

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Fatima Squizani Sivotto
e Aprovado pela Comissão Julgadora.

Campinas, 22 de março de 1988

Edison Stein

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE BENZILIDENO-
ACETONA (bda) POR DIIMINAS NO COMPLEXO

$[Fe(bda)(CO)_3]$.

Fatima Squizani Livotto

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Edison Stein

Campinas

1988

A meus pais

e ao Paolo

Agradecimentos:

- Ao Prof.Dr.Edison Stein pela amizade, incentivo e orientação durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof.Dr.Eduardo J.S.Vichi pela amizade, sugestões e discussões.
- Ao Prof.Dr.Anthony Poe pela ajuda valiosa, sugestões e discussões.
- Ao Paolo pelas discussões e sugestões, incentivo, paciência e também pelos cálculos de MNDO.
- A todos aqueles que ajudaram de uma forma ou de outra para que este trabalho fosse concluído.

ÍNDICE

	Página
Resumo	vi
Abstract	vii
Abreviaturas Usadas	viii
1. Introdução	1
1.1. Ligantes Diimínicos	1
1.2. Mecanismos de Reações	4
1.2.1. Classificação dos Mecanismos de Reação	4
1.2.2. Reações de Substituição de Ligantes no Complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$	6
2. Objetivos	10
3. Parte Experimental	11
3.1. Aparelhagem Utilizada	11
3.2. Preparação dos Compostos	12
3.2.1. Síntese do Ligante Diacetildianil	12
3.2.2. Síntese do Ligante 2-Acetilpiridina-anil	14
3.2.3. Síntese de $[2,2'$ -Bipiridina(Tricarbonil) Ferro(0)]	16
3.3. Experiências Cinéticas	16
4. Mecanismos de Reação: Resultados	20
4.1. Ligante $2,2'$ -Bipiridina	21
4.2. Ligante 2-Acetilpiridina-anil	27
4.3. Ligante Diacetildianil	36
5. Complexos $[Fe(CO)_3(diimina)]$: Resultados	41

6. Mecanismos de Reação: Discussão	43
6.1. Ligante 2,2'-Bipiridina	43
6.2. Ligante 2-Acetilpiridina-anil	45
6.3. Ligante Diacetildianil	50
7. Conclusão	51
8. Bibliografia	52
Apêndice 1	56
Apêndice 2	60
Apêndice 3	61

RESUMO

Título: Reações de Substituição do Ligante Benzilidenoacetona (bda) por Diiminas no Complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$.

Autora: Fatima Squizani Livotto

Orientador: Prof. Dr. Edison Stein

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

13081 - Campinas - SP

No presente Trabalho foram feitas reações de substituição do ligante benzilidenoacetona (bda) no complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$ por diiminas aromáticas, mistas e alifáticas.

Reações de troca deste tipo podem ocorrer através de dois caminhos: associativo, onde o passo determinante da velocidade da reação é dependente da concentração do ligante, e dissociativo, onde a etapa lenta não é dependente da concentração do ligante.

Na reação de troca com a diimina aromática (bipy), observou-se que a reação ocorreu pelos dois caminhos, concomitantemente. Já na troca envolvendo a diimina mista (apa), o mecanismo se processou somente pelo caminho dissociativo. Apesar da constante de velocidade não ser dependente da concentração do ligante, notou-se que ela é bastante dependente da natureza do mesmo, pois os resultados obtidos levaram à obtenção de duas constantes de velocidade diferentes, dependendo se o sítio que coordenou ao metal foi o nitrogênio alifático ou aromático.

No caso da diimina alifática (dad) a reação ocorreu provavelmente por um mecanismo complexo, não sendo possível o cálculo dos parâmetros de ativação.

ABSTRACT

Title: Reações de Substituição do Ligante Benzilidenoacetona (bda) por Diiminas no Complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$

Author: Fatima Squizani Livotto

Supervisor: Prof. Dr. Edison Stein

Institution: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

13081 - Campinas - SP

In this work, ligand benzilidenoacetone (bda), in $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ was substituted by aromatic, aliphatic and mixed diimines.

These types of substitution reactions normally occur in two ways: associative, where the rate determining step depends on ligand concentration, and dissociative, where the slow step doesn't depend on ligand concentration.

When the substituted ligand is aromatic (bipy), one observe that the reaction occurred simultaneously in both ways. When using the mixed diimine, the reaction adopts the dissociative mechanism. Although the rate constant and the ligand concentration were independent, we observed that the first is strongly dependent on the nature of the ligand, because the results led to two different rate constants, depending on whether the coordinating site is an aliphatic or aromatic nitrogen.

In the case of aliphatic diimine (dad) the reaction probably adopted a complex mechanism, and for this reason, it was not possible to obtain the activation parameters.

Abreviaturas Usadas

bda	- benzilidenoacetona
bipy	- 2,2'-bipiridina
apa	- 2-acetilpiridina-anil
dad	- diacetildianil
chpt	- 1,3,5-cicloheptatrieno
L	- ligante
TMS	- tetrametilsilano
^1H -RMN	- ressonância magnética nuclear de próton
^{13}C -RMN	- ressonância magnética nuclear de carbono 13
p.f.	- ponto de fusão

1. INTRODUÇÃO

Desde 1972, quando o composto $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ foi preparado pela primeira vez (1), ele vem sendo usado como protetor de duplas ligações em síntese orgânica (2), como fonte de $-\text{Fe}(\text{CO})_3$ em reações de sínteses de complexos diênicos e diimínicos $-\text{Fe}(\text{CO})_3$ e em estudos cinéticos (3-15). Neste complexo o ligante bda pode ser trocado facilmente por outros ligantes, que podem ser monodentados, como fosfitos e fosfinas (3,7,9,10), arsinas e estibinas (10,11), dissulfeto de carbono (7) ou por ligantes diênicos bidentados (2,4-6,8,12,13,15).

As reações de troca da bda por ligantes mono- e bidentados ocorrem em condições brandas, termicamente, sem a formação de ferro coloidal ou espécies como $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, o que acontece quando $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ são usados como reagentes de partida. A estequiometria da reação é bem definida, pois um mol de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ produz um mol de $-\text{Fe}(\text{CO})_3$, ao passo que com o uso de outros compostos ferrocarbonilados, a estequiometria muitas vezes não é bem estabelecida sendo necessário o uso de excesso de um dos reagentes (1).

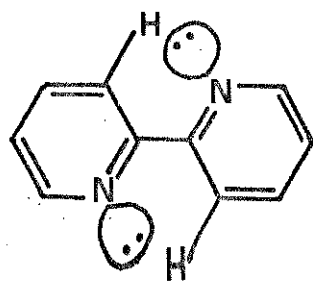
Existem poucas informações na literatura acerca da troca do ligante bda, no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, por diiminas (14,16). As reações ocorrem de maneira semelhante àquela com olefinas, mas nada fica esclarecido a respeito do mecanismo de troca.

1.1. LIGANTES DIIMÍNICOS:

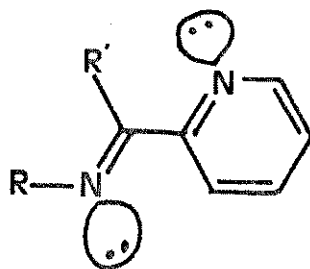
α -diiminas são definidas como compostos que possuem na sua estrutura o esqueleto $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$. Quando não estão complexadas à metais,

se encontram preferencialmente na conformação *E-s-trans-E* em relação a ligação C-C central, com ângulos diedros entre 90° e 140° (17-19).

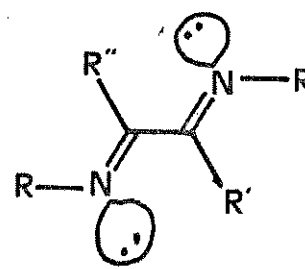
Esses ligantes podem ser classificados em três grupos distintos, que são mostrados na figura 1 (16,17).



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Representações Típicas de α -Diiminas:

(a) aromática, (b) mista, (c) alifática

Quando complexadas à metais, como ligantes bidentados, as α -diiminas se mantêm na conformação *E-s-c/s-E* (17,19-21) e apresentam um comportamento diferenciado em relação à capacidade π -aceptora se compararmos os três tipos mostrados na figura 1. A capacidade π -aceptora é definida como a capacidade do ligante de receber elétrons dos orbitais d preenchidos do metal em seus orbitais π antiligantes através de retrodoação. A capacidade π -aceptora dos ligantes α -diiminícos cresce na seguinte ordem: aromático < misto < alifático (18,21). Esta ordem crescente do tipo (a) para o tipo (c) é explicada considerando o aumento da interação HOMO-LUMO do metal e do ligante, respectivamente (22).

Na figura 2 (pag.3) é apresentado um esquema dos orbitais HOMO-LUMO para complexos metálicos com ligantes dos tipos (a) e (c) (16).

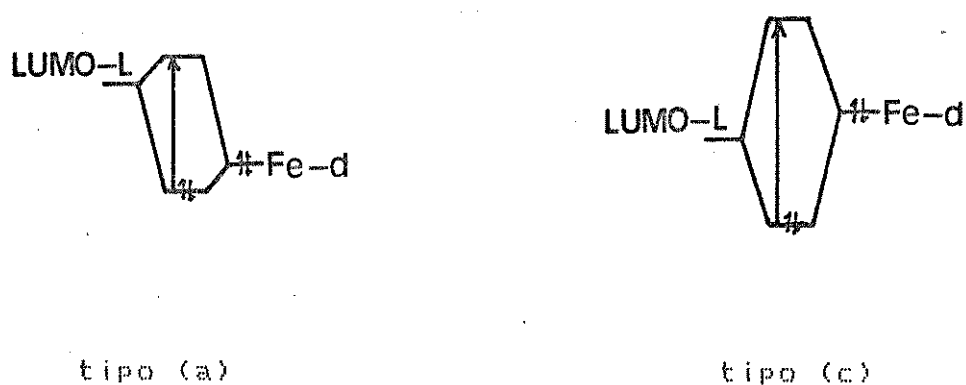


Figura 2. Representação dos Orbitais HOMO-LUMO para Diiminas Aromáticas (a) e Alifáticas (c).

No caso de diiminas aromáticas (tipo a) observa-se que a energia dos orbitais HOMO-LUMO é sensivelmente diferente e em diiminas alifáticas (tipo c) esta energia é mais próxima. No segundo caso a interação dos orbitais HOMO-LUMO é maior, tornando a ligação mais efetiva e ocasionando uma maior retrodoação do metal para o ligante (22).

1.2. MECANISMOS DE REAÇÕES:

1.2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO:

A classificação feita por Basolo e Pearson (23) para mecanismos de troca de ligantes em compostos organometálicos é baseada na classificação proposta por Hughes e Ingold (24) para compostos orgânicos e está dividida em: (a) substituição nucleofílica de ordem 1 (S_N1), onde o passo determinante da velocidade da reação é o rompimento de uma ligação, formando um complexo com o número de ligações reduzido; (b) substituição nucleofílica de ordem 2 (S_N2), onde o intermediário formado no passo determinante da velocidade tem a entrada de um ligante e a saída de outro realizadas simultaneamente; (c) S_N1 limite, onde há evidência de um intermediário com o número de coordenação reduzido no passo determinante da velocidade e (d) S_N2 limite, onde ocorre somente a formação de ligação no passo determinante da velocidade.

A diferença entre o mecanismo S_N1 e S_N1 limite está no fato que no mecanismo S_N1 não há evidência definitiva da existência de um intermediário com o número de coordenação reduzido mas mesmo assim a reação satisfaz aos requisitos do mecanismo dissociativo.

De acordo com Langford e Gray (25) são três os possíveis tipos de mecanismos que podem ocorrer em reações de substituição de ligantes: associativo (A), dissociativo (D) e intertroca (I), que está dividida em intertroca associativa (Ia) ou intertroca dissociativa (Id), dependendo da extensão na qual o ligante que entra ou o abandonador participam do estado de transição.

O mecanismo dissociativo ocorre com a diminuição do número de ligações em relação ao composto inicial, formando um intermediário de 16 elétrons altamente reativo. As reações que ocorrem por esse mecanismo são geralmente pouco seletivas (26).

No mecanismo associativo um ligante é adicionado ao complexo inicial, havendo um aumento no número de ligações em torno do metal e não sendo muito favorecido no caso de complexos que obedecem a regra do número atômico efetivo. Esse mecanismo é favorecido em complexos onde pode haver a deslocalização de um par de elétrons em um dos ligantes, com a formação de um intermediário de 20 elétrons.

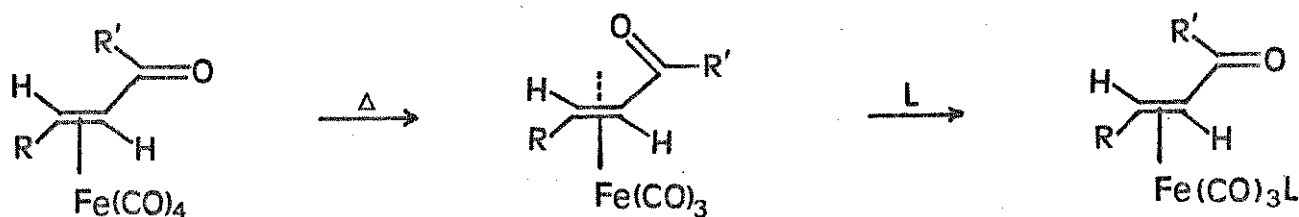
Os mecanismos de intertroca Ia e Id se caracterizam pela presença de um intermediário no qual o número de ligações é mantido em relação ao composto inicial. No mecanismo Ia ocorre ligação substancial dos ligantes de entrada e abandonador e no mecanismo Id essas ligações são mais fracas.

Darensbourg (26), em seu trabalho sobre mecanismos de troca de ligantes em compostos metal-carbonilados, afirma ser o mecanismo dissociativo o caminho mais usual para a substituição de ligantes em compostos que obedecem a regra dos 18 elétrons, mas tem-se encontrado muitos mecanismos onde as reações ocorrem através de caminhos dissociativos (D) ou intertroca (I) concomitantemente (12-14, 27-29).

Neste trabalho usaremos a notação proposta por Langford e Gray (25).

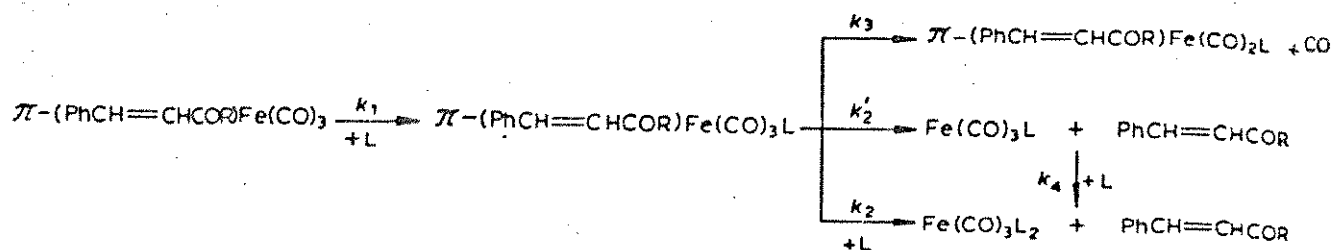
1.2.2. REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES NO COMPLEXO $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$

O primeiro trabalho envolvendo reações de substituição com o complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ foi desenvolvido por Vessieres e Dixneuf (3), e se tratava de reações entre complexos $[\text{Fe}(\text{RCH}=\text{CHCOR}')(\text{CO})_4]$ ($\text{R}=\text{Ph}$ e ferroceno, $\text{R}'=\text{Ph}$, CH_3 e H) e ligantes L ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ e $\text{P}(\text{OMe})_3$). Os autores concluem que estas reações ocorrem em duas etapas, conforme o esquema 1, sendo que a primeira tem a saída de um grupamento carbonílica, formando um complexo onde o heterodieno se coordena ao metal como ligante bidentado, e numa segunda etapa há a troca da carbonila cetônica pelo ligante L . A entrada do ligante L é facilitada devido o mesmo ser um melhor nucleófilo do que a carbonila cetônica. A ordem de nucleofilicidade encontrada foi: $\text{P}(\text{OMe})_3 < \text{PMe}_2\text{Ph}$. Deste modo, a reação com a fosfina é mais rápida se comparada com a reação onde o ligante de entrada é $\text{P}(\text{OMe})_3$.



Esquema 1

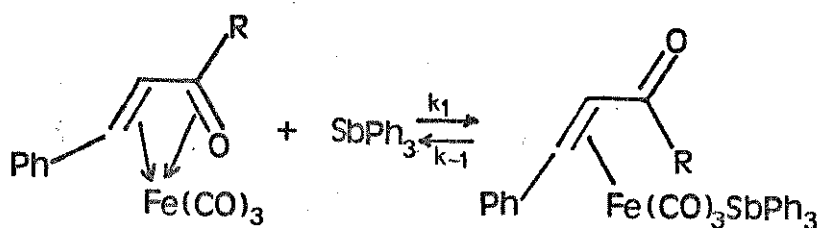
Cardaci e Concetti (10) desenvolveram quase ao mesmo tempo um trabalho semelhante, propondo que a reação entre complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\pi\text{-PhCH}=\text{CHCOR})]$ e ligantes L ($\text{R} = \text{Ph}$, H , CH_3 ; $\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 e SbPh_3) ocorra em dois passos, onde o primeiro seja uma associação do ligante ao substrato e o segundo que pode levar a produtos mono- ou dissubstituído, de acordo com o esquema 2.



Esquema 2

Os produtos $\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2$ e $[\text{Fe(CO)}_2\text{L(PhCH=CHCOR)}]$ se formam numa razão $\alpha/1-\alpha$, onde α é a fração de $[\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2]$ por mol de complexo reagente. Essa razão aumenta com a concentração e basicidade do ligante L. Se considerarmos a formação do produto $[\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2]$, esta pode ocorrer por dois caminhos paralelos, um associativo e outro dissociativo, havendo um favorecimento do caminho associativo em relação ao dissociativo na seguinte ordem: $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Ph}$.

Cardaci e Sorriso (11), em continuação ao trabalho anterior, estudaram o mecanismo de troca do ligante heterodieno por SbPh_3 no complexo $[\text{Fe(CO)}_3(\pi\text{-PhCH=CHCOR})]$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{H}, \text{CH}_3$), mostrado no esquema 3:



Esquema 3

Nesta reação podem ser propostos dois mecanismos: um associativo, onde ocorre a entrada do ligante SbPh_3 seguida da ruptura da ligação $\text{C}=\text{O}$, ou também pode ser proposto um mecanismo onde ocorre uma dissociação reversível da carbonila cetônica, seguida por um ataque do ligante L a um intermediário tetracoordenado. Pelos valores encontrados para os parâmetros de ativação calculados para esta reação foi sugerido um mecanismo associativo.

Brookhart e colaboradores (6) estudaram reações do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com poliolefinas (poliolefinas = ciclooctatrieno, biciclo[6.2.0]decatrieno, biciclo[6.1.0]nonatrieno e *syn*-9-metil-biciclo[6.1.0]nonatrieno). As poliolefinas estudadas podem apresentar tautomerismo e no equilíbrio o trímero está em maior proporção que o dímero, que é instável.

A reação entre $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ e 1,3,5-ciclooctatrieno, que foi estudada detalhadamente, teve como produto somente biciclo[4.2.0]octadieno(tricarbonil)ferro(0), sendo que o mecanismo não é dependente da concentração do complexo. A velocidade da reação tem uma dependência de primeira ordem em relação ao trieno e o passo determinante da velocidade é o fechamento do anel do trieno, resultando no dieno tautômero.

A explicação para esta grande seletividade de formação de dienos em relação à trienos consiste no fato de que para que ocorra a coordenação da segunda ligação do trieno ao ferro para formar o produto é necessário que haja uma distorção do trieno em relação à conformação planar, e no caso do dieno essa distorção não é necessária. Este fato acarreta numa diminuição da velocidade de reação do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com o trieno em relação àquela do dieno tautômero, levando a uma alta seletividade.

Também foram estudadas por Brookhart e Nelson (8) reações do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com dienos acíclicos e cíclicos.

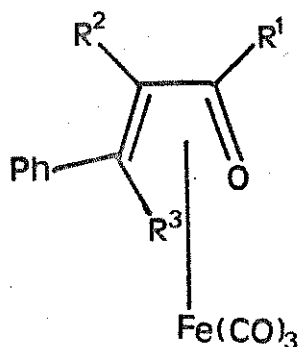
As reações com dienos acíclicos levaram a bons rendimentos de complexos dieno-ferrocarbonilados. Reações com dienos cíclicos não planares (norbornadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno e 1,5-ciclooctadieno) não produziram os complexos dieno-ferrocarbonilados,

mas somente os produtos de partida, levando a uma confirmação do mecanismo proposto anteriormente por Brookhart (6).

Um estudo cinético da reação entre vários complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-enona})]$ e polienos ($\eta^4\text{-enona}$ = benzilidenoacetona, cinamaldeído, chalcona e dipinona; polieno = ciclohexa- e ciclohepta-1,3-dieno, cicloheptatrieno, ciclooctatetraeno e 1,4-difenilbuta-1,3-dieno) foi feita por Howell e colaboradores (12,13,15), e os resultados obtidos levaram à conclusão que o mecanismo se processa via caminhos associativo (I_d) e dissociativo (D), concorrentes.

Um aumento na capacidade doadora do radical R^1 na estrutura abaixo promove o favorecimento do caminho dissociativo ($\text{Ph}\langle\text{H}\langle\text{Me}\rangle$), sendo estes resultados consistentes com aqueles encontrados anteriormente por Cardaci (10).

Devido a complexidade dos equilíbrios envolvidos no mecanismo proposto por Howell não é possível o cálculo dos parâmetros de ativação.



2. OBJETIVOS

- Estudar o mecanismo de substituição de ligantes bidentados no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, comparando os resultados com aqueles obtidos para a troca de ligantes monodentados neste complexo e complexos análogos.
- Analisar o comportamento de diiminas aromáticas, mistas e alifáticas em relação à substituição, levando em conta a capacidade nucleofílica e fatores estéricos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. APARELHAGEM UTILIZADA:

- Espectrofotômetro de infravermelho: As experiências cinéticas foram realizadas nos espectrofotômetros de infravermelho Perkin Elmer modelos 180 e 399-B, usando celas de NaCl para líquido com espessura de 0,5mm.
- ^1H -RMN: Os espectros de ^1H -RMN das diiminas mista e alifática foram feitas no espectrômetro de ressonância magnética nuclear de próton Bruker, modelo AW-80.
- Termostato: Para a termostatização das soluções usadas nas experiências cinéticas foi utilizado o termostato MTA Kutesz modelo 606, com banho externo de água e banho interno de óleo com agitador mecânico de hélice. A constância de temperatura foi de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.
- Cronômetro: Para as medidas de tempo nas experiências cinéticas foi usado um cronômetro Agat, com divisões de 1/5 de segundo.
- Microcomputador: Os cálculos dos desvios padrão foram feitos com o auxílio de um microcomputador Itautec modelo I-7000 Júnior, acoplado à impressora Itautec modelo IS-1320.
- Ponto de fusão: A determinação do ponto de fusão dos compostos foi feita no aparelho de ponto de fusão Mettler modelo FP 52.

3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS:

Os compostos benzilidenoacetona (30), benzilidenoacetona (tricarbonil)ferro(0), $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ (1) e Tri-*p*-carbonil-bis(tri-carbonilferro(0)), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (31) foram sintetizados a partir de métodos existentes na literatura.

O controle da pureza do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ foi feito por infravermelho e ponto de fusão.

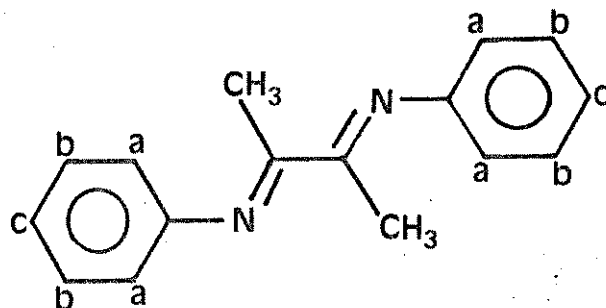
Nas reações cinéticas foi utilizada 2,2'-bipiridina da Fluka com grau de pureza maior que 99%, sem purificação prévia.

Todos os solventes utilizados nas experiências cinéticas e sínteses dos complexos foram secos, destilados e degasados antes do uso.

3.2.1. SÍNTESE DO LIGANTE DIACETILDIANIL (32):

4,08 ml de diacetil (46 mmoles) foram adicionados a 8,38 ml de anilina recém destilada (92 mmoles) juntamente com 10 ml de etanol pa. A reação foi deixada sob agitação à temperatura ambiente, por duas horas. Após este tempo, a solução foi colocada em banho de gelo a fim de precipitar o produto formado. O precipitado foi lavado várias vezes com etanol, no qual é insolúvel, e seco em funil de buchner, resultando 1,92 g (17,5% em relação ao diacetil) de um composto amarelo brilhante (p.f.=136,0-137,5) (análise elementar obtida: C=81,3; H=7,00; N=11,9)(calculada: C=81,3; H=6,82; N=11,8). Os espectros de infravermelho e ^1H -RMN se encontram no apêndice 1 (pág.56) e os resultados de ^1H -RMN obtidos se encontram na tabela 1 (pág.13).

Infravermelho : $\nu(\text{C}=\text{N})$, em pastilha de KBr: 1635 cm^{-1}



Próton	Deslocamento Químico δ (ppm)	Intensidade	Multiplicidade (J/Hz)
CH_3	2,12	6	s
H_a	6,65	4	d (8,0)
H_c	7,05	2	d (7,2)
H_b	7,22	4	q

(s) singleto, (d) dubleto, (q) quarteto

Tabela 1. Dados Espectrais de ^1H -RMN do Ligante Diacetildi-anil, em CCl_4 .

3.2.2. SÍNTESE DO LIGANTE 2-ACETILPIRIDINA-ANIL:

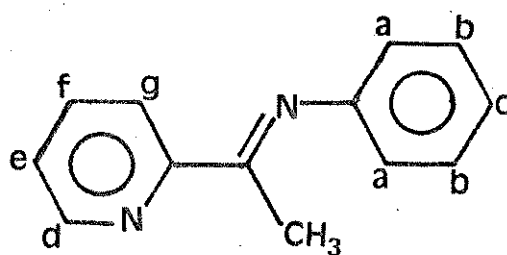
Foram acrescentados 4,08 ml de 2-acetilpiridina (33 mmoles) e 10 ml de tolueno p.a. à 4,21 ml de anilina recém destilada (46 mmoles) e adicionou-se pequena quantidade de ácido p-tolueno sulfônico como catalisador (aproximadamente 10 mg). A reação foi deixada por 4 horas em refluxo, usando-se um tubo "Dean-Stark" para separar a água que se formou a partir da reação de condensação, do meio reacional.

Após esse tempo, por estar começando a polimerização do material reagente, a reação foi terminada, e pelo volume de água coletado (0,5 ml de 0,6 ml calculado) 80% da reação deve ter-se completado.

O catalisador foi extraído com solução de bicarbonato de sódio 10% em funil de separação. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada. O solvente foi evaporado à vácuo, resultando uma massa escura que foi recristalizada várias vezes em etanol p.a., obtendo-se 1,09 g (16,5% em relação à 2-acetilpiridina) de um produto amarelo claro, higroscópico (p.f. = 52-53°C), (análise elementar obtida: C=79,8; H=6,2; N=14,1) (calculada: C=79,7; H=6,2; N=14,3).

Os espectros de ^1H -RMN e infravermelho se encontram no apêndice 1 (pág.58), e os resultados obtidos para ^1H -RMN se encontram na tabela 2 (pág.15).

Infravermelho: $\nu(\text{C}=\text{N})$, em pastilha de KBr: 1640 cm^{-1}



Próton	Deslocamento Químico δ (ppm)	Intensidade	Multiplicidade (J/Hz)
CH ₃	2,30	3	s
H _a	6,65	2	dd (2,0;7,2)
H _c	7,00	1	dd (0,8;4,8)
H _{b,e}	7,26	3	m
H _f	7,66	1	dt (1,2;8,0)
H _g	8,24	1	dd (0,5;8,0)
H _d	8,54	1	dd (1,2;4,7)

(s) singlete, (dd) dublete de dublete, (dt) dublete de triplete, (m) multiplete.

Tabela 2. Dados Espectrais de ¹H-RMN do Ligante 2-Acetilpi-ridina-anil, em CCl₄.

3.2.3. SÍNTESE DE [2,2'-BIPIRIDINA(TRICARBONIL)FERRO(0)] (16):

0,2 g de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ (0,7 mmoles) e 0,2 g de 2,2'-bipiridina (1,7 mmoles) foram adicionados a 6 ml de acetona pa. A reação foi feita num tubo de "Schlenk" em atmosfera de argônio, e deixada sob agitação à temperatura ambiente por cerca de 2 horas. Após este tempo o solvente foi evaporado na linha de vácuo e o precipitado formado foi lavado 3 vezes com 5 ml de n-hexano. Adicionou-se então uma pequena quantidade de benzeno a fim de dissolver o sólido, e a solução obtida foi filtrada sob atmosfera inerte. O solvente foi evaporado e adicionou-se ao precipitado aproximadamente 5 ml de n-hexano. Esta solução foi colocada em banho de gelo e o solvente retirado com seringa hipodérmica, resultando num sólido violeta, bastante instável ao oxigênio, o que não permitiu o cálculo do rendimento. O composto foi identificado por infravermelho e o resultado obtido concorda com o apresentado na literatura (16). O espectro se encontra na pág.42.

As sínteses dos complexos [diacetilanil(tricarbonil)ferro(0)] (33,34) e [2-acetilpiridina-anil(tricarbonil)ferro(0)] foram feitas de maneira análoga ao procedimento descrito acima. Os produtos foram identificados espectroscopicamente e os espectros de infravermelho se encontram na página 42.

3.3. EXPERIÊNCIAS CINÉTICAS:

As experiências cinéticas foram realizadas em atmosfera de argônio, usando-se como solvente tolueno seco sobre sódio metálico, destilado e degasado antes do uso.

As reações foram feitas em tubo de "Schlenk", mantendo-se a temperatura constante por meio de um banho termostaticado, cuja constância de temperatura foi de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Usou-se excesso de ligante (maior que 10:1) a fim de garantir condições de *pseudo*-primeira ordem e a concentração do complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ mantida constante foi de $1,05 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Após uma pré termostatização das soluções reagentes separadamente, na temperatura de reação, misturou-se as mesmas e após um determinado tempo para que a temperatura entrasse em equilíbrio novamente foram retiradas alíquotas, com a ajuda de uma seringa hipodérmica, em intervalos de tempo previamente determinados.

Neste tipo de reação, onde o ligante benzilidenoacetona do complexo é trocado por outro ligante, a medida que a reação vai-se processando, no infravermelho vão desaparecendo as bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ do complexo reagente, ao passo que vão aparecendo bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ do produto, como podemos observar na figura 3 (pag.18).

Como os produtos finais são bastante instáveis ao oxigênio do ar, as reações foram monitoradas pelo desaparecimento da banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ relativa ao complexo reagente $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, em 2065 cm^{-1} .

Os espectros foram registrados em unidades de transmitância e transformados em absorbância pela equação 1:

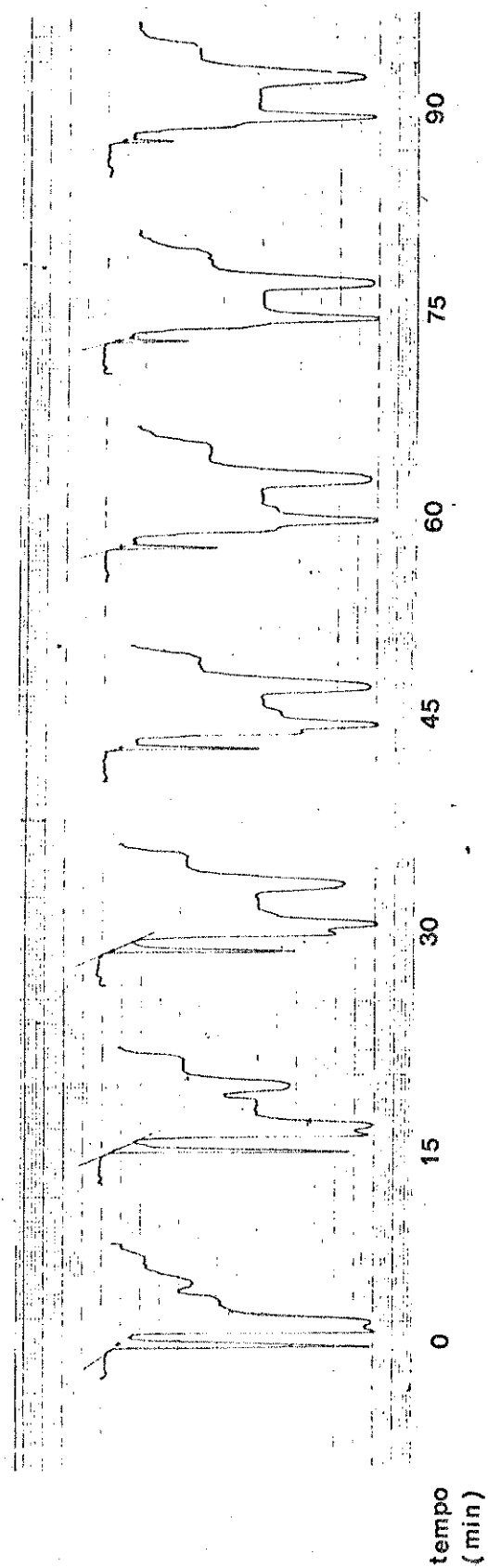
$$A = \log(1/T) = \log(I_0/I) \quad (1)$$

onde: A = Absorbância

I_0 = Intensidade da radiação incidente

I = Intensidade da radiação transmitida

T = Transmitância



Intervalo de frequência : 2200 a 1900 cm^{-1} .

Figura 3. Reação do Complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{bipy}$ na Proporção 1:20

a 45,0°C, em Tolueno.

Concentração do complexo : $1,05 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Concentração do ligante : $21,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

A linha de base foi corrigida pelo "método da linha de base" (35). As reações foram seguidas até pelo menos três meia-vidas (aproximadamente 90% da reação ter-se completado) e foram feitas em diferentes temperaturas, que variaram de acordo com o ligante estudado.

As constantes de velocidade k_{obs} foram obtidas a partir de gráficos $(-\ln A)$ versus tempo pelo método dos mínimos quadrados e os desvios padrão apresentados para k_{obs} correspondem ao desvio dos pontos experimentais em relação à curva calculada.

No apêndice 2 (pág.60) podem ser vistos exemplos de tabelas de $-\ln A$ versus tempo para a reação $[Fe(bda)(CO)_3] + bipy$.

Os desvios das constantes derivadas foram calculados usando-se análise ponderada dos resultados (36,37).

Os valores das constantes derivadas obtidas foram transformados em $\log(k/T)$, onde:

$$\log(k/T) = (\log((k+\delta(k))/T) + \log((k-\delta(k))/T) \pm \log((k+\delta(k))/T) - \log((k-\delta(k))/T))/2 \quad (2)$$

sendo: $\delta(\log(k/T))$ = desvio padrão dos valores de (k/T) .

Num gráfico $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ os dados foram ponderados de acordo com o inverso das variâncias individuais $(\delta(\log(k/T)))^2$, encontradas a cada temperatura (38).

O complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$ obedece a lei de Lambert-Beer no intervalo utilizado (13).

4. MECANISMOS DE REAÇÃO : RESULTADOS

O mecanismo de troca de ligantes bidentados em complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{heterodieno})]$ segue o esquema apresentado na figura 4 (12).

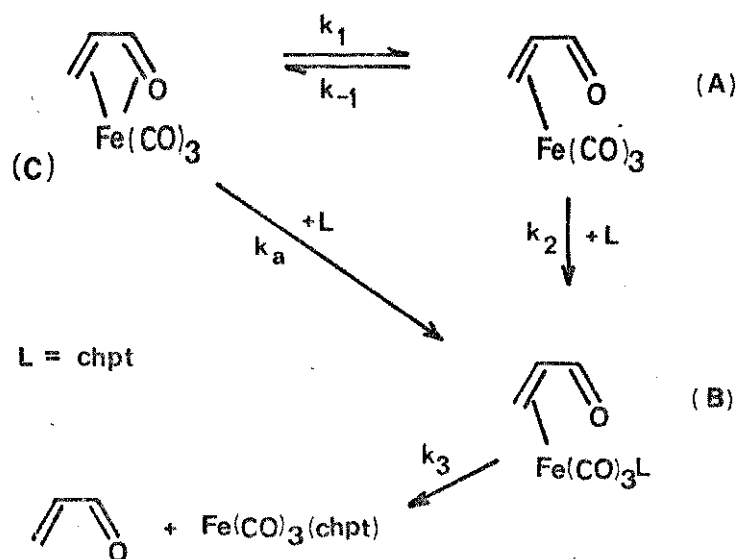


Figura 4 . Mecanismo Geral para Troca de Ligantes em Complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{heterodieno})]$, onde $L = \text{Ligante bidentado}$.

Esse mecanismo é composto de dois caminhos, um em que o passo determinante da velocidade da reação não depende da concentração do ligante L (há formação de um intermediário η^2 -heterodieno de 16 elétrons) denominado caminho dissociativo (D), e outro dependente da concentração do ligante L, chamado caminho associativo (Id).

Aplicando a aproximação do estado estacionário aos intermediários A e B e permitindo condições de pseudo-primeira ordem pelo uso de excesso do ligante L, chegamos a seguinte equação geral:

$$k_{obs} = k_1 + k_a [L] \quad (3)$$

onde k_1 e k_a são as constantes de velocidade dos caminhos dissociativo e associativo, respectivamente. O tratamento matemático das equações envolvidas nos mecanismos deste tipo é mostrado no apêndice 3 (pág.61)

Neste trabalho foram feitas reações em que o ligante bda no complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$ foi substituído por diiminas aromáticas, mistas e alifáticas e os resultados obtidos são mostrados a seguir:

4.1. LIGANTE 2,2'-BIPIRIDINA:

Na tabela 3 (pág.23) encontram-se os valores de k_{obs} , obtidos num intervalo de temperatura de 40,0 a 55,0°C, sendo que a cada temperatura variou-se a concentração do ligante de entrada. Os valores de k_{obs} foram obtidos pelo coeficiente angular ($tg\alpha$) de gráficos $(-\ln A)$ versus tempo como o mostrado na figura 5 (pág.22). Os resultados que aparecem na tabela 3 são mostrados graficamente na figura 6 (pág.24). Num gráfico de k_{obs} versus $[bipy]$, k_a é o valor do coeficiente angular das retas a cada temperatura e k_1 é o valor do coeficiente linear.

Na tabela 4 (pág.25) são apresentados os resultados das constantes derivadas k_1 e k_a , calculadas a partir da equação 3.

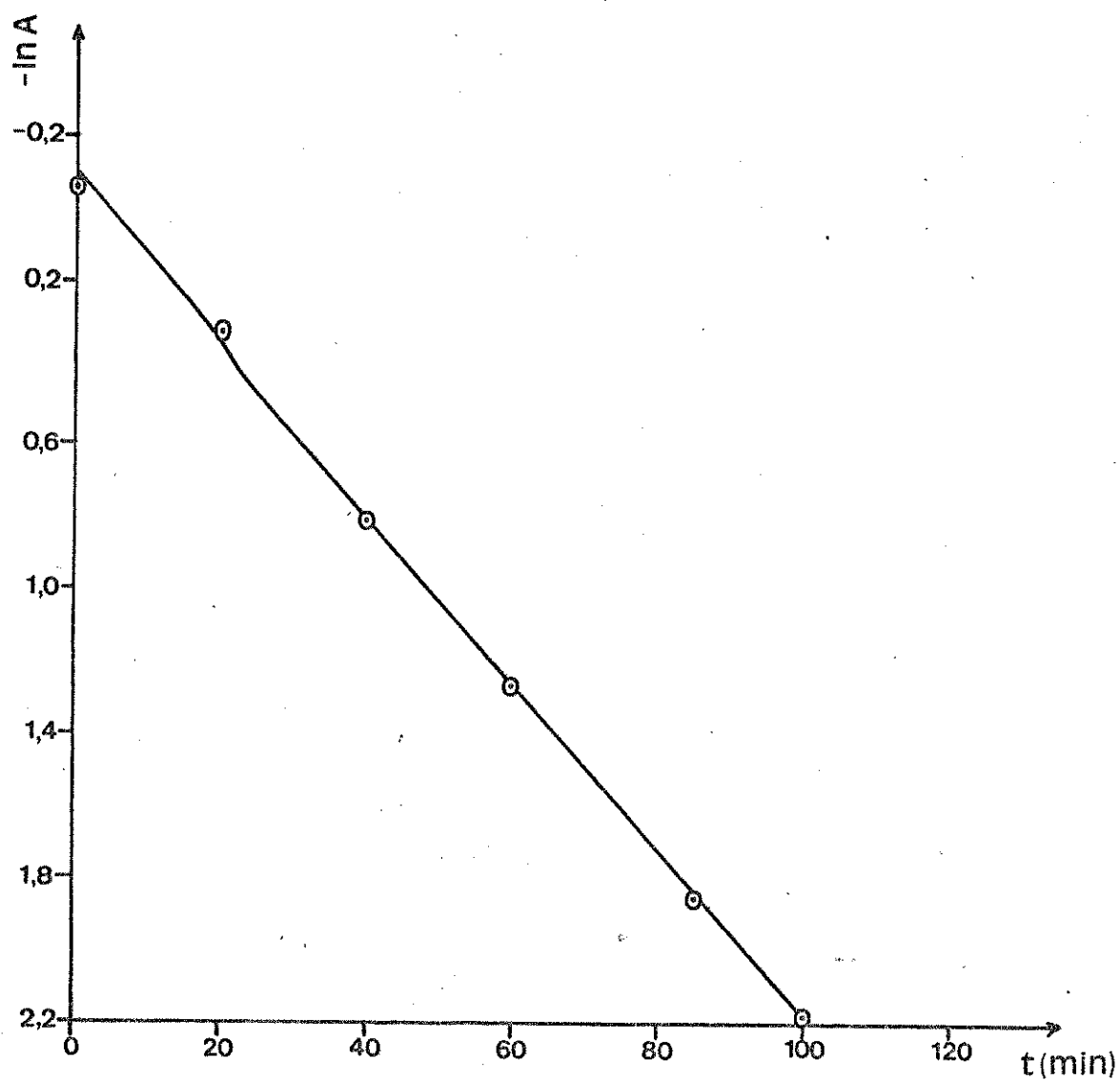


Figura 5 . Gráfico de $(-\ln A)$ *versus* tempo, onde $\text{tg} \alpha = k_{\text{obs}}$.

Temperatura : $45,0^{\circ}\text{C}$.

Concentração do complexo : $1,05 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Concentração de bipy : $10,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

temperatura (°C)	[bipy] (M.dm ⁻³)	número de observações (c)	10 ⁴ .kobs (s ⁻¹) (a)(b)
40,0	0,105	1	1,69 (0,04)
	0,210	2	1,83 (0,03)
	0,419	1	2,16 (0,04)
	0,629	1	2,57 (0,03)
45,0	0,105	1	3,78 (0,05)
	0,210	2	4,38 (0,06)
	0,419	1	5,78 (0,05)
	0,629	1	6,70 (0,53)
50,0	0,105	2	8,64 (0,13)
	0,210	2	9,94 (0,16)
	0,262	1	10,5 (0,4)
	0,419	3	12,0 (0,2)
55,0	0,105	1	18,4 (0,5)
	0,157	1	20,1 (0,9)
	0,210	2	21,2 (0,3)
	0,315	1	25,5 (0,4)

Tabela 3. Valores de kobs para a Reação [Fe(bda)(CO)₃] + bipy, em Tolueno.

(a) nos casos em que o experimento foi feito em duplicata ou triplicata, o valor de kobs é a média aritmética dos valores obtidos.

(b) os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão calculado para um limite de confiança de 95%

(c) o desvio padrão, quando o número de determinações é maior que um, foi calculado pela fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (n_i - 1) s_i^2}{(\sum n_i) - 1}}$$

onde: S é a estimativa do desvio padrão e n é o número de pontos em cada determinação.

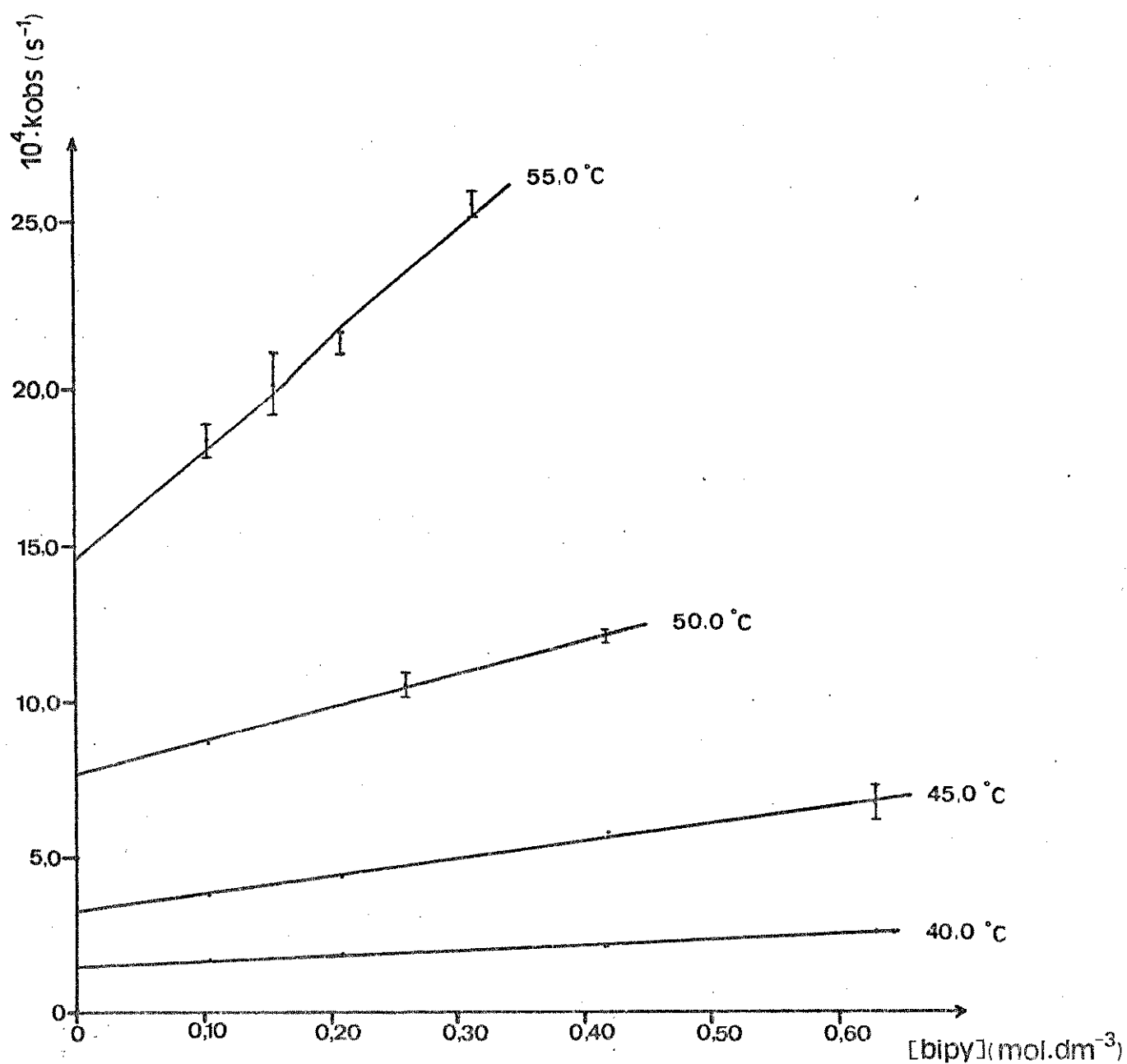


Figura 6. Gráfico de k_{obs} versus $[\text{bipy}]$ para a reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{bipy}$.

temperatura (°C)	[bipy] (M.dm ⁻³)	número de determinações	^(a) 10 ⁴ . k _f (s ⁻¹)	^(a) 10 ⁴ . k _a (M ⁻¹ .s ⁻¹)
40,0	0,105-0,629	5	1,48 (0,04)	1,69 (0,10)
45,0	0,105-0,629	5	3,21 (0,17)	5,70 (0,44)
50,0	0,105-0,262	8	7,68 (0,12)	10,4 (0,4)
55,0	0,105-0,315	5	14,6 (0,9)	33,3 (4,4)

Tabela 4. Constantes de Velocidade Derivadas k_f e k_a para a Reação [Fe(bda)(CO)₂] + bipy.

(a) Os valores dos desvios padrão foram obtidos através de cálculo ponderado (38) e correspondem a um limite de confiança de 95%.

A partir da equação 4, desenvolvida por Eyring (39) calculamos os parâmetros de ativação $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta H^\ddagger$.

$$k = e(kT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad (4)$$

onde: k = Constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹)

h = constante de Planck (6,63.10⁻³⁴ J.s)

e = coeficiente de transmissão (≈ 1)

R = constante universal dos gases (8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹)

Um gráfico de $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ é linear, tendo como inclinação $(-E^{\ddagger}/2,3R)$ e como intersecção $(\log(k/h) + E^{\ddagger}/2,3R)$ (40).

Com os resultados da tabela 4, construímos um gráfico que é apresentado na figura 7, e na tabela 5 (pág.27) são mostrados os parâmetros de ativação encontrados.

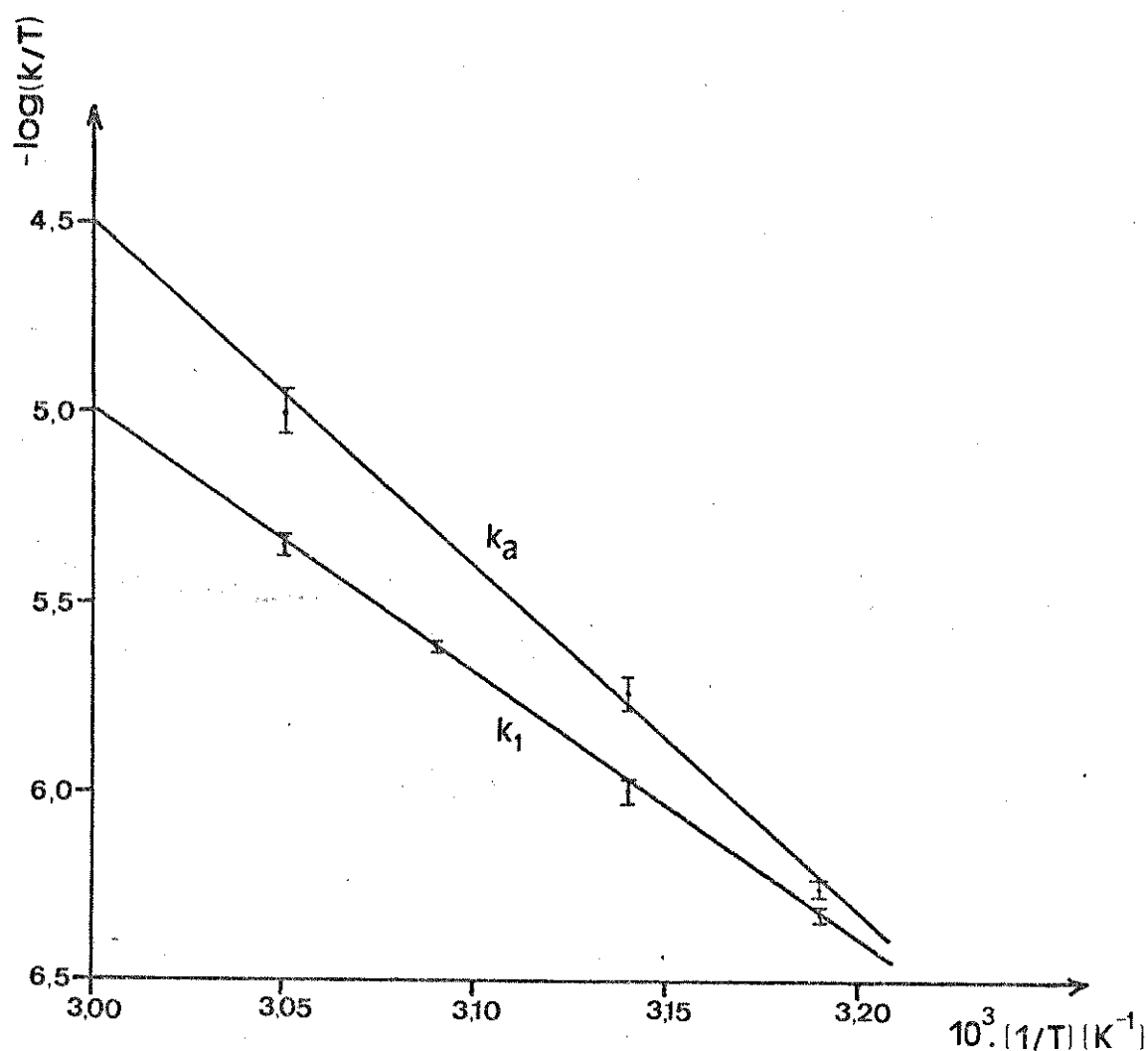
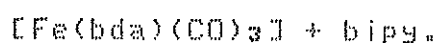


Figura 7. Gráfico de $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ para a reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{bipy}$ no intervalo de temperatura de $40,0$ a $55,0^\circ\text{C}$.

caminho	(a) dissociativo	(a) associativo
$\Delta H^\ddagger (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	134 ± 3	177 ± 12
$\Delta S^\ddagger (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	110 ± 11	227 ± 42

Tabela 5. Parâmetros de Ativação Obtidos para a Reação



(a) Os desvios padrão foram calculados ponderando-se os resultados de k_1 e k_a pelo inverso de suas variâncias (38).

4.2. LIGANTE 2-ACETILPIRIDINA-ANIL:

Quando as experiências de troca de bda no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ foram feitas com o ligante de entrada 2-acetilpiridina-anil, o intervalo de temperatura foi o mesmo daquele para as experiências cinéticas com o ligante bipy, isto é, de 40,0 a 55,0°C. O procedimento adotado para o tratamento dos dados foi o mesmo que para o ligante anterior.

É interessante evidenciar que a partir da temperatura de 45,0°C há uma mudança no comportamento da reação em relação ao tempo, ocasionando dois kobs. Esta mudança é exemplificada na figura 6 (pág.28).

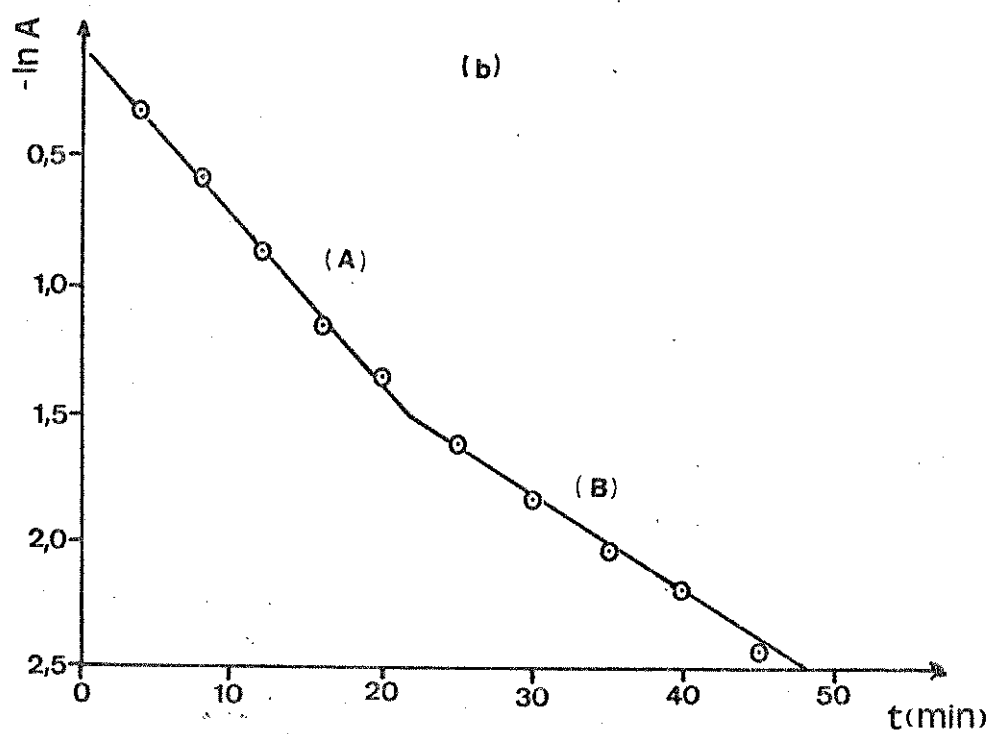
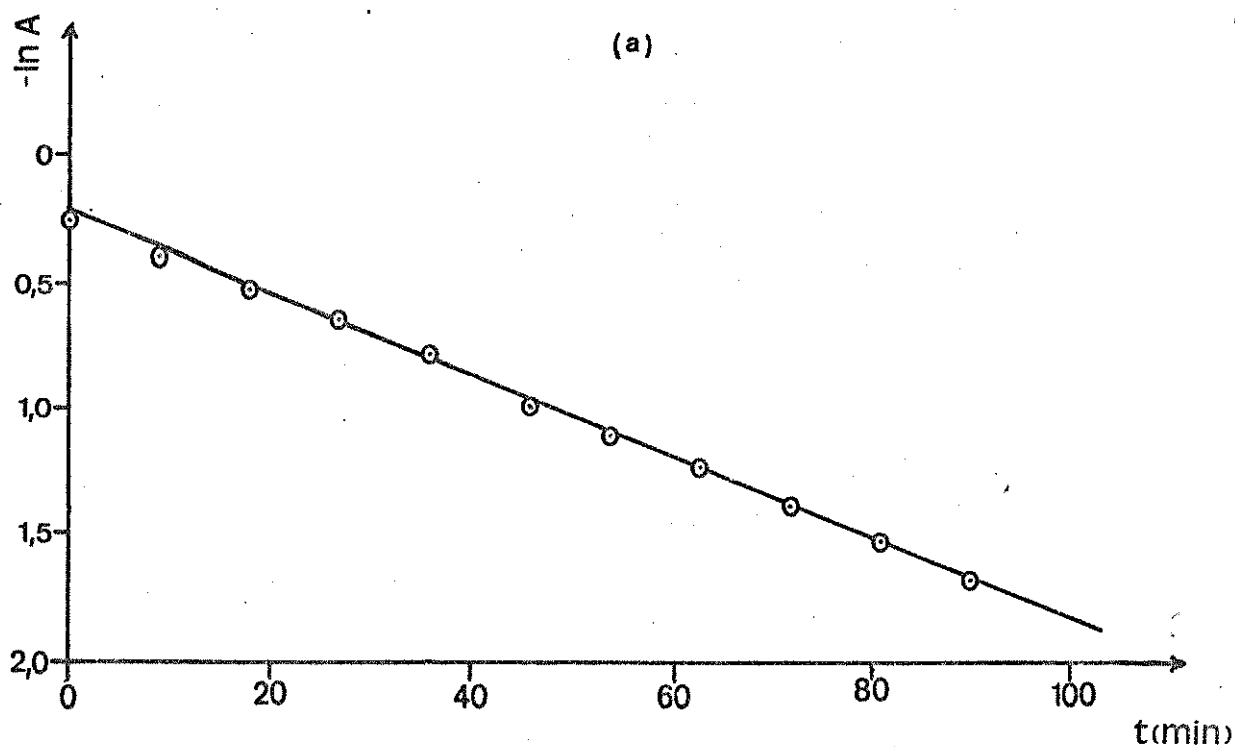


Figura 8. Exemplos de Gráficos de $(-\ln A)$ versus Tempo para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$.

(a) $40,0^\circ\text{C}$

(b) $50,0^\circ\text{C}$

Nas tabelas 6 (pag.29) e 7 (pag.30) estão os resultados encontrados para k_{obs} , que são apresentados graficamente nas figuras 9 (pag.31) e 10 (pag.32).

temperatura (°C)	[apa] (M.dm ⁻³)	número de observações	10 ⁴ .kobs(A) (s ⁻¹) (a)
45,0	0,105	2	5,06 (0,16)
	0,157	3	5,06 (0,10)
	0,210	1	5,28 (0,12)
	0,262	1	5,31 (0,16)
50,0	0,105	2	11,1 (0,2)
	0,157	2	11,2 (0,2)
	0,210	2	11,2 (0,2)
	0,262	2	11,0 (0,3)
55,0	0,105	1	17,4 (0,4)
	0,157	2	18,0 (0,8)
	0,257	1	17,3 (0,7)

Tabela 6. Valores de kobs(A) para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$, em Tolueno.

(a) Nos casos em que os experimentos foram feitos em duplicata ou triplicata o valor de kobs é a média aritmética dos valores encontrados.

Os valores de kobs encontrados na tabela 6 correspondem aqueles da parte (A) mostrado no exemplo da figura 8(b) (pag.28).

Temperatura (°C)	[apa] (M.dm ⁻³)	número de observações	10 ⁴ .kobs(B) (s ⁻¹)
45,0	0,105	2	3,28 (0,07)
	0,157	1	3,39 (0,21)
	0,210	1	3,52 (0,27)
	0,262	2	3,48 (0,06)
50,0	0,105	1	6,63 (0,27)
	0,157	2	6,46 (0,15)
	0,210	1	6,73 (0,28)
	0,262	2	6,44 (0,30)
55,0	0,105	1	10,9 (0,2)
	0,157	3	10,8 (0,2)
	0,210	2	11,1 (0,5)
	0,262	2	11,0 (0,5)

Tabela 7. Valores de kobs(B) para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$, em Tolueno.

Os valores de k_{obs} mostrados na tabela 7 correspondem a parte (B) da curva mostrada na figura 8(b) (pag.28).

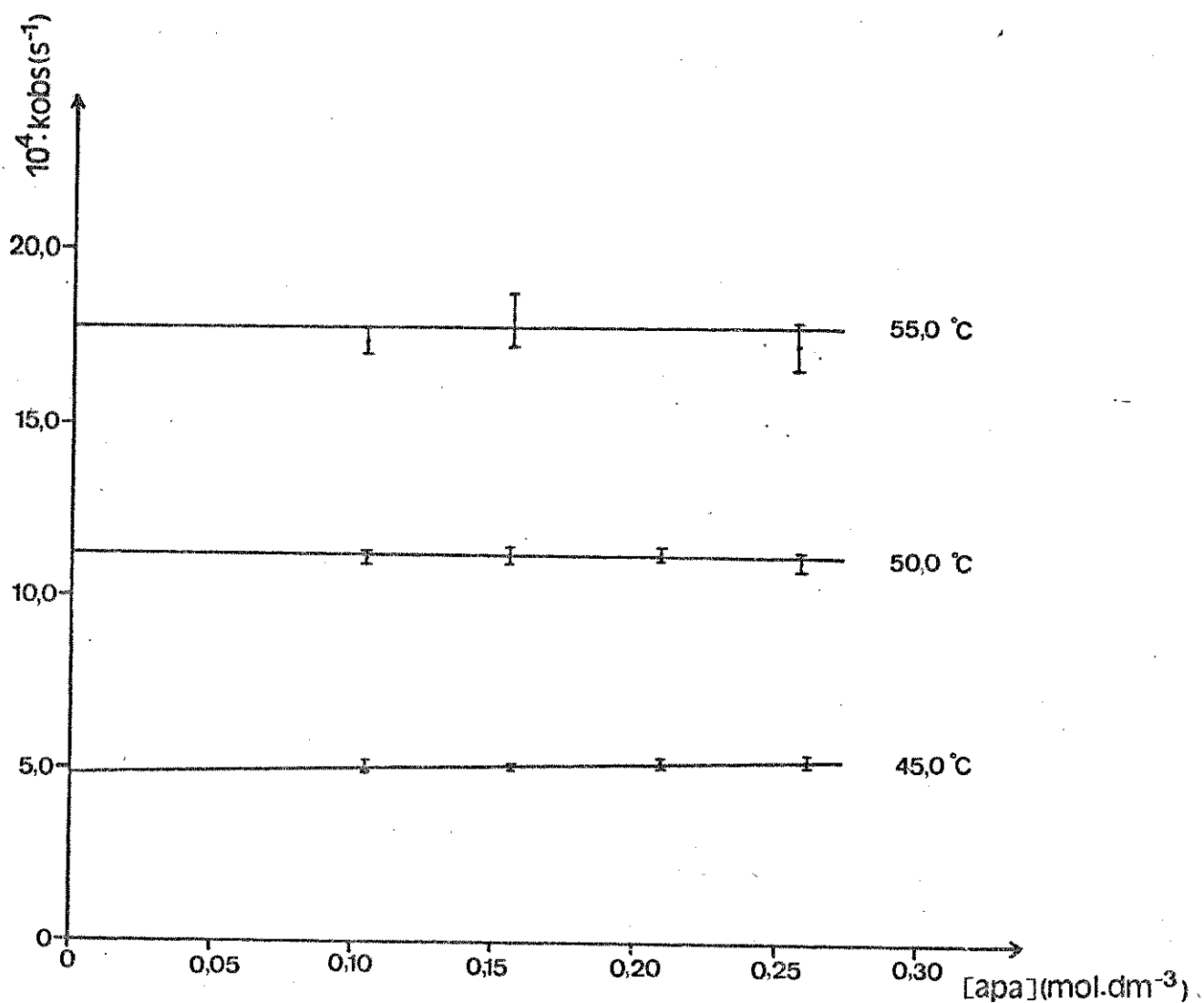


Figura 9. Gráfico de $k_{obs}(A)$ versus $[apa]$ para a Reação $[Fe(bda)(CO)_3] + apa$.

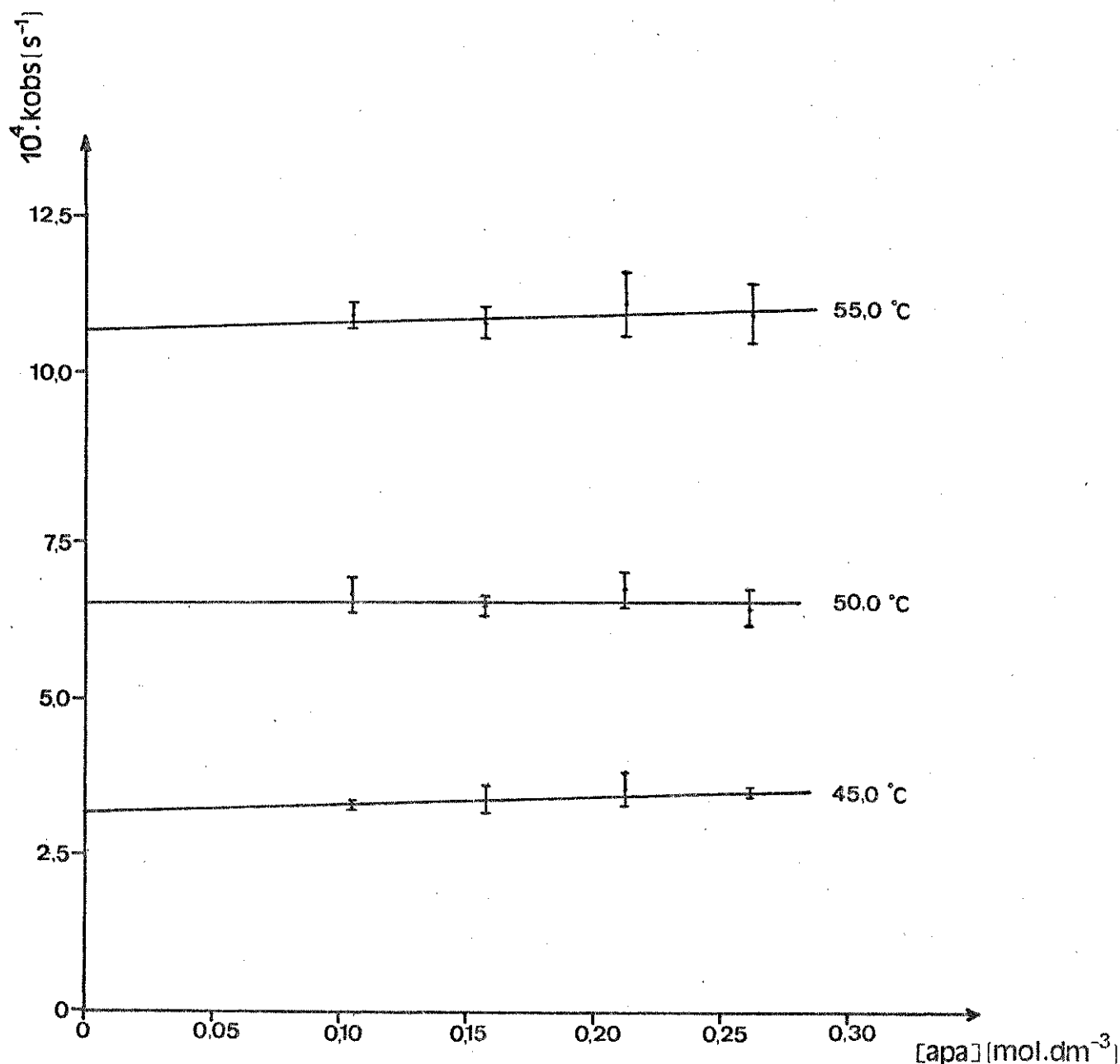


Figura 10. Gráfico de $k_{obs}(B)$ versus $[apa]$ para a Reação $[Fe(bda)(CO)_3] + apa$.

No caso da reação de troca de bda no complexo $[Fe(bda)(CO)_3]$ pelo ligante apa, o mecanismo da reação apresenta somente caminho dissociativo, o que pode ser visto nas figuras 9 e 10. Os gráficos de k_{obs} versus $[apa]$ obedecem a equação 5.

$$k_{obs} = k_1 \quad (5)$$

Nas tabelas 8 e 9 (pag.33) se encontram os resultados obtidos para as constantes derivadas k_1 e k_1' .

temperatura (°C)	[apa] (M.dm ⁻³)	número de determinações	10 ⁴ . k ₁ (s ⁻¹)
45,0	0,105-0,262	6	3,16 (0,44)
50,0	0,105-0,262	6	6,65 (1,36)
55,0	0,105-0,262	8	10,7 (1,2)

Tabela 8. Constante de Velocidade Derivada k₁ (parte B)
para a Reação [Fe(bda)(CO)₃] + apa.

temperatura (°C)	[apa] (M.dm ⁻³)	número de determinações	10 ⁴ . k ₁ ' (s ⁻¹)
45,0	0,105-0,262	7	4,83 (0,62)
50,0	0,105-0,262	8	11,3 (0,8)
55,0	0,105-0,262	4	17,8 (3,0)

Tabela 9. Constante de Velocidade Derivada k₁' (parte A)
para a Reação [Fe(bda)(CO)₃] + apa.

Na tabela 10 encontramos os valores da constante dissociativa da parte (A) da fig.8(b), tendo sido descontada a contribuição referente à parte (B).

temperatura (°C)	$10^4 \cdot (k_4' - k_4)$ (s ⁻¹) (a)
45,0	1,67 (0,76)
50,0	4,66 (1,56)
55,0	7,10 (3,22)

Tabela 10. Valores de k dissociativo da parte (A) da fig.8(b), descontada a contribuição da parte (B).

(a) os valores dos desvios foram calculados

pela fórmula: $S = \pm \sqrt{S_A^2 + S_B^2}$, onde

S = estimativa do desvio padrão (41).

Os valores obtidos nas tabelas 8 e 10 foram transformados em $\log(k/T)$ e o gráfico de $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ para k_4 e $(k_4' - k_4)$ é mostrado na figura 11 (pág.35).

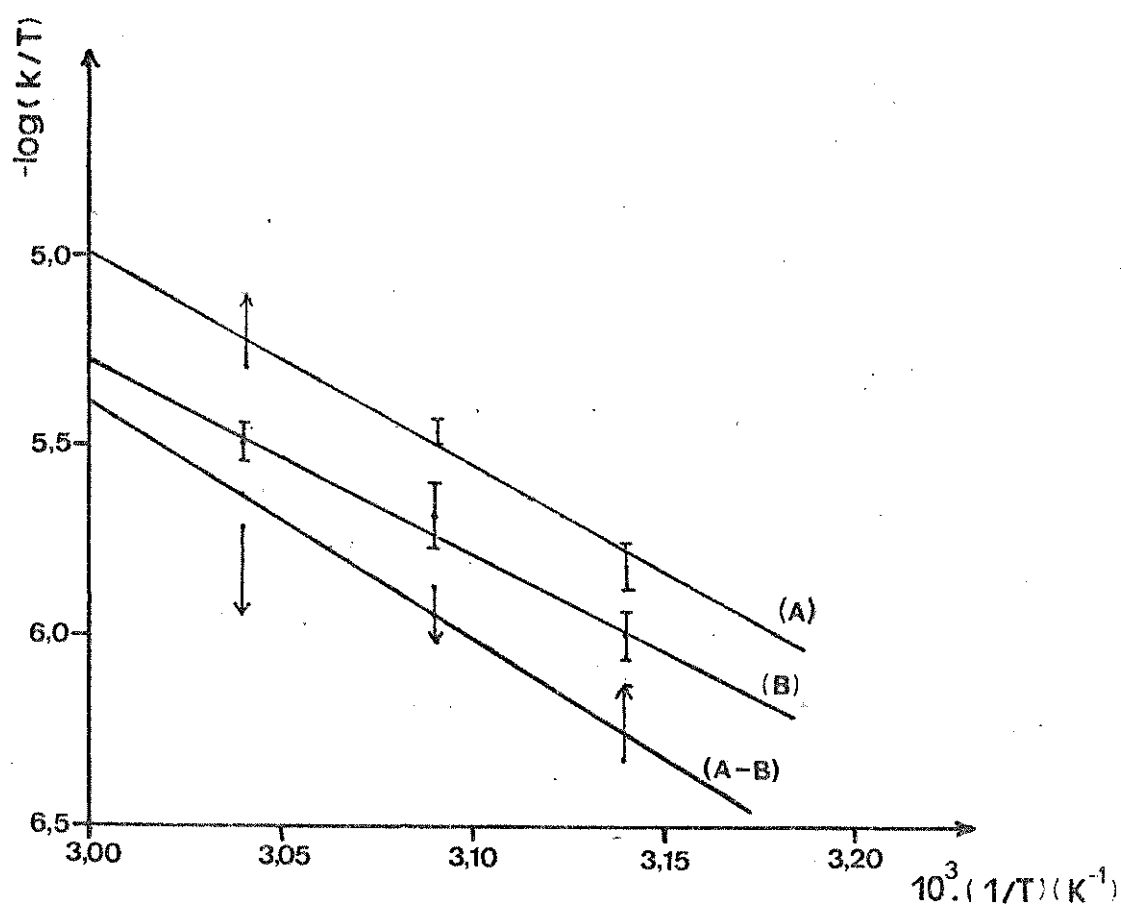


Figura 11. Gráfico de $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_2] + \text{apa}$, no Intervalo de Temperatura de $45,0$ a $55,0^\circ\text{C}$.

Na tabela 11 (pag.36) estão os resultados obtidos para os parâmetros de ativação $\Delta S^\ddagger$ e $\Delta H^\ddagger$ da reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$.

caminho	(a)	(a)
	dissociativo(A-B)	dissociativo(B)
$\Delta H^\ddagger (\text{kJ.mol}^{-1})$	124 ± 42	103 ± 9
$\Delta S^\ddagger (\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	71 ± 130	12 ± 27

Tabela 11. Parâmetros de Ativação Obtidos para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$.

(a) os desvios padrão foram calculados ponderando-se os resultados de k_1 e $(k_1' - k_1)$ pelo inverso de suas variâncias (38).

4.3. LIGANTE DIACETILDIANIL:

O intervalo de temperatura utilizado para as experiências cinéticas foi diferente daquele em que foram feitas as reações de troca com as diiminas aromática e mista, e esteve situado entre $50,0$ e $65,0^\circ\text{C}$, em consequência das reações de substituição serem mais lentas que aquelas tratadas anteriormente.

Os gráficos de $(-\ln A)$ versus tempo, como o mostrado na figura 12 (pág.37), apresentaram-se inclinados, o que foi verificado em todas as temperaturas e essa inclinação se mostrou mais pronunciada a medida que houve aumento da temperatura.

Para o cálculo de k_{obs} utilizou-se a primeira parte das curvas $(-\ln A)$ *versus* tempo. Os valores obtidos para k_{obs} se encontram na tabela 12 (pag.38) e são mostrados graficamente na figura 13 (pag.39).

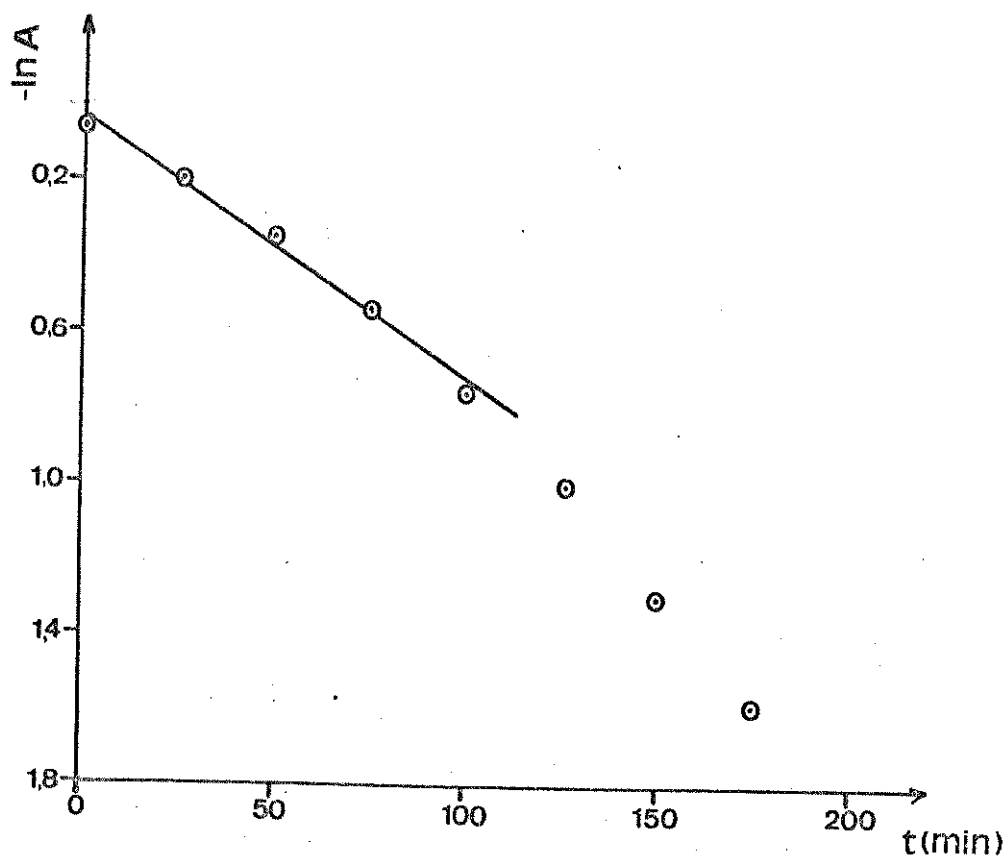


Figura 12. Exemplo de Gráfico de $(-\ln A)$ *versus* Tempo para a Reação $[Fe(bda)(CO)_3] + dad$.

Temperatura : $55,0^{\circ}C$.

Concentração do complexo : $1,05 \cdot 10^{-2} M$.

concentração de dad : $15,7 \cdot 10^{-2} M$.

temperatura (°C)	[dad] (M.dm ⁻³)	número de determinações	10 ⁴ .kobs (s ⁻¹)
50,0	0,105	1	0,84 (0,02)
	0,157	2	0,88 (0,01)
	0,210	1	0,81 (0,03)
	0,262	1	0,87 (0,02)
55,0	0,105	1	1,27 (0,06)
	0,157	1	1,37 (0,07)
	0,210	2	1,44 (0,03)
	0,262	1	1,56 (0,10)
60,0	0,105	2	2,15 (0,08)
	0,157	2	2,77 (0,12)
	0,210	1	3,20 (0,14)
	0,262	1	3,63 (0,07)
65,0	0,105	1	4,53 (0,21)
	0,157	2	5,38 (0,19)
	0,210	2	6,06 (0,22)
	0,262	1	6,86 (0,22)

Tabela 12. Valores de kobs para a reação de [Fe(bda)(CO)₃]
+ dad, em tolueno.

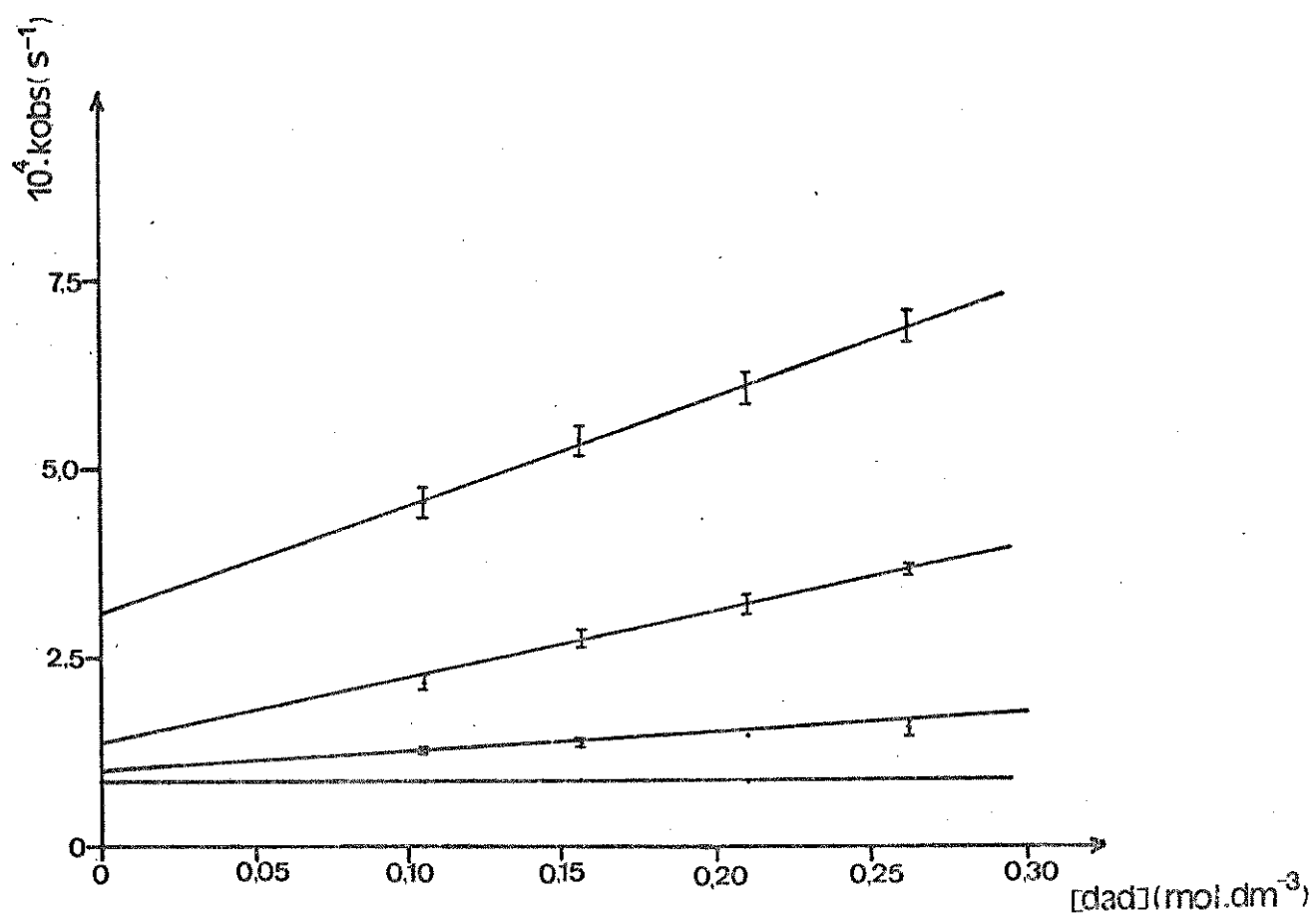


Figura 13. Gráfico de k_{obs} versus $[dad]$ para a Reação $[Fe(bda)(CO)_3] + dad$.

A partir dos valores de k_{obs} encontrados, calculou-se as constantes derivadas k_1 e k_a , que são mostradas na tabela 13. Não foi possível a obtenção de resultados a partir do gráfico de $\log(k/T)$ versus $(1/T)$ pois o mesmo apresentou uma inclinação incomum para cinéticas deste tipo. Sendo assim, não foi possível calcular os parâmetros de ativação desta reação.

temperatura (°C)	[dad] (M.dm ⁻³)	número de determinações	$10^4 \cdot k_1$ (s ⁻¹)	$10^4 \cdot k_a$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)
50,0	0,105-0,262	5	0,86 (0,09)	-
55,0	0,105-0,262	5	1,07 (0,05)	1,82 (0,23)
60,0	0,105-0,262	6	1,21 (0,14)	9,44 (0,78)
65,0	0,105-0,262	6	3,04 (0,12)	14,6 (0,63)

Tabela 13. Constantes de Velocidade Derivadas k_1 e k_a para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{dad}$.

5. COMPLEXOS $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{DIIMINA})]$: RESULTADOS

Na tabela 14 são apresentadas as frequências de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ dos complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{diimina})]$. Os espectros de infravermelho na região de 2500 a 1600 cm^{-1} podem ser vistos na fig.14(pág.42).

complexo	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, em n-hexano (cm^{-1})
$[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$	1994 1930
$[\text{Fe}(\text{apa})(\text{CO})_3]$	2018 1958,1942
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dad})]$	2028 1967,1957

Tabela 14. Frequência de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ dos complexos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{diimina})]$.

O deslocamento das bandas no espectro de infravermelho para frequências mais altas na ordem $\text{bipy} < \text{apa} < \text{dad}$ está em concordância com os resultados obtidos, através de cálculos usando o método MNDO, para a capacidade π -aceptora desses ligantes e com o trabalho anterior de Reinhold e col. (21), que usando o método NDDO, calcularam a capacidade π -aceptora de alguns ligantes diimínicos.

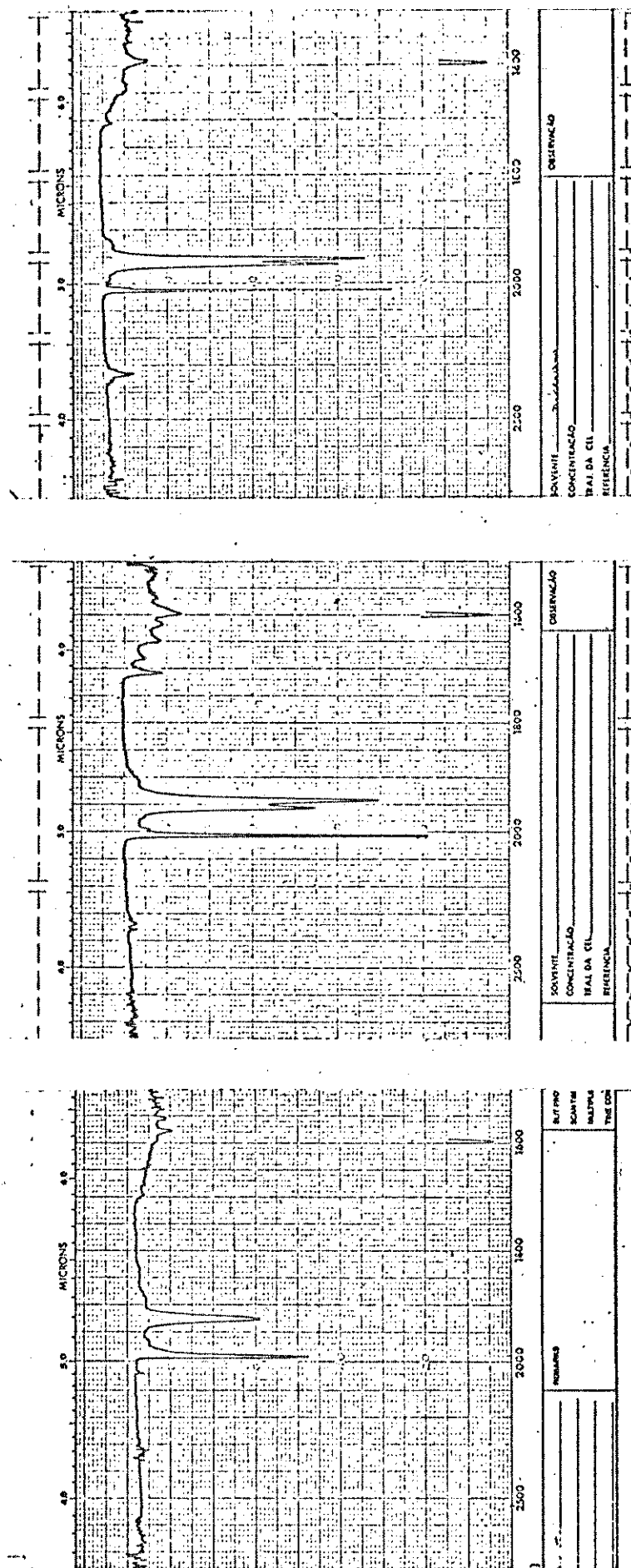


Figura 14. Espectros de Infravermelho na Região de 2500 a 1600 cm^{-1} dos Complexos: (a) $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$; (b) $[\text{Fe}(\text{apa})(\text{CO})_3]$ e (c) $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dad})]$, em n-hexano.

6. MECANISMOS DE REAÇÃO : DISCUSSÃO

6.1. LIGANTE 2,2'-BIPYRIDINA:

Os resultados obtidos para a reação de troca envolvendo a diimina aromática (bipy) nos levaram a propor o seguinte mecanismo, mostrado na figura 15, onde a reação ocorre pelos caminhos associativo e dissociativo, concomitantemente:

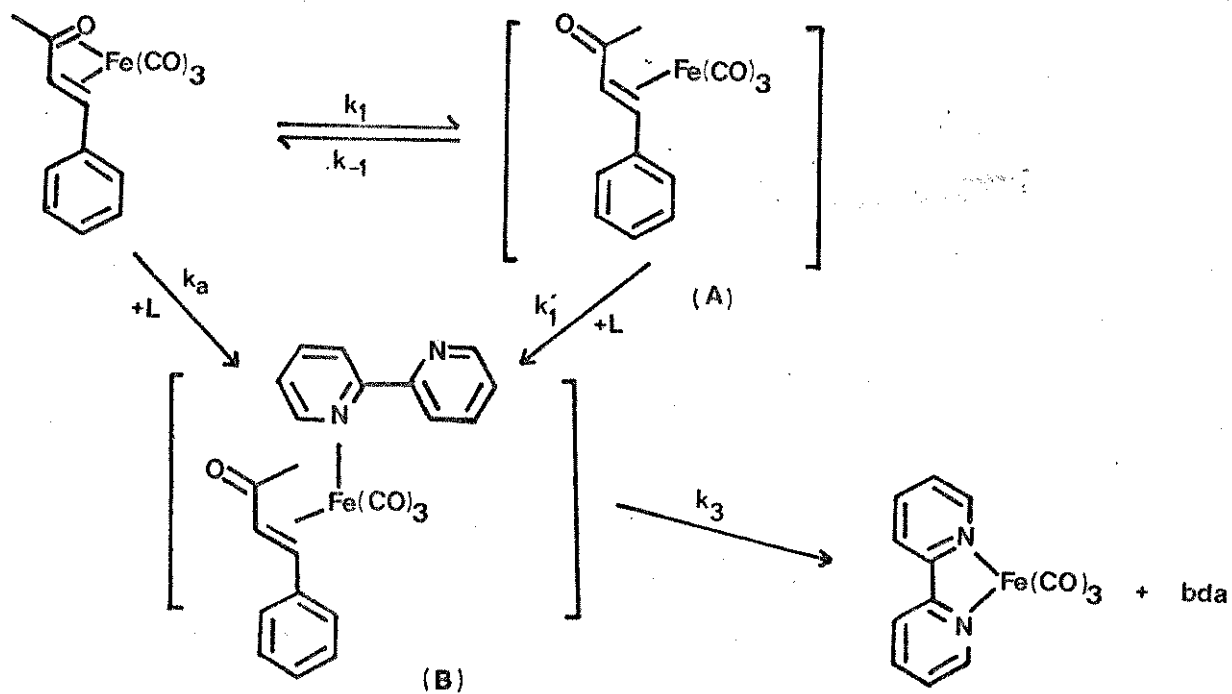


Figura 15. Mecanismo Proposto para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{bipy}$.

Pelos resultados obtidos para os parâmetros de ativação (pag.27), podemos observar um comportamento pouco usual para o valor da entalpia e entropia de ativação do caminho associativo, levando em conta aqueles apresentados para reações semelhantes a esta, envolvendo ligantes monodentados (42).

Valores de $\Delta S^\ddagger$ positivos indicam um aumento no grau de desordem da reação no estado ativado em relação ao estado inicial. No processo dissociativo $\Delta S^\ddagger$ possui sinal positivo, estando de acordo com o esperado para o mecanismo proposto, devido ao fato de haver ruptura de uma ligação e consequente aumento do número de graus de liberdade.

Para tentarmos explicar o sinal de $\Delta S^\ddagger$ no processo associativo, que a princípio se apresenta contrário ao esperado, tomamos por base um estudo de ^{13}C -RMN de compostos semelhantes ao complexo inicial, $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, o qual mostra que esses complexos apresentam uma geometria intermediária entre um composto penta- e hexacoordenado, quando em solução (43). A figura 16 ilustra as duas estruturas limites que o complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ pode exibir:

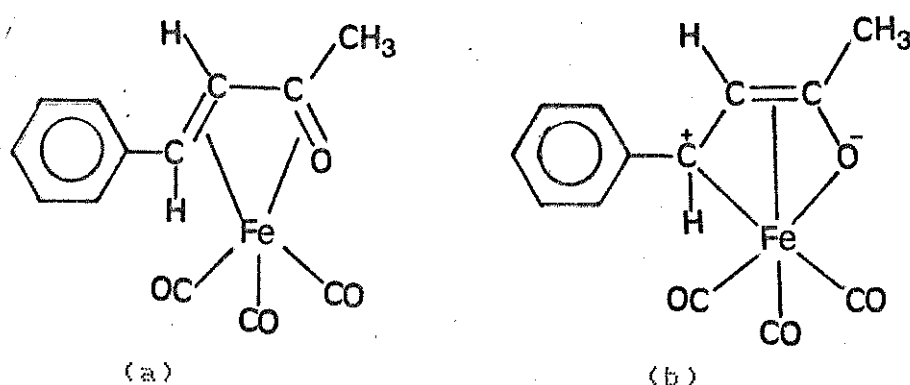


Figura 16. Estruturas Limite Apresentadas pelo Complexo

$[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$, em solução. (a) caráter pentacoordenado; (b) caráter hexacoordenado

Se pensarmos que o complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ tenha uma maior contribuição da estrutura (b) na figura 16 (pág.44), no mecanismo proposto, o intermediário (B) (pág.43) terá um maior caráter de composto pentacoordenado, havendo uma variação conformacional em relação ao composto inicial, o que poderia levar a um valor de $\Delta S^\ddagger$ positivo para o caminho associativo, e estaria assim de acordo com o resultado encontrado (44).

6.2. LIGANTE 2-ACETILPIRIDINA-ANIL:

A reação de troca envolvendo o ligante misto (apa) levou a um resultado onde a reação ocorre somente por caminho dissociativo, e o mecanismo proposto pode ser visto na fig.17 (pág.47).

Nesta reação, como é visto na figura 8(b)(pág.28) surgem dois kobs numa mesma temperatura, e este fato deve estar relacionado com a natureza mista do ligante.

Considerando somente a parte (A) da fig.8(b) obtemos o valor de k_1 como sendo o valor global da constante dissociativa, que na fig.17 é vista com a reação se processando conjuntamente pelo ataque dos nitrogênios alifático e aromático.

Observamos que a partir de um dado momento na reação, esta segue preferencialmente pelo ataque de um dos nitrogênios. Neste caso, o valor do segundo kobs encontrado, e conseqüentemente do segundo k_1 , é o resultado da reação se processando pelo ataque preferencial de um dos nitrogênios.

Para termos resultados mais conclusivos, seria interessante seguir a reação de formação do produto final $[\text{Fe}(\text{apa})(\text{CO})_3]$, mas este

estudo não foi possível devido ao produto ser altamente instável em presença de oxigênio. A partir desses dados poderíamos verificar, por exemplo, se os intermediários C e D na fig.17 são realmente estados estacionários como foram considerados, ou se são intermediários que vão aumentando a concentração a medida que a reação vai-se processando.

Deste modo mais de uma proposta para explicar os resultados encontrados pode ser formulada.

Uma primeira proposta seria considerarmos a velocidade de ataque do nitrogênio aromático como sendo maior que a do alifático, baseado nos resultados obtidos experimentalmente para os ligantes bipy e dad, sendo que para o último as temperaturas em que ocorrem as substituições são mais altas, pois as reações são mais lentas. No caso do ligante misto devemos considerar que os efeitos eletrônicos sentidos em cada nitrogênio sejam diferentes daqueles dos nitrogênios dos ligantes bipy e dad, mas estamos considerando que um comportamento semelhante seja mantido.

A este respeito, foram feitos cálculos teóricos com o método MNDO (45) para os ligantes livres, a fim de tentar elucidar a diferenciação do ataque dos nitrogênios ao metal (ver tabela 15, pág.48) e podemos observar que para o ligante misto (apa) a capacidade σ -doadora relacionada à carga líquida no nitrogênio é praticamente a mesma, não sendo este, provavelmente, o motivo para diferentes velocidades de ataque ao ferro.

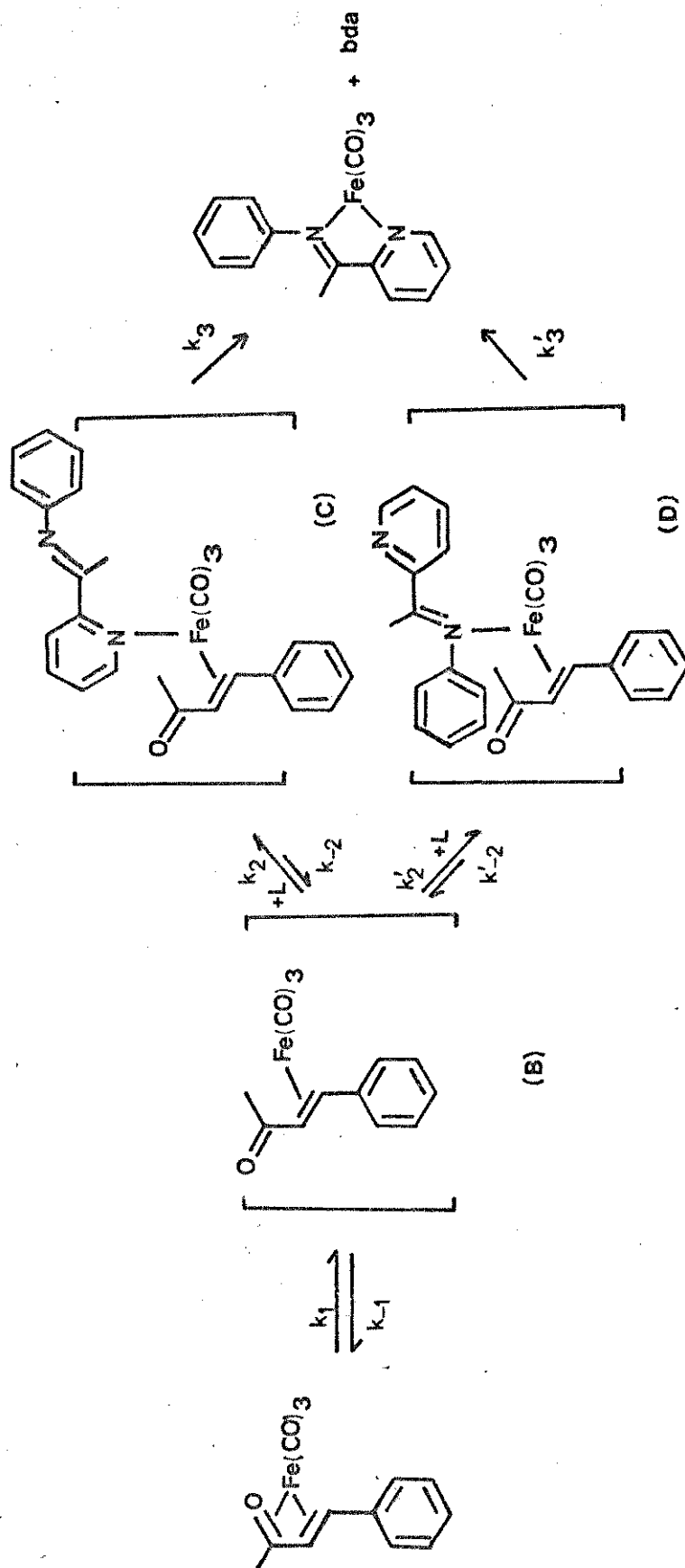


Figura 17. Mecanismo Proposto para a Reação $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3] + \text{apa}$.

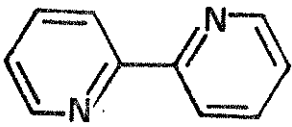
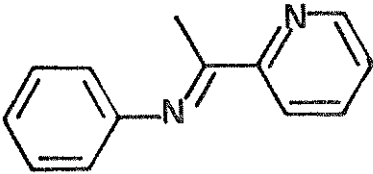
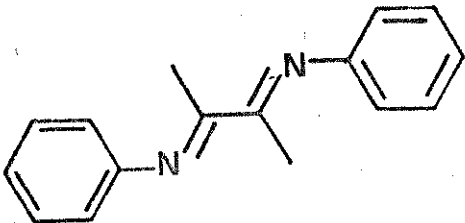
ligante	carga líquida no nitrogênio
bipy 	-0,221
apa 	N₁ -0,217 N₂ -0,214
daa 	-0,218

Tabela 15. Resultados Obtidos Através do Método MNDO para as Diiminas bipy, apa e daa.

Considerando a velocidade de formação do intermediário C como sendo maior e considerando como equilíbrios as formações dos intermediários C e D, teríamos que a medida que a concentração do complexo reagente $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ fosse diminuindo, no decorrer da reação, haveria um deslocamento no equilíbrio global no sentido da formação do intermediário C e conseqüentemente do produto final, acarretando um

equilíbrio inverso no intermediário D, sendo a formação deste inibida, revertendo ao intermediário B e formando novamente o intermediário C. Desta maneira poderíamos explicar o desfavorecimento no ataque ao metal por um dos nitrogênios em um dado momento da reação. Neste caso estamos considerando que as constantes k_3 e k_3' sejam muito rápidas.

Outro mecanismo que poderia ser proposto é o que leva em conta as constantes k_3 e k_3' . Neste caso seriam essas as constantes que determinariam a diferenciação na velocidade de ataque dos nitrogênios ao ferro. O fechamento lento do anel diimínico levaria a velocidades diferentes, dependendo se o ataque ocorresse por um nitrogênio ou por outro.

Considerando que o intermediário B é um intermediário de 16 elétrons, e portanto muito reativo, a formação dos intermediários C e D seria bastante rápida, visto que nesse caso a entrada de um ligante é facilitada.

A formação do intermediário C seria mais rápida que a formação do intermediário D, levando-se em conta fatores estéricos e experimentais, já considerados no mecanismo proposto anteriormente. Pelas mesmas razões estéricas, o fechamento do anel no intermediário C seria mais lento que o fechamento do anel no intermediário D, deslocando a formação do produto por este último caminho.

Observamos que os dois mecanismos propostos se contrapõem quanto ao caminho pelo qual a formação do produto é facilitada, e acreditamos ser o primeiro aquele que explica um pouco melhor o mecanismo da reação pois não entra tanto em confronto com os resultados experimentais obtidos.

Na temperatura de $40,0^{\circ}\text{C}$ deve estar havendo influência do ataque dos dois nitrogênios, que provavelmente não pode ser visualizado pelos valores de k_{obs} serem muito próximos e relativamente pequenos. Nessa temperatura o valor da constante dissociativa obtida não é compatível com os valores de $(k_1' - k_1)$ (constante dissociativa sem a contribuição da parte alifática para temperaturas maiores que $40,0^{\circ}\text{C}$) e nem com os valores de k_1 , sendo assim, essa temperatura não foi computada nos cálculos dos parâmetros de ativação.

Os parâmetros de ativação (tabela 11, pág.36) estão dentro dos limites estabelecidos para reações que ocorrem por caminho dissociativo (41) .

Convém destacar que numa reação que ocorre por caminho dissociativo, a velocidade não é dependente da concentração do ligante, mas neste caso fica bem clara a influência da natureza do mesmo.

6.3. LIGANTE DIACETILDIANIL:

Os resultados obtidos para as reações de substituição envolvendo este ligante foram bastante diferentes daqueles que eram esperados para esta reação.

Os gráficos de $-\ln A$ versus tempo apresentaram uma curvatura incomum para cinéticas de pseudo-primeira ordem e desta maneira foi usada somente a parte inicial das curvas (fig.12, pág.37) nos cálculos de k_{obs} . Esses valores de k_{obs} , em gráficos de k_{obs} versus $[C_{\text{dad}}]$ mantiveram a linearidade, levando-nos a acreditar que seria possível o cálculo dos parâmetros de ativação. O gráfico final de $(-\log k/T)$ versus $(1/T)$ mostrou-se novamente curvado, não sendo possível o cálculo

desses parâmetros e conseqüentemente nada podendo-se sugerir sobre o mecanismo da reação.

7. CONCLUSÃO:

Os resultados obtidos para a reação de substituição do ligante bidentado no complexo $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ pelas diiminas estudadas nos mostraram que as reações de troca tem semelhança com o modelo proposto para as reações de substituição de ligantes monodentados. O mecanismo, em geral, é do mesmo tipo, ocorrendo caminhos associativo e dissociativo concomitantemente, como no caso da reação de troca com bipy, ou somente dissociativo, como ocorre na reação de troca com a diimina mista. Os parâmetros de ativação podem sofrer alterações em alguns casos, e estes efeitos já foram observados anteriormente para reações de substituição de ligantes bidentados (46), isso provavelmente é decorrente da influência que um segundo átomo de uma mesma molécula possa ter ao se ligar ao metal.

8. BIBLIOGRAFIA:

1. J.A.S.Howell, B.F.G.Johnson, P.L.Josty e J.Lewis, *J.Organomet.Chem.*, 39(2), 329-33 (1972).
2. G.Evans, B.F.G.Johnson e J.Lewis, *J.Organomet.Chem.*, 102(4), 507-10 (1975).
3. A.Vessieres e P.Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, (16), 1499-1502 (1974).
4. G.Scholes, G.R.Graham e M.S.Brookhart, *J.Am.Chem.Soc.*, 96(17), 5665-7 (1974).
5. M.S.Brookhart, G.W.Koszalka, G.O.Nelson, G.Scholes e R.A.Watson, *J.Am.Chem.Soc.*, 98(25), 8155-61 (1976).
6. G.R.Graham, G.Scholes e M.S.Brookhart, *J.Am.Chem.Soc.*, 99(4), 1180-88 (1977).
7. H.Le Bozec, P.H.Dixneuf, A.J.Carty e N.Y.Taylor, *Inorg.Chem.*, 17(9), 2568-74 (1978).
8. M.S.Brookhart e G.O.Nelson, *J.Organomet.Chem.*, 164(2), 193-202 (1979).
9. J.A.S.Howell, D.T.Dixon e J.C.Kola, *J.Organomet.Chem.*, 266(1), 69-82 (1984).
10. G.Cardaci e G.Concetti, *J.Organomet.Chem.*, 90(1), 49-52 (1974).
11. G.Cardaci e S.Sorriso, *Inorg.Chem.*, 15(5), 1242-44 (1976).
12. J.A.S.Howell e P.M.Burkinshaw, *J.Organomet.Chem.*, 152(1), C5-C8 (1978).
13. P.M.Burkinshaw, D.T.Dixon e J.A.S.Howell, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (6), 999-1004 (1980).
14. Q.-Z.Shi, T.G.Richmond, W.C.Trogler e F.Basolo, *Organometallics*, 1(8), 1033-37 (1982).

15. J.A.S. Howell, J.C.Kola, D.T.Dixon, P.M.Burkinshaw e M.J.Thomas, *J. Organomet.Chem.*, 266(1), 83-96 (1984).
16. H.W.Fruhauf, *J.Chem.Res.(H)*, (9), 2035-49 (1983).
17. G.Van Koten e K.Vrieze, *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas*, 100(4), 129-42 (1981).
18. G.Van Koten e K.Vrieze, *Adv.Organomet.Chem.*, 21, 151-239 (1982).
19. K.Vrieze, *J.Organomet.Chem.*, 300(1/2), 307-26 (1986).
20. K.Vrieze e G.Van Koten, *Inorg.Chim.Acta*, 100(1), 79-96 (1985).
21. J.Reinhold, R.Benedix, P.Birner e H.Henning, *Inorg.Chim.Acta*, 33 (2), 209-13 (1979).
22. H.Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer-Verlag, Berlim, Alemanha, 1975, pág.8.
23. F.Basolo e R.G.Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions - A Study of Metal Complexes in Solution", John Wiley e Sons, 2ªEd., Nova York, 1967, pág.124.
24. C.K.Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, 2ªEd., Ithaca, 1969, pág.423.
25. C.H.Langford e H.B.Gray, "Ligand Substitution Process", W.A.Benjamin, 2ªEd., Massachusetts, 1974, pág.7.
26. D.J.Darensbourg, *Ad.Organomet.Chem.*, 21, 113-150 (1982).
27. G.Bellachioma e G.Cardaci; *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (21), 2181-85 (1977).
28. G.Cardaci e G.Bellachioma, *Inorg.Chem.*, 16(12), 3099-3104 (1977).
29. D.T.Dixon, J.C.Kola e J.A.S.Howell, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (7), 1307-15 (1984).
30. A.I.Voguel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry", Ed.Longman, 3ªEd., Londres, 1970, pág.716.

31. H.F. Holtzclaw, "Inorganic Syntheses", Vol.8, Mc Graw-Hill, Nova York, 1966, pág.178.
32. H.Von Pechmann, *Ber.Dtsch.Chem.Gesellschaft*, 21(II), 1411-22 (1988).
33. S.Otsuka, T.Yoshida e A.Nakamura, *Inorg.Chem.*, 6(1), 20-25 (1967).
34. H.tom Diek e A.Orlopp, *Angew.Chem.internat.Edit.*, 14(4), 251-2 (1975).
35. N.B.Colthup, S.E.Wiberley e L.Daly, "Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy", Academic Press, 2ªEd., Nova York, 1975, pág.100.
36. J.Mandel, "The Statistical Analysis of Experimental Data", Interscience, Nova York, 1964 pág.41.
37. G.L.Squires, "Practical Physics", Mc Graw-Hill, Londres, 1968, pág.41.
38. A.Poe e V.C.Sekar, *Inorg.Chem.*, 24(25), 4376-80 (1985).
39. A.A.Frost e R.G.Pearson, "Kinetics and Mechanism - A Study of Homogeneous Chemical Reaction", John Wiley e Sons., 2ªEd., Nova York, 1961, pág.101.
40. H.Gunther, "NMR Spectroscopy - An Introduction", John Wiley e Sons, 2ªEd., Malta, 1980, pág.241.
41. N.Baccan, J.C.de Andrade, O.E.S.Godinho e J.S.Barone, "Química Analítica Quantitativa Elementar", Ed.Edegard Blucher, 2ªEd., 1985, pág.22.
42. R.J.Angelici, *Organomet.Chem.Rev.*, 3, 173-226 (1968).
43. E.J.S.Vichi, F.Y.Fujiwara e E.Stein, *Inorg.Chem.*, 24(3), 286-90 (1985).
44. R.G.Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Ed.Allyn e Bacon, Boston, 1974, pág.80.

45. M. J. S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99(15), 4899-4907 (1977).
46. E. Stein, "Complexos (Benzilidenoacetona) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{L}=\text{PPh}_3$, PEt_3 e P(OPh)_3 . Preparação, Estrutura e Cinética de Substituição de Benzilidenoacetona por Cicloolefinas", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1982.

APÊNDICE 1

Espectros de infravermelho e ^1H -RMN dos ligantes 2-acetilpiridina-anil e diacetildianil.

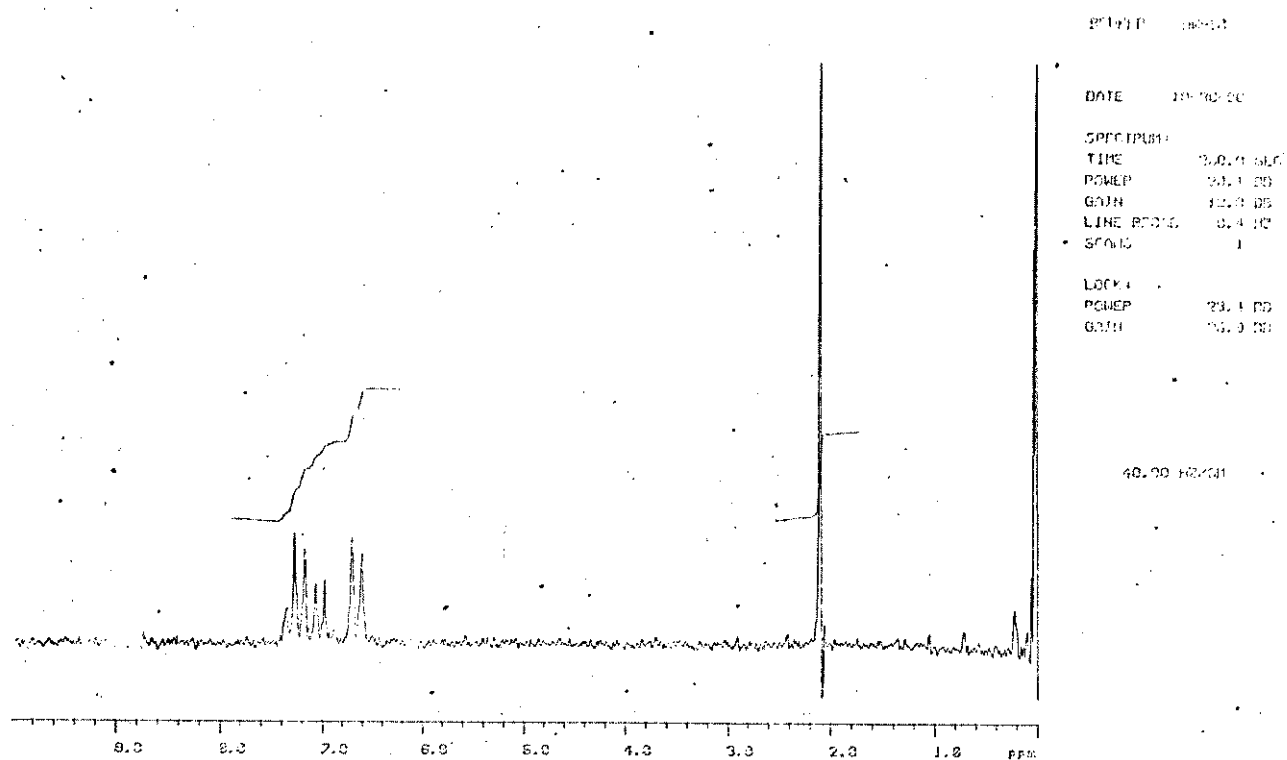


Figura 18. Espectro de ^1H -RMN do Composto Diacetildianil, em CCl_4 , Usando TMS como Padrão Interno.

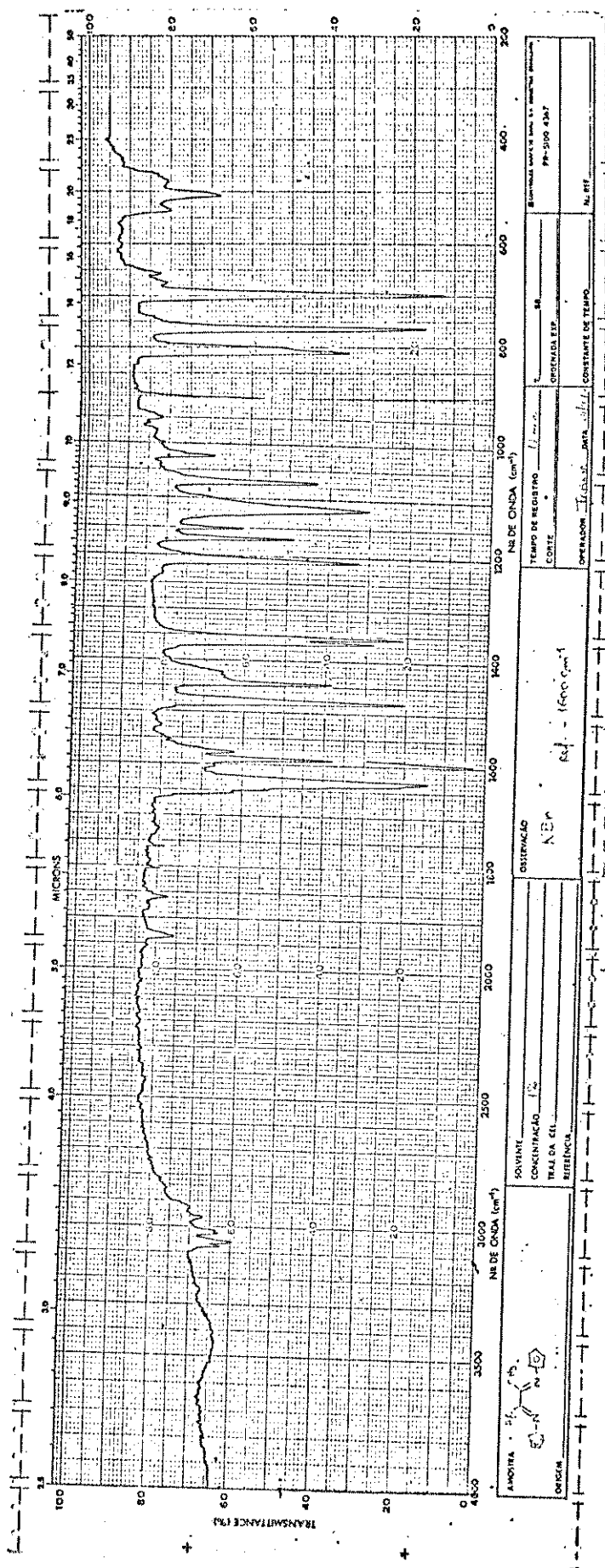


Figura 19. Espectro de Infravermelho do Composto Diacetylidianil, em KBr.

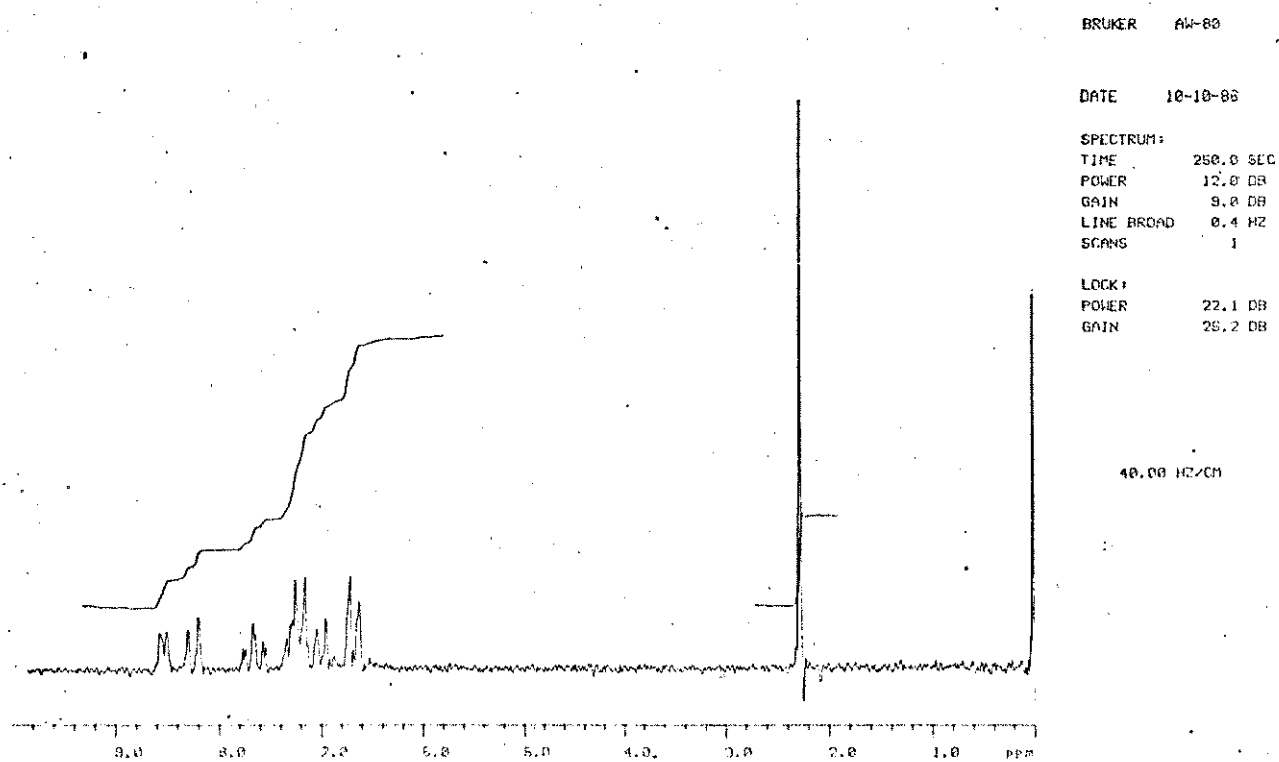


Figura 20. Espectro de ^1H -RMN do Composto 2-Acetilpiridina-anil, em CCl_4 , Usando TMS como Padrão Interno.

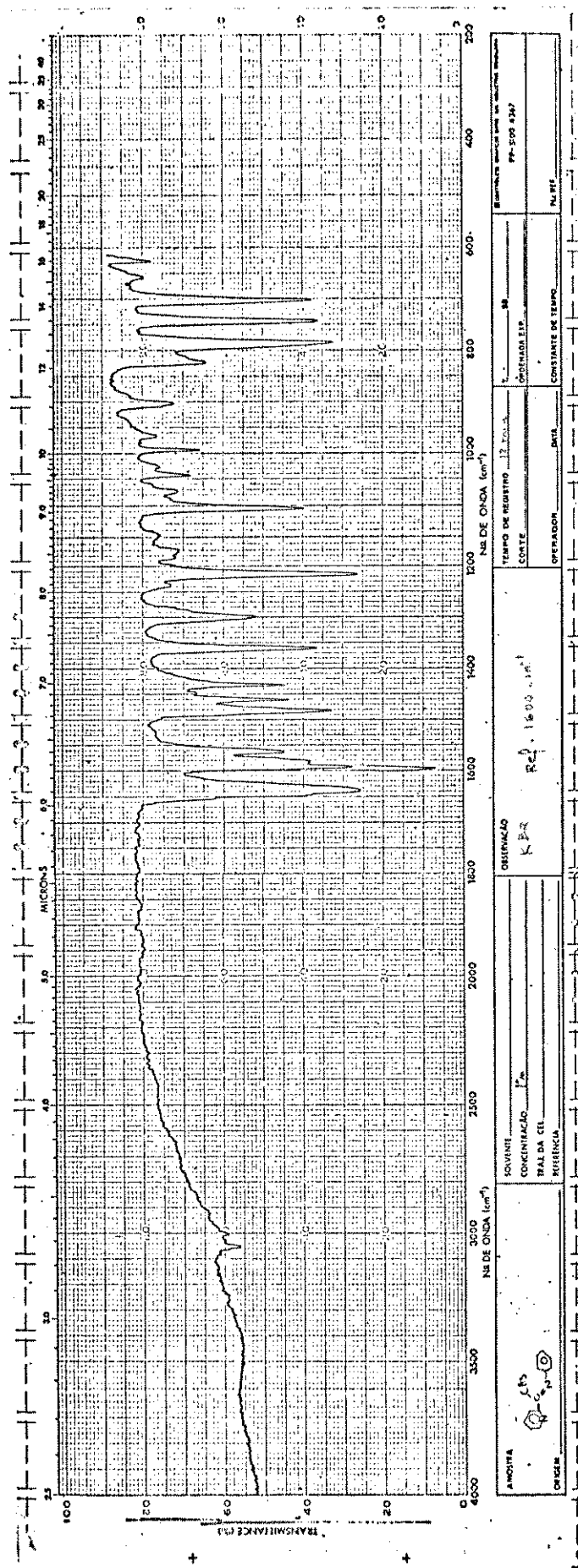


Figura 21. Espectro de Infravermelho do Composto 2-Acetilpiridina-anil,

em KBr.

APÊNDICE 2

Dados cinéticos da reação de substituição de $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]$ com bipy, na temperatura de $40,0^\circ\text{C}$. $[\text{Fe}(\text{bda})(\text{CO})_3]=1,05 \text{ moles.dm}^{-3}$

$[\text{bipy}]=0,105 \text{ moles.dm}^{-3}$

tempo (min)	-lnA
0	0,27
40	0,56
80	1,0
120	1,5
160	1,9
190	2,2
250	2,7

corr=0,9983

kobs=1,69.10⁻⁴

$[\text{bipy}]=0,210 \text{ moles.dm}^{-3}$

tempo (min)	-lnA
0	0,13
30	0,35
60	0,72
90	1,0
150	1,7
181	2,0
211	2,3

corr=0,9991

kobs=1,76.10⁻⁴

$[\text{bipy}]=0,629 \text{ moles.dm}^{-3}$

tempo (min)	-lnA
20	0,07
40	0,37
60	0,70
80	0,98
100	1,3
120	1,6
140	1,9

corr=0,9996

kobs=2,57.10⁻³

$[\text{bipy}]=0,210 \text{ moles.dm}^{-3}$

tempo (min)	-lnA
0	0,28
30	0,54
60	0,96
75	1,1
100	1,5
125	1,8
150	2,0
175	2,1

corr=0,9959

kobs=1,90.10⁻³

$[\text{bipy}]=0,419 \text{ moles.dm}^{-3}$

tempo (min)	-lnA
0	0,30
17	0,48
34	0,70
51	0,99
102	1,6
119	1,8

corr=0,9991

kobs=2,16.10⁻⁴

APÊNDICE 3

Considerando o mecanismo proposto na fig.4 (pag.20), a equação de velocidade é dada por:

$$\frac{d[\text{produtos}]}{dt} = k_3 \cdot [B] \quad (1)$$

Considerando os intermediários A e B como sendo estados estacionários temos:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[CC] - k_{-1}[A] - k_2[EL][A] = 0 \quad (2)$$

$$k_1[CC] - [A](k_{-1} + k_2[EL]) = 0$$

$$[A] = \frac{k_1[CC]}{k_{-1} + k_2[EL]} \quad (3)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[CC][EL] + k_2[A][EL] - k_3[B] = 0 \quad (4)$$

Substituindo (3) em (4) e isolando [B]:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[CC][EL] + \frac{k_2 k_1 [CC][EL]}{(k_{-1} + k_2[EL])} - k_3[B] = 0$$

$$[B] = \frac{k_a[CC][EL]}{k_3} + \frac{k_2 k_1 [CC][EL]}{k_3(k_{-1} + k_2[EL])} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (1):

$$\frac{d[\text{produtos}]}{dt} = \left(\frac{k_a[CC][EL]}{k_3} + \frac{k_2 k_1 [CC][EL]}{k_3(k_{-1} + k_2[EL])} \right) \cdot k_3$$

$$\frac{d[\text{produtos}]}{dt} = \left(k_a[EL] + \frac{k_2 k_1 [EL]}{(k_{-1} + k_2[EL])} \right) \cdot [CC]$$

$$k_{\text{obs}} = k_a[EL] + \frac{k_2 k_1 [EL]}{(k_{-1} + k_2[EL])} \quad (6)$$

Para valores de [EL] muito grandes (condições de pseudo-primeira ordem) temos que $k_{-1} \ll k_2[EL]$, então a equação 6 se resume a:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_a[EL]$$