3: Espectro de RMN ^1H do ligante dppf.	64
Figura III.4: Espectro na região do infravermelho do complexo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$.	68
Figura III.5: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$.	69
Figura III.6: Espectro de RMN ^1H do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$.	69
Figura III.7: Estrutura molecular do complexo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$.	70
Figura III.8: Espectro de IV, em nujol, do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$.	78
Figura III.9: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$.	79
Figura III.10: Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$.	79
Figura III.11: Estrutura proposta para o composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$.	80
Figura III.12: Espectro de IV do composto $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})(3)$.	82
Figura III.13: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$.	83
Figura III.14: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})(3)$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ em tolueno, à temperatura ambiente.	86

- Figura III.15:** Espectro de IV do composto $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). 88
- Figura III.16:** Espectros Mössbauer dos compostos (A) $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1), (B) $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) e (C) $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5). 94
- Figura III.17:** Espectros Mössbauer dos compostos (A) $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), (B) $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). 95
- Figura III.18:** Gráfico IS vs QS dos compostos dppfMLn . 97
- Figura III.19:** Voltamograma cíclico do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1). 102
- Figura III.20:** Voltamograma cíclico do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1), no intervalo de 0 a 0,8V 102
- Figura III.21:** Voltamograma de pulso normal de uma solução do complexo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1). 103
- Figura III.22:** Voltamograma cíclico do composto $\text{dppeFe}(\text{NO})_2$. 103
- Figura III.23:** Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2). 104
- Figura III.24:** Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2), no intervalo de 0 a 0,7V. 105
- Figura III.25:** Polarograma do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2). 106
- Figura III.26:** Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppeCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$. 107
- Figura III.27:** Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2), no intervalo de 0 a 1,6V. 108
- Figura III.28:** Voltamograma cíclico do composto $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5). 110
- Figura III.29:** Voltamograma cíclico do composto $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5), no intervalo de 0 a 0,8V. 111
- Figura III.30:** Voltamograma de onda quadrada obtida para uma solução do composto $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5). 112
- Figura III.31:** Voltamograma de pulso normal de uma solução do complexo $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5). 113
- Figura III.32:** Espectros de IV em filme dos polibutadieno obtido nos testes catalíticos com o composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) (A), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) (B) e $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4)(C). 121
- Figura III.33:** Espectro de RMN de ^1H (A) e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (B) do polibutadieno obtido com o composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) (A), em solução de CDCl_3 . 122

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos dos temas que foram objeto de estudo neste trabalho.

Na **secção 1** serão apresentados e discutidos os aspectos estruturais, tanto no estado sólido como em solução, do ligante dppf e de seus derivados metálicos, e os métodos de síntese de complexos de metais de transição contendo este ligante. Será, também, comentada a importância destes complexos em termos de suas aplicações em catálise homogênea.

Na **secção 2** será apresentada uma revisão sobre os modos de ligação da molécula de NO a centros metálicos. Especial ênfase será dada a complexos de metaldinitrosilas uma vez que compostos desta natureza foram estudados neste trabalho. Serão desenvolvidos com maior profundidade os modos de ligação, os aspectos estruturais, métodos de caracterização, rotas sintéticas e aplicações catalíticas destes compostos.

Na **secção 3** serão discutidos os fundamentos teóricos da espectroscopia Mössbauer e a relação dos parâmetros hiperfinos IS e QS com os aspectos estruturais e eletrônicos de compostos ferrodinitrosilas e de derivados metálicos do dppf. No primeiro caso, $L_2Fe(NO)_2$, os pequenos valores de IS e QS observados estão de acordo com a elevada densidade eletrônica e alta simetria destes compostos. No caso dos complexos derivados do dppf, observa-se a maior sensibilidade do parâmetro QS em relação ao IS, pelo efeito da coordenação. Fatores de natureza geométrica e eletrônica foram apontados como responsáveis pelas variações observadas nos parâmetros hiperfinos.

Na **secção 4** serão apresentados os fundamentos da técnica de Voltametria Cíclica e sua aplicação em complexos contendo os ligantes NO, CO e dppf. De maneira geral, a oxidação de compostos metaldinitrosilas e metalcarbonilas leva a espécies oxidadas que, dependendo das condições da análise, sofrem rápidas reações químicas de decomposição, conduzindo à irreversibilidade observada por Voltametria Cíclica. A coordenação de metais de transição à molécula de dppf torna mais difícil a oxidação do átomo de ferro do ligante, sendo que a reversibilidade dos sistemas varia em função do tipo de metal ao qual o dppf está ligado e dos outros ligantes presentes no complexo.

Na **secção 5** será feita uma rápida revisão sobre a polimerização e oligomerização do butadieno, incluindo os tipos de produtos formados, os mecanismos propostos e os sistemas catalíticos homogêneos à base de metais de transição mais comumente empregados.

1 - COMPOSTOS HETEROBIMETÁLICOS

Os últimos anos testemunharam o crescente interesse na química de compostos que contêm dois ou mais centros metálicos na mesma molécula. Houve, por um lado, o desenvolvimento do estudo de "clusters" de metais de transição, pela presumível analogia que a química destes compostos teria com a química de superfícies metálicas de catalisadores heterogêneos. Por outro lado, no fim dos anos setenta, cresceu o interesse na síntese e reatividade de complexos bimetálicos de metais de transição, pela possibilidade de que dois centros metálicos não diretamente ligados, mas suficientemente próximos para interagir, pudessem desenvolver propriedades químicas particulares, incluindo efeitos catalíticos cooperativos na ativação de substratos orgânicos [1].

Uma estratégia para obter compostos desta natureza foi a utilização de ligantes heterofuncionais [2]. Um ligante heterofuncional, exemplificado na **Figura I.1**, é aquele que possui dois pontos de coordenação, de modo a unir dois metais iguais ou diferentes numa mesma molécula, formando compostos como o representado na **Figura I.2**.

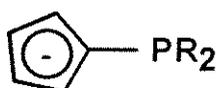


Figura I.1: Exemplo de ligante heterofuncional: dialquilciclopentadienilfosfina [2].

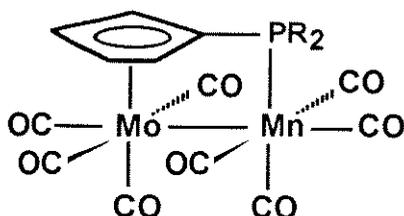


Figura I.2: Exemplo de complexo contendo um ligante heterofuncional [2].

A molécula de ferroceno, desde a sua primeira preparação em 1951, tem tido um papel importantíssimo no desenvolvimento da química dos compostos organometálicos. A facilidade com que uma ampla variedade de substituintes pode ser introduzida na molécula levou à

obtenção de muitos compostos derivados do ferroceno [3,4]. Em particular, a síntese de derivados mono- ou dissubstituídos, contendo átomos doadores capazes de se coordenarem a metais de transição, tornou-se bastante interessante como estratégia para a obtenção de compostos heterobimetálicos. Estes ligantes recebem o nome de ferrocenilas e são apresentados esquematicamente na **Figura I.3**.

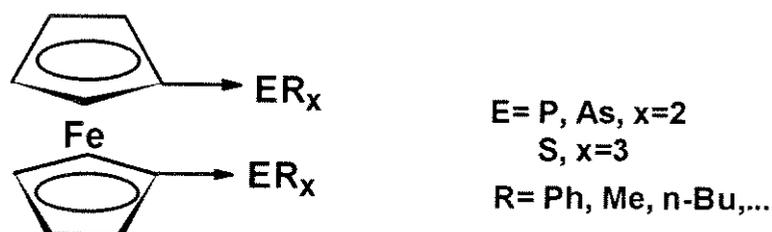


Figura I.3: Estrutura de ligantes ferrocenilas

Estas moléculas podem ser entendidas como ligantes heterofuncionais na medida em que unem o átomo de ferro do ferroceno a um ou mais metais diferentes que possam coordenar-se a seus grupos doadores, representados por E na **Figura I.3**.

Na maioria dos compostos, não foi evidenciada uma interação entre o átomo de ferro do ligante e o metal ao qual ele está ligado. Somente em alguns compostos de Pd [5,6] foi verificada, espectroscopicamente e por difração de Raios-X, a existência de uma ligação metal-metal entre o átomo de ferro e o de paládio, além das ligações através dos grupos doadores E.

Dentro da classe de ligantes heterofuncionais, destacam-se os ligantes ferrocenilfosfinas, principalmente aqueles com grupamentos arilas ligados ao átomo de fósforo: i) por possuírem as características dos ligantes mais usuais de precursores catalíticos homogêneos, ii) pela possibilidade de serem inseridos novos grupamentos funcionais em outras posições do anel ciclopentadieno, Cp, podendo conduzir a compostos quirais e iii) por serem facilmente isolados e purificados, devido à sua estabilidade ao ar e razoável facilidade de obtenção de cristais.

O ligante 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf) é um dos compostos incluídos nesta classe e seus derivados metálicos têm sido extensivamente estudados nos últimos dez anos. Muitos trabalhos surgiram na literatura descrevendo a síntese, caracterização estrutural, no estado sólido ou em solução, de novos complexos metálicos derivados deste metaloligante, bem como o estudo de suas propriedades catalíticas, como será visto a seguir.

1.1 - Compostos Derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf)

A síntese do ligante 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno foi pela primeira vez relatada por Bishop e colaboradores em 1971 [7], sendo, então, apontada a potencialidade que este composto apresenta de atuar como ligante bidentado levando à formação de complexos heterobimetálicos.

A diversidade de estruturas encontradas e a variedade de metais aos quais ele pode se unir demonstram a grande versatilidade deste metaloligante. Ele é capaz de ligar-se a metais em elevado estado de oxidação, como por exemplo haletos [8-12] e acetatos [13], bem como a metais formalmente em baixo estado de oxidação, como os compostos derivados de metalcarbonilas [14-17], podendo formar, ainda, complexos neutros ou catiônicos [18-22].

No dppf livre, **Figura I.4**, os anéis ciclopentadieno (Cp) estão arranados de forma estrelada, com os substituintes PPh₂ em posição *trans* (rotação de 180° em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2) [23].

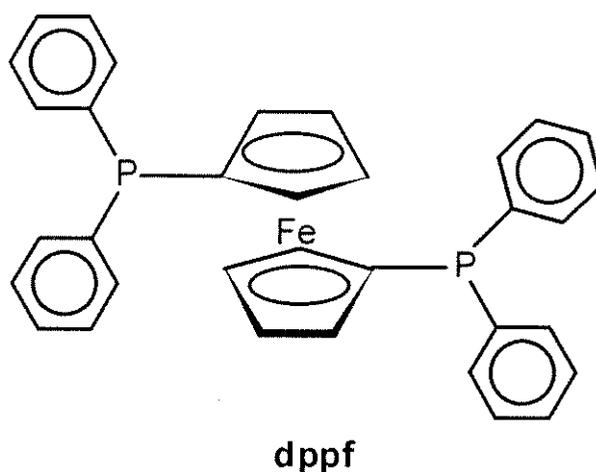


Figura I.4: Estrutura do ligante 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno

A complexação força uma mudança conformacional sobre o ligante. A rotação dos anéis Cp em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2, "twisting", **Figura I.5**, e o desvio da coplanaridade destes anéis, "tilt", **Figura I.6**, são os meios encontrados pela molécula para minimizar as tensões impostas pela complexação. Esta habilidade em adaptar-se aos diferentes requisitos

geométricos dos centros metálicos aos quais está ligado é responsável pela grande versatilidade apresentada por este metaloligante.

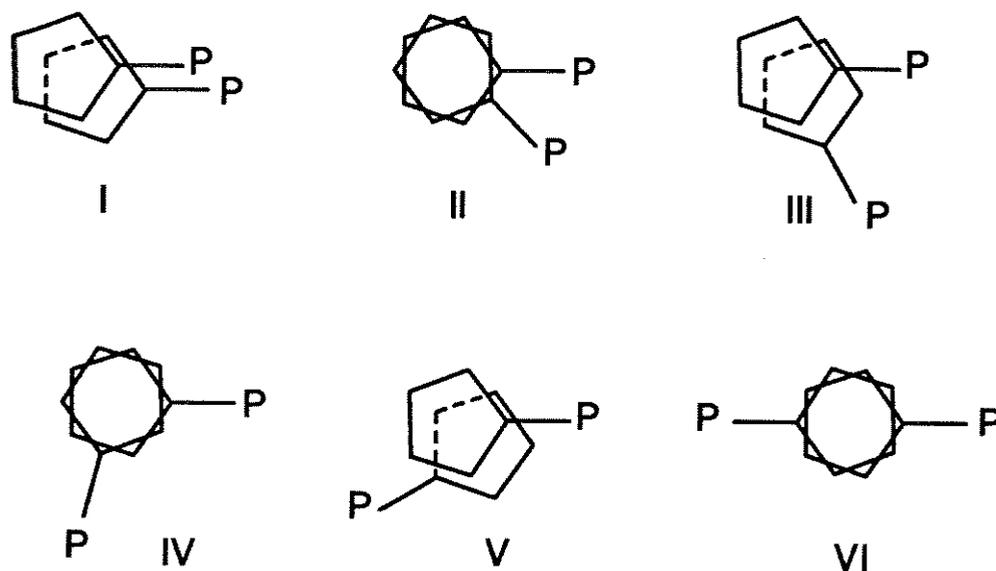


Figura I.5: Possíveis configurações do dppf como consequência da rotação dos anéis Cp em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2, "twisting". Os grupos fenilas foram omitidos por questão de clareza, [24].

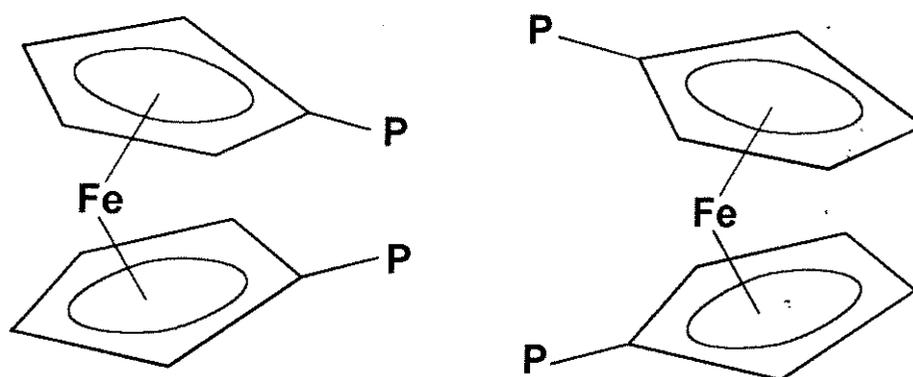


Figura I.6: Possíveis conformações do dppf mostrando o desvio de coplanaridade dos anéis Cp, "tilt". Os grupos fenilas foram omitidos por questão de clareza [24].

O dppf pode coordenar-se aos metais de diferentes maneiras: monodentada (I), ponte (II), bidentada (III) e quelante (IV), conforme apresentado de forma esquemática na **Figura I.7**.

Nas estruturas onde o dppf encontra-se ligado de forma monodentada [14,16,25], os grupamentos PPh₂ estão orientados como na estrutura V da **Figura I.5**, isto é, com um ângulo de rotação de aproximadamente 130° em relação à forma totalmente eclipsada, estrutura I da **Figura I.5**. Este resultado, inesperado frente à possibilidade de livre rotação do anel cujo átomo de fósforo não se encontra coordenado, foi atribuído às forças de empacotamento da rede cristalina que não devem ser retidas em solução, permitindo a livre rotação. Os anéis Cp apresentam pouco desvio de sua coplanaridade, geralmente com valores dentro do limite de erro da medida.

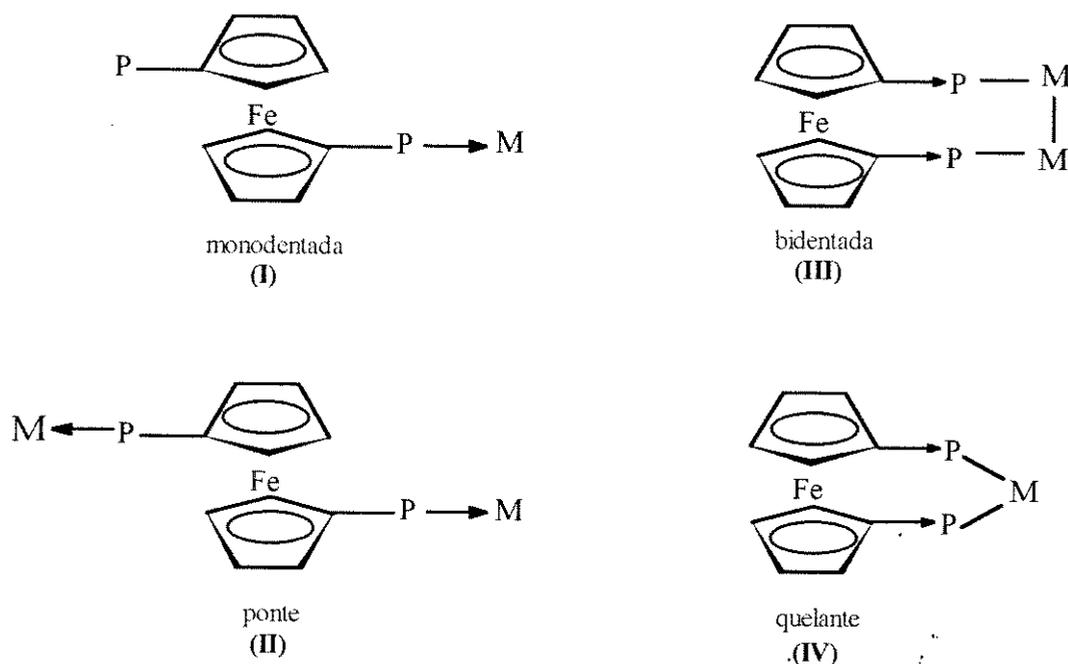


Figura I.7: Formas de coordenação do dppf a metais. Os grupos fenílicos foram omitidos por questão de clareza [24].

A forma bidentada em ponte, estrutura II na **Figura I.7**, possibilita a união de diferentes grupamentos metálicos numa mesma molécula. Os exemplos encontrados referem-se, geralmente, a compostos onde o ligante dppf atua como ponte entre dois fragmentos de

metalcarbonilas [15,16,24-29]. Sistemas oligoméricos interessantes foram obtidos, chegando-se à formação de complexos com até sete átomos metálicos unidos por pontes de dppf [30].

O dppf pode ligar-se a "clusters" de metalcarbonilas como $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [14], $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [17] e $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CCH}_3)$ [24]. As estruturas destes compostos mostram que o dppf prefere unir-se a átomos metálicos diferentes do "cluster", como mostrado na **Figura I.7**, estrutura III, podendo ocorrer um aumento da ligação M-M aos quais ele está coordenado [17,24]. A configuração preferencial dos anéis Cp é próxima à eclipsada, com ângulos de rotação de cerca de 60° , caracterizando um arranjo do tipo III na **Figura I.5**.

A forma de coordenação mais usual do dppf é a quelante [9-11,13,18-21,31-38]. A coordenação a um mesmo metal faz com que nestas estruturas sejam observados os maiores valores de desvio de coplanaridade dos anéis Cp [10,18], enquanto que o ângulo de rotação dos anéis Cp está situado na faixa de $15-45^\circ$, resultando numa configuração semelhante à da estrutura II da **Figura I.5**.

Nos complexos de dppfPdCl_2 e dppfNiCl_2 [10], além do desvio da coplanaridade dos anéis, foi observado que os átomos de fósforo encontram-se situados abaixo ou acima do plano formado pelos cinco átomos de carbono do anel Cp, conforme apresentado na **Figura I.8**.

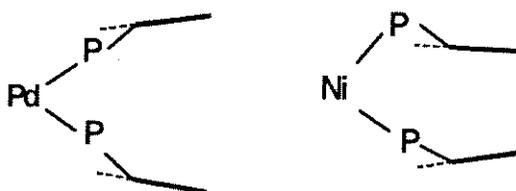
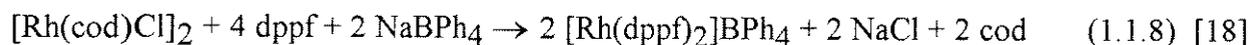
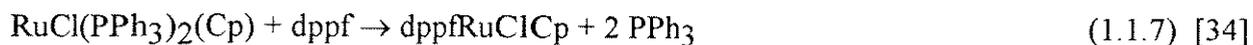
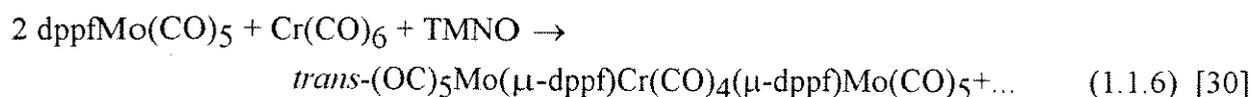
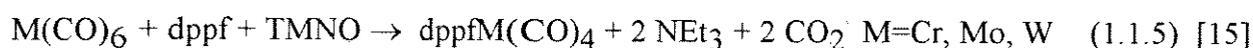
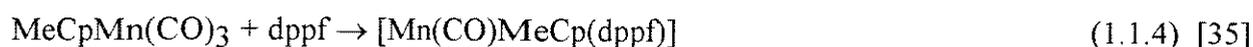
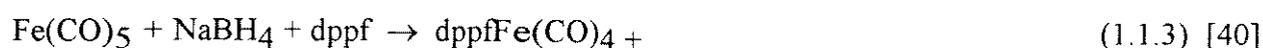
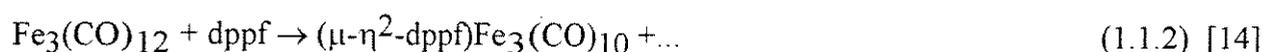


Figura I.8: Deslocamento dos átomos de fósforo em relação ao plano dos anéis Cp [10].

Na **Tabela do Anexo 1**, são apresentados os principais comprimentos de ligação e ângulos de complexos contendo o dppf nos seus diferentes modos de coordenação, cujas estruturas cristalinas foram determinadas.

Na preparação de complexos metálicos, o dppf comporta-se quimicamente como uma difosfina e, portanto, as rotas sintéticas utilizadas para obtê-los são semelhantes àquelas adotadas para a obtenção de compostos análogos com outras difosfinas. Partindo-se de compostos metalcarbonilas, a formação do derivado pode se dar pela substituição da carbonila

por ação térmica (reações 1.1.1, 1.1.2 e 1.1.3), fotoquímica (reação 1.1.4), ou por reação com óxido de trimetilamina (TMNO) (reações 1.1.5 e 1.1.6). Partindo-se de outros compostos, não carbonilados, a obtenção dos derivados do dppf pode ocorrer pela substituição de outra fosfina (reação 1.1.7) ou de um ligante lábil (reações 1.1.8, 1.1.9 e 1.1.10).



O comportamento em solução dos complexos derivados do dppf tem sido melhor avaliado utilizando a espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H . A primeira fornece informações sobre o modo de coordenação do ligante, enquanto que através da segunda obtém-se informações sobre a orientação relativa dos anéis Cp pela análise da região dos prótons dos Cp.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do ligante livre apresenta um sinal em campo alto em relação ao H_3PO_4 85% ($\delta = -16,82$) [8]. Pela coordenação a metais de transição este sinal é deslocado para campo baixo [11,15,18,20,29,41], exceto para o complexo dppfZnCl_2 que apresenta um sinal $\delta = -21,34$.

Se a coordenação ocorre de forma bidentada ou quelante, respectivamente estruturas III e IV da **Figura I.7**, ou em ponte entre centros metálicos iguais, estrutura II, observa-se somente um sinal já que os átomos de fósforo complexados são quimicamente equivalentes [8,15].

Quando o dppf forma ponte entre metais diferentes, são observados dois sinais relativos aos átomos de fósforo em campo baixo, de mesma intensidade, [15,25,28], enquanto que nos espectros de complexos monodentados (estrutura I, **Figura I.7**) são encontrados dois sinais, um em região próxima ao sinal do dppf livre e outro em campo baixo referente ao átomo de fósforo coordenado [15,38].

Na **Tabela I.1**, a seguir, são exemplificados os valores de deslocamento químico de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H encontrados para alguns complexos em diferentes modos de coordenação. No **Anexo 2** encontram-se tabelados os valores de deslocamento químico e constantes de acoplamento obtidos para vários complexos quelatos do dppf.

No espectro de RMN ^1H do dppf não coordenado, os prótons referentes aos anéis Cp aparecem na forma de dois sinais de mesma intensidade ($\delta = 3,65$, t, $J_{\text{HH}} = 1,6\text{Hz}$, 4H e $\delta = 3,87$, t, $J_{\text{HP}} = 1,6\text{Hz}$, 4H) [7], relativos aos prótons $\text{H}\alpha$ e $\text{H}\beta$, respectivamente, correspondendo a um sistema AA'BB' com constantes de acoplamento $^3J_{\text{HH}}$ e $^3J_{\text{HP}}$ muito pequenas [14].

Tabela I.1: Valores típicos de deslocamento químico para complexos metálicos derivados do dppf.

Nº	Composto	Forma de Coordenação	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)	RMN ^1H Cp δ (ppm)	T(K)	ref
1	dppf		-16,82 (s)	3,65 (t, 4H $_{\alpha}$) 3,87 (t, 4H $_{\beta}$)	300	[7,8]
2	[dppfRh(η^6 -C $_6$ H $_5$)B(C $_6$ H $_5$)]	quelante	43,3 (d, $J_{\text{RhP}}=212\text{Hz}$) 43,3 (d, $J_{\text{RhP}}=212\text{Hz}$)	4,23 (s, br, 8H) 3,79 (s, 2H) 4,11 (s, 2H) 4,42 (s, 2H) 4,52 (s, 2H)	300 208	[31]
3	dppfFe(CO) $_4$	monodentada	68,45 (s) -15,65 (s)	3,68 (s, 2H) 3,88 (s, 2H) 4,38 (s, 2H) 4,46 (s, 2H)	293	[38]
4	(OC) $_4$ Fe- μ -dppfW(CO) $_5$	ponte	64,04 (s) 11,17 (t, $J_{\text{WP}}=244\text{Hz}$)	3,94 (s, 4H) 4,28 (s, 2H) 4,35 (s, 2H)	293	[28]

Quando a complexação ocorre de forma monodentada ou em ponte entre centros metálicos diferentes, quatro singletes são observados, devido à não equivalência dos anéis Cp [15,22,25,28,38], exemplos 3 e 4 da Tabela I.1.

No caso de complexos quelatos, geralmente são observados dois sinais análogos aos do dppf livre porém deslocados para campo baixo. Estes sinais podem desdobrar-se por efeito de abaixamento de temperatura, resultando em quatro sinais. Este comportamento deve-se a dois processos fluxionais que podem ocorrer neste tipo de complexo: o "twisting" dos anéis Cp, equilíbrio I \leftrightarrow III, e a inversão da entidade "ML_n" sobre os átomos de P, equilíbrio II \leftrightarrow IV, ilustrados na Figura I.9. Estes processos são dinâmicos e dependentes da temperatura, podendo ser observados para alguns compostos quando se obtém espectros variando a temperatura da análise, exemplo 2 da Tabela I.1.

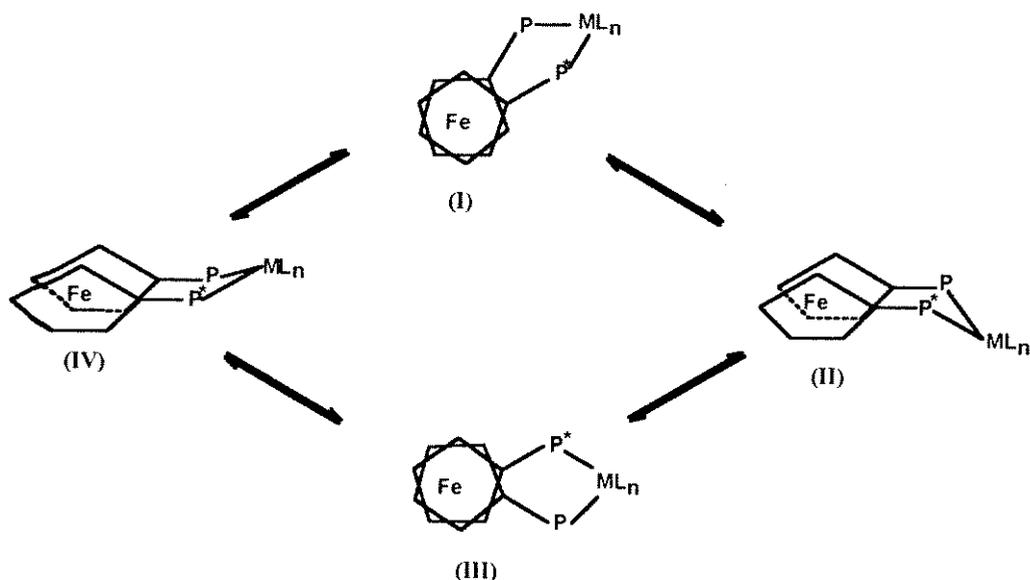
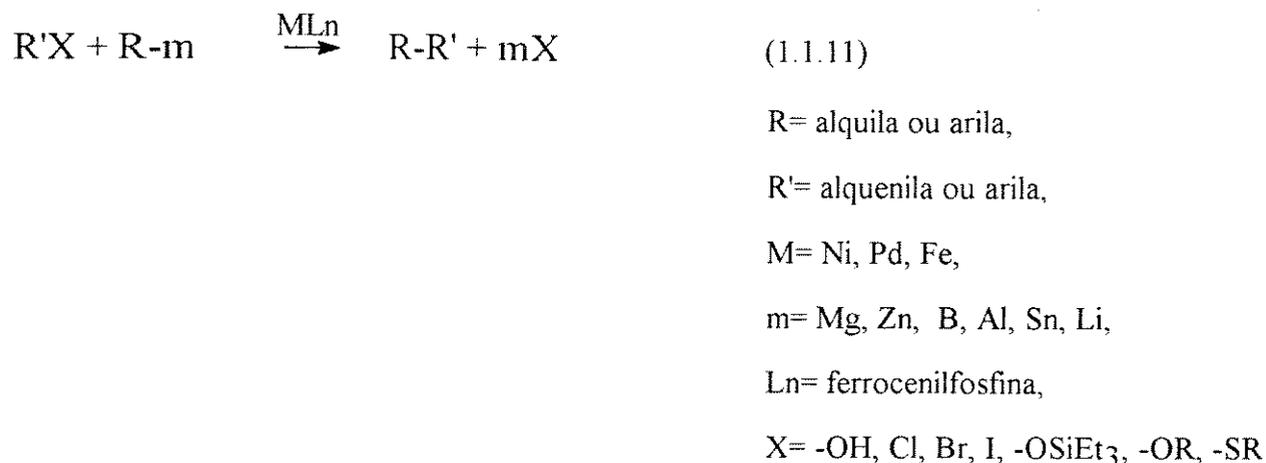


Figura I.9: Processos fluxionais que podem ocorrer em complexos quelatos do dppf. Os grupamentos fenilas foram omitidos por questão de clareza. Adaptado da ref [10].

Complexos metálicos contendo ligantes ferrocenilfosfinas são cataliticamente ativos em uma grande variedade de reações catalíticas homogêneas. De maneira geral, foi observado que a presença destes ligantes no complexo alterava a seletividade das reações.

A principal aplicação catalítica de derivados metálicos do dppf é em reações de acoplamento cruzado (reação 1.1.11). Este tipo de reação, onde um eletrófilo orgânico, R'X, reage com um reagente organometálico, R-m, na presença de compostos de metais de transição, consiste em um método simples de formação de ligação C-C. Os complexos

dppfPdCl₂ e dppfNiCl₂ mostraram-se cataliticamente ativos e extremamente seletivos para uma série de reações desta natureza [9,42-47]. Especialmente, quando o ligante ferrocenilfosfina possui grupamentos quirais, ocorre um grande controle da estereoseletividade da reação [48].



Sistemas catalíticos contendo compostos de ródio, [Rh(CO)₂Cl]₂ ou HRh(CO)(PPh₃)₃, na presença de dppf apresentaram atividade catalítica em reações de hidroformilação de olefinas [49], de butadieno [50] e álcool alílico [51]. Neste último caso, além de exibirem uma eficiência comparável à de outras fosfinas, estes sistemas alteraram marcadamente a seletividade da reação obtendo-se uma elevada razão de produtos lineares/ramificados, fato altamente desejável.

O complexo dppfFe(CO)₃ e outros derivados de ferrocenilas mostraram-se eficientes catalisadores na reação de álcool propargílico com aminas secundárias na presença de CO₂, formando os correspondentes ésteres carbamatos [38].

Complexos catiônicos de ródio do tipo [(P-P)RhNBD]ClO₄, onde [(P-P)=(η⁵-R₁R₂PC₅H₄)Fe(R₃R₄PC₅H₄); R₁=R₂=R₃=R₄=CMe₃ ou Ph; R₁=R₂=CMe₃ e R₃=R₄=Ph; R₁=R₃=CMe₃ e R₂=R₄=Ph] apresentaram atividade catalítica na hidrogenação de ácidos α-(acilamino)acrílicos e α-(acilamino)cinâmicos em metanol e etanol, em condições suaves (1 atm de H₂ e 30 °C) [19,33]. Especialmente quando o dppf possuía substituintes quirais, os complexos apresentaram alta estereoespecificidade, mais de 90% e.e., em reações de hidrogenação assimétrica de ácidos α-(acilamino)acrílicos produzindo ácidos α-aminos [48].

Alguns complexos metálicos de *cis*-Pt(II) e Pt(IV) são conhecidos agentes antitumorais, sendo bastante efetivos contra alguns tipos de câncer. Com este objetivo, complexos de Pt contendo o ligante dppf, *cis*-[L₂PtS₂]²⁺ onde L₂= dppf e dppe e S= DMF e DMSO, foram estudados visando a correlação entre suas estruturas, comportamento em solução e atividade biológica [52,53].

Compostos de ouro também apresentam propriedades antitumorais, sendo que aqueles compostos contendo ligantes fosfina apresentam a vantagem de poderem ser ministrados oralmente enquanto que as drogas convencionais à base de ligantes sulfurados têm que ser injetáveis. Neste sentido complexos de ouro derivados do dppf, como o $\text{dppf}(\text{AuCl})_2$, foram sintetizados e caracterizados objetivando o estudo de sua atividade antitumoral [26].

2 - COMPOSTOS DE METALNITROSILAS

Hieber e colab. [54], em 1933, foram os primeiros a estudar de forma sistemática complexos de metal de transição contendo ligantes nitrosilas, especialmente os derivados nitrosilados de Fe, Co e Ni [55-57]. No entanto, somente na década de 70 surgiu o interesse no estudo destes compostos, pelo potencial que apresentavam como catalisadores homogêneos em uma série de reações químicas [58,59], principalmente aquelas envolvidas no controle de poluição ambiental, na oligomerização [60-66] e na metátese [59,67] de olefinas.

Atualmente o interesse no estudo de complexos nitrosilas, especialmente os mononitrosilados, reside na sua aplicação em processos biológicos, tais como: atuação como agentes vasodilatadores para controle da pressão sanguínea, atividade antitumoral e ação antibacteriana [68,69].

A molécula de NO coordena-se a metais de transição através do átomo de N, basicamente de três modos distintos: (I) terminal linear, (II) terminal angular e (III) formando pontes entre dois ou mais metais, conforme apresentado **Figura I.10**, sendo o primeiro modo o mais usual:

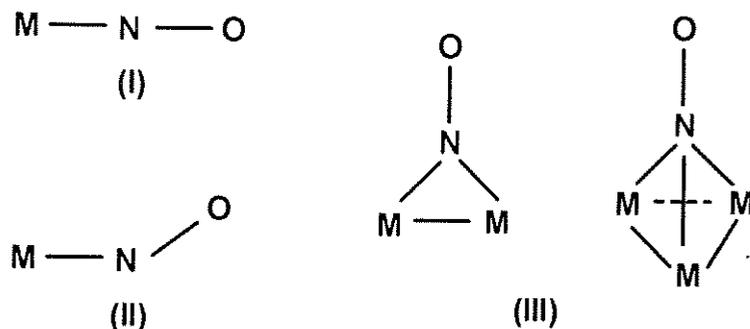


Figura I.10: Modos de coordenação do NO a centros metálicos [70].

Em compostos nos quais o grupo {M-N-O} é formalmente linear observa-se frequentemente uma variação do ângulo M-N-O dentro do intervalo de 165-180°. Neste caso, dois formalismos podem ser adotados: iônico e covalente. No primeiro considera-se que haveria a transferência de um elétron do NO para o metal e a coordenação do NO⁺ formado de forma análoga ao CO, isto é, atuando como um doador/acceptor de um par de

elétrons. No segundo formalismo, considera-se que o NO atua como um grupo neutro que contribui com 3 elétrons para o sistema de ligação M-NO via os orbitais σ e π .

Nos compostos onde o NO atua como um ligante terminal angular, estrutura (II) na **Figura I.10**, o valor de ângulo da ligação M-N-O é próximo de 120° . Nestes sistemas o NO é considerado como um ligante neutro doador de um elétron ou um ligante aniônico, NO^- , doador de 2 elétrons, com um par elétrons estéricamente ativo.

Considerando que o modo de coordenação está associado com o número total de elétrons que ocupam os orbitais "d" do metal e orbitais π^* do NO e que a interação M-NO é de natureza essencialmente covalente, Feltham e Enemark [71,72] propuseram uma notação em que os complexos de metálnitrosila são classificados como espécies $\{\text{M}(\text{NO})_m\}^n$, sendo "n" o número total de elétrons associados aos orbitais "d" do metal e orbitais π^* do NO, e "m" o número de grupos NO ligados ao metal. Esta notação tem a conveniência de não fazer suposições sobre a real distribuição de elétrons entre o metal e o ligante NO e sobre o ângulo da ligação M-N-O.

Muitos trabalhos de revisão tratando dos diversos aspectos da química de complexos de metálnitrosilas foram publicados [70,73-76], sendo que alguns aprofundam-se em determinados assuntos tais como: aspectos estruturais [71,72], métodos de síntese [70,77] e aplicação catalítica em síntese orgânica e controle de poluição[58].

2.1 - Compostos metaldinitrosilas:

A seguir serão desenvolvidos mais detalhadamente os aspectos estruturais e de reatividades apresentados pela classe de complexos tetracoordenados contendo dois grupos NO ligados ao metal.

Poucos exemplos de complexos dinitrosila tetracoordenados de configuração eletrônica $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^9$ são conhecidos. Geralmente estes compostos apresentam caráter dimérico, como o composto utilizado neste trabalho $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$.

Os complexos dinitrosilas mais frequentes apresentam configuração $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{10}$ e possuem todos uma geometria pseudotetraédrica em torno do metal com os grupos NO apresentando um arranjo aproximadamente linear ($\angle \text{M-N-O} \approx 160-180^\circ$). Diferenças mais pronunciadas são observadas na magnitude do ângulo N-M-N.

Martin e Taylor [78], ao analisarem os parâmetros estruturais para um série de complexos $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{10}$ tetracoordenados, mostraram que havia uma correlação linear entre os ângulos O-M-O e N-M-N, conforme apresentado na **Figura I.11**. Complexos que apresentam o ângulo N-M-N menor que 130° possuem os átomos de oxigênio flexionados

para dentro, levando a uma conformação "atracto", estrutura I **Figura I.12**, enquanto que em complexos onde o ângulo N-M-N é maior que 130° , os átomos de oxigênio afastam-se conduzindo à configuração "repulso", estrutura II na **Figura I.12**. A conformação "atracto" é característica dos metais da primeira série de transição, e a conformação "repulso", dos metais das segunda e terceira série de transição [79].

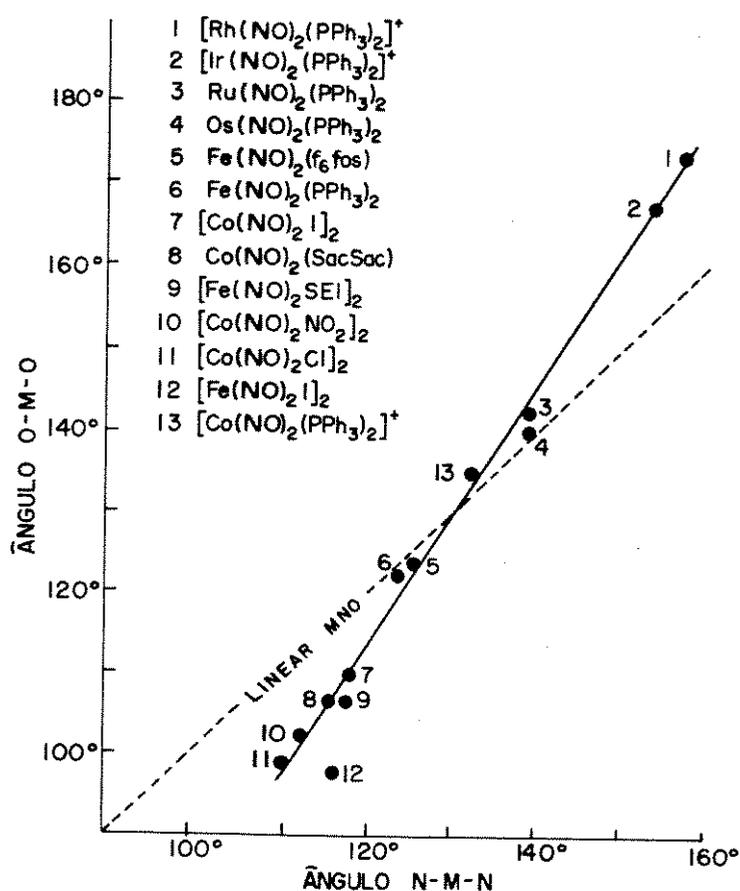


Figura I.11: Relação linear entre o ângulo N-M-N e o ângulo O-M-O em complexos metaldinitrosila [78].

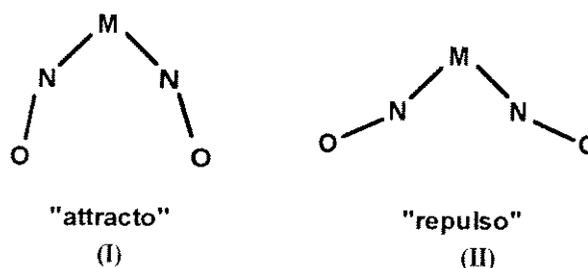


Figura I.12: Configurações "atracto" e "repulso" em complexos metaldinitrosilas [78].

Enemark e Feltham [71] discutiram os possíveis arranjos relativos dos grupamentos nitrosilas em termos de orbitais moleculares. Considerando o diagrama de orbitais moleculares para uma geometria pseudotetraédrica, **Figura I.13**, a exata geometria adotada pelo grupamento $\{M(NO)_2\}^{10}$ dependeria das contribuições relativas dos orbitais d_{xz} e $\pi^*(NO)$ para o orbital molecular $1b_1$ do complexo.

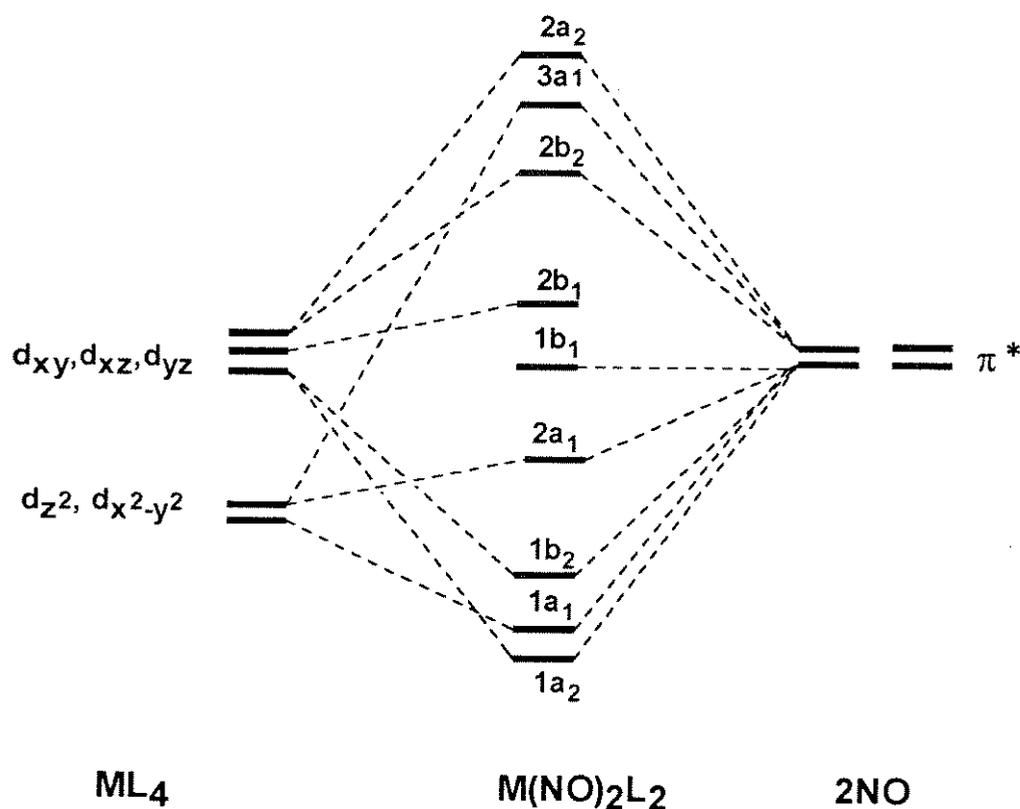


Figura I.13: Diagrama de Orbitais Moleculares para uma molécula pseudotetraédrica $ML_2(NO)_2$, adaptado da referência [78].

A partir de uma simetria C_{2v} , com ângulo N-M-N igual a 90° , quanto maior fosse a contribuição de $\pi^*(NO)$ para o orbital molecular $1b_1$, maior seria o aumento do ângulo N-M-N e maior o aumento do ângulo O-M-O. Este comportamento está esquematizado na **Figura I.14**.

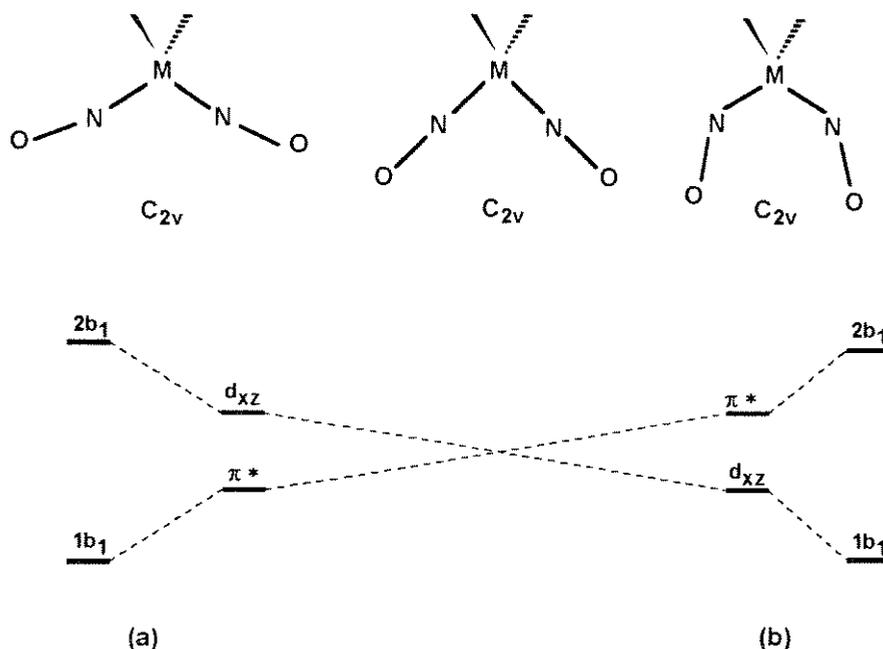


Figura I.14: Contribuição do orbital π^* para o orbital molecular $1b_1$ de uma molécula pseudotetraédrica $ML_2(NO)_2$, adaptado da referência [71].

Se o orbital $\pi^*(NO)$ tem energia menor que d_{xz} , prevalecerá a estrutura (a), se o orbital d_{xz} tem energia menor que $\pi^*(NO)$ ter-se-á a estrutura (b).

Outra explicação para o aumento do ângulo N-M-N foi proposta por Haymore e Ibers [80]. Segundo estes autores, o aumento de ângulo seria devido a uma repulsão entre os ligantes nitrosilas e o concomitante aumento de retrodoação do metal.

A falta de dados estruturais para complexos dinitrosilas faz com que os modelos propostos não possam ser extensivamente estudados. No entanto, qualquer que seja a aproximação adotada, o aumento no ângulo N-M-N está associado com o aumento do caráter NO^- do ligante nitrosila e com o aumento das repulsões entre os elétrons em orbitais ligantes nas ligações M-L.

O modo de coordenação do NO pode ser estimado utilizando a espectroscopia na região do infravermelho. No entanto, esta técnica deve ser utilizada com muito cuidado devido à considerável sobreposição de frequências de estiramento observadas nos complexos metálicos, conforme ilustrado na **Figura I.15**. A molécula de NO livre apresenta no espectro de infravermelho uma absorção em 1860 cm^{-1} devido à vibração de estiramento. Por coordenação a um centro metálico ocorre o deslocamento para números de onda menores, semelhante ao que acontece em complexos de metalcarbonilas.

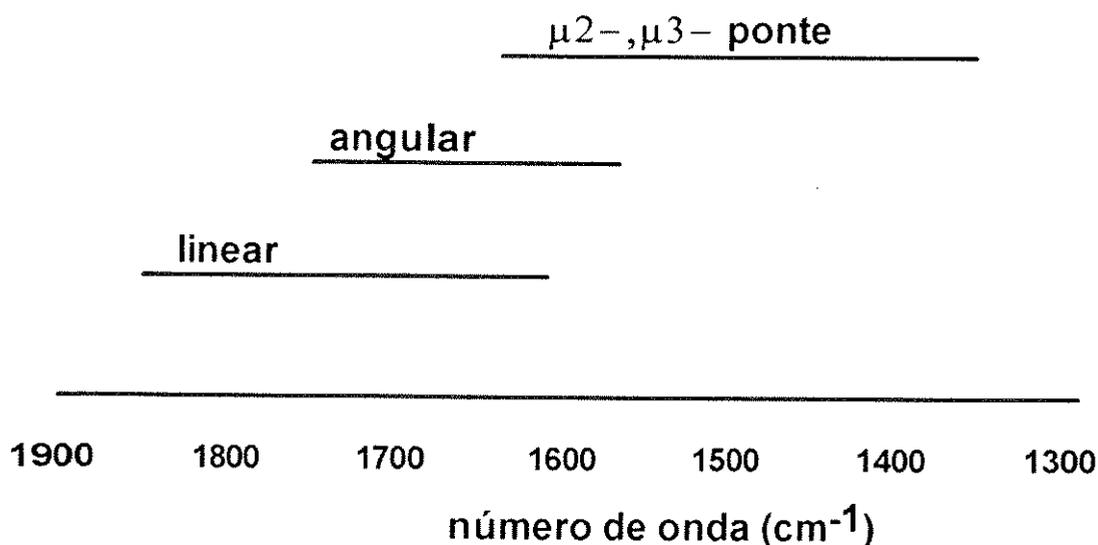


Figura I.15: Intervalos de números de onda relativos às vibrações de estiramento características de complexos nitrosilas [70].

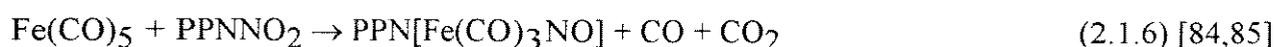
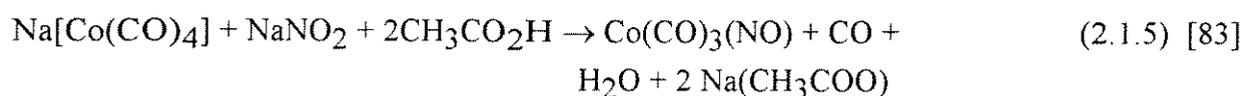
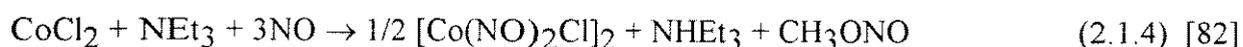
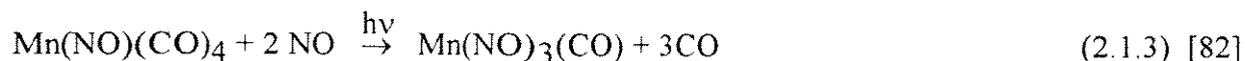
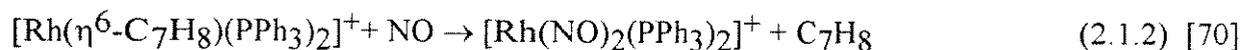
Os compostos pseudotetraédricos dinitrosilas, $\text{ML}_2(\text{NO})_2$, apresentam duas absorções na região do infravermelho: uma em frequência mais alta devido à vibração totalmente simétrica (A_1), e outra em frequência mais baixa relativa à vibração antissimétrica (B_2). Estas absorções são sensíveis ao tipo de metal, à carga do complexo, ao caráter doador-aceptor do ligante L e ao solvente utilizado no caso de amostras em solução. Para o mesmo tipo de substituição foi observado que o modo antissimétrico é mais sensível à mudança do solvente [81]. Desta forma, a espectroscopia na região do infravermelho torna-se uma ferramenta adequada para o acompanhamento de reações que envolvem a síntese de derivados metálicos de dinitrosilas.

No estado sólido, o modo mais confiável de atribuição da coordenação do NO a centros metálicos é a difração de Raios-X de monocristal. Em solução, a sensibilidade do deslocamento químico do nitrogênio e as constantes de acoplamento fazem do RMN de ^{15}N a ferramenta mais importante. No entanto, o trabalho com este isótopo é problemático devido à sua baixa abundância natural, pouca sensibilidade e tempo de relaxação longo.

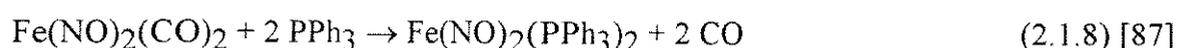
Os complexos metalnitrosilas podem ser sintetizados por uma grande variedade de métodos. Vários trabalhos de revisão apresentam e discutem as diversas rotas sintéticas utilizadas [70,75,77]. Os reagentes mais usados são o NO gasoso, sais do íon nitrônio, NO^+ e nitritos, NO_2^- , que, por serem muito reativos, fazem com que uma série de reações secundárias ocorram frequentemente.

Geralmente, a formação de complexos metálicos faz-se através da adição de NO (Reação 2.1.1), da substituição de ligantes do tipo $\text{X} = \text{Cl}$, alilas ou ligantes do tipo $\text{L} = \text{CO}$,

PR₃ (Reações 2.1.2 e 2.1.3), nitrosilação redutiva de haletos metálicos (Reação 2.1.4) e o uso de agentes organonitrosilantes (Reações 2.1.5, 2.1.6 e 2.1.7).



A partir de complexos metaldinitrosilas outros compostos podem ser obtidos pela troca de ligantes mais lábeis. Geralmente a ligação M-NO é a mais forte e os outros ligantes da molécula são trocados (Reação 2.1.8).



As propriedades catalíticas dos compostos metaldinitrosilas estão associadas, essencialmente, à propriedade do ligante nitrosila terminal de adotar a forma linear ou angular. Num mesmo complexo é possível a interconversão da forma linear na forma angular com a transferência de 2 elétrons e a concomitante liberação de um sítio de coordenação permitindo, assim, a coordenação do substrato a ser transformado, **Figura I.16**, [88,89].



Figura I.16: Interconversão do ligante NO terminal da forma linear na forma angular.

Alguns complexos de metaldinitrosila apresentam atividade catalítica em reações de metátese, oligomerização e polimerização de olefinas, dimerização de dienos e em reações de controle de poluição ambiental [58] descritas a seguir.

No que se refere à metátese de olefinas, o sistema catalítico mais conhecido é o estudado por Zuech e Hugues [90] que associa complexos do tipo $[M(NO)_2X_2L_2]$ ($M= W, Mo$; $X= Cl, Br, I$; $L=$ fosfinas, arsinas, óxido de fosfinas e piridina) a compostos organoalumínio, $AlRCl_2$ ou AlR_2Cl ($R=$ radical alquila) [91] ou, como recentemente, com cocatalisadores à base de alquilestanho [67].

Nas reações de autocondensação de olefinas ou dienos, os complexos mais utilizados são os de Fe e Co, geralmente associados a um cocatalisador que promove a redução do metal de transição. Este cocatalisador pode ser um metal (ex: Zn ou Cu), um sal de prata (ex: AgX , $X= BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-$) ou compostos metalcarbonilas (ex: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$). A espécie cataliticamente ativa pode, também, ser gerada eletroquimicamente [59,66]. Na **Tabela I.2**, a seguir, são apresentados alguns exemplos que ilustram a atividade e, sobretudo, a seletividade destes sistemas.

Tabela I.2: Precursores catalíticos a base de complexos metaldinitrosila ativos em reações de oligomerização e polimerização de dienos:

Sistema Catalítico	Substrato ^{a)}	Produto ^{b)}	Conversão (%)	Seletividade (%)	Ref.
$Fe(NO)_2(CO)_2$	BD	VCH	77	100	[94]
$[Fe(NO)_2Cl]_2 / Ni(cod)_2$	BD	VCH	61		[62]
$[Fe(NO)_2Cl]_2 / Fe(CO)_5$	BD	VCH	94	100	[63]
$[Fe(NO)_2Cl]_2 / Na[Co(CO)_4]$	BD	VCH		100	[95]
$[Fe(NO)_2Cl]_2 / Zn / THF$	BD	VCH	100	100	[65]
	NBD	ETE	100	87	
$[Co(NO)_2Cl]_2 / AgBF_4$	ISPR	polímero	95	100	[64]
$[Co(NO)_2(THF)_x]PF_6$	ESTR	polímero	100	100	[61]

^{a)} BD= butadieno, NBD= norbornadieno, ISPR= isopreno e ESTR= estireno

^{b)} VCH=4- vinilciclohexeno, ETE= dímero *exo-trans*-exo.

Os principais gases poluentes na atmosfera são CO, NO, moléculas de hidrocarbonetos parcialmente oxidados e SO₂, obtidos da combustão incompleta de motores de combustão interna. Muitos sistemas catalíticos, principalmente heterogêneos, foram desenvolvidos na tentativa de diminuir a concentração destes gases poluentes transformando-os em produtos menos prejudiciais. Especificamente no caso do NO, procura-se transformá-lo em compostos como N₂, N₂O ou NH₃.

Compostos catiônicos de dinitrosilas, $[M(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ (M= Rh, Ir, Ru, Os) mostraram-se cataliticamente ativos na reação: $2 NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2$. Nas condições ambientais estes complexos reagem com CO produzindo CO₂ e N₂O e cátions tricarbonilas, $[M(CO)_3(PPh_3)_2]^+$, que são por sua vez reconvertidos nos reatantes nitrosilados por tratamento com NO à temperatura de 80°C [92,93].

Embora os sistemas catalíticos apresentados à base de complexos metaldinitrosilas tenham se mostrado muito promissores, o auge da pesquisa tratando da aplicação catalítica de complexos metaldinitrosilas ocorreu nas décadas de 70 e 80, conforme é evidenciado pelo grande número de trabalhos encontrados na literatura científica desta época, havendo uma diminuição marcante nos anos posteriores.

3 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER [96-99]

A espectroscopia Mössbauer fornece informações sobre a interação do núcleo com sua vizinhança. Estas informações incluem a densidade eletrônica, a distribuição de carga, a magnitude de campo magnético local e a força de ligação do núcleo ao sítio de rede. Associada a outras técnicas espectroscópicas como RMN e IV obtêm-se correlações e informações importantes sobre a estrutura e ligação de compostos [100-103].

A espectroscopia Mössbauer consiste na absorção e emissão de raios γ por um determinado núcleo resultando numa transição ressonante entre estados energéticos nucleares. A condição de ressonância é atingida pelo movimento relativo entre a fonte e o absorvedor.

Os níveis energéticos nucleares sofrem alterações pela interação com os elétrons extranucleares que são as chamadas interações hiperfinas. As principais interações hiperfinas são o deslocamento isomérico (IS), o acoplamento quadrupolar (QS) e a interação magnética (H).

Esta técnica é restrita a alguns núcleos particulares, dentre os quais o ^{57}Fe é o mais importante pelo grande número de compostos e pela diversidade de materiais que contêm este elemento.

O deslocamento isomérico resulta da interação eletrostática entre a carga nuclear e os elétrons "s", aqueles com probabilidade não nula de estarem no núcleo. No caso do ^{57}Fe , um aumento na densidade de elétrons "s" resulta numa diminuição dos valores de IS. O IS fornece informações sobre estado de oxidação, mais especificamente a densidade eletrônica "s" sobre o átomo central. Nos compostos organometálicos de spin baixo, o aumento da densidade eletrônica "s" é atribuída ao aumento da retrodoação π com o concomitante aumento da doação σ , no entanto, em relação a compostos de spin alto, o IS é relativamente insensível à mudança no estado de oxidação ou à natureza dos ligantes em torno do átomo central.

O acoplamento quadrupolar consiste no desdobramento parcial dos níveis de energia nucleares pela interação entre o momento de quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico resultante de uma distribuição não simétrica de elétrons e/ou de ligantes em torno do metal. Quanto menor for a simetria eletrônica em torno do núcleo, maior será o gradiente de campo elétrico resultante e maior o valor do acoplamento quadrupolar. Sendo assim o QS fornece informações sobre a geometria dos complexos e, também, sobre a população eletrônica dos orbitais moleculares.

O acoplamento magnético consiste no desdobramento total dos níveis de energia pela interação do dipolo magnético nuclear do ^{57}Fe com um campo magnético interno ou externo.

A seguir serão detalhados aspectos da espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos ferrodinitrosilas e derivados do dppf.

3.1 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos metálicos de ferrodinitrosilas [104-107]

Os complexos metálicos de ferrodinitrosilas, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}_2$, apresentam uma geometria pseudotetraédrica onde o átomo de ferro encontra-se em baixo estado de oxidação, $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\}^{10}$. Esta situação leva a uma distribuição de carga altamente esférica em torno do núcleo obtendo-se pequenos valores de acoplamento quadrupolar e de deslocamento isomérico.

Na **Tabela I.3**, a seguir, são apresentados alguns exemplos de compostos deste tipo e seus respectivos valores de acoplamento quadrupolar e deslocamento isomérico.

Tabela I.3: Valores típicos dos parâmetros IS e QS para complexos ferrodinitrosilas

Composto	Temp (K)	IS ^a (mm/s)	QS (mm/s)	Ref.
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	196	0,027	0,322	[107]
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	77	0,062	0,328	[107]
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	4,2	0,089	0,337	[107]
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	100	0,08	0,34	[104]
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$	100	0,06	0,67	[104]
$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{bipy}$	100	0,26	0,72	[104]
$\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	100	0,02	0,48	[104]
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$	77	0,43	1,85	[106]

^a) Deslocamento Isomérico relativo ao Ferro metálico à temperatura ambiente.

Conforme pode ser observado na tabela o composto $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ possui os menores valores de IS e QS, concordantes com a alta simetria da molécula e com o elevado caráter π -acceptor dos ligantes CO e NO. Verifica-se, também, que o IS é menos influenciado pela temperatura que o QS.

Quando o ligante CO é substituído por outro ligante com propriedades ($\sigma + \pi$) diferentes e mais impedidos estericamente ocorre alteração dos parâmetros hiperfinos, aumento de IS e QS. O dímero, $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$, apresenta a maior distorção em relação à simetria tetraédrica e menor caráter π -acceptor, portanto, possui os maiores valores de IS e QS.

3.2 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a complexos derivados do ligante dppf [8,40,96,108-112]

A espectroscopia Mössbauer tem encontrado grande aplicação no estudo de compostos derivados do ferroceno devido à variação no valor do acoplamento quadrupolar quando ocorre sua oxidação a cátion ferrocínio. Nos derivados substituídos do ferroceno o intervalo de variação dos parâmetros IS e QS é pequeno situando-se, respectivamente, nas faixas de 0,40-0,55 mm/s e 2,05-2,42 mm/s, sendo que o QS é mais sensível a alterações de simetria e eletrônicas no ferroceno que o IS.

Dentre os fatores que mais afetam os parâmetros hiperfinos nos derivados do ferroceno, citam-se: i) interação direta com o átomo de ferro da molécula, ii) conformação relativa dos anéis, "twisting", iii) desvio da coplanaridade dos anéis Cp, "tilt", e iv) efeito de grupos substituintes no anel.

Os parâmetros hiperfinos da molécula de ferroceno são $\text{IS} = 0,52$ mm/s e $\text{QS} = 2,37$ mm/s, quando ocorre alguma interação direta com o átomo de ferro, como no caso de alguns adutos com Hg, observa-se um grande aumento de QS chegando a valores superiores a 3,0 mm/s.

A rotação dos anéis em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2, passando da conformação estrelada até a eclipsada, faz com que seja observada uma pequena diminuição, aproximadamente 0,04 mm/s, no valor de QS pelo aumento da simetria em torno do átomo de ferro.

A magnitude da variação dos parâmetros hiperfinos causada pelo desvio da coplanaridade dos anéis Cp depende, basicamente, do efeito líquido de aproximação do anel em direção ao átomo de ferro. Na **Figura I.17** são apresentados vários arranjos de "tilt" que podem ocorrer em moléculas. Nos dois primeiros casos, a distância (Fe-centróide do Cp) praticamente não se altera provocando uma variação pequena nos parâmetros IS e QS. Já, na situação representada pelo arranjo (c), ocorre uma redução desta distância afetando mais pronunciadamente o QS.

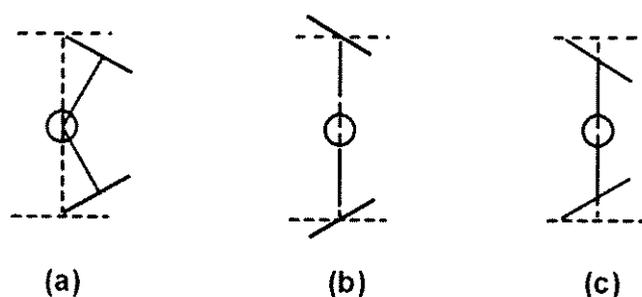


Figura I.17: Arranjos de "tilt" para metalocenos

A presença de substituintes no anel Cp dos derivados do ferroceno provoca alterações nos parâmetros Mössbauer, principalmente no QS. Quando o substituinte retira densidade eletrônica do anel, ocorre uma diminuição do valor do QS em relação ao do ferroceno, enquanto que grupos doadores de carga aumentam o valor de QS.

Este efeito é bem explicado utilizando o tratamento de orbitais moleculares para o sistema. Na molécula de ferroceno, os orbitais 3d do metal interagem com os orbitais moleculares de simetria adequada do ligante formando os orbitais moleculares a_1 , e_2 e e_1 . O orbital molecular a_1 possui caráter não ligante, enquanto que através de e_1 ocorre a doação de densidade eletrônica do ligante para o metal e, através de e_2 , a retrodoação de elétrons do metal para o ligante. O esquema de ligação do ferroceno é mostrado no diagrama da Figura I.18.

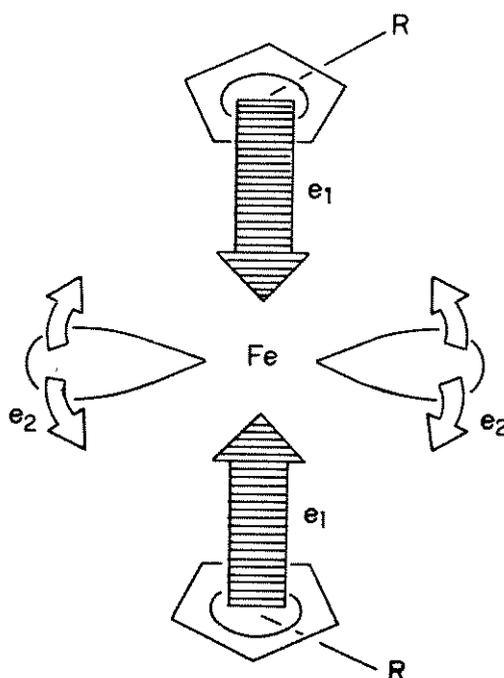


Figura I.18: Diagrama de ligação da molécula do ferroceno

Os orbitais "d" do metal contribuem de forma diferente para o gradiente de campo elétrico ao longo do eixo molecular Z, tomado como o eixo de maior ordem da molécula.

Assim, os orbitais e_1 (d_{z^2} , d_{xz}) e a_1 (d_{yz}) contribuem negativamente, e os orbitais e_2 ($d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}) apresentam uma contribuição maior e positiva para o QS, de acordo com:

$$QS \propto [-Nd_{z^2} + Nd_{x^2-y^2} + Nd_{xy} - 1/2(Nd_{xz} + Nd_{yz})]$$

onde Nd = população de elétrons em um determinado orbital "d".

A densidade eletrônica destes níveis é sensível à presença de um substituinte R no anel. Quando R é um doador de elétrons, o fluxo eletrônico através dos orbitais e_1 será reforçado até um certo limite, imposto pelo outro anel, diminuindo a retrodoação através de e_2 , levando a um aumento de QS. Quando R é acceptor de elétrons, diminui a energia dos orbitais do ligante favorecendo a retrodoação e reduzindo a população de elétrons nos orbitais e_2 e, conseqüentemente, QS diminuirá.

Na **Tabela I.4** são apresentados alguns valores de IS e QS para derivados substituídos do ferroceno.

Tabela I.4: Efeito dos substituintes do anel nos parâmetros hiperfinos de derivados do ferroceno:

$C_5H_5FeC_5H_4R$	IS ^{a)} (mm/s)	QS (mm/s)	Ref.
$R = Cl$	0,51	2,41	[96]
NH_2	0,54	2,43	[113]
CH_3	0,53	2,39	[96]
H	0,52	2,37	[96]
PPh_2	0,52	2,31	[113]
CN	0,55	2,29	[96]
$COCH_3$	0,55	2,27	[96]

a) Deslocamento Isomérico relativo ao Ferro metálico à temperatura ambiente.

Os ligantes ferrocenilas apresentam valores de QS menores que os do ferroceno, indicando que a densidade eletrônica é retirada do anel pelo átomo de fósforo, provavelmente através de seus orbitais 3d vazios.

No caso do dppf, o impedimento espacial provocado pela presença dos substituintes PPh_2 em cada anel, resulta numa configuração *trans*-alternada, o que provoca uma leve

diminuição do valor de QS. Esta molécula não apresenta desvio da coplanaridade dos anéis Cp, conforme discutido na secção I.1 [23].

A coordenação dos dois grupos fosfinas a um mesmo metal exerce um efeito importante no arranjo conformacional dos anéis Cp, provocando uma diminuição da micro-simetria em torno do átomo de ferro. Os anéis Cp perdem a coplanaridade e ocorre uma rotação de quase 180° em torno do eixo Cp1-Fe-Cp2. A magnitude da variação destes dois fatores está associada à geometria do metal ao qual o dppf está ligado. Consequentemente, os parâmetros hiperfinos serão afetados pelo metal coordenado. Novamente, observa-se que o IS é menos sensível à coordenação enquanto que a influência no QS é um pouco mais pronunciada, conforme pode ser observado nos exemplos apresentados na **Tabela I.5**.

Tabela I.5: Parâmetros Hiperfinos para alguns complexos metálicos derivados do dppf

Complexo	IS ^{a)} (mm/s)	QS (mm/s)	ref.
ferroceno	0,52	2,37	[96]
dppf	0,53	2,30	[113]
dppfFeCl ₂	0,56	2,29	[108]
dppfCoCl ₂	0,56	2,35	[108]
dppfNiCl ₂	0,57	2,29	[108]
dppfPdCl ₂	0,50	2,14	[108]
dppfCr(CO) ₄	0,52	2,23	[108]
dppfMo(CO) ₄	0,52	2,27	[108]
dppfW(CO) ₄	0,54	2,23	[108]

a) Deslocamento Isomérico relativo ao Ferro metálico à temperatura ambiente.

Corain e colaboradores [8], ao medirem os parâmetros hiperfinos para uma série de haletos metálicos derivados do dppf, não encontraram uma relação direta entre os valores determinados e os raios iônicos ou covalentes, ou com a eletronegatividade dos metais coordenados.

Posteriormente, Houlton e colaboradores [108], ao analisarem por espectroscopia Mössbauer a mesma série de haletos e complexos metálicos derivados do dppf, concluíram que o fator determinante na alteração dos parâmetros hiperfinos observados era a geometria do grupamento "ML_n" ao qual o dppf estava coordenado.

4 - ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

[114-119]

Complexos de metais de transição admitem múltiplos estados de oxidação e, através da utilização de métodos eletroquímicos, é possível gerar no meio reacional espécies em estados de oxidação não usuais, que podem ter grande aplicação em eletrossíntese e eletrocatalise. Por esta razão, o estudo eletroquímico de compostos organometálicos tem-se desenvolvido muito nos últimos 15 anos.

Das técnicas eletroanalíticas utilizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico de compostos organometálicos, a que se tornou mais popular foi a voltametria cíclica pela sua versatilidade e rapidez na obtenção de informações sobre as propriedades eletroquímicas das espécies estudadas. Um crescente número de químicos inorgânicos tem utilizado a voltametria cíclica para avaliar os efeitos dos ligantes nos potenciais de oxidação-redução do átomo central em complexos.

A voltametria cíclica é, frequentemente, o primeiro experimento realizado no estudo eletroquímico de um composto ou de um material, obtendo-se uma análise qualitativa rápida do comportamento redox num intervalo grande de potenciais. O voltamograma resultante é análogo a um espectro convencional, fornecendo as informações em função da variação do potencial, o qual está relacionado com a energia.

A voltametria cíclica consiste na aplicação de um programa cíclico de variação de potencial em um eletrodo, denominado eletrodo de trabalho, que está imerso em uma solução estacionária, e na medida da corrente resultante. O potencial aplicado varia linearmente com o tempo segundo uma onda triangular, apresentada na **Figura I.19A**, desde um valor inicial, E_i , até um valor limite, E_λ , quando então o processo é revertido voltando a E_i . O voltamograma cíclico, **Figura I.19B**, é obtido medindo-se a corrente gerada no eletrodo de trabalho durante a varredura do potencial.

O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é controlado através de um eletrodo de referência, sendo geralmente utilizados o eletrodo de calomelano saturado (ECS) ou o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

A variação da velocidade de varredura do potencial (v) permite observar diferentes fenômenos. Assim, quando a velocidade de varredura é pequena, fenômenos lentos são detectados, enquanto que variando-se o potencial rapidamente, observam-se apenas os processos rápidos. Geralmente as velocidades de varredura utilizadas situam-se na faixa de 0,1 a 1V/s.

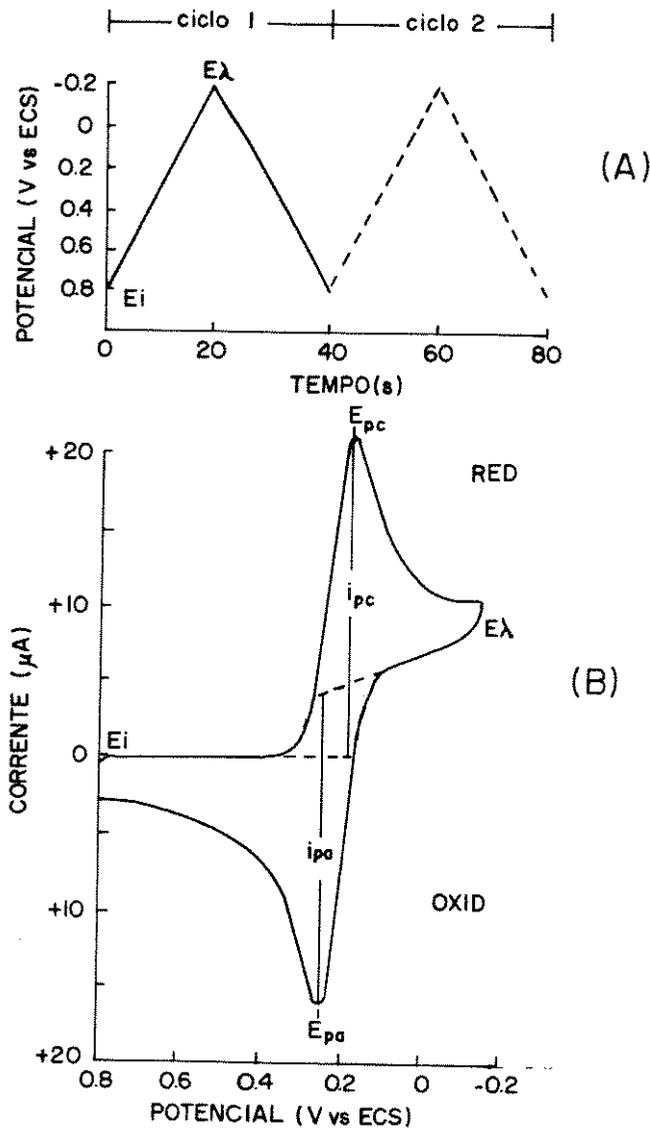


Figura I.19: (A) Onda de potencial de forma triangular. (B) Voltamograma típico de um composto, onde E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} e i_{pc} são os potenciais e as correntes de pico anódico e catódico, respectivamente. Adaptado da referência [118].

A corrente gerada no eletrodo de trabalho é a soma da corrente capacitiva e da corrente faradaica. A primeira surge a partir do acúmulo de cargas na superfície dos eletrodos quando estes são submetidos a uma diferença de potencial, e está relacionada com arranjos físicos na dupla camada elétrica, podendo ser minimizada pela adição de um eletrólito suporte, tais como os sais de metais alcalinos ou de tetraalquilamônio. A corrente faradaica é gerada no processo de oxi-redução e, na ausência dos efeitos de migração e convecção, depende basicamente de dois fatores: i) velocidade do processo de transferência de elétrons entre a

espécie eletroativa e o eletrodo e ii) velocidade de difusão da espécie eletroativa do seio da solução à superfície do eletrodo.

A voltametria cíclica é caracterizada por uma série de parâmetros importantes que podem ser obtidos a partir do voltamograma conforme mostrado na **Figura I.19B**, São eles: E_{pc} , potencial de pico catódico, E_{pa} , potencial de pico anódico, i_{pc} , corrente de pico catódico, i_{pa} , corrente de pico anódico e $E_{1/2}$, potencial de meia-onda.

Os processos de oxi-redução que podem ocorrer são, basicamente, três e os voltamogramas correspondentes estão apresentados na **Figura I.20**: a) Processo Redox reversível, b) Processo quasi-reversível e c) Processo Irreversível. Uma série de critérios podem ser aplicados para verificar o tipo de processo que corresponde a um determinado sistema em análise [116].

No processo reversível, a transferência de elétrons das espécies oxidadas e reduzidas com o eletrodo de trabalho é muito rápida, em todos os potenciais. O processo é controlado por difusão e o equilíbrio do tipo Nernstiano é mantido na superfície do eletrodo. Desta forma a concentração da espécie na superfície do eletrodo pode ser prevista pela equação de Nernst. Num processo reversível, o potencial $E_{1/2}$ não varia com a concentração das espécies estudadas e considera-se que $E^0 = E_{1/2}$. Os principais critérios de reversibilidade são que $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ mV, onde "n" corresponde ao número de elétrons transferidos por mol, que $i_{pa}/i_{pc} = 1$ e que $i_{pc}/v^{1/2}$ seja constante.

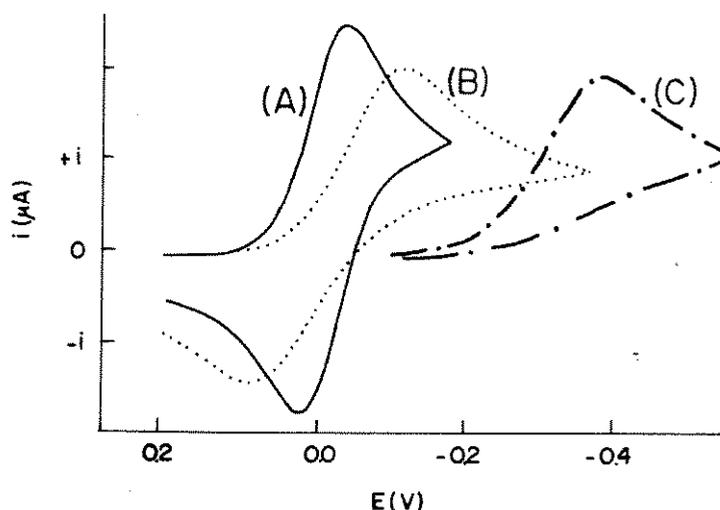


Figura I.20: Voltamogramas típicos de um processo reversível (A), um processo quasi-reversível (B) e um processo irreversível (C). [115].

No processo irreversível a corrente é controlada pela velocidade de transferência de elétrons, isto é, o processo é controlado por transferência de carga. A equação de Nernst não se aplica pois não se atingem as condições de equilíbrio. A irreversibilidade se manifesta no voltamograma por não ocorrer o pico de reversão e por $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 59/n \text{ mV}$.

É comum um processo ser reversível a baixas velocidades de varreduras e ser irreversível em velocidades maiores. Esta região de transição é conhecida como quasi-reversível. Neste processo, a transferência de elétrons é lenta e a corrente é determinada pelo transporte de carga e massa. A equação de Nernst é aproximadamente satisfeita. Num processo quasi-reversível $\Delta E_p > 59 \text{ mV}$ e aumenta com o aumento da velocidade de varredura (v), $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$, i_p aumenta com $v^{1/2}$ mas não é proporcional a v , e E_{pc} desloca-se negativamente com o aumento da velocidade de varredura.

Muitas reações eletródicas incluem etapas exclusivamente químicas que ocorrem na solução perto do eletrodo e que podem se dar antes da transferência de elétrons, após a transferência de elétrons ou interposta entre as etapas de transferência de elétrons. A voltametria cíclica é uma técnica poderosa na detecção e caracterização destas reações químicas acopladas.

A seguir são apresentados uma série de mecanismos eletroquímicos cujos critérios de diagnóstico foram definidos por Nicholson e Schain [120]:

1. Mecanismo ErCr: Transferência de elétrons reversível seguida de reação química reversível.
2. Mecanismo ErCi: Transferência de elétrons reversível seguida de reação química irreversível.
3. Mecanismo CrEr: Reação química reversível que precede uma transferência de elétrons reversível
4. Mecanismo CrEi: Reação química reversível que precede uma transferência de elétrons irreversível
5. Mecanismo Catalítico: Transferência eletrônica reversível seguida de uma regeneração irreversível do reagente de partida
6. Mecanismo ECE: Transferência múltipla de elétrons com a interveniência de uma reação química .

Quando se utiliza a voltametria cíclica para estudar um sistema pela primeira vez, é usual realizar um experimento qualitativo a fim de se ter uma idéia de seu comportamento eletroquímico. Em um estudo eletroquímico qualitativo típico é usual registrar um série de voltamogramas variando-se as velocidades de varredura e os potenciais de reversão. Comumente, existirão vários picos, e pela observação de como eles aparecem ou desaparecem

à medida que variam a velocidade de varredura e os potenciais limite, e, também, observando-se as diferenças entre o primeiro ciclo e os subsequentes, é possível avaliar como os processos determinados pelos picos estão relacionados. Ao mesmo tempo, o papel da adsorção, difusão e reações químicas homogêneas acopladas pode ser identificado a partir da dependência das amplitudes das ondas com a velocidade de varredura. A diferença entre o primeiro voltamograma cíclico e os subsequentes frequentemente fornece informações mecanísticas úteis, porém dados cinéticos só podem ser precisamente obtidos pela análise do primeiro ciclo.

4.1 - Voltametria Cíclica aplicada a compostos metálnitrosilas e metálcarbonilas:

A eletroquímica de compostos ferrocábonilas é bastante complexa e, em alguns aspectos, mal definida [114].

Blanch e colaboradores [121] mostraram que complexos do tipo $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ e $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$, onde L representa uma fosfina, arsina ou estibina, sofrem uma mono-oxidação. A reversibilidade do processo depende do tipo e número de ligantes, do solvente, da temperatura e do material do eletrodo de trabalho.

Processos eletroquímicos complexos seguidos de reação de decomposição da forma oxidada de compostos $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = CO, PEt_3 e $\text{P}(\text{OPh})_3$ e bda = benzilidenoacetona) em dimetilformamida, também foram observados por Nogueira e colaboradores [122].

Poucos complexos metáldinitrosilas foram estudados eletroquimicamente, apesar de estudos da ativação eletroquímica de precursores catalíticos mostrarem que as espécies geradas apresentavam melhor atividade ou seletividade em reações de ciclodimerização, metátese de olefinas, dimerização e hidroformilação do que as geradas quimicamente [59].

Dessy e colaboradores [123] estudaram uma série de complexos $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{L-L})]^z$, onde L-L = bipy, o-phen, di-2-piridilcetona. Todos os complexos sofrem processos de transferência de elétrons totalmente reversíveis em 1,2-dimetoxietano, formando uma série de espécies iônicas onde $z = +1, -1$ e -2 . Estas espécies foram obtidas por eletrólise exaustiva e foram caracterizadas por outras técnicas como Espectroscopia Mössbauer, IV, EPR e RMN de ^1H .

O comportamento eletroquímico do complexo dimérico $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ em THF mostrou que o complexo sofre reduções sucessivas, formando espécies aniônicas estabilizadas por moléculas de solvente, do tipo $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Sn}]^-$. O processo de oxidação seguido de decomposição total da espécie estudada somente foi observado utilizando eletrodos de Hg [124].

Piazza e Innorta [125] mostraram que $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ e $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{IPPh}_3$ são completamente ionizados em DMF resultando nas espécies $\text{Fe}(\text{NO})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{PPh}_3^+$ que podem ser completamente reduzidas em eletrodo de Hg obtendo-se a espécie neutra " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ".

O comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{OEt}_3)_2]\text{BPh}_4$ foi estudado em acetonitrila utilizando eletrodos de Pt e Hg. O complexo sofre dois processos subsequentes de redução e um único de oxidação. A primeira redução apresenta caráter reversível e foi atribuída à formação da espécie neutra, enquanto que os outros processos têm caráter irreversível, levando à decomposição das espécie formadas [126].

4.2 - Voltametria Cíclica aplicada a compostos derivados do dppf:

A molécula de ferroceno oxida-se a íon ferrocínio, (Fc/Fc^+), segundo um processo não perfeitamente reversível no sentido químico e eletroquímico, mas que sob determinadas condições pode ser tomado como tal. Seu potencial padrão de oxidação, E^0 , é essencialmente independente do solvente utilizado, o que faz com que este composto seja utilizado como padrão interno em medidas eletroquímicas [127].

O efeito de substituintes na molécula de ferroceno tem sido muito estudado e, de maneira geral, substituintes doadores de densidade eletrônica ao anel tornam o composto mais facilmente oxidável, enquanto que substituintes que retiram densidade eletrônica dificultam sua oxidação [114]. Na **Tabela 1.6** são apresentados alguns exemplos que ilustram o efeito da substituição.

Os ligantes ferrocenilfosfinas, por terem os grupos substituintes PPh_2 que retiram densidade eletrônica do anel, dificultam a oxidação do átomo de ferro da molécula resultando em valores de $E_{1/2}$ maiores que o do ferroceno.

Pilloni e colab. [128] realizaram um estudo do processo eletroquímico de oxidação do ligante dppf utilizando eletrodos de Pt e 1,2- dicloroetano como solvente e concluíram que o composto sofre uma oxidação reversível seguida de uma reação química rápida envolvendo o substituinte PPh_2 do anel Cp, formando as seguintes espécies de decomposição: dppfO , dppfO_2 , dppfH^+ e dppfH_2^+ . O produto de oxidação primário do dppf é o íon dppf^+ , que comporta-se como um íon radical fosfíno, levando à conversão bem conhecida em óxido de fosfina pelo ataque nucleofílico da água ainda presente no meio.

Tabela I.6: Valores de $E_{1/2}$ para alguns derivados do ferroceno em relação à (Fc/Fc^+):

Composto	$E_{1/2}$ (V)	Ref.
$FcNH_2$	-0,37	[113]
$FcCH_3$	-0,12	[109]
Fc	0	
$FcCO_2CH_3$	0,50	[109]
$FcPPh_2$	0,05	[129]
$Fc(PPh_2)_2$ (dppf)	0,18	[8]

Os complexos derivados do dppf exibem um processo de oxidação centrado no ferroceno além dos processos de oxi-redução que ocorrem devido à presença de outros centros metálicos da molécula. A determinação da extensão da perturbação deste processo pela presença de um segundo metal de transição ou dos ligantes unidos a este é importante pois pode fornecer informações sobre os modos de ajuste do potencial redox do par Fc/Fc^+ .

Nos últimos anos muitos trabalhos apareceram na literatura tratando do estudo das propriedades eletroquímicas de complexos onde o dppf encontra-se ligado a metais de transição[8, 11, 12, 21, 22, 25, 36, 130].

Foi observado que a presença de um segundo metal na molécula aumenta o potencial de oxidação indicando que o processo de oxidação centrado no átomo de ferro do dppf torna-se mais difícil. A reversibilidade dos sistemas depende do tipo de metal ao qual o dppf está ligado e dos outros ligantes presentes na molécula.

Em complexos do tipo $dppfMCl_2$, quando M era Pt ou Pd um processo de oxidação totalmente reversível foi observado enquanto que, quando M foi Co, Ni, Zn, Hg os voltamogramas exibiam picos irreversíveis e mal definidos indicando que quando o dppf estava ligado aos metais Pd e Pt, a espécie oxidada $[dppfMCl_2]^+$, está mais estabilizada provavelmente devido à possibilidade de retrodoação [8, 11].

Nos complexos onde o dppf forma ponte entre centros metálicos diferentes [25] os voltamogramas obtidos revelaram processos de oxidação reversíveis seguidos da oxidação irreversível do complexo oxidado.

Um comportamento eletroquímico totalmente irreversível foi observado para a oxidação do ligante dppf no complexo de cobre, $[\text{dppfCu}]_2\text{-}\mu\text{-bipy}$, [130] e para o complexo $\text{dppfPdB}_3\text{H}_7$ [21].

Complexos de Re derivados de ligantes ferrocenilfosfinas, entre eles o $\text{dppfRe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ [36], exibiram processos totalmente reversíveis referentes à oxidação dos ligantes derivados do ferroceno. O acoplamento das técnicas de IV e UV/VIS à técnica eletroquímica possibilitou a identificação das espécies oxidadas "in situ".

5 - POLIMERIZAÇÃO E OLIGOMERIZAÇÃO DO BUTADIENO

[131-134]

Na presença de catalisadores apropriados, o butadieno pode ser convertido em polibutadieno ou em diferentes oligômeros, dependendo das condições de reação e do sistema catalítico empregado.

Os sistemas catalíticos homogêneos mais comumente utilizados são geralmente do tipo Ziegler, isto é, à base de compostos de metais de transição em combinação com agentes redutores (compostos alquilalumínio ou NaBH_4).

Os dienos conjugados podem coordenar-se ao metal de transição do precursor catalítico através de uma das ligações duplas, atuando como um ligante monodentado, ou através de ambas as ligações duplas, atuando como um ligante bidentado. No primeiro caso, eles podem ou não agir como uma mono-olefina. No segundo caso, são esperados diferentes mecanismos de reação, caracterizados pela tendência das diolefinas coordenadas se converterem em um ligante η^3 -alila.

Quando o metal está inicialmente em alto estado de oxidação, ele é reduzido pelo agente redutor. No caso dos compostos de alquilalumínio, estes podem ainda ter a função de fornecer o primeiro fragmento alquila para o centro metálico, formando complexos M-R.

Existem dois modos diferentes para a formação do complexo η^3 -alílico que são apresentados na **Figura I.21**. No primeiro (reação A), ocorre a inserção da diolefina coordenada numa ligação M-R (R = grupo alquila ou hidrogênio) resultando num composto η^3 -alílico. Em reações deste tipo não ocorre mudança no estado de oxidação formal do centro metálico.

No segundo, a formação do ligante η^3 -alila, a partir de 1,3-diolefinas, ocorre se o catalisador permitir a coordenação simultânea de duas moléculas de butadieno. Um ligante dimérico com duas terminações η^3 -alila pode ser formado, conforme mostrado na reação B. Neste caso, ocorre um aumento de duas unidades no número de oxidação formal do metal.

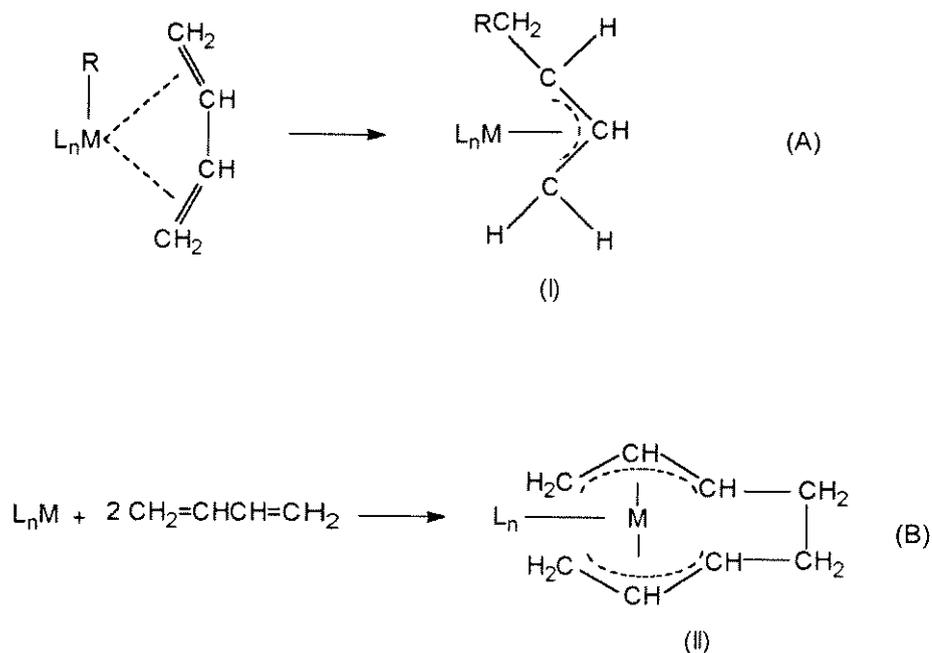


Figura 1.21: Diferentes modos de formação de compostos η^3 -alílicos a partir do butadieno.[132]

Dois arranjos estéricos do ligante η^3 -alila são possíveis após a inserção da diolefina conjugada na ligação M-R, **Figura 1.22**, a forma *anti* e a forma *syn*. Inicialmente forma-se a forma *anti*, porém o equilíbrio entre as duas formas pode ser atingido por efeito do tempo e da temperatura.

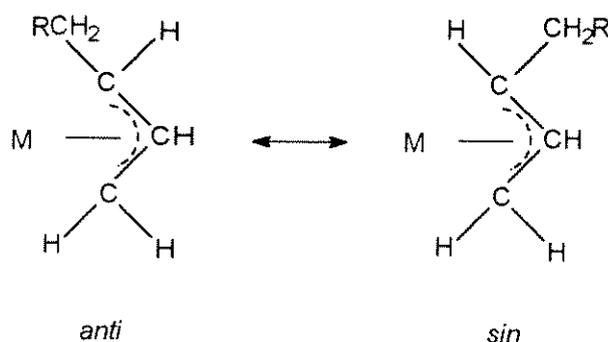


Figura 1.22: Arranjos estéricos do complexo η^3 -alila.

Na oligomerização catalítica do butadieno podem ser formados produtos cíclicos ou lineares, conforme mostrado na **Figura 1.23**. Os produtos cíclicos mais importantes são: 4-vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno e 1,5,9-ciclododecatrieno; dos lineares citam-se os n-

octatrienos. Diversos desses compostos têm produção industrial de larga escala pela sua aplicação como intermediários na síntese do nylon-12 e de detergentes, plastificantes, lubrificantes e outros produtos químicos de alto valor agregado.

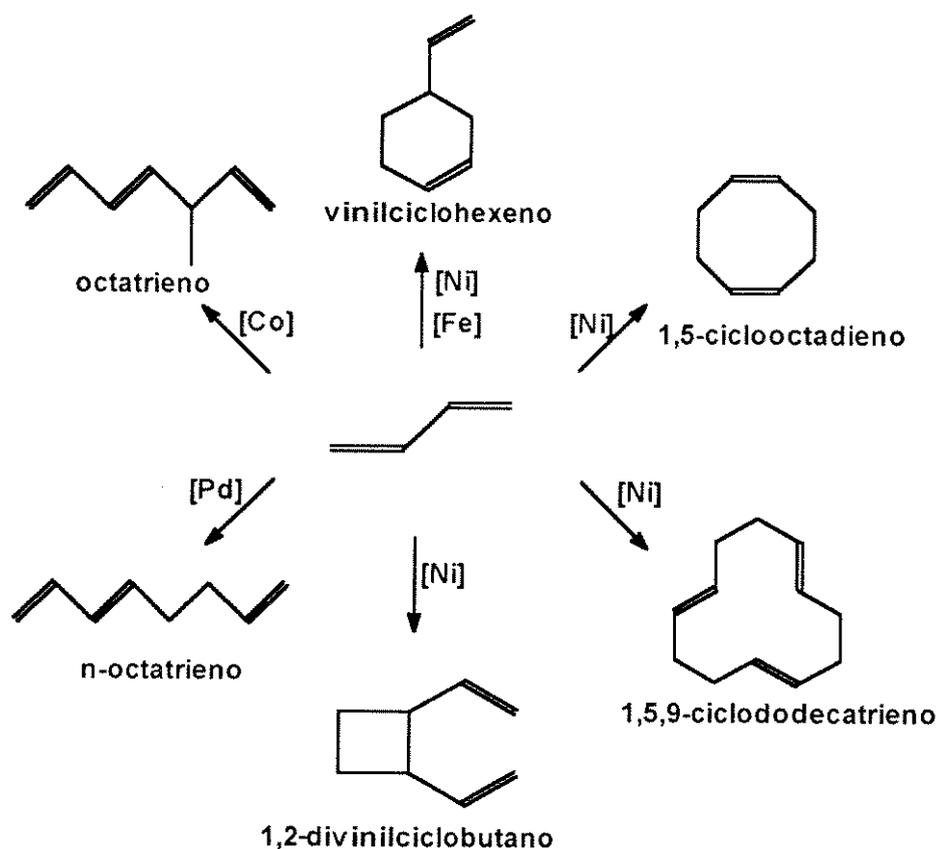


Figura I.23: Produtos principais da oligomerização do butadieno

Os sistemas catalíticos que promovem a formação de oligômeros lineares consistem de compostos de $Co(0)$ ou $Co(II)$, tais como: $CoCl_2/NaBH_4$, $Co_2(CO)_8/AlEt_3$ ou $Co(\eta^3-C_3H_5)_3$, ou compostos de $Pd(0)$, como por exemplo: $Pd(PPh_3)_4$.

Para os sistemas à base de cobalto é proposto um mecanismo, exemplificado na **Figura I.21A**, onde inicialmente haveria a redução do $Co(II)$ a $Co(I)$, formação de um complexo metal-hidreto e coordenação da molécula de butadieno. A partir da inserção da molécula de butadieno na ligação $M-H$, ocorreria a formação de complexo η^3 -alílico. Pela adição sucessiva de mais duas moléculas de butadieno seria formado o produto, 3-metil-1,4,6-heptatrieno.

O mecanismo sugerido para os sistemas à base de complexos de Pd(0), refere-se à formação de um complexo bis(η^3 -alílico), semelhante ao composto II da **Figura I.21B**, levando à formação de produtos lineares não ramificados, os n-octatrienos.

Os sistemas catalíticos que promovem a formação de produtos oligoméricos cíclicos são constituídos principalmente de compostos à base de Ni(0), extensivamente estudados por Wilke [135], obtidos por redução do Ni(acac)₂ com compostos de alquilalumínio na presença de ligantes fosfinas e fosfitos. Outros sistemas à base de Ni(II) [136-138] e de compostos de ferrodinitrosilas [58], também, mostraram-se ativos e extremamente seletivos na ciclodimerização de dienos.

Na ciclodimerização do butadieno, os principais produtos são o 4-vinilciclohexeno, *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno e o *cis*-1,2-divinilciclobutano. Conforme demonstrado por Wilke e colaboradores [135], **Tabela I.7**, a fração de cada dímero formado depende do tipo de ligante fosfinado utilizado e da taxa de conversão atingida. Na ausência de ligantes fosfinas ou fosfitos, o catalisador de Ni(0) transforma o butadieno no trímero cíclico, 1,5,9-ciclododecatrieno, sendo o isômero *trans* obtido numa seletividade de 80-90%.

Tabela I.7: Influência dos ligantes fosforados na reação de ciclo-oligomerização do butadieno com Ni(acac)₂ e AlEt₂OEt, 30°C e 5 bar.

Produto	P(c-C ₆ H ₁₁) ₃ (%)	P(o-Ph-C ₆ H ₄ O) ₃ (%)	ausência de fosfinas
4-vinilciclohexeno	39,6	3,1	10
1,5-ciclooctadieno	41,2	96,5	25
1,5,9-ciclododecatrieno	14,4	0,2	65
oligômeros superiores	4,8	0,2	-

O mecanismo proposto para a ciclotrimerização do butadieno a partir de compostos de Ni(0) envolve a dupla coordenação de duas moléculas de butadieno, levando à formação do intermediário bis(η^3 -alila) de Ni(II), seguida da coordenação de uma terceira molécula de butadieno, ciclização, liberação do trímero e incorporação de duas outras moléculas de butadieno.

A polimerização do butadieno leva à produção de vários tipos de elastômeros sintéticos, dos quais os três mais importantes do ponto de vista industrial são PB (polibutadieno), SBR (estireno-butadieno), e NBR (acrilonitrila-butadieno).

Os métodos de obtenção do polibutadieno incluem a polimerização por radical livre, a polimerização aniônica, a polimerização catiônica e a polimerização Ziegler-Natta.

A polimerização utilizando sistemas catalíticos do tipo Ziegler, isto é, sistemas à base de metais de transição, tais como: Ni, Co e Ti, na presença de compostos de metais do grupo 13, permite a obtenção de polímeros estereo-regulares. A estereoestrutura do carbono substituído é controlada pelo modo de coordenação do monômero ao catalisador e/ou pela correlação geométrica entre o polímero terminal e o monômero coordenado.

Na polimerização, as moléculas de butadieno podem incorporar-se ao polímero através de adição 1,2 ou 1,4, levando à obtenção de diferentes unidades monoméricas.

A adição 1,2 forma unidades vinílicas na microestrutura do polímero que, dependendo de sua disposição na cadeia polimérica, resultarão numa estrutura isotática ou sindiotática conforme é mostrado na **Figura I.24**.

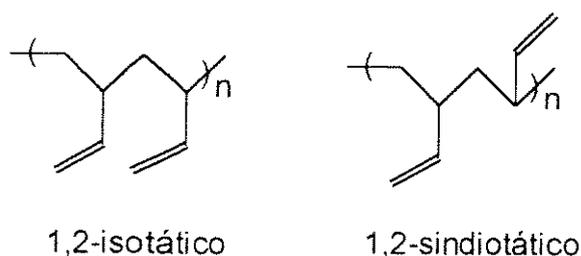


Figura I.24: Produtos da adição 1,2 do butadieno

A adição 1,4 forma uma dupla ligação interna, que pode apresentar estereoquímica *cis* ou *trans*, **Figura I.25**.

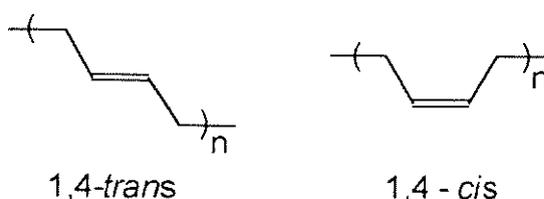


Figura I.25: Produtos da adição 1,4 do butadieno

Estas unidades monoméricas podem, em princípio, aparecer na molécula do polímero em uma sequência regular ou ao acaso. A escolha de catalisadores adequados à base de um complexo de metal de transição e de ligantes apropriados permite que se obtenham vários tipos de polibutadienos modulando-se, assim, as propriedades físicas dos materiais resultantes.

Na **Tabela I.8** são apresentados exemplos de sistemas catalíticos à base de metais de transição que promovem a formação de polibutadienos com uma pureza superior a 95%.

Tabela I.8: Exemplos de sistemas catalíticos homogêneos ativos na polimerização do butadieno. Adaptado da referência [132].

Polibutadieno	Ponto de Fusão e Propriedades	Sistema Catalítico
1,4- <i>cis</i>	2°C	CoCl ₂ .2py / AlEt ₂ Cl
	Elastômero	Co ₂ (CO) ₈ / AlBr ₃ /AlEt ₃
		TiI ₄ / Al(i-Bu) ₃
		[(η ³ -alila)NiCl] ₂
		[(η ³ -alila)Ni(CF ₃ COO)] ₂
1,4- <i>trans</i>	140°C	VCl ₄ / AlEt ₃
	Termoplástico	[(η ³ -alila)NiI] ₂
		[(η ³ -alila)Ni(CF ₃ COO)] ₂ / P(OR) ₃
1,2-isotático	126°C	Cr(acac) ₃ / AlR ₃
	Termoplástico	
1,2-sindiotático	156°C	V(acac) ₃ / AlR ₃
	Termoplástico	

O isomerismo estrutural (polimerização 1,2- ou 1,4-) é determinado essencialmente pelo tipo de metal de transição. A adição 1,2-, onde considera-se que somente uma das ligações duplas do butadieno é usada na polimerização, prevalece em sistemas Ziegler baseados em metais de transição do grupo 5 e 6, particularmente V, Cr e Mo. A adição 1,4-, por outro lado, é específica de dienos conjugados. Catalisadores do tipo Ziegler à base de metais do grupo do titânio ou do grupo 9 e 10, bem como sistemas catalíticos de compostos monometálicos de metais do grupo 9 e 10, têm sido os mais usados, conforme pode ser observado nos exemplos mostrados na **Tabela I.8**.

Dentre os vários tipos de polibutadienos estereo-regulares que podem se obtidos, aqueles com alto teor do isômero 1,4-*cis* são os que apresentam propriedades físico-químicas mais satisfatórias sendo produzidos industrialmente em grande escala. São quatro os sistemas catalíticos industriais que produzem polibutadieno com alta concentração de unidades 1,4-*cis*: i) compostos de alquil-lítio, ii) catalisadores Ziegler à base de titânio, iii) catalisadores Ziegler à base de cobalto e iv) catalisadores Ziegler à base de níquel.

Os sistemas à base de cobalto são constituídos de sais de cobalto, por exemplo: cloreto, acetilacetonato e octanoato, na presença de cocatalisadores de compostos alquilalumínio. Estes sistemas catalíticos apresentam considerável importância comercial pois produzem 1,4-*cis*-polibutadieno de alto peso molecular com 96-98% de pureza, em condições extremamente suaves, como a uma temperatura de 5°C.

Os sistemas catalíticos à base de níquel são menos utilizados que os de cobalto, mas o conhecimento sobre a sua química é muito mais desenvolvido. Estes sistemas catalíticos dividem-se em três sistemas básicos: i) complexos contendo ligantes π (por exemplo η^3 -alila) com ou sem ácido de Lewis [139,140], ii) complexos de Ni(II) na presença de cocatalisador de alquilalumínio [135] e iii) compostos de Ni(0).

Alguns sistemas catalíticos à base de compostos de níquel são utilizados industrialmente. O sistema ternário desenvolvido pela companhia Goodyear Tire and Rubber consiste de naftenato de Ni/AlEt₃/BF₃.O(C₂H₅)₂ e produz um polímero com 97% de unidades 1,4-*cis*. Com o sistema à base de Ni(acac)₂/AlEt₂Cl desenvolvido pela Bunawerke Hüls obtém-se 1,4-*cis*-polibutadieno de baixo peso molecular, que é utilizado como agente anticorrosão e como aditivo em materiais adesivos [136].

A polimerização é extremamente sensível a todos os fatores que influenciam o sítio metálico ativo, tais como: natureza do metal, seu estado de oxidação, e o número e tipo de ligantes em torno do metal. O completo entendimento da interdependência entre a estrutura do sítio ativo e a estero-regularidade do polímero não foi ainda bem elucidado.

A influência dos ligantes no isomerismo geométrico (1,4-*cis* e 1,4-*trans*) pode ser estimada pelos exemplos mostrados na **Tabela I.8** para os sistemas catalíticos à base de complexos η^3 -alílicos de Ni.

Nos compostos haletos η^3 -alílicos de Ni, o efeito do haleto na reação de polimerização pode ser visto claramente. O cloreto produz um 1,4-*cis*-polibutadieno com 94% de pureza, o iodeto forma um polímero com 93% de 1,4-*trans*-polibutadieno, enquanto que o polímero produzido pelo brometo consiste de uma mistura das duas microestruturas, 45% de 1,4-*cis* e 53% de 1,4-*trans*.

O efeito de grupos doadores pode ser evidenciado no tipo de polímero resultante da reação de polimerização: quando foi utilizado o composto $[(\eta^3\text{-alila})\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})]_2$ obteve-se

um polibutadieno 95% de 1,4-*cis* enquanto que na presença do ligante trifenilfosfito a seletividade modifica-se completamente obtendo-se um polímero com 96% 1,4-*trans*.

Uma das explicações mais simples para a estereo-seletividade está baseada na existência das formas *sin* e *anti* dos sistemas η^3 -alílicos de níquel, onde a forma *anti* levaria ao produto *cis* e a forma *sin* ao produto *trans*, **Figura I.26**.

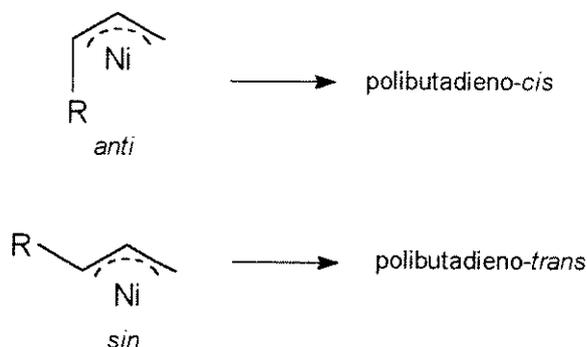


Figura I.26: Polimerização 1,4-*cis* e *trans*, [136]

Uma explicação um pouco diferente foi dada por Furukawa [131] que sugeriu que a ocorrência de uma coordenação intramolecular da ligação dupla da penúltima unidade monomérica (coordenação "back-biting") força a última unidade monomérica a adotar a forma *cis* por razões estéricas. Assim, catalisadores como os cloretos η^3 -alílicos de níquel, com maior habilidade para a coordenação "back-biting", estrutura I **Figura I.27**, produzem o polibutadieno-*cis* enquanto que catalisadores contendo ligantes volumosos, estrutura II **Figura I.27**, ou contendo ligantes doadores tais como fosfinas e fosfitos, estrutura III, formariam o polímero *trans* pois a presença destes ligantes dificultaria a coordenação "back-biting".

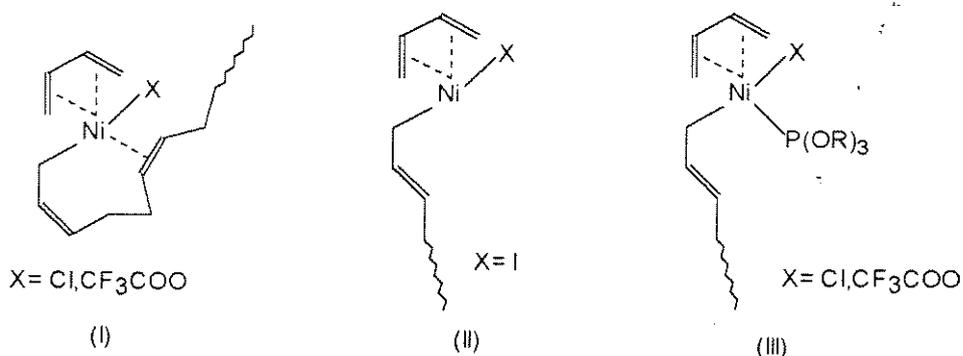


Figura I.27: Isomeria 1,4-*cis* e *trans*. Coordenação "back-biting". [131]

Evidencia-se, assim, a importância da natureza do ligante na seletividade da reação catalítica pois através da alteração destes, pode-se obter diferentes materiais. Portanto, o estudo de precursores catalíticos que possuam novos ligantes torna-se importante na medida em que o conhecimento do efeito exercido por eles permitirá um maior controle e modulação da seletividade.

CAPÍTULO II: MATERIAL E MÉTODOS

1 - REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho são apresentados abaixo em ordem alfabética, seguido do fabricante, grau de pureza e método de purificação ou desidratação.

Acetato de sódio trihidratado: Merck 6267, p.a.

Acetilacetona: Vetec p.s.

Acetona: Grupo Merck 14, p.a., destilada sobre Na₂SO₄.

Argônio: White Martins, Purificado, 99,997%, o gás foi purificado através da sua passagem em 1^o) uma coluna contendo Peneira molecular 3 Å previamente ativada; 2^o) uma coluna contendo catalisador da BASF R3-11 em sua forma reduzida e 3^o) uma coluna contendo novamente peneira molecular ativada.

Ácido sulfúrico: Merck 731, p.a.

Acetonitrila: Grupo Quimica, p.a., desidratada por destilação com P₂O₅.

1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno: Strem Chemicals 26-0270, p.a. ou Aldrich 17-726, 97%

1,1'-bis(difenilfosfina)etano: Aldrich 10,649-6, 97%

Borohidreto de sódio: Aldrich 21,346-2, 99%

1,3-Butadieno: Copesul, grau polimerização, previamente passado em coluna contendo peneira molecular ativada.

n-Butanol: Merck 1990, p.a., desidratado com peneira molecular ativada.

Ciclooctadieno-1,5: Aldrich C10,920-7, 99%, destilado em atmosfera de Argônio, recolhido sobre peneira molecular ativada.

Cloreto de dietilalumínio: Aldrich 25,673-0, solução em Tolueno 1,8M.

Cloreto de cobalto(II) hexahidratado: VETEC, 97%.

Cloreto de Ni(II) hexahidratado: VETEC, 97%

Cloreto férrico anidro: Merck 803945, p.s., tratado a vácuo (10⁻² Torr), à temperatura ambiente por 5 horas.

Cloreto de Tionila: Merck 808154, p.s.

- Cobre metálico*: Backer 99%, p.a.
- Diclorometano*: Grupo Química, p.a., destilado sobre P_2O_5 , em atmosfera de Argônio.
- Dicloroetano*: Merck 955, puríssimo, destilado sobre P_2O_5 , em atmosfera de Argônio.
- 2,4-di-tert-butilfenol*: Aldrich 13,773-1, 99%.
- Etanol*: Comercial
- Éter etílico*: Grupo Química, p.a., destilado sobre sódio/benzofenona em atmosfera de Argônio.
- Ferro metálico*: Backer, 99%
- Ferropentacarbonila*: BASF 1994, p.s.
- Hidrogênio*: White Martins, Ultra Puro, 99,999%.
- Hidrogênio*: White Martins, Super Seco, 99,97%
- Hidróxido de Potássio*: Vetec 106
- n-Hexano*: Grupo Química p.a., destilado sobre sódio/benzofenona em atmosfera de Argônio.
- Hexafluorantimonato de prata*: Aldrich 22,773-0, 98%, seco em vácuo/Argônio.
- Metanol*: Merck 21566, p.a., destilado sobre magnésio/iodo.
- Nitrito de sódio*: Quimis 7824, p.a.
- Nitrogênio*: White Martins, Super Seco, 99,995%.
- Peneira Molecular*: Merck 5708 4A, ativada sob vácuo (10^{-2} Torr), a $200^{\circ}C$, por 3 horas.
- Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio*: Aldrich 21,796-4, 99%
- Tetrafluoroborato de hexaacetonitrilâniquel(II)*: cedido pelo Laboratório de Reatividade e Catálise, sintetizado segundo método descrito por Hathaway e colaboradores [141]
- Tetrahidrofurano*: Merck 9731, p.a., destilado sobre sódio/benzofenona em atmosfera de Argônio.
- Tolueno*: Grupo Química p.a., destilado sobre Na/benzofenona em atmosfera de Argônio.
- Trietilalumínio*: Aldrich 25,716-8, 93%
- Trietilfosfito*: Aldrich, T6,120-4, 98%
- Zinco metálico*: Backer, p.a.

2 - EQUIPAMENTOS

Análise elementar:

A análise elementar dos compostos foi realizada num aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 no IQ-UNICAMP. A amostra foi preparada sob Argônio quando necessário.

Espectrofotometria na região do infravermelho:

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro no JASCO-IR700, no IQ-UNICAMP, ou Perkin-Elmer 1430 ou espectrofotômetro com transformada de Fourier Matson 3020, no IQ-UFRGS.

Para as amostras em solução utilizou-se células seladas especiais para líquido de percurso ótico de 0,15 mm, com janelas de NaCl. No caso de amostras sólidas preparou-se uma suspensão em nujol utilizando-se janelas de KBr.

A análise do polibutadieno foi realizada fazendo-se um filme do polímero entre dois cristais de KBr.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:

Os espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um Espectrômetro Varian VXR200, no IQ-UFRGS, operando a 200 MHz, 50,31 MHz e 80,89 MHz, respectivamente, à temperatura ambiente, utilizando CDCl_3 ou C_6D_6 como solvente. Os deslocamentos químicos em (δ) ppm, foram referenciados ao tetrametilsilano no caso de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ao H_3PO_4 85% no caso de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, utilizando-se a convenção de sinal positivo para campo baixo.

Espectroscopia Mössbauer:

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro convencional com aceleração constante, no IF-UFRGS. A fonte utilizada foi de ^{57}Co em matriz de Rh. Todos os deslocamentos isoméricos foram comparados ao ferro metálico à temperatura ambiente. As amostras sólidas foram colocadas em um porta-amostra de poliacrilato de área = $2,5 \text{ cm}^2$ e espessura inferior a 1mm. As medidas foram realizadas à temperatura de 77K. Os dados experimentais foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando um programa especialmente desenvolvido. A incerteza nas medidas foi da ordem de 1%.

Medidas eletroquímicas:

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/galvonostato EG&G, modelo 273A interfaceado com microcomputador IBM empregando um programa especial para medidas eletroquímicas PAR M 270, no IQ-UNICAMP.

Todos os experimentos foram realizados usando uma célula convencional de 3-eletrodos, com entrada e saída de gas inerte Argônio, à temperatura ambiente. Foram preparadas soluções de concentração aproximadamente 4×10^{-3} M, em dicloroetano previamente seco e desaerado. Uma solução 0,1M de $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ em dicloroetano foi utilizada como eletrólito suporte. O eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado e um disco de platina com diâmetro de 2mm e um fio de platina foram, respectivamente, o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar.

No caso do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ obteve-se a curva polarográfica em um polarógrafo PAR modelo 264 acoplado a um registrador XY PAR modelo RE0069. O solvente utilizado foi dicloroetano.

Condutividade Molar:

Na medida de condutância (L) utilizou-se o condutímetro DIGIMED, modelo CD20, do IQ-UFRGS, com eletrodos de platina. A calibração foi feita com uma solução padrão de KCl, de condutividade $1,412 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 25°C . Para a medida foi preparada solução de concentração $1 \times 10^{-3}\text{M}$, no solvente adequado.

A condutividade molar foi calculada segundo a equação: $\Lambda_M = 1000 \times L/M$, onde L=condutância específica e M=concentração da solução.[142]

Cromatografia Gasosa:

Para as análises por Cromatografia Gasosa utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso HP5890, do IQ-UFRGS, com coluna capilar HP-1 (dimetilpolisiloxano) de 50 m de comprimento por 0,2 mm de diâmetro interno e $0,11 \mu\text{m}$ de espessura de filme, utilizando-se H_2 como gás de arraste. Foi utilizado o composto 1,5-ciclooctadieno como padrão interno nas análises quantitativas.

As condições de análise utilizadas foram:

Temperatura do injetor = 230°C

Temperatura do detector = 230°C

Temperatura da coluna:

Temperatura inicial = 35°C

tempo inicial = 5 min

velocidade de aquecimento = 25°C/min
Temperatura final = 180°C
tempo final = 10 min
Velocidade linear do gás de arraste = 31 cm/s
Razão de "split" = 1/91
Quantidade injetada = 0,6µl

Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas:

Para as análises de cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas foi utilizado o sistema HP5970B, do CENPES- PETROBRÁS.

As condições de análise da cromatografia gasosa foram:

Coluna: DB-1 (OV-1, 30m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme)

Temperatura do injetor: 280°C

Temperatura da coluna:

Temperatura inicial = 35°C

tempo inicial = 5 min

velocidade de aquecimento = 10°C/min

Temperatura final = 180°C

tempo final = 10 min

Gás de arraste: Hélio (15 psig)

Vazão de "split" = 100 ml/min

As condições para espectrometria de massas foram:

Impacto de elétrons: 70 eV

Temperatura da interface: 280°C

Temperatura da fonte: 280°C

Varredura de massas: 15 a 300 u.m.a.

Velocidade de varredura: 1,25 varreduras /s

Cromatografia por Permeação em Gel:

As medidas foram realizadas no Cromatógrafo líquido Instrumentos Científicos CG 480 C, no IQ-UFRGS, equipado com cinco colunas Waters Ultra Styragel com porosidade de 100A, 500A, 10³ A, 10⁴ A, e 10⁵A, equipado com detector de índice de refração modelo CG 410.

Os valores de peso molecular ponderal médio, M_w , peso molecular numérico médio, M_n , e para o coeficiente de dispersão, M_w/M_n , foram obtidos através de cromatografia por permeação em gel, GPC, de soluções dos polímeros sintetizados de concentrações de 2 % p/v.

Os cromatogramas foram obtidos à temperatura ambiente, tendo sido usado THF purificado como eluente. O fator de correção para os pesos moleculares do polibutadieno em relação à curva de calibração com padrões de poliestireno foi de 1,75 [143].

Difratometria de Raios-X de monocristal:

A determinação da estrutura do complexo dppfFe(NO)_2 foi realizada na UFSM e na Universidade de Tübingen, Alemanha.

Tabela II.1: Dados cristalográficos de coleta de dados e refinamento do dppfFe(NO)_2 (1).
Desvios padrão entre parênteses

Composto	$\text{Fe(NO)}_2\text{P}_2\text{Ph}_4\text{Cp}_2$	
Fórmula empírica	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	
Peso molecular	670,22	
Temperatura de medida	233(2) K	
Radiação empregada ($\text{MoK}\alpha$)	0,70930 Å	
Sistema cristalino, grupo espacial	monoclínico, C2/c	
Dimensões da cela unitária	$a=33,877(6)$ Å $\alpha=90^\circ$	
	$b=9,1268(6)$ Å $\beta=105,098(8)^\circ$	
	$c=20,008(4)$ Å $\gamma=90^\circ$	
Volume da cela unitária	$5973(2)$ Å ³	
Número de fórmulas elementares na cela unitária (Z)		8
Densidade (calculada)	1,491 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção (μ)	1,113 mm ⁻¹	
Soma da densidade eletrônica na cela unitária [F(000)]		2752
Dimensões do cristal/cor	0,25 x 0,2 x 0,1 mm ³ / vermelho escuro	
Difratômetro utilizado	*CAD4,ENRAF-NONIUS	
Número de reflexões para a determinação das dimensões da cela unitária		25
Região de varredura angular para a determinação das dimensões da cela unitária (θ)		4,6 ^o a 12,1 ^o
Índices de Miller envolvidos na coleta de dados	$-46 < h < 44, 0 < k < 12, -1 < l < 27$	
Número total de reflexões coletadas		8541
Número de reflexões independentes		7902 [$R_{int} = 0,0576$]
Número de reflexões observadas	4737	
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	
Correção de absorção	não efetuada	

Método de refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa F^2
Número de dados/restrições/número de parâmetros refinados	7870/nenhuma/491
Razão de desvio padrão máximo do refinamento (mínimos quadrados) para com o desvio padrão estimado (Δ/σ)	0,001
Índices finais de discordância	$R=0,0560$, $R_w=0,0883$
Ponderação (w)	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0370 P)^2 + 0,31P]$ onde $P= [\text{Max}(F_o^2 + 2F_o^2)]/3$
Densidade eletrônica residual na última Fourier-diferença	0,610 e.Å ³
Método utilizado para a resolução da estrutura	**Métodos Diretos; subsequentes sínteses de Fourier Diferenciais
Fonte dos fatores de espalhamentos atômicos	***International Tables for X-Ray Crystallography (1974)
Expressão gráfica da estrutura	****SCHAKAL

* Difratorômetro Automático de Quatro Círculos, CAD4-ENRAF-NONIUS, Delft-Holland

** G.M.Sheldrick, Programa em Fortran para resolução e refinamento de estruturas, Universidade de Göttingen, 1986 e 1993.

***International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974

****SCHAKAL, Programa de Fortran para a representação gráfica de estruturas cristalinas, Universidade de Freiburg, 1986

3 - SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio, utilizando-se linha de vácuo/Argônio e a técnica de trabalho com frascos tipo Schlenk [144]. Os solventes foram desidratados segundo os métodos padrões [145] e foram utilizados logo após serem destilados ou após prévia desaeração com Argônio.

3.1 - dppfFe(NO)_2

Uma solução de dppf (554 mg, 1 mmol) em 10 ml de CH_2Cl_2 foi adicionada a uma suspensão de $[\text{Fe(NO)}_2\text{Cl}]_2$ (151 mg, 0,5 mmol) e Zn metálico ativado (327 mg, 5 mmol) em 10 ml de CH_2Cl_2 . A mistura foi agitada por 3 horas, à temperatura ambiente. O excesso de Zn metálico foi filtrado e a solução foi concentrada a vácuo até aproximadamente 1 ml. Após a adição de *n*-hexano e resfriamento, obteve-se um precipitado marron, com rendimento de 470 mg (70%). O produto foi recristalizado a partir dicloroetano/tolueno.

Análise Elementar do produto $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Fe}_2$:

Experimental, C= 59,47%, H= 4,12%, N= 4,18%.

Calculado: C= 60,89%, H= 4,18% e N= 4,18%.

IV(CH_2Cl_2): $\nu_{\text{NO}} = 1710$ e 1660 cm^{-1}

IV(Nujol): $\nu_{\text{NO}} = 1710$ e 1664 cm^{-1}

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 4,24$ (m, 8H); 7,20-7,60 (m, 20H)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 57,87$

Ativação do Zinco

O Zn metálico foi ativado por reação com uma solução de HCl 0,1M durante 10 min. Após este tempo o metal foi filtrado sob Argônio, lavado com água destilada até pH neutro, lavado com acetona e seco sob vácuo de 10^{-2} Torr por 2 horas. O Zn em pó ativado foi guardado em atmosfera de Argônio.

$[\text{Fe(NO)}_2\text{Cl}]_2$ [61]

FeCl_3 anidro (12g, 74 mmol) foi adicionado ao ferro metálico em pó previamente ativado (20g, 357 mmol) em um litro de CH_2Cl_2 . Uma corrente de gás NO foi borbulhada no meio reacional durante 5h, à temperatura ambiente. Após este tempo a solução foi decantada e

o solvente foi evaporado. O complexo $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ foi obtido por sublimação (10^{-2} torr, $90\text{ }^\circ\text{C}$). Rendimento de 4,5 g (40%) em relação ao FeCl_3 . Os valores das bandas de IV obtidos concordam com os apresentados na literatura.

IV(CH_2Cl_2): $\nu_{\text{NO}} = 1783$ e 1723 cm^{-1}

Ativação do Ferro metálico:

O Fe metálico foi ativado por reação com uma solução de HCl 0,1M durante 30 min. Após este tempo o metal foi filtrado sob Argônio, lavado com água destilada até pH neutro, lavado com acetona e seco sob vácuo de 10^{-2} Torr por 2 horas. O Fe em pó ativado foi guardado em atmosfera de Argônio.

NO [146]

O gás NO foi gerado pela adição gota a gota de uma solução aquosa 1:1 de H_2SO_4 em NaNO_2 sólido. O gás obtido foi purificado fazendo-o passar por uma solução de KOH 4M e por uma coluna de peneira molecular ativada. Todo o sistema foi purgado com Argônio durante 1 hora antes de iniciar o gotejamento.

Tentativa de obtenção do cátion $[\text{dppfFe}(\text{NO})_2]^+$

Foi preparada uma solução de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (33 mg, 0,11 mmol) em 15 ml de acetonitrila a qual foi esfriada à temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$, em banho de gelo seco/acetona. A seguir preparou-se uma solução de AgSbF_6 (101,2 mg, 0,30 mmol) em 4 ml de acetonitrila, sendo que 3ml desta última solução (0,22 mmol) foram adicionados à solução do dímero. A mistura foi deixada reagir por um período de 2 h, sob agitação magnética e à temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$, obtendo-se uma solução de cor esverdeada. Após este tempo, esta solução foi filtrada em um funil de vidro sinterizado contendo um leito de celulose, sobre uma solução de dppf (123 mg, 0,22 mmol) em 15 ml de acetonitrila, esfriada a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. A nova solução foi deixada reagir por 30 min e a seguir evaporada a seco, tendo-se o cuidado de manter a temperatura da solução entre -10 e $0\text{ }^\circ\text{C}$. Foi obtido um sólido verde escuro, que foi redissolvido em 1 ml de CH_2Cl_2 , a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, e reprecipitado adicionando-se 10 ml de n-hexano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Decantou-se os solventes e secou-se o sólido verde escuro sob vácuo, que foi guardado no freezer. O espectro de IV na região das bandas de estiramento de nitrosilas mostrou o aparecimento de 4 bandas: $1803\text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $1732\text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $1710\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ e $1659\text{ cm}^{-1}(\text{m})$. As duas primeiras foram atribuídas ao composto catiônico formado, $[\text{dppfFe}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$, por analogia com aquelas observadas para o composto $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_2][\text{PF}_6]$ [165], 1805 e 1735 cm^{-1} , e as duas últimas atribuídas à presença do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1).

3.2 - dppeFe(NO)₂ [65]

Uma solução de dppe (398 mg, 1 mmol) em 15 ml de CH₂Cl₂ foi adicionada à uma suspensão de [Fe(NO)₂Cl]₂ (151 mg, 0,5 mmol) e Zn metálico ativado (327 mg, 5 mmol) em 15 ml de CH₂Cl₂. A mistura foi agitada por 2 horas, à temperatura ambiente. O excesso de Zn metálico foi filtrado e a solução foi concentrada até aproximadamente 1 ml. Após a adição de n-hexano e resfriamento, obteve-se um precipitado marron, com rendimento de 329 mg (64%). Os valores das bandas de IV obtidos concordam com os apresentados na literatura.

IV(CH₂Cl₂): νNO= 1715 e 1665 cm⁻¹.

3.3 -[dppfCo(NO)₂][SbF₆]

Uma solução de AgSbF₆ (343 mg, 1 mmol) em 10 ml de acetonitrila foi adicionada a uma solução de [Co(NO)₂Cl]₂ (95 mg, 0,5 mmol) em 10 ml de acetonitrila. A mistura foi agitada à temperatura ambiente. Após 2 horas, o precipitado de AgCl foi removido por filtração, e o filtrado foi adicionado a uma solução de dppf (554 mg, 1 mmol) em 10 ml de acetonitrila. A solução resultante foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. A seguir a solução foi concentrada a 1 ml e 20 ml de n-hexano foram adicionados. Por resfriamento obteve-se um precipitado marron que foi seco sob vácuo (10⁻² Torr) e recristalizado a partir de diclorometano/n-hexano. Obteve-se um rendimento de 645 mg (71%).

Análise Elementar do produto C₃₄H₂₈N₂O₂P₂F₆FeCoSb:

Experimental: C= 44,80%, H= 2,44%, N= 2,96%.

Calculado: C= 44,93%, H=3,08%, N= 3,08%.

IV(CH₂Cl₂): νNO= 1850 e 1798cm⁻¹

IV(Nujol): νNO= 1850 e 1799 cm⁻¹

RMN ¹H(CDCl₃): δ= 4,43 (s, 4H), 4,63 (s, 4H), 7,30-7,55 (m, 20H)

RMN ³¹P{¹H}(CDCl₃): δ=47,36

Λ_M(Acetona, 25 °C): 149 S.cm².mol⁻¹

[Co(NO)₂Cl]₂ [147]

Cobre metálico em pó (2,4 g, 38 mmol) foi adicionado ao CoCl₂ anidro (4,0 g, 30mmol) em 100 ml de metanol. O borbulhamento de NO durante 7h, à temperatura ambiente,

conduziu à formação do dímero. O solvente foi evaporado e o resíduo sublimado (10^{-2} torr, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Obteve-se um rendimento de 2,8g (62%) em relação ao CoCl_2 . Os valores das bandas de IV obtidos concordam com os apresentados na literatura.

IV(Nujol): $\nu_{\text{NO}} = 1855$ e 1790 cm^{-1}

CoCl_2 anidro: [148]

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20g, 82 mmol) triturado foi colocado em um balão e SOCl_2 (50ml, 0,64mmol) foi adicionado à temperatura ambiente, ocorrendo despreendimento de SO_2 e HCl . Quando o borbulhamento terminou, a mistura foi refluxada por duas horas. Após este tempo o excesso de SOCl_2 foi removido por destilação a vácuo. O frasco com o produto foi guardado em dessecador com KOH por 12 horas e após em dessecador contendo silicagel.

3.4 - $[\text{dppeCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ [147]

Uma solução de AgSbF_6 (343 mg, 1 mmol) em 10 ml de acetonitrila foi adicionada a uma solução de $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (95 mg, 0,5 mmol) em 10 ml de acetonitrila. A mistura foi agitada à temperatura ambiente. Após 2 horas, o precipitado de AgCl foi removido por filtração, e o filtrado foi adicionado a uma solução de dppe (398 mg, 1 mmol) em 10 ml de acetonitrila. A solução resultante foi agitada por 3 horas à temperatura ambiente. A seguir a solução foi concentrada a 1 ml e 10 ml de n-hexano foram adicionados. Por resfriamento obteve-se um precipitado marron que foi seco sob vácuo (10^{-2} Torr). Obteve-se um rendimento de 610 mg (67%). Os valores das bandas de IV obtidos concordam com os apresentados na literatura.

IV(CH_2Cl_2): $\nu_{\text{NO}} = 1859$ e 1807 cm^{-1} .

3.5 - $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$

Uma solução de dppf (195 mg, 0,35 mmol) em 15 ml de tolueno seco e desaerado foi adicionada gota a gota, durante 1 h, a uma solução de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (103 mg, 0,37 mmol) em 15 ml de tolueno. Após a adição, a mistura foi deixada agitando por mais uma hora à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o precipitado laranja obtido foi lavado por decantação com 3 porções de 2ml de éter etílico seco. Obteve-se um rendimento de 178 mg (67%).

Análise Elementar do produto $C_{42}H_{40}P_2FeNi$:

Experimental: C= 67,25%, H= 5,42%, N= 0%.

Calculado: C= 69,9%, H= 5,5%, N= 0%.

RMN $^{31}P\{^1H\}(C_6D_6)$: $\delta = 35,00$.

Ni(η^4 -cod) $_2$ [149]

Em um schlenk, sob Argônio, foi preparada uma solução de Ni(acac) $_2$ (10 mmol), 6 ml de tolueno e 6 ml de 1,5-ciclooctadieno (cod). A mistura foi esfriada a $-30\ ^\circ C$, quando, então, 1,3-butadieno foi condensado no schlenk. A seguir uma solução de 3 ml de trietilalumínio em 3 ml de tolueno foi adicionada através de um funil de adição à pressão constante. A adição foi feita durante 2 horas, cuidando-se para que a temperatura permanecesse entre $-10\ ^\circ C$ e $0\ ^\circ C$. Após a adição, deixou-se a solução sob agitação à temperatura ambiente por algumas horas. O produto formado foi lavado por decantação com éter (4x5 ml) e seco sob vácuo. Obteve-se um rendimento de 2,2g (81 %).

Ni(acac) $_2$ [150]

A uma solução de NiCl $_2 \cdot 6H_2O$ (6g, 25 mmol) em 25 ml de água foi adicionada uma solução de acetilacetona (5g, 50 mmol) em 10 ml de metanol, sob agitação. A esta mistura foi adicionada uma solução de acetato de sódio (50 mmol, 15ml de água). A mistura foi aquecida brevemente, esfriada à temperatura ambiente e colocada no refrigerador por algumas horas. O precipitado verde formado foi filtrado e lavado com água e seco a vácuo. Rendimento de 4,0g (62%).

3.5.1 - Reação do dppfNi(cod) com P(OEt) $_3$

A uma solução de dppfNi(cod) (22,25 mg, 0,031 mmol) em 3 ml de tolueno seco e desaerado por 10 min foi adicionado P(OEt) $_3$ (5,3 μ l, 0,031 mmol). Logo após tomou-se uma alíquota que foi filtrada e colocada em um tubo de ressonância para a obtenção do espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$. À primeira solução foi adicionado mais um equivalente de P(OEt) $_3$ (5,3 μ l, 0,031 mmol) que foi deixada reagir por 2,5 h, à temperatura ambiente, quando, então foi tomada outra alíquota, filtrada e obtido outro espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$.

3.6 - [dppfNi(MeCN)₄][BF₄]₂·3CH₂Cl₂

Uma solução de [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂ (246 mg, 0,51mmol) em 25 ml de CH₂Cl₂ foi adicionada a uma solução de dppf (225 mg, 0,41mmol) em 10 ml de CH₂Cl₂. Após a adição o solvente foi evaporado obtendo-se cristais verdes. Rendimento de 560 mg (91%).

Análise Elementar do produto C₄₅H₄₆N₄B₂Cl₆P₂F₈FeNi:

Experimental: C= 44,20%, H= 3,50%, N= 4,50%.

Calculado: C= 44,79%, H=3,81%, N= 4,64%.

IV(Nujol): ν_{CN}= 2326 e 2298 cm⁻¹.

ν_{BF}= 1054 cm⁻¹

3.7 - dppfNiCl₂ [39]

NiCl₂·6H₂O (132 mg, 0,55 mmol) foi dissolvido em 10 ml de n-butanol a quente. Esta solução foi adicionada a uma solução de dppf (305 mg, 0,55mmol) em 20 ml de n-butanol, também a quente. O produto foi obtido na forma de cristais verdes por resfriamento da solução obtida, coletado por filtração e lavado com n-butanol (2x 5ml), hexano (3x 5ml) e seco ao ar. Rendimento de 200 mg (53%).

3.8 - dppfFe(CO)₃ [40,151]

Uma solução de Fe(CO)₅ (58 μl, 0,45 mmol), dppf (344 mg, 0,62 mmol) e NaBH₄ (17 mg, 0,45 mmol) em 50 ml de n-butanol seco e desaerado foi refluxada por 2 horas, até o desaparecimento das bandas relativas ao reagente de partida. Por resfriamento da solução obteve-se um precipitado que foi coletado por filtração, lavado com várias porções de metanol e recristalizado a partir de CH₂Cl₂/MeOH. Obteve-se como produto um pó amarelo com rendimento de 160 mg (51%). Os resultados das análises realizadas concordam com os valores apresentados na literatura.

IV(CH₂Cl₂): ν_{CO}= 1981, 1909 e 1880 cm⁻¹

RMN ¹H(CDCl₃): δ= 4,17 (s, 4H), 4,13 (s, 4H) e 7,25- 7,60 (m, 20H).

RMN ³¹P{¹H}(CDCl₃): δ= 61,87 (s)

Tentativas de obtenção do cátion $[\text{dppfFe}(\text{CO})_3][\text{X}]$, onde $\text{X} = \text{PF}_6$ ou SbF_6

a) Uma solução de NH_4PF_6 (20,5 mg, 0,126 mmol) em 5 ml de CH_2Cl_2 foi adicionada a uma solução de $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (74 mg, 0,107 mmol) em 5 ml de CH_2Cl_2 . A solução amarela formada foi deixada em agitação à temperatura ambiente e a monitorada por IV. Após 5h o espectro de IV mostravam somente as bandas relativas ao composto de partida.

b) Uma solução de AgSbF_6 (72,2 mg, 0,210 mmol) em 5 ml de CH_2Cl_2 foi adicionada a uma solução de $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (158 mg, 0,214 mmol) em 5 ml de CH_2Cl_2 . A solução tornou-se esverdeada formando-se um precipitado vermelho de prata metálica. O espectro de IV da solução mostrava, além das bandas de estiramento das carbonilas relativas ao composto de partida $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$, 1987, 1916 e 1885 cm^{-1} , bandas em 2001 e 1945 cm^{-1} , atribuídas ao complexo catiônico formado, por analogia com as bandas observadas para o complexo catiônico $[(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ [170]. A tentativa de isolar o produto catiônico levou à decomposição do produto reacional.

4 - TESTES CATALÍTICOS

4.1 - Na ausência de cocatalisador

O teste foi realizado dentro de uma autoclave de aço inoxidável, apresentada na **Figura II.1**, com capacidade interna de 80 ml. A introdução do gas Argônio foi feita através da válvula agulha e as soluções adicionadas através da válvula de esfera com auxílio de seringas. O reator foi previamente purgado com Argônio, colocado em banho de acetona/gelo seco quando, então, foram adicionados uma solução de 0,04 mmol de complexo em 30 ml de CH_2Cl_2 e 15 ml de butadieno condensado. O reator foi fechado e aquecido eletricamente a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação, por 6h. Após este tempo o produto foi analisado por cromatografia gasosa para verificar a presença de oligômeros.

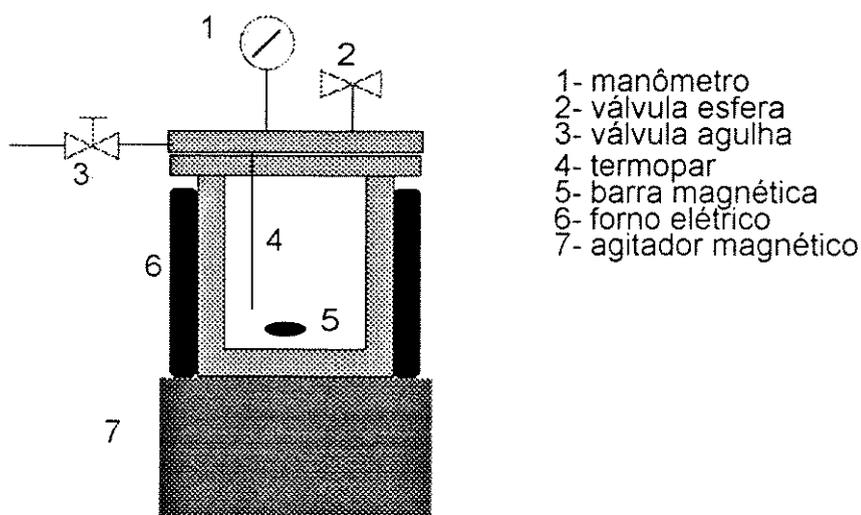


Figura II.1: Reator de aço onde foram realizados os testes catalíticos na ausência do cocatalisador.

4.2 - Na presença de cocatalisador

Um teste catalítico típico consistiu em colocar num reator de vidro, **Figura II.2**, previamente purgado com Argônio, cerca de 0,04 mmol do complexo, seguido da adição de 25 ml de tolueno, 15 ml de 1,3-butadieno condensado a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (9,75g, 180mmol), mantendo uma relação butadieno:metal de transição de 4500:1, e da quantidade necessária de AlEt_2Cl 1,8M de modo a obter uma razão metal de transição:composto alquilaluminio (M/Al) de 1:20.

A mistura foi deixada reagir durante 5 horas, a 50 °C, sob agitação magnética. Após este tempo, uma alíquota de 3 ml do produto foi separada para análise por cromatografia gasosa e o restante adicionado gota a gota a 250 ml de etanol comercial resfriado em banho de gelo, contendo 2,4-di-*tert*-butilfenol (estabilizante do polibutadieno para prevenir a reticulação) para precipitar o material polimérico formado.

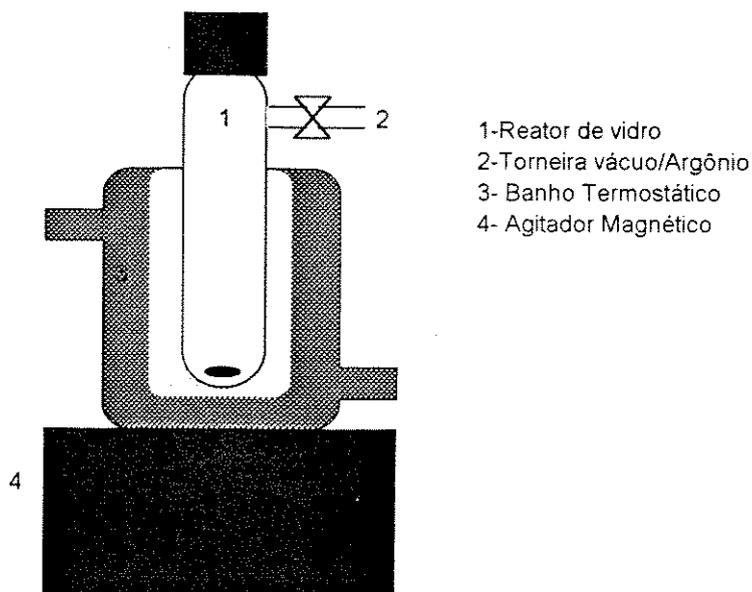


Figura II.2: Reator de vidro onde foram realizados os testes catalíticos na presença do cocatalisador.

4.3 - Análise do polímero:

O polibutadieno resultante de cada reação foi seco durante 3 dias sob vácuo de 10^{-2} Torr e analisado por IV obtendo-se um filme do polímero sobre cristais de KBr, e por RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a partir de soluções de 1,5% p/v e 30% p/v de CDCl_3 respectivamente, e por GPC.

4.4 - Teste em branco:

Para os dois casos apresentados em 4.1 e 4.2 foram realizados experimentos na ausência do complexo em estudo, mas mantendo as mesmas proporções dos outros reagentes e nas mesmas condições reacionais.

CAPÍTULO III : RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Neste trabalho foram sintetizados pela primeira vez complexos metalnitrosilas derivados do dppf: o dppfFe(NO)_2 (1) e o $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), bem como um derivado de Ni(0), o $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), e um complexo catiônico de Ni(II), o $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4).

Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e análise elementar, quando a estabilidade do composto permitiu. A estrutura cristalina do composto (1) foi determinada por difratometria de Raios-X de monocristal.

Nas **Figuras III.1, III.2 e III.3** são apresentados, respectivamente, os espectros de IV, RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do ligante dppf com o objetivo de facilitar a discussão dos resultados.

A atribuição das principais bandas no espectro de IV do ligante dppf foi feita com base nas atribuições da molécula de ferroceno e do ligante PPh_3 , conforme descrito por Nakamoto [152] e Colthup [153]. Esta atribuição é apresentada na **Tabela III.1**.

Na **Tabela III.1** são, também, apresentadas as bandas presentes nos espectros de IV dos complexos (1), (2), (3) e (4). De maneira geral, o ligante apresenta bandas menos intensas que aquelas referentes ao ligante NO.

Na **Tabela III.2** encontram-se listados os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o dppf e para os compostos (1), (2) e (3). Devido a natureza paramagnética do complexo (4), esperada para complexos tetraédricos e octaédricos de Ni(II), não foi possível obter os espectros de RMN para este composto.

No **Anexo 2**, estão tabelados dados de ressonância magnética nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ relatados na literatura para vários complexos quelatos do dppf.

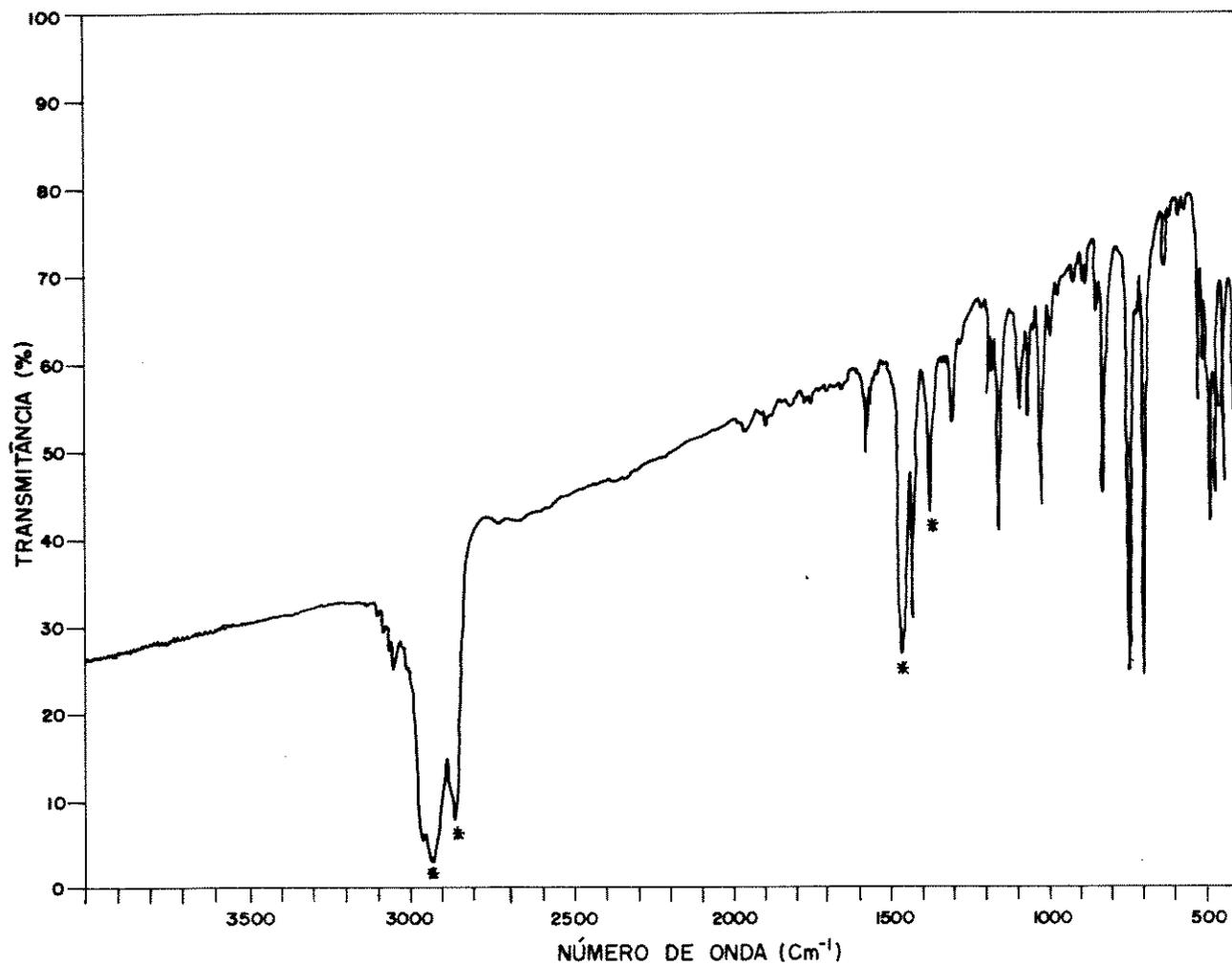


Figura III.1: Espectro na região do infravermelho do ligante dppf, em suspensão de nujol (*)

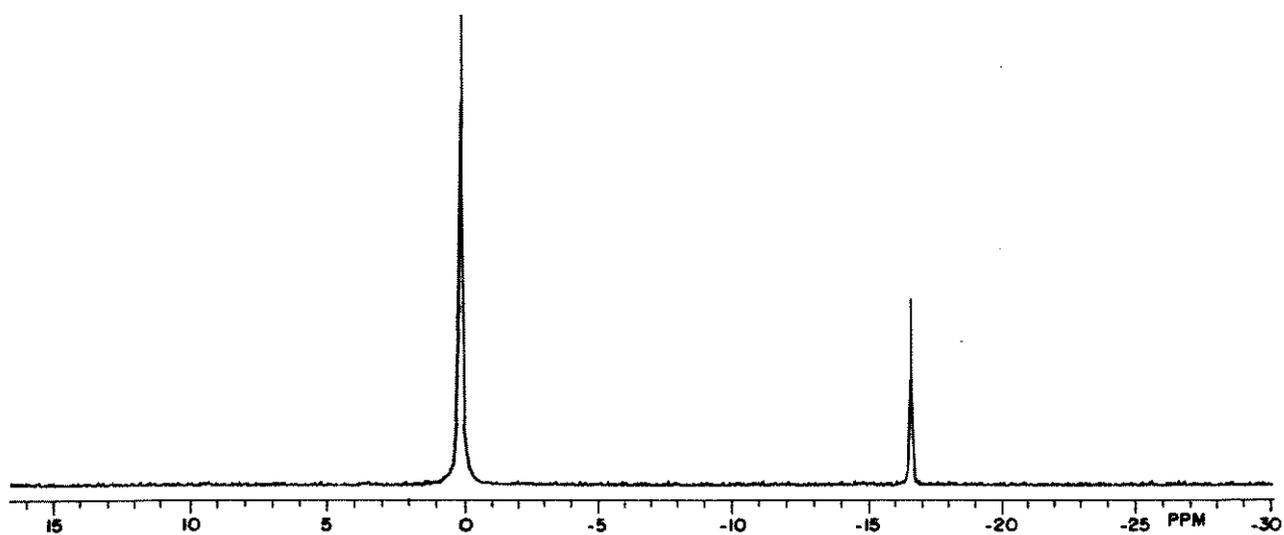


Figura III.2: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do ligante ddpf, obtido em solução de CDCl_3 , à temperatura ambiente, utilizando H_3PO_4 85% como referência.

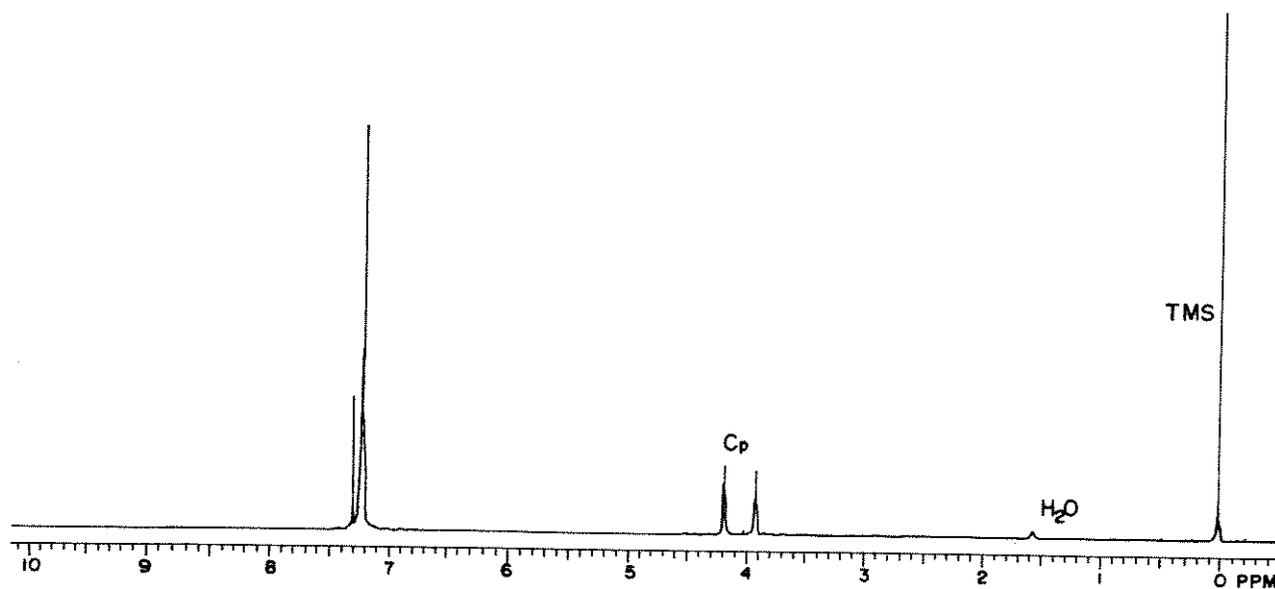


Figura III.3: Espectro de RMN ^1H do ligante dppf, obtido em solução de CDCl_3 , à temperatura ambiente.

Tabela III.1: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) nos espectros de IV, em suspensão de nujol, obtidos para o dppf e os derivados estudados neste trabalho.^{a)} [152,153]

dppf	dppfFe(NO) ₂	[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆]	dppfNi(η^4 -cod)	[dppfNi(MeCN) ₄][BF ₄] ₂	atribuição
3050ff	3056ff	3056ff		3050ff	vCH
				2326m	vCN
				2298m	$\delta\text{CH}_3 + \text{vCC}$
	1710.F	1850FF			vNO
	1664FF	1799FF			vNO
				1648m	($\nu_3 + \nu_4$)BF
1587m	1582ff	1590ff	1585ff	1584ff	aromático
1433F	1433m	1439F	1433F	1438F	vCC
1304m	1303f	1311f	1311f	1306f	
			1202m		
1195f	1192f	1195ff	1195F	1200ff	
1164F	1159m	1170m	1170F	1163F	vPC
			1120m		$\nu\text{P}=\text{O}^{\text{b)}$
1099m	1098m	1099m	1100f		vCC do Cp
1067m	1069ff	1070ff	1070ff		
				1054FF,L	vBF
1023F	1026f	1035f	1030m		δCH do Cp
			880m		
823F	820f	830m	830m	829m	πCH do Cp
			820m		
			760F		
746FF	743F	753F	740F	744F	δCH da Ph
			730F		
702FF	694F	702F	700FF	700F	δCH da Ph
		656FF			
637f	633f		640m	636f	
	590m		574F	573ff	
526m	536m	548m	539m		
509F	515F	521m	513F		
495F	487F	489m		489F	"tilt" do Fc
477F	464F	470m			vMCp
447F	442f	438ff			

a) FF = muito forte, F = forte, m = media, f = fraca, ff = muito fraca, L = larga, v = vibração de estiramento, δ = vibração de deformação, π = vibração fora do plano

b) produto de decomposição

Tabela III.2: Deslocamentos Químicos obtidos nos espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o dppf e os derivados obtidos neste trabalho^{a)}.

Composto	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^{b)}	RMN de ^1H ^{c)}	
		Ciclopentadienilas	Fenilas
dppf	-16,42 (s)	3,93 (m, 4H) 4,19 (t, $J_{\text{HP}}=1,71$ Hz, 4H)	7,20-7,30 (m, 20H)
dppfFe(NO) ₂ (1)	57,87 (s)	4,24 (m, 8H)	7,20-7,60 (m, 20H)
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆](2)	47,36 (s)	4,43 (s, 4H) 4,63 (s, 4H)	7,30-7,55 (m, 20H)
dppfNi(η^4 -cod)(3)	35,00 (s)	-	-

a) s=singlete, t=tripleto, m= multiplete

b) Espectro obtido a 80,984 MHz, utilizando CDCl_3 como solvente e H_3PO_4 85% como referência.

c) Espectro obtido a 200,57 MHz, utilizando CDCl_3 como solvente e TMS como referência.

1.1 - dppfFe(NO)₂ (1)

Os derivados fosfinados de ferrodinitrosila são geralmente preparados segundo o método relatado por Malatesta e Araneo [87], isto é, pela reação de Fe(CO)₂(NO)₂ com PR₃ ou P(OR)₃. Esta reação é realizada em solvente sob refluxo por 7-8 horas, ocorrendo desprendimento de CO e a coordenação da fosfina ou fosfito. Os rendimentos obtidos variam de 35 a 70%, dependendo do ligante fosfinado utilizado.

Neste trabalho utilizou-se o método baseado na reação do dímero [Fe(NO)₂Cl]₂ com a fosfina, na presença de um metal redutor [65]. O metal tem a função de provocar a cisão do dímero e remover o ligante cloreto da esfera de coordenação do ferro. Este método apresenta várias vantagens em relação ao anterior: i) o composto de partida é sólido à temperatura ambiente e relativamente estável, facilitando seu manuseio; ii) as condições de reação são brandas; iii) o tempo de reação é de 1 a 3 horas; iv) não há evolução de CO e v) os rendimentos obtidos são superiores a 60%.

O complexo (1) foi preparado a partir da adição de excesso de Zn metálico a uma solução do dímero [Fe(NO)₂Cl]₂ em diclorometano, seguida da adição de uma solução de dppf. A reação foi monitorada por IV e completou-se após 3 horas, à temperatura ambiente. O composto foi isolado por precipitação de cristais marron-avermelhados a partir de uma mistura de CH₂Cl₂/n-Hexano.

O espectro na região do infravermelho do composto (1), **Figura III.4**, mostrou o aparecimento de duas bandas, 1710 e 1664 cm⁻¹, atribuídas aos modos vibracionais de estiramento, A₁ e B₂, característicos de compostos ferrodinitrosilas contendo grupos nitrosilas terminais e outros ligantes fosfinados [81]. O espectro mostrou as bandas relativas ao ligante ferrocenila [7], que foram atribuídas por semelhança àquelas presentes no ligante livre. Na **Tabela III.1** é apresentada a atribuição das principais bandas obtidas no espectro de IV, em nujol, do composto dppfFe(NO)₂(1).

O espectro de RMN de ³¹P{¹H}, **Figura III.5**, apresentou um singlete em δ= 57,87, em campo baixo comparado ao singlete do ligante livre, **Figura III.2**, em δ= -16,42. A presença de somente um sinal de fósforo caracteriza a equivalência química dos átomos de P enquanto que o deslocamento do sinal para campo baixo em relação ao ligante não coordenado demonstra sua coordenação a um metal. Desta forma ficou evidenciado que no composto (1) o dppf estava ligado na forma bidentada, provavelmente formando um quelato [41,154].

O espectro de RMN de ¹H, **Figura III.6**, mostrou uma absorção em δ=4,24 (m, 8H), atribuída aos prótons dos anéis ciclopentadieno, deslocados para campo mais

baixo em relação aos do ligante livre $\delta= 3,93$ (m, 4H) e 4,19 (t, $J=1,71$ Hz, 4H) [7], **Figura III.3**, indicando, novamente, a complexação do dppf. Foram, também, observados os sinais correspondentes aos prótons dos grupamentos fenílicos na região entre em $\delta= 7,20$ e 7,50 (m, 20H).

Resumindo, os resultados espectroscópicos indicaram a presença de dois ligantes nitrosilas terminais e do ligante ddpf coordenado ao metal na forma bidentada. Além destes indicativos, os valores do conteúdo de C, H e N obtidos na análise elementar concordaram com a formulação de um composto do tipo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$.

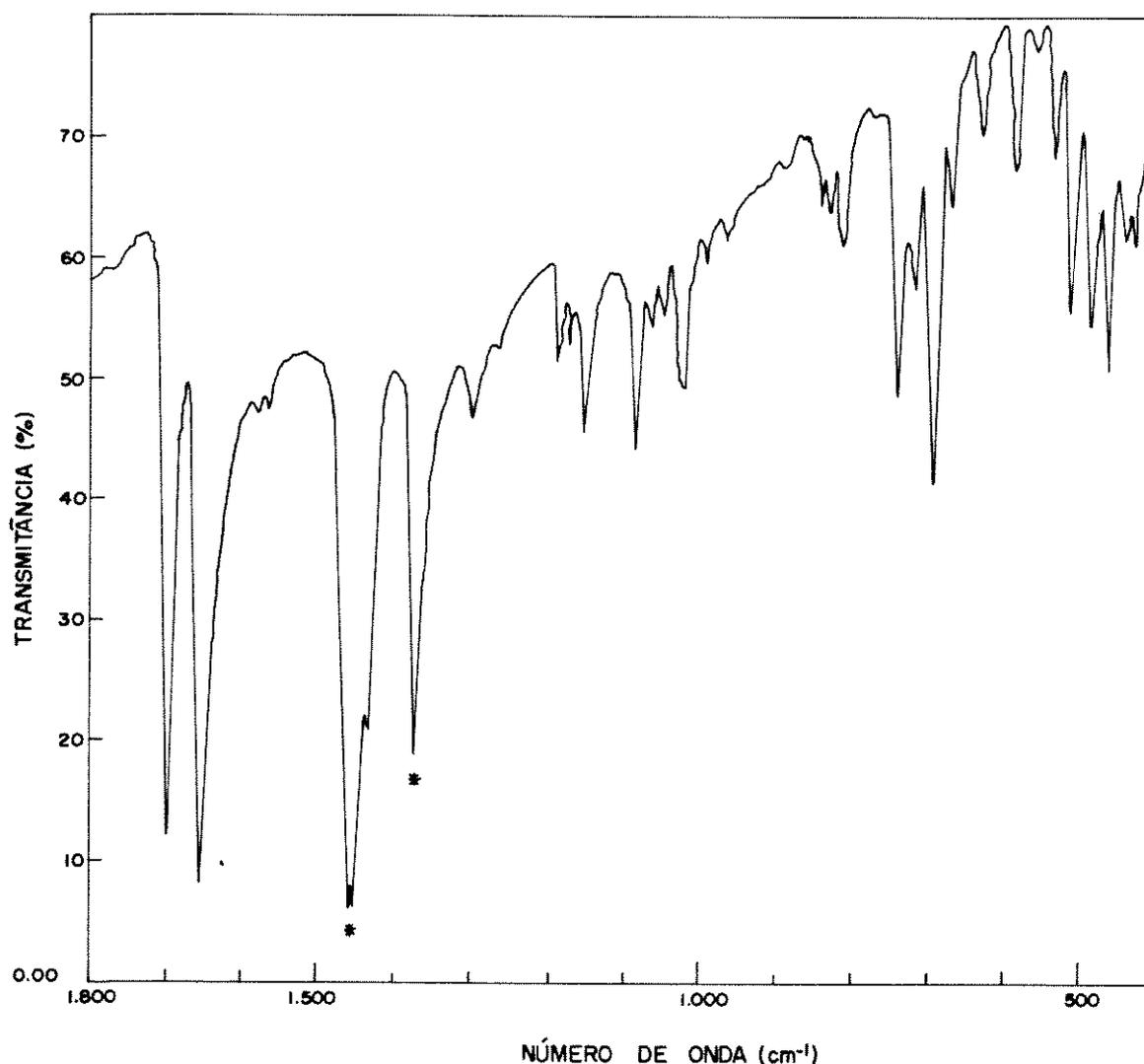


Figura III.4: Espectro na região do infravermelho do complexo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$ obtido em suspensão de nujol(*) com janelas de KBr.

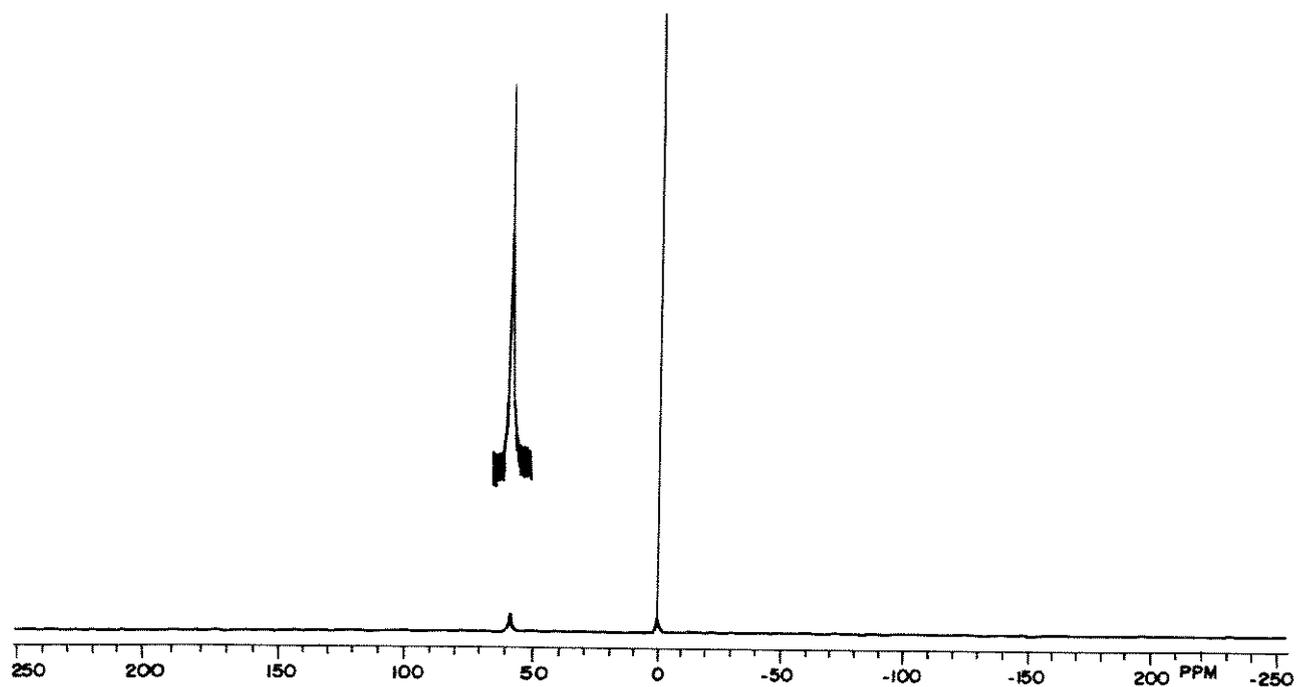


Figura III.5: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$, obtido em solução de CDCl_3 , à temperatura ambiente, utilizando H_3PO_4 85% como referência.

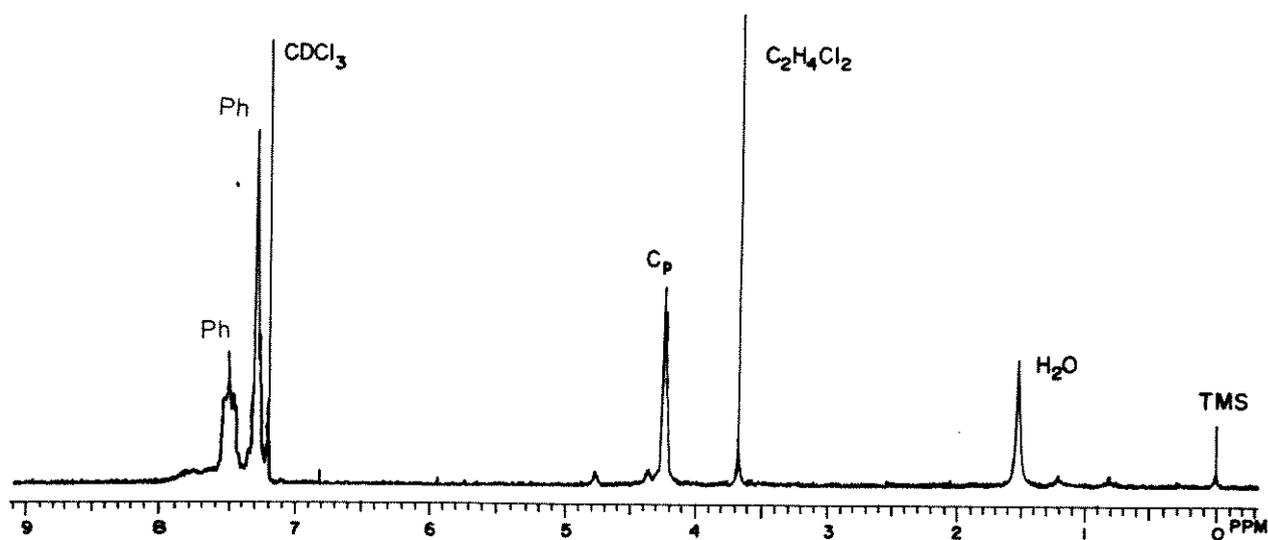


Figura III.6: Espectro de RMN ^1H do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2(1)$, obtido em solução de CDCl_3 , à temperatura ambiente, utilizando TMS como referência.

1.1.1 - Estrutura cristalina do composto dppfFe(NO)_2 (1)

A estrutura cristalina do composto (1) foi determinada a partir de um monocristal obtido pela lenta difusão de uma camada de tolueno em uma solução do complexo (1) em 1,2-dicloroetano, à temperatura de 10°C . A estrutura molecular do composto está apresentada na **Figura III.7**.

As coordenadas atômicas, as coordenadas dos átomos de hidrogênio, os parâmetros térmicos e a tabela completa dos ângulos e comprimentos de ligação do composto (1) são apresentados nas **Tabelas 1, 2, 3 e 4 do Anexo 3**.

Para a discussão da estrutura foram selecionados alguns ângulos e comprimentos de ligação que são mostrados na **Tabela III.3**.

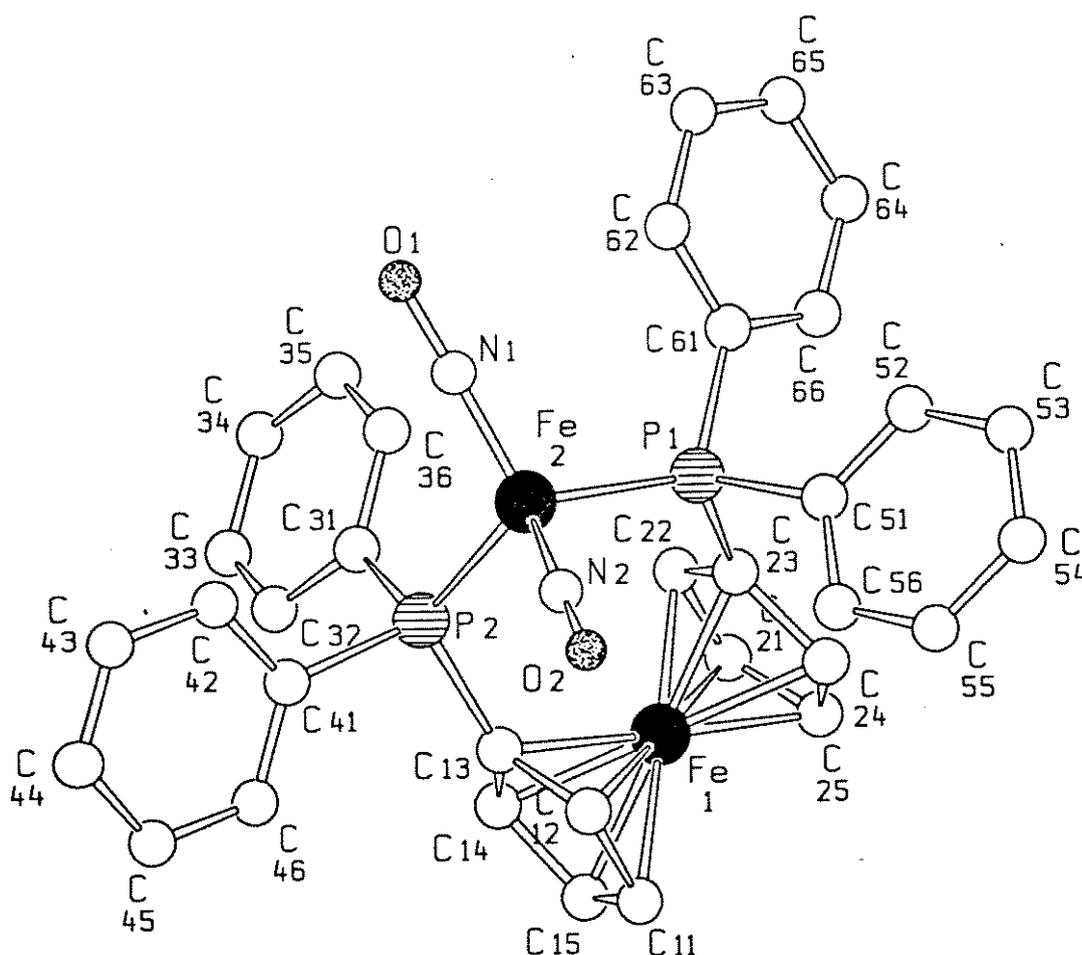


Figura III.7: Estrutura molecular do complexo dppfFe(NO)_2 (1).

Tabela III.3: Ângulos ($^{\circ}$) e comprimentos de ligação (Å) selecionados do complexo $\text{dppfFe(NO)}_2(1)$. Desvios padrão entre parênteses.

Fe(2)-N(1)	1,658(4)	O(1)-N(1)-Fe(2)	176,2(4)
Fe(2)-N(2)	1,652(4)	O(2)-N(2)-Fe(2)	176,9(4)
N(1)-O(1)	1,183(4)	N(1)-Fe(2)-N(2)	124,9(2)
N(2)-O(2)	1,180(4)	P(1)-Fe(2)-P(2)	101,57(4)
Fe(2)-P(1)	2,2659(12)	Fe(2)-P(1)-C(23)	120,85(12)
Fe(2)-P(2)	2,2564(12)	Fe(2)-P(2)-C(13)	115,90(13)
P(1)-C(23)	1,821(4)	Fe(1)-C(13)-P(2)	120,9(2)
P(2)-C(13)	1,799(4)	Fe(1)-C(23)-P(1)	125,2(2)
Fe(1)-C(13)	2,033(4)	C(13)-Fe(1)-C(23)	111,1(2)
Fe(1)-C(12)	2,039(4)	C(15)-C(11)-C(12)	107,8(4)
Fe(1)-C(14)	2,037(4)	C(11)-C(12)-C(13)	108,7(4)
Fe(1)-C(11)	2,048(4)	C(12)-C(13)-C(14)	106,5(4)
Fe(1)-C(15)	2,056(4)	C(15)-C(14)-C(13)	108,4(4)
Fe(1)-C(23)	2,034(4)	C(11)-C(15)-C(14)	108,5(4)
Fe(1)-C(22)	2,019(4)	C(25)-C(21)-C(22)	108,3(4)
Fe(1)-C(24)	2,060(4)	C(21)-C(22)-C(23)	108,1(4)
Fe(1)-C(21)	2,039(4)	C(22)-C(23)-C(24)	106,7(4)
Fe(1)-C(25)	2,052(4)	C(25)-C(24)-C(23)	108,2(4)
C(11)-C(15)	1,413(7)	C(21)-C(25)-C(24)	108,6(4)
C(11)-C(12)	1,418(6)		
C(12)-C(13)	1,434(5)	O(1)-Fe(2)-O(2)	119,0 $^{\circ}$
C(13)-C(14)	1,433(6)	P...P	3,50 Å
C(14)-C(15)	1,415(6)		
C(21)-C(25)	1,410(7)		
C(21)-C(22)	1,408(6)		
C(22)-C(23)	1,435(6)		
C(23)-C(24)	1,433(6)		
C(24)-C(25)	1,404(6)		

A simetria local em torno do átomo de Fe(2) corresponde a um tetraedro distorcido estando ligado aos dois ligantes nitrosilas terminais, aproximadamente lineares (\angle Fe(2)-N-O = 176,2(4) $^\circ$ e 176,9(4) $^\circ$) e aos dois átomos de fósforos do ligante dppf. Os comprimentos de ligação Fe(2)-N, N-O e Fe(2)-P, bem como os ângulos N-Fe-N e Fe-N-O apresentam boa concordância com os valores encontrados para outros complexos ferrodinitrosilas contendo ligantes fosfinados, tais como (PPh₃)₂Fe(NO)₂ e dppeFe(NO)₂, conforme pode ser observado na **Tabela III.4**.

O ângulo N(1)-Fe(2)-N(2), igual a 124,9 $^\circ$, é maior que o ângulo O(1)-Fe(2)-O(2), 119 $^\circ$, indicando que fragmento "Fe(NO)₂" adota uma conformação "attracto", **Figura I.12**, como usualmente observado para complexos dinitrosilas de metais da primeira série de transição [78]. De acordo com Enemark e Feltham [71], a esta conformação está associada uma maior contribuição dos orbitais do metal ao orbital molecular 1b₁, **Figuras I.13 e I.14**, indicando o caráter de NO⁺ do ligante nitrosila.

Em comparação a outros complexos ferrodinitrosilas, L₂Fe(NO)₂ onde L= dppe e PPh₃, a maior diferença ocorre no ângulo de coordenação P-Fe-P. No complexo (1) este ângulo é de 101,57(4) $^\circ$ e situa-se entre os valores encontrados para o dppe, 85,92(5) $^\circ$, e para o PPh₃, 111,9(1) $^\circ$. A distância P...P calculada para os três complexos (L₂Fe(NO)₂ onde L=dppf, dppe e PPh₃) é, respectivamente, 3,50 Å, 3,05 Å e 3,80 Å. Uma vez que os valores dos outros parâmetros, distância Fe-N, Fe-P e o ângulo N-Fe-N, são muito próximos, as diferenças observadas foram atribuídas às diferenças no tamanho e impedimento estérico da fosfina ligada ao metal.

Em complexos de derivados do dppf com Pt [11], Pd [9,10] e Rh [19], também foi observado um aumento do ângulo P-M-P em relação ao ângulo de complexos análogos derivados de outras difosfinas, evidenciando a influência do tamanho da fosfina ligada ao metal central.

Os valores do ângulo P-M-P e da distância P...P são semelhantes aos valores obtidos para outros complexos pseudotetraédricos derivados do dppf. O complexo dppfNiBr₂ apresenta um ângulo P-Ni-P=102,5 $^\circ$ e uma distância P...P= 3,57Å [10], enquanto que o complexo dppfNiCl₂ possui um ângulo P-Ni-P=105,0 $^\circ$ [23], conforme apresentado na **Tabela III.5**.

Na estrutura cristalina do composto (1), o ligante dppf complexa o segundo metal de forma quelante e os anéis Cp apresentam-se numa conformação estrelada.

Nos anéis Cp, as diferenças nos comprimentos de ligação C-C e nos ângulos C-C-C são similares às encontradas para a maioria dos complexos contendo dppf [23,34,38]. Assim, os comprimentos das ligações envolvendo os carbonos substituídos, C(13) e C(23), (média=1,4335 Å) são maiores do que aqueles envolvendo os carbonos adjacentes

(média=1,4113 Å), enquanto que os ângulos C-C-C envolvendo o carbono ligado ao átomo de fósforo (média=106,6°) são menores que os ângulos dos outros carbonos (média=108,32°).

Tabela III.4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos(°) selecionados para complexos ferrodinitrosilas tetracoordenados.

Composto	M-N	N-O	M-P	M-N-O	N-M-N	L-M-L	O-M-O	ref.
[Fe(NO) ₂ I] ₂	1,67			161	116	107,4	98	[71]
Fe(NO) ₂ (CO) ₂	1,77	1,12		180	109			[72]
(PPh ₃)Fe(NO) ₂ (CO)	1,709	1,15		176,9	114,4			[72]
(f6fos)Fe(NO) ₂	1,661	1,184		177,8	125,4			[71,72]
	1,645	1,177		176,9				
(MeCN)Fe(NO) ₂ Cl	1,69			165				[156]
(PPh ₃)Fe(NO) ₂ Cl	1,68			166				[156]
(PPh ₃)Fe(NO) ₂ Cl	1,679	1,136	2,339	166,4	115,6	111		[155]
	1,681	1,163		165,5				
dppe[Fe(NO) ₂ Cl] ₂	1,654	1,161	2,356	169,5	117,1	101,75	107,9	[155]
	1,707	1,156		165,7				
(PPh ₃) ₂ Fe(NO) ₂	1,65			178				[156]
(PPh ₃) ₂ Fe(NO) ₂	1,65	1,19	2,267	178,2	123,8	111,9	122	[71,72, 155,157]
dppeFe(NO) ₂	1,658	1,185	2,253	178	125,4	85,92	124	[155]
	1,651	1,2	2,253	176				
dppfFe(NO) ₂	1,658	1,183	2,266	176,2	124,9	101,57	119	este trab.
	1,652	1,180	2,256	176,9				

Os anéis Cp são planares dentro do limite de erro experimental mas desviam-se levemente do paralelismo. Como a variação das distâncias Fe(1)-C(Cp) é muito pequena, no Cp₁ de 2,033Å a 2,056Å e no Cp₂ de 2,019Å a 2,060Å, e da mesma ordem daquela encontrada para o dppf [23] (2,026Å a 2,055Å) onde os dois anéis são considerados paralelos, assumiu-se que os planos dos anéis Cp no composto (1) são perpendiculares aos eixos Fe(1)-centróide dos Cp. Portanto, o desvio da coplanaridade dos anéis Cp deve-se, principalmente, ao ângulo "centróide do Cp₁-Fe(1)-centróide do Cp₂" ser diferente de 180°, propondo-se uma estrutura como a mostrada na **Figura I.17(a)**.

Os valores dos comprimentos de ligação Fe(1)-C(Cp) (2,033Å a 2,056 Å e 2,019Å a 2,060Å) e C-P (1,799Å e 1,821Å) estão de acordo com os valores obtidos nos outros

complexos, enquanto que os ângulos Fe(1)-C-P apresentam uma diferença acentuada entre si que pode ser explicada pela diferença de deslocamento dos átomos de P em relação ao plano do anel Cp, na direção ao átomo de Fe(1). Deslocamentos semelhantes foram observados para complexos de Pd, Ni e Mo [10] e Rh [19].

Tabela III.5: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos($^{\circ}$) selecionados para complexos metálicos derivados do dppf coordenado na forma quelante.

Composto	Fe-Cp ^a	Cp-P	P-M	P...P	"tilt"	P-M-P	M-P-Cp	"twisting" ^b	ref
dppfRh(η^6 -C ₆ H ₅)B(C ₆ H ₅) ₃	1,64	1,85	2,26			96	125,6		[31]
	1,64	1,82	2,235				115		
dppfPdB ₃ H ₇	[2,043]	1,822	2,366	3,73		104,2	119,8	45	[21]
	[2,042]	1,812	2,364				114,4		
[(dppf) ₂ Pt ₂ (μ -H)(μ -CO)]BF ₄	1,639[2,035]	1,806	2,3		2,1	103,68			[32]
	1,635[2,035]	1,813	2,358		4,4				
dppfPdCl ₂			2,283	3,487		99,07			[9]
			2,301						
dppfRuH(dppf)(η -C ₅ H ₅)	[2,03]	1,8	2,263	3,43	4,9	99,1	124,4		[34]
	[2,03]	1,81	2,246	3,35	6,3		118,9		
dppfMn(CO)(MeCp)	1,6	1,76	2,233			99,5		0	[35]
	1,7	1,85	2,222						
[dppfPt(μ -OH)] ₂ (BF ₄) ₂	[2,045]		2,23		5,0	98,1		41	[20]
	[2,045]		2,253						
[(dppf) ₂ Ir] ⁺	1,661[2,05]	1,83	2,317		9,3	95	114	35	[18]
	1,667[2,05]	1,85	2,389				126,5		
	1,655[2,05]	1,89	2,337		4,8	93,6	122,6	25	
	1,659[2,05]	1,83	2,343				119,7		

a) Distância Fe-centróide do anel Cp, entre || está o valor médio da distância Fe-C dos anéis Cp

b) Ângulo de rotação relativo à configuração totalmente eclipsada, estrutura I da figura I.5.

(continuação da Tabela III.5)

Composto	Fe-Cp ^{a)}	Cp-P	P-M	P...P	"tilt"	P-M-P	M-P-Cp	"twisting" ^{b)}	ref
dppfPdCl ₂	1,636	1,82	2,278 2,289	3,447	6,2	97,98		39,5	[10]
dppfNiCl ₂	1,651	1,836	2,32		4,5	105,0	113,2	9	[23]
	1,654	1,822	2,303				113,9		
dppfNiBr ₂	1,666	1,825	2,281 2,299	3,573	6,2	102,5		-6,5	[10]
cis-dppfMo(CO) ₄	1,646	1,83	2,544 2,576	3,783	2,2	95,28		41,9	[10]
dppfRe(CO) ₃ Cl	1,654		2,506			93,58		15	[36]
	1,646		2,494						
dppfFe(CO) ₃	[2,04]	1,81	2,243		2,2	99,7	117,8	28,5	[38]
	[2,04]	1,84	2,256				123,8		
dppfPtCl ₂	[2,04]		2,252		5,9	99,3			[11]
	[2,05]		2,26						
[dppfRh(nbd)] ⁺	[2,033]	1,81	2,335			96,82	122,5		[19]
	[2,034]	1,642	2,317				113,9		
dppfFe(NO) ₂ (1)	[2,043]	1,799	2,256	3,50		101,57	115,90		este
	[2,041]	1,821	2,266				120,85		trabalho

a) Distância Fe-centróide do anel Cp, entre [] está o valor médio da distância Fe-C dos anéis Cp

b) Ângulo de rotação relativo à configuração totalmente eclipsada, estrutura I da figura 1.5.

1.2 - [dppfCo(NO)₂][SbF₆](2)

Complexos catiônicos de cobaltodinitrosilas do tipo [Co(NO)₂L₂]⁺ foram relatados com vários tipos de ligantes L, mono- ou bidentados [147]. Sua formação a partir do dímero [Co(NO)₂Cl]₂, onde X representa Cl ou Br, é explicada pela ruptura das pontes de halogêneos assistida pela presença de moléculas de solventes coordenantes, conduzindo à formação de espécies Co(NO)₂LX, sendo L=ligante fosfinado ou molécula de solvente. Um excesso do ligante resulta na formação de espécies catiônicas [Co(NO)₂L₂]⁺X⁻. Estes complexos instáveis são posteriormente estabilizados através da troca do anion halogeneto com um anion não coordenante como: ClO₄⁻, BPh₄⁻, BF₄⁻ etc.

O novo complexo derivado do dppf, [dppfCo(NO)₂][SbF₆], foi obtido pela reação do dímero [Co(NO)₂Cl]₂ com AgSbF₆, em solução de acetonitrila, filtração para a retirada do precipitado de AgCl formado e adição de uma solução de dppf em acetonitrila.

O espectro na região do infravermelho, **Figura III.8**, apresentou 2 bandas de estiramento NO, 1850 e 1799 cm⁻¹, em frequências características de complexos catiônicos de cobaltodinitrosilas ligados a fosfinas [74,78,147]. Em relação aos valores obtidos no espectro de IV do complexo (1), 1710 e 1660 cm⁻¹, observa-se um deslocamento das bandas de estiramento NO para números de onda maiores, de acordo com a menor retodoação dos orbitais d do metal para os orbitais π* do ligante NO esperada para complexos catiônicos. Neste espectro podem ser observadas, também, as bandas características do ligante dppf. Na **Tabela III.1** é apresentada a atribuição das principais bandas do espectro de IV.

O aparecimento de um singlete a 47,36 ppm no espectro de RMN de ³¹P{¹H}, **Figura III.9** e **Tabela III.2**, situado em campo baixo em relação ao do ligante livre, indica a presença de somente uma espécie de fósforo ligado ao metal, mostrando que o ligante encontra-se coordenado na forma bidentada [41,154]. O alargamento do sinal deve-se à ocorrência de um pequeno acoplamento com o momento quadrupolar do núcleo de ⁵⁹Co [158].

O espectro de RMN de ¹H, **Figura III.10** e **Tabela III.2**, apresenta dois singletes alargados a 4,63 ppm (s, 4H) e 4,43 ppm (s, 4H), relativos aos prótons H_α e H_β do Cp, deslocados para campo baixo em relação aos mesmos prótons no ligante livre, e um multiplete relativo aos prótons das fenilas, na região de 7,30 a 7,55 ppm.

O valor de condutividade molar (Λ_M), determinado a partir de uma solução do composto (2) em acetona, à temperatura ambiente, foi de 149 S.cm².mol⁻¹, correspondendo a um eletrólito 1:1 [142].

As várias tentativas de obtenção de um cristal único para a determinação da estrutura por difratometria de Raios-X resultaram em cristais mal definidos, atribuídos a interferência do contra-íon.

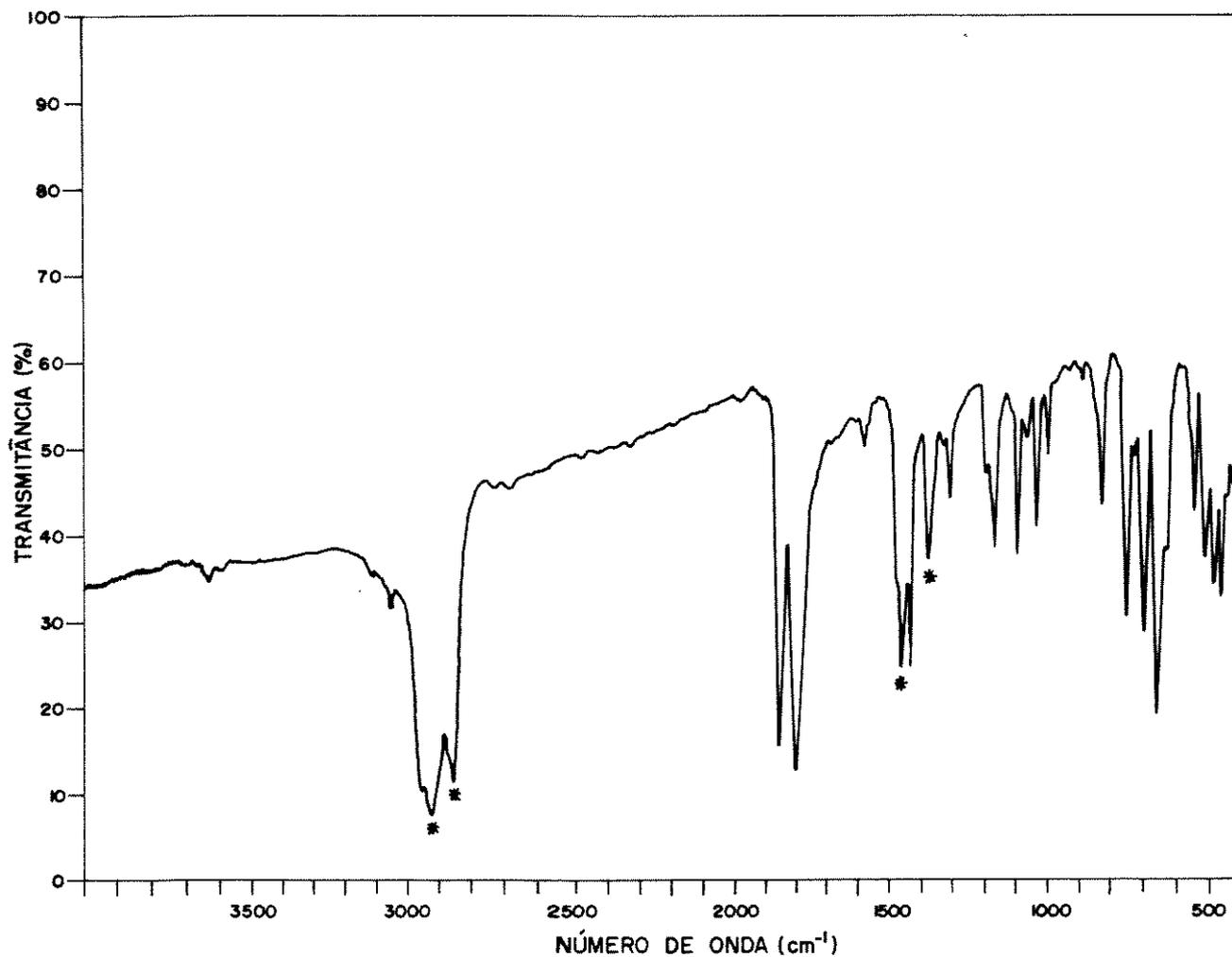


Figura III.8: Espectro de IV, em nujol(*), do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$

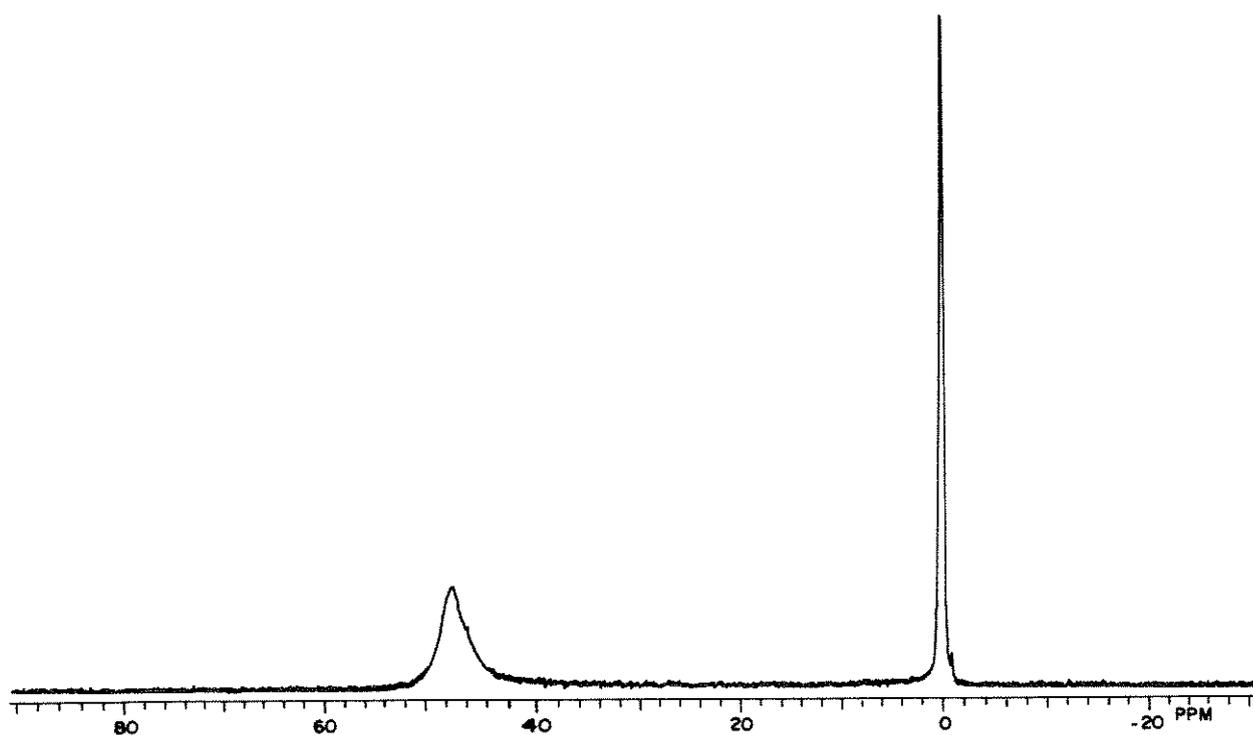


Figura III.9: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$, obtido à temperatura ambiente, utilizando CDCl_3 como solvente e H_3PO_4 85% como referência.

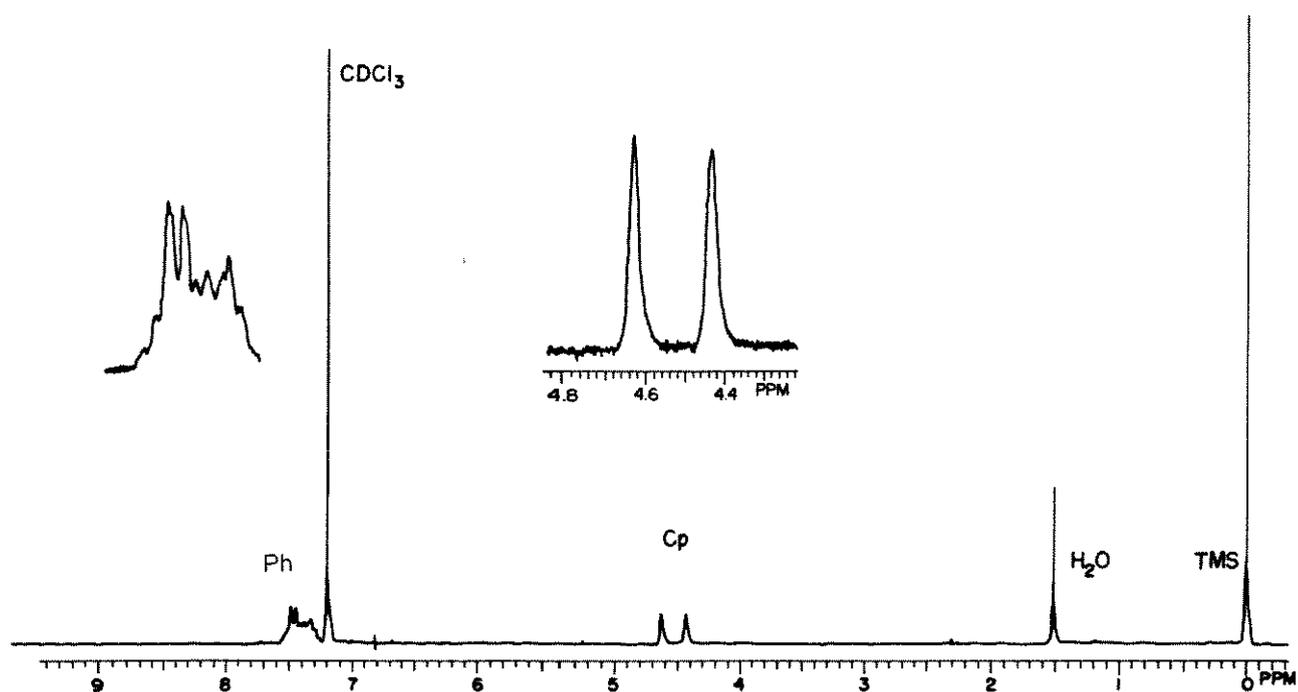


Figura III.10: Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6](2)$, obtido à temperatura ambiente, utilizando CDCl_3 como solvente e TMS como referência.

Com base nos resultados obtidos, que indicaram tratar-se de um complexo monocatiônico com dois ligantes NO terminais e com o ligante dppf coordenado na forma bidentada ao átomo de cobalto, propôs-se a estrutura apresentada na **Figura III.11** para o complexo (2).

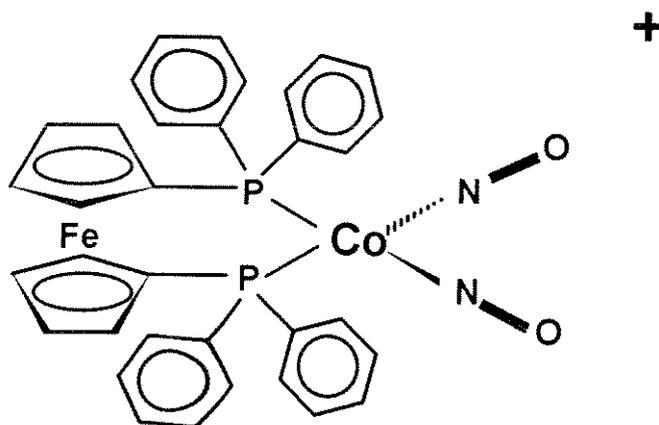


Figura III.11: Estrutura proposta para o composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2).

1.3 - dppfNi(η^4 -cod) (3)

No composto Ni(η^4 -cod)₂, o ligante 1,5-ciclooctadieno, cod, encontra-se complexado ao metal através de suas duas ligações duplas. Este ligante caracteriza-se pela sua labilidade podendo ser facilmente trocado por ligantes mais inertes como as fosfinas.

A reação de substituição de uma das moléculas de 1,5-ciclooctadieno, no composto Ni(η^4 -cod)₂, por fosfinas ou difosfinas leva comumente ao isolamento do produto tetrassubstituído NiL₄, onde L= fosfina ou 1/2 difosfina. Somente na presença de fosfinas volumosas, tal como a n-PBu₃ (Bu=butila), foi possível realizar a monosubstituição do cod e obter o composto [(n-PBu₃)₂Ni(η^4 -cod)] [159].

A reação de substituição do 1,5-ciclooctadieno no composto Ni(η^4 -cod)₂, pelo ddpf, na proporção 1:1, em solução de tolueno, à temperatura ambiente, resultou num produto alaranjado, instável ao ar.

No espectro obtido na região do infravermelho, **Figura III.12**, de uma suspensão em nujol do produto da reação constatou-se a presença das bandas relativas ao ligante ferrocenila. A ocorrência de uma banda adicional, muito fraca, em 1600 cm⁻¹, foi atribuída à vibração de estiramento C=C relativa ao ligante 1,5-ciclooctadieno não coordenado. O aparecimento desta banda poderia ser resultado do desprendimento de cod por decomposição do complexo.

Nos complexos organometálicos em que uma diolefina encontra-se ligada ao metal através da ligação dupla, a vibração C=C sofre um decréscimo de 100 a 200 cm⁻¹ [152] e, portanto, no caso de ter havido a formação do complexo (3) a banda referente a esta vibração estaria sobreposta pelas bandas do ligante dppf.

Os espectros de RMN de ¹H e de ³¹P{¹H}, mesmo preparados sob atmosfera inerte, utilizando CDCl₃ desaerado como solvente, apresentaram-se mal resolvidos e, no próprio tubo, ao final da análise, constatou-se o aparecimento de muita decomposição. Quando os espectros foram obtidos em C₆D₆ observou-se menor quantidade de precipitado no tubo de ressonância ao final análise.

No espectro de RMN de ³¹P{¹H}, **Figura III.13**, observou-se um sinal majoritário em $\delta = 35,00$, atribuído ao átomo de fósforo do ligante ferrocenila complexado ao Ni na forma bidentada, além da presença de outro sinal dez vezes menos intenso, em $\delta = 24,50$, atribuído à formação de um produto de decomposição.

Na presença de agentes oxidantes fortes, como H₂O₂, o ligante dppf pode ser totalmente oxidado a dppfO₂, cujo sinal no RMN de ³¹P{¹H} ocorre em $\delta = 28,27$.

Na reação de complexos metálicas com dppf, na presença de TMNO, foi constatada a mono-oxidação do dppf e formação de compostos em que o dppfO encontra-se

complexado na forma monodentada a grupos $M(\text{CO})_n$ através de seu átomo de fósforo não oxidado. Estes complexos foram prontamente caracterizados pela presença da banda $\nu(\text{P}=\text{O}) \approx 1120 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de IV e pelo aparecimento de um sinal próximo em $\delta = 28,27$ no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [16,30].

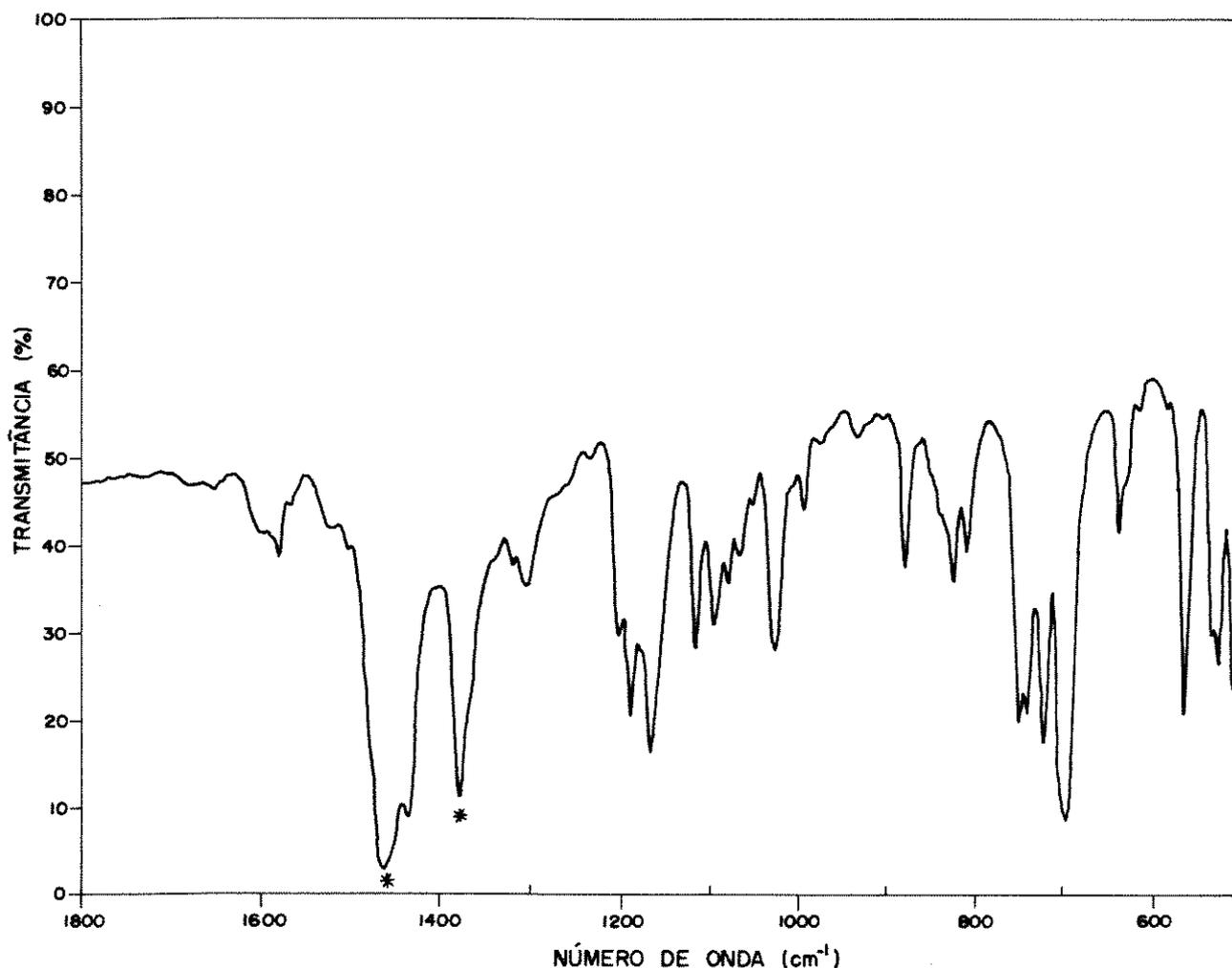


Figura III.12: Espectro de IV do composto $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), em suspensão de nujol (*), preparado sob atmosfera inerte.

A presença de uma banda em 1120 cm^{-1} no espectro de IV do composto (3) e a ocorrência de um sinal pouco intenso em $\delta = 24,50$, no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ poderiam, portanto, ser atribuídos à presença de um produto de decomposição formado pela oxidação ao ar do complexo (3).

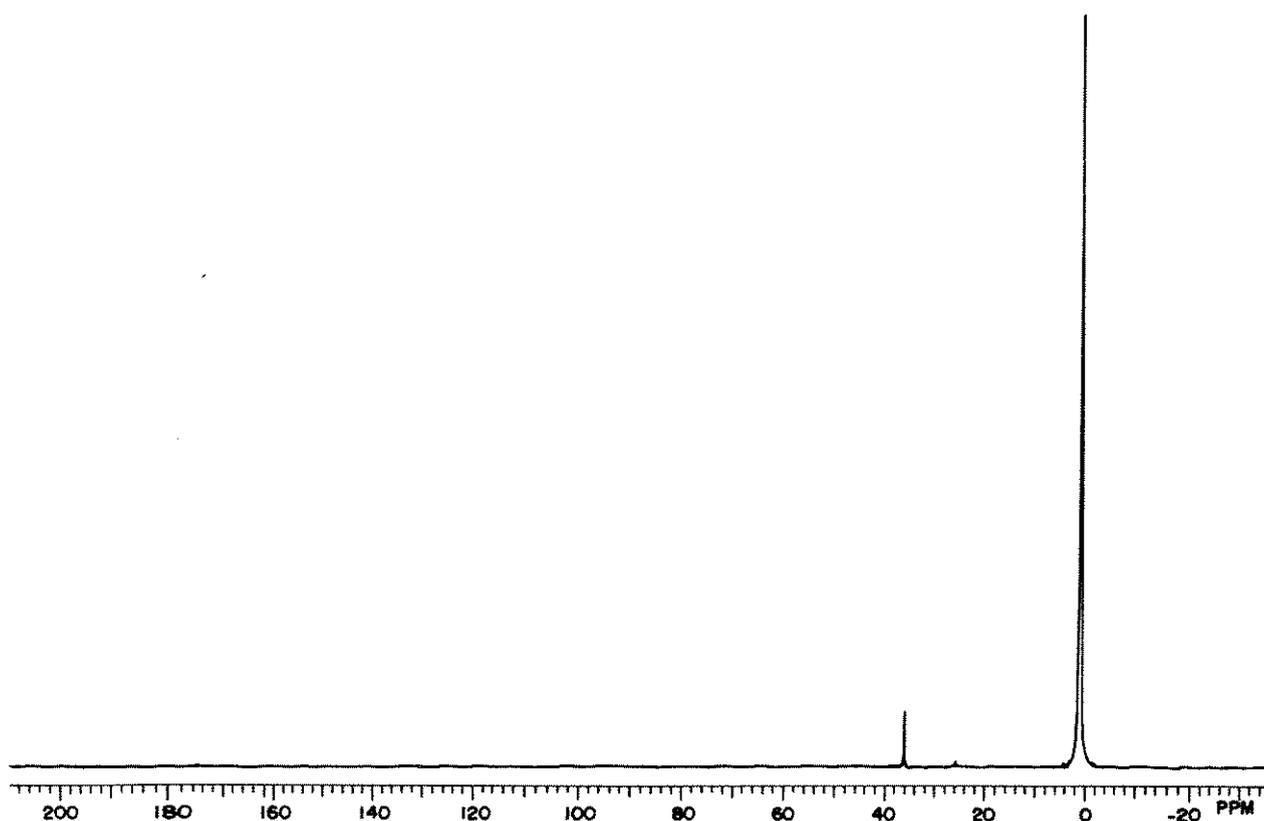


Figura III.13: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$, preparado sob atmosfera inerte, utilizando C_6D_6 como solvente e H_3PO_4 85 % como referência.

No espectro de RMN de ^1H do 1,5-ciclooctadieno livre ocorrem absorções em $\delta = 2,4$ referentes aos prótons alifáticos, formadas de um conjunto de picos devido às diferentes conformações possíveis que o ligante pode apresentar, e uma absorção em $\delta = 5,6$ relativa aos prótons olefinicos. Para o cátion, $[(\eta^3\text{-metalila})(\eta^4\text{-cod})\text{Ni}]^+$, estes sinais encontram-se deslocados para campo baixo, respectivamente, em $\delta = 2,4\text{-}2,7$ e em $\delta = 5,9$, de acordo com o caráter catiônico do complexo. No caso do complexo neutro, $[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_2\text{Ni}(\text{cod})$, estas ressonâncias foram observadas em $\delta = 5,39$ e $2,29$ [159], respectivamente, muito próximas daquelas do ligante não coordenado.

O espectro de RMN ^1H do complexo (3), mesmo obtido em C_6D_6 , apresentou sinais alargados e mal definidos, não permitindo uma atribuição adequada dos picos. Foram observados sinais na região relativa aos prótons do ligante dppf e do cod, porém não foi possível concluir se o ligante 1,5-ciclooctadieno encontrava-se coordenado ao átomo de Ni ou se os sinais observados eram provenientes da liberação de cod por decomposição do complexo.

1.3.1 - Reação com P(OEt)₃:

A reação do dppf com Ni(η^4 -cod)₂, poderia ter levado à formação do composto desejado, dppfNi(η^4 -cod) (3), ou a uma mistura de Ni(dppf)₂ e Ni(η^4 -cod)₂. A falta de evidências espectroscópicas não permitiu definir se um dos ligantes cod continuava coordenado ao Ni após a reação com dppf.

Para estabelecer a natureza do produto obtido efetuou-se sua reação com o ligante trietilfosfita, P(OEt)₃, monitorando-a por RMN de ³¹P{¹H}. Caso o produto fosse o composto desejado, dppfNi(η^4 -cod) (3), por reação com o P(OEt)₃ formar-se-ia inicialmente o composto dppfNi[P(OEt)₃]₂, caso contrário, se o produto fosse uma mistura de Ni(dppf)₂ e Ni(η^4 -cod)₂, seria observado o aparecimento do composto Ni[P(OEt)₃]₄, pela reação do Ni(η^4 -cod)₂ com o P(OEt)₃.

O P(OEt)₃ foi escolhido por se tratar de um ligante fosfinado do tipo I segundo classificação de Tollmann [160], isto é, um ligante com velocidade de troca lenta e de baixa velocidade de dissociação. Além disso, os reagentes e prováveis produtos desta reação apresentariam absorções em regiões bem distintas do espectro.

Para exemplificar são apresentadas, na **Tabela III.6**, as absorções relativas ao composto dmpeNi[P(OMe)₃]₂ no espectro de RMN de ³¹P{¹H}[161]. Neste composto, os sinais dos átomos de fósforo do dmpe e do P(OMe)₃ encontram-se deslocados para campo baixo em relação às absorções destes ligantes quando não coordenados. Os dois sinais apresentam-se na forma de tripletes devido ao acoplamento, J_{pp}, dos átomos de fósforo do dmpe, P^A, com o dos P(OMe)₃, P^B, através do átomo de Ni.

Na **Figura III.14 A e B**, são mostrados, respectivamente, os espectros de RMN de ³¹P{¹H} obtidos logo após a adição de 1 equivalente de P(OEt)₃ à solução do "dppfNi(η^4 -cod)" em tolueno e após 2,5 horas da adição de mais um equivalente de P(OEt)₃. Na **Tabela III.6**, são apresentadas as absorções observadas nos espectros de RMN de ³¹P{¹H}.

O espectro obtido logo após a adição do fosfita, mostrou o aparecimento de um triplete em $\delta = 22,62$ e outro em $\delta = 150,99$, de mesma intensidade e com a mesma constante de acoplamento (J_{pp}=27Hz), que foram atribuídos à presença da espécie (III) dppfNi[P(OEt)₃]₂, sendo que ao primeiro triplete corresponderia o átomo de fósforo, P^A, do dppf e, ao segundo, o átomo de fósforo, P^B, do P(OEt)₃. O sinal em $\delta = 34,68$ foi atribuído ao produto de partida que não havia reagido e os dois singletes em $\delta = 24,40$ e $24,00$ a espécies de decomposição.

No espectro obtido após 2,5 horas da adição de mais um equivalente de P(OEt)₃ observaram-se: os mesmos dois tripletes do espectro anterior, correspondentes à espécie (III),

dppfNi[P(OEt)₃]₂; um singlete em $\delta = 159,45$ atribuído ao composto (IV), Ni[P(OEt)₃]₂ [161]; os sinais próximos em $\delta = 24,00$ e um singlete em $\delta = -16,83$ atribuído a presença do ligante livre. A ausência do sinal em $\delta = 34,68$ mostra que o composto de partida foi totalmente consumido.

O fato da primeira espécie detectada ter sido o composto dppfNi[P(OEt)₃]₂ (III), antes mesmo de todo o produto inicial haver sido consumido, demonstra que o produto de partida era o dppfNi(η^4 -cod) (3). Inicialmente ocorre a reação de substituição do ligante mais lábil, cod, por P(OEt)₃. Somente após um tempo mais longo é que ocorre a substituição total, cod e dppf, sendo, então, detectadas as espécies Ni[P(OEt)₃]₂ (IV) e dppf não coordenado.

Concluiu-se, portanto, que o produto obtido da reação dppf com Ni(η^4 -cod)₂, nas condições experimentais utilizadas, foi o dppfNi(η^4 -cod) (3).

Tabela III.6: Deslocamentos Químicos de RMN de ³¹P{¹H} dos compostos obtidos na reação de dppfNi(η^4 -cod) (3) com P(OEt)₃ [161].

Compostos	Deslocamento Químico ^{a)} (ppm)	ref
Fe(CpP ^A Ph ₂) ₂ (dppf)	-16,42 (s)	este trabalho
[Fe(CpP ^A Ph ₂) ₂]Ni(η^4 -cod) (I)	34,68 (s)	este trabalho
P ^B (OEt) ₃ (II)	137,8 (s)	este trabalho e [161]
[Fe(CpP ^A Ph ₂) ₂]Ni[P ^B (OEt) ₃] ₂ (III)	22,62 (P ^A , t, J _{pp} =27 Hz) 150,99 (P ^B , t, J _{pp} =27Hz)	este trabalho
Ni[P ^B (OEt) ₃] ₄ (IV)	159,45 (s)	este trabalho e [161]
(CH ₃) ₂ P ^A CH ₂ CH ₂ P ^A (CH ₃) ₂ (dmpe)	-49,4 (s)	[161]
P ^B (OMe) ₃	140,4 (s)	[161]
[P ^B (OMe) ₃] ₂ Ni[(Me) ₂ P ^A CH ₂ CH ₂ P ^A (Me) ₂]	14,4 (P ^A , t) 165,9(P ^B , t)	[161]

a) s=singlete, t=tripleto

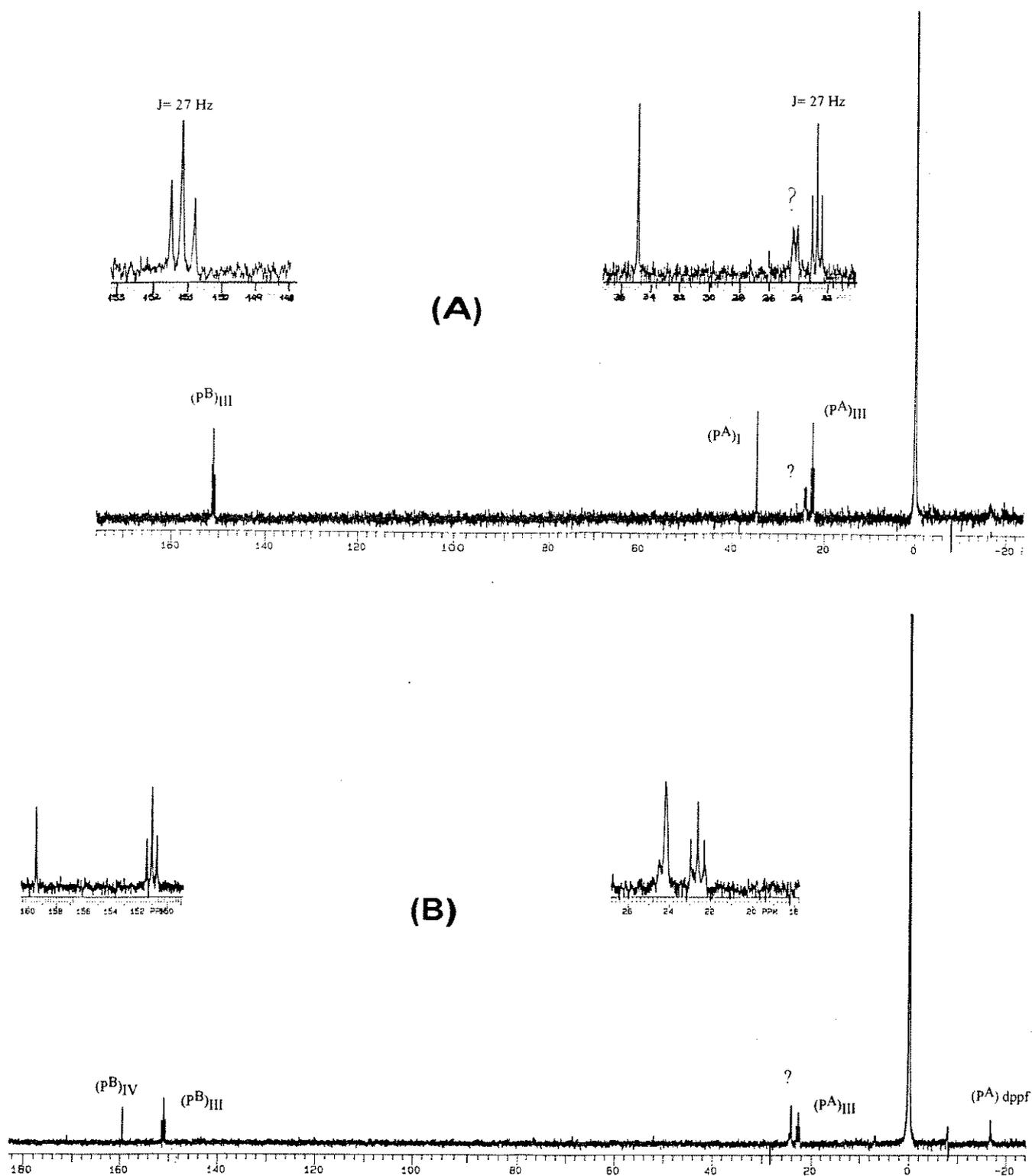


Figura III.14: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação do $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) e $\text{P}(\text{OEt})_3$ em tolueno, à temperatura ambiente, (A) após 1 min da adição de 1 equivalente de $\text{P}(\text{OEt})_3$ e (B) após 2,5 horas da adição de mais um equivalente de $\text{P}(\text{OEt})_3$.

1.4 - $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

A substituição de ligantes lábeis em complexos é uma estratégia de síntese bastante utilizada. O composto (4) foi obtido pela substituição de duas moléculas de MeCN por dppf no composto de partida $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$, em solução de diclorometano, à temperatura ambiente. A reação é imediata, passando rapidamente da coloração azul-claro do reagente de partida para a coloração verde-escura do produto. Por evaporação do solvente obtém-se um sólido cristalino verde-escuro.

O complexo (4) foi analisado por IV, em suspensão de nujol, e seu espectro é mostrado na **Figura III.15**, enquanto que a atribuição das bandas encontra-se na **Tabela III.1**.

A molécula de MeCN livre apresenta uma banda em 2266 cm^{-1} [162] atribuída ao estiramento CN. Ao coordenar-se a metais de transição, através de seu átomo de nitrogênio, ocorre o deslocamento desta banda para números de onda diferentes dependendo da natureza e carga do metal. No espectro de IV do composto (4), foi observada uma banda a 2326 cm^{-1} mostrando que a MeCN encontra-se coordenada a um metal em alto estado de oxidação. O deslocamento para frequências maiores deve-se a menor possibilidade de retrodoação de um orbital d de um metal em alto estado de oxidação ao orbital π^* da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ da acetonitrila, conforme explicado por Nakamoto [152].

O grupo $[\text{BF}_4]^-$ apresenta dois modos vibracionais ativos no IV, ν_3 e ν_4 , o primeiro referente ao estiramento BF e o segundo a deformação. No composto KBF_4 as bandas referentes a estes modos vibracionais são observadas a 1070 e 533 cm^{-1} [152]. No espectro do composto (4) foi observada uma banda muito intensa e alargada em 1054 cm^{-1} , atribuída à presença do $[\text{BF}_4]^-$. O caráter alargado da banda e a semelhança do valor encontrado com o da banda observada no composto KBF_4 evidencia que o $[\text{BF}_4]^-$ esteja ligado ionicamente no composto (4), atuando como contra-íon.

Além das bandas referentes à MeCN coordenada e ao contra-íon $[\text{BF}_4]^-$, também foram observadas aquelas relativas ao ligante dppf, encontradas em todos os complexos estudados. A presença de uma banda alargada na região característica de vibração de estiramento OH foi atribuída à natureza higroscópica do complexo.

O caráter paramagnético do composto (4), característico de complexos de Ni(II) tetraédricos ou octaédricos, impediu a obtenção de espectros de RMN dificultando, assim, sua caracterização. Complexos análogos de Ni(II), dppfNiCl_2 e dppfNiBr_2 , também apresentaram este comportamento [10].

Diferentemente dos compostos dppfNiX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$ e Br), que apresentam estabilidade ao ar, o novo complexo é instável ao ar e à umidade. No entanto, no estado sólido, pode ser

armazenado sob atmosfera de Argônio, à temperatura ambiente, por muito tempo. A exposição ao ar torna-o amarelado, provavelmente pela troca gradativa das moléculas de acetonitrila por moléculas de H₂O. O espectro de IV do composto (4) quando exposto ao ar revela o desaparecimento das bandas referentes à MeCN e uma intensificação pronunciada das bandas $\nu_{\text{OH}} \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ e $\delta_{\text{OH}} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$. O mesmo comportamento foi observado com o reagente de partida $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ e acentua-se bastante quando o composto está em solução.

A análise elementar do conteúdo de C, H e N do composto (4) concordou com uma formulação correspondente a $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

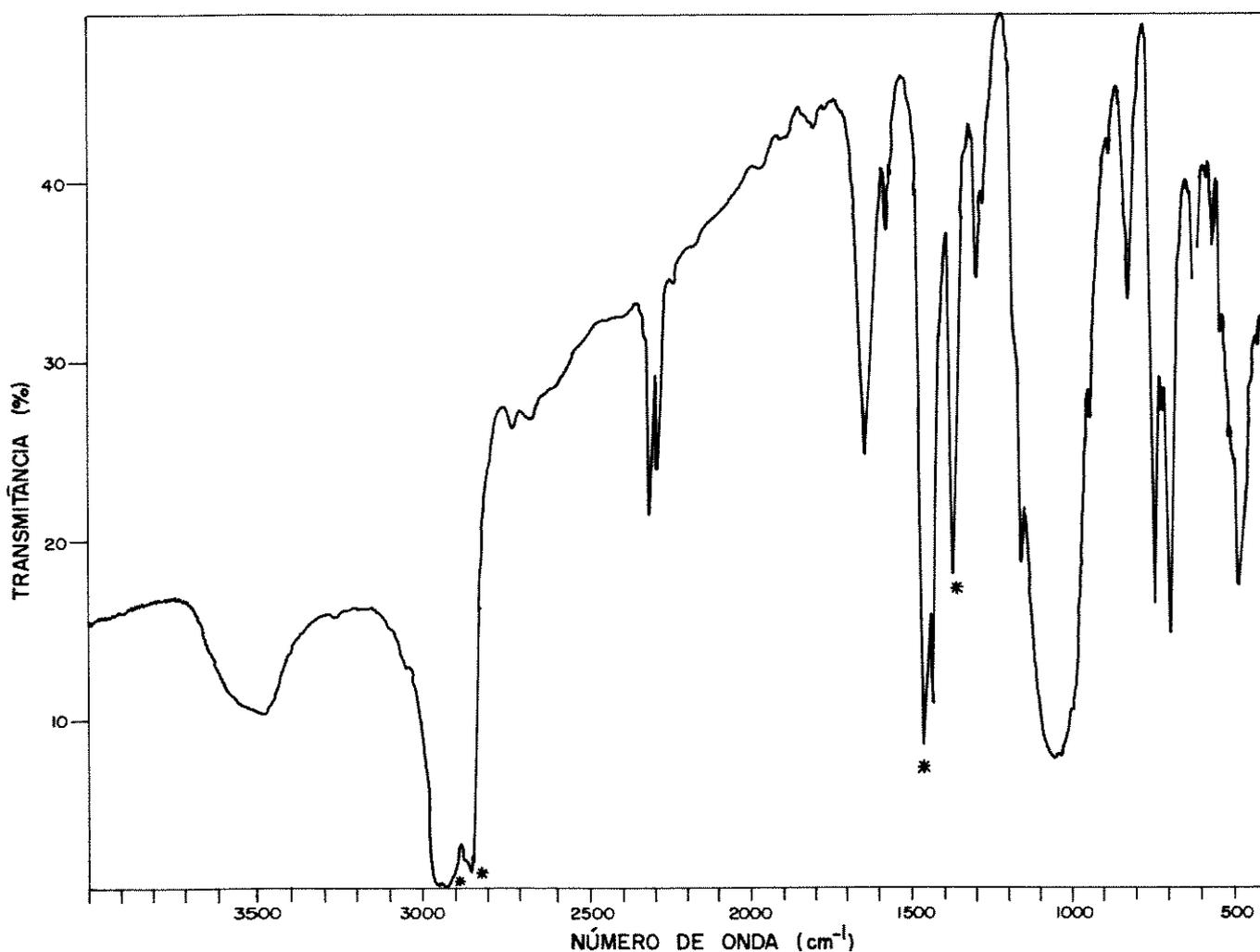


Figura III.15: Espectro de IV do composto $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$, em suspensão de nujol (*).

CONCLUSÃO: Nesta secção foram apresentadas as sínteses de quatro novos compostos derivados da 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno: o $dppfFe(NO)_2$ (1), o $[dppfCo(NO)_2][SbF_6]$ (2), o $dppfNi(\eta^4-cod)$ (3) e o $[dppfNi(MeCN)_4][BF_4]_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ (4). Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de IV, que mostrou a presença do ligante $dppf$ e dos ligantes nitrosilas no caso dos compostos (1) e (2) e acetonitrila no caso do composto (4). Os espectros de RMN $^{31}P\{^1H\}$ e de 1H dos compostos (1), (2) e (3) permitiram concluir que o ligante $dppf$ encontrava-se complexado na forma bidentada. No caso do complexo (1) foi possível determinar sua estrutura cristalina, mostrando que o átomo de ferro encontra-se ligado tetraedricamente ao ligante $dppf$, por um lado, e aos dois grupos nitrosilas, por outro. Os compostos (1) e (2) apresentam relativa estabilidade ao ar enquanto que os complexos (3) e (4) rapidamente se decompõem na presença de ar e umidade. A coordenação de uma molécula de 1,5-ciclooctadieno no complexo (3) foi determinada indiretamente por reação do composto com $P(OEt)_3$, resultando na formação do composto $dppfNi[P(OEt)_3]_2$.

2 - ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe constitui-se numa técnica adequada para a análise deste metaloligante, que contém um átomo de Fe na sua molécula, pois pode fornecer informações estruturais e evidenciar eventuais efeitos interativos entre os centros metálicos quando o ligante encontra-se complexado a outros metais.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para os complexos são apresentados na **Tabela III.7** e os espectros nas **Figuras III.16 e III.17**. Na **Tabela III.7** estão, também, tabelados os valores para outros complexos que serão utilizados na discussão.

2.1 - dppfFe(NO)_2 (1)

O espectro Mössbauer do composto (1) foi ajustado com dois dubletes correspondentes a dois sítios de Fe, A e B, **Figura III.16A**, na mesma proporção mas em ambientes químicos bastante diferentes.

O sítio A foi relacionado ao átomo de Fe do ligante ferrocenila uma vez que os parâmetros obtidos, $\text{IS} = 0,52 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\text{QS} = 2,34 \text{ mm.s}^{-1}$, assemelham-se aos obtidos para o ligante livre e para outros derivados metálicos do dppf [8,108]. O valor de IS é compatível com o estado de oxidação formal +2 do átomo de ferro e o elevado valor de QS revela a existência de um grande gradiente de campo elétrico resultante da distribuição não simétrica de elétrons e ligantes em torno do metal.

Os valores dos parâmetros IS e QS obtidos para o sítio B, $0,07 \text{ mm.s}^{-1}$ e $0,64 \text{ mm.s}^{-1}$, respectivamente, são muito próximos daqueles obtidos para os compostos dppeFe(NO)_2 e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe(NO)}_2$ [104,105,107]. Este sítio foi atribuído ao átomo de ferro tetraedricamente ligado aos dois ligantes nitrosilas e aos dois átomos de fósforo do ligante ferrocenila. O pequeno valor de IS evidencia uma grande densidade de elétrons no metal, de acordo com a formulação $\{\text{Fe(NO)}_2\}^{10}$ e com o forte caráter σ -doador da fosfina e π -acceptor do ligante NO^+ . O baixo valor de QS é resultado do pequeno gradiente de campo elétrico existente, devido a uma distribuição bastante simétrica de elétrons e ligantes em torno do metal, em concordância com a micro-simetria pseudotetraédrica do átomo de ferro, conforme apresentado na secção III.1.1.1.

A partir dos valores de ângulos e distâncias obtidos nas estruturas cristalinas dos compostos dppeFe(NO)_2 , dppfFe(NO)_2 e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe(NO)}_2$, **Tabela III.4**, observa-se uma relação direta entre a variação dos parâmetros hiperfinos, IS e QS, referentes ao sítio B, com a variação do ângulo P-Fe-P destes compostos, $85,92^\circ$, $101,57^\circ$ e $111,9^\circ$, respectivamente.

Sendo as outras medidas praticamente invariáveis, fica evidenciada a influência, embora pequena, da natureza da fosfina, sobre os parâmetros hiperfinos do átomo de ferro do sítio B, embora, com os dados disponíveis, não seja possível estabelecer uma predominância dos fatores estéricos ou eletrônicos.

2.2 - [dppfCo(NO)₂][SbF₆](2)

O espectro Mössbauer do composto [dppfCo(NO)₂][SbF₆], **Figura III.16B**, foi ajustado com um dublete, IS= 0,52 mm.s⁻¹ e QS= 2,30 mm.s⁻¹, correspondente ao átomo de ferro do ligante ferrocenila [8,108]. Este resultado concorda com a estrutura proposta na **Figura III.11**, onde o átomo de Co estaria coordenado tetraedricamente ao dppf e aos dois grupos de nitrosilas lineares.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para o composto (2) são inferiores àqueles do composto análogo, dppfCoCl₂. Esta variação pode ser explicada, tanto por se tratar de um composto catiônico, quanto pela presença de um ligante π-acceptor forte na molécula como o NO, que provocariam um efeito semelhante ao de um substituinte retirador de carga do anel Cp.

2.3 - dppfNi(η⁴-cod) (3)

O espectro Mössbauer do composto (3), **Figura III.17A**, foi ajustado com um dublete, IS=0,53 mm/s e QS=2,39mm/s, correspondente ao átomo de ferro do ligante ferrocenila, sítio A.

O valor de IS encontrado está situado no intervalo de valores obtidos para outros derivados metálicos de dppf. O valor de QS é o maior valor encontrado para os derivados do dppf, inclusive superior ao do ferroceno. Este resultado poderia ser explicado por um efeito eletrônico exercido pelo fragmento "Ni(η⁴-cod)", através do átomo de fósforo que, pela sua elevada densidade eletrônica (Ni=d¹⁰) atua como um substituinte doador de carga para o anel Cp, provocaria uma diminuição da retrodoação do átomo de ferro para o anel Cp, o aumento da população dos orbitais e₂ do metal e o conseqüente aumento de QS.

2.4 - [dppfNi(MeCN)₄][BF₄]₂.3CH₂Cl₂ (4)

O complexo (4) apresentou um espectro Mössbauer, **Figura III.17B**, que foi ajustado com um dublete, IS=0,51 mm/s e QS=2,29 mm/s.

Comparando os valores obtidos com os de outros complexos de Ni(II), dppfNiX₂ onde X= Cl, Br e I, observa-se que o valor de QS está dentro do intervalo apresentado por estes compostos. A maior diferença ocorre no valor de IS, que apresenta-se bastante inferior aos observados para os complexos de Ni. Este fato pode ser explicado pelo caráter catiônico do complexo. A presença do grupamento "[Ni(MeCN)₄]²⁺", ligado ao dppf, diminuiria a doação σ do anel Cp para o átomo de ferro, reduzindo a densidade eletrônica nos orbitais "d", conseqüentemente aumentando a densidade nos orbitais "s" e, portanto, diminuindo IS.

2.5 - dppfFe(CO)₃ (5)

O espectro do composto (5), mostrado na **Figura III.16C**, revelou a presença de dois sítios de ferro (A e B) na proporção de 1:1. Os valores dos parâmetros do sítio A, IS= 0,51 mm.s⁻¹ e QS=2,33 mm.s⁻¹, foram atribuídos ao átomo de ferro do ligante dppf [8,108] e aqueles do sítio B, IS= -0,05 mm.s⁻¹ e QS= 2,18 mm.s⁻¹, foram atribuídos ao átomo de ferro do fragmento "Fe(CO)₃" [163].

A estrutura cristalina do composto (5) revelou que a simetria local do átomo de ferro coordenado ao dppf (sítio B) é de uma bipirâmide trigonal distorcida, com o dppf em posição *cis*, onde um dos átomos de fósforo ocupa uma posição axial e o outro, uma posição equatorial [38].

Os valores dos parâmetros hiperfinos do sítio A do composto (5) estão situados no intervalo obtido para compostos análogos. O valor obtido para IS do sítio B é menor que o obtido para o composto (1) e pode ser explicado pelo aumento do efeito ($\sigma+\pi$) exercido pelo ligante CO, resultando numa maior densidade eletrônica "s" no metal. O valor de QS é bem maior que aquele obtido para o composto (1) resultado do maior gradiente de campo elétrico provocado pela distribuição da distribuição de elétrons e de ligantes menos simétrica em torno do átomo de ferro.

Tabela III.7: Parâmetros Mössbauer para os complexos derivados do dppf.

Compostos	Parâmetros Mössbauer ^{a)} (mm/s)						referência
	Sítio A			Sítio B			
	IS	QS	Γ	IS	QS	Γ	
dppf	0,53	2,33					[108]
dppfFe(NO) ₂ (1)	0,52	2,34	0,26	0,07	0,64	0,26	este trab.
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆](2)	0,52	2,30	0,26				este trab
dppfNi(η^4 -cod)(3)	0,53	2,39	0,25				este trab.
[dppfNi(MeCN) ₄][BF ₄] ₂ (4)	0,51	2,29	0,25				este trab
dppfFe(CO) ₃ (5)	0,51	2,33	0,25	-0,05	2,18	0,27	este trab
dppeFe(NO) ₂				0,03	0,54		[104,105,107]
(PPh ₃) ₂ Fe(NO) ₂				0,09	0,68		[104,105,107]
dppeFe(CO) ₃				-0,098	2,76		[164]
(PPh ₃) ₂ Fe(CO) ₃				-0,072	2,12		[163]
dppfFeCl ₂	0,56	2,29	0,16	0,70	2,79	0,16	[108]
dppfCoCl ₂	0,56	2,35	0,20				[108]
dppfNiCl ₂	0,57	2,29	0,16				[108]
dppfNiBr ₂	0,55	2,31	0,18				[108]
dppfNiI ₂	0,58	2,33	0,15				[108]
dppfCr(CO) ₄	0,52	2,23	0,18				[108]
dppfW(CO) ₄	0,54	2,23	0,15				[108]
dppfMo(CO) ₄	0,52	2,27	0,16				[108]
dppfPdCl ₂	0,50	2,14	0,19				[108]
dppfPtCl ₂	0,50	2,29					[8]
dppfZnCl ₂	0,55	2,35					[8]
dppfCdCl ₂	0,51	2,27					[8]
dppfHgCl ₂	0,56	2,36					[8]

^{a)} Parâmetros obtidos a 77K: IS= deslocamento isomérico, relativo ao ferro metálico à temperatura ambiente; QS= acoplamento quadrupolar, Γ = largura de linha. Erro da medida estimado em 1%.

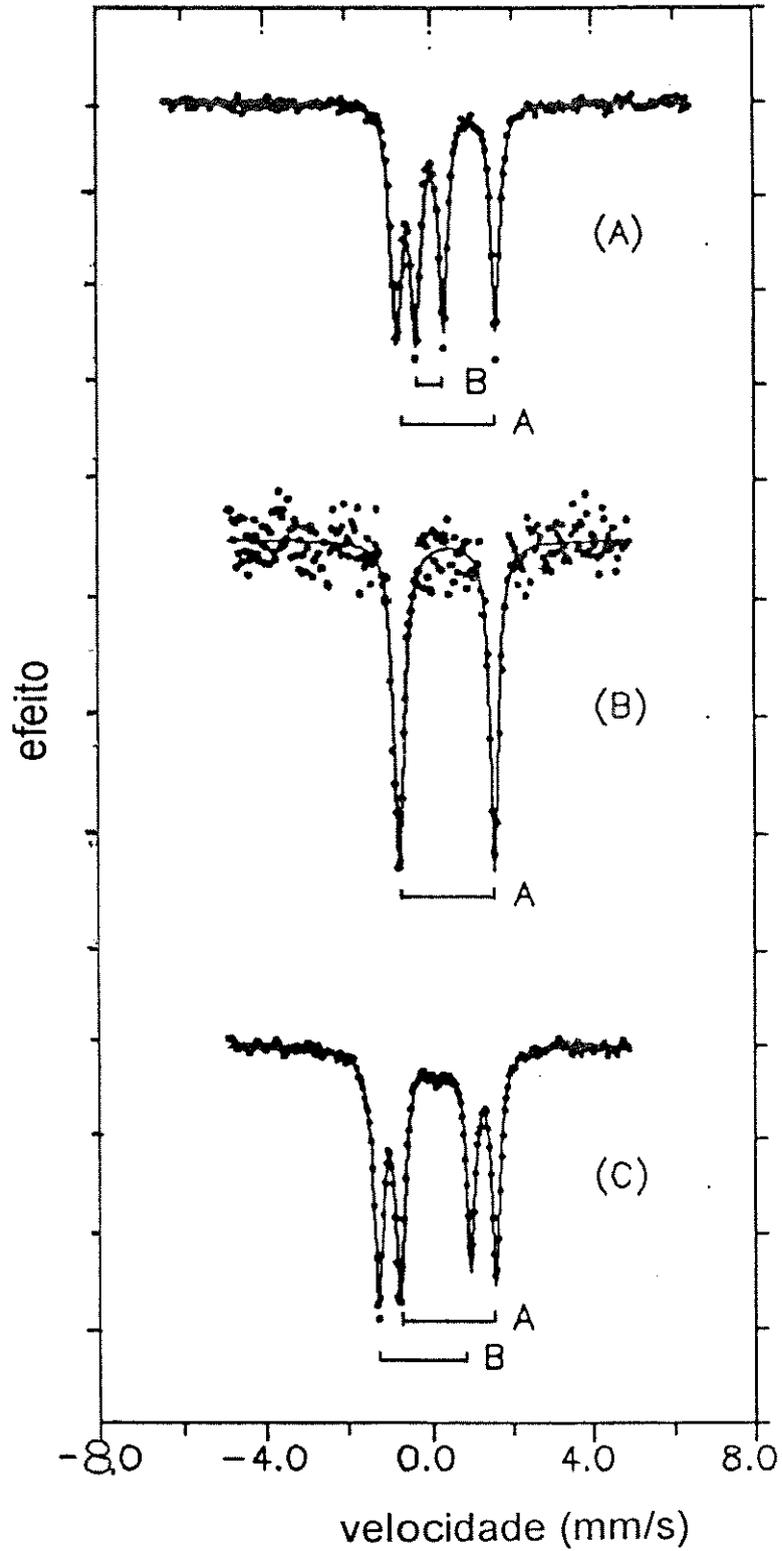


Figura III.16: Espectros Mössbauer dos compostos dppfFe(NO)_2 (1) (A), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) (B) e dppfFe(CO)_3 (5) (C).

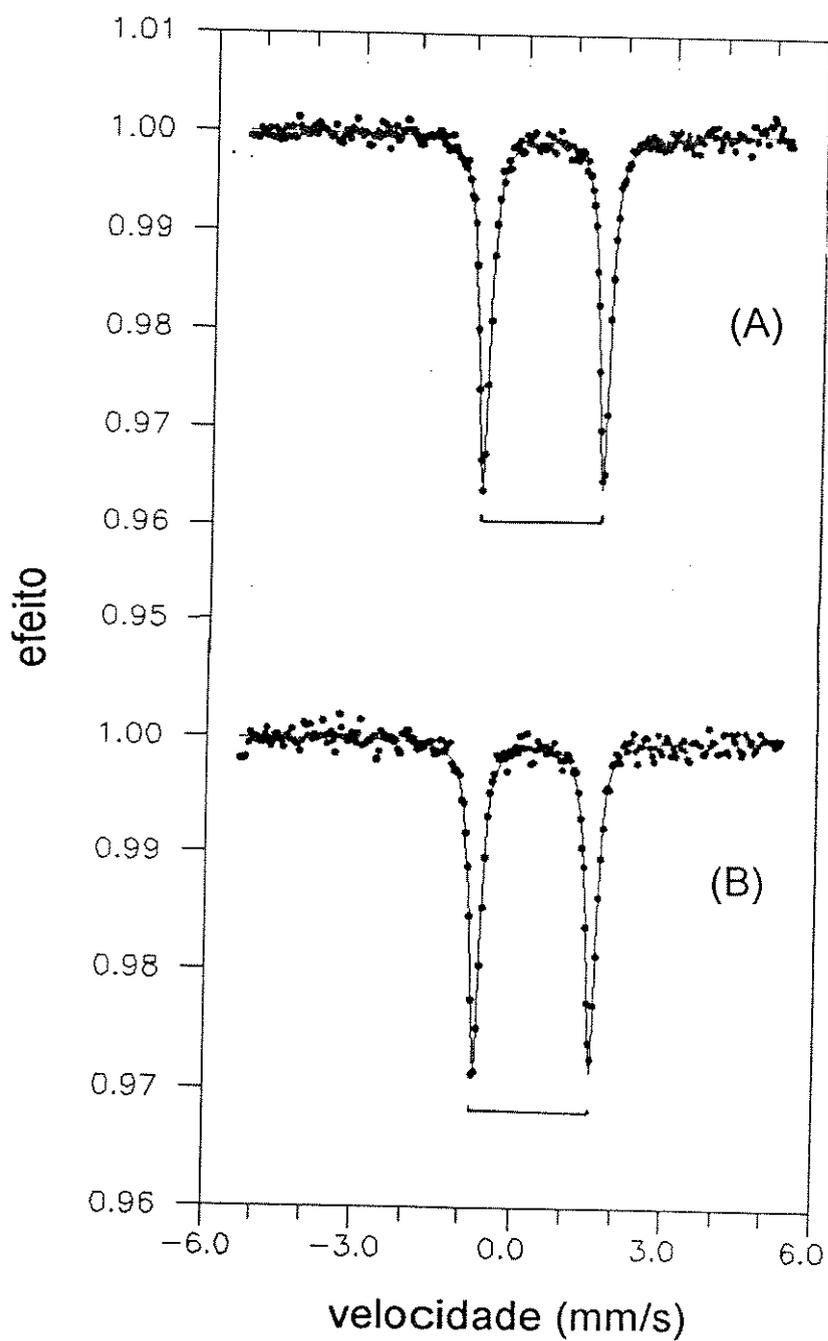


Figura III.17: Espectros Mössbauer dos compostos (A) $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), (B) $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ (4).

Comparando os valores obtidos para o sítio A, referente ao átomo de ferro do ligante ferrocenila, dos diversos derivados do dppf apresentados na **Tabela III.7**, observa-se que, em termos absolutos, a variação do valor de QS é mais relevante que a variação nos valores de IS. Este comportamento é consistente com o fato dos grupos fosfina afetarem principalmente o sistema eletrônico π do anel Cp e, em menor extensão, o sistema σ .

Os valores de QS situam-se, geralmente, no intervalo de 2,14 mm/s a 2,39 mm/s, abaixo e acima dos valores do ligante livre, 2,33 mm/s, sugerindo que as variações estruturais e eletrônicas devidas à complexação são opostas em sinal.

Nos ferrocenofanos, compostos onde os anéis Cp estão unidos por pontes metilênicas, foi observada uma relação linear entre a variação da distância Fe-Cp e a variação nos parâmetros Mössbauer. A variação da distância Fe-Cp ocorre devido ao desvio da coplanaridade dos anéis Cp, provocado pela existência de pontes intranulares [165].

Corain e colaboradores [8], ao medirem os parâmetros hiperfinos para uma série de haletos metálicos derivados do dppf, não encontraram uma relação direta entre os valores determinados e com os raios, iônicos ou covalentes, ou com a eletronegatividade dos metais coordenados.

Houlton e colaboradores [108], também analisaram por espectroscopia Mössbauer uma série de haletos e carbonilas metálicas derivados do dppf. Estes autores não observaram correlação direta entre a variação dos parâmetros hiperfinos e o ângulo de "tilt" dos diversos compostos analisados, ou com a eletronegatividade do grupo (metal de transição mais outros ligantes) ao qual o ligante estava complexado. No entanto, a geometria do grupamento " ML_n " ao qual o dppf está coordenado foi apontada como o fator determinante na alteração dos parâmetros observados, uma vez que foi encontrada uma correlação entre a geometria do grupamento e os parâmetros IS e QS, conforme mostrado na **Figura III.18**. Os maiores valores de IS e QS estariam relacionados aos complexos tetraédricos, os valores médios a complexos octaédricos e, por fim, os menores valores a compostos quadrados.

Quando os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos neste trabalho para os complexos $dppfFe(NO)_2$ e $[dppfCo(NO)_2][SbF_6]$ foram colocados no mesmo gráfico, eles situaram-se na região dos complexos octaédricos de carbonilas metálicas, **Figura III.18**. No entanto, a estrutura cristalina do complexo $dppfFe(NO)_2$ mostra que o grupamento " $Fe(NO)_2$ " possui uma simetria local pseudotetraédrica, e as análises espectroscópicas sugerem que no composto $[dppfCo(NO)_2][SbF_6]$, o fragmento " $Co(NO)_2$ " tem a mesma micro-simetria.

Além disso, os parâmetros Mössbauer do complexo $dppfFe(CO)_3$, onde o átomo de ferro do fragmento " $Fe(CO)_3$ " tem simetria local D_{3h} [38], diferente da tetraédrica e da octaédrica, e contém o ligante carbonila que é um ligante π -acceptor forte como o NO, quando

colocados no mesmo gráfico, situaram-se na mesma região dos complexos octaédricos., $\text{dppfM}(\text{CO})_4$ onde $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ e W , e do tetraédrico, $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$.

Adicionados os parâmetros obtidos no gráfico da **Figura III.18**, fica evidente que, além dos requisitos puramente geométricos apontados por Houlton, não pode ser desconsiderada a influência das propriedades eletrônicas do fragmento " ML_n " sobre o sítio de ferro do ligante ferrocenila. Quando o fragmento " ML_n " possui ligantes com forte caráter π -aceptor, tais como CO e NO , estes influenciam de maneira diferente o átomo de ferro do ligante dppf em relação àqueles que são doadores σ e π , como é o caso da série de haletos. Portanto, além dos efeitos geométricos, os efeitos eletrônicos, também, influenciam os parâmetros hiperfinos obtidos para os complexos metálicos derivados do dppf .

A comparação com os complexos de Ni ficou bastante prejudicada, pois não foi possível precisar a micro-simetria em torno do átomo de Ni nestes complexos.

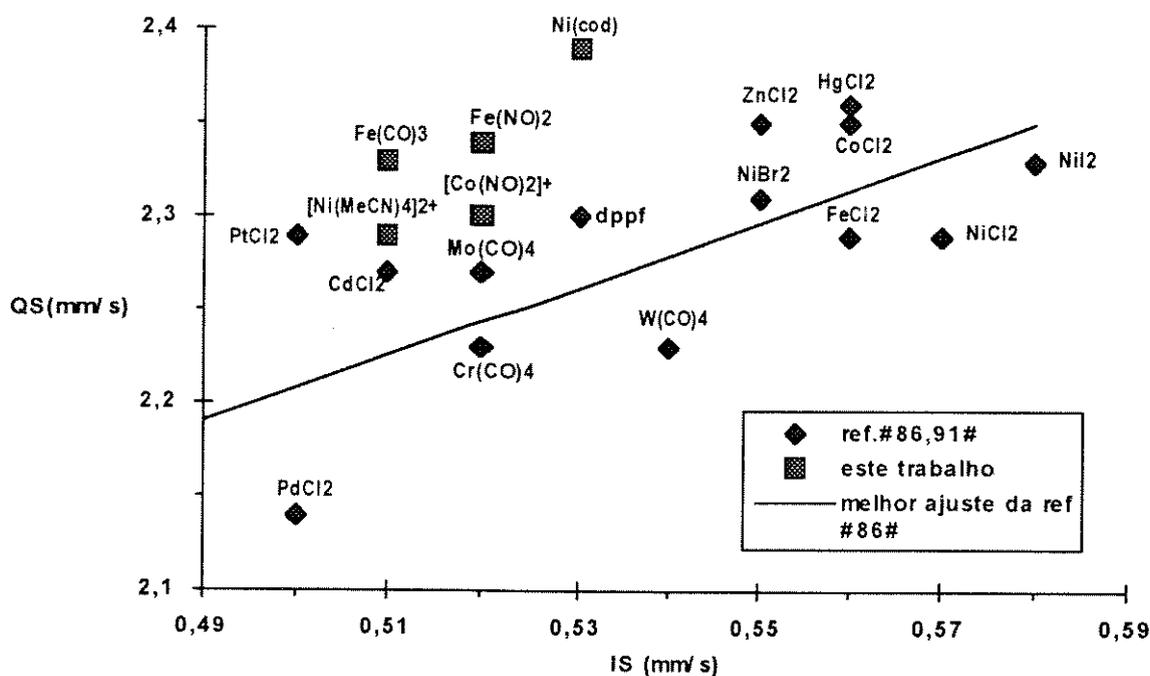


Figura III.18: Gráfico IS vs QS dos compostos dppfML_n

De modo geral, a semelhança dos valores para o sítio B obtidos neste trabalho com os observados para complexos análogos com outras fosfinas e o pequeno intervalo de variação dos parâmetros hiperfinos relativos ao sítio A, átomo de ferro do ligante dppf , quando coordenado a uma variedade grande de metais com diferentes ligantes demonstra que, no

estado sólido a 77K, ocorre pouca interação entre os centros metálicos dos complexos derivados do dppf.

CONCLUSÃO: Nesta secção foram apresentados e discutidos os espectros Mössbauer resultantes da análise dos compostos $dppfFe(NO)_2$ (1), $[dppfCo(NO)_2][SbF_6]$ (2), $dppfNi(\eta^4-cod)$ (3), $[dppfNi(MeCN)_4][BF_4]_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ (4) e $dppfFe(CO)_3$ (5). Os parâmetros hiperfinos relativos ao átomo de ferro do ligante dppf (sítio A) concordam com os obtidos para outros compostos derivados do dppf. Pela comparação dos valores dos parâmetros hiperfinos dos complexos contendo ligantes π -aceptores fortes, como CO e NO^+ , com aqueles obtidos para complexos contendo ligantes σ - e π -doadores, como os derivados de haletos de metais de transição, evidenciou-se a influência dos efeitos eletrônicos, além dos geométricos, nos parâmetros Mössbauer do átomo de ferro do ligante ferrocenila. No caso dos compostos (1) e (5) os parâmetros hiperfinos do outro sítio de ferro presente na molécula (sítio B) mostraram tratar-se de sítios com alta densidade eletrônica, compatíveis com o estado de oxidação formal esperado. O pequeno valor de QS encontrado para o composto $dppfFe(NO)_2$ está de acordo com a simetria pseudotetraédrica em torno do metal, enquanto que para o composto $dppfFe(CO)_3$, que possui uma simetria correspondente a bipirâmide trigonal distorcida, observou-se um valor bem superior para QS. De maneira geral, no entanto, a espectroscopia Mössbauer mostrou que, no estado sólido, as interações entre os centros metálicos na mesma molécula são bastante reduzidas.

3 - ESTUDO ELETROQUÍMICO

O estudo eletroquímico de compostos organometálicos heterobimetálicos que possuam ligantes passíveis de sofrerem processos redox, tais como as ferrocenilfosfinas, apresenta grande importância. Por um lado, uma mudança no estado de oxidação do átomo de ferro deste ligante pode induzir mudanças nas propriedades espectroscópicas e na reatividade do metal ao qual está ligado, sem haver alteração imediata na esfera de coordenação do metal. Por outro lado, o processo de oxidação centrado no grupamento ferrocenila pode ser perturbado pela presença do segundo metal de transição ou dos outros ligantes presentes na molécula. A ocorrência destes dois efeitos sinérgicos resulta numa "comunicação", ou seja, numa transferência interna de elétrons entre os centros metálicos da molécula. A determinação da extensão e o controle desta transferência eletrônica permitiria um ajuste na reatividade dos centros metálicos.

Neste trabalho os complexos derivados do dppf: dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) e dppfFe(CO)_3 (5), foram estudados por voltametria cíclica, utilizando-se eletrodos de Pt em solução de dicloroetano/0,1M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$.

A **Tabela III.8** apresenta os valores de potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, a diferença entre o potencial de pico anódico e o potencial de pico catódico, ΔE_p , e a razão entre a corrente de pico anódico e a corrente de pico catódico, i_{pa}/i_{pc} , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos compostos. Nesta tabela, também foram incluídos os valores relativos ao ligante livre e a compostos análogos obtidos nas mesmas condições experimentais, a fim de facilitar a comparação e atribuição dos processos eletroquímicos presentes.

No **Anexo 4** estão tabelados os valores obtidos dos parâmetros eletroquímicos, ΔE , i_{pc}/i_{pa} e $i_{pa}/v^{1/2}$, obtidos em diferentes velocidades de varredura para os complexos estudados neste trabalho.

3.1 - dppfFe(NO)_2 :

No voltamograma cíclico, **Figura III.19**, de uma solução $4 \times 10^{-3}\text{M}$ do composto dppfFe(NO)_2 , foram observados somente processos de oxidação: uma onda (A) com $E_{1/2} = 0,487 \text{ V vs ECS}$ e outra (B) com $E_{pa} = 1,386 \text{ V vs ECS}$.

O voltamograma cíclico obtido para o complexo até um potencial de reversão, $E_\lambda = 0,8 \text{ V}$ é mostrado na **Figura III.20**. Variando-se as velocidades de varredura e aplicando-se os critérios de Nicholson e Shain [120], concluiu-se que, ou o processo de transferência de carga apresenta um caráter quasi-reversível, ou se está frente a um processo de transferência de elétrons reversível seguido de uma reação química, isto é, mecanismo ErC.

Tabela III.8: Valores de $E_{1/2}$, ΔE_p e i_{pa}/i_{pc} obtidos para os derivados da dppf.^{a)}

Composto	$E_{1/2}$ (V vs ECS)	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
ferroceno	0,570	74	
dppf	0,760	77	--
dppfFe(NO) ₂ (1)	0,487	79	0,79
	1,386 ^{b)}	--	--
dppeFe(NO) ₂	0,497	95	0,81
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆] (2)	-0,390	96	0,90
	1,195	97	0,76
[dppeCo(NO) ₂][SbF ₆] ^{c)}	-0,408	130	0,61
	2,00 ^{b)}	--	--
dppfFe(CO) ₃ (5)	0,396	88	0,83
	0,541	78	0,89
	1,900 ^{b)}	--	--

a) Os valores de $E_{1/2}$ foram determinados em solução de diclorometano/ 0,1 M [n-Bu₄N][BF₄]. $E_{1/2}$ é a média entre os valores de potencial de pico anódico e catódico nos voltamogramas cíclicos obtidos a 200 mV/s.

b) Valores correspondentes à posição da corrente de pico anódico.

c) $v = 150$ mV/s.

A partir dos valores de i_d , i e E , obtidos no voltamograma de pulso normal (VPN), **Figura III.21**, do composto dppfFe(NO)₂ (1), construiu-se um gráfico $\log[(i_d-i)/i]$ vs E , obtendo-se uma reta de correlação linear igual a 0,99 e coeficiente angular igual a 69 mV. Estes valores indicam que o processo de oxidação é Nernstiano, correspondendo à transferência de um elétron.

A oxidação química de compostos neutros do tipo $L_2Fe(NO)_2$, onde $L = PPh_3$, PPh_2Me , $P(Me)_2Ph$ e $P(n-Bu)_3$, foi observada por Vincent-Vaucquelin [166], que obteve complexos monocatiônicos-radicaís do tipo $[L_2Fe(NO)_2][BF_4]$, por oxidação com $AgBF_4$, à temperatura de $-20^\circ C$, os quais foram caracterizados por IV e RPE. No entanto, quando $L = dppe$, a espécie catiônica-radical formada rapidamente evoluiu novamente para a espécie neutra, não permitindo sua caracterização.

Poucos trabalhos [123,124] sobre oxidação eletroquímica de compostos ferrodinitrosilas são relatados na literatura. Dessy e colaboradores [123] estudaram os complexos neutros $[Fe(NO)_2(L-L)]$ em 1,2-dimetoxietano ($L-L = bipy$, o -phen, di-2-piridilcetona) sobre eletrodo de Hg e mostraram que estes apresentavam uma onda de oxidação com $E_{1/2} = -0,56$, $-0,60$ e $-0,30$ V vs Ag/Ag^+ , respectivamente, cujos polarogramas indicaram tratar-se de processos eletroquímico e quimicamente reversíveis. A oxidação destes

compostos conduziu à formação de cátions radicais cujos sinais no RPE, após algum tempo, diminuem de intensidade, provavelmente devido a reações de decomposição do cátion radical.

O composto dimérico, $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$, quando dissolvido em THF forma a espécie paramagnética $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{THF})$. O polarograma com eletrodo de mercúrio mostrou uma onda de oxidação com $E_{1/2} = 0.53\text{V vs ECS}$ e quatro ondas de redução com $E_{1/2} = -0.29, -0.88, -2.03$ e -2.40 V vs ECS . No voltamograma cíclico com eletrodo de Pt a etapa de oxidação não foi detectada. Após a eletrólise a potencial controlado, utilizando eletrodo de Hg a $0,7\text{ V}$, foi detectada a espécie Hg_2Cl_2 , que precipitou, e Fe^{+2} , sem ligantes nitrosilas [124].

A impossibilidade de comparar os resultados obtidos com os relatados na literatura fez com que a atribuição da onda A, observada no voltamograma cíclico da **Figura III.19**, fosse feita por comparação com o voltamograma cíclico do composto análogo, $\text{dppeFe}(\text{NO})_2$, onde dppe =difenílfosfinaetano. O composto foi sintetizado e seu voltamograma cíclico, **Figura III.22**, obtido nas mesmas condições experimentais do complexo $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1), apresentou somente uma onda de oxidação, $E_{1/2} = 0,497\text{ V vs ECS}$. A aplicação dos critérios de Nicholson e Shain [120] aos voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de varredura, apresentados no **Anexo 4**, mostrou que o processo de oxidação apresenta caráter quasi-reversível ou refere-se a um mecanismo do tipo ErC.

Uma vez que os dois compostos análogos, $\text{dppeFe}(\text{NO})_2$ e $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1), apresentam ondas de oxidação com valores de potenciais de meias-onda próximos, e que no primeiro não aparece nenhum sinal próximo de $1,4\text{ V}$, o processo de oxidação observado nos dois casos foi atribuído à oxidação do átomo de Fe ligado aos grupos nitrosilas, levando à formação de cations-radicaís que se decompõem lentamente.

Foi tentada a obtenção do complexo catiônico $[\text{dppfFe}(\text{NO})_2]^+$ pois, se o voltamograma cíclico deste cátion exibisse uma onda de redução com o mesmo potencial de meia-onda do composto neutro, a atribuição anteriormente sugerida ficaria confirmada. A síntese, realizada à temperatura de -30°C , resultou na formação de um sólido verde escuro, cujo espectro de IV em nujol preparado sob atmosfera de Argônio e obtido imediatamente após a preparação da amostra apresentava bandas de estiramento da nitrosila referentes tanto ao complexo catiônico quanto ao neutro, mostrando que a espécie cátion-radical é bastante instável, semelhante ao observado por Vincent-Vaucquelin [166] para o composto $\text{dppeFe}(\text{NO})_2$ e por Dessy e colab. [123] para os compostos de ferrodinitrosilas com ligantes nitrogenados.

A segunda onda de oxidação (B), $E_{pa} = 1,386\text{ V vs ECS}$, observada no voltamograma da **Figura III.19**, apresenta caráter irreversível e foi atribuída à oxidação do Fe do ligante ferrocenila, levando à espécie catiônica que rapidamente se decompõe. No final desta secção será feita uma análise comparativa do potencial de oxidação obtido atribuído ao ligante dppf em relação aos dos outros derivados do dppf estudados neste trabalho.

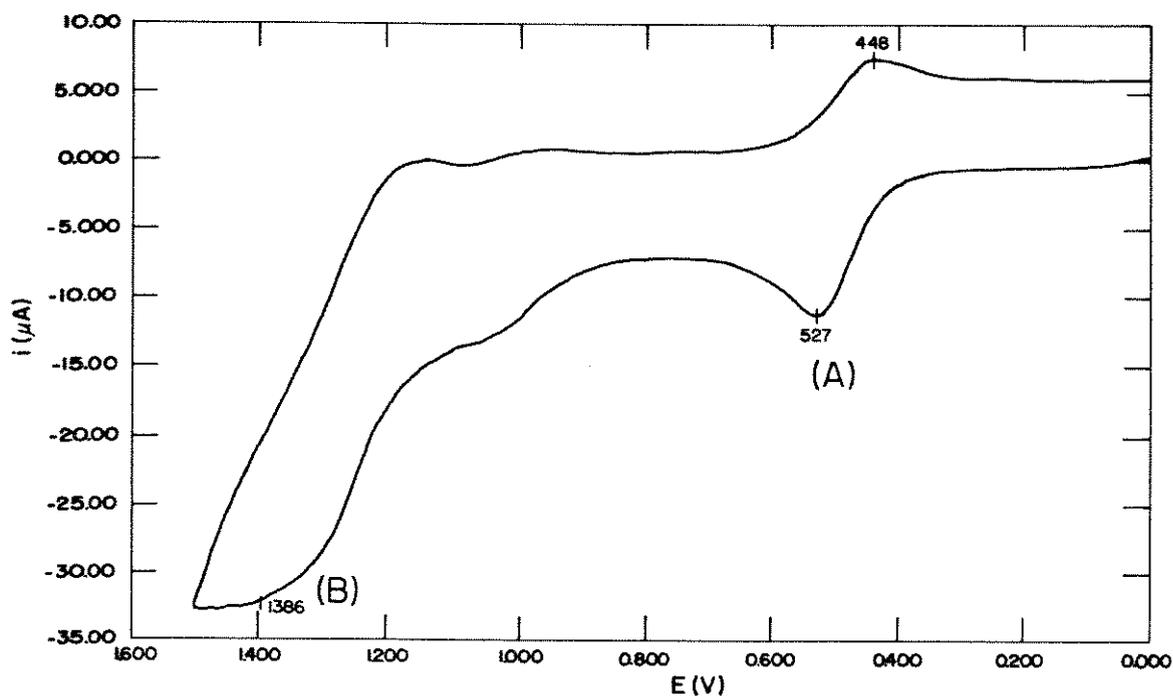


Figura III.19: Voltamograma cíclico do composto dppfFe(NO)_2 (1) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$, em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, obtido com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência.

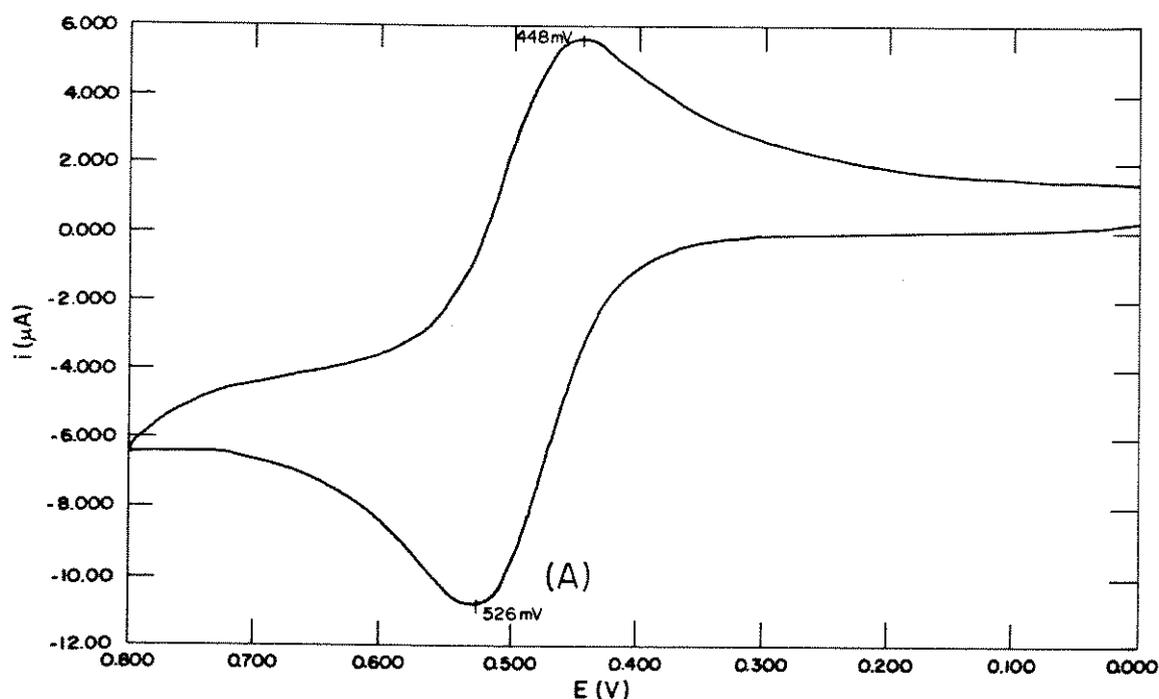


Figura III.20: Voltamograma cíclico do composto dppfFe(NO)_2 (1) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$, em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. $v=100 \text{mV/s}$

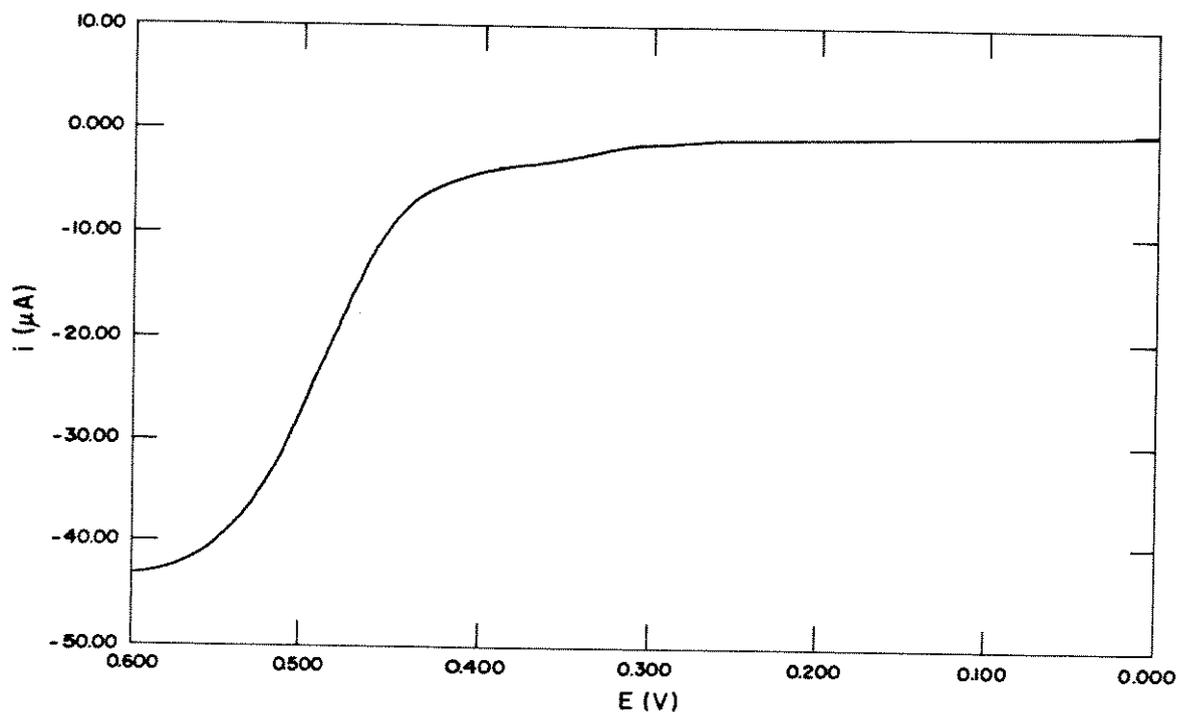


Figura III.21: Voltamograma de pulso normal de uma solução do complexo dppfFe(NO)_2 (1) de concentração 4×10^{-3} M em dicloroetano, com velocidade de varredura de 200mV/s.

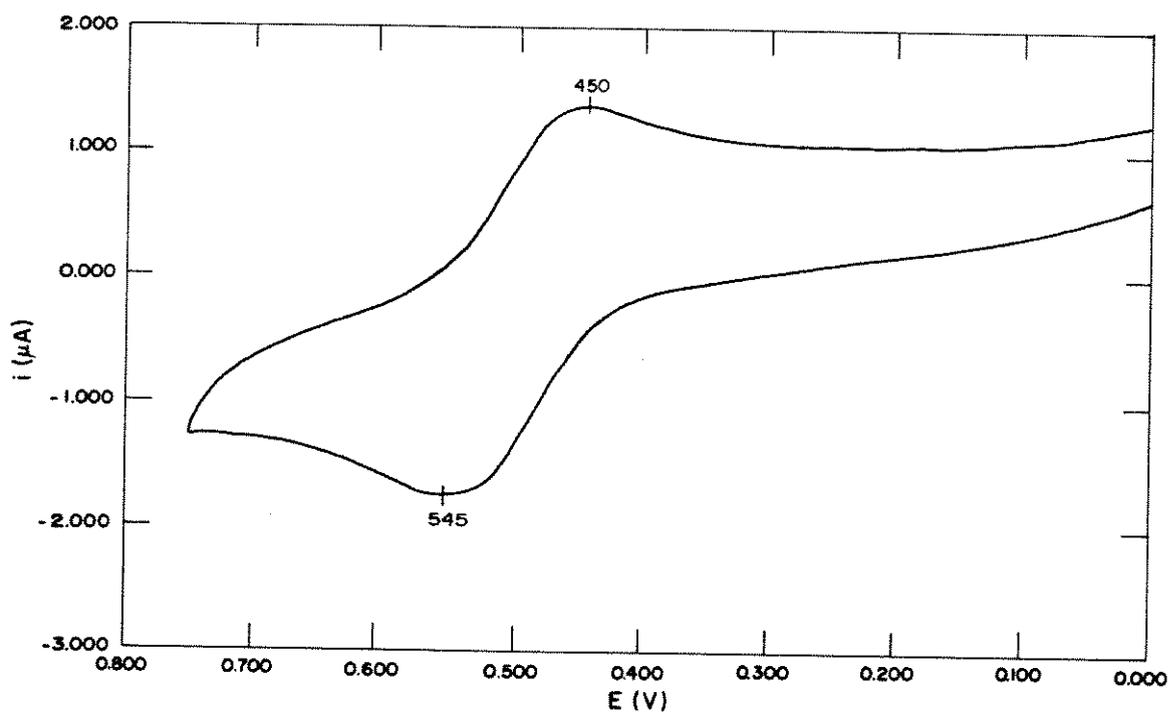


Figura III.22: Voltamograma cíclico do composto dppeFe(NO)_2 na concentração de 4×10^{-3} M em solução de dicloroetano/0,1M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, obtido com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, com velocidade de varredura de 200mV/s.

3.2 - [dppfCo(NO)₂][SbF₆] (2)

O voltamograma cíclico de uma solução aproximadamente 4×10^{-3} M em dicloroetano do composto (2), **Figura III.23**, apresentou duas ondas de mesma altura referentes a um processo de redução, $E_{1/2} = -0,390$ V vs ECS, e a outro de oxidação, $E_{1/2} = 1,193$ V vs ECS.

Na **Figura III.24**, é mostrado o voltamograma cíclico obtido para o complexo em um potencial de reversão, E_{λ} , de $-0,7$ V. A análise da variação dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (**Anexo 4**) e a aplicação dos critérios de Nicholson e Shain [120] levaram a concluir que o processo apresenta caráter quasi-reversível ou refere-se a um mecanismo ErC.

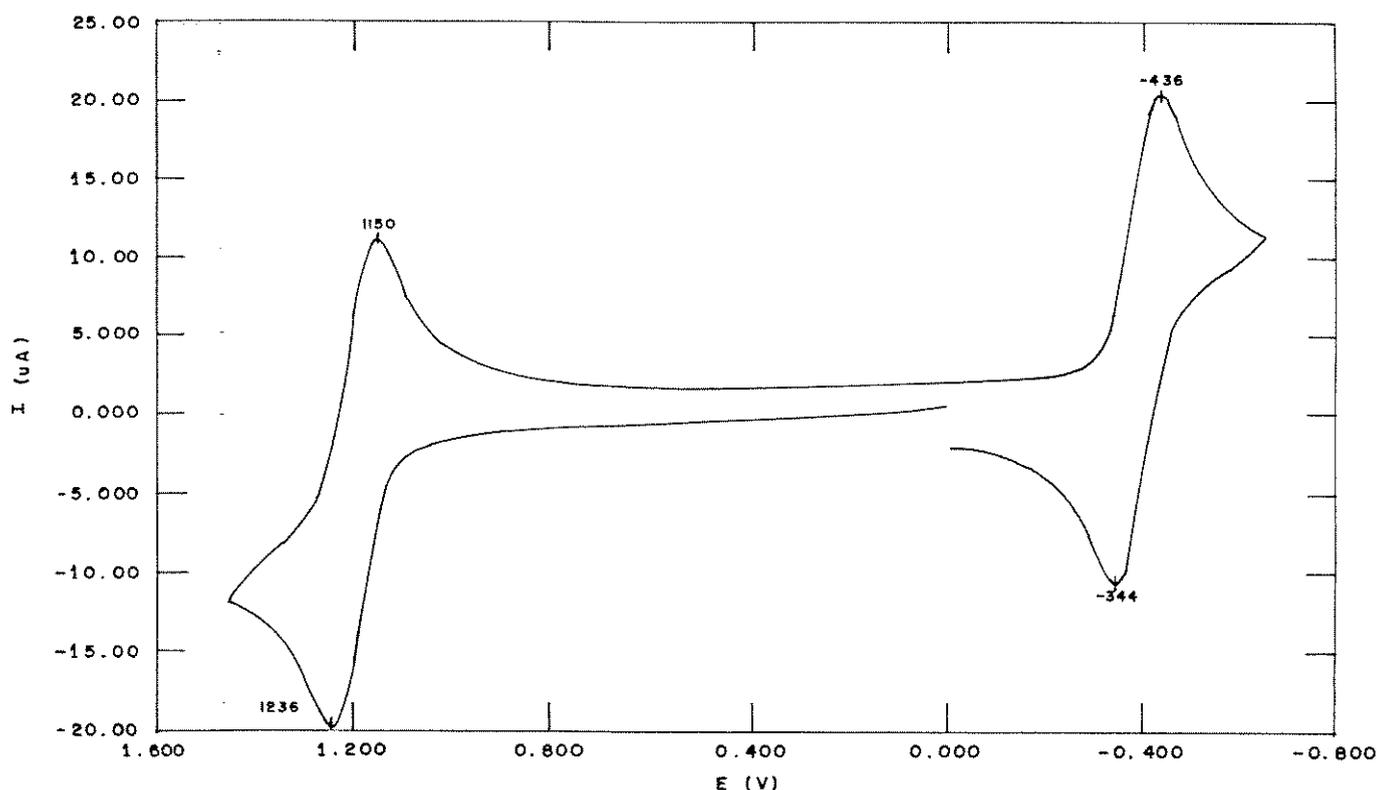


Figura III.23: Voltamograma cíclico do composto [dppfCo(NO)₂][SbF₆] (2) na concentração de 4×10^{-3} M, em solução de dicloroetano/ 0,1M [n-Bu₄N][BF₄], obtido com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, numa velocidade de varredura de 200 mV/s.

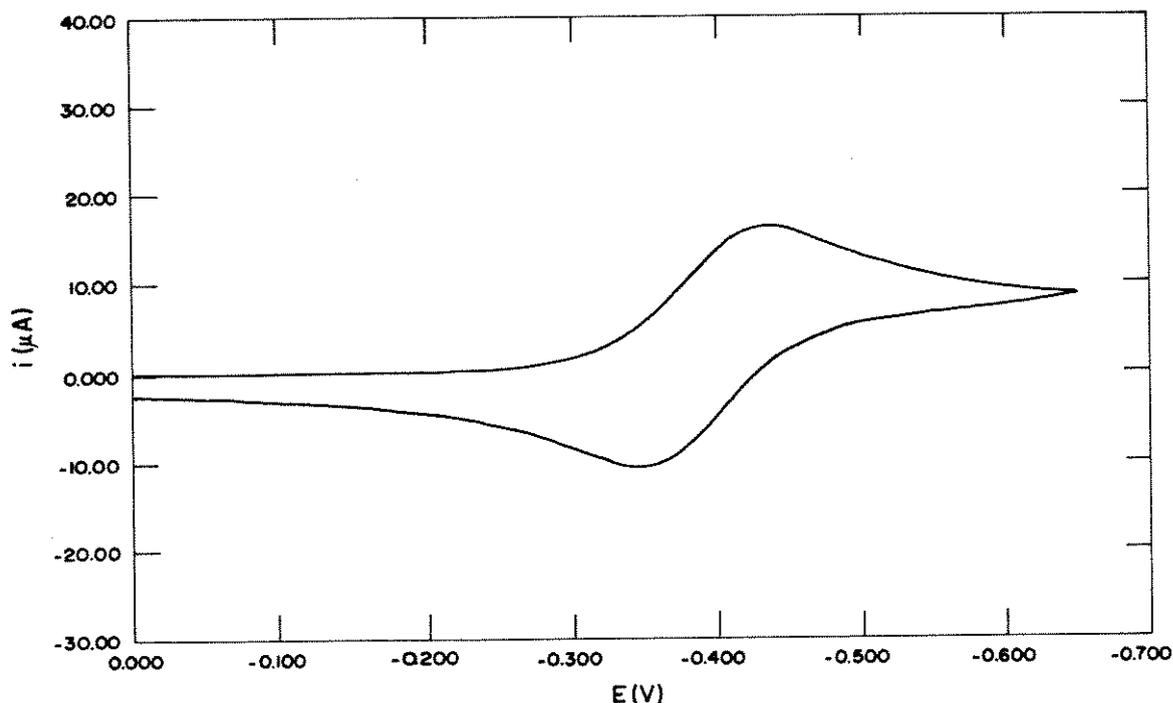


Figura III.24: Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$, em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, numa velocidade de varredura de 200 mV/s .

A partir de uma curva polarográfica obtida de $-0,1 \text{V}$ a $-0,8 \text{V}$, **Figura III.25**, construiu-se um gráfico $\log[(i_d - i)/i]$ vs E , obtendo-se uma reta de correlação linear $= 0,997$, cuja inclinação apresentou valor correspondente a 59mV , indicando que o processo apresenta comportamento do tipo Nernstiano, com transferência de um elétron.

Um processo de redução em potencial próximo, $E_{1/2} = -0,39 \text{ V vs ECS}$, já havia sido observado por Seeber e colaboradores [126] para o composto análogo de cobaltodinitrosila, $[\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\text{Co}(\text{NO})_2][\text{BPh}_4]$. Este complexo sofre uma oxidação monoelétrica irreversível e duas reduções de um elétron, uma reversível, $E_{1/2} = -0,39 \text{ V vs ECS}$, e outra irreversível, $E_{pa} = -1,5 \text{ V}$, em acetonitrila. A primeira redução foi atribuída à formação da espécie radical neutra, $[\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\text{Co}(\text{NO})_2]$, e foi acompanhada por um decréscimo de aproximadamente 200 cm^{-1} nas bandas de estiramento da nitrosila, de uma solução do complexo após eletrólise exaustiva.

Em comparação com o resultado obtido por Seeber, a onda de redução, $E_{1/2} = -0,390 \text{ V vs ECS}$, observada no voltamograma cíclico do complexo (2) foi atribuída,

também, à redução do composto catiônico. Para confirmar esta hipótese, obteve-se o voltamograma cíclico do composto análogo $[\text{dppeCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$, **Figura III.26** e **Tabela III.8**, nas mesmas condições experimentais utilizadas para o derivado do dppf. Neste voltamograma pode ser observado somente um processo de redução em $E_{1/2} = -0,408 \text{ V vs ECS}$ e uma de oxidação irreversível próximo ao potencial de descarga do solvente.

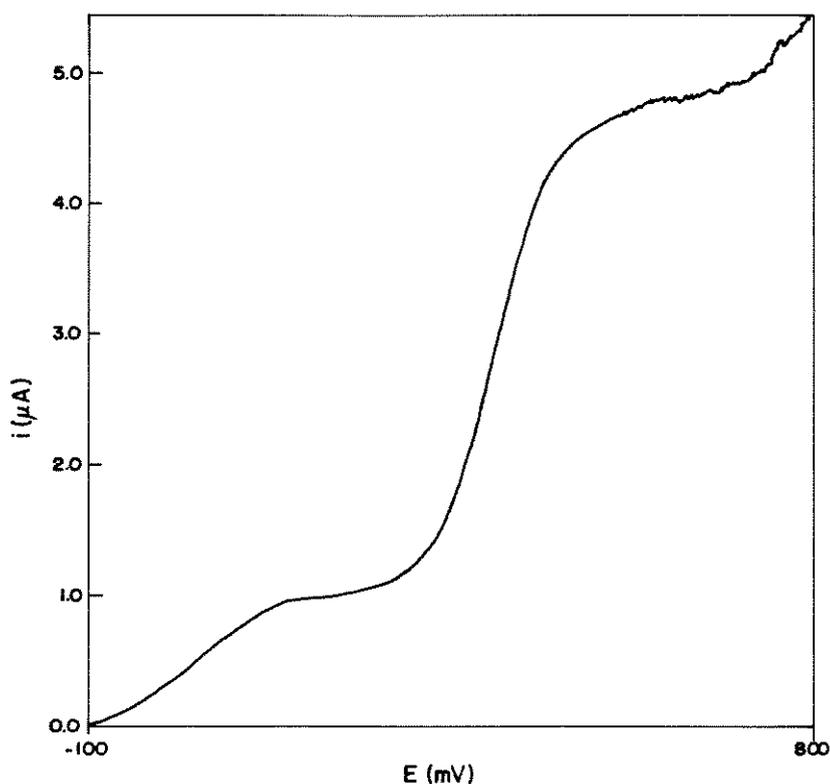


Figura III.25: Polarograma do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) em solução de diclorometano, numa escala de corrente de $10 \mu\text{A}/25\text{cm}$, utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl.

A onda de oxidação, $E_{1/2} = 1,193 \text{ V vs ECS}$, observada no voltamograma cíclico composto (2), **Figura III.23**, apresenta altura semelhante à onda de redução e, portanto, foi considerada como referente a um processo de transferência de um elétron. Variando-se as velocidades de varredura e aplicando-se os critérios de Nicholson e Shain [120], concluiu-se que o processo de transferência de carga apresenta um caráter quasi-reversível ou apresenta um mecanismo do tipo ErC. Os resultados são apresentados no **Anexo 4**.

O pico anódico irreversível, próximo a 1,0 V, observado por Seeber e colaboradores [126] para uma solução do composto $[\{P(OEt)_3\}_2Co(NO)_2][BPh_4]$ em acetonitrila, correspondente a quatro elétrons, foi atribuído à oxidação do Co(I) a Co(III) e à oxidação do ligante NO a HNO_2 .

No caso do composto (2), o processo de redução apresenta caráter reversível e o solvente utilizado, dicloroetano não possui as características coordenantes da acetonitrila. Além destes fatos, não foi observada nenhuma onda na mesma região no voltamograma cíclico do composto $[dppeCo(NO)_2][SbF_6]$. Sendo assim, o processo de oxidação observado foi atribuído à oxidação do ligante ferrocenila, sem haver decomposição da espécie dicatiônica formada provavelmente estabilizada pelo fragmento "Co(NO)₂".

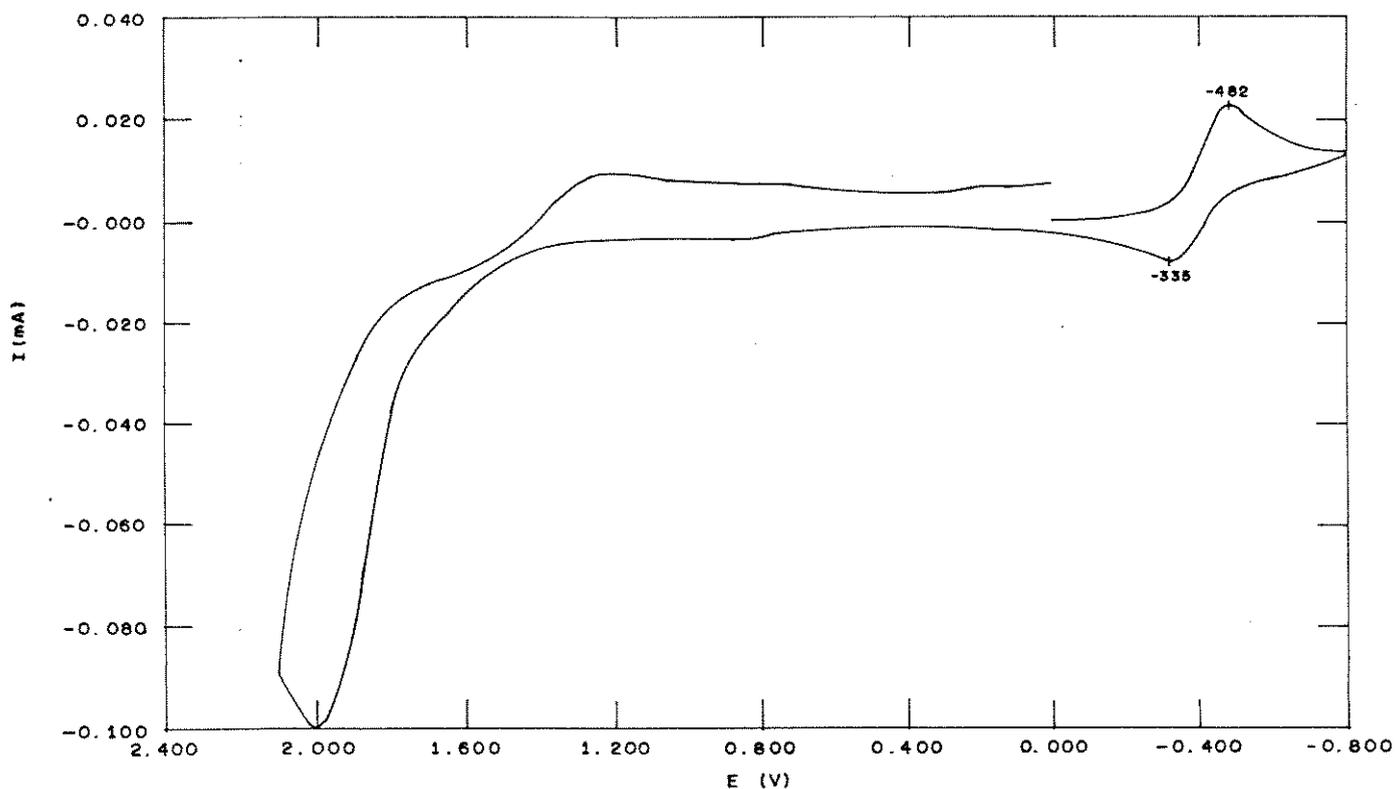


Figura III.26: Voltamograma cíclico do composto $[dppeCo(NO)_2][SbF_6]$ na concentração de $4 \times 10^{-3} M$, em solução de dicloroetano/ $0,1 M [n-Bu_4N][BF_4]$, obtido com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, numa velocidade de varredura de $200 mV/s$.

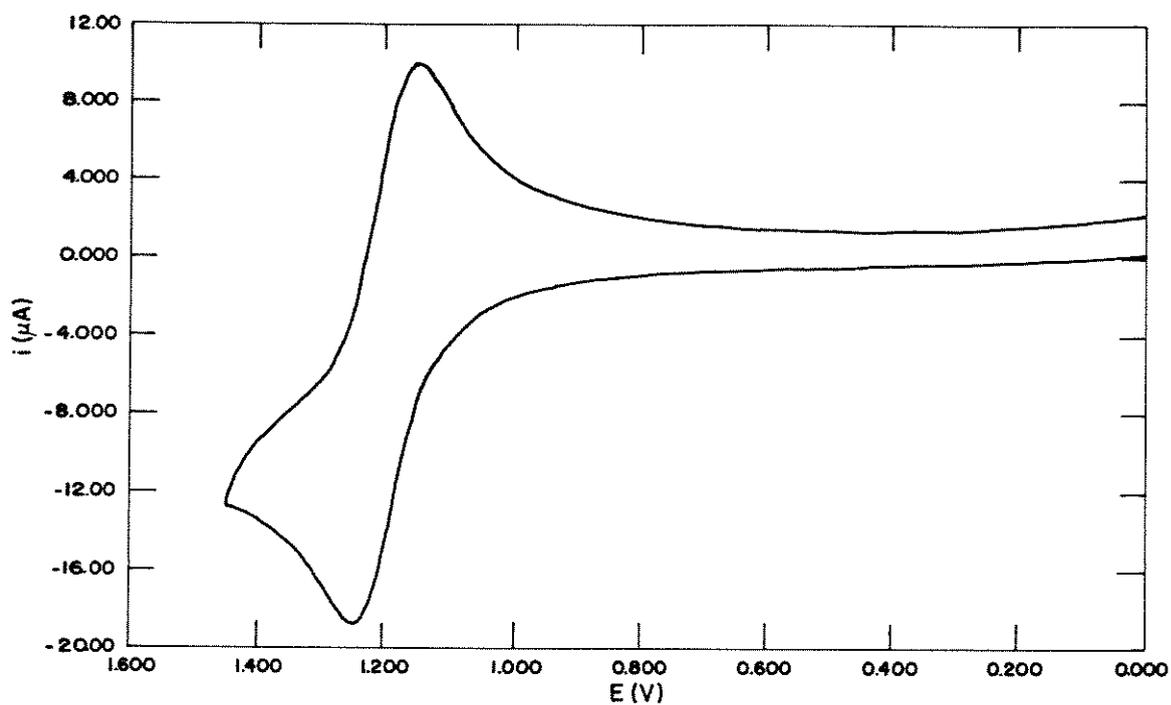


Figura III.27: Voltamograma cíclico do composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$ em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, numa velocidade de varredura de 200 mV/s .

3.3 - dppfFe(CO)_3 (5)

No caso do composto dppfFe(CO)_3 (5) o voltamograma cíclico, apresentado na **Figura III.28a**, exibe somente processos de oxidação: duas ondas, (A) e (B), separadas por 0,145 V, $E_{1/2} = 0,396$ V e $E_{1/2} = 0,541$ V vs ECS, e em potenciais maiores que 0,8 V ocorrem picos irreversíveis mal definidos e interferência de produtos de decomposição. O pico anódico observado a 1,4 V foi atribuído à presença de espécies de decomposição adsorvidas no eletrodo, uma vez que desapareceu quando o experimento realizou-se à temperatura de -10°C , conforme mostrado na **Figura III.28b**. Não foi possível atribuir a onda a 1,9 V pois esta se encontra junto à zona de descarga do solvente.

O voltamograma cíclico do complexo obtido no intervalo de 0 a 0,8 V é apresentado na **Figura III.29**. A aplicação dos critérios de Nicholson e Shain [120] aos parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura sugere, novamente, um caráter quasi-reversível ao processo (**Anexo 4**).

O voltamograma de onda quadrada (VOQ) de uma solução em dicloroetano do composto (5), **Figura III.30**, exibe dois picos de oxidação de aproximadamente a mesma altura, num intervalo de frequência de 30 a 90 Hz, tendo E_{SU} de 0,395 e 0,540 V, respectivamente. Os gráficos da corrente de máximo, i_{SU} , vs a raiz quadrada da frequência, $f^{1/2}$, são lineares passando através da origem, para ambas as oxidações. As larguras de pico a meia-altura, $W_{1/2}$, aproximadamente 108 mV para os dois processos, são independentes da frequência e próximos do valor esperado para um processo Nernstiano de um elétron (99 mV a 25°C) [167-170].

A partir dos valores de i_d , i e E , obtidos no voltamograma de pulso normal (VPN), **Figura III.31**, do composto (5), construiu-se um gráfico $\log[(i_d-i)/i]$ vs E , obtendo-se duas retas paralelas com correlações lineares de 0,985 e 0,996 e coeficientes angulares de 59 e 60 mV, respectivamente. Estes valores confirmam que os processos de oxidação são Nernstianos, correspondendo à transferência de um elétron cada.

Em processos multieletrônicos onde a transferência de mais de um elétron ocorre em potenciais que apresentam uma separação superior a 0,15 V, o voltamograma cíclico resultante consistirá de duas ou mais ondas típicas de transferência de um elétron cada [115].

O estado de oxidação (I) para o ferro é raro, apesar de alguns complexos catiônicos paramagnéticos derivados de $\text{L}_2\text{Fe(CO)}_3$, onde L= fosfina, poderem ser obtidos por oxidação química ou eletroquímica. Blanch e colaboradores [121] mostraram que a mono-oxidação eletroquímica de compostos $\text{L}_2\text{Fe(CO)}_3$, onde L= fosfina, arsina e estibina, é bastante influenciada pelo tipo de solvente e o tipo de eletrodo utilizado. Baker e colaboradores [170] evidenciaram que compostos do tipo $\text{L}_2\text{Fe(CO)}_3$, onde L= PPh_3 , AsPh_3 , PMePh_2 , P(OPh)_3 , 1/2 dppm e 1/2 dppe sofrem mono-oxidação de caráter reversível, na maioria dos casos, com

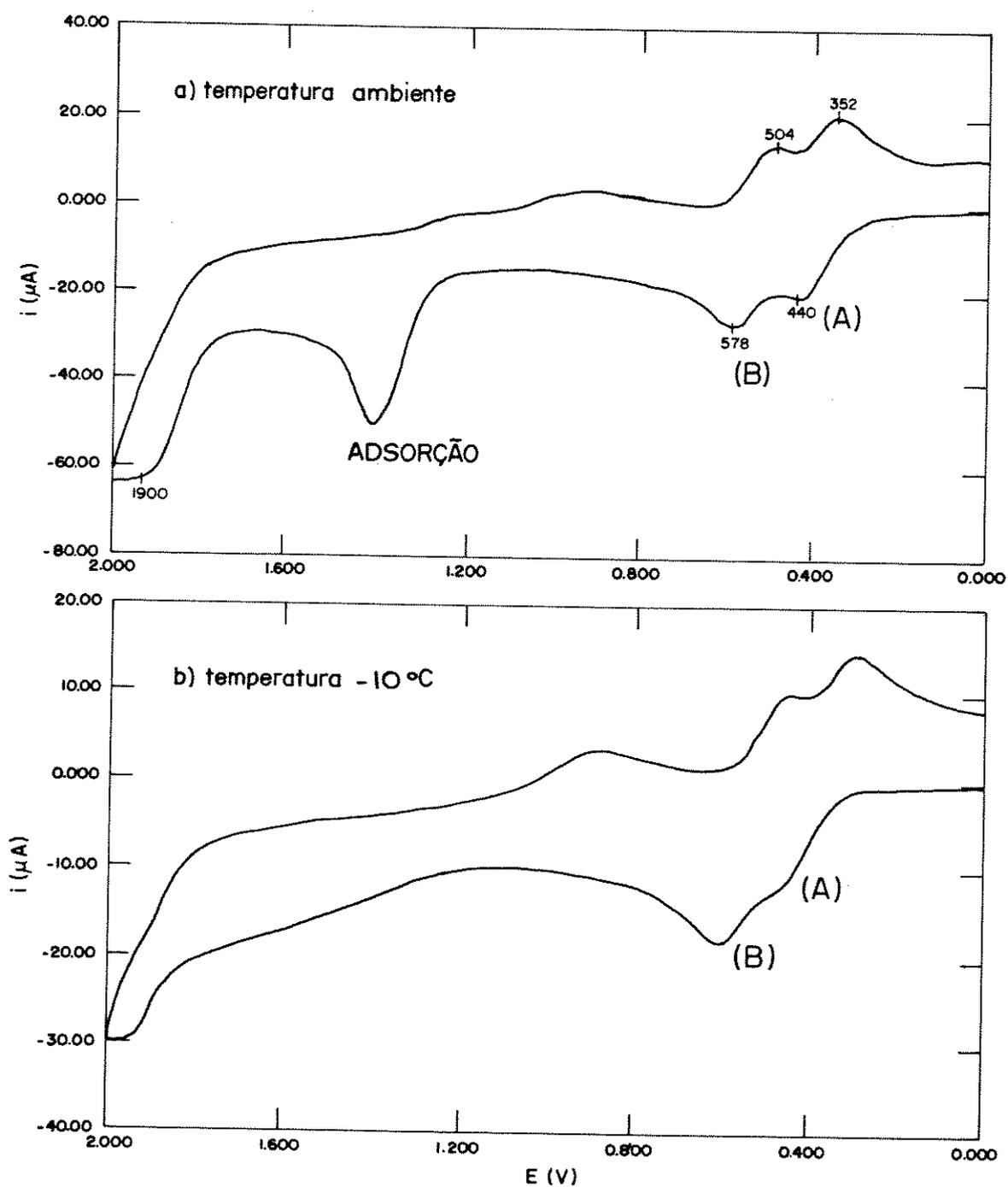


Figura III.28: Voltamograma cíclico do composto dppfFe(CO)_3 (5) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$ em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, obtido com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, com velocidade de varredura de 200 mV/s , (A) temperatura ambiente e (B) -10°C .

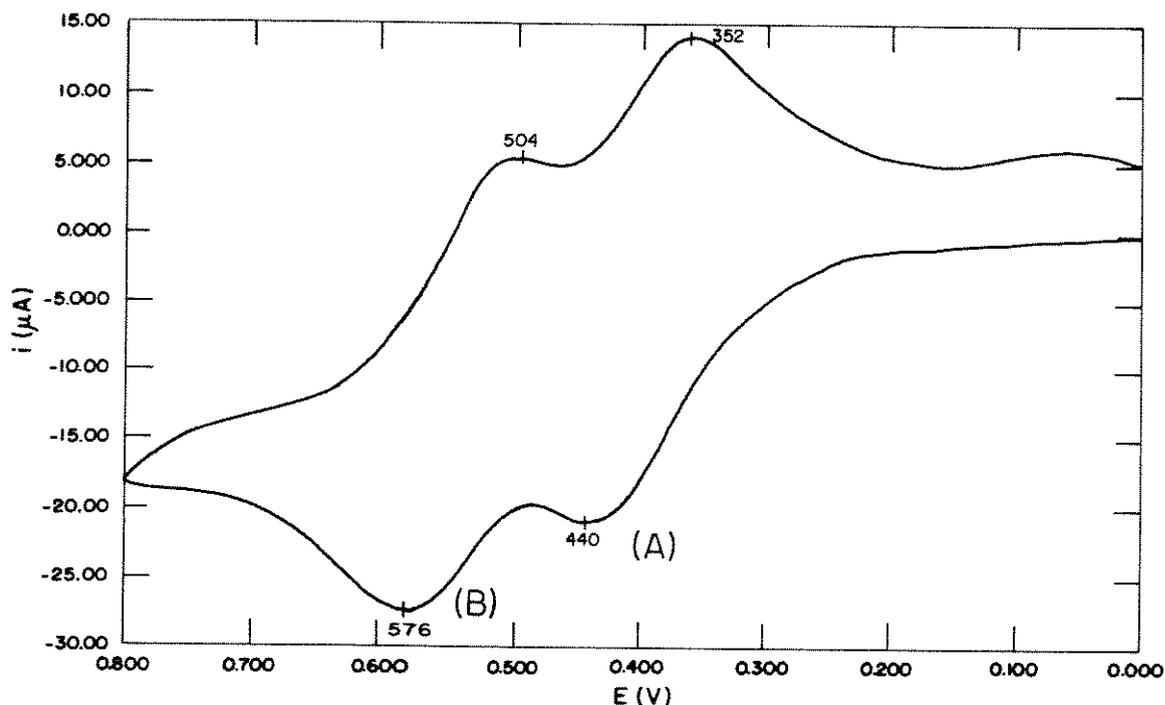


Figura III.29: Voltamograma cíclico do composto dppfFe(CO)_3 (5) na concentração de $4 \times 10^{-3} \text{M}$, em solução de dicloroetano/ $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, com eletrodo de Pt e utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, numa velocidade de varredura de 200 mV/s .

potenciais variando de $0,33$ a $0,12 \text{V vs ECS}$. Quando $\text{L} = \text{PPh}_3$, foi possível sintetizar o cátion $[(\text{PPh}_3)_2\text{Fe(CO)}_3][\text{PF}_6]$ suficientemente puro e mostrar que este sofria redução correspondente a um elétron, num potencial idêntico ao da oxidação do $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe(CO)}_3$, $E_{1/2} = 0,330 \text{ V}$. A tentativa de obter o cátion por oxidação química do composto dppfFe(CO)_3 , utilizando NH_4PF_6 ou AgSbF_6 , para ajudar na atribuição, não conduziu a uma espécie catiônica suficientemente estável para ser isolada, sendo somente detectada em solução por IV.

Lappert e colaboradores [171] prepararam sais derivados de $[\text{Fe(CO)}_3(\text{L}^{\text{Me}})\text{L}]$ ($\text{L}^{\text{Me}} = \text{CN(Me)CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$; $\text{L} = \text{CO}$, AsPh_3 , PPh_3 , PEt_3 , $1/2 \text{ dppe}$, etc), geralmente pela mono-oxidação com AgBF_4 . Alguns sais de Fe(I) obtidos apresentaram estabilidade química e térmica enquanto que outros foram gerados à temperatura baixa e permitindo somente estudos espectroscópicos. A oxidação do complexo $[\{\text{Fe(CO)}_3(\text{L}^{\text{Me}})\}(\mu\text{-dppe})]$ resultou no novo

dication bisferro(I) [$\{\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{Me}})\}(\mu\text{-dppf})\}^{2+}$, que contém dois átomos de ferro d^7 baixo spin independentes.

No caso do complexo em estudo, como os valores obtidos de $E_{1/2}$ estão próximos aos potenciais observados para os compostos análogos e os resultados de VOQ e VPN indicam transferências monoelétrônicas sucessivas, propõe-se a ocorrência de um processo multieletrônico onde o átomo de ferro ligado às carbonilas, em estado de oxidação formal igual a zero, é oxidado a um estado de oxidação formal $2+$, em etapas sucessivas, sem ocorrer alteração de sua esfera de coordenação. Aparentemente, o ligante dppf promove a estabilização deste estado de oxidação não usual para o átomo de ferro do fragmento " $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ".

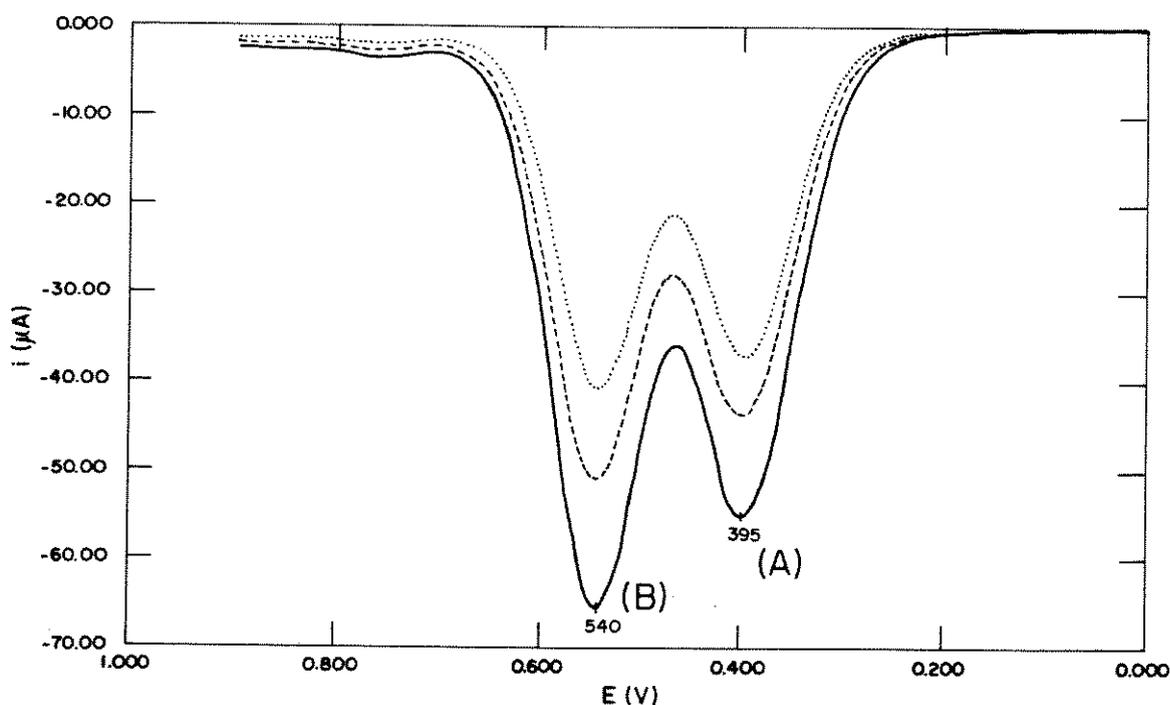
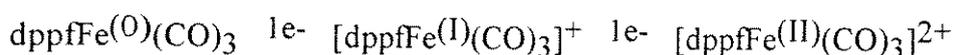


Figura III.30: Voltamograma de onda quadrada obtida para uma solução do composto $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5) em dicloroetano, com eletrodo de platina, à temperatura ambiente. Incremento de varredura de $0,02\text{V}$ e altura de pulso de $0,025\text{V}$. As frequências empregadas foram (a) 90, (b) 60 e (c) 30 Hz.

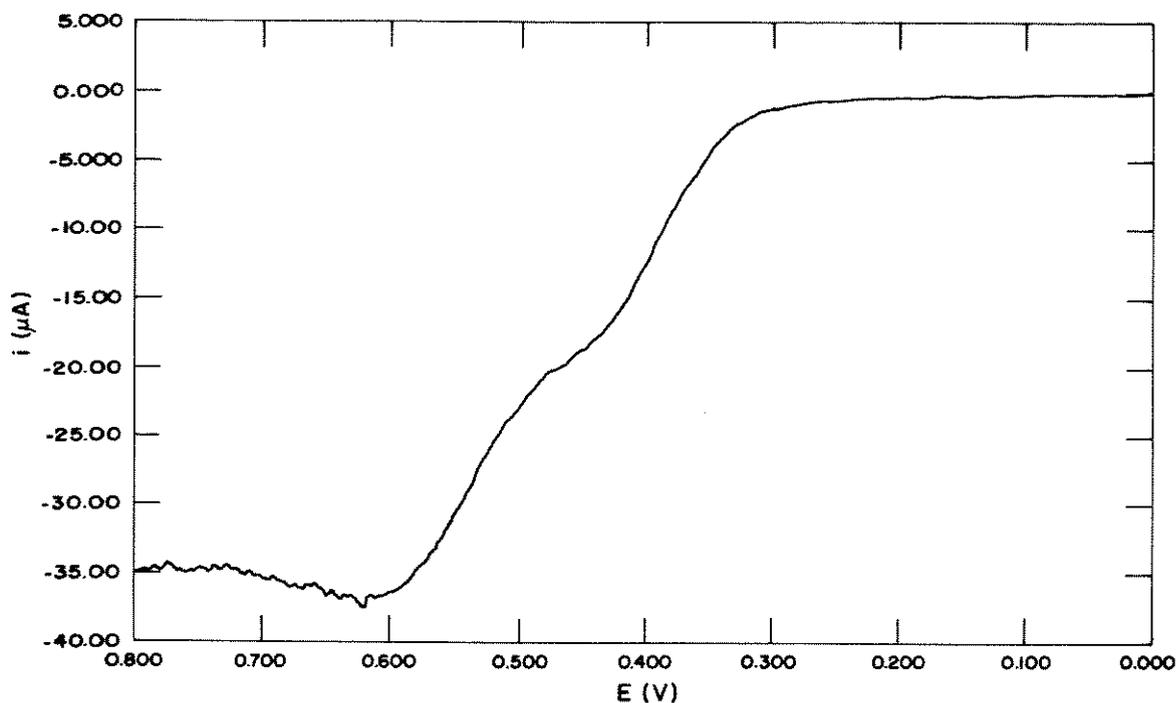


Figura III.31: Voltamograma de pulso normal de uma solução do complexo dppfFe(CO)_3 (5) de concentração 4×10^{-3} M em dicloroetano, com velocidade de varredura de 200mV/s.

Conforme relatado na secção II.4.2, a coordenação de um metal de transição ao ligante dppf faz com que os potenciais dos processos de oxidação centrados no metaloligante ocorram em valores mais anódicos. Os valores observados situam-se no intervalo de 0,282 V a 0,400 V vs (dppf/dppf^+) [22,25,130], isto é, a oxidação do átomo de ferro é mais difícil pela presença do segundo metal.

A reversibilidade do processo de oxidação centrado no ligante ferrocenila varia bastante dependendo do metal ao qual está coordenado e dos outros ligantes presentes na molécula. Na série de haletos, dppfMCl_2 , estudados por Corain e colaboradores [8], os voltamogramas cíclicos dos derivados de Pt e Pd apresentaram ondas reversíveis enquanto que os de Co, Fe, Zn, Cd exibiram somente picos irreversíveis e mal definidos. Housecroft e colab. [21] obtiveram resultados bem distintos nos voltamogramas dos compostos dppfPdCl_2 e $\text{dppfPdB}_3\text{H}_7$: o primeiro composto apresentou um processo de oxidação totalmente reversível, $E_{1/2} = 0.88$ V vs ECS (0,37 V vs dppf/dppf^+), enquanto que o segundo mostrou-se totalmente irreversível, $E_{pa} = 1,0$ V vs ECS (0,49 V vs dppf/dppf^+), e invariável com a variação da temperatura e velocidade de varredura.

Os potenciais de pico atribuídos à oxidação do ligante ferrocenila para os complexos estudados neste trabalho, dppfFe(NO)_2 (1) e $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), apresentaram-se mais anódicos do que o de ligante não coordenado, de acordo com a literatura, e também superiores aos dos complexos de Pt(II) e Pd(II), os maiores até agora relatados [8].

No caso dos dois derivados de Fe, dppfFe(NO)_2 (1) e dppfFe(CO)_3 (5), a oxidação do ligante ferrocenila ocorre após a oxidação do outro segmento da molécula, levando a espécies catiônicas muito instáveis que rapidamente se decompõem, fornecendo um caráter irreversível ao processo. Somente no caso do composto (2), observou-se que o processo de oxidação tem um comportamento reversível. A espécie dicatiônica que se forma é, provavelmente, estabilizada pelo fragmento " Co(NO)_2 ".

CONCLUSÃO: Nesta secção foram apresentados os resultados obtidos no estudo eletroquímico dos compostos, dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) e dppfFe(CO)_3 (5). O composto (1) apresenta um processo de oxidação reversível monoelétrônico centrado no átomo de ferro ligado às nitrosilas, enquanto que o complexo (5) apresenta um processo de oxidação reversível centrado no átomo de ferro ligado às carbonilas, referente à transferência de dois elétrons em etapas sucessivas. Foi proposta a formação de uma espécie dicatiônica, $[\text{dppfFe(CO)}_3]^{2+}$, onde o átomo encontrar-se-ia num estado de oxidação não usual de Fe(II). Para o composto (2) observou-se um processo de redução reversível referente a um elétron característico da redução de Co(I) a Co(0). Processos de oxidação centrados no ligante ferrocenila foram observados para os compostos (1) e (2), sendo que para os dois complexos os valores de potencial obtidos são superiores ao do ligante livre. No voltamograma do complexo (5), a região relacionada à oxidação do ligante dppf exibe picos mal definidos e interferência de espécies de decomposição. No caso do composto (1), a oxidação do ligante ferrocenila ocorre após a oxidação de outro segmento da molécula, levando a espécies catiônicas muito instáveis que rapidamente se decompõem, fornecendo um caráter irreversível ao processo. Para o complexo (2), o processo de oxidação do dppf tem um comportamento reversível. A espécie dicatiônica que se forma é, provavelmente, estabilizada pelo fragmento " Co(NO)_2 ".

4 - APLICAÇÃO DOS DERIVADOS DO dppf EM REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO DO BUTADIENO:

Conforme apresentado no **Capítulo 1, secção 2**, compostos ferrodinitrosilas e cobaltodinitrosilas na presença de redutores, tais como: Zn ou Cu, Ni(CO)₄ ou Fe(CO)₅ e compostos alquilalumínio, são extremamente seletivos em reações de ciclodimerização de dienos [61-65,95].

Compostos de Ni(0) ou Ni(II) são conhecidos catalisadores em reações de oligomerização e polimerização de olefinas e dienos. Nestes sistemas catalíticos a atividade e seletividade dos compostos está intimamente relacionada com a natureza dos ligantes presentes em torno do metal de transição do precursor catalítico [132,136].

Na **secção 1 do capítulo 1** foram, também, apresentados vários exemplos de reações, onde compostos derivados do dppf apresentaram atividade e seletividade diferentes e, muitas vezes, superior a seus análogos com outras fosfinas. Os exemplos mais marcantes foram: dppfNiCl₂ e dppfPdCl₂ em reações de acoplamento cruzado [9,42-47] e compostos à base de Rh na presença de dppf em reações de hidroformilação de olefinas [49], de butadieno [50] e de álcool alílico [51].

Devido às características dos compostos sintetizados e estudados neste trabalho, decidiu-se verificar a possível influência deste metaloligante, dppf, na atividade e seletividade das reações com dienos, escolhendo-se o butadieno como substrato modelo.

4.1 - Testes catalíticos:

Os novos complexos dppfFe(NO)₂ (1), [dppfCo(NO)₂][SbF₆] (2), dppfNi(η⁴-cod) (3) [dppfNi(MeCN)₄][BF₄]₂.3CH₂Cl₂ (4) sintetizados e caracterizados neste trabalho, bem como os derivados dppfFe(CO)₃ (5) e dppfNiCl₂ (6), associados ou não ao cocatalisador de AlEt₂Cl, tiveram suas atividades catalíticas testadas na reação de transformação do butadieno, sendo que os resultados obtidos são apresentados na **Tabela III.9**.

Os complexos testados apresentaram comportamento catalítico bastante diferenciado em função dos ligantes presentes na esfera de coordenação do metal, conduzindo a sistemas que vão desde os inativos até os extremamente ativos na polimerização do butadieno.

Inicialmente os testes catalíticos foram realizados na ausência do cocatalisador AlEt₂Cl, numa autoclave de aço inox, à temperatura de 80°C, por 6 horas, utilizando CH₂Cl₂

Tabela III.9: Testes catalíticos da reação de transformação do butadieno com os derivados do dppf sintetizados neste trabalho.

Compostos	ausência de	presença de		
	AlEt_2Cl ^{a)}	oligômeros	oligômeros	polímero
			conversão ^{c)}	NR ^{d)}
dppfFe(NO) ₂ (1)	<1%	<1%	-	-
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆] (2)	<1%	<1%	11%	540±15
dppfNi(η ⁴ -cod) (3)	<1%	<1%	73%	2980±270
[dppfNi(McCN) ₄][BF ₄] ₂ .3CH ₂ Cl ₂ (4)	<1%	<1%	91%	4200±30
dppfFe(CO) ₃ (5)	<1%	<1%	-	-
dppfNiCl ₂ (6)	<1%	<1%	-	-
branco	<1%	<1%	-	-

a) Teste realizado a 80°C, 6 horas, em CH₂Cl₂. M/butadieno=1/10000.

b) Teste realizado a 50°C, 5 horas, em tolueno, M/butadieno=1/4500, M/Al=1/20.

c) Conversão: massa do polímero x 100/massa de butadieno.

d) Número de Rotação: número de mol de substrato convertido/número de mol de complexo.

como solvente. Após este tempo, uma amostra do produto resultante foi analisada por cromatografia gasosa, para verificar a presença de oligômeros.

Os cromatogramas do produto resultante dos testes catalíticos, bem como de um teste em branco, mostraram a presença de vários picos sendo que o predominante apresentava-se numa quantidade inferior a 1%. Este componente da mistura foi identificado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/ES) como sendo o 4-vinilciclohexeno.

O butadieno sofre reação de dimerização do tipo Diels-Alder, levando à formação do dímero, 4-vinilciclohexeno. Esta reação ocorre por efeito de temperatura sendo que à temperatura de 80°C, 0,12% em peso dieno é dimerizado por hora. Conversões maiores somente são atingidas por aquecimento a temperaturas de 425°C, sob pressão de 13 atm [134]. Logo, a presença de quantidades tão pequenas de 4-vinilciclohexeno foi atribuída à reação de dimerização do tipo Diels-Alder.

Os testes catalíticos realizados na presença do cocatalisador foram realizados em um reator de vidro, utilizando tolueno como solvente, numa razão metal de transição:alquilalumínio (M/Al) de 1/20. A mistura foi deixada reagir durante 5 horas, a 50 °C, sob agitação magnética. Após este tempo, uma amostra de aproximadamente 1 ml do mistura

reacional foi guardada para análise por cromatografia gasosa e o restante foi adicionado gota à gota sobre etanol, contendo o estabilizante 2,4-di-*tert*-butilfenol, para provocar a precipitação do polibutadieno caso este tivesse sido formado na reação.

Foram detectadas, por cromatografia gasosa, pequenas quantidades de oligômeros do butadieno nas soluções resultantes das reações com os compostos (1), (2), (3), (4), (5) e (6). Como as quantidades de oligômeros foram inferiores a 1%, estes tiveram sua presença atribuída à reação térmica de Diels-Alder sempre observada.

Na presença de AlEt_2Cl , somente os complexos $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) e $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) e $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) apresentaram atividade catalítica para a polimerização, obtendo-se conversões de 11%, 73% e 91%, que correspondem a números de rotação (NR) de 540, 2980 e 4200, respectivamente, conforme mostrado na **Tabela III.9**. Estes testes foram realizados no mínimo três vezes para verificar a reprodutibilidade dos sistemas, mostrando uma variação no número de rotação de 3%, 9% e 0,7 %, respectivamente.

4.2 - Análise do polibutadieno:

O polibutadieno formado foi analisado por IV e RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, para determinar sua composição nos diversos isômeros: 1,2-polibutadieno, 1,4-*cis*-polibutadieno e 1,4-*trans*-polibutadieno, e por GPC para a determinação de sua massa molar média. Na **Tabela III.10** são apresentados os resultados obtidos.

Tabela III.10: Composição e Massa Molar Média dos polibutadienos formados nos testes catalíticos com $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) e $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4).

Complexo	Composição (%) ^{a)}			Massa Molar Média (g/mol) ^{b)}		
	PBV	PBC	PBT	M_w	M_n	D
$[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$	12	81	7	57100	32000	1,64
$\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$	3	80	17	14000	5100	2,72
$[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2	82	16			

a) Composição obtida por RMN de ^1H e ^{13}C em CDCl_3

PBV: 1,2-polibutadieno, PBC: 1,4-*cis*-polibutadieno, PBT: 1,4-*trans*-polibutadieno

b) Massa Molar Média obtida por GPC. M_n : Massa Molar Numeral Média, M_w : Massa Molar Ponderal Média, D: Polidispersão. Aplicado fator de correção = 1,75.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho de polibutadieno é uma análise clássica que permite determinar a composição e estimar a proporção de unidades monoméricas 1,2-, 1,4-*cis* e 1,4-*trans* pela intensidade das bandas observadas na região de 1000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Nesta região, as bandas a 970 cm^{-1} , 910 cm^{-1} e 690 cm^{-1} são atribuídas à deformação fora do plano do hidrogênio do grupamento =C-H, das unidades 1,4-*trans*, 1,2- e 1,4-*cis*, respectivamente. As duas primeiras são fortes e relativamente independentes de interferências de outra bandas, tornando-se adequadas para análise quantitativa. A banda referente à unidade 1,4-*cis* é complexa e alargada e sua posição varia consideravelmente, deslocando-se para baixas frequências à medida que diminui o conteúdo deste isômero no polímero [173,173].

Comparando os espectros de IV resultantes dos polibutadienos obtidos quando utilizou-se o catalisador de cobalto, **Figura III.32A**, e os catalisadores de Ni, **Figura III.32B**

e **III.32C**, observa-se claramente que, em todos os casos, existe o predomínio das unidades 1,4-*cis* e, ainda que os polímeros obtidos com os compostos de níquel apresentam menor concentração de unidades 1,2- e por consequência maior proporção de unidades 1,4-*trans*.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ é uma técnica que permite não apenas a determinação direta e com maior precisão da composição do polímero, mas também o estudo da seqüência e tacticidade das unidades monoméricas [174,175].

Pela análise dos espectros de RMN de ^1H é possível determinar as quantidades relativas das unidades 1,2- e 1,4-, uma vez que as ressonâncias relativas aos prótons alifáticos e olefinicos das unidades 1,4-*cis* e 1,4-*trans* são praticamente indistinguíveis [176-178].

Os espectros de RMN ^1H dos polímeros formados nas reações com os complexos (2), (3) e (4) são apresentados nas **Figuras III.33A, III.34A e III.35A**. Os sinais a 2,03ppm e 5,33ppm foram, respectivamente, atribuídos aos prótons alifáticos (H_1 e H_3) e olefinicos (H_2 e H_4) dos isômeros 1,4-*cis* e 1,4-*trans*, cujas intensidades relativas estão de acordo com a razão $\text{H}_{\text{alif}}/\text{H}_{\text{olef}} = 2/1$. Os três sinais observados na região de 4,85 a 5,00ppm foram atribuídos aos prótons (H_g) das unidades 1,2-. A proporção de unidades vinílicas em relação ao total de unidades 1,4- foi estimada baseando-se na intensidade relativa dos sinais correspondentes na região vinílica.

Os espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos polímeros formados nas reações com os complexos (2), (3) e (4) são apresentados nas **Figuras III.33B, III.34B e III.35B**. Pela análise da região dos carbonos alifáticos nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ pode-se determinar a concentração relativa dos isômeros 1,4-*cis* e 1,4-*trans* calculando-se a razão entre as intensidades dos picos observados a 27,37 ppm e 32,71 ppm, atribuídos aos carbonos dos grupos metilênicos (C_1 e C_3) das unidades 1,4-*cis* e 1,4-*trans*, respectivamente.

A espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ não é usualmente empregada para análises quantitativas devido aos diferentes tempos de relaxação que podem apresentar os átomos de carbono de grupos funcionais distintos, porém ela é bastante utilizada em se tratando de materiais poliméricos [174,175,177]. No caso dos polímeros em análise, realizou-se a determinação quantitativa das unidades 1,4-*cis* e 1,4-*trans*, antes e após a adição de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, conhecido agente de relaxação, a uma solução de polibutadieno em CDCl_3 . A razão 1,4-*cis*/1,4-*trans* foi de 9,34 antes da adição de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e de 9,40 após a adição do complexo, resultando numa incerteza de 0,3% na medida.

Na região de 128,00 a 130,00 ppm são observadas quatro ressonâncias referentes aos carbonos olefinicos das unidades 1,4-. A análise dos picos presentes nesta região fornece informações sobre a seqüência de ordenamento das unidades monoméricas. A média dos valores destas ressonâncias observadas por Conti e colaboradores [175] e por Elgert e

colaboradores [174] é de 129,38ppm, 129,55ppm, 130,02ppm e 130,11ppm, e foram atribuídas, respectivamente, aos ordenamentos: tct, ccc, ttt e ctc, onde t=1,4-*trans* e c=1,4-*cis*.

Nos três polímeros analisados, o pico de maior intensidade situa-se em $\delta = 129,51$ e foi atribuído à predominância da tríade ccc, fato consistente com a elevada percentagem de unidades 1,4-*cis* observadas, tanto no espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ quanto nos espectros no infravermelho.

Os picos de menor intensidade observados em $\delta = 34,23, 43,70, 114,39$ e $142,48$ foram atribuídos, respectivamente, aos carbonos C₅, C₆, C₈ e C₇ das unidades 1,2- enquanto que o sinal em $\delta = 24,94$ foi relacionado ao carbono metilênico de uma unidade 1,4-*cis* ligada a outra vinílica [175].

Os valores da massa molar média, numeral e ponderal, obtidos para os três polímeros resultantes dos testes catalíticos, **Tabela III.10**, mostram que os polibutadienos obtidos são de baixo peso molecular, sobretudo quando os precursores catalíticos utilizados foram os complexos de níquel.

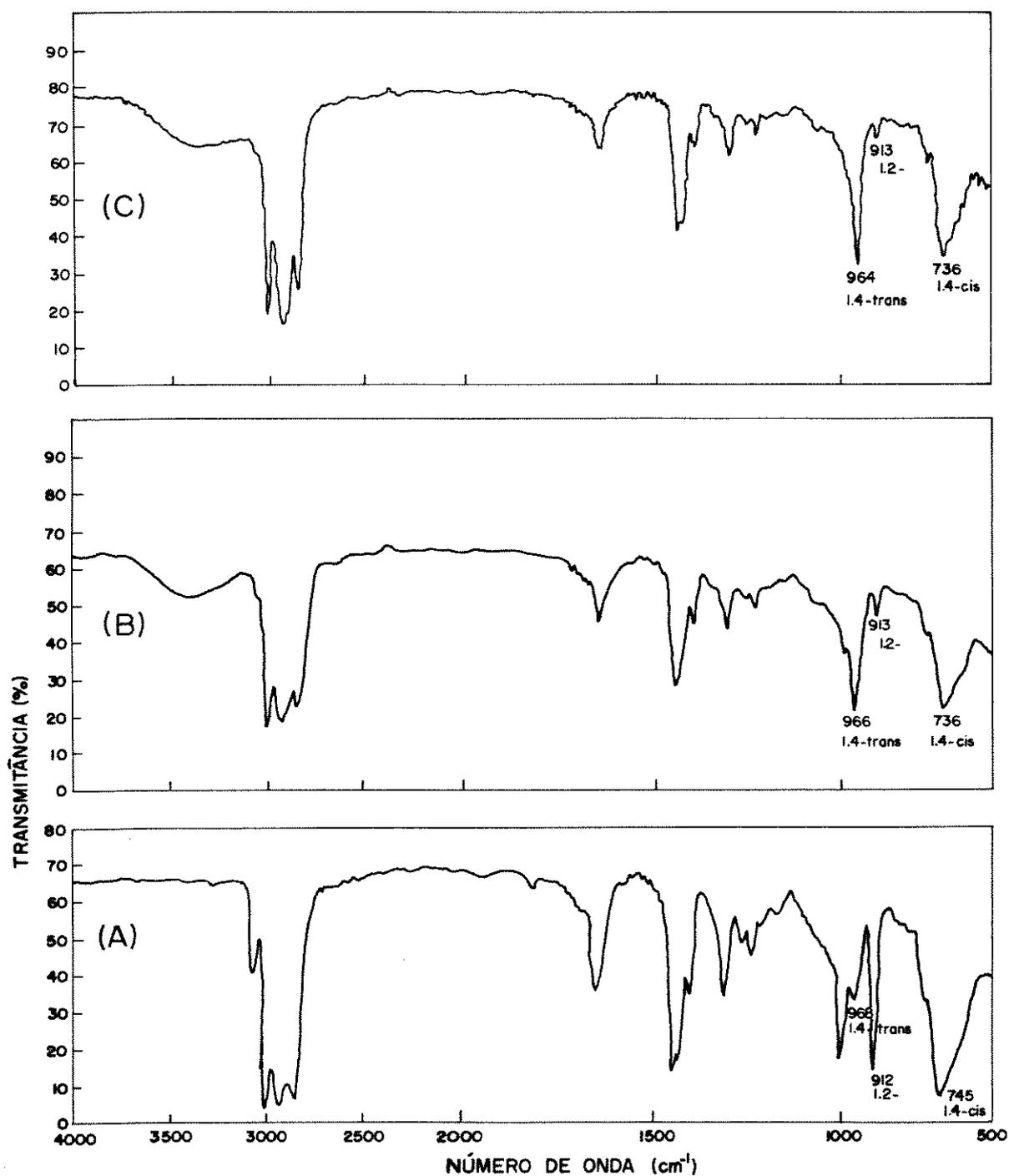


Figura III.32: Espectros de IV, em filme, dos polibutadienos obtidos nos testes catalíticos com os compostos [dppfCo(NO)₂][SbF₆]₂ (A), dppfNi(η⁴-cod) (3) (B) e [dppfNi(MeCN)₄][BF₄]₂ (4) (C).

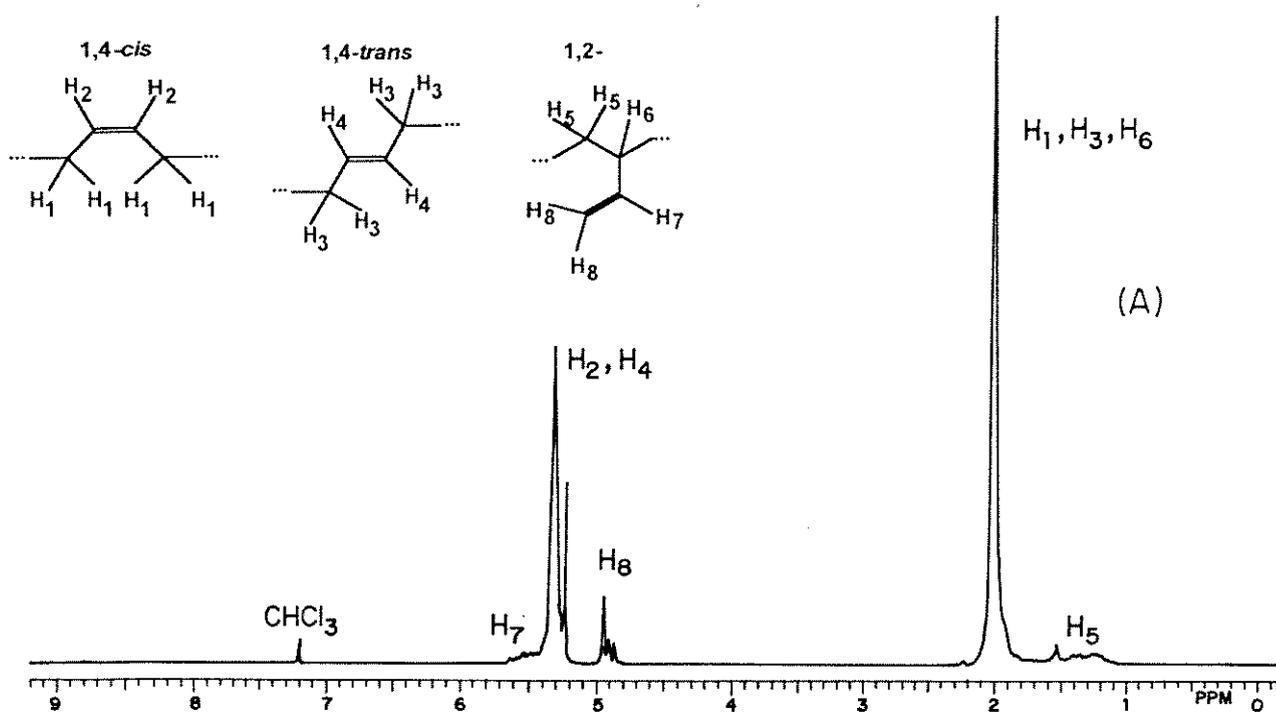
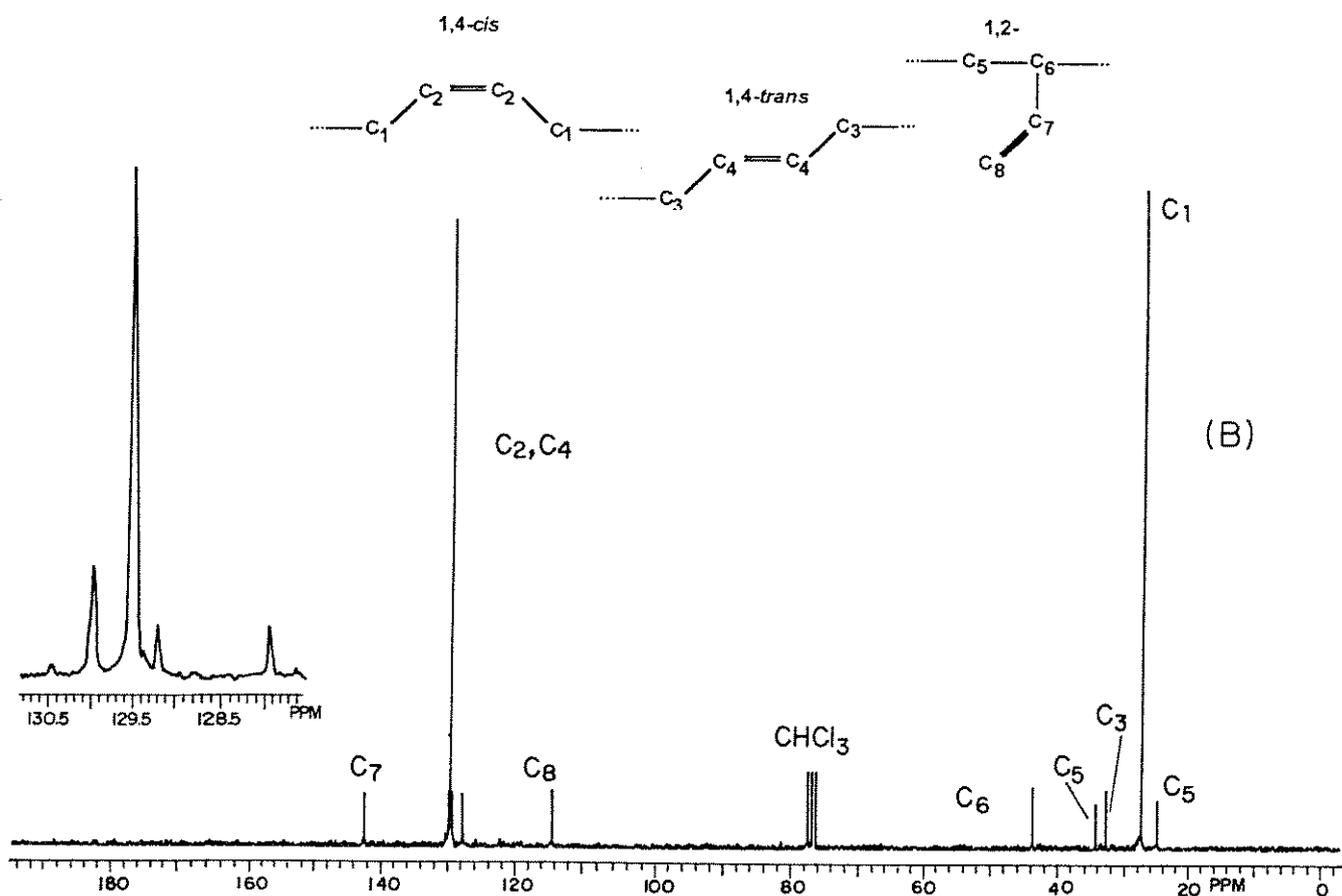


Figura III.33: Espectro de RMN de ^1H (A) e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (B) do polibutadieno obtido com o composto $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2) (A), em solução de CDCl_3 .

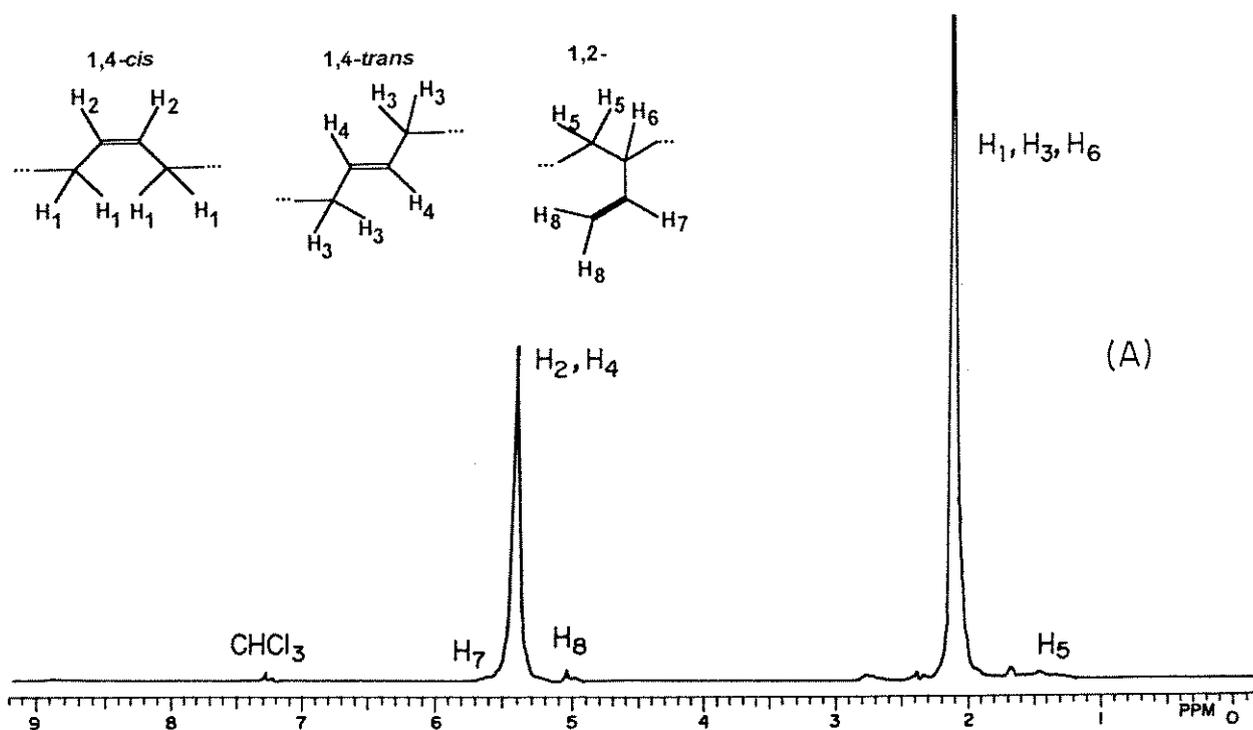
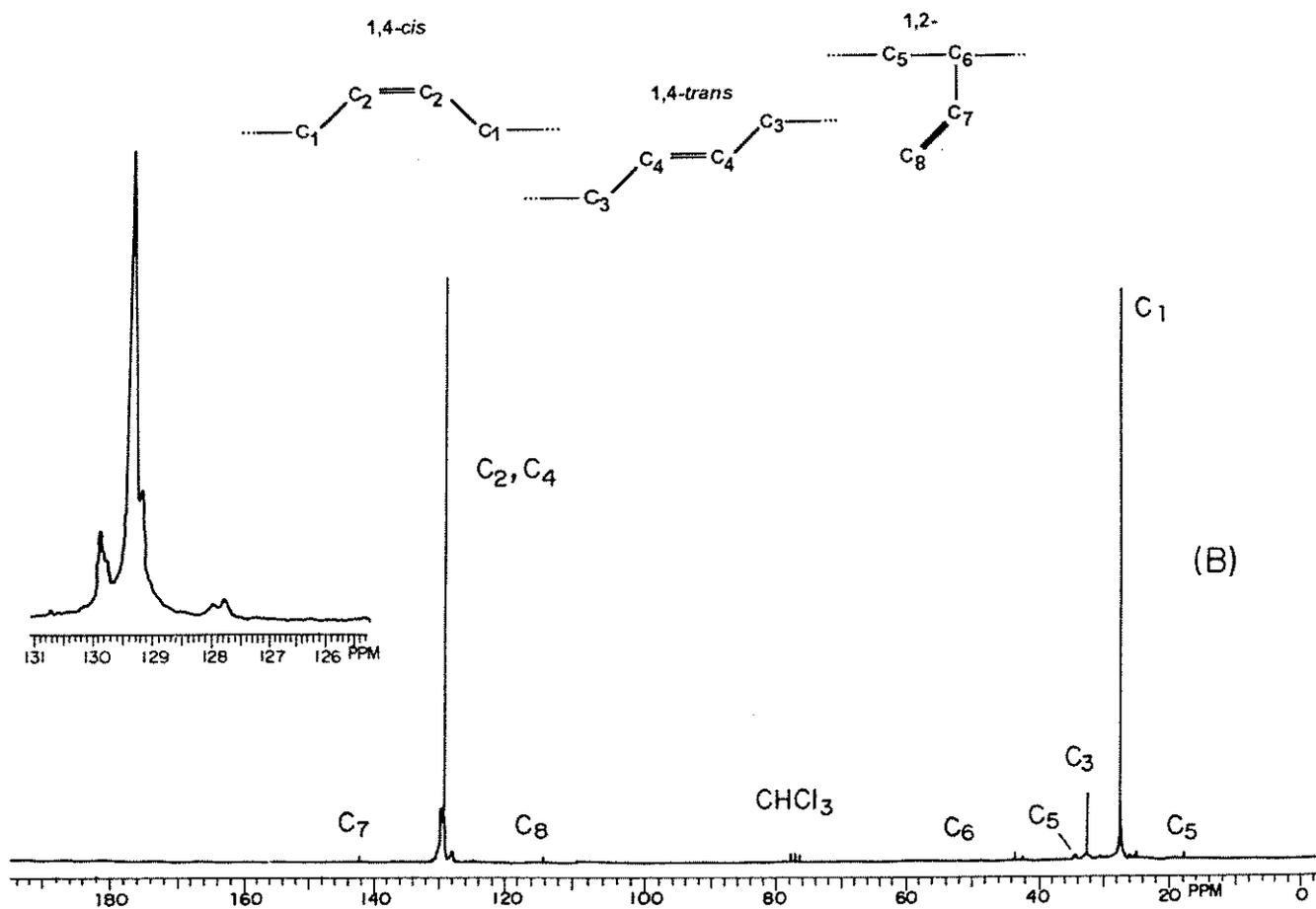


Figura III.34: Espectro de RMN de ^1H (A) e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (B) do polibutadieno obtido com o composto $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), em solução de CDCl_3 .

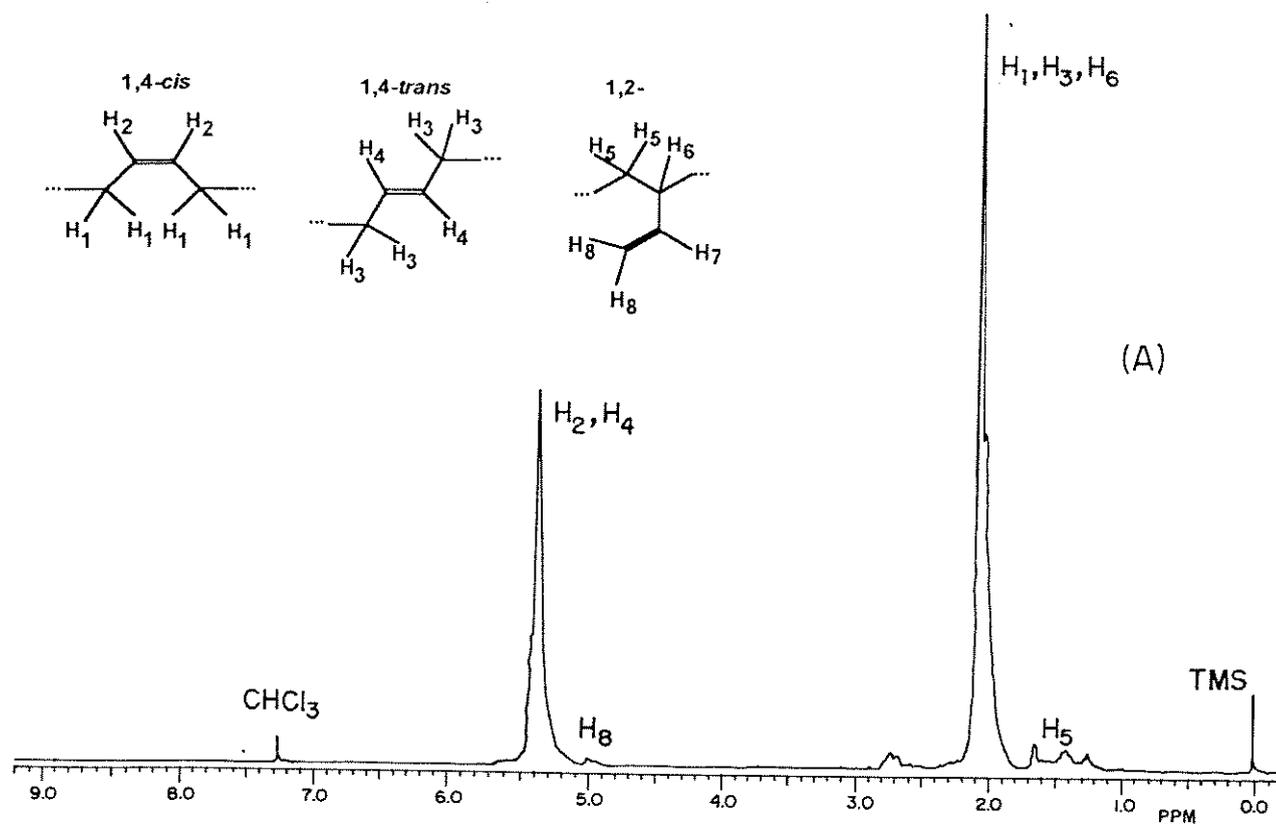
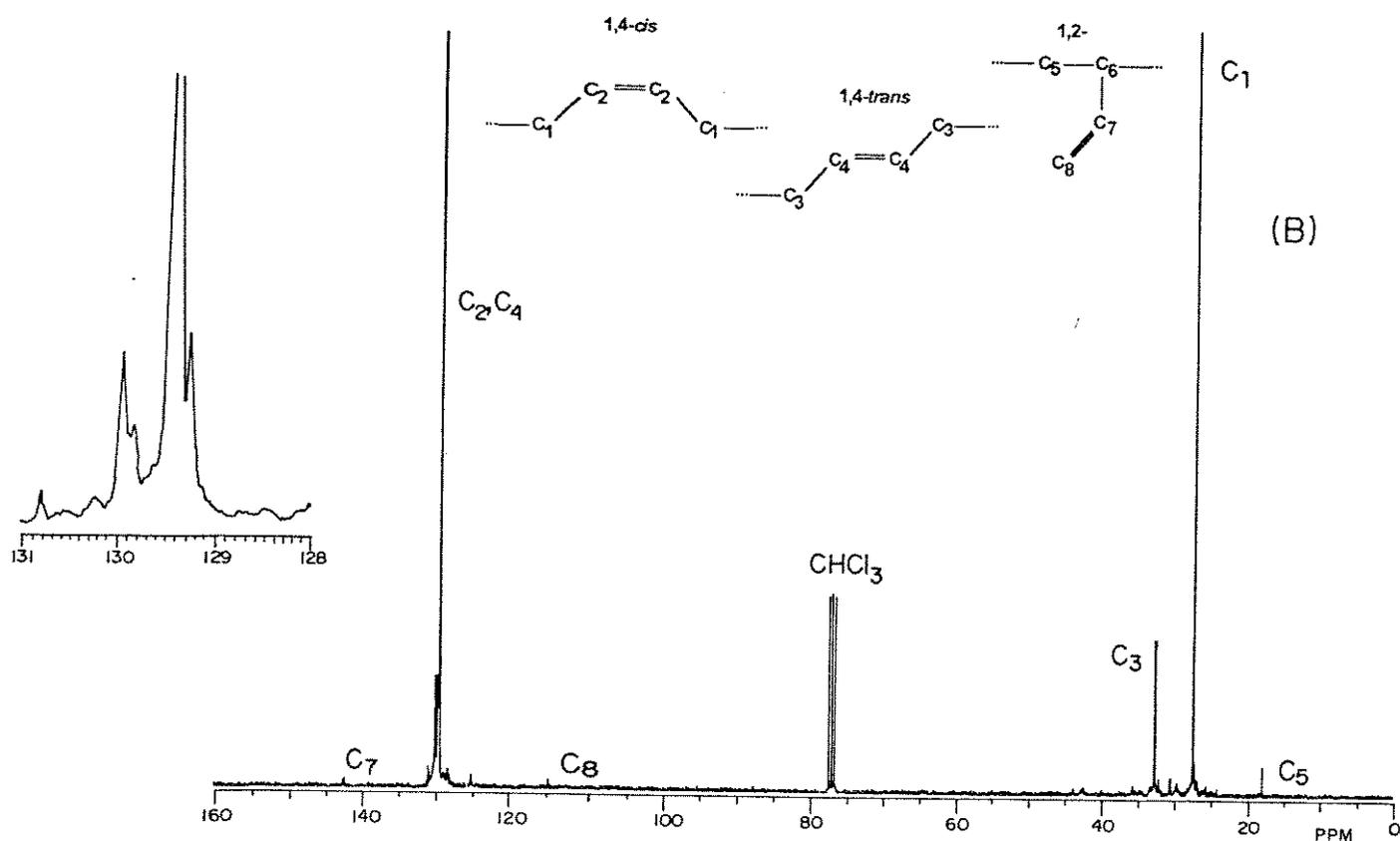


Figura III.35: Espectro de RMN de ^1H (A) e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (B) do polibutadieno obtido com o composto $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4), em solução de CDCl_3 .

O sistema catalítico formado pelo composto (1) não apresentou atividade catalítica tanto para a reação de oligomerização quanto de polimerização do butadieno. O mesmo comportamento havia sido observado para derivados de ferrodinitrosilas contendo outras fosfinas, dppeFe(NO)_2 e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe(NO)}_2$ [63,65]. Este resultado mostra que a presença de ligante dppf não altera a reatividade do fragmento " Fe(NO)_2 ", provavelmente, estabelecendo uma ligação estável com o centro metálico não permitindo a coordenação do substrato. A mesma explicação poderia ser atribuída à atuação do composto (5).

Sais de cobalto na presença de cloretos de alquilalumínio formam sistemas catalíticos extremamente ativos e seletivos para polimerização do butadieno. Um sistema catalítico comercial típico consistindo de CoCl_2 ($0,16 \text{ mmol.l}^{-1}$), AlEt_2Cl ($7,2 \text{ mmol.l}^{-1}$) em benzeno/hexano, converte 90% do butadieno ($1,8 \text{ mol.l}^{-1}$) em 1,4-*cis*-polibutadieno de alto peso molecular, com pureza de 95%, numa reação realizada à temperatura de 5°C por 6 horas [133].

O sistema catalítico à base de cobalto estudado neste trabalho, composto (2)/ AlEt_2Cl , mostrou alguma atividade catalítica para a polimerização do butadieno, conversão de 11% correspondendo a um número de rotação de 540 ± 15 , apresentando uma boa seletividade em relação à formação do 1,4-*cis*-polibutadieno (81%). No entanto, comparado com sistemas catalíticos conhecidos, este sistema apresentou um desempenho bastante inferior, principalmente se considerada as condições de reação.

A polimerização do butadieno, utilizando catalisadores de níquel, envolve a formação de um composto η^3 -alílico de Ni que pode ser adicionado diretamente como catalisador ou gerado "in situ" pela utilização de compostos alquilalumínio. O tipo de polímero produzido será determinado pela natureza dos ligantes presentes na molécula, pelo estado de oxidação do metal e pelo tipo de solvente usado. De modo geral os polímeros obtidos com catalisadores à base de Ni apresentam alto conteúdo de unidades 1,4-, baixo teor de unidades vinílicas, sempre inferiores a 10%, e baixo peso molecular [131,132,136,139,140].

Um sistema catalítico típico utilizado industrialmente consiste de naftenato de Ni/ AlEt_3 /aduto de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ numa proporção de 1:6,5:7,3, em benzeno. Após 3,5 horas a 40°C , obtém-se o polímero numa conversão de 91% com um teor de unidades 1,4-*cis* maior que 97%. O outro sistema utilizado industrialmente que consiste de $\text{Ni(acac)}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ na razão 1:4, em benzeno produz polibutadieno numa conversão de 89%, a 30°C em 6 horas. O polibutadieno formado possui baixo peso molecular e a seguinte microestrutura: 83% de 1,4-*cis*, 16% 1,4-*trans* e 1% de 1,2- [133,135].

Os sistemas catalíticos à base de composto de níquel estudados neste trabalho consistiram de um composto de Ni(0), o $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) e dois compostos de Ni(II): um

catiônico, $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) e um neutro, dppfNiCl_2 (6), na presença de AlEt_2Cl .

Os compostos (3) e (4) apresentaram alta atividade, 73% e 91%, respectivamente (**Tabela III.9**) na polimerização do butadieno obtendo-se um polímero de baixo peso molecular, com baixo teor de unidades vinílicas, 2-3%, alto conteúdo de unidades 1,4-*cis*, 80 e 82%, respectivamente. A reprodutibilidade do sistema formado pelo composto (4) é bastante superior ao do composto (3), resultado da alta sensibilidade ao ar deste último.

O composto (6) não conduziu à formação de polímero, fato inesperado uma vez que é relatado uma atividade de 63% para o sistema $\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3$ [135].

O resultado obtido com o composto (3) está entre os melhores em comparação a outros sistemas contendo fosfinas. Por exemplo, o sistema $\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3/\text{BF}_3$, numa razão 0,4:1,8, em benzeno, a 50°C, produz um polímero com 73% de 1,4-*cis*, 26% de 1,4-*trans* e 1% de 1,2-, com uma conversão de 95%, enquanto que o sistema $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{PPh}_3$ numa razão 1:10:4, em benzeno, à temperatura ambiente, por 20 horas, produz 90% de polibutadieno com a seguinte microestrutura: 49% de 1,4-*cis*, 11% de 1,4-*trans* e 40% de 1,2- [135]. Embora a conversão obtida seja inferior, o polímero resultante possui melhores características, isto é, maior conteúdo de unidades 1,4-*cis*.

O sistema formado pelo composto (4)/ AlEt_2Cl apresentou os melhores resultados, comparáveis àqueles encontrados para os sistemas industrialmente utilizados, principalmente se considerada que a razão metal de transição:substrato utilizada é de 1:4500 enquanto que a do sistema naftenato de $\text{Ni}/\text{AlEt}_3/\text{aduto de } \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ é de 1:460, portanto dez vezes superior. Além disso, apesar do caráter higroscópico do composto, a reprodutibilidade do sistema é excelente.

Deve-se considerar ainda que para os sistemas estudados neste trabalho e que se mostraram ativos na polimerização do butadieno não foi realizado um estudo de otimização de parâmetros catalíticos, isto é, melhor temperatura, melhor tempo, melhor razão M/Al.

Segundo Furukawa [131], sistemas catalíticos à base de complexos de níquel contendo ligantes volumosos ou doadores de elétrons (fosfinas e fosfitos), promoveriam a formação de polímeros com alto conteúdo de unidades 1,4-*trans* pois a presença de ligantes desta natureza dificultaria a coordenação "back-biting". Entretanto, nos sistemas catalíticos estudados, que possuem uma difosfina bastante estericamente impedida como o dppf , o comportamento apontado por Furukawa não foi verificado e os polibutadienos formados apresentaram um alto teor de unidades 1,4-*cis*. Isto demonstra que o mecanismo de isomerização *cis-trans* não está ainda devidamente estabelecido.

CONCLUSÃO: Os compostos $dppfFe(NO)_2$ (1), $[dppfCo(NO)_2][SbF_6]$ (2), $dppfNi(\eta^4-cod)$ (3), $[dppfNi(MeCN)_4][BF_4]_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ (4), $dppfFe(CO)_3$ (5) e $dppfNiCl_2$ (6) foram testados na reação de transformação do butadieno, na presença ou ausência do cocatalisador $AlEt_2Cl$. Os complexos testados apresentaram comportamento catalítico bastante diferenciado, conduzindo a sistemas que vão desde os inativos até os extremamente ativos em polimerização do butadieno, numa demonstração da sutileza do controle que os ligantes presentes na esfera de coordenação do metal exercem sobre as propriedades catalíticas dos sistemas empregados. Os complexos derivados do $dppf$, (3) e (4), mostraram alta atividade em polimerização do 1,3-butadieno em presença de $AlEt_2Cl$, podendo converter até 4000 moléculas de dieno por molécula de complexo empregado, ou seja conduzir a uma produção da ordem de 3800g de polímero por grama de níquel ($3800g_{polímero}/g_{níquel}$). Foram obtidos polímeros de baixa massa molar, com alto teor de unidades 1,4-cis e somente traços de formação de unidades 1,2-, resultado de relevante importância tecnológica, uma vez que são as unidades vinílicas que limitam a aplicabilidade dos polímeros, conferindo reatividade e alterando as propriedades dos materiais obtidos.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados quatro novos compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno: dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3) e $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) nos quais a difosfina encontra-se complexada de forma bidentada quelante.

A determinação da estrutura cristalina do complexo (1) mostrou que o átomo de ferro encontra-se tetraedricamente coordenado ao ligante dppf, por um lado, e aos dois grupos nitrosilas lineares, por outro.

A análise por espectroscopia Mössbauer dos complexos dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), $[\text{dppfNi(MeCN)}_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) e dppfFe(CO)_3 (5), juntamente com os resultados apresentados na literatura para outros derivados do dppf, evidenciou a influência dos efeitos eletrônicos, além dos geométricos, do grupamento "MLn" ao qual o dppf está coordenado, nos parâmetros hiperfinos do átomo de ferro do ligante ferrocenila.

A pequena variação observada nos parâmetros hiperfinos do átomo de ferro do ligante ferrocenila nos complexos derivados do dppf demonstra que, no estado sólido, as interações entre os centros metálicos na mesma molécula são pequenas.

O estudo eletroquímico dos complexos dppfFe(NO)_2 (1), $[\text{dppfCo(NO)}_2][\text{SbF}_6]$ (2) e dppfFe(CO)_3 (5) mostrou que a coordenação aos grupamentos "MLn", além de tornar o processo de oxidação centrado no átomo de ferro do ligante dppf mais difícil, modifica o mecanismo de oxidação. No caso dos complexos (1) e (5), o dppf oxida-se irreversivelmente, enquanto que no composto (2) o processo apresenta um caráter quasi-reversível.

Eletroquimicamente foi possível a oxidação multieletrônica do composto dppfFe(CO)_3 (5) consistindo da transferência de dois elétrons em etapas sucessivas, num processo eletroquímico de caráter quasi-reversível. Este processo conduz, provavelmente, à formação

das espécies $\text{dppfFe}^{\text{(I)}}(\text{CO})_3$ e $\text{dppfFe}^{\text{(II)}}(\text{CO})_3$ que se apresentam em estados de oxidação bastante raros para complexos organometálicos de ferrocobalinas, demonstrando a utilidade de métodos eletroquímicos para gerar, no meio reacional, espécies em estados de oxidação não usuais que podem ter grande aplicação em eletrossíntese e eletrocatalise.

Os compostos $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1), $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$ (2), $\text{dppfNi}(\eta^4\text{-cod})$ (3), $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4), $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$ (5) e dppfNiCl_2 (6) foram testados na reação de transformação do butadieno, na presença ou ausência do cocatalisador AlEt_2Cl . Os complexos testados apresentaram comportamento catalítico bastante diferenciado em função dos ligantes presentes na esfera de coordenação do metal, conduzindo a sistemas que vão desde os inativos até os extremamente ativos na polimerização do butadieno.

Os complexos derivados do dppf , (3) e (4), mostraram alta atividade em polimerização do 1,3-butadieno em presença de AlEt_2Cl , podendo converter, no caso do composto (4), até 4000 moléculas de dieno por molécula de complexo empregado, ou seja conduzir a uma produção da ordem de 3800g de polímero por grama de níquel ($3800\text{g}_{\text{polímero}}/\text{g}_{\text{níquel}}$).

Os polibutadienos obtidos apresentaram baixa massa molar ($M_n < 10.000$) e uma microestrutura com elevada proporção de isômero 1,4-*cis* (>80%) e somente traços de formação de unidades 1,2-, resultado de relevante importância tecnológica, uma vez que são as unidades 1,4-*cis* que conferem ao polibutadieno as propriedades físico-químicas mais satisfatórias enquanto que as unidades vinílicas limitam a aplicabilidade dos polímeros pois, pela sua reatividade, alteram as propriedades dos materiais obtidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.W. Stephan, *Coord.Chem.Rev.*, **95**(1989)41
- [2] R.M. Bullock, C.P. Casey, *Acc.Chem.Res.*, **20**(1987)167
- [3] W.R. Cullen e J.D. Woolins, *Coord.Chem.Rev.*, **39**(1981)1
- [4] G. Marr e B.W. Rockett, *J.Organomet.Chem.*, **392**(1990)93
- [5] M. Sato, M. Sekino e S. Akabori, *J.Organomet.Chem.*, **344**(1988)C31
- [6] M. Sato, H. Shigeta, M. Sekino e S. Akabori, *J.Organomet.Chem.*, **458**(1993)199
- [7] J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill e J.C. Smart, *J.Organomet.Chem.*, **27**(1971)241
- [8] B. Corain, B. Longato, G. Favero, D. Ajo, G. Pilloni, U. Russo e F.R. Kreissl, *Inorg.Chim.Acta*, **157**(1989)259
- [9] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi e K. Hirotsu, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**(1984)158
- [10] I.R. Butler, W.R. Cullen, T.-J. Kim, S.J. Rettig e J. Trotter, *Organometallics*, **4**(1985)972
- [11] D.A. Clemente, G. Pilloni, B. Corain, B. Longato e M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg.Chim.Acta*, **115**(1986)L9
- [12] A. Houlton, R.M.G. Roberts, J. Silver e R.V. Parish, *J.Organomet.Chem.*, **418**(1991)269
- [13] T.S. Andy Hor, S.P. Neo, C.S. Tan, T.C.W. Mak, K.W.P. Leung e R.-J. Wang, *Inorg.Chem.*, **31**(1992)4510
- [14] T.-J. Kim, S.-C. Kwon, Y.H. Kim, N.H. Heo, M.M. Teeter e A. Yamano, *J.Organomet.Chem.*, **426**(1992)71

- [15] T.S. Andy Hor e L.-T. Phang, *J.Organomet.Chem.*, **373**(1989)319
- [16] T.S. Andy Hor, H.S.O. Chan, L.-T. Phang, Y.K. Yan, L.-K. Liu e Y.-S. Wen, *Polyhedron*, **10**(1991)2437
- [17] S.T. Chacon, W.R. Cullen, M.I. Bruce, O.B. Shawkataly, F.W.B. Einstein, R.H. Jones e A.C. Willis, *Can.J.Chem.*, **68**(1990)2001
- [18] U. Caselatto, B. Corain, R. Graziani, B. Longato e G. Pilloni, *Inorg.Chem.*, **29**(1990)1193
- [19] W.R. Cullen, T.-J. Kim, F.W.B. Einstein e T. Jones, *Organometallics*, **4**(1985)346
- [20] B. Longato, G. Pilloni, G. Valle e B. Corain, *Inorg.Chem.*, **27**(1988)956
- [21] C.E. Housecroft, S.M. Owen, P.R. Raithby e B.A.M. Shaykh, *Organometallics*, **9**(1990)1617
- [22] G. Pilloni e B. Longato, *Inorg.Chim.Acta*, **208**(1993)17
- [23] U. Caselatto, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato e R. Graziani, *J.Crystallogr.Spectrosc.Res.*, **18**(1988)583
- [24] S. Onaka, A. Mizuno e S. Takagi, *Chem.Lett.*,(1989)2037
- [25] L.-T. Phang, S.C.F. Au-Yeung, T.S. Andy Hor, S.B. Khoo, Z.-Y. Zhou e T.C.W. Mak, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.*,(1993)165
- [26] D.T. Hill, G.R. Girard, F.L. McCabe, R.K. Johnson, P.D. Stupik, J.H. Zhang, W.M. Reiff e D.S. Eggleston, *Inorg.Chem.*, **28**(1989)3529
- [27] T.S. Andy Hor, L.-T. Phang, L.-K. Liu e Y.-S. Wen, *J.Organomet.Chem.*, **397**(1990)29
- [28] T.S. Andy Hor e L.-T. Phang, *J.Organomet.Chem.*, **390**(1990)345
- [29] Y.K. Yan, H.S.O. Chan, T.S. Andy Hor, K.L. Tan, L.-K. Liu e Y.-S. Wen, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*,(1992)423

- [30] L.-T. Phang, K.-S. Gan, H.K. Lee e T.S. Andy Hor, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1993)2697
- [31] B. Longato, G. Pilloni, R. Graziani e U. Caselatto, *J.Organomet.Chem.*, **407**(1991)369
- [32] A.L. Bandini, G. Banditelli, M.A. Cinellu, G. Sanna, G. Minghetti, F. Demartin e M. Manassero, *Inorg.Chem.*, **28**(1989)404
- [33] W.R. Cullen, T.-J. Kim, F.W.B. Einstein e T. Jones, *Organometallics*, **2**(1983)714
- [34] M.I. Bruce, I.R. Butler, W.R. Cullen, G.A. Koutsantonis, M.R. Snow e R.T. Tiekink, *Aust.J.Chem.*, **41**(1988)963
- [35] S. Onaka, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **59**(1986)2359
- [36] T.M. Miller, K.J. Ahmed e M.S. Wrighton, *Inorg.Chem.*, **28**(1989)2347
- [37] T. Hayashi, M. Kumada, T. Higuchi e K. Hirotsu, *J.Organomet.Chem.*, **334**(1987)195
- [38] T.-J. Kim, K.-H. Kwon, S.-C. Kwon, J.-O. Baeg, S.-C. Shim e D.-H. Lee, *J.Organomet.Chem.*, **389**(1990)205
- [39] A.W. Rudie, D.W. Lichtenberg, M.L. Katcher e A. Davison, *Inorg.Chem.*, **17**(1978)2859
- [40] T.S. Andy Hor e L.-T. Phang, *J.Organomet.Chem.*, **381**(1990)121
- [41] P.E. Garrou, *Chem.Rev.*, **81**(1981)229
- [42] T. Hayashi, M. Konishi e M. Kumada, *J.Organomet.Chem.*, **186**(1980)C1
- [43] T. Hayashi, M. Konishi, K.-I. Yokota e M. Kumada, *J.Organomet.Chem.*, **285**(1985)359
- [44] P.L. Castle e D.A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.*, **27**(1986)6013
- [45] N. Miyaoura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh e A. Suzuki, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**(1989)314
- [46] K. Yuan e W.J. Scott, *Tetrahedron Lett.*, **32**(1991)189

- [47] E. Cramer e V. Percec, *Polym.Prepr.Am.Chem.Soc.Div.Polym.Chem.*, **31**(1990)516
- [48] T. Hayashi e M. Kumada, *Acc.Chem.Res.*, **15**(1982)395
- [49] J.D. Unruh e J.R. Christenson, *J.Mol.Catal.*, **14**(1982)19
- [50] P.W.N.M. van Leeuwen e C.F. Roobeek, *J.Mol.Catal.*, **31**(1985)345
- [51] C.U. Pittman Jr. e W.D. Honnick, *J.Org.Chem.*, **45**(1980)2132
- [52] B. Longato, B. Corain, G.M. Bonora e G. Pilloni, *Inorg.Chim.Acta*, **137**(1987)75
- [53] V. Scarcia, A. Furlani, B. Longato, B. Corain e G. Pilloni, *Inorg.Chim.Acta*, **153**(1988)67
- [54] W. Hieber e S. Anderson, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **211**(1933)132
- [55] W. Hieber e K. Heinicke, *Z. Naturfors. B*, **14b**(1959)819
- [56] W. Hieber e J. Ellermann, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **96**(1963)1643
- [57] W. Hieber e H. Beutner, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **320**(1963)101
- [58] K.K. Pandey, *Coord.Chem.Rev.*, **51**(1983)69
- [59] A. Mortreux e F. Petit, *App. Catal.*, **24**(1986)1
- [60] A. Juris, D. Sandrini e E. Rancati, *Chim.Ind.*, **62**(1980)837
- [61] D. Ballivet-Tkatchenko, C. Billard e A. Revillon, *J.Pol.Sc.:Pol.Chem.Ed.*, **19**(1981)1697
- [62] E. Leroy, D. Huchette, A. Mortreux e F. Petit, *Nouv.J.Chim.*, **4**(1980)173
- [63] I. Tkatchenko, *J.Mol.Catal.*, **4**(1978)163
- [64] D. Ballivet e I. Tkatchenko, *J.Mol.Catal.*, **1**(1975)319
- [65] D. Ballivet, C. Billard e I. Tkatchenko, *Inorg.Chim.Acta*, **25**(1977)L58

- [66] D. Huchette, J. Nicole e F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, (1979)1035
- [67] A. Keller, *J.Mol.Catal.*, **64**(1991)171
- [68] A.R. Butler, C. Glidewell e S.M. Glidewell, *Polyhedron*, **11**(1992)591
- [69] A.R. Butler e D.L.H. Williams, *Chem.Soc.Rev.*, (1993)233
- [70] D. Michael, P. Mingos e D.J. Sherman, *Adv.Inorg.Chem.*, **34**(1989)293
- [71] J.H. Enemark e R.D. Feltham, *Coord.Chem.Rev.*, **13**(1974)339
- [72] R.D. Feltham e J.H. Enemark, *Top.Stereochem.*, **12**(1981)155
- [73] J.A. McCleverty, *Chem Rev*, **79**(1979)53
- [74] W.P. Griffith, *Adv.Organomet.Chem.*, **7**(1968)211
- [75] W.L. Gladfelter, *Adv.Organomet.Chem.*, **24**(1985)41
- [76] G.B. Richter-Addo e P. Legzdins, *Chem.Rev.*, **88**(1988)991
- [77] K.G. Caulton, *Coord.Chem.Rev.*, **14**(1975)317
- [78] R.L. Martin e D. Taylor, *Inorg.Chem.*, **15**(1976)2970
- [79] S. Bhaduri, K. Grundy e B.J.G. Johnson, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1977)2085
- [80] B.L. Haymore e J.A. Ibers, *Inorg.Chem.*, **14**(1975)2610
- [81] A. Foffani, A. Poletti e R. Cataliotti, *Spectrochi Acta*, **24A**(1968)1437
- [82] S.K. Satija e B.I. Swanson, *Inorg.Synth.*, **16**(1976)1
- [83] T.B. King, *Organomet.Synth.*, **1**(1965)167
- [84] R.E. Stevens e W.L. Gladfelter, *Inorg.Chem.*, **22**(1983)2034

- [85] R.E.Stevens, T.J.Yanta e W.L.Gladfelter, *Inorg.Synt.*, **22**(1983)163
- [86] N.Ahmad, J.J.Levinson, S.D.Robinson, M.F.Utley, *Inorg Synth*, **15**(1974)51
- [87] L. Malatesta e A. Araneo, *J.Chem.Soc. (A)*,(1957)3803
- [88] G. Dolcetti, N.W. Hoffmann e J.P. Collman, *Inorg.Chim.Acta*, **6**(1972)531
- [89] J.P. Collman, N.W. Hoffmann e D.E. Morris, *J.Am.Chem.Soc.*, **91**(1969)5659
- [90] E.A. Zuech, W.B. Hughes, D.K. Kubicek e E.T. Kittleman, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**(1970)528
- [91] K. Seyferth e R. Taube, *J.Organomet.Chem.*, **229**(1982)275
- [92] S. Bhaduri e B.J.G. Johnson, *Transition Met.Chem.*, **3**(1978)156
- [93] J.A. Kaduk, T.H. Tulip, J.R. Budge e J.A. Ibers, *J.Mol.Catal.*, **12**(1981)230
- [94] J.P. Candlin e W.H. Janes, *J.Chem.Soc. (C)*,(1968)1856
- [95] I. Tkatchenko, *J.Organomet.Chem.*, **124**(1977)C39
- [96] R. V. Parish; "The Organic Chemistry of Iron- Organometallic Chemistry- A series of Monographs", Academic Press,**1**(1978)175
- [97] E. Frank, *Cienc.Investig.*, **27**(1971)307
- [98] G.M. Bancroft, "Mossbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists", McGrawHill; N.Y.,(1973)
- [99] R. Drago, "Physical Methods in Chemistry", W.B.Saunders Company; Philadelphia, (1977)
- [100] G.H.M. Dias e M.K. Morigaki, *Polyhedron*, **11**(1992)1629
- [101] E.H. Santos, E. Stein, E.J.S. Vichi e E. Saitovitch, *J.Organomet.Chem.*, **375**(1989)197

- [102] D.J. Evans, M. Jimenez-Tenorio e G. Jeffery Leigh, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1991)1785
- [103] J. Silver, *Inorg.Chim.Acta*, **184**(1991)235
- [104] H. Mosbaek e K.G. Poulsen, *Acta Chem.Scand.*, **A28**(1974)157
- [105] J.P. Crow, W.R. Cullen, F.G. Herring, J.R. Sams e R.L. Tapping, *Inorg.Chem.*, **10**(1971)1616
- [106] T. Birchall e K.M. Tun, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, **22**(1973)2521
- [107] R.A. Mazak e R.L. Collins, *J. Chem. Phys.*, **51**(1969)3220
- [108] A. Houlton, S.K. Ibrahim, J.R. Dilworth e J. Silver, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1990)2421
- [109] R.M.G. Roberts e J. Silver, *J.Organomet.Chem.*, **263**(1984)235
- [110] A. Houlton, J.R. Miller, R.M.G. Roberts e J. Silver, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1990)2181
- [111] M. Hillman e A.G. Nagy, *J.Organomet.Chem.*, **184**(1980)433
- [112] R.D. Ernst, D.R. Wilson e R.H. Herber, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**(1984)1646
- [113] A. Houlton, J.J. Bishop, R.M.G. Roberts, J. Silver e M. Herberhold, *J.Organomet.Chem.*, **364**(1989)381
- [114] N.G. Connelly e W.E. Geiger, *Adv.Organomet.Chem.*, **23**(1984)1
- [115] J. Heinze, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **23**(1984)831
- [116] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", John Wiley & Sons, New York, (1985)
- [117] D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen e M.J. Kelly, *J.Chem.Educ.*, **60**(1983)290

- [118] P.T. Kissinger e W.R. Heineman, *J.Chem.Educ.*, **60**(1983)702
- [119] G.A. Mabbott, *J.Chem.Educ.*, **60**(1983)697
- [120] R.S. Nicholson e I. Schain, *Anal.Chem.*, **36**(1964)707
- [121] S.W. Blanch, A.M. Bond e R. Colton, *Inorg.Chem.*, **20**(1981)755
- [122] V.M. Nogueira, A.V. Benedetti, E.J.S. Vichi e E. Stein, *J.Electroanal.Chem.*, **297**(1994)461
- [123] R.E. Dessy, J.C. Charkoudian e A.L. Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.*, **94**(1972)738
- [124] D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie e N. El Murr, *J.Am.Chem.Soc.*, **101**(1979)2763
- [125] G. Piazza e G. Innorta, *J.Organomet.Chem.*, **240**(1982)257
- [126] R. Seeber, G. Albertin e G.A. Mazzochin, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1982)2561
- [127] R.R. Cagne, C.A. Koval e G.C. Lisensky, *Inorg.Chem.*, **19**(1980)2854
- [128] G. Pilloni, B. Longato e B. Corain, *J.Organomet.Chem.*, **420**(1991)57
- [129] J.C. Kotz, C.L. Nivert, J.M. Lieber e R.C. Reed, *J.Organomet.Chem.*, **91**(1975)87
- [130] C. Vogler e W. Kaim, *J.Organomet.Chem.*, **398**(1990)293
- [131] J. Furukawa, *Acc.Chem.Res.*, **13**(1980)1
- [132] G. Henrici-Olive, S. Olive, "Coordination and Catalysis-Monographs in Modern Chemistry", Verlag Chemie, N.Y., (1977)
- [133] "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley, **2**(1985)537.
- [134] "Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a Ed, John Wiley, N.Y., **4**(1978)313
- [135] P.W. Jolly, G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, Londres, (1974)

- [136] W. Keim, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **29**(1990)235
- [137] W.J. Richter, *J.Mol.Catal.*, **34**(1986)145
- [138] U. Schuchardt e F.S. Dias, *J. Mol.Catal.*, **29**(1985)145
- [139] L. Porri, G. Natta e M.C. Gallazzi, *J.Pol.Sc. (C)*, **16**(1967)2525
- [140] L. Porri, M.C. Gallazzi e G. Vitulli, *Polymer Lett.*, **5**(1967)629
- [141] B.J. Hathaway, D.G. Holan e A.E. Underhill, *J.Chem.Soc.*, **27**(1962)161
- [142] R.J. Angelici, "Técnica y Síntesis en Química Inorgánica", Reverte S.A., Barcelona, (1979).
- [143] L.H. Tung, *J.Appl.Polym.Sc.*, **24**(1979)953
- [144] D.F. Schriver, "The Manipulation of Air Sensitive Compounds", McGraw Hill, NY, (1969)
- [145] T. Morita, "Manual de Soluções e Reagentes", Ed. Edgar Blucher Ltda, S.P., (1968)
- [146] A.A. Blanchard, *Inorg.Synth.*, **2**(1946)126
- [147] D. Ballivet e I. Tkatchenko, *Inorg.Chem.*, **16**(1977)945
- [148] A.R. Pray, *Inorg.Synth.*, **5**(1957)153
- [149] R.A. Schunn, *Inorg.Synth.*, **15**(1974)5
- [150] R.G. Charles e M.A. Pawlikowski, *J.Chem.Soc. (A)*, **62**(1958)440
- [151] R.L. Keiter, E.A. Keiter, K.H. Hecker e C.A. Boecker, *Organometallics*, **7**(1988)2466
- [152] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3ª Ed., John Wiley & Sons, N.Y., (1978)

- [153] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2^a Ed., Academic Press, N.Y., (1975)
- [154] P.S. Pregosin e L.M. Venanzi, *Chem.Br.*, (1978)276
- [155] M. Postel, M. Pierrot e H.L.K. Wah, *Inorg.Chim.Acta*, **165**(1989)215
- [156] D. Ballivet-Tkatchenko, C. Esselin e J. Goulon, *J.Phys.*, **C8**(1986)343
- [157] J. Kaduk e J.A. Ibers, *Inorg.Chem.*, **14**(1975)3070
- [158] J.G. Verkade e L.D. Quin LD, editores, "³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis in Organic Compounds and Metal Complexes", VCH Publishers Inc., Berlim, (1987)
- [159] C.S. Cundy, *J.Organomet.Chem.*, **69**(1974)305
- [160] C.A. Tolman, W.C. Seidel e L.W. Gosser, *J.Am.Chem.Soc.*, **96**(1974)53
- [161] C.A. Tolman, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**(1970)2956
- [162] K.F. Purcell e R.S. Drago, *J.Am.Chem.Soc.*, **88**(1966)919
- [163] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, "Mossbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, Londres, (1971)226
- [164] W.R. Cullen e D.A. Harbourne, *Can.J.Chem.*, **47**(1969)3371
- [165] T.-Y. Dong, H.-M. Lin, M.-Y. Hwang, T.-Y. Lee, L.H. Tseng, S.-M. Peng e G.-H. Lee, *J.Organomet.Chem.*, **414**(1991)227
- [166] D. Ballivet-Tkatchenko, B. Nickel, A. Rassat e J. Vincent-Vaucquelin, *Inorg.Chem.*, **25**(1986)3497
- [167] D. Osella, O. Gambino, C. Nevi, M. Ravera e D. Bertolino, *Inorg.Chim.Acta*, (1993)
- [168] L. Ramaley, M.S. Krause Jr, *Anal.Chem.*, **41**(1969)1362

- [169] J.J. O'Dea, J. Osteryoung e R.A. Osteryoung, *Anal.Chem.*, **53**(1981)695
- [170] P.K. Baker, N.G. Connelly, B.M.R. Jones, J.P. Maher e K.R. Sommers, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,(1980)579
- [171] M.F. Lappert, J.J. MacQuitty e P.L. Pye, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,(1981)1583
- [172] R.S. Silas, J. Yates e V. Thorton, *Anal.Chem.*, **31**(1959)529
- [173] D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri e F. Ciampelli, *Chim.Ind.*, **41**(1959)758
- [174] K.-F. Elgert, B. Stutzel, P. Frenzel, H.-J. Cantow e R. Streck, *Die Makromolekulare Chemie*, **170**(1973)257
- [175] F. Conti, A. Segre, P. Pini e L. Porri, *Polymer*, **15**(1974)5
- [176] K. Sardelist, H.J. Michels e G. Allen, *Polymer*, **25**(1994)1011
- [177] F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, N.Y., (1972)224
- [178] F.C. Stehling e K.W. Bartz, *Anal.Chem.*, **38**(1966)1467

ANEXOS

Anexo 1 - Principais comprimentos de ligação e ângulos de complexos derivados do dppf em diferentes modos de coordenação.

Anexo 2 - Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H de complexos quelatos do dppf.

Anexo 3 - Tabelas dos parâmetros cristalográficos referentes à estrutura de Raios-X do composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$.

Anexo 4 - Tabelas com os parâmetros eletroquímicos obtidos em diferentes velocidades de varredura

ANEXO I

Tabela: Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de complexos contendo o dppf em diferentes modos de coordenação.

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^{a)} (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^{b)} ($^{\circ}$)	P-M-P ($^{\circ}$)	M-P-Cp ($^{\circ}$)	"twisting" ^{c)} ($^{\circ}$)	ref.
dppf		2,04	1,819			paralelo			estrelada	[23]
ponte/cluster	Co1			2,314		0				[24]
	Co2			2,297						
	Fe1	[2,041]		2,266(3)		3,07		123,3(3)	61,6	[14]
	Fe2	[2,031]		2,270(3)				123,4(3)		
	Ag1	1,642[2,04]		2,344						[13]
	Ag2	1,648[2,04]		2,365						
	Ag1	2,05[2,05]		2,364						[13]
	Ag2	2,05[2,05]		2,341						
	Ru	[2,05]	1,805	2,352				121,96		[17]
	Ru	[2,05]	1,805	2,352						
ponte	Mn	[2,07]	1,82	2,364						[24]
	Mn	[2,07]	1,82	2,364						

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp.

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada

(continuação da tabela do anexo1):

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^{a)} (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^{b)} (°)	P-M-P (°)	M-P-Cp (°)	"twisting" ^{c)} (°)	ref.
ponte	Fe	[2,05]	1,81	2,251(5)	1,65	116,3(4)	162,85	[14]	[14]	
	Fe	[2,05]	1,81	2,251(5)						
	Ag	1,63[2,03]	2,433(3)	2,435(3)	89,6	[13]	[13]	[13]		
	Ag	1,64[2,04]								
	Au	[2,06]	1,79	2,222	110,5	[26]	[26]			
	Au	[2,06]	1,79	2,229						
	Cr	[2,046]	1,812	2,389	1,3	172,2	[27]			
	Cr	[2,046]	1,812	2,389						
	Mo	[2,051]	1,811	2,532	1,3	172,7	[27]			
	Mo	[2,051]	1,811	2,532						
	Pt	[2,04]	1,82	2,325	5,1	116,7	153,9	[25]		
	W	[2,04]	1,81	2,546						
	Re	[2,05]	1,84	2,382	118,7	140,56	[16]			
	Re	[2,05]	1,84	2,382						
	Mn	[2,05]	1,815	2,276	118,5	140,29	[16]			
	Mn	[2,05]	1,815	2,276						

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp.

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada

(continuação da tabela do anexo I):

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^{a)} (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^{b)} (°)	P-M-P (°)	M-P-Cp (°)	"twisting" ^{c)} (°)	ref.																																																																																						
quelante	Re	[2,038]	1,8	2,532		0,9		123,4	13,9	[29]																																																																																						
		2,039]	1,799	2,53			121,8				Rh	1,64	1,85	2,26		96		125,6	[31]	1,64	1,82	2,235		115		Ag ⁺	2,04[2,04]		2,523		109,3			[13]	2,05[2,05]		2,544				Pd ⁺	[2,043]	1,822	2,366	3,73	104,2		119,8	45	[21]	[2,042]	1,812	2,364		114,4		Pt ⁺	1,639	1,806	2,3		2,1		103,68	[32]	[2,035]						Pd	1,635	1,813	2,358		99,07			[9]	[2,035]			3,487	2,283	2,301		Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]
	Rh	1,64	1,85	2,26		96			125,6	[31]																																																																																						
		1,64	1,82	2,235			115		Ag ⁺		2,04[2,04]		2,523		109,3			[13]	2,05[2,05]		2,544				Pd ⁺	[2,043]	1,822	2,366	3,73	104,2		119,8	45	[21]	[2,042]	1,812	2,364		114,4		Pt ⁺	1,639	1,806	2,3		2,1		103,68	[32]	[2,035]						Pd	1,635	1,813	2,358		99,07			[9]	[2,035]			3,487	2,283	2,301		Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]	[2,034]	1,828	2,458		118,2											
	Ag ⁺	2,04[2,04]		2,523		109,3					[13]																																																																																					
		2,05[2,05]		2,544					Pd ⁺	[2,043]		1,822	2,366	3,73	104,2		119,8	45	[21]	[2,042]	1,812	2,364		114,4		Pt ⁺	1,639	1,806	2,3		2,1		103,68	[32]	[2,035]						Pd	1,635	1,813	2,358		99,07			[9]	[2,035]			3,487	2,283	2,301		Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]	[2,034]	1,828	2,458		118,2																										
	Pd ⁺	[2,043]	1,822	2,366	3,73	104,2				119,8	45	[21]																																																																																				
		[2,042]	1,812	2,364			114,4		Pt ⁺	1,639			1,806	2,3		2,1		103,68	[32]	[2,035]						Pd	1,635	1,813	2,358		99,07			[9]	[2,035]			3,487	2,283	2,301		Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]	[2,034]	1,828	2,458		118,2																																									
	Pt ⁺	1,639	1,806	2,3		2,1				103,68	[32]																																																																																					
		[2,035]							Pd	1,635		1,813	2,358		99,07			[9]	[2,035]			3,487	2,283	2,301		Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]	[2,034]	1,828	2,458		118,2																																																									
	Pd	1,635	1,813	2,358		99,07					[9]																																																																																					
		[2,035]			3,487		2,283	2,301		Rh ⁺		[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1	[33]	[2,034]	1,828	2,458		118,2																																																																								
	Rh ⁺	[2,035]	1,831	2,466		103,71		119,1			[33]																																																																																					
		[2,034]	1,828	2,458			118,2																																																																																									

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp.

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada

(continuação da tabela do anexo 1):

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^{a)} (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^{b)} (°)	P-M-P (°)	M-P-Cp (°)	"twisting" ^{c)} (°)	ref.
quelante	Ru	[2,03]	1,8	2,263			99,1	124,4		[34]
		[2,03]	1,81	2,246				118,9		
	Mn	1,6	1,76	2,233			99,5		0	[35]
		1,7	1,85	2,222						
	Pt+	[2,045]		2,23			98,1		41	[20]
		[2,045]		2,253						
	Ir+	1,661[2,05]	1,83	2,317			95	114		[18]
		1,667[2,05]	1,85	2,389				126,5		
		1,655[2,05]	1,89	2,337				122,6		
		1,659[2,05]	1,83	2,343				119,7		
	Pd	1,636	1,82	2,278	3,447	6,2	97,98	39,5	[10]	
				2,289						
	Ni	1,651	1,836	2,32			105,0	113,2		[23]
		1,654	1,822	2,303				113,9		
	Ni	1,666	1,825	2,281	3,573	6,2	102,5	-6,5	[10]	
				2,299						

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp.

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp.

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada.

(continuação da tabela do anexo I):

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^{a)} (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^{b)} (°)	P-M-P (°)	M-P-Cp (°)	"twisting" ^{c)} (°)	ref.
quelante	Mo	1,646	1,83	2,544 2,576	3,783	2,2	95,28		41,9	[10]
		1,654 1,646		2,506 2,494				93,58	15	[36]
	Pd	[2,035] [2,044]	1,808 1,815	2,299	3,491	4,7	98,79		30	[37]
		[2,04] [2,04]	1,81 1,84	2,243 2,256		2,2	99,7	117,8 123,8	28,5	[38]
	Pt	[2,04] [2,05]		2,252 2,26		5,9	99,3			[11]
	Rh+	1,642 [2,033]	1,81	2,335			96,82	122,5		[19]
		1,642 [2,034]		2,317				113,9		

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada

(continuação da tabela do anexo 1):

modo de coordenação do dppf	metal	Fe-Cp ^a (Å)	(Å)	(Å)	P-P (Å)	"tilt" ^b (°)	P-M-P (°)	M-P-Cp (°)	"twisting" ^c (°)	ref.
monodentada	Fe	[2,03]	1,807(8)			2,64			132,79	[14]
		[2,036]	1,801(8)	2,243				115,5(3)		
	Mo	1,644	1,813	2,563		2,3		121,8	132,5	[25]
		[2,039]								
		1,642	1,816							
		[2,036]								
	Re	2,02	1,76	2,39						
	P=O	2,04	1,79	1,432				116,5	127	[16]

a) valor referente à distância (Fe-centróide do anel Cp), entre [] está o valor médio da distância Fe-C do Cp

b) desvio da coplanaridade dos anéis Cp

c) rotação relativa dos anéis Cp, ângulo em relação à forma totalmente eclipsada

ANEXO 2

Tabela: Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) nos espectros de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RMN ^1H de complexos quelatos do dppf.

Composto	RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)	RMN ^1H δ (ppm)			ref
		Ciclopentadieno	Fenilas	Outros	
dppf	-17,32(s)	3,87(t, $J_{\text{HP}}=1,6$), 4H α 3,65(t, $J_{\text{HP}}=1,6$), 4H β	6,62-6,71(m), 20H		[7]
dppf	-16,82(s)				[8]
[Cu(dppf)(dppfO)](PF ₆)	35,16(t, $J_{\text{PP}}=8,5$), 1P=O -8,6(t, $J_{\text{PP}}=92$), 1P=O -15,91(d, $J_{\text{PP}}=92$), 2P	4,47(s), 8H 4,26(s), 4H 4,21(s), 4H	7-7,7(m), 40H		[22]
[Rh(dppf) ₂]BPh ₄	22,2(d), $J_{\text{RH}}=144$	4,13(t, $J_{\text{HP}}=1,8$), 8H 3,71(t, $J_{\text{HP}}=1,8$), 8H	6,8-8,0(m), 60H		[18]
[(dppf)Pt(μ -Cl)] ₂ (BF ₄) ₂	18,3(s) satélites $J_{\text{PP}}=3987$				[20]
[(dppf)Pd(μ -Cl)] ₂ (BF ₄) ₂	46,5(s)				[20]
[(dppf)Pt(μ -OH)] ₂ (BF ₄) ₂	6,46(s) satélites $J_{\text{PP}}=3857$	4,50-4,32(m), 8H	7,42(m), 20H	-0,05(s), 1H, OH	[20]
[(dppf)Pd(μ -OH)] ₂ (BF ₄) ₂	38,7(s)	4,54-4,36(m), 8H	7,7-7,3(m), 20H	-2,32(s), 1H, OH	[20]
[Rh(cod)(dppf)]ClO ₄	22,0(d), $J_{\text{PRH}}=149$				[31]

(continuação da tabela do anexo 2)

Composto	RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ δ (ppm)	RMN ^1H δ (ppm)			ref
		Ciclopentadieno	Fenilas	Outros	
$[\text{Rh}(\text{dppf})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{BPh}_3]^b$	43,3(d, $J_{\text{PRh}}=212$)	4,23(s,br)/27°C 4,52(s),2H 4,42(s),2H 4,11(s),2H 3,79(s),2H	6,8-7,4(m)	5,76(d, $J_{\text{HH}}=6$) 4,43(t, $J_{\text{HH}}=6$)	
$\{\text{Rh}(\text{NBD})\text{dppfClO}_4$	14,8, $J_{\text{RhP}}=161$				[10]
dppfPdCl_2	34,0(s)				[8]
dppfZnCl_2	-21,34(s)				[8]
dppfCdCl_2	-8,68(s)				[8]
dppfHgCl_2	19,18(s)				[8]
dppfPtCl_2	12,94($J=3765$)	4,37(m) 4,19(m)	8,0-7,7(m) 7,5-7,2(m)		[8,11,32]
$[(\text{dppf})_2\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2](\text{BH}_4)_2$	9,4($J=3855$)	4,45 4,27	8,2-6,6(m)	-0,14(OH)	[32]
$1\text{-}\{(\text{dppf})\text{Pt}\}\text{B}_3\text{H}_7$	12,50	4,34(s),2H/203K 4,24(s),2H 4,14(s),2H 3,82(s),2H	7,38-7,61(m),20H	2,88-2,57(m),5H -2,8,5H	[21]
$\text{dppfMo}(\text{CO})_4$	33,92(s)	4,28(s),8H	7,26-7,71(m),20H		[15,39]

(continuação da tabela do anexo 2)

Composto	RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$	RMN ^1H			ref
		Ciclopentadieno	Fenilas	Outros	
dppfCr(CO) ₄	52,63(s)	4,31(s);8H	7,25-7,74(m);20H		[15,39]
dppfW(CO) ₄	18,44(J=239)	4,29(s);8H	7,25-7,71(m);20H		[15,39]
dppfFe(CO) ₃	64,85(s)	4,28(s);4H 4,20(s);4H	7,40-7,64(m);20H		[38]
dppfReCl(CO) ₃	2,8	4,93(s);2H 4,37(s);2H 4,33(s);4H	7,73(m);8H 7,40(m); 12H		[36]

ANEXO 3

Tabela 1: Coordenadas Atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para o composto $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$ (1). Desvios padrão entre parênteses. $U_{\text{eq}} = (4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3)]$.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	3595(1)	1275(1)	613(1)	25(1)
Fe(2)	3540(1)	-2887(1)	1484(1)	25(1)
P(1)	3885(1)	-2329(1)	688(1)	23(1)
P(2)	3504(1)	-680(1)	1974(1)	23(1)
O(1)	3989(1)	-4845(4)	2506(2)	54(1)
O(2)	2736(1)	-3520(4)	691(2)	52(1)
N(1)	3813(1)	-4001(4)	2083(2)	32(1)
N(2)	3069(1)	-3217(4)	1018(2)	33(1)
C(11)	2996(1)	1954(5)	356(2)	35(1)
C(12)	3041(1)	606(5)	721(2)	31(1)
C(13)	3325(1)	810(5)	1384(2)	26(1)
C(14)	3449(1)	2315(5)	1417(2)	34(1)
C(15)	3248(2)	3000(5)	786(2)	40(1)
C(21)	4152(1)	1973(5)	530(3)	37(1)
C(22)	4186(1)	636(5)	893(2)	33(1)
C(23)	3942(1)	-434(4)	443(2)	26(1)
C(24)	3762(1)	292(5)	-199(2)	32(1)
C(25)	3889(1)	1762(5)	-136(2)	39(1)
C(31)	3967(1)	-1(5)	2582(2)	26(1)
C(32)	3958(1)	1211(5)	3004(2)	33(1)
C(33)	4313(2)	1705(6)	3458(2)	46(1)
C(34)	4677(2)	954(7)	3519(3)	50(1)
C(35)	4686(1)	-251(6)	3120(2)	42(1)
C(36)	4334(1)	-740(5)	2653(2)	32(1)
C(41)	3148(1)	-710(4)	2519(2)	24(1)
C(42)	3179(1)	-1853(5)	2983(2)	33(1)
C(43)	2920(1)	-1945(5)	3415(2)	37(1)
C(44)	2625(1)	-890(6)	3377(2)	38(1)
C(45)	2587(1)	247(6)	2917(2)	38(1)
C(46)	2849(1)	354(5)	2491(2)	32(1)
C(51)	3641(1)	-3152(4)	-151(2)	23(1)
C(52)	3841(1)	-4117(5)	-479(2)	30(1)
C(53)	3650(1)	-4687(5)	-1130(2)	36(1)
C(54)	3253(1)	-4297(5)	-1445(2)	40(1)
C(55)	3044(1)	-3373(6)	-1117(2)	41(1)
C(56)	3235(1)	-2810(5)	-472(2)	35(1)
C(61)	4415(1)	-2955(5)	843(2)	28(1)
C(62)	4564(2)	-4056(6)	1315(3)	48(1)
C(63)	4963(2)	-4568(8)	1413(3)	65(2)
C(64)	5063(1)	-2891(7)	559(3)	55(2)
C(65)	5204(2)	-3982(8)	1032(3)	64(2)
C(66)	4666(1)	-2380(6)	465(2)	38(1)

Tabela 2: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos para o composto dppfFe(NO)_2 (1). Desvios padrão entre parênteses.

Fe(1)-C(22)	2.019(4)
Fe(1)-C(13)	2.033(4)
Fe(1)-C(23)	2.034(4)
Fe(1)-C(14)	2.037(4)
Fe(1)-C(12)	2.039(4)
Fe(1)-C(21)	2.039(4)
Fe(1)-C(15)	2.048(4)
Fe(1)-C(25)	2.052(4)
Fe(1)-C(11)	2.056(4)
Fe(1)-C(24)	2.060(4)
Fe(2)-N(2)	1.652(4)
Fe(2)-N(1)	1.658(4)
Fe(2)-P(2)	2.2564(12)
Fe(2)-P(1)	2.2659(12)
P(1)-C(23)	1.821(4)
P(1)-C(51)	1.829(4)
P(1)-C(61)	1.832(4)
P(2)-C(13)	1.799(4)
P(2)-C(31)	1.824(4)
P(2)-C(41)	1.825(4)
O(1)-N(1)	1.183(4)
O(2)-N(2)	1.180(4)
C(11)-C(15)	1.413(7)
C(11)-C(12)	1.418(6)
C(12)-C(13)	1.434(5)
C(13)-C(14)	1.433(6)
C(14)-C(15)	1.415(6)
C(21)-C(25)	1.410(7)
C(21)-C(22)	1.408(6)
C(22)-C(23)	1.435(6)
C(23)-C(24)	1.433(6)
C(24)-C(25)	1.404(6)
C(31)-C(36)	1.391(5)
C(31)-C(32)	1.397(6)
C(32)-C(33)	1.381(6)
C(33)-C(34)	1.389(7)
C(34)-C(35)	1.364(7)
C(35)-C(36)	1.381(6)
C(41)-C(42)	1.382(6)
C(41)-C(46)	1.392(6)
C(42)-C(43)	1.385(6)
C(43)-C(44)	1.376(6)
C(44)-C(45)	1.371(6)
C(45)-C(46)	1.384(6)
C(51)-C(52)	1.378(5)
C(51)-C(56)	1.392(5)
C(52)-C(53)	1.395(6)
C(53)-C(54)	1.375(6)
C(54)-C(55)	1.373(6)
C(55)-C(56)	1.383(6)
C(61)-C(66)	1.380(6)
C(61)-C(62)	1.382(6)

(continuação da tabela 2 do Anexo 3)

C(62)-C(63)	1.396(7)
C(63)-C(65)	1.361(8)
C(64)-C(65)	1.371(8)
C(64)-C(66)	1.389(6)
C(22)-Fe(1)-C(13)	109.8(2)
C(22)-Fe(1)-C(23)	41.5(2)
C(13)-Fe(1)-C(23)	111.1(2)
C(22)-Fe(1)-C(14)	110.1(2)
C(13)-Fe(1)-C(14)	41.2(2)
C(22)-Fe(1)-C(12)	139.3(2)
C(13)-Fe(1)-C(12)	41.2(2)
C(23)-Fe(1)-C(12)	112.1(2)
C(14)-Fe(1)-C(12)	68.6(2)
C(22)-Fe(1)-C(21)	40.6(2)
C(13)-Fe(1)-C(21)	137.4(2)
C(23)-Fe(1)-C(21)	68.8(2)
C(14)-Fe(1)-C(21)	109.8(2)
C(12)-Fe(1)-C(21)	178.4(2)
C(22)-Fe(1)-C(15)	138.3(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)	68.9(2)
C(23)-Fe(1)-C(15)	179.8(2)
C(14)-Fe(1)-C(15)	40.5(2)
C(12)-Fe(1)-C(15)	68.1(2)
C(21)-Fe(1)-C(15)	111.0(2)
C(22)-Fe(1)-C(25)	68.3(2)
C(13)-Fe(1)-C(25)	177.7(2)
C(23)-Fe(1)-C(25)	68.4(2)
C(14)-Fe(1)-C(25)	137.7(2)
C(12)-Fe(1)-C(25)	141.1(2)
C(21)-Fe(1)-C(25)	40.3(2)
C(15)-Fe(1)-C(25)	111.5(2)
C(22)-Fe(1)-C(11)	178.3(2)
C(13)-Fe(1)-C(11)	69.0(2)
C(23)-Fe(1)-C(11)	139.9(2)
C(14)-Fe(1)-C(11)	68.2(2)
C(12)-Fe(1)-C(11)	40.5(2)
C(21)-Fe(1)-C(11)	139.5(2)
C(15)-Fe(1)-C(11)	40.3(2)
C(25)-Fe(1)-C(11)	112.8(2)
C(22)-Fe(1)-C(24)	68.7(2)
C(13)-Fe(1)-C(24)	141.1(2)
C(23)-Fe(1)-C(24)	41.0(2)
C(14)-Fe(1)-C(24)	177.5(2)
C(12)-Fe(1)-C(24)	113.8(2)
C(21)-Fe(1)-C(24)	67.8(2)
C(15)-Fe(1)-C(24)	139.1(2)
C(25)-Fe(1)-C(24)	39.9(2)
C(11)-Fe(1)-C(24)	113.0(2)

(continuação da tabela 2 do Anexo 3)

N(2)-Fe(2)-N(1)	124.9(2)
N(2)-Fe(2)-P(2)	104.79(13)
N(1)-Fe(2)-P(2)	108.45(12)
N(2)-Fe(2)-P(1)	104.05(12)
N(1)-Fe(2)-P(1)	110.63(12)
P(2)-Fe(2)-P(1)	101.57(4)
C(23)-P(1)-C(51)	101.4(2)
C(23)-P(1)-C(61)	100.0(2)
C(51)-P(1)-C(61)	102.5(2)
C(23)-P(1)-Fe(2)	120.85(12)
C(51)-P(1)-Fe(2)	111.09(12)
C(61)-P(1)-Fe(2)	118.30(14)
C(13)-P(2)-C(31)	105.4(2)
C(13)-P(2)-C(41)	103.9(2)
C(31)-P(2)-C(41)	101.2(2)
C(13)-P(2)-Fe(2)	115.90(13)
C(31)-P(2)-Fe(2)	117.31(14)
C(41)-P(2)-Fe(2)	111.38(13)
O(1)-N(1)-Fe(2)	176.2(4)
O(2)-N(2)-Fe(2)	176.9(4)
C(15)-C(11)-C(12)	107.8(4)
C(15)-C(11)-Fe(1)	69.6(2)
C(12)-C(11)-Fe(1)	69.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)	108.7(4)
C(11)-C(12)-Fe(1)	70.4(3)
C(13)-C(12)-Fe(1)	69.2(2)
C(12)-C(13)-C(14)	106.5(4)
C(14)-C(13)-P(2)	130.5(3)
C(12)-C(13)-Fe(1)	69.6(2)
C(14)-C(13)-Fe(1)	69.5(2)
P(2)-C(13)-Fe(1)	120.9(2)
C(15)-C(14)-C(13)	108.4(4)
C(15)-C(14)-Fe(1)	70.2(3)
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.2(2)
C(11)-C(15)-C(14)	108.5(4)
C(11)-C(15)-Fe(1)	70.2(3)
C(14)-C(15)-Fe(1)	69.3(2)
C(25)-C(21)-C(22)	108.3(4)
C(25)-C(21)-Fe(1)	70.4(3)
C(22)-C(21)-Fe(1)	68.9(2)
C(21)-C(22)-C(23)	108.1(4)
C(21)-C(22)-Fe(1)	70.4(2)
C(23)-C(22)-Fe(1)	69.8(2)
C(24)-C(23)-C(22)	106.7(4)
C(24)-C(23)-P(1)	129.1(3)
C(22)-C(23)-P(1)	124.1(3)
C(24)-C(23)-Fe(1)	70.5(2)
C(22)-C(23)-Fe(1)	68.7(2)
P(1)-C(23)-Fe(1)	125.2(2)
C(25)-C(24)-C(23)	108.2(4)
C(25)-C(24)-Fe(1)	69.8(3)
C(23)-C(24)-Fe(1)	68.6(2)
C(24)-C(25)-C(21)	108.6(4)
C(24)-C(25)-Fe(1)	70.3(3)
C(21)-C(25)-Fe(1)	69.3(3)

(continuação da tabela 2 do Anexo 3)

C(36)-C(31)-C(32)	118.8(4)
C(36)-C(31)-P(2)	119.7(3)
C(32)-C(31)-P(2)	121.5(3)
C(33)-C(32)-C(31)	120.2(4)
C(32)-C(33)-C(34)	119.9(5)
C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
C(34)-C(35)-C(36)	120.7(4)
C(35)-C(36)-C(31)	120.2(4)
C(42)-C(41)-C(46)	118.7(4)
C(42)-C(41)-P(2)	117.8(3)
C(46)-C(41)-P(2)	123.5(3)
C(41)-C(42)-C(43)	121.1(4)
C(44)-C(43)-C(42)	119.5(4)
C(45)-C(44)-C(43)	120.3(4)
C(44)-C(45)-C(46)	120.4(4)
C(45)-C(46)-C(41)	120.1(4)
C(52)-C(51)-C(56)	118.3(4)
C(52)-C(51)-P(1)	122.6(3)
C(56)-C(51)-P(1)	119.2(3)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(4)
C(54)-C(53)-C(52)	119.5(4)
C(55)-C(54)-C(53)	120.2(4)
C(54)-C(55)-C(56)	120.0(4)
C(55)-C(56)-C(51)	120.9(4)
C(66)-C(61)-C(62)	119.0(4)
C(66)-C(61)-P(1)	120.3(3)
C(62)-C(61)-P(1)	120.6(3)
C(61)-C(62)-C(63)	120.4(5)
C(65)-C(63)-C(62)	119.3(6)
C(65)-C(64)-C(66)	119.3(5)
C(63)-C(65)-C(64)	121.3(5)
C(61)-C(66)-C(64)	120.6(5)

Tabela 3: Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto dppfFe(NO)_2 (1). Desvios padrão entre parênteses. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão:

$$-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2U_{12}hka^{*2}c^{*2}+2U_{23}klb^{*2}c^{*2}+2U_{13}hla^{*2}c^{*2}],$$

onde a^* , b^* e c^* correspondem às dimensões da cela unitária recíproca.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	25(1)	22(1)	29(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Fe(2)	29(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
P(1)	23(1)	23(1)	23(1)	-2(1)	6(1)	4(1)
P(2)	23(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
O(1)	75(3)	47(2)	39(2)	15(2)	15(2)	14(2)
O(2)	31(2)	60(2)	61(2)	5(2)	6(2)	-10(2)
N(1)	47(2)	23(2)	27(2)	-1(2)	12(2)	0(2)
N(2)	37(2)	28(2)	39(2)	3(2)	17(2)	-2(2)
C(11)	28(2)	43(3)	34(2)	10(2)	9(2)	15(2)
C(12)	22(2)	37(3)	32(2)	-3(2)	7(2)	3(2)
C(13)	22(2)	26(2)	30(2)	-4(2)	7(2)	3(2)
C(14)	37(2)	28(2)	36(2)	-5(2)	11(2)	2(2)
C(15)	55(3)	23(3)	48(3)	10(2)	26(2)	19(2)
C(21)	31(2)	29(3)	55(3)	-2(2)	16(2)	-7(2)
C(22)	21(2)	36(3)	39(2)	1(2)	6(2)	0(2)
C(23)	21(2)	26(2)	31(2)	0(2)	10(2)	3(2)
C(24)	32(2)	38(3)	28(2)	4(2)	11(2)	3(2)
C(25)	43(3)	34(3)	45(3)	16(2)	21(2)	5(2)
C(31)	27(2)	27(2)	24(2)	2(2)	4(2)	0(2)
C(32)	27(2)	35(3)	35(2)	-13(2)	4(2)	3(2)
C(33)	44(3)	54(4)	38(3)	-22(2)	4(2)	-6(2)
C(34)	33(3)	65(4)	44(3)	-14(3)	-2(2)	-6(3)
C(35)	26(2)	55(3)	41(3)	-1(2)	0(2)	6(2)
C(36)	31(2)	34(3)	27(2)	-3(2)	3(2)	4(2)
C(41)	24(2)	23(2)	21(2)	-8(2)	1(2)	-2(2)
C(42)	37(2)	31(3)	33(2)	-1(2)	13(2)	3(2)
C(43)	54(3)	32(3)	29(2)	2(2)	20(2)	-2(2)
C(44)	38(2)	49(3)	32(2)	-11(2)	16(2)	-8(2)
C(45)	30(2)	50(3)	36(2)	-8(2)	10(2)	10(2)
C(46)	34(2)	33(3)	32(2)	0(2)	12(2)	4(2)
C(51)	25(2)	23(2)	22(2)	1(2)	7(2)	1(2)
C(52)	27(2)	33(3)	30(2)	-4(2)	6(2)	1(2)
C(53)	43(3)	30(3)	36(2)	-10(2)	13(2)	-1(2)
C(54)	45(3)	40(3)	28(2)	-11(2)	0(2)	-6(2)
C(55)	32(2)	46(3)	36(2)	-6(2)	-5(2)	1(2)
C(56)	28(2)	40(3)	34(2)	-7(2)	4(2)	7(2)
C(61)	24(2)	33(2)	22(2)	-8(2)	1(2)	7(2)
C(62)	43(3)	57(4)	44(3)	5(3)	13(2)	22(3)
C(63)	53(3)	83(5)	56(3)	17(3)	9(3)	40(3)
C(64)	27(2)	76(4)	64(4)	-11(3)	16(2)	3(3)
C(65)	29(3)	95(5)	62(4)	-17(4)	5(3)	23(3)
C(66)	29(2)	43(3)	43(3)	-7(2)	11(2)	4(2)

Tabela 4: Coordenadas atômicas de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos $U(\text{eq})$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o composto dppfFe(NO)_2 (1). Desvios padrão entre parênteses. $U_{\text{eq}} = (4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3)]$.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(11)	2832(14)	2164(55)	-128(25)	59(15)
H(12)	2931(12)	-198(46)	583(20)	26(12)
H(14)	3638(13)	2733(51)	1771(22)	41(13)
H(15)	3269(11)	3907(44)	654(18)	17(10)
H(21)	4277(11)	2837(46)	730(19)	26(11)
H(22)	4344(12)	466(49)	1345(21)	37(12)
H(24)	3577(13)	-98(51)	-593(23)	46(14)
H(25)	3792(13)	2551(53)	-470(24)	52(14)
H(32)	3698(13)	1757(48)	2937(21)	42(13)
H(33)	4308(14)	2445(58)	3778(24)	60(16)
H(34)	4911(14)	1321(56)	3799(25)	57(15)
H(35)	4931(13)	-686(48)	3145(21)	36(12)
H(36)	4335(14)	-1496(53)	2364(23)	49(15)
H(42)	3387(12)	-2581(45)	3013(20)	30(11)
H(43)	2934(12)	-2695(48)	3772(20)	34(12)
H(44)	2427(11)	-935(43)	3633(19)	27(11)
H(45)	2384(12)	961(48)	2898(20)	34(12)
H(46)	2825(13)	1088(54)	2199(23)	48(15)
H(52)	4099(11)	-4391(43)	-273(19)	23(10)
H(53)	3806(12)	-5326(49)	-1351(21)	39(12)
H(54)	3127(14)	-4712(54)	-1920(24)	55(15)
H(55)	2760(14)	-3187(51)	-1318(23)	48(14)
H(56)	3094(12)	-2172(48)	-250(20)	33(12)
H(62)	4390(14)	-4472(55)	1569(23)	52(15)
H(63)	5041(17)	-5292(65)	1756(28)	78(19)
H(64)	5244(17)	-2435(66)	329(28)	82(20)
H(65)	5483(16)	-4389(61)	1105(26)	74(17)
H(66)	4588(13)	-1608(52)	119(23)	48(14)

ANEXO 4

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos e critérios de reversibilidade no processo de oxidação dos compostos estudados (soluções $4 \times 10^{-3} \text{M}$ em dicloroetano, $0,1 \text{M}$ $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, temperatura ambiente, eletrodo de trabalho: Pt e eletrodo de referência : ECS)

Composto	v(mV/s)	$\Delta E(\text{mV})$	ipc/ipa	ipa/v ^{1/2}
dppfFc(NO) ₂	100	78	0,78	1,04
	200	79	0,79	0,96
	300	82	0,79	0,95
	500	84	0,78	0,96
	800	87	0,77	0,96
	1000	92	0,77	0,96
dppcFc(NO) ₂	50	77	0,80	0,10
	100	86	0,79	0,10
	200	95	0,81	0,10
	400	97	0,76	0,10
	600	102	0,74	0,10
	800	109	0,69	0,10
	1000	119	0,69	0,09
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆]	50	110	0,80	1,34
	100	125	0,69	1,34
	200	140	0,62	1,24
	400	155	0,62	1,25
	1000	170	0,56	1,17

(continuação da tabela 1 do anexo 3)

Composto		v(mV/s)	ΔE (mV)	ipc/ipa	ipa/v ^{1/2}
dppfFc(CO) ₃	(A)	200	88	0,83	0,87
		400	89	0,79	0,93
		600	91	0,76	0,94
		800	93	0,76	0,93
		1000	95	0,75	0,96
	(B)	200	78	0,89	1,14
		400	80	0,95	1,17
		600	84	0,81	1,18
		800	88	0,80	1,19
		1000	92	0,77	1,20

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos e critérios de reversibilidade no processo de redução do composto [dppfCo(NO)₂][SbF₆] (soluções 4x10⁻³M em dicloroetano, 0,1M [n-Bu₄N][BF₄], temperatura ambiente, eletrodo de trabalho: Pt e eletrodo de referência (ECS))

Composto	v(mV/s)	ΔE (mV)	ipa/ipc	ipc/v ^{1/2}
[dppfCo(NO) ₂][SbF ₆]	200	92	0,90	1,07
	300	92	0,84	1,17
	400	92	0,80	1,19
	500	100	0,83	1,10
	600	105	0,78	1,17
	800	105	0,73	1,18
	1000	105	0,74	1,16