UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PREPARAÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ADUTOS DE ÁCIDO SORBICO COM FERRO CARBONIL FOSFINAS E FOSFITOS.

Elvio Henrique dos Santos

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

Campinas - SP

Agosto - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradeço de modo especial ao Prof. Edison Stein, meu amigo, pela constante orientação.

"1968"

Pelo sonho de medo
Onde o suor lava
Na surra da vida
Onde a razão trava
Pra não dar o que falar
Vou me calando
Até que um dia
Esqueço o cabresto
Me viro de avesso
E se cuidem
Pois eu vou em cima

2 Criol

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi, pela prestimosa e segura orientação prestada.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e especialmente a Diretoria do Instituto de Química, pela oportunidade oferecida.

À Capes e CNPq pelas bolsas concedidas.

Aos Professores e colegas, que direta e indiretamente cooperaram com apoio frequente e sugestões.

A Dirce e Helena, pelo trabalho datilografico.

Ao Sr. Jarbas e a Srta. Luziane (com amor) pelos desenhos feitos.

Aos funcionários em geral, pelas colaborações prestadas.

INDICE

Pag.

Resumo.....

Abstrat.....

Capítulo I..... 1

Introdução..... 1

1.1. Generalidades..... 1

1.2. Ligação Metal-CO em Carbonilos Metalicos..... 2

1.3. Propriedades σ doadora e π aceptoras dos ligantes 4

1.3.1. Espectroscopia de INFRA-VERMELHO..... 8

1.4. A ligação entre Ligantes de quatro eletrons e Metais de transição..... 10

1.5. Ferro carbonilas como grupos "Ativadores" e "Protetores" de Moleculas Orgânicas coordenadas..... 13

1.6. Mudança na reatividade da Molecula orgânica ao variarmos o ligante L coordenado ao Metal..... 18

Capítulo II::..... 22

Parte experimental..... 22

2.1. Aparelhagem utilizada..... 22

2.1.1. Espectroscópia..... 22

2.1.2. Potenciométria..... 22

2.1.3. Aparelhagem de fótolise..... 23

2.2. Procedencia dos Reagentes..... 24

2.3. Sintese dos Complexos..... 24

2.3.1. Substrato $Fe(CO)_4L$ 24

2.3.2. Sintese dos Complexos de acido sorbico..... 26

2.3.3. Sintese de Polimeros de Ácido Sorbico..... 28

Pag.

Capítulo III:..... 30

3.1. Introdução..... 30

3.1.1. Preparação e purificação dos complexos (acido sorbico) $Fe(CO)_2$ L..... 30

3.2. Analise elementar e Ponto de fusão..... 35

3.3. Espectros Infravermelho..... 36

3.4. Espectro de Ressonância Nuclear Magnética..... 41

3.5. Espectros de Massa..... 45

3.6. Curvas de titulações potenciométricas para os complexos..... 47

Capítulo IV 50

Conclusões 72

Referências Bibliograficas.....

FIGURAS

pag.

Figura 1 - a) Ligação dativa σ do CO para o metal
b) Retrodoação π de um orbital cheio dπ para um orbital π antiligante do metal..... 3

Figura 2 - Representação deorbitais envolvidos na retrodoação π..... 7

Figura 3 - Estrutura do butadieno ferro tricarbonil..... 10

Figura 4 - Interações possíveis entre os orbitais d e os orbitais do ligante..... 11

Figura 5 - Ligações possíveis entre metal e butadieno..... 12

Figura 6 - Alguns complexos sintetizados..... 14

Figura 7 - Poliolefinas de metais carbonilas..... 15

Figura 8 - Dienos Ferro tricarbonilas já sintetizados..... 16

Figura 9 - Caminho de reação para a síntese de ácido sórbico ferro tricarbonila a partir do respectivo éster..... 17

Figura 10 - Representação de moléculas dienicas onde os ligantes do Ferro variam..... 18

Figura 11 - Adutos de ciclo 1-3 dieno com ferro carbonilas.. 19

Figura 12 - Representação de moléculas dienilicas
a) 1,3 dieno . b) σ - π - alil..... 20

Figura 13 - Reação entre o complexo (n-cicloocta 1,3-dieno) Ferro tricarbonil e o nucleofilo Ph_3L^+..... 21

Figura 14 - Reator de Fotolise..... 23

Figura 15 - Método tentado para a Síntese do (ácido sórbico) $Fe(CO)_2PPh_3$..... 34

Figura 16 - Possíveis estruturas dos complexos sintetizados 37

Figura 17 - Estrutura demonstrativa da estabilização das cargas pelo efeito +I'..... 38

Figura 18 - Efeito mesomérico +M..... 38

Figura 19 - Codificação dos prótons para o estudo por HRMN. 41

TABELAS

pag.

Tabela 1 - Ligantes mais comumente usados em compostos de metais com baixo estado de Oxidação..... 4

Tabela 2 - Valores de pKa para fosfinas primárias , secundárias e terciárias..... 6

Tabela 3 - Valores de P.I. para fosfinas primárias, secundárias e terciárias..... 6

Tabela 4 - Análise elementar e Ponto de Fusão..... 35

Tabela 5 - Frequência de estiramento C = O e C = O (carbonila ácida) para os complexos sintetizados.... 36

Tabela 6 - Valores obtidos no espectro de ^{1}H RMN..... 41

Tabela 7 - Fragmentação do complexo (ácido sórbico) ferro tricarbonil..... 45

Tabela 8 - Fragmentação do complexo (ácido sorbico) ferro dicarbonil trifenil fosfina..... 46

Tabela 9 - Fragmentação do complexo (ácido sorbico) ferro dicarbonil trifenil fosfito..... 46

Tabela 10 - Fragmentação do complexo (ácido sórbico) ferro dicarbonil trietil fosfina..... 46

Tabela 11 - Valores de pKa para os complexos sintetizados. 48

APÊNDICES

pag.

Apêndice 1 - Espectro de Infravermelho..... 52

1.1 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_3$..... 53

1.2 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PPh_3$..... 54

1.3 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ P(OPh)_3$..... 55

1.4 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ Pet_3$..... 56

Apêndice 2 - Espectro de Ressonância Nuclear Magnética.... 57

2.1 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_3$..... 58

2.2 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PPh_3$..... 59

2.3 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ P(OPh)_3$..... 60

2.4 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PEt_3$..... 61

Apêndice 3 - Espectro de Massa..... 62

3.1 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_3$..... 63

3.2 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PPh_3$..... 64

3.3 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ P(OPh)_3$..... 65

3.4 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PEt_3$..... 66

Apêndice 4 - Curvas de Titulação..... 67

4.1 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_3$..... 68

4.2 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PPh_3$..... 69

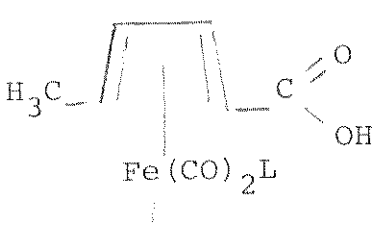
4.3 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ P(OPH)_3$..... 70

4.4 - (ácido sorbico) $Fe(CO)_2\ PEt_3$..... 71

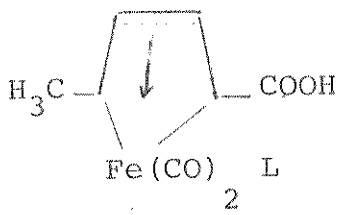
RESUMO

Serão relatados neste trabalho estudos sobre a preparação, estrutura e propriedades de complexos de acido sorbico com ferro carbonil fosfinas e fosfitos. Os complexos foram preparados por irradiação com lâmpadas de mercúrio de média pressão de soluções benzênicas de $Fe(CO)_4 L$ $|L = P Ph_3, P(OPh)_3, PEt_3|$.

Os pêsos e formulas moleculares dos compostos (acido sorbico) $Fe(CO)_2L$ preparados, foram obtidos por espectrometria de massa e confirmadas por microanalise. As estruturas propostas a partir de estudos de infra-vermelho e ressonância nuclear magnética de próton, podem ser descritas como algo intermediário entre as estruturas I e II



I



II

Na estrutura I o ferro liga-se ao ácido sórbico por um sistema de ligações π, e o eixo de ligação é perpendicular ao plano que contém as duplas ligações.

Na estrutura II, a molécula de ácido sórbico se encontra no seu 1º estado excitado, a ligação com o ferro ocorre através de ligações σ com os átomos de carbono "externos" da função dieno original e o plano que contém os 4 átomos de carbono envolvidos é o mesmo plano que contém as ligações σ Fe-carbono .

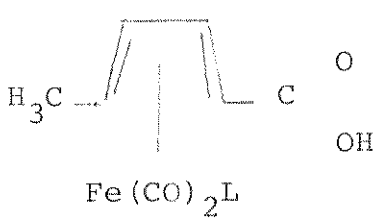
A maior ou menor contribuição das estruturas I e II depende da natureza do ligante L e está relacionado à sua basicidade.

Os valores pKa determinados para o acido sorbico coordenado indicam que este é menos ácido que o acido livre e que portanto, os grupos $Fe(CO)_2L$ coordenados funcionam como doadores de eletrons.

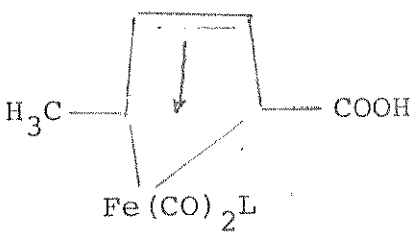
ABSTRACT

This work repports studies on the preparation, structure and properties of complexes of sorbic acid with carbonyl phosphines Iron (o) and carbonyl phosphites Iron (o). The complexes were prepared irradiating benzene solutions of $Fe(CO)_4$ L |L = P Ph_3 , P()Ph)$_3$, PEt_3|, using a medium pressure mercury lamp. The molecular weights and molecular formulas of the complexes (sorbic acid) $Fe(CO)_2L$ prepared were obtained by mass spectrometry and confirmed by microanalysis.

The structures proposed on the basis of infrared and HNMR studies can be, described as intermediate betwen the limitry structures I and II.



I



II

In struture I iron is bonded to the sorbic acid through a π bonding system. The bond axis is perpendicular to the plane wich contains the double bonds of the sorbic acid.

In structure II, the sorbic acid molecule is in its first excited state, and is bonded to iron through σ- bonds with the "outer" carbons of the original diene function. The plane with contains the four carbon atoms involved contains also the Fe-carbon σ bonds.

The structurs I and II contributes more or less to the real structure depending on the nature of the ligants L and is related to its basicities.

The pKa values of the coordinated sorbic acid showed that this is less acidic than the free acid and that the coordenated $Fe(CO)_2L$ moieties are eletron donnor groups.

INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

Os derivados de poliolefinas de metal carbonilas têm sido objeto de extensas investigações (1) ao decorrer desses últimos cincoenta anos. Podemos citar três fatôres que levaram ao desenvolvimento do estudo nesse campo: Primeiro; Preparações de novos compostos, onde as poliolefinas de metais carbonilas agem como substrato principal, isto é, elas são empregadas para as preparações de novos e versáteis derivados, baseadas no fácil deslocamento da olefina por ligantes neutros. Poliolefinas de metal - carbonilas tem também interesse quando falamos em "Centros de - Reatividade", isto é, coordenação entre poliolefinas e metais carbonilas provocam a ativação de "Centros de Reatividade", o que torna possível sua conversão para outros derivados de poliolefinas substituidas.

Uma outra característica de interesse nesses derivados é quanto ao seu comportamento peculiar, quando estudado o carater fluxional dessas moleculas em solução (2). Investigações a esse respeito estão sendo feitas usando estudos estruturais em solução por técnicas como: (a) Espectrocopia de RNM (b) e Raio X.

Finalmente temos o desenvolvimento de pesquisas em relação a poliolefinas de metal carbonilas originado pela aplicação das Regras de Woodward -Hofmann para o rearranjo de Moleculas orgânicas insaturadas promovida pelo metal de transição, isto é, como o metal de transição afeta o curso de reaçoes térmicas ou fotoliticas. Estudos recentes realmente provam que o mecanismo e o curso do rearranjo são realmente influenciados pelos

orbitais "d" do metal. Estes desafios surgidos na pesquisa tem implicações teóricas e práticas. Por um lado, a estabilização de intermediarios lãbeis pela coordenação do metal oferece novas oportunidades para o estudo do mecanismo de reações. E,por outro lado, a influência do metal no curso das reações permite a preparação de novas moléculas orgânicas, expandindo assim a fronteira da química de compostos organo-metálicos.

1.2 Ligação Metal-CO em carbonilos metalicos

C.Langer(3) durante o estudo da transformação de monóxido de carbono para dioxido de carbono e agua , conseguiu isolar o primeiro composto de coordenação onde o metal tinha um baixo estado de oxidação. Esse composto éra formado por uma reação direta entre o níquel e dioxido de carbono, produzindo-a molécula de $Ni(CO)_4$. A molécula de $Fe(CO)_5$ foi o próximo membro, dessa nova classe de compostos, a ser descoberta pelos pesquisadores Mond e Berthelot (4).

Nesse tempo, não era conhecida ainda a natureza da ligação quimiça e por isso não era possivel uma interpretação da estrutura desses novos derivados. Anos mais tarde, Pauling (5) atribuiu, em termos de ligação de valência, a estabilidade da ligação entre monóxido de carbono e o metal,à ressonância entre ligações simples e duplas,como mostrado abaixo.

$$Ni \cdots C \equiv O \qquad\qquad Ni = C = O$$

Notamos pela representação acima, que o caráter básico do par de elétrons não compartilhado resulta numa ligação dativa σ provocando um aumento de carga negativa no metal; e esse aumen

to iria provocar um aumento na tendência do metal para se oxidar A teoria de valência, quanto a essa questão, nos esclarece que é possível uma retrodoação de carga eletrônica do metal para o ligante, explicando, assim a grande estabilidade desses compostos.

A presença da ligação retrodoativa pode ser melhor compreendida ao estudar-mos o Princípio de Eletroneutralidade de Pauling (6), onde ele diz que as cargas eletrônicas são distribuidas através do atomo, de tal forma que estabilize a molécula no geral.

Pela teoria do Orbital Molecular a transferência de carga negativa do átomo doador (ligante) para o metal pode ser feita se tivermos retrodoação do metal, para um orbital vazio do ligante. Esta hipótese baseada na teoria dos Orbitais Moleculares esta ilustrada na fig 1, onde temos o exemplo de uma ligação entre o metal e um grupo carbonila.

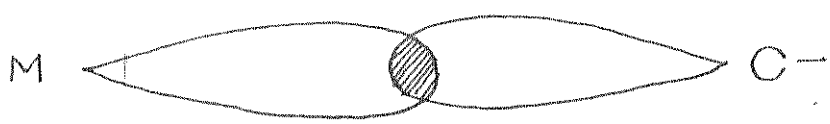
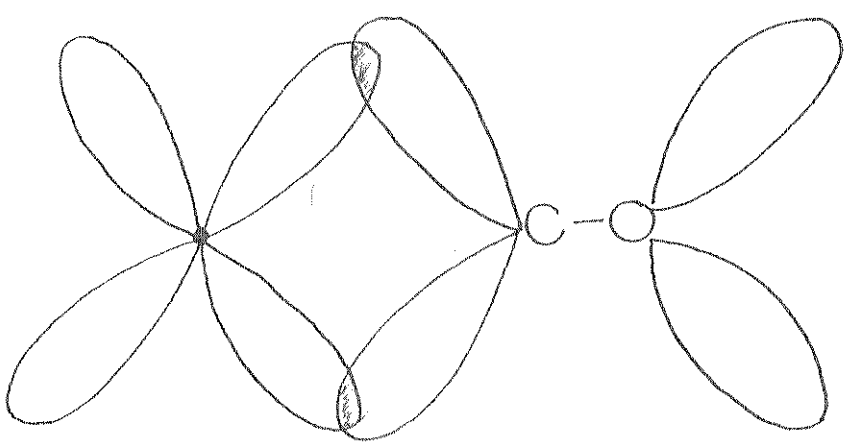


Figura 1- a) Ligação dativa σ do CO para o metal



b) Retrodoação π de um orbital cheio $d\pi$ para um orbital π antiligante do CO .

Ao olharmos a fig 1, precisamos ter em mente que as distinções entre as ligações σ e π não são fáceis de ser prever. Pois temos em alguns casos a ocorrência de interações "sinergicas" (7) entre os dois tipos de ligações. E essas interações "sinérgicas" são uma das explicações para a grande estabilidade desse tipo de composto. A ligação σ e o problema da retrodoação do metal para o ligante nos iremos discutir com detalhes nos tópicos seguintes.

1.3 Propriedades σ doadora e π aceptoras dos Ligantes

Os ligantes mais comumente concontrados, em compostos de metais, com baixo estado de oxidação, estão na tabela 1.

Tabela 1.

Ligantes mais comumentes encontrados em compostos de Metais com baixo estado de transição.

CO
CN^-
C_6H_6
C_4H_4
C_2R_2
PR_3
$P(OR)_3$
NO

Uma inspeção nessa tabela, nos mostra que esses compostos não são formandos pelos ligantes mais comumente encontrados nos complexos

de Werner, como agua, amonia, íons haleto, grupo Nitro etc, isto é, com típicas bases de Lewis. Alguns ligantes da tabela 1, como os carb nos, ciclobutadieno e tetrazodieno, instáveis como moléculas livres, podem ser estabilizadas por coordenação ao metal.

A propriedade σ doadora de diversos ligantes, pode ser estimada unicamente por um método qualitativo bastante inseguro . Este método está baseado na eletronegatividade do átomo doador.

Para as moléculas, nós podemos medir o Potencial de Ionização (P.I), que é a energia requerida para remover os elétrons de um dado orbital e que também pode ser definido em termos de "força da base Lewis (8), que é a tendência de uma molécula para doar elétrons, Essa tendência é influênciada pelos efeitos indutivos e efeitos de ressonância. Para moléculas que tenham grandes valores de Potencial de Ionização, teremos uma pobre capacidade σ doadora e consequentemente, serão uma fraca basesde Lewis. Para ligantes, como as fosfinas substituidas PR_3, os valores do Potencial de Ionização refletirão a influência do grupo R na energia do par de elétrons desemparelhados do fosforo (9,10)

Também, podemos utilizar o par de elétrons desemparelhadosdos átomos doadores para medir a tendência dos mesmos para se ligarem a um prótón; isto é, calculando o valor do pKa para essas moléculas, podemos ter indiretamente uma medida da "força doadora" , desses pares de elétrons desemparelhados. Os valores de pKa, para um grande número de fosfinas, foram determinados por titulações potenciometricas em nitrometano e esses valores estão correlacionado linearmente com a soma da constante polar Taft ($\varepsilon\sigma^*$)(11) do grupo R ligado ao fósforo, que é uma medida do poder indutivo do substituintes R. Analogamente, o Potencial de Ionização das fosfinas alifáticas também estão relacionados com os valores de $\varepsilon\sigma^*$

(11) dos Substituintes.

Embora os valores de pKa e de P.I não sejam diretamente mente comparáveis, eles permitem algumas conclusões a respeito da basicidade das fosfinas.

Nas tabelas 2 e 3 o pKa (12) e o P.I (10) de muitas fosfinas são descritas.

Tabela 2 :

Valores de pKa para fosfina primárias, secundárias e terciárias determinadas por titulações potenciometricas;

Fosfina	pKa
$P(C_6H_5)_3$	2,73
$P(C_2H_5)_3$	8,69
$PH(CH_3)_2$	3,91
$PH(C_6H_5)_2$	0,03
PH_3	-14

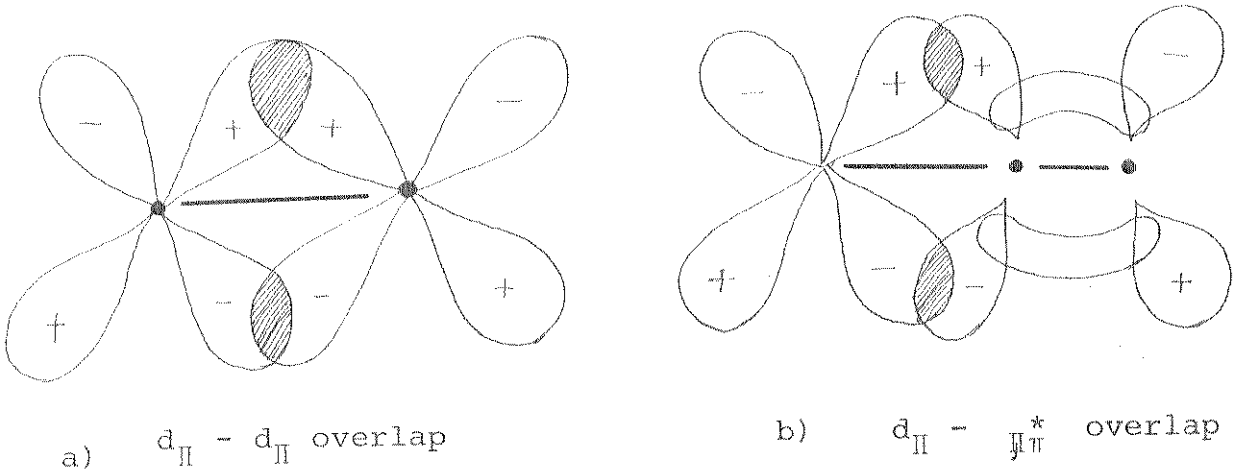
Tabela 3:

Valores de Potencial de Ionização de algumas fosfinas

Fosfina	P.I
$P(C_2H_5)_3$	8.18
$P(C_6H_5)_3$	8.2
$P(OC_4H_9)_3$	8.44
PH_3	10,2
$PH(CH_3)_2$	9.7

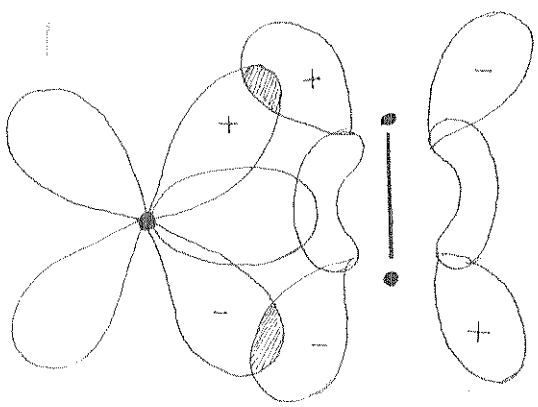
A habilidade π aceptora dos ligantes, pode ser definida como π acidez.

A fig 2, nos mostra uma representação dos orbitais envolvidos na retrodoação π $_{(Md\pi \rightarrow L\pi)}$, assumindo que os orbitais do metal são "d" puros.



a) d_{π} - d_{π} overlap

b) d_{π} - π^{*}_{π} overlap



C) d π - π_{ω} overlap

Figura 2. Representação de orbitais envolvidos na retrodoação π.

Todos os ligantes da tab.1, possuem ou orbitais "d" vazio (fosfinas, arsinas etc) ou orbitais antiligantes Π (CO,CN olefinas etc.) de baixa energia e convenientes para a retrodoação.

A idéia da ligação Π retrodoativa foi exposta para explicar a estabilidade dos complexos com baixo estado de oxidação. Dois fatôres contribuem para que essa idéia seja válida ; (1) como a carga negativa acumulada no metal pela ligação poderia ser dissipada; (2) mesmo tendo baixa basicidade os ligantes formam fortes ligações nesses compostos. Apesar de não termos nenhuma prova direta da existência da ligação retrodoativa podemos citar algumas evidências (12) da mesma, que são: (1)Nos complexos formados a distância interatomica entre o metal e o ligante é menor que a esperada para uma ligação simples ; ao mesmo tempo em que a geometria dos ligantes coordenados pode variar,de modo a permitir uma ligação do tipo retrodoativa Π (13); e (2)o comprimento de ligação entre o metal e o ligante é muito curto justamente como esperado para ligações apolares do tipo "Sinergico" descrito na fig 2 (14). Outra evidência indireta da ligação retrodoativa Π é o espectro de infravermelho, que iremos disoutir no tôpico seguinte .

1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho

Para ligantes como N_2,CO, CN^-, O_2, alcenos, alcinos etc, quanto mais forte a retrodoação Π do metal para os seus orbitais antiligantes, menor será a ordem de ligação dos mesmos.Experimentalmente observamos fortes ligações e baixas freguências de estiramento nos ligantes coordenados ao metal, em comparação

com os ligantes livres. Este fenômeno é usado para estimar-mos a contribuição Π na ligação metal- ligante. Para ligantes como- alcenos e alcinos um aumento no comprimento de ligação C-C, não prova a retrodoação, pois quando temos uma forte doação do ligante para o metal temos um efeito semelhante. Agora, quando temos ligantes como por exemplo o CO a ligação σ provocará um leve incremento nos valores da freguência de estiramento (CO) - (15). Admitimos nesses casos, onde ocorra um aumento no valor da freguência de estiramento, que as ligações Π não sejam importantes. Agora, quando temos os orbitais "d" do metal participando - na ligação, na maioria das vezes, essa participação, provoca um abaixamento do ν (CO) e nesses casos a interação π com os orbitais "d" do metal é considerada. O problema de estudarmos esse tipo- de ligação pelo espectro de infra-vermelho, é que em muitos casos as bandas de absorção Metal- Ligante são de dificil determinação e nesses casos usamos métodos indiretos para calcular a contribuição Π a ligação. Para ilustrar esse fato, podemos citar a ligação entre o Metal e o fósforo onde estudos vibracionais envolvendo a determinação do ν (P - M) tem sido feitos (16).

Em varios compostos uma larga série de freguências de estiramento ν(150- 550) cm^{-1})são possíveis de ocorrer. Como temos muitas freguências de estiramento e as bandas também se apresentam muito largas, a existência da etrodoação é analizada indiretamente , isto é, analizamos o efeito na ν(CO) ao substituirmos por fosfina um ligante do complexo de Metal carbonila. Esses estudos ainda estão em fases preliminares, com muita controversia entre os diversos pesquisadores. Presentemente, calculos teoricos suportam que a ligação $d_{\Pi} - \Pi$ - seja relevante em compostos Metal-Carbonilas puros mas a existência de uma ligação Metal-fósforo $d_{\Pi} - d_{\Pi}$ é ainda moti

vo de grande discussão.

1.4 A Ligação entre Ligantes de quatro eletrons e Metais de Transição

A estrutura do butadieno ferro tricarbonil foi bem - estudada e sua determinação por estudos de Raios-X (17), é mostrada na fig.3

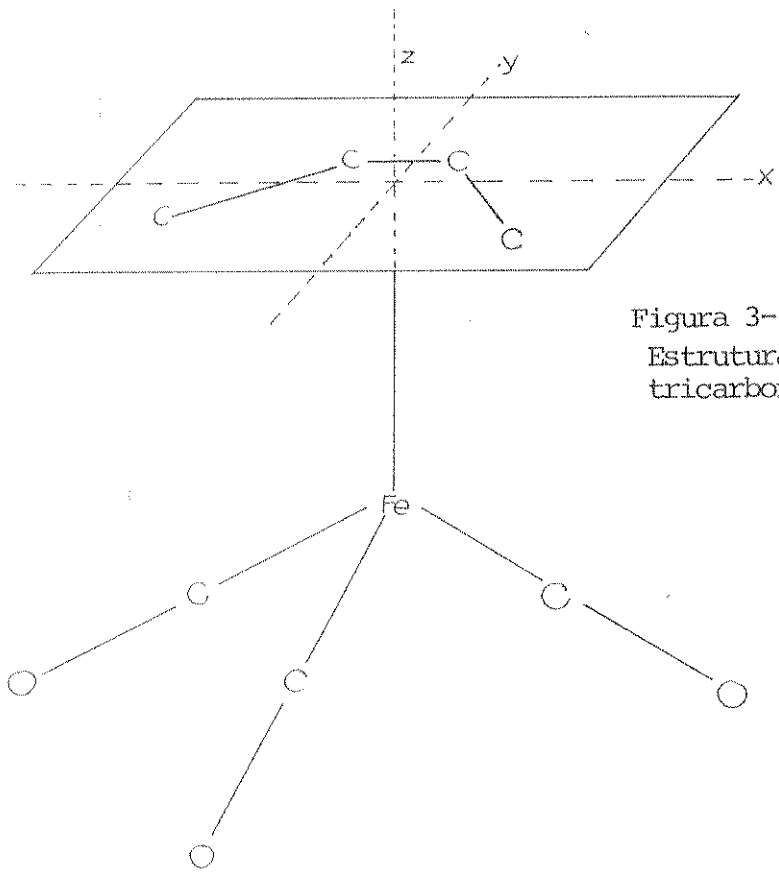


Figura 3-
Estrutura do butadieno ferro tricarbonil.

Essa estrutura é válida também para vários dienos insaturados, inclusive para o ácido sórbico, dieno que foi por nós estudado. Nessa estrutura, os átomos de carbono do dieno possuem uma configuração CIS e são planares. O plano dos quatros átomos de carbono não

é completamente paralelo ao plano formado pelos três carbonos - dos grupos CO. O átomo de ferro , está abaixo do plano dieno e é equidistante (2.1 $\pm$ 0,04 A°) dos quatros átomos de carbono. A fig. 4 nos mostra, as possíveis interações entre os orbitais do metal e os orbitais do ligante.

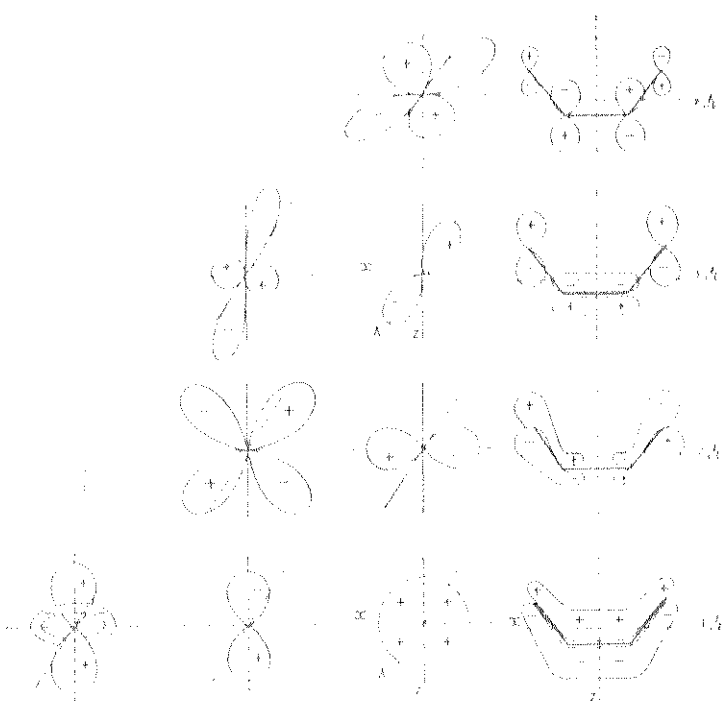


Figura 4- Interações possíveis entre os orbitais d e os orbitais do ligante.

Pela fig 4 vemos que é muito grande o número de interações entre os orbitais do Metal e os orbitais do Ligante dieno, portanto - simples considerações com respeito a simetria são insuficientes- para nos capacitar a dizer quais as interações que comandam a - origem da ligação.

É de interesse, também, considerar algumas propostas

para a ligação Metal-dieno. De acordo com a teoria da Ligação de Valência a ligação pode ser representada como mostrada na fig.5.

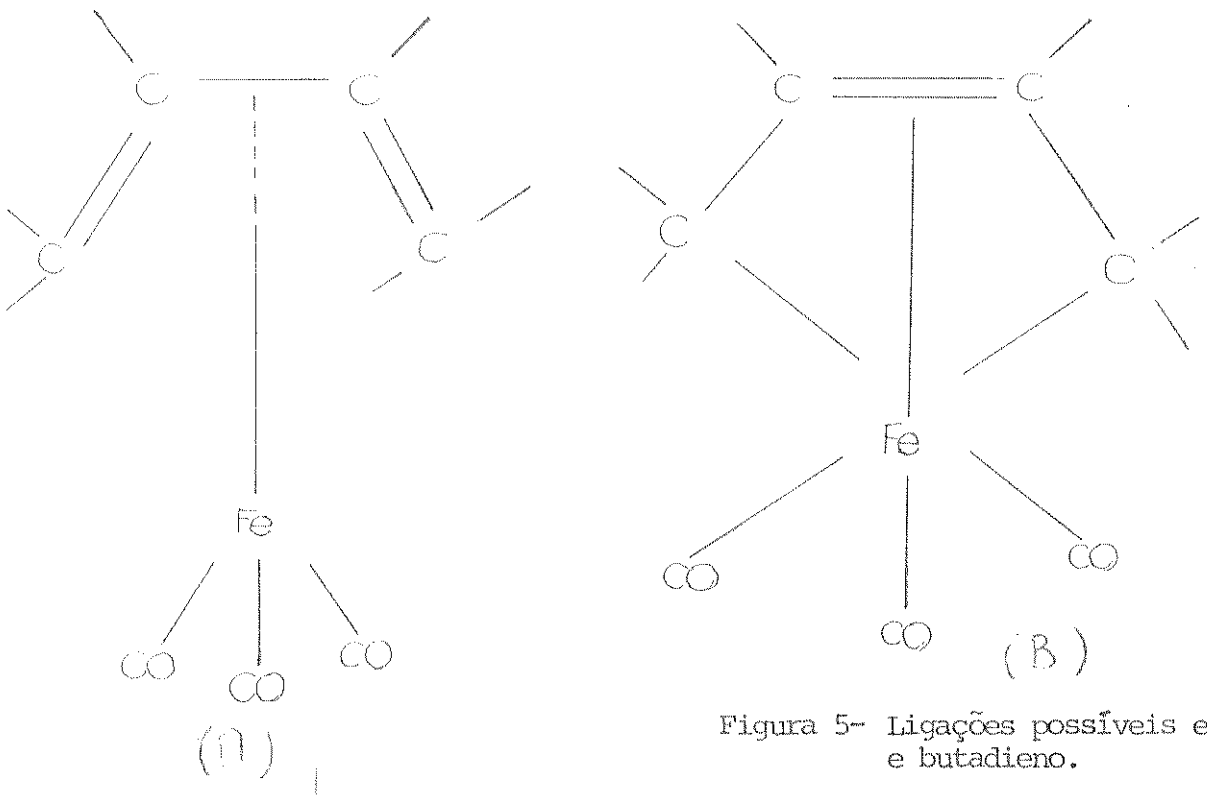
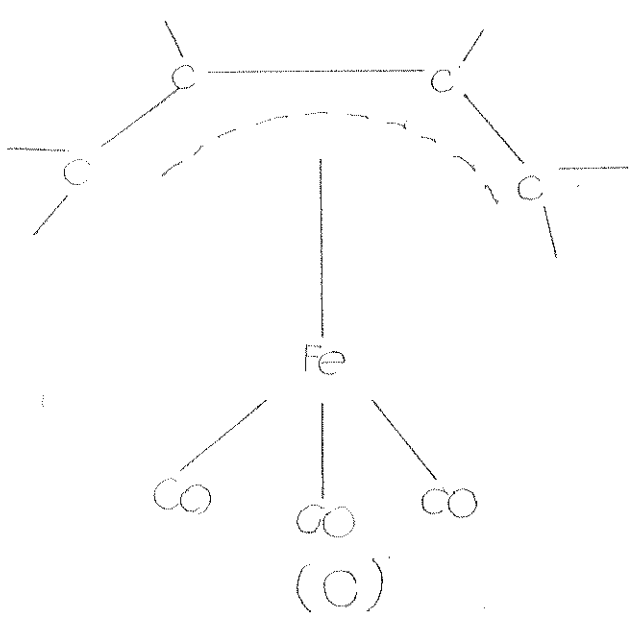


Figura 5- Ligações possíveis entre metal e butadieno.



A representação (A) implica numa completa localização dos elétrons, semelhantemente ao butádieno (18). A representação (B) sugere-nos

que há consideráveis localizações (caráter σ) dos elétrons ligantes, entre o metal e os carbonos terminais do dieno e entre o metal e os carbonos C_2 e C_3 do dieno. A representação (B) foi sugerida com base no espectro anômalo de RMN de alguns dienos (19). A representação (C) mostra uma completa deslocalização dos elétrons do dieno.

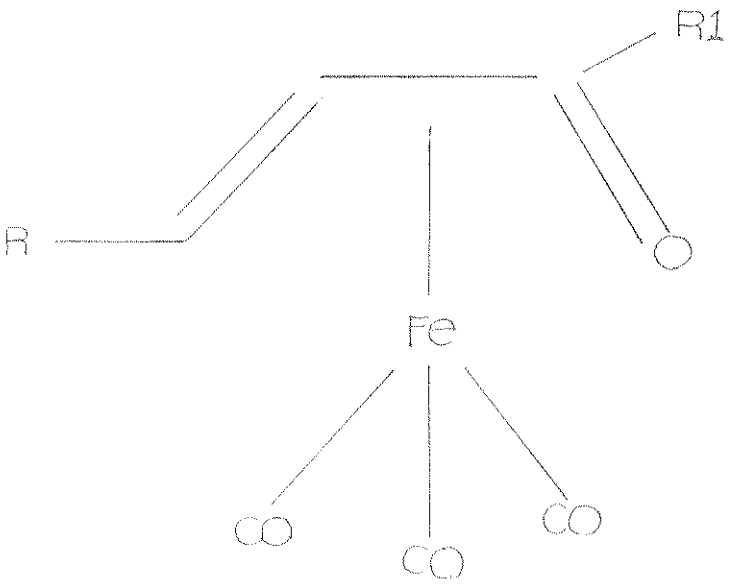
1.5 Ferro carbonilos como grupos "ativadores" e "protetores" de Moléculas Dienicas coordenadas.

Trabalhos recentes (20-21), estabeleceram claramente a utilidade do grupo $-Fe(CO)_3$ como protetor e estabilizador de duplas ligações conjugadas em moléculas orgânicas a ele ligadas. Assim, em complexos de tipo (dieno) $Fe(CO)_3$ observa-se uma apreciável mudança na reatividade das moléculas coordenadas, em comparação com as moléculas orgânicas livres; o que tem sido a base para reações de interesse em sínteses orgânicas.

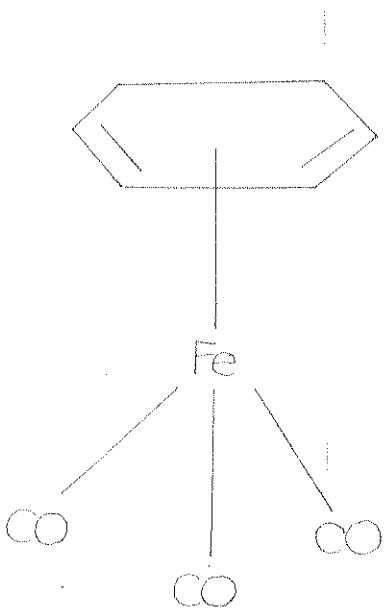
Um dos principais fatôres que contribuiram para a utilização crescente desse grupo $-Fe(CO)_3$, foi a descoberta de que o complexo (benzilidenoacetona) ferro tricarbonil, (bda) $Fe(CO)_3$, Fig.6(a) (onde R = C_6H_5 , R' = CH_3 , L = CO), um derivado hetero diênico de fácil preparação, dissocia termicamente em benzeno ou tolueno produzindo a "metade ativa" $-Fe(CO)_3$ que se liga quantativamente a função dieno em moléculas orgânicas, Desde então, muitos derivados (dieno) $Fe(CO)_3$ previamente inacessíveis tem sido preparado.

Desse modo, complexos como: b) Ciclohexa-1,3- dieno) - $Fe(CO)_3$ e (c) Ciclo hepta -1,3- dieno) $Fe(CO)_3$ foram sintetizado, fig. 6.

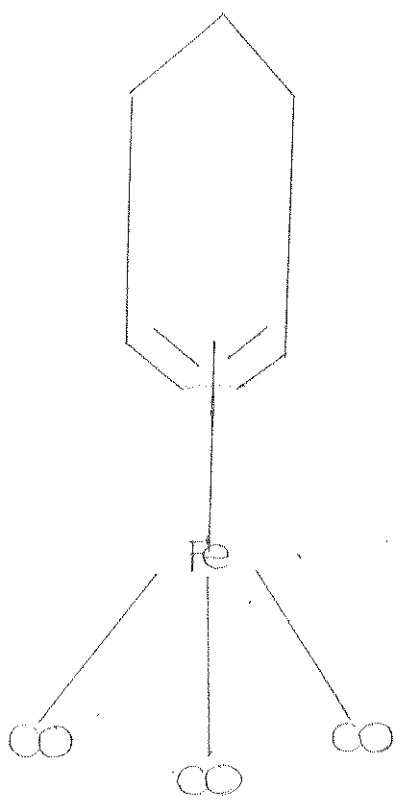
Figura 6- Alguns complexos sintetizados.



a) (bda) $Fe(CO)_3$



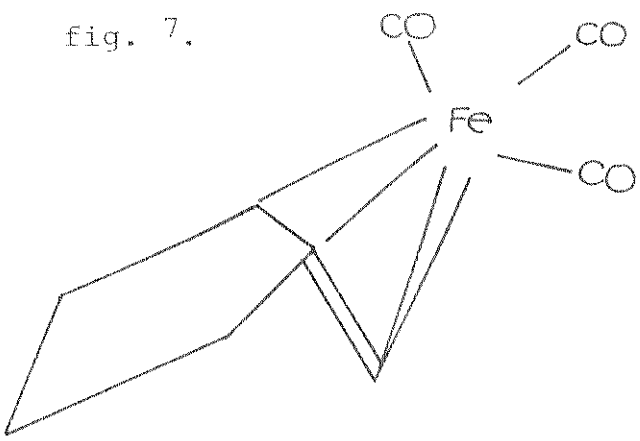
b) Ciclohexa-1,3-dieno



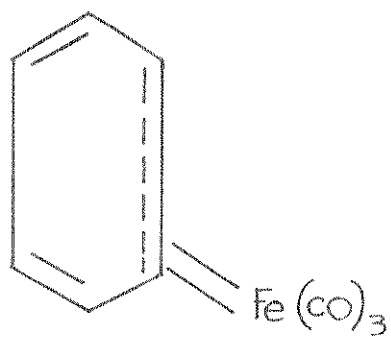
c) Ciclo hepta-1,3 dieno

A extensão do uso de complexos (bda) Fe $(CO)_3$ em sistemas com dienos de estruturas mais complexas que os ciclohexa - ou ciclohepta-1,3- dieno, pode ser limitada pela atuação de efeito estericos. Quando esses efeitos tornam impossível a formação

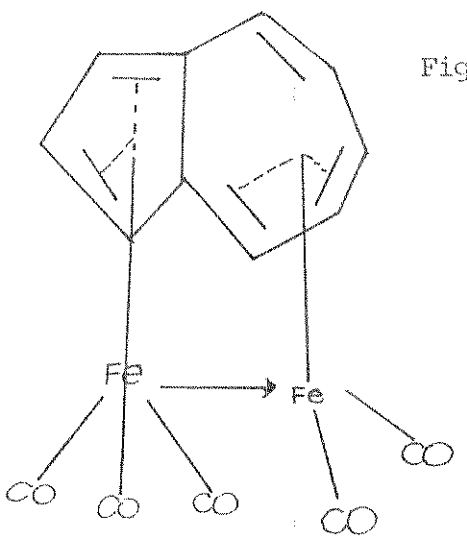
desses novos complexos dienicos, buscamos outros meios para a formação dos mesmos. Um dos métodos empregados, é a reação direta entre os dienos e substrato do tipo Fe $(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ ou $Fe_3(CO)_{12}$ (22). Esse método de reação direta do dieno com - esses metais carbonilas propiciou a formação de varios dienos, que seriam inacessiveis por outras rotas. Como exemplo, podemos citar a formação das seguintes poliolfinas de Metal Carbonilas, fig. 7.



a)

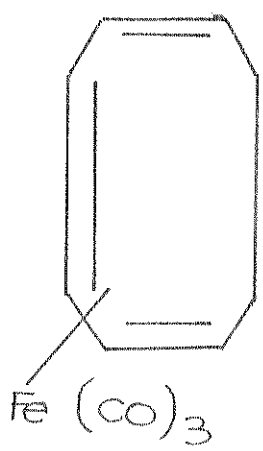


b)



c)

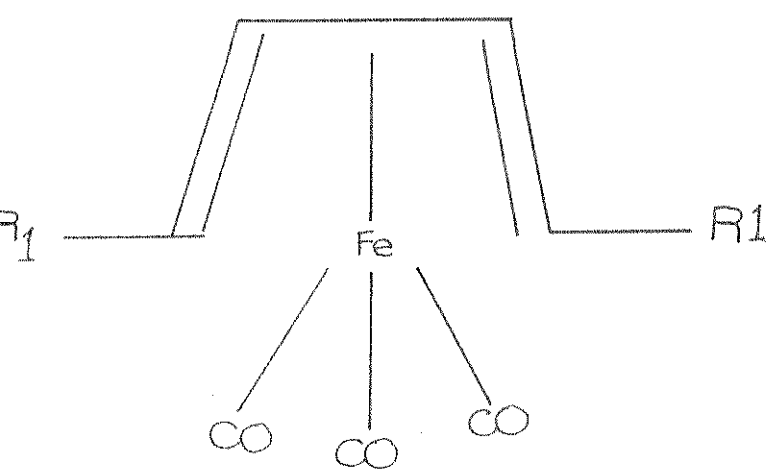
Figura 7- Poliolefinas de metais carbonilas.



d)

Como podemos notar os complexos da fig 7 são todos ciclicos, isto se deve a maior facilidade de ligação entre ciclos dienos e ferro carbonilas. Mas, diversos autores, seguindo essa linha de

pesquisa, têm produzidos vários trabalhos usando como substrato principal dienos de cadeia insaturada. Dentre eles podemos ci - tar: Stone (23),Michael Cais e M. Maoz (24) e George Ecke (25)entre os mais importantes. A fig 8 nos mostra alguns dienos ferro tricarbonilas já sintetizado.



R_1	R_2
CH_3	COOH
CH_3	$COOCH_3$
COOH	COOH
$COOCH_3$	$COOCH_3$
CH_3	$CONH_2$
CH_3	$COCH_3$

Figura 8- Dienos Ferro tricarbonilas já sintetizados.

Stone e seus colaboradores sintetizaram vários dos complexos da fig 8, usando mêtodos termicos na reação direta entre os derivados dienos e o Metal carbonilas, em benzeno. M. Caiz e M. Maoz também trabalharam com o mesmo tipo de derivados de dienos, mas diferiram dos trabalhos anteriores, pelo uso de solventes mais polares que os usados anteriormente. Eles usaram, por exemplo, o

di-N-butil eter , que tem um efeito benéfico nas reações entre dieno e ferro carbonilas. George EcKe obteve complexos semelhantes, mas usando rotas diferentes, isto é, ele partiu dos respectivos ésteres, complexava com ferro tricarbonil e depois regenerava a molécula orgânica original ligada ao grupo ferro carbonila(fig 9) .

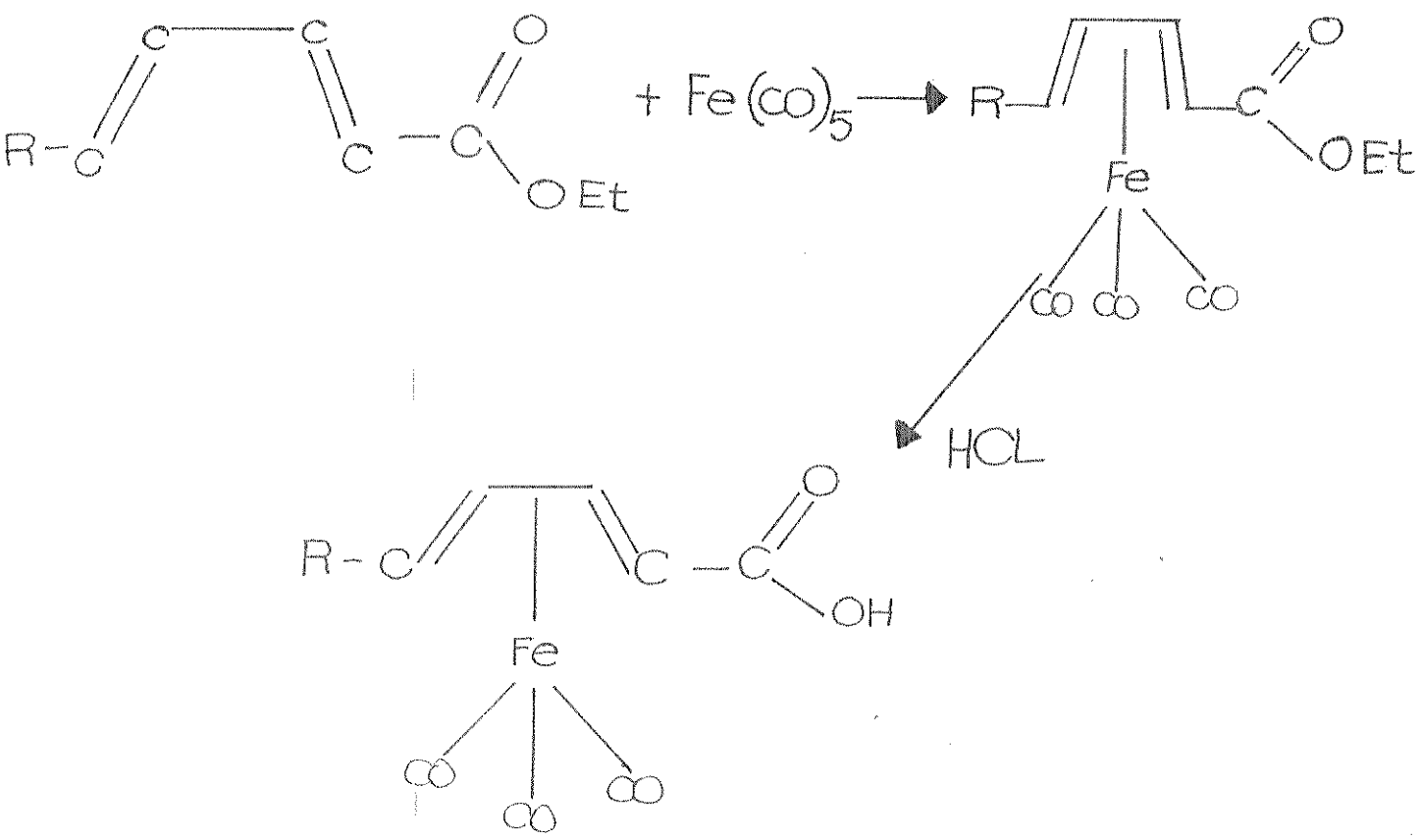


Figura 9- Caminho de reação para a síntese de ácido sórbico ferro tricarbonila a partir do respectivo éster.

Quanto a estrutura propriamente dita desses complexos de ferro tricarbonil dieno esses autores tem alimentado vários - polêmicas entre as estruturas A e B , da fig 5 .

Mas, segundo Wilkinson (20) e colaboradores os espectros de Ressonancia Nuclear magnetica, para o ácido sorbico ferro tricarbonila, são mais compatíveis com a estrutura B .Vários outros autores (27) também confirmam essa estrutura pelos seus trabalhos em RMN e estudos de raios-X.

1.6 Mudança na reatividade da molécula organica ao variarmos o ligante L coordenado ao metal.

A variação da reatividade da "parte orgânica" do complexo, fig 10, depende em grande parte da natureza dos ligantes L, ligado ao ferro.

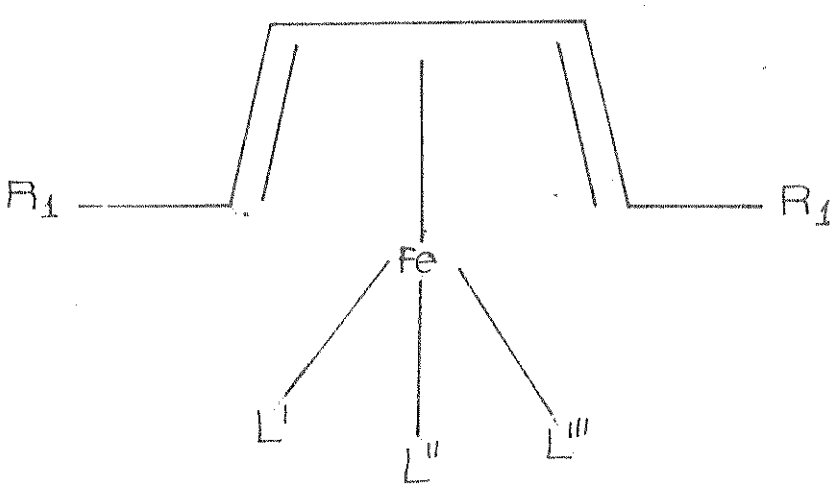


Figura 10- Representação de moléculas dienicas onde os ligantes do Ferro variam

Estudos relacionados com complexos onde L' = L'' =L''' tem sido, contudo, bastante limitados pela inexistência, até recentemente, de um método simples e eficiente para combinar o gru-

po Fe $(CO)_2$ L com os dienos que melhor se prestassem a esses estudos. Descobriu-se recentemente que o complexo benzilidenoacetona ferro dicarbonil fig 6(A) (onde L' = L'' = CO, L''' = P Ph_3 R_1= C_6H_5, R_2 = CH_3), de fácil preparação, reage com alguns dienos com transferência do grupo Fe$(CO)_2$ L, com bons rendimentos e em condições brandas (28). Ele cede sua "metade ativa"- Fe $(CO)_2$ PPh_3 a esses dienos, que assim coordenados mudam sua reatividade em relação ao dieno ferro tricarbonil, isto é, a variação de ligante L auxiliar modifica substancialmente a reatividade da "parte orgânica" do complexo. Este grupo, Fe $(CO)_2$L onde L = PPh_3 pode ser utilizado (29 , 30) por exemplo, como "grupo dirigente"(Directing GROUP) em reações nucleofilas em dienil cations do tipo (III) fig. 11 .

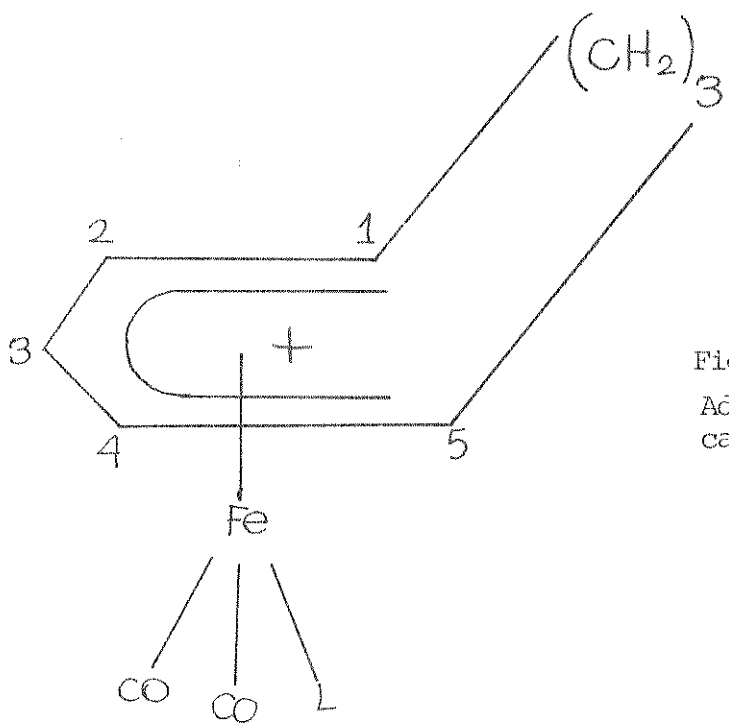


Figura-11
Adutos de ciclo 1-3 dieno com ferro carbonilas.

Dependendo do ligante L, o ataque pode ocorrer ou nos carbonos "externos" (C_1 ou C_5) ou nos internos (C_2 ou C_3), levando a formação

de 1,3 dieno (I) ou σ- π allil (II) derivados, respectivamente, fig.12 .

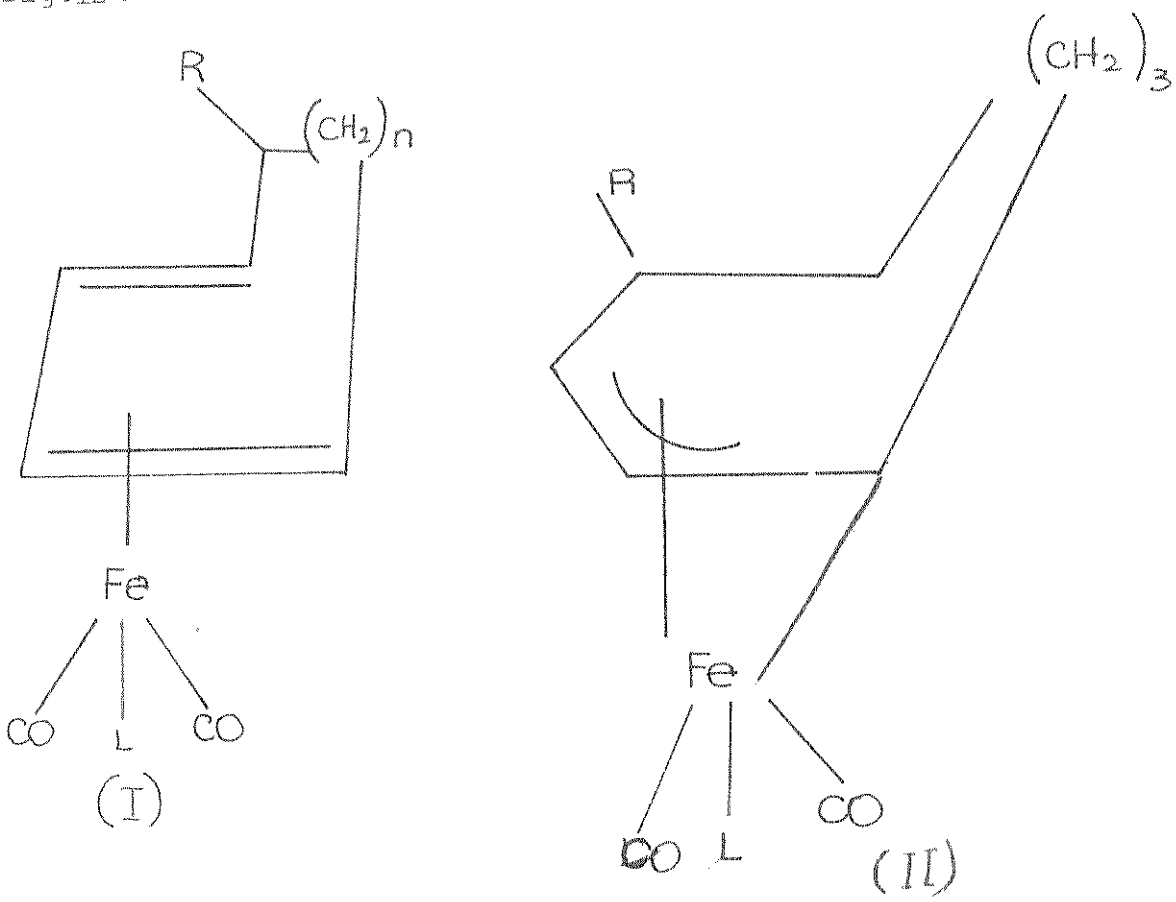


Figura-12. Representação de moléculas dienilicas a) 1,3 dieno. b) σ- π alil

Podemos citar, também, como exemplo da mudança de reatividade ao mudarmos o ligante L coordenado ao Metal, o complexo tricarbonil (N-cicloocta 1,3- dieno) ferro. Esse complexo, quando é submetido a uma troca do ligante CO por PPh_3, fica mais suceptível ao atague nucleofilico, fig. 13 (31).

Podemos explicar essa mudança na reatividade dos complexos relacionando as caracteristicas ácidas ou básicas dos Ligantes L com o efeito indutivo + I e /ou - I dos mesmos. Conforme essas caracteristicas o ligante pode aumentar ou diminuir a densidade eletrônica no " Metal" e isso reflete diretamente na

reatividade da "parte orgânica" do complexo.

Também em alguns trabalhos, (32-33) vemos que a polioIefina se comportará como ligante doador π ou σ conforme as caracteristicas do Ligante L. Na literatura encontramos ainda varios outros exemplos (34) significativos para ilustrar a influência do ligante L no comportamento da poliolefina, o que nos faz aceitar como verdade a afirmação de que a ligação entre duplas ligações e o metal e a conseguente retrodoação π são gradamente influenciados pelos ligantes L ligados ao Metal.

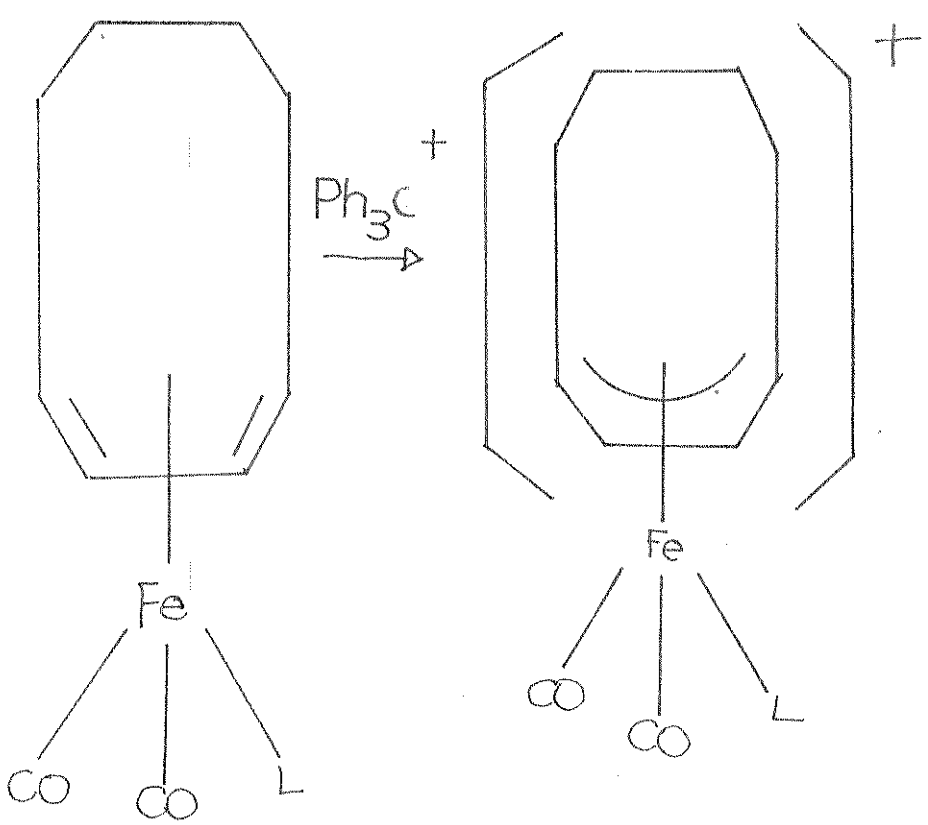


Figura 13- Reação entre o complexo (n-cicloocta 1,3-dieno) Ferro tricarbonil e o nucleofilo Ph_3L^+.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 APARELHAGEM UTILIZADA

2.1.1 Espectroscopia

Espectro Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros foram registrados em um instrumento Perkin - Elmer 399-B. As amostras foram preparadas em emulsão de Fluorube e dispostas em janelas de cloreto de sódio.

Ressonância Nuclear Magnética

Os espectros foram registrado em um aparelho Varian T-60. As amostras foram preparadas usando-se uma mistura de dois solventes: tetracloreto de carbono e clorofórmio Deuterado.

Espectroscopia de Massa

Os espectros foram registrados em um aparelho Finnigan 1015 S/L. As amostras foram preparadas em acetato de etila.

2.1.2 Potenciometria

Para as titulações potenciométricas utilizou-se um potenciômetro Digital-pH-Meter E500. Os compostos foram pesados e colocados em água e titulados com hidróxido de sódio , previamente padronizado. O eletrodo utilizado foi o Metrohm EA246 de Ag/AgCl conjugado. As medidas potenciométricas foram

feitas utilizando-se uma bureta de 5ml, marca "Assistent", aferida com água destilada a 20°C, apresentando um volume de aferimento correspondente a 4,98ml, com erro de 0,002%.

2.1.3 Aparelhagem de Fotólise

Fonte de luz

Foi utilizada uma lâmpada de marca Philips HPLN de 125W

Reator de Fotólise

Foi utilizado um reator de Fotólise, contendo um tubo de resfriamento de vidro no centro fig. 14 (35).

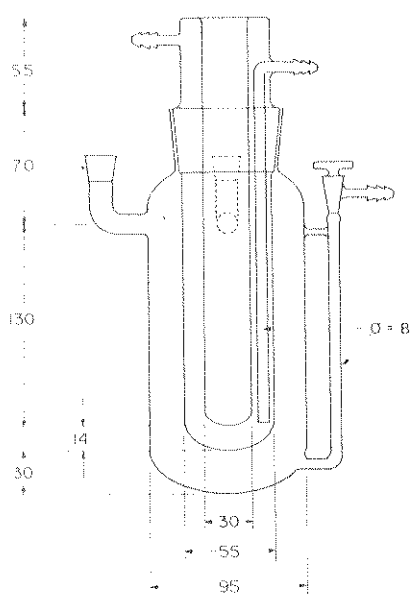


Figura 14 - Reator de Fotólise

2.2 Procedência dos Reagentes

Os reagentes foram usados sem nenhuma purificação prévia e tiveram a seguinte procedência:

"EASTMAN ORGANIC CHEMICAL"

	Pureza
Ácido sorbico - $CH_3-CH-CH-CH-CH-CO_2-H$	99%

"ALDRICH"

Trifenilfosfito - $P(OC_6H_3)_3$	97%
Trietilfosfina - $P(C_2H_2)_3$	98%

"J.T. BACKER CHEMICAL CO"

Tritenil Fosfina - $P(C_6H_5)_3$	97%

"MERCK"

	título mínimo
Benzeno - C_6H_6	99%
Alcool metílico - CH_3OH	99,9%

"BASF"

Ferro pentacarbonila - $Fe(CO)_5$	80%
	Pureza
Hidróxido de Sódio	99%

2.3 Síntese dos Complexos

2.3.1 Substrato $Fe(CO)_4L$

Considerando que o substrato $Fe(CO)_4L$, onde L pode ser $P(OC_6H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$ e $P(C_2H_5)_3$, é o ponto de partida para

a maioria das nossas sínteses, iniciaremos esse tópico com a descrição das preparações desses compostos:

Ferro Tetracarbonil Trifenil Fosfina [36]

2,00g (0,007 mol) de trifenil fosfina é dissolvida em 100 ml de tetrahidrofurano; 1,07 g (0,002 mol) de $Fe_3(CO)_{12}$ [22] é adicionado e a mistura é agitada em atmosfera de nitrogênio por 45 minutos em uma temperatura de 75°C, ou até que a côr verde da solução desapareça completamente. A mistura é resfriada à temperatura da sala, filtrada e o resíduo é lavado com tetrahidrofurano. O solvente é eliminado à vácuo e o resíduo tratado com 50 ml de metanol e resfriado. Os cristais amarelo do produto são filtrado e sublimado sob vácuo até 180°C.

Rendimento: 39%

Ferro Tetracarbonil Trietil Fosfina

2,31 (0,02 mol) de trietil fosfina é dissolvida em 150 ml de tetrahidrofurano. 1,51g (0,003 mol) de $Fe_3(CO)_{12}$ é adicionada e a mistura é agitada em atmosfera de nitrogênio por 1 h 30 min em uma temperatura de 80°C. A mistura é resfriada à temperatura da sala, filtrada e o resíduo é lavado com tetrahidrofurano. Elimina-se o solvente à vácuo e o resíduo é tratado com 50ml de metanol e resfriado. Os cristais amarelo-amarronzado são filtrado e pelo espectro de infra-vermelho, vemos que temos uma mistura de $Fe(CO)_4P(C_2H_5)_3$ e $Fe(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_2$

Rendimento: 45%

Ferro Tetracarbonil Trifenil Fosfito

2 ml (0,005 mol) de Trifenil fosfito são dissolvidos em 150 ml de tetrahidrofurano. 1,00 (0,oo2 mol) de $Fe_3(CO)_{12}$ é adicionado e a mistura é agitada em atmosfera de nitrogênio por 22 hs em uma temperatura de 60°C, ou até que a côr verde da solução desapareça. A mistura é resfriada à temperatura da sala, filtrada e o resíduo é lavado com tetrahidrofurano. Elimina-se o solvente no vácuo e o resíduo é colocado em metanol e resfriado. Forma-se,então, um pó muito fino de cor amarela-esverdeada que é filtrado e secado no vácuo.

Rendimento: 39%

2.3.2 Síntese dos Complexos de Ácido Sorbico

Complexo de Ácido Sorbico Ferro Tricarbonila

Uma mistura de 2,24 (0,02 mol) de ácido sorbico,5,41 ml de Ferro Pentacarbonila e 250 ml de benzeno deaerado, é fotolizada no reator da fig 18 por cerca de 2 hs. A solução resultante é filtrada e em seguida elimina-se o solvente a vácuo. O resíduo amarelo-amarronzado é colocado em Eter de Petróleo , filtrado e colocado em metanol, extraindo-se a agua-mãe. Elimina-se o solvente e obtem-se os cristais do complexo.

Rendimento: 21%

Complexo de Ácido Sorbico Ferro Dicarbonil Trifenil Fosfina.

Uma mistura de 0,60g (0,005 mol) de Ácido Sorbico 0,29g (0,0007 mol) de $Fe(CO)_4P(C_6H_5)_3$ e 250 ml de benzeno é fotolizada por cerca de 2 hs 30 min. Filtra-se a solução e evapora-se o solvente na linha de vácuo. O resíduo é extraido com pequena quantidade de benzeno para eliminar o Ácido Sorbico não reagido; evapora-se o benzeno e os cristais amarelos são colocados em metanol e deixado em repouso por cerca de 12 hs no freezer. Os cristais são filtrados e secos à vácuo.

Rendimento: 24%

Complexo de Ácido Sorbico Ferro Dicarbonil Trifenil Fosfito

Uma mistura de 1,00g (0,009 mol) de Ácido Sorbico,1,50g (0,003 mol) de $Fe(CO)_4P(OC_6H_5)_3$ e 250 ml de benzeno é fotolizada, sob nitrogênio, por cerca de 3 hs. A solução resultante é filtrada e em seguida é eliminado o solvente à vácuo. O óleo marron formado é colocado em Eter de Petróleo, agita-se bem e a água-mãe é recolhida. Filtra-se e elimina-se o solvente. O resíduo colocado em metanol e resfriado. Os cristais do complexo são filtrados e secos à vácuo.

Rendimento: 19%

Complexo de Ácido Sorbico Ferro Dicarbonil Trietil Fosfina.

055g (0,002 mol) de $Fe(CO)_4P(C_2H_5)_3$ é dissolvido em 250 ml de benzeno deaerado; 0,40g (0,004 mol) de Ácido Sórbico é acrescentado e a mistura é fotolizada, sob nitrogênio, por cerca de 2 hs 30 min. A solução resultante é filtrada e em seguida é eliminado o solvente à vácuo. O resíduo amarelo-amarronzado é colocado em Eter de Petróleo e água-mãe é recolhida. O solvente é eliminado e o resíduo é colocado em Metanol e resfriado. Os cristais do complexo, de cor amarelo-pálido, são filtrados e secos a vácuo.

Rendimento: 23%

2.3.3 Síntese de Polímeros de Ácido Sorbico

No decorrer do presente trabalho, foram sintetizados matérias poliméricas que devido as características do nosso plano de pesquisa não foram bem estudados. Descrevemos nesse tópico os métodos de preparação desses materiais polimericos e posteriormente daremos também, algumas características do espectro de infravermelho desses materiais.

Polímero A

0,90 g (1,18 m mol) de $Fe_3(CO)_{12}$ é dissolvido em 40 ml de tiofeno. 1,00g (8,92 m mol) de ácido sórbico é adicionado e a solução é refluxada, sob nitrogênio, por cerca de 12hs. Deixa-se resfriar á temperatura ambiente e filtra-se. O solvente

é removido à vácuo e o óleo marrom resultante é dissolvido em i-sopentano e resfriado. Filtra-se a solução à frio e o resíduo a-marronzado é o possível polímero de Ácido Sórbico ligado ao Ferro tricarbonila.

Rendimento: 42%

Polímero B

3 ml de Ferro Pentacarbonila é dissolvido em 100 ml de di-η-butil eter, 2,24g (0,02 mol) de Ácido Sórbico é adicionado e a solução é aquecida, sob nitrogênio, por cerca de 8 hs à temperatura de 140°C. Resfria-se a temperatura da sala e filtra-se. Remove-se o solvente à vácuo e o resíduo é colocado em Eter de Petróleo e filtrado. Um pó verde-amarelado é obtido. O polímero B também é possivelmente um material derivado do ácido sórbico ligado ao ferro tricarbonila.

Rendimento: 48%.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. INTRODUÇÃO

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar complexos de ãcido sorbico ferro carbonil fosfinas e fosfitos e estudar a transmissão dos efeitos dos ligantes de fosforo a molecula orgânica coordenada através do sistema de ligações fosforo ferro - função dieno. Estes estudos se inserem no plano geral de pesquisas que vem sendo desenvolvidos neste laboratorio e que visa obter informações sobre a relação estrutura-reatividade dos aductos de ferro carbonilas e fosfinas com 1-3 dieno. Na primeira parte desse capítulo descreveremos e discutiremos a preparação dos complexos (acido sorbico) $Fe(CO)_2 L'$ (L = Fosfinas e fosfitos terciarios). Na segunda parte serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos espectroscopicos e medidas de pKa do ãcido sôrbico coordenado que foram realizados na tentativa de elucidar a estrutura e a natureza da ligação Metal- função dieno nesses complexos.

3.1.1.Prep. e Purificação dos Complexos (Ácido Sôrbico) $Fe(CO)_2 L$ { L = CO, PET_3, PPh_3 e $P(OPh)_3$}

Foram tentadas dois caminhos diferentes para a obtenção dos complexos (acido sorbico) $Fe(CO)_2 L$

a) Reação entre (benziledenoacetona) $Fe(CO)_2L$ e acido sôrbico (37)

Primeiramente, pesquisamos um método ao mesmo tempo bran

do e eficiente de combinar o grupo - $Fe(CO)_2$ L (L = CO, fosfina ou fosfito terciario), com a molecula orgânica de ãcido sòrbico. Utilizamos, como precursor, um derivado heterodienico,de fácil preparação, os complexos de (b d a) Ferro Tricarbonil , que se dissociam termicamente em benzeno ou tolueno produzindo a "Metada ativa" -Fe $(CO)_2$ L. Esta metade ativa se liga a função dieno em um grande número de Moleculas orgânicas, produzindo um grande nûmero de aductos (dieno) Fe $(CO)_2$ L (38-39) Esta reação foi tentada sem êxito, para produzir o composto (acido sorbico) $Fe(CO)_2$ L.

Uma explicação possivel, para que essa reação não ocorra, seria a de que a molecula de àcido sorbico é alifatica com as duplas ligações em trans. Esta explicação é baseada em informações experimentais obtidas em diversos trabalhos anteriores (40-41) onde as Moléculas orgânicas que melhor se prestam a esse tipo de reação são os dienos ciclicos e hidrocarbonetos aromaticos nas quais as duplas conjugadas estão em cis.

b) Reação Térmica entre àcido Sôrbico e $Fe_3(CO)_{12}$ ou $Fe(CO)_5$

Stone e colaboradores (23) relataram a preparação do complexo (acido sorbico) Fe $(CO)_3$ a partir de acido sorbico e Fe_3 (CO)$_{12}$. Segundo o mesmo procedimento (Ver parte experimental, pag 28), isolamos um oleo castanho-avermelhado cujo espectro infra-vermelho não apresenta bandas de estiramento- OH, mas apresenta bandas bem definidas de estiramento C=O, caracteristicas do grupo Fe $(CO)_3$, e uma banda caracteristica

da carbonila do acido, a 1650 cm^{-1}. Essas e outras caracteristicas tais como, alta viscosidade e peso molecular elevado sugerem tratar-se de um polimero de ãcido sorbico com os grupos $Fe(CO)_3$ coordenados as duplas ligações (Polimero A).

Caiz e Maoz (24) descreveram a sintese do (ãcido Sorbico) ($Fe(CO)_3$ a partir de Ãcido Sorbico e $Fe(CO)_5$, em dibutil eter a 140^0C. O produto apresenta caracteristicas bem diferentes do obtido pelo método de Stone, sendo um pó amarelo de ponto de fusão 182^0C. O espectro infravermelho é semelhante ao do produto obtido por Stone. Temos evidencias, como veremos de que o produto é outro polimero de ácido sorbico (Polimero B).

Todas as tentativas de se obter os monômetros (ac. sorb.) $Fe(CO)_2L$ por estes métodos, falharam. O que obtivemos foram oleos ou "massas escuras" muito mal caracterizados. Tudo indica que sejam polimeros do ãcido sorbico com grupos $Fe(CO)_2L$ ligados as funções dienos. Esses supostos polimeros apresentam interesse e serão estudados posteriormente.

Em vista do fracasso das tentativas de se obter o complexo pelo metodo teorico acima descrito, tentamos a fatolise de acido sorbico em presença de $Fe(CO)_5$. Tal método se mostra eficiente na obtenção de (bda) $Fe(CO)_2L$ (L = fosfinas e fosfitos terciarios).

O método se revelou o ideal, tendo produzido o composto (acido sorbico)Ferro$(CO)_3$ com 30% de rendimento (ver parte exp.pag. 26). O método é ideal pois não ocorre polimerização do acido sorbico. Observamos que o ácido sorbico tende a se polimerizar em solventes organicos a temperaturas maiores que 50%C. Nota-

mos tambem que essa polimerização é inibida quando a função dieno está protegida pela coordenação com o grupo Fe $(CO)_3$. O complexo por nos obtidos foi perfeitamente caracterizado por analize elementar e espectrometria de massa como sendo realmente o monomero de acido sorbico coordenado a Fe $(CO)_3$.

O composto (Acido Sorbico) Fe $(CO)_3$ é formado por cristais amarelo com ponto de fusão 140-141 ^{o}C, diferente portanto do produto obtido por CAIZ e MAOZ (P. F 182 ^{o}C) e por Stone e colaboradores (oleo- Marron)

Esses resultados são evidencias adicionais de que os produtos obtidos por Caiz e Maoz e Stone e colaboradores são realmente polimeros do Acido Sorbico nos quais os grupos Fe$(CO)_3$ estão coordenados á função dieno.

Para a síntese do complexo (Ácido Sorbico)Ferro dicarbonil Trifenil Fosfina, tentamos novamente uma reação do tipo mostrado na fig 15 , onde a"parte orgânica" do substrato era novamente o benzilidenoacetona e a "parte ativa" era a molécula de Ferro dicarbonil Trifenil fosfina.

A troca da "parte ativa" do benzilidenoacetona para a molécula de Ácido sorbico foi tentada em vários solventes e usando diferentes temperaturas. E, alguns casos, podemos identificar o produto desejado através do espectro de Infra-vermelho, mas tinhamos sempre problemas para isolar e purificar os produtos. Foram tentadas as separações por cromatografia em Alumina e Sefadex, por diferença de solubilidade em diversos solventes e por sublimação; sendo que esses três métodos se revelaram insuficientes para a separação dos produtos puros.

Em vista dessas dificuldades, tentamos o método fotolitico direto para a obtenção do (ácido sórbico) Fe $(CO)_2L$. O ácido

sórbico foi fotolizado, em presença de $Fe(CO)_4 PPh_3$, em benzeno, durante 2 hs (ver parte experimental, pag 27). O produto obtido foi isolado e purificado como já descrito e caracterizado como (ácido sórbico) $Fe(CO)_2 PPh_3$. Em vista do sucesso alcançado por este resultado, o mesmo foi utilizado na obtenção dos outros derivados descritos na parte experimental (L- PET_3 e $P(OPh)_3$).

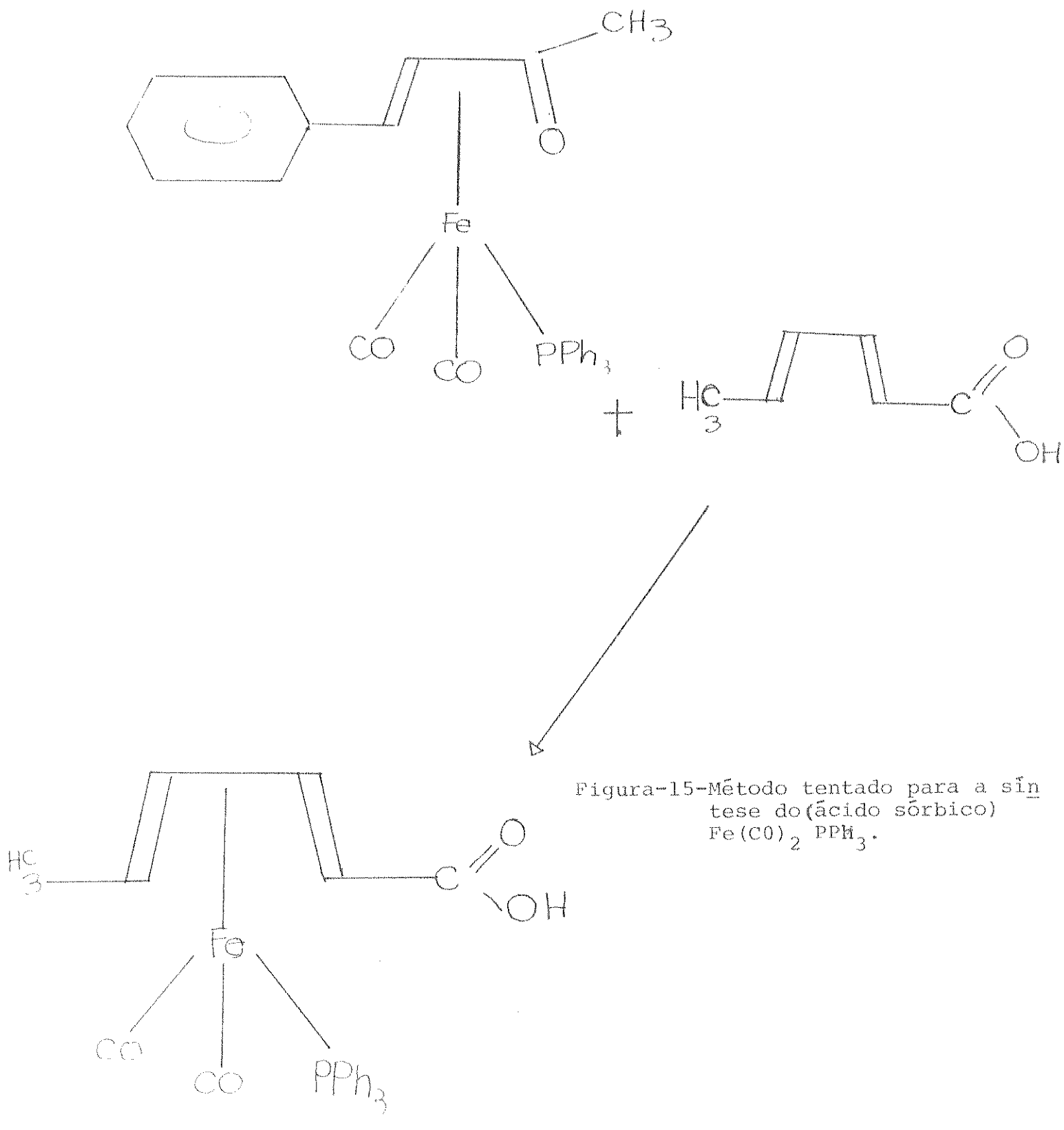


Figura-15-Método tentado para a síntese do(ácido sórbico) $Fe(CO)_2 PPh_3$.

3.2 ANÁLISE ELEMENTAR E PONTO DE FUSÃO

A análise elementar dos compostos foram feitos nos Laboratórios da Rhodia e os Pontos de Fusão foram determinados em um aparelho Mettler FP52 .

Composto	% C Calc.	% C Obt.	% H Calc.	% H Obt.	% Fe Calc.	% Fe Obt.	Ponto de Fusão
(ac. sorb.) $Fe(CO)_3$	42,89	42,79	3,19	3,14	22,16	22,38	141,1 - 141,3 °C
(ac. sorb.) $Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3$	64,22	64,09	4,76	4,71	11,48	12,01	152,1 - 152,4 °C
(ac. sorb.) $Fe(CO)_2P(\alpha C_6H_5)_3$	58,44	58,27	4,33	4,19	10,45	10,75	173,2 - 173,8 °C
(ac. sorb.) $Fe(CO)_2P(C_2H_5)_3$	49,14	48,98	6,87	6,61	16,37	17,01	182,9 - 183,1 °C

Tabela 4 - Análise elementar e Ponto de Fusão dos complexos.

3. 3 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO *

Os dados espectroscópicos registrado no Infravermelho, para os complexos de ácido sórbico estão relacionados na tabela 5.

Composto	ν (C = 0)	ν (C = 0) (carbonila ácida)
ácido sórbico ferro tricarbonil	1980, 2020	1670
ácido sórbico ferro dicarbonil trifenil fosfina	1945, 2005	1660
ácido sórbico ferro dicarbonil trietil fosfina	1950, 2000	1675
ácido sórbico ferro trifenil fosfito	1950, 2020	1680
Polímero A	1980, 2050 2080	1650
Polímero B	1960, 2040	1680

Tabela 5 Frequência de estiramento ν (C = 0)(carb. ácida) ν (C = 0) para os complexos de ácido sórbico.

Os complexos apresentam as estruturas descritas na fig. 16. Ao compararmos os diferentes espectros dos complexos, notamos que os valores de frequência de estiramento C = 0 e O-H

* Ver Apendice 1, pag. 52

do grupo funcional ácido da molécula sofre influência do grupo $Fe(CO)_2L$ ligado ao metal. Nota-se que a frequência de estiramento C = O do grupo funcional ácido, é cerca de $40cm^{-1}$ mais baixa no ácido coordenado comparado com o ácido livre. Esse decréscimo pode ser devido a um efeito indutivo +I do grupo $Fe(CO)_2L$ (42). Esse efeito +I pecorre toda a molécula até se fazer sentir no abaixamento da frequência de estiramento C = O da carbonila do grupo ácido.

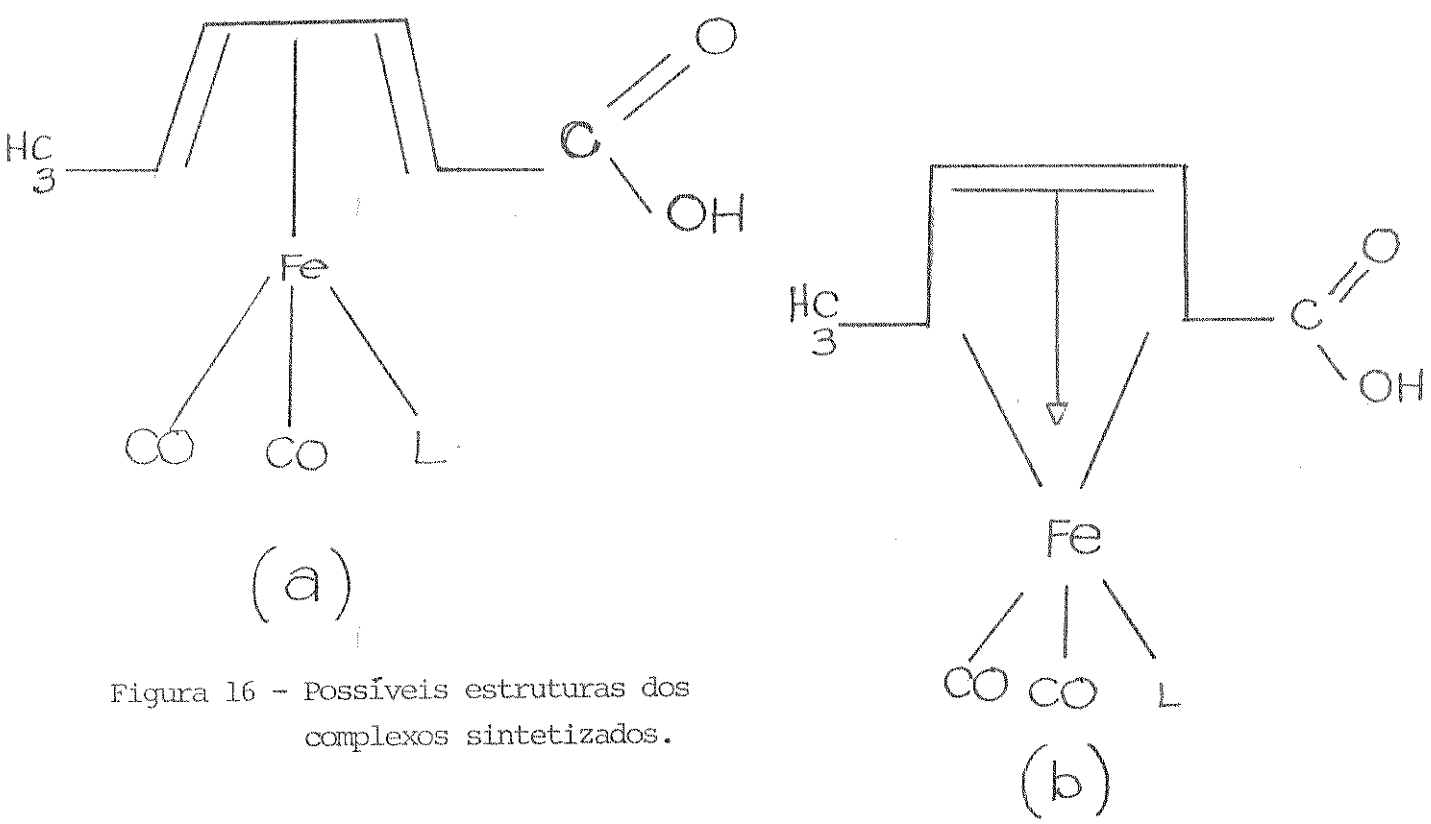


Figura 16 - Possíveis estruturas dos complexos sintetizados.

Uma explicação para esse abaixamento da frequência de estiramento C = O, em relação à molécula de ácido sórbico livre, seria que possivelmente o efeito +I do grupo $Fe(CO)_2L$ agiria estabilizando a estrutura da fig. 17, na qual a frequência de estiramento C = O realmente teria um valor menor (43).

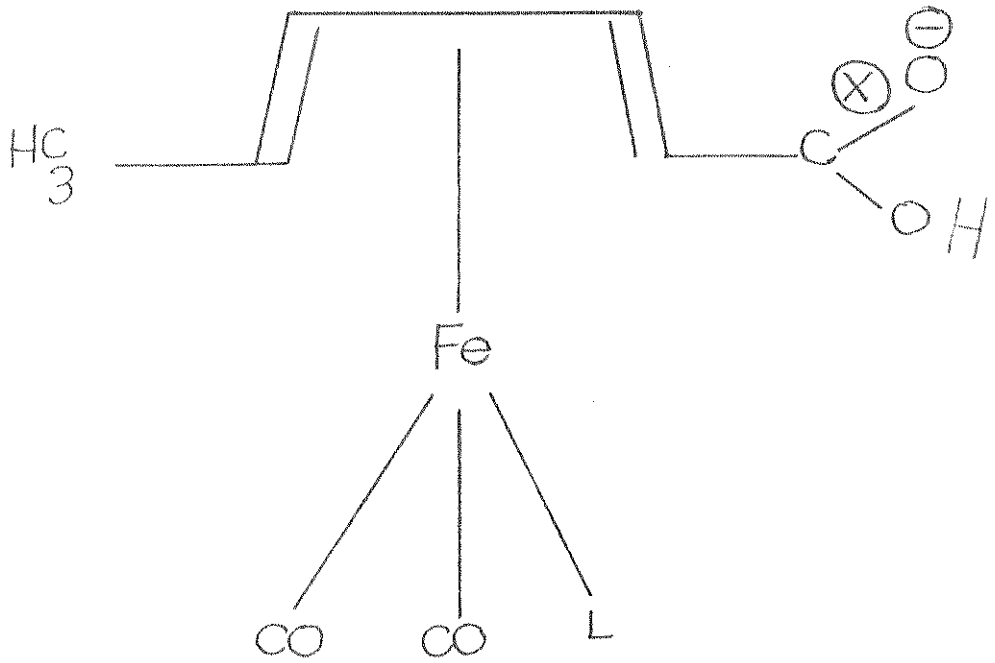


Figura 17 - Estrutura demonstrativa da estabilização das cargas pelo efeito +I'.

Além do efeito +I devemos levar em conta possiveis efeitos mesoméricos +M que operariam entre o carbono SP^2 do dieno e o grupo carbonila. Sabemos que o efeito mesomérico +M. tem realmente propriedade de abaixar a frequência de estiramento C = O (44). Esse efeito +M se manifestaria como descrito na fig. 18.

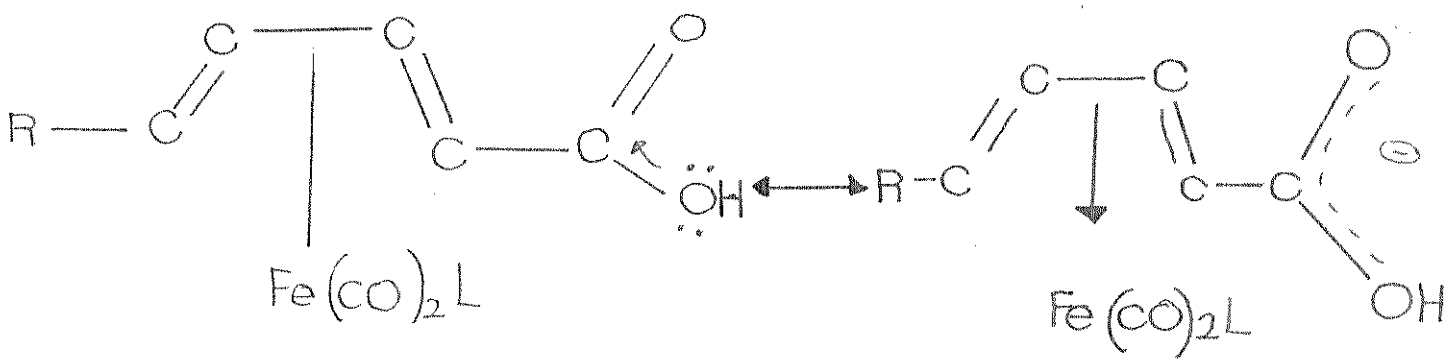


Figura 18 - Efeito mesomérico +M

Assim, o abaixamento da frequência de estiramento C=O do ácido sórbico coordenado em relação ao ácido livre seria o resultado da soma de dois efeitos: +I do grupo $Fe(CO)_2L$ e +M entre o carbono SP^2 do dieno e a carbonila do grupo funcional ácido, reforçado pelo grupo doador $Fe(CO)_2L$. As pequenas diferenças observadas na frequência de estiramento C = O, do grupo funcional ácido do ácido sórbico coordenado, quando se muda o ligante L, poderia ser atribuida as diferentes basicidades desses ligantes. A basicidade de L aumenta na seguinte ordem $CO < P(OPh)_3 < PPh_3 < PEt_3$ (45).

Dados de Ressonancia por nós obtidos (ver página 41) sugerem que a contribuição da estrutura representada na figura 16A é maior para $L = PPh_3$ que para outras fosfinas e fosfitos. E, sabemos que essa estrutura permite maior facilidade à manifestação do efeito mesomérico +M (46).

Então, em função desse fator, podemos dizer que para o complexo (ácido sórbico)Ferrodicarbonil trifenil fosfina. O efeito mesomérico +M se torna mais pronunciado, provocando um maior abaixamento na frequencia de estiramento C = O.

Quanto às frequências de estiramento -OH do grupo funcional ácido, fica muito dificil determinar os seus valores corretos. A causa dessa dificuldade está no fato que essa banda, é muito larga, estando presente no espectro desde a frequência 2 800cm^{-1} até a frequência de 3200cm^{-1} (ver apêndice 1.1) Para $L = PPh_3$, a banda OH se situa entre 3000 e 3100cm^{-1}, acima dos valores encontrados para os outros ligantes L. Esse resultado não corresponde, novamente, ao esperado com base na ordem de basicidade de L, pois quanto maior essa basicidade menor deve ser a frequência OH. Este fato vem confirmar mais uma

vez a importância do efeito +M nessa molécula.

O espectro infravermelho apresenta ainda duas bandas na região 2020 a 1945cm^{-1}, atribuidas ao estiramento C = O das carbonilas ligadas ao ferro e que são consistentes com a estrutura do complexo.

A retrodoação π do metal para o ligante é responsável pelo abaixamento das frequências em relação ao monóxido de carbono livre para o qual a frequência de estiramento é de 2.143cm^{-1}. Para os vários complexos, sintetizados por nós, os valores da frequência das carbonilas são todas menores que 2050 cm^{-1}, isto confirma a ligação retro-doativa π entre os orbitais "d" do metal e os orbitais π antiligantes dos ligantes. Inclusive, podemos estimar por intermédio desses valores a contribuição π na ligação Metal-Ligante. Quando o ligante L for igual ao CO a retrodoação ocorrerá entre um orbital dπ do metal para um orbital π antiligante da molécula de -CO; quando o ligante for qualquer das moléculas fosfinadas, então a retrodoação π se dará entre um orbital dπ do metal para um orbital dπ do fósforo. Acreditamos ser , justamente essas retrodoações π entre o metal e o ligante L, o fator responsável pelos diferentes valores de frequência de estiramento das moléculas de CO ligadas ao metal. Outro fator, que também poderia ser responsável pelos diferentes valores das frequências de estiramento, é o efeito Estérico provocado pelos diferentes grupos L ligados ao Metal. Os grupos L provocariam as mudanças na estrutura dos complexos e isto viria a acarretar modificações nos valores das frequências. Infelizmente, não podemos dizer qual é a contribuição dos fatores estéricos nesses valores, pois nos faltam dados a esse respeito.

Os dados serão altamente inconclusivos quanto à influência de L, uma vez que os mesmos efeitos operam entre o gru

po $Fe(CO)_2L$ e ácido sórbico coordenado. Assim sendo, a densidade eletrônica no átomo de ferro não deve ser muito diferente nos diferentes complexos por uma compensação de efeitos.

3.4 ESPECTRO DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA *

Na tab. 4 , registramos os valores obtidos nos espectros de Ressonância Nuclear Magnética, para os complexos sintetizados. A tab. 6 foi elaborada usando a fig. 19, onde os prótons são codificados por letras e os carbonos terminais do grupo dieno são chamados C_1 e C_4.

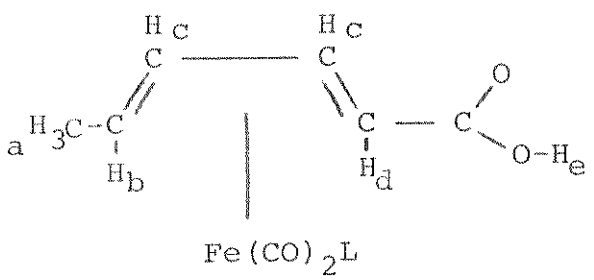


Figura 19 - Codificação dos prótons para o estudo por HRMN.

Tabela 6 - Valores obtidos no espectro de ^1H RMN

L	Próton	deslocamento químico		intensidade
$P(C_6H_5)_3$		δ	τ	
	H^a	1,85	8,15	3
	H^b	5,75	4,25	1
	H^c	5,90-6,40	4,10-3,60	2
	H^d	8,0	2,0	1
	H^e	9,30	0,7	1
	H^f	7,30	2,7	15

* Ver Apendice 2, pag. 57

L	Próton	deslocamento químico		intensidade
$P(OC_6H_5)_3$		δ	τ	
	H^a	1,85	8,15	3
	H^b	5,65	4,35	1
	H^c	5,95	4,05-3,90	2
	H^d	7,20	2,8	1
	H^e	7,10	2,9	15
$P(C_2H_5)_3$		δ	τ	
	H^a	1,80-1,40	8,20-8,60	3
	H^b	5,70	4,30	1
	H^c	6,6-6,40	4,0-3,6	2
	H^d	7,20	2,8	1
	H^e	1,0-1,40	9,0-8,6	15
CO		δ	τ	
	H^a	1,80	8,20	3
	H^b	5,70	4,30	1
	H^c	5,95- 6,40	4,05-3,6	2
	H^d	7,25	2,75	1
	H^e	11,40	-	1

Para o composto (ácido sórbico) Ferro tricarbonil, onde L = CO, temos um dublete em δ = 1,80, correspondente aos prótons do grupo metila; temos um singlete em δ = 5,70 correspondente ao próton b, temos um multiplete entre δ = 5,95 - 6,40, correspondente aos dois prótons C ;o próton d está em δ = 7,25 e o próton é correspondente ao próton do grupo -OH ácido tem o valor de δ = 11,40. A proporção calculada pela integração desses prótons nos mostrou aproximadamente a seguinte ordem 3 : 1 : 2 : 1 : 1.

Em relação à ligação metal-dieno, através dos carbonos C_1 e C_4, podemos dizer que, em relação à molécula livre de ácido sórbico, a molécula do complexo apresenta um maior caráter SP^3 para esses carbonos, pois, notamos pelo espectro que os hidrogênios ligados a esses carbonos estão mais protegidos, com valores de δ ligeiramente menores que aqueles encontrados para a molécula livre.

Para o composto (ácido sórbico)ferro dicarbonil trifenil fosfito, onde L = $P(OC_6H_5)_3$, temos um dublete em δ = 1,85 correspondente aos prótons do grupo metila; temos um singlete em δ = 5,60 correspondente ao próton b; temos um multiplete entre δ = 5,95 - 6,10 correspondentes aos dois prótons c; o próton d está aproximadamente em δ = 7,20 e o próton não aparece no espectro. O ligante L apresenta um singlete em δ = 7,10. A proporção achada para esses prótons é a seguinte 3:1:2:1:15. Em relação à ligação Ferro-dieno, nesse complexo, podemos dizer que o caráter SP^3 é aumentado para as ligações Metal-C_1 e C_4, pois os valores de δ novamente são novamente abaixados em relação ao ácido livre.

Para o complexo (ácido sórbico)Ferro dicarbonil trie

til Fosfina, onde L = $P(C_2H_5)_3$, temos um multiplete entre δ = 1,0 e δ = 1,40, sendo impossível determinar com precisão, o valor real para os prótons do grupo metila; temos om singlete em δ = 5,70, correspondente ao próton b; temos um multiplete entre δ = 6,00 e δ = 6,25 correspondente aos dois prótons c; temos também um multiplete em δ = 7,25 aproximadamente, correspondente ao próton d; novamente acontece do próton e não aparecer. O ligante L apresenta um multiplete entre δ = 0,95 e δ = 1,50. A proporção achada para esses prótons foi de 3:1:2:1:15.

No espectro desse complexo, achamos também prótons na região de δ = 4,0 e δ = 5,0. Atribuimos esses prótons, a alguma decomposição do complexo provocada pelo solvente usado, o clorofórmio deuterado que poderia atacar a fosfina produzindo decomposição no complexo. Novamente, os valores de δ para esse complexo, nos faz pensar que a ligação metal-carbono se faça com maior participação do caráter SP^3, em detrimento do caráter SP^2.

Para o complexo (ácido sórbico)Ferro dicarbonil trifenil fosfina, onde L = $P(C_6H_5)_3$, temos um dublete em δ = 1,85, correspondente aos prótons do grupo metila; temos um singlete em δ = 5,75 correspondente ao próton b; temos um multiplete entre δ = 5,90 - 6,30, correspondente aos dois prótons c; o próton d está em aproximadamente δ = 8,0; o próton e está em δ = 9,30. O ligante L apresenta um dublete em aproximadamente δ = 7,30. A proporção para esses prótons é de aproximadamente 3:1:2:1:15

Com relação à ligação metal-dieno, podemos dizer que o próton d sofre uma desproteção e vai para campos mais baixos, o mesmo ocorrendo para o próton b, mas, em menor escala. Este

fato pode ser um indício de que a ligação do metal aos carbonos C_1 e C_4, apresenta um maior caráter SP^2 em relação aos outros complexos sintetizados.

Concluindo, os valores dos deslocamentos químicos observados nos permitem verificar que, em todos os complexos, os hidrogênios ligados aos carbonos 1 e 4 estão mais protegidos com relação aos do ácido livre, o que indicaria, em geral, uma maior contribuição da estrutura representada na figura 16A em relação à da figura 16B. Admitindo esta hipótese como verdadeira, a ordem de aumento do caráter SP^3 dos carbonos 1 e 4 do ácido sórbico coordenado é o seguinte para os diferentes ligantes L: $PPh_3 < CO \approx PEt_3 < P(OPh)_3$. Estes resultados sugerem mais uma vez que a contribuição da estrtura 16A é maior quando L = PPh_3 comparada aos outros ligantes.

3.5 ESPECTROS DE MASSA *

Tabela 7 de Fragmentação do Complexo (ácido sorbico)ferro tricarbonil.

m/e	atribuição	fragmento
252	P (pico molecular)	$\lvert C_6H_8O_2Fe(CO)_3\rvert^+$
224	P - CO	$\lvert C_6H_8O_2Fe(CO)_2\rvert^+$
196	P -2CO	$\lvert C_6H_8O_2Fe(CO)\rvert^+$
168	P -3CO	$\lvert C_6H_8O_2Fe\rvert^+$
140		$\lvert Fe(CO)_3\rvert^+$
112		$\lvert C_6H_8O_2\rvert^+$

* Ver Apendice 3, pag. 62

Tabela 8 Fragmentação do Complexo (ácido sórbico)ferro dicarbonil trifenil fosfina.

m/e	atribuição	fragmento
486	P(pico molecular)	$\|C_6H_8O_2Fe(CO)_2\ P(C_6H_5)_3\|^+$
458	P - CO	$\|C_6H_8O_2Fe(CO)\ P(C_6H_5)_3\|^+$
430	P - 2CO	$\|C_6H_8O_2Fe\ P(C_6H_5)_3\|^+$
262	P - (C_6H_5)	$\|C_6H_8O_2FeP(C_6H_5)_2\|^+$
168	P-2CO - $(C_6H_5)_3$	$\|C_6H_8O_2\ Fe\|^+$
112		$\|C_6H_8O_2\|^+$

Tabela 9 Fragmentação do Complexo (ácido sórbico)ferro dicarbonil trifenil fosfito.

m/e	atribuição	fragmento
533	P(pico molecular)	$\|C_6H_6O_2Fe(CO)_2\ P(OC_6H_5)_3\|^+$
532	P - H	$\|C_6H_7O_2Fe(CO)_2\ P(OC_6H_5)_3\|^+$
217	P - $C_6H_7O_2\ Fe(CO)_2$	$\|P\ (\ O\ C_6H_5)_3\|^+$
196	P - CO - $(OC_6H_5)_3$	$\|C_6H_8O_2\ Fe(CO)\|^+$
168	P -2CO - $(OC_6H_5)_3$	$\|C_6H_8O_2\ Fe\|^+$
112		$\|C_6H_8O_2\|^+$
84		$\|Fe\ (CO)\ \|^+$

Tabela 10 Fragmentação do Complexo (ácido sórbico)ferro dicarbonil trietil fosfina.

m/e	atribuição	fragmento
286	P - 2 CO	$\|C_6H_8O_2Fe\ P(C_2H_5)_3\|^+$
258	P - (C_2H_5)	$\|C_6H_8O_2Fe\ P(C_2H_5)_2\|^+$
174	P - $C_6H_8O_2$	$\|Fe\ P(C_2H_5)_3\|^+$
168	P - 2 CO - $(C_2H_5)_3$	$\|C_6H_8O_2Fe\|^+$
112		$\|C_6H_8O_2\|^+$

Os espectros de massa foram obtidos em um aparelho Finnigam, a partir de soluções dos complexos em acetato de etila.

Notamos, que os complexos são despojados dos grupos CO, antes de perderem a fosfina. O fragmento (ácido sórbico) Fe^+ foi encontrado nos espectros de todos os complexos. O único espectro em que apresenta o fragmento $(FeL)^+$ é o do complexo onde $L = PEt_3$, que é também o único que não apresenta pico molecular.

Os resultados parecem indicar, embora qualitativamente que:

a) A ligação Fe - CO é, de modo geral, mais fraca que a ligação Fe-fosfina e Fe-ácido sórbico.

b) O pico atribuido a (ácido sórbico)Fe^+ é bem intenso nos espectros de todos os complexos, indicando a grande estabilidade relativa desse fragmento. Isso pode ser, uma indicação de que a ligação Fe-dieno no complexo estudado é mais forte que as ligações Fe - CO e Fe-fosfina.

c) Dentre os derivados de fosfinas e fosfitos a ligação mais forte é a $Fe-PEt_3$, comparável à ligação Fe-ácido sórbico.

3. 6 CURVAS DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS PARA OS COMPLEXOS*

As titulações potenciométricas, dos complexos ácidos foram feitas usando-se uma solução padrão de hidróxido de sódio (0,013M), previamente padronizada com biftalato de potássio.

Para os cálculos dos valores de pKa, tab. 11 , usamos a técnica da "derivada segunda" $\frac{\Delta E^2}{\Delta V^2}$ para a determinação do ponto de equivalência (47).

* Ver Apendice 4, pag. 67

Composto	pKa
(Ácido sórbico)	7,15
(Ácido sórbico)ferro tricarbonil	7,20
(Ácido sórbico)ferro dicarbonil trifenil fosfina	7,45
(Ácido sórbico)ferro dicarbonil trifenil fosfito	7,50
(Ácido sórbico)ferro dicarbonil trietil fosfina	7,65

Tabela 11 Valores de pKa para os complexos sintetizados.

A tab. 11 , nos mostra os valores de pKa, obtidos para os complexos ácidos sintetizados. Uma análise sobre esses valores, realmente nos leva a dizer que os mesmos são diretamente influenciados pelos ligantes L, (L = CO, $P(C_6H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$ e $P(C_2H_5)_3$). Notamos que quanto mais básico o ligante L, maior o valor de pKa, isto é, menos ácido será o complexo sintetizado.

Podemos dizer que o efeito +I percorre toda molécula, até fazer sentir o seu efeito, aumentando a densidade eletrônica na ligação - OH, tornando esse grupo menos disposto a ceder o íon de hidrogênio.

Notamos também que, quando o ligante L é o $P(C_6H_5)_3$, o valor de pKa é menor do que seria esperado, isto é, ao olharmos a tabela de basicidade desses ligantes, vemos que o ligante $P(C_6H_5)_3$ é mais básico que o ligante $P(OC_6H_5)_3$ e no entanto ele apresenta um valor de pKa menor.

Pelos estudos espectroscópicos já discutidos anteriormente, podemos dizer que a causa para essa discrepância seja que possivelmente para o ligante PPh_3 a estrutura A da fig. 16 seja mais favorecida tornando o efeito mesomérico +M mais pronunciado e acarretando com isso uma maior diminuição no valor do pKa.

CONCLUSÃO

Na primeira fase do presente trabalho, que consistiu na síntese dos complexos, podemos tirar algumas conclusões com respeito ao ácido sórbico e sua estabilidade. Primeiro, notamos que o ácido sórbico se mostra bastante instável à qualquer reação térmica em que ele participe. Em nossos trabalhos experimentais, notamos que o ácido sórbico, se polimeriza ao ser submetido a temperaturas superiores a $50^{o}C$, mesmo em reações que se processam em poucas horas. Segundo, o caminho fotolitico para reações onde o ácido sórbico esteja presente, como substrato é o ideal. Terceiro, a coordenação do ácido sórbico com o metal , leva ao composto resultante uma grande estabilidade; estabilidade esta advinda da retrodoação π do metal para as duplas ligações do ácido.

Com respeito a estrutura dos complexos sintetizados, com base nas caracterizações dos mesmos , podemos dizer que possivelmente a estrutura da fig. 16(A) seja a preferida. Para o complexo (ácido sórbico) $Fe(CO)_2L$, onde $L = P(C_6H_5)$, notamos que essa estrutura é, mais que para os outros complexos, a mais provável.

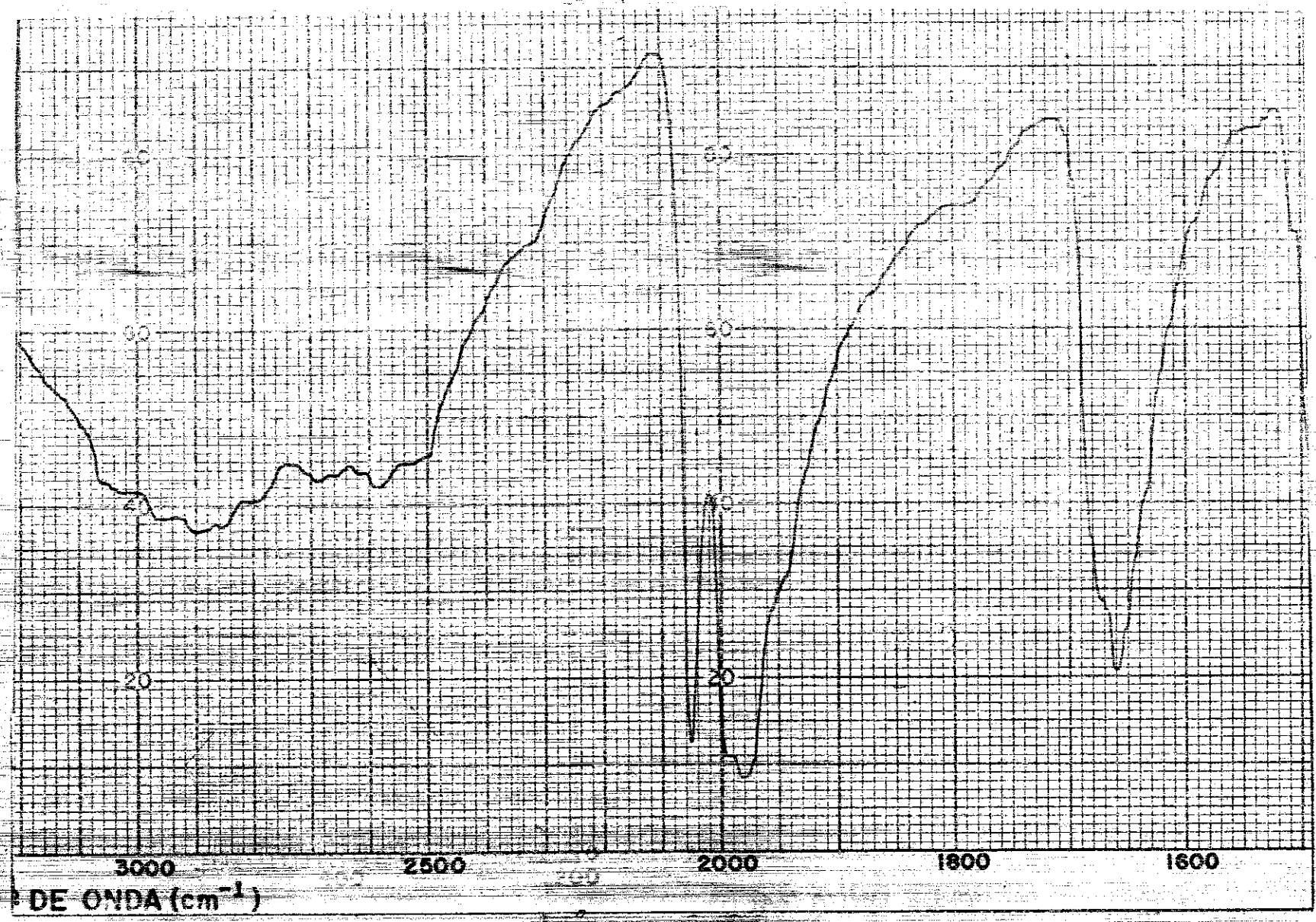
Quanto aos valores encontrados de pKa, para os diversos complexos, podemos notar que eles realmente comprovam, que os efeitos da basicidade dos ligantes L percorrem toda a molécula e vão fazer sentir o seu efeito no valor da constante de acidicidade

Notamos que para os complexos onde os ligantes L sejam (L = CO, $P(OC_6H_5)_3$, $P(C_2H_5)_3$ a ordem de basicidade desses li

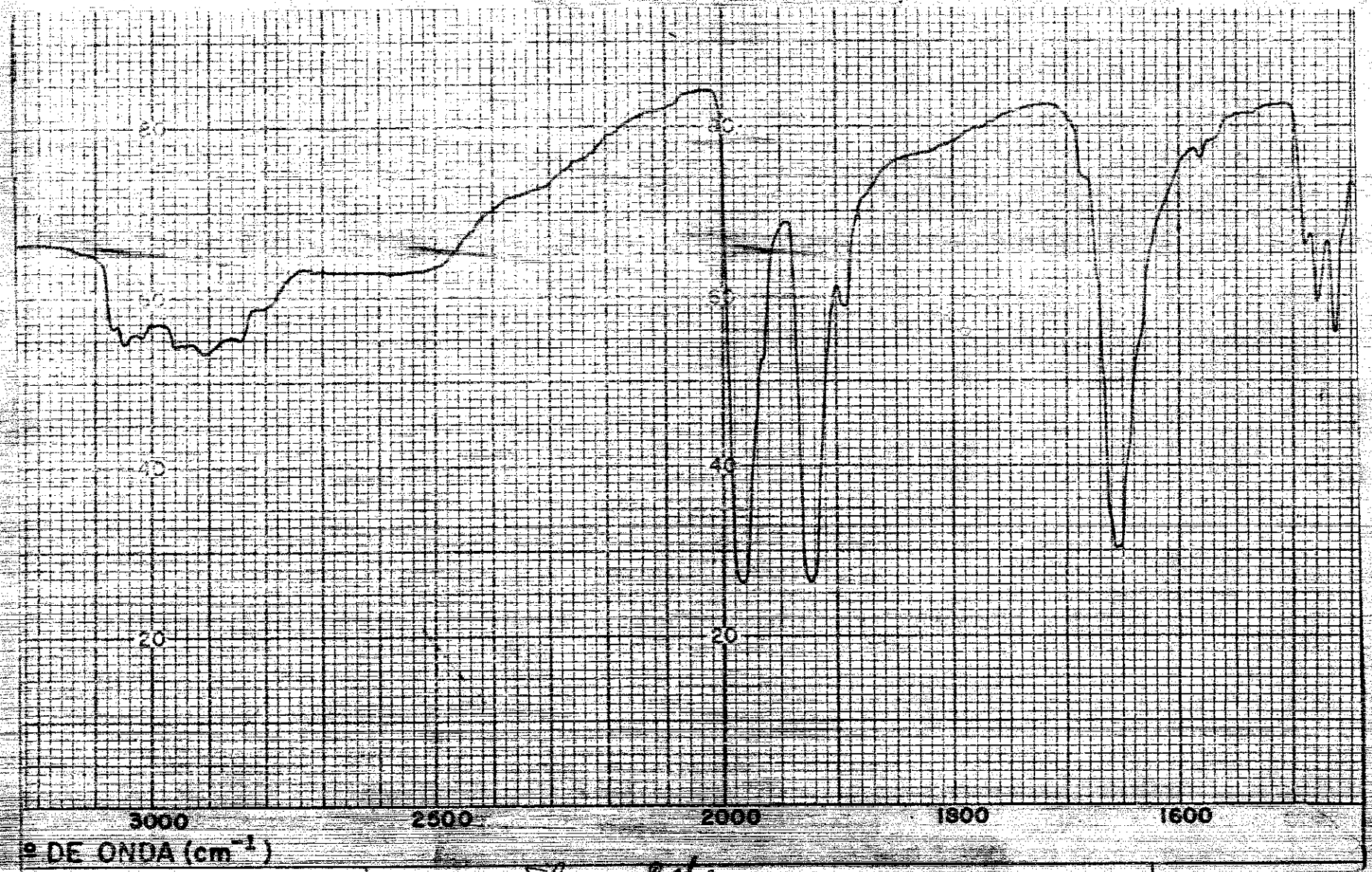
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

gantes se reflete totalmente no valor do pKa encontrado, isto é, quanto menos básico o ligante L, menor o valor de pKa. Quando o ligante L é igual a $P(C_6H_5)$ notamos que o valor de pKa é menor que o esperado, isto é, a molécula de trifenilfosfina é mais básica que a molécula de trifenil fosfito, mas no entanto ela quando ligada ao complexo, provoca no mesmo um valor de pKa menor que a molécula de trifenil fosfito ligado a esse mesmo complexo. A causa encontrada por nós é que realmente a estrutura da fig. 16 (A) nesse complexo seja mais favorecida em relação aos outros complexos. E isso provocaria um aumento no valor do efeito mesomerico +M, que somado ao efeito indutivo +I, provocariam esse valor realmente baixo de pKa.

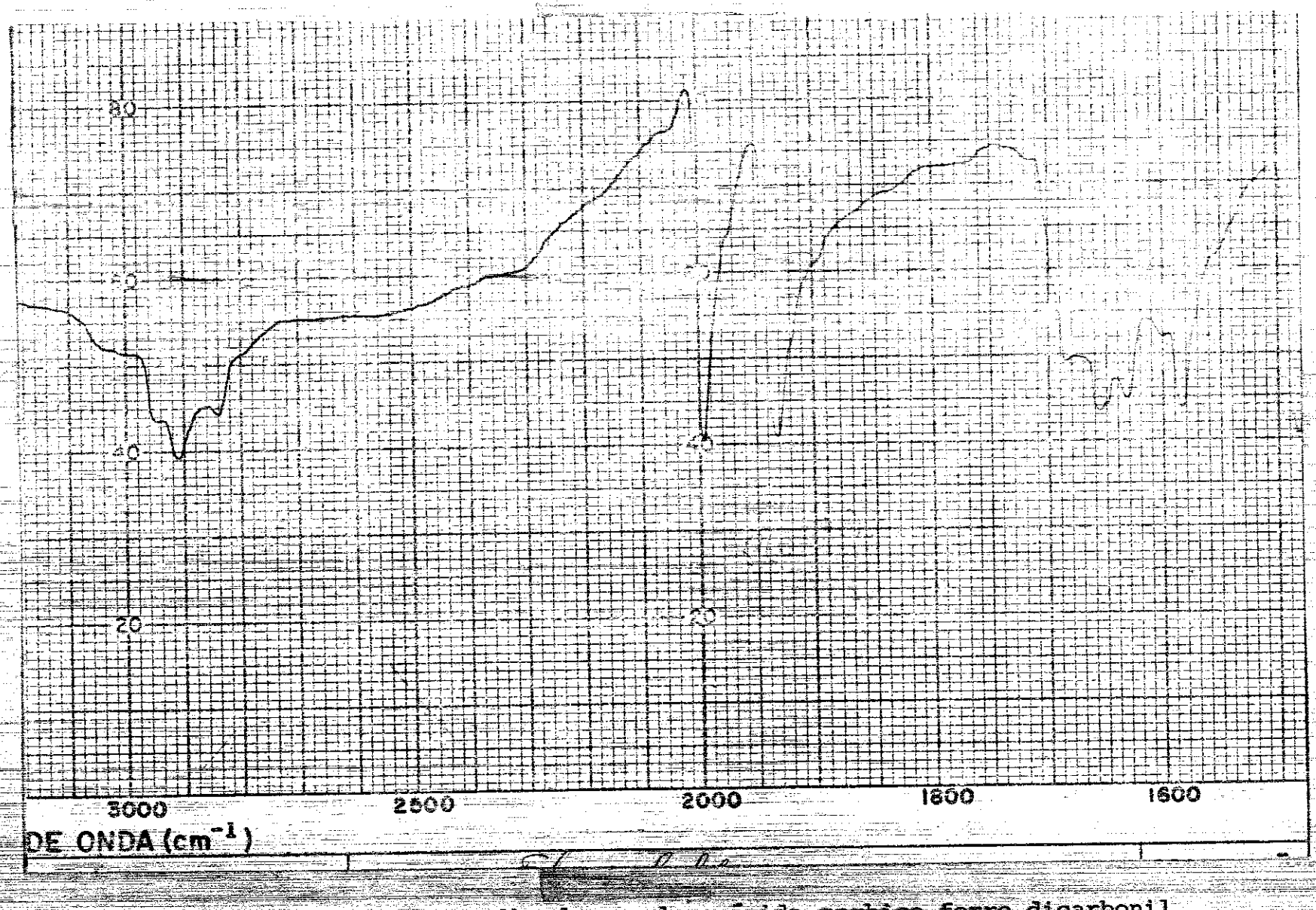
Apendice 1 - Espectro de Infravermelho



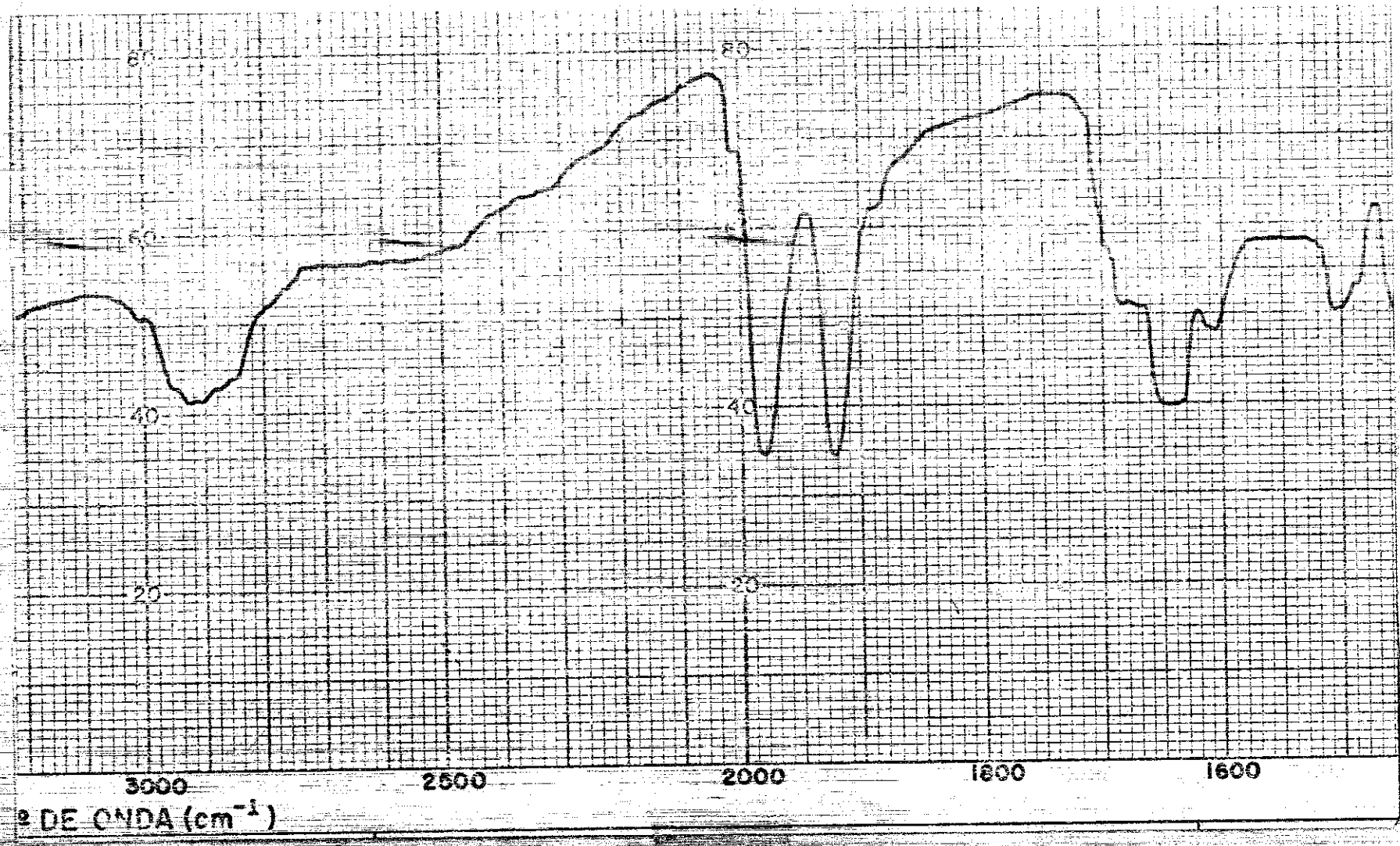
Apendicie 1.1 - Espectro de Infravermelho do complexo ácido sorbico ferro tricarbonil.



Apendice I.2 - Espectro de infravermelho do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trifenil fosfina.

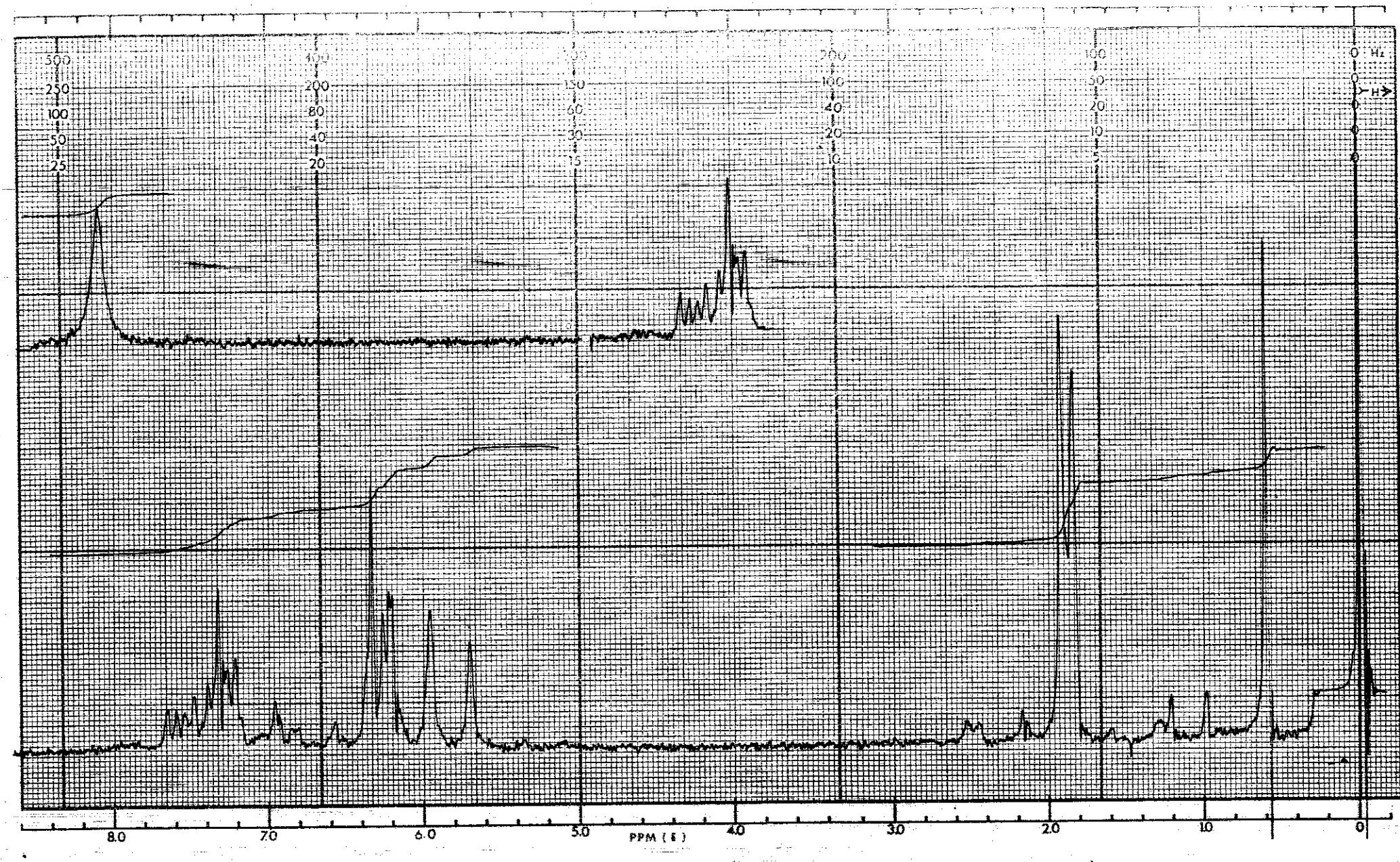


Apendice 1.3. - Espectro de Infravermelho do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trifenil fosfito.

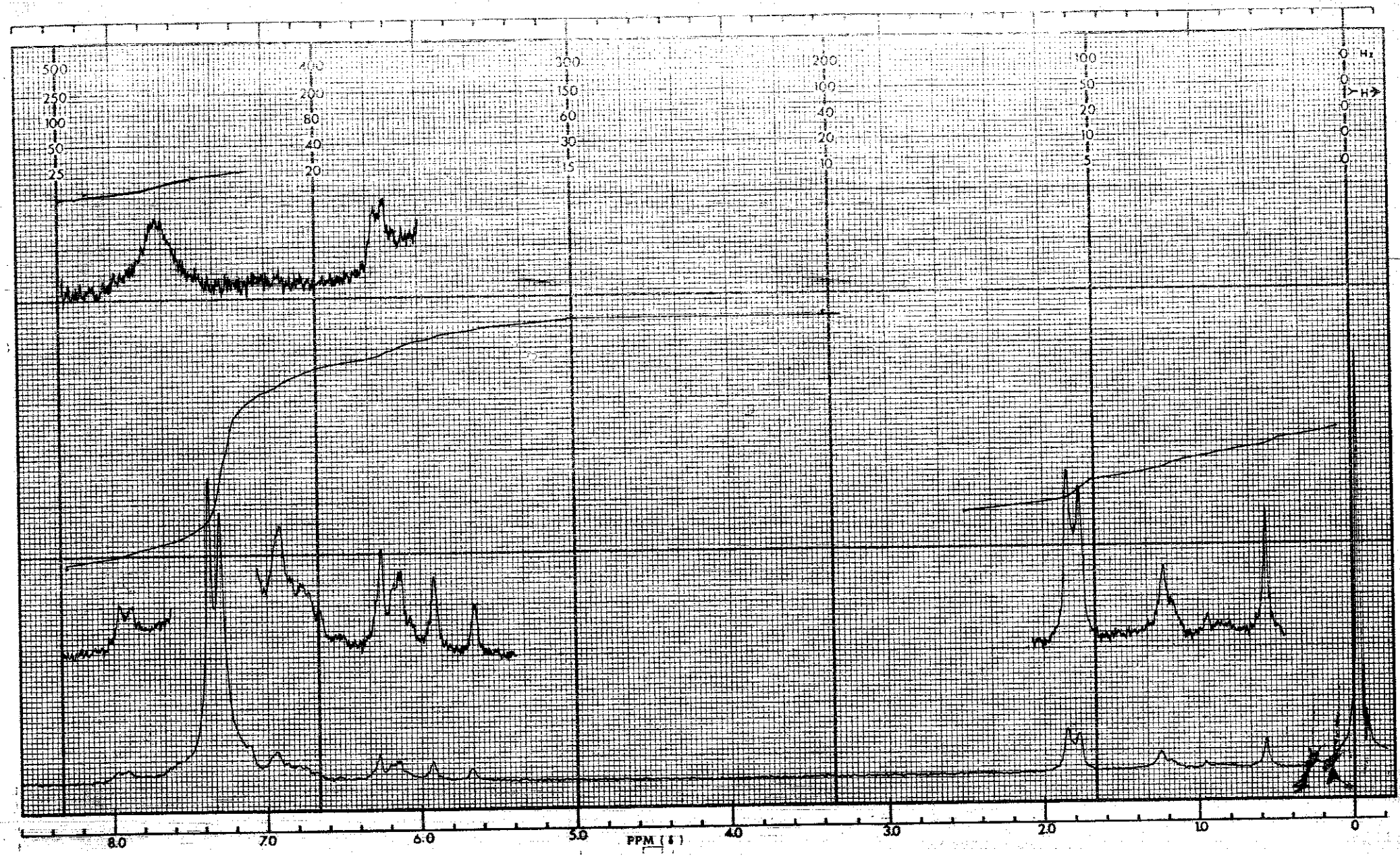


Apendice 1.4 - Espectro de Infravermelho do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trietil fosfina.

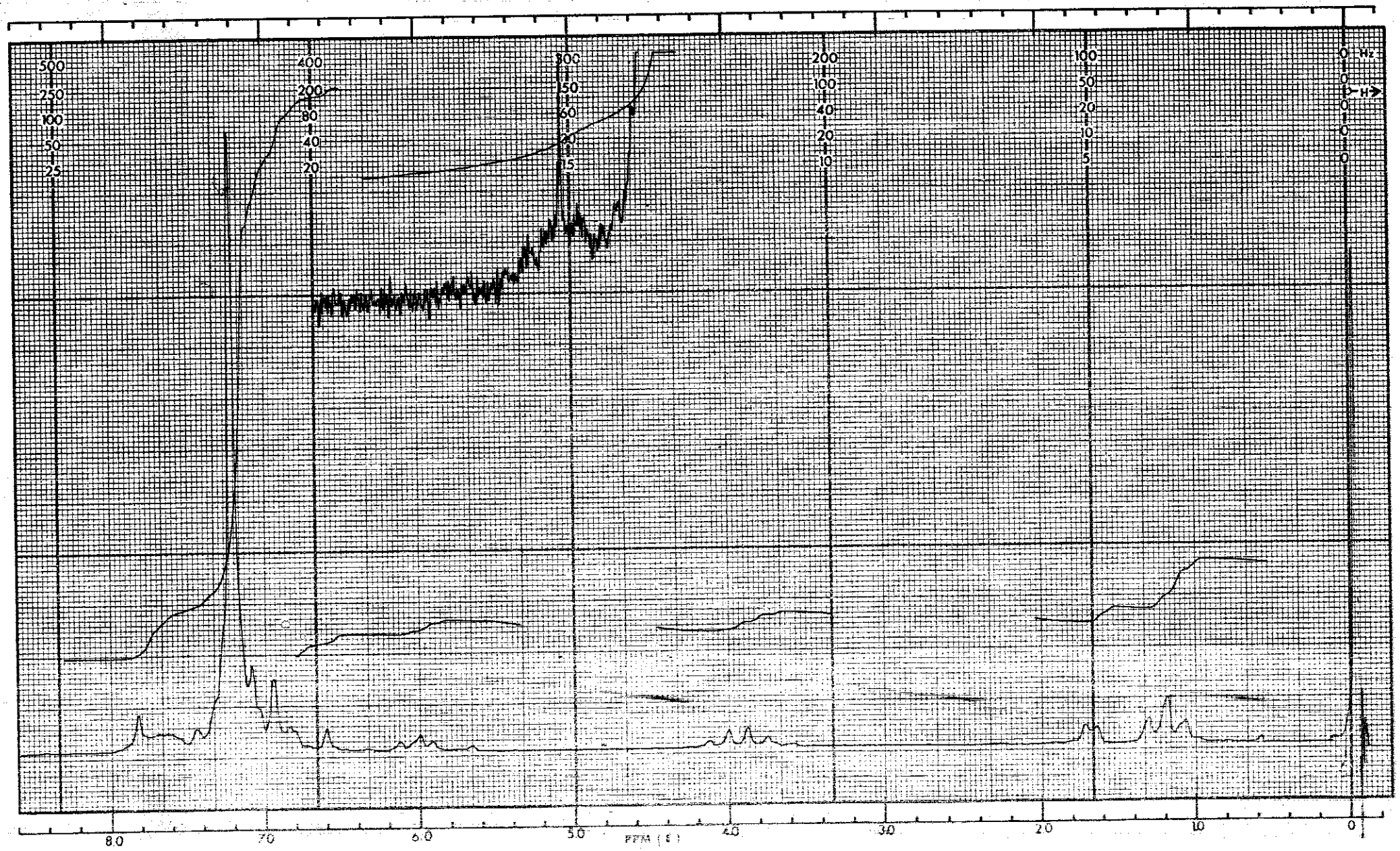
Apendice 2 - Espectro de Ressonância Nuclear Magnética



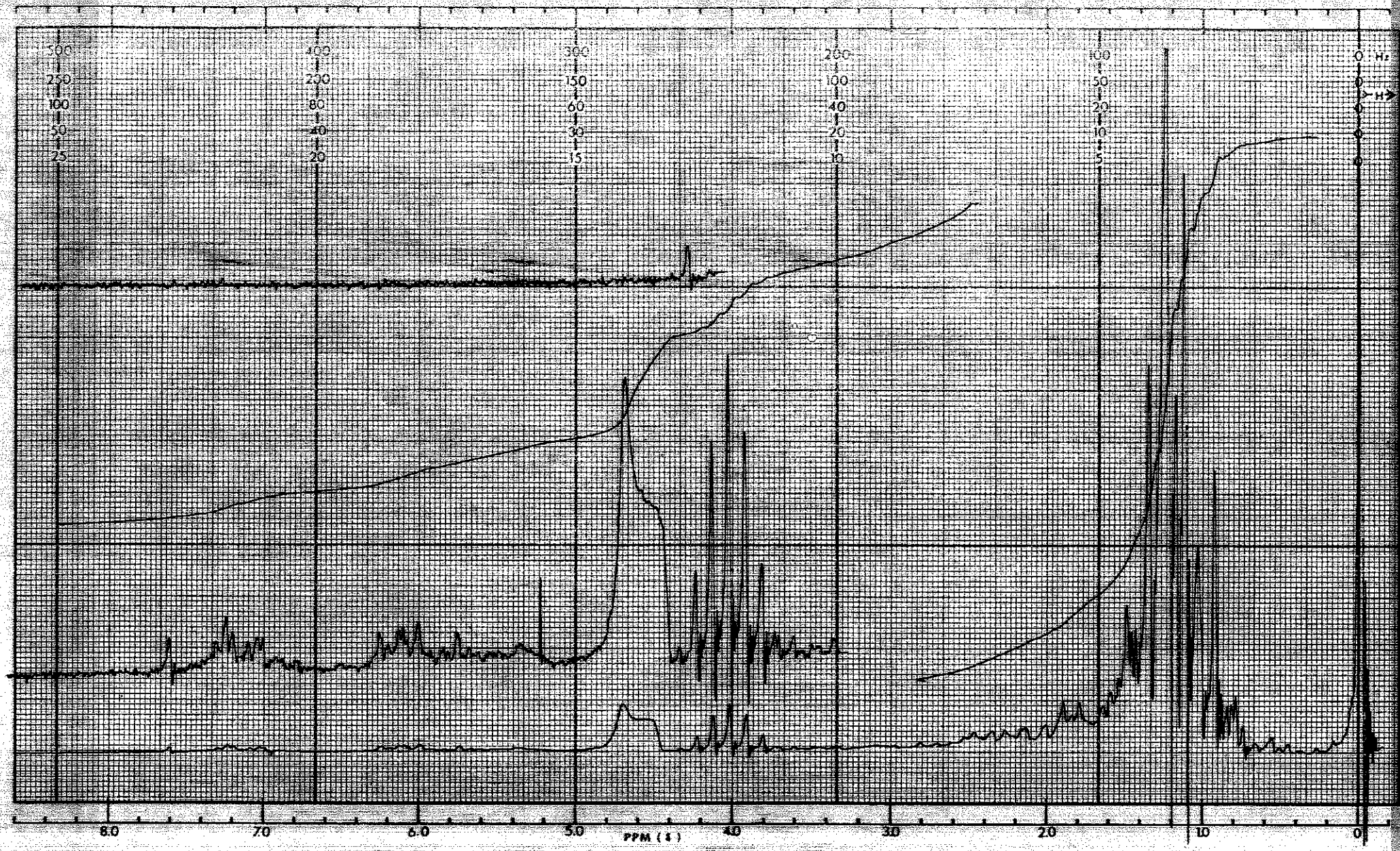
Apendice 2.1 - Espectro de HRMN do complexo ácido sorbico Ferro tricarbonil.



Apendice 2.2 - Espectro de H RMN do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trifenil fosfina.



Apendice 2.3 - Espectro de HRMN do complexo ácido sorbico Ferro dicarbonil trifenil fostito.



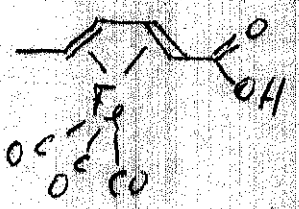
Apendice 2.4 - Espectro de H RMN do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trietil fosfina

Apendice 3 - Espectro de Massa

Apendice 3.1 - Dados do Espectro de Massa do complexo ácido sórbico ferro tricarbonil

11603E

FILE :11603E
TITLE:E-1 (ACOET)
MASS RANGE :1-150,151-300
INTEG. TIME:4.8
SECONDS PER SCAN :10
THRESHOLD:1
MAX. RUN TIME:10
INST. RANGE SETTING:H



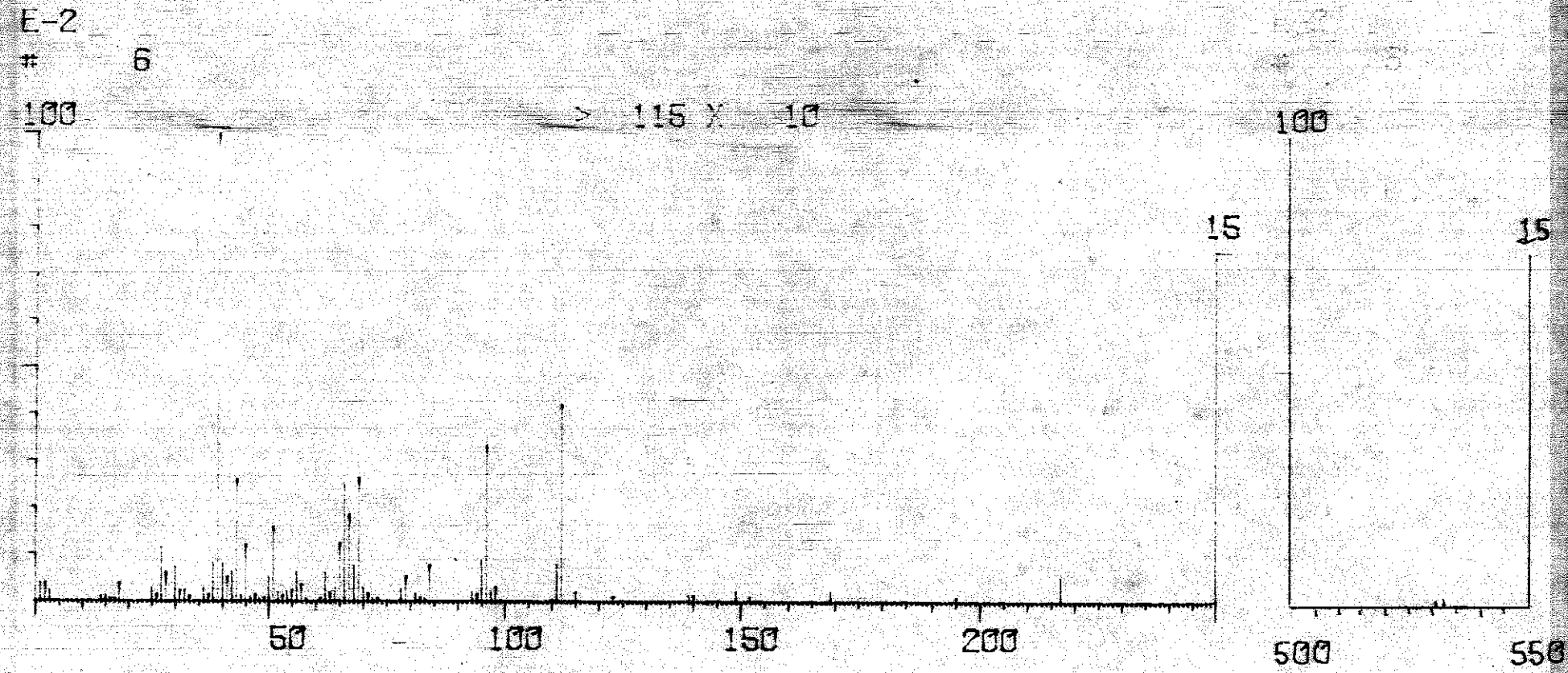
E-1 (ACOET)

SPEC.#	15						
33	.00	.00	.00	1.09	.09	.68	9.49
40	9.84	45.88	10.57	38.11	5.44	5.25	.26
47	.53	.00	.00	.26	1.07	.68	9.01
54	2.53	16.58	12.28	6.69	3.07	.51	2.85
61	2.63	.24	.19	.31	10.64	26.78	83.78
68	10.13	21.70	7.69	3.19	.26	4.56	.36
75	.09	.00	.80	1.02	2.71	.63	4.51
82	2.27	6.47	5.71	1.46	.36	.19	.31
89	.00	.09	.48	.24	1.61	4.34	15.55
96	10.81	100.00	7.93	1.83	.24	.14	.00
103	.09	.07	.53	.21	.31	.19	.46
110	.56	5.32	50.96	4.71	1.75	.17	.00
117	.07	.04	.26	2.93	2.49	36.50	4.51
124	.36	.26	.00	.09	.00	.04	.00
131	.00	.00	.07	.00	.09	.17	.17
138	3.61	.36	31.57	2.07	.19	.00	.00
145	.00	.00	.12	.73	1.51	16.92	1.53
152	.24	.15	.03	.03	.00	.06	.02
159	.00	.02	.03	.04	.10	.04	.14
166	2.08	1.07	33.98	4.10	.35	.02	.00
173	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.13
180	.04	.00	.00	.00	.00	.00	.02
187	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
194	1.05	.12	18.05	2.67	.31	.00	.00
201	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
208	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
215	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
222	.00	.00	.79	.03	.00	.00	.00
229	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
236	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
243	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
250	.00	.00	1.08	.07	.00	.00	.00
257	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
264	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
271	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
278	.00	.00	.00	.00	.00	.00	

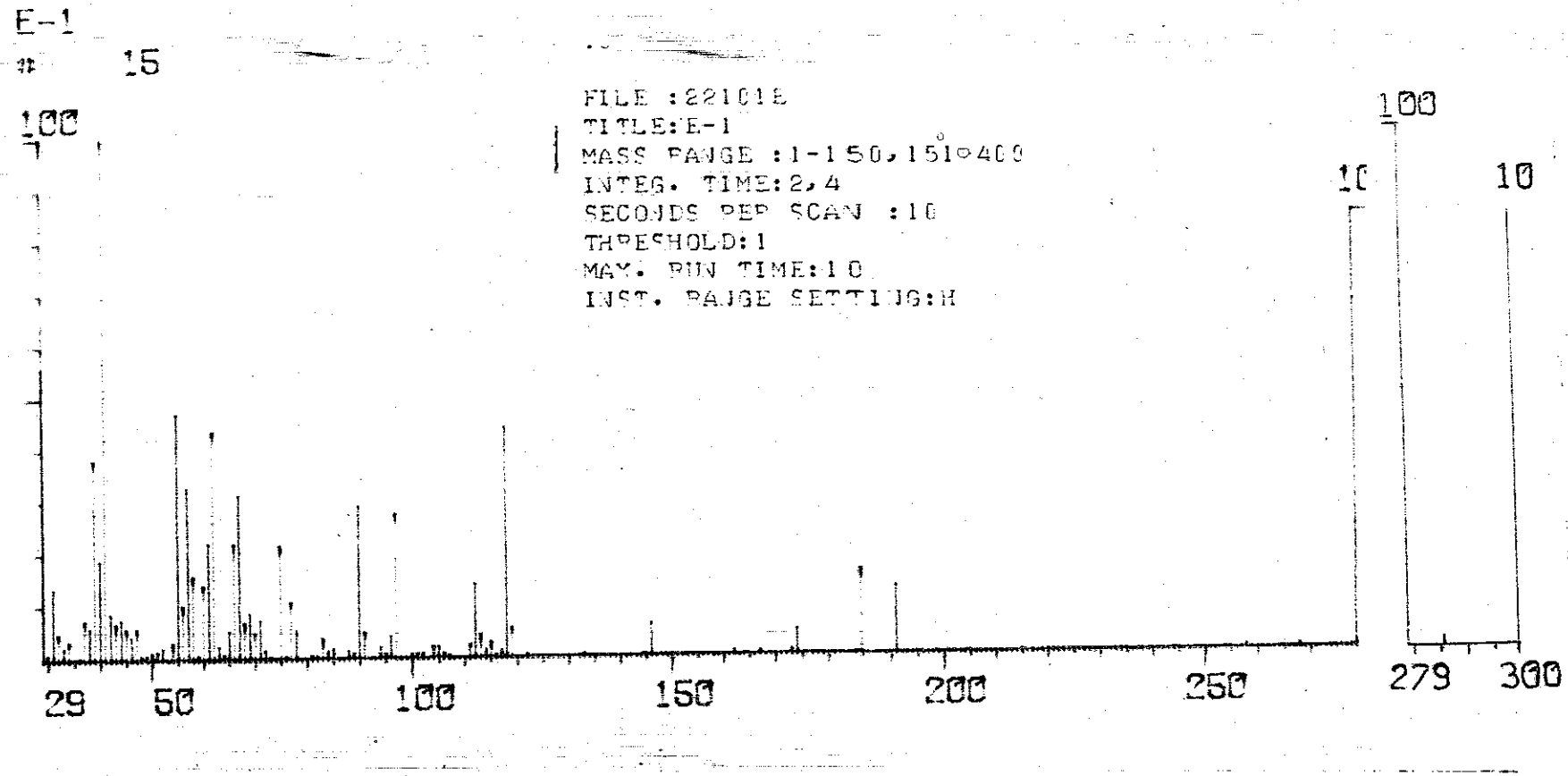
11602E

Apendice 3.2 - Dados do Espectro de Massa do complexo ácido sórbico ferro dicarbonil trifenil fosfina.

103	.17	.24	.73	.51	11.06	100.00	14.21
110	1.61	4.98	36.84	4.95	.68	1.02	.21
117	.09	.09	.31	.24	.39	.53	1.12
124	.51	1.53	.65	.63	.36	.36	.07
131	.34	.19	.90	.29	.34	.29	.43
138	.21	1.09	.34	1.02	.19	.07	.04
145	.09	.07	.17	.09	1.48	.53	.69
152	5.01	2.17	3.07	1.13	.14	1.36	.21
159	.53	.15	.13	.20	.42	1.14	.80
166	.23	.69	.52	.42	1.11	.31	.04
173	.06	.04	.02	.03	.08	.13	.24
180	.14	.48	.15	50.00	36.71	17.28	1.13
187	.10	.00	.00	.00	.00	.00	.00
194	.00	.00	.02	.00	.02	.04	.06
201	.02	.00	.00	.00	.00	.00	.00
208	.02	.00	.04	.00	.10	.00	.00
215	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
222	.00	.03	.00	.00	.00	.00	.00
229	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
236	.00	.00	.00	.03	.17	.02	.00
243	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
250	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
257	.00	.00	.00	.00	.19	1.06	1.03
264	.04	.00	.00	.00	.00	.00	.00
271	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
278	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
285	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
292	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
299	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
306	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
313	.00	.00	.00	.00	.00	.01	.00
320	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
327	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
334	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
341	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
348	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
355	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
362	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
369	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
376	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
383	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
390	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
397	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.02
404	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
411	.00	.01	.00	.00	.00	.00	.00
418	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
425	.00	.00	.00	.00	.08	.03	1.71
432	.15	.03	.00	.00	.00	.00	.00
439	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
446	.00	.05	.00	.00	.00	.00	.00
453	.00	.01	.00	.00	.02	.00	.38
460	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
467	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
474	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
481	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.02
488	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

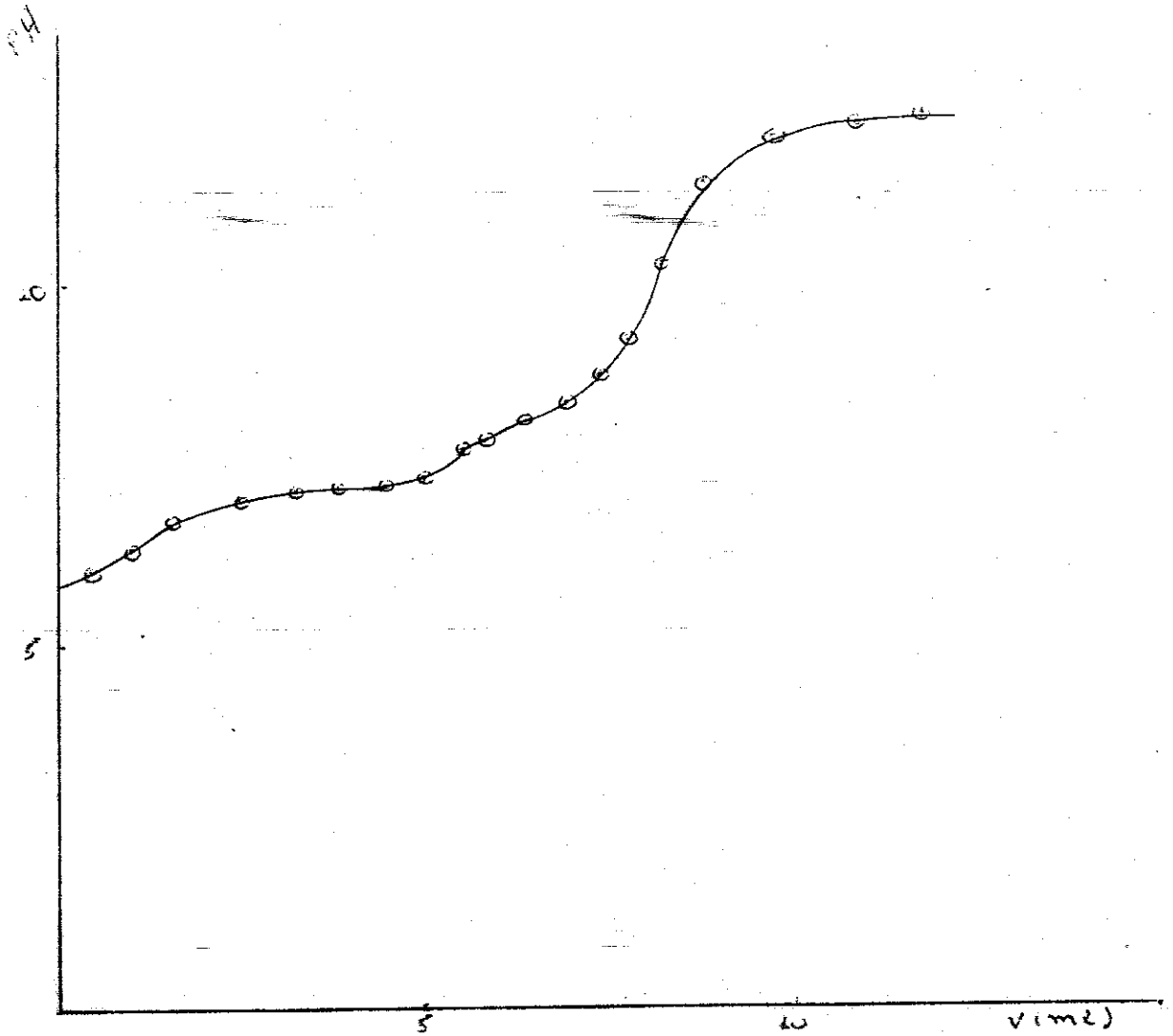


Apendice 3.3- Espectro de Massa do Complexo ácido sorbico Ferro dicarbonil trifenil fostito.



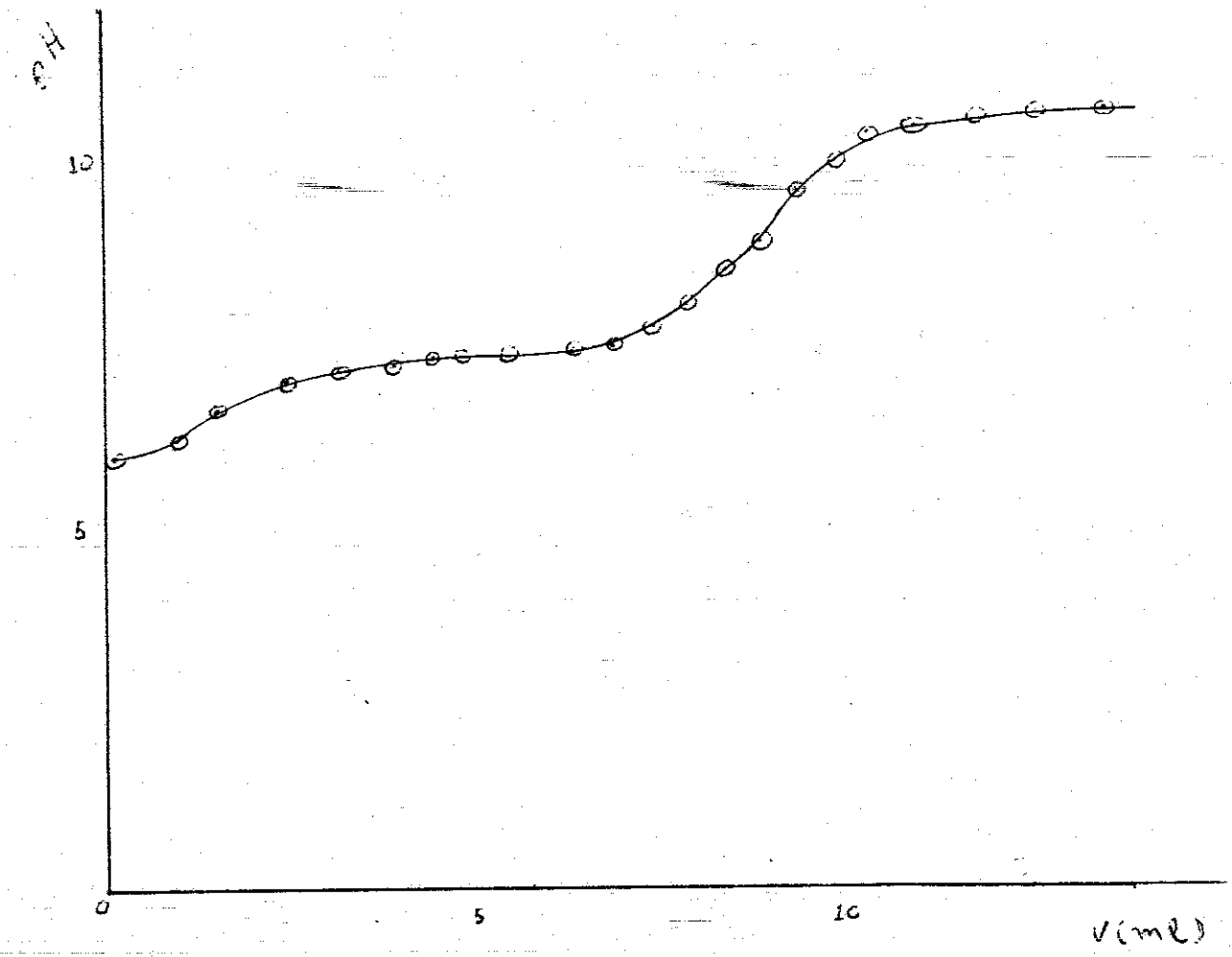
Apendice 3.4 - Espectro de Massa do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trietil fosfina.

Apendice 4 - Curvas de Titulação

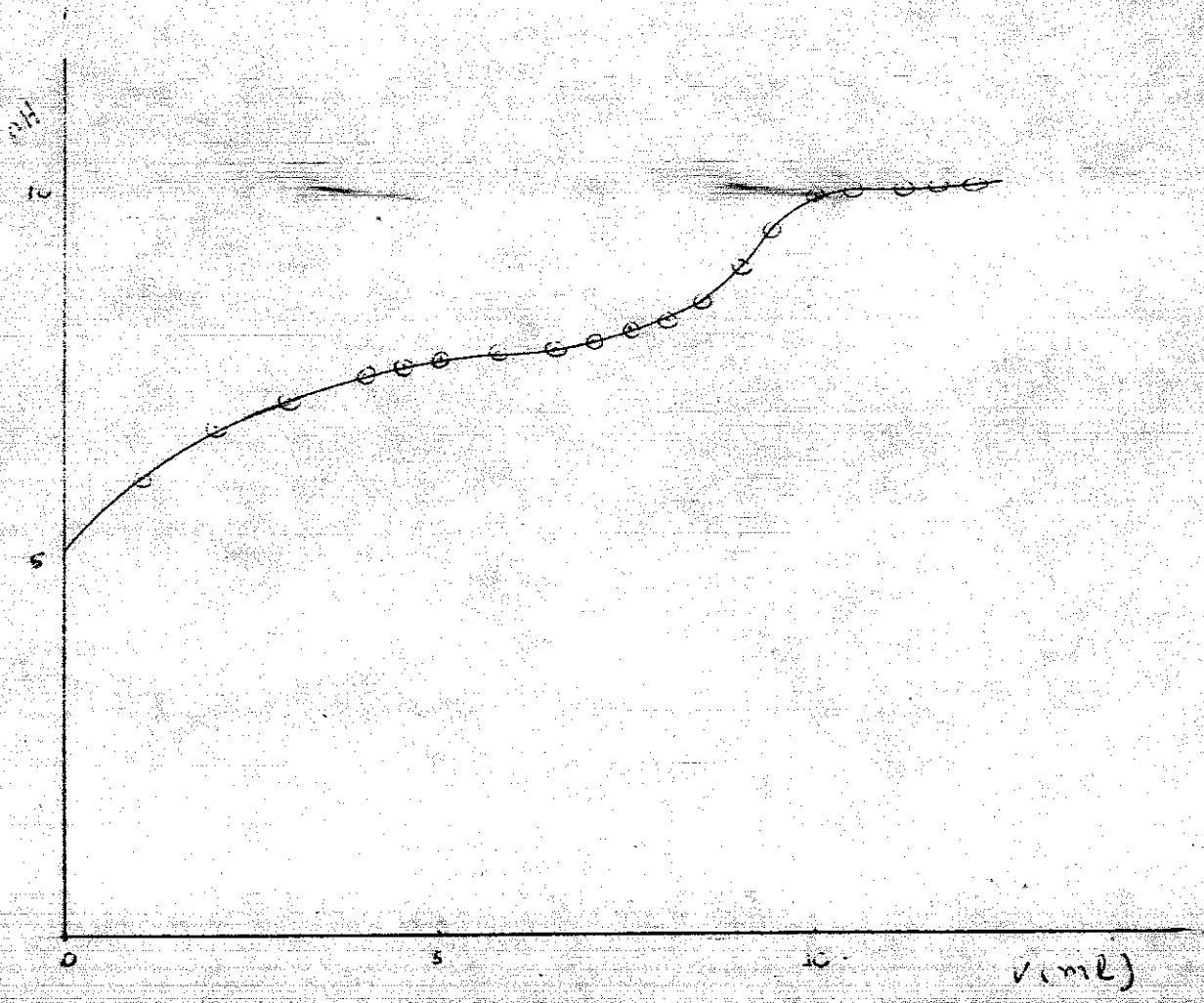


Apendice4.1Curva de titulação do complexo Ácido Sorbico Ferro Tricarbonila.

Apendice 4.2 - Curva de Titulação do complexo ácido sorbico ferro dicarbonil trifenilfosfina.



Apendice 4.3 - Curva de Titulação ácido sorbico Ferro-dicarbonila trifenil fosfito.



Apendice 4.4 - Curva de Titulação do ácido sorbico ferro dicarbonil trietil fosfina.

REFERENCIAS

1 - G. DEGANELLO; P. UGUAGLIATI; L. CALLIGARO; P.L. SANDERNI e F. ZINGALIS, Inorg. Chim. Acta, 1975, 13, 247.

2 - F.A. COTTON, Acc. Chem. Res., 1968, 1, 283.

3 - L. MOND; C. LANGER, J. Chem. Soc., 1890, 749

4 - L. MOND; F. QUINKE, J. Chem. Soc., 1891, 604.

5 - L. PAULING, "The nature of chemical bond", Ithaca, New York, Cornell University Press, 1939.

6 - L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 152.

7 - L.E. ORGEL, "An introduction to transition metal chemistry", London, Methuen and Co., 1960.

8 - J.J. KAUFMAN & W.S. KOSKI, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82,3262.

9 - H.C. BROW & Y. OKAMOTO, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 4979.

10 - G. DISTEFANO; G.I. NORTA, S. PIGNATARO, J. Organom. Chem., 1968, 14, 165.

11 - R.W. TAFT Jr., "Steric effects in Organic Chemistry", M.S. Newmann, ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1956.

12 - R.G. WILKIN, Quart. Rev., 1962, 16, 316.

13 - M.R. CHURCHILL & R. MASON, Adv. Organom. Chem., 1967, 5, 93.

14 - J. CHATT & F.A. HART, J. Chem. Soc., 1960, 1378.

15 - T.L. BROWN & D.J. DARENSBAUG, Inorg. Chem., 1967, 6, 971.

16 - E. MASLOWSKY, Jr., Chem. Rev., 1971, 71, 507.

17 - O.S. MILLS & G. ROBINSON, Proc. Chem. Soc., 1960, 421.

18 - B.F. HALLEN & P.L. PAUSON, J. Chem. Soc, 1958, 642.

19 - M.L. GREEN; L. PRATT; G. WILKINSON, J. Chem. Soc., 1959,3753.

20 - A.J. BIRCH; P.E. CROSS; J. LEWIS; D.A. WHITE; B.S. WILD; J. Chem. Soc. (A), 1968, 332.

21 - B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS; D.J. THONPSON; J.C.S. Dalton, 1972, 456.

22 - S. CENINI; P. FANTUCCI; M. PIZZOTTI, Inorg. Chim. Acta, 1975 13, 247.

23 - R.B. KING; T.A. MANUEL; F.G. STONE, Inorg. Chem., 1961,23 , 233.

24 - M. CAIS & N. MAOZ, J. Organom. Chem., 1966, 5, 370.

25 - G.C. ECKE, C.A., 61, 4398.

26 - R. BURTON: L. PRATT; G. WILKINSON, J. Chem. Soc., 1961, 594

27 - P. KARRER; H. SOLOMON, Helv. Chim. Acta, 1932, 15, 778.

28 - P.H.R. BARTON; A.A.L. G'UNETILAKA; T. NAKANISHI; H. PATIN , W.A. WINDOWSON; B.R. WORTH, J.C.S. Perkin I, 1976, 821.

29 - J.A.S. HOWELL, Tese de Doutoramento, Cambridge University, Inglaterra, 1973.

30 - R. EDWARDS; J.A.S. HOWELL; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 2105.

31 - A.J. DEEMING; S.S. ULLAH; A.J.P. DOMINGOS; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 2093.

32 - R. EDWARDS; J.A.S. HOWELL; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 2105.

33 - B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS; D. THONSON, J.C.S. Dalton, 1974, 2375.

34 - J.A.S. EVANS; B.T. JOHNSON; J. LEWIS, J. Organom. Chem., 1972, 39, 326.

35 - M.-A. De PAOLI& C.F. RODRIGUES, Química Nova, 1978, 1

36 - A.F. CLIFFORD & A.K. MUKHERJEE, Inorganic Synthesis, 8, 185.

37 - B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS; G.L.P. RANDALL, J.C.S. Dalton, c 1972, 456.

38 - B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS; G.R. STEPHENSON e E.J.S. VICHI, J.C.S. Dalton, 1978, 369.

39 - R. EDWARDS; J.A.S. HOWELL ; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 2105.

40 - A.J. DEEMING; S.S. ULLAH; A.J. P. DOMINGOS; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 2093.

41 - A.J. DEEMING; S.S. ULLAH; A.J.P. DOMINGOS; B.F.G. JOHNSON; J. LEWIS, J.C.S. Dalton, 1974, 1054.

42 - R. E. Kagarise, J.Am. Chem.Soc , 1955,77,1377.

MacGraw-Hill Ltda, 319.

43 - K. NAKANISHI; P.H. SOLERMAN, "Infrared absorption spectroscopy". San Francisco, Holden-Day Inc., pag. 60.

44 - L. Daasch, Spectrochim. Acta ,1958, 13, 257.

45 - L. MALATESTA; S. CENINI, "Zerovalent compounds of metals", London, Academic Press, p. 28 a 47.

46 - SKOOG, J. West, "Fundamentals of analytical chemistry", New York, Holt Rinehart and Wiston, pag. 725,