

impl 221092

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final de Tese
defendida por Humberto Osório Stumpf e Aprovada
pela Comissão Julgadora

Campinas, 14/12/88

[Handwritten signature]

PREPARAÇÃO, ESTRUTURA E REATIVIDADE
DE COMPLEXOS FERROCARBONÍLICOS COM
BENZILIDENOACETONA E LIGANTES FOSFORADOS

HUMBERTO OSÓRIO STUMPF

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. EDUARDO J.S. VICHI

- 1 9 8 8 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*"Se não houver frutos,
valeu a beleza das flores.
Se não houver flores,
valeu a sombra das folhas.
Se não houver folhas,
valeu a intenção das sementes".*

Henfil

Aos meus pais e
meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eduardo Joaquim de Souza Vichi pela orientação e amizade.

Ao professor Fred Yukiwara pelas análises de RMN de ^{31}P .

Ao pessoal do Laboratório de Organometálicos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 COMPLEXOS TRICARBONIL(DIENO)FERRO(O)	2
1.1.1 <u>Usos em Síntese Orgânica</u>	2
1.1.2 <u>Natureza da Ligação</u>	4
1.2 COMPLEXOS (HETERODIENO)Fe(CO) ₂ L (L=CO, FOSFINAS, FOSFITOS) ...	5
1.2.1 <u>Usos em Síntese Orgânica</u>	5
1.2.2 <u>Natureza das Ligações</u>	6
1.2.2.1 Ligação Ferro-carbonilo	6
1.2.2.2 Ligações Ferro-fósforo	8
1.2.2.3 Ligação Heterodieno-ferro	9
1.3 COMPLEXOS COM DIFOSFINAS : USOS EM CATÁLISE	10
1.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	14
1.4.1. <u>Deslocamento Químico e Acoplamento Spin-spin</u>	15
1.4.2. <u>RMN de ³¹P</u>	16
1.4.2.1. Deslocamento químico	17
1.4.2.2. Constante de Acoplamento	20

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	23
2.2 APARELHAGENS E METODOLOGIAS UTILIZADAS	24
2.2.1 <u>Reações por Via Térmica</u>	24
2.2.2 <u>Reações por Via Fotolítica</u>	24
2.2.3 <u>Reações em Atmosfera de Monóxido de Carbono</u>	26
2.2.4 <u>Espectros de Absorção na Região do Infravermelho</u>	26
2.2.5 <u>Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H, ^{13}C e ^{31}P</u>	27
2.2.6 <u>Métodos Cromatográficos de Análise</u>	27
2.2.6.1 Cromatografia de Camada Delgada (C.C.D.)	27
2.2.6.2 Cromatografia em Coluna (C.C.)	28
2.2.7 <u>Análise do Teor dos Elementos</u>	29
2.2.7.1 Determinação de Fósforo	29
2.2.7.2 Determinação de Ferro	30
2.3 DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES	30
2.3.1 <u>Reação de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Excesso de Trifenilfosfito</u>	31
2.3.2 <u>Reação Térmica de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Trifenilfosfina</u>	31

2.3.3 <u>Reação Fotoquímica de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Trifenilfosfina</u>	32
2.3.4 <u>Reação $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com Piridina</u>	34
2.3.4.1 <u>Reação Térmica</u>	34
2.3.4.2 <u>Reação Fotoquímica</u>	34
2.3.5 <u>Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppm</u>	34
2.3.6 <u>Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb</u>	37

CAPÍTULO 3

COMPLEXOS FERROCARBONÍLICOS COM BENZILIDENOACETONA, TRIFENILFOSFITO E TRIFENILFOSFINA	39
3.1. INTRODUÇÃO	39
3.1.1. <u>Reações de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com Fosfinas e Fosfitos Terciários</u>	39
3.1.2. <u>Complexos do Tipo $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{L}$</u>	41
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.2.1 <u>Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com Trifenilfosfito</u>	45
3.2.2 <u>Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Excesso de $\text{P}(\text{OPh})_3$</u>	48
3.2.3 <u>Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Trifenilfosfina</u>	52
3.2.3.1 <u>Reação Térmica</u>	52
3.2.3.2 <u>Reação Fotoquímica</u>	54

CAPÍTULO 4

COMPLEXOS FERROCARBONÍLICOS COM

LIGANTES BIDENTADOS DO GRUPO V 64

4.1 INTRODUÇÃO 64

4.1.1 Complexos com dppm 65

4.1.2 Complexos com dppb 72

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 73

4.2.1 Reação de bdaFe(CO)_3 com Piridina 73

4.2.2 Reação de bdaFe(CO)_3 com 2,2'-bipiridina 74

4.2.3 Reação com dppe e 1,10-fenantrolina 75

4.2.4 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com Difosfinametano (dppm) 76

4.2.5 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com Difosfinabenzeno (dppb) 83

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES 90

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 94

ANEXO 105

RESUMO

O interesse pela química dos compostos organometálicos advém em muito de sua riqueza de exemplos de compostos e comportamentos, e sobretudo do uso dos complexos, por exemplo, em síntese orgânica e catálise.

O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ coordenado à função dieno de moléculas orgânicas facilita muitas reações em síntese orgânica. Os complexos $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{L}$ (bda=benzilidenoacetona; L= CO, fosfito, fosfina) são usados como intermediários nestes tipos de reações. Neste trabalho, estudou-se a reatividade destes últimos compostos, a partir de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$, em reações de substituições com trifenilfosfito e trifenilfosfina, a ocorrência de novos produtos e, através de RMN de ^{31}P , a formação de isômeros geométricos. Assim, na reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com trifenilfosfito observou-se a formação de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ como produto secundário, e sua separação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ por cromatografia. Este último complexo, com excesso de 10 vezes de trifenilfosfito, forma $\text{bdaFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ e um composto muito instável, $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$, sendo o primeiro isolado e o segundo caracterizado espectroscopicamente.

No processo de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com trifenilfosfina observou-se uma competição entre as formações do produto da reação térmica $\{\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\}$ e o da fotolítica $\{\text{bdaFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3\}$. Assim, a via fotoquímica à baixas temperaturas produz essencialmente este último complexo o qual foi isolado por cromatografia e estudado por análise de RMN de ^{31}P (isômeros geométricos).

É frequente o uso de fosfinas terciárias em catálise seja como substituinte de metais, seja na estabilização de complexos polinucleares, como é o caso das difosfinas. Neste trabalho, estudou-se algumas difosfinas capazes de formarem pontes intermetálicas {dois grupos difenilfosfina interligado por um grupo CH_2 (dppm), C_2H_4 (dppe) ou C_6H_4 (dppb)}. Deste modo, a reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppm produz $\{\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\}$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})]$ e um terceiro complexo em menor quantidade e muito instável. Os produtos foram separados por cromatografia onde observou-se o aparecimento de algumas reações secundárias, com a formação, entre outros menos estáveis, de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppm}$ cujas estruturas cristalina e molecular foram determinadas por difração de raios-X.

Da reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb foi isolado o complexo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppb})]$ através de extrações por solventes e cromatografia, e caracterizados, espectroscopicamente, os compostos menos estáveis: $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppb})_2$ e $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppb}$.

ABSTRACT

The interest in organometallic compounds has increased enormously in the last two decades. This is due to the richness of its chemistry and to its usefulness in organic synthesis and catalysis.

The $\text{Fe}(\text{CO})_3$ moiety coordinated to the diene function of organic molecules may stabilize reactive intermediates, activate or protect reaction centers, providing new routes for the synthesis of many compounds. The complexes $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$, phosphites, phosphines; $\text{bda} = \text{benzylideneacetone}$) are used as precursors of the $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ fragment in some of these reactions. In this work reactions of these complexes with $\text{P}(\text{OPh})_3$ and PPh_3 were studied. Products of substitution of either benzylideneacetone, CO , or both by $\text{P}(\text{OPh})_3$ are obtained, depending on the molar ratio of the reagents used. Equimolar quantities of $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\text{P}(\text{OPh})_3$ react to produce a mixture of $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. The former can be isolated by chromatography and the latter, which is very stable, was characterized spectroscopically. The complexes $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]$ reacts with PPh_3 both thermal and photochemically. In the thermal reaction the $\text{P}(\text{OPh})_3$ ligand is substituted and $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ is produced. In the photochemical reaction one of the CO ligands is substituted and $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$ is formed. Both complexes were isolated by thin layer chromatography. Two geometric isomers of $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$ were detected by ^{31}P NMR.

Tertiary phosphines are used in catalysis as ligands to a metallic center or as bridging ligands in polynuclear complexes. In this work we studied the reactions of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with diphosphines such as $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1$, dppm ; $n = 2$, dppe) and $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (dppb) in an attempt to obtain iron carbonyl complexes with bridging phosphines. The reaction with dppm produces a mixture of $\text{Fe}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})$, $\text{Fe}(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ and small amounts of a very unstable compound. During the separation by chromatography, other reactions were observed leading to a series of new compounds, most of them very unstable. One of the products is very stable, it was isolated and fully characterized by X-ray as being the complex $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppm-P}$. From the reaction of $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ with dppb the products $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppb})$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppb-P})_2$ are isolated by solvent extraction. The former compound is the more stable thermodynamically.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

A química de Compostos Organometálicos sofreu uma enorme expansão a partir das descobertas feitas nos anos 50, tais como o ferroceno, o catalisador de Ziegler e o processo Wacker-Hoechst. Poucos campos na química tiveram um desenvolvimento tão acentuado nestas últimas três décadas. O número de artigos publicados em revistas internacionais cresceu muito e, hoje, há duas delas tratando especificamente da química de Organometálicos¹.

Este crescimento se deve em muito ao interesse em se estudar uma química tão rica, com comportamentos e efeitos tão diversificados, e muitas vezes inesperados. Mas, sem dúvida, a utilidade dos complexos organometálicos em diversos aspectos, é um fator determinante. Dois exemplos disto ocorrem nas áreas de Síntese Orgânica e Catálise.

Muitos compostos organometálicos são sensíveis ao ar² (os complexos ferrocenilos, por exemplo, decompõe-se na presença de oxigênio, com a oxidação do metal e eliminação de monóxido de carbono), por isto requerem cuidados especiais no seu

manuseio e estocagem. O uso de gases inertes e técnicas especiais facilitam e viabilizam não só a síntese dos complexos, mas também suas caracterizações e estudos de propriedades específicas.

Vários métodos físico-químicos são utilizados nas caracterizações de complexos tais como as espectrometrias de massa e infravermelho, difração de raios-X, espectrometria de ressonância magnética nuclear, etc. A técnica de RMN é especialmente útil no estudo daqueles compostos, particularmente de suas propriedades dinâmicas em solução, e será discutida no item 1.4.

Dentro da pesquisa em Síntese Orgânica há um grande uso de complexos metálicos, em especial os ferrocenônicos e seus derivados com fosfinas e fosfitos, e alguns exemplos são abordados nos itens 1.1.1 e 1.2.1. No presente trabalho, objetivou-se a complementação de estudos nesta área, com a obtenção do complexo misto $\text{C}_2\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_2\text{PPh}_3$, e uma contribuição para o desenvolvimento da técnica de RMN de ^{31}P aplicada aos complexos organometálicos, através da investigação dos possíveis isômeros naquele composto e da obtenção de novos dados para intermediários da síntese.

No item 1.3 são abordados alguns aspectos do uso de difosfinas em catálise. Um dos objetivos deste trabalho foi a obtenção e estudo de complexos de ferro com ligantes bidentados do Grupo V, principalmente aqueles em que difosfinas formam pontes intermetálicas.

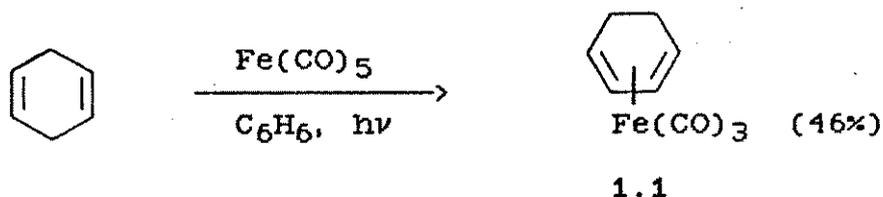
1.1. COMPLEXOS TRICARBONILO(DIENO)FERRO(O)

1.1.1. Usos em Síntese Orgânica

Complexos carbonílicos de ferro, níquel e cromo não são tão caros e são usados com frequência em sínteses orgânicas^{3,4}. O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$, por exemplo, coordenado à função dieno de moléculas orgânicas possibilita a síntese de muitos compostos difíceis de se preparar por outros métodos⁵. Os exemplos são muitos^{6,7} e a seguir são citadas algumas formas de atuação do grupo ferrottricarbonilo.

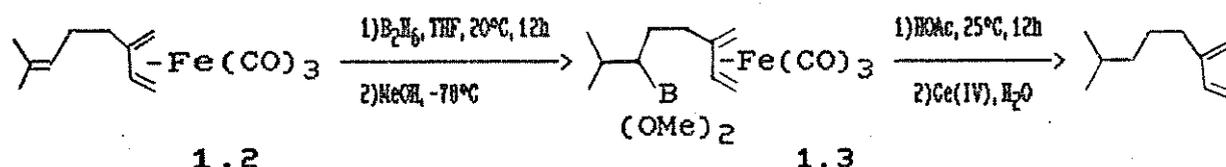
O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ estabiliza compostos instáveis através da coordenação ao grupo dieno destes, como é o caso do ciclobutadieno⁸, do trimetilenometano⁹, do norbornadieno-7-ona¹⁰, etc. Por outro lado, este grupo pode ativar moléculas relativamente estáveis proporcionando muitas reações que usualmente não ocorrem.

É possível realizar-se a isomerização de dienos não conjugados (ex: 1,4-ciclohexadieno) em dienos conjugados (1,3-ciclohexadieno) através do uso de ferrocarbonilos. Neste exemplo, é utilizado¹¹ o $\text{Fe}(\text{CO})_5$, resultando no (1,3-ciclohexadieno)tricarboniloferro(O) através de reação fotoquímica:

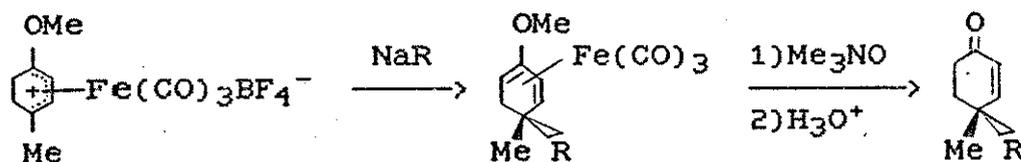


A coordenação de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ também altera a reatividade de olefinas frente a eletrófilos, como no caso do ciclooctatrieno. Este composto tende a polimerizar-se na presença de eletrófilos mas ao coordenar-se ao ferrocárbonilo é possível, por exemplo, a formilação (através de POCl_3) com rendimentos de 60 %.

Outro aspecto é a proteção de duplas ligações através da coordenação ao metal. No caso da hidrogenação do mirceno para dihidromirceno apenas a dupla isopropilidênica é reduzida¹².



Verifica-se, ainda, o uso do ferrottricarbonylo como grupo diretor na reação de nucleófilos com o complexo π^5 -ciclohexadienilico¹³. Neste caso, o nucleófilo adiciona-se somente na posição para :



Na maioria dos casos, o grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ pode ser deslocado do produto final, através da oxidação do metal com cério(IV), cloreto férrico ou cloreto cúprico, entre 0° e 25°C , em solventes como etanol ou água-acetona.

1.1.2. Natureza da Ligação

A natureza da ligação metal-dieno têm sido objeto de estudos teóricos e experimentais. A estrutura do butadienotricarbonilferro foi determinada¹⁴ através de difração de raios-X e é mostrada na Figura 1.1. Os átomos de carbono do dieno possuem uma configuração cis, são coplanares e aproximadamente equidistantes do átomo de ferro.

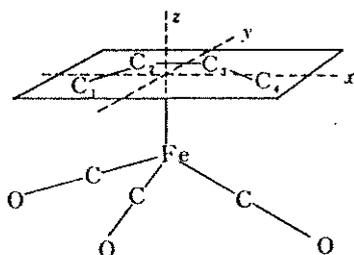


Figura 1.1 - Estrutura do butadienotricarbonilferro(0).

O tratamento teórico da ligação metal-dieno conjugado evoluiu do modelo básico de Chatt, Dewar, Duncanson¹⁵, para cálculos sofisticados de orbitais moleculares¹⁶. Os orbitais moleculares do butadieno ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 , e os correspondentes orbitais do metal, estão¹⁷ na Figura 1.2. Os orbitais ψ_1 e ψ_2 são ocupados cada um com dois elétrons, enquanto que os OM's ψ_3 e ψ_4 são vazios. Há concordância, nos vários estudos, de que o esquema de ligações envolve a doação de elétrons do orbital molecular ψ_2 (HOMO) do dieno para os orbitais p_x e d_{xz} vazios, do metal, e retrodoação ("back-donation") de elétrons dos orbitais ocupados do metal para o orbital molecular vazio ψ_3 (LUMO) do dieno.

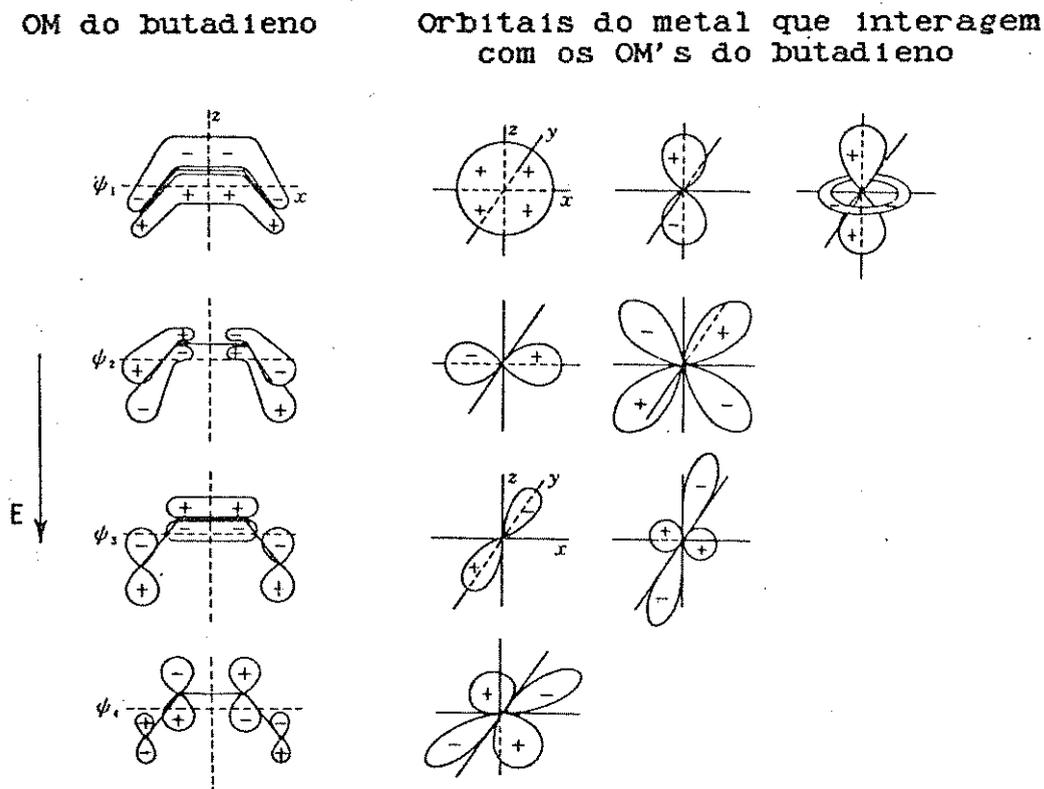


Figura 1.2 - Orbitais moleculares constituintes da ligação dieno-ferro.

1.2. COMPLEXOS (HETERODIENO) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L-CO, FOSFINAS, FOSFITOS)

1.2.1. Usos em Síntese Orgânica

No tópico 1.1.1. foram descritas algumas aplicações de complexos tricarbonilo(dieno)ferro em sínteses orgânicas. As obtenções dos complexos eram feitas inicialmente a partir de reações de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com o ligante livre. A necessidade de condições mais drásticas nestes processos, limitavam a síntese de certos complexos, por serem os dienos sensíveis ao calor e a irradiação ultravioleta¹⁸, e por haver a formação de

produtos não desejáveis¹⁹. A síntese de vários tricarbonilo(heterodieno)ferro(O), especialmente com a cetona α, β -insaturada benzilidenoacetona (bda)²⁰, permitiu o uso destes como precursores na preparação de muitos complexos $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dieno})$, inacessíveis por métodos diretos, devido a facilidade da bda ser deslocada por polienos. Mais tarde, foi demonstrado o uso de $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ e $(\text{bda})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ em métodos de preparação análogos²¹. As sínteses envolvendo estes reagentes são bem mais fáceis e as reações podem ser seguidas através de espectroscopia no infravermelho, acompanhando-se as mudanças na região de 2000 cm^{-1} .

1.2.2. Natureza das Ligações

1.2.2.1. Ligação Ferro-carbonilo

A teoria dos orbitais moleculares fornece uma descrição desta ligação (figura 1.3). A interação de um orbital d do metal com o orbital cheio do carbono leva a formação de uma ligação σ . Este fluxo de elétrons do CO para o átomo metálico poderia levar a um acúmulo de carga no metal, o qual, para reduzir esta densidade eletrônica, cede elétrons de volta ao ligante. O orbital d do metal possui simetria adequada para interagir com um orbital $2\pi^*$ do CO, como mostra a figura 1.3.b, e forma uma ligação π . Este efeito de doação e retrodoação eletrônica é sinérgico, ou seja, a doação para o metal torna o CO mais susceptível de receber elétrons daquele e, com esta retrodoação, o ligante fica mais "negativo" tornando mais fácil a doação de carga para o metal, e assim por diante. Este efeito sinérgico é uma das explicações para a força destas ligações.

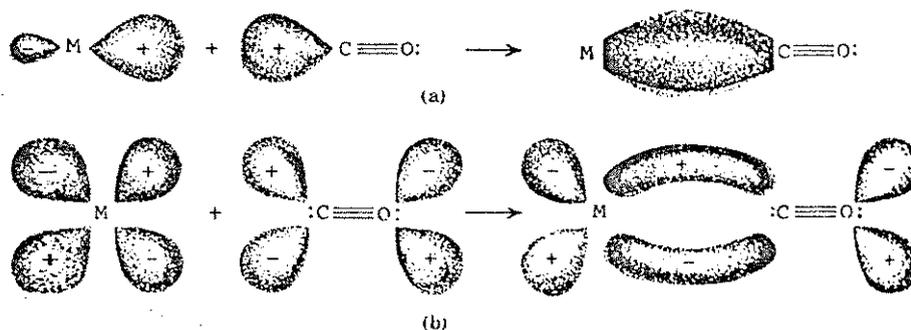


Figura 1.3. - (a) Ligação σ C-metal. (b) Ligação π M-C.

Espectros de absorção no infravermelho constituem-se em técnica especialmente sensível na observação da extensão de retrodoação. Enquanto que a frequência de estiramento de CO livre é de 2143 cm^{-1} , em complexos carbonílicos ela é deslocada para a faixa de $2100-1850 \text{ cm}^{-1}$. Esta frequência decresce quando o metal está coordenado a um grupo possuidor de habilidade elétron-doadora, e cai para valores mais baixos ($1750-1850 \text{ cm}^{-1}$) quando o CO atua como uma ponte entre dois metais. Esta ponte, designada μ -CO, pode ser formalmente considerada um grupo cetônico $\text{C}=\text{O}$, como nos compostos orgânicos.

1.2.2.2 Ligações Ferro-fósforo

Compostos de fósforo trivalente como fosfinas PR_3 e fosfitos P(OR)_3 , atuando como elétrons-doadores, são muito utilizados em complexos com metal em baixo estado de oxidação. Estes compostos possuem orbitais d vazios aptos a receberem elétrons para formar ligações π . A Figura 4. ilustra uma ligação π formada entre um orbital d metálico e um orbital d vazio do fósforo.

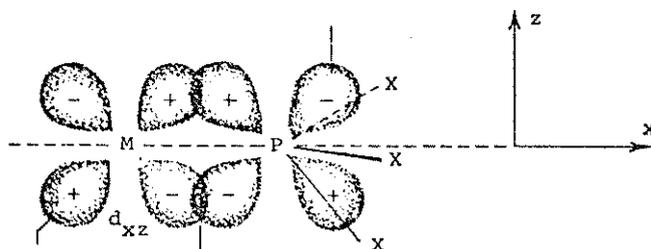


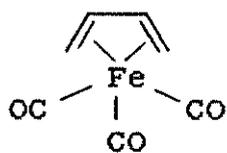
Figura 1.4. - Ligação formada entre um orbital metálico preenchido e um orbital 3d de fósforo em PX_3 .

A existência e a extensão da retrodoação metal-ligante, no caso das fosfinas, é razão de muita controvérsia na literatura. Enquanto alguns estudos de constantes de força em compostos do tipo $LM(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = \text{fosfinas}$)^{21, 22} são interpretados com base na ligação π metal-fosfinas, para as séries $Ni(CO)_4-n(PR_3)_n$ ²³ e $LW(CO)_5$ ²⁴ a ligação π é considerada negligenciável. Parece que os ligantes de fósforo não podem ser caracterizados segundo capacidades doadoras ou aceitadoras definidas, uma vez que estas capacidades dependem da densidade eletrônica global do complexo^{25, 24}.

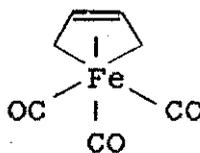
Com base em estudos vibracionais, a partir de estiramentos, poder-se-ia determinar o carácter de ligação múltipla M-P. Para compostos zerovalentes a faixa de frequências é restrita²⁶ a $300-150 \text{ cm}^{-1}$ a não ser com técnicas de isótopos metálicos. Deste modo, a retrodoação tem sido inferida, indiretamente, pela análise das frequências de estiramento CO, em metalcarbonilos com substituintes fosforados. Os resultados não são conclusivos, como visto, mas verifica-se que a retrodoação é maior para os fosfitos do que para as fosfinas.

1.2.2.3 Ligação Heterodieno-ferro

Em complexos ferrocenônicos as ligações com dieno e heterodienos são semelhantes (Figura 1.1.). Estas ligações podem também serem descritas, de um modo mais simplificado, pelo modelo da teoria de ligação de valência¹⁶, com base na formação das ligações localizadas, representadas nas estruturas 1.4 e 1.5.



1.4



1.5

Estudos de difração de raios-X²⁸ e RMN de ¹³C de complexos²⁹ (dieno)ferrocenônio, procuram determinar qual das estruturas 1.4 ou 1.5 representa melhor as ligações nestes complexos, no estado sólido e em solução. A estrutura real do complexo deve ser intermediária entre as estruturas limites 1.4 e 1.5, sendo melhor explicada pela utilização de argumentos da teoria dos orbitais moleculares¹⁶.

Em solução, a maior contribuição da estrutura hexacoordenada 1.5 em relação à estrutura pentacoordenada 1.4, isto é, o aumento do carácter hexacoordenado³⁰, foi associado à dificuldade do (dieno)Fe(CO)₃ em se isomerizar e rearranjar através de processos unimoleculares. A barreira de ativação para a troca de carbonilos entre as diferentes posições de coordenação nos complexos 1,3-dienos com ferrotricarbonilos e rutênio tricarbonilo, aumenta com o aumento da capacidade aceitadora do dieno e doadora do fragmento metalcarbonilo. Esta barreira é maior quando se tem

heteroátomos nas posições 1 e/ou 4 da função dieno³¹.

A contribuição da estrutura 1.5 aumenta quando se substitui um CO por um ligante do grupo V. No caso dos complexos $\text{bdFe(CO)}_2\text{L}$, foi determinado que a estrutura 1.5 é a que mais contribui, e esta contribuição aumenta com o aumento do ângulo de cone do ligante L.

1.3 COMPLEXOS COM DIFOSFINAS : USOS EM CATÁLISE

As fosfinas terciárias são ligantes com um papel extraordinário na química de coordenação moderna³². Suas sínteses não são difíceis e a troca de seus substituintes fornecem a possibilidade de variações sistemáticas de propriedades estéricas e eletrônicas nos complexos. As fosfinas formam ligações fortes com metais de transição em baixos estados de oxidação, e são frequentemente usadas para estabilizarem complexos organometálicos, de uma forma isolada ou como intermediários em catálise homogênea.

Nos últimos anos, tem havido um considerável interesse em se empregar complexos contendo dois centros metálicos, para ativar pequenas moléculas³³ como CO, SO₂, CS₂, acetilenos e heteroalenos. Dos numerosos compostos bimetálicos estudados até então, os complexos usando dpmm [bis(difenilfosfino)metano], ou outros ligantes semelhantes, têm atraído considerável atenção (Pd³⁴; Pt³⁵; Rh³⁶; Ir³⁷; Hg³⁸; Fe³⁹; Cr, Mo e W⁴⁰; Ag, Cu e Au⁴¹; Re⁴²; Mn⁴³). Geralmente, a ligação metal-fósforo é muito forte e, assim, pode manter dois metais bem próximos, permitindo reações binucleares, prevenindo a dissociação do dímero à monô-

mero, promovendo a formação de pontes de outros grupos, e reações binucleares que envolvem a formação ou quebra de ligações metal-metal. A geometria de tais complexos facilita a interação simultânea de dois centros metálicos com um substrato, dando lugar à chamada geometria com a forma de A ("A-Frame"), primeiramente designada⁴⁴ para um complexo binuclear de ródio (figura 1.5).

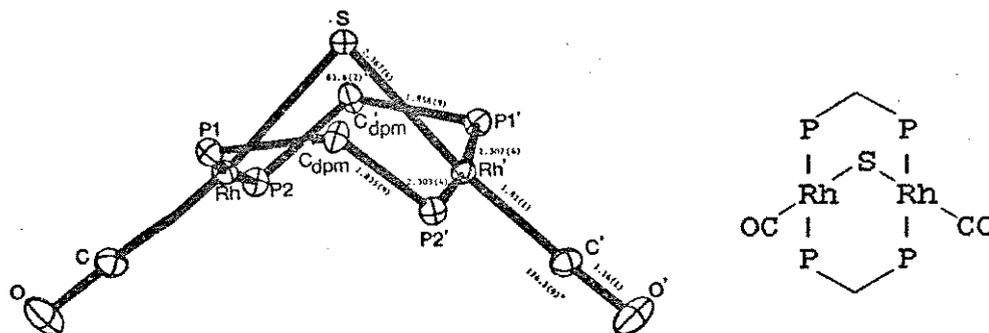


Figura 1.5 - Estrutura "A-frame" de $\text{Rh}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})_2$.

A excepcional habilidade de complexos com o esqueleto do tipo $\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2$ de ativar pequenas moléculas, por adição na ligação metal-metal, tem levado a uma busca de utilização destes compostos em catálise³³. O tratamento sequencial de $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})_2$ com CO e H^+ , em qualquer ordem produz o complexo com pontes μ -hidreto e μ -CO (além dos dppm's). Este composto é um catalisador ativo, sob condições brandas, para a reação de gás d'água ("water-gas shift") (90°C e 1atm de CO) e a reação de hidroformilação/hidrogenação, com $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ como fonte de H_2 (90°C ; 0,5 atm de etileno).

O complexo $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2$ pode sofrer adições sucessivas de alquinos na ligação Pd-Pd, tendo sido utilizado⁴⁶ na ciclotrimerização de $\text{MeO-CO-C}\equiv\text{C-CO-OMe}$.

$[\text{Rh}_6(\mu_3\text{-CO})_4(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})_3]$ ⁵² ou $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ ⁵³. Mais recentemente, têm sido obtidos complexos mistos⁵⁴ de Pd-Fe (precursores de catalisadores heterogêneos para carbonilação seletiva de nitro-derivados) e Pd_2Mn , MPdFe , MPdMn_2 e MPdFe_2 (M=Pd, Pt)⁵⁶, estabilizados por dppm.

Os ligantes orto e para-bis(difenilfosfino)benzeno também são usados na estabilização de complexos com metais em estados de oxidação altos [Ni(III) ⁴⁴, Fe(IV) ⁴⁵, Co(III) ⁴⁶] e processos catalíticos. Como exemplos destes últimos, citamos o complexo polimérico $(\text{RhCl}(\text{CO})\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)_n$, suportado em sílica, em processos de hidroformilação e hidrogenação (ver item 4.1.2); hidrogenação assimétrica de enamidas "pró-quirais" por complexos de ródio(I) contendo o enantiômero $(R^*, R^*)\text{-}(1)\text{-}1,2\text{-bis(difenilfosfino)benzeno}$ ⁴⁷; preparação de policetonas através de co-poli-merização de olefinas usando catalisador de Pd, Co ou Ni, e ligantes do tipo $\text{R}^1\text{R}^2\text{PZPR}^1\text{R}^2$ onde Z é um grupo ponte com dois ou mais carbonos.

1.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um método espectroscópico, não destrutivo, que se baseia na absorção de energia na zona de radiofrequências por parte dos núcleos de alguns átomos, quando estes são colocados em um campo magnético intenso de alta homogeneidade.

Esta absorção pode ser relacionada com a natureza mag-

nética dipolar rotacional dos núcleos. Os picos de absorção são mais agudos para núcleos com número quântico de spin, I , igual a $1/2$, e não são observados para $I=0$, ou seja, para núcleos que não tenham "spin".

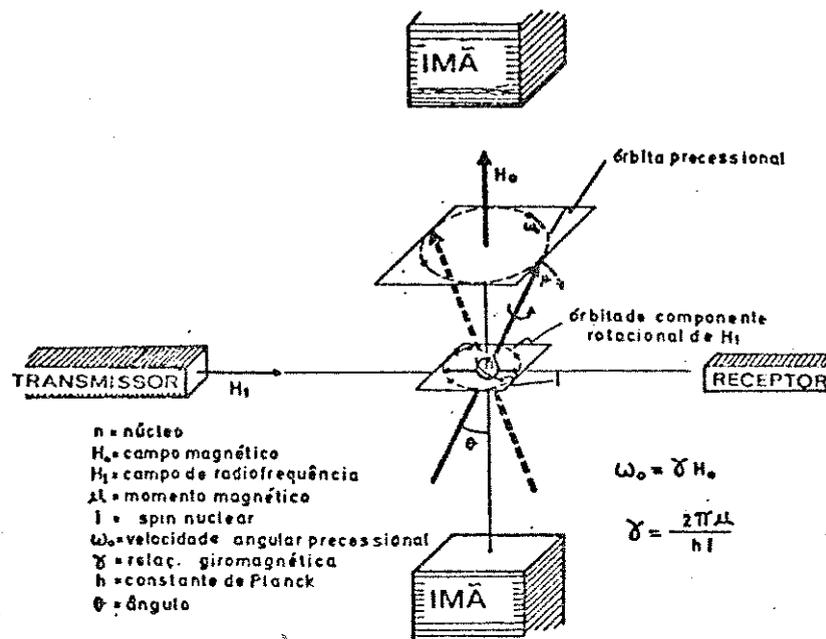


Figura 1.6 - Comportamento de um núcleo na técnica de RMN.

Um núcleo girando, orientado segundo um ângulo θ com relação a um campo magnético aplicado, H_0 (ver figura 1.6), atua como um pequeno ímã interagindo com este campo, que por sua vez atua no sentido de diminuir o ângulo θ . Pela teoria quântica, há $2I+1$ orientações possíveis, correspondentes a, por exemplo, dois níveis energéticos para $I=1/2$ nos casos de ^1H , ^{31}P e ^{13}C . A diferença de energia entre eles, ΔE , é proporcional à frequência da radiação eletromagnética característica, f , chamada frequência de Larmor. Este núcleo girando adquire um movimento de precessão cuja velocidade angular, ω_0 , é proporcional ao campo H_0 . Para se efetuar a transição (mudança no ângulo θ) é necessário um segundo campo H_1 que deve girar em um plano perpendicu-

lar ao campo principal. Para se observar a ressonância, a velocidade precessional (ω_0) deve ser igual a velocidade de rotação (ω_1) do segundo campo (H_1).

1.4.1 Deslocamento Químico e Acoplamento Spin-spin

Além da interação com o núcleo, o campo principal influencia no movimento dos elétrons ao redor dos núcleos, gerando um campo de sentido contrário, e bem menor que aquele campo magnético aplicado. Isto tem o efeito de blindar (proteger) parcialmente o núcleo de receber a força total do campo externo que deve, juntamente com a frequência, ser alterado para provocar a ressonância. Estas alterações são características para cada núcleo com sua vizinhança e, tomadas contra um valor de referência, medem o chamado deslocamento químico : δ .

Além desta proteção diamagnética própria de orbitais s (ou, ainda, átomos ou íons com simetria esférica), há um termo paramagnético e, portanto, de desblindagem de núcleos que sofram sua ação, que possui o mesmo sentido do campo aplicado.

Estes sinais (picos de absorção) podem ser desdobrados através da interação de um spin de um átomo com o spin de outro não equivalente. A separação entre os sinais é denominada constante de acoplamento, se representa por J, é medida em Hertz (Hz), e é independente do campo externo.

A transmissão deste efeito ao longo de uma molécula é realizada através dos orbitais preenchidos, com três contri-

buições : 1) efeito spin-orbital, que envolve a perturbação do momento do spin nuclear no momento magnético dos orbitais em volta do núcleo; 11) acoplamento dipolar, através da polarização da densidade eletrônica entre dois núcleos; 111) contato de Fermi, efeito direto dos momentos de spin nuclear e eletrônico, que é dominante nas interações σ , através⁶¹ de orbitais s.

1.4.2 RMN de Fósforo-31

Estudos de RMN de ^{31}P têm tido cada vez mais importância no desenvolvimento de compostos de coordenação e organometálicos, com ligantes de fósforos trivalentes. Ainda que a sensibilidade desta técnica, em relação a do hidrogênio, seja de 0,0664 (contra 1,0000 do H) a abundância natural de 100% do ^{31}P e spin $I=1/2$ lhe conferem propriedades que o tornam adequado para o método de RMN (a dificuldade para o ^{13}C é maior : sensibilidade de 0,0159 e abundância de 1,11%). A escala total para os deslocamentos químicos (δ) do fósforo é ~ 500 ppm se ignorarmos o fósforo elementar que tem um pico largo na região de -450 ppm, usando $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ 85% como referência (valor de 0,0 ppm) e valores positivos para campo baixo (negativos para campo alto) como convenção.

1.4.2.1 Deslocamento químico

A tabela 1.1 mostra alguns valores de δ para fosfinas e fosfitos. A contribuição paramagnética, independente da temperatura, parece ser dominante⁶² na determinação de δ de ^{31}P . Em

compostos de fósforo tetra e, particularmente, penta coordenados esta contribuição é reduzida devido à maior simetria das nuvens eletrônicas, e em consequência, os sinais destes são observados em campos mais altos.

Tabela 1.1 - Deslocamentos químicos δ_P para alguns compostos de fósforo.

Composto	δ_P (ppm)
PH_3	-241,0
$\text{P}(\text{Me}_3)_3$	- 61,6
PPhMe_2	- 47,6
PPh_2Me	- 27,7
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ (dppm)	- 22,2
PEt_3	- 20,4
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (dppe)	- 13,4
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (dppb)	- 6,0
PPh_3	- 5,9
H_3PO_4	0,00
$(\text{PhO})_3\text{P}=\text{O}$	+ 18,0
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	+ 25,0
PF_3	+ 97,4
P_4O_6	+113,0
$\text{P}(\text{OPh})_3$	+126,8
$\text{P}(\text{OEt})_3$	+136,9
$\text{P}(\text{OMe})_3$	+140,0
PF_2Ph	+208,3
PCl_3	+219,4

Quando um substituinte do fósforo tem elétrons π (p. ex. fenil) ou pares de elétrons isolados (por ex. oxigênio), há a possibilidade da formação de uma ligação dupla parcial. O efeito da ligação π será o de aumentar o valor de δ do fósforo. Os efeitos indutivos dos substituintes não podem explicar sozinhos o comportamento dos δ 's para todos os ligantes da tabela 1.1, principalmente observando-se as clorofosfinas.

Na formação de complexos destes ligantes com metais de transição, há vários fatores que podem influenciar no deslocamento químico e constante de acoplamento nas análises de ^{31}P RMN. Se considerarmos uma doação σ pura do fósforo para o metal é de se esperar um desblindamento do primeiro pela diminuição da densidade eletrônica. O efeito da ligação π , ou retrodoação do metal ao fósforo, no valor de δ têm sido interpretado de duas maneiras antagônicas. Enquanto Meriwether e Leto⁶³ supõem um aumento na blindagem do fósforo, pela doação de elétrons do metal, Reddy e Schmutzler⁶⁴ relacionam este aumento de densidade eletrônica ao termo paramagnético e, portanto, a uma desproteção do núcleo de fósforo. Consideram, ainda, outros fatores de menor importância como a anisotropia do átomo metálico e a polarização de pares isolados⁶⁴. O aumento do número de coordenação do fósforo (com modificação na hibridação) e as alterações dos ângulos de ligações podem, também, alterar o valor de δ deste elemento^{64, 65}.

Um aumento neste número de coordenação geralmente leva a uma proteção, como ocorre nas fosfinas com substituintes orgânicos e fluorofosfinas. Uma blindagem ocorre, também, em complexos de dialquilaminofluorofosfinas ou P_4O_6 com grupos σ -aceptores de

boro (BR_3), os quais provocam uma diminuição do efeito indutivo do oxigênio ou flúor sobre o fósforo. Ao contrário, quando P_4O_{10} é ligado a x complexos tricarbonilníquel(0), há um deslocamento para campo baixo⁶⁶, que aumenta de $x=1$ para $x=4$. Isto pode ser resultado da menor força da ligação sigma dos derivados de níquel em relação aos de boro, ou de uma parcela de retrodoação do metal ao fósforo (com aumento do termo paramagnético).

A variação no valor de deslocamento químico, δ , em complexos com metal em estado de oxidação zero, com relação ao ligante livre, a não ser para as clorofosfinas, é maior do que zero (deslocamento para campo baixo). Além disto, quanto mais blindado estiver o fósforo no ligante livre, maior será (em módulo) o valor de δ . Isto foi observado⁶⁷ nas séries de complexos $bdFe(CO)_2L$. Para $L=PPhMe_2$, PPh_2Me , PPh_3 e $P(OPh)_3$ os valores de δ são de 72,8; 66,6; 58,2 e 40,8 ppm, respectivamente. Dados semelhantes foram obtidos^{63,64,68} para complexos com outros metais.

Para complexos com fosfitos e metais com configuração d^{10} (Cu^I , Ag^I e Hg^{II}) foram observadas blindagens do fósforo que aumentam com a passagem de estado de oxidação +1 para +2. Isto também ocorre para derivados de níquel(II). Os metais nestes estados de oxidação recebem densidade eletrônica do fósforo por uma via puramente sigma acarretando uma diminuição do efeito indutivo do oxigênio sobre o fosfito. Para os complexos de níquel(0) o δ se dá em campo mais baixo do que no ligante livre, o que pode ser associado à maior densidade eletrônica do metal neste estado de oxidação, e à possibilidade de retrodoação $d\pi-d\pi$.

1.4.2.2 Constante de Acoplamento

Assim como no caso do deslocamento químico, a interação spin-spin fornece informações gerais sobre a natureza das ligações metal-ligante, já que este efeito é transmitido através da densidade eletrônica da molécula. Contribui, particularmente, para a discussão a respeito da extensão da ligação π entre metal e fósforo (retrodoação).

Em uma série de compostos do tipo $W(CO)_5PR_3$, o comportamento da constante de acoplamento entre o metal e o fósforo, $J(W-P)$, foi interpretado^{70, 71} como a indicação do aumento da força da ligação σ pelas interações π (efeito sinérgico). Ligantes menos básicos têm $J(W-P)$ maiores (para R=n-but, $J(W-P)=200\text{Hz}$; R=Ph, $J(W-P)=411\text{Hz}$), o que é o inverso do esperado, considerando-se a ligação metal-fósforo puramente sigma. Além disto, foi encontrada uma relação entre $J(P-C)$ e $\nu(CO)$ (modo E), e foi sugerida que a primeira é uma melhor medida da habilidade π -aceptora (ou, inversamente, da habilidade σ -doadora) do que o segundo. Na série complexos de W com dois ligantes fosforados (e 4 CO's) a conclusão foi semelhante⁷². Nestes complexos, há dois possíveis isômeros sendo que a constante $J(W-P)$ é sempre maior para os compostos trans do que para os cis (para R=n-but: 265 e 225 Hz, respectivamente). A interpretação foi de que o fósforo compete mais pelos elétrons $d\pi$ do metal quando está trans a outro fósforo. Foi também observado que o deslocamento químico do isômero trans se encontra em campo mais baixo do que o cis.

Em contraste a estes resultados, na série de complexos $W(CO)_5PR_3$, onde R são grupos volumosos, $J(W-P)$ aumenta com a eletronegatividade destes grupos segundo uma dada relação (qualitativa)⁷³, e a explicação dos resultados não requer uma contribuição de ligação π . Medidas de constantes de acoplamento $J(^{57}Fe-^{31}P)$ (o ferro contém 2,19% de ^{57}Fe , com $I=1/2$) para $Fe(CO)_4(PEt_nPh_{3-n})$ ($n = 1-3$) mostram um aumento destas constantes com a eletronegatividade dos grupos substituintes do fósforo ($J=25,9$ Hz para $n=3$ e $J=27,4$ Hz para $n=1$) como no caso anterior⁷⁴.

Com o objetivo de se estudar as constantes de acoplamento fósforo-fósforo, uma série de complexos mistos $M(CO)_4LL'$ ($M = Cr, Mo, W$) foi analisada. Foi observado⁷⁵ que, para os dois isômeros possíveis (com $L = PPh_3$, $L' = PPh(C_4H_9)_2$ e $M = W$), $J(P-P)_{trans}$ (49 Hz) é bem maior que $J(P-P)_{cis}$ (121 Hz). Uma explicação em termos de aumento da ligação π entre P-W-P, no isômero trans, foi considerada⁷⁶ irrelevante, pois o acoplamento fósforo-hidrogênio em trans P- μ -P é maior que no isômero cis e, neste caso, o hidrogênio não pode formar qualquer ligação π .

Foram estudados outros complexos metalcarbonilos dissubstituídos e os valores de $J(P-P)$ seguem a ordem $Fe(CO)_3L_2 > W(CO)_4L_2 > Cr(CO)_4L_2 > Ni(CO)_2L_2$, que parece ter alguma correlação com a geometria dos complexos além, é claro, da natureza do metal⁷⁷.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Foram os seguintes os reagentes utilizados, sem prévia purificação : trifenilfosfina, trifenilfosfito, bis(difenilfosfino)metano, bis(difenilfosfino)etano, 1,4-bis(difenilfosfino)benzeno, piridina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, pentacarboniloferro(O), benzilidenoacetona, diclorocobalto(II)dihidratado, trietilamina, molibdato de amônio, vanadato de amônio, Sal de Mohr, fosfato ácido de potássio (KH_2PO_4).

Os solventes utilizados nas reações foram previamente tratados com o objetivo da retirada de água, conforme métodos específicos⁷⁸. No momento das reações, fez-se borbulhar um gás inerte para a retirada de oxigênio.

2.2 APARELHAGENS E METODOLOGIAS UTILIZADAS

2.2.1 Reações por Via Térmica

As reações promovidas por energia térmica foram realizadas em sistemas de refluxo consistindo, essencialmente, de : aquecedor/agitador magnético; banho-de-óleo; balão de três bocas : uma para borbulhamento de gás inerte (através de uma conexão formada por uma junta esmerilhada com um prolongamento afunilado, para ser imerso no solvente, e a outra extremidade para a entrada do gás) ; uma segunda boca para o condensador (com selo de óleo na extremidade superior, para evitar a entrada de ar); e uma terceira para adição de reagentes e retirada de alíquotas para análise do andamento da reação. As juntas esmerilhadas das montagens foram vedadas com fita TEFLON, e a temperatura do processo foi medida com termômetro colocado no banho-de-óleo.

Os gases inertes usados foram tratados pela passagem através de um sistema contendo ácido sulfúrico concentrado 18M (para eliminar água) e trape de hidróxido de sódio (para eliminar traços de ácido).

2.2.2 Reações por Via Fotolítica

Para as reações fotoquímicas, foram usadas duas montagens (figuras 2.1 e 2.2) com as seguintes características comuns: lâmpada Philips de mercúrio de 125 W(A) (pressão média) , e tubo para refrigeração da lâmpada (B). O primeiro sistema (figura 2.1)

apresenta, ainda, entrada para gás inerte (C), durante todo o processo, e uma boca para saída do gás (através de selo de óleo) e/ou retirada de amostras (D).

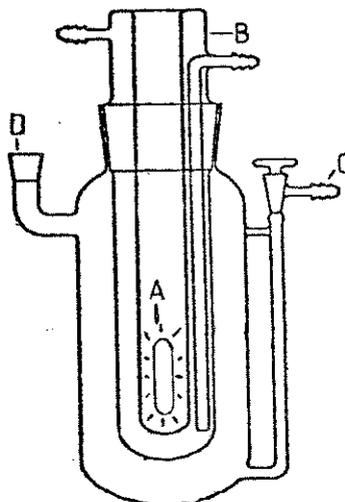


Figura 2.1 - Aparelho para fotólise: A= lâmpada; B= tubo de refrigeração; C= entrada para gás inerte; D= saída de gás.

No sistema da figura 2.2, a entrada de gás inerte (através de E) se realiza durante a adição de reagentes e nas retiradas de alíquotas (através de F). Esta montagem foi utilizada quando as quantidades de reagentes eram menores.

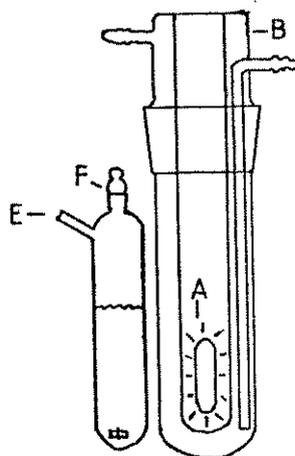


Figura 2.2 - Sistema para fotólise (pequenas quantidades): A= lâmpada; B= tubo p/ refrigeração; E= entrada para gás inerte;

Os dois sistemas foram recobertos com papel alumínio para se evitar o espalhamento da luz e aumentar o rendimento das reações, e foram munidos, também, de agitador magnético.

2.2.3 Reações em Atmosfera de Monóxido de Carbono

Para sistemas que utilizaram atmosfera de CO, foi utilizada a montagem da figura 2.3 conectada ao frasco de reação. O monóxido de carbono foi gerado pela adição gradual de ácido sulfúrico concentrado ao ácido fórmico.

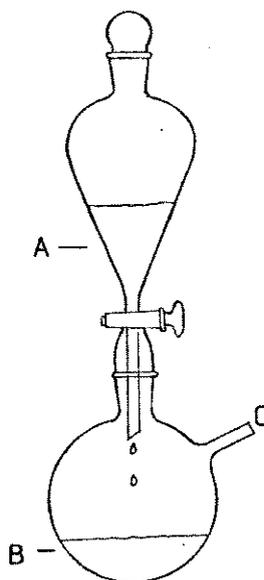


Figura 2.3 - Montagem para reações em atmosfera de CO : A=ácido sulfúrico ; B= ácido fórmico; C= saída de CO para o balão de reação.

2.2.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Perkin-Elmer modelos 180 e 399-B, em cela especial para líquidos

(desmontável, com janelas de NaCl e espaçador de 0,5 mm; e com solvente na referência), e em emulsão com Nujol, entre placas de NaCl.

2.2.5 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{31}P

Os espectros de RMN de ^1H e ^{31}P foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Varian modelos T-60 e XL-100, em diversos solventes : clorofórmio e benzeno deuterados; tetracloreto de carbono, tolueno, benzeno, clorofórmio e acetona. Para ^1H foi utilizado, como referência interna, o tetrametilsilano (TMS), e para ^{31}P , o ácido fosfórico 85% (referência externa).

2.2.6 Métodos Cromatográficos de Análise

Foram utilizadas as técnicas de cromatografia em camada delgada (C.C.D.) e cromatografia em coluna (ou por adsorção - C.C.).

2.2.6.1 Cromatografia de Camada Delgada (C.C.D.)

Na C.C.D. foram utilizados os adsorventes sílica e alumina. As placas cromatográficas foram preparadas com placas de vidro de 20cm de comprimento e 5cm de largura, utilizando-se espalhadores para aplicação da camada de adsorvente (0,25mm de espessura) sobre as mesmas. A revelação foi feita através de luz ultravioleta (Camag - UV Burachter λ : 366 nm ou 254 nm).

Foram utilizadas, também, placas preparativas (camada de

adsorvente de 1,0 mm de espessura) de 20 X 20 cm. Em algumas placas o desenvolvimento foi efetuado deixando-se cerca de 1 cm da placa (0,5 cm de adsorvente) fora da cuba, para otimizar-se a separação. Após a revelação, por luz ultravioleta, as faixas de substâncias foram retiradas da placa, com o auxílio de uma espátula, e colocadas separadamente em funis de placa porosa sendo, então, as substâncias desejadas extraídas por solvente apropriado.

2.2.6.2 Cromatografia em Coluna (C.C.).

Foram utilizados diversos tipos de coluna (tubos de vidro com a extremidade superior aberta e a inferior terminando em uma torneira de vidro ou Teflon): de 1,4 cm de diâmetro externo (d.e.) e 40 cm de comprimento; de 2,6 cm de d.e. e 40cm de comprimento; de 4,6 cm de d.e. e 30 cm de comprimento; e uma bureta de 50,0 mL.

As colunas foram recheadas com sílica ou alumina e, para o enchimento, o adsorvente (fase estacionária, F.E.) foi agitado com a fase móvel (F.M.), até a constituição de uma pasta, que foi adicionada na coluna, a qual já continha $1/3$ da F.M.. A adição da F.E. foi acompanhada por vibração da coluna, permitindo-se o assentamento gradual do adsorvente.

Para serem adicionadas no topo da coluna, as amostras foram solubilizadas num volume mínimo de solvente ou misturadas com o adsorvente (fazendo-se a evaporação do solvente). Após a adição das amostras, foi adicionada a F.M., utilizando-se pipetas

pasteur.

Para se aumentar a rapidez de separação das amostras, foram utilizadas colunas pressurizadas, isto é, as colunas de vidro foram vedadas com rolhas, as quais continham, em um orifício central, um tubo de vidro por onde passava o gás inerte (Ar ou N₂) que pressionava a F.M.. O fluxo de gás foi controlado por um trape de mercúrio de 5 cm.

2.2.7 Análise do Teor dos Elementos

As análises dos teores de carbono e hidrogênio foram realizadas no Centro de Pesquisas da Rhodia, Paulínea - S.P..

Para as análises de ferro e fósforo foram utilizados dois métodos espectrofotométricos, descritos nos itens que se seguem.

2.2.7.1 Determinação de Fósforo

Foi utilizado o método de Salvage e Dixon⁷⁹ que consiste na formação de um complexo de fosfato com molibdênio e vanádio, com banda de absorção no visível (máximo em 430 nm).

O padrão utilizado, para a curva de calibração, foi o ortofosfato (KH₂PO₄).

As amostras (1 a 4 mg) foram digeridas com ácido sulfúrico 18 M (1,5 mL) e ácido perclórico 70% (0,25 mL) em balões de 25,0 mL, sobre chapa-de-aquecimento (250-300°C); foram utiliza-

dos, na complexação, 2,5 mL de vanadato de amônio 1% e 5,0 mL de molibdato de amônio 10%, diluídos à 50,0 mL (balões volumétricos calibrados). As medidas de absorbância foram feitas em espectrofotômetro Micronal B 380, usando-se como referência uma solução contendo os reagentes molibdato e vanadato.

2.2.7.2 Determinação de Ferro

Foi utilizado o método complexométrico⁸⁰ de Ferro(II) com 1,10-fenantrolina, com máximo de absorção em 510 nm.

Como padrão foi utilizado o sal de Mohr $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e como agente redutor $[\text{Fe}(\text{III})$ para $\text{Fe}(\text{II})]$ o ácido ascórbico 10%.

As amostras foram previamente digeridas (como, descrito no item 2.2.7.1) porém foi utilizado hidróxido de amônio para elevar-se o pH até próximo de 4 (medido em peagâmetro Digimed DMPH-2). Foram adicionados, então, o ácido ascórbico (0,5 ml), tampão de ácido acético/acetato de sódio (10,0 mL) e 1,10-fenantrolina 0,1% (5,0 mL), diluídos a 50,0 mL. Para as medidas de absorbância foi utilizado um espectrofotômetro Micronal modelo B 380.

2.3 DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES

Alguns dos processos de sínteses utilizados estão descritos na literatura, como é o caso das obtenções de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁸¹, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁸², $\text{bdafFe}(\text{CO})_3$ ²⁰ e $\text{bdafFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ ⁸³. As reações modi-

ficadas, ou novas, são descritas nos itens que se seguem.

2.3.1 Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Excesso de Trifenilfosfito

Seguindo-se o processo 2.2.1 (reação térmica), 3,0 mL de $\text{P}(\text{OPh})_3$ (11,4 mmoles) foram adicionados a uma solução de 0,575 g de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (1 mmol) em 100 mL de benzeno (refluxo), retirando-se alíquotas, para infravermelho (IV), nos seguintes tempos : 45 min, 4 h, 6 h e 7h; adicionados mais 3,0 mL de trifenilfosfito, diluídos em pequena porção de benzeno, foram obtidos espectros a 9h e 28 h (final da reação). O solvente foi retirado em evaporador rotativo, e os produtos separados por cristalização em éter de petróleo e resfriamento em geladeira.

Foram realizadas, ainda, reações nestas mesmas condições variando-se a forma de adição de trifenilfosfito (adicionado somente no início; cf. item 3.2.2, Fig.3.5) e a separação dos produtos (através de C.C., usando-se benzeno como eluente); em outro processo, foi utilizado tolueno como solvente (a 90°C), sendo obtido os espectros de ^{31}P RMN e IV (ciclohexano) ao final de 6 h de reação.

2.3.2 Reação Térmica de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Trifenilfosfina

Foram dissolvidos 100,0 mg de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (0,18 mmoles) em 20 mL de benzeno, adicionados 32,65 mg de PPh_3 (0,13 mmoles) dissolvidos, previamente, em 5 mL deste solvente. Foram retiradas alíquotas para análise de IV em 5 ocasiões: a 20 min, 55 min, 1h45min e 3h30min. Adicionados mais 13,55 mg de trifenil-

fosfina (0,05 mmoles), mais três amostras foram coletadas a 5h 9h15min e 22h15min. A solução foi filtrada e o solvente extraído em evaporador rotativo. A separação dos produtos foi feita por recristalização (éter de petróleo) e análise cromatográfica : C.C.D. e C.C.. As análises por C.C.D. foram feitas em sílica, com os solventes : benzeno, benzeno/acetato de etila, e benzeno/hexano. A C.C. foi feita em coluna de d.e.=1.4cm, utilizando-se sílica como fase estacionária e benzeno/hexano(85/15) como F.M..

2.3.3 Reação Fotoquímica de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Trifenilfosfina

Para este processo foi montado o sistema da figura 2.2 (item 2.2.2) e utilizados 49,95 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (0,09mmoles) e 22,93 mg de PPh_3 (0,09 mmoles), em 15 mL de ciclohexano (temperatura ambiente, 25°C). A primeira alíquota foi retirada com 10min de reação, momento em que o sistema foi colocado em um banho-de-água (25°C). Deste modo, foram retiradas mais 4 alíquotas; para IV, em 20min, 55min, 2h e 3h30min, de reação.

As seguintes modificações foram introduzidas :

a) O sistema (figura 2.2) foi colocado em um banho-de-gelo (béquer de 1L) recoberto com papel alumínio. Após 3h de reação, foi retirada uma amostra para espectro de IV e, do restante, após extração do ciclohexano em evaporador rotativo, foram feitas recristalização (éter de petróleo) e análises por C.C.D., C.P. e C.C. (em sílica). Para a primeira (C.C.D.) utilizou-se

como F.M. : benzeno/hexano; ciclohexano/hexano; benzeno/metanol; metanol/hexano. A C.P. foi feita em benzeno/hexano (85/15). Na C.C. utilizou-se a coluna de d.e.=1,4 cm e benzeno/hexano como F.M..

b) Montagem igual a anterior, mas utilizando-se 100,0 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (0,195 mmoles) e 46,0 mg de trifenilfosfina (0,195 mmoles), em 4h de reação. Foram feitas análises por C.C.D. com os eluentes : hexano; hexano/benzeno; éter de petróleo/acetato de etila. Também foi feita C.P. em éter de petróleo/acetato de etila (98/2), e a análise de IV das frações obtidas.

c) Com a mesma montagem, ainda, foram utilizados 651,6mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (1,14 mmoles) e 298,8 mg de trifenilfosfina (1,14 mmoles) em 140 mL de benzeno, em reação por 4h. O solvente foi retirado em evaporador rotativo e os produtos analisados por C.P., em duas fases F.M. : 1ª-benzeno/hexano (85/15) e 2ª-éter de petróleo/acetato de etila (98/2). Foram feitas mais análises por C.C.D., em benzeno/éter de petróleo, em cuba fechada e, também, com a parte superior da placa (1 cm) exposta ao ar.

d) Para análise da mistura de produtos por RMN de ^{31}P , foram utilizados 200,8 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (0,35 mmoles) e 91,9 mg de trifenilfosfina (0,35 mmoles) em 30 mL de benzeno, por 3h30min.

e) Com a mesma finalidade do item anterior, 207,5 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (0,36 mmoles) e 95,1 mg de trifenilfosfina (0,36 mmoles) foram dissolvidos em 50 mL de hexano e colocados em reação por 3h30min.

2.3.4 Reação de $\text{bdFe}(\text{CO})_3$ com Piridina

2.3.4.1 Reação Térmica

Foram adicionados 0,1 mL de piridina a uma solução de 50 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_3$ em 15 mL de THF, mantendo-se a reação sob refluxo durante 5 horas. Foram retiradas alíquotas, para análise no IV, a 5 min do início e no final da reação.

Outro experimento, com as mesmas quantidades, foi iniciado a 25°C e foram retiradas 6 alíquotas, para análise no IV, no período de 3h30min. A temperatura foi elevada a 45°C e mantida assim durante 22h de reação. O solvente foi evaporado com fluxo de nitrogênio e obtido o espectro de IV do produto (Nujol).

2.3.4.2 Reação Fotoquímica

Em um sistema como aquele do item 2.2.2 (figura 2.2) foram usados 60,0 mg de $\text{bdFe}(\text{CO})_3$ e 0,1 mL de piridina em 20 mL de benzeno, sob atmosfera de nitrogênio. Foram retiradas alíquotas, para IV, após 4h e 6h30min de reação, sendo então adicionados 1,0 mL de piridina. Novas amostras foram analisadas por IV com 8h30min e 9h30min de reação.

2.3.5 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppm

Em uma solução de 44,5 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,06 mmoles) em 15 mL de THF (degasado por borbulhamento de nitrogênio) foram adicionados 50,48 mg de dppm (0,13 mmoles), usando-se o sistema

descrito no item 2.2.2. O refluxo foi mantido por até 4 horas sob atmosfera de nitrogênio. Foram retiradas alíquotas para infravermelho (espectros em solução; amostras diluídas com THF) nos seguintes tempos: 20min, 40min, 1h30min, e 4h. O solvente foi retirado em evaporador rotativo. Realizou-se os seguintes estudos cromatográficos: C.C.D., em sílica, com os eluentes benzeno e éter de petróleo; C.C. (d.e.=1,4 cm), em sílica, com benzeno/éter de petróleo.

Em procedimentos subsequentes foram feitas algumas modificações, relatadas a seguir:

a) Foram usados, para a síntese, 252,0 mg de dppm (0,66 mmoles) e 218,15 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,35 mmoles) em 20 mL de THF, na temperatura de 52°C. Retirou-se amostras para IV em 9min e em 30min (tempo final de reação). Para a C.C.D., utilizou-se como F.M.: éter etílico; ciclohexano; benzeno/hexano; acetato de etila/hexano; benzeno/ciclohexano; tolueno/ciclohexano. Foi feita a C.P. (preparativa), em sílica, com benzeno/ciclohexano (9/1). Foram obtidos os espectros de IV das 5 frações (ciclohexano). Foram analisadas, por C.C.D., a separação da 1ª e 2ª frações e das 2ª e 3ª frações, usando-se tolueno/ciclohexano como F.M., e ciclohexano para extração dos produtos que foram separados na placa.

b) Utilizou-se 200 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,28 mmoles em ciclohexano (70 mL) em um processo com variações de temperatura e quantidades de dppm: no início, a 41°C, foram adicionados 100 mg de dppm (0,26 mmoles) obtendo-se os espectros de IV a 5min, 40min

e 1h10min, de reação; adição de mais 60 mg de dppm (0,16 mmoles), com espectros a 1h50min, 2h30min; a temperatura foi elevada à 50°C, e obtidos os espectros a 3h30min, 5h15min; 66°C, com espectros a 6h de reação; 80°C, com espectros a 6h40min e 7h; adição de mais 150 mg de dppm (0,39 mmoles), com espectros a 8h25min, 9h05min e 17h de reação. Para a C.C.D., utilizou-se os eluentes : tolueno/acetato de etila; hexano/acetato de etila; ciclohexano/acetato de etila. Para a C.P., utilizou-se esta última mistura de solventes, com extração da sílica com acetona. Foi feita a análise por infravermelho da 1ª fração da C.P..

c) Foram usados 800 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1,1 mmoles) e 640 mg de dppm (1,7 mmoles) em 180 mL de benzeno, a 65-67°C, por 25min. No final da reação havia ferro coloidal (pó preto) e a solução foi filtrada antes da evaporação. Para a C.C., em sílica, utilizou-se uma coluna de d.e.= 2,6 cm, e tolueno/ciclohexano, como F.M.. Para a C.C.D. da 5ª fração foi usada a mistura benzeno/metanol. Foram feitas novas análises por C.C. (coluna com d.e.=1,4 cm) : da 4ª fração, com benzeno/ciclohexano; da 5ª fração, em benzeno/metanol.

d) Fez-se reagir 2,401 g de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (3,3 mmoles) com 1,922 g de dppm (5,0 mmoles) em 200 mL de benzeno, a 65-67°C, por 1 hora (espectros de IV a 17min e 1h). Para a C.C. utilizou-se uma coluna com d.e.=4,6 cm e as F.M. tolueno e ciclohexano. Da 2ª fração fez-se nova C.C. (coluna com d.e.=1,4 cm) com benzeno e hexano, como F.M., recolhendo-se a substância eluída em 10 alíquotas, que foram analisadas posteriormente por C.C.D.. Deste

mesmo modo, a 3ª fração foi analisada por C.C., mas com o uso de pressão de nitrogênio na coluna (ver item 2.2.6.2) e recolhimento em 13 alíquotas. As frações foram, ainda, analisadas por C.C.D. em sílica e alumina, com as seguintes F.M. : éter de petróleo/tetracloreto de carbono; éter de petróleo/diclorometano; benzeno/hexano; ciclohexano/éter de petróleo/benzeno.

e) Foram usados 1,001 g de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1,39 mmoles) e 1,5006 g de dppm (3,9 mmoles) na reação em benzeno (120 mL) degasado com argônio. A reação foi mantida a 55-62°C por 40min, sob atmosfera de argônio.

2.3.6 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb

Em uma solução de 215,0 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,3 mmoles) em 50,0 mL de benzeno (degasado por borbulhamento de argônio) foram adicionados 200,0 mg de dppb (0,45 mmoles), usando-se o sistema do item 2.2.1. A duração do processo foi de 3h50min, com aumento da temperatura de 30 a 75°C, sendo retiradas 4 alíquotas para infravermelho (a 25min, 2h, 2h50min e 3h50min). O solvente (benzeno) foi extraído através de evaporador rotativo. Do sólido foram feitas extrações com ciclohexano, diclorometano e metanol/diclorometano; as substâncias extraídas foram analisadas por C.C.D., com benzeno e benzeno/metanol como F.M..

Este processo foi repetido algumas vezes com as modificações, relatadas a seguir :

a) Foram usados as mesmas quantidades de reagentes porém

o solvente foi o THF e a temperatura a 66°C (refluxo). Foram feitos espectros de IV a 20min, 60min, 1h15min e 2h15min, sendo este último o tempo final da reação.

b) Processo idêntico ao do item a, com 6 espectros : 10min, 20min e 30 min; 3h, 8h e 20h de reação. As extrações com solventes (ciclohexano, diclorometano, propanol, butanol) foram realizadas com centrifugação e, posteriormente, a retirada dos mesmos foi feita em linha de vácuo.

c) Foram utilizados 669,0 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,93 mmoles) e 580 mg de dppb (1,30 mmoles) em 100 mL de benzeno. A temperatura foi de 58 a 67°C, com 2h de reação. Foram feitos espectros de IV e RMN de ^{31}P da mistura reacional. O solvente foi retirado em linha de vácuo. Foram feitas extrações com hexano, ciclohexano e diclorometano, em funil de placa porosa, e análises por C.C.D. destas extrações nas seguintes F.M. : benzeno, ciclohexano, benzeno/ciclohexano, benzeno/ciclohexano/metanol. A 3ª substância extraída foi analisada por C.C. em alumina (coluna d.e.=1,4 cm, ciclohexano e benzeno) e por C.P., em ciclohexano/benzeno 1/1.

d) Foram utilizados 692,3 mg de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (0,96 mmoles) e 603,3 mg de dppb (1,35 mmoles) em 65 mL de THF (refluxo; 20min). O solvente foi retirado em linha de vácuo. Os produtos foram analisados por C.C., coluna com d.e.=4,6 cm, F.E. : alumina, e F.M. : hexano, ciclohexano, benzeno e acetona (coluna curta, ou seja, 2 cm de alumina). A 3ª fração foi, posteriormente, analisada por C.C., coluna com d.e.=1,4 cm, F.E.:celulose, com hexano e benzeno como F.M..

CAPÍTULO 3

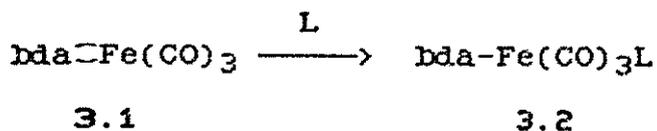
COMPLEXOS FERROCARBONÍLICOS COM
TRIFENILFOSFITO, TRIFENILFOSFINA
E BENZILIDENOACETONA

3.1. INTRODUÇÃO

3.1.1. Reações de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com Fosfinas e Fosfitos Terciários.

A substituição de um ou mais carbonilos do complexo $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$, por fosfinas ou fosfitos, é de interesse⁸⁴ devido às propriedades eletrônicas e estéricas destes ligantes do grupo V. Em alguns processos, porém, ocorre a substituição da enona ou a ruptura parcial das ligações, permanecendo o grupo olefínico coordenado ao metal⁸⁵. Com trifenilfosfina, por exemplo, a reação com $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$, a 30°C por 2h30min, se dá com o deslocamento do grupo orgânico e formação de $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ ^{20, 86}.

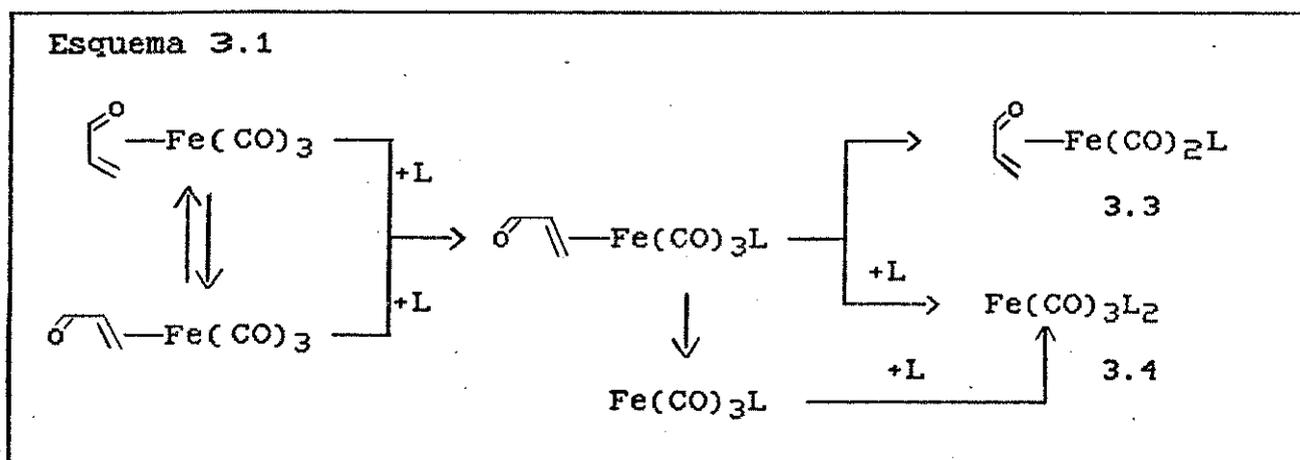
Por outro lado a reação com $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$, $\text{P}(\text{OPh})_3$ ou $\text{P}(\text{OMe})_3$, à temperatura ambiente, ocorre com a formação de 40-70%



do complexo 3.2, onde tem-se a bda semi-ligada. O composto 3.2

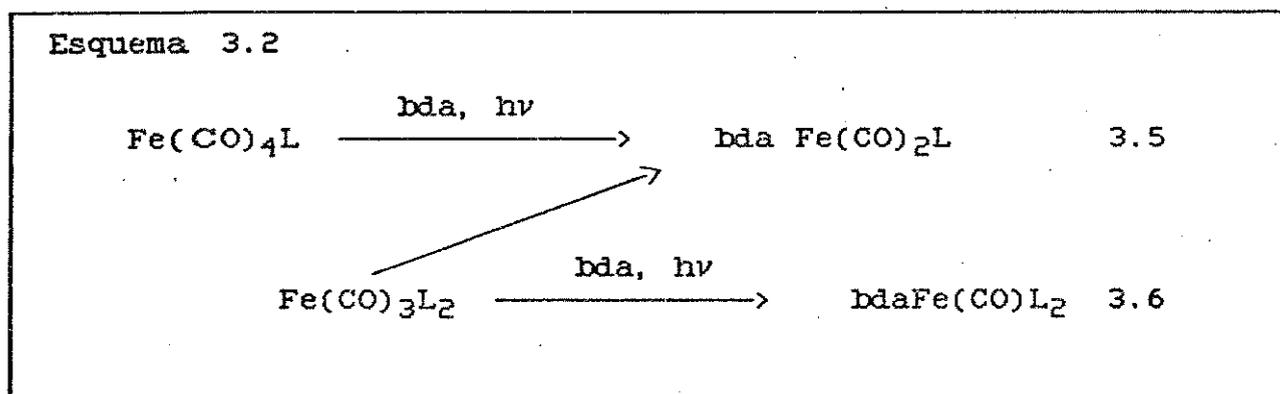
pode perder um CO, por aquecimento, transformando-se em $\text{bda-Fe(CO)}_2\text{L}$. Para P(OPh)_3 isto ocorre satisfatoriamente mas para L=P(OMe)_3 o processo é muito lento e com muita decomposição⁸⁷. A estabilidade é maior quanto maior for a basicidade de L e, assim, para $\text{L=PMe}_2\text{Ph}$ o complexo 3.2 é estável em refluxo de benzeno.

Os mecanismos das substituições foram estudados^{88, 89} e seguem o esquema 3.1. A reação, para L=PPh_3 , ocorre em dois passos. O primeiro é associativo, com a adição da fosfina e formação do intermediário $\text{bda-Fe(CO)}_3\text{PPh}_3$. Este complexo não foi isolado mas foi identificado pelas bandas de CO, no infravermelho (2040, 1977 e 1962 cm^{-1}). Considerando-se uma estrutura de bipirâmide trigonal e as três bandas observadas no infravermelho, a fosfina e a enona não devem estar simultaneamente em posições apical mas, provavelmente, a primeira em apical e a segunda na posição equatorial. Este intermediário reage, numa segunda etapa, produzindo $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$ e $\text{Fe(CO)}_3(\text{PPh}_3)_2$. Este último pode ser formado, também, por uma via dissociativa passando pelo intermediário $\text{Fe(CO)}_3\text{PPh}_3$, e sua produção aumenta com o aumento da concentração e basicidade da fosfina.



A obtenção de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$ segundo este método não fornece bons rendimentos (em torno de 20%), e um novo processo foi desenvolvido⁸³, o qual consiste na reação fotoquímica de $\text{Fe(CO)}_4\text{PPh}_3$ ⁹⁰ e bda (24 horas), obtendo-se apenas aquele produto.

Deste modo, a fotólise de $\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2$ com bda também produz $\text{bdaFe(CO)}_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), mas com $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ou PMePh_2 há a formação de bdaFe(CO)L_2 (1/3 e 1/9, respectivamente, do outro complexo)⁸⁴.



O complexo 3.5 para $\text{L}=\text{P(OPh)}_3$ não pode ser produzido fotoliticamente. Sua preparação foi realizada⁸³ a partir de bdaFe(CO)_3 , em refluxo de benzeno, com adições sucessivas de trifenilfosfito, até o desaparecimento das bandas de ν_{CO} do reagente.

3.1.2. Complexos do Tipo $\text{bdaFe(CO)}_2\text{L}$

Através de difração de raios-X⁸⁴, foram determinadas as estruturas dos complexos $\text{bdaFe(CO)}_2\text{L}$ ($\text{L}=\text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$) os quais, no estado sólido, se apresentam como o isômero A da figura 3.1.

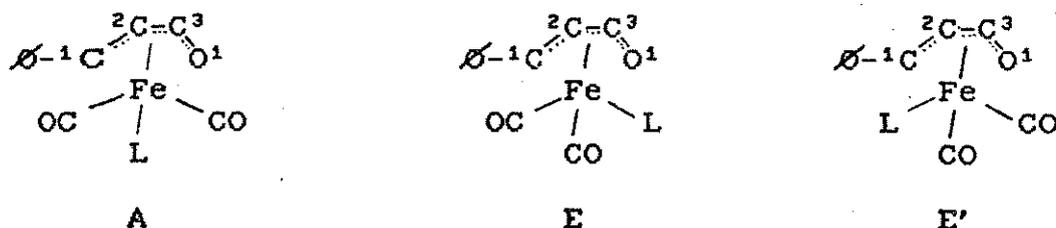


Figura 3.1 - Isômeros dos complexos do tipo $bdaFe(CO)_2L$.

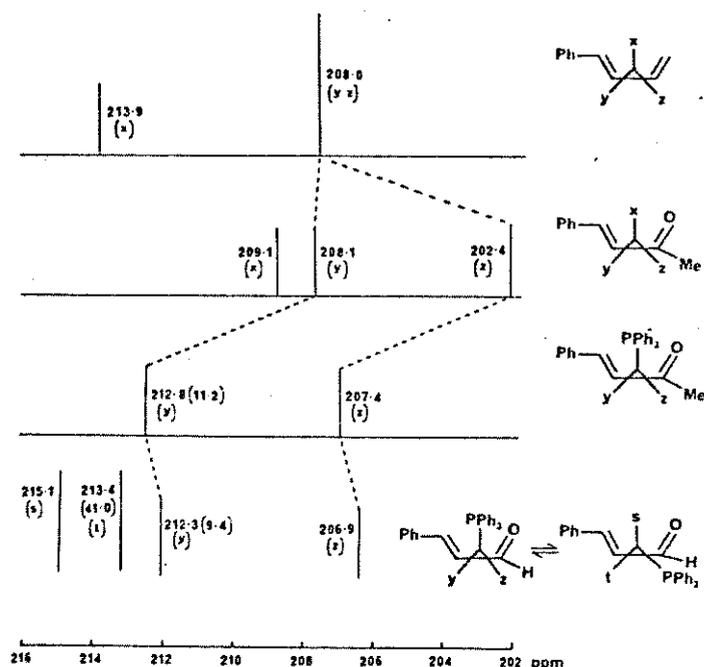
A geometria de coordenação ao redor do átomo de ferro pode ser considerada como sendo octaédrica, com o metal apresentando, formalmente, hibridação d^2sp^3 . Os dois grupos CO's estão em posições cis entre si, enquanto que a fosfina está na posição aproximadamente trans ao ponto médio da ligação central C2-C3 da benzilidenoacetona. Os outros dois sítios de coordenação do ferro são ocupados pelos átomos C1 e O1 daquele ligante. O comprimento da ligação C2-C3 é ligeiramente menor do que o da ligação C1-C2, em concordância com resultados anteriormente obtidos para complexos $(dieno)Fe(CO)_3$ ²⁸ e $(ciclodieno)Fe(CO)_2PPh_3$ ⁹¹, indicando uma maior ordem para a ligação central C2-C3 comparada à C1-C2, ao contrário do que se observa nos ligantes livres. Assim como foi observado no complexo $(cinamaldefo)Fe(CO)_3$ ⁹², a distância Fe-CO trans ao átomo O1 é menor do que a distância Fe-CO trans ao átomo C1, indicando uma maior retrodoação do metal ao grupo CO trans ao átomo O1.

Em solução, estudos^{67, 93} de RMN de ³¹P e ¹³C mostraram um comportamento fluxional para os complexos com L=PPh₃, PMe₂Ph, PMePh₂ e P(OPh)₃. A figura 3.1 mostra os isômeros possíveis, mas as observações experimentais descartam a última possibilidade (E'), para os complexos $bdaFe(CO)_2L$, e mostram a interconversão

de $A \rightleftharpoons E$ (apical \rightleftharpoons equatorial).

O espectro de RMN de ^{31}P de $\text{bdafFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, em tolueno e à temperatura ambiente, consiste de apenas um pico à 52,3 ppm. O resfriamento à -70°C produz um espectro com sinal muito intenso à 52,6 ppm e um pequeno sinal à 55,0 ppm, que foi provado não ser impureza⁶⁷ pois sua intensidade, em relação ao primeiro, é mantida em experimento a temperaturas moderadas. O sinal mais intenso foi atribuído à estrutura isomérica apical A, enquanto que o sinal a 55,0 ppm foi atribuído ao isômero E, e com uma razão isomérica A/E (determinada pelas alturas dos picos) de 59/1. O espectro de ^{13}C RMN, em diclorometano e a baixas temperaturas, não mostra a presença de E devido a sua baixa abundância. Somente dois dos picos M-CO, um dos quais acoplados ao ^{31}P , são observados e atribuídos aos carbonilos não-equivalentes da estrutura A. Uma atribuição absoluta destes sinais pode ser feita com base na correlação com $\text{bdafFe}(\text{CO})_3$ (e dados de difração de raios-X e infravermelho) que é mostrada no esquema 3.3.

Esquema 3.3



Uma comparação de estruturas cristalinas com outras enonas mostra um maior comprimento da ligação Fe-CO cis ao O1, logo um decréscimo na retrodoação π e um deslocamento, para campo alto, do sinal relativo àquele carbonilo (202,4 ppm). Para $\text{bdaFe(CO)}_2\text{L}$ (L=PPhMe₂, PEt₃) as ligações seguem esta mesma ordem Fe-CO(cis) > Fe-CO(trans), mas ambas são mais curtas devido ao aumento na retrodoação ocasionado pela presença do ligante L melhor σ -doador. O resultado é um deslocamento para campo baixo, de ambos os sinais, como mostrado no esquema 3.3.

O espectro de RMN de ³¹P do complexo $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$, a baixas temperaturas, também apresenta dois picos, 170,3 e 162,7 ppm, com uma razão A/E de 21/1. Ao contrário das fosfinas, com trifenilfosfito têm-se o maior valor de deslocamento químico para o isômero A, que ainda é o mais abundante como demonstra a similaridade dos espectros de RMN de ¹³C.

Com exceção do $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$, a ordem de deslocamento químico de ³¹P atribuídos aos isômeros, para os complexos (η^4 -enona)Fe(CO)₂L, é E > A que é o oposto da ordem relatada na literatura⁹⁴⁻⁹⁹ (A > E) para os complexos (dieno)Fe(CO)_xL_{3-x}. A ordem das constantes de acoplamento J(P-C) observadas, porém indicam a correção das atribuições. Assim, tem sido mostrado¹⁰⁰ que em (butadieno)Ru[P(OMe)₃]₂PPh₃, que existe como dois isômeros com a PPh₃ em posições apical e equatorial, a ordem das constantes de acoplamento é J(P(OMe)₃(eq)-PPh₃(eq) > J(P(OMe)₃(eq)-PPh₃(ap)). Deste mesmo modo, nos dois sinais de CO de A e E que mostram acoplamento P-C, observa-se que J[PPh₃(eq)-CO(eq)](41,0 Hz p/ E) é maior que J[PPh₃(ap)-CO(eq)](9,4 Hz p/ A) (esquema 3.3).

A razão isomérica A/E para os complexos $\text{bdaFe(CO)}_2\text{L}$ aumenta na ordem: $\text{P(OPh)}_3 < \text{PPh}_3 < \text{PPhMe}_2$ (21/1, 59/1 e 86/1, respectivamente). Esta variação não está relacionada unicamente a efeitos estéricos, já que as medidas de ângulos de cone, $[\text{PPhMe}_2(122^\circ) < \text{P(OPh)}_3(128^\circ) < \text{PPh}_3(145^\circ)]$, não justificam a posição do trifenilfosfito, com menor impedimento estérico e menor razão A/E do que a trifenilfosfina. Um efeito eletrônico se evidencia pelos espectros de infravermelho⁸³ que indicam uma menor retrodoação (para os CO's) no complexo com P(OPh)_3 , que é um ligante melhor π -acceptor do que as fosfinas. Cálculos teóricos¹⁰¹ mostram que as preferências pelos sítios apical ou equatorial dependem do ângulo ϵ $\text{L}_{\text{apical}}\text{-M-L}_{\text{equatorial}}$; se $\epsilon > 100^\circ$, a posição apical é preferida por um ligante π -acceptor, enquanto que se $\epsilon < 100^\circ$, a posição equatorial é preferida.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Reação de bdaFe(CO)_3 com Trifenilfosfito

A síntese de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ é descrita na literatura como uma reação térmica⁸³ entre bdaFe(CO)_3 e trifenilfosfito (adicionado por etapas).

Neste processo, observou-se a presença de um composto secundário com banda de absorção no infravermelho (região de estiramento de carbonilo) em 1920 cm^{-1} . A figura 3.2 mostra os espectros no IV de uma reação iniciada com quantidades equimolares dos reagentes (trifenilfosfito adicionado sem diluição) com 40min (3.2.a) e 60min (3.2.b) de refluxo em benzeno; adicio-

nou-se, então, mais fosfito (ficando com excesso de 1,5) e obteve-se um espectro após mais 40min de reação (3.2.c). A reação prosseguiu por mais 60min e os produtos foram separados por recristalização em éter de petróleo : o produto mais solúvel (cor laranja) mostrou ser uma mistura de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ e o complexo com banda em 1920cm^{-1} ; o composto mais insolúvel (cor amarela) foi caracterizado pelos espectros no infravermelho (figura 3.3) e de RMN de ^1H (figura 3.4), além da análise elementar ($\%P_{\text{medida}} = 7,7\%$).

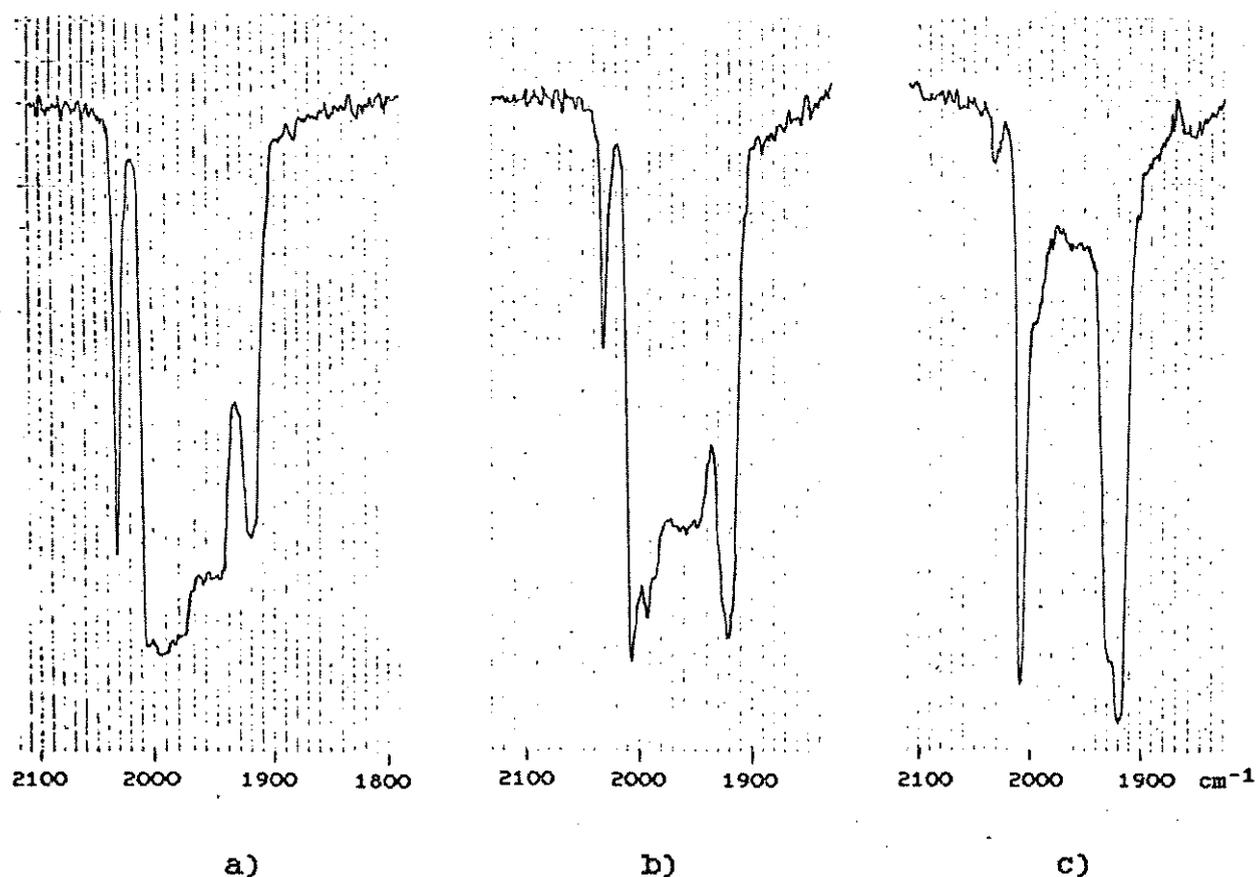


Figura 3.2 - Espectros de IV da reação de $\text{bdFe}(\text{CO})_3$ com $\text{P}(\text{OPh})_3$:
a) 40min; b) 60min; c) 1h40min.

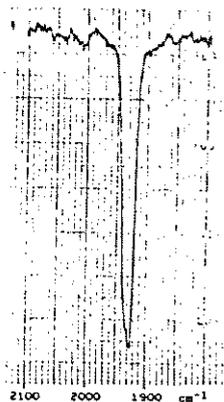


Figura 3.3 - Espectro de IV de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

A análise de RMN De ^1H mostrou apenas sinal na região de prótons de anel aromático, indicando que não há a presença da benzilidenoacetona, o que foi confirmado pela análise do teor de fósforo, considerando-se a fórmula $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ para este complexo (%P calculada = 8,1%).

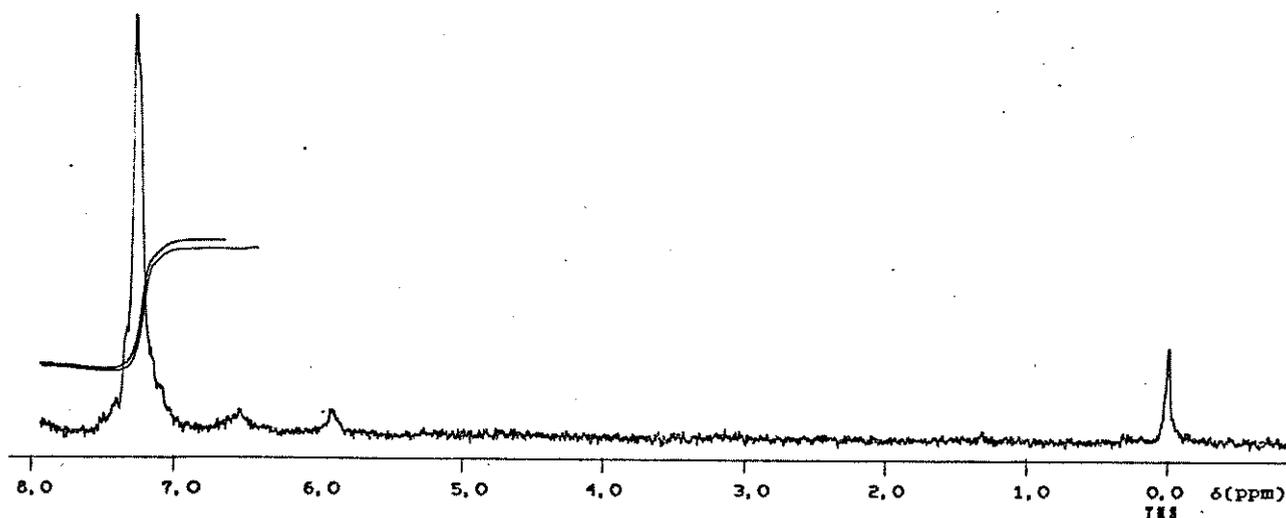


Figura 3.4 - Espectro de RMN de ^1H de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

No espectro de IV, observa-se que a banda em 1920cm^{-1} , é uma banda larga (mesmo em ciclohexano) com a separação de um ombro, o que está de acordo com uma simetria D_{3h} (fosfitos em posições apicais, um trans ao outro) e um modo vibracional duplamente degenerado (E). Há um leve afastamento da simetria D_{3h}

devido a presença de grupamentos grandes como os fosfitos, com conseqüente alargamento e quase separação da banda, como já descrito para outros complexos¹⁰².

Os dados de RMN de ^{31}P , para este complexo, estão de acordo com as outras análises e mostraram um pico a 180,3 ppm ($J_{\text{PP}}=0$) consistente com a existência de comportamento fluxional da molécula à temperatura ambiente. O valor de δ para campo mais baixo que o composto $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ ($\delta=164,4$ ppm) é devido à maior desproteção dos fósforos causada pelos três grupos CO's, bons π -aceptores.

Através de análise cromatográfica (C.C.), usando-se como F.M. benzeno/éter de petróleo ou tolueno/éter de petr., ambos na proporção 9/1, obteve-se a separação dos produtos desta reação.

A fim de se verificar se ocorria a transformação do $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ em $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, efetuou-se a reação com borbulhamento de CO gerado pelo sistema do item 2.2.3. Pela análise de IV, não foi observado o aumento da formação de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$.

3.2.2 Reação de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Excesso de $\text{P}(\text{OPh})_3$

A reação térmica (refluxo em benzeno) de $\text{bdFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com excesso de 10 vezes de trifenilfosfito produz dois complexos, com bandas no infravermelho em 1900 e 1950 cm^{-1} . A figura 3.5 mostra alguns dos espectros de IV de uma reação, com 21 horas de duração. Através de recristalização em éter de petróleo, separou-se um composto amarelo-claro (menos

solúvel) que se decompõe com facilidade em presença de oxigênio (não obteve-se espectros dele puro), e outro complexo laranja.

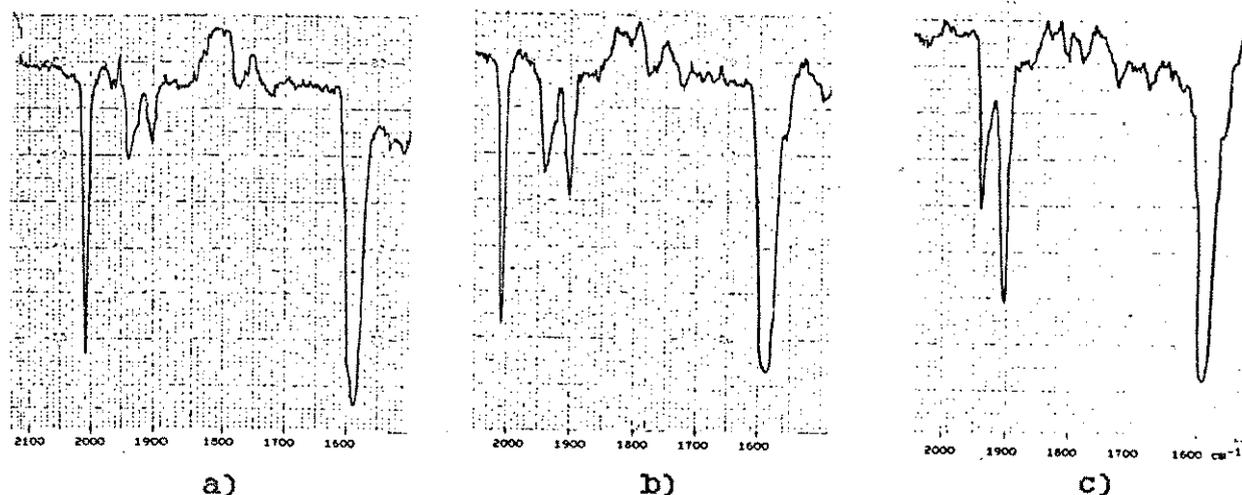


Figura 3.5 - Espectros de IV de $\text{ddaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com excesso de 10 vezes de P(OPh)_3 (refluxo em benzeno) : a) 3h30min; b) 6h; c) 21h de reação

Este último foi isolado através de cromatografia em coluna usando-se sílica como F.E. e benzeno como F.M. (2ª fração), cujo espectro no infravermelho está na figura 3.6.a, e o espectro de RMN de ^{31}P na figura 3.6.b..

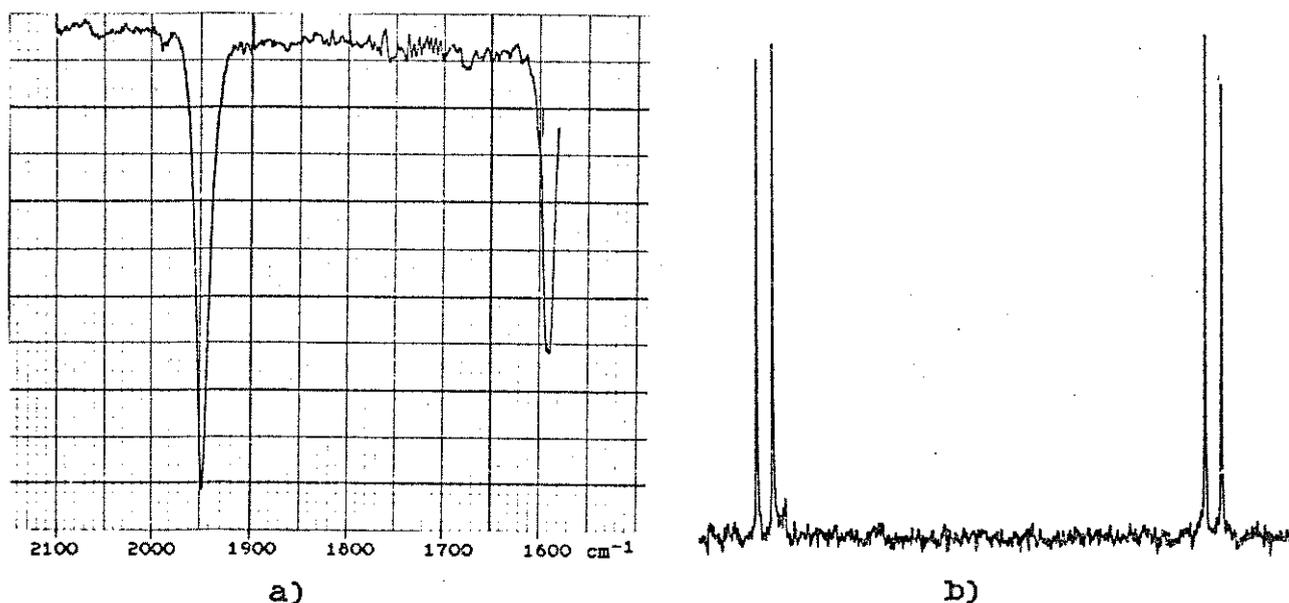


Figura 3.6 - Análises do complexo $\text{ddaFe(CO)[P(OPh)}_3\text{]}_2$: a) Espectro de IV; b) Espectro de RMN de ^{31}P .

A banda em 1950cm^{-1} , comparada com as do complexo $\text{bdafFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (2015 e 1958 cm^{-1}), foi atribuída ao composto $\text{bdafFeCO}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ onde há a presença de um fosfito a mais o qual, sendo um grupo melhor σ -doador que o carbonilo, aumenta a retrodoação para os orbitais π antiligante deste último, diminuindo a ordem de ligação ($\text{C}\equiv\text{O}$) com o deslocamento para um valor mais baixo da frequência de estiramento. Esta comparação, em relação ao reagente, também é válida para os espectros de RMN de ^{31}P . O $\text{bdafFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ possui $\delta_{\text{P}}=166,6$ ppm e os sinais do $\text{bdafFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ ($\delta_{\text{Pa}}=163,7$ e $\delta_{\text{Pb}}=150,8$ ppm) estão em campo mais alto devido a presença de um grupo mais σ -doador (maior blindagem dos fósforos). Além disto, observa-se que a molécula, à temperatura ambiente, não apresenta fluxionalidade e o espectro correspondente é um duplo dubleto com constante de acoplamento, J , igual a $19,5$ Hz.

O outro produto não foi isolado mas pode-se atribuir a banda em 1900cm^{-1} (infravermelho) ao complexo $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ comparando-se com o $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, descrito no item 3.2.1, que possui banda em 1920cm^{-1} . O primeiro complexo apresenta maior número de ligantes σ -doadores, o que aumenta a retrodoação para os carbonilos e diminui a frequência de estiramento do CO.

No espectro de RMN de ^{31}P (fig. 3.7), do final de uma das reações de $\text{bdafFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com excesso de 10 vezes de trifenilfosfito, pode-se observar a formação de uma quantidade de $\text{bdafFeCO}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ (duplo dubleto) e o pico de $164,4$ ppm atribuído ao $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ com maior blindagem em relação ao complexo com dois fosfitos e três carbonilos ($\delta=180,3$ ppm, item 3.2.1).

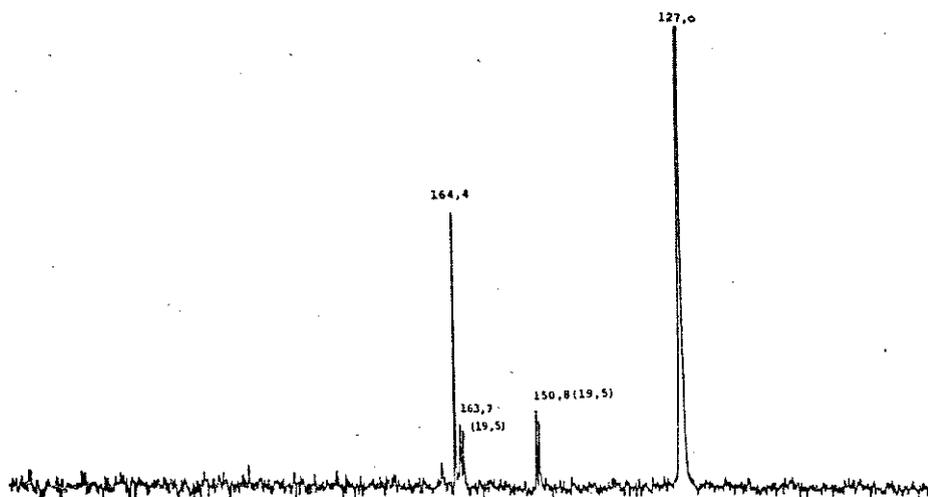


Figura 3.7 - Espectro de RMN de ^{31}P do final da reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com excesso de trifenilfosfito.

A reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$, mais a presença de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ (figura 3.8), com trifenilfosfito apresenta a formação de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ ($\nu=1900\text{cm}^{-1}$) pela substituição da bda naquele primeiro complexo mas, nestas condições (até 24h de refluxo em benzeno), o outro complexo ($\nu=1920\text{cm}^{-1}$) não sofre substituição.

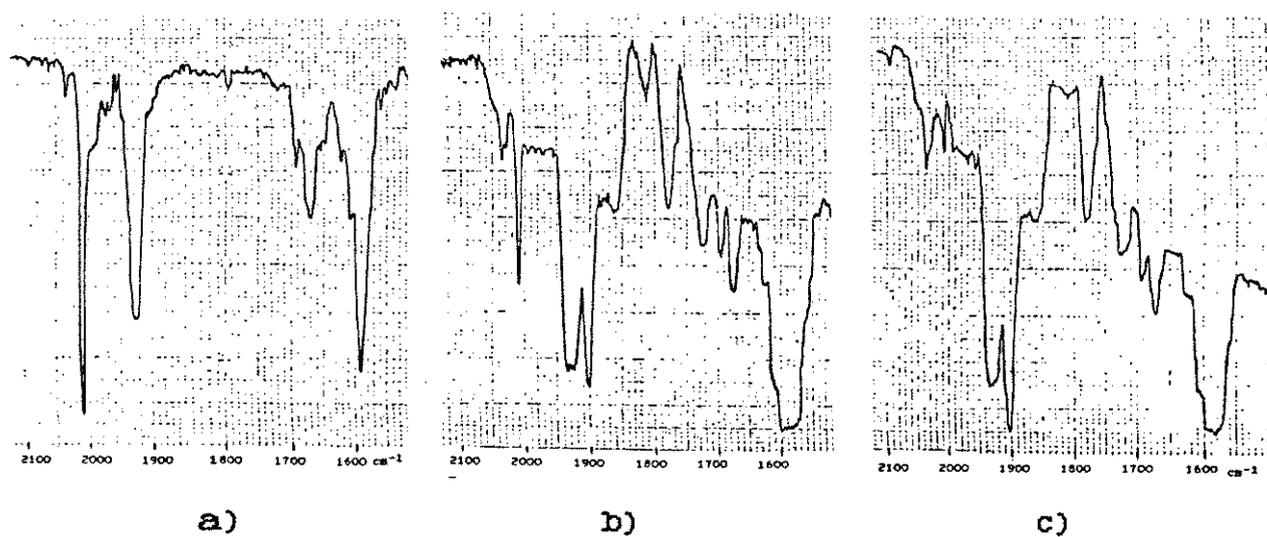


Figura 3.8 - Espectros de IV de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ e $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ (a) e da reação destes com excesso de $\text{P}(\text{OPh})_3$: b) 2h; c) 5h de reação.

Nestes dois casos da reação 3.2.2, ao contrário da 3.2.1, não é fácil a substituição da benzilidenoacetona por fosfito. Isto acontece porque a presença do fosfito em $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$, devido a sua maior σ -doação (em relação ao CO) estabiliza a bda cedendo-lhe densidade eletrônica. Assim, observa-se que este complexo é bem mais estável que bdaFe(CO)_3 , inclusive em água, o que é bastante difícil em se tratando de compostos organometálicos.

3.2.3 Reação de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com Trifenilfosfina

3.2.3.1 Reação Térmica

Como mostra a figura 3.9, na reação térmica de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com trifenilfosfina (refluxo em benzeno) não ocorre a substituição da bda ou do CO, mas sim a saída do fosfito e formação de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$ ($\nu_{\text{CO}}=1995$ e 1940 cm^{-1} , em ciclohexano). De uma recristalização em éter de petróleo foram obtidos: um sólido laranja (espectro de IV na figura 3.10.a) composto, essencialmente, de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$; e parte mais solúvel contendo este complexo e os reagentes (IV na figura 3.10.b).

Neste processo é obtida, ainda, uma pequena porção de $\text{bdaFeCO[P(OPh)}_3\text{]}_2$ ($\nu_{\text{CO}}=1950 \text{ cm}^{-1}$), mesmo colocando-se uma quantidade equimolar dos reagentes.

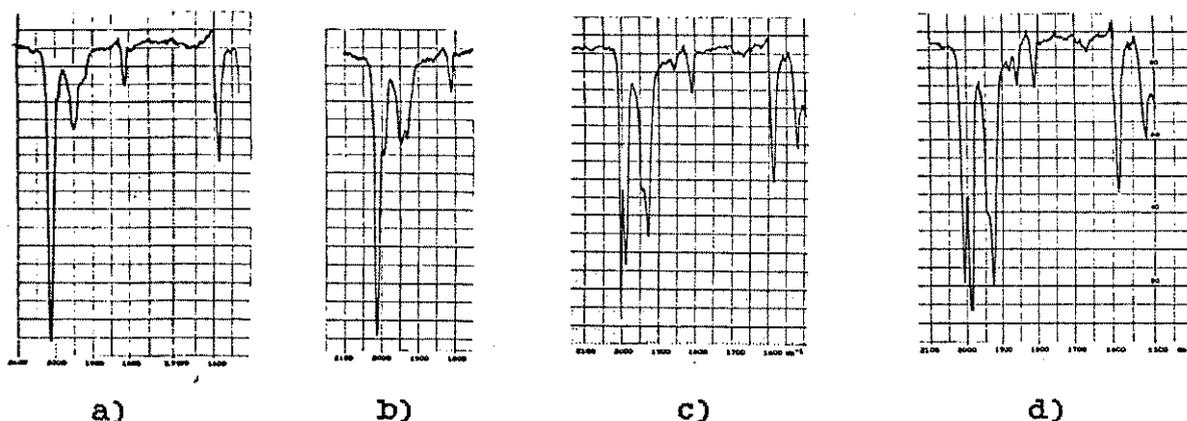


Figura 3.9 - Espectros de IV da reação térmica de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com PPh_3 : a) 0min (início); b) 55min; c) 3h30min; d) 9h15min.

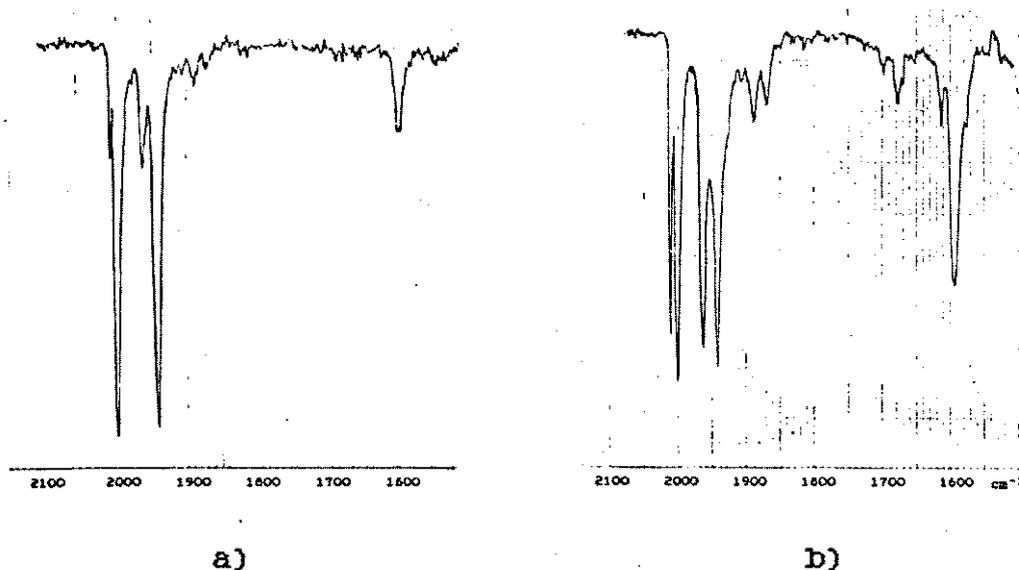


Figura 3.10 - Espectros de IV de uma recrystalização dos produtos da reação de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com PPh_3 : a) cristais laranjas; b) Porção extraída com éter de petróleo.

De uma análise por C.C. (F.M. = benzeno/hexano 85/15), foram obtidas duas frações principais. Na primeira obteve-se os reagentes e o produto secundário acima citado (figura 3.11.a) e, na segunda fração, foi obtido, principalmente, o $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$ (figura 3.11.b).

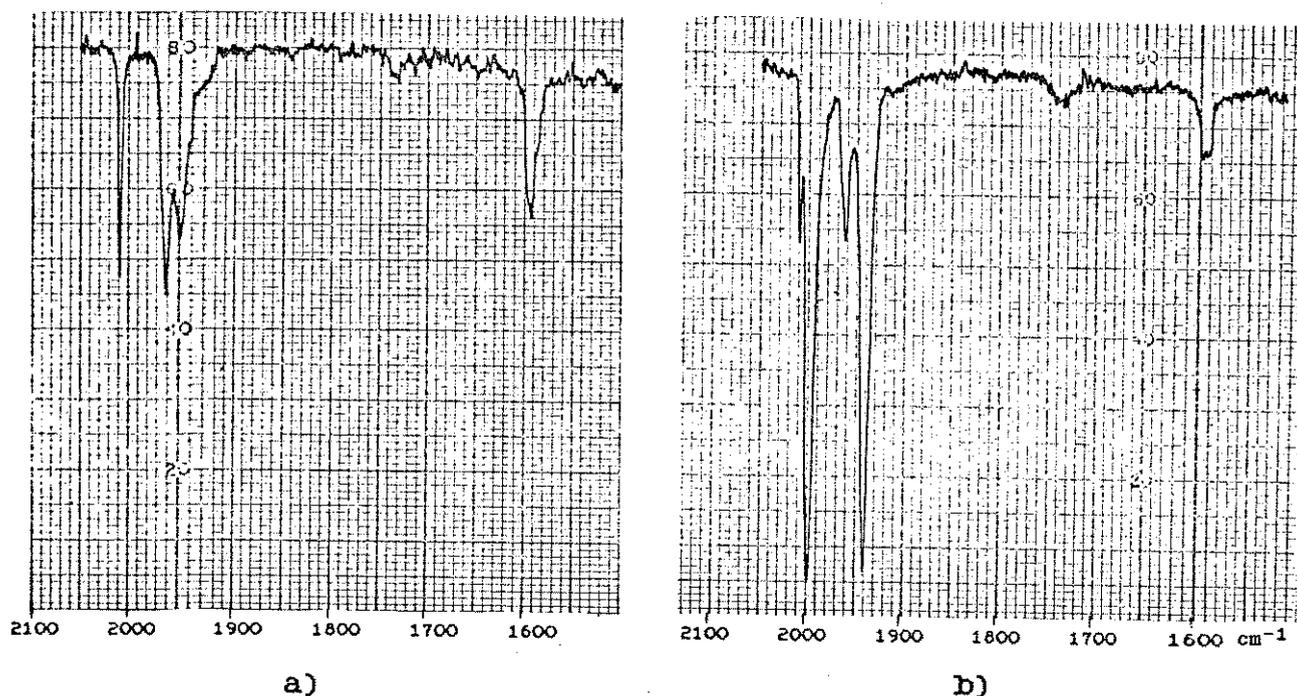


Figura 3.11 - Espectros de IV, a) e b), da 1ª e 2ª frações, respectivamente, da análise dos produtos da reação 3.2.3.1 por C.C..

3.2.3.2 Reação Fotoquímica

Primeiramente, foi utilizada a montagem descrita no item 2.2.2 (figura 2.2) e a solução de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ e trifenilfosfina (em ciclohexano) teve sua temperatura elevada, pela absorção de energia da lâmpada ultravioleta. Neste instante (10 min de reação) foi retirada uma alíquota para infravermelho (figura 3.12.a), e o sistema resfriado à temperatura ambiente e mantido em reação, nesta temperatura, por 3h30min. A figura 3.12.b mostra o espectro IV do final da reação. Pela análise destes espectros, observa-se que houve indício da formação dos produtos da reação térmica.

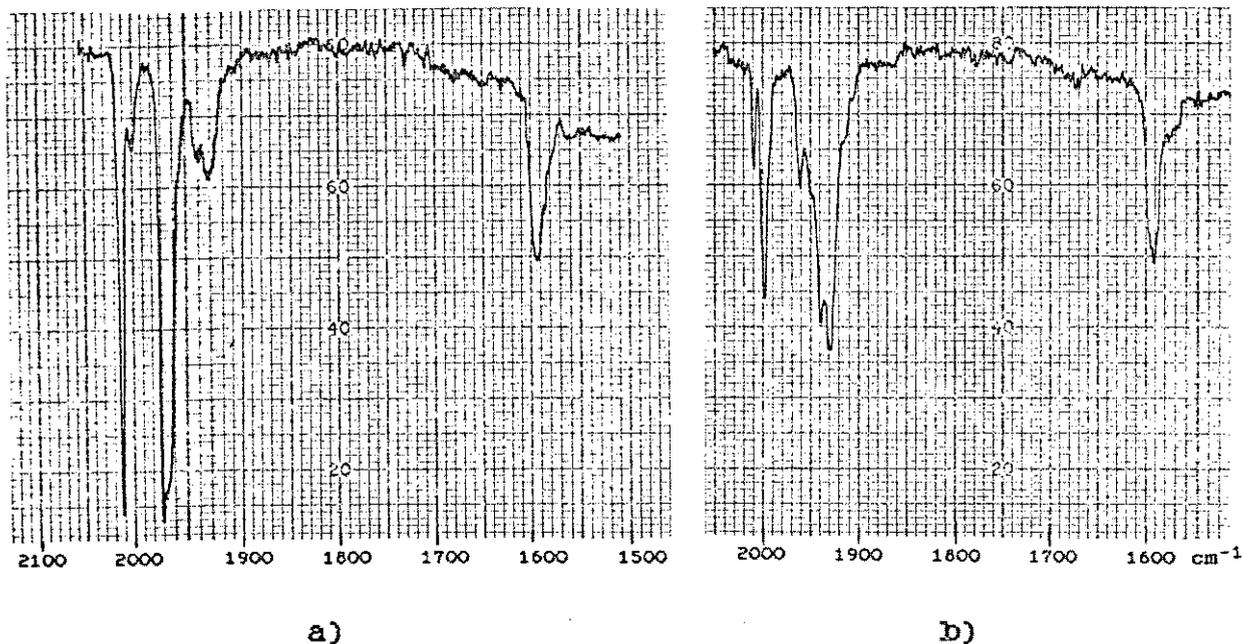


Figura 3.12 - Espectros de IV da reação fotoquímica de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com PPh_3 : a) 10min; b) 3h30min.

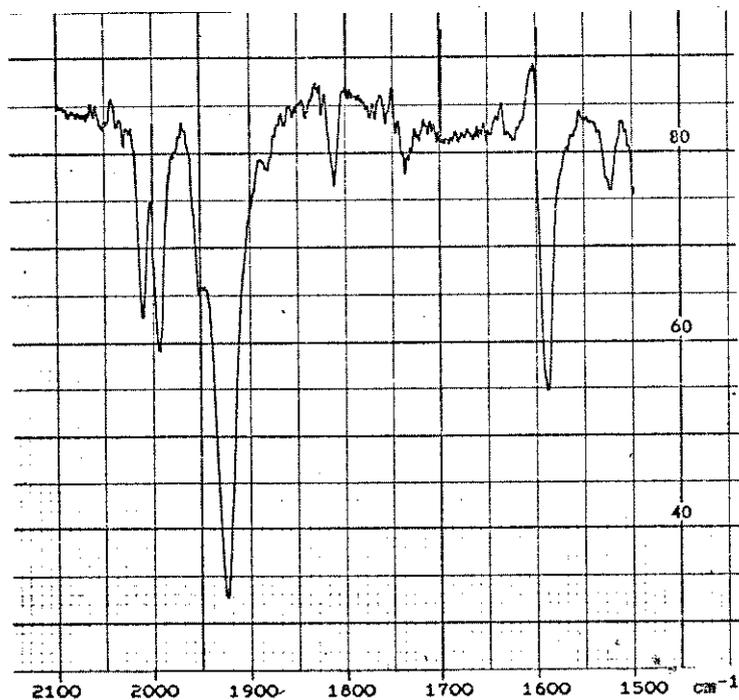


Figura 3.13 - Espectro de IV da reação fotoquímica de $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com PPh_3 (4h; banho-de-gelo).

O passo seguinte foi a realização deste processo em temperaturas mais baixas (banho-de-gelo). A figura 3.13 corresponde ao processo descrito no item 2.3.3.c, em benzeno, onde observou-se a formação de maior quantidade do complexo misto $\text{bdaFe(CO)P(OPh)}_3\text{PPh}_3$ e, ainda, a formação de uma pequena quantidade do produto térmico. Uma recristalização dos produtos em éter de petróleo forneceu cristais amarelos (aderidos à parede do balão) e um óleo marrom (laranja quando em solução). Uma quantidade dos cristais foi separada com espátula e a análise de IV (figura 3.14) mostrou a presença de quase somente o complexo misto.

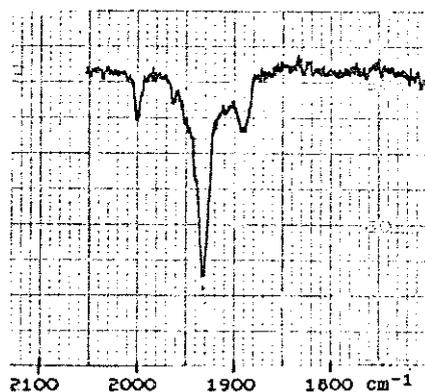


Figura 3.14 - Espectro de IV dos cristais separados na reação 3.2.3.2.

A melhor separação cromatográfica obtida (C.C.D.) foi com a mistura de solventes benzeno/hexano (85/15) como F.M., sendo observadas 4 frações. Nesta mesma condição, foi realizada a análise por C.P. (esquema 3.4.a) obtendo-se espectros de IV (figuras 3.15) onde se observou um melhor isolamento do composto térmico, $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$ (fração D), e uma primeira fração muito

pequena (A) contendo os ligantes livres. Em uma análise por C.C. (F.M. = benzeno/hexano, 70/30) não se obteve separação das frações, então optou-se por uma nova análise por C.C.D. das frações B e C. A melhor separação obtida foi com F.M.=éter de petróleo/acetato de etila (98/2) e, através de C.P.(esquema 3.4.b), nesta condição, obteve-se o isolamento de 3 frações cujos espectros de IV estão na figura 3.16 (a fração BC1 corresponde aos ligantes restantes da decomposição dos complexos).

Esquema 3.4 - a) C.P. dos produtos da reação fotoquímica de $bdaFe(CO)_2P(OPh)_3$ com PPh_3 ; b) C.P. de B e C obtidos em a).

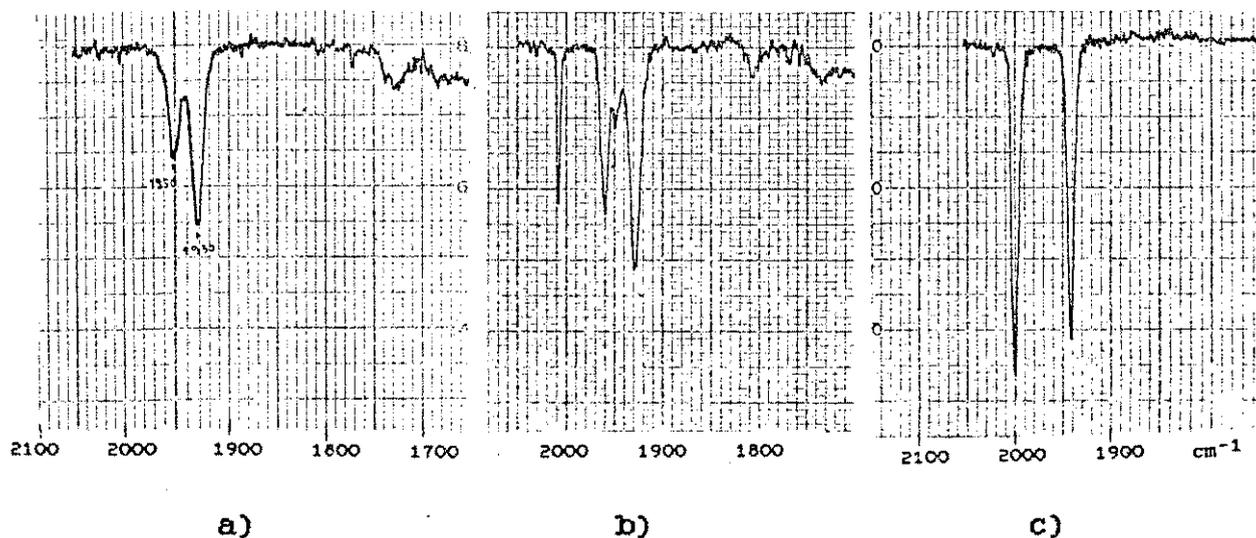


Figura 3.15 - Espectros de IV das frações B, C e D [a), b) e c), respectivamente] obtidas em análise por C.P. da reação 3.2.3.2 (cf. esquema 3.4.a).

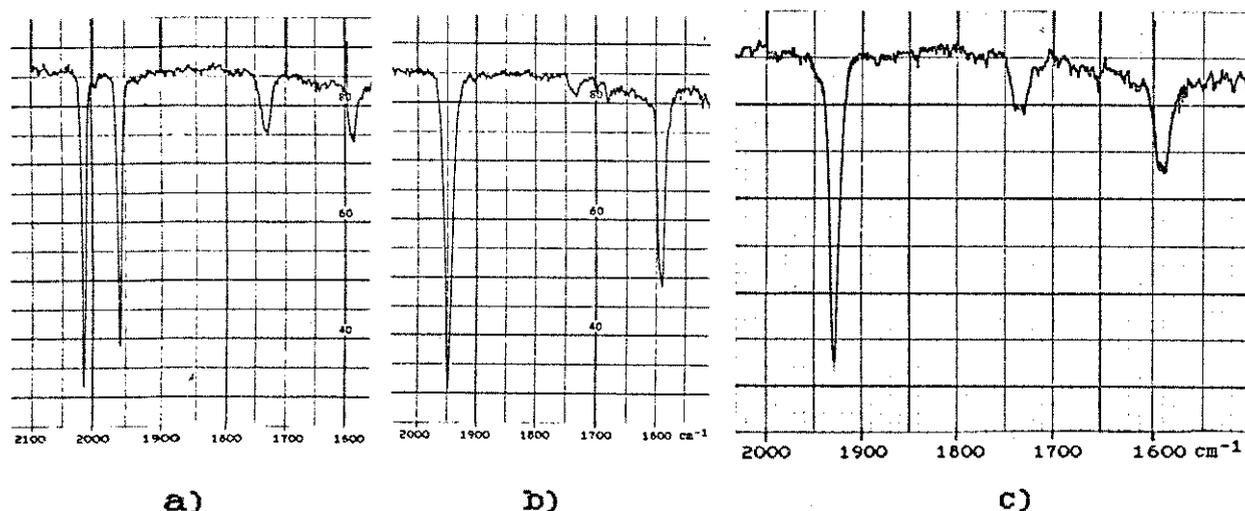


Figura 3.16 - Espectros de IV das frações BC2, BC3 e BC4 [a), b) e c), respectivamente] obtidas em análise por C.P. das frações B e C (cf. esquema 3.4).

Para análise por RMN de ^{31}P , separou-se uma quantidade maior de $\text{DdaFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$ (fração BC4, esquema 3.4.b) porém houve decomposição no tubo de ressonância. Optou-se, assim, pela análise da mistura de produtos logo após o término da reação fotoquímica (fig. 3.17), pois os sinais dos reagentes e produtos secundários já haviam sido assinalados previamente (tabela 3.1).

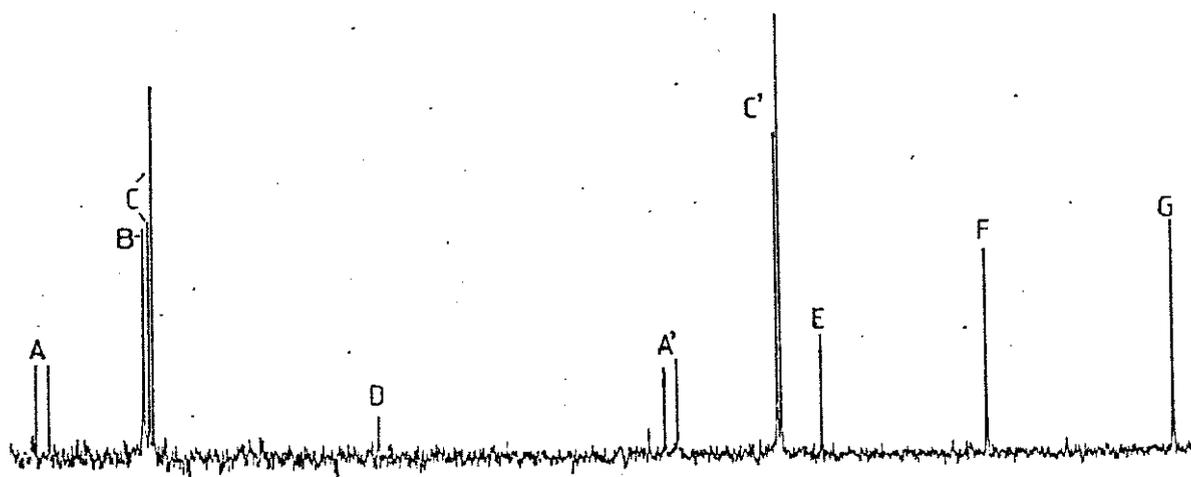


Figura 3.17 - Espectro de RMN de ^{31}P da mistura de produtos da reação 3.2.3.2 (os valores de δ estão na tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Dados de ν_{CO} e ^{31}P RMN dos reagentes e produtos das reações do item 3.2.

Composto	ν_{CO} (cm^{-1})*	δ_{P} (ppm)**	J_{PP} (Hz)
$\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$	2015; 1958	166,6 [B]	—
$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	1920	180,3	—
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$	1900	164,4	—
$\text{bdaFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	1950	163,7(d) [H] 150,8(d) [H']	19,5 19,5
$\text{bdaFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$	1930	164,5(d) [C] 58,7(d) [C'] 183,4(d) [A] 78,2(d) [A']	26,6 26,6 86,2 86,2
$\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$	1995; 1940	52,2 [E]	—
$\text{P}(\text{OPh})_3$	—	127,0 [D]	—
PPh_3	—	-6,3 [G]	—
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	—	25,0 [F]	—

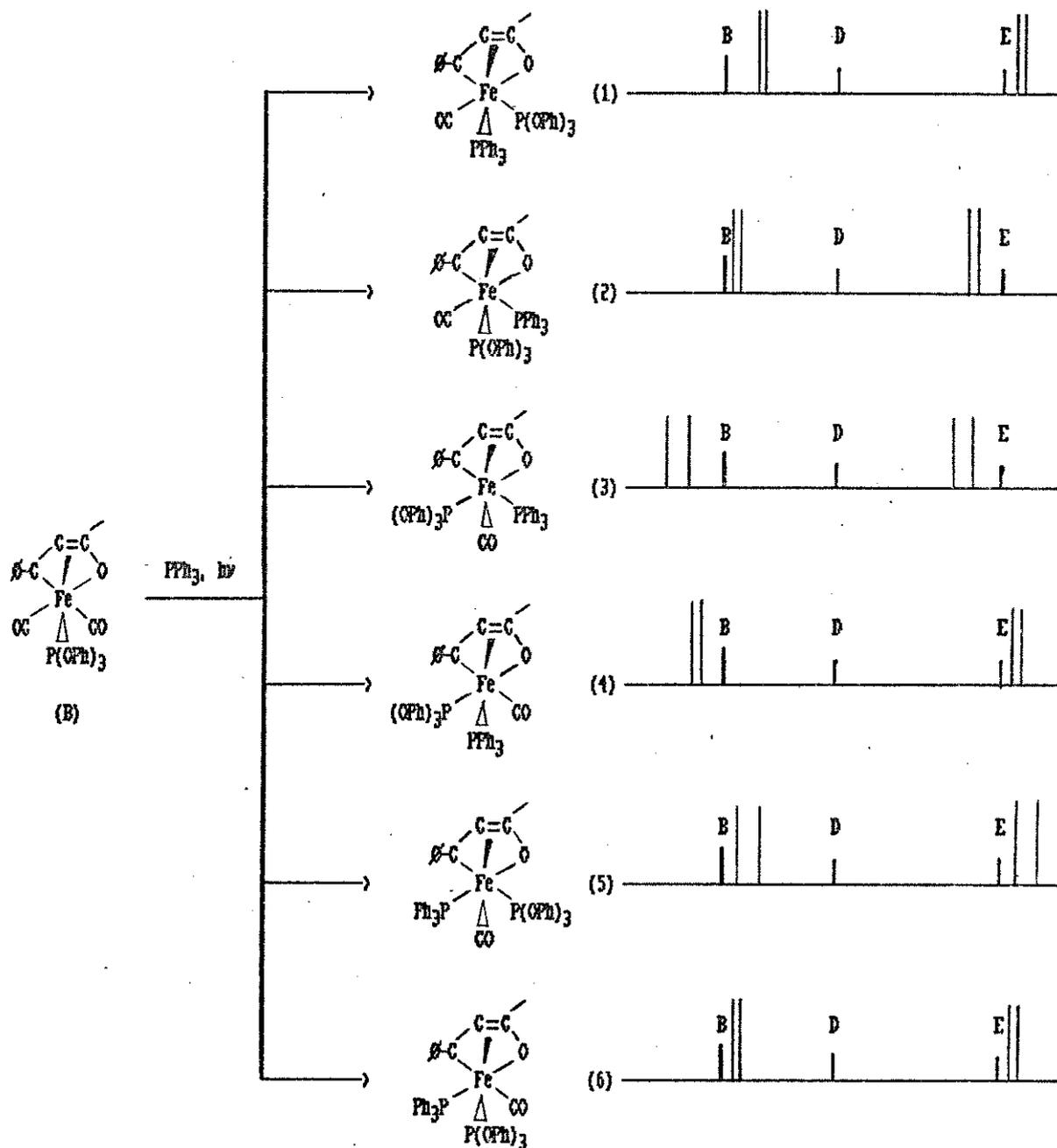
*IV em ciclohexano; **RMN em benzeno; (d)=dubleteo;
As letras entre colchetes referem-se às figuras 3.17 e 3.18.

No esquema 3.5, procurou-se atribuir os prováveis espectros de RMN de ^{31}P dos isômeros do $\text{bdaFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$, colocando-se também os sinais do $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (B), do trifenilfosfito (D) e do $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (E).

A hipótese (1) seria uma das mais prováveis pois a fosfina ocupa, preferencialmente, a posição apical no complexo $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$. Porém, nesta hipótese (1), o isômero apresentaria o sinal de fosfina em campo mais alto do que aquele complexo, devido a substituição de um grupo melhor π -aceptor (CO) por um melhor σ -doador [$\text{P}(\text{OPh})_3$]. Pelo contrário, o sinal do fosfito (campo mais alto do que $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$), bem como a constante

de acoplamento J_{pp} , concordam razoavelmente com o espectro experimental (figura 3.17).

Esquema 3.5 - Hipóteses para os espectros de RMN de ^{31}P dos isômeros do complexo $\text{bdaFe}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3\text{PPh}_3$.



O isômero (2) apresenta os grupos mais σ -doadores trans

aos grupos mais eletrófilos, e vice-versa, o que lhe proporciona, sob este aspecto, o maior equilíbrio entre as interações eletrônicas atuantes nestes isômeros. Assim, o CO, melhor π -aceptor entre os ligantes presentes, está trans ao O1 (ver figura 3.1) a qual, nos complexos $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{L}$, é a posição com maiores valores de δ (^{13}C); a fosfina ocupa a posição similar ao isômero E, naqueles complexos, onde era mais desblindada em relação a posição apical; e o fosfito, melhor σ -doador do que o CO e melhor π -aceptor do que a trifenilfosfina, ocupa a posição apical, intermediária quanto aos efeitos eletrônicos. Assim como na hipótese (1), a presença da fosfina tende a deslocar o sinal do fosfito para campo mais alto, efeito que deve ser contrabalanceado por pequena retrodoação do metal, como ocorre nos isômeros A e E do complexo $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (ver item 3.1.2). Espera-se, também, uma constante de acoplamento J_{PP} pequena, neste caso.

Ao analisar-se o isômero (3), deve-se recordar dois efeitos que ocorrem em outros tipos de complexos. O primeiro (item 3.1.2) é quanto às constantes J_{PP} observadas nos isômeros de (butadieno) $\text{Ru}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{PPh}_3$ onde J_{PP} é maior quando os dois fósforos estão nas posições equatoriais, como é o caso em (3) (isto também ocorre para J_{PC} nos complexos $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{L}$). Esta maior interação deve afetar também o deslocamento químico dos fósforos (para campo mais baixo), fato observado em outros complexos como $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$ e $\text{M}(\text{CO})_4\text{LL}'$ ($\text{M}=\text{Cr}$, $\text{M}=\text{W}$) (ver item 1.4.2.2), onde são comparadas as interações de fósforos cis e trans. O fosfito, além da interação com as fosfinas, encontra-se trans ao O1, devendo receber através do metal, e sistema π , uma

maior densidade eletrônica, com conseqüente deslocamento para campo baixo.

A estrutura (4) possui também o fosfito trans ao O1 mas a fosfina, agora, está na posição apical, o que diminui a interação entre os grupos fosforados. Como conseqüência, J_{PP} deve ser menor do que em (3), assim como o deslocamento químico do fosfito deve ser mais baixo. Quanto à fosfina, o sinal deve ser semelhante ao isômero (1), ou seja, em campo mais alto do que em $bdaFe(CO)_2PPh_3$.

Os isômeros (5) e (6) são os mais improváveis devido a ocupação da posição trans ao O1 por um ligante fortemente σ -doador como a fosfina (no complexo $bdaFe(CO)_2PPh_3$ o isômero E' não foi observado). O isômero (5), assim como o (3), apresenta constante de acoplamento (P-P) maior e o sinal do fosfito semelhante ao (1). Em (6) deve-se esperar J_{PP} pequena e δ_P do fosfito abaixo do (B) [$bdaFe(CO)_2P(OPh)_3$] como em (2).

Em resumo, tem-se duas possibilidades [(3) e (5)] para o isômero com $J_{PP} = 86$ Hz e quatro [(1), (2), (4) e (6)] para $J_{PP} = 26$ Hz. Se forem eliminadas as duas em que a fosfina ocupa a posição menos favorável (5) e (6), resta apenas a (3) para o primeiro isômero. Para o outro há, ainda, três possibilidades, das quais a (1) e a (4) são as menos prováveis (fosfina em apical; δ menor que o observado experimentalmente), restando apenas a (2).

Nos dois isômeros mais prováveis (2) e (3), temos a fosfina ocupando o sítio mais eletrofílico. Em (2), além do já citado "equilíbrio eletrônico", observa-se que o fosfito está na

posição do composto de partida e a formação deste isômero seria apenas uma substituição do CO por uma fosfina em equatorial, sem a necessidade de alteração do outro grupo CO ou do fosfito. Quanto ao (3), tem-se evidências (espectro ^{31}P RMN, figura 3.18) de que seja o composto termodinamicamente mais estável pois, após 4 meses de estocagem da amostra, a intensidade relativa de seus sinais é maior comparando-se com (2). O fato é que em (3) os grupos maiores (PPh_3 e P(OPh)_3) ocupam as posições equatoriais enquanto que o menor (CO) localiza-se na posição apical que, para a maioria dos complexos (heterodieno) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (item 3.1.2) é a mais impedida espacialmente⁶⁷.

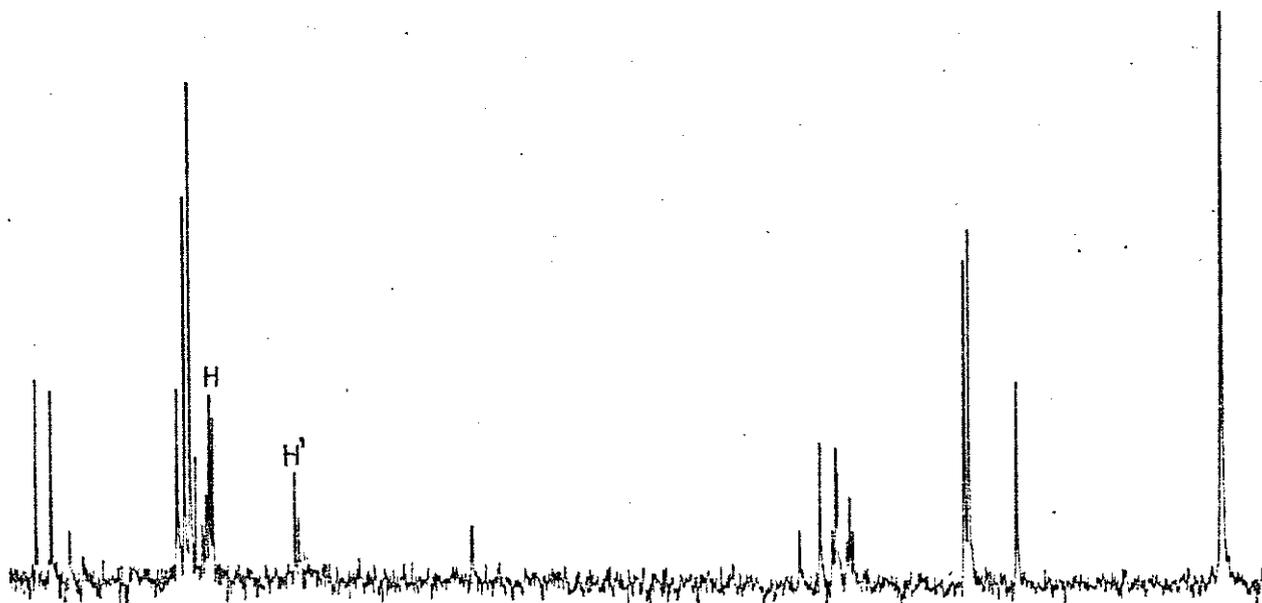


Figura 3.18 - Espectro de RMN de ^{31}P dos produtos da reação 3.2.3.2, com 4 meses de estocagem (mesma amostra da figura 3.17). Os valores de δ estão na tabela 3.1.

Também foram realizados estudos de RMN de ^{31}P a baixas temperaturas, da reação 3.2.3.2. Não se observou (até -80°C) o desdobramento dos picos observados à temperatura ambiente (figuras 3.17 e 3.18), mas apenas os seus alargamentos.

CAPÍTULO 4

**COMPLEXOS FERROCARBONÍLICOS COM
LIGANTES BIDENTADOS DO GRUPO V**

4.1 INTRODUÇÃO

Alguns ligantes bidentados despertam o interesse de pesquisadores devido à variação de possibilidades deles se coordenarem aos metais, ou seja, na forma de quelato, como ligante terminal (monodentado) e formando uma ponte entre dois metais. Uma extensão deste último caso, é a expansão sucessiva do número destas pontes na formação de oligômeros, ou mesmo, de polímeros.

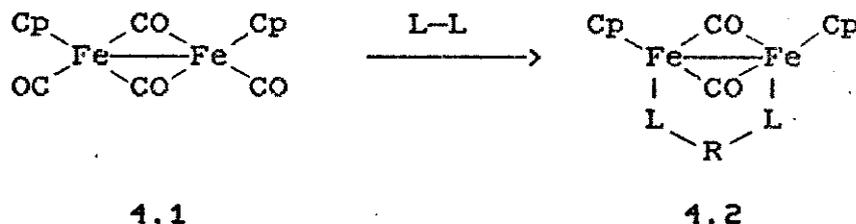
Destas características advêm propriedades como a possibilidade de suporte destes complexos metálicos em matrizes (com função catalítica) ou na criação de polímeros condutores. Neste último caso, são importantes outras propriedades como a deslocalização eletrônica nos ligantes, o que permite o fluxo de elétrons de um metal para outro ao longo da cadeia polimérica e, também, o estado (ou estados) de oxidação do metal.

Ainda que não sejam muitos os complexos de ferro(0) que apresentam alta atividade catalítica, o seu baixo custo e utili-

dade como modelo (em termos estruturais, de efeitos eletrônicos e reatividade) justificam o grande número de artigos publicados. Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo de alguns sistemas com estes tipos de ligantes bidentados, principalmente com difosfinas, em reações com complexos ferrocenônicos.

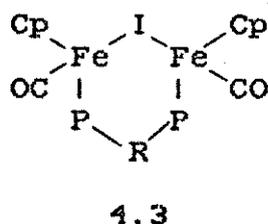
4.1.1 Complexos com dppm

Haines e Du Preez, em 1970, sintetizaram alguns complexos binucleares¹⁰³, com difosfina em ponte, mas com dois grupos carbonilo também em ponte, além da ligação metal-metal, reagindo $[\pi\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ com difosfinas [incluindo dppm=bis(difenilfosfino)metano e dppe=bis(difenilfosfino)etano] e diarsinas :

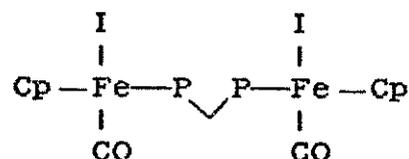


onde L-L = difosfinas e diarsinas; Cp = ciclopentadienilo.

Estes mesmos autores¹⁰⁴, em 1972, mostraram reações de oxi-redução deste complexo formando o cátion $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}_2\text{L-L}]^+$ através da oxidação por I_2 ou $\text{Ag}(\text{I})$, e o complexo com ponte de iodo e difosfina apenas:

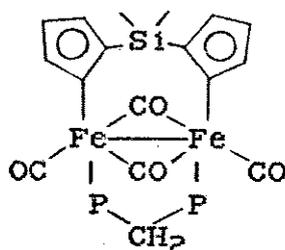


Já com excesso de I^- obtiveram o complexo de ferro(I):



4.4

Composto semelhante ao $\{CpFe(CO)\}_2L-L$ (L-L=dppm e dppe) foi obtido¹⁰⁵ em 1981, onde os grupos ciclopentadienilos (coordenados aos dois ferros) são ligados por Me_2Si :



4.5

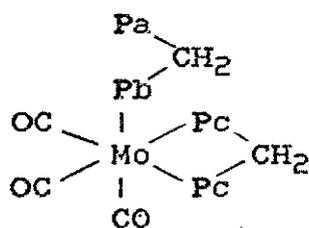
Haines e outros obtiveram complexos¹⁰⁶ com ponte de dppm entre ferro(0) mas com duas pontes de grupos SR (alquiltio) (R = Me, Et ou Ph).

Na mesma época, foi relatada¹⁰⁷ a síntese de outro complexo ponte com ferro(I): $CpFe(CO)_2Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2Fe(CO)_2Cp$ (n=1,2) a partir do intermediário $[CpFe(CO)_2(OC(CH_3)_2)]^+$ (em excesso de ligante de oito vezes). Por outro lado, com excesso de nove vezes do intermediário, foi obtido o complexo $CpFe(CO)_2Ph_2PCH_2PPh_2$, com um fósforo livre, com funções de ligante podendo, assim, reagir com $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e formar $[(CpFe(CO)_2(L-L))_2CoCl_2]^{2+}$ com duas pontes de difosfina entre ferro(I) e cobalto(II), para L-L= dppe ou dppp[bis(difenilfosfi-

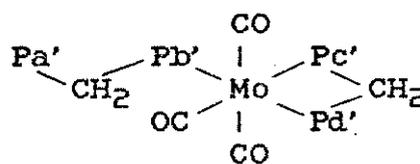
no)propano] mas não para dppm, provavelmente, por impedimento espacial.

Resultados de ESCA e cálculos¹⁰⁸ de OM mostraram que a retirada de elétron de $[\text{CpFe}(\text{CO})] - \mu - \text{L} - \text{L}$, para formar o cátion, é da ordem de 50% do Fe mas o sistema relaxa de tal modo que a carga do Fe permanece constante. Dados cristalográficos mostraram uma alteração da distância Fe-Fe de menos de 0,01 Å enquanto que a de Fe-P foi maior ($\approx 0,04$ Å). Cálculos de OM e dados de infravermelho mostram uma considerável perda de densidade eletrônica pelo sistema 2π dos carbonilos.

A distinção entre os isômeros mer e fac do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$ (figura 4.1) foi feita com base nos espectros de RMN de ^{31}P , e apresentou dados¹⁰⁹ interessantes (tabela 4.1) quanto aos parâmetros δ e J .



4.6



4.7

Figura 4.1 - Isômeros facial (4.6) e meridional (4.7) do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$.

Tabela 4.1 - Dados de ^{31}P RMN dos isômeros do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$.

	P trans a P	P cis a P	P não coordenado
δ	$b' = 44,7$	$b = 30,0$	$a = -25,2$
(ppm)	$d' = 20,8$	$c = 3,0$	$a' = -24,3$
		$c' = 1,8$	$\text{dppm} = -22,2$ *
$J(\text{P-P})$		$bc = 24,4$	$ab = 34,2$
(Hz)	$b'd' = 72,4$	$b'c' = 25,6$	$a'b' = 64,4$
		$c'd' = 24,4$	

*Ligante livre

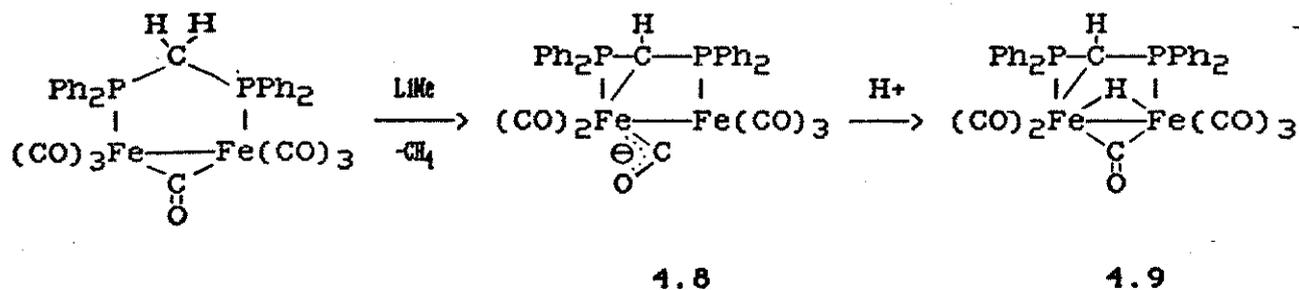
Examinando-se a tabela 4.1, observa-se que o fósforo b' é mais desprotegido ($\delta=44,7$ ppm) que o seu análogo no isômero facial ($b':\delta=30,0$ ppm), por estar trans a outro fósforo (d'), que também sofre o mesmo efeito. Por outro lado, na mesma molécula (isômero meridional) um outro fósforo (c'), trans a um grupo pior σ -doador (CO), é mais blindado que os anteriormente citados, fato difícil de se explicar por interação puramente σ , entre o metal e os ligantes.

Os dados de constante de acoplamento, $J(\text{P-P})$, concordam, também, com os de outros metais, em que, para os fósforos trans (b' e d') a constante (72,4 Hz) é maior do que para as demais. Este efeito parece influenciar nos acoplamentos entre os fósforos do dppm monodentado que é de 34,2 Hz para o fac e 64,4 Hz para o isômero mer. O interessante é que esta diferença entre $J(\text{Pa-Pb})$ e $J(\text{Pa}'-\text{Pb}')$, em um sistema basicamente sigma ($\text{P-CH}_2\text{-P}$), não encontra o mesmo comportamento nos deslocamentos químicos de a e a' , que são muito próximos (-25,2 ppm e -24,3 ppm, respectivamente).

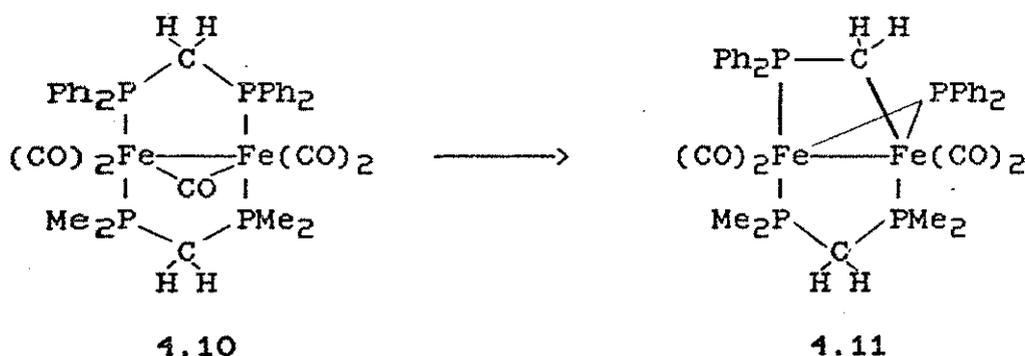
Os mesmos autores, em outra publicação¹¹⁰, mostraram a formação do complexo ponte $[\{C_7H_7Mo(CO)_2\}_2dppe][PF_6]_2$, com $\delta(Pb) = 35,7$ ppm, e o complexo quelato $[C_7H_7Mo(CO)dppe][PF_6]$ com $\delta(Pc) = 68,3$ ppm. Com o ferro não obtiveram o complexo ponte, mas sim o terminal $[C_5H_5Fe(CO)_2dppm][PF_6]$ com $\delta(Pa) = -24,6$ ppm e $\delta(Pb) = 60,3$ ppm.

Embora $Fe_2(CO)_9$, no estado sólido, possua três pontes carbonílicas, os deslocamentos de CO's por outros ligantes de dois elétrons geralmente produzem complexos com somente um grupo carbonilo em ponte. Este é o caso¹¹¹ de $(\mu-dppm)Fe_2(CO)_7$ com uma ligação Fe-Fe de $2,709(2)$ Å, maior, portanto, que a distância no $Fe_2(CO)_9$ ($2,523$ Å) onde tem-se o efeito de três pontes carbonílicas aproximando os dois metais. O espectro de RMN de ^{13}C mostra que todos os grupos CO's são equivalentes, à temperatura ambiente, indicando que é uma molécula fluxional.

Algumas reações de $dppmFe_2(CO)_7$ levam a formação de complexos contendo grupos como $\mu-CH$ e $\mu-CH_2$, e pontes de fosfidos ($\mu-PR_2$). Assim, na reação com $LiMe$ ¹¹², sob refluxo em tetrahydrofurano (THF), forma-se um sal (composto 4.8) que após tratamento com CF_3CO_2H a $-60^\circ C$ produz o composto 4.9 (50%):

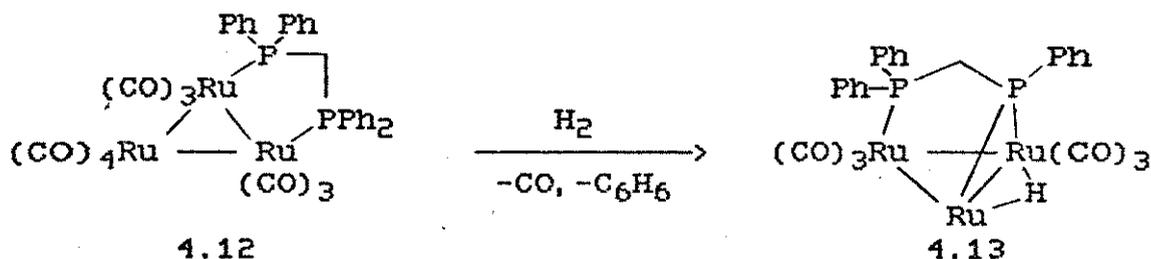


São descritos na literatura¹¹³, os cuidados que se deve ter no armazenamento do $\text{dppmFe}_2(\text{CO})_7$ quanto às condições térmicas. Este complexo sob refluxo em THF (65°C), lentamente, se transforma em $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2)(\mu\text{-PPh}_2)]$ com 95% de rendimento. Já o complexo $(\mu\text{-dmpm})\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ [dmpm=Bis(dimetilfosfino)metano)], cuja síntese¹¹⁴ foi obtida em 1984, nestas mesmas condições, produz 65% do composto correspondente. Em refluxo de tolueno (111°C) a quebra do dppm se dá em poucos minutos enquanto que a de dmpm requer duas horas. Estas diferenças são devidas ao maior efeito indutivo da metila, e porque a perda de CO é o passo determinante da velocidade de reação. Para se reforçar esta última afirmativa, foi sintetizado o composto misto $(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-dmpm})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, que foi aquecido em tolueno para a observação da clivagem competitiva entre dppm e dmpm. O complexo com duas pontes, com uma maior estabilidade, necessitou 10 dias para a reação, que foi específica na quebra da ligação $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2$:

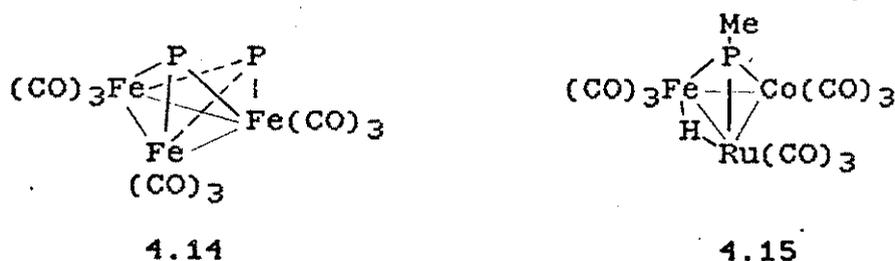


Estes tipos de reações e ligantes ocorrem também com outros metais (Mo^{115} , Ru^{16}) e na química de "clusters". Nestes últimos existem exemplos em que o fósforo perde uma ou duas fenilas podendo se ligar a dois ou três metais. Assim, a reação de um

excesso de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com $\text{CH}_2(\text{PRH})_2$ ($\text{R}=\text{i-Pr}$) forma¹¹⁶ o composto $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-RHP-CH}_2\text{-PR})$, com estrutura idêntica a do composto 4.13 com rutênio¹¹⁷. Este último é obtido por adição oxidativa de H_2 ao complexo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, que se dá pela quebra da



ligação P-C e eliminação de benzeno. O ligante em ponte estabiliza a estrutura do cluster mantendo a geometria triangular e as ligações metal-metal. Com prolongado tempo de reação (48 horas) pode haver o rompimento de nova ligação P-C em 4.13 (e 4.12 também) transformando-o em $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\text{CO})_8(\text{PMePh}_2)$. Nesta reação se observa a conversão do dppm em um benzeno, um grupo fenilfosfinideno (PPh) e PMePh_2 , "assistida" pelo cluster. O grupo PPh, formando ponte entre três metais simultaneamente, ocorre também com ferro na reação de $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{-2}$ com difenilfosfina em ácido forte, produzindo o complexo 4.14 com duas

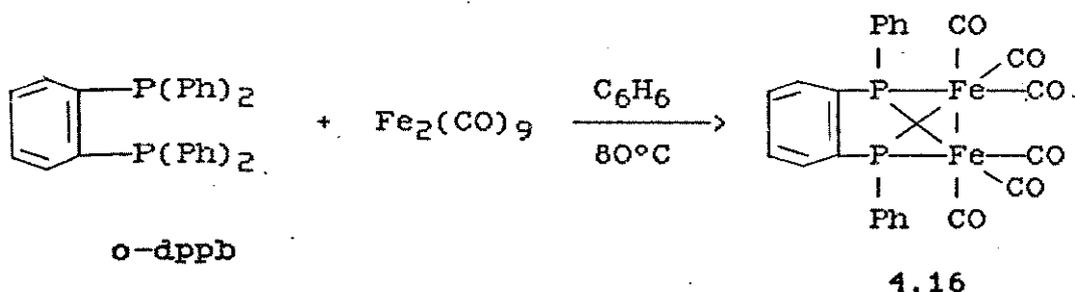


pontes triplices¹¹⁸. Foram obtidos, também, complexos tetraédricos do tipo FeMM' em que M e M' podem ser: Co e Ru¹¹⁹; Co e Mo, Co e Ni ou dois cobaltos¹²⁰.

4.1.2 Complexos com dppb

O isômero orto de bis(difenilfosfino)benzeno (o-dppb) forma quelatos com alguns metais de transição como Co(III)⁵⁸, Os(II)¹²¹, Ru(II)¹²², Rh(I)⁵⁹, Pt¹²³ e, substituindo as quatro fenilas por grupos metil, forma quelatos com Ni(II) e Ni(III)¹²⁴, Fe(II), Fe(III) e Fe(IV)¹²⁵, Mn(II) e Mn(IV)¹²⁶, e Cr(III)¹²⁷.

Em alguns casos especiais, este ligante pode unir dois metais perdendo, porém, um grupo fenil (ou metil) de cada fósforo, para formar duas pontes μ -fosfido. Com molibdênio há a formação de três ligações metal-metal e ponte de carbonilo, no complexo [(CpMo)₂(μ -CO) μ (p-dppb)] (p-dppb=para-bis(difenilfosfino)benzeno)¹²⁸. As pontes μ -fosfido possuem arranjos semelhantes ao caso do ferro¹²⁹ (composto 4.16) e rutênio¹³⁰ [Ru(CO)₆(μ -p-dppb)].



O complexo 4.16 também pode ser obtido pela reação de 1,2,3-trifenil-1,2,3-trifosfaindano com Fe₂(CO)₉, em benzeno (80°C), mas neste processo são produzidos¹³¹ outros sete compostos.

O isômero para-bis(difenilfosfino)benzeno possui uma distância grande entre os fósforos o que, aliado à rigidez do anel aromático que os separa, praticamente impossibilita a for-

mação de quelatos. Por outro lado, há um menor impedimento espacial o que favorece o seu potencial de formar pontes entre dois metais. Isto ocorre em complexos como triálquilalumínio e triálquilgálio¹³², $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{CH}_3]_2\mu\text{-dppb}$ e $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]_2\mu\text{-dppb}$ ¹³³, $[\text{V}(\text{CO})_5]_2\mu\text{-dppb}$ ¹³⁴ e $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{dppb}]_n$ ⁵⁰. Este último é um complexo polimérico que, suportado em sílica, é usado na catálise da hidroformilação de olefinas a aldeídos. A preparação do polímero é feita por reação do ligante com $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$, com 95% de rendimento.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com Piridina

Para o estudo da reatividade de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ e da viabilidade de obtenção de complexo binuclear com 4,4'-bipiridina (em ponte), realizou-se a reação daquele primeiro complexo com piridina, em processos térmico e fotoquímico.

Em ambos os processos, a solução (com os reagentes) passa da cor vermelha para um tom esverdeado, com as bandas (infravermelho) do $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ diminuindo, e o surgimento de outra banda em 1935 cm^{-1} . Observa-se, durante as reações, o aparecimento de produtos de decomposição (precipitado marrom-avermelhado) e as alíquotas para estudos IV foram filtradas antes das análises. Na via térmica a extensão da reação é menor, com a banda em 1935 cm^{-1} apenas chegando à mesma intensidade das bandas do reagente.

Porém, na fotoquímica, com 9h30min de reação, permanece quase que exclusivamente a banda do produto (1935 cm^{-1}).

AS tentativas de isolamento do produto falharam pela rápida decomposição do mesmo, não sendo possível precisar se há um ou dois carbonilos substituídos por piridinas. Haveria ainda a possibilidade do composto verde ser $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{THF}$, porém os resultados em outros solventes descartam esta hipótese.

4.2.2 Reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com 2,2'-bipiridina

Observou-se nesta reação, tanto por via térmica quanto por fotoquímica, a formação de 2 produtos : um verde e um roxo.

Na reação térmica, em THF, com estequiometria 1:1 dos reagentes, observou-se já a 5 minutos a solução passar à cor verde (temperatura ambiente). Com maior aquecimento ($40-50^\circ\text{C}$) ocorre a intensificação da cor verde da solução, obtendo-se um espectro no IV com as bandas em 2035 , 1970 e 1895 cm^{-1} . Com maior aquecimento e/ou excesso de bipiridina há a formação de $(\text{bipy})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (roxo; IV : 1980 e 1905 cm^{-1}), composto já descrito na literatura¹³⁵.

Na reação fotoquímica, realizada em benzeno, a solução absorvendo energia (aquecendo-se) produziu a cor roxa e com o resfriamento voltou à cor verde. Houve também sinais de decomposição (material vermelho-rosa e marrom).

Observou-se, nestas reações, a pouca estabilidade dos produtos e nenhuma evidência da formação de ponte de bipiridina

em complexo binuclear. Em estudos recentes¹³⁶, sobre o mecanismo desta reação (térmica), tem sido proposta como estrutura para o composto verde a de um intermediário em que tanto a bda como a bipy ocupam um sítio de coordenação do ferro cada uma, e os outros três são ocupados pelos carbonilos.

4.2.3 Reação com dppe e 1,10-fenantrolina

Vichi et al⁸⁴ mostraram evidências da formação de um composto ponte com o ligante dppe [$Fe_2(CO)_8dppe$] (dppe=bis(difosfina)metano), obtido através da reação com $Fe_3(CO)_{12}$, em uma mistura com outro produto [$Fe(CO)_3dppe$], não sendo todavia isolado. Esta mistura, em reação fotocítica com bda, forma apenas $bdaFe(CO)dppe$.

Tentou-se reagir $bdaFe(CO)dppe$ com 1,10-fenantrolina (fen) e depois de mais de 50 horas de reação, com temperatura chegando a $90^\circ C$, não se obteve nenhuma substituição e quase não houve decomposição.

Outra reação estudada foi a fotólise da mistura $Fe_n(CO)_m dppe$ ($n=1$ ou 2 ; $m=3$ ou 8) com 1,10-fenantrolina. Assim como no caso da piridina, obteve-se um composto verde e, posteriormente, a formação de $(fen)Fe(CO)_3$ (roxo), menos estável ainda que no caso anterior (item 4.2.1).

Não houve evidências da formação de complexos com ponte de dppe (estabilizado com a fenantrolina) e os produtos formados decompõe-se com muita facilidade, mesmo em condições de atmosfera inerte, não sendo possível seus isolamentos.

4.2.4 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com Difosfinametano (dppm)

A reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppm, nos diversos procedimentos experimentais, apresentou um espectro no infravermelho (região de carbonilos) com várias bandas. Os espectros de reações em THF, ciclohexano e benzeno estão na figura 4.2. As diferenças maiores estão na região de $1850\text{-}1920\text{ cm}^{-1}$ onde, em ciclohexano, há o aparecimento de bandas somente com tempo maior de reação (6 a 8 horas). Este solvente apresenta a vantagem das bandas tornarem-se mais finas, porém a solubilidade dos reagentes (e alguns produtos) é menor.

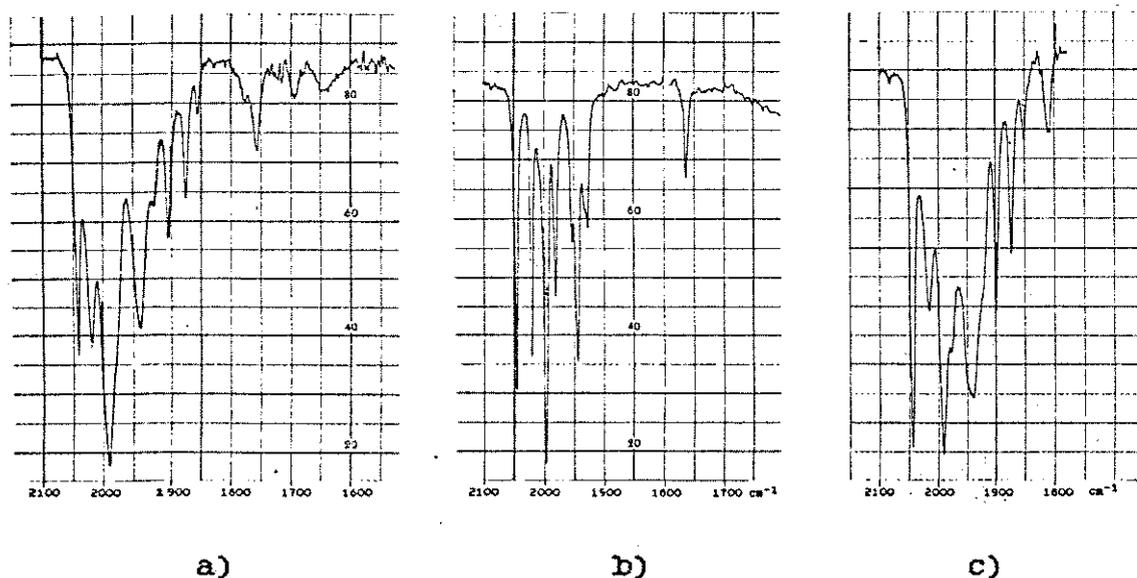


Figura 4.2 - Espectros de IV da reação 4.2.4:

a) THF; b) Ciclohexano; c) Benzeno.

O espectro de RMN de ^{31}P da reação em benzeno (1h a 65°C) apresenta (figura 4.3) três sinais: 66,87; 65,83 e 61,57 ppm.

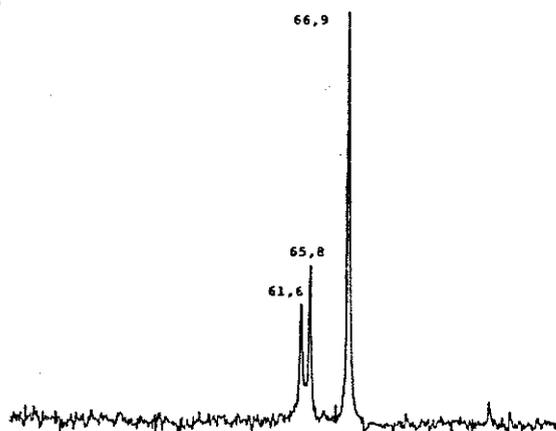
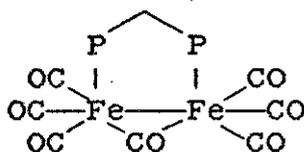


Figura 4.3 - Espectro de RMN de ^{31}P (benzeno) da reação 4.2.4.

Na maioria das análises cromatográficas separou-se 5 frações, algumas das quais foram novamente separadas por recristalizações ou nova cromatografia. As análises por espectrometria no infravermelho (região de estiramento de CO) destas frações estão na tabela 4.2.

Dentre as frações, a terceira (F3) é a de maior rendimento (50-60%) e corresponde ao complexo, vermelho, $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{dppm}$:



com 7 bandas no infravermelho. Este composto foi primeiramente obtido por Cotton e Troup¹¹¹ em reação de dppm com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e teve sua estrutura determinada por raio-X. O espectro de RMN de ^{31}P da F3 isolada apresentou um singlete em 61,5 ppm. A análise elementar de carbono e hidrogênio, confirmou a fórmula proposta : $\%C=56,5$ (calculado=55,5%); $\%H=3,4$ (calculado=3,2%).

Tabela 4.2 - Dados de infravermelho (ν_{CO}) de frações separadas por cromatografia. Espectros em solução (ciclohexano).

		FRAÇÕES				
		1ª (F1)	2ª (F2)	3ª (F3)	4ª (F4)	5ª (F5)
A	C.C.	2048f	2048m	2048f	2048mf; 2005fr	
		2011fr	1993mFr	1997mf	1977m ; 1946F	
	FE=sílica	1980m	1977mFr	1983m	1931mf; 1891mf	
		1960ob	1946f	1957mFr	1875mf; 1731Fr	—
	FM=éter, benzeno	1947F 1933F	1931mf 1917fr	1945mF 1929Fr	1670mFr 1648mFr	
			1763Fr			
B	C.P.	2048f	2048f	2058m	2004f	2050f
		1975mf	1988m	2048fr	1971m	1978f
	FE=sílica	1955ob	1981ob	2009f	1947mf	1948F
		1947F	1979mf	1998mFr	1729Fr	1928F
	FM=benze- no/ciclo- hexano	1932f	1953ob 1945F	1992mf 1961Fr		1907Fr 1891m
	(9/1)		1932f 1761Fr	1945Fr 1730Fr		1872m
C	C.P.	2050f				
	FE=sílica	2012fr				
	FM=ciclo- hex./ace- tato Et.	1975mf 1945F 1932f	*	*	*	*
	(55/45)					
D	C.C.	2048f	2048mFr	2045F	2048Fr	2048fr
	FE=sílica	1976mf	1993F	1995f	2004f	1975mFr
	FM=tolue. ciclohex.	1946F 1932f	1976Fr 1945m	1981mf 1954m	1971m 1946F	1942mf 1932m
	lac. etila		1928F	1943F	1931m	1890F
	F5: cloro- fórmio		1916F	1926Fr	1914fr	1870f
				1762Fr		
E	C.C.	2048f	2048mFr	2045F	2048m	2048mf
		1977mf	1993F	1995f	2007Fr	1992fr
	FE=sílica	1946F	1976Fr	1981mf	1992mFr	1976m
		1932f	1945m	1943F	1976mFr	1945f
	FM=tolue- no/ciclo- hexano		1927F 1917F	1926Fr 1762Fr	1944f 1931mf	1931f 1891mFr
						1873mFr

F.E.=fase estacionária; F.M.= fase móvel; éter=éter de petróleo.
F=muito forte; f=forte; m=meio; Fr=fraco; fr=muito fraco; ob=ombro.
*não foi obtida a extração.

Os espectros referentes aos dados da tabela encontram-se no ANEXO 1.

Depois da terceira (F3), a fração de maior quantidade é a F1, com quatro bandas no infravermelho. A análise de ^{31}P RMN desta fração (figura 4.4.a) apresenta um singlete em 65,8 ppm e um duplo dubleto, com $J_{\text{pp}}=84,5$ Hz, em 64,9 e -26,7 ppm. Através da evaporação de uma solução de F1 em ciclohexano, foram obtidos cristais (placas, cor laranja) e uma substância oleosa (cor laranja), com espectros no infravermelho ($2000-4000\text{ cm}^{-1}$) idênticos. O espectro de RMN de ^{31}P (figura 4.4.b), somente dos cristais, apresentou um duplo dubleto coincidente com o anterior. As análises de infravermelho (4 bandas) e de RMN de ^{31}P (dois fósforos não equivalentes) indicam a fórmula $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$ para este composto (cristais).

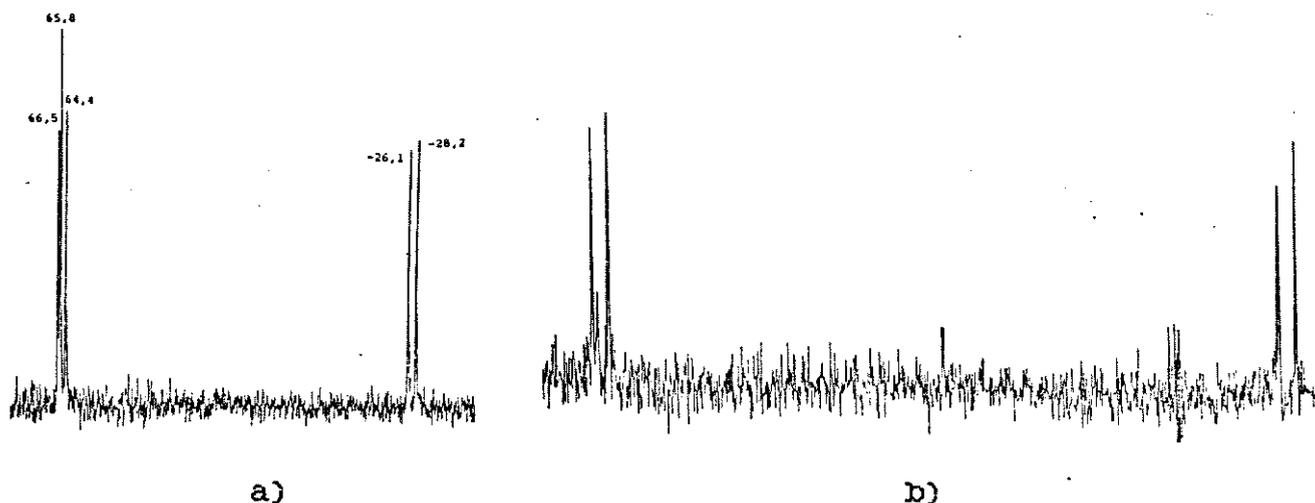


Figura 4.4 - Espectros de RMN de ^{31}P : a) fração F1;
b) cristais separados da F1.

Estes cristais foram analisados¹³⁷ por difração de raio-X e verificou-se que este complexo, $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$, cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, com cela unitária $a=8,698(3)$, $b=27,478(3)$, $c=11,161(2)\text{Å}$, $\beta=95,77(1)^\circ$ e $Z=4$. Um mo-

no cristal de dimensões aproximadas $0,15 \times 0,20 \times 0,10 \text{ mm}^3$ foi submetido à radiação-X (Mo $K\alpha$) e obtidas 1757 reflexões únicas, com $I > 3\sigma(I)$. A distância média entre o átomo de ferro e os grupos carbonilos (figura 4.5) foi de $1,82\text{\AA}$, e Fe—P de $2,27\text{\AA}$.

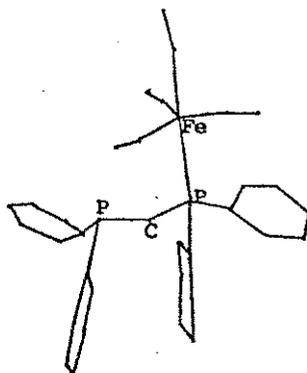
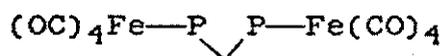


Figura 4.5 - Estrutura molecular de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppm}$.

As análises dos teores de ferro e fósforo (item 2.2.7), destes cristais, também concordaram com a estrutura (%Fe: exp= 10,3; calc= 10,1 — %P : exp= 10,9; calc= 11,2).

O outro complexo da 1ª fração apresenta os dois fósforos equivalentes (^{31}P : singlete em 65,8 ppm) e a porção ferrocárbônica semelhante ao $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$ (IV's idênticos), propondo-se, assim, a estrutura com o dppm formando uma ponte entre os dois $\text{Fe}(\text{CO})_4$:



Uma análise elementar (C,H), aliada ao espectro de RMN de ^{31}P da F1 confirmou esta hipótese. Assim, uma amostra de F1, contendo os dois complexos $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$ e $\text{dppmFe}_2(\text{CO})_8$ com relação de intensidades dos picos de ^{31}P igual a $5,9/1$, respectivamente, teve como

resultado da análise elementar $61,7 \pm 0,2 \%$ para o carbono e $4,1 \pm 0,1 \%$ para o hidrogênio. A relação de $5,9/1$ significa que a amostra contém $85,5\%$ de $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$ e $14,5\%$ de $\text{dppmFe}_2(\text{CO})_8$ valores que podem ser usados para o cálculo do teor de carbono na amostra (F1), sabendo-se que os complexos contém 63% e 55% de carbono, respectivamente :

$$\%C_{F1} = 85,5 \times 0,63 + 14,5 \times 0,55 = 61,8\%$$

o que está inteiramente de acordo com o experimental ($61,7 \pm 0,2\%$). Para o hidrogênio, um cálculo semelhante resulta em $3,9\%$, novamente próximo do valor medido ($4,1 \pm 0,1 \%$).

As quantidades dos complexos que compõem a F1 ($85,5$ e $14,5 \%$), nesta amostra acima, não são os valores padrões para os diversos processos. O complexo $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$ não aparece como um produto da reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com a difosfina (cf. figura 4.3) devendo-se formar pela decomposição dos outros compostos durante a análise cromatográfica e/ou estocagem. Assim, os rendimentos ao final de todo o processo resultam em torno de $10-15\%$ para o $\text{dppmFe}_2(\text{CO})_8$ e de $15-25\%$ para $\text{dppmFe}(\text{CO})_4$.

A F2 é uma fração de cor laranja, pequena e bastante instável. Em uma segunda análise por C.C.D. (após o processo D da tabela 4.2), encontrou-se uma melhor separação usando-se benzeno/hexano ($3/2$) como F.M.. Em C.C., com estas mesmas F.M.'s e recolhendo-se o eluído em alíquotas, observou-se que os espectros de infravermelho, destas alíquotas, apresentavam as bandas de 1993 , 1927 e 1917 cm^{-1} mais intensas, porém, mesmo nas mais puras haviam outros picos (2060 , 2048 , 1976 e 1944 cm^{-1}), o que sugerem

a decomposição deste complexo formando, principalmente, os compostos da F1 e F3.

A fração marrom-escura (F4), assim como a F2, depois de aparentemente isolada em C.C., se apresentava, em C.C.D., com diversas manchas de Rf's próximos aos de F1, F2 e F3. Optou-se então, pela separação em C.P., com um sistema previamente estudado de F.M. : 4% metanol + 8% éter de petróleo + 88% benzeno. Houve boa separação de uma faixa marrom escura (IV: 2004F, 1972m, 1947mf) sendo uma parte destinada a análise de ^{31}P (em diclorometano) e outra mantida estocada, no estado sólido. A amostra que foi para o RMN (não se obteve sinal) tornou-se amarelada e a outra permaneceu marrom. Uma análise por C.C.D. das duas amostras indicou 3 manchas para cada uma delas, em posições correspondentes, sendo que a amostra estocada possuía, como fração principal (e marrom) a mancha central.

A quinta fração (marrom-claro) é a que se decompõe em maior número de produtos secundários, pouco solúveis em solventes muito apolares. De uma separação em coluna (processo E da tabela 4.2) esta fração, em uma análise por C.P. (F.M.=benzeno com 7,5% de éter de petróleo e 1,5% de metanol) separou-se em 5 outras na placa.

Como visto anteriormente, o espectro de RMN de ^{31}P da reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppm apresenta três sinais, sendo dois atribuídos aos complexos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{dppm}]$ e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{dppm}]$ e o terceiro (66,87 ppm), pelo espectro de IV da reação (figura 4.2), devendo pertencer a um dos três complexos, com banda principal

em.: 1) 2012; 11) 1900; 111) 1993 cm^{-1} . Destes três, o terceiro (1993 cm^{-1}) é mais estável, aparecendo na análise cromatográfica (F2), posterior as análises de IV e RMN. Assim o sinal $\delta_p=66,87$ ppm deve ser relacionado às bandas $\nu_{\text{CO}}=1993, 1927$ e 1917 cm^{-1} , com a possibilidade de estrutura na forma de A ("A-frame") com duas pontes de dppm e uma de CO. Para os complexos análogos¹³⁸ com dmpm ($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dmpm})_2]$ ($\delta_p=47,9$ ppm) e $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dmpm})]$ ($\delta_p=42,8$ ppm), há uma diferença nos valores de δ_p ($\Delta\delta=5,1$ ppm) muito próxima ao par com dppm (66,87 e 61,57 ppm) com $\Delta\delta = 5,3$ ppm, o que é um indicativo para a existência do complexo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2]$, porém não decisiva.

4.2.5 Reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com Difosfinabenzeno (dppb)

A reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$] (isômero orto) forma mais de um produto, porém o número de reações colaterais é bem menor do que no caso do dppm (item 4.2.4). A figura 4.6 apresenta o espectro de infravermelho (IV), na região de carbonilos, da reação em benzeno por 1h30min, a 65-67°C. O espectro de ^{31}P RMN (figura 4.7), da reação nestas condições, apresentou 4 sinais: 82,1; 81,8; 71,8; e 71,3 ppm.

Através de monitoramento das bandas no IV e observação da quantidade de decomposição (precipitado de óxido de ferro), verificou-se que, a 66°C, a reação em THF necessita de 25min para se igualar à condição atingida em benzeno por 1h30min.

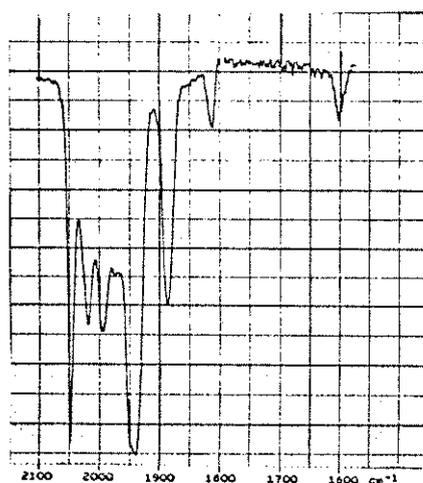


Figura 4.6 - Espectro de IV da reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb (1h30min; 65°C ; benzeno).

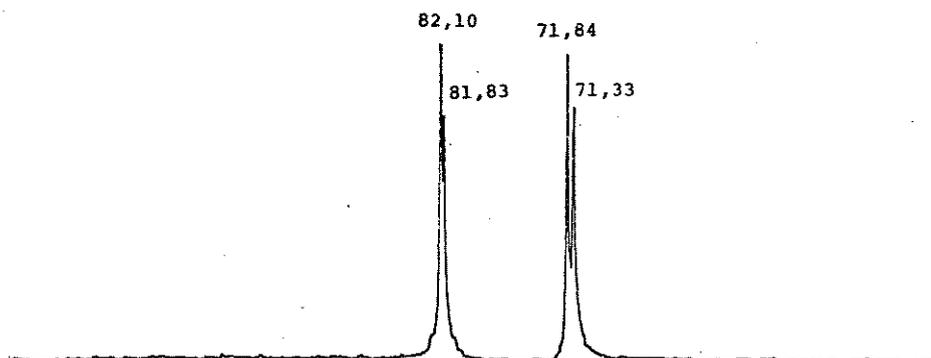


Figura 4.7 - Espectro de RMN de ^{31}P da reação 4.2.5 (benzeno).

Como apresentado no item 2.3.6, foram feitas as separações dos produtos desta reação através de extrações por solventes, e a tabela 4.3 fornece os dados de infravermelho referentes a estas análises. As bandas de 2020 e 1995 cm^{-1} (cf. figura 4.6) não aparecem nesta tabela, indicando a pouca estabilidade das substâncias relativas àquelas bandas.

Tabela 4.3 - Dados de infravermelho (ν_{CO}) dos produtos da reação 4.2.5, separados por extrações com solventes.

Extrações		A	B	C	D
1 ^a	item 2.3.6	2060 m	2050 m	2060 m	1870
	A: ciclohexano	1980 m	1975 Fr	1980 m	a
	B: ppt de A	1940 F	1940 f	1940 F	1890 Fr
	C: cicloh/diclorometano	1895 Fr	1890 F	1895 Fr	(larga)
	D: ppt de C				
2 ^b	item 2.3.6.b (centrifugação)	2048 f	2048 f	2048 Fr	2048 Fr
	A: ciclohexano	1975 m	1975 m	1975 m	1975 fr
	B: ciclohexano	1940 F	1940 F	1940 F	1940 m
	C: cicloh/diclorometano	1885 Fr	1885 m	1885 f	1885 F
	D: diclorometano				
3 ^b	item 2.3.6.c (funil)		2048 f	2048 m	
	A: hexano	—	1975 mFr	1975 Fr	—
	B: ciclohexano		1940 F	1940 F	
	C: diclorometano		1885 mFr	1885 F	

a: 1A e 1C em ciclohexano, 1B em benzeno e 1D em nujol;
 b: em diclorometano;
 F= muito forte; f= forte; m=média; Fr=fraca; fr=muito fraca.
 Os espectros de IV correspondentes encontram-se no ANEXO 2.

No primeiro processo (1), a extração com ciclohexano forneceu uma solução amarela (com posterior formação de precipitado laranja) e, na extração C, uma solução de cor laranja onde se formou uma floculação amarelada e, após filtração, restou uma substância pastosa (laranja) no filtro (D). Uma análise de 1A e 1B, por C.C.D. apresentou 3 manchas para a primeira e de 3 a 5 para a 1B.

No processo 2, com a centrifugação, observou-se que a permanência das porções (A, B, C e D) em solução, por algumas horas, ocasionou o desaparecimento total da banda de 1885 cm^{-1} .

Um espectro de ressonância de ^{31}P da porção 2A, então, apresentou os sinais à 72,3 e 26,4 ppm, além daqueles observados na reação (figura 4.7).

Na extração utilizando-se um funil de placa porosa (3) a porção A consistiu, essencialmente, do excesso de reagente (solução verde-escura). Uma análise por C.C.D. de B apresentou uma primeira fração somente com as três primeiras bandas no IV (sem a de 1885 cm^{-1}) enquanto que as demais frações continham as quatro, com intensidades relativas diferentes. Na análise por C.P., ainda de B, verificou-se uma boa eluição de uma substância amarela restando, próximo ao ponto de aplicação de amostra na placa, uma outra amarela e, bem mais próximo, uma laranja. As duas primeiras apresentaram espectro no IV idênticos (2048f, 1975m, 1940F e 1885fr, em ciclohexano) e a terceira com diferença apenas na intensidade das bandas (2048m, 1975Fr, 1940f e 1885Fr, em ciclohexano). Em análise por C.C. (F.E. = celulose), da porção 3C, obteve-se duas frações com os espectros no IV: 1ª = 2048m, 1975Fr, 1940f e 1885F; 2ª = 2048Fr, 1975fr, 1940m e 1885f.

Da análise dos produtos da reação por C.C. (cf. item 2.3.6.d) foi retirada uma 1ª fração (10 a 20%) cujos espectros, IV e ^{31}P , estão nas figuras 4.8.a e 4.8.b, respectivamente, com hexano e 10-20% de benzeno. Ao retirar-se o solvente, em evaporador rotativo, a substância formou cristais de cor laranja. As 3 bandas no IV indicam a possibilidade de uma simetria C_{3v} e o sinal de ^{31}P a ocorrência de fósforos equivalentes, o que são compatíveis com estrutura com ponte simples de dppb :



Esta fórmula foi confirmada pelas análises dos teores de P (%P : exp= 8,3; calc= 7,9) e de Fe (%Fe : exp= 14,2; calc= 14,3).

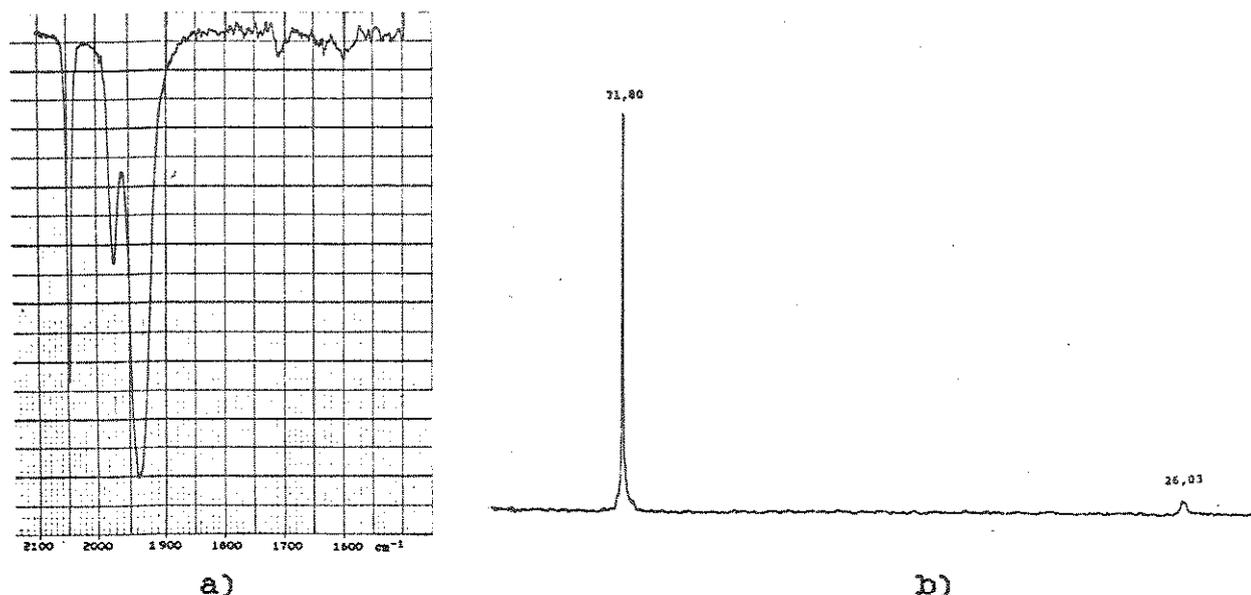
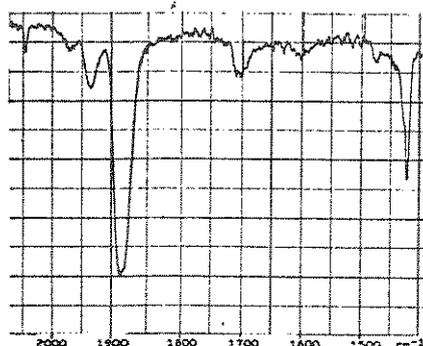


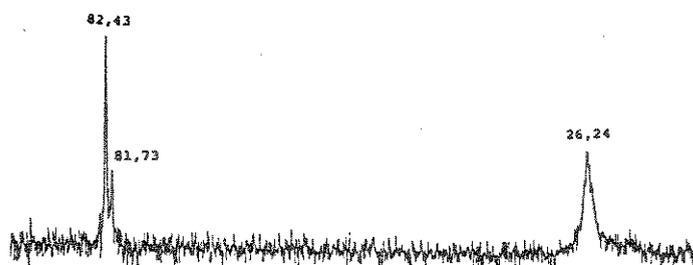
Figura 4.8 - Espectros da 1ª fração de uma C.C. dos produtos da reação 4.2.5: a) IV, diclorometano; b) ^{31}P , benzeno.

Após esta fração foram retiradas sucessivas alíquotas com uma banda (crescente) em 1885 cm^{-1} . A última alíquota consistiu de um óleo com aquela banda muito mais forte do que as demais (figura 4.9.a), e um espectro de ^{31}P com sinal mais intenso em $82,4\text{ ppm}$ (o pico em $26,2\text{ ppm}$, provavelmente, é de fosfinóxido formado pela decomposição). Uma banda no IV, nesta região abaixo de 1900 cm^{-1} , com base em outros complexos com fosfinas e fosfitos, é um indicativo da fórmula $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppb})_2]$ na qual um dos fósforos de cada difosfina permanece livre de coordenação ao metal. Seria de se esperar, portanto, um espectro de ^{31}P mais complexo (duplo dubleto), porém, deve-se levar em conta que, ao contrário do dppm, nesta outra difosfina a ponte entre os dois

fósforos é feita por uma estrutura (C_6H_4) com alta deslocalização de elétrons. Assim, há a possibilidade de coincidência dos sinais, com $J_{PP} = 0$.



a)



b)

Figura 4.9 - Espectros da última alíquota de uma C.C. dos produtos da reação 4.2.5 : a) IV, diclorometano; b) ^{31}P , benzeno.

Uma outra possibilidade para a simetria C_{3v} (com 3 bandas no IV) é a do composto $[Fe(CO)_4(dppb)]$, por isto procurou-se analisar uma fração intermediária às duas descritas anteriormente, através de IV (figura 4.10.a) e ^{31}P (figura 4.10.b). Observou-se que não há a presença do sinal (^{31}P) de $[Fe_2(CO)_8(\mu-dppb)]$ ($\delta=71,8$ ppm) devendo-se atribuir as 3 bandas no IV (2048, 1975 e 1940 cm^{-1}) ao pico em 72,2 ppm (e a de 1885 cm^{-1} ao de 82,4 ppm, como visto). Como este sinal em 72,2 ppm não aparece nos produtos da reação (figura 4.7), à semelhança do processo com dppm, há a possibilidade da decomposição (principalmente dos complexos com picos em 71,3 e 81,8 ppm) formar o composto $[Fe(CO)_4dppb]$. Novamente, aqui, permanece a dificuldade da ocor-

rência de um singlete em um complexo com a difosfina semi-ligada.

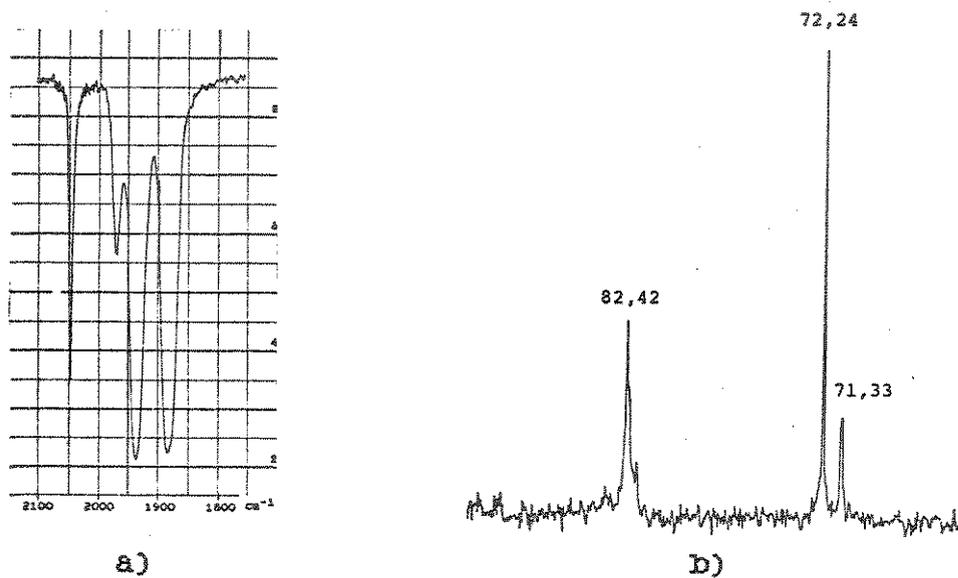


Figura 4.10 - Espectros de fração intermediária na C.C. dos produtos da reação 4.2.5 : a) IV, diclorometano; b) ³¹P, benzeno.

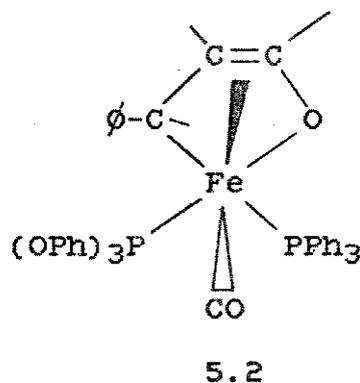
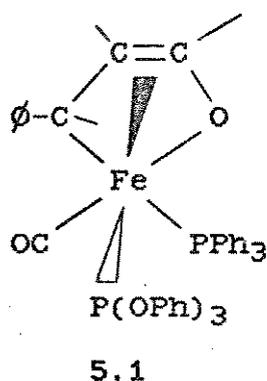
CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Na obtenção de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2(\text{OPh})_3$ através de reação de $\text{bdaFe}(\text{CO})_3$ com trifenilfosfito observa-se, também, a formação do complexo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. A obtenção exclusiva do produto principal é difícil, necessitando de cuidados especiais na forma de adição dos reagentes, ou seja, o trifenilfosfito deve ser colocado gradualmente, diluído no solvente apropriado e sem ultrapassar a quantidade estequiométrica. Foi possível a purificação do produto principal através de cromatografia em coluna (C.C.), com a obtenção de rendimentos de 50%.

Na reação térmica de $\text{bdaFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com excesso de trifenilfosfito observou-se a substituição de CO, formando $\text{bdaFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, e em menor proporção o deslocamento da bda. Neste último caso, houve a formação do complexo $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$, o qual não pode ser isolado pois é muito instável. Dados de RMN de ^{31}P mostraram haver fluxionalidade neste complexo sem bda, enquanto que o $\text{bdaFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ apresenta maior rigidez (duplo dubleto), não havendo sinal de isômeros à temperatura ambiente.

Na tentativa de obtenção do composto misto $\text{bdaFe(CO)P(OPh)}_3\text{PPh}_3$, observou-se uma reação competitiva entre as vias térmica e fotolítica no processo entre $\text{bdaFe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ com trifenilfosfina. Na reação térmica observou-se preferencialmente, a substituição do fosfito pela fosfina, formando-se $\text{bdaFe(CO)}_2\text{PPh}_3$. Com o processo fotoquímico a baixas temperaturas foi possível obter-se uma especificidade maior na síntese do composto misto em relação ao produto térmico. A análise de RMN de ^{31}P mostrou-se uma técnica útil e apropriada para o estudo da isomeria naquele complexo $\{\text{bdaFe(CO)P(OPh)}_3\text{PPh}_3\}$. As estruturas mais prováveis são :



O complexo 5.1 é formado em maior quantidade, porém a relação diminui com o passar do tempo (devida a maior estabilidade de 5.2) havendo, também, a formação de $\text{bdaFe(CO)[P(OPh)}_3\text{]}_2$. Para a purificação dos produtos desta reação (sem isolamento dos isômeros) é necessária uma análise cromatográfica (C.P.) em duas etapas, onde obtem-se um baixo rendimento porém uma boa separação e reprodutibilidade, sem a formação de novos subprodutos.

Nas reações térmicas e fotoquímicas de $\text{bdafFe}(\text{CO})_3$ com piridina e 2,2'-bipiridina, foram observados, através de espectrometria no infravermelho, alguns produtos muito instáveis que não tiveram seus isolamentos efetivados. Resultado semelhante foi obtido na reação da mistura de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{dppe}$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppe})$ com 1,10-fenantrolina.

O ligante bidentado dppm {bis(difenilfosfino)metano}, em reação com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, forma mais de um complexo onde atua como uma ponte entre dois átomos de ferro. Assim, observou-se a formação de uma maior quantidade de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ em relação ao $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})]$ e a um terceiro (pouco abundante e pouco estável), todos com fósforos equivalentes (RMN de ^{31}P). Os produtos foram analisados por cromatografia (C.C.) em um processo bastante trabalhoso, devido ao grande número de produtos, porém viável para a separação. Nesta análise observou-se a formação de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppm}$ cujas estruturas cristalina e molecular foram determinadas por difração de raios-X.

Na reação de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com dppb {1,4-bis(difenilfosfino)benzeno} obteve-se o isolamento de um complexo binuclear com apenas uma ponte da difosfina, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppb})]$, através de cromatografia e extração por solventes (além de recristalizações). Espectroscopicamente, observou-se a formação de dois outros produtos com a difosfina semi-ligada: $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{dppb}]$.

O metal utilizado neste trabalho - ferro no estado de oxidação zero - apresentou a formação de um grande número de com-

plexos (em reações secundárias) tornando sua química interessante e com dificuldades intrínsecas a este comportamento. Muito contribui para isto a natureza dos ligantes, como pode-se observar no número de subprodutos da reação com dppm, no número menor quando a difosfina é mais rígida (dppb), e menor ainda, no caso dos ligantes monofosforados com a presença da benzilidenoacetona.

Em que pese os cuidados necessários para que não ocorresse a decomposição dos complexos, estes apresentaram, na sua maioria, estabilidades razoáveis que permitiram análises como cromatografia e estocagens por tempos relativamente grandes, em se tratando de compostos organometálicos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - "Journal of Organometallic Chemistry" - Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, desde 1963.
"Organometallics", American Chemical Society, Columbus, desde 1984.
- 2 - YAMAMOTO, A. - "Organotransition Metal Chemistry" - New York, John Wiley & Sons, 1986.
- 3 - RYANG, M. - Organomet. Chem. Rev., A5: 67, 1970.
- 4 - CASSAR, L.; CHIUSOLI, G. P. - Synthesis, 509, 1973.
- 5 - NOYORI, R. - Acc. Chem. Res., 12: 61, 1979.
- 6 - ALPER, H. - "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis" - New York, Academic Press, I e II, 1978.
- 7 - WENDER, I.; PIRRO, P. - "Organic Synthesis Via Metal Carbonyls" - New York, John Wiley, 1 e 2, 1977.
- 8 - BOWDEN, F. L.; LEVER, A. B. P. - Organomet. Chem. Rev., 3: 227, 1968

- 9 - EMERSON, G.F. ET ALL. - J. Amer. Chem. Soc., 88: 3172, 1972.
- 10 - LANDERSBERG, I.M.; SIECZKOWSKI, J. - J. Amer. Chem. Soc., 91: 2120, 1969.
- 11 - PETTIT, R.; HONERY, J. - Org. Synth., 50: 21, 1970.
- 12 - BANTHORPE, B.D.V. ET ALL. - J.C.S. Perkin I, 2051, 1973.
- 13 - BIRCH, A. I. - Tetrahedron, 37: 289, 1981.
- 14 - MILLS, O.S.; ROBINSON, G. - Proc. Chem. Soc., 421, 1960.
- 15 - a) CHATT, J.; DUNCANSON, L.A. - J. Chem. Soc., 2039, 1953.
b) DEWAR, M.J.S. - Bull. Soc. Chim. Fr., 18:C71, 1951.
- 16 - a) CHURCHILL, M.R.; MASON, R. - Adv. Organomet. Chem., 5: 93, 1967
b) CONNOR, J.A.; ET ALL. - Mol. Phys., 28:1193, 1974.
c) ELIAN, M.; HOFFMANN, R. - Inorg. Chem., 14:1058, 1975.
d) MINGOS, D.M.P. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 20, 1977.
- 17 - GREEN, M.L.H. - "Organometallics Compounds, The Transition Elements" - London, vol. 2, 1968.
- 18 - Mc.FARLANE, V.; PRATT, L.; WILKINSON, G. - J. Chem. Soc., 2162-6, 1963.
- 19 - EMERSON, G.F.; ET ALL. - J. Amer. Chem. Soc., 85: 3590, 1964.
- 20 - LEWIS, J. ET ALL. - J. Organomet. Chem. 39: 329-33, 1972.
- 21 - BANCROFT, G.M. - "Mossbauer Spectroscopy" - London, Mc Graw-Hill, 1973.

- 22 - VICHI, E.J.S.; STEIN, E.; SAITOVICH, E.B. - Chimica Chronica Book of Abstracts, XXIV Int. Conf. on Coord. Chem., 463, 1986.
- 23 - BIGORGNE, M. - J. Inorg. Nucl. Chem., 2: 68, 1964.
- 24 - ANGELIC, R. I.; MALONE, M.D. - Inorg. Chem., 6: 1731, 1967.
- 25 - BIGORNE, M. - J. Organomet. Chem., 2: 68, 1964.
- 26 - MALATESRA, L.; CENINI, S. - "Zerovalent Compounds of Metals", Academic Press, London, 1974.
- 27 - MYERS, V.G.; BASOLO, F.; NAKAMOTO, K. - Inorg. Chem., 8: 1204, 1969.
- 28 - a) KRUGER, C.; BARNETT, B.L.; BRAUER, O. - "The Organic Chemistry of Iron" - New York, Academic Press, cap.1, 1978.
b) CHURCHILL, M.R.; CHANG, S.W.Y. - Inorg. Chem., 16:105, 1977.
- 29 - a) PRESTON, H.G.; DAVIES, J.C. - J. Am. Chem. Soc., 88: 1585, 1966.
b) RETCOFSKY, H.L.; FRENKEL, E.N.; GUTOWSKY, H.S. - J. Am. Chem. Soc., 88: 2710, 1966.
- 30 - KRUCZYNSKY, L.; TAKATS, J. - Inorg. Chem., 15:3140, 1976.
- 31 - LIEBFRITZ, D.; DIECK, H.T. - J. Organomet. Chem., 105:255, 1976.
- 32 - MCAULIFFE, C.A.; LEVASON, W. - "Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements" - Amsterdam, Elsevier, 1979.
- 33 - PUDDEPHATT, R.J. - J. Chem. Soc. Rev., 99, 1983.

- 34 - BALCH, A.L. ET ALL. - Inorg. Chem., 18: 2996-3003, 1979.
- 35 - BROWN, M. P. ET ALL. - Inorg. Chim. Acta, 44: L271, 1980.
- 36 - GELMINI, L. ET ALL. - Inorg. Chim. Acta, 98: L3-L6, 1985.
- 37 - KUBIAK, C.P.; WOODCOCK, C.; EISENBERG, R. - Inorg. chem., 19: 2733-39, 1980.
- 38 - DEAN, P.A.W.; SRIYASTAVA, R.S. - Can.J.Chem., 63: 2829, 1985.
- 39 - a) LEEUW, G.; ET ALL. - J. Organomet. Chem., 228:C66, 1982.
b) WEGNER, P.A.; EVANS, L.E.; HADDOCK, J. - Inorg. Chem., 14: 192, 1981.
- 40 - BLAGG, A. ET ALL. - J. Chem. Soc., 933, 1982.
- 41 - BLAGG, A. ET ALL. - Inorg. Chim. Acta, 100: L33-L34, 1985.
- 42 - a) BEST, S.A.; SMITH, T.J.; WALTON, R.A. - Inorg. Chem., 17: 99, 1978.
b) COTTON, F.A.; SHIVE, L.W.; STULTS, B.R. - Inorg. Chem., 15: 833, 1976.
- 43 - CAULTON, K.G.; ADAIR, P. - J. Organomet. Chem., 135:C11, 1976.
- 44 - KUBIAK, C.P.; EISENBERG, R. - J. Am. Chem. Soc., 99: 6129, 1977.
- 45 - KUBIAK, C.P.; WOODCOCK, C.; EISENBERG, R. - Inorg. Chem., 21: 2119-29, 1982.
- 46 - LEE, C.; HUNT, C.T.; BALCH, A.L. - Inorg. Chem., 20: 2498, 1981.
- 47 - FREW, A.A.; ET ALL. - J. Chem. Soc. Chem. Commun., 198, 1982.

- 48 - CLUCAS, J.A.; ET ALL. - J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1835, 1985.
- 49 - WHYMAN, R. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1375, 1972.
- 50 - United States P.I.n.4, 504, 684. Metal coordination polymers...Standard Oil Co., FOX, J.R.; PESA, F.A. 12/03/1985.
- 51 - LAWGNE, G.; LUGAN, N.; BONNET, J.I. - Organometallics, 1:1040, 1982.
- 52 - CERIOTT, A. ET ALL. - J. Organomet. Chem., 229: C9, 1982
- 53 - COTTON, F.A.; HASON, B.E. - Inorg. Chem., 16: 3369, 1977.
- 54 - BRAUNSTEIN, P.; ET ALL. - Angew.Chem.Int.Ed.Eng., 24:768, 1985.
- 55 - BRAUNSTEIN, P. ET ALL. - Organometallics, 7: 332-343, 1988.
- 56 - GRAY, L.R.; ET ALL., - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 459, 1984
- 57 - HARBRON, S.K.; ET ALL. - J. Am. Chem. Soc., 108:526, 1986.
- 58 - HALE, A.L. ET ALL. - Inorg. Chim. Acta, 97: 85-90, 1985.
- 59 - ALLEN, D. G. ET ALL. - Organometallics, 5: 1009-15, 1986.
- 60 - NATHAN, P.J. - "Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio" Washington, Secretaria Geral da OEA, 1973.
- 61 - DRAGO, R. - "Physical Methods in Chemistry" - Philadelphia, W.B. Saunders Co., 1977.
- 62 - TOY, A.D. - "The Chemistry of Phosphorus" - Oxford, Pergmon, 1973.

- 63 - MERIWETHER, L.S.; LETO, J.R. - J. Am. Chem. Soc., 83:3192, 1961.
- 64 - REDDY, G.S.; SCHMUTZLER, R. - Inorg. Chem., 6:823, 1967.
- 65 - MULLER, N.; LAUTERBUR, P.C.; GOLDENSON, J. - J. Am. Chem. Soc., 78:3557, 1956.
- 66 - RIESS, J.G.; VAN WAZER, J.R. - J. Am. Chem. Soc., 88:2166, 1966.
- 67 - HOWELL, J.A.S.; DIXON, D.T.; KOLA, J.C. - J. Organomet. Chem., 266: 69-82, 1984.
- 68 - MATHIEU, R.; LENZI, M.; POIBLANC, R. - Inorg. Chem., 92030, 1970
- 69 - SHUPACK, S.I.; WAGNER, B. - Chem. Comm., 547, 1966.
- 70 - GRIM, S.O.; WHEATLAND, D.A.; MCFARLANE, W. - J. Am. Chem. Soc., 89:5573, 1967.
- 71 - GRIM, S.O.; MCALLISTER, P.R.; SINGER, R.M. - Chem. Comm., 38, 1969.
- 72 - GRIM, S.O.; WHEATLAND, D.A. - Inorg. Chem., 8:1716, 1969.
- 73 - KEITER, R.L.; VERKADE, J.G. - Inorg. Chem., 8:2115, 1969.
- 74 - MANN, B.E. - J. Chem. Soc., D: 1173, 1970.
- 75 - GRIM, S.O.; WHEATLAND, D.A.; MCALLISTER, P.R. - Inorg. Chem., 7: 161, 1968.
- 76 - JENKINS, J.M.; SHAW, B.J. - J. Chem. Soc., A: 1407, 1966.
- 77 - HENDRICKER, D.G. - Inorg. Chem., 5: 639, 1966.

- 78 - ASSUMPCÃO, R.M.V.; MORITA, T. - "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes" - São Paulo, Edgar Blucher, 1968.
- 79 - SALVAGE, T. ; DIXON, J.P. - Analyst, 90: 24-28, 1965.
- 80 - HILL, A.G. ET ALL. - Analyst, 103:391-96, 1978.
- 81 - McFARLANE, W.; WILKINSON, G. - "Inorganic Syntheses" - New York, McGraw-Hill, 3: 181, 1966.
- 82 - BRAYE, E.H.; HUBEL, W. - "Inorganic Syntheses" - New York, McGraw-Hill, 8:178, 1966.
- 83 - LEWIS, J.; JOHNSON, B.F.G.; VICHI, E.J.S. - J. Chem. Soc. Dalton, 369-73, 1978.
- 84 - VICHI, E.J.S.; RAITHEY, P.R.; McPARTLIN - J. Organomet. Chem., 256: 111-24, 1983.
- 85 - VESSIERES, A.; DIXNEUF, P. - Tetrahedron Lett., 1499, 1974.
- 86 - BRODIE, A. M. ET ALL. - J. Chem. Soc. Dalton, 2031, 1972.
- 87 - VESSIERES, A.; DIXNEUF, P. - J. Organomet. Chem. 108:C5, 1976.
- 88 - CARDACI, G.; CONCETTI, G. - J. Organomet. Chem., 90:49, 1974.
- 89 - CARDACI, G.; BELLACHIOMA, G. - Inorg. Chem., 16: 3099, 1977.
- 90 - CLIFFORD, A.F.; MUKHERJEE, A.K. - Inorg. Chem., 16:3099, 1977.
- 91 - PEARSON, A.J.; RAITHEY, P.R. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 884, 1981.
- 92 - DECIAN, A.; WEISS, R. - Acta Cryst., B28: 3273, 1972.

- 93 - VICHI, E.J.S.; FUJIWARA, F.Y.; STEIN, E. - Inorg.Chem., 24:286, 1985.
- 94 - VAN CATLEDGE, F.A.; ITTEL, S.D.; JESSON, J.P. - J. Organomet. Chem., 168: C25, 1979.
- 95 - ENGLISH, A.D.; JESSON, J.P.; TOLMAN, C.A. - Inorg. Chem., 15:1731, 1976.
- 96 - BUSCH, M.A.; CLARK, R.J. - Inorg. Chem., 14: 219-26, 1975.
- 97 - WARREN, J.D.; CLARK, R.J. - Inorg. Chem., 9: 373, 1970.
- 98 - WARREN, J.D.; BUSCH, M.A.; CLARK, R.J. - Inorg. Chem., 11: 452, 1972.
- 99 - WHITESIDES, T.H.; BUDNIK, R.A. - Inorg. Chem., 14: 664, 1975.
- 100 - AL-OHALY, A.R.; NIXON, J.F. - J. Organomet. Chem., 202: 297, 1980.
- 101 - ROSSI, A.R.; HOFFMANN, R. - Inorg. Chem., 14: 365, 1975.
- 102 - RECKZIEGEL, A.; BIGORGNE, M. - J. Organomet. Chem., 3: 341-54, 1965.
- 103 - HAINES, R.J.; DU PREEZ, A.L. - J. Organomet. Chem., 21:181, 1970
- 104 - HAINES, R.J.; DU PREEZ, A.L. - Inorg. Chem., 11:330, 1972.
- 105 - NELSON, G.O.; WRIGHT, M.E. - J. Organomet. Chem., 206:C21, 1976
- 106 - HAINES, R.J. ET ALL. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1749, 1976.
- 107 - BROWN, M.L.; ET ALL. - J. Am. Chem. Soc., 94: 8707, 1972.

- 108 - SHERWOOD, D.E.; HALL, M.B. - Inorg. Chem., 17: 3397, 1978.
- 109 - ISAACS, E.E.; GRAHAM, N.A.G. - Inorg. Chem., 14: 2560, 1975.
- 110 - ISAACS, E.E.; GRAWM, N.A.G. - J. Organomet. Chem., 120: 407, 1976.
- 111 - COTTON, F.A.; TROUP, J.M. - J. Am. Chem. Soc., 4422, 1974.
- 112 - DAWKINS, G.M.; ET ALL. - J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1120, 1980.
- 113 - DOHERTY, N.M.; ET ALL. - J. Chem. Soc. Chem. Comm., 540, 1986.
- 114 - KING, R.B.; RAGHUVeer, K.S. - Inorg. Chem., 16:2482, 1984.
- 115 - DOEL, G.R.; ET ALL. - J. Chem. Soc. Chem. Comm., 542, 1986.
- 116 - BRAUER, D.J.; ET ALL. - Angew. Chem., 96:696, 1984.
- 117 - BRUCE, M.I.; SHWKATALY, O.M.; WILLIAMS, M.L. - J. Organomet. Chem., 287: 127, 1985.
- 118 - PATEL, V.D.; TAYLOR, N.J.; CARTY, A.J. - J. Chem. Soc. Chem. Comm., 99, 1984.
- 119 - FISCHER, K.; MUELLER, M.; VAHRENKAMP, H. - Angew. Chem., 96: 696, 1984.
- 120 - LINDSAY, P.N.; ET ALL. - Organometallics, 3: 413, 1984.
- 121 - a) KOBER, E.M.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. - Inorg. Chem., 23: 2098, 1984
- b) CASPAR, J.V.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. - Organometallics 2: 551, 1982.

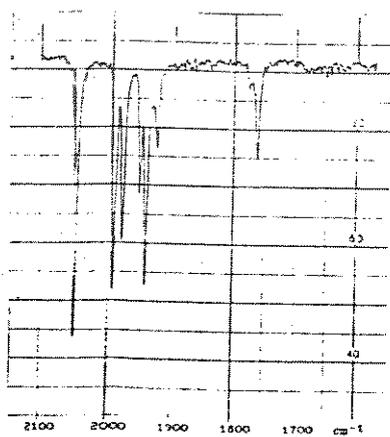
- 122 - BARRAT, D.S.; COLE-HAMILTON, D.J. - J. Chem. Soc. Chem. Comm., 458, 1985.
- 123 - CLARK, H.C.; KAPOOR, P.N.; MACMAHON, I.J. - J. Organomet. Chem., 265: 107, 1984.
- 124 - GRAY, L.R.; ET ALL. - J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1433, 1984.
- 125 - HARBRON, S.K.; ET ALL. - J. Am. Chem. Soc., 108:526, 1986.
- 126 - WARREN, L.E.; BENNETT, M.A. - Inorg. Chem., 15: 3126, 1976.
- 127 - GRAY, L.R.; ET ALL. - J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2573, 1983.
- 128 - KYBA, E.P.; ET ALL. - J. Am. Chem. Soc., 196:5371, 1984.
- 129 - MACKENNIS, J.S.; KYBA, E.P. - Organometallics, 2:1249, 1983.
- 130 - KYBA, E.P.; ET ALL. - Organometallics, 5: 869, 1986.
- 131 - KYBA, E.P.; ET ALL. - Phosphorus Sulfur, 18:275, 1983.
- 132 - KAIM, W. - Org. Chem., 40B:61, 1985.
- 133 - KEÇECI, A.; ET ALL. - Chem. Ber., 115: 3258, 1982.
- 134 - IHMELS, K.; REHDER, D. - J.Organomet.Chem., 218:C54, 1981.
- 135 - FRUNAUF, H.W. - J.Chem.Research, 2035, 1983.
- 136 - LIVOTTO, F.S. - Reações de Substituição do Ligante bda em (bda)Fe(CO)₃ por Diiminas Alifáticas e Aromáticas - Campinas, 1988 (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da UNICAMP)

137 - RODRIGUES, A.M.G.D.; ET ALL. - Ciência e Cultura, 39:379, 1987

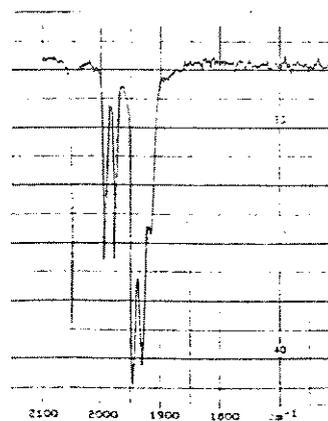
138 - KING, R.B.; RAGHUVeer, K.S. - Inorg. Chem., 23:2482, 1984.

ANEXO 1

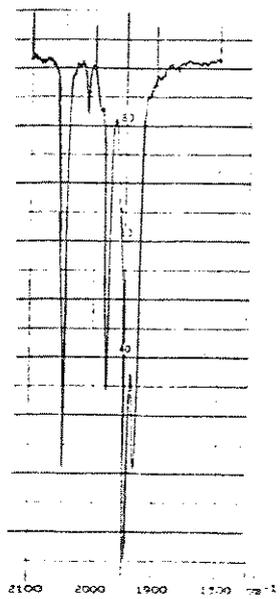
Espectros de Infravermelho referentes aos dados da tabela 4.2 (ν_{CO} - frações (1 a 5) de análises cromatográficas (A a E) dos produtos da reação de $Fe_3(CO)_{12}$ com dppm:



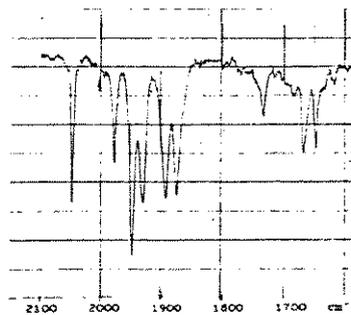
A1



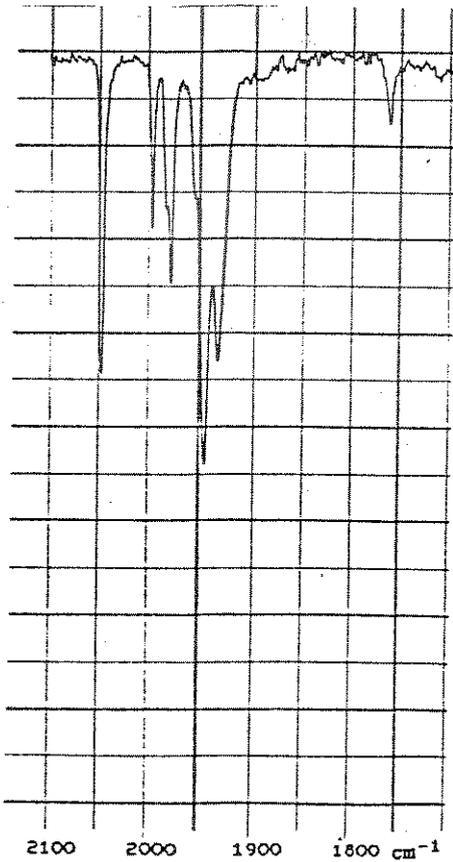
A2



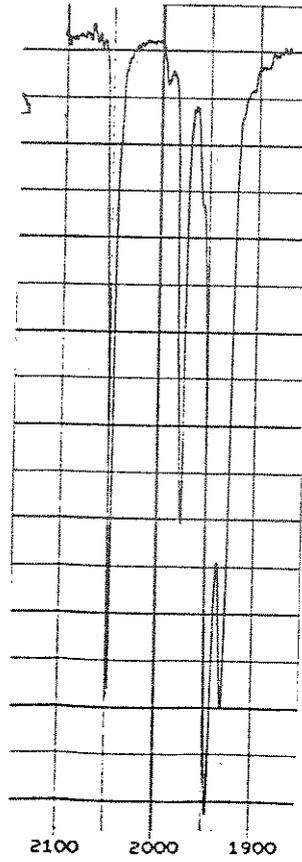
A3



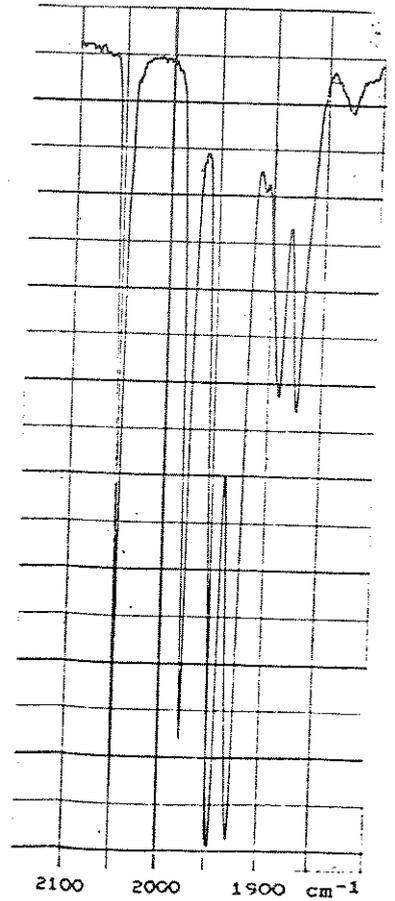
A4



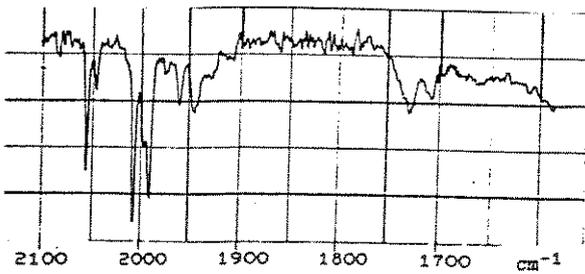
B2



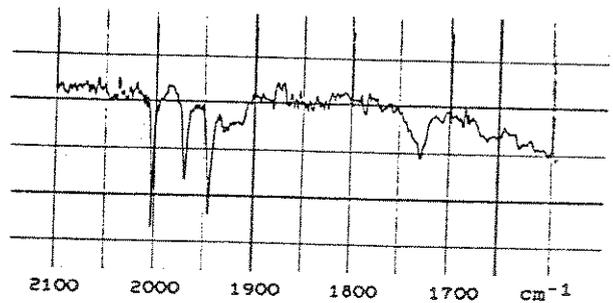
B1



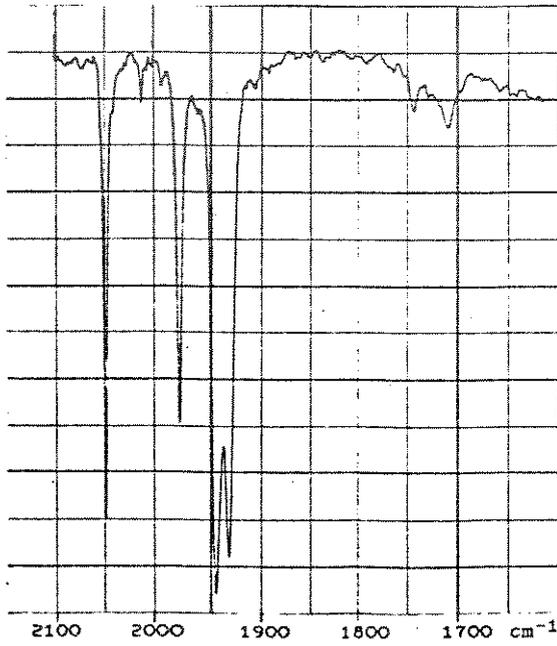
B5



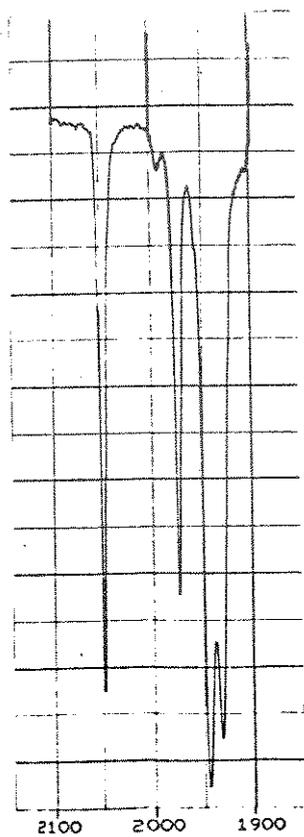
B3



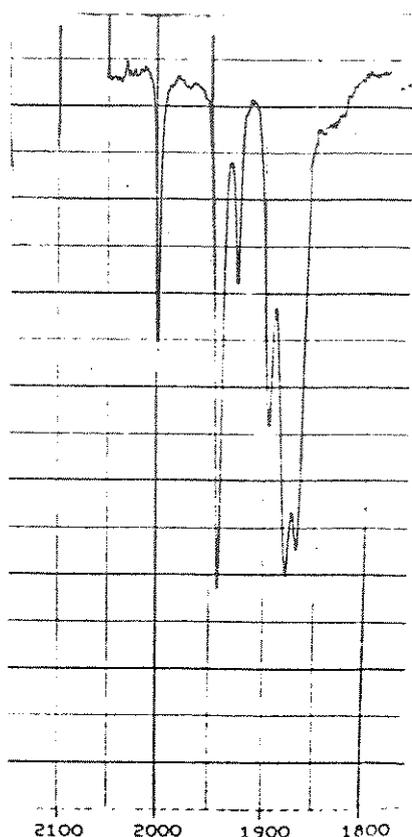
B4



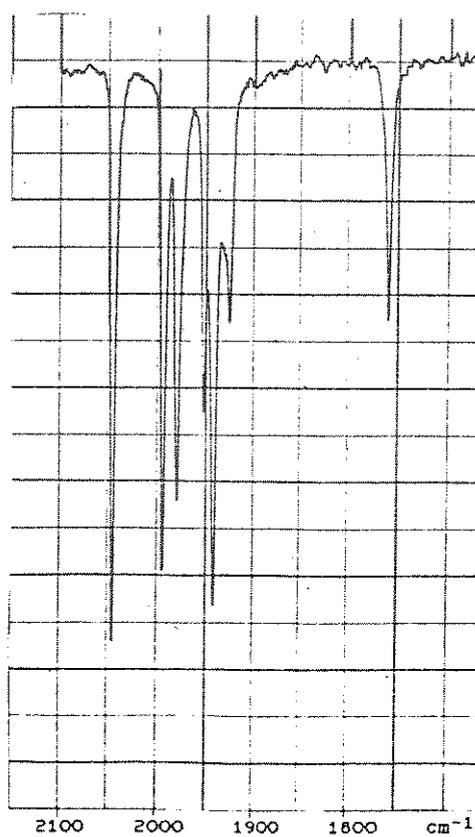
C1



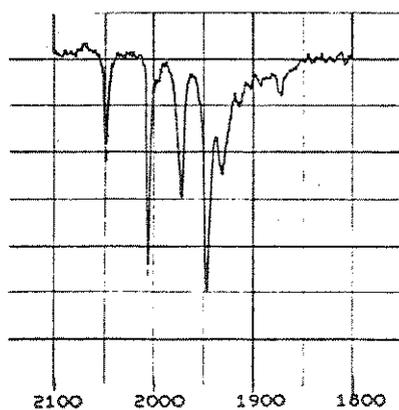
D1



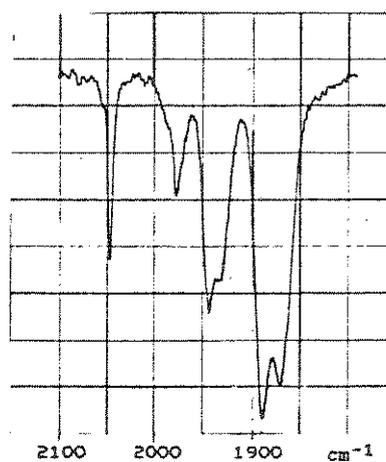
D2



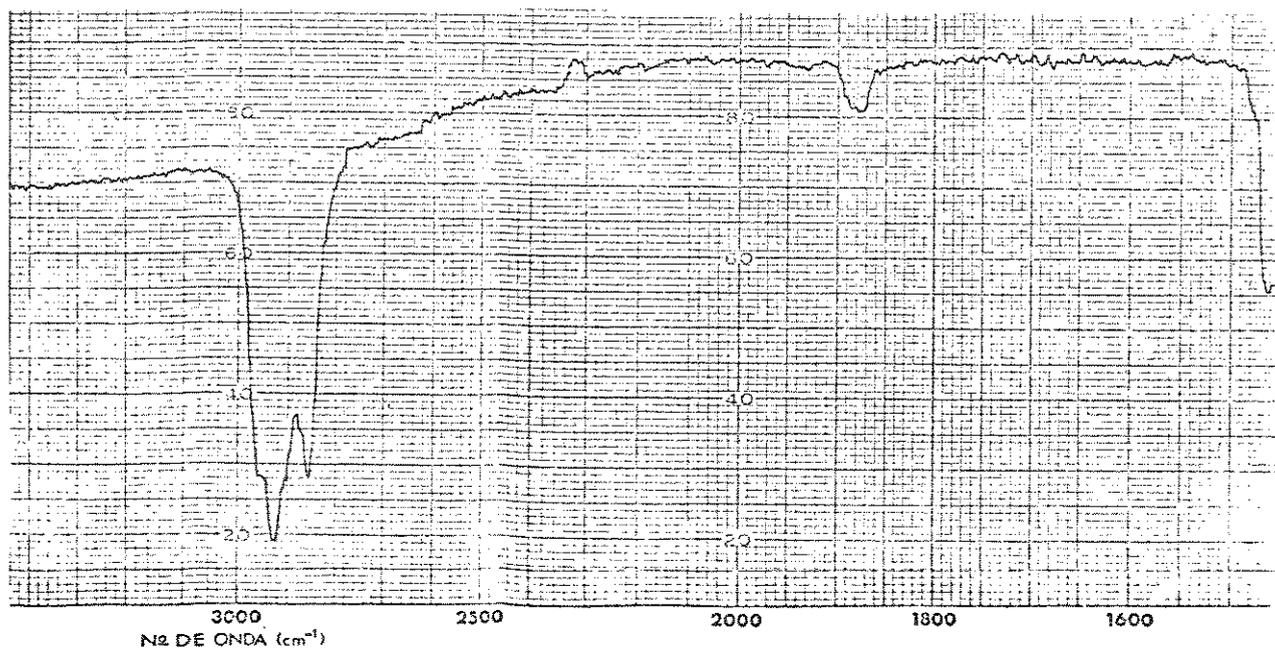
D3



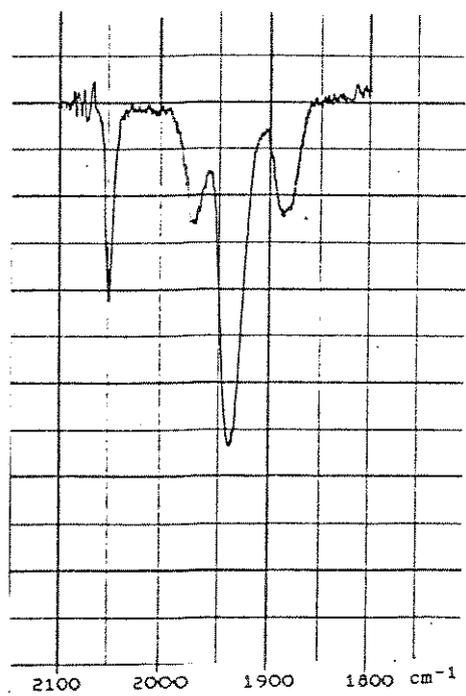
D4



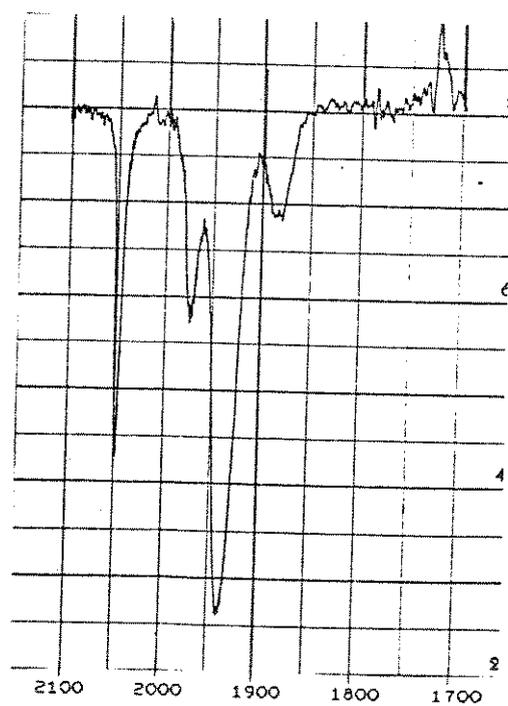
D5



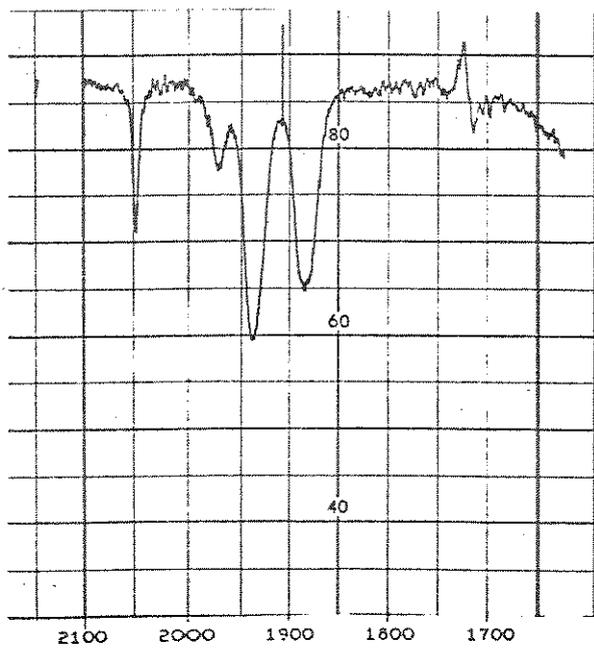
1D



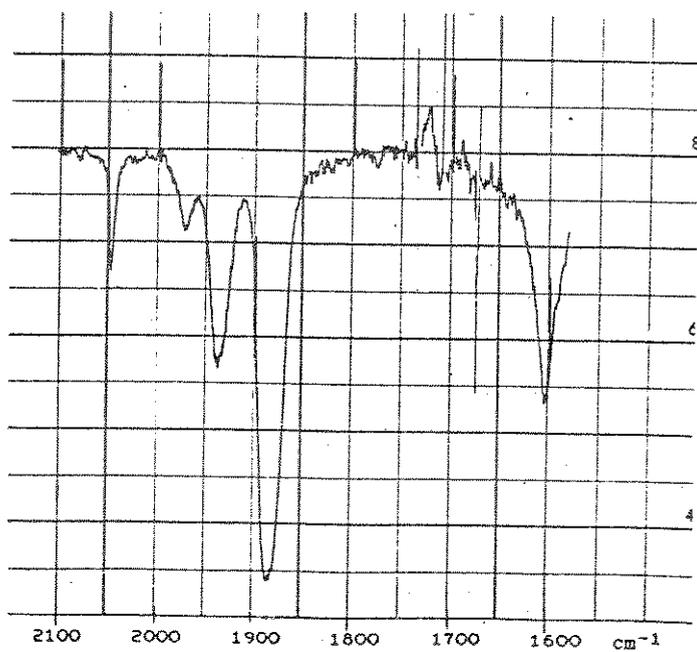
2A



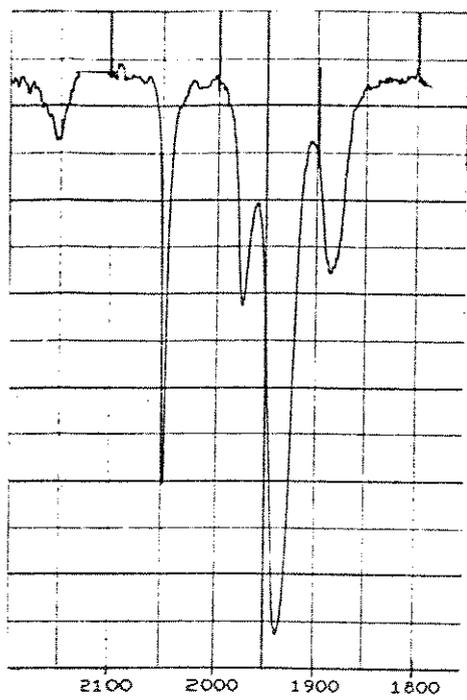
2B



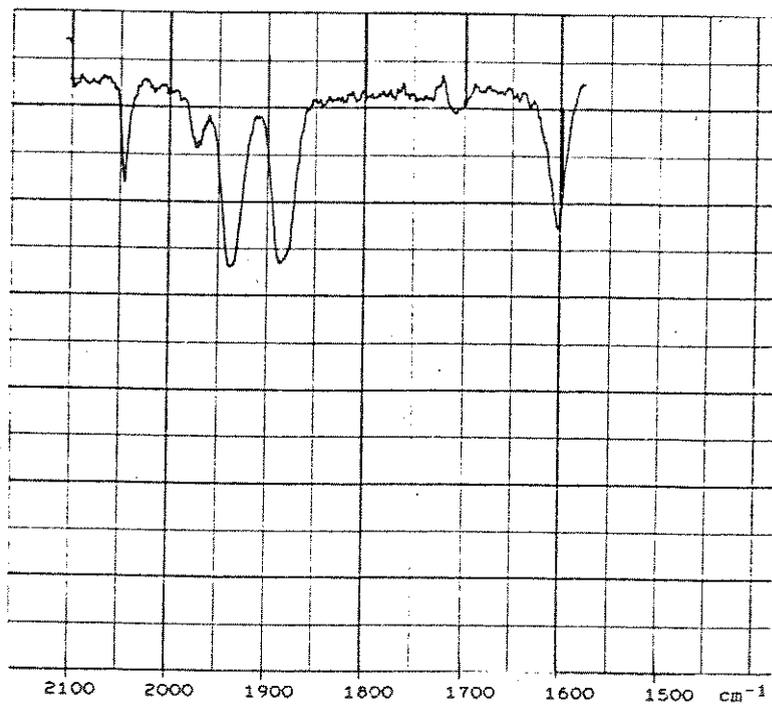
2C



2D



3B



3C