



COMPLEXOS (BENZILIDENOACETONA) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{L} =$
 PPh_3 , PEt_3 , P(OPh)_3 , P(OEt)_3 . PREPARAÇÃO
ESTRUTURA E CINÉTICA DE SUBSTITUIÇÃO DA
BENZILIDENOACETONA POR CICLOOLEFÍNAS..

Edison Stein ✓
Tese de Doutorado ✓

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

CAMPINAS

1982 ✓

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

W.D. J.
 Carlos F. de Aguiar
 C. L. P. de Aguiar
 H. de Aguiar
 sem humor

Dedico este trabalho
 a meus pais,
 à Lúcia Helena,
 Caroline e Cristiane.

AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.
- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos através do Instituto de Química.
- Ao Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara e Prof. Dr. Paulo M. Imamura, pelos espectros ^1H RMN.
- Ao Dr. Paul R. Raithby da "University Chemical Laboratory" de Cambridge, pela determinação da estrutura de raio-X.
- Ao Prof. Dr. Mauro Graziani do Instituto de Química da Universidade de Trieste, pelas discussões e sugestões.
- À Neusa, Aparecido (Coquinho) e Cassia, pela ajuda no laboratório.
- Aos colegas e amigos do Instituto de Química, que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração deste trabalho.
- Ao William Kalaf, pelo trabalho datilográfico.
- Em especial, ao Prof. Dr. Eduardo J.S. Vichi, pela amizade e orientação durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
SUMÁRIO	vi
SUMMARY	vii
SÍMBOLOS E ABREVIACOES	viii
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Comentários gerais sobre substituição de li gantes em complexos	1
I.2. Reações de substituição de olefinas	6
I.3. Síntese utilizando (BDA)Fe(CO) ₂ L, L = CO e ligantes do grupo V como precursores	26
II. OBJETIVOS	30
III. PARTE EXPERIMENTAL	33
III.1. Aparentagem utilizada	33
III.2. Calibração do termômetro	33
III.3. Síntese dos complexos	36
III.4. Estrutura de raio-X do complexo (BDA)Fe(CO) ₂ PEt ₃	43
IV. TÉCNICA DAS MEDIDAS CINÉTICAS	46
IV.1. Dados gerais	46
IV.2. Verificação da lei de Beer-Lambert	46
IV.3. Preparo das soluções e medidas espectrais.	47
IV.4. Cálculo das constantes gerais de veloci- des (k _{obs})	59
IV.5. Reprodutibilidade das constantes	66
V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	69
V.1. Constantes experimentais de velocidade de troca da BDA por 1,3,5-cicloheptatrieno em complexos do tipo (BDA)Fe(CO) ₂ L (L = PPh ₃ , PEt ₃ , P(OPh) ₃ e P(OEt) ₃)	69
V.2. Constantes experimentais de velocidade de troca da BDA por 1,3-ciclohexadieno em com- plexos do tipo (BDA)Fe(CO) ₂ L, (L = PPh ₃ , PEt ₃ , P(OPh) ₃ e P(OEt) ₃)	75

	<u>Página</u>
VI. MECANISMO DA REAÇÃO	79
VII. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO	88
VIII. DISCUSSÃO	92
VIII.1. Estrutura do complexo $(BDA)Fe(CO)_2PEt_3$...	92
VIII.2. Estudo cinético	96
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE 1. Espectros 1H RMN e infravermelho dos comple xos $(BDA)Fe(CO)_2L$, $L = P(OEt)_3$ e PEt_3	107
APÊNDICE 2. Verificação da Lei de Beer-Lambert para os complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$, $L = P(OEt)_3$ e PEt_3	113
APÊNDICE 3. Dados cinéticos referentes a reação dos com plexos $(BDA)Fe(CO)_2L$, $L = PPh_3$, PEt_3 , $P(OPh)_3$ e $P(OEt)_3$ com 1,3,5-cicloheptatrieno e 1,3- -ciclohexadieno	114

SUMÁRIO

No presente trabalho descrevemos a preparação do complexo $(BDA)Fe(CO)_2L$, $L = P(OEt)_3$ e PEt_3 . Com base nos estudos de raio-X, 1H RMN e infravermelho, propusemos uma estrutura para o complexo (Benzilidenoacetona) dicarbonil trietilfosfina ferro. Nesta estrutura, além do estado fundamental, a BDA participa com o seu primeiro estado excitado. Isto é, o sistema de ligação nesta molécula inclui, além da ligação entre o átomo de ferro e a função heterodieno da BDA, uma contribuição das ligações σ Fe-C e uma ligação doadora $O \rightarrow Fe$.

Esta estrutura pode ser atribuída a outros complexos em solução onde $L = CO$ ou outro ligante do grupo V, baseado nos resultados de 1H RMN e infravermelho. Os dados de 1H RMN para uma série de fosfitos e fosfinas sugerem que a participação do primeiro estado excitado da BDA aumenta, a medida que o cone de ângulo do ligante L aumenta.

Estudamos também a substituição da benzilidenoacetona por olefinas numa série desses compostos. Propusemos um mecanismo em que a substituição ocorre, por dois passos diferentes: um associativo e um dissociativo. Discutimos a influência dos ligantes L sobre esses passos e o que nos pareceu é que tanto o efeito estérico como o eletrônico se mostraram operantes, sendo o efeito estérico o mais importante.

Finalmente, tentamos correlacionar os dados cinéticos obtidos e a estrutura. Parece que quanto maior a contribuição da estrutura σ , o passo associativo se torna menos importante.

SUMMARY

In the present work, the preparation of the complexes $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$ and PEt_3 is described. A structure for the complex (Benzylidenoacetone) dicarbonyl triethylphosphine iron is proposed on the basis of X-ray, ^1H NMR and infrared studies. In this structure, the participation of the first excited state of BDA has been considered in addition its ground state. This means that the bond system in this molecule includes, in addition to the π -type bond between the iron atom and the heterodiene function of BDA, a contribution of a Fe-C σ bond and a $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ σ -donnor bond.

This structure can be also attributed to the complex in solution when $\text{L} = \text{CO}$ or other group V ligands, based on ^1H NMR and infrared results. The ^1H NMR data for a series of phosphines and phosphites suggests that the participation of the first excited state of the BDA increases as the cone angle of the phosphorous ligand increases.

The kinetics of the substitution of BDA by olefines in a series of these compounds was also studies. A mechanism is proposed in which the substitution occur by two different paths: an associative and a dissociative. The influence of the phosphorus ligand on these paths is discussed. It is apparent that both steric and electronic factors are operative, being the steric are the more important.

Finally, a correlation between the kinetics and structure results was attempted. It seems that as the contribution of the σ -structure increases, the associative path becomes less important.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

acac	- acetil acetonato
AsPh ₃	- trifenil arsina
BDA	- benzilidenoacetona (4-fenil-3-buten-2-ona)
Chd	- 1,3-ciclohexadieno
Chpt	- 1,3,5-cicloheptatrieno
COD	- 1,5-ciclooctadieno
COT	- ciclooctatetraeno
d	- duplete
dd	- duplete de duplete
¹ H RMN	- ressonância magnética nuclear de próton
m	- multiplete
m/e	- razão massa/carga
nbd	- norbornadieno
P(i-Pr) ₃	- tri-isopropil fosfina
PB ₃ ⁿ	- tri-n-butil fosfina
PEt ₃	- trietil fosfina
P(OEt) ₃	- trietil fosfito
P(O(i-Pr)) ₃	- tri-isopropil fosfito
P(OPh) ₃	- trifenil fosfito
PPh ₃	- trifenil fosfina
P(i-Pr) ₂ Ph	- fenil-di-isopropil fosfina
P(i-Pr)Ph ₂	- difenil-isopropil fosfina
s	- singlete
SPh ₂	- difenil sulfeto
SbPh ₃	- trifenil stibina
t	- triplete
tol	- toluidina
v	- estiramento no espectro de absorção na região do infravermelho.

I. INTRODUÇÃO

A substituição de ligantes é uma das reações mais características dos compostos de coordenação. As reações de troca de ligantes, serviram como um método sintético no desenvolvimento do primeiro estágio da química de coordenação, posteriormente, foram largamente empregadas para resolver problemas estruturais, tais como isomerismo geométrico e para elucidar a natureza do efeito trans.

Existe, atualmente, um grande número de dados experimentais que permitem desenvolver princípios teóricos do mecanismo de substituição de ligantes em complexos inorgânicos clássicos. Porém, não podemos dizer o mesmo para reações de substituição envolvendo ligantes π (olefinas), apesar da grande quantidade de trabalhos publicados neste campo. Na maioria dos estudos, as reações de substituição são utilizadas para obter novos complexos π de metais de transição, sendo poucos os trabalhos que tratam do aspecto quantitativo da troca de ligantes.

As informações sobre o mecanismo de substituição de ligantes, nos ajuda a entender mais profundamente catálise homogênea por complexos de metais de transição, onde ocorre continuamente substituição consecutiva e reações de transferência de ligantes do metal ao substrato e vice-versa.

I.1. Comentários Gerais sobre Substituição de Ligantes em Complexos

As cinéticas e os mecanismos de reações de substituição estudados com detalhes, foram objeto de diversos trabalhos de revisão⁽¹⁻³⁾. Aqui, vamos resumir alguns dados mais recentes neste

campo. Sobre a questão da terminologia usada, na maioria dos ca sos, tem sido usada a de Ingold⁽⁴⁾, em que a substituição de um ligante por outro é considerada como uma reação nucleofílica (SN). Porém, em muitos trabalhos encontramos a classificação de Langford e Gray⁽³⁾ de substituição de ligantes, que é baseada na natu reza do estado de transição, em vez da natureza do grupo que en tra. De acordo com esses autores, três mecanismos podem operar na substituição de ligantes em complexos: o primeiro é o meca - nismo dissociativo (tipo D) em que a formação de um intermediário com decréscimo do número de coordenação é o passo determinante da reação. Este corresponde ao mecanismo SN1 de Ingold. Um segundo mecanismo, envolve um estado de transição em que o metal forma ligações fracas entre o grupo abandonador e o grupo que en tra, isto é, um mecanismo associativo (SN2 na classificação de Ingold). Finalmente, uma terceira possibilidade é aquela em que o complexo intermediário, não pode ser detectado através dos ex perimentos cinéticos. Este mecanismo é denotado pelo símbolo I, e dois casos limites são distintos, dependendo dos fatores que de terminam a velocidade de reação: ativação dissociativa (Id) quan do a reação é definida pela natureza do grupo abandonador e ativação associativa (Ia) em que a velocidade da reação de substitu ição é determinada pela natureza do grupo que entra. Neste ca so, tanto Ia como Id são mecanismos intermediários e não se en caixam na classificação de Ingold.

De acordo com esses mecanismos, no decorrer da substituição, podemos encontrar intermediários ou estados de transição com número de coordenação não usuais, diferentes dos estados fundamentais dos complexos em estudo. Por exemplo, a substituição de lig antes em complexos octaédricos, envolve um estado de transição

com número de coordenação 7. Além disso, no mecanismo dissociativo (tipo D) dois isômeros geométricos envolvendo um intermediário de coordenação 5 pode ser encontrado: uma bipirâmide trigonal ou uma pirâmide de base quadrada. A última é estabilizada mais pelo campo ligante, enquanto que a primeira é mais provável quando são envolvidos grupos grandes, ou na presença de ligantes capazes de produzir ligação π forte com o metal. Estado de transição com número de coordenação 5 pode ser originado, também, no mecanismo de substituição associativo (tipo A) para complexos quadrados planares. Podemos encontrar mais detalhes sobre estado de transição penta coordenado na revisão de Nyholm e Tobe⁽⁵⁾. Intermediários de complexos de metal de transição tricoordenados são raros, mas teoricamente possíveis para o mecanismo de substituição dissociativo (tipo D), em complexos tetragonais e tetraédricos.

Assim, a habilidade do metal mudar sua configuração geométrica e o número de coordenação no estado de transição, é uma condição importante nas reações de substituição de ligantes. Os dados experimentais disponíveis sobre substituição de ligantes em complexos inorgânicos, nos leva a uma conclusão significativa: isto é, que a possibilidade da reação ocorrer por um ou outro mecanismo depende do número de coordenação do complexo de partida. Por exemplo, complexos octaédricos, usualmente reagem pelo mecanismo dissociativo (tipo D), enquanto que compostos quadrados planares, seguem sempre o mecanismo associativo (tipo A). Exceção feita à especificidade do grupo que entra (ligantes capazes de formar ligação π forte, pode favorecer a substituição associativa em complexos octaédricos⁽³⁾) ou pela natureza do átomo central. Sabe-se que na série do crômio, molibdênio e tungstênio he

xa-coordenados, a habilidade para a reação se dar pelo mecanismo associativo (tipo A), aumenta com o aumento do tamanho do átomo central⁽⁶⁾. A natureza do solvente é um outro fator que afeta o mecanismo de substituição⁽⁷⁾. Quase todas as reações de substituição de ligantes de complexos inorgânicos de metais de transição, foram estudados em meio aquoso. Usualmente, sob estas condições, a substituição do ligante é precedida por uma hidrólise ou aquação. Os fatores que determinam as reações cinéticas são a formação de ligação de hidrogênio, participação da água e sua base conjugada, íons OH^- no equilíbrio ácido-base, as propriedades polares da água, etc.

Por outro lado, as reações de substituição de ligantes em complexos π de metais de transição, geralmente ocorrem em solventes orgânicos, nos quais, processos colaterais são menos significantes e a cinética é mais simples.

Geralmente, nas reações de substituição, os ligantes polidentados são capazes de clivagens sucessivas das ligações metal-ligante, sem qualquer influência considerável de um grupo coordenante nas propriedades do outro, e sem qualquer mudança na distribuição da densidade eletrônica no ligante⁽⁸⁾. Este conceito, evidentemente, somente faz sentido em substituições envolvendo o lefinas não conjugadas. Em todos os outros casos, tais substituições (especificamente para ligantes com ligação π delocalizada) afetaria a natureza da ligação metal-ligante e a distribuição da densidade eletrônica no ligante. Naturalmente, tais processos requerem maior energia.

Por isso, podemos assumir que a substituição dissociativa (tipo D) de ligantes π polidentados, é menos provável. O mecanismo associativo (tipo A), é mais provável para complexos qua-

drados planares. Entretanto, para complexos com número de coordenação 6 ou mais, uma associação com o ligante que entra, implicaria num estado de transição com número de coordenação maior. Assim, neste caso, no estado de transição as ligações metal-ligante π seria parcialmente clivada e requereria, como visto acima, uma energia mais alta, isto é, condições mais rigorosas. Este processo de substituição em complexos π envolvendo ligantes polidentados, (ciclohexadienil, cicloheptatrieno, areno, etc.) parece mais provável, desde que a coordenação com o ligante que entra seja capaz de formação de ligação π forte, que estabilize o estado de transição e rompa parcialmente a ligação metal-ligante π do complexo original. Outrossim, um efeito trans forte de ligante que entra ajudaria na quebra parcial da ligação metal-ligante abandonador no estado de transição. Entretanto, quando a coordenação com o ligante que entra não quebra parcialmente a ligação no complexo original (nos complexos quadrados planares ou tetraédricos), então, o efeito trans do novo ligante mudará o caráter da ligação remanescente metal-ligante π . Se essa mudança ocorrer prontamente, então, pode-se sugerir que o ligante π se rearranja de tal forma a possuir um tipo de ligação intermediária (no caso limite, ligação σ), antes da substituição.

Na substituição de ligantes monodentados π (etileno, acetileno) a priori, ambos os mecanismos são possíveis. Neste caso, uma habilidade para mudar o número de coordenação no estado de transição será decisivo. É possível que complexos quadrados-planares reajam por um mecanismo associativo, com um aumento no número de coordenação, no estado de transição. Nos complexos octaédricos, intermediários com menor número de coordenação são preferíveis (mecanismo do tipo D). Não há nenhuma evidência para um

estado de transição envolvendo etileno e acetileno com ligação σ ⁽⁹⁾. Entretanto, ambas as moléculas são capazes de se inserirem com ligação σ , na ligação σ -carbono-metal⁽¹⁰⁾. É possível que tal mecanismo de inserção opere na polimerização de Ziegler-Natta do etileno⁽¹¹⁾.

Assim, é provável que as considerações gerais determinadas pela estereoquímica são novamente válidas em se passando dos complexos clássicos a esses com ligantes olefínicos. A habilidade em fazer retrodoação, pode explicar a alta tendência desses complexos reagirem pelo mecanismo associativo.

Dependendo da natureza do ligante a ser substituído, todos os complexos π podem ser divididos em 2 classes:

(1) compostos com ligantes estáveis no estado não-coordenado (olefinas, acetilenos e aromáticos, tais como o benzeno);

(2) compostos com ligantes instáveis na forma não-coordenada (alil, ciclobutadienil e ciclopentadienil).

Os compostos do primeiro grupo são mais adequados para estudos físico-químicos, tais como, substituição isotópica, estudos de efeito de substituintes, métodos espectrais, etc. Assim, reações envolvendo esses complexos, foram estudadas com mais detalhes e algumas vezes quantitativamente.

Reações de troca de ligantes no segundo grupo de complexos são mais difíceis de investigar, porque os ligantes não existem em solução como moléculas individuais.

I.2. Reações de Substituição de Olefinas

Vamos tratar aqui, da substituição de mono, di e poliolefinas em alguns complexos π de metais de transição.

Todos os exemplos estudados sobre substituição de olefinas,

podem ser divididos em dois grupos:

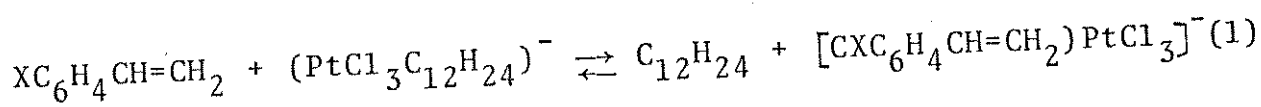
a) Substituição de olefinas como método sintético

Este tipo de estudo não se preocupa com o mecanismo da reação, porém, tem-se determinado a ordem de estabilidade para alguns tipos particulares de complexos. Na secção I.3, iremos tratar desse tipo de estudo, porém, especificamente para os complexos estudados neste trabalho, isto é, reações de troca do hetero-dieno no complexo $(BDA)Fe(CO)_2L$ ($L = CO$ e ligantes do grupo V) por diversos tipos de olefinas.

Uma discussão mais detalhada desse tipo de reações pode ser encontrada no trabalho de revisão de Fischer e Herberhold⁽¹²⁾.

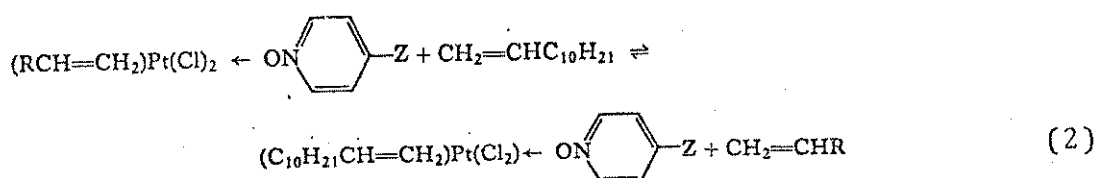
b) Investigação quantitativa de reações de substituição de olefinas

Os primeiros resultados qualitativos foram obtidos em 1936 por Anderson⁽¹³⁾ que estabeleceu a ordem de estabilidade para complexos em reações de troca com outras olefinas: etileno > estireno > amileno > ciclohexeno > 1,1-difeniletileno > 1,1-metilfeniletileno. Mais tarde Orchin e colaboradores⁽¹⁴⁾ encontraram que o complexo (cis-4-metil-2-penteno) platina tinha uma estabilidade duas vezes maior que o isômero trans, e muito maior que o complexo cis-penteno. Talvez, esses resultados possam ser explicados pelo recobrimento estérico dos orbitais antiligantes π^* , impedindo a formação de uma ligação retrodoativa forte⁽¹¹⁾. Os efeitos dos fatores eletrônicos na estabilidade dos complexos de platina-estireno substituídos, foram discutidos em detalhes por Orchin e colaboradores⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Para o equilíbrio,



foi mostrado⁽¹⁵⁾ que o dodeceno produz complexo mais estável que

qualquer outro estireno estudado. Todos os substituintes X, independente de sua natureza, estabilizam o complexo com estireno. Um gráfico das constantes de equilíbrio versus as constantes σ dos substituintes dão uma curva em forma de U com um K mínimo quando X = H. Em estudos posteriores, um outro complexo foi escolhido para a investigação da troca da olefina, isto é, o trans-dicloroetileno(piridina-N-óxido)platina. Foram estudados os efeitos dos substituintes tanto na piridina como no estireno, sobre a constante de equilíbrio da reação de troca⁽¹⁶⁾.



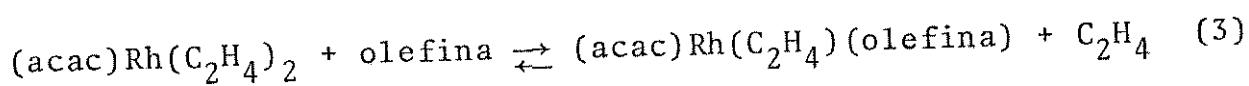
R = (CH₂)₉CH₃, C₆H₄X (X = OMe, Me, H, Cl, NO₂); Z = OMe, Me, H, Cl, NO₂, COOMe

O efeito do substituinte X, a Z constante, foi comparado com o efeito do mesmo substituinte na posição Z a X constante.

Aumentando a eletronegatividade de X, o equilíbrio se desloca para a esquerda, porém, este efeito se torna menor à medida que aumenta a atração de elétrons de Z. A constante de equilíbrio é mais afetada por Z que por X. Estes resultados correlacionam com a mudança do estiramento da ligação C=C nos complexos⁽¹⁷⁾. Os resultados obtidos foram tratados em termos das aproximações dos orbitais moleculares. Foi assumido que no complexo com dodeceno as energias dos orbitais mudam muito pouco com respeito à energia do etileno, para o qual são conhecidas as integrais de superposição entre os orbitais híbridos 5d6s6p² da platina e os respectivos níveis ligantes e anti-ligantes. Os cálculos de Jeffē⁽¹⁸⁾ mostram que a superposição com os orbitais π e π^* no complexo de estireno é 30% abaixo do que no complexo com do

deceno, isto é, este último seria mais estável. Substituintes com capacidade doadora de elétrons aumentam a estabilidade do complexo com o estireno como consequência do aumento da tendência da formação da ligação σ doadora-aceptora. Para substituintes atraítores de elétrons, tais como os grupos nitro ou carbometoxi, torna-se decisiva a estabilização devido à retro-doação.

Cramer chegou as mesmas conclusões estudando o equilíbrio⁽¹⁹⁾:

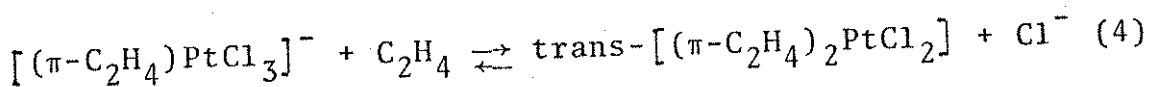


Os resultados refletem contribuição aproximadamente igual da ligação σ e π à ligação metal-olefina. Baseando-se no momento dipolar comparativamente baixo para a ligação platina-etileno, Chatt e Duncanson estimaram que a contribuição π é cerca de 30%⁽²⁰⁾. De acordo com Basolo e Pearson⁽¹⁾, esta dupla ligação poderia ser devido ao forte efeito trans dos ligantes olefínicos, que poderiam ser comparados com os do monóxido de carbono ou da trifenilfosfina^(21,22).

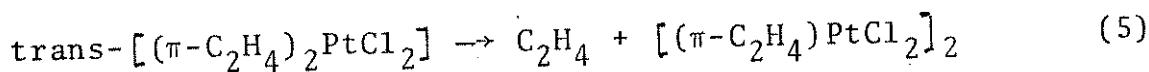
É interessante analisar as reações de substituições nos sais do tipo Zeise. Normalmente, ligantes capazes de formação de ligação π , substituem o etileno, todos os outros ligantes (água, amônia, halogênios, etc.) substituem o cloreto trans com respeito ao etileno⁽²³⁾. A estabilidade dos complexos com ligantes amina em trans foi discutida em outro trabalho⁽²⁴⁾. As reações acima, seguem um mecanismo do tipo A, e suas velocidades aumentam com o aumento da nucleofelicidade do grupo que ataca. As estabilidades relativas dos complexos platina-olefina, mostram que a velocidade para alcançar o equilíbrio é determinada pela concentração de ambos os reagentes, complexo e a olefina substituinte, isto é, a reação provavelmente é bimolecular. A estrutura quadra-

do-planar dos complexos favoreceriam um aumento no número de coordenação no estado de transição. Os complexos octaédricos de 18 elétrons $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^{(25)}$ e $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6^{(26)}$, que em geral seguem um caminho de substituição monomolecular, não sofrem reação de troca com etileno marcado à temperatura ambiente durante 6 dias, enquanto que os complexos plano quadrados $\text{K}[\text{Pt}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2]_2$, $\text{trans-}[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2\text{tol}]$, e $\text{trans-}[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2\text{py}]$ sofrem tal troca depois de 1 minuto a $0^\circ\text{C}^{(26)}$.

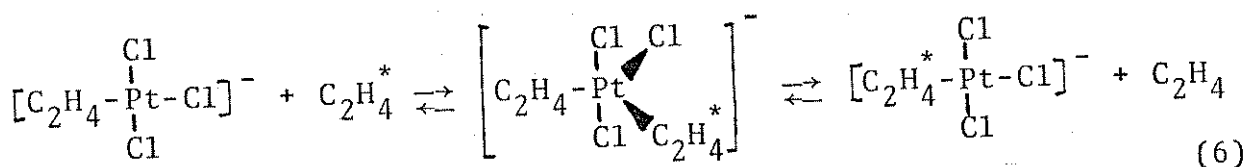
Trabalhos de outros autores dão conta que a troca do etileno nos complexos etilênicos cloroplatínicos por deuteroetileno, é completa em 15 minutos⁽²⁷⁾. As vezes, a reação é tão rápida que se torna difícil o emprêgo dos métodos comumente usados nas investigações cinéticas. Por exemplo, a troca do etileno no sal de Zeise⁽²⁸⁾ é maior que 70 s^{-1} . Espectroscopia $^1\text{HRMN}$ foi empregada por Cramer nas reações de troca em compostos de ródio⁽²⁵⁾ e por Vrieze, Volger e Praat⁽²⁹⁾ para os complexos dieno-ródio e irídio, $[(\text{dieno})\text{M}(\text{Cl})\text{L}]$, onde o dieno é o cicloocta-1,5-dieno ou norbornadieno, $\text{L} = \text{PPh}_3$ ou AsPh_3 . Um estudo de troca do etileno por $^1\text{HRMN}^{(30)}$ permite uma distinção entre a olefina coordenada e não coordenada. Se ocorre a substituição, os picos do ligante livre e coordenado se alargam, produzindo uma banda grande de absorção entre os sinais devido aos protons do ligante e olefina livre. Foi mostrado que a extensão de tais alargamentos depende da concentração do reagente de ataque. Cramer⁽²⁸⁾, enfatizou que a troca pode ocorrer como uma sequência de migrações trans via um intermediário trans-bis(etileno)platina:



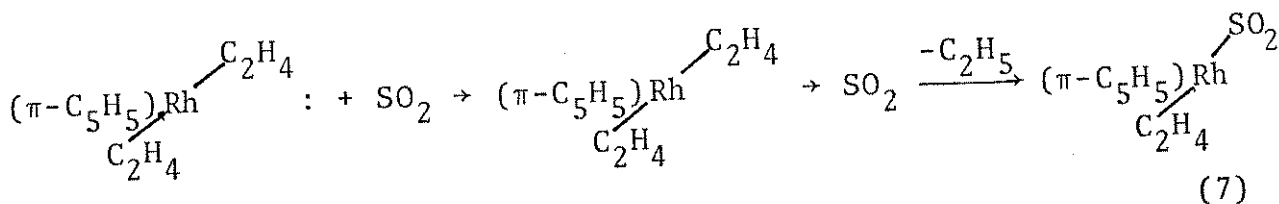
Entretanto, os estudos não revelaram o cloreto de bis-(etileno) platina na mistura. Uma substituição de cloro trans igual seria mais fácil com o efeito trans forte de uma olefina. Chatt e Wilkins prepararam este composto⁽³¹⁾ e encontraram que este perde rapidamente etileno à temperatura ambiente:



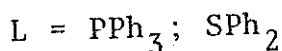
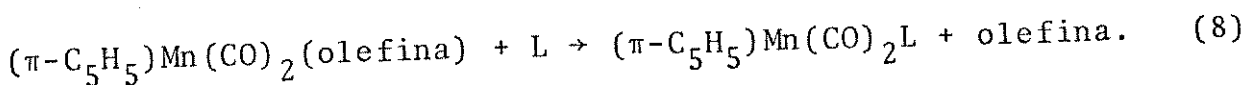
Um outro mecanismo que explica a dependência da velocidade, da concentração da olefina é a substituição do tipo A:



Foi sugerido⁽²⁸⁾ que um mecanismo análogo é também válido para substituição de olefina em complexos quadrados-planares de platina, ródio e irídio. Como já foi mencionado, $[(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ não sofre reação de troca com etileno marcado. Entretanto, este complexo reage com SO_2 ⁽³²⁾. Este é um dos poucos exemplos de troca eletrofílica de ligante. O complexo π -ciclopentadienil-bis(etileno)ródio é penta coordenado com um par de elétrons ocupando uma sexta posição de coordenação. Deste modo, foi proposto o seguinte mecanismo do tipo A:



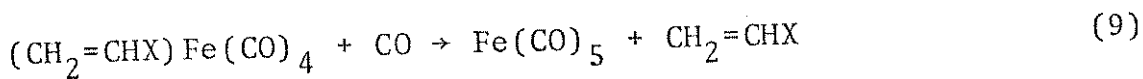
Angelici e Loewen⁽³³⁾ estudaram a cinética da reação:



A velocidade de reação é independente da concentração de L e a entropia de ativação positiva favorece o mecanismo do tipo D. Foi estabelecida a seguinte ordem de estabilidade: etileno < norbornadieno < norbornileno < cicloocteno < propileno < ciclopenteno < 1-penteno = ciclohepteno.

O mecanismo de substituição de ligantes monoolefínicos em complexos quadrado-planares^(34,35) é associativo, enquanto que em complexo pseudo-octaédricos⁽³³⁾, é dissociativo. Este comportamento também é observado em outras reações de substituições em complexos quadrado-planares e octaédricos^(1,3) e é devido ao aumento do efeito estérico com o aumento do número de coordenação.

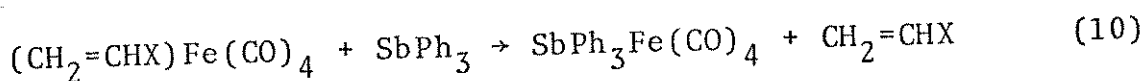
Cardaci e Narciso⁽³⁶⁾ estudaram a cinética de substituição de alguns ligantes olefínicos por monóxido de carbono, em complexos bipirâmide trigonal, $(CH_2=CHX)Fe(CO)_4$, a fim de observar que tipo de influência a penta coordenação pode ter no mecanismo de substituição. Encontraram que o mecanismo desta reação



X = OEt, Ph, Bu, CHO, CO₂Me e CN.

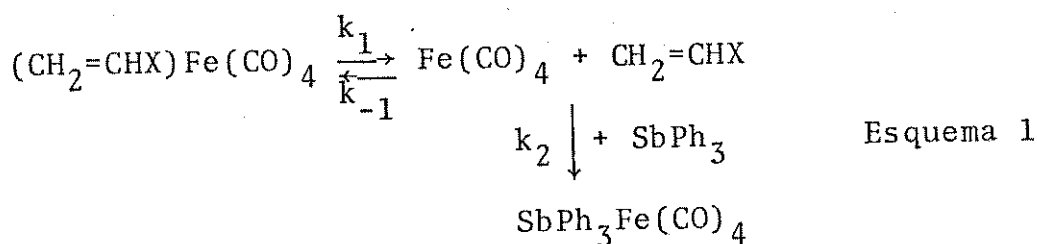
é dissociativo com formação de um intermediário, $Fe(CO)_4$, e que a estabilidade termodinâmica dos complexos aumenta a medida que aumenta o poder do grupo X em atrair elétrons. Porém, devido às dificuldades de se trabalhar com sistemas líquido/gás em equilíbrio, os resultados são afetados por incertezas.

Afim de obter melhores resultados, Cardaci⁽³⁷⁾ estudou a reação

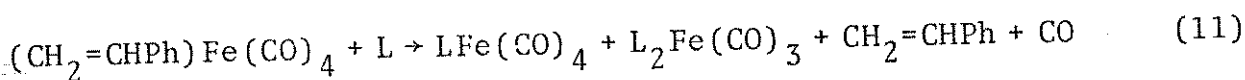


X = OEt, Ph, Buⁿ, Cl, Br, CO₂Me, CN.

Foi escolhido o ligante SbPh_3 porque, dos ligantes do grupo V, é o único que dá complexos monosubstituídos⁽³⁸⁾, enquanto os outros, isto é, PPh_3 , AsPh_3 , etc., dão misturas de complexos mono e di-substituídos. Esta reação ocorre pelo mecanismo dissociativo, com a observação de um intermediário atribuído ao $\text{Fe}(\text{CO})_4$

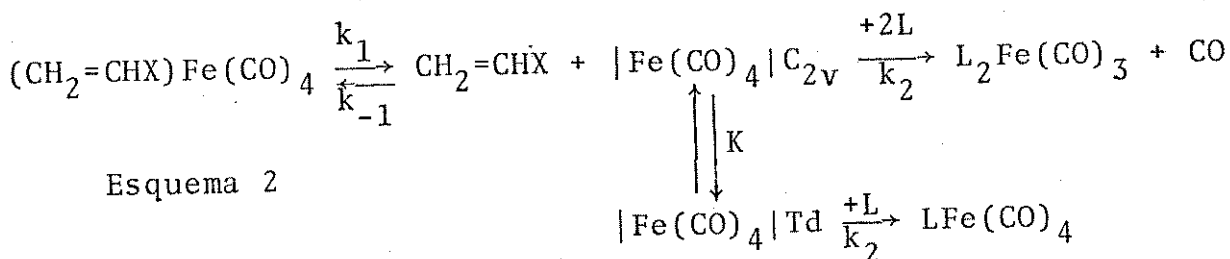


Este mecanismo é idêntico ao observado para o complexo $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (olefina)⁽³³⁾. A análise do efeito do substituinte X na estabilidade dos complexos, conduziu à conclusão, que a retrodoação entre o metal e a olefina é a maior causa da força da ligação metal-olefina. Porém, com o estudo da reação:

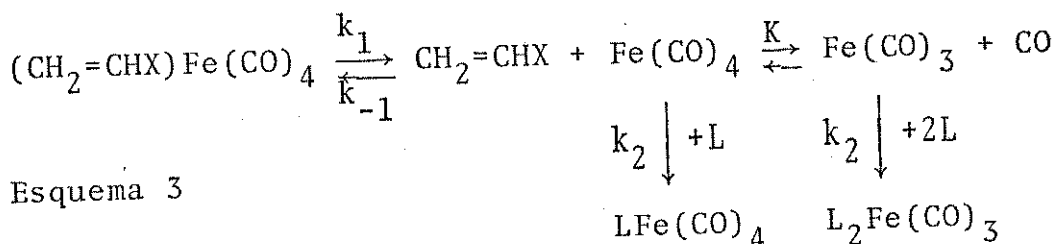


$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ e py .

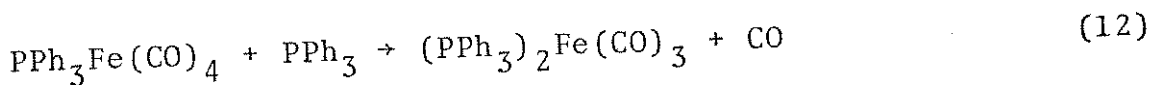
Cardaci⁽³⁹⁾ observou que a reação com AsPh_3 , SbPh_3 e py davam complexos monosubstituídos $\text{LFe}(\text{CO})_4$, cujo mecanismo tinha sido elucidado em trabalho anterior⁽³⁷⁾ e com PPh_3 formava simultaneamente $\text{PPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$. Com base nos resultados cinéticos e nos fatores influenciando $[\text{LFe}(\text{CO})_4]/[\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$, foram propostos dois mecanismos. A velocidade de reação aumenta de acordo com a ordem $\text{CO} < \text{SbPh}_3 \approx \text{AsPh}_3 < \text{PPh}_3 < \text{py}$. O mecanismo do esquema 2 consiste na isomerização da estrutura do grupo $\text{Fe}(\text{CO})_4$, C_{2v} , para Td , obtida pela dissociação da ligação metal-olefina. Se as estruturas C_{2v} e Td tiverem reatividades diferentes, tal como para complexos octaédricos $\text{M}(\text{CO})_6$ ⁽⁴⁰⁻⁴²⁾, a formação dos complexos mono e di-substituídos poderia ocorrer seguindo:



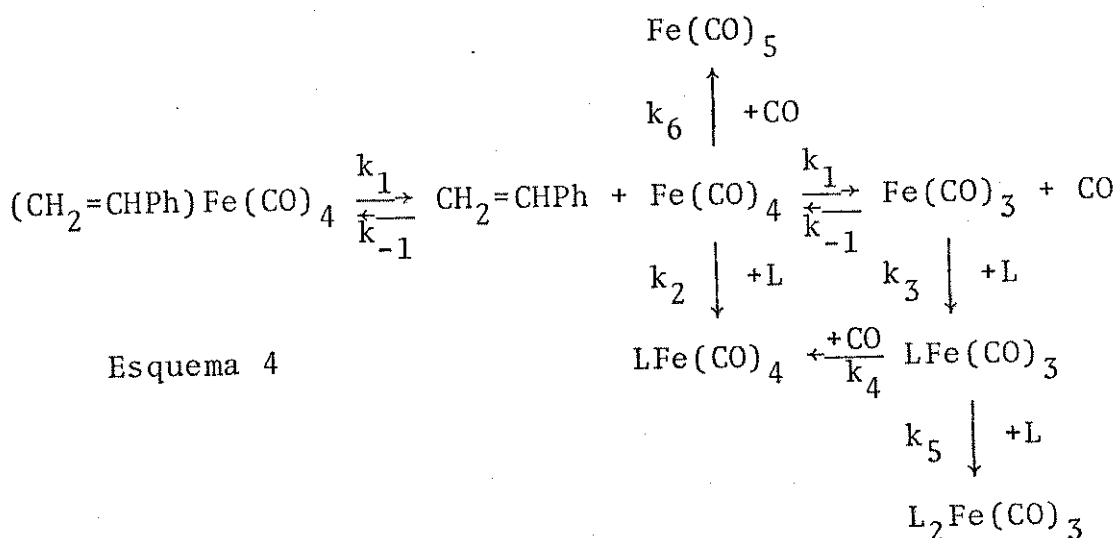
No mecanismo 3 há uma dissociação posterior do $\text{Fe}(\text{CO})_4$ a $\text{Fe}(\text{CO})_3$, que reagindo com o ligante L, formará os complexos di-substituídos de acordo com:



O produto di-substituído não pode ser obtido pela reação do monosubstituído com L porque a relação $[\text{LFe}(\text{CO})_4]/[\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ não varia muito para um tempo muito maior que o tempo de reação, na temperatura do experimento, 30-70°. Por outro lado, a reação:



foi estudada⁽⁴³⁾ e o mecanismo encontrado é o dissociativo com constante de velocidade muito lenta a 130°C. Isto explica porque a reação acima não se dá a temperatura em que a cinética foi feita. Posteriormente, o estudo de reação entre $(\text{CH}_2=\text{CHPh})\text{Fe}(\text{CO})_4$ e PPh_3 na presença de monóxido de carbono⁽⁴³⁾ para observar os efeitos do CO sobre as constantes de velocidade e sobre a razão $[\text{PPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_4]/[(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$, revelou que há a formação do complexo $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ pela reação de PPh_3 com o intermediário $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Este intermediário é obtido pela dissociação do $\text{Fe}(\text{CO})_4$ de acordo com o seguinte mecanismo proposto:



Esquema 4

O estudo da reação entre $(\text{CH}_2=\text{CHPh})\text{Fe(CO)}_4$ e PPh_3 ⁽⁴⁴⁾ em solventes tais como dicloroetano, acetona, acetonitrila, éter isopropílico e n-hexano indicam que o mecanismo é o mesmo que em tolueno, e o efeito do solvente em k_1 é muito pequeno (variação máxima de 4 vezes), ao se passar de solventes de constante dielétrica baixa (hexano, tolueno) para solventes com constante dielétrica alta (acetona, acetonitrila). Esses comportamentos são muito comuns em reações de substituições em complexos carbonílicos, que se processam via reação de dissociação⁽⁴⁵⁾. A origem da influência do solvente, é devido à solvatação do complexo ativado e complexo inicial serem diferentes. Um fator mais importante que influencia os valores de k_1 é a habilidade do solvente em se coordenar com o complexo. Assim, acetonitrila e acetona, que possuem poder coordenante mais alto dos solventes estudados⁽⁴⁶⁾, resultam maiores valores de k_1 .

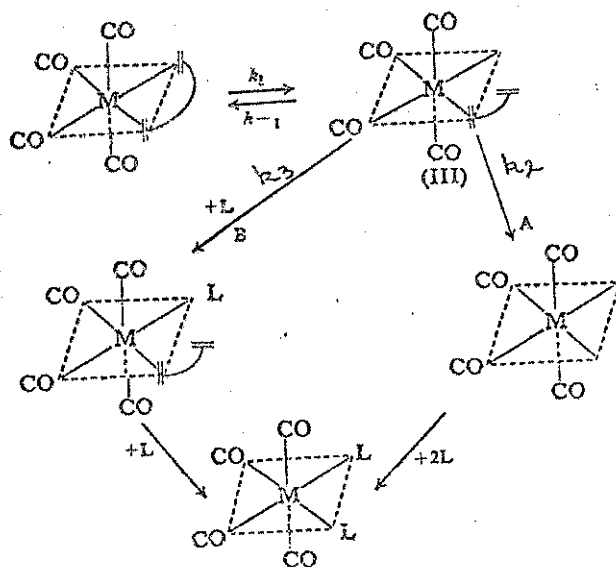
Finalmente, Howell e colaboradores⁽⁴⁷⁾, fizeram o estudo cinético da troca do estireno com várias mono-olefinas no complexo $(\text{CH}_2=\text{CHPh})\text{Fe(CO)}_4$. Encontraram que a reação se processa por um mecanismo dissociativo envolvendo o intermediário Fe(CO)_4 .

A substituição de olefinas polidentadas, foi estudada prin-

principalmente nos complexos metálicos do grupo VIB. Os compostos $(\pi\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Mo}(\text{CO})_4$ dá substituição^(48,49) com os ligantes 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, trifenilfosfina, arsina e stibina, produzindo $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ ou $\text{DMo}(\text{CO})_4$, onde L e D são, respectivamente, os ligantes mono e bidentados. A velocidade de reação é descrita pela equação:

$$v = k_1 [(\pi\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Mo}(\text{CO})_4] + k_2 [(\pi\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Mo}(\text{CO})_4] [\text{L}] \quad (13)$$

Os autores propõem o seguinte mecanismo para a reação:

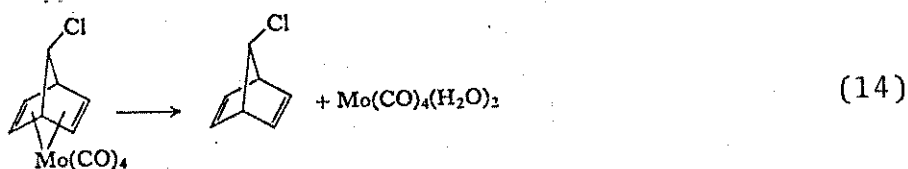


ESQUEMA 5

que envolve um pré-equilíbrio rápido com o complexo I como intermediário, tendo número de coordenação mais baixo. A reação, então, se dá ou pelo mecanismo dissociativo (passo A), ou através de uma dissociação parcial (passo B).

Uma indicação do passo A, foi mostrada pela investigação da solvólise de complexo de norbornadieno substituído na posição 7, com Cr, Mo e W⁽⁵⁰⁾. Encontrou-se que numa solução água-acetona 80% a 25°C, o complexo $(\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{Cl})\text{Mo}(\text{CO})_4$ produz o 7-norbornadienol em vez do esperado $(\pi\text{-C}_7\text{H}_7\text{OH})\text{Mo}(\text{CO})_4$. Outrossim, a constan-

te de velocidade da solvólise do complexo era da mesma ordem de magnitude da do 7-cloronorbornadieno. Todos esses dados são concordantes com uma dissociação rápida do tipo



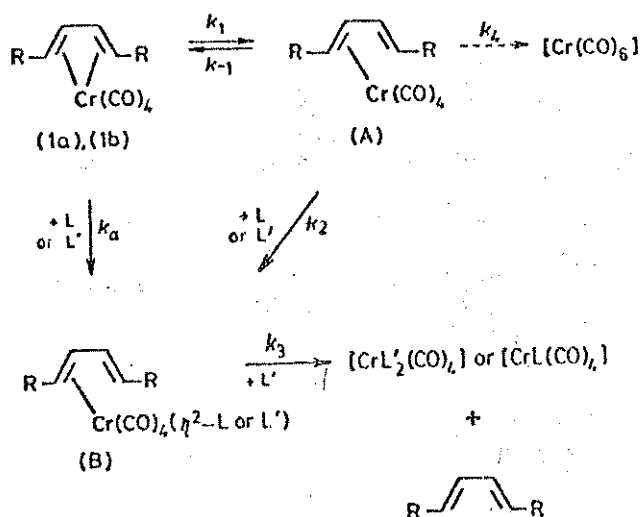
seguida da solvólise lenta do 7-cloronorbornadieno. O grau de dissociação é determinado pelo solvente, atingindo 50% em água-acetona 90%.

Mais recentemente, o estudo cinético sobre reações de substituição nos complexos (1,3-butadieno)tetracarbonilcrômio e tetracarbonil(trans,trans-2,4-hexadieno)crômio com 1,5-ciclooctadieno (COD), norbornadieno (nbd) e P(OR')_3 ($\text{R}' = \text{Me}$ ou Ph)⁽⁵¹⁾ para resultar em $(\text{COD})\text{Cr(CO)}_4$, $(\text{nbd})\text{Cr(CO)}_4$ e $[\text{P(OR')}_3]_2\text{Cr(CO)}_4$, foram consistentes com o mecanismo envolvendo o deslocamento passo a passo do dieno, que é SN_1 no caso da troca do dieno, mas que contém um componente SN_2 dependente da concentração do ligante no caso da substituição pelo fosfito. O mecanismo proposto da reação está na página seguinte, cuja lei de velocidade é:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{L}] [\text{complexo}]}{k_{-1} + k_2 [\text{L}]} + k_a [\text{L}] [\text{complexo}]$$

que na opinião dos autores é mais razoável assumir que $k_{-1} \ll k_2 [\text{L}]$ para toda a concentração de L usada, para se obter uma relação linear $k_{\text{obs}} = k_1 + k_a [\text{L}]$, do que o mecanismo proposto por Zingales e colaboradores^(48,49), cuja análise da lei da velocidade mostra que $k_{\text{obs}} = k_1 (k_2 + k_3 [\text{L}]) / (k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{L}])$ e que somente é observada uma dependência linear de k_{obs} com a concentração de L assumindo-se que k_2 é da mesma ordem de $k_3 [\text{L}]$ no intervalo de con

centração de fosfina usado, cerca de 20 vezes⁽⁴⁸⁾ e 10 vezes⁽⁴⁹⁾ e que $k_{-1} \gg k_3 [L]$ para todo o intervalo de concentração usado de L.



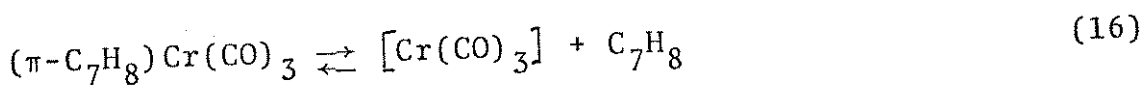
ESQUEMA 6

R=H (1a) ou Me (1b); L' = P(OR')₃ (R = Me ou Ph); L = COd ou nbJ.

A substituição do ligante tridentado cicloheptatrieno foi estudada por dois grupos de pesquisadores. Strohmeier e Mittnacht⁽⁵²⁾ encontraram que a troca do $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3$ com ¹⁴C-cicloheptatrieno segue a equação.

$$v = k_1 [(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3] + k_2 [(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3] [\text{C}_7\text{H}_8^*] \quad (15)$$

onde $k_1 \gg k_2$. O passo limite da reação é a dissociação



que é seguida pela formação rápida do produto final. Os parâmetros de ativação foram calculados para cada passo e baseando-se na entropia de ativação positiva, os autores assumiram que pelo menos duas das três ligações metal-ligante se quebram no estado

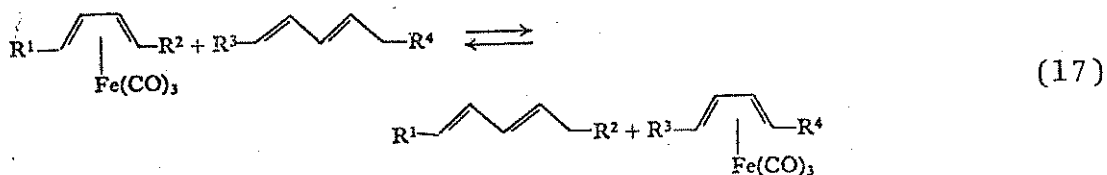
de transição. Isto resulta numa maior rotação livre e maior grau de liberdade no estado de transição e conseqüentemente entropia de ativação mais alta.

Pidcock e Taylor⁽⁵³⁾ estudaram a cinética da substituição do cicloheptatrieno nos complexos $(\pi\text{-C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) pelo trimetil fosfito. Assumiram um mecanismo bimolecular com um estado de transição hepta-coordenado. Na opinião dos autores, pode ocorrer um outro mecanismo via redução sucessiva da habilidade coordenativa do ligante C_7H_8 . Tais passos são prováveis, visto que existem complexos com cicloheptatrieno estáveis em que este atua como ligante bi ou monodentado⁽⁵⁴⁾.

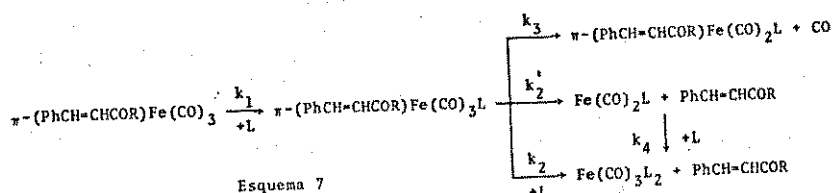
Assim, o mecanismo de substituição envolvendo o cicloheptatrieno, muda com a natureza do ligante substituinte. Aparentemente, a troca com ligantes marcados não pode ocorrer através do estado de transição hepta-coordenado devido ao tamanho do C_7H_8 que está entrando.

Schenck e Müller⁽⁵⁵⁾ estudaram a substituição de monoolefinas nos complexos $\text{cis}-(\text{olefina})\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{PR}_3$) pelo triisopropil fosfito para formar os complexos $\text{cis}-[\text{P}(\text{O}(\text{i-Pr}))_3]$. Encontraram que a reação é de primeira ordem com relação ao substrato e de ordem zero com relação ao fosfito, com a velocidade aumentando de acordo com: $\text{W} \ll \text{Mo} \ll \text{Cr}$, $\text{PEt}_3 < \text{P}(\text{i-Pr})\text{Ph}_2 < \text{P}(\text{i-Pr})_2\text{Ph} < \text{PPh}_3 < \text{P}(\text{i-Pr})_3$ e com anidrido maleico $\ll$ dimetilfumarato $<$ bis(trimetilsilil)fumarato $<$ dimetilmaleato $<$ etileno. Foi proposto um mecanismo dissociativo envolvendo a ruptura da ligação metal-olefina como sendo um passo determinante.

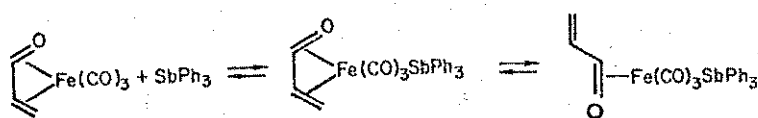
A substituição de olefinas polidentadas foi também estudada em complexos π de ferro⁽⁵⁶⁾. Derivados substituídos do complexo tricarbonilbutadienoferro dão a seguinte transformação⁽⁵⁷⁾:



sociativo, decresce na ordem $\text{Ph} > \text{H} > \text{CH}_3$, mostrando que o substituinte CH_3 , favorece o passo dissociativo, de acordo com o efeito dos substituintes encontrados nos complexos olefínicos estudados anteriormente^(36,37).

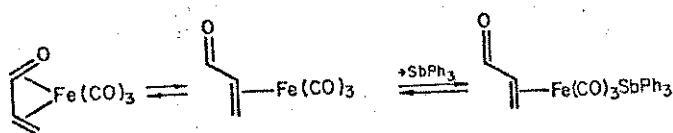


Em estudos posteriores, Cardaci e Bellachioma⁽⁵⁹⁾, estudaram a reação dos complexos $(\eta^4-\text{C}_6\text{H}_4\text{XCH=CHCHO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (onde X = H, 3-OMe, 4-Cl) e SbPh_3 , em que as constantes de equilíbrio e as constantes de velocidade de reação de ida e volta foram medidas. Dos resultados obtidos, concluíram que o mecanismo da reação procede via equilíbrio dissociativo dos complexos $\eta^4 \rightleftharpoons$ complexos insaturados η^2 . Foram propostos dois mecanismos para a reação, um associativo



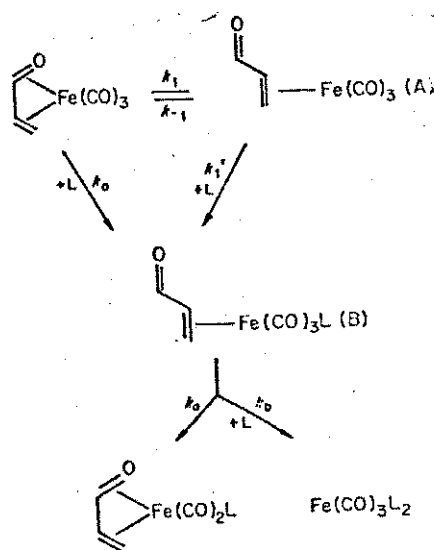
e um dissociativo

ESQUEMA 8



que seriam possíveis para esta reação. Apesar do efeito do substituinte poder ser utilizado para discriminar entre os dois me-

canismos, devido a pouca diferença nos efeitos eletrônicos dos substituintes estudados, não permitiu que isto fôsse feito sem erro. Porém, como SbPh_3 é muito menos nucleofílico que PPh_3 , a constante associativa encontrada foi muito menor que a constante dissociativa. Isso levou-os à conclusão de que a reação ocorria somente pelo processo dissociativo. No mesmo trabalho, foram estudadas a reação dos complexos $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_4\text{XCH=CHCHO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (onde $\text{X} = \text{H}, 4\text{-NMe}_2, 3\text{-OMe}, 4\text{-OMe}, 4\text{-Me}, 4\text{-Cl}$) e PPh_3 . A lei cinética, os parâmetros de ativação e os efeitos dos substituintes indicam que a reação se processa por dois caminhos paralelos. Um deles é o mesmo encontrado para o SbPh_3 e o outro corresponde ao processo associativo. O mecanismo proposto é o seguinte.



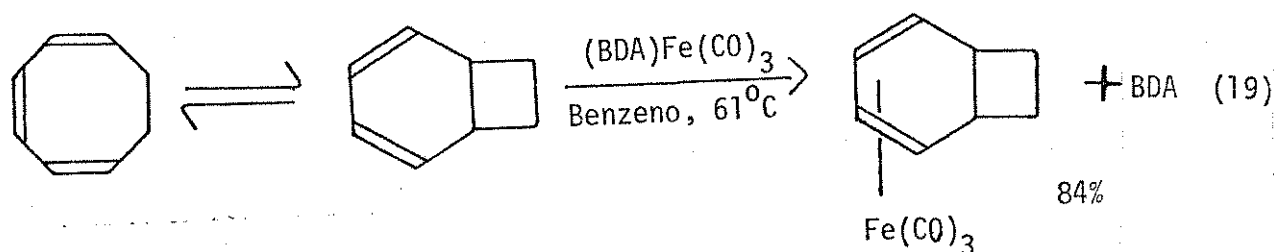
ESQUEMA 9

Esses resultados podem ser generalizados a outros complexos dinâmicos de tricarbonil ferro.

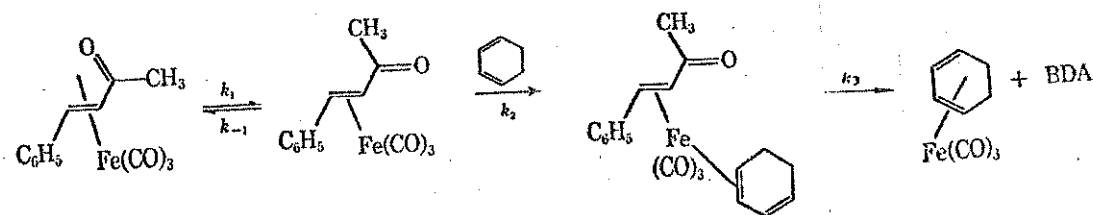
De fato, os mesmos autores⁽⁶⁰⁾, estudando a reação entre $(\eta^4\text{-PhCH=CHCH=N-C}_6\text{H}_4\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_3$, (onde $\text{X} = \text{H}, 4\text{-NMe}_2, \text{OMe}, \text{Me}$ ou Br) e PPh_3 ou P^nBu_3 , propuseram o mesmo mecanismo para a reação entre $(\eta^4\text{-PhCH=CHCHO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ e PPh_3 ⁽⁵⁹⁾, com a diferença de que nos intermediários A e B, a ligação entre o átomo de ferro e o

hetero-dieno é feita pelo átomo de nitrogênio, através de uma ligação σ .

O primeiro estudo cinético envolvendo reações de troca da benzilidenoacetona por poliolefinas no complexo $(BDA)Fe(CO)_3$, foi feito por Brookhart e colaboradores⁽⁶¹⁾, e que está bastante relacionado com os estudos desenvolvidos em nosso trabalho. Trata-se da cinética da reação de excesso de $(BDA)Fe(CO)_3$ com ciclooctatrieno, que revelou que o passo limite da velocidade é o fechamento do anel do trieno para o dieno biciclo[4.2.0]octadieno, e devido à seletividade do $(BDA)Fe(CO)_3$ resulta numa seletividade cinética para o dieno relativamente ao trieno.

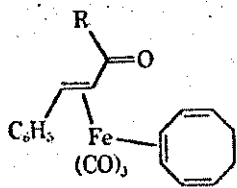


Para um melhor entendimento da reação entre o dieno bicíclico e o $(BDA)Fe(CO)_3$ foi feita a cinética deste complexo com 1,3-ciclohexadieno e os resultados sugerem um mecanismo que envolve rompimento da ligação π da carbonila cetônica para formar um complexo de 16 elétrons A, tetra-coordenado, que é ligado ao ciclohexadieno em seguida, para formar o intermediário B (vide esquema 10). Trata-se de um mecanismo dissociativo, cujo esquema damos abaixo:

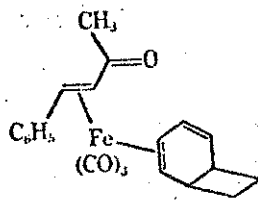


ESQUEMA 10

A explicação dada pelos autores é que se a formação do complexo η^4 -trieno ocorresse da mesma maneira que o ciclohexadieno, então haveria a formação dos intermediários C e D.



C

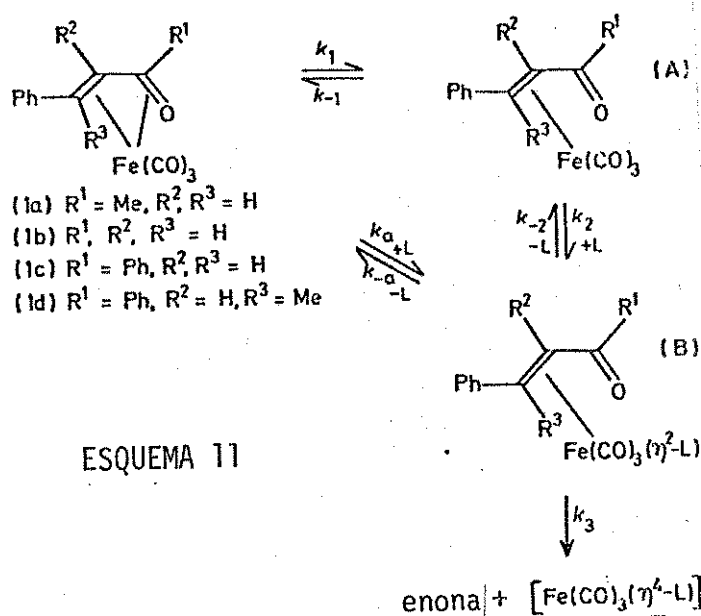


D

Para que haja formação do complexo η^4 -trieno, deverá ocorrer dissociação da BDA e distorção do trieno de forma de tubo para uma conformação relativamente planar, a fim de que a segunda dupla ligação coordene ao ferro. O tautômero diênico, não requer distorção em razão da planaridade do ciclohexadieno. Assim, parece provável que a energia necessária para a conversão de C no complexo η^4 -trieno seria consideravelmente maior que a correspondente para a conversão dos complexos análogos η^2 -dieno D em η^4 -dieno. Este aumento na barreira de ativação para a conversão dos complexos η^2 -trieno em η^4 -trieno poderia explicar a velocidade muito mais baixa do $(BDA)Fe(CO)_3$ com ciclooctatrieno relativo ao tautômero diênico e a alta seletividade resultante na reação.

Mais recentemente, Howell e colaboradores^(47,62), fizeram um estudo cinético de troca do hétéro-dieno por poliolefinas em complexos do tipo (hétéro-dieno) $Fe(CO)_3$ (hétéro-dieno = benzilidenoacetona, cinamaldeído, chalcona e dipinona; poliolefina = 1,3-ciclohexa e cicloheptadieno, 1,3,5-cicloheptatrieno, ciclooctatetraeno e 1,4-difenilbutadieno). Estas reações ocorrem por dois caminhos paralelos, sendo um associativo, dependente da concentração de poliolefina e outro passo dissociativo, com rompi-

mento da ligação π ferro-carbonila, como pode ser visto no esquema abaixo:



$L = 1,3$ -ciclohexa e cicloheptadieno, $1,3,5$ -cicloheptatrieno, ciclooctatetraeno e $1,4$ -difenil butadieno.

Os resultados encontrados mostram que há um decréscimo de k_{obs} na ordem $1,3$ -ciclohexadieno $>$ $1,3$ -cicloheptatrieno $\approx$ ciclooctatetraeno $>$ $1,3,5$ -cicloheptatrieno $\gg$ $1,4$ -difenilbutadieno, que é devido ao decréscimo da contribuição do passo dissociativo, com a contribuição do passo associativo permanecendo constante. Isto foi atribuído, no caso dos cicloalcenos, ao efeito estérico para a coordenação da segunda dupla ligação. Por outro lado, na reação dos diferentes complexos com $1,3$ -ciclohexadieno, notou-se que k_a decresce na ordem $(1c) > (1b) > (1a)$, enquanto que k_1 decresce na ordem inversa. Este resultado é o mesmo encontrado anteriormente^(36,37), em que aumento da contribuição do passo dissociativo está de acordo com a ordem $Ph < H < CH_3$.

1.3. Síntese Utilizando (BDA)Fe(CO)₂L, L = CO e Ligantes do Grupo V como Precursores

Os métodos prévios de síntese de complexos tricarbonil(η^4 -olefina)ferro têm feito uso principalmente de reações de Fe(CO)₅, Fe₃(CO)₁₂ e Fe₂(CO)₉ com o ligante livre. A inconveniência do uso dos dois primeiros reagentes é a necessidade de tempo prolongado de refluxo ou irradiação ultravioleta, para obter a reação e a consequente obtenção de baixo rendimento e misturas de produtos, devido à sensibilidade dos dienos ao calor e à irradiação ultravioleta⁽⁶³⁾. O Fe₂(CO)₉, embora utilizado a mais baixas temperaturas, podem reagir com polienos ($\eta > 3$) para resultar em misturas que contêm, além do produto desejado, derivados binucleares, que contêm ligação metal-metal⁽⁶⁴⁾.

A utilidade sintética do complexo (BDA)Fe(CO)₃ deve-se à facilidade da cetona α,β -insaturada em ser deslocada por polienos⁽⁶⁵⁾.

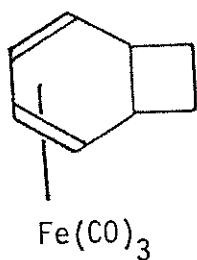
Por exemplo, na preparação do tricarbonil(8,8-difenilheptafulveno)ferro a partir do ligante livre⁽⁶⁶⁾ o carbonil ferro, Fe(CO)₅ e Fe₃(CO)₁₂ não podem ser usados devido à sensibilidade do dieno ao calor e à irradiação ultravioleta, enquanto que a reação com Fe₂(CO)₉, sob condições brandas, resulta num derivado instável hexacarbonil diferro. Por outro lado, a reação de heptafulveno com um leve excesso de (BDA)Fe(CO)₃ em tolueno a 50°C por 6 h, seguido de cromatografia, dá um rendimento de 70% do complexo tricarbonil(8,8-difenilheptafulveno)ferro, idêntico ao preparado por um método alternativo⁽⁶⁷⁾.

A reação de alcinos com vários ferro carbonilas, tal como Fe₂(CO)₉, Fe₃(CO)₁₂ e Fe(CO)₅, na tentativa de preparação do com

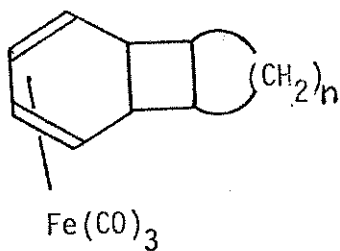
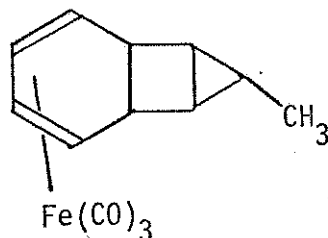
plexo tricarbonilferrole-ferro tricarbonil, dava uma variedade de produtos complexos^(68,69). Porém, a reação de uma variedade de alcinos com $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ em benzeno sob refluxo⁽⁷⁰⁾, resultou os correspondentes tricarbonilferrole-ferrotricarbonil, livre de outros derivados.

O complexo tricarbonil(acetilergosterol)ferro foi primeiramente, preparado pela ação de dodecacarbonilferro sobre o éster esteroidal para dar o complexo com baixo rendimento⁽⁷¹⁾. Evans e colaboradores⁽⁷²⁾ prepararam este complexo com rendimento maior que 70% pela reação do éster esteroidal com $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$. O complexo esteroidal pode sofrer hidroboração e ser submetido à osmólises, para resultar num precursor em potencial da vitamina D. Esta reação ilustra a habilidade do grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ de atuar como protetor das duplas ligações.

É interessante observar a alta seletividade desse reagente em reações com misturas de dienos tautoméricos^(61,73-76). Por exemplo, a reação térmica do $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ com ciclooctatrieno, biciclo[6.2.0]deca-2,4,6-trieno e sin-1-metilbiciclo[6.1.0]nona-2,4,6-trieno dá como resultado a reação com os tautômeros diênicos e a formação dos complexos I, II e III, respectivamente,



(I)

(II) $n = 2$ (III) $n = 1$ 

(IV)

com bons rendimentos^(61,76). A reação de transferência do $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ com biciclo[6.1.0]nona-2,4,6-trieno resulta na for

mação do complexo tricíclico IV⁽⁶¹⁾.

Brookhart e Nelson⁽⁷⁷⁾ fizeram um estudo entre o complexo (BDA)Fe(CO)₃ e dienos cíclicos e acíclicos. Os dienos conjugados acíclicos dão rendimentos moderados a bons de complexos tricarbonyl dieno ferro. Os experimentos envolvendo competição, demonstram que há grande diferença na reatividade relativa entre os dienos acíclicos e cíclicos. Certos dienos cíclicos e não conjugados, como 1,3-ciclooctadieno, 1,5-ciclooctadieno e 1,4-ciclohexadieno são inertes, o que é explicado com base na conformação do dieno.

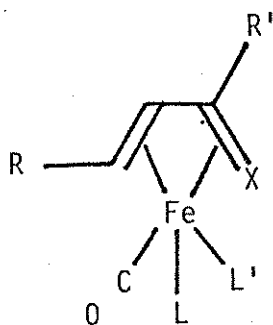
Finalmente, Lewis e colaboradores⁽⁷⁸⁾ fizeram uma série de reações dos complexos (BDA)Fe(CO)₂PPh₃ e (BDA)Fe(CO)₂P(OPh)₃ com diversos dienos para obter (diene)Fe(CO)₂PPh₃ e (diene)Fe(CO)₂P(OPh)₃, cujos resultados indicaram que, como o (BDA)Fe(CO)₃, os derivados de fosfina e fosfito são uma boa fonte do grupo ativo [Fe(CO)₂PPh₃] e [Fe(CO)₂P(OPh)₃] na síntese de (diene)Fe(CO)₂L, às vezes, de difícil obtenção por outros métodos.

O complexo (BDA)Fe(CO)₃ possui diversas vantagens com relação a outros ferrocenilas, porque as reações podem ser feitas em condições brandas e não produzem reações colaterais como ferro coloidal ou ferrocenilas como [Fe₃(CO)₁₂ ou Fe(CO)₅]. A síntese envolvendo este reagente é bem mais fácil e as reações podem ser seguidas acompanhando-se as mudanças que ocorrem na região de 2000 cm⁻¹, através da espectroscopia infravermelho. Por exemplo, na reação entre (BDA)Fe(CO)₃ e 7-(hidroximetil)cicloheptatrieno⁽⁷⁹⁾, a reação pode ser seguida pelo desaparecimento da banda de absorção em 2065 cm⁻¹ do complexo (BDA)Fe(CO)₃ e o aparecimento da banda de absorção em 2050 cm⁻¹ devido ao tricarbonyl(heptafulveno)ferro.

Estas vantagens tornam o complexo tricarbonil(benzilideno-acetona)ferro um reagente muito importante na síntese de complexos tricarbonil(dieno)ferro.

II. OBJETIVOS

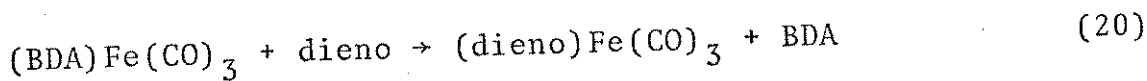
O estudo de complexos formados por h etero-1,3-dienos e ferroc arbonil do tipo (V), vem despertando muito interesse nos últimos anos. Foram preparados diversos complexos contendo o esqueleto $-C=C-C=O$, nos quais foram avaliadas a importância do h etero átomo nas propriedades de ligação e na reatividade desses complexos⁽⁸⁰⁻⁸³⁾. Dentre os derivados oxigenados, a ferrottricarbonil benzilidenoacetona, $(BDA)Fe(CO)_3$, (V; $R = C_6H_5$; $R' = CH_3$; $X = O$, $L=L'=CO$), foi o composto que despertou o maior interesse, devido a sua utilidade como precursor do grupo $Fe(CO)_3$ na preparação de



(V)

complexos ferrottricarbonil dieno^(65,85), alguns deles inacessíveis por outros métodos.

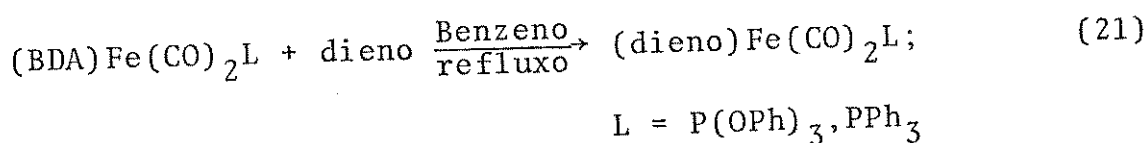
A idéia de se realizar o estudo que nos propomos neste trabalho, surgiu das observações feitas no laboratório, durante a preparação do complexo $(dieno)Fe(CO)_3$ de acordo com (20):



de que a transferência do grupo ativo $Fe(CO)_3$ da $(BDA)Fe(CO)_3$ para a função dieno era completada em cerca de duas horas em benzeno, a $60^\circ C$.

Posteriormente, os complexos $(BDA)Fe(CO)_2PPh_3$ e

(BDA)Fe(CO)₂P(OPh)₃ foram utilizados como precursores na preparação dos complexos do tipo (dieno)Fe(CO)₂L (L = PPh₃ e P(OPh)₃)⁽⁷⁸⁾. Observou-se que quando L = P(OPh)₃, a substituição da BDA pelo dieno, em benzeno sob refluxo, completa-se em cerca de seis horas, e quando L = PPh₃, a substituição se completa somente após cerca de doze horas, nas mesmas condições, de acordo com (21):



Estas observações indicam que o ligante auxiliar L, deve ter uma influência muito grande na cinética e no mecanismo da reação.

Estudos de ¹HRMN, infravermelho e espectrometria de massa, têm mostrado que o ligante L exerce grande influência na ligação BDA-Fe⁽⁸⁶⁾.

Embora muitos estudos tenham sido feitos sobre a cinética e mecanismo de reações de substituição do grupo carbonil e olefina pelos ligantes do grupo V, relativamente muito pouco se conhece sobre reações em que olefinas e poliolefinas atuam como nucleófilos em reações de substituição^(11,47,51). Estas são de interesse não somente em vista da diferença de nucleofelicidade esperada entre os ligantes do grupo V e as olefinas, mas também, porque muitas reações de olefinas e poliolefinas catalizadas por metal de transição envolve a olefina como um ligante substituinte no metal central.

Neste trabalho descrevemos a preparação e os estudos estruturais do complexo trietilfosfina dicarbonil benzilidenoacetona ferro, através de espectroscopia de difração de raio-X, infravermelho e ¹HRMN, bem como os estudos cinéticos da substituição da benzilidenoacetona nos complexos (BDA)Fe(CO)₂L (L = ligantes do

grupo V), por ciclohexeno, norbornadieno, 1,3-ciclohexadieno e 1,3,5-cicloheptatrieno, na tentativa de estabelecermos o mecanismo da reação e correlacionarmos a reatividade e a estrutura de tais complexos.

Determinamos as constantes gerais de velocidade, (k_{obs}), para as diversas reações, propomos um mecanismo para as reações, que explique todos os dados experimentais obtidos, tentando relacioná-los com a estrutura dos complexos.

Estudamos quantitativamente, tanto a influência do ligante auxiliar L sobre a velocidade e o mecanismo de substituição do heterodieno pelas olefinas nos complexos acima mencionados, bem como a influência das olefinas na velocidade e no mecanismo da reação para um determinado complexo.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Aparelhagem Utilizada

Equipamento fotométrico: As medidas cinéticas foram feitas num espectrofotômetro infravermelho Perkin-Elmer modelo 399-B de leituras de transmitância com uma precisão de 1% no máximo da escala. Os espectros foram tirados utilizando-se um par de células para líquidos, de cloreto de sódio com 0,5 mm de espessura.

Termostato: Foi utilizado um termostato marca ULTRATHERMOSTAT tipo 606 MTA Kutesz húngaro, que possui um banho externo auxiliado por um agitador mecânico, e um banho interno com um agitador mecânico provido de hélice (constância de temperatura especificada: $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$).

Devido as nossas condições de trabalho, a flutuação de temperatura no banho interno foi de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

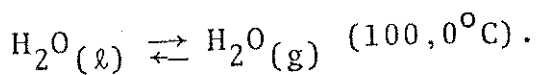
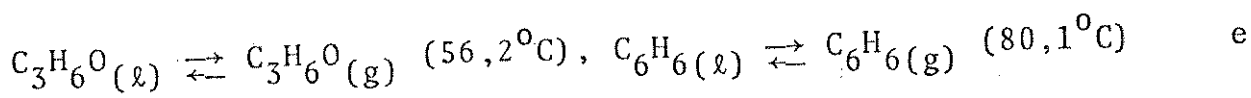
Termômetro: As leituras de temperatura foram feitas com um termômetro JUMO de imersão total com escala de 50 a 100°C e graduado em $0,2^{\circ}\text{C}$. A sua calibração é descrita mais à frente.

Cronômetro: Foi utilizado um Agat com divisões de $1/5$ de segundo.

Espectrometro de Massa: Foram utilizados para se obter os espectros de massa dos compostos não conhecidos, um Finnigan 1015 SL.

III.2. Calibração do Termômetro

O termômetro já descrito foi calibrado com os sistemas:



de acordo com a literatura⁽⁸⁷⁾.

As correções dos pontos de ebulição com a pressão foram feitas de acordo com as equações:

$$\text{Acetona: } 56,2 + 0,040 (\text{Pmm} - 760)$$

$$\text{Benzeno: } 80,1 + 0,043 (\text{Pmm} - 760)$$

$$\text{Água: } 100,0 + 0,03686 (\text{Pmm} - 760) - 0,000020 (\text{Pmm} - 760)^2.$$

Verificação dos pontos 56,2°C, 80,1°C e 100,0°C

A calibração do termômetro para os três pontos foi feita de maneira idêntica, utilizando-se um conjunto de destilação, composto de um balão de fundo redondo, uma coluna Vigreux com um tubo conectante onde vai inserido o termômetro e o condensador, e um balão para recolher o solvente destilado. O solvente puro, foi colocado dentro do balão de fundo redondo, fazendo-se em seguida uma destilação. Anotou-se a temperatura lida no termômetro para cada caso, cujos dados encontram-se na tabela 1.

TABELA 1

Dados referentes à calibração do termômetro.

Solvente	T real	T lida
Acetona	54,5°C	54,4°C
Benzeno	78,2°C	78,2°C
Água	98,4°C	98,5°C

Admitindo-se uma linearidade na variação da diferença da

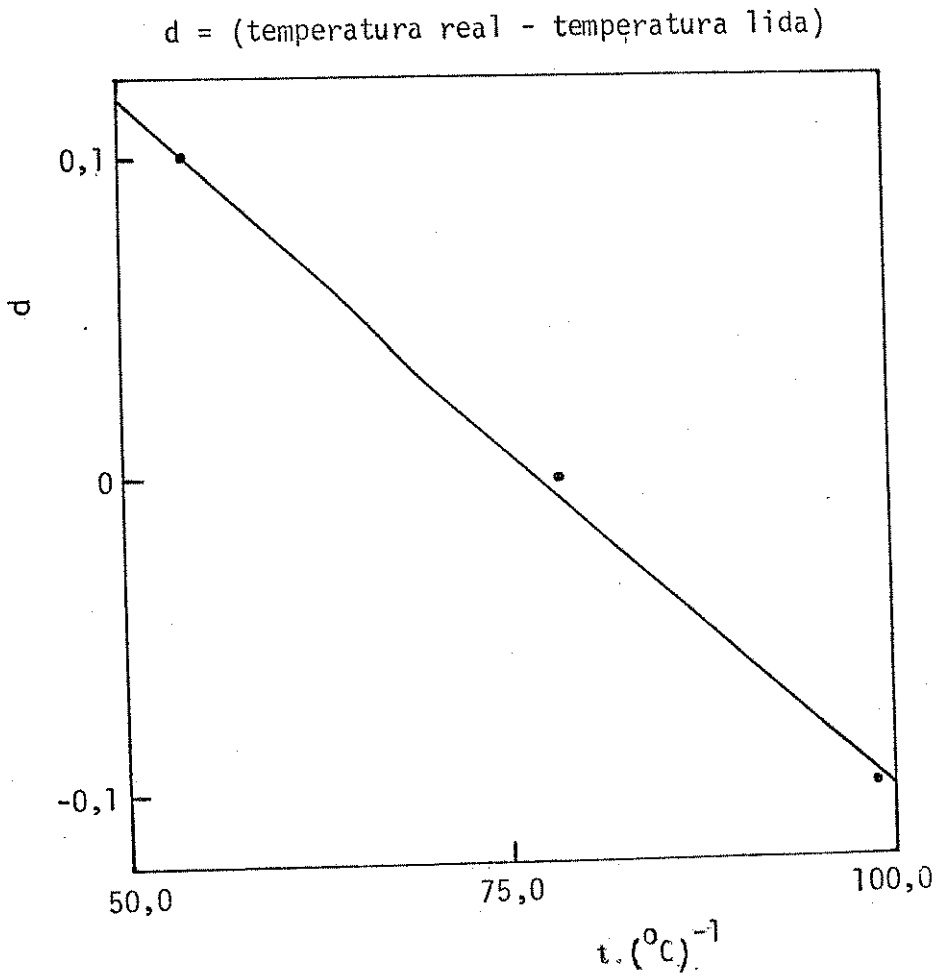


FIGURA 1. Gráfico relativo à calibração do termômetro.

temperatura real com a temperatura lida, traçou-se um diagrama das diferenças encontradas versus a temperatura lida. Este gráfico está na figura 1.

Como podemos observar, a diferença entre a temperatura real e a temperatura lida é muito pequena, não sendo necessário fazermos correção nas temperaturas usadas neste trabalho.

III.3. Síntese dos Complexos

Os complexos necessários para os estudos cinéticos a que nos propusemos, foram sintetizados a partir de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁽⁸⁸⁾, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁽⁸⁹⁾; $\text{PPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁽⁹⁰⁾ e $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁽⁶⁵⁾, sob atmosfera de nitrogênio.

Preparações

Trifenilfosfina dicarbonil benzilidenoacetona ferro ⁽⁷⁸⁾ –
 (V; R = C_6H_5 , R' = CH_3 , L = CO, L' = PPh_3) – 700 mg de uma mistura de trifenilfosfina tetracarbonil ferro e bis-trifenilfosfina tricarbonil ferro e 230 mg de benzilidenoacetona ⁽⁹¹⁾ foram dissolvidos em 200 cm^3 de benzeno. A solução resultante, foi irradiada num aparelho de fotólise, de acordo com a figura 2 ⁽⁹²⁾, por 24 horas utilizando-se uma lâmpada de mercúrio de pressão média de 125 w. A solução vermelho-alaranjada, foi evaporada a vácuo, num evaporador rotativo e o resíduo cromatografado em SiO_2 , numa coluna de 2,50 x 40,0 cm. Numa primeira eluição com benzeno, conseguiu-se recuperar pequena quantidade do material de partida, $\text{PPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ e $(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ e uma segunda eluição com uma mistura de benzeno e acetato de etila 10% deu, após evaporação, o produto como cristais vermelho alaranjado, 650 mg (73%), cujo ponto de fusão foi 138-140°C, após recristalização em éter de petróleo.

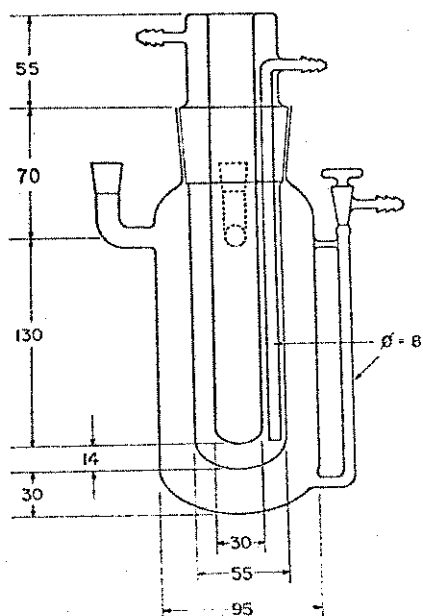


FIGURA 2. Aparelho para fotólise. Os diâmetros são as medidas externas do tubo, em mm. As distâncias são dadas em mm.

de baixo ponto de ebulição (30-40°C) (ν_{CO} : 1999 e 1939 cm^{-1} em ciclohexano).

Trifenilfosfito dicarbonil benzilidenoacetona ferro⁽⁷⁸⁾ – (V; R = C_6H_5 ; R' = CH_3 , L = CO; L' = $\text{P}(\text{OPh})_3$) – 673 mg de tricarbonil benzilidenoacetona ferro (2,35 mmol) e 620 mg (2,0 mmol) de trifenilfosfito foram dissolvidos em 150 cm^3 de benzeno e a solução foi aquecida sob refluxo por 15 minutos. Adicionou-se mais solução de trifenilfosfito em benzeno, em pequenas porções, até desaparecerem todas as bandas devido ao material de partida no espectro infravermelho, na mistura de reação. O solvente foi removido à vácuo no evaporador rotativo e o resíduo laranja foi recristalizado em éter de petróleo de baixo ponto de ebulição (30-40°C) para resultar 1000 mg do produto (75%) como cristais amarelos (ν_{CO} : 2015 e 1958 cm^{-1} em ciclohexano).

Trietilfosfina dicarbonil benzilidenoacetona ferro – (V; R = C_6H_5 ; R' = CH_3 , L = CO; L' = PEt_3) – 830 mg (7 mmol) de trietilfosfina e 1000 mg (2 mmol) de ferro dodecacarbonil foram dissolvidos em 100 cm^3 de THF e a mistura agitada por uma hora a 70°C. A solução vermelho vinho resultante foi filtrada, após ter sido esfriada, e o solvente removido sob vácuo num evaporador rotativo. O espectro infravermelho do resíduo vermelho escuro, mostrou bandas ν_{CO} correspondentes a $\text{PEt}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2047; 1967; 1933 cm^{-1}) e a $(\text{PEt}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (1867 cm^{-1}). Este sólido vermelho escuro (100 mg) e 230 mg (1,55 mmol) de benzilidenoacetona, foram dissolvidos em 200 cm^3 de benzeno e a mistura irradiada por 16 horas. A solução marrom resultante foi evaporada num evaporador rotativo sob vácuo e o resíduo cromatografado em SiO_2 . Eluindo-se com benzeno deu uma pequena quantidade do material de partida, $\text{PEt}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ e $(\text{PEt}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$, e uma segunda eluição com uma mis-

tura de benzeno-acetato de etila 10% deu o produto como cristais vermelho laranja, 370 mg (63%), ponto de fusão 91,2-92,6°C. Análise elementar (Encontrado: C, 57,7; H, 6,7. Calculado para $C_{18}H_{25}FeO_3P$: C, 57,5; H, 6,7); espectro de massa: $M = 376$ (Calculado: 376,22).

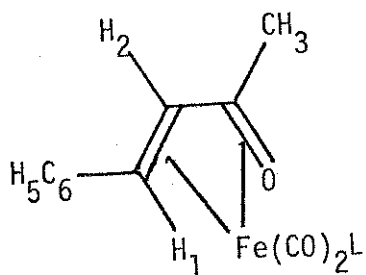
Trietilfosfito dicarbonil benzilidenoacetona ferro - (V; $R = C_6H_5$; $R' = CH_3$; $L = CO$; $L' = P(OEt)_3$) - 692 mg (2,42 mmol) de tricarbonil(benzilidenoacetona)ferro e 446 mg (2,70 mmol) de trietilfosfito foram dissolvidos em 100 cm³ de benzeno e a solução foi aquecida sob refluxo por 30 minutos. O solvente foi evaporado sob vácuo no evaporador rotativo e o resíduo cromatografado em SiO_2 . A primeira fração, eluída com éter de petróleo (40-60°C)-éter etílico 10%, após evaporado o solvente, deu um óleo vermelho laranja, que cristalizou a -20°C, dando 310 mg (30%) de cristais vermelho-alaranjados, cujo ponto de fusão foi 34-36°C. Análise elementar (Encontrado: C, 53,00; H, 6,17). Calculado para $C_{18}H_{25}FeO_6P$: C, 50,96; H, 5,94.

Os espectros infravermelho e 1H NMR para os complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ ($L = PEt_3$ e $P(OEt)_3$), encontram-se no apêndice 1, cujos dados espectrais encontram-se na tabela 2 e na tabela 3 temos os dados do espectro de massa para $L = PEt_3$.

Os produtos devidos à reação dos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ ($L = PPh_3$ e $P(OPh)_3$) com 1,3,5-cicloheptatrieno e 1,3-ciclohexadieno, foram sintetizados de acordo com o seguinte procedimento geral: cerca de 150 mg de complexo ($\pm 0,25$ mmol) e 2,2 g (2,5 mmol) de cicloolefina foram dissolvidos em 25 cm³ de benzeno. A solução resultante foi aquecida sob refluxo até que as bandas devidas ao reagente desapareceram no espectro infravermelho. O solvente foi evaporado num evaporador rotativo e o resíduo cromatografado em SiO_2 . Em todos os casos, a primeira fração eluída com

TABELA 2

Dados espectrais de ^1H RMN e Infravermelho^a
para ferro h etero-1,3-dieno carbonilfosfinas.



L	Proton	Deslocamento Químico δ (ppm)	Intensidade	Multiplicidade (J/Hz)	$\nu(\text{CO})$ cm^{-1}
PPh_3 ^{b,c}	H^1	1,90	1	t (9)	
	H^2	5,68	1	dd (2,5;9)	1999
	CH_3	2,37	3	d (2,5)	1939
	C_6H_5	7,10-7,34	20	multiplete	
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$			complexo	
PEt_3 ^c	H^1	2,23	1	t (9)	
	H^2	5,34	1	dd (2,5;9)	
	CH_3	2,32	3	d (2,5)	
	C_6H_5	6,98-7,20	5	m	1985
	P-CH_2	1,64	6	m	1925
	P-C-CH_3	0,80	9	m	
P(OEt)_3 ^c	H^1	2,88	1	t (9)	
	H^2	5,56	1	dd (2,5;9)	
	CH_3	2,35	3	d (4)	2000
	C_6H_5	7,00-7,46	5	m	1945
	P-O-CH_2	3,94	6	m (2,5;7)	
	P-O-C-CH_3	1,10	9	t (9)	
P(OPh)_3 ^{b,c}	H^1	2,82	1	t (9)	
	H^2	5,77	1	dd (2,5;9)	
	CH_3	2,48	3	d (4,5)	2015
	C_6H_5	7,00-7,40	20	multiplete	1958
	P(OPh)_3			complexo	

Continua

TABELA 2 - Continuação

L	Proton	Deslocamento Químico δ (ppm)	Intensidade	Multiplicidade (J/Hz)	$\nu(\text{CO})$ cm^{-1}
CO	H ¹	2,98	1	d (9)	2065
	H ²	6,00	1	d (9)	
	CH ₃	2,47	3	s	
	C ₆ H ₅	7,0-7,3	5	m	
BDA ^d (livre)	H ¹	7,48	1	d (16)	1985
	H ²	6,70	1	d (16)	
	CH ₃	2,35	3	s	
	C ₆ H ₅	7,3-7,6	5	m	

a) Em solução de ciclohexano.

b) Dados da referência 78.

c) Em solução de C₆D₆.d) Em solução de CDCl₃.

e) Dados da referência 65.

TABELA 3

Dados do espectro de massa.

Composto	M	m/e	Atribuição
(V; R = C ₆ H ₅ ; R' = CH ₃ L = CO; L' = PEt ₃)	376	376	BDAFe(CO) ₂ PEt ₃ ⁺
		348	BDAFe(CO)PEt ₃ ⁺
		320	BDAFePEt ₃ ⁺
		202	BDAFe ⁺
		174	PePEt ₃ ⁺
		146	BDA
		118	PEt ₃

benzeno, resultou os produtos esperados, com rendimentos que variam de 60-90%, e que foram identificados através de seus espectros infravermelho, já que são conhecidos e caracterizados na li

temperatura (78,86,93). As bandas de estiramento do grupo CO, ν_{CO} , para os produtos encontram-se na tabela 4.

TABELA 4

Bandas de estiramento CO para os complexos olefina($\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ e $\text{P}(\text{OPh})_3$).

Composto	ν_{CO} (cm^{-1})
$(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$	1979 ; 1925
$(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3$	1997 ; 1945
$(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$	1983 ; 1928
$(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$	2003 ; 1945

Fizemos várias tentativas de preparação do produto da reação do complexo de trietilfosfito dicarbonil benzilidenoacetona ferro com 1,3-ciclohexadieno e 1,3,5-cicloheptatrieno, porém, o resíduo verde obtido após a evaporação do solvente a vácuo, decompunha quando da separação na coluna cromatográfica. No entanto, este resíduo apresenta uma banda larga no infravermelho em $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$, o que nos faz crer não se tratar do produto esperado, isto é, o complexo trietilfosfito dicarbonil cicloolefina ferro e sim, o complexo tris-trietilfosfito dicarbonilferro, pois esta é a região característica de absorção de compostos análogos, já descritos na literatura⁽⁹⁴⁾.

Por outro lado, a reação dos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ e $\text{P}(\text{OPh})_3$) com ciclohexeno e norbornadieno, não resultaram nos produtos esperados. No caso do ciclohexeno, nenhuma reação foi perceptível durante as vinte e quatro horas de reação a 80°C . Para o norbornadieno, apesar da reação ter sido feita a 90°C por

cerca de 36 horas, não houve reação, todavia, neste caso prevalece a preferência em termos de orbitais moleculares de um agrupamento $\text{Fe}(\text{CO})_3$, que pode ser estendido para o nosso caso que é o grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, por um dieno conjugado, em vez de não conjugado⁽⁹⁵⁾.

III.4. Estrutura de Raio-X do Complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3$

A estrutura de raio-X do complexo foi determinada pelo Dr. Paul R. Raithby no "University Chemical Laboratory" da Universidade de Cambridge, usando um difratômetro "four-circle" Synthex P21. A estrutura do complexo está representada na figura 3 e os parâmetros estruturais relevantes estão reunidos na tabela 5a e b.

TABELA 5a

Dados de raio-X da molécula $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3$.

Comprimentos de ligações:	
$\text{Fe}(1)-\text{O}(1)-2,027(2) \text{ \AA}$	$\text{O}(1)-\text{C}(2)-1,310(4)$
$\text{Fe}(1)-\text{C}(2)-2,065(2)$	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-1,515(3)$
$\text{Fe}(1)-\text{C}(3)-2,060(2)$	$\text{C}(3)-\text{C}(2)-1,413(4)$
$\text{Fe}(1)-\text{C}(4)-2,133(3)$	$\text{C}(4)-\text{C}(3)-1,422(3)$
$\text{Fe}(1)-\text{C}(11)-1,739(3)$	$\text{C}(4)-\text{C}(5)-1,475(4)$
$\text{Fe}(1)-\text{C}(12)-1,786(3)$	$\text{C}(6)-\text{C}(5)-1,401(5)$
$\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-2,235(1)$	$\text{C}(6)-\text{C}(7)-1,383(5)$
$\text{C}(11)-\text{O}(11)-1,156(4)$	$\text{C}(7)-\text{C}(8)-1,379(5)$
$\text{C}(12)-\text{O}(12)-1,144(4)$	$\text{C}(8)-\text{C}(9)-1,369(6)$
$\text{P}(1)-\text{C}(111)-1,831(3)$	$\text{C}(9)-\text{C}(10)-1,404(5)$
$\text{P}(1)-\text{C}(121)-1,833(3)$	$\text{C}(10)-\text{C}(5)-1,395(4)$
$\text{P}(1)-\text{C}(131)-1,829(4)$	
$\text{C}(111)-\text{C}(112)-1,535(5)$	
$\text{C}(121)-\text{C}(122)-1,539(4)$	
$\text{C}(131)-\text{C}(132)-1,522(5)$	

TABELA 5b

Dados de raio-X da molécula (BDA)Fe(CO)₂PEt₃.

Ângulos de Ligações:

C(2)-Fe(1)-O(1)-37,3(1) °	Fe(1)-C(2)-O(1)-69,7(1) °
C(3)-Fe(1)-O(1)-68,5(1)	C(1)-C(2)-Fe(1)-131,4(2)
C(4)-Fe(1)-O(1)-77,9(1)	C(1)-C(2)-O(1)-120,6(3)
C(3)-Fe(1)-C(2)-40,1(1)	C(3)-C(2)-Fe(1)-69,8(1)
C(4)-Fe(1)-C(3)-39,6(1)	C(3)-C(2)-O(1)-115,2(2)
C(11)-Fe(1)-O(1)-167,8(1)	C(3)-C(2)-C(1)-124,2(3)
C(11)-Fe(1)-C(2)-130,5(1)	C(2)-C(3)-Fe(1)-70,2(2)
C(11)-Fe(1)-C(3)-100,6(1)	C(4)-C(3)-Fe(1)-73,0(2)
C(12)-Fe(1)-O(1)-91,6(1)	C(4)-C(3)-C(2)-116,8(3)
C(12)-Fe(1)-C(2)-92,3(1)	C(3)-C(4)-Fe(1)-67,4(2)
C(12)-Fe(1)-C(3)-122,6(1)	C(5)-C(4)-Fe(1)-128,1(2)
C(12)-Fe(1)-C(4)-161,7(1)	C(5)-C(4)-C(3)-122,1(3)
C(12)-Fe(1)-C(11)-89,9(1)	C(6)-C(5)-C(4)-122,6(2)
P(1)-Fe(1)-O(1)-97,0(1)	C(10)-C(5)-C(4)-119,3(3)
P(1)-Fe(1)-C(2)-133,4(1)	C(10)-C(5)-C(6)-118,1(3)
P(1)-Fe(1)-C(3)-134,8(1)	O(11)-C(11)-Fe(11)-178,3(3)
P(1)-Fe(1)-C(4)-96,6(1)	O(12)-C(12)-Fe(11)-179,6(2)
P(1)-Fe(1)-C(11)-94,7(1)	P(1)-C(111)-C(112)-113,8(2)
P(1)-Fe(1)-C(12)-99,6(1)	P(1)-C(121)-C(122)-117,0(2)
Fe(1)-P(1)-C(111)-118,3(1)	P(1)-C(131)-C(132)-113,6(2)
Fe(1)-P(1)-C(121)-113,0(1)	
Fe(1)-P(1)-C(131)-112,2(1)	
C(111)-P(1)-C(121)-104,2(1)	
C(111)-P(1)-C(131)-102,7(1)	
C(121)-P(1)-C(131)-105,0(2)	

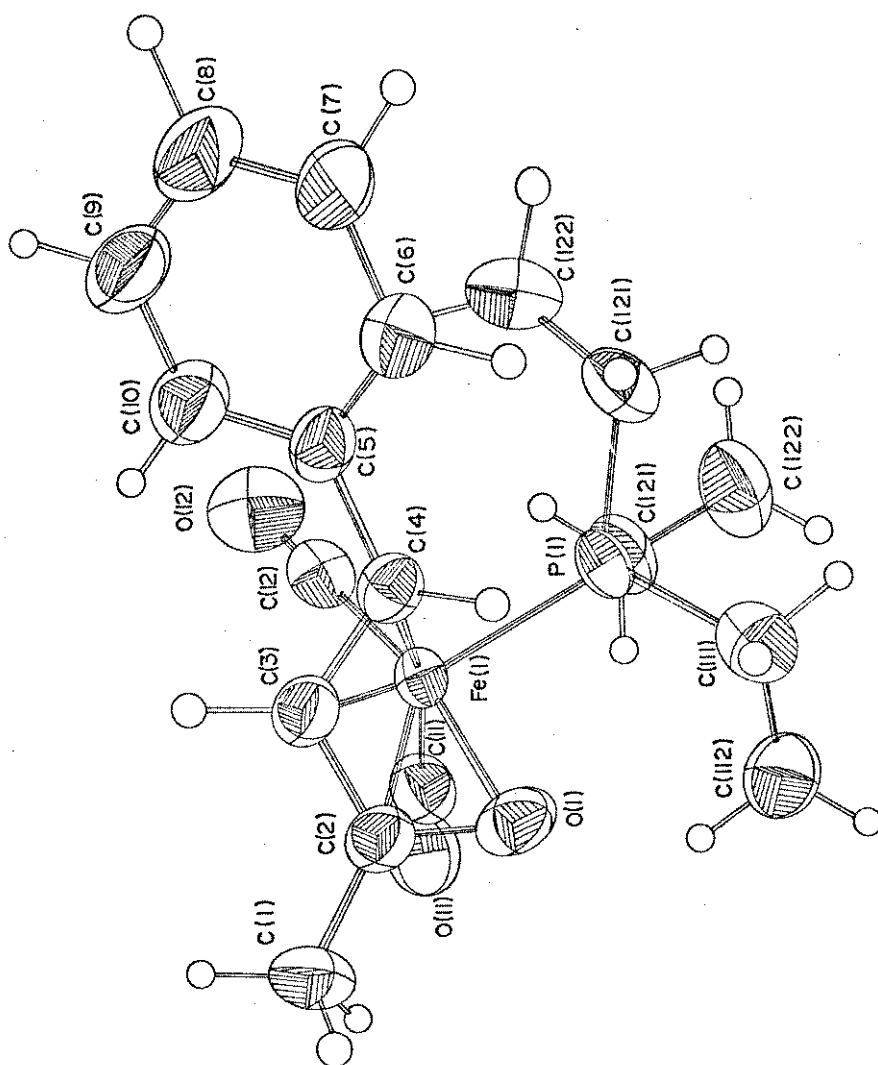


FIGURA 3. Estrutura do complexo (BDA)Fe(CO)₂PEt₃.

IV. TÉCNICA DAS MEDIDAS CINÉTICAS

IV.1. Dados Gerais

No decorrer de todo o trabalho cinético, o solvente utilizado foi o tolueno por diversas razões, entre elas, o seu alto ponto de ebulição e a facilidade de purificação.

Um dos maiores problemas que envolvem reações com complexos do tipo estudado, é sua sensibilidade ao oxigênio. Em presença de ar, formam-se produtos de decomposição oxidativa, que é catalisada por traços de água, em quantidades suficientes para perturbar as medidas cinéticas e trazer complicações razoáveis para o trabalho experimental. Assim, reagentes e solventes devem estar absolutamente secos para que o experimento tenha o sucesso desejado.

Por estas razões, tôdas as reações que envolveram os complexos foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. O tolueno foi destilado de sódio metálico sobre peneira molecular e utilizado até vinte e quatro horas após a destilação.

Todos os ligantes utilizados na cinética, tal como o ciclohexeno, norbornadieno e 1,3,5-cicloheptatrieno foram destilados e secos sobre peneira molecular, com exceção do 1,3-ciclohexadieno, que foi apenas seco com peneira molecular, todavia, experiência feita com este ligante, destilando-o sobre peneira molecular deram resultados concordantes com os obtidos anteriormente.

IV.2. Verificação da Lei de Beer-Lambert

Antes de iniciarmos os experimentos cinéticos, verificamos que todos os complexos reagentes seguem a lei de Beer-Lambert den

tro da faixa de concentrações estudadas.

Para tal, pesamos determinada quantidade do complexo e diluíamos num balão de 5,0 cm³ com tolueno, de tal forma que tínhamos uma solução estoque, cuja concentração era aproximadamente igual à concentração inicial dos experimentos cinéticos. Posteriormente, com uma pipeta, tirávamos alíquotas de 0,1-1,0 cm³ desta solução e completávamos para 1,0 cm³ com tolueno e tirávamos espectros na região de $\nu_{C\equiv O}$ de 2100-1800 cm⁻¹, no infravermelho e traçamos gráficos de absorbância contra concentração do complexo.

Na tabela 6 encontram-se os dados obtidos para os complexos (BDA)Fe(CO)₂PPh₃ e (BDA)Fe(CO)₂P(OPh)₃, em cuja figura 4a e b mostramos os gráficos correspondentes. Mostramos, também, nas tabelas 7 e 8 e figuras 5 e 6, os dados obtidos para os produtos L'Fe(CO)₂PPh₃ e L'Fe(CO)₂P(OPh)₃ (L' = 1,3,5-cicloheptatrieno e ciclohexadieno), respectivamente. Podemos observar que tanto os reagentes como os produtos seguem a lei de Beer-Lambert. No apêndice 2 encontramos os resultados obtidos para os outros complexos estudados neste trabalho.

IV.3. Preparo das Soluções e Medidas Espectrais

As soluções para as medidas cinéticas, de uma maneira geral, foram preparadas pesando-se uma determinada quantidade do complexo (BDA)Fe(CO)₂L, transferindo-se para um "Schlenk" previamente seco. Adicionou-se diferentes volumes de olefina e a seguir, completou-se o volume a 5,0 cm³ com tolueno seco e degaseado a vácuo.

TABELA 6

Dados de absorvância e concentração para os complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$.

L = PPh_3		L = $P(OPh)_3$	
$[Complexo] \times 10^3 / mol \cdot dm^{-3}$	Absorvância	$[Complexo] \times 10^3 / mol \cdot dm^{-3}$	Absorvância
1,057	0,123	0,9796	0,128
2,114	0,262	1,959	0,253
3,171	0,383	3,918	0,501
4,228	0,500	5,878	0,735
5,285	0,635	7,837	0,965
6,342	0,754	9,796	1,219
7,398	0,868		
8,456	1,01		

TABELA 7

Dados de absorvância e concentração para os complexos $L'Fe(CO)_2PPh_3$.

L' = 1,3,5-cicloheptatrieno		L' = 1,3-ciclohexadieno	
$[Complexo] \times 10^3 / mol \cdot dm^{-3}$	Absorvância	$[Complexo] \times 10^3 / mol \cdot dm^{-3}$	Absorvância
3,141	0,077	1,392	0,145
6,283	0,161	2,785	0,277
9,424	0,234	4,177	0,410
12,57	0,308	5,569	0,531
15,71	0,397	6,962	0,648

TABELA 8

Dados de absorbância e concentração para os complexos $L'Fe(CO)_2P(OPh)_3$.

L' = 1,3,5-cicloheptatrieno		L' = 1,3-ciclohexadieno	
[Complexo] $\times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Absorbância	[Complexo] $\times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Absorbância
1,959	0,066	1,533	0,113
3,918	0,140	3,065	0,216
5,878	0,190	4,598	0,316
7,837	0,286	6,130	0,425
8,816	0,335	7,663	0,510

Alíquotas de mais ou menos $0,5 \text{ cm}^3$ da solução resultante foram transferidas, com uma seringa, para ampolas de vidro, cuja capacidade era de mais ou menos $1,0 \text{ cm}^3$, em uma câmara seca e posteriormente seladas. As ampolas foram colocadas num banho termostático, previamente descrito, cuja constância de temperatura foi de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, porém suficiente para o nosso trabalho. Após dez minutos na temperatura de reação, as ampolas foram retiradas em intervalos de tempo convenientemente determinados e os espectros infravermelhos, registrados no espectrofotômetro já mencionado, utilizando-se celas para líquidos de cloreto de sódio com $0,5 \text{ mm}$ de espessura. Tal cela foi escolhida pela conveniência de se trabalhar com soluções relativamente diluídas, com grande economia de material.

Neste tipo de reação, onde o ligante orgânico dos complexos, benzilidenoacetona, é trocada pelas olefinas, as bandas de estiramento $C\equiv O$ dos complexos reagentes, vão desaparecendo, ao passo que vão aparecendo as bandas $\nu C\equiv O$ dos produtos, a medida que a reação vai se processando, de acordo com a figura 7.

As velocidades das reações foram medidas seguindo-se o de-

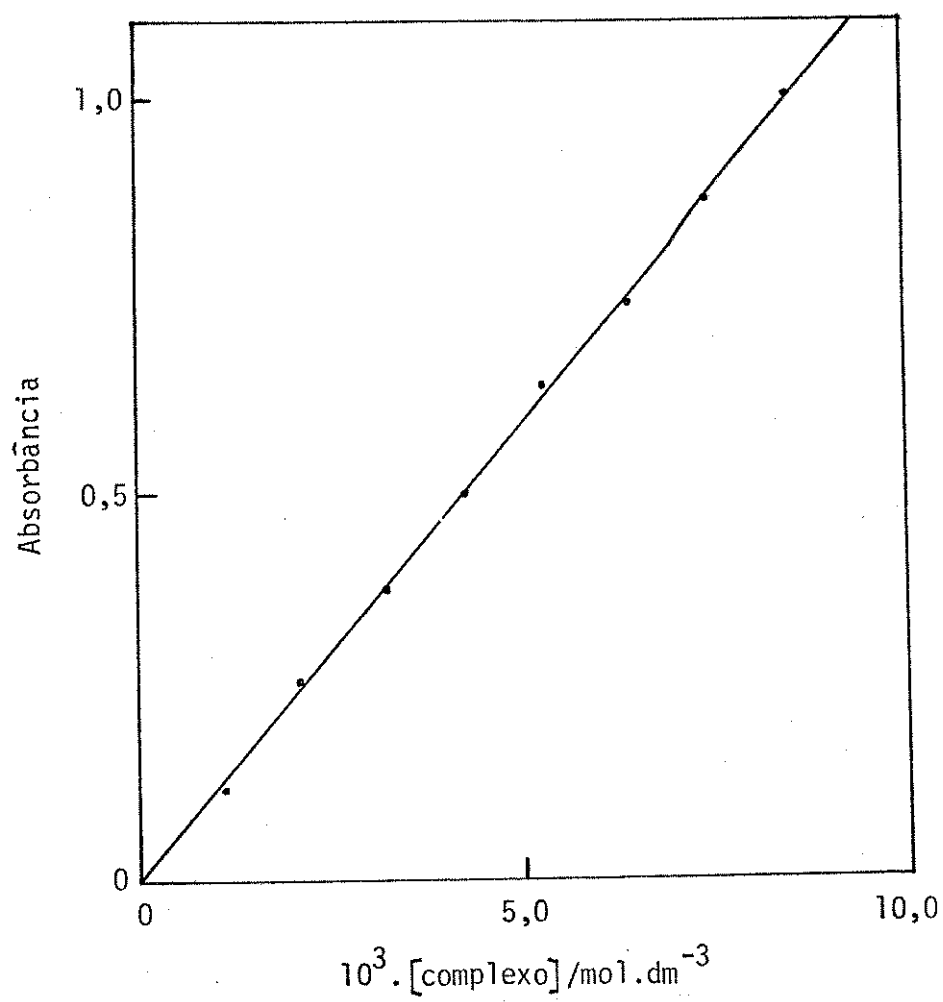


FIGURA 4a. Gráfico de absorvância versus $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$.

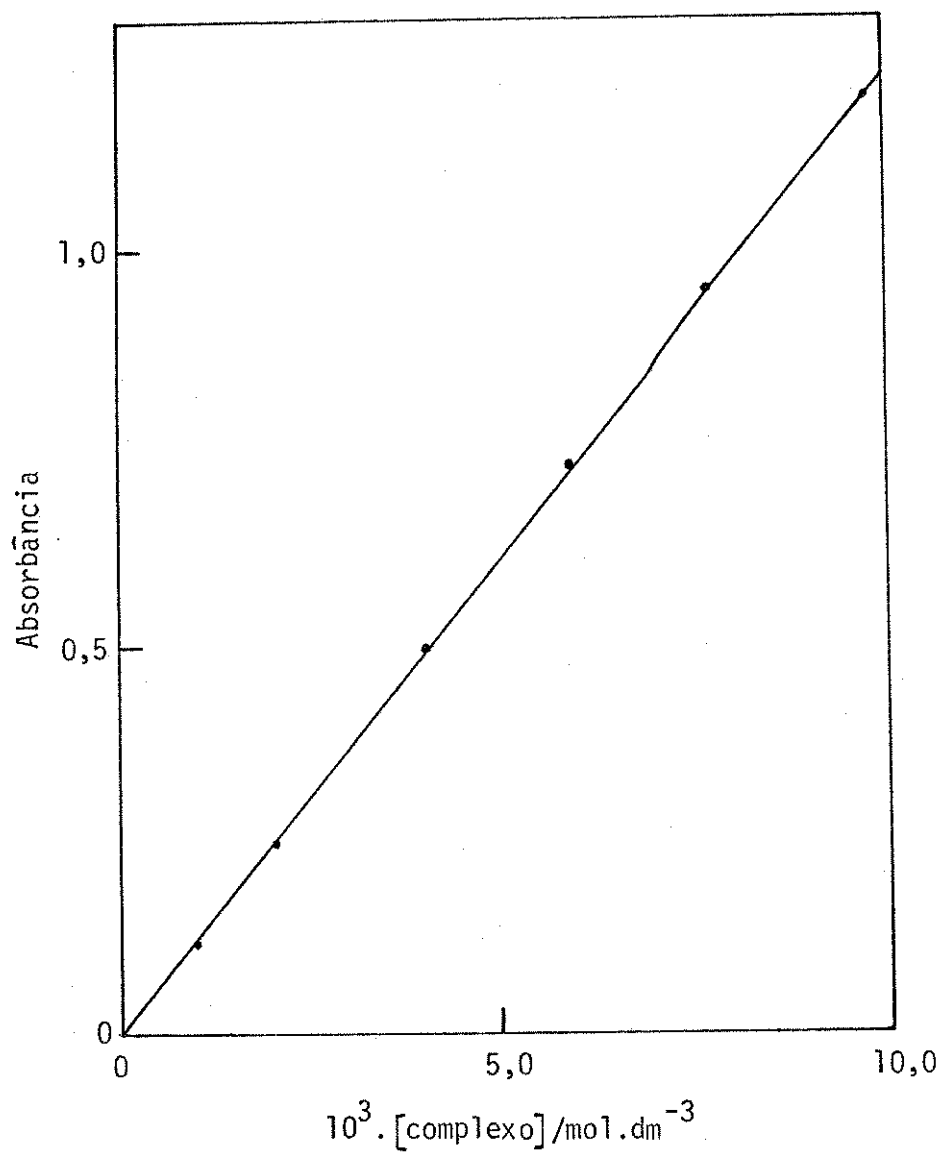


FIGURA 4b. Gráfico de absorvância versus $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3]$.

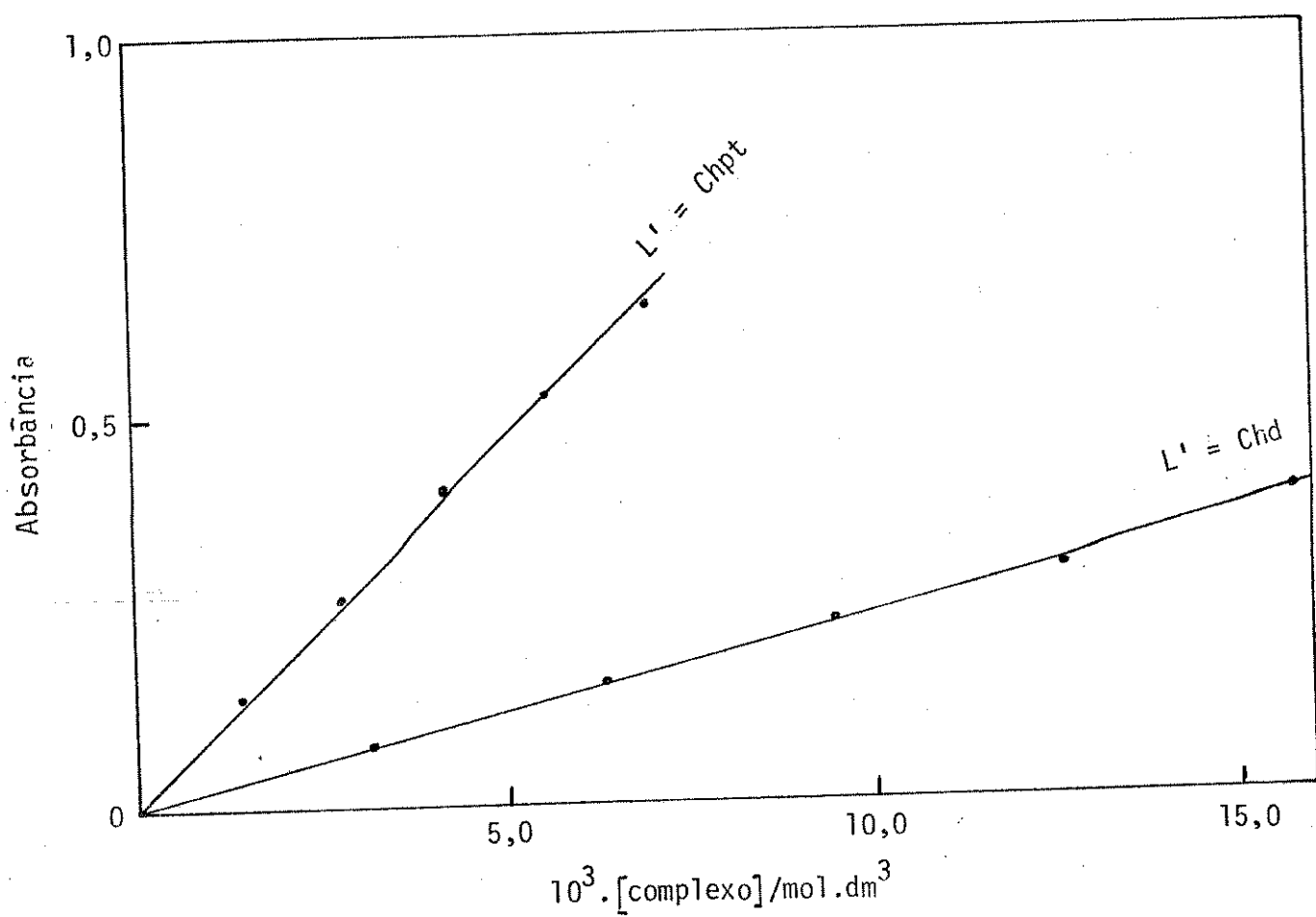


FIGURA 5. Gráfico de absorvância versus $[L'Fe(CO)_2PPh_3]$.

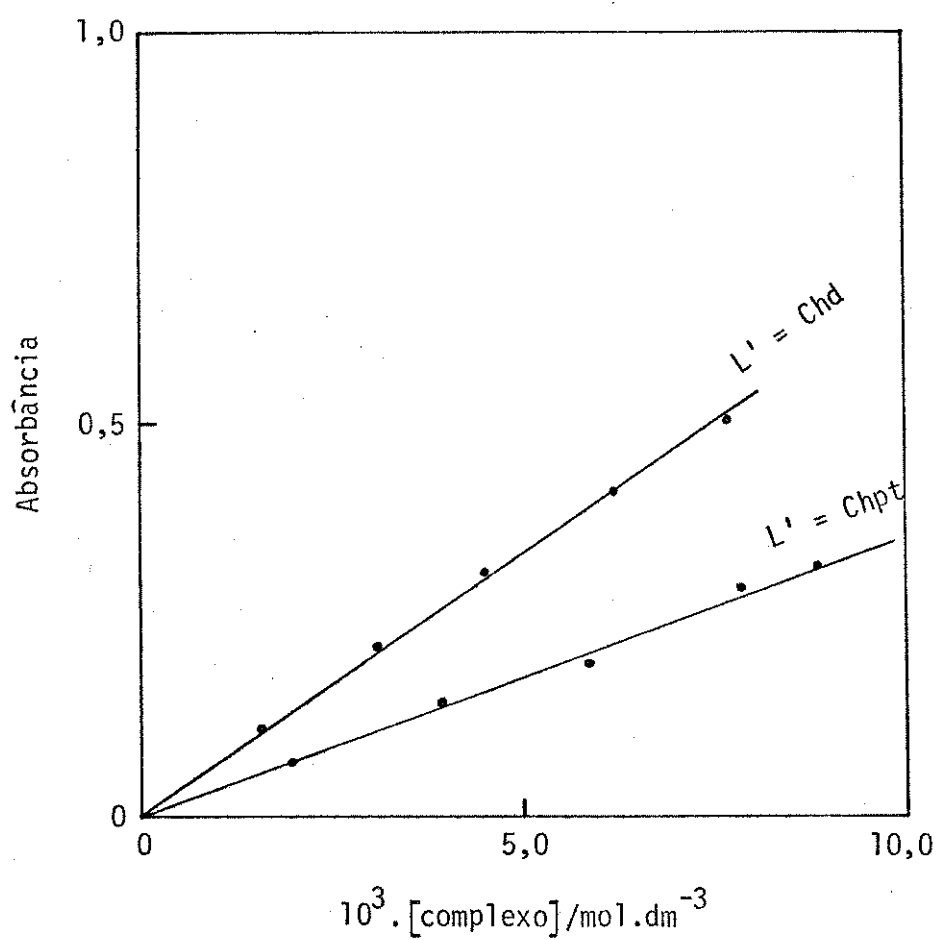


FIGURA 6. Gráfico de absorvância versus $[L'Fe(CO)_2P(OPh)_3]$.

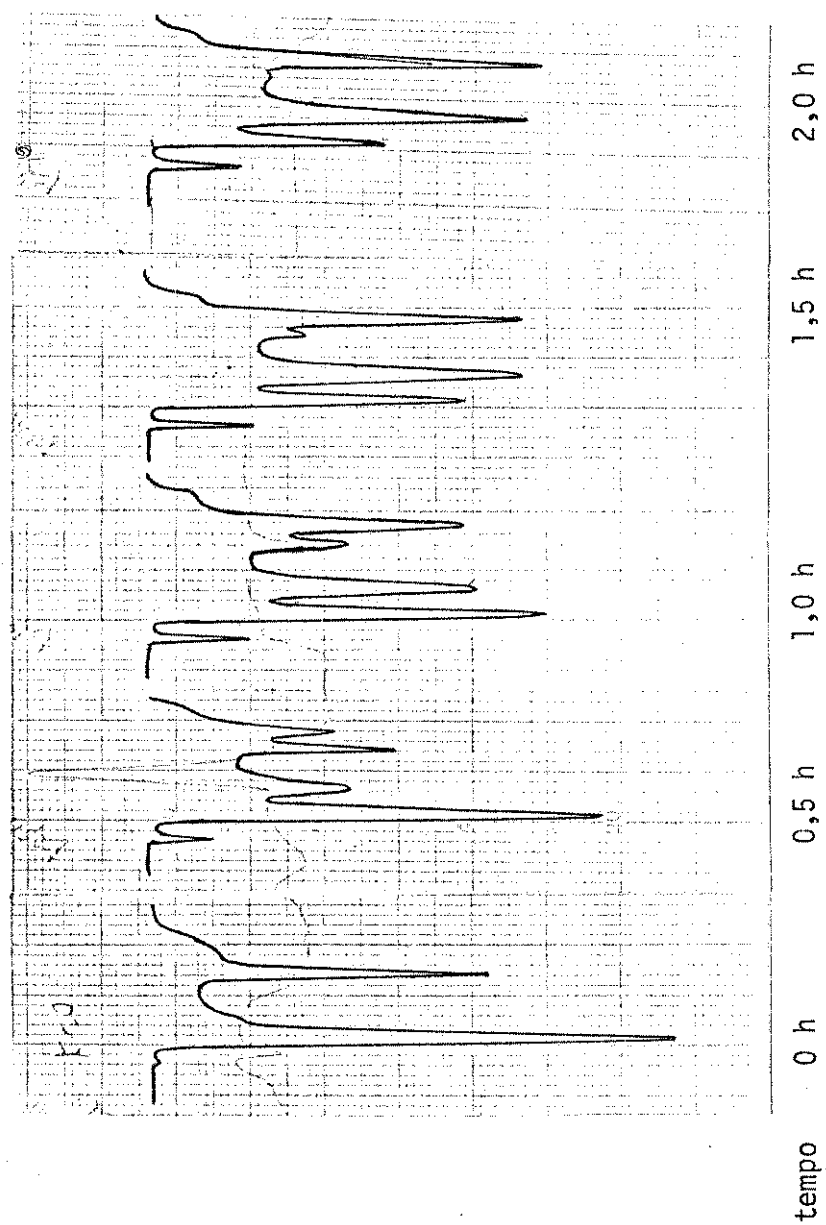


FIGURA 7. Reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com 1,3-ciclohexadieno.

saparecimento da frequência mais alta da banda de estiramento da ligação $C\equiv O$.

Os espectros foram registrados em unidade de transmitância e transformados em absorbância de acordo com a equação:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (22)$$

onde: A = absorbância.

I_0 = intensidade da irradiação incidente,

I = intensidade da irradiação transmitida.

Como podemos observar na figura 7, às vezes, dependendo da reação, as frequências de estiramento $C\equiv O$ dos reagentes e produtos, podem situar-se em regiões do espectro muito próximas, podendo haver interferências entre as duas bandas. Para evitar os erros consequentes dessa interferência, os valores das absorbâncias devem ser corrigidos, utilizando-se para isso, uma curva de calibração traçada a partir de absorbâncias, obtidas de misturas de soluções de reagentes e produtos em proporções variadas.

Assim, fizemos soluções estoques dos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ ($L = PPh_3$ e $P(OPh)_3$), e $L'Fe(CO)_2L$ ($L' = Chpt$ e Chd) em tolueno, de mesma concentração. Em seguida, misturamos alíquotas das soluções dos complexos reagentes e produtos em determinadas proporções tal que a concentração total se mantivesse constante e registramos o seu espectro. Posteriormente traçamos um diagrama de absorbância versus concentração e comparamos com a Lei de Beer-Lambert. Entretanto, em nosso caso, somente na reação entre o complexo $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$ com 1,3,5-cicloheptatrieno essa correção necessitou ser feita.

Na tabela 9 damos um exemplo onde esta correção não necessita ser feita, o que pode ser confirmado na figura 8, onde tais

dados encontram-se superpostos no gráfico da Lei de Beer-Lambert. Na tabela 10, encontram-se os dados para o complexo trifenilfosfito dicarbonil benzilidenoacetona ferro com Chpt. Pela figura 9, vemos que realmente, quando a absorbância do reagente é menor que 0,500, já é necessário fazer a correção, sendo que no final da reação a interferência da banda do produto na banda do reagente é bastante grande.

TABELA 9

Dados referentes à mistura dos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3 / (\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$. Concentração total = $15,71 \text{ mol/dm}^3$.

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Absorbância
1,532	0,173
3,141	0,391
6,283	0,736
9,424	1,110

TABELA 10

Dados referentes à mistura dos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 / (\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$. Concentração total: $9,797 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Absorbância
0,9796	0,149
1,959	0,274
3,918	0,501
5,878	0,739
7,837	0,966
9,796	1,219

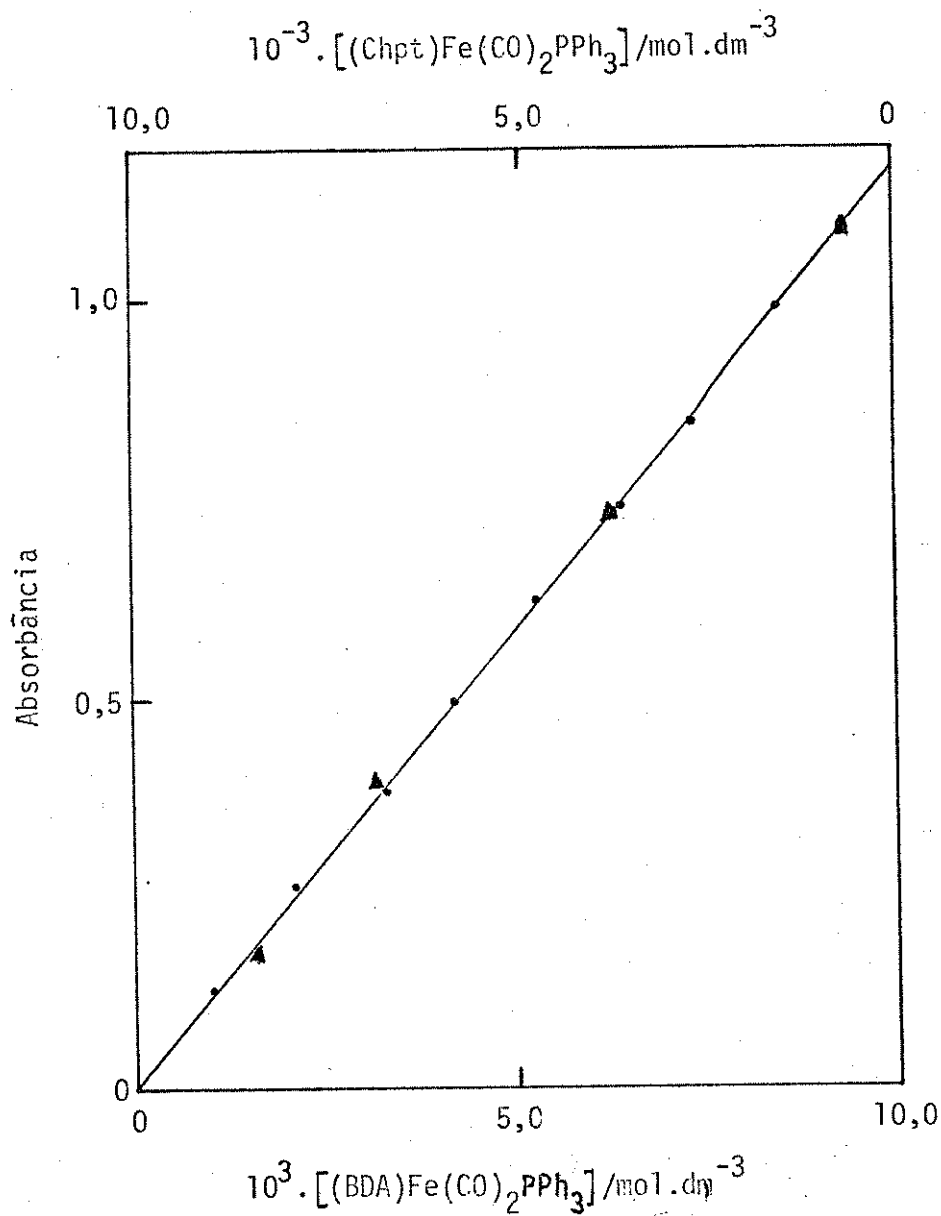


FIGURA 8. Curva de calibração absorvância versus concentração do complexo para misturas de $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3 / (\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$.
 $\blacktriangle$ - $(\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$

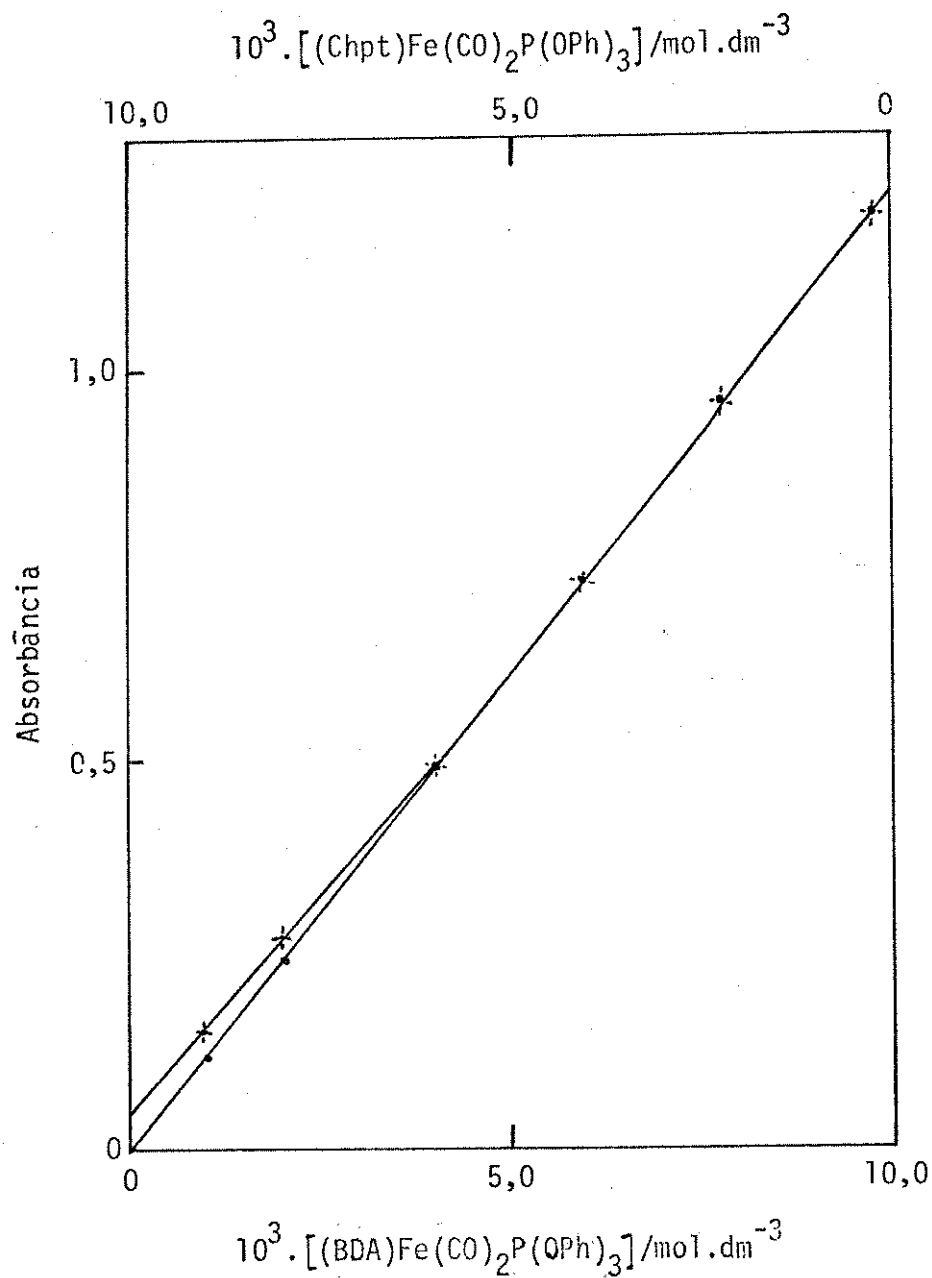
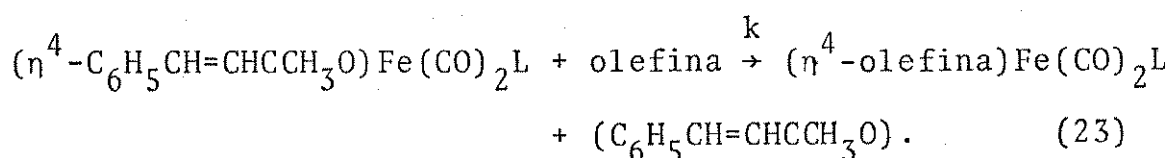


FIGURA 9. Curva de calibração absorbância versus concentração de complexo para misturas de $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 / (\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$.
 + - $(\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$.

IV.4. Cálculo das Constantes Gerais de Velocidades (k_{obs})

As soluções para a realização das experiências cinéticas foram preparadas, utilizando-se concentrações de olefinas que variavam entre dez a duzentas vezes maiores que a concentração dos complexos, de modo a assegurar condições de pseudo-primeira ordem para a reação.

A estequiometria das reações estudadas é dada pela equação:



A cinética da reação (23) é expressa pela equação

$$\ln(A_0/A) = k_{obs} \cdot t \quad (24)$$

onde A_0 e A são absorbâncias da banda de frequência de estiramento de energia mais alta, dos complexos no tempo igual a zero e no tempo t , respectivamente.

Os gráficos de $\ln(A_0/A)$ versus t , nos proporcionou boa linearidade entre os pontos experimentais, cuja tangente nos forneceu os valores de k_{obs} .

Na tabela 11 apresentamos, como exemplo, os dados de absorvância e tempo obtidos na reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe(CO)}_2\text{P(OPh)}_3$ $7,997 \times 10^{-3}$ M e 1,3-ciclohexadieno 0,7323 M, feita a $80,0^\circ\text{C}$ na figura 10, a representação de $\ln(A_0/A)$ versus t , que através de um programa de mínimos quadrados, calculamos a $\text{tg } \alpha = k_{obs}$ e no apêndice 3 apresentamos os dados cinéticos obtidos neste trabalho.

Fizemos também, algumas experiências variando a concentração da olefina entre um a dez vezes a concentração dos complexos

e pudemos notar que, no caso da reação do $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ e Chd, quando a concentração da olefina é cerca de seis vezes a de complexo, já notamos que o gráfico de $\ln(A_0/A)$ versus t não é linear. No caso da reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com o Chpt na proporção 1:5, tal curva também não é linear, demonstrando assim, que a reação nesta relação de concentração não é de primeira ordem.

TABELA 11

Dados de absorbância e tempo referentes à reação
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 + \text{Chd}$ a $80,0^\circ\text{C}$.

$$[\text{Complexo}] = 7,997 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 ; [\text{Chd}] = 0,7323 \text{ mol/dm}^3$$

$$A_0 = 0,712$$

A	t (m)	$\ln(A_0/A)$
0,557	10	0,094
0,477	20	0,249
0,412	30	0,396
0,373	40	0,495
0,330	50	0,618
0,290	60	0,747
0,255	70	0,875

A reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com Chpt, em proporções menores que 1:10 ocorre, resultando mais que um produto. Quando a proporção é cerca de 1:8, notamos que além do produto esperado, $(\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, se forma um outro, que possui bandas de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ em -1884 cm^{-1} e -1850 cm^{-1} (ombro), que nós acreditamos ser devido ao composto $(\text{PPh}_3)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$, pois, esta é região característica de absorção de compostos análogos⁽⁹⁴⁾. A figura 11

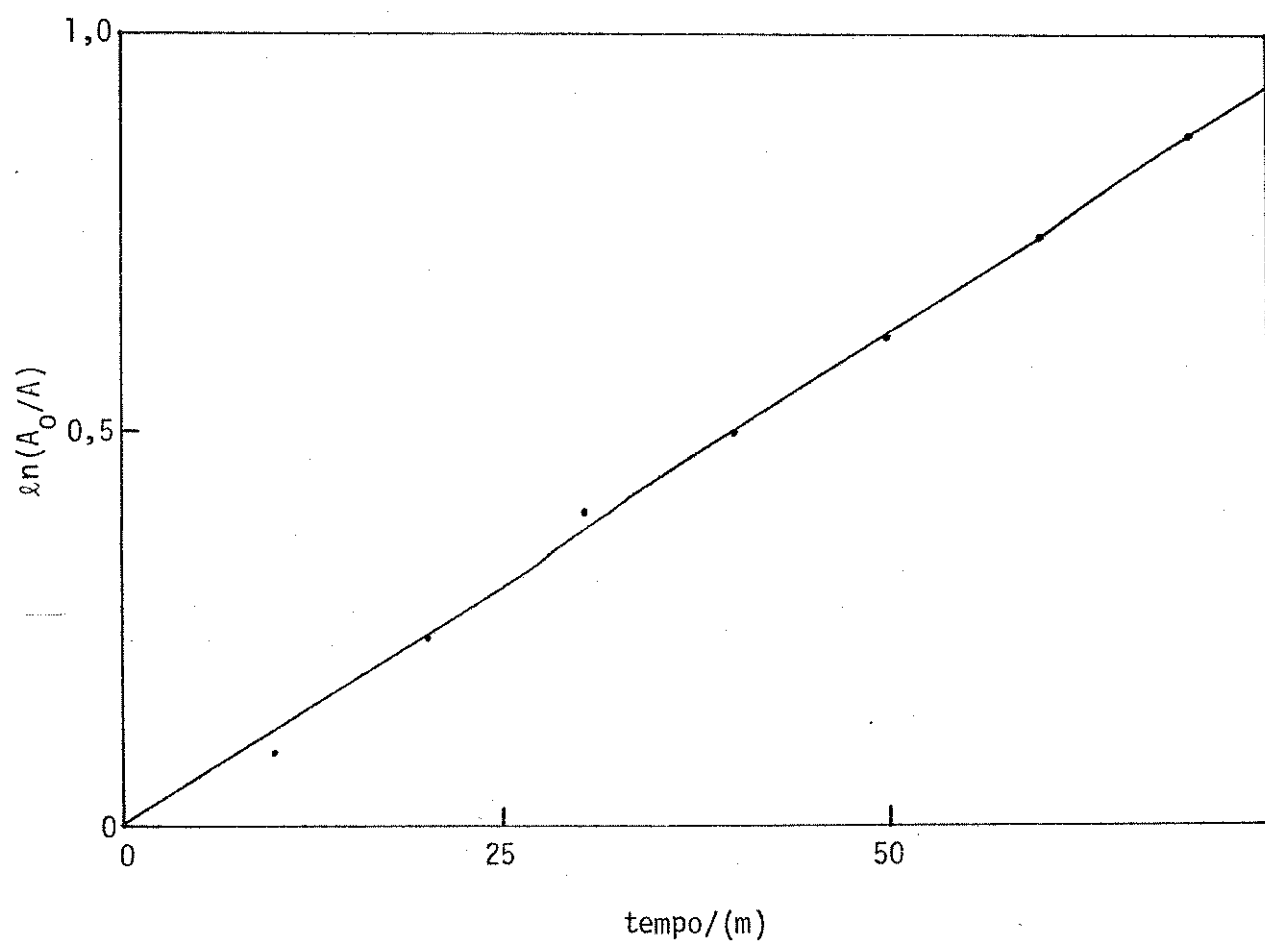


FIGURA 10. Gráfico de $\ln(A_0/A)$ versus t para a reação $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3 + Chd$ a $80,0^\circ C$.

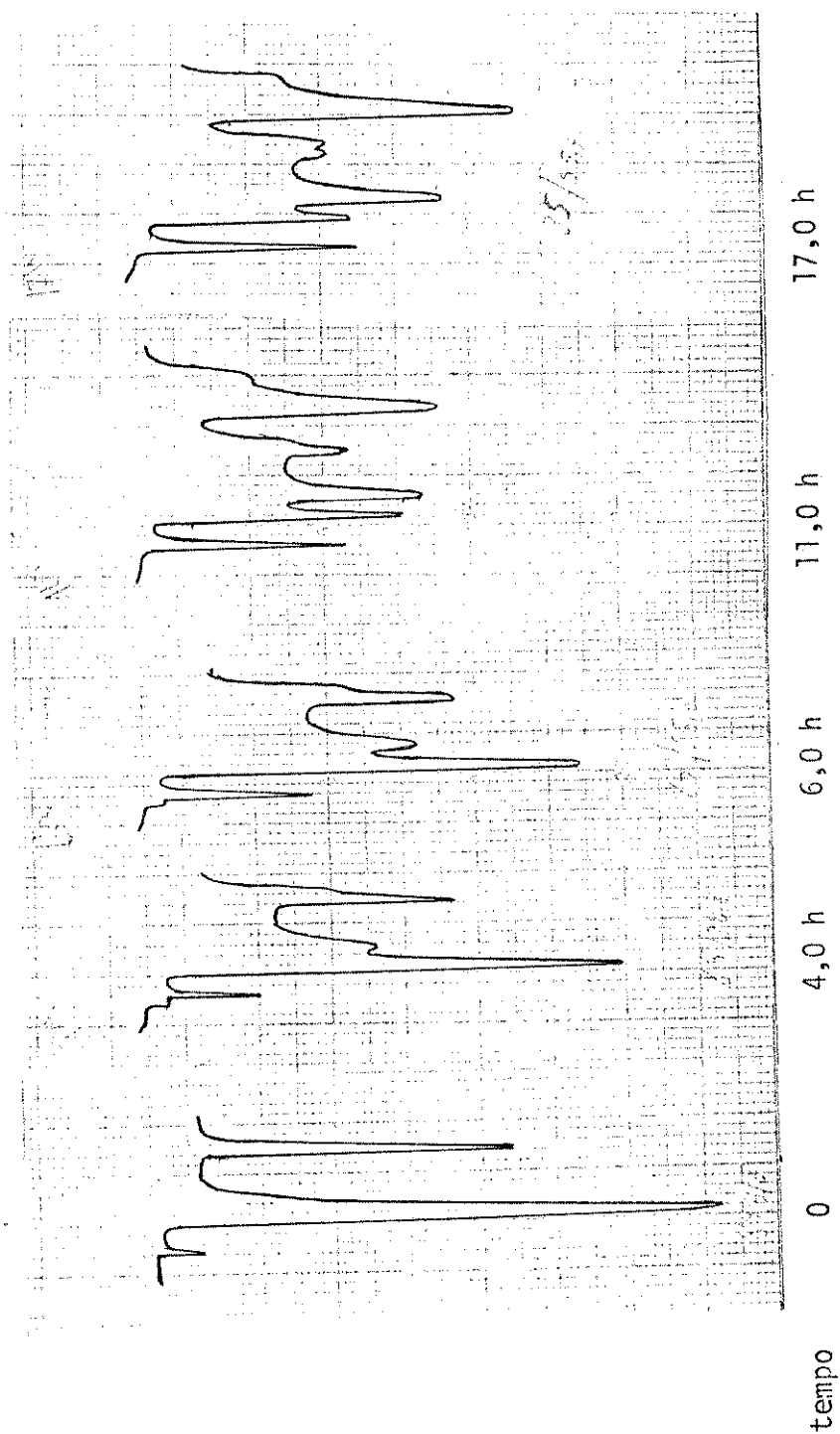


FIGURA 11. Reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com Chpt na proporção de ~1:8, a $90,0^\circ\text{C}$ em tolueno. $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 10,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{Chpt}] = 84,99 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

nos mostra a reação do $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ e Chpt na proporção 1:8.

Quando a proporção do complexo de trifenilfosfina com Chpt foi 1:1,5, não observamos mais a formação do produto esperado, $(\text{Chpt})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, e sim, somente do $(\text{PPh}_3)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$, como podemos observar na figura 12.

A reação colateral do complexo trifenilfosfina dicarbonil benzilidenoacetona ferro com a fosfina livre, para resultar o complexo tris-trifenilfosfina dicarbonil ferro, pode ser explicada levando-se em conta que, apesar de todo cuidado no preparo das soluções para os experimentos cinéticos, em todas as reações houve um pouco de oxidação devido a traços de água, oxigênio ou outra impureza qualquer que afeta a formação do intermediário A (ver mecanismo de reação). A trifenilfosfina livre, pode competir com o Chpt na formação do intermediário B, formando um outro intermediário $(\eta^2\text{-BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$, que posteriormente resultará no complexo $\text{L}_3\text{Fe}(\text{CO})_2$, com o ataque de uma terceira fosfina (ver mecanismo).

Para confirmar esse argumento, fizemos uma reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com PPh_3 na proporção 1:1. Observamos que as bandas devido ao reagente iam desaparecendo, a medida que a reação ia se transcorrendo, surgindo as bandas em ~ 1884 e $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$, devido ao $(\text{PPh}_3)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$, como no caso anterior, o que confirma nossas suspeitas. A figura 13 nos mostra a reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com PPh_3 na proporção de 1:1.

Todavia, devemos salientar que esse tipo de reação colateral não foi observada em nenhuma reação feita neste trabalho, na proporção de complexo/olefina maior que 1:10.

Não observamos, também, a formação do $\text{L}_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ quando da reação do $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com Chd nas proporções de 1:2 e 1:8,

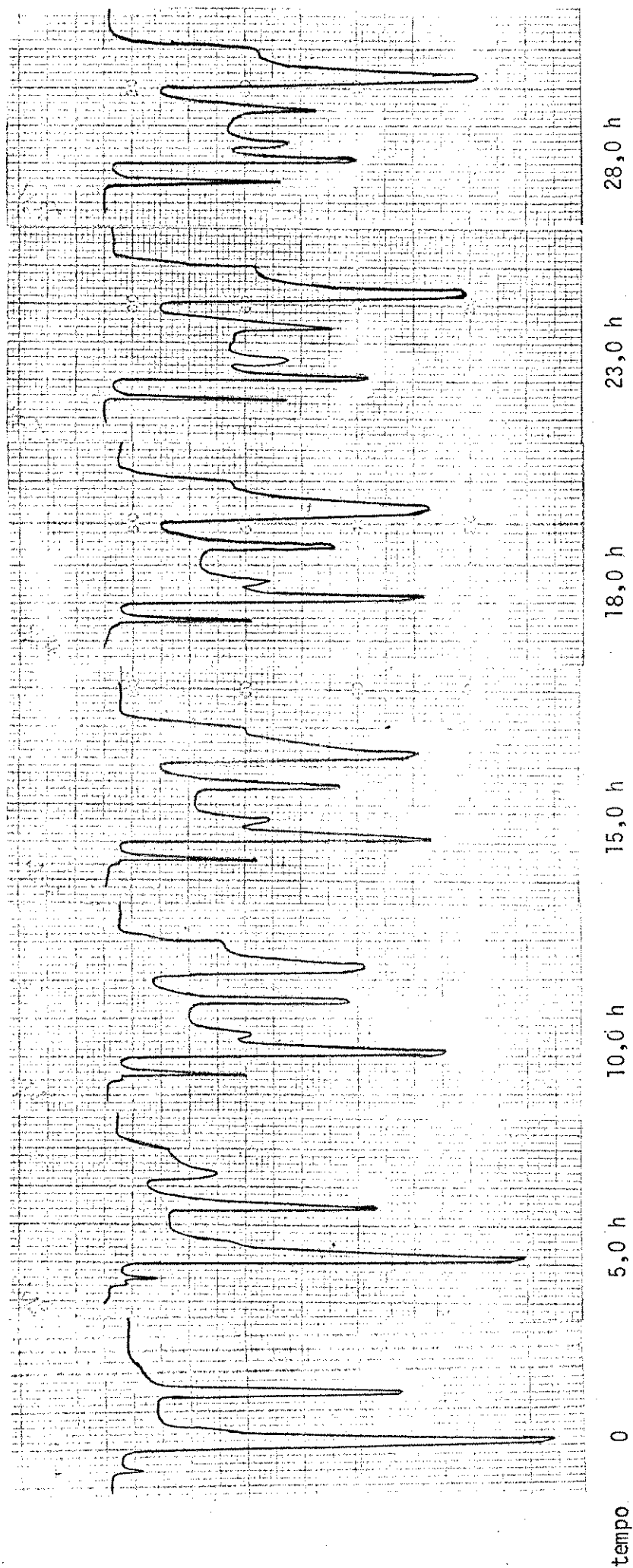


FIGURA 12. Reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com Chpt na proporção 1:1,5 a $90,0^\circ\text{C}$, em tolueno.
 $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 10,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{Chpt}] = 17,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

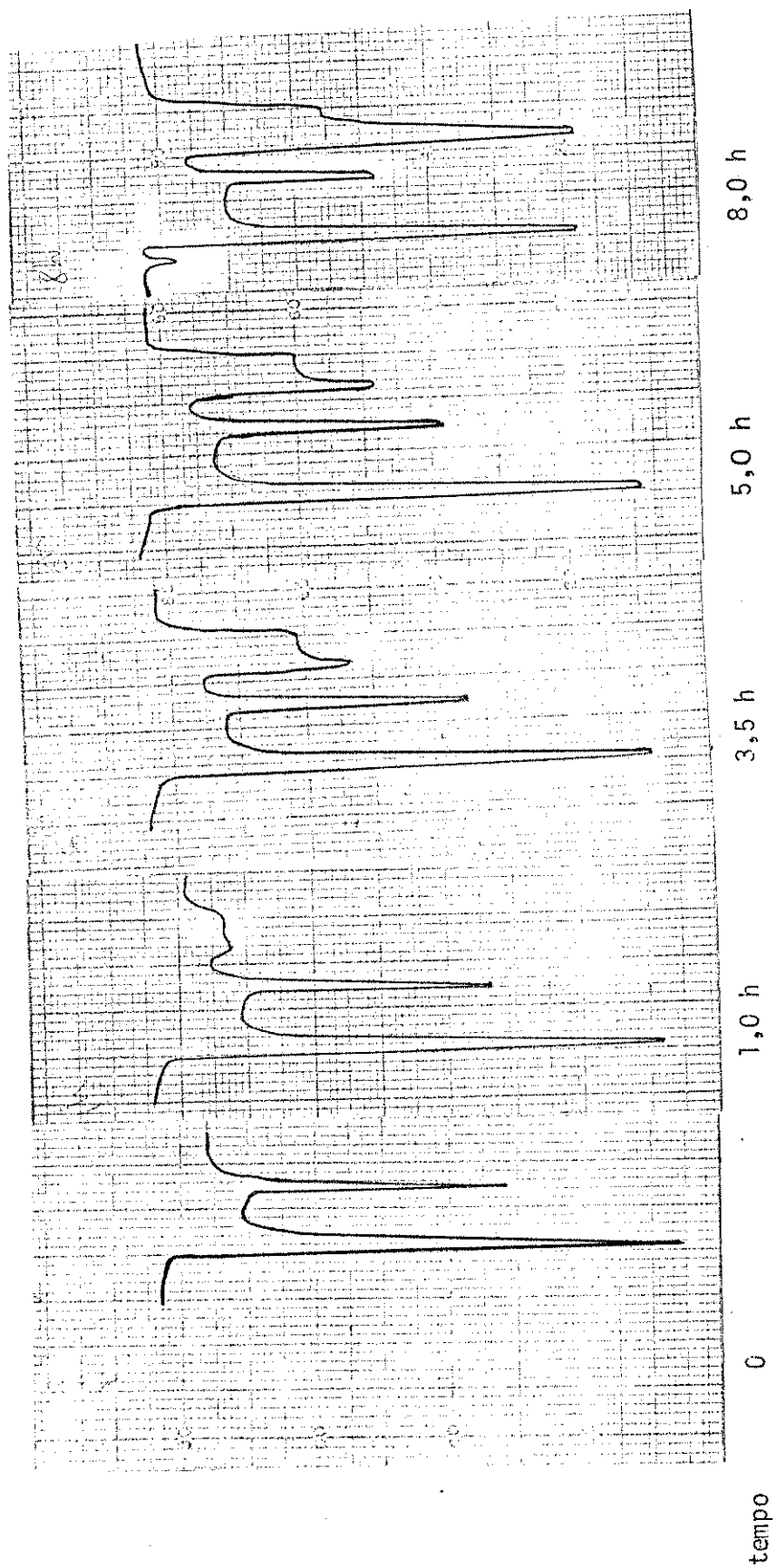


FIGURA 13. Reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com PPh_3 na proporção de 1:1, a $90,0^\circ\text{C}$ em tolueno. $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 10,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{PPh}_3] = 11,90 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

bem como $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{POPh})_3$ com Chd e Chpt nas proporções menores que 10:1.

Dessas observações podemos concluir que a nucleofelicidade aumenta de $\text{Chpt} < \text{PPh}_3 < \text{Chd}$.

IV.5. Reprodutibilidade das Constantes

A reprodutibilidade das constantes foi verificada, repetindo-se uma mesma reação várias vezes para observarmos a sua variação. A reação escolhida foi a do complexo trifenilfosfito dicarboxil benzilidenoacetona ferro com 1,3,5-cicloheptatrieno a 90°C . Os dados experimentais obtidos e calculados encontram-se na tabela 12. Podemos notar que a reprodutibilidade das constantes está dentro de mais ou menos 7%, cujo valor é muito bom para o nosso fim.

Esporadicamente, repetimos algumas experiências com outros complexos e também com o 1,3-ciclohexadieno, sendo que as constantes eram sempre reproduzidas dentro do erro mencionado. Mesmo em reações mais lentas, cujas constantes eram bem menores, e conseqüentemente, os erros bem maiores, essa margem de erro era obedecida.

Portanto, para fins práticos vamos considerar, que no transcorrer de todo o nosso trabalho, a reprodutibilidade das constantes de todas as reações estejam dentro de 7%.

TABELA 12

Dados referentes a reação $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$
com 1,3,5-cicloheptatrieno a $90,0^\circ\text{C}$.

$$A_0 = 0,884$$

t (m)	A	$\ln (A_0/A)$	$k_{\text{obs}}/(\text{s}^{-1})$
50	0,589	0,406	$7,79 \times 10^{-5}$
100	0,475	0,621	
150	0,370	0,871	
200	0,293	1,104	
250	0,230	1,346	
300	0,180	1,592	
350	0,149	1,781	

$$A_0 = 0,704$$

50	0,626	0,117	$8,40 \times 10^{-5}$
100	0,440	0,470	
150	0,325	0,773	
200	0,260	0,996	
250	0,210	1,210	
300	0,170	1,421	
350	0,130	1,689	

$$A_0 = 0,927$$

60	0,577	0,474	$8,32 \times 10^{-5}$
150	0,361	0,943	
240	0,234	1,377	
300	0,167	1,714	
360	0,136	1,919	
420	0,093	2,299	
480	0,070	2,583	

Continua

Continuação - TABELA 12

$$A_0 = 0,903$$

t (m)	A	$\ln (A_0/A)$	$k_{\text{obs}}/(s^{-1})$
50	0,648	0,312	$8,15 \times 10^{-5}$
100	0,492	0,607	
150	0,367	0,900	
200	0,300	1,102	
250	0,248	1,292	
300	0,190	1,559	
350	0,145	1,829	

V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V.1. Constantes Experimentais de Velocidade de Troca da BDA por 1,3,5-Cicloheptatrieno em Complexos do Tipo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_3 , P(OPh)_3 e P(OEt)_3)

Fizemos uma série de experimentos com os complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, para observarmos a troca da BDA pelo Chpt, a $90,0^\circ\text{C}$, onde a concentração dos complexos era mantida constante durante cada experimento, variando-se a concentração de olefina, para verificarmos a dependência do sistema em relação à variação da concentração do ligante.

Posteriormente, realizamos uma série de experiência com um dos complexos, $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3$, nas temperaturas de $85,0^\circ\text{C}$, $80,0^\circ\text{C}$ e $75,0^\circ\text{C}$, variando-se a concentração do Chpt em cada temperatura, a fim de calcularmos os parâmetros de ativação, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, do complexo, para podermos elucidar melhor o mecanismo.

A reação do complexo com 1,3,5-cicloheptatrieno é extremamente lenta, quando $\text{L} = \text{PEt}_3$, sendo que em 20 horas de reação a $90,0^\circ\text{C}$, há apenas indícios de que a reação comece a se processar, indicando que tal complexo é cineticamente estável.

Na tabela 13, encontram-se os valores de k_{obs} calculados para os diferentes complexos a $90,0^\circ\text{C}$ em cujas figuras 14, 15 e 16, encontram-se os gráficos de k_{obs} versus a concentração de Chpt.

Na tabela 14, encontram-se as constantes de pseudo-primeira ordem calculadas para as temperaturas de $85,0^\circ\text{C}$, $80,0^\circ\text{C}$ e $75,0^\circ\text{C}$ para diferentes concentrações de dieno. A figura 17 nos mostra o gráfico de k_{obs} versus $[\text{Chpt}]$ nessas temperaturas, onde incluímos também o gráfico a $90,0^\circ\text{C}$ para fins de comparação.

TABELA 13

Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ com concentrações variáveis de Chpt.

Temperatura = $90,0^\circ\text{C}$: $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] = 9,65 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 1,07 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ e $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3] =$
 $= 8,14 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

$[\text{Chpt}]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$10^5 \cdot k_{\text{obs}} \cdot (\text{s})$		
	$\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{L} = \text{PPh}_3$	$\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$
0,170	2,3	2,4	1,18
0,510	5,3	5,0	1,22
0,850	8,3	5,9	1,46
1,190	11,4	6,2	1,45
1,530	14,4	7,1	1,75
2,040	18,7	7,4	—
2,550	23,3	8,3	—

TABELA 14

Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com concentrações variáveis de Chpt.

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] = 9,65 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

$[\text{Chpt}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^5 \cdot k_{\text{obs}} \cdot (\text{s})$		
	$t = 75,0^\circ\text{C}$	$t = 80,0^\circ\text{C}$	$t = 85,0^\circ\text{C}$
0,34	0,71	1,17	1,95
0,51	—	1,58	2,89
0,68	1,11	1,97	3,85
0,85	1,15	2,12	4,02
1,02	—	2,66	4,89
1,36	—	3,34	—

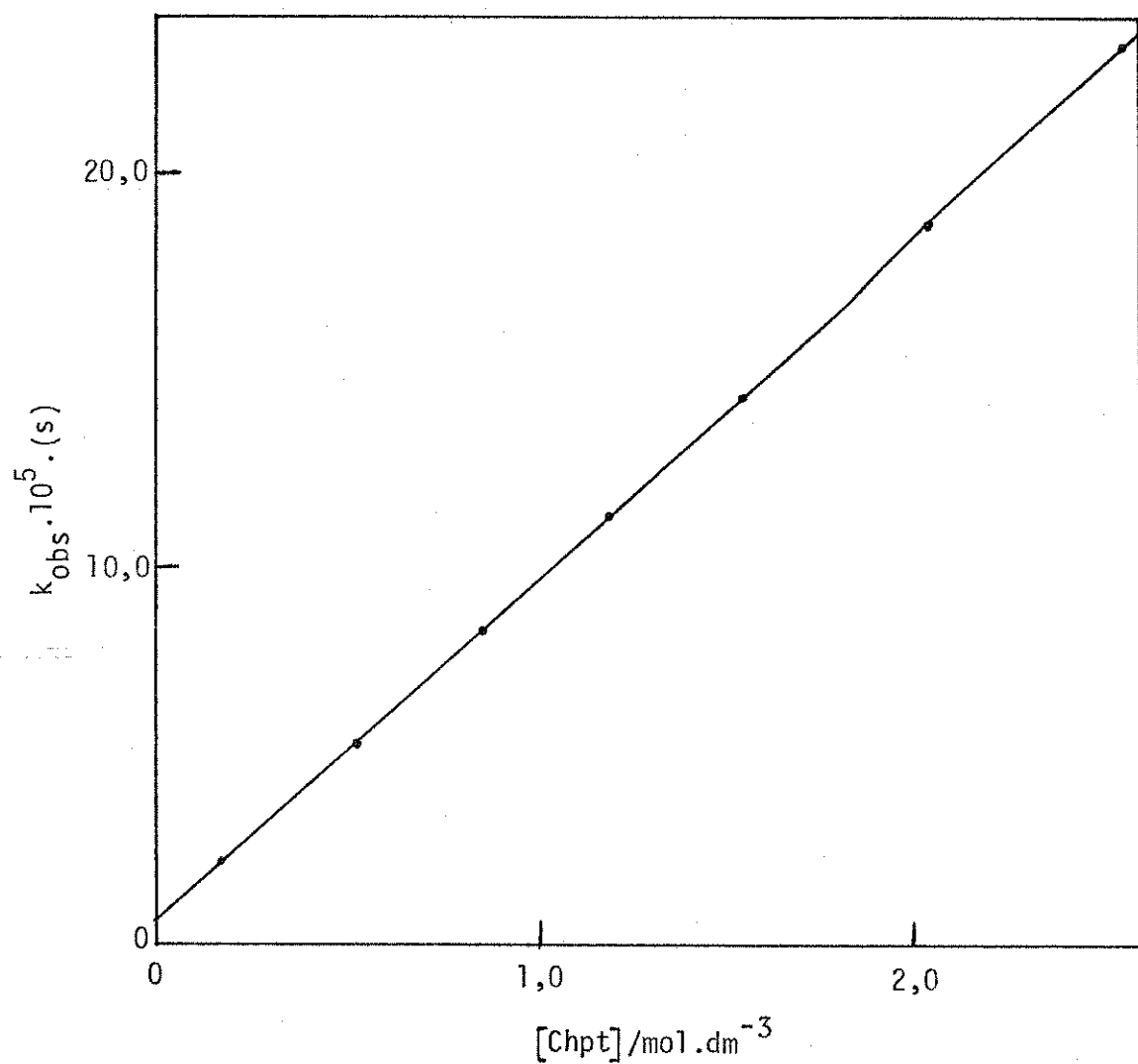


FIGURA 14. Gráfico de k_{obs} versus $[\text{Chpt}]$ para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ a $90,0^\circ\text{C}$.

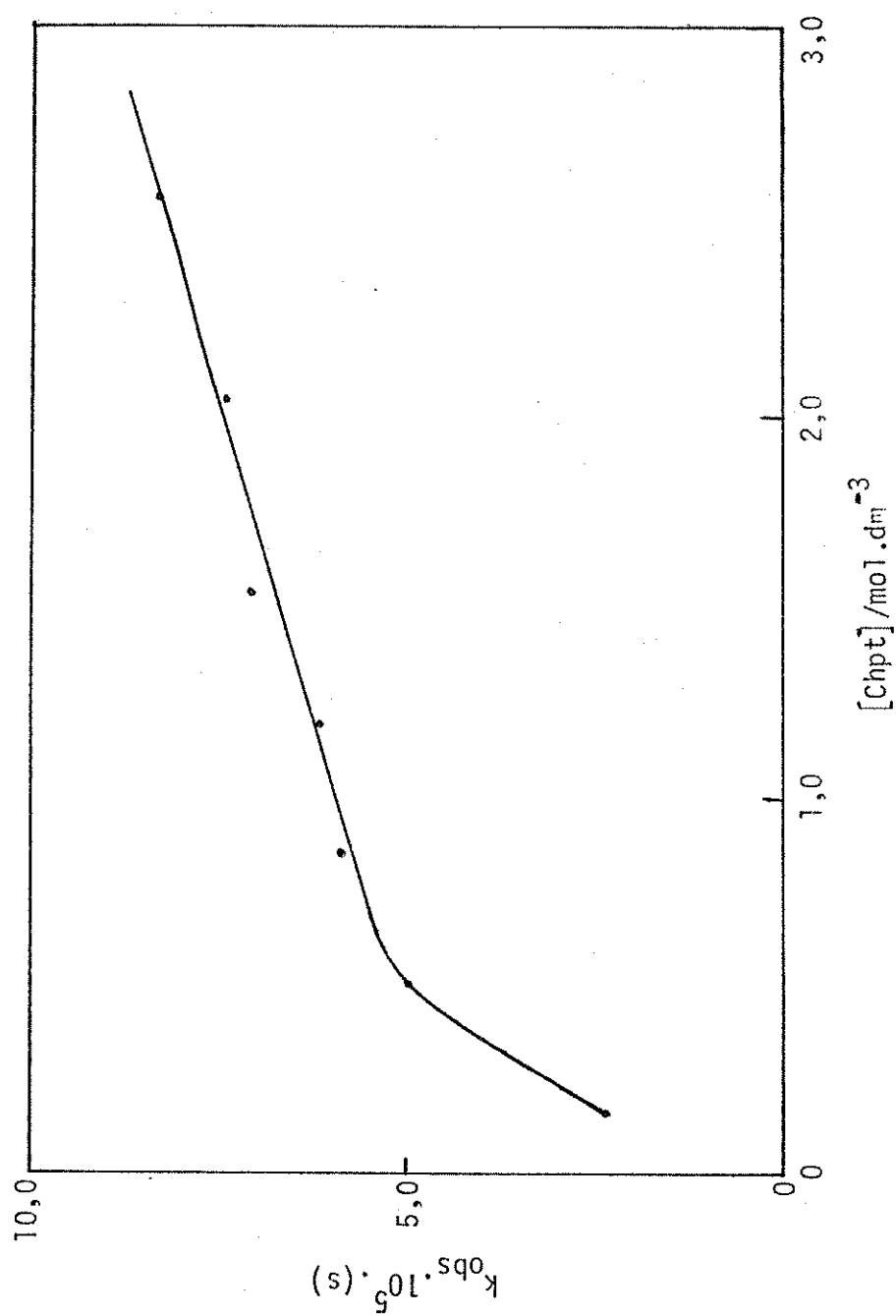


FIGURA 15. Gráfico de k_{obs} versus $[\text{Chpt}]$ para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ a $90,0^\circ\text{C}$.

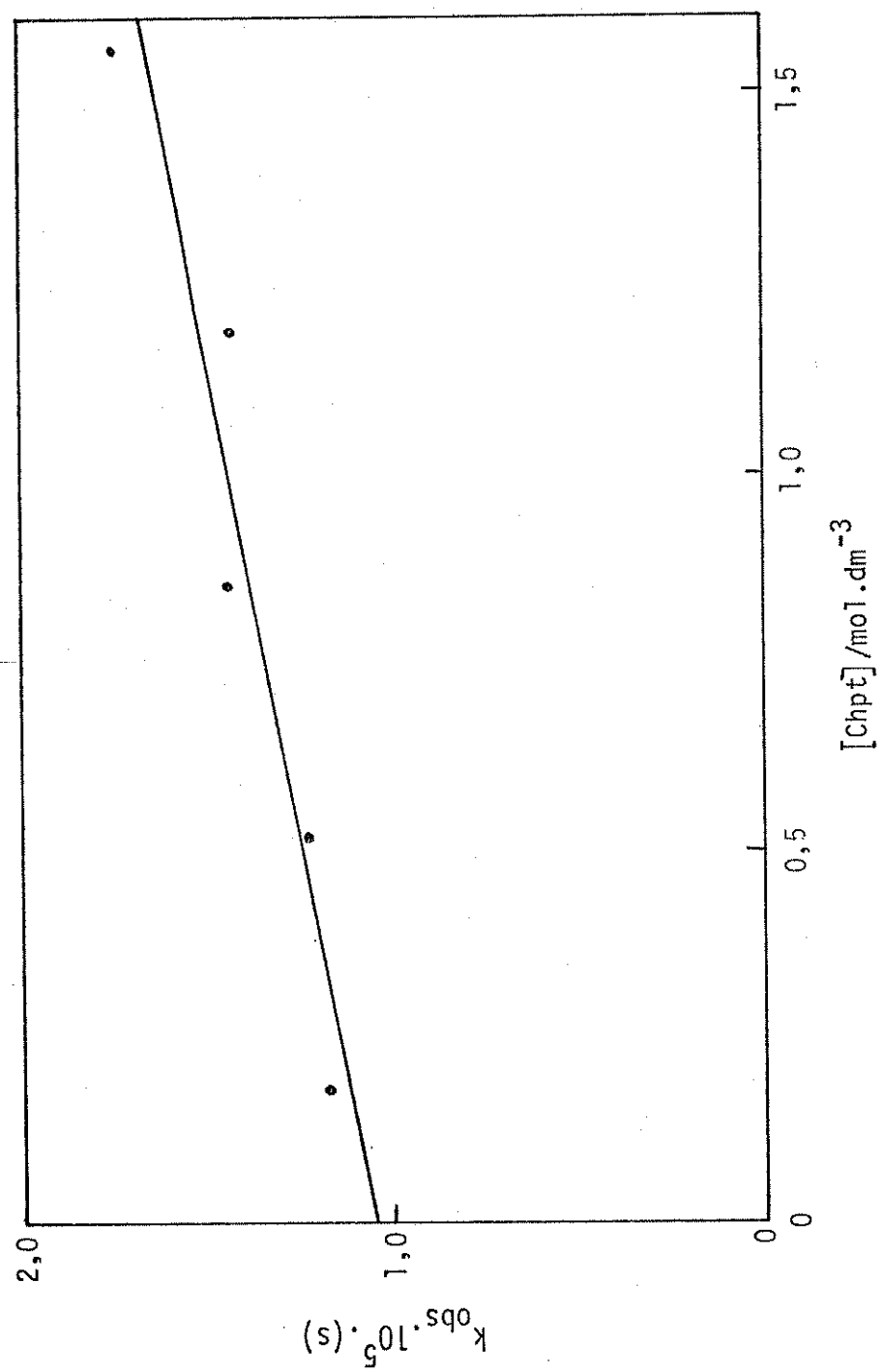


FIGURA 16. Gráfico de k_{obs} versus $[\text{Chpt}]$ para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$ a $90,0^\circ\text{C}$.

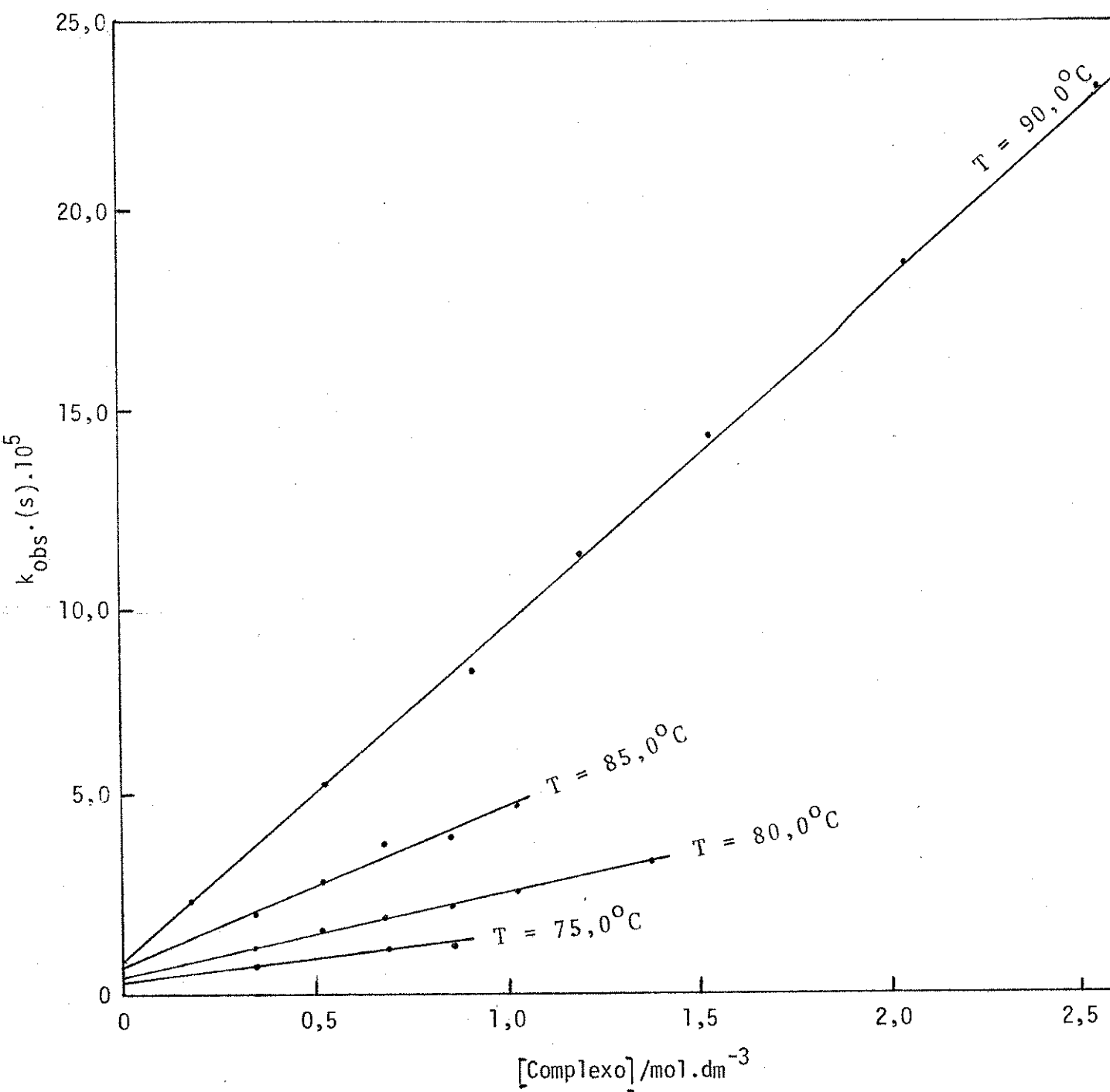


FIGURA 17. Gráfico de k_{obs} versus $[Chpt]$ para o complexo $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$ nas temperaturas indicadas.

V.2. Constantes Experimentais de Velocidade de Troca da BDA por 1,3-Ciclohexadieno em Complexos do Tipo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PEt_3 , P(OPh)_3 e P(OEt)_3)

Do mesmo modo que para o caso do Chpt, realizamos uma série de experiências com os complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, a fim de observarmos a troca da BDA pelo 1,3-ciclohexadieno na temperatura de $80,0^\circ\text{C}$, mantendo-se a concentração dos complexos mais ou menos constantes, variando-se a concentração da olefina, verificando-se a dependência de cada reação em relação à variação da concentração de ligante.

As constantes de pseudo-primeira ordem obtidas e calculadas encontram-se na tabela 15, cujas figuras 18, 19 e 20 representam o gráfico de k_{obs} versus concentração de olefina para cada complexo.

TABELA 15

Constantes de pseudo-primeira ordem observadas para a reação $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ com diferentes concentrações de Chd.

Temperatura = $80,0^\circ\text{C}$: $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P(OPh)}_3] = 8,00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 8,74 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3] = 9,18 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e $[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P(OEt)}_3] = 8,14 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

$[\text{Chd}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^5 \cdot k_{\text{obs}} \cdot (\text{s})$			
	$\text{L} = \text{P(OPh)}_3$	$\text{L} = \text{PPh}_3$	$\text{L} = \text{PEt}_3$	$\text{L} = \text{P(OEt)}_3$
0,0183	—	3,85	—	—
0,0549	—	7,53	—	—
0,183	—	15,84	0,28	1,05
0,275	18,86	—	0,45	—
0,366	19,10	18,60	0,66	1,68
0,549	20,01	21,49	1,08	2,28
0,732	21,20	23,00	1,48	3,13
0,915	22,18	23,46	—	3,59

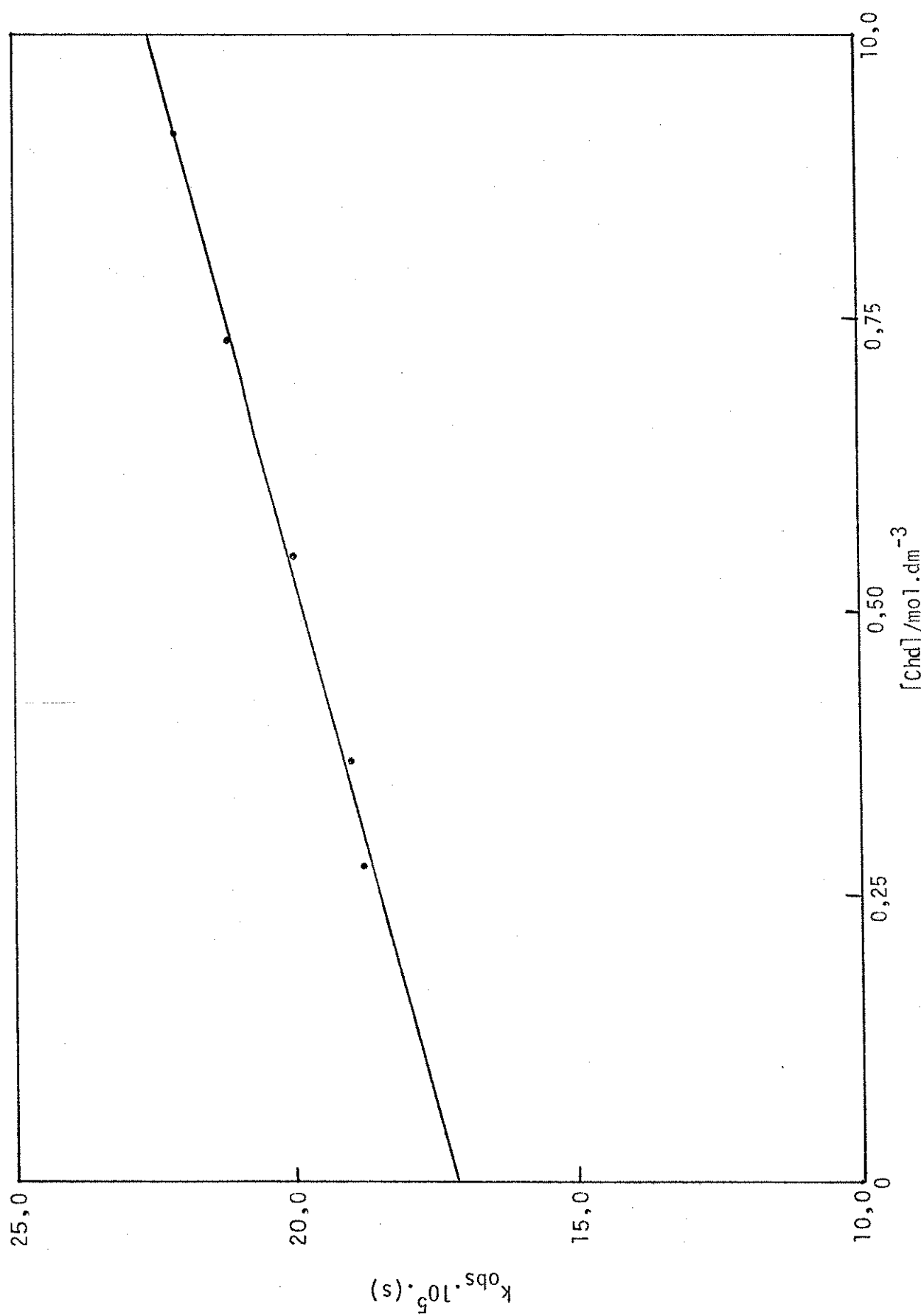


FIGURA 18. Gráfico de k_{obs} versus $[Chd]$ para o complexo $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$ a $80,0^\circ C$.

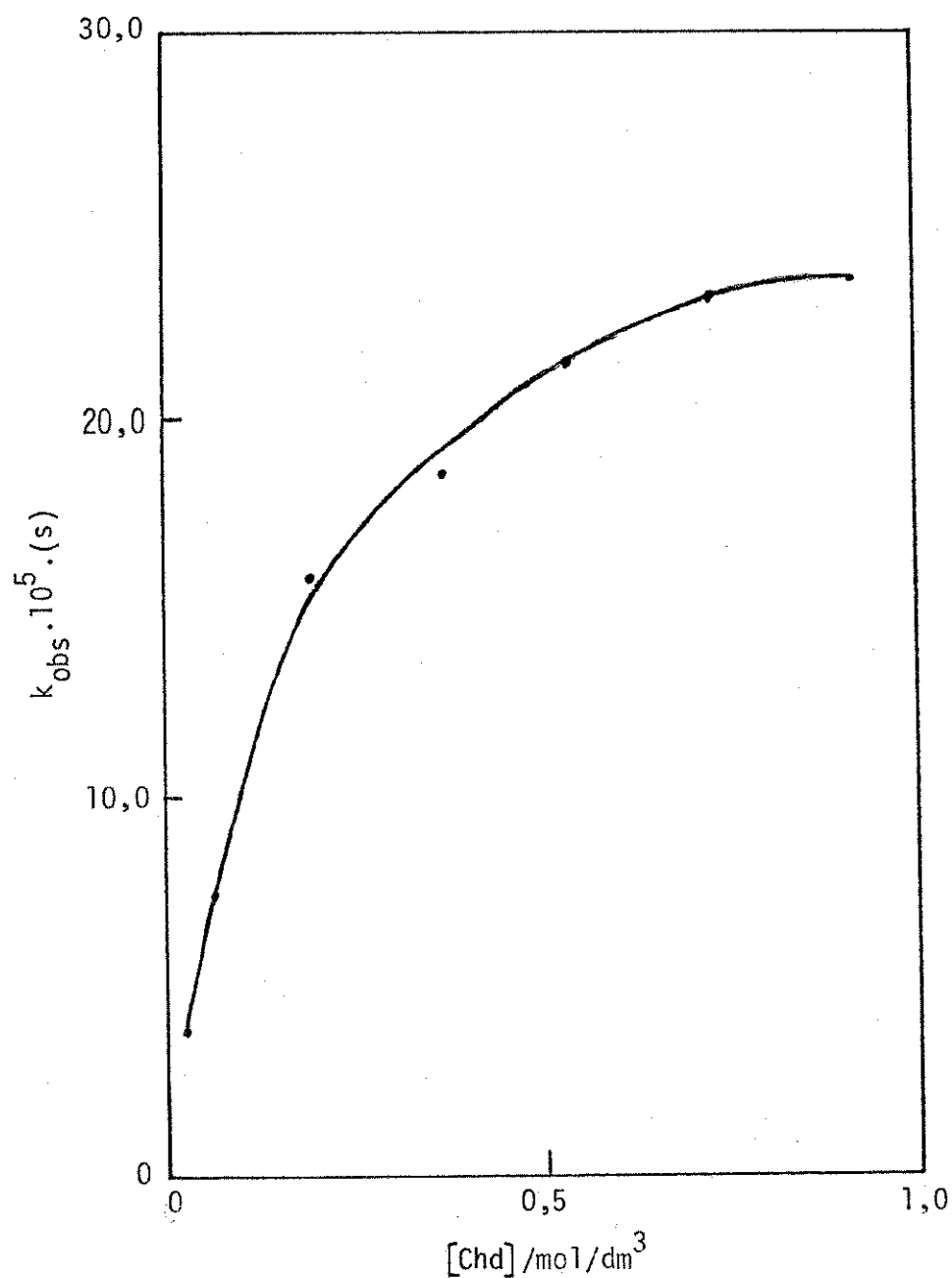


FIGURA 19. Gráfico de k_{obs} versus $[\text{Chd}]$ para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ a $80,0^\circ\text{C}$.

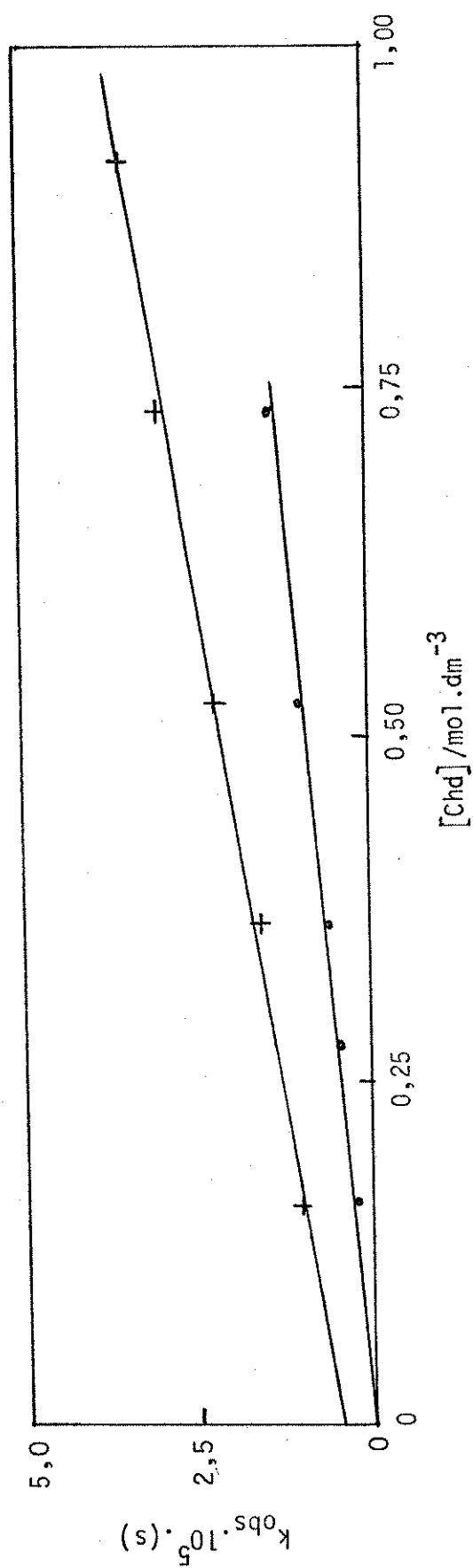
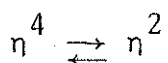


FIGURA 20. Gráficos de k_{obs} versus $[\text{Chd}]$ para os complexos (BDA)Fe(CO)₂P(OEt)₃ (+) e (BDA)Fe(CO)₂PET₃ (·) a 80,0°C.

VI. MECANISMO DA REAÇÃO

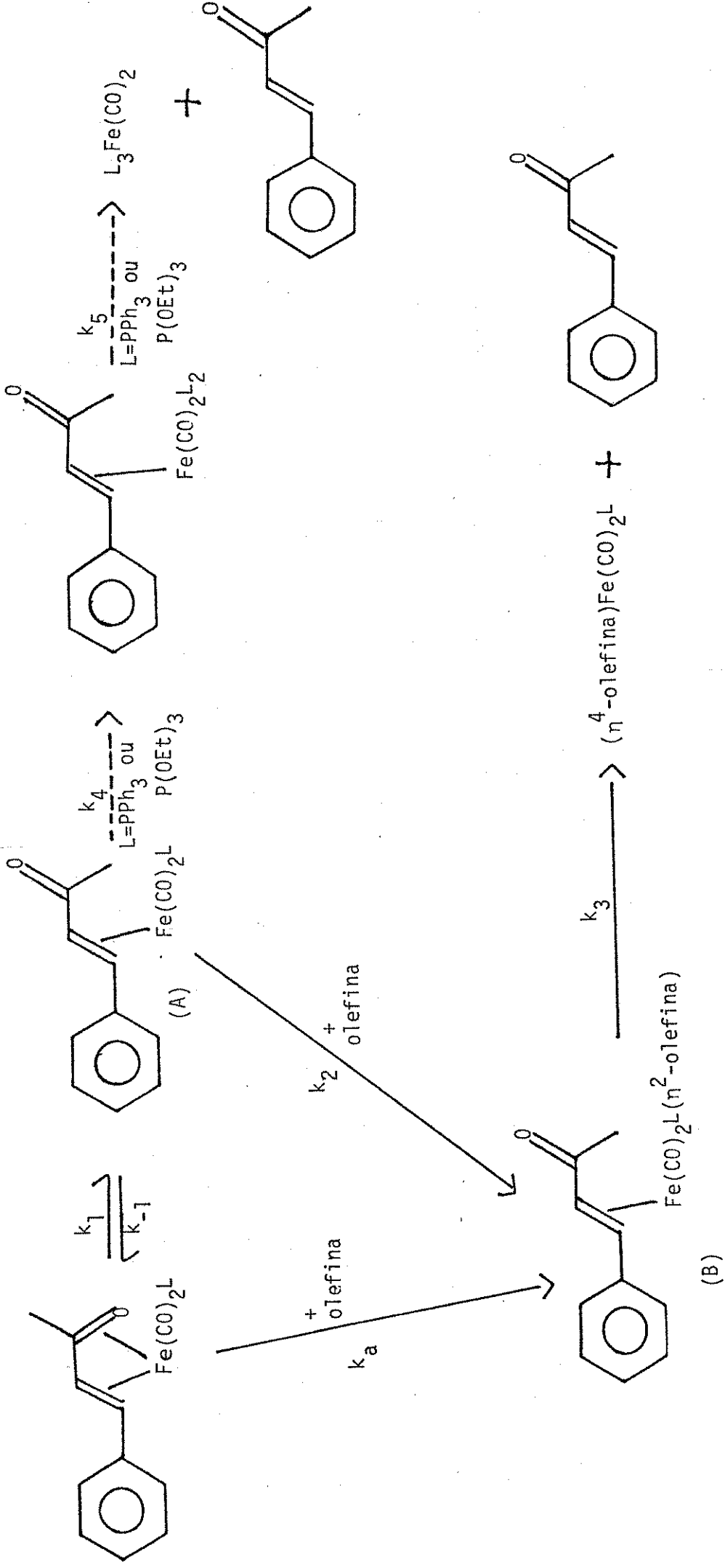
Os resultados experimentais obtidos são compatíveis com o mecanismo proposto no esquema 12 a seguir, o qual é análogo ao mecanismo proposto em trabalhos anteriores na literatura^(47,51,62); onde a poliolefina funciona como nucleófilo em reações de substituição. Tal mecanismo possui dois caminhos competitivos, com um passo associativo e um passo dissociativo envolvendo uma quebra inicial da ligação π Fe-CO. Em consequência disto, o caminho dissociativo requer um equilíbrio rápido



o qual ocorre em complexos heterodieno tricarbonil ferro, e que pode ser considerado uma maneira geral de reação para todos os complexos tricarbonil ferro⁽⁵⁹⁾ e que nós podemos extrapolar para o caso dos complexos envolvidos nesse trabalho. Este argumento está calcado em estudo sobre a termólise dos complexos $(\eta^4\text{-dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁽⁹⁷⁾, em que a isomerização observada foi explicada como sendo devido à formação de intermediários de ligação η^2 insaturados.

O passo dissociativo envolvendo o intermediário A, pode explicar a baixa estabilidade desses complexos em solução, pois, sendo um intermediário de 16 elétrons, é relativamente instável e traços de oxigênio ou água podem provocar a sua decomposição. Já no estado sólido, tais complexos podem ser guardados por um longo período de tempo, sem que possamos observar indícios de decomposição.

Aplicando-se a aproximação do estado estacionário aos intermediários A e B, vem:



ESQUEMA 12

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] - k_{-1}[A] + k_2[A][L'] + k_3[B] + k_a[C][L'] \quad (25)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[C] - k_{-1}[A] - k_2[A][L'] = 0 \quad (26)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[C][L'] - k_3[B] + k_2[A][L'] = 0 \quad (27)$$

Onde:

$[C]$ = concentração do complexo $(BDA)Fe(CO)_2L$ (mol.dm^{-3}).

$[L']$ = concentração da olefina (mol.dm^{-3}).

De (26), temos:

$$k_1[C] = [A](k_{-1} + k_2[L']) \rightarrow [A] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2[L']} [C] \quad (28)$$

De (27), vem:

$$k_a[C][L'] + k_2[A][L'] = k_3[B] \quad (29)$$

Substituindo-se (28) e (29) em (25), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= k_1[C] - k_{-1} \left[\frac{k_1}{k_{-1} + k_2[L']} [C] \right] + k_2 \left[\frac{k_1}{k_{-1} + k_2[L']} [C] \right] [L'] + \\ &+ k_a[C][L'] + k_2 \left[\frac{k_1}{k_{-1} + k_2[L']} [C] \right] [L'] + k_a[C][L'] \rightarrow \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1[C] + 2k_a[C][L'] + \frac{2k_1k_2[C][L']}{k_{-1} + k_2[L']} - \frac{k_1 \cdot k_{-1}[C]}{k_{-1} + k_2[L']} \end{aligned} \quad (30)$$

Devido as condições experimentais impostas, $[C] \ll [L']$, temos que o primeiro e o último termos do lado direito da igualdade da equação (30) são desprezíveis porque são muito pequenos. Portanto, (30) se torna:

$$\begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} &= \frac{k_1 k_2 [C] [L']}{k_{-1} + k_2 [L']} + k_a [C] [L'] \rightarrow \\ \frac{d[C]}{dt} &= \left[\frac{k_1 k_2 [L']}{k_{-1} + k_2 [L']} + k_a [L'] \right] [C] \end{aligned} \quad (31)$$

Assim, da equação (31) temos que:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 [L']}{k_{-1} + k_2 [L']} + k_a [L'] \quad (32)$$

Para os casos onde $k_2 [L'] \gg k_{-1}$, a equação (32) se reduz a:

$$k_{obs} = k_1 + k_a [L'] \quad (33)$$

Essas situações são indicadas nas figuras 14, 16, 18 e 20, onde o gráfico de k_{obs} versus $[L']$ nos proporcionou uma linha reta, cuja intersecção nos dá o valor de k_1 . O valor de k_a é calculado do coeficiente angular.

Quando $k_{-1} \approx k_2 [L']$, o gráfico de k_{obs} versus $[L']$ não nos fornece uma linha reta em toda a faixa de concentração de olefina estudada. Esses casos são mostrados nas figuras 15 e 19. Assim, rearranjando a equação (32) vem:

$$k_{obs} - k_a [L'] = \frac{k_1 k_2 [L']}{k_{-1} + k_2 [L']} \quad (34)$$

Invertendo a equação (34), temos:

$$\frac{1}{\frac{k_{obs}}{[L']} - k_a} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} [L'] \quad (35)$$

Deste modo, o gráfico de $1/(k_{obs}/[L'] - k_a)$ versus $[L']$ nos forneceu uma linha reta e encontram-se representados nas figuras

21 e 22 para os ligantes Chpt e Chd, respectivamente, os quais nos dão:

$$\begin{aligned} \text{coeficiente angular} &= \frac{1}{k_1} \\ \frac{\text{intersecção}}{\text{coeficiente angular}} &= \frac{k_{-1}}{k_2} \end{aligned}$$

Para todos os complexos estudados neste trabalho, com exceção do trifenilfosfina dicarbonil benzilidenoacetona ferro, as constantes k_1 e k_a são obtidas diretamente do gráfico k_{obs} versus $[L']$, como descrito acima.

Para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, as constantes k_1 e k_a e a relação k_{-1}/k_2 foram obtidas da seguinte maneira:

k_a : obtida do gradiente da porção linear da curva da figura 15, para concentração de ligante maior que $0,85 \text{ mol/dm}^3$, no caso do Chpt.

k_1 : coeficiente angular da reta $1/(k_{\text{obs}}/[L'] - k_a)$ versus $[L']$.

k_{-1}/k_2 : obtida da relação intersecção/coeficiente angular da reta $1/(k_{\text{obs}}/[L'] - k_a)$ versus $[L']$.

No caso da reação do complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com o ligante Chd, não foi possível calcular o valor de k_a , porque para concentrações de Chd maiores que $1,00 \text{ mol/dm}^3$, o gráfico de $\ln(A_0/A)$ versus t , não é linear, desviando para cima, não sendo possível obter o valor de k_{obs} . Talvez, esse desvio possa ser atribuído a reações colaterais, a partir dessa concentração.

Portanto, a reação com o Chd não nos permite obter a porção linear para altas concentrações de ligante, impossibilitando a obtenção de k_a . Neste caso, k_1 foi obtido do gráfico de $1/(k_{\text{obs}}/[L'])$ versus $[L']$.

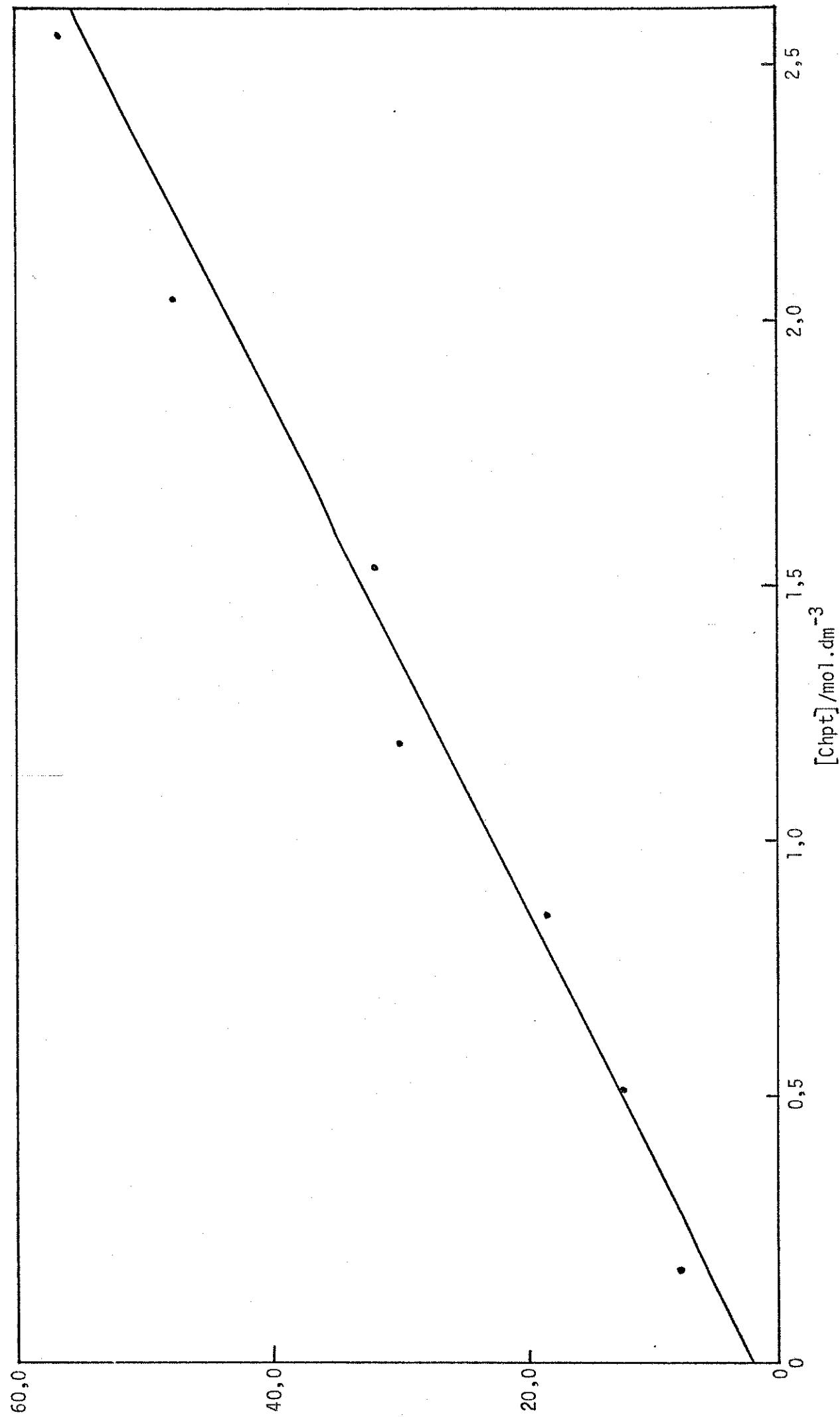


FIGURA 21. Gráfico de $1/(k_{obs}/[Chpt] - k_a)$ versus $[Chpt]$ para o complexo $(BDA)Fe(CO)_2PPh_3$. Temperatura: $90,0^{\circ}C$.

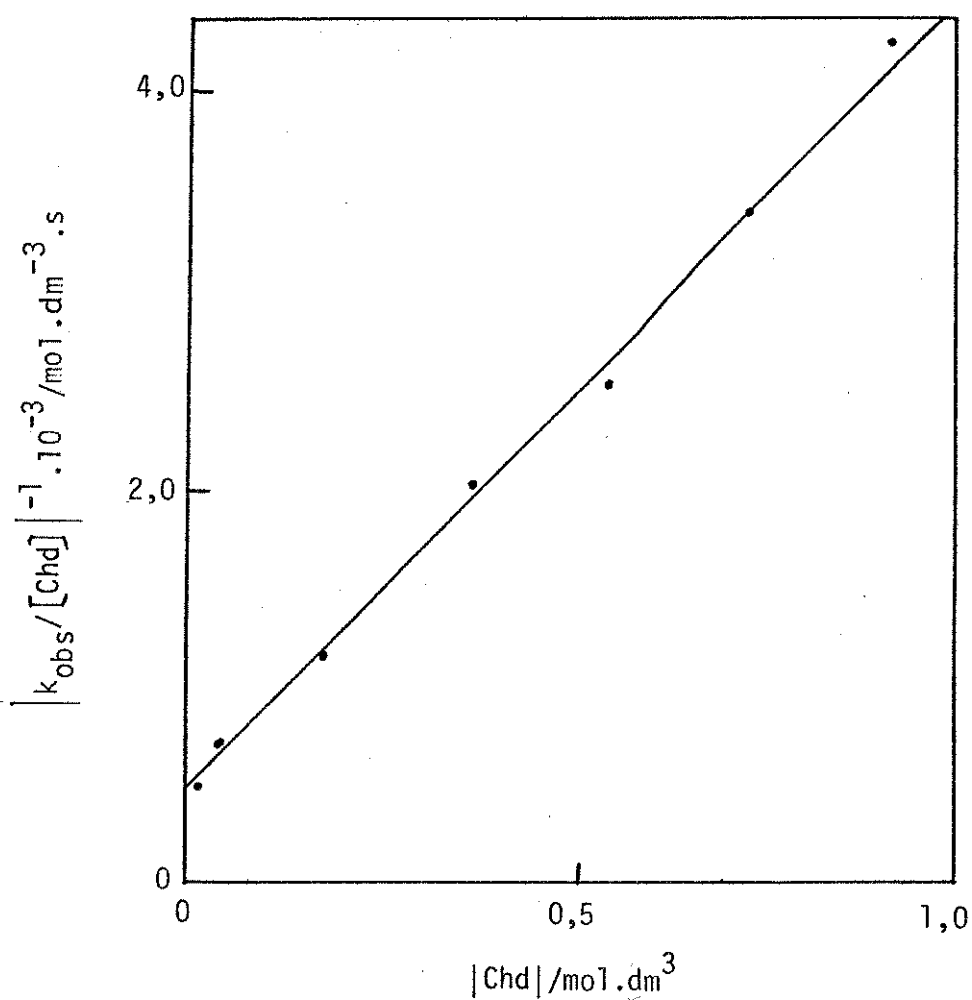


FIGURA 22. Gráfico de $1/(k_{obs}/[Chd])$ versus $|Chd|$ para o complexo $(BDA)Fe(CO)_2PPh_3$.
Temperatura: $80,0^\circ\text{C}$.

Os valores das constantes dos processos elementares calculadas para os complexos estudados, juntamente com os valores descritos na literatura para o $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (47,61,62), encontram-se nas tabelas 16, 17 e 18.

Portanto, o mecanismo proposto explica todos os resultados experimentais obtidos.

TABELA 16

Constantes dos processos elementares para a reação
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L} + \text{Chpt}$ a $90,0^\circ\text{C}$.

Constantes	$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$				
	L = CO		L=P(OPh) ₃	L=PPh ₃	L=P(OEt) ₃
	T=70,0°C ^a	T=90,0°C ^b			
$10^5 \cdot k_1 (\text{s})$	36,0	81,0	0,83	4,68	1,07
$10^5 \cdot k_a (\text{dm}^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{s})$	0,3	212,6	8,82	1,51	0,40
k_{-1}/k_2	0,39	0,084	—	0,107	—

TABELA 17

Constantes dos processos elementares para a reação $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L} + \text{Chd}$ a $80,0^\circ\text{C}$.

Constantes	$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$					
	L = CO		L=P(OPh) ₃	L=PPh ₃	L=P(OEt) ₃	L=PEt ₃
	50,0°C ^c	T=70,0°C ^a				
$10^5 \cdot k_1 (\text{s})$	66,0	286,0	17,2	27,2	0,39	—
$10^5 \cdot k_a$	—	4,0	5,4	—	3,6	2,2
$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	—	—	—	—	—	—
k_{-1}/k_2	—	0,082	—	0,138	—	—

a - ref. 47; b - ref. 62; c - ref. 61.

TABELA 18

Constantes dos processos elementares para a reação
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 + \text{Chpt}$, em várias temperaturas.

Constantes	$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$			
	$T=75,0^\circ\text{C}$	$T=80,0^\circ\text{C}$	$T=85,0^\circ\text{C}$	$T=90,0^\circ\text{C}$
$10^6 \cdot k_1 \text{ (s)}$	4,24	4,88	7,53	8,30
$10^6 \cdot k_a$ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	9,06	21,1	40,6	88,20

VII. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO

Os parâmetros de ativação, $\Delta E^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, para o passo dissociativo e associativo, foram determinados para a reação $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com Chpt, variando-se a concentração de olefina em diferentes temperaturas, 75°C-90°C. As constantes dos processos elementares, encontram-se na tabela 18.

Para tal propósito, utilizamos a equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta E^\ddagger}{RT^2} \quad (36)$$

cuja integração nos dá:

$$\ln k = -\frac{\Delta E^\ddagger}{RT} + \ln A \quad (37)$$

ou ainda: $k = A e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$

onde:

$E^\ddagger$ = energia de ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A = fator de frequência

T = temperatura absoluta (K)

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

k = constante de velocidade

Utilizando-se a equação (37), que é a equação de uma reta, traçamos gráficos de $\ln k$ versus $1/T$, tanto para o passo associativo como para o dissociativo, cuja inclinação nos possibilitou o cálculo da energia de ativação, $\Delta E^\ddagger$, e intersecção nos forneceu o valor de $\ln A$.

O fator de frequência A, está relacionado com a entropia

de ativação, $\Delta S^\ddagger$, de acordo com a teoria do estado de transição (98), pela expressão:

$$\Delta S^\ddagger = \left(\ln A - \ln \frac{K' T}{h} \right) R \quad (38)$$

onde:

K' = constante de Boltzman ($1,3805 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

h = constante de Plank ($6,6257 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$)

onde todos os parâmetros são conhecidos e o valor de $\Delta S^\ddagger$, pode ser calculado.

Através da equação:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger - RT \quad (39)$$

foi calculada a entalpia de ativação a 363 K.

Os dados de $\ln k$ e $1/T$ para o passo associativo e dissociativo, encontram-se na tabela 19, cuja representação gráfica achase na figura 23.

Os valores dos parâmetros de ativação calculados através das equações 37, 38 e 39, encontram-se na tabela 20.

TABELA 19

Dados obtidos aplicando a equação 37
nos resultados da tabela 18.

$\ln k_a$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\ln k_l$ (s^{-1})	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)} \cdot 10^3$
-11,61	-12,37	2,87
-10,74	-12,35	2,83
-10,11	-11,80	2,79
- 9,34	-11,70	2,75

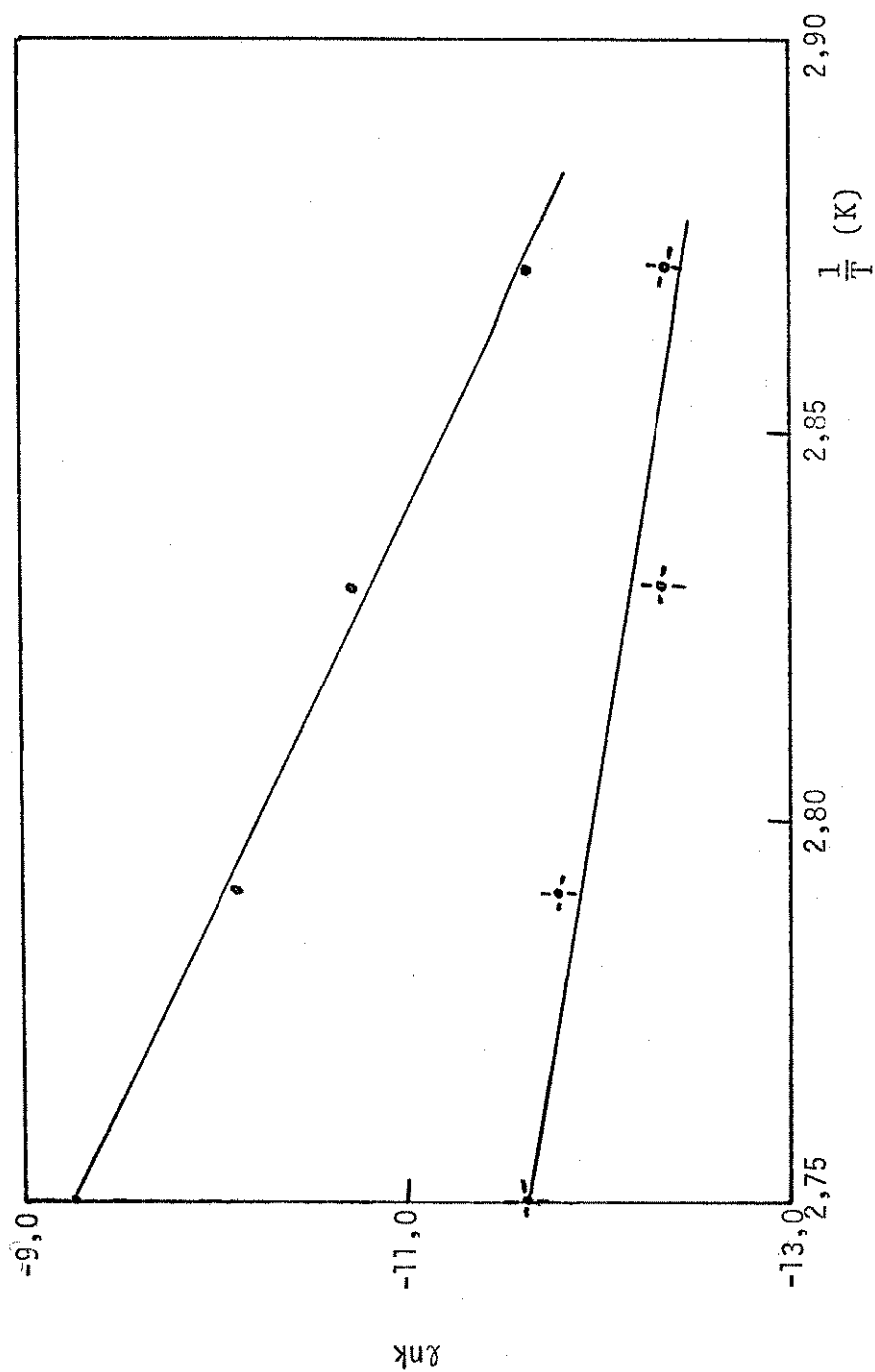


FIGURA 23. Gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para a reação do complexo $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$ com Chpt, na faixa de temperatura 75,0-90,0°C.

(•) - Caminho associativo.

(—•—) - Caminho dissociativo.

TABELA 20

Dados obtidos dos parâmetros de ativação para
a reação $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 + \text{Chpt}$ a $90,0^\circ\text{C}$.

Passo	$\ln A$	$\Delta E^\ddagger.(\text{kJ.mol}^{-1})^{-1}$	$\Delta H^\ddagger.(\text{kJ.mol}^{-1})^{-1}$	$\Delta S^\ddagger.(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})^{-1}$
Associativo	41,82	-154,6	-157,6	101,14
Dissociativo	5,93	-53,21	-56,23	-197,24

VIII. DISCUSSÃO

VIII.1. Estrutura do Complexo (BDA)Fe(CO)₂PEt₃

Difração de Raio-X

A estrutura da molécula do complexo e a nomenclatura dos átomos estão representados na figura 3. As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação estão nas tabelas 5a e b. Como podemos observar, o átomo de ferro está coordenado aos átomos de carbono dos ligantes CO, ao átomo de fósforo da fosfina, sendo que os outros três sítios são ocupados pela BDA. Pelos dados da tabela 5a, notamos que a ligação Fe(1)-O(1) é mais curta que as ligações Fe(1)-C(2) e Fe(1)-C(3) que por sua vez são mais curtas que a ligação Fe(1)-C(4), indicando que o hetero-dieno é inclinado com respeito ao metal.

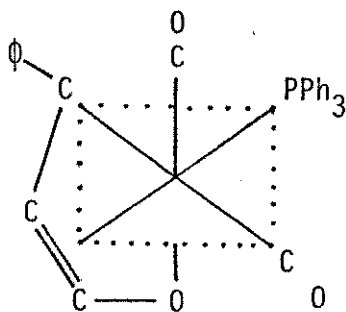
Todos os ângulos de ligações envolvendo o átomo de ferro, os ligantes carbonilas e a fosfina, são próximos aos valores esperados para a coordenação octaédrica.

As distâncias de ligação C(2)-C(3) e C(3)-C(4) da cetona α,β -insaturada e os ângulos de ligação O(1)-C(2)-C(3) e C(2)-C(3)-C(4) próximos de 120° , sugerem hibridização sp^2 nos átomos de carbono e são indicativos de uma ligação intermediária entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da BDA e o átomo de ferro, como foi sugerido para os complexos com butadieno (99), ciclodieno (100,101) e anilina-N-cinamilideno (102).

De fato, uma análise dos ângulos de ligação da tabela 5b, nos indica que o átomo de ferro está localizado no centro de um octaedro distorcido, em cujos vértices estão localizadas as duas moléculas de CO, a fosfina, o átomo de oxigênio e C(4) da benzi-

lidenacetona e o centro da ligação C(2)-C(3) da BDA. O átomo de oxigênio da carbonila da BDA fica na posição *trans* a uma molécula de CO, C(4) é *trans* ao outro CO e a fosfina é *trans* ao centro da ligação C(2)-C(3).

Este arranjo, corresponde à estrutura (VI), que é favorecida pela minimização das interações estéricas ligante-ligante e pela alta capacidade doadora dos átomos de fósforo, que aumentaria o fluxo da densidade eletrônica aos orbitais antiligantes do hetero-dieno e conseqüentemente aumentaria a promoção ao seu primeiro estado excitado.



(VI)

Um dado consistente com a contribuição da estrutura (VI) proposta, é o fato da ligação C(2)-O(1) neste complexo ser de 1,310(4) Å, cujo comprimento é comparável ao comprimento da ligação C-O de um hetero-ciclo aromático, como é o caso do ácido furônico, cujas ligações C-O do ciclo são de 1,30 e 1,31 Å (103), como também, pelo fato da ligação Fe-CO *trans* ao átomo de oxigênio da BDA ser mais curta, devido a alta capacidade doadora do átomo de oxigênio que aumenta a retrodoação do átomo de ferro ao CO *trans* a ele.

Espectro Infravermelho e ^1H RMN

Os dados dos espectros infravermelho e ^1H RMN obtidos para os complexos estão na tabela 2.

Os espectros infravermelho mostram duas bandas fortes $\nu(\text{CO})$ de mesma intensidade na região de $1925\text{-}2015\text{ cm}^{-1}$, típica dos complexos (hetero-dieno) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (78).

Nos complexos de estrutura V ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{O}$; $\text{R}' = \text{CO}$), as frequências de estiramento CO decrescem a medida que a basicidade de L aumenta, de acordo com $\text{CO} > \text{P}(\text{OPh})_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{PPh}_3 > \text{PEt}_3$, como esperado (104).

O espectro ^1H RMN obtido é típico de sistemas hétéro-1,3-dieno ferro carbonilas (78,82). Como podemos notar, o próton olefínico interno (H_2) está localizado na região de $\delta\ 5,0\text{-}6,0\text{ ppm}$, e o próton externo (H_1), na região de $\delta\ 1,5\text{-}3,0\text{ ppm}$ e os prótons metílicos da BDA na região de $\delta\ 2,0\text{-}3,0\text{ ppm}$. Os prótons olefínicos na BDA coordenada estão deslocados para campo mais alto, quando comparados com os da BDA livre, indicando que estão mais protegidos, devido à coordenação.

Todavia, devemos notar, que os prótons externos estão deslocados de $4,0\text{-}5,5\text{ ppm}$, estando localizados numa região tipicamente de carbono sp^3 , enquanto que o deslocamento dos prótons internos são somente de $1,0\text{-}1,5\text{ ppm}$, indicando que o carbono retém a maior parte do caráter sp^2 . A ressonância do grupo metila ocorre em valores similares para a BDA coordenada em todos os derivados de monofosfinas e para a BDA livre, o que indica que somente pequenas mudanças ocorrem na configuração do átomo de carbono interno após a complexação. Esses resultados são consistentes com o fato de que para o complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3$, há uma grande contribuição da estrutura (VI), de acordo com os estudos

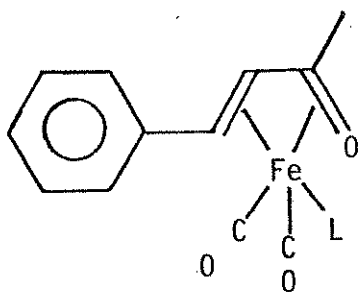
de difração de raio-X.

Como podemos observar da tabela 2, há um grande deslocamento para campo alto da ressonância dos protons externos, isto é, há uma maior contribuição da estrutura (VI), a medida que o cone de ângulo das fosfinas no complexo $(BDA)Fe(CO)_2L$ aumenta.

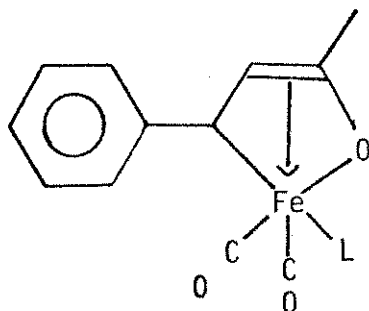
Isto, entretanto, não ocorre para o complexo (aldeido cinâmico) $Fe(CO)_3$, onde a ressonância do proton externo sofre apenas um pequeno deslocamento para campo alto, de 7,63 ppm no ligante livre para 5,93 ppm no complexo⁽¹⁰⁵⁾ próprio da complexação, comprovando assim, a estrutura π ^(103,106).

A constante de acoplamento J_{12} nestes tipos de complexos, cai de 17 Hz na BDA livre para 9 Hz no complexo tricarbonil e 7-9 Hz nos derivados carbonilfosfinas.

Ambos os protons (H_1 e H_2) estão acoplados ao fósforo, cuja constante de acoplamento é mais alta para o proton externo, 9 Hz, comparado com o proton interno, 2,5 Hz. O grupo metila da BDA, também possui um acoplamento como o fósforo de 2,5 Hz. Isto é consistente com a estrutura VI proposta para o complexo, em



(VII)



(VIII)

que o acoplamento do átomo de fósforo com o proton ocorre através da ligação σ P-Fe-CH.

De um modo geral, os resultados parecem indicar que a estrutura dos complexos, tanto em solução como no estado sólido, podem ser descritos em termos das estruturas limites (VII) e (VIII). A contribuição da estrutura VII parece ser pequena e diminuir à medida que o impedimento estérico do ligante L aumenta.

Assim, aparentemente, em adição aos efeitos eletrônicos das fosfinas, estabilizando a estrutura (VIII), existe também, o efeito estérico que contribui para que a ligação π entre a BDA e o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ seja substituída por uma ligação σ metal carbono e uma ligação doadora oxigênio-ferro, para minimizar as interações ligante-ligante.

VIII.2. Estudo Cinético

Segundo o esquema de mecanismo proposto, a substituição da benzilidenoacetona pela poliolefina pode ocorrer por dois caminhos paralelos. Num deles, o passo determinante é um processo dissociativo (k_1) de primeira ordem, e no outro, é um processo associativo (k_a) de segunda ordem. Deveríamos esperar que efeitos estéricos que operam nos complexos, tenderiam a dificultar o processo associativo, pois, dificultariam a aproximação do substituinte ao átomo de ferro. Com base nesses efeitos dever-se-ia esperar um aumento da importância do caminho associativo na ordem $\text{PPh}_3 < \text{PEt}_3 < \text{P(OPh)}_3 < \text{P(OEt)}_3 < \text{CO}$, uma vez que o efeito estérico dos ligantes L aumenta na ordem inversa. Analisando as tabelas 16 e 17, notamos que k_a aumenta na ordem $\text{PPh}_3 < \text{P(OPh)}_3 < \text{CO}$, exceção feita apenas para $\text{L} = \text{P(OEt)}_3$, na reação com 1,3,5-cicloheptatrieno e $\text{PPh}_3 < \text{PEt}_3 < \text{P(OPh)}_3$, na reação com 1,3-ci-

ciclohexadieno, como o esperado. O desvio encontrado para $L=P(OEt)_3$ é devido ao fato de que neste caso além de haver somente uma pequena substituição do hetero-dieno pela olefina, há a formação da tris-trietilfosfina dicarbonil ferro, não originando o produto esperado, como já foi mencionado anteriormente.

A influência de efeitos eletrônicos no mecanismo, às vezes são de difíceis interpretações. Efeitos eletrônicos que operam sobre o átomo de ferro, induzidos pelos ligantes L, poderiam facilitar ou dificultar o rompimento da ligação π Fe-CO, favorecendo ou dificultando o processo dissociativo. Assim, um aumento na basicidade de L pode promover um aumento na densidade eletrônica do átomo de ferro. Como consequência, a ligação π Fe-CO, pode ser fortalecida ou enfraquecida, dependendo da menor ou maior retrodoação do ferro aos orbitais π do ligante L. Não se levando em conta a retrodoação $Fe \rightarrow L$, a ordem esperada para a importância do caminho dissociativo no mecanismo da reação seria $CO > P(OPh)_3 > P(OEt)_3 > PPh_3 > PEt_3$, segundo o aumento da basicidade na ordem inversa. Entretanto, examinando as tabelas 16 e 17, iremos encontrar que a importância do caminho associativo no mecanismo da reação é $CO > PPh_3 > P(OPh)_3$ quando a olefina é o 1,3, 5-cicloheptatrieno e $CO > PPh_3 > P(OPh)_3 > PEt_3$ para a reação com 1,3-ciclohexadieno. Observamos que tanto com o cicloheptatrieno como com o ciclohexadieno, houve uma inversão dos resultados esperados quando $L = PPh_3$ e $P(OPh)_3$. De acordo com o que foi exposto, como a basicidade do $PPh_3 > P(OPh)_3$, deveríamos esperar que a ligação π Fe-CO no $(BDA)Fe(CO)_2PPh_3$ fosse mais forte que no complexo $(BDA)Fe(CO)_2P(OPh)_3$ e conseqüentemente, o caminho dissociativo mais importante quando $L = P(OPh)_3$ do que $L = PPh_3$. Tudo indica, neste caso, que o efeito estérico prevalece sobre o e-

letrônico, uma vez que o cone de ângulo da PPh_3 é maior que o do P(OPh)_3 , tornando o passo dissociativo mais importante quando $\text{L} = \text{PPh}_3$ do que quando $\text{L} = \text{P(OPh)}_3$.

Uma outra observação feita é que o decréscimo rápido na constante geral de velocidade, k_{obs} , na ordem 1,3-ciclohexadieno > 1,3,5-cicloheptatrieno é devido predominantemente ao decréscimo no valor de k_1 , com k_a mostrando relativamente pouca mudança. Alguns autores⁽³⁷⁾ sugerem que um passo importante na determinação da velocidade geral de troca do hetero-dieno pela poliolefina é o processo associado com k_3 , isto é, a necessidade de se converter um fragmento diênico possivelmente não planar no intermediário B, $(\eta^2\text{-hetero-dieno})(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, no fragmento η^4 -diênico planar do produto final. De fato, nossos resultados indicam que há uma relação entre k_{obs} e a quantidade de distorção requerida no passo associado com k_3 , que é medida pelo ângulo de torção entre as ligações etilênicas do ligante livre determinado por difração de elétrons, que é 1,3,5-cicloheptatrieno (40°) > 1,3-ciclohexadieno (18°)⁽¹⁰⁷⁻¹¹¹⁾. Nos 1,3-cicloalcadienos, parece que a velocidade é determinada pelo grau do efeito estérico na coordenação da primeira dupla ligação, pela parte metilênica não ligada do anel⁽⁴⁷⁾. Isto é confirmado, em nosso caso, porque há uma tendência da velocidade do passo dissociativo ser maior para o ligante 1,3-ciclohexadieno que é menos impedido.

Em todos os experimentos cinéticos realizados neste trabalho, notamos o aparecimento rápido de uma banda de absorção νCO , na região 2040 cm^{-1} , que após um determinado tempo permanecia constante até o final da reação. Esta banda, atribuímos ao intermediário B, $(\eta^2\text{-hetero-dieno})(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, apesar de diversas tentativas infrutíferas no sentido de isolá-lo para ca-

racterizá-lo, por ser de difícil separação do produto.

Examinando-se a tabela 20, podemos notar que a energia de ativação para o passo associativo é bem maior que para o passo dissociativo, e como consequência obtivemos um $\Delta S_a^\ddagger$ positivo e $\Delta H_a^\ddagger$ alto para o passo associativo e um $\Delta S_1^\ddagger$ negativo e $\Delta H_1^\ddagger$ baixo para o passo dissociativo. Estes resultados são contrários aos esperados, contudo, concordantes com os obtidos em outros trabalhos com sistemas semelhantes^(47,62). Cálculos feitos por nós utilizando-se os dados desses trabalhos, revelam estas mesmas tendências para os parâmetros de ativação. Isto pode ser explicado pelo fato de que a temperatura escolhida para o trabalho, e mesmo a variação de temperatura para os cálculos dos parâmetros de ativação, favorece mais o passo associativo, dando a impressão de que atingimos um nível de saturação para o passo dissociativo, visto que a energia de ativação deste é bem menor. Pela tabela 18, podemos notar que realmente é isso o que parece acontecer, pois, enquanto k_a varia de $(9,06-88,2) \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_1 varia apenas de $(4,24-8,3) 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, isto é, a contribuição do passo dissociativo passa de cerca de 50% à 75,0°C para cerca de 10% à 90,0°C. Numa tentativa de elucidar esse problema, fizemos essa reação a 50,0°C, todavia, notamos que a reação de troca da BDA pela cicloolefina não ocorre nesta temperatura.

Do exposto acima, podemos concluir que tanto o efeito estérico como o eletrônico exercem certa influência na reatividade de troca nos complexos do tipo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$. O efeito eletrônico parece influenciar a reatividade apenas nos casos extremos, isto é, $\text{L} = \text{CO}$ e PEt_3 , porém, fica evidenciado que exerce bastante influência na estabilidade termodinâmica de tais complexos, tanto no estado sólido como em solução. Todavia, o efeito estérico

dos ligantes L, é que parece determinar a velocidade de troca do hêtero-dieno pela poliolefina, por um passo ou outro, de acordo com o mecanismo proposto, pois, existe uma boa correlação entre o efeito estérico e a contribuição do passo associativo, sendo que este é maior à medida que o cone de ângulo de L diminui. Estes argumentos nos levam a concluir que quanto maior a contribuição da estrutura (VI), menor será a importância do passo associativo.

IX. REFERÊNCIAS

1. F. Basolo and R.G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions", 2nd. Ed., Wiley, N.Y., 1967.
2. D.R. Stranks, in "Modern Coordination Chemistry" (J. Lewis and R.G. Wilkins, eds), Chap. 2, Wiley (Interscience), N.Y., 1960.
3. C.H. Langford and H.B. Gray, "Ligand Substitution Process", Benjamin, N.Y., 1965.
4. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953.
5. R.S. Nyholm and M.L. Lobe, "Essays in Coordination Chemistry", p. 112, Birkhauser, Basel, 1964. (C.A. 61-6612 d).
6. G.R. Dobson, I.W. Stolz and R.K. Sheline, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., (1966), 8, 1.
7. V. Gutmann, Coord. Chem. Rev., (1967), 2, 239.
8. D.W. Margerum, D.L. Janes and H.M. Rosen, J. Amer. Chem. Soc., (1965), 87, 4465.
9. P.D. Kaplan, P. Schmidt and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1968), 90, 4175.
10. D.R. Coulson, J. Amer. Chem. Soc., (1969), 91, 200.
11. A.Z. Rubezhov and S.P. Gubin, Adv. Organometal. Chem., (1972), 10, 347.
12. E.O. Fischer and M. Herberhold, "Essays in Coordination Chemistry", p. 259, Birkhauser, Basel, 1964 - (Ref. 11).
13. J.S. Anderson, J. Chem. Soc., (1936), 1042.
14. J.R. Joy and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1959), 81, 310.
15. J.R. Joy and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1959), 81, 305.
16. S.J. Shupack and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1964), 86, 586.

17. S.J. Shupack and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1963), 85, 902.
18. H.H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc., (1955), 77, 274.
19. R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., (1967), 89, 4621.
20. J. Chatt and L. Duncanson, J. Chem. Soc., (1953), 2939.
21. P.D. Kaplan, P. Schmidt, A.R. Brause and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1969), 91, 85.
22. A.R. Brause, M. Rycheck and M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., (1967), 89, 6500.
23. I. Leden and J. Chatt, J. Chem. Soc., (1955), 2936.
24. T.A. Weil, P.J. Schmidt and M. Orchin, Inorg. Chem., (1969), 8, 2138.
25. R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., (1964), 86, 217.
26. G. Pajaro and A. Panunzi, Ric. Sci., (1964), 4, 601 - (Ref. 11).
27. A. Gow and H. Heinemann, J. Phys. Chem., (1960), 64, 1574.
28. R. Cramer, Inorg. Chem., (1965), 4, 445.
29. K. Vrieze, H.C. Volger and A.P. Praat, J. Organometal. Chem., (1968), 15, 447.
30. R.G. Pearson and M.M. Anderson, Agnew. Chem. Int. Ed. Engl., (1965), 4, 281.
31. J. Chatt and R.G. Wilkins, J. Chem. Soc., (1952), 2622.
32. R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., (1967), 89, 5377.
33. R.J. Angelici and W. Loewen, Inorg. Chem., (1967), 6, 682.
34. C.E. Holloway and J. Fogelman, Canad. J. Chem., (1970), 48, 3802.
35. A. Pannunzi, P. Palumbo, G. Pedone and G. Pajaro, J. Organometal. Chem., (1967), 5, 586.
36. G. Cardaci and V. Narciso, J.C.S. Dalton, (1972), 2289.
37. G. Cardaci, Int. J. Chem. Kinet., (1973), 5, 805.
38. E.K. von Gustorf and F.W. Grevels, "Photochemistry", Springer-Verlag, Berlin, pag. 369, 1969 - (Ref. 11).

39. G. Cardaci, Inorg. Chem., (1974), 2, 368.
40. I.W. Stolz, G.R. Dobson and R.K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc., (1963), 85, 1013.
41. J. Nasielski, P. Kirsh and L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem., (1971), 29, 269.
42. G.R. Dobson, M.F.A. El-Sayed, I.W. Stolz e R.K. Sheline, Inorg. Chem., (1962), 1, 526.
43. G. Cardaci, Inorg. Chem., (1974), 13, 2974.
44. G. Cardaci, J. Organometal. Chem., (1974), 76, 385.
45. G. Cardaci, S.M. Murgia and A. Foffani; J. Organometal. Chem., (1970), 23, 265.
46. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer Verlag, N.Y., 1968.
47. P.M. Burkinshaw, D.T. Dixon and J.A.S. Howell, J.C.S. Dalton, (1980), 999.
48. F. Zingales, M. Graziani and U. Belluco, J. Amer. Chem. Soc., (1967), 89, 256.
49. F. Zingales, F. Canziani and F. Basolo, J. Organometal. Chem., (1967), 7, 461.
50. D.F. Hunt, C.P. Lillya and M.D. Raush, Inorg. Chem., (1969), 8, 446.
51. D.T. Dixon, P.M. Burkinshaw and J.A.S. Howell, J.C.S. Dalton, (1980), 2237.
52. W. Strohmeier and H.Z. Mittnacht, Z. Phys. Chem., (1962), 34, 82.
53. A. Pidcock and B.W. Taylor, J. Chem. Soc., (1967), A, 877.
54. R.W. Barril and H.D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc., (1968), 99, 1449.
55. W.A. Schenk and H. Müller, Inorg. Chem., (1981), 20, 6
56. J.D. Warreni and R.J. Clark, Inorg. Chem., (1970), 9, 373.
57. N. Maoz and M. Cais, Isr. J. Chem., (1968), 6 (Proc.), 32.
58. G. Cardaci and G. Concetti, J. Organometal Chem., (1975), 90, 49.

59. G. Cardaci and G. Bellachioma, Inorg. Chem., (1977), 16, 3099.
60. G. Bellachioma and G. Cardaci, J.C.S. Dalton, (1977), 2181.
61. C.R. Graham, G. Scholes and M. Brookhart, J. Amer. Chem. Soc., (1977), 99, 1180.
62. J.A.S. Howell and P.M. Burkinshaw, J. Organometal. Chem., (1978), 152, C5.
63. W. McFarlane, L. Pratt and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1963), 2162.
64. G.F. Emerson, R. Pettit, J.E. Mahler and R. Collins, J. Amer. Chem. Soc., (1964), 86, 3590.
65. J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty and J. Lewis, J. Organometal. Chem., (1972), 39, 329.
66. H.B. Dauben and R.B. Medz, Abstr. Amer. Chem. Soc., 145th Meet, (1963), 75 - (Ref. 11).
67. B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle and G.L.P. Randall, J.C.S. Chem. Comm., (1971), 177.
68. W. Hubel, E.H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Kruerke, D.A. Brown, G.S.D. King and C. Hoogzand, J. Inorg. Nucl. Chem., (1959), 9, 204.
69. F.L. Bowden and A.B.P. Lever, Organometal. Chem. Rev., (1968), 3, 227.
70. R.B. King and M.N. Ackmann, J. Organometal. Chem., (1973), 60, C57.
71. A. Nakamura and M. Tsutsui, J. Med. Chem., (1963), 6, 795.
72. G. Evans, B.F.G. Johnson and J. Lewis, J. Organometal. Chem., (1975), 102, 507.
73. B.F.G. Johnson, J. Lewis and D. Wege, J.C.S. Dalton, (1976), 1874.
74. M. Brookhart, G.O. Nelson, G. Scholes and R.A. Watson, J.C.S. Chem. Comm., (1976), 195.
75. G. Scholes, C.R. Graham and M. Brookhart, J. Amer. Chem. Soc., (1974), 96, 5665.

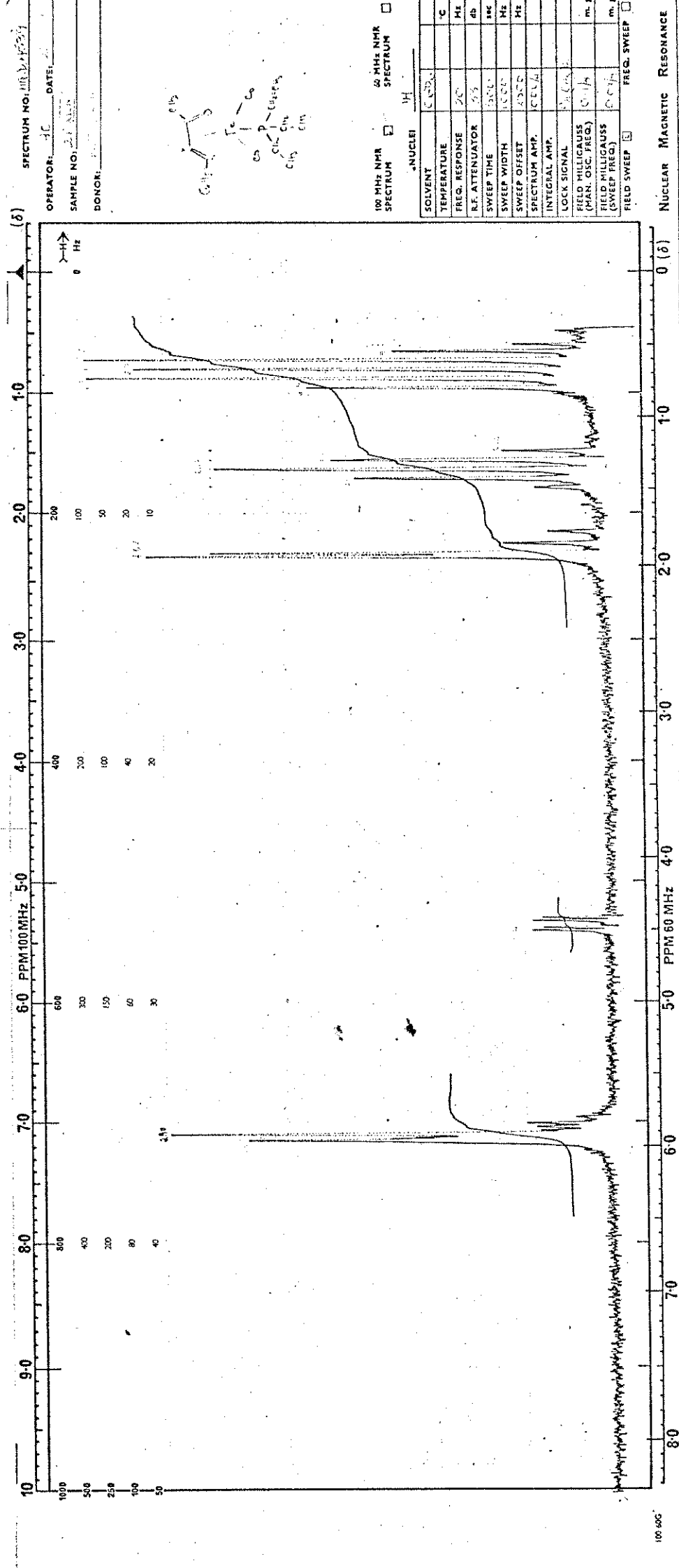
76. M. Brookhart, G.W. Koszalka, G.O. Nelson, G. Scholes and R.A. Watson, J. Amer. Chem. Soc., (1976), 98, 8155.
77. M. Brookhart and G.O. Nelson, J. Organometal. Chem., (1979), 164, 193.
78. B.F.G. Johnson, J. Lewis, G.R. Stephenson and E.J.S. Vichi, J.C.S. Dalton, (1978), 369.
79. D.J. Ehntholt and R.C. Kerber, J.C.S. Chem. Comm., (1971), 145.
80. S. Otsuka, T. Yoshida and A. Nakamura, Inorg. Chem., (1967), 6, 20.
81. H. Tom Dieck and H. Book, J.C.S. Chem. Comm., (1968), 678.
82. A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty and J. Lewis, J.C.S. Dalton, (1972), 2031.
83. D. Liebfritz, and H. Tom Dieck, J. Organometal. Chem., (1976), 105, 255.
84. L.A. Paquette, J.M. Photos and G.D. Ewing, J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 3558.
85. D.H.R. Barton, A.A.L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Ratin, W.A. Widowson and B.R. Worth, J.C.S. Perkin, (1976), 1821.
86. E.J.S. Vichi, resultados não publicados.
87. N.A. Lange, "Handbook of Chemistry", McGraw-Hill Book Co., (1952), 911-912.
88. E.H. Braye and W. Hubel, "Inorganic Syntheses", Mc Graw-Hill Book Co., Vol. VIII (1966), pag. 178.
89. W. McFarlane and G. Wilkinson, "Inorganic Syntheses", Mc Graw-Hill Book Co., Vol. VIII, (1966), pag. 181.
90. A.F. Clifford and A.K. Murkherjee, "Inorganic Syntheses", Mc Graw-Hill Book Co., Vol. VIII, (1966), pag. 185.
91. A.I. Voguel, "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A., Vol. 2, (1971), 3a. Ed., pag. 755.
92. M.A. Paoli e C.F. Rodrigues, "Química Nova", 1, 16 (1978).
93. F.M. Chaudhari and P.L. Pauson, J. Organometal. Chem., (1966), 5, 73.

94. A. Reckziegel and M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., (1965), 3, 341.
95. M. Elian and R. Hoffmann, Inorg. Chem., (1975), 14, 1058.
96. A.A. Frost and R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John, Wiley & Sons, Inc., (1961), pag. 160.
97. T.H. Whitesides and J.P. Neilan, J. Amer. Chem. Soc., (1976), 98, 63.
98. S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Process", Mc Graw-Hill, (1941), pag. 197.
99. M.R. Churchill and R. Mason, Adv. Organometal. Chem., (1967), 5, 93.
100. A.J. Pearson and P.R. Raithby, J.C.S. Dalton, (1981), 884.
101. J.J. Guy, B.E. Reichert and G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., (1976), B32, 2504.
102. A. De Cian et R. Weiss, Acta Crystallogr., (1972), B28, 3264.
103. A. De Cian et R. Weiss, Acta Crystallogr., (1972), B28, 3273.
104. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley-Interscience, 2nd. ed., (1966), pag. 746.
105. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen-Organische Verbindungen-Teil B5, 8th. Edition (Springer; Berlin), 1978.
106. S. Sorriso and G. Cardaci, J. Organometal. Chem., (1975), 101, 107.
107. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., (1966), 20, 1724.
108. M. Traetteberg, J. Amer. Chem. Soc., (1964), 86, 4265.
109. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., (1970); 24, 2285.
110. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., (1968), 22, 2305.
111. K. Hagen and M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., (1972), 26, 3643.

APÊNDICE 1

Espectros ^1H RMN e Infravermelho para os complexos
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$ e PEt_3 .

Obs.: Os espectros de ressonância magnética de próton foram obtidos no aparelho Varian XL-100, utilizando-se tetrametilsilano como padrão interno.



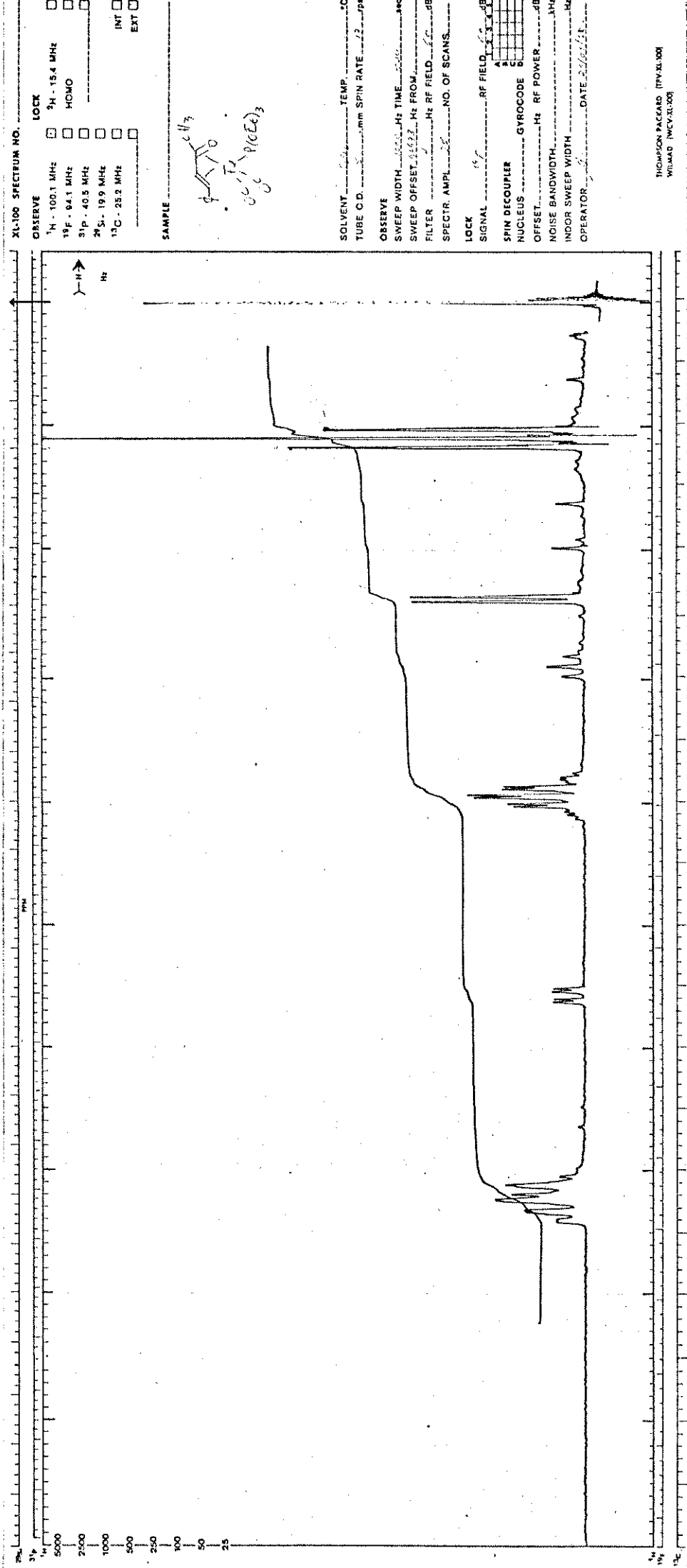


FIGURA 25. Espectro ¹H RMN (XL-100) do complexo (BDA)Fe(CO)₂P(OEt)₃.

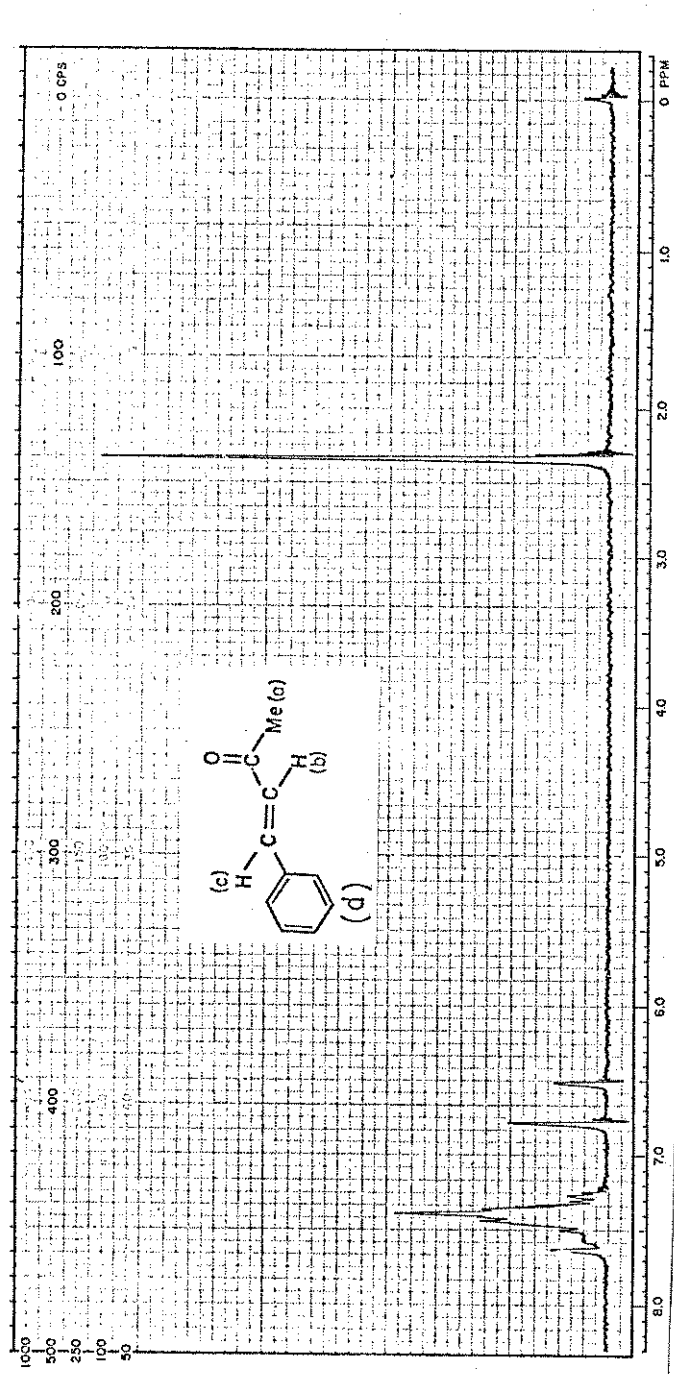


FIGURA 26. Espectro ^1H RMN (A-60) do ligante Benzilidenoacetona
(Catálogo Varian, Vol. 1, Espectro nº 252).

δ (ppm)	
a - 2,35	c - 7,48
b - 6,70	d - 7,60

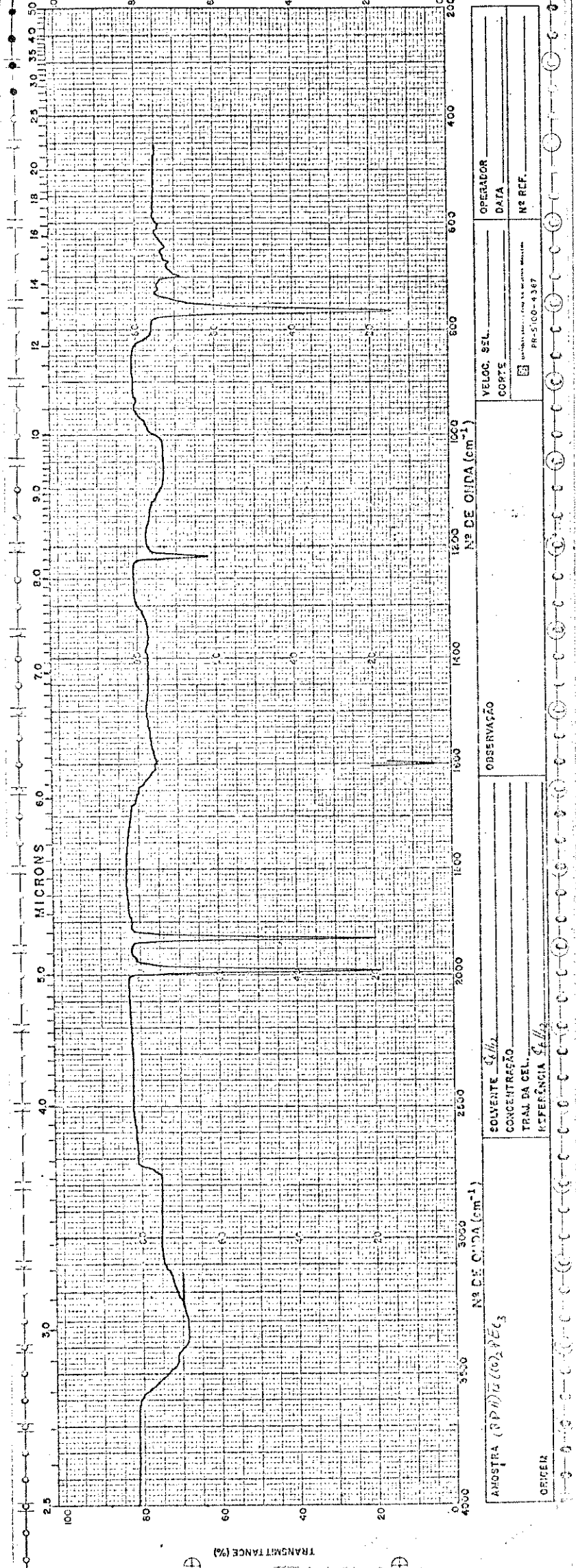


FIGURA 27. Espectro infravermelho do complexo (BDA)Fe(CO)₂PET₃.

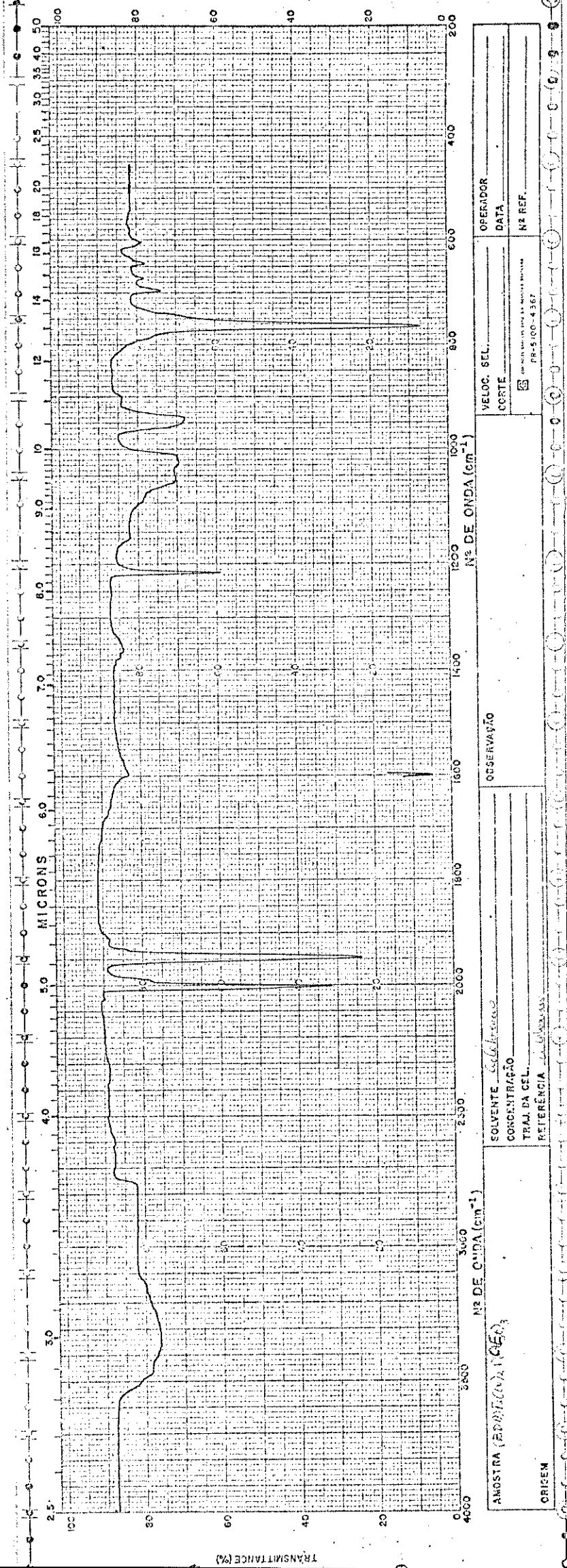


FIGURA 28. Espectro infravermelho do complexo (BDA)Fe(CO)₂P(OEt)₃.

APÊNDICE 2

Verificação da Lei de Beer-Lambert.

Complexo: $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3$

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3] \cdot (\text{moles}/\text{dm}^3)^{-1} \cdot 10^2$	A
0,230	0,253
0,459	0,505
0,689	0,780
0,918	1,02

Complexo: $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3] \cdot (\text{moles}/\text{dm}^3)^{-1} \cdot 10^2$	A
0,204	0,163
0,407	0,352
0,611	0,507
0,814	0,680

APÊNDICE 3

Dados cinéticos referentes a reação do complexo

(BDA)Fe(CO)₂PPh₃ com 1,3,5-cicloheptatrieno.

[(BDA)Fe(CO)₂PPh₃] = 10,67 x 10⁻³ moles/dm³, temperatura = 90,0°C

A₀ = 1,16; [Chpt] = 0,170 moles/dm³

A₀ = 1,02; [Chpt] = 0,410 moles/dm³

A	t (h)
0,988	1,0
0,853	2,5
0,751	4,0
0,702	5,0
0,633	6,0
0,538	8,0

A	t (h)
0,544	2,5
0,419	4,0
0,315	5,0
0,283	6,0
0,259	7,0
0,193	8,0

A₀ = 1,03; [Chpt] = 0,850 moles/dm³

A₀ = 1,02; [Chpt] = 1,190 moles/dm³

A	t (h)
0,748	1,0
0,621	2,0
0,448	3,0
0,327	4,0
0,319	5,0
0,267	6,0

A	t (m)
0,511	60
0,461	115
0,335	175
0,285	225
0,210	280
0,185	335
0,164	390

$$A_0 = 0,966; [\text{Chpt}] = 1,530 \text{ moles/dm}^3 \quad A_0 = 1,05; [\text{Chpt}] = 2,040 \text{ moles/dm}^3$$

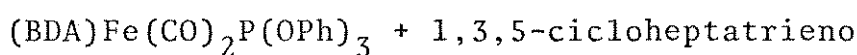
A	t (h)
0,618	1,25
0,439	2,25
0,331	2,75
0,265	3,75
0,224	5,25
0,153	6,25

A	t (h)
0,621	0,75
0,500	1,5
0,353	3,0
0,290	3,5
0,266	4,0
0,227	4,5

$$A_0 = 0,999; [\text{Chpt}] = 2,550 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,621	0,75
0,287	3,0
0,252	3,5
0,235	4,0
0,203	4,5

Dados cinéticos referentes à reação do



$$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] = 9,654 \text{ moles/dm}^3; \text{ temperatura} = 90,0^\circ\text{C}$$

$$A_0 = 0,804; [\text{Chpt}] = 0,170 \text{ moles/dm}^3 \quad A_0 = 0,784; [\text{Chpt}] = 0,510 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,735	1,0
0,649	2,5
0,578	4,0
0,525	5,0
0,443	7,0
0,405	8,0

A	t (h)
0,550	1,0
0,430	2,5
0,307	4,0
0,268	5,0
0,218	6,0
0,177	7,0
0,146	8,0

$$A_0 = 0,927; [\text{Chpt}] = 0,850 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,577	1,0
0,361	2,5
0,234	4,0
0,167	5,0
0,136	6,0
0,093	7,0
0,070	8,0

$$A_0 = 0,734; [\text{Chpt}] = 1,190 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,425	1,0
0,266	2,5
0,137	4,0
0,075	5,25

$$A_0 = 0,753; [\text{Chpt}] = 1,530 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,403	1,25
0,261	2,25
0,172	2,75
0,136	3,25
0,104	3,75
0,092	4,25

$$A_0 = 0,773; [\text{Chpt}] = 2,040 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,488	0,5
0,320	1,0
0,214	1,5
0,166	2,0
0,129	2,5
0,094	3,0
0,056	3,5

$$A_0 = 0,792; [\text{Chpt}] = 2,550 \text{ moles/dm}^3$$

A_0	t (h)
0,468	0,5
0,301	1,0
0,194	1,5
0,134	2,0

$$A_0 = 1,03; [\text{Chpt}] = 1,020 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,739	1,0
0,523	2,0
0,468	3,5
0,365	5,0

$$A_0 = 0,928; [\text{Chpt}] = 1,360 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,652	1,0
0,508	2,0
0,419	3,0
0,325	4,0
0,265	5,0
0,225	6,0

temperatura = 80,0°C

$$A_0 = 1,01; [\text{Chpt}] = 0,340 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,814	2,5
0,709	5,0
0,638	8,0
0,580	10,0
0,522	12,0
0,498	14,0
0,460	16,0

$$A_0 = 1,02; [\text{Chpt}] = 0,510 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,777	2,5
0,668	5,0
0,545	8,0
0,445	12,0
0,398	14,0
0,360	16,0

$$A_0 = 1,14; [\text{Chpt}] = 0,680 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,742	3,0
0,633	5,0
0,552	7,0
0,480	9,0
0,415	11,0
0,340	14,0

$$A_0 = 0,961; [\text{Chpt}] = 0,850 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,554	4,0
0,479	6,0
0,402	8,0
0,284	12,75
0,133	23,0
0,109	25,0

Dados cinéticos referentes a reação do complexo
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$, com 1,3,5-cicloheptatrieno,
 a diferentes temperaturas.

$$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] = 10,67 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3; \text{ temperatura} = 85,0^\circ\text{C}$$

$$A_0 = 0,931; [\text{Chpt}] = 0,340 \text{ moles/dm}^3 \quad A_0 = 0,975; [\text{Chpt}] = 0,510 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,712	2,0
0,630	4,0
0,550	6,0
0,480	8,0
0,390	10,0
0,350	11,5
0,284	13,0
0,282	15,0

A	t (h)
0,560	4,0
0,450	6,0
0,365	8,0
0,300	10,0

$$A_0 = 1,04; [\text{Chpt}] = 0,680 \text{ moles/dm}^3$$

$$A_0 = 0,972; [\text{Chpt}] = 0,850 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,783	1,0
0,674	2,0
0,440	5,0
0,390	6,0
0,335	7,0
0,300	8,0

A	t (m)
0,739	70
0,597	140
0,512	210
0,436	280
0,372	350
0,326	420
0,286	490

$$A_0 = 1,11; [\text{Chpt}] = 1,020 \text{ moles/dm}^3$$

$$A_0 = 0,990; [\text{Chpt}] = 1,360 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,807	1,5
0,686	3,0
0,563	5,0
0,470	7,0
0,385	9,0
0,324	11,0

A	t (h)
0,743	1,0
0,643	2,0
0,563	3,0
0,509	4,0
0,462	5,0
0,405	6,0

temperatura: 75,0°C

$$A_0 = 0,951; [\text{Chpt}] = 0,340 \text{ moles/dm}^3$$

$$A_0 = 0,964; [\text{Chpt}] = 0,680 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,764	3,0
0,714	5,5
0,635	10,25

A	t (h)
0,635	5,5
0,599	7,0
0,569	8,25

$$A_0 = 0,941; [\text{Chpt}] = 0,850 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,641	5,0
0,551	8,0
0,456	13,0
0,300	23,0
0,280	25,0
0,252	27,0

Dados cinéticos referentes à reação do complexo
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$ com 1,3,5-cicloheptatrieno.

$$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3] = 8,142 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3; \text{ temperatura} = 90,0^\circ\text{C}$$

$$A_0 = 0,628; [\text{Chpt}] = 0,170 \text{ moles/dm}^3 \quad A_0 = 0,681; [\text{Chpt}] = 0,510 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,515	3,0
0,402	5,5
0,388	8,0
0,270	13,0
0,314	15,5
0,254	18,0

A	t (h)
0,596	3,0
0,482	5,5
0,421	10,5
0,352	13,0
0,325	16,0
0,272	20,0

$$A_0 = 0,681; [\text{Chpt}] = 0,850 \text{ moles/dm}^3 \quad A_0 = 0,679; [\text{Chpt}] = 1,190 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,474	8,0
0,419	10,5
0,368	13,0
0,311	16,0

A	t (h)
0,604	2,5
0,507	5,0
0,446	8,0
0,397	10,0
0,363	12,0
0,317	14,0
0,298	16,0

$$A_0 = 0,659; [\text{Chpt}] = 1,530 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,548	2,5
0,485	4,5
0,425	6,5
0,369	8,5
0,342	10,5
0,293	12,5
0,263	14,0

Dados cinéticos referentes à reação do complexo

$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ com 1,3-ciclohexadieno.

$$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3] = 8,735 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3; \text{ temperatura} = 80,0^\circ\text{C}$$

$$A_0 = 0,838; [\text{Chd}] = 0,183 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,403	1,0
0,184	2,5
0,0823	4,0
0,0384	5,0
0,0185	6,5

$$A_0 = 0,822; [\text{Chd}] = 0,366 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,572	0,5
0,429	1,0
0,311	1,5
0,206	2,0
0,161	2,5
0,118	3,0
0,0742	3,5

$$A_0 = 0,756; [\text{Chd}] = 0,549 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (m)
0,605	25
0,443	50
0,332	75
0,258	95
0,185	115

$$A_0 = 0,816; [\text{Chd}] = 0,732 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,682	0,25
0,545	0,50
0,455	0,75
0,381	1,00
0,290	1,25
0,197	1,75

$$A_0 = 0,799; [\text{Chd}] = 0,915 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (m)
0,546	24
0,473	36
0,402	48
0,342	60
0,276	72

$$A_0 = 0,835; [\text{Chd}] = 0,915 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (m)
0,653	18
0,515	36
0,395	54
0,304	72
0,237	90
0,189	108
0,114	126

Dados cinéticos referentes à reação do complexo

$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ com 1,3-ciclohexadieno.

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3] = 7,997 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3$; temperatura = $80,0^\circ\text{C}$

$A_0 = 0,804$; $[\text{Chd}] = 0,183 \text{ moles/dm}^3$

$A_0 = 0,838$; $[\text{Chd}] = 0,275 \text{ moles/dm}^3$

A	t (h)
0,485	0,75
0,313	1,50
0,196	2,25
0,135	3,00
0,0886	3,75
0,0562	4,50
0,0435	5,25

A	t (m)
0,655	20
0,496	40
0,389	60
0,326	80
0,258	100
0,201	120
0,166	140

$A_0 = 0,712$; $[\text{Chd}] = 0,366 \text{ moles/dm}^3$

$A_0 = 0,749$; $[\text{Chd}] = 0,549 \text{ moles/dm}^3$

A	t (h)
0,646	0,25
0,533	0,50
0,447	0,75
0,372	1,00
0,317	1,25
0,270	1,50
0,229	1,75

A	t (h)
0,617	0,25
0,505	0,50
0,356	0,75
0,286	1,00
0,238	1,25

$A_0 = 0,612$; $[\text{Chd}] = 0,732 \text{ moles/dm}^3$

$A_0 = 0,756$; $[\text{Chd}] = 0,915 \text{ moles/dm}^3$

A	t (h)
0,557	10
0,477	20
0,412	30
0,373	40
0,330	50
0,290	60
0,255	70

A	t (m)
0,667	7
0,616	14
0,545	21
0,511	28
0,457	35
0,428	42
0,378	49

Dados cinéticos relativos à reação do complexo
 $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Et}_3$ com 1,3-ciclohexadieno.

$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3] = 9,180 \times 10^{-3}$ moles/dm³; temperatura = 80,0°C

$A_0 = 1,02$; $[\text{Chd}] = 0,183$ moles/dm³

A	t (m)
0,957	70
0,947	105
0,947	140
0,933	210

$A_0 = 1,02$; $[\text{Chd}] = 0,275$ moles/dm³

A	t (h)
0,745	5,5
0,704	8,0
0,691	10,0
0,669	12,0
0,646	14,0
0,623	16,0

$A_0 = 0,936$; $[\text{Chd}] = 0,366$ moles/dm³

A	t (h)
0,909	1
0,838	2
0,807	4
0,783	5
0,752	6
0,752	7

$A_0 = 1,01$; $[\text{Chd}] = 0,549$ moles/dm³

A	t (h)
0,613	5
0,513	7
0,491	9
0,458	11
0,441	13
0,405	15

$A_0 = 0,947$; $[\text{Chd}] = 0,732$ moles/dm³

A	t (h)
0,720	2,5
0,618	5,0
0,540	7,5
0,500	9,5
0,433	11,5
0,395	13,5
0,360	15,5

Dados cinéticos relativos à reação do complexo
(BDA)Fe(CO)₂P(OEt)₃ com 1,3-cicloheptatrieno.

$$[(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3] = 8,142 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3; \text{ temperatura} = 80,0^\circ\text{C}$$

$$A_0 = 0,651; [\text{Chd}] = 0,183 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,607	2,5
0,481	8,0
0,450	10,0
0,422	12,0
0,388	14,0
0,365	16,0

$$A_0 = 0,653; [\text{Chd}] = 0,366 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,586	1,0
0,511	3,0
0,479	4,0
0,465	5,0
0,431	6,0

$$A_0 = 0,544; [\text{Chd}] = 0,549 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,499	3,0
0,419	5,5
0,342	8,0
0,287	10,0
0,248	12,0
0,210	14,0

$$A_0 = 0,673; [\text{Chd}] = 0,732 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,503	2,5
0,448	5,0
0,300	7,5
0,258	9,0
0,212	10,5
0,182	12,5
0,142	14,0

$$A_0 = 0,612; [\text{Chd}] = 0,915 \text{ moles/dm}^3$$

A	t (h)
0,491	2,0
0,420	4,0
0,346	6,0
0,239	8,0
0,179	10,0
0,143	12,0
0,108	14,0