

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"REAÇÕES DO BIS (MUCONATO DE DIETILA) MONOCARBONILFERRO COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS NI - TROGENADOS".

MINA MAKITA

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli

Campinas/1981

M289r

4286/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

São depois de praticadas e que as faltas nos
ensinam como poderiam ter sido evitadas.

(Wertheimer)

Agradeço sinceramente

*Ao Marco-Aurêlio pela orientação, amizade
e paciência*

Aos meus pais

Ao Milton

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, Diretor do Instituto de Química.
- à Sonia, Mára e aos demais colegas do laboratório: Ivete, Bel, Cida, Matos, Otávio, Flávio, Pedro, Osvaldo, Luís, Dias e ao Prof. Ulf, pela amizade;
- à FAPESP e CNPq, pela ajuda financeira;
- ao Prof. Fred Y. Fujiwara, pelos espectros ^1H RMN (XL-100);
- à Dirce Koga, pela obtenção dos espectros infravermelhos ;
- à Célia, pelo auxílio no laboratório;
- ao Prof. José Augusto, pela leitura e correções;
- aos meus irmãos, cunhados e cunhadas, pela compreensão e estímulo;
- a todos os colegas do Instituto de Química;
- à Dirce e Lena pelo trabalho datilográfico;
- à Elisa B.-Saitovitch, pelos espectros Mössbauer;
- aos funcionários do Instituto, e em especial aos da vidraria.
- ao Sidynei pelos desenhos
- à Connie pela sugestões relativas ao espectro de massa.

Abreviações empregadas

DAD=DAB = diazadieno

1,4-difenilbut= 1,4-difenilbutadieno

dipy= 2,2'-dipiridilo

muco= muconato de dietila(éster etílico do ácido 2,4-hexadieno
dióico)

o-phen=ortofenantrolina

pz= pirazina

py= piridina

quin= quinolina

THF= tetrahidrofurano

AsPh₃= trifenilarsina

PPh₃= trifenilfosfina

PF₃= trifluoreto de fósforo

LDPE= polietileno de baixa densidade

IV= infravermelho

¹H RMN = ressonância magnética nuclear de prótons

UV-vis= ultravioleta-visível

E_o = energia do estado excitado

E_γ = energia do raio gama

E_a= energia de ativação

a= axial

e= equatorial

F= forte

M= médio

f= fraco

d= dublete

dd= dublete de dublete

t= triplete

q= quarteto

m= multiplete

δ = deslocamento químico

Δ = deslocamento quadrupolar

v= estiramento

δ = deformação

ρ = rocking

ω = wagging

ass= assimétrico

def.= deformação

adj.= adjacente

me= metila

Et= etila

SUMÁRIO

A troca do dieno do complexo bis(muco)monocarbonilferro por outros ligantes pode ser realizada com relativa facilidade. Estes podem ser outros dienos ou ligantes que contenham átomos de fósforo ou nitrogênio. A reação do bis(muco)(CO)Fe com 1,4-diaza-1,3-dieno (DAD=2,2'-dipiridilo=2,2'-dipy e as bases de Schiff 2-benzoil-piridinoanilo e 2-benzoilo-p-metoxianilo), em solução, produz um complexo com a coordenação apical/basal dos nitrogênios em um composto de estrutura tipo pirâmide de base quadrada, deslocando a molécula de CO para a posição basal. Obtêm-se os mesmos compostos irradiando-se uma solução de (muco)(CO)₃Fe e DAD com a substituição de dois grupos carbonílicos pelo ligante DAD bidentado.

Neste trabalho, reagimos termicamente os ligantes nitrogenados monodentados, piridina (py), pirazina (pz) e quinolina (quin) (L) com bis(muco)monocarbonilferro e, fotoquimicamente, o (muco)(CO)₃Fe com estes mesmos ligantes, a fim de produzir complexos análogos aos obtidos com ligantes bidentados. Esperava-se que estes ligantes nitrogenados reagissem de maneira similar, substituindo o dieno, muconato de dietila(muco), por duas moléculas dos heterociclos monodentados. No entanto, observou-se a coordenação de uma só molécula destes ligantes formando (muco)(L)(CO)₂Fe.

Os novos complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectros: infravermelho, massa, ¹H RMN, Mediu-se também o espectro Mössbauer destes compostos.

SUMMARY

The substitution of the diene ligand of the bis(muco)monocarbonyliron complex by other ligands, such as other dienes or ligands with phosphorous or nitrogen atoms, is relatively easy. The reaction of the bis(muco)monocarbonyliron with 1,4-diaza-1,3-dienes (DAD=2,2'-dipy and the Schiff bases 2-benzoylpyridineanil and 2-benzoylpyridine-p-methoxyanil), in solution, produce complexes with apical/basal coordination of the nitrogen atom and with a square pyramidal geometry, by the displacement of the carbon monoxide to a basal position. The same compounds are obtained by irradiation of a solution of (muco)(CO)₃Fe and DAD with the substitution of two CO ligands by the bidentate DAD ligand.

In this work, we reacted thermally monodentate nitrogen ligands, pyridine(py), pirazine(pz) and quinoline(quin)(L) with bis(muco)monocarbonyliron and, photochemically, the (muco)(CO)₃Fe with the same ligands, in order to obtain analogous complexes as with bidentate ligands. We expected that these nitrogenated ligands would react in the same way as the bidentate ligands with substitution of the diene, diethyl muconate (muco), by two molecules of the monodentate heterocycle. However, we observed the coordination of only one molecule of these ligands to form (muco)(L)(CO)₂Fe.

The characterization of the new complexes obtained was made by: elemental analysis, infrared, mass and ¹H NMR spectra. The Mössbauer spectra were also measured.

ÍNDICE

Páginas

I - Revisão Bibliografica	1
I.1. Introdução.....	1
I.2. Fotoquímica dos complexos carbonílicos	1
I.3. Espectro eletrônico do pentacarbonilferro	6
I.4. Ligação III Fe-C	7
I.5. Compostos II - dieno	10
I.6. Substituições das carbonilas por ligantes nitrogena - dos monodentados-- formação do complexo tetracarbonil ferro.....	12
I.7. Substituição das carbonilas por ligantes nitrogenados bidentados.....	13
I.8. Complexo monocarbonilferro.....	18
I.9. Espectroscopia Mössbauer.....	23
I.10. Aplicações.....	27
II -Objetivo da Tese	28
III. Parte Experimental.....	29
III.1. Métodos e técnicas	29
III.2. Aparelhos usados	29
III.3. Procedência dos reagentes.....	30
III.4. Preparação do muconato de dietila.....	31
III.5. Obtenção do eneacarbonildeferro, $(CO)_9Fe_2$	31
III.6. Reação fotoquímica de $(CO)_5Fe$ com piridina.....	32
III.7. Preparação do bis(muconato de dietila)monocarbonil- ferro.....	32
III.8. Reação do eneacarbonildiferro com piridina	32
III.9. Reações térmicas do $(muco)_2(CO)Fe$	33
a) com piridina.....	33

b) com pirazina.....	33
c) com quinolina.....	34
III.10. Reações fotoquímicas do $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$	34
a) com piridina.....	35
b) com pirazina.....	35
c) com quinolina.....	36
IV- Resultados e Discussão.....	37
IV.1. Espectros infravermelhos.....	37
IV.2. Espectros de Ressonância magnética Nuclear de Prótons - ^1H RMN	43
IV.3. Espectro de Massa.....	48
IV.4. Espectro Mössbauer.....	53
V- Conclusão.....	55
VI- Espectros.....	61
VII. Referências Bibliográficas.....	73

I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1- Introdução

Com o desenvolvimento do conhecimento sobre complexos de metais de transição com olefinas, o monóxido de carbono perdeu muito da sua exclusividade como ligante, porque a tendência de formar compostos estáveis com metais de baixo estado de oxidação também é partilhada pelas fosfinas, arsinas e os dienos¹. A reação do $M(CO)_n$ (M= metal de transição) na presença destes ligantes leva a substituição dos grupos carbonílicos, formando os complexos organometálicos: $M(CO)_{n-x}(PPh_3)_x$, $M(CO)_{n-y}(AsPh_3)_y$, $M(CO)_{n-2z}(dieno)_z$, respectivamente.

Considera-se um composto como organometálico quando este é originado a partir de um material "inorgânico" ou quando contém uma ligação σ carbono-metal². De acordo com uma recente norma da IUPAC, uma diferenciação é feita com respeito à natureza desta ligação: Considera-se um complexo com ligação σ metal-alquila como um "composto organometálico" e um com ligação π metal-alquila como um "composto de coordenação"³.

I.2- Fotoquímica dos complexos carbonílicos

As pesquisas envolvendo processos fotoquímicos em carbonilas metálicas $M(CO)_n$ (M= Fe, Cr, W, Ni...) são bastante recentes. O primeiro trabalho publicado foi de Strohmeir⁴ em 1964. O grande número de trabalhos publicados após esta época foram revistos por Koerner von Gustorf e Grevels em 1969⁵. Um excelente

trabalho de revisão foi realizado por Wrighton ⁶. Mais recentemente, um extenso estudo sobre a estrutura, tipo de ligação, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e Mössbauer, espectro de massa dos complexos organometálicos foi escrito por Koener von Gustorf e col ⁷ em 1978.

Considerável progresso se fez notar durante um pequeno espaço de tempo, entretanto, a falta de informações sobre a complicada estrutura eletrônica das carbonilas metálicas, dificultou muito o entendimento de suas reações fotoquímicas ⁸ mesmo no caso do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que foi o complexo mais estudado ⁹.

Existem evidências de que a ligação entre o CO e o metal seja uma combinação de ligações σ e π : a localização dos elétrons $d\pi$ do metal central no orbital π^* do CO dá origem a retrodoação π e a superposição de orbitais σ simétricos do metal e do CO originam uma forte interação doadora em direção ao grupo carbonílico. (Figura I).

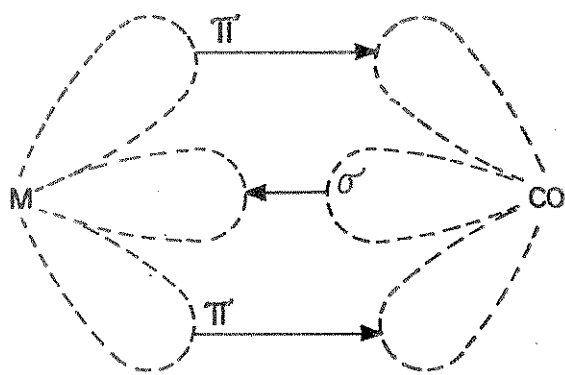
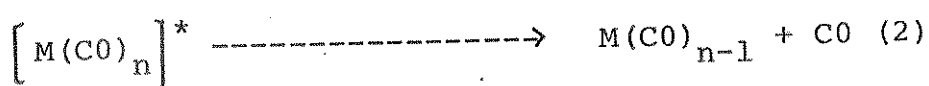
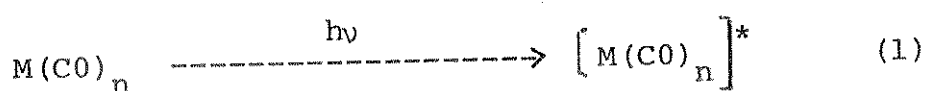


FIGURA I - LIGAÇÃO M-CO

A retrodoação π está geralmente associada a metais de baixa valência e, além disso, ela provoca a delocalização da densidade eletrônica. Como consequência, estes compostos são alta

mente covalentes. Entretanto, transições eletrônicas envolvendo estes elétrons resultam numa mudança substancial na ligação, fornecendo uma racionalização para a fotosensitividade extrema destes compostos⁶. Esta sensibilidade das carbonilas metálicas pela luz fez com que as reações fotoquímicas fossem amplamente utilizadas como método conveniente para a síntese de produtos particulares⁸.

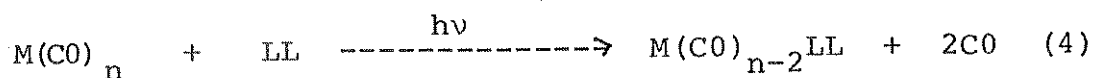
A fotoquímica de uma carbonila metálica pode ser entendida em termos de processos primários⁵. (Esquema I):



Esquema I

Primeiramente o composto absorve energia e se excita, e a reação se processa por um mecanismo dissociativo (SN_1): o CO é eliminado da molécula excitada e um ligante L se liga à espécie coordenante insaturada⁵.

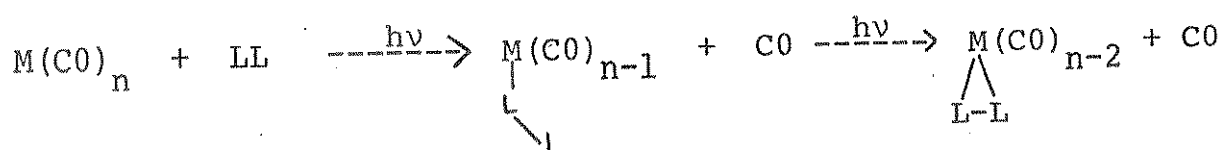
Os ligantes L que podem ser usados na substituição da carbonila incluem uma variedade de aminas, nitrilas, sulfóxidos, alcenos, alcinos, éteres, cetonas, ésteres, etc. Estes podem ser solventes ou simplesmente estarem presentes na reação como soluto. Se o ligante for bidentado (LL) pode ocorrer a substituição de duas carbonilas: (Esquema II e III):



Esquema II

onde LL pode ser = 1,4-diaza-1,3-dieno, 1-aza-1,3 dieno ou 1,3 - dieno

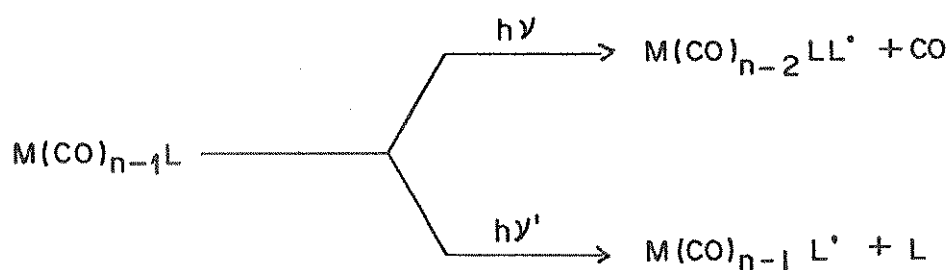
A reação (4) ocorre em duas etapas:



Esquema III

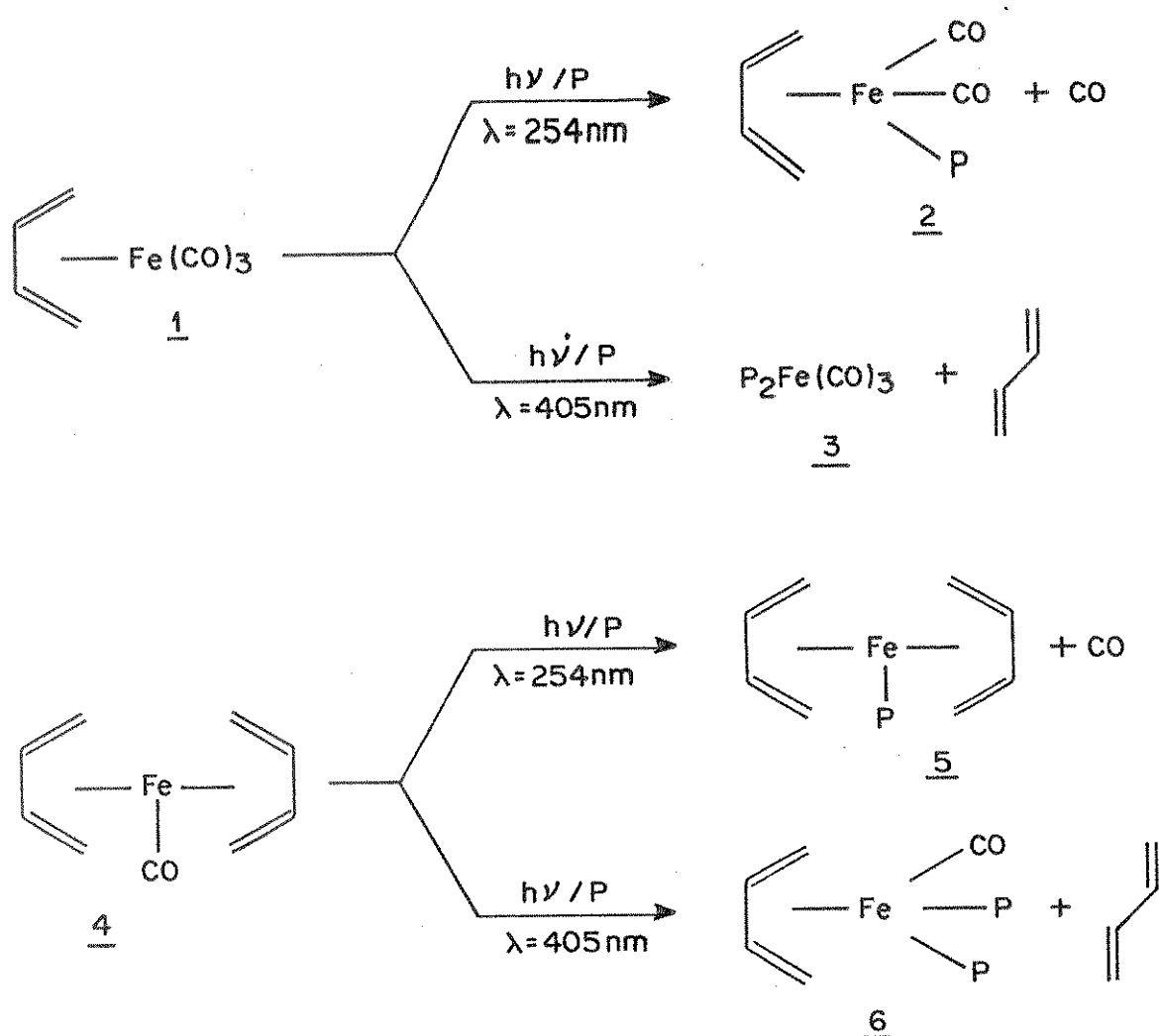
Observa-se a substituição de 4 carbonilas, aumentando-se o tempo de irradiação e na presença de excesso de dieno¹⁰. Não se tem conhecimento de compostos monocarbonilos de ferro com ligantes bidentados do tipo 1,4-diaza-1,3-dienos ou monoazadienos.

Nota-se uma dependência do comprimento de onda(λ), utilizado na reação de fotólise de compostos carbonílicos substituídos, pois tanto se pode substituir o CO como também outros ligantes presentes. (Esquema IV).



ESQUEMA IV

Um exemplo que ilustra bem este efeito de dependência com o comprimento de onda usado é a reação de substituição do complexo carbonílico ferro-dieno com fosfinas (P)^{11,12}. (Esquema V).



ESQUEMA V

I.3- Espectro eletrônico do pentacarbonilferro

O espectro ultravioleta de $(CO)_5Fe$ (Figura II) mostra o efeito da temperatura. As duas bandas de maior intensidade ($\nu_1 = 35.450 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 3900$ e $\nu_2 = 41.670 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 15700$) podem ser observadas somente a 77K. Embora a transição de maior comprimento de onda ocorra entre dois orbitais de caráter d totalmente permitido (spin e orbital), há um acréscimo na intensidade quando ocorre uma mistura com os orbitais do ligante. A absorção a $\nu \approx 41.500 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a transição metal-ligante ($d \rightarrow \pi^*$). A existência de uma terceira banda, larga e bastante intensa, aproximadamente a $\nu = 50.000 \text{ cm}^{-1}$ está de acordo com os cálculos de orbitais moleculares ¹³.

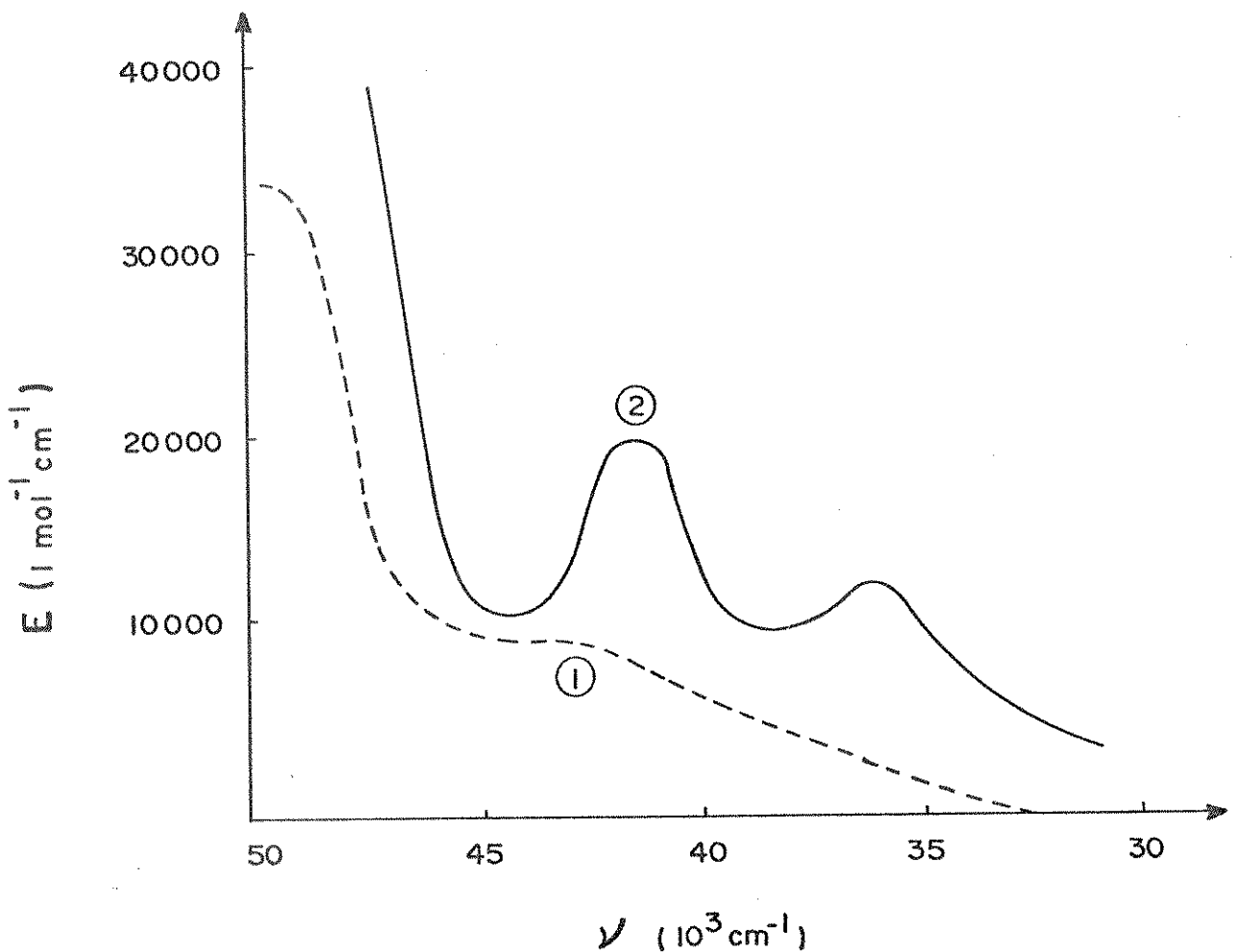


Figura II- Espectro ultravioleta de $(CO)_5Fe$ em metilciclohexano isopentano a 300K(1) e 77K(2) (reproduzido da ref.13).

I.4- Ligação II Fe-C

Embora os compostos organometálicos com ligação II sejam os mais estudados desde a descoberta do sal de Zeise $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ em 1827¹⁴, suas estruturas e propriedades de ligação são ainda matéria de discussão e controvérsia. Recentemente, os métodos de difração de raios-X tem fornecido material suficiente sobre o qual podem ser desenvolvidas teorias a respeito da interação metal-ligante⁷.

Os dienos conjugados cis (1,3-dieno) formam complexos II com metais de transição. Supõe-se dois tipos de ligação para estes complexos: A e B.

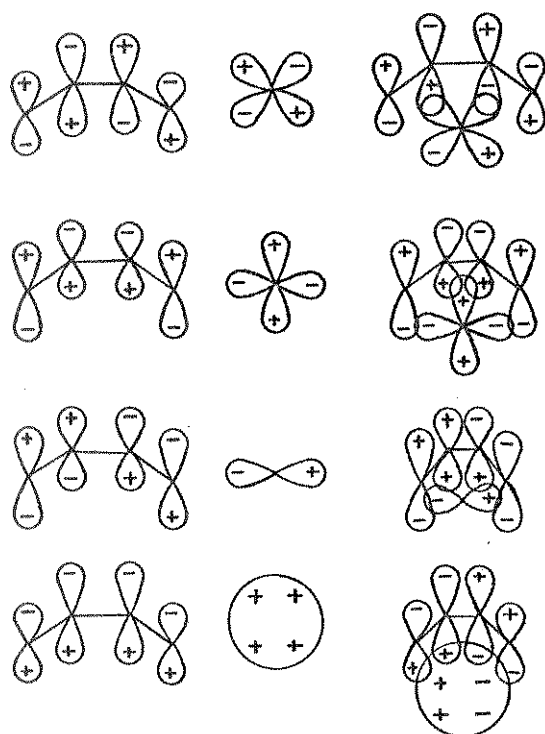
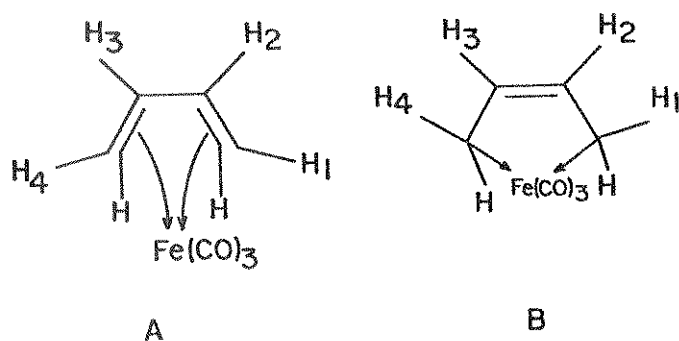


Figura III- Ligação M-Ligante (4e⁻) (reproduzido da ref.7).

A forma A realça a doação π do ligante para o metal e a B acentua a contribuição da ligação σ e π do átomo de carbono terminal e central, indicando uma maior interação.

Uma descrição do orbital molecular tem sido dada onde dois orbitais moleculares podem ser formados por orbitais π preenchidos do ligante e os orbitais híbridos vazios do metal (ver figura III). Os dois orbitais π antiligantes do ligante e os orbitais d preenchidos do metal, podem formar dois orbitais moleculares para a retrodoação. Aumenta-se bastante a estabilidade dos complexos η^4 -1,3-dieno quando os ligantes adicionais do metal de transição permitem maior retrodoação para o dieno, o que favorece a forma B. Ligantes que são fracamente aceptores tal como o grupo η^5 -C₅H₅, favorecem a forma B, e ligantes que são fortes aceptores, tal como grupos carbonílicos, a forma A.

De acordo com os dados de ressonância magnética nuclear (¹³C e ¹H) Retcofsky e colaboradores¹⁵ sugerem que a melhor forma de representação da ligação ferro-dieno é uma forma intermediária entre A e B que apresenta um ângulo diedro entre os prótons H₁-H₂ de aproximadamente 45°, no entanto, a determinação de estrutura tridimensional pelos estudos de espectroscopia de raios-X confirma a forma A, mas as posições dos átomos de H não foram confirmadas¹⁶.

A determinação da estrutura do dienotricarbonilferro pelo estudo de difração de elétrons não forneceu também, uma indicação definitiva quanto as posições dos hidrogênios. Estabeleceu-se, somente, uma conformação planar e outra não planar dos prótons do dieno¹⁷. Uma informação estrutural obtida com o auxílio dos compostos homólogos ao complexos acima, sólidos a tempe-

ratura ambiente, reforça a não planaridade destes prótons. Os ângulos formados entre os hidrogênios anti e o plano do dieno é de 30° e, de 20° , o ângulo formado pelos hidrogênios syn¹⁸.

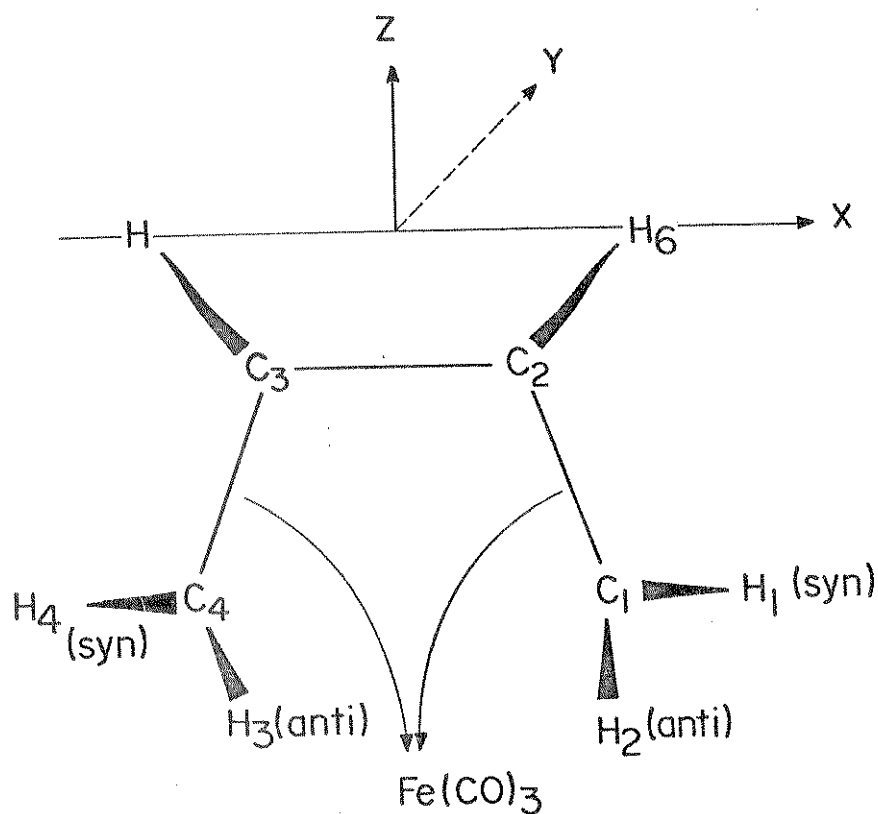


Figura IV- Estrutura do 1,3-butadienotricarbonilferro

Diehl, Kunwar e Zimmermann¹⁹ analisando os dados do espectro ^1H RMN medidos em solventes de cristal líquido nemático, que fornece somente as informações sobre as proporções de distância, obtiveram evidências da não planaridade do esqueleto protônico através da relação d/r_{56} , onde d é a distância entre os prótons 3 ou 4 e o plano contendo os prótons 1,4,5 e 6 (Figura IV).

Os resultados ($d/r_{56} \sim 0,30$) desviam consideravelmente do valor correspondente ao obtido pelo método de difração de raios-X ($\sim 0,42$) e também dos dados da difração de elétrons ($\sim 0,19$). Estas informações devem ser analisadas com bastante cautela, pois os dados são obtidos em solução.

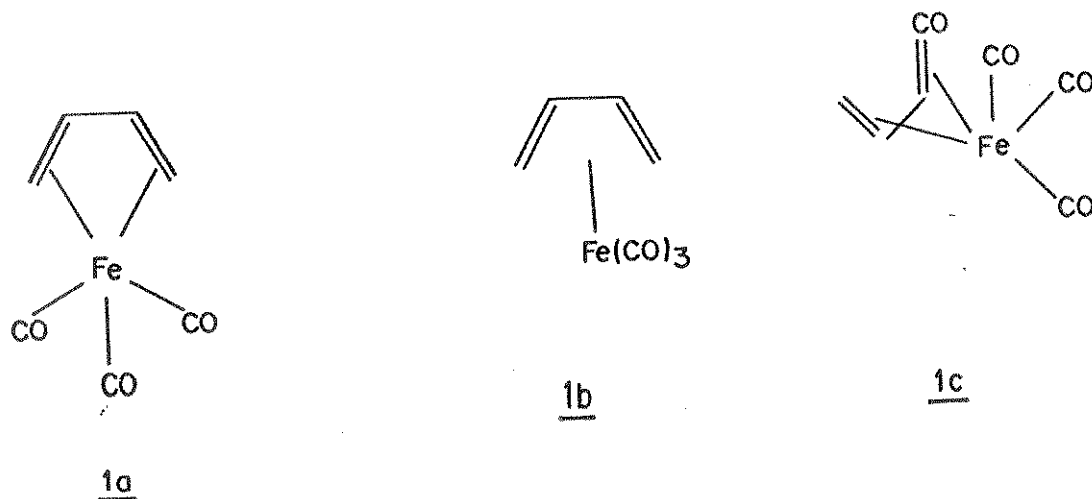
I. 5- Compostos Π -dieno

Os primeiros complexos dienotricarbonilferro foram preparados em 1930 por Reihlen, Gruhl, Hessling e Pfrengle²⁰. Estes autores trataram o butadieno com pentacarbonilferro numa autoclave a 135°C por 24 horas e obtiveram um líquido de estequiometria $(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3\text{Fe}$. Este líquido é estável mesmo quando exposto ao ar e pode ser destilado a pressão atmosférica a $120-180^{\circ}\text{C}$ sem decomposição. Reações similares com isopreno e 2,3-dimetilbutadieno deram um líquido semelhante, não puro, de estequiometria $(\text{dieno})_2(\text{CO})_3\text{Fe}$. Estes complexos tricarbônicos foram patenteados como agentes antidetonantes para combustíveis de motores²¹.

Vinte anos após, Pauson²² que foi um dos co-autores do ferroceno, repetiu a reação de obtenção do (butadieno)tricarbonilferro, juntamente com Hallan, com bastante sucesso. Devido a relativa estabilidade química e térmica deste complexo, eles postularam a estrutura la. Os estudos químicos destes autores sugerem que o ligante butadieno permanece complexado com a unidade tricarbonilferro.

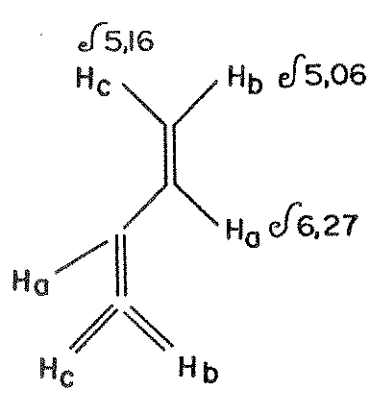
Em 1963, Mills e Robinson¹⁶ confirmaram a estrutura do (butadieno)tricarbonilferro por cristalografia de raios-X (lc). Os dois grupos carbonilos e o butadieno ocupam a posição basal e

o outro CO, a posição apical de um complexo de geometria pirâmide de base quadrada.



O butadieno, C_4H_6 , livre e a temperatura ambiente apresenta uma configuração trans e de simetria C_{2h} ²³. Após a coordenação ao ferro em $(C_4H_6)(CO)_3Fe$, a geometria passa a cis planar²⁴ e, verifica-se no espectro infravermelho um deslocamento do estiramento da dupla do ligante ($\nu C=C$) de aproximadamente 170 cm^{-1} para uma frequência mais baixa²⁵. Atribue-se este comportamento, à perda parcial do caráter de dupla da ligação entre os carbonos do dieno. Uma variação mais acentuada é observada no complexo $(C_2H_4)(CO)_4Fe$ ²⁶ ($\nu C=C = 1194\text{ cm}^{-1}$).

Observa-se, também, variações nas posições de ressonância de prótons quando as olefinas coordenam a um metal de transição. No espectro do butadieno livre os picos se apresentam numa relação de intensidade de 1:1:1 devido aos hidrogênios H_a, H_b, H_c (Figura V). Os sinais referentes a estes prótons aparecem em $\delta_{H_c} = 5,16$, $\delta_{H_b} = 5,06$ e $\delta_{H_a} = 6,27\text{ ppm}$ ²⁷. Estes sinais se deslocam quando ocorre a coordenação a um metal.



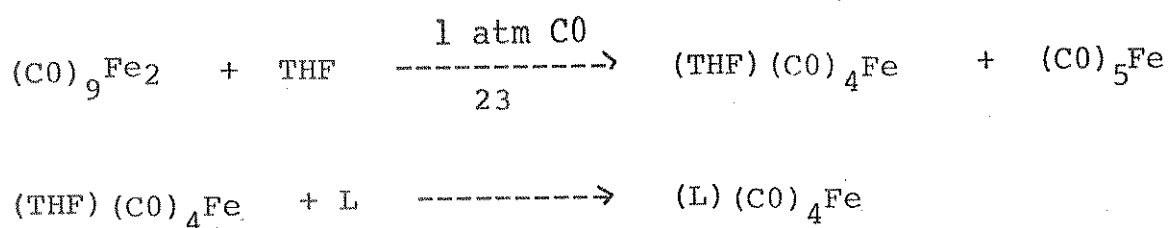
O sinal a $\delta = 5,28$ ppm (m) é atribuído ao hidrogênio H_a e os outros picos aos hidrogênios H_b com $\delta = 1,68$ ppm (m) e H_c com $\delta = 0,22$ ppm (dd). Estes dois últimos picos se deslocam de aproximadamente 4 ppm para um campo mais alto em relação ao ligante livre ²⁷.

I.6- Substituições das carbonilas por ligantes nitrogenados monodentados-formação do complexo tetracarbonilferro

A irradiação de uma solução de pentacarbonilferro contendo bases n-doadoras monodentado, num solvente apolar, produz um complexo monosubstituído de fórmula $(L)(CO)_4Fe$ (L= piridina, α e γ -picolina, piperidina). De acordo com a análise dos estiramientos das carbonilas coordenadas ao metal na região de 2100 a 1900 cm^{-1} , Schubert e Sheline propõem que a substituição com ligantes ocorrem sempre na posição axial de uma bipirâmide trigonal ²⁸. Hoffmann e Rossi chegaram a mesma conclusão baseado nos tratamentos de orbitais moleculares ²⁹.

Estes mesmos compostos foram preparados pela disso-

lução de $(\text{CO})_9\text{Fe}_2$ em tetrahidrofurano (THF) sob pressão de CO, com posterior adição de L. Neste caso, os autores, propuseram que o eneacarbonildiferro reage primeiramente com o THF produzindo 50% de $(\text{THF})(\text{CO})_4\text{Fe}$, que é uma espécie bastante reativa e depois o solvente é deslocado pelo ligante nitrogenado doador. No entanto, os autores não isolaram o intermediário com o THF. O solvente apresenta grande importância na eficiência da substituição³⁰ (esquema VI).

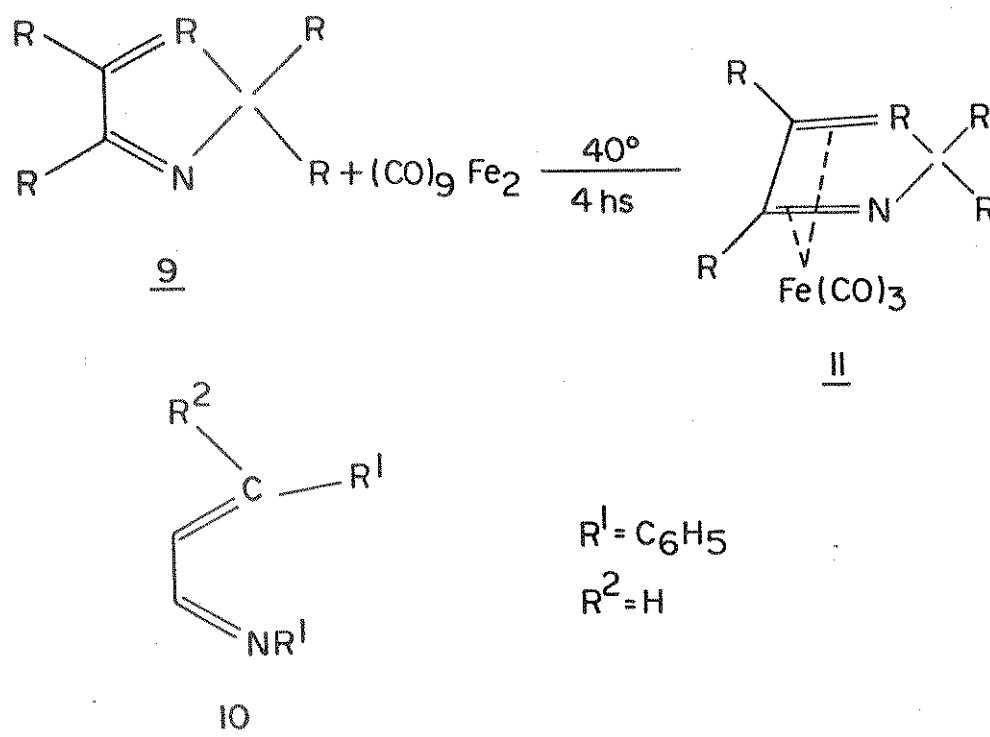


Esquema VI

I.7- Substituição das carbonilas por ligantes nitrogenados bidentados

As substituições térmicas das carbonilas do $(\text{CO})_5\text{Fe}$ por ligantes nitrogenados tem sido estudadas desde 1930, com os primeiros trabalhos de Hieber e col³¹. Dois anos mais tarde, Hieber e Mühlbauer³², utilizando a ortofenantrolina (o-phen) como heterociclo nitrogenado bidentado obtiveram compostos com a substituição de dois grupos carbonílicos. Eles isolaram o complexo (o-phen) $(\text{CO})_3\text{Fe}$. Tempos depois, Otsuka e seus colaboradores³³ reagiram e neacarbonildiferro e /ou dodecacarboniltriferro com ligantes do tipo 1,3-dieno contendo um heteroátomo, com o propósito de estudar

o tipo de ligação. Eles propuseram uma coordenação Π para as iminas insaturadas (cinamaldeídoanil e crotonaldeído-n-butilimina, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$) e a coordenação σ para as diiminas (diacetilanil e diacetil-n-butilimina, $-\text{N}=\text{CR}-\text{CR}=\text{N}$) através dos pares de elétrons livres dos nitrogênios, formando um anel quelato, similar ao complexo de Fe(II) com α - diiminas³⁴. Os monoazabutadienos cíclicos (9)³⁵ reagem com enecarbonildiferro formando um complexo 11 de modo análogo ao ligante de cadeia aberta 10³³. (Esquema VII).

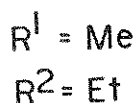
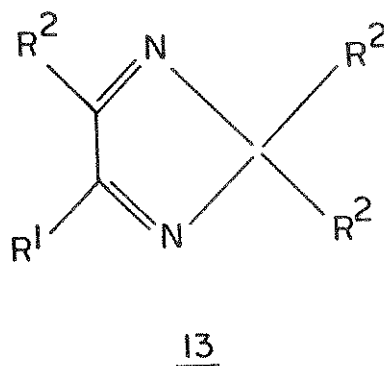
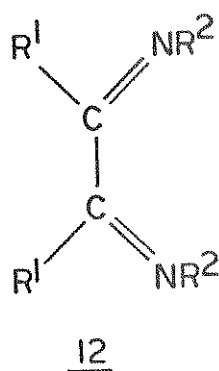


ESQUEMA VII

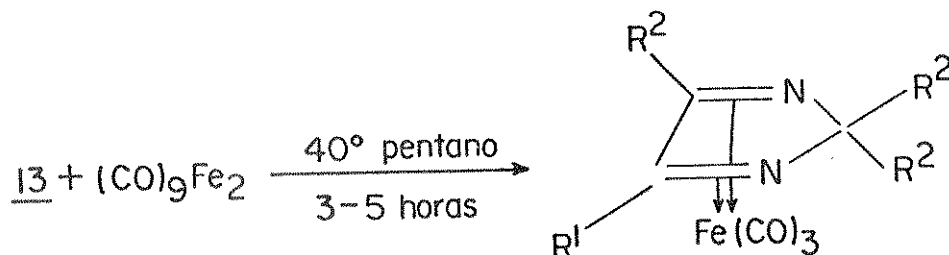
O complexo tricarbônico obtido desta forma (11) a apresenta tres absorções no espectro infravermelho, correspondentes as carbonilas coordenadas ao ferro, na região de 2000 cm^{-1} ,

semelhantes aos dos compostos produzidos por Otsuka³³ com os ligantes do tipo 10 que são os monoazabutadienos.

O sistema de ligações múltiplas $C=X$ contendo π e σ são capazes de coordenar de ambas as maneiras. A estabilidade dos complexos de baixo estado de oxidação depende das propriedadesceptoras e doadoras dos ligantes. Os diazabutadienos 12 são excelentes ligantes do tipo π com metais de número de oxidação zero³³.



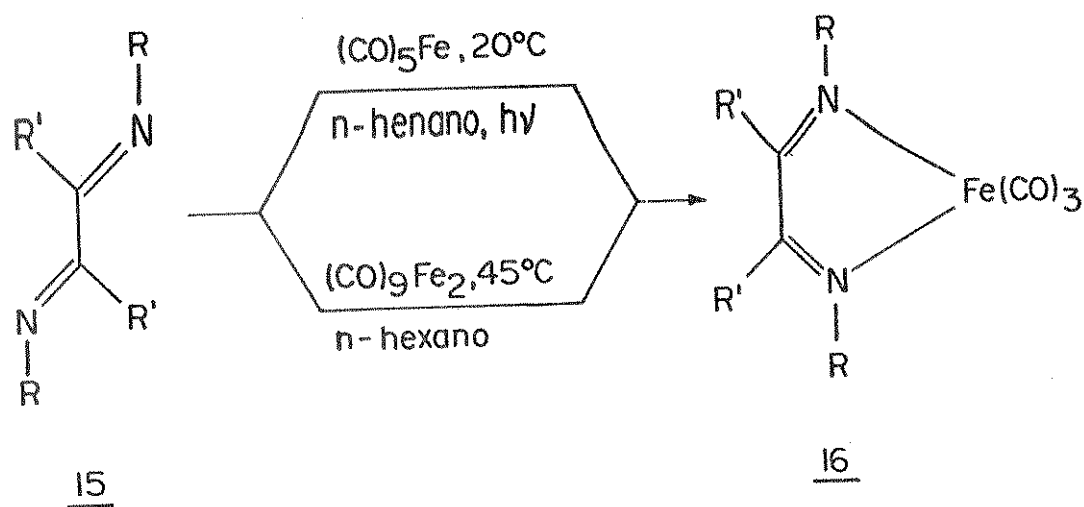
No entanto, os diazabutadienos cíclicos 13 reagem sob condições brandas em solventes apolares com eneacarbonildiferro formando um complexo Π , vermelho-alaranjado, de baixo ponto de fusão e sensível ao ar (14)³⁵ (Esquema VIII).



ESQUEMA VIII

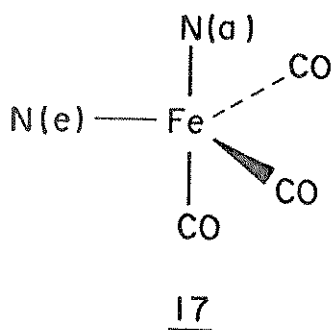
Estes compostos também apresentam tres absorções no espectro infravermelho correspondentes as carbonilas :2049,1970 e 1940 cm^{-1} ³⁵.

Em um trabalho mais recente, tom Dieck e Orlopp³⁶ reagiram fotoquimicamente, vários diazabutadienos com $(\text{CO})_5\text{Fe}$ e termicamente com $(\text{CO})_9\text{Fe}_2$ (esquema IX).

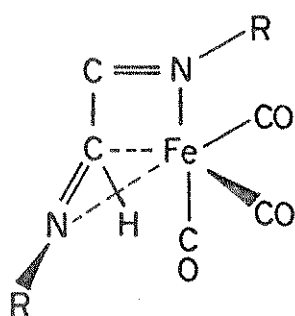


ESQUEMA IX

Eles propuseram a formação de um quelato $\widehat{a}$ e (a=axial e e= equatorial) do ligante doador bidentado (17) num composto bipyramide trigonal .

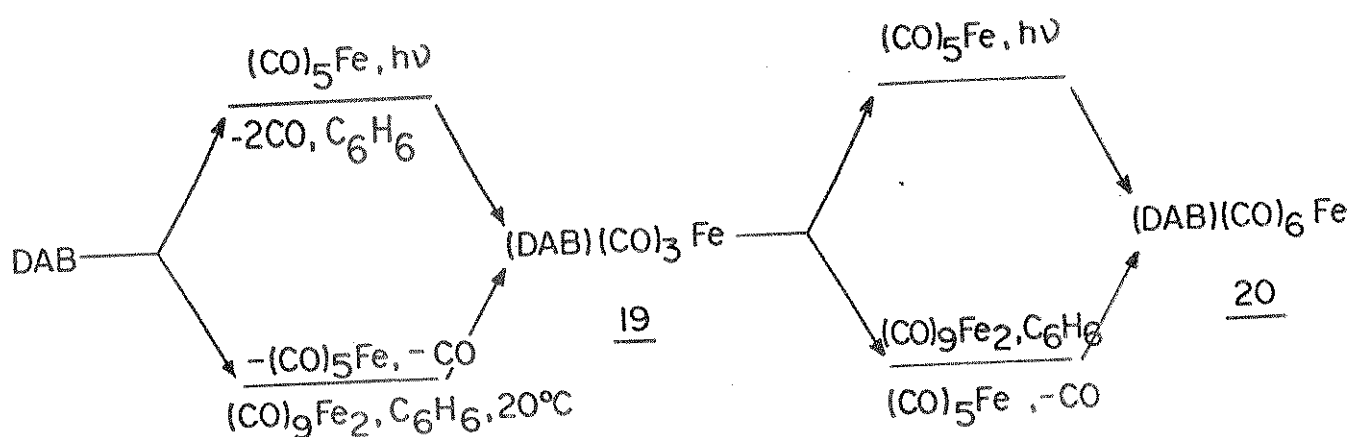


O ligante diazabutadieno (DAB) não mostra diferenças após a coordenação no espectro de ressonância de prótons, apesar dos sítios de coordenação serem potencialmente diferentes. Para compostos com ligantes contendo substituintes N-terciários ($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ou $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ e $R' = \text{H}$ em 16) se observa no espectro ^1H RMN um deslocamento para um campo mais alto de um dos prótons glioxálico análogos ao dos prótons olefínicos nos complexos II e, a extrema diferença entre os átomos do carbono glioxálico no espectro de ^{13}C RMN sugere a coordenação induzindo a não equivalência da metade molecular, originalmente idêntica: uma ligação n_{N} axial e uma $\pi_{\text{C}=\text{N}}$ equatorial (18)³⁶.

18

Posteriormente, Vrieze e colaboradores³⁷ repetiram esta mesma reação e, demonstraram através dos dados dos espectros ^1H e ^{13}C RMN que a coordenação do ligante n-doador bidentado era de fato, σ, σ como já havia sido anteriormente proposto por Otsuka³³ em seu trabalho. Eles concluíram que o complexo de coordenação σ, π

obtido por tom Dieck e Orlopp³⁶ era uma , mistura de $(\text{DAB})(\text{CO})_3\text{Fe}$ e imidazol numa relação molar de 1:1. Este último composto já tinha sido detectado por Frühauf³⁸ e colaboradores na reação fotoquímica de $(\text{CO})_5\text{Fe}$ e térmica de $(\text{CO})_9\text{Fe}_2$ com ligantes nitrogenados (esquema X).



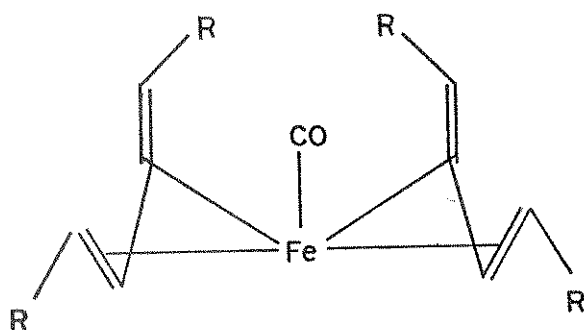
A estrutura do composto dinuclear 20 foi determinada através de estudos cristalográficos de difração de raios-X³⁸.

I.8- Complexo monocarbonilferro

A reação de substituição térmica dos grupos carbonílicos do pentacarbonilferro por um dieno se processa com temperatura a 130°C . Entretanto, alguns complexos dienotricarbonilferro são instáveis a esta temperatura, ou os dienos sofrem reações de

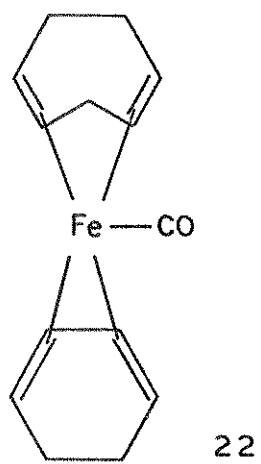
Diels-Alder formando dímeros dificultando o isolamento do produto da reação. A utilização da irradiação ultravioleta, a temperatura ambiente, elimina estes fatores, sendo este método amplamente utilizado para a preparação dos (dienos)tricarbonilferro.

A substituição de quatro carbonilas por duas moléculas do tipo 1,3-dieno, foi realizada fotolisando-se, por 48 horas uma solução contendo pentacarbonilferro e excesso de dieno¹⁰, obtendo-se o bis(dieno)monocarbonilferro. Utilizando-se como 1,3-dieno o éster dietílico do ácido mucônico (muco) pode-se isolar o complexo bis(muco)(CO)Fe (21). Em solução este composto reage com outros dienos conjugados³⁹ produzindo complexos mistos contendo o muconato de dietila e o outro dieno ligados ao ferro. Pode-se, facilmente, substituir este éster por ligantes doadores de elétrons contendo ou o átomo de fósforo⁴⁰ ou nitrogênio⁴¹.



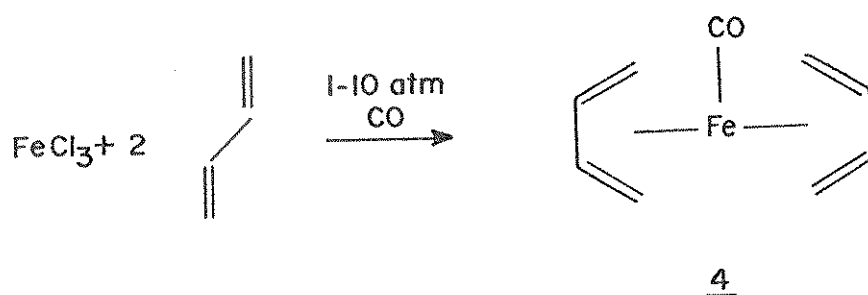
21

O ligante 1,4-heptadieno em 22 também é facilmente substituído. A reação de 22 com ciclooctatetraeno sob condições brandas produz o (1,3-ciclohexadieno)(ciclooctatetraeno)monocarbonilferro⁴².



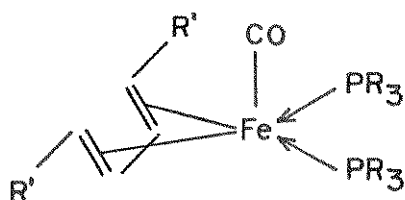
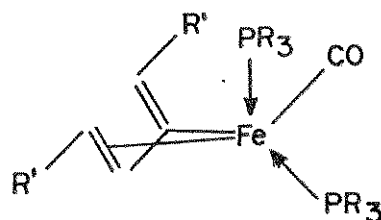
A cocondensação de ferro ao butadieno pelo método de evaporação de metal seguido de aquecimento numa atmosfera de monóxido de carbono é uma outra eficiente via para a síntese do bis(dieno)monocarbonilferro^{43,44}. Obtém-se um produto similar adicionando-se o trifluoreto de fósforo⁴⁵, $(\text{dieno})_2(\text{PF}_3)\text{Fe}$.

Pela carbonilação redutiva da mistura de cloreto férrico, 1,3-dieno e cloreto de isopropilmagnésio, seguido pelo tratamento com pressão de monóxido de carbono a 1-10 atm produz-se também, vários bis(dieno)monocarbonilferro^{46,47}. (Esquema XI).



ESQUEMA XI

Os compostos do tipo (dieno)(CO)(PR₃)Fe podem existir como dois isômeros, pois o grupo carbonílico pode ocupar a posição axial (23a), ou, a basal (23b) de uma pirâmide de base quadrada.

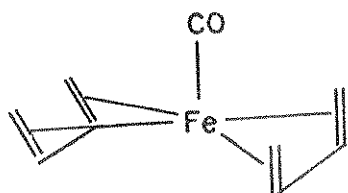
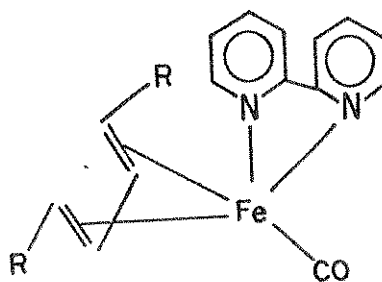
23a23b

O local de coordenação ocupado pelo ligante fósforo nos complexos 23a e 23b depende fortemente de R, mudando de basal/basal (R=OCH₃) para basal/apical (R=C₆H₅). A reação do composto bis(muco)monocarbonilferro 9 com tri-n-butilfosfina produz uma mistura de ambos os isômeros 23a e 23b. Existe um equilíbrio entre os dois arranjos que é dependente da temperatura. Estes isômeros podem ser diferenciados com base no espectro ¹H RMN devido a presença de um plano de simetria no composto 23a⁴⁰.

O deslocamento de um butadieno no complexo bis(butadieno)monocarbonilferro por um bis(difenilfosfite)etano, resulta numa mistura de isômeros com a coordenação do átomo de fósforo na posição basal/basal e apical/basal sendo que o isômero mais abundante é aquele onde um dos átomos de fósforo ocupa uma posição apical do complexo de geometria pirâmide de base quadrada. O espectro ³¹P RMN a temperatura de 30°C, indica uma rápida in

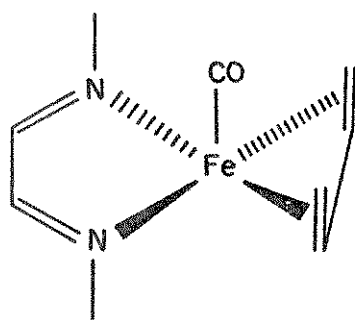
terconversão destes dois isômeros⁴⁸.

A estrutura do bis(butadieno)monocarbonilferro foi determinada pela difração de raios-X⁴⁹ (4). Os dois ligantes butadieno ocupam as quatro posições basais da pirâmide de base quadrada e o grupo carbonilo, a posição axial. Este complexo sob condições apropriadas pode ser cataliticamente ativo para a oligomerização do butadieno^{39,45,46,47}.

425

A reação de substituição do éster mucônico no complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ por ligantes nitrogenados⁴¹ tais como 2,2-dipiridilo e as bases de Schiff 2-benzoil-piridineanilo e 2-benzoilpiridina-p-metoxianilo produz um complexo de baixa simetria (25) onde um dos átomos de nitrogênio do ligante bidentado ocupam a posição apical e o outro, basal, deslocando o grupo CO para a posição basal de uma pirâmide de base quadrada. A sua estrutura foi confirmada pelos estudos de difração de raios-X. A fotólise do complexo (1,4-diaza-1,3-dieno) tricarbonilferro na presença de dienos (butadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-ciclohexadieno) produz um composto com a liberação de dois moles de CO com a coordenação do ligante bidentado. De acordo com os dados espectroscópicos (IV, ¹H RMN e UV-vis) os compostos apresentam uma estrutura

pirâmide de base quadrada com a coordenação basal/basal do DAB e do dieno⁵⁰ (26) . Este resultado contrasta com a coordenação apical/basal dos nitrogênios do ligante DAB nos compostos obtidos por De Paoli e col.⁴¹ .



26

I.9- Espectroscopia Mössbauer

Recentemente a espectroscopia Mössbauer se tornou um valioso instrumento para o estudo de certas classes de sólidos. Este método aplicado aos complexos organometálicos de ferro nos dá informações acerca da configuração eletrônica do núcleo do ferro. O deslocamento isomérico mede a densidade eletrônica do núcleo e o deslocamento quadrupolar, a assimetria da função de onda. A ausência do deslocamento quadrupolar indica uma simetria cúbica ou aproximadamente cúbica; a sua presença, uma distorção significativa⁵¹. Estas informações fornecem provas na decisão entre vários modelos de uma dada molécula⁵².

A figura VI ilustra um experimento de espectroscopia Mössbauer. A esquerda se encontra um núcleo no estado excitado com uma energia E_0 e, acima o seu estado fundamental que decai pela emissão do raio gama. O objetivo da experiência é ter um se-

gundo núcleo do mesmo tipo, no estado fundamental, no lado direito e que absorve esta energia e se excita.

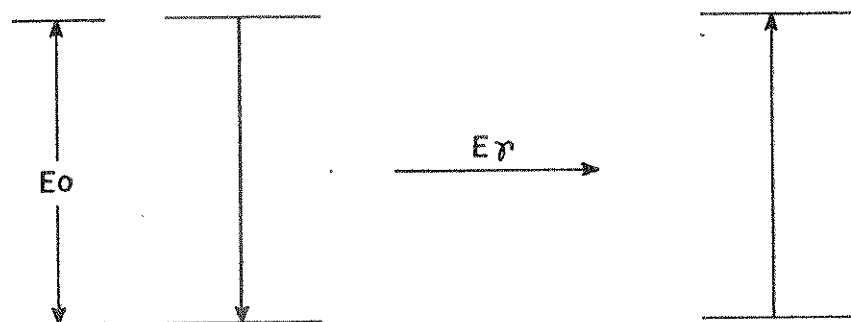
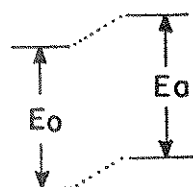


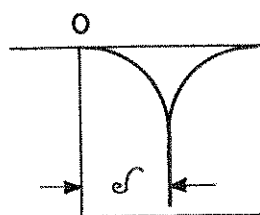
Figura VI- Este nível de energia ilustra o processo básico Mössbauer. Quando o núcleo, no seu estado excitado (do lado esquerdo) volta ao estado fundamental, emite raio gama, E_γ , que excita um núcleo idêntico (do lado direito).

As interações existentes entre os elétrons e o núcleo, no estado sólido, produzem mudanças no nível nuclear e, conseqüentemente, no espectro Mössbauer. Estas interações são: eletrostática, quadrupolar e magnética. Os efeitos destas interações são mostradas na figura VII.

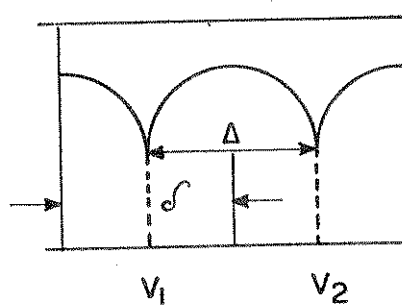
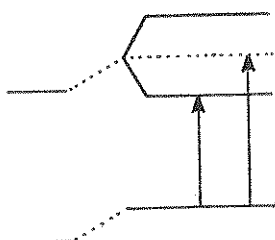
a)



contagem



b)



c)

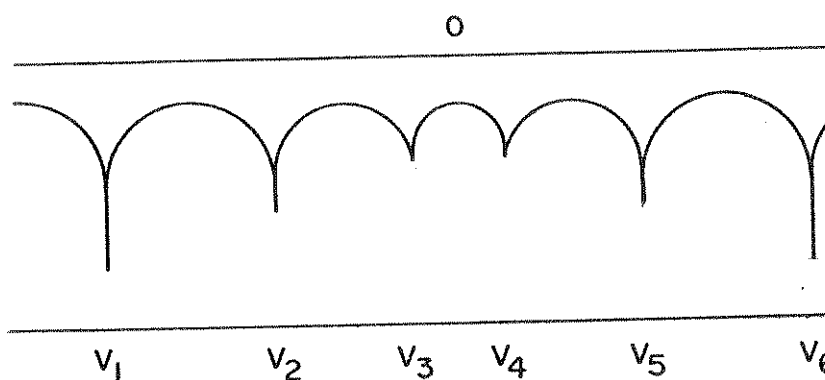
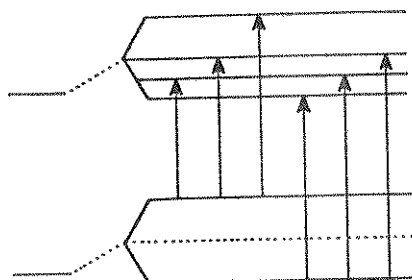


Figura VII- Ilustração da mudança no nível nuclear e espectro Mössbauer resultante produzindo pela interação entre o núcleo e os elétrons: (a) deslocamento isomérico; (b) desdobramento quadrupolar; (c) desdobramento magnético hiperfino. (reproduzido da ref.53).

Se existir somente a interação eletrostática que produz um deslocamento nos níveis de energia dos estados fundamentais e excitados, o pico de absorção é simplesmente deslocado do zero (figura VIIa). Se a distribuição de carga sobre o núcleo for assimétrica, a interação quadrupolar desdobra o nível mais baixo em dois subníveis e, no espectro Mössbauer, aparece um dublete quadrupolar devido as duas transições possíveis (figura VIIb). O espectro é caracterizado pelo desdobramento quadrupolar, Δ e deslocamento isomérico, δ , definidos em termos da velocidade:

$$\Delta = (v_2 - v_1) \quad e$$

$$\delta = \frac{(v_1 - v_2)}{2}$$

Se o núcleo que absorve está contido num composto que é magneticamente ordenado ou está sob influência de um campo magnético, os elétrons se tornam polarizados por spin e dão origem a um campo magnético hiperfino. O parâmetro quadrupolar é definido como:

$$\Delta = \frac{(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)}{4}$$

enquanto que o deslocamento isomérico é definido como o centro de seis picos do espectro:

$$\delta = \frac{(v_1 + v_2 + v_5 + v_6)}{4}$$

I.10- Aplicações

Em 1963, Collins e Pettit⁶⁵ analisando uma série de compostos do tipo $L(CO)_4Fe$ (L = trifenilfosfina, trietilfosfito, ace-naftaleno, trans cinamaldeído, anidrido maleíco, os cátions : syn, syn-1,3-dimetil—II—alilíco, syn-1-metil—II—alilíco e o II—alilíco) verificaram que o deslocamento isomérico aumenta e, o desdobramento quadrupolar diminui à medida que decresce a tendência do ligante em doar elétrons e, consequentemente devido ao decréscimo de densidade eletrônica s sobre o metal⁵².

Huffmann utilizou este método para a caracterização e processamento do minério de ferro, análise de superfícies oxidadas no ferro e no aço, para estudos de oxidação em cabos elétricos e para os problemas de corrosão. Este autor acha que no caso de oxidação, mais particularmente aos materiais que contenham ferro, a espectroscopia Mössbauer é um dos métodos disponíveis mais úteis⁵³.

Este método também é usado para evidenciar a formação dos fotofragmentos do pentacarbonilferro sorvido em uma matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE)⁵⁴. Os fotofragmentos são obtidos fotolisando-se a matriz contendo o composto organometálico, com radiação ultravioleta.

II - OBJETIVO DA TESE

Tem-se como objetivo, a obtenção de compostos mistos pela substituição de uma molécula do dieno, muconato de dietila, do complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ por ligantes heterocíclicos nitrogenados monodentados, o isolamento e a caracterização através do estudo dos espectros: infravermelho, ressonância magnética nuclear de prótons, massa e por análise elementar.

Esta reação é realizada pela via térmica partindo-se do $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ e por via fotoquímica, do complexo $(\text{muco})(\text{CO})_3\text{Fe}$. Neste caso, irradia-se uma solução deste composto na presença do ligante heterocíclico (L) com o objetivo de romper a ligação fotossensível M-CO e formar uma nova ligação M-L.

III- PARTE EXPERIMENTAL

III.1- Métodos e técnicas

Os complexos derivados do pentacarbonilferro são sensíveis ao oxigênio e a umidade. Por esta razão, as reações e as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte utilizando-se uma vidraria especial⁵⁷.

O argônio usado foi previamente tratado com catalisador BTS a 110°C e peneira molecular de 5Å^O a fim de eliminar o oxigênio e a umidade. Os solventes foram refluxados com potássio e outros dessecantes, destilados e degaseados.

Os espectros ¹H RMN foram medidos em CCl₄ e C₆D₆ usando como padrão interno o próprio solvente (C₆D₆) ou o TMS (CCl₄).

Os espectros infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, quando sólido ou em solução de hexano, quando líquido.

III.2- Aparelhos usados

Espectros de infravermelho, espectrofotômetros:

Perkin-Elmer mod. 337

Perkin-Elmer mod. 399B

Jasco mod. A-202

Espectros de ¹H RMN, espectrometros

Varian T-60

Varian XL-100

Espectro de massa, espectrômetro:

Finnigam mod. 1015 S/L

Ponto de Fusão

Metler FP-52

As análises elementar foi realizada no Centro de Pesquisas da Rhodia processo de microanálise.

Uma aparelhagem⁵⁸ própria para a fotólise de compostos sensíveis ao oxigênio foi utilizada para as reações de síntese de nossos complexos.

A fonte utilizada para uma camisa de refrigeração de Vycor foi uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão (Philips HPK 125 W) e para a de vidro pyrex, Philips HPL-N 125W.

III.3- Procedência dos reagentes

$(CO)_5Fe$ - BASF

Acido mucônico-ácido 2,4-hexadienodiólico -EGA CHEMIE

piridina - J.T. BAKER

pirazina- EGA CHEMIE

quinolina- EASTMAN

penta cloreto de fósforo- MERCK

C_6D_6 - Carl Roth KG

CCl_4 - MERCK

TMS- EGA CHEMIE

O éter de petróleo utilizado apresenta faixa de ebu

lição de 30-60°.

III.4- Preparação do muconato de dietila.

Preparado de acôrdo com a ref.55

Mistura-se 4,0g (21,12mmol) de ácido mucônico(ácido 2,4-hexadienodióico) e 10g (47,96mmol) de pentacloreto de fósforo e aquece-se com agitação até cessar a evolução de ácido clorídrico. Adiciona-se, então cuidadosamente, 30ml de álcool etílico anidro e após 2 horas verte-se a solução alcoólica em 160 ml de água. Dissolve-se o éster dietilmucônico em éter etílico e extrai-se o ácido mucônico, não reagido, e o ácido clorídrico com uma solução aquosa de carbonato de sódio. Seca-se a solução éterea com cloreto de cálcio, filtra-se e evapora-se o solvente. Rendimento 79%. P.F.60,5-61°C. O produto foi caracterizado pelo espectro infravermelho medido em KBr(cm^{-1}): 3060(f), 2980(M), 2935(f), 1700(F), 1615 (F), 1248 (F), 1155 (F), 1023(F) e pelo espectro ^1H RMN medidos em CCl_4 (ppm): 6,2(dd), 7,38(dd), 1.22(t), 4,2(q).

III.5- Obtenção do enecarbonildiferro, $(\text{CO})_9\text{Fe}_2$

Preparado de acôrdo com a ref. 56.

Fotolisou-se 73,11g (373 mmol) de $(\text{CO})_5\text{Fe}$ dissolvidos em 100ml de ácido acético glacial em um aparelho de fotólise com filtro de vycor por 24 horas. Filtrou-se o produto e lavou-se com álcool e com éter. Rendimento 49,1 g (67% baseado no pentacarbonilferro). Caracterizado por IV ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$), 2070-1990(F), 1850 - 1800(F). (Lit. 2080, 2034 e 1828).

III.6- Reação fotoquímica de $(CO)_5Fe$ com piridina

1,8g (9,2 mmol) de $(CO)_5Fe$ e 1,50g (18,9 mmol) de py diluído em ca. 170ml de hexano foram fotolisados durante 7 horas em um aparelho com camisa de vycor. Adicionou-se, após este tempo, um grande excesso de piridina e irradiou-se por mais 24 horas. Produto caracterizado por IV(hexano, cm^{-1}): 2050(F), 1965(F), 1940(F). (Lit. 2042(F), 1970(F), 1943(F)).

III.7- Preparação do bis (muconato de dietila) monocarbonilferro Preparado de acordo com a ref. 40

Fotolisa-se 1,31 g (6,7 mmol) de $(CO)_5Fe$ e 3,3g (16,67 mmol) de éster muconato de dietila dissolvidos em 170 ml de tolueno, em um aparelho de pyrex. Após 49 horas de fotólise secou-se o solvente e extraiu-se o resíduo com cinco porções de 10 ml de hexano a fim de remover o éster livre e o (muconato de dietila) tricarbonilferro. O produto foi caracterizado pelos espectros de infravermelho e 1H RMN. P.F. $129^{\circ}C$ (com de composição). Rendimento 52,4% (baseado no $(CO)_5Fe$).

IV(KBr, cm^{-1}) 3050(M), 2980(M), 2038(F), 1720(F); 1H RMN (ppm): 0,24 (dd), 5,90 (dd), 1.15(t), 4,10 (q).

III.8- Reação do eneacarbonildiferro com piridina

Agitou-se, por 20 horas, 0,2g (0,55 mmol) de $(CO)_9Fe_2$ dissolvidos em 1,49 g (189 mmol) de piridina. Obteve-se o complexo

tetracarbonílico, $(py)(CO)_4Fe$, análogo ao produto da reação fotoquímica do $(CO)_5Fe$ com o ligante nitrogenado monodentado. IV(hexano, cm^{-1}): 2050(F), 1970(F), 1942(F). (Lit. (hexano, cm^{-1}): 2042(F), 1970(F), 1943(F)).

III.9- Reações térmicas do $(muco)_2(CO)Fe$

a- Com piridina

Agitou-se, por 50 horas, a temperatura ambiente, uma solução de 0,21g (0,438 mmol) de $(muco)_2(CO)Fe$ e 0,50g (6,32 mmol) de piridina em 15 ml de tolueno. Evaporou-se o solvente e extraiu-se o produto com hexano. Cristalizou-se o composto desta solução obtendo-se, assim, cristais amarelados com forma de paralelepípedo de ponto de fusão $94-96^{\circ}C$ (com decomposição). Rendimento 28% (baseado no monocarbonilferro). Análise elementar : calc. para $C_{17}H_{19}NO_6Fe$ 52,45%C; 3,60% N e 4,90%H; obtido: 52,30%C; 3,20% N e 4,89% H. IV(KBr, cm^{-1}): 3040(f), 2990(f); 1995(F), 1940(F), 1692(F), 1600(f), 1500(f), 1475(f), 1450(M), 1445(M), 1160(F); 1H RMN (ppm): 1,6(d), 5,68(d), 8,9(d), 8,1(d), 1,1(m), 4,1(m), 6,25(m), 6,58(m), 6,78(m).

b) Com pirazina

Agitou-se 0,130g (0,271 mmol) de $(muco)_2(CO)Fe$ e 0,043 g (0,542 mmol) de pirazina em 15 ml de tolueno, por 48 horas. Finda a reação evaporou-se o solvente e extraiu-se o produto com uma mistura de tolueno/hexano. Cristalizou-se o compos

to e obteve-se cristais lamelares com forma de losango. Rendimento 29,3% (baseado no monocarbonilferro). P.F. 124-32°C (com decomposição). Análise elementar: calc. para $C_{16}H_{18}N_2O_6Fe$ 49,26% C; 4,60% H; 7,18% N; obtido: 48,74% C; 4,45% H; 6,98% N.

IV(KBr, cm^{-1}): 2980 (f), 2940(f), 1998(F), 1930(F), 1685(F), 1582(f), 1485(f), 1415(M), 1451(M), 1170(F); 1H RMN(C_6D_6 , ppm) : 1,46(d), 8,62(d), 5,54(d), 1,12(m), 4,20(m), 3,98(m), 7,4-8,0(m).

c) Com quinolina

Agitou-se uma solução de 0,12g (0,25 mmol) de $(muco)_2(CO)Fe$ e 0,16 ml (1,25 mmol) de quinolina em 10 ml de tolueno. Após 30 horas de reação filtrou-se e evaporou-se o solvente do filtrado. Por cromatografia de coluna, utilizando-se a alumina como fase estacionária e a mistura tolueno/acetato de etila como eluente purificou-se o produto que foi recristalizado em hexano. Rendimento 30% (baseado no monocarbonilferro) de cristais marrom-avermelhados com a forma de paralelepípedo de ponto de fusão 116°C (com decomposição). Análise elementar : calc. para $C_{21}H_{21}NO_6Fe$: 57,27% C; 4,77% H;; 3,18% N; obtido: 56,94% C; 4,58% H; 3,45% N.

IV(KBr, cm^{-1}): 2980 (f), 2940(f), 2005(F), 1950(F), 1698(F), 1600(f), 1515(f), 1443(M), 1155(F); 1H RMN(C_6D_6 , ppm) : 1,70(m), 0,36(m), 9,32(d), 8,98(d), 1,12(m), 0,86(t), 4,10(m), 3,65(m), 6,00 - 7,15(m)

III110- Reações fotoquímicas do $(muco)(CO)_3Fe$

a) Com piridina

Fotolizou-se por 24 horas em uma aparelhagem de pyrex, uma solução de 1,35g (3,99 mmol) de $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$ e 16 ml (20,22 mmol) de piridina, borbulhando-se argônio nas primeiras 6 horas. Após a fotólise evaporou-se o solvente, adicionou-se éter de petróleo e filtrou-se. Obteve-se 0,70g de cristais marrom-amarelados com forma de paralelepípedo (45% de rendimento baseado no tricarbonilferro). P.F. $96,3 - 96,6^\circ\text{C}$; (com decomposição). Análise elementar: calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{Fe}$ 52,45% C; 4,90% H; 3,60% N; obtido: 52,96% C; 4,98% H; 3,53% N. $\text{IV}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 3075(f), 2985(M), 2005(F), 1945(F), 1698(F), 1600(M), 1482(M), 1430(M), 1445(M), 1180(F); $^1\text{H RMN}(\text{C}_6\text{D}_6, \text{ppm})$: 1,6(d), 5,56(d), 8,1(d), 8,88(d), 1,08(m), 4,18(m), 7,0 - 6,1(m).

b) Com pirazina

1,28g (3,78 mmol) de $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$ e 0,90g (11,34 mmol) de pirazina dissolvidos em tolueno foram fotolisados por 20 horas, em uma aparelhagem de pyrex. Borbulhou-se argônio durante as primeiras 2 horas. Evaporou-se o solvente e o resíduo foi extraído com uma mistura de tolueno/éter de petróleo. Os cristais lamelares com forma de losango apresentam um ponto de fusão de $132,6 - 133,8^\circ\text{C}$ (com decomposição). Rendimento 0,26 g (18% baseado no tricarbonilferro). Análise elementar: calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe}$ 49,26% C; 4,60% H; 7,18% N; obtido: 49,61% C; 4,68% H; 6,72% N. $\text{IV}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 2980(f), 2950(f), 1998(F), 1930(F), 1688(F), 1583

(f), 1500(f), 1453(M), 1180(F); ^1H RMN(C_6D_6 , ppm): 1,46(d), 5,52(d), 8,64(d), 1,1(m), 4,14(m), 3,98(m), 7-,66 - 8,0(m)

c) Com quinolina

Uma solução de 1,00g (2,95 mmol) de $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$ e 1,14 ml (8,85 mmol) de quinolina dissolvidos em tolueno foram fotolisados por 24 horas em uma aparelhagem de pyrex. Borbulhou-se argônio durante as primeiras 6 horas de reação. Após o término da reação evaporou-se o solvente, adicionou-se éter de petróleo e filtrou-se. Os cristais de coloração marrom-avermelhados de forma de paralelepípedo apresenta um ponto de fusão de 114,3 - 115,6°C (com decomposição). Rendimento: 0,72 g (55% baseado no tricarbonilferro). Análise elementar: calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{Fe}$ 57,27% C; 4,77% H; 3,18% N; obtido: 57,63% C; 4,8% H; 2,88%N.

IV(KBr, cm^{-1}): 2980(f), 2900(f), 2005(F), 1948(F), 1698(F), 1600(f), 1510(f), 1445(F), 1155(F); ^1H RMN(C_6D_6 , ppm): 1,66(m), 0,3(m), 9,10(d), 8,94(d), 1,30(m), 0,86(t), 4,60(m), 3,80(m), 6,05 - 7,15(m).

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Espectros infravermelhos

Verifica-se várias modificações no espectro infravermelho, quando ocorrem as reações de substituição. A coordenação dos dienos, muconato de dietila, que é trans na forma livre, desloca a banda de absorção da dupla ligação (ν C=C) para a região do carbono sp^3 com a diminuição do caráter s. A frequência de estiramento de C=C livre aparece a 1615 cm^{-1} e com a coordenação absorve a 1480 cm^{-1} . As bandas de absorções referentes aos grupos =CH, CH_3 e CH_2 não apresentam grandes variações em relação ao ligante livre.

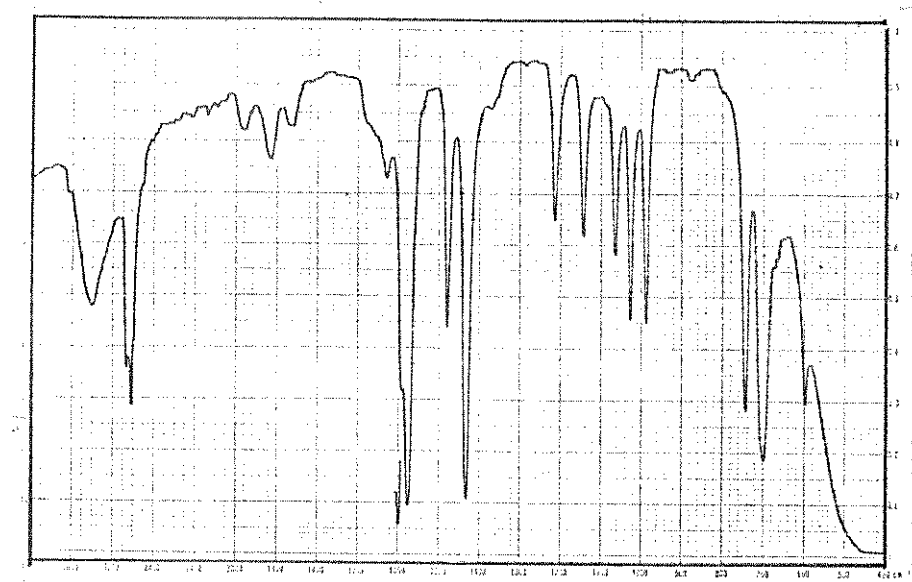
A substituição térmica dos CO pelo muconato de dietila diminui a densidade eletrônica do ferro devido a pouca habilidade que estes dienos apresentam em doar elétrons. Esta coordenação então diminuirá a energia de ligação Fe-CO. A absorção da carbonila metálica se dará a uma frequência de 2038 cm^{-1} , no complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$. Neste complexo, as absorções referentes a ligação ferro-carbonila aparecem nas regiões compreendidas entre $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e o do ferro-dieno, numa frequência abaixo de 400 cm^{-1} , à qual nós não determinamos.

A introdução de um ligante nitrogenado monodentado fortemente doador no complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ modifica as frequências de absorções devido ao aumento de densidade eletrônica. A carbonila metálica absorve a uma frequência mais baixa: 1995 e 1925 cm^{-1} , quando o heterociclo é a piridina (py). A presença de duas absorções indicam a existência de dois grupos carbonílicos em cis. Estes grupos estão ambos coordenados na posição basal de uma pirâmide de base quadrada. As carbonilas metálicas são bastan

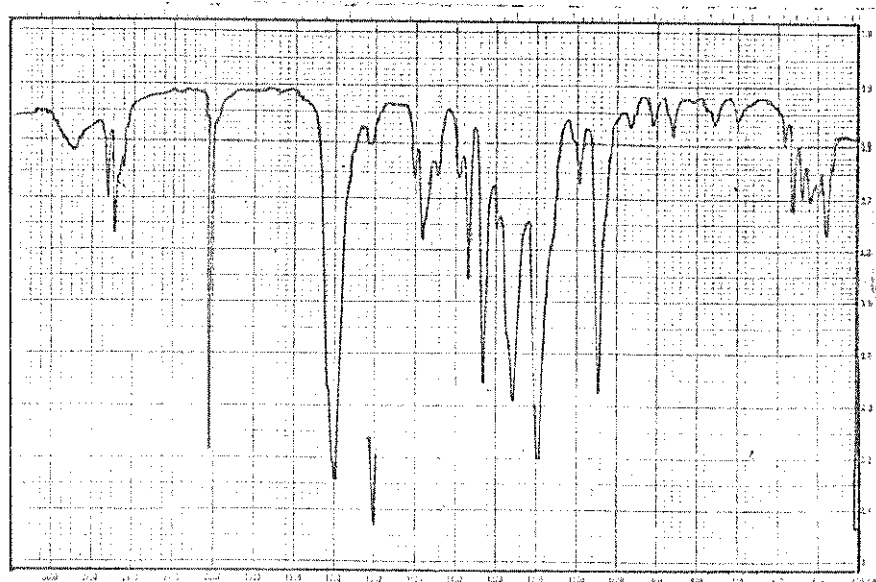
Tabela I - Dados de espectro infravermelho dos complexos (muco) (py) (CO)₂Fe e (muco) (pz) (CO)₂Fe (muco) (quin) (CO)₂Fe

Atribuições	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
ν (=CH)	3040 (f)		
ν (CH ₃)	2990 (f)	2980 (f)	2980 (f)
	2980 (f)		
	2950 (f)		
ν (CH ₂)	2930 (f)	2940 (f)	2940 (f)
ν (C=O _{metal})	1995 (F)	1998 (F)	2005 (F)
	1925 (F)	1930 (F)	1950 (F)
ν (C=O _{éster})	1692 (F)	1685 (F)	1698 (F)
ν (C=C _{arom})	1600 (f)	1582 (f)	1600 (f)
	1500 (f)	1485 (f)	1515 (f)
	1475 (f)	1415 (M)	
	1462 (M)		
	1450 (M)		
ν (C=C _{dieno})	1445 (M)	1451 (M)	1443 (M)
	1390 (f)		
δ (CH ₃)	1365 (f)	1365 (M)	1370 (f)
	1350 (f)		1340 (f)
ρ (=CH)	1310 (M)	1338 (M)	1295 (M)
	1235 (f)	1275 (M)	1180 (M)
	1220 (f)	1255 (F)	
	1185 (M)	1288 (f)	
	1165 (M)		
ν_{ass} (C-O-C)	1160 (F)	1170 (F)	1155 (F)
	1100 (f)	1100 (M)	1090 (f)
δ (OCH ₂)	1080 (f)	1050 (F)	
	1040 (f)	1020 (M)	1040 (f)
	965 (f)	951 (f)	870 (f)
ω (CH)	760 (M)	815 (M)	
ω (CH)	700 (M)		
def. do anel no plano	640 (M)	640 (M)	632 (f)
	605 (M)	625 (M)	593 (f)
ν (Fe-CO)	585 (M)	600 (M)	573 (M)
ν (Fe-CO)	530 (M)	540 (M)	533 (M)
def. do anel fora do plano	450 (f)	470 (f)	460 (M)
3 H adj.			815 (M)
4 H adj.			785 (M)

a)



b)



c)

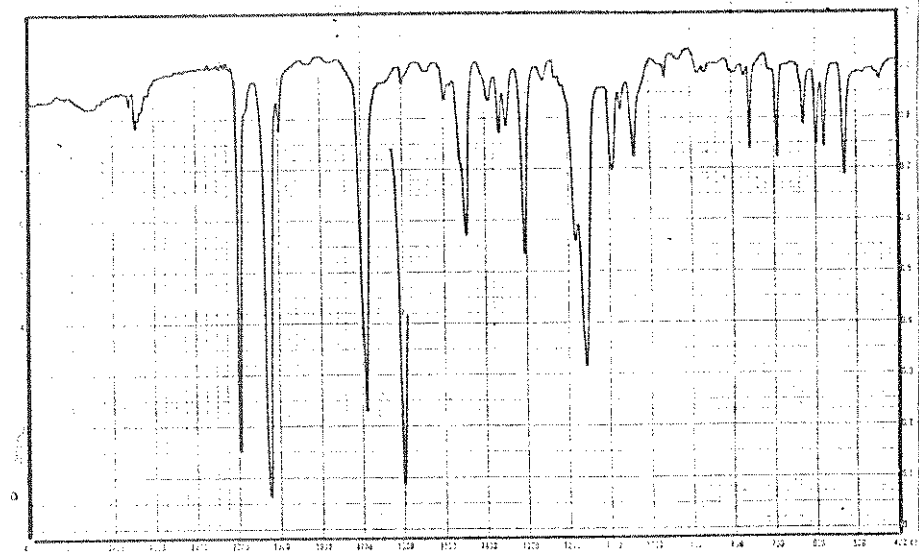


Figura VIII- Espectro da sequência da reação térmica

a) py ; b) $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$; c) $(\text{muco})(\text{py})(\text{CO})_2\text{Fe}$

te sensíveis à mudança de ligantes. Dependendo da sua frequência de estiramento pode-se predizer o tipo de ligação entre o ferro e o outro ligante. Esta habilidade foi observada por Schubert e Sheline quando reagiram fotoquimicamente o $(CO)_5Fe$ com acrilonitrila. Desta reação obtêm-se tres compostos. O complexo tetracarbonílico apresenta quatro absorções referentes a carbonila coordenada: 2107, 2048, 2031 e 2010 cm^{-1} . Neste composto a acrilonitrila se comporta como um ligante Π . Da coordenação do ligante pelo par isolado do nitrogênio, obtêm-se um produto com bandas em: 2063, 1979 e 1961 cm^{-1} . O dímero que se forma apresenta frequências de estiramento a 2057, 1990 e 1954 cm^{-1} medidas em pastilha de KBr²⁸.

Observa-se um deslocamento das bandas de absorção correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do C-O-C do éster com a coordenação. O C-O-C assimétrico absorve a 1248 e o C-O-C simétrico, a 1155 cm^{-1} no éster livre⁶⁸, e com a coordenação verifica-se que ocorre um decréscimo na energia de ligação deste grupo. Passam a absorver a 1260 e 1200 cm^{-1} respectivamente. Na substituição térmica de um dieno por ligante nitrogenado nota-se uma variação de frequência do C-O-C assimétrico para uma região de energia mais alta. A absorção se dá a uma frequência de 1160 cm^{-1} . O pico de absorção referente ao grupo C-O-C simétrico se desloca bastante e se superpõe as outras frequências de estiramento.

Nas regiões de altas frequências (acima de 650 cm^{-1}) as vibrações da piridina mostram pequenos deslocamentos com a complexação porque a densidade eletrônica sobre o anel permanece quase constante⁶⁰. Entretanto, as duas bandas correspondentes a deformação do anel no plano a 604 cm^{-1} e a deformação do anel fo

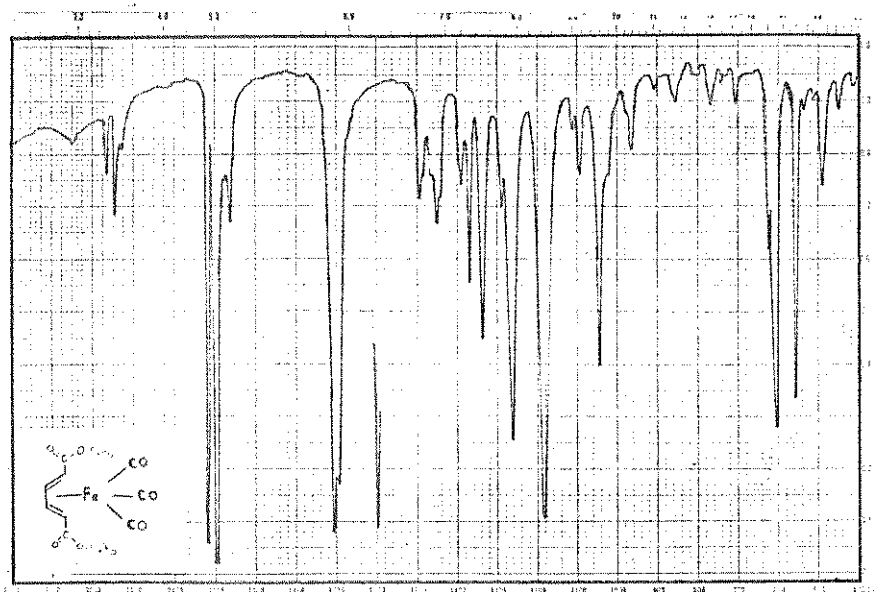
ra do plano a 405 cm^{-1} são deslocados para uma frequência mais alta com a coordenação. Passam a absorver a 638 e 440 cm^{-1} , no complexo $(\text{py})(\text{muco})(\text{CO})_2\text{Fe}$ (27). A absorção correspondente a ligação Fe-CO , neste composto, se dá a 530 e 585 cm^{-1} . No complexo de partida, $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$, esta ligação absorve a 479 cm^{-1} .

No espectro infravermelho do complexo com a pirazina (22) observa-se modificações mais acentuadas na região acima de 800 cm^{-1} , quando ocorre a substituição de um dieno por um ligante nitrogenado monodentado. As bandas de absorção referentes aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ do anel se deslocam para uma região de energia mais baixa e passam a absorver a 1582 cm^{-1} devido ao aumento da retrodoação do metal para a pirazina⁶¹. A banda de absorção correspondente a deformação do anel fora do plano se dá a 469 cm^{-1} com a coordenação ao ferro. As ligações Fe-CO absorvem a 540 e 602 cm^{-1} . As demais absorções apresentam poucas modificações comparando-se aos ligantes livres.

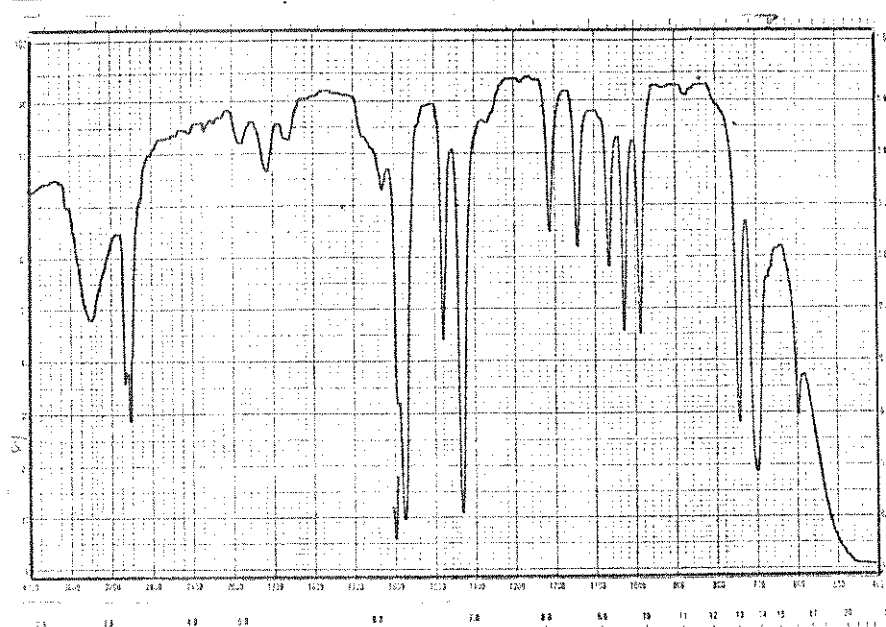
Quando o ligante é a quinolina (29) as modificações são semelhantes as da piridina. As bandas referentes as absorções do heterociclo nitrogenado não sofrem grandes deslocamentos (acima de 610 cm^{-1}) porque estes ligantes não perdem as suas características aromáticas.

Os complexos obtidos através da síntese fotoquímica do $(\text{muco})(\text{CO})_3\text{Fe}$ (30) na presença dos heterociclos monodentados, py , pz e quin , apresentam as mesmas bandas de absorções dos compostos isolados da reação térmica de $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ com estes mesmos ligantes.

a)



b)



c)

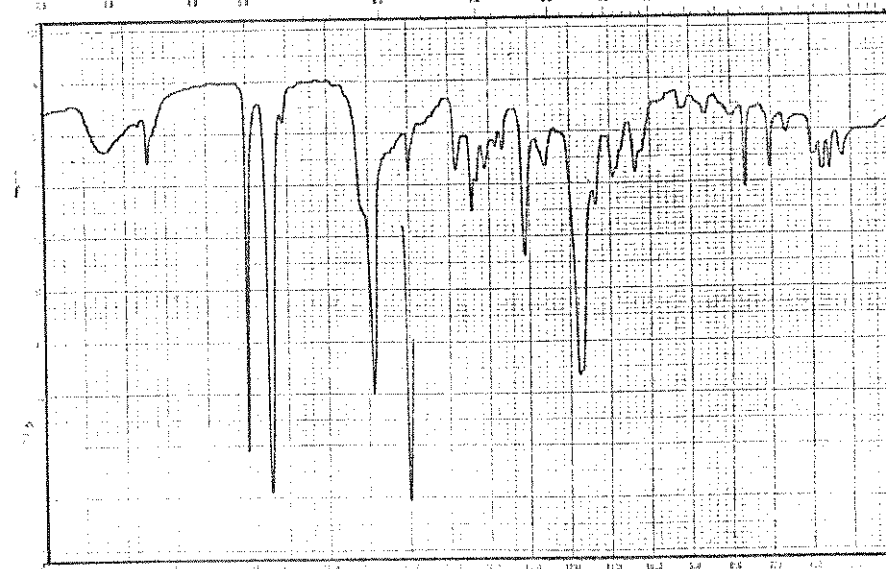


Figura IX- Espectro da sequência da reação fotoquímica
 a) $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$; b) py ; c) $(\mu\text{co})(\text{py})(\text{CO})_2\text{Fe}$

IV- 2- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons -

¹H RMN

A coordenação do muconato de dietila ao ferro desloca os sinais referentes aos hidrogênios da dupla ligação, para um campo mais alto. Esta coordenação diminui também, o valor da constante de acoplamento referente aos hidrogênios 8 e 9 do dieno, devido a mudança de configuração do ligante bidentado. Passa de trans, na forma livre, para cis quando complexado (Tabela III). O sinal $\delta=0,24$ ppm do complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ é atribuído aos hidrogênios 6 e 9 do dieno. Estes prótons sofrem maior interação com o átomo central devido a maior proximidade e, o sinal a 5,90 ppm atribue-se aos prótons 7 e 8. Este deslocamento confirma os dados do espectro infravermelho onde se verifica uma diminuição da frequência de estiramento correspondente a dupla ligação do ligante. A substituição do dieno pelo anel nitrogenado desloca estes sinais para um campo mais baixo devido ao aumento da densidade eletrônica sobre o ferro. Estes aparecem a $\delta=1,60$ e 5,58 ppm, H(6) e H(9) e a $\delta=8,90$ e 8,10 ppm atribuídos hidrogênios H(7) e H(8) respectivamente.

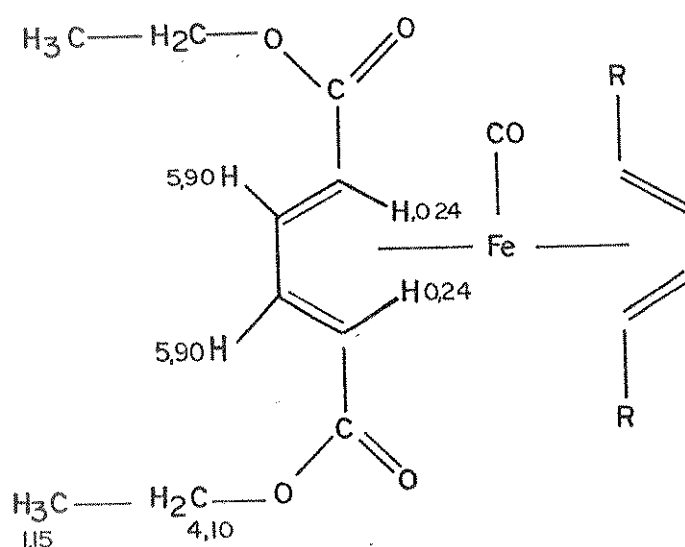


Tabela- II- Dados de ^1H RMN de compostos relatados medidos em C_6D_6 (Varian XL-100)-Valores de deslocamentos químicos em relação ao TMS. e C_6D_6

Próton	<u>27</u>	<u>28</u>	(ppm)	<u>29</u>	muco	py	pz	quin	30^a	31^b
H(17)	6,25 (m)					8,51		8,26		
H(13)		7,4								
		8,0 (m)								
H(16)	6,58 (m)			6,05-		7,14	8,48 (s)	6,68		
H(14)				7,15 (m)						
H(15)	6,78 (m)					7,55				
H(18)										
H(19)								6,8-		
H(20)								7,48		
H(6)	1,6 (d)	1,46 (d)		1,70 (m)	6,2 (dd)				1,05	0,24
H(9)	5,68 (d)			0,30 (m)						
H(7)	8,9 (d)	8,62 (d)		9,32 (d)	7,38 (dd)				5,58	5,90
H(8)	8,1 (d)	5,52 (d)		8,98 (d)						
H(3)	1,1 (m)	1,12 (m)		1,12 (m)	1,22 (t)				1,00	1,15
H(10)				0,86 (m)						
H(4)	4,1 (m)	4,29 (m)		4,10 (m)						
H(11)		3,98 (m)		3,65 (m)	4,2 (q)				3,95	4,10

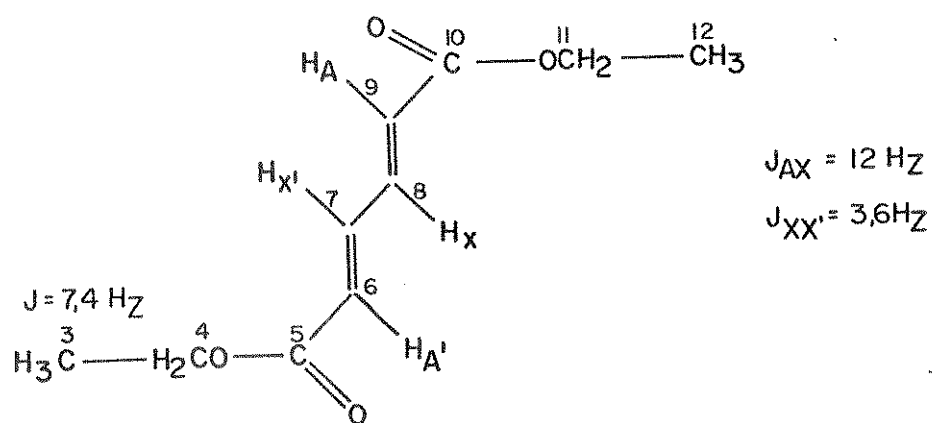
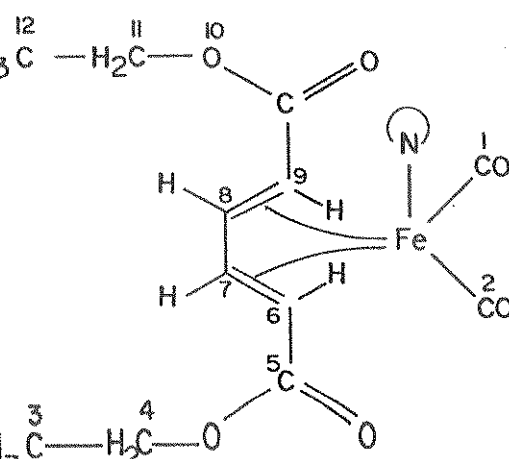
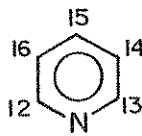
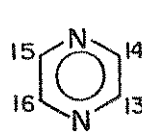
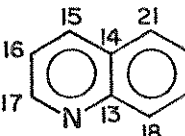


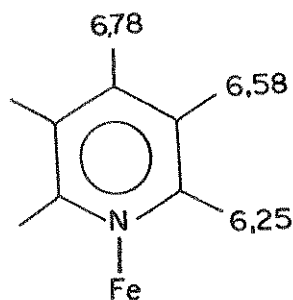
Tabela III-Principais constantes de acoplamento dos complexos isolados (Hz)

			
(N)			
J _{3,4}	8,0	8,0	8,0
J _{7,8}	6,0	4,0	7,8
J _{8,9}	7,2	7,6	9,8

Os sinais referentes aos grupos CH_2 e CH_3 do éster coordenado apresentam uma assimetria indicando que ocorre uma interação com o ligante heterocíclico. Esta assimetria pode ser atribuída a coordenação do anel nitrogenado no ápice de de uma pirâmide de base quadrada. Esta interação do anel com os os prótons do éster já tinha sido observada nos compostos do tipo $(\text{muco})(\text{DAD})(\text{CO})\text{Fe}^{41}$.

Quando o ligante nitrogenado é a quinolina, os sinais correspondentes ao próton metilênico do éster se apresentam em $\delta=1,12$ e $0,86$ ppm, como dois tripletes, evidenciando uma maior interação. Entretanto, estes hidrogênios não apresentam grandes deslocamentos com a introdução do ligante nitrogenado doador, comparando-se aos sinais do composto de partida $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$. A perturbação causada pela introdução do anel nitrogenado na posição cis em relação ao dieno, de um composto pirâmide de base quadrada também se reflete nos sinais dos hidrogênios metílicos. A um campo mais alto, $\delta \sim 4$ ppm, aparece um sinal, mal resolvido, que pode ser atribuído aos prótons do grupo CH_3 que está localizado próximo ao ligante heterocíclico. Observa-se o mesmo comportamento com a pirazina e a quinolina quando estes são utilizados como ligantes doadores.

A piridina, py, na forma livre apresenta três sinais no espectro de ressonância magnética nuclear: $8,51(\text{m})$, $7,14(\text{m})$, $7,55(\text{m})$ referentes aos prótons H(13 e 17), H(14 e 16) e H(15) respectivamente e, quando coordenado estes são deslocados a um campo mais alto, conservando as características aromáticas.



No complexo (muco) (pz) $(CO)_2Fe$ os picos referentes aos hidrogênios da pirazina se deslocam para um campo mais alto devido a perda parcial da densidade eletrônica do anel aromático. Na forma livre os prótons aparecem a $\delta=8,48\text{ppm(s)}$ e, quando coordenado, numa faixa a 7,4 -8,0 ppm.

Os prótons do dieno H(6) e H(9) que estão mais próximos do átomo central se deslocam para a região de campo mais baixo comparando-se ao ligante livre, apresenta sinais a $\delta=1,46\text{ppm}$. Os sinais a $\delta=8,62\text{ ppm}$ e a $\delta=5,52\text{ ppm}$ são atribuídos aos hidrogênios 7 e 8 respectivamente. Com a quinolina como ligante, os dubletes referentes aos hidrogênios do dieno se deslocam todos para uma região de menor proteção. Os sinais $\delta=1,70$ e $0,30\text{ ppm}$ são atribuídos aos hidrogênios 6 e 9 e os picos a $\delta=9,32$ e $8,98\text{ ppm}$, aos hidrogênios 7 e 8. Os prótons da quinolina aparecem num campo mais alto, numa faixa de 6,05-7,15 ppm. Os sinais correspondentes aos prótons do dieno não aparecem como dublete de dublete como no ligante livre devido a interação com os outros ligantes no composto metálico.

IV-3- Espectro de massa

A localização da carga sobre o metal num íon carregado positivamente, enfraquece fortemente a retrodoação⁶², e, portanto o íon molecular dos compostos organometálicos com ligantes CO perdem primeiramente todos os grupos carbonílicos antes que possa ocorrer qualquer tipo de fragmentação. No espectro de massa do complexo (muco)(py)(CO)₂Fe⁺ observa-se a saída de dois grupos CO. Após esta clivagem ocorrem diversas fragmentações.

No íon (muco)(py)Fe⁺, com a saída do éster obtém-se (py)Fe⁺. A clivagem da ligação Fe-N produz py⁺ (100%) com a perda do metal. Ocorre também, a fragmentação do éster antes da saída do heterociclo. Perde-se inicialmente, os grupos etoxilas e depois a piridina e, só após este passo é que ocorre a decarbonilação do íon (C₆H₄O₂)Fe⁺. O pico a m/e 52 indica a presença de C₄H₄⁺ que se obtém com a saída do ferro.

Um outro passo que é bastante interessante são as evidências das fragmentações que ocorrem com o éster, muconato de dietila, coordenado ao ferro, (muco)Fe⁺. Diversas fragmentações são possíveis:

- 1) o éster pode ser detectado sem fragmentações a m/e 198 (1,19) com a saída do metal;
- 2) ocorrem as perdas das etoxilas, seguido das decarbonilações. Detecta-se o ferro a m/e 56(0,49) com a perda do íon C₄H₄⁺;
- 3) os grupos OCH₂CH₂ também podem se fragmentar do íon (muco)Fe⁺. Após a decarbonilação segue-se a perda de moléculas de aldeídos sendo detectado no coletor o íon C₄H₄⁺ com m/e 52 (37,90);

Complexo	M ^a	M-CO	M-2CO	M-2CO-muco	M-2CO-muco-h	h ^b	M-2CO-h	muco
(muco) (py) (CO) ₂ Fe	389 (0,46)	361 (0,46)	333 (0,18)	135 (0,18)	56 (0,49)	79 (100)	254 (2,67)	198 (1,19)
(muco) (pz) (CO) ₂ Fe	390 (0)	362 (0,05)	334 (0,05)	136 (6,08)	56 (5,51)	80 (100)	254 (23,36)	198 (0,45)
(muco) (quin) (CO) ₂ Fe	439 (0,03)	411 (0,30)	383 (1,47)	-	56 (22,70)	129 (100)	254 (0,19)	-

a pico molecular

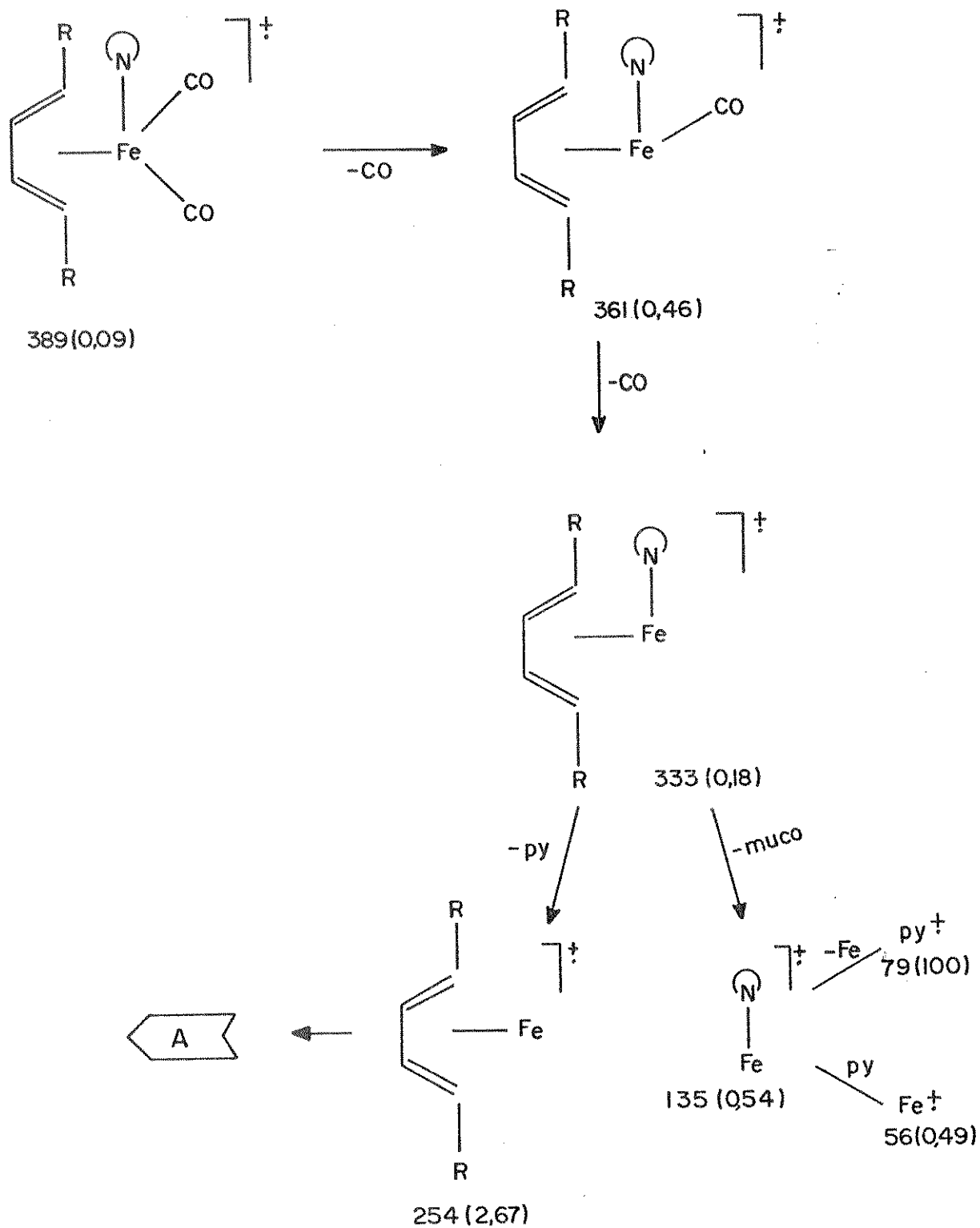
b heterociclo nitrogenado

Tabela IV- Dados do espectro de massa das principais fragmentações dos complexos relatados e a intensidade entre parente - ses medidos a 70 mev.

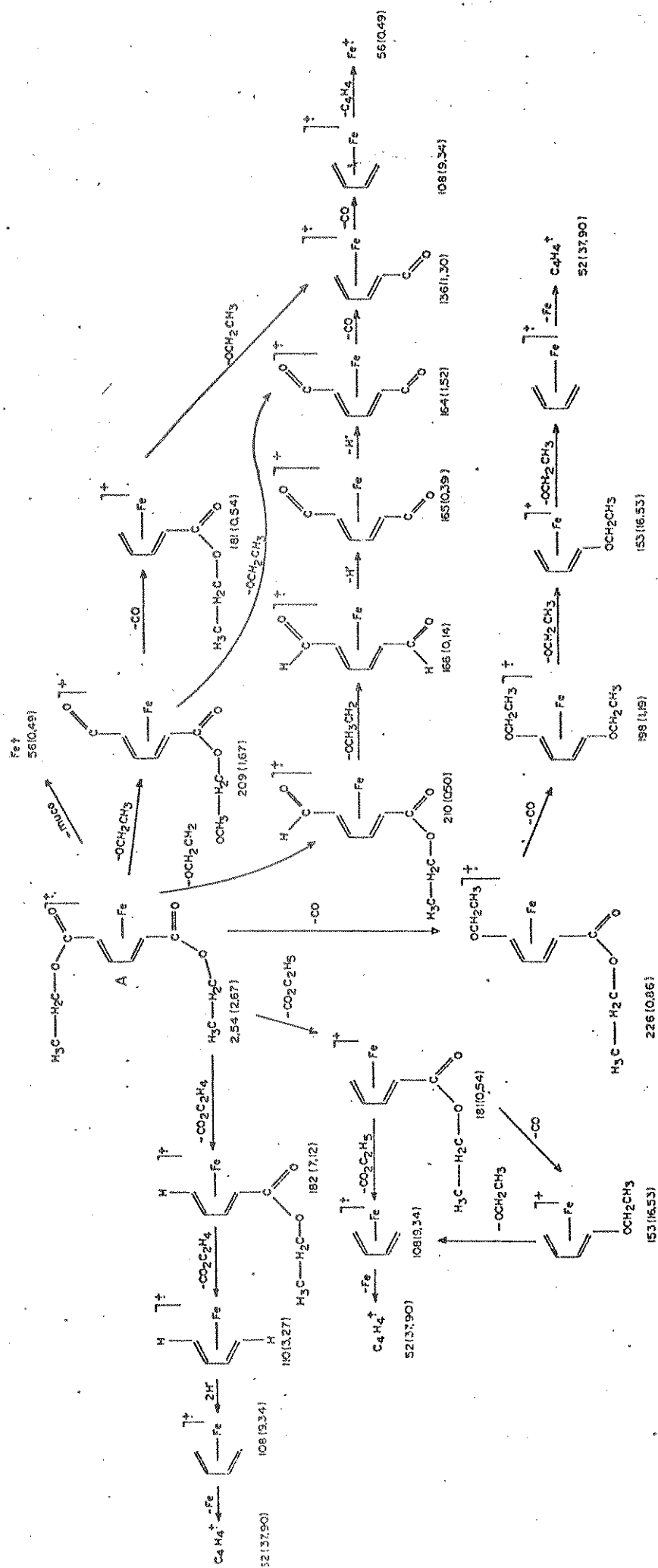
- 4) a saída de dois grupos $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ seguida pela perda dos prótons produz igualmente ou o íon ferro ou C_4H_4^+ ;
- 5) pode ocorrer também, a clivagem de $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. O sinal a m/e 52 é detectado devido a perda do ferro do íon $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}^+$;
- 6) uma outra fragmentação que é possível é a saída dos grupos carbonílicos.

São possíveis outras fragmentações que não serão consideradas. No entanto, a fim de formular algum conceito sobre estes resultados obtidos, deve-se ter os espectros de massa dos ligantes medidos nas mesmas condições. Através destes resultados, tem-se somente as informações sobre a massa molecular, evidências da presença de dois grupos carbonílicos e confirmação da presença dos ligantes, muconato de dietila e dos heterociclos nitrogenados. (ver esquema XII).

Com os complexos $(\text{muco})(\text{pz})(\text{CO})_2\text{Fe}$ e $(\text{mucô})(\text{quin})$ $(\text{CO})_2\text{Fe}$ observa-se processos análogos de fragmentações. No entanto, não se verifica a presença do pico molecular a m/e 390 referentes ao íon $(\text{muco})(\text{pz})(\text{CO})_2\text{Fe}^+$. Atribue-se esta ausência a rápida decomposição da amostra. No composto com a quinolina não se observa o sinal correspondente ao éster m/e 198 do fragmento $(\text{muco})\text{Fe}^+$ com a saída do ferro. Isto indica que ocorre a fragmentação do éster antes da ruptura das ligações II-Fe-dieno . Aparentemente a quinolina estabiliza esta ligação em relação aos outros compostos.



ESQUEMA XII - FRAGMENTAÇÃO DO $(muco)(py)(CO)_2 Fe^+$



CONTINUAÇÃO DO ESQUEMA XII

IV.4. Espectro Mössbauer

A substituição fotoquímica de dois grupos carbonílicos do pentacarbonilferro por ligantes bidentados do tipo 1,3-dieno aumenta o valor do deslocamento isomérico devido ao decréscimo da densidade eletrônica s sobre o metal. Na substituição de quatro carbonilas portanto, o aumento, será bem maior. O deslocamento isomérico passa de $\delta = -0,189$ no $(CO)_5Fe$ para $\delta = 0,330$ em $(muco)_2(CO)Fe$ sendo δ dado em $mm s^{-1}$.

Complexo	δ ($mm s^{-1}$) ^b	Δ ($mm s^{-1}$)
$(CO)_5Fe^a$	-0,189	2,52
(1,4-difenilbut) $(CO)_3Fe$	-0,032	1,616
(muco) (pz) $(CO)_2Fe$	0,056	1,588
(muco) (quin) $(CO)_2Fe$	0,0718	1,601
(muco) (pz) $(CO)_2Fe$	0,083	0,984
$(muco)_2(CO)Fe$	0,330	0,869

Tabela- V- Dados obtidos do espectro Mössbauer dos complexos isolados, medidos a 100 K no Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas (CBPF) de acôrdo com a ref.66

^aref.54

^bem relação a $^{57}Co/Fe^{67}$

Em um trabalho realizado por Lalor e seus col.⁶⁴ verifica-se um comportamento análogo. A substituição de uma carbonila ou de mais grupos carbonílicos por ligantes organofosfinas ou outros ligantes similares monodentados aumenta bastante o valor do deslocamento isomérico em relação ao do pentacarbonilferro.

Um ligante nitrogenado, $L = \text{py, pz, quin}$, coordenado ao ferro, no complexo $(\text{muco})(\text{CO})_2\text{LFe}$, no entanto, diminui o valor do deslocamento isomérico comparando-se ao complexo $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ em consequência do aumento efetivo da população do orbital 4s do ferro, devido a ligação σ que se forma com o heterociclo nitrogenado.

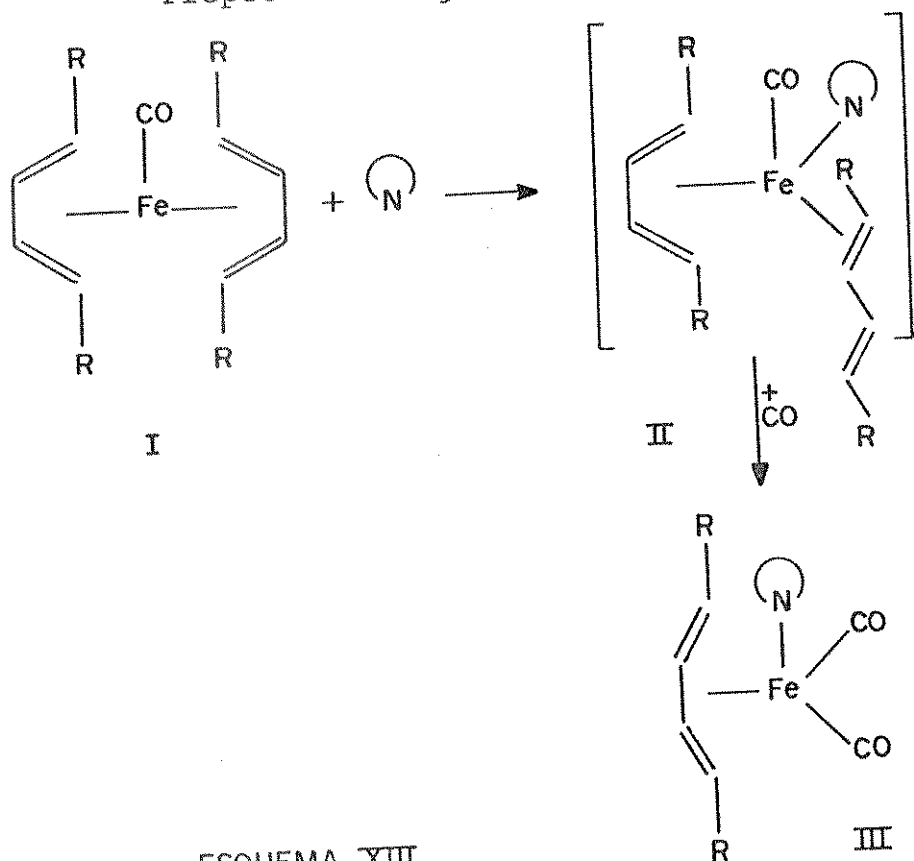
De acôrdo com os dados obtidos do espectro Mössbauer pode-se estabelecer a seguinte série quanto ao poder de doar elétrons dos ligantes: $(\text{muco}) < \text{pz} < \text{quin} < \text{pu} < 1,4\text{-difenilbut} < \text{CO}$. Esta série não concorda com o resultado obtido por Malin e col.⁶¹ onde a ressonância do grupo ciano em $\text{Fe}(\text{CN})^{n-}$ é deslocada para um campo mais alto de acordo com a sequência $L = \text{piridina} < 4\text{-metilpiridina} < \text{isonicotinamida} < \text{cianeto pirazina} < \text{N-metilpirazina} < \text{NO}^+$ devido ao aumento da retrodoação $\text{M} \rightarrow \text{L}$ do $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ para o ligante L.

V- CONCLUSÃO

Da substituição térmica do dieno, muconato de dietila (muco), do complexo bis(muco)monocarbonilferro pelos ligantes nitrogenados bidentados (diazadienos=DAD) produz-se (DAD)(muco)(CO)Fe com a coordenação de um dos átomos do nitrogênio na posição apical e o outro, basal de uma pirâmide de base quadrada. O grupo CO do composto de partida é deslocado para uma posição basal⁴¹.

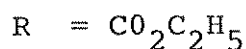
Partindo-se do mesmo composto bis(muco)monocarbonilferro, pretendia-se a substituição de um dieno por dois ligantes nitrogenados monodentados. A análise elementar e os espectros de infravermelho, de ressonância magnética nuclear de próton e de massa indicam que ocorre somente a coordenação de uma molécula do ligante doador. O outro sítio de coordenação é ocupado pelo CO proveniente da decomposição do composto de partida (I).

Propõe-se o seguinte mecanismo (Esquema XIII):



ESQUEMA XIII

onde $\textcircled{\text{N}}$ = py, pz, quin



A reação ocorre em duas etapas. Primeiro rompe-se uma das ligações ferro-dieno seguida pela introdução do ligante nitrogenado, formando um intermediário(III) onde o dieno se coordena como um ligante η^2 . Na etapa seguinte ocorre a coordenação de uma carbonila proveniente de uma segunda molécula de $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$. O mecanismo pelo qual este CO' é transferido para o composto que está se formando não é muito claro. Tentamos impedir a formação deste complexo passando uma forte corrente de argônio na solução, a fim de remover o CO, no entanto, o produto ainda se forma. Atribuímos esta etapa a um tipo de composto dinuclear, o qual não detetamos. O rendimento baixo observado, cerca de 30%, vem corroborar com a suposição de que o CO provém de uma segunda molécula do composto de partida.

Repetimos esta reação sob pressão de monóxido de carbono e pela análise dos espectros infravermelho e ^1H RMN observamos que os complexos formados são similares aos obtidos pela síntese normal. O rendimento químico desta reação passou a 75%. Na tentativa de produzir os compostos com a introdução de duas moléculas do ligante monodentado dissolvemos o $(\text{muco})_2(\text{CO})\text{Fe}$ em um excesso do heterociclo, passando-se uma forte corrente de argônio. O produto isolado foi o $(\text{muco})(\text{py})(\text{CO})_2\text{Fe}$ identificado pela análise dos espectros.

A dificuldade de coordenar duas ou mais moléculas do ligante n-doador monodentado já tinha sido observado quando

realizamos a reação fotoquímica de pentacarbonilferro na presença do heterociclo nitrogenado. A substituição de duas carbonilas não ocorreu mesmo com grande excesso do ligante e tempo de fotólise prolongado. Supõe-se que a coordenação na posição apical^{28,30} de um anel piridínico estabiliza eletronicamente ou termodinamicamente, o composto dificultando a remoção de mais um CO. Verifica-se um comportamento similar com o complexo $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH=CHCH=NC}_6\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$. Este composto não reage com PPh_3 mesmo em condições bastante drásticas ($T > 90^\circ\text{C}$), apesar deste ligante apresentar maior grau de basicidade em relação ao monóxido de carbono⁵⁹.

Não se observa a substituição de duas carbonilas pelo ligante nitrogenado monodentado mesmo com a dissolução do $(\text{CO})_9\text{Fe}_2$ em excesso do heterociclo. Forma-se o complexo tetracarbonilo que já foi isolado e identificado por Cotton e Troup utilizando-se o THF como solvente³⁰.

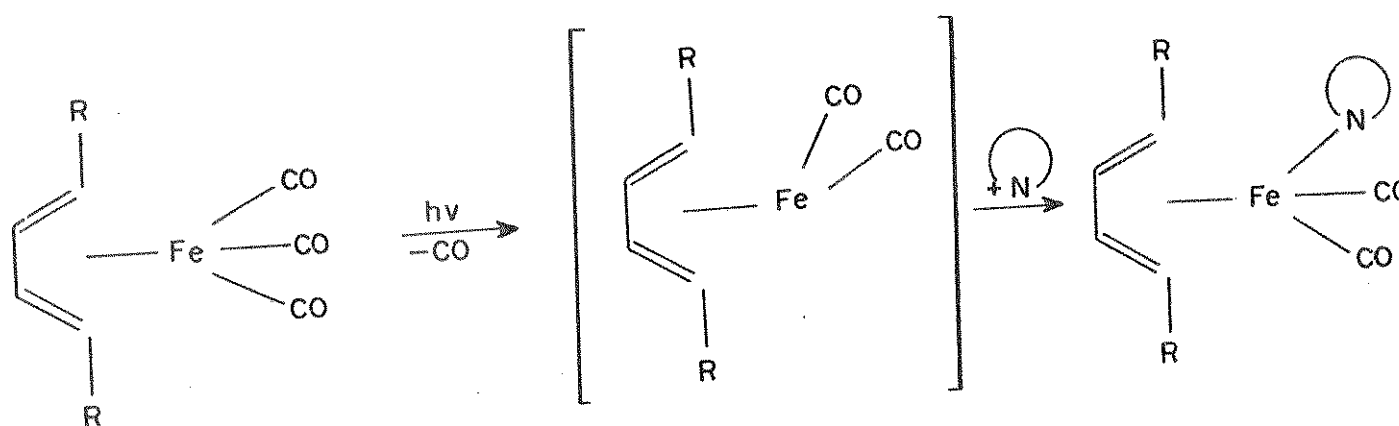
A reação de substituição térmica com a pirazina como ligante monodentado produz um composto análogo ao obtido com a piridina. Apresenta bandas de absorção correspondentes ao estiramento das carbonilas coordenadas ao ferro, na região do infravermelho. O produto isolado na reação com a quinolina, que é um ligante mais volumoso mas que mantém as mesmas características dos heterociclos nitrogenados anteriores, é similar aos complexos produzidos com a piridina e a pirazina. O complexo foi caracterizado pelos espectros infravermelho, ressonância magnética nuclear de prótons, massa e análise elementar. Obteve-se os espectros Mössbauer de todos os compostos isolados.

Ocorre forte impedimento estérico quando se utiliza 2,5-difenilpirazina como ligante monodentado. Não ocorre a reação

de substituição do dieno por este heterociclo nitrogenado.

Pela síntese fotoquímica do $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$ com ligantes nitrogenados monodentados (piridina, pirazina e quinolina) obteve-se compostos similares aos da reação térmica. Todos estes complexos isolados apresentam, na região de 2000 cm^{-1} , duas bandas de absorção referentes a presença de dois grupos carbonílicos coordenados a um metal.

Propõe-se a seguinte reação para a síntese fotoquímica: (Esquema XIV)



ESQUEMA XIV

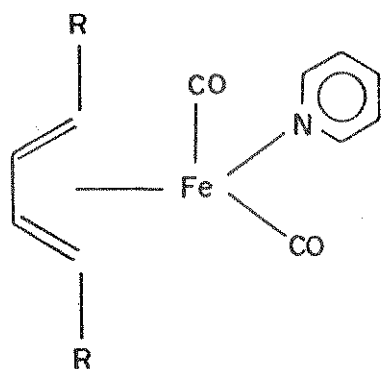
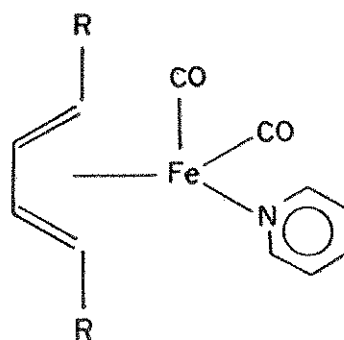
Analisando-se os resultados do espectro infravermelho dos complexos obtidos pela síntese térmica, tem-se que a piridina é um ligante que apresenta maior poder de doação de elétrons dentre os heterociclos utilizados. A frequência de estiramento da carbonila coordenada ao metal central, no composto $(\mu\text{co})(\text{py})(\text{CO})_2\text{Fe}$, se desloca para uma região de energia mais alta devido ao fortalecimento da ligação Fe-CO que ocorre com o aumento

da densidade eletrônica sobre o ferro. Segue-se a pirazina e a quinolina.

Os deslocamentos para um campo mais baixo dos prótons 6 e 9 do dieno nos complexos $(\mu\text{co})(\text{CO})_2\text{LFe}$ ($\text{L}=\text{py}, \text{pz}$ e quin) sugerem a sequência $\text{quin} < \text{py} < \text{pz}$ de acordo com o poder doador de elétrons dos ligantes nitrogenados monodentados coordenados ao ferro. A substituição de um grupo carbonílico do complexo $(\mu\text{co})(\text{CO})_3\text{Fe}$ por estes ligantes doadores não modifica muito os valores dos deslocamentos químicos correspondentes aos hidrogênios do dieno. A maior variação que se observa no espectro ^1H RMN, de aproximadamente 3 ppm para um campo mais baixo, é atribuída aos prótons 7 e 8 do éster muconato de dietila.

As diferentes sequências que se obtêm dos espectros infravermelho, ^1H RMN e Mössbauer levam-nos a não considerar os resultados parcialmente. Podemos sugerir a seguinte série: $\text{pz} < \text{quin} < \text{py}$. Esta sequência concorda com a série obtida pela análise do espectro Mössbauer.

A coordenação de apenas um ligante nitrogenado na reação de substituição do dieno, sugeriu-nos a possibilidade de obtenção de isômeros, pois a coordenação deste heterociclo monodentado também pode ocorrer na posição basal (27a) e (27b) de um complexo com a estrutura pirâmide de base quadrada. O isômero mais abundante deve ser aquele com a coordenação apical do anel nitrogenado.

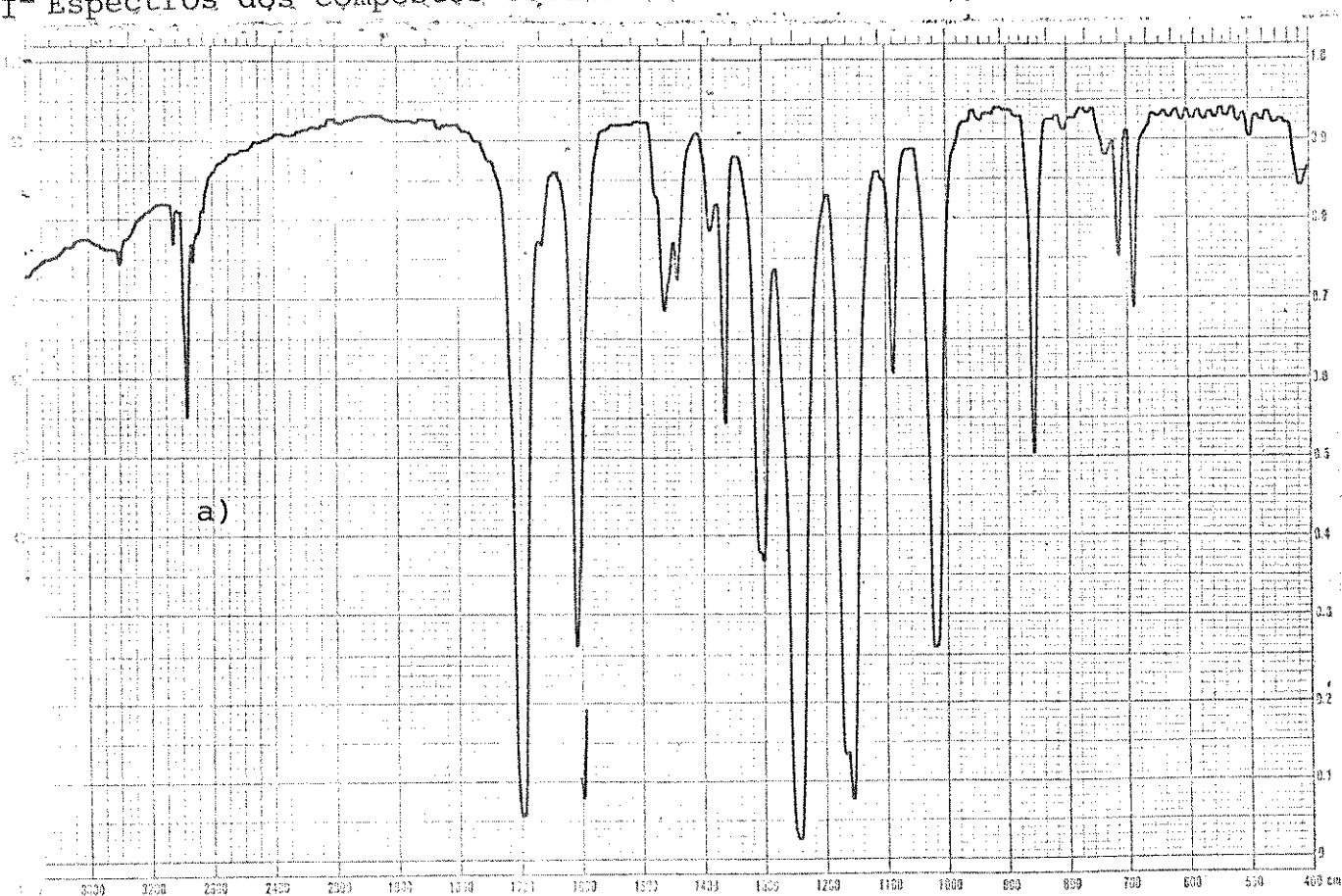
27a27b

A formação de um único complexo com a coordenação de dois grupos carbonílicos pode ser atribuído a estabilidade termodinâmica dos intermediários que se forma.

Pela análise dos espectros ^1H RMN obtidos dos compostos isolados pode-se prever a coordenação do ligante nitrogenado na posição apical devido a perturbação que este anel causa aos hidrogênios metílicos e metilênicos do éster. Com a quinoxalina como heterociclo monodentado, observa-se uma maior influência, aparecendo no espectro de ressonância magnética nuclear de prótons, dois tripletes referentes aos hidrogênios do metileno.

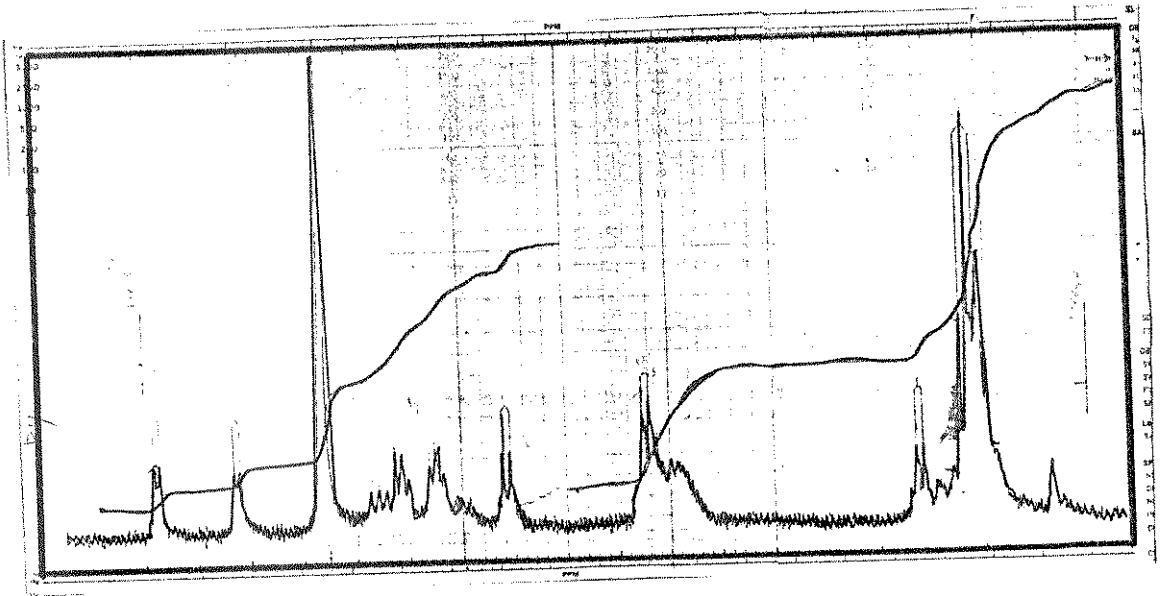
A confirmação da estrutura dos complexos obtidos somente será possível após os estudos dos resultados da difração de raios-X que estão sendo realizados no Instituto de Física e Química- USP- São Carlos. Mas, a escolha de uma geometria pirâmide de base quadrada para os complexos obtidos é uma boa aproximação, pois o composto de partida apresenta esta estrutura.

VI- Espectros dos compostos estudados neste trabalho.

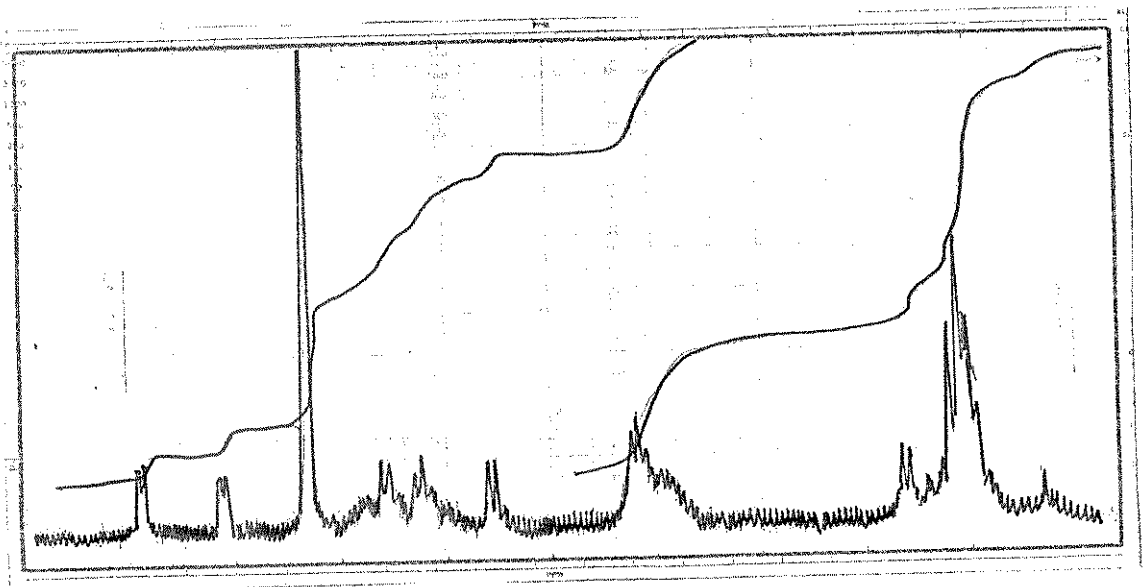


Espectro I- Espectro IV(KBr) e ^1H RMN (CCl_4)- muconato de dietila

a)



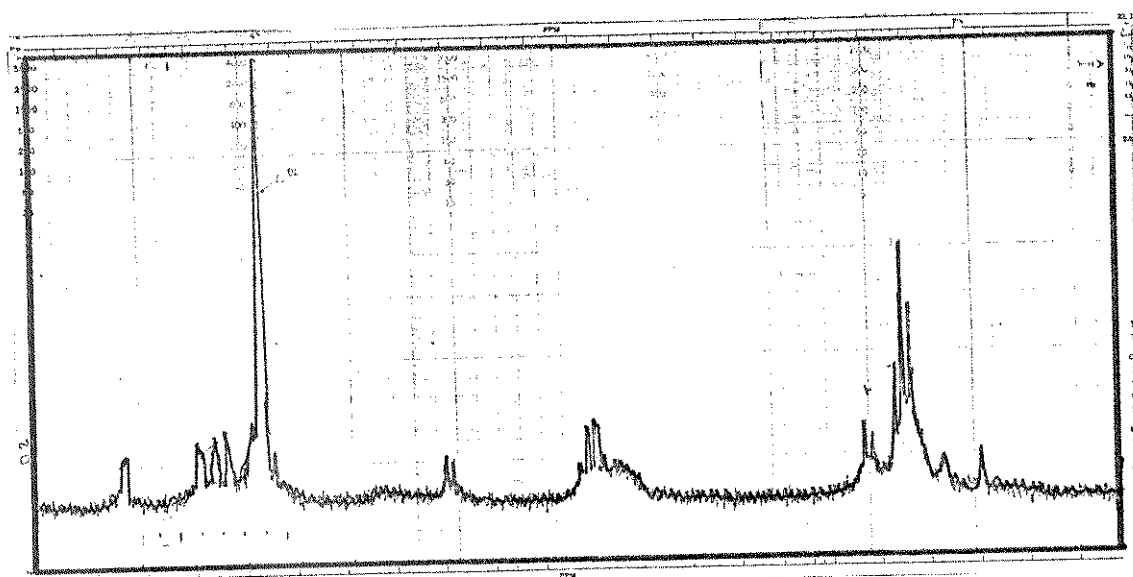
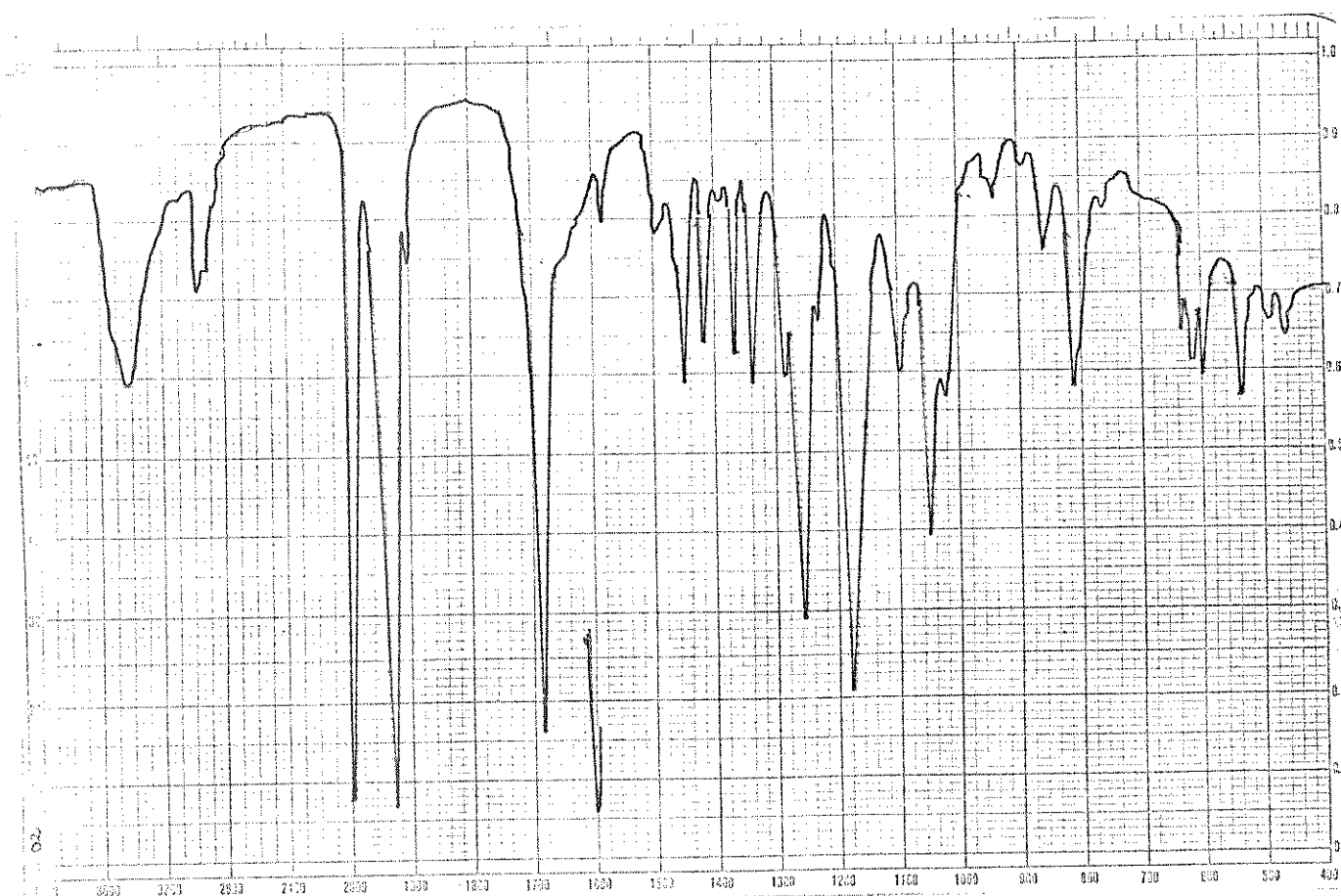
b)



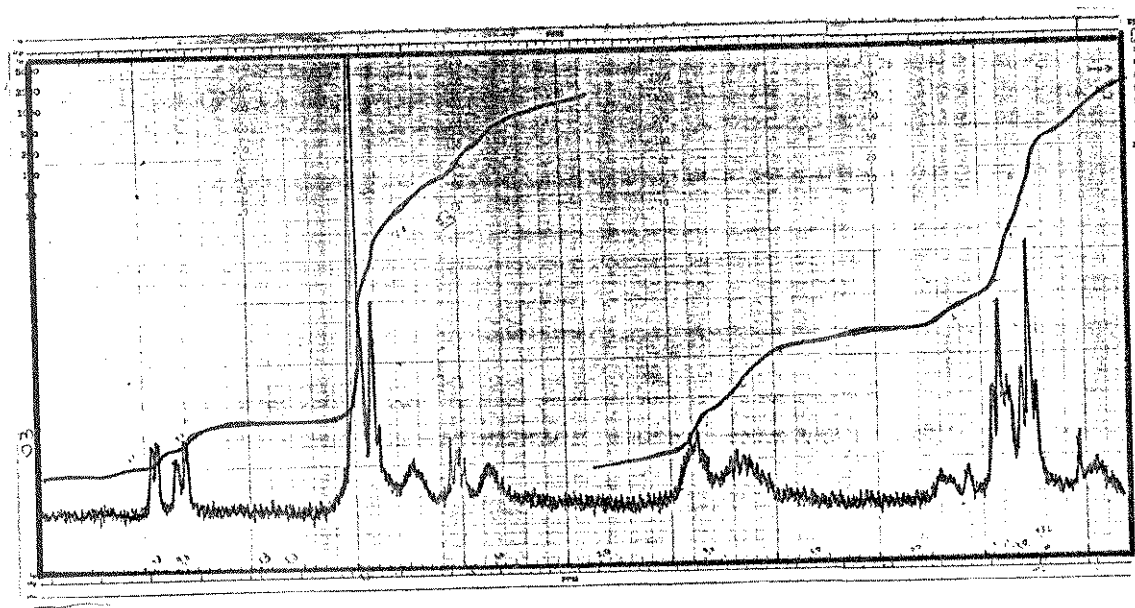
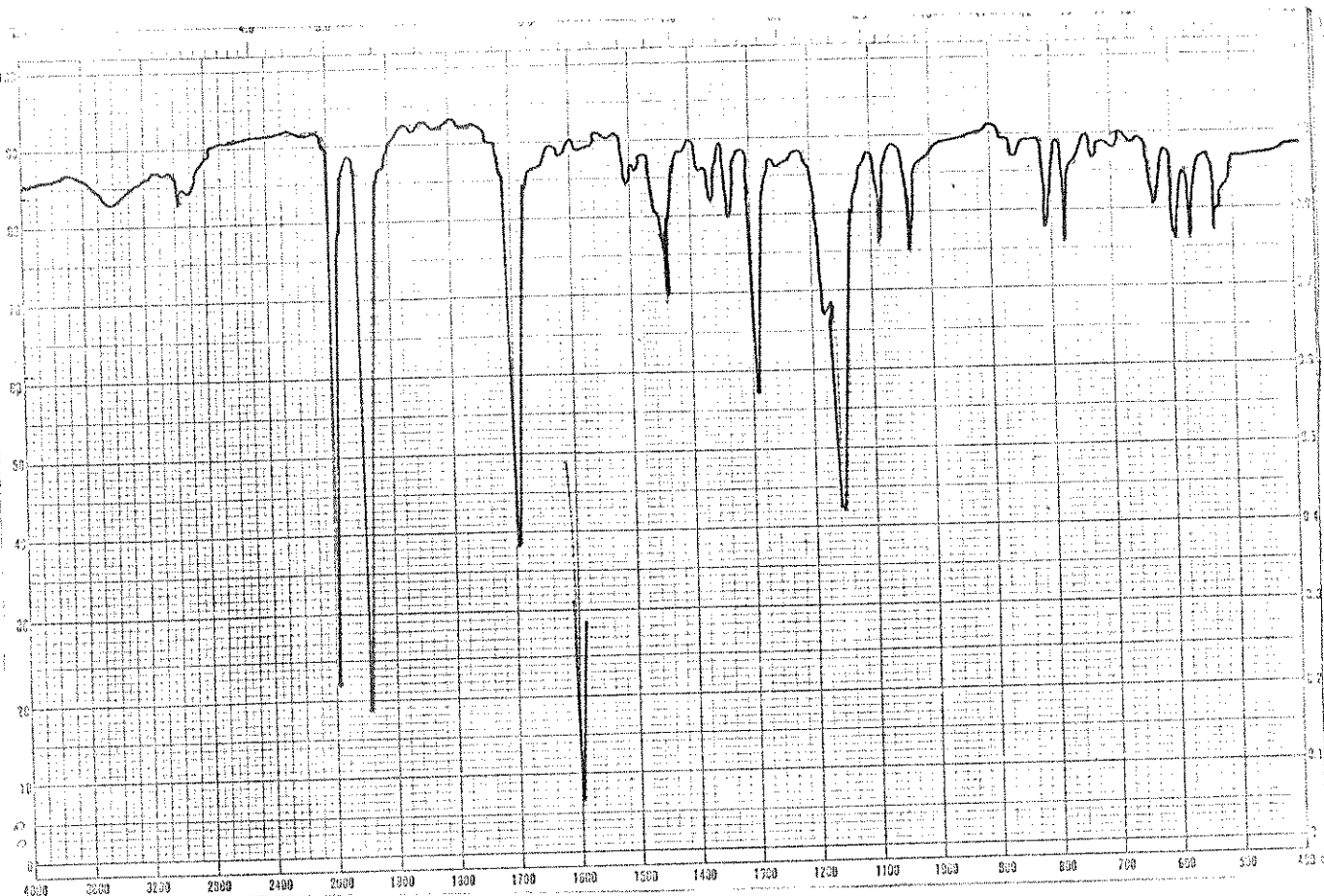
Espectro II- Espectro ^1H RMN de $(\text{muco})(\text{py})(\text{CO})_2\text{Fe}$

a) Reação térmica

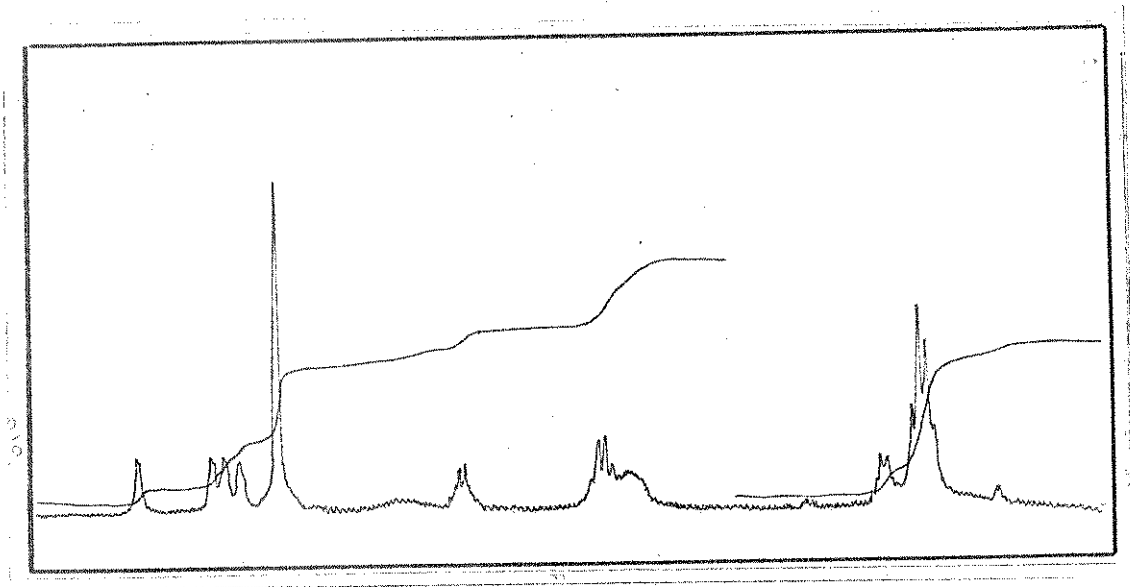
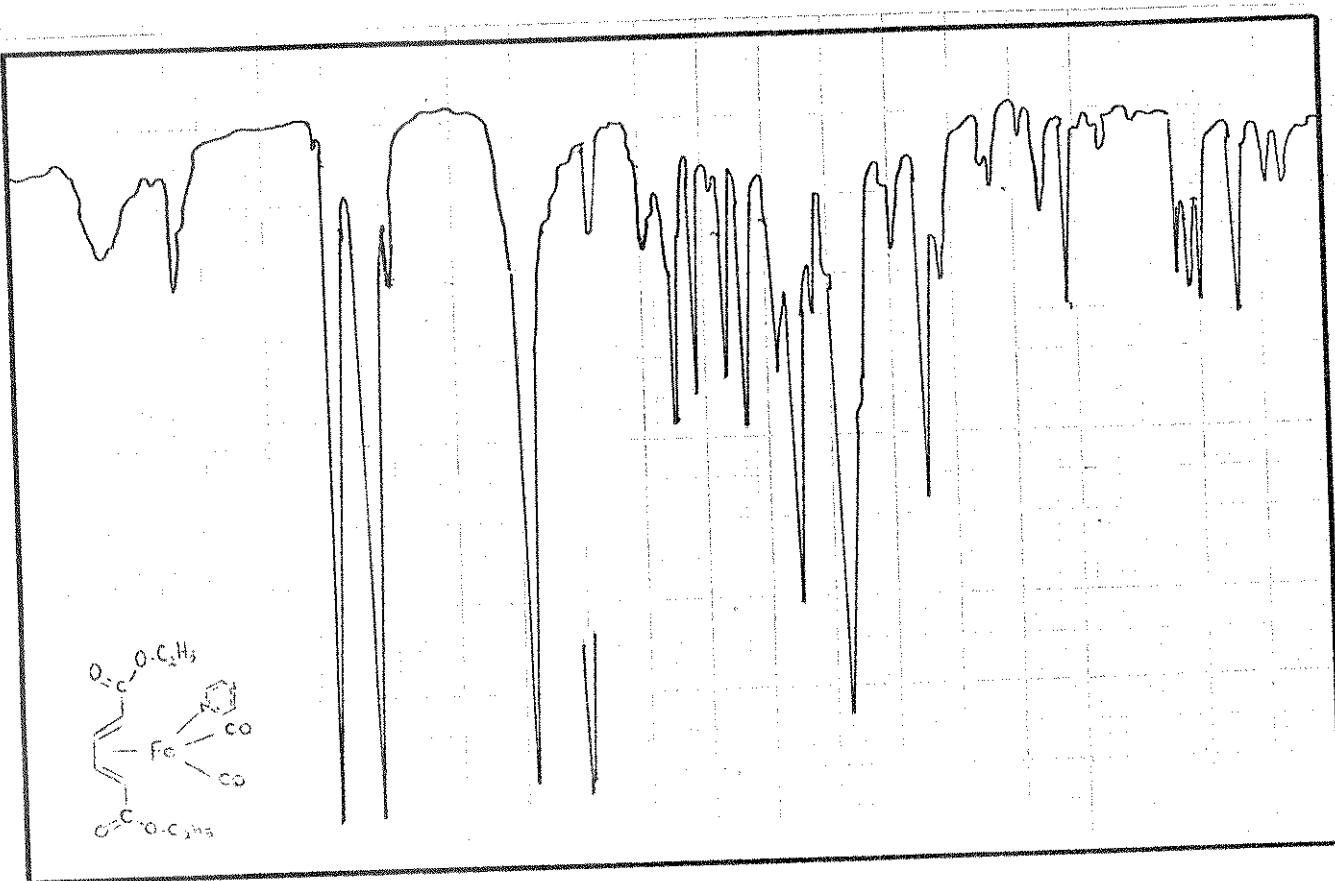
b) Reação fotoquímica



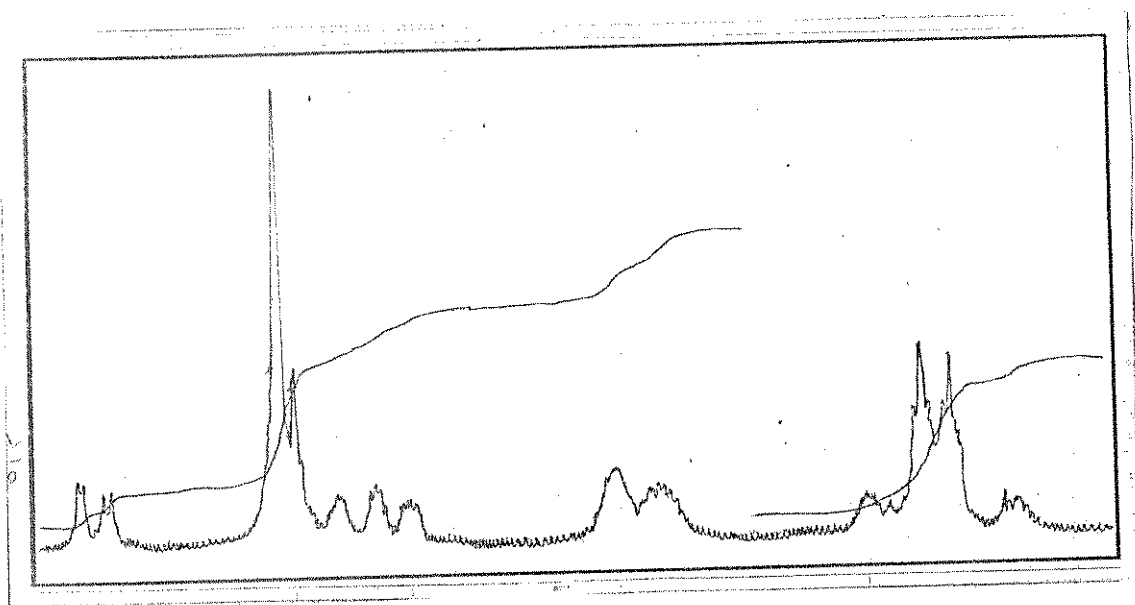
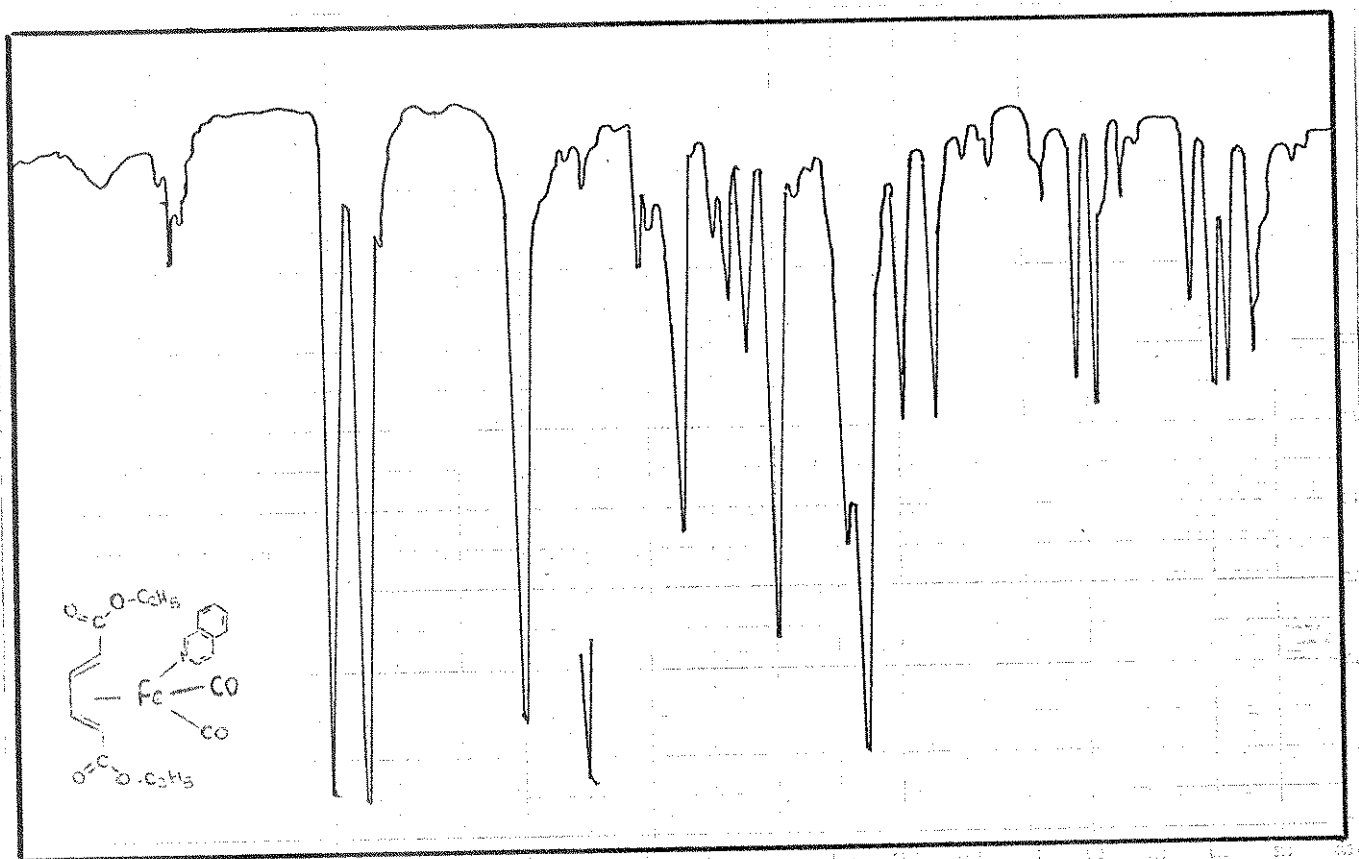
Espectro III- Espectro IV (KBr) e ^1H RMN (C_6D_6)-(muco) (pz) $(\text{CO})_2\text{Fe}$
reação térmica



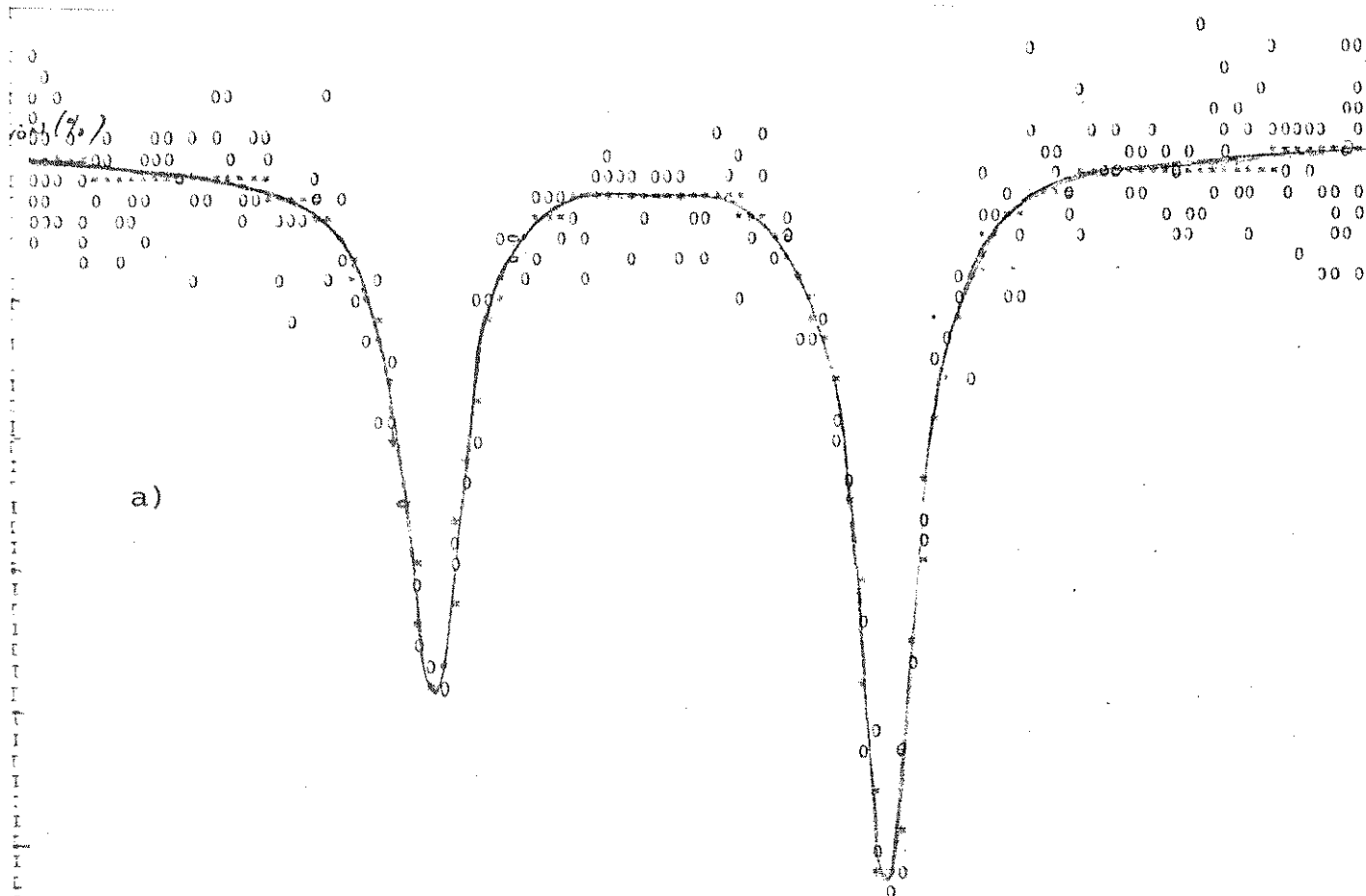
Espectro IV- Espectro IV(KBr) e ^1H RMN (C_6D_6)-(muco) (quin) $(\text{CO})_2\text{Fe}$
 reação térmica



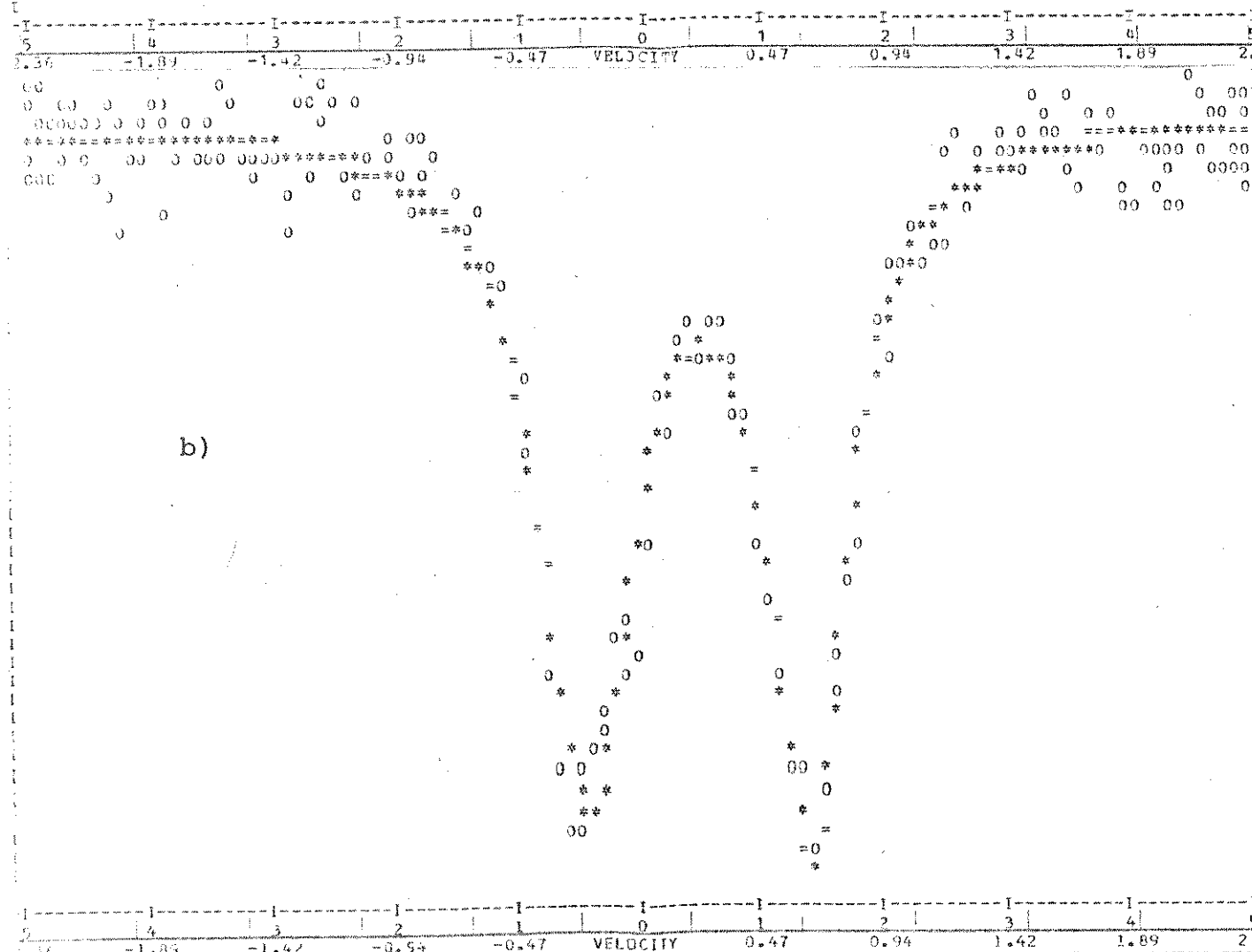
Espectro V- Espectro IV(KBr) e ^1H RMN (C_6D_6)- (muco) (pz) $(\text{CO})_2\text{Fe}$ -
reação fotoquímica



Espectro VI- Espectro IV (KBr) e ^1H RMN (C_6D_6) (muco) (quin) $(\text{CO})_2\text{Fe}$ -
reação fotoquímica



a)

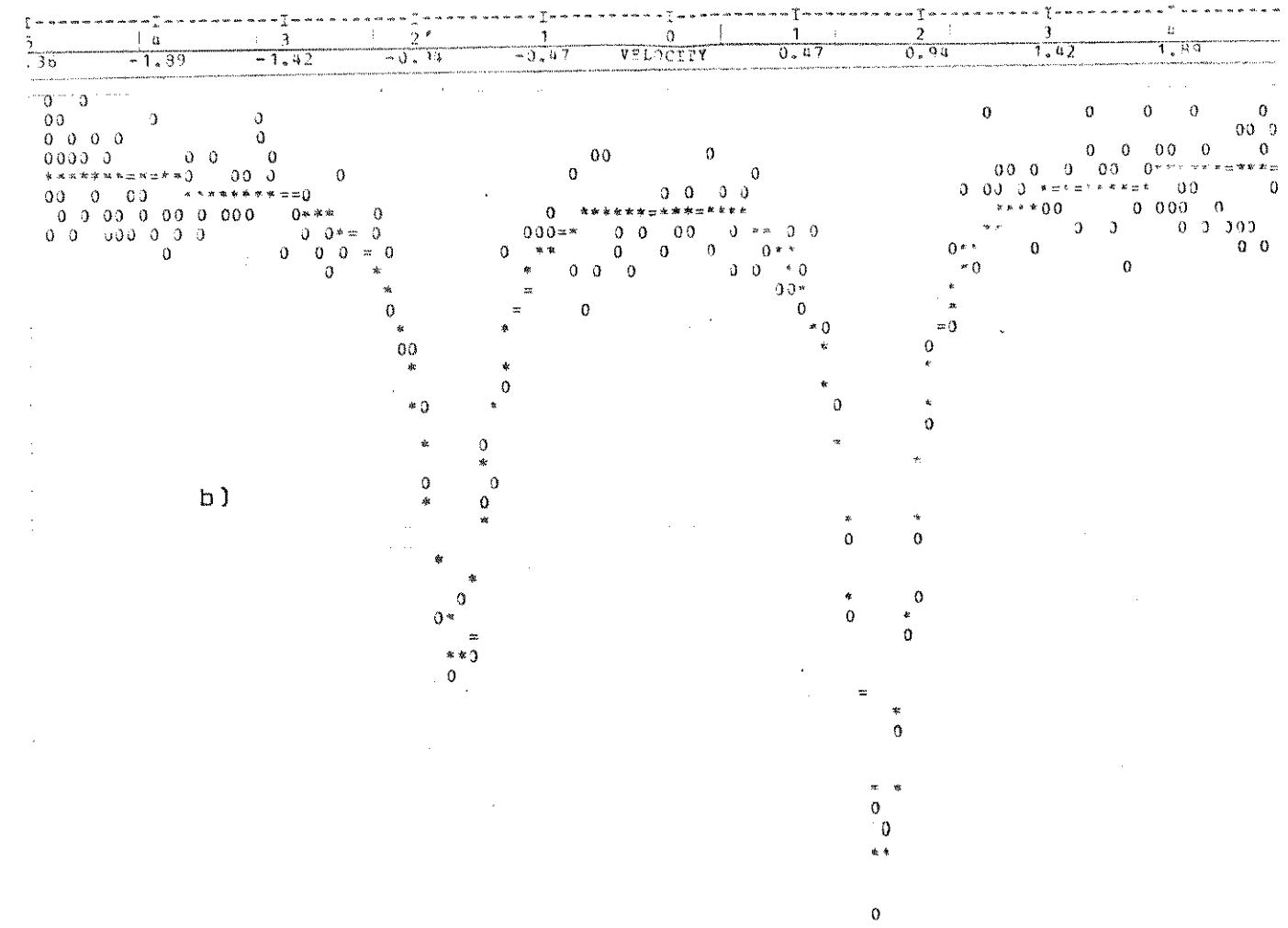


b)

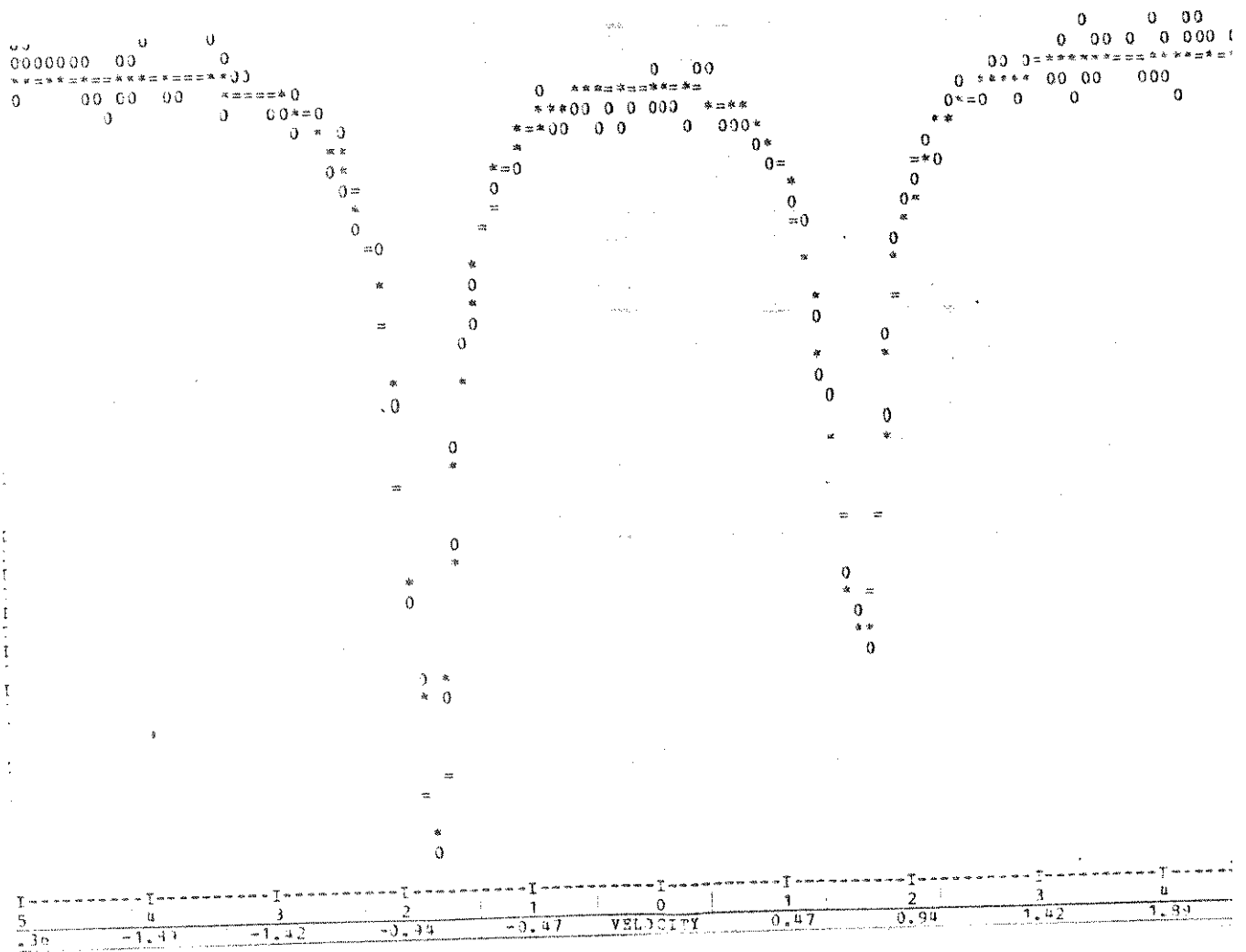
Espectro VII- Espectro Mössbauer de

a) (1,4-difenil-butadieno) $(CO)_3Fe$; b) $(muco)_2(CO)Fe$

0 - resultados experimentais ; * - resultados ajustados ; = pontos



Espectro VIII- Espectro Mössbauer
 a) (muco) (py) (CO)₂Fe
 b) (muco) (pz) (CO)₂Fe



Espectro IX- Espectro Mössbauer do (muco) (quin) $(CO)_2Fe$

>D
>L
27052E

MINA 096-01

SPEC. #	16						
0	.00	.08	.08	.00	.00	.00	.00
7	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
14	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
21	.00	.00	.00	.00	.00	.13	.92
28	5.42	6.51	.00	3.15	4.11	.00	.00
35	.00	.00	.00	.00	2.80	.45	1.27
42	.18	1.22	1.93	4.30	1.03	.00	.00
49	.00	1.47	5.01	37.90	4.22	.24	.70
56	.49	.91	.00	.00	.00	.00	.00
63	.00	.03	.00	.00	.35	.45	2.34
70	.76	.40	.00	.00	.00	.00	.00
77	.10	3.13	100.00	6.55	5.09	1.27	1.37
84	.40	.16	.00	.00	.00	.00	.00
91	.00	.00	.00	.13	.67	1.79	20.24
98	4.66	.18	.13	.03	.00	.00	.00
105	.04	.35	1.74	9.74	.35	3.27	.46
112	.15	.07	.00	.00	.00	.00	.00
119	.00	.00	.04	.00	5.27	4.06	25.33
126	4.14	.28	.05	.00	.00	.00	.00
133	.00	.91	.54	1.30	.20	2.26	.27
140	.00	1.19	.80	.04	.00	.00	.00
147	.00	.00	.22	.21	.00	6.25	16.23
154	5.57	.33	.00	.00	.00	.00	.00
161	.00	.10	.20	1.52	.39	.14	.00
168	.00	.53	.43	.00	.00	.00	.00
175	.00	.00	.00	.08	.13	3.14	.54
182	7.12	.65	.08	.00	.00	.00	.00
189	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
196	.00	.00	1.19	.14	.00	.00	.00
203	.00	.00	.00	.18	.06	3.98	1.67
210	.50	.02	.00	.02	.00	.87	.11
217	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
224	.03	.05	.86	.07	.00	.00	.00
231	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
238	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
245	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
252	.13	.02	2.67	.77	.07	.00	.00
259	.00	.00	.02	.00	.00	.00	.00
266	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
273	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
280	.00	.00	.10	.09	.00	.00	.00
287	.33	.37	.12	.00	.00	.00	.00
294	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
301	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
308	.00	.00	.00	.03	.00	.00	.00
315	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
322	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
329	.00	.00	.00	.06	.13	1.03	.10
336	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
343	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
350	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
357	.00	.00	.00	.00	.65	.46	.02
364	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
371	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
378	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
385	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
392	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
399	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
406	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
413	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
420	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
427	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
434	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
441	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
448	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
455	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
462	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
469	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
476	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
483	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
490	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
497	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

27

Espectro X- Espectro de massa de (muco) (py) (CO)₂Fe

002A-01
SPEC.# 30

0	.00	1.95	1.92	.00	.00	.00	.00
7	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
14	.00	.00	.00	.00	.60	.00	.00
21	.00	.00	.00	.00	.00	30.03	1.17
28	29.27	9.25	.60	5.24	2.05	.00	.00
35	.00	.00	.00	.00	.31	.60	1.63
42	1.34	4.17	2.93	4.73	.53	.00	.00
49	.00	.11	.53	14.18	64.19	8.08	10.74
56	5.51	3.73	.73	.00	.24	.16	.00
63	.00	.09	.11	.29	.65	1.68	6.59
70	1.31	1.75	.07	1.29	.00	.00	.00
77	.09	.55	4.83	100.00	39.53	5.46	3.92
84	.82	13.84	.65	.11	.53	.00	.00
91	.26	1.14	.19	.21	1.63	1.07	74.11
98	5.54	7.00	5.61	2.61	.34	.09	.00
105	.03	.67	1.97	30.53	9.37	40.08	2.62
112	1.03	.42	.12	.18	.00	.54	.00
119	.03	.16	.14	.27	10.21	6.33	15.20
126	7.65	8.50	2.41	.14	.00	.07	.00
133	.05	.96	.30	6.08	3.89	23.86	1.92
140	.24	2.19	1.25	.16	.09	.19	.05
147	.00	.24	.25	.93	.97	3.58	15.10
154	43.88	7.39	.67	.00	.00	.00	.00
161	.00	.64	.40	17.10	5.37	1.17	.29
163	.12	1.54	.40	.07	.00	.00	.00
175	.00	.00	.00	.93	.53	7.14	6.27
182	50.00	8.24	.48	.00	.00	.00	.00
189	.00	.07	.00	.09	.00	.00	.16
196	.00	.18	.45	.21	.14	.00	.00
203	.00	.00	.00	1.13	.74	19.63	13.57
210	3.49	.50	.00	.00	.00	.00	.00
217	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
224	.26	.49	6.43	.97	.08	.00	.00
231	.00	.00	.00	.00	.07	.08	1.61
238	.29	.34	.05	.00	.00	.00	.00
245	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
252	.75	.47	23.36	4.23	.86	.04	.00
259	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.07
266	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
273	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
280	.05	.00	1.44	.86	.06	.00	.00
287	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.53
294	.26	.00	.00	.00	.00	.00	.00
301	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
308	.00	.00	.38	.22	.00	.00	.00
315	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
322	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
329	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.05
336	.00	.00	.00	.04	.00	.00	.00
343	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
350	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
357	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.05
364	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
371	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
378	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
385	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
392	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
399	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
406	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
413	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

MULT.FACT.? M210 BY 20

MULT.FACT.?

TEMP.AMOSTRA:110C

MULT.FACT.? M210 BY 20

MULT.FACT.? S

Espectro XI- Espectro de massa de (muco) (pz) (CO)₂Fe

FILE:12601E
 TITLE:MINA 003-02
 MASS RANGE:1-200,201-560
 INTEG. TIME:4.3
 SECONDS PER SCAN:10
 THRESHOLD:1
 MAX. RUN TIME:10
 INST. PAIGE SETTING:H

MINA 003-02
 SPEC.# 11

0	.00	.25	.25	.07	.00	.00	.00
7	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
14	.00	.00	.00	.00	.10	.00	.00
21	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
28	1.51	.21	.17	.17	.23	.00	.00
35	.00	.00	.00	.00	.07	1.04	.46
42	.35	5.23	1.33	.43	.35	.00	.00
49	.00	1.46	.23	.39	1.33	.46	.39
56	22.70	17.45	.23	.00	.61	.00	.00
63	.63	.10	.64	.07	.39	.14	.57
70	1.04	.50	.00	.76	.35	.25	5.79
77	2.26	2.30	2.30	6.62	2.01	.64	3.05
84	.53	.43	.50	.39	.00	.32	.17
91	.21	.21	.75	.35	.39	2.15	59.05
98	2.80	.97	2.59	2.01	27.16	46.02	1.76
105	.14	.71	2.19	5.84	2.26	25.65	.64
112	.10	.35	.00	.00	.00	.14	.00
119	.00	.07	.00	.00	6.51	1.90	3.27
126	2.23	.75	3.92	100.00	51.70	.32	.00
133	.00	.14	.00	1.22	.53	2.55	.35
140	.10	.21	.14	.07	.00	.00	.00
147	.00	.00	.28	.50	.07	1.54	20.51
154	6.58	.53	.14	.00	.00	.00	.00
161	.00	.10	.32	5.10	1.04	1.00	.32
168	.00	.46	.64	.00	.00	.00	.00
175	.00	.00	.00	.00	.00	4.71	.43
182	3.92	4.56	.21	.00	.28	.00	.00
189	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
196	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
203	.00	.00	.00	.08	.03	.25	.59
210	.07	.00	.12	.00	.05	.00	.03
217	.00	.10	.00	.07	.03	.00	.05
224	.00	.10	.03	.37	.00	.00	.00
231	.03	.00	.00	.05	.00	.05	.00
238	.03	.00	.03	.00	.00	.00	.00
245	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
252	.00	.03	.19	.05	.00	.00	.00
259	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
266	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
273	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
280	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
287	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
294	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
301	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
308	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
315	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
322	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
329	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
336	.00	.00	.07	.00	.00	.00	.00
343	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
350	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
357	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
364	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
371	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
378	.00	.00	.00	.00	.07	.00	1.47
385	.00	.05	.00	.00	.00	.00	.00
392	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
399	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
406	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.30
413	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
420	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
427	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
434	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.03
441	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.03
448	.00	.00	.00	.00	.00	.03	.05
455	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
462	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
469	.00	.00					

Espectro XII- Espectro de massa de (muco) (quin) (CO)₂Fe

VII -REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- H. Zeiss, "Organometallic Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1ª edição, 1960
- 2- E.A. Koerner von Gustorf, L.H.G. Leenders, I. Fischler e R.N. Perutz, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, 19, 65
- 3- International Union of Pure and Applied Chemistry, Appendices on tentative Nomenclature, Symbols, Units, and Standards, Number 31, Nomenclature on Organic Chemistry: Section D, August 1973, apud E.A. Koerner von Gustorf, L.H.G. Leenders, I. Fischler, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, 19, 65
- 4- W. Strohmeier, Angew. Chem. 1964, 76, 873
- 5- E.A. Koerner von Gustorf e F.W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 1969, 13, 366
- 6- M. Wrighton, Chem. Rev. 1974, 74, 40
- 7- E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels, I. Fischler, "The organic Chemistry of Iron, vol.1, Academic Press, 1978 (USA)
- 8- A.W. Adamson e P.D. Fleischauer, "Concepts of Inorganic Photochemistry", John Wiley & Sons, 1ª edição, 1975, pág. 269
- 9- V. Balzani e V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, London 1ª ed., 1970
- 10- E.A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, F.W. Grevels, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1971, 10, 260
- 11- P. Kirsch, J. Buchkremer, O. Jaenicke, R. Knoesel, R. Rumin, J. Shields, E.A. Koerner von Gustorf, Meeting Photochem. Group, German Chem. Soc., Gottingen. 1973, Abstr. S., apud, E.A. Koerner von Gustorf, L.H.G. Leenders, I. Fischler e R.N. Perutz, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, 19, 65

- 12- P. Kirsch, R.C. Kerber, R.Rumin, E.A. Koerner von Gustorf ,
resultados não publicados, apud. E.A. Koerner von Gustorf ,
L.H.G. Leenders, I. Fischler e R.N. Perutz, Adv. Inorg.Chem.
Radiochem. 1976, 19, 65
- 13- M. Dartiguenave e Y. Dartiguenave e J. B. Gray, Bull. Soc.
Chem. Fr. 1969, 4223
- 14- C. Krüger, B.L Barnett e D.Brauer, "The organic Chemistry of
iron", vol.1, editado por E. A. Koerner von Gustorf, F.W.
Grevels, I. Fischler, Academic Press, 1978, pág.8
- 15- H.L. Retcofsky, E.N. Frankel e H.S. Gutowsky, J.Amer.Chem.Soc.
1966, 88 , 2710
- 16- O.S. Mills e G. Robinson, Acta Crystallogr. 1963, 16 , 758
- 17- M.I. Davis e C.S. Speed, J.Organometal.Chem. 1970, 21, 401
- 18- A. Immirzi, J. Organometal. Chem. 1974, 76, 65
- 19- P. Diehl, A.C. Kunwar e H. Zimmermann, J. Organometal.Chem. .
1977, 135, 205
- 20- H. Reihlen, A. Gruhl, G.V. Hessling e O. Pfrengle, Justus
Liebgs Ann. Chem. 1930, 482, 161
- 21- P.L. Veltman, U.S. Patent 24009167 (1946), apud, R.B. King em
"The organic chemistry of iron", vol.1, editado por E.A.Koerner
von Gustorf, F.E.Grevels, I. Fischler, Academic Press, 1978,
pág, 528
- 22- B.F. Hallon e P.L. Pauson, J.Chem.Soc. 1958, 642
- 23- R.S. Rasmussen, D.D. Tunnicliff e R. R. Brattain, J.Chem.Phys. .
1943, 11, 432
- 24- O.S. Mills e G. Robinson, Proc. Chem. Soc. 1960, 421, apud.
R.B. King e A. Fronzaglia, Inorg. Chem. 1966, 5, 1837
- 25- G. Davidson, Inorg. Chem. Acta 1969, 3, 596
- 26- D.C. Andrews e G. Davidson, J. Organometal.Chem. 1972, 35, 161

- 27- R.Burton, L. Pratt e G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1961, 594
- 28- H. Schubert e R.K. Sheline, Inorg.Chem. 1966, 5, 1071
- 29- A.R.Rossi e R.Hoffmann, Inorg.Chem. 1975, 14, 365
- 30- F.A.Cotton e J.M.Troup, J.Amer.Chem.Soc. 1974, 96, 3438
- 31- W.Hieber e E.Becker, Ber. 1930, 63, 1405
- 32- W.Hieber e F. Mühlbauer, Ber. 1932, 65, 1082
- 33- S. Otsuka, T. Yoshida e A. Nakamura, Inorg.Chem. 1967, 6, 20
- 34- P. Krumholz, J.Am. Chem. Soc. 1953, 75, 2163
- 35- H. tom Dieck e H. Bock, Chem.Comm. 1968, 678
- 36- H. tom dieck e A. Orlopp, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975, 14, 251
- 37- L. H. Staal, L.H. Polm e K. Vrieze, Inorg. Chem. Acta. 1980 , 40, 165
- 38- H.W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard e C. Krüger, Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 1978, 17, 64
- 39- J. Buchkremer, Tese de Doutorado, Universidade de Bochum, 1973
- 40- U. Feldhoff, Dissertação de Mestrado, Universidade de Essen, 1975
- 41- M.A.De Paoli, H.W.Frühauf, F.W.Grevels, E.A.Koerner von Gustorf C. Krüger, J. Organometal. Chem. 1977, 136, 219
- 42- J. Ashley-Smith, D.V.Howe, B.F.G. Johnson, J.Lewis, I.E.Ryder, J. Organometal. Chem. 1974, 82, 257
- 43- J.R. Blackborow e D.Young. "Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry", vol.9, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- 44- J.R. Blackborow, C.R. Eady, E.A. Koerner von Gustorf, A.Scriva e O. Wolfbeis, J.Organometal. Chem. 1976, 111, C₃
- 45- E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke e O.E. Polansky , Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972, 11, 532

- 46- A. Carbonaro e F. Cambisi, J. Organometal. Chem. 1970, 25, 477
- 47- A. Carbonaro e F. Cambisi, J. Organometal. Chem. 1972, 44, 171
- 48- C.B. Ungermann e K.G. Caulton, J. Organometal. Chem. 1975, 94, C₉
- 49- D.A. Whiting, Cryst. Struct. Comm. 1972, 1, 379
- 50- H. W. Frühauf, F.W. Grevels e A Landers, J. Organometal. Chem. 1979, 178, 349
- 51- G.K. Wertheim, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York, 4^o ed., 1971
- 52- R.L. Collins e R. Pettit, J. Chem. Phys. 1963, 39, 3433
- 53- G.P. Huffman, Chemtech, agosto, 504 (1980)
- 54- M.A. De Paoli, S.M. Oliveira, E.B. Saitovitch, Cienc. Cult. 1981 33 (supl.), 349
- 55- J.P.C. Chandrossena e C.K. Ingold, J. Chem. Soc. Trans. 1922, 121, 1307
- 56- E.H. Braye e W. Hübel, Inorg. Synthesis. 1966, 8, 178
- 57- O.L. Alves, Dissertação de Doutorado, Universidade de Campinas, 1977
- 58- M.A. De Paoli e C.F. Rodrigues, Química Nova. 1978, 1, 16
- 59- G. Bellachioma, G. Reichenbach e G. Cardaci, J. Chem. Soc. Dalton. 1980, 634
- 60- N.S. Gill, R.H. Multall, D.E. Scaife e D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 18, 79
- 61- J.M. Malin, C.F. Schmidt e H.E. Toma, Inorg. Chem. 1975, 14, 2924
- 62- J. Charalambous, "Mass Spectrometry of Metal Compounds", Butterworths & Co., 1^o edição, 1975
- 63- K. Fanmery, M. Kilner, R. Greatrex e N.N. Greenwood, J. Chem. Soc. A. 1969, 2339
- 64- W.E. Carroll, F.A. Deeney, J.A. Delaney e F.J. Lalor, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 7, 718

- 65- R.L. Collins e R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2332
- 66- E.B. Saitovitch, M.A. De Paoli, Inorg. Chim. Acta 1976, 17, 59
- 67- N.N. Greenwood e T.C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. London, 1971
- 68- N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1^a ed., 1964
- 69- E. Maslowsky Jr., "Vibrational Spectra of Organometallic Compounds", John Willey & Sons, New York, 1^a ed., 1977, 280